

技術解説

九州工業大学 大学院工学研究院
物質工学研究系
教授



ステンレス鋼溶射粒子の酸化現象と皮膜特性

工学博士 恵良 秀則
Hidenori Era

Oxidation Phenomenon of Stainless Steel Particles during Thermal
Spraying and Properties of Sprayed Coatings

1. はじめに

材料に対する様々な特性要求の中で、強度や靱性のようなバルクの特性の他に、耐摩耗性や耐食性など表面機能を充実させた特性が益々重要になってきている。溶射法は、「加速した熔融または半熔融状態の材料粒子を基材上に積層する厚膜形成法」と定義され、厚さ数十 μm を超える厚膜形成技術の中心的役割を果たしている。しかし、溶射法はその過程において皮膜中に気孔などの欠陥を含み、材料本来の特性を劣化させる傾向にある。特に、金属溶射においては、ガンから発射された高温の溶射粒子が基材に到達するまでの飛行中に酸化し、また、基材に衝突した直後にも酸化が起り、成膜された皮膜中に酸化物が混在することになる。この酸化物は、皮膜の硬度を上昇させる場合もあるが、逆に割れの原因となることもある。また、酸化物が存在すると高い耐食性を有するステンレス鋼溶射皮膜においてもその特性を発揮できない。例えば、減圧溶射法などある種のシールドを行えば良いが、設備の導入や補修溶射などの必要性を考慮すると、金属溶射材料の合金設計がもっとも効果的であると考えられる。本稿ではステンレス鋼 (SUS316L) 溶射皮膜の酸化に注目し、酸化の過程について述べるとともに、酸化抑制の合金元素の役割について考察した。

2. 溶射条件と酸化

前述したように、酸化物混入皮膜の形成は飛行中の高温熔融粒子の酸化と溶射粒子が基材に衝突した直後に生じる酸化がある。これらを区別するため、まず、溶射粒子を液体窒素中に投入させ、飛行中の酸化による酸素量を分析した。また、同条件にて溶

射を行って皮膜を形成し、皮膜形成後の皮膜中の酸素量を分析した結果が Fig.1 である。溶射距離が長くなると、明らかに捕獲した粒子の酸素量が増加する。これは、飛行距離が長いほど高温に曝されている時間が長く、酸化が進行した結果である。また、溶射皮膜の酸素量も溶射距離が長くなると増加し、捕獲粒子の酸素量より高い値を示す。特に、溶射距離が短いときは、皮膜と捕獲粒子の酸素量の差が大きく、逆に溶射距離が長くなるとその差は小さくなる。以上のことより、飛行粒子は基材に衝突した後にも酸化するが、酸化の大部分は飛行中に起り、この酸化を抑制することが結果的に生成する皮膜の酸化物低減に繋がると言えよう。また、溶射距離を短くすれば結果的には酸化物の混入が抑制されるが、溶射距離の縮小には限界がある。

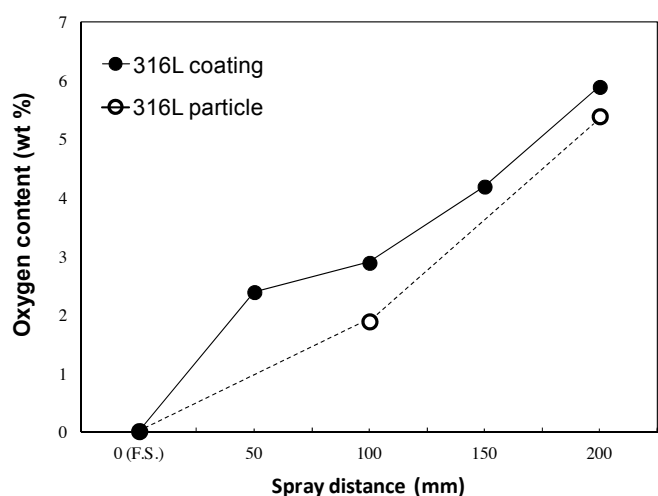


Fig.1 Effect of spraying distance on oxygen content of captured particles and sprayed coatings by APS.

