

# 画期的な防食コーティング技術を開発

-海から鋼を守る強力な皮膜を溶射するだけで実現、  
化学プラント等にも適用の可能性-

平成 14 年 1 月 30 日

独立行政法人 物質・材料研究機構

## 1. 概要

独立行政法人 物質・材料研究機構の構造体化研究グループ：黒田聖治サブグループリーダーらの研究グループは、溶射というコーティング法を改良し、普通の鋼にニッケル合金をスプレーしただけで海でも錆びないように変身させる強力な耐食合金皮膜の製造に成功した。

同グループでは、溶射法の中でも高速フレイム溶射法が緻密性の高い皮膜を大気中で作製できる点に着目して研究を進めてきたが、市販の装置だけでは現実の海洋環境に耐える皮膜は作製できなかった。そこで、溶射粒子の高速化と酸化抑制を行うためにガスシュラウドと呼ばれる付加装置を開発し、非常に緻密で耐食性と耐摩耗性の高いニッケル基合金（ハステロイ C）溶射皮膜の製造に成功した。このようにして作製した皮膜は 3 ヶ月間の海洋暴露試験により飛沫帯のみならず海中でも基材の炭素鋼を完全に防食することが確認された。本法は化学プラントや印刷工場のような製造設備で耐食性と耐摩耗性が要求される部材にも適用が可能で、また現場での補修技術としても有効であるため産業界への波及効果が期待される。

本研究成果については、3 月 4 日～6 日に開かれる国際溶射会議 ITSC2002（ドイツ・エッセン）や、3 月 28 日～30 日の金属学会（東京理科大学）において発表の予定である。

## 2. 研究の背景

海洋環境にさらされる橋梁、港湾施設、浮体構造物（メガフロート）等の大型構造物では飛沫帯（スプラッシュゾーン＝波しぶきの衝突部分）とよばれる海面直上の部分の防食が大きな問題となっている。海中部分に対しては電気防食が有効であり、また海上大気部に対しては亜鉛メッキや塗装などが有効であるが、飛沫帯は腐食環境として厳しいだけでなく、波浪や浮遊物による機械的損傷もあるために、耐食性と機械的強度の両方が要求される。これまでにステンレス鋼やチタンのクラッド鋼（鋼材表面にステンレスやチタンの薄板を張り合わせたもの）が適用されているが、クラッド鋼の製造や継ぎ目部の溶接に非常に手間がかかり製造コストが高くなるだけでなく形状にも制約があった。

### 溶射による表面コーティング

溶射<sup>\*1</sup>とは高温に加熱された粉末粒子を基材に吹き付けて皮膜を作製するプロセスであ

る。メッキや蒸着（PVD、CVD）といった他の成膜法に比べて厚い膜（100ミクロン以上）を高速で大面積に形成でき、対象物の形状に対する制約も少ないという特長がある。また、金属、合金、セラミックス、プラスチック等の多様な材料の皮膜を作製することが可能である。しかし、従来は溶射ただけで十分な耐食性を発揮する皮膜の形成は困難とされていた。その原因の第一は溶射された粒子が堆積して皮膜が形成される際に溶射粒子間に間隙（気孔）が残るため、その結果、基材にまで連絡した気孔を介して溶液が浸透して基材が腐食されてしまう。特に皮膜として耐食性の高い合金を用い、基材が鉄鋼である場合には、ガルバニック腐食<sup>2</sup>という異種金属材料の接触部に特有の現象によって基材の腐食速度が加速されるという問題があった。第二の問題として溶射中に皮膜材料の粒子が高温になると大気中の酸素によって酸化され、耐食材料としての性能そのものが低下するという問題がある。そのために、通常は溶射後に後処理工程が設けられ、封孔処理と呼ばれる樹脂を気孔中に浸透処理することや、フュージングと呼ばれる皮膜の再溶融処理によって皮膜を緻密化・清浄化（酸化物除去）する処理が行なわれてきた。しかし、後処理を行うことは工程が複雑化してコストが高くなるのみならず、使用環境や材料が制限される等の問題があり、溶射ただけで十分な緻密性と耐食性能を有する耐食合金皮膜の実現が各分野から待望されていた。

