



Title	アルミナイド系金属間化合物の反応性被覆
Author(s)	松浦, 清隆; 小柳, 貴幸; 工藤, 昌行 他
Citation	鑄造工学, 75(2), 115-122
Issue Date	2003-02-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75708
Type	journal article
File Information	J. JFS 75(2) 115.pdf



研究論文

アルミナイド系金属間化合物の反応性被覆

松浦清隆* 小柳貴幸* 工藤昌行*
 呉長桓** 桐原聡秀** 宮本欽生**

Reactive Coating of Aluminide Intermetallic Compounds

Kiyotaka Matsuura*, Takayuki Koyanagi*, Masayuki Kudoh*
 Jang-Hwan Oh**, Soshu Kiriara** and Yoshinari Miyamoto**

Two new different methods for coating aluminide intermetallic compounds on metals have been proposed: one is based on exothermic reaction between droplets of aluminum liquid and metal powder, while the other is based on arc surface alloying with aluminide forming metals. The feasibility of the former method was experimentally investigated using NiAl and SUS 316L stainless steel as demonstration coating material and base material, respectively. As soon as an aluminum droplet was dropped onto the nickel powder that had been placed on steel surface, the droplet and powder exothermically reacted and produced a superheated NiAl liquid bead on the steel surface, and the heat of the liquid bead melted the contact surface of the steel. The superheated NiAl liquid bead solidified on the steel surface, leading to NiAl coating on the steel. On the other hand, the feasibility of the latter method was experimentally confirmed by NbAl₃ coating on niobium. When tungsten arc was used to melt an aluminum sheet placed on a niobium plate, the niobium surface was also melted and a melt pool of Al-Nb alloy was formed on the niobium plate. The melt pool solidified into layers of niobium aluminides on the surface of the niobium plate, forming a thick NbAl₃ layer on the top surface of the niobium aluminides layers.

Keywords : surface modification, arc surface alloying, coating, joining, NiAl, NbAl₃

1. 緒 言

遷移金属とアルミニウムの化合物（以後アルミナイドと呼称）は、多くの場合、高融点、低密度、高強度といった特徴に加えて、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性などの表面性質に優れるという長所を持つ。Table 1 に代表的なアルミナイドの特徴を示した¹⁾。NiAl や Nb-Al 系のアルミナイドは特に高い融点を持つ。NbAl₃ や TiAl₃ などアルミニウム濃度の高いものは密度が低いだけでなく、アルミナ被膜形成能により優れた耐酸化性を示す。しかし、ここに挙げたアルミナイドはいずれも面心系や体心系の単純な結晶構造を持っているにもかかわらず、室温での延性は全く望め

ない。これは、粒界における原子間の結合力が弱いことに起因している。ほう素の添加により粒界が強化され室温延性が改善されることが、Ni₃Al の場合に報告されている²⁾。しかし、このほう素の効果は、NiAl など他のアルミナイドではほとんど認められない^{3,4)}。

このようにアルミナイドの延性が低いため、アルミナイド単独で構造材料として使用することは今のところ困難である。しかし、上記の優れた表面性質は、既存の構造材料の被覆材としてアルミナイドが広く応用できること示す。例えば、新しい耐食耐酸化性構造材料への応用例として、鉄基やニッケル基の超合金などの構造材料へのアルミナイド被覆が挙げられる。この観点から、化学蒸着法、パック

Table 1 Physical properties of some aluminide intermetallics.¹⁾

Aluminide	Melting Point (K)	Density (Mg/m ³)	Crystal Structure
Ni ₃ Al	1670	7.4	L1 ₂
NiAl	1911	5.9	B2
FeAl	1603	5.6	B2
TiAl	1753	3.8	L1 ₀
TiAl ₃	1615	3.4	D0 ₂₂
NbAl ₃	1880	4.5	D0 ₂₂
Nb ₃ Al	2233	7.3	A15

セメンテーション法, スラリーセメンテーション法, どぶ付け法など多くの方法によるNiAl保護被覆の研究が行われてきた⁵⁾。しかし, これらの方法はいずれも拡散現象に基づくので, 被覆層形成のためには基材金属を高温で長時間保つことが要求される。それゆえ, 厚い被覆層が求められる場合には, これらの方法は適さない。

Matsuuraら⁶⁻¹⁸⁾は, 短時間の処理時間でNiAl被覆できる方法として, 粉末間の燃焼合成反応 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) を利用した方法⁶⁻¹⁰⁾及び液体間の燃焼合成反応を利用した方法 (反応鑄造法)¹¹⁻¹⁸⁾を提案した。しかし, 前者では緻密なNiAl被覆層を得るために基材金属表面に素金属粉末混合体を置いて擬HIP容器内で加圧したまま加熱する必要がある。一方, 後者では基材金属上で素金属液体を混合するために薄い被覆層の形成には不向きで, 最低10 mm以上の厚さを持つNiAl被覆層の形成が必要条件となる。

これに対して本研究では, 短時間, 加圧不要, 被覆層厚さ0.5~3 mmの特徴を持つ, 新しい被覆法を提案する。ここで提案する方法は2種類ある。すなわち, (1)基材表面上に置いた遷移金属の粉末上にアルミニウム液滴を滴下し, 両者の間で起こる燃焼合成反応を利用してアルミナイドの合成と基材への接合を同時に行うものと, (2)基材表面上に重ねて置いた遷移金属とアルミニウムの薄板をアーク放電により溶融して合金化し, アルミナイドの合成と基材への接合を同時に行うものである。上記(1)の方法では, 外部加熱によらずにアルミナイド合成時の発熱のみにより基材表面を溶融することが期待できる場合に適用しうる。これに対し, (2)の方法では, 高融点金属を扱うときなど反応熱のみではアルミナイドの合成及び基材の溶融が期待できない場合に適用しうる。本研究では, これらの方法の実行可能性を実験的に検討する。

