

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560870

研究課題名(和文) Ni基アモルファス合金の高耐食メカニズムの解明とそれに基づいた溶射皮膜の創製

研究課題名(英文) Preparation of Ni-based amorphous sprayed film and analysis of their high corrosion resistance

研究代表者

網谷 健児 (AMIYA, Kenji)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：30463798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高延性と高耐食性を兼ね備えた溶射用Ni基アモルファス合金の開発を行なった。その結果、Ni-Mo-B三元アモルファス合金において、高延性と高耐食性を実現できることが判明し、濃塩酸中での腐食減量は0.5mass%/dayであった。また、このアモルファス合金は硬度も高く、その硬度は実用化されているFe基アモルファス合金と同等以上であった。これらの結果より、Ni-Mo-Bアモルファス溶射被膜は、良好な耐摩耗特性と高耐食性を兼ね備えた被膜であるといえる。

研究成果の概要(英文)：A study for amorphous alloys with high elongation and high corrosion resistance for thermal spray coating was carried out on Ni-based alloys. The corrosion weight loss of as spun Ni-Mo-B ternary alloy shows the very low value less than 0.5 mass%/day. The corrosion weight loss of quenched Ni66Mo15B19 alloy is not dependent on quenching rate of the samples. The sprayed Ni66Mo15B19 alloy has 5 times as corrosion resistance as hastelloy C276 and exhibits same hardness as sprayed Fe-based amorphous alloys on commercial. From these results, thermal sprayed Ni-Mo-B alloy is expected as combined coating with high wear resistance and high corrosion resistance.

研究分野：非平衡材料

キーワード：アモルファス合金 溶射被膜 高耐食性

1. 研究開始当初の背景

種々の金属材料等の表面に耐食性向上等の目的で被覆が行われることが多い。被覆には、めっき法、スパッタ法などの種々の方法があるが、材料粉末等を溶融して吹き付ける溶射法は、その被覆手法の中では、溶射の高い積層速度のために、橋梁やプラント等の大型の製品の被覆に専ら用いられている。

一方、耐食性の観点からみると、Cr を含有するアモルファス合金は非常に耐食性が高いことが知られている。Fe-Cr-P-C アモルファス合金はステンレスの 1000 倍以上の耐食性を有することが知られている。しかし、アモルファス合金は、液体状態からの高冷却速度による固化により液体状態を凍結する必要があり、そのため高冷却速度を実現できるリボン状、ワイヤ状、粉末状に形状が限られていた。近年、溶射法によるアモルファス合金の作製方法が開発され、我々の研究グループでは、通常フレーム溶射に急冷ガスを吹き付ける急冷型フレーム溶射ガンを用いた溶射被膜の形成の検討を続けてきた。しかし、この手法を用いたアモルファス合金被膜は、溶射合金や溶射条件により表面の割れや剥離を起こしやすく、実用化されてはいるが高い Cr 濃度の Fe 基アモルファス合金などでは技術的な課題を多く取り残してきた。

2. 研究の目的

上記のように Fe 基金属ガラスは高耐食性を有しているものの、超過酷な環境に耐えうる材料を得るために Cr 濃度を増加すると脆化が進行する問題を有していた。そのため、溶射中に熱歪等により膜中に割れが生じるなどの問題点も有しており、そこで、我々は、高耐食性アモルファス合金の技術的な課題を合金系の検討で解決するために、比較的延性がある Ni 基アモルファス合金に着目して、溶射法に適した合金組成の開発から開始した。また、その耐食性を比較するとともに耐食性の要因をインピーダンス法などの電気化学的手法により明らかにするとともに、高耐食性 Ni 基溶射被膜の開発を最終的な目的として研究を行なった。

