Pt 含有 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金の耐酸化性

泉 岳 志 Brian Gleeson

アイオワ州立大学材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 1 (2007), pp. 34-40
Special Issue on Formation and Failure Characteristics of Protective Scales
on High-Temperature Materials and Coatings for Energy Conversion and
Environmental Equipment
© 2007 The Japan Institute of Metals

Oxidation Resistance of Pt Containing γ -Ni + γ' -Ni₃Al Alloys

Takeshi Izumi and Brian Gleeson

Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames Iowa 50011, USA

The oxidation behavior of Pt + Hf-modified γ -Ni + γ' -Ni₃Al alloys containing up to 20 at%Pt and either 15 or 20 at%Al was studied by oxidizing the alloys in air at 1150°C under both isothermal and thermal cycling conditions. It was found that the co-addition of Pt and Hf was extremely beneficial to oxidation resistance, to the extent that Ni-20Al-20Pt-0.4Hf and Ni-20Al-10Pt-0.4Hf alloys (all compositions are in at%) oxidized at significantly slower rates than that of a Ni-50Al-15Pt β -NiAl alloy. A Ni-20Al-5Pt-0.3Hf alloy also showed relatively good oxidation resistance, with the oxidation rate being almost the same as that obtained for Ni-50Al-15Pt alloy. Over a period of up to 500 one-hour oxidation cycles, no oxide spallation from the modified γ + γ' alloys was observed. From cross-sectional SEM examination coupled with X-ray diffraction analyses, it was found that a compact and planar exclusive scale layer of α -Al₂O₃ formed on the Ni-20Al-20Pt-0.4Hf alloy. By contrast, Ni-20Al-10Pt-0.4Hf and Ni-20Al-5Pt-0.3Hf alloys formed a very thin outer layer of NiAl₂O₄ and a planar inner layer of α -Al₂O₃. The thickness of this inner Al₂O₃ layer increased with increasing oxidation time relative to that of the NiAl₂O₄ layer, suggesting that the latter primarily formed during the initial stages of scale formation. Both NiO and NiAl₂O₄ were found in the outer scales formed on the Ni-20Al-0.3Hf and Ni-15Al-0~10Pt-Hf alloys, with the thickness of these oxide layers decreasing with increasing Pt content in the alloys. Further, it was found that the extent of internal HfO₂ formation decreased significantly with increasing in Pt content, to the extent that no HfO₂ was found in the oxidized Ni-20Al-20Pt-0.4Hf alloy. Inferences for the observed beneficial effects of Pt promoting protective Al₂O₃ formation and decreasing the tendency for Hf to oxidize in γ + γ' alloys will be presented.

(Received June 30, 2006; Accepted August 30, 2006)

Keywords: γ + γ' nickel aluminum alloys, coating, high temperature oxidation, platinum effect, reactive element

1. 緒 言

ジェットエンジン、ガスタービン等のエネルギー関連機器では、炭酸ガスの排出抑制、加えて最近の原油価格の高騰等、環境問題と経済問題の2つの重要課題の克服を目指し、更なる高効率化が求められている。

ガスタービンの高効率化は、稼動温度の上昇によって達成されることから、現在では稼動温度は最も高温で用いられるNi基超合金の融点の85~90%に達しており、材料には高温強度、さらに高温耐酸化性の観点から極めて過酷な状況となっている。これまで稼動温度の上昇は、耐熱合金の開発・改良、内部冷却システム等の適用により可能となってきたが、最近ではThermal Barrier Coating(TBC)の適用がガスタービンの高温化に必須となっている。

しかしながら、このTBCの寿命は、用いられるボンドコートの耐酸化性により大きく左右され^{1,2)}、耐酸化性に優れたボンドコート材の開発はTBC全体の信頼性の向上に不可欠であり、ボンドコート材には熱サイクル下においても連続的で緻密、かつ密着性に優れた酸化物スケールを形成する

