Ni-Al 粒子複合電析膜の加熱合金化におよぼす Al 粒子の表面改質の影響

伊崎 昌伸* 榎本 英彦* 小見 崇**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 2 (1992), pp. 191-197

Effect of Surface Modification of Al Particles on Alloying in Electrodeposited Ni-Al Composite Films

Masanobu Izaki*, Hidehiko Enomoto* and Takashi Omi**

Nickel-Aluminium composites were produced by electrodeposition from a diluted Watts-type Ni bath containing Al particles which were as-atomized, water-boiled, or plated with Ni-B alloy. Structural changes of Ni-Al particle composites on heating at 873 K were studied by X-ray diffraction and electron probe microanalysis. Thin $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer of 0.5 μm thick was found between as-atomized Al particles and Ni matrix. One to 3 μm thick $\text{Al}(\text{OH})_3$ layers were also found between boiled Al particles and Ni matrix. Aluminium particles plated with Ni-B alloy directly adhered to Ni matrix. After heating at 873 K, preferential formation of Ni_3Al phase was found as a result of reaction of Ni-B-plated Al particles with Ni matrix. Formation of Ni_3Al and NiAl phases were found along with Al_2O_3 particles as a result of the reaction of as-atomized Al particles with Ni matrix. However, any alloy phases did not form in composites of Ni and boiled Al particles; instead, NiAl_2O_4 and NiO oxide layers formed between Al particles and Ni matrix, which inhibited the alloying.

(Received August 30, 1991)

Keywords: *nickel-aluminium particle composite, electrodeposition, alloying, aluminium hydroxide, process*

I. 緒 言

Ni_3Al 金属間化合物相は、高温強度が高く、高温耐酸化・耐食性にも優れていることから、工業用ガスタービンやジェットエンジンなどの高温に曝される部材の主要強化相として応用されている⁽¹⁾。これらの優れた高温特性から、 Ni_3Al 相を含有する Ni-Al 合金膜は、高温耐摩耗、高温耐酸化・耐食被覆膜として応用が期待され、現在、すでに溶射法により作成されている。しかし、溶射膜は下地との密着性が悪い、気孔が多い、溶射の際に生成する Ni や Al の酸化物が膜に混入するため脆いなどの難点がある⁽²⁾。また、Ni-Al 合金膜を水溶液から電解法により直接作成する試み⁽³⁾もあるが、水溶液から金属状態の Al を得ることは難しいため、現在まで Ni-Al 合金膜は得られていない。

そこで我々は、金属 Al 粒子を添加した電解液から Ni-金属 Al 粒子複合膜を電析させ、それに加熱処理を施して、Ni-Al 合金膜を作成することを計画し、前報⁽⁴⁾で、電解液の Ni 濃度を著しく低くするか、Al 粒子に無電解 Ni 合金被覆もしくは純水中で煮沸処理を施すことにより、均一で

平滑な Ni-金属 Al 粒子複合膜を作成することを示した。

これらの膜を Ni-Al 合金膜にするためには、Al 粒子と Ni マトリックスが加熱処理により反応し、合金相となることが必要であるが、煮沸処理や Ni 合金被覆処理によって Al 粒子表面に生成した改質層が Ni マトリックスと Al 粒子との反応の程度や加熱組織に影響をおよぼすものと考えられる。そこで本研究では、煮沸処理もしくは無電解 Ni 合金被覆処理を施した Al 粒子の構造をまず検討した。その後、これらの Al 粒子および無処理の Al 粒子を用いて作成した Ni-Al 粒子複合膜の電析組織および加熱による組織変化を調べ、加熱合金化におよぼす Al 粒子の表面改質の影響について検討した。Ni-Al 複合膜の加熱温度は 873 K とした。

II. 実験方法

1. Al 粒子の表面改質

Al 粒子は純度99.3%以上、平均粒子径 D_{50} が 3.93 μm の東洋アルミニウム工業(株)製 AC5005 を用いた。この Al 粒子をそのまま、もしくは無電解 Ni 合金被覆処理または

