

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(第2報) Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings in H_2SO_4 Solution (No.2)



技術開発センター
基盤技術開発班係長

古田 博昭

Hiroaki Furuta

技術開発センター
基盤技術開発班係長

野村 大志郎

Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発班主任

増住 大地

Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発班主任

博士(工学) 坂口 昇平

Shouhei Sakaguchi

要 旨

腐食度が速い 333K の硫酸水溶液の条件下で、高速フレイム溶射法で成膜した皮膜の腐食挙動を調査した結果、粒子境界の酸化状態と粒子間の接合状態が、耐食性に影響していることを明らかにした。粒子が酸化し易い酸素リッチな条件においても、燃焼条件を高圧化して溶射することで耐食性は向上した。空気を 50% 混合した燃焼条件で飛行粒子表面の酸化を抑制するだけでは、耐食性の改善は認められない。しかし、溶射条件を高圧化することで、粒子表面の酸化皮膜を破壊させ、皮膜を均質化することで耐食性が向上することを確認した。

Synopsis:

It was clear that the oxidation state of grain boundary and junction condition of the interparticle influence corrosion resistance under 333K H_2SO_4 solution with high corrosion rate. In the case of oxygen-rich condition which the particle is easy to oxidize, the corrosion resistance is improved by high pressure of spraying condition. The improvement on the corrosion resistance is not acceptable only by suppressing the oxidation of flying particle surface under the combustion condition with mixing of 50% air. However, the improvement of corrosion resistance was confirmed by high-pressure spraying parameter because the oxide film of particle surface was destroyed and homogenized.

1. 緒言

高速フレイム溶射法により成膜された皮膜は、熱変質の少ない緻密な皮膜が形成できることが知られている。WC サーメットに代表される耐摩耗材は、硬質クロムめっきに代わる技術として、様々な産業分野でその優れた皮膜機能を発揮している。また、MCrAlY 合金材料は、800 °C 以上の高温の乾燥雰囲気においても優れた耐酸化性を示すことから、耐熱鋼および耐熱鋳鋼の表面処理皮膜として使用されている。これらは、高速フレイム溶射の最も得意とする技術で、皮膜の信頼性も高い。一方、水溶液環境下では、電気化学的な反応を伴った腐食が進行するため、粒界や酸化物が介

在する溶射皮膜は、耐食性が期待できない。高速フレイム溶射においても同様に、高合金系の耐食性材料を溶射する場合は、その耐食性が得られないことが多い。

NiCrMoFeCo 合金の硫酸水溶液下の腐食挙動については、溶射粒子表面に生成した酸化物が、局所的な腐食要因になっていることを前報で報告したり。また、NiCrMoFeCo 合金の耐食性を向上させるためには、溶射中の飛行粒子の酸化を抑え、均質な皮膜を形成することが有効であることを示唆した。

溶射材料の酸化制御は、創る No.14 号で報告した高速フレイム溶射に圧縮空気を混合して、燃焼排ガス内の酸素量を調整する装置を用いた²⁾。この溶射装置は、

酸素を支燃ガスとして動作する高速フレイム溶射装置に、圧縮空気を混合できる機能を持たせたもので、酸素流量と空気流量が個別に調整できるため、混合ガス流量と酸素比を自由に調整できることが特徴である。この装置を用いることで、酸素流量を抑えた条件でも高圧の溶射条件が可能となり、皮膜中の酸素濃度を抑えた緻密な皮膜が形成できる。酸化しやすいチタン材料において、従来の高速フレイム溶射装置を用いた場合、皮膜中の酸素濃度が 18 wt.%であったのに対して、圧縮空気を 50%混合した条件では酸素濃度を 6.8 wt.%まで低減することができる。本稿では、この圧縮空気混合型の高速フレイム溶射装置を用いて NiCrMoFeCo 合金の酸化を制御し、硫酸水溶液下での耐食性の改善を試みた。

2. 実験方法

試験で使用した高速フレイム溶射装置は、燃料に灯油を用いている。供試材の溶射条件は、灯油量を 0.32 L/min に固定して、混合ガス中の酸素流量を灯油量に対する理論燃焼量とし、燃焼室内の圧力を混合する空気流量で調整した。溶射条件のパラメータとして、バレル長さの影響も比較した。バレル長さが短くなると溶射材料の加熱域も短くなり、酸化も抑制される。供試材の溶射条件を Table 1 に示す。試験に供した溶射皮膜中の酸素濃度については、実測していないため、同条件で溶射したチタン皮膜中の酸素濃度を、参考値として示す。