ことが求められる。

従って、最近のボンドコートは成長速度の低い α -Al₂O₃スケールの形成を期待し、主要な構成相としてAl濃度が高い β -NiAlが提案され、研究も活発に行われている³⁻⁶⁾。しかしながら、この β -NiAlは熱サイクル下では、コーティング表面が湾曲するランプリング現象が報告されており⁷⁻⁹⁾、トップコートの亀裂、剥離を誘発するため、TBCでは特に問題となっている。さらに、長時間の高温保持中に、 β -NiAlコーティングとNi基超合金間で相互拡散が生じ、主に β -NiAlからのAlの拡散により脆性なTopologically Closed Pack(TCP)相が基材側に析出し強度低下を招いてしまう¹⁰⁻¹²⁾。この点は組織安定性にやや難のある最新のNi基超合金において特に懸念される。

最近Gleesonら¹³⁾は現行の β -NiAlに基づいた組成に替わるものとして、基材であるNi基超合金と同様の γ -Ni + γ' -Ni₃Alの2相領域の組成について提案しており、Ptと微量のHfを添加したNi-22Al-30Pt-0.5Hf合金上(組成は全てat%)には非常に成長速度が小さく、平滑で密着性の高い α -Al₂O₃を形成し、Pt添加 β -NiAl上に形成する α -Al₂O₃と比較しても、その成長速度は非常に小さい事を明らかにした。

本研究では引き続き、TBCの信頼性、耐久性を向上させるため、Pt + Hf 添加 $\gamma + \gamma'$ ボンドコート材の最適組成の探索を行っており、これまで調査の行われていない低 Al, Pt 領域の合金組成に着目し、酸化特性の調査、主に耐酸化性維持に必要な Al, Pt 濃度の把握、各合金元素の役割について調査した。

2. 実験方法

本実験に用いた合金はアルゴンアーク溶解により直径 10 mm のシリンダー状に溶製した。組成は Al 濃度を 15, 20 at% と一定とし、Pt 添加量は 0~20 at% の間で変化させ、一部の合金については耐酸化性を向上させるため、Cr の添加を行い、Hf 添加量についても変化させた合金を用意し実験に用いた。なお本文中では以降組成は at% で示す。これらの合金の公称組成を Table 1 に、1150°C における Ni-Al-Pt 三元状態図上¹⁴⁾での位置を Fig. 1 に示す。得られたシリンダー状インゴットにアルゴン中で 1200°C で 6 h、引き続き 1150°C で 48 h の均質化熱処理を施した後、厚さ約 1 mm の試料を切り出し、SiC 耐水研磨紙で 1200 番まで湿式研

磨、アセトン中で脱脂・洗浄を行い酸化試験に供した。

酸化試験は静止大気中、1150°C での等温およびサイクル酸化試験により行った。等温酸化試験はあらかじめ 1150°C に保持した炉中に試料を挿入し、25~200 h 保持後炉から取り出し試験を終了した。サイクル酸化試験は、試験温度 1150°C で 1 h, 75°C で 30 min の保持を 1 サイクルとし 500 サイクルまで行った。質量変化の測定は、一定サイクル毎に電子天秤を用いて行ったが、剥離したスケールを回収していないため、スケールの剥離を生じた試料については質量減少が観察された。

酸化後の試料に形成した酸化物の同定は X-RD (X-Ray Diffraction) を用いて、表面および断面は SEM (Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) を用いて観察、分析を行った。

3. 実験結果

Fig. 2 は 1150°C、大気中で 500 サイクルまで行ったサイクル酸化試験における質量変化を示し、Fig. 2 (a) は 20

Table 1 Nominal compositions of $\gamma + \gamma'$ alloys studied.

Alloy	[at%]				
	Ni	Al	Pt	Hf	Cr
#1	bal	20	0	0	0
#2	bal	20	0	0.3	0
#3	bal	20	5	0.3	0
#4	bal	20	10	0.4	0
#5	bal	20	20	0.4	0
#6	bal	15	0	0	0
#7	bal	15	0	0.3	0
#8	bal	15	5	0.3	0
#9	bal	15	10	0.4	0
#10	bal	15	10	0.4	5
#11	bal	15	10	0.1	5

Fig. 1 Alloy locations on the 1150°C Ni-Al-Pt phase diagram¹⁴⁾.

