

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-303162

(P2000-303162A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 10/08		C 2 3 C 10/08	4 K 0 2 9
14/58		14/58	A

審査請求 未請求 請求項の数7 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-145395

(22) 出願日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年10月19日~10月21日 開催の「熱処理及び表面工学に関する国際連盟の第▲ I I ▼ 回大会 第4回 A S M 熱処理及び表面工学欧州会議」において文書をもって発表

(71) 出願人 599071245

株式会社リッチストーン

東京都江東区青海2丁目45番 タイム24ビル4階

(71) 出願人 599071256

鈴木 敏之

東京都三鷹市新川4丁目17番11号

(72) 発明者 笹野 久興

東京都北区王子6丁目2番5号 王子住宅106

(74) 代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆 (外1名)

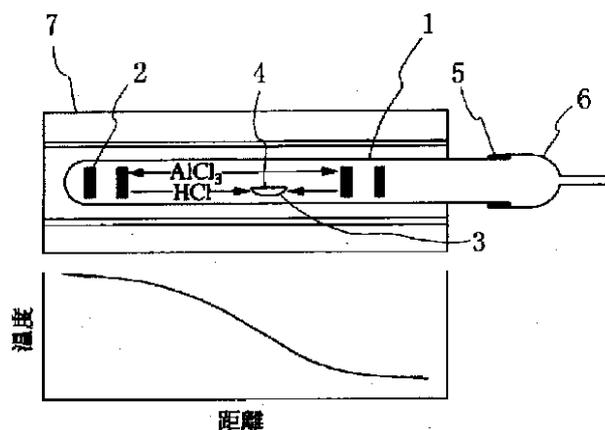
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム浸透ニッケル部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ニッケル基材中のアルミニウム濃度を精密に制御することができ、高温下での機械的性質に優れるとともに耐食・耐酸化性を有する所望の組成のニッケルとアルミニウムからなる金属間化合物を得ることができるアルミニウム浸透部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム源とニッケル基材とを密閉容器内に収容して同一又は異なった温度に加熱し、アルミニウムを含む輸送気体をアルミニウム源から生じさせてアルミニウムをニッケル基材中に拡散浸透させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 純ニッケル又はニッケル基合金からなるニッケル基材とアルミニウム源とを密閉容器内に収容して同一又は異なった温度に加熱し、アルミニウムを含む輸送媒体をアルミニウム源から生じさせてアルミニウムを上記ニッケル基材中に拡散浸透させることを特徴とするアルミニウム浸透ニッケル部材の製造方法。

【請求項2】 アルミニウムの輸送媒体がアルミニウムの化合物である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 アルミニウム源とニッケル基材の加熱温度を制御することにより、ニッケル基材中に拡散浸透するアルミニウムの濃度を調節することを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 アルミニウム - ニッケルの二元系において平衡する合金組成と温度の関係に基づいて、ニッケル基材中の所望のアルミニウム濃度に対するアルミニウム源の加熱温度とニッケル基材の加熱温度を求め、アルミニウム源とニッケル基材の加熱温度をこの加熱温度にして、所望のアルミニウム濃度を達成することを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】 ニッケル基材の加熱温度とアルミニウム源の加熱温度の温度差を調節することにより、所望のアルミニウム濃度を達成することを特徴とする請求項3又は4に記載の製造方法。

【請求項6】 アルミニウムをニッケル基材の表面部分に拡散浸透させ、アルミニウムとニッケルの金属間化合物からなる被覆層をニッケル基材の表面に形成することを特徴とする請求項1ないし5の何れか1項に記載の製造方法。

