

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 21 日現在

機関番号：55201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760105

研究課題名（和文） 無加圧式積層クラッドと熱処理を用いたニッケルおよびチタン系アルミナイドの開発

研究課題名（英文） Development of Aluminides based on Ni and Ti using non-pressured lamination cladding and heat treatment

研究代表者

新野邊 幸市 (NIINOBE KOUICHI)

松江工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：20342545

研究成果の概要（和文）：無加圧式積層クラッドと熱処理を用いた簡便かつ低コストな製造プロセスにより、Ni-Al 系アルミナイドと Ti-Al 系アルミナイドの製造を試みた。Ni-Al 系アルミナイドの製造では多段階熱処理を試みた。3 段階目に 1300°C で加熱すると Ni₃Al の形成が部分的に確認された。Ti-Al 系アルミナイドの製造では、粒状の TiAl₃ が確認された。

研究成果の概要（英文）：A simple and low-cost process using non-pressured lamination cladding and heat treatment was developed to obtain Ni-Al aluminides and Ti-Al aluminides. Multi-step heat treatment was applied to the development of Ni-Al aluminides. It was found that the Ni₃Al layer was partially formed by 3rd heat treatment at 1300°C. It was found that the spherical TiAl₃ was formed in the development of Ti-Al aluminides.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,400,000	420,000	1,820,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

Ni₃Al や TiAl をはじめとするアルミナイド系の金属間化合物が耐熱材料として注目されている。アルミナイドは含有する Al に起因して素材そのものを軽量化することができ、高温では Al₂O₃ の保護膜を形成して耐酸化性が向上する。さらに金属間化合物の規則的な結晶構造に起因して高温でも強度を維持できることから、Ni 基および Co 基超合金などの現用の耐熱材料に代わる次世代の軽量耐熱材料として期待されている。

しかしながら、TiAl が一部で実用化に成功しているに限られている。この要因として、常温延性の乏しさに由来する構造用材料としての信頼性の低さ、ならびに加工性の乏しさに由来する製造プロセスの制約が挙げられる。アルミナイドが有する規則的な結晶構造は高温強度を保持するのに役立つが、それ

に相対して高温における塑性加工性が乏しくなる。このため、鉄鋼や Ti 合金などの構造用材料で用いられている一般的な鍛造や圧延加工が適用できない。そこで、本研究では大型で薄板状の製品形状を有するアルミナイドを簡便かつ安価に作製するため、新しい製造プロセスを開発することにした。

クラッド法は異種間の金属を貼り合わせ、互いの特性を持ち合わせた複合材料を製造することはよく知られるが、本研究では図 1 に示すような無加圧式積層クラッドと熱処理を組み合わせた新しい手法を考案した。すなわち、Ni や Ti などの基材となる金属板(図中 A)と Al 板(図中 B)を、所定の化学組成になるように何層か積み重ねて積層クラッド材を作る。続いて、これを熱処理して Ni や Ti の基材板と Al 板の境界面にアルミナイド(図中 A_xB_y)を生成させ、恒温保持することで

アルミナイドを成長させる。各工程でも、試料には荷重を負荷しないため、無加圧式積層クラッドと呼ぶ。

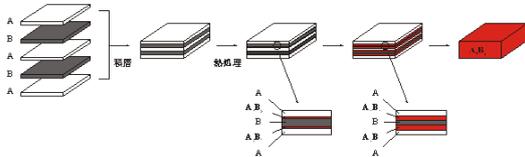


図1 無加圧式積層クラッドと熱処理を利用した製造プロセス。

2. 研究の目的

これまでの研究において、無加圧式積層クラッドと熱処理を用いることで、Fe-Al系アルミナイドの開発を行い、実用化が期待されるFeAlの生成に成功した。そこで、本研究ではNi-Al系アルミナイドとTi-Al系アルミナイドの作製に焦点を当て、試料全域で均一な組成を有するアルミナイドの生成を試みた。加熱温度と保持時間を条件として、試料がNi₃AlやNiAlなどの実用的なアルミナイドになるようなアルミナイドの成長挙動を調査した。

3. 研究の方法

原料には、厚さが1mmと0.5mmの純Niと、厚さが0.5mmの純Alの圧延シートを使用した。シートは精密切断機を用いて10mm×15mmの小片に切断し、超音波洗浄を行った。1mmのNiの小片1枚をAlの小片2枚で挟み、さらにその上下を0.5mmのNiの小片2枚で挟み込むようにして積層した。試料の組成が一樣になると仮定して、さらに、1mmのNi板は上下の0.5mmのAl板のうち、それぞれ半分の厚さの0.25mmのAl板と反応するものとする。この結果、およそNi₃Alの化学組成を有する試料が、中心に配置した厚さ1mmのNi板からは得ることができる。

