

減圧プラズマ溶射法によるNiAl基  
金属間化合物多層膜の創製と  
特性に関する研究

1998年3月

辻 澤 秀 一

①

減圧プラズマ溶射法による NiAl 基  
金属間化合物多層膜の創製と  
特性に関する研究

1998年3月

滝澤 秀一

# 目 次

第1章 序 論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 金属材料の歴史	1
1.1.2 金属間化合物の歴史	2
1.1.3 構造材料としての金属間化合物開発の現状	4
1.2 Ni-Al系金属間化合物	
1.2.1 Ni <sub>3</sub> Al 基合金	6
1.2.2 NiAl 基合金	7
1.3 金属間化合物の成形プロセス	8
1.4 研究の目的	10
1.5 論文の構成と概要	11
参考文献	12
第2章 NiAl 多層膜の減圧プラズマ溶射法による作製法	17
2.1 緒 言	17
2.2 実験方法	19
2.2.1 減圧プラズマ溶射装置	19
2.2.2 溶射粉末および基材	23
2.3 実験結果	26
2.3.1 混合粉の溶射	26
2.3.2 多層膜の生成法	31
2.3.3 示差熱分析による SHS 反応温度測定	34
2.4 考 察	35
2.4.1 金属間化合物生成機構	35
2.4.2 生成反応時間	40
2.5 結 言	43
参考文献	43

第3章 NiAl 系多層膜の構造	45
3.1 緒言	45
3.2 実験方法	45
3.2.1 試験片	45
3.2.2 EPMA 定量計算	46
3.2.3 原子間力顕微鏡(AFM)タッピングモードによる測定	48
3.3 実験結果	53
3.3.1 多層膜の金属組織および EPMA による分析	53
3.3.2 X線回折による断面の分析	58
3.3.3 原子間力顕微鏡(AFM)による NiAl 層の組織観察	59
3.3.4 電界放射形透過電子顕微鏡による NiAl 層の構造観察	61
3.4 考察	66
3.5 結言	68
参考文献	69
第4章 NiAl 系多層膜の機械的特性	71
4.1 緒言	71
4.2 実験方法	72
4.2.1 供試材および試験片	72
4.2.2 多層膜ヤング率の測定法	73
4.2.3 多層膜化合物の熱膨張率測定法	76
4.2.4 X線法による多層膜の残留応力測定法	76
4.2.5 摩耗試験方法	78
4.3 実験結果	79
4.3.1 加熱後の硬さ分布	79
4.3.2 曲げ強度特性	83
4.3.3 室温および高温引張強度	86
4.3.4 高温硬さ	89
4.3.5 多層膜の材料物性測定	91

4.3.6	冷却時熱応力の FEM 解析	94
4.3.7	室温での多層膜の残留応力	96
4.3.8	多層膜コーティング面の摩耗特性	100
4.4	考 察	102
4.4.1	脆性－延性遷移温度	102
4.4.2	多層膜 NiAl 層の硬さ	103
4.4.3	多層膜の拡散	107
4.4.4	膜厚比の最適化	108
4.5	結 言	111
	参考文献	112
第 5 章	NiAl 多層膜の耐酸化特性	115
5.1	緒 言	115
5.2	実験方法	116
5.3	実験結果	117
5.3.1	高温酸化特性	117
5.3.2	酸化皮膜の断面構造	124
5.4	考 察	128
5.5	結 言	130
	参考文献	130
第 6 章	結 論	131
	発表論文等	136
	謝 辞	138

# 第 1 章

## 序 論

# 第1章 序 論

## 1.1 金属間化合物研究の背景

### 1.1.1 金属材料の歴史

今日、人類の将来に関わる大きな問題として、CO<sub>2</sub> ガスによる地球温暖化やフロンによるオゾン層の破壊など地球環境に関する現象が大きくクローズアップされている。これには様々な人類の産業活動や生活活動が原因とされている。しかしながら、これらの重大な問題に対処するために、現在の生活を原始時代まで戻して排出を劇的に減少させるとか、人口を何千年も前の数に減らすなどというような単純な解決法はあり得ない。現在の状況を解決するためには、結局種々の規制だけでなく、科学技術のさらなる進歩に依らなければならないのは当然のことである。また、これからの人類の数々の課題や要求に応えるためには、新材料の開発が大きく期待される場所である。金属材料もまた、セラミックス材料や有機系材料とともに、新機能の開発が時代の要求とともに求められている。

さて、金属の歴史は古く有史前から人類に使用されていたが、当時知られていたのは金、銀、青銅、鉄、鉛、錫および水銀の7種にすぎなかった。ところが、18世紀半ばまでに人類が知っていた金属元素はたった16種類であった。現在では身近な金属であるアルミニウムやニッケルも18世紀～19世紀に発見されている。大多数の金属はそれ以後見いだされ、金属一般の原子構造や性質が近代物理学、化学の発展により本当の意味で解明されたのは近年のことである。

ところで、アルミニウムは化合物の形で地球上に豊富に存在し、含水ケイ酸アルミ粘土は彩色土器として7000年以上も前から人類に利用されていた。しかしながら、19世紀に至るまで金属アルミニウムとして発見されなかった。アルミニウムが化学的親和力が強く、還元不能であったためである。Lavoisier はアルミナをある種の金属酸化物と推測した。それ以来、アルミナを還元してその金属を求める多くの努力が払われた。初めて純粋なアルミニウムの還元成功したのはドイツの Bunsen とフランスの Deville であった。Bunsen は熔融塩化アルミニウム・ナトリウムを炭素電極で電解して金属アルミニウムを得た。また、Deville は熔融塩化アルミニウムの電解法から、金属ナトリウムによるアルミニウムの還元精製に成功した。さらに、アメリカの Hall とフランスの Heroult が今日のアルミニウム製造の基礎となる電解法を発明した<sup>1)</sup>。その後、Hall はアルミニウム製造会社を設立し、

後に Alcoa: Aluminum Company of America という世界最大のアルミ会社に発展した。

金属合金の歴史は非常に古く、かつ新しい。実用的に利用されている元素は極一部であり、未開拓の分野が数多く残されている。新しい種類の金属元素が発見されるに伴い、新金属材料の創製や有用な合金の開発にたゆまない努力と経験が重ねられ、実用合金はその時代のニーズと技術進歩により誕生してきた。そして人類文明の発展に大きく貢献し、現在も絶え間なく開発が続けられている。

### 1.1.2 金属間化合物の歴史

金属と他金属との組み合わせによる合金の種類は二元素系、三元素系、四元素系と構成元素の数、組成の組み合わせを考えると無限といえる。これまでに人類が知り得た合金の種類、知識は、無限に近い金属の組み合わせの中ではほんの極一部であるといえる。元素の周期律が発見され、原子構造が解析され、金属の多様性が理解され、それらを整理して、合金設計を試行するまで金属科学が進歩しているが、試行錯誤の結果得られた経験則や常識に基づくため、従来欠点として忌避されていた合金相にも有用な特性が見いだされる場合がある。それが、本研究論文でも取り上げた金属間化合物である。

構造材料に金属間化合物が微細な分散強化として働いていることが後になって判明した例がいくつか知られている。アルミニウム合金の熱処理では、Wilm が 1906 年に Al-Cu-Mg 系合金の研究で偶然に常温時効を発見した。この現象が金属間化合物  $\text{CuAl}_2$  の微細な分散析出層 G.P.ゾーン (Guiner-Preston zone) によることが分かったのは 30 年以上も後になってからである<sup>2)</sup>。その後ジュラルミンとなり、今日の航空機発展に大きく貢献している。

この他にも、バビット・メタル (Sn-Pb-Sb 合金) 中の SnSb の微細分散による軸受け性能に対する効果やムンツ・メタル中の  $\beta$  相、高力耐食合金 PH ステンレス鋼中の  $\gamma'$ 、 $\eta$ 、Laves、 $\beta$  相、超強靱鋼のマルエージング鋼中の  $\gamma'$ 、 $\eta$  相など、それぞれ金属間化合物が構成相として優れた特性に関わっている。

学問的に初期の金属間化合物の研究を発展させたのは Tammann と Kurnakov であった。その後 X 線の導入による結晶学的な研究に発展し、三種の構造決定因子のあることがわかってきた。価電子濃度、原子寸法比、電気化学性の因子が二、三関与して、それぞれの強弱が金属間化合物の多様性を生んでいる。しかしながら、多くの研究にもかかわらず、金属間化合物の応用例は少なく、結晶構造が一般に複雑で組成範囲が限定され、硬くて脆いため、あえて避けられていた傾向があった。



しかし、近年になって金属間化合物は磁氣的性質、超電導特性、半導体特性、超弾性、形状記憶、水素吸蔵、光物性など特異な性質が次々に見出され機能材料として、また、温度が上昇すると強度が向上するという性質が発見され、航空機や宇宙開発分野の耐熱構造材料として、さらに、延性改善の端緒が開かれたために未来材料として期待を集めるようになった。

カンタル・スーパー(Kanthal-Super)の商品名で知られている  $\text{MoSi}_2$  は、電気抵抗発熱体として大気中で最高 1973K まで長期間使用でき、その優れた耐酸化性と高温強度のため、ガスタービンやミサイルの材料として一時注目されたが、その脆性特性のため機能材料としては広く使用されるものの、構造材料としては実用化されなかった。しかしながら、GaAs や InSb などの化合物半導体、 $\text{Nb}_3\text{Al}$  や  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  などの超電導材料、 $\text{CrSi}_2$  や  $\text{FeSi}_2$  などの熱電材料などが順調に成長し成果をあげた。また、1970 年代には希土類元素が金属間化合物の構成元素として導入され、強磁性材料として発展した。さらに水素吸蔵合金や形状記憶合金など、新しい機能材料分野での金属間化合物は脚光を浴び、用途が拡大した。

さて、近年の構造材料としての金属間化合物の研究を概観すると、Ni 基超耐熱合金の高温強度を維持する重要な析出強化相  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  が、1373K まで温度上昇とともに耐力が増大するいわゆる強度の逆温度依存性をもつことが 1957 年にアメリカで発表された。さらに、規則合金である金属間化合物の塑性変形の可能性として次のように考えられた。先進転位で原子配列が乱れた逆位相境界 (APB: Antiphase Boundary) を、対をなして動く後続転位が修復していくため、比較的低いエネルギーですべりが進む超格子転位 (superlattice dislocation) によって塑性変形が可能である。このことは、高分解能電子顕微鏡で確認された<sup>3)~5)</sup>。さらに温度の上昇で規則度が低下すれば、超格子転位の幅が増大すること、また、超格子転位のすべり面が、逆位相境界エネルギーのより低い格子面に交差すべりを起こして転位がロックされ、この交差すべりは温度上昇により加速するので、強度が増大することが報告された<sup>6)</sup>。このことは、Kear-Wilsdorf 機構<sup>7)</sup>が強さの逆温度依存性の原因であることを裏付けている。

この金属間化合物の塑性変形の可能性と逆温度依存性の発見は、耐熱構造材料への期待を高めたが、その脆性は克服できなかったため、金属間化合物の塑性の研究は 1970 年代に入って下火になった。ところが 1979 年に青木・和泉によって、微量の B の添加が  $\text{Ni}_3\text{Al}$  多結晶材の延性化に役立つことが報告された<sup>8)</sup>。この延性化の原因は、B が結晶粒界に偏析し、粒界の結合欠陥を低下させて、欠陥による脆化を防ぎ、また、その偏析で粒界近傍

が不規則化して転位が通過しやすくなって粒界割れを抑制すると考えられている。その後、TiAl が有用な軽量耐熱材になり得る可能性がわが国で示され、構造用金属間化合物の研究は爆発的に活発化した。

米国ではニーズ先行型の研究が構造用金属間化合物について行われ、NiTi はもともと米海軍が非磁性耐食工具材料として開発している<sup>9)</sup>。また、TiAl と Ti<sub>3</sub>Al は、米空軍が航空機用エンジン材料として強力に研究を進めたものである。このうち Ti<sub>3</sub>Al に関してはある程度の成果が得られている<sup>10)</sup>。米空軍ではさらに高融点金属のアルミニウム化合物や、シリコン化合物についても研究されているが、そのプロジェクトは明らかにされていない。

### 1.1.3 構造材料としての金属間化合物開発の現状

可塑性と耐熱性が共存する金属間化合物を得るには適度の非金属性を有する化合物を選択することが必要である。金属間化合物が塑性を持つためには、結晶構造が単純で対称性がよいことも必要な条件の一つである。適度の非金属性と軽量性を兼ね備えている金属間化合物の構成元素としてⅢ b 族のアルミニウムがある。耐熱金属間化合物は、金属では実現できない高性能を目指す材料群と、耐食性や経済性で金属に優れる代替材料群に分けられる。さらに、高性能耐熱金属間化合物はまた、高比強度材料と高融点材料に分類される。

表 1.1 に高温構造材料として、すでに実用化されている金属間化合物を示す<sup>11)</sup>。これらは全て、常温延性をもともと保有するか、何らかの手段により脆性が克服された材料である。開発された Ni<sub>3</sub>Al 基合金は鍛圧成型が可能で、1073K 程度で使用するニッケル基铸造合金を代替するものである。Fe<sub>3</sub>Al 基合金は安価で比重が小さく、873K まで強度と耐食性に優れるのでクロムモリブデン鋼や 316 鋼の代替材料として米国では実用化されてい

表 1.1 実用化されつつある金属間化合物 (+:規則・不規則変態温度)

化合物	結晶構造	密度(Mg/m <sup>3</sup> )	融点(K)	長 所	代替対象材料
Ni <sub>3</sub> Al	L1 <sub>2</sub>	7.4	1670	加工性	Ni 合金
Fe <sub>3</sub> Al	DO <sub>3</sub>	6.7	823+	価格,耐酸化・耐硫化	ステンレス鋼
FeAl	B2	5.6	1603	価格,比重,耐酸化性	Ni,Fe 合金
Ti <sub>3</sub> Al	DO <sub>19</sub>	4.2	1713+	比重	Ti 合金

表 1.2 有望な高比強度金属間化合物

化合物	結晶構造	密度(Mg/m <sup>3</sup> )	融点(K)	長 所	問 題 点
TiAl	L1 <sub>0</sub>	3.8	1753	比強度	耐酸化性
TiAl <sub>3</sub>	DO <sub>22</sub>	3.4	1615	比重,耐酸化性	延性
ZrAl <sub>3</sub>	DO <sub>23</sub>	4.1	1853	比重,耐酸化性	延性
NbAl <sub>3</sub>	DO <sub>22</sub>	4.5	1880	比重,耐酸化性	延性

表 1.3 有望な高融点金属間化合物

化合物	結晶構造	密度(Mg/m <sup>3</sup> )	融点(K)	長 所	問 題 点
NiAl	B2	5.9	1911	耐酸化性	高温強度,延性
Nb <sub>3</sub> Al	A15	7.3	2233	融点	酸化性,延性
Nb <sub>2</sub> Al	D8 <sub>b</sub>	6.9	2144	融点	延性
MoSi <sub>2</sub>	C11 <sub>b</sub>	6.3	2303	融点	延性
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	D8 <sub>s</sub>	4.4	2403	融点,比重,耐酸化性	延性
Nb <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>		3.1	2073	比重,融点	耐酸化性,延性,毒性

る。FeAl 基合金は延性と耐酸化性をもち、773K まで使用可能である。同様に Ti<sub>3</sub>Al 基合金は 923K まで使用可能である。

表 1.2 に高比強度としての特性が期待される金属間化合物を示す。TiAl 基合金は、1273K における使用が望まれている。また、TiAl<sub>3</sub>、NbAl<sub>3</sub>、ZrAl<sub>3</sub> は軽量性と耐酸化性に優れ、第 3 元素の添加により結晶構造が制御される。

表 1.3 に 1473K 以上で使用の可能性のある金属間化合物を示す。これらの金属間化合物の開発には常温延性の改善が大きな課題である。

比較的単純な結晶構造をもつ金属間化合物の単結晶では、特定の方向に常温で大きな塑性変形を生じる。しかし多結晶では粒界破壊や劈開破壊を生じて、ほとんど延性がみられない例が多い。多結晶で脆化するような金属間化合物の脆化要因はつぎのように整理される。

(1) 材料固有の因子

パイエルス応力が高く、変形応力大きい。活動すべり系が 5 より少ない。交差すべりが起こりにくいいため、塑性変形の結晶異方性が強い。結晶粒径が大きく均一変形を生

じにくい結晶集合組織や結晶粒の形態。粒界の結合が弱い。

## (2) 製造に付随する材料因子

構成元素と結晶構造や結晶組織などと組成幅をもつ金属間化合物の化学量論組成からのずれ。C, N などの格子間、酸化物、硫化物などの介在物や、添加元素の固溶・析出物。

## (3) 材料使用・製造などの外部因子

温度、応力、変形速度や、塑性変形中の酸素、水素などの環境。

以上、簡単にまとめたように金属間化合物は新しい時代の構造材料、機能材料として多くの分野で期待され、研究開発が盛んに行われている。本研究の背景にはこのような状況が影響している。

## 1.2 Ni-Al 系金属間化合物

### 1.2.1 Ni<sub>3</sub>Al 基合金

Ni<sub>3</sub>Al は室温脆性を起こすが、粒界破面のオージェ電子分光分析から、不純物の粒界偏析が脆化の直接の原因ではないことが確認され<sup>12),13)</sup>、粒界は共有結合性に由来する構造欠陥により脆いことが明らかとなった。このため、粒界構造を共有結合性から金属結合性に変換すべく、多くの研究がなされ、微量元素(B, Be)を粒界偏析させて結晶粒界を強化<sup>13)</sup>、遷移金属による Al 原子の置換に伴う共有結合性の低減<sup>15)</sup>等がなされた。そして、B を約 0.2 at.%含む Ni 過剰側 Ni<sub>3</sub>Al は、室温で約 50%の伸びを示すことが見出された。

粉末冶金法を用いて結晶粒径を調整した Schulson らの研究では、細粒化に伴い最大降伏応力値は低温側に移行し、約 3 μm の細粒で常温で最大降伏応力となる。また、このときの降伏応力は約 85 μm の粗粒の降伏応力の 6 倍の値となっている<sup>16)</sup>。B 添加 Ni<sub>3</sub>Al は、973K までは粒界に依存せず 30%以上の伸びを示すが、1073K 以上では粗粒材は高温脆性を示す。この原因は、単結晶でも起こる材料本来の性質に加えて、粒界に偏析した B が離散することによって、粒界強度が低下するためと考えられている<sup>17), 18)</sup>。この高温脆化は結晶粒の微細化である程度抑制可能である。この微細化の効果は粒界における応力集中を緩和することと、粒界に沿った変形を許容し、微細な動的再結晶粒を形成し、変形を進行させる。また、微細結晶粒材の高温における動的再結晶は超塑性を発現するため、成形加工に利用できる<sup>19)</sup>。

Ni<sub>3</sub>Al を高温大気中で試験すると、変形中に酸素が粒界に侵入して動的脆化現象を起こ

す<sup>20)</sup>。この対策として Cr 添加による  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の保護被膜の形成と、Hf あるいは Zr 添加による酸化被膜と母合金の接合性の向上がなされている。実用材として IC264 (Ni-16.6Al-1.0Zr-8Cr-0.1B, at.%) が提案され、切削工具、高強度ボルト、エンジン部品、鍛造用ダイス、鋳型など 1373K 程度までの耐酸化性と高強度を必要とする部材が検討されている。

実用化されつつある  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は、単相材だけでなく超合金と同様の  $\gamma$  相を含む 2 相材である。 $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  が主相ではあるが、超合金にも  $\gamma'$  相が 60% にも達するものがあるため、Ni 基超合金との相違を主張できる特性を開発することが最大の課題といわれている<sup>21)</sup>。

### 1.2.2 NiAl 基合金

最近の 10 年間で NiAl 金属間化合物についての研究が多くなされている。これは、この材料が電子、触媒、コーティング用、そして特に高温構造材料としての可能性のためによるものである。また、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  と比較して Al 量が多く、表 1.1 に示すように高融点(1911K)で耐酸化性に優れ、かつ軽量であり密度が小さく ( $5.95\text{Mg/m}^3$ )、熱伝導率が超合金と比較して数倍高く ( $76\text{W/m}\cdot\text{K}$ )、局所的加熱による損傷が起こり難く、冷却効率も高いことから、現在広く使われている Ni 基超合金に代わる高温構造材料として研究されている。また、機能材料として次のような特性を有している。

#### (1) 形状記憶合金

Ni-(36 ~ 38)at.%Al の  $\beta$  合金は冷却によって、 $\beta'$  相 ( $\text{L1}_0$ ) へ熱弾性型形状記憶効果を示す<sup>22)</sup>。

#### (2) 防振合金

熱弾性型マルテンサイトが付随する変態双晶の移動にともなって、大きな内部摩擦が生ずることが期待されている。

#### (3) 磁石合金

アルニコ磁石で知られる硬質、半硬質磁気特性は、規則  $\beta$  相と不規則 bcc 相との 2 相分離によって得られている<sup>23)</sup>。

#### (4) 電極材

$\beta$  相は高融点金属間化合物の中でも導電性が良好であるため、特に高耐電圧・大電流遮断特性に優れた電極材料として有望視されている<sup>24)</sup>。

#### (5) 半導体素子

金属とⅢ-V化合物半導体のヘテロ構造を有する薄膜は、新しいデバイスとして注目されており、特に NiAl や CoAl の  $\beta$  相は、格子整合や熱的安定性の点から、(Al, Ga)As とのヘテロ構造を形成するために最適とされている<sup>25)</sup>。

#### (6) 色調変化

$\beta$  相の薄膜は組成や熱処理条件を変えることによって光の反射率が変わり種々の色調を呈する<sup>26)</sup>。

以上のように  $\beta$ -NiAl は機能材料として非常に魅力的である。ところが、優れた耐酸化性のためコーティング材として利用されている NiAl を構造材料として使用するには、常温延性の欠如が大きな問題である。この原因は B2 型結晶である NiAl の常温におけるすべり系が  $\{110\} \langle 100 \rangle$  のみであり、von Mises の降伏条件を満たさないことによる。圧縮では塑性変形が可能であるが、引張では塑性ひずみを示さずに破壊する。最近の研究によると、微量の Fe、Ga、Mo の添加により延性の改善が認められた<sup>27)</sup>。

NiAl の機械的性質は組成に強く依存し、化学量論組成で耐力が最小値を示す<sup>28)</sup>。この原因は、組成が化学量論からずれると点欠陥を生じ、これらが転位と相互作用してすべりを抑制するためである。また、室温での格子定数と組成比の関係は化学量論組成で格子定数が最大となり、密度は化学量論組成で屈曲する線形関係がある。Ni の原子径は 0.125nm、Al の原子径は 0.143nm と大きいにもかかわらず、Al リッチ組成で格子定数が小さくなるのは Ni 格子サイトでの点欠陥の発生によるものである。例えば Ni-55Al 金属間化合物は約 10%の原子空孔を含むといわれている<sup>29)</sup>。したがって体心立方晶から誘導される B2 型結晶である NiAl は原子空孔の拡散が容易であるため、高温強度は大きくない。高温強度は逆に、化学量論組成で最大となる。

Ni-49 at.% Al の結晶粒と 673K での引張延性の関係では、組成が化学量論からずれていても 40%以上もの伸びが得られている<sup>30)</sup>。このことから、組成の厳密な制御と結晶粒の微細化が、低温側で NiAl に延性を与える一つの方法であると考えられる。

NiAl 相に第 3 あるいは第 4 族元素を固溶限以上添加すると、L2<sub>1</sub> 型の Heusler 相が析出する。B2 型が  $\beta$  相と呼称されるのに対して、これから派生した結晶構造であるため  $\beta'$  と呼ばれる。 $\beta$  と  $\beta'$  が共存する合金では Ni 基耐熱合金の  $\gamma/\gamma'$  型と同様に優れた高温強度を持つ<sup>31)</sup>。

### 1.3 金属間化合物の成形プロセス

機械・機器部品の構成要素の形態は、粒子などの0次元、ワイヤーや繊維などの1次元、膜や薄板などの2次元、バルクなどの3次元に分類される。これらの形態は金属間化合物の特性に応じ、種々の成形法が考えられる。

成形プロセスは、原理的には原料にエネルギーを与えて固体、液体、気体の状態で金属間化合物に合成し、成形する一連の過程である。その過程には燃焼合成法のように、難加工性を避けるために、成形後に金属間化合物に合成する方法もある。

気体-融液反応では、混合ガスプラズマによる炭、窒化物超微粉末の合成・常温静水圧プレス成形(CIP)がある。気体-固体反応では固体粒子、繊維、板への蒸着、イオン注入、拡散による合成などがあるが、反応速度の関係で、比表面積の大きい0～2次元の成形プロセスに限定される。精密 casting、半熔融成形や熔融スプレイ成形<sup>32)～35)</sup>は金属間化合物の難加工性を避けるプロセスとして注目されている。また、急冷凝固法についても研究されている<sup>36), 37)</sup>。

固相同士の反応による合成では、常温でのボールミルなどによる要素粉末の機械的合金化(MA)<sup>38)～50)</sup>・熱間静水圧プレス成形(HIP)<sup>51)～60)</sup>などがある。金属元素粉末を原料とした自己伝播燃焼合成(SHS)反応によって金属間化合物を生成させる燃焼合成法あるいは反応焼結<sup>61)～79)</sup>の研究が行われている。また、押し出し・引抜き加工によって線、帯状の1次加工材に作製した後、拡散によって金属間化合物に合成する例がある。さらに、金属粉末射出成形(MIM)法を応用した複雑形状部品の加工の研究もなされている<sup>80)～85)</sup>。また、最近ではパルス通電焼結による研究も行われている<sup>86)～88)</sup>。

固相-液相反応では、要素粉末のプレス成形体に他の融液を含浸、これを塑性加工により成形した後、拡散により合成する例がある。超電導材の加工プロセスには、これらの複合材料加工・拡散法が実用化されている<sup>89)</sup>。拡散による合成法を構造用の金属間化合物に適用するには、拡散速度の異なる要素材のために材料内にキャビティーができることや、要素粉末に含まれる酸化物等の問題を解決しなければならない。本研究における減圧プラズマ溶射法とSHS反応を組み合わせたプロセスは基本的には固相-液相反応である。しかしながら、従来法にあるような拡散反応を主に利用する方法と違って、直接的で瞬間的な反応を利用しているということでは独自な方法であり、今後の応用開発が期待される。

熔融加工プロセスでは、金属間化合物の構成元素が高融点であったり、元素間に大きな融点の差や蒸気圧の差がある場合や、高温で化学的に極めて活性である組成の許容幅が狭いなどの理由で、従来の溶解や casting法を適用できない場合が多い。るつぼの耐火物にCaO

などの内張りを施しても、酸素による汚染は避けられない。熱源がアーク、プラズマあるいは電子ビームで、水冷銅るつぼを使用する溶解法では、酸素、窒素などのガス不純物の混入を最小限度に制御できるが、組成の均一制御が困難である。そのため、水冷銅のスリット型を組み合わせたるつぼを用いた、高周波誘導浮遊溶解やスカル溶解の開発が進められている。また、鑄造鑄型についても、同様に活性な合金溶湯との反応、ひけ巣、冷却時の熱応力によるマイクロクラックの発生などの問題がある。金属間化合物の組織を微細に制御して、成形加工性や脆性改善のために、メルトスピニングや遠心噴霧などを用いた粉末製造・HIPによる固形化のプロセスがある。この方法は、Ti合金や超耐熱合金の加工プロセスに実用されている。

精密鑄造法では、自動車用エンジン用ターボチャージャーのロータ、航空機用ガスタービンのブレード、エンジンバルブなどへの用途開発が行われている。TiAl基合金の溶解・鑄造材を恒温鍛造、加熱した工具を用いた熱間鍛造による航空機部品や宇宙往還機の機体構造物への適用を目指して、恒温圧延や超塑性を利用した薄板のプレス成形加工技術の開発が進められている。

#### 1.4 研究の目的

NiAlの現状について1.2.2に述べたように、そのB2構造により、室温脆性が現状ではなかなか改善されていない。唯一、単結晶で微量のFe、Ga、Moの添加によって延性の改善が認められているのみであり、実用的には単結晶のタービンブレードの作製技術が精力的に進められている。 $\beta$ 相単相では室温延性の改善が困難であるため、二相合金とする試みが石田らの一連の研究で行われている<sup>90)</sup>。 $\beta$ 相に軟質な $\gamma$ 相を導入し、Ni-Al-Co、Ni-Al-Fe合金において引張試験により数%の伸びが得られている。

本研究はこのような $\beta$ -NiAlを2相組織とする考え方に立ち、NiまたはNiCrAlY合金粉末とAl粉末を使用した減圧プラズマ溶射時のSHS反応を利用して、 $\beta$ -NiAlと金属の多層膜を生成する独自の方法を提案し、それによって得られた多層膜の生成機構や機械的特性、酸化特性を調べ、その有効性を明らかにすることを目的としている。このような研究は現在のところ他では行われていなく、本研究が最初であり、他の金属間化合物への適用も可能であることから、本研究の波及効果は大なるものと考えられる。したがって、そのためには減圧プラズマ溶射時のSHS反応を応用する独自の方法の、基本的な金属間化合物生成のメカニズムを検討するとともに、生成条件を明らかにすることが重要である。ま



た、生成された多層膜中の金属間化合物層の微細な断面構造を調査することが必要である。

一方、構造材料にとって破壊は宿命的な大きな問題である<sup>91)</sup>。したがって、設計にあたり基本的に引張強さや降伏応力など機械的性質に安全率を加味した許容応力に基づく静荷重設計<sup>92)、93)</sup>が行われる。これは外力によって機械や構造部材に生じる応力およびひずみを求める材料力学の立場からの設計であり、求められた応力やひずみのもとで部材が破壊しないかどうかを材料の強度に照らして検討する。そのためには材料強度など機械的性質のデータが必要である。また、材料中には機械加工によって、き裂が表面や内部に発生している場合があり、疲労強度を著しく低下させることになる。現在では、材料内部にき裂が存在することを前提にした上で、材料強度評価を行う破壊力学<sup>91)、92)、94)</sup>の発展により、より安全な設計が可能となってきた。しかし、このような破壊機構の研究や豊富なデータの蓄積は、構造材料として長い歴史を持つ鉄鋼材料を中心に行われてきた。同様に、構造用新素材についてもこのような力学的特性のデータの蓄積は必要になっている。このような観点から、本研究の NiAl 系多層膜の強度特性を中心に、摩耗も含めた機械的特性を明らかにし、実用材料としての可能性を検討することも重要となっている。

さらに、高温構造材料として期待される NiAl を基本相として含むことから、高温特性と高温耐酸化性を明らかにする必要がある。

## 1.5 論文の構成と概要

本論文は減圧プラズマ溶射法を応用した SHS 反応による NiAl 系多層膜の作製から、種々の特性評価について総合的に検討し、6 章から構成される。

第 1 章は序論で、本研究の背景である金属間化合物、特に NiAl 系金属間化合物について現状と問題点を述べ、また、金属間化合物の成形プロセスを概説し、本研究の目的を明確化する。

第 2 章では、減圧プラズマ溶射法によって Ni + Al の混合粉が NiAl 相として生成するときの条件と生成金属間化合物のボイド等の問題点を説明する。そして、本研究で考案された NiAl 系多層膜の減圧プラズマ溶射法による基本的作製法について検討し、基材表面近傍の温度測定や示差熱分析(DTA)による化学量論組成 NiAl に秤量した Ni+Al 混合粉および NiCrAlY+Al 混合粉の測定結果を基に、基本的な金属間化合物生成メカニズムを解明する。さらに、NiAl 相が自己燃焼反応によって生成される温度や反応速度について考察し、どのような条件が必要か明らかにする。

第3章では、NiAl系多層膜の構造について金属顕微鏡、X線マイクロアナライザー、X線回折装置、原子間力顕微鏡および電界放射形透過電子顕微鏡によって観察、検討をする。特にNiCrAlY/NiAl多層膜では、各層の境界でCrリッチ領域の存在によって、NiAl層の脆性や拡散反応を抑制する効果が期待されることを示す。また、NiAl層の微細構造を観察することによって、 $\beta$ 相の結晶粒の大きさや結晶粒界に析出したCr<sub>2</sub>Alの同定をするとともに、その効果について考察を加える。

第4章では、NiAl系多層膜の熱的・機械的性質について、Ni/NiAl多層膜とNiCrAlY/NiAl多層膜を比較検討する。熱膨張率、加熱後の硬さ分布、室温での曲げ強度、室温および高温での引張り強度と破面の観察、高温硬さ、摩耗特性およびヤング率等を求めた。曲げ試験の結果を基に、金属/金属間化合物の多層膜にすることによって金属間化合物層の脆性の影響を抑制する効果について破壊試験の結果から説明する。また、高温硬さの結果から、脆性-延性遷移温度を明らかにし、高温引張試験片の破面解析の結果との相関性を述べる。さらに、加熱後の硬さ分布から、NiAl層の高い硬さ値の要因について考察し、NiCrAlY/NiAl多層膜のCrリッチ層の相互拡散抑制効果について検討する。そして、冷却時に発生する熱応力を有限要素法で解析するとともに、X線法により実際の多層膜の残留応力を測定して室温での応力状態を明らかにし、多層膜の膜厚比について検討する。

第5章では、NiAl系多層膜の高温酸化特性を検討する。比較材としてSUS310SおよびSUS310S上に減圧プラズマ溶射したNiCrAlYコーティング材も同様に調査している。高温酸化特性試験は加熱温度一定の静的酸化試験を行った。高温酸化皮膜厚さで比較した場合NiCrAlY/NiAl多層膜は優れた耐高温酸化性を示し、表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の生成によることを明らかにする。また、比酸化量と時間の関係の温度特性に特異な現象をみつけ、その原因を考察する。

第6章は結論で、本研究で得られた主要な結果について総括を行い、課題と研究の今後の展開について述べる。

## 参 考 文 献

- 1) 和泉 修: “金属間化合物, 産業図書”, (1989), 21.
- 2) 小林藤次郎: “アルミニウムのおはなし”, 日本規格協会, (1995), 88.
- 3) M. J. Marcinkowski and D. S. Miller: *Phil. Mag.*, **6**(1961), 871.

- 4) M. J. Marcinkowski, N. Brown and R. M. Fisher: *Acta Met.*, **9**(1961), 129.
- 5) R. M. Fisher and M. J. Marcinkowski: *Phil. Mag.*, **6**(1961), 1385.
- 6) S. Takeuchi and E. Kuramoto: *Acta Met.*, **21**(1973), 415.
- 7) B. H. Kear and H. G. F. Wiladorf: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**(1962), 382.
- 8) 青木 清, 和泉 修: *日本金属学会誌*, **43**(1979), 1190.
- 9) E. Adams: *J. Appl. Phys.*, Sup. to **33**(1997), 989.
- 10) H. A. Kipsitt, *J. Appl. Phys.*, Sup. to **33**(1962), 1214.
- 11) 山口 正治, 信木 稔, 辻本 得蔵, 天野 宗幸: “金属間化合物と材料”, 日本材料学会, (1995), 91.
- 12) T. Takasugi, N. Masahashi and O. Izumi: *Scripta Metall.*, **19**(1989), 1989.
- 13) C. T. Liu, C. L. White and J. A. Hartor: *Acta Metall.*, **33**(1985), 213.
- 14) T. Takasugi, N. Masahashi and O. Izumi: *Scripta Metall.*, **20**(1986), 1317.
- 15) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Metall.*, **33**(1985), 1247.
- 16) T. P. Wechs, V. Zinoviev, D. V. Viens and E. M. Schulson: *Acta Metall.*, **35**(1987), 1109.
- 17) M. Takayama and C. T. Liu: *Acta Metall.*, **36**(1988), 1241.
- 18) A. Chondhry, C. L. White and C. R. Brook: *Scripta Metall.*, **20**(1986), 1061.
- 19) C. T. Liu and V. K. Sikka: *J. Metals*, **38**(1986), 19.
- 20) C. T. Liu and C. L. White: *Acta Metal.*, **35**(1987), 643.
- 21) 山口正治ほか: “金属間化合物の基礎と応用”, 金属学会セミナーテキスト, 日本金属学会, (1996), 4.
- 22) K. Enami and S. Nenno: *Metall. Trans.*, **2**(1971), 1487.
- 23) T. Mishima: *Ohm*, **19**(1932), 353.
- 24) 渡辺隆二, 安藤 寿, 岩下喜代次, 黒沢幸夫: *日本金属学会誌*, **55**(1991), 337.
- 25) T. Sands: *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 197.
- 26) T. Sanbongi, R. Hagiwara and T. Yamadaya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**(1966), 923.
- 27) R. Darolia, D. F. Lahrman, and R. D. Field: *Scripta Metall.*, **26**(1992), 1007.
- 28) R. T. Pascoe and C. W. A. Newey: *Met. Sci. J.*, **2**(1958), 138.
- 29) R. D. Noebe, R. R. Bowman and M. V. Nathal: *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*, (1996), 212.
- 30) E. M. Schulson and D. R. Barker: *Scripta Metall.*, **17**(1983), 519.

- 31) R. S. Polvani, Wen-Shian Tzeng and P. R. Strutt: *Metallur. Trans. A*, **7A**(1976), 33.
- 32) J. Z. Chen, H. Herman and S. Safai: *J. Thermal Spray Technology*, **2-4**(1993), 357.
- 33) S. Sampath, B. Gundmundsson, R. Tiwari and H. Herman: *Thermal Spray Research and Applications*, (1991), 357.
- 34) S. Sampath, R. Tiwari, B. Gudmundsson and H. Herman: *Scripta Metall.*, **25**(1991), 1425.
- 35) S. Sampath, R. Tiwari and H. Herman: "Microstructure Design by Solidification Processing", The Minerals, Metals & Materials Society, (1992), 151.
- 36) A. Inoue, T. Masumoto and H. Tomioka: *J. Mater. Sci.*, **19**(1984), 3097.
- 37) S. Furukawa, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **98**(1988), 515.
- 38) 磯西和夫: "金属間化合物素形材 技術革新の原動力", (財)素形材センター金属間化合物素形材加工調査研究委員会, (1994), 171.
- 39) 時実正治: *工業材料*, **40**(1992), 54.
- 40) 杉本春彦, 飴山 恵, 稲葉輝彦, 時実正治: *日本金属学会誌*, **53**(1989), 628.
- 41) 宮崎昭洋, 時実正治, 稲葉輝彦: *日本金属学会誌*, **54**(1990), 1279.
- 42) 江崎宏樹, 時実正治: *日本金属学会誌*, **55**(1991), 1263.
- 43) 鎌倉政智, 高木節雄, 徳永洋一: *粉体および粉末冶金*, **39**(1992), 830.
- 44) 五日市剛, 増山圭一, 梅本 実, 岡根 功: *粉体および粉末冶金*, **40**(1993), 265.
- 45) 小林慶三, 三輪謙治, 高柳 猛: *粉体および粉末冶金*, **40**(1993), 328.
- 46) 小林慶三, 西尾敏幸, 三輪謙治: *粉体および粉末冶金*, **41**(1994), 536.
- 47) 飴山恵, 岡田 治, 時実正治, 沖田清智, 菱沼章道: *粉体および粉末冶金*, **40**(1993), 341.
- 48) 落合鐘一, 土肥義治, 小島 陽, 村上 雄, 宗宮重行: *粉体および粉末冶金*, **41**(1994), 170.
- 49) K. Ameyama, O. Okada, K. Hirai and N. Nakabo: *Mater. Trans., JIM*, **36**(1995), 269.
- 50) J. Ahn and K. Lee: *Mater. Trans., JIM*, **36**(1995), 297.
- 51) 洪江和久: *住友軽金属技報*, **33**(1992), 98.
- 52) 水越秀雄, 洪江和久: *日本金属学会誌*, **56**(1992), 342.
- 53) 古山 努, 洪江和久, 金 睦淳, 熊谷正樹: *住友軽金属技報*, **35**(1994), 131.
- 54) 熊谷正樹, 洪江和久: *住友軽金属技報*, **33**(1992), 144.
- 55) K. Shibue and M. Kumagai: *SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS*, **32**(1991), 221.

- 56) 滝川 博: 溶接学会誌, **57**(1988), 230.
- 57) 田口功平, 綾田倫彦, 新宮秀夫: 粉体および粉末冶金, **40**(1993), 501.
- 58) 村松祐治, 大越恒夫, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 1437.
- 59) 村松祐治, 大越恒夫, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, **42**(1995), 611.
- 60) Y. Murayama, S. Hanada and K. Obara: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 1388.
- 61) 洪江和久: 軽金属, **44**(1994), 614.
- 62) 井上雅博, 菅沼克昭: 軽金属, **44**(1994), 658.
- 63) 日比野敦, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1256.
- 64) 日比野敦: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1435.
- 65) 日比野敦: 日本金属学会誌, **57**(1993), 767.
- 66) 日比野敦: 日本金属学会誌, **58**(1994), 899.
- 67) 鈴木啓史, 山林 靖, 野末 章, 大久保忠恒: 軽金属, **44**(1994), 641.
- 68) 森下政夫, 田中謙太郎, 香山晃一郎, 森永正彦, 足立裕彦: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 489.
- 69) 洪江和久, 古山 努, 金 睦淳, 熊谷正樹: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 146.
- 70) 金 睦淳, 洪江和久, 熊谷正樹, 古山 努: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 581.
- 71) 金 睦淳, 洪江和久, 古山 努, 熊谷正樹: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 588.
- 72) 金 睦淳, 日本金属学会誌: **58**(1994), 819.
- 73) 海江田義也: 日本金属学会報, **35**(1996), 613.
- 74) 洪谷和久: 日本金属学会報, **35**(1996), 616.
- 75) 日比野敦: 日本金属学会報, **35**(1996), 623.
- 76) 三浦誠司, 三島良直: 日本金属学会報, **35**(1996), 632.
- 77) 間淵 博: 日本金属学会報, **35**(1996), 637.
- 78) H. Kimura, S. Kobayashi and W. Myung: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 323.
- 79) 高野英毅, 秋山友宏, 小林三郎, 八木順一郎: 日本金属学会誌, **61**(1997), 166.
- 80) 加藤清隆, 野崎佳彦, 松本章宏: 粉体および粉末冶金, **39**(1992), 875.
- 81) 野崎佳彦: 日本金属学会報, **31**(1992), 720.
- 82) 野崎佳彦: 第1回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1990), 7.
- 83) 長船康裕, 内田孝弘, 中村義勝, 田中雄一: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 506.
- 84) 加藤清隆, 野崎佳彦: 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1991), 85.

- 85) 柴田英明: “金属粉末射出成形法により成形された金属間化合物 TiAl の力学的特性に関する研究”, 岐阜大学博士論文, (1996).
- 86) K. Kobayashi and K. Ozaki: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 738.
- 87) T. Horibe, H. Uchiyama and K. Kurokawa, Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 743.
- 88) D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park and Y. J. Kim, Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 306.
- 89) 戸叶一正, 太刀川恭治: 日本金属学会報, **22**(1983), 488.
- 90) 石田清仁、貝沼亮介、西澤泰二: 日本金属学会報, **32**(1993), 143.
- 91) 日本材料学会編: “先端材料シリーズ 破壊と材料”, 裳華房, V (1994).
- 92) 岡本弘之: “線形破壊力学入門”, 培風館, (1979), 14.
- 93) 西谷弘信 編: “総合材料強度学講座 6”, オーム社, (1979).
- 94) 横堀武雄 編: “金属材料の強度と破壊”, 日本金属学会, (1964), 163.

