アーク表面合金化によるニオブのアルミナイド被覆^{*1}

松浦清隆 小柳貴幸^{*2} 大参達也 工藤昌行

北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 9 (2004), pp. 764-768
© 2004 The Japan Institute of Metals

Aluminide Coating on Niobium by Arc Surface Alloying

Kiyotaka Matsuura, Takayuki Koyanagi^{*2}, Tatsuya Ohmi and Masayuki Kudoh

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

A new method for surface modification based on the arc surface alloying has been proposed and its feasibility has been investigated performing niobium aluminide coating on a niobium base metal. When tungsten arc was used to melt an aluminum plate placed on a niobium block, the niobium surface was also melted and a melt pool of an Al-Nb binary alloy was formed on the niobium block. The melt pool solidified into niobium aluminides on the surface of the niobium block, forming a thick NbAl₃ layer on the top surface of the coating layer. When an Al-Si alloy plate was used instead of the aluminum plate, a niobium aluminosilicide layer was formed on the niobium block.

(Received April 8, 2004; Accepted July 1, 2004)

Keywords: surface modification, coating, joining, arc melting, niobium aluminide, niobium aluminosilicide

1. 緒 言

ニオブは約 2470°C という高い融点を持つので、ニオブおよびニオブ基合金は現在使用されているニッケル基超合金の使用温度を超える超高温でも使用可能な新耐熱材料の有力候補である。しかし、ニオブには高温酸化に対する抵抗がきわめて弱いという欠点があるので、ニオブ基耐熱材料開発のためには耐酸化性の改善が不可欠である。ニオブを珪素、アルミニウムあるいはチタンで合金化すると、高温における強度、破壊靱性、耐酸化性がある程度改善することが知られている¹⁾。しかし、ニオブとこれらの元素の合金と比べて、ニオブのアルミニウム化合物および珪素化合物は著しく優れた耐酸化性を持つことが報告されている²⁾。したがって、ニオブアルミナイドやニオブシリサイドによるニオブの被覆は、ニオブ基耐熱材料を開発する上で重要な要素となりうる。

従来からの被覆法には、ホットディッピング法(別称どぶ付け法)^{3,4)}、パックスセメンテーション法^{5,6)}、熔融塩を利用した電気メッキ法⁷⁻⁹⁾などがある。これらの方法はいずれも優れた被覆法ではあるが、高温長時間を要することが難点と言える。また、これらの方法では被覆層の成長が比較的遅い固相内原子拡散に律速されるため、得られる被覆層は一般的にきわめて薄い。

厚い被覆層を得るため、Murakami ら¹⁰⁾は粉末冶金法に基

づく方法を提案した。彼らは、ニオブアルミナイドの圧粉体を作り、放電プラズマ焼結法を用いてこれとニオブ基材を接合した。本著者ら^{11,12)}も、ニッケル粉末とアルミニウム液滴の間で起こる発熱反応に基づく新しい被覆法を提案し、ニッケル基および鉄基合金を NiAl で被覆した。この方法では NiAl 生成反応から発する熱が基材金属の表面を融解し、これが NiAl 被覆層と基材金属の接合を良好にする。当初、本著者らはこの方法を応用してニオブ基合金の NbAl₃ 被覆を試み、ニオブ基材の表面に置いたニオブ粉末上にアルミニウム液滴を滴下した。しかし NbAl₃ 合成の反応は不完全に終わり、ニオブ基材の表面は熔融しなかった。これは、NiAl と比べて NbAl₃ の生成エンタルピーがきわめて小さいこと、またニッケル基や鉄基の基材金属と比べてニオブ基材の融点が格段に高いことが原因したものと考えられた。それゆえ、発熱反応に基づく NbAl₃ 被覆の場合には外部熱源が必要と思われた。

本研究では、タングステン電極アーク熱源を用いた表面合金法に基づく新しいアルミナイド被覆法を提案し、この方法の実施可能性を簡単な実験により調査することを目的とした。

2. 方 法

本方法の考え方を、ニオブのアルミナイド被覆を例にして Fig. 1 に示す。ニオブ基材の上に反応金属であるアルミニウムの薄板を置き(Fig. 1(a))、これをタングステン電極アーク熱源により融解する(Fig. 1(b))。このときニオブ基材の表面も熔融し(Fig. 1(c))、Al-Nb 二元系融液が生成する(Fig. 1(d))。この合金融液は基材金属表面で凝固し、NbAl₃

^{*1} Mater. Trans. 44(2003) 861-865 に掲載

^{*2} 北海道大学大学院生、現在: JFE スチール(株)(Graduate Student, Hokkaido University, Present address: JFE Steel Ltd., Kurashiki 712-8511)

などのニオブアルミナイドの層を形成する (Fig. 1(e)).