3. 研究の方法

Ni-X-B (X=Mo, Cr) 3 元系液相線図がすでに公開されているので、その液相線図の共晶線に従って検討組成を決定した。その検討組成について、高周波誘導溶解により不活性雰囲気中で母合金を作製し、単ロール法により液体急冷リボン材を作製し、その組織、熱的性質、延性および耐食性について検討した。組織については X 線回折法 (XRD) を用い、熱的性質については示差走査熱量計 (DSC) を用いて評価した。延性については、リボン材に手で密着曲げを実施し、その可否により判断した。耐食性については、30~35% HCl などへの浸漬試験を実施し、腐食減量で評価するとともに、インピーダンス法を用いて、

その腐食液下における表面状態についても評価を行なった。腐食特性および延性が良好と思われた組成については、溶射膜を作製し、リボン材と同様な評価を行なった。また、溶射膜の作製については、急冷型のフレーム溶射によって、溶射膜を形成した。

4. 研究成果

高延性と高耐食性を兼備する Ni 基金属ガラスに関して研究を開始するにあたり、基本となる Ni-X-P 三元系合金および Ni-X-B 三元系合金 (X=Cr, Mo) の液体急冷材料の研究状況の組成マップについて確認したところ、Ni-Cr-P 三元系合金においてアモルファス相が得られる組成範囲を含めた広い組成範囲で、かつ細かく研究が行なわれてきており、その結果、既に公知である高耐食アモルファス合金として Ni-Cr-Mo-P-B アモルファス合金が開発されている状況が判明した。しかし、Ni-X-B 三元合金については、その研究が少なく検討されている組成も極僅かであった。そこで、Ni-X-B 三元合金について、耐食性の観点から検討を行なうこととした。

Ni-X-B 三元合金は三元系状態図の中でも液相線図が報告されていることから、Ni 基側組成の液相線に沿った合金組成を抽出して単ロール急冷法によりリボン材を作製し、種々の試験を行なった。

Ni-Cr-B 系は 3 元共晶点である $Ni_{67}Cr_{14}B_{19}$ から高 Cr 側についてリボン材を作製した。三元共晶点である $Ni_{67}Cr_{14}B_{19}$ から $Ni_{55}Cr_{30}B_{15}$ までの広い Cr 濃度範囲で得られたリボン材の XRD プロファイルはブロードな回折ピークを示しアモルファス単相が得られた。また、ロール速度を下げることで冷却速度を下げて作製したリボン材についても、Cr=14~25% の広い範囲で密着曲げが可能であり延性があることが判明した。しかし、濃塩酸中での浸漬試験では、Ni-Cr-P-B アモルファスリボンが 0.6mass%/day であるのに対し、9.0mass%/day の腐食減量であり、Ni-Cr-B 系アモルファス合金は耐腐食性に劣ることが分かった。

さらに、Ni-Mo-B 三元合金についても同様に評価を行なった。図 1 に Ni-Mo-B 三元合金の Ni 基側を抽出した液相線図を示す。Ni-Mo-B 三元合金は Ni 基側で 2 点の共晶点を有しており、図中に赤線で示した 2 点の共晶点を結ぶ共晶線に沿って組成を抽出した。図 2 に得られた急冷リボン材の XRD プロファイルを示す。Mo 濃度が 10at% の組成で結晶相とアモルファスの混相となったことを除いて、Mo=6~25% の広い範囲でアモルファス単相が得られた。表 1 に得られたリボン材の密着曲げの可否および塩酸中の腐食減量についてまとめた。結晶相が析出している Mo=5 および 31% の組成を含めて、検討した全ての組成において密着曲げが可能であり、さらに低冷却速度で作製したリボン材についても、結晶化しているリボンを含めて密着曲げが可能

であった。すなわち、Ni-Mo-B 三元合金は、溶射法のような低冷却速度のプロセスを用いて、結晶化した場合でも十分に延性を確保できることが判明した。

表 1 Ni-Mo-B 急冷リボンの HC1 中の腐食減量と密着曲げの可否

Mo (at%)	腐食減量 (35% HCl) mass%/day	密着曲げ	
		39 m/s	20 m/s
31	-	○	×
25	0.5	○	×
20	-	○	×
17.5	0.5	○	×
15	0.4	○	○
10	0.5	○	○
6	0.2	○	○