## 第 2 章

**NiAl 多層膜の減圧プラズマ溶射法による作製法**

## 第2章 NiAl 多層膜の減圧プラズマ溶射法による作製法

### 2.1 緒言

Al や Si と遷移金属との金属間化合物は、低比重、高耐酸化性などの優れた特性がある一方で、構成元素間の融点や沸点の差が大きく、従来の溶解法による作製では目標組成の金属間化合物を得ることが困難であることが多い。また、溶解法による内部の不均一性のために大きく特性が変化する場合がある。一方、反応焼結 (reaction sintering) あるいは燃焼合成 (combustion synthesis) 法と呼ばれる SHS 反応をともなうプロセス法は、これらの金属間化合物が持つ大きな生成エンタルピーを利用している。要素混合粉末の一部あるいは全体を加熱することによって化学反応が起こり、本来持つ大きな生成エンタルピーを解放しながら反応が持続する。原料粉末からマクロ的な溶解をすることなく原料要素粉末同士の化学反応熱を利用して目標の金属間化合物を得ることができるため、金属間化合物を作製する新しい材料プロセスの一つとして期待され、Ni<sub>3</sub>Al、NiAl、TiAl、FeAl、MoSi<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Ni などの金属間化合物の反応機構についての研究が行われている<sup>1)~7)</sup>。

ところで、近年各種機械、装置の高機能、高能率化にはめざましいものがあるが、そのためには作動条件がますます苛酷となり、それとともに構成材料の性能向上が要求されている。また、構成部品、部材の長寿命化によって材料資源の節約や、リサイクルコストの低減を図ることが可能と考えられる。これらの要求に応えるには新材料の開発や材料表面の性質の向上によることが重要である。材料開発はバルク材料そのものの開発は当然であるが、材料の表面を改質することにより、バルク材料の特性を生かした上で、さらに、表面機能を付与することにより高機能化が進む。軽量化のみならず、様々な目的でそれぞれの目的に応じて部品や、完成品などの上に表面機能を付与して、性能の向上が図られている。表面改質技術によって得られる目的・要求特性の内、機械的特性、電気的特性および熱的特性をまとめると表 2.1 のようになる<sup>8)</sup>。これらの目的特性を得るために、適切な表面改質が行われる。

さて、溶射は表面改質法の一つとして一般的であり、数十年の歴史を有しているが、従来はそのほとんどがアルミニウムあるいは亜鉛などの耐食溶射、補修あるいは寸法補正と耐摩耗性付与を兼た鉄鋼材料の肉盛り溶射など、比較的限られた用途を対象としていた。しかしながら近年、溶射装置が急速に進歩し、また、様々な溶射材料が開発され、溶射に



表 2.1 表面要求特性

特 性	使 用 目 的
機械的特性	硬さ、潤滑性、寸法精度、離型性、低摩擦係数、肉盛り性、耐摩耗性、後加工性、耐衝撃性、耐擦傷性、引張強度、曲げ特性、密着強度
電気的特性	電導性、導波性、接点性、抵抗特性、電磁波遮蔽効果、光電効果性、絶縁性、磁性、容量効果、電磁効果、クロミズム性
熱的特性	耐熱性、熱吸収性、熱伝導性、熱反射性、熱放射性、熱変質性、断熱性、熱電性

よる機械装置部品・部材表面への性能向上や機能化などの高度な用途開発が活発となっている<sup>9)</sup>。

一般に実用化されている溶射法は JIS H 8200 において、直接的エネルギー源の種類によって分類されており、大きく分けてガス溶射と電気式溶射がある。さらに、前者はフレーム溶射、爆発溶射に、後者はアーク溶射、プラズマ溶射、線爆溶射にそれぞれ細分類される<sup>10)</sup>。本研究で実験に使用した溶射法はプラズマジェットを減圧不活性雰囲気で発生させ、溶射を行う減圧プラズマ溶射法である。特徴をまとめると次のとおりである。

- (1) プラズマジェット流速は高く、溶射粒子は非常な高速で加速され、基材上へ衝突・堆積する。その結果、気孔率が大幅に低減した非常に緻密な皮膜となる。
- (2) 大気の影響を極めて少なくすることができるので、無酸化、清浄な皮膜を形成することができる。そのため、素材の高温予熱が可能であり、高温コーティングが継続できる。また、溶射材料の溶射前後における化学的あるいは金属的变化が少ない。
- (3) 粉末粒子の衝突速度が大きいいため、母材表面の微小な凹凸に熔融液滴が強固に食い込み、機械的結合力を向上させる。さらに母材を予熱することで皮膜と母材界面近傍に合金層が形成され、密着強度が著しく向上する。
- (4) プラズマフレームが適度な高温を保ちながら、大気溶射と比較して長く、広い幅をもつため溶射範囲が広がる。このため、未熔融粒子が低減し、皮膜品質が向上し、複雑な凹凸形状の基材への溶射でも優れた皮膜品質が保持できる。
- (5) 真空チャンバー内で一連の溶射作業を行うため、窒素や酸素など種々の雰囲気での溶射が可能で雰囲気との反応溶射ができる。

(6)皮膜の密着力および皮膜と基材境界面の接着力も非常に大きいため、金属の場合、10mm以上の厚膜でも形成可能である。

(7)溶射プロセスをすべて密閉容器内で行うため、粉塵や騒音、強烈な紫外線などの大気溶射で問題になる環境悪化がない<sup>11)</sup>。

このように、多くの優れた特徴をもった減圧プラズマ溶射法であるが、現在までにこの方法を利用して、金属粉末を用いて NiAl をコーティング膜として作製した例はない。Sampath ら<sup>12)~14)</sup>によって原料金属の混合粉末や金属間化合物粉末を用いた、減圧プラズマ溶射法により NiAl 膜を作製した研究や、伊藤ら<sup>15)~20)</sup>の MCrAlY 合金皮膜に関する研究は行われているものの、本研究の自己伝播燃焼合成(SHS)反応を応用した多層膜の創製については研究されていない。本章では、この減圧プラズマ溶射法による NiAl 系多層膜の作製法およびその金属間化合物皮膜生成の基本機構<sup>21)</sup>について検討した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 減圧プラズマ溶射装置

本研究では減圧プラズマ溶射(LPPS: Low Pressure Plasma Spraying)によって多層膜を形成している。装置には図 2.1 に示すプラズマテック社製 M1100CV.VPS-1000 を使用し、その構成を図 2.2 に示す。

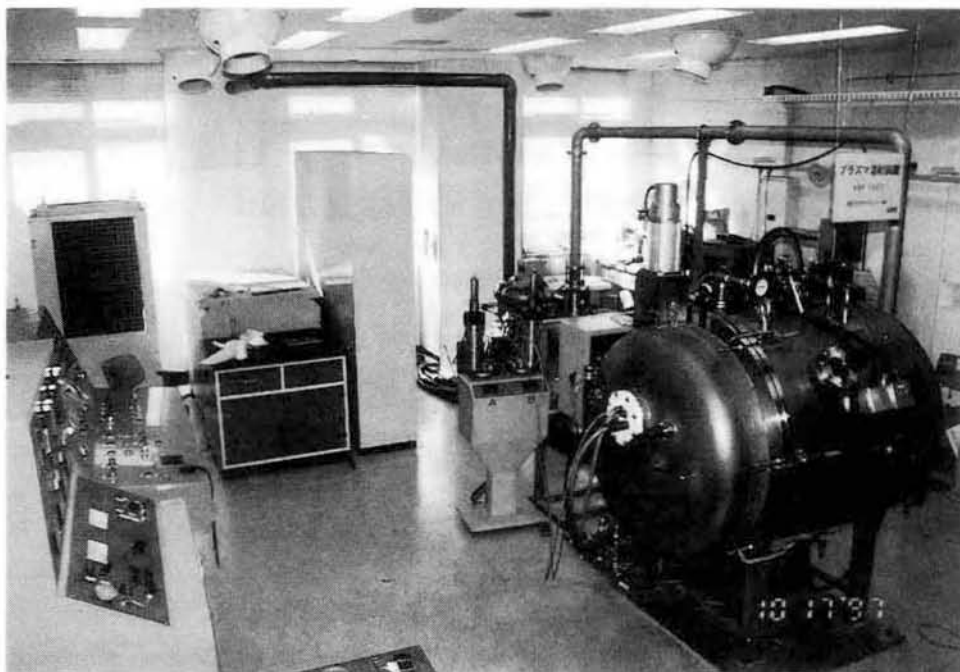


図 2.1 実験に使用した減圧プラズマ溶射装置

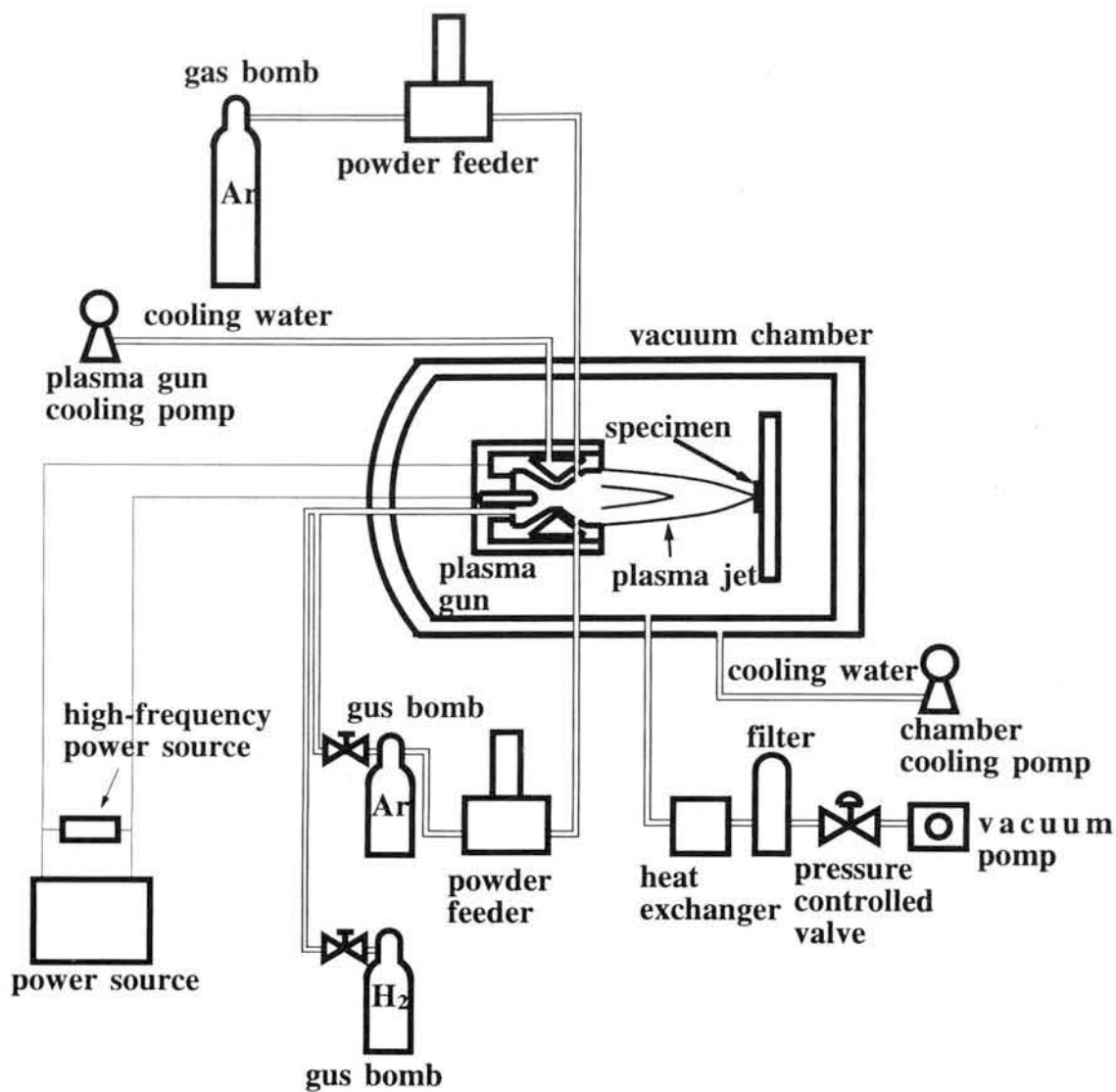


図 2.2 実験減圧プラズマ溶射装置の構成

この装置は主に、プラズマ溶射ガン、真空チャンバー、試料走査ステージ（または回転ステージ）、電源、原料粉末供給装置、水素ガス・アルゴンガス流量調節器、電流・電圧制御装置、冷却装置から構成される。原料粉末供給装置は2連式であり、2種類の原料を同時に溶射することも可能で、本論文ではデュアルスプレーと表記する。また、適当な間隔において交互に溶射することも可能である。本研究の多層膜は主に後者の方法で作製された。

一般に減圧プラズマ溶射では皮膜特性を最適化するための主要な制御因子は図 2.3 に示すように数多い。原料粉末を完全に溶かし、高速に加速し、基材上へ衝突させることが必要である。主な溶射条件の決定には次のような方法で制御される<sup>22)</sup>。

#### (1) プラズマジェット制御

プラズマジェットは高温・高速が望ましいが、原料粉末の溶融（融点、熱伝導率、サイズ）を考慮すると高速過ぎるとプラズマジェット中の粉末の滞留時間が非常に短時間になるため、適当な範囲がある。

これを制御するパラメータとして、電流値、 $H_2$  などの補助ガス流量、チャンバー内圧力がある。

#### (2) 原料粉末供給量の制御

溶射粉末はプラズマジェットの中心の高温部に投入され、効率的に溶融され、加速されることが望ましい。しかしながら、高温のプラズマガスは粘性が高いため、粉末を搬送するアルゴンガスが少なすぎるとプラズマジェットの中心部には到達せず、跳ね返る。逆にガスが多すぎるとプラズマジェットを通過してしまい適切な溶射皮膜は得られない。また、原料粉末の粒度の影響もあり、適切な搬送ガス量に制御しなければならない。

#### (3) 基材の温度制御

基材を予熱することによって皮膜の密着強度は大幅に向上する。また、皮膜と基材の熱物性の差によって、溶射時、溶射終了後の冷却過程において、皮膜中に残留応力が蓄積される、剥離の問題が発生する場合がある。基材温度の制御は溶射インターバルのコントロールによってされる。

本研究ではこれら基本的な減圧プラズマ溶射法を応用して、自己伝播燃焼反応(SHS: Self-propagating High-Temperature Synthesis)を溶射時に発生させて金属間化合物/金属の多層膜を作製する方法を考案した。したがって制御すべきパラメータがさらに多数となる。詳細については 2.3.1 多層膜の形成法で述べる。

溶射ガン:ノズル形状, 粉末吹込み位置  
 粉末吹込み角度, 移動速度

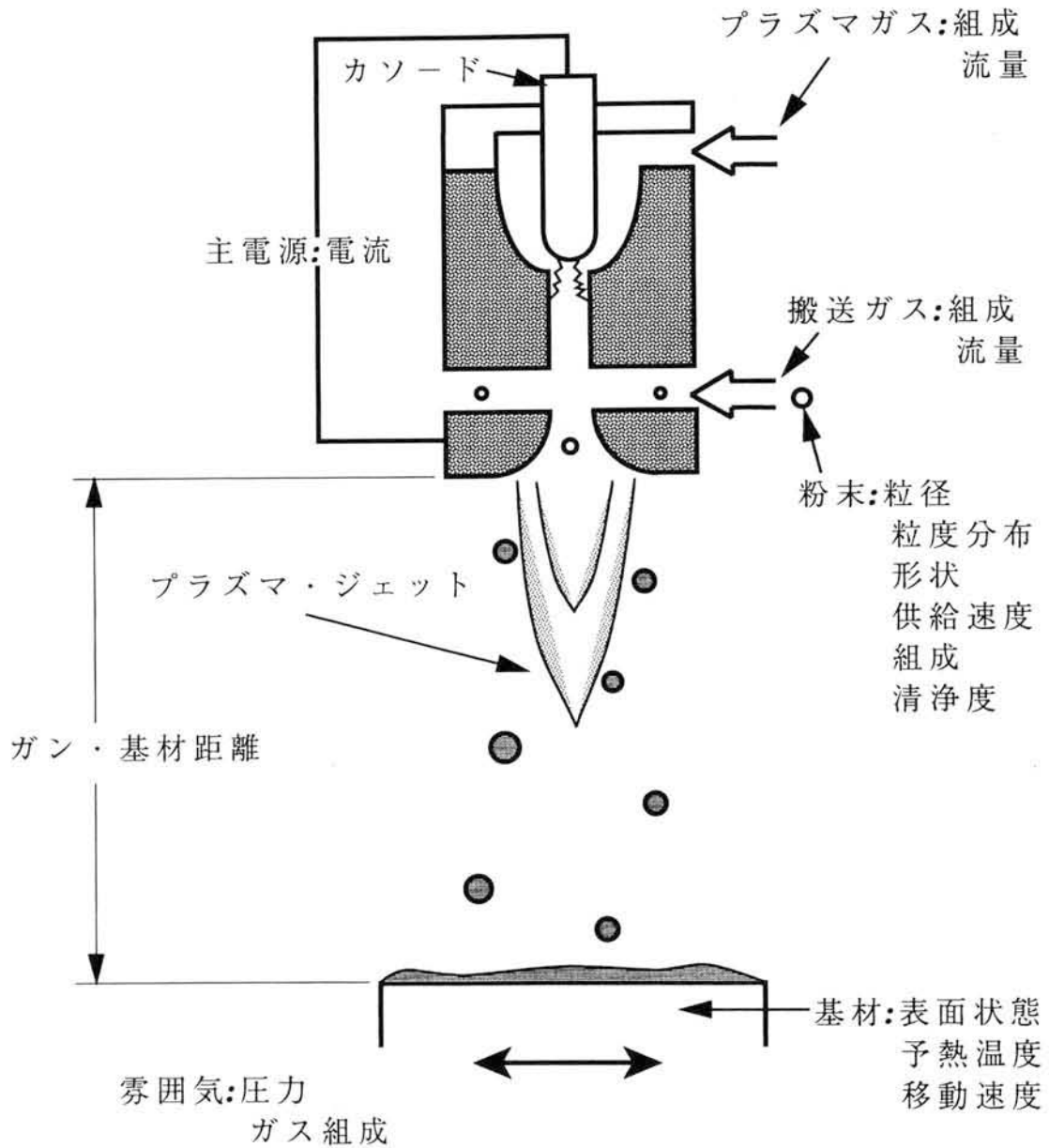


図 2.3 減圧プラズマ溶射法における主な制御因子

### 2.2.2 溶射粉末および基材

NiAl 系金属間化合物生成に使用した Ni、Al および NiCrAlY 溶射粉末の化学成分を表 2.2 に示す。また各粉末の粒度分布を図 2.4 に、また、SEM 像を図 2.5 に示す。

基材には 1393K で W.Q.固溶化熱処理されたオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S の圧延材を使用した。その化学成分を表 2.3 に示す。この圧延材をフライス加工後、平面研削を行い、 $20 \times 19 \times 9\text{mm}$  に切断した。被溶射面を # 150 のエメリーペーパーで研磨後アセトン洗浄し、基材と溶射皮膜の密着性を向上させるためにサンドブラスト処理を施した。その後溶射直前にアセトンで超音波洗浄をした。

多層膜の作製には各元素粉末および合金粉末を使用した。基礎実験として Ni と Al の混合粉末を使用して溶射を行った。そのために NiAl を作成するために、原子比が 1:1 となるようにそれぞれ秤量し、膨張グローブチャンバー内を  $8.0 \times 10^3\text{Pa}$  まで減圧し、アルゴン置換を大気圧まで行った。これを 3 回繰り返した後、その中でポットミル内に封入した。粉末を十分混合するために、55rpm で  $8.64 \times 10^4\text{s}$  間ボールミルで処理を行った。混合粉末の SEM 像を図 2.6 に示す。Al 粉と比較して、Ni 粉の粒度が小さいために、Al 粉を Ni 粉が取り囲む形態となっている。

表 2.2 実験に使用した各種金属粉末の化学組成 (at.%)

化学成分	Cr	Al	Y	Fe	Ni	Si	Cu	Mg	C	O	S
Al powder	—	bal.	—	0.027	—	0.006	0.0004	0.001	—	—	—
Ni powder	—	—	—	—	bal.	—	—	—	0.0004	0.0003	—
NiCrAlY	17.16	11.22	0.28	0.02	bal.	—	—	—	—	—	—

表 2.3 基材 SUS310S の化学組成 (at.%)

Fe	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S
bal.	25.48	18.61	0.18	1.85	1.76	0.04	0.002

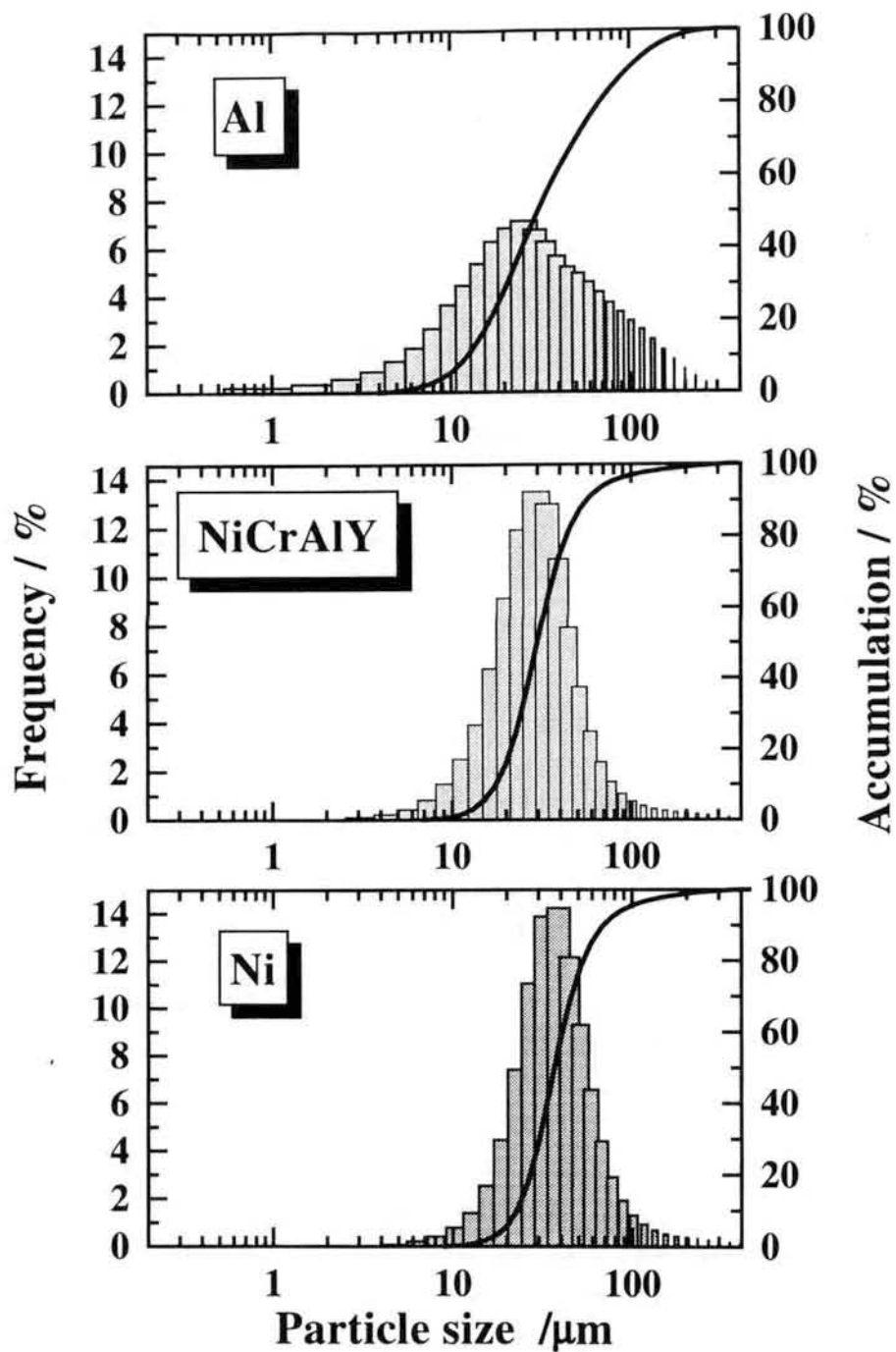


図 2.4 溶射粉末の粒度分布

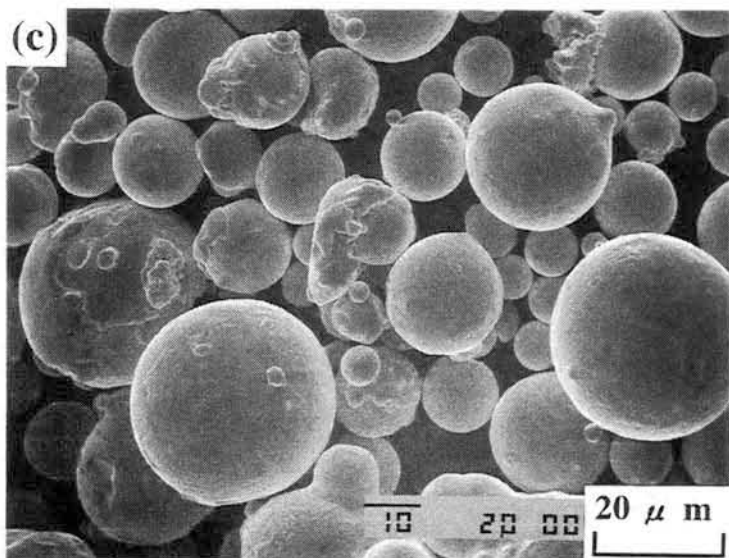
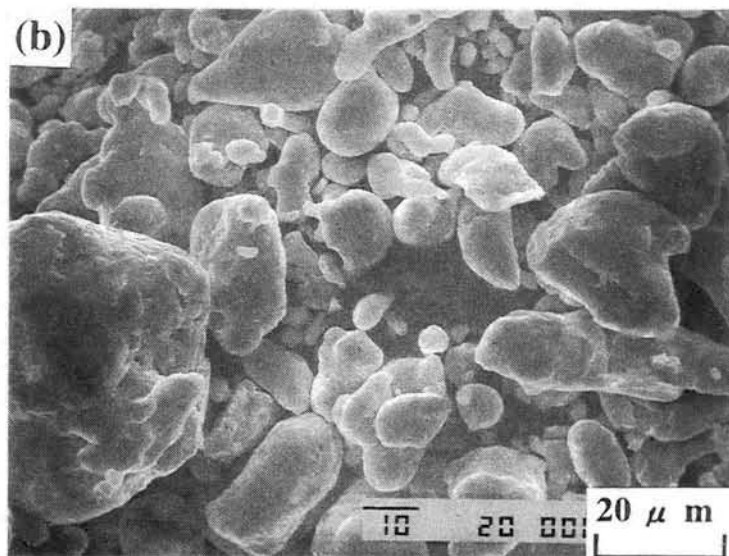
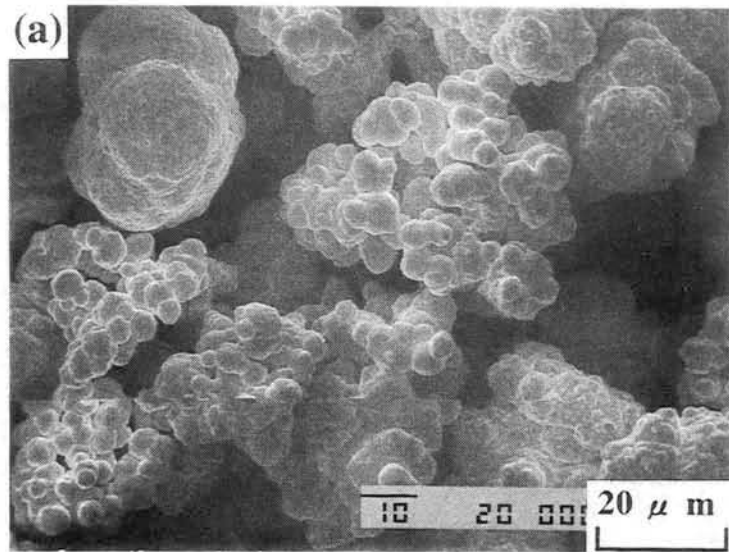


図 2.5 溶射粉末の SEM 像、(a)Ni 粉末、(b)Al 粉末、(c)NiCrAlY 粉末



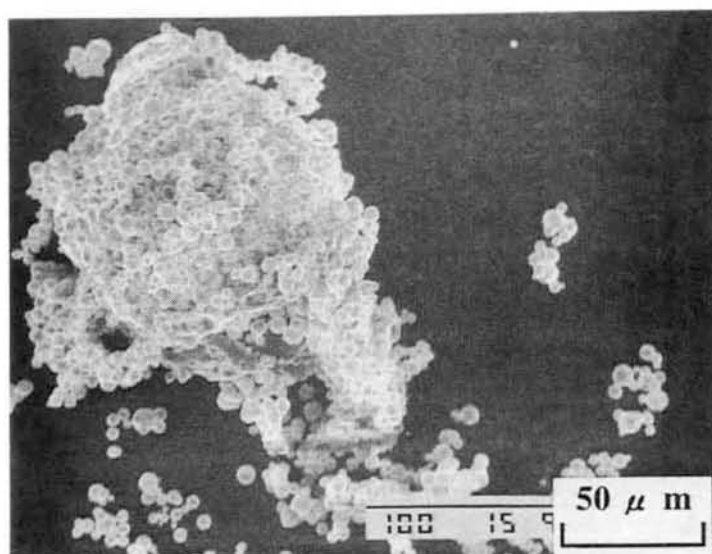


図 2.6 Ni-Al 混合粉末の SEM 像

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 混合粉の溶射

混合粉の溶射には表 2.4 に示す各種条件で溶射を行った。条件 A1 で溶射された皮膜の X 線回折結果を真空炉でアニーリングした結果とともに図 2.7 に示す。溶射のまま状態ではこの条件ではほとんど金属間化合物にはならず、973K 以上のアニーリングによって  $\beta$ -NiAl に変化した。そこで溶融温度が高くなる条件 A2 では図 2.8(b) の X 線回折図に示すように  $\beta$ -NiAl の量は増加したものの、Al 粒子の飛翔中あるいは堆積中での蒸発により皮膜は多孔質となった。その断面組織を図 2.8(a) に示す。

基材と皮膜の界面を原点として皮膜の硬さ分布を図 2.9 に示す。この結果から金属間化合物になる相はプラズマジェットが長く伸び、溶融温度が高くなる溶射条件と相関していることがわかる。

表 2.4 Ni-Al 混合粉の溶射条件

condition	current (A)	voltage (V)	H <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /s)	Ar(kPa)	gun (mm)	note
A1	600	53	$1.5 \times 10^{-4}$	26.7	150	NiAl
A2	600	53	$1.5 \times 10^{-4}$	13.3	150	
A3	600	53	$1.5 \times 10^{-4}$	13.3	200	
A4	600	53	$1.5 \times 10^{-4}$	6.7	200	
B	500	50	$1.5 \times 10^{-4}$	13.3	230	NiCrAlY → NiAl
C1	450	50	$1.17 \times 10^{-4}$	13.3	250	
C2	450	50	$1.17 \times 10^{-4}$	13.3	250	annealed at 1373K
C3	450	50	$1.17 \times 10^{-4}$	13.3	250	annealed at 973K
C4	450	50	$1.5 \times 10^{-4}$	26.7	200	Xaxis 1/2 speed
C5	450	50	$1.17 \times 10^{-4}$	26.7	200	Xaxis 1/2 speed
C6	450	50	$1.17 \times 10^{-4}$	13.3	250	
C7	450	50	$1.5 \times 10^{-4}$	13.3	200	NiCrAlY → NiAl
D1	400	50	$1.17 \times 10^{-4}$	26.7	150	NiAl
D2	400	50	$1.17 \times 10^{-4}$	26.7	300	NiAl

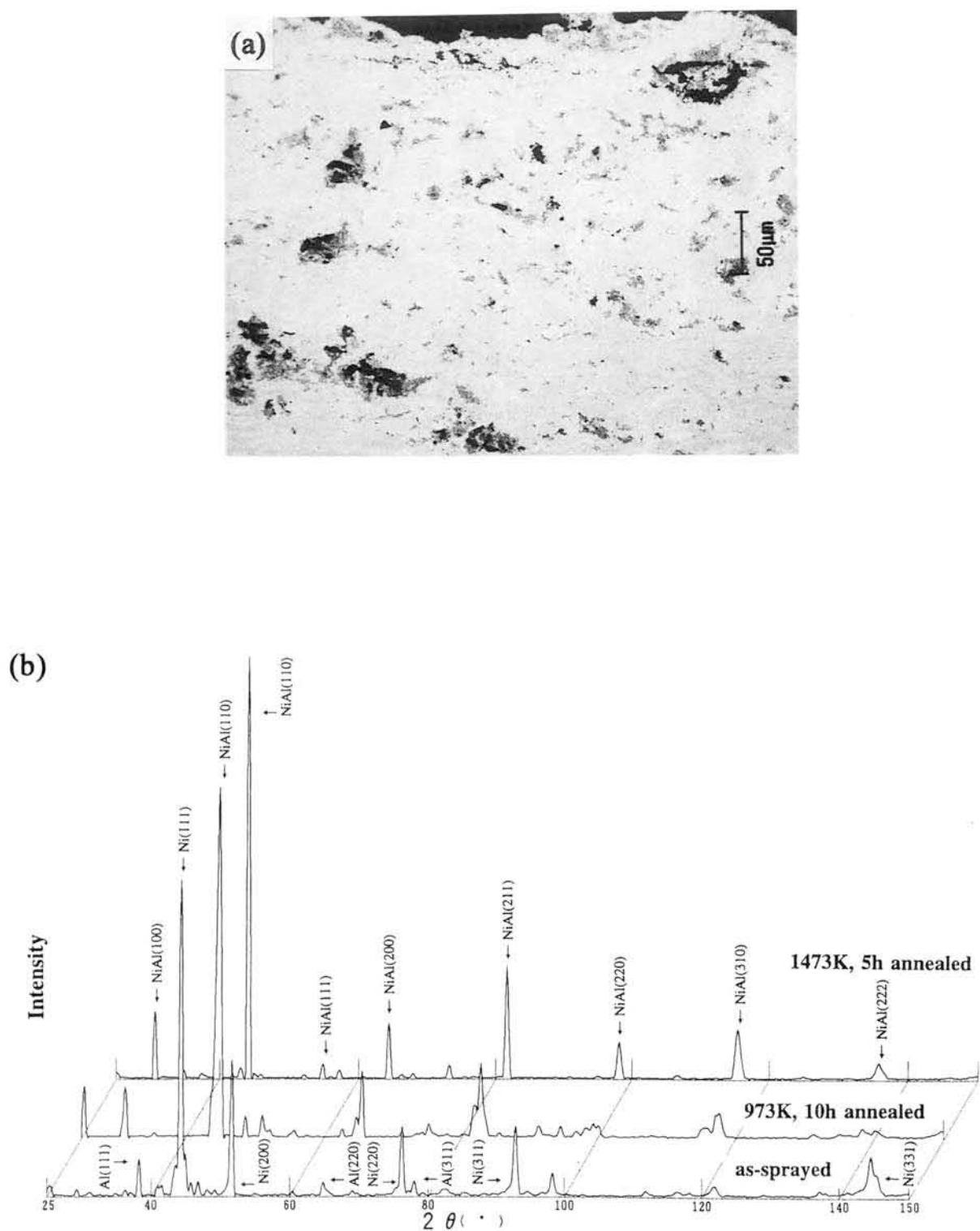


図 2.7 溶射条件 A1 による断面写真(a)、および溶射のままとアニール後の X 線回折パターン(b)

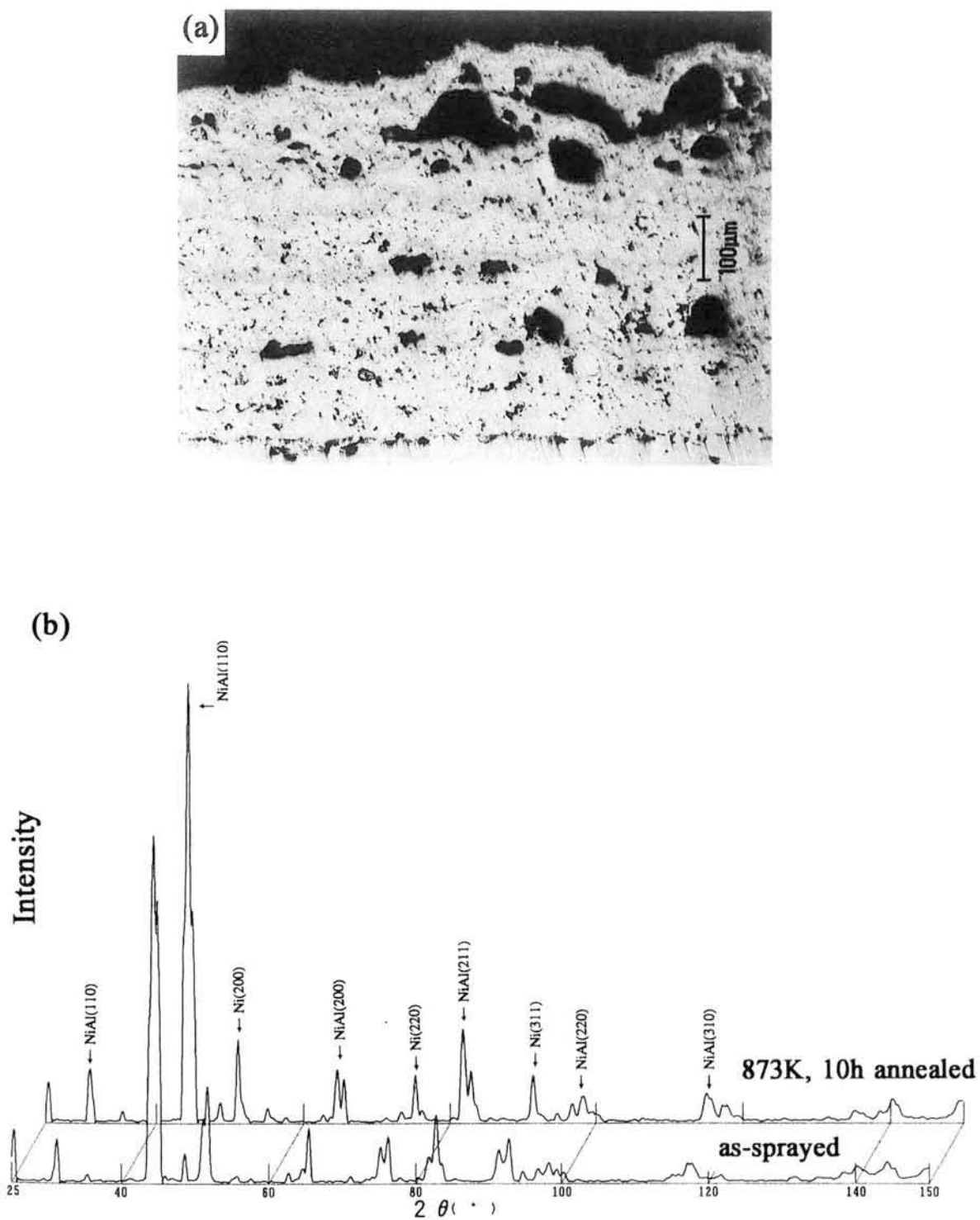


図 2.8 溶射条件 A2 による断面写真(a)、および溶射のままとアニール後の X 線回折パターン(b)

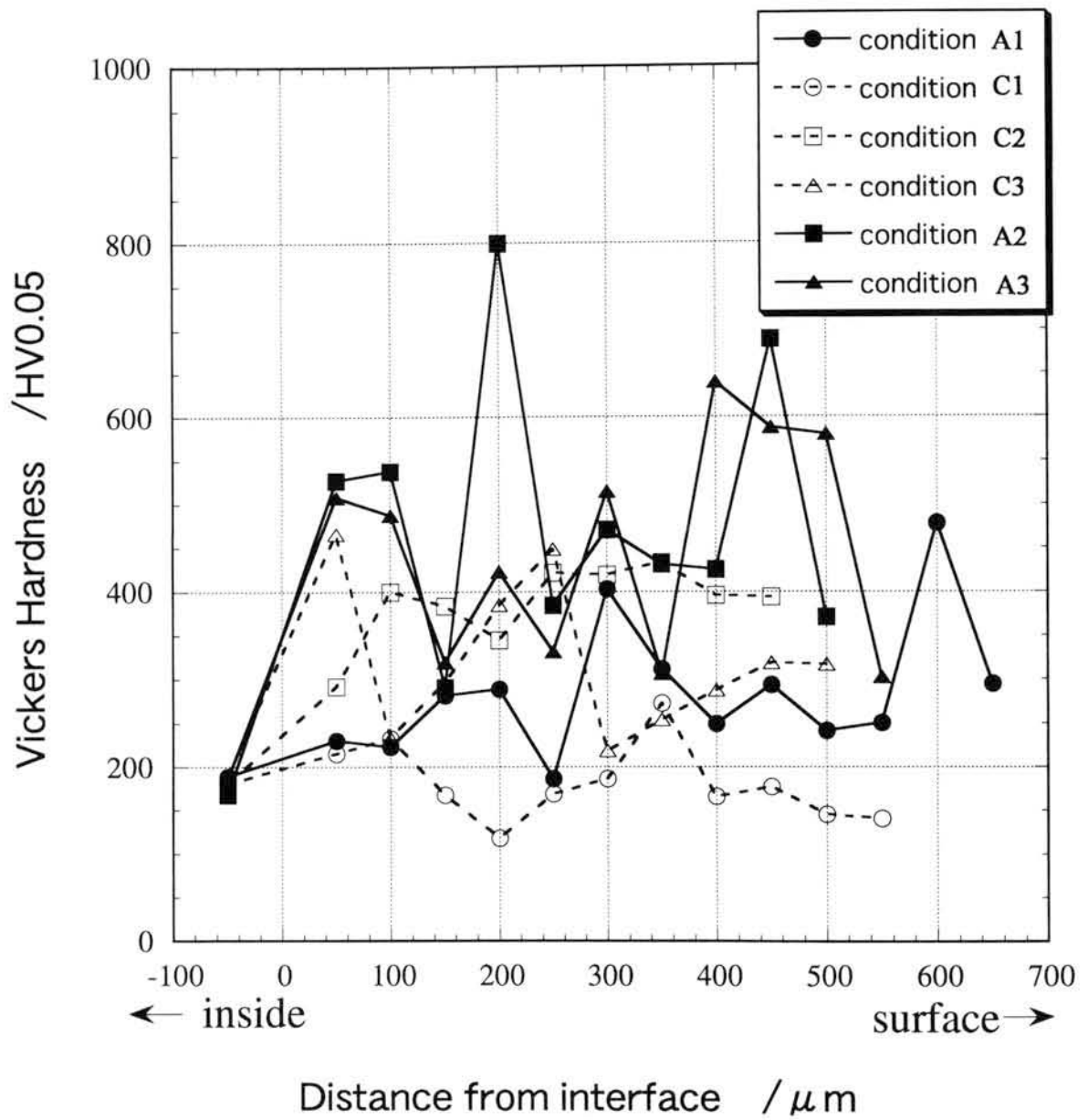


図 2.9 NiAl 混合粉溶射皮膜断面の硬さ分布

### 2.3.2 多層膜の生成法

混合粉の結果から  $\beta$ -NiAl を安定して生成させるための方法として、多層膜化を試みた。表 2.5 に示す条件で溶射を行った。溶射積層数は Ni または NiCrAlY と Al を各 5 層、計 10 層とした。

本方法で Al 粉末が SHS 反応により金属間化合物へ反応する際、どのような温度変化をしているか調べるために、基材表面の予熱回数による温度上昇の状況や、NiCrAlY と Al 粉末を溶射したときの基材表面近傍の温度変化を測定した。測定の模式図を図 2.10 に示す。基材の背面側から表面直下 1mm までドリル穴を開けて熱電対を挿入した。この図中でプラズマガンは Z 軸を往復し、基材は X 軸を往復するため、基材平面上に均一に皮膜はコーティングされる。

表 2.5 NiAl 多層化の溶射条件

Condition	Value
Current 1	550A (Ni, NiCrAlY)
Current 2	450A (Al)
Voltage	60V
Ar gas flow rate	$8.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
H <sub>2</sub> gas flow rate	$1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
Chamber pressure (Ar gas)	$1.07 \times 10^4 \text{ Pa}$
Distance from gun to substrate	170mm

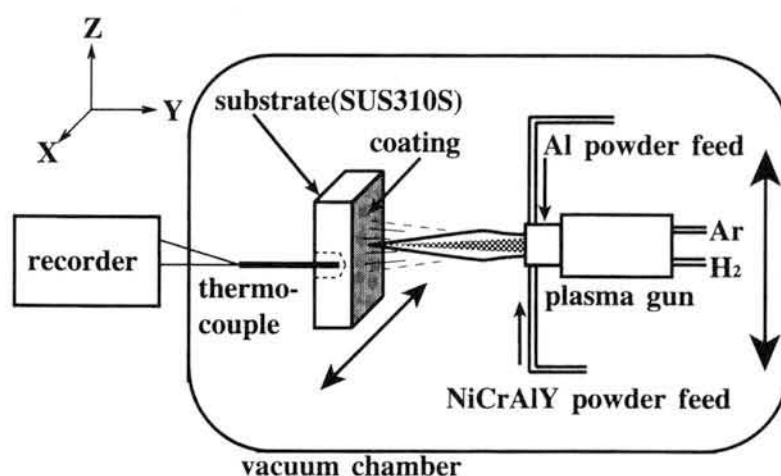


図 2.10 基材近傍の溶射時の温度測定模式図

多層膜生成のための温度条件を図 2.11 に示す。減圧プラズマ溶射中での基材表面近傍の温度測定結果であるこの図をもとに、生成法について以下に述べる。まず、基材予熱のためにプラズマジェットが発生した状態で、プラズマガンを 3 回往復移動させた(A ~ C 点)。それによって基材は 850K 近くまで加熱された。さらに連続して、NiCrAlY 粉末をプラズマジェットに供給しながら 2 往復の減圧プラズマ溶射を行い 980K 以上まで加熱した(D ~ E 点)。その後、180s プラズマを停止して、673K まで冷却した(F 点)。この冷却は基材の加熱とその後の安定した SHS 反応を得るために必要である。再び予熱を行った後(F ~ H 点)、連続して Al 粉末の減圧プラズマ溶射を行い、990K まで加熱した(I 点)。Al の融点は 933.6K であり、この温度では減圧プラズマ溶射された Al 粉末は溶融して基材に堆積した瞬間に流れ落ちるように考えられるが、ほとんど瞬間的に  $\beta$ -NiAl 相に反応し凝固した。この反応の瞬間、Al 粒子が高輝度のプラズマジェット中でさらに明るく発光する現象が観察された。図 2.12 にその写真を示す。通常の溶射ではこのような発光現象はなく、SHS 反応による瞬間的な発熱によるものである。本実験の温度測定法ではこの瞬間的な発熱温度の測定は困難であったので、放射温度計 (パイロメータ) により測定したところ、この温度は約 1900K であった。海江田らの報告<sup>23)</sup>によると SHS 反応で  $\beta$ -NiAl が生成される時の断熱温度は 1911K であるので、本研究の減圧プラズマ溶射中に SHS 反応が起こっていることが明らかとなった。

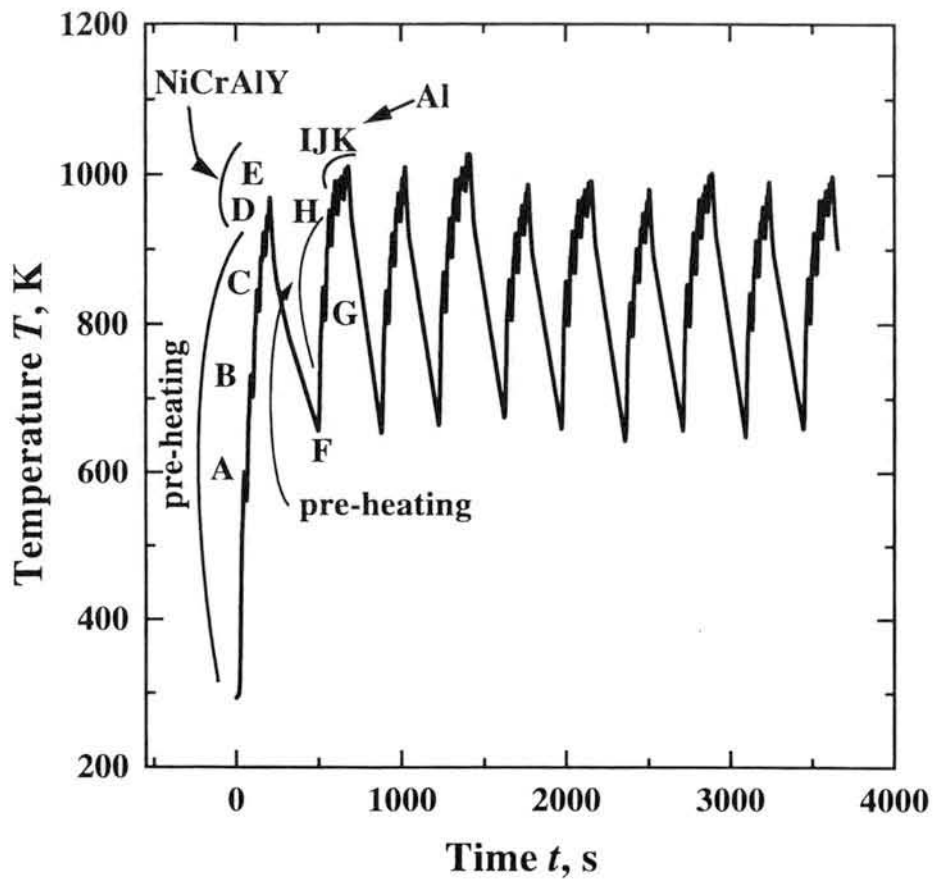


図 2.11 NiCrAlY/NiAl 多層膜生成の基材の温度変化

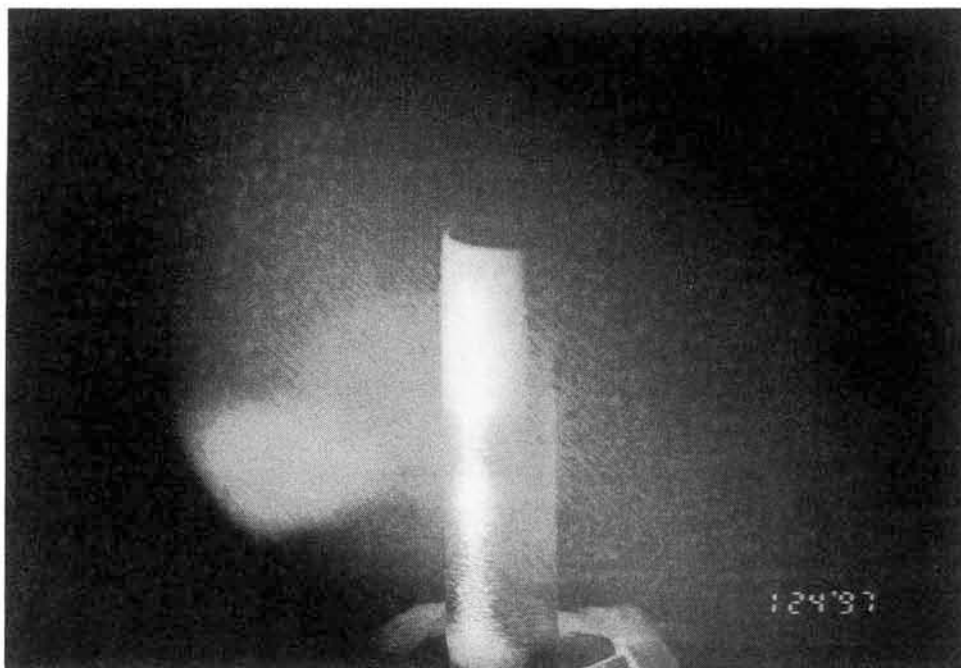


図 2.12 減圧プラズマ溶射による Al と NiCrAlY 層との SHS 反応写真



### 2.3.3 示差熱分析による SHS 反応温度測定

本実験に使用した粉末材料の SHS 反応開始温度を調べるために示差熱分析 (DTA: Differential Thermal Analysis) を実施した。試験は Pt 容器に試験粉末を化学量論組成の NiAl の比率になるように、秤量混合された Ni 粉 + Al 粉および NiCrAlY 粉 + Al 粉を、大気中および Ar ガス中で行われた。例として後者の試験結果を図 2.13 に示す。この結果から NiCrAlY+Al 混合粉末の Ar 雰囲気での反応のピーク温度は 918K であった。また、大気中でのピーク温度は 911K であった。すなわちこのピーク温度のときに反応による非常に大きな発熱が生じていることを示している。このことから、化学量論組成 NiAl の NiCrAlY+Al 粉末はこのピーク温度になると SHS 反応が開始することがわかる。アルミニウムの融点は 933.6K であり Ni-Al の共晶温度は 913.1K であることから、共晶温度に近い温度領域で反応が開始している。

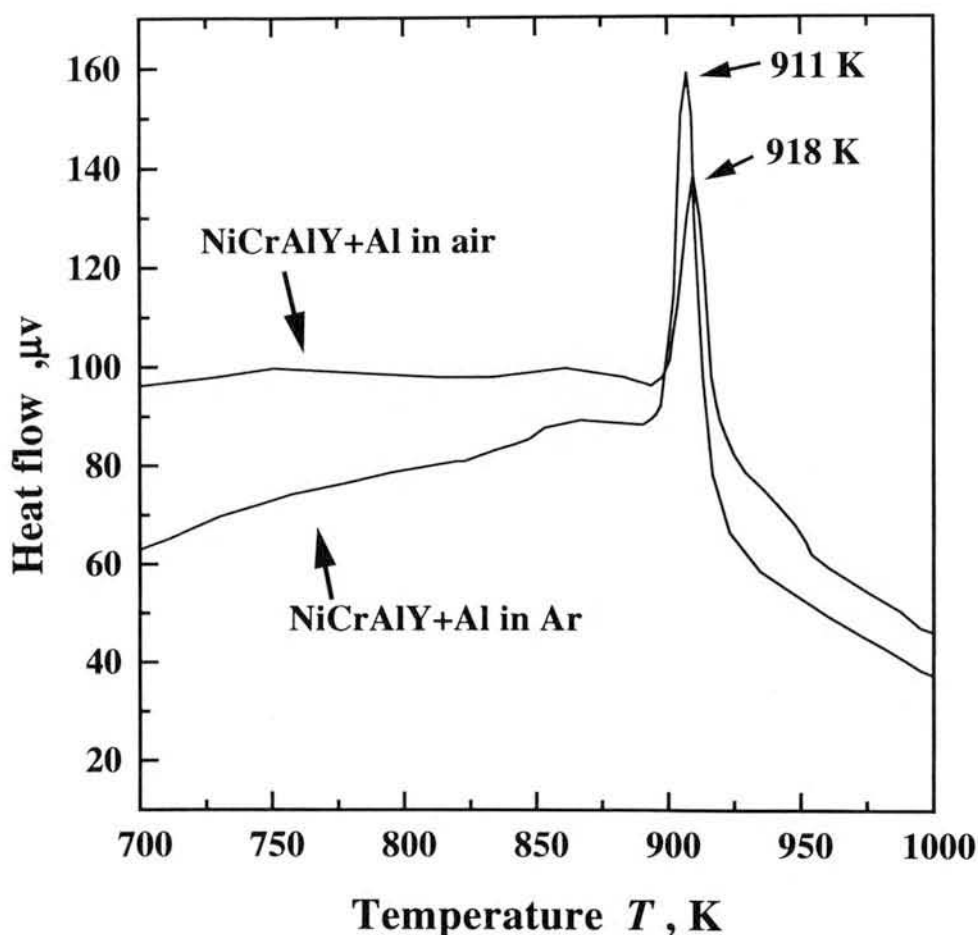


図 2.13 化学量論組成 NiAl(NiCrAlY + Al)粉末 DTA 分析結果

## 2.4 考 察

### 2.4.1 金属間化合物生成機構

本研究では減圧プラズマ溶射による Al 溶射層が全て SHS 反応によって金属間化合物に変化した。そして金属（合金）／金属間化合物の多層膜が形成された。その機構を図 2.14 のように考察した。まず、基材(SUS310S)をプラズマジェットにより 873K 以上まで予熱し（これは皮膜と基材との密着性を高めるためと、反応を容易にするためである）、NiCrAlY 粉末を溶射する。基材の過熱をさけるために 180s の冷却により、673K 程度まで温度を下げる。再び予熱を行い Al 粉末の減圧プラズマ溶射を行う。溶射中の観察と温度測定の結果から、図 2.15 に示す Ni-Al 二元系平衡状態図<sup>24)</sup>によりわかかるように共晶温度(913.1K)あるいは Al の融点(933.6K)近傍まで基材が加熱され、減圧プラズマ溶射された瞬間に SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis)反応により NiAl 系金属間化合物が生成されることが観察された。また、化学量論組成の  $\beta$ -NiAl の比率になるように秤量された Ni+Al 混合粉末の Ar 雰囲気での示差熱分析(DTA)の結果、反応のピーク温度は 923K であった。同様に NiCrAlY+Al 混合粉末の Ar 雰囲気での示差熱分析(DTA)の結果では反応のピーク温度は 918K であった。すなわち、Ni あるいは NiCrAlY がコーティングされた基材が 913K ~ 918K 以上に加熱されると Al 熔融液滴粒子の SHS 反応が開始すると考えられる。

