

耐食・耐摩耗性を備えた肉盛材料の開発

杉山 憲一* 川村 聡** 長坂 浩志**
三橋 克広** 屋代 利明** 近藤 鉄也***

Development of a Corrosion and Wear Resistant Material

by Kenichi SUGIYAMA, Satoshi KAWAMURA, Hiroshi NAGASAKA, Katsuhiro MITSUHASHI,
Toshiaki YASHIRO, & Tetsuya KONDO

Corrosion and wear resistant material for seawater handling, fluid machinery has been developed. This material is manufactured using an overlaying technique for enabling corrosion, erosion and abrasive wear resistance, and is superior in terms of cost-effectiveness, performance and repairability. Wear-resistant Co-based KV powder and crevice-corrosion-resistant Crevelloy constitute this material. Satisfactory hardness and corrosion resistance can be justified by the fact that the overlayer constitutes 15% mass VC, 35% mass Cr, 15% mass Mo and the rest Ni.

Keywords: Built up welding, Overlayer, Wear resistance, Corrosion resistance, Slurry erosion, Cavitation, Stellite, Colmonoy, Tribaloy, Crevelloy

1. はじめに

海水を取り扱うポンプなどの流体機械において、耐食性と耐摩耗性が要求される部位のみに所望の性能を有する材料を被覆することは、費用、補修等の面から有効な手段である。代表的な硬質皮膜として、WC（炭化タングステン）と金属を複合したサーメット溶射皮膜がある。広く普及しているTAFSA社の溶射装置JP5000を用いたHP/HVOF（high pressure/high velocity oxygen fuel）溶射では、溶射ガンに供給される溶射粉末が半熔融状態で基材に高速衝突し被覆されるため、硬度はHv950～1100と大きい、皮膜中における空孔の存在を回避できない。したがって、海水等の環境液が、溶射皮膜表面から基材まで入り込む可能性が高く、耐食材料としては適していると言いがたい。一方、肉盛により得られた皮膜は、施工時において材料粉末が完全に熔融するため、皮膜中の空孔はほとんどなく、環境液が基材に達しないた

め、耐食材料として適している。したがって、耐食・耐摩耗皮膜の開発は、肉盛をベースとして行うのが適当である。

一般的な肉盛材料を表1に示す。ステライトは代表的なCo基合金の肉盛材料であり、耐キャビテーション・エロージョン性^{1, 2)}に非常に優れている。ステライトNo.21に関しては、Crに加えMoも約5.5 mass%（以下%）含有しているので、良好な耐食性が期待される。しかし、ステライトNo.21は硬度が約Hv300と比較的低いため、砂を含んだ流体を扱うことにより生じるスラリー・エロージョン及びアブレッシブ摩耗に対しては十分な性能を発揮できない。一方、同じCo基合金であるトリバロイは肉盛材料の中でも比較的硬度が高いのが特長である。また皮膜の耐食性が優れていると同時に、Si系金属間化合物の析出により高硬度を発揮させているのでCの含有量は低く、被覆処理時に母材の鋭敏化は起こりにくい。しかし、施工時の割れ感受性が高いという欠点をもつ。Ni基合金のコルモノイは、硬度が高いため、耐摩耗材料として使用されるケースが多いが、Cr、Moの含有量が他の材料と比較して少なく耐食性はあまり期待できない。このように現状では、耐食性と耐摩耗性の両方の性能を有する肉盛材料としては、トリバロイT-800が最も優れているが、前述したように施工時の割れ

* 株住原総合研究所 材料研究室

** 同 開発・事業化支援部

** 風水力・精密事業統括 生産技術統括 生産技術開発センター
材料・接合技術部

** 株大同キャストインクス

** 大同特殊鋼株

表1 一般的な肉盛材料の化学成分とビッカース硬度
Table 1 Chemical composition and Vickers hardness of present overlaid materials

