プラズマ溶射 Ni-50Cr 皮膜の組織、物性および溶射条件の相関性*

園家 啓嗣**, 李 長久***, 李 福海***

Relationships between Microstructure, Mechanical Properties of Plasma-sprayed Ni-50Cr Coatings and Spray Parameters*

by Keiji SONOYA**, Chang-Jiu LI*** and Fu-Hai LI***

The Ni-50Cr coatings are prepared under different plasma spray conditions which are arranged according to the orthogonal experimental design method using three typical parameters of plasma arc current, Ar flow and spray distance in order to obtain the quantitative regression correlations between spray parameter and coating mechanical properties, and examine the relationship between the mechanical properties and microstructure features. The mechanical properties of sprayed Ni-Cr coatings are characterized by hardness, abrasive wear weight loss and erosion rates. The microstructure of the coatings is examined by optical and electron scanning microscopes. The porosity in the coating is quantitatively estimated from by the increase in Cr content of the coating after the impregnation of Cr_2O_3 into pores of the coating. The effects of spray parameters on the mechanical properties of the coating are discussed according to regression formulas systematically.

The results evidently show that three typical parameters have significant inter-effects on the microstructure and properties of the Ni-Cr coatings. There are evident correlations among the hardness and abrasive wear resistance, and porosity for plasma sprayed Ni-Cr coatings. With the decrease in the porosity of the coating, the hardness and abrasive wear resistance of the Ni-Cr coating are increased. On the other hand, there are no correlations between erosion resistance and hardness, and porosity as well. It has been found that the abrasive wear occurs mainly by micro-cutting of abrasives while the erosion occurs mainly by the successive separation of flattened particles exposed to the surface which are subjected to the direct impact of erosive particles. Therefore, the abrasive wear resistance is primarily dependent on the density and hardness of the coating, while the erosion wear is mainly dependent on the condition of the cohesion between flattened particles. The results also revealed that the deposition of partially melted particles into the coating deteriorates the erosion resistance of the coating, especially at low impact angle.

Key Words: Thermal spraying, Plasma spraying, Ni-50Cr, Coating, Microstructure, Orthogonal regression, Hardness, Abrasive Wear, Erosive Wear

1. 緒 言

ボイラチューブのような高温環境下にある部材は通常バナジウムやサルファなどの厳しい腐食環境にさらされる¹⁾。また、現在多く使用されているゴミ焼却ボイラの場合では、燃料の種類や燃焼条件によっても腐食条件が変わるため²⁾ 腐食現象も一段と複雑である。

一方、溶射皮膜は、ボイラチューブなどの部材の摩耗と腐食の防止のために使用されている。高温腐食に対しては、クロム含有量が20%を超える NiCr 合金が優れた耐食性を示すことが多くの適用事例から明らかであり、その溶射 NiCr 皮膜は耐食皮膜として非常に優れている^{3,4)}。一方、このような溶射皮膜を有効に利用するためには、皮膜が十分な密着性と耐摩耗性などの機械的特性を有することも重要

である。このため、皮膜の耐食性と共に、機械的特性も最適化することが必要である。Ni-Cr 溶射皮膜の機械的特性を向上するには、溶射後の熱処理⁵⁾や減圧溶射における溶射中の温度制御⁶⁾の立場から検討されており、1273 K 以上の後熱処理により皮膜の熱衝撃性が大幅に向上され、減圧溶射中に表面温度を933 K 以上に保持すると皮膜の引張強度が大きく増加されることが認められた。皮膜の実際の適用を考慮すると、大気溶射では溶射条件の立場から、皮膜の機械特性を最適化することが重要である。しかしながら、Ni-Cr 溶射皮膜の適用に関して、その皮膜の機械的特性を系統的に論じる報告は少ないのが現状である。

そこで、本研究ではプラズマアーク電流、プラズマガス流量と溶射距離をパラメータとして取り上げ、直交回帰実験計画法を用い、プラズマ溶射 Ni-Cr 皮膜の組織に及ぼす溶射条件の影響を検討すると共に、皮膜の機械的特性とパラメータとの関係を定量的に求め、皮膜の組織と特性と溶射条件との関係を検討した。

*原稿受付 平成12年1月11日 平成11年度秋季全国大会で発表

**正 員 石川 島播磨重工業(株) Member, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

*** 西安交通大学 Xi'an Jiaotong University

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料として母材には 1 mass%Cr-0.5 mass%Mo 鋼 (JISG3462-STBA22) を主に用いた。溶射材料には市販の 50 mass%Ni-50 mass%Cr 粉末を用いた。その粒径範囲は 45-96 μm であった。