* 大阪市立工業研究所 (Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka)

** 大阪府立大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

煮沸処理を施して実験に用いた。無電解 Ni 合金被覆処理では、奥野製薬工業(株)製 OPC-50 液および OPC-150 液を用いて Al 粒子表面に触媒を付与した後、奥野製薬工業(株)製無電解 Ni-B 合金被覆液(トップケミアロイ B-1)を用いて Al 粒子上に Ni-B 合金を 1 h 析出させた。高周波プラズマ発光分光分析装置(以後 ICP)により求めた Ni-B 合金中の B 含有率は 2.8 mol% であった。煮沸処理では、5 μ S/m 以下の蒸留純水に Al 粒子 20 kg/m³ を添加して 1.2 ks 煮沸後、自然乾燥させた。無処理の Al 粒子、水中で煮沸した Al 粒子、Ni-B 合金で被覆した Al 粒子を、以後それぞれ無処理 Al 粒子、煮沸 Al 粒子、Ni 被覆 Al 粒子と略称する。

2. Ni-金属 Al 粒子複合膜の電析と加熱処理

実験に用いた Ni 電解液の組成は、NiSO₄·6H₂O 48 kg/m³、NiCl₂·6H₂O 9 kg/m³、H₃BO₃ 40 kg/m³ である。Ni 電解液は和光純薬工業(株)製特級試薬を蒸留純水に溶解して作成した。この液に Al 粒子 20 kg/m³ (処理した粒子の場合処理後の重量)を添加し、液温 323 K、pH 4.0、陰極電流密度 400 A/m² の条件で、2 枚の Ni 陽極間に置いた SUS304 ステンレス鋼板(4 cm×4 cm)上に厚さ約 100 μ m の複合膜を析出させた。電解槽には 1 dm³ ビーカーを用い、電解液のかくはんは 100 rpm のシンクロンモーターで駆動したストローク 25 mm のプレートポンパーにより行った。複合膜の 873 K 加熱は、ステンレス鋼板から機械的にはくり後、約 2 mPa の真空中で行った。

3. Ni-金属 Al 粒子複合膜の組成分析、X 線回折、組織観察

Ni-Al 複合膜の組成は、膜を塩酸/過酸化水素水溶液で溶解後、ICP 分析により Ni と Al を定量して求めた。Ni-Al 複合膜の加熱による構造および組織の変化は X 線回折と X 線マイクロアナライザー(島津製作所製 EPMA-8705, 以後 EPMA)、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-T100, 以後 SEM)により調べた。X 線回折

は、マックスサイエンス製 MXP₁₈ を用い、湾曲グラファイトモノクロメータで単色化した強力 CuK α 線(50 kV, 250 mA)によりディフラクトメータ法で行った。回折角の校正には半導体級純度の Si 粉末、同定には JCPDS カードを用いた。

III. 実験結果

1. 表面改質した Al 粒子の構造

結合剤を用いずに試料ホルダーの深さ 0.5 mm, 15 mm×20 mm の溝に充填した無処理 Al 粒子、煮沸 Al 粒子、Ni 被覆 Al 粒子の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。無処理 Al 粒子では Al の回折線のみが認められる (Fig. 1, ●印)。Ni 被覆 Al 粒子では、Al の回折線に加え、非常にブロードな Ni-B 過飽和固溶体微結晶⁽⁵⁾の (111), (200) 回折線が認められる (▲印)。煮沸 Al 粒子では、Al の回折線に加え、Al を純水中で煮沸した場合に生成すると報告され

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al particles. (a) bare Al particles, (b) Al particles plated with Ni-B alloy, (c) Al particles boiled in water.

Fig. 2 Scanning electron micrographs of a cross section of Al particle. (a) bare Al particles, (b) Al particle plated with Ni-B alloy, (c) Al particle boiled in water.

