

積層クラッドと半溶融加工を利用した耐熱アルミナイドの開発

松江工業高等専門学校 機械工学科
准教授 新野邊幸市
(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011025)

キーワード：アルミナイド，クラッド，反応拡散

1. 研究の目的と背景

Ni-Al 系，Ti-Al 系，Fe-Al 系の金属間化合物は，規則的な結晶構造に起因した高温強度や，含まれる Al により形成される保護膜に起因した耐酸化性などの特性から耐熱アルミナイドとして期待されている．これまで，次世代の耐熱材料として，盛んに研究開発が試みられてきたが¹⁻³⁾，常温延性や難加工性の問題から，実用化は限定されている．そこで，本研究では積層クラッドを利用した加工プロセスの開発を試みた．図 1 に製造プロセスの概略を示す．Ni, Ti, Fe などの基材となる金属の板と，Al 板を交互に積層させて，これを加熱保持する．図中では基材金属の板を A，Al 板を B とする．A-B 両金属の境界面では反応拡散が起こり， A_xB_y と示したアルミナイドが生成および成長する．保持時間と加熱温度を最適化すると，所望するアルミナイドからなる試料が得られると考えた．これまでに行った研究成果より⁴⁾，Al の融点以上に加熱して溶融 Al が生成すると，固相である基材と液相である Al の間で反応拡散が起こることが分かった．また，加熱温度が Al の融点以下で，Al が固相のままでは反応拡散が認められていない．Al 表層のアルミナ保護膜が反応拡散を阻害していると考えられる．以上の結果から，Al のみを溶融させた半溶融プロセスにより，アルミナイドが形成されることが見出された．この半溶融プロセスでは，加熱温度を基材金属の融点よりも低く設定できることから，溶解プロセスを経た通常の製造工程よりも，熱源を少なくすることができ，温暖化抑制や燃料資源の節減に繋がる製造プロセスとして期待できる．

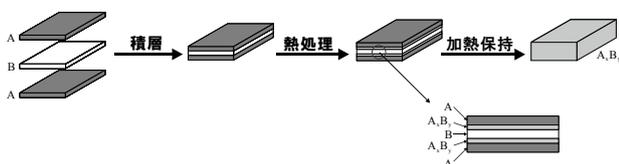


図 1 積層クラッドを用いた製造プロセスの概略図．

これまで，Fe-Al 系⁴⁾，Ni-Al 系⁵⁾の各種アルミナイドの形成を試みた．Fe-Al 系では加熱温度の影響を詳細に調査し，生成するアルミナイドへの影響を解明した．Al の融点以上の 660°C から 900°C の比較的低温域では， Fe_2Al_5 を主とした Al-rich なアルミナイドが生成し，

1000°C から 1200°C までの高温域では FeAl を主とする Fe-rich なアルミナイドが生成した．FeAl は適度な延性および靱性と化学的特性を備え，実用化が期待される．

一方の Ni-Al 系では，Al の融点以上の 660°C から 900°C の比較的低温域で， Ni_2Al_3 を主とした Al-rich なアルミナイドが生成し， 1000°C 以上の高温に加熱すると NiAl が生成した．しかしながら，適度な延性および靱性を備え，実用的である Ni-rich 組成を有するアルミナイドの生成条件が明らかでない．また，厚さ 0.5mm の Ni 板と，厚さ 0.5mm の Al 板を用いたが， 800°C では 3h， 900°C では 1h ほど保持しても溶融 Al が残留した．Fe-Al 系では 700°C でも 30min 未満の加熱時間で済むことから，Ni-Al では反応速度がきわめて遅いという課題が見出された．そこで，加熱時間を短縮化するため，積層させる板厚を 1/10 に小さくして，加熱温度は Al が残留しにくい 900°C 以上の温度域とすることを考案した．

これらの課題点を踏まえ，主として Ni-Al 系アルミナイドの製造を目的とし，形状付与と同時にアルミナイドの形成を試みる半溶融加工プロセスを構築するため，最適な条件を見出すことを目的とした．本研究では，アルミナイドが生成する条件を見出すとともに，続いて，得られた条件で半溶融加工を施すことを試みた．

