

耐摩耗性溶射皮膜のブラストエロージョン特性

園家 啓嗣*

Blast Erosion Properties of Erosion-resistant Thermally Sprayed Coating

Keiji SONOYA

Synopsis : Blast erosion properties of Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer were assessed by using four kinds of erosion-resistant spraying particles. The results obtained are follows.

- (1) Blast erosion property of Plasma sprayed coating is worse than that of SS400 base metal.
- (2) Ripple pattern is formed on the eroded area of the surfaces of SS400 base metal and PTA layer. On the other hand, thin sheets are piled up on the eroded area of the surfaces of Plasma and Arc sprayed coating.
- (3) The wear mechanism of erosion of PTA layer is thought to be scratch erosion by shear stress of erodent. On the other hand, the mechanism of erosion of Plasma sprayed coating, in which porosities and microcracks are, is thought to be the separation and omission of thin sheets.

Kew words : erosion; plasma spray; arc spray; PTA; SS400 base metal; porosity; microcrack.

1. 緒言

固体粒子の繰返し衝突によるブラストエロージョン現象は、その発生する摩耗量が一般的な摩耗現象である摺動面で発生する摩耗量に比べて著しく大きい。更に、ブラストエロージョンの発生は、サイクロン集塵機から微粉炭燃焼火力発電設備などの広範囲な機械装置で顕在化してさまざまな深刻な問題を引き起こし、機械、装置の寿命を決定する 경우가少なくない¹⁾。

一方、セラミックス等の高硬度を有する材料は耐摩耗性材料として多方面で使用されている。特に耐摩耗性を必要とする機器部材の表面に溶射施工されて使われることが多い。溶射皮膜のブラストエロージョンの場合、粒子が溶射皮膜料表面に衝突する角度や速度といった衝突条件が摩耗特性に及ぼす影響は大きく²⁾、また、溶射プロセスが変わると摩耗特性も変化することがある³⁾。このようにエロージョンの摩耗メカニズムは複雑で、溶射材料と溶射プロセスの組み合わせとブラストエロージョン特性の関係は不明な点が多い⁴⁾。

従って、このようなブラストエロージョン環境下で使用される溶射材料の選定、および寿命予測を行うためにも、実験室的な試験によって摩耗機構を解明することは非常に重要である。

本研究では、ボイラ等で使用される3種類の耐摩耗性溶射材料と溶射プロセスの組み合わせにより形成した皮膜についてブラストエロージョン特性を比較評価した。さらに、

溶射皮膜等のブラストエロージョンのメカニズム解明を試みた。

2. 試験方法

2.1 供試材

基材には軟鋼SS400 (以後A材と呼ぶ) を用いた。使用した3種類の耐摩耗性の溶射粉末と溶射プロセスの組み合わせをTable 1に示す。組み合わせとしては、サーメットであるCr₃C₂-25 mass%NiCrを大気プラズマ溶射したサンプル (以後B材と呼ぶ)、鉄基合金(Fe-28mass%Cr-4mass%4mass%B-2mass%Si-2mass%Mn)をアーク溶射したサンプル (以後C材と呼ぶ) およびCo基合金(Co-30mass%Cr-5mass%W-1mass%C)を粉体肉盛溶接したサンプル (以後D材と呼ぶ) を用いた。溶射材については、溶射する前に基材表面をアルミナグリッドにより粗面処理した。

Table 1. Combinations of powders and processes used.

	Powder	Process
A	SS400 (Base metal)	-
B	75%Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	APS
C	Fe-28%Cr-4%B-2%Si-2%Mn	AS
D	Co-30%Cr-5%W-1%C	PTA

(Note) APS : Atmospheric Plasma Spraying
AS : Arc Spraying
PTA : Plasma transfer Arc Surface Treatment
% : mass%

平成11年11月4日受付 平成12年3月8日受理 (Received on Nov. 4, 1999; Accepted on Mar. 8, 2000)

* 石川島播磨重工業(株)生産技術開発センター (Advanced Production Engineering Center, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 1 Shin-nakahara-cho Isogo-ku Yokohama 235-8501)

Table 2. Plasma spraying conditions.

Chemical composition (mass%) of powder	75%Cr ₃ C ₂ -25%NiCr
Grain size of powder (μm)	15 ~ 35
Plasma gas	Ar : 0.4MPa, 1800 l/h H ₂ : 0.4MPa, 200 l/h
Plasma current (A)	550
Voltage (V)	60
Spray distance (mm)	120
Powder feeder rate (g/min.)	40

Table 3. Arc spraying conditions.

Chemical composition (mass%) of wire	Fe-28%Cr-4%B-2%Si-2%Mn
Diameter of wire (mm)	1.6
Arc current (A)	150
Voltage (V)	30
Spray distance (mm)	150
Pressure air	0.4MPa, 180 m ³ /h

Table 4. PTA overlaying conditions.

