



Ni-AlN複合電析によるNi-Al金属間化合物の作成

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2019-03-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 樽井, 洸亮, 佐伯, 功, 吉岡, 隆幸, 成田, 敏夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009766

Ni-AlN 複合電析による Ni-Al 金属間化合物の作成

樽井 洗亮*1, 佐伯 功*1, 吉岡 隆幸*2, 成田 敏夫*2

1 はじめに

化石燃料を用いた発電システムにおいて、発電効率の増加は燃料費の低減ばかりでなく、地球環境保全の点からも重要である。このため汽力発電における蒸気温度を 700°C 以上とする A-USC ボイラが計画されているが、材料強度の点からまだ実現はされていない。一方、蒸気タービンとガスタービンを組み合わせたコンバインド発電による効率上昇が新規の発電所において多く採用されている¹⁾。

このうちガスタービン自体の熱効率を上げるためには高温燃焼が必須である。しかし、燃焼タービンは高温での機械特性劣化に加えて酸化による劣化が問題である。そこで燃焼タービンはニッケル基単結晶合金に NiAl 金属間化合物コーティングと遮熱コーティングがなされている²⁾。

従来の研究で、基材合金に Re-Cr 系拡散防止コーティング、さらにその上に Ni-Al をコーティングし、さらに TBC コーティングを行うと、TGO としてごく薄いアルミナ (Al₂O₃) が形成し、これが長期間にわたって安定に TBC と基材を接合できることがわかっている。この Ni-Al コーティングははじめに Ni を電気めっきし、その後閉鎖容器中で Al を蒸気にし、Ni めっき層と拡散浸透・反応させて作成している³⁾。この過程は高温かつ金属蒸気を用いるため煩雑であり、より簡単なプロセスでの Ni-Al 金属間化合物層の作成が望まれている。

複合めっきとは金属を電気めっきする際、めっき浴中に粉体粒子を分散しておくことにより、めっき金属に粒子を同時に析出させる方法である。この方法によって、例えばレシプロエンジンのシリンダー内面に Ni-

SiC 複合めっきを施して、シリンダーの摩耗を防ぐ、金属とテフロン粒子を共析することにより撥水性・低摩擦の表面を作成するなどの技術が実用化されている。テフロン粒子をはじめ、複合めっきには非導電性粒子が用いられており、逆に金属粒子の様に導電性粒子が用いられた例はなかった⁴⁾。

一方、Liu らは Ni めっき浴に Al 粒子を分散させ電解すると、Al を 25 at% 以上含む複合めっき膜を得た。これは金属-金属粒子の複合電析に関する唯一の報告と思われる。また、得られた膜を還元雰囲気中、600°C までの温度でアニールすると Al 粒子表面に Ni₃Al 層が生成することを見出した。この金属間化合物の融点は高く、アニールによって完全な Ni₃Al 層が得られれば、従来の Ni₃Al 生成方法を代替する可能性がある⁶⁻⁸⁾。しかし、Liu らの研究は年以後報告がなく、また、実験条件が詳細に報告されていないことから、複合電析による Ni₃Al 層の形成のためには、再度同様の実験を行い、複合電析プロセスの支配因子をひとつひとつ丁寧に検討する必要があった。

前年度までの共同研究において、我々は Hovelstad らが総括した複合めっきに影響を与える因子のうち⁹⁾、粉体の処理条件、電析浴の攪はん、電流密度、粉体濃度に注目し、これらが複合電析挙動に与える影響を調査した。また、複合電析を行ったステンレス鋼を還元雰囲気中でアニールし、Ni₃Al 層が生成するか検討してきた。その結果、確かに Ni₃Al は部分的に生成するものの、単独層としては生成しなかった。この原因は用いた Al 粉末の直径が 3 μm と大きく、Ni-Al 間の拡散距離が大きいためである。Ni₃Al の生成を促進するにはより微細な Al 粉末を用いれば良いが、微細 Al は粉塵爆発の危険性が高く、工業的な利用は容易ではない。

