

技術論文

硫酸水溶液中における高速フレイム溶射皮膜の腐食挙動 Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings in H_2SO_4 Solution



技術開発センター係長

古田 博昭

Hiroaki Furuta

技術開発センター係長

野村 大志郎

Daishiro Nomura

技術開発センター課長

藤田 和憲

Kazunori Fujita

要旨

硫酸水溶液中の高速フレイム溶射皮膜における腐食挙動を解明するため、NiCrMoFeCo合金、WC-NiCrMoFeCo、WC-12Co、およびWC-NiCrを用いて、皮膜の重量変化と溶出した金属イオンの濃度を測定し、皮膜の表面性状を調査した。その結果、WCサーメットの耐食性が乏しく、耐食性が良好なNiCrMoFeCo合金においても333Kでは腐食速度が速く、実用的ではないことが分かった。また、溶射皮膜の腐食速度は、組織の不均一性に大きく影響され、組織の均一化を図ることが皮膜の耐食性を向上させることを明確にした。

Synopsis:

To make clear the corrosion behavior of the HVOF sprayed coatings such as NiCrMoFeCo alloy, WC-NiCrMoFeCo cermet, WC-12Co cermet, and WC-NiCr cermet, the weight change, the amount of metallic ions, and the surface characteristics of the sprayed coatings were investigated by corrosion test in H_2SO_4 solution. As a result, it was confirmed that the WC-cermet was poor in the corrosion resistance, and the corrosion rate of NiCrMoFeCo alloy with good corrosion resistance was also fast at 333K and that was not practical. Then, it was clear that the corrosion rate of thermal sprayed coatings was largely affected by the non-uniformity of microstructures. Therefore, to improve the corrosion resistance of sprayed coatings, it should be necessary to improve the uniformity of microstructures for these coatings.

1. 緒言

製造業で使用されている機械部品の防食を目的として、溶射法が広く適用されている。溶射法による皮膜は、熔融または半熔融した粒子の積層構造であるため、表面は粗くなり、粒子間の境界や微細な気孔、あるいは酸化物などが介在し、原材料と比較して化学的に活性な状態となっている。防食の観点から見ると、これらは欠陥種として働き、局所的な腐食を引き起こす場合がある。この特徴的な皮膜構造から、溶射のままの状態で使用されることは少なく、機械加工や封孔処理を行って使用する場合が多い。

金属材料の腐食過程には、電気化学的な素反応が必ず含まれるため、耐食性に関する材料の評価には、電気化学的な観点からの検討がなされている。本稿では、高速フレイム溶射で作成した、異なる溶射皮膜の希硫酸水溶液中での腐食挙動について、電気化学的試験、皮膜の重量変化および溶質イオン濃度を測定し、原材料の粒子径と溶射条件が腐食挙動に及ぼす影響について調査した。溶射材料は、硫酸水溶液中においても良好な耐食性を示すと推定されるNiCrMoFeCo合金、WC-NiCrMoFeCo およびポピュラーな溶射材料としてWC-12CoとWC-NiCrを用いた。

2. アノード分極特性

アノード分極特性の評価用試験片は、50 mm×60 mm×3.2 mm の SS400 材に皮膜厚みが 200 μm から 250 μm となるように溶射し作成した。試験に供した溶射材料を Table1 に示す。溶射した試験片を 15 mm×15 mm サイズに切り出し、基材裏面に銀ペーストを塗り、リード線を取り付け、エポキシ樹脂で固定した。試験片の表面は有効面積が $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ となるように市販のシリコン混和物を用いてマスキングした。

硫酸水溶液は、0.05 mol/L に調整し、空気を通して空気飽和状態にした。分極曲線の測定は、エタノールで洗浄した試験片を硫酸水溶液に浸漬し、-0.1 V の Ag/AgCl(飽和 KCl) で 300 s 間カソード還元し、300 s 間放置した後、腐食電位から走査速度 0.2 mV/s でアノード分極を行った。参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl 電極を使用した。これらの試験手順は、高谷らの手法を参考にした^{1~2)}。

Table 1 List of specimens

Mark	Materials	Combustion		Barrel length (mm)
	Composition (wt.%)	Pressure (MPa)	Ratio	
WC-12CO	WC-12Co	0.68	1.35	203.2
WC-NiCr	WC-20CrC-7Ni			
WC-HC-R	WC-15NiCrMoFeCo			
HC-L	NiCrMoFeCo			