#### 高速フレイム溶射法による耐食皮膜開発

当機構では平成9年度に開始した新世紀構造材料プロジェクト（超鉄鋼プロジェクト）の一環として、鉄鋼基材上に耐食合金の緻密皮膜を高速フレイム溶射法（HVOF：High Velocity Oxy-Fuel、以下HVOF溶射法と略する）で形成すべく研究を進めてきた。我々が用いたHVOF溶射装置の原理を図1(a)に示す。燃料となる灯油と酸素を燃焼室に吹き込み高圧で燃焼させることによって超音速の燃焼炎を発生させる。燃焼炎はノズルで一旦絞られた後にバレルと呼ばれる直管部を通して大気中に秒速1000m/s以上の速度（超音速ジェット）で噴出する。バレル入り口で原料粉末を燃焼炎中に吹き込み、加熱・加速して基材に投射して皮膜を形成する。図2に基材に投射される溶射粒子の状態を粒子の速度と温度を軸にして示した。他の代表的溶射プロセスの一つであるプラズマ溶射は熱源として熱プラズマを用いる為に粒子温度は3000以上の高温に達し、酸化物等のセラミックスの溶射が可能である。他方、HVOF溶射では燃焼炎が熱源であるために粒子の到達温度は2000前後とプラズマ溶射に比較して低いが、粒子速度は500m/sを超える。このようにHVOF溶射法は粉末の加熱温度が低く、速度が高いために、粉末材料の酸化等が少なく緻密度の高い皮膜が得られる特徴がある。工業的にはWC-Co系等の炭化物と金属の複合粉（サーメット）を溶射して硬度の高い耐磨耗皮膜を形成することに広く用いられているが、当研究グループではこの溶射法の特徴に着目して緻密な耐食合金皮膜の創製に取り組んできた。

### 3．研究成果

研究開発の過程でまず、耐食材料としてその特性がよく知られている316Lステンレス鋼

と優れた耐すき間腐食性<sup>\*3</sup>が知られているハステロイ C 合金<sup>\*4</sup>を溶射材料として選定し、通常の溶射条件で製造した皮膜について気孔率、酸化度及び耐食性能の評価試験を実験室で行った。気孔率の評価には水銀ポロシメータ<sup>\*5</sup>を用い、ステンレス鋼皮膜には1.5vol%(体積%)程度の気孔が存在するが、ハステロイ C 皮膜は緻密性が高くポロシメータの検出限界(0.1vol%)以下という結果が得られた。また、酸素含有量は両皮膜とも0.3wt%(重量%)であった。これらの皮膜を人工海水中に浸漬したところステンレス鋼皮膜は3日間で全面に基材からの発錆が生じ耐食性が乏しいのに対して、ハステロイ皮膜ではほとんど腐食が認められなかった。

そこで、図3に示すような太平洋に面した実際の海洋暴露試験場で3ヶ月間の耐食試験を行ったところ、ステンレス鋼皮膜では予想通りに全面に腐食が発生し皮膜が基材から完全に剥離して浮き上がった(図4(a))。また、実験室では良好であったハステロイ皮膜でも皮膜中にわずかに残存した侵入経路(気孔としての体積はほとんどゼロの粒子間のすき間)から山脈状に錆が発生し腐食されるという結果になった(図4(b))。

