

溶融硫酸塩におけるNi基Alプラズマ溶射 コーティング材の劣化機構

武 成祥・富田賢司・奥山 優

Degradation mechanism of Ni based Al plasma spray coatings in molten sulfate salts

Chengxiang WU, Kenji TOMIDA, Masaru OKUYAMA

ABSTRACT

The anodic polarization and AC impedance measurements were conducted in 50mol%Na₂SO₄-50mol%Li₂SO₄ molten sulfates for Ni based Al plasma spray coatings at 923-1073K. It was found that the corrosion resistance of Ni based Al plasma spray coatings was very poor. The results obtained from polarization measurement were well correlated with that from AC impedance monitoring. SEM observation showed that accelerated corrosion occurred between coating layer and the Ni substrate. The existence of sulfur was confirmed at coating layer/Ni substrate interface by EDX analysis. The degradation mechanism of Ni based Al plasma coatings was discussed.

1. 緒言

機械的な特性を失わずに耐熱合金の高温耐食性を向上するため、耐食性コーティングの研究開発が盛んに行われている。合金の場合と違って、コーティング材の耐食性がいろんな要素に左右される。まず、コーティング層自身の耐食性である。例えば、耐食性が良いとされている元素にCr、Alなどがある⁽¹⁾。これらの元素の存在によりコーティングの表面に保護性のある酸化皮膜が形成し、耐食性が向上される。しかし、コーティング層自身の耐食性が良くても、コーティング層と基材との密着性が良くないものはいい耐食性コーティング材とは言えない。従って、耐食性コーティング材の場合、コーティング層/基材界面の結合の性質が重要になってくる。プラズマ溶射コーティング材の場合、後処理などを行わない限り、機械的な結合でできた界面が多い。一方、拡散処理法で作製したコーティング材の界面は元素拡散でできたもので、より良い結合性を持っていると思われる。も一つの要素として、コーティング層自身の物理あるいは機械的な性質も非常に重要である。例えば、コーティング層の脆さ、熱応力、多孔質などなどが挙げられる。これらの違いによって同じ腐食環境で耐食性コーティング材は異なる腐食

挙動を示すことも有り得る。

そこで本研究では基材がNiであるAlプラズマ溶射コーティング材の腐食過程を分極測定及び交流インピーダンス測定により検討を行い、SEM観察、X線回折及び元素分析の結果と併せて、コーティング材の劣化に影響を及ぼす様々な要素について調べた。

2. 実験方法

2.1 試料と電解質

Alコーティングの下地として99.7%の純Ni棒を用いた。耐食性を比較するため、15.7%Crを含むNi基耐熱合金Incone 1600も基材として使用した。すべての試料は直径3mm、長さ100mmで、被覆しやすいため、コーティングする側をやすりで円錐状に削った。プラズマ溶射する前に、サンドブラストをかけ、アセトンで超音波洗浄を行った。プラズマ溶射は大気開放中で行った。下地金属の試料を回転装置に取り付け、試料を回転させながら、Al粉末をプラズマ溶射ガンにより試料の表面に吹きつけプラズマ溶射Alコーティング試料を作製した。作製した試料に対して、1073KのArガス雰囲気中で2h拡散処理を行った。

本実験では模擬腐食灰として 50 mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 を用いた。試薬はそれぞれ市販の特級試薬を使用した。約60gの塩をルツボに入れ、673Kで12時間乾燥した後、所定の温度(923~1073K)まで昇温し、溶融した。

2. 2 電気化学測定

コーティング材の耐食性の評価は電気化学測定により行った。二つの方法(分極測定及び交流インピーダンス測定)で測定を行った。すべての測定は大気開放中で行った。

分極測定は三電極法により行った。対極に白金(Pt)板を、照合極にはムライト一端閉管(外径3.5mm)を隔壁とした Ag/Ag^+ 電極 [0.1mol% Ag_2SO_4 - 0.9mol% ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$)] を用いた。本文中の電位はすべて Ag/Ag^+ (0.1mol) 電極電位基準で示す。測定はポテンショスタットとそれを制御するパソコンを用い、腐食電位を測定した後、電位走査法により自動的に腐食電位から +0.5Vまでアノード分極を行った。電位走査速度は1mV/sである。

腐食速度及び溶融塩/コーティング界面の変化を追跡するため、二電極システムにより交流インピーダンス測定を行った。測定周波数範囲は $10^{-2} \sim 10^5$ Hz、振幅は10mVである。腐食速度の測定は 10^{-2} Hzでのインピーダンスのモニタリングにより行った。