酸化防止のために積層した試料をTa箔で包み、さらに研磨試料を固定するサンプルクリップで挟み込んだ。作製した試料片は石英ガラスに封入して、真空排気後にArガスを充填して、所定の温度に加熱保持した横型環状炉に入れた。加熱温度はAlの融点以上の温度である700℃から1300℃の温度範囲に設定して、加熱時間は5minから24hまでとした。Ti-Al系アルミナイドの作製でも同様な試料サイズとし、加熱条件も同様とした。熱処理した試料は中心部から精密切断機により切断して、機械研磨した後で光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡により生成したアルミナイドの厚さを測定した。また、アルミナイドを特定するためX線回折実験にて結晶構造を解析するとともに、走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型特性エックス線分析装置によりアルミナイドの化学組

成を測定した。

4. 研究成果

(1) Ni-Al系アルミナイドの生成では、Alの融点の直上である700℃で加熱すると、融液のAlと固相であるNi基材との間で反応拡散が起こり、Al-richなNi₂Al₃が生成して、加熱保持中にNi₂Al₃が成長してAlは消滅する。しかし、それよりも高温で加熱すると、融液のAlがNi板の間から側面に流れ出るため、理論組成に近いアルミナイドが得られないことが分かった。そこで、700℃で熱処理を行い、1000℃以上の高温で2段階目以降の熱処理を行う手法を考案した。

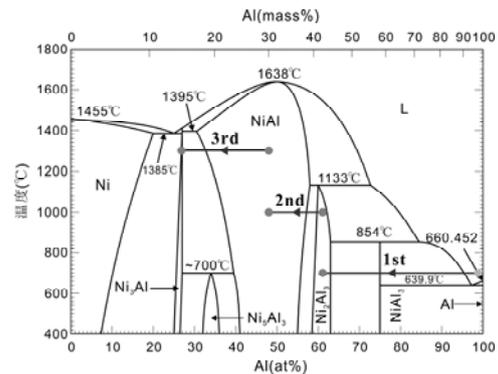


図2 Ni-Al系状態図と熱処理工程。

図2にNi-Al系2元系状態図を示し、図中に多段階熱処理における反応経路を示す。第1段階の熱処理ではAlの融点近傍で熱処理して、Alの漏出を防ぐと同時に、融液のAlとNi基材間の反応拡散によりNi₂Al₃を生成させる。続いて、Alが消滅して完全にNi₂Al₃に変化した試料を第2段階の熱処理に供する。第2段階では、Ni₂Al₃の融点である1133℃以下で熱処理を行い、Ni₂Al₃を完全にNiAlへと変化させる。第3段階ではさらに高温で熱処理を施し、NiAlをNi₃Alへと変化させる。総括すると、第1段階の熱処理は700℃で24h、第2段階は1000℃で9h、第3段階の熱処理は1200℃もしくは1300℃の温度で24h行った。

(2) 図3には第1段階及び第2段階までの熱処理を施した試料の光学顕微鏡像を示す。いずれの試料でも、視野中央に白いコントラストのNi板が残留して、上下に灰色のコントラストで厚さが300μm程度のアルミナイドが生成していた。Al板は消滅して、試料は3枚のNi板ごとに剥離した。図3(a,b)を比較すると、同様なコントラストと形態を有するため、アルミナイドは同様と考えられたが、X線回折の結果、第1段階で生成したアルミナイドはNi₂Al₃で、第2段階で生成したアルミナイドはNiAlであることが特定でき、両者は異なることがわかった。この結果、第1

段階の熱処理で Ni_2Al_3 が生成し、第 2 段階の熱処理を施すことで、 Ni_2Al_3 が NiAl に変化したことが分かる。さらに、図 3(b) の第 2 段階の熱処理した試料を詳しく観察すると、灰色のコントラストを有した NiAl と白いコントラストの Ni 基材との間に、 NiAl と異なるコントラストのアルミナイドがごく僅かに生成していることが分かる。

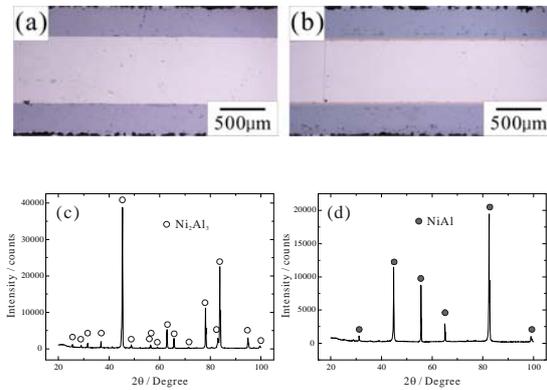


図 3 第 1 段階および第 2 段階の熱処理を行った試料の光学顕微鏡像および X 線回折プロファイル：(a,c)700°C/24h, (b,d)700°C/24h+1000°C/9h.