2. 方 法

2.1 粉末/液滴間の燃焼合成反応による被覆

粉末と液滴の間で起こる燃焼合成反応を利用した新被覆法の模式図をFig. 1に示す。ここでは, ステンレス鋼のNiAl被覆を例に挙げる。NiAlの生成エネルギーは118 kJ/mol¹⁹⁾と大きいので, ニッケルとアルミニウムが反応してNiAlが生成するとき著しい発熱がある。例えば, 700 Kのニッケルと1200 Kのアルミニウムが等モルの比率で反応すると, 断熱条件では約2400 KのNiAlが生成する²⁰⁾。NiAlの融点は1911 Kであるので, 約500 Kの過熱度を持つ液体NiAlが生じることが予測される。この反応を, Fig. 1に示すように基材金属表面で起こすと, 液体NiAlの持つ熱が基材表面を溶融させ, 液体NiAlと基材溶融部が凝固した後に両者が強固に接合すると期待できる。

本研究では, このような被覆法が実行可能であるかどうかを調査するため, 簡単な実験を行った。すなわち, Fig. 1に示すように, 直径30 mm厚さ2 mmのSUS 316 Lス

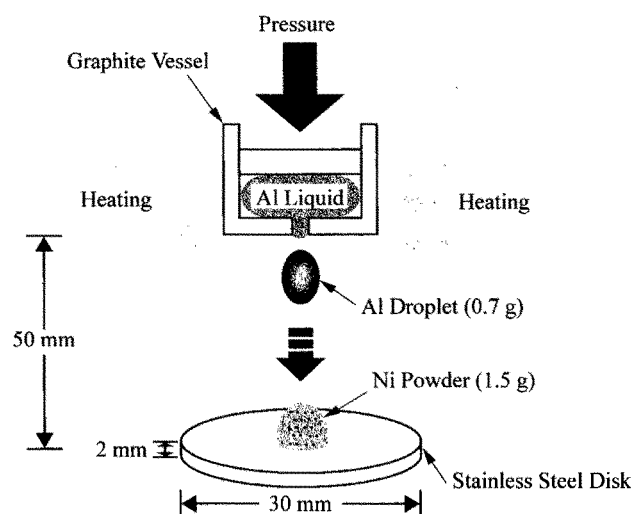


Fig. 1 Schematic illustration of coating method based on SHS reaction between powder and droplet.

テンレス鋼製円盤を基材金属とし, その表面中央部に1.5 gのニッケル粉末を置き, そこに0.7 gのアルミニウム液滴を滴下した。両者の質量の比は1:1のモル比に相当する。基材金属及びニッケル粉末の予熱温度を773 Kから973 Kとし, 一方アルミニウム液滴の温度を1273 Kから1473 Kとした。予熱, 溶解, 滴下のすべての作業は, 1気圧のアルゴンで満たされたチャンバー内で行った。

2.2 アーク表面合金化による被覆

前節で述べた被覆法においては, 自己発熱による溶融アルミナイドの生成及びその熱による基材表面の溶融が, 被覆実現のために不可欠である。アルミナイドの種類によっては生成熱が小さい場合や融点が高いものがあるので, そのような場合には自己発熱のみでは溶融アルミナイドが得られず被覆が実現しない可能性がある。このような場合には, アルミナイド合成のための原料金属とともに基材表面も外部熱源により融解させて溶融アルミナイドを合成し, 基材金属上で凝固させて接合する, という方法が有効であると考えた。本研究では, 外部熱源としてタングステン電極を用いたアークを採用した。

Fig. 2に, アーク熱源を利用した表面合金化による被覆法の模式図を示す。基材と被覆層の組合せとして, ここではインコネル600超合金基材表面へのNiAl被覆 (Fig. 2(b))とニオブ基材表面へのNbAl₃被覆 (Fig. 2(c))を例に挙げた。実験では, Fig. 2(a)に示すように縦20 mm横20 mm厚さ5 mmの基材板の上に縦15 mm横15 mm厚さ3 mmの合金化用の金属を置き, そこにアークを放電した。合金化用の金属としては, Fig. 2(b)ではニッケルとアルミニウムの薄板をモル比1:1となるように厚さ比を調整して用い, Fig. 2(c)ではアルミニウムの薄板のみを用いた。電圧は200 V, 電流は100 A, 放電時間は3 sから10 sとし, シールドガスとしてアルゴンを用いた。

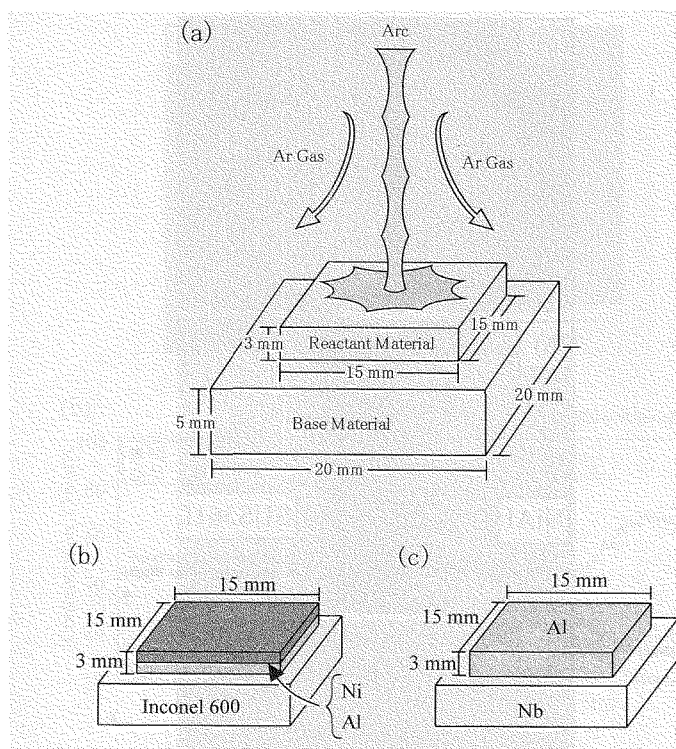


Fig. 2 Schematic illustrations of coating method based on arc surface alloying (a), assembling of materials for NiAl coating of Inconel 600 superalloy (b) and NbAl₃ coating of niobium (c).