ている⁽⁶⁾ γ -AlOOH⁽⁷⁾の微弱な回折線が認められた。そこで、Ni-B 過飽和固溶体層および γ -AlOOH 層の膜厚および Al 粒子上での分布を調べるために、粒子を樹脂に埋め込み、エメリー研磨、バフ研磨して粒子断面を観察した。代表例を Fig. 2 に示す。無処理 Al 粒子では、埋め込み樹脂との間に何ら層は認められない。Ni 被覆 Al 粒子では、Al 粒子の周囲に厚さ約 $0.4\ \mu\text{m}$ の均一な Ni-B 過飽和固溶体相(図中の白い層)が存在する。また、煮沸 Al 粒子では、Al 粒子上に厚さ約 $0.3\ \mu\text{m}$ の均一な γ -AlOOH 相(図中やや黒い層)が存在する。以上のように、Ni 被覆 Al 粒子は約 $0.4\ \mu\text{m}$ の Ni-B 過飽和固溶体層で被覆された Al 粒子、煮沸 Al 粒子は厚さ約 $0.3\ \mu\text{m}$ の γ -AlOOH 層で被覆された Al 粒子であった。

2. Ni-金属 Al 粒子複合電析膜の組織

Fig. 3 は、無処理 Al 粒子、Ni 被覆 Al 粒子、煮沸 Al 粒子を用いて作成した複合電析膜中の粒子近傍の典型的な断面組織の 2 次電子像(以後 SEM 像)および Ni, Al, O 分布像である。複合膜の Al 含有率は、それぞれ 4.5, 3.5, 5.5 mol% であった。(a) の無処理 Al 粒子と Ni マトリックスの間には Al と O を含有する厚さ約 $0.5\ \mu\text{m}$ の均一層が生成しているのが認められる。また、(c) の煮沸 Al 粒子

と Ni マトリックスの間には厚さ 1 から $3\ \mu\text{m}$ の Al と O を含有する層が認められ、Al および O 含有層の成長が生じている。ところが、(b) の Ni 被覆 Al 粒子と Ni マトリックスの間には均一な Ni-B 過飽和固溶体層が存在するのみで、電解液への添加および通電と複合電析の電解操作中に煮沸 Al 粒子および無処理 Al 粒子について見られた Al と O からなる層の生成および成長は認められない。

前述のように、Ni-Al 粒子複合膜は、粒子を添加した pH 4 の電解液から電解法によって作成した。本実験条件での Ni の電流効率率は約 95% であり、電極近傍の pH は約 7 まで上昇する⁽⁸⁾。そのため、粒子は pH 4 のバルク液相から pH 7 の電解液層を通過してマトリックス Ni と共析する。Al の電位-pH 図⁽⁹⁾によると、pH 4 以下または 8.5 以上では Al は溶解するが、4 から 8.5 の間では Al 粒子表面に $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成し不動態化する。また、既報のように、本実験で用いた電解液中では無処理 Al 粒子はほとんど溶解しないことから、無処理 Al 粒子の表面には $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成しており、粒子は $\text{Al}(\text{OH})_3$ を伴ったままマトリックス Ni と共析したものと考えられる。

また、電解液へ添加前の煮沸 Al 粒子表面には厚さ約 $0.3\ \mu\text{m}$ の γ -AlOOH 層が存在した。本実験条件の液温 323 K では、伊藤らの Al-H₂O 状態図⁽¹⁰⁾によると、

Fig. 3 Scanning electron micrographs and Ni, Al, O distribution of Al particles in electrodeposited Ni-Al composite. (a) bare Al particles, (b) Al particle plated with Ni-B alloy, (c) Al particle boiled in water.

