室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

航空機ジェットエンジン耐酸化コーティング手法としてのアルミニウム・ニッケル複合めっきの開発

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター
	公開日: 2016-06-28
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 金, 志元, 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/10258/00008956

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

航空機ジェットエンジン耐酸化コーティング手法としてのアルミニウム・ニッケル複合めっきの開発

著者	金　志元，佐伯　功，吉岡　隆幸，成田　敏夫
雑誌名	室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告
巻	26
ページ	33-37
発行年	2016-02
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008956

航空機ジェットエンジン耐酸化コーティング手法としてのアルミニウム・ニッケル複合めっきの開発

金　志元，佐伯　功[*1]，吉岡　隆幸，成田　敏夫[*2]

1　はじめに

ガスタービンは小型高出力エンジンとして航空機では一般的に用いられている．また，近年 LNG 発電において蒸気タービンと組み合わせたコンバインド発電は一般的であり，さらに将来は固体酸化物燃料電池を加えたトリプルコンバインド発電システムの中で用いられようとしている [1)].

ガスタービンの効率向上のため，燃焼温度は上昇し続けている．タービン燃焼段はとりわけ高温・酸化性・高遠心力の過酷環境となるため，材料には高温強度，高温耐クリープ性とともに，耐高温酸化性が求められる．現在燃焼段のタービンブレードは基材としては，機械的特性に優れたニッケル基単結晶合金が用いられており，最外層には合金表面温度低下のために，安定化ジルコニアを用いたサーマルバリアーコーティング（TBC）が施されている．しかし，TBC は多孔質のため，雰囲気中の酸素の侵入により合金表面が酸化し，機械的特性が低下すると同時に基材/TBC 界面に熱成長酸化物（TGO）が生成し，TBC が剥離することが問題となっている [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（Al_2O_3）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 Ni_3Al 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 Ni_3Al 層が得られれば，従来の Ni_3Al 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 Ni_3Al 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．

そこで今回，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，電析浴の撹はん，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でアニールし，目的とする Ni_3Al 層が生成するかどうかを調べた．

2　実験概要

*1：室蘭工業大学 大学院工学研究科
*2：㈱DBC システム研究所

2.1　Al 粉末

Al 粉末は㈱高純度化学研究所から購入した（純度 99.99%，公称直径は 3 μm）．Al は中性以外の水溶液中では活性溶解する [9]．そこで複合電析にさきだち，大気中 200-600 ℃で 24 hr 加熱酸化し，表面に不働態皮膜を形成させてから用いた．

2.2　複合電析

めっき基板には真鍮もしくは SUS304 ステンレス鋼を用いた．Ni 電析浴には一般的な Watt 浴および Sulfamate 浴を用いた（Table 1）．これらの浴に熱処理した Al 粉末を 0.37-1.48 vol%になるように加え，マグネットスターラー撹はん下，カソード電流密度 i_c=0.2-2 A dm^{-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})

Watt bath		Sulfamate bath	
$NiSO_4$ $6H_2O$	1.02	$Ni(SO_3NH_2)_2$ $4H_2O$	0.9
$NiCl_2$ $6H_2O$	0.19	NiCl2 6H2O	0.18
H_3BO_3	0.65	H_3BO_3	0.65
SDS *1	69 m		

*1　ドデシル硫酸ナトリウム，m は 10^{-3} を意味する．

2.3　ポストアニール

Ni-Al 複合電析をおこなった SUS304 ステンレス鋼を Ar-8 vol%H_2 雰囲気に置換した電気炉中で 3 もしくは 70 hr 加熱し，Ni と Al の拡散処理を行った．

2.4　キャラクタリゼーション

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，膜中および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　複合電析に対する操作因子の影響

Fig. 1 は大気中 200-600°C で 24 hr 熱処理した Al 粉末を 10 g L^{-1} 加えた Watt 浴を用い，真鍮基板上に 10 μm 電析した試料のX線回折図（XRD 図）を示す．いずれの温度で加熱処理した場合でも，Al, Ni および真鍮の回折線のみが検出された．このことから加熱による Al 粉末の表面酸化は確認できなかった．

次に，これらに加え，Al 粉末を 20 g L^{-1} 加えた Watt 浴用い，めっき膜中の Al 原子含有率 β を EDS により測定した結果を Fig. 2 に示す．β は Al 粉末の熱処理温度の増加とともにわずかに増加し，400°C で処理した粉末では Ni_3Al 金属間化合物の生成に必要な Al 原子分率 β=0.25 を超える Ni-Al 複合電析膜を得ることができた．