2. 実験方法

供試材には厚さ 0.05mm の純度 99% の Ni 箔，厚さ 0.05mm および 0.025mm の純度 99% の Al 箔を使用した．図 2 には試料の積層工程を示す．Ni 箔は $10\text{mm} \times 15\text{mm}$ ，Al 箔は $9\text{mm} \times 14\text{mm}$ の寸法に切断した．Al 箔をひとまわり小さく切断した理由は，側面からの Al のしみ出しを防ぐためである．Al 箔の厚さの違いから 2 種類の試料を作製した．一つは，厚さ 0.05mm の Ni 箔 3 枚と厚さ 0.05mm の Al 箔 4 枚を交互に積層させ，これを厚さ 0.5mm の Ni 板で上下から挟み込んだものである．これを A50 と称する．もう一つは，厚さ 0.05mm の Ni 箔 4 枚と厚さ 0.025mm の Al 箔 5 枚を交互に積層させ，これを厚さ 0.5mm の Ni 板で上下から挟み込んだもので，A25 と称する．上下から挟み込んだ厚さ 0.5mm の Ni 板は，積層させた薄い試料が加熱中にうねりを生じるのを防ぐため，さらに観察用試料の研磨時に研磨紙との接触面積を増やし，傷の少ない試料を作製する目的で用いた．

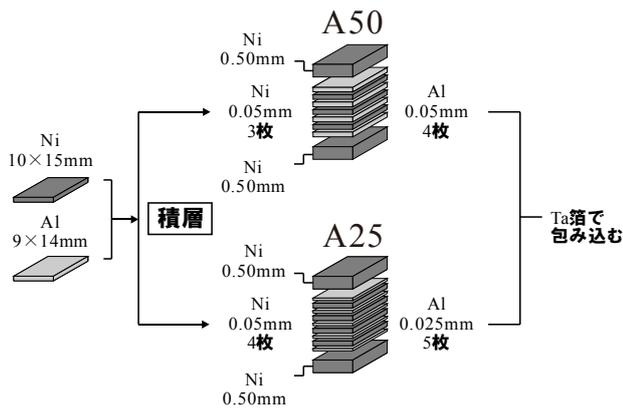


図2 積層クラッドを用いた試料の作製工程.

Alの割合が異なる試料を2つ準備することで、生成させるアルミナイドの種類を変えている。積層させた試料中心部のNi箔とAl箔が反応し、この部分の試料組成が一緒になったとする。両元素の原子量と密度から、A50とA25の理論組成を求めると、A50でNi-36at%Al, A25でNi-22at%Alとなる。図3にNi-Al 2元系状態図⁶⁾を示す。これによると、A50の合金組成は、Ni₃AlとNiAlの2相領域に位置するものの、主たる相はNiAlとなる。A25の場合は、NiとNi₃Alの2相領域に位置して、主たる相はNi₃Alとなり、A50とA25で異なる相形成が見られる。なお、箔の厚さ調整により、NiAlもしくはNi₃Alの単相からなる試料を作製することが可能であるが、今回は市販品を用いたため、試料の理論組成は単相領域から外れた2相領域の組成に位置している。

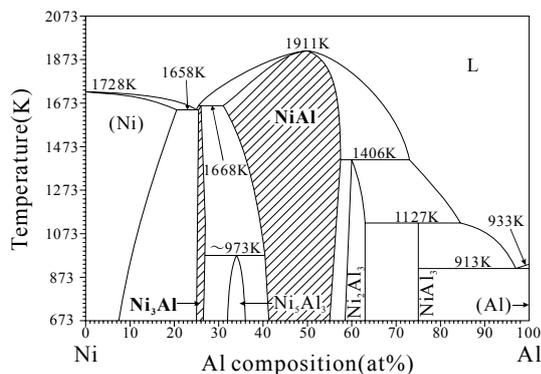


図3 Ni-Al 2元系状態図⁶⁾.

2種類の試料は酸化防止のためにTa箔で包み込み、箔の間に隙間が生じないようにするために、観察用試料の樹脂埋めに用いる、ステンレス製の板パネクリップで挟み込んだ。これらの試料を石英ガラスに入れ、真空排気して高純度アルゴンガスを充填した。Alの融点直上である660℃から800℃程度の低温域で熱処理すると、反応が遅いためAlが多量に残留し、半熔融加工すると側

面にしみ出すなどの課題が懸念される。そこで、熱処理温度は900℃から1100℃に設定した。保持時間は5minから1hとし、一部の試料では12hの熱処理を施した。熱処理後は石英ガラスを加熱炉から取り出して、そのまま空冷した。半熔融加工の条件は得られた結果を踏まえて決定し、詳細は実験成果において述べる。

得られた試料は精密切断機を用いて中央部で切断し、熱硬化性樹脂に埋め、これを機械研磨した。1200メッシュの研磨紙まで研磨した後、3μmおよび1μmのダイヤモンド砥粒で研磨した。試料の観察には走査型電子顕微鏡を用い、付属するエネルギー分散型特性X線分析装置により化学組成を求めるとともに、X線回折装置によりアルミナイドの特定を行った。

