

硫酸環境向け自溶合金溶射材料

宮腰 康樹, 相山 英明, 高橋 英徳, 中嶋 快雄,
赤沼 正信, 照井 秀輝*, 高島 敏行**, 柴田 義光***

The Self-fluxing Alloy Spraying Material for the Sulfuric Acid Environment

Yasuki MIYAKOSHI, Hideaki AIYAMA, Hidenori TAKAHASHI,
Yoshio NAKAJIMA, Masanobu AKANUMA, Hideki TERUI*,
Toshiyuki TAKASHIMA**, Yoshimitu SHIBATA***

抄 録

本研究は、硫酸水溶液環境において母材 / 溶射皮膜界面近傍の耐食性が高い自溶合金溶射皮膜の検討を行ったものである。供試材料にはニッケル基およびコバルト基自溶合金を用い、炭素量の違いによる皮膜と母材との界面近傍の耐食性を調べた。溶射した試料は、pH2とpH3で338Kの硫酸水溶液に21日間浸漬し耐食性を評価した。その結果、ニッケル基自溶合金皮膜は炭素量の違いによらず、母材と皮膜との界面近傍に腐食が観察された。一方、コバルト基自溶合金皮膜は高炭素試料の界面近傍に腐食が観察されたが、低炭素試料の界面には腐食が観察されなかった。硫酸を含む水溶液中で使用する自溶合金溶射皮膜としては、低炭素のコバルト基自溶合金が最も有効な溶射材料であることが分かった。

キーワード：自溶合金，溶射，硫酸，界面，腐食，浸炭層

Abstract

The self-fluxing alloy spray coating system that have high corrosion resistance near the interface between the spray coating and base metal in sulfuric acid solution environment was investigated in this study. The effect of carbon content on the corrosion resistance near the interface between spray coatings and base metal was examined. The specimens used nickel-base and cobalt-base self-fluxing alloys. Specimens were immersed in sulfuric acid aqueous solution at 338K for 21 days, and corrosion resistance of each specimen was evaluated. The pH of the sulfuric acid aqueous solution is 2 and 3. As the result, the corrosion was observed with a nickel-base self-fluxing alloy spray coating near the interface between base metal and spray coatings independent of the carbon contents. On the other hand, the corrosion was observed with a cobalt-base self-fluxing alloy spray coatings near the interface between base metal and high-carbon spray coatings, and the corrosion was not observed near the interface between base metal and low-carbon spray coatings. Cobalt-base self-fluxing low-carbon alloy is the most effective for the corrosion, when self-fluxing alloy spray coatings is used in the aqueous solution including sulfuric acid.

KEY-WORDS : self-fluxing alloy, spray coatings, sulfuric, interface, corrosion, carburized layer

* (有)北海道ハードフェーシング

* Hokkaido Hard Facing co.Ltd.

** 北海道工業大学

** Hokkaido Institute of Technology

*** 苫小牧市テクノセンター

*** Tomakomai Industrial Technology Center

事業名：一般試験研究

課題名：腐食環境向け自溶合金溶射皮膜の開発とその形成技術に関する研究 (平成16～18年度)

1. はじめに

金属の表面処理法の一つに自溶合金溶射法がある。この溶射法は、溶射被覆後に溶融処理するところに特徴がある。溶融処理により、皮膜は酸化物および気孔が除去され緻密化し、皮膜と母材とは合金層を形成し強固に結合した皮膜が得られる¹⁾。このため紙パルプ工場など過酷な腐食環境下で使用される機械部品には古くから自溶合金溶射が利用されてきた。近年、紙パルプ工場では操業条件の過酷化にともない本来剥離するはずのない自溶合金溶射部品の皮膜が剥離する事例がしばしば報告されるようになった。皮膜剥離は、メンテナンス費用の増加や場合によってはプラントの予定外の停止を招き多大な経済損失をもたらす。そのため剥離しない自溶合金溶射皮膜への要望が高まってきた。皮膜剥離の原因は、皮膜と母材との界面近傍が局部的に腐食することに起因している。

本研究では、過酷な腐食環境下で使用しても剥離しない自溶合金溶射皮膜の開発を目指し、炭素量を変えたニッケル基およびコバルト基自溶合金について硫酸溶液中での腐食試験を行い、その耐食性を評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

