電析法による Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金コーティングとその耐サイクル酸化性

上村 功也^{1,*} 福本 倫久¹ 原 基¹ 成田 敏夫²

¹秋田大学工学資源学部材料工学科

²北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 11 (2008), pp. 868–874

© 2008 The Japan Institute of Metals

Preparation of Ni Aluminide/Ni-Hf Alloy Coating by Electrodeposition and Cyclic Oxidation Resistance

Katsuya Uemura^{1,*}, Michihisa Fukumoto¹, Motoi Hara¹ and Toshio Narita²

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

²Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

The formation of a bi-layer coating consisting of Ni aluminide/Ni-Hf alloy on a Ni substrate was attempted by the electrodeposition of Hf on the Ni substrate, followed by the electrodeposition of Ni and Al. Before the formation of this coating, it was confirmed by the diffusion couple test that the Ni-Hf alloy consisting of Ni₇Hf₂ acted as a diffusion barrier of aluminum. Upon forming this bi-layer coating, Hf and Al were deposited by molten salt electrolysis at 1023 K. The cyclic oxidation resistance for the Ni covered with this coating was then evaluated in air at 1373 K. The electrodeposition of Hf on the Ni substrate led to the formation of a layer consisting of the Ni-Hf alloy. The electrodeposition of Ni and Al on the Ni-Hf alloy layer led to the formation of a layer consisting of Ni₂Al₃ as a surface layer. The cyclic oxidation test showed that the mass gain due to oxidation for the sample covered with the bi-layer coating consisting of the Ni₂Al₃/Ni-Hf alloy was lower than that for the sample covered with a single-layer coating consisting of Ni₂Al₃. The analytical results of a cross-section of the sample covered with the bi-layer coating after the 5-cycle oxidation test showed that the chemical composition of the Ni-Hf alloy layer was uniform, and this layer consisted of Ni₇Hf₂. Furthermore, it was confirmed that the aluminum concentration in the Ni aluminide layer was constant at about 40 at%, and the Ni-Hf alloy layer depressed the diffusion of aluminum from the Ni aluminide layer to the Ni substrate. For the sample covered with the bi-layer coating after the 100-cycle oxidation test, the aluminum concentration in the Ni aluminide layer was constant at about 20 at%, and a protective alumina scale containing small amounts of hafnium oxide was formed. On the contrary, for the sample covered with the single-layer coating consisting of Ni₂Al₃, the aluminum concentration in the Ni aluminide layer was only about 10 at%, and an internal oxide was largely formed in the Ni aluminide layer.

(Received June 12, 2008; Accepted July 30, 2008)

Keywords: electrodeposition, molten salt, coating, cyclic oxidation, hafnium–aluminum alloy, nickel aluminide, diffusion barrier

1. 緒 言

熱効率 60%を目指した次世代ガスタービンでは、燃焼ガス入り口温度は 1973 K となり、タービンプレード基材の耐用温度は 1373 K に達する。このような超高温の燃焼環境では、これまで使用されてきた Ni-Co-Cr-Al-Y 系合金の溶射コーティング膜では耐酸化性を長時間維持できないため、これに代わる新しいコーティング膜の開発が求められている。

著者らは、超高温環境下でも高い耐酸化性を発現する物質として Ni アルミナイドに着目し、その成膜を電析法により試みている¹⁾。Ni アルミナイドは Al を多く含み、高温燃焼環境で Al₂O₃ 皮膜を生成することにより高い耐酸化性を維持する。しかし、高温下で長時間保持した場合、Ni アルミナ

イドと下地合金の Al 濃度の違いより、Ni アルミナイドから下地合金へ Al の内方拡散が起こる。このような Al の下地合金への内方拡散は、Ni アルミナイド中の Al 濃度を低下させるため、長時間にわたる Al₂O₃ 皮膜の維持を困難にする。このような現象に対し、コーティング層と下地合金の界面に Al の拡散バリア層を形成することは、コーティング層から下地合金への Al の拡散が抑制されるため、コーティング層中の Al が長時間に渡って高濃度に維持され、Al₂O₃ 皮膜の形成も長時間維持されることが期待される。このような拡散バリア層として Re 合金が有望であることが成田²⁾により見出され、Re 合金を拡散バリア層とするコーティングが高温環境下で高い耐酸化性を示すことが報告されている³⁾。一方、Ni-Hf 合金が Al の拡散バリア層になり得ることが Haynes ら⁴⁾によって報告されている。そこで本研究では、このことに着目し、Ni-Hf 合金を拡散バリア層、Ni アルミナイドを表面層とした耐酸化性コーティング膜を作製することを試みた。

* 秋田大学大学院生、現在：ユタカ技研(株)(Graduation Student, Akita University, Present address: YUTAKA GIKEN CO., LTD.)

