オーステナイトステンレス鋼に溶射したアルミニウムの
拡散とそれが応力腐食割れに及ぼす影響*

蒲地一嘉**, 谷 昇***, 沖 幸男**, 柴田俊夫****, 植野軍二*****

** 近畿大学理工学部

*** 長崎総合科学大学

**** 大阪大学工学部

***** カンメタエンジニアリング株式会社

Reactive Diffusion between Thermal Sprayed Aluminium and the
Base Metal of Austenitic Stainless Steel and its Effects on
Cracking Behaviours by Stress Corrosion*Kazuyoshi Kamachi**, Noboru Tani***, Sachio Oki**,
Toshio Shibata**** and Gunji Ueno*****

** Faculty of Science and Technology, Kinki University

*** Nagasaki Institute of Science

**** Faculty of Technology, Osaka University

***** Kammata Engineering Co. Ltd.

Protecting the metal and alloys from corrosion by surface treatment is the most common method for corrosion control. Austenitic stainless steel is one of the most excellent material for corrosion proof, but has a weak point of stress corrosion cracking. To improve the difficulty, Aluminium was coated on the austenitic stainless steel of SUS 304 by wire arc thermal spraying method by which cathodic protection effects were expected. But the porous nature of thermal sprayed coated film would permit ions to leave or to approach to the substrate and it can not become a perfect protection film. When diffusion of Aluminium occur between the thermal sprayed Aluminium and the substrate of austenite, the diffused layer would have no porosity except the Kirkendall voids. Thus, 99.9% Aluminium was coated by thermal spraying method and heat treated in natural atmosphere for the diffusion. Reactive diffusion occurred and some intermetallic compounds were formed in the substrate. Susceptibility for stress corrosion cracking were tested by SSRT method and the effects of life times upto cracking were estimated by U bend immersing test in 42% MgCl₂ boiling solution. The reduction of susceptibility of stress corrosion cracking and prolonging of life time were observed.

Key words: thermal spraying, aluminium, austenitic stainless steels, stress corrosion, SSRT test

1. 緒 言

表面を改質して耐食性を付与することは防食技術の基本であり、種々の方法が研究されそして広く実用されて

きた。特に表面被覆法は古くからこの目的のために用いられてきたが、そのうち、溶射は金属材料表面に幅広く各種の材料を被覆することが出来る工業的方法であっ

* 第 35 回腐食防食討論会 (盛岡, 1988) にて発表

** 〒577 東大阪市小若江 3-4-1 (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, 577 Japan)

*** 〒851-01 長崎市網場 (Aba, Nagasaki, 851-

01 Japan)

**** 〒565 吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka, 565 Japan)

***** 〒584 大阪市富田林 (Tondabayashi, Osaka, 584 Japan)

て、構造物、塔槽類、機械部分品、その他の耐食、耐熱、耐摩耗および絶縁などの目的で重要視されている被覆法である。それは、合金、セラミック、ガラス等、多岐に渉る材料を目的に応じて被覆することが可能であること、被膜の強度が高く、またその被覆厚さをミクロン程度から数十ミリまで自由に制御することができ、しかも大型構造物から複雑形状の機械部分品まで容易に被覆できることなどの特徴を有するからである。オーステナイトステンレス鋼の大きい問題点の一つである応力腐食割れに対処するため、アルミニウムをその表面に溶射すれば、その陰極防食効果が期待されるが、拡散によって基材表面部に Al が固溶すれば溶射被膜と基材の密着強度は強くなると共に、表面硬度は高くなり、耐熱、耐摩耗性の向上をもたらすことが可能である。更に、一般的には溶射被膜は多孔質性であって、イオンの移動は完全にこれを遮断することが困難であり、耐食目的の溶射は封孔処理を必要とする。しかし、拡散によってステンレス基材表面にアルミニウムの固溶態が出来ればカーケンドールボイドは別として、巨視的空洞は存在しないと考えられるから耐食性は優れたものになると考える事が出来る。応力腐食割れは周知の問題であり、その研究は極めて多く報告されているが、Al の拡散固溶によって耐応力腐食割れ性を論じた論文は多くない様である。

