

# 燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物 コーティング膜の作製

## *Production of Ni-Al Intermetallic Compound Coating Using SHS Reaction*

岡本 明\* 上田 順弘\*  
Akira Okamoto Nobuhiro Ueda  
曾根 匠\*\* 池永 明\*\*\*  
Takumi Sone Akira Ikenaga

(2003年7月15日 受理)

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method is a beneficial process to obtain intermetallic compounds from elemental powder mixtures. In this study, production of nickel aluminide coatings on 304 austenitic stainless steel using SHS reaction was investigated for Ni-Al powder mixtures ranging in composition from 25 to 75at%Al. As a result, compound formation was found to take place for all specimens. However, the coating layer comprised multi-phases with uniformly distributed fine pores, which resulted in scatter of micro-Vickers hardness of the coating layer. At the highest composition tested, 75at%Al, a diffusion layer from the bonding interface into SUS304 substrate was observed. Its growth was restricted by SHS reaction.

キーワード：燃焼合成法, Ni-Al系金属間化合物, コーティング, ホットプレス

### 1. 緒言

Ni-Al二元系状態図<sup>1)</sup>には、いくつかの金属間化合物が確認されている。この中で、Ni<sub>3</sub>Alは通常の合金とは逆に、温度の上昇に伴って強度が高くなる特異な挙動を示し、高融点かつ軽量であることとあわせ、耐熱高強度材料としての利用に大きな期待が寄せられている。またNiAlは、Ni<sub>3</sub>Alよりもさらに高融点かつ低密度であり、優れた耐酸化性も示すことからNi<sub>3</sub>Alを凌ぐ耐熱材料として期待されている<sup>2)</sup>。Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>やAl<sub>3</sub>Niは、Ni<sub>3</sub>AlやNiAlに比べ融点は低下するものの、優れた耐酸化性を示すことで知られている。しかし、これらNi-Al系金属間化合物は総じて室温での延性に乏しいため、構造用材料として広く実用化されておらず、主に耐酸化性を付与するためのコーティング材料

として使用されているのが現状である。

このようなアルミナイドコーティングを行う手法として、古くから拡散浸透法が特に知られているが<sup>3)</sup>、一般的に高温で長時間の処理を行う必要がある。そこで近年の環境エネルギー問題に配慮した方法として、粉末を原料とし、加熱時における強発熱反応を利用して金属間化合物を創製させる燃焼合成法の適用が注目されている。この方法では、反応は極めて短時間で進行し、比較的低温で化合物が合成される。コーティングに関しては、反応熱を利用して化合物層の生成と同時に異種材との接合が期待でき、また、容易に膜厚の制御ができるなどの利点がある。

燃焼合成法に関しては、金属間化合物の合成についての基礎研究は数多く報告されているが<sup>5-9)</sup>、コーティングに用いた報告は未だ数少ない<sup>10,11)</sup>。そこで本研究では、ステンレス鋼基板上に燃焼合成法を用いてNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を試み、組織や相構造、硬さについて検討を行った。

\* 評価技術部 金属分析グループ

\*\* 評価技術部

\*\*\* 大阪府立大学大学院工学研究科

## 2. 実験方法

### (1) 試料作製

#### (A) 基板

基板には化学成分を表1に示すSUS304ステンレス鋼を用いた。形状は円板(φ20mm×5mm)で溶体化処理(1303K, 急冷)を行った後, エメリー研磨およびバフ研磨(アルミナ懸濁液使用)で鏡面に仕上げ, アセトン中で超音波洗浄により脱脂, 洗浄を行った。

表1 SUS304基板の化学成分 (mass%)

Chemical composition of SUS304 substrate

(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.07	0.42	1.20	0.028	0.022	8.3	18.8

#### (B) 混合圧粉体

混合圧粉体作製にはカーボニルNi粉末(純度99.9%, 平均粒径5μm)およびアトマイズAl粉末(純度99.9%, 平均粒径3μm)を用いた。これら2種類の粉末をそれぞれNi-25, 50, 60, 75at%Alの配合比になるよう秤量し, 十分に混合させた。