試料の表面粗さの違いにおけるアノード分極特性の比較結果を Fig.1 に示す。溶射皮膜は Cr₃C₂-25NiCr で、水溶液は pH が 1 のクロム酸水溶液を用いた。表面粗さは研削により Ra 0.3 μm、溶射のまま Ra 5 μm ~ 8 μm とした。腐食電位は、研削したものが貴で 0.72 V にあり、溶射のままのものが 0.65 V であった。0.7 V ~ 1.0 V 付近では電流値がほぼ一致し、1.0 V 以上では研削したものが約 1.5 ~ 2.5 倍の電流値を示した。これは電圧走査により、試料表面が変化するためと考えられるが、他の材質で評価する場合、研削による疵の影響も考慮する必要があり複雑性が増すため、表面粗さは溶射のままの状態とし、アノード分極の傾向を比較するだけに留めた。また、各試料の表面粗さは Ra 4 μm ~ 8 μm の範囲であった。

WC サーメット系および NiCrMoFeCo 合金の 0.05 mol/L の H₂SO₄ 水溶液におけるアノード分極特性を Fig.2 に示す。4 種類の皮膜ともに類似した分極特性を示し、0 から 0.9 V 付近に電流停滞域が認められた。腐食電位は、WC-12Co と WC-HC-R で -0.1 V 付近にあり、WC-NiCr で -0.15 V、HC で -0.17 V であった。一次不動態域は、4 種類の皮膜ともに 0 V から 0.9 V 付近にあり、1 次不動態域の 0.5 V 付近で比較すると、

電流値は WC-NiCr ($7.5 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) > WC-12Co ($5.5 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) > WC-HC-R ($4.8 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) > HC ($4.3 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) の順となっている。その後 0.9 V 以上になると電流値が増大し、1 V 付近で WC-HC-R ($2.2 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) が最小で、HC-L ($1.7 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) が最大となった。

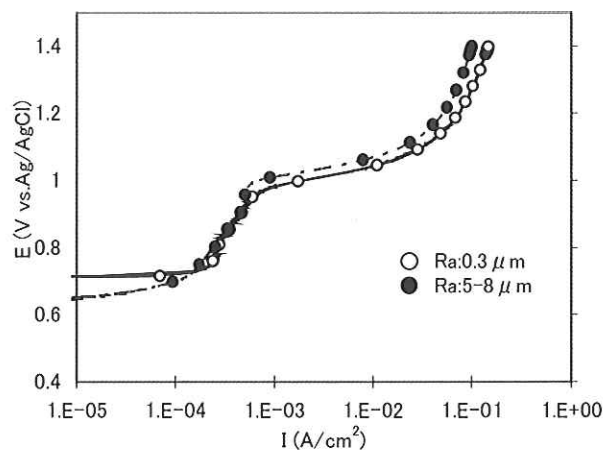


Fig.1 Polarization curves of Cr₃C₂-25NiCr thermal sprayed coatings in 0.05 mol/L H₂CrO₄ at 333K

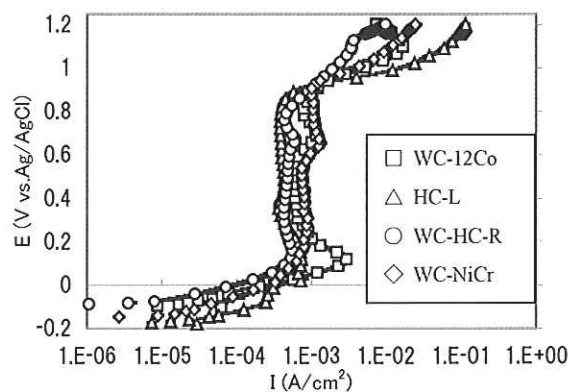


Fig.2 Polarization curves of thermal sprayed coatings in 0.05 mol/L H₂SO₄ at 293 K

3. 浸漬試験

浸漬試験片は、50 mm×100 mm×5 mm の SUS304 材に皮膜厚みが 200 から 250 μm となるように 50 mm×100 mm 範囲の 1 面に溶射し、市販のシリコン混和物を用いて、試験面が 30 mm×80 mm 範囲となるようにマスキングを行った。浸漬試験用の硫酸は、試験片毎に 0.05 mol/L に調整した 1 L の硫酸水溶液を準備した。浸漬試験は常温および 333 K で最大 604.8ks 間実施した。浸漬試験は、重量変化を測定し腐食度を $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ で評価した。また、溶射皮膜を構成する主成分元素の溶出イオン濃度を、高周波プラズマ発光分光分析装置を用いて測定した。浸漬試験前後の表面観察および組織観察には、3 次元レーザー顕微鏡を用いた。

浸漬試験に供した試験片は、アノード分極特性を評価した同一仕様のものを準備した。0.05 mol/Lの硫酸水溶液中における、293 K および 333 K での浸漬試験後の腐食減量および腐食度を Fig.3, Fig.4 および Fig.5 に示す。WC・12Co は直線的な腐食減量を示し、浸漬温度 293 K で $23 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、333 K で $59 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、比較材の中で最大の腐食度を示した。293 K では WC・HC・R が、 $17 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり WC・12Co より腐食度が若干低い、333 K では $61 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、WC・12Co とほぼ同一の腐食度となった。HC・L は、293 K では浸漬初期の腐食減量が多く、その後の大きな重量変化は認められなかった。293 K での腐食度は、 $12 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となった。333 K では、腐食度は $43 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となった。WC・NiCr は、浸漬温度 293 K で $2.4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、333 K で $18 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、比較材の中で最も腐食減量が少なく、最小の腐食減量となった。