このような構想に基づいて、99.9% のアルミニウムを SUS 304 鋼の表面に溶射して拡散処理を行った。その結果、溶射アルミニウム層と基材ステンレス鋼の間に拡散が起こり、金属間化合物が形成されて表面硬度が上昇し、応力腐食割れ感受性が小さくなり、腐食割れ発生までの寿命が長大となった。

2. 実験の方法

市販、3 mm 厚の SUS 304 鋼板を短冊に切り、アルミナコランダム #24 グリッドを媒体としてプラスト処理を施した後、直ちに 99.9% アルミニウムをワイヤーアーク法によって約 300 ミクロンの厚さに溶射した。この試験片を 923 K、1023 K、1123 K 及び 1223 K の温度で、それぞれ 3.6 ks および 10.8 ks 時間、マッフル炉を用いて拡散のため大気中で熱処理を施した。

これ等の試験片断面の顕微鏡組織を観察し、また微小ビッカース硬度を測定した。

顕微鏡観察の結果、拡散が起こっていることが確かめられたので、XMA による定量分析を行うと共に、表面より大よそ 20 ミクロンずつ研削除去しつつ X 線回折図形を撮って、生成した相の同定を行った。

同時に作成した引張り試験片を用いて、40% CaCl_2 溶液 (pH=3) 中において SSRT 試験 (低歪み速度試験法) を施し、応力腐食割れ感受性の試験を実施した。応力腐

Fig. 1 The specimen for stress corrosion cracking test, which were guide bended to U type, and stressed by deformation of squeezing to 7 mm.

Fig. 2 Microscopic structure of heat treated specimens at (a) 1023 K for 3.6 ks, (b) 1123 K for 3.6 ks and (c) 1123 K for 10.8 ks.

食割れ感受性の評価については、SSRT 試験の“応力-伸び線図”の応力比¹⁾をとった。別に U 曲げ応力腐食割れ試験を 42% 塩化マグネシウム沸騰溶液中で行い割れ発生までの寿命時間を測定した。Fig. 1 に U 曲げ応

力腐食割れ試験片を示す。

3. 実験の結果

3.1 拡散の観察

Fig. 2 に拡散処理した試験片の断面の顕微鏡組織を示す。写真の右側が溶射被膜部分であって、左側が SUS 304 基材である。組織とビッカース硬度測定の際の圧痕の状況から、アルミニウム溶射被膜層と基材の界面から基材側に Al の拡散が起こっていることがわかる。拡散層は a, b 及び c 三層から成っており、Fig. 2 (a) は、1023 K で拡散処理したときの組織であり、拡散は不均一である。それより高い温度 (b) 1123 K, 3.6 ks, 及び (c) 1123 K, 10.8 ks の熱処理を施したものはほぼ均一に拡散が起こっている。三層よりなる拡散層は Fig. 2 (a), (b) では a, b, c に示すようにエッチによる色調の違いから生成相の結晶構造が異なることがわかる。(c) ではさらに d 相が生成している。

Fig. 3 にビッカース微小硬度値の分布を示す。1023 K 処理材では、最高硬度は大よそ $H_V=700$ 前後であるが、1123 K での処理材では、ビッカース硬度 H_V は 850~900 に達する。それより高い 1223 K においても硬度は余り変わらないが、処理時間が長いと拡散層の厚さが増大する。この拡散層の厚さの増加は放物線的であり、元素拡散が起こっていることを明確にしている。単純にこの拡散層の厚さをプロットすれば Fig. 4 に示すようである。溶射被膜の中は Al であり、且つ多孔質であるため、低い硬度値を示す。