そこで、図1(b),(c)に示すガスシュラウドを開発し、HVOF溶射装置に取り付けることによって、1)溶射粒子の飛行中の酸化抑制、2)溶射粒子の高速化、3)基材の冷却を同時に実現し、より一層緻密性が高く耐食性にも優れた溶射皮膜を得ることに挑んだ。本ガスシュラウドは金属製のテーバー付の二重管で水冷されており、上流と出口の二箇所の不活性ガスを吹き込むためのポートが設けられている。種々の動作条件(燃料と酸素の流量、バレル長さ、ガスシュラウドの窒素ガス流量)を試したところ、316Lステンレス鋼について還元性の燃焼炎を用いて溶射粒子速度が750m/s以上の高速度になるような条件にすると皮膜中の気孔率をゼロにし、しかも材料の酸化を0.2wt%以下に抑制できることが分かった。さらに、このプロセスをハステロイ C 合金に適用して鉄鋼基材上に厚さ約400 $\mu$ mの皮膜を溶射した。また、実験室での評価法も工夫して0.5M HCl水溶液中に試験片を浸漬し、同溶液中に溶出する鉄イオンを高感度に分析する試験を行ったところ、図5に示すようにガスシュラウドを適用して作製したハステロイ C 皮膜材からはハステロイの板材と同等の鉄イオンしか検出されず皮膜が完全に緻密であり、しかも板材同等の耐食性を有していることが分かった。

このようにしてガスシュラウドを適用して作製したハステロイ C 合金皮膜の耐海水性能を実証するために海洋暴露試験に供し3ヶ月後に引き上げたところ、図4(c)に示すように飛沫帯及び海中浸漬においてもまったく腐食は認められず、溶射皮膜として画期的な高性能を有していることが明らかとなった。

#### 4. 今後の展望

溶射ただけで厳しい海洋腐食環境で耐食性を発揮する合金皮膜の製造が可能になった。この成果の各種産業に対する波及効果は非常に大きいと考えられる。構造体を形成してからその形状の上に皮膜を形成して、クラッド材に匹敵する耐食性能を付与できるので、ク

ラッド鋼の継ぎ目を溶接する際の問題を回避できる可能性がある。また、クラッド鋼を補完する役割としてその溶接部や端部への適用が期待される。さらに溶射プロセスの特長の一つは現場施工が可能なことであり、各種構造物やプラントの損傷部の補修への適用も考えられる。

今後の課題としては、ガスシュラウド付 HVOF 溶射プロセスのコスト低減と皮膜の長期寿命の確立が挙げられる。現状のプロセスコストを分析するとガスシュラウドに用いる窒素ガスの流量が毎分 2.5 立方メートルと大きいことが主たるコスト増加要因だが、単位時間あたりの溶射速度の向上などで相当に改善の余地がある。また、長期耐食寿命の評価のためには、新たな評価技術の開発とともに、今後とも厳しい現実の海洋での暴露試験を継続しその結果を報告していく計画である。

( 問い合わせ先 )

独立行政法人 物質・材料研究機構  
総務部総務課広報係  
TEL 0298-59-2026  
〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

( 研究内容に関すること )

独立行政法人 物質・材料研究機構  
材料研究所構造材料研究センター  
構造体化研究グループ  
黒田 聖治

TEL 0298(59)2125 KURODA.Seiji@nims.go.jp

福島 孟

TEL 0298(59)2123 FUKUSHIMA.Takeshi@nims.go.jp

川喜多 仁

TEL 0298(59)2124 [KAWAKITA.Jin@nims.go.jp](mailto:KAWAKITA.Jin@nims.go.jp)

## 用語の説明

\*1 溶射

高温に加熱した粒子を基材上に投射して皮膜を形成するプロセス。1910 年代にスイス人の Schoop によって発明され、その後、熱源として酸素-アセチレン炎やプラズマジェット等が開発されるに従い、多種類の溶射プロセスが実用化されている。皮膜の原料として粒径 10~100 ミクロンの粉末や直径 1~4 ミリのワイヤが用いられる。ジェットエンジン、発電プラント、自動車、化学プラント等の産業・運輸機器に広く使われているだけでなく、ホット

プレートや IH 炊飯器等の身近な製品にも使われているが、一般の消費者にはあまり知られていない。しかし、エネルギー効率の向上や環境負荷の低減などの為に発電プラント等の動作条件（温度、腐食環境）は年々厳しくなる傾向があり、その為には溶射に代表されるコーティング技術の重要性が増している。（例：NEDO ナノコーティングプロジェクト）