溶射法に関しては、例えば高速フレーム溶射法 (High-Velocity Oxy-Fuel Spray : HVOF) はプラズマ溶射法 (Atmospheric Plasma Spray : APS) に比べて、粒子が高速で飛翔するものの粒子温度が低いので酸化をある程度抑制できるが、気孔の割合が増加することがある。一方、APS は一般に HVOF より高い温度での溶射になるので、金属溶射の場合、溶射粒子が十分に熔融し、気孔などの欠陥は減少するが、酸化物の多い皮膜となる。酸化は溶射材料の熔融温度と密接に関係しているため、溶射材料によって適切な溶射条件の設定や溶射法の選択が必要になる。Fig.2 はステンレス鋼の APS 溶射と HVOF 溶射皮膜の断面組織である。HVOF 溶射では、明らかに酸化物の混入が少ないことがわかる。

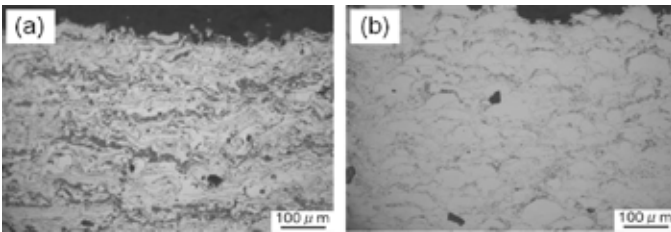


Fig.2 Cross-sectional optical microstructure of sprayed coatings by (a) APS and (b) HVOF process.

3. 熔融飛翔粒子の酸化挙動

溶射ガンから発射した熔融粒子を液体窒素中で捕獲したステンレス鋼溶射粒子断面の反射電子 (BSE) 像を Fig.3(a)(b) に示す。溶射距離が長いと短い場合より表面の酸化層が厚く形成されており、酸化層は粒子表面に均一に生成しておらず、一方向に厚く形成されている。また粒子内部にも球状の酸化物が観察される。Fig.3(c) は、溶射距離が短いときの表面の BSE 像である。球状の溶射粒子の表面は薄い酸化物に覆われており、EDS 分析の結果 (Fig.3(d))、Cr を多く含む酸化物であることがわかる。一般に、飛翔している熔融金属粒子は空気中の酸素と反応して、粒子表面に熔融酸化物を形成する。高速で飛翔している粒子表面は空気との摩擦によりせん断力が働き、粒子移動方向と逆方向に流動を起し、新生面を形成しながら繰り返し酸化が進むことになる (Fig.4)。流動して後方に移動した一部の酸化物は、循環する流動により粒子内部へと巻

き込まれて球状の熔融酸化物となり、これらが基材に到達して結果的には溶射皮膜の金属粒子内部に酸化物が混入することになる。

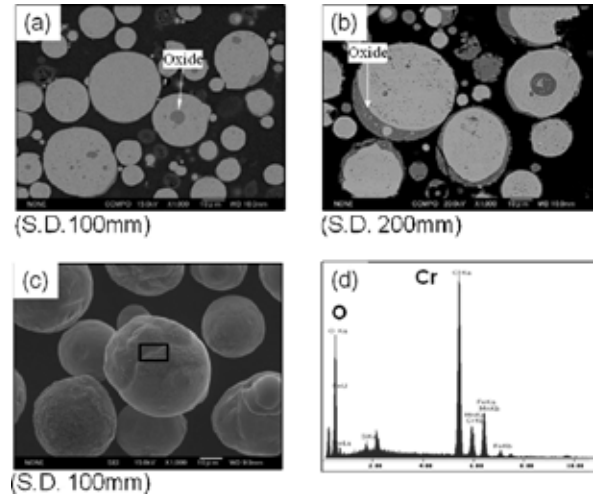


Fig.3 Back scattering electron images of captured particles. (a) and (b) cross-sectional images, (c) surface image, (d) EDS result of oxide formed on particle surface