NACE(National Association of Corrosion Engineers)の耐食性判定基準より、侵食度 $0.05 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ 以下を耐食性良好材とすると、浸漬温度 293 K では、WC・HC・R、HC・L、WC・NiCr、333 K では WC・NiCr が耐食性良好材と判定した。

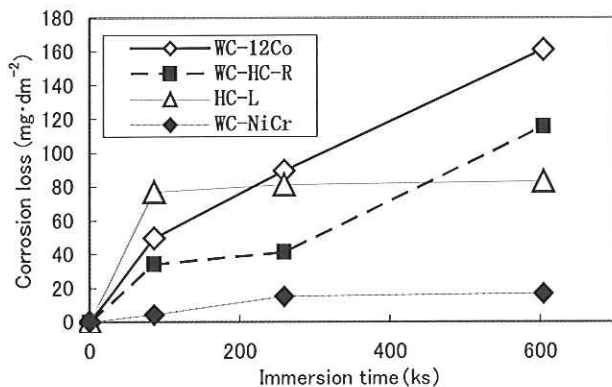


Fig.3 Relation between corrosion loss and immersion time in 0.05 mol/L H₂SO₄ at 293 K

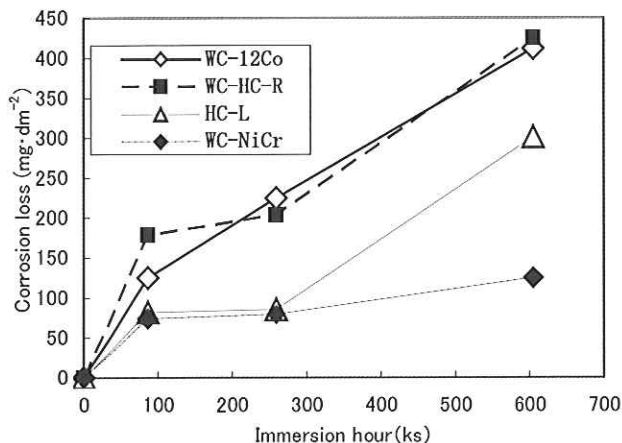


Fig.4 Relation between corrosion loss and immersion time in 0.05 mol/L H₂SO₄ at 333 K

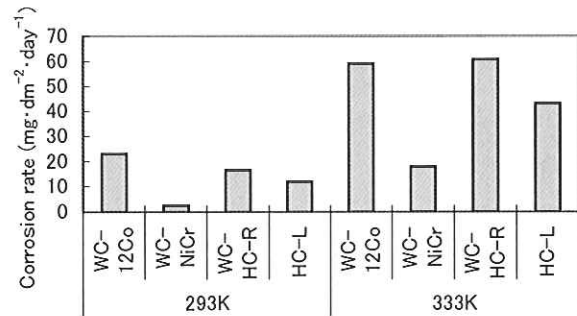


Fig.5 Corrosion rate of thermal sprayed coatings after immersion test during 604.8ks

重量変化による腐食度の評価では、WC・12Co と WC・HC・R の方が WC・NiCr に比べ耐硫酸性が劣る結果となった。溶射皮膜の腐食度における温度の影響は、浸漬温度 333K で約 3 倍となった。

高周波プラズマ発光分光分析による溶出イオン濃度測定の結果から、0.05 mol/L の H₂SO₄ 水溶液中では溶射皮膜を構成するほぼ全ての元素の溶出が認められた。溶出イオン濃度変化を Fig.6 および Fig.7 に示す。特に WC・12Co 等のサーメット材では、バインダーのメタル成分の選択的な溶出が認められる。WC・12Co の W と Co の溶出イオン速度は、293 K でそれぞれ $0.14 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、 $1.51 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、333 K では W が 2.8 倍、Co が 2.6 倍となった。

WC・HC・R の W と Ni の溶出イオン速度は、293 K でそれぞれ $0.23 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、 $0.38 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、333 K では W が 2.9 倍、Ni が 6.1 倍となった。WC・HC・R は、W の溶出量は WC・12Co の 1.7 倍となった。WC・NiCr の W と Ni の溶出イオン速度は、293 K でそれぞれ $0.14 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、 $0.57 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、333 K では W が 2.0 倍、Ni が 4.5 倍となった。

溶出イオン濃度から求めた 293 K、333 K での腐食度を Fig.8 に示す。溶射皮膜の腐食度は 293 K、333 K で、それぞれ WC・12Co > HC・L > WC・NiCr > WC・HC・R、WC・12Co > WC・HC・R > WC・NiCr > HC・L の順となった。