2.2 試験片作製方法

プラズマ溶射装置として 80 kW 級のプラズマ溶射システム (Jiujiang-GP-80) を用いた。プラズマ作動ガスとして Ar を用いた。二次ガスとして水素ガスを用いた。プラズマ作動中において Ar ガスと水素ガスの圧力をそれぞれ 0.7 MPa と 0.4 MPa とした。試験中、ほかの条件を一定とし、プラズマアーク電流、プラズマ作動ガス流量と溶射距離を三つのパラメータとして 5 レベルの値を選び、直交回帰実験計画法に基づき変化させ、皮膜を作製した。Table 1 に各因子のレベルとそのレベルに対応する各パラメータの

Table 1 The levels of spray parameters and the values corresponding individual levels.

Levels	Spray parameters		S.D.*
	Arc current (A)	Ar flow (l/min)	
+r	601.2	57.2	164.
+l	583	55	160
0	500	45	140
-l	417	35	120
-r	398.8	32.8	115.7

*: S.D—Spray distance

Table 2 The combinations of spray parameter levels by the orthogonal regression experimental design.

Exp. runs	Arc current	Ar flow	S.D.
1	1	1	1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	-1	-1
5	-1	1	1
6	-1	1	-1
7	-1	-1	1
8	-1	-1	-1
9	+r	0	0
10	-r	0	0
11	0	+r	0
12	0	-r	0
13	0	0	+r
14	0	0	-r
15	0	0	0

実際の値を示す。実験条件の組み合わせは Table 2 に示す。ここでは X_1 , X_2 と X_3 を用い、それぞれプラズマアーク電流、プラズマ作動ガス (Ar) 流量と溶射距離を表す。溶射中においてプラズマアーク電流と Ar 流量が変化する場合、水素流量を調整してプラズマアーク電圧を 60 V と一定た。そのほかの溶射条件は実験中において一定とした。

そして、以上のパラメータの組み合わせにより溶射した試験片に対して、その組織を観察すると共に、その特性を試験により求めた。次に、三つのパラメータを変数とする特性値の二次回帰式を求め、皮膜の特性に及ぼす溶射条件の影響を検討した。

なお、皮膜を作製する前に、母材表面に対して、24メッシュのアルミナグリットを用い、0.5 MPa の圧縮空気ですサンドブラスト処理を施した。

2.3 試験方法

皮膜の機械的特性として、皮膜の断面硬さ、耐アプレシブ摩耗特性、耐エロージョン摩耗性を検討した。硬さは荷重 1.98 N でのマイクロビッカース硬さ (Hv) で評価した。皮膜の断面において 10 点の硬さを測定し、その平均を皮膜硬さとした。

アプレシブ摩耗は ASTM-G65-91⁷⁾ に準じる乾式ゴム輪摩耗試験法によって皮膜の摩耗減量で評価した。測定条件は、荷重が 13 N で、回転速度が 50 RPM で、摩耗時間を 15 分とした。研磨剤には 120 メッシュのアルミナを用いた。

エロージョン摩耗特性の評価は噴射摩耗試験機を用いて行った。噴射ノズルは直径が 3.6 mm で、長さが 22 mm のものを用いた。噴射材の加速用の圧縮空気圧は 0.35 MPa で、その流量は 141 l/min とした。ノズルから試験片中心までの距離を 100 mm とし、試験片のサイズは 65×45×5 mm とした。噴射材は 60 メッシュのアルミナを用いた。試験はそれぞれ 30° と 90° の噴射角度で行った。

皮膜の断面組織は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察した。皮膜の積層構造を明らかにするために、皮膜組織の観察を行う前に、飽和クロム酸溶液を用い、皮膜に対して酸化クロム充填を行った。充填試験に当たって、まず、試験片をクロム酸溶液中に 1800 sec 含浸し、その後乾燥してから、773 K×1800 sec 熱処理して、 Cr_2O_3 に分解させ、皮膜の気孔中に積層させる。10 回繰り返して充填することにより、皮膜中の気孔はほとんど充填されることになる^{8,9)}。そして、充填による皮膜中のクロムの増加量によって皮膜の気孔率を求めた¹⁰⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 プラズマ溶射 Ni-50Cr 皮膜の組織

Fig. 1 (a), (b) と (c) はほかの条件が一定で、プラズマ作動ガス中の Ar 流量がそれぞれ 32.8 l/min, 45 l/min と 57.2 l/min

Fig. 1 Effect of Ar flows on the microstructure of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings under arc current 500 A and spray distance 140 mm: (a) 32.8 l/min; (b) 45 l/min; (c) 57.2 l/min. (A-porosity; B-Oxide; C-unmelted particle)

Fig. 2 Typical microstructures of plasma-sprayed Ni-50Cr at an arc current 500 A and Ar flow 45 l/min coatings and under different spray distances: (a) 115.7 mm; (b) 164.3.