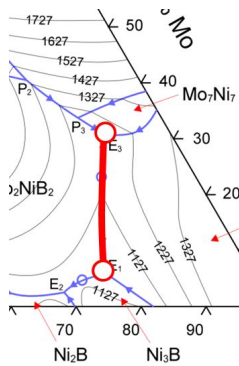


図 1 Ni-Mo-B 三元合金の液相線図 (Ni 基側を抽出)

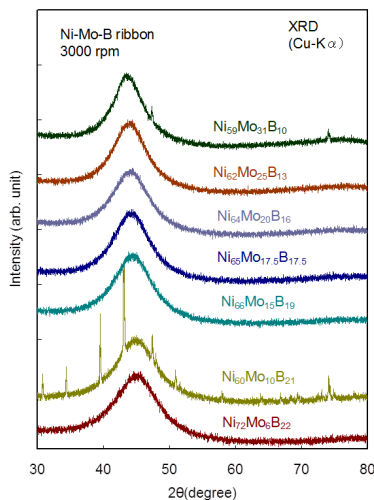


図 2 Ni-Mo-B 急冷リボンの XRD プロファイル

さらに、塩酸中での腐食減量は全ての組成において 0.5mass%/day 以下を示し、Ni-Cr-P-B 系合金より耐腐食性に優れていた。また、Mo=10at%のときのように、結晶化してさえも高耐食性を維持できることが判明した。そこで、今回検討した組成の中で、低冷却速度においても密着曲げが可能な延性を有しており、高耐食性が得られた $\text{Ni}_{66}\text{Mo}_{15}\text{B}_{19}$ について、リボン作製時の冷却速度を種々変更し、冷却速度と組織および耐食性について検討した。図 3 に各ロール速度で作製したリボン材の XRD プロファイルを示す。各組成のプロファイルの横に密着曲げの可否および塩酸中での腐食減量を示している。 $\text{Ni}_{66}\text{Mo}_{15}\text{B}_{19}$ リボン材は、ロール速度の低下すなわち冷却

速度の低下と共に密着曲げが不可となり機械的特性が劣化し、500rpm (6m/s) のロール速度まで下げると冷却速度の低下により結晶化が生じた。しかし、結晶相が析出しても腐食減量は変化することなく高耐食性を保っていることが分かった。

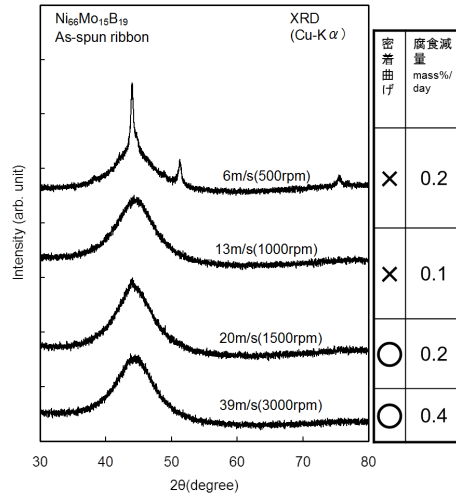


図 3 各ロール速度で冷却速度を変えて作成した $\text{Ni}_{66}\text{Mo}_{15}\text{B}_{19}$ 急冷リボンの XRD プロファイルと、密着曲げの可否および HCl 中での腐食減量

同様な結果は、 $\text{Ni}_{71}\text{Mo}_{10}\text{B}_{19}$ でも見られている。図 4 に各ロール速度で作製した $\text{Ni}_{71}\text{Mo}_{10}\text{B}_{19}$ リボン材の XRD プロファイルを示す。3000rpm (39m/s) のロール速度では結晶相とアモルファス相の混相であったが、冷却速度を上げてアモルファス単相とするために 5000rpm (65m/s) で作製したリボン材についても腐食減量に大きな違いが見られず、またロール速度を下げても結晶相が中心の組織であっても結晶相とアモルファス相の混相であれば、Ni-Mo-B 系三元合金は耐食性が変化しないことが判明した。