2. 3 SEM観察および表面分析

後処理前後また分極及び交流インピーダンス測定前後の試料に対して、X線回折、断面及び表面の電子顕微鏡(SEM)観察、EDXにより元素分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 分極測定の結果

Fig. 1 に温度の異なる 50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 溶融塩における Ni 基 Al コーティング材のアノード分極曲線を示す。1073K の場合、アノード電流は電位が貴な方向にシフトにつれ急激に上昇し、その後緩やかに増大した。973K 及び 923K の場合、分極電流の絶対値が小さくなったが、1073K の場合と同様な分極挙動を示した。各温度下でのアノード曲線を腐食電位まで Tafel 外推し、求められた腐食速度はそれぞれ $8.0 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ (1073K), $2.1 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ (973K), $9.5 \times 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2}$ (923K) となっている。以上のことから、Ni 基 Al コーティング材は浸漬状態

で活性溶解が発生しており、コーティング材表面に保護性の酸化皮膜が形成されていないことが分かる。また、Fig. 1 から、温度が高くなるにつれ、腐食電位が貴な方向に移り、アノード電流及び腐食速度が大きくなっていることが分かる。特に1073Kの場合、典型的なアノード溶解挙動を示し、初期の分極電流値は他の温度でのものより約一桁大きくなっている。

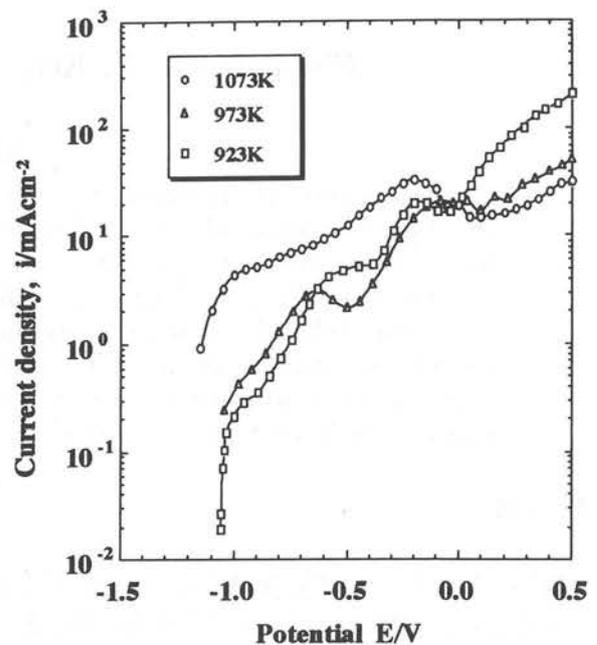


Fig.1 Polarization curves of Al plasma coated Ni in 50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 molten salts, air atmosphere.

耐食性を比較するため、15.7%のCrを含むNi基耐熱合金 Inconel 600 を基材とした Al プラズマ溶射コーティング材についても分極測定を行った。その結果は Fig. 2 に示す。Inconel 600 基材の場合、腐食電位は Ni 基材よりおよそ 200mV 貴な方向にシフトしている。また、アノード分極曲線に急激な電流上昇が観察されず、浸漬状態で不動態化していることが明らかになった。腐食速度は $4.0 \times 10^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$ となり、同じ条件下の Ni 基材の約 1/20 になっている。

3. 2 交流インピーダンス測定の結果

Fig. 1 と Fig. 2 に示すように、溶融塩中の電極反応は極めて速いため、分極曲線に必ずしも明確な Tafel

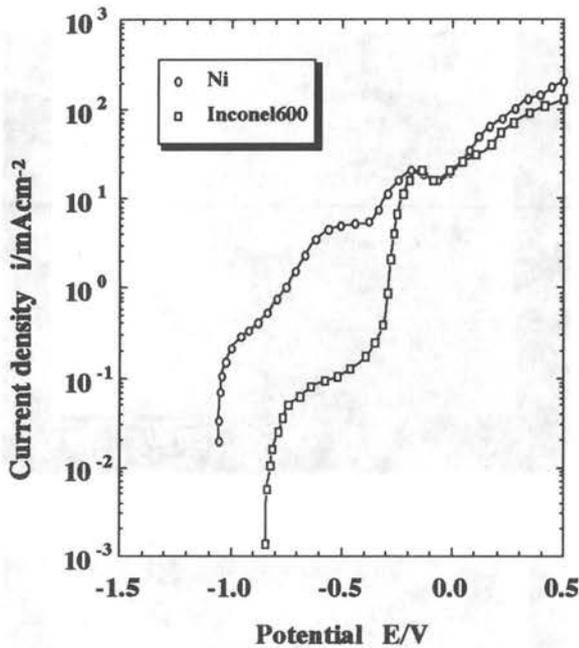


Fig.2 Polarization curves of Al plasma coated Ni and Inconel600 in 50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 molten salts at 923K, air atmosphere.

