The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動に関する研究
Author(s)	馬込, 正勝
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3067943
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動に関する研究

1992

馬込正勝

目　次

第１章　序論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1

1.1　従来の工業的耐食問題 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1

1.1.1　溶射法を用いたニッケル・クロム合金溶射耐食性皮膜の研究 ・・・3

1.1.2　ニッケル・クロム合金耐食性皮膜の課題 ・・・・・・・・・・・・・5

1.2　本研究の意義と目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6

1.3　本論文の構成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7

1.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8

参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9

第２章　ブラスト基板表面とニッケル・
クロム合金溶射皮膜の関連 ・・・13

2.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13

2.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14

2.2.1　ブラスト処理した鋼板のガルバニ電位序列位置決定 ・・・・・・14

2.2.2　試験片及び自然電極電位の測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・15

2.3　実験結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16

2.3.1　ブラストによる活性化現象及び各種ブラスト条件の影響 ・・・・16

2.3.2　ブラストによる不活性化現象 ・・・・・・・・・・・・・・・・・18

2.3.3　ブラストした鋼板のガルバニ電位序列における位置　・・・・・・19

2.4　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22

第3章　ニッケル・クロム合金溶射
皮膜の腐食電位特性　・・・・・・・・・・・30

3.1　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30

3.2　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30

3.2.1　腐食電位測定　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30

3.2.2　各種処理条件による腐食電位測定　・・・・・・・・・・・・・・・31

3.2.3　溶射皮膜の腐食電位　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・31

3.3　実験結果及び考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32

3.3.1　各種処理条件による腐食電位　・・・・・・・・・・・・・・・・・32

3.3.2　溶射による腐食電位　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32

3.4　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36

第４章　ニッケル・クロム合金溶射
皮膜の腐食特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・41

4.1　アノード分極特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
4.1.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
4.1.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
4.1.3　実験結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
4.1.3.1　溶線式フレーム溶射皮膜のアノード分極特性 ・・・・・・・43
4.1.3.2　粉末式フレーム溶射皮膜のアノード分極特性 ・・・・・・・45
4.1.3.3　プラズマ溶射皮膜のアノード分極特性 ・・・・・・・・・・47
4.1.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
4.2　孔食電位、５％硫酸腐食試験及びクーロスタット法による特性 ・・・・49
4.2.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
4.2.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50
4.2.2.1　孔食電位測定及び５％硫酸腐食試験 ・・・・・・・・・・・50
4.2.2.2　クーロスタット法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50
4.2.3　実験結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.2.3.1　孔食電位 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.2.3.2　５％硫酸腐食試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・52
4.2.3.3　クーロスタット法による解析 ・・・・・・・・・・・・・・・53
4.2.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・55
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57

第５章　ニッケル・クロム合金溶射
皮膜の局部腐食挙動 ・・・・・・・・・・・85

5.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・85
5.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
5.2.1　実験装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
5.2.2　測定原理及び測定方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
5.3　実験結果及び考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・87
5.3.1　走査振動電極法による特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・87
5.3.2　水溶液中のＣＣＤカメラマイクロスコープによる
ニッケル・クロム合金溶射皮膜腐食形態観察 ・・・・・・・・・・89
5.3.3　Ｘ線回折及び電子線マイクロアナライザによる組織 ・・・・・・91
5.3.4　レーザ顕微鏡による腐食表面観察 ・・・・・・・・・・・・・・92
5.3.5　電気化学的トンネル顕微鏡によるニッケル・クロム合金
溶射皮膜の電気化学的特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・93
5.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・95
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96

第６章　ニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜とＲＦプラズマ溶射皮膜の耐食性評価　・・・・・129

6.1　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・129

6.2　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・130

6.3　実験結果及び考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・131

6.3.1　溶射皮膜の組織観察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・131

6.3.2　溶射皮膜の耐食性評価　・・・・・・・・・・・・・・・・・・132

6.4　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・133

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・134

第７章　総括　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・144

謝辞　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・147

第１章　序論

１．１　従来の工業的耐食問題

金属表面処理加工技術の一加工法として溶射法[1]がある。溶射法は、金属、金属酸化物、サーメット、プラスチック材料など溶射材料を大面積に極めて短時間に構造物に対して被覆する特色をもつ。この方法が、日本に導入[2]された初期には、美術工芸応用のみに利用されきたが、製品の寿命をのばし、装置の性能を改善し、部品の品質を高め得るために、工業的にも航空機、宇宙開発及び原子力機器、エネルギー関連など先端技術領域に応用[3]されるように現在至っている。さらに、溶射技術としての重要性も理解され全産業へ拡大浸透されるようになってきた。溶射皮膜の主目的[1]は材料表面に耐食、耐摩耗、耐熱、断熱、絶縁性を付与することにあるが、本論文では、その中でもとくに工業的に重要な耐食性皮膜を取り扱った。素材より電気化学的に卑な溶射皮膜の犠牲溶出により素材を電気化学的に保護する犠牲溶解型皮膜[4]が広く利用されて来た。しかし、これらは犠牲皮膜であるために、皮膜厚さにその寿命が依存するという問題点がある。また、鉄鋼製品の防食の目的として亜鉛[5]、アルミニウム[6]、亜鉛・アルミニウム合金[7]の溶射が使用されきた。溶射材料は熱源中で溶融、基板表面での短時間に凝固し多孔質になる。一方、逆に皮膜を多孔質とすることにより使用環境に対して効果的に作用する目的もある。金属溶射皮膜は大気中の水分と酸素によって酸化され酸化物を生成するが大気中の水分と炭酸ガスの作用から塩基性の炭酸塩を生成し封孔され腐食が抑制される場合がある。しかし、不純物を含有する場合、電気化学的に腐食が迅速に進行される。この対策として二次的な処理を必要とする。その一例として封孔処理[8]がある。鉄鋼製品においてアルミニウム溶射した場合は活性化[9]することが知られている。活性化によって溶射皮膜は

化学的に反応しやすい状態になり、この現象によって、封孔処理材としての合成樹脂塗料は多孔質な溶射皮膜の穴に浸透することによって粒子と粒子間の結合が強化されるし、複合皮膜として塗膜自体も強化されるため耐久性能力が生じてくる。また、亜鉛及びアルミニウム溶射皮膜は皮膜自体に耐久性と素地を電気化学的に防食する性質を有している。しかし、亜鉛溶射皮膜[10]はｐＨ６．５以下及びｐＨ１２．５以上の酸、アルカリ水溶液に対して、また、３２３Ｋ以上の液温には使用できない、アルミニウム溶射皮膜[11]は、ｐＨ４以下及びｐＨ８．５以上の酸、アルカリ水溶液に対して液の種類、温度、保持の状態、不純物の混在、経時変化などの因子により鉄鋼に対するアルミニウム溶射皮膜の極性が逆転する問題点もある。

一方、人工的腐食環境で使用する場合、自然環境と比較して皮膜に対してはるかに厳しい状態となるため、これまで各種の表面処理法の適用の優劣が比較検討[12]されてきた。化学薬品を含む腐食環境における合金鋼、ステンレス鋼などの素材の防食目的に複合溶射皮膜を施した場合の防食事例[13]~[15]では、素材と環境接触遮断している複合皮膜が経時変化を起こし最初に施した複合皮膜とは異種な溶射皮膜となる場合がある。したがって、苛酷な環境の化学装置などの場合、化学的環境が皮膜表面に化学的反応を起こし構造物の機能を低下させる。このため、あらゆる状態の環境下の使用で、その環境にたえる表面機能を持続できる防食溶射皮膜の選択が必要となる。これらの問題点を解決する防食対策の一技術[16]として溶射法が利用されてきた。

溶射皮膜を利用した防食設計の実績、実験データの資料が蓄積され、整理統一的及び見解が与えられれば問題はないがコスト軽減目的や新溶射材料の開発などからの機能予測は難しい。したがって構造物の耐久性が問題になるとき長期に耐える溶射材料の選定と対策は設計の段階で十分な検討が必要となる。鋼の水素誘起による割れを防止するために成分の異なった数種類の複合皮膜を無封孔の状態で使用した報告[17]がある。この場合は水素

は皮膜を貫通しないで複合皮膜中に吸収されることによって鋼の水素割れを防止[17]した報告もある。このように装置の耐用年数を長く維持するため、溶射皮膜の耐食性の評価法を確立することが最も重要な問題点となる。近年、プラズマ溶射法を応用することによって優れた耐食性皮膜が形成されるようになり注目されている。この章では溶射法を用いた耐食性被覆の現状を概観するとともにニッケル・クロム合金耐食皮膜に関する現在までになされた研究成果と問題点について取り扱う。ついで本研究の意義と目的について述べ、最後に本論文の構成について述べる。

1．1．1　溶射法を用いたニッケル・クロム合金溶射耐食性皮膜の研究

溶射法は各種類の溶射材料を熱源で溶融させ皮膜を形成させる方法で、ガスフレーム(高速ガスフレームを含む）溶射、アーク溶射及びプラズマ溶射などを用いるが、近年、ロボットを用いて高品質皮膜を形成することも可能になっている。溶射皮膜の使用主目的としては耐食性、耐摩耗性、耐熱性、断熱性向上などである。耐食性を目的とした溶射法には、ニッケル基自溶合金溶射[18]、肉盛溶射[19]、セラミック溶射[20]及びプラスチック溶射[21]などがある。自溶合金溶射に使用される合金は広い化学成分範囲を持つ。この皮膜は溶射後見かけの融点近くの温度で再溶融するが、この温度では皮膜はまだ固液共存状態であるため完全液体が示す溶け落ちや、流出などが比較的起こりにくい特徴をもっている。このような自溶合金を用いて無気孔皮膜を形成することが可能であることから広く耐食性皮膜として使用されてきたが、基板の温度上昇を伴うことから使用範囲に制約される欠点[22]がある。

一方、肉盛溶射は溶射方法及び溶射材料に限定されず、溶射によるひずみ、熱影響による材質変化はほとんどないなどの加工法のため耐食性皮膜として工業的に広く利用されて

いる。また、セラミック溶射皮膜は常温において腐食性の強い媒体と接触しても表面状態の変化がない。また、温度が上昇しても不活性状態が保持できるために耐薬品性及び耐腐食摩耗に優れている[23]。

溶射皮膜は皮膜形成過程により多孔質皮膜となるため水溶液中環境では、溶液が内部浸透し、また、工程として基板の酸化物除錆のためのブラスト処理活性化[24]され使用される。電位の状況によっては基板に腐食が進行して皮膜が剥離する問題点がある。この防止のため、ニッケル・クロム合金を溶射することが行われている。ニッケル・クロム合金は耐酸化性にすぐれ、大きい電気抵抗の値を示すため、旧くから電熱線として用いられている。また１９４０年頃から航空機エンジン、ガス・タービンなどの部品として１００３Ｋ以上の温度で十分な強さを維持する合金が要請され開発が行われてきた[25]。ニッケル・クロム合金溶射には二つの使用目的がある。その一つは、基板の材質が硬く、ブラスト処理によっても溶射に適した粗面化が得られない場合、また溶射皮膜の皮膜厚さが厚い場合は、皮膜と基板との密着性が低下するのでその下地溶射として使用されている[26][27]。例えばアルミニウム溶射皮膜を大気中において長期間使用するものに対して及び煙突（４５３Ｋ）などのように高温酸化と腐食の両方を受ける厳しい環境[28]で使用する場合、石油化学の塩ビモノマー回収槽のニッケル・クロム合金下地溶射皮膜の上にセラミックスを溶射することによって孔食と応力腐食割れを防止する対策[29]を行った場合、鋼製機器損傷の水素膨れとその割れ防止目的のニッケル・クロム合金下地溶射皮膜の上へのアルミニウム溶射などの例が示されている。[30]。

一方、乾燥加熱炉（１０３３～１２５５Ｋ）などにおいて高温酸化防止を行う目的にニッケル・クロム合金溶射下地皮膜上にアルミニウム溶射しその上に歴青質封孔剤を塗布した多層皮膜が推奨[31][32]されている。あるいは、都市ごみ焼却炉からの発電水管ボイラチューブ[33]、高温部発電熱器管[34]、既設ボイラーの腐食発生部に対して現地で溶射[35]な

ども研究されている。しかしながら、溶射材料の選択については依然未解決のままであり、基板を環境下で保護できる目的に適切な溶射皮膜においての評価は無視されている現状である。自然環境で使用するアルミニウム溶射皮膜などの耐食性に関する報告[36]~[38]はあるが、他方、ニッケル・クロム合金溶射皮膜については工業的に広く利用されているにもかかわらず、その腐食挙動に関する研究はほとんどない現状である。

1．1．2　ニッケル・クロム合金耐食性皮膜の課題

従来の防食は自然環境下で簡便に使用されてきたが、近年、技術革新による生産環境過酷化に伴う材料の重防食対策が緊急な課題となっている。エンド・ユーザの技術的要求も非常に高いものとなり、このため防食溶射皮膜は長寿命化を目的とし、被覆を用いて機器の性能及び品質の保全を高めなければならない状況となっている。基板に高品質金属またはニューセラミックスなどを使用すればよいがこれら材料は非常に高価なため、イニシャルコストが何十倍にもなる。そのため、表面部分だけにこれら高品質の材料を溶射で成膜する設計が必要となる。とくに化学プラントに於いて防食溶射施工を行うことは、装置の安全性確保ならびに製品の安定供給の目的から極めて重要なこととなる。溶射皮膜の耐食性評価方法として実環境に試験片を挿入するプラント試験[39]があるがその良否の判定には長期間を必要とする。この理由から、高耐食性溶射皮膜の耐食性に関する系統的研究はなされていない。とくに、ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動に関する研究は重要であるにもかかわらず研究報告はなく、データの蓄積も乏しいため、不明な点が多い。また、腐食挙動と電気化学測定との関連及びその評価、耐食性皮膜として、皮膜厚さ、皮膜の組成が異なる場合との関連も重要な課題であると考えられる。

1．2　本研究の意義と目的

技術革新による生産環境過酷化に伴う重腐食対策が要望され、製品構成部品の特性を向上させるために高機能及び高能率化のために溶射法は極めて重要な施工技術として取り上げられている。

以上述べてきたように、とくに、ニッケル・クロム合金溶射の耐食性及び腐食挙動についての研究を行うことは、基板を環境から遮断する技術の確立のために非常に重要である。また、この研究によって得られるニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動に関する知見は、化学機器、化学プラント、エネルギー関連装置の水溶液中での耐食向上また、耐高温腐食性の向上のために役立つものであり、大きな意義を持つと考えられる。

本研究方法としては、ガスフレーム及びプラズマ溶射法を用い、その水溶液中での腐食挙動を電気化学的測定法を用いて解析することにより基礎的な知見を得ることにあるが、具体的な研究内容としては以下の項目があげられる。

1．各種のブラスト条件を用いて前処理した鋼板の３％ＮａＣｌ水溶液中の電極電位を[40]調べ、ブラスト条件とブラストされた素材表面の電極電位[41][42]の関連性を求める。

2．ガスフレーム及びプラズマ溶射によってニッケル・クロム合金溶射皮膜を形成し腐食電位[43][44]を調べ、溶射皮膜の活性化[45][46]に関する知見を得る。

3．ニッケル・クロム合金溶射皮膜のアノード分極曲線[47]を調べ、溶射皮膜の不働態化、孔食電位、溶射皮膜の組織との関連性[48]～[50]とあわせてクーロスタット法により耐食性[51]に関する知見を得る。

4．プラズマ溶射したニッケル・クロム合金溶射皮膜の局部的腐食挙動[52]を調べ、腐食溶液中の腐食形態[53][54]の基礎的な知見を得る。

5．Ｒ．Ｆプラズマ溶射装置の試作を行い、ニッケル・クロム合金溶射皮膜を形成し、プ

ラズマ溶射との腐食挙動の対比を行い、耐食性溶射皮膜の知見を得る。

1．3　本論文の構成

本論文では、第１章で序論として、本研究の背景及びニッケル・クロム合金溶射耐食性皮膜に関する現在までの研究について概観し、溶射皮膜の腐食挙動を解明することが重要であることを明らかにしている。

第２章では、後の章で記述するニッケル・クロム合金溶射皮膜の耐食性に関する基礎的な知見を得るため、基板表面及びブラストされた基板表面の電極反応を取り上げ、ガルバニ電位について仔細に調べた結果について述べる。また、耐食溶射皮膜の場合ブラストされた基板表面の重要性についても明らかにした。

第３章では、溶線式フレーム溶射に用いられる線材及び粉末を用いて施工したニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食電位を取り扱っている。さらに、基板素材に皮膜を形成した場合の問題点を指摘し、その解決手段について考察を行っている。

第４章では、ニッケル・クロム合金溶射皮膜のアノード分極挙動について調べ、耐食性皮膜としての有効性及び腐食挙動と溶射皮膜の組織との関連性について明らかにしている。また、皮膜の孔食電位及び耐硫酸腐食性も明らかにしている。さらにクーロスタット法により、溶射皮膜の耐食性について調べるとともに、この方法を用いて十分耐食性評価を行うことができることを明らかにしている。

第５章では、走査振動電極法及びその原理について説明し、ついで、ニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜の局部的な腐食挙動について考察を行い、水溶液中での腐食に対する皮膜の組織との関連性そして局部腐食形態の状況を明らかにしている。

第６章では、まずＲＦプラズマ溶射装置及び原理について説明し、ついで、本法を用い

て施工したニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動について考察を行い、この方法によって、溶射皮膜の耐食性の向上が認められたことを明らかにしている。

最後に、第７章では、これらの総括を行った。

１．４　結言

本章では、ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動の研究についてその問題点を明らかにするとともに本研究の意義、目的を明らかにし、本論文の構成を述べた。

参考文献

（１）ＪＩＳハンドブック金属表面処理，日本規格協会，３４（１９９２），２５５.

（２）日本溶射協会編，武井武：“溶射便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９６４），７

（３）日本溶射協会編，工藤唯輔:“溶射ハンドブック”，新技術開発センター（東京），（１９８６），３４８.

（４）門哲男：大阪大学学位論文，（１９９０），１.

（５）ＪＩＳ　Ｈ８３００，（１９９１）.

（６）ＪＩＳ　Ｈ８３０１，（１９９１）.

（７）ＪＩＳ　Ｈ８３０５，（１９８２）.

（８）美馬善文：各種腐食事例と最新防食設計・施工技術，経営開発センター出版部（東京），（１９８２），６９２.

（９）M. Magome, Y. Mima, K. Ueno and G. Ueno: 9th International Thermal Spraying Conference (Hague), (1980, May), 377.

（１０）ＪＩＳ　Ｈ８３００　解説，（１９９１）.

（１１）ＪＩＳ　Ｈ８３０１　解説，（１９９１）.

（１２）腐食防食協会編，木島茂：“金属防蝕技術便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９７８），４１０.

（１３）植野軍二，美馬義文，馬込正勝：日本溶射協会第２９回学術講演大会講演論文集，（１９７８），１０.

（１４）政野誠治，植野軍二，美馬義文，馬込正勝：日本溶射協会第３０回学術講演大会講演論文集，（１９７９），６.

（１５）植野軍二：工業材料，３７（１９８９），６０.

（１６）植野軍二：プラントエンジニア，５２（１９９０），４.

（１７）植野軍二：防錆管理，２（１９８７），２８.

（１８）ＪＩＳ　Ｈ８３０３，（１９７６）.

（１９）ＪＩＳ　Ｈ８３０２，（１９７７）.

（２０）ＪＩＳ　Ｈ８３０４，（１９８０）.

（２１）日本溶射協会編，藤井剛：“溶射ハンドブック”，新技術開発センター（東京），（１９８６），５３５.

（２２）Ellis horwood limited：Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance (London)（１９８４），２０.

（２３）日本溶射協会編，岩本信也：“溶射ハンドブック”新技術開発センター（東京），（１９８６），２２６.

（２４）前田真正，馬込正勝，植野軍二：　設計製図，１６（１９８１），　２８.

（２５）腐食防食協会編，森岡進：“金属防食技術便覧”日刊工業新聞社（東京），（１９７８），３８３.

（２６）ＢＳ　５４９３，（１９７７）.

（２７）ＡＷＳ　Ｃ．２，（１９６７）.

（２８）長坂秀雄：軽金属，３２，（１９８２），３７６.

（２９）岩本信也，植野軍二，桑山晴彦：化学工業協会第４７回講演大会，（１９８２），１０３.

（３０）植野敬次，植野軍二，桑山晴彦：化学工業協会第４８回講演大会，（１９８３），１００.

（３１）ＡＷＳ　Ｃ．２３－５４－Ｔ，（１９６７）.

（３２）W.E.Ballard:Metal spraying and The flame deposition of ceramics and plastics,Charles Griffin and Company Limited (London)，（１９６３），４５２.

（３３）植野軍二：プラントエンジニア，１０（１９９０），７５.

（３４）中森正治：鉄と鋼，６（１９９２）．８５６.

（３５）T.Kawamura, Y.Harada: Mitsubishitechnical １３（１９８０），１３９.

（３６）Vittori S：J Ship Prod(USA), ３（１９８７），２５６.

（３７）Rosen A：SAE pap Ser(USA), ＳＡＥ－８７０７４９，（１９８７），６.

（３８）Fischer K P,Thomason W H.Finnegan J E：Int Corros Forum(USA), ８７（１９８７），１１.

（３９）植野軍二：プラントエンジニア，４（１９９０），５２.

（４０）美馬善文，植野軍二，馬込正勝，大深博之，室蔵顕治：　日本溶射協会誌，１３（１９７７），３７５.

（４１）馬込正勝，小川清六，岡純一郎：　大阪産業大学研究所所報，９（１９８６），１０３.

（４２）馬込正勝：高温学会誌，１０（１９８４），２２２.

（４３）M.Magome,Y.Mima,K.Ueno and G.Ueno: 9th International Thermal Spraying Conference(Hague),（１９８０，Ｍａｙ），８２.

（４４）美馬善文，植野軍二，植野敬次，馬込正勝，政野誠治：　日本溶射協会誌，１８（１９８１），６５７.

（４５）M.Magome,Y.Mima,K.Ueno and G.Ueno:Surfacing Journal,１３（１９８２），３７.

（４６）馬込正勝，大島盛嗣，今西久是律：日本溶射協会誌，２２（１９８５），
８９９．

（４７）M.Magome,K.Kawarada and S.Ogawa:4th National Thermal Spray Conference
(Pittsburgh)，（１９９１，Ｍａｙ），４５７．

（４８）馬込正勝，小川清六，河原田敬：日本溶射協会第５３回学術講演大会講演論文集，
（１９９１），８９．

（４９）馬込正勝，小川清六，尾崎秋男，河原田敬:溶接学会全国大会講演概要第４８集，
（１９９１），１７６．

（５０）馬込正勝，小川清六，河原田敬：溶接学会全国大会講演概要第４９集，
（１９９１），２４８．

（５１）河原田敬，日高謙助，馬込正勝：日本溶射協会第５５回学術講演大会講演論文集，
（１９９２），５６．

（５２）河原田敬，小川清六，馬込正勝：日本溶射協会第５３回学術講演大会講演論文集，
（１９９１），８３．

（５３）河原田敬：大阪産業大学大学院修士論文，（１９９２），１５．

（５４）堂園哲也，馬込正勝，小川清六:日本溶射協会第５５回学術講演大会講演論文集，
（１９９２），６２．

第２章　ブラスト基板表面とニッケル・クロム合金溶射皮膜の関連

２．１　緒言

防食溶射皮膜は、前処理、溶射、封孔処理により十分な機能を発揮することができる。ニッケル・クロム合金溶射皮膜の耐食性を解明するためにはブラスト前処理した表面の電気化学的情報を得ることが重要となる。その理由としては溶射皮膜と素地の密着性[1]及び基板表面の清浄化劣化[2]などが考えられるが、さらに重要なことはブラスト処理による基板表面の活性化を無視することができないと考えられるためである。

ブラスト処理した基板表面の活性化現象は電子放射現象を測定することによっても評価することができる[3]。しかし、電子放射は大気中での測定であるために、電気化学的観点から考察する場合には問題がある。

本章はニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動を解析するためにブラスト前処理条件と基板の電気化学的関係を求めた。溶射皮膜は多孔質[4]であるため、水溶液中においては、溶液が浸透し基板に達し、皮膜と基板の界面が電気化学的反応によって腐食される可能性があることがわかった。一方、溶射皮膜の腐食挙動を評価するためには溶射皮膜の厚さを十分考慮する必要がある。

ブラストした基板表面活性度を自然電極電位から評価することからブラスト処理した鋼板表面のガルバニ電位序列における位置を求めることができる[5]。このことより、ブラスト処理により表面とこれに接するニッケル・クロム合金溶射皮膜との間に構成されるガルバニ電池から溶射製品の腐食防食の問題考察に当たっての基礎的情報を得ることができる。

２．２　実験方法

２．２．１　ブラスト処理した鋼板のガルバニ電位序列位置決定

ブラスト処理した鋼板の自然電極電位がガルバニ電位序列において如何なる位置をしめるか、標準ブラスト条件を用いて仔細に検討した。

標準ブラスト条件（Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｂｌａｓｔｉｎｇ　Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎ　以下Ｓ．Ｂ．Ｃと呼ぶ）は次のような条件を満足するものである。

（１）　乾燥度及び清浄度の高い圧縮空気を用いてブラストする。

（２）　ブラスト材はＪＩＳ[6][7]に規定されている鋳鋼製スチールグリット（ＳＧ）を用いる。

（３）　その他ブラスト条件はブラストノズル内径：φ６ｍｍ，ブラスト空気圧：０．５９ＭＰａ，距離：２５０ｍｍ，時間：３０ｓｅｃ，角度：９０°などである。

（４）　ブラスト直後の表面状態で試験を実施する。

この基準はＪＩＳ[6][7]，ＢＳ[8][9]，ＡＷＳ[10][11]などの溶射作業標準に合致し、また、実際の製品（鋼製大構造物への防食溶射など）に適用した場合にも、きわめて信頼性の高い結果を保っていることが実証されている[12]。

Ｓ．Ｂ．Ｃよりずれたブラスト条件を用いた場合に得られる腐食電位を求めるため、ブラスト時間、角度及び空気圧の変化による電位の変動及びＳ．Ｂ．Ｃによるブラスト後の放置時間及び加熱温度を変化させその電位に対する影響を求めた。

以上のような実験に基づいてブラストによる活性態鋼板の自然電極電位を決定した。また、併せて、本実験を通じてブラスト処理した鋼板の表面活性度を自然電極電位によって評価する場合の問題点を検討した。

２．２．２　試験片及び自然電極電位の測定

試験片は市販のみがき鋼板ＳＰＣＣＴ(JIS G 3141 D)厚さ３．２ｍｍを用いて作成した。形状及び寸法などを図２．１に示した。試験片のＡ部は端子用に表裏とも金属裸面のまま残し、Ｃ部はブラスト面とするため片面（表側）のみ金属裸面として残した。その他Ｂ部は表裏とも常温乾燥型シリコンアクリル塗料を塗装した。ブラストする場合にはアクリル板製の保護板を用いてＡ部のみがブラストされるようにし、ブラスト材による塗装部の損傷を防いだ。

試験液の組成及び条件は３％ＮａＣｌ，ｐＨ６，液温２９３～２９８Ｋ，液量４００ｍｌ，空気開放であった。照合電極には日亜計器製飽和カロメル電池（ Ｓａｔｕｒａｔｅｄ Ｃａｌｏｍｅｌ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ：Ｓ．Ｃ．Ｅ）を用い、電位差計は横河電機製Ｔｙｐｅ３０５２、自記録高感度電位差計（入力抵抗　１ＭΩ，感度　５μＶ／ｃｍ，精度　±０．３％，測定範囲　０．５ｍＶ／ｃｍ～５Ｖ／ｃｍ，記録紙送り速さ　２ｃｍ／ｈ～６０ｃｍ／ｍｉｎ，有効記録幅　２４０ｍｍ）を用いた。ブラスト後の試験片は電位測定直前に超音波洗浄器で蒸留水を用いて５ｓｅｃ洗浄した。試験液は各試験片ごとに新しいものに取り替えた。電極電位の測定時間は各試験片いずれも３０ｍｉｎとした。この測定時間で電極電位はほぼ定常状態を示した。

ブラストは加圧式ブラスト機を用い、圧縮空気は冷凍式除湿装置を用いて高度に乾燥、清浄にしたものを用いた。ブラスト材には鋳鉄製スチールグリッド　ＳＧＨ５０＃を用いた。各試験片に対するブラスト条件は表２．１に示した。また、各ブラスト条件ごとに試験片５個を用い、各ブラスト条件に対する電極電位はこれら５個の測定値の算術平均値で表した。

2．3　実験結果及び考察

2．3．1　ブラストによる活性化現象及び各種ブラスト条件の影響

活性化が期待される実験Ⅰ，Ⅱ及びⅢ（これらのブラスト条件は表2．1に示した。）の実験結果を図2．2に示した。これらは自記記録紙に画かれた曲線を各実験ごとに集めて作図したものである。これらの図から次の事項が明らかになった。すなわち、ブラストした試験片群はブラストしない試験片に比較して、いずれも電極電位は卑に移行し、ブラストによって強く活性化されていることがわかった。しかしながら、ブラストした試験片群の間においては電極電位の差は小さく、更に電位測定時間が長くなるほど差が縮小される傾向が見られた。このことから、本実験で採用したブラスト条件はすべて基板表面に十分な活性状態を与えるものであったことがうかがわれる。この活性化現象を、また、電子放射測定装置によって測定したがその結果[3]と傾向が電気化学的に求めた活性化とよく一致することが分かった。

電位測定時間を何分とすべきかを検討するため図2．3を作成した。これらは各実験（Ⅰ，Ⅱ及びⅢ）ごとに電位測定開始直後（これを数字0で示した。）及び1，3，5，10，20及び30分後の測定値を用いて作図したものである。これらの図から次の知見を得た。すなわち、電位測定開始直後の電位は非常に不安定でブラスト条件による効果が顕著でないが1～3分後の測定値がブラスト条件による差を最も大きく表している。また、電位測定時間が長くなるほど次第に定常状態に近づく傾向が見られるが、ブラスト条件による差は小さくなる。これは測定時間が長くなるほど二次的な表面状態を示すようになるものと考えられる。

表面活性度に及ぼす各ブラスト条件の影響は、実験Ⅰにおける3分後の測定値を用いて考察した結果、最初の10ｓｅｃで－111ｍＶ活性化し、ほとんど標準活性状態に達し、その後90ｓｅｃまでは10ｓｅｃあたり約－5ｍＶ活性度が増加するに過ぎない。30

分後の測定値では、最初の１０ｓｅｃの間に－４５ｍＶ活性化が進行し、その後の活性度はごく僅かに進行するにとどまり、１０ｓｅｃにつき約－２ｍＶ活性度が増加するに過ぎなかった。Ｂｒｉｔｉｓｈ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ（ＢＳ）[8][9]によればブラスト時間は１５ｓｅｃを標準とし、これの２０％増しの１８ｓｅｃをもって標準表面あらさとすることが規定されている。これと本実験での表面活性度とを対比するとよく一致することが分かった。すなわち他のブラスト条件がよければ（ここでは、ブラスト角度９０°，空気圧０．５９ＭＰａ，距離２５０ｍｍなど）ブラスト時間は約１０ｓｅｃで標準活性状態が得られることがわかった。

表面活性度に及ぼすブラスト角度の影響は、実験Ⅱにおける第３分目の測定値を用いて考察した結果、他のブラスト条件がよければ（ここではブラスト時間３０ｓｅｃ，空気圧０．５９ＭＰａ，距離２００ｍｍなど）ブラスト角度が３０°でもほぼ標準活性状態が得られたことがわかった。すなわち、最初の３０°までの間に１０°あたり－４７ｍＶ活性化が進み、その後３０°～９０°の間では１０°あたり約－５ｍＶの増加に過ぎない。３０分後の測定では最初の３０°までの間に１０°あたり－２２ｍＶ活性化が進み、その後は１０°につき約－４ｍＶの増加になっている。これはブラスト時間の影響とやや異なる傾向である。すなわちブラスト角度の影響は９０°になるまで活性度が漸次増加する傾向がみられ、ブラスト角度として９０°が望ましいことがうかがわれる。

表面活性度に及ぼすブラスト空気圧の影響は、実験Ⅲにおける３分後の測定値を用いて考察すれば他のブラスト条件がよければ（ここではブラスト時間３０ｓｅｃ，角度９０°，距離２５０ｍｍ）ブラスト空気圧が０．３９ＭＰａでほとんど標準活性状態が得られることがわかった。すなわち、最初の０．３９ＭＰａまでの間に０．１９ＭＰａあたり－４６ｍＶ活性化が進み、その後０．３９ＭＰａ～０．７９ＭＰａの間では０．１９ＭＰａあたり－１３ｍＶの増加となっている。３０分後の測定値では最初の０．３９ＭＰａまでの間

に０．１９ＭＰａあたり－３１ｍＶ活性化が進み、その後０．３９～０．７９ＭＰａの間では０．１９ＭＰａあたり－７ｍＶの増加となっている。以上のことからブラスト空気圧の影響は０．３９ＭＰａ～０．７９ＭＰａの間においてもかなり大きいことがうかがわれる。

２．３．２　ブラストによる不活性化現象

ブラスト後長時間放置したり強く加熱すれば、ブラストによって活性化された表面は化学的に変質して不活性化されることが予想される。不活性化が予想される実験Ⅳ．Ⅴ及びⅥ（これらのブラスト条件及びブラスト後の処理方法を表２．１に示した。）の実験結果を図２．４に示した。

実験Ⅳは室内放置による不活性化の実験である。すなわち、ブラスト後室内に４８ｈｒまで放置した場合の表面活性度の変化を検討したものである。室温は２８８～２９３Ｋ、また湿度は６５～７５％であった。このような条件では試験片表面に結露することはなかった。従って試験片はつねに乾燥した状態に保たれた。実験結果は図２．４（ａ）のとおりである。図２．４（ａ）ではこのような条件下の放置ではほとんど不活性化現象は起こらないことがわかる。

実験Ⅴは高湿度の密閉容器中での不活性実験である。この実験ではブラスト後密閉容器内の湿度をほとんど飽和状態とし、温度は２９７～２９９Ｋとした条件のもとで４８ｈｒまで試験片を放置した場合の表面活性度の変化を検討したものである。このような条件は試験片表面が結露し、つねに水で濡れた状態で保持された。実験結果は図２．４に示した。図２．４（ｂ）から放置時間が４８ｈｒの試験片は表面活性度が劣化していることが明らかである。表面活性度の劣化は放置時間４ｈｒから始まることがわかる。この場合、活性

度の劣化は１０ｈｒあたり＋４．５ｍＶであった。これは乾燥状態で放置した場合の約３倍となっている。しかしながら、活性度の劣化が予期したほど進まなかったのは酸化皮膜が生成したことによるものと考えられる。

実験Ⅵは加熱による不活性化を検討した実験である。この場合、３７３Ｋ，５７３Ｋ及び７７３Ｋに３０ｍｉｎ加熱した場合の表面活性度の変化を検討したものである。実験結果を図２．４（ｃ）に示した。図からいずれの場合にも表面活性度が劣化していることがわかる。特に７７３Ｋに加熱した場合にはブラストなしの試験片より電極電位は貴になり著しい劣化が見られる。５７３Ｋの加熱ではかなり活性度が低下した。実験Ⅵで用いた試験片は実験Ⅰ～Ⅴで用いた試験片と同じくブラスト面の周囲にはシリコンアクリル樹脂塗料が塗装されており、あるいは加熱時に塗料が何かの影響を及ぼしているかも知れないと考え、塗装しない試験片を用いて追試したが結果にほとんど差は見られなかった。このように電極電位測定によって表面あらさ測定からのみでは知ることができないブラスト処理鋼板表面状態の情報を得ることが判明した。

２．３．３　ブラストした鋼板のガルバニ電位序列における位置

従来、報告されているガルバニ電位序列においてブラストしない鋼板の自然電極電位はＧ．Ｗｒａｎｇｌｅｎは－６４５ｍＶ（３％ＮａＣｌ，vs. Ｓ．Ｃ．Ｅに換算）とし[13]、Ｒｏｂｅｒｔ　Ｆ．Ｗｅｅｔｅｒは－６１０ｍＶ（海水；流速１３ｆｔ／ｓｅｃ，vs. Ｓ．Ｃ．Ｅ）としている[14]。これらの値を本実験におけるブラストしない鋼板試験片に対する測定値と対比すると３０分後の測定値（－６１５ｍＶ）に近似している。３０分後の測定値は測定中ほぼ定常状態に達した値である。本実験（Ⅰ～Ⅵ）結果から３０分後の測定値をすべて集めて表２．２を作成した。表２．２の測定値群から標準となる値を選んでこ

れをガルバニ電位列に加えるのが妥当と考えられる。標準となるブラスト条件は表２．１に示したように空気圧０．５９ＭＰａ，距離２５０ｍｍ，角度９０°，時間３０ｓｅｃである。この標準ブラスト条件は経験的にも、また本実験結果からも最も信頼性のあるものと考えられる。この標準ブラスト条件に該当する表２．２の測定値に □ 印を記した。

これら測定値の算術平均値を採れば自然電極電位は-７００ｍＶ（３％ＮａＣｌ，vs. S. C. E）となる。また、ばらつきを考慮すれば、-６９０ｍＶ±２０ｍＶで表される。－７００ｍＶはガルバニ電位序列におけるアルミニウム板の電位に近似したものである[13][14]。プラズマ溶射したニッケル・クロム合金溶射皮膜の耐食性を評価するためには適切なブラスト条件を選定する必要がある。そしてブラストした鋼板の自然電極電位がいずれの条件の場合においても卑の方向であるのでプラズマ溶射皮膜のニッケル・クロム合金は貴[15]になる。このためにブラストした鋼板表面が腐食されやすくなるので、皮膜厚さは水溶液が浸透しない膜厚にしなければならない。ニッケル・クロム合金のプラズマ溶射皮膜の密着性はブラスト条件の影響を受けるとの報告[16]がある。ブラスト処理による基板表面の活性化が重要であることを示している。溶射にさいしてブラスト前処理条件は重要であり、これは通常行われている場合にも非常に大切である。基板組成が異なる場合にも電気化学的に評価[17]することが大切となる。

２．４　結言

ブラストした鋼板表面の自然電極電位(３％ＮａＣｌ，ｐＨ＝６，温度２９３～２９８Ｋ，vs. S. C. E）を測定することによって表面活性度を評価した。実験の結果次の知見が得られた。

（１）　標準ブラスト条件（空気圧０．５９ＭＰａ，距離２５０ｍｍ，角度９０°，時

間３０ｓｅｃ）でブラストした０．１２％炭素鋼板表面の自然電極電位は－７００ｍＶであった。このことよりブラストしない鋼板（－６１５ｍＶ）と比較して強く活性化されることがわかった。電位は測定３０分後のほぼ定常状態になったときの値を採用した。

（２）　標準ブラスト条件を基礎にして、ブラスト条件の時間、角度、空気圧の変化による電極電位の変化を検討した結果は次のようになった。ただし、測定値は最も差の大きい３分後の値で表わした。

（ｉ）　ブラスト時間の効果：ブラスト時間を１０～９０ｓｅｃの間には－４４ｍＶの差を生じた。ブラスト時間が増加するほど活性化が進み、その割合は－５．５ｍＶ／１０ｓｅｃであった。

（ii）　ブラスト角度の効果：ブラスト角度３０°～９０°の間には－３３ｍＶの差を生じた。角度が大きくなるほど活性化が進み、その割合は－５．５ｍＶ／１０°であった。

（iii）　ブラスト圧力の効果：ブラスト空気圧０．３９～０．７９ＭＰａの間には－５４ｍＶの差を生じた。これは圧力０．１９ＭＰａあたり約－１３ｍＶの割合であった。

（３）　ブラスト後の処理による不活性化

（ｉ）　ブラスト後放置時間が４ｈｒを過ぎると活性の劣化が始まることがわかった。湿度（６５～７５％）の場合の劣化は＋１．４ｍＶ／１０ｈｒの割合であった。湿度（８５～９５％）の場合は＋４．５ｍＶ／１０ｈｒの割合であった。

（ii）　加熱の影響は次のようであった。２７３Ｋ，３０ｍｉｎの加熱により＋７ｍＶ不活性となった。５７３Ｋ，３０ｍｉｎの加熱により＋３５ｍＶ不活性となった。７７３Ｋの加熱により＋５８ｍＶ不活性となった。