金型を用いて混合粉を上下パンチにより室温で圧縮し, φ10mmの圧粉体を作製した。成形圧力は300MPaで, 負荷時間は60sとした。また, 金型への混合粉の投入量を調整することにより, 圧粉体の厚さが約0.13, 0.25, 0.50mmになるようにした。一例として0.50mm厚さのNi-60at%Al圧粉体のSEMによる断面組織を図1に示す。白色部はNiで灰色部はAlである。NiおよびAl粉末がそれぞれに凝集している。さらに拡大して観察したところ, Niはその多くが球状を保ったままであるがAlはほとんど原形をとどめていないことが確認できた。これは, NiとAlの変形能の違いに起因してAlは圧縮変形したためと考えられる。

#### (C) ホットプレス処理

作製した圧粉体をSUS304基板上に置き, 真空雰囲気中でホットプレスを行うことにより, SUS304基板上にNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を行った。ホットプレスは, 室温で20MPaを負荷後1033Kまで加熱し, 0.9ks保持後炉冷することにより行った。

### (2) 評価方法

コーティングした試料をコーティング面に垂直に切断し, エメリー研磨およびバフ研磨で鏡面に仕上げ, 光学顕微鏡により組織観察を行った。また, コーティング層の構造の解析は, 表面からのX線回折(管球Cu, 管電圧40kV, 管電流150mA)により行った。

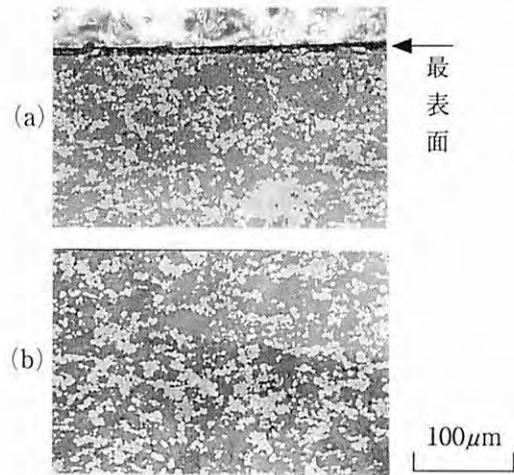


図1 0.50mm厚さのNi-60at%Al二元系混合圧粉体のSEMによる断面組織: (a) 表面部, (b) 中心部  
SEM image of cross-section of Ni-60at%Al binary mixed powder compact with 0.50mm thickness: (a) surface layer, (b) center

元素分析については, 走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察およびエネルギー分散型X線分析装置(EDX)による面分析を行った。硬さは, 皮膜断面をマイクロビッカース硬さ計(押し込み荷重: 0.49N, 押し込み時間: 15s)で測定した。

## 3. 実験結果および考察

### (1) コーティング層の作製

圧粉体のAl配合比と厚さをそれぞれ変化させてコーティングを試みた。その作製状況を図2に示す。全てにおいて良好なコーティング層を得ることはできず, コーティング層の一部が剥離するものが存在した。特に0.50mm厚さの圧粉体では, Al配合比が高い場合に良好なコーティングが難しくなる傾向にある。

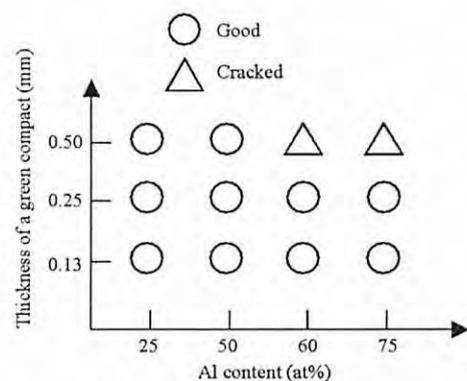


図2 コーティング層の作製状況  
Quality of the coating layer produced

(2) 光学顕微鏡組織

図3にAl配合比を変化させたコーティング層の表面部と界面部の光学顕微鏡組織を示す。圧粉体厚さによる組織の違いがほとんど認められなかったため、0.25mm厚さについて示す。いずれの配合比においてもコーティング層と基板との界面の密着性は良好で、亀裂等は認められない。

