プラズマ溶射コーティングの耐食性に及ぼす封孔処理 ならびに組成傾斜化の効果

木村 雄二*, 吉岡 寿扇**

* 工学院大学工学部化学工学科

** 日本コーティング工業株式会社

Effects of Sealing Treatment and Microstructural Grading upon the Corrosion Characteristics of Plasma-Sprayed Ceramic Coating

Yuji Kimura* and Toshio Yoshioka**

* Dept. Chemical Eng., Kogakuin University.

** Nippon Coating Industry Co. Ltd.,

Present authors have investigated the corrosion characteristics of plasma-spray ceramic coated stainless steel by various electrochemical corrosion testings methods. It was indicated that microcracks and micropores in ZrO_2 top coated layer play important role as the path through which aqueous solution comes into inner layers. And, intense corrosion was recognized on the interface regions between ZrO_2 top coat and NiCrAlY undercoated layer. In some cases, these corrosion brought about peeling off the top coated layer. Therefore in this paper, to improve corrosion resistance of plasma-sprayed ceramic coating in an aqueous solution environment, sealing treatment and microstructural grading were conducted employing NiCrAlY and ZrO_2 system. Then, several investigations concerning corrosion characteristics of these plasma-sprayed ceramic coating system, were conducted from electrochemical view points. As a result, it was recognized that microstructurally graded coating shows little improvements in the corrosion properties. On the contrary, sealing treatment shows much improvements in corrosion resistance especially in the case when heat treatment was employed at $300^\circ C$ for the period of 2 hours. Then, some evaluations of defect ratio in plasma-spray ceramic coatings were conducted.

Key words: plasma-sprayed ceramic coating, sealing treatment, microstructural grading, corrosion characteristics, open pores, microcracks, defect ratio

1. 緒 言

セラミックスの有する高強度・化学的安定性などの優れた特性を十分に活用するためには、他の部材との接合あるいは複合化する技術の早急なる開発の必要性が叫ばれている。そして、セラミック・コーティングもこのような意味合いから重要な技術の一つとなりつつある。

種々のセラミックコーティング手法のうち¹⁾、液体状の微粒子を加速して基材表面に衝突させ、扁平粒子の堆積・積層により皮膜を形成させる溶射コーティング技

術²⁾が、大規模な真空装置を必要としない、成膜速度が大きい、ならびに、対象とする材料が限定されず幅広い分野に応用され得る可能性があるなどの点から、注目されている。その中でも、特に、プラズマ溶射手法が高融点材料の成膜を可能にし、また、形成された皮膜の緻密性などの優れた特性から、溶射コーティングにおいて重要な地位を築きつつある²⁾。

前報においては、耐摩耗性と同時に耐食性に対する性能が求められる部材の表面改質に適用し得るプラズマ溶射コーティングの腐食抵抗性を、3% NaCl ならびに 1 N H_2SO_4 水溶液中における 3 電極方式による分極挙動の測定、定電位腐食試験³⁾ ならびに Pt 対極とのカップリング条件下での腐食試験⁴⁾ により評価した^{5), 6)}。その

* 〒160 東京都新宿区西新宿 1-24-2 (1-24-2, Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan)

** 〒660 尼崎市長洲西通 1-10 (1-10, Nagasunishidori, Amagasaki, 660 Japan)

Table 1 Conditions of plasma-spray coating.

	Under coat	Top coat
Powder	NiCrAlY	ZrO ₂ -8% Y ₂ O ₃
Plasma gun	7M	7M
Plasma current (A)	500	500
Plasma potential (V)	63	63
Plasma gas:primary	Ar	Ar
Plasma gas:secondary	H ₂	H ₂
Distance (mm)	120	120
Powder feed rate (g/min.)	70±5	40±5
Traverse speed (cm/min.)	30	30
Pass number (passes)	2	14
Pitch (mm)	5	5
Thickness (mm)	0.12±0.02	0.26±0.025