参考文献

（１）日本溶射協会編，美馬善文：“溶射便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９６３），４６１．

（２）日本溶射協会編，板井慎一郎：“溶射ハンドブック”，新技術開発センター（１９８６），２６２．

（３）築山真一、馬込正勝、小川清六：日本溶射協会第５５回学術講演大会講演論文集、（１９９２），１６５．

（４）M.Magome, Y.Asakura, K.Imanishi, M.Ohtori, １０th Int'l Thermal Spraying Conference, （１９８３），４５０．

（５）馬込正勝：高温学会誌，１０（１９８４），２２２．

（６）ＪＩＳ Ｈ９３００，（１９９１）．

（７）ＪＩＳ Ｈ９３０１，（１９９１）．

（８）ＢＳ（規格） ２５６９ ｐａｒｔＩ，（１９６４）．

（９）ＢＳ（規格） ２５６９ ｐａｒｔⅡ，（１９６５）．

（１０）ＡＷＳ Ｃ２．２－５２Ｔ ｐａｒｔＩＢ，（１９５４）．

（１１）ＡＷＳ Ｃ２．３－５４Ｔ ｐａｒｔＩＣ，（１９５４）．

（１２）植野軍二、植野敬次，佐野忠和：日本溶射協会誌，１２（１９７５），５０．

（１３）G.Wranglen著（吉沢四郎，山川宏二，片桐晃共訳）金属の腐食防食序論，化学同人（京都），６０（１９７４）．

（１４）Robert F.Weeter, Mobil Oil Corp, Report(Midland Texas). （１９８２）．

（１５）馬込正勝，小川清六，岡純一郎：大阪産業大学産業研究所所報，９（１９８６），１０３．

（１６）納富啓，武田恭之：溶接学会九州支部研究発表概要集，３１（１９８４）．

（１７）橋口豊，植野軍二，馬込正勝：橋梁と基礎，１２（１９８１），３８．

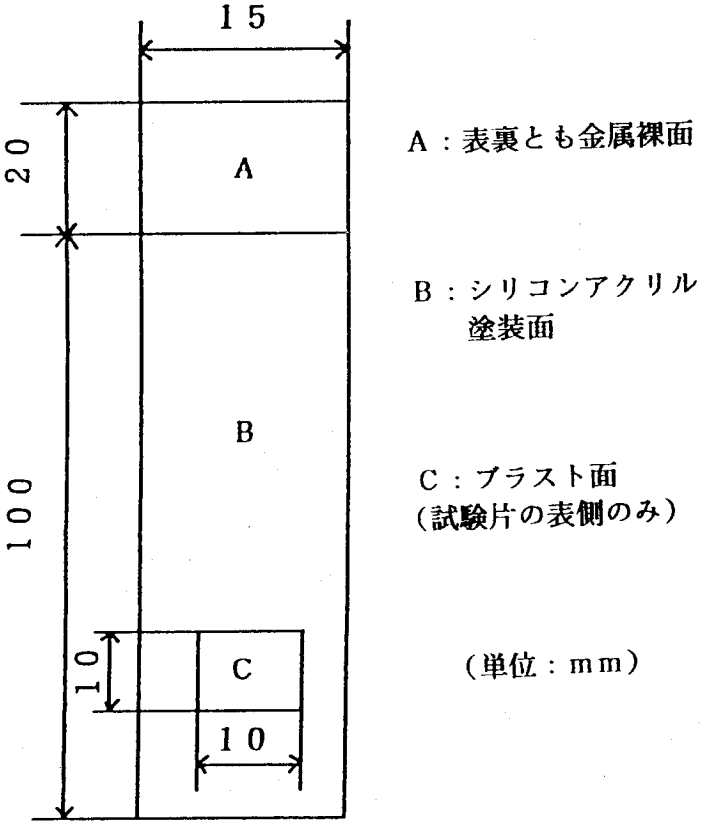
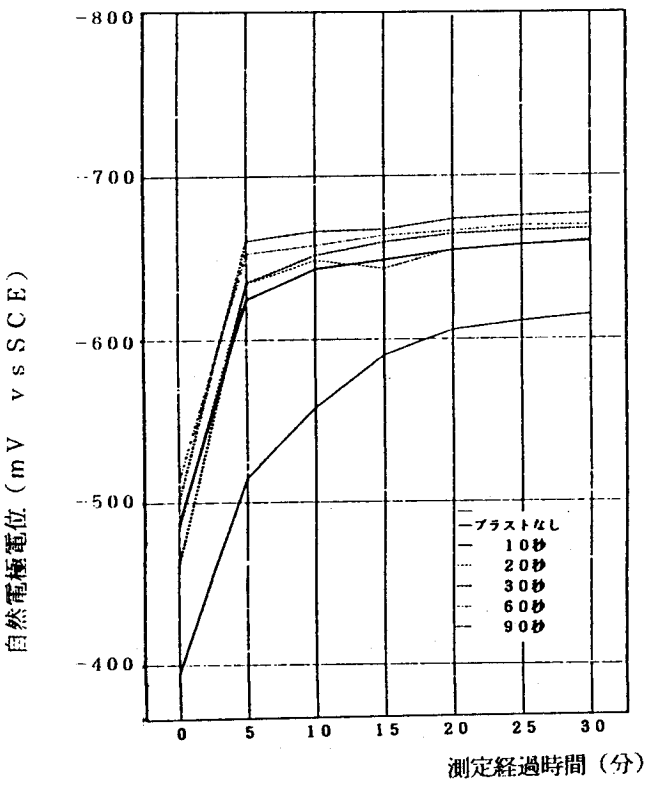


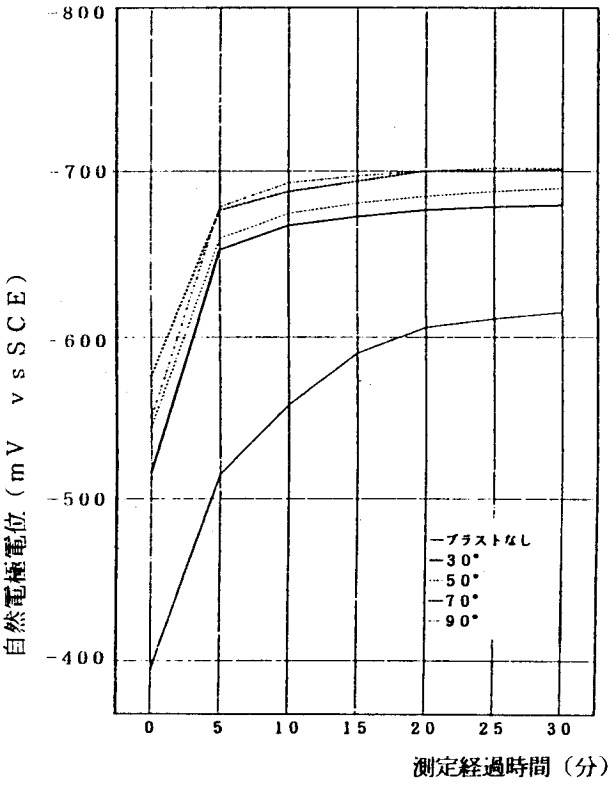
図2．1　試験片の形状及び寸法

表2．1　各（5個）試験片に対するブラスト条件、電位測定開始までの放置時間及びその他の条件

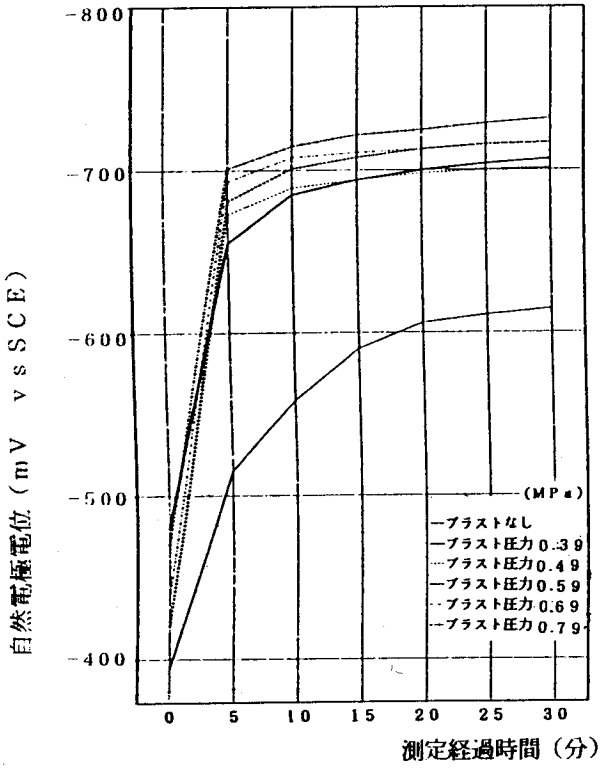
ブラスト条件 / 実験番号	ノズル内径（φ㎜）	ブラスト距離（㎜）	ブラスト空気圧（MPa）	ブラスト角度（θ°）	ブラスト時間（sec）	ブラスト後電位測定開始までの放置時間（hr）（その他の条件）
実験 I	6	250	0．59	90	10,20,30,60,90,	ブラスト直後に電位測定
実験 II	6	200	0．59	30,50,70,90,	30	ブラスト直後に電位測定
実験 III	6	250	0．39 0．49 0．59 0．69 0．79	90	30	ブラスト直後に電位測定
実験 IV	6	250	0．59	90	30	ブラスト直後及び1，2，4，28，48hr後
実験 V	6	250	0．59	90	30	ブラスト直後及び1，2，4，28，48hr後
実験 VI	6	250	0．59	90	30	加熱なし及び加熱温度373,573,773K
標準ブラスト条件（標準試料）	6	250	0．59	90	30	ブラスト直後に電位測定



（a）ブラスト時間の効果

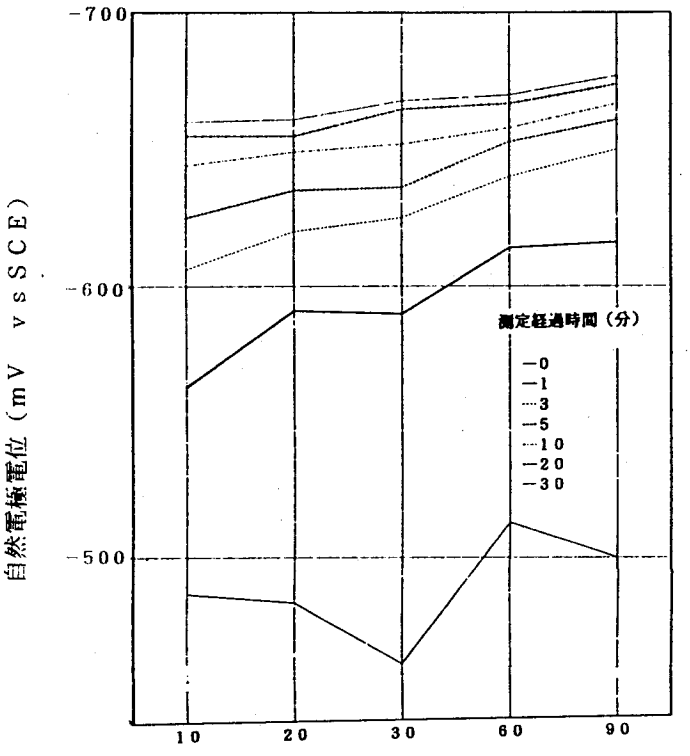


（b）ブラスト角度の効果

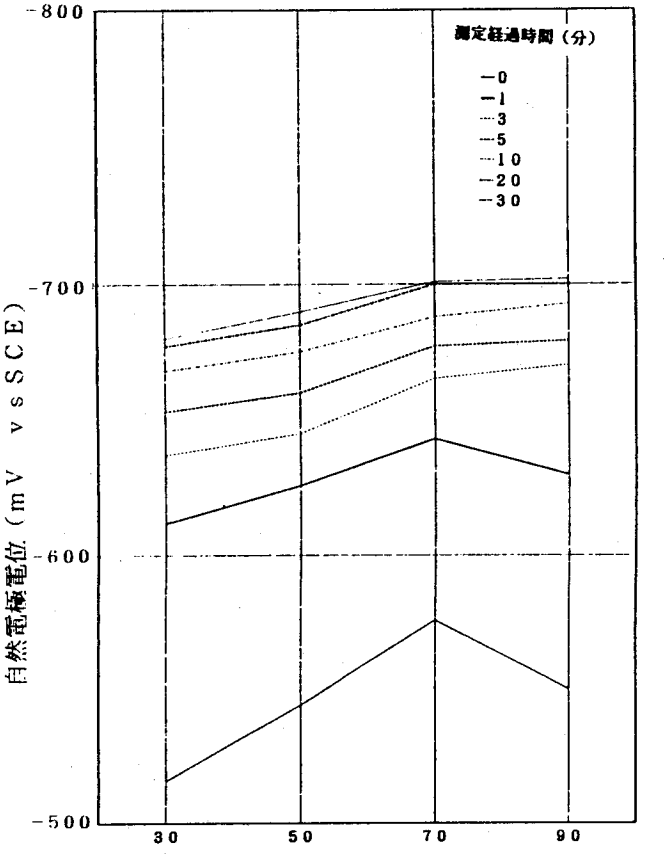


（c）ブラスト空気圧の効果

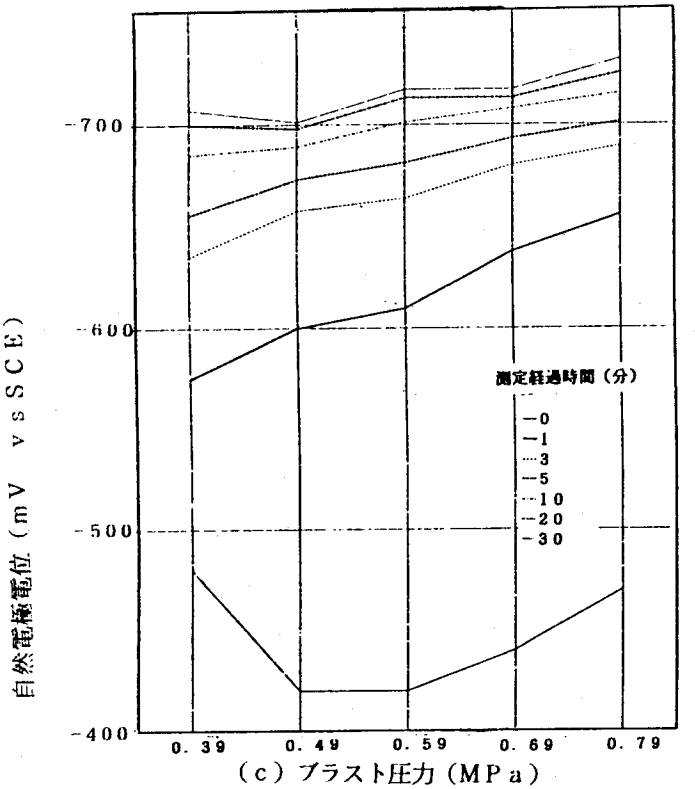
図2．2　ブラストによる鋼板表面の活性化現象



（a）ブラスト時間（秒）



（b）ブラスト角度（°）

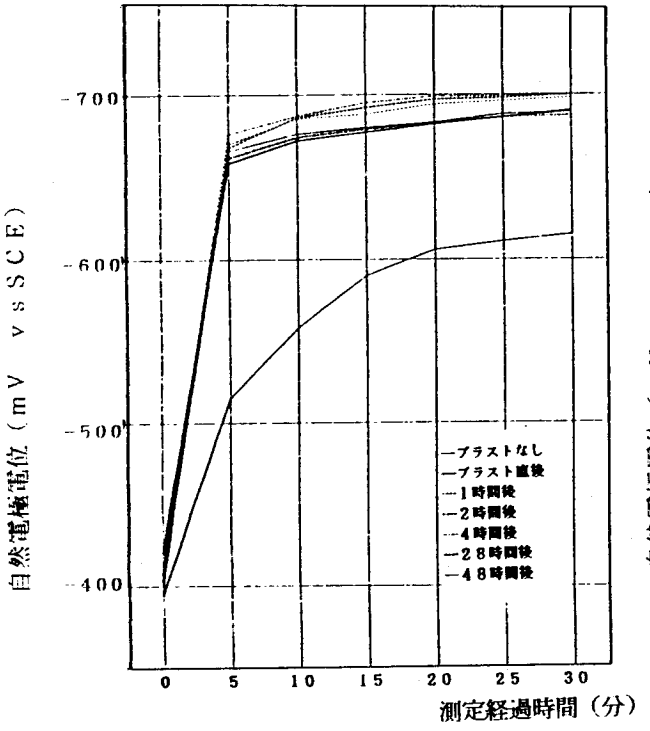


（c）ブラスト圧力（MPa）

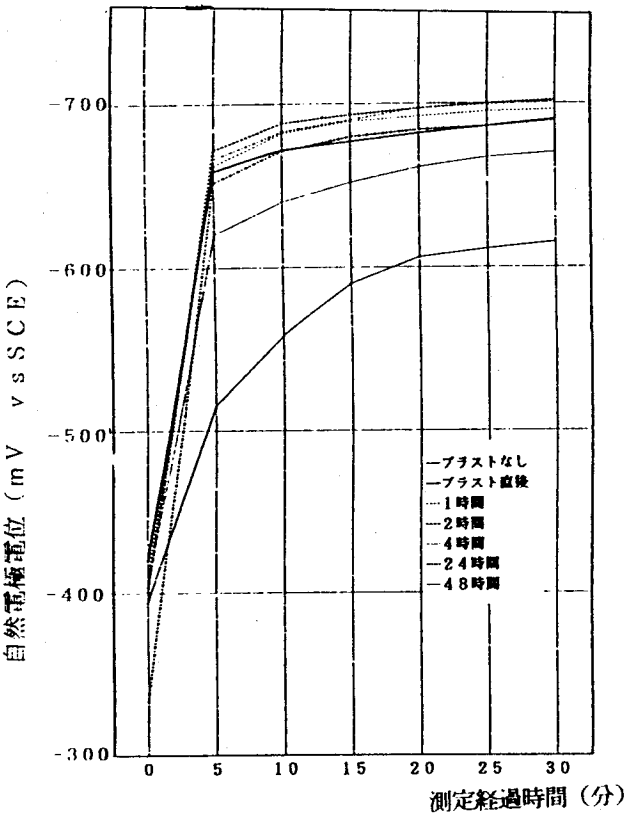
図2．3　電位測定値に及ぼす電位測定時間の影響

（第1分後～3分後の測定値はほぼ安定化し、第30分後で

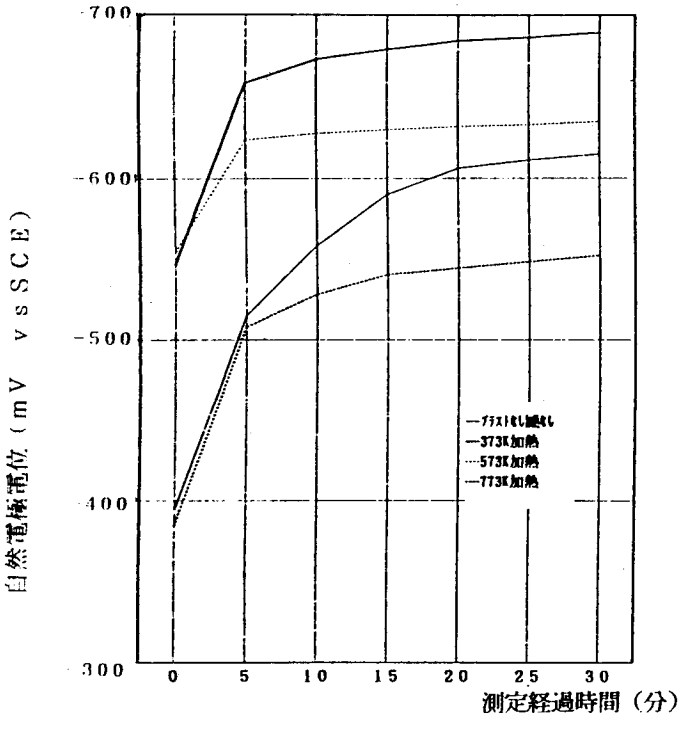
測定値はほぼ定常状態になることを示す。）



（a）室内放置時間の影響
湿度　65～75%
温度　288～293K



（b）密閉容器内放置時間の影響
湿度　飽和状態
温度　297～299K



（c）ブラスト後大気中での
加熱温度の影響

図2．4　ブラストした鋼板表面の活性度を劣化させる諸因子

表2．2　実験Ⅰ～Ⅴの実験結果

実験Ⅰ	ブラスト時間　（ｓｅｃ）	ブラストなし	１０	２０	３０	６０	９０
	電極電位　（ｍＶ）	-615	-660	-661	-668	-670	-677
実験Ⅱ	ブラスト角度　（θ°）	ブラストなし	３０	５０	７０	９０	
	電極電位　（ｍＶ）	-615	-680	-690	-701	-702	
実験Ⅲ	ブラスト空気圧　（MPa）	ブラストなし	0.39	0.49	0.59	0.69	0.79
	電極電位　（ｍＶ）	-615	-707	-701	-717	-717	-732
実験Ⅳ	ブラスト後放置時間（ｈｒ）	ブラスト直後	1	2	4	28	48
	電極電位　（ｍＶ） （室内放置）	-690	-698	-700	-700	-687	-689
実験Ⅴ	ブラスト後放置時間（ｈｒ）	ブラスト直後	1	2	4	28	48
	電極電位　（ｍＶ） （高湿度密閉容器）	-690	-680	-702	-701	-689	-670

（注）標準ブラスト条件（Ｓ．Ｂ．Ｃ）による標準試料の表面活性度（電極電位ｍＶ）は□で示す。これらの測定値の算術平均値を採れば－７００ｍＶ、また、ばらつきを考慮すれば－６９０ｍＶ±２０ｍＶがブラストした鋼板の標準表面活性度となる。

標準ブラスト条件による標準試料の表面活性度（自然電極電位）を決定した。

第３章　ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食電位特性

３．１　緒言

鉄鋼製構造物の耐用年数を長く維持し、腐食しにくい状態にするためには、防食に関する研究がこれからの最も重要な課題となる。これまで各種の表面処理方法が比較検討され実施[(1)~(3)]されてきた。とくに、苛酷な環境の化学装置などの場合、化学的環境の影響がその表面に化学的反応を起こさせ構造物の機能を低下させるために長期の使用に耐え得ることが不可能と考えられる。このためあらゆる状態の環境に対し、耐環境機能が発揮できる防食対策を考える必要性がある。

これらの問題を解決する防食対策の技術として溶射法[(4)~(6)]が一般に用いられている。しかし、自然及び人工環境においても溶射皮膜を防食対策として適用する場合、耐食性皮膜の電気化学的性質はあまり研究されていない。とくに腐食性液体の中でのニッケル・クロム合金溶射皮膜表面変化においても明らかでない。溶射皮膜を防食目的に適用する場合、自然電極電位（腐食電位：Corrosion Potential）を明らかにする必要がある。本章は３％ＮａＣｌ溶液中のニッケル・クロム合金溶射材料及び溶射皮膜の腐食電位（Ｅcorrと呼ぶ）を求めた。また、基板に溶射により成膜した場合の問題点を指摘し、その解決手段についても検討した。

３．２　実験方法

３．２．１　腐食電位測定

試験液の組成及び条件は以下の通りである。①３％ＮａＣｌ、ｐＨ６～７、②大気開放、③液量４００㎖、④照合電極として飽和カロメル電極（Ｓ．Ｃ．Ｅ)を使用した。電位測定の試験片は電位測定前に超音波洗浄器で精製水を用いて５秒間洗浄した。試験液は各試験片ごとに新しいものに取り替えた。Ｅcorrを測定するまでの時間は５分であった。電極電位の測定時間は各試験片いずれも３０分とした。この測定時間で電極電位はほぼ定常状態を示した。

３．２．２　各種処理条件による腐食電位測定

ニッケル・クロム合金溶射皮膜のＥcorrを比較検討するために、脱脂した溶射材料、研磨紙（エメリー紙、0.037μｍ）で全面研磨した溶射材料及びブラストした溶射材料のＥcorr測定を行った。また、鉄鋼構造物の耐食性皮膜として利用されているアルミニウム溶射についても比較のためにＥｃｏｒｒの測定を行った。ブラストはポータブル吸引式ブラスト機を用い、圧縮空気は冷凍式除湿装置を用いて高度に乾燥し清浄したものを使用した。ブラスト条件は①ブラスト材：溶融アルミナ（粒度平均：０．５μｍ）、②ノズル径：φ６ｍｍ、③空気圧：０．６ＭＰａ、④距離１００ｍｍ、時間３０秒、⑤角度９０度で行った。

３．２．３　溶射皮膜の腐食電位

溶射による活性化現象は溶射材料として用いられる金属線のＥcorrとこれをガラス板上に溶射した溶射皮膜のＥcorrとを比較して電位がどれだけ降下するか（卑になるか）によってその程度をうかがい知ることができる[7]。溶射によってニッケル・クロム合金が溶射

材料と、粉末溶射材料は皮膜のみと比較してどのように活性化しているかを検討するためにＥcorrを測定した。試験片はガラス板厚さ３ｍｍを用いて作成した。形状及び寸法などは図３．１に示した。図に示した試験片のＡ部は端子用に溶射面を残し、Ｃ部は電位測定面として残し、その他のＢ部は試験液がＡ部の端子に接触しないようにパラフィンで保護した。溶射法としては溶線式フレーム、粉末式フレーム及びプラズマ溶射を用いた。

３．３　実験結果及び考察

３．３．１　各種処理条件による腐食電位

表３．１に溶線式フレーム溶射材料及び溶射皮膜のＥcorr（ｖｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ．）測定結果を示す。表より、エメリー紙研磨及びブラスト処理によって活性化が顕著となった成分は６９ニッケル・２０クロムのみであった。他の成分溶射材料はわずかに活性化されたにすぎなかった。ブラスト条件は良好な溶射皮膜を形成するためのものではなく、基板表面の清浄化を目的としたものであるが、活性化は低いがブラスト処理することによって十分に清浄化されていることが明らかになった。このデータから測定時間が長くなるほど二次的な表面となり、準安定化状態になるものと考えられる。したがって、測定時間を３０分間として、Ｅcorrを求めた。

３．３．２　溶射による腐食電位

表３．１及び表３．２は溶線式、粉末式及びプラズマ溶射皮膜のＥcorr測定結果を示す。表３．１より、アルミニウム溶射材料（99.99%）のＥcorrと溶射皮膜を比較すると、前処理条件ではＥcorrが－０．７５Ｖ（ｖｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ）であったが溶射皮膜は－１．２２Ｖ（ｖ

ｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ）と活性化が顕著である。

アルミニウム溶射皮膜は鉄鋼構造物の防錆、防食として多く利用[8]されている。アルミニウム溶射皮膜の一般的に使用されている最小皮膜厚さは０．１２～０．２ｍｍ[9]であるために湿度及び水分その他環境因子が皮膜の多孔質層に悪い影響を及ぼすことが考えられる。このために溶射皮膜に二次的な処理が必要であり、シーリングが必須条件[10]となることがわかる。

ニッケル・クロム合金溶射材料は不働態電位約－０．２０Ｖ（ｖｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ)を示したが溶射皮膜は活性態約－０．２４～－０．５Ｖ（ｖｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ）の電位を示した。活性化はあまり顕著に進行してなかった。逆にニッケルはＥcorrが貴（不活性）の値を示した。表３．２は粉末式フレーム及びプラズマ溶射皮膜のＥcorr（ｖｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ）の実験結果を示す。表より溶射材料が粉末の場合、プラズマ溶射皮膜の方が活性化されたが８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜はあまり活性化されなかった。しかし、５０ニッケル・５０クロム線溶射材料より粉末溶射材料を用いた方が活性化は顕著となった。ニッケル・クロム合金溶射皮膜はアルミニウム溶射皮膜と比較して活性化現象は見られなかった。これは溶射皮膜の成膜直後あるいは溶射後の加熱状態で酸化性雰囲気にさらされるため溶射皮膜の表面に不活性な酸化皮膜が生成したと考えられる。すなわち、金属が高温に加熱された場合、クロム酸化物の生成物は指数関数の法則[11]に従い、薄い緻密な酸化皮膜となりその後の酸化物の生成をさまたげる。ニッケルなどは放物線法則[11]に従い、これらの酸化皮膜はクロム酸化皮膜に比べて比較的厚く成長したことにより、溶射後のＥcorrに影響したものと考えられる。アルミニウム溶射皮膜は、皮膜自身活性化され、また多孔質であるために、相対温度の影響などによって皮膜中に露点又は水分などが存在し、有機系封孔剤は十分に浸透できないこともある。このような場合、前処理としてプライマーを用い、皮膜中の水分と置換させ十分乾燥させ、実際使用す

ることが可能である。しかし、ニッケル・クロム合金溶射皮膜では、ブラストによって素地表面が活性化されるのでブラスト処理前とブラスト処理後では基板表面は腐食電位が卑に移行するので溶射皮膜表面全体が陽極となり犠牲的腐食作用が起こるので孔食の発生は少なく全面が腐食されやすくなる。したがって、ニッケル・クロム合金溶射皮膜は陽極となるような基板に対しては溶射皮膜のみ使用することは出来ないと考えられる。このような場合、ニッケル・クロム合金溶射皮膜及び腐食環境遮断皮膜として使用が可能なサーメット溶射皮膜と基板に対して中間的溶射皮膜として成膜することが重要となる。

また、化学プラントに使用が可能なサーメット溶射皮膜について検討した結果、ニッケル・クロムのEcorrはニッケル・クロム合金粉末（８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロムとアルミナ（Al_2O_3）との混合比を４：１以下にすると活性化[12]しないことが明らかになっている。すなわち、アルミナ添加サーメット溶射皮膜は不活性に有効である。

３．４　結言

３％ＮａＣｌ溶液中のEcorrを測定した結果、次の知見を得た。

（１）　アルミニウム溶射皮膜は活性化された。ニッケル・クロム合金溶射皮膜は溶射によって活性化されるが、その効果はあまり顕著ではなかった。ニッケルのみが逆に溶射によってEcorrが不活性になった。しかし、ニッケル・クロム合金溶射材料は不働態電位を示した。

（２）　溶射材料として粉末を用いる場合、粉末式フレーム溶射を用いるよりプラズマ溶射の方が活性化された。この傾向は、５０ニッケル・５０クロム線溶射材料より、粉末溶射材料を用いた方が活性化は顕著となった。

（３） ブラストによって基板表面が活性化される場合、基板表面のＥcorrは卑に移行するためニッケル・クロム合金溶射皮膜の多孔質層に溶液が浸透し、基板と皮膜との界面が腐食されやすくなるので二次的な対策を必要とする。

参考文献

（１）腐食防食協会編： 木島茂，“金属防食技術便覧”， 日刊工業新聞社（東京），（１９７８），４１０．

（２）子若正倫：“金属の腐食損傷と防食技術”，アグネ（東京），（１９８７），７．

（３）腐食防食協会編:“エロージョンとコロージョン”,裳華房（東京）,（１９８７），２４７．

（４）Edited by Christopher C.Berndt:Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology,(1991,June),1039,ASM International,Ohio.

（５）日本溶射協会編：美馬善文，“溶射便覧”，日刊工業新聞社(東京)，（１９６４），６５１．

（６）日本溶射協会編：工藤唯輔，“溶射ハンドブック”，新技術開発センター（東京），（１９８６），３４５．

（７）M.Magome,S.Ogawa,N.Katada and J.Oka：大阪産業大学論集　自然科学編，７５，（１９８７），４５．

（８）W.E.Ballard:“Metal spraying and the flame deposition of Ceramics and Plastics”,Charles Griffin and Company Limited(London)，（１９６３），４６７．

（９）ＪＩＳＨ．８３０１．（１９９０）．

（１０）日本溶射協会編，植野軍二：“溶射ハンドブック”，新技術開発センター（東京），（１９８６），３９５．

（１１）日本金属学会編，井垣謙三：“金属便覧”，丸善（東京），（１９７８），１５８７．

（１２）馬込正勝，小川清六，岡純一郎：金属表面処理技術協会講演論文集Ｎｏ．７５，
（１９８７），１５６．

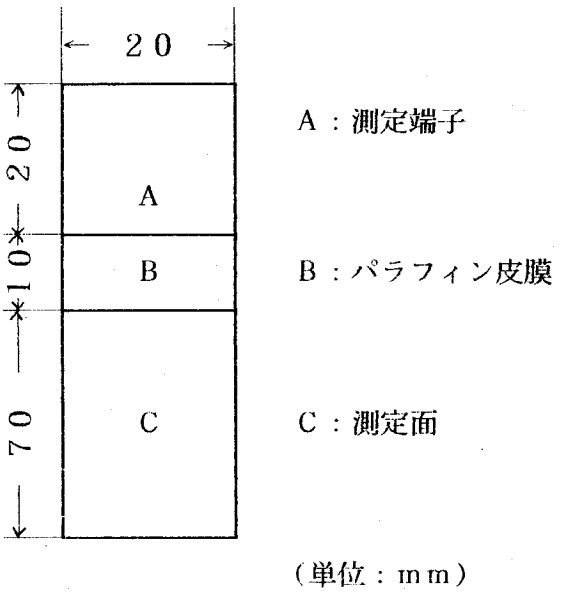


図3．1　試験片の形状及び寸法

表3．1　溶線式フレーム溶射皮膜Ｅｃｏｒｒ（ｖｓ　ＳＣＥ）

溶射材料	脱脂	エメリー紙	ブラスト	溶射皮膜
Ａｌ（９９.９９%）	－０．７４	－０．７５	－０．７５	－１．２２
Ａｌ（９９.９７%）	－０．７６	－０．７８	－０．８１	－１．１５
Ｎｉ・Ｃｒ（６９%Ｎｉ，２０%Ｃｒ）	－０．１９	－０．３６	－０．４７	－０．５１
Ｎｉ・Ｃｒ（７７%Ｎｉ，２０%Ｃｒ）	－０．２０	－０．２３	－０．２５	－０．３５
Ｎｉ・Ｃｒ（５５%Ｎｉ，５０%Ｃｒ）	－０．２１	－０．２２	－０．２４	－０．２４
Ｎｉ（９９%）	－０．１６	－０．２０	－０．２３	－０．０９

表3．2　粉末式フレーム及びプラズマ溶射皮膜Ｅｃｏｒｒ（ｖｓ　Ｓ　Ｃ　Ｅ）

溶射材料	粉末式フレーム溶射	プラズマ溶射
Ａｌ（９９％）	－０．９７	－１．０１
Ｎｉ・Ｃｒ（８０％Ｎｉ，２０％Ｃｒ）	－０．３４	－０．３８
Ｎｉ・Ｃｒ（５０％Ｎｉ，５０％Ｃｒ）	－０．３９	－０．４１
Ｎｉ（９９．８％）	－０．１９	－０．２８

第４章　ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食特性

４．１　アノード分極特性

４．１．１　緒言

ニッケル・クロム合金は、良好な耐食性または耐熱性を示すため電気炉、家庭用品の発熱体、電気抵抗体などに利用されている[1]。この性質を利用して、多種類の成分からなる溶射材料[2]が開発され使用されている。例えば、β－Ｓｐｏｄｕｍｅｎｅ系結晶化ガラス上への薄型ヒーターを作成することを目的としたニッケル・クロム合金溶射[3]、耐食性を目的としての酸性ガス処理装置上へのニッケル・クロム合金下地溶射とアルミニウム溶射[4]、塩化ビニールモノマー回収槽にニッケル・クロム合金溶射とニッケル・クロム・チタニヤのサーメット溶射、さらにチタニヤ上層溶射[5]し、耐食、高温酸化防止目的のボイラ蒸発管へのニッケル・クロム合金溶射[6]~[8]などが用いられている。溶射材料はバルク工業材料の性質をそのまま皮膜の形で保持することから溶射製品に多く利用されている。しかし、溶射の場合、材料は溶融、酸化、急冷、衝突などの物理的及び化学的な過程を経過し、溶射皮膜自身の性能もこれにつれて大きく変化すると考えられる。溶射皮膜においては溶射材料のもっている優れた耐食性を保持することが可能かあるいは変化を生じるかが問題となる。第２章は、基板へニッケル・クロム合金プラズマ溶射成膜した場合、基板のブラスト前処理表面の腐食電位を求め、基板の適性条件及び耐食性を評価可能とする最適溶射皮膜厚さを決定した。本章はプラズマ溶射したニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動を検討するためにアノード分極曲線を求めた。また比較のため溶線式フレーム溶射、粉末式フレーム溶射を用いた皮膜及びＨＩＰした試料についても検討した。

４．１．２　実験方法

溶射材料は、８０ニッケル・２０クロム、５０ニッケル・５０クロム合金線材及び８０ニッケル・２０クロム、５０ニッケル・５０クロム粉末合金材料を使用した。比較のためにＳＵＳ３０４溶射材料も行った。試験片素材の材質はＳＳ４１材を使用した。試験片の形状は３０×３０×３．５ｔｍｍとした。ブラスト前処理条件は第２章で述べた標準条件でブラストを行った。

表４・１はプラズマ溶射条件を示す。この条件で溶射皮膜厚さ０．６ｍｍを形成した。アノード分極測定試験片は、絶縁抵抗の大きい樹脂に埋め込み、測定表面を１２００番まで研磨後バフ仕上げした。そして、皮膜表面に導線をハンダ付け後、測定面積１ｃｍ^2 以外の部分を絶縁性の良い接着剤でコーティグした。アノード分極測定はコンピュータ自動分極測定装置で行った。コンピュータ自動分極測定装置の主要目的は、長時間を要する電気化学的手法による各種腐食試験及び表面試験をパソコン制御で効率良く、正確に短時間で測定するものである。本装置によって、アノード分極測定の他に自然電位、定電位、カソード分極、サイクリックボルタメトリー、ＥＰＲ、ＥＲ、孔食電位、保護電位、アノードターフェルプロット、カソードターフェルプロット任意波形分極曲線が測定できる。図４・１は本実験に使用したコンピュータ分極測定装置の概略を示す。アノード分極測定は、試験液５％硫酸水溶液を用いた。試験液は測定ごとに新しいものを使用した。対極には白金、照合電極は飽和甘こう電極を使用した。照合電極は、塩橋（ＫＣ１寒天橋）を介してルギン管と接続する。ルギン管の先端は、試験片の試験面の中央部分で表面から１ｍｍ程度の位置に設定した。電解槽に入れた試験溶液に高純度の窒素を１時間通じて脱酸素処理を行った。窒素ガス流量は２００㎖／minとした。コンピュータによって試験片の電位を－０．７Ｖ(飽和甘こう電極基準Ｓ．Ｃ．Ｅ)に設定し10分間カソード処理を行った。そして設定電位解除後、脱酸素用窒素ガスを試料室の気相部分に流し、試験片を不通電状態で１０

分間放置後、自然電極電位からスイープ速度２０mV／minでアノード分極を測定した。終点の電位は＋１．１V(飽和甘こう電極基準S．C．E)以上とした。

４．１．３　実験結果及び考察

４．１．３．１　溶線式フレーム溶射皮膜のアノード分極特性[9]

図４・２はニッケル・クロム合金溶射材料と溶射皮膜のアノード分極曲線である。溶射材料はいずれも分極初期に材料は活性溶解し、大きな電流が流れたが、電位が約－４００mVに達すると電流は最大となった。そして、激減し０．０１mA／cm^2 以下になって不働態域に入っている。この域では不働態維持電流密度（Passivity Maintaining Current：ipassiveと呼ぶ）はほとんど定常を示す。この域を過ぎると電位の増加に伴って電流は急激に増大する。分極過程中、不働態皮膜が生成するので材料は十分耐食性を示す。いずれの材料においても分極過程中、不働態化現象を生じるが溶射材料と比較して溶射皮膜のipassiveは１００倍以上となった。特にSUS３０４溶射皮膜は顕著に耐食性が低下している。溶射条件（速度、距離）のパラメータを変化させた場合は、アノード分極曲線特性値は変化[10]するためこの溶射は標準条件で行った。ステンレス材料[11]のipassiveは耐食性を表す一つのパラメータであり、その値が小さいほど耐食性が良いことを示す。しかし、溶射皮膜の場合、ipasiveの値は大きくなった。この値を改善すべく、圧縮空気の替りに窒素を利用して、それぞれについて溶射皮膜を成膜しアノード分極測定を行ったが、図４・２に示すようにipassiveはあまり低下しなかった。組織観察結果[12]から窒素の方が圧縮空気を用いた場合よりもより溶射粒子がよく溶融し、またよく付着していることと、溶射皮膜の積層幅が広く、また粒子と粒子間の境界層が薄く、組織中酸化物の含有量が少しだけ減少しているが溶射粒子は空気中を飛行する