化学量論組成  $\beta$ -NiAl の反応の 298K での生成エンタルピー  $\Delta_r H$  は -71.65kJ/mol であり、発熱反応である。この値は表 2.6 および図 2.16 に示すように Ni-Al 系金属間化合物の中では最も大きな値である。実際、高温・高輝度のプラズマジェットフレーム中でも反応による発光現象が観察され、SHS 反応が生じていることがその場で確認することができる。この発光現象の確認として、化学量論組成  $\beta$ -NiAl に調整した圧粉体の SHS 反応実験からも明らかであった（図 2.17）。ここで生成される Ni-Al 系金属間化合物は中間生成物として Ni<sub>3</sub>Al、Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> が瞬間的に生成されている可能性があるが、NiAl が最も安定であり、図 2.15 の平衡状態図から明らかのように組成幅も広いため、NiAl が最も生成され易いと考えられる。その後は同じ繰り返しを続けることによって金属／金属間化合物の多層膜が得られる。本研究では総数で 10 層の報告であるが 100 層まで積層実験を行っている。

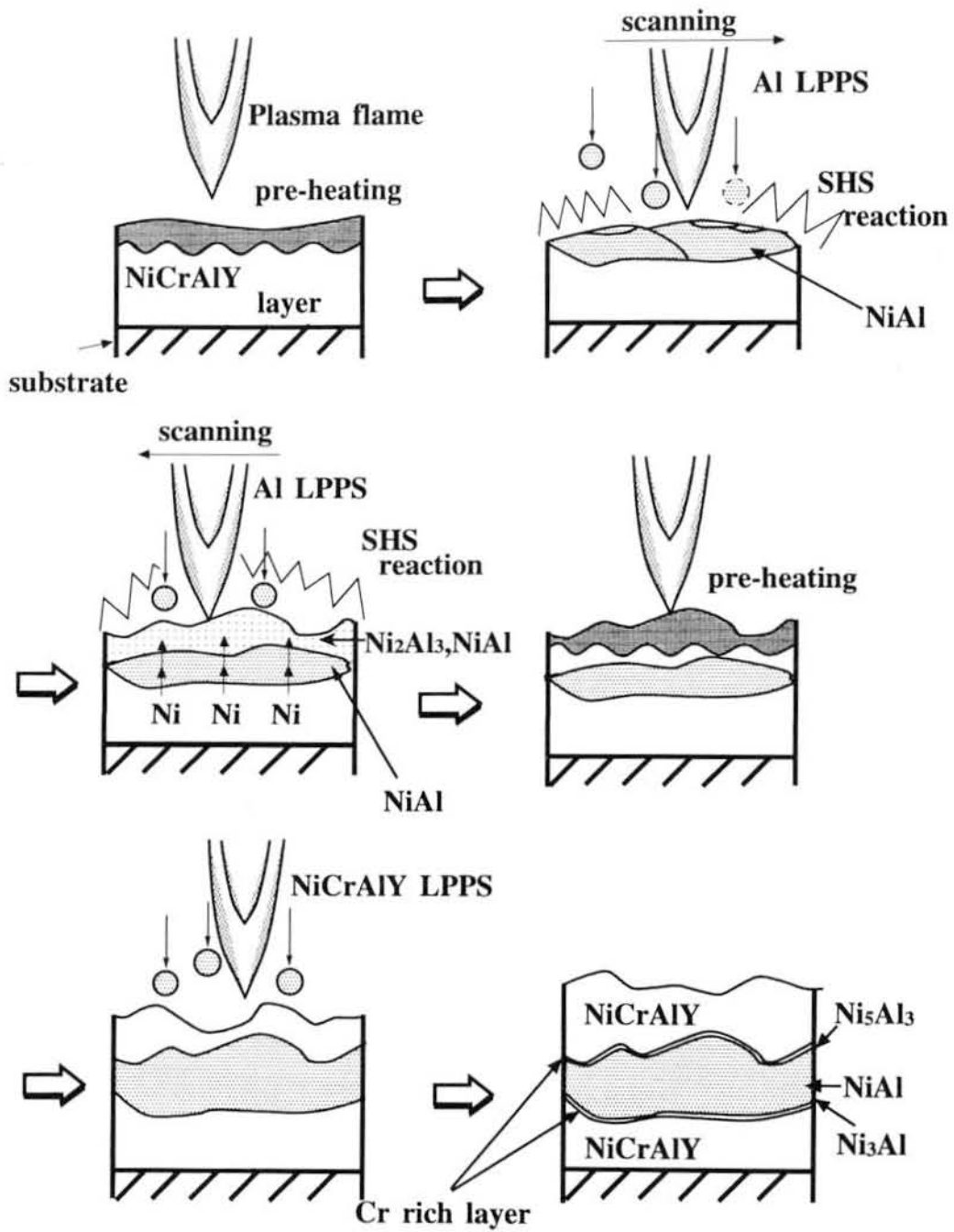


図 2.14 LPPS による金属/金属間化合物生成機構の模式図

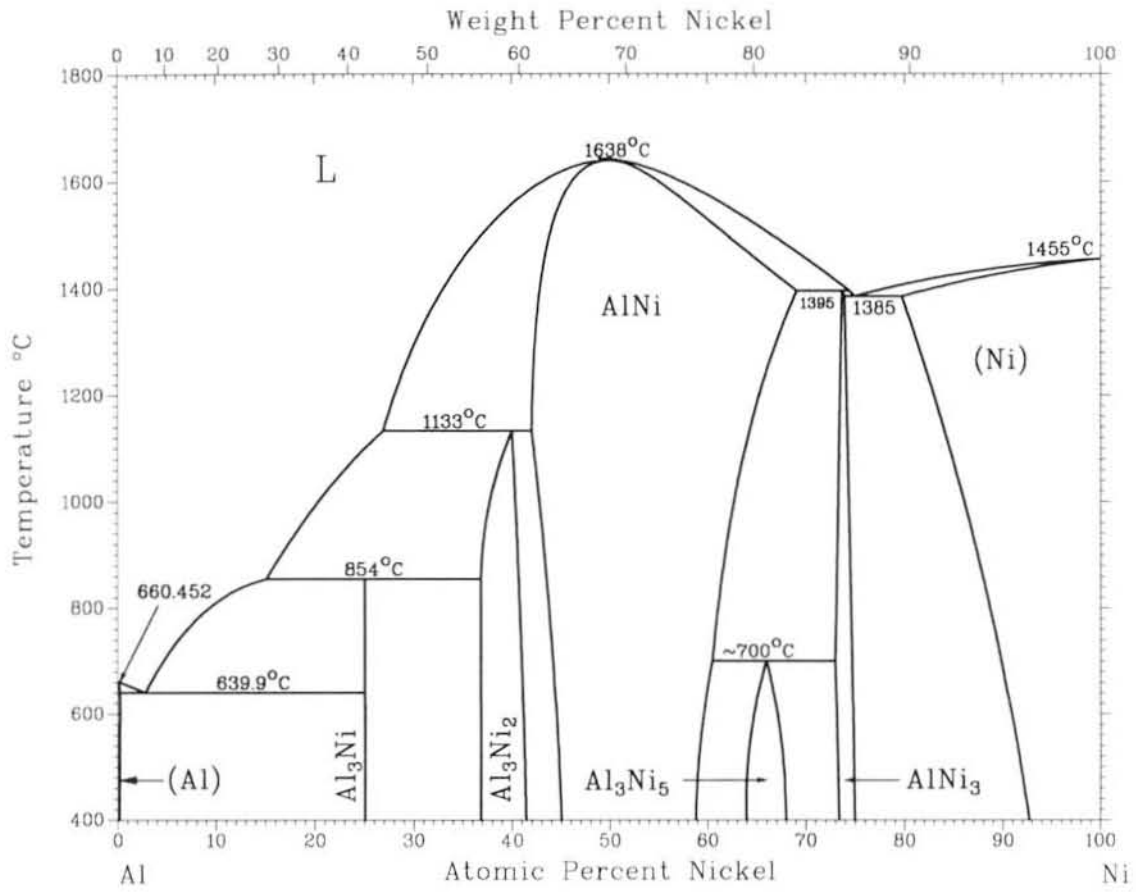


图 2.15 Ni-Al 平行状态图<sup>24)</sup>

表 2.6 固体 Ni-Al 合金の室温 (298.15K) での生成エンタルピー <sup>25)</sup>  
 $(1-x)\text{Al}(s) + x\text{Ni}(s) = \text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x(s)$

$x\text{Ni}$	Phase	$\Delta_f H$ (kJ/mol · K)
0.25	$\text{Al}_3\text{Ni}$	-37.85
0.368 (a)	$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	-55.50
0.40	$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	-59.05
0.415 (a)	$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	-60.50
0.451 (a)	$\text{AlNi}$	-66.65
0.500	$\text{AlNi}$	-71.65 ( $\pm 2.00$ )
0.592 (a)	$\text{AlNi}$	-57.10
0.640 (a)	$\text{Al}_3\text{Ni}_5$	-54.00
0.680 (a)	$\text{Al}_3\text{Ni}_5$	-48.05
0.734 (a)	$\text{AlNi}_3$	-41.00
0.759 (a)	$\text{AlNi}_3$	-37.55
0.930 (a)	(Ni)	-10.95

(a) Approximate phase boundaries.

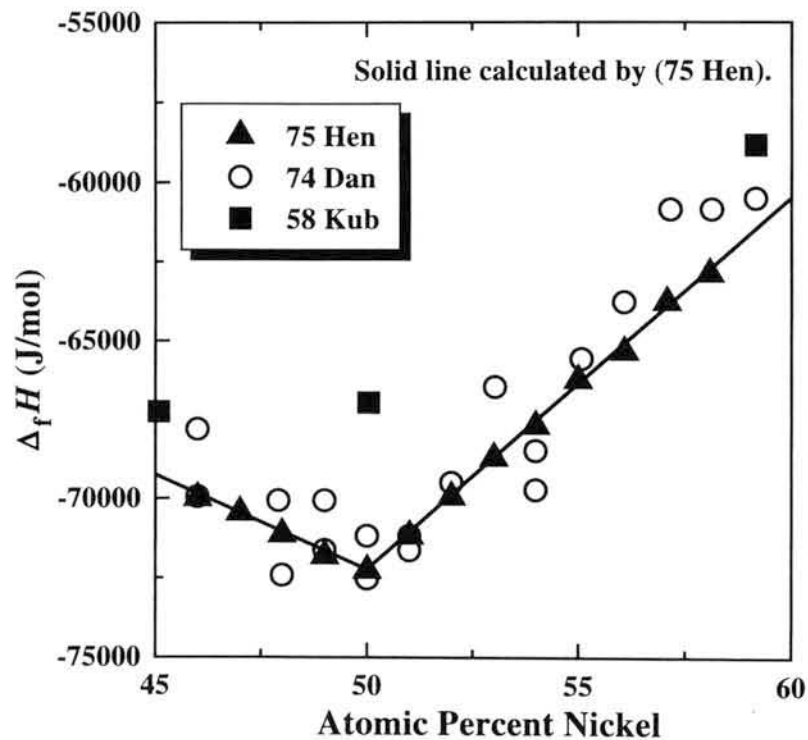


図 2.16  $\beta$ -NiAl の組成と生成エンタルピーの関係 <sup>25)</sup>

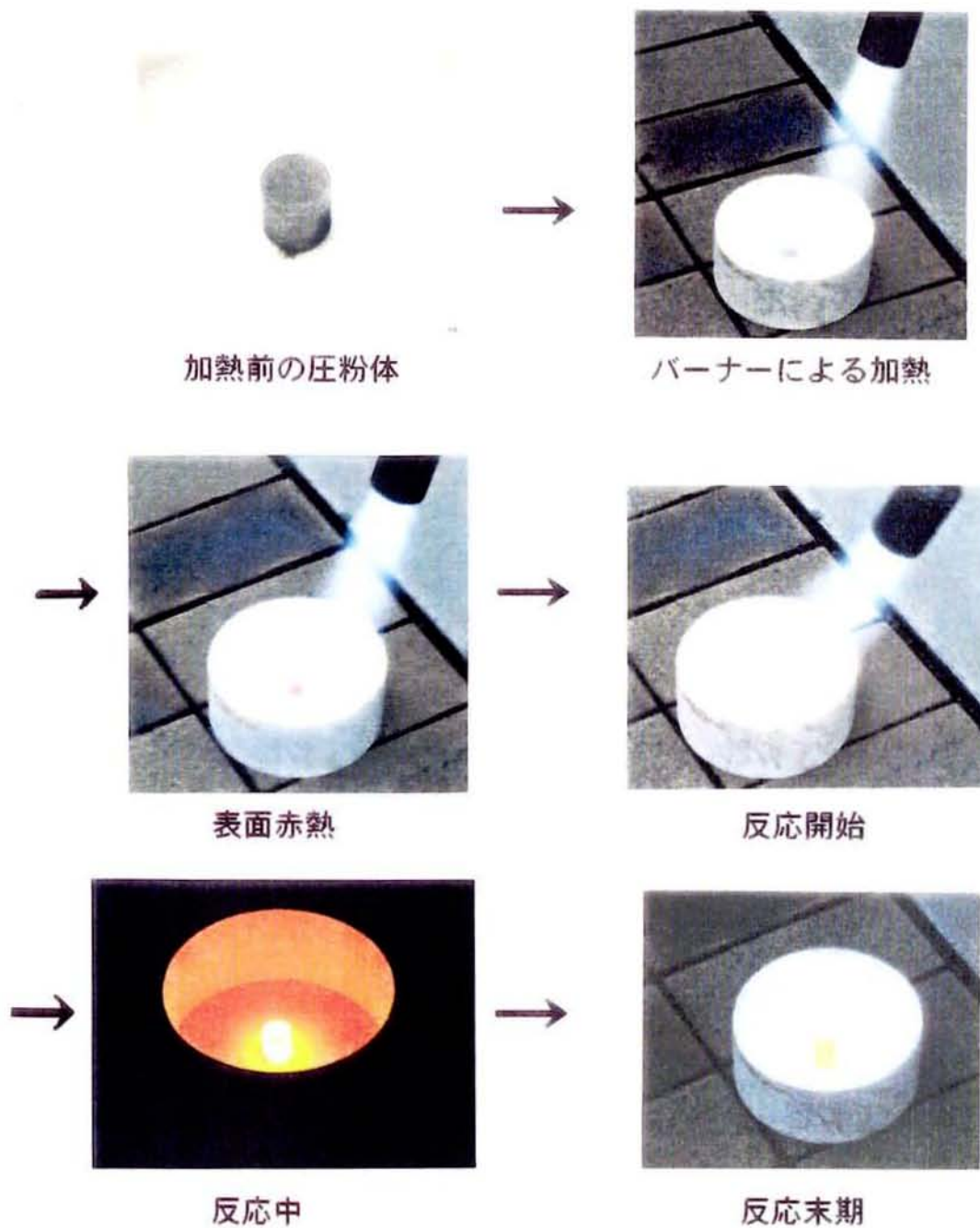


図 2.17 Ni+Al 圧粉体の SHS 反応例 (伝播燃焼合成)

プラズマジェットフレーム中で溶融した Al 粒子が下層の Ni あるいは NiCrAlY 層の Ni と SHS 反応して次々と堆積してゆくが、境界近傍では Ni リッチの NiAl か Ni<sub>3</sub>Al が存在し、次々に堆積してくる Al 溶融液滴粒子とこれらの化合物が反応し、次第に Al リッチの NiAl の堆積が増加し、最後には NiAl の組成範囲からはずれ NiAl は生成されず、Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> さらに、NiAl<sub>3</sub> の反応堆積物となると考えられる。この上に Ni または NiCrAlY を減圧プラズマ溶射することによって、Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> および NiAl<sub>3</sub> は Ni と SHS 反応して NiAl となると推定される。しかしながら、本実験条件での Al の減圧プラズマ溶射時間は 200s 程度であるため、Ni あるいは NiCrAlY 下地からの Ni の金属間化合物層への拡散は少なく、NiAl 層が得られる膜厚は制限される。さらに、NiAl 層を厚くするためには Al 粉末に Ni を添加した合金粉を使用するか、下層からの Ni の拡散を促進させるなどの条件を検討する必要があると考えられる。

また、本方法を応用することにより、他の金属間化合物多層膜を生成することも可能と考えられる。当然、SHS 反応させる金属の融点、蒸気圧、粒径および生成エンタルピーなどのパラメータの組み合わせが必要であり、条件の制約も考えられる。現段階では Ti/TiAl 系金属間化合物の多層膜生成も可能となっている。

#### 2.4.2 生成反応時間

溶射材料粉末がプラズマジェット中へ供給されたとき、その表面温度が瞬間的に融点  $T_s$  に達し、その状態が維持されたと仮定し、その後の粉末粒子内の温度分布を示す式として次式が誘導されている<sup>26)</sup>。

$$\frac{T}{T_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[ - \left( \frac{\alpha n \pi}{R} \right)^2 t \right] \quad (2.1)$$

ここで、

$T$ : 半径  $r$  の位置の温度

$R$ : 材料粉末半径

$\alpha$ : 温度伝導率 ( $\kappa / \rho C_p$ )

$t$ : 加熱時間

$\kappa$ : 粉末の熱伝導率

$C_p$ : 粉末の比熱

$\rho$ :粉末の密度

本研究でプラズマジェット中で粉末表面が融点以上で飛翔する時間は約  $6.7 \times 10^{-4}$ s 程度である。現在実用されている粉末の直径は十分小さく基材表面に熔融状態で衝突している。

つぎに微小な Al 熔融液滴粒子の反応時間について考察する。Hardt と Phung<sup>27)</sup>は原料粉末の幾何学的形状を簡単なモデルで仮定して、化学量論組成を考慮した拡散方程式から式(1)を導き、圧粉体の自己燃焼波の伝播速度  $v$  を計算した。

$$v^2 = \frac{2A}{d^2 C_p \rho S} \times D_0 \exp\left(\frac{-E^*}{RT_{ad}}\right) \quad (2.2)$$

ここで  $d$ :原料粉末の代表直径、

$C_p$ :生成物の比熱、

$\rho$ :生成物の密度、

$S$ :原料粉の化学量論組成比、

$A$ :定数、

$D_0$ :拡散係数

$E^*$ :化学反応の活性化エネルギー、

$R$ :ガス定数、

$T_{ad}$ :反応の結果、最終生成物が達する断熱温度である。

定数  $A$  を求めるために減圧プラズマ溶射で使用した粉末を化学量論組成の NiAl 組成比に混合し、圧粉体を作成、SHS 反応により値を求め、 $A=3.742 \times 10^{-8} \text{g} \cdot \text{J/mol} \cdot \text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$  と計算された。さらに  $d=50 \mu\text{m}$  とすると反応の伝播速度は  $v=1.2 \times 10^3 \text{m/s}$  と計算された。代表直径  $50 \mu\text{m}$  の Al 熔融液滴粒子 1 個の反応時間は  $4.17 \times 10^{-3} \text{s}$  となる。しかしながら、これはあくまで Al 熔融液滴粒子が静止した状態で SHS 反応する場合である。実際にはプラズマジェット流中にあるため、飛翔速度は粒子径、基材までの溶射距離によって非線形に変化し、最高速で  $300 \sim 350 \text{m/s}$ <sup>28)</sup>である。本研究で溶射したノズルから基材までの距離は  $170 \text{mm}$  であり、文献から推定すると基材衝突時の Al 熔融液滴粒子の速度は約  $150 \text{m/s}$  である。溶射 Al 粒子の基材表面での基本的反応プロセスは、衝突、扁平、SHS 反応、凝固、冷却の過程となる。図 2.18 にこの反応プロセスの模式図を示す。Al 熔融液滴粒子は基材表面に衝突した瞬間、その粒子が持つ運動エネルギーが変化し、放射状に扁平し、熱エネルギーが基材側に奪われるが、変形は持続し、SHS 反応時間が相対的に変形に要す



る時間よりは長いため、見かけ上、ほぼ変形した後に SHS 反応が進行すると考えられる。Al 溶融液滴粒子径を  $50\ \mu\text{m}$ 、基材に衝突時の飛翔速度を  $150\text{m/s}$  と仮定すると、扁平状に変形するために要する時間は  $3.3 \times 10^{-7}\text{s}$  となる。また、扁平溶融液滴粒子の厚さを  $5\ \mu\text{m}$  とすると、反応時間は  $4.17 \times 10^{-3}\text{s}$  となる。

これらの結果から、Al 溶融液滴粒子が SHS 反応によって短時間で NiAl となるため、基材が Al の融点以上に加熱されているにもかかわらず、流れ落ちることがなく、急速に凝固することが説明される。

さらに、本研究による金属/金属間化合物多層膜は、高融点の金属間化合物粉末を使用しなくても形成される利点がある。

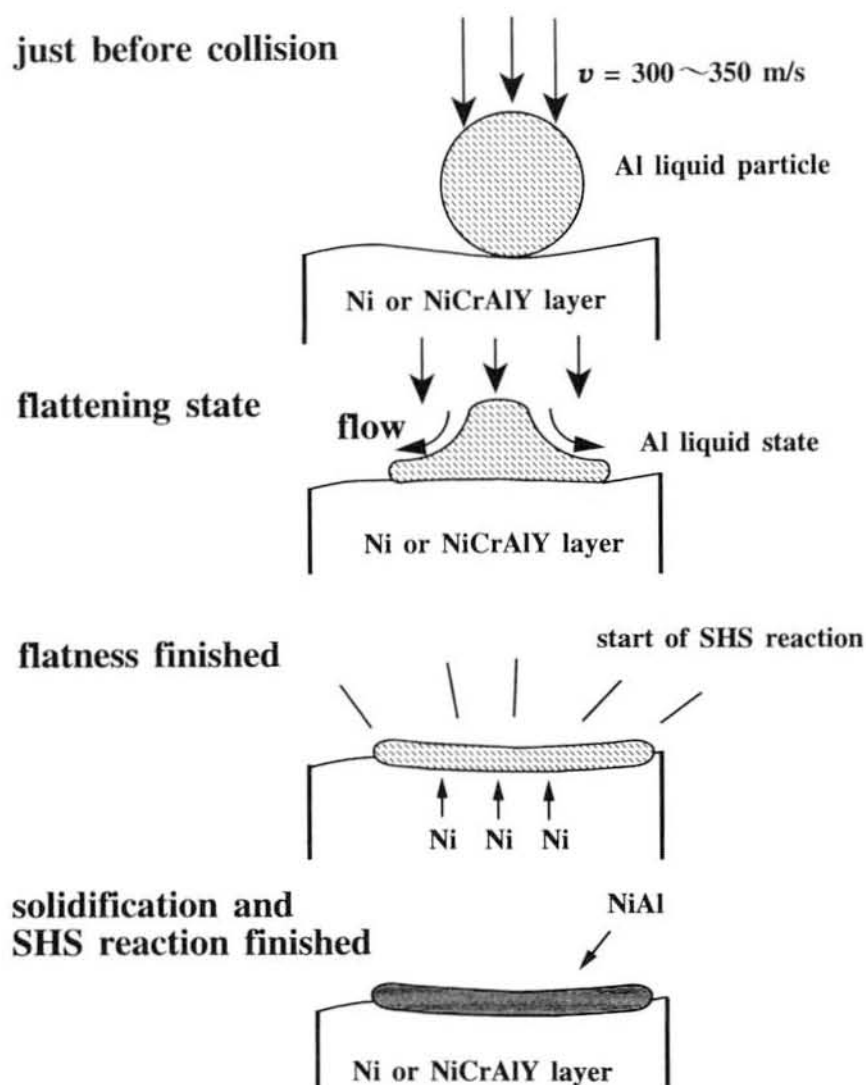


図 2.18 LPPS による SHS 反応の模式図

## 2.5 結 言

Ni(または NiCrAlY)粉末と Al 金属素粉末を使用した減圧プラズマ溶射法により Ni(または NiCrAlY)/NiAl 多層膜を生成するとともに、その基本的生成機構を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) NiAl 金属間化合物層が生成される機構は、SHS 反応によることが、温度測定と反応による熔融液滴粒子の Ni(NiCrAlY)堆積層への衝突の瞬間の発光現象および示差熱分析(DTA)から確認された。減圧プラズマ溶射によってこの反応が開始する条件として、基材表面の Ni(NiCrAlY)層を Ni-Al の共晶温度 913K 以上に加熱することが必要であることを明らかにした。

(2) このとき、熔融液滴粒子の飛翔速度と基材へ衝突した瞬間の扁平挙動を考慮すると、直径が 50  $\mu\text{m}$ 、扁平後の厚さを 5  $\mu\text{m}$  と仮定したときの Al 溶液滴粒子の反応時間は非常に短時間で NiAl に凝固するため、Al の融点以上に基材が加熱されても流れ落ちることなく安定して金属間化合物膜が形成される。

(3) 基材表面の温度を適切な冷却時間によって管理し、この方法を繰り返すことによって金属/金属間化合物の多層膜が作製可能であり、100 層までの積層を確認した。また、他の金属間化合物、例えば Ti/TiAl などへの適用も可能であることを示した。

## 参考文献

- 1) A. Bose, B. H. Rabin and R. M. German: Powder Metallurgy International, **20**(1988), 25.
- 2) V. Hlavacek: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **70**(1991), 240.
- 3) R. M. German: Met. Trans. A, **23A**(1992), 1455.
- 4) C. Nishimura and C. T. Liu: Scripta Met. Mat., **26**(1992), 381.
- 5) 宮本欽生, 山田 修, 小田原修: 日本金属学会報, **32**(1993), 845.
- 6) S. Miura and C. T. Liu: Intermetallics, **2**(1994), 297.
- 7) 磯貝宏道, 秋山友宏, 八木順一郎: 日本金属学会報, **60**(1996), 640.
- 8) 材料技術研究会 編: “表面改質総覧”, (1993), 31.
- 9) 蓮井 淳, 溶射技術 別冊, (1987), 41.
- 10) 日本工業規格: H 8200, (1986), 20.
- 11) 古賀正実知: 溶射技術, **9** (1989), 98.

- 12) S. Sampath, B. Gudmundsson, R. Tiwari and H. Herman: "Thermal Spray Research and Applications" , (1991), 3567.
- 13) S. Sampath, R. Tiwari, B. Gudmundsson and H. Herman: Scripta. Metall. Mater., **25**(1991), 1425.
- 14) S. Sampath, R. Tiwari and Herman: "Microstructure Design by Solidification Processing" , (1992)p.151, The Minerals, Metals & Materials Society.
- 15) 伊藤義康, 斉藤正弘: 機械の研究, **44**(1992), 257.
- 16) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生, 本多啓三: 材料, **43**(1994), 690.
- 17) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生: 日本機械学会論文集, **A-60**(1994), 141.
- 18) 伊藤義康, 斉藤正弘, 原田良夫, 竹内純一: 材料, **44**(1995), 1361.
- 19) 伊藤義康, 斉藤正弘, 原田良夫, 竹内純一: 材料, **45**(1996), 224.
- 20) 伊藤義康, 田村雅貴, 高橋康夫: 材料, **45**(1996), 1211.
- 21) 滝澤秀一, 米浜敬祐, 杉本公一, 小林光征: 材料, **46**(1997), 1436.
- 22) 古賀正実知: 溶射技術, **9**(1989), p.100.
- 23) 海江田義也, 太田口稔, 小黑信高: 金属材料技術研究所研究報告集, **16**(1994), 225.
- 24) P. Nash Ed., " Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys " , ASM International, (1991), 3.
- 25) P. Nash Ed., " Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys " , ASM International, (1991), 8.
- 26) A. P. Hardt and P. V. Phung: Combution and frame, **21**(1973), 77.
- 27) 蓮井 淳: 溶射技術 別冊, (1987), 44.
- 28) 荒田吉明, " セラミックスの溶射と応用 " , 日刊工業新聞社, (1990), 52.

## 第 3 章

### NiAl 系多層膜の構造

## 第3章 NiAl系多層膜の構造

### 3.1 緒言

Ni+Al のボールミルによる混合粉末の減圧プラズマ溶射で得られた金属間化合物相は、溶射のままではポイドが多く、また、完全に $\beta$ -NiAl 相とならないため、真空炉での熱処理による拡散反応によって均一にしなければならないなど問題点も多い<sup>1)・2)</sup>。しかしながら本研究においても、石田らの研究によって引張試験において数%の伸びが得られている $\beta$ -NiAl/ $\gamma$ -Ni の2相組織となる<sup>3)~7)</sup>Ni-Al-Co、Ni-Al-Fe 合金の適用は可能と考えられる。Ni-Al-X3 元系状態図において、Fe、Co、Cr、Mn、などを添加すると $\gamma/\beta$ 平衡が出現し、延性に富む $\gamma$ 相を少量混在させることにより、 $\beta$ 相の熱間加工性や室温延性が向上している<sup>8)</sup>。ただし、単純なボールミルによる混合粉では減圧プラズマ溶射法による良好な皮膜の形成が困難であり、第3元素を添加したメカニカルアロイング(MA)粉末として準備しなければならないと思われる<sup>8)</sup>。しかし、本研究では装置の関係で MA 粉末の作成が困難であったために、MA 粉末による減圧プラズマ溶射法の実験は今後の課題とした。

そこで、第2章で述べたようにデュアルスプレー法を応用して、多層膜による NiAl 層作製法を考案した。これによって得られた Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜の微細な断面構造を金属顕微鏡、EPMA、原子間力顕微鏡および電界放射形透過電子顕微鏡により詳細に検討した結果、後者の場合、 $\beta$ -NiAl 層が NiCrAlY との境界に Cr リッチ層が存在し、延性改善皮膜の可能性が得られた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試験片

第2章で示された方法により Ni/NiAl 及び NiCrAlY/NiAl 多層膜を作成した。多層膜層はそれぞれ5層、計10層とした。コーティングされた試料を基材ごとマイクロ切断機で切断後、試料埋め込み樹脂(EPOMET)で21MPaに加圧、423Kに加温して4分間保持後取り出した。顕鏡面を、エメリーペーパーで#150→#800まで湿式研磨を行い、粒径0.3 $\mu$ mのアルミナ研濁水を滴下しながらバフ研磨を行った。

断面構造の観察には金属顕微鏡(オリンパス光学工業製 PMG3)、X線マイクロアナライ

ザー（島津製作所製 EPM810）、原子間力顕微鏡（デジタルインスツルメンツ社製 Nano Scope III a）および電界放射形透過電子顕微鏡（日本電子製 JEM-2010F）を用いた。断面組織の観察には、研磨のままとマープル試薬（硝酸銅 4g、塩酸 20ml、蒸留水 20ml）によるエッチング後の両方を併用した。透過電子顕微鏡用の試料は厚さ約 0.5mm まで研磨後、多層膜部をイオンミリング装置で薄片試料に仕上げた。

### 3.2.2 EPMA 定量計算

濃度未知な試料と既知な試料（標準試料）中のある元素の重量濃度をそれぞれ  $C_{unk}$ 、 $C_{std}$  とすると、同じ条件下で得られた特性 X 線強度  $I_{unk}$ 、 $I_{std}$  との間には、基本的に次式のよ  
うに比例関係が成立する<sup>9)</sup>。

$$\frac{C_{unk}}{C_{std}} = \frac{I_{unk}}{I_{std}} \quad (3.1)$$

しかしながら、実際に計測される X 線強度は様々な要因で比例性がくずれており、正確には次のように表される。

$$\frac{C_{unk}}{C_{std}} = \frac{I_{unk}}{I_{std}} \cdot f(\text{ZAF}) \cdot f(\text{OTHER}) \quad (3.2)$$

ここで、 $f(\text{ZAF})$  と  $f(\text{OTHER})$  は未知試料と標準試料の試料性質が異なることにより生ずるファクタで、試料状態や分析条件で変化する。

$f(\text{ZAF})$  は Z:原子番号効果(atomic number effect)、A:吸収効果(absorption effect)、F:蛍光励起効果(fluorescence effect)によるものである。Z は入射電子の X 線発生寄与率、A は試料自身による X 線吸収度合、F は試料内で発生した他の X 線による励起の度合を表し、これが未知試料と標準試料で異なることを補正する補正率が  $f(\text{ZAF})$  である。

$f(\text{OTHER})$  はその他のファクタであり、試料表面形状、密度効果、析出効果及び水素、ヘリウムの存在影響などによる。

$f(\text{ZAF})$  は補正ファクタ  $G_Z \cdot G_A \cdot G_F$  により計算される。それぞれのファクタは独立であるが、一般に A の吸収効果が大きいいため  $G_A \rightarrow G_Z \rightarrow G_F$  の順に計算した。

#### (1)吸収補正

吸収補正法として次の Philbert の方法を使用した。X 線の発生関数を  $F(\gamma)$  とすると

$$F(\gamma) = \frac{1}{(1 + \gamma/\sigma) \{1 + h(1 + \gamma/\sigma)\}} \quad (3.3)$$

吸収が全くないときには  $F(0)$  は

$$F(0) = \frac{1}{1+h} \quad (3.4)$$

したがって、吸収関数  $f(\gamma)$  は

$$f(\gamma) = \frac{F(\gamma)}{F(0)} = \frac{1+h}{(1 + \gamma/\sigma) \{1 + h(1 + \gamma/\sigma)\}} \quad (3.5)$$

標準試料と未知試料の  $f(\gamma)$  が求まれば

$$G_A = f(\gamma)_{std} / f(\gamma)_{unk} \quad (3.6)$$

により吸収補正ファクタ  $G_A$  が得られる。

$h$ 、 $\sigma$ 、 $\gamma$  は実験的に次のように与えられる。

$$h = 1.2A/Z^2 \quad (3.7)$$

$$\sigma = \frac{4.5 \times 10^5}{E_0^{1.65} - E_E^{1.5}} \quad (3.8)$$

$$\gamma = \mu \cdot \operatorname{cosec} \phi \quad (3.9)$$

ここで  $Z$  は原子番号、 $A$  は原子量、 $E_0$  は加速電圧、 $E_E$  は X 線最小励起電圧、 $\mu$  は質量吸収係数、 $\phi$  は装置に固有な X 線取り出し角度

## (2) 原子番号補正

原子番号補正は次式の Pool-Thomas 法を使用した。

$$G_z = \frac{S_{unk} \lambda_{unk}}{S_{std} \lambda_{std}} \quad (3.10)$$

$S$  と  $\lambda$  は原子番号に対して実験値のグラフとして与えられている。

## (3) 蛍光励起補正

蛍光励起補正は次式の Reed 法を使用した。

$$G_F = \frac{1}{1 + \gamma_{cx}} \quad (3.11)$$

ここで、 $\gamma_{cx}$  は励起係数

### 3.2.3 原子間力顕微鏡 (AFM) タッピングモードによる測定

走査型トンネル顕微鏡 (STM) の欠点を克服した原子間力顕微鏡 (AFM) は、プローブと試料表面を構成する原子の間に働く原子間反発力 (電子軌道に関するパウリの排他原理に基づく) およびファンデルワールス引力を利用している。本研究により NiAl 層断面エッチングの観察には表面の凹凸像を正確に測定するために次に示すタッピングモード<sup>10)</sup>で観察を行った。

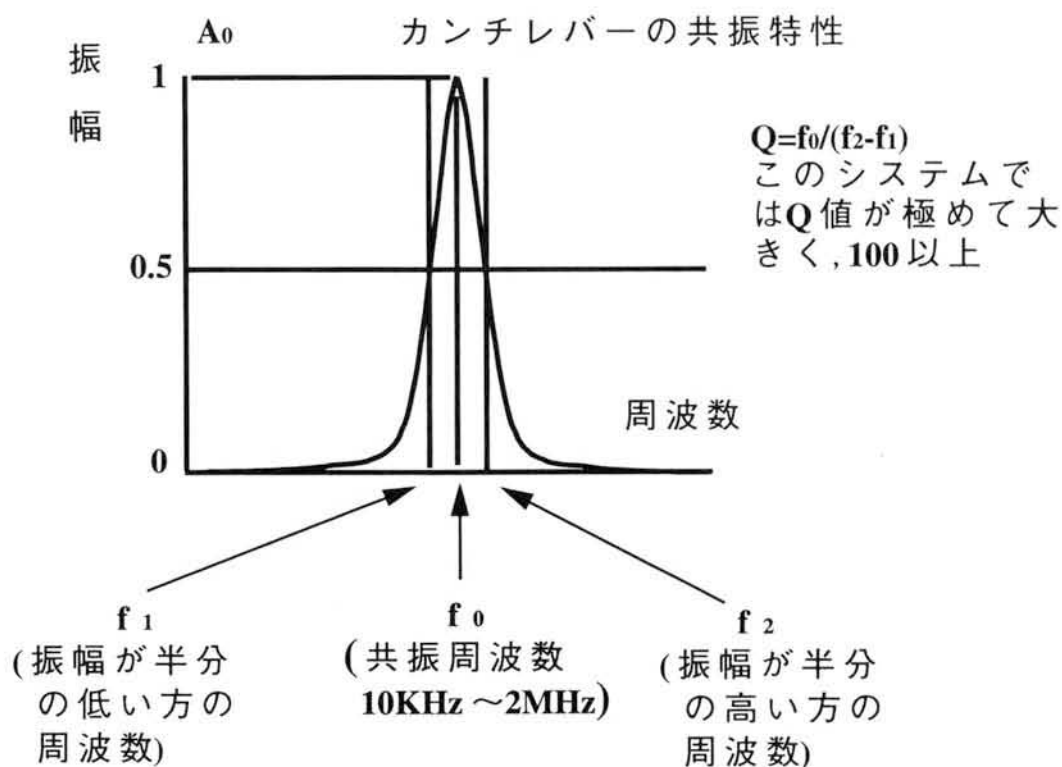
一般に原子間力顕微鏡では微細なカンチレバーに形成した先端が鋭いプローブと試料表面間に働く原子間力をカンチレバーの微小なたわみを半導体レーザーの反射光を4分割したディテクターで検出して凹凸像に変換している (コンタクトモード)。一方ノンコンタクト AFM は、カンチレバーを微小振幅で加振しながら試料表面に接近させ、プローブと試料表面間に作用する微弱なファンデルワールス引力を検出する。この時、プローブと試料表面の相互作用による力勾配がカンチレバーのバネ定数を変え、その共振周波数をシフトさせる。この共振点のシフトにより、加振源に対するカンチレバーの応答が変化し、その変化量を検出することによって試料表面を観察する。通常、水平方向の走査を行いながら、プローブと試料表面間隔を調整し、予め決めた共振点からのシフト量を一定に保持することによって、観察が実現する。図 3.1 に示すように、この周波数シフトは、それがおよぼす加振振幅の変化によって間接的に測定される。そのため、高 Q 値のカンチレバーを使用し、振幅対周波数曲線は、共振周波数近傍で非常に急峻な特性を示す。

ファンデルワールス力は極めて微弱なため、カンチレバーの共振点をシフトさせるためには、カンチレバーを測定可能な力勾配の圏内で加振する必要があるため、加振振幅は極めて小さくする必要がある。したがって、ノンコンタクトモードの分解能は、プローブの試料表面からの距離にほぼ等しく、10nm 以下となる。しかしながら、大気中観察で、プローブを試料表面にかなり接近させると、試料表面上の通常存在する液層の表面張力の影響を受けてしまう。

これらの欠点を克服する方法としてタッピングモードの AFM を利用した。図 3.2 では、加振振幅が小さい場合、プローブが試料表面に近づくと、液層につかまり、突然、振動が停止してしまう。加振振幅をもっと大きくして、20nm 以上にすると、カンチレバーは十分なエネルギーをもち試料表面には付着しない (図 3.3)。プローブが試料表面をたたくことによってフィードバック・ループの動作点として使用できる減衰振幅領域が広くとれる。図 3.4 にブロックダイヤグラムを示す。プローブが十分試料表面から離れているとき



は相互作用のない自由振幅で振動し、試料表面に近づくと、試料表面をたたくことによつて、加振振幅の減衰をもたらす。この変化量は RMS 値の減少として測定できる。この変化した振幅をセットポイントして、プローブを面方向で走査しながら、プローブの高さをフィードバックで調節して、RMS セットポイントを一定に保持することによって表面像が得られる。



カンチレバーを加振し、その探針がサンプル表面の引力を検出すると  $f_0$  の振幅が  $A'_0$  に変化する

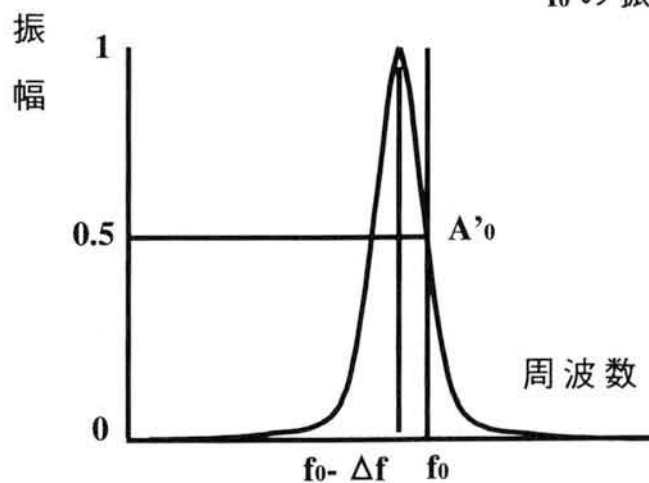


図 3.1 カンチレバーの加振振幅対周波数曲線

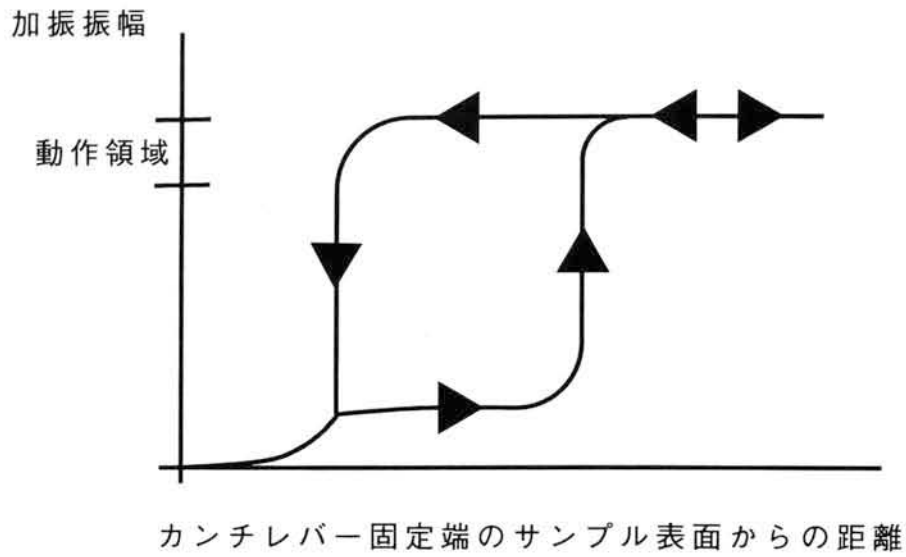


図 3.2 自由振幅が小さい( $< 10\text{nm}$ )場合の振幅対距離曲線

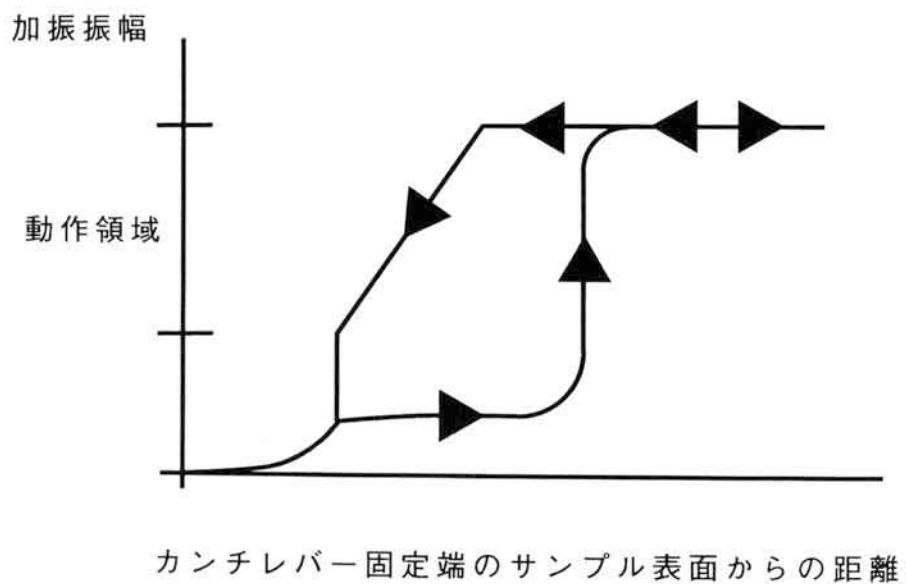
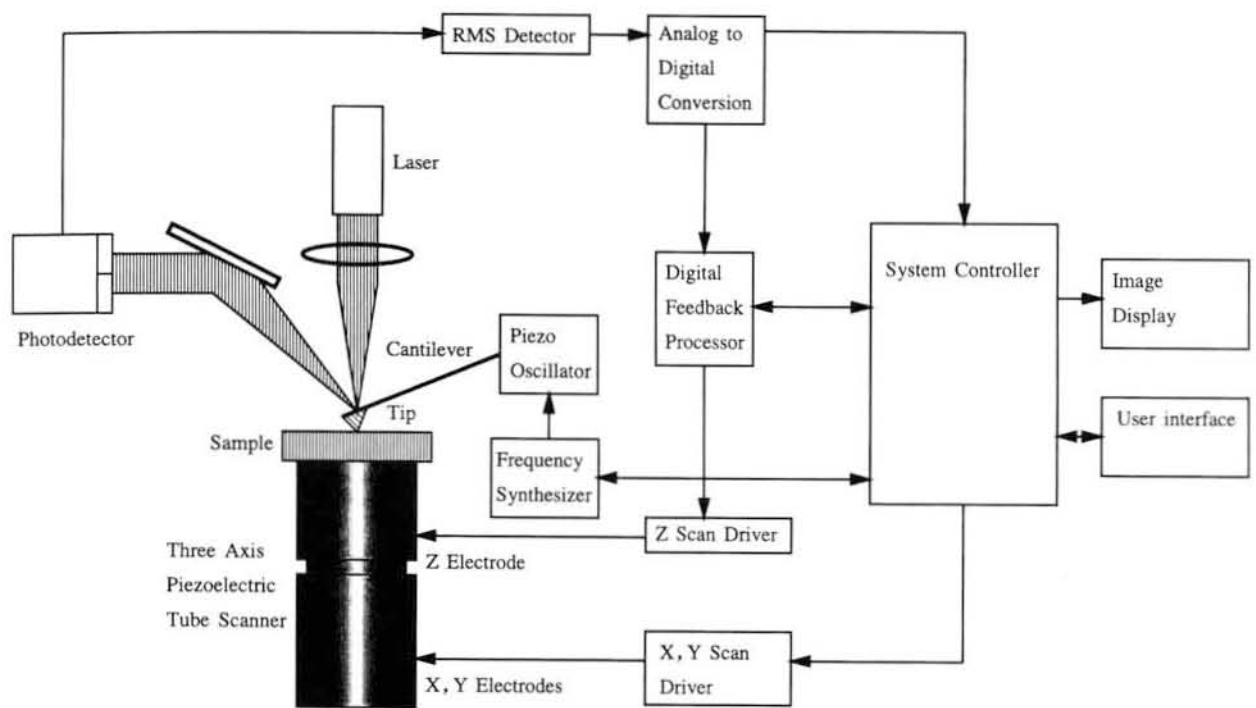


図 3.3 自由振幅が大きい( $> 20\text{nm}$ )場合の振幅対距離曲線



Block Diagram of Tapping mode AFM

図 3.4 タッピングモード AFM のブロックダイアグラム

このタッピングモードで AFM が試料に及ぼす力を考える。カンチレバーが試料からの力の及ばない自由振幅  $A_0$ 、エネルギー  $E_0$  で振動しているとする。プローブがタッピング・モードの動作に入ると、振幅とエネルギーは各々  $A (< A_0)$ 、 $E (< E_0)$  に減少する。ここで、試料が存在しなかったと仮定すると、エネルギーと振幅は振動サイクル毎に増大していく。

各々の増加分は、

$$\Delta E = \frac{E_0 - E}{Q} \quad (3.12)$$

$$\Delta A = \frac{A_0^2 - A^2}{2AQ} \quad (E = \frac{1}{2} KA^2 \text{ より}) \quad (3.13)$$

実際には試料が存在し、振幅  $A$  は保持される。つまり、この振幅の増加分  $\Delta A$  が、振動サイクルごとに減衰を受ける。

試料に及ぼす最大タッピング力は、

$$F_{\max} = K \Delta A \quad (K = \text{カンチレバーのバネ定数}) \quad (3.14)$$

ここで以下の数値を代入すると、

$$\begin{aligned} A_0 &= 20\text{nm}, & Q &= 100 \\ A &= 10\text{nm}, & K &= 1 \sim 10\text{N/m} \\ \Delta A &= \frac{A_0^2 - A^2}{2AQ} = 0.15\text{nm} \end{aligned} \quad (3.15)$$

この値は原子 1 個程度の減衰を受けることを意味する。

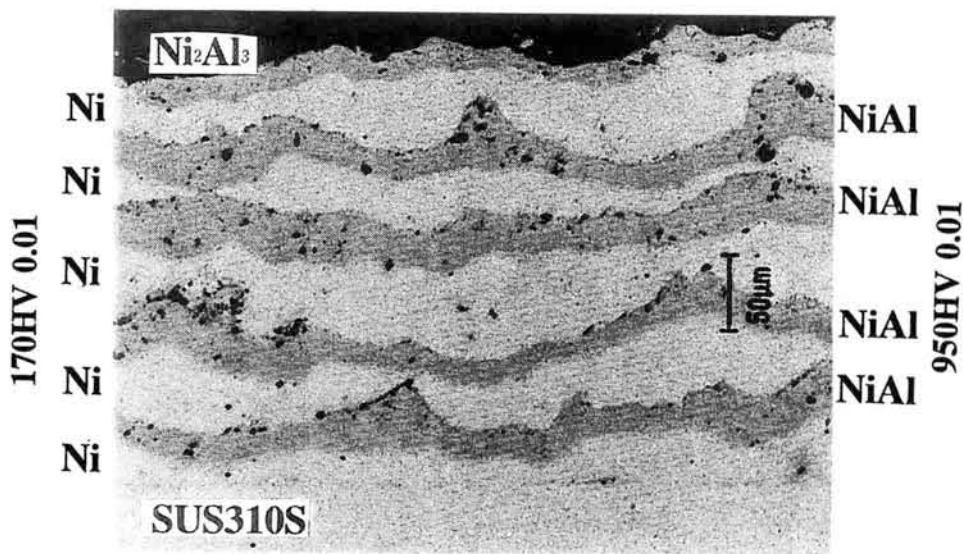
$$\therefore F_{\max} = K \Delta A = 0.15 \sim 1.5\text{nN}$$