この方法が実施可能かどうかを調査するため, Fig. 2 に示すような簡単な実験を行った. 基材金属と反応金属の寸法は, それぞれ $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ および $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ とした. この厚さ 3 mm の反応金属がアーク熱源によりすべて熔融して基材の一部と理想的に反応しニオブアルミナイドに変化すると, その厚さは約 2 mm になると推算される. アーク放電の条件は, 200 V , 100 A とした. 放電時間は 3 s から 10 s まで変化させた. 電極は直径 3 mm のタングステンとした. アーク放電は大気中で行ったが, 加熱部の酸化を防ぐためにアルゴンのシールドガスを用いた. シールドガスの流量は $200\text{ cm}^3/\text{s}$ とし, アーク放電の前後もそれぞれ 10 s 流して加熱された試料の保護および冷却を図った. 反応金属として, 純アルミニウムの他に $\text{Al-25 mass\%Si}$ 合金も使い, 本方法によるアルミノシリサイド被覆の実施可能性も調査した.

Fig. 1 Schematic illustration of the present idea for aluminide coating of niobium.

Fig. 2 Schematic illustration of the experimental procedure.

ニオブ基材表面上に形成した熔融プールが凝固した後, 熔融表面に直交して試料を切断し, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて断面の微細組織を観察した. また, 電子線微小部分析機 (EPMA) を用いて, 断面上の被覆層と基材の界面を横切る線上で元素濃度分布を調査した.

3. 結果と考察

3.1 Al-Nb 二元系

Fig. 3 に, 放電時間を 10 s としたときの試料の微細組織を示す. ニオブ基材表面に 1 mm ないし 2 mm 程度の厚い被覆層が形成している. この厚さは, 基材上に置いたアルミニウム板の厚さから推算される結果とほぼ一致する. 被覆層と基材金属の間に割れや空隙は認められない. ただし, 被覆層内には凝固収縮孔と思われる微細なボアが見られた. 被覆層は暗灰色の単色を示したので, 当初, 被覆層が単相組織からなると考えた. しかし, EPMA を用いた分析の結果, 被覆層はいくつかの異なる相からなることがわかった.

Fig. 4 は, Fig. 3 に示した試料の EPMA 分析の結果を示している. 分析は, 被覆層と基材金属の間の界面を横切る線で行った. 界面からの距離を横軸に示し, 縦軸にはアルミニウムとニオブの濃度を示した. 被覆層内の濃度は著しくばらついた. 被覆層内の平均ニオブ濃度は約 $35\text{ mol\%}$ であった. 最低ニオブ濃度は約 $25\text{ mol\%}$ で, 最高アルミニウム濃度は約 $75\text{ mol\%}$ であった. これらの濃度は, NbAl_3 の組成に相当する. 一方, 最高ニオブ濃度は約 $45\text{ mol\%}$ で, 最低アルミニウム濃度は約 $55\text{ mol\%}$ であった. これらの濃度は, Fig. 5 に示した Al-Nb 二元系平行状態図¹³⁾ によれば, NbAl_3 - Nb_2Al 系の共晶組成に相当する. それゆえ, Fig. 4 で見られた広範囲のばらつきは NiAl_3 相と Nb_3Al - Nb_2Al 共晶の混在状態を反映したものと推察される. 被覆相の微細組織を高倍で観察すると, Fig. 6 に示すように微細な凝固組織からなることがわかった. EPMA を用いて微小部を点分析

Fig. 3 Microstructure of a sample. The reactant metal: Al. The arc time: 10 seconds. The EPMA investigation was carried out on line XY. A higher magnification photograph was taken at a position indicated by a square in the upper part.