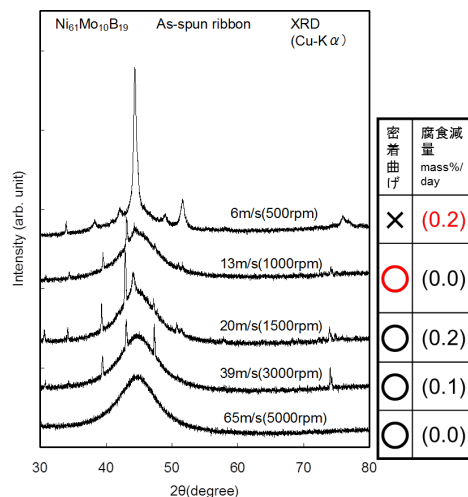


図 4 各ロール速度で冷却速度を変えて作成した $\text{Ni}_{71}\text{Mo}_{10}\text{B}_{19}$ 急冷リボンの XRD プロファイルと、密着曲げの可否および HCl 中での腐食減量

そこで、結晶が析出しても密着曲げが可能な延性を有し耐食性を維持している組成の中で高 Mo 濃度である $Ni_{66}Mo_{15}B_{19}$ を抽出し、リボン材の電気化学測定と溶射法による高耐食被膜の作製を試みた。

図 5 に Ni-Mo-B 系アモルファス合金リボンのアノード分極曲線を示す。図中には高耐食アモルファスとして従前より知られている Ni-Cr-P-B 系アモルファスリボンの測定例も併記した。Ni-Cr-P-B 系アモルファス合金は、0.2~0.4V の電位で明瞭な不動態化現象を示しているのに対し、Ni-Mo-B 系は、Mo=15at% のリボンで不動態化しつつある現象が見られるが、Ni-Cr-P-B 系に比べて明瞭な不動態化現象が見られない。しかし、塩酸中での Ni-Mo-B アモルファス合金は、Ni-Cr-P-B 系より高耐食性を示すことから、不動態化に代わる何らかの耐食機構が出現しているものと考えられた。

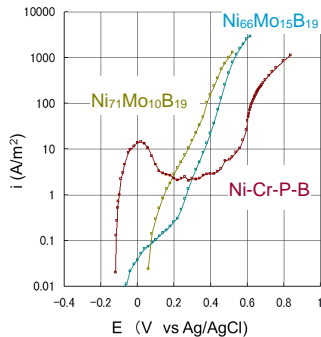


図 5 Ni-Mo-B アモルファス合金の HCl 中でのアノード分極曲線

各溶液から得られたインピーダンス測定の結果を、周波数に依存しない液間抵抗 R1 と、電気二重層から被膜に関する周波数に依存する抵抗 R2 およびキャパシタンス C に分離して、表 2 にまとめた。液間抵抗はいずれの溶液は変わらないが、HCl に比べて C および R2 の値に大きく違いが認められた。すなわち、HCl 中では HNO₃ 中に比べて、10 倍以上の高い抵抗を有し、10 分の 1 以下のキャパシタンスを有していた。本合金系は HNO₃ では腐食が進行することが判明しているため、この抵抗とキャパシタンスの違いが HCl 中の Ni-Mo-B の高耐食性と大きく関係していると考えられる。全面腐食の場合、アノード腐食は電気二重層および被膜の電気抵抗が高ければ反応の進行が遅れるため高耐食性を示すといわれることから、同様の現象が Ni-Mo-B アモルファス合金に生じているものと思われる。また、キャパシタンスの違いについては、不明な点が多いが、局所的な溶解が生じ高周波要素が出た場合でも、キャパシタンスの容量が大きければ、常に活性溶解が行われる可能性があることを考えれば、キャパシタンスが低い方が不均質反応においても高耐食性を維持できる可能性があるが、推測の域を出ておらず、今後の研究が必要な点