コーティング層の組織は、25, 50, 60Alでは最表面層を除けば、表面部と界面部とで大きな差異は認められない。25Alでは濃淡に分かれた灰色の相が見られるのに対し、50Alでは白色がかった相が現れ、60Alになるとほぼ均一な相と明瞭な黒色部が見られる。一方、75Alでは25, 50, 60Alと様相が異なり、比較的均一な相の中に数十 $\mu\text{m}$ の塊状の存在が認められ、ま

た、界面からコーティング層側に数十 $\mu\text{m}$ の幅で塊状と同様な相が認められると同時に、基板側にも拡散層と思われる組織が見られることが特徴である。

焼成合成では反応の過程で空隙が残ることが多いことが知られており、図3の黒色部がそれに該当するが、小さな空隙が分散している様子が認められる。25Alや75Alの界面近傍以外の箇所では空隙は少なく、緻密な組織を形成していた。なお、最表面層や60Alのコーティング層に多く観察される大きな黒色部は、研磨時に脱落した粒子の形骸を表しているものであり、反応時の空隙とは異なる。

(3) 相構造解析

コーティング層の相構造を調べるためにX線回折測定を行った。その結果を図4に示す。25AlではNi, Ni<sub>3</sub>Al, NiAlの3つの相が検出され、Niは一部残っているものの金属間化合物が生成していることが確認できる。50Alでは焼成合成反応の結果Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>は検出されるが、Niは認められない。60AlではNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>のみが検出され、コーティング層の大部分はNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>で形成されていると考えられる。また、図3(c)の60Alで認められる若干の別の相はX線回折では検出されていないが、池永らの報告<sup>12)</sup>によれば、それはNi固溶体である可能性が高い。75AlではNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>とAl<sub>3</sub>Niが検出された。ピーク強度からコーティング層の大部分はAl<sub>3</sub>Niであると考えられることから、塊状に分散しているのはNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>であると考え