Fig. 4 EPMA results for the sample shown in Fig. 3.

Fig. 5 Al-Nb binary equilibrium phase diagram¹³⁾.

すると、暗灰色の柱状デンドライトは NbAl_3 で、明灰色のデンドライト樹間部は $\text{NbAl}_3\text{-Nb}_2\text{Al}$ の二元共晶であることがわかった。

ニオブ基材上に形成した液体の凝固過程を、Al-Nb 二元系平衡状態図を基いて以下のように推察した。アーク熱源の供給が終了すると液体の温度は低下し、液相線温度に達して NbAl_3 相の初晶がデンドライト形態を持って結晶化し始める。デンドライトの成長につれて未凝固融液中のニオブ濃度が高くなり、ついには共晶組成に達して $\text{NbAl}_3\text{-Nb}_2\text{Al}$ の共晶組織が形成する。

しかしながら、本研究の目的は NbAl_3 と Nb_2Al の二相組織からなる被覆層の形成ではなく、 NbAl_3 単相の厚い被覆層の形成を得ることであるので、上述の凝固過程は本研究においては望ましくない。 NbAl_3 単相の厚い被覆層を得るためには、被覆層内のニオブ濃度がもっと低くなければならない。Fig. 1(c)に示すように被覆層中のニオブは基材金属の表面溶解を起源とするので、被覆層内のニオブ濃度を下げするためには基材の溶解深さを減らすことが効果的である。それゆえ、アーク放電時間を 10 s から 3 s に短くすることにより、基材金属の溶解深さを減らすことにした。

Fig. 7 は、アーク放電時間を 3 s としたときの試料の微細組織を示している。被覆層は 3 つの部分に分けることがで

Fig. 6 Microstructure of the coating layer. The reactant metal: Al. The arc time: 10 seconds.

Fig. 7 Microstructure of a sample. The reactant metal: Al. The arc time: 3 seconds. The EPMA investigation was carried out on line AB.

きる。すなわち、(i)暗灰色をした厚い層、(ii)暗灰色と明灰色の混合からなる薄い層、(iii)明灰色をした薄い層に分けられる。Fig. 8 に示した EPMA の結果および Fig. 5 に示した Al-Nb 二元系平衡状態図から判断すると、(i)の厚い層は NbAl_3 の単相組織からなり、(ii)の薄い層は NbAl_3 と $\text{NbAl}_3\text{-Nb}_2\text{Al}$ 共晶で構成され、(iii)の薄い層は $\text{NbAl}_3\text{-Nb}_2\text{Al}$ 共晶からなる。このように、放電時間を短くすると融液中のニオブ濃度を低くすることができ、 NbAl_3 の厚い被覆層が得られる。したがって、本方法によるニオブのアルミナド被覆は実施可能であることが示された。

Fig. 8 EPMA results for the sample shown in Fig. 7.

Fig. 10 Al-Si-Nb ternary phase diagram¹⁴⁾.

Fig. 9 Microstructure of a sample. The reactant metal: Al-25 mass%Si alloy. The arc time: 5 seconds.

3.2 Al-Si-Nb 三元系

Murakami ら²⁾によれば Al-Si-Nb 三元系金属間化合物(ニオブアルミノシリサイド)もまた優れた耐酸化性を示すので、ニオブアルミノシリサイドも保護皮膜の有力候補である。それゆえ、著者らは本方法をニオブアルミノシリサイド被覆に応用した。Al-25 mass%Si 合金板を反応金属としてニオブ基材上に置き、この合金板にアーク熱源を供給した。この合金板は市販のインゴットから切り出したもので、内部には 300 μm から 500 μm の大きな初晶シリコン粒子が多く分布していた。

Fig. 9 に、放電時間を 5 s としたときの試料の微細組織を示す。被覆層の大部分は Al-Si 系の共晶組織で占められており、この共晶組織の中に β 相($\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$)のデンドライトが分布していた。この組織から、被覆層の平均組成が Fig. 10 の Al-Si-Nb 三元系平衡状態図¹⁴⁾中の C_1 と示した領域内にあったことが推察できる。この Al-Si 共晶組織は 577°C という低い融点を持つので、高温酸化防止のための保護皮膜としては不適切である。それゆえ、被覆層のニオブ濃度はアルミノシリサイドが生成する程度まで高くしなければならない。5 s という放電時間はニオブアルミナイド被覆の際に最適時

Fig. 11 Microstructure of a sample. The arc time: 8 s.