3. 実験成果

3.1 アルミナイドの形成過程

図4にはA50を熱処理して得られた試料の走査型電子顕微鏡像を示す。白いコントラストの相がNi箔であり、いずれの視野中にも3枚のNi箔が認められる。一方、900℃から1100℃までの設定したすべての加熱温度と保持時間で、Al箔の残存は確認されず、灰色のコントラストの相はすべてアルミナイドであった。この結果から、加熱時間5minの短時間でもAlが消滅していることが分かり、積層させる試料を薄くすると反応時間を短縮できることが分かった。加熱温度900℃、保持時間5minでは、灰色のコントラストを有する、Aと示したアルミナイドが主たる相である。このほか、A相とNi箔の間にBと示したアルミナイドが数μmの厚さほど生成していることが分かった。元素分析の結果、A相は54-55at%のAl濃度を有し、B相は51at%のAl濃度であった。図5には、微小部X線回折により求めた、加熱時間5minの試料のX線回折プロファイルを示す。この結果、加熱温度900℃、保持時間5minで生成したA相はNi₂Al₃であることが分かった。図3のNi-Al系状態図ではNi₂Al₃のAl濃度は約59at%から63at%程度となることから、4at%ほどの差異が認められた。本研究で用いた試料の純度による影響、元素分析用検出器の測定誤差などが影響したものが見られる。加熱温度900℃で保持時間を10minとすると、B相の成長が認められ、さらに保持時間1hではB相とNi箔の間にC相の生成が確認できた。保持時間1hのB相はAl濃度が49-50at%であり、C相は35-36at%であった。

加熱温度1000℃では、保持時間5minの段階で、A,B,Cに加えて、Al濃度23at%のD相の形成が認められた。加熱温度の上昇により反応が促進し、Ni-richなアルミナイドが形成されていることが分かる。状態図上で23at%AlのAl濃度を有するアルミナイド単相は存在していないが、前述の純度や測定誤差の影響を考えると、25at%前後のAl濃度を有するNi₃Alであると見られる。

