

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5481993号
(P5481993)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 3 C 10/30 (2006.01) C 2 3 C 10/30

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2009-172152 (P2009-172152)	(73) 特許権者	000000099 株式会社 I H I 東京都江東区豊洲三丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年7月23日(2009.7.23)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(65) 公開番号	特開2011-26646 (P2011-26646A)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(43) 公開日	平成23年2月10日(2011.2.10)	(72) 発明者	石崎 雅人 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会 社 I H I 内
審査請求日	平成24年5月28日(2012.5.28)	(72) 発明者	津田 義弘 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会 社 I H I 内
		審査官	柘屋 健太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナイズド処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応容器内に被処理金属、アルミニウム供給源及び活性剤を収納して加熱し、その被処理金属の表面層にアルミニウム拡散層を形成するアルミナイズド処理方法であって、

前記活性剤は、フッ化アルミニウム及び一水素二フッ化アンモニウムの混合物からなることを特徴とするアルミナイズド処理方法。

【請求項2】

前記フッ化アルミニウム対一水素二フッ化アンモニウムの混合物の重量比は、1対1～20対1であることを特徴とする請求項1に記載のアルミナイズド処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミナイズド処理方法に係り、特に、化学蒸着法により被処理金属の表面層にアルミニウムに富んだ被覆層、すなわちアルミニウム拡散層を形成する際に用いられる活性剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスタービンの動翼や静翼のように、過酷な環境の下で使用される金属製品は、耐熱性、耐食性及び耐酸化性を高めるために表面処理が行われている。この表面処理の一つとして、金属製品の表面層にアルミニウムに富んだ被覆層であるアルミニウム拡散層を形成す

るアルミナイズド処理（カロライジング処理と称されることもある。）が知られている。

【0003】

特許文献1は、アルミナイズド処理に係るもので、ここでは、結合剤、ハロゲン化物活性剤、アルミニウム供給源及び不活性セラミック材料を含んだテープ状の被膜材を用いることを特徴としている。そして、そのテープ状の被膜材は、ガスタービンエンジンで使用されるブレードやベーン等の被処理金属製品のうち、アルミニウムに富んだ被覆層を必要とする箇所に貼付して加熱し、被処理金属製品を選択的にアルミナイズド処理ができるようにしている。

【0004】

また、上記特許文献1には、従来のアルミナイズド処理方法として、パック法が紹介されている。このパック法におけるアルミニウム拡散層は、不活性材料、アルミニウム供給源及びハロゲン化物活性剤を含む粉末混合物を使用したパック工程によって形成される。

すなわち、アルミニウム被膜を施す必要のある超合金等の被処理金属は、上記の粉末混合物と一緒にボックス内に収納され、被処理金属は粉末混合物であるパックで覆われる。

【0005】

次いで、ボックスは、レトルト内に配置され、還元ガス又は不活性ガスがレトルト内を通るように流される。被膜工程の間、ハロゲン化物活性剤は、アルミニウム供給源と反応して被処理金属の表面上を循環するアルミニウム-ハロゲン化物蒸気を発生させる。被処理金属の面に接触すると、気体は分解して被処理金属の表面にアルミニウムを付着させ、それにより、ハロゲン化物は放出されて再びアルミニウム供給源と接触し、化学反応が引き続き行われる。付着したアルミニウムは、被処理金属の表面のニッケルと結合し、これにより、アルミニウムが豊富に含まれた表面層であるアルミニウム拡散層が被処理金属上に形成される。

【0006】

さらに、上記特許文献1には、従来のアルミナイズド処理方法として、気相法も紹介されている。この気相法においては、上記パック法のように、超合金等の被処理金属は粉末混合物内に埋め込まれずに、上述の粉末混合物と接触しない状態で反応容器内に吊され、この状態で加熱処理されてアルミナイズド処理が行われる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3880709号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来のアルミナイズド処理方法においては、ハロゲン化物活性剤としてフッ化アルミニウム（ AlF_3 ）を用いた場合は、被処理金属上に形成されるアルミニウム拡散層の表面状態が悪く、耐酸化性が不十分になるおそれがあった。

この問題を解決するために、外部から供給する水素ガス（ H_2 ガス）を還元剤として用いて被処理金属の表面にアルミニウムを析出させて拡散浸透させる場合は、この H_2 ガスについて、安全を確保するために慎重に取り扱わなければならないという面倒があるとともに、工場内のアルミナイズド処理の行われる反応容器までガスの供給配管を布設する必要があり、設備費が高むという欠点があった。

また、アルミナイズド処理時に、外部から H_2 ガスを供給する代わりに、活性剤として、加熱により水素を発生する一水素二フッ化アンモニウム（ $NH_4F \cdot HF$ 、別名；「酸性フッ化アンモニウム」）を用いることができるが、一水素二フッ化アンモニウムを単独で使用すると、反応容器内は、反応時に副生する窒化物等の微粉体で汚染されやすくなり、その汚染のクリーニング作業の負荷が増大するという欠点があった。