2. 3 調査項目

上記2種類それぞれの方法による被覆の後、試料縦断面上において被覆層の組織を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により調査した。また、被覆層と基材金属の界面を横切る元素濃度分布をX線微小分析機 (EPMA) により調査した。

3. 結果と考察

3. 1 粉末/液滴間の燃焼合成反応によるステンレス鋼のNiAl被覆

ステンレス鋼円盤上に生成した被覆層の外観を真上から撮影した写真をFig. 3 (a)に示す。大きい円が基材のステンレス鋼円盤で、小さい円が被覆部である。このときの条件は、ニッケル粉末と基材金属の初期温度が773 K、アルミニウム液滴の初期温度が1273 Kであった。ステンレス鋼円盤の上に置かれたニッケル粉末にアルミニウム液滴が滴下されて両者が接触したとき、そこからオレンジ色の強い光が放射されるのが観測された。これは、両者の間で発熱反応が起こったことを示す。Fig. 3 (a)の中央部には直径約10 mmの反応生成物が認められる。その表面は粗く、光沢が乏しかった。この試料を縦方向に切断し、断面上において反応生成物と基材金属の界面を直角に横切る線上で元素濃度分布を調査した。その結果をFig. 3 (b)に示す。被覆層内の化学組成に着目すると、ニッケル濃度が約20

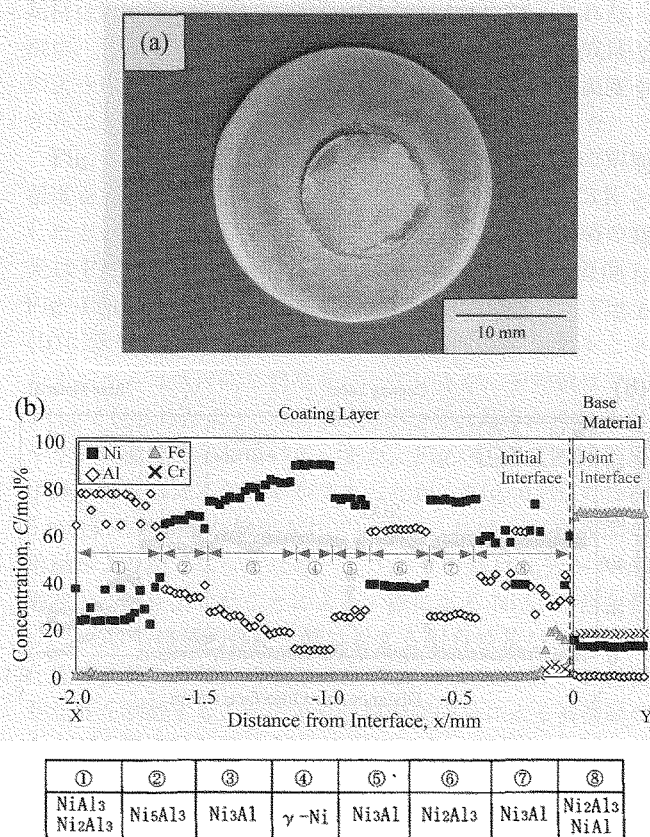


Fig. 3 Appearance of coated sample produced based on SHS reaction between aluminum droplet and nickel powder (a) and concentration profiles across joint interface between coating layer and base material of SUS 316L stainless steel (b). Initial temperatures: 773 K for nickel powder and base metal, 1273 K for aluminum droplet.

～90 mol%, アルミニウム濃度が約80～10 mol%の間で、それぞれ変化しているが、基材側あるいは表面側のどちらかに向かって徐々に元素濃度が高くなるという傾向は認められず、不規則な位置にいくつかの一定濃度比が現れている。

Al-Ni 2元系平衡状態図²¹⁾によれば、この系において室温で存在する平衡相はα-Al, NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃, Ni₃Al, γ-Niの7種類である。これらの相の化学組成を参照してFig. 3 (b)の分析結果を検討すると、図中①と示した部分はNiAl₃とNi₂Al₃の2相共存、②はNi₅Al₃、③はNi₃Al、④はγ-Ni、⑤もNi₃Al、⑥はNi₂Al₃、⑦もNi₃Al、⑧はNi₂Al₃とNiAlの2相共存と、それぞれ推測される。すなわち、ニッケル粉末とアルミニウム液滴を1:1のモル比で反応させてNiAlを生成させようとしたが、このように多種の化合物が生成し、一部にはγ-Niという未反応相も残った。

NiAlは、Al-Ni 2元系におけるすべての相の中で最も高い融点1911 Kを持つ²¹⁾。本被覆法の特徴は発熱反応によりNiAlの融液を生じさせることにあるので、本方法によ

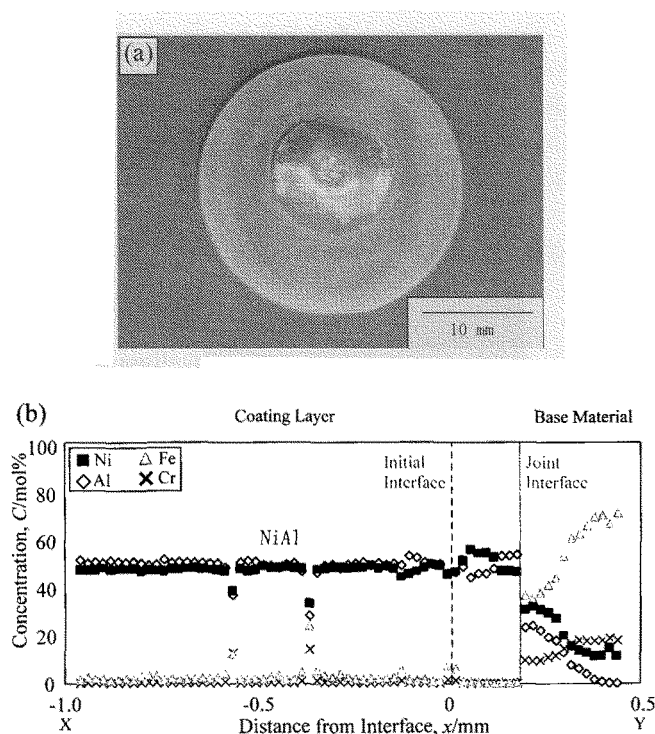


Fig. 4 Appearance of coated sample produced based on SHS reaction between aluminum droplet and nickel powder (a) and concentration profiles across joint interface between coating layer and base material of SUS 316 L stainless steel (b). Initial temperatures: 873 K for nickel powder and base metal, 1373 K for aluminum droplet.