表1に本研究で用いた溶射材料の化学成分を示す。溶射材料は、MSFNi2相当の低炭素ニッケル基自溶合金(LC.Niと称す)、MSFNi4相当の高炭素ニッケル基自溶合金(HC.Niと称す)、MSFCo1相当の低炭素コバルト基自溶合金(LC.Coと称す)、およびMSFCo2相当の高炭素コバルト基自溶合金(HC.Coと称す)の合計4種類を用いた。これらの内、紙パルプ工場などでは、耐食性、耐摩耗性、経済性の観点からHC.Niが主として使用されている。母材にはオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316)を用いた。

表1 各溶射材料の化学成分

溶射材料の 記号	化学成分 (mass%)								
	Ni	Co	Cr	B	Si	C	Fe	Mo	
Ni基	HC.Ni	67.0	—	16.2	3.4	4.0	0.65	3.5	3.0
	LC.Ni	83.0	—	10.0	2.0	3.0	0.02	2.0	0.0
Co基	HC.Co	13.0	47.5	19.0	1.8	2.5	0.70	1.5	7.0
	LC.Co	26.0	37.9	21.0	3.0	3.5	0.10	1.5	7.0

※HC.NiはCuを2.3%含む、HC.CoはWを7.0%含む

2.2 溶射方法

溶射は試料表面を鑄造グリッドを用いて粗面化したのち、酸素 - アセチレンガス炎を用いた粉末式フレーム溶射法で行なった。溶射被覆後の試料は、アルゴン雰囲気シリコン電気炉で所定温度(ニッケル基は1373K、コバルト基は1433K)、時間(600s)加熱し溶融処理した。溶融処理後の試

料は、溶射皮膜表面を平面研削にて平滑にした後、17×17×6mmに加工し腐食試験片とした。

2.3 腐食試験方法

腐食試験は、上記試料を図1に示すようにシリコン樹脂に埋め込み、所定の治具に設置した後、スターラーで攪拌したpH2およびpH3、液温333Kの硫酸溶液に1814.4ks(21日間)浸漬を行った。腐食液は259.2ks(3日間)で新液と交換し、pH値が1以上上昇しないように配慮した。

2.4 評価方法

腐食試験前後の試料は、光学顕微鏡による断面組織観察およびEPMAによる元素分析を行い、界面近傍を主体に各試料の腐食挙動を調べた。また組織観察結果をもとに腐食率および界面近傍の腐食距離を測定し、各試料の耐食性を評価した。

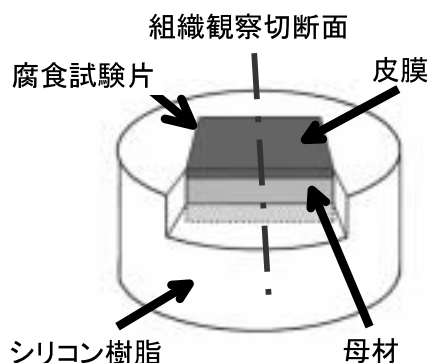


図1 腐食試験用試料の概要

3. 結果および考察

3.1 供試材料の基本組織

図2に各試料の断面組織を、図3(a)~(d)に拡散層近傍における主要元素の分布状態を示す。これらの試料は王水でエッチングしている。元素分布において、赤色部分が元素濃度の高い領域で、以下、黄、緑、青、黒の順となっている。

HC.NiとLC.Coは皮膜内に角状あるいは板状の析出物が分散した組織を呈している。皮膜内の析出物部分は、クロム、ホウ素、炭素の割合が多く、ニッケル、コバルトおよびケイ素の割合が低くなっている。またこの析出物部分にはモリブデンも多く検出された。これとは逆にマトリックス部分は、ニッケルあるいはコバルトとケイ素の占める割合が多くなっている。自溶合金溶射における皮膜内の析出物は、ホウ化クロムあるいは炭化クロムであることが多くの研究者より報告されており²⁾、今回の分析結果と一致する。一方、LC.NiとHC.Coはネット状の共晶組織となっており、HC.Coには上記同様の析出物も観察された。Ni-B-Si系合金においてネッ