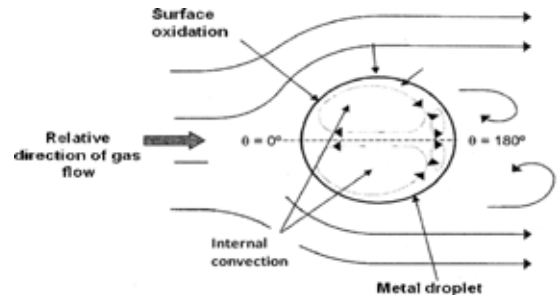
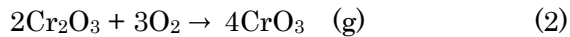
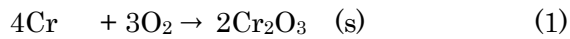


Fig.4 Schematic illustration of spray particle in flight, showing molten metal flow induced by shear stress produced by friction with air.

4. ステンレス鋼における酸化現象

一般に、合金の高温での酸化、特に熔融状態における酸化は、合金中の特定の元素の優先酸化を考慮しなければならない。Fig.5 は、溶射距離を変化させて形成させたステンレス鋼溶射皮膜および捕獲粒子の Cr 濃度を示している。溶射距離が長くなると Cr 濃度が低下していることがわかる。また、捕獲粒子と皮膜の Cr 濃度の差が小さいことから、ステンレス鋼の主要元素である Cr は、主に飛翔中に蒸発消散することを示唆している。この過程は、次式により記述できる。



すなわち、ステンレス鋼中の Cr の一部がガス状酸化物となって消散するが、Cr よりも酸化されやすく消散しやすい合金元素を添加すれば、これが優先酸化を起こして消散することになるので、ステンレス鋼の重要な元素である Cr 元素の消耗はなくなるであろう。

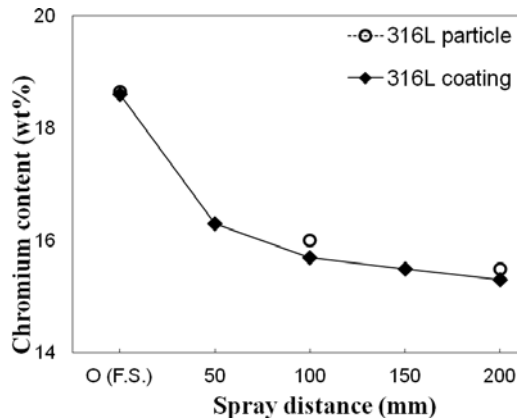


Fig.5 Effect of spray distance on chromium content of captured particles and sprayed coatings by APS process.

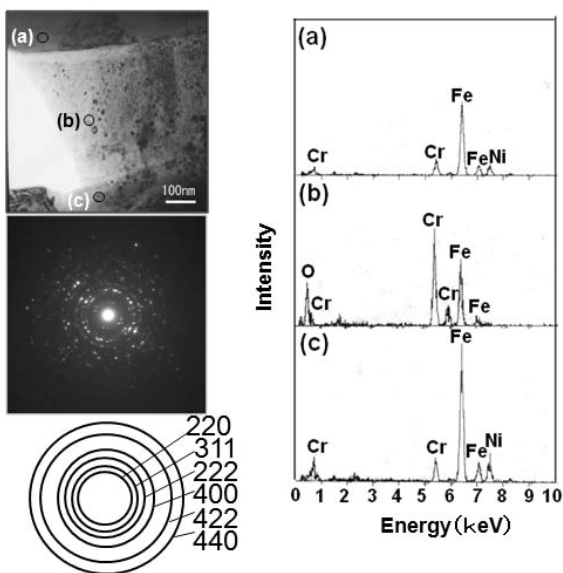


Fig.6 Transmission electron micrographs and EDS analysis of sprayed coating by APS with spraying distance of 100mm.