る被覆が実現されるためには生成物の温度がこの 1911 K を越える必要がある。しかし、Fig. 3 (b) に示したように被覆層中に未反応相を含む多種類の化合物が混在したことは、反応が不完全で生成物の温度が十分に上がらなかったことを意味する。その原因は、反応により発生した熱が基材金属や雰囲気中に奪われ、自己伝播式の燃焼合成反応が続かなかったためと考えた。それゆえ、生成物の温度をより高くするためにニッケル粉末、基材金属、アルミニウム液滴の初期温度をそれぞれ 100 K ずつ高くして、同様に被覆実験を行った。

Fig. 4 (a) は、ニッケル粉末とステンレス鋼円盤の初期温度を 873 K としアルミニウム液滴の初期温度を 1373 K としたときの、被覆実験試料の外観を示している。反応時の発光は Fig. 3 の場合と比べて強かった。被覆層の表面は Fig. 3 (a) の場合と比べてなめらかで光沢が認められた。前回と同様に、この試料を縦方向に切断し、断面上において被覆層と基材金属の界面を直角に横切る線上で元素濃度分布を調査した。その結果を Fig. 4 (b) に示す。被覆層内の化学組成に着目すると、どの位置においてもニッケルとアルミニウムの濃度がともにほぼ 50 mol% になっているので、反応が完了してほぼ化学量論組成の NiAl が生成したと判断される。一方、被覆層と基材金属の界面の位置に着目すると、基材金属の初期厚さから知られる初期界面位

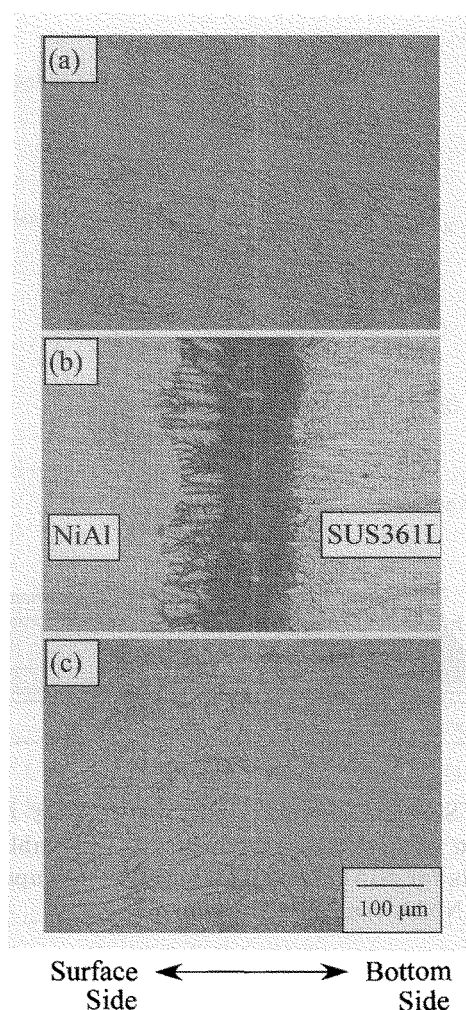


Fig. 5 Microstructure of cross section of the same sample as was shown in Fig. 4, indicating position in NiAl coating layer 1 mm away from interface between NiAl and base material of SUS 316 L stainless steel (a), area including the interface (b), and position in base material 1 mm away from interface (c).

置は横座標の 0 mm 位置にあったが、被覆後には約 0.2 mm だけ基材金属側に移動している。このことは、NiAl の熱が基材金属に伝達され、それにより基材表面が溶融したことを示す。基材表面の溶融は被覆層との接合を良好にする効果をもたらすと考えられる。

Fig. 5 に、この試料の断面組織を示す。腐食液はマープル液（塩酸 50 mL、硫酸銅飽和水溶液 25 mL）である。被覆層内の NiAl は、Fig. 5 (a) に示すように基材との界面にほぼ直交する方向に長く伸びた結晶粒で構成されており、粒内には柱状デンドライトが観察された。基材との界面近傍の位置を観察すると、Fig. 5 (b) に示すように、NiAl 被覆層と SUS 316 L 基材の双方の側から両者の接合界面に向かって柱状デンドライトが発達していた。接合界面は微細な柱状結晶粒組織で挟まれていた。基材溶融部の凝固が接合界面に向かって進むことは、基材側が低温で被

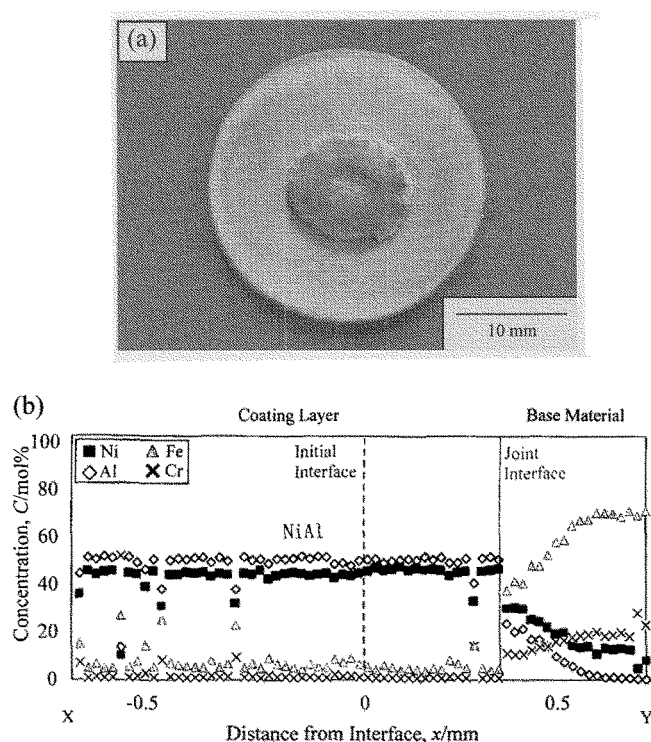


Fig. 6 Appearance of coated sample produced based on SHS reaction between aluminum droplet and nickel powder (a) and concentration profiles across joint interface between coating layer and base material of SUS 316 L stainless steel (b). Initial temperatures: 973 K for nickel powder and base metal, 1473 K for aluminum droplet.

