Al と Zr の同時電析法による Zr を含む Ni アルミナイド表面層の形成とその耐サイクル酸化性

福本 倫久¹   横田 剛志^{1,*1}   原   基¹   成田 敏夫^{2,*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. 74, No. 9 (2010), pp. 584-591

© 2010 The Japan Institute of Metals

Formation of Ni Aluminide Containing Zr by Synchronous Electrodeposition of Al and Zr and Cyclic-Oxidation Resistance

Michihisa Fukumoto¹, Tsuyosi Yokota^{1,*1}, Motoi Hara¹ and Toshio Narita^{2,*2}

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

A Ni aluminide layer containing Zr was formed on a Ni specimen by a synchronous electrodeposition of Al and Zr using molten-salt bath. Al and Zr were hardly electrodeposited and an electrodeposited layer was not formed when the simultaneous electrodeposition of Al and Zr was tried using molten NaCl-KCl containing 3.5 mol% AlF₃ and 3.5 mol% ZrF₄. On the other hand, the electrodeposited layer consisting of Ni₂Al₃ layer as an inner layer and NiAl₃ layer as an outer layer, in which ZrAl₃ particles were formed at the surface region, was formed when the simultaneous electrodeposition of Al and Zr was carried out using the molten NaCl-KCl containing 3.5 mol% AlF₃ and 0.05 mol% ZrF₄. The cyclic oxidation resistance of the Ni covered by the Ni aluminide containing Zr was evaluated in air at 1423 K. The specimen covered with the Ni aluminide containing the ZrAl₃ particles, which was formed using the melt containing 3.5 mol% AlF₃ and 0.05 mol% ZrF₄, showed a high cyclic-oxidation resistance. On this specimen after the oxidation test, an adhesive scale having a spiked shape, which consisted of Al₂O₃, was formed.

(Received March 16, 2010; Accepted June 7, 2010)

Keywords: synchronous electrodeposition, molten salt, zirconium, aluminum, cyclic oxidation, nickel aluminide, coating

1. 緒 言

Ni アルミナイドは、高温酸化性環境下で保護性の Al₂O₃ 皮膜が形成されるため、高い耐酸化性を有する。そのため、耐酸化性コーティング材料として期待される。しかし、熱サイクルを受ける環境下では、Al₂O₃ 皮膜の剥離が起こり、耐酸化性を維持できないことが知られている¹⁾。これに対し、Ni アルミナイドに Zr および Hf のような活性元素を少量添加することによって、Al₂O₃ 皮膜の剥離が抑制され、耐サイクル酸化性が著しく改善されることが報告されている²⁻⁷⁾。これまで、著者らは水溶液から電析されない Zr および Al が熔融塩を媒体としたときに電析されることに着目し、熔融塩電析法を用いて Zr を含有する Ni アルミナイドを他材料にコーティングすることを試み、その耐サイクル酸化性を評価した⁸⁾。その結果、Ni-Cr-Al 合金上に熔融塩を媒体として Zr を電析し、その後、水溶液を媒体として Ni を電析し、さらに熔融塩を媒体として Al を電析することによって、Zr を少量含む Ni アルミナイド膜が形成され、この試料の耐サイクル酸化性が著しく改善されることが明らかにした。酸

化試験後の試料の断面を観察すると、外部スケールとして Al₂O₃、内部酸化物として ZrO₂ がそれぞれ生成し、Al₂O₃ の外部スケールが釘付け機構⁹⁾により下地金属との密着性を高くしていることが認められた。しかしながら、この方法での Ni アルミナイド膜の形成においては、Zr 電析と Al 電析の2段階の電析処理を必要とする。そこで、本研究では、コーティングプロセスの簡略化を目的に、Al と Zr の同時電析法により Zr を少量含む Ni アルミナイド膜形成の可能性を検討することにした。本研究では、Ni を基材とし、NaCl-KCl に AlF₃ と ZrF₄ を添加した熔融塩を媒体として Al と Zr の同時電析を試みた。Al と Zr の同時電析を施した試料については、耐サイクル酸化性を 1423 K の大気中で評価した。

2. 実 験 方 法

カソード基板試料には厚さ 1 mm の金属 Ni 板を約 10 mm × 10 mm の面積に切断したものを使用した。試料表面はエメリー紙 800 番まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄することにより調整した。Ni 試料の上端部には、リード線として直径 φ0.5 mm の白金線をつなぎ試料極とした。この場合、白金線が熔融塩と接する部分にアルミナセメントなどの被覆材の被覆は行わなかった。また、Ni 試料にも被覆材