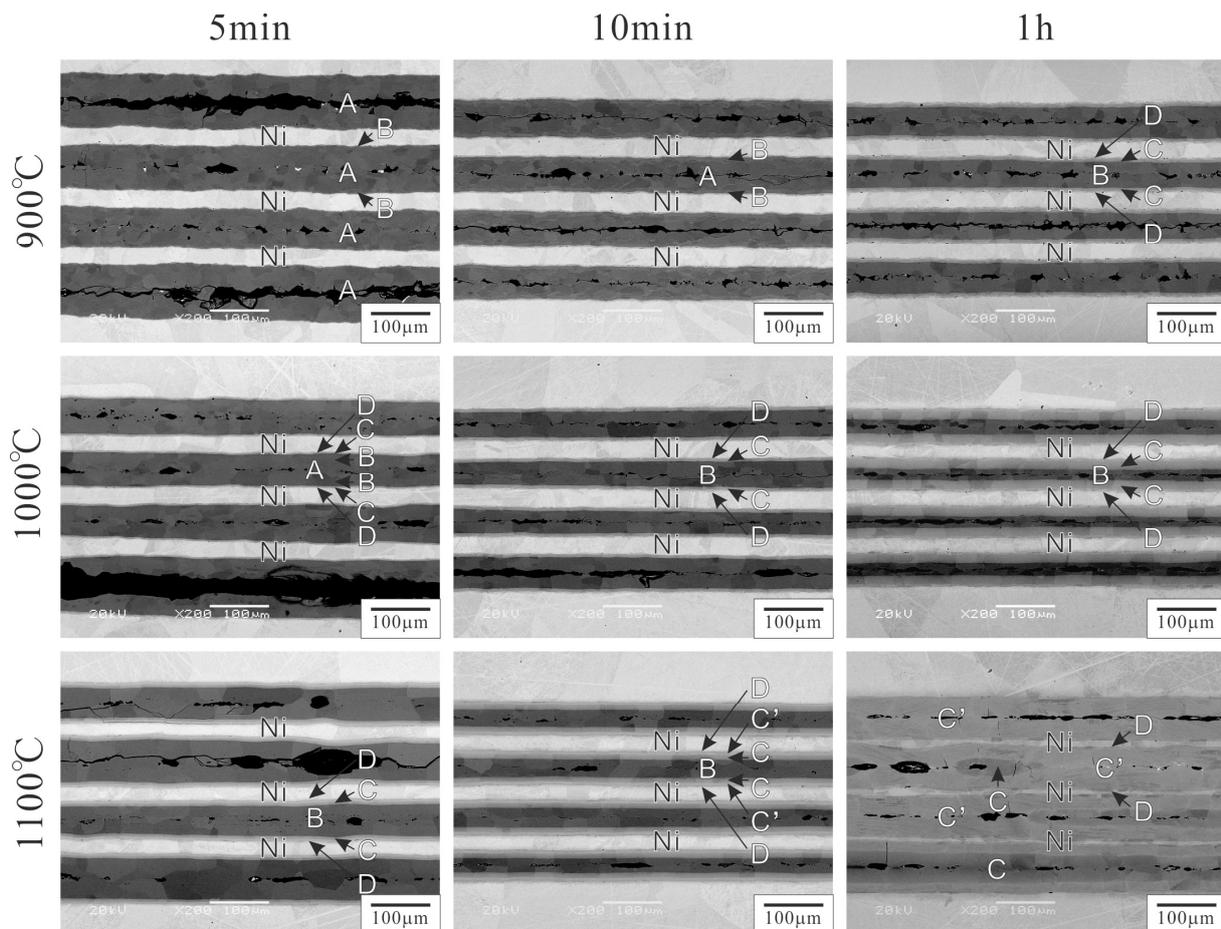


図4 A50を900°Cから1100°Cまでの温度域で、5minから1h加熱保持して得られた試料の走査型電子顕微鏡像。
領域A: Ni_2Al_3 , 領域B: 化学量論的 NiAl , 領域C: Ni-rich NiAl , 領域C': Extra Ni-rich NiAl , 領域D: Ni_3Al .

さらに保持時間 10min では、 Ni_2Al_3 である A 相が消滅して、B,C,D 相となり、保持時間 1h では C 相が最も成長して、その厚さが増加していることが分かる。加熱温度 900°C に比べて、B,C 相の Al 濃度はわずかな減少が見られ、保持時間 1h の B 相は Al 濃度が 46-48at% であり、C 相は 33-34at% であった。D 相は 22.5at% で減少差はよりわずかである。なお、図 5 に示した X 線回折の結果からも、加熱温度 1000°C、保持時間 5min で得られた、主相である A 相は Ni_2Al_3 であることが分かる。

加熱温度 1100°C では、保持時間 5min の段階で A 相が消滅し、より Ni-rich である B,C,D 相が形成されている。図 5 の X 線回折の結果から、主相である B 相は NiAl であると特定でき、加熱温度の上昇に従い、Ni-rich な相が短時間で形成かつ成長することが分かる。保持時間 10min では B,C,D 相のほかに、C 相と D 相の間に C' 相と称する新たな相が形成されていることが分かった。この C' 相の Al 濃度は 32at% であり、保持時間 10min の B 相の Al 濃度 45-50at%、C 相の Al 濃度 34-36at% よりも低いことが分かり、一方で、D 相の 23at% よりも高いことが分かった。D 相の組成は加熱温度に依存せず 23at% 近傍で一定であることは、図 3 に示す Ni_3Al の組成幅が小さく、溶解度曲線が直線的に直立して温度によって変

化しにくい特徴と一致する。これに対して、B,C 相は温度によって変化し、かつ加熱温度が上昇すると Ni-rich 側へシフトすることは、Ni-rich 側 NiAl の溶解度曲線の挙動と一致している。状態図に認められる、973K 以下で生成する Ni_5Al_3 の生成と成長は考えにくいから、 Ni_2Al_3 である A 相と Ni_3Al である D 相に挟まれるようにして生成した B 相と C 相、および 1100°C で生成が確認された C' 相の 3 相は、いずれも NiAl であると見られる。 NiAl は図 3 の状態図より明らかなように組成幅が広いことから、Al 濃度の違いによりコントラストに差が生じ、あたかも 3 相に分離しているように見えるものと考えられる。およそ 50at% 前後の Al 濃度を有する B 相は化学量論的組成の NiAl 、33-36at% の Al 濃度を有する C 相は Ni-rich な NiAl 、さらに 1100°C で生成し、約 32at% の Al 濃度を有する C' 相は Extra Ni-rich な NiAl と区別して表記した。前述した Ni_2Al_3 の Al 濃度と同様に、 NiAl の Al 濃度は各加熱温度における NiAl の溶解度曲線よりも Ni-rich であり、C 相および C' 相の Al 濃度は状態図上では $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$ の 2 相領域に位置する。なお、藤原ら⁷⁾は Ni と Ni-38at%Al, Ni-45at%Al の NiAl を固相拡散させ、固相-固相間反応による Ni_3Al の生成とその拡散現象を調査している。