結果、プラズマ溶射コーティング皮膜にとって、トップコート層に存在する空隙ならびに割れを通して浸透してきた溶液により生じた ZrO₂ トップコート層と NiCrAlY 層の界面での腐食損傷が、コーティング皮膜の特性を決定することが明らかとなった。すなわち、加熱・冷却に伴い発生する熱応力により溶射コーティング皮膜に生じる損傷を分類した場合に指摘されている種々の形態¹⁾のうち、トップコート層とアンダーコート層の層間の損傷による機構が、同材料の耐食性を問題にする場合においても重要であることが示された。これらの結果より、プラズマ溶射による通常の 2 層コーティング膜 (アンダーコート: NiCrAlY, トップコート: ZrO₂-8% Y₂O₃) 成膜時にトップコート層に形成される空孔ならびに割れの存在が溶射コーティング膜の耐食性を著しく損なう要因として重要であることを明らかにした^{5), 6)}。

したがって、これらの空孔ならびに割れの存在による腐食特性の劣化に対してなんらかの対策を講ずる必要があるが、その一つとしては、存在する欠陥を耐食性に優れた物質でシールすることによる特性の改善が考えられ、また一方では、溶射時にトップコート層に形成される割れならびに空孔の発生を出来るだけ抑制する方法を採用することが、溶射皮膜の耐食性の改善のために必要不可欠と考えられよう。

そこで本論文では、これらの割れならびに空孔をシールするためにエチルシリケートで封孔処理を施した試験片ならびに成膜時の割れの発生を極力抑制することを意図して、アンダーコート層である NiCrAlY からトップコート層である ZrO₂ までの皮膜組成を傾斜化させて成膜した場合の溶射コーティング皮膜の耐食性に対して、前報と同様電気化学的手法により検討を行った結果を述べる。

2. 試験片ならびに実験方法

SUS 304 鋼の電極型試験片の端面 (11.3φ×20t: 電

極面積 1 cm²) に、サンドブラスト (# 60, 4.0 kg/cm²) 後にアンダーコートとして NiCrAlY (粒径: 44~105 μm) を 120 μm 程度の厚みでコーティングし、トップコートとして ZrO₂-8% Y₂O₃ (粒径: 10~44 μm) のコーティング皮膜をプラズマ溶射手法により約 260 μm の厚みで作製した。

また、封孔処理ならびに皮膜の組成傾斜化の耐食性改善に対する効果を検討するため、前述と同様な 2 層構造の試験片のトップコート層をエチルシリケートにより封孔処理し一部さらに後熱処理したもの、ならびに SUS 304 鋼の電極型試験片の端面に、サンドブラスト処理後に、NiCrAlY から ZrO₂-8% Y₂O₃ まで、いずれも 10~40 μm の粒径の粉体を用い、組成を 10 段階にステップ状に変化させた溶射コーティング皮膜を、プラズマ溶射手法により約 400 μm の厚みで作製した。すなわち、試料のトラバースを 20 回行う間に、パウダーの供給を NiCrAlY 100% から ZrO₂ 100% までに 10 段階にステップ状に変化させた条件下で皮膜を作製した。傾斜化した皮膜の組成分布については EPMA により検討を加え、形成された薄膜中に存在する気孔、割れなどについては SEM により詳細な観察を行った。

セラミックコーティング面以外はすべてシリコンコーティングにより遮蔽し、同電極試験片は 303 K の 3% NaCl, ならびに 1 N H₂SO₄ 水溶液 (N₂ ガスで脱気) 中で 3 電極方式による、分極挙動の測定、定電位腐食試験ならびに Pt 対極とのカップリング条件下での腐食試験³⁾を行い、コーティング皮膜の腐食抵抗性の評価を試みた。また、SEM による詳細な観察から、コーティング皮膜の損傷の様相の把握ならびに損傷を支配する因子について詳細な検討を行った。さらに、溶射皮膜中の貫通欠陥の存在率について、CPCD (Critical Passivation Current Density) 法⁷⁾を用いて評価することを試みた。

3. 実験結果および考察

3.1 コーティング皮膜の構造・形態

まずはじめに、プラズマ溶射手法により作製した皮膜組成の傾斜化が実際にどの程度実現されているのかを検討するために、EPMA により Zr の分布状態の面分析ならびに線分析を行った結果を Fig. 1 ならびに Fig. 2 に示す。これらの図は、コーティングの表面層から内部へ向かって Zr が徐々に減少し、一方 Ni, Al ならびに Cr が徐々に増加しており、組成傾斜化がある程度実現されていることを示している。また、コーティング膜の成膜後の冷却過程で生成されると考えられている割れ、ならびに膜の内部に分布する空孔などの欠陥の状況を確認するためにコーティング層の断面ならびに表面に対し

Fig. 1 Morphologies and Zr distribution in graded coating layer.