られるが、Ar 流量が大きい場合、皮膜中に多くの未熔融粒子の存在にもかかわらず、皮膜組織は比較的緻密で、酸化物の存在量も割りに少ないのが認められる。

Fig. 2 に皮膜の断面組織に及ぼす溶射距離の影響を示す。溶射距離が115.7 mm と短くなると、皮膜中に未熔融粒子の積層が多くなるのが認められる。これは距離が短いため、粒子に対する加熱が不十分であると考えられる。

一般的に、皮膜を積層する溶射粒子の熔融状態はプラズマ出力の増加により改善される。その熔融状態はプラズマ出力が小さい場合、ほかのパラメータに容易に左右されるが、プラズマ出力が大きい場合、ほかのパラメータの影響を受けにくいと考えられる。Fig. 3 には Ar 流量が55 l/min と大きく、そして、距離が120 mm と短く、さらにプラズマ電流が400 A と小さい条件で作製した皮膜の断面組織を示す。皮膜中に未熔融粒子のほかに、多くの気孔、そして多くの酸化物の存在が認められる。この結果から、粒子に対する加熱の効果に対して、溶射距離とプラズマ作動ガスを含む溶射条件の影響には相乗効果が存在するのが明らかに分かる。従って、溶射粒子の熔融状態を良くし、緻密な皮膜を作製するためには、一定の出力のプラズマジェットを用い、適切な距離で溶射を行うことが必要である。なお、Fig. 3 (b)に示される酸化クロム充填を行った皮膜断面組織

min (対応する水素流量はそれぞれ17.8, 13と8.4 l/min であった) 下において作製された皮膜の断面組織を示す。図から、皮膜は積層構造を示し、皮膜中に未熔融粒子のほか、気孔、そして、酸化物の存在も認められる。Ar 流量の増加に従って、未熔融粒子が皮膜中に多く積層されることが分かる。これはプラズマアーク電流と電圧 (すなわち出力) が一定の場合では、Ar 流量の増加は H₂ 流量の減少を伴う。水素ガス流量の減少は粒子に対するプラズマの加熱効果の低減をもたらすためと考えられる。それから、図から、Ar 流量が少ない場合、皮膜中に多くの酸化物の存在が認め

Fig. 3 The typical microstructure of the Ni-50Cr coating deposited with partially melted particles under an arc current 400 A, Ar flow 55 l/min and spray distance 120 mm : (a) as-sprayed; (b) impregnated with Cr_2O_3 . (A: pore; B: oxide; C: partially melted particle)

から、多くの粒子間に酸化物の存在が認められる。

また、Fig. 4 (b)に示す皮膜断面組織からも、距離が短い場合には、皮膜中に灰色となる細かい酸化物が積層界面に多く存在することが認められる。溶射中において、金属粒子は飛行中に加熱されながら表面から順次に酸化が進行し、溶射距離が増加すると共に酸化物の量が多くなると考えられる。しかし、本研究で作成された皮膜の断面組織から距離が120 mmと短い場合では、皮膜中の粒子間に多く酸化物の存在が認められる。この現象は粒子の溶融状態が不十分なため、積層された皮膜表面に衝突する際に、粒子は未溶融の中心部と溶融シェル部からなる液固二相となり、溶融部分が表面に覆われた酸化物と一緒に優先的に積層される¹¹⁾ためと考えられる。

以上の結果より、皮膜の組織は、溶射条件に依存する溶射粒子の溶融状態に大きく影響されると考えられる。プラズマ出力が大きく、プラズマ作動ガス中のArガスの流量が適切で、粒子の加熱時間が若干長い距離では、溶射粒子の溶融状態がよく、Fig. 4 (a)に示すような緻密な皮膜が形成される。

Fig. 4 The effect of spray parameter combinations on the microstructure of the Ni-50Cr coatings: (a) under experimental run No. 1; (b) under experimental run No. 8.

Table 3 Experimental results for the mechanical properties of Ni-50Cr coatings plasma-sprayed under different combinations of spray parameters.