ために、酸素と反応して酸化物を生成することが明らかになった。また、高温状態で酸化された粒子は圧縮空気流によって加速され基板表面に衝突するため塑性変形及び急加熱、急冷によって化学成分の不均一と非平衡組織が生じた粉末と考えられる。

図４・３は、ブラスト処理した溶射材料（線材）のアノード分極曲線[13]を示す。図から２種類の材料ともブラスト処理することによって、基板表面の酸化物層が破壊され、新生面が現れることがわかる。この状態で腐食電位を測定すると卑の方向にあり、基板表面は塑性変形状態になる。 このことから、溶射皮膜に存在する塑性変形は耐食性を左右する一つの因子であると考えられる。溶射皮膜は熱力学的に不安定であると考えられるので、熱処理によって平衡状態に戻る可能性がある。図４・４は熱処理（温度1173K、時間4hr、真空炉）前後の溶射皮膜の光学顕微鏡写真を示す。図から層状皮膜の形態は、熱処理によって変化しないことが認められる。図４・５は熱処理した溶射皮膜のアノード分極曲線を示す。熱処理によって皮膜中の歪みと成分の不均一性を取り除いても、熱処理した皮膜のｉpassiveは溶射材料のｉpassiveに近づかないが、これは酸化物が耐食性に影響することによると考えられる。 図４・３と図４・５を比較検討すると熱処理によって、溶射皮膜の耐食性は改善できることが明らかになった。この効果は、５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の場合顕著となった。

ニッケル・クロム合金平衡状態図[14]により５０ニッケル・５０クロム合金は２相組織を示すが、８０ニッケル・２０クロム合金は単相組織をとる。２相組織は加熱、冷却の過程中、相変態、成分変化などの影響があり、それに溶射は急加熱、急冷の過程である。したがって単相組織に比べて２相組織の溶射皮膜は、さらに不安定の結果を示す。このことが熱処理を与えることにより、皮膜は平衡組織に移行し、その結果良好な耐食性をしめすようになった。

４．１．３．２　粉末式フレーム溶射皮膜のアノード分極特性[15]

４．１．３．１では、溶線式フレーム溶射により溶射したニッケル・クロム合金溶射皮膜のアノード分極測定結果から溶射材料は溶射によってｉpassiveが顕著に大きくなり、皮膜の耐食性が劣化することがわかった。粉末溶射材料は多種の溶射方法を用いて成膜することができるため耐食性目的に溶射が多く使用されている。

図４・６に溶線式フレーム溶射方法で形成した８０ニッケル・２０クロム（線材）溶射皮膜及び粉末式フレーム溶射皮膜の断面顕微鏡写真を示す。図から溶線式フレーム溶射皮膜は偏平粒子を含むが酸化物量の少ない事がわかった。粉末溶射の場合、圧縮空気を使用しないため飛行粒子は速度が遅く、基板に到達するまでの時間が長く酸化されるため写真に示すような球状粒子が数多く存在する。一般には、未溶融粒子が皮膜層内に残留するものと思われるが、電解エッチングを行った結果からすべてが未溶融粒子から成るとは限らないことが分かった。

図４・７に電解エッチングした溶射皮膜組織を示す。(a)は８０ニッケル・２０クロムの溶射皮膜でその中に丸い形の粒子は焼きなまし組織、すなわち溶射前線材の組織を有するので、未溶融粒子と判断できる。これに対して(b)は５０ニッケル・５０クロムの溶射皮膜で、その中の丸い形の粒子は鋳造組織を示しており基板に到達前に凝固し、皮膜に巻き込まれた粒子と断定できる。図４・８に８０ニッケル・２０クロム合金粉末式フレーム溶射皮膜の元素分布を示す。（ａ）はＳＥＭ写真、（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）はそれぞれニッケル、クロム、酸素元素の分布状態を示すがＳＥＭ写真中の黒い部分は酸化物でありクロム、酸素(c､d)が他の部分より多く存在し、ニッケル(b)がほとんど存在していない。このことから溶射皮膜中の酸化物は溶射過程中に生成されたクロムの酸化物であり、元素ニッケルはわずかに酸化されているものと考えられる。

鉄基合金では、ｉpassiveの値がクロムの含有量の変化によって変化するのに対して、

ニッケル含有量によってほとんど変化しない[16]。ニッケル・クロム合金材料は溶射することにより、ｉpassiveの値が大きくなり、ニッケル・クロム合金材料より溶射皮膜の耐食性が悪いことを示す。その原因の一つとして、溶射の皮膜形成過程中、酸化物の生成によって粒子の不働態化促進元素クロムの含有量が減少することが考えられる。　図４・９に図４・６の組織を有する溶射皮膜のアノード分極曲線を示す。両材料の化学成分は同じであるが、溶射したｉpassiveはそれぞれ０．５ｍＡ／ｃｍ^2、１．６ｍＡ／ｃｍ^{2}とかなり異なっている。すなわち、（ａ）では溶線式フレーム溶射皮膜の耐食性が（ｂ）粉末式フレーム溶射皮膜の耐食性より優れていることがわかった。酸化物の存在は溶射皮膜の耐食性に悪影響を与え酸化物の含有量が多いほどその影響は大きくなる。（ｂ）では粉末式フレーム溶射皮膜はより多い酸化物を含有するため、耐食性が劣るものと考えられる。図４・１０にそれぞれ粉末式フレーム、プラズマ及び減圧プラズマ溶射方法によって形成した８０ニッケル・２０クロム（粉末溶射材料）溶射皮膜の断面写真を示す。図から、酸化物は粉末式フレーム溶射、プラズマ溶射皮膜のほうが多く依存し、減圧プラズマ溶射の方がごく僅かであること、また、粉末式フレーム溶射よりプラズマ溶射の方が粒子はよく偏平されていることが分かった。図４・１１は粉末式フレーム溶射、プラズマ及び減圧プラズマ溶射皮膜のアノード分極曲線を示す。粉末式フレーム、プラズマ、減圧プラズマ溶射皮膜のｉpassiveはそれぞれ１．６ｍＡ／ｃｍ^2、０．６ｍＡ／ｃｍ^2、０．０８ｍＡ／ｃｍ^{2}である。この結果から、減圧プラズマ溶射方法を用いることにより低いｉpassiveの値，すなわち、優れた耐食性の溶射皮膜を形成できることを示している。減圧プラズマ溶射皮膜はほとんど酸化物を形成していないことが耐食性を向上させる主因と考えられる。

４．１．３．３　プラズマ溶射皮膜のアノード分極特性[17]

図４・１２は８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜のアノード分極曲線の実験結果[17]を示す。低い電流密度を与える電位領域では、溶射皮膜は活性体を示しFaradayの法則にしたがって、N^{2+}又はCr^{3+}としてアノード溶解する。電流密度が増すにつれ、腐食性皮膜が生成する。８０ニッケル・２０クロム又は５０ニッケル・５０クロム線材の溶射材料は電流密度が大きくなってピークに達した後、電流値の低下が起こるが（臨界電流密度、Ｃｒｉｔｉｃａｌ　Ｃｕｒｒｅｎｔ　Ｄｅｎｓｉｔｙ：ｉcriticalと呼ぶ）、８０ニッケル・２０クロム又は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜は電流密度が大きくなり、ピークに達しても電流密度は小さくならない。また、線材の溶射材料はｉcriticalからｉpassiveに移る点において腐食性皮膜は溶解し、これにかわって薄い皮膜が生成し、不働態になると考えられが、溶射皮膜にはこの傾向は現れてない。電位の増加にともなって線材の溶射材料のｉpassiveは小さく、腐食生成物としてN^{2+}又はCr^{3+}を生成すると考えられるが、しかしｉpassiveは小さくならない。電位が約１１０００ｍＶになり酸素電極の平衡電位より６０ｍＶ貴な値になっても酸素の発生は見られない。また、ニッケル量の増加とともに電流密度は増加している。

一方、クロムの量の増加によって電流密度は減少する。表４・２に溶射材料及び溶射皮膜のアノード分極曲線から求めたそれぞれの特性値を示す。表より溶射材料と溶射皮膜のＥcorrを比較すればいずれの場合も溶射皮膜の活性化を示している。また、溶線式フレーム溶射皮膜のｉpassiveは非常に高く、そしてプラズマ溶射皮膜は溶線式フレーム溶射よりｉpassiveは低い。

図４・１３はホットプレスによって形成した８０ニッケル・２０クロム合金溶射用粉末（本実験に使用している粉末材料）のアノード分極曲線の結果を示す。条件（真空度：加熱前５×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ、加熱中１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ以上保持）は気孔率０％（温度：１３７

３Ｋ、保持時間：１ｈｒ、加圧力：３６ＭＰａ）、約２０％（温度：１２７３Ｋ、保持時間：１ｈｒ、加圧力：２０ＭＰａ）、約３７％（温度：１１７３Ｋ、保持時間：１ｈｒ、加圧力：１０ＭＰａ）の３種類である。図よりアノード分極曲線は溶射皮膜と同様な傾向を示す。気孔率０％の場合ｉcriticalに達した後、ｉpassiveになる過程で電流は急激に低下し、安定なｉpassiveになる。これは厚い腐食生成物皮膜が溶解し、これにかわって薄い不働態皮膜の生成が生じることによると考えられる。

図４・１４はアノード分極後のＳＥＭ写真を示す。(a)は８０ニッケル・２０クロム及び(b)は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜表面写真を示す。脱酸素した水溶液中のニッケル・クロム合金溶射皮膜表面は水素が覆っており、電位を徐々にかけていくと酸化膜で覆われている皮膜が溶解していく。そして耐食性のある皮膜が形成される。しかし、図４・１４(a)より粒子と粒子の境界に沿って侵食されていることがわかる。また、粒子の未溶融部分は腐食によって脱落していた。この状況は粒子と粒子間に生成していると思われる酸化物の近傍で起こっている。(b)は(a)より激しくないが同様な傾向を示している。そして粒子と粒子の間が腐食を受けている。

以上のことにより、局部腐食が大きいほど腐食速度は増加し、深さ方向の侵食が激しくなり界面に隙間ができやすくなる。すなわち、この要因としては溶射皮膜の組織の不均一、酸化皮膜の組織の欠陥及び細隙の存在があげられる。

４．１．４　結言

ニッケル・クロム合金溶射皮膜のアノード分極曲線を求め、その特性から次の知見を得た。

（１）　溶線式フレーム溶射ニッケル・クロム合金皮膜は溶射材料と比べて耐食性が低下

した。

（２） 同一成分を有する８０ニッケル・２０クロム（溶線）と８０ニッケル・２０クロム（粉末）をそれぞれ溶線フレーム、粉末フレームガンで溶射して形成した溶射皮膜では前者はより良い耐食性を有している。

（３） ８０ニッケル・２０クロム（粉末）をそれぞれ粉末式フレーム、プラズマ、減圧プラズマ溶射ガンで溶射して形成した溶射皮膜では、減圧プラズマ溶射は優れた耐食性を示した。

（４） ５０ニッケル・５０クロムプラズマ溶射皮膜は８０ニッケル・２０クロム溶射皮膜より不働態化電流密度が低くなった。

（５） 試験後の溶射皮膜表面では粒子間が腐食し隙間が生じた。

（６） 溶射皮膜の耐食性は塑性変形、酸化物、未溶融粒子に依存することが明らかとなった。

４．２ 孔食電位、５％硫酸腐食試験及びクーロスタット法による特性

４．２．１ 緒言

一般的にステンレス鋼などのように表面に生成する不働態皮膜によって耐食性を示す材料はその皮膜の一部が何らかの要因で破壊されると新生面が溶解し局部的に腐食が進行する。すなわち孔食となる。これらに関する解説[18][19]は数多くある。

８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロムプラズマ合金溶射皮膜についてアノード分極後に試験片表面の組織を観察した結果、いずれにおいても溶射粒子の境界に沿って侵食され、粒子の未溶融部分は腐食によって脱落が生じた。このことから局部腐食が生じ、深さ方向（素材の方向）の侵食が激しくなり界面に隙間が生じたと考えられる。

本章はこの現象を解明するために、３．５％ＮａＣｌ溶液中における動電位法による孔食電位の測定を行った。またあわせて、沸騰５％硫酸中の腐食減量を測定し、全面腐食状態を検討した。さらに、溶射皮膜の腐食挙動を評価するためにクーロスタット法（C.M.：Coulostatic Method）を検討した。

４．２．２　実験方法

４．２．２．１　孔食電位測定及び５％硫酸腐食試験[20]

試験片は４．１．２と同じものを使用した。孔食電位測定[21]は４．２．１のコンピュータ分極測定装置を使用した。試験溶液の温度は３０３Ｋ、アノード分極は、試験片を窒素ガスで脱気した３．５％ＮａＣｌ試験溶液中に試験片を完全に浸し、１０分間放置後、ポテンショスタットにより自然電極電位から電位掃引速度２０ｍＶ／ｍｉｎの動電位法でアノード電流密度が５００μＡ／ｃｍ^{2}に達するまで測定を行った。孔食電位は、アノード分極曲線において電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}に対応する電位とした。

５％硫酸試験[22][23]においてはガラス製の立型逆流コンデンサをテーパすり合わせ結合したガラス製のフラスコを使用した。試験片は溶射皮膜のみとした。５％硫酸沸騰試験後、試験溶液から試験片を取り出し、付着している腐食性成分を室温の３％硝酸で洗浄、水洗いして除去した。そして乾燥後質量をはかり減量を求めた。腐食度は６時間沸騰試験後の質量減から単位面積、単位時間あたりの値をｇ／ｍ^2・ｈ単位でもとめた。

４．２．２．２　クーロスタット法

電気量を規制する電気化学的手法[24]であり、電極溶液界面の電気二重層を利用し、分

極抵抗を求めることが出来る。装置に設けたコンデンサC_1に貯えた電荷を試料電極に瞬時に与え、その電位を平衡状態から若干変化させる。その後、与えられた電荷は電極面で進行する腐食反応によって消費され、それに伴ってシフトした電位はもとの電位に戻る。この過程を電位時間曲線として測定し、腐食速度を求める。したがって、本法は一種の緩和法であり、数ms～数sで測定が完了する。そのため、測定時の電流通過によって金属表面の受ける影響が比較的小さい。電位減衰過程において、試料電極と対極の間で電流が流れないため、iR降下の考慮をせずに済み、溶液抵抗のかなり高い系にも適用することが出来る。分極抵抗R_pのほかに、電極溶液界面の微分容量C_d、ターフェル勾配β_a, β_cの測定をすることにより、腐食電流Icorrを求めることが出来る。試験片は前章と同じものを使用した。(８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜)図４・１５にクーロスタット測定装置の概略を示す。クーロスタットは、作用電極に所定の電荷を送りそれに伴う作用電極の過電圧の変化を参照電極を基準として差動増幅し、デジタル・メモリ・スコープに過電圧減衰曲線を出力する。測定は、クーロスタットで供給電荷量を設定するためコンデンサ容量、充電電圧、カット電圧を入力する。そして、デジタル・メモリ・スコープで測定時間を設定し、過電圧減衰曲線を測定する。過電圧減衰曲線の適切な部分をサンプリングして解析するために、電荷を与えた直後の過電圧η_0を分極抵抗Rp測定の場合約３０ｍＶ、ターフェル勾配βa, βc測定の場合約５０ｍＶになるように供給電荷量及び測定時間を変えて測定した。溶液は５％硫酸を使用し、大気開放で行った。

４．２．３　実験結果及び考察

４．２．３．１　孔食電位

表４・３は３．５％ＮａＣｌ溶液中における動電位法による孔食電位の測定結果を示す。

８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜と５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の孔食電位に顕著な差が生じた。また、ＳＵＳ３０４の孔食電位（ｖｓ．Ｓ．Ｃ．Ｅ）の報告された値０．２３８Ｖ[25]と比較すると溶射皮膜の孔食電位は卑の値を示す。孔食は、不働態皮膜がなんらかの原因によって局部的に破れると、その小さい面積に腐食が集中して孔が生じる。腐食液中に塩素イオンが存在するときに孔食が起こる。ＳＵＳ３０４は、電流密度５μＡ／ｃｍ^{2}で不働態皮膜を形成し、ｉ passiveを保持する。このため表面に隙間腐食の発生がない。Ｃｌ$^-$が不働態皮膜に吸着して皮膜の最も弱い表面の欠陥部の皮膜を破壊し、金属が溶出するため孔食が発生すると考えれば、孔食発生点は皮膜の欠陥部すなわち非金属介在物から生じることが知られている[26]。溶射皮膜の場合、粒子近傍の酸化物が孔食発生の最も活性な点であると考えられるので孔食感受性は増大する。すなわち、溶射皮膜の自然電極電位は材料によって異なり、ほとんどの場合、活性化（溶射材料に対して溶射皮膜が３％ＮａＣｌ水溶液中で電気化学的に卑の方向に移行すること）されている。図４・１６はアノード分極中におけるｉ critical及びｉ passiveにおける溶射皮膜表面のＳＥＭ 写真を示す。両皮膜ともｉ criticalで粒子間及び未溶融粒子近傍で隙間腐食が生じた。そしてｉ passiveで隙間は広く深い状態になった。すなわちこの結果より、ｉ critical点においてすでにすきま腐食が発生している。ミクロ的には溶射皮膜に介在する粒子と粒子の間の活性化粒子近傍に溶解が発生し、多孔質新生面に伝わり孔の発生点が多くなったと考えられる。

４．２．３．２　５％硫酸腐食試験

表４・４は５％硫酸腐食試験結果を示す。８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜は１１８．３ｇ／ｍ^2・ｈ、５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜は２０．０ｇ／ｍ^2・ｈの

結果を得た。８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜と比較して約６倍の腐食減量を示した。１８クロム－８ニッケル冷間加工度５０％、８１３Ｋ×２ｈｒ処理約４ｇ／m^2・ｈ[23][27]と比較すると８０ニッケル・２０クロム合金皮膜は２７倍、５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜は約５倍の腐食値増加がある。図４・１７は、５％硫酸腐食後の溶射皮膜のＳＥＭの結果を示した。（ａ）は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜の場合で、溶射粒子間が大きく腐食され皮膜の下層部に至るまでホールが発生している。（ｂ）の５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜は溶射皮膜表面の凹凸が激しく、マクロ的に腐食が進行し、その傾向は全面に観察される。いずれの場合も、腐食現象は溶射皮膜表面のもっとも弱い部分が腐食していることがわかる。

４．２．３．３　クーロスタット法による解析

金属の腐食速度と腐食電流密度には次式の関係がある。

$$V = (M / nF) \cdot I_{corr} \qquad (1)$$

Ｍ：金属の原子量　　ｎ：反応に関与する電子量

Ｆ：ファラデイ定数　　Ｉcorr：腐食電流密度

そして、Ｉcorrは分極抵抗Ｒpと次式の関係[28]がある。

$$I_{corr} = \beta_a \beta_c / 2.3 (\beta a + \beta c) \cdot R_p = K / R_p \qquad (2)$$

β_a；β_c：酸化及び還元反応のターフェル勾配

水中で平衡状態にある試料金属に、その電位が正又は負に微小（＜10mＶ）変化する程度、瞬時に任意の電荷を与えると、一旦生じた過電圧η_tは指数関数的に減衰[28]する。

$$\eta_t = \eta_0 \exp(-t / C_d \cdot R_p) \qquad (3)$$

η_0：電荷を与えた直後の過電圧　　C_d：試料金属電極微分容量

R_p：分極抵抗

電位減衰の速さは腐食速度に依存し、腐食速度の大きいほど早く元の電位Ecorrに戻る。

(3)式の両辺の対数をとると

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - t / 2.3 C_d \cdot R_p \qquad (4)$$

試料電極に与えた電荷量Qは(5)式で示される。これら(4)式(5)式からC_d，R_pを求めることができる

$$Q = C_d \cdot \eta_0 \qquad (5)$$

β_aを求めるときは正電荷を、β_cを求めるときには負電荷を試料電極に与え、R_p測定の場合と同様に過電圧減衰曲線を測定する。ただし、R_pの場合より電荷量を大きくし、η_0が50mV以上にならないようにする。例えば、試料電極に正電荷を与えて過電圧減衰曲線を測定し、この曲線上の任意の３点を$\eta_1 - \eta_2 = \eta_2 - \eta_3 = \Delta\eta < 10$mVとなるようにサンプリングすれば、(6)式が成立するので容易にβ_aが求まる[29]。

$$\beta_a = \Delta\eta / \log \{ (t_3 - t_2) / (t_2 - t_1) \} \qquad (6)$$

t_1，t_2，t_3はそれぞれη_1，η_2，η_3に対応する時間である。β_cを求める場合も全く同様である。

表４・５は測定条件を示す。この条件で実験した結果を図４・１８及び図４・１９に示す。図４・１８は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜及び図４・１９は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の過電圧減衰曲線を示す。これらの実験結果から、解析を行った結果を表４・６に示す。この結果より、Icorrは８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜は８．２３μA／cm²、５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜は０．７１μA／cm²であった。腐食速度比は約８：１であった。また、SUS304　１NH_2SO_4　０．０５μA／cm²[30]と参考で比較すると約１４倍も異なることがわかった。腐食電流密度Icorrは５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜より８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜の方が大

きい。塩化物溶液中での鉄の腐食速度をクーロスタット法により測定し、鉄電極の過電圧から求めた腐食速度は重量損失測定法によって得られた腐食速度とよく一致するとの報告[30][31]と同様に孔食電位、５％硫酸腐食試験結果からクーロスタット法で求めた結果と腐食挙動の傾向がよく一致する知見を得た。また、表４．５からＣｄ（試料金属電極微分量）は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜が９．０９μＦ／ｃｍ^{2}及び５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜が１．５２μＦ／ｃｍ^{2}であった。８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜の表面積は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の表面積の約６倍であり、溶射皮膜表面形状が耐食性に影響することがわかった。

４．２．４　結言

孔食電位、５％硫酸腐食試験及びクーロスタット法によってニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜の耐食性を評価した結果次の知見を得た。

（１）溶射皮膜の孔食電位は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜と５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜に顕著な差が生じた。

（２）５％硫酸腐食試験結果は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜と比較して、約５倍の腐食値の増加があった。また、表面観察より腐食領域が粒子間にそって拡大し、深さ方向に進行していた。

（３）クーロスタット法による測定結果から８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の耐食性を求めることが可能になった。その傾向は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の方が８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜より腐食速度は小さいことがわかった。また、局部的表面状態を解析することが出来なかった。

（４）孔食電位、重量減少法から求めた結果とクーロスタット法による測定結果の腐食挙動傾向はよく一致することがわかった。

（５）クーロスタット法による測定結果の試料金属電極微分量は溶射皮膜表面積を求めることが可能であり、溶射皮膜表面形状が耐食性に影響することがわかった。

参考文献

（１）日本溶射協会編，岡田光弘：“溶射便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９６３），２８６．

（２）白井勝之：溶射技術，９（１９８９），５０．

（３）Takashima Y, Tanaka S, Nomoto K, Furukawa M, Nippon Tungsten Rev.，２３（１９９０），２６．

（４）植野軍二：防錆管理，２（１９８７），５２．

（５）植野軍二：プラントエンジニア，１０（１９９０），７７．

（６）P. E. Chandle, W. K. C. Jones and M. B. C. Quigley, Surface Engeneering Conf. (London), ６（１９８５），３．

（７）M. L. Thorpe and R. H. Unger: Weld., １９（１９８７），２５．

（８）WA. Zanchuk: Prot, Coat, Process Charact,（１９９０）１７５．

（９）馬込正勝，卞建春，小川清六：表面技術協会第７９回講演大会要旨集，（１９８９），６６．

（１０）馬込正勝，小川清六，日本溶射協会第４７回学術講演論文集，（１９８７），７２．

（１１）ステンレス協会編，伊藤伍郎：“ステンレス鋼便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９８４），２０１．

（１２）馬込正勝，卞建春，小川清六：表面技術，４０（１９８９），１５３．

（１３）卞建春，馬込正勝，小川清六：日本溶射協会第４９回学術講演大会講演論文集，１３，（１９８９）．

（１４）ステンレス協会編，大久保延弘：“ステンレス鋼便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９８４），５６．

（１５）馬込正勝，小川清六，卞建春：日本溶射協会第５０回学術講演大会講演論文集，（１９８９），３３．

（１６）ステンレス協会編，伊藤伍郎：“ステンレス鋼便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９８４），２０３．

（１７）馬込正勝，河原田敬，小川清六：日本溶射協会第５２回学術講演大会講演論文集，（１９９０），１６７．

（１８）ステンレス協会編，鈴木紹夫：“ステンレス鋼便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９８４），２１２．

（１９）日根文男：“腐食工学の概要”，化学同人（京都），（１９７７），１１３．

（２０）河原田敬，小川清六，馬込正勝：日本溶射協会第５３回学術講演大会講演論文集，（１９９１），９０．

（２１）ＪＩＳ　ＨＧ５０７７．

（２２）ＪＩＳ　ＨＧ０５９１（１９８０）．

（２３）椙山正孝編，“ステンレス鋼腐食試験方法の現状”，ステンレス協会，３８，（１９６８）．

（２４）K.Kanno, M.Suzuki and Y.Sato : Boshoku Gijutsu, ２６（１９７７），６９７．

（２５）ＪＩＳ　ＨＧ０５７７解説．

（２６）G.Wranglen : Corros, Sci., ９（１９６９），５８５．

（２７）藤田利夫，“ステンレス鋼便覧”，日刊工業新聞社（東京），（１９８４），２６６．

（２８）M.Stern and A.L.Geary : J.Electrochem.Soc. １０４（１９５７）．５６．

（２９）管野憲一，鈴木雅行，佐藤裕一：第２４回腐食防食討論会講演集（１９７７）１１５．

（３０）佐藤裕一：防食技術，２８（１９７８），１３２．

（３１）T.Sato,T.OWA,S.Sugiyama, K.Kobayakawa, 材料と環境, ４０（１９９１）, ３.

表4．1　プラズマ溶射条件

アルゴン　（ℓ／min）	50
水素　（ℓ／min）	9
電流　（A）	500
電圧　（V）	67
アルゴン粉末供給ガス（ℓ／min）	2．6
距離　（mm）	125
トラバース速度　（cm／sec）	100

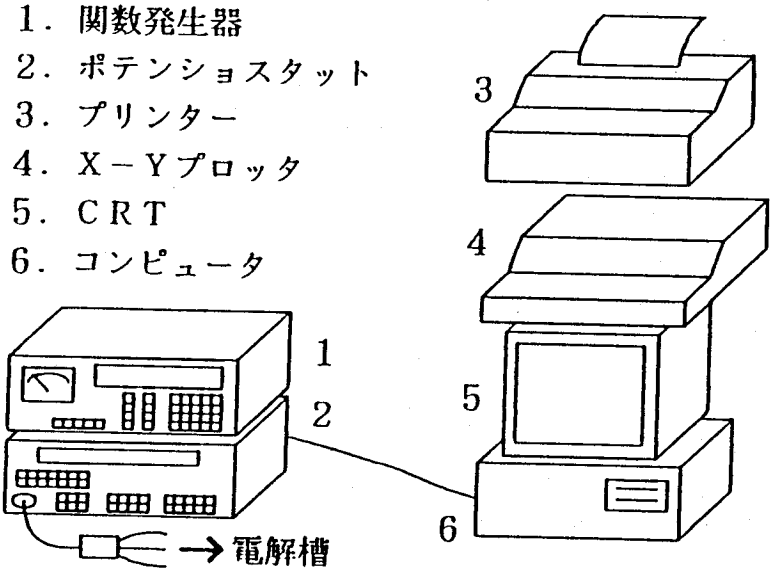


図4．1　コンピュータ自動分極測定装置の概略

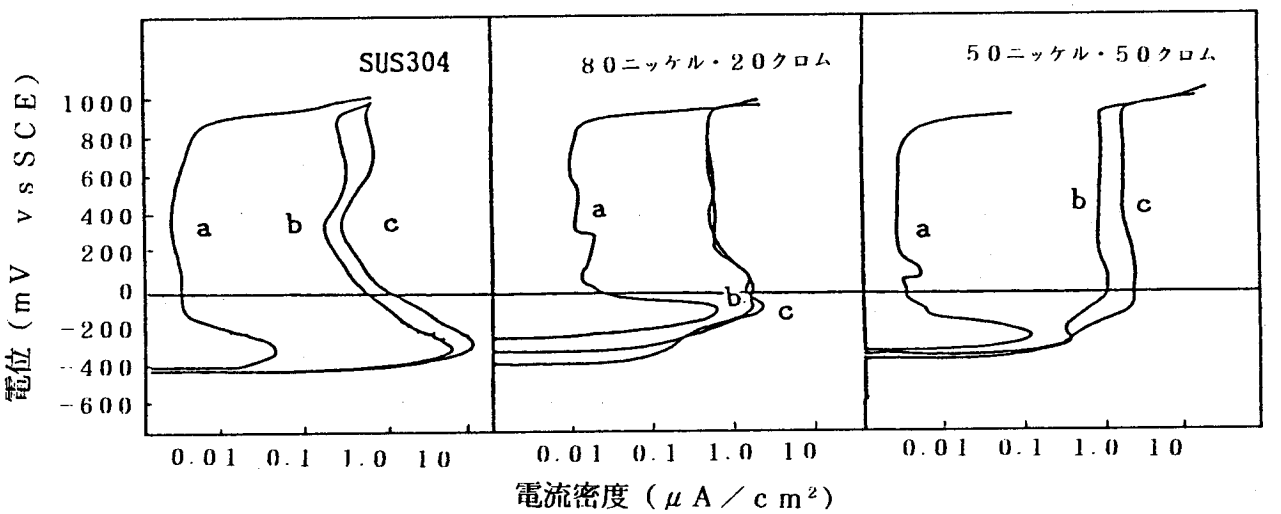


図4．2　ニッケル・クロム合金線溶射皮膜のアノード分極曲線

a：溶射材料，b：窒素，c：圧縮空気

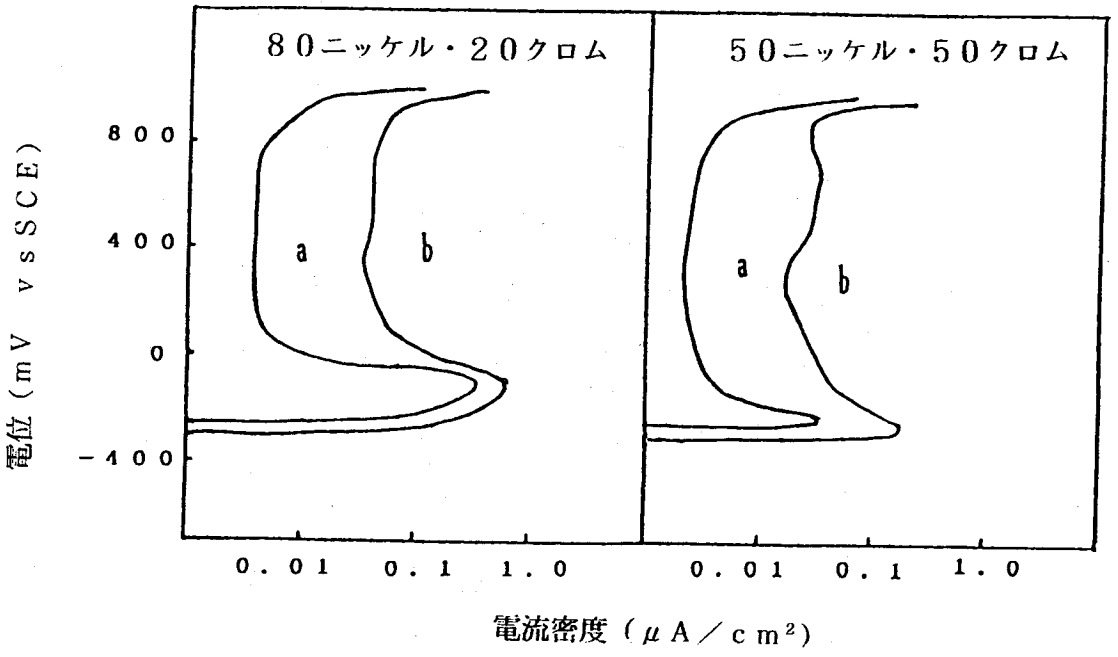


図4．3　溶射材料及びブラストした溶射材料の

アノード分極曲線

（a）溶射材料　　（b）ブラストした溶射材料

図4．4　熱処理前後の溶射皮膜断面写真

a：80ニッケル・20クロム　　b：熱処理した80ニッケル・20クロム

c：50ニッケル・50クロム　　d：熱処理した50ニッケル・50クロム

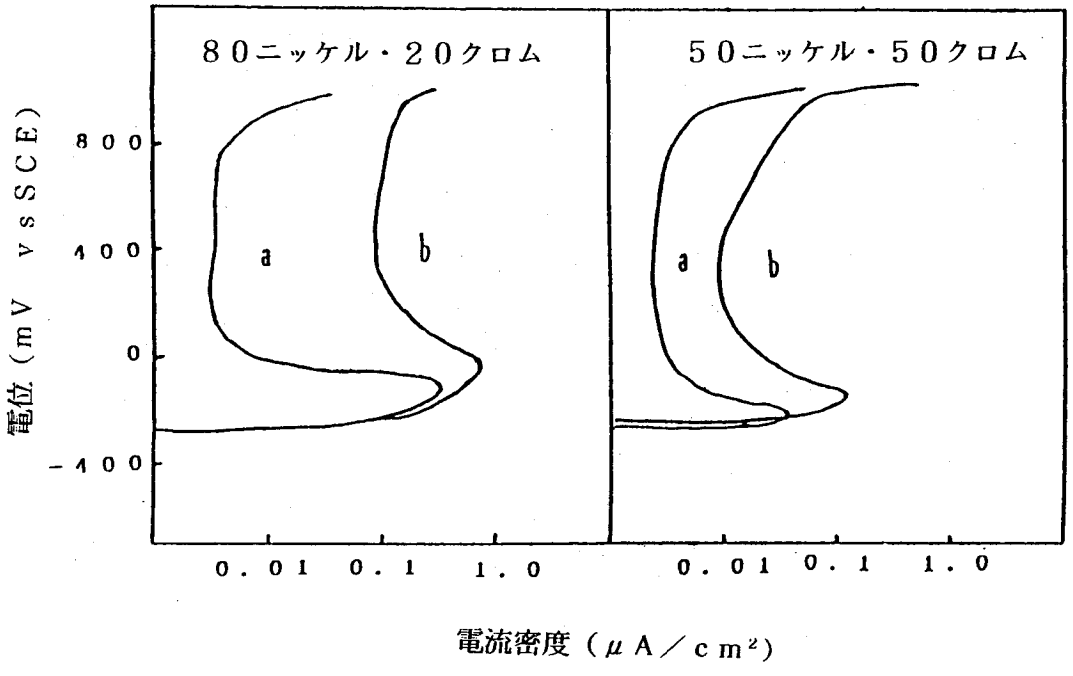
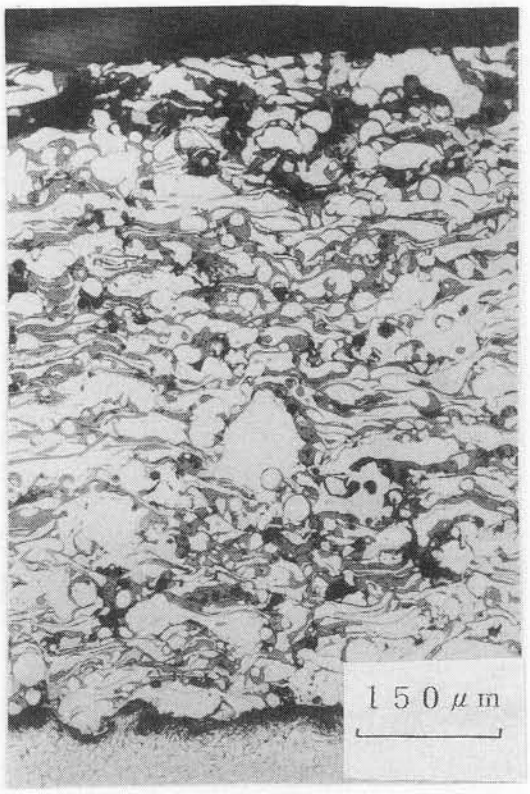
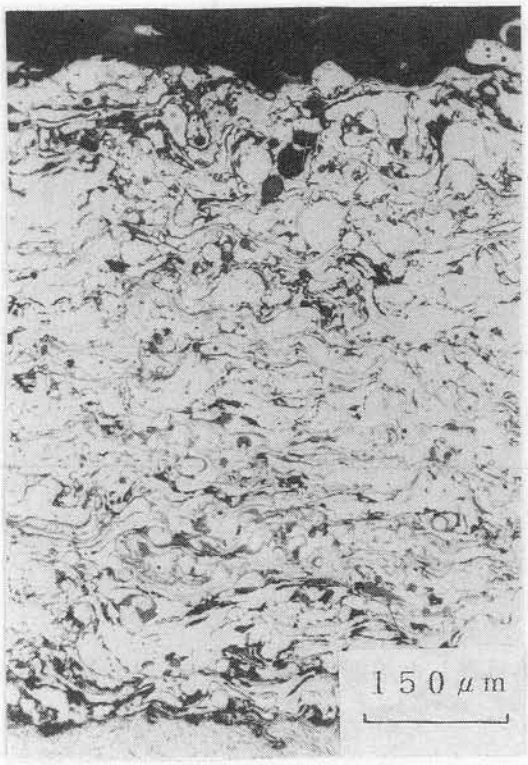