Fig. 2 Cyclic oxidation kinetics of $\gamma + \gamma'$ alloys at 1150°C in air: (a) γ' -based alloys containing 20% Al; (b) γ -based alloys containing 15% Al.

at%Al 系合金(γ' ベース), Fig. 2(b)は 15 at%Al 系合金(γ ベース)の結果をそれぞれ示している. また, 比較のため同一の条件で酸化した Pt 添加 β -NiAl(Ni-50Al-15Pt)の結果も示す. Fig. 2(a)に示すように Ni-20Al 二元系合金では, 酸化初期(約 20 サイクル)からスケールの剥離による, 急激な質量減少を示しており, 酸化がスケールの剥離を伴いながら急激に進行しているのがわかる. 一方 Hf および Pt+Hf 添加合金では 500 サイクルに亘ってスケールの剥離は観察されず, 質量減少も観察されない. 質量増加量は Pt 添加量の増加に伴って減少し, 特に Ni-20Al-20Pt-0.4Hf 合金は 500 サイクル酸化後も質量増加は $5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ と非常に少なく優れた耐酸化性を有している. また, Ni-20Al-10Pt-0.4Hf 合金も良好な耐酸化性を示し, Pt 添加 β -NiAl と比較してもその質量増加は少ない.

Table 2 に Fig. 2(a)の値から求めた, Pt+Hf 添加合金の定常状態における見かけ上の放物線速度定数 k_p を示す. なお, 初期の遷移的な酸化の影響を除くため 100~500 サイクル間のデータを使用し, 質量増加を酸化時間の平方根でプロットした際の直線の傾きから見かけ上の k_p を算出した.

Table 2 Measured k_p from cyclic kinetics shown in Fig. 2.

Alloy	$k_p \text{ (kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Ni-20Al-5Pt-0.3Hf	1.6×10^{-10}
Ni-20Al-10Pt-0.4Hf	5.0×10^{-11}
Ni-20Al-20Pt-0.4Hf	6.4×10^{-12}
Ni-50Al-15Pt	1.6×10^{-10}

Fig. 2(a)に示した結果からもわかるとおり, k_p も Pt 添加量の増加に伴って減少し, 特に 10Pt, 20Pt 添加合金の k_p の値は基準となる Ni-50Al-15Pt に比べ非常に小さい. 一方, Fig. 2(b)に示す 15Al 系合金は, 20Al 系合金と同様に Pt 添加量の増加に伴って質量増加が減少する傾向はあるものの, 10Pt 添加合金においても質量増加量は Pt 添加 β -NiAl の約 2 倍となっており, γ 相が主体の合金においては Pt 添加は耐酸化性の向上に顕著な効果を示さない. また, Ni-15Al 二元系合金のみならず, Ni-15Al-0.3Hf, Ni-15Al-5Pt-0.3Hf 合金においてもスケールの剥離による質量減少が観察された.

500 サイクル酸化後の 20Al 系合金の断面組織を Fig. 3 に示す. Ni-20Al 二元系合金(Fig. 3(a))は 3 層構造のスケールを形成し, 外側から NiO, NiAl₂O₄, 内層に薄い Al₂O₃ 層となっている. スケール中には多数の亀裂や, スケール・合金界面には試料の大部分に渡って隙間が観察され, スケールの密着性が低いことが明らかである. またスケール直下には 100 μm 以上の非常に広い Al 欠乏層(γ' 消失層)が形成している. Fig. 3(b)に示す Ni-20Al-Hf 合金も同様に 3 層構造のスケールと広い Al 欠乏層を形成するが, Al₂O₃ スケール中, および内部酸化物として多数の明るく見える HfO₂ が形成している. また, スケール・合金界面は凹凸が激しい. 5, 10%Pt 添加合金(Fig. 3(c), (d))では, NiO は形成されず, スケールは外層として薄い NiAl₂O₄ と内層の Al₂O₃ で構成されている. NiAl₂O₄ の厚さ, および HfO₂ の形成量は Pt 濃度の増加に従って減少し, Fig. 3(e)に示す Ni-20Al-20Pt-0.4Hf 合金ではスケールは α -Al₂O₃ のみで構成され,