Al を含む合金のコーティングには拡散浸透法が古くより使用されてきた。また、近年報告されている Ni アルミナイドのコーティングにもこの方法が使用されている⁵⁾。活性金属である Hf を含む合金のコーティングには EB-PVD⁶⁾ やイオン注入法⁷⁾ が試みられている。しかし、これらの方法は、設備、装置が高価であり、ランニングコストも高くなるという問題がある。そこで、本研究では、装置、ランニングコストとも安価な電析法により上記コーティング膜を作製することにした。

電析法は、水溶液を媒体するのが一般的であるが、コーティング膜を構成する Hf および Al は、水溶液を媒体とした場合に電析されない元素である。そこで、本研究では Ni-Hf 合金層形成における Hf の電析と Ni アルミナイド層形成における Al の電析に媒体として熔融塩を利用した。

本研究では、Ni の水溶液電析と Hf および Al の熔融塩電析により、Ni-Hf 合金を拡散バリア層、Ni アルミナイドを表面層とする 2 層コーティングの作製を試み、1373 K の高温大気下でその耐サイクル酸化性を調べた。

2. 実験方法

2.1 Ni₇Hf₂/Ni₃Al 対の拡散実験

本研究ではまず Ni-Hf 合金が Al の拡散バリア層になることを確かめるため、Ni-Hf 合金と Ni アルミナイドを拡散対とする拡散実験を行った。Ni-Hf 合金には Ni₇Hf₂ を試料とし、相手材の Ni アルミナイドには Ni₃Al を試料とした。Ni-Hf 合金に Ni₇Hf₂ を選んだのは、3.4 節で示すように、拡散バリア層として作製した Ni-Hf 合金層が酸化試験の初期に Ni₇Hf₂ と推察される相により構成されたことに因る。両金属間化合物は、アーク溶解により作製した。作製したインゴットは厚さ約 1.0 mm に切断し、拡散実験用試料とした。試料の表面は耐水研磨紙 1500 番まで研磨後、バフ研磨した。研磨した Ni₇Hf₂ および Ni₃Al の両試料をステンレス鋼製の治具を用いて圧着させ、石英管中に真空封入した。この石英管を電気炉中に設置し、1373 K、180 ks の拡散試験を行った。拡散実験後の試料断面は、SEM、EPMA により観察および分析を行った。

2.2 Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングの作製

本実験で使用する基板試料は、純 Ni である。試料表面は、エメリー紙 400 番まで研磨した後、アセトン中において超音波洗浄することにより調整した。Fig. 1 に、Ni 基板上に Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングを作製する手順を示す。まず初めに、Ni 基板上に Ni-Hf 合金層の作製を行った。Ni-Hf 合金層の作製は、Ni 基板上への Hf の熔融塩電析により行った。Hf の熔融塩電析は 1023 K の高温下で行ったため、電析過程で析出した Hf と基板 Ni の相互拡散により Ni 基板上に Ni-Hf 合金層が生成した。この合金層の厚さ、組成はその後の Ni 電析、Al 電析によりほとんど変化しなかった。Fig. 3(a) に示すように、本実験における電析条件では Ni-Hf 合金層の厚さは約 7 μm となった。化学組成については表面部で Hf 濃度が高いが、内部では低下

し、その値は約 22 at% となった。次に、この層上に Ni アルミナイド表面層を作製した。Ni アルミナイド表面層は、初めに水溶液を媒体とした電析により Ni 層を形成し、その上に Al を熔融塩電析することにより作製した。Al の熔融塩電析は 1023 K の高温下で行ったため、電析過程で析出した Al と Ni 電析層の相互拡散により Ni 電析層上に Ni アルミナイドから成る表面層が生成した。Ni-Hf 合金層と Ni アルミナイド表面層の間には Ni 層が残存するが、高温酸化試験の過程で Ni 層と Ni アルミナイド層の間で相互拡散が起こるため、Ni-Hf 合金層上には Ni-Al 合金層が形成される。