#### \*2 ガルバニック腐食

異種金属を接触させて水中に入れると、イオン化傾向の大きい方の金属の腐食がその金属単独で水中に入れた場合よりも加速され、逆に相手の金属の腐食は抑制される現象。ステンレスやハステロイのような耐食合金と鉄の組み合わせでは鉄が優先的に腐食し、鉄と亜鉛やアルミニウムの組み合わせでは亜鉛やアルミニウムが優先的に腐食する。

#### \*3 すき間腐食

ステンレス鋼のように金属表面に薄く緻密な酸化皮膜を形成して耐食性を発揮する材料をボルトナットで締め付けたような場合に、板とボルトナットとのわずかなすき間には十分な酸素が供給されず連続した酸化皮膜が形成されないために耐食性が低下して優先的に腐食されること。

#### \*4 ハステロイ合金

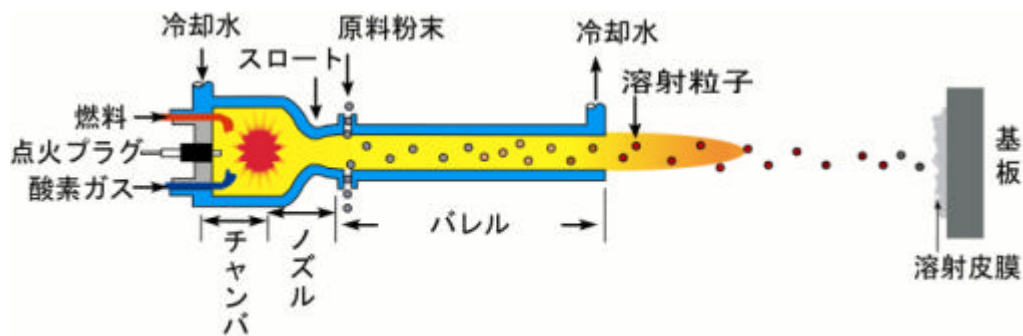
ニッケルをベースにモリブデン等の元素を添加した耐食合金で、海中ですき間腐食がおき難い、耐塩酸性に優れる等の特徴が知られている。組成によっていくつもの合金が開発されてきているが、本研究で用いたハステロイ C の組成は以下の通りである。

Ni	Mo	Cr	Fe	W
58	17	16	5	4

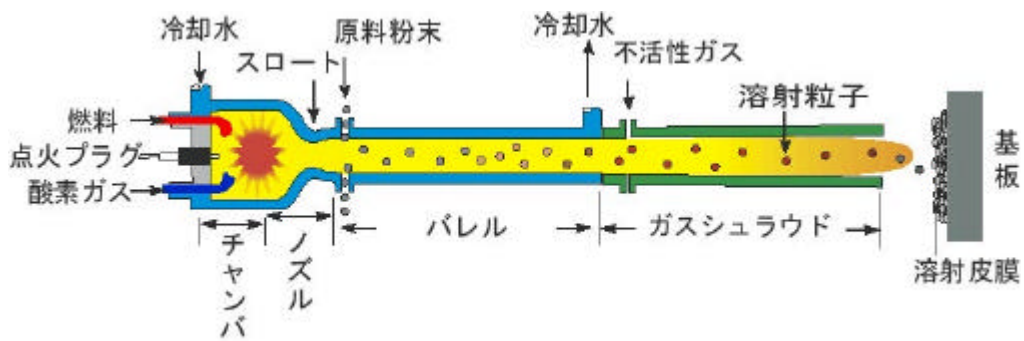
(wt%)

#### \*5 水銀ポロシメータ

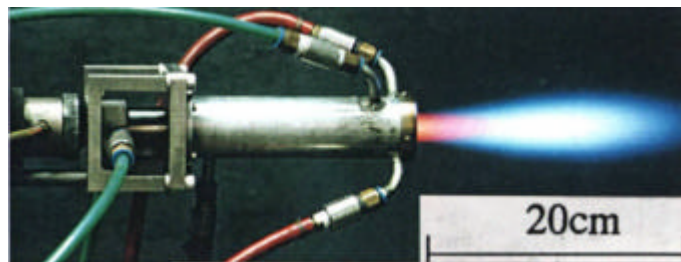
多孔質材料中の気孔のサイズと量を外部から水銀を加圧して侵入させることによって測定する