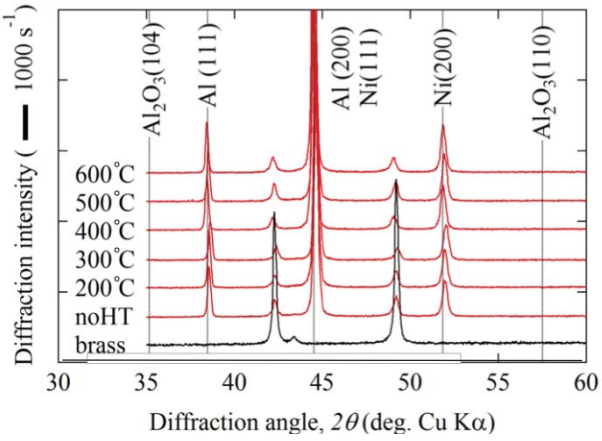

Fig. 1 Ni-Al 複合電析膜のX線回折図形（Watt 浴, 40 °C, 浴中 Al 含有量 10 g L^{-1}，i_c=1 A dm^{-2}）

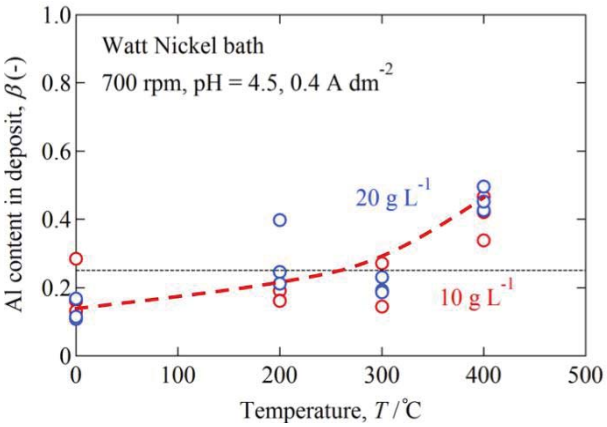

Fig. 2 Ni-Al 複合電析膜中の Al 含有率, β,に対する Al 粉末熱処理温度の影響．（Watt 浴，40 °C，浴中 Al 含有量 10, 20 g L^{-1}，pH=4.5，i_c=1 A dm^{-2}）

Fig. 3 は種々の pH に調整した Watt 浴を用いた場合の膜中 Al 含有率に対する pH の影響を示す．データのバラつきは多いが，pH=3 の場合には β の値は低く，pH の増加とともに β は増加して pH>3.5 以上で目的とする β=0.25 が得られることがわかった．

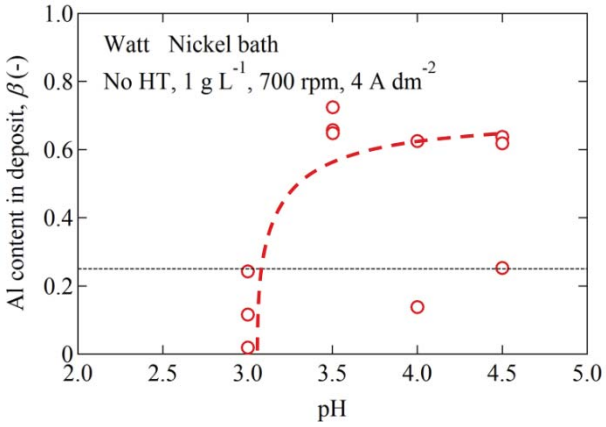

Fig. 3 Ni-Al 複合電析膜中の Al 含有率, β,に対する溶液 pH の影響.（Watt 浴，40 ˚C，浴中 Al 含有量 10, g L^{-1}，i_c=1 A dm^{-2}）

Fig. 4 は pH=5 に調整した Sulphamate 浴を用いた場合の膜中 Al 含有率に対する撹はん速度の影響を示す．特に低速度撹はんの場合にはデータのバラつきが多いが，撹はん速度が小さい場合の方が β が大きいことが分かった．

これまで示したように, β に対する種々のめっき操作条件の影響を検討した結果，高い温度で熱処理した Al 粉末を用い，高い pH のめっき浴を低速で撹はんすることによって最大の β を得られることが分かった．