硫酸水溶液下での耐食性評価は、硫酸の濃度を 0.05 mol/L に調整した水溶液に 604.8 ks 間浸漬して行った。浸漬試験温度は、前報で良好な耐食性が得られなかった 333 K とした。浸漬試験片は、50 mm × 100 mm × 5 mm の SUS304 材に皮膜厚みが 200~250 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した。

Table 1 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloys

Mark	Barrel length (mm)	Combustion		Mixing air rate (%)	S.D. (mm)	Oxygen concentration in Ti coating (%)
		Pressure (MPa)	Ratio			
T0	101.6	0.68	1.35	0	380	—
T1	101.6	0.60	1.31	30	380	0.14
T2	101.6	0.72	1.66	50	380	0.08
T3	63.5	0.72	1.66	50	380	0.07

S.D. : Spraying distance

浸漬試験の評価は、硫酸水溶液中の溶出イオン濃度を、高周波プラズマ発光分析装置を用いて、溶出イオンの総量から腐食度 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ を求め、NACE (National Association of Corrosion Engineers) の耐食性判定基準より、腐食度 $0.05 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ 以下を耐

食性良好材とした。NACE 基準に相当する本試験で用いた腐食度は、 $12 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 以下となる。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬試験結果 A

溶射皮膜を構成する主元素である Ni, Cr, Mo, Fe の溶出量イオン速度を Fig.1 に示す。すべての供試材において、皮膜の主成分である Ni の選択的な溶出が認められる。溶出イオンの総量から算出した腐食度を Fig.2 に示す。空気を混合した T1, T2 の溶射条件では、皮膜中の酸素濃度の低下に伴い、腐食速度の低下が認められた。空気を 50%混合した T2 の溶射条件では、腐食度は最も低い数値を示し $20.3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となった。皮膜の酸化傾向が最も少ない T3 の溶射条件では、腐食度が $27.3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ と増大し、期待した酸化抑制の効果が腐食度として得られなかった。T3 溶射条件は、T2 の溶射条件と比較すると、溶射材料の加熱域を決めるバレル長さが短いため、酸化を抑制する効果は認められるが、加熱が不十分であるため未溶融粒子を多く含んだ組織となっている。この未溶融粒子の存在が、腐食の均一性を阻害し、腐食度を増大させる結果となったと考えられる。

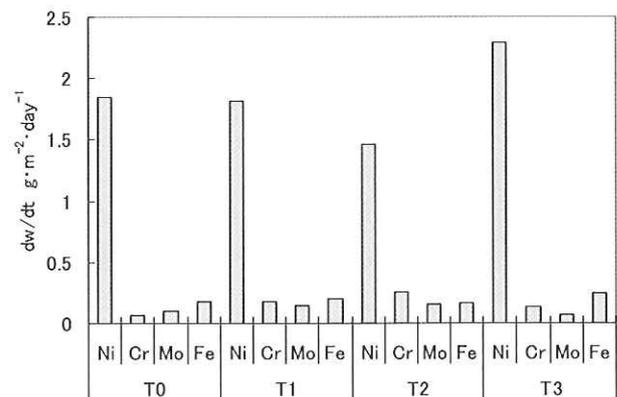


Fig.1 Corrosion rate of dissolved metallic ions after immersion test at 333K

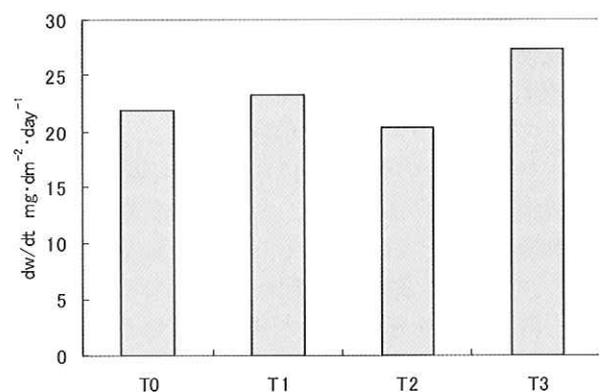


Fig.2 Corrosion rate of dissolved total metallic ions after immersion test at 333K

各供試材の皮膜断面組織を Fig.3 に示す。腐食度の低い T2 の溶射条件でも、皮膜中に溶射粉末の球形状に近い状態が多く観察される。一方、空気を混合していない T0 の溶射条件では、球形状の粒子は観察されないが、過熔融状態でスプラッシュ状に成膜した組織が観察される。NiCrMoFeCo 合金の耐食性を改善する方法として、溶射粒子の酸化を抑制するだけではなく、溶射粒子の酸化を制御し、未熔融の粒子を低減させることが重要であることが分かった。