材料 Material		化学成分 (mass %) Chemical composition									Hv
		Co	Cr	W	C	Ni	Fe	Mo	B	Si	
Co 基合金 Co base alloy	ステライト No.6 Stellite#6	Bal.	28.0	4.5	1.0	≤ 3.0	≤ 3.0	—	—	1.0	412
	ステライト No.12 Stellite#12	Bal.	29.0	8.5	1.4	≤ 3.0	≤ 3.0	—	—	1.0	458
	ステライト No.21 Stellite#21	Bal.	27.0	—	0.25	≤ 3.0	≤ 3.0	5.5	—	1.5	302
	トリバロイ Tribaloy T-900	Bal.	18	—	≤ 0.8	16	≤ 3.0	23	—	2.7	544
	トリバロイ Tribaloy T-800	Bal.	18	—	≤ 0.08	≤ 1.5	≤ 1.5	28	—	3.4	613
	トリバロイ Tribaloy T-400	Bal.	8.5	—	≤ 0.08	≤ 1.5	≤ 1.5	29	—	2.6	595
Ni 基合金 Ni base alloy	コルモノイ No.4 Colmonoy No.4	—	10	—	0.3	Bal.	3	0.6	2	3.5	392
	コルモノイ No.5 Colmonoy No.5	—	12	—	0.5	Bal.	3	0.6	2.3	4	513
	コルモノイ No.6 Colmonoy No.6	—	15	—	0.7	Bal.	3	0.6	3	4.5	697

感受性が高いため、複雑形状への施工や、多層盛りが困難である。そこで、耐食性はステライト No.21 と同等、硬さはコルモノイと同等で、施工性に優れた肉盛材料を目指して開発を進めた。

2. 新規肉盛材料開発の方針

新規肉盛材料の開発は、大同特殊鋼(株)の耐摩耗性 Co 基合金 KV 系粉末材料³⁾の製造技術を応用した。KV 粉末は韌性の高い Co 基合金中に炭化物生成元素である V と C をあらかじめ固溶させた粉末であり、肉盛時に微細な球状炭化物 VC を析出させることにより優れた耐摩耗性を発揮する材料である。ここでは、Co 基合金を耐すま腐食性に優れた Ni 基合金のクレバロイ [株)荏原製作所商標、代表成分：Ni-30% Cr-10% Mo]^{4, 5)}に置き換えることにより、肉盛材料を試作することとした。

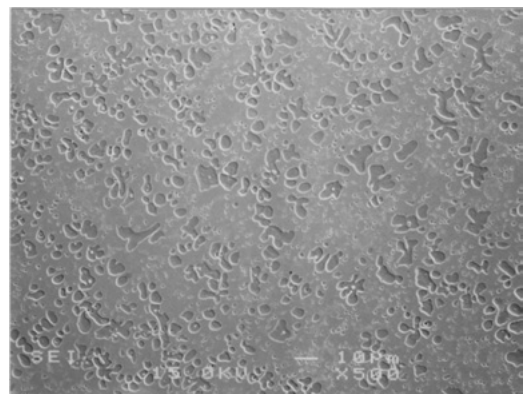
3. 耐食性評価

3-1 耐食性評価による VC 含有量の最適化

表2に第1回試作粉末の化学成分と、1層、2層に肉盛した場合の被覆層のビッカース硬度測定結果を示す。VCの含有量を決定するため、10%、15%、20% VCの形成に相当するV量、C量を配合した粉末を作製し、PPW (plasma powder welding) により肉盛した皮膚の硬さとその耐食性を調べた。ここで、Cr及びMoの含有量はクレバロイ標準成分相当とした。VとCの含有量が多いほど硬度は高く、最も硬い20% VCでHv515 (2層盛)

表2 第1回試作粉末の化学成分と肉盛層のビッカース硬度
Table 2 Chemical composition of powder and Vickers hardness for overlayers

ID	化学成分 (mass %) Chemical composition						Hv : 4.9N	
	V	C	Ni	Cr	Mo	Fe	第一層 1st layer	第二層 2st layer
10%VC	7.8	1.9	Bal.	29.2	10.7	4.3	394	415
15%VC	11.8	2.7	Bal.	29.7	10.7	4.0	413	465
20%VC	15.6	3.6	Bal.	29.4	10.6	4.3	445	515



05-95 01/207

写真1 15%VC肉盛層のSEM写真
Photo 1 SE image on 15%VC overlayer

であったが、20% VCのみ皮膚に割れが発生していた。写真1に2層盛した15% VC断面のSEM (Scanning electron microscope 走査型電子顕微鏡) 写真を示す。

約10 μmの大きさの炭化物が均一に分散している。この炭化物相をEPMA (Electron probe micro analyzer 電子線プローブマイクロアナライザ) により元素分析するとV, Cr, Mo, Cが検出されることから, V, Cr, Moそれぞれの炭化物が複合したものと考えられる。

