Ni-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
Ni-Cr-Mo Alloy Coatings*

Juichi Ishiguro** and Nobumitsu Kitashima**

**Ebara Corporation

With the intention of suppressing the crevice corrosion of austenitic stainless steel used in sea water, the technique of fused coating on stainless steel with thin layer of Ni base alloy which is resistant to crevice corrosion was developed. The effect of Cr and Mo on corrosion resistance of Ni base ternary cast alloy was studied by cyclic polarization method, and two alloys were selected. Fused coating of these alloys were performed with high frequency induction plasma flame.

The following results were obtained: (1) Fused coating layer with power of Ni-31.9% Cr-8.0% Mo-1.9% Si-1.8% B alloy did not reveal desired cyclic polarization behavior in 3% NaCl solution.

In the case of spraying the same amount of Ni-33.7% Cr-19.6% Mo-2.2% B powder as the above one on the former sprayed layer, the fused coating layer revealed good cyclic polarization behavior. Good correspondence was ascertained between cyclic polarization behavior and the results of 6 months immersion test in natural sea water. (2) The difference of the resistance to crevice corrosion between these fused coating layers might be attributed to the Mo content in the matrix of fused coating layers. Therefore, an enough amount of Mo should be contained in the matrix to maintain the resistance to crevice corrosion.

1. 結 言

近年、海水を取扱う機器に 304 型や 316 型のステンレス鋼を使用する例が増えている。周知のようにこの種のステンレス鋼は流動海水中では優れた耐久性を示すが、構造上のすき間部には局部腐食を発生しやすい欠点があり、機器に対してはしばしば致命傷を与えている。

すき間腐食を防止する方法として (1) 適当な充填材の使用¹⁾, (2) 電気防食²⁾, (3) 耐すき間腐食型ステンレス鋼の使用, (4) 材料の高級化などがあるが, (1) は長期の信頼性に欠ける上に可動部すき間には不適であり, (2) は電極などの取付けが困難な個所には適用できず, (3) はかなりの効果はあるにしても必ずしも完璧を期しがたいなどそれぞれに問題を残している。また (4) の場合は、

機器全体を Ni-Cr-Mo 系高合金やチタンで製作することによってすき間腐食を回避している例もあるが、すき間腐食だけのために全体をこのような高級材に置き換えることは経済的に余りにも不合理であって、すき間腐食の発生が予期される局部のみを容易に高級化しうるような表面処理法の開発が望まれている。

従来から、耐食性合金の盛金は溶接法によることが多く、最近では、母材からの希釈を極力少なくするために開発された逆極性プラズマ法などがあるが、これらの方法で盛金した場合でも母材からの希釈は無視し得ず、これを避けるために多層盛金を行えば、部材の変形が増大し、経済性も損われる。爆着、圧延などにより耐食性合金をクラッドすることも行われているが、このためには接合材の可塑性が要求され、合金の開発に制限を受ける。

合金の可塑性に左右されることなく薄く盛金する方法に、溶射法がある。この方法は、主に耐磨耗性合金の溶

* 腐食防食協会 '81 春期学術講演大会で口頭発表
(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 Ni base cast alloys for polarization test.

射に用いられており、Ni 基あるいは Co 基の硬質合金を溶射した後再溶融処理を行うものである。この種のものの中には耐磨耗性に耐食性を付与したもの³⁾もあるが、耐食性を主眼として開発されたものはなく、特に海水中の耐すき間腐食性に優れたものは見当たらない。また再溶融処理は一般に酸素-プロパン燃焼炎で行うので浸炭が生じ易く、耐食性合金の場合には好ましくない。

既に開発され使用されている溶射用合金の多くは Ni 基のものであるが、Ni は、Cr, Co, Mo, Fe などに対して固溶度が大きく、融点も比較的低いばかりでなく、耐すき間腐食性を付与するためにも有益な元素であり、耐食性、耐高温酸化性にも優れている。そこで著者らは、Ni を主成分とし、局部的に薄く被覆可能で耐すき間腐食性に優れた合金の開発を目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 合金組成の決定

Ni に、耐すき間腐食性を付与するのに不可欠な Cr, Mo⁴⁾ を種々の割合で加えた 35 種の合金を溶製した。その組成を Fig. 1 に示す。これら合金は、各 500 g を Ar 雰囲気中において内径 40 mm のアルミナ製ルツボ中で溶解、凝固し、この鋳塊の底部から厚さ 3 mm の分極挙動測定用試験⁵⁾ 素材を採取して実験に供した。加熱源には 4 kHz の高周波を用い、凝固時には高周波コイルを 3.0 mm/min の速度で上昇させ、方向性凝固を行った。なお溶解の原料には純度 99.95% Ni, 99.3% Cr, 99.3% Mo を用いた。鋳塊の化学分析を、Ni-40% Cr, Ni-40% Mo, Ni-20% Cr-20% Mo の 3 種類について行ったところ、いずれの場合も配合値からの偏差は $\pm 0.2\%$ 以内であったので他は行わなかった。

次に上記試験の結果をふまえたうえ、経済性なども考慮に入れて耐すき間腐食性が良好な三元組成の中から 2

Fig. 2 High frequency induction plasma torch.