Hf および Al の熔融塩電析では、電解浴に等モル組成の NaCl-KCl 塩に 3.5 mol% の HfF₄ および AlF₃ を添加した混合塩を使用した。電解セルは既報⁸⁾ と同じものを使用した。照合電極には外径 6 mm、長さ 500 mm のムライト管の中に NaCl-KCl-AgCl (45 : 45 : 10 mol%) 混合塩を入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。対極には直径 6 mm、長さ 50 mm の黒鉛棒を使用した。電析中の浴温度は 1023 K とし、実験中に Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ でセル中に流し込んだ。Hf および Al の電析は、カソード分極曲線の測定により明らかになった Hf および Al イオンの還元電位 -1.8 V および -1.4 V にそれぞれ 3.6 ks 定電位分極することにより行った。この条件での Hf および Al の電着質量はそれぞれ約 0.03 および 0.16 kg/m² となった。Ni 電析膜上に Ni アルミナイド層を作製するときの Al の電析条件については、すでに調査しており⁹⁾、本実験で採用した分極電位と分極時間は約 50 μm 厚さの Ni₂Al₃ から成る Ni アルミナ

Fig. 1 Schematic representation of preparation process of Ni aluminide/Ni-Hf alloy coating.

イド層を形成する条件となる。水溶液を媒体とした Ni の電析は、一般的に使用されるワット浴 (323 K) を用いて行った。電析は定電流電解により行った。この際、電流密度は 200 A/m^2 とし、電解時間は 10.8 ks とした。この条件での Ni の電着量は、約 0.49 kg/m^2 となった。

Al の電析処理後、試料は浴から取り出し、試料表面に付着した塩を水洗により除去した。この試料断面は SEM により観察し、電析層の化学組成を EPMA により分析した。さらに、試料表面に対し X 線回折を行い、電析層を同定した。

2.3 サイクル酸化試験

電析処理後の試料については、耐サイクル酸化性を評価するため、 1373 K の大気中において 1 サイクル 3.6 ks として 100 サイクルのサイクル酸化試験を行った。酸化試験後の試料断面を、SEM および EPMA により観察および分析を行ない、酸化試験過程におけるコーティング層の変化およびコーティング層上に生成する酸化物スケールを調べた。また、試料表面に対し X 線回折を行い、酸化物スケールを同定した。

3. 結果および考察

3.1 $\text{Ni}_7\text{Hf}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 対の拡散挙動

Fig. 2 に、 1373 K 、 180 ks の拡散実験後の $\text{Ni}_7\text{Hf}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 対の断面写真(反射電子線像)と EPMA によるライン分析結果を示す。 $\text{Ni}_7\text{Hf}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 界面部の Ni_7Hf_2 側において数 μm の Hf 濃化層の形成が認められる。 Ni_3Al 側においては界面から約 $10 \mu\text{m}$ まで Hf の拡散が認められる。一方、 Ni_3Al 側から Ni_7Hf_2 側への Al の拡散はほとんど認められない。この結果は、 Ni_7Hf_2 相が Al の拡散障壁層として作用し得ることを示している。

3.2 Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングの形態

Fig. 3(a)に、Ni 基板上に熔融塩を媒体とした Hf 電析を行い、その後ワット浴からの Ni 電析と、さらに熔融塩を媒体とした Al 電析を行った試料の断面写真(反射電子線像)および EPMA によるライン分析結果を示す。Ni 基板上には厚さ約 $7 \mu\text{m}$ の Ni と Hf から成る合金層の形成が認められる。この層は、ライン分析結果より Ni_7Hf_2 および $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ により構成されると推察される。このような合金層の厚さおよび組成は、Hf 電析における Hf の電着質量ならびに電析と同時に起こる Hf と基板 Ni の相互拡散の速度により決定され、と考えられる。この Ni-Hf 合金層上には厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の Ni 層が形成され、さらにその上に厚さ約 $50 \mu\text{m}$ の Ni アルミナイド層が形成された。この Ni アルミナイド層は EPMA ライン分析結果より Ni_2Al_3 と推察される。さらに、この試料表面に対する X 線回折結果より、この表面層は Ni_2Al_3 相で構成されることが確認された。Ni アルミナイド層と Ni-Hf 合金層の間に観察される Ni 層は、Al 電析により Ni アルミナイド層が生成する際、Al の電着量に対し Ni 層の Ni 量が多いことにより残存したものと考えられる。Fig. 3(b)に、Ni 基板上に Ni 電析を行い、その後 Al 電析を行った試料の

Fig. 2 Cross-sectional micrograph and concentration of Ni, Al and Hf across Ni_7Hf_2 and Ni_3Al diffusion couple after diffusion test at 1373 K for 180 ks .