Fig. 2 Results of line analysis by EPMA : Distribution of Zr, Ni, Cr and Al in graded coating layer.

て SEM により詳細に観察したが、その結果の一部を Fig. 3 (a)(b), Fig. 4 (a)(b) ならびに Fig. 5 (a)(b) に示した。冷却時に発生する熱応力によるトップコート層のはく離を防ぐために、金属層を中間層として用いているのが通常の 2 層構造のコーティング膜であるが、これらの図は、2 層構造のコーティングにおいて、一部アンダーコート層とトップコート層の境界に欠陥が存在していることを示している。また、 ZrO_2 層中に数多く認められる割れなどの欠陥の生成が、組成の傾斜化によりかなり抑制されていることが明らかとなった。

したがって、従来、熱応力緩和のために組成の傾斜化が有効であるとの指摘がなされているが⁸⁾、本研究で採用した比較的単純なステップ状の直線的な組成の傾斜化によっても、成膜後の冷却過程で生ずる割れの発生を抑制するなどの効果をもたらしているものと考えられる。

また、一方では、存在する欠陥をシールすることによる特性の改善を意図し、前述の 2 層コーティングのトップコート層に存在する空孔ならびに割れをエチルシリケートで封孔処理したコーティング皮膜を用意した。前述の Fig. 5 (b) は 2 層溶射皮膜の封孔処理後の表面を示したものであるが、このような SEM による表面形態

Fig. 3 Morphologies of graded coating layers.

Fig. 4 Morphologies of usual plasma-sprayed coating layer.

Fig. 5 Microcracks observed on the surface of coatings.

の観察のみからは、2 層溶射皮膜表面に存在する割れならびに微細な空隙に封孔処理剤が侵入している状況が必ずしも明確に確認されなかった。また今回のように、エチルシリケートによる封孔処理をはけ塗りにより 2 回程度施した場合、封孔処理剤が表面より 30 μm 程度の深さにまで侵入すると言われている²⁾。そこで、この点の

Fig. 6 Polarization curves of specimens in 3% NaCl aqueous solution : sweep rate 20 mV/min.

確認のために、封孔処理材については、封孔処理後にコーティング層の断面をとり、EPMAにより封孔処理剤の主成分であるSiの分布深さなどの検出を試みたが、現状では封孔処理剤の侵入深さに関するデータを取得に至っていない。したがって、これらの点については今後さらに検討を加えていく予定である。

3.2 皮膜組成の傾斜化による耐食性の変化

本節では、成膜時の割れの発生を極力抑制することを意図して、アンダーコート層であるNiCrAlYからトップコート層であるZrO₂までの皮膜組成を傾斜化させ成膜した場合のコーティング皮膜の耐食性について、前報⁵⁾と同様に電気化学的な手法を中心として検討した結果を述べる。

前報^{5),6)}の結果からも、1 N H₂SO₄水溶液に比較して3% NaCl水溶液の方がプラズマ溶射コーティング材に対してより苛酷な環境であることが明らかであるので、ここではまず、303 Kの3% NaCl水溶液中の分極挙動について調べた。試験片を同溶液に30分間浸漬し自然電極電位(N.P.)を測定後、JISの孔食電位測定法⁹⁾に基づき-1~+2 Volt(SCE)まで20 mV/minの掃引速度で分極曲線¹⁰⁾を求めた。その結果のうち代表的なものをFig. 6に示した。また、同図には、後述する封孔処理材に対して求めた分極曲線を併記してある。同図は、皮膜組成の傾斜化により、アノード分極曲線が立ち上がる電位(電流密度*i*=100 μA/cm²となる電位である孔食電位などで評価)が多少卑側にシフトし、また次節で詳細に述べるように、1.5 Vにおけるアノード電流値を比較すると、通常の2層コーティングに比較して1/10以下に抑えられている封孔処理材は勿論のこと、

Fig. 7 Morphologies of corrosion observed in graded coating layer after the polarization test in 3% NaCl aqueous solution by sweeping the potential to $E = +2.0$ Volt (SCE).

