プラズマ溶射によるセラミック被覆材の耐食性評価[†]

木 村 雄 二* 矢ヶ崎 隆 義*
吉 岡 寿 扇** 金 沢 基**

Evaluation of Corrosion Characteristics of Plasma-Spray Ceramic Coated Steel

by

Yuji KIMURA*, Takayoshi YAGASAKI*, Toshio YOSHIOKA**
and Motoi KANAZAWA**

To make clear the performance of plasma-sprayed ceramic coating, several investigations concerning degradation characteristics including tribological and adhesive strength are being conducted these days. In this paper, corrosion characteristics of plasma-sprayed ceramic coating, which is used for various applications as thermal barrier and antierosive coatings, were evaluated from electro-chemical view points. As a result, it was recognized that the zirconia top coat layer contained a lot of pores and cracks. The corrosion damage of plasma-sprayed ceramic coating was brought about by the anodic dissolution of under coat NiCrAlY layer at the boundary between the zirconia top coat and the under coated layer.

Various electrochemical examinations about the corrosion characters of plasma-sprayed ceramic coating indicated the following facts. Under freely corroding conditions, plasma-sprayed ceramic coating has little contribution to improve the corrosion characteristics of matrix metals, especially in 3% NaCl aqueous solution. Therefore, for evaluating the corrosion resistance of plasma-sprayed ceramic coating, the anodic dissolution by corrosive media, which come into the boundary layer through open voids in the top coat ceramic layer, is extremely important.

Key words : Corrosion, Ceramic coating, Plasma-sprayed coating, Electro-chemical properties, Open voids, Under coat, Anodic dissolution

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ひとつとなりつつある。²⁾

種々のセラミックコーティング手法³⁾の内、大規模な真空装置を必要としない、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点などから、溶射コーティング技術の開発の必要性が指摘されている。その中でも、特に、最近のプラズマ技術に基礎をおく、プラズマ溶射コーティング⁵⁾が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位置を占めつつある。このような現状を反映して、プラズマ溶射コーティング皮膜に対して摩耗特性、密着性を含む耐久性の評価が行われつつあるが、その腐食特性の評価については、一部

アノード分極曲線の測定⁶⁾⁻⁹⁾あるいは浸漬試験による耐食性の評価⁶⁾が行われているが、定電位下での腐食電流密度変化ならびに自然腐食条件下における腐食電位および腐食電流密度の変化の検討など、電気化学的手法による耐食性の総合的検討が、必ずしも十分に行われたとは言えない現状にある。

そこで、本研究では、耐熱性・耐摩耗性向上の観点から種々の分野での適用が行われている、セラミック溶射コーティング皮膜¹⁰⁾を有するステンレス鋼に対して、苛酷な環境である水溶液環境下において電気化学的手法による耐食性評価を行った結果の概要を報告する。

2 実 験 方 法

Table I に示される化学成分を有する SUS304 鋼の

Table I. Chemical compositions of SUS304.

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
wt. %	0.05	0.43	1.18	0.032	0.025	8.66	18.37

[†] 原稿受理 平成 3 年 8 月 27 日 Received Aug. 27, 1991

* 正 会 員 工学院大学化学工学科 〒160 東京都新宿区西新宿, Dept. of Chem. Eng., Kogakuin Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 160

** 日本コーティング工業(株) 〒660 尼崎市長洲西通, Nippon Coating Ind. Co. Ltd, Nagasu-nishidori, Amagasaki, 660

Table II. Chemical compositions and particle size of top coat ceramics.

Elements	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
wt. %	0.12	0.24	0.10	91.1	8.2

Particle size: 10~44 μ m.

Table III. Chemical compositions and particle size of under coat.

Elements	Al	Cr	Fe	Ni	Si	Y
wt. %	9.31	22.4	0.13	Bal	0.10	0.86

Particle size: 44~105 μ m.

