Al 拡散浸透処理材の高温耐食性の交流 インピーダンス法による評価*

武 成 祥[†] 西 方 篤^{**}
水 流 徹^{**} 武 井 厚^{***}

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 10 (1992), pp. 1161-1167

Evaluation of High Temperature Corrosion Resistance of Al Diffusion Coatings by AC Impedance Method

Chengxiang Wu*, Atsushi Nishikata*,
Tooru Tsuru* and Atsushi Takei**

*Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo

**National Research Institute for Metals, Tokyo

AC impedance technique has been applied to the evaluation of corrosion resistance of high temperature protective Aluminized coatings in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K. The monitoring of corrosion behavior was conducted by the continuous measurement of impedance at 10^{-2} Hz. These data reveal that the substrate materials have a great effect on the corrosion resistance of Al coatings. Also, it is found that the corrosion resistance of Al coatings can be improved by preoxidation. The results from AC impedance measurements were well correlated with the results of SEM surface observation. On the basis of the obtained impedance characteristics, a simple model of equivalent circuit has been set up to explain the corrosion process of Al coating. The AC impedance method is shown to be a useful tool for the evaluation of molten salt corrosion.

(Received April 27, 1992)

Keywords: aluminized coating, impedance, molten salt corrosion, sodium sulfate, corrosion monitoring, equivalent circuit

I. 緒 言

高温腐食とは、燃料中に微量に含まれる不純物(S, V, アルカリ金属など)が熔融状態の燃焼灰(熔融アルカリ硫酸塩, 熔融アルカリ塩化物, 熔融バナジウム酸化物など)としてボイラ, ガスタービンなどの高温部に付着することにより材料の腐食が加速される現象であり, 高温環境で使用する材料にとって重大な問題である。1960年代からガスタービンの効率の向上のため, 作動温度を上昇させる傾向にあり, 材料にとってより過酷な環境になりつつある。このような環境で用いられる耐熱合金は優れた化学的特性(耐高温酸化性, 耐高温腐食性)および機械的特性(高温強度やクリープ特性など)を有する必要がある。しかしながら, 前者に有効な合金元素は後者に悪影響をおよぼす場合が多く, このことが高温材料の開発を困難にしている原因の一つである。例えばCrなどはその典型的な元素であ

る。このため, 最近では機械的特性を失わずに合金の耐食性を向上させるため高温耐食性コーティングの開発が盛んに行われ, 実用化されつつある。

現在行われている高温コーティングの評価は, 燃焼試験あるいは腐食灰塗布試験によるコーティング材の保護性の評価と, 熱サイクル下での基材とコーティングとの密着性の評価により行われている。いずれの評価も試験後の表面観察によるものであり, 定量的な評価方法は確立していないのが現状である。そこで, 迅速かつ定量的な評価法の開発が必要とされている。

著者らは交流インピーダンス法による耐熱合金の高温耐食性の評価を試み, 低周波数のインピーダンス(10^{-2} Hz)の逆数が腐食重量減から得られた腐食速度と良い相関があることを報告した⁽¹⁾。そこで本研究では, 拡散浸透処理により生成したAlコーティング材を用い, 交流インピーダンス法によりその劣化過程を追い, 耐食性の評価の可能性を検討する。

* 1992年4月日本金属学会春期大会において一部発表

** 東京工業大学工学部金属工学科

*** 金属材料技術研究所

† 東京工業大学大学院生

拡散浸透処理法により得られた Al コーティング材のコーティング層は Al の基材内部への拡散と基材にある金属元素の表面への拡散により形成される。したがって、基材にある合金元素はコーティング層にも存在する場合が多いため、基材の種類によりコーティング層の組成、基材との密着性、さらにコーティング層の表面にできた酸化皮膜の性質も大きく異なることが多い。そこで Al コーティング材の高温耐食性に及ぼす基材の影響および前酸化処理の影響についても併せて検討する。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