*1 秋田大学大学院生 (Graduate Student, Akita University)

*2 北海道大学名誉教授 (Professor Emeritus, Hokkaido University)

を被覆せず、試料全体が熔融塩と接するようにした。対極のアノード電極には、直径 $\phi 6$ mm、長さ約 50 mm の黒鉛棒を使用した。電解溶には、等モル組成の NaCl-KCl 混合塩に AlF_3 と ZrF_4 を添加したものを使用した。この場合、 AlF_3 の濃度を 3.5 mol% と一定にして ZrF_4 の濃度を 0.05, 0.1 および 3.5 mol% と変化させた。比較試料として、Zr を含まない Ni アルミナイド膜を作製するために、3.5 mol% AlF_3 のみを添加し、 ZrF_4 を添加しない浴も使用した。NaCl, KCl, AlF_3 および ZrF_4 には市販の特級試薬を使用し、NaCl および KCl については混合する前に 543 K で 86.4 ks の真空乾燥処理を行った。

電解セルには既報⁶⁾の装置を用いた。セル容器には内径 $\phi 35$ mm、高さ 158 mm のアルミナつぼを使用した。このセルをさらに外径 $\phi 63$ mm、高さ 300 mm の石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。照合電極、熱電対用保護管を設置したセル容器中に混合塩を入れ、これを昇温した。塩が溶融し、浴温度が 1023 K に達した後、電析実験直前に基板の試料極ならびに対極を浴中に浸漬した。混合塩の昇温前に、高純度 Ar ガスをセル中に導入し、セル中を Ar 雰囲気にした。混合塩の昇温中ならびに電析実験中には Ar ガスを標準状態における流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径 $\phi 6$ mm、長さ 500 mm のムライト管(特ニッカトール、NC 保護管)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。

電析実験における電極電位は、既報⁷⁾のカソード分極曲線から Al イオンおよび Zr イオンの還元反応が同時に起こると考えられる $-1.7 \text{ V (vs. Ag/Ag}^+ (10 \text{ mol\%}))$ とし、電析時

間は 0.6, 1.2 および 1.8 ks とした。

電析実験後、電解浴から試料を取り出し、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後、試料表面、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)により観察、分析した。さらに電析物の同定を、X 線回折法により行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

電析処理後の試料の耐サイクル酸化性を評価するため、電析処理した Ni 試料と未処理の Ni 試料について大気中、1423 K で 1 サイクル、3.6 ks のサイクル酸化試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 コーティング層の形態および組成

Fig. 1 に、 ZrF_4 無添加の NaCl-KCl-3.5 mol% AlF_3 熔融塩中、電析時間を 0.6, 1.2 および 1.8 ks と変化させて電析を行ったときの試料断面の SEM 写真(反射電子線像)とライン分析結果を示す。合金表面には Ni アルミナイドから成る層が下地と密着性よく生成しているのが認められる。この表面層は、電析時間が 0.6 および 1.2 ks では Ni_2Al_3 により構成された。電析時間が 1.8 ks では、内層が Ni_2Al_3 、外層が NiAl_3 の 2 層から構成された。このような Ni と Al から成る金属間化合物層の生成は、本熔融塩を媒体として Al が電析され、電析された Al と下地 Ni が相互拡散を起こしたことによると考えられる。

Fig. 2 に、NaCl-KCl-3.5 mol% AlF_3 -3.5 mol% ZrF_4 熔融塩中、電析時間を 0.6, 1.2 および 1.8 ks と変化させて電析を行ったときの試料断面の SEM 写真(反射電子線像)とライ

Fig. 1 Cross-sectional micrograph and X-ray line scanned profiles of Ni and Al across Ni specimen after Al electrodeposition in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at -1.7 V for (a) 0.6 ks, (b) 1.2 ks and (c) 1.8 ks.