領域が現れないことが多い。しかも、分極測定で試料の表面状態を大きく変化させたため、連続的腐食速度を追跡するには困難である。一方、交流インピーダンス法は腐食過程に外乱を与えずに腐食過程あるいは腐食速度のモニタリングができるため、材料の耐食性評価によく使われている^(2,3)。そこで本研究では交流インピーダンス法を用い、熔融塩中におけるコーティング材の腐食挙動の変化過程を検討した。

Fig. 3 に1073K の 50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 熔融塩における Ni 基 Al コーティング材のインピーダンス特性をボード線図で示す。この結果から、ALコーティング材/熔融塩界面は Fig. 3 の中に示した一次元の定数型等価回路で表せると考えられる。即ち、低周波数側のインピーダンスは反応抵抗を表す。よって、低周波数側のインピーダンスをモニタリングすることによりコーティング材の腐食速度（反応抵抗の逆数に対応する）を追跡することができる。

Fig. 4 に異なる温度における Ni 基 Al コーティング材の腐食抵抗の経時変化を示す。923K と 973K の場合、浸漬時間とともに腐食抵抗が低下していくことが分かる。一方、1073K の場合、5 時間浸漬の間にインピーダンスの値に大きな変動が観察された。これは試料の表面状態の急激な変化（例えば、表面の酸化皮膜の剥離とか）に関連していると思われる。浸漬初期に

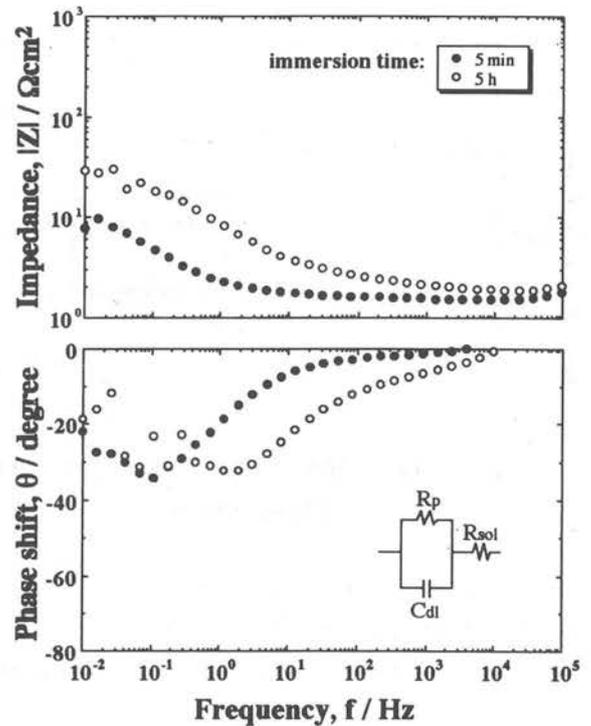


Fig.3 Bode diagram of Al plasma coated Ni in 50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 molten salts at 1073K, air atmosphere.

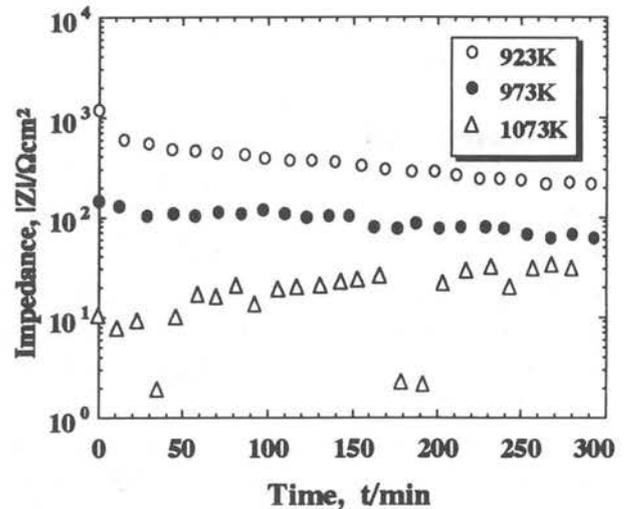


Fig.4 Changes in corrosion resistance for Al plasma coated Ni in 50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 molten salts at different temperature, air atmosphere.