Fig. 3 Cross-sectional images of Ni-20 at%Al-Pt-Hf alloys 500 1-h oxidation cycles at 1150°C: (a) Ni-20Al; (b) Ni-20Al-0.3Hf; (c) Ni-20Al-5Pt-0.3Hf; (d) Ni-20Al-10Pt-0.4Hf; and (e) Ni-20Al-20Pt-0.4Hf.

HfO₂ は観察されない。また、スケール・合金界面は比較的平滑であり、スケール直下に形成する γ' 消失層は 2~3 μ m 程度と非常に薄く、Al の消費が非常にわずかであることを反映している。

Fig. 4 には 15Al 系合金の 500 サイクル酸化後の断面組織を示すが、いずれも NiO, NiAl₂O₄ と Al₂O₃ の 3 層から構成されるスケールを形成し、耐酸化性が乏しいことが容易に窺える。Ni-15Al, Ni-15Al-0.3Hf 合金では、ほぼ試料の全体にわたって最外層の NiO は剥離している。また、HfO₂ の形成量、および Al 欠乏層も γ' ベースの 20Al 系合金に比べると大幅に増加している。

Fig. 3 に示した断面組織から NiO, NiAl₂O₄ スケールの厚さ、HfO₂ の形成は Pt 濃度の増加に従って減少する傾向にあるのが明らかとなった。そこで、これらの合金上に形成するスケールの保護性、特に Ni-20Al-5Pt-0.3Hf, Ni-20Al-10Pt-0.4Hf 上に形成する NiAl₂O₄ 層の成長挙動について考察するため、比較的短時間での等温酸化実験を行い、NiAl₂O₄, Al₂O₃ 各層の厚さの経時変化を測定した。Fig. 5 は 200 h まで、1150°C、大気中で行った等温酸化試験におけるスケール厚さの比 (NiAl₂O₄/Al₂O₃) の経時変化を示す。これより、10Pt 添加合金では、試験期間全域にわたって、NiAl₂O₄/Al₂O₃ 比は小さく、5Pt 添加合金よりも保護性の高いスケールが形成していることがわかる。さらに、これらの合金では NiAl₂O₄/Al₂O₃ 比が酸化初期に急速な増加を示した後、酸化の進行に伴って単調に減少しており、ひとたび Al₂O₃ の内層が形成されると、それ以降の Ni²⁺ の外方移動を大幅に抑制、つまり NiAl₂O₄ の形成を抑制していることを示唆している。さらに、この結果は、 γ' ベースの 20Al 系合金において 5% から 10% への Pt 添加量の増加は Al₂O₃ の酸化初期における形成を促進するのみではなく、Al₂O₃ ス