【請求項7】 アルミニウムをニッケル基材の深さ方向全体にわたって拡散浸透させることを特徴とする請求項1ないし5の何れか1項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウムとニッケルからなる金属間化合物を含む部材の製造方法に係り、より詳細には、気体輸送法によりニッケル基材中にアルミニウムを拡散浸透させ、アルミニウムとニッケルからなる金属間化合物をニッケル基材の少なくとも表面に形成させるアルミニウム浸透ニッケル部材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ニッケル基スーパーアロイはガスタービンやジェットエンジンなどの熱機関の部品に不可欠な材料となっているが、Ni<sub>3</sub>Al金属間化合物は、降伏応力が逆温度依存性を示すことから、このスーパーアロイにおける主成分として重要な役割を果たしている。ガスタービンやジェットエンジンなどの機関においてより大きい出力、より高い効率を得るためには、運転温度を上げることが必要である

が、高温腐食や酸化などの点において、材料には更に厳しい条件が課せられることになる。

【0003】従って、この種のスーパーアロイ製部品の表面に保護皮膜を形成し、酸化速度を低下させることが試みられており、パッキ法とも呼ばれているアルミナライジング法が実施されている。しかしながら、この従来の方法では、表面のアルミニウム濃度の制御が難しく、再現性の良好な表面組成の制御は不可能であった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、一般にニッケル基材中のアルミニウム濃度を緻密に制御することができ、よって高温下での機械的性質に優れるとともに耐食・耐酸化性を有する所望の組成のニッケルとアルミニウムからなる金属間化合物を得ることができるアルミニウム浸透ニッケル部材の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】かかる目的を達成するために、本発明に係るアルミニウム浸透ニッケル部材の製造方法においては、純ニッケル又はニッケル基合金からなるニッケル基材とアルミニウム源とを密閉容器内に収容して同一又は異なった温度に加熱し、アルミニウムを含む輸送媒体をアルミニウム源から生じさせてアルミニウムをニッケル基材中に拡散浸透させることを特徴とする。

【0006】本発明に係る製造方法は、溶質原子の拡散プロセスに基づく気体輸送法を用いているので、ニッケル基材中のアルミニウムの濃度を例えば1%以下の精度で制御することができ、高温下での機械的性質に優れるとともに耐食・耐酸化性を有する所望の組成のニッケルとアルミニウムからなる金属間化合物を容易に得ることができる。また、本発明に係る製造方法によれば、アルミニウムを気体の状態で基材の表面から基材中に均一に拡散浸透させるため、複雑な形状の製品にも被覆層を形成させることが容易であり、しかも気体 - 固体拡散プロセスによるため、形成された被覆層は欠陥がなく緻密で厚さも均一である。

【0007】本発明に係る製造方法において使用されるニッケル基材は、前述のニッケル基スーパーアロイ基材のみならず、純粋なニッケル金属製の基材、更には他のニッケル基合金も含まれる。かかるニッケル基材は、最終製品に近い形状に加工又は製作されたものが用いられる。

【0008】本発明に係る製造方法においては、相成長速度は溶質原子すなわちアルミニウムの拡散速度に大きく依存する。このことは、棒状体や板材のような基材上に厚い金属間化合物層を形成させるには、かなり長い時間の処理が必要となることを意味する。しかしながら、薄板や針金のような基材であれば、その中心部に至るまでアルミニウム濃度を制御することは極めて容易であり、また厚い基材であっても正確に組成制御された表面

処理を施したい場合は非常に有効である。従って、本発明に係る製造方法では、好ましくは、アルミニウムをニッケル基材の深さ方向全体にわたって拡散浸透させたニッケルとアルミニウムの金属間化合物からなる部材が提供されるが、実用的には、アルミニウムをニッケル基材の少なくとも表面部分に浸透させて、ニッケルとアルミニウムの金属間化合物の被覆層をニッケル基材の表面に形成した部材が製造される。