すなわち、この程度の力では今回の試料にダメージを与えることはない。

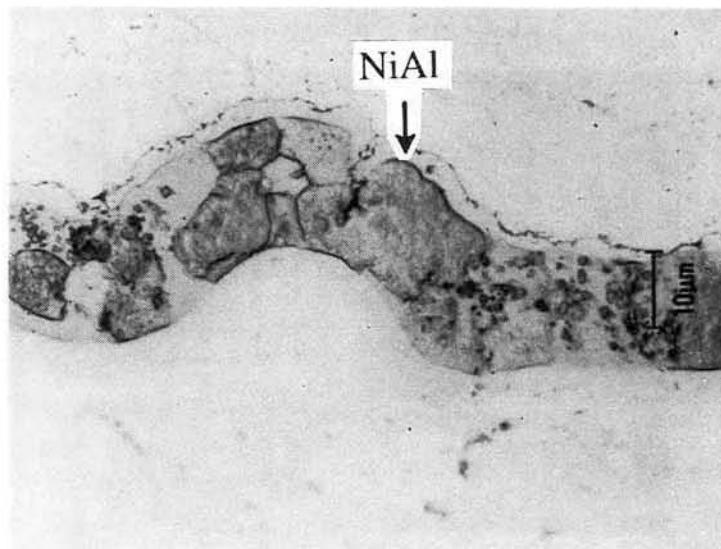
### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 多層膜の金属組織およびEPMAによる分析

Ni 粉末と Al 粉末を交互に溶射して作成した多層膜の断面写真を図 3.5 に示す。写真中でグレーの層が NiAl 層であり、これは XRD の分析結果から確認された。しかしながら、写真からも明らかなように、多数のボイドが発生している。また、マーブル試薬によるエッチング組織から NiAl 層の結晶粒の大きさは  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  であった。種々の組成比の Mn、Ti、Cr 等と Al のボールミルによる混合粉と Ni で減圧プラズマ溶射による多層膜を試験してみたが、ボイドの発生を完全には回避できなかった。



(a) 研磨のまま



(b) エッチング

図 3.5 Ni/NiAl 多層膜の断面組織

そこで、アンダーコーティング粉末材として一般的な NiCrAlY 粉末を Ni 粉末に代えて同様な溶射実験を行った。断面の研磨のままの状態を図 3.6 に示す。写真のグレーの層が Al 粉末を減圧プラズマ溶射したときに生成された NiAl 層である。また、やや白い層は NiCrAlY 層である。NiAl 層と NiCrAlY 層界面には中間層が観察される。Ni/NiAl 多層膜と比較して、ポイドの発生が少なく比較的良好な多層膜が作成された。また、エッチングされた NiAl 層には微細な結晶粒組織が観察され、NiCrAlY 側界面にはその組織は観察されない。

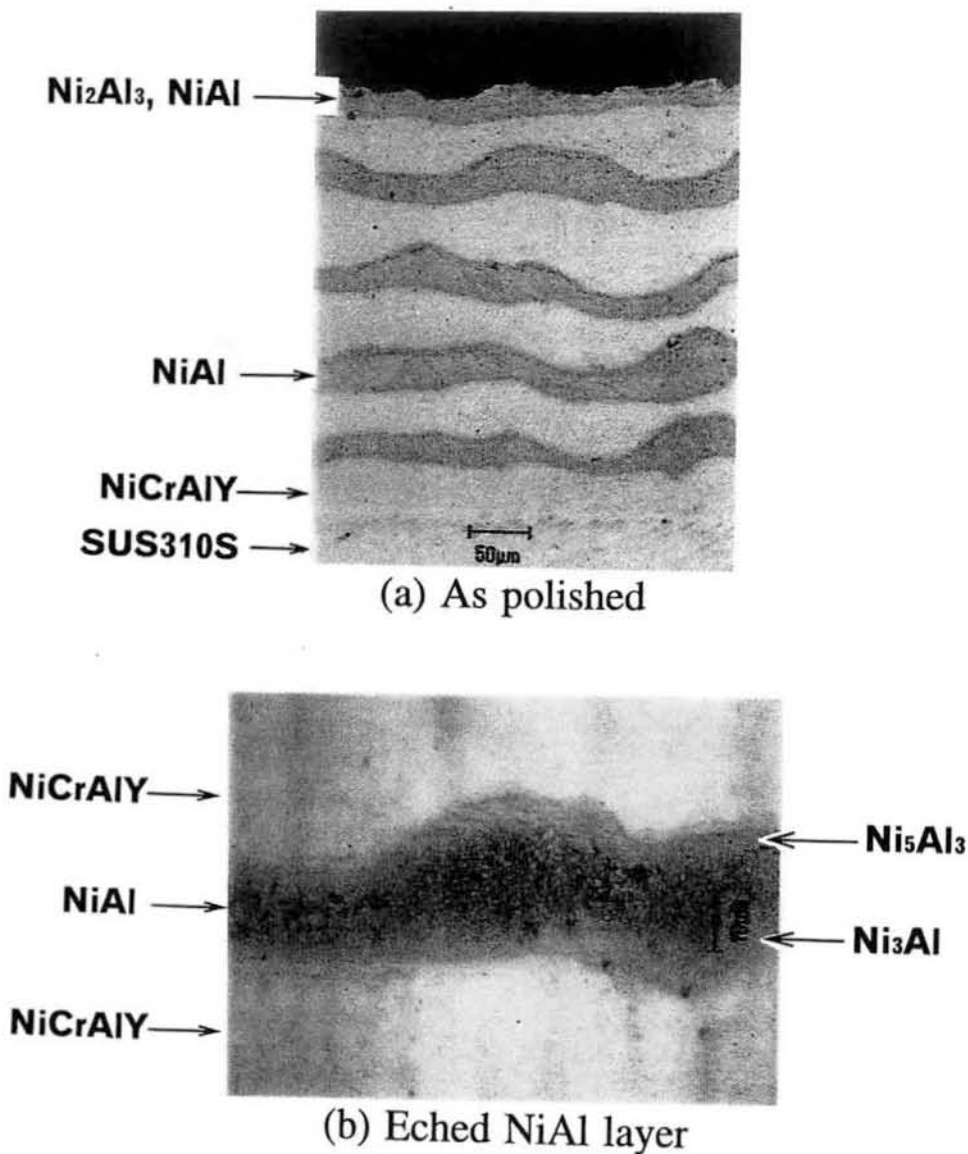


図 3.6 NiCrAlY/NiAl 多層膜の断面光学顕微鏡像、(a)研磨のまま、(b)エッチング

図 3.7 に NiCrAlY/NiAl 多層膜断面の EPMA 面分析結果を示す。NiAl 層には明らかに、Ni および Al が分布していることがわかる。また、Cr および Y も若干 NiAl 層内部に分布している。さらに NiAl 層をライン分析した例を図 3.8 に示す。

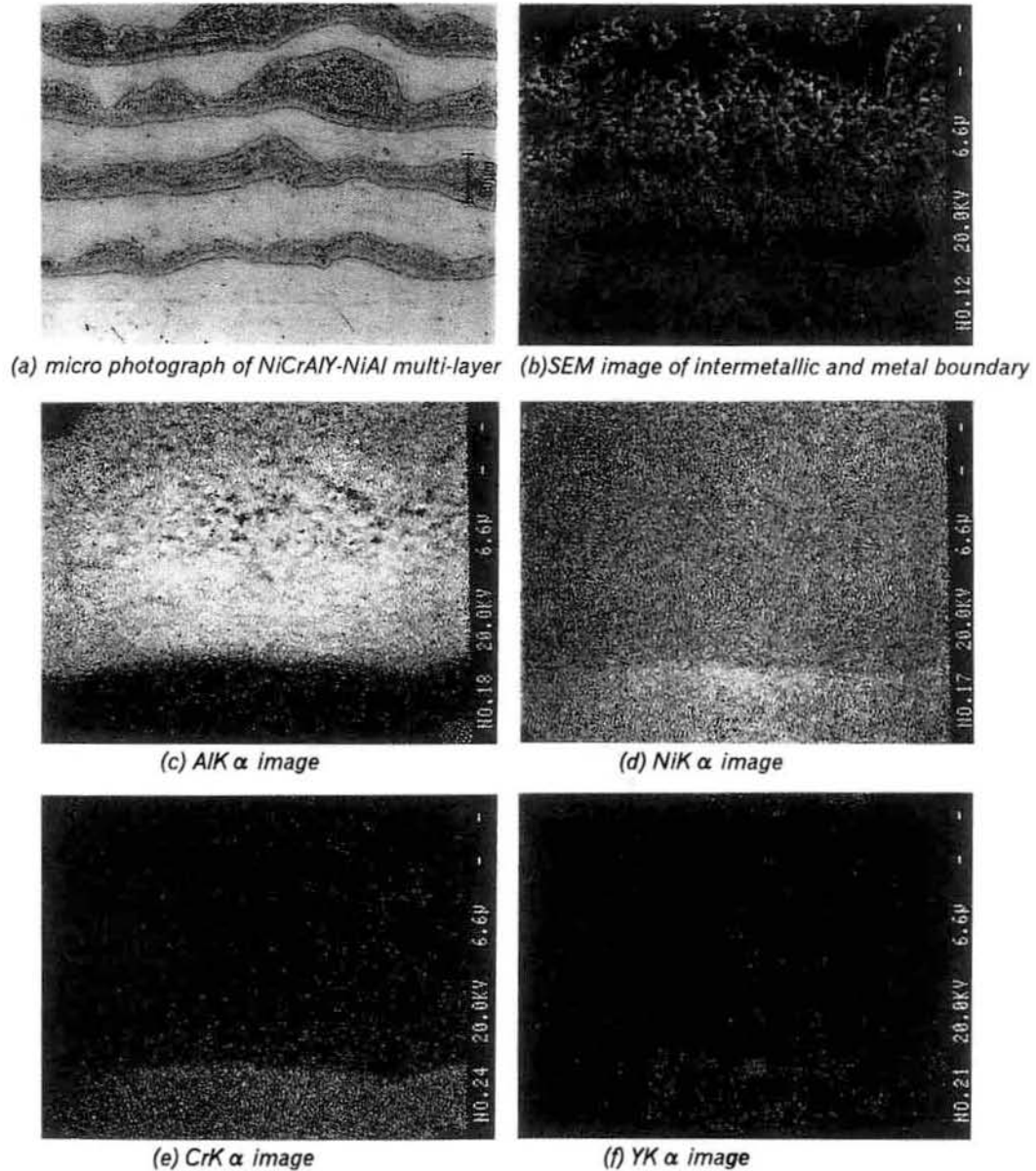


図 3.7 NiCrAlY/NiAl 多層膜の EPMA 分析結果、(a) 光学顕微鏡像、(b) NiAl 層 SEM 像、(c) Al-K  $\alpha$  像、(d) Ni-k  $\alpha$  像、(e) Cr-k  $\alpha$  像、(f) Y-k  $\alpha$  像

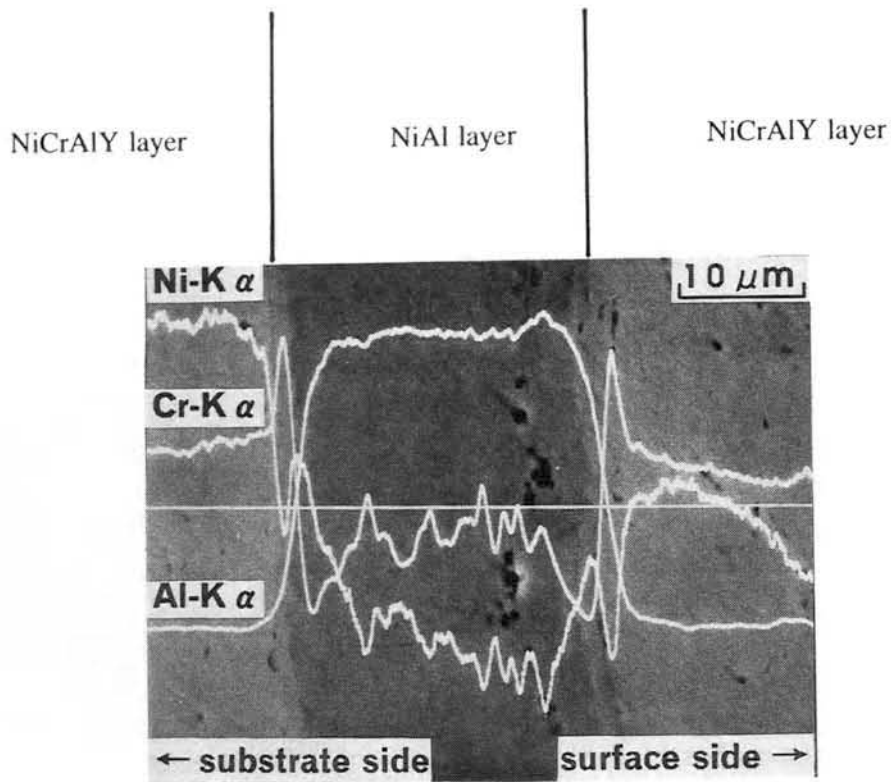


図 3.8 NiCrAlY/NiAl 多層膜 EPMA ライン分析結果

表 3.1 NiCrAlY/NiAl 多層膜 NiAl 層各部の EPMA による定量分析結果 (at.%)

Analysis region	Ni	Al	Cr
NiCrAlY layer	73.6	9.1	17.3
Interface of NiCrAlY-NiAl at substrate side	65.6	14.2	20.2
Center of NiAl layer	45.8	49.7	4.5
Interface of NiCrAlY-NiAl at surface side	50.6	26.4	23.0

図 3.8 の分析結果から、Cr が各層界面に濃縮していることが分かる。Ni/NiAl 多層膜と比較して NiAl 層の Al の濃度分布は均一である。一方 Ni は基材側 NiCrAlY 界面で減少し、一旦増加し減少している。また、表面側の NiCrAlY 層との界面近傍で再び増加している。



表 3.1 に多層膜の各領域での EPMA による定量分析結果を示す。このときの電子ビーム径は  $1\ \mu\text{m}$  であり、実験方法で示した ZAF1 補正計算を行い求めた。Y については微量であるため、定量計算値からは除いた。この結果から、NiCrAlY/NiAl 界面には Cr が 20at.% 以上も濃縮していることがわかる。定量値から、基材側界面には Ni-Cr 固溶体と  $\text{Ni}_3\text{Al}$  が、また表面側界面には  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  と Ni-Cr 固溶体が存在すると考えられる。また、NiAl 層にも Cr が含まれていることがわかる。

図 3.9 に NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の微細組織の SEM 像と Cr-K  $\alpha$  像を示す。 $\beta$ -NiAl 相の微細な結晶粒界に Cr-Al 系金属間化合物が分布している。XRD の結果から、この化合物は  $\text{Cr}_2\text{Al}$  であると同定された。また、 $\beta$ -NiAl 相の結晶粒の大きさは、基材側で約  $1\ \mu\text{m}$ 、表面側で約  $2\ \mu\text{m}$  である。この粒径の差は SHS 反応開始温度が表面側で上昇すること、及びその後の NiCrAlY コーティング時の加熱に起因する結晶粒の成長が影響していると推察される。

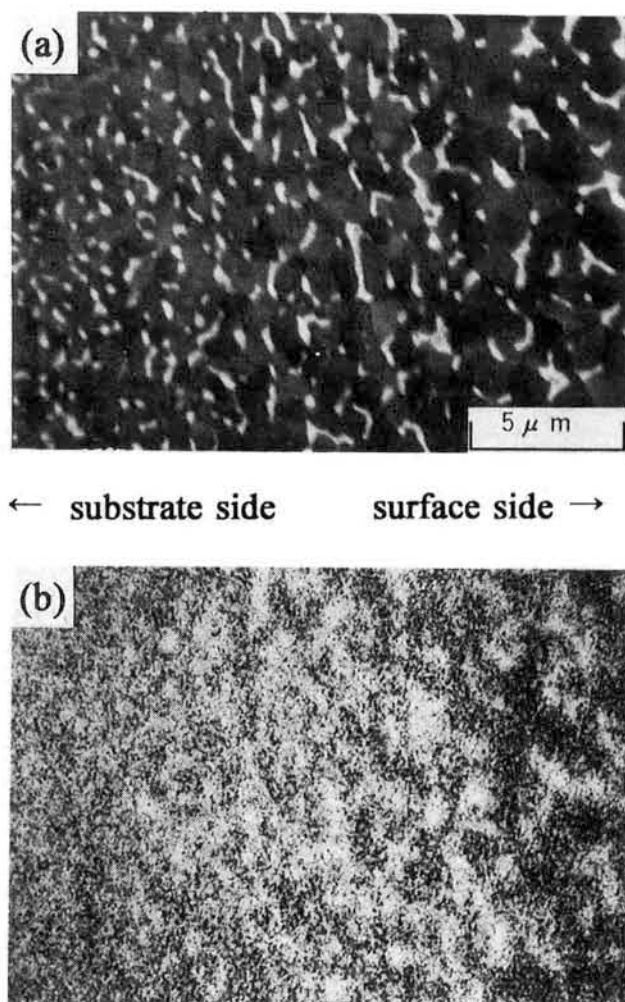


図 3.9 NiCrAlY/NiAl 多層膜中の NiAl 層の微細結晶 (a)SEM 像、(b)Cr-K  $\alpha$  像

### 3.3.2 X線回折による断面の分析

各層の X 線回折結果を図 3.10 に示す。グレーの金属間化合物層は B2 型  $\beta$ -NiAl 相であることが確認された。さらに、L1<sub>2</sub> 型  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 相と僅かに Cr<sub>2</sub>Al が検出された。NiCrAlY 層には Ni 固溶体と L1<sub>2</sub> 型  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 及び、 $\beta$ -NiAl も僅かに検出された。また、最表面の金属間化合物層は D5<sub>13</sub> 型 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相、 $\beta$ -NiAl 相、Cr<sub>2</sub>Al 及び僅かに Al<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> が検出された。

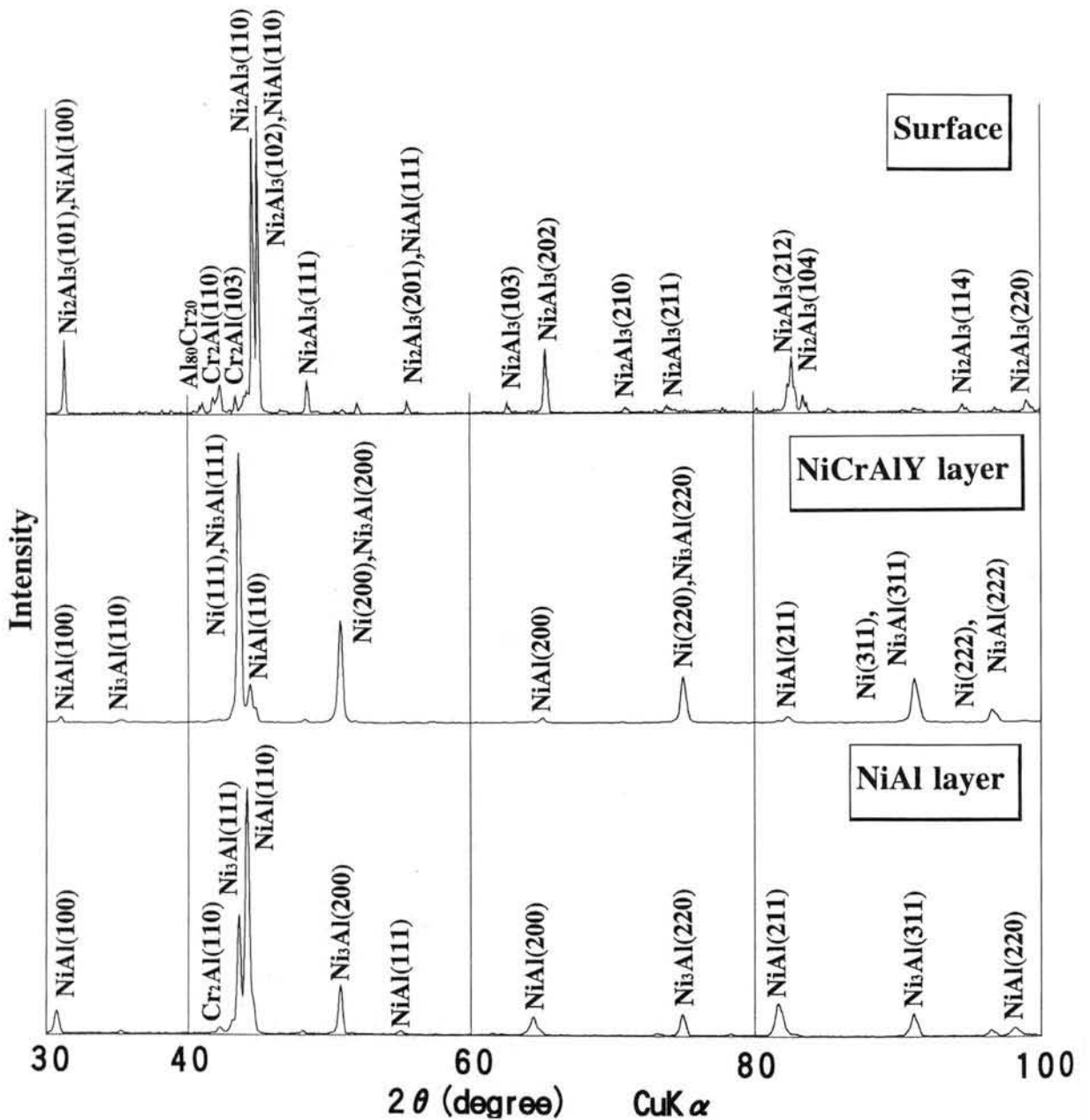


図 3.10 NiCrAlY/NiAl 多層膜各層の XRD 分析結果

### 3.3.3 原子間力顕微鏡 (AFM) による NiAl 層の組織観察

EPMA で観察された  $\beta$  相結晶界面に析出していた Cr-Al 金属間化合物近傍を AFM のタッピングモードで観察した結果を図 3.11 および図 3.12 に示す。基材側の領域では  $\beta$  粒界の Cr-Al 化合物の析出物は粒状で  $0.5 \mu\text{m}$  程度のサイズである。一方、表面側では析出物は長さ数  $\mu\text{m}$  程度の不定形の棒状形態をしており、 $\beta$  粒界に成長しているように思われる。また、エッチング面の表面の凹凸から、 $\beta$  相よりも耐食性があるために、凸の形態に観察されている。基材側の  $\beta$  相の各結晶中の表面はそれぞれある方向に筋状の模様が観察される。結晶方位がそれぞれランダムであることに由来すると考えられる。

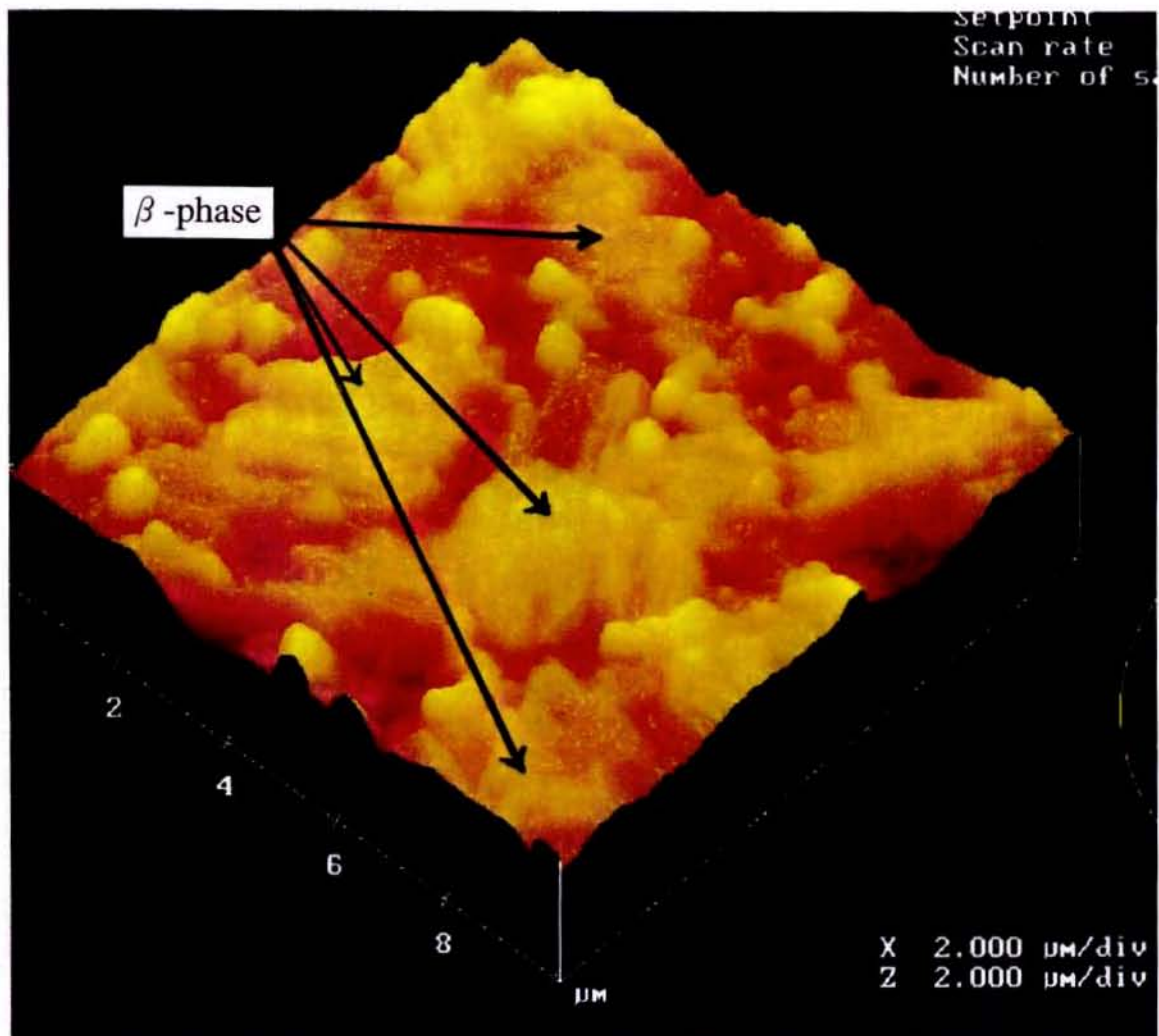


図 3.11 NiCrAlY/NiAl 多層膜 NiAl 層の微細結晶の AFM 像 (基材側)

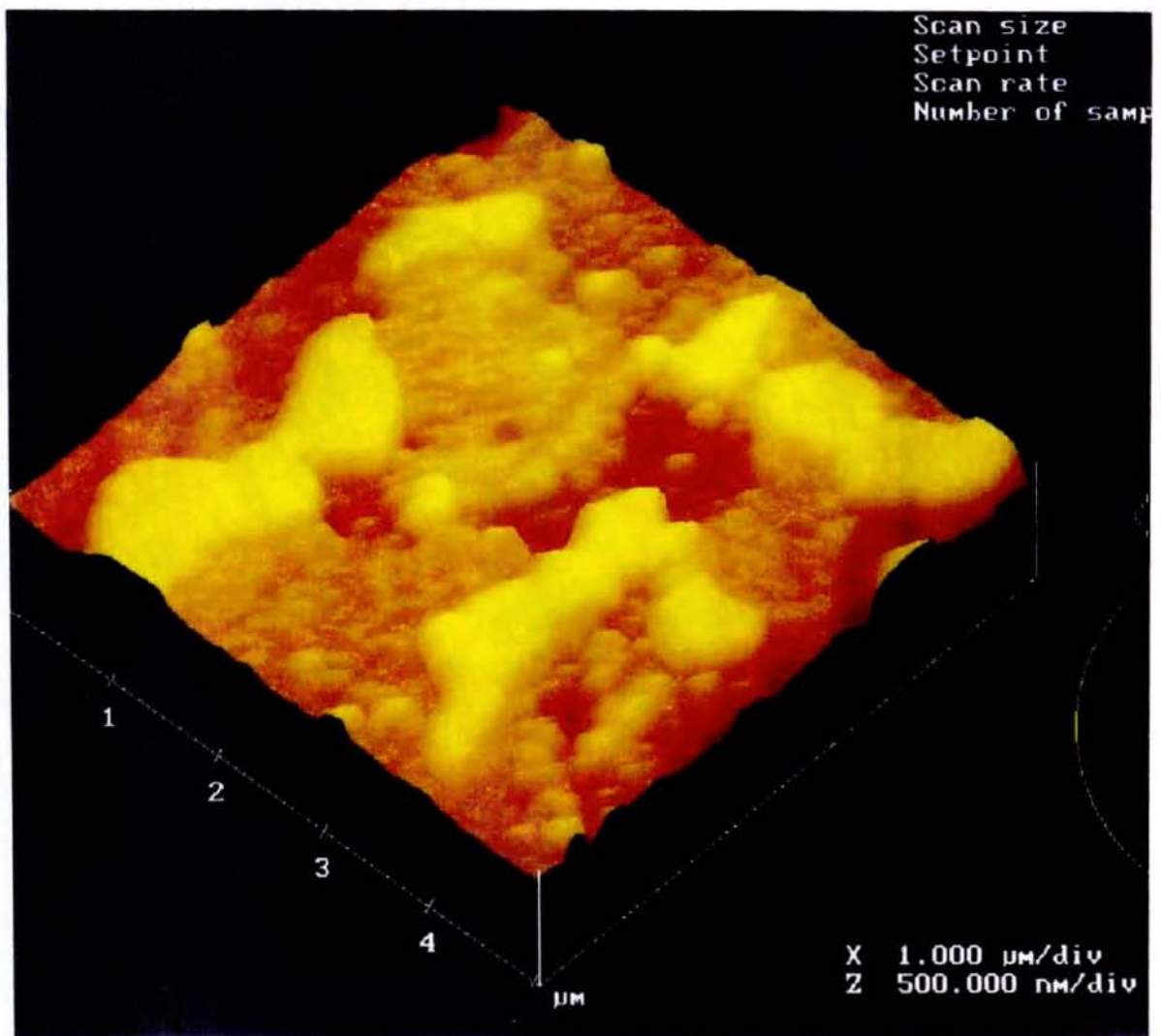


図 3.12 NiCrAlY/NiAl 多層膜 NiAl 層の微細結晶の AFM 像 (表面側)

### 3.3.4 電界放射形透過電子顕微鏡による構造観察

図 3.13 に NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層中の Cr<sub>2</sub>Al 析出物(A)と β 相(B)の透過電子顕微鏡像を示す。β 相の結晶粒界に Cr<sub>2</sub>Al が析出しており、サイズは 157nm × 71nm である。この透過像の場合、ブラッグの回折条件は A の Cr<sub>2</sub>Al に合わせてあるため、β 相の電子線回折パターン B は不明瞭である。しかしながら、β 相に合わせて得られた電子線回折像は明瞭で規則的パターンがみられ、その結果を図 3.14 に示す。また、各相の EDS による元素分析結果を図 3.15 に示す。β 相の組成は化学量論組成に近いが、僅かに Cr が固溶していることがわかる。一方、Cr<sub>2</sub>Al 析出物にも Ni が僅かに固溶している。さらに、図 3.16 に Cr<sub>2</sub>Al 相と β 相界面近傍の拡大像を示す。Cr<sub>2</sub>Al 相、β 相とも規則構造が観察され、境界は明確ではないが C11b 形の配列が β 相側界面に 2nm 程度観察される。JCPDS カードによると Cr<sub>2</sub>Al は体心正方晶で格子定数は a: 0.3001nm, c: 0.8637nm, A: 0.287804nm である。また、β 相は体心立方晶で格子定数は a: 0.2887nm であり、類似形の結晶構造である。Cr<sub>2</sub>Al の析出は主に β 相結晶粒界であるが、β 相内部に直径 70nm 程度の微細な析出物粒子として観察もされている。

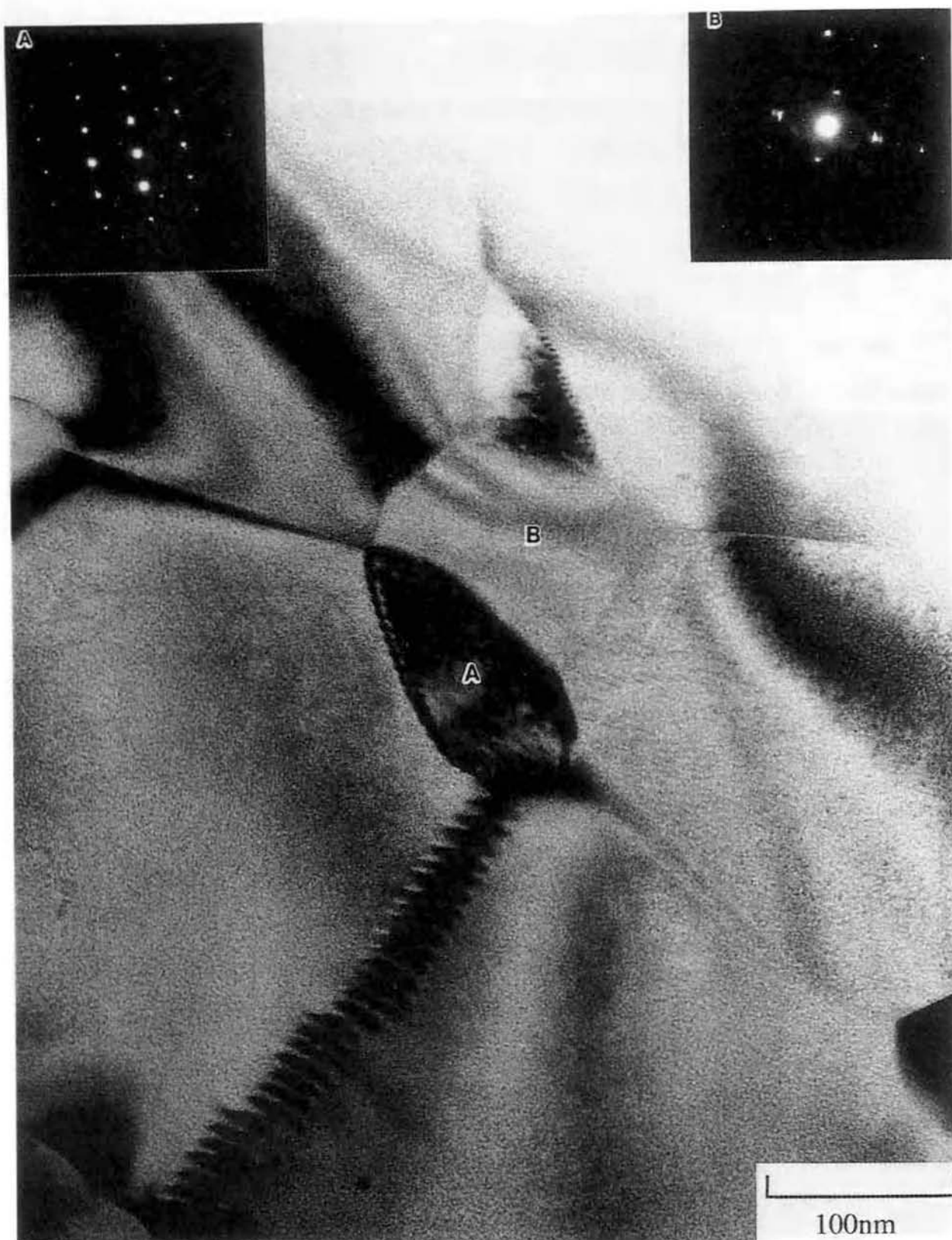


図 3.13 NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の透過電子顕微鏡像および電子線回折パターン  
A:Cr:Al 析出相、B:  $\beta$ -NiAl 相

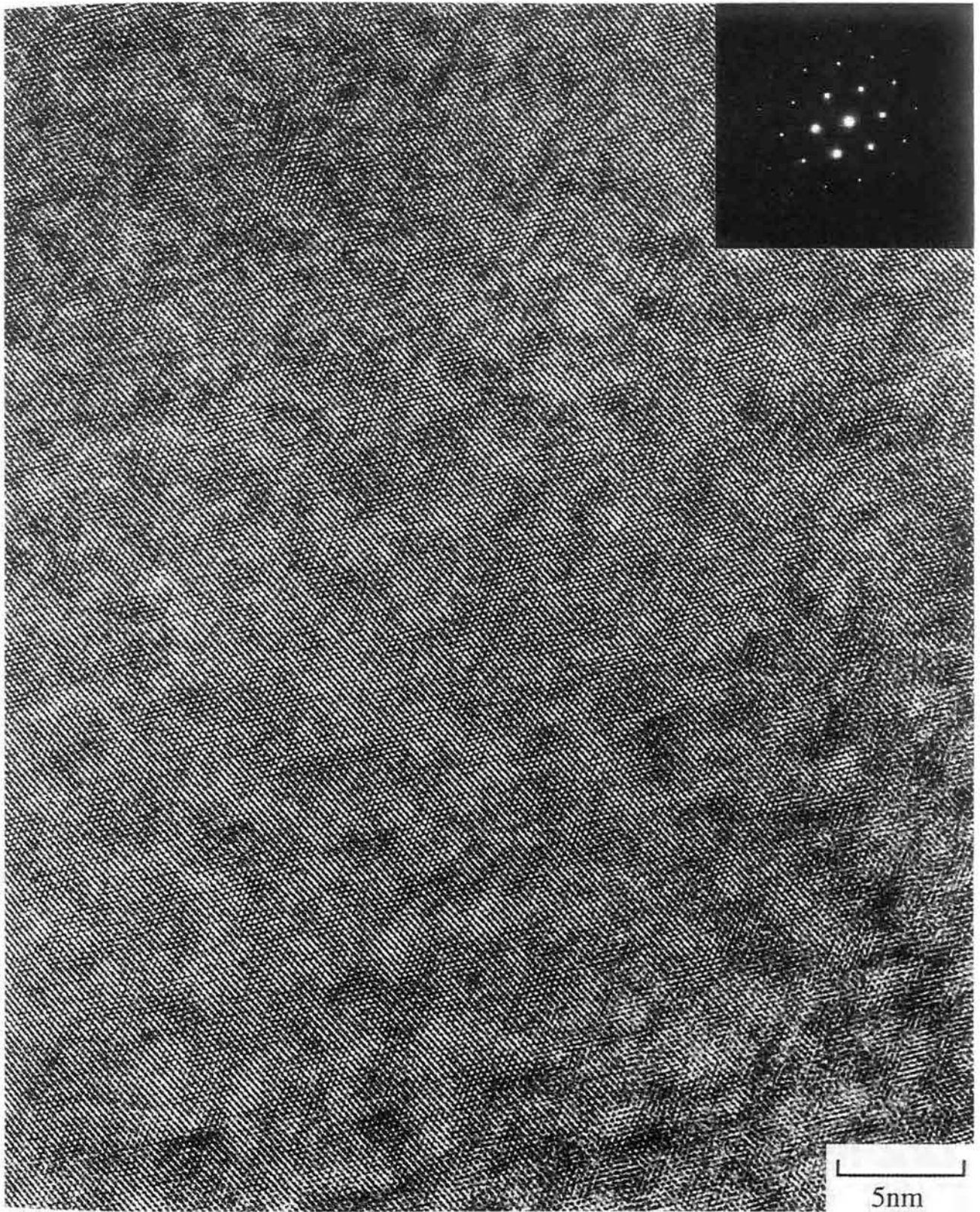


図 3.14 NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層中の  $\beta$ -NiAl 相の透過電子顕微鏡像および電子線回折パターン

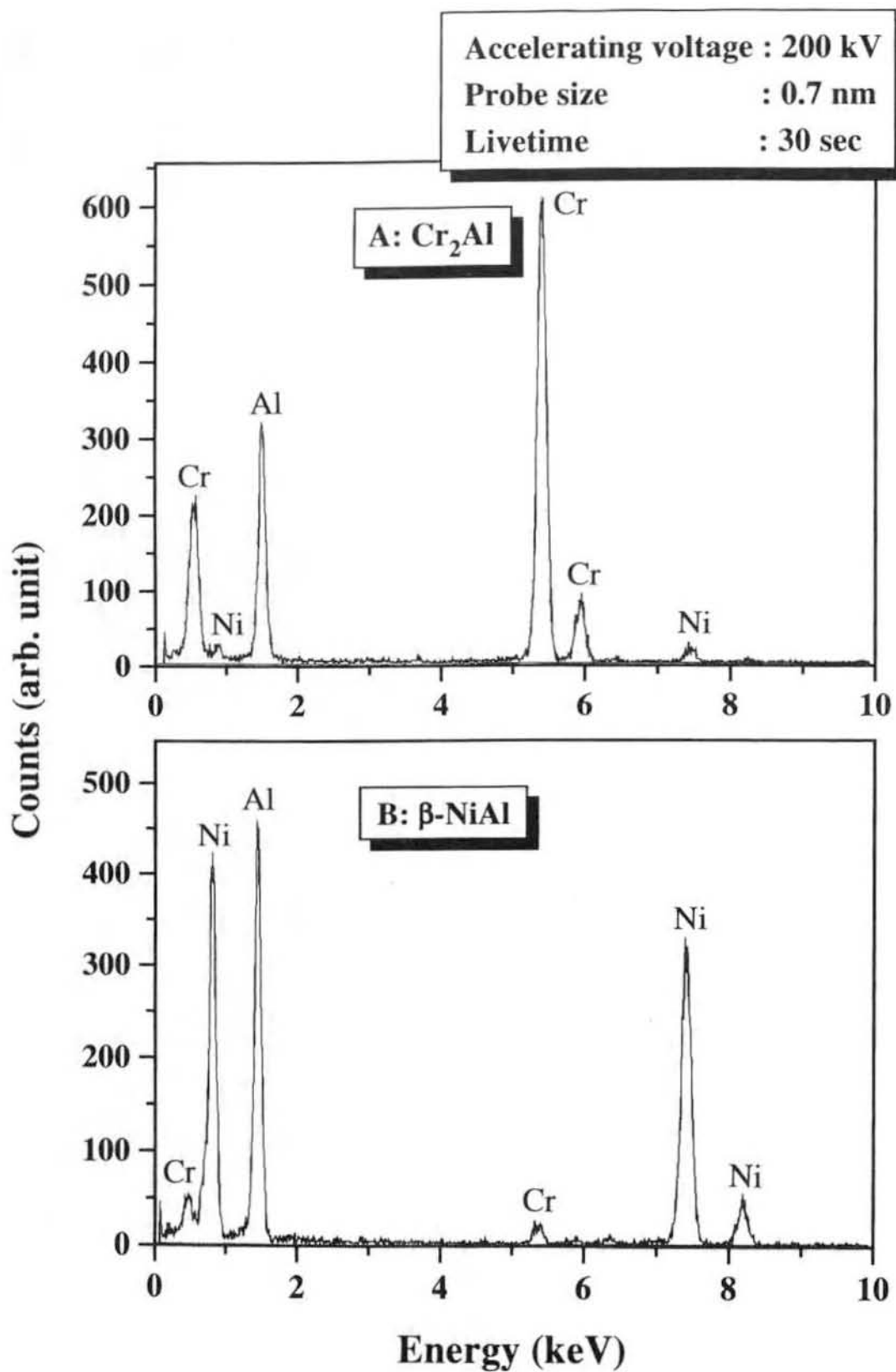


図 3.15 NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の A:Cr<sub>2</sub>Al 析出相および B: β-NiAl 相の EDS 分析結果



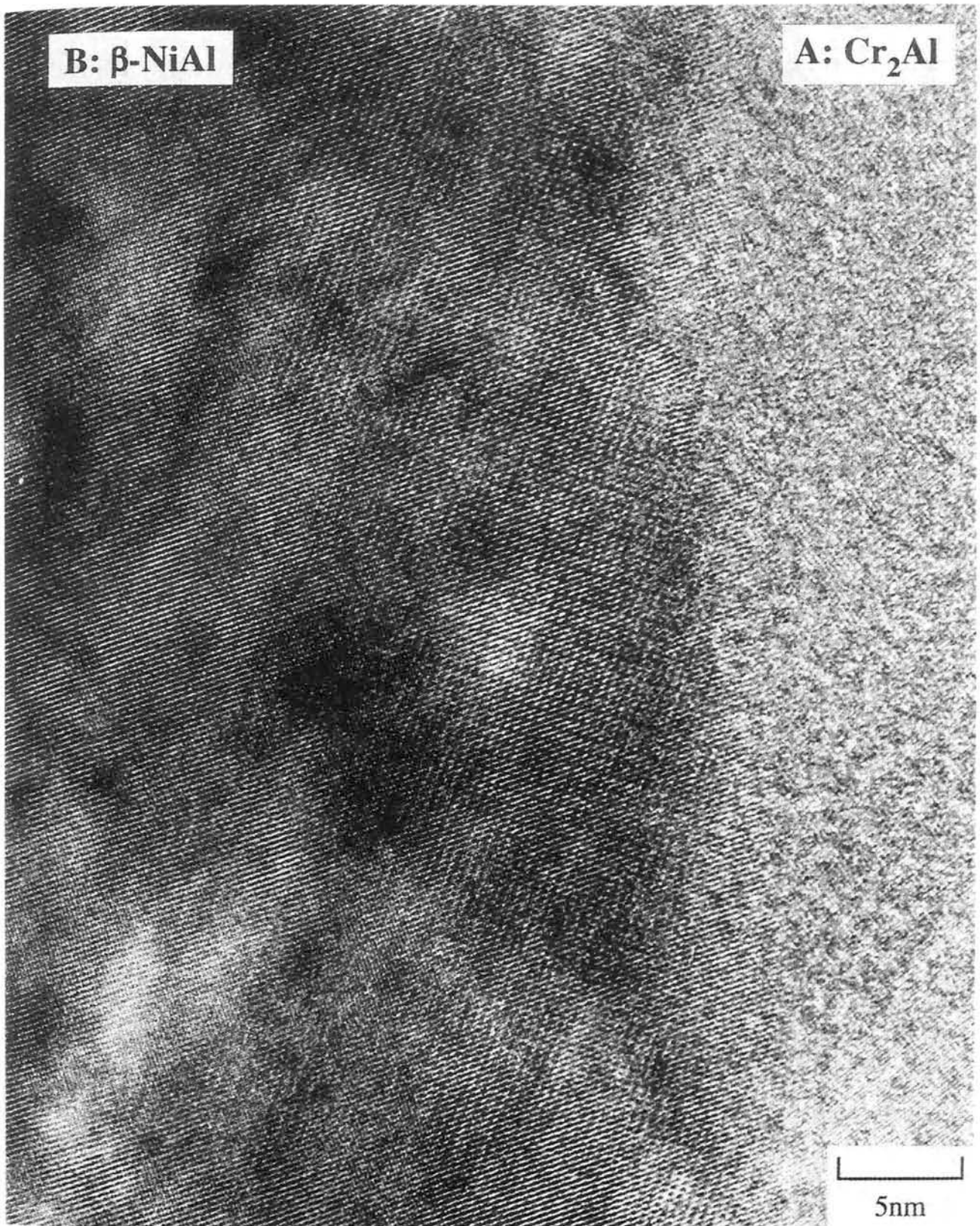


図 3.16 NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の  $\text{Cr}_2\text{Al}$  と  $\beta$  相マトリックス境界近傍の透過電子顕微鏡像

### 3.4 考 察

断面構造の観察結果から、Ni/NiAl 多層膜はボイドが多数発生することから、その解決策として NiCrAlY/NiAl 多層膜が試みられた。その結果、比較的緻密な構造の多層膜が得られた。また、NiAl 層の  $\beta$ -NiAl 相の結晶粒径は Ni/NiAl 多層膜では約 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  であるのに対して NiCrAlY/NiAl 多層膜では約 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  と微細である。さらに、 $\beta$  結晶粒界および粒内には Cr<sub>2</sub>Al が析出していた。この Cr<sub>2</sub>Al の析出が  $\beta$  相の結晶成長を抑制したために結晶粒が微細になったと考えられる。

図 3.17 に示す Cr-Al 二元系状態図<sup>11)</sup>から、種々の Cr-Al 系の金属間化合物が生成されることがわかる。特に Cr<sub>2</sub>Al の組成範囲は広く、表 3.2 に示すような反応で生成される。Cr<sub>2</sub>Al は C11b 形規則構造であり、図 3.18 に示す体心正方晶で bcc 構造を基本としている。NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層中心部には  $\gamma$ -Ni 相が観察さず Cr<sub>2</sub>Al が  $\beta$  相界面および粒内に析出していたため、 $\gamma$ -Ni 相程の延性効果は期待されないが、常温で結晶のすべり変形による塑性変形の可能性のある金属間化合物としてみなされている<sup>12)</sup>。また、定量分析結果から、NiAl 層は化学量論組成よりも 3.9at.% 程度 Al リッチである。その内、2.25at.% の Al が Cr<sub>2</sub>Al の金属間化合物として占めると仮定すると、実際は 1.65at.% の Al リッチにしかない。化学量論組成近傍の NiAl と Cr の三元系状態図<sup>13)</sup>によると、この組成で存在するのは  $\beta$ -NiAl 相 +  $\alpha$ -Cr 相である。しかしながら、本研究では  $\alpha$ -Cr 相はみられず Cr<sub>2</sub>Al が析出している。この原因は明確ではないが、減圧プラズマ溶射による急速凝固に起因していると思われる。

一方、NiCrAlY 界面近傍の NiAl 層には Cr が 20 ~ 23at.% 程偏析してる。石田らの研究<sup>7)</sup>によると Ni-20Al-20Cr の  $\beta + \gamma$  2 相合金で常温延性が改善されており、本研究の組成もこの合金に近いので、NiCrAlY/NiAl 界面は延性の改善が期待される。

さらに、Al 粉末に Fe、Co の添加によって  $\gamma$  相を得ることが可能である。また、NiCoCrAlY 合金粉末と Al の多層膜化も考えられる。実際に後者の方法を実験した結果、良好な多層膜が得られたが詳細については今後の課題である。