AlOOH は $\text{Al}(\text{OH})_3$ となるため、電解液に添加した煮沸 Al 粒子上の $\gamma\text{-AlOOH}$ 層の一部もしくはすべてが $\text{Al}(\text{OH})_3$ に変化するものと考えられる。ところが、 $\gamma\text{-AlOOH}$ がすべて $\text{Al}(\text{OH})_3$ となっても厚さの増加はわずか $0.2\ \mu\text{m}$ 程度で、Fig. 3 のような 1 から $3\ \mu\text{m}$ の水酸化物層は説明できない(この計算においては、 $\gamma\text{-AlOOH}$ および $\text{Al}(\text{OH})_3$ の構造を、各々斜方晶、 $a=0.3700\ \text{nm}$, $b=1.2227\ \text{nm}$, $c=0.2868\ \text{nm}$, $Z=4^{(7)}$, 単斜晶、 $a=0.5062\ \text{nm}$, $b=0.8671\ \text{nm}$, $c=0.4713\ \text{nm}$, $\beta=90.27^\circ$, $Z=4^{(11)}$ と考えた)。しかし、山田らは、本実験条件に近い $333\ \text{K}$ の水中では $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膜は、浸漬後 $3.6\ \text{ks}$ までは、時間とともに成長することを報告している⁽¹²⁾。以上のことから、煮沸 Al 粒子上の $\gamma\text{-AlOOH}$ 層は、電解液中で $\text{Al}(\text{OH})_3$ に変化した後、厚くなったものと考えられる。そして、 Al 粒子は厚く成長した $\text{Al}(\text{OH})_3$ を伴ったままマトリックス Ni と共析したものと考えられる。

一方、 Ni 被覆 Al 粒子は均一な Ni-B 過飽和固溶体で被覆されていた。そのため、電解液中でも Al 粒子自身は電解液と接触しないので、 Al 水酸化物も生成しなかったものと考えられる。しかし、前報⁽⁴⁾のように、 Ni 過飽和固溶体層と Ni マトリックスの間には非常に薄い $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層が存在するものと考えられる。

以上のように、 Ni 被覆 Al 粒子と Ni マトリックスの間に Al 水酸化物層は存在しなかったが、無処理 Al 粒子では約 $0.5\ \mu\text{m}$ 、煮沸 Al 粒子では 1 から $3\ \mu\text{m}$ の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 層が電解液中で粒子上に生成もしくは成長した。 Al 粒子を覆う $\text{Al}(\text{OH})_3$ 層の厚さの差は、 Ni マトリックスと Al 粒子の加熱合金化に影響するものと考えられるので、これらの粒子を用いた Ni-Al 粒子複合膜を $873\ \text{K}$ で加熱し、構造の変化を調べた。

3. $873\ \text{K}$ 加熱による Ni-Al 粒子複合膜の合金化

Fig. 4 に電析したままおよび $873\ \text{K}$ で $3.6\ \text{ks}$ 加熱した Ni-Al 複合膜の X 線回折図形を示す。図の上方には、 $\text{Ni}^{(13)}$, $\text{Al}^{(14)}$, $\text{Ni}_3\text{Al}^{(15)}$, $\text{NiAl}^{(16)}$ の回折線位置を示した。 2θ $30^\circ \sim 40^\circ$ の回折線は微弱であったため、10 倍に拡大してバックグラウンドを 40° 以上のものとつないで示した。加熱前の Ni-Al 複合膜は、粒子が無処理 Al 粒子でも Ni 被覆 Al 粒子でも煮沸 Al 粒子のいずれであっても、 Ni と Al の回折線のみを明瞭に示した (Fig. 4(a))。 $873\ \text{K}$, $40\ \text{s}$ の加熱によって、無処理 Al 粒子複合膜では Ni_3Al と NiAl 相、 Ni 被覆 Al 粒子複合膜では Ni_3Al などの合金相が生成した。これらの合金相の回折強度は加熱時間とともに増加し、 $3.6\ \text{ks}$ の加熱で Al の回折線はほぼ消失して、無処理 Al 粒子複合膜では Ni と Ni_3Al および NiAl 相 (Fig. 4(b))。 Ni 被覆 Al 粒子複合膜では Ni と Ni_3Al (Fig. 4(c)) となった。他方 Fig. 4(d) の煮沸 Al 粒子複合膜の X 線回折図形では明瞭な Ni と Al の回折線のみで、粒子-マトリックス反応は生じていない。また、 $873\ \text{K}$ 加

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ni-Al particle composite before (a) and after heating at $873\ \text{K}$ for $3.6\ \text{ks}$ (b, c, d). (b) composite of Ni and bare Al particles, (c) composite of Ni and Al particles plated with Ni-B alloy, (d) composite of Ni and Al particles boiled in water.