重量変化による腐食度の評価では、WC・NiCr が最も良好な結果となったが、溶出イオンによる腐食度の評価では、WC・NiCr は WC・HC・R と同等となった。ここで、WC サーメットを構成するバインダー材の面積率は、WC・12Co 中の Co が 19 % および WC・NiCr の Ni が 9 % となり、バインダーの溶出が皮膜寿命の律速になると考えると、見掛けの腐食度より WC・12Co で約 5 倍、WC・NiCr で約 10 倍ほど速くなる。

0.05 mol/L の H₂SO₄ 水溶液中の WC・NiCr の腐食度は、Ni の溶出イオン量より 293 K で $0.25 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ となり、実用的な溶射厚みが 0.2 mm から 0.5 mm の

範囲であると考え、WC-NiCr は耐食性良好材とはいえない。

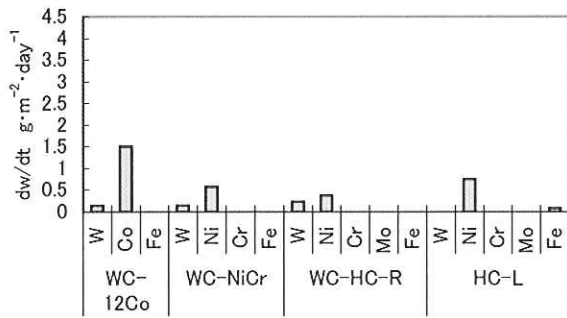


Fig.6 Corrosion rate of dissolved metal ions after immersion test during 604.8ks at 293 K

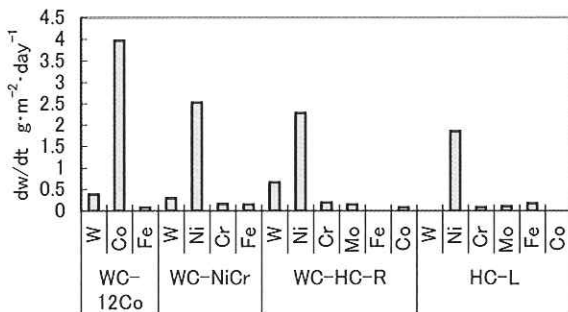


Fig.7 Corrosion rate of dissolved metal ions after immersion test during 604.8ks at 333 K

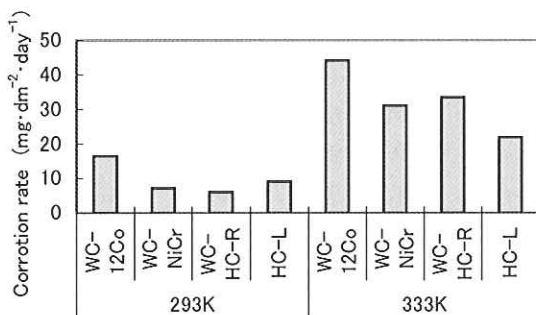


Fig.8 Corrosion rate of thermal sprayed coatings after immersion test during 604.8ks

WC-12Co、WC-HC-R は、浸漬試験後の XRD 測定により WC の反応による $WO_3 \cdot 2H_2O$ の生成が認められる。 $WO_3 \cdot 2H_2O$ は、皮膜上に沈殿物として堆積するため重量測定よりも溶出イオン測定で求めた腐食度の方が小さい値を示した。浸漬試験後の WC-HC-L の XRD 測定結果を Fig.9 に示す。WC-NiCr は、333 K においても WC の溶出が抑制され $WO_3 \cdot 2H_2O$ の生成は認められない。浸漬試験後の WC-HC-R、WC-NiCr の表面写真を Fig.10 に示す。WC-HC-R は、浸漬試験

後の試料表面に結晶化した $WO_3 \cdot 2H_2O$ と考えられる生成物が多く確認された。

溶射皮膜の浸漬試験による耐食性評価方法は、同一材質で溶射条件等を相対的に比較するだけであれば、重量変化のみでも評価が可能である。しかし、異材質の溶射皮膜を評価する場合は、溶出イオン濃度を測定する方法が選択的に溶出する元素を定量的に測定できるため、重量変化における見かけの腐食速度に影響されない評価が可能である。