そこで今回、Al より安定な微細 AlN 粉末を用い、Ni-AlN 複合電析膜を得た後にこれを還元し、Ni₃Al を作成することを試みた。

*1: 室蘭工業大学 大学院工学研究科

*2: 株式会社 DBC システム研究所

2 実験概要

2.1 AlN 粉末

AlN は 2 社から提供された粉末を用いた。A 社の粉末は公称直径 1 μm で実際には Fig. 1(a)に示すように数 100 nm から数 μm の粒子が含まれている。形状は球形に近いものが多いようであった。一方、B 社の粉末 (Fig. 1(b)) は、公称直径 5 μm 程度のサイズで角ばった形状の粒子からなっていた。

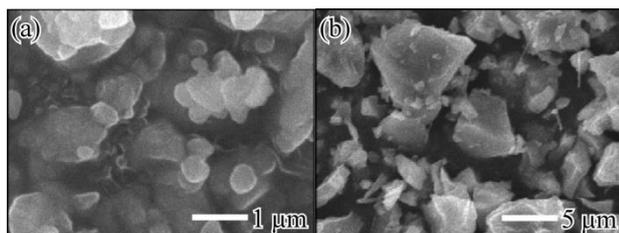


Fig. 1 実験に使用した AlN 粉末の電子顕微鏡写真 ((a): A 社から入手, (b)B 社から入手.)

2.2 複合電析

めっき基板には銅板もしくは SUS304 ステンレス鋼を用いた。Ni 電析には塩化ニッケル-グリシン浴、スルファミン酸ニッケル浴、および硫酸ニッケル-クエン酸浴を用いた。(Table 1)。これらの浴に熱処理した AlN 粉末を 5-20 g dm^{-3} 加え、マグネットスターラー攪はん下、カソード電流密度 $i_c=0.2\text{-}2 \text{ Adm}^{-2}$ で Ni として 10 μm 電析した。いずれの浴を用いた場合も浴温は 40°C とした。浴の pH 調整には濃塩酸もしくは水酸化ナトリウム粉末を用いた。

Table 1 Ni めっき浴の組成 (mol L^{-1})

グリシン浴		スルファミン酸浴	
NiCl ₂ 6H ₂ O	0.1	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ 4H ₂ O	0.9
グリシン	0.05-0.3	NiCl ₂ 6H ₂ O	0.18
		H ₃ BO ₃	0.65
pH	5	pH	5

2.3 めっき膜の焼鈍

表面に Ni-AlN 複合電析した SUS304 ステンレス鋼を Ar-8 vol% H₂ 雰囲気中に置換した電気炉中で 3 もしくは 70 hr 加熱し、Ni と AlN の拡散処理を行った。その際、試料の酸化を防ぎ、AlN からの脱窒素を促進するために加熱前に系をガスで十分に置換し、また、試料近傍には Ti 粒を配置した。

2.4 膜の観察および分析

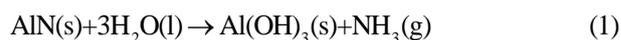
めっき膜の構造同定には X 線回折 (XRD) を用いた。

管球は Cu, 出力は 40 kV-50 mA, スリットは DS, SS, RS がそれぞれ 1°, 1°, 0.4 mm で 0.02 deg. ごとのステップスキャンを行った。膜の平均組成の測定には蛍光 X 線組成分析装置 (XRF) を用いた。管球は Rh, 出力は 30 kV-1 mA, コリメーター 3 mm ϕ を用いた。膜の観察には走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。加速電圧 15 kV, WD=10 mm で反射電子 (BSE) を用いて観察した。また、膜断面の元素分析には SEM に付属したエネルギー分散型 X 線スペクトロメータ (EDS) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 水溶液中における AlN 粉末の安定性とめっき浴の決定

Table 2 は二種類の AlN を室温の各種水溶液に浸漬した際の pH 変化およびにおいの有無を示す。AlN は熱力学的に不安定であり、式 (1) に従って水と反応してアンモニアを生成する。