ト状の組織が形成された場合、この部分はニッケルとホウ化ニッケル (Ni_3B) との共晶組織であることが報告されている¹⁾。本件においてもこれらと同様のことが推定される。皮膜組織が析出物分散型組織とネット状組織の2形態に分かれる理由として、ホウ素、炭素およびクロム量の違いが考えられる。ホウ素、炭素およびクロムの多い試料ほど、熔融凝固過程でホウ化クロムあるいは炭化クロムを析出しやすく、析出物分散型の組織を呈すると考えられる。析出物形成に關与する成分が少ない試料は、析出物を生じず、ニッケルあるいはニッケル - コバルトを粒状に晶出するため残りの共晶部がネット状組織になったと推定される。全ての試料において界面近傍の皮膜側には析出物の存在しない組織が帯状に觀察される。この部分は、ネット状試料の粒状部分と類似の組成と考えられ、ニッケルあるいはコバルト濃度の高い領域であることが元素分析から確認された。全ての試料において皮膜には最大150 μm 程度の球状の気孔が觀察された。

全ての試料において皮膜と母材との界面近傍は、皮膜側のニッケルあるいはコバルトと母材側の鉄とが10 μm 前後の幅で濃度勾配をもって分布しており、両者の相互拡散による合金層を形成していることが分かる。その母材側には、微細な析出物が密集し帯状に分布した拡散層が觀察される。この析出物部分には、クロム、炭素、ホウ素が多く分布しており、クロム系炭化物あるいはクロム系ホウ化物であることが分かる。ここでHC.Niの拡散層におけるホウ素と炭素の分布に着目すると、ホウ素は合金層とほぼ同じ位置に十数 μm の幅で帯状に分布し、この部分で炭素の割合が少なくなっている。したがってHC.Niの拡散層は、皮膜に近い部分で十数 μm 幅のホウ化物層を形成し、それより母材側に炭化物層を形成していることが分かる。LC.Niの拡散層においても皮膜側にホウ化物、母材側に炭化物が分布している。ただしホウ化物層は40~50 μm と厚く形成されている。HC.Co, LC.Coにおける拡散層のホウ素および炭素の分布は、クロムの多い部分に両者とも分布する傾向にあるが、炭素の分布は明瞭でない。特にLC.Coの拡散層は、炭化物のほとんど存在しないホウ化物主体の析出物で構成されていることが分かる。以上より、コバルト基は拡散層に炭化物を形成しづらいことが分かった。この理由も、炭素のコバルトに対する固溶限がニッケルに対する固溶限よりも大きいため皮膜から母材への炭素の拡散が抑制されたためと考える。拡散層厚さは、低炭素試料より高炭素試料、またコバルト基よりニッケル基の方が厚くなる傾向にある。コバルト基よりニッケル基の拡散層が厚くなる理由も、炭素のコバルトに対する固溶限がニッケルに対する固溶限より大きいため皮膜から母材への炭素の拡散が抑制されたためと考える。