拡散の実状は表面に垂直方向の元素の分布を測定すれば明らかになるのであって、XMA によってこの方向にとった線分析の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は Fig. 2 (b) に相当する顕微鏡写真と対応せしめた線分析結果である。この図では拡散の最前線を 0 として、基準としている。Fig. 5 の写真の上部に記した番号は X 線回折図形より、形成した相を同定した部位を示す。Fig. 6 はその X 線回折図形である。回折図形は溶射被膜表面から、ほぼ 20 ミクロンずつエメリー紙で研削除去しつつ撮ったものであり、Fig. 5 の点 2 より 1 の間は溶射被膜層である。点 1 においては、Al および Al_2O_3 相が存在する。大気中での熱処理のため Al が酸化したためである。点 2 は基材の拡散前線より大よそ 100 ミクロンの位置にあり、 θ 相と $Al_{13}Cr_2$ 相が形成されており、Al の強度は減少している。点 3 では、拡散した Al と基材成分の金属間化合物が形成され、それぞれ θ , ζ および $Al_{13}Cr_2$ が生成していることが判明する。ほかに σ : CrFe が見られる。点 4 では、 ζ , σ が顕著であり、定量分析結果からもこれらの化合物相が肯定される。点 5 は基材 SUS 304 であるが Al の固溶相 α_2 , Cr_7C_3 が混在している。点 6

Fig. 3 Micro Vickers hardness distributions of heat treated specimens along normal direction to the surface.

Fig. 4 Growing rates of diffused layer, in which a, b, c and d are the thickness of each layers, shown in a photograph.

Fig. 5 Quantitative analysed concentrations of components by XMA, which is corresponding to the micro structure shown in Fig. 2. Numbers from 1 to 6 shows the positions of X-ray analysis of formed phases.

に至ってオーステナイト基材となり、分析値が明瞭にそれを示している。これらの生成相の存在帯域と定量分析値を Fig. 7 に示す。点 2 付近のもとの基材と溶射界面から拡散層への Al の拡散は以上ようであるが、点 2 より右側の溶射被膜へも Fe の拡散が生じて、 θ 相が形成されていることも明らかとなった。

当然のことながら、溶射 Al 側から状態図に相当した化学量論的な金属間化合物がその順番に生成している。

これ等各相の存在帯域の境界は確然としたものではなく、二ないし三相が重複して同じ帯域中に元素濃度に応じて形成されることは可能であり、Al が固溶して存在することは、それが化合物の形であるにせよ、耐食性、耐熱性等に有効であると考えられる。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns, in which numbers are corresponding to the numbers shown in Fig. 4.

Fig. 7 Formed phases of intermetallic compounds in aluminium diffused layer in the substrate and its existing ranges.

3.2 SSRT 試験結果と応力腐食割れ試験

一般に行われている低歪み速度引張り試験によって、大よその応力腐食割れ感受性を評価することが出来ると考えて、373 K の 40% CaCl_2 溶液中で $8 \times 10^{-7}/\text{sc}$ の歪み速度で SSRT 試験を施した。“応力-伸び”線図を Fig. 8 に示す。本研究においては、Al 拡散の影響を評価することが目的であるから、入手したままの板に対す

Fig. 8 Results of SSRT test, in which stress strain curves are compared.

Fig. 9 Corrosion potentials were measured in 40% CaCl_2 solution at 373 K. Reference electrode is Ag/AgCl .

る Al 拡散処理材の最大応力値の差をもって応力腐食割れ指数として、その感受性を評価した¹⁾。すなわち、

$$I_{\text{SCC}} = (\sigma_c - \sigma) / \sigma_c$$

I_{SCC} は応力腐食割れ感受性評価指数であり、 σ_c は Al 拡散処理した試験片の引張り最大応力、 σ は入手したままの試験片の引き張り最大応力である。この図から明らかのように、Al 拡散処理によって応力腐食割れ感受性は 0.43 と小さくなっている。

