熱サイクル条件下における Al コーティング材の 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**

*東京工業大学工学部金属工学科

**金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 2 (1993), pp. 170-175

Evaluation of High Temperature Corrosion Resistance of Al Diffusion Coatings under Heat Cycle Conditions Using 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

The chemical stability and adhesiveness of Al diffusion coatings to the substrate have been evaluated under heat cycle conditions by AC impedance techniques. The heat cycle test was conducted by exposure to alternate condition of immersion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K and water quenching. The corrosion rate of Al diffusion coatings was monitored when the samples were immersed in the melt. The corrosion rate of Al coating on Ni was greatly accelerated by heat cycles, while Al coating on Inconel 600 showed a very good corrosion resistance and adhesiveness to the substrate even in such severe conditions, probably due to the existence of Cr in the coating layer. The results of monitoring of corrosion rate were well correlated with that of SEM observation of corroded surface. The AC impedance method is considered to be very useful for the rapid evaluation of hot corrosion resistance of coatings under the heat cycle conditions.

(Received July 29, 1992)

Keywords: aluminum diffusion coating, impedance, hot corrosion, sodium sulfate, corrosion monitoring, heat cycle, Inconel 600, nickel, SS41

I. 緒 言

耐熱合金の高温強度を劣化させずに、その高温耐食性を改善するため、プラズマ溶射、PVD、CVD、拡散処理など様々な耐熱コーティングが試みられている。優れたコーティング材の条件は、(1)高温環境でのそれ自身の化学的安定性、および(2)基材との優れた密着性、の両者を満足する必要がある。現在、前者の評価は酸化試験後あるいは腐食灰による塗布試験後の表面観察により行われている。また、後者に関しては、熱サイクル試験後のコーティング層の剝離状態を調べることにより行われている。近年、アコースティック・エミッション法による熱サイクル試験中でのコーティング層の割れや剝離の評価も試みられている⁽¹⁾。しかしながら、これらの評価法は必ずしも迅速かつ定量的な評価方法とは言えず、新しい評価方法の開発が望まれている。著者らは耐熱合金の高温腐食特性の評価に交流インピーダンス法が有効であることを報告した⁽²⁾⁽³⁾。さらに、コー

ティング材の評価に同手法を適用し、熔融塩浸漬中におけるコーティング材の劣化過程が捉えられることを報告した⁽⁴⁾。しかしながら、前述したようにコーティング材の評価はその化学的安定性の評価のみでは十分でない。そこで本研究においては、熱サイクル過程におけるコーティング材の劣化過程を交流インピーダンス法によりモニタリングし、その化学的安定性と密着性の評価を同時に行い、コーティング材の高温耐食性の迅速評価法としての可能性を検討する。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作製

Inconel 600, Ni および SS41 を基材として用いた。基材の化学組成を **Table 1** に示す。各試料は $100 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ に切り出し、表面を1200番エメリー紙で研磨し、アセトンで超音波洗浄後、バック・セメンテーション法により Al コーティングを行った。粉末組成は(Al: 20 mass%, Al_2O_3 : 75 mass%, NH_4Cl : 5 mass%)で、1073 K の Ar ガス雰囲気中で 2 h 拡散

† 1992年4月日本金属学会春期大会において一部発表

†† 東京工業大学大学院生

Table 1 Chemical compositions of base materials of Al coatings.

	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	C
Inconel 600	6~10	>72	14~17	<1.0		<0.15
Ni	0.01	99.7		0.01	0.01	0.005
SS41	bal	0.1	0.2	0.19	0.04	0.032

浸透処理を行った。処理後、試料をアセトンで超音波洗浄し、1073 K の酸素雰囲気中で 1 h 予備酸化処理を行い測定に用いた。得られたコーティング層の厚さは約 30-40 μm であった。

2. 熱サイクル条件およびインピーダンス測定

熱サイクル試験は、973 K 等モルの $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 熔融塩中に 1800 s 浸漬後、約 60 s 水冷、表面の水を除去した後、再び 973 K の熔融塩中に浸漬する。これを 1 サイクルとし、10 サイクル繰り返した。

交流インピーダンス測定は二電極法により行った。測定の周波数範囲は 10^{-2} Hz- 10^5 Hz で、入力電圧の振幅は 10 mV である。

著者らは前報で $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 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検討した⁽⁴⁾。Al コーティング材/熔融塩界面は一次元の定数型の等価回路で表すことができる。低周波数側のインピーダンスは高温耐食性を決める表面に形成される酸化皮膜の抵抗を表す。即ち、低周波数のインピーダンスが高いコーティング材は、その表面に欠陥の少ない保護性酸化皮膜を形成することを意味する。よって、低周波数のインピーダンスをモニタリングすることにより材料の高温耐食性の評価が可能となる。本実験の腐食速度のモニタリングでは、熔融塩浸漬中に 10^{-2} Hz のインピーダンスを連続測定し、その逆数を腐食速度の目安とした(以下単に腐食速度という)。