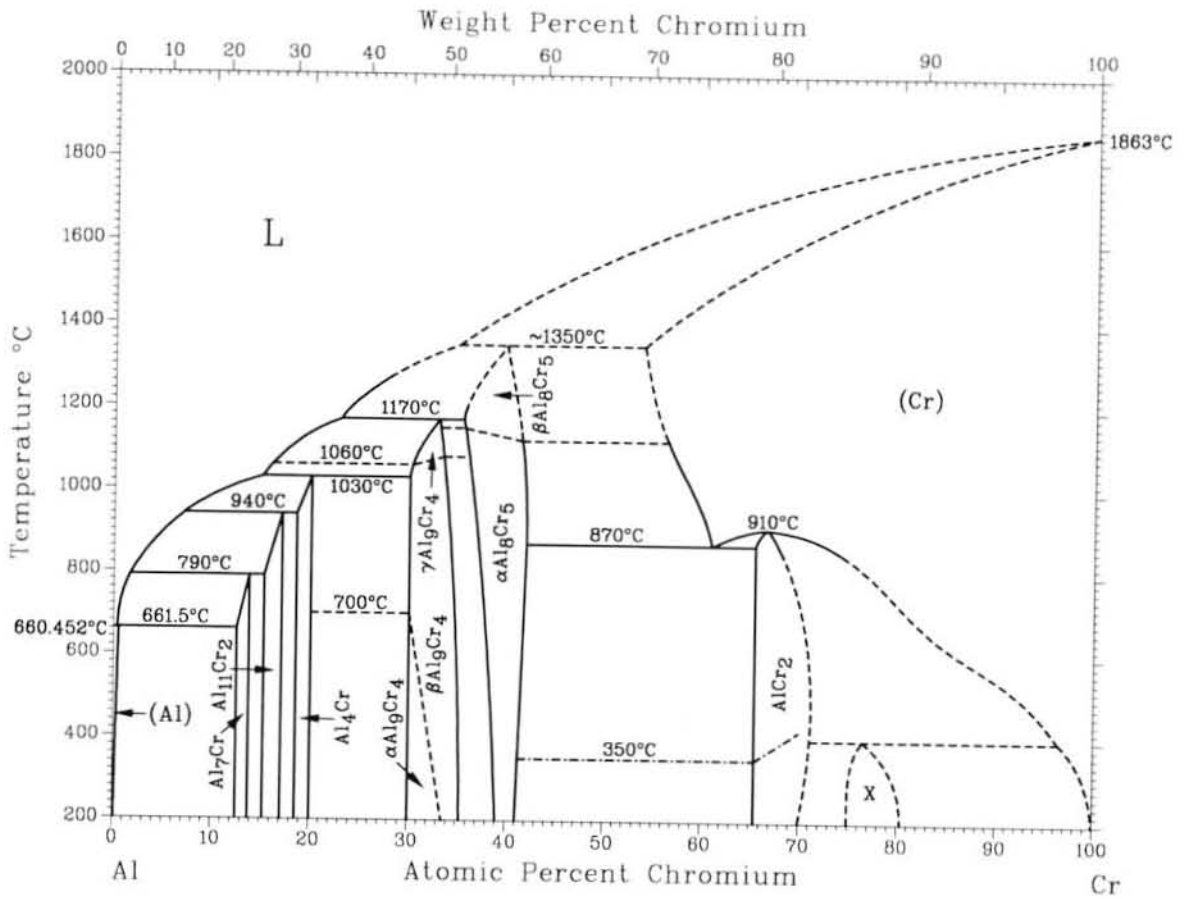


图 3.17 Cr-Al 二元系状态图

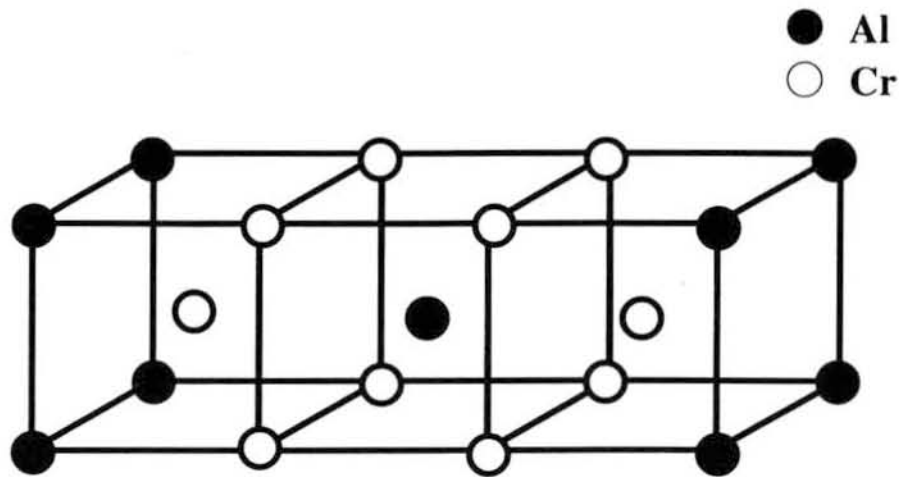


图 3.18 Cr<sub>2</sub>Al 形規則格子構造<sup>14)</sup>

表 3.2 Cr-Al 系の反応の特異点

Reaction	Composition, at.%Cr			Temperature, K	Reaction type
$L + CrAl_{17} \leftrightarrow (Al)$	0.2	13.2	0.35	934.6	Peritectic
$L + Cr_2Al_{11} \leftrightarrow CrAl_7$	1.1	15.2	13.2	1063.2	Peritectic
$L + CrAl_4 \leftrightarrow Cr_2Al_{11}$	6.5	18.5	17.0	1213.2	Peritectic
$L + \beta\text{-}Cr_4Al_9 \leftrightarrow CrAl_4$	14.5	30.2	20	1303.2	Peritectic
$L + \beta\text{-}Cr_5Al_8 \leftrightarrow \gamma\text{-}Cr_4Al_9$	22.5	35.5	3.3	1443.2	Peritectic
$(Cr) \leftrightarrow Cr_5Al_8 + Cr_2Al$	61	42	65.5	1143.2	Eutectoid
$(Cr) \leftrightarrow Cr_2Al$	66.7			1183.2	Congruent

### 3.5 結 言

減圧プラズマ溶射法で作成した Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜の微視的構造を光学顕微鏡、X線マイクロアナライザー、原子間力顕微鏡および電界放射形透過電子顕微鏡を用いて観察を行った。また、生成された各皮膜について成分の定量分析と XRD による化合物の同定を行った。得られた結果をまとめると次のとおりである。

- (1) Ni/NiAl 多層膜では、ボイドの発生が多く、また  $\beta$  相の結晶粒径は  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  であった。
- (2) NiCrAlY/NiAl 多層膜ではボイドの発生が抑制され、NiAl 層の構造は NiCrAlY 界面近傍では Cr リッチ層となり、約  $20 \sim 23\text{at.}\%$  の Cr 量であり、 $\gamma$  相による延性改善効果が期待された。
- (3) NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層中央部では主相は  $\beta$ -NiAl であり、結晶粒径は基材側では約  $1 \mu\text{m}$ 、表面側では約  $2 \mu\text{m}$  であった。この粒径の差は SHS 反応開始温度が表面側で上昇することおよび、その後 NiCrAlY コーティング時の加熱に起因すると推定された。
- (4) NiAl 層の結晶粒界には  $Cr_2Al$  が析出しており、サイズは基材側では  $0.5 \mu\text{m}$  の粒状、表面側では長さ  $2 \mu\text{m}$  程度の棒状形状であった。この析出により  $\beta$  相の結晶粒径は Ni/NiAl 多層膜のそれよりも微細であった。

## 参考文献

- 1) 滝澤秀一, 小林光征, 杉本公一: 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会概要集, (1995), 83.
- 2) 滝澤秀一, 後藤善昭, 小林和昌, 米浜敬祐: 長野県工業試験場研究報告, **14**(1995), 33.
- 3) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Metall.*, **32**(1984), 289.
- 4) 千葉晶彦, 花田修治, 渡辺貞夫: 日本金属学会報, **30**(1991), 12.
- 5) K. Ishida, R. Kaimuma, N. Ueno and T. Nishizawa: *Metall. Trans.*, **22A**(1991), 441.
- 6) S. Guka, P. R. Munroe and I. Baker: *Mater. Sci. Eng.*, **A131**(1991), 27.
- 7) 石田清仁, 貝沼亮介, 西澤泰二: 日本金属学会報, **32**(1993), 143.
- 8) J. Kostrubanie, D. A. Koss, I. E. Locci and M. Nathal: *Proc. MRS Symp.*, **213**(1991), 679.
- 9) 副島啓義: “電子線マイクロアナリシス”, 日刊工業新聞社, (1987), 360.
- 10) 東陽テクニカ資料, Digital Instruments, Inc.
- 11) ASM International: “Binary Alloy Phase DIAGRAMS”, 2nd edition CD ROM, ver.1.0(1996).
- 12) 日本材料学会編: “金属間化合物と材料”, 裳華房, (1995), 44.
- 13) S. M. Merchant and M. R. Notis, *Mater. Sci. Eng.*, **66**(1984), 47.
- 14) 日本金属学会編: “金属データブック”, 改訂3版, 丸善, (1993), 45.

## 第 4 章

### NiAl 系多層膜の機械的特性

## 第4章 NiAl系多層膜の機械的特性

### 4.1 緒言

一般に MCrAlY (M: Ni、Co あるいは両方) 合金は溶射皮膜材料として開発され、発電用ガスタービンやジェットエンジン・タービンプレードの Ni 基耐熱合金のコーティング皮膜として実用化されている。また、このコーティングプロセスには減圧プラズマ溶射法 (LPPS: Low Pressure Plasma Spray) や高速フレイム溶射法 (HVOF: High Velocity Oxygen-Fuel Spray) が行われている。さらに、保護性皮膜を補強維持するために添加元素を加えた合金が開発されている。狭義の MCrAlY 合金は、MCr15-30Al5-16Y0.1-1 といわれている<sup>1) 2)</sup>。また、基本構成元素 M が Ni の場合 NiCrAlY、Co の場合 CoCrAlY、Fe の場合 FeCrAlY、さらにそれらが組み合わされた場合 NiCoCrAlY、CoNiCrAlY として実用化されている。

表 4.1 に MCrAlYX 定義と各特性について示すように、NiCrAlY は耐酸化性に優れるが、耐食性 (硫化腐食) には劣る。一方、CoCrAlY は耐酸化性に劣るが、耐食性には優れる。FeCrAlY は、耐酸化性、耐食性ともに優れるが、基材への拡散防止特性が劣る。これらを総合すると、NiCrAlY の使用温度が最も高く、耐食性を増すために NiCoCrAlY が、また、耐食性を重視する場合は、CoNiCrAlY が用いられる。また、保護性酸化皮膜の形成元素である Al は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成元素として重要であるが、硫化腐食に問題があるため、Cr を添加して Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成させ、低温ホットコロージョンに有効といわれている。また、これら酸化被膜の補強維持機能を有する元素 X では Y が一般的である。McCrAlY 中に固溶限以上に添加された Y は結晶粒界に析出して、酸化被膜やコーティング被膜を楔状に固定し、被膜の耐剥離性を高めている。Ti、Hf についても同様であるが、Hf 添加は低温ホットコロージョンの改善にも役立つ。Si、Ta の添加は耐酸化性の向上に有効である<sup>1)</sup>。

これらの皮膜に要求される一番の機能は耐食・耐酸化性であるため、バーナリング試験<sup>3)</sup>による研究が行われている。ところが、コーティング皮膜の機械的性質についての報告は少なく、減圧プラズマ溶射法によって形成された皮膜に関しては CoCrAlY、NiCoCrAlY、CoNiCrAlY、NiCrAlY についての報告<sup>3)~7)</sup>があるのみである。

本研究の NiAl 系多層膜についても、各種コーティング皮膜との比較のために機械的特性や熱的特性について評価することは重要である。そこでこの章では NiAl 系多層膜の各種機械的特性および熱的特性について、加熱後の硬さ分布、室温での曲げ強度特性、室温

表 4.1 MCrAlY の定義と各種特性

記号	元素	特性と効果
M base metals	Ⅷ族(Fe,Ni,Co)および 高融点金属(Ti,Zr,V,Ta) の組み合わせ	耐硫化腐食性 耐酸化性 基材への拡散防止特性 最高使用温度
		Ni × ○ ○ 1255K
		Co ○ × ○ 1144-1200K
		Fe ○ ○ × 922-1023K
CrAl Scale forming elements	保護性酸化被膜を形成 する元素(Cr,Al)	Cr 低温側硫化腐食を改善、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 生成を安定させ、 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> も形成、多いと延性低下、基材劣化 Al 硫化腐食に問題、Cr,Si による補強必要、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 成 性、耐酸化性改善、多いと延性低下、基材劣化
X Scale modifying additives	保護性酸化被膜の補強 維持機能を有する元素 ( Y,Hf,Sc,Ce,La,Si,Ta,Pt,c ,Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Y: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 酸化被膜の剥離抑制効果 Hf: 多いと延性低下 Si: 耐酸化性、耐硫化腐食特性の改善多いと融点低下 Ta: 〃、多いと低サイクル疲労強度低下 Pt: 高温での耐酸化性、耐硫化腐食性、延性改善 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 酸化被膜の剥離抑制効果

および高温での引張強度、高温硬さ、材料物性を明らかにした。さらにこれらの結果を基に、冷却時の FEM 解析および X 線法による残留応力測定について考察を加えた<sup>8)</sup>。さらにコーティング面の摩耗特性についても検討した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 供試材および試験片

生成した多層膜の原料粉末および基材については第 2 章で示したとおりである。加熱後の硬さ試験片は Ni/NiAl および NiCrAl/NiAl 多層膜について評価した。焼鈍しは  $1.1 \times 10^3$  Pa の真空炉中で処理した。加熱温度は Ni/NiAl 多層膜については 873K、933K、973K で、また、NiCrAlY/NiAl 多層膜については 933K、973K、1073K および 1173K でそれぞれ  $1.8 \times 10^4$  s 保持した。断面を切断、樹脂埋込み・研磨後、微小硬さ試験機（アカシ：MVK-H3）荷重  $9.8 \times 10^2$  N で測定した。測定の荷重保持時間は 10s とした。

曲げ強度試験には SUS310S の圧延材を  $65 \times 10 \times 5$  mm に切断・研削加工し、第 2 章と



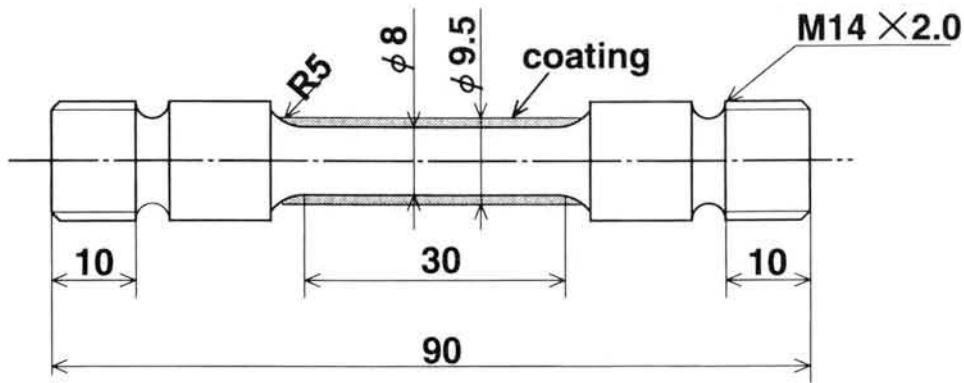


図 4.1 室温および高温引張試験片

同様の方法で Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜を 10 層ずつ計 20 層形成し、コーティング皮膜最表面を # 800 のエメリーペーパーで平滑に仕上げ、皮膜全厚さを 0.9mm とした。この試験片について三点曲げ試験を行った。試験にはインストロン型材料試験機（島津製作所: AG-250kN）を用い、クロスヘッド速度 1mm/min、支点間距離 40mm で、皮膜最表面で最大曲げ応力の測定を行うとともに、多層膜の破壊挙動の観察も行った。

室温および高温での引張り強度の評価には、SUS310S 丸棒を図 4.1 に示すサイズに旋削加工後、アセトン洗浄を行い、減圧プラズマ溶射装置に試験片回転機構を取り付け、多層膜を形成した。この時の多層膜も 5 層ずつの計 10 層とした。全多層膜皮膜厚さを 0.75mm とした。試験は室温、773K、873K 大気炉加熱で行った。試験機は上記材料試験機を使用し、クロスヘッド速度 1mm/min で行った。また、破断後の破面を走査型電子顕微鏡で観察をした。

高温硬さの評価には第 2 章の 20 × 19 × 5mm の試験片に Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜を 5 層ずつ、計 10 層を形成した試験片を断面観察のために 5 × 5 × 10mm に切断研磨後、高温顕微硬度計 (NIKON: QM) で測定した。測定荷重は 0.49N、荷重保持時間 15s、真空度  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa、試験温度は室温～873K で行った。

#### 4.2.2 多層膜ヤング率の測定法

多層膜の残留応力を測定するために、ヤング率を測定する必要がある。一般のバルク材のデータで不明な点があたり、実際の皮膜と同一とは限らないため、ダイナミック皮膜

硬度計によって評価した。荷重ステップは 1s、トータル荷重時間は 29s で行った。測定原理は次のとおりである。

この試験法は従来のマイクロビッカース法のような、圧子を試料表面に押し込み、除荷後の塑性変形したくぼみを測定するのではなく、圧子に荷重を負荷している状態でくぼみの押し込み深さを測定し、硬さやヤング率を測定する試験である。ビッカースダイヤモンド圧子に設定した荷重まで徐々に荷重を増加させ、増加する試験荷重ごとの押し込み深さを測定する。その深さからユニバーサル硬さ HU が次式によって計算される<sup>9)</sup>。

$$HU = \frac{F}{26.43h^2} \quad (4.1)$$

ここで、HU: ユニバーサル硬さ値 (N/mm<sup>2</sup>)

F: 試験荷重 (N)

h: 試験荷重負荷状態での押し込み深さ (mm)

さらに、圧子の荷重を減少させることによって弾性エネルギー  $W_{elastic}$ 、ヤング率 E、塑性硬さ値が求まる。図 4.2 に加重-押し込み深さ関係を加重荷重および除荷時の変化曲線から塑性エネルギー、弾性エネルギーおよびみかけのヤング率  $\Delta F/\Delta h (=E/(1-\nu^2))$  が求まる。全エネルギーを  $W_{total}$  とすると図から明らかのように次式のとおりとなる。

$$W_{total} = \int_{h=0}^{h_{max}} F_1 dh \quad (4.2)$$

$$W_{elastic} = \int_{h_{min}}^{h_{max}} F_2 dh \quad (4.3)$$

また、ダイヤモンド圧子の係数  $Y_{HU}$  も考慮される。

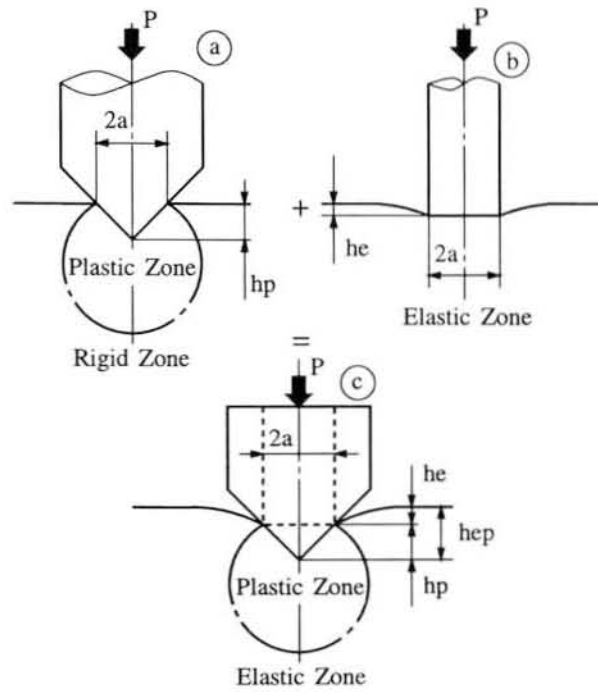
$$Y_{HU} = \frac{1}{\frac{4 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) h_r \frac{\Delta h_{max}}{\Delta F}}{\sqrt{\pi}} - \frac{(1-\nu_{Dia}^2)}{E_{Dia}}} \quad (4.4)$$

ここで、 $h_r$  : 最大荷重負荷後、除荷したときの深さ

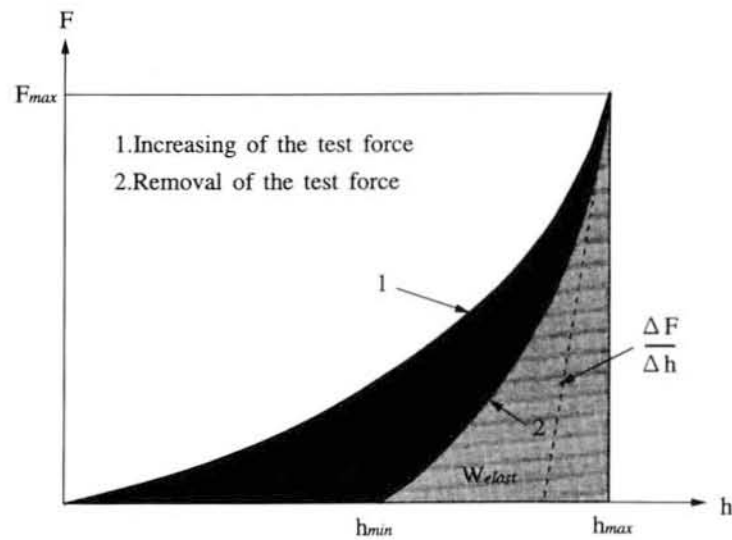
$\Delta h_{max}/\Delta F$  : 最大荷重除荷後の傾き

$\nu_{Dia}$  : ダイヤモンド圧子のポアソン比(0.25)

$E_{Dia}$  : ダイヤモンド圧子の弾性係数(120kN/mm<sup>2</sup>)



Model of the behavior of an elastoplastic indentation:(a) plastic contact:(b)equivalent elastic contact:(c)elastoplastic contact.



Test procedure-schematically

図 4.2 ダイナミック皮膜硬度測定の様式図

#### 4.2.3 多層膜化合物の熱膨張率測定法

NiAl 系多層膜の各層の線膨張係数を測定するために、Ni、NiCrAlY および化学量論組成の NiAl に秤量した Ni+Al 混合粉末を SUS310S 平板基材上に減圧プラズマ溶射によりコーティングを施し皮膜厚さを 2mm 以上とした。Ni+Al 皮膜は NiAl にするために、真空炉中で 1273K、10h 保持によって反応拡散処理を施した。SUS310S、Ni、NiCrAlY および NiAl の測定用試験片は小型硬脆材料精密切断機（マルトー：MC-151）を用いて  $20 \times 4 \times 2$ mm に切断した。線膨張係数測定試験には Thermo-Mechanical Analyzer（真空理工：TM-7000）を使用した。測定温度は室温から 1073K まで大気中で連続測定した。

#### 4.2.4 X線法による多層膜の残留応力分布測定

多層膜生成後の冷却時に熱膨張係数の差によって生じる残留応力を、X線法<sup>11),12)</sup>（並傾法）により測定した。測定には Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜を表面から電解研磨を繰り返しながら、所定の位置をマイクロメータにより厚さを確認して順次行った。測定

表 4.2 X線回折条件と材料定数

Condition	Value			
Diffract Phase	SUS310S(311)	Ni(311)	NiAl(222)	NiCrAlY(311)
Young's modulus(GPa)	195	201	189	172
poisson's ratio	0.28	0.30	0.31	0.29
$2\theta_0$ (deg)	149.6	157.7	156.7	157.7
Stress constant $K$ (MPa/deg)	-355.3	-273.2	-112.4	-103.9
X-Ray	Cr-K $\beta$	Cr-K $\beta$	Cr-K $\alpha$	Cr-K $\beta$
Filter	V			
Voltage/ Current	30kV/ 6mA			
Slit, Mask size	Solar slit(DS, RS)、 $5 \times 5$ mm			
$2\theta$ step width	0.1 deg			
Fixed time	3s			

に使用した装置はX線残留応力測定装置（リガク：MSF-2M）である。表 4.2 に測定条件と材料定数を示す。ヤング率はダイナミック皮膜硬度計による測定値、ポアソン比の一部は Noebe<sup>10)</sup>らの文献値を参考にした。SUS310S は面心立方格子で、格子定数は JCPDS カードによると  $a=0.35911\text{nm}$  である。Ni も面心立方格子で、格子定数は  $a=0.3524\text{nm}$  である。NiAl は体心立方格子であり、格子定数は JCPDS カードより  $a=0.2887\text{nm}$  である。NiCrAlY は面心立方格子で、格子定数は JCPDS カードより  $a=0.455\text{nm}$  である。高角度側で回折角  $2\theta$  の孤立ピークを得るため Cr-K  $\alpha$  線 ( $\lambda=0.228964\text{nm}$ )、Cr-K  $\beta$  線 ( $\lambda=2.0848\text{nm}$ ) を使用した。格子定数と回折面の関係から回折面間隔が求まる。

ブラッグの式(4.5)から無歪状態での回折角  $2\theta_0$  が求められる(表 4.2)。

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta_0 \quad (4.5)$$

試料面法線 N と格子面法線 N' のなす角度  $\psi$  をかえてその回折線の回折角度  $2\theta$  の変化を調べると、次式によって応力  $\sigma$  が求まる。

$$\begin{aligned} \sigma &= - \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial (2\theta)}{\partial (\sin^2 \psi)} \\ &= K \cdot \frac{\partial (2\theta)}{\partial (\sin^2 \psi)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

ここで

$\sigma$  : 応力 ( $\text{N/mm}^2$ )

$E$  : ヤング率 ( $\text{N/mm}^2$ )

$\nu$  : ポアソン比

$\theta_0$  : 標準ブラッグ角

$K$  は材料および測定波長によって決まる応力定数である。

測定値 ( $\psi - 2\theta$ ) から、 $2\theta - \sin^2 \psi$  図を書き、最小二乗法で勾配を求め、 $K$  を乗ずれば一義的に応力は求まる。なお、回折角  $2\theta$  は半価幅中点法で求めた。

#### 4.2.5 摩耗試験方法

各多層膜の表面の摩耗特性を検討するために、摩耗試験を行った。試験片は3点曲げ試験片と同一のサイズ  $65 \times 10 \times 5\text{mm}$  の SUS310S 基材上に各多層膜を 10 層ずつ、計 20 層形成し、厚さを約  $0.9\text{mm}$  として表面を # 800 エメリーペーパーで研磨して供試材とした。試験機は大越式迅速摩耗試験機を用いた。試験方法の模式図を図 4.3 に示す。相手材のロータには SKD11 調質材を用いて硬さを 81.6HRA とした。摩擦距離を  $100\text{m}$  一定とした。なお、この距離は定常摩耗域に相当する。室温無潤滑状態で、摩耗した体積を摩擦距離と試験荷重（最終荷重  $31\text{N}$ ）で除した値を比摩耗量として、摩擦速度との関係を調べた。比摩耗量  $W_s$  の計算は(4.7)式を用いた。

$$W_s = \frac{Bb_0^3}{8rP_f l_0} \quad (4.7)$$

ここで、

$B$  : ロータの幅 (mm)

$r$  : ロータの半径 (mm)

$b_0$  : 摩耗痕幅 (mm)

$P_f$  : 最終荷重 (N)

$l_0$  : 摩擦距離 (mm)

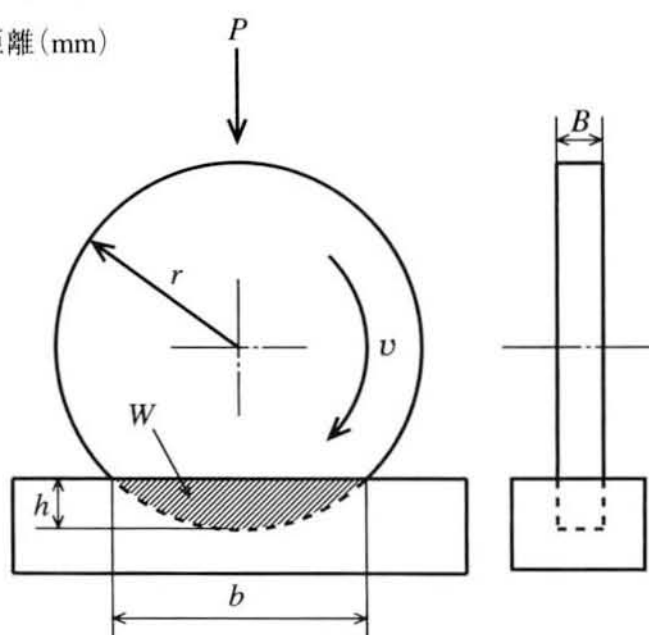


図 4.3 摩耗試験の模式図

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 加熱後の硬さ分布

Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜の焼鈍し後の特性を調査するために、Al の融点 (933.1K) 近傍の 933K と、それより高温の 973K、1073K、および 1173K あるいは低温の 873K 各温度で、真空炉 ( $1.1 \times 10^{-3}$ Pa) 中で  $1.8 \times 10^4$ s アニーリング処理を行い、断面のビッカース硬さ (荷重:  $9.8 \times 10^{-2}$ N) 分布を調べた。ただし、この試験温度範囲では 1173K での Cr の蒸気圧は  $6.0 \times 10^{-6}$ Pa<sup>13)</sup> 程度であるため、Cr の蒸発の問題はないと思われる。

Ni/NiAl 多層膜のアニーリング後の硬さ分布結果を図 4.4 に示す。まず、as-splayed の状態の硬さ分布は、NiAl 層の硬さは約 1000HV ~ 1200HV 程度と金属間化合物特有の非常に硬い値となっている。Ni 層は 100HV 程度と純金属特有の低い硬さである。アニーリング後の硬さは as-splayed の状態と比較して、表面近傍の硬さ値は 933K までは 1000HV 以上と高い硬さ値を示しているが、Al の融点以上になると NiAl 層全体の硬さが低下して、平均硬さで 478HV 程度にまで下がっている。さらに、Al の融点近傍の 933K においても内部の NiAl 層の硬さは低下して、600HV 程度となっている。

一方、NiCrAlY/NiAl 多層膜のアニーリング後の硬さ分布は図 4.5 に示すとおりである。Al の融点近傍の 933K でアニーリングした試料の硬さ分布は、as-sprayed の状態と大きな変化は見られず、平均硬さでは NiAl 層では 975HV、NiCrAlY 層では 540HV である。また、Al の融点以上の 973K でアニーリングした試料でも硬さの低下は僅かである。1073K でアニーリングした試料では NiAl 層の硬さも低下してゆき、最表面の 1030HV が最高硬さで内部の層では 900HV 程度である。さらに高温の 1170K でのアニーリングでは NiAl 層の硬さは 750HV 程度まで低下し、一方 NiCrAlY 層の硬さは上昇しており平均で 700HV 程度まで硬くなっている。これは図 4.6 のアニーリング後の多層膜断面金属組織から明らかのように、NiAl と NiCrAlY 層間の相互拡散の結果である。

また、図 4.4 および図 4.5 の結果に共通して観察されることは、最表面の NiAl 系金属間化合物層が、内部の NiAl 層よりも 100HV 程度硬い結果となっていることである。最表面と内部の組成の違いと拡散の違いが影響していると考えられる。さらに、Ni/NiAl 多層膜と NiCrAlY/NiAl 多層膜と比較すると、明らかに NiCrAlY/NiAl 多層膜の方がアニーリングによる硬さの変化は少なく、相互拡散の影響は高温側にシフトしている。また、最表面の硬さも各温度でも 200HV 程度高くなっている。

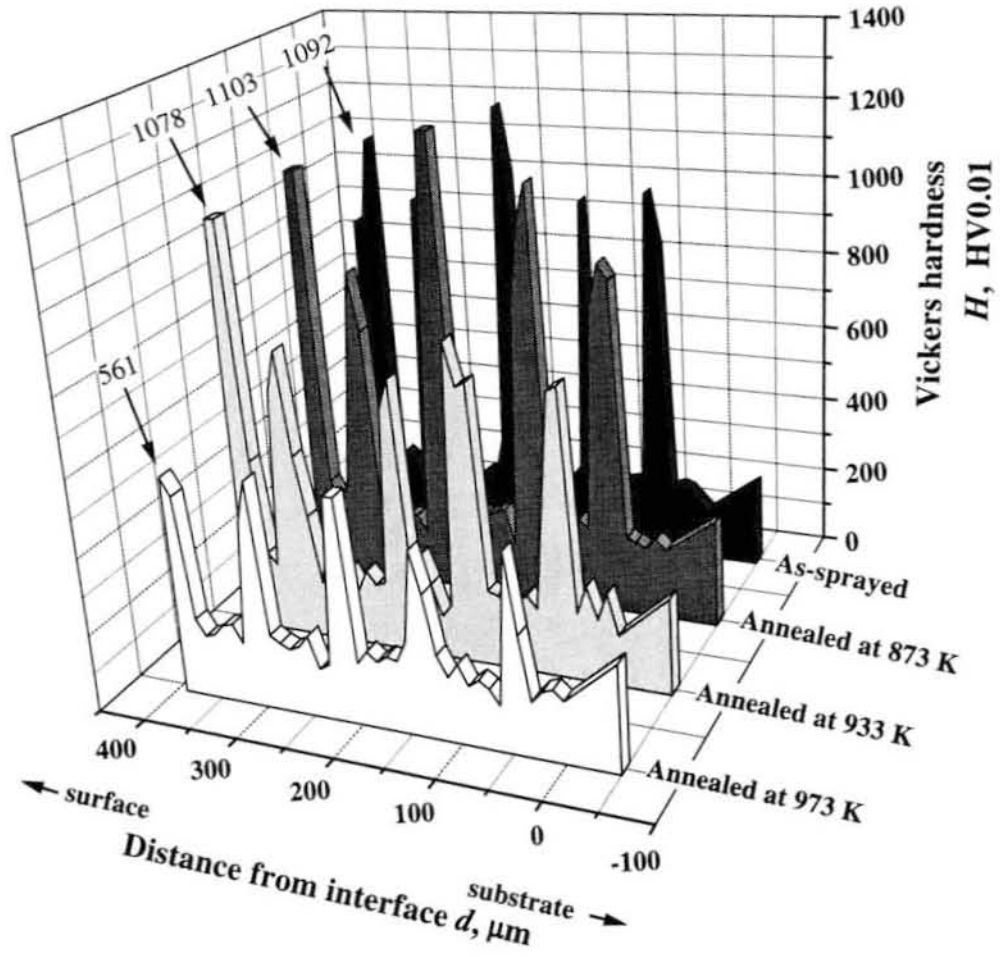


図 4.4 Ni/NiAl 多層膜のアニーリング後の断面硬さ分布



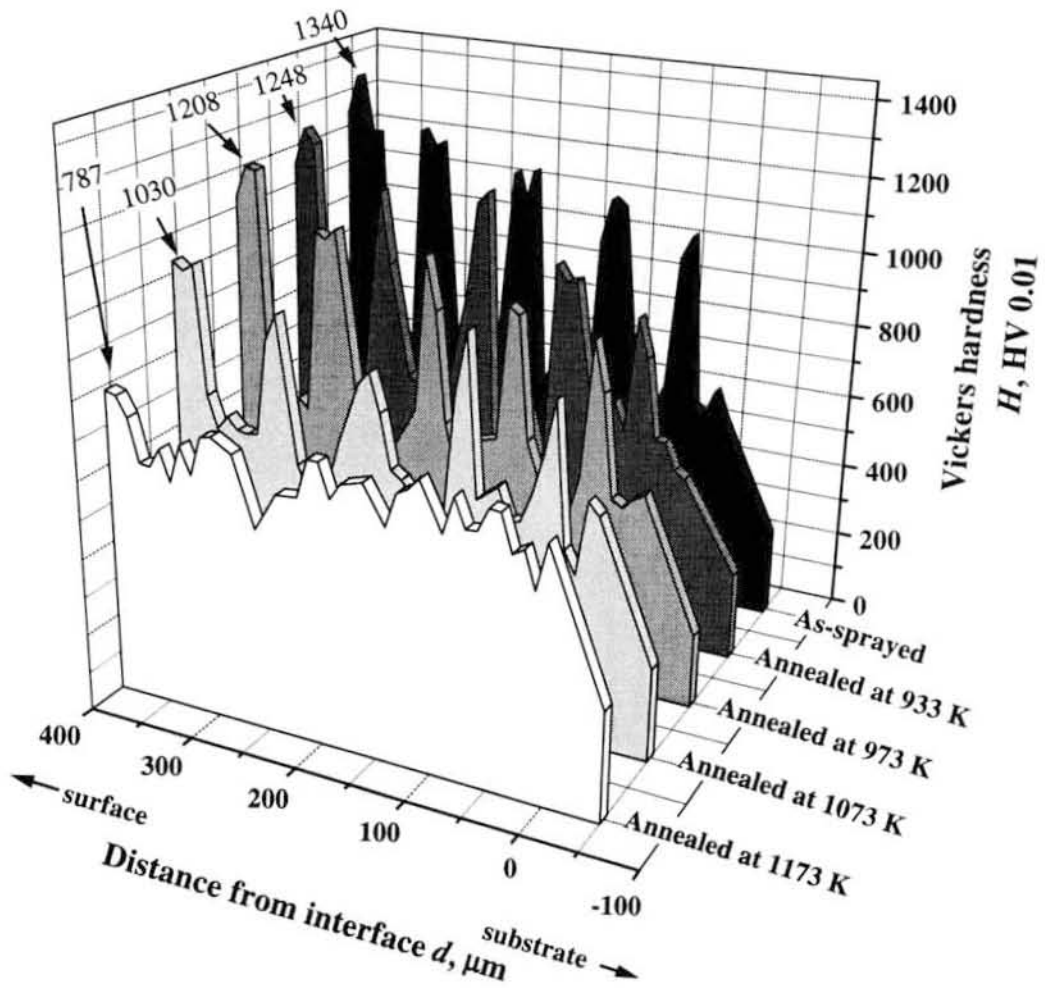


図 4.5 NiCrAlY/NiAl 多層膜のアニーリング後の硬さ分布

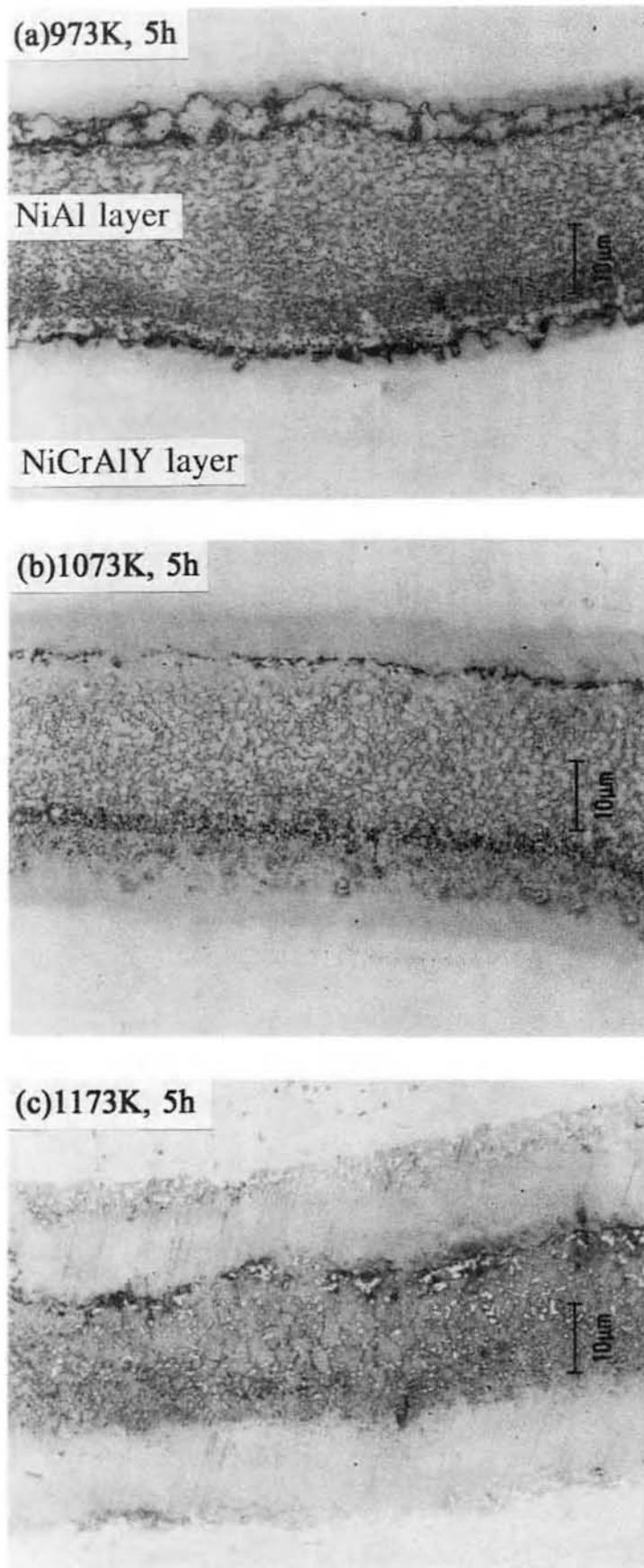


図 4.6 NiCrAlY/NiAl 多層膜の各温度でのアニーリング後の NiAl 層断面金属組織

### 4.3.2 曲げ強度特性

多層膜の三点曲げ試験結果を図 4.7 に示す。弾性変形域を越え、塑性変形域で曲げ応力のピークが得られている。曲げ応力のピーク直前までは皮膜は破断せず、ピークの最大点で皮膜の破壊が観察された。支点間の中心で最表面から内部に垂直に亀裂が瞬間的に進展している。さらに荷重を負荷すると、皮膜の破断後、最下層 NiCrAlY 層直上の NiAl 層でせん断破壊をして一部剥離した。破壊の状況は Ni/NiAl、NiCrAlY/NiAl 両多層膜とも似ていた。弾性変形領域の直線部は Ni/NiAl、NiCrAlY/NiAl とほぼ並行で見かけ上の弾性係数が近いことが伺われる。塑性変形域を比較すると、Ni/NiAl 多層膜の方が塑性変形をともなっている。これは延性層の Ni 層が果たしている役割と考えられる。また、最表面の応力は次式によって計算した。

$$\sigma = \frac{3PL}{2bt^2} \quad (4.8)$$

ここで、

P: 破壊荷重 (N)

L: 支点間距離 (mm)

b: 試験片の幅 (mm)

t: 試験片の厚さ (mm)

この計算結果、NiCrAlY/NiAl 多層膜の  $\sigma_{max}$  は 696MPa であるのに対して Ni/NiAl 多層膜の  $\sigma_{max}$  は 555MPa であった。NiCrAlY/NiAl 多層膜が Ni/NiAl 多層膜よりも高い強度を示している。このことは、前節の硬さ分布の結果と関連している。すなわち、硬さと強度は正の関係にあるからである。

さらに、破壊のメカニズムを観察するために、破断寸前に除荷し、試験片の断面を観察した。その結果を図 4.8 に示す。写真(a)Ni/NiAl 多層膜では軟らかく延性のある Ni 層と硬くて脆い  $\beta$ -NiAl 層の多層構造であるため、き裂は  $\beta$ -NiAl 層のポイドから発生し、Ni 層が境界でそのき裂の進展を止め、塑性変形により応力を緩和する働きをしている。さらに、荷重を負荷すると Ni 層も破壊が始まり、皮膜全体が破断に至っている。

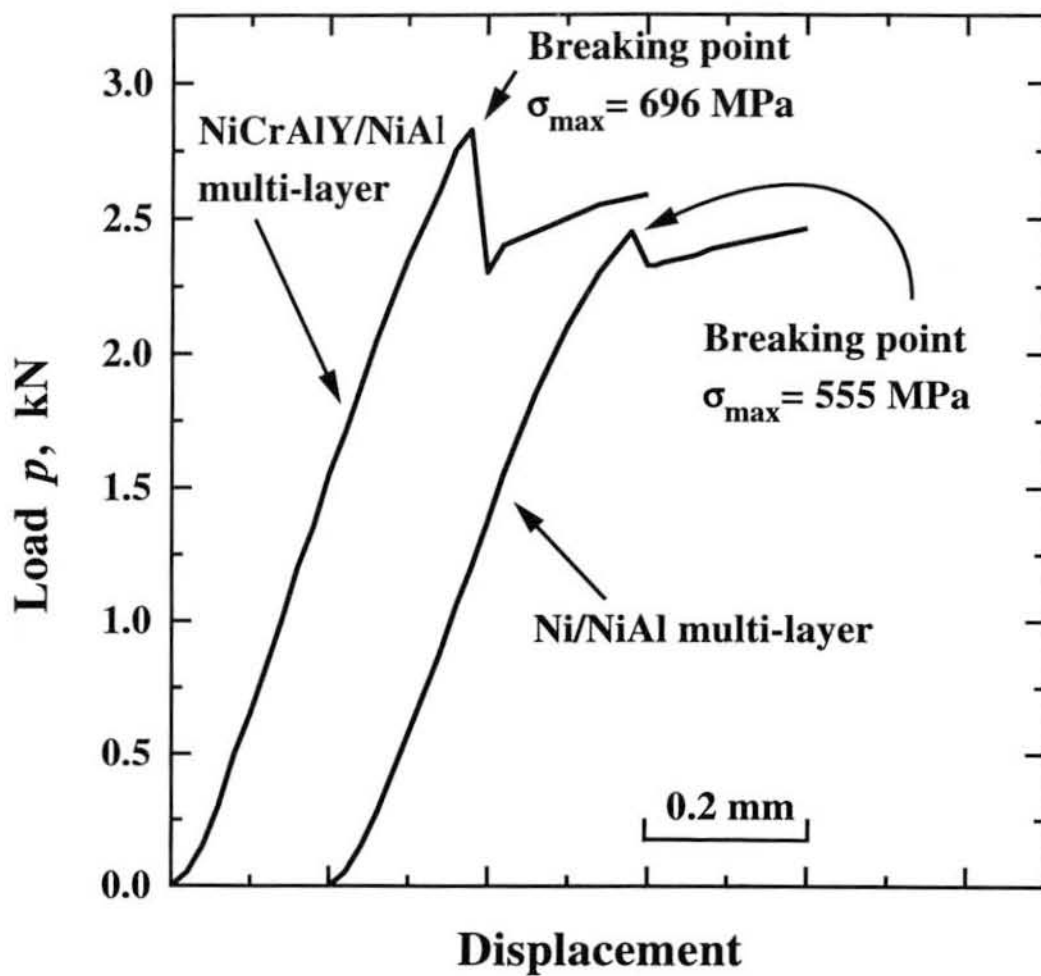


図 4.7 20 層コーティングした多層膜の三点曲げ試験 (荷重-変位線図)

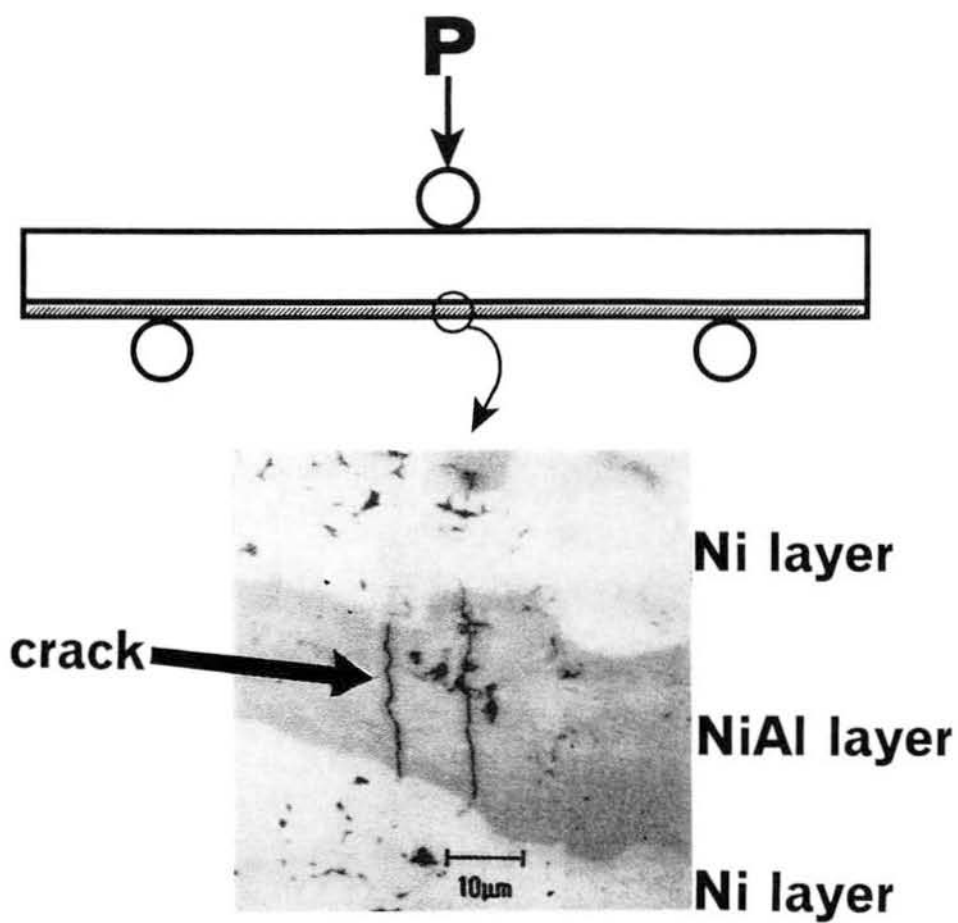


図 4.8 三点曲げ試験後および破断直前の Ni/NiAl 多層膜の断面

### 4.3.3 室温および高温引張強度

Ni/NiAl 多層膜より曲げ強度が高い NiCrAlY/NiAl の室温、773K および 873K での高温引張試験結果を図 4.9 に示す。あわせて、減圧プラズマ溶射ではほぼ同じ温度まで予熱された基材 SUS310S 材の室温での応力-歪み線図も示す。図 4.9(a) から、室温での多層膜を施された試験片の 0.2%耐力は 305.8MPa、基材の耐力は 154.7MPa となっており、多層膜と基材とに複合則を適用すると、多層膜部の 0.2%耐力は次式で求められる。

$$\sigma_{uc} = \sigma_{ml} \cdot V_{ml} + \sigma_s \cdot (1 - V_{ml}) \quad (4.9)$$