図４．５　熱処理した溶射皮膜のアノード分極曲線

ａ：溶射材料　　ｂ：溶射皮膜

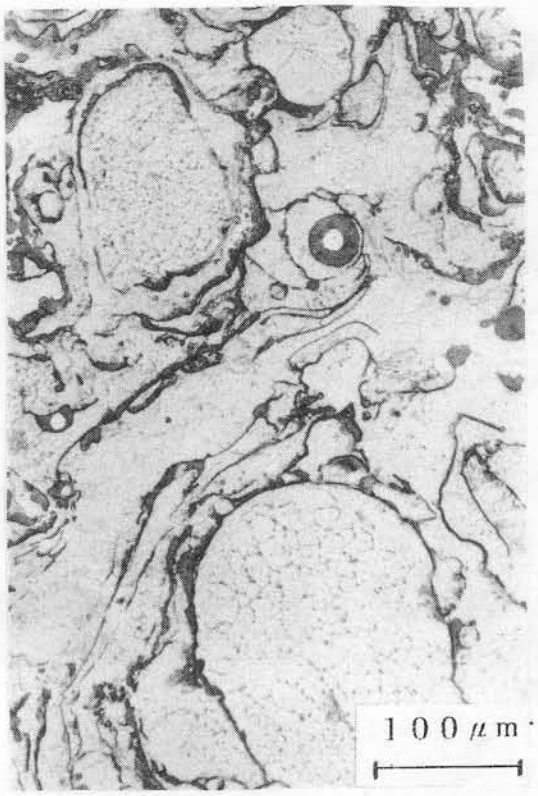


８０ニッケル・２０クロム（溶線式フレーム溶射）



８０ニッケル・２０クロム（粉末式フレーム溶射）

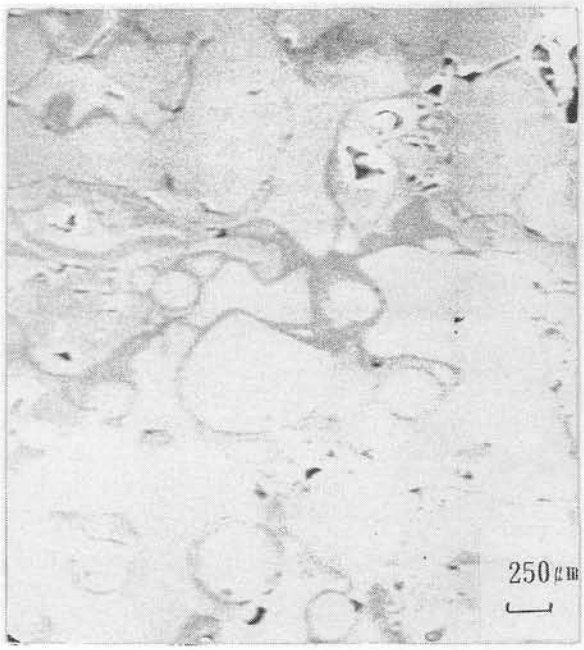
図４．６　溶射皮膜断面写真



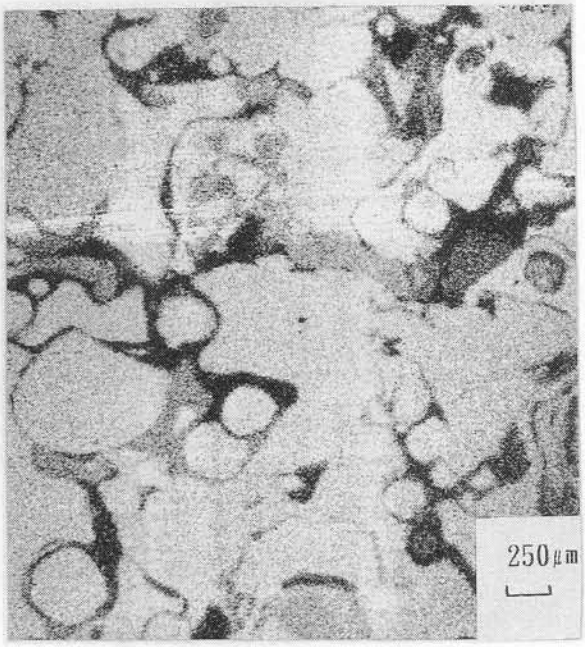
（a）　80ニッケル・20クロム

（b）　50ニッケル・50クロム

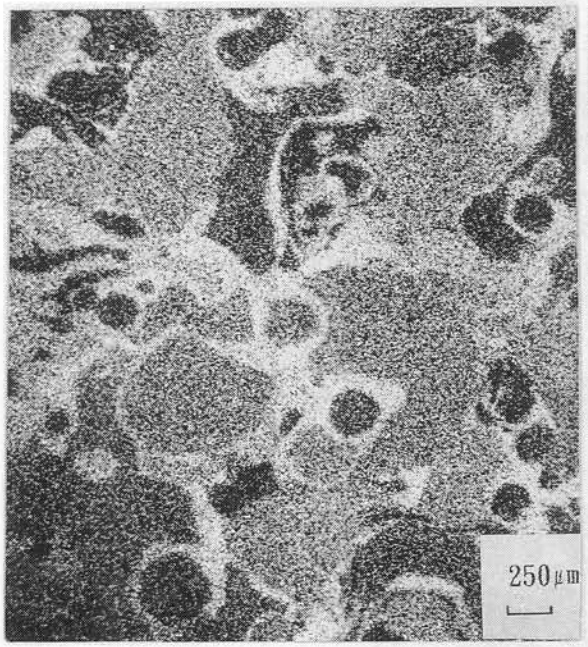
図4．7　溶線式フレーム溶射皮膜断面写真



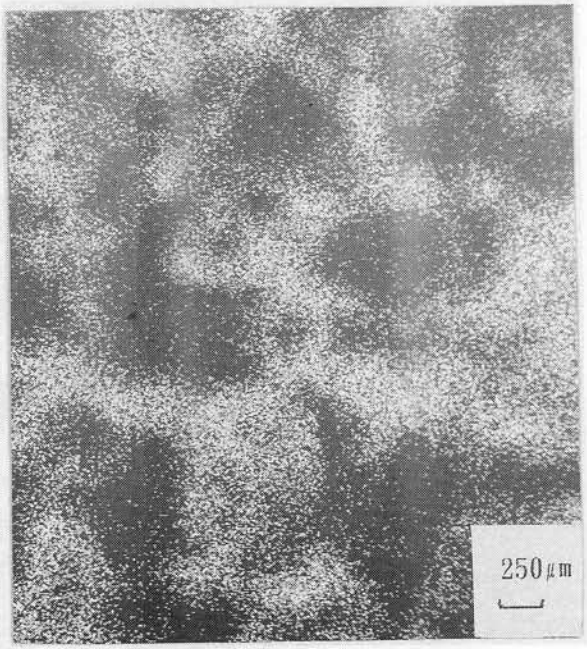
（a）ＳＥＭ写真



（b）ニッケル



（c）クロム



（d）酸素

図4．8　８０ニッケル・２０クロム溶射皮膜の元素分布

（粉末式フレーム溶射）

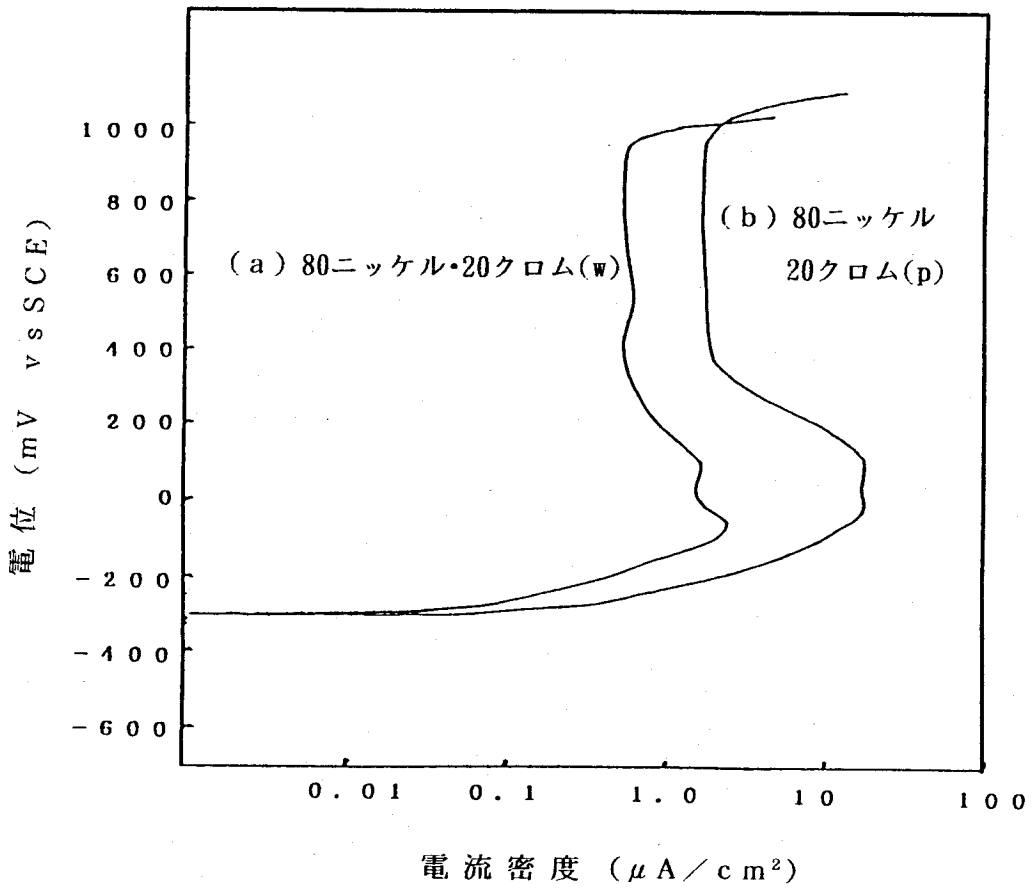
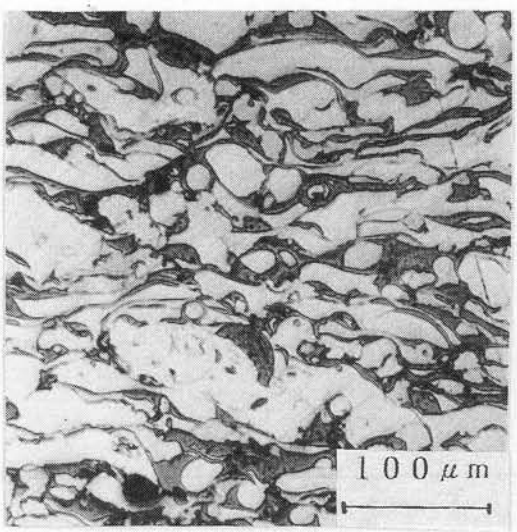


図4．9　アノード分極曲線

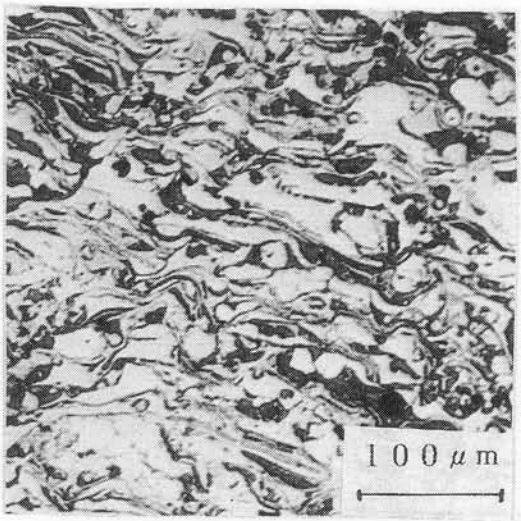
（a）：溶線式フレーム溶射（w）

（b）：粉末式フレーム溶射（p）

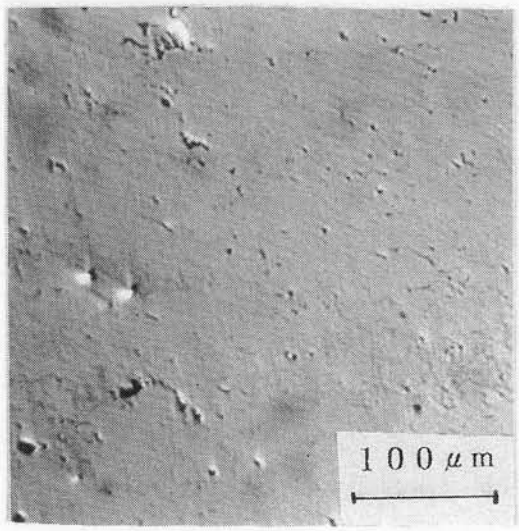


粉末式フレーム

溶射皮膜



プラズマ溶射皮膜



減圧プラズマ溶射皮膜

図4．10　80ニッケル・20クロム溶射皮膜断面写真（粉末溶射材料）

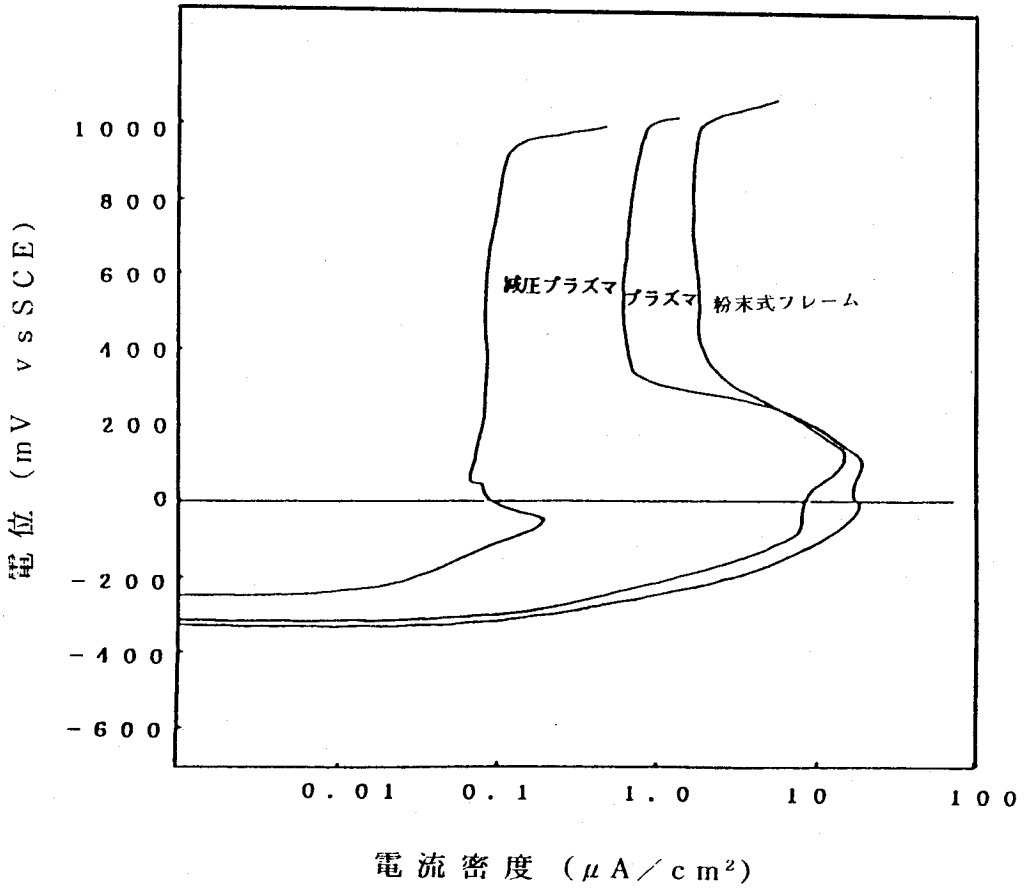


図4．11　粉末式フレーム溶射，プラズマ溶射及び減圧プラズマ溶射した

８０ニッケル・２０クロム溶射皮膜のアノード分極曲線

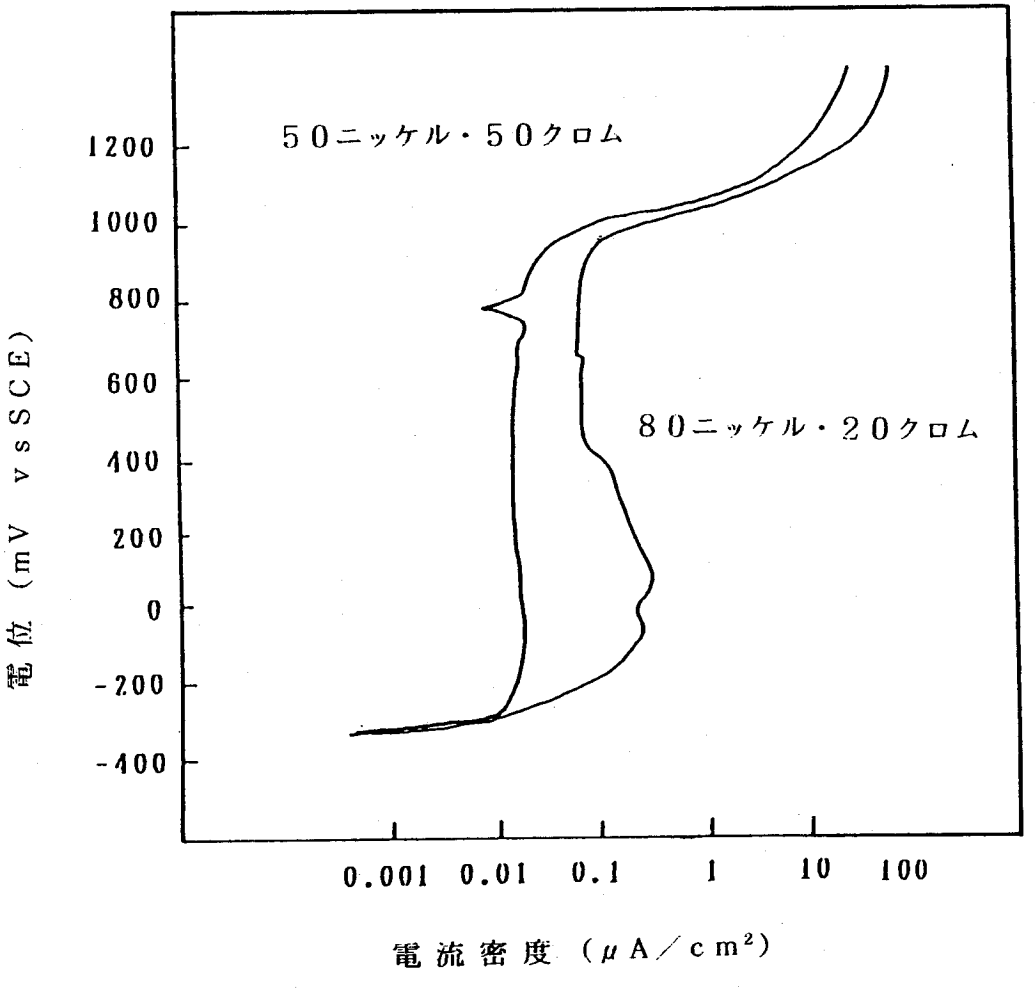


図4．12　80ニッケル・20クロム及び50ニッケル・50クロム合金プラズマ溶射皮膜のアノード分極曲線

表４．２　溶射材料及び溶射皮膜のアノード分極特性値

溶射材料及び皮膜	Ecorr(mV)	icrit(mA/cm²)	Ep(-mV)	ipassive(mA/cm²)	$i_{1.0}$(mA/cm²)
80ニッケル・20クロム溶射材料	２９０	０．５	１８０	０．００８	０．１
50ニッケル・50クロム溶射材料	２５０	０．０５	２２０	０．００４	０．０８
80ニッケル・20クロム溶線式フレーム溶射皮膜	３００	３	１００	０．８	１．０
50ニッケル・50クロム溶線式フレーム溶射皮膜	３８０	２	３５０	１．０	８
80ニッケル・20クロムプラズマ溶射皮膜	３５０	０．４	２００	０．０５	０．９
50ニッケル・50クロムプラズマ溶射皮膜	３５０	０．０３	１００	０．０１	０．２

Ecorr：不通電状態で１０分間放置後の自然電極電位

icrit：不働態化電流密度

Ep　：不働態化電位

ipassive：不働態維持電流密度

$i_{1.0}$　：＋１．０Ｖ（Ｓ．Ｃ．Ｅ）電流密度

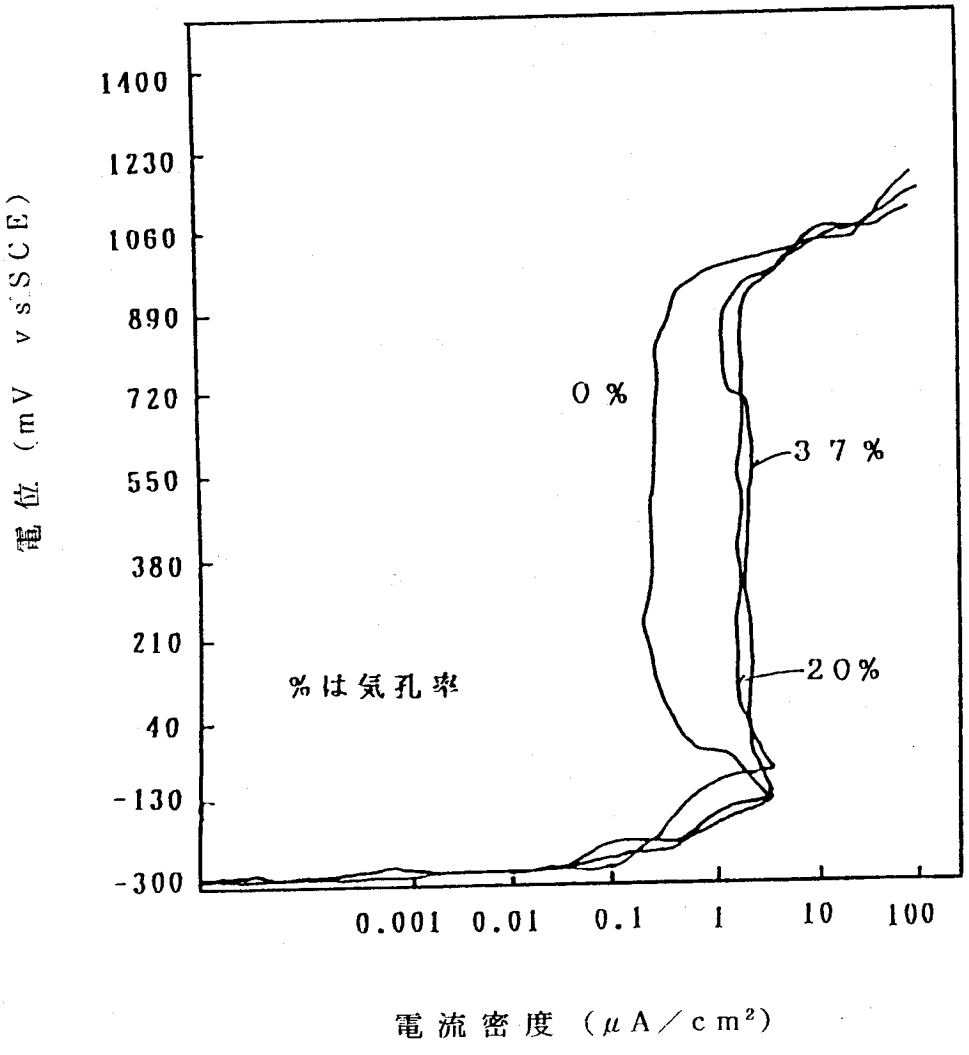
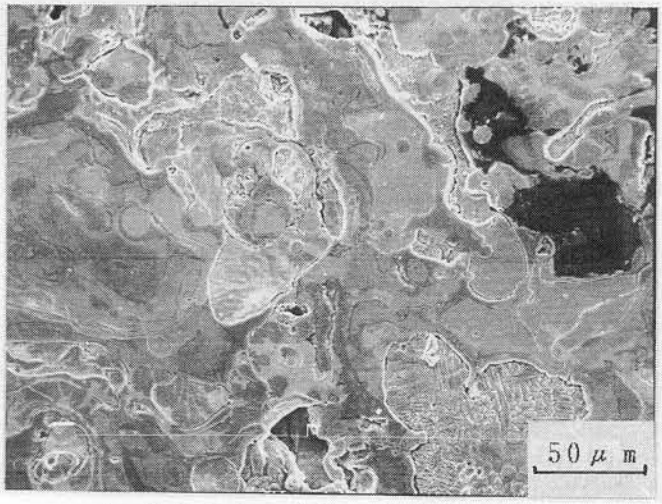
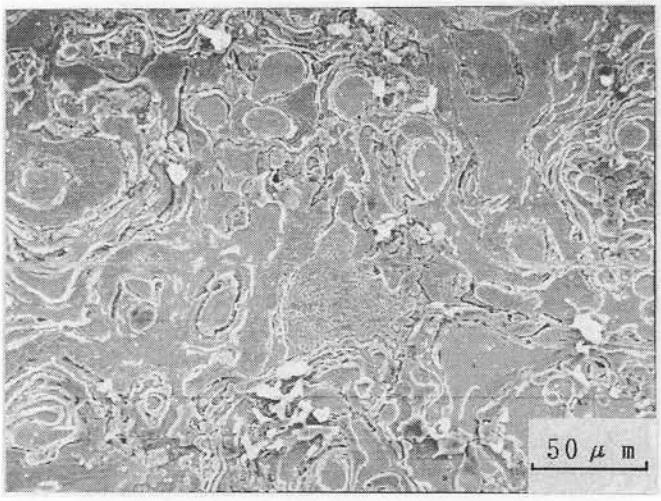


図4．13　ホットプレスによるアノード分極曲線



（a）８０ニッケル・２０クロム



（b）５０ニッケル・５０クロム

図4．１４　アノード分極後のニッケル・クロム合金溶射皮膜のＳＥＭ

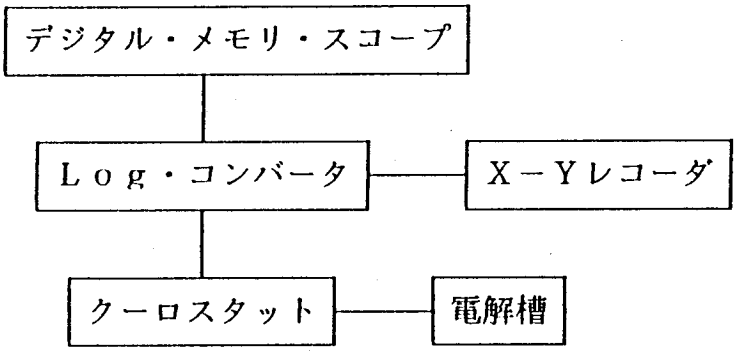
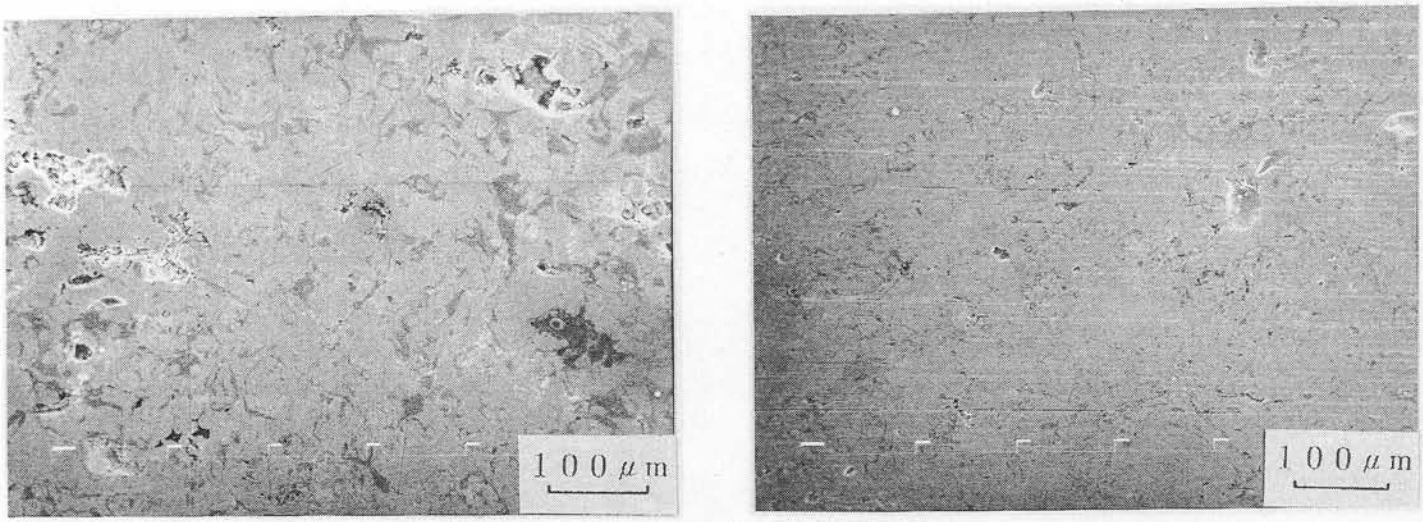


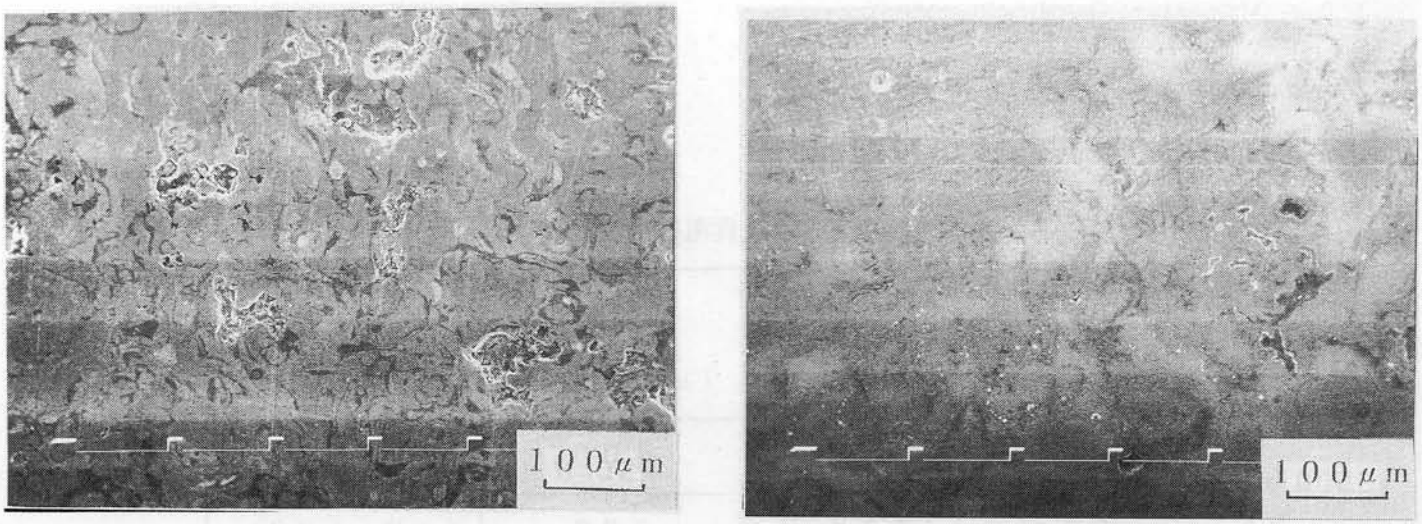
図４．１５　クーロスタット測定装置の概略

表4．3　孔食電位測定結果

特性値 / 溶射皮膜	電流密度 (μA／cm²)	孔食電位 (V vs SCE)
80ニッケル・20クロム	100	−0．437
50ニッケル・50クロム	100	+0．100



Icritical



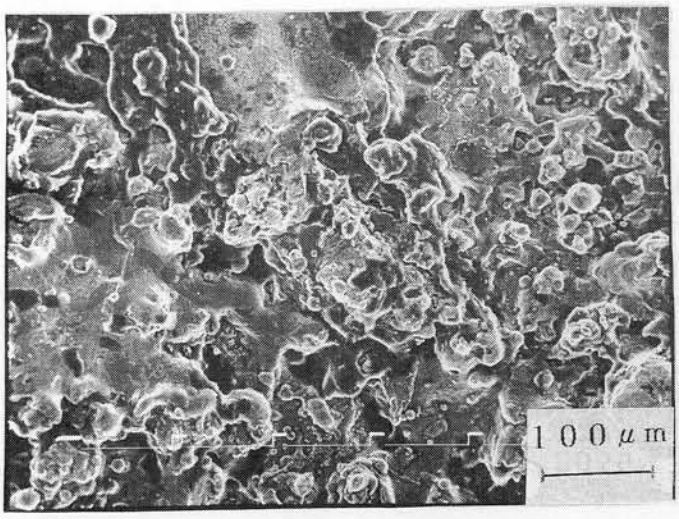
Ipassive

（a）８０ニッケル・２０クロム　　（b）５０ニッケル・５０クロム

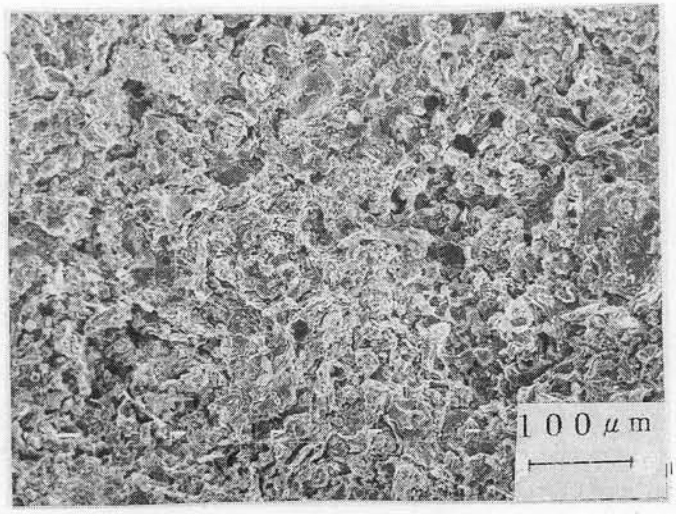
図４．１６　アノード分極中の腐食形態（顕微鏡写真）

表４．４　５％硫酸水溶液における沸騰試験結果

溶射皮膜	腐食減量（g／m²・h）
８０ニッケル・２０クロム	１１８．３
５０ニッケル・５０クロム	２０．０



（a）８０ニッケル・２０クロム

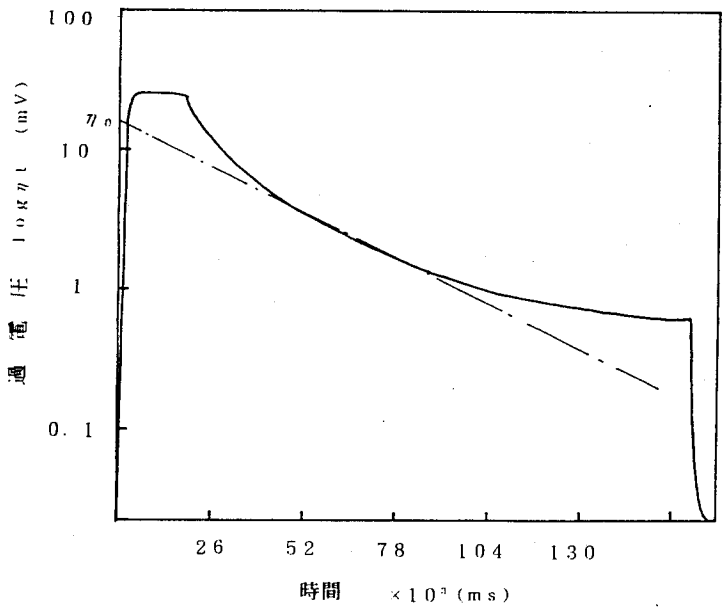


（b）５０ニッケル・５０クロム

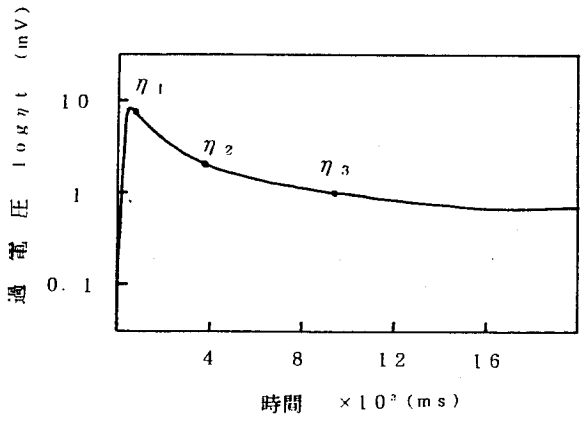
図４．１７　５％硫酸腐食後の溶射皮膜のＳＥＭ

表4．5　測定条件

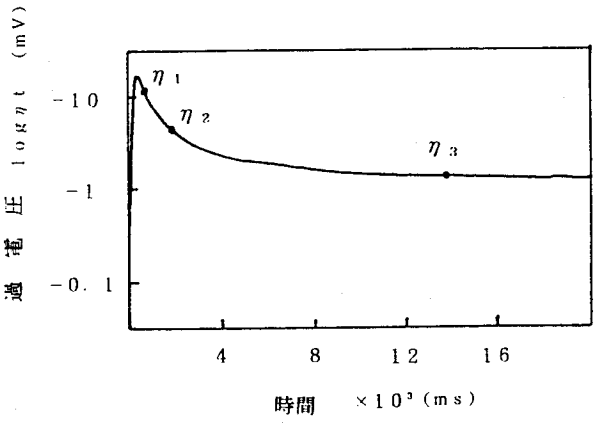
測定条件 / 溶射皮膜	コンデンサ容量（μF）	充電電圧（V）	カット電圧（V）	測定時間（μs）
80ニッケル・20クロム	0．3	80	60	40
50ニッケル・50クロム	0．03	80	60	150



R.p

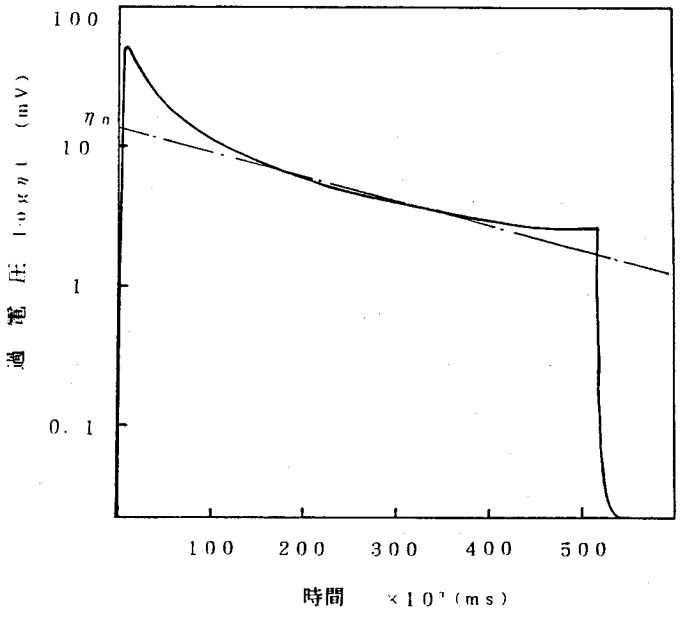


ターフェル勾配βa

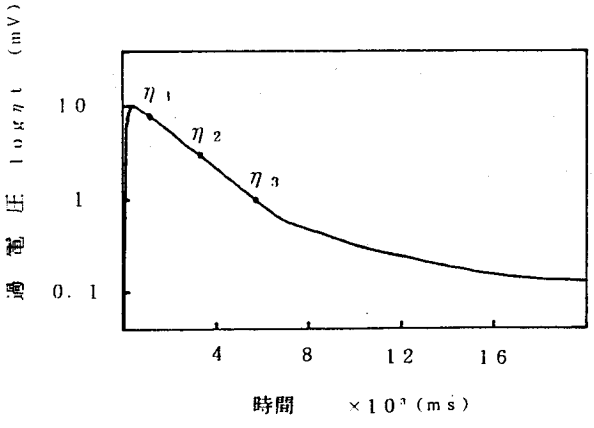


ターフェル勾配βc

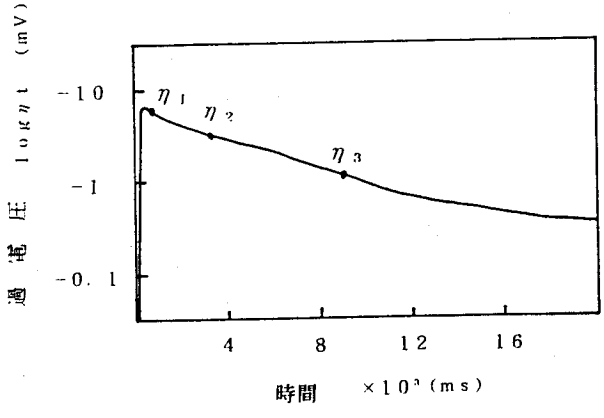
図4．18　過電圧減衰曲線（80ニッケル・20クロム）



Rp



ターフェル勾配βa



ターフェル勾配βc

図4．19　過電圧減衰曲線（50ニッケル・50クロム）

表4．6　クーロスタット法による測定結果

測定結果＼溶射皮膜	80ニッケル・20クロム	50ニッケル・50クロム
η_0 (mV)	33	19．8
Rp (Ω・cm²)	160．1	7．8×10³
βa (mV)	10．4	92．03
βc (mV)	4．3	11．1
Icorr (μA／cm²)	8．23	0．71
Cd (μF／cm²)	9．09	1．52

第５章　ニッケル・クロム合金溶射皮膜の局部腐食挙動

５．１　緒言

第４章のアノード分極測定は、活性態、不働態あるいは過不働態など広範囲の電位域における腐食挙動を比較的短時間で予測出来る迅速評価法であり、皮膜表面を均一層として考え測定し、平均的に求めた。その結果、溶射材料（線材）と比較して不働態化しにくいことがわかった。この理由は第４章の孔食電位測定結果及びアノード分極途中における溶射皮膜表面観察から明らかなように、溶射皮膜層は複雑な構造を有しているため、すきま腐食が発生していることがわかった。このために、溶射皮膜不均一層の局部的な観点から耐食性を追求する必要がある。