処理をしていない通常の2層コーティング材よりも更に5倍以上大きくなっており、組成の傾斜化が耐食性の改善には全く寄与していないことを示している。そして、下地のNiCrAlYが表面層近傍にまで存在することによる腐食抵抗性の劣化の方がむしろ著しいことが明らかである。そこで、試験片に流れる電流値の差異が明瞭となる定電位条件である $E = +1.5$ Volt(SCE)で、120分間の定電位電解を行ったとき流れる電流密度値の経時変化を検討した。前述の場合と同様に傾斜組成試験片の場合にその値が著しく大きくなり、この場合も同材においては通常の2層皮膜構造試験片に比較して耐食性が悪化することが明らかとなった。そして、これらの腐食試験の際に、腐食損傷が著しい場合には、電極表面層のZr層の部分が一部剥がれ落ちる場合も観察された。そこで、100% Zrである表面層が剥がれ落ちた後の表面をSEMにより詳細に観察した結果をFig. 7に示した。同図より組成傾斜材の前述の分極曲線測定時ならびに定電位条件下における著しい電流密度の増加が、傾斜組成層を形成している成分のうちNiCrAlYの腐食溶解によることが確認される。

しかしながら、Fig. 8に示した3% NaCl水溶液中ならびに1 N H₂SO₄水溶液中での電位を印加しないPt対極とのカップリング条件下での、腐食電位の経時変化の挙動ならびに試験片とPt対極間で計測される電流密度の最大値については、非傾斜材(2層材)と比較して組成傾斜化の効果が幾分認められた。このようなPt対極とのカップリング条件下での特性の改善は、前節のFig. 3および5に示したコーティング層中におけるマイクロクラックなどの欠陥の発生が抑制された事実と密接な関係があるものと考えられる。

したがって、貴側の高いアノード電位を強制的に印加した場合は傾斜組成層のNiCrAlYのアノード溶解が生

じ耐食性が劣化するが、Pt 対極とのカップリング条件下での腐食溶解のように電流密度が小さくしたがって著しい腐食の生じない場合には、組成傾斜化による皮膜の割れ発生の抑制が耐食性の改善に対してある程度有効であることを、これらの結果は示唆しているものと考えられる。

3.3 封孔処理ならびに後熱処理によるコーティング皮膜の耐食性改善

本節では、存在する欠陥をシールすることによる特性の改善を意図し、前述の2層コーティングのトップコート層に存在する空孔ならびに割れをエチルシリケートで封孔処理したコーティング皮膜の耐食性ならびに、封孔処理材に対して $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で大気環境中2時間保持の後熱処理を行い、封孔処理剤成分を無機化（ガラス化）させた試験片における耐食性の改善の程度を同様に電気化学的手法により検討した結果を述べる。

すなわち、Fig. 9 には $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で種々の温度条件下での後熱処理後に3% NaCl 水溶液中で分極曲線を求めた結果を示す。同図と前述の Fig. 6 から、封孔処理により、非処理材に比較してアノード分極曲線が立ち上がる電位（孔食電位などで評価）がより貴側にシフトしさらに頭打ちとなる電流密度の値が $1/10$ 程度に小さくなり、耐食性が著しく改善されていることが示された。そして、特に封孔処理後 300°C 2時間の後熱処理を施した場合に、孔食電位の値に対する改善の程度がさらに顕著となることが明らかである。しかしながら、 500°C の後熱処理を施した場合には、これらの特性がかえって悪化し、封孔処理を施さない場合と同程度まで耐食性が低下することも示されている。すなわち、 300°C 以上の温度での後熱処理により封孔処理剤自身は無機化されより堅固なガラス質のシールが実現されるが、加熱による無機化に伴うシール剤の大きな収縮によりシール部分に再び割れが生成されたためにかえって耐食性が劣化するような結果をもたらしているものと考えられる。そして、このような封孔処理による耐食性の改善は、 $E = +1.5$ Volt (SCE) の定電位条件下でも特に3% NaCl 水溶液環境下で同様に確認された。また、3% NaCl 水溶液ならびに $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における Pt 対極とのカップリング条件下の腐食試験時の腐食電位ならびに試験片と Pt 対極間で検出される電流密度値の経時変化についても検討を加えたが、ここでも封孔処理（シリカ処理）の効果は明瞭であり、自然電極電位はトップコートの ZrO_2 の電位により支配され

(a) Current density

(b) Potential

Fig. 8 Changes in potentials and current densities detected under coupling condition between test specimen and counter electrode of Pt in 3% NaCl aqueous solution.