この研究での耐食性評価は, 往復分極曲線測定法を用いて行った。図1に試験片形状を示す。人工すきまの形成は, PTFE (四ふっ化エチレン) 板を, ボルト, ナットを用いて一定のトルク (0.59 N・m) で試験片に密着させる方法を採用した。シリコン樹脂硬化後, 試験片を25℃の3.0% NaCl溶液中に浸漬し, 2時間脱気後, 10分間自然電位を測定した。その後, ポテンシオスタットに

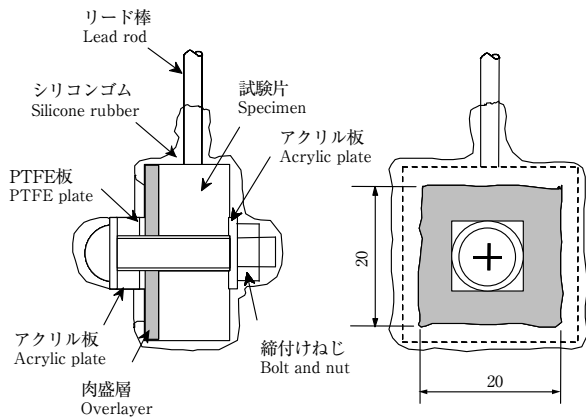


図1 往復分極曲線測定用試験片の概略図

Fig. 1 Schematic drawing of the specimens for cyclic potentiodynamic anodic polarization curve measurements

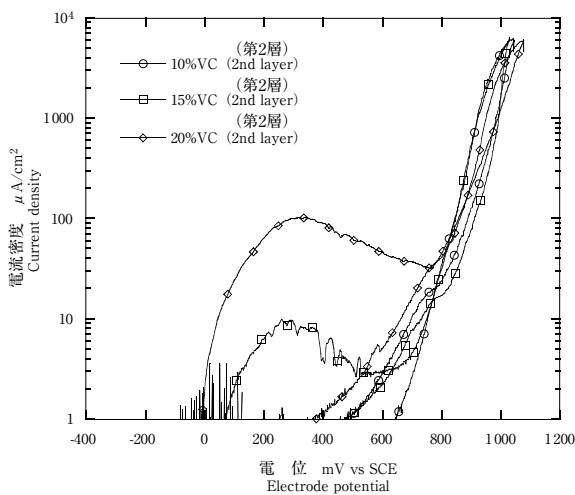


図2 2層肉盛試験片のアノード分極曲線測定結果

Fig. 2 Cyclic potentiodynamic anodic polarization curve of overlayers

より電位を貴方向に10 mV/minの速度で掃引して, 電解電流が6 mAに達したとき, 電位の掃引方向を卑方向に反転し, アノード分極曲線を測定した。図2に2層盛試験片の往復分極曲線測定結果を示す。Wilde⁶⁾は往路と復路におけるヒステリシスが小さい程, 実際の海水水中において耐食性が優れている傾向を見出している。本開発材については, VC含有量が多いほどヒステリシスが大きく, 耐食性が劣ることを示している。

表3に各試験片のマトリックス相についてEPMAによる定量分析を行った結果を示す。耐食性向上に寄与していると考えられるCr, Mo量が配合量よりも低くなっており, これは, Cr, Mo炭化物の生成及びFeの希釈によるものである。

以上の評価結果から, VC含有量は, 肉盛の際, 割れが発生しない15%に決定し, 次のステップとして, マトリックス相のCr, Mo量を増量させることで, 耐食性の向上を図ることを試みた。

3-2 耐食性評価によるCr, Mo含有量の最適化

表4に第2回試作粉末の化学成分と, 1層に肉盛した場合の被覆層のビッカース硬度測定結果を示す。クレバ

表3 各肉盛試験片マトリックス相のEPMAによる定量分析結果
Table 3 Quantitative analysis of matrix area in overlayers