4 種類の基材 Incoloy 800, Inconel 600, Ni と SS41 を用いた。その組成を Table 1 に示す。各試料は $100 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の板状に切り出し、表面を 1200 番までエメリー紙で研磨し、アセトンで超音波洗浄後、コーティング処理を行った。

Al コーティングはパックセメンテーション法で作製した。試料を一定組成の粉末 (Al: 20 mass%, Al_2O_3 : 75 mass%, NH_4Cl : 5 mass%) 中に入れて、約 12 h Ar ガスを流し、その後 1073 K まで温度を上げ、2 h 拡散浸透処理を行った。一部の試料は拡散処理後に予備酸化処理を行った。

Table 1 Chemical compositions of base materials of Al coatings in mass%.

	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	C
Incoloy 800	>39.5	30~35	19~23	<1.5	<1.0	
Inconel 600	6~10	>72	14~17	<1.0		<0.15
Ni	99.7					

2. インピーダンス測定セル

Fig. 1 は本実験に用いた電気化学セルの模式図である。腐食灰(電解浴)として等モルの Na_2SO_4 - Li_2SO_4 熔融塩を用いた。測定温度は 973 K である。混合塩はアルミナタンマン管(高さ 150 mm, 内径 35 mm)に入れ、473 K で約 12 h 乾燥処理を行った後、空気雰囲気中で測定温度まで昇温した。測定直前に空気で 10 min バブリングを行い、測定はすべて大気開放下で行った。混合塩の量は約 63 g とした。

試料極にはニッケルのリード線を溶接して、アルミナ保護管で被覆した。試料と管の間の隙間はアルミナセメントで密封した。試料表面積は熔融塩中に浸漬している部分とした。交流インピーダンス測定は二電極法により行った。インピーダンス測定終了後に三電極法により分極曲線の測定を行った。参照極はムライト一端閉管(外径 3.5 mm)を

Fig. 1 Cell for electrochemical measurements.

隔壁とした Ag_2SO_4 (0.1 mol)- $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{SO}_4$ 熔融塩に Ag 線を浸漬したものである。本文中の電位はすべて Ag/Ag^+ (0.1 mol) 電極電位基準で示す。

3. 交流インピーダンス測定

周波数応答解析器 (FRA), ポテンショスタットにより $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ の周波数範囲で各試料のインピーダンスの経時変化を測定した。入力電圧の振幅は 10 mV である。腐食速度のモニタリングは 10^{-2} Hz のインピーダンスを自動的に連続測定することにより行い、測定データをフロッピーディスクに記録した。

III. 結 果 と 考 察

1. Al コーティング材のインピーダンス特性

Al コーティング材のインピーダンスの経時変化の典型的な例を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。Fig. 2 が耐食性が最も優れていた Inconel 600 基材、Fig. 3 が耐食性が最も劣った Ni 基材のインピーダンスのボード線図である。ボード線図から Al コーティング/熔融塩界面は Fig. 2 中の等価回路で表せることがわかる。一般に、材料の高温耐食性は表面に形成される酸化皮膜 (Al コーティング材では Al_2O_3) の保護性により決定される。よって、等価回路中の抵抗成分 (R_f) および容量成分 (C_f) はそれぞれ酸化皮膜の抵抗およびその容量と考えられる。以後、 10^{-2} Hz におけるインピーダンス $|Z|$ を R_f とする。

Inconel 600 基材の場合、浸漬 5 min で $0.11 \Omega \text{ m}^2$ であった皮膜抵抗 R_f は 16 h 後には 10 倍の $1.1 \Omega \text{ m}^2$ となり、酸化皮膜の保護性が増していることがわかる。また、皮膜容量 C_f は $6.3 \times 10^{-2} \text{ F/m}^2$ から $4.1 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ と約 1/10 となる。これは保護性の良い酸化皮膜が成長し厚さを増してい

Fig. 2 Changes in impedance characteristics for Al coated Inconel 600 with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K.

Fig. 3 Changes in impedance characteristics for Al coated Ni (99.7%) with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K.