電気化学的その場測定法として、走査振動電極法[1][2](Scanning Vibrating Electrode Technique :ＳＶＥＴ）が開発されている。その方法を用いてＳＵＳ３０４ステンレス鋼溶接部の腐食状況[3]、鋭敏化熱処理した304ステンレス鋼の粒界腐食の検出[4][5]及び粒界腐食電流検出[6]、粒内鋭敏化の検討[7]、局部腐食の評価[8]、そして723Ｋで500ｈ時効した鉄-25クロム-6ニッケル-3モリブデン２相ステンレス鋼の分極挙動[9][10]、無菌溶液中での炭素鋼のバクテリアによる孔食[11]などの測定に利用されている。ＳＶＥＴは試料表面の局部腐食の変化を空間的、経時的、かつリアルタイムに電気化学的その場測定するものである。腐食反応が進行している金属表面近傍には、反応に関与するイオンの電流が流れるため、その周囲に電位勾配が生じる。したがって、この領域に電極を走査し電位勾配を測定することにより腐食電流密度が求まり、局部腐食の位置及びその進行状況をモニターすることができる。この方法を利用して、本章はニッケル・クロム合金プラズマ

溶射皮膜の局部腐食挙動[12]を評価した。

5．2　実験方法

5．2．1　実験装置

試験片は第4章のニッケル・クロム合金溶射皮膜を使用した。図5．1にＳＶＥＴの概略を示す。また図5．2はＳＶＥＴの概要を示す。従来の電気化学的手法は、一般に測定対象全体の平均的情報のみを与え、局部的な評価は不可能である。溶射皮膜は、第4章からも明らかなように局部腐食分布の電気化学的その場の評価が重要である。本装置は、微小電流に縦振動を与えることにより、溶射皮膜表面の近傍の電位勾配を、特定周波数の電位勾配に比例した交流信号に変換させる。既知の周波数を有する微小な交流信号の増幅に対してはロックインアンプを使用することができ、これにより通常のフィルタで処理不可能なノイズに埋もれた微小交流信号を検出、増幅することが可能となる。

5．2．2　測定原理及び測定方法

図5．3は、走査振動電極法（ＳＶＥＴ）の測定原理を示す。母材の一部に異質な部分が存在する場合、その部分を中心にして局部電池が形成される。その局部電池より局部腐食電流が矢印のように流れ、この流れる電流によって母材は腐食消耗する。ごく細い電極を用意して微小な縦振動をさせながらＸ－Ｙ方向に電極の先端の電位を測定しながら走査させる。このようにして、縦振動の上の点と下の点の電位差及びＸ，Ｙ座標を測定することにより、母材の局部腐食の様子が視覚的にも図5．4のように測定される。図に該当する曲線を図5．3の前後方向に何点も測定すれば母材全体の腐食の様子が測定できる。

図５．５は、ＳＶＥＴの測定部を示す。試験片を電解槽に取り付け、電極を試料表面に近づけて試料のＸ，Ｙ軸の両端部で試料と電極の間隔をマイクロゲージとオシロスコープで測定しながら傾き調整台の横と後ろのマイクロゲージで試料を水平にする。電極は２つ使用し、試料に近い電極（長い電極）は測定用で、もう一方の電極はバックグラウンドノイズ除去用で、白金を使用した。測定中の溶射皮膜表面と微小電極先端との間隔は１００μｍ，振動子振幅１０μｍ，振動周波数８０Ｈｚとした。試験溶液は５％硫酸水溶液を使用した。また、５％硫酸水溶液中に試験片を固定し、ＳＶＥＴにより、電流密度を測定しながら、溶射皮膜表面の時間的変化はＣＣＤ（Ｃｈａｒｇｅ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｄｅｖｉｃｅ：電荷結合素子：）カメラマイクロスコープ キーエンス製ＶＨ－６１００によって観察した。倍率は５００倍とした。また、観察中の画像はビデオフロッピーによって記録した。さらに、画像は観察終了後、ビデオプリンタによってプリントアウトした。

５．３　実験結果及び考察

５．３．１　走査振動電極法による特性

図５．６及び図５．７はＳＶＥＴより求めたニッケル・クロム合金溶射皮膜の鳥瞰図（三次元プロット）を示す。図の縦軸は腐食電流密度（μA/cm²）を示す。また、Ｘ軸、Ｙ軸（mm）は測定方向である。測定点は、Ｘ軸10点そしてＹ軸30点で合計300点とした。いずれのニッケル・クロム合金溶射皮膜においても、Ｘ軸及びＹ軸方向とも電流密度の高低差が大きい。この傾向は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜の方が電流密度が大きい。

腐食ピットなどにより局部電池が形成され腐食反応が進行している溶射皮膜表面近傍は、反応に関与するイオン電流が流れるため、その周囲に電位勾配が生じると考えられる。このことから、溶射皮膜表面においても、微小的に電極を走査し、電位勾配を測定すること

により腐食電流密度を求めていることから、局部的変化の現象を求めていると考えられる。

ＳＥＭ観察より、溶射皮膜表面部分に表面の損傷が認められなかったことから、電流密度の変化は局部的な皮膜の損傷によって生じたものと考えられる。このように溶射皮膜表面では皮膜の損傷、再不働態化を繰り返しピットとして成長しているものと考えられる。すなわち、溶射皮膜層の緻密層と粗層の間に電流密度の大小があり、局部腐食を生じた領域は不活性になる可能性があると考えられる。また、溶射皮膜は多孔質であるため粒子と粒子の境目は部分的に隙間や皮膜の不均一な部分があるため垂直方向に局部腐食が進行する。

図５．８はトップビュー[13]を示すが、三次元プロットした実験結果から求めたものである。（ａ）８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜はＸサンプル数：２０、Ｙサンプル数：５０、（ｂ）５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜はＸサンプル数：１０、Ｙサンプル数：３０である。また、測定範囲（ａ）はＸ：０～１㎜、Ｙ：０～３㎜、（ｂ）はＸ：０～２㎜、Ｙ：０～５㎜である。（ａ）の場合は、溶射皮膜表面に不均一な電流密度が観察される。その傾向は分割数８になると顕著に表れる。また（ｂ）の場合は（ａ）と比較して、電流密度は均一に分布していることがわかる。図５．９はＳＶＥＴによる等高線図を示す。この図は三次元プロットしたものを等高線図に示したものである。皮膜面状に電流密度の高い所と低い所が観察される。いずれの場合も分割数８の場合である。図５．８と同様な傾向を示している。

図５．１０は（ａ）８０ニッケル・２０クロム合金プラズマ溶射皮膜及び（ｂ）は５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜の二次元プロットを示す。また、Ｙ軸方向は電流密度を示す。図よりいずれの溶射皮膜においても電流密度の不規則な変化が生じている。また、溶射皮膜の数ミクロンの距離においても電流の増減が生じている。この傾向は溶液中に放置した時間が長ければ、電流密度の変化が大きくなる傾向を示した。溶射皮膜

が金属材料と同様に均一組織であれば、電流の変化は生じないと考えられる。しかし、溶射皮膜に異質な部分が存在すると、その部分を中心として局部電池が形成される。この局部電池より局部電流が皮膜の異質点に流れ、この電流によって溶射皮膜は腐食される。溶射皮膜は溶射密着機構から溶融、半溶融及び未溶融部分に区分され、また溶融部分においても組織の不均一性さらに粒子間に発生する酸化物及び塑性変形が存在し、これが電流密度勾配に影響すると考えられる。

５．３．２　水溶液中のＣＣＤカメラマイクロスコープによるニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜腐食時間的変化観察

図５．１１は８０ニッケル・２０クロム合金プラズマ溶射皮膜の１６時間経過の三次元プロットを示す。試験片のＸ軸方向に０．５ｍｍ、Ｙ軸方向に０．５ｍｍ、４００点走査した状態である。原点の位置は、ＸおよびＹ方向の位置が制御出来るようにコンピュータで制御されている。

図５．６と比較して測定開始時よりも経時変化によって電流密度は増加している。また、アノード及びカソードの反応が局部的に集中していることがわかった。この傾向は５０ニッケル・５０クロム合金においても同様であった。また、図５．１２及び図５．１３は試験片のＸ軸方向およびＹ軸方向をそれぞれ０．５ｍｍＳＶＥＴで走査した８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜の実験結果を示す。これは、溶射皮膜表面が複雑なために、局部的腐食現象を正確にするためにＸ軸およびＹ軸の走査幅を広くした。Ｘ軸方向０．１ｍｍでアノード及びカソードの反応が観察された。その反応の状態に変化がある。また、この傾向は電流密度の最大値、最小値に差が生じた。図５．１３の場合も同様な傾向が現われた。また、５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射

マ溶射皮膜は局部反応が小さいことがわかった。この腐食挙動から、水溶液中のニッケル・クロム合金溶射皮膜表面が溶液中で二次的な現象が発生しているかを走査振動電極測定中にＣＣＤカメラマイクロスコープで撮影した写真によって溶射皮膜表面の組織を観察した。図５．１４及び図５．１５、１６にその測定結果を示す。（ａ）及び（ｂ）は水溶液中に試験片を侵漬した直後のものである。（ｃ）及び（ｄ）は試験開始後５時間を経過したものである。（ｅ）及び（ｆ）は１６時間を経過したものである。これは図５．１１と対応出来るものである。この溶射皮膜表面観察より

（ｃ）は、溶射皮膜表面の粒子界面近傍に微小な隙間が確認された。

（ｄ）は、層状界面に線状のものを認めた。

（ｅ）は、粒子界面の微小な隙間が大きく成長し、幅が大きくなった。また、小さい溶射粒子は脱落し凹状が大きく発生した。

（ｆ）は、皮膜表面の層状界面に変化があるものの（ｅ）と比較して凹凸状が激しくない傾向を示していることがわかった。

素材より電気化学的に貴な溶射皮膜を封孔処理しないで用いた場合には、溶射皮膜の腐食による開孔から素地表面に浸入している腐食液によって、素材の場合より更に腐食されることが考えられる。実際上使用されるニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜厚さは０．０８～０．２ｍｍの範囲[14]であり危険性は非常に高いと考えられる。

図５．１７にニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜の腐食模式図を示す。溶射は密着機構から溶射皮膜皮膜層に完全溶融、半溶融、不完全溶融層が形成され開孔、閉ざされた孔、粒子と粒子の密着不良などが生じる。

ニッケル・クロム合金溶射皮膜が水溶液中に侵漬されると皮膜表面は複雑な組織であるために、電気化学的には複雑な反応を示すと考えられる。

図５．６及び図５．７から現象として観察されるように皮膜表面の電流密度の変化はア

ノード及びカソードの反応である。これの繰り返しによって反応は進行する。開孔を通して液が内部に侵入し、そして閉ざされた穴で停止する。水溶液は穴の大きさに影響すると考えられる。開孔された部分はマクロ腐食が発生し、粒子と粒子の脱落が生じると考えられる。また粒子と粒子の密着不良の間も水溶液が浸透し、そして孔食隙間腐食として進展し図５．１６の現象が起こるものと考えられる。

５．３．３　Ｘ線回折及び電子線マイクロアナライザによる組織

ニッケル・クロム合金溶射皮膜の元素状態が耐食性に影響すると考えられることから、皮膜表面の元素分布及びＸ線回折による皮膜表面に形成される酸化物について検討した。

図５．１８は電子線マイクロアナライザによる元素分析結果を示す。（ａ）は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜及び（ｂ）は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜を示す。いずれの溶射皮膜も皮膜表面上に溶融したもの、未溶融状態のものが複雑に混合している。この状態が元素分布によって明確にされる。図の（ａ）より、ニッケルはよく溶融した部分と未溶融粒子に観察される。またクロムは粒子の境界に認められた酸素がクロムと同じ位置に認められる。５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜（ｂ）はニッケル及びクロムは均一に分布しており酸素も少ないことが観察される。

図５．１９は、Ｘ線回折結果を示す。（ａ）は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜及び（ｂ）は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜を示す。（ａ）及び（ｂ）より、溶射皮膜中にCr_2O_3または$NiCr_2O_4$の酸化物が形成していることが認められる。すなわち、粒子の外側に酸化物を形成し、または、粒子の不均一層が生成される。これらの層は、電気化学的に不安定である。ニッケル及びクロム層間に局部的な電位差が生じ、局部腐食として進行する。また、表面から侵入したイオンによって活性な隙間面が腐食され

る。図5．２０及び図5．２１はニッケル・クロム合金溶射皮膜を電子線マイクロアナライザで線分析した結果を示す。図5．２０より測定範囲0．５mmにおけるニッケル・クロムピーク値のところにそれと対応してクロムの減量が認められる。その他の場所では一様な分布を示している。また、クロムが少ないところに酸素の量が増加している。図5．２１より図5．２０と同様な傾向を示しているがニッケル・クロムプロフィールはおだやかである。また、酸素のピーク値は図5．２０より少ないことがわかる。ニッケル・クロム合金溶射皮膜の元素が一様に分布していると仮定すれば元素の不均一性はないと考えられる。しかし、実際上、溶射皮膜は完全溶融粒子、半溶融粒子、未溶融粒子からなる。完全溶融粒子はニッケル・クロムは分離しないので、ここで問題点になるのは半溶融粒子と未溶融粒子であると考えられる。未溶融粒子は溶射時に粒子間に残留しプラズマ炎によって加熱される。しかし、加熱温度後の粒子の冷却速度は遅いために、組織的への影響がすくない。一方、半溶融粒子の粒子核は中心から外周方向に粒子の加熱温度の影響を受け酸化物を形成するとともに塑性変形を受けている可能性がある。このことによってクロムの増加とニッケルの減少が生じたものと考えられる。

5．3．4　レーザ顕微鏡による腐食表面観察

走査トンネル顕微鏡（ＳＴＭ；Scanning Tunneling Microscope）は１９８２年にＢｅｎｎｉｎｇら[15]によって開発され水溶液及び大気中のステンレス鋼及び純クロムの表面観察[16]粒界腐食の観察[17]、水溶液中における腐食疲労の材料損傷のその場観察[18][19]などに利用されている。一方、切削、ラップなど加工法によって作り出される金属表面は、こまかな差はあるものの微細な凹凸か形成される。このために、表面の微細形状を計測する方法としては、触針法が多く利用されている。また半導体レーザを使用した微細形

状測定器で表面形状を直接的に得る方法[20]がある。この方法と組み合わされたＳＴＭによってＳＶＥＴで測定したニッケル・クロム合金溶射皮膜表面の形状を測定した。測定器は小坂研究所製ＳＴＭ－２１００を使用した。測定した結果は図５．２２から図５．２５に示す。測定箇所は試験片の任意の位置である。Ｘ軸方向０．１５ｍｍ、Ｙ軸方向０．０５ｍｍ、端子距離０．２μｍ非接触、で大気中で測定した。

測定上の問題点は、凹凸の高さが２．５μｍと限定される。そのため、溶射皮膜表面の大きい開孔はここでは無視して考えた。

図５．２２及び図５．２３は走査結果を示す。８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜と５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜には顕著な差が生じた。図５．２４及び図５．２５よりこの傾向がはっきりと識別出来る。すなわち、８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜はミクロ的に凹凸が多く認められた。　いずれの溶射皮膜においても腐食後の形状観察においてはミクロ的形状穴が存在し、この形状は局部腐食によっても成長したものと考えられる。

５．３．５　電気化学的トンネル顕微鏡によるニッケル・クロム合金溶射皮膜の電気化学的特性

水溶液中において、ニッケル・クロム合金溶射皮膜表面の損傷、劣化を高倍率でその場観察することは重要なことである。しかしながら、従来の電子線マイクロアナライザやオージエ電子分光法などでは、真空中で観察しなければならないため、水溶液中の溶射表面状態をミクロ的なその場観察することはできない。

最近、水溶液中で測定可能なトンネル電流分光測定装置を用いて、白金電極、不働態化した鉄およびチタン電極の不働態皮膜の電子的特性[21]が研究されている。また、走査型

トンネル電子顕微鏡の腐食研究への適用検討[22]、ＳＴＭによる電気化学反応の測定[23]表面観察、制御、設計へのＳＴＭの応用[24]の研究がされている。

３％ＮａＣｌ水溶液中において電気化学的反応中のニッケル・クロム合金溶射皮膜表面変化をＳＴＭを用いてその場観察した。

試験片は第４章のものを使用した。ＳＴＭの実験装置は電気化学ＳＴＭ北斗電工ＨＴ２０１型を使用した。本装置のシステム構成を図５．２６に示す。また、図５．２７は本実験に使用した電気化学的トンネル顕微鏡（Ｅｌｅｃｔｒｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｔｕｎｎｅｌｉｎｇ　Ｍｉｃｒｏ　Ｓｃｏｐｅ：ＥＣＳＴＭ）を示す。ＳＴＭを電気化学反応の起こる水溶液中で用いる場合、試料に流れるファラデ電流はトンネル電流よりはるかに大きい。したがって試料と探針とからだけからなるＳＴＭはトンネル電流のみを測定することに限度がある[25]ためバイポテンションスタットを組み合わせ探針と試料（ＷＥ）のほかに参照電極（ＲＥ）と対極（ＣＥ）を設けている。探針の材質はＡｇで硝酸で処理したものである。ＳＴＭの最大走査範囲は平面方向５μｍ×５μｍ、方向の測定範囲は２μｍである。バイポテンションスタットの電流設定範囲は０～±５Ｖ、電流測定範囲は１００ｐＡ～１０ｍＡである。

鋳造によって作成した標準試験片についての実験結果を図５．２８及び図５．２９に示す。これはニッケル・クロム合金溶射皮膜と比較検討するものである。縦軸は電流ｎＡ、横軸は電極電位Ｖである。両試験片とも傾向はよく一致しているが、アノード、カソード反応電流値に差がないことがわかる。図５．３０は８０ニッケル・２０クロム合金の結果を示す。アノード反応がカソード反応より複雑な特徴を示している。ＥＣＳＴＭによる水溶液中の腐食形態観察は図５．３１及び図５．３２に示した。水溶液中におけるニッケル・クロム合金溶射皮膜のＥＣＳＴＭによる鳥瞰イメージを示す。これより非常に小さな単位領域で腐食が進行していることがわかる。

５．４　結言

走査振動電極法によって８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜の腐食挙動を評価するとともに水溶液中の腐食形態をＣＣＤカメラマイクロスコープによって観察した。また、あわせて皮膜の組成をＸ線回折、電子線マイクロアナライザで分析し、腐食表面観察をＳＴＭで行った。さらに、ＥＣＳＴＭによってミクロ的な腐食挙動を求めた。その結果次の知見を得た。

（１）溶射皮膜表面が局部的な電流密度の変化があった。また、その傾向は、８０ニッケル・２０クロム合金プラズマ溶射皮膜において著しい。

（２）電流密度の局部的電流変化は、溶射皮膜表面組成の不均一性に依存する。

（３）腐食試験溶液中においてニッケル・クロム合金溶射皮膜表面に孔食及び隙間腐食が発生した。そして小さい粒子の脱落が生じた。

（４）溶射皮膜表面にはCr_2O_3及び$NiCr_2O_4$の酸化物が形成されている。

（５）ＳＴＭによって腐食表面状態を観察することによってミクロ大の凹凸の存在を確認することができた。

（６）ＥＣＳＴＭによって３％ＮａＣｌ水溶液中のニッケル・クロム合金溶射皮膜のミクロ的な電流－電位曲線を求めることができた。

（７）溶射表面はミクロ的に局部腐食が生じていた。

参考文献

（１）石川雄一，Ｈ．Ｓ．Ｉｓａａｃｓ：防食技術，３３（１９８４），１４７．

（２）H.S.Isaacs and Y.Ishikawa：Corrosion，８５（１９８５），５５．

（３）柴田俊夫，藤本慎司：防食技術，３９（１９９０），３０３．

（４）S.Fujimoto,T.Shibata and Y.Tanaka: proc.11th Intern,Congr,Corrosion,

(London)Ｎｏ３３０，（１９９０）．

（５）Pistoriuspc,Sandenbergh RF,Corros,Coat South Africa １６（１９９０），４．

（６）篠原正，尾崎孝一，辻川茂男：防食技術　３９（１９９０），６８８．

（７）柴田俊夫：生産と技術　４２（１９９０），８．

（８）篠原正：腐食防食シンポジウム資料　８３ｒｄ，１１（１９９０）．

（９）箕島弘二：日本機械学会講演論文集　（１９８７），８７４．

（１０）きょう祥春，吉村敏彦，石川雄一，篠原正：腐食防食講演集（１９９１），３９５．

（１１）FranklinMJ,WhiteDC,IsaacsHS,Corrosion,Sci，３２（１９９１），９４５．

（１２）河原田敬，小川清六，馬込正勝：日本溶射協会第５３回学術講演論文集，

（１９９１），８３．

（１３）堂園哲也，馬込正勝，小川清六：日本溶射協会第５５回学術講演大会講演論文集，

（１９９２），６２．

（１４）植野軍二：防錆管理，２（１９８７），２８．

（１５）Binning.G，Rohner.H，Gerber，Chand.　Weibel,E.，Appl,Phys.Lett.,４０

（１９８２），１７８．

（１６）宮坂明博，小川洋之：腐食防食討論会講演集，３６ｔｈ(１９８９)，２０９．

（１７）駒井謙治郎，箕島弘二，伊藤雅彦：日本材料学会学術講演会前刷　４０ｔｈ

（１９９１），８２．

（１８）宮本紘三，小林好行：機械と工具，６（１９８５），４７．

（１９）升田博之，長島伸夫，松岡三郎：日本機械学会論文集，Ａ．５７（１９９１），２２７０．

（２０）宮坂明博：腐食防食シンポジウム資料，８３ｒｄ（１９９０），７３．

（２１）安住和久，荒木賢治，瀬尾真浩：腐食防食講演集，１７７（１９９１）．

（２２）Mccormick L D,Pap Int Corros Forum，８９（１９８９），５．

（２３）森田清三：走査型プローブ顕微鏡のすべて，工業調査会（１９９２），９７．

（２４）酒巻健司，藤嶋昭，表面，２６，（１９８８），５７２．

（２５）升田博之，長島伸夫，松岡三郎：日本機械学会論文集（Ａ），５７（１９９１），３２８．

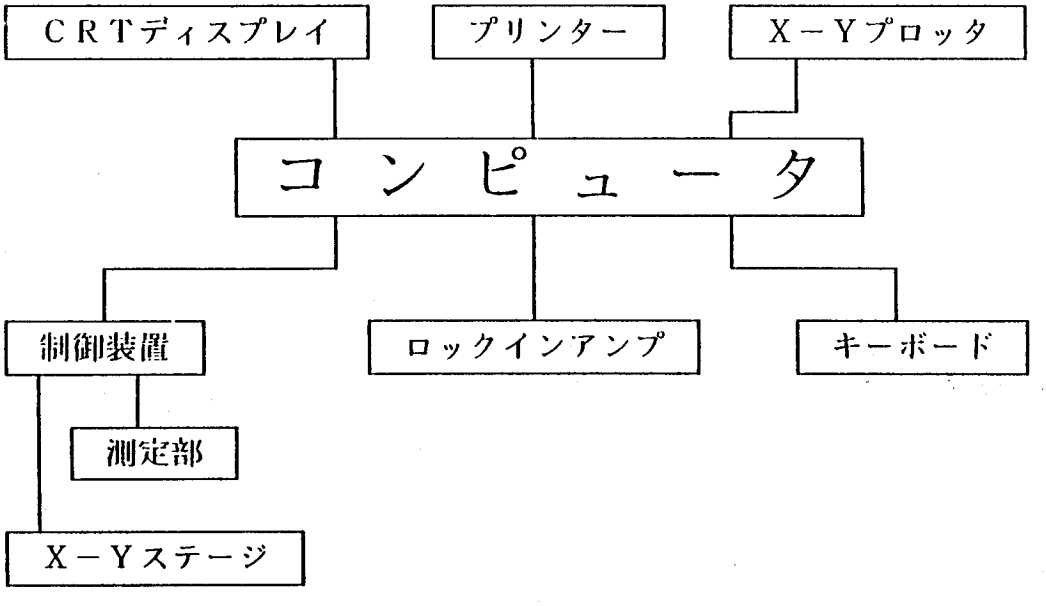


図５．１　走査振動測定装置（ＳＶＥＴ）の概略

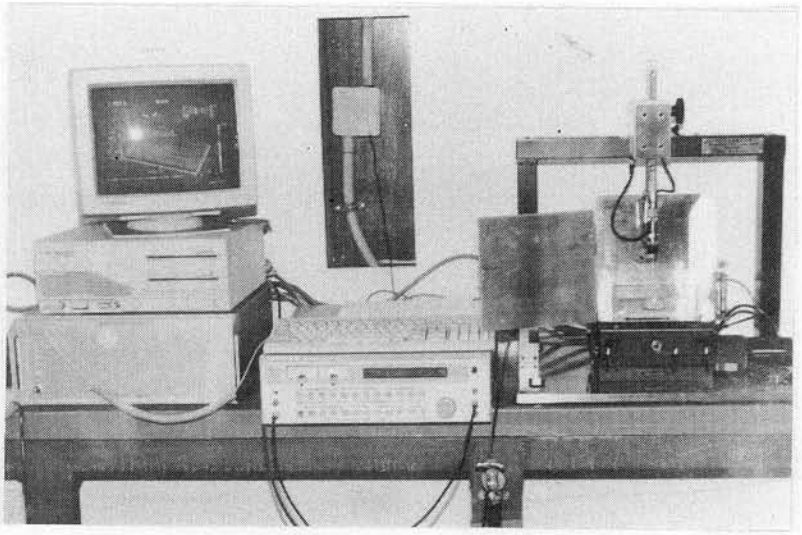


図５．２　走査振動測定装置（ＳＶＥＴ）の概要

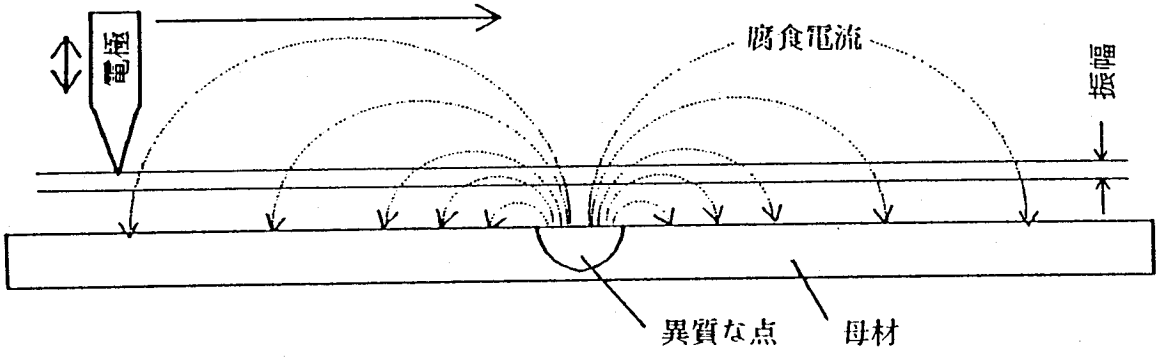


図５．３　走査振動測定装置（ＳＶＥＴ）の測定原理

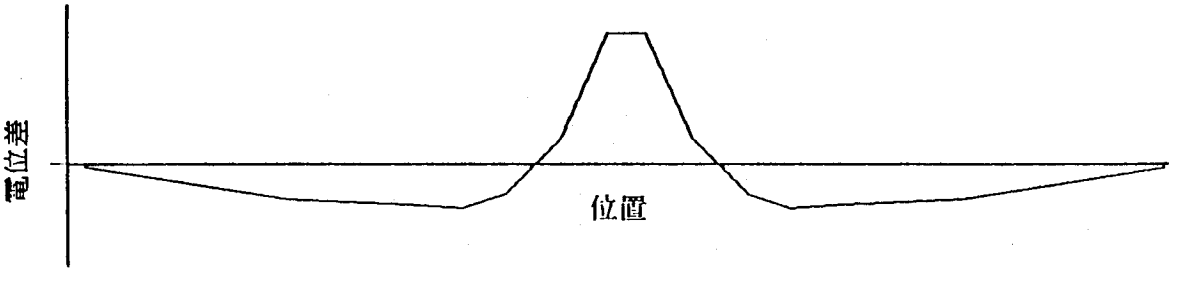
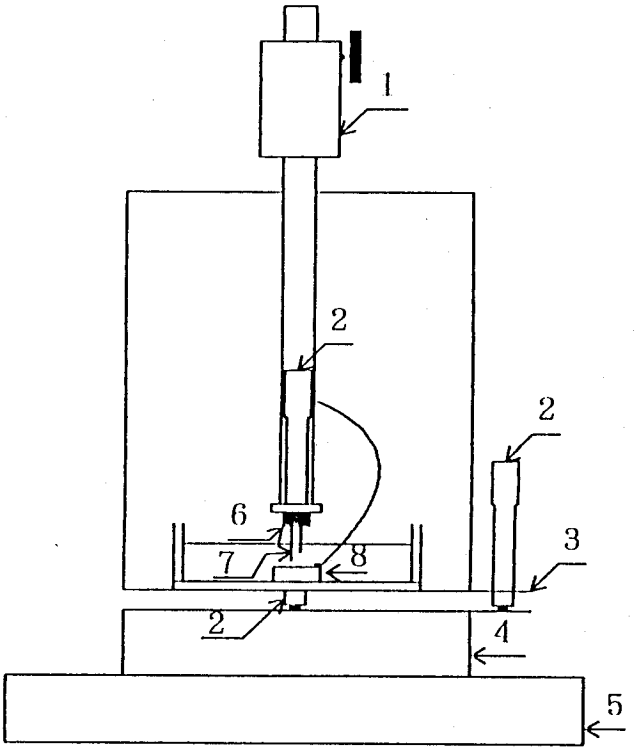


図５．４　測定される電位差



1．昇降機
2．マイクロゲージ
3．傾き調整台
4．X－Yステージ
5．除震台
6．振動子
7．電極
8．試料金属

図5．5　SVETの測定部

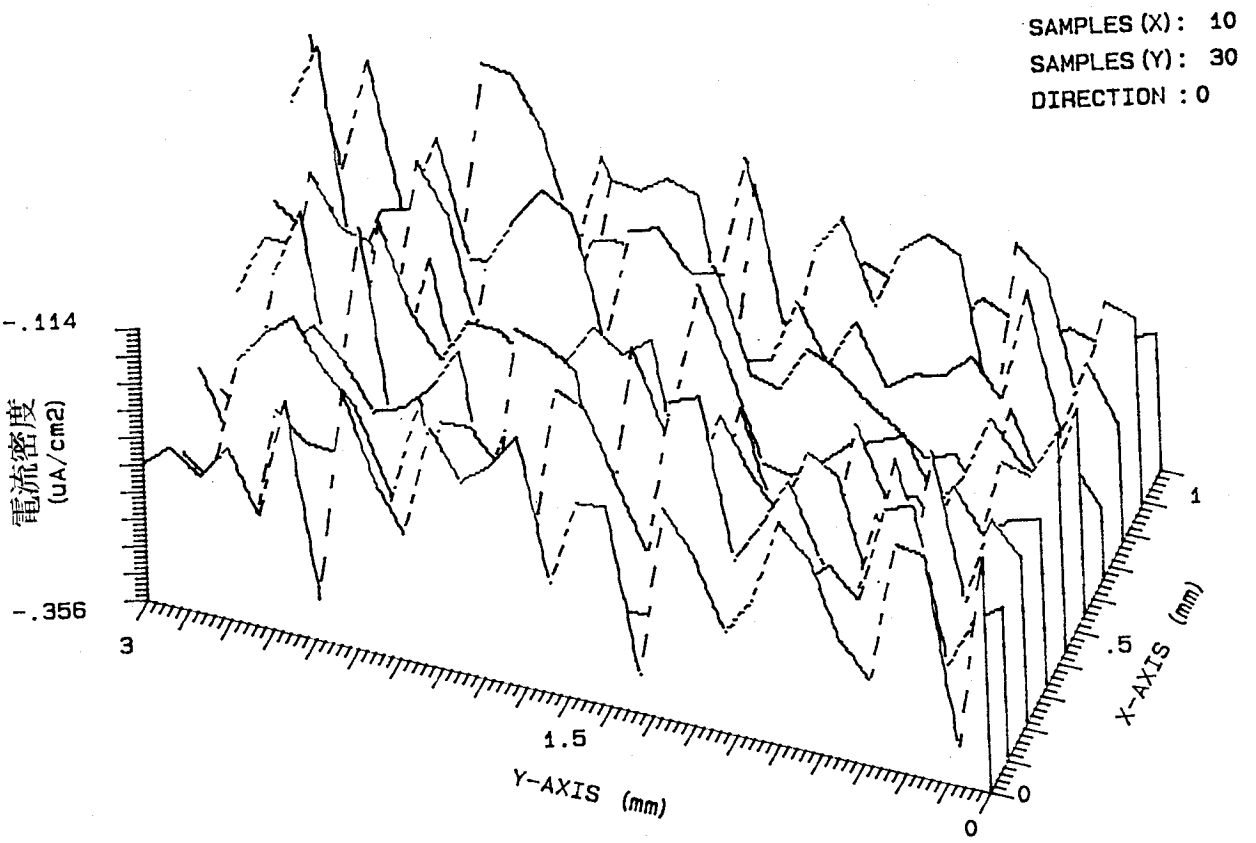


図5．6　ＳＶＥＴによる鳥瞰図（方向0°　８０ニッケル・２０クロム）

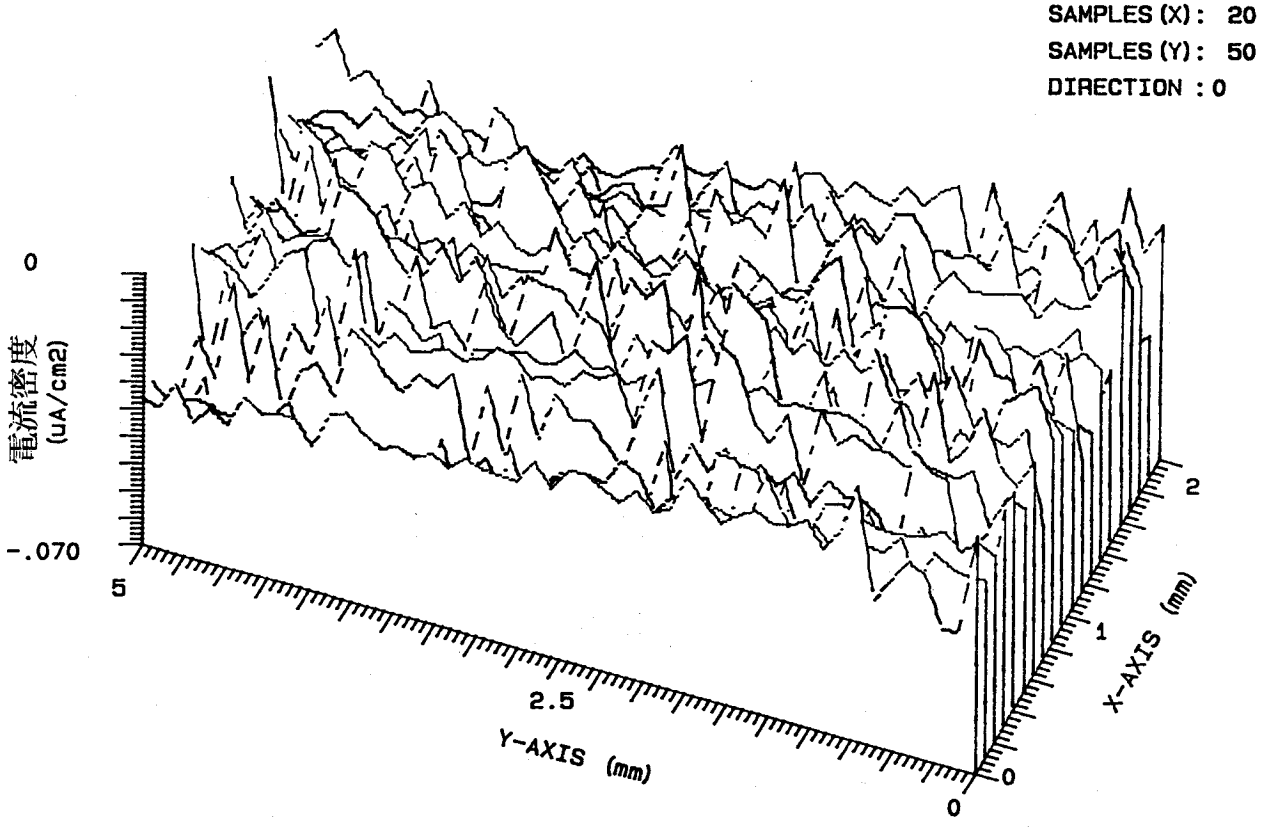
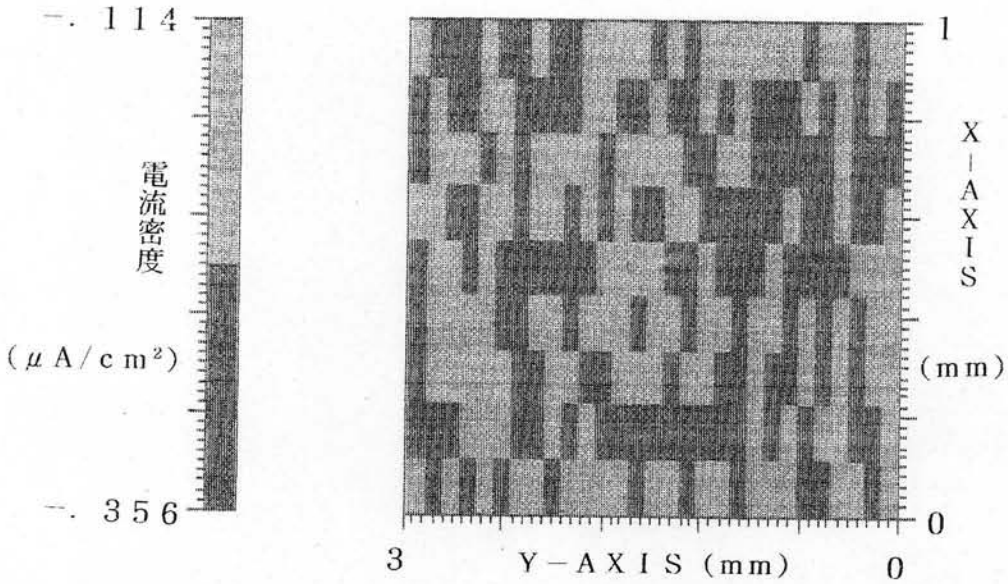
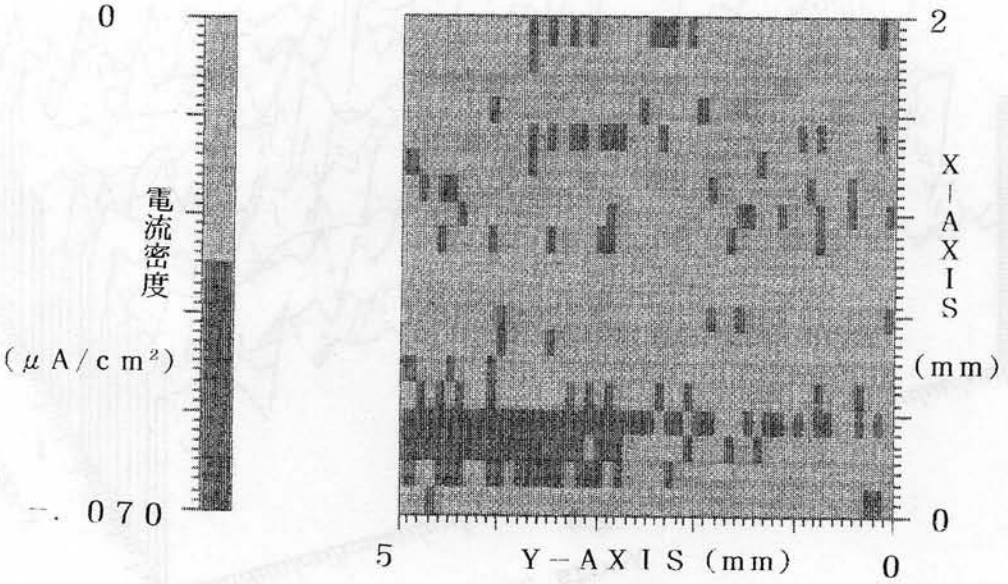