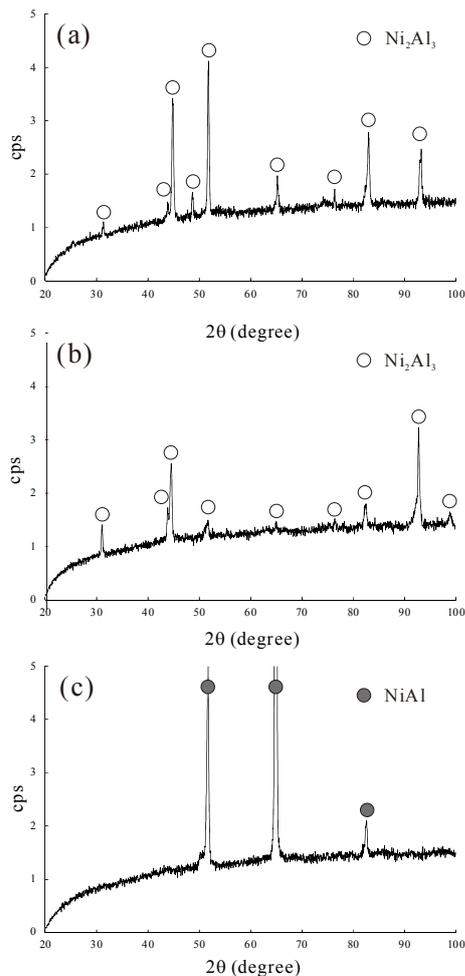


図5 A50を5min加熱保持した試料に生成したアルミナイドのX線回折プロファイル：(a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C.

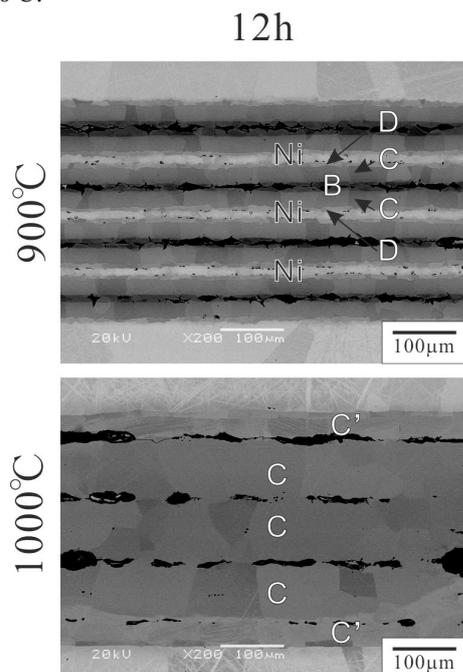


図6 A50を12h加熱保持した試料の走査型電子顕微鏡像.

加熱温度 1100°C, 保持時間 1h では, これまでと大きく異なる組織形態が得られ, Ni 箔はごくわずかに残存するだけで, C'相を主たる相とした組織となる. ただし, 視野の下層など一部に C 相が多く存在する部位も見られ, 組織の不均一も認められる. また, 最も Ni-rich である D 相は成長せず, 低温, 短時間側と大きく差異は無い.

以上の結果より, 加熱温度 900°C から 1100°C における組織の形成過程を明らかにすることができ, Al は 5min の比較的短時間で消滅させることが可能であることが分かった. しかしながら, 保持時間 1h でも反応過程は途中段階であり, 900°C や 1000°C では B, C 相からアルミナイドが構成され, 1100°C でも C'相を主とするものの, 均一単相からなるアルミナイドが形成されていない.

そこで, 加熱時間 12h の熱処理を施し, 組織の形成過程を調査した. 図6は A50 を 900°C および 1000°C で 12h 加熱保持した試料の走査型電子顕微鏡像である. 加熱温度 900°C, 保持時間 12h では C 相が最も厚く成長し, 加熱温度 900°C および 1000°C における保持時間 1h の場合に比べて, B 相がより減少していることが分かる. B 相の Al 濃度は 44-47at%, C 相の Al 濃度は 33-37at% で, 短時間側と大きく変化はしていない.

これに対して, 加熱温度 1000°C, 保持時間 12h では, 結晶粒ごとの方位差によるコントラスト差が認められるものの, ほぼ単一のコントラストを有した単一相から構成されていることが分かる. 視野中の中央に 3 つの C 相と示した 3 層の部位が単一相から構成されている. Al 濃度は 34-35at% でほぼ均一であり, Ni-rich な NiAl が形成できたと見られる. A50 の理論組成は Ni-36at%Al であることから, 得られた試料の Al 濃度と理論組成はほぼ一致して, Al の損失を抑えることができたと分かる. 積層させた試料の比率を調整することで, 所望する Al 濃度を有した試料が得られることが言える. また, 上下の 2 層の C'相は, 固定に使用した厚さ 0.5mm の Ni 板との反応により Al 濃度が減少した部位と見られる.