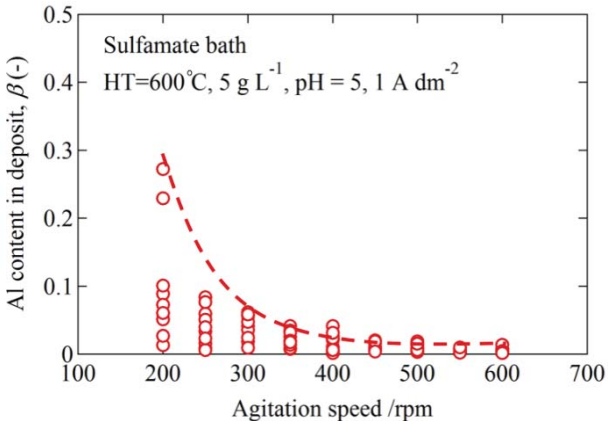

Fig. 4 Ni-Al 複合電析膜中の Al 含有率, β,に対する撹はん速度の影響.（Sulfamate 浴，40 ˚C，浴中 Al 含有量 5 g L^{-1}，pH=5，i_c=1 A dm^{-2}）

Fig. 5 はこれまでの検討で明らかにした最適条件において，めっき浴中の Al 粉末含有量を変えて得られた複合めっき膜中の Al 含有率とを示す．これまでの検討と同様，データのばらつきが大きいことが課題であるが，浴中 Al 粉末濃度が増加すると膜中 Al 含有率は増加し，めっき電流密度の影響はあまりないことがわかる．この結果から電流密度としては 2 Adm^{-2} 以下とし，撹はんが可能な限り浴中 Al 粉末濃度を高くすることによって目的である 25 at%Al を含む Ni-Al 複合めっき膜が作成可能であることがわかった．

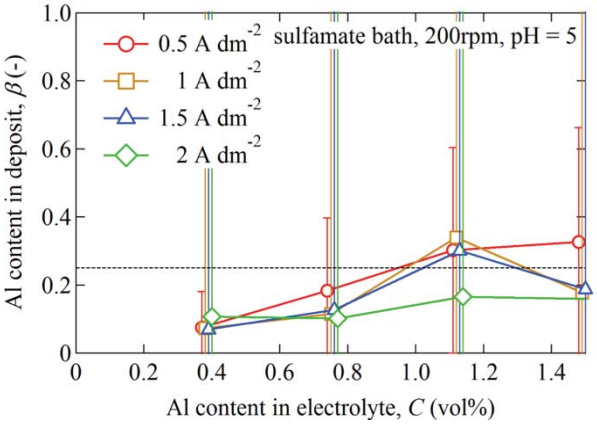

Fig. 5 Ni-Al 複合電析膜中の Al 含有率, β,に対する溶液中 Al 粉末濃度の影響.（600 ˚C 熱処理 Al 粉，Sulfamate 浴，40 ˚C，浴撹はん 200 min^{-1}，pH=5）

3.2 複合電析に対する浴中 Al 濃度の影響および推定される複合電析メカニズム

Guglielmi は非導電性粒子と金属の複合めっきメカニズムを提案し，彼のモデルは現在のところ最もありうるメカニズムとして広く認められている [11]．メカニズムの詳細説明は原著を参照いただきたいが，もし Guglielmi のメカニズムが成立する場合，めっき浴中の粉体濃度 C を増加させると，ある濃度以上で複合めっき膜中の粉体濃度 β は飽和し，Cx(1-β)を C に対してプロットした際に直線関係が得られる．

この実験とは別に，Al 粉末に代えて α-アルミナ粒子を用いて Ni-Al 複合めっきを行った場合の，浴中アルミナ濃度と複合めっき膜中のアルミナ含有量の関係を Fig. 6 に示す．浴中アルミナ濃度が低い場合，アルミナ濃度の増加とともに膜中アルミナ含有量は増加しおよそ 0.3 vol%以上では膜中アルミナ含有量はほぼ一定となった（図中点線）．さらに得られたデータを用いて作成した, いわゆる Guglielmi のプロットを Fig. 7 に示す．電流密度にかかわらず，Guglielmi プロットはほぼ直線関係を示しており，α-アルミナの複合めっき挙動が Guglielmi のモデルに従っていることがわかる．