熱により複合膜表面の一部が飛散した。このような粒子表面層による加熱合金化の差の原因をさらに詳細に調べるために、加熱時間に伴う Ni-Al 粒子複合膜の組織の変化を EPMA で調べた。

Fig. 5 は反応が生じた Ni 被覆 Al 粒子複合膜の場合である。(b) のように約 $40\ \text{s}$ で Al 粒子と Ni マトリックスの間に、X 線回折で認められた Ni_3Al 相の層が生成する。この Ni_3Al 層は加熱時間とともに厚くなり、(c) のように $3.6\ \text{ks}$ の加熱で Al 粒子はほぼ完全に Ni_3Al となった。

Fig. 6 は、やはり反応が生じた無処理 Al 粒子複合膜の場合である。電析したままの複合膜 (a) で存在した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 層は、(b) のように $40\ \text{s}$ の加熱で認められなくなり、 Al 粒子と Ni マトリックスの間に Ni-Al 合金層が生成している。 Ni-Al 合金層は Al 含有率の異なる 2 層からなっているのが見られる (b, c)。X 線回折で NiAl 相と Ni_3Al 相が認められたので、 Al 含有率の高い内層が NiAl 相、低い外層が Ni_3Al 相と考えられる。また、 Al 粒子中には黒い粒子が分散しており、ほぼ粒子に対応して O が検出されている。そこで、この黒い物質を同定するため、膜を塩酸/過酸化水素水溶液で溶解して、物質を抽出し、X 線回折を行った。Fig. 7 の X 線回折図形から、この物質は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{(17)}$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^{(18)}$ の混合物であることが分かる。 Al の $873\ \text{K}$ での O 固溶量は、 $2 \times 10^{-8}\ \text{mol}\%$ 以下⁽¹⁹⁾ であるので、 Al 中の O のほぼすべては Al_2O_3 として存在すると思われる。(b) から (c) への加熱時間とともに、 Ni-Al 合金層は Ni_3Al と NiAl の 2 層構造を保ったまま厚くなっているが、 O をほとんど含有していない。また、 Al 粒子は小さくなり、 Al_2O_3 粒子は凝集している。

Fig. 5 Scanning electron micrographs and Ni, Al and O distribution in composites of Ni and Ni plated Al particles before (a) and after heating for 40 s (b) and 3.6 ks (c) at 873 K.

一方、Fig. 8は反応しなかった煮沸 Al 粒子の場合である。873 K, 40 s 加熱した複合膜では、Al 粒子と Ni マトリックスの間に、Al 粒子を囲む約 $1\ \mu\text{m}$ の均一な層①、Al 粒子と層①の間の部分②、層①と Ni マトリックスの間の部分③が認められる。O は層①および部分②、③で多い。Al は Al 粒子と層①で多く、部分②と③では少ない。Ni は部分③で多く、層①と部分②では少ない。この複合膜を塩酸/過酸化水素水溶液で溶解して抽出した物質の X 線回折を行った結果、 $\text{NiO}^{(20)}$ と $\text{NiAl}_2\text{O}_4^{(21)}$ が同定された (Fig. 9)。このことから、Al が多く、SEM 像でも均一なコントラストを持つ層①が NiAl_2O_4 、Ni が多い部分③が NiO 、Al も Ni も少ない部分②は空隙と考えられる。

以上のように、マトリックス Ni と反応を生じた無処理 Al 粒子複合膜では電析時に存在した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 層が加熱により Al 粒子中に Al_2O_3 として分散した。一方、マトリックス Ni と反応しなかった煮沸 Al 粒子複合膜では、電析後に厚さ 1 から $3\ \mu\text{m}$ で存在した $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、加熱により NiAl_2O_4 と NiO からなる酸化物質層となった。