Exp. runs	Y_h ($H_{v0.2}$)	Y_{aw} (mg)	Y_{el} (mg/100g)	Y_{ev} (mg/100g)
1	364	34.3	62.7	64.0
2	360	37.7	68.5	76.5
3	427	35.3	66.2	66.7
4	338	40.5	69.8	72.3
5	339	35.4	62.6	69.4
6	229	37.5	66.2	60.8
7	273	39.3	61.2	65.6
8	294	40.7	67.0	69.6
9	351	36.7	66.5	71.6
10	401	35.2	63.5	66.2
11	354	35.4	68.8	69.9
12	351	37.8	63.5	66.5
13	373	34.0	63.1	66.9
14	328	37.6	73.3	75.3
15	338	38.0	69.4	73.7

3.2 皮膜の機械的特性

Table 3に、Table 2に示した15組の条件で作成した皮膜の硬さ、アブレシブ摩耗量、30および90度の噴射角度におけるエロージョン摩耗速度の結果を示す。これらの結果が

ら、明らかに皮膜の機械的特性は溶射条件に大きく影響されることが分かる。

3.2.1 皮膜硬さ

皮膜の硬さは、Table 3 に示した結果より、平均で230 Hv から427 Hv の範囲まで変化するの分かる。三つの溶射条件を変数とし、測定結果から求めた皮膜硬さの二次回帰式は次のとおりである。

$$Y_h = -640 - 0.0465X_1 + 15.7X_2 + 6.67X_3 + 0.0027X_1X_3 - 0.178X_2^2 - 0.0242X_3^2 \quad (1)$$

但し、 Y_h は皮膜硬さ (Hv) で、 X_1 はプラズマアーク電流 (A) で、 X_2 は Ar ガス流量 (l/min) で、 X_3 は溶射距離 (mm) である。この二次回帰式の F 検定の結果、 $F = 1.67 > F_{\alpha=0.25}(6, 8) = 1.65$ 。従って、上記の二次回帰式は75%以上の信頼性を持つ。

Fig. 5 にはプラズマアーク電流を500 A と一定にした場合に、上記の回帰式に基づいて求めた皮膜の硬さに及ぼす溶射距離と Ar 流量の影響を示す。回帰式からも分かるように溶射距離の増加と共に、皮膜の硬さは放物線的に増加するが、本研究の範囲内では、距離が160 mm から170 mm までの範囲に最大となることが分かる。これは溶射粒子の温度が距離の増加と共に均一化され、溶融状態がよくなり、皮膜が緻密化され、皮膜硬さが高くなるためと考えられる。

そして、皮膜の硬さは、Ar 流量が約50 l/min まではその増加と共に増加するが、それ以上流量が増加すると減少に転じることが認められる。

一方、回帰式(1)の X_1 に関する項から明らかなように、プラズマアーク電流の増加と共に、皮膜の硬さは増加することが分かる。

3.2.2 アブレシブ摩耗特性

Table 3 に示した皮膜のアブレシブ摩耗減量から、三つの溶射条件をパラメータとして求めた二次回帰式は以下の通りである。

$$Y_{aw} = 75.8 - 0.018X_1 - 1.06X_2 - 0.0347X_3 + 0.000495X_1X_2 - 0.000383X_1X_3 + 0.0000457X_1^2 + 0.00757X_2^2 + 0.000539X_3^2 \quad (2)$$

但し、 Y_{aw} は皮膜の摩耗量 (mg) である。この回帰式は F 検定の結果 ($F = 3.59 > F_{\alpha=0.1}(8, 6) = 2.89$) から90%以上の信頼性を有する。Table 4 には回帰式より計算された摩耗量と、実験値との相対誤差を示す。多くの条件ではその相対誤差は3%以内になっている。

Fig. 6 と Fig. 7 は、各々異なった溶射距離において、アブレシブ摩耗減量に及ぼすアーク電流と Ar ガス流量の影響を示す。摩耗量はアーク電流の増加と共にある値までは減少し、その後、増加する傾向を示す。さらに、摩耗特性に対して、溶射距離とアーク電流は相互作用があることが明らかである。最少摩耗量となるアーク電流は溶射距離に依存し、120 mm では約450 A で、160 mm では約600 A になる。更に、アーク電流が小さい場合、皮膜の摩耗量は大きく、溶射距離の影響は顕著でない。しかし、電流が大き

Fig. 5 Effects of spray distance and Ar flow on the microhardness of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings (Arc current: 500 A).

Table 4 Comparison of observed abrasive wear weight loss with the calculated ones from the regression formula for the Ni-50Cr coatings.