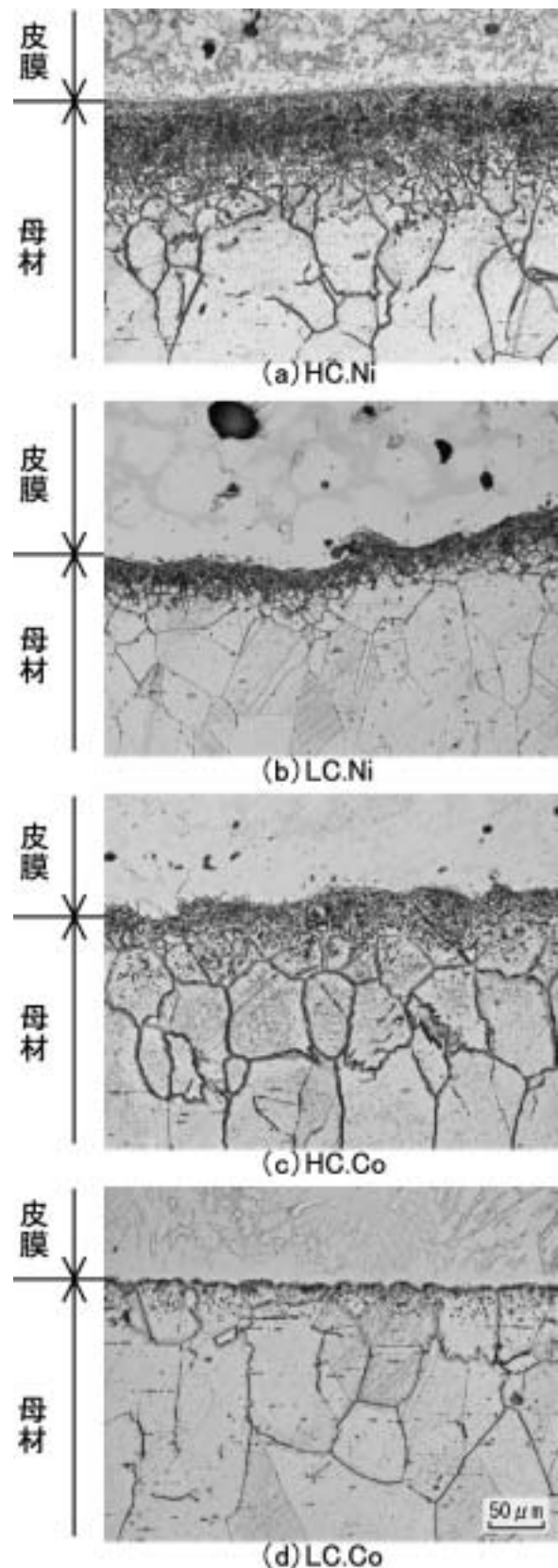
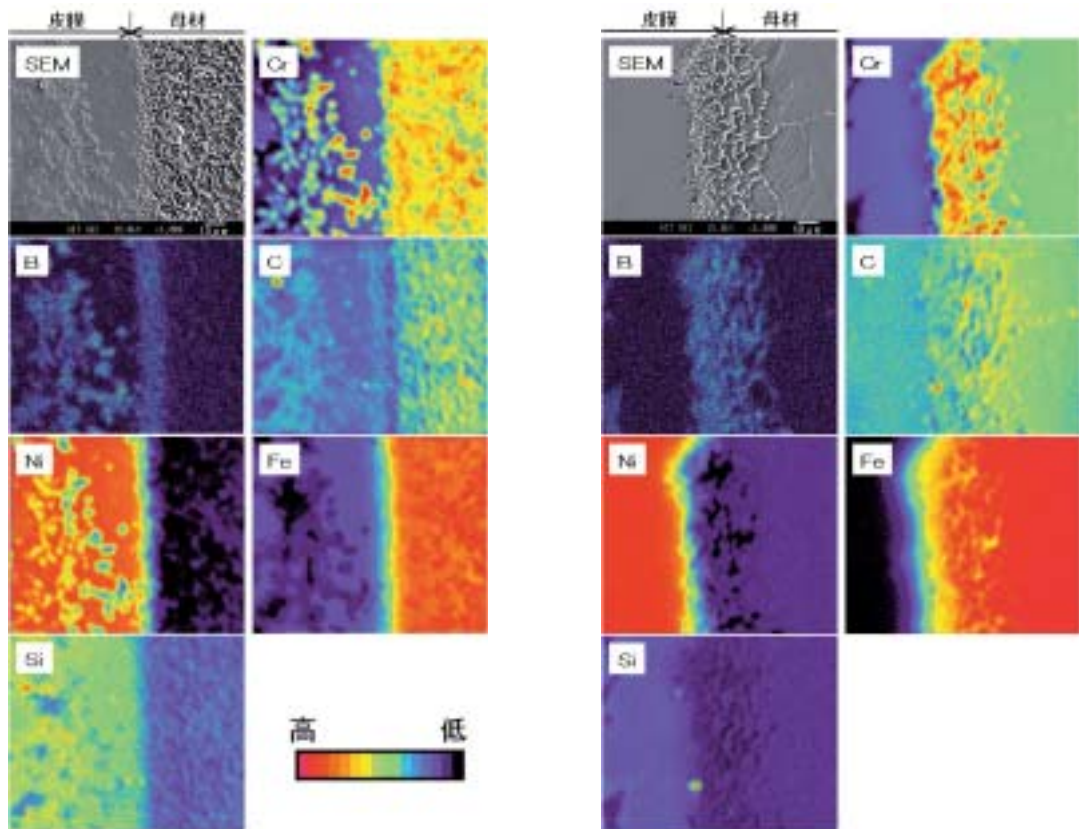