そこで、これらの差が生じた原因を Al- H_2O 状態図⁽¹⁰⁾により考察してみる。Al- H_2O 状態図によると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は 353 K 以下で存在し、353 K から H_2O の臨界温度である 647.2 K までは AlOOH 、それ以上の温度では Al_2O_3 と

なる。そのため、膜中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、加熱に伴い AlOOH 、 Al_2O_3 へと変化するが、その際、 H_2O を放出する。この H_2O は Al 粒子と Ni マトリックスの間に密閉されているため、温度上昇に伴い、 H_2O の圧力は上昇する。そして、Ni に比べ Al の方が酸化物を形成しやすい⁽²²⁾ので、 H_2O はまず Al 粒子と反応すると思われる。無処理 Al 粒子の場合、半径 $2\ \mu\text{m}$ の Al 粒子の表面約 $0.1\ \mu\text{m}$ が Al_2O_3 に変化すると考えると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ から AlOOH さらに AlOOH から Al_2O_3 への変化によって生じる H_2O 中の O はすべて消費される。ところが、煮沸 Al 粒子では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が非常に厚いため、Al 粒子がすべて AlOOH に変化したとしても、O すなわち H_2O は残存してしまう。実際には、873 K で加熱した複合膜でも Al 粒子は存在しているので (Fig. 8)、かなり多くの H_2O が残存していると考えられる。前述のように、煮沸 Al 粒子複合膜は、873 K 加熱により表面の一部が破損・飛散した。種々の温度で複合膜を加熱し表面を観察した結果、皮膜表面の破損は約 653 K で生じた。この温度は H_2O の臨界温度 (647.2 K) とほぼ等しい。このことから、複合膜が破損したのは、残存する H_2O が臨界温度に達し、急激に気化したためと考えられる。無処理 Al 粒子複合膜に破損が生じなかったのは、653 K の時点で残存していた H_2O が非常に少な

Fig. 6 Scanning electron micrographs and Ni, Al, O distribution in composites of Ni and bare Al particles before (a) and after heating for 40 s (b) and 3.6 ks (c) at 873 K.

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of oxides extracted from a composite of Ni and bare Al particles heated at 873 K for 40 s.

ったためと考えられる。

また、873 K で加熱した複合膜中には、無処理 Al 粒子では Al_2O_3 粒子、煮沸 Al 粒子では層状の NiAl_2O_4 と NiO が存在した。

前述のように、Al 粒子と Ni マトリックスに密封された H_2O は、まず Al と反応すると考えられるが、無処理 Al 粒子では、 H_2O 量が少ないため、すべてが Al と反応し

Fig. 8 Scanning electron micrographs and Ni, Al, O distribution in a composite of Ni and boiled Al particles after heating at 873 K for 40 s.

Al_2O_3 となる。さらに、Al- H_2O 状態図⁽¹⁰⁾ によると、647.2 K 以上では Al_2O_3 は粉状となる。そのため、生成し

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of oxides extracted from a composite of Ni and boiled Al particles heated at 873 K for 40 s.

た Al_2O_3 粒子は Al 粒子と Ni マトリックスの間に点在し、 Al_2O_3 粒子の存在しない部分では Al 粒子は Ni マトリックスと直接接触するので、加熱により反応が生じたものと考えられる。

一方、煮沸 Al 粒子では、残存した多量の H_2O は Ni マトリックスの表面と反応し Ni 水酸化物を形成し、その結果、 AlOOH との間に形成した Al と Ni の混合水酸化物が、臨界温度での H_2O の気化に伴い、 NiAl_2O_4 と NiO に変化したものと推察される。すなわち、煮沸 Al 粒子が Ni マトリックスと反応しなかったのは、Al 粒子と Ni マトリックスの間に 650 K までは Al と Ni の混合水酸化物層、それ以上では NiAl_2O_4 と NiO の酸化物層が存在したためと考えられる。 NiAl_2O_4 は NiO 固相と Al_2O_3 固相の反応で生成することも報告されている⁽²³⁾が、Minford らが報告している NiAl_2O_4 の厚さと時間の関係⁽²⁴⁾によると、873 K, 3.6 ks 加熱しても NiAl_2O_4 の厚さは 0.1 nm 以下にしかない。したがって、 NiAl_2O_4 は NiO 固相と Al_2O_3 固相の反応で生成したのではなく、前述のように Ni と Al の混合水酸化物を経て生成したものと考えられる。