Exp.run	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Obs.	34.3	37.7	35.3	40.5	35.4	37.5	39.3	40.7	36.7	35.2	35.4	37.8	34.0	37.6	38.0
Cal.*	34.1	38.4	35.8	40.1	35.1	36.9	38.5	40.2	36.2	36.9	35.7	38.7	34.6	38.2	36.1
Ers.**	0.63	1.74	1.35	1.08	0.76	1.72	2.13	1.21	1.41	4.65	0.76	2.41	1.66	1.65	5.31

Notes: * calculated using regression formulas

** Ers is relative error between observed weight loss and calculated weight loss

Fig. 6 Effect of arc current on the abrasive wear of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings at different spray distances. **Fig. 7** Effect of Ar flow on the abrasive wear of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings at different spray distances.

なると共に、摩耗量は距離の増加と共に顕著に減少する。また、距離が大きい場合、摩耗量はプラズマ電流の増加と共に、顕著に減少する。これは距離が一定の場合、電流の増加と共に、プラズマの出力が増加し、粒子に対するプラズマジェットの加熱効果と加速効果が同時に機能し、皮膜が緻密化するためと考えられる。しかし、速度の増加は粒子に対する加熱時間の短縮をもたらす、出力が大きくなると、粒子の速度の増加により、基材に衝突する際の熔融状態は逆に悪くなり、皮膜の耐摩耗特性は悪くなると考えられる。

また、アブレシブ摩耗量は、Fig. 7 に示すように、Ar 流

量が約 53 l/min まではその増加と共に減少するが、それ以上に増加すると、逆に増加する傾向が認められる。この傾向は Fig. 5 に示された皮膜硬さと Ar 流量との関係に一致する。

3.2.3 エロージョン摩耗特性

皮膜の噴射摩耗減量と噴射摩耗材量との関係を検討した結果、プラズマ溶射 Ni-50Cr 皮膜はほかの皮膜のエロージョン摩耗特性と同様に摩耗の初期では摩耗速度が大きく、摩耗材の量の増加と共に減少し、ある一定量以上にな

ると、摩耗速度は一定になることが認められた^{12,13)}。本研究では、摩耗材を60 g以上に噴射すると、摩耗は定常摩耗状態となり、摩耗速度は一定となった。Table 3に示したエロージョン摩耗試験結果はこのような定常摩耗状態における摩耗速度である。30°と90°における皮膜の摩耗速度を比較すると、噴射摩耗角度が大きく変わったにもかかわらず、皮膜の摩耗速度はそれほど大きな差が認められなかった。

Table 3に示した結果から、30°におけるエロージョン摩耗速度に関する二次回帰式は次のように求められた。

$$Y_{e1} = -17.1 + 0.326X_1 + 1.44X_2 - 0.326X_3 \\ - 0.000811X_1X_2 - 0.000274X_1^2 - 0.0112X_2^2 \\ + 0.000658X_3^2 \quad (3)$$

但し、 Y_{e1} は30°における皮膜のエロージョン摩耗速度 (mg/100 g) である。この回帰式のF検定の結果、 $F = 3.45 > F_{\alpha=0.1}(8, 6) = 2.89$ 。

90°におけるエロージョン摩耗速度に関して求められた回帰式は次の通りである。

$$Y_{ev} = -102 + 0.457X_1 + 0.938X_2 + 0.583X_3 \\ + 0.000751X_1X_2 - 0.0017X_2X_3 + 0.00356X_1^2 \\ - 0.00024X_2^2 - 0.0214X_3^2 \quad (4)$$

但し、 Y_{ev} は90°の噴射角度における皮膜のエロージョン摩耗速度 (mg/100 g) である。この回帰式のF検定の結果は $F = 2.86 > F_{\alpha=0.1}(7, 7) = 2.78$ となった。

回帰式(3)と(4)から計算した摩耗速度を測定値と比較すると、ほとんどの条件下では、両者の相対誤差は5%以内と

なるのが認められた。従って、両式のF検定の結果からも分かるように、これらの回帰式は皮膜のエロージョン摩耗

(a)

(b)

Fig. 8 Effect of arc current on the erosion rate of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings at different spray distances (Jet angle: 90°).

Fig. 9 Effect of Ar flow on the erosion rate of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings at different spray distances (Jet angle: 90°): (a) Arc current: 400 A; (b) Arc current: 500 A.