しかしながら、溶融酸化物は完全に消散するのではなく、飛翔粒子表面に薄皮として、また内部には球状を呈して (Fig.3) 基材に衝突し皮膜内に残存

するようになる。Fig.6 は、皮膜内の溶射粒子界面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果である。明視野像 (左上写真) における領域(a)および(c)は溶射粒子金属であり、二つの粒子に挟まれた領域(b)では白いコントラストの組織にナノレベルの微粒子が観察される。この領域から得た電子線回折図形 (左中央写真) およびその解析結果 (左下図) から格子定数が 0.89nm のスピネル相である。また回折図形はハローおよびリング状の小さな回折斑点から成り、この領域はアモルファス中にナノ結晶のスピネル相が結晶化した組織となっている。また、EDS 分析結果 (右図中央) は、アモルファス酸化物から結晶化したナノ酸化物は Cr を含むスピネル酸化物 (FeCr_2O_4) であることを示している。すなわち、飛翔中の溶射粒子表面に形成された Cr を主成分とする溶融酸化物が、基材に衝突して急冷凝固されてアモルファス相を生成し、後続の高温の粒子の積層によりアモルファス相が加熱されて一部結晶化を起こしアモルファスとナノ結晶の混在した酸化物となっている。いずれにせよ、酸化物の形成に伴ってステンレス鋼生地中の Cr 濃度が低下し、また酸化物近傍で局所的に Cr 欠乏領域の形成の可能性がある。

5. 合金設計

以上のように、合金中の Cr の低減や酸化物近傍の Cr 元素枯渇領域の形成は、ステンレス鋼本来の特徴が発揮されないことになる。そこで、まず熱力学的に Cr よりも酸化されやすい元素の合金化を検討する必要がある。Fig.7 は酸化反応に注目したエリಂಗム図の一部である。図中の反応式は Fe 合金中の各元素の酸化をそのまま示しているわけではなく、いわゆる活量 1 の状態である。しかしながら、この図を用いることにより、ある程度の指針を得ることができる。Cr よりも酸化反応の自由エネルギーが低い元素の中で実用的にも十分に考慮できる元素として Si、B および C が挙げられる。

Fig.8 は、高温における溶融飛翔粒子を模式的に描いたものである。通常のステンレス鋼では、Cr 酸化物が消散するが依然として酸化物が混入する皮膜を形成する。一方、Si、B および C を含むステ

ステンレス鋼を溶射すると、これらの元素はCrより優先的に酸化して、Crの低減を抑えるのみならず、酸化皮膜形成までも抑制する可能性がある。さらに、Fe中でSiおよびBは互いに活量を高めあう効果も有しているため、これら元素はいっそうの酸素との結合効果をもたらすことが期待される。

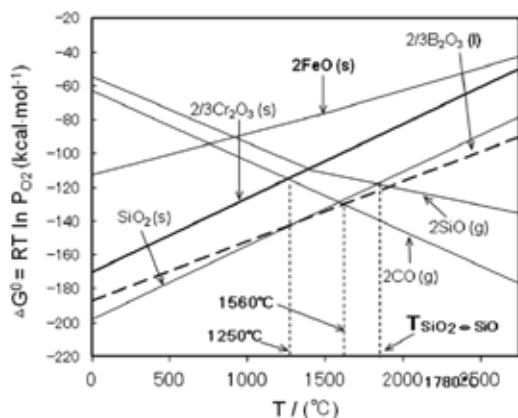


Fig.7 Ellingham diagram of several kinds of oxide.