温度の違いによって腐食抵抗は大きく異なるが、5 時間後その差が小さくなった。また、分極測定の結果と

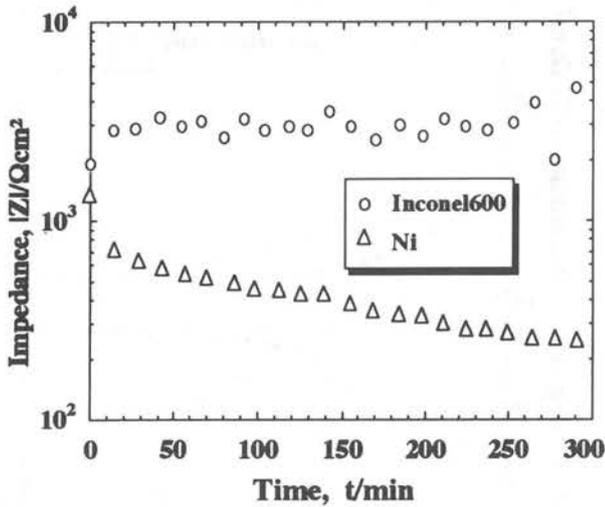


Fig.5 Changes in corrosion resistance for Al plasma coated Inconel 600 and Ni in 50mol% Na₂SO₄-50mol%Li₂SO₄ molten salts at 923K, air atmosphere.

同様、温度が高いほど腐食抵抗が小さいことが分かる。

Fig. 5 は 923K の熔融硫酸塩における基材が Inconel 600 である Al コーティング材の腐食速度の経時変化を示すものである。5時間浸漬している間に腐食抵抗はほぼ一定していることが分かる。5時間後の腐食抵抗は Ni 基材と比べ約一桁以上大きくなっている。これは基材が Inconel600 である Al コーティング材の耐食性が優れていることを意味する。

3. 3 表面観察の結果

分極及び交流インピーダンス測定の結果から、Ni 基 Al プラズマ溶射コーティング材の耐食性は非常に悪いことが分かった。即ち、Ni 基材の場合、Al をコーティングすることによる耐食性の向上が見られなかった。その劣化機構を詳しく検討するため、測定前後の試料に対して SEM 観察、X 線回折および EDX による元素分析を行った。

Fig. 6 に 1073K の 50mol% Na₂SO₄-50mol% Li₂SO₄ 熔融塩中に 5 時間浸漬した試料の表面形態を示す。Fig.6(a) と Fig. 6 (b) はそれぞれ腐食があまり進行していない部分と腐食が激しかった部分を示すものである。このことから、腐食は局部的に発生していることが分かる。また、Fig. 6 (b) に示すように、腐食された部分にたくさんの穴ができて、腐食はコーティング層/基材の界面で進行し、最終的にコーティング層の剥離に至ったことが明らかとなった。

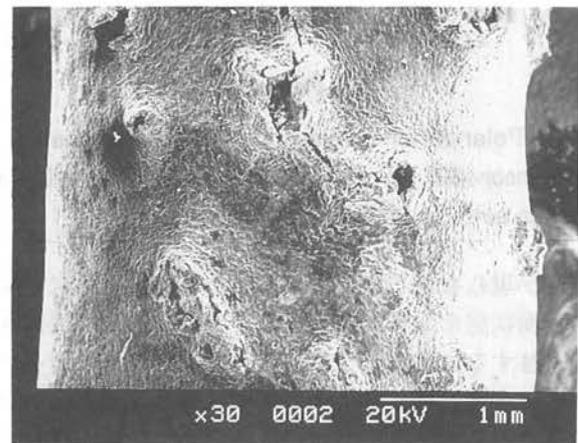
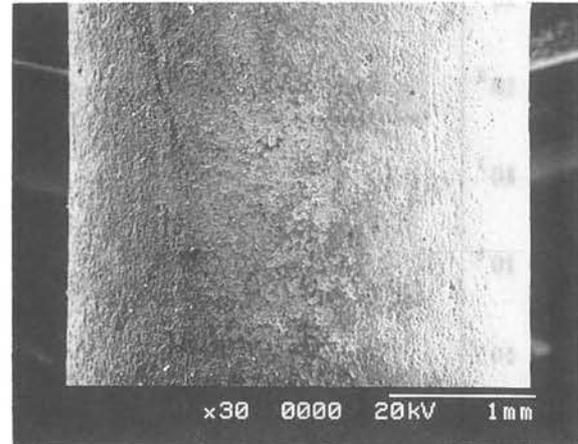


Fig.6 Photographs for the surface of Al plasma coated Ni after 5h immersion in 50mol%Na₂SO₄-50mol%Li₂SO₄ molten salts at 923K, air atmosphere. (a): no obvious corrosion; (b): accelarated corrosion.