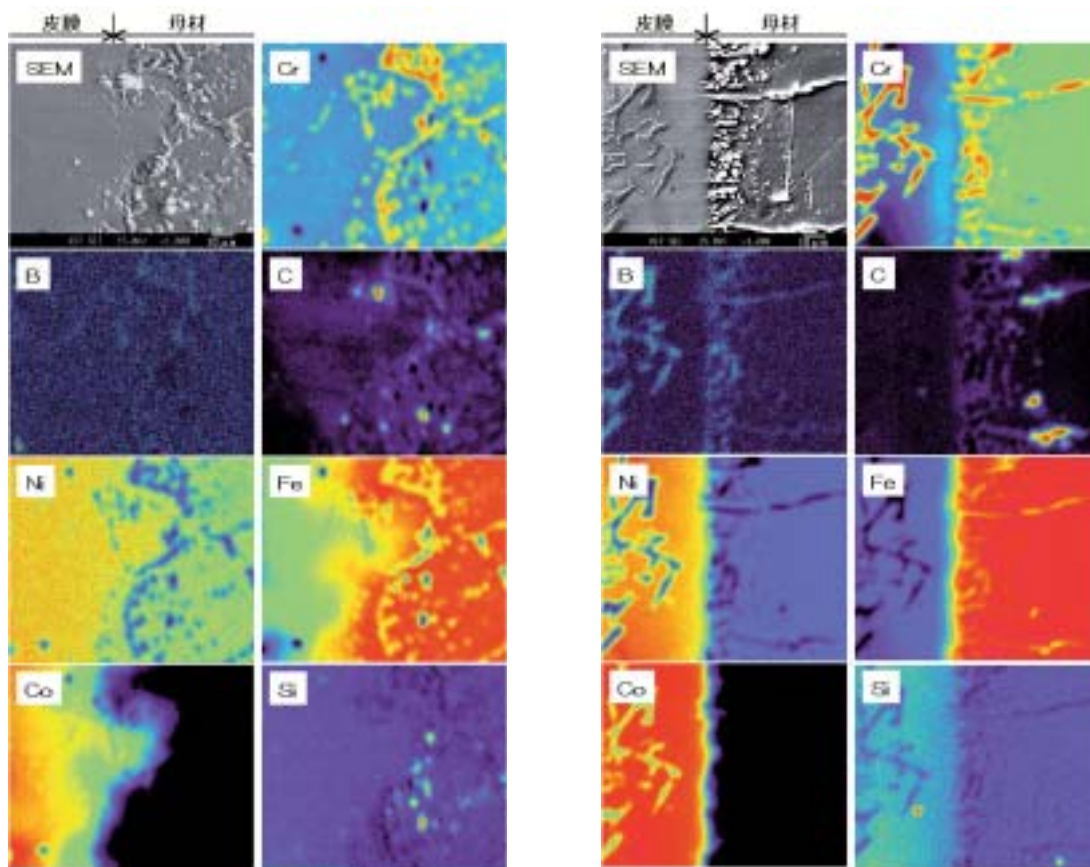