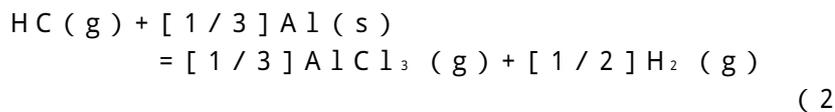
【0009】本発明に係る製造方法において用いられるアルミニウム源は、気体輸送法を実施できるものであれば如何なるものでも構わないが、金属アルミニウムの蒸気圧は比較的低いので、アルミニウムの化合物を用いるのが一般に好ましく、例えば塩化アルミニウムのような化合物を好適に選択することができる。

【0010】しかして、ニッケル基材とアルミニウム源を密閉容器に收容するが、その際、ニッケル基材とアルミニウム源は好ましくは密閉容器内の離れた位置に收容する。密閉容器は、単一の容器であっても、2基の密閉容器をパイプ等で連結した構造のものであってもよい。また、アルミニウム源として塩化アルミニウムを選択した場合、例えば純アルミニウムと塩化アンモニウムを上記密閉容器内に收容する。

【0011】ついで、上記密閉容器内を真空に排気し、内部のアルミニウム源とニッケル基材を同一又は異なった温度に加熱するが、その際、アルミニウム源とニッケル基材の加熱条件を制御することにより、ニッケル基材中に拡散浸透するアルミニウムの濃度を調節することができる。すなわち、加熱温度はアルミニウム源にあってはアルミニウム又はアルミニウムの化合物の上記を発生\*



発生した塩化水素ガスは純アルミニウムと次の式(2)



ここで、反応(2)の平衡定数を $k_2$ 、塩化アンモニウム、水素、塩化水素ガスの分圧をそれぞれ

$$k_2 = P_{\text{AlCl}_3}^{1/3} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} / P_{\text{HCl}} \quad (2)'$$

【0015】そして、密閉容器内はアルミニウム源の加熱温度 $T_1$ によって決まるそれぞれの分圧のガスで満たされる。一方、この容器内に素材のニッケルを置き、同



反応(3)の結果生じた塩化水素ガスはアルミニウム源に戻り、純アルミニウムと反応して塩化アルミニウムを生成するため、容器内の各ガスの分圧は定常状態となると考えられる。

$$a_{\text{Al}}(\text{c}\%) = k_3 \cdot P_{\text{AlCl}_3}^{1/3} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} / P_{\text{HCl}} = k_3 \cdot k_2 \quad (3)'$$

【0017】ここで、アルミニウム源とニッケルの両方

\*する温度であることが必要で、ニッケル基材にあってはアルミニウム源の加熱温度と同一でも異なる温度としてもよいが、双方の加熱温度を適切に制御することにより、任意の組成を有するNiAl相、Ni<sub>3</sub>Al相及び相を得ることができる。

【0012】より詳細には、アルミニウム-ニッケルの二元系において平衡する合金組成と温度の関係に基づいて、ニッケル基材中の所望のアルミニウム濃度に対するアルミニウム源の加熱温度とニッケル基材の加熱温度を求める。そして、アルミニウム源とニッケル基材の加熱温度をこの求めた加熱温度に設定して、加熱操作を行うことにより、所望のアルミニウム濃度を有するアルミニウム浸透ニッケル部材を得ることができる。また、ニッケル基材の加熱温度とアルミニウム源の加熱温度の温度差を調節することにより、所望のアルミニウム濃度を達成することができる。上記において、アルミニウム源とニッケル基材を別個の温度に加熱するためには、例えば所定の温度勾配を有する電気抵抗炉等の加熱装置を用い、アルミニウム源とニッケル基材の配置位置を調節する。

【0013】ここで、本発明の内容の理解を容易にするために、アルミニウムの輸送媒体として塩化アルミニウムガスを選定し、純ニッケルを基材とした場合の本発明の原理を概略的に説明する。

【0014】先ず、塩化アルミニウムガスを生成するようにするために、密閉容器内に純アルミニウムと塩化アンモニウムを入れて温度 $T_1$ に加熱すると、塩化アンモニウムが分解する次の反応(1)が起こる。

