Co-Cr-Mo 合金溶射皮膜の耐すき間腐食性について*

石 黒 寿 一**, 北 嶋 宣 光**

**株式会社荏原製作所中央研究所

Resistance to Crevice Corrosion of Spray and Fused
Co-Cr-Mo Alloy Coatings*

Juichi Ishiguro** and Nobumitsu Kitashima**

**Ebara Corporation

In our previous paper, it was showed that sprayed and fused coatings of some Ni-Cr-Mo alloys can effectively prevent crevice corrosion of austenitic stainless steel in sea water and that addition of B, which is essential to fused coatings, might cause considerable depletion of Mo in the matrix of fused layer. Such matrix containing insufficient amount of Mo is not preferred to crevice corrosion resistance, and this depletion of Mo might be attributed to the very little solubility of B in Ni. So we replaced Ni to Co, which is so similar in corrosion property and is able to make solid solution up to about 1% (at eutectic temperature) with B, and studied the effect of Cr and Mo on corrosion resistance of Co-base ternary cast alloys for fused coating by cyclic polarization method in 3% NaCl solution.

The following results were obtained.

(1) Based on cyclic polarization measurements of thirty five varieties of Co-Cr-Mo alloys, the satisfactory region of Cr and Mo contents to prevent crevice corrosion in 3% NaCl solution was defined.

(2) From this region, Co-30%Cr-10%Mo and Co-35%Cr-20%Mo alloys were selected and to each alloy 2%B and 2%Si were added in order to obtain good performance of the fused coating layer easily. Fused coating layers with powder of both alloys containing B and Si revealed good cyclic polarization behavior.

(3) However fused layer might substantially contain a certain extent of Fe with dilution from base metal, in the case of Co-30%Cr-10%Mo alloy, up to 30%Fe the dilution of fused layer could not have detrimental effect on its resistance to crevice corrosion.

1. 結 言

前報¹⁾において、海水中で使用するステンレス鋼のすき間腐食を防止する一方法として、高周波プラズマフレームによる局所的な溶射層形成を提唱し、これに用いる Ni-Cr-Mo 系合金について報告した。

この Ni-Cr-Mo 系合金において、溶射を容易にするために添加した B は、Mo 濃度の高い塊状相を形成し、マトリックスの Mo 濃度を低下させる作用をすることが明らかとなり、この結果、溶射層の耐すき間腐食性が

著しく阻害された。これは、主要元素である Ni が B をほとんど固溶しない²⁾ ことにも関連しているものと思われる。B の悪影響を可能な限り減らすために、耐食性では Ni とほとんど差がなく³⁾、しかも共晶温度で B を約 1% 固溶し得る元素である Co を耐すき間腐食性溶射用合金の主成分に置き換えれば、マトリックス中の Mo 濃度の低下を防止し得るのではないかと考えた。

そこで本報では、Co-Cr-Mo 系で Cr 及び Mo 量を種々に変えた合金を溶製し、それらのくり返し分極挙動を 3% NaCl 溶液中で測定し、優れた耐すき間腐食性を示す成分範囲を明らかにした。次にこの中から数種類の合金を選定し、溶射性を改善するために B, Si⁴⁾ を添加した合金粉末を作製してオーステナイト系ステンレス鋼

* 腐食防食協会 '82 春学期学術講演大会で発表 (東京・機械振興会館)

** 〒251 藤沢市藤沢 4720 (4720, Fujisawa, Fujisawashi, 251 Japan)

Fig. 1 A series of Co base cast alloys for polarization test.

に溶射し、溶射皮膜の耐すき間腐食性について検討した。

2. Co-Cr-Mo 三元合金の耐すき間腐食性

2.1 実験方法

2.1.1 鋳塊の作製

Fig. 1 に耐すき間腐食性を検討した Co-Cr-Mo 系合金の成分を示す。これらの合金は熱源に 3 kHz の高周波を用い、内径 40 mm、高さ 100 mm のアルミナ製るつぼ中で溶解の後、一方方向性凝固し、500 g の鋳塊を作製した。凝固に際しては高周波コイルを 3.0 mm/min の速度で上昇させ、鋳塊中に偏析、キャビティなどが発生しないようにした。なお溶解の原料には純度 99.93% Co, 99.3% Cr, 99.3% Mo を用いた。この鋳塊の底部から厚さ 3 mm の分極挙動測定用試験素材を採取して実験に供した。