断面写真とライン分析結果を示す。この試料では表面に厚さ約 $50 \mu\text{m}$ の Ni アルミナイド層のみが形成された。この Ni アルミナイド層は EPMA ライン分析結果および X 線回折結果より Ni_2Al_3 相と同定された。

3.3 コーティング試料のサイクル酸化挙動

Fig. 4 に、Fig. 3(a)および(b)に示したコーティング試料の 1373 K の大気中におけるサイクル酸化試験結果を示す。比較のために、コーティングを施さない Ni 試料の結果も合わせて示す。未コーティング試料に比べ、コーティング試料の質量増加は小さいことがわかる。コーティング試料を比較すると、Ni-Hf 合金層を含まない試料(Fig. 3(b))に比べ Ni-Hf 合金層を含む試料(Fig. 3(a))の酸化増量は小さい。以上の結果より、Ni アルミナイド層をコーティングすることにより Ni の耐サイクル酸化性は大きく向上し、さらに Ni アルミナイド層の内側に Ni-Hf 合金層を形成することにより一層耐サイクル酸化性が向上することがわかった。

3.4 サイクル酸化試験後のコーティング層の変化と生成スケール

Fig. 5 に、Ni-Hf 合金層を含まない Ni アルミナイド層のみをコーティングした試料(Fig. 3(b))の 100 サイクル酸化

Fig. 3 Cross-sectional micrograph and concentration of Ni, Al and Hf across Ni sample with (a) Hf, Ni and Al deposits and (b) Ni and Al deposits.

Fig. 4 Mass change-time curves of Ni sample with Ni aluminide and Ni aluminide/Ni-Hf alloy coatings during cyclic oxidation test in air at 1373 K. For comparison, this figure contains the mass-change time curve of a non-treated Ni.

試験後の表面近傍の断面写真と EPMA によるライン分析結果を示す。Ni アルミナイド層上にはスケール(外部酸化物)の生成が認められる。また、外部酸化物の他に表面から 100 μm までの金属中に内部酸化物の生成が認められる。これらの酸化物はライン分析結果より Al_2O_3 と推察される。X 線回折より外部酸化物は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同定された。酸化試験

前、厚さ約 50 μm の Ni_2Al_3 相 (Al 濃度 : 60 at%) から構成されていたコーティング層中の Al 濃度は約 10 at% まで減少していることがわかる。Ni-Al 系 2 元状態図より、コーティング層は Ni 固溶体 (γ 相) に変化したと推定される。また、コーティング層中の Al は下地 Ni 中に深く拡散しており、表面から 200 μm 付近の Ni 中の Al 濃度は約 8 at% になっていた。したがって、コーティング層中の Al の減少は、外部酸化物および内部酸化物として Al_2O_3 の生成に費やされたことのみならず、コーティング層から下地 Ni へ Al が拡散したことに起因すると考えられる。

Fig. 6 に、Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングを施した試料 (Fig. 3(a)) の 5 サイクル酸化試験後の表面近傍の断面写真と EPMA によるライン分析結果を示す。酸化試験前のコーティング層 (Fig. 3(a)) と比較すると、酸化試験前に約 60 at% あった Ni アルミナイド層中の Al 濃度は、酸化試験後、表面部において約 40 at% まで減少していた。X 線回折結果より、この Ni アルミナイド層は NiAl 相 (β 相) と同定された。このような Ni アルミナイド層中の Al 濃度の減少は、酸化試験前に Ni-Hf 合金層と Ni アルミナイド層の間に残存した Ni 層中へ Al が拡散したことに因る。この結果、酸化試験前 Ni 層に相当する層においては Al 濃度が約 10~30 at% になった。Ni アルミナイド層上には黒く見える薄いスケールの形成が認められる。X 線回折結果より、このスケールは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同定された。Ni-Hf 合金層については、酸化試験前 (Fig. 3(a)) 外側が $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ で構成され、

Fig. 5 Cross-sectional micrograph and concentration of Ni, Al and O across Ni sample with Ni and Al deposits after 100-cycle oxidation test at 1373 K.