図7には A25 を熱処理して得られた試料の走査型電子顕微鏡像を示す. A50 と同様に白いコントラストの相が Ni 箔であり, 視野中に 4 枚の Ni 箔が認められる. 加熱温度 900°C では, A50 と同様の組織形成が見られ, 保持時間 1h および 12h とともに, 中央に化学量論的組成からなる NiAl の B 相が存在し, その上下には Ni-rich な NiAl からなる C 相と Ni₃Al からなる D 相が認められる. 加熱温度 1000°C では, 保持時間 1h で A50 と同様な形態を呈したが, 保持時間 12h では Ni 箔が残留して, C 相と D 相の両方が認められ, 図6に示した C 相の単相から構成された A50 と異なっている. A50 に比較して, A25 は Al の厚さが半分と薄いため, 反応は A50 に比べて, 早く完了すると見込まれた. しかしながら, A25の方が, 反応が完了するまでに時間がかかることを本結果は示している. 理論組成から判断して, A25 では Ni₃Al の D 相を主たる相とした組織が形成される. したがって, A, B

相を経由して最終的に C 相に至る A50 に比べて、A,B,C 相を経由して D 相に至る A25 の方が、反応経路が 1 段階多いため、組織形成に時間がかかると見られる。加熱温度 1100℃、保持時間 1h でも同様な傾向が認められる。図 4 より、A50 では Ni 箔はごくわずかに残留するだけで、C'相に多くが変化している。これに対して、A25 では Ni 箔は多く残留し、C'相と D 相が認められる。さらに保持時間を長くすることで、Ni 箔と C'相間の反応拡散により、D 相である Ni₃Al が成長すると見られる。

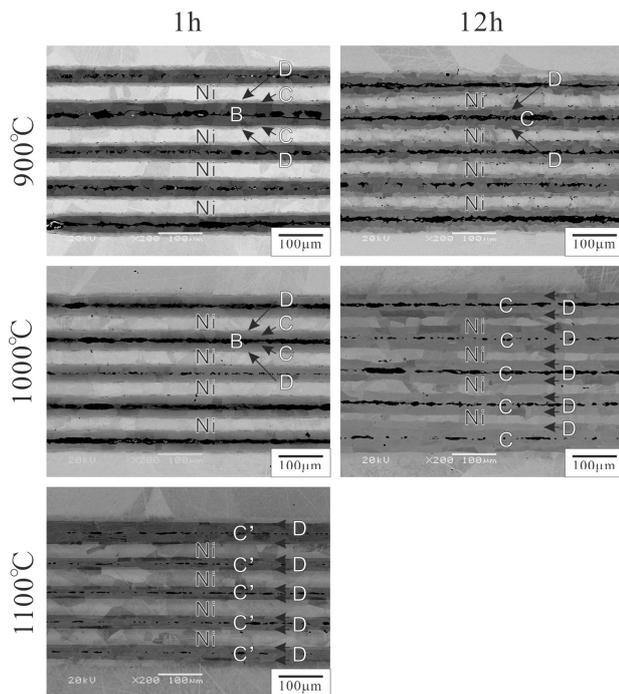


図 7 A25 を 900℃から 1100℃までの温度域で、1h および 12h 加熱保持して得られた試料の走査型電子顕微鏡像。

この他、Ti-Al 系でも厚さ 0.05mm、純度 99.5%の Ti 箔と厚さ 0.05mm、純度 99%の Al 箔を用いて、アルミナイドの形成過程を調査した。この結果、加熱温度 900℃、1000℃、1100℃、ならびに保持時間 5min および 10min で形成されるアルミナイドは Al-rich な TiAl₃であった。TiAl₃は Al の融液中に粒状に晶出し、Ni-Al 系のように層状形態を呈していない。また、研磨時に基材から容易に剥離しやすく、密着していないため、加熱保持中でも反応拡散が困難であると見られる。井上の報告⁸⁾では、圧延接合法を用いることで、Ti 箔と Al 箔から TiAl 基アルミナイドの形成に成功している。この場合、拡散熱処理は Al の融点以下の 600℃で実施し、途中で熱間圧延を施すなど、精巧なプロセスを経ている。したがって、Ti-Al 系の場合では、Al の融点以上に加熱する半溶融プロセスでは反応が進まないと思われ、本手法に適さないと思われる。Ti 基材と固相ままである Al 箔との間で、固相間反応拡散を適用したプロセス開発が必要である。