2.1.2 くり返し分極曲線の測定

くり返し分極曲線測定用の試験片は、前報¹⁾と同じく、一辺が 25 mm 角で厚さ 3 mm の板の中央に直径 4 mm の穴を加工したものを用いた。供試面を 400 番のエメリペーパーまで研磨し、脱脂洗浄した後、一辺が 10 mm 角で厚さ 1 mm のテフロン板を重ね、これをボルトナットで 400 gf·cm のトルクで締め付けてすき間を形成した。すき間部を含む 20×20 mm の部分を除き、他はシリコン樹脂で被覆した。このときの試料表面の露出面積は 3 cm² で、すき間部面積は 0.875 cm² である。

試験片を約 200 ml の 3% NaCl 溶液中に浸漬し、前報¹⁾と同様に 0.6 V/h の速度で動電位法によって電位を掃引して電流を連続的に測定した。溶液の pH 調整は特に行わなかったが、全試験を通して 5.4±0.1 の範囲であった。

2.2 実験結果

Co-Cr-Mo 合金のくり返し分極曲線の中から、Cr 量が 20, 30, 40% の合金のくり返し分極曲線に及ぼす Mo

Fig. 2 Effect of Mo content on cyclic polarization behavior of Co-20% Cr cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 3 Effect of Mo content on cyclic polarization behavior of Co-30% Cr cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 4 Effect of Mo content on cyclic polarization behavior of Co-40% Cr cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

量の影響を Fig. 2, 3, 4 に示す。往路において +0.6 V 程度まで不動態を維持し、かつ往路と復路とでヒステリシスを示さず優秀な耐すき間腐食性を期待し得るのに必要な Mo 量は、Cr 量が 20% の時には 8%, 30% の時には 0.5% であり、40% の場合には、Mo は必要としない。Co-Cr 二元系合金で安定して優秀な耐すき間

Fig. 5 Effect of Cr and Mo on the resistance to crevice corrosion of Co base cast alloys.

腐食性を示す最小の Cr 量は本実験の範囲では 32.5% であった。

分極測定結果から耐すき間腐食性が良好であると考え得る Cr, Mo の成分範囲を示すと Fig. 5 のようになる。この図では、腐食の状況を (1) ヒステリシスが現れず、分極測定後の試験片表面にすき間腐食が生じなかったもの (●), (2) ヒステリシスが現れ、すき間腐食あり (△), (3) すき間以外の部分が全面腐食又は孔食傾向を示す (○) に分類して示した。この結果から耐すき間腐食性の良好な Cr, Mo 量はおおよそ $Cr > 17\%$ では $Mo + Cr > 27\%$ であり、 $Cr > 25\%$ では $Mo + Cr > 32.5\%$ の条件を満たすときであることが明らかとなった。

この領域の中から、溶射用合金の候補として、Co-40% Cr 合金、Co-30% Cr-10% Mo 合金、Co-35% Cr-20% Mo 合金を選定した。これらの合金に、溶射性を改善する目的で B, Si を添加するが、これらの添加元素が耐すき間腐食性にどのような影響を及ぼすかを知る必要がある。そこで溶射処理に先立って、B, Si を添加した合金鑄塊の耐すき間腐食性を検討した。

3. Co-Cr-Mo-B-Si 合金鑄塊の耐すき間腐食性

3.1 実験方法

鑄塊の作製方法は、Co-Cr-Mo 三元合金の場合と同様であるが、B の添加には、あらかじめ溶製した Co-8.3% B 母合金を用いた。Si は純度 98% のものを用いた。B, Si は各 2% 及び 4% 添加した。B, Si の添加により鑄塊の硬度が増加したため、従来のと石による切断では試験片の採取が困難な場合もあり、この時は放電加工を適用した。

分極測定は、Co-Cr-Mo 三元合金の場合と同様の条件で行った。

Fig. 6 Effect of B and Si content on cyclic polarization behavior of Co-40% Cr cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 7 Effect of B and Si content on cyclic polarization behavior of Co-30% Cr-10% Mo cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 8 Effect of B and Si content on cyclic polarization behavior of Co-35% Cr-20% Mo cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

3.2 結果

Fig. 6, 7, 8 に Co-40% Cr 合金、Co-30% Cr-10% Mo 合金、Co-35% Cr-20% Mo 合金に B, Si を添加した場合の分極曲線を示す。Co-40% Cr 合金に B, Si を各 2% 添加すると耐すき間腐食性は著しく低下する。Co-30% Cr-10% Mo 合金に B, Si を各 2% 添加

Table 1 Chemical compositions (wt%) of the fused coating alloy ingots analyzed by EPMA.