Fig. 6 Cross-sectional micrograph and concentration of Ni, Al, Hf and O across Ni sample with Hf, Ni and Al deposits after 5-cycle oxidation test at 1373 K.

内側が Ni_7Hf_2 で構成されていたが、5 サイクルの酸化試験後この合金層は Ni_7Hf_2 相のみから構成され、酸化試験前に比べ厚くなった。これは、酸化試験中に合金層の $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ 部分が接触している Ni 層から $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ 部分へ Ni が拡散したことによると考えられる。Ni-Hf 合金層近傍における Ni アルミナイド層および下地 Ni 層の Al 濃度に注目すると、Ni アルミナイド層の Al 濃度は約 10 at% であり、下地 Ni の Al 濃度は約 3 at% となっていた。この結果は、Ni-Hf 合金層が酸化試験過程において Ni アルミナイド層から下地 Ni 側への Al の拡散を抑制したことを示唆している。

Fig. 7 に、Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングを施した試料 (Fig. 3(a)) の 100 サイクル酸化試験後の表面近傍の断面写真と EPMA によるライン分析結果を示す。この断面写真を Fig. 5 に示した Ni-Hf 合金層を含まない試料の 100 サイクル酸化試験後の断面写真と比較すると、表面に生成したスケール厚さにほとんど違いは認められないが、内部酸化物の生成量に違いがあることがわかる。すなわち、内部酸化物の生成量は、Ni-Hf 合金層を含む試料の方が Ni-Hf 合金層を含まない試料よりも少ない。Fig. 4 に示した両試料における質量増加量の違いは、このような内部酸化物の生成量の違いに因ると考えられる。コーティング層表面部の Al 濃度を見ると、Ni-Hf 合金を含む試料では約 20 at% まで減少したことがわかる。Ni-Al 系 2 元状態図から推察すると、この部分は Ni_3Al 相 (γ' 相) と Ni 固溶体 (γ 相) から構成

Fig. 7 Cross-sectional micrograph and concentration of Ni, Al, Hf and O across Ni sample with Hf, Ni and Al deposits after 100-cycle oxidation test at 1373 K.

される。Ni-Hf 合金層を含まない試料 (Fig. 5) と比較すると Al 濃度は約 10 at% 高くなっている。これは、Ni-Hf 合金層を含まない試料に比べ Al_2O_3 から成る内部酸化物の生成量が少ないことに因ると考えられる。コーティング層表面に生成したスケール形態に注目すると、Ni-Hf 合金層を含む試料では、局部的に下地金属中に入り込んでいるのがわかる。このスケールは、ライン分析および X 線回折結果より、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることがわかった。スケール中には白く見える小さい粒子が分散している。EPMA スポット分析および X 線回折結果より、この粒子は HfO_2 と推定される。スケール直下には白く見える粒子も観察された。ライン分析結果より、この粒子は Ni, Hf および Al により成ることがわかる。一方、下地 Ni と Ni アルミナイド層の境界部に作製された Ni-Hf 合金層に注目すると、この層は薄くなり、連続層の形態を留めていないことが認められる。残存した合金層の化学組成を 5 サイクル酸化試験後の試料の Ni-Hf 合金層 (Fig. 6) と比較すると、合金層中には Al が含有されており、Hf 濃度が増大し、Ni 濃度が減少している。このような Ni-Hf 合金層が薄くなる現象は、100 サイクルの酸化試験の過程で Ni-Hf 合金層から Hf が下地 Ni および Ni アルミナイド表面層へ拡散したことによると考えられる。スケールにおける Hf 酸化物の含有やスケール下の金属中における Ni, Hf および Al から成る粒子の生成はこのことを示唆している。この試料について、表面から 200 μm 深さの下地 Ni における Al 濃度を見ると約