ン分析結果を示す．基板 Ni 表面には非常に薄い層の生成が認められる． ZrF_4 未添加の浴中 (Fig. 1) に比べ薄い層になったのは，浴中へ添加した ZrF_4 が Al イオンの還元反応を抑制したものと考えられる．したがって， ZrF_4 の添加量を減らして実験を行った．

Fig. 3 に， $\text{NaCl-KCl-3.5 mol\% AlF}_3\text{-0.1 mol\% ZrF}_4$ 熔融塩中，電析時間を 0.6, 1.2 および 1.8 ks と変化させて電析を行ったときの試料断面の SEM 写真を示す．電析時間が 0.6 ks では Ni_2Al_3 層が生成し，この層の表面部には白く見える析出物が観察された．1.2 ks では基板 Ni 側から Ni_2Al_3

Fig. 2 Cross-sectional micrograph and X-ray line scanned profiles of Ni, Al and Zr across Ni specimen after Al and Zr electrodeposition in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 3.5 mol% ZrF_4 at -1.7 V for (a) 0.6 ks, (b) 1.2 ks and (c) 1.8 ks.

Fig. 3 Cross-sectional micrograph and X-ray line scanned profiles of Ni, Al and Zr across Ni specimen after Al and Zr electrodeposition in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.1 mol% ZrF_4 at -1.7 V for (a) 0.6 ks, (b) 1.2 ks and (c) 1.8 ks.

層, NiAl_3 層の順に生成し, NiAl_3 層の表面部には白く見える析出物が観察された. 1.8 ks では基板 Ni 側から Ni_2Al_3 層, NiAl_3 層, Al 層の順に生成し, Al 層に白く見える析出物が観察された. これらコーティング層表面部に形成された析出物は X 線回折より ZrAl_3 と推定される. 各試料とも析出物は局部的に凝集していることが認められた.

Fig. 4 に, $\text{NaCl-KCl-3.5 mol\% AlF}_3\text{-0.05 mol\% ZrF}_4$ 熔融塩中, 電析時間を 0.6, 1.2 および 1.8 ks と変化させて電析を行ったときの試料断面の SEM 写真とライン分析結果を示す. 基板上には, Ni_2Al_3 層および NiAl_3 層が生成し, これ

らの表面部に ZrAl_3 と推察される析出物が生成した. また, ZrF_4 を 0.1 mol% 添加した浴中で処理した試料 (Fig. 3) と比較すると ZrAl_3 粒子の大きさが小さくなるが, ZrAl_3 粒子の総析出量には違いが認められなかった.

以上のように, AlF_3 と ZrF_4 を添加した NaCl-KCl 浴中で, Al と Zr の同時電析を行った場合, 浴中に添加する ZrF_4 濃度を 0.1 および 0.05 mol% まで減少させることによって表面部に Zr を含む Ni アルミナイド表面層が形成されることがわかった.

Fig. 4 Cross-sectional micrograph and X-ray line scanned profiles of Ni, Al and Zr across Ni specimen after Al and Zr electrodeposition in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% ZrF_4 at -1.7 V for (a) 0.6 ks, (b) 1.2 ks and (c) 1.8 ks.

Fig. 5 Mass change-cycle number curves of Ni specimens with and without Al-Zr deposits formed by electrodeposition at -1.7 V for 1.8 ks in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 3.5, 0.1 and 0.05 mol% ZrF_4 during cyclic oxidation at 1423 K in air.

3.2 コーティング試料の耐サイクル酸化性

Fig. 5 に, 3.5 mol% AlF_3 と ZrF_4 を 3.5, 0.1 および 0.05 mol% 添加した浴中で 1.8 ks 電析処理を施した試料 (Fig. 2 (c), Fig. 3(c), Fig. 4(c)) の 1423 K, 大気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す. 比較のために, 未処理試料および ZrF_4 を添加しない浴中で Al のみを電析した試料の結果も合わせて示す. Al のみ電析した試料では, Al の電析を -1.4 V で 3.6 ks 行った. このとき生成したコーティング層は Ni_2Al_3 から成り, 厚さは約 $50\text{ }\mu\text{m}$ だった. Fig. 5 より, 未処理試料ではサイクル数の増加とともに酸化増量が大きく増加したことがわかる. Al のみを電析した試料では, 30 サイクル付近から徐々に酸化増量が増加し, 60 サイクルで表面スケールの剥離に伴う質量減少を示した. 3.5 mol% ZrF_4 を添加した浴中で電析した試料は, 酸化の初期に急激な酸化増量を示し, 5 サイクル以降, 表面スケールの剥離による質量減少を示した. これに対し, 0.1 および 0.05 mol% ZrF_4 を添加した浴中で電析した試料では, 酸化増量は小さく耐サイクル酸化性は良好であった.

Fig. 6 に, 3.5 mol% AlF_3 と 0.05 mol% ZrF_4 を添加した浴中, 0.6, 1.2 および 1.8 ks, 電析処理を施した試料 (Fig. 4) の 1423 K, 大気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す. 各電析時間の試料とも酸化増量は小さく, 酸化増量の大きな変化は観察されなかった.