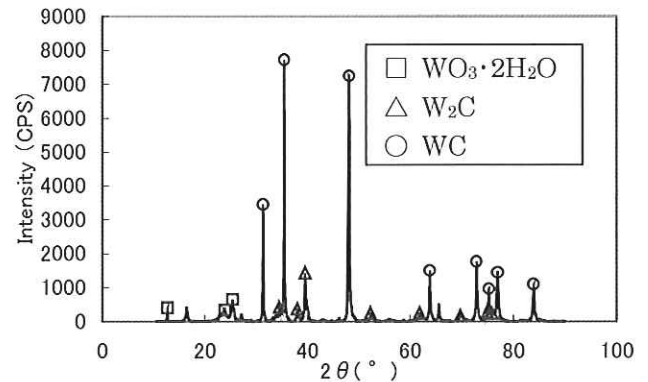
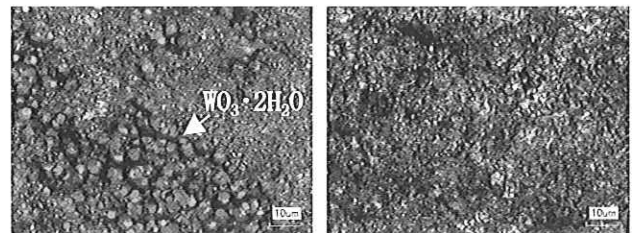


Fig.9 XRD profiles of WC-HC-R after immersion test during 604.8ks at 293K



(A) WC-HC-R (B) WC-NiCr

Fig.10 Photographics showing appearance of WC-cermets after immersion test at 333K

4. 腐食挙動の考察

腐食挙動を考察するため、溶射条件と原材料の粒子径が腐食に与える影響を比較した。溶射条件の比較については、NiCrMoFeCo 合金を選定し低温条件 (HC-L) と高温条件 (HC-H) で溶射し評価した。溶射条件を Table 2 に示す。原材料の粒子径の影響については、WC-NiCrMoFeCo を選定し、NiCrMoFeCo 合金の一次粒子径が $5 \mu m$ 以下の微粒子 (WC-HC-F) と $20 \mu m$ 以下の粗粒子 (WC-HC-R) を用いて評価した。評価に使用した溶射材料を Table3 に示す。粗粒子はアトマイズ粉を使用し、微粒子は粉砕粉を使用した。WC-NiCrMoFeCo サーマット材料の断面写真を Fig.11 に示す。アトマイズ粉を使用した WC-HC-R 材は、粒子径の大きな NiCrMoFeCo 材が核となり造粒された粉末が多く観察される。一方、粉砕粉を使用した WC-HC-R 材は、スプレードライ法による造粒特有の中空の構造となっており、WC と NiCrMoFeCo 材

が均一に分散している。

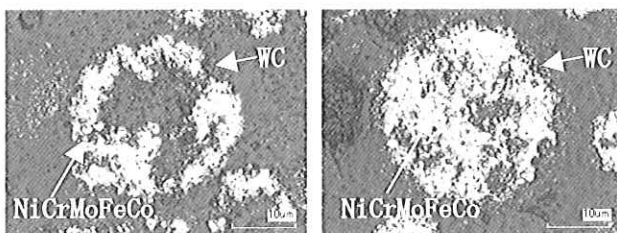
低温溶射の HC-L と高温溶射の HC-H における浸漬試験前の表面写真を Fig.12 に示す。NiCrMoFeCo 材は融点が 1623K 付近にあり、酸素リッチな低温条件では、未熔融粒子が多く観察される。溶射条件を理論燃焼側へ設定することで燃焼温度が上昇し、未熔融粒子を大幅に低減できる。

Table 2 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloy

Mark	Combustion		Spray distance (mm)
	Pressure (MPa)	Ratio	
HC-L	0.68	1.35	380
HC-H	0.61	0.88	380

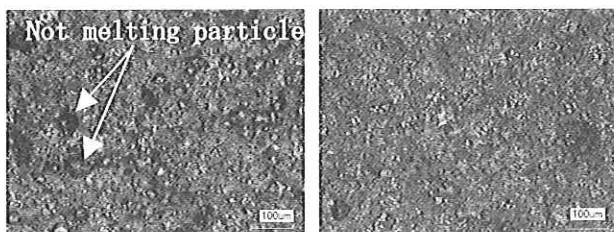
Table 3 Particle parameters of specimens

Mark	Materials		
	Composition (wt.%)	Particle size (μm)	
		WC	NiCrMoFeCo
WC-HC-F	WC-15NiCrMoFeCo	2-3	2-5
WC-HC-R	WC-15NiCrMoFeCo	2-3	<20



(A) WC-HC-F (B) WC-HC-R

Fig.11 Photographics showing microstructures in cross section at WC-NiCrMoFeCo cermets



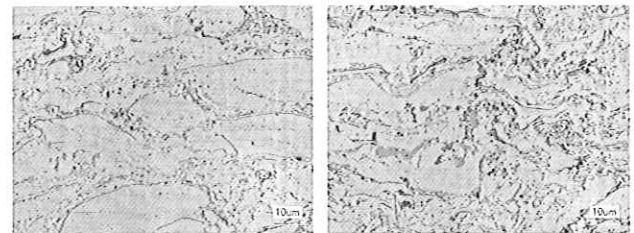
(A) HC-L (B) HC-H

Fig.12 Photographics showing appearance before immersion test

しかし、高温溶射条件の HC-H は粒子の酸化が助長され、HC-L と比較すると、皮膜中の酸化物が多く観察される。HC-L および HC-H の組織写真を Fig.13 に示す。浸漬温度 293 K、333 K での HC-L 材浸漬試験後の表面写真を Fig.14 に示す。浸漬温度が 293 K では浸漬試験前に観察された未熔融粒子が多く確認さ