Chemical composition (mass%) of powder	Co-30%Cr-5%W-1%C
Grain size of powder (μm)	15 ~ 35
Plasma gas	Ar : 0.4MPa 140 l/h
Powder feeder gas	Ar : 0.4MPa 140 l/h
Shield gas (Vol%)	Ar+7%H ₂ : 0.4MPa, 420 l/h
Oscilate (cycles/min.)	60
Traverse speed (mm/min.)	100
Arc current (A)	130
Voltage (V)	22
Arc length (mm)	8

Table 2, 3 に B 材および C 材の溶射条件を, Table 4 には D 材の粉体肉盛溶接条件を示す。B 材のプラズマ溶射では, 作動ガスにアルゴンおよびヘリウムを用い, 溶射距離 120 mm の条件で皮膜厚さが 0.5 mm になるように溶射した。プラズマ電流を低くして Cr₃C₂ が分解しない溶射条件を採用した。C 材のアーカ溶射では, 1.6 mmφ の溶射ワイ

ヤを用いてアーカ電流 150 A, 溶射距離 150 mm の条件で皮膜厚さが 0.3 mm と一定になるように溶射した。D 材の粉体肉盛溶接は, 作動ガスにアルゴンを用い, アーク電流 130 A, アーク長 8 mm の条件で肉盛厚さが 2 mm になるように肉盛溶接した。

Fig. 1(a), (b) に A 材と B 材の大気プラズマ溶射皮膜の断面組織を示す。Cr₃C₂ が変質しないよう, プラズマ電流を少し低くした条件で大気プラズマ溶射するため, 溶射部には気孔と酸化物が若干多く認められる。Fig. 1(c), (d) に C 材のアーカ溶射皮膜の断面組織と D 材の粉体肉盛溶接部の断面組織を示す。アーカ溶射皮膜にはマイクロ割れが多数認められる。一方, 粉体肉盛部はマイクロ割れ, 気孔等の欠陥がほとんど認められない組織となっている。

2.2 プラストエロージョン試験装置

摩耗試験に用いたプラストエロージョン試験装置の概略図を Fig. 2 に示す⁹⁾。噴射粉末はパウダーフィーダに充てられ, 供給スリットの幅とフィーダの回転数を調整することにより供給量が一定に制御される。この噴射粒子は噴射ノズルの手前で圧縮空気流と混合し, 固気二相流となり, ノズル出口から 5 mm 下方の試験片に衝突する。衝突後の粒子はサイクロン分離器で空気と分離されて回収される。

試験片および圧縮空気流は大気雰囲気中でヒータにより 800°C まで加熱可能である。圧縮空気流の速度は 50 mm/s から 300 mm/s まで変えることができる。また, 試験片の衝突角度は 15 度間隔で 15 度~90 度まで変化させることができる構造になっている。

2.3 プラストエロージョン試験条件および評価

Fig. 2 に示す台形形状 (40×19×5 mm t) の試験片の上面側に溶射等を施したものを摩耗試験に供した。なお, 母材も比較のために摩耗試験に供した。試験片表面はエメリー紙で粒度 300 番から最終的には 1500 番まで順次研磨し, 鏡面に近い状態に仕上げた。噴射粉末には, 平均粒径が 200 μm の Al₂O₃ を用いた。噴射粒子の速度は 100 m/s, 粉末濃度を 80 g/l と一定とし, 試験片に衝突する噴射粒子の衝突角度を 30, 60, 90 度の 3 種類に変化させた。また, 試験温度は室温である。

試験後の摩耗量の評価は, 超音波洗浄を施した後, その重量減少および最大摩耗深さを測定することにより行った。表面の摩耗形態および断面組織は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 等で調べた。また, 皮膜の気孔率 (割れ, 気孔) は, 皮膜断面 (200 倍) の 10 視野を採取し画像処理することにより測定した。