ることを意味する。SS41 基材および Incoloy 800 基材のインピーダンス挙動も、その絶対値は異なるものの同様な経時変化を示した。

一方、Ni 基材の場合は他の基材と異なり、時間の経過とともに全周波数域でインピーダンスが小さくなった。結果を Fig. 3 に示す。浸漬初期は Inconel 600 のインピーダンス挙動と類似しているが、時間の経過とともに中間周波数域でのインピーダンスの減少が顕著であった。これは表面のコーティング層の劣化とともに、下地の Ni のインピーダンス挙動も一緒に現れるためと思われる。以前報告した合金材料ではこのような複雑なインピーダンス挙動⁽²⁾は観察されていない。インピーダンスが小さくなることは初期に形成される酸化皮膜の保護性が時間とともに失われていくことを示す。インピーダンスの変化は他の合金に比較してかなり複雑である。

Fig. 4 に Inconel 600 基材の腐食前後の表面および断面写真を示す。腐食後のコーティング層の表面は全体的に多少凹凸ができていますが、激しい腐食には至っていない。一方、腐食後の Ni 基材の表面には局部的に腐食した部分が多数観察され、腐食面から内部に向かって微細な割れが入っているのがわかる (Fig. 5)。以上の SEM 観察結果はインピーダンス法による耐食性評価の妥当性を裏付けるものである。

2. 耐食性に及ぼす基材の影響

各コーティング材の 10^{-2} Hz のインピーダンス R_f の経時変化を Fig. 6 に示す。これらの試料はすべて Al コーティング後に 973 K の酸素雰囲気中で 1 h 予備酸化を行ったものである。基材が Incoloy 800 の Al コーティング材の R_f は 5 h の浸漬ではほとんど変化がなく、4 種類のコーティング材の中で最も大きい値を示した。基材が Inconel 600 の場合は、浸漬初期に Incoloy 800 よりやや大きい値を示すが、5 h 後にはほぼ同じ値となった。一方、Ni 基材では浸漬初期の R_f は他の合金とほぼ同じ値であったが、時間の経過とともに徐々に小さくなり、5 h 後にはほぼ初期値の $1/10$ となり、SS41 基材よりもさらに小さな値を示した。5 h 後の耐食性は、 $\text{Ni} < \text{SS41} < \text{Inconel 600} < \text{Incoloy 800}$ の順で良くなった。以上のモニタリング結果により、同じ条件下で得られた Al コーティング材の耐食性は基材の違いにより大きく異なることが明らかになった。予備酸化を行っていない試料でも基材の影響に関して同様な結果が得られた (Fig. 8)。

Fig. 7 に 5 h 浸漬後の分極曲線を示す。各試料は Al コーティング後、973 K の酸素雰囲気中で 1 h 予備酸化されたものである。コーティング材の浸漬電位は基材の合金のものより卑な方向にシフトし、Al の腐食電位に近づいている。カソード分極挙動が基材によりほとんど変わらないのに対し、アノード分極挙動は基材により大きく異なる。特に、基材が Ni である Al コーティングのアノード

(a)

(b)

(c)

(d)

電流は腐食電位から急激に上昇し、典型的な活性溶解の電流ピークを示した。これは Fig. 5 に示した欠陥部(多孔質酸化皮膜)では保護性のある皮膜が形成されていないことを示唆するものである。不働態保持電流を比較すると Ni 基材では約 10 A/m^2 で、他の基材に比べ 1 オーダー大きい値を示した。一方、Ni 基材以外の Al コーティングは浸漬状態で不働態化していることが分極曲線からわかる。分極結果はインピーダンス測定の結果および SEM 観察の結果とよい対応を示した。

基材に Cr を含むコーティング層は他の基材に比べ高いインピーダンスを示し、さらに熱サイクル試験におけるインピーダンス特性も最も優れていた⁽³⁾。Inconel 600 基材の Al コーティング層の断面を EPMA により線分析した結果、コーティング層中に Cr が存在し、かつコーティング層/基材界面には Cr の濃縮層が形成されていることが確認された。