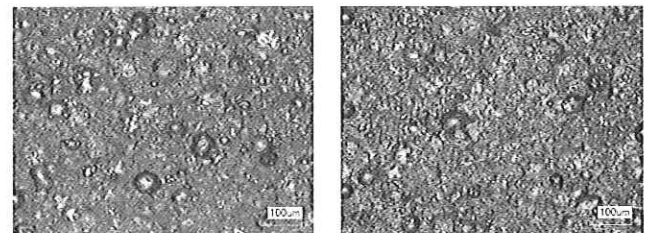
れ、顕著な変化が認められない。浸漬温度が 333 K では、未熔融粒子が大幅に減少していることから、腐食の進行を確認した。

HC 材の溶射条件における 0.05mol/L の H_2SO_4 水溶液下でのミクロ的な腐食変化を、3 次元レーザー顕微鏡を用いて観察し、腐食部位の形状測定を行い比較した。観察に供した試料は、溶射表面を研磨し、0.05 μm アルミナでバフ仕上げを行い、組織変化が観察できるように鏡面仕上げとした。



(A) HC-L (B) HC-H

Fig.13 Photographics showing micro-structures in cross section of HC-L, HC-H

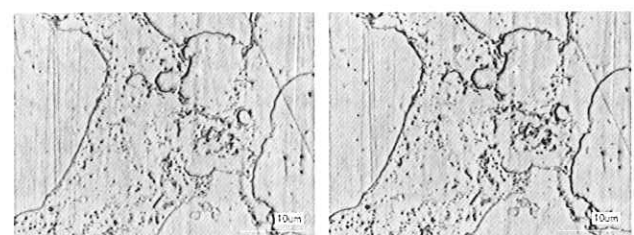


(a)293K (b)333K

Fig.14 Photographics showing appearance of HC-L after immersion test during 604.8ks

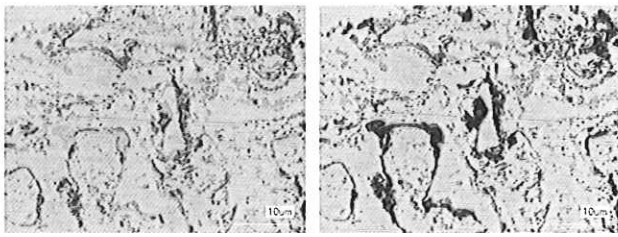
浸漬温度は、腐食度の速い 333 K とし 7.2 ks 間浸漬した。HC-L および HC-H の浸漬試験前後の組織写真を Fig.15 および Fig.16 に示す。

低温溶射条件の HC-L は、浸漬前後と比較して、粒子境界がわずかに明瞭になった程度で、大きな組織変化は認められない。高温溶射条件の HC-R は、粒子境界の選択的な腐食が確認された。また、粒子境界の選択的な腐食は、粒子内に観察されたことから、高温溶射における粒子表面の酸化により、粒子境界近傍の粒子内に組成の不均一さが生じたためと考えられる。



(A) Before (B) After 7.2 ks

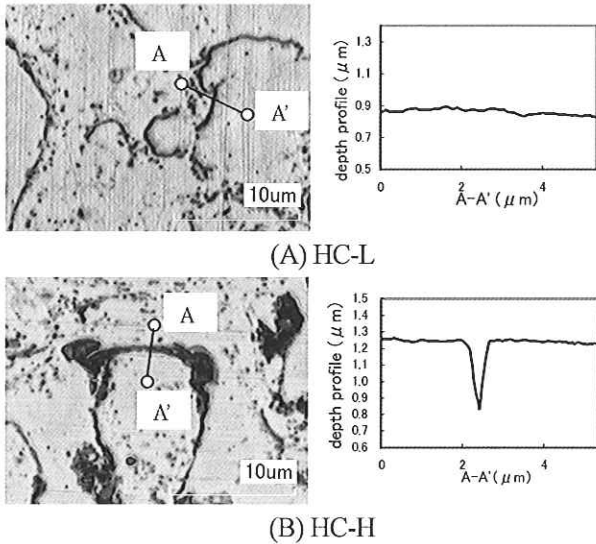
Fig.15 Photographics showing appearance of HC-L after immersion test at 333 K