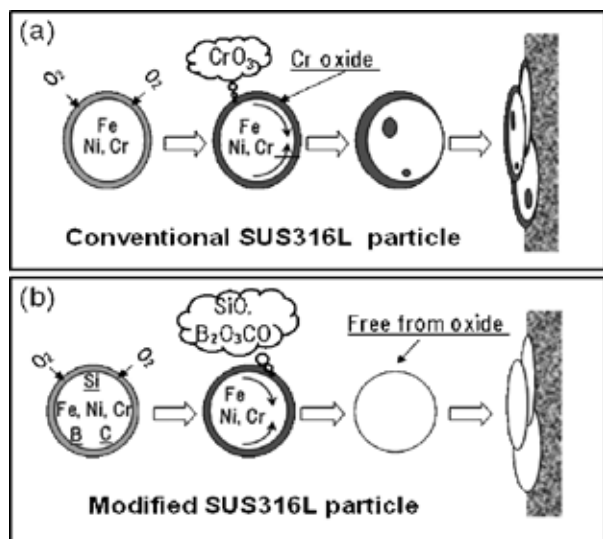


Fig.8 Schematic illustration of in-flight particles of conventional stainless steel (above) and modified one (bottom).

6. 改良型ステンレス鋼溶射皮膜

著者らは、2.4mass%のSiを添加したステンレス鋼(SUS316L)を基本成分として、Bを0.52mass%(0.5B)および1.02mass%(1.0B)それぞれ添加した合金を作製し溶射材料とした。この材料を用い

て、APSおよびHVOFにて軟鋼基材上に溶射を行った(Table 1)。APSでは、飛翔中の酸化を極力抑えるため、溶射距離を60mmと短くした。SiおよびBを添加しない通常のステンレス鋼も比較材として同条件で溶射し、合計6種類の溶射皮膜を作製した。Fig.9は1.0B(HVOF)溶射皮膜の断面組織である。通常のステンレス鋼と比べても(Fig.2)、酸化物の混入が著しく低減されていることがわかる。化学分析の結果からも、Crなどの主要成分の低下がないことが確認された。Fig.10は、HVOF皮膜における陽極分極試験(1M₂SO₄水溶液)の結果である。いずれの皮膜も活性態-不働態遷移を呈し、不働態化電流密度は通常のステンレス鋼(SUS316L)が最も高く1.0B皮膜が最も低い値となっている。Fig.11に塩水噴霧試験の結果を示している。試験開始から50h後に通常のステンレス鋼皮膜に錆が観察されるが、0.5B皮膜および1.0B皮膜には錆が見られない。120h後には、改良型ステンレス鋼(0.5Bおよび1.0B)に錆が発生するが、1.0Bでは錆の発生割合が少ないことがわかる。

Table 1 Thermal spay condition

APS		HVOF	
Ar, q/l/min	55	Oxygen, q/l/min	265
H ₂ , q/l/min	5	Propylene, q/l/min	71
Current, I/A	500	Air, q/l/min	317
Voltage, E/V	57	Feed rate, q _m /g/min	60
Feed rate, q _m /g/min	60	Spray distance, L/mm	200
Spray distance, L/mm	60		

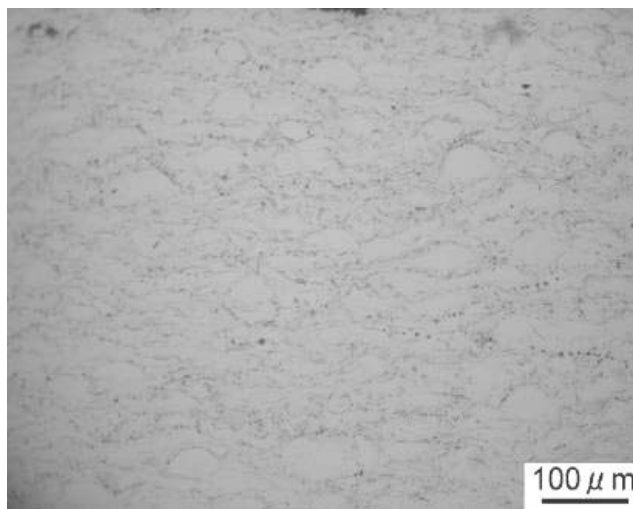


Fig.9 Cross-sectional optical microstructure of modified stainless steel (1.0B) coating by HVOF process.