Fig. 7 に, 良好な耐サイクル酸化性を示した, 3.5 mol% AlF_3 と 0.05 mol% ZrF_4 を添加した浴中で Al と Zr の同時電析を施した各試料 (Fig. 6) の 100 サイクル酸化試験後の断面の SEM 写真とライン分析結果を示す. 各試料表面には, 厚

さの薄いスケールが下地金属と密着性良く生成したことがわかる. EPMA 分析より, 電析時間 0.6 ks の試料では Al と Ni から成るスケールが生成し, 電析時間 1.2 および 1.8 ks の試料では主に Al から成るスケールが生成したことがわかる. X線回折により, 0.6 ks の試料では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と NiAl_2O_4 , 1.2 および 1.8 ks の試料では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ がスケール構成物としてそれぞれ同定された. また, 電析時間が長くなると, スケールは下地金属に対して凹凸に入り込む形態が顕著になっている. このような下地金属との密着性に優れた主に Al_2O_3

Fig. 6 Mass change-cycle number curves of Ni specimens with Al-Zr deposits formed by electrodeposition in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% ZrF_4 during cyclic oxidation at 1423 K in air.

Fig. 7 Cross-sectional micrographs and X-ray line scanned profiles of Ni, Al, Zr and O across Ni specimens with Al-Zr deposits in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% ZrF_4 at -1.7 V for (a) 0.6 ks, (b) 1.2 ks and (c) 1.8 ks after cyclic oxidation test of 100 cycles at 1423 K in air.

から成るスケールの生成により、これら試料の耐サイクル酸化性が向上したものと考えられる。コーティング層中の Al 濃度は、酸化試験前の 60~75 at% から 10~15 at% まで低下したことがわかる。このようなコーティング層中の Al 濃度の低下は、表面酸化物の剥離と修復による Al の消費とコーティング層中の Al の基材 Ni への拡散に因ることが考えられる。しかし、サイクル酸化試験を通して表面酸化物の剥離はほとんど観察されなかった。したがって、コーティング層中の Al の低下は、コーティング層中の Al が基材 Ni 中へ拡散したことによると考えられる。

Fig. 8 に、Fig. 7(c) のスケールを高倍率で観察した結果を示す。これより Zr 酸化物粒子がアルミナスケール中に含有されていることがわかった。X 線回折結果より、この Zr 酸化物粒子は ZrO_2 と推察される。

Fig. 9 に、Al のみ電析した試料の 100 サイクル酸化後の試料断面と EPMA によるライン分析の結果を示す。Al のみ電析した試料では、スケールは局部的に剥離していたが、Fig. 9 には試料表面に付着していたスケールを観察した結果を示す。スケールが付着した部分では、厚いスケールの生成が認められた。EPMA 分析および X 線回折より、このスケールは NiO と同定された。このような厚い NiO スケールの形成は、サイクル酸化試験においてこの試料の酸化増量がサイクル数の増加とともに増大したことに対応している。Al のみ電析した試料において NiO スケールが生成するのは、熱サイクル下において Ni アルミナイド表面層上に生成する Al_2O_3 スケールに多くの欠陥が導入され、この修復に Ni アルミナイド中の Al が多く消費されたこと、および Ni アルミナイド表面層から下地 Ni へ Al の拡散が起こることによって Ni アルミナイド表面層中の Al 濃度が減少したことによると考えられる。

コーティング層の表面部に含まれる Zr の効果を調べるた

Fig. 8 Cross-sectional micrographs of Ni specimen with Al-Zr deposits in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% ZrF_4 at -1.7 V for 1.8 ks after cyclic oxidation test of 100 cycles at 1423 K in air.

めに、良好な耐サイクル酸化性を示した、Zr と Al の同時電析試料と Al のみ電析した試料の初期酸化のスケール形態を調べた。Fig. 10 に Al のみ電析した試料の 3 サイクル酸化後の試料断面を示す。スケールと下地金属界面に局部的にクラックが観察され、さらにスケール中にもクラックの発生が認められる。このようなクラックの修復に Ni アルミナイド中の Al が多く消費されたと考えられる。Fig. 11 に、3.5 mol% AlF_3 と 0.05 mol% ZrF_4 を添加した浴中、1.8 ks 電析処理を行った試料の 1 サイクル酸化後の断面写真とライン分析の結果を示す。コーティング層における Al 濃度は、酸

Fig. 9 Cross-sectional micrographs and X-ray line scanned profiles of Ni, Al, Zr and O across Ni specimen with Al deposits in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at -1.4 V for 3.6 ks after cyclic oxidation test of 74 cycles at 1423 K in air.