3. 試験結果

3.1 摩耗量に及ぼす溶射材料の影響

プラストエロージョン摩耗量に及ぼす各種溶射材料と溶射プロセスの組み合わせの影響を Fig. 3 に示す。縦軸はブラ

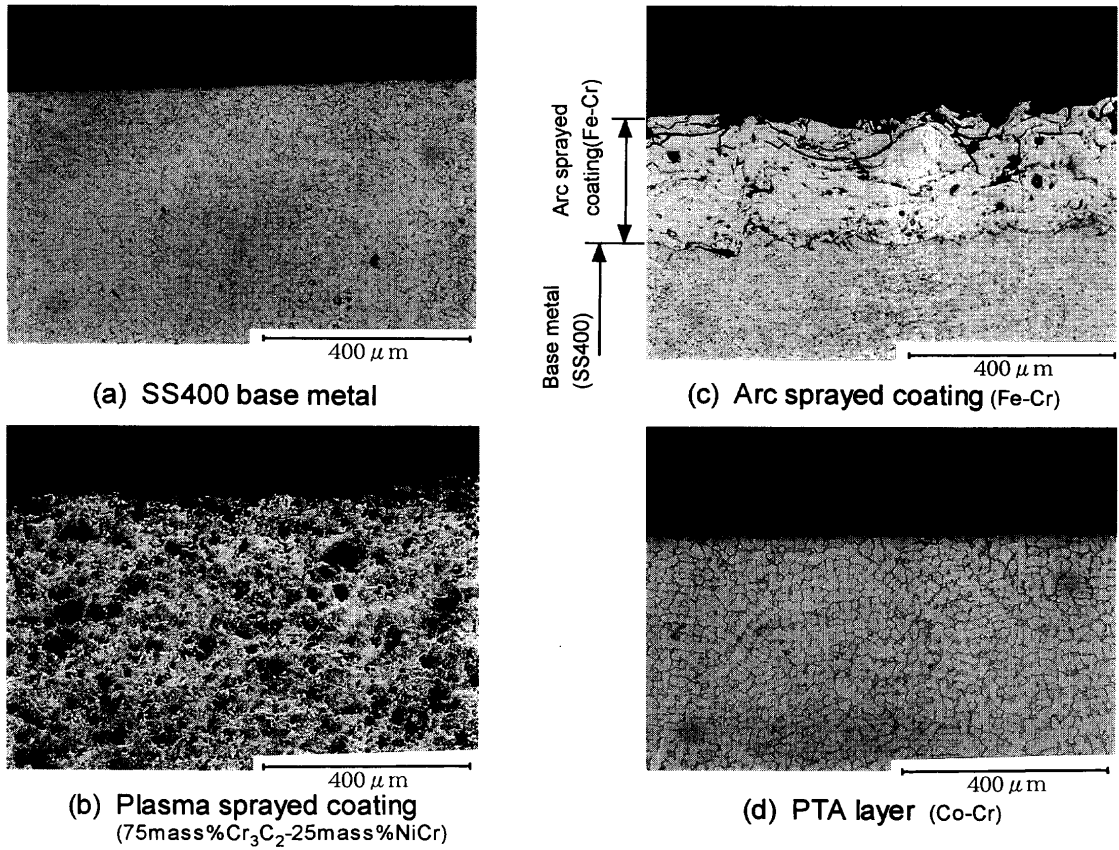


Fig. 1. Microstructures of SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer.

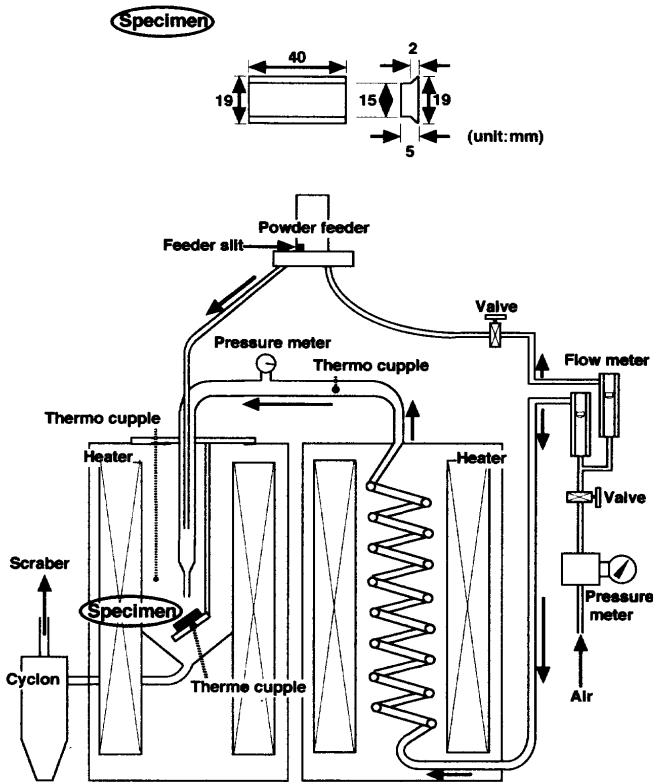


Fig. 2. Outview of blast erosion tester.

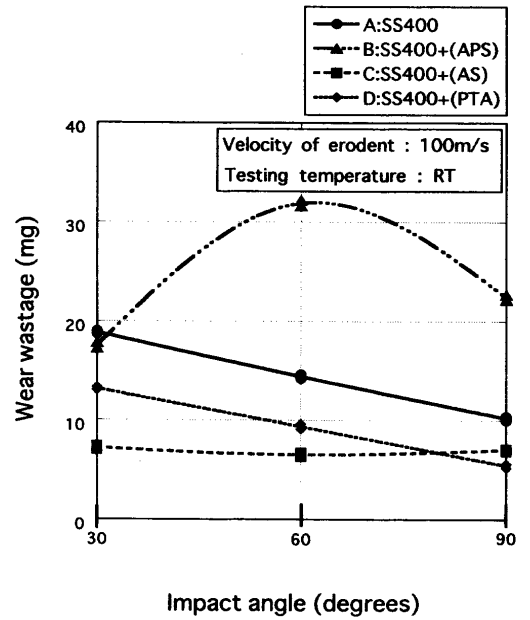


Fig. 3. The relation between impingement angle of erodent and wear wastage for SS400 base metal and three thermally sprayed coatings.

ストエロージョン摩耗量であり、横軸には粒子衝突角度を取っている。図より、アーク溶射したFe合金皮膜 (C材) および粉体肉盛したCo合金溶接部 (D材) の室温における摩耗量はA材に比較して少なく (C材で1/2程度、D材で3/5程度)、C材およびD材の耐ブラストエロージョン

特性はSS400より優れていることがわかる。

一方、B材の摩耗量は逆に多くなる傾向を示した。特に、粒子衝突角度が60度ではB材の摩耗量はA材の2倍以上になっている。この様に、プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜の耐プラストエロージョン特性はSS400よりも悪くなることが明らかとなった。

3.2 摩耗量に及ぼす粒子衝突角度の影響

Fig. 3より、A材の場合、摩耗量は粒子衝突角度が30度と小角度の時が最も多く、角度が大きくなるにつれて摩耗量は少なくなる傾向を示した。C材の場合もA材と同様な傾向を示した。また、D材では、摩耗量に及ぼす衝突角度の影響はほとんど認められなかった。

一方、B材の場合、摩耗量は粒子衝突が60度で極大値を有し、粒子衝突角度がそれ以上でもまた以下でも少なくなる傾向を示した。

粒子衝突角度は衝撃エネルギー的に見て水平方向の切削摩耗と垂直方向の衝突摩耗に分けられ、定性的に延性材料ほど水平の切削摩耗に弱く、脆性材料は垂直の衝突摩耗に弱いと言われている⁹⁾。このことから考えて、A材、D材は延性材料の挙動に近いと考えられる。また、今回供試したB材はむしろ脆性材料に近い挙動を示すと考えられる。