Table IV. Conditions of plasma-sprayed 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 $\pm$ 5	40 $\pm$ 5
Traverse speed (cm/min.)	30	30
Pass number (passes)	2	14
Pitch (mm)	5	5
Thickness (mm)	0.12 $\pm$ 0.02	0.26 $\pm$ 0.025

電極型試験片 (Fig. 1) の端面に, 8% のイットリアを添加したジルコニア (Table II に化学成分を示す) の溶射コーティング皮膜をプラズマ溶射手法により約 260 μ m の厚みで作成した。母材の表面はサンドブラスト (#60, 4.0 kg/cm²) 後に, アンダーコートとして Table III に代学成分を示した NiCrAlY を 120 μ m 程度の厚みでコーティングしている。なお, 詳細なコーティングの条件は, Table IV にまとめて示す。

Fig. 1 に示すように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 303K の 3%NaCl, 0.1N ならびに 1N 硫酸水溶液中で 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自然腐食試験¹¹⁾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構造および損傷の様相の把握ならびに損傷を支配する因子の検討を行った。

3 実験結果ならびにその考察

3・1 コーティング皮膜の構造・形態

Fig. 2 にショットブラスト後, アンダーコート後ならびに溶射コーティング後の SEM 写真を示す。同図は, アンダーコート層ならびにトップコート層がプラズマにより熔融された粒子が積層されることにより形成されていることを示している。ここで特徴的なのは, 溶射コーティング皮膜トップコート部に, 空けきならびに割れが既に形成されていることであり, したがって, これらの割れ等はコーティング皮膜の耐食性に種々の影響を及ぼすものと考えられる。

3・2 コーティング皮膜の耐食性

まず, 303K の 3%NaCl 水溶液中において求めた分極挙動について述べる。試験片は, 同溶液に 30 分程度浸漬し自然電極電位 (N. P.) を測定後, -2 Volt から +2 Volt まで 1 V/min. の掃引速度で分極曲線を求めた。その結果の内, まず 3%NaCl 水溶液中で得られたものを Fig. 3 に示した。同図は, 両試験片とも, 明瞭な不働態領域が存在せず, 電位の増大に伴い電流密度も増大を示しているが, 頭打ちになる電流密度の値がコーティング試験片では SUS304 鋼に比較して 1/20 以下に小さくなることを示している。

これらの分極曲線に現れる差異は 0.1 ならびに 1N 硫酸水溶液中で求められたものについても明瞭であったが, その内から, 1N 硫酸水溶液中で求められた結

Fig. 1. Specimen geometry (mm).

Fig. 2. Morphology of coated layers.

果を Fig. 4 に示す。同図から、1N 硫酸水溶液中でのプラズマ溶射コーティング皮膜の分極挙動は SUS 304 とは著しく異なっており、硫酸水溶液中で観察される典型的な活性域の存在が全く認められず、アノード側では不働態化されやすくしかも母材である SUS 304 とほぼ同じ電位までそれが保持されることが明らかとなった。

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、 $E = +1.5 \text{ Volt (SCE)}$ で 120 分間の定電位腐食を行ったとき試験片と対極間に流れる電流密度の値の経時変化を検討した結果を以下に示す。すなわち、Fig. 5 には 3% NaCl 水溶液中での結果を、

また、Fig. 6 には 1N 硫酸中での結果を示している。これらの図から、過不働態域である $E = +1.5 \text{ Volt (SCE)}$ の定電位条件下ではコーティングを有する試験片の方が検出される電流密度が約 1/10 に減少することが明らかであり、したがってコーティング皮膜がある程度耐食性向上に貢献しているものと考えられる。一方、観測される電流密度の値が 3% NaCl 水溶液中においては硫酸水溶液中に比較して 10 倍程度大きくなっているところから、セラミックコーティング皮膜にとっての腐食環境としては 3% NaCl 水溶液の方が 0.1 または 1N 硫酸水溶液よりも苛酷な環境であることも明らかであろう。

Fig. 3. Anodic polarization curves of Specimens : in 3 % NaCl aq. solu.