Fig. 9 Cathodic and anodic polarization curves of specimens obtained in 3% NaCl aqueous solution.

る結果として卑側へのシフトは小さく、またトップコートの欠陥部がシールされることにより対極との間に流れ

Fig. 10 Maximum current densities detected under coupling condition between coated specimens and counter electrode of Pt in 3% NaCl aqueous solution during 2 hours testing.

る電流密度も小さくなり (Fig. 8), $1/1000$ 程度に抑えられることが明らかとなっている (Fig. 10)。また, この場合についても, 後熱処理の効果を特に 3% NaCl 水溶液環境中で検討したが, その結果のうち同環境中に 2 時間浸漬後の電流密度の値をまとめ, Fig. 10 に示した。その結果, 300°C の後熱処理の場合には熱処理を施さない試験片と同程度の特性を示していることが明らかとなった。そこで, ここでも, 腐食試験後に断面をとり, 腐食の進行の状況を観察したが, その結果のうちの代表的なものを Fig. 11 に示す。同図は, 3% NaCl 水溶液中において $E = +1.5$ Volt (SCE) で 2 時間の定電位電解後の形態を示すが, 断面上に特に明らかな腐食の痕跡は認められず, 封孔処理の効果が確かなものであったことがこの点からも確認されている。

以上のように, 封孔処理による耐食性改善の程度を把握するために, アノード分極曲線における頭打ちになる電流密度ならびに Pt 対極とのカップリング条件下における電流密度などを比較検討した結果, 改善の著しいことが明らかであった。したがって封孔処理ならびに 300°C 程度の後熱処理を施すことにより, コーティング皮膜の耐食性が著しく改善されることが示された。

3.4 プラズマ溶射皮膜の欠陥評価

本節では, 封孔処理によりコーティング皮膜中に存在する割れおよびマイクロポアなどがどの程度シールされているのかについて定量的に検討するために, 溶射皮膜中の貫通欠陥の存在率の評価を試みた。

これまで一般に, 膜の有孔度試験法としてフェロキシル試験¹¹⁾ならびに高圧放電試験¹¹⁾が行われているが, これらの手法は結果の定量性・再現性などに多くの問題を抱えている現状にある。また現在までに, CVD ならび

Fig. 11 Morphologies of cross section of sealing treated specimen after potentiostatic corrosion test of $E = +1.5$ V (SCE), 2 hours in 3% NaCl aqueous solution.

に PVD により作製された膜厚 $2\mu\text{m}$ 程度の薄膜の電気化学的な欠陥評価手法の一つとして $0.5\text{ kmol/m}^3\text{-H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{ kmol/m}^3\text{-KSCN}$ 水溶液を用いた CPCD (Critical Passivation Current Density) 法¹²⁾の有用性が指摘されている。そして, 同手法はすでに制定されている日本機械学会基準「ドライコーティング膜の欠陥評価試験法」⁷⁾の一部にも含まれている。そこで, 同手法を下地層 NiCrAlY, トップコート層 $8\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ の 2 層溶射コーティングならびに前述のようにエチルシリケートで封孔処理した 2 層溶射皮膜の貫通欠陥率の評価に適用し, 貫通欠陥の存在率の決定と封孔処理によるその改善の程度の把握を試みた。その結果を Fig. 12 に示すが, 下記の式 (1) により決定されるトップコートの欠陥面積率⁷⁾が大気溶射皮膜で約 $R = 5.40\%$ であることが明らかになり, 一方封孔処理された 2 層溶射皮膜

Fig. 12 Anodic polarization curves of specimens : in $0.5 \text{ kmol/m}^3\text{-H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ kmol/m}^3\text{-KSCN}$ aqueous solution at 298K.