Fig. 7 に Fig. 6 と同じ条件下で 5 時間浸漬後の試料の断面写真を示す。コーティング層/基材界面に亀裂が生じ、その中に球状の腐食生成物が存在している。全体の EDX の分析結果で S が少量に存在しているのに対して、球状の腐食生成物に大量な S が含まれていることが分かった。Ni も存在していることから、球状の腐食生成物は Ni の硫化物であると思われる。球状になっていることから、この腐食生成物は融点の低いもので、高温で溶けていたことが分かる。

3. 4 Ni 基 Al プラズマコーティング材の劣化機構

合金の高温耐食性は表面に形成する酸化皮膜の保護性(緻密性と化学的安定性)により決まる。高温耐食

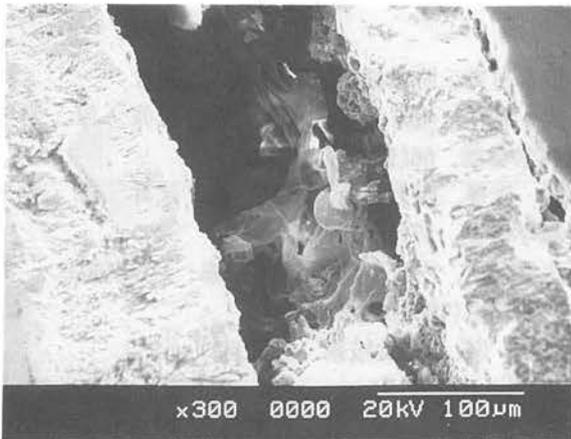


Fig.7 Photographs for the cross section of Al plasma coated Ni after 5 h immersion in 50mol% Na_2SO_4 -50mol% Li_2SO_4 molten salts at 923K, air atmosphere.

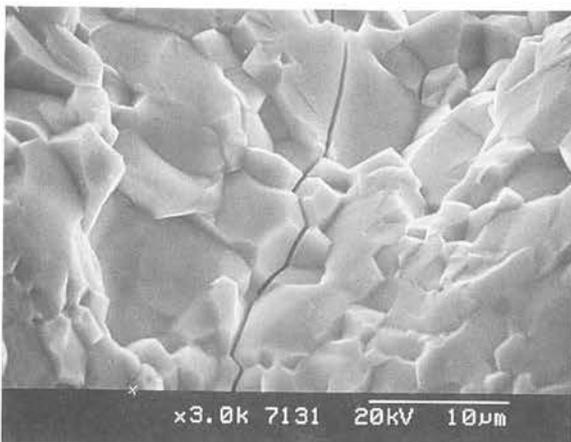


Fig.8 Photograph for the surface of Al plasma coated Ni before electrochemical measurement.