3.2 半溶融加工

半溶融プロセスによるアルミナイドの形成条件として、Al の融点よりも比較的高い温度域である 900℃から 1100℃の加熱温度で熱処理を施し、さらに、積層させる試料を薄くすることで反応時間を短縮化することを考案した。この結果、溶融 Al は短時間で消滅し、A50 の試料では加熱温度 1000℃で保持時間 12h ほど加熱保持すると、積層させた試料の理論組成にほぼ一致した試料が得られ、Ni-rich な NiAl が形成できた。A25 では反応時間が A50 に比べて長時間必要であるが、保持時間 12h よりも長時間の加熱により Ni₃Al の単相が得られると見込まれる。溶融 Al は短時間で消滅できたものの、Al-rich なアルミナイドから Ni-rich なアルミナイドへ変化するには、1h 未満の加熱時間では不足し、12h 以上の保持時間を必要とすることを示している。しかしながら、保持時間が 1h を超える長時間の加工を施すことは、高温に加熱される装置の維持や雰囲気制御の面で不利であり、加工プロセスと熱処理プロセスを同時に行うのは困難であると判断した。そこで本研究では、高温加熱して 5min 以内にプレス加工を施して、成形した試料を続く熱処理工程により、実用的なアルミナイドへ変化させる 2 段階工程を考案した。ここでは、1 段階目の工程にあたるプレス加工と組織形成への影響を調査した。

試料には A50 に変更を加えたものを作製した。即ち、厚さ 0.05mm の Ni 箔 4 枚と厚さ 0.05mm の Al 箔 3 枚を交互に積層させ、これを厚さ 0.5mm の Ni 板で上下から挟み込んだ。積層箔の最表層は Ni 箔となり、厚さ 0.5mm の Ni 板から積層箔を分離することを試みたが、同種元素である Ni 間の固相拡散により、最表層の Ni 箔と Ni 板は接合した。試料は酸化防止のため Ta 箔で包み込み、直径 10mm の SUS304 製鋼球と窪み状の型を用いて、荷重 100N にて熱間プレス加工した。加熱は大気中で行い、加熱温度は 1000℃および 1100℃とした。保持時間は合計で 5min となるように設定し、次の 2 パターンのプロセスを施した。一つ目 (PT1) では、およそ 600℃の低温で 1min ほど予備加熱し、これを所定の加熱温度に到達した段階で 100N の荷重にて 1min ほど熱間プレスし、その後に 4min ほど加熱保持した。二つ目 (PT2) では、600℃の低温で 1min ほど予備加熱し、これを所定の加熱温度で 4min ほど保持した後、100N の荷重にて 1min ほど熱間プレスを加えた。

図 8 には改良した A50 を 1000℃と 1100℃で、試験条件 PT1 と PT2 で加工した試料の走査型電子顕微鏡像を示す。いずれの場合でも、試料中央の凸部(下段右)と側面部(下段左)を比較すると、試料中央に生成したアルミナイドが薄い。研磨用クリップによる固定ができなため、積層箔に反りが生じ、溶融した Al が中央から側面へ広がったと見られる。ここで、加熱温度 1000℃では PT1 と PT2 で違いが見られた。PT1 では生成したアルミナイドが薄く、アルミナイド層に凹凸が生じている。