この反応が生じたのは B 社の粉末を蒸留水に加えた場合のみであった。両社の粉末はともに表面をシランカップリング処理し耐水性を付与してあると考えられるが、一部条件で水との反応が確認されたこと、および B 者の粉末は Al の代替として 3 μm より小さい粒子を用いるという目的には適合しないため、以後の実験では A 社の AlN 粒子を用いることとした。この粒子と Table 1 に示した 2 種類のめっき浴を用いて複合電析実験を試行したところ、グリシン浴を用いた場合には膜中に AlN が 20-40 vol% 取り込まれたが、スルファミン酸浴を用いた場合、めっき膜中にほとんど AlN が取り込まれなかった。この原因は不明であるが、以後の実験ではグリシン浴を用いて複合めっき実験を進めることにした。

Table 2 蒸留水およびめっき浴に浸漬した際のめっき浴の pH 変化およびにおいの有無

粉末	水溶液	pH			におい
		前	後	差	
A 社	蒸留水	5.4	7.3	1.9	なし
	グリシン浴	5.0	4.9	-0.1	なし
	スルファミン酸浴	5.0	5.2	0.2	なし
B 社	蒸留水	5.6	10.9	1.9	NH ₃ 臭
	グリシン浴	5.0	4.9	-0.1	なし
	スルファミン酸浴	5.0	5.2	0.2	なし

3.2 Ni-AIN 複合電析に対する諸因子の影響

Fig. 2はグリシン浴を用いた際の複合電析膜中のAIN体積含有率に対する(a) ニッケル-グリシン比, (b) ニッケル濃度, (c) 浴中粉体濃度の影響を示す。Ni²⁺はグリシンと 1:1 錯体を形成し溶解する。よって検討した浴は遊離のグリシンが過剰に存在することを意味している。バラつきは多いがこの遊離グリシンが多く、電流密度が高いほど電析膜中のAINが多いことがわかる。

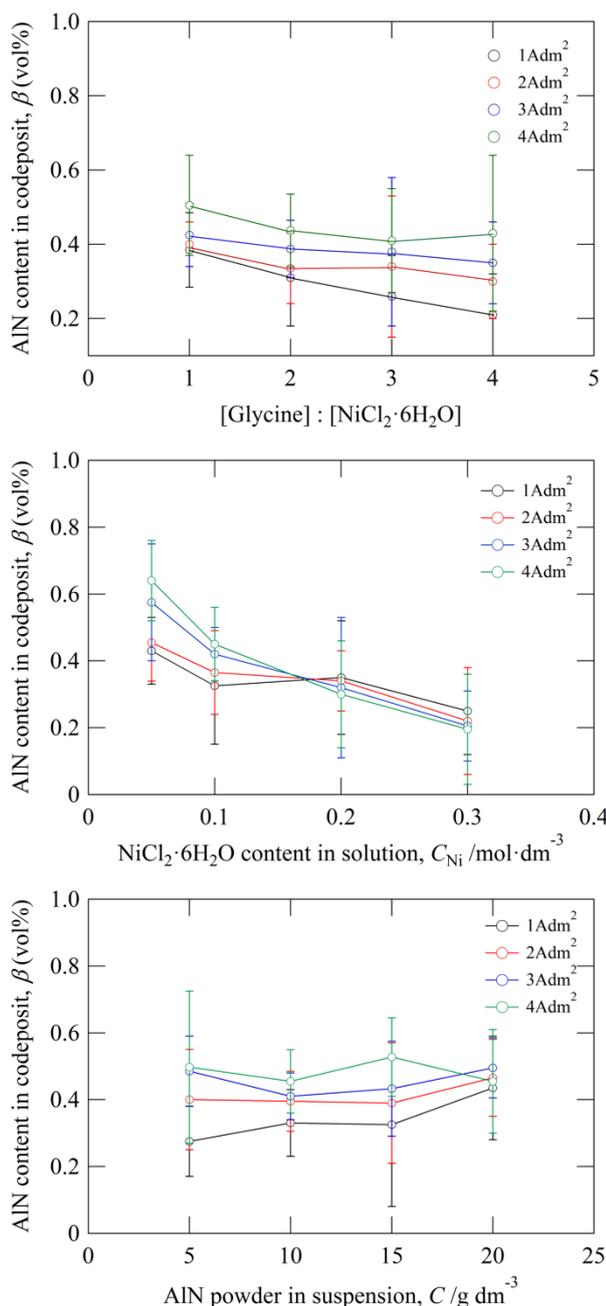


Fig. 2 グリシン浴を用いた複合電析膜中のAIN体積含有率に対する(a) : 上 ニッケル-グリシン比, (b) : 中 ニッケル濃度, (c) : 下 浴中粉体濃度の影響