図5．7　ＳＶＥＴによる鳥瞰図（方向0°　５０ニッケル・５０クロム）

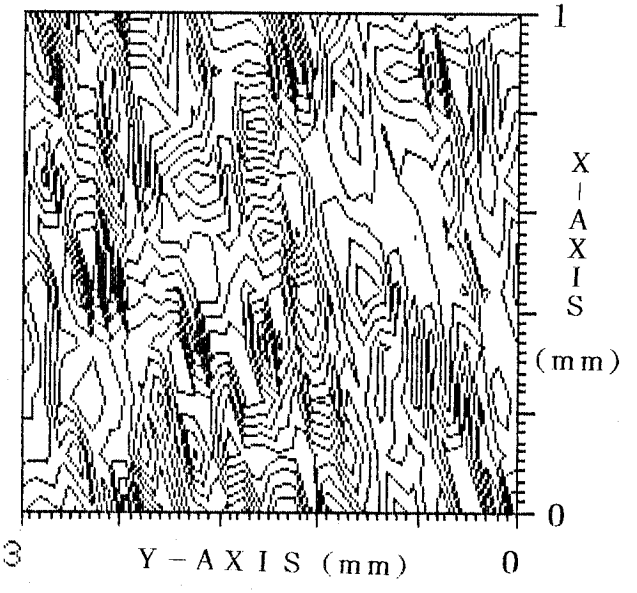


(a) 80ニッケル・20クロム

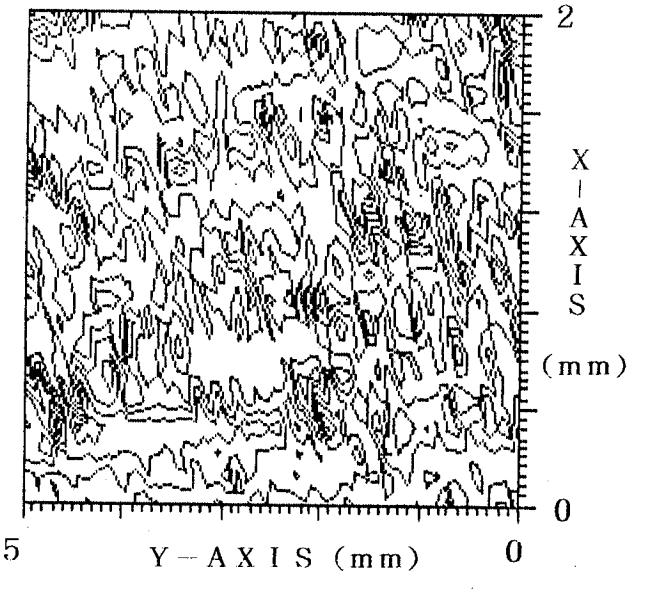


(b) 50ニッケル・50クロム

図5.8 SVETによるトップビュー図 分割数2

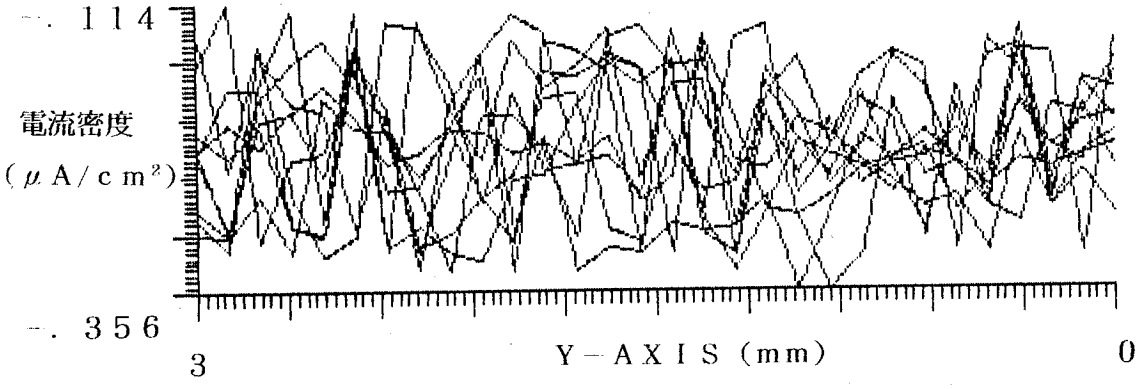


（a）８０ニッケル・２０クロム

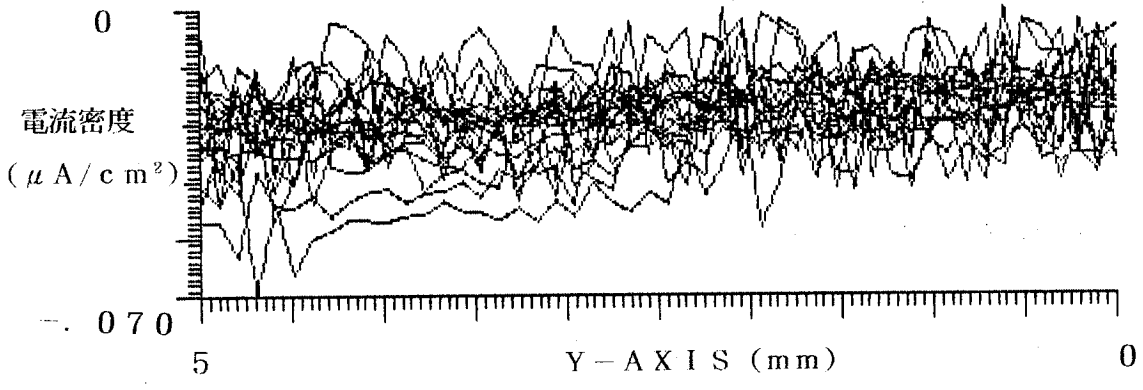


（b）５０ニッケル・５０クロム

図５．９　ＳＶＥＴによる等高線図　分割数８



(a) 80ニッケル・20クロム



(b) 50ニッケル・50クロム

図5．10　SVETによる二次元プロット

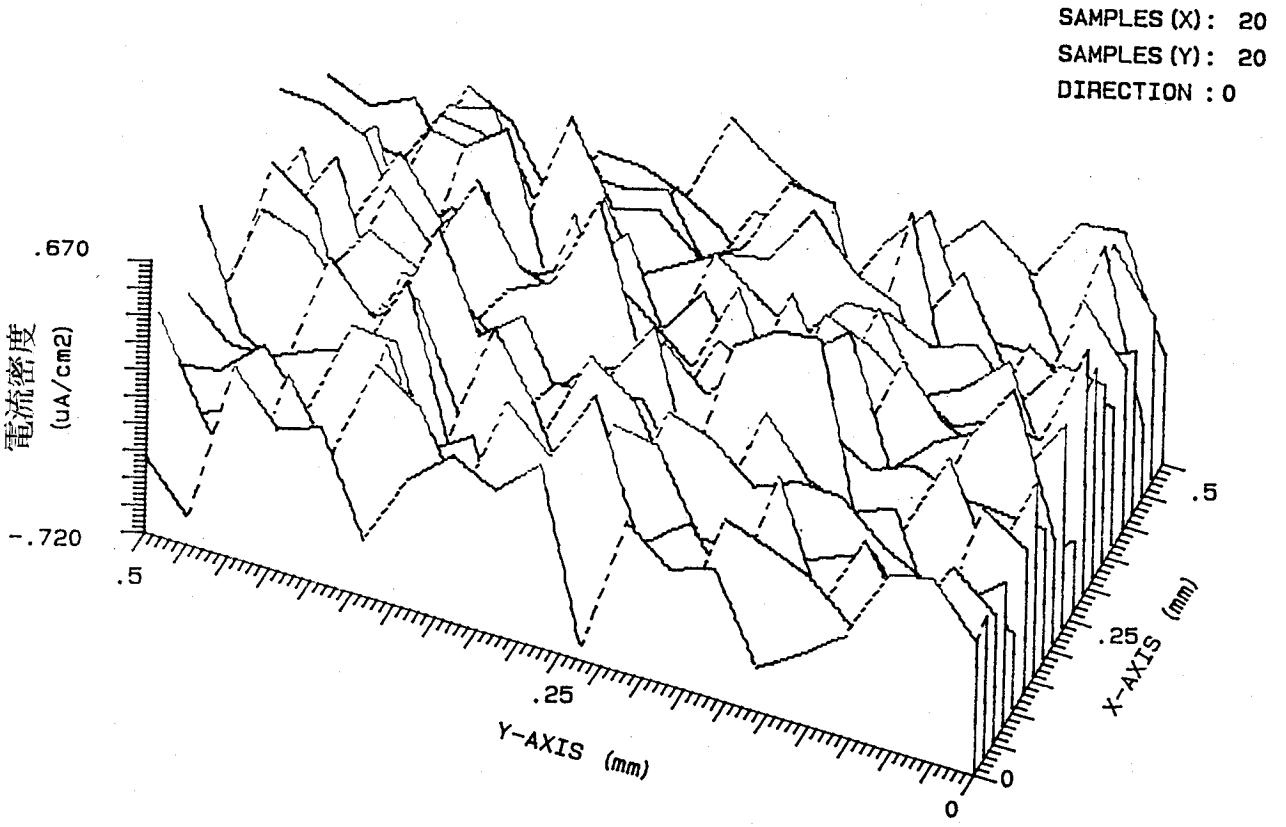


図5．11　ＳＶＥＴによる８０ニッケル・２０クロム合金

プラズマ溶射皮膜の鳥瞰図

（浸漬１６時間後測定）

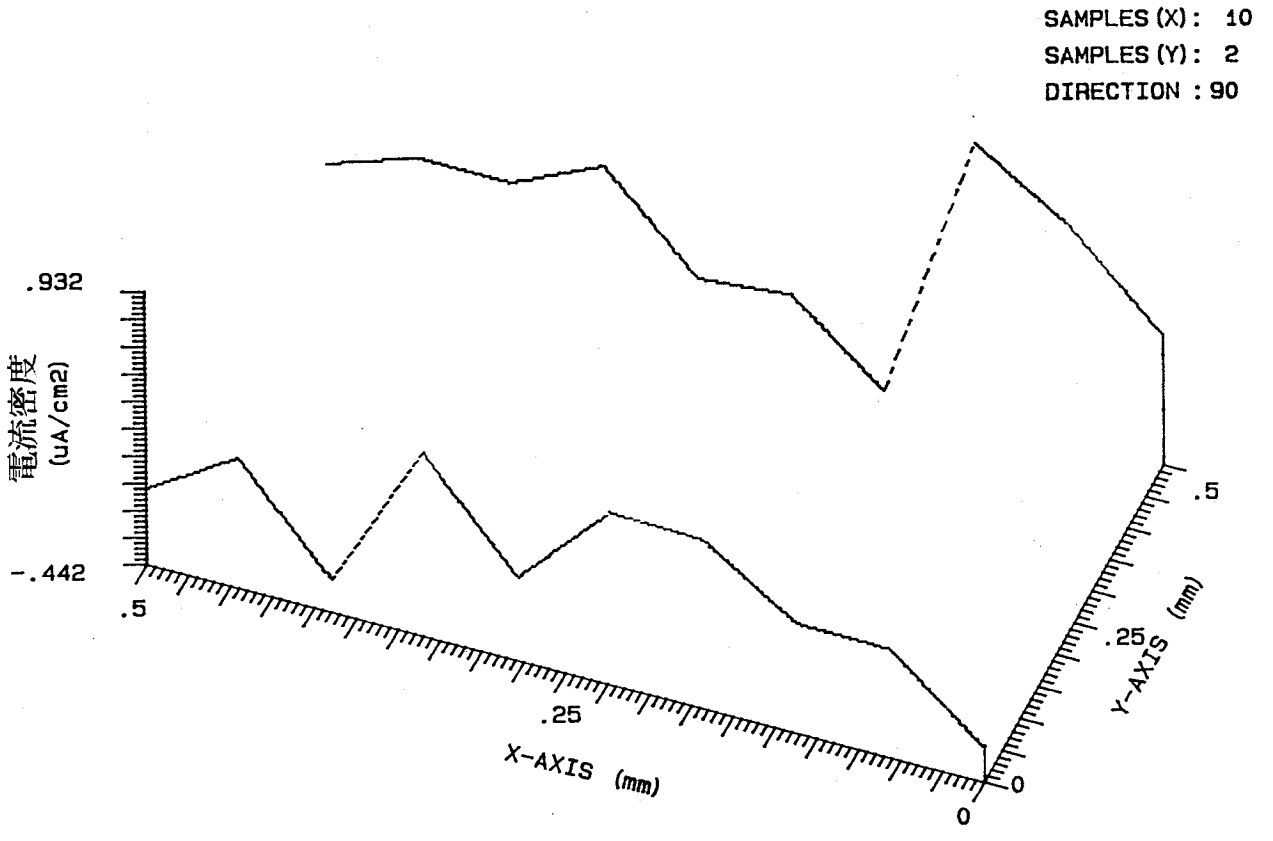


図5．12　ＳＶＥＴによる８０ニッケル・２０クロムプラズマ

合金溶射皮膜の鳥瞰図

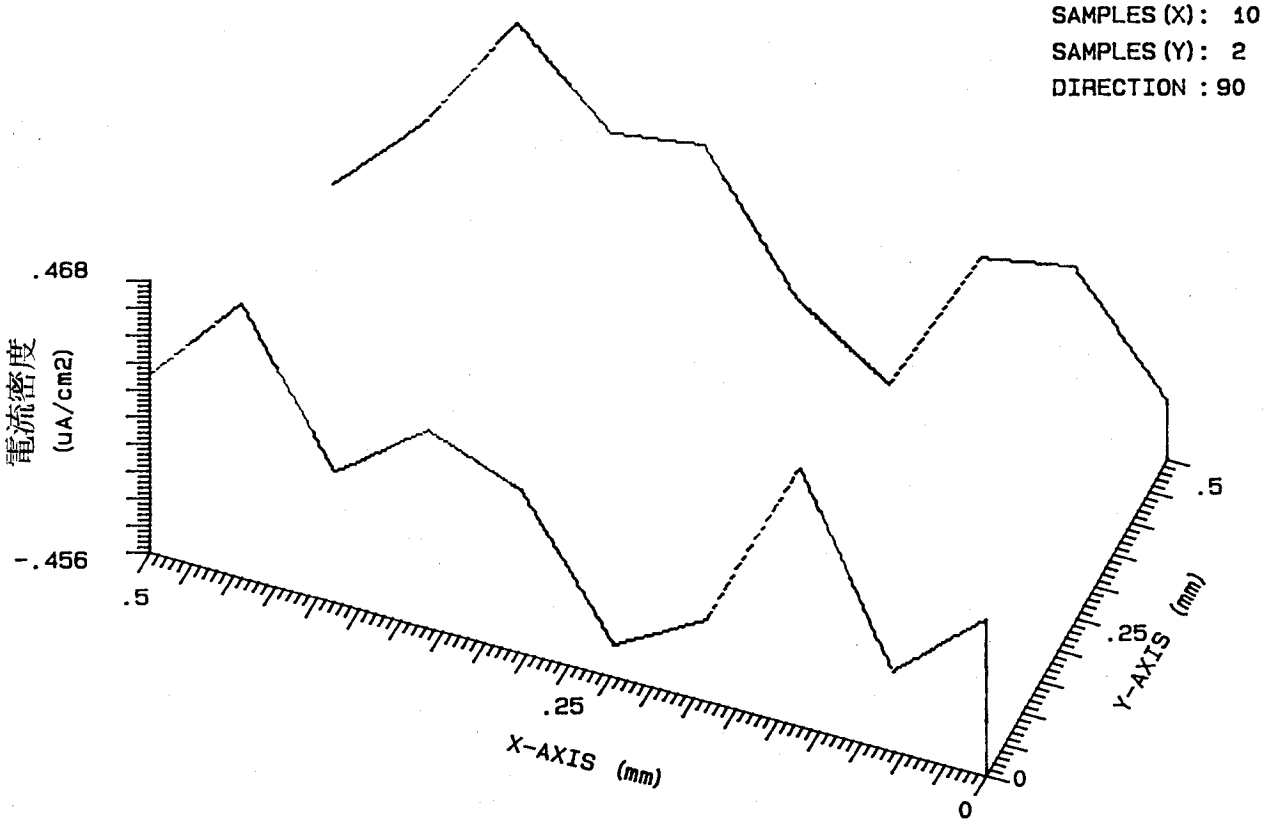
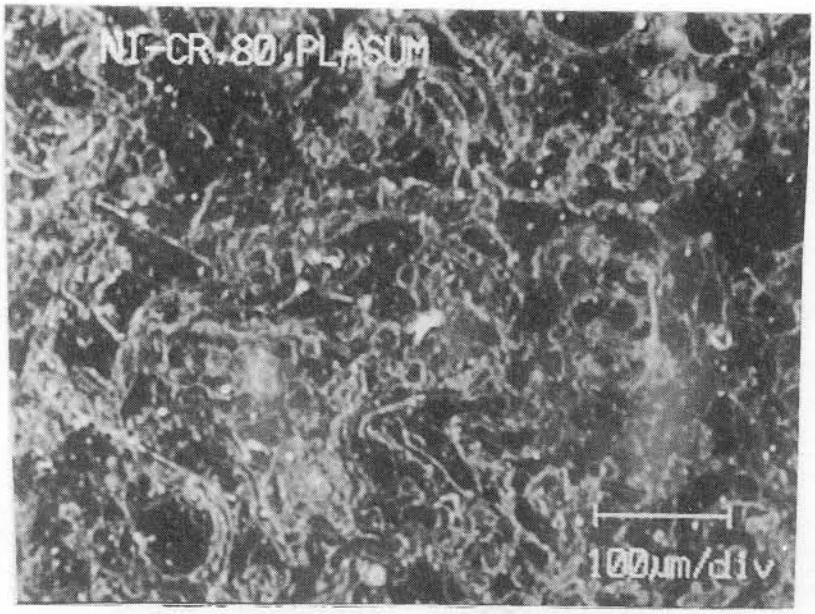
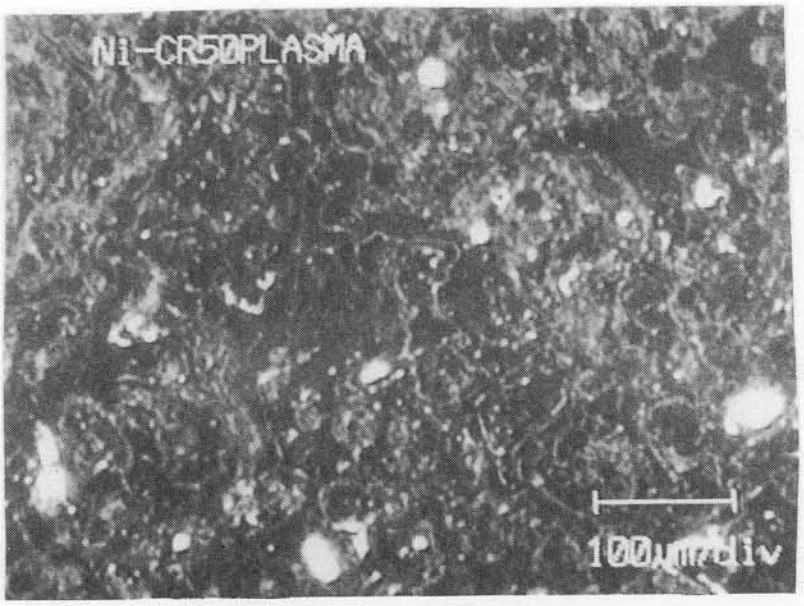


図5．１３　ＳＶＥＴによる５０ニッケル・５０クロム合金

プラズマ溶射皮膜の鳥瞰図



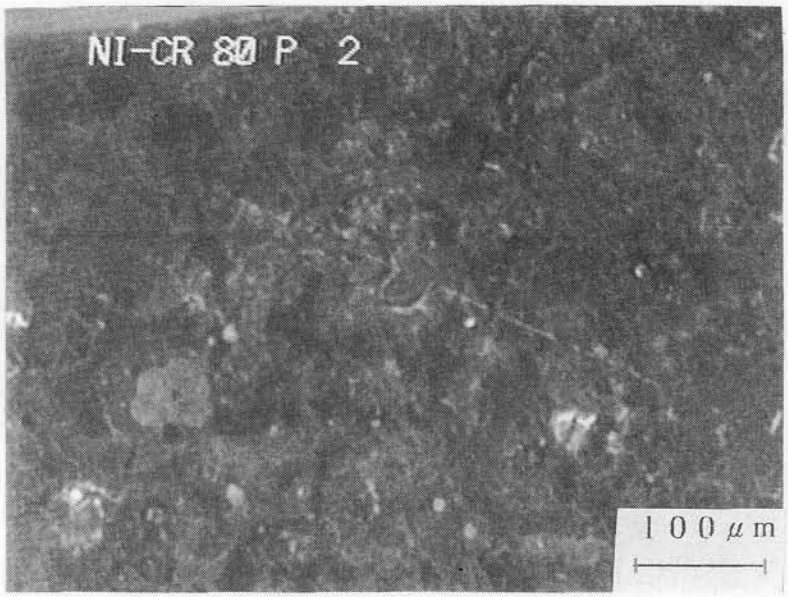
（a）８０ニッケル・２０クロム



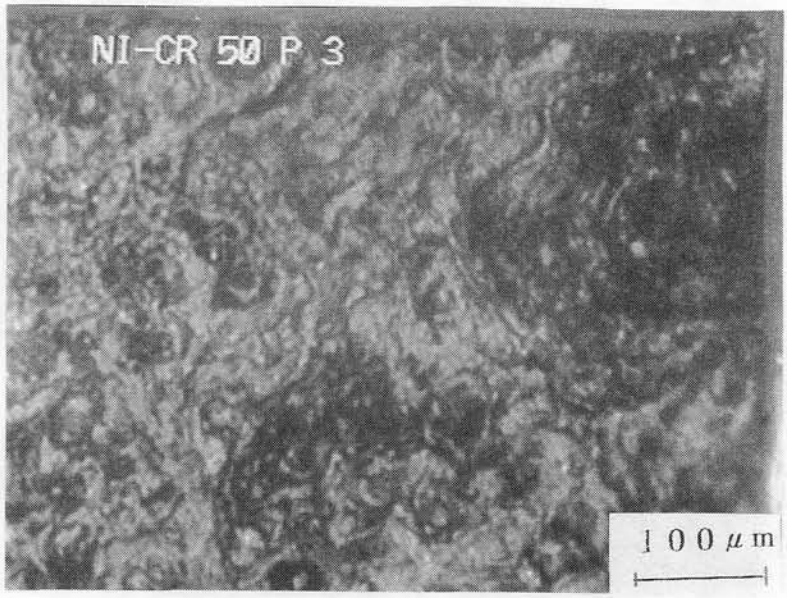
（b）５０ニッケル・５０クロム

図５．１４　ＳＶＥＴ測定中における水溶液中測定直後

溶射皮膜表面観察



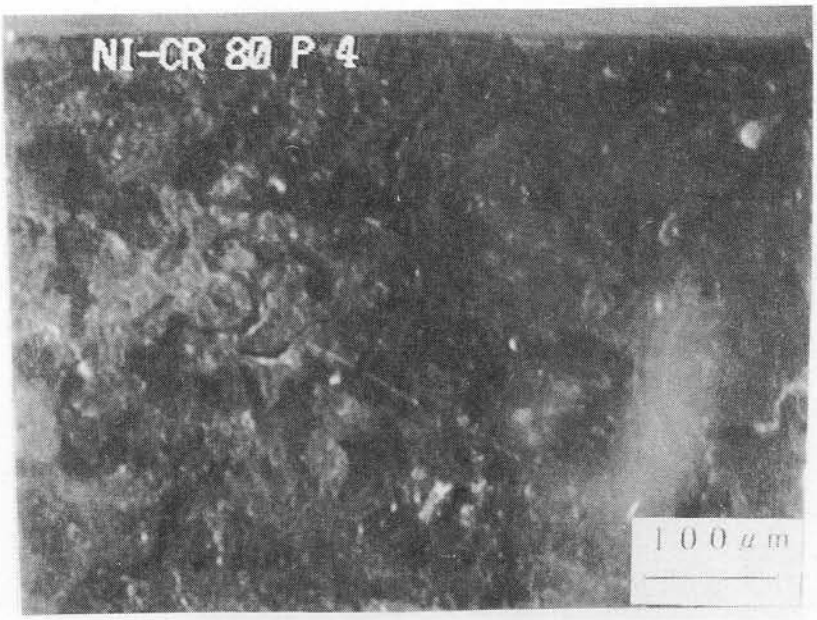
（c）８０ニッケル・２０クロム



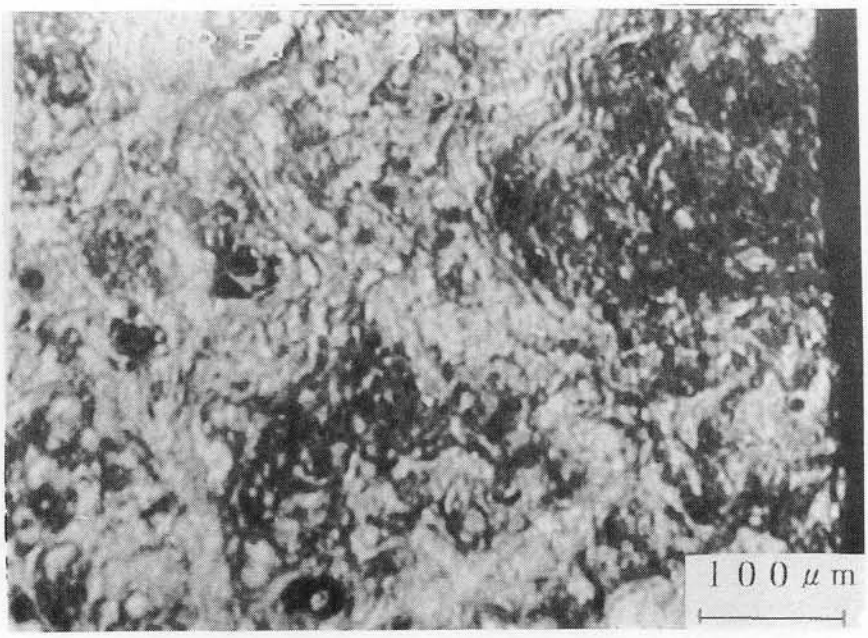
（d）５０ニッケル・５０クロム

図５．１５　ＳＶＥＴ測定時における水溶液中測定５時間後

溶射皮膜表面観察



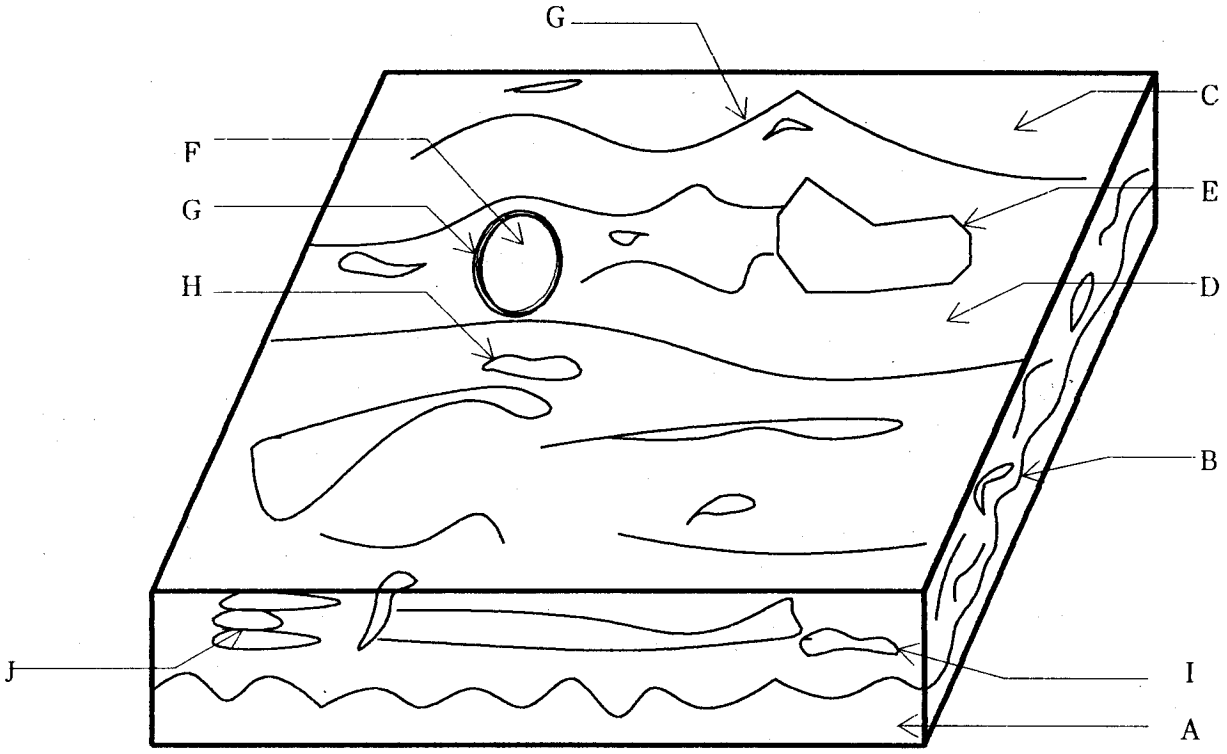
（e）８０ニッケル・２０クロム



（f）５０ニッケル・５０クロム

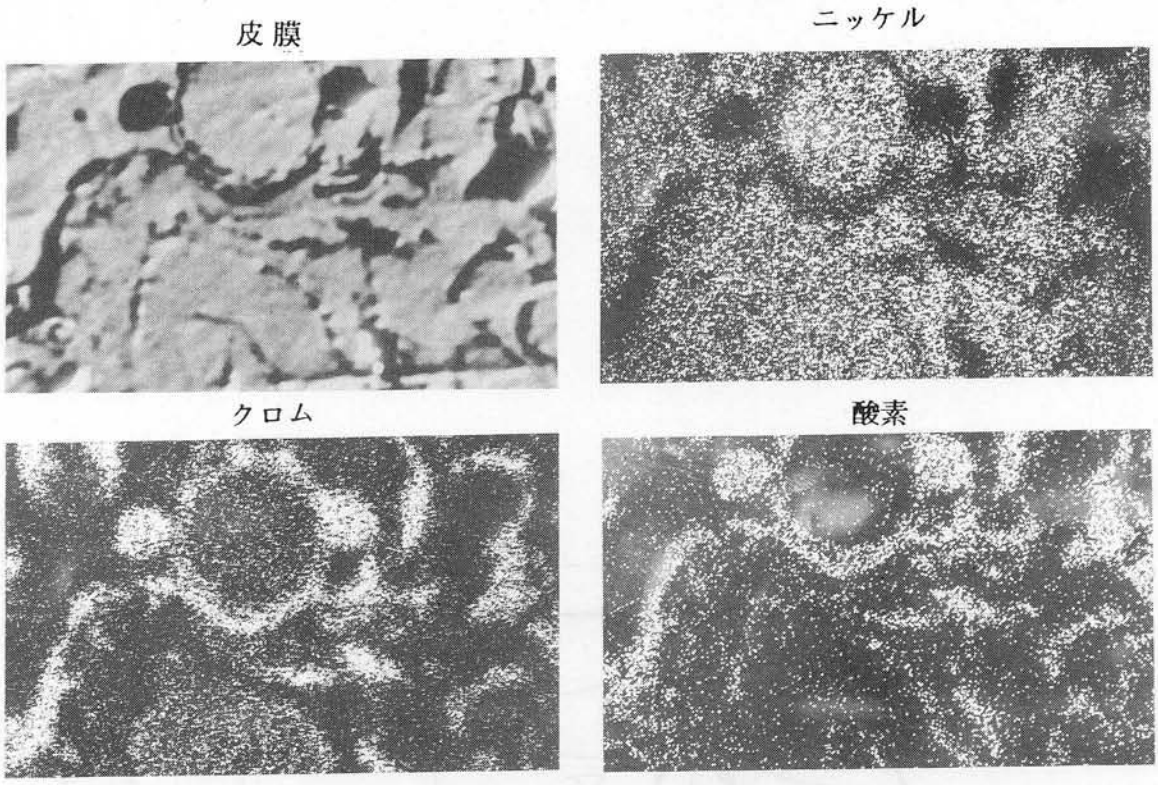
図５．１６　ＳＶＥＴ測定時における水溶液中測定１６時間後

溶射皮膜表面観察

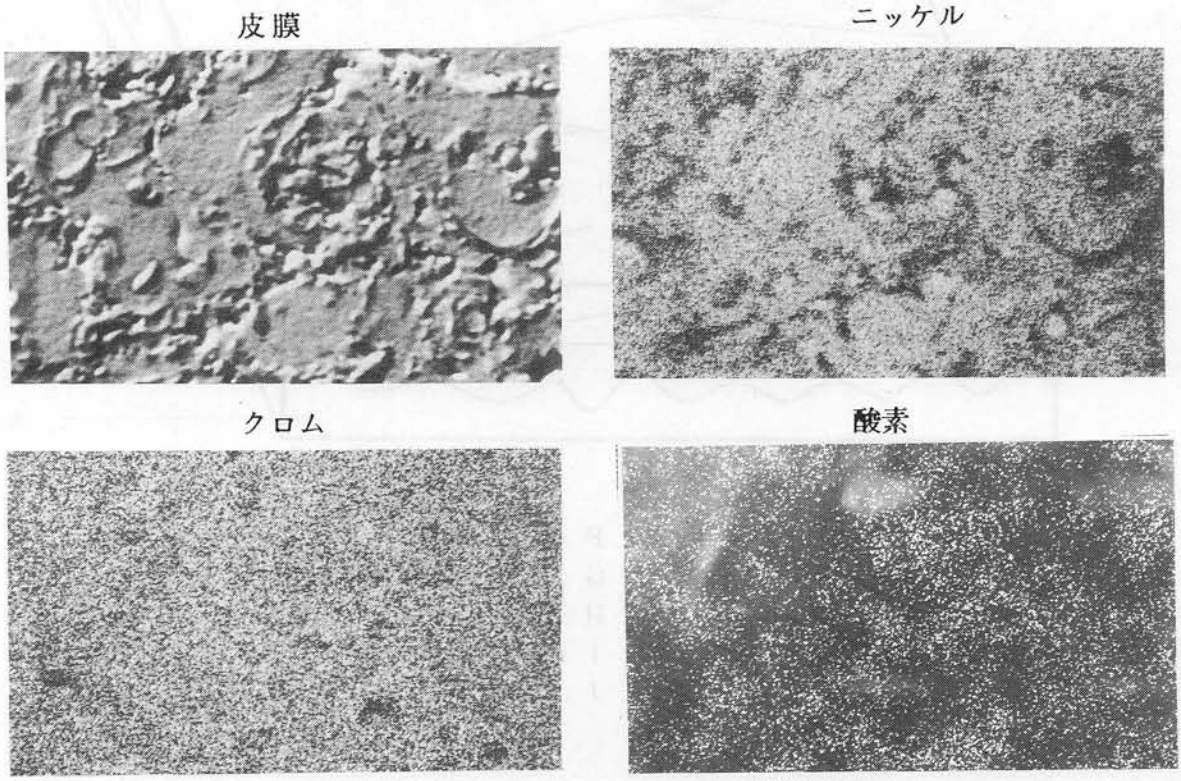


A：素地
B：ブラスト面
C：ニッケル・クロム合金溶射皮膜
D：完全溶融粒子
E：半溶融粒子
F：未熔融粒子
G：酸化物
H：開孔
I：閉ざされた穴
J：粒子と粒子の密着不良