【0009】

本発明は、上記欠点を解決するためになされたものであって、その目的は、外部からH

10

20

30

40

50

2 ガスの供給を必要とせず、また、アルミニウム拡散層の表面状態が良好で、しかも、汚染物質の発生を少なくすることができるアルミナイズド処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

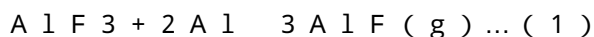
本発明に係るアルミナイズド処理方法では、上記課題を解決するために以下の手段を採用した。

本発明は、反応容器内に被処理金属、アルミニウム供給源及び活性剤を収納して加熱し、その被処理金属の表面層にアルミニウム拡散層を形成するアルミナイズド処理方法であって、前記活性剤は、フッ化アルミニウム (AlF₃) 及び一水素二フッ化アンモニウムの混合物からなることを特徴としている。

10

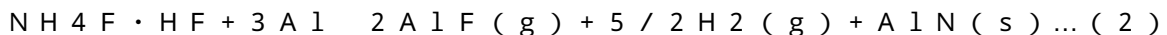
【0011】

上記構成のアルミナイズド処理方法において、AlF₃ からなる活性剤は、アルミニウム (Al) またはアルミニウムを含む合金ペレット (CrAl 等) と反応して下記の反応式 (1) に示されるように、Al をガス化させる。



【0012】

また、NH₄F・HF からなる活性剤は、アルミニウム (Al) と反応して下記の反応式 (2) に示されるように、Al をガス化させるとともに、H₂ ガスを発生させる。



20

【0013】

発生したH₂ ガスは、還元剤として用いられ、被処理金属の表面にAlを析出、拡散浸透させる。なお、上記反応式中、(g) はガス状態を示し、(s) は固体状態を示している。

【0014】

また、本発明に係るアルミナイズド処理方法において、フッ化アルミニウム (AlF₃) 及び一水素二フッ化アンモニウム (NH₄F・HF) の混合物の重量比は、1対1～20対1であることを特徴としている。

上記構成のアルミナイズド処理方法において、AlF₃ 及びNH₄F・HFの混合物の重量比が上記の範囲内のときは、還元剤としてのH₂ ガスが十分に確保でき、さらに、汚染物質の窒化アルミニウム (AlN) の発生量を少なくすることができる。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば以下の効果を得ることができる。

本発明に係るアルミナイズド処理方法は、活性剤がAlF₃ 及びNH₄F・HFの混合物からなるので、外部からH₂ ガスの供給の必要がなく、したがって、H₂ ガスの供給設備を必要とすることなくアルミナイズド処理が行え、設備費を抑制できる特長を有している。

また、被処理金属製品上に形成されるアルミニウム拡散層の表面状態は、活性剤としてAlF₃ 単独のときよりも良好で高品質のアルミナイズド製品を得ることができる。しかも、汚染物質の発生量を少なくすることができるので、クリーニング作業の負荷を軽減することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施の形態に係るアルミナイズド処理方法を実施するための反応容器の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に係るアルミナイズド処理方法の実施形態について図面を参照して説明する。

図1は、本発明の一実施の形態に係るアルミナイズド処理方法を実施するための反応容

50

器 1 の断面図である。

【 0 0 1 8 】

反応容器 1 は、耐火性の密閉容器からなり、内部が外部電気炉 2 で所定温度に加熱できるように構成されている。この反応容器 1 内には、蓋 5 付きの箱型からなる複数段（図示の例では 3 段）の反応箱 3 が上下方向に積層して設けられている。

各反応箱 3 は、水平状に設けられた多孔板 4 で上下に二分割されていて、その二分割された下部には、アルミニウム供給源及び本発明に係る活性剤からなる処理剤 a が収納され、上部には、ガスタービンの動翼や静翼のような被処理金属 b が載置されるように構成されている。

被処理金属 b としては、ガスタービンの動翼や静翼のようなニッケル基材合金だけでなく、周知のアルミナイズド処理の対象となる各種金属製品が挙げられる。

10

【 0 0 1 9 】

図示の例では、反応容器 1 を外部に設けた電気炉で加熱処理するようにしたが、反応容器自身を加熱炉で構成してもよい。したがって、本発明の反応容器には、反応容器を加熱炉とする場合も含まれている。

【 0 0 2 0 】

反応箱 3 の下部に収納される処理剤 a は、アルミニウム供給源としての A l 紛と、活性剤としての A l F 3 紛及び N H 4 F ・ H F 紛の混合物とからなり、このうち、A l 量は、被処理金属 b の被覆面積、所望するアルミニウム拡散層の厚さ、加熱温度、反応容器 1 の容積及び反応容器 1 内の圧力等によって決められ、また、A l F 3 紛及び N H 4 F ・ H F 紛の混合物量は、A l 量によって決められる。