図2 各試料の断面組織



(a) HC.Ni

(b) LC.Ni



(c) HC.Co

(d) LC.Co

図3 拡散層近傍における主要元素の分布状態

3.2 腐食試験結果

3.2.1 腐食試験後の断面組織

図4に、pH3で腐食試験した各試料の断面組織を示す。腐食部は、光学顕微鏡写真において黒色に観察されるが、腐食試験前から存在する皮膜中の気孔も黒色に観察される。気孔は比較的球状であることを考慮して腐食状況の観察を行った。

溶射皮膜自体の腐食に着目すると、析出物分散型組織のHC.NiおよびLC.Coは皮膜表面からの孔食あるいは蟻の巣状腐食が観察される。ネット状組織のLC.Niは共晶部に沿った腐食を呈し、初晶粒子が一部脱落している。HC.Coは腐食の痕跡がほとんど見られない。次に皮膜剥離に関与する皮膜と母材との界面近傍の腐食に着目すると、ニッケル基はともに界面近傍の拡散層が腐食している。一方、コバルト基はHC.Coの界面近傍にわずかな腐食が見られるが、LC.Coの界面には腐食が見られない。pH2での腐食試験においてもこれらの傾向はほぼ同様であったが、腐食の度合いは著しく進行していた。

図5にpH3で腐食試験したHC.Niの皮膜と母材との界面近傍の高倍率組織を示す。腐食部と皮膜との間に微細な析出物層が数十 μm 幅で残存している。この析出物はホウ化物であることが元素分析から判明した。したがって界面近傍の腐食に関与しているのは、拡散層内の炭化物層であることがわかった。LC.Coは拡散層内に炭化物をほとんど形成しないため拡散層が腐食しにくい性質であることに加え、皮膜自体が腐食することで犠牲防食的作用が働き拡散層の耐食性を向上させた可能性が考えられる。

3.2.2 腐食率および腐食距離

図6にpH3およびpH2で腐食試験した試料の腐食率を示す。腐食率は、試料断面の基準面積に対する腐食により溶出した面積の比と定義し画像処理データから計算により求めた。この際、基準面積は皮膜と拡散層の合計面積とした。腐食率の算出においては適正な比較ができるように、初めからあった気孔の存在、皮膜厚さおよび拡散層厚さの違いを考慮し計算した。

pH3とpH2の結果を比較するとpH2の方が3～5倍腐食率の値が大きくなっている。pH2の方が遙かに腐食しやすい過酷な環境であることが定量的に分かる。pH3における腐食率はHC.Niの値が大きく、HC.Coの値が小さくなっている。pH2においてはHC.NiとLC.Coの値が大きく、HC.Coの値が小さい。したがって硫酸環境における皮膜の耐食性は、HC.Coが最も良好であることが分かった。

図7にpH3およびpH2で腐食試験した試料の界面近傍の腐食距離を示す。腐食距離は、試料端部から内部にかけて皮膜と母材との界面近傍の腐食した深さ(距離)を断面組織より測定したもので、皮膜の剥離防止を考える場合最も重要な因子となる。腐食距離は、小型試料の場合切断位置の違いでその値が異なることが予想されたため、試料形状を統一し、且

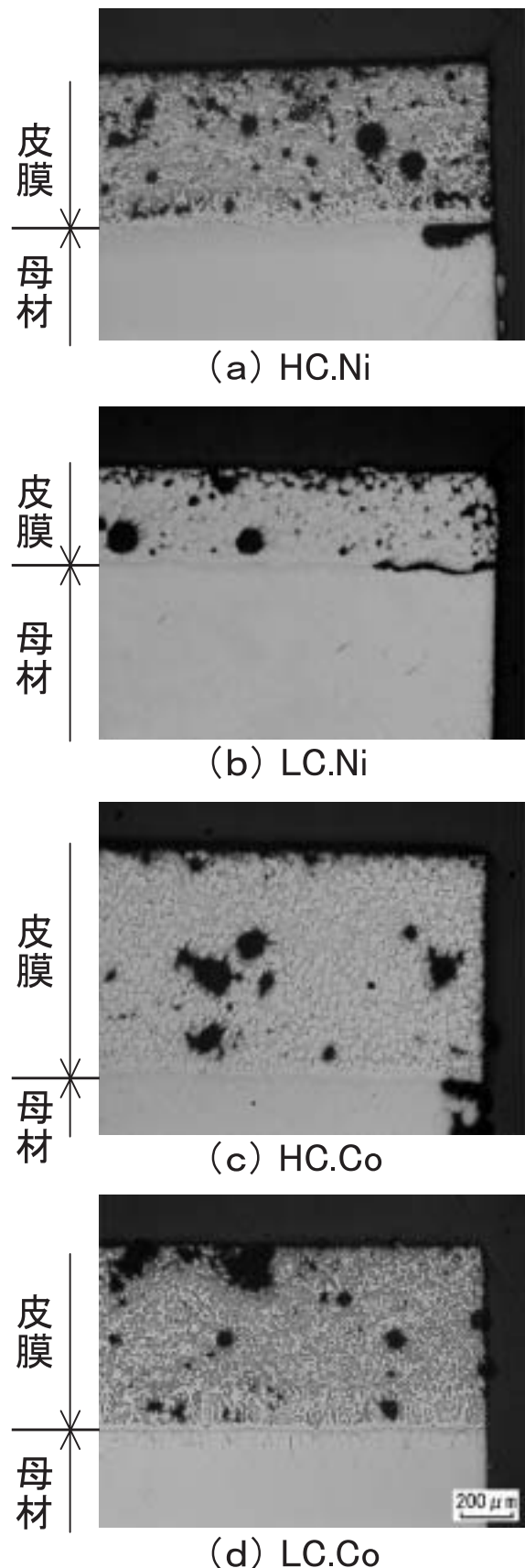


図4 腐食試験後試料の断面組織(pH3)