覆層側が高温というこの場所での温度勾配の様子から容易に理解できる。しかし、被覆層側の凝固が基材との界面に向かって進むことは熱流の向きに逆行している。なぜ高温側から低温側に向かって逆に結晶成長したのかという疑問は、局所融液中の溶質濃度勾配から説明しうる。すなわち、Fig. 4 (b)の濃度分布図には現れていないが、恐らく NiAl 融液中の鉄やクロムの濃度は界面近傍の微小域で急に高くなっていったものと推察され、これらの元素の濃化により NiAl の凝固点は著しく低下し、その結果、凝固点の高い高純度 NiAl 側から凝固点の低い低純度 NiAl 側に向かってデンドライトが成長したものと理解できる。Fig. 5 (c) は界面から 1 mm 離れた基材内部の組織を示している。この位置でデンドライト組織が等軸結晶粒組織に移り変わっていることから、ここが溶融部の底であることがわかる。すなわち、基材の溶融深さは 1 mm に及んだことが判明した。試料断面内の組織を観察した結果、ひけ巣やピンホールなどの凝固欠陥あるいは亀裂などの接合不良は認められなかった。健全な凝固と接合が達成できたと判断された。

このように、ニッケル粉末とアルミニウム液滴及び基材金属の初期温度を高くするとニッケル粉末とアルミニウム液滴は完全に反応して NiAl 融液を生成し、その熱により

基材金属表面が溶融して両者が接合することが示された。次に、各初期温度をさらに上げると被覆層の化学組成はどのように変化するかについて調査するため、各初期温度をさらに 100 K ずつ高くして、同様に被覆実験を行った。

Fig. 6 (a) は、ニッケル粉末とステンレス鋼円盤の初期温度を 973 K、アルミニウム液滴の初期温度を 1473 K としたときの被覆実験試料の外観を示している。反応時の発光は Fig. 4 の場合と同様に強かった。被覆層の表面も Fig. 4 (a) の場合と同様になめらかで光沢があった。Fig. 6 (b) に示した濃度分布をみると、被覆層内のニッケルとアルミニウムはほぼ同じ濃度を示しているが、その値は Fig. 4 (b) で見られたように 50 mol% ずつではなく、それよりやや低い濃度を示している。また、Fig. 4 (b) では被覆層中の鉄濃度はほんのわずかであったが、Fig. 6 (b) では約 5 mol% の鉄濃度が検出されている。これは、基材表面の溶融がより深くなったため、より多くの基材成分が NiAl 融液中に溶け出したことによる。鉄による NiAl の合金化は、NiAl の機械的強度と酸に対する耐食性及び耐高温酸化性を改善する²²⁾。それゆえ、本プロセスにおいて各初期温度を制御することにより基材金属成分による被覆層の合金化の量を制御でき、上記の諸性質を被覆層に付与することができる。

以上のように、ニッケル粉末とアルミニウム液滴の間の燃焼合成反応を利用したステンレス鋼への NiAl 厚肉被覆が実行可能であることが示された。著者らは、この方法を利用してニオブの NbAl₃ 厚肉被覆も同様にできないかと考え、その実行可能性を調査するための簡単な実験を行った。すなわち、黒鉛容器内にニオブ粉末を置き、そこに 3 倍モルのアルミニウム液滴を滴下して、両者の反応性に着目した。各初期温度を前記 NiAl 被覆実験における最高温度と同様に設定したが、反応は不完全で溶融 NbAl₃ は得られなかった。その原因は、ニオブの融点の高さにあると考え、Fig. 2 に示したようにアーク熱源を用いて外部から強制的に被覆用金属を溶解させる方法を新しく考えた。

3. 2 アーク表面合金化によるインコネルの NiAl 被覆
Fig. 2 (b) に示したように、ニッケルとアルミニウムの板を 1:1 のモル比になるように厚さを定めてニッケル基超合金インコネル 600 の板の上に置き、その上から 5 s 間アークを放電した。その試料の表面近傍の縦断面写真を Fig. 7 (a) に示した。被覆層は単相のように見えるので、ニッケルとアルミニウムの反応が完了しているように思える。被覆層内に凝固収縮孔はなく、基材金属との界面にも割れや空けきはないので、良好な被覆が行われたと判断される。

Fig. 7 (a) 中の線分 XY の上を EPMA で分析し、その結果を Fig. 7 (b) に示した。被覆層内の化学組成に着目すると、ニッケルとアルミニウムを重ねて置いたにもかかわらず、5 s 間のアーク放電により両者は完全に合金化しており、被覆層内の組成はほぼ均一であった。