(3) 図 4 に第 3 段階の熱処理を施した試料の光学顕微鏡像を示す。図 4(a) に示した 1200°C で 24h ほど加熱した試料では、中央の Ni 基材と上下にアルミナイドの生成が確認できるが、第 1 および第 2 段階の熱処理した試料と比較して、 Ni 基材とアルミナイドのコントラストの差が小さい。中央の Ni 基材の厚さは 500µm 程度まで減少して、境界面にはボイドが生成している。一方、図 4(b) に示した 1300°C で 24 ほど熱処理を施した試料では、1200°C で熱処理した試料に比べてボイドサイズは大きいものの、数が少なくなる。しかも、 Ni 基材とアルミナイドのコントラストの差はほとんどないことがわかる。このことから、形成されたアルミナイドは第 1 段階および第 2 段階の熱処理した試料のアルミナイドに比べて、 Ni -rich な組成を有すると示唆される。

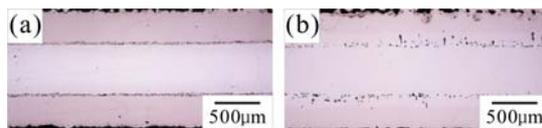


図 4 第 3 段階の熱処理を行った試料の光学顕微鏡像：(a)700°C/24h+1000°C/9h+1200°C/24h, (b)700°C/24h+1000°C/9h+1300°C/24h.

図 5 には図 4 で示した第 3 段階の熱処理を

施した試料の電子顕微鏡像と元素分析プロファイルを示す。図 5(a) より、1200°C で熱処理を施すと、30~40at%Al で Ni_3Al と NiAl の中間の組成を示すと分かる。ここでは 2 相組織の Duplex microstructure にちなんで DP と称する。一方の図 5(b) より、1300°C で熱処理した試料では、 NiAl と Ni_3Al の 2 相領域の組成を有した DP だけでなく、25at%Al 前後の Al 濃度を有する Ni_3Al が確認できた。 Ni_3Al の厚さは約 90µm とごく僅かではあるが、1200°C では生成しない Ni_3Al が 1300°C では生成したことから、高温で加熱処理した方が、 Ni_3Al の形成が促進されていることが分かる。

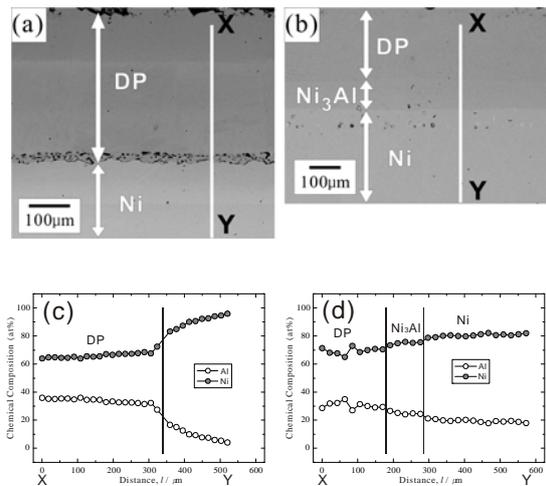


図 5 第 3 段階の熱処理を行った試料の走査型電子顕微鏡像および元素分析プロファイル：(a,c)700°C/24h+1000°C/9h+1200°C/24h, (b,d)700°C/24h+1000°C/9h+1300°C/24h.