(a)



(b)



(c)

図1 (a) 高速フレイム (HVOF) 溶射の原理図、(b) ガスシュラウド付の HVOF 溶射の原理図、(c) ガスシュラウド付の HVOF 溶射ガンの動作状況 (燃焼炎の外観)

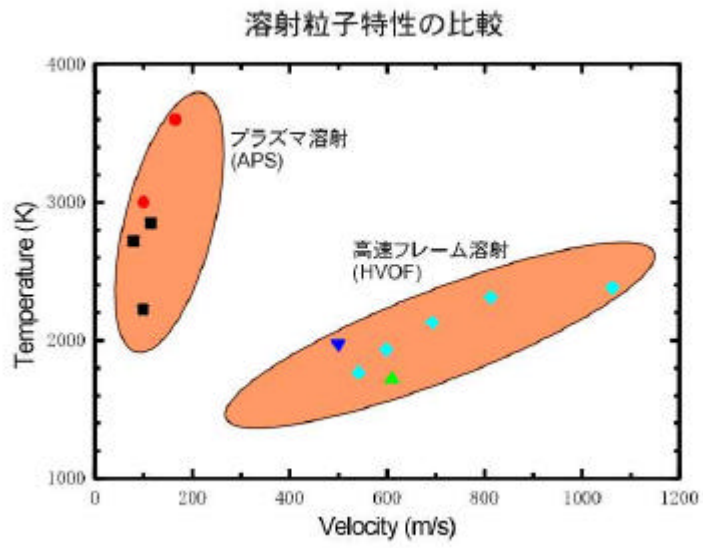
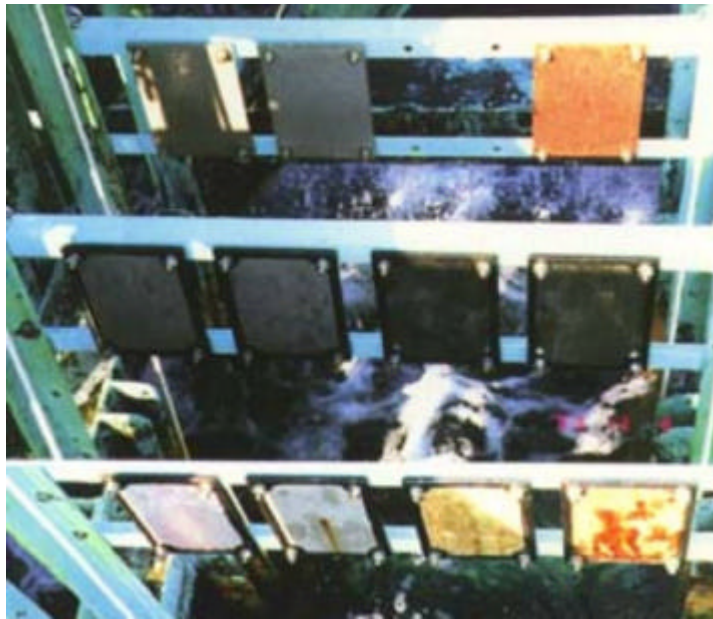


図 2 HVOF 溶射粒子とプラズマ溶射粒子の特性（温度と速度）の比較






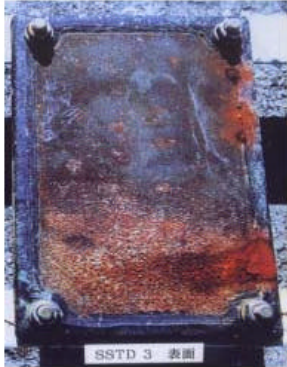
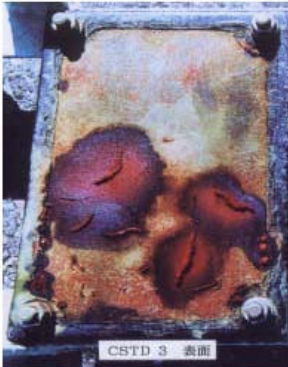