間とした値より長かったにもかかわらず、ミオブアルミノシリサイド被覆にとっては短かった。この原因は、Al-25 mass%Si 合金板中に分布した粗大なシリコン粒子の溶融のために長い時間を要したためと推察される。それゆえ、被覆層中のニオブ濃度を高くするために放電時間を長くした。

Fig. 11 は、放電時間を 8 s としたときの試料の微細組織

を示す. Fig. 11(a)に示すように, 被覆層はきわめて微細な組織を持っていた. EPMA 分析の結果, この微細組織は, Fig. 11(b)に示すように α 相($\text{Nb}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_3$)と NbAl_3 相および Nb_2Al 相の混合組織であった. これらの相が共存したことは, 被覆層の平均組成が Fig. 10 の Al-Si-Nb 三元系状態部図中で C_2 と示した領域内にあることを示す. このように, アーク放電時間を制御することによって, ニオブ基材上にニオブアルミナイドと同様にニオブアルミノシリサイド被覆層も形成することができた.

4. 結 言

ニオブ表面にニオブアルミナイド被覆するための新しい方法を提案し, その実施可能性を調査した. 結果は以下のようになとめられる.

(1) ニオブ基材の上に置いたアルミニウム板にタングステンアーク熱源を供給してこれを溶解すると, ニオブ基材表面も同時に解け, ニオブ基材上に Al-Nb 二元系の融液プールが形成した. このプールの凝固により厚い NbAl_3 層が被覆層の最表面に形成した.

(2) アルミニウム板の代わりに Al-Si 合金板を用いると, Al-Si-Nb 三元系の融液プールが形成し, ニオブアルミノシリサイドを含む厚い被覆層がニオブ基材表面に形成した.

文 献

- 1) Y. Murayama and S. Hanada: *Sci. Tech. Adv. Mater.* **3**(2002) 145-156.
- 2) T. Murakami, S. Sasaki, K. Ichikawa and A. Kitahara: *Intermetallics* **9**(2001) 621-627.
- 3) T. F. Kumon, R. O. Suzuki and K. Ono: *J. Japan Inst. Metals* **59**(1995) 967-972.
- 4) S. Priceman and L. Sama: *Electrochem. Tech.* **6**(1968) 315-319.
- 5) M. Vilsasi, M. Francois, R. Podor and J. Steinmetz: *J. Alloys Comp.* **264**(1998) 244-249.
- 6) Y. Li, W. Soboyejo and R. A. Rapp: *Metall. Mater. Trans. B* **30B**(1999) 495-500.
- 7) A. J. Gay and J. Quakernaat: *J. Less-Common Met.* **40**(1975) 21-26.
- 8) R. O. Suzuki, M. Ishikawa and K. Ono: *J. Alloys Comp.* **306**(2000) 285-289.
- 9) R. O. Suzuki, M. Ishikawa and K. Ono: *J. Alloys Comp.* **336**(2002) 280-285.
- 10) T. Murakami, S. Sasaki, K. Ichikawa, A. Kitahara, K. Ito, H. Inui and M. Yamaguchi: *Structural Intermetallics 2002*, ed. J. Hemker *et al.*, (TMS, 2001) 581-587.
- 11) K. Matsuura, T. Koyanagi, M. Kudoh, J. Oh, S. Kirihara and Y. Miyamoto: *Mater. Trans.* **43**(2002) 1146-1152.
- 12) J. H. Oh, S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Matsuura and M. Kudoh: *Mater. Sci. Eng. A* **334**(2002) 120-126.
- 13) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, (ASM, Materials Park, 1990) 179-181.
- 14) C. Batzner, J. Beuers, M. Hoch and R. Schmid-Fetzer: *Ternary Alloys*, Vol. 7, ed. by G. Petzow and G. Effenberg, (VCH, New York, 1993) 370-374.