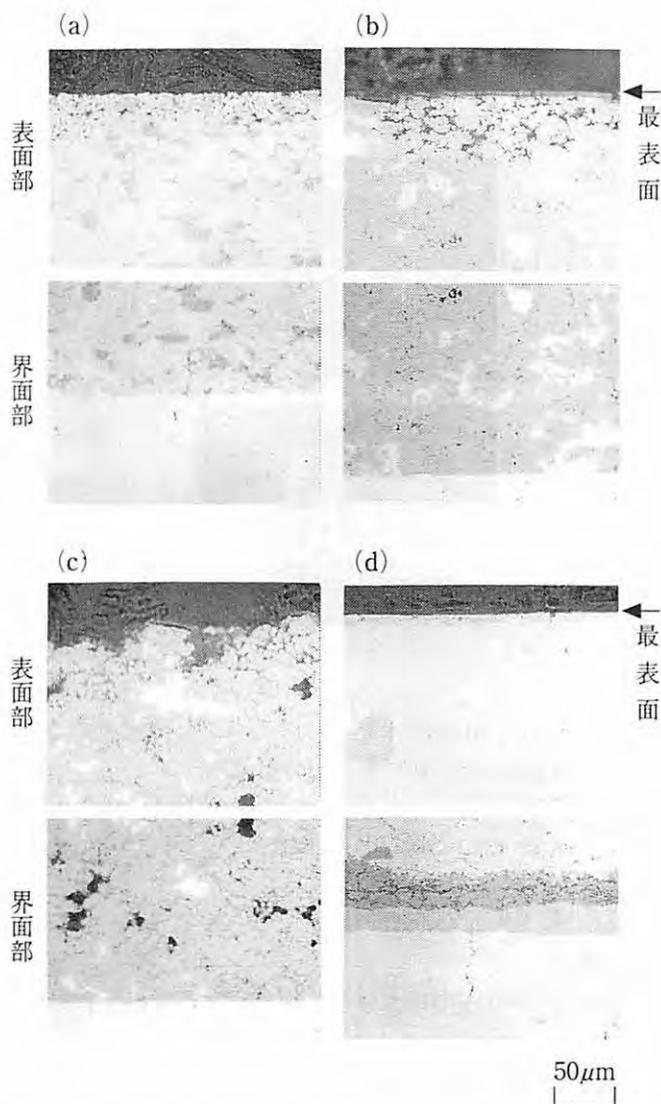


図3 コーティング層の光学顕微鏡組織：  
 (a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al  
 Optical micrographs of the coating layer：  
 (a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al

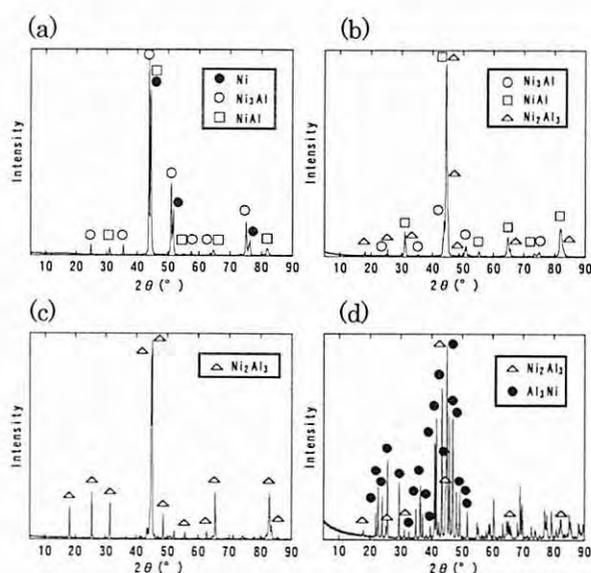


図4 コーティング層表面からのX線回折図形：  
 (a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al  
 X-ray diffraction patterns of the coating layer：  
 (a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al

るのが妥当であろう。界面近傍については、組織からは塊状と同じと考えられるものの、X線入射深さ以上にあるため、X線回折結果からは同定できない。

図2で示したように60Alと75Alの場合にコーティング層に割れが生じることは、図4のX線回折結果で $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ や $\text{Al}_3\text{Ni}$ が多く検出されたことと対応するが、関連については明らかでない。

#### (4) 元素分析

図3(d)から75Alについては、界面を境にしてコーティング層側に数十 $\mu\text{m}$ の幅で他の箇所とは異なる組織が認められ、また、基板側にもSUS304とは異なる組織が認められる。これらはコーティング層表面からのX線回折測定では同定ができないため、界面近傍についてSEM-EDXにより面分析を行った。その結果を図5に示す。NiとAlの元素分布から、界面からコーティング層側に30 $\mu\text{m}$ 程度では、コーティング層の他の箇所と比較してNiの濃度が高く、逆にAlの濃度が低くなっていることがわかる。組成をさらに詳細に検討するため、約30 $\mu\text{m}$ 幅について点分析を行った。その結果、 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ に近い組成を有する相が存在することが分かった。したがって、コーティング層の界面近傍は $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ で構成されていると考えることができる。