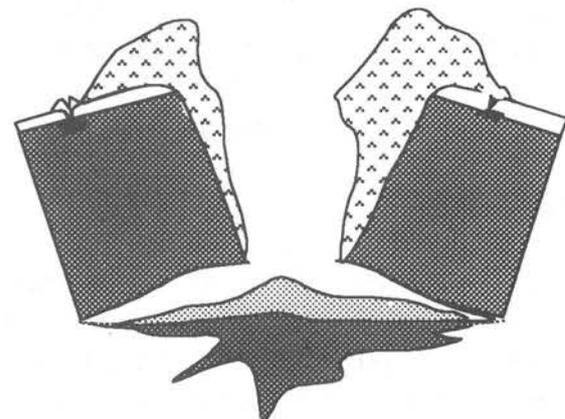
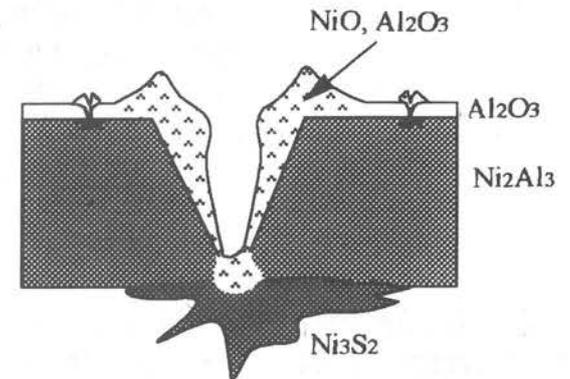
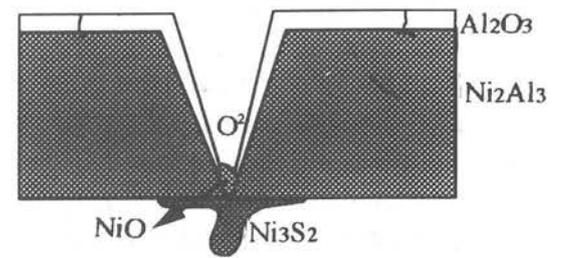
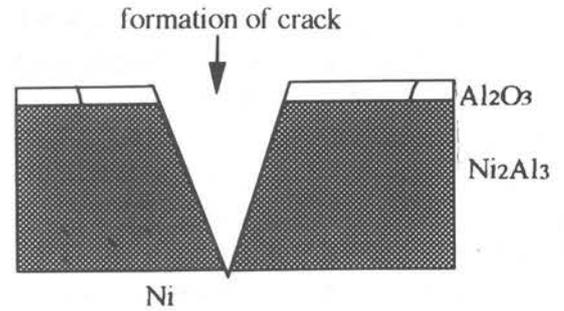
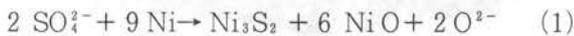


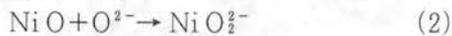
Fig.9 Schematic diagram for explaining the corrosion mechanism of Al plasma coated Ni in molten sulfate.

性コーティング材の場合、それ以外にコーティング層の機械的な性質および基材とコーティング層の密着性も重要である。Fig. 8に示すように、後処理を行ったコーティング試料の表面に局部的に微小な亀裂が存在していることが分かる。X線回折により、コーティング層の組成は金属間化合物 Ni_2Al_3 であることが分かった。 Ni_2Al_3 は韌性に劣り、急熱急冷の時クラックや亀裂が生じやすいと知られている^(4,5)。また、浸漬前の試料に対して断面観察及びEDX分析の結果、コーティング層は緻密な部分と多孔質な部分両方よりできたことが明らかになった。

以上のことから、熔融硫酸塩におけるNi基Alプラズマコーティング材の劣化過程をFig. 9により説明する。熔融塩に浸漬する時、Fig. 8に示したようにコーティング層に亀裂やクラックが存在するため、露出した下地金属Niは熔融塩と次のように反応して酸化物と硫化物を生成する。



また、Alは最も酸素との親和力が強いいため、溶存酸素と反応し、 Al_2O_3 を生成する。これにより、欠陥部の先端に酸素分圧が低下し、酸化物より硫化物が安定になる。 Ni と Ni_3S_2 との共晶物の融点は918Kであるため、熔融状態の硫化物はコーティング層/下地Ni界面に沿って浸透し腐食が進行する。(1)式の反応で先端部の塩基度が高くなり、周囲の酸化物のbasic fluxing⁽⁶⁾が起こり、可溶性のものになってクラックの外部へ移動していく。



欠陥部の外では酸化物イオンの濃度が低いいため、再び多孔質な酸化物が生成し、クラック周辺に析出する。このような腐食の進行によってコーティング層/Ni界面の密着性が悪くなり、コーティング層の部分的な剥離が発生し、耐食性が完全に失われる。その結果、Fig.6に示したように加速的な腐食現象が起こる。

4. 結論

50mol% Na_2SO_4 - 50mol% Li_2SO_4 熔融硫酸塩におけるNi基Alプラズマ溶射コーティング材の加速腐食はコーティング材自身の化学的安定性だけによるものでなく、後処理により形成された多孔質なコーティング層が脆く、そのためコーティング層にクラックが生じ、クラックの先端から低融点の硫化物の生成によって腐食が加速されたことである。

参考文献

1. 根本力男：防食技術、31(1982), p608.
2. 武成祥, 西方篤, 水流徹, 武井厚：日本金属学会誌, 56(1992), p1161.
3. 武成祥, 西方篤, 水流徹, 武井厚：日本金属学会誌, 57(1992), p170.
4. 武井厚, 内野勉, 新居和嘉, 山崎道夫：防食技術, 31(1982), p218.
5. 武井厚：防食技術, 39(1988), p335.
6. R. A. Rapp: Corrosion, 42(1986), p597.

(受理年月日 1996年9月30日)