本実験で用いたセルおよび熔融塩の前処理は前報と同様である⁽⁴⁾。

III. 実験結果と考察

1. 腐食速度のモニタリング

Fig. 1, 2 および 3 は熱サイクル条件下での Al コーティングされた Ni, Inconel 600 および SS41 の腐食速度の経時変化である。比較のため熱サイクルをかけない条件での結果を一緒に示した。基材が Ni である Al コーティングの場合、4 回までの熱サイクルでは、その影響はほとんどあらわれていないが、5 サイクル以後では、腐食速度が急激に上昇した。それに対して、熱サイクルをかけていない場合の腐食速度は時間の経過とともに多少大きくなる傾向を示すが、急激な上昇は観察されなかった。一方、Inconel 600 基材の場合、熱サイクル下での腐食速度は熱サイクルをかけていない時の腐食速度より多少大きくなるが、Ni 基材のような加速的な増加は観察されなかった。SS41 基材の場合も、熱サイクルの影響は少なかった。3 種類の基材の 10 サイクル後の腐食速度を比べると、Inconel 600 基材の腐食速度は $0.3 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$ で最も小さく、SS41 基材はそれより約 10 倍大きく $2.47 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$ となった。それに対して、Ni

Fig. 1 Changes in corrosion rate of Al coating on Ni with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under heat cycle conditions. The sample was preoxidized at 1073 K for 1 h.

Fig. 2 Changes in corrosion rate of Al coating on Inconel 600 with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under heat cycle conditions. The sample was preoxidized at 1073 K for 1 h.

Fig. 3 Changes in corrosion rate of Al coating on SS41 with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under heat cycle conditions. The sample was preoxidized at 1073 K for 1 h.

基材の腐食速度は $265 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$ であり Inconel 600 の約1000倍となり、しかも熱サイクル数の増加とともにさらに増大する傾向がある。Ni 基材の場合、熱サイクルのない条件下でもコーティング材の耐食性は低く⁽⁴⁾、熱サイクル下ではその腐食速度がさらに増大することがわかった。

Fig. 4 は Ni 基材上の Al コーティング材の腐食表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。熱サイクルをかけない条件では小さなビットが全面に発生したのに対し、熱サイクル下では表面スケールの大きな剥離が観察され、かなり激しく腐食しているのがわかる。**Fig. 5** に Inconel 600 基材の腐食後の SEM 写真を示す。熱サイクルをかけても表面状態はほとんど変化していない。以上の結果は熱サイクル下での交流インピーダンス法によるコーティング材の耐食性評価が有効であることを裏付けるものである。

2. インピーダンス特性の経時変化

Fig. 6 および **Fig. 7** はそれぞれ Inconel 600 基材および Ni 基材上の Al コーティングのインピーダンス特性におよぼす熱サイクルの影響を示す。Inconel 600 基材のインピーダンス挙

(a)

(b)

Fig. 4 SEM photographs for the surface of Al coatings on Ni after 5 h immersion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K. (a): no heat cycle; (b) with heat cycle.

(a)

(b)

Fig. 5 SEM photographs for the surface of Al coatings on Inconel 600 after 5 h immersion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K. (a): no heat cycle; (b) with heat cycle.

動は、熱サイクルによる影響はほとんど見られない。一方、Ni 基材では熱サイクルにより全周波数領域でインピーダンスが低下し(例えば、10サイクル後の Ni 基材の 10^{-2} Hz のインピーダンスは初期値より約3オーダー小さくなっている。)、それに対応して位相差の最大値の位置も高周波数側から低周波数側に移り、分布定数型の挙動を示す⁽⁴⁾。これは表面の酸化皮膜が厚い多孔質皮膜へ変化することを意味する。

3. 1 サイクル中のインピーダンス変化

前節では全サイクルでの腐食速度の経時変化を示したが、ここでは1サイクル中でのインピーダンス挙動の変化を検討する。**Fig. 8** は Ni 基材の1回目の水冷後再び熔融塩に浸漬した場合のインピーダンス挙動の変化である。それぞれ再浸漬後2 min, 12 min, 30 min 後に測定を開始したものである。全周波数領域で時間とともにインピーダンスが減少していることがわかる。これは急冷によりコーティング層中に導入された欠陥を起点として腐食が進行していることを示唆する。Inconel 600 基材の結果を **Fig. 9** に示すが、Ni 基材と異なり、水冷、再浸漬後も殆どインピーダンス挙動に変化はなかった。

Fig. 6 Changes in impedance characteristics for Al coating on Inconel 600 with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under heat cycle conditions.