Fig. 10 Cross-sectional micrographs of Ni specimen with Al deposit in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 at -1.4 V for 3.6 ks after cyclic oxidation test of 3 cycles at 1423 K in air.

Fig. 11 Cross-sectional micrographs and X-ray line scanned profiles of Ni, Al, Zr and O across Ni specimen with Al-Zr deposits formed by electrodeposition in the NaCl-KCl melt containing 3.5 mol% AlF_3 and 0.05 mol% ZrF_4 at -1.7 V for 1.8 ks after cyclic oxidation test of 1 cycle at 1423 K in air.

化試験前に比べ減少し、約 35 at% となった。この減少は、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。コーティング層表面全体には、薄い Al_2O_3 から成るスケールが生成していた。スケール直下には、白く見える粒子が観察される。この粒子は、EPMA による点分析により ZrO_2 と推定される。酸化試験前、Ni アルミナイド層表面部に生成していた ZrAl_3 から成ると推察された析出物は、観察されなかった。この結果は、この析出相が 1423 K の酸化温度では不安定で 3.6 ks の酸化過程で消失したことを示している。したがって、析出相中の Zr は 3.6 ks の酸化過程で Ni アルミナイド表面層の表面部に拡散したことが推定される。この写真で認められる Al_2O_3 スケール直下の ZrO_2 粒子は、Ni アルミナイド表面部に析出した ZrAl_3 の Zr あるいは表面部に固溶した Zr が 1 サイクルの酸化過程で酸化生成したものと考えられる。酸化時間の経過により Al_2O_3 は ZrO_2 粒子を取り囲むように成長し、最終的に Fig. 8 に示すような ZrO_2 粒子が Al_2O_3 スケール中に含有される形態になると考えられる。

以上述べてきたように、Ni アルミナイド膜の表面部に析出した Zr 化合物は酸化過程で Ni アルミナイド表面部の Zr 濃度を高め、生成する Al_2O_3 皮膜の密着性を向上させると考えられる。活性元素の添加による Al_2O_3 皮膜の密着性向上の機構については、皮膜の釘付け機構^{9,10}、皮膜/下地金属界面における空孔消滅機構¹¹の他、活性金属が酸化物粒子あるいはイオンとして皮膜中に含有され、皮膜の成長機構を変化させる機構¹²、皮膜の塑性変形能を向上させる機構¹³が提案されている。本研究結果は、Zr を含む Ni アルミナイド層においては皮膜/下地金属界面にボイドが発生しないこと、スケールが釘付け形態となること、 ZrO_2 が酸化皮膜中

に含有されたことから、どの機構が支配的であるかは特定できなかった。Zr による Al_2O_3 皮膜の密着性向上の機構については、今後、より詳細な検討を行う予定である。