Specimen	Analyzed phase	Co	Cr	Mo	B	Si
Co-40%Cr	W	65.0	35.0	—	—	—
	G	47.0	53.0	—	—	—
Co-40%Cr -2%B-2%Si	W	60.8	28.9	—	0.0	2.9
	G	18.0	79.9	—	1.5	0.0
Co-30%Cr-10%Mo	W	60.5	26.7	10.8	—	—
	G	46.0	29.0	24.3	—	—
Co-30%Cr-10%Mo -2%B-2%Si	W	63.6	27.5	4.3	0.0	2.5
	G1	14.9	69.0	4.6	1.4	0.0
	G2	22.2	31.5	42.3	2.6	0.2
Co-30%Cr-10%Mo -4%B-4%Si	W	66.5	21.5	1.6	0.0	6.1
	G	12.7	43.4	35.5	3.1	0.0
Co-35%Cr-20%Mo	W	52.8	28.1	12.6	—	—
	G	41.4	33.6	23.3	—	—
Co-35%Cr-20%Mo -2%B-2%Si	W	54.9	31.1	5.0	0.0	1.5
	G1	42.0	37.6	11.6	0.0	2.3
	G2	36.4	40.0	12.4	0.0	1.3
	G3	3.8	43.6	42.5	3.5	0.2
Co-35%Cr-20%Mo -4%B-4%Si	W	67.3	24.6	3.6	0.0	6.5
	G1	50.0	27.8	13.4	0.0	9.0
	G2	9.9	57.5	17.7	1.0	1.1
	G3	6.5	42.7	41.5	1.3	0.1

した場合には、掃引方向反転時の電位は、+0.8 V 以上であり、不動態維持電流も小さく良好な耐すき間腐食性を示した。しかし B, Si を各 4% 添加した場合には、ヒステリシスを示しており、良好な耐すき間腐食性を示す合金ではない。Co-35% Cr-20% Mo 系合金の場合には、B, Si を各 4% 添加してもヒステリシスを示すことはない。不動態維持電流は Co-30% Cr-10% Mo 系合金に比べると大きい、ほぼ良好な耐すき間腐食性を示す合金である。この不動態維持電流が大きい理由は明らかではないが、Mo の添加量が増加すると、Cr 及び Co 量が低く、Mo 量に富んだ相が現れ、この相の不動態維持電流が大きいことに起因していると考えられる。

この B, Si の添加によって耐すき間腐食性が変化した理由を知るため、合金の各組織を EPMA によって観察した。Table 1 に各合金の EPMA による定量分析結果を、B, Si 無添加の基本三元合金と併せて示す。Co-40% Cr 系合金は二相から成っており、Cr の少ない方の相でも、その Cr 量は Fig. 5 において、耐すき間腐食性が良好な領域に入っている。B, Si を添加した場合、Si は Co の多い相に偏在し、B は Co の少ない相に含まれ、両元素は共存しない。Co-Cr-Mo 系合金においてもこの傾向は一致しており、この場合、Mo は B の多い相に多く含有されている。

各合金の中で最も耐すき間腐食性が劣る相、すなわち Cr, Mo 含有量の少ない相（表中では W で表示した。

Fig. 9 Resistance to crevice corrosion of W-phase of Co base cast alloys.

なお他の相は G, G1, G2, G3等、B 含有量の少い順にその相を記載した。)を Fig. 5 と同様にプロットすると Fig. 9 のようになる。Co-40% Cr 系合金で B, Si を添加したものの W 相は、良好な耐すき間腐食性を示す範囲から逸脱している。Co-30% Cr-10% Mo 系合金の場合には、2% B, 2% Si を添加した場合の W 相は、良好な範囲内に位置しているが、4% B, 4% Si を添加した場合の W 相は、良好な範囲内にはない。Co-35% Cr-20% Mo 系合金の場合には、どの合金の場合の W 相も良好な範囲内にある。以上の三合金系の W 相は、B, Si の添加量が多くなると、良好な耐すき間腐食性を示す領域から遠ざかる傾向にある。