の反応を起こして、塩化アルミニウムガスを発生する。

$P_{\text{AlCl}_3}$ 、 $P_{\text{H}_2}$ 、 $P_{\text{HCl}}$  とすると、 $k_2$  は次の(2)'式で表される。

一温度 $T_1$ に加熱すると、ニッケルの表面で次式(3)の反応が起こり、アルミニウムがニッケルに吸収される。

【0016】ニッケル表面のアルミニウム濃度 $c$ は、アルミニウムの活量 $a_{\text{Al}}(c\%)$ に対応し、反応(3)の平衡定数を $k_3$ とすると、ニッケル表面のアルミニウムの活量は式(3)'で表される。

$$a_{\text{Al}}(\text{c}\%) = k_3 \cdot P_{\text{AlCl}_3}^{1/3} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} / P_{\text{HCl}} = k_3 \quad (3)'$$

を少し高い同一温度に加熱した場合に、低い温度の場合

と同一の表面アルミニウム濃度になると仮定する。すなわち活量  $a_{Al}$  ( $c\%$ ) に変化がないと仮定する。これは反応(2)と反応(3)を合わせた自由エネルギー変化が温度によらず一定であるということの意味する。式(2)の反応は吸熱反応であるので、アルミニウム源の温度が高くなると  $k_2$  が大きくなる。すなわち、塩化アンモニウムガスの分圧と塩化水素の分圧の比が高くなる。

【0018】アルミニウム源の加熱温度  $T_1$  よりも高い温度  $T_2$  にニッケルを加熱すると、ニッケルの表面はアルミニウム源の温度  $T_1$  で平衡するそれぞれのガス分圧となる。このガスはアルミニウム源の温度を  $T_2$  にした場合よりも  $k_2$  が小さく、塩化アルミニウムガスと塩化水素ガスの分圧の比が低い。従ってニッケルに吸収されるアルミニウムの活量は小さくなる。すなわち、アルミニウム濃度は低くなる。以上から、アルミニウムを蒸発源に用い、輸送媒体を塩化アルミニウムとして、アルミニウム源とニッケル基材のそれぞれの加熱温度を制御することによってニッケル表面のアルミニウム濃度の制御が可能であることが分かる。

【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

概略構成を図1に示す実験装置を用いて、本発明に係る方法により、純ニッケル基材の表面にニッケル-アルミニウム系合金を形成した。純ニッケル基材は市販の工業用純ニッケル板から用意した。密閉容器を構成する反応管1として、一方が閉止端の内径16mm、長さ1000mmの高純度アルミナ管を用意した。そして、この反応管1内の閉止端側に、厚さ1mmの基材を10mm×10mmに切り出したニッケル基材2を数個置く一方、アルミナ製ポート3に純アルミニウムと塩化アンモニウムを入れたものをアルミニウム源4として上記基材2から少し離して置いた。そして、高真空用ワックス5を使用してガラスキャップ6で他方の端部を閉止し、 $10^{-4}$  Paの真空中に排気した。

【0020】アルミナ製ポート3に入れた純アルミニウムと塩化アルミニウムの量は、それぞれおよそ5gと120mgである。ついで、図1に温度勾配を示した電気抵抗炉7内に上記反応管1を入れた。アルミニウム源の加熱温度は1073Kと1573Kの間であり、純ニッケル基材の加熱温度は1070Kと1600Kの間とした。また、加熱時間は、7.2ksから1430ksとした。

【0021】上記のようにして形成した純ニッケル基材の表面上のニッケル-アルミニウム系合金層におけるアルミニウムの濃度分布を、電子プローブマイクロアナライザを使用して測定した。