(A) Before (B) After 7.2 ks

Fig.16 Photographics showing appearance of HC-H after immersion test at 333 K

HC-LおよびHC-Hの粒子境界における形状の測定結果を Fig.17 に示す。HC-Lの粒子境界付近は平滑な面となっており、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の凹凸である。HC-Hの粒子境界付近は、計測した部位で幅 $0.65\ \mu\text{m}$ 、深さ $0.42\ \mu\text{m}$ の凹部が観察された。



(A) HC-L

(B) HC-H

Fig.17 Micro-structures and depth profiles in surface of NiCrMoFeCo alloys after immersion test during 7.2ks at 333 K

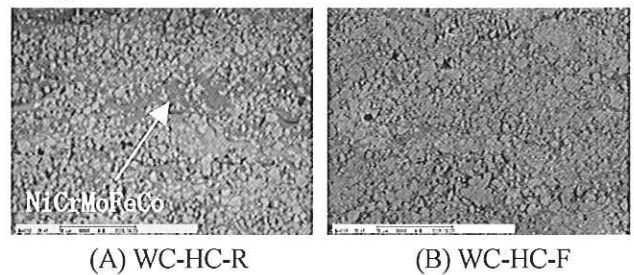
原材料の粒子径の異なる WC·HC·R と WC·HC·F の断面組織写真を Fig.18 に示す。バインダー粒子が大きい WC·HC·R は、バインダー粒子の小さい WC·HC·F と比較して、組織中に粒界が大きく偏平したバインダー粒子が観察される。WC·HC·F は、 $2\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ の WC とバインダーが均一に分散した組織となっている。試験後の WC·HC·R の皮膜表面を観察すると、球状の粒子が多く観察される。これは HC·L 材で観察された未溶融の粒子と同様に、バインダーの NiCrMoFeCo 材が溶射により溶融、または偏平しなかった粒子が腐食の進行により出現したと考えられる。浸漬温度が 333 K では、 $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とみられる粒子が多く観察された。

WC·HC·F は、試験前後において凹凸の差異は認められず、均一に腐食している。また、WC·HC·R で観察された $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と考えられる粒子の生成が大幅

に低減されている。バインダー粒子が WC 粒子と比較して大きくなると、皮膜組織の不均一性が生じ、局部腐食が WC 粒子の腐食を促進したと考えられる。試験後の WC·HC·R の表面写真を Fig.19 に示す。

WC·NiCrMoFeCo 材のバインダー粒子径における $0.05\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液下でのミクロ的な腐食変化について、HC 材と同様の手法でレーザー顕微鏡を用いて観察した。バインダー粒子径の大きな WC·HC·R は、バインダー材である NiCrMoFeCo 合金の選択的な腐食が観察される。WC·HC·R は、浸漬試験後の形状において、幅 $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 、深さ $0.4\sim 0.8\ \mu\text{m}$ の凹部が確認された。バインダー粒子径が小さい WC·HC·F は、腐食による組織的な変化は観察されず、WC·HC·R のようなバインダー材の選択的な腐食による凹部の生成も確認されない。浸漬試験後の表面写真および形状の測定結果を、Fig.20 および Fig.21 に示す。

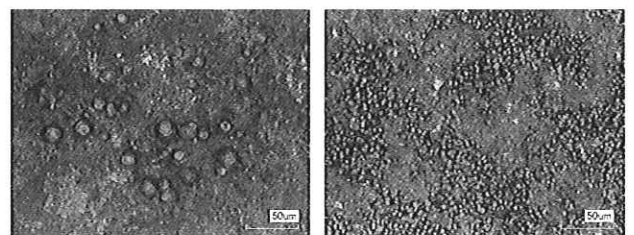
HC-L、HC-H および WC·HC·R、WC·HC·F の重量変化による腐食度の比較を Fig.22 に示す。HC 材はミクロ的な腐食変化で観察されるほど溶射条件による腐食度の差異は認められない。これは腐食度の評価を加工しない溶射のままの状態で行っているため、HC-L では未溶融の粒子が凸部として多く残存しており、この凸部が初期の腐食減量として加算されているためと考えられる。WC·NiCrMoCoFe は、WC 粒子径とバインダー材である NiCrMoCoFe の粒子径の差が小さいほど、腐食度が遅くなる傾向が認められた。WC·HC·F の腐食度は、浸漬温度が 293 K では $11.9\ \text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、333 K では $25.3\ \text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、WC·HC·R との比較では、それぞれ 0.72 倍、0.42 倍と遅くなり、特に 333 K での腐食度の低下が顕著であった。



(A) WC-HC-R

(B) WC-HC-F

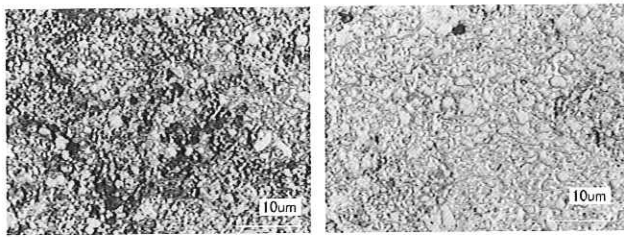
Fig.18 Photographics showing micro-structures in cross section