ケールの保護性を向上させることを示していると思われる。

また、酸化の極めて初期における酸化物の成長挙動について検討するため、極短時間の酸化を行い、酸化後の試料の表面を観察したのが Fig. 6 である。Fig. 6(a), (b) はそれぞれ Ni-20Al-10Pt-0.4Hf, Ni-15Al-10Pt-0.4Hf 合金の酸化前および 1150°C で 3 min 等温酸化後の表面を示す。EDS 分析の結果、酸化前に明るく見える γ' 上には Al-rich な酸化物、 γ 上には Ni-rich な酸化物が形成しており、 γ ベースの Ni-15Al-10Pt-0.4Hf はほぼ全域が Ni-rich な酸化物に覆われている。このことから酸化の極初期には γ , γ' 相が各々独立して酸化が進行していることがわかる。また 10% 程度の Pt 添加では 15%, 20% いずれの Al 濃度においても γ 相は耐酸化性にやや乏しい。そこで、 γ 相の耐酸化性の向上を目指して、現在それに効果のある添加元素の探索を行っている。Cr は耐酸化性を向上させる元素として知られ、さらに、 $\gamma + \gamma'$ 合金中においては主に γ 相に分配されることから Cr の添加を試みた。Fig. 6(c) に示すように 3 min 酸化後の Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.4Hf 合金の表面は全面に渡って非常に平滑な Al-rich な酸化物で覆われており、Fig. 6(b) に示す Cr を含まない Ni-15Al-10Pt-0.4Hf と比較すると、その差は歴然であり、 γ ベースの合金では Cr の添加により酸化初期における Ni-rich な酸化物の形成を抑制できることが明らかとなった。

これらの合金を大気中、1150°C で 100 h 等温酸化後に得られた質量変化を Fig. 7 に示す。また、比較のため Zhang ら¹⁵⁾ によって報告されている Hf 添加 β -NiAl (Ni-50Al-0.05Hf, 乾燥酸素中) の結果も合わせて示す。これより、サイクル酸化試験の結果と同様 Ni-15Al-10Pt-0.4Hf 合金の耐酸化性は乏しいが、5% の Cr の添加によりその質量変化は 40% 程度減少しているのがわかる。

Fig. 8 は Fig. 7 に示した各合金の 100 h 等温酸化後の断面組織である。これより Ni-20Al-10Pt-0.4Hf と Ni-15Al-10Pt-0.4Hf では、基本的にサイクル酸化後 (Fig. 3, 4) と同様の多層スケールを形成している一方、Cr を添加した Ni-

Fig. 4 Cross-sectional images of Ni-15 at% Al-Pt-Hf alloys 500 1-h oxidation cycles at 1150°C: (a) Ni-15Al; (b) Ni-15Al-0.3Hf; (c) Ni-15Al-5Pt-0.3Hf; and (d) Ni-15Al-10Pt-0.4Hf.

Fig. 5 Scale evolution on Ni-20 at% Al-5Pt-0.3Hf and Ni-20 at% Al-10Pt-0.4Hf alloys.

Fig. 6 Surface morphologies before and after 3 min isothermal oxidation at 1150°C in air: (a) Ni-20Al-10Pt-0.4Hf; (b) Ni-15Al-10Pt-0.4Hf; and (c) Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.4Hf.

Fig. 7 Weight changes of the $\gamma+\gamma'$ alloys after 100 h isothermal oxidation at 1150°C in air.

15Al-10Pt-5Cr-0.4Hf 合金 (Fig. 8(c)) では、Al 濃度が低いにもかかわらず、 NiAl_2O_4 は形成していない。しかしながら、スケール中および合金表面近傍では多数の HfO_2 が観察され、これが、Fig. 7 において Ni-20Al-10Pt-0.4Hf 合金と

比較し若干大きな質量変化を示した一つの要因と思われる。

これまで示した断面組織 (Fig. 3, 4 および 8) から、スケール中に多量に取り込まれた HfO_2 は Al_2O_3 の連続性、つまり保護性にとっては悪影響をもたらすことから、現在最適な Hf 添加量について調査中である。一例として Hf 添加量を 0.1% とした Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.1Hf 合金の 100 h 等温酸化後の質量変化を Fig. 9 に示す。これより、0.4% Hf 添加合金に比較し Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.1Hf 合金は質量増加が 60% 以上減少し、 β -Ni-50Al-0.05Hf¹⁵⁾ と比較しても非常に良好な耐酸化性を示していることがわかる。

Fig. 10 は Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.1Hf 合金の 100 h 酸化後の断面組織を示すが、Fig. 8(c) の Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.4Hf 合金に比べると HfO_2 の形成は著しく抑制され、若干 Al_2O_3 スケールの厚さも減少している。