EPMA の結果で注目した W 相の耐すき間腐食性の優劣は、これら合金の分極曲線から判定した結果と良い一致を示した。しかし、着目した W 相は、Co, Cr, Mo 以外の元素も含んでおり、更にこれら合金系には他の相も共存しているので、耐すき間腐食性をより正確に評価するためには、これらとの相互作用についても将来検討する必要がある。

これら検討した合金の中から、耐すき間腐食性が良好と見なし得る Co-30% Cr-10% Mo-2% B-2% Si 合金及び Co-35% Cr-20% Mo-2% B-2% Si 合金を溶射試験に供した。

4. 溶射皮膜の耐すき間腐食性

4.1 実験方法

溶射用合金粉末は、試作したアトマイズ装置で製作した。溶融合金を直径 2.5 mm のノズルから落下させ、10 kgf/cm² の窒素ガスで霧化した後水中急冷し、粉末を採

Fig. 10 Cyclic polarization curves of the fused coating layers.

取した。溶射処理には100~325 meshの粉末を用いた。

溶射皮膜は、これらの合金粉末を一边が100 mm角で厚さ10 mmのSUS 304材の表面に、高周波プラズマフレームで溶射再溶融することによって得た。溶射装置及び条件は、前報¹⁾と同一である。一回の合金粉末の使用量は50 g一定とし、この時得られた皮膜の厚さは約0.5 mmであった。

このようにして作成した溶射処理材からくり返し分極曲線測定用試験片を採取した。試験片は、厚さが約10.5 mmと異なるほかはFig. 2と同様のものを用いた。なお表面の研磨に際しては、テフロン板と接する溶射面が平坦となり、かつ母材が露出しないよう特に注意を払った。

4.2 結 果

Fig. 10に溶射皮膜の分極測定結果を示す。両溶射層共に良好な耐すき間腐食性を示す結果が得られた。電位の掃引方向反転時の電位は、どちらの場合も、鋳塊の場合よりも貴な電位を示した。

Table 2に溶射皮膜層断面の顕微鏡組織とEPMAによる定量分析結果を示す。組織はどちらの場合も柱状晶であり、鋳塊の場合と同様Coの多い相にはSiが多

く、Cr, Moが少なく、Bの多い相はMoを多く含んでいる。Co-30%Cr-10%Mo-2%B-2%Si合金のW相は、Fig. 5において、良好な耐すき間腐食性を示す境界に位置し、Co-35%Cr-20%Mo-2%B-2%Si合金の溶射層のW層は十分良好な領域内に位置している。

溶射層は母材からの希釈によるFeを含んでおり、特にW相は25%以上のFeを含んでいる。したがって、この場合はFig. 5の基本三元系合金の結果を用いて溶射層中の分析結果を評価することは困難である。そこで、合金中に含まれるFeが耐すき間腐食性に及ぼす影響を調べるために、Co-30%Cr-10%MoにFeを40%まで添加した合金鋳塊の耐すき間腐食性について検討した。Fig. 11に分極測定結果を示す。Feを30%まで添加した場合でも耐すき間腐食性は低下せず、むしろ電流掃引方向反転時の電位が、Fe無添加の場合よりも貴な値となった。Feを40%添加すると、往路においては不動態維持電流は若干高くなり、復路ではヒステリシスを示した。以上の結果から、希釈により溶射層に含まれたFeは、Co-30%Cr-10%Mo合金の耐すき間腐食性に悪影響を及ぼさない範囲にあることが明らかとなった。

Table 3にこれら合金に現れる各相の中で最も耐すき間腐食性が劣ると見なし得るCr, Mo含有量の少ない相(以後W相と記述)の成分を示す。良好な耐すき間腐食性を示した30%Fe含有合金及び、耐すき間腐食性が劣化した40%Fe含有合金のW相のCr, Mo量は、Fig. 5中においてどの場合も良好な範囲内に位置している。しかし、Co, Cr, Mo以外にFeを多量に含んでいるので、基本三元系合金の結果をそのまま適用するには上述の結果のように無理があり、この場合にはFeの影響についても十分考慮しなければならない。

溶射用合金は溶射性向上のためにB, Siを添加しているので、Feを含んだ合金に2%B, 2%Siを添加した鋳塊の耐すき間腐食性についても検討した。Fig. 12に

Table 2 Chemical compositions (wt%) of the fused coating layers analyzed by EPMA.