3. 予備酸化の耐食性に及ぼす影響

Fig. 8 は耐食性に及ぼす予備酸化の影響を調べた結果である。基材は (a) Ni, (b) SS41, (c) Inconel 600 である。それぞれ予備酸化を行っていない試料と 1073 K の酸素雰囲気中で 1 h 予備酸化を行ったものを示した。いずれの試料も予備酸化により耐食性が向上することがわかった。特に、SS41, Inconel 600 では約 1 オーダー向上した。これは予備酸化により保護性の良い Al_2O_3 を主体とした酸化皮膜が形成されるためである。また、973 K で 1 h 予備酸化処理を施した Al コーティング材の結果 (Fig. 6) と比較して、1073 K で予備酸化処理を行ったものの方が耐食性が更に良くなり、予備酸化温度により耐食性が変わることがわかる。

4. Al コーティング材/溶融塩界面の等価回路

高温環境において合金の耐酸化性あるいは耐高温腐食性は表面に形成される酸化皮膜の保護性により支配される。測定されるインピーダンスは Al コーティング上に形成される Al_2O_3 を主体とする酸化皮膜自身の抵抗や容量あるいはその欠陥部の情報を含んでいる。したがって、Al コーティング/溶融塩界面は Fig. 9 のような等価回路で表すことができる。 Z_p は皮膜の健全部のインピーダンスで、酸化皮膜の抵抗 R_f と皮膜の容量 C_f の並列結合で表される。 Z_d はマクロな欠陥部(例えば、Ni 基材の場合 Fig. 5 の多孔質な酸化皮膜が形成される部分)のインピーダンスである。Inconel 600 や Incoloy 800 の Al コーティングのように耐食性の優れた材料ではマクロの欠陥がないことか

Fig. 4 SEM photographs for the surface and cross section of Al coated Inconel 600. (a) and (b): before immersion; (c) and (d): after 5 h immersion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 6 Changes in polarization resistance for Al coatings with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K. Each sample was preoxidized at 973 K for 1 h.

Fig. 7 Polarization curves of Al coatings after 5 h immersion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K. Each sample was preoxidized at 973 K for 1 h.

ら Z_p だけの等価回路となる。一方、Ni 基材のようにマクロな欠陥が存在する場合、 $Z_p \gg Z_d$ となるため測定されるインピーダンスはほとんど欠陥部のインピーダンス (Z_d) となる。Fig. 10 は欠陥部 (多孔質酸化皮膜) の模式図とその等価回路である。Macdonald は多孔質酸化皮膜部インピーダンス挙動を Fig. 10 に示されるような一次元分布定数型の等価回路により解析している⁽⁴⁾。本報も欠陥部を分布型の等価回路により表す。図中 $Z_d(i)$ は欠陥部内の壁面および底部の材料/溶融塩界面の単位長さ当たりのインピーダンスを表し Fig. 10 のようになる。

Fig. 5 SEM photographs for the surface and cross section of Al coated Ni (99.7%). (a) and (b): before immersion; (c) and (d): after 5 h immersion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K.

Fig. 8 The effect of preoxidation on corrosion resistance of Al coatings in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K.

5. Ni 基材の Al コーティングの劣化過程のインピーダンス挙動

Inconel 600 基材のように比較的優れた耐食性を示す材料のインピーダンス挙動は Fig. 2 で示したように単純な集中定数型等価回路 (Z_p) により表されることは直感的にも理解しやすい。一方, Ni 基材のインピーダンス特性は複雑な経時変化を示し, 分布型の等価回路で表す必要がある。ここでは Fig. 10 の等価回路により Ni 基材の Al コーティングのボード線図のシミュレーションを試みる。

実際の腐食状態を考慮して Fig. 10 の中の各パラメーターを設定する際, 次のように仮定した。

(1) Ni 基材のアノード分極曲線が活性溶解を示すことから, ここでは孔底部が最も活性で, 孔口に近づくにつれて皮膜の保護性がよくなることを仮定して, 孔底部で $R_f(i)$ が最小で, 孔口(健全部)に近づくにつれて $R_f(i)$ を大きくした。

$$R_f(i-1) = 2R_f(i) \quad (i=n, n-1, \dots, 2)$$

(2) 酸化皮膜の厚さが孔底部で最小で, 孔口(健全部)に

Fig. 9 Equivalent circuit of Al coating/melt interface. Z_p : impedance of non-deteriorated area; Z_d : impedance of deteriorated area; R_{sol} : solution resistance; R_f : resistance of oxide film; C_f : capacitance of oxide film.