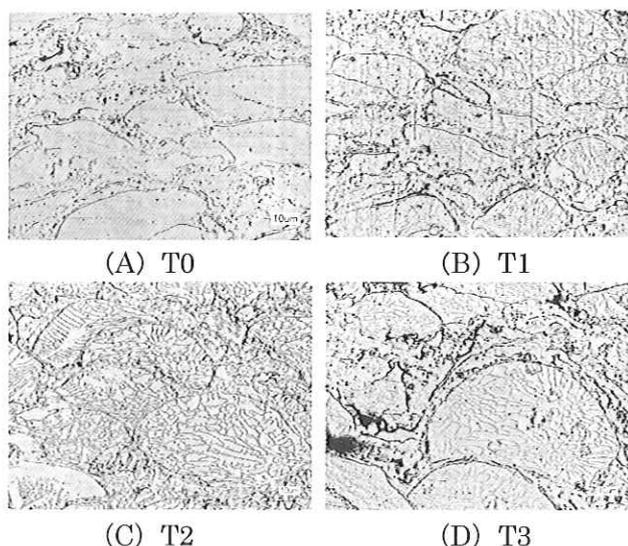


Fig.3 Photos showing micro-structures in cross section of T0,T1,T2,and T3

3.2 均質化皮膜の検討

NiCrMoFeCo 合金の耐食性を向上させるため、皮膜中の未熔融粒子を低減させ均質化する方法を検討した。未熔融粒子を低減させる方法として、燃焼比率を理論燃焼比に近づけて、燃焼温度を上げる方法が考えられるが、燃焼温度が上がると、溶射粒子が酸化するため、耐食性の向上が期待できない。溶射粒子を熔融させずに成膜させる代表的な手法として、コールドスプレーが挙げられる。コールドスプレーは、加熱した不活性ガスを用いて粉末材料を高速で吹付け、粉末材料を塑性変形させ成膜する方法である。粉末材料を塑性変形させ成膜させるためには、材質にあった粒度、温度、飛行速度の最適化が必要である。コールドスプレープロセスの成膜メカニズムを参考にして、未熔融粒子を熔融させて成膜させるのではなく、未熔融粒子を扁平させ成膜させる方法を検討した^{3),4)}。高速フレーム溶射の燃焼条件は、灯油量に対して酸素量を理論燃焼量として、空気中の窒素で燃焼比 1.66 となるように調整した。溶射粒子を塑性変形させ成膜させるためには、粒子の加熱が必要であるため、T2 の条件の 101.6 mm バレルを使用した。また、成膜時の衝突エネルギーを増大させるため、ノズル形状を改造し、燃焼室内圧力を T2 の条件より 1.4 倍高い 0.99 MPa とした。更に、

溶射距離を 220、300、380 mm として、溶射距離の影響も比較した。溶射条件を Table2 に示す。

Table2 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloys

Mark	Barrel length (mm)	Combustion		Mixing air rate (%)	S.D. (mm)
		Pressure (MPa)	Ratio		
T4	101.6	0.99	1.35	0	380
T5	101.6	0.99	1.66	50	380
T6	101.6	0.99	1.66	50	300
T7	101.6	0.99	1.66	50	220

高圧の溶射条件で作成した皮膜断面の組織写真を Fig.4 に示す。組織観察には、積層粒子の粒界を明瞭化するために硝酸・塩酸・塩化鉄(III)水溶液で 5 秒間エッチング処理を行った。

空気を混合していない T4 の溶射条件ではスプラッシュ化した粒子が多く、過熔融状態での成膜が観察された。空気を 50%混合した T5 の溶射条件では、スプラッシュ化した粒子は、観察されなくなり、T2 と比較すると、より扁平化した粒子の積層構造となっている。また、球形状の粒子は、ほとんど認められない。

溶射距離を 300 mm、220 mm と基材に近づけた T6、T7 の溶射条件では、溶射粒子がさらに扁平化して成膜している状況が観察される。過熔融状態で成膜した皮膜とは異なり、スプラッシュ化した組織も無く、均質な組織となっている。

溶射前の NiCrMoFeCo 合金粉末材料のマイクロ組織と T7 の溶射条件で成膜した皮膜の断面組織を、Fig.5 に示す。粉末材料は、結晶粒径が数 μm の凝固組織となっている。T7 の溶射後の皮膜組織も、溶射前の粉末材料と同様の均一な組織となっている。T6 も同様の組織となっており、低温で塑性変形を駆動力とした成膜状態が観察された。