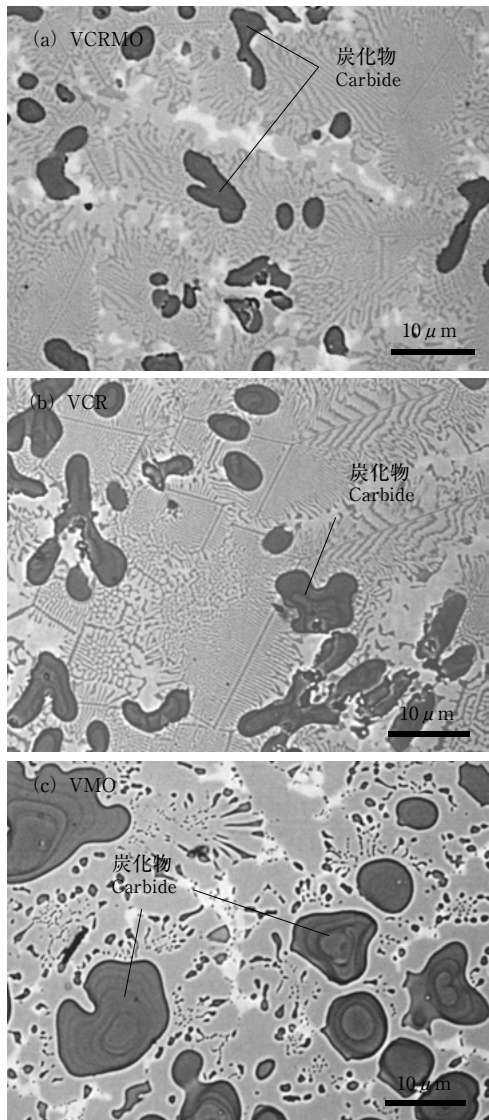
	化学成分 (mass %) Chemical composition					
	V	C	Ni	Cr	Mo	Fe
10%VC (第一層) (1st layer)	3.5	0.3	44.1	23.1	4	23.2
15%VC (第一層) (1st layer)	4.6	0.3	44.6	22.5	3	23.4
20%VC (第一層) (1st layer)	4.5	0.4	44.4	22.6	2.5	23.6
10%VC (第二層) (2st layer)	4.3	0.4	54.7	24.6	4.2	10.4
15%VC (第二層) (2st layer)	5.2	0.3	53.7	25.1	3.5	10.7
20%VC (第二層) (2st layer)	5.9	0.3	55.2	25.1	3.2	8.4

表4 第2回試作粉末の化学成分と肉盛層のビッカース硬度
Table 4 Chemical composition of powder and Vickers hardness for overlayers

	化学成分 (mass %) Chemical composition						Hv: 4.9N
	V	C	Ni	Cr	Mo	Fe	
VCRM0 (第一層) (1st layer)	12.7	3.07	Bal.	34.7	15	4.16	745
VCR (第一層) (1st layer)	12.7	3	Bal.	34.7	10.7	4.67	559
VOM (第一層) (1st layer)	12.6	2.97	Bal.	29.9	14.9	4.57	447

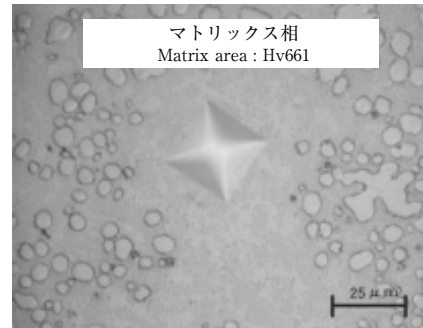
ロイ (Ni-30%Cr-10%Mo) に対して, VCRM0はCr, Moとも5%増量, VCRはCrを5%増量, VMOはMoを5%増量した組成とした。VCRM0が最も硬く (Hv745), コルモノイ No.6以上の値を示した。VCRは前記20% VCより硬く, VMOは前記15% VCとほぼ同等の硬さであった。このように, Cr及びMoの配合量の増加は皮膜の高硬度化に寄与する結果となった。

写真2にVCRM0, VCR, VMOのSEM写真を示す。いずれの皮膜も炭化物相と, Ni-Cr-Mo-Fe合金マトリックス相とからなっている。それに加えて, 35%Crを添加したVCRM0及びVCRは, マトリックス相がラメラ組織となっていることが分かる。そこで, VCRM0のマ

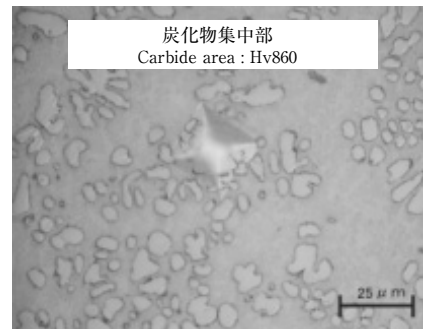


05-95 02/207

写真2 VCRM0, VCR, VMO肉盛層のSEM写真
Photo 2 SE images of VCRM0, VCR and VMO



マトリックス相のビッカース圧痕
(a) Vickers impression of matrix area



炭化物集中部のビッカース圧痕
(b) Vickers Impression of carbide area

05-95 03/207

写真3 VCRM0肉盛層のビッカース硬度測定結果 (荷重: 4.9 N)