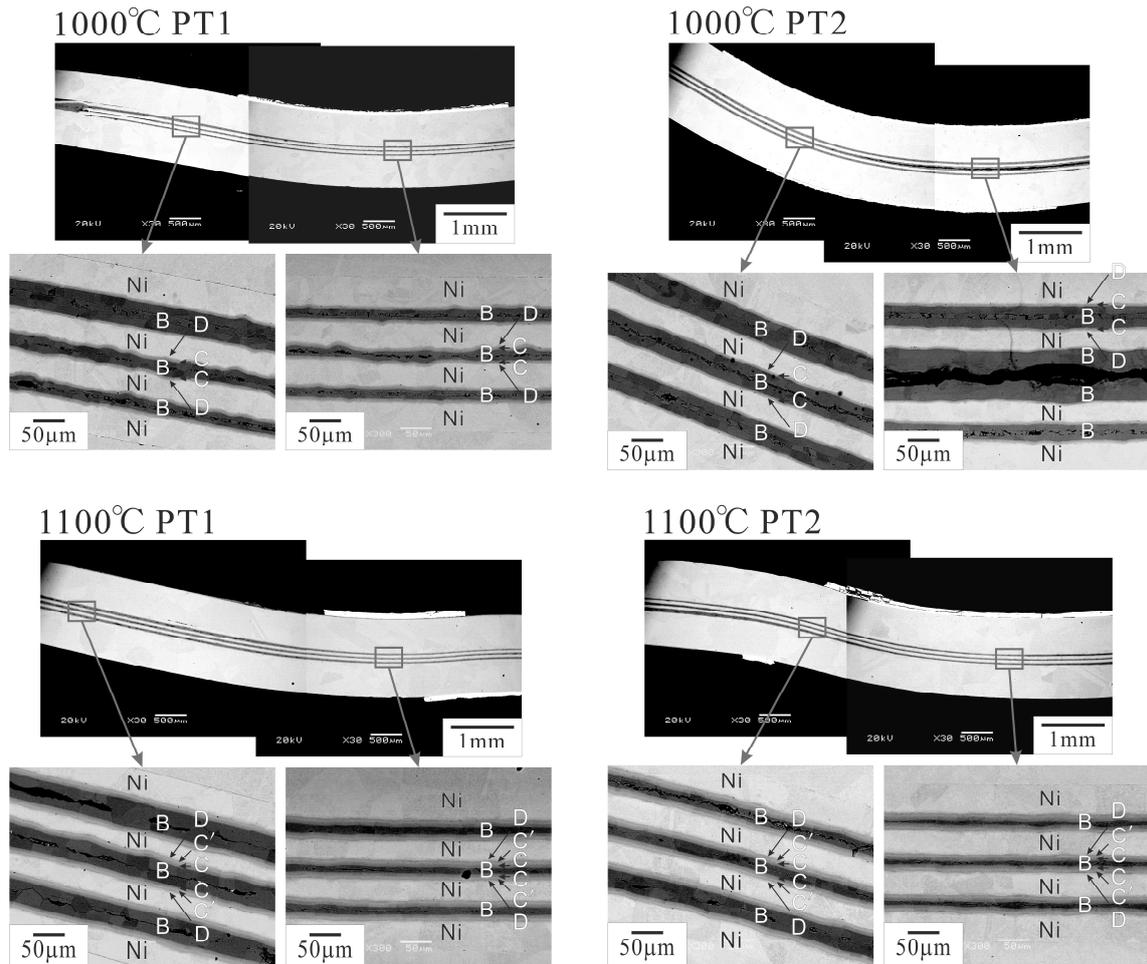


図 8 加熱温度 1000°C と 1100°C、試験条件 PT1 と PT2 にてプレス加工した改良型 A50 の走査型電子顕微鏡像。

PT1 では、プレス加工の段階で熔融 Al が残留し、プレスと同時に側面へしみ出すため、PT2 に比べてアルミナイドが薄くなったと見られる。層の凹凸はこの試料を除いて確認できないことから、Al の熔融時にプレスを負荷すると凹凸が生じたと考える。さらに、生成した相のうち、Ni-rich NiAl である C 相が PT2 に比べて厚くなっていることから、半熔融時にプレス加工を施すとアルミナイドの生成が促進されると見られる。一方、加熱温度 1100°C では PT1 と PT2 で生成相に差異が見られない。1100°C では PT1 のプレス加工前に熔融 Al が消滅し、PT1 と PT2 とも固相であるアルミナイドをプレスしたと見られる。また、大気中で加工試験を実施しても、Ni 基材やアルミナイドに酸化層は認められず、プレス加工に伴う、アルミナイドの割れの増加等も認められない。

4. 結論

半熔融加工を利用したアルミナイドの製造を目的として、Ni-Al 系アルミナイドの形成条件を調査した。この結果、積層させる試料を薄くして、Al の融点より比較的高温で加熱すると、熔融 Al が短時間で消滅し、アルミナイドが生成した。しかしながら、Ni-rich な NiAl や Ni₃Al の成長には 12h 以上の長時間を必要とし、プレス

加工と続く加熱処理からなる 2 段階プロセスを考案した。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成によって行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M.Yamaguchi: *Materia Japan*, **46**(2007), 316-320.
- 2) T.Tsujimoto, K.Hashimoto and M.Nobuki: *Mater. Trans. JIM*, **33**(1992), 989-1003.
- 3) Y.W.Kim: *JOM*, **46**(1994), 30-40.
- 4) K.Niinobe, Y.Izuchi and N.Takiyama: *J. Japan Inst. Metals*, **75**(2011), 213-222.
- 5) K.Niinobe, N.Takeshita and I.Sumi: *J. Japan Inst. Metals*, **73**(2009), 216-225.
- 6) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (1986), 140, ASM international, Materials Park.
- 7) K.Fujiwara and Z.Horita: *Materia Japan*, **40**(2001), 634-637.
- 8) 井上博史: 公益財団法人天田財団, 平成 14 年度研究開発助成 AF-2002009 研究成果報告書, (2002).