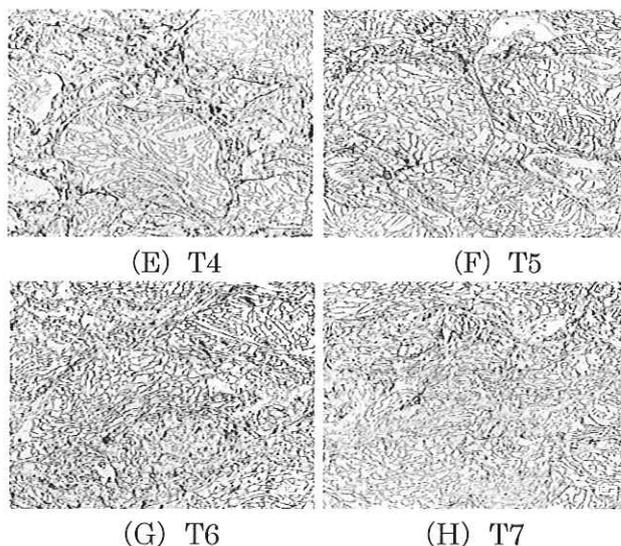
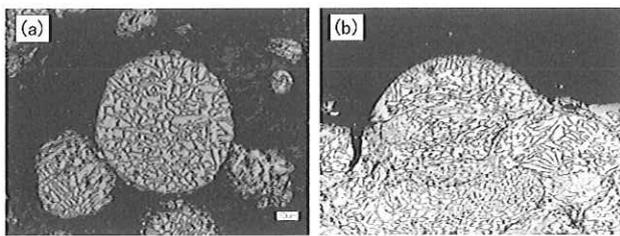


Fig.4 Photos showing micro-structures in cross section of T4,T5,T6,and T7



(a) NiCrMoFeCo powder (b) T7 film after spraying

Fig.5 Photos showing micro-structures in cross section of NiCrMoFeCo powder and T7

3.3 浸漬試験結果 B

NiCrMoFeCo 合金皮膜の均質化を図った供試材 T4、T5、T6、T7 と比較材として酸化しやすい高温条件で溶射した T8 を用いて、3.1 項と同様に、333 K の硫酸水溶液下で浸漬評価を行った。T8 の溶射条件を Table3 に、溶出イオン速度を Fig.6 に示す。また、溶出イオンの総量から算出した腐食度を Fig.7 に示す。

Table3 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloys

Mark	Barrel length (mm)	Combustion		Mixing air rate (%)	S.D. (mm)
		Pressure (MPa)	Ratio		
T8	101.6	0.61	0.88	0	380

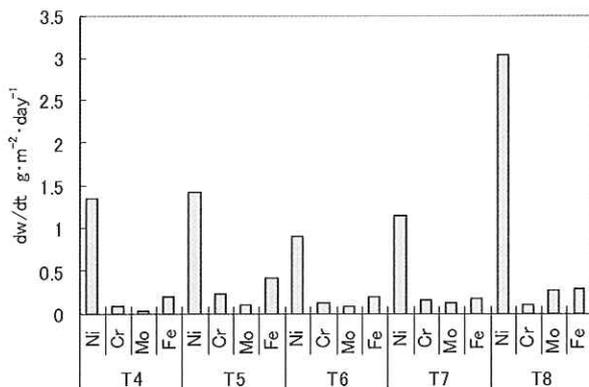


Fig.6 Corrosion rate of dissolved total metallic ions after immersion test at 333K

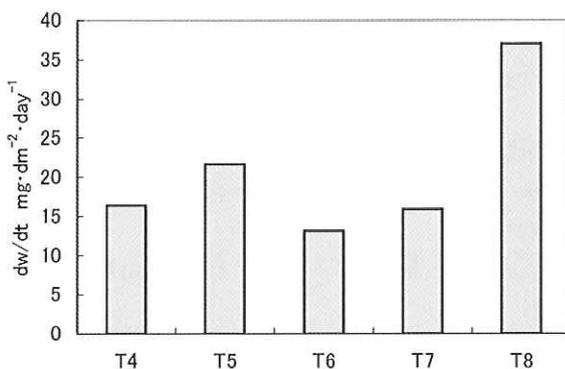


Fig.7 Corrosion rate of dissolved total metallic ions after immersion test at 333K