一方、図5で明らかなように、界面から基板側の20 $\mu\text{m}$ 程度では、SUS304には含まれないAlが多く認められ、逆にFeやCrの濃度が低下している。これはホットプレスの過程において、Alが基板側へ拡散したことを意味する。このような拡散層は、球状黒鉛鋳鉄基板上へのTi-Al系金属間化合物コーティング<sup>13)</sup>でも同様に認められ、拡散層が数十 $\mu\text{m}$ と非常に薄い層であることが共通する。また、熔融Al中への鉄鋼の浸漬実験<sup>14)</sup>から得られたAl拡散層の厚さと比較し、燃焼合成コーティングでの拡散層が極めて薄いのは、主にAlは化合物生成反応に寄与しており、拡散層の形成に供給されるAlが少ないからとの指摘とも合致すると思われる。今回の75Alの場合では、完全に反応が進むとコーティング層は $\text{Al}_3\text{Ni}$ だけになるが、界面に沿って $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ が形成されているのは、基板にAlが拡散したことによるAlの減少が原因と考えられる。したがって本実験では、燃焼合成反応と拡散との均衡について、コーティング層と基板の両方から説明できる。

このような拡散層は、25、50Alではほとんど認められず、60Alではほんのわずかに認められるにすぎない。明瞭な拡散層が認められるのは、75Alに特有の現象である。

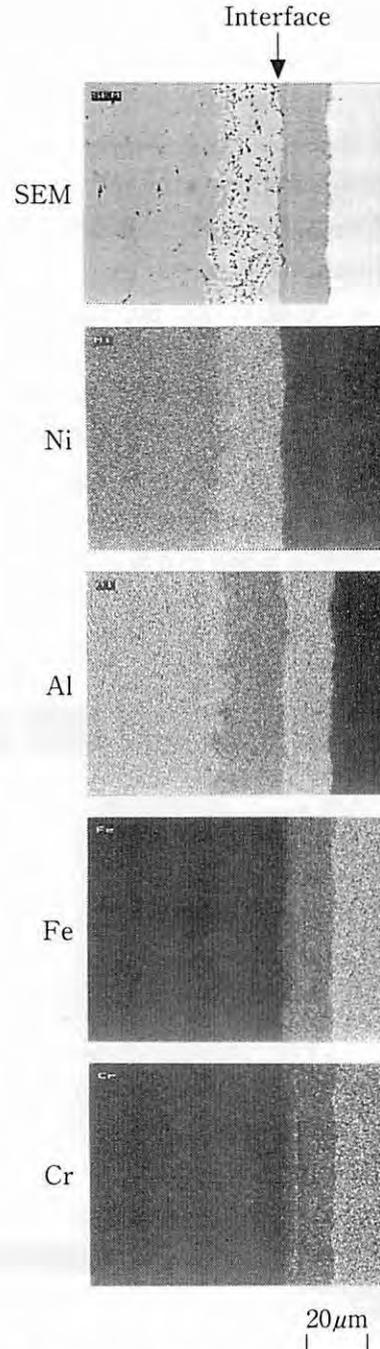


図5 75at%Al圧粉体でコーティングした試料の界面近傍のSEM写真と面分析結果  
SEM image and X-ray images of the coating layer near SUS304 substrate of Ni-75at%Al

#### (5) 硬さ

コーティング層の硬さ分布の測定結果を図6に示す。Al配合比が高くなるとともに、硬さも増大する傾向にある。これは図4のX線回折結果とあわせると、 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ あるいは $\text{Al}_3\text{Ni}$ の生成と関連していると推察される。

60Alでほぼ $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ の単相であるにも関わらず、硬さのばらつきが大きいのは、空隙の存在が影響していると考えられる。なぜなら、75Alでの界面近傍の