以上のように、Cr よりも酸素との親和力が大きい元素 (Si, B) を添加した改良型ステンレス鋼を用いれば、酸化物を著しく低減でき、また Cr の消散をなくすことができる。応用例として、耐食性も改善されることを示した。

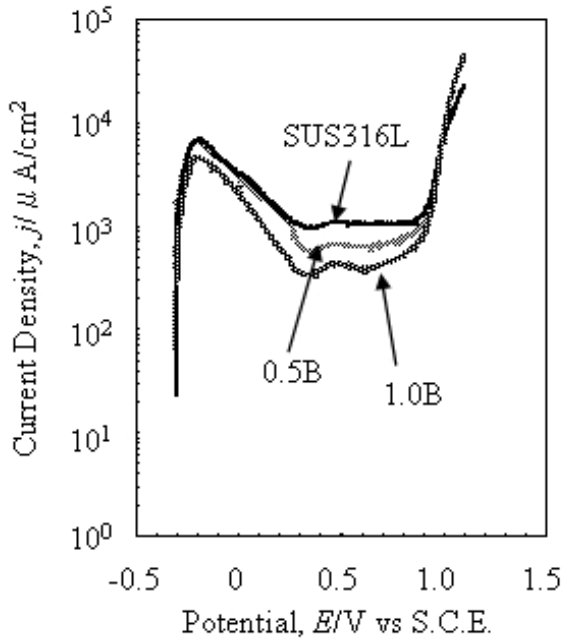


Fig.10 Anodic polarization curves of various stainless steel coatings by HVOF process.

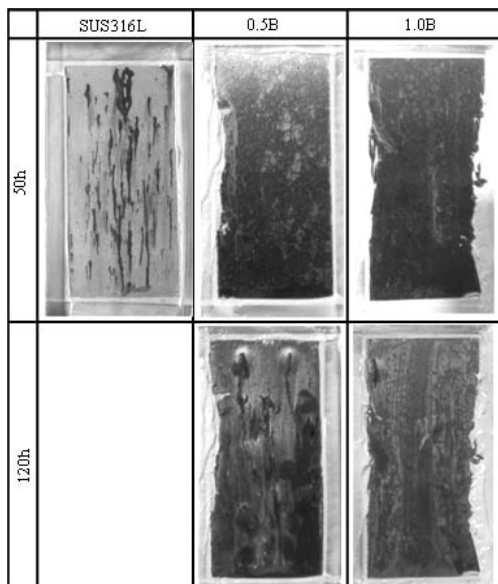


Fig.11 Surface appearances after salt spray testing of various stainless steel coatings by HVOF process.

7. おわりに

本稿では、ステンレス鋼溶射皮膜の酸化に注目して、溶射中の酸化現象を詳細に調べ、溶射皮膜内の酸化物を明らかにし、また酸化物が混入する過程を述べた。皮膜内の酸化物混入の低減方法として金属学的立場から合金設計を行い、その応用として耐食性についても合金設計の効果が発揮されることを述べた。しかしながら、高い耐食性を示すバルク状ステンレス鋼には依然として至っていない。溶射皮膜が本来有する気孔などの欠陥も一因であろう。また、合金元素を添加したことによる金属粒子自体の相構成の変化も確認している。現在のところ、いずれが溶射皮膜の耐食性に影響を及ぼしているかは不明である。今後、さらに検討・解析が必要と考えている。

本稿の実験結果は、九州工業大学大学院生の曾珍素氏、池田朋弘氏、貞森俊希氏の博士論文、修士論文から引用した。また、本学生命体工学研究科教授、篠崎信也氏に熱力学的な考察を仰いだ。さらに、本学大学院物質工学研究系の大坪文隆氏、物質・材料研究機構の黒田聖二氏に全般的な協力を頂いた。ここに、各氏に対して深甚なる謝意を表したい。