図5．17　ニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜の腐食模式図

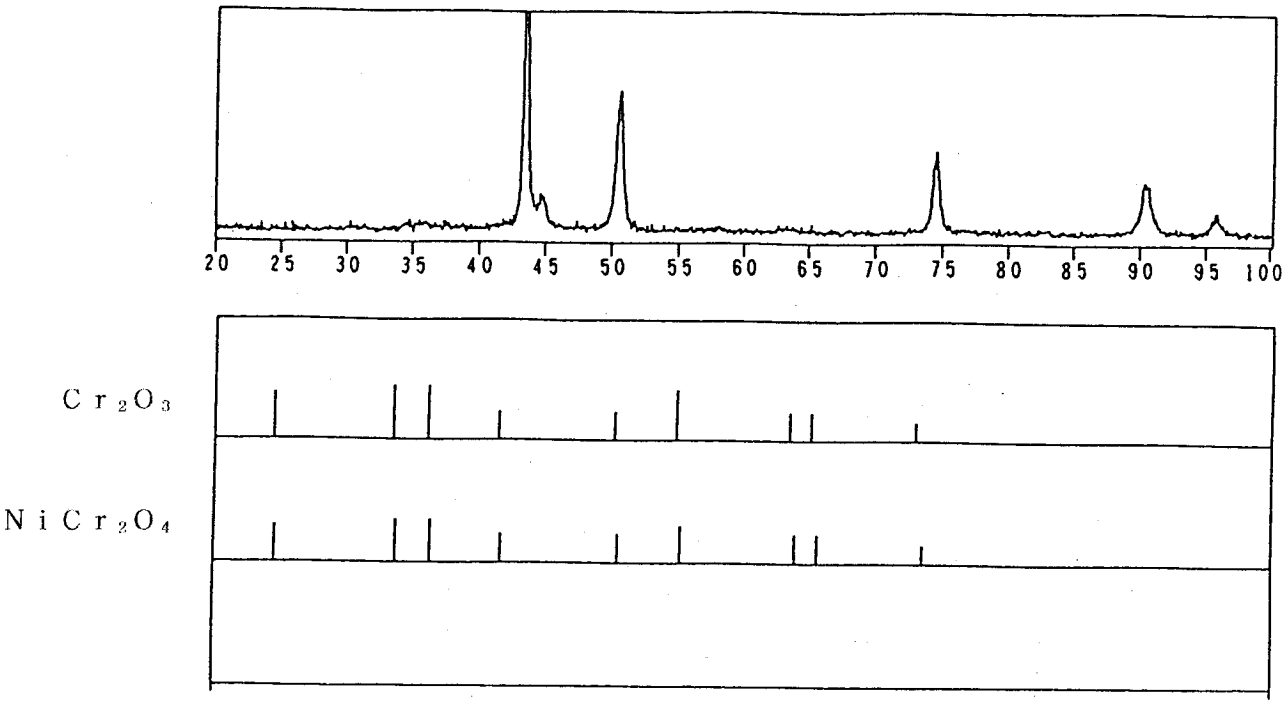


（a）　８０ニッケル・２０クロム溶射皮膜

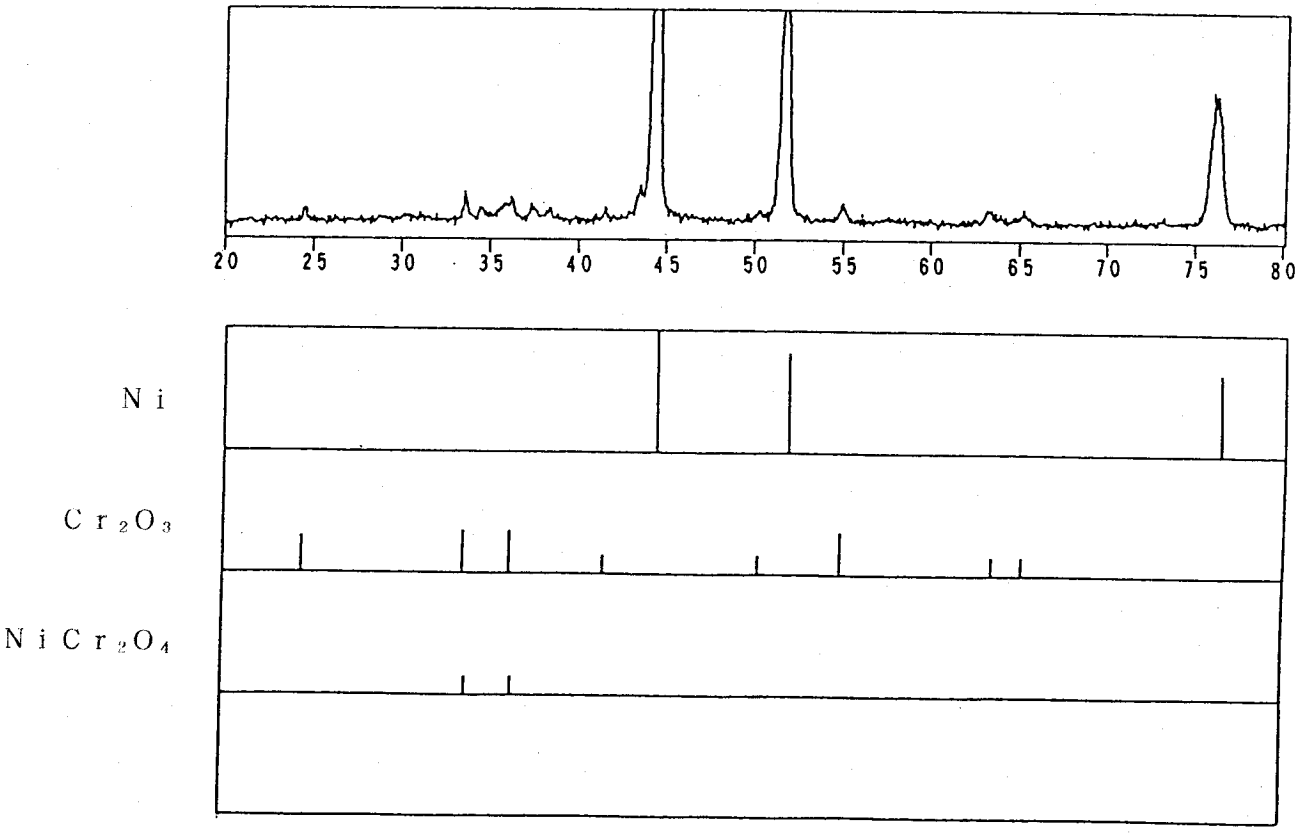


（b）　５０ニッケル・５０クロム溶射皮膜

図5．１８　電子線マイクロアナライザによる元素分析



（a）　８０ニッケル・２０クロム



（b）　５０ニッケル・５０クロム

図５．１９　Ｘ線回折図形

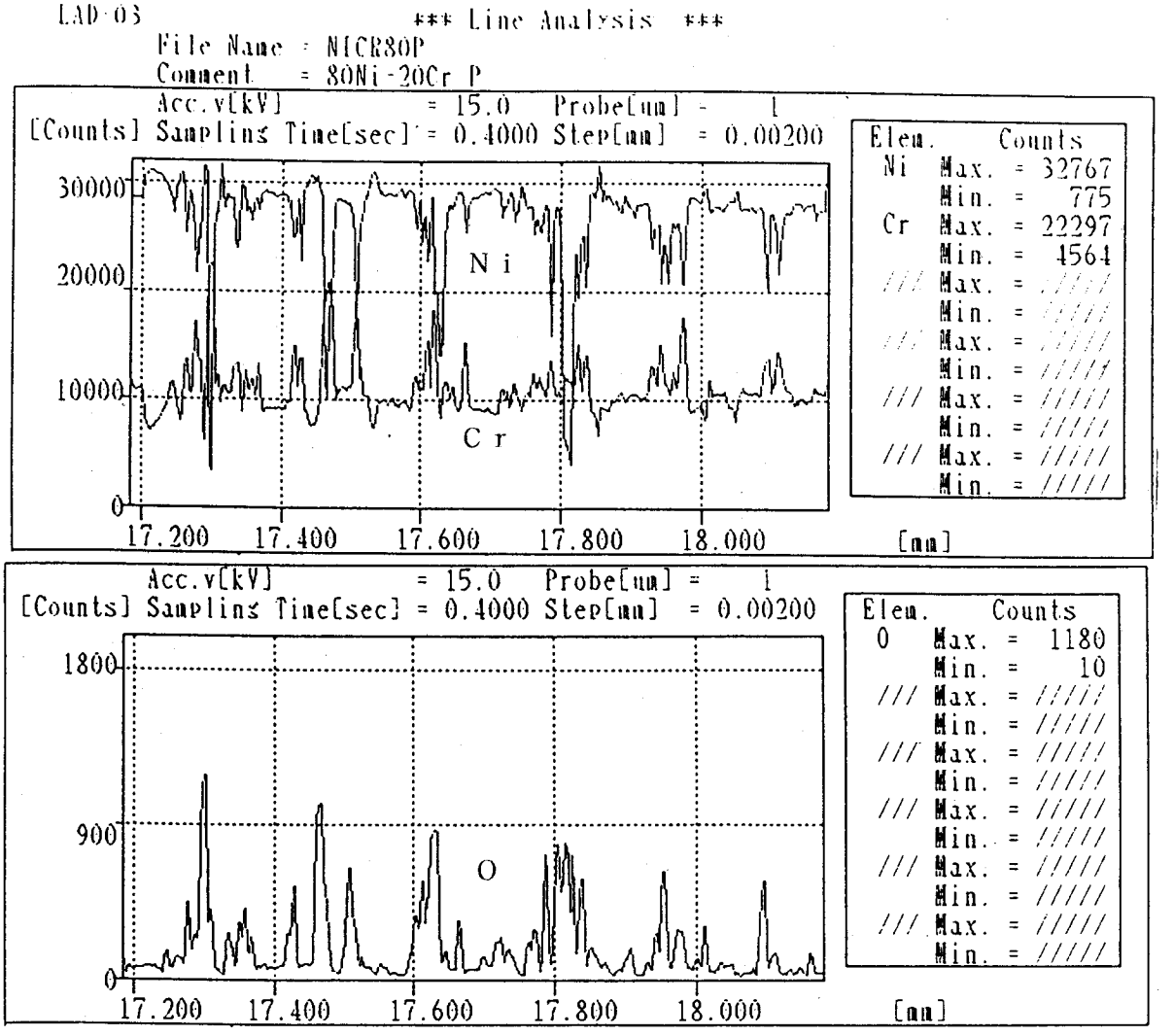


図５．２０　電子線マイクロアナライザによる線分析図形

（８０ニッケル・２０クロム）

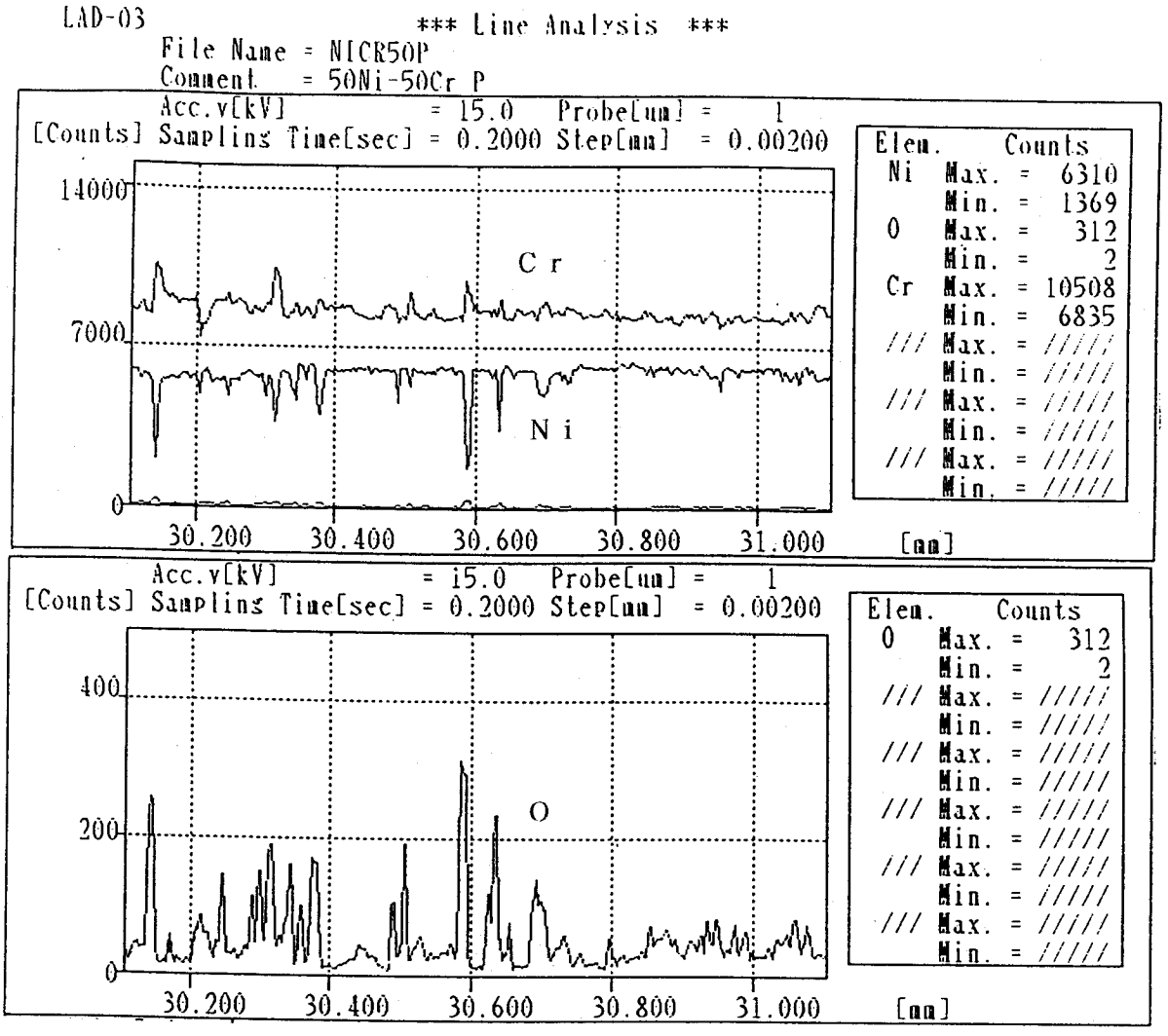
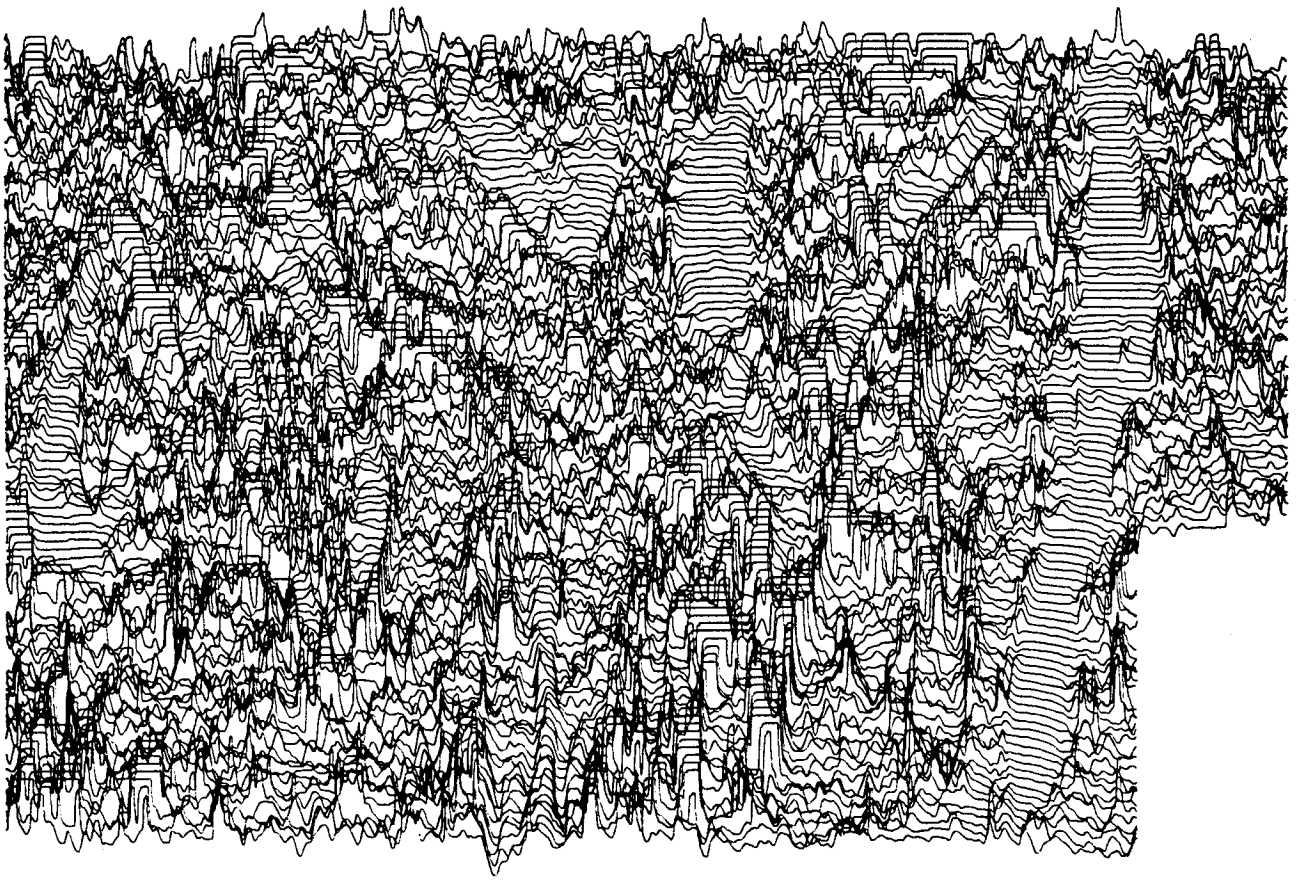


図5．21　電子線マイクロアナライザによる線分析

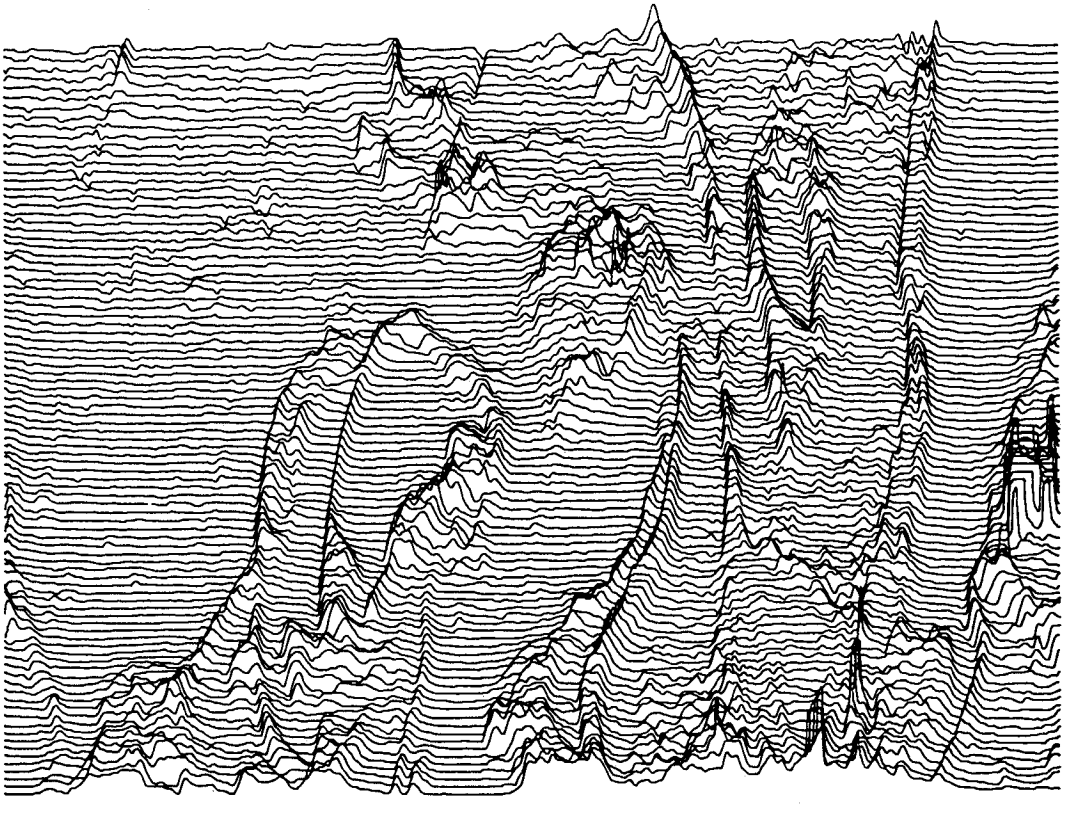
（50ニッケル・50クロム）



X方向：１５０μm

Y方向：　５０μm

図5．２２　ＳＴＭによるスキャン図（８０ニッケル・２０クロム）



X方向：１５０μm

Y方向：　５０μm

図5．２３　ＳＴＭによるスキャン図（５０ニッケル・５０クロム）

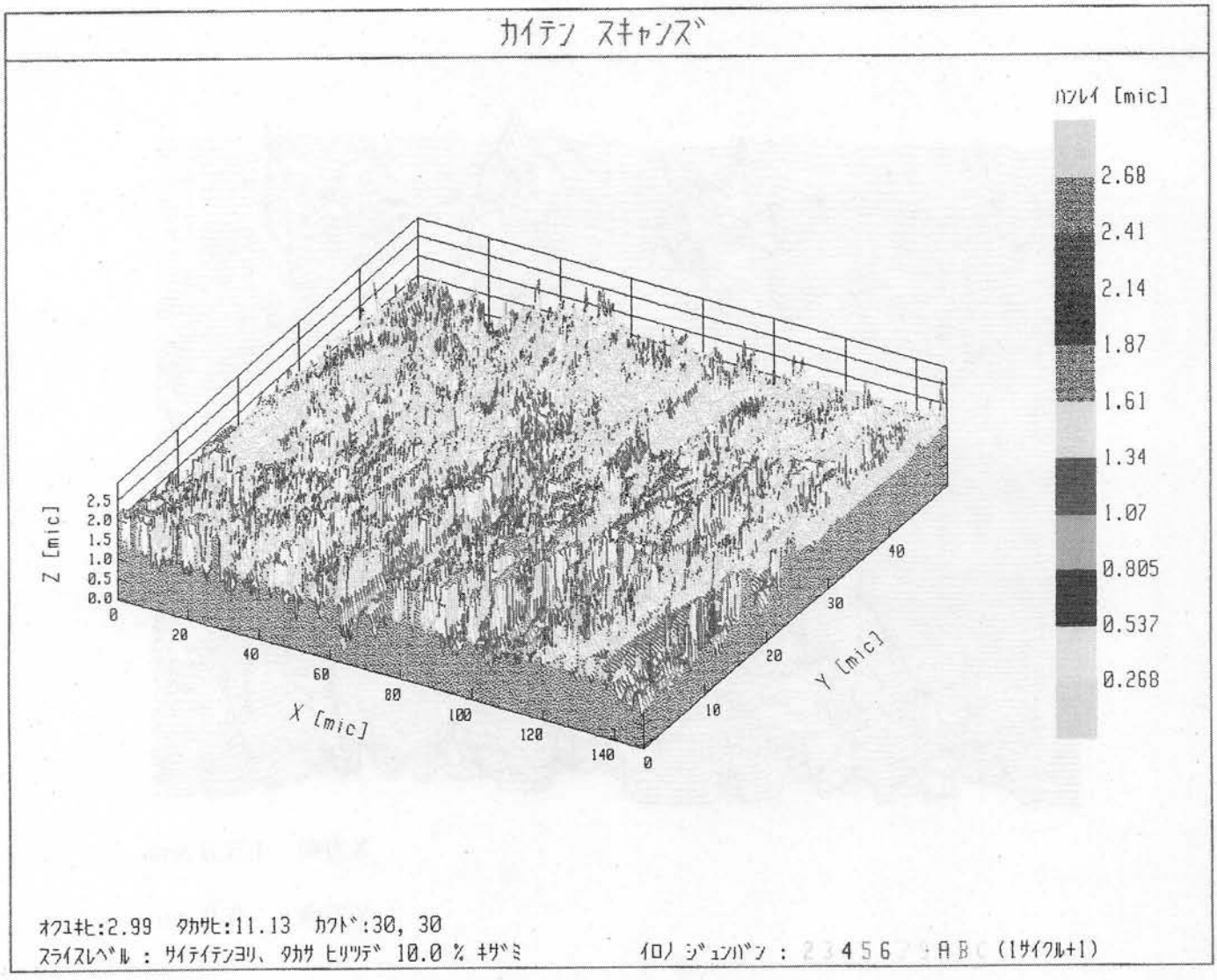


図5．24　ＳＴＭによる鳥瞰図（８０ニッケル・２０クロム）

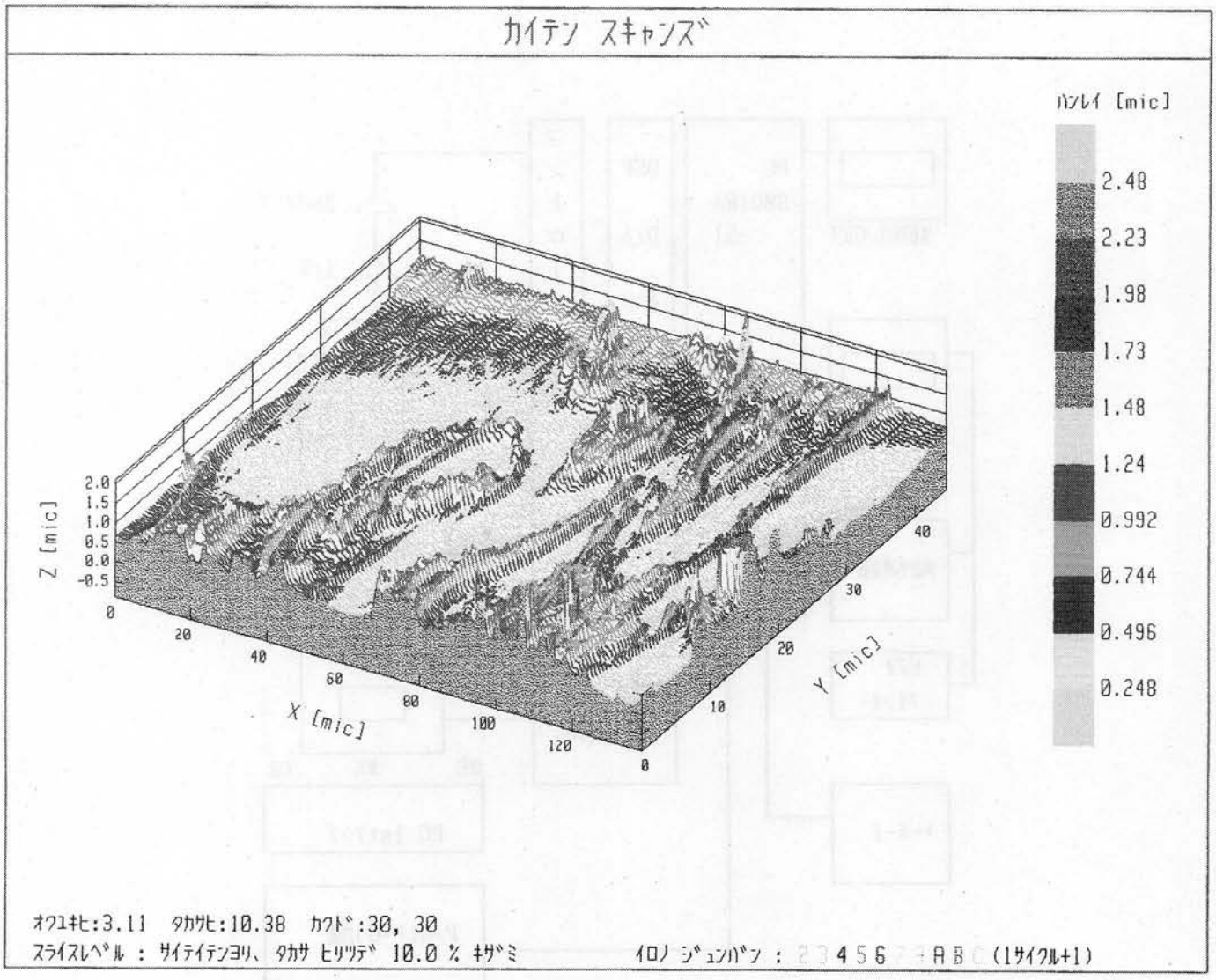


図5．２５　ＳＴＭによる鳥瞰図（５０ニッケル・５０クロム）

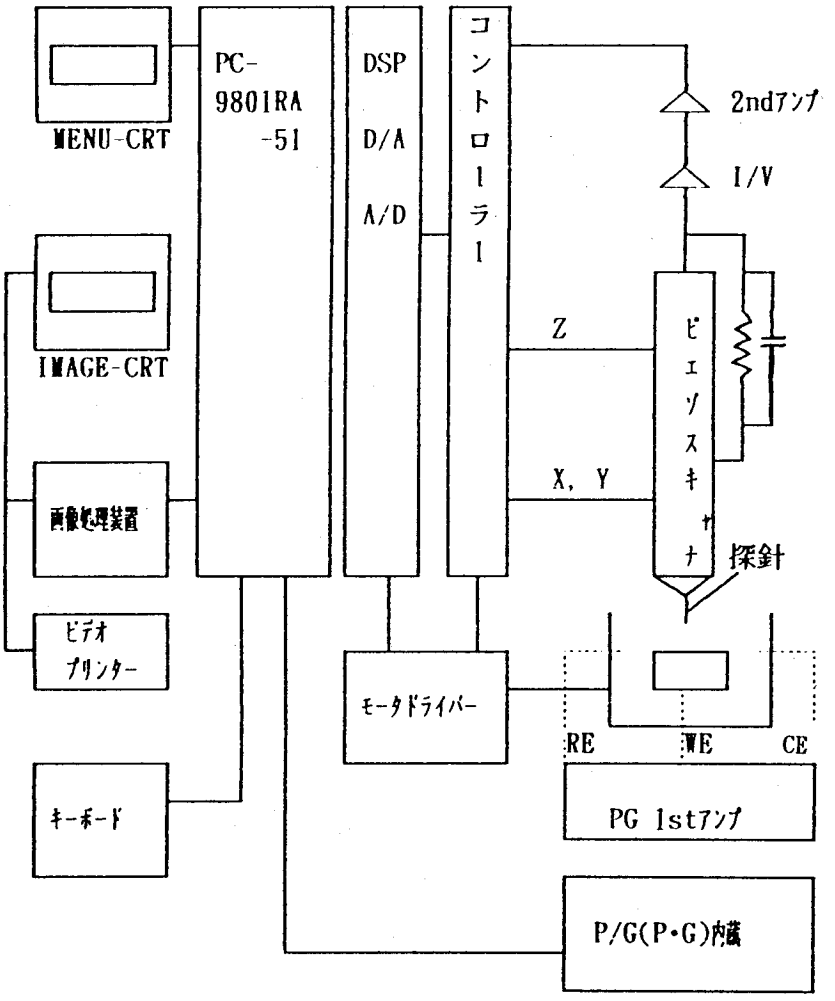


図5．26　ＥＣＳＴＭ装置の構成図

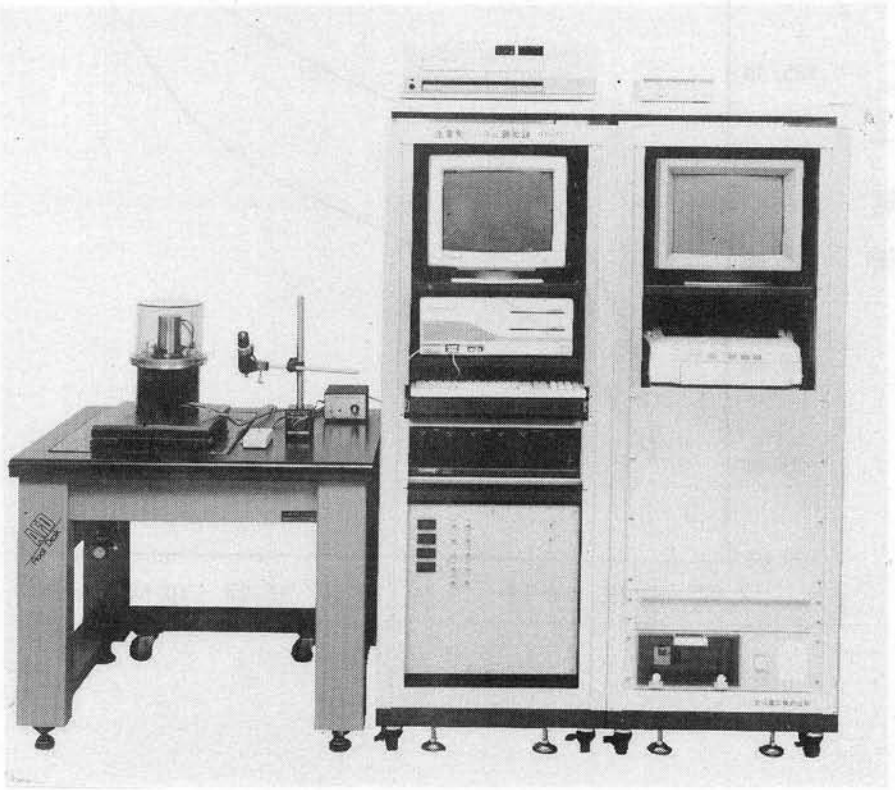


図5．２７　ＥＣＳＴＭ装置の概略

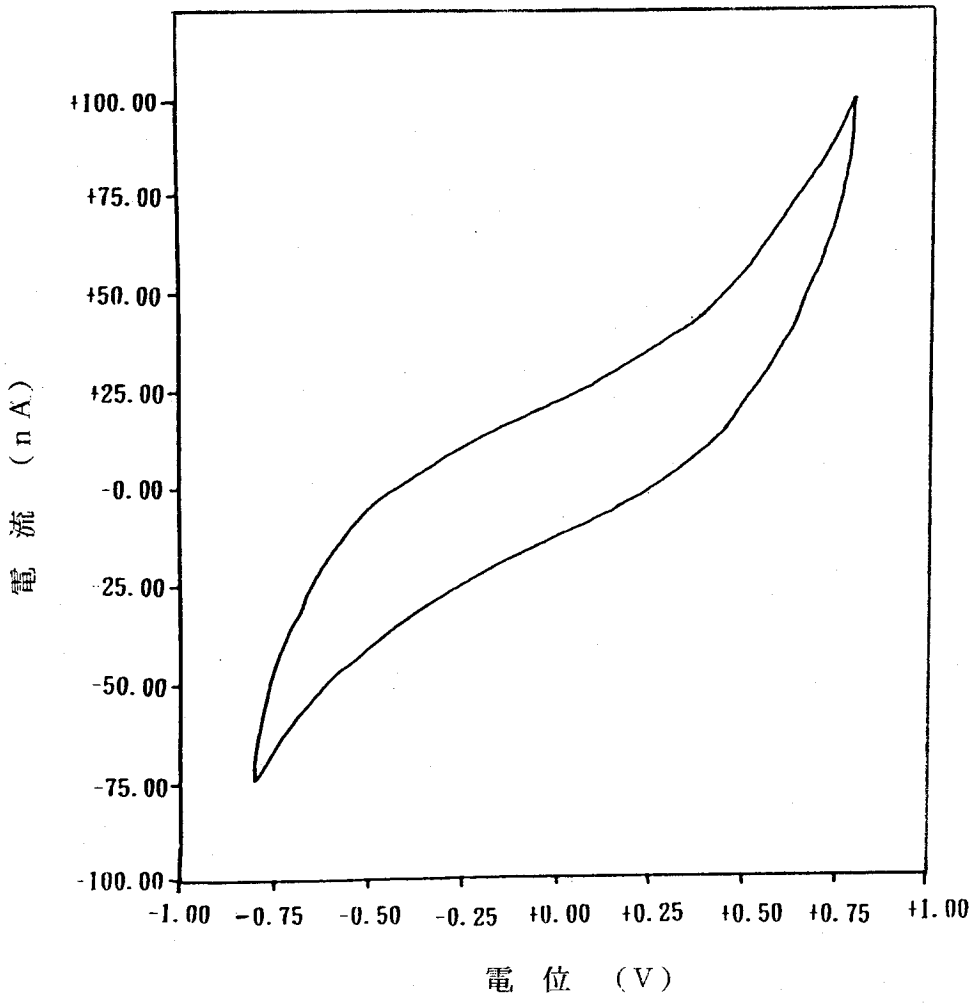


図5．28　ＥＣＳＴＭによる８０ニッケル・２０クロム鋳造体の

電流―電位曲線

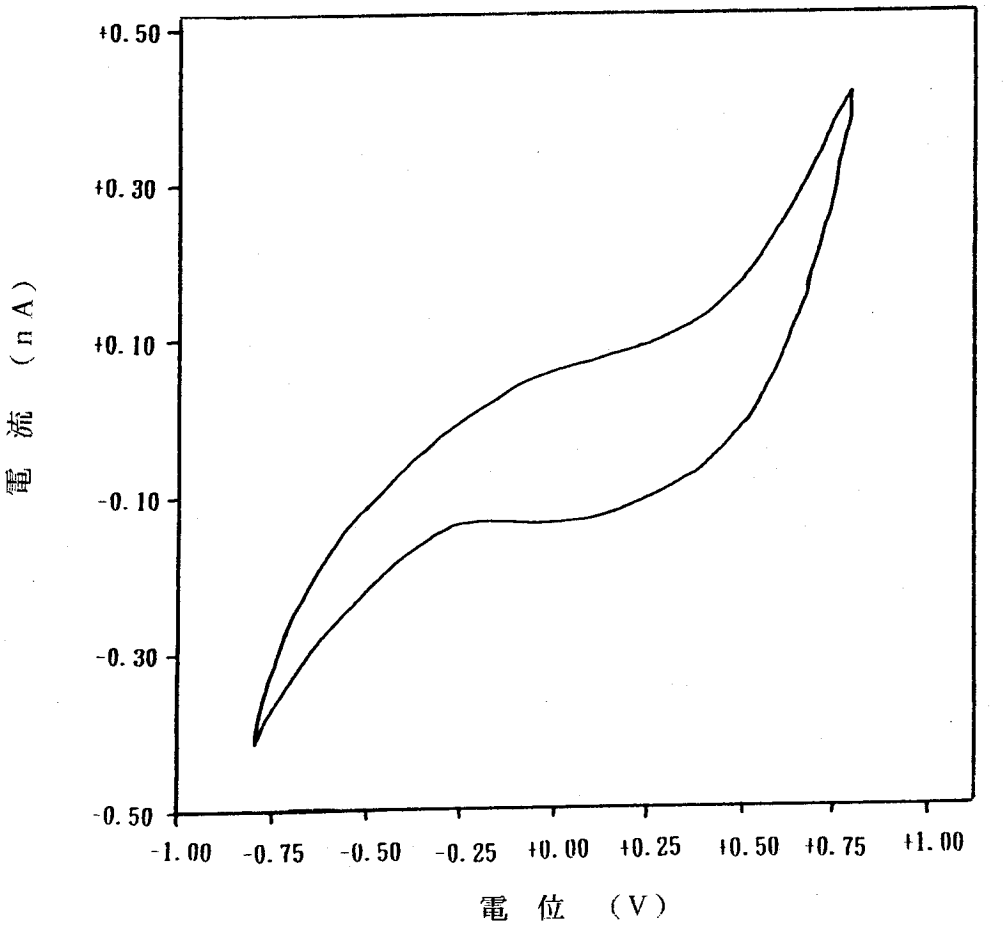


図5．29　ECSTMによる50ニッケル・50クロム鋳造体の

電流－電位曲線

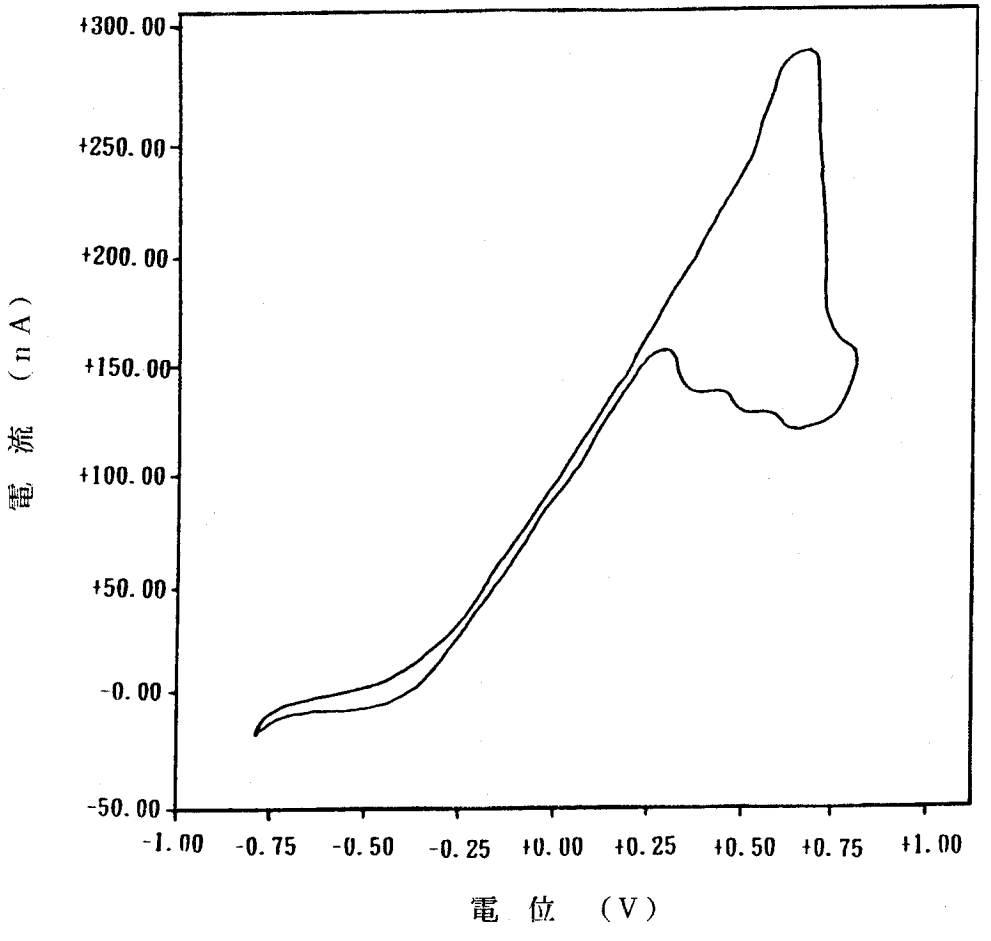


図5．30　ECSTMによる80ニッケル・20クロム合金溶射皮膜の電流－電位曲線

図5．31　ＥＣＳＴＭによる鳥瞰イメージ

（８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜）

図5．32　ＥＣＳＴＭによる鳥瞰イメージ

（５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜）

第６章 ニッケル・クロム合金プラズマ溶射とＲＦプラズマ溶射皮膜の耐食性評価

６．１ 緒言

近年、材料表面に高機能性皮膜を形成するため、新しい成膜法が開発され、各種工業分野に広く応用されている。そのなかで、厚膜を皮膜できる溶射法が多く利用されてきている。溶射装置はプラズマによる高出力、高熱源又はガスによる粒子の飛行速度を高め溶射皮膜を高密度化させる方向で行われている。すなわち、溶射皮膜は溶射材料に近い性質又は無気孔にするためである。しかし、使用目的によっては多孔質の溶射皮膜[1]を必要とする場合もある。多孔質溶射はＲＦプラズマ溶射装置によって形成することが可能となる。

ＲＦプラズマは金属粉末の製造[2]、電磁調理器及び超伝導皮膜形成等[1]に利用されている。ＲＦプラズマ溶射装置[3]として出力３５ｋＷから３００ｋＷ[4]が多く利用されている。また、真空中での溶射皮膜の形成過程[5]あるいは排気中での溶射皮膜の性質[6]を調査したものがある。これらはいずれも出力が大きいＲＦプラズマ装置[7]~[9]を使用している。また、プラズマ溶射法とＲＦプラズマ発生部を利用してセラミックなど高融点材料を成膜し、ガスタービンのタービンブレードの耐熱性、耐食性の向上を目指している[10]。 本研究は耐腐食性皮膜成膜のため出力５ｋＷ及び周波数１３．５６ＭＨｚのＲＦプラスマ溶射装置を設計、製作した。ニッケル・クロム合金粉末材料をこの装置を用いて溶射成膜した。

溶射皮膜の性質は電子線マイクロアナライザ、Ｘ線回折及び耐食性をＳＶＥＴによって評価した。そしてニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜と比較検討した。

６．２　実験方法

図６．１は実験に使用したＲＦ（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）プラズマ溶射装置の構成を示す。３相電力を受電し、高周波電力に変換、プラズマとマッチングを取るための整合回路から構成され電力を供給する高周波コイルがトーチのところについている。ＲＦフレームは石英製のトーチから発生する。トーチの内部にプラズマ発生用の作動ガス（中間ガス）、冷却ガス（外側ガス）のノズルがあり、そして粉末溶射材料を運搬するキャリアガス（中心ガス）ノズルがある。