Fig. 4. Anodic polarization curves of Specimens : in 1N H_2SO_4 aq. solu.

Fig. 5. Change of anodic current density under constant potential condition : in 3% NaCl aq. solu.

Fig. 6. Change of anodic current density under constant potential condition : in 1N H₂SO₄ aq. solu.

Fig. 7. Change of corrosion potential under freely corroding condition : in 3% NaCl aq. solu.

そこで、さらに電位を印加しない自然腐食条件下における、自然電極電位ならびに試験片と対極間の回路に流れる腐食電流密度の値の経時変化について同様に検討した。これらの結果の内まず3%NaCl水溶液中で得られたものを、Fig. 7ならびにFig. 8に示した。同図から明らかな通り、時間の経過に従い自然腐食電位は卑側（すなわち腐食が活性的になる方向）にまた、電流密度の値は増大する方向に徐々に変化し、30分経過後も多少頭打ちになりながらも、依然として増大し続ける傾向を示している。また、電流密度の値は母材であるSUS304とほとんど差異が認められないことが明らかである。したがって、自然腐食条件下では、

Fig. 8. Change of corrosion current density under freely corroding condition : in 3% NaCl aq. solu.

Fig. 9. Change of corrosion potential under freely corroding condition : in 1N H₂SO₄ aq. solu.

Fig. 10. Change of corrosion current density under freely corroding condition : in 1N H₂SO₄ aq. solu.

特に、コーティング皮膜の弱い部分での腐食、すなわち、局部腐食が問題となるところから、プラズマ溶射コーティング皮膜は3%NaCl水溶液環境下での耐食性改善にはほとんど寄与していないことが明らかである。

一方、1N硫酸中におけるこれらのデータはFig. 9ならびにFig. 10に示されるとおり、自然腐食電位に関しては貴側にまた、電流密度の値は減少する方向に変化し、しかも10分程度で腐食がほとんど生じないすなわち不動態化される傾向を示した。

したがって、これらの点からも、セラミックコーティング皮膜にとって、3%NaCl水溶液環境中にお

Fig. 11. Some traces of corrosion recognized in Zirconia top coat layer : $E = +1.25$ V (SCE), 30 min, in 3% NaCl aq. solu.

Fig. 13. Extensive corrosion recognized in NiCrAlY undercoat layer : $E = +1.25$ V (SCE), 30 min, in 3% NaCl aq. solu.

Fig. 12. Morphology of corrosion detected in the longitudinal section of coated layers : $E = +1.25$ V (SCE), 30 min, in 3% NaCl aq. solu.

ける腐食損傷が問題と成り得るものと考えられる。

3・3 セラミックコーティング皮膜の腐食損傷形態

前節において述べた腐食電流がどの部分の腐食により生じているのか、また、腐食によりセラミックコー

ティングにどのような損傷が生じるのかについて明らかにすべく、以下においては、(303Kの3%NaCl水溶液中) $E = +1.25$ Volt (SCE) の電位条件下において約30分の間定電位腐食を行った後の表面ならびに内部における腐食損傷の形態について詳細な観察を行った。

その結果、ジルコニアトップコート層の表面については、水溶液中でいくらかの腐食のこん跡は認められるものの、表面層に存在していた割れの進展によるはく離などの発生は認められなかった。このような、ジルコニアのごくわずかな腐食のこん跡は後に詳細に述べる断面の観察に際して認められたので、これを Fig. 11 に示す。

そこで、さらに断面をとって検討した結果を Fig. 12 に示すが、NiCrAlY 層そのもの、ならびに、ジルコニアトップコート層と NiCrAlY 層の界面で、明瞭な腐食のこん跡が認められ、極端な場合は NiCrAlY 層の界面からジルコニアトップコート層がはがれ落ちる位に激しい腐食損傷が生じていることがわかった。そこで、Fig. 13 に NiCrAlY 層界面に生じたこのような著しい腐食損傷の様相を示す。