3.3 SEMによる摩耗部の表面観察

Fig. 4, 5に、プラストエロージョン試験後の試験片表面の摩耗部のSEM写真を示す。粒子衝突角度が30度と小さい場合(Fig. 4)、A材およびD材は衝突角度に対して直角方向にリップパターンと言われる波形の起伏模様が顕著に形成されていた⁷⁾。また、これらのリップパターンの先端は薄く引き延ばされており、クラック等も入っているのが確認された。

一方、B材およびC材には、このようなリップパターンは全く形成されず、むしろ薄片が重なったような形態を示した。

粒子衝突角度が直角の場合(Fig. 5)も、A材およびD材は主にリップパターンが認められた。また、B材およびC材も、衝突角度が30度の時と同様に薄片が重なり合った形態を示した。

3.4 摩耗部の断面組織観察

Fig. 6, 7に、プラストエロージョン試験後の摩耗部近傍の試験片断面の顕微鏡組織写真を示す。粒子衝突角度が30度の場合(Fig. 6)、A材の表面は若干凹凸があるが、断面層には変質層は認められなかった。D材も同様な形態であった。一方、B材は、表面の凹凸が大きく、皮膜内部もマイクロ割れおよび酸化物が認められた。また、D材の表面は特に凹凸が顕著であり、皮膜内部はマイクロ割れが多数認められた。

粒子衝突角度が90度の場合(Fig. 7)も、A材およびD材の表面は凹凸があるが、断面層に明瞭な変質層は認められなかった。一方、B材およびD材は、表面の凹凸が顕著で皮

膜内部もマイクロ割れおよび酸化物が認められた。

溶射皮膜等のいずれの材料についても、摩耗部の表面形態および断面組織に対する粒子衝突角度の影響はほとんど認められなかった。

Fig. 8にプラストエロージョン試験後の試験片の摩耗部近傍について、断面のマイクロビッカース硬さ(負荷: 25g)を調べた結果である。A材の場合、表面から200μmの深さで母材の硬さ(Hv: 140程度)より数十Hv硬い加工硬化層が形成されていた。B材の硬さはHv: 850~880程度、C材の硬さはHV: 850程度であり、これらの皮膜は試験前と硬さの変化はなかった。また、D材の硬さはHv: 470程度であり、特に加工硬化層は認められなかった。

4. 考察

4.1 各種材料の耐プラストエロージョン特性

材料の摩耗特性は硬さと相関性があり、下記の(1)式の関係式が成り立つと言われている⁸⁾。

$$W = a/H^m \dots \dots \dots (1)$$

ここで、W: 摩耗量、H: 硬さ、a: 材料定数、m: べき数である。

本実験の結果からは、各種材料の摩耗量と硬さの関係(粒子衝突角度60度の場合)はFig. 9のごとくとなった。SS400母材、アーク溶射したFe基合金皮膜および粉体肉盛したCo基合金溶接部については(1)式が成り立ち、mの値は0.420となる。しかし、大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜については(1)式が成り立たず、摩耗量は、(1)式の直線上で硬さがHv: 850~880の時の値よりも大きくなる傾向を示した。このように、今回の大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜の摩耗特性が、他の材料のそれと異なることから、大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜の摩耗形態が他の材料とは違うことが考えられる。

Fig.10に各種皮膜の気孔率を割れ(線状の気孔)と気孔(円形の気孔)に分けて示す。Fig. 6, 7でも明らかなように、大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜の場合は気孔率が18%と高く、特に円形の気孔が13%程度も存在することが明らかとなった。一方、アーク溶射したFe基合金皮膜では気孔率が9.7%で、円形の気孔は2.7%と少なく、割れが7%程度で比較的多いことがわかる。また、粉体肉盛したCo基合金溶接部は気孔率が0.7%と非常に低いことが明らかである。

Fig. 4, 5の表面SEM観察結果からも、SS400母材および粉体肉盛したCo基合金溶接部は摩耗表面がリップパターン形態を呈しているが、大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜は薄片が重なった形態を示し、明らかに摩耗形態が異なっていることがわかる。