【0022】図2は1170Kから1209Kの温度で

603ks間の拡散処理後の純ニッケル基材におけるアルミニウム濃度分布を示すものである。この実施例では、アルミニウム源を1174Kの一定温度で加熱し、純ニッケル基材を1170K、1179K及び1192Kのそれぞれの温度で加熱した。その結果、ニッケル-アルミニウム二元系平衡状態図に存在する相のうち、全ての加熱条件でNiAl相、Ni<sub>3</sub>Al相、相が形成されることが確認された。また、濃度分布における段部は2相領域に相当する。この図から、ニッケル基材に対するアルミニウム源の温度差が増加すると、ニッケル基材表面のアルミニウム濃度が減少することが分かる。

【0023】また、ニッケル基材を1204Kに加熱するとNi<sub>3</sub>Al相が形成され、1209Kに加熱すると相だけが形成された。図2に示す濃度分布から、約80μmのNiAlが形成される1192Kより低い温度で加熱されたニッケル基材中のNi<sub>3</sub>Al相の厚さは、基材表面にNi<sub>3</sub>Alが形成された1204Kの温度で加熱されたものより著しく薄い。これは、NiAl相におけるよりもNi<sub>3</sub>Al相においてアルミニウムの拡散速度が遅いため、その結果、ニッケル基材中のアルミニウム拡散速度はNi<sub>3</sub>Al相により支配された。

【0024】図3は、純ニッケル基材の表面におけるアルミニウム濃度に対するアルミニウム源とニッケル基材の双方の加熱温度の影響を示すもので、異なった加熱条件で得られるアルミニウム濃度をニッケル-アルミニウム二元系平衡状態図上にプロットしたものである。この図から、ニッケル-アルミニウム二元系平衡状態図中に存在するNiAl相、Ni<sub>3</sub>Al相及び相のような平衡相が全て得られることは明らかである。しかし、二相領域内のアルミニウム組成物は得られなかった。これは、二相領域内に共存する各相のアルミニウムの活量が同じであるためである。このように、広範な組成範囲を持つNiAl相、Ni<sub>3</sub>Al相及び相の組成範囲内の表面層を困難なく形成できたが、かかる結果は、予想される組成を有するどのような相でも形成することができることを示している。

【0025】次に、純ニッケル基材の表面のアルミニウム濃度に対するアルミニウム源と純ニッケル基材との間の加熱温度差の影響を図4に示す。図中、温度差のマイナス値は、純ニッケル基材の加熱温度がアルミニウム源の加熱温度よりも低いことを示している。この図から、アルミニウム源の温度を一定にしたとき、アルミニウム源と純ニッケル基材の温度差が減少するにつれて、純ニッケル基材の表面のアルミニウム濃度が増加することが分かる。

【0026】なお、アルミニウム源を1174Kより低い温度で加熱したとき、55at%AlのNiAl相が形成されるが、1274Kを超えると形成が困難であり、その加熱条件では50at%Alが最大であることが分かる。何れの場合でも、アルミニウム源と純ニッケル

ル基材間の温度差が減少すると、純ニッケル基材の表面のアルミニウム濃度がわずかに増加する。また、アルミニウム源の温度を1174 K以下にすると、純ニッケル基材の温度に拘らず、44 - 52 at%のAlの組成範囲における表面アルミニウム濃度を持つニッケル基材を形成することは不可能である。

#### 【0027】実施例2

実施例1の装置と同様の装置を使用して、Ni<sub>3</sub>Al合金(Ni - 25 at% Al合金)基材について、1575 Kの温度で7.2 ksの拡散処理を行った。Ni<sub>3</sub>Al合金はアルゴン雰囲気下でアーク炉中において溶融したボタンインゴットから作製されたものを用いた。また、アルミニウム源は1571 Kで加熱した。