以上のことから、アーク合金化によるインコネルの

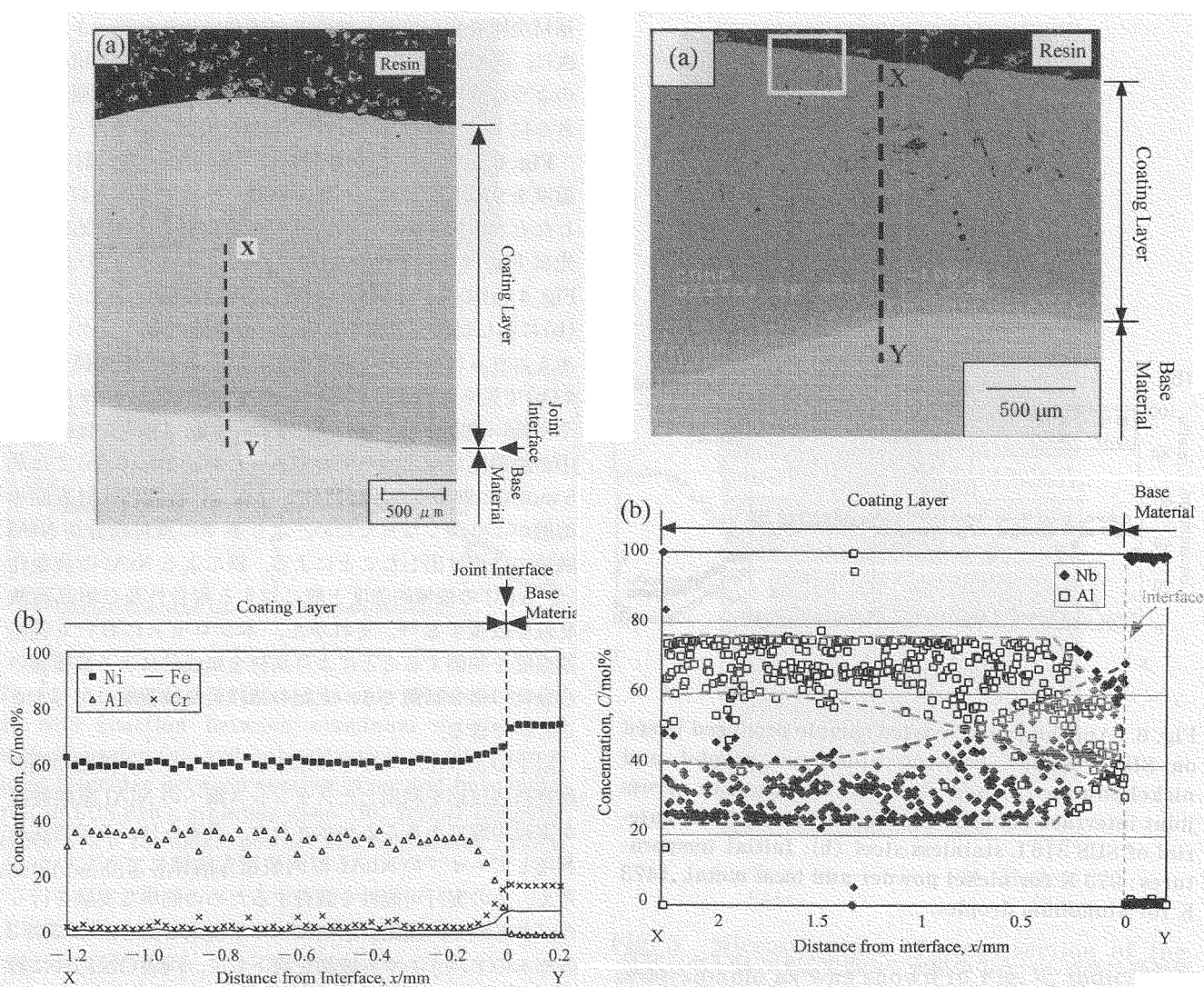


Fig. 7 Microstructure of cross section of coated sample produced based on arc surface alloying of Inconel 600 superalloy with nickel and aluminum (a) and concentration profiles across the joint interface between coating layer and base material of Inconel 600 superalloy (b). Arc processing time was 5 s.

NiAl 被覆が実行可能であることが判明した。それゆえ、引き続き、本方法によるニオブの NbAl₃ 被覆を試みた。ここでは、Fig. 2 (c) に示すようにニオブ板の上にアルミニウム板のみを置いて、アーク放電によりアルミニウムと同時にニオブの表面を溶解した。

3. 3 アーク表面合金化によるニオブの NbAl₃ 被覆

Fig. 8 (a) は、ニオブ板の上にアルミ板を置いて、その上から 10 s 間アークを放電した試料の表面近傍の縦断面写真を示している。写真下部の白く見える部分は基材のニオブで、上部の濃い灰色に見える部分は被覆層である。両者の界面近傍には帯状の薄い灰色の部分が見られる。各部分の化学組成を調査するために、被覆層から基材にかけて図中 XY で示す直線上を EPMA 分析した。その結果を Fig. 8 (b) に示した。被覆層の組成に着目すると、アルミ

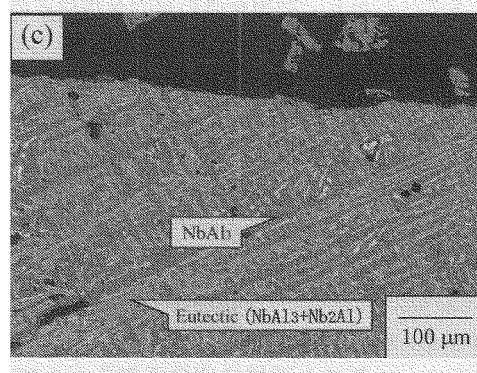


Fig. 8 Microstructure of cross section of coated sample produced based on arc surface alloying of niobium with aluminum (a), concentration profiles across joint interface between coating layer and base material of niobium (b), and magnified photograph of upper part of Fig. 8 (a) indicated using white square (c). Arc processing time was 10 s.