本実験で得られたデータを Figs. 6, 7 に赤で重ねて示したところ, Fig. 6 では β の飽和挙動が確認され, また,

Fig. 7 ではほぼ直線のプロットが得られた．また，β の値は α-アルミナと Al 粉末の場合であまり変わらないことがわかる．これらの結果から，Al を 600°C で加熱処理することにより，Al 粉末表面は酸化アルミニウムによって覆われ，Al 粉末がアルミナ粉末の如く振る舞ったと考えられる．ただし，安定なα-アルミナの生成には約 1000 °C 以上の温度が必要であり，これは Al の融点よりも高い．600 °C で生成した酸化アルミニウムは不定形であるか，あるいは極めて薄いため，Fig. 1 の X 線回折では検出できなかったと考えられる．

今後の課題としては，低温で Al 粒子表面を酸化物によって完全被覆することが必要であることがわかった．

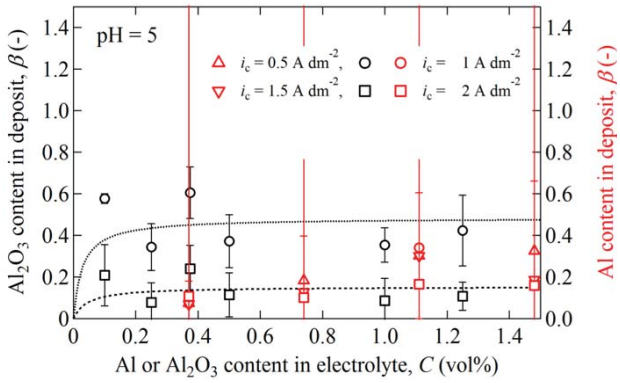

Fig. 6 Ni との複合電析膜中の Al 含有率とα-アルミナ粉末含有量と水溶液中の濃度の関係.（Sulfamate 浴，40 °C，浴撹はん 200 min^{-1}，pH=5）

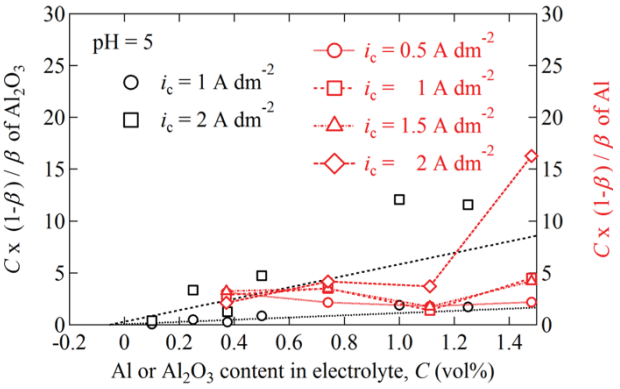

Fig. 7 Ni との複合電析膜中の Al およびα-アルミナ粉末の含有率測定値から作成した Guglielmi のプロット [11].（Sulfamate 浴，40 °C，浴撹はん 200 min^{-1}，pH=5）

3.3 アニール処理による Ni-Al 金属間化合物の生成

Fig. 8 と Fig. 9 は Sulfamate 浴を用い，SUS304 ステンレス鋼上に 10 μm 複合めっきを行った試料を Ar-8 vol% H_2 中 800°C および 1000 °C において 3 および 70 hr アニール処理した試料の断面ミクロ組織および断面方向元素分析結果を示す．なお，これまでに示したように，複合めっき膜の組成は大きくばらついていたため，この実験はおよそ Al 含有率が 25 at%であった試料を選択して実施した．

Figs. 8, 9 の 0 h はアニール処理前の断面観察・分析結果である．複合めっきの厚さは約 10 μm でありほぼ計画どおりであった．下に示した line 1 に見られる黒い斑点は Al 粒子であり，均一にみえる line 2 は膜全体にわたって Ni が検出された．また，めっき膜とステンレス鋼の界面で組成は大きく異なっており，両相での相互拡散はおこっていないことが確認された．800 °C で 3 h アニールした後にも Al 粒子がほぼそのままの組成で検出され（line 1），line 2 は Ni だけを含んでいた．

次に，3 hr のアニールによって，写真の中心部に Fe, Ni, Cr には濃度勾配が見られた．これはステンレス鋼と複合めっき膜の間で相互拡散が起こったことを示している．さらにアニールを 70 hr とすると，アニール前に見られた大きな Al 粒子は小さくなるとともに，Al は複合めっき膜全体にわたって分布していることがわかった（line 1, 2）．この結果，Ni と Al の両方を含む膜が生成したと考えられるが，この層には生地から Fe が拡散して分布するとともに，Al 含有量は極めて低くなっていた．これは Al がステンレス生地に向かって拡散したためと考えられる．