4. 考 察

以上の結果から、 γ -Ni+ γ' -Ni₃Al 合金、特に 20% の Al を含む γ' ベースの合金に対して Pt と Hf の複合添加は耐酸化性の向上に有効であることが明らかとなった。Pt 添加量は酸化特性に大きく影響し Fig. 2 に示すように質量増加量、酸化速度ともに Pt 添加量の増加に伴い減少している。Ni-

Fig. 8 Cross-sectional images of the γ + γ' alloys after 100 h isothermal oxidation at 1150°C in air: (a) Ni-20Al-10Pt-0.4Hf; (b) Ni-15Al-10Pt-0.4Hf; and (c) Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.4Hf.

Fig. 9 Weight changes of the Ni-15Al-10Pt-5Cr-Hf alloys after 100 h isothermal oxidation at 1150°C in air.

20Al-20Pt-0.4Hf 合金の見かけ上の放物線速度定数 k_p は Table 2 に示すように $6.4 \times 10^{-12} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ となっており, Zhang ら¹⁵⁾が報告している乾燥酸素中 1150°C で酸化した β -NiAl + 0.05Hf での k_p の値 $4.6 \times 10^{-11} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ と比較しても非常に小さい. また, NiO と NiAl₂O₄ の厚さも Pt 添加量の増加に伴って減少しており, これは, 保護的な Al₂O₃ スケールの形成に寄与する Pt の効果を反映してい

Fig. 10 Cross-sectional image of the Ni-15Al-10Pt-5Cr-0.1Hf alloy after 100 h isothermal oxidation at 1150°C in air.

ると思われる. γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金の酸化に及ぼす Pt の効果については, Hayashi ら¹⁶⁾によって報告されているが, 主に Pt の酸素との反応性が低いこと, Pt の添加は γ' 相中の Al の活量を低下させることの 2 点から説明される. 特に後者の点については, 酸化の極初期に Pt 添加 γ' 合金では Pt のスケール・合金界面での濃化が観察されることから, これにより合金表面近傍での Al 活量が大幅に減少し, 熱力学的には Al₂O₃ は不安定となるが, 動力学的には活量勾配が増大し, 合金側からスケールへの Al の供給が増加することで, 速やかに Al₂O₃ を形成させることが可能となる. また, L1₂ 構造をもつ γ' 相中では Pt は Ni サイトに置換することも Al₂O₃ の形成に寄与していると考えられる. すなわち, Ni と Al を含むある結晶面上で Pt の添加により Al/Ni 比が増加し, つまり有効 Al 濃度が増加し, NiO と比較して Al₂O₃ の形成がより容易となる.

Pt 添加の別の効果としては HfO₂ の形成を抑制することが挙げられる. 酸化後の断面組織から HfO₂ の形成量は Pt 添加量の増加に伴い減少していることが明らかであり, Ni-20Al-20Pt-Hf 合金では HfO₂ の形成が見られない. Al₂O₃ スケール下で Hf が酸化しないためには次に示す置換反応が抑制されなくてはならない.

この反応が左に進行するためには活量の比 $(a_{\text{Al}})^4 / (a_{\text{Hf}})^3$ がこの反応の平衡定数よりも小さくなる必要がある. 標準状態において Al₂O₃ と比較して HfO₂ が熱力学的により安定¹⁷⁾であることを考えると, Hf の活量は極めて小さな値をとらなくてはならない. 本研究で採用した 0.3~0.4 at% の添加量は活性元素添加の点から見ると比較的多量であることから, Hf の合金中での活量は Pt の存在によって減少しているものと推察される. 従って γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金への Hf の添加はスケールの密着性の改善と, Al₂O₃ の成長速度の低減^{4,18,19)}という効果があるが, Pt 添加量に対応させて Hf 添加量を決定する必要がある.

耐酸化性向上に対する Cr 添加の効果については, 極酸化初期において Fig. 6 に示すように γ 相上の Ni-rich な酸化物の形成を抑制し, 試料全体にわたって保護的な Al₂O₃ スケールの形成を促進させることが挙げられるが, その原因に関しては今後更なる検討が必要である.