次に Fig. 2(b)より Ni²⁺濃度の増加とともに AIN 含有量は減少することがわかる。また Fig. 2(c)より、めっき浴中の AIN 濃度は今回検討した濃度範囲では膜中 AIN 含有率にはあまり影響しないことがわかる。ここでも電流密度が高いほど含有率は高くなったが、電流密度が 3 Adm^2 以上では試料のエッジ部にめっきの焼けが見られた。実際のめっきでは凸部が多い複雑な形状のワークが考えられるため、AIN 含有率からは不利であるが、電流密度は 1 Adm^2 でめっきを行うことが安全であると考えられる。また、Fig. 2の結果をまとめると、Ni 濃度 0.1 mol dm⁻³、グリシン濃度 0.2 mol dm⁻³、AIN 濃度 10 g dm⁻³ が最適浴組成と決定した。

Fig. 3 はこれらの条件で目標 10 μm めっきした試料の断面形態を示す。図中 a-c は上面、e-g は下面、d および h は左右の面の代表的な形態を表している。めっき厚さにはバラつきがあり、上面と下面の中央部で薄く、両側面で厚いが、AIN の分布 (図中黒い点) はどの場所でも均一であることが確認できた。

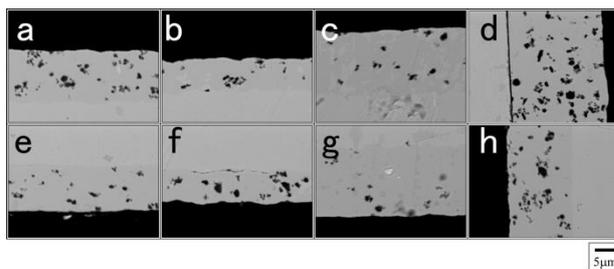


Fig. 3 グリシン浴を用い、目標膜厚 10 μm めっきした試料の断面形態 (Ni 濃度 0.1 mol dm⁻³、グリシン濃度 0.2 mol dm⁻³、AIN 濃度 10 g dm⁻³ が、カソード電流密度 1 Adm^2 、a-c は上面、e-g は下面、d および h は左右の面)

3.3 Ni-Al 複合めっきステンレス鋼の熱処理

Fig. 4 は前節で決定した浴および電解条件で SUS304 ステンレス鋼上に 10 μm 複合めっきを行い、さらにめっき試料を Ar-8 vol% H₂ 中 1000°C において 3 および 70 h 焼鈍処理した試料の断面マイクロ組織および断面方向元素分析結果を示す。

3 h 処理の場合、めっき膜には黒く見える AIN が残存しており、Ni₃Al 化反応および脱窒素反応はほとんど進んでいないことがわかる。一方、3-17 μm の範囲では Fe, Ni の濃度勾配がみられ、これは Fe と Ni の相互拡散が進行したことを示している。70 h の場合も Ni₃Al 化反応および脱窒素反応は認められず、一方 Fe, Ni, Cr の相互拡散はさらに進行している。この結果より、AIN

はめっき膜に多く均一に分散するものの、その化学的安定のため、 Ni_3Al 形成のための出発原料としては好ましくないことがわかった。

4 まとめ

直径 $1\ \mu\text{m}$ 程度の微細な AlN 粉末を用いた Ni-AlN 複合めっきと熱処理実験を行った結果、以下の結論を得た。

(1) Ni_3Al の組成に相当する Al を 25 at% 含有する複合めっき膜を得るための、 AlN 粉末表面処理条件、複合めっき条件を見出した。

(2) 還元雰囲気中で Ni-AlN 複合めっき膜を熱処理しても Ni_3Al 化反応および脱窒素反応はほとんど進まず、一方、基板のステンレス鋼中の Fe 、 Cr 、 Ni とめっき膜中の Ni の間の相互拡散が進行することがわかった。