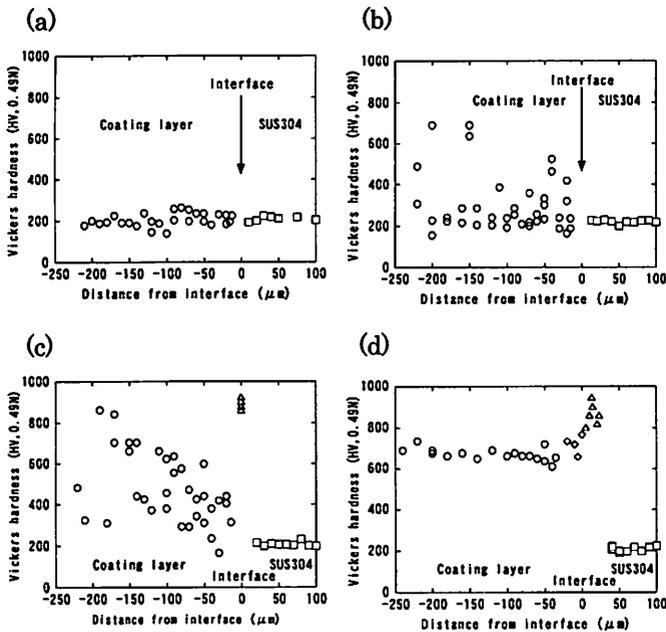


図6 コーティング層の硬さ分布：(a)Ni-25at%Al, (b)50Al, (c)60Al, (d)75Al  
Vickers hardness distributions of the coating layer：(a)Ni-25at%Al, (b)50Al, (c)60Al, (d)75Al

Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>相では空隙は比較的少なく、その硬さは図6(d)の◇で表されるように値のばらつきが小さいからである。硬さは、ばらつきが小さい方が真の値を示していると考えられる。したがって、図6(d)からNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の硬さは約700HVであり、Al<sub>3</sub>Niの硬さは約650HVであると推定される。また、図6(c), (d)の△で示すように、拡散層の硬さは800~900HVである。25Alでは硬さのばらつきは小さく空隙も少ない。したがって、X線回折で認められたNi<sub>3</sub>AlとNiAlの硬さの差は小さく、それぞれ200HV程度と考えられる。50Alではばらつきが大きいことは、比較的多く認められる空隙の存在およびX線回折で認められた硬さの高いNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>相の存在の双方に起因していると考えられる。

#### 4. 結言

SUS304基板上にNi粉、Al粉の混合圧粉体を配置

し、焼合成法を用いたNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を試みた。その結果、1023K, 0.9ks, 20MPaの低温かつ短時間のホットプレスで密着性が良好なコーティング層を形成することができた。コーティング層中の生成相は、粉末の配合比により、種類が変化するが、配合比に対応する化合物、あるいは、それに近い化合物が生成する傾向にある。生成相の種類の変化に応じて、コーティング層の硬さは変化する。また、75Alでは界面近傍に基板側へのAlの拡散層が認められた。

#### 参考文献

- 1) T. B. Massalski, J. L. Murry et. Al: (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Ohio (1986)
- 2) 山口正治：まてりあ, **35**, 1054 (1996)
- 3) ゲ・ヴェ・サムソフ, ア・ペ・エピック：高融点被覆, 冶金出版所 (1973)
- 4) 宮本欽生, 山田 修, 小田原 修：日本金属学会会報, **32**, 845 (1993)
- 5) K. A. Philpot, Z. A. Munir and J. B. Holt: *J. Mater. Sci.*, **22**, 159 (1987)
- 6) A. Bose, B. Moore, R. M. German and N. S. Stoloff: *J. Metals*, **40**, 14 (1988)
- 7) C. Nishimura and C. T. Liu: *Acta Metall. Mater.*, **41**, 113 (1993)
- 8) 日比野 敦：まてりあ, **35**, 623 (1996)
- 9) 三浦誠司, 三島良直：まてりあ, **35**, 632 (1996)
- 10) 池永 明, 新田康寛, 藤城孝宏, 川本 信, 小林紘二郎：*铸造工学*, **69**, 107 (1997)
- 11) 室谷貴之, 田口 徹, 池永 明, 広瀬幸雄：*铸造工学*, **74**, 429 (2002)
- 12) 池永 明, 後藤佳行, 新田康寛, 川本 信, 小林紘二郎, 上西啓介：*铸造工学*, **68**, 417 (1996)
- 13) 池永 明, 鐘築律夫, 川本 信, 曾根 匠：*熱処理*, **39**, 216 (2001)
- 14) 高川貫仁, 桃野 正, 片山 博：*铸造工学*, **68**, 975 (1996)