(4) 図 5 より得られた結果から、 Ni_3Al の形成には 1300°C の高温加熱が必要であると分かった。しかしながら、低温で長時間加熱すると同じ効果が得られることも考えられるため、検討項目を追加した。図 6 には第 3 段階を 1200°C で 48h ほど熱処理した試料を示す。この結果、図 4 と同様なコントラストを有したアルミナイドの形成が確認できる。元素分析の結果、DP に相当し、 Ni_3Al は 1200°C で長時間加熱しても形成していないことが分かった。すなわち、アルミナイドには特定の生成温度範囲があり、その温度範囲よりも低い温度で長時間加熱しても生成および成長はしないことが考えられる。また、図 6 に示す試料の左上部のアルミナイドは試料の切断時に剥離した。界面に生成したボイドが成長および連結して、アルミナイドと Ni 基材の接合強度が低下していることも分かる。

一方で、高温で加熱して、生成時間を短縮することも検討した。1350°C で加熱すると板

状の形態を留めないほどに溶融が見られた。図 2 に示す状態図より、加熱温度 1350℃は液相が形成される温度よりも低く、融液が形成されることはないが、試料を包む Ta 箔との反応で溶融したと見られ、1300℃より高い温度での熱処理は困難であることが分かる。



図 6 第 3 段階の熱処理を行った試料の光学顕微鏡像：(a)700℃/24h+1000℃/9h+1200℃/48h.

(5) 図 7 には、純 Ti と純 Al を用い Ti-Al 系アルミナイドを製造した結果を示す。熱処理は加熱温度 700℃から 900℃で行い、保持時間は 10min とした。図 7(a)より、中心部に灰色のコントラストを有した Al が確認され、上下に白いコントラストの Ti 基材が認められる。両者の間にはわずかにコントラストの異なる領域が見られ、アルミナイドの形成が確認できる。ただし、拡大して試料を観察すると、粒状の形態を有していて、層状ではないことが分かった。元素分析の結果、TiAl₃であり、Al-rich なアルミナイドである。図 7(b)より、加熱温度が 800℃では灰色のコントラストを有した Al の領域が消え、アルミナイドの領域と Ti 基材となっていることが分かる。アルミナイドは TiAl₃であり、粒子状の形態を維持し、一部には粒子のすき間に Al を残留していた。図 7(c)より、加熱温度が 900℃になると、粒子状の TiAl₃が確認できるものの、Ti 基材とアルミナイドは剥離していることが分かる。800℃では粒子状の TiAl₃のすき間には Al が残留していたが、900℃になると、Al が消滅し、粒子間および基材との接合力が無くなる。このため、剥離が生じたものと考えられる。

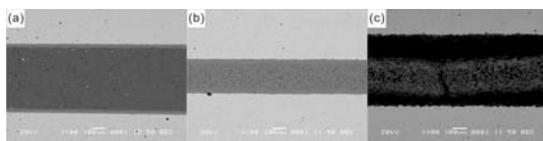


図 7 Ti-Al 系アルミナイドの走査型電子顕微鏡像：(a)700℃, (b)800℃, (c)900℃.

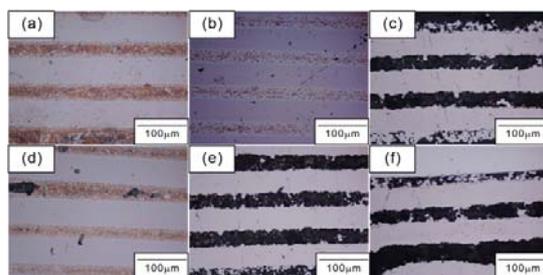


図 8 5min および 10min 加熱した Ti-Al 系アルミナイド試料の光学顕微鏡像：加熱温度 (a,d)700℃, (b,e)800℃, (c,f)900℃.

図 8 には、0.05mm の Ti と 0.05mm の Al を多積層させた試料の光学顕微鏡像を示す。試料の厚さを 1/10 に薄くすることで、原子の移動距離を短くし、反応時間を短時間にすることを試みた。図 8(a,d)より、加熱温度が 700℃の場合は、茶褐色のコントラストを有する Al が残留し、一部にアルミナイドの生成が確認できる。図 8(b,e)より、加熱温度が 800℃の場合は、5min で Al が残留し、10min で Al が消滅かつ Ti 基材間で剥離が生じていることが分かる。図 8(c,f)より、加熱温度が 900℃の場合は、5min で Ti 基材が剥離していることが分かる。剥離した Ti 基材には粒子状の TiAl₃が付着していることが確認でき、図 8 からは層状のアルミナイドの生成が認められない。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

新野邊幸市, 安井隼人, 野々村直人, 瀧山直之, 反応拡散を利用した Ni-Al 系金属間化合物の薄板部材の作製, 日本熱処理技術協会, 2012 年 6 月 15 日, 東京.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新野邊 幸市 (NIINOBE KOUICHI)
松江工業高等専門学校・機械工学科・
准教授

研究者番号：20342545