文献

- (1) 小林由則, 安藤喜昌, 加藤達雄, 西浦雅則, 富田和夫, 眞竹徳久, 三菱重工技報, 48, 2001, p16-21.
- (2) 佐藤彰洋, 松永康夫, 吉澤廣喜, 高橋耕雲, 森信儀, 石川島播磨技報, 47, 2007, p1-6.
- (3) Y. Wu, S. W. Li, G. M. Song, Y. M. Wang, T. Narita, *Oxid. Metals*, 74, 2010, p283-303.
- (4) 林秀考, 表面技術, 57, 2006, p466-470.
- (5) R. Bazzard, P. J. Boden, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 50, 1972, p63-69.
- (6) H. Liu, W. Chen, *Surf. Coating. Tech.*, 191, 2005, p341-350.
- (7) H. Liu, W. Chen, *Intermetallics*, 13, 2005, p805-817.
- (8) H. Liu, W. Chen, *Corros. Sci.*, 49, 2007, p3453-3478.
- (9) A. Hoverstad, L. J. J. Janssen, in *Modern Aspect of Electrochemistry* No. 38, 2005, p.475.

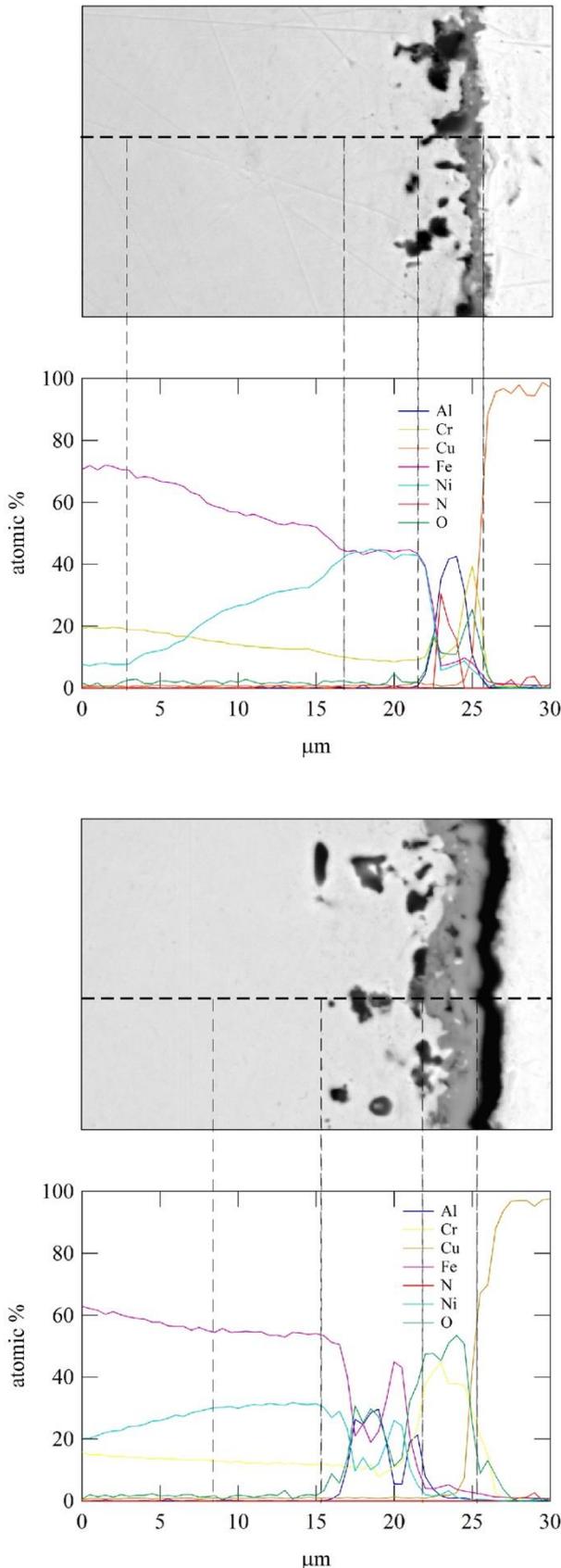


Fig.5 1000°Cで3(上),70h(下)熱処理した試料の断面マイクロ組織および断面方向元素分析結果