速度と溶射パラメータとの関係を良く表すものと考えられる。

上記の回帰式(3)と(4)から、溶射条件の影響を検討すると、皮膜のエロージョンに対する影響は二つの噴射角度においてはほぼ同じ傾向を示すことが分かる。

回帰式(4)による 90° での皮膜のエロージョン摩耗速度に及ぼすプラズマアーク電流、Ar 流量の影響を異なった溶射距離に対して、それぞれ Fig. 8 と Fig. 9 に示す。Fig. 8 から、摩耗速度に及ぼすアーク電流の影響はアブレシブ摩耗特性と同様、溶射距離に大きく依存する。エロージョン摩耗速度は、溶射距離が短い場合電流の増加と共に増加するが、溶射距離が長い場合電流の増加と共に減少する。一方、Fig. 9 (a)に示すように電流が400 A の場合、Ar 流量が50 l/min 以下では、Ar 流量と溶射距離は摩耗速度にはあまり影響を及ぼさないが、それ以上増加すると、その増加と共に摩耗速度は減少するのがわかる。一方、500 A になると、約50 l/min 以下では、溶射距離の影響は大きく現れ、Ar 流量がそれより大きくなると、その影響は小さくなるのが認められる。

3.3 皮膜の特性と組織との関係

3.3.1 硬さとアブレシブ摩耗特性と組織との関係

アブレシブ摩耗試験後の皮膜の表面形態と断面構造を観察した結果、Fig. 10 に示すように、表面では浅い削り痕が見られるが、断面は比較的平たい面を示していることが分かった。従って、Ni-50Cr 溶射皮膜のアブレシブ摩耗はアブレシブ粒子の切削作用によることが明らかである。Fig. 11 に示す皮膜の硬さに及ぼす気孔率の影響の結果から、皮膜の硬さは気孔率の減少、即ち、皮膜の緻密さの増加に従って向上するのが分かる。そして、Fig. 12 に示す皮膜のアブレシブ摩耗量に及ぼす気孔率の影響より、Ni-50Cr 溶射皮膜は緻密になる程、硬さが高くなって、耐アブレシブ摩耗性は向上することが明らかになった。

これらの結果から、回帰式(1)で示した溶射条件と皮膜の硬さとの回帰式に基づいて皮膜の緻密さと溶射条件との関係を考察すると、プラズマ出力の増加、そして溶射距離の増加に従い、皮膜の緻密さが増加することが推測される。この結果は3.1節に示した皮膜の断面組織の観察結果と一致する。従って、皮膜の断面組織が緻密になる様な溶射条件は、皮膜の硬さを増加して、その耐アブレシブ摩耗性の向上にも結びつくと考えられる。一方、3.1節の結果から、溶射距離が短く、プラズマ電流が小さい場合では、皮膜中に多くの酸化物の存在が認められるが、これらは3.2.2節の結果と合わせると、皮膜中の酸化物は必ずしもその耐アブレシブ摩耗性の向上に結びつかないと考えられる。

3.3.2 皮膜のエロージョン摩耗特性と組織の関係

皮膜のエロージョン摩耗特性とその構造との関係をアル

Fig. 10 Typical surface morphology and cross-sectional structure of plasma-sprayed Ni-50Cr coating (experimental run No. 15) after abrasive test : (a) Surface morphology ; (b) Cross-sectional structure.

Fig. 11 Effect of porosity on the micro-hardness of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings.

ミナ系セラミック溶射皮膜に対して検討した結果、エロージョン摩耗は主に粒子間からの粒子剥離により進行するのが明らかである¹⁰⁾。この場合、エロージョン摩耗速度は皮膜粒子間の結合状態に反比例するのが示されている。

プラズマ溶射 Ni-50Cr 皮膜の場合では、 30° と 90° におけ

Fig. 12 Effect of porosity on the abrasive wear of plasma-sprayed Ni-50Cr coatings.

る摩耗速度の関係から、両者の間に良い相関性が存在し、 30° での摩耗速度は 90° での摩耗速度と同様な傾向を示す。これはエロージョンを支配する摩耗機構が噴射角度に大きく影響されず、同様であることを示唆するものと考えられる。一方、エロージョン摩耗速度は本研究の Ni-50Cr 皮膜に対して、その硬さおよびアブレシブ摩耗性との間に明確な相関性が認められなかった。これは皮膜のエロージョン摩耗とアブレシブ摩耗が異なった機構で生じるためであると考えられる。Fig. 13 は 90° でエロージョン摩耗試験を行った皮膜の断面形態の典型的な観察結果を示す。エロージョン摩耗後の皮膜の表面近くに存在する扁平粒子がその下にある皮膜粒子との界面から剥離しかけているのが分かる。その摩耗断面形態から皮膜のエロージョン摩耗が粒子間からの粒子の剥離により進行したことが明らかである。このような皮膜の摩耗機構から、プラズマ溶射 Ni-Cr 皮膜のエロージョン摩耗速度は皮膜の積層構造、特に、皮膜粒子間の結合状態に大きく影響されると考えられる。