ここで、

$\sigma_{uc}$  : 基材を含む多層膜の耐力

$\sigma_{ml}$  : 多層膜の耐力

$\sigma_s$  : 基材の耐力

$V_{ml}$  : 多層膜の体積率

実験に使用した試験片の多層膜の体積率は  $V_{ml} = 0.2804$  であるので、 $\sigma_{ml} = 693.6\text{MPa}$  となる。この値は NiCrAlY/NiAl 多層膜の最大曲げ応力とほぼ同じである。

次に、高温での結果と比較すると、773K での皮膜の破断開始応力は 300MPa で、室温での値とはほぼ同じである。しかしながら、室温では 330MPa で多層膜はほとんど破壊されるのに対して、鋸歯状に数回応力が上下を繰り返していることから、多層膜の破断は一回のみではなく、破壊が繰り返していると考えられる。この特徴が室温での破断と大きく違うところである。しかしながら、873K になると、破断開始応力も低下し、206MPa になっている。また、鋸歯状の多層膜の破壊抵抗も減少している。高温での多層膜の耐力を計算すると 773K で 685MPa、873K で 473MPa である。

引張試験後の破面を走査型電子顕微鏡で観察すると、延性層と脆性層の本多層膜の特徴が明瞭にわかる。図 4.10 に室温での引張り破面および高温での引張り破面の SEM 像を示す。(a) は室温での NiCrAlY/NiAl 多層膜の破面で、NiAl 層は明瞭なリバーパターンが観察される劈開ファセットを示す。また、NiCrAlY 層は微細なディンプルパターンとなっている。リバーパターンの方向は多層膜の円周方向が多く、応力がその方向から働いたと思われる。(b) は 773K での引張破面であり、NiAl 層は擬劈開ファセットに変化し、NiCrAlY

層もデンプルパターンが明確になり、室温と比較すると全体に延性的な破面となっている。(c)は873Kでの破面である。

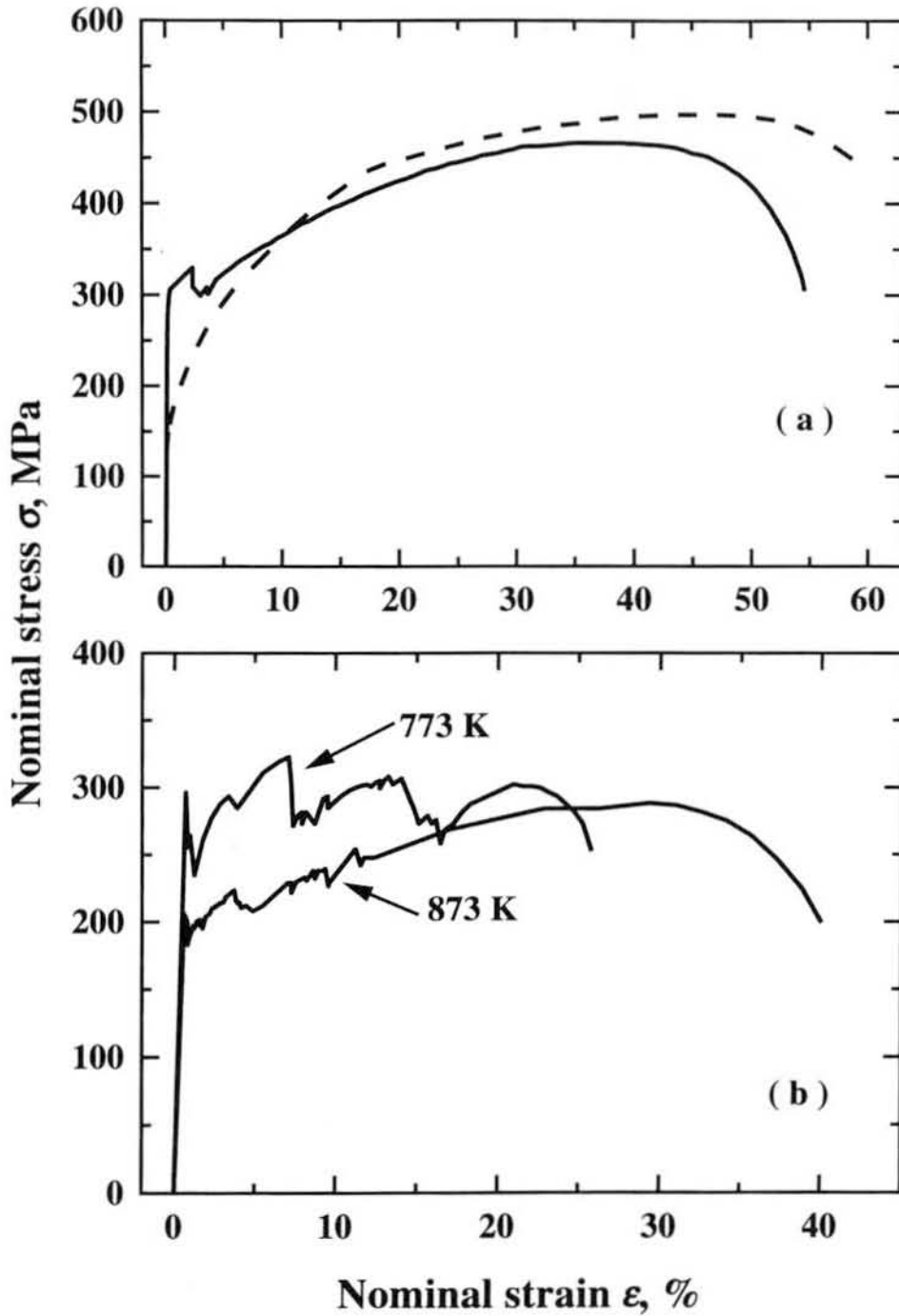


図 4.9 NiCrAlY/NiAl 多層膜の引張り試験による応力-歪み線図  
(a)室温、(b)高温試験結果

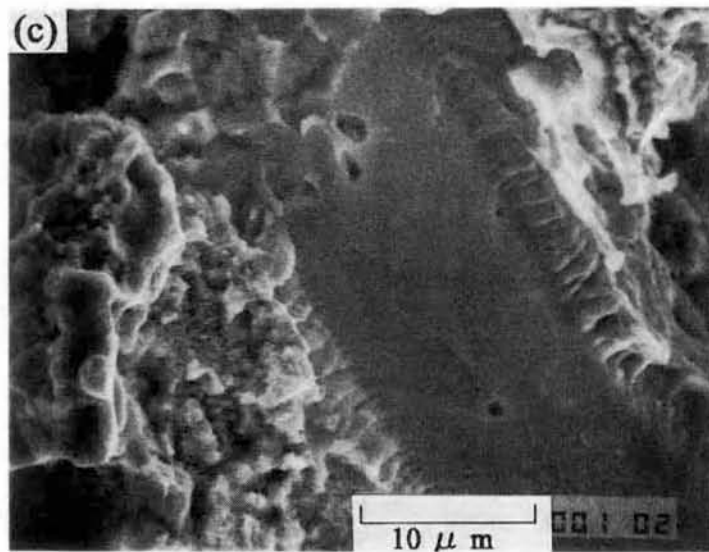
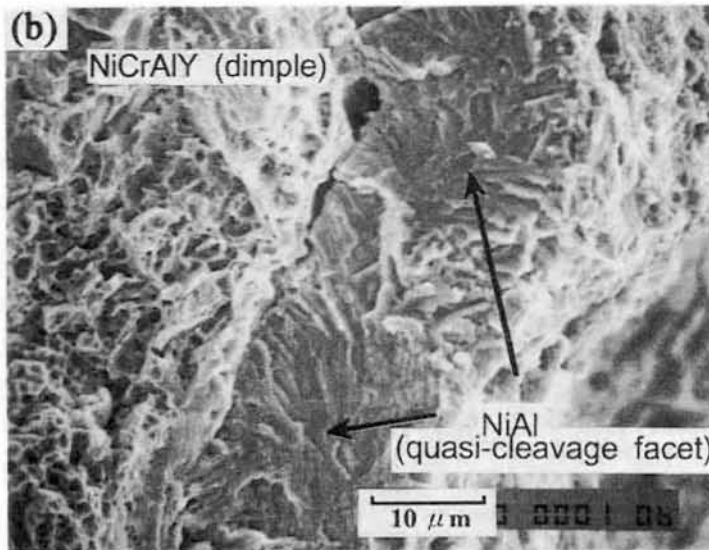
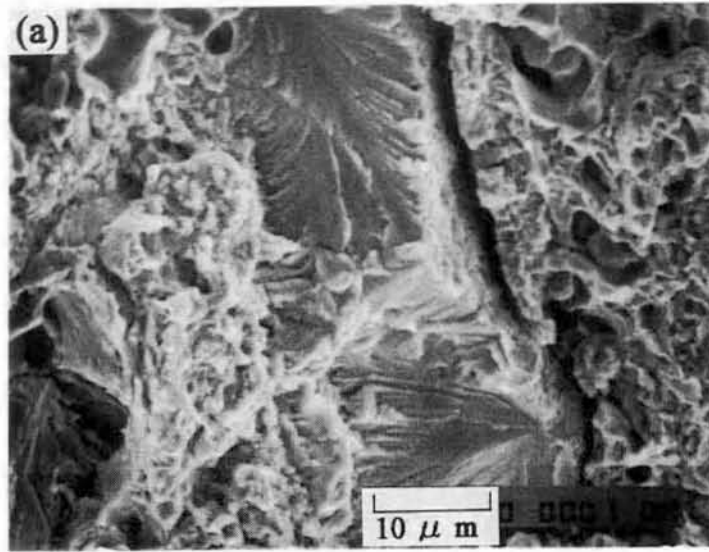


図 4.10 NiCrAlY/NiAl 多層膜引張り試験後の破面の SEM 像 (a)室温、(b)773K、(c)873K



#### 4.3.4 高温硬さ

Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜の高温硬さ試験の結果を図 4.11 に示す。先ず、Ni/NiAl 多層膜の場合をみると、NiAl 層の室温での平均硬さは 950HV である。この硬さは 573K 付近まで緩やかに低下し、673K 以上で急激に低下している。これは  $\beta$ -NiAl 相の高温強度が低いことと、この金属間化合物が化学量論組成よりも Al リッチであるためと考えられ、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al のように高温での強度増加は期待できない。逆に各層の厚さ比を制御して高温で  $\gamma'$  相を析出させることが可能であるならば、高温強度の改善が図れると考えられる。

一方、NiCrAlY/NiAl 多層膜の温度と硬さの関係をみると、NiAl 層(比較のために Ni(Cr,Y)Al と記す)の硬さの変化は Ni 系と同様であるが、測定全温度範囲で硬さが向上している。また、850K 以上では NiCrAlY 層の硬さが、NiAl 層の値より高く逆転している。さらに、当然のことながら、NiCrAlY 層の硬さは Ni 層と比較してはるかに高くなっている。すなわち図 3.10 の NiCrAlY/NiAl 多層膜のそれぞれの層の X 線回折図からわかるように、NiCrAlY 層には  $\gamma'$  相が析出している。したがって、NiCrAlY 層に  $\gamma'$  相が析出している影響で、強度の逆温度依存性が期待される<sup>14)</sup>。300K での硬さが約 450HV であり、この硬さは 673K まで保持されている。このことから、Ni 粉末より NiCrAlY 粉末を用いた皮膜の方が、硬さを求める用途を考慮した場合、室温から 673K までの温度領域での使用に適している。

bcc 構造の  $\beta$ -NiAl 相は fcc 構造の合金と比較して高温での構成元素の拡散が容易であり、Ti、Hf 等の元素を添加して Ni<sub>3</sub>AlTi などの三元組成の析出物  $\beta'$  を  $\beta$  相に分散させて高温強度、クリープ特性の改善がされることが報告されている<sup>15)</sup>。したがって、本研究の多層膜中の  $\beta$ -NiAl 相の高温強度改善にはこのような研究成果を取り入れ、Al 粉末に Ti、Hf 等を添加して MA 粉末を作成して減圧プラズマ溶射を行うことも有効であろう。

また、850K 以上での NiAl 層と NiCrAlY 層の硬さの逆転から、硬さおよび高温強度は NiCrAlY 層で保持することになる。しかしながら、伊藤ら<sup>16)</sup>の研究によると、クリープ強度は NiAl の方が高く MCrAlY 合金皮膜自体のクリープ強度は著しく低いといわれている。また、MCrAlY 合金への Si、Hf の添加がクリープ強度の改善に有効である。本研究では装置の関係で、クリープ強度試験は行っていないが、今後の検討課題である。

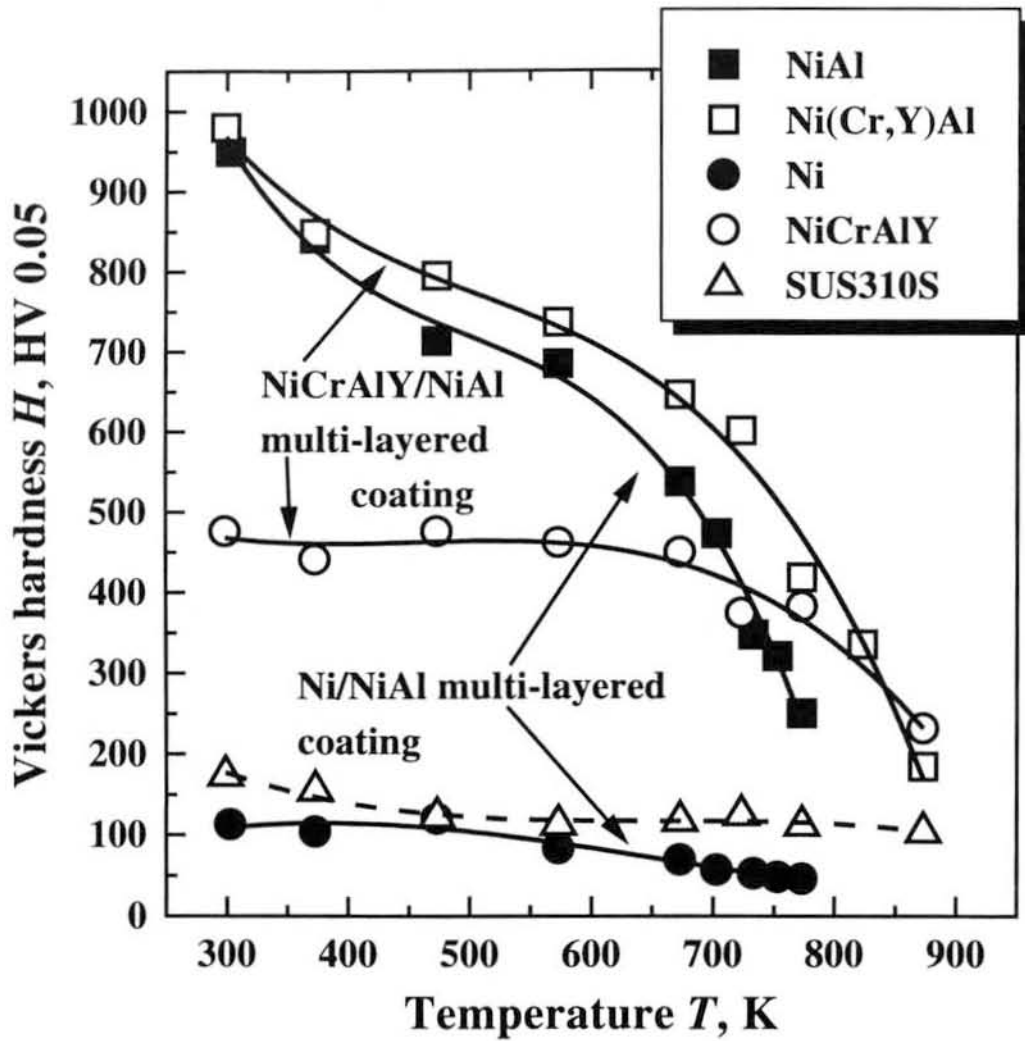


図 4.11 多層膜の高温硬さ試験結果

#### 4.3.5 多層膜の材料物性測定

多層膜の減圧プラズマ溶射から室温への冷却時に発生すると考えられる残留応力のシミュレーションのために、各皮膜構成材料のヤング率および線膨張係数を測定した。その結果をまとめると表 4.3 に示す。当然のことながら、ヤング率も線膨張係数も温度に対して線形ではないが、ヤング率は室温での測定値を、線膨張係数は 323K と 1073K 間の値を使用した。なお、ポアソン比は文献値を参考にした。ダイナミック皮膜硬度計による測定結果の一例を図 4.12 に示す。また、線膨張係数の測定結果を図 4.13 に示す。

表 4.3 多層膜構成材料の物性値

Material	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Coefficient of linear expansion (K) at 323-1073K
Ni	201	0.30	$16.3 \times 10^{-6}$
NiAl	189	0.31	$14.9 \times 10^{-6}$
NiCrAlY	172	0.29	$15.7 \times 10^{-6}$
SUS310S	195	0.31	$18.8 \times 10^{-6}$

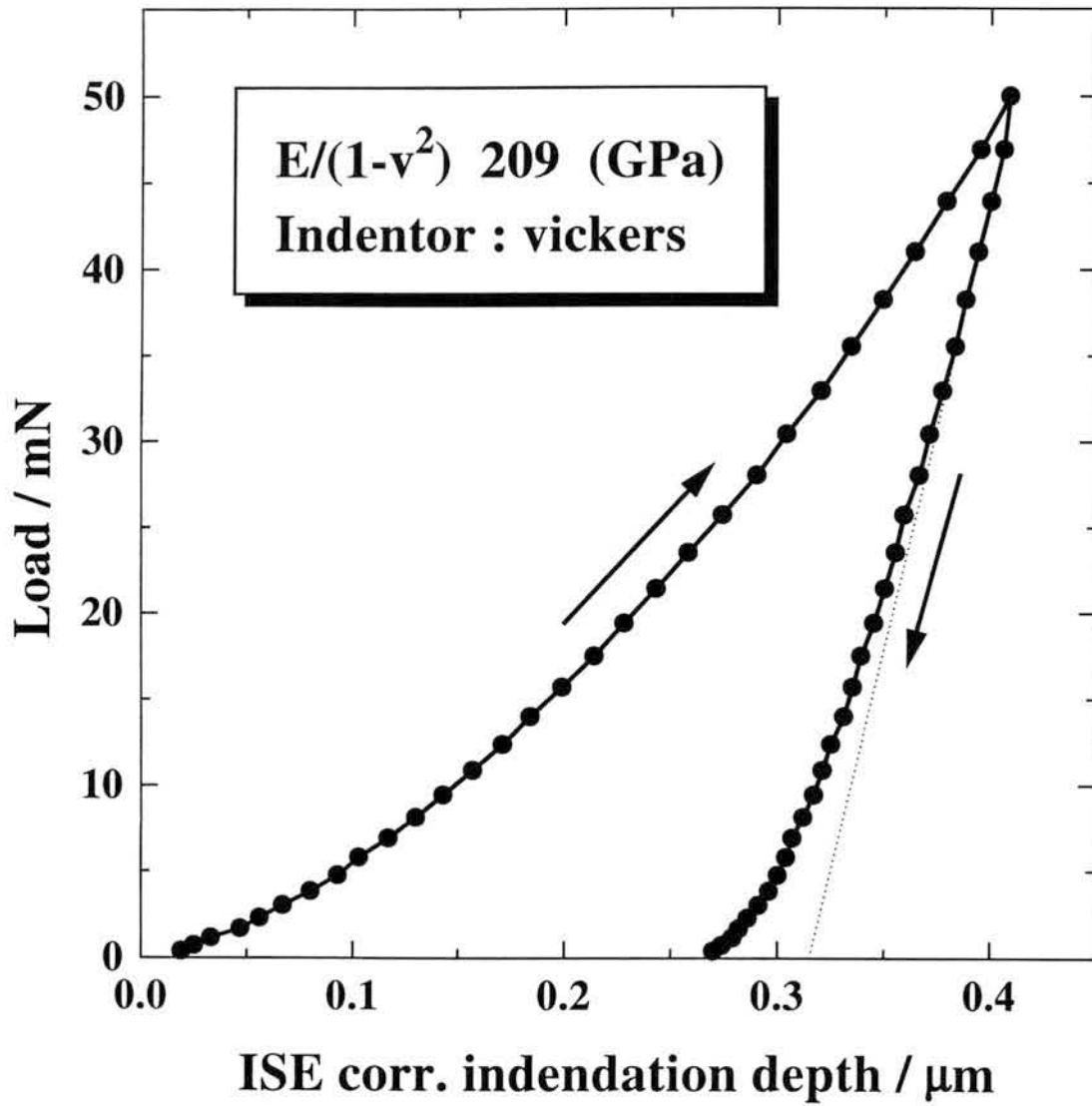


図 4.12 ダイナミック皮膜硬度計による弾性・塑性変形の荷重変位曲線

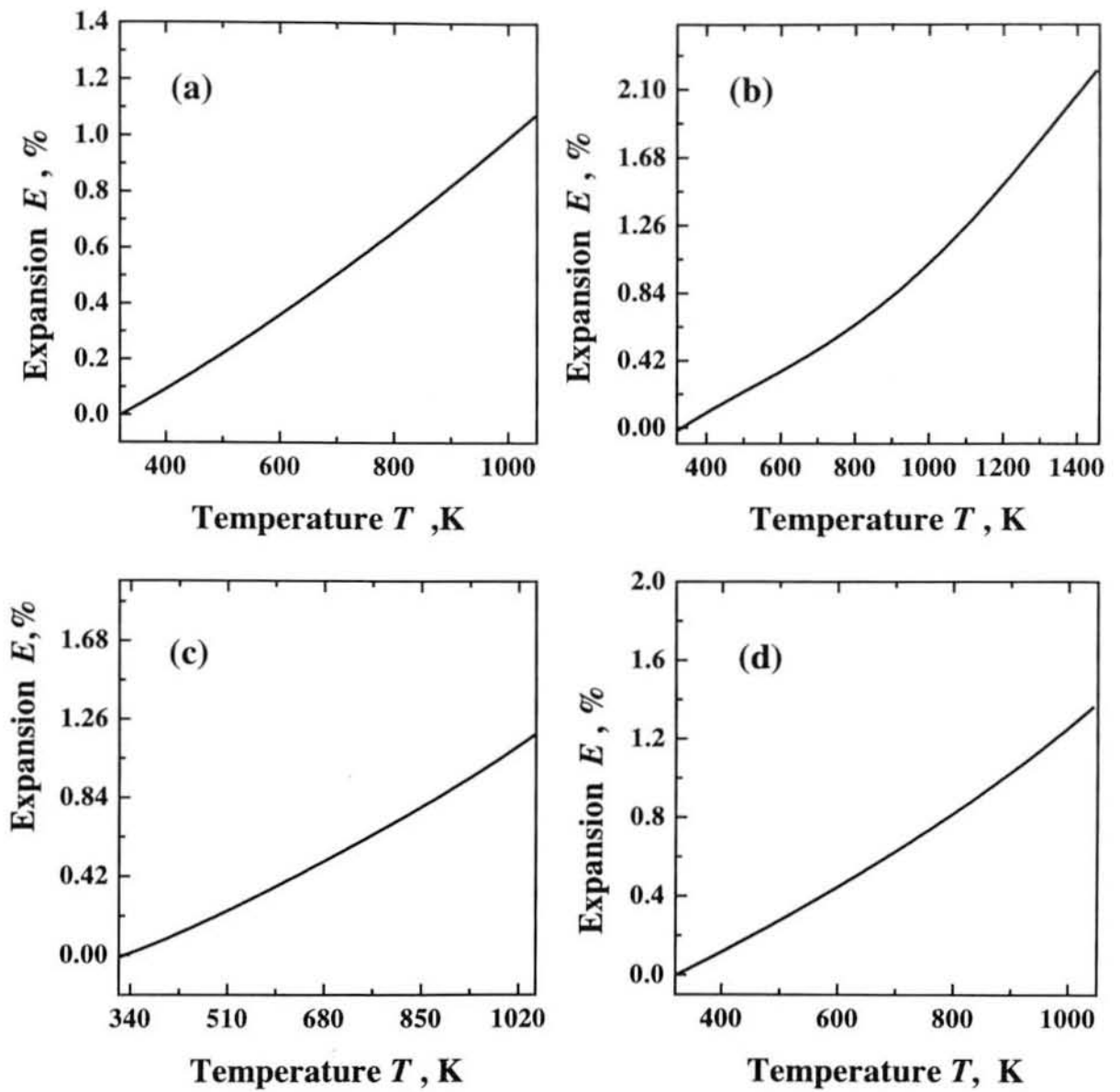


図 4.13 熱膨張率の測定結果 (a)NiAl、(b)NiCrAlY、(c)Ni、(d)SUS310S

#### 4.3.6 冷却時熱応力の FEM 解析

高温で形成された本多層膜は、室温まで冷却されることによって各構成層、基材との熱膨張率の違いによって残留応力が発生する。材料物性値は前節で求めたとおりであり、有限要素法(FEM)による2次元弾性解析により多層膜内部および基材界面近傍に発生する残留応力をシミュレーションした。基本的な物性値は表 4.3 の結果を使用し、冷却による温度差を図 2.11 の多層膜近傍の基材温度測定結果をもとに、800K と仮定した。シミュレーションに使用したメッシュ図および境界条件を図 4.14 に示す。FEM 解析に使用したソフトは ANSYS Rev.5.2 である。二次元アイソパラメトリックソリッド要素で、各層の厚さ方向に4分割、計10層および軸対称モデルで中心から端面までの長さを1.5mmで150分割した。基材厚さを0.8mmで、50分割、NiAl層は20 $\mu\text{m}$ 固定とした。次節で測定した試験片の皮膜厚さと一致させるためにNi層を30 $\mu\text{m}$ 、NiCrAlY層を50 $\mu\text{m}$ とした(5 $\mu\text{m}$ ピッチ分割)。したがって、要素数15000～18000にメッシュ分割で解析した。シミュレーションモデルのY軸中心上のX軸方向の冷却による残留応力の皮膜断面厚さ方向の分布を図 4.15 に示す。皮膜と基材の境界近傍が最大の圧縮応力となり、NiAl層の圧縮残留応力の方がNiやNiCrAlY層よりも大きな値となっている。また、表面側にいくにしたがって残留応力値は低下している。一方、基材側では引張応力となり、内部にいくにしたがって、低下し、内部で逆転して圧縮側に転じている。

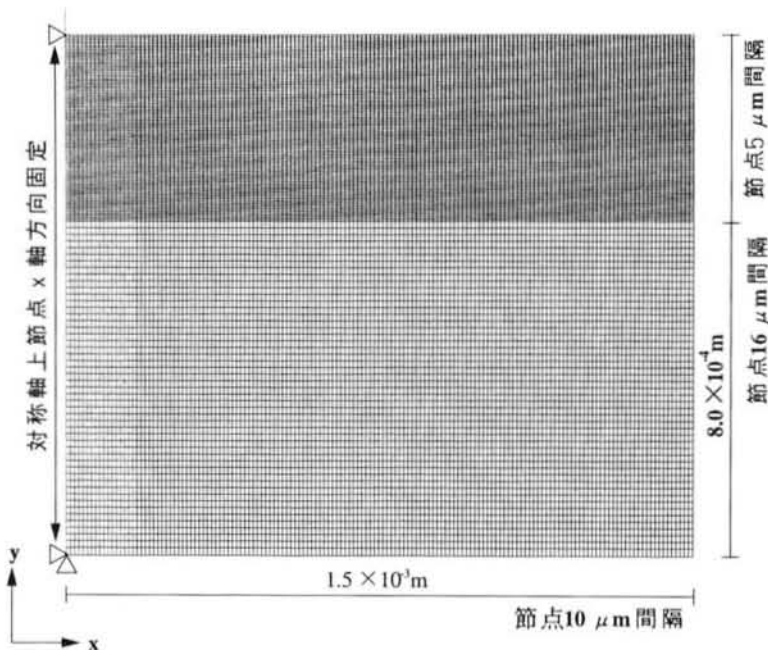


図 4.14 残留応力 FEM 解析のためのメッシュ図および境界条件

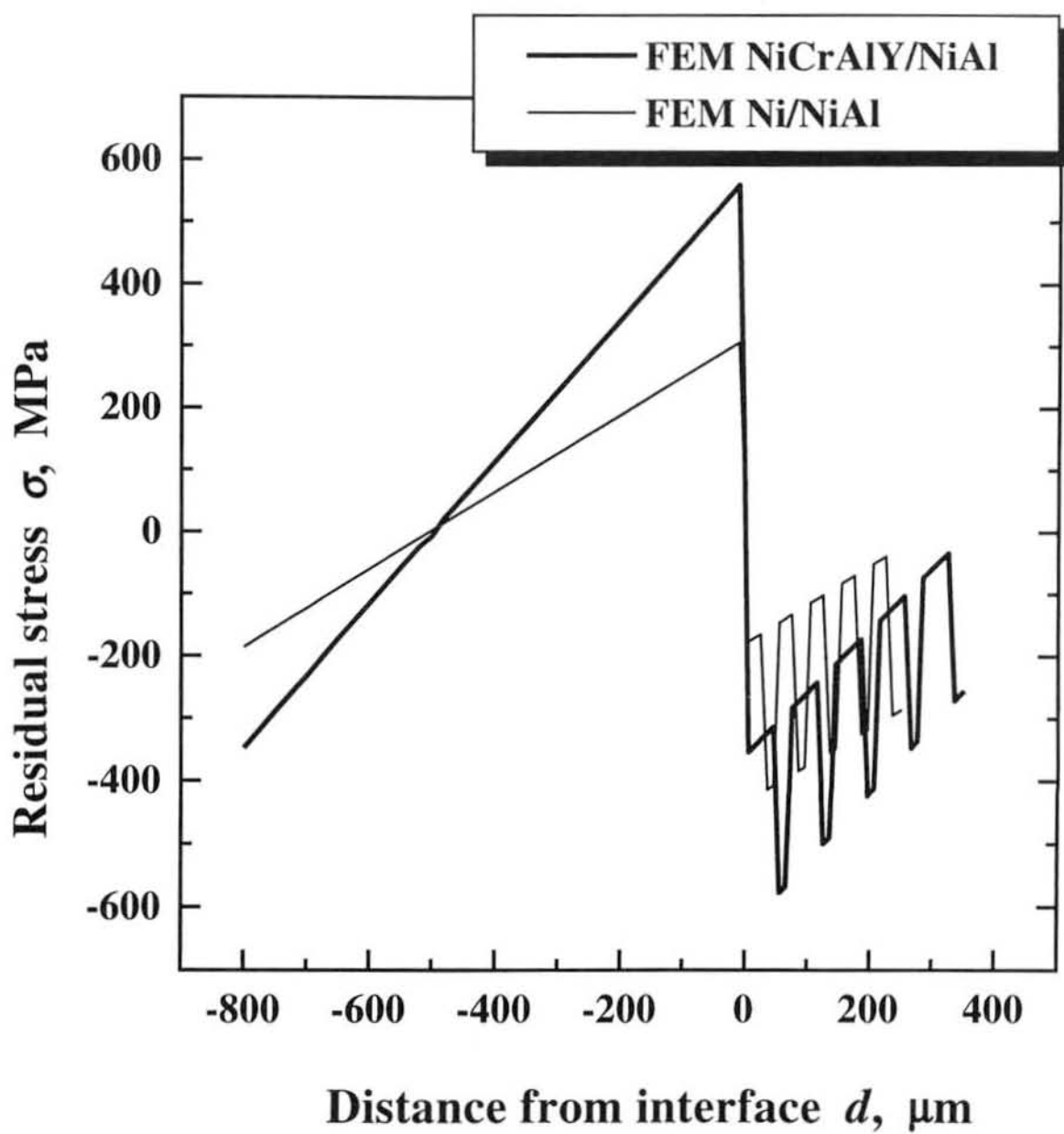


図 4.15 多層膜試験片 Y 軸中心上の X 軸方向の残留応力

#### 4.3.7 室温での多層膜の残留応力

図 4.16 に X 線回折法で求めた Ni/NiAl 多層膜の各層の  $2\theta - \sin^2 \psi$  線図の例を示す。また、同様に図 4.17 には NiCrAlY/NiAl 多層膜の  $2\theta - \sin^2 \psi$  線図の例を示す。比較的測定値は安定しており、大きな偏差はあまりなかった。

X 線法 ( $\sin^2 \psi$ ) による Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜の室温での皮膜厚さ方向の残留応力分布を図 4.18 に示す。あわせて、4.3.6 節で求めた計算による残留応力分布も示す。傾向としてはシミュレーションの結果と一致しているが、NiCrAlY/NiAl 多層膜の実測値の結果はシミュレーション値よりもさらに大きな圧縮応力となっていた。これは、シミュレーションの多層膜の形状条件は単純化されているのに対して実際の多層膜は凹凸があることや、第 3 章の断面構造で示したように NiCrAlY-NiAl 境界には Cr リッチ層が存在することにより、実際の多層膜はもっと複雑になっており、各境界の材料物性値も微妙に変化していることが考えられる。しかしながら、Cr リッチ層に相当する、熱物性測定用の試験片の作成が困難であることや、FEM のモデル化をどれだけ、実際の形態に近くするかなど課題も多い。また、温度差を 800K と仮定したが、NiAl が生成されるときに断熱最高温度が 1911K であることを考慮すると、仮定の温度差はまだ高い可能性はある。ただし、平均的に加熱される皮膜直下の温度は 1000K 程度であり、プラズマジェットで最表面が加熱される温度はさらに高くなるので、800K の仮定は正確ではないが、ほぼ現状では妥当であろう。冷却時の残留応力で変形等が問題になる場合にはそのシミュレーションのためには、この応力が 0 の状態の温度を正確に測定されなければならない。

一方、Ni/NiAl 多層膜の実測値とシミュレーションのデータは良い一致を示しているが、NiCrAlY/NiAl 多層膜よりも境界が単純であるからとも推定される。しかしながら、溶射皮膜の残留応力は、ポイドが多いとそこで応力が一部解放されるため、実測の残留応力が解析結果よりも小さいという報告もあることから、その影響で、偶然良い一致を得たとも考えられる。したがって、試験片の作成や解析モデルを条件をさらに考慮しなければならない。

以上述べたように、精度の点でまだ課題も多いが、基材との熱膨張係数の組み合わせを、皮膜側を小さめにすることによって、皮膜内および表面を圧縮残留応力の状態に保持可能なことから、疲労破壊の起点の発生を抑制できる効果が期待できる。貞末らの研究によるとこのような応力場の場合、基材界面から疲労き裂が発生している。原因としてコーティング層と基材界面近傍の真の応力拡大係数の特異挙動と残留応力のほかに、き裂前縁の基



材の結晶方位や、基材とコーティング層の降伏応力の相違いを指摘している。

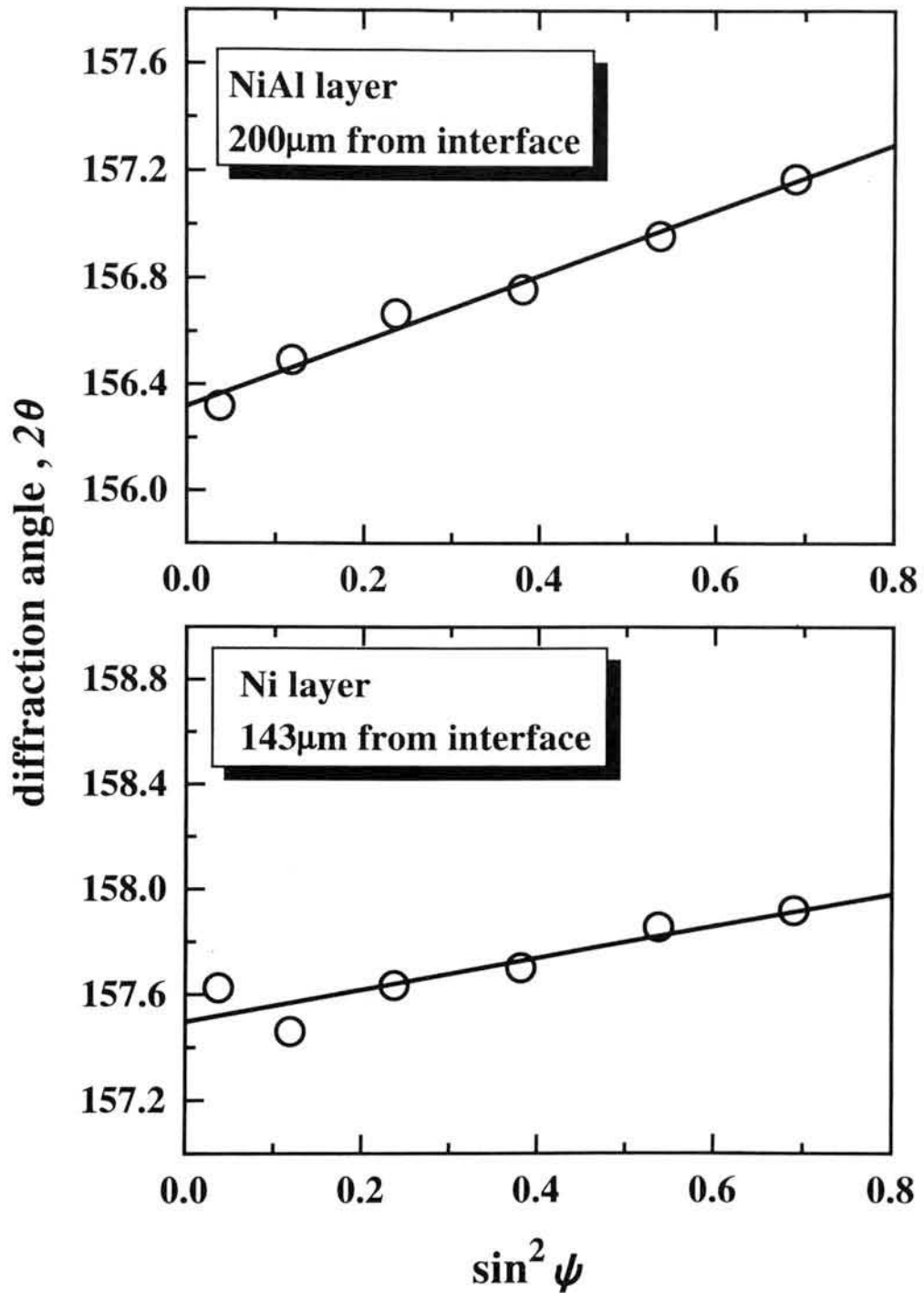


図 4.16 Ni/NiAl 多層膜の各層の  $2\theta - \sin^2\psi$  線図

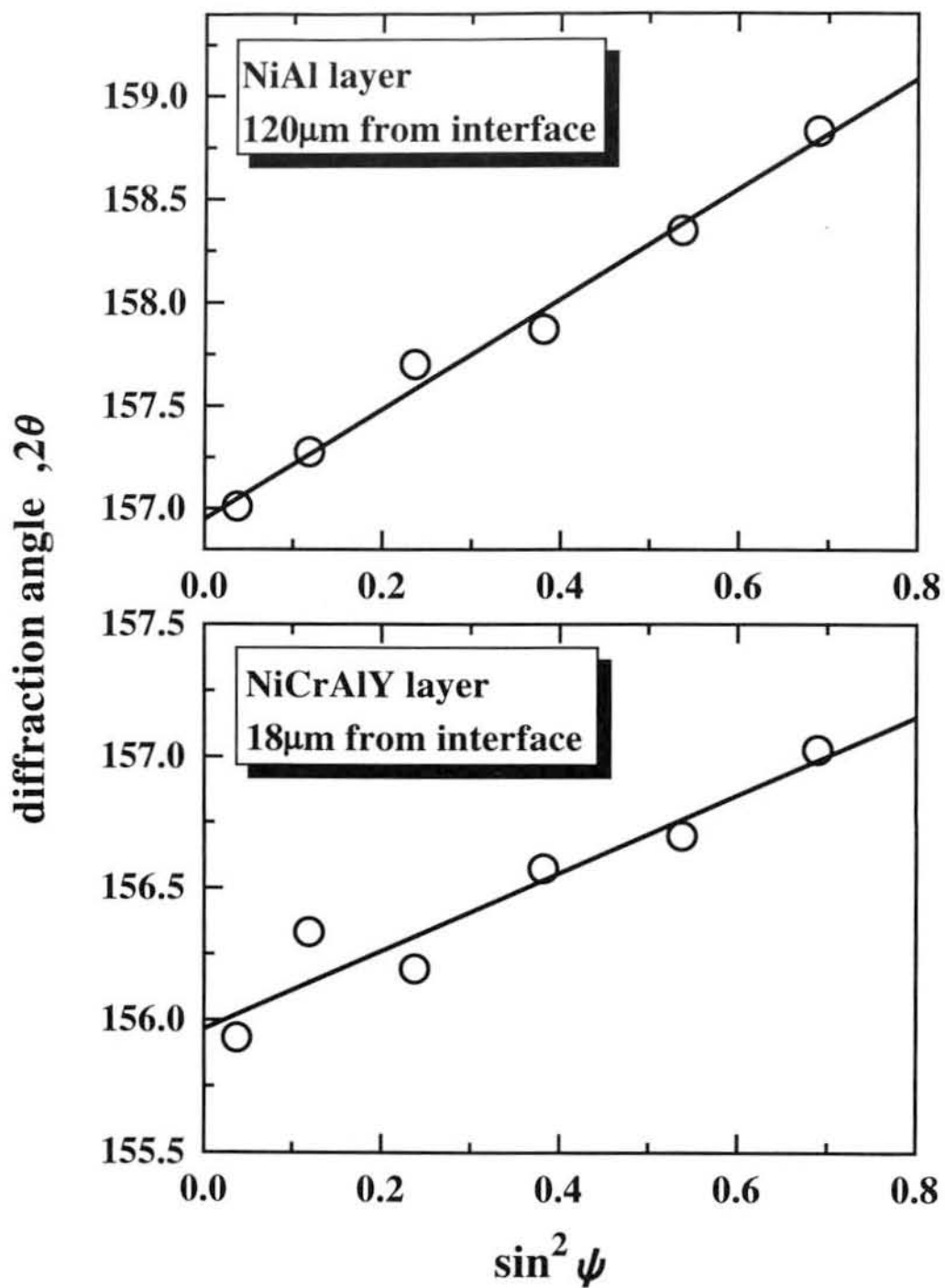


図 4.17 NiCrAlY/NiAl 多層膜の各層の  $2\theta - \sin^2 \psi$  線図

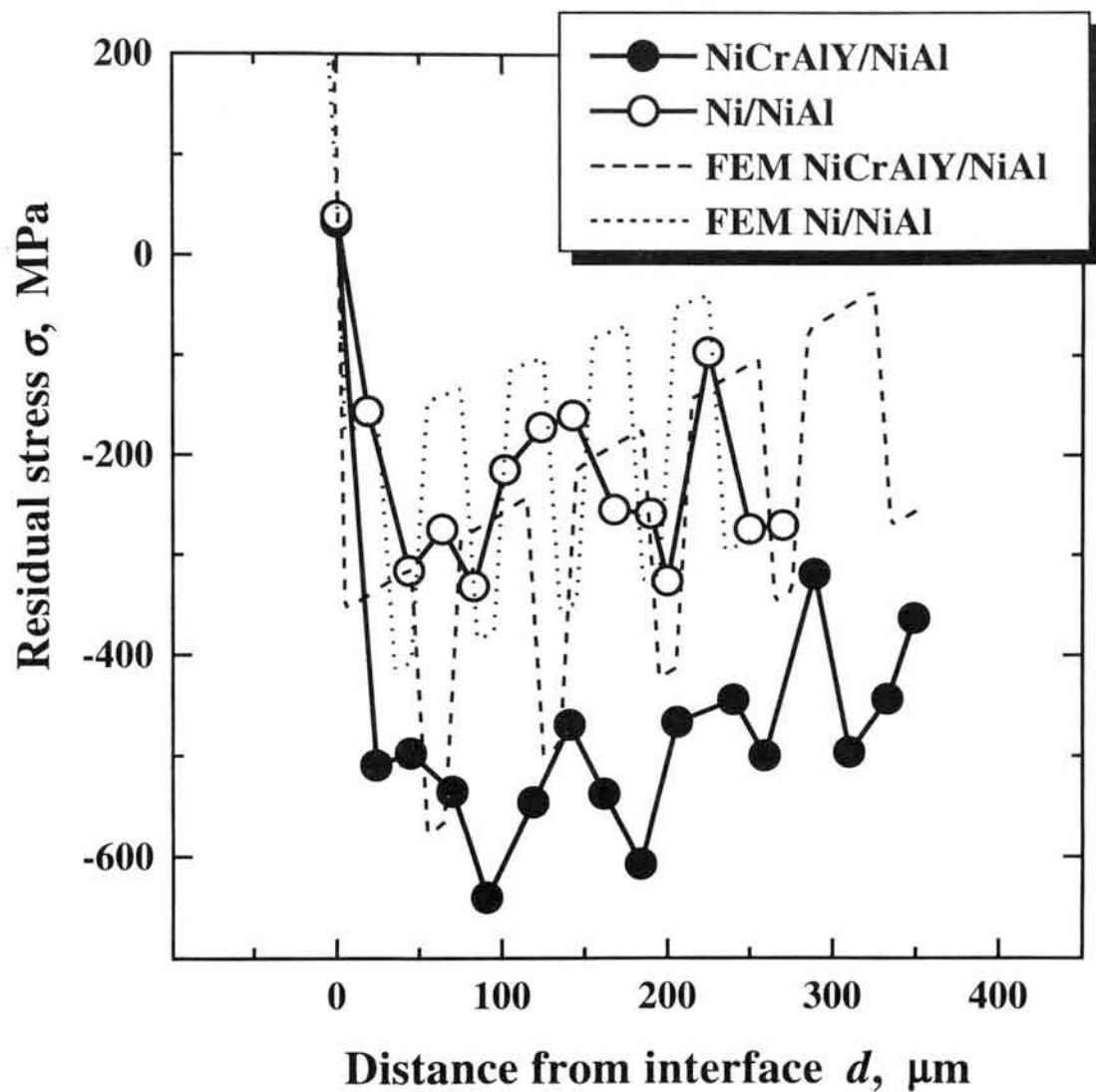


図 4.18 Ni/NiAl、NiCrAlY/NiAl 各多層膜の残留応力分布

#### 4.3.8 多層膜コーティング面の摩耗特性

比較的硬い NiAl 相の機械的特性を考慮すると、耐摩耗性が期待されるところであり、その結果を図 4.19 に示す。比較のため、基材の SUS310S の結果も示す。摩擦面は平滑にして、バフ研磨をしてあるが、断面構造からわかるように、波打った凹凸があるために、NiAl 層が薄い場合には、摩耗が進行すると金属間化合物相と金属相が混合された状態の表面になるため、完全な NiAl 相ではない。

Ni/NiAl 多層膜では、摩擦速度 0.07 ~ 0.4m/s の低速度領域では、溶射皮膜の方が優れた耐摩耗性を示している。この速度域での摩耗は酸化摩耗である。しかし、摩擦速度が高速になる凝着摩耗や、ミクロ的な機械的破壊をともなうアブレッシブ摩耗域では延性の Ni 相の存在のために、耐摩耗性は逆転し、基材の SUS310S 材よりも劣った摩耗特性を示した。

一方、NiCrAlY/NiAl 多層膜では試験した全ての摩擦速度域で、優れた耐摩耗性を示した。特に、凝着からアブレッシブ摩耗域で顕著な効果がみられた。これは、比較的硬さの高い NiCrAlY 相の存在とチップングをともなう機械的破壊摩耗に対して、NiCrAlY/NiAl 界面の Cr リッチ層の延性効果や Cr<sub>2</sub>Al 析出物粒子が耐摩耗性に貢献していると考えられる。本来耐熱材料として期待されている  $\beta$ -NiAl は耐酸化性も良好であることから、摩擦熱が発生する部品への適用も考えられる。本多層膜の中で、そのような用途へも NiCrAlY/NiAl 多層膜コーティングが有効であると思われる。

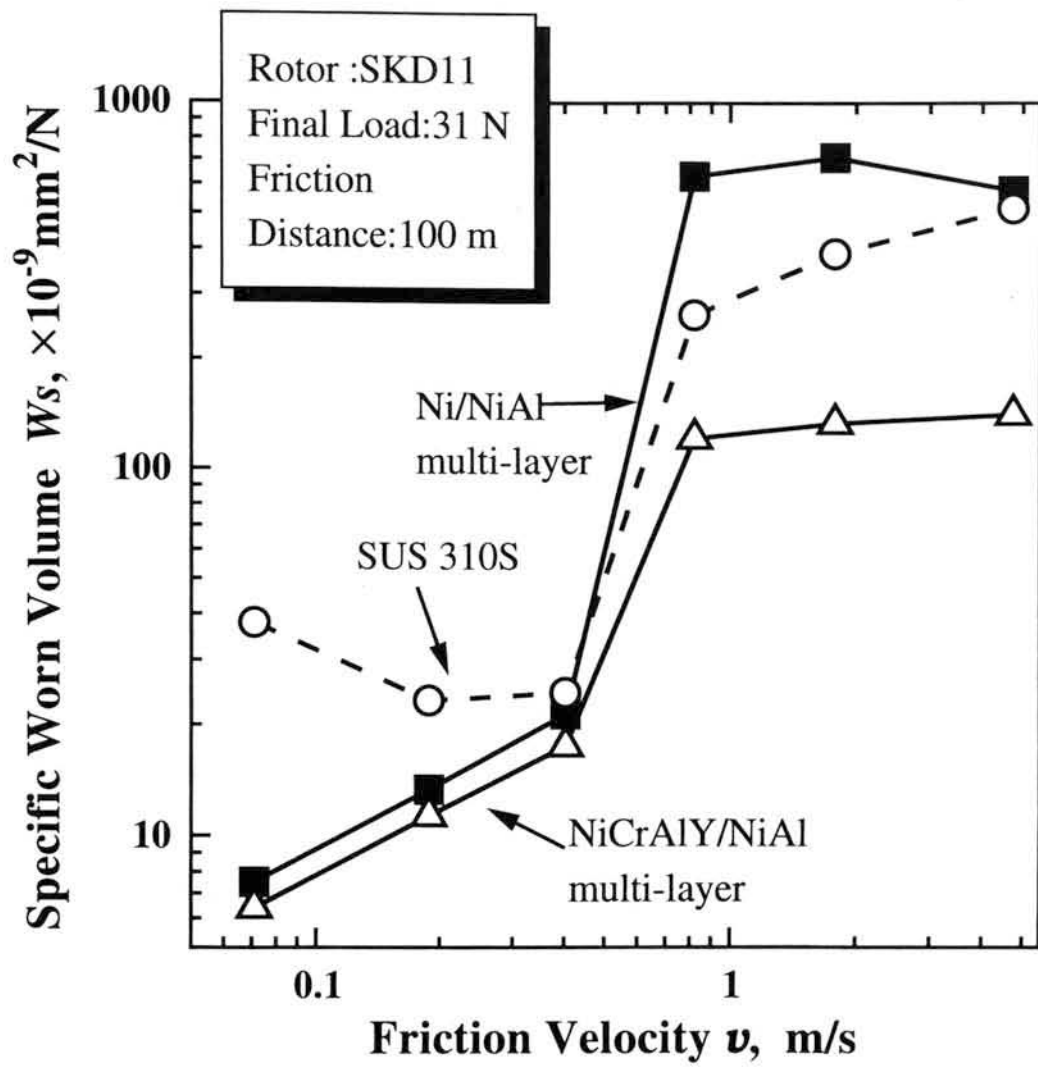


図 4.19 Ni/NiAl、NiCrAlY/NiAl 多層膜の摩耗特性

## 4.4 考察

### 4.4.1 脆性-延性遷移温度

NiAl 多結晶体の降伏応力は温度に依存し、アレニウス形式で降伏応力曲線を表すことができる。すなわち、この曲線の傾きは変形に対する活性化エネルギーに比例するため、通常アレニウス・プロット上の屈曲点の変形メカニズムの変化を示す。本研究では基材を含めた全体の降伏応力は測定しているものの、各層の降伏応力は測定されていない。そこで、降伏応力と線形関係のあるピッカース硬さの結果を絶対温度の逆数で再プロットした。その結果を図 4.20 に示す。低温側と高温側で 2 種類の直線で近似されることがわかる。各直線の交点すなわち屈曲点は約 660K となった。屈曲点近傍のデータのとり方で近似の値が若干変化するため、600 ~ 660K を本研究の値とする。また、Ni/NiAl 多層膜の NiAl 層と NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の屈曲点の値はほぼ等しかった。