Fig. 8 Changes in impedance characteristics for Al coating on Ni in the second heat cycle.

Fig. 7 Changes in impedance characteristics for Al coating on Ni with time in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ melt at 973 K under heat cycle conditions.

Fig. 9 Changes in impedance characteristics for Al coating on Inconel 600 in the second heat cycle.

4. 耐食性に及ぼす基材の影響

Al コーティング材自身の耐食性およびその基材との密着性が基材の違いによって異なる原因を調べるため、X線回折およびX線マイクロアナライザー(EPMA)によりコーティング層の分析を行った。X線回折結果から Inconel 600 と Ni 基材のいずれの場合もコーティング層は主に NiAl であることがわかった。ただし、Fig. 10 に示すように Inconel 600 基材ではコーティング層中に Cr が固溶しており、コーティング/基材界面に Cr が濃縮していることが EPMA の分析結果からわかった。一方、SS41 基材の場合はコーティング層は主に Al_3Fe_2 と FeAl_2 である。しかも、Ni (Fig. 11) と Inconel 600 基材の場合の Al がコーティング層にほぼ均一に分布しているのに対して、SS41 基材ではコーティング層の表面から金属内部に向かって、Al の濃度がだんだん低くなり、Fe の濃度が大きくなる

Fig. 10 SC (sample current) micrograph and concentration profiles along a line of traverse on the cross section of Al coating layer (base: Inconel 600).

ことが EPMA の分析からわかった (Fig. 12).

Ni および Inconel 600 合金上に生成する NiAl 金属間化合物は韌性に劣り、急熱急冷の熱サイクルがかかる環境では処理層に縦型のクラックが生じるのに対し、Cr がコーティング層中に存在すると割れの発生が少なくなることが報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。したがって、Inconel 600 基材が Ni 基材より優れた耐食性を示す理由としては、熱サイクルにより発生した割れの数が少ないこと、さらに、割れが発生して保護性酸化皮膜が破壊されたとしてもコーティング層中に Cr が存在するため酸化皮膜の修復が速いためと考えられる。

SS41 基材の場合、表面に Al が多いため、生成する酸化皮膜

Fig. 11 BSE (back scattering electron) micrograph and concentration profiles along a line of traverse on the cross section of Al coating layer (base: Ni).

Fig. 12 Secondary electron micrograph and concentration profiles along a line of traverse on the cross section of Al coating layer (base: SS41).

は Al_2O_3 を主体とするものと考えられ、耐食性が低い基材の影響を受けず、高い耐食性を示したものと思われる。さらに、コーティング層を構成する元素 (Al と Fe) に濃度勾配が存在し、コーティング層と基材界面に急激な組成変化がないため、コーティング材の耐熱衝撃性も大きいと考えられる。

IV. 結 論

拡散浸透処理により作成された Al コーティング材の高温耐食性およびその基材との密着性の評価を、熱サイクル腐食試験 (熔融硫酸塩浸漬 ⇄ 水冷) により行った。浸漬時に測定されたコーティング材のインピーダンスは腐食後の表面観察結果とよく対応しており、交流インピーダンス法によるコーティング材の劣化を定量的に評価することが可能であることがわかった。今後、交流インピーダンス法と熱サイクル試験の組合せは、他の方法 (プラズマ溶射, PVD, CVD など) により作成された各種

耐熱コーティングの高温耐食性の迅速評価方法として期待できる。

文 献

- (1) 中平 宏, 原田良夫: 第38回腐食防食討論会予稿集, (1991), C-102, 173.
- (2) C. Wu, A. Nishikata and T. Tsuru: *Proceedings of 7th Asia and Pacific Corrosion Control Conference*, Beijing (1991), International Academic Publishers, (1991), 136.
- (3) C. Wu, A. Nishikata and T. Tsuru: *Proceedings of the Workshop on High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, Tokyo, Japan, 1990. as part of the International Symposium on Solid State Chemistry of Advanced Materials, Elsevier Science Publishers, (1991), 221.
- (4) 武 成祥, 西方 篤, 水流 徹, 武井 厚: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1161.
- (5) 武井 厚, 内野 勉, 新居和嘉, 山崎道夫: 防食技術, **31**(1982), 218.
- (6) 武井 厚: 防食技術, **39**(1988), 335.