Photo 3 Vickers hardness of matrix and carbide area on VCRM0 (Load : 4.9 N)

トリックス相, 及び炭化物が集中して析出している領域, それぞれの硬さを測定すると, 写真3に示すように, 炭化物析出領域だけでなく, マトリックス相も Hv661と高い値を示した。したがって, VCRM0及びVCRが高い硬度を示したのは, 炭化物に加えて, マトリックス相の硬度が高いからであり, このマトリックス相のラメラ状の組織は, 微細炭化物とNi-Cr-Mo-Fe合金相からなると考えられる。炭化物相及びマトリックス相の微細炭化物はCr炭化物, Mo炭化物, V炭化物から形成されていると考えられるため, Cr, Moともに添加量を増やしたVCRM0が最も高い硬度を示した。Ni-Mo-Fe合金に対する固溶限を超えるCrが添加された場合において, 固溶限以上のCr成分がマトリックス中に存在するCと反応して微細炭化物が析出し, ラメラ組織を形成したものと考えられる。

図3に25℃ 3.0% NaCl水溶液中で測定したVCRM0, VCR, VMOの往復分極曲線を示す。いずれの材料も往路と復路におけるヒステリシスが小さかった。また, 図4にVCRM0とクレバロイの往復分極曲線を示す。本測

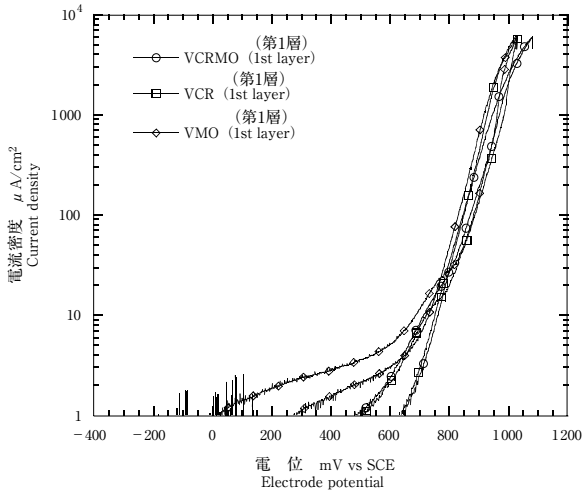


図3 VCRM, VCR, VMO肉盛層の往復分極曲線測定結果
 Fig. 3 Cyclic potentiodynamic anodic polarization curve of VCRM, VCR and VMO

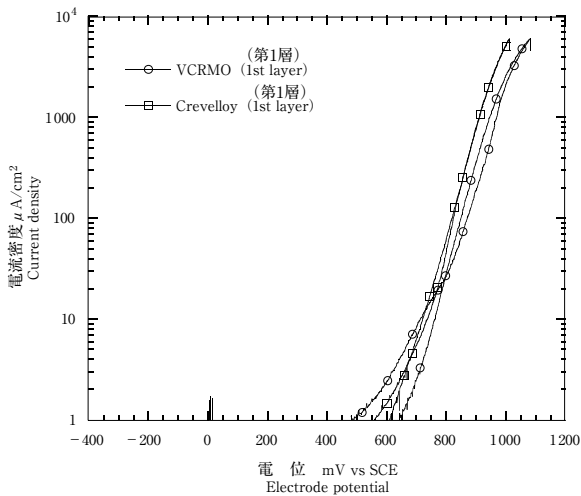


図4 VCRM, クレバロイ肉盛層の往復分極曲線測定結果
 Fig. 4 Cyclic potentiodynamic anodic polarization curve of VCRM and Crevalloy