Fig. 10 Schematic illustration and equivalent circuit of deteriorated area. $R_f(i)$: resistance of oxide film in per-unit length; $C_f(i)$: capacitance of oxide film in per-unit length.

近づくにつれて厚くなることを仮定して, 容量 $C_f(i)$ は逆に孔底部で最大で, 孔口(健全部)に近づくにつれて大きくした。

$$C_f(i-1) = C_f(i)/1.4 \quad (i=n, n-1, \dots, 2)$$

(3) 孔径が孔底部に進むにつれて小さくなることを仮定して孔内の溶液抵抗 $R_s(i)$ は孔底部に進むにつれて大きくした。

$$R_s(i) = R_s(n)/(n-i+1) \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

以上の仮定に基づいて Fig. 3 のボード線図のシミュレーションを行った。結果が Fig. 11 および Fig. 12 である。

Fig. 11 Calculated and experimental impedance diagram for Al coated Ni (99.7%) at 10 min after immersion. $R_t(n)=1100 \Omega$; $C_t(n)=45 \mu\text{F}$; $R_s(n)=300 \Omega$; $R_{\text{sol}}=1.5 \Omega$; $n=10$.

Fig. 12 Calculated and experimental impedance diagram for Al coated Ni (99.7%) at 5 h after immersion. $R_t(n)=1000 \Omega$; $C_t(n)=200 \mu\text{F}$; $R_s(n)=15 \Omega$; $R_{\text{sol}}=1.5 \Omega$; $n=10$.

実験値と計算値の形状が良く一致することから酸化皮膜の劣化過程におけるインピーダンス挙動を Fig. 10 の等価回路により表すことができることがわかる。言い替えれば、Ni 基材のインピーダンス挙動の経時変化は表面の酸化皮膜が多孔質の厚い皮膜へと変化していく過程に対応する。

以上の結果から、インピーダンス挙動がコーティング材の実際の腐食状態と定性的には良い一致を示したが、さらに信頼性の高い評価法として確立するためには腐食減量あるいは浸食深さ等との定量的な対応について今後検討する必要がある。

IV. 結 論

973 K の等モル $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 熔融塩における Al コーティング材のインピーダンス特性を測定することにより以下のことが明らかになった。

(1) 低周波数のインピーダンスあるいは全周波数域でのインピーダンス特性をモニタリングすることによりコーティング材の腐食進行過程を追跡することが可能である。交流インピーダンス法は高温耐食性コーティング材の耐高温

腐食性の迅速評価法として多に期待できる。

(2) Al コーティング材の高温耐食性は基材の種類および前酸化処理により大きく変わることが交流インピーダンス法および SEM 観察により確認された。特に Cr 含有量が高い基材の Al コーティングは極めて良い耐食性を示した。

文 献

- (1) C. Wu, A. Nishikata and T. Tsuru: *Proc. 7th APCCC*, Beijing (1991), International Academic Publishers, (1991), 136.
- (2) C. Wu, A. Nishikata and T. Tsuru: *Proc. Int. Symp. on Solid State Chemistry of Advanced Materials*, Tokyo, (1990), Elsevier Science Publishers, (1992), 221.
- (3) 武 成祥, 西方 篤, 水流 徹: 日本金属学会春期大会講演概要, (1992), 465.
- (4) D. D. Macdonald: *Techniques for characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, Ed. by Ravi Varm a and J. R. Selman, (1991), John Wiley & Sons, Inc., (1991), 551.