ニウム濃度を示す□印の集団がニオブ濃度を示す◆印の集団より高濃度側に集まっている。図中の破線はそれぞれの集団のおよその範囲を示す。それぞれの集団の濃度範囲は、

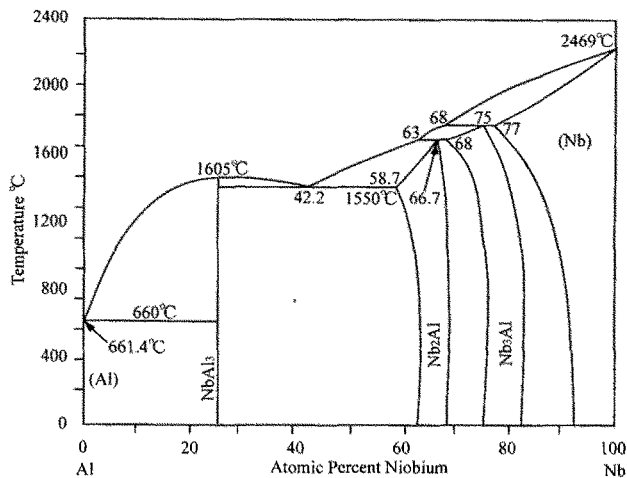


Fig. 9 Al-Nb binary equilibrium phase diagram ²³⁾.

およそニオブの濃度が25から40 mol%の間、アルミニウムが60から75 mol%の間であるように見られるが、基材との界面に近づくにつれてニオブの最高濃度が増加し、アルミニウムの最低濃度が減少する傾向が認められる。しかし、この間、ニオブの最低濃度およびアルミニウムの最高濃度は、それぞれ25 mol%と75 mol%のままである状態が長距離にわたって続いている。ニオブ基材との界面の近傍では被覆層の化学組成は約65 mol% Nb-35 mol% Alになっている。

Fig. 8 (a)では被覆層が濃い灰色を持つ1つの相からなるように見えたが、Fig. 8 (b)で組成がこのように広い範囲内ではらついたことから、この部分が組成の異なる複数の相からなる微細組織を有することが推測される。実際、Fig. 8 (a)中の左上部に白い四角形で示した被覆層表面近傍部を拡大して観察すると、Fig. 8 (c)に示すように濃い灰色のデンドライトと樹間部の薄い灰色の部分が微細に混在していた。各部分についてEPMAのスポット分析を行った結果、デンドライト部はおよそ25 mol% Nb-75 mol% Alの組成を、樹間部はおよそ40 mol% Nb-60 mol% Alの組成をそれぞれ持っていた。これらの組成とFig. 9に示したAl-Nb 2元系平衡状態図²³⁾を照合した結果、デンドライト部はNbAl₃相、樹間部はNbAl₃相とNb₂Al相からなる共晶であることが判明した。Fig. 8 (b)における被覆層内のニオブ最高濃度の増加とアルミニウム最低濃度の減少は、このNbAl₃相の減少と(NbAl₃+Nb₂Al)共晶組織の増加さらには共晶組織内へのNb₂Al単独相の出現が反映したものと推察される。Fig. 8 (a)において基材と被覆層の界面近傍に認められた帯状の薄い灰色の部分は、Fig. 8 (b)の分析結果とFig. 9の状態図からNb₂Al相であると判断される。この相とニオブ基材の間にはNb₃Al相がもう一層存在すべきであるとFig. 9から推測されるが、層厚がきわめて薄いためかFig. 8 (b)では該当する化学組成は検出されていない。また、Fig. 8 (b)中には高ニオブ低アルミニウムの測定点が被覆層内の数箇所に認めら

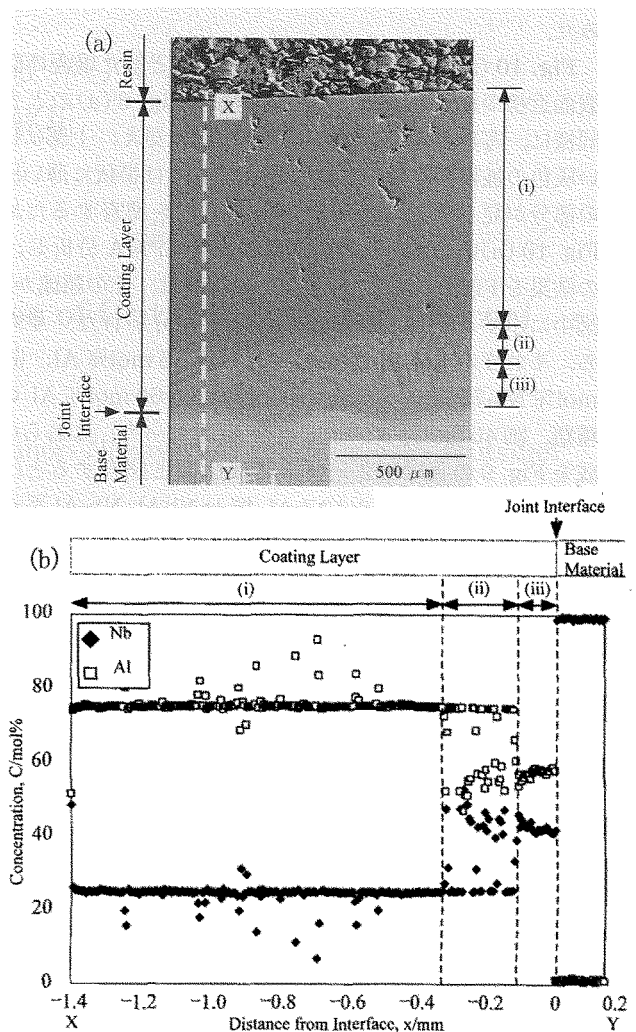


Fig. 10 Microstructure of cross section of coated sample produced based on arc surface alloying of niobium with aluminum (a) and concentration profiles across joint interface between coating layer and base material of niobium (b). Arc processing time was 3 s.