多結晶体 NiAl の降伏応力に関する Bowman らの研究<sup>18)</sup>ではこの屈曲点は約 550K であり、脆性-延性遷移温度(BDIT: Brittle-to-Ductile Transition Temperature)としている。さらに高温(約 1200K)で変化点が存在し、典型的なクリープ変形プロセス領域となる。また、BDIT に関して 550K ~ 700K の範囲で劇的な延性の上昇が Noebe らによって報告されている<sup>19)</sup>。一方、単結晶の化学量論組成 NiAl は室温では塑性歪み 0 で破壊するといわれ、ちょうど 600K 以上で明瞭な BDIT が報告されている<sup>20)~22)</sup>。この BDIT は、[001] 結晶では温度の上昇とともに急勾配に降伏応力が減少することに関係しており、変形メカニズムが $\langle 111 \rangle$ すべりから $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 転位へ変化することによる。また、Ni リッチ Ni-40Al 単結晶は同様の BDIT が約 1000K で起こることが報告されている<sup>23)</sup>。したがって、多結晶体としての本研究の NiAl 層の BDIT が 600K ~ 660K とすることは妥当であると考えられる。同様に NiCrAlY のデータの絶対温度の逆数での再プロットを図 4.21 に示す。この場合はさらに明瞭に BDIT が現れ 660K となった。

そこで、破面の観察から、BDIT 前後に特徴が見いだせないか室温および高温引張り試験片の破断面の SEM 観察を行った。図 4.22 に各破面の SEM 像を示す。室温での NiCrAlY/NiAl 多層膜の破面では NiAl 層はリバーパターンが明瞭に観察される劈開ファセットである。リバーパターンの方向は円周方向である。NiCrAlY 層では微細なディンプルパターンが観察され、延性破壊を呈している。673K での破断面をみると NiAl 層の劈開ファセットには NiCrAlY 層界面側にリバーパターンが観察される。さらに、773K での破面

は劈開ファセットのリバーパターンが低温での直線状から、うねったパターンとなり、擬劈開ファセットへ変化している。さらに高温の 873K では、リバーパターンは NiCrAlY 界面で明瞭に観察されるが、NiAl 層中心部では平滑な破面となっている。結局、破面の観察からは NiAl 層の BDTT 前後で、劈開ファセットのリバーパターンの変化と擬劈開ファセットへの変化が認められた。本研究の NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層は構造の解析から、Cr や微量に Y が添加された状態である。図 4.23 の NiAl 合金の添加元素の破壊形態に与える影響の模式図<sup>10)</sup>を参考すると、本研究の NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の破面は図の上部の Cleavage I の領域に当てはまる。すなわち、本研究の Ni/NiAl と NiCrAlY/NiAl 多層膜を比較すると、後者の方が総合的に機械的特性に優れている結果となったが、この模式図に一致する。

#### 4.4.2 多層膜 NiAl 層の硬さ

化学量論組成 NiAl の室温での硬さは 250 ~ 320HV という報告がある<sup>24)</sup>。また、例えば 4at.%Al が増加すると硬さは約 800HV となり、逆に Ni リッチでは 11at.%Ni 増加で 500HV 程度である。すなわち、Al リッチ側に硬さは大きく影響を受ける。この原因は Al リッチ側では antisite defects の影響、Ni リッチ側では vacancy defects の影響といわれている。本研究の NiAl 層が 1000 ~ 1200HV と非常に高い値を示すのは Al リッチ側の組成であることが一つの原因であると考えられる。また、最表面層の最も Al が多い層が最高の値を示していることもこのことに起因している。さらに、アニール後に NiAl 層の硬さが低下する原因は、拡散によってより化学量論組成の NiAl に組成が近づいているためである。

硬さが高い 2 番目の原因は結晶粒の大きさであると考えられる。NiAl 多結晶体にも降伏応力  $\sigma_y$  と結晶粒径  $d$  の関係 (Hall-Petch relationship) があり、次式で表される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (4.10)$$

ここで  $\sigma_0$  : 転位移動の本質的格子抵抗

$k_y$  : 転位結晶粒界相互作用による強化の大きさ

また、NiAl 多結晶体にもピッカース硬さと降伏応力には線形関係がある<sup>25)</sup>ことから、本研究の結晶粒が微細であることが硬さが高い 2 番目の理由である。さらに、Cr の微量添加によってもピッカース硬さの増加が報告されている<sup>25)</sup>ことから、Ni/NiAl 多層膜と

NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の硬さの差は、結晶粒径の違いと Cr の固溶および Cr<sub>2</sub>Al の析出から説明される。

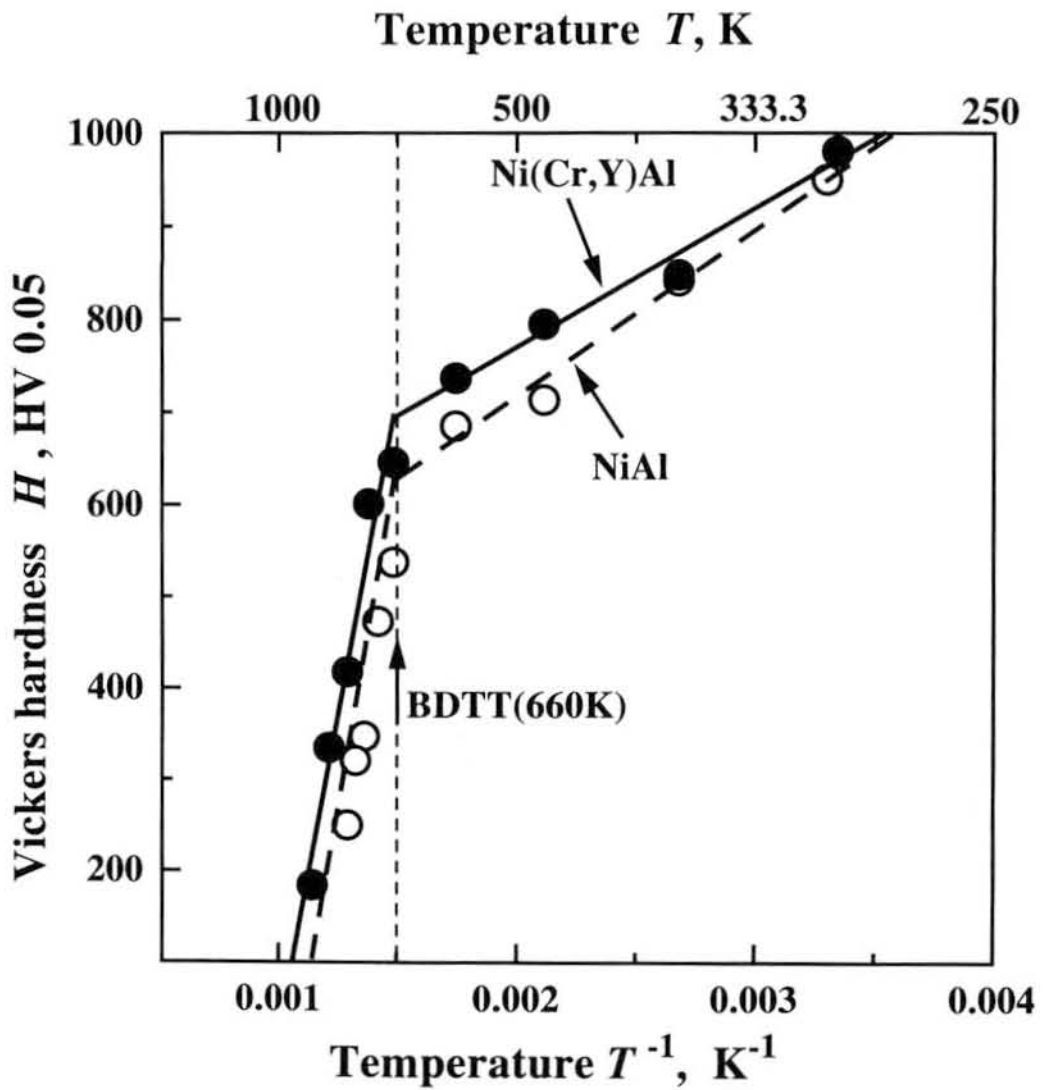


図 4.20 NiAl 層 (Ni/NiAl、NiCrAlY/NiAl) の硬さとの絶対温度の逆数の関係



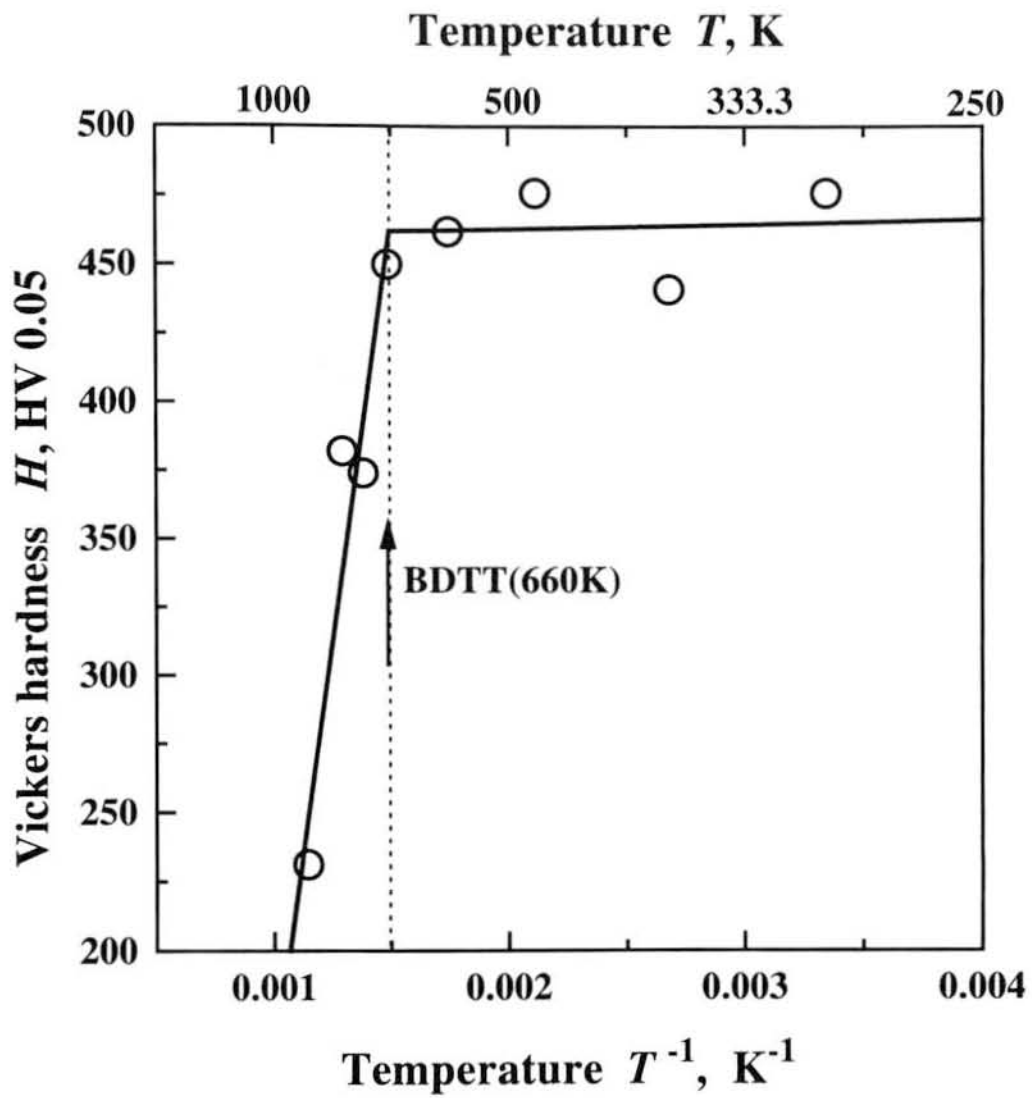


図 4.21 NiCrAlY/NiAl 多層膜中の NiCrAlY 層の硬さと絶対温度の逆数の関係

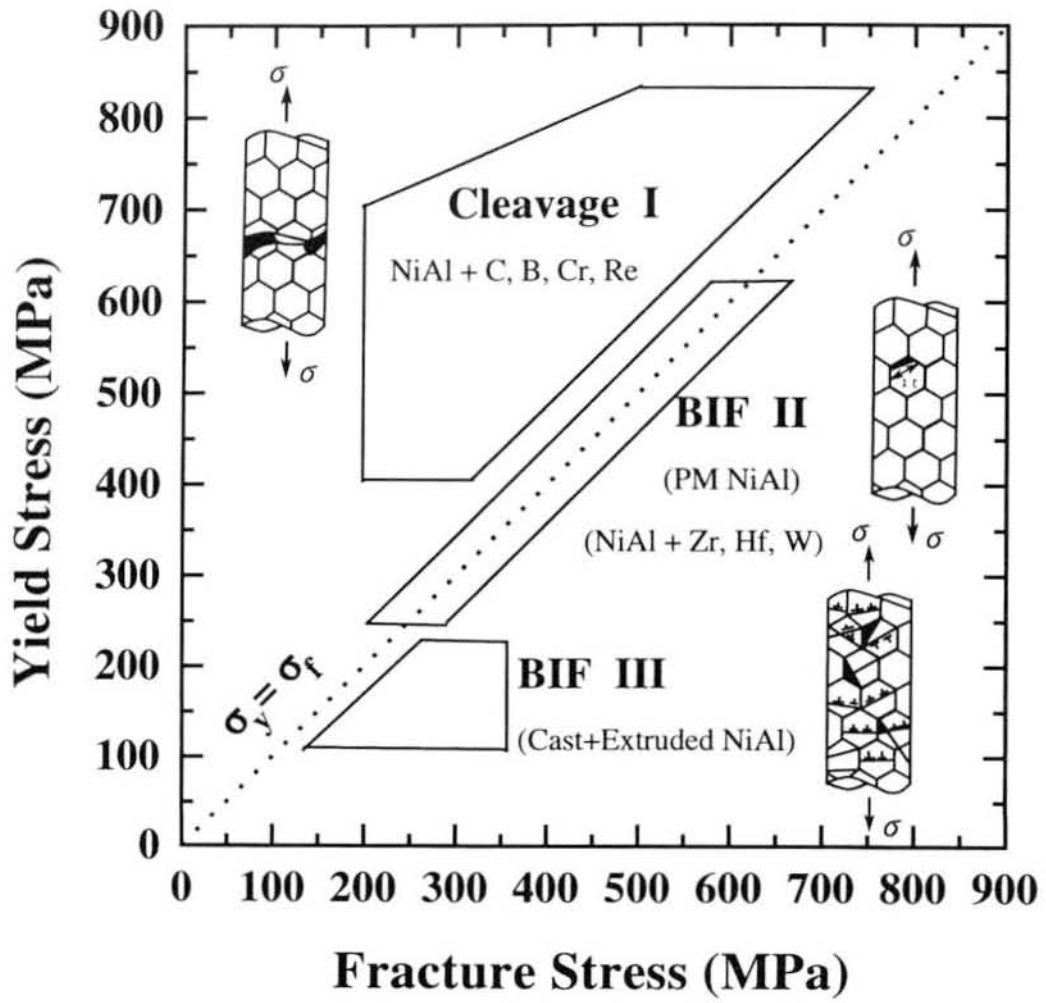


図 4.22 NiAl 合金の室温で引張特性と破壊進展のメカニズムに及ぼす添加元素の関係

#### 4.4.3 多層膜の拡散

$\beta$ -NiAl のように B2 型金属間化合物の構成元素の拡散については、他の結晶構造のものに比べて多くの研究が行われている。自己拡散係数の温度依存性を調べると、規則-不規則変態を起こす系では、変態点近傍でアレニウス・プロットが屈曲し、規則状態（低温側）の方が相対的に活性化エネルギーが大きく、拡散が起こりにくい。中嶋<sup>26)</sup>によれば B2 型構造を有する十数種の金属間化合物について、構成元素の拡散係数を融点  $T_m$  で規格化した温度に対するプロットから、活性化エネルギー  $Q$  は融点  $T_m$  (K) と次式の関係がある。

$$Q = 0.13T_m \pm 20\% \quad \text{kJ/mol} \quad (4.11)$$

振動数項  $D_0$  は

$$D_0 = (0.1 \sim 10) \times 10^{-4} \quad \text{m}^2/\text{s} \quad (4.12)$$

の範囲にあることが見い出されている。

金属間化合物の多くは化学量論組成の近傍にある組成範囲をもっているのが通例であり、組成の僅かな変動によって拡散挙動が大きく変化する場合もある。B2 型金属間化合物においては化学量論組成において拡散係数は極小値をとり、それにともなって活性化エネルギー  $Q$  および振動項  $D_0$  は最大値を示す。すなわち、化学量論組成からずれると化合物は構造的欠陥をもつようになり、局所的に規則性が乱れるため、拡散が促進されると考えられる。この拡散機構については Six Jump Vacancy Cycle 機構<sup>27)</sup>や Trip Defect 機構<sup>28)</sup>が考えられている。本研究のアニーリング後の多層膜の硬さの変化から、金属層と NiAl 層との相互拡散が起こっていると予測される。図 4.6 に示した NiCrAlY/NiAl 多層膜の各アニーリング温度での組織から、明らかに高温では相互拡散によって組織が変化していることがわかる。しかしながら相互拡散実験では放射性同位元素によるトレーサ拡散実験が一般的であり、また、EPMA や分析電顕による濃度分布の測定で相互拡散係数を決定する場合もあるが、現段階では今後の実験（アニーリング時間を変化させた）によって求めなければならない。表 4.4 に示すように、例えば Al  $\rightarrow$  Ni の拡散の活性化エネルギーが 65.7kJ/mol に対して Al の Cr の拡散の活性化エネルギーは 253kJ/mol と大きく、Cr が介在すると拡散しにくい。すなわち、NiCrAlY/NiAl 多層膜は各境界における Cr 濃縮層の効果

で各層の相互拡散が抑制されていると考えられる。

表 4.4 金属中の拡散に関するデータ<sup>29)</sup>

金属	拡散元素	測定温度(K)	D0 (m <sup>2</sup> /s)	Q (kJ/mol)
Al	<sup>51</sup> Cr	859 ~ 922	$1.84 \times 10^{-1}$	253
Al	<sup>63</sup> Ni	623 ~ 903	$2.9 \times 10^{-12}$	65.7
Cr	<sup>63</sup> Ni	1500 ~ 1689	$3.35 \times 10^{-4}$	297
Ni	Al(ID)	1383 ~ 1573	$1.87 \times 10^{-4}$	268
Ni	<sup>51</sup> Cr	1373 ~ 1541	$1.1 \times 10^{-4}$	272

#### 4.4.4 膜厚比の最適化

NiAl 層と NiCrAlY 層との膜厚比がどの程度あれば残留応力が最適なのか FEM でシミュレーションを行った。NiAl 層の膜厚を一定 20  $\mu\text{m}$  とし、Ni 層および NiCrAlY 層の膜厚を 10、20、30、40、50、70 および 100  $\mu\text{m}$  変えた時の 2 次元弾性応力解析を行った。皮膜の法線方向の残留応力  $\sigma_y$  は僅かであり、主に皮膜面内方向の  $\sigma_x$  およびせん断応力  $\tau_{xy}$  を比較検討した。 $\sigma_x$  と  $\tau_{xy}$  の応力分布を図 4.23 に示す。 $\sigma_x$  の最大値は軸対象中心部の基材との界面近傍に働いている。また、 $\tau_{xy}$  の最大値は皮膜端面の基材との界面近傍に生じている。各膜厚における  $\sigma_x$  と  $\tau_{xy}$  の最大値の比較を図 4.24 に示す。曲げ試験や、引張り試験による破壊の結果、皮膜の最終的な剥離箇所は基材との界面近傍の NiAl 層であり、基材との直接の界面である Ni 層や NiCrAlY 層ではなかった。したがって、NiAl 層の強度がキーポイントであり、 $\sigma_x$  は圧縮残留応力であり安全側であるにもかかわらず、実際の NiAl 層の破壊は皮膜の面内方向と平行にき裂が観察されることから、せん断応力が重要となる。せん断応力の各膜厚比の影響を比較すると大きな差はないが、金属層と金属間化合物層の膜厚が等しい時に最適となっている。また、端面にせん断応力が集中していることから、端面部の溶射法の工夫が必要である。

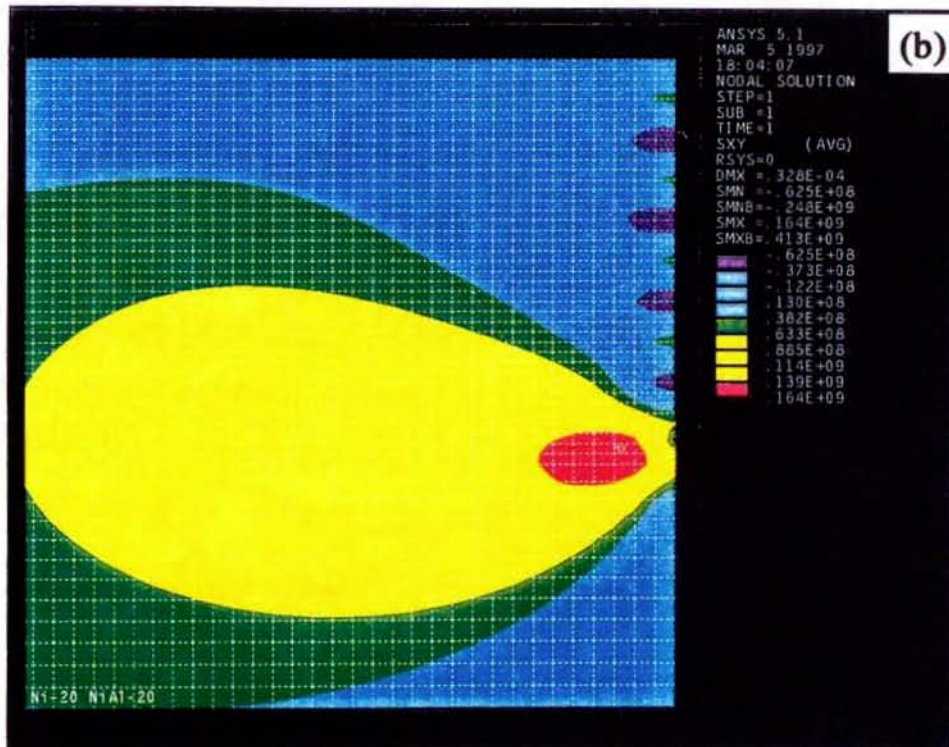
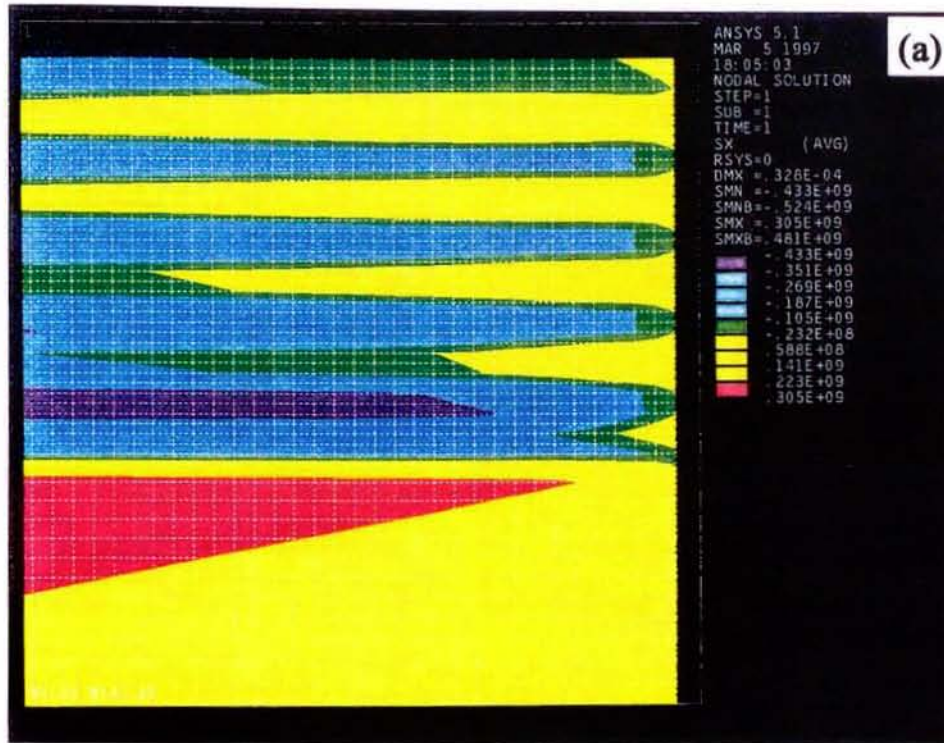


図 4.23 Ni/NiAl 多層膜の FEM 解析例、(a) x 軸応力  $\sigma_x$  分布、(b)せん断応力  $\tau_{xy}$  分布、  
皮膜厚さ各 20  $\mu\text{m}$ 、多層膜部を拡大表示

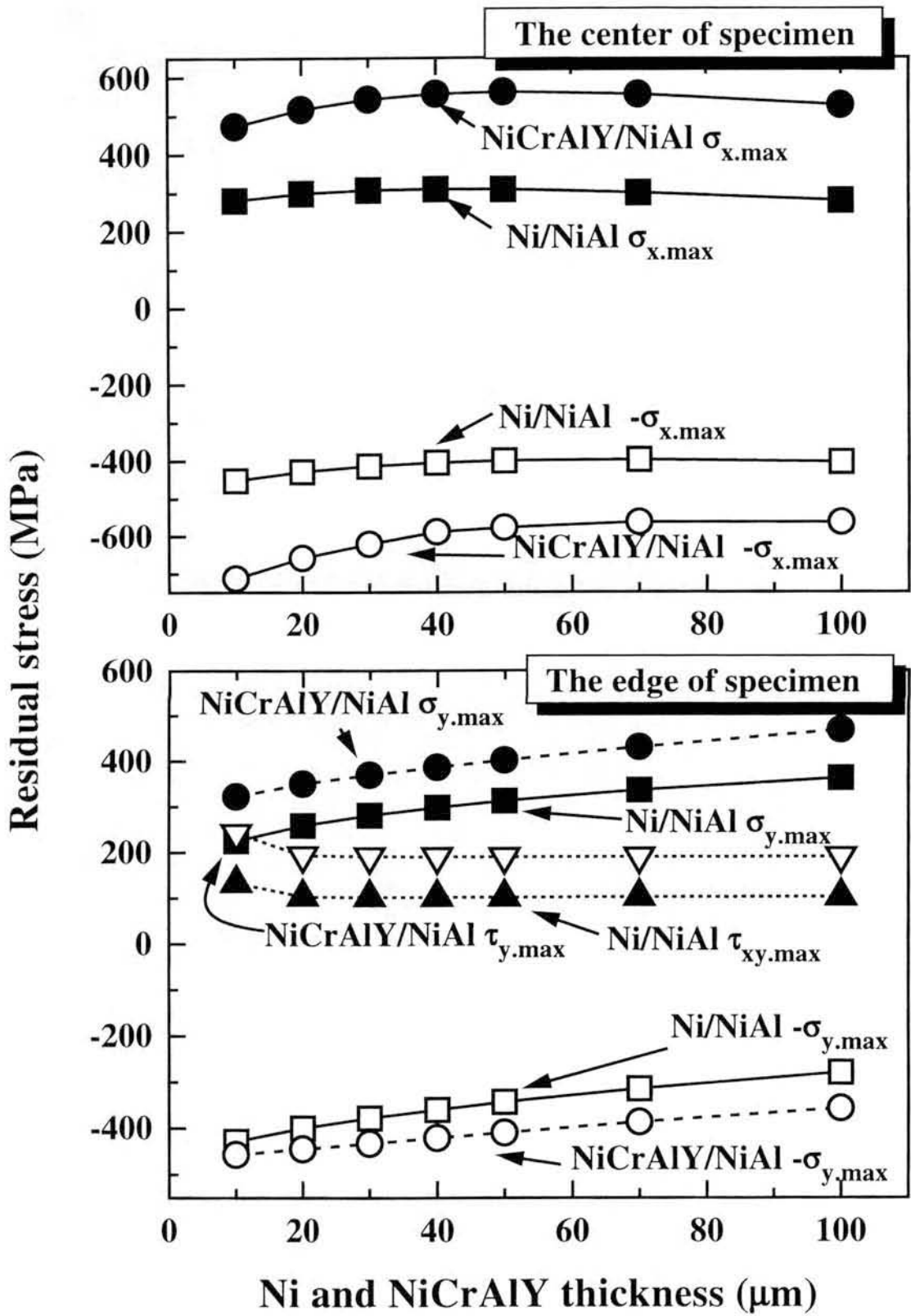


図 4.24 FEM 解析による最大残留応力の膜厚比の影響

## 4.5 結 言

減圧プラズマ溶射法により作製した Ni/NiAl および NiCrAlY/NiAl 多層膜の機械的特性について評価を行った。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) as-splated の状態の NiAl 層の硬さは 1000HV ~ 1200HV 程度の高い硬さを示した。Ni/NiAl の加熱後の硬さ分布では Al の融点以上の温度では NiAl 層の硬さは低下し、Ni 層との相互拡散が活発化しているものと考えられた。NiCrAlY/NiAl 多層膜は 1073K 以上で NiAl 層の硬さの低下が始まった。加熱後は最表面層の Al リッチの NiAl 層の硬さが最も高く内部の NiAl 層より 100HV 程度高い値となった。NiCrAlY/NiAl 層の方が各層境界の Cr リッチ層の影響で相互拡散がより高温側にシフトし、Ni/NiAl 多層膜よりも安定であった。
- (2) 曲げ強度は NiCrAlY/NiAl 多層膜部分で 696MPa、Ni/NiAl 層で 555MPa であった。多層膜の破壊直前の断面の観察から、NiAl 層で発生したき裂は延性層である Ni 層で停止していた。すなわち、Ni および NiCrAlY 層の存在によってき裂の進展抑制効果が期待された。
- (3) 室温での NiCrAlY/NiAl 多層膜層の引張り強度は 693.6MPa で曲げ試験の結果と良い一致を示した。高温になるにしたがって、多層膜の強度も低下した。破面の観察結果から、NiAl 層は明瞭なリバーパターンが観察される劈開ファセットであった。NiCrAlY 層は微細なデンプルパターンであった。高温では NiAl は擬劈開ファセットに変化した。
- (4) 高温硬さは NiAl 層は温度の上昇とともに低下し、850K 以上では NiCrAlY 層の硬さと逆転した。Ni/NiAl 系よりも NiCrAlY/NiAl 系の NiAl 層が高温硬さは高めであった。これは結晶粒界の Cr<sub>2</sub>Al の析出の影響が考えられた。絶対温度の逆数で再プロットするとアレニウス形の直線関係が得られ、屈曲点を BDTT とすると 600K ~ 660K であった。NiCrAlY 層も同様に明瞭な屈曲点が存在し、約 660K あった。
- (5) 多層膜中の NiAl 層の熱膨張係数は Ni、NiCrAlY および基材の値に近く、さらにこの中では最小であった。また、ヤング率は 189GPa でバルク材の値に近かった。
- (6) FEM 解析により、NiAl 層は皮膜の面内方向には圧縮応力であった。また、基材境界近傍の端面に最大せん断応力が発生していた。
- (7) X線法による残留応力測定結果は FEM 解析結果と同様の分布傾向を示していたが、NiCrAlY/NiAl 多層膜の実測値の方が値が大きく、単純な層状構造ではなく三次元的に複雑な凹凸形状があることや、多層膜各界面の Cr リッチ層の影響などが考えられた。
- (8) 多層膜摩耗特性は、NiCrAlY/NiAl 系が広範囲の摩擦速度域で耐摩耗性が良好であった。この原因は硬い NiAl 層のみならず、NiCrAlY 層の影響が考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生, 本多啓三, 杉山貞夫: 機械の研究, **44**(1992), 369.
- 2) AMDRY, Product Bulletin 961/970, 995
- 3) R. W. Smith: Thin Solid Films, **84**(1981), 59.
- 4) M. I. Wood: Surface and Coating Technology, 39/40(1989), 29.
- 5) K. Schneider and H. W. Grunling: Thin Solid Films, **107**(1983), 395.
- 6) J. M. Veys, A. Riviere and R. Mevrel: Proc. 1st Plasma Tecchnik Symposium, **2**(1988), 115.
- 7) 伊藤義康, 斉藤正弘: 材料, **43**(1994), 690.
- 8) H. Takizawa, K. Yonehama, K. Sugimoto and M. Kobayashi: International Conference on Materials and Mechanics '97, Proc. JSME CENTENNIAL GRAND CONGRESS , JSME (1997), 327.
- 9) DIN Standard 50359-1(1997).
- 10) R. D. Noebe, R. R. Boeman and M. V. Nathal: "Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compownds" , Inter. Mater. Rev., (1996), 212.
- 11) 日本材料学会編: "X線応力測定標準" , (1977), 3.
- 12) カリテイ: "新版X線回折要論" , アグネ, (1994), 412.
- 13) 日本金属学会編: "金属データブック" , 改訂3版, (1991), 387.
- 14) 山口正治, 馬越祐吉: "金属間化合物" , 日刊工業新聞社, (1984), 32.
- 15) R. Darolia: Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 495.
- 16) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生, 本多啓三: 機械の研究, **44** (1992), 369.
- 17) 貞末照輝, 岡崎正和, 武藤睦治, 伊藤義康, 斉藤正弘: 材料, **46** (1997), 32.
- 18) R. R. Bowman, R. D. Noebe, S. V. Raj and I. E. Locci: Metall. Trans. A, **23A**(1992), 1493.
- 19) R. D. Noebe and M. K. Behbehani: Metall. Mater., **27**(1992), 1795.
- 20) R. R. Bowman, R. D. Noebe and R. Darolia: Advanced High Temperature Engine Materials Technology Program, NASA CP-10039(1989), 47-1.
- 21) R. Dalolia, D. F. Lahrman, R. D. Field, J. R. Dobbs, K. M. Chan, H. E. Goldman and D. G. Koitzer: Ordered Intermetallics - Physical Metallurgy and Mechanical Behavior, eds. C. T. Liu, R. W. Chan and G. Sauthoff, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, (1992), 679.
- 22) T. Takasugi, S. Watanabe and S. Hanada: Mater.Sci. Eng., **A149** (1992), 183.



- 23) R. D. Noebe, A. Misra and R. Gibala: *Iron Steel Inst. Japan. Int.*, **31**(1991), 1172.
- 24) J. H. Westbrook: *J. Electrochem. Soc.*, **103**(1956), 54.
- 25) J. D. Cotton: *The Influence of Chromium on Structure and Mechanical Properties of B2 Nickel Aluminide Alloys*, NASA Contractor Report 189124(1992), 67.
- 26) 中嶋英雄: “金属間化合物の基礎と応用”, 日本金属学会, (1996), 27.
- 27) E. W. Elcock and C. W. McCombie: *Phys. Rev.*, **109**(1958), 605.
- 28) N. A. Stolwijk, M. Van Gend and H. Bakker: *Phil. Mag. A*, **42**(1980), 783.
- 29) 金属学会編: “金属データブック”, 改訂3版, 丸善, (1993), 20.

## 第 5 章

### NiAl 多層膜の耐酸化特性

## 第5章 NiAl多層膜の耐酸化特性

### 5.1 緒言

高温材料には優れた機械的性質とともに、高温耐酸化性が要求される。この耐酸化性は表面に保護性の酸化皮膜を生成させることによって付与される。酸化速度は皮膜酸化物中の物質移動により決定され、融点が高い酸化物で、イオン拡散係数の小さいものが有利で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や非晶質  $\text{SiO}_2$  が知られている。

NiAl は Ni-Al 系金属間化合物の中で融点が最も高く、Al が多いことから、バルク材の高温酸化特性の研究が多く行われている<sup>1)~5)</sup>。これらのことから、本研究の NiAl 系多層膜も高温耐酸化性が期待される。一般に Al 系金属間化合物は、表面に保護性の高い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の皮膜スケールが形成して耐酸化性が維持される。しかしながら、単に Al 濃度が高いというだけではだめで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケール形成に必要な Al 濃度の指標として Wagner のモデル<sup>6)</sup> が提唱されている。二元合金において卑である金属の酸化物が連続層を形成するために必要な濃度を推定するもので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  スケール形成に当てはめると次式のようなになる。

$$N_{\text{Al}} > \left\{ \frac{\pi g}{3} N_0 \frac{D_0 \cdot V_M}{D_{\text{Al}} \cdot V_{\text{Ox}}} \right\}^{0.5} \quad (5.1)$$

ここで、

$N_{\text{Al}}$  : 金属間化合物中の Al の濃度

$N_0$  : 金属間化合物中の酸素の固溶度

$D_{\text{Al}}$ 、 $D_0$  : 金属間化合物中の Al および酸素の拡散係数

$V_M$ 、 $V_{\text{Ox}}$  : それぞれ Al に対する金属間化合物および酸素のモル体積

また、 $g$  は内部酸化物から外部スケールに変わるのに必要な体積変換率で、通常 0.3 程度といわれている。したがって、(5.1)式が成立すれば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は層状となり、反対であれば内部酸化物となる。本研究の多層膜の表面の NiAl 層は Al リッチであり、十分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は単層として形成、維持されると予測されるが、その特性を検討するために静的な高温酸化試験を行い NiCrAlY/NiAl 多層膜の酸化特性を明らかにすることを目的とした。

## 5.2 実験方法

溶体化処理された市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S の丸棒材( $\phi$  16mm)を、旋盤で切削して直径 14mm とし、長さ 60mm に切断して、多層膜コーティング用基材とした。アセトンによる超音波洗浄脱脂を施した後、LPPS 装置チャンバー内の回転治具に取り付けた。平板にコーティングする場合と同様に、冷却時間をおいてそれぞれ交互に溶射方法によって、NiCrAlY/NiAl 多層膜を形成した。このときの皮膜は各 5 層とし、NiCrAlY 層単層の厚さを約 60 ~ 80  $\mu$ m、SHS 反応で生成される NiAl 層の厚さを約 15 ~ 20  $\mu$ m とし、多層膜全体の厚さを 500  $\mu$ m とした。また、比較材として直径 14mm、長さ 45mm の基材 SUS310S 丸棒および皮膜厚さ 1.5mm の NiCrAlY コーティング材 (全体直径 17mm、長さ 60mm) (基材は SUS310S) を準備した。NiCrAlY/NiAl 多層膜材と NiCrAlY コーティング材は初期の状態を観察するために一部を切断して、高温酸化試験用の試験片の長さを 45mm とした。

一般に高温コーティング材料の酸化特性試験には(1)加熱温度一定で酸化の変化をみる静的酸化試験と(2)高温保持温度を一定として加熱・冷却を繰り返す動的酸化試験および(3)加熱冷却サイクルを短時間にして、加熱を速くし、冷却を急冷する冷熱サイクル試験が行われる。本実験では基本的な(1)の静的酸化試験を行った。試験条件を表 5.1 に示す。試験には大気中でマッフル炉を使用した。

それぞれの試験片の表面積、質量を測定後、各温度に設定し 3 種類 4 個ずつ炉内に入れて高温酸化をさせた。所定の時間毎に各試験片を取り出し、室温まで放冷し、湿度の影響を避けるため、乾燥後質量増加、直径の変化を測定した。その後、断面を切断、研磨を行い酸化被膜の計測をマイクロメーター付きの微小硬さ試験機で、1000 倍で観察しながら行った。また、金属組織および断面の EPMA 観察を行った。酸化物の確認のため、同時に 20 × 19 × 5mm の平板試験片も各温度で準備し、X 線回折(XRD)によって測定を行った。

表 5.1 酸化試験条件

項目	条件
試験片	NiCrAlY/NiAl 多層膜, NiCrAlY 単層膜, SUS310S
試験温度 (K)	973, 1073, 1173, 1273
試験時間 (h)	100, 200, 500, 1000

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 高温酸化特性

図 5.1 に 1073K で高温酸化した NiCrAl/NiAl 多層膜の比酸化量（酸化増量／表面積）と時間の関係を示す。比較のために基材のデータもあわせて示す。この温度での試験の場合、NiCrAlY/NiAl 多層膜の比酸化量は時間の経過とともに減少している。それに比較して基材の SUS310S 材では一般的な酸化による増加がみられる。同様に図 5.2 に 1173K での結果を示す。この場合には比較材を増やし NiCrAlY コーティング材も付記した。比較材の外挿直線のデータにばらつきが少ないのに対して、NiCrAl/NiAl 多層膜のデータはばらつきが大きい。これは多層膜の試験片の各皮膜厚さのばらつきよるものと思われ、特に 200h のデータに問題がある。傾向としては、基材の酸化特性よりは劣るものの、NiCrAlY 単層膜よりは耐酸化性が優れている。

しかしながら、このように質量の増加量を単純に比較することは、酸化皮膜の剥離やチップ状の離脱物の影響および、NiCrAlY/NiAl 多層膜表面が溶射のままであるため、表面粗さに由来する表面積の厳密な計算を無視している可能性がある。そこで、酸化物層厚さと時間の関係で比較した。その結果を図 5.3 に NiCrAlY/NiAl 多層膜について示す。なお、973K では酸化物層の測定が困難であったためにデータは 1073K、1173K および 1273K とした。この場合もまた、1073K でのデータにばらつきが多く、検討を要する。1073K のデータは別として、時間の経過とともに時間の対数表示に対して線形の関係がみられる。また、温度が高い程、酸化物層は成長している。比較材の SUS310S についての結果を図 5.4 に示す。この場合は温度と時間に対して正の安定した酸化物層の成長が伺われる。NiCrAlY/NiAl 多層膜の両対数直線の傾きは 0.17 であるのに対して比較材の SUS310S は