なお、今回大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜では、

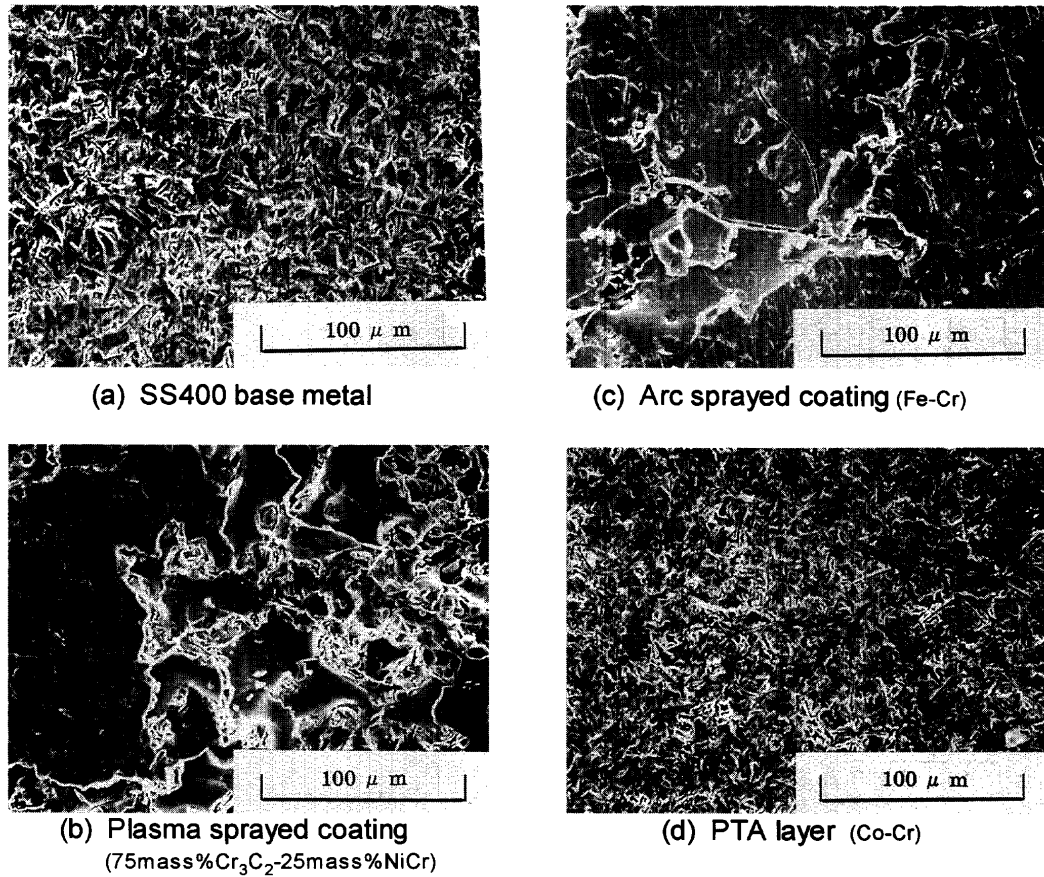


Fig. 4. SEM photographs on the surface of eroded areas for SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer (Impact angle: 30 degrees).

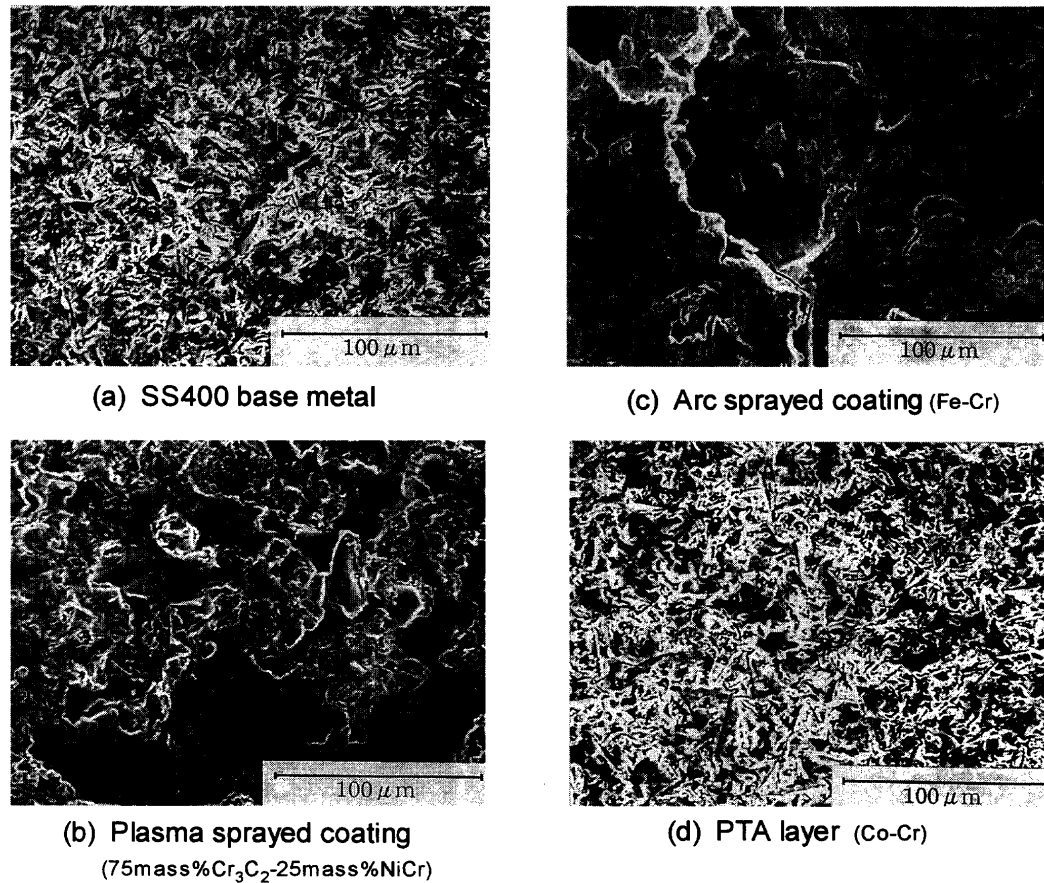


Fig. 5. SEM photographs on the surface of eroded areas for SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer (Impact angle: 90 degrees).