IV. 結 論

無処理の Al 粒子、水中で煮沸処理を施した Al 粒子、無電解 Ni 合金被覆処理を施した Al 粒子を用いて作成した Ni-Al 粒子複合膜の 873 K 加熱による組織変化、特に Al 粒子と Ni マトリックスの間の反応を、X 線回折、EPMA により調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 水中で煮沸処理を行った Al 粒子は $\gamma\text{-AlOOH}$ 層で被覆され、無電解 Ni 合金被覆処理を施した Al 粒子は Ni-B 過飽和固溶体層で被覆されていた。

(2) Ni-Al 粒子複合電析膜において、Ni-B 過飽和固溶

体層で被覆した Al 粒子は Ni マトリックスと密着していた。しかし、無処理の Al 粒子では、Al 粒子と Ni マトリックスの間に約 0.5 μm の薄い Al 水酸化物層、煮沸した Al 粒子では 1 から 3 μm の厚い Al 水酸化物層が存在した。これらの Al 水酸化物層は、電解液中で Al 粒子上に生成もしくは成長したものと考えられた。

(3) 873 K 加熱により、Ni-B 過飽和固溶体層で被覆した Al 粒子および無処理の Al 粒子は、Ni マトリックスと反応し Ni_3Al などの Ni-Al 合金相を形成した。しかし、煮沸した Al 粒子は Ni マトリックスと反応しなかった。粒子の表面改質による加熱合金化反応の相違は、Al 粒子と Ni マトリックスの間の Al 水酸化物層の厚さの相違から生じるものと考えられた。

本研究を行うにあたり、Al 粒子を提供頂いた東洋アルミニウム工業(株)、無電解処理液を頂いた奥野製薬工業(株)川岸重光氏、EPMA 測定に御協力頂いたノムラテクノロジー(株)の仲井啓治氏、京都市工業試験場、篠原長政、水谷 泰、松本邦勝研究員にお礼申し上げます。

文 献

- (1) 山口正治、馬越佑吉：金属間化合物，日刊工業新聞社，(1986)，153.
- (2) 長坂秀雄：日本金属学会会報，**22**(1983)，1021.
- (3) 浅井利彦，八木栄治，倉知三夫：金属表面技術，**31**(1980)，617.
- (4) 伊崎昌伸，榎本英彦，小見 崇：表面技術，**40**(1989)，1277.
- (5) K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov and V. P. Moiseev: J. Electrochem. Soc., **120**(1973)，613.
- (6) 糸井康彦，内山郁夫，佐藤栄一：金属表面技術，**28**(1977)，621.
- (7) JCPDS カード；21-1307.
- (8) J. Matulis and R. Slizys: Electrochimica Acta, **9**(1964)，1177.
- (9) G. Wranglen：金属の腐食防食序論，化学同人，(1973)，233.
- (10) 伊藤伍郎，津田俊二：金属材料技術研究所報告，**9**，June (1966)，59.
- (11) JCPDS カード；20-11.
- (12) 山田啓之，岡山常義：軽金属，**21**(1971)，597.
- (13) JCPDS カード；4-0850.
- (14) JCPDS カード；4-0787.
- (15) JCPDS カード；9-97.
- (16) JCPDS カード；2-1261.
- (17) JCPDS カード；10-425.
- (18) JCPDS カード；10-173.
- (19) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 1, ASM, (1986)，144.
- (20) JCPDS カード；22-1189.
- (21) JCPDS カード；10-329.
- (22) 日本金属学会：金属データブック改訂 2 版，丸善，(1984)，90.
- (23) 日本化学会：固体の関与する無機反応，学会出版センター，(1975)，90.
- (24) W. J. Minford and V. S. Stubican: J. Am. Ceram. Soc., **57**(1974)，363.