Fig. 3 Specimens for polarization measurement.

Table 1 Operating conditions of fused coating by high frequency induction plasma.

		Plasma ignition	Spraying	Fusing
Gas flow (cm ³ /s)	Gas inlet 1	—	—	(N ₂) 495
	Gas inlet 2	(Ar) 332	(Ar) 332	—
	Gas inlet 3	(Ar) 664	(Ar) 664 (N ₂) 271	(N ₂) 271
Plate voltage (kV)		6.4	6.5	9.5
Plate current (A)		5.5	5.5	7.5
Distance (mm) Nozzle-Specimen		—	40	60

種類の基本合金を選定し、溶射性を改善する目的でこれに B, Si を添加した⁶⁾ 溶射用合金を作成した。

2.2 溶射試験片の作成

60~200 mesh の溶射用合金粉末を 120 mm 角、厚さ 10 mm の SUS 304 板表面に溶射した後再溶融する方法で溶射処理した。溶射-再溶融は Fig. 2 の如き 4 MHz の高周波プラズマフレーム⁷⁾ 装置を用いて Table 1 の作動条件で行った。プラズマフレーム用ガスには N₂ と Ar を使用しているので溶射雰囲気から炭素の侵入はない。

このようにして作成した溶射処理材からくり返し分極

Fig. 6 Effect of Mo content on cyclic polarization behavior of Ni-30%Cr cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 7 Effect of Mo content on cyclic polarization behavior of Ni-40%Cr cast alloys in 3% NaCl solution at 25°C.

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. 9 の如くなる。同図では腐食の状況を (1) ヒステリシスが認められず、すき間腐食なし(●), (2) ヒステリシスが認められ、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 $\text{Cr} > 15\%$, $\text{Mo} > 2.5\%$, $\text{Cr} + \text{Mo} > 37.5\%$ の条件を共に満たすときであることが明らかとなった。

この領域の中から経済性、液相線温度、母材からの希釈などを考慮し Ni-32% Cr-8% Mo 合金と、これより

Fig. 8 Typical appearance of specimens after polarization test in 3% NaCl solution at 25°C.

Fig. 9 Effect of Cr and Mo on the resistance to crevice corrosion of Ni base cast alloys.

Table 2 Chemical compositions (wt%) of fused coating alloy powders.

Powder	Ni	Cr	Mo	B	Si
(a)	Bal.	31.9	8.0	1.8	1.9
(b)	Bal.	33.7	19.6	2.2	—

も耐すき間腐食性の優れた Ni-35% Cr-20% Mo 合金を選定し、これらに溶射性を改善する目的で B, Si を添加した合金粉末を作成し、溶射試験に供した。

3.2 溶射皮膜の耐すき間腐食性

3.2.1 溶射試験結果

Table 2 に溶射合金粉末の化学成分を示す。

Fig. 10 に溶射後の試験片の外観および断面の組織を示す。図中試料 (a) は合金粉末 (a) 107 g を溶射処理したもの、試料 (ab) は合金粉末 (a) 53 g を溶射後その上に合金粉末 (b) を 61 g 溶射し再溶融することによって溶射処理したものである。溶射皮膜の厚さはいずれの場合も 0.5 mm 程度で試料 (a) の方が試料 (ab) の場合より滑らかな表面状態が得られた。このほかに合金粉末

のみを溶射する実験も行ったが、表面の凹凸が激しく、薄く溶射皮膜を得ようとする本研究の目的には不向きであった。

試料 (a) (ab) の溶射皮膜断面の組織はいずれの場合もマトリックス中に微細な塊状の相が均一に分布している。試料 (ab) の組織に生じている粗大な黒色塊状の部分は微細塊状相が集っている部分と考えられる。母材と溶射皮膜層はその境界層近傍で相互拡散しており、ピンホール等のガスによる欠陥や熱応力による割れは発生していない。

Fig. 11 に溶射皮膜層の各元素の分布状況を、Table 3 に定量分析結果を示す。試料 (ab) の SEI において暗部がマトリックスで他が塊状相を示す。Ni と Si はマトリックス中に多く、Mo と B は塊状相中に多く含まれており、この傾向は試料 (a) の場合も同様であった。試料 (a) (ab) の両相に Fe が含まれているが、これは母材から拡散したものである。

3.2.2 溶射皮膜の分極曲線

Fig. 10 Appearance of coating surface and microstructures of cross section of fused coating layers.

Fig. 11 Distribution of Ni, Cr, Mo, B and Si in the fused coating layer of specimen (ab).