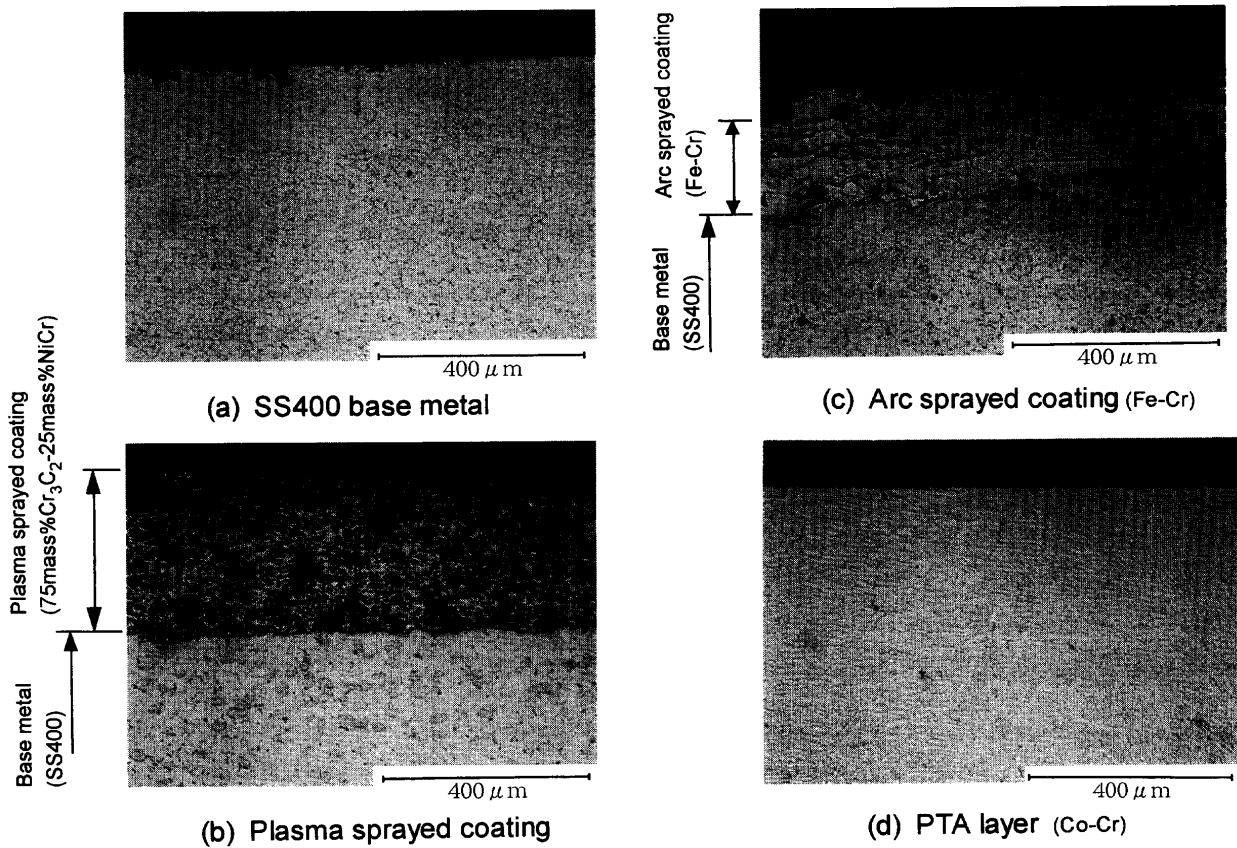


Fig. 6. Microstructures of eroded areas for SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer (Impact angle: 30 degrees).