20

【 0 0 2 1 】

A l F 3 紛及び N H 4 F ・ H F 紛の混合比は、アルミナイズド処理時の還元剤としての H 2 ガスを必要十分に確保できることを基準に決められる。

なぜならば、本発明に係るアルミナイズド処理は、上述した反応式（ 2 ）に示されるように、N H 4 F ・ H F の反応によって発生する H 2 ガスを還元剤として利用するからである。

【 0 0 2 2 】

活性剤としての A l F 3 紛及び N H 4 F ・ H F 紛の混合物の必要量は、理論的な計算によって求めることも可能である。しかしながら、アルミナイズド処理は、上述したように、反応容器 1 の容積や反応容器 1 内の圧力等の多くの要件の影響を受ける性質を有している。したがって、実際の A l F 3 及び N H 4 F ・ H F の混合比は、計算によってのみ決めることができないので、数多くの実験を経て決められる。

30

【 0 0 2 3 】

実験の結果、A l F 3 及び N H 4 F ・ H F の混合比は、重量比で、1 対 1 ~ 2 0 対 1 とすることが判明している。N H 4 F ・ H F の使用量は、少ないほど H 2 ガスの発生量が少なくなるが、汚染物質としての窒化アルミニウム（A l N）の発生量を少なくすることができる。したがって、N H 4 F ・ H F の使用量は、必要とさせる水素を生じるに十分な範囲で、可能なかぎり少ない方が好ましい。

また、処理温度は、周知のアルミナイズド処理と同様に、7 0 0 ~ 1 1 0 0 の範囲で、処理時間は、1 ~ 4 8 時間の範囲で適宜設定することができる。

40

【実施例 1】

【 0 0 2 4 】

有効内容積 1 5 0 リットルの反応容器 1 内に蓋 5 付きの反応箱 3 を設け、その反応箱 3 の下部に、処理剤 a としてアルミニウム供給源の C r A l ペレット 1 0 0 0 g と、活性剤として A l F 3 紛を 5 2 . 5 g 及び N H 4 F ・ H F 紛を 8 . 7 5 g からなる混合物（A l F 3 対 N H 4 F ・ H F は、6 対 1）を入れた。また、反応箱 3 の上部の多孔板 4 上には、被処理金属 b として、ニッケル基材合金からなる表面積 3 0 0 0 c m ² のテストピースを載置した。

そして、反応容器 1 内を外部電気炉 2 で 1 0 8 0 に 4 時間加熱処理を行った。このと

50

きの反応容器 1 内の圧力は、20 kPa であった。

実験の結果、テストピースの表面には、良好なアルミニウム拡散層が得られた。また、反応容器 1 の内壁には、ほとんど汚染が生じなかった。

【0025】

上述のように、本発明に係るアルミナイズド処理は、活性剤が AlF_3 及び $NH_4F \cdot HF$ の混合物からなるので、外部から H_2 ガスの供給の必要がなく、したがって、 H_2 ガスの供給設備を必要とせず、設備費を抑制できる特長を有している。

また、本発明に係るアルミナイズド処理は、活性剤として AlF_3 を単独として用いたときよりも被処理金属製品上に形成されるアルミニウム拡散層の表面状態を良好にすることができ、高品質のアルミナイズド製品を得ることができる。

10

しかも、本発明に係るアルミナイズド処理は、汚染物質の発生量を少なくすることができるので、クリーニング作業の負荷を軽減することができる。

【0026】

以上、本発明の一実施の形態について図面を参照して詳説したが、具体的な構成は、上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において設計変更等が可能である。

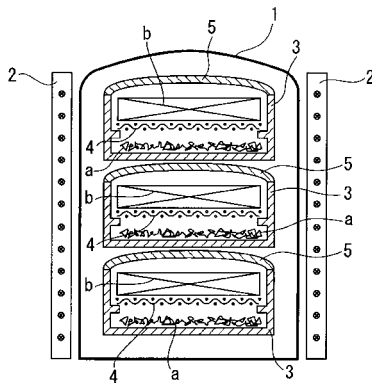
【符号の説明】

【0027】

1 ... 反応容器、 2 ... 外部電気炉、 3 ... 反応箱、 4 ... 多孔板、 a ... 処理剤、 b ... 被処理金属

20

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-064763(JP,A)
特開2007-162137(JP,A)
特表平09-508440(JP,A)
特開平09-324278(JP,A)
特許第2534081(JP,B2)
特開2004-308010(JP,A)
米国特許第4332843(US,A)
米国特許第3837901(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 8/00-12/02