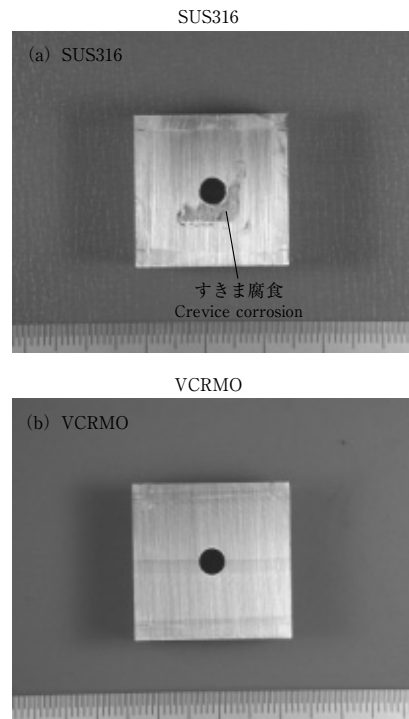
定条件においてVCRMはクレバロイとほぼ同等の往復分極挙動を示した。

3-4 6箇月間の実海水浸漬試験

実際の海水中での腐食挙動を調べるため、相模湾から採取した海水を用いて浸漬試験を実施した。試験片形状は往復分極曲線測定で用いた試験片と同様である。実験室内において20℃に保持した海水中に試験片を6箇月間浸漬した後、試験片を取り出し、PTFE及び樹脂を除去した面を光学顕微鏡を用いて100倍で観察し、すきま腐

表5 6箇月間の実海水浸漬試験結果
 Table 5 Results of immersion test in seawater

ID	試験片数 Number of specimens tested	すきま腐食の発生した試験片数 Number of specimens developing crevice corrosion
SUS316	3	1
Crevalloy (第一層) (1st layer)	2	0
Stellite No.21 (第一層) (1st layer)	7	0
VCRM (第一層) (1st layer)	7	0
VCR (第一層) (1st layer)	1	0
VOM (第一層) (1st layer)	1	0



05-95 04/207

写真4 SUS316, VCRM肉盛試験片の6箇月間浸漬試験後外観写真
 Photo 4 Appearances of the specimens after a 6-month immersion test

食発生の有無を調べた。

表5に、6箇月浸漬試験において、すきま腐食の発生した試験片の数、写真4にSUS316, VCRMの試験後の外観写真を示す。SUS316以外にすきま腐食は発生せず、開肉肉盛皮膜はいずれも良好な耐食性を示した。現在、更に長期間浸漬した場合の耐食性評価を実施中である。

4. 耐摩耗性（エロージョン性能）評価

前述のようにCr, Mo量を調整することにより、高硬度で耐食性に優れた肉盛材VCRMOを見出した。この材料の耐摩耗性をスラリー・エロージョン、キャビテーション・エロージョン試験により評価した。

4-1 スラリー・エロージョン特性評価

図5に示す噴流式スラリー・エロージョン試験機を用いて性能を評価した。図5中の矢印は試験液の流れを示す。試験片表面から25 mm離れた位置に対向して取り付けられた直径3 mmのノズルからスラリー試験液を噴出させて試験片に衝突させ、損傷を与えた。ノズル先端における流速はポンプに直結したインバータを用いて調整した。試験液は水道水を使用し、タンクの外周面に設置し

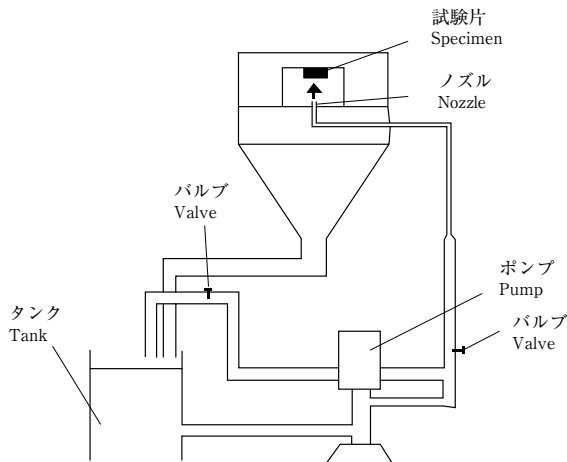


図5 噴流式スラリー・エロージョン試験機の概略図
Fig. 5 Schematic drawing of slurry jet apparatus

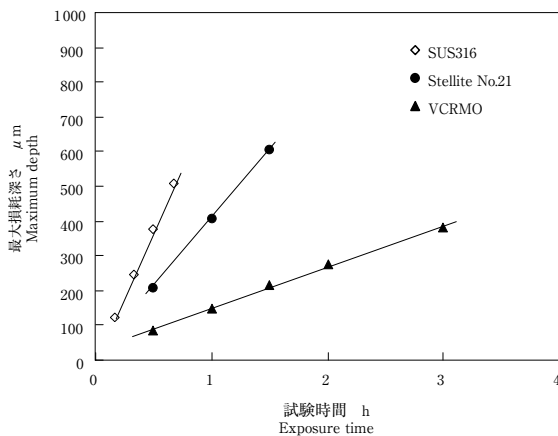


図6 スラリー・エロージョン曲線
Fig. 6 Slurry erosion curves

た熱交換用のジャケットに冷却水を供給することにより、水温を20～30℃に保持した。噴流の衝突角度は試験片を所定の角度に傾けて設置することにより15～90°の範囲で15°ごとに設定可能であるが、今回は90°のみの条件で試験を行った。スラリー試験液は、水道水に平均粒径約80 μmのJIS9号けい砂を質量比で1%含有させたものを使用した。所定時間ごとに試験片を試験装置から外し、水道水で洗浄、乾燥後、粗さ測定機を用いて断面曲線測定を行い、この結果から最大損耗深さを求めた。