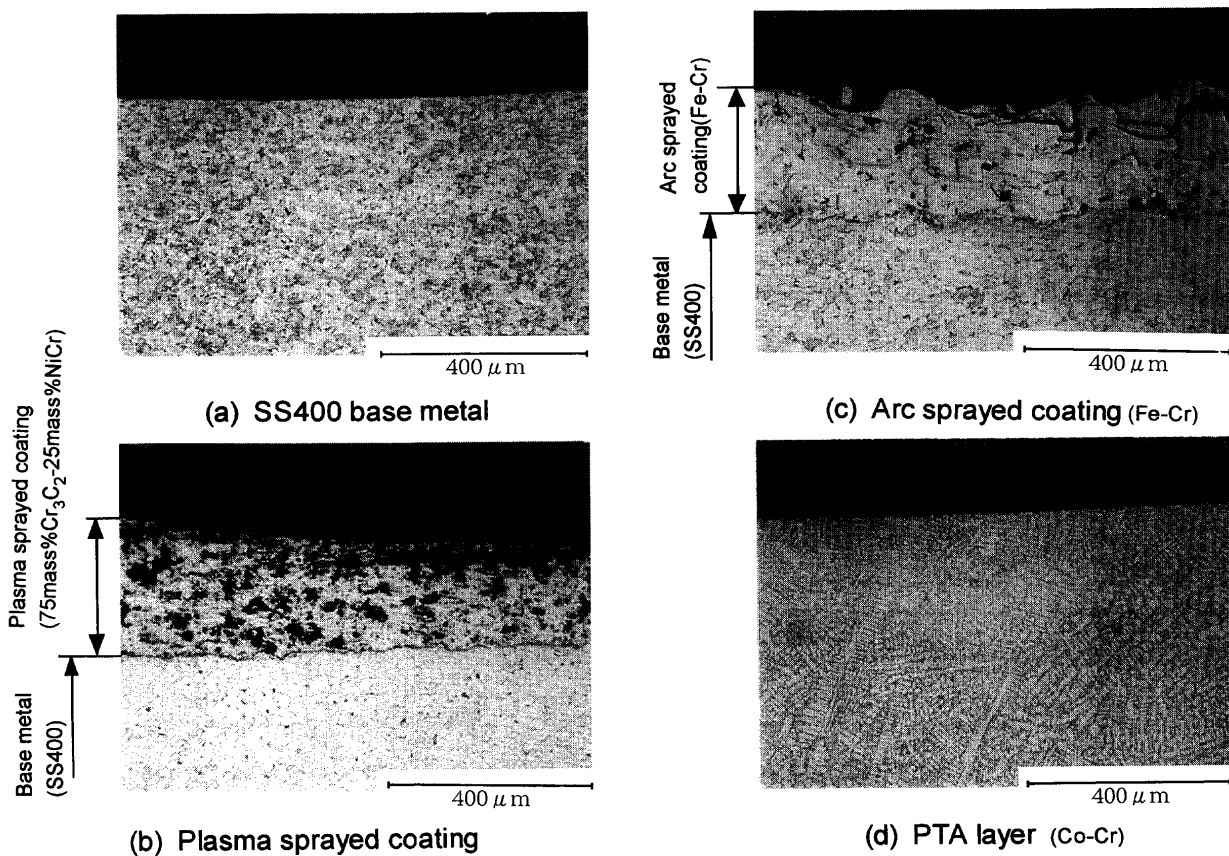


Fig. 7. Microstructures of eroded areas for SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer (Impact angle: 90 degrees).

プラズマ溶射による硬さの低下は特に認められないため、 Cr_3C_2 の酸化、分解による著しい組織変化はないと考えられる⁹⁾。

4.2 ブラストエロージョンの摩耗メカニズム

上述のように、SS400母材および粉体肉盛したFe基合金溶接部は摩耗表面で粒子衝突方向に対して直角方向にリップパターンと言われる波形の起伏模様が形成される。一方、大気プラズマ溶射した Cr_3C_2 -NiCr皮膜は薄片が幾層にも重なり合っている。

従って、ブラストエロージョンの摩耗メカニズムは、Fig.11に示すように大きく2つの形態に分かれると考えられる。

(1) SS400母材タイプの摩耗

延性材料であるSS400母材の場合、先ず、粉体粒子が母材表面に衝突してせん断力により切削摩耗¹⁰⁾が生じ、表面

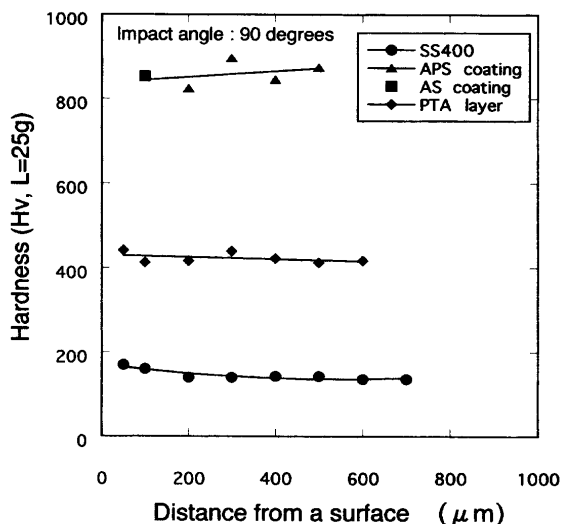


Fig. 8. Hardness distribution of the surface of eroded areas for SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer (Impact angle: 90 degrees).

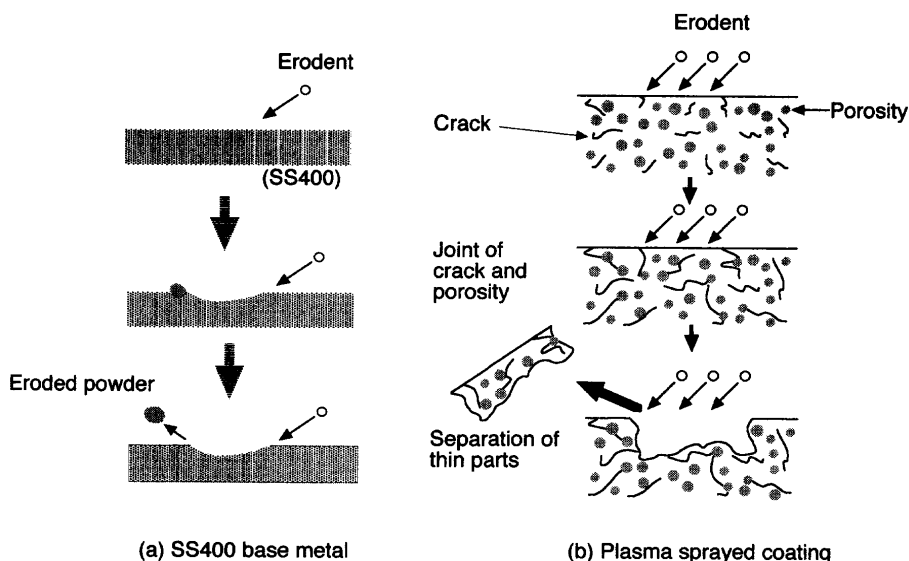


Fig. 11. Mechanism of erosion for SS400 base metal and Plasma sprayed coating.

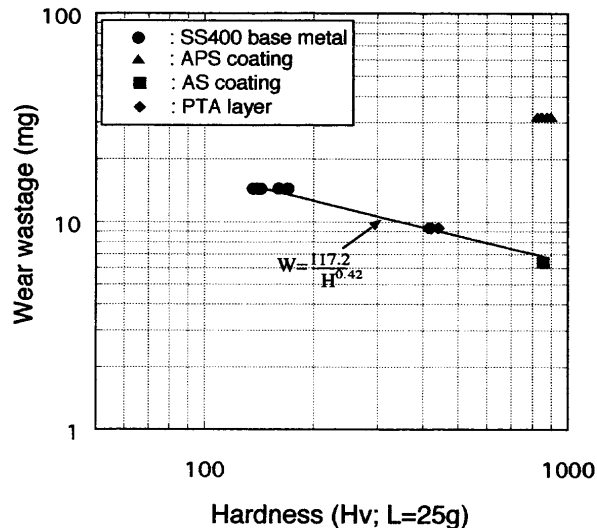


Fig. 9. Relation between hardness and erosion loss for SS400 base metal, Plasma sprayed coating, Arc sprayed coating and PTA layer (Impact angle: 60 degrees).