(a)293K

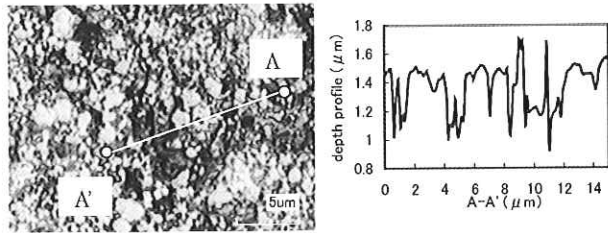
(b)333K

Fig.19 Photographics showing appearance of WC-HC-R after immersion test during 604.8ks

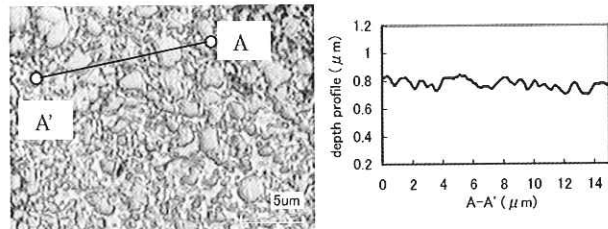


(a)WC-HC-R (b)WC-HC-F

Fig.20 Photographics showing micro-structures in surface of WC-NiCrMoFeCo cermets after immersion test during 7.2ks at 333K



(A) WC-HC-R



(B) WC-HC-F

Fig.21 Micro-structures and depth profiles in surface of WC-NiCrMoFeCo cermets after immersion test during 7.2ks at 333K

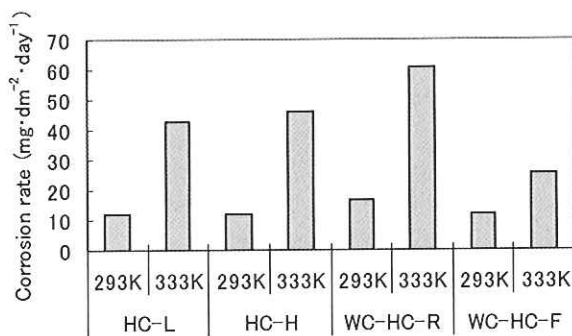


Fig.22 Corrosion rate of thermal sprayed coating after immersion test during 604.8ks

電気化学的な反応を伴う腐食環境下では、耐食性材料は均一に全面腐食することが望まれる。溶射皮膜における腐食の不均一性は、粒子間の境界、溶射粒子表面の酸化による合金成分のバラツキ、または気孔等の

溶射欠陥に起因する場合が多い。サーメット材においては、セラミックスと金属バインダーの異なる材質の複合皮膜であるため、ミクロ的な腐食電池を形成し卑な電位を示す金属バインダーが選択的に溶出しやすい。

高速フレーム溶射においては、溶射材料として粉末形状の材料を使用するため、粒子境界を無くすことはできない。しかし、酸素親和性が高い高合金の耐食性材料を溶射する場合、溶射材料の酸化を抑制することにより、耐食性の改善が期待できる。

サーメット材においては、バインダー金属の選択的な溶出を抑制することが重要である。これはセラミックスとバインダー金属の組合せによる場合が多いが、セラミックスとバインダー金属との粒子径を均一化することで、バインダー金属の溶出速度を低減できる。更に、原材料の粒子径を微細化することで、皮膜を構成する粒子の分布が一樣となり、組織の不均一さに伴う腐食の改善に繋がると考えられる。

5. 結言

高速フレーム溶射による WC 系サーメット皮膜と NiCrMoFeCo 皮膜の硫酸水溶液中での腐食挙動について解析した結果、次の知見が得られた。

- 1) 硫酸水溶液中では、WC 系サーメット材はバインダー材の溶出が顕著で、耐食性に乏しい。
- 2) HVOF で溶射した NiCrMoFeCo 合金の皮膜は、腐食度が遅い常温付近では、耐食性が期待できるが、腐食度が速い 333 K の温度域では、酸化物を巻き込んだ活性な粒界が存在するため、耐食性は期待できない。
- 3) 高い耐食性を求められる溶射皮膜は、組織を均一にすることが重要である。
- 4) 組織を均一化する手法として、NiCrMoFeCo 合金で粒子間の酸化を制御することが、WC 系サーメット材は原材料の粒子を微細化する方法が有効である。
- 5) 異なる溶射皮膜の耐食性を評価する場合、溶出イオン濃度により、腐食度を算出する手法が有効である。

参考文献

- 1) 高谷泰之、富田友樹、谷和美、稲葉光晴、原田良夫：表面技術，396
- 2) 高谷泰之、富田友樹、谷和美、原田良夫：材料，Vol.48,No.11 (1999) 1249