図6にSUS316, ステライトNo.21, VCRMOのスラリー・エロージョン曲線を示す。最大損耗深さは試験開始直後を除き、試験時間に比例して直線的に増加するので、この領域の直線の傾きから最大損耗深さ進行速度を求めた。図7に硬さと最大損耗深さ進行速度の関係を示す。参考までにHP/HVOF溶射したWC-20Cr-7Niの結果と併せて示す。従来からいわれているように、硬さとスラリー・エロージョン特性にはよい相関があり、高硬度の材料ほど優れたスラリー・エロージョン特性を示す。開発材料VCRMOの被覆層はHP/HVOF溶射皮膜には及ばないものの、ステライトNo.21の約1/4の最大損耗深さ進行速度を示した。

4-2 キャビテーション・エロージョン特性評価

キャビテーション・エロージョン試験は、ASTM G32-98に基づく磁歪振動装置を用いて静置試験片法で行った。図8に磁歪式キャビテーション・エロージョン試験機の概略を示す。振動子の増幅ホーン先端に耐壊食性に優れたTi-6Al-4V合金製のチップを取り付けて、このチップと平行にすきまを1 mm隔てて試験片を対向さ

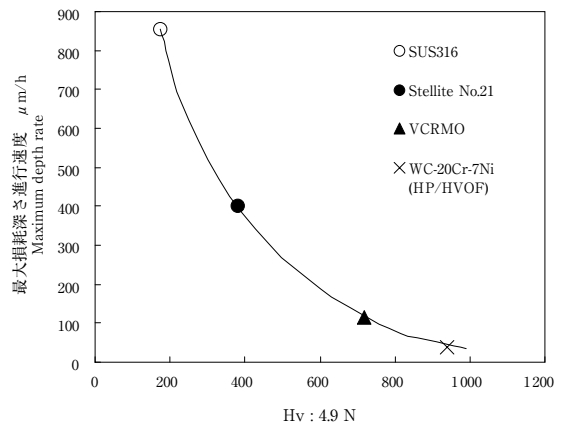


図7 硬さと最大損耗深さ進行速度の関係
Fig. 7 The relation between vickers hardness and erosion rates

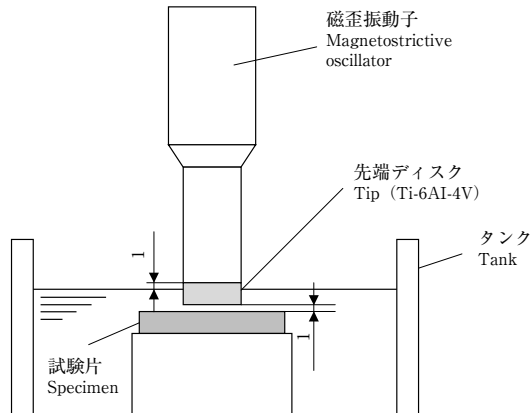


図8 磁歪式キャビテーション・エロージョン試験機の概略図
Fig. 8 Schematic drawing of cavitation erosion apparatus