れる。これらの組成を状態図に照らすとNb₂Al相の高Nb側固溶限組成にほぼ対応するので、(NbAl₃+Nb₂Al)の共晶組織中にあるNb₂Al相を検出した可能性が疑われるが、今のところ不明である。

本節ではニオブ表面をNbAl₃で被覆すること扱っているが、Fig. 8 (b)に示されたように被覆層にはNbAl₃相とNb₂Al相からなる共晶組織が多く含まれた。Fig. 9の状態図によれば、この共晶の平均ニオブ濃度は42.2 mol%であり、目標とするNbAl₃のニオブ濃度25 mol%よりかなり高い。すなわち、被覆層をNbAl₃のみの単相とするためには、基材上に置くアルミニウム板の厚さを増すか、あるいは基材から供給されるニオブ量を減じる必要がある。前者の対策では被覆層の厚さを増す結果となるので、被覆層厚さを維持したまま組成を変えることとし、ここでは後者の対策を採用して、アーク放電時間を短くして基材の溶融深さを減じることにより供給ニオブ量を減じることを試

みた。

Fig. 10 (a)は、アーク放電時間を3sとした場合の試料表面近傍の縦断面写真を示している。Fig. 8 (a)のときと同様に、写真下部に基材のニオブが白く見え、上部には濃い灰色の被覆層が見られる。両者の間には帯状に薄い灰色の部分が見られる。各部分の化学組成を調査するためにFig. 10 (a)中に示した線分XYの上をEPMA分析し、その結果をFig. 10 (b)に示した。被覆層は、その組成から、図中に示すように(i)から(iii)の3領域に分かれた。すなわち、それぞれの組成は(i)25 mol% Nb-75 mol% Al, (ii)25 mol% Nb-75 mol% Al と 40 mol% Nb-60 mol% Al の 2種類, (iii) 40 mol% Nb-60 mol% Al となった。これらの組成をFig. 9のAl-Nb 2元系平衡状態図と照合すると(i)はNbAl₃の単相領域, (ii)はNbAl₃相とNbAl₃-Nb₂Al系の共晶の共存領域, (iii)はNbAl₃-Nb₂Al系共晶の領域と判断される。

すなわち、アーク放電時間を3sとした場合には、放電時間10sの場合と比べてニオブ基材表面の溶融深さが少なくなり、その結果、被覆層の大部分は目的通りNbAl₃で占められた。この被覆層と基材の間には、NbAl₃-Nb₂Al系の共晶組織が形成され、両者を傾斜組成的に接合した。

4. 結 言

アルミナイド系金属間化合物の合成反応を利用してこれを金属基材上に厚肉被覆する方法が提案され、その実行可能性が示された。すなわち、SUS 316 L ステンレス鋼板の上にニッケル粉末を置き、そこにアルミニウム液滴を滴下したところ、両者が発熱反応を起こして、著しく過熱したNiAl融液が生成し、その熱によりステンレス鋼板表面が溶融して、凝固後にステンレス鋼板がNiAl被覆された。

次に、この方法でニオブ板をNbAl₃被覆することを試みたが、ニオブの融点が著しく高いゆえにNbAl₃の合成反応は完了しなかった。そこで、ニオブ板の上にアルミニウムの薄板を置き、これをアークで溶解したところ、ニオブ板の表面も溶融してNb-Al系の溶融プールが形成し、凝固後にニオブ板がNbAl₃被覆された。

文 献

- 1) T. Tsujimoto: Kouhikyoudo-Kouhidansei Zairyou (High Specific Strength and High Specific Elastic Modulus Materials), (Jpn. Inst. Metals) (1992)
- 2) K. Aoki, O. Izumi: J. Jpn. Inst. Met. **45** (1979) 1190
- 3) E. P. George and C. T. Liu: J. Mater. Res. **5** (1990) 754
- 4) Y. Tan, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki: J. Jpn. Inst. Met. **57** (1993) 356
- 5) P. C. Patnaik: Advances in High Temperature Structural Materials and Protective Coatings, (National Research Council of Canada) (1994) 169
- 6) K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka and M. Kudoh: ISIJ Int. **38** (1998) 310
- 7) K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka and M. Kudoh: Proc. Third Pacific Rim Int. Conf. Adv. Mater. Processing, Honolulu (TMS) (1998) 2419
- 8) K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka and M. Kudoh: Proc. Powd. Metall. World Cong. 1998, (EPMA) **2** (1998) 314
- 9) K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka and M. Kudoh: Metall. Mater. Trans. A **30A** (1999) 1605
- 10) K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka and M. Kudoh: Mater. Sci. For. **308** (1999) 244.
- 11) K. Matsuura, K. Ohsasa, T. Ohmi, H. Jinmon and M. Kudoh: Proc. 1st Russian-Japanese Workshop on SHS, Karlovy Vary (ISMAN) (1998) 14
- 12) K. Matsuura, H. Jinmon, T. Ohmi and M. Kudoh: Int. J. SHS **8** (1999) 307
- 13) K. Matsuura, K. Ohsasa and M. Kudoh: Proc. 8th Int. Conf. Mech. Behav. Mater., Victoria (1999) 767
- 14) K. Matsuura, H. Jinmon and M. Kudoh: ISIJ Int. **40** (2000) 167
- 15) K. Ohsasa, K. Matsuura, H. Jinmon, T. Narita and M. Kudoh: Int. J. Cast Met. Res. **13** (2000) 223
- 16) K. Matsuura and M. Kudoh: Adv. Eng. Mater. **3** (2001) 311
- 17) K. Matsuura, M. Kudoh, H. Kinoshita and H. Takahashi: Ceramic Trans. **114** (2001) 475
- 18) K. Matsuura, M. Kudoh, H. Kinoshita and H. Takahashi: Metall. Mater. Trans. A, in press.
- 19) M. Koizumi: Nenshougousei no Kagaku (Chemistry of Self-Propagating High-Temperature Synthesis) (ITC) (1992) 34
- 20) T. Koyanagi, K. Matsuura, M. Kudoh, J. Oh, S. Kiriara and Y. Miyamoto: J. JFS **73** (2001) 852
- 21) M. F. Singleton, J. L. Murray and P. Nash: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1 (ed. T. B. Massalski) (Am. Soc. Met., Materials Park, Ohio) (1990) 181
- 22) K. Matsuura, H. Jinmon, Y. Hirashima, T. I. Khan and M. Kudo: ISIJ Int. **40** (2000) 161
- 23) U. R. Kattner: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, (ed. T. B. Massalski) (Am. Soc. Met., Materials Park, Ohio) (1990) 179