Fig. 8 に示したアーク電流 (出力) のエロージョン摩耗速度への影響から、溶射距離がある程度大きい場合、アーク電流の増加と共に、皮膜の摩耗速度が減少する。これは電流によるプラズマ出力の増加に従って、粒子の溶融状態が改善され、更に、粒子速度も大きくなり、積層される皮膜粒子間の結合状態が改善されるためと考えられる。一方、出力の増加と共に、粒子に対する加熱効果が増加するが、粒子の速度も増加するため、粒子に対する加熱時間が短縮されるため、粒子の溶融状態を良くするために、若干長い飛行距離が必要となる。すなわち、適切な溶射距離はプラズマ出力の増加に従って長くなることになる。この結果、距離が短い場合では、粒子溶融状態がプラズマ出力の増加に従って逆に悪化し、皮膜の粒子間結合状態の低下に結びつき、皮膜のエロージョン摩耗速度の増加をもたらしたと考えられる。本研究の結果に基づいて最適溶射距離を164 mm と求められる。例えば、表3に示した1組から8組の

(a)

(b)

Fig. 13 Typical cross-sectional morphology of plasma-sprayed Ni-50Cr coating (experimental run No. 1) after erosive test.

実験結果から、Ar 流量とアーク電流が同じ場合では、120 mm の距離で作製した皮膜のエロージョン摩耗速度は160 mm に比べて大きくなっていた。

また、Fig. 1 に示したように、Ar 流量の増加と共に、皮膜中に未溶融粒子も認められるが、皮膜組織は Ar 流量が小さい場合に比べて、緻密となり、特に皮膜中の粒子間に優先的に積層される酸化物の量が少なくなっているのが認められた。金属皮膜中に酸化物が積層されると、皮膜粒子間における金属組成の直接的な密着の妨げになり、粒子間での結合の悪化に結びついてしまう。その結果、Ar 流量の増加に従って、皮膜のエロージョン摩耗速度が減少する。従って、Ni-Cr ような金属溶射皮膜の場合では、そのエロージョン摩耗は粒子間にある酸化物にも大きく影響されると考えられる。

一方、Ar 流量が小さい場合では、プラズマ中の水素流量が高いため、粒子の溶融状態、そして、皮膜粒子間結合状態は、Ar 流量に大きく影響されず、流量の変化は皮膜のエロージョン摩耗速度に大きく影響を及ぼさないと考えられる。

なお、エロージョン摩耗に対する Ar 流量の影響の傾向がアブレシブ摩耗に対するそれと逆になっていた。これは、アブレシブ摩耗は主に皮膜の硬さと緻密さに依存している

が、エロージョン摩耗は皮膜粒子間の状態、すなわち、粒子間の結合状態及びその間にある酸化物の量と分布に大きく影響されるためと考えられる。粒子間にある酸化物は皮膜の硬さの向上に寄与することが可能であるが、その存在は必ず金属皮膜粒子間の結合の低下に結びつく。このために、この様なアプレシブ摩耗特性とエロージョン摩耗特性の皮膜組織の構造依存性の差は主に摩耗の機構と皮膜粒子間に存在する酸化物に起因すると考えられる。

一方、初期摩耗を含む200 gまでの噴射摩耗材による各条件における皮膜のエロージョン摩耗減量を比較すると、粒子の熔融状態が良くなって、皮膜中に多くの未熔融粒子が積層された6組と11組のエロージョン摩耗減量が最も多くなっている。この現象は噴射角度が90°の場合に比べて、低角度の30°の場合は顕著である。粒子の熔融状態が不完全な場合は、積層された皮膜表面の粗さが大きくなる。エロージョン摩耗した皮膜表面の粗さはエロージョンによって幾らか低下するが、皮膜粒子間からの剥離により摩耗が進行するため、摩耗後の表面に未熔融粒子が新たに現れることになる。低角度の場合、噴射粒子が皮膜中の突起した未熔融粒子に衝突した時に、大きな剪断力がその突起した未熔融粒子と皮膜の界面に作用することになる。一方、良く扁平した粒子に低角度で噴射粒子が衝突すると、主に摩擦力相当の力が剪断力として粒子界面に働く。その結果、完全熔融による扁平粒子に比べて、未熔融粒子が多く存在する皮膜のエロージョン摩耗量は大きくなると考えられる。

一方、90°のような高角度の場合では、主に噴射粒子の衝撃力が作用するため、皮膜のエロージョンは前述のように主に粒子間の結合状態に支配される。従って、この結果は皮膜中での未熔融粒子の積層は特に低角度のエロージョン摩耗特性の低下を促進することを示すと考えられる。