最後に耐サイクル酸化性に有効な Zr 電着量とこれを満たす電析条件について考察する。Chang ら²⁾は、 Ni_3Al に Zr を 0.3~0.8 at% 添加すると Ni_3Al の耐サイクル酸化性は改善し、Zr を 0.8 at% 以上添加すると逆に耐サイクル酸化性が悪くなることを報告している。彼らは、Zr を 0.8 at% 以上添加することにより耐サイクル酸化性が悪くなる理由を Al_2O_3 を主体としたスケール中において ZrO_2 の含有割合が増加することにより因としている。著者らは、前報⁸⁾で Zr 電析後、Ni と Al の電析により Zr を少量含む Ni アルミナイド表面層を形成し、この層の耐サイクル酸化性を調べた。この結果、Zr 電析量を多くし、Ni アルミナイド中に Zr 添加量を増加させた場合、アルミナスケールが厚く成長し、スケール中に ZrO_2 が多く含まれることを示した。また、この場合に生成したスケールが剥離した形跡を呈していた。このように Ni アルミナイド中への Zr 添加量の増加はスケール中への ZrO_2 の含有割合を増大させ、スケール成長を促し、さらにはスケールの剥離を導く。 Al_2O_3 スケール中に ZrO_2 が多く含有される場合、 Al_2O_3 と ZrO_2 との成長速度の違いによりスケール中に応力が発生し、この応力は熱応力と相乗してスケールの剥離を導くと考えられる。以上の理由により、Ni アルミナイド中へ所定量以上の Zr の添加は Ni アルミナイドの耐サイクル酸化性を低下させると考えられる。本実験で行った Al と Zr の同時電析では、浴中に添加した ZrF_4 が 0.1 および 0.05 mol% と少ない場合には、形成された Ni アルミナイド表面層の表面部に ZrAl_3 粒子の析出が認められた。この粒子は酸化試験の初期に分解、消失し、Zr は Ni アルミナイド表面層中に拡散した。このような試料は、Fig. 5 に示したように、高い耐サイクル酸化性を示した。したがって、これらの試料では、Ni アルミナイド表面部における Zr 濃度が耐サイクル酸化性に適切なものであったと推察される。一方、浴中への ZrF_4 添加量が 3.5 mol% の場合には、Ni アルミナイド層が形成されない (Fig. 2) ため、純 Ni と同様のサイクル酸化挙動を示した。浴中への ZrF_4 添加量が 0.05 mol% の試料では、電析時間に依存することなく、高い耐サイクル酸化性を示した (Fig. 6)。これは、電析時間に依存することなく、Ni アルミナイド層表面部に少量の ZrAl_3 粒子が析出し、表面部の Zr 濃度が耐サイクル酸化性に適切だったことに因ると考えられる。以上のように、Al と Zr の同時電析においては浴中に添加する ZrF_4 の量を 0.05 および 0.1 mol% と少なくすることにより、耐サイクル酸化性に優れた Ni アルミナイド表面層が形成することがわかった。

4. 結 言

Al と Zr の同時電析により金属 Ni 上に Zr を含む Ni アルミナイド層の形成を試み、この層で被覆された Ni の耐サイクル酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 と 3.5 mol% の ZrF_4 を添加した浴で Al と Zr の同時電析を試みたが、Al と Zr はは

とんど電析されず、電析層は観察されなかった。これに対して、浴中への ZrF_4 の添加量を 0.05 mol% まで減少して Al と Zr の同時電析を行うと、 Ni_2Al_3 層および NiAl_3 層から構成される電析層が生成し、電析層表面部に ZrAl_3 から成ると推察される析出物が生成していた。

(2) NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 と 0.05 mol% の ZrF_4 を添加した熔融塩中で Zr と Al の同時電析を行った試料は、1423 K のサイクル酸化試験において、ほとんど質量変化を示さず、極めて高い耐サイクル酸化性を示した。

(3) 高い耐サイクル酸化性を示した、浴中への ZrF_4 の添加量を 0.05 mol% として同時電析した試料では、酸化試験後、下地金属との密着性に優れた Al_2O_3 スケールが生成した。

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) A. S. Kahn, C. E. Lowell and C. A. Barrett: J. Electrochem. Soc. **127**(1980) 670-678.
- 2) T. T. Chang, Y. C. Pan and T. H. Chuang: J. Alloy. Compd. **243**(1996) 126-132.
- 3) B. A. Pint: Oxid. MET. **45**(1996) 1-37.
- 4) J. A. Haynes, B. A. Pint, K. L. More, Y. Zhang and I. G. Wright: Oxid. MET. **58**(2002) 513-544.
- 5) K. Kurokawa, S. Kawata, A. Yamauchi, S. Watanabe and T. Narita: Report of 123rd Committee on High Temperature Metals and Alloys, Japan Soc. for Promotion of Science **46**(2005) 311-316.
- 6) M. Hara, Y. Matsuda, M. Fukumoto and T. Narita: Oxid. MET. **70**(2008) 295-306.
- 7) M. Fukumoto, T. Suzuki, M. Hara and T. Narita: Mater. Trans. **50**(2009) 335-340.
- 8) M. Fukumoto, T. Endou, Y. Matsuda, M. Hara and T. Narita: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 1075-1079.
- 9) E. J. Felten: J. Electrochem. Soc. **108**(1950) 490-495.
- 10) B. Lustman: Trans. Metall. AIME **188**(1950) 995-996.
- 11) J. L. Tien and F. S. Pettit: Metall. Trans. **3**(1972) 1587-1599.
- 12) C. M. Cotell, G. Y. Jurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell and M. J. Graham: Oxid. MET. **34**(1990) 173-200.
- 13) J. M. Francis and J. A. Jutson: Corros. Sci. **8**(1968) 445-449.