Fused coating alloy	Cross section of fused coating layer	Analyzed phase	Co	Cr	Mo	B	Si	Fe
Co-30%Cr-10%Mo-2%B-2%Si		W	37.0	22.7	3.0	0.1	1.2	25.7
		G1	14.0	50.0	8.5	1.4	0.2	12.3
		G2	21.0	28.3	35.2	2.6	0.3	9.0
Co-35%Cr-20%Mo-2%B-2%Si		W	29.0	25.5	5.5	0.0	1.2	31.5
		G1	22.5	33.5	14.0	0.1	1.5	25.5
		G2	4.0	32.5	52.5	2.5	0.0	6.0

Fig. 11 Effect of Fe content on cyclic polarization behavior of Co-30% Cr-10% Mo cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 12 Effect of Fe content on cyclic polarization behavior of Co-30% Cr-10% Mo-2% Si cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fe を 20%, 28%, 30% 含んだ合金の分極測定結果を示す。B, Si を添加したことによって 30% Fe を含む合金は、局部腐食の傾向を示した。耐すき間腐食性が劣化しない Fe の量は 28% であり、B, Si 無添加のものよりも Fe の許容量は減少した。Fe を 28% 添加した合金の W 相の成分は、32.2% Co-22.2% Cr-4.5% Mo-31.2% Fe-3.0% Si であり、30% Fe を添加した合金の W 相は、29.6% Co-21.8% Cr-4.3% Mo-37.0% Fe-2.5% Si である。

以上の結果から、Fe 及び B, Si を含有した鋳塊の成分と Table 2 の溶射層の成分とはやや異なっており、これらの W 相の組成から耐すき間腐食性を厳密に評価することは困難である。しかし、Co, Cr, Mo はその含

Table 3 Chemical compositions (wt%) of the phase "W" analyzed by EPMA in Co-30% Cr-10% Mo-Fe alloys.

Specimen	Co	Cr	Mo	Fe
Co-30%Cr-10%Mo	60.5	26.7	10.0	—
Co-30%Cr-10%Mo-20%Fe	36.5	30.0	8.0	19.9
Co-30%Cr-10%Mo-30%Fe	29.7	24.8	6.5	31.6
Co-30%Cr-10%Mo-40%Fe	22.2	24.3	4.9	47.3

有量が多いほど耐すき間腐食性が向上することは明らかであり、Fe はある程度までは無害で、その限度を越えると悪影響を及ぼす。また B, Si は W 相の Cr, Mo 量を低下させることが明らかとなった。溶射層は、これらの条件の中で耐すき間腐食性の良好な範囲内に位置していたものと考えられる。

5. 結 論

海水を取り扱う機器のすき間腐食を防止するための溶射合金について検討したところ、以下の結果を得た。

(1) 3% NaCl 溶液中で Co-Cr-Mo 三元合金をくり返し分極測定によって調べたところ、耐すき間腐食性に優れた成分範囲を見いだした。この合金の耐すき間腐食性は、それを構成している組織の中で最も Cr, Mo の濃度の少ない相の耐すき間腐食性に支配されると考えられる。

(2) この中から Co-30% Cr-10% Mo 合金及び Co-35% Cr-20% Mo 合金を選定し、これらに B, Si を各 2% 添加した合金粉末を高周波プラズマフレームで溶射、再溶融したところ、両者の合金共に優れた耐すき間腐食性を示す溶射層が得られた。

(3) 溶射層には母材からの希釈による Fe の侵入を避けることは困難であるが、Fe は、Co-30% Cr-10% Mo 合金に対しては 30% 程度まで含有する場合でも、耐すき間腐食性は劣化しないことが明らかとなった。

(Received July 31, 1982)

文 献

- 1) 石黒寿一, 北嶋宣光: 防食技術, **31**, 394 (1982).
- 2) Hansen: Constitution of binary alloy, McGRAW-HILL, p. 256 (1958).
- 3) Uhlig: Corrosion handbook, John Wiley & Sons, p. 57 (1953).
- 4) 蓮井 淳: 溶射工学, 養賢堂, p. 67 (1969).
- 5) B. E. Wilde: Corrosion, **28**, No. 28, 283 (1972).