(a)



(b)

図3 (a)海洋暴露試験場の外観(千葉県千倉市、川鉄テクノリサーチ㈱所有)  
(b)試験片の設置状況:ラックにボルトで垂直に固定。飛沫帯、干満帯、海中の異なる高さ  
に同種の試験片を設置して、環境の影響を調べている。



飛沫帯			
海中			
気孔率	1.5%	< 0.1%	0
皮膜材料	SUS316Lステンレス鋼	ハステロイC	ハステロイC
溶射条件	HVOF (標準条件)	HVOF (標準条件)	HVOF (ガスシュラウド併用)

(a)

(b)

(c)

図4 海洋暴露3ヶ月後に引き上げた試験片の外観

(a) 316Lステンレス鋼を標準的なHVOF溶射条件で作製した皮膜では全面に皮膜中の気孔を介して基材の鉄からの錆が発生し、皮膜は剥離して浮き上がった状態。(b) ハステロイC合金皮膜は緻密性がかなり高いが海中の試験片では僅かに残った貫通気孔から腐食が発生し、赤錆が山脈状に盛り上がっている。皮膜の剥離も進行している。飛沫帯の試験片はこの期間では錆が認められない。(c) ガスシュラウドを併用したハステロイC皮膜は緻密で耐食性に優れるため、飛沫帯、干満帯、海中において錆は全く認められない。海中試験片の白い点は貝の幼生で、他に褐藻類の付着が認められる。

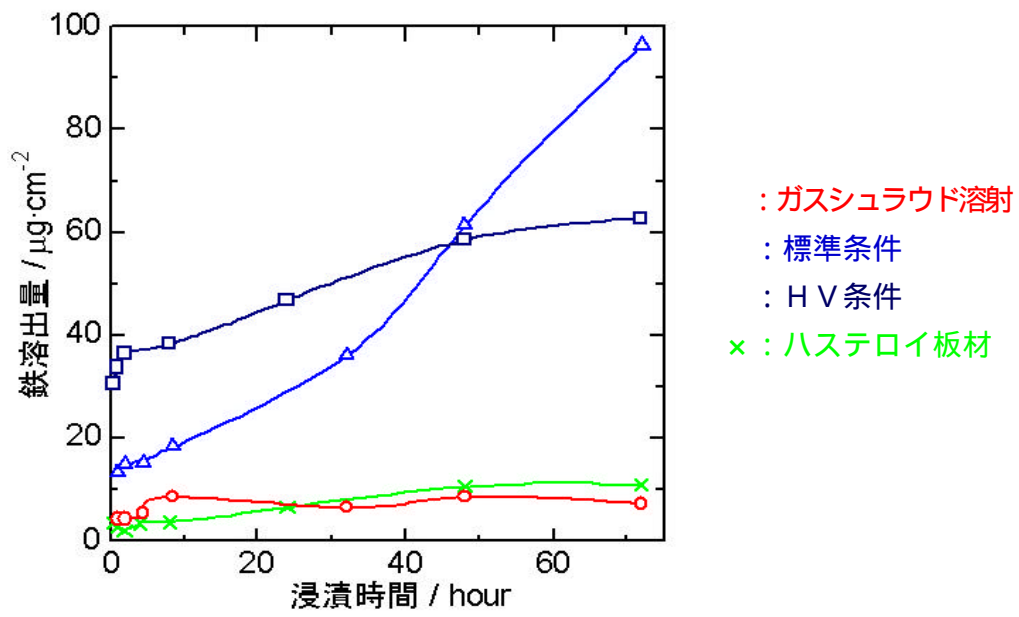


図5 ハステロイ溶射皮膜を0.5M HCl(塩酸)水溶液に浸漬し鉄イオンの溶出量を測定した結果。ガスシュラウド溶射した試料からの溶出はハステロイの板とほぼ同じ。