アニール温度が 1000 °C になると（Fig. 9），Fig. 8 に見られたような複合めっき膜中の Al 濃縮部はみられず，Al は均一に分布していることがわかった．しかし Al の含有量は更に低くなり，アニール処理によって Ni_3Al は確かに生成したものの，Ni-Al 粒子間の相互拡散ばかりか複合めっき膜とステンレス生地の間の相互拡散が進んだ結果，複合めっき膜中の Ni_3Al 分率が低下した．

以上の結果から，Ni-Al 複合めっきと還元雰囲気中 1000 °C でのアニール処理によって Ni_3Al 金属間化合物を作成することが可能であることがわかったが，完全な Ni_3Al 金属間化合物層形成のためには生地であるステンレス鋼と複合めっき膜の間の相互拡散を防止する拡散バリア層を中間に生成することが今後の課題である．

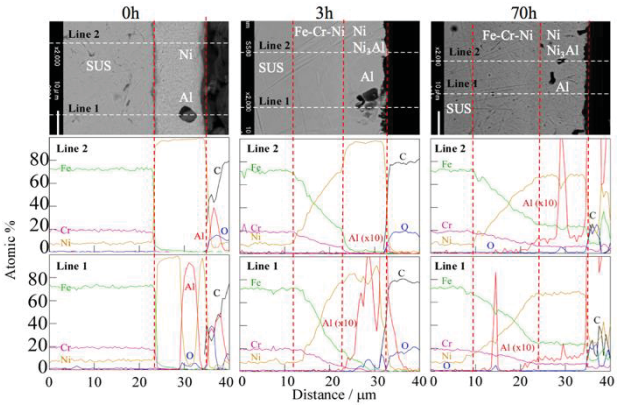

Fig. 8 約25 at%のAlを含有するNi-Al複合電析膜をAr-8 vol% H_2中800˚Cにおいて3および70 hrアニール処理した試料の断面ミクロ組織および断面方向元素分析結果.（Sulfamate浴，40 ˚C，浴撹はん200 min^{-1}，pH=5）

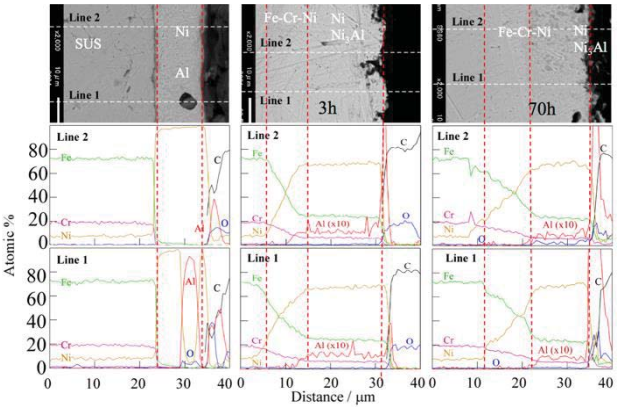

Fig. 9 約25 at%のAlを含有するNi-Al複合電析膜をAr-8 vol% H_2中1000˚Cにおいて3および70 hrアニール処理した試料の断面ミクロ組織および断面方向元素分析結果.（Sulfamate浴，40 ˚C，浴撹はん200 min^{-1}，pH=5）

4 まとめ

Ni_3Al 金属間化合物膜の生成を目的として，Al 粉末を用いた Ni-Al 複合めっきとそれにつづくアニール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，Al 粉末表面処理条件，複合めっき条件を見出した.

(2) Ni-Al 複合めっきが Guglielmi のメカニズムに従うことを見出した.

(3) 還元雰囲気で Ni-Al 複合めっき膜をアニール処理することにより，Ni_3Al 金属間化合物膜が作成可能であることを見出した.

一方，Ni-Al 複合めっき膜の組成のばらつきが大きいことが問題として明らかになり，その一因として Al 粉末表面の酸化膜が薄く，あるいは無定形であることが考えられた．今後複合めっきに用いる Al 粉末表面の酸化処理の最適化を行う必要がある．また，ステンレス生地と複合めっき膜の間での相互拡散を防止するためには，中間に拡散防止膜を生成する必要があることがわかり，さらに技術開発を進めることが必要である.

文 献

(1) 小林由則, 安藤喜昌, 加藤達雄, 西浦雅則, 冨田和夫, 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.
(10) M. Poulbaix, in Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (NACE), 1974, p. 138.
(11) N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc., 119, 1972, p1009-1012.