である。

表 2 各溶液中でのインピーダンス測定結果

溶液	R1 () 直流成分抵抗	C (μF)	R2 ()
HCl	2.5	30	16
HNO3	2.7	787	0.5

いずれにしても、不動態を作らずとも HCl 中で高耐食性を示すことが明らかになったことから、Ni-Mo-B 三元アモルファス合金の応用として、溶射被膜の作製を試みた。

溶射は、その原料として粉末を用いるためアトマイズ法により $Ni_{66}Mo_{15}B_{19}$ 合金粉末を作製し、分級により 37~70 μm の粉末を溶射に供した。まず最初に、組織の評価等のために 100mm × 500mm、5mm 厚の鋼板 (SS400) およびステンレス鋼管 (45mm × 150mm) への溶射を試みた。図 6 に得られた溶射膜の XRD プロファイルのリボンの XRD プロファイルを重ねて示す。溶射膜の XRD プロファイルに示される結晶の析出相や析出相のピーク高さは、単ロール法のロール速度 6m/s で作製したリボンと類似していることから、溶射法の冷却速度は単ロール法のロール速度 6m/s と同等であると見積もることができる。単ロールのロール速度と冷却速度の関係は公知であり、6m/s の場合 5×10^5 K/s であることが知られていることから、急冷型フレーム溶射の冷却速度は 5×10^5 K/s であると見積もることができる。

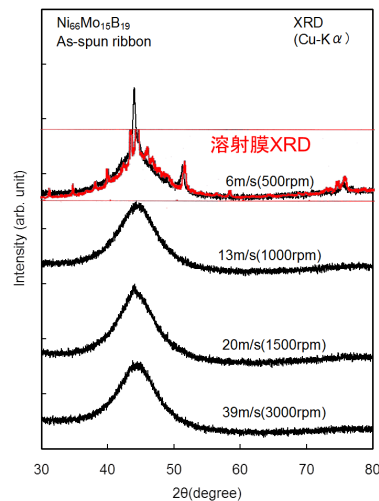


図 6 $Ni_{66}Mo_{15}B_{19}$ 溶射被膜とリボン材の XRD プロファイルの比較

また、XRD プロファイルに結晶相が見られているように、溶射断面においても結晶相の析出が確認された。図 7 に $Ni_{66}Mo_{15}B_{19}$ 溶射膜 (a) および同一条件で溶射を行なった Fe-Cr-Mo-P-C-B 系溶射膜の断面組織を示す。直径 1 μm 程度の結晶相が均一に分散して

いるが、割れ等が一切生じていないことが分かる。一方、同一条件にて溶射した Fe 基アモルファス合金溶射膜は熱歪により無数のクラックが生じており、Ni-Mo-B 系合金が高い延性を維持していることが判明した。

また溶射膜の HCl 中での耐食性を市販材であるハステロイ C276 と図 8 で比較した。Ni-Mo-B 三元系合金溶射膜は、ハステロイ C276 の約 1/5 の腐食減量であり、非常に高い耐食性を示すことが分かった。一方、これらの試験の中で、Ni-Mo-B 溶射膜であっても急冷無しで溶射を行ない完全に結晶化した際には急激に腐食が進行することも判明しており、急冷法を用いたアモルファス相と結晶相の混相組織の実現が高耐食性を実現できるキー技術となっていることも判明している。

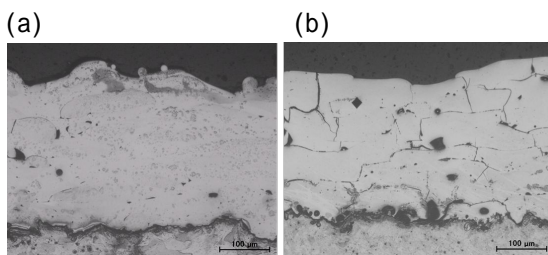


図 7 Ni-Mo-B 系溶射被膜の断面組織(a)および同様の溶射条件で作製した Fe 基アモルファス合金の溶射被膜の断面組織(b)