Fig. 12 に溶射用合金鋳塊の分極曲線を示す。同図には併せてこれらの合金に対応する基本三元合金の結果も示す。基本三元合金 (a') は優れた挙動を示すが、これに B, Si を加えた合金 (a) では良好な耐すき間腐食性を予測することはできない。合金 (a') は、デンドライト状の単相であるが、B, Si を添加した合金 (a) は粗大な塊状相と、針状晶と α 相とから成る共晶から構成されており、この塊状相と針状相が生じたことによって合金 (a') と合金 (a) との間の分極挙動に差が生じたものと考えられる。すなわちこの塊状相には Table 3 から明らかのように Mo, B がマトリックスより多く含まれる結果、マトリックスの成分は Ni-Cr-Mo 三元合金の耐すき間腐食性をまとめた Fig. 9 において、すき間腐食が発生する領域に位置することにより、良好な分極挙動を示さなかったものと考えられる。

一方基本三元合金 (b') の組織はデンドライトと共晶とから成っており、これに B を加えた合金 (b) は塊状相と合金 (a) の場合と類似の形状をした共晶とから構成されており、共に良好な分極挙動を示した。

Fig. 13 に溶射皮膜の分極挙動を示す。試料 (a) は合金 (a) を溶射したものであるから良好な分極挙動を期待することはできない。試料 (ab) は、耐食性の良好な合金 (b) を 53% 使用しているので復路の +0.5 V 付近で若干のピークを示すが、掃引方向反転時の電位は基本合金 (b') および B を添加した合金 (b) の場合と同電位であり、おおむね良好な結果が得られた。試料 (ab) は試料 (a) に比べて Mo の含有量が多いので、B, Si を添加してもマトリックスは良好な耐すき間腐食性を示す領域に相当する。このために試料 (ab) は比較的良好な

Table 3 Chemical compositions (wt%) of the fused coating layers analyzed by EPMA.

Specimen	Analyzed phase	Ni	Cr	Mo	B	Si	Fe
(a)	M	61.5	25.0	4.5	0.0	1.3	4.7
	I	9.4	56.5	30.0	3.3	0.1	0.8
(ab)	M	62.3	28.6	5.5	0.0	1.2	0.6
	I	6.8	26.9	62.0	5.4	0.0	0.2

M : Matrix

I : Irregular shaped secondary phase

Fig. 12 Cyclic polarization curves of Ni base cast alloys: (a) Ni-31.9% Cr-8.0% Mo-1.8% B-1.9% Si cast alloy, (a') Ni-32% Cr-8% Mo cast alloy, (b) Ni-33.7% Cr-19.6% Mo-2.2% B cast alloy, (b') Ni-35% Cr-20% Mo cast alloy.

Fig. 13 Cyclic polarization curves of specimen (a) and (ab) in 3% NaCl solution at 25°C.

耐すき間腐食性を示したものと考えられる。試料 (ab) に現われるピークは、その現われる電位域が比較的貴であり、またピークの電流値はせいぜい数百 μA であることから、マトリックスあるいは塊状相のごとき比較的広い面積をもつ部分の溶解に対応しているとは思われない。

3.2.3 海水中のすき間腐食

Fig. 14 に比較材と共に実海水中に 6 か月間浸漬した後の試料 (a) と (ab) のパッキン下の状況を示す。試料 (a) および SUS 304 ではすき間腐食が発生し、かなり進行しているのに対して、試料 (ab) および Inconel 625 にはすき間腐食の発生が見られず、Fig. 12, 13 に示さ

Fig. 14 Appearance of specimens after 6 months immersion test in sea water.

れた試料 (a) および (ab) の分極挙動の差異との良い対応が確認された。

4. 結 論

(1) くり返し分極曲線の測定によって選定した 2 種類の合金に B, Si を添加した合金粉末を高周波プラズマで溶射したところ、試料 (a) [Ni-31.9% Cr-8.0% Mo-1.9% Si-1.8% B 合金] では良好な分極挙動を示さなかったのに対して、試料 (ab) [(Ni-31.9% Cr-8.0% Mo-1.9% Si-1.8% B) 47% + (Ni-33.7% Cr-19.6% Mo-2.2% B) 53%] では良好な分極挙動が得られた。実海水浸漬試験においても両者の耐すき間腐食性は分極測定結果と良い対応を示した。

(2) 試料 (a) および (ab) の耐すき間腐食性の差異は、溶射皮膜のマトリックス中の Mo 量によるものと考えられるので、溶射用合金粉末の Mo 量を十分配慮する必要がある。

(Received December 9, 1981)

文 献

- 1) E. H. Wyche et al.: *Trans. Electrochem. Soc.*, Ch 7, 89, (1946).
- 2) T. P. May and H. A. Humble: *Corrosion*, 8, No. 2, 50 (1952).
- 3) 特許公報 昭56-41688
- 4) A. John Sedriks: *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, p. 105 (1979).
- 5) B. E. Wild: *Corrosion*, 28, No. 8, 283 (1972).
- 6) 蓮井 淳: *溶射工学*, 養賢堂, p. 67 (1969).
- 7) T. B. Reed: *Journal of Applied Physics*, 32, No. 5, 821 (1961).