つ同じ位置(試料中心部)で切断し、平等な比較が行えるように配慮した。

pH3 における腐食距離は、前述通りニッケル基が大きくコバルト基が小さい傾向にある。pH2 においては、ニッケル基のみならずHC.Coも腐食距離が大きくなっている。腐食率では比較的大きな値を示したLC.Coは、pH3 およびpH2 いずれにおいても腐食距離が0であり、皮膜と母材との界面近傍の耐食性が極めて良好な溶射材料であることが分かる。

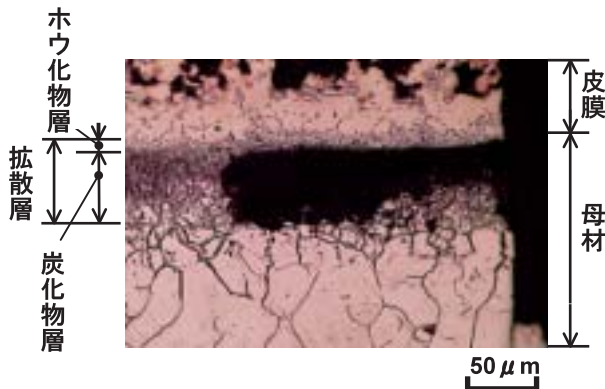


図5 腐食試験後界面近傍の断面組織(HC.Ni, pH3)

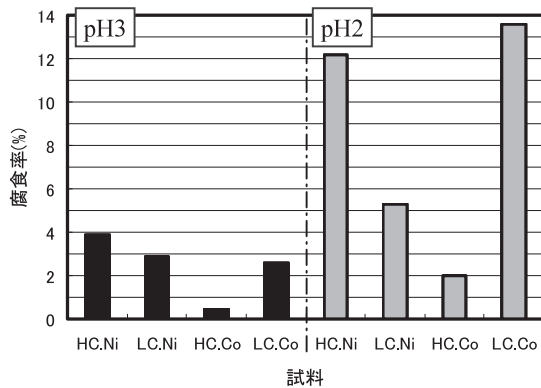


図6 各試料の腐食率

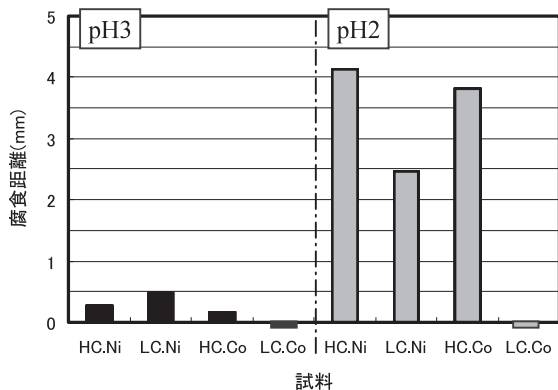


図7 各試料の界面近傍の腐食距離

3.2.3 実用性評価

紙パルプ工場などで自溶合金溶射が適用されている機械部品の一つにポンプ用軸スリーブがある。ポンプ用軸スリーブは、グランドパッキンと摺動する部分から軸方向に5~10mm逃がしを設けて余分に溶射被覆されているのが一般的である。ポンプ用軸スリーブの寿命を考えた場合、逃がし部での皮膜剥離は液漏れの心配がないがグランドパッキンと摺動する部分での剥離は液漏れの原因となりうる。したがって、逃がし部の長さ5~10mm以上軸方向に皮膜と母材との界面近傍の腐食が進行すると、スリーブは液漏れを起こす可能性が高まり寿命を迎えたと判断される。このことを踏まえ、図7の結果をもとに算出した腐食速度およびスリーブの剥離による寿命予測時間(以下、剥離寿命と称す)を表2に示す。

現在広く使用されているHC.Ni製スリーブの寿命は、pH3の硫酸環境において375~750day、すなわち約1~2年、pH2の硫酸環境において25~51day、すなわちわずか1~2ヶ月で寿命を迎えることが推定される。腐食率において良好な耐食性を示したHC.CoにおいてもpH3の硫酸環境では約2~3年半、pH2では約1~2ヶ月で寿命を迎える計算になる。これらに対しLC.Coは唯一界面近傍の腐食が見られなかったため剥離寿命においては半永久的に使用できる結果となっている。