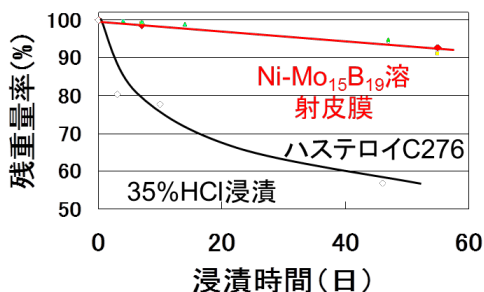


図 8 Ni-Mo-B 系溶射被膜の HCl 中での腐食減少量。比較としてハステロイ C276 も記載した。

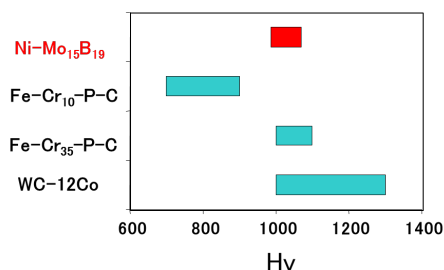


図 9 Ni-Mo-B 系溶射被膜の硬度と、Fe 基アモルファス合金溶射被膜およびタングステンカーバイドとの硬度比較

さらに、このキー技術によって結晶相が微細に分散したアモルファス相が得られていることにより延性と同時に硬度も上昇して

おり、図 9 に示す各種材料の硬度と Ni-Mo-B 溶射被膜の硬度が示すように、Fe-Cr-P-C 系アモルファスと同等以上の硬度を Ni-Mo-B 溶射被膜は示しており、タングステンカーバイド (WC) に近い硬度まで得られている。以上のことから、Ni-Mo-B 溶射被膜は、高耐食性、高硬度、高延性を兼ね備えた被膜として実用化が期待できる材料であるといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

網谷健児、三村恒裕、早乙女康典、高耐食 Ni 基アモルファス合金とその溶射膜の作製、粉体および粉末冶金、査読有、60 巻、2013 年、236-239

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspm/60/5/60_236/_pdf

〔学会発表〕(計 6 件)

K. Amiya, Corrosion resistance and ductility of Ni-based amorphous alloy and their thermal spray coatings, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2015), 2015 年 9 月 22 日、Warsaw (Poland)

網谷健児、馬伏弘恭、早乙女康典、高延性を有する Ni Cr Nb P B 金属ガラスの作製、粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会、2015 年 5 月 26 日、早稲田大学 (東京)

K. Amiya, T. Miura, Y. Saotome, R. Kurahashi, Preparation of high corrosion resistance Ni-Mo-B amorphous alloys and their thermal spray coatings, Amorphous and Nanostructured Magnetic Materials (ANMM2013) (招待講演)、2013 年 10 月 1 日、トラストシティカンファレンス仙台 (宮城県仙台市)

K. Amiya, S. Inagawa, Y. Saotome, Effect of flux treatment on glass forming ability of Ni-Cr-P-B-Nb alloys, PRICM8, 2013 年 8 月 7 日、Waikoloa (USA)

網谷健児、三村恒裕、早乙女康典、高耐食 Ni 基アモルファス合金とその溶射膜の作製、粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会 (招待講演)、2012 年 11 月 20 日、立命館大学 (滋賀県草津市)

K. Amiya, T. Miura, Y. Saotome, R. Kurahashi, Preparation of high corrosion resistance Ni-Mo-B amorphous alloys, 2012 Powder Metallurgy World Congress (PM2012), 2012 年 10 月 16 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

網谷 健児 (AMIYA Kenji)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：30463798