【0028】上記の拡散処理後のNi<sub>3</sub>Al基材の微細構造(垂直断面)と、アルミニウムとニッケルの濃度分布を図5(a)、(b)にそれぞれ示す。Ni<sub>3</sub>Al基材の表面上に得られたアルミニウム濃度は約42 at% Alであり、これはアルミニウムが少ない非化学量論的NiAl相である。この加熱条件では、約330 μmのアルミニウム拡散領域が得られた。この拡散領域には、Al濃度分布中に25から31 at%への段部が存在している。これは、ニッケル-アルミニウム二元系平衡状態図のNi<sub>3</sub>Al相とNiAl相の間の2相領域に対応する。また、160から330 μmの拡散領域の内部には鋸刃状の濃度分布が観察された。これは、図5(a)の微細構造のラメラ構造に対応するが、冷却工程の間に析出した中間相によるものと思われる。図5(a)の微細構造から判断すると、拡散領域は、100 μmの外部層と230 μmの内部層からなるようである。

【0029】図6は、Ni<sub>3</sub>Al基材を1575 Kの温度で18 ksまで加熱したときのNiAl相の成長速度を示している。本実験では、アルミニウム源を1571 Kの一定温度に加熱した。図5(a)から、Ni<sub>3</sub>Al基材上のNiAl層が外部層と内部層の2領域からなることが明らかであるから、両層の厚さを測定した。電子プローブマイクロアナライザ分析の結果、内部層と外部層は双方ともNiAlからなり、同じアルミニウム濃度を有していることが確認された。また、全体の成長速度も図6に示す。これから、NiAlの厚さは(t)

$t^{1/2}$ に比例することが分かる。この結果から、NiAl層の厚みは72 ksの加熱後に1000 μmに達すると推定される。

【0030】上記の実施例1及び2の結果から、特に、アルミニウム源とニッケルの双方の加熱温度を制御すれば、任意の組成を有するNiAl、Ni<sub>3</sub>Al及びの平衡相を得ることができ、双方の加熱温度の差を調節することでアルミニウム濃度を変えることができることが分かる。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明に係る製造方法によれば、ニッケル基材中のアルミニウム濃度を精密に制御することができ、よって高温下での機械的性質に優れるとともに耐食・耐酸化性を有する所望の組成のニッケルとアルミニウムからなる金属間化合物を得ることができる。また、本発明の方法によれば、アルミニウムを気体の状態で基材の表面から基材中に拡散浸透させるため、複雑な形状の製品にも被覆層を形成することが容易であり、しかも気体-固体拡散プロセスによるため、形成された被覆層は欠陥がなく緻密で厚さも均一である。なお、NiAlのように広い組成幅を持つ金属間化合物においては、組成の僅かな変動に対して機械的性質などの特性が著しく変化するが、被覆層の特性を制御しようとした場合、本発明の方法は非常に有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る製造方法を実施するための実験用装置の一例を示す概略図である。

【図2】 アルミニウム源を種々の温度で加熱して拡散処理した純ニッケル基材中のアルミニウムの濃度分布を示す図である。

【図3】 純ニッケル基材中のアルミニウム濃度に対する純ニッケル基材とアルミニウム源の加熱温度の影響を示す図である。

【図4】 純ニッケル基材中のアルミニウム濃度に対する加熱温度差の影響を示す図である。

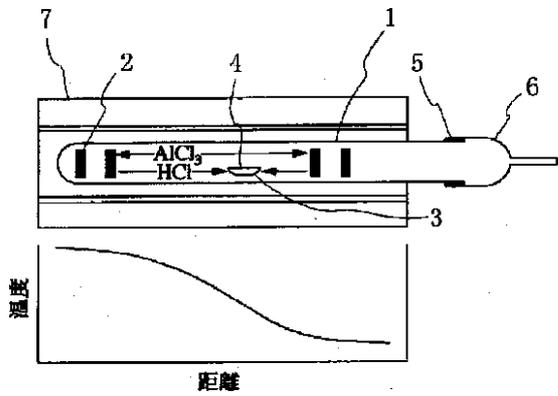
【図5】 Ni<sub>3</sub>Al基材中にアルミニウムを拡散処理した場合の図で、(a)は電子顕微鏡写真、(b)はニッケルとアルミニウムの濃度分布を示す。