高温条件で溶射した T8 では、腐食度が増大し $37.0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ の最大値を示した。空気を混合していない高圧の T4 条件では、腐食度が $16.4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、低圧の T0 条件と比較して耐食性が 1.3 倍に向上した。空気を 50% 混合した高圧の T5 条件では、腐食度が $21.7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、低圧の T2 条件と比較して耐食性が、0.94 倍に低下し、酸化を抑制した効果が得られなかった。しかし、空気を 50% 混合した高圧条件では、溶射距離に対して腐食度のピークが認められ、溶射距離 300 mm で腐食度が $13.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、耐食性の向上が認められた。

3.4 腐食挙動の考察

高速フレイム溶射で溶射した溶射材料は、0.5~1ms の時間で基材に到達し成膜される。酸素親和性の高い Cr、Si、および Al を含む合金材料では、この短い溶射時間でも粒子の表面が酸化される。粒子表面の酸化が顕著な場合、酸化部位がカソードとなり、粒子内が選択的に腐食する。実験結果からも、溶射皮膜の酸化を抑制することで、溶出イオン中の Cr 量が増加し、均一な腐食形態となっている。溶射皮膜の酸化傾向と溶出した Cr/Ni イオンの比率との関係を Fig.8 に示す。ここで、Ni/Cr は、溶射皮膜の主成分である Ni と酸化されやすい Cr の比率である。

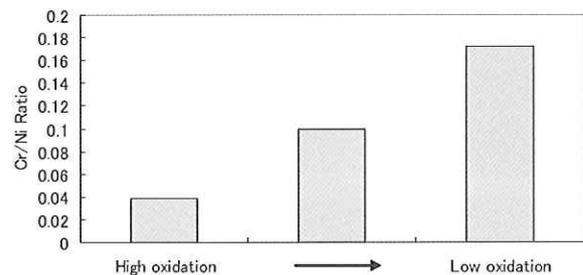


Fig.8 Relation between oxidation and dissolved Cr/Ni ratio after immersion test at 333K

NiCrMoFeCo 合金の溶射皮膜は、T8 のような燃料リッチの高温条件で溶射するとスプラッシュ化した粒子を巻き込んだ皮膜となり、その粒子が酸化されている。T0 のような酸素リッチな低温条件では、20~30 μm の大きな粒子の粒子境界に薄い酸化膜を形成し、10 μm 程度の小さい粒子は、スプラッシュ化して酸化されている。T0 および T8 の EPMA 像を Fig.9 に示す。溶射条件を高温から低温へ変化させることにより、酸化物を巻き込んだ皮膜形態から粒子境界の酸化形態へと変わっている。T8 の高温条件では、粒子のスプラッシュ化に伴う酸化により、皮膜が活性化され、耐食性が大幅に低下したと考えられる。

高圧条件下で溶射した皮膜の EPMA 像を Fig.10 に示す。高圧化した溶射条件で、空気を混合していない

T4 条件では、20~30 μm の粒子境界に薄い酸化皮膜が認められるが、T0 条件と比較すると、酸素の強度は約 1/2 に低下している。しかし、10 μm 程度の微粒子は、スプラッシュ化した粒子は認められないが、過度に溶融され酸化されている。T0 条件から T4 条件へと高圧化したことにより、粒子の加熱時間が短くなり、20~30 μm の大きな粒子の酸化が抑制され、耐食性が向上したものと考えられる。