又、Fig. 9 は拡散処理材と無処理材の定荷重条件 (20 MPa) における腐食電位の経時変化を示す。参照電極は Ag/AgCl である。無処理材の腐食電位が、約 -300 mV で、 $T_f = 2.4 \times 10^5$ sec で破断するのに対して、処理材では約 3.5×10^6 s 経過した後も、-4.5 $\times 10^2$ mV であって、 10^7 sec でも破断しない。この事は処理材層中の Al が犠牲陽極として働き、応力腐食割れの発生と伝播を抑制していることを示すと考えて良い。

典型的な実用試験の一つとして、U 曲げ試験片を沸騰 42% MgCl_2 溶液中で保持した時の割れ発生に至る寿命を Fig. 10 にプロットした。Fig. 10 から明らかのように応力腐食割れ発生までの寿命は、非処理材が約 5 時間

Fig. 10 Life times up to stress corrosion cracking, observed in U bend tests. Comparing with each other of as received, Al sprayed and after diffusion treatment.

Fig. 11 Reduction of thermal spray coated Al film, when it was immersed in 42% MgCl solution at 416 K.

であるのに対して、Al 溶射のままで約 50 時間と長くなり、更に拡散処理によって約 600 時間と、その寿命が 100 倍以上も長く、応力腐食割れに対する対策としてこの処理法が極めて有効であることを示したことになる。

4. 考 察

以上の実験の結果を要約すれば次の通りである。

(1) 溶射被膜と基材の間に拡散が起こることが明らかとなった。この事は、単に巨視的な意味での機械的かみ合いではなく接合性を有する状態にある。すなわち、おそらくは溶射粒子間および基材との界面は酸化物の薄層で覆われているものと推定されるが、それは拡散のバリエーションとは成り得ぬ程の層であると推定することが出来る。従って、熱処理によって合金化し得る状態である。

(2) アルミニウムがステンレス中に拡散して、その濃度に応じた金属間化合物が濃度勾配に応じて形成される。それは溶射被膜側から状態図に示す化学量論的組成を有し、その順に形成されている。相律的に複数の相が同一範囲に生成することは可能であり二乃至三相が Fig. 7 に示すように存在するのであって、Fig. 3 に示す硬

度に段階が生ずる。すなわち、複数の相が重複して存在する領域の硬度が高いと考えられる。 Cr_7C および Al_8Cr_2 が生成するのは興味深い結果であるが、この点に関しては別に述べる²⁾。

(3) 応力腐食割れ発生までの寿命が長大になる。この点は目的とするところが達成された訳であるが、溶射のままでの、その寿命の延長の程度は拡散処理状態のそれに比較すれば遙かに短いものである。沸騰 MgCl_2 中では Al は溶解して被膜が薄くなるのであって、沸騰 MgCl_2 中で測定した Al 層の厚さを Fig. 11 に示す。かくして、 Al が溶出して基材に達するに及んで応力腐食割れが発生する。拡散してオーステナイトステンレス鋼中に金属間化合物として存在する Al は、溶出し難いので応力腐食割れは発生し難いと考えられる。この事は、腐食電位の測定結果からも肯定し得ることである。

5. 結 論

オーステナイトステンレス鋼にアルミニウムを溶射し

て、拡散処理を施せばアルミニウムはステンレス基材に拡散侵入して金属間化合物を形成するが、この処理は耐応力腐食割れ性を付与するため、もっとも有効な方法の一つである。大気中で熱処理して拡散が生ずることは、現場施工が容易な溶射法であることと共に、構造物、塔槽類の応力腐食割れ防止に応用することが可能であることを示唆するものである。この処理によって、応力腐食寿命が長大になったことは工業的に意義深いと考えられる。熱処理条件について更に研究して、より現実的处理法を見い出さねばならない。

(Received May 31, 1989)

文 献

- 1) 岡田秀弥, 細井祐三, 安部征三郎, 山本州一: 日本金属学会誌, **38**, 646 (1974); および小若正倫: 「金属の腐蝕損傷と防食技術」, **36**, アグネ (1983).
- 2) 蒲地一嘉, 沖 幸男, 日本金属学会誌, 投稿中.