0.59 であった。この結果から、明らかに NiCrAlY/NiAl 多層膜の方が高温耐酸化性に優れることがわかる。また、これらの直線傾きから、酸化物層の成長挙動は温度によらず次式で示される時間  $t$  に関する  $n$  乗則<sup>7)</sup>に従うことがわかる。

$$\omega = k \cdot t^n \quad (5.2)$$

ここで、 $k$  は速度定数、 $n$  は放物線則にしたがう場合、0.5 である。

この計算式にしたがって、データを再プロットした結果、図 5.5 のとおりとなる。

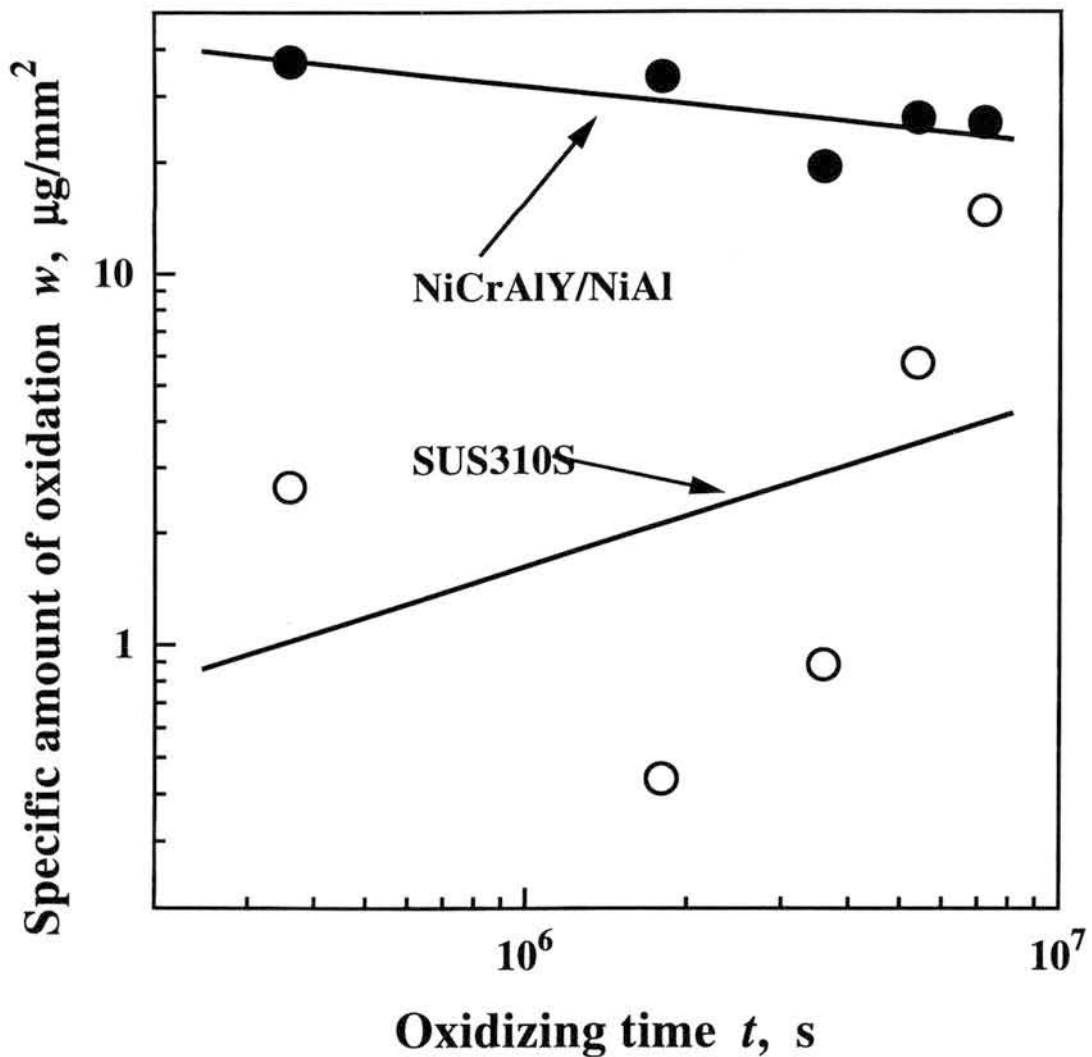


図 5.1 1073K における比酸化量と時間の関係

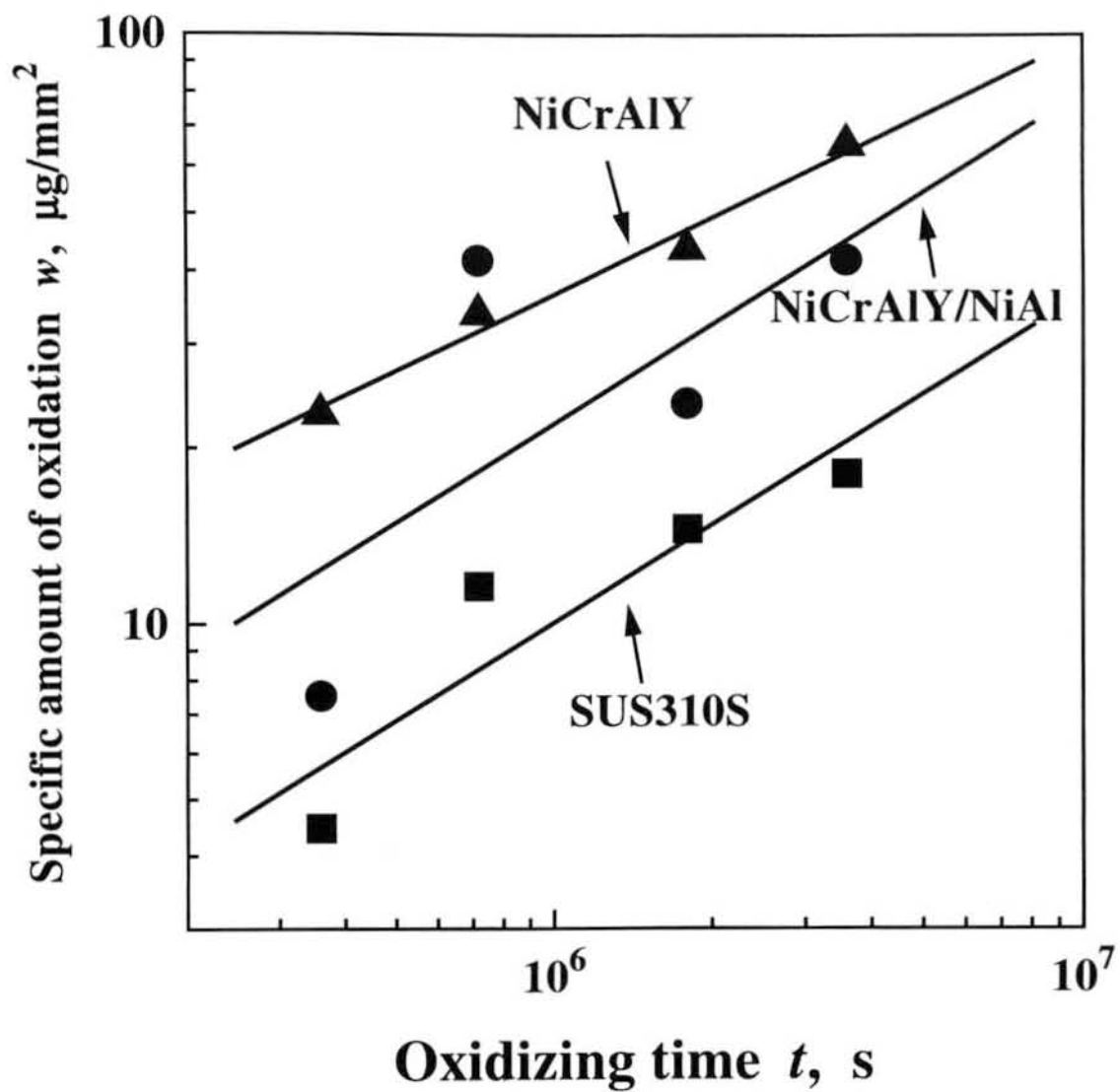


図 5.2 1173K における比酸化量と時間の関係

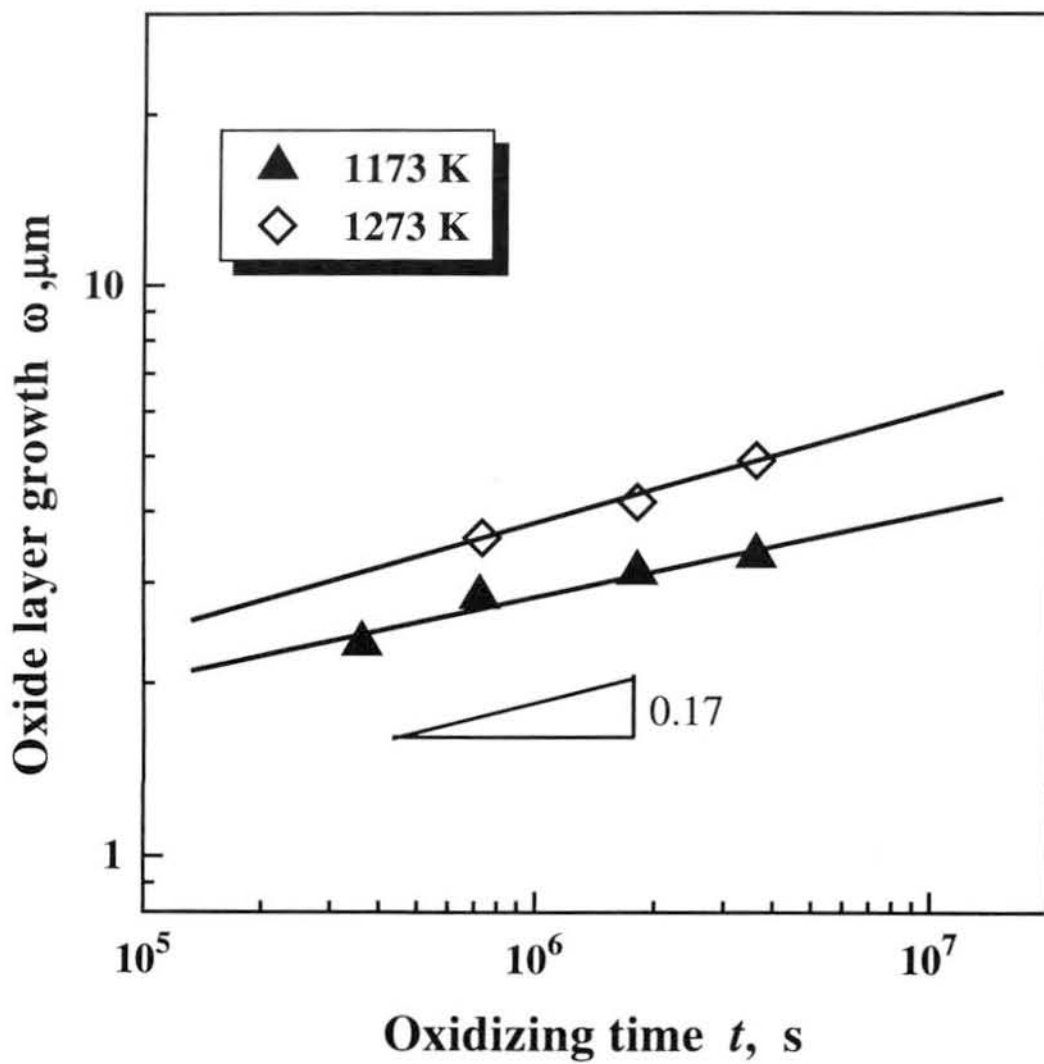


図 5.3 NiCrAlY/NiAl 多層膜の酸化物層厚さと時間の関係



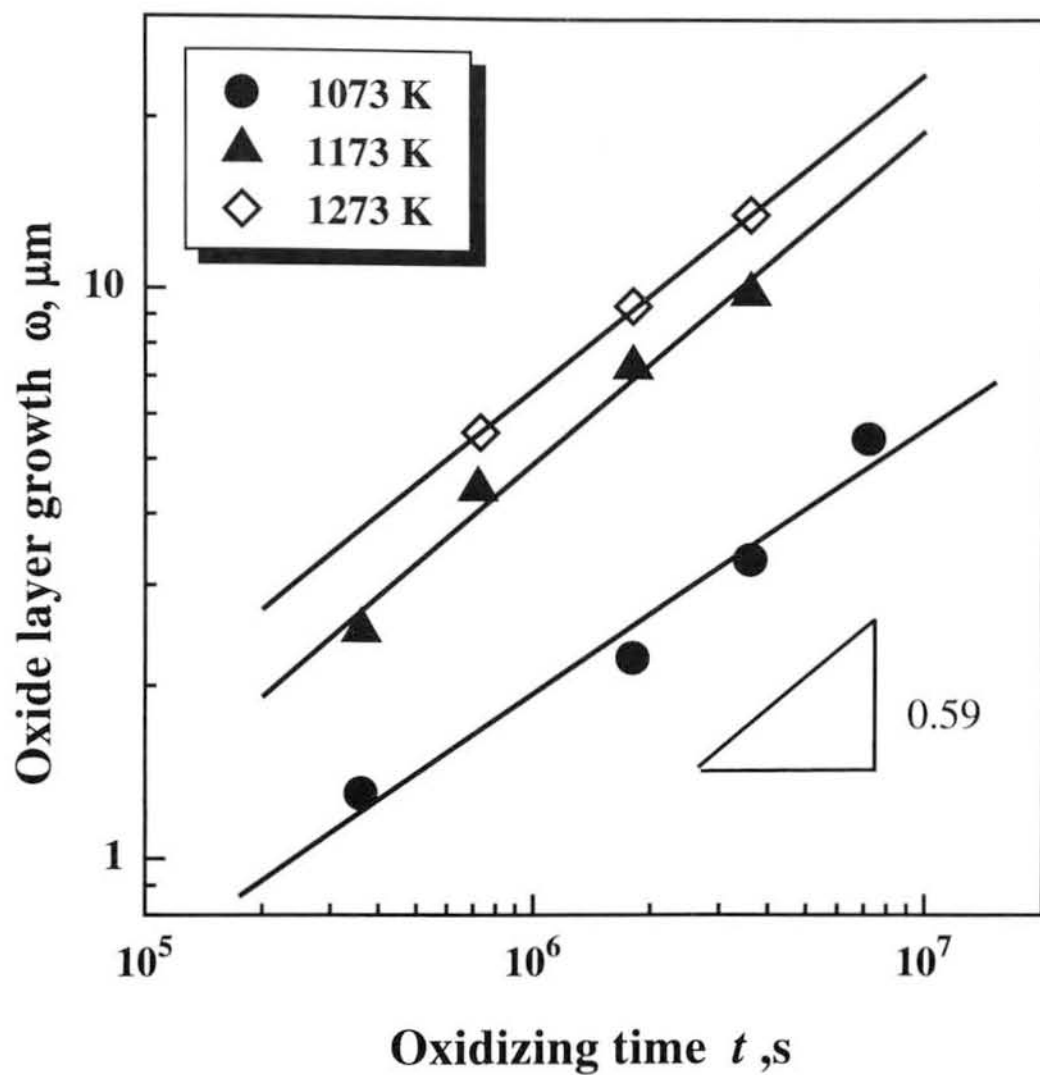


図 5.4 比較材 SUS310S の酸化物層厚さと時間の関係

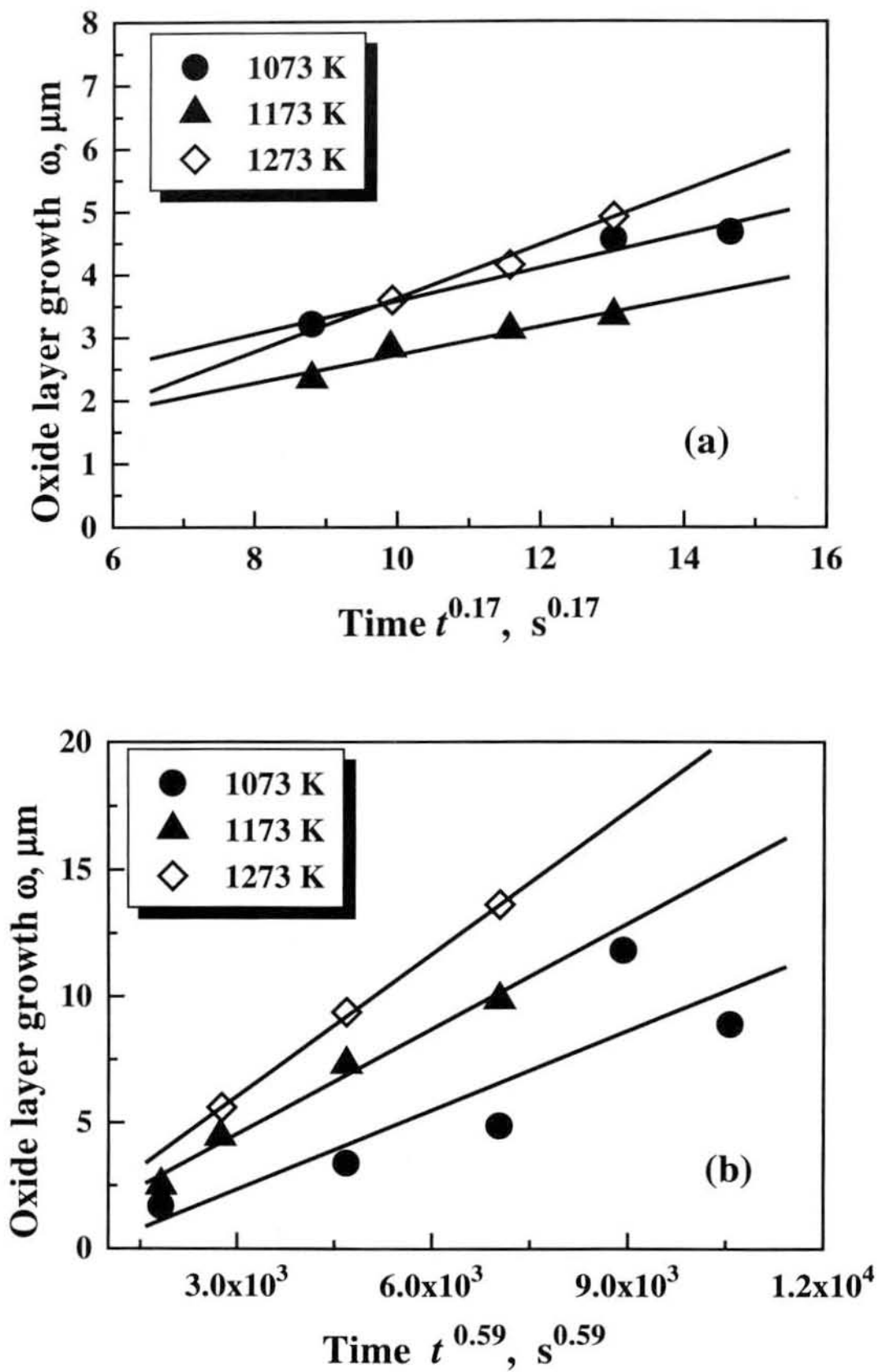


図 5.5 NiCrAlY/NiAl 多層膜(a)の酸化物層成長挙動  $n=0.17$ 、および比較材 SUS310S(b)の酸化物層成長挙動  $n=0.59$

これらの結果から、図中の直線の勾配から  $k$  を求め、絶対温度で表した加熱温度の逆数の関係、すなわち Arrhenius プロットした結果を図 5.6 に示す。

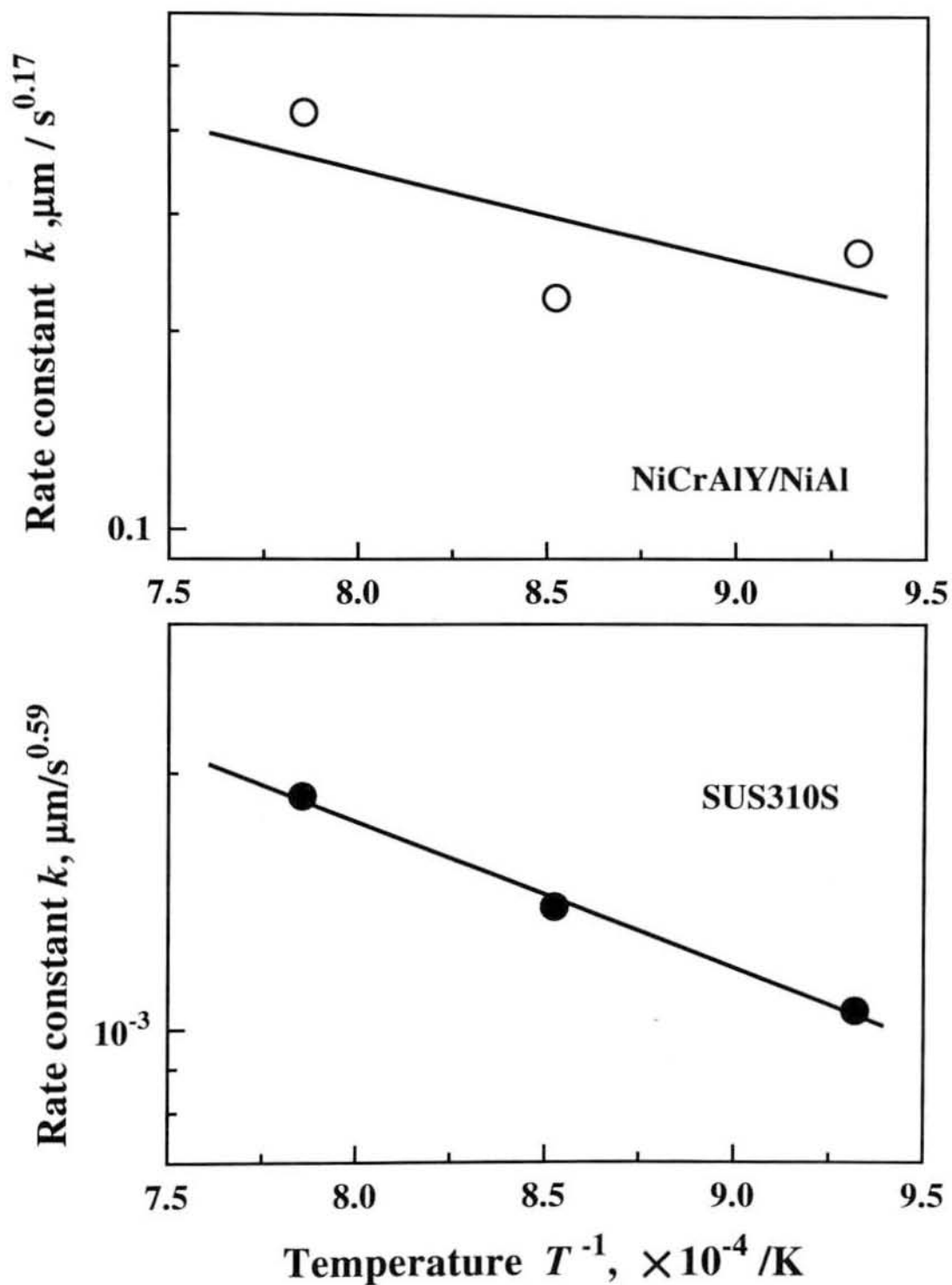


図 5.6 速度定数  $k$  と酸化温度の関係

### 5.3.2 酸化皮膜の断面構造

図 5.7 に 1000h 高温酸化試験後の NiCrAlY/NiAl 多層膜断面写真を示す。1073K の試験片断面構造の多層化皮膜中の NiAl 層に相当する箇所に、縞模様が観察される。この温度でも、時間が 1000h であるため、多層膜構成元素間の拡散の影響によって組織が変化している。また、温度の上昇にともなって、旧 NiAl 層が不明瞭になっている。1173K での試験片の断面には 1 層あるいは 2 層の黒色の微細な粒子の層が観察される。一方、同様の、1273K での試験結果では表面直下がポーラスになっていて、基材近傍にも黒色の層が観察される。

さらに、図 5.8 には 1173K での高温酸化時間の違いによる表面の酸化物層近傍の断面写真を示す。200h では酸化物層は不明瞭であるが、500h、1000h と酸化時間が長くなるのにも関わらず、酸化物層は厚くなっている。1000h の試験片ではさらに酸化物層直下に線状のスケールが表面に垂直方向に発生している。この試験片(1173K、1000h)の EPMA 面分析結果を図 5.9 に示す。最表面には酸素と Al が検出され、酸化皮膜は  $Al_2O_3$  であることがわかる、また、Al は多層膜表面近傍から表面に拡散して 5 ~ 7  $\mu m$  程度の厚さに濃縮されている。この箇所の酸化物層厚さは 4 ~ 5  $\mu m$  である。Cr の分布は最表面にわずかにリッチな層が存在し、XRD の結果、 $Cr_2O_3$  が表面に僅かに形成されていた。また、Cr は表面近傍内部に若干偏析している。一方 Ni の分布は比較的均一である。倍率を下げ、分析範囲を広くすると多層膜の相互拡散が進行しているにもかかわらず、旧多層膜の元素濃度分布にしたがって、NiAl 層の Al リッチ層、NiCrAlY 層の Cr リッチ層は残存している。また、断面の光学顕微鏡写真中で観察された、帯状の黒い層の面分析結果では Al リッチの微細な化合物が存在すると思われるが詳細は不明である。

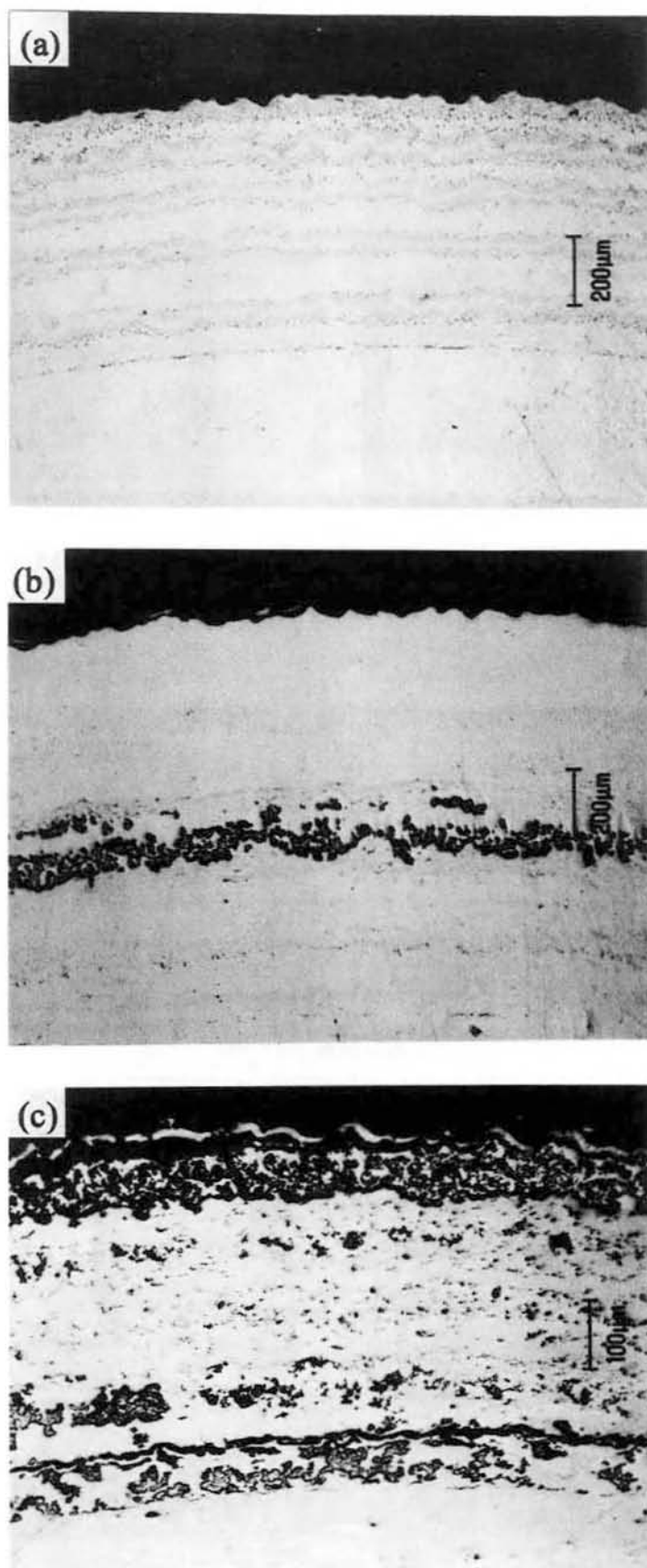


図 5.7 高温酸化試験(1000h)後の断面の光学顕微鏡写真、(a)1073K、(b)1173K、(c)1273K

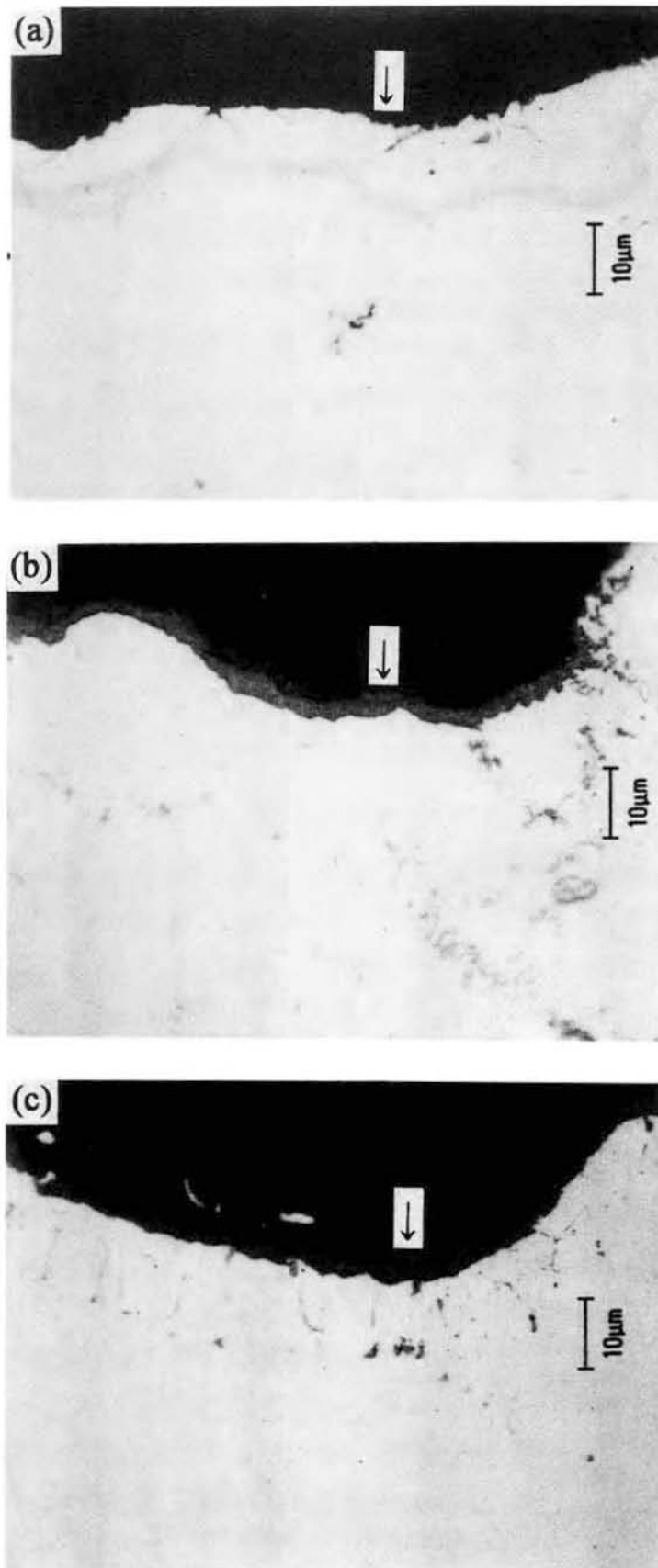


図 5.8 1173K での高温酸化試験片の時間による酸化物層の変化、(a)200h、(b)500h、(c) 1000h

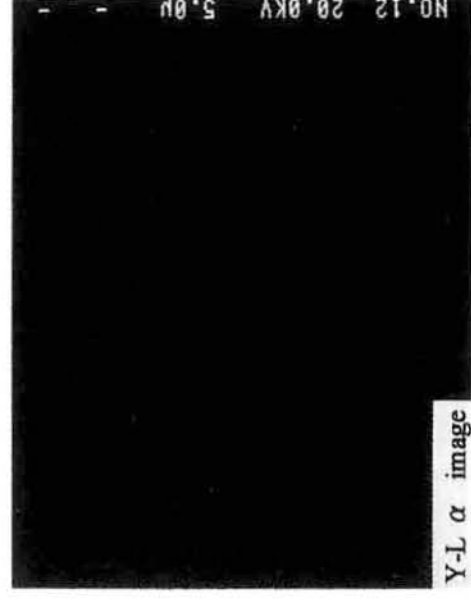


図 5.9 1173K、1000h 高温酸化試験片断面の EPMA 分析結果

#### 5.4 考 察

本研究の NiCrAlY/NiAl 多層膜の比酸化量と時間の関係を各温度についてプロットした結果を図 5.10 に示す。低温の 973K では試験時間範囲で質量は減少している。また、1073K でもその減少は少ないものの、増加はしていない。1173K 以上になると増加に転じて、温度の上昇とともに傾きは大きくなっている。この特異な現象の原因として考えられるのは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の蒸発の問題である。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は高温、酸化性雰囲気では  $\text{CrO}_3$  のガスとして蒸発する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の酸化皮膜の生成は 973K では僅かであるため、酸化増量よりも  $\text{CrO}_3$  の蒸発量が勝り、結果的に質量が減少していると考えられる。温度の上昇とともに、 $\text{CrO}_3$  ガスの蒸発量よりも酸化増量が勝り 1073K 以上では逆転して、質量増加に転ずるものと推察される。 $\beta$ -NiAl バルク材の酸化では質量の減少は報告されていないことからわかる。しかしながら、この現象の定量的な検討は今後の課題である。

一般に Al リッチな NiAl は表面に当然  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成されるが、1300K 以下では  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成され、ある時間経過後  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化する<sup>8) 9)</sup>。温度が低いほど  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が存在する時間が長くなる。この変化のとき結晶構造が変化するため、体積が約 14 % 減少して酸化スケールに放射状の割れが生じ<sup>1)</sup>、その後の酸化によって修復される。このとき、酸素の拡散がこの割れ部で速いため、スケールの下側に突出部ができる。密着性を向上させるために Zr や Y が効果的といわれ、本研究の多層膜には NiCrAlY 層を中心に Y が存在するため、酸化スケールの密着性は向上すると考えられる。実際、本実験条件範囲では酸化物層の剥離は観察されなかった。

比較材の SUS310S よりも酸化物層厚さで比較した場合、NiCrAlY/NiAl 多層膜の高温耐酸化性は優れていた。しかしながら、比酸化量で比較すると NiCrAlY 単層よりは比酸化量が少なかったが、SUS310S の方がさらに比酸化量は少なかった。また、酸化皮膜成長指数  $n$  が 0.17 であり、放物線則にしたがわない。このことは内部酸化の可能性を示唆している。しかしながら、EPMA による多層膜断面の酸素分布の分析結果からは明瞭な内部酸化は認められなかった。測定データのばらつきや、酸化時間が比較的短時間であったこともあり、本質的に放物線則にしたがわないかどうかは長時間の酸化試験によって確認されなければならないと考える。見かけ上、SUS310S の比酸化量が少なかった原因は SUS310S の酸化物がチップングによって細かく剥離したために、実際の酸化物全体の質量が正確に測定できなかったことによる。



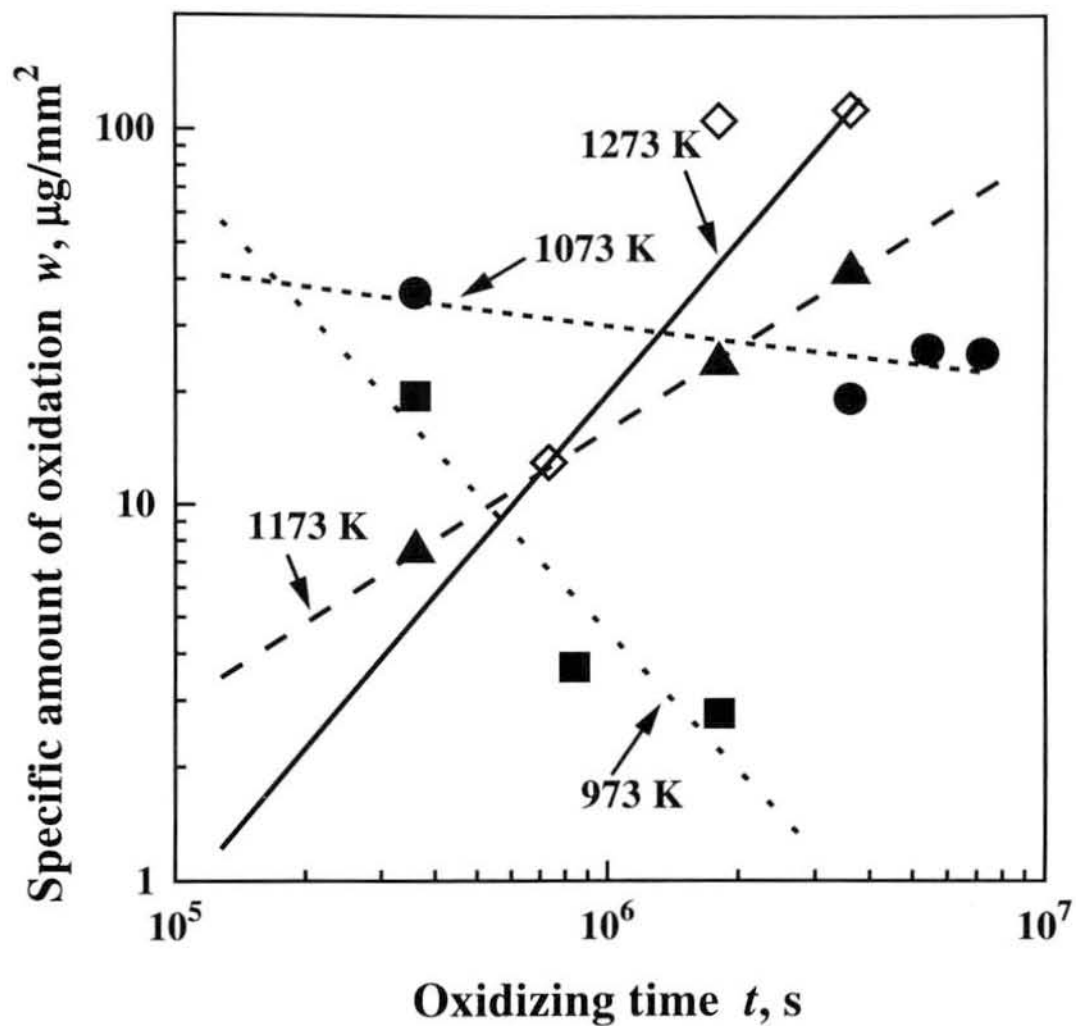


図 5.10 NiCrAlY/NiAl 多層膜の比酸化量—時間関係の温度による影響

## 5.5 結 言

NiCrAlY/NiAl 多層膜の高温耐酸化特性を静的酸化試験によって評価した結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 耐高温酸化特性を酸化物層厚さで評価した場合、比較材の SUS310S や NiCrAlY コーティング材よりも高温耐酸化性に優れていた。酸化皮膜成長指数は  $n=0.17$  となり、放物線則にはしたがわなかった。
- (2) 比酸化量の温度特性に特異な現象が観察され、 $\text{CrO}_3$  の蒸発速度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成速度のバランスによって支配されていると考察した。
- (3) 断面の EPMA 観察から、酸化は表面のみであり Al が表面に拡散しており  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と僅かに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成され、内部酸化は認められなかった。
- (4) 多層膜中の NiCrAlY 層から拡散した Y の効果により酸化スケールの密着性は良好であった。

### 参考文献

- 1) J. Doychak, J. I. Smialek and C. A. Barret: Proc. Oxidation oh High-Temperature Intermetallics, eds T. Grobstein and J. Doychak, TMS, (1989), 41.
- 2) M. W. Brumm and H. J. Grabke: Corrosion Science, **33**(1992), 1677.
- 3) J. G. Smeggil: Surface and Coating Technology, **46**(1991), 143
- 4) J. Doychak, J. A. Nesbitt, R. D. Noebe and R. R. Bowman: Oxidation of Metals, **38**(1992), 45.
- 5) G. C. Rybicki and J. L. Douglass: Oxidation of Metals, **32**(1989), 275.
- 6) C. Wagner: Z. Elektrochem., **63**(1959), 772.
- 7) 伊藤義康, 田村雅貴, 高橋康夫: 材料, **45**(1996), 1211.
- 8) G. C. Rybick and J. L. Smialek: Oxidation of Metals, **32**(1989), 275.
- 9) H. J. Grabke, M. Steinhorst, M. Brumn and D. Wiemer: Oxidation of Metals, **35**(1991), 199.

## 第 6 章

### 結 論



## 第6章 結 論

近年の科学技術の進歩にはめざましいものがあるが、同時に人口の増加と産業の発展をもたらし、人類が生活している地球環境そのものにも大きく影響をおよぼすようになってきている。地球温暖化防止のためにも CO<sub>2</sub> ガスの排出量削減は必須となっているが、様々な排出規制とともに、燃料電池や水素エネルギーなどの新しいエネルギーシステムの開発が進められている。また、従来のガスタービンなどをより高効率、省エネルギーにするためにより高温で使用することが検討されている。そのため、高温材料の開発によって燃焼効率を向上させたり、排出ガスの低下が研究されている。また、そのような材料には、より苛酷な使用条件が求められている。それらの要求に応えるため、新材料として種々の金属間化合物が検討され、多くの研究がなされている。

Ni<sub>3</sub>Al を代表とするいくつかの金属間化合物には強度の逆温度依存性が発現するため、耐熱構造材料として期待されている。この優れた高温強度特性のため、発電用ガスタービン部材やジェットエンジンタービン部材などの航空宇宙産業分野への応用が検討されている。しかしながら、多くの金属間化合物は常温延性や韌性に乏しいため、これらの性質を克服するために、多くの努力が払われてきている。同じ Ni-Al 系金属間化合物の中で NiAl は最も融点が高く、比重も軽いことからさらに高温材料として期待されるが、高温強度は耐熱構造材料より低く、また、常温延性も本質的に改善が困難であることから、バルク材そのままの構造材料として使用するためには解決すべき課題が多い。ところで、タービンブレードの高温耐食コーティング材料として従来から Ni-Al 合金や MCrAlY 合金が実用化されている。そこで、本研究ではこのコーティング技術を応用することによって、金属間化合物の優れた特性を生かしながら、上記の欠点を克服するために減圧プラズマ溶射法を応用して SHS 反応を利用した NiAl 系金属間化合物と金属（合金）層との多層膜生成の基礎的研究を行った。このようなコーティング時の SHS 反応を利用した多層膜の研究は今まで行われておらず、本研究独自の考案で、他の金属間化合物への適用も可能である。本研究は、その基本的生成機構と様々な特性を調査することによって、その有効性と課題点を明らかにすることを目的とした。

第1章では本研究を始めるに至った背景と動機について金属間化合物の研究動向、特に

NiAl 系合金と、金属間化合物の成形プロセスについて概説し、現状の問題点を示した。また、研究の目的および本論文の構成および概要について述べた。

第2章では表面改質法の一つである溶射法の中で減圧プラズマ溶射法について概説し、本研究のプロセス方法の基本である SHS 反応を応用した NiAl 系金属間化合物多層膜の減圧プラズマ溶射法による作製方法の詳細について検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) NiAl 金属間化合物が生成される機構は、自己伝播燃焼 (SHS: Self-Propagating High-Temperature Synthesis) 反応によることが、温度測定と反応による熔融液滴粒子の Ni (NiCrAlY) 堆積層への衝突の瞬間の発光現象および示差熱分析 (DTA) から確認された。減圧プラズマ溶射によってこの反応が開始する条件として、基材表面の Ni (NiCrAlY) 層を Ni-Al の共晶温度以上に加熱することが必要であることを明らかにした。

(2) このとき、熔融液滴粒子の飛翔速度と基材への衝突した瞬間の扁平挙動を考慮したとき、直径が  $50\ \mu\text{m}$ 、扁平後の厚さを  $5\ \mu\text{m}$  と仮定したときの Al 熔融液滴の反応時間は非常に短時間で NiAl に凝固するため、Al の融点以上に基材が加熱されても自重で流れ落ちることなく安定して金属間化合物が形成される。

(3) 基材表面の温度を適切な冷却時間によって管理し、この方法を繰り返すことによって金属/金属間化合物の多層膜が作製可能であり、100 層まで積層を確認した。また、他の金属間化合物 Ti/TiAl などへの適用も可能であることを明らかにした。

第3章では NiAl 系多層膜の構造を明らかにするため、金属顕微鏡、X線マイクロアナライザー (EPMA)、X線回折 (XRD) 装置および原子間力 (AFM) 顕微鏡によって微細な構造を調査した。得られた結果は次のとおりである。

(1) Ni/NiAl 多層膜ではボイドの発生が多く、溶射条件を適切に設定することが困難であった。

(2) NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の構造は NiCrAlY 界面近傍では Cr リッチ層となり、約 20 ~ 23at.% の Cr 量であり、 $\gamma$  相による常温延性の改善効果が期待された。

(3) NiAl 中央部では主相は  $\beta$ -NiAl であり、結晶粒径は基材側で約  $1\ \mu\text{m}$ 、表面側で約  $2\ \mu\text{m}$  であった。この粒径の差は SHS 反応開始温度が表面側で上昇することおよび、その後の NiCrAlY コーティング時の加熱に起因すると推定した。

(4) NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の結晶粒界には Cr<sub>2</sub>Al が析出しており、サイズは基材側で 0.5 μm の粒状、表面側では長さ 2 μm 程度の棒状形状であった。

第 4 章では NiAl 系多層膜の熱的および機械的特性として、熱膨張率、加熱後の硬さ分布、室温での曲げ強度特性、室温および高温での引張り強度と破面の観察、高温硬さ、摩耗特性およびヤング率を明らかにした。さらにこれらの結果を基に、冷却時に発生する熱応力を有限要素法 (FEM) 解析によってシミュレーションを行い、また、X 線法により残留応力を測定し、室温での応力状態を明らかにした。得られた結果をまとめるとつぎのとおりである。

(1) as-sprayed の状態の多層膜中の NiAl 層の硬さは 1000HV ~ 1200HV 程度の高い硬さを示した。Ni/NiAl 多層膜の加熱後の硬さ分布では Al の融点以上の温度では NiAl 層の硬さは低下し、Ni 層との相互拡散が活発化しているものと考えられた。NiCrAlY/NiAl 多層膜の方が各層境界の Cr リッチ層の影響で相互拡散がより高温側にシフトし、Ni/NiAl 層よりも安定であった。

(2) 曲げ強度は NiCrAlY/NiAl 多層膜部分で 696MPa、Ni/NiAl 層で 555MPa であった。多層膜の破壊直前の断面の観察から、NiAl 層で発生した亀裂は延性層である Ni 層で停止していた。すなわち、Ni および NiCrAlY 層の存在によって亀裂の進展抑制効果が期待された。

(3) 室温での NiCrAlY/NiAl 多層膜の引張り強度は 693.6MPa で、曲げ試験の結果と良い一致を示した。さらに、温度の増加とともに多層膜の引張り強度も低下した。破面の観察結果から、NiAl 層は明瞭なリバーパターンが観察される劈開ファセットであった。NiCrAlY 層は微細なディンプルパターンであった。高温での NiAl 層の破面は擬劈開ファセットに変化した。

(4) 高温硬さは NiAl 層は温度の上昇とともに低下し、850K 以上では NiCrAlY 層の硬さと逆転した。Ni/NiAl 系よりも NiCrAlY/NiAl 系多層膜の NiAl 層が高温硬さは測定温度範囲内では全体に高い値であった。データを絶対温度の逆数で再プロットすると Arrhenius 形の直線関係が得られ、屈曲点を脆性-延性遷移温度 (BDTT: Brittle-Ductile-Transition Temperature) とすると 600 ~ 660K であった。NiCrAlY 層も同様に明瞭な屈曲点が存在し、約 660K であった。

(5) 多層膜中の NiAl 層の熱膨張係数は Ni、NiCrAlY および SUS310S 基材の値に近く、さらにこの中では最小であった。また、ヤング率は 189GPa でバルク材の値に近かった。

(6) FEM 解析により、NiAl 層は皮膜の面内方向には圧縮残留応力であった。また、基材境界部近傍の端面に最大せん断応力が発生していた。

(7) X線法による残留応力の測定結果は FEM 解析結果と同様の応力分布傾向を示していたが、NiCrAlY/NiAl 多層膜の実測値の方が大きく、実際は単純な層状構造ではなく、三次元的に複雑な凹凸形状があることや、多層膜各界面の Cr リッチ層の影響などが考えられた。

(8) 多層膜摩耗特性は、NiCrAlY/NiAl 系が広範囲の摩擦速度域で耐摩耗性が良好であった。この原因は硬い NiAl 層のみならず、NiCrAlY 層の影響が考えられた。

第 5 章では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成による高温耐酸化性が期待される NiCrAlY/NiAl 多層膜の高温酸化特性について述べた。比較材として SUS310S および SUS310S 上に減圧プラズマ溶射した NiCrAlY コーティング材も同様に調査した。酸化特性試験は加熱温度一定の静的酸化試験を行った。得られた結果を次に示す。

(1) 高温酸化皮膜厚さで評価した場合、比較材の SUS310S や NiCrAlY コーティング材よりも高温耐酸化性に優れていた。酸化皮膜成長指数は  $n=0.17$  となり、放物線則にはしたがわなかった。

(2) 比酸化量と時間関係の温度特性に特異な現象が観察された。その原因を  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$  ガスへの蒸発速度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成速度のバランスに支配され温度による傾向に特徴が現れたものと考察した。

(3) 断面の EPMA による観察から、酸化は表面のみであり、Al が表面に拡散しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と僅かに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成され、内部酸化は認められなかった。

(4) 多層膜中の NiCrAlY 層から拡散した Y の効果により酸化スケールの密着性は良好であった。

以上のように減圧プラズマ溶射法を適用して、皮膜上に SHS 反応を発生させることによって NiAl 金属間化合物を生成させる基本機構を明らかにした。この方法を応用することによって、さらに高融点金属間化合物である  $\text{MoSi}_2$  や  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  などの多層膜の作製も可能であると考えられる。また、高温構造材料のみならず、Ni-Ti 合金のような形状記憶合金の多層膜の作製も容易であると推測され、機能材料への本プロセス方法を適用することも可能である。



$\beta$ -NiAl 相の室温延性改善のために、本研究では NiCrAlY 合金層と多層化することによって、皮膜としての改善法が提案された。さらに Co が、 $\gamma$ 相を結晶粒界に偏析した2相合金として延性改善に効果的であることから、NiCoCrAlY 合金や CoNiCrAlY 合金の適用も考えられ、前者については予備実験を行ったところ NiCrAlY/NiAl 系よりも安定した多層膜が得られ、今後の研究へ発展が期待される。また、 $\beta$ 相への Fe の微量添加によって室温延性が数%改善された報告があり、Al 粉末に Fe を添加して多層化を試みることも重要な課題である。さらに多層化だけでなく MA 粉末を使用した減圧プラズマ溶射法による金属間化合物分散皮膜の作製も有効であると思われる。

NiCrAlY/NiAl 多層膜の機械的性質では、さらに疲労特性や破壊靱性について評価しなければならない。また、多層膜のクリープ特性の評価も今後の課題である。また、皮膜の密着性試験や熱サイクルや冷熱衝撃試験など実用材料として評価すべき点が多い。このように減圧プラズマ溶射法を応用した金属間化合物多層膜についての研究は緒についた段階であるため、基礎的な問題点や課題も多い。しかしながら、本研究によって金属間化合物の新しい開発や創製に適用できるものと確信する。

## 発 表 論 文 等

### 1. 学会論文

- 1) 滝澤秀一, 米浜敬祐, 杉本公一, 小林光征: 減圧プラズマ溶射による NiCrAlY/NiAl 多層膜の生成, 材料, **46**, No.12(1997), 1436-1441.
- 2) Hidekazu TAKIZAWA, Keisuke YONEHAMA, Koh-ichi SUGIMOTO, Mitsuyuki KOBAYASHI : Mechanical Properties of Multi-Layered Ni-NiAl Base Intermetallic Composites by Vacuum Plasma Spraying, Proceedings of International Conference on Materials and Mechanics '97, The Japan Society of Mechanical Engineers, (1997), 327-332.

### 2. 学会発表

- 1) 滝澤秀一, 小林光征, 杉本公一: 減圧プラズマ溶射による NiAl 系金属間化合物の生成, 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸支部 平成 7 年度連合講演会概要集, (1995), 83-84.
- 2) 滝澤秀一, 米浜敬祐, 杉本公一, 小林光征: 減圧プラズマ溶射による Ni-NiAl 系金属間化合物多層膜の機械的特性, 日本機械学会平成 8 年度材料力学部門講演論文集, (B), No.96-10, (1996), 318-320.
- 3) 米浜敬祐, 滝澤秀一, 杉本公一, 小林光征: 減圧プラズマ溶射により生成された Ni-Al 系金属間化合物多層膜の評価, 日本材料学会第 46 期 学術講演会論文集, (1997), 271-272.

### 3. その他論文

- 1) 滝澤秀一, 後藤善昭, 小林和昌, 米浜敬祐: 減圧プラズマ溶射による NiAl 系金属間化合物の生成, 長野県工業試験場研究報告, 15(1995), 33-37.
- 2) 滝澤秀一, 米浜敬祐, 今津裕紀, 小板橋竜雄, 後藤善昭: 減圧プラズマ溶射による多層化 NiAl 系金属間化合物の創製と機械的特性, 長野県工業試験場研究報告 16(1996), 28-33.
- 3) 滝澤秀一, 安澤真一, 梶澤 均, 野村博郎, 杉本公一, 小林光征: ステンレス鋼の耐摩耗性に及ぼすガス浸硫窒化処理の効果, 熱処理, 学術論文投稿中.
- 4) 滝澤秀一, 安澤真一, 梶澤 均, 野村博郎, 森岡佳弘, 杉本公一, 小林光征: ガス浸

- 硫窒化处理したステンレス鋼の摩耗特性, 日本機械学会北陸信越支部第 33 期講演論文集, (1996), 113-114.
- 5) 森岡佳弘, 滝澤秀一, 安澤真一, 梶澤 均, 野村博郎, 杉本公一, 小林光征: ガス浸硫窒化处理したステンレス鋼の表面硬化特性, 日本機械学会北陸信越支部第 33 期講演論文集, (1996), 111-112.
- 6) 安澤真一, 滝澤秀一, 梶澤 均, 野村博郎, 森岡佳弘, 杉本公一, 小林光征: ガス浸硫窒化处理した耐熱鋼の摩耗特性, 日本機械学会平成 8 年度材料力学部門講演会論文集, (B), No.96-10, (1996), 345-346.
- 7) 奥中啓之, 杉本公一, 小林光征, 滝澤秀一, 野村博郎, 梶澤 均: ガス浸硫窒化处理を施したオーステナイト系耐熱鋼の疲労強度, 日本機械学会創立 100 周年記念式典・講演会・公開シンポジウム講演論文集, (1997), 85-86.
- 8) Hidekazu Takizawa, Shin-ichi Anzawa, Mitsuyuki Kobayashi: Effect of Nd Diffusion on Ni and NiAlloy, Proceedings of International Symposia on Advanced Materials and Technology for 21st Century, The 117th Meeting of JIM, Honolulu, (1995), 334.

## 謝 辞

本論文をまとめる機会をお与えいただき、本研究の遂行にあたって懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました信州大学工学部教授 小林光征先生には心より敬意と感謝を申し上げます。また、信州大学工学部助教授 杉本公一先生には本研究の進行と論文のまとめに対して貴重なご指導・ご助言を賜りまして厚く感謝申し上げます。

さらに、本論文をまとめるにあたり、ご懇篤なご指導とご助言を賜りました、信州大学工学部教授 清水保雄先生、同教授 田中正隆先生、同助教授 中村正行先生に心よりお礼申し上げます。

本研究を始めるにあたり、博士課程後期への入学にご配慮を賜りました、長野県商工部 渡辺雅文商工部長、小山征一郎工業課長をはじめ工業課、振興課の皆様には感謝いたします。さらに、業務へのご配慮とご理解をいただきました長野県工業試験場長 春日直明様をはじめ、金属材料部長 小林慎吾様、専門研究員丸山英樹様、そして減圧プラズマ溶射装置をご指導していただいた研究企画員 小林和昌様に探謝いたします。また、分析・試験を協力していただきました牧村美加研究員、安澤真一技師、解析に協力していただきました小坂橋竜雄研究員をはじめ金属材料部の皆様、そして、工業試験場全ての皆様のご理解とご協力を賜りましたことに心からお礼申し上げます。

また、本研究全般にわたり温かなご協力とご助言を賜りました信州大学工学部助手 牛立斌様、信州大学工学部技官 二タ村朝比古様にお礼申し上げます。

本研究は実際に研究実験を共同で進めていただいた博士前期課程 米浜敬祐氏、卒研究生 今津裕紀氏、清水浩幸氏の業績に依るところが大きく、多大な努力と熱心な研究に感謝いたします。

ここに、ご協力をいただきました多くの皆様に心から厚くお礼申し上げます。