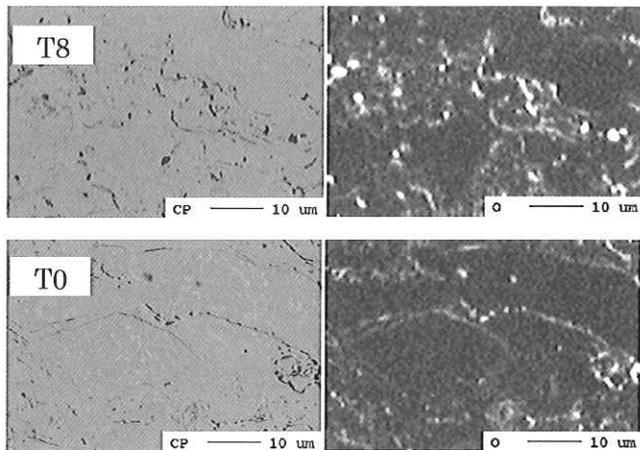


Fig.9 Photos showing EPMA analysis in cross section of T0 and T8

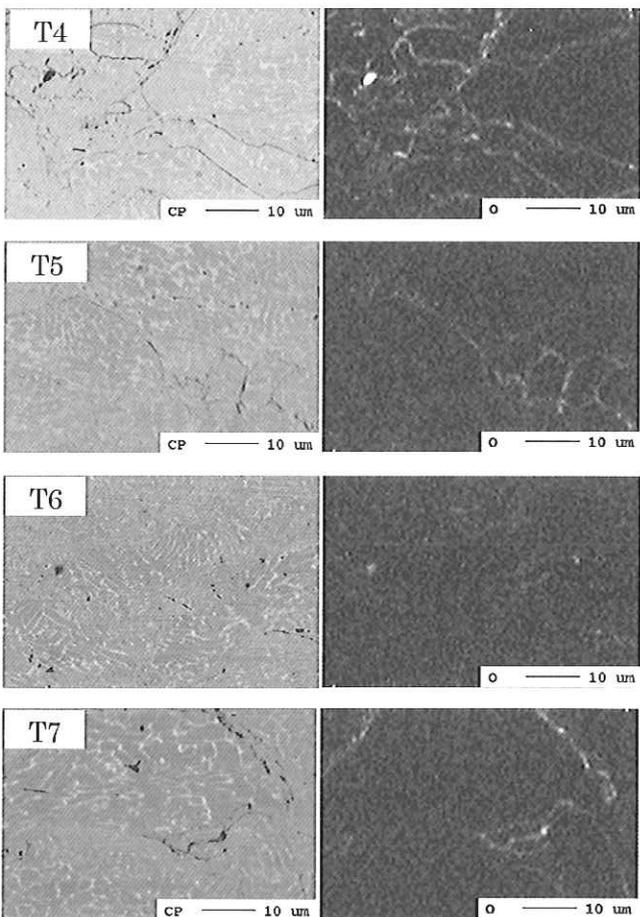


Fig.10 Photos showing EPMA analysis in cross section of T4, T5, T6, and T7

高圧化した溶射条件で、空気を 50% 混合した T5 条件では、20~30 μm の大きな粒子の顕著な酸化は認められず、10 μm 程度の微粒の粒子境界のみの酸化形態となっており、大幅に酸化が抑制されている。しかし、T2 条件と比較して耐食性が低下していることから、粒子間の結合が十分ではないことが推察される。このことから、粒子の溶融状態は、耐食性に及ぼす重要な因子と考えられる。T5 条件と同一の燃焼条件で、距離を 300mm と短くした T6 条件では、10 μm 程度の微粒子の粒子境界の酸化も抑制されている。これは、溶射距離を近くしたことにより、粒子表面の薄い酸化皮膜が破壊され成膜されなかったためと考えられる。更に溶射距離を 220mm と近くした T7 条件では、粒子境界の酸化が認められる。溶射距離を 220mm まで近づけたことにより、溶射のフレームによって皮膜表面が加熱され、粒子表面が酸化されたと考えられる。

空気を 50% 以上混合した 0.99 MPa の高圧条件下では、溶射粒子が固相状態で成膜する。更に、溶射距離を短くすることで、皮膜表面の酸化膜を破壊し、腐食の観点から活性な酸化皮膜による粒界が消失している。溶射粒子の酸化を抑え、組織を均質化した T6 条件では、最も良好な耐食性が得られた。

4. 結論

空気を混合可能な高速フレーム溶射装置を用いて NiCrMoFeCo 材の酸化を制御した皮膜について、硫酸水溶液下での腐食挙動を調査した結果、次の知見が得られた。

- 1) NiCrMoFeCo 合金は、燃焼中の過剰酸素を窒素に置換することで、皮膜の粒子境界の酸化を制御できる。
- 2) スプラッシュのない均質な NiCrMoFeCo 合金の皮膜は、333 K の硫酸水溶液下で、耐食性が改善することを確認した。
- 3) スプラッシュのない均質な NiCrMoFeCo 合金の皮膜は、333 K の硫酸水溶液下で、一般的な溶射条件である T0 と比較して、耐食性が 1.7 倍改善する。

参考文献

- 1) 古田、野村、藤田：フジコー技報 No.16 (2008) 40-46
- 2) 野村、古田、樋口：フジコー技報 No.14 (2006) 32-36
- 3) 榊 和彦：溶射技術 Vol.26 No.2/3 (2007) 18-26
- 4) 伊藤 義康、須山 章子、布施 俊明：材料 Vol. 56 No. 6 (2007) 550-555