ここで紙パルプ工場でのメンテナンスを想定した場合、皮膜自体の腐食(減肉)により寿命を迎えるのと皮膜剥離により寿命を迎えるのとではどちらが有利であるのかを考える。皮膜自体の腐食による寿命は、定期的な目視検査、膜厚測定などである程度の交換時期を予測できる。これに対し、皮膜剥離による寿命は、皮膜がほとんど腐食していない外観上健全な状態から突然寿命を迎えることが多い。本研究によりある程度の剥離寿命を提示することはできたが、実際のラインでは純粋な硫酸溶液のみが使用されることはほとんどなく腐食条件がより複雑になるため精度良く寿命を予測するのは困難である。したがって皮膜剥離を考慮せずに使用できる溶射材料が最も扱いやすく実用的である。これらのことを踏まえると、LC.Coは皮膜自体の耐食性がやや劣るが皮膜剥離を考慮せずに使用できる溶射材料であり、腐食率でも従来から使用されてきたHC.Niとほぼ同等であり、硫酸環境での使用に対し最も適した溶射材料であることが分かった。

表2 各試料の界面近傍における腐食速度および剥離寿命

pH濃度	試料	腐食距離(mm)	腐食速度(μm/day)	寿命(day)
pH3	HC.Ni	0.28	13.3	375 ~ 750
	LC.Ni	0.48	22.9	219 ~ 438
	HC.Co	0.16	7.6	656 ~ 1313
	LC.Co	0	0.0	∞
pH2	HC.Ni	4.14	197.1	25 ~ 51
	LC.Ni	2.46	117.1	43 ~ 85
	HC.Co	3.82	181.9	27 ~ 55
	LC.Co	0	0.0	∞

4. まとめ

以上、炭素量の違うニッケル基およびコバルト基自溶合金について皮膜と母材との界面近傍を主体にその基礎的性状を調べ、耐硫酸性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 全ての試料において界面近傍の母材に拡散層を生じた。
拡散層は、皮膜に近い側でホウ化物、母材側で炭化物を形成する傾向にあった。ただしLC.Coの拡散層には炭化物がほとんど認められなかった。
- 2) 腐食試験の結果、ニッケル基自溶合金は炭素量の違いによらず拡散層が腐食した。拡散層の腐食は主に炭化物層で生じた。
- 3) LC.Coは皮膜と母材との界面近傍での腐食を生じず、界面近傍の耐硫酸性が極めて高い皮膜であった。
- 4) 腐食率ではHC.Coが最も良好な結果となったが、皮膜と母材との界面近傍の腐食距離ではLC.Coが最も良好な結果となった。
- 5) 皮膜剥離による製品寿命を想定した場合、LC.Coは半永久的に使用できるのに対し、pH3においてはHC.Niが約1～2年、HC.Coが約2～3年半で、pH2においてはHC.Ni、HC.Coともに約1～2ヶ月で寿命を迎えることが予想された。

耐久性、信頼性が高く剥離しない自溶合金溶射製品を作製するには、LC.Coに準じた材料を用いることが最も望ましいことが分かった。ただし、LC.Coは耐摩耗性、材料コスト面で十分に満足できるものではないので、LC.Coをベースにしたより実用性の高い溶射材料が開発されることを期待する。

引用文献

- 1) (社)日本金属学会：金属便覧(改訂4版), (株)丸善, pp.1301-1302(1982).
- 2) 最新表面処理技術総覧編集委員会：最新表面処理技術総覧, (株)産業技術サービスセンター, pp.824(1987)
- 3) 岡田 実・丸尾 大：日本溶射協会誌, pp.33,2(1965)
- 4) 蓮井 淳・北原 繁：日本溶射協会誌, pp.324,6(1969)
- 5) 嶋谷敬夫・富田 租・遠藤 信：日本溶射協会誌, pp.412,7(1970)
- 6) 朝日直達・玉村建雄：日本溶射協会誌, pp.7,10(1973)
- 7) R. Johnson : Weld. J., pp.93,57(1978)
- 8) 鴨田秀一・酒井昌宏・宮腰康樹・田頭孝介ほか：日本金属学会誌, pp.1014-1015,55(1991)