【図6】 Ni<sub>3</sub>Al基材上のNiAl相の成長速度を示す図である。

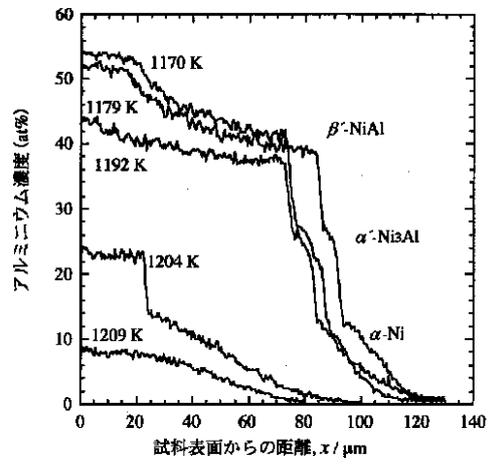
#### 【符号の説明】

- |   |             |
|---|-------------|
| 1 | 反応管(密閉容器)   |
| 2 | ニッケル基材      |
| 4 | アルミニウム源     |
| 7 | 電気抵抗炉(加熱装置) |

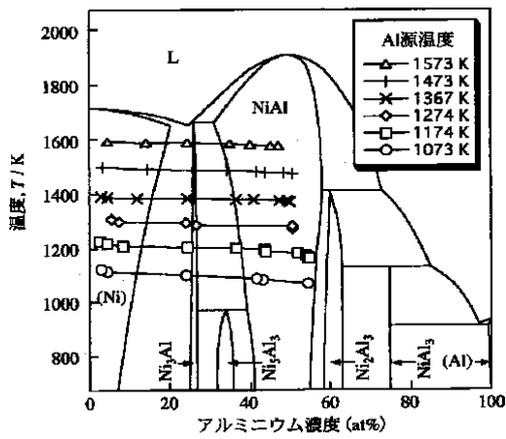
【図1】