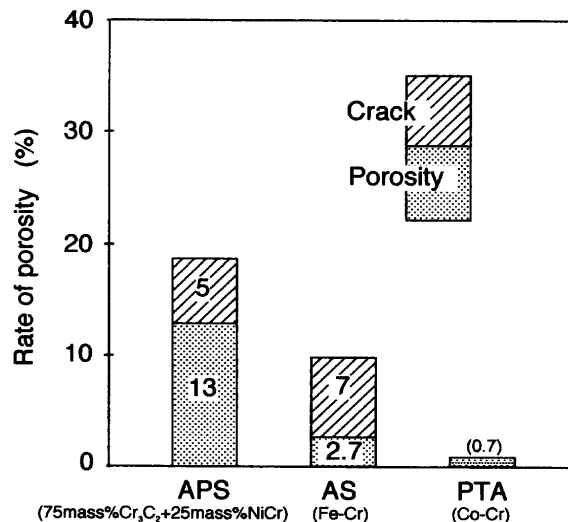


Fig. 10. Porosity occurrences of Plasma sprayed coating (75%Cr₃C₂+25%NiCr), Arc sprayed coating (Fe-Cr) and PTA layer (Co-Cr).

にクレータ形状の溝が多数形成される。そして、切削された部分はクレータの端に盛り上がり、最後にプラウイング作用¹¹⁾により摩耗粉が生成されることが考えられる。粉体肉盛したCo基合金溶接部も、摩耗形態からこのような摩耗メカニズムを示すものと考えられる。

(2) 大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜タイプの摩耗
大気プラズマ溶射したCr₃C₂-NiCr皮膜内には成膜時から気孔、マイクロ割れが多数存在している¹²⁾。このように、気孔、マイクロ割れ等の欠陥が多数存在する場合、粉体粒子が皮膜表面に衝突すると、その衝撃エネルギーのために割れ、気孔等の欠陥が容易に連結する¹³⁾。そして、薄片状に分離されて、逐次はく離、脱落を繰返して摩耗が進行していくと考えられる。また、アーク溶射したFe基合金皮膜の場合は、摩耗表面の形態からは、薄片のはく離が主な摩耗機構と思われるが、SS400母材のような切削摩耗も作用していると考えられる。

5. 結言

ボイラ等で使用される3種類の耐摩耗性溶射材料と溶射プロセスの組み合わせにより成膜した皮膜のプラストエロージョン特性を比較評価した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 大気プラズマ溶射したCr₃C₂-25mass%NiCr皮膜の耐プラストエロージョン特性は、SS400母材よりも劣ることが明らかとなった。

(2) SS400母材およびFe-28mass%Cr-4mass%B-2mass%Si-2mass%C粉体肉盛溶接部の摩耗表面は、リップ

ルパターン模様が形成されていた。一方、大気プラズマ溶射したCr₃C₂-15mass%NiCr皮膜およびアーク溶射したCo-30mass%Cr-5mass%W-1mass%C皮膜は薄片が重なった形態を示した。

(3) Fe-28mass%Cr-4mass%B-2mass%Si-2mass%C粉体肉盛溶接部の摩耗メカニズムは、粉体粒子のせん断力による切削摩耗と考えられる。一方、気孔、マイクロ割れ等の欠陥が多数存在する大気プラズマ溶射したCr₃C₂-25mass%NiCr皮膜の摩耗メカニズムは、薄片が逐次はく離・脱落を繰返して摩耗が進行していく形態だと考えられる。

文 献

- 1) K.Nanba, Y.Mizo and I.Kajigaya: *Ishikawajima-Harima Eng. Rev.*, **38** (1998), 1181.
- 2) K.Sonoya, I.Kajigaya and M.Shimazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 881.
- 3) Y.Shimizu and K.Sasaki: *Hyomen Gijutsu*, **49** (1998), 573.
- 4) M.Amabi and T.Nakagawa: *J. Jpn. Soc. Tribol.*, **43** (1998), 971.
- 5) I.M.Hutchings: *Wear*, **70** (1981), 269.
- 6) 橋本建次: 粉粒体による摩耗, 産業技術センター編, 東京, (1974).
- 7) M.Amabi and T.Nakagawa: *J. Jpn. Soc. Tribol.*, **33** (1998), 839.
- 8) H.Umemura, S.Matsukura and T.Kawamoto: *Ishikawajima-Harima Eng. Rev.*, **25** (1985), 1.
- 9) K.Tani: *Therm. Spraying Tech.*, **45** (1997), 81.
- 10) I.M.Hutchings: *ASTM STP*, **664** (1979), 59.
- 11) I.Finnie: *Wear*, **3** (1960), 87.
- 12) K.Sonoya and I.Kajigaya: *Ishikawajima-Harima Eng. Rev.*, **39** (1999), 271.
- 13) G.A.Sargent, P.K.Mehrotra and H.Conrad: *Proc. 5th Int. Conf. on Erosion by Solid and Liquid Impact*, Elsevier, London, (1980), 28.