また、粉末は送給装置によって中心ガスに送られる。プラズマ発生用ガス及びキャリアガスは電磁バルブによってアルゴン及び水素ガスボンベより供給した。また、これらのガスは流量調整器によって流量計で表示し、ＲＦプラズマの溶射条件を調整した。高周波コイルは加熱を防止するために、冷却水循環装置を用いて冷却した。

設計、製作されたＲＦプラズマ溶射装置は出力５ｋＷ及び周波数１３．５６ＭＨｚである。この装置は減圧装置の中に組み込まれたものであり、大気中及び真空中での溶射を可能とする。また、任意のガス雰囲気の形成により、粉末を製造する目的にも適している。本装置の特徴[10][11]は、無電極アーク放電を用いるため、電極物質の汚染がない上、電極の消耗もなく、溶射ガンの構造も簡単である。また、無電極のために、酸化性還元性などあらゆるガスを熱プラズマにすることが可能となる。このため、各種機能性溶射皮膜を成膜することができ、大きなプラズマフレームも得られる。溶射粒子の速度が遅いため、多孔質皮膜も作ることができる。また、プラズマ音が静かであり、しかも、プラズマフレーム温度の使い分けができるなど特徴を有している。図６．２はプラズマが発生している状態を示す。溶射皮膜は第４章と同じ８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金粉末材料を鋼板に溶射し溶射皮膜を成膜した。比較のためのプラズマ溶射皮膜については第４章で作成した試験片を使用した。この両装置によって作られた溶射皮

膜を表面元素分析、定性分析、X線回折によって比較評価した。

耐食性の評価[12]はＳＶＥＴを用いて微小電極を溶射皮膜表面を走査させ、局部的電位または腐食電流密度を測定して行なった。測定条件は５％硫酸溶液、電極は白金及び不感電極としてＡｇ／ＡｇＣｌ電極を使用した。測定中の溶射表面と微小電極先端との間隔は１００μｍ、振動子振幅１０μｍ及び振動周波数８０Ｈｚとした。

６．３　実験結果及び考察

６．３．１　溶射皮膜の組織観察

図６．３は８０ニッケル・２０クロムの電子線マイクロアナライザーによる元素分析の結果を示す。以下ＤＣプラズマ溶射皮膜をＤＣＰＣ、ＲＦプラズマ溶射皮膜ＲＦＰＣと呼ぶ。８０ニッケル・２０クロムの場合ＤＣＰＣと、ＲＦＰＣとを比較するとＤＣＰＣは溶射皮膜中に未溶融状態のものが混在しており、この状態は元素分析によって明確にされた。ＲＦＰＣにおいてはニッケル及びクロム元素は溶射皮膜中に均一に分布しており、酸素量も少ないことが確認された。図６．４は５０ニッケル・５０クロムの場合であり、ＲＦＰＣは、８０ニッケル・２０クロムより元素が均一に分布している。しかし、溶射皮膜中に多孔層の形成が認められる。この結果より、ＲＦＰＣはニッケル・クロム元素が均一に分布していることがわかった。また酸素は顕著に少ないことが認められる。この理由は、ＲＦプラズマトーチを通過する粒子の速度が遅い[13]ことから、滞留時間が長いため、均一な粒子が形成されると同時にガスフレームのガスシールド効果によって外側の酸素の拡散進入が遅かったものと考えられる。

Ｘ線回折結果はＤＣＰＣ及びＲＦＰＣにCr_2O_3及び$NiCr_2O_4$の酸化物が形成されていることを示している。

図6．5は80ニッケル・20クロム及び図6．6は50ニッケル・50クロム合金溶射皮膜の定性分析結果を示す。80ニッケル・20クロム及び50ニッケル・50クロム溶射材料について分析した結果RFPCにはニッケル元素の変化は認められない。しかし、クロム元素の減少はみとめられた。また、DCPCはRFPCと同様な傾向を示し、定量分析は定性分析と同様な傾向を示した。ニッケル・クロム溶射粉末がRFプラズマフレーム中で完全溶融した均一な相であればクロム元素量の減少は少ない。しかし、粉末の一部が加熱された未溶融粒子として皮膜層に残るとき多孔層中にクロム酸化物が生成される。したがって、クロム元素は酸素の影響を受け減少したと考えられる。

6．3．2　溶射皮膜の耐食性評価

図6．7はRFPC80ニッケル・20クロム合金溶射皮膜及び図6．8はRFPC50ニッケル・50クロム合金溶射皮膜のSVETによる鳥瞰図を示す。いずれの場合においても腐食電流の変化は生じている。この現象についてはDCPCの場合とと同様の考察を加えることが出来る。RFPCにおいても、ニッケル及びクロム層間に局部的な電位差が生じ局部腐食が進行している。また、表面から侵入したイオンによって活性な隙間面が腐食するがDCPCと比較して少ないことがわかる。

80ニッケル・20クロムRFPCは50ニッケル・50クロムRFPCより電流密度が大きい値を示した。

図6．9の（a）80ニッケル・20クロム及び（b）50ニッケル・50クロムは図6．7、図6．8より測定した電流密度と軸方向の関係を等高線図で示した。電流密度の不規則な変化が示される。溶射皮膜表面は不均一性の粒子を持っている。また、多孔状であるため粒子と粒子間に発生する電流密度の高低が顕著に現われている。すなわち、溶射

表面では電気化学的に皮膜の損傷、再不働態化を繰り返し、ピットとして成長していると考えられる。

６．４　結言

ＲＦプラズマ溶射装置を製作した。この装置によって形成した８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜の性質について検討した。その結果次の知見を得られた。

（１）ＤＣプラズマ溶射皮膜におけるニッケル、クロム元素は一様に分布し、酸素量は少なくなることがわかった。

（２）ＲＦプラズマ溶射皮膜ではニッケル・クロム合金溶射材料に近い元素組成が得られた。

（３）ＲＦプラズマ溶射皮膜を走査振動電極法により検討した結果、腐食電流密度の大きな不均一性が認められた。５０ニッケル・５０クロム溶射皮膜は８０ニッケル・２０クロム溶射皮膜よりも腐食電流密度は小さいことがわかった。

（４）ＲＦプラズマ溶射皮膜はプラズマ溶射より耐食性評価の結果、優れた成膜を与えることが判明した。

参考文献

(1) M. Magome, S. Ogawa, J. C. Bian, T. Shinkwa and E. Fujiwara: 12th, International Thermal Spraying Conference(London), (1989, June), 32.

(2) 明石和夫：溶融塩，２１（１９７８），３５.

(3) J. Jurewicz, R. Kaczmarek and I. Boulos: proc. 7th Int'l Symp Plasma Chem, (1985), 12.

(4) P. H. Dundas and M. L. Thorp: Chem, Eng, Prog. 66, (1970), 57.

(5) K. Takeuchi, T. Okata, T. Yoshida and K. Akashi: J. Japan Inst Metals, 52, (1988), 711.

(6) J. Jurewicz: 7th, Int. pl chem, (1987).

(7) J. Hao, X. W. Mang, R. L. Snyder: Thermal Spray Coatings, ASM International, (1992), 509.

(8) X. L. Jiang, X. B. Fan, Gitzliofer, M. F. Boulous: Thermal Spray coatings, ASM International, (1992), 39.

(9) X. W. Mang R. Kudsia, J. Lon, J. Hao, R. L. Snyder: Thermal Spray Coatings, ASM International, (1992), 567.

(10) 新技術事業団報告，（１９９１），５６６.

(11) 馬込正勝：溶接技術；６（１９９０）．８０.

(12) M. Magome, K. Kawarada and S. Ogawa: 13th International Thermal Spraying Conference(Orland), (1992), 111.

(13) 竹内順，岡田知久，吉田豊信，明石和夫：日本金属学会誌，５２（１９８８），７１２.

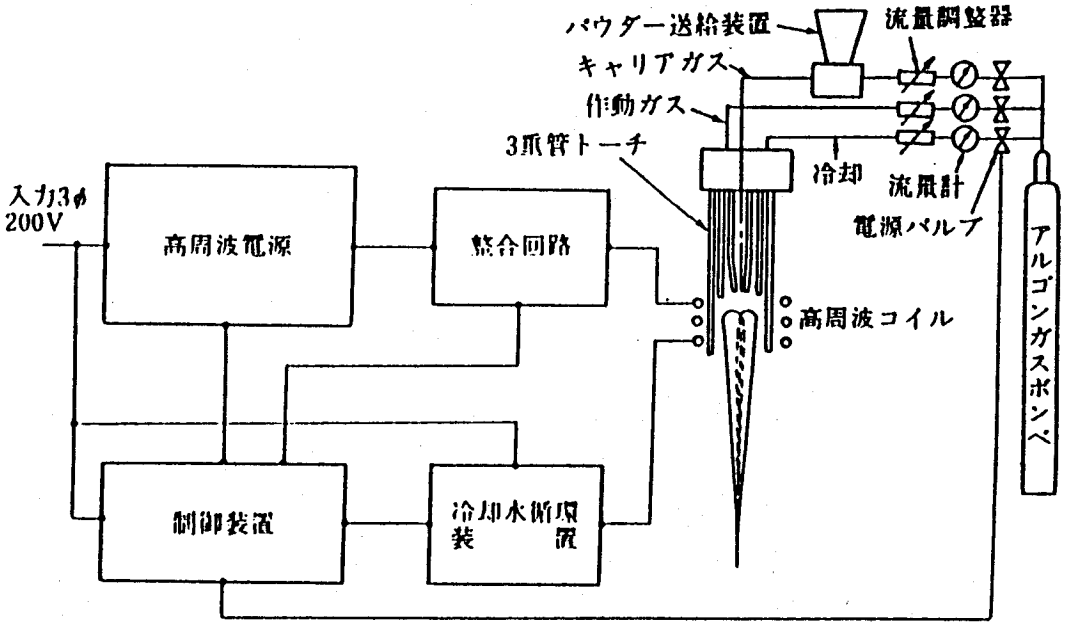


図6．1 ＲＦプラズマ溶射装置の構成

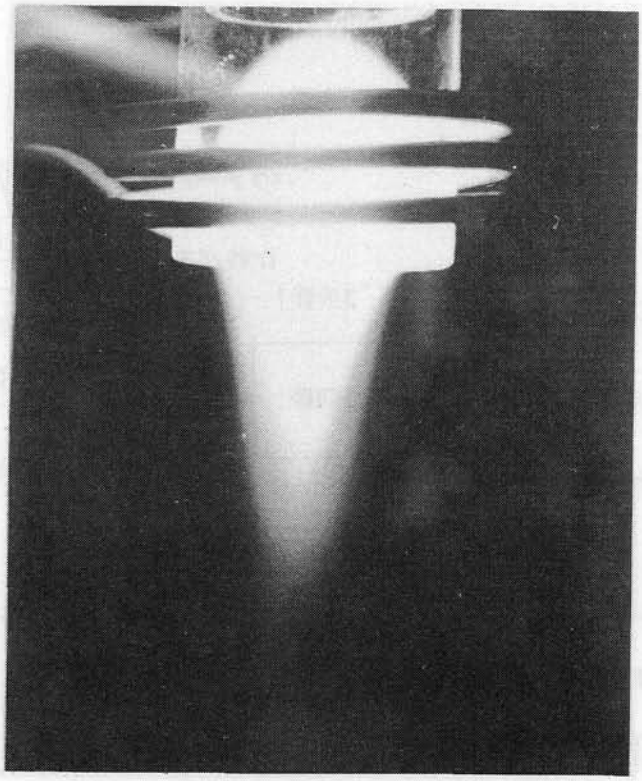


図6．2 ＲＦプラズマ発生状態

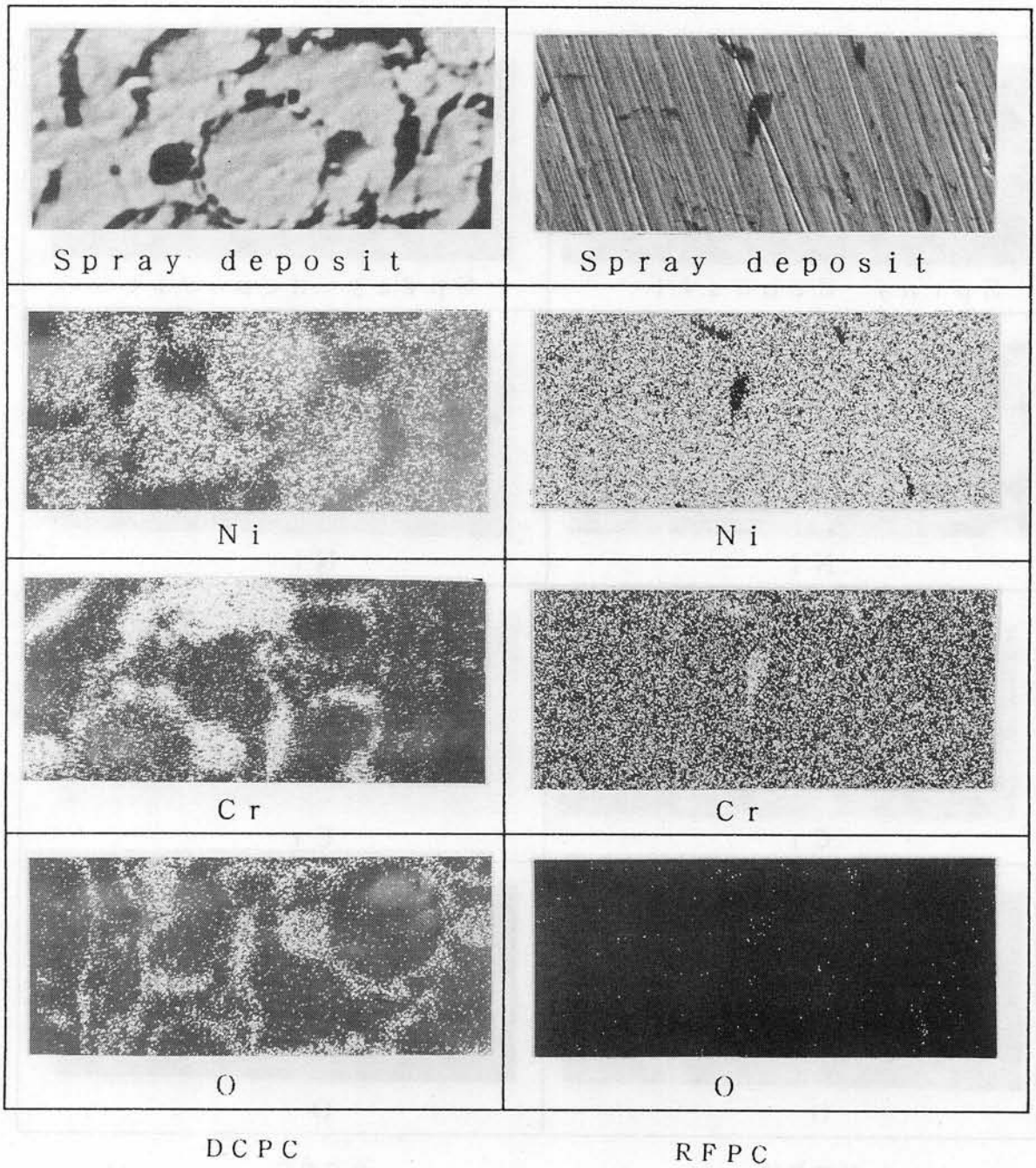


図6．3 電子線マイクロアナライザーによる元素分析（80ニッケル・20クロム）

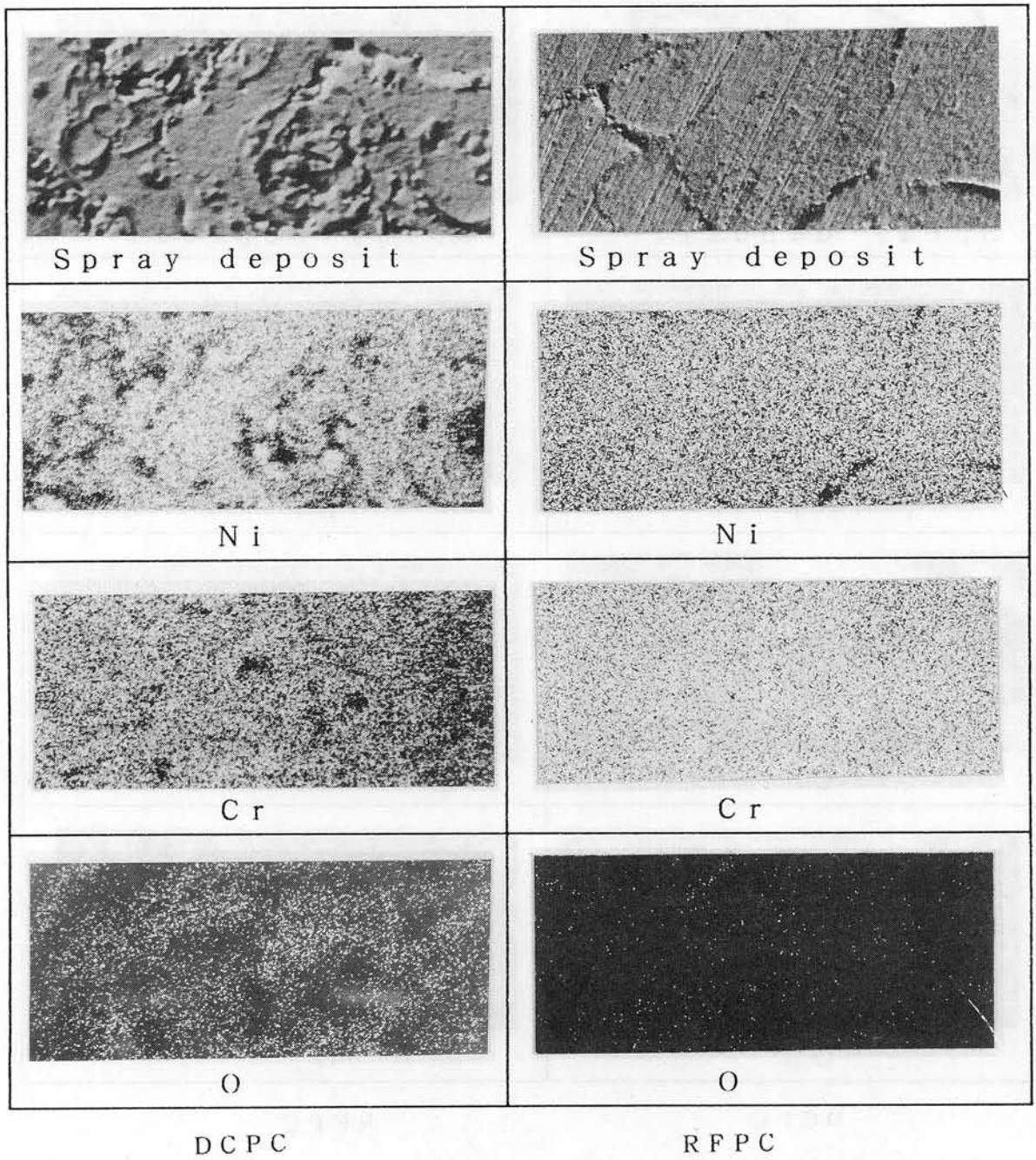


図6．4　元素分析（５０ニッケル・５０クロム）

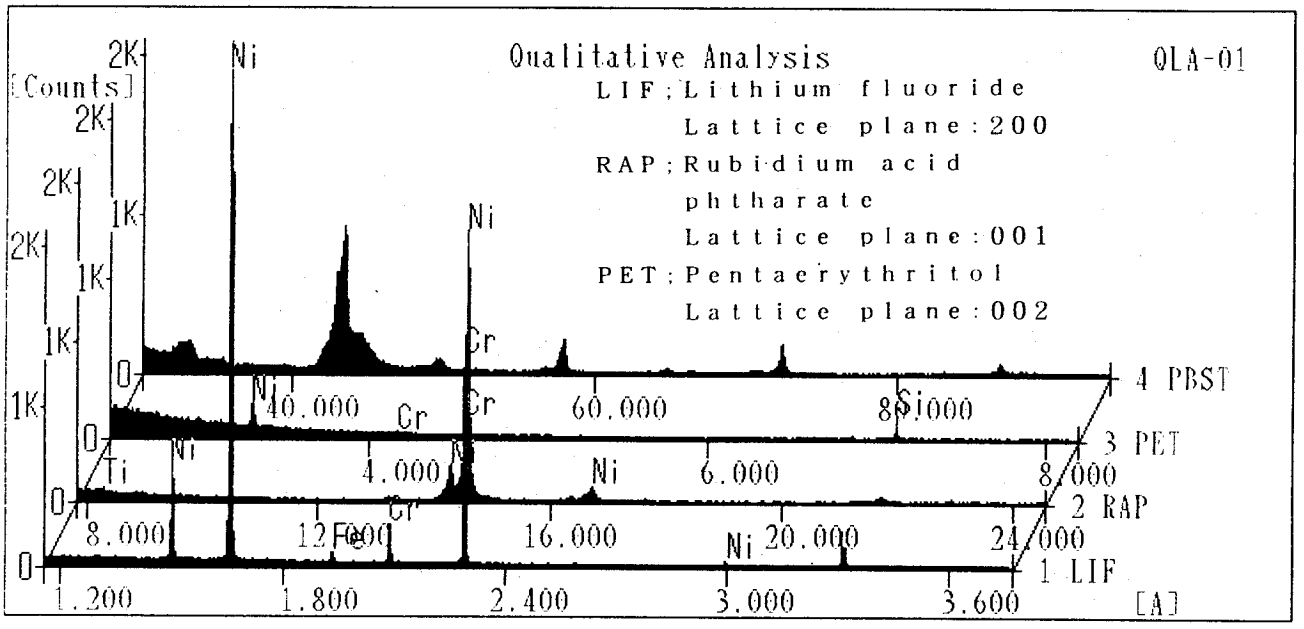


図6．5　定性分析（８０ニッケル・２０クロム）

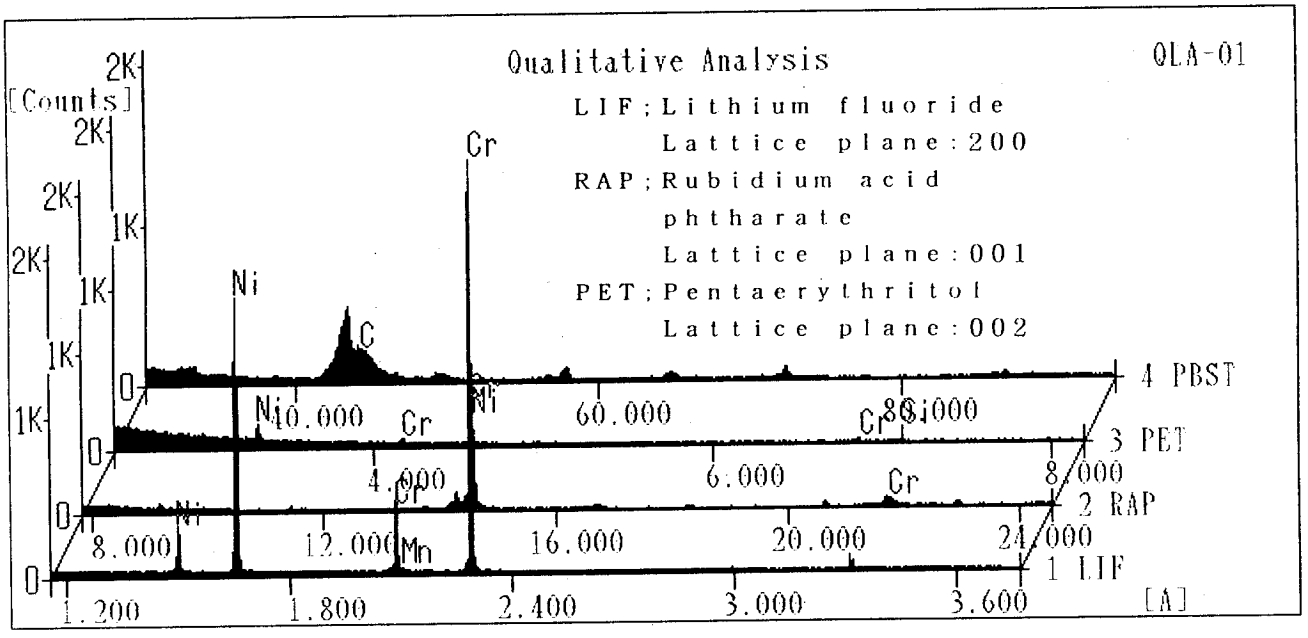


図6．6　定性分析（５０ニッケル・５０クロム）

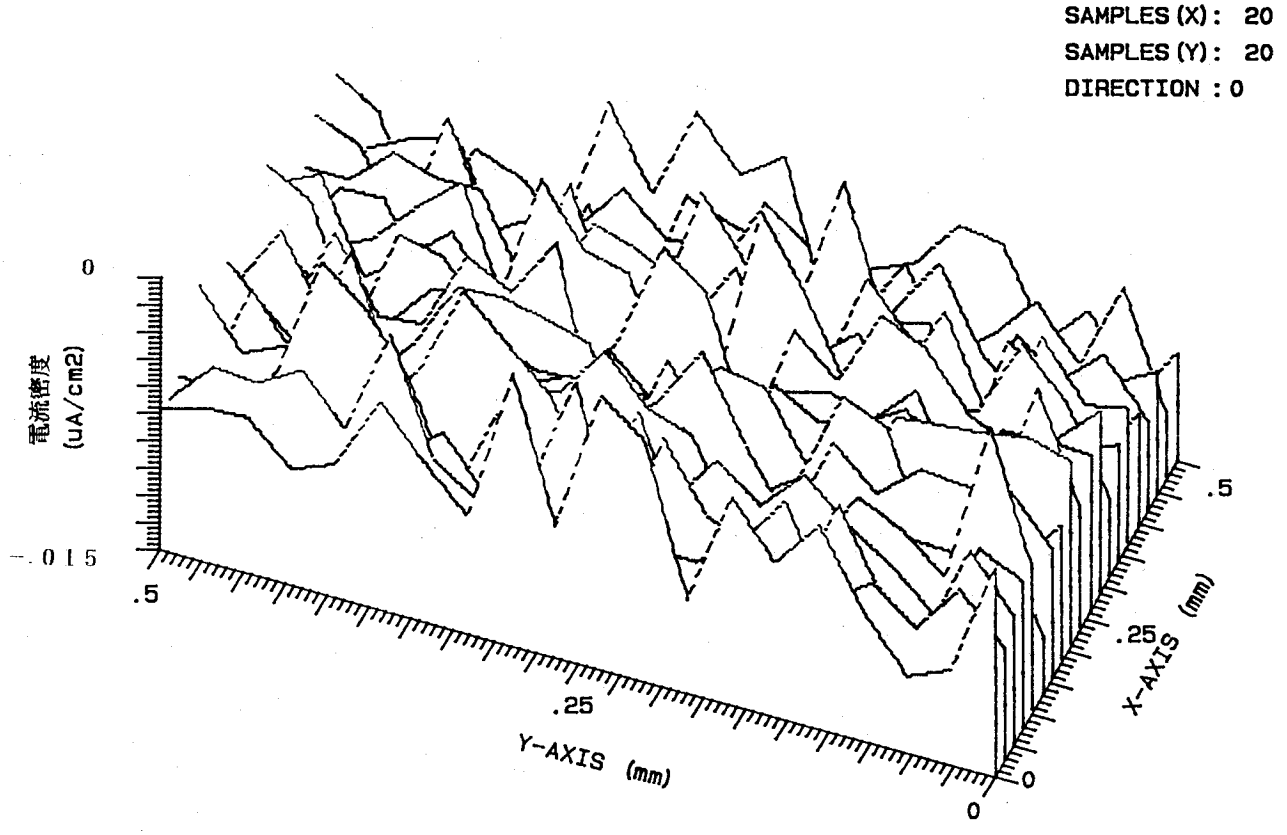


図6．7 RFPC80ニッケル・20クロム鳥瞰図

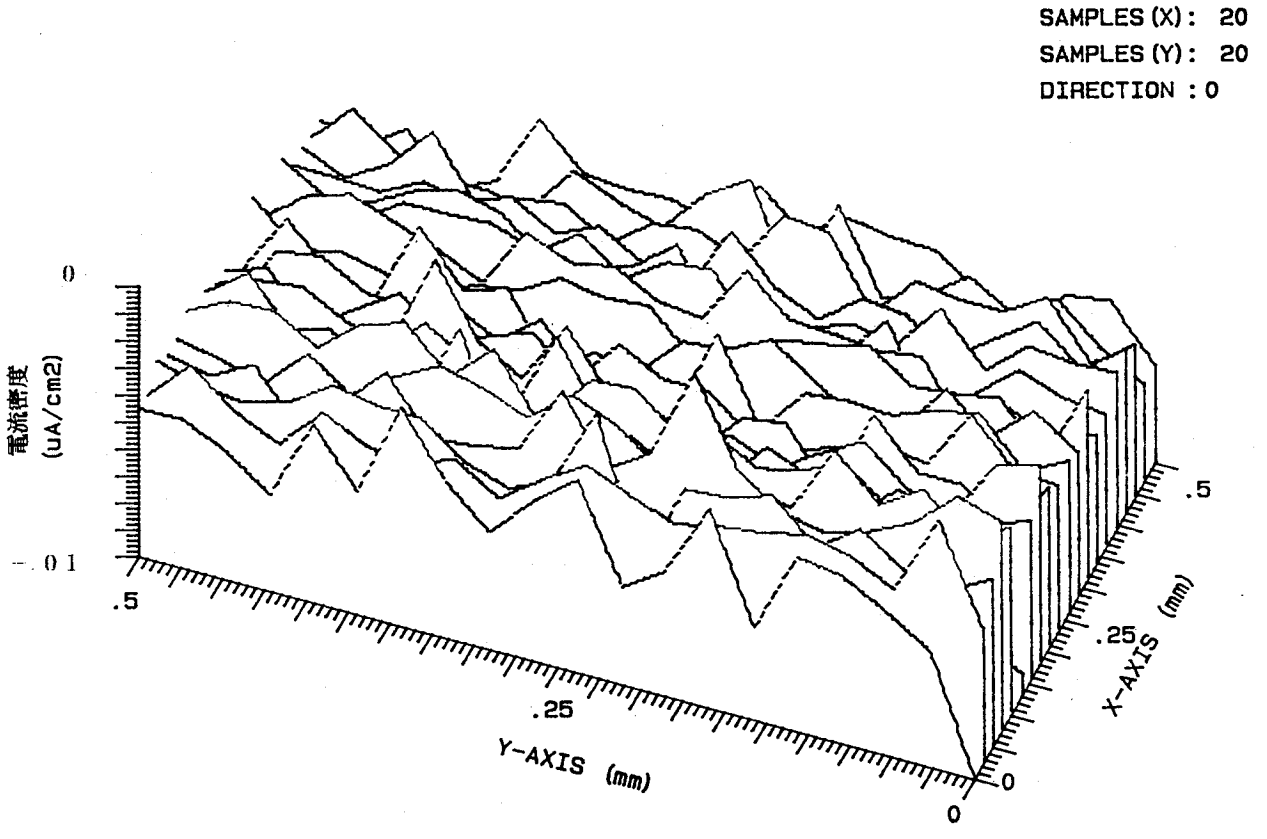
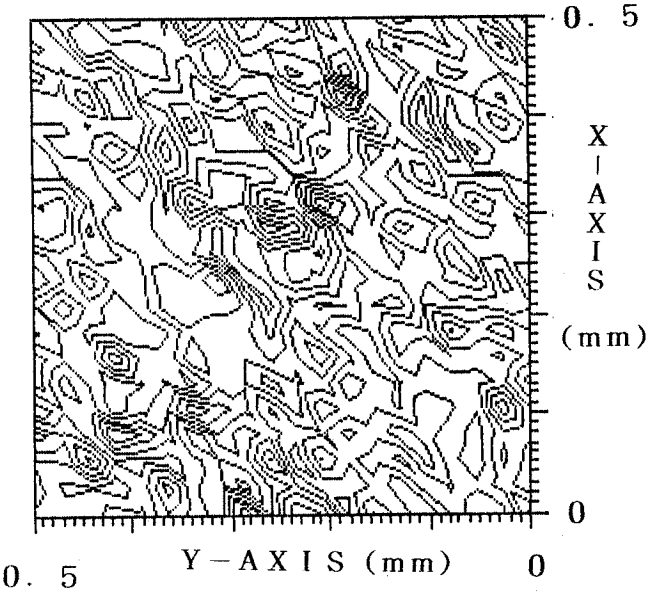
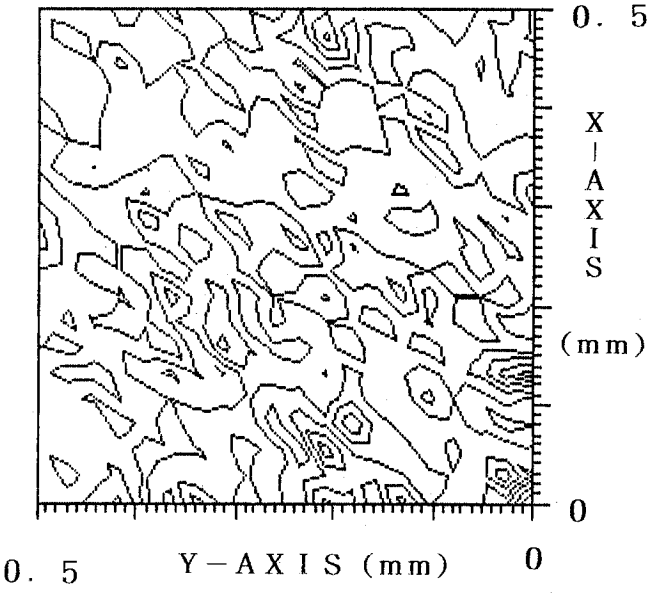


図6．８ ＲＦＰＣ５０ニッケル・５０クロム鳥瞰図



（a）８０ニッケル・２０クロム



（b）５０ニッケル・５０クロム

図６．９　等高線図　分割数８

第７章　総括

本論文はニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動の研究の結果について述べたものである。とくに本研究は溶射法を用いてニッケル・クロム合金溶射皮膜を成膜し、この皮膜の腐食メカニズムを明らかにした。耐食性皮膜の各種の工業的な応用にかぎらず、新しい耐食性溶射材料の開発にも寄与できるものと考えられる。また、各種耐食性溶射皮膜の測定評価法を確立したことは学問的にも大きい貢献をしたものと考えられる。

以下に第２章から第６章までの要旨及び本研究によって明らかにした主要な結果について述べる。

第２章においていは、ニッケル・クロム合金溶射皮膜の腐食挙動を解析するために鋼材の電気化学的挙動の影響を取り上げ、ブラスト面の表面活性度を自然電極電位で評価し、ブラスト処理した鋼板表面の３％ＮａＣｌ溶液中における位置を述べた。ブラスト処理された鋼板はブラスト処理しない鋼板に比してＥｃｏｒｒは－８５ｍＶ（ｖｓ．Ｓ.Ｃ.Ｅ）卑に移行し活性化された。そして電極電位は測定開始後３０分で定常状態を示した。また、ブラスト処理後大気中、室温４時間放置すると活性化の劣化が始まる。一方、７７３Ｋの加熱を与えることによりＥｃｏｒｒは＋５８ｍＶ（ｖｓ．Ｓ.Ｃ.Ｅ）となって不活性状態を示した。

第３章においていは、ニッケル・クロム合金線溶射材料及び溶線式フレーム溶射皮膜の腐食電位を決定した。さらにニッケル・クロム合金粉末材料を粉末式フレーム及びプラズマ溶射で形成し、その皮膜の３％ＮａＣｌ溶液中の腐食電位も求め比較した。

ニッケル・クロム合金線溶射材料は不働態電位を示したが、ニッケル・クロム線溶射皮膜はあまり顕著ではないが活性化された。

溶射材料として粉末を用いる場合、粉末式フレーム溶射皮膜よりプラズマ溶射皮膜の方が活性化を示した。５０ニッケル・５０クロム線溶射材料より粉末溶射材料の場合、活性化は顕著であった。また、基板がブラスト処理によって素地表面が活性化される場合、表面の腐食電位は卑になり、ニッケル・クロム合金溶射皮膜の多孔質層を溶液が浸透し、基板の表面がが腐食されやすくなるので、封孔処理対策が必要であることを示唆した。

第４章においていは、溶線式フレーム溶射法よるニッケル・クロム合金溶射皮膜の５％硫酸中における腐食挙動をアノード分極試験によって検討した。溶射材料に対し溶射皮膜の耐食性が低下することを明らかにした。また、粉末式フレーム溶射法ニッケル・クロム合金溶射皮膜についての測定から、粉末式フレーム溶射法は溶線式フレーム溶射法より耐食性が低いことを明らかにした。また、５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜は８０ニッケル・２０クロム合金プラズマ溶射皮膜より不働態化電流密度が低くなることを示したが、また、試験後の溶射皮膜表面の皮膜層内の粒子間に腐食が進行し隙間発生を認めた。次に、ニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜の孔食電位及び硫酸腐食試験について調べ、溶射皮膜の孔食電位は８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜と５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜に顕著な値の差があること示した。さらに、硫酸腐食試験においては８０ニッケル・２０クロム合金溶射皮膜は５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜と比較して約５倍の腐食値の増加が認められることを明らかにした。表面観察より粒子間にそって腐食が拡大し、深さ方向に進行していることを明確にした。また、クーロスタット法によって評価した結果、求められた腐食速度は十分にニッケル・クロム合金プラズマ溶射皮膜の耐食性を認めるとともに、孔食電位及び重量減少法からの結果とよく一致することを示し、溶射皮膜表面形状が耐食性に影響することを明らかにした。

第５章においていは、８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜の局部腐食挙動を走査振動電極法によってその場測定評価するとともに水

溶液中の腐食形態をＣＣＤカメラマイクロスコープによって調べた。皮膜の組成をＸ線回折、電子線マイクロアナライザーで調べ、そして走査トンネル顕微鏡で腐食表面形状を調べ、さらに、電気化学的走査トンネル顕微鏡によってミクロ的な腐食挙動を調べた。その結果、溶射皮膜表面の電流密度の局部的変化を認めた。８０ニッケル・２０クロム合金プラズマ溶射皮膜の方が５０ニッケル・５０クロム合金プラズマ溶射皮膜より高い腐食電流密度を示し、その変化は皮膜表面組成の不均一性に依存することが認められた。走査トンネル顕微鏡を用い腐食表面にミクロ的な凹凸が存在することを確認する一方、電気化学的走査トンネル顕微鏡によってもミクロ的な腐食挙動及びミクロ的な腐食形態の実態を明らかにした。

第６章においていは、ＲＦプラズマ溶射装置を製作し、この装置によって８０ニッケル・２０クロム及び５０ニッケル・５０クロム合金溶射皮膜を成膜し耐食性を調べプラズマ溶射皮膜の耐食性と比較した。ＲＦプラズマ溶射皮膜の元素分析結果からニッケル、クロム元素は皮膜中に一様に分布し酸素量は少ないことが認められ、また、ニッケル・クロム合金溶射材料に近い組成また皮膜組成は合金溶射材料とほぼ等しい組成であることを明らかにした。さらに、走査振動電極法により電流密度の高低の差が場所により生じることを認めたが、ＲＦプラズマ溶射皮膜がＤＣプラズマ溶射皮膜より高い耐食性を示すことを明らかにした。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始有益なる御教示と温かい御指導御激励を賜りました、大阪大学溶接工学研究所教授　岩本　信也先生に心から感謝の意を捧げます。

また、同じく論文をまとめるに際し、数々の懇切な御教示と有意義な御指導御討論を賜りました、大阪大学工学部教授　柴田　俊夫先生、同学部教授　佐分利　敏雄先生、同学部教授　丸尾　大先生に厚く御礼申し上げます。

また、本研究に対し、御教示を頂きました、大阪大学工学部の諸先生方、大阪産業大学工学部教授　小川　清六先生に深く感謝いたします。さらに、本研究に直接ご協力をいただいた、大阪産業大学大学院工学研究科 院生　築山　真一、堂園　哲也 両君に心より御礼申し上げます。

最後に、本研究の遂行の過程でご助力をいただいた多くの院生、学生諸氏、その他学内外の方に深く御礼申し上げます。