においてはこの値が約 1/4 程度に低減することが示された。

$$R = F \times \frac{i_{\text{CRIT}}(\text{ZrO}_2/\text{NiCrAlY}/\text{Substrate})}{i_{\text{CRIT}}(\text{NiCrAlY}/\text{Substrate})} \times 100 [\%] \quad (1)$$

ここで、 $i_{\text{CRIT}}(\text{ZrO}_2/\text{NiCrAlY}/\text{Substrate})$ は 2 層コーティング試験片の臨界不動態化電流密度であり、 $i_{\text{CRIT}}(\text{NiCrAlY}/\text{Substrate})$ は NiCrAlY のみをコーティングした試験片におけるその値である。また、腐食ピット形状に関する係数である F の値として $F=1/2$ を用いた¹²⁾。したがって、エチルシリケートによる封孔処理は、皮膜に存在する貫通欠陥の存在率を低減するのに有効な手法であることが明らかとなった。またこのように貫通欠陥率を低減することにより、封孔処理材においては前述した著しい耐食性の改善がもたらされているものと考えられる。

4. 結 言

耐摩耗性と同時に耐食性に対する性能が求められる部材の表面改質に適用し得るプラズマ溶射による 2 層コーティングのトップコート層を封孔処理した試験片ならびにアンダーコート層である NiCrAlY からトップコート層である ZrO_2 までの皮膜組成を傾斜化させた場合のコーティング皮膜の構造、皮膜の耐食性ならびに欠陥の

存在率について検討した結果、以下の事柄が明らかとなった。

(1) NiCrAlY から ZrO_2 までの皮膜組成を傾斜化させた傾斜組成皮膜においては、割れなどの欠陥の生成が抑制されている。しかしながら、皮膜組成の傾斜化によっては、Pt 対極とのカップリング条件下における腐食電流密度の多少の改善を除いて、期待するほどの耐食性の改善が実現されていない。

(2) 封孔処理による耐食性改善の効果は顕著であり、さらに封孔処理後に 300°C での後熱処理を行ったコーティング皮膜は、耐食性の点でかなりの改善が期待できることが示された。

(3) CPCD (Critical Passivation Current Density) 法による溶射皮膜の貫通欠陥率の定量的評価の可能性が示された。また、封孔処理により貫通欠陥の存在率が約 1/4 程度に低減した。

本研究は、2 年間にわたる文部省科学研究費補助金 (平成 7 年度：一般研究 (B)、平成 8 年度：基盤研究 (B) 一般、研究課題番号 07455057) の援助を受けて実施されたものである。記して謝意を表する。

(Manuscript received November 11, 1996 ; in final form December 2, 1996)

参 考 文 献

- 1) 竹田博光：「セラミックコーティング」, 日刊工業新聞社 (1988)。
- 2) 荒井吉明：「セラミック溶射と応用」, 日刊工業新聞社 (1990)。
- 3) 逢坂哲彌・小山 昇：「電気化学測定法—応用測定マニュアル」, 講談社, 第 5 章 (1990)。
- 4) 新田誠司, 木村雄二：材料と環境, **45** [7] 412 (1996)。
- 5) 木村雄二, 矢ヶ崎隆義, 吉岡寿扇, 金沢 基：材料, **41** [465] 945 (1992)。
- 6) Y. KIMURA, et al. : Advanced Materials '93, I/A : Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing, Edited by Mizutani, N. et al., Trans. Mat. Res. Japan, 14 A, p.211, Elsevier Science (1994)。
- 7) 日本機械学会基準：ドライコーティング膜の欠陥評価試験法, 日本機械学会 (1996)。
- 8) J. Teraki, T. Yamada and T. Hirano : Proc. The First Int. Sympo. on Functionally Gradient Materials, 37 (1990)。
- 9) JIS G 0577 ステンレス鋼の孔食電位測定方法。
- 10) M. Stern and A. L. Geary : J. Electrochemical Soc., **104** [1] 56 (1957)。
- 11) JIS H 8666 セラミック溶射試験方法。
- 12) 杉本克久：「第 95 回腐食防食シンポジウム資料」, p.1, 腐食防食協会 (1993)。