5. 結 言

本研究では Pt + Hf 添加 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金の耐酸化性について大気中、1150°C でサイクル酸化および等温酸化試験を行い調査した結果、 γ + γ' 合金の耐酸化性は Pt 添加量の増加に伴い向上することが明らかとなった。特に Ni-20Al-10Pt-0.4Hf, Ni-20Al-20Pt-0.4Hf 合金は Pt 添加 β -Ni-50Al-15Pt 合金と同等かそれ以上の耐酸化性を示した。断面組織観察より Pt を 5, 10% 添加した Ni-20Al-Hf 合金では酸化初期に形成する NiAl₂O₄ と Al₂O₃ から構成されるスケールを形成する一方で、Ni-20Al-20Pt-0.4Hf 合金上には緻密で平滑、かつ密着性に優れた α -Al₂O₃ が形成することが確認され、Pt の添加は Al₂O₃ の形成を促進するものと考えられる。また、Pt 添加量の増加に伴って HfO₂ の形成が抑制され Ni-20Al-20Pt-0.4Hf 合金では HfO₂ の形成が見られなかったことから、Hf の活量は Pt 添加量と相関があり、Pt 添加量の増加に伴って Hf の活量は減少するものと推察される。

文 献

- 1) A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier and F. S. Pettit: *Progr. Mater. Sci.* **46** (2001) 505-553.
- 2) D. R. Clarke and C. G. Levi: *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 383-417.
- 3) Y. Zhang, W. Y. Lee, J. A. Haynes, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley and P. K. Liaw: *Metall. Mater. Trans. A* **30A** (1999) 2679-2687.
- 4) B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüßner and K. B. Alexander: *Mater. Sci. Eng. A* **245** (1998) 201-211.
- 5) H. Svensson, J. Angenete and K. Stiller: *Surf. Coat. Technol.* **177-178** (2004) 152-157.
- 6) N. Mu, J. Liu, J. W. Byeon, Y. H. Sohn and Y. L. Nava: *Surf. Coat. Technol.* **188-189** (2004) 27-34.
- 7) V. K. Tolpygo and D. R. Clarke: *Acta Mater.* **48** (2000) 3283-3293.
- 8) V. K. Tolpygo and D. R. Clarke: *Surf. Coat. Technol.* **163-164** (2003) 81-86.
- 9) Y. Zhang, J. A. Haynes, B. A. Pint, I. G. Wright and W. Y. Lee: *Surf. Coat. Technol.* **163-164** (2003) 19-24.
- 10) J. H. Chen and J. A. Little: *Surf. Coat. Technol.* **92** (1997) 69-77.
- 11) J. Angenete and K. Stiller: *Surf. Coat. Technol.* **150** (2002) 107-118.
- 12) P. Kuppusami and H. Murakami: *Surf. Coat. Technol.* **186** (2004) 377-388.
- 13) B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi and D. Sordet: *Mater. Sci. Forum* **461-464** (2004) 213-222.
- 14) S. Hayashi, S. I. Ford, D. J. Young, D. J. Sordet, M. F. Besser and B. Gleeson: *Acta Mater.* **53** (2005) 3319-3328.
- 15) Y. Zhang, J. A. Haynes, W. Y. Lee, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley and P. K. Liaw: *Metall. Mater. Trans. A* **32A** (2001) 1727-1741.
- 16) S. Hayashi, T. Narita and B. Gleeson: *Mater. Sci. Forum* **522-523** (2006) 229-238.
- 17) D. R. Sigler: *Oxid. Met.* **32** (1989) 337-355.
- 18) J. A. Haynes, B. A. Pint, K. L. More, Y. Zhang and I. G. Wright: *Oxid. Met.* **58** (2002) 513-544.
- 19) J. L. Smialek: *JOM* **52** (2000) 22-25.