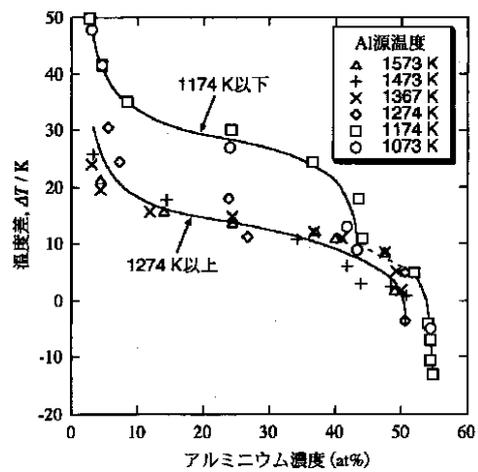
【図2】



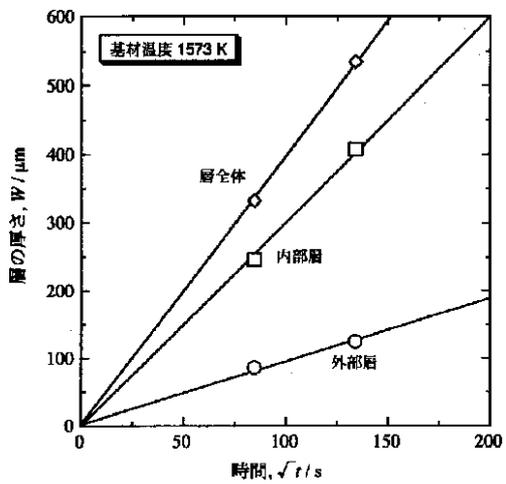
【図3】



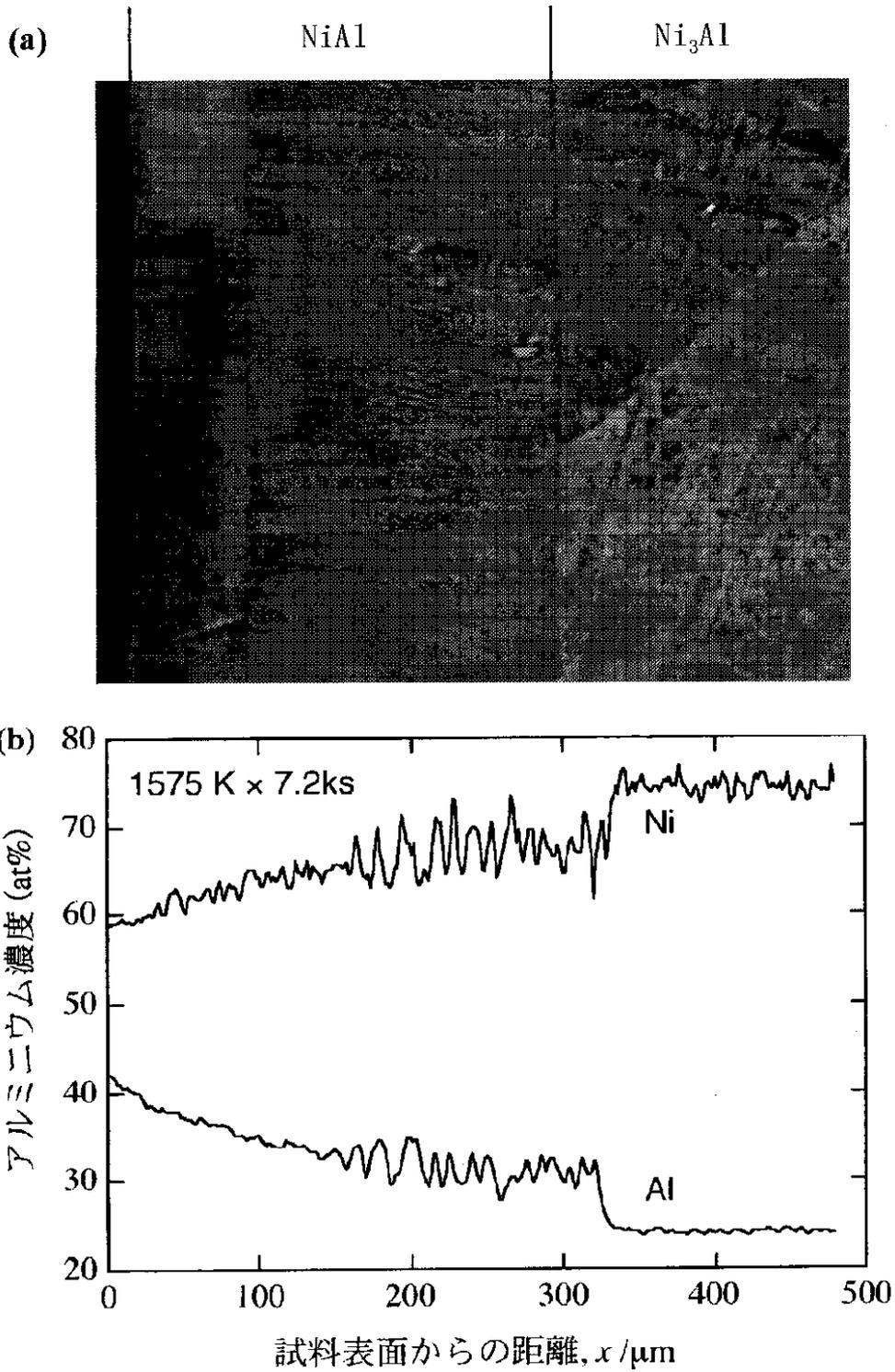
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 敏之  
東京都三鷹市新川4丁目17番11号

(72)発明者 加藤 雅彦  
東京都小平市美園町3丁目1番11号  
Fターム(参考) 4K029 AA02 BA03 CA01 DA01 EA08