10 at% となっており、Ni-Hf 合金を含まない試料 (Fig. 5) と同程度に高くなっている。この結果は、Ni-Hf 合金層が酸化試験の過程で薄くなり、不連続の形態となったことでコーティング層から下地 Ni へ Al の拡散が進行したことを示している。しかし、酸化試験後のコーティング層中の Al 濃度は Ni-Hf 合金層を含まない試料 (Fig. 5) に比べると高く、内部酸化物の生成が抑制されていた。この結果は、酸化試験の初期においては Ni-Hf 合金層が Al の拡散障壁層として作用してコーティング層中の Al を高濃度に維持し、これによりサイクル酸化過程でスケール中に導入されるクラックやボイドに対する修復力が高められたと考えられる。このような修復力の高さは Al_2O_3 スケールの緻密性を高め、内部酸化物の生成を抑制したものと考えられる。一方、Ni アルミナイドへの少量の Hf を添加することが、Ni アルミナイド上に生成する Al_2O_3 スケールの密着性を向上させ、保護性を維持させることが報告されている¹⁰⁾。本試料においても、Ni-Hf 合金層から Ni アルミナイド層に拡散した Hf が Ni アルミナイド層表面部に達し、 Al_2O_3 スケールの保護性の維持に寄与したことが考えられる。以上のように、下地 Ni と Ni アルミナイド表面層の間に作製した Ni-Hf 合金層は Al の拡散障壁層としての役割とともに、Ni アルミナイド層への Hf の供給源としての役割を果たし、この試料の耐サイクル酸化性を向上させたものと考えられる。

本実験で採用した熔融塩電析法では、Ni-Hf 合金層および

Ni-Al 合金層を作製するときの Hf および Al の電着量を分極電位により制御でき、また Ni-Hf 間および Ni-Al 間の相互拡散速度を Hf および Al の電析温度により制御できるため、今後これらの条件を検討することにより耐酸化性の向上に最適な厚さや組成をもつ合金層の作製が可能と期待される。さらに、Ni 基超合金上に Ni 膜を電析し、その後 Hf 電析することにより Ni 基超合金上へ Ni-Hf 合金層を作製することも可能である。今後は、Ni 基超合金に対しても本研究の手法で Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金コーティングを試みる予定である。

4. 結 言

Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金から成る 2 層コーティングの作製を熔融塩電析法により試み、作製した試料の 1373 K での耐サイクル性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) $\text{Ni}_7\text{Hf}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 対の拡散挙動を調べた結果、 Ni_3Al から Ni_7Hf_2 への Al の拡散が少なく、 Ni_7Hf_2 が Al の拡散障壁層として作用することがわかった。

(2) Ni 基板上へ Hf の熔融塩電析とその上への Ni 電析と Al の熔融塩電析により、Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングが作製された。

(3) Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティング試料は、Ni アルミナイドのみから成るコーティング試料に比べ高い耐サイクル酸化性を示した。

(4) サイクル酸化試験後、Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2

層コーティング試料においては、Ni アルミナイド部分での Al 濃度が高く、Ni-Hf 合金層が拡散障壁層として作用したことがわかった。100 サイクルの酸化試験で Ni-Hf 合金層は薄くなり、Ni-Hf 合金層から拡散した Hf はコーティング層の表面部分に含有されるとともに HfO_2 として Al_2O_3 スケール中に含有された。

本研究の一部は、文部科学省研究費・特別推進研究(課題番号: 16001004)により行われたものである。関係各位に深く感謝します。

文 献

- 1) M. Hara and M. Fukumoto: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **58**(2007) 384-388.
- 2) T. Narita, M. Shoji, Y. Hisamatsu, D. Yoshida, M. Fukumoto and S. Hayashi: Proceedings of the International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection 2000, (Hokkaido, 2000) pp. 351-357.
- 3) T. Narita, F. Lang, K. Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa and S. Hayashi: Oxid. Met. **68**(2007) 343-363.
- 4) J. A. Haynes, Y. Zhang, K. M. Cooley, L. Walker, K. S. Reeves and B. A. Pint: Surface and Coatings Technology **188-199**(2004) 153-157.
- 5) T. Izumi, T. Nishimoto and T. Narita: Intermetallics **13**(2005) 727-732.
- 6) K. Kamiya and H. Murakami: J. Japan Inst. Metals **69**(2005) 73-79.
- 7) G. Fisher, P. K. Datta, J. S. B. Gray, W. Y. Chan and J. C. Soares: Surface and Coatings Technology **100**(1998) 24-30.
- 8) M. Fukumoto, T. Endou, Y. Matsuda, M. Hara and T. Narita: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 1075-1079.
- 9) M. Fukumoto, T. Saruta, M. Hara and T. Narita: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 41-46.
- 10) B. A. Pint: Surface and Coatings Technology **188-189**(2004) 71-78.