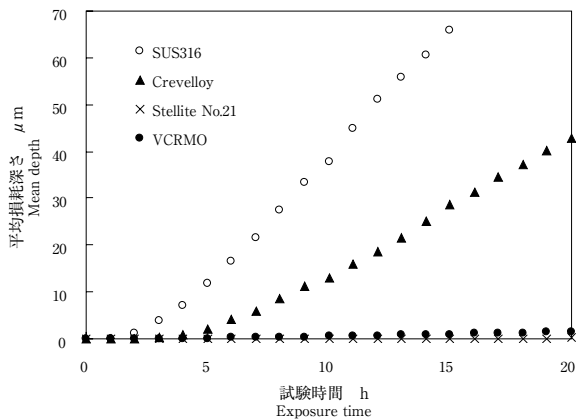


図9 キャビテーション・エロージョン曲線
Fig. 9 Cavitation erosion curves

せ、振動ディスクの端面から発生するキャビテーション気泡を試験片にさらして壊食させた。振動子の共振周波数は19.5 kHz、チップの全振幅は50 μmとした。チップは試験片を交換するごとに新品に交換した。試験液は腐食性の少ないイオン交換水を用い、液温は高温装置を介して25 ± 1℃に保持した。所定時間ごとに、試験片を試験装置から外し、アセトン中で超音波洗浄し、冷間乾燥した後、精密天秤で質量を測定すると同時に、粗さ測定機で断面曲線を測定した。被覆材は密度が分からないため、断面曲線から損耗体積を求め、それを直径16 mmチップの面積で除して平均損耗深さを求めた。耐エロージョン特性は平均損耗深さ進行速度により評価した。

図9にSUS316、クレバロイ、ステライトNo.21、VCRMOのキャビテーション・エロージョン曲線を示す。VCRMOはSUS316より優れた耐キャビテーシ

表6 VCRMOのPTA肉盛による施工性評価結果
Table 6 Evaluation of built-up welding performance using PTA on VCRMO

予熱温度 (℃) Preheating temp.	クラック発生数/試験片数 Number of crack occurrences/Number of tests
400	0/1
200	0/3
100	1/2
室温 Room temp.	1/1

ン・エロージョン特性を有する。ステライトNo.21は供試材料の中では最も耐キャビテーション・エロージョン特性に優れていた。この理由として、ステライト系の材料はキャビテーション衝撃を受けるとき、f.c.c. (face centered cubic 面心立方構造) からh.c.p. (hexagonal closed packed 六方稠密構造) への相変態により壊食エネルギーが吸収される⁷⁾からであるといわれている。開発材料VCRMOの被覆層は、このステライトNo.21に匹敵する優れた耐キャビテーション・エロージョン特性を示した。

5. VCRMOの施工性評価

VCRMOの施工性について評価した。施工はPTA (Plasma transferred arc) 肉盛で行い、施工条件は母材：SUS316L (板厚25 mm)、電流：150 A、溶接速度：60 mm/min、粉末供給量：22 g/min、プラズマガス流量：1.5 L/min、ウィービング幅：20 mm、ビード重ね幅：約10 mmとした。表6にPTA肉盛による施工性評価結果を示す。余熱温度100℃では2枚のうち1枚に割れが発生したが、200℃では3枚とも割れは発生しなかった。したがって板厚25 mmのSUS316Lでは余熱温度200℃で施工可能である。

6. まとめ

大同特殊鋼(株)製KV材料の製造技術とクレバロイ (Ni-30%Cr-10%Mo) を組み合わせた肉盛材料を試作し、以下の結論を得た。

(1) VCRMOが最も高い硬度 (Hv745) を示し、良好な耐スラリー・エロージョン、耐キャビテーション・エロージョン特性を有することを確認した。高硬度の発現は、炭化物相の存在に加えて、マトリックス相が炭化物とNi-Cr-Mo-Fe合金から形成されるラメラ組織となることに起因する。

(2) 6箇月実海水浸漬試験では、すべての開発肉盛材はすきま腐食を発生せず、ステライトNo.21と同等の良好な耐食性を示した。

(3) 施工性評価結果から、板厚25 mmのSUS316Lに余熱温度200℃で施工可能であることを確認した。

VCRMOは肉盛粉末自体にCを多く含むため、母材がステンレスなどの場合は皮膜との境界部付近の母材が鋭敏化する可能性が高い。したがって、母材と皮膜の境界部が露出されるような環境で使用する場合は、下地肉盛材としてクレバロイなどを施工することが望ましい。

参考文献

- 1) 服部修次：ターボ機械，29，5（2001），257-262
- 2) P. Crook and S. Grainger: Proceedings. 2nd Congress. Cobalt Metallurgy and Uses (1985) 317-336
- 3) 加藤喜久，屋代利明：電気製鋼，72，3（2001），195-200
- 4) M. Miyasaka, S. Nakahama, J. Ishiguro: The 51th Annual Assembly of the International Institute of Welding, (1998)
- 5) J. Ishiguro and N. Kitashima: Corros. Eng., 31 (1982), 394-399
- 6) B. E. WILDE: Corrosion, 28, 8 (1972), 283-291
- 7) 服部修次：日本機械学会北陸信越支部総会講演会講演論文集，38（2001），283-284