4. 結 論

本研究では、直交実験計画法に基づき、プラズマアーク出力、Ar 流量と溶射距離をパラメータとし、皮膜の組織と機械的特性に及ぼす影響を検討した。皮膜の硬さ、アプレシブ摩耗量およびエロージョン摩耗速度はそれぞれ三つのパラメータとの定量的回帰式が求められた。本研究の結果をまとめると、以下の通りである。

- (1) Ar 水素プラズマでは、プラズマアーク電流、Ar 流量と溶射距離は溶射粒子の熔融状態、そして、皮膜の組織に対して、相互影響を示す。プラズマ出力が一定の場合、Ar 流量の増加と共に、皮膜中に積層される未熔融粒子が多くなるが、皮膜中の酸化物量が少なくなり、皮膜緻密さが増加する。
- (2) 溶射 Ni-Cr 皮膜の緻密さに及ぼすプラズマアーク電流(出力)の影響は溶射距離に大きく依存し、溶射距離が短い程、その影響が顕著になる。プラズマ出力を増加し溶

射距離もある程度増加させると、溶射粒子が完全熔融し、皮膜が緻密になる。

- (3) 皮膜のアプレシブ摩耗は、その緻密さと硬さに大きく依存する。アプレシブ摩耗に対し、溶射パラメータは相互影響を示し、アーク電流(出力)の影響が溶射距離に大きく左右されるのが明らかになった。
- (4) プラズマ溶射 Ni-Cr 皮膜のエロージョン摩耗は皮膜粒子間から生じているのが認められた。その耐エロージョン摩耗性は皮膜粒子間の状態に大きく影響される。エロージョン摩耗に対するプラズマ電流の影響は溶射距離に大きく依存することが明らかになった。皮膜の中での未熔融粒子の積層は噴射摩耗角度が低くなると、エロージョン摩耗を促進する効果が顕著になる。また、皮膜のエロージョン摩耗と硬さとの間には相関が認められなかった。

参 考 文 献

- 1) S.K. Skivastava, K.M. Godiwalla and M.K. Banerjee: Fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes, J. Mater. Sci., 32 (1997) 835.
- 2) 原田良夫：発電用ボイラーに対する溶射皮膜の適用例と課題, 高温学会誌, 22, Supplement (1996), p. 223.
- 3) S. Tobe: A review on protection from corrosion, oxidation, and hot corrosion by thermal spray coatings, Proceedings of 15th International Thermal Spray Conference, Ed. C. Coddet, ASM International, 1998, p. 3.
- 4) K. Tani, Y. Harada and Y. Kobayashi: Unusual application of plasma sprayed coating for boiler tubes in oil fired boiler, Proceedings of 15th International Thermal Spray Conference, Ed. C. Coddet, ASM International, 1998, p. 951.
- 5) 石田 毅, 川野正和, 平木邦宏: 50Ni20Cr 溶射部材の熱処理による熱衝撃特性の改善, 溶射, Vol. 28 (No. 3), (1991) 44.
- 6) 村上健児, 宇野直毅, 岡本 平, 松本宏司: Al-Si 合金および Ni-Cr 溶射皮膜の組織と機械的性質に及ぼす溶射中の皮膜温度の影響, 溶射, Vol. 29 (No. 3), (1992) 22.
- 7) ASTM C63-69, American Society for Testing and Materials.
- 8) 宮島生欣, 野村記生, 原田良夫, 中平 宏: 化学緻密化法による酸化物溶射皮膜の改善, 高温学会誌, Vol. 18, Supplement (1992) 307.
- 9) C. Takahashi and T. Senda: Microstructure measurement of plasma-sprayed alumina coating, Proceedings of 14th International Thermal Spray Conference, Ed. A. Ohmori, Japan High Temperature Society, 1995, p. 921.
- 10) 園家啓嗣, 梶谷一郎: プラズマ溶射50Ni-50Cr 皮膜の組織構造に及ぼす溶射条件の影響, 石川島播磨技報, 39, 5 (1999) 271.
- 11) C.-J. Li, A. Ohmori and Y. Harada: Effect of WC particle size on the formation of HVOF sprayed WC-Co coatings, Proceedings of 14th International Thermal Spray Conference, Ed. A. Ohmori, Japan High Temperature Society, 1995, p. 869.
- 12) Y. Arata, A. Ohmori and C.J. Li, Basic study on properties of plasma sprayed ceramic coatings, Trans. JWRI, Vol. 15 (1986) 339.
- 13) 園家啓嗣, 李 長久, 紀 尚昌, 王 豫躍: 高速ガスフレーム溶射法による Cr₃C₂-NiCr 皮膜の物性に及ぼす溶射条件の影響, 溶接学会誌, 16, 1 (1998), p. 25.