したがって、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げきならびに割れを通して浸透してきた溶液により生じた、ジルコニアトップコート層と 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、加熱または冷却時に発生する熱応力により溶射コーティング皮膜に生ずる損傷を分類した場合に指摘されている種々の形態のうち、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も重要であることが示された。

4 結 言

オーステナイト・ステンレス鋼 SUS304 の表面にプラズマ溶射により成膜されたジルコニア・コーティ

ング皮膜の耐食性について, 303K の 3%NaCl ならびに 0.1 ならびに 1N 硫酸水溶液中での検討を行った結果を要約すると以下の通りになる.

(1) ジルコニア・トップコート層には数多くの空孔ならびに割れが存在し, これらは水溶液環境下の腐食に対しても大きな影響を及ぼす.

(2) プラズマ溶射コーティング試験片は, 分極曲線の過不働態領域における頭打ちになる電流密度が約 1/20 以下になる点から, バルクにはある程度の耐食性向上に寄与する.

(3) 自然腐食条件下においては, 特に, 3%NaCl 水溶液環境下で, 自然電極電位は徐々に卑側に低下してゆき, また, 対極 (白金板) との間に流れる電流密度も母材である SUS304 鋼と同レベルでありかつその値が徐々に増大することから, 溶射コーティング皮膜はほとんど耐食性改善に寄与していない.

(4) 腐食環境としては, 硫酸水溶液よりも 3%NaCl 水溶液の方が苛酷である.

(5) プラズマ溶射コーティング皮膜の腐食は, トップコート層であるジルコニア層とアンダーコート層である NiCrAlY 層の境界部分の NiCrAlY の腐食溶解によりもたらされており, 条件によってはトップコート層のはく離をもたらず位に激しく進行することがある.

本研究を行うにあたりご協力いただいた, 当時卒業生であった, 梶原雄二ならびに赤塚秀樹の両氏に謝意を表する.

(平成 2 年 9 月 24 日 日本機械学会全国大会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己, “構造材料セラミックス” (1987) オーム社
- 2) 白崎信一, 加藤昭夫, “セラミックス材料プロセス” (1987) オーム社
- 3) 竹田博光, “セラミックコーティング” (1988) 日刊工業
- 4) 荒田吉明, “セラミックス溶射と応用” (1990) 日刊工業
- 5) 河村伸彦, 白井勝之, プラズマ応用技術シンポジウム資料「溶射技術の現状と将来の動向」p. 245 (1990) (社) 未踏科学技術協会 プラズマ応用技術研究会
- 6) 福本昌宏, 梅本 実, 岡根 功, プラズマ応用技術シンポジウム資料「溶射技術の現状と将来の動向」, p. 119 (1990) (社) 未踏科学技術協会 プラズマ応用技術研究会
- 7) Y. Arata, A. Ohmori, G. Zhou, J. Xue and C. Li, Trans. JWRI, **13**, 279 (1984).
- 8) 奥山 優, 糸井康彦, 鶴見阿紀子, 表面技術協会第79回講演要旨集, p. 64 (1989).
- 9) 森本純司, 山口昭雄, 表面技術, **40**, 1302 (1989).
- 10) 那須敏幸, 溶射皮膜の応用-機器, 装置部材への適用, プラズマ応用技術シンポジウム「溶射技術の現状と将来の動向」別冊資料 (1990) (社) 未踏科学技術協会 プラズマ応用技術研究会
- 11) 逢坂哲彌, 小山 昇編, “電気化学法 応用測定マニュアル” 5 章 (1990) 講談社サイエンティフィク
- 12) 佐藤次雄, 島田昌彦, 表面科学, **10**, 11 (1989).
- 13) 黒河圭子, 小平隆志, 中山佳則, 滝沢喜久男, 今井八郎, 表面技術, **40**, 792 (1989).
- 14) 竹田博光, “セラミックコーティング”, 第 6 章 (1988) 日刊工業