

# 大気中溶射で Ni-Cr 合金中に形成される酸化物と 加熱によるその変化

村上 健児\*, 入澤 毅\*\*

Morphology of oxides in Ni-Cr alloy deposits by thermal spraying  
in air and its change on heating

MURAKAMI Kenji, IRISAWA Tsuyoshi

## Abstract

A nickel-chromium alloy powder containing 19.0mass% chromium was plasma sprayed and flame sprayed in air onto a mirror polished nickel substrate to collect individual splat and a grit blasted steel substrate to obtain deposits. Chromium oxide was hardly detected by electron probe microanalysis at the splashed splat/cold nickel substrate interface and was often present at the disc shaped splat/hot nickel substrate interface. The deposits were composed of alternate lamellae of alloy and chromium oxide. The alloy/oxide interface in the as sprayed deposits was smooth. On heat treating the deposits at 1073K, the interface becomes wavy, and at higher temperatures the oxide layer granulated. A mechanism is proposed for this granulation, which takes into account the balance of the interfacial tensions at the triple point at which a grain boundary in the oxide layer or the metal layer meets the alloy/oxide interface.

**Keywords** : Thermal spraying in air; Nickel-chromium alloy; Chromium oxide; Splat shape; Oxide layer granulated

## 1. 緒言

金属溶射皮膜の特性は、皮膜を構成するスプラットの特性や気孔の量と形態、皮膜と基材の密着力および皮膜に含まれる酸化物などに依存する。ガスフレーム溶射では、フレーム自体が

---

2007年11月12日 原稿受理

\*独立行政法人 海上技術安全研究所 輸送高度化研究領域

\*\*大阪産業大学 工学部交通機械工学科

酸化性であり、また、空気がフレームに巻き込まれる<sup>(1)</sup> ために、金属溶射粒子は飛行中に一部酸化する。金属溶射材料表面の酸化物が皮膜に持ちきたされることもある<sup>(2)</sup>。皮膜中にこのような酸化物が含まれると皮膜の硬さは増加するが、一方では気孔率が高くなり皮膜特性に悪影響を及ぼすことがある。

飛行中の金属溶射粒子の表面酸化は、粒子が基材に衝突したときのスプラット形状や扁平率に影響する。これまでに行われている粒子扁平化についてのほとんどの研究<sup>(4-7)</sup> では溶射は大気中で行われており、溶射粒子の酸化は避けられない。溶射粒子の酸化は液滴の見掛けの粘性率や表面張力、液滴と基材間の濡れ性、および液滴から基材への奪熱速度を大きく左右する。これらのパラメータが液滴の扁平化にとって重要であることは知られている<sup>(4-8)</sup> が、液滴表面の酸化物が溶射粒子の変形に及ぼす影響についてはほとんど研究されていない。

本研究では、大気中溶射で鋼基板上に形成されたニッケルクロム皮膜中の酸化物の形態と、鏡面研磨したニッケル基材上に形成された個々のニッケルクロム・スプラットの酸化物形態を調べた。また、皮膜中の酸化物が熱処理によってどのように変化するのかを調べた。

## 2. 実験方法

溶射にはアトマイズ法で作った粒径45~75 $\mu\text{m}$ のNi-19.0Cr-0.93Si-0.80Mn-0.022O (mass%)の合金粉末を用いた。

個々のスプラットの酸化物を調べる場合の溶射基材は、25mm×25mm×1mmの鏡面研磨したニッケル板である。基材前方300mmの位置にAPS 7050 Twin Anode *a* プラズマガンを固定し、基材のすぐ前には5mm×30mmの横長のスリットを持つ黒鉛板製シャッターを吊した。最初のスリット位置は基材よりも上方にあるようにした。溶射中にシャッターを落下させると、スリットを通り抜けた溶射粉末だけが基材に達して個々のスプラットを形成し、残りの溶射粉末はシャッター上に堆積する。基材温度は373K、473K、523Kおよび773Kである。スプラットの表面と断面を走査電子顕微鏡 (SEM) とX線マイクロアナライザ (EPMA) で調べた。

大気中溶射での皮膜製作にはAPS 7050 Twin Anode *a* プラズマ溶射装置とKoaken CP-2 ガスフレーム溶射装置を用いた。基材は直径6mm、長さ20mmの軟鋼棒および直径10mm、長さ20mmの軟鋼棒であり、溶射をする端面にはグリット・ブラストを施した。溶射皮膜厚さは約2mmである。

直径10mmの基材に形成された皮膜を真空中で1073Kから1473Kの温度で86.4ks間熱処理し、X線回折によって構成相を同定した。直径6mmの基材に形成された溶射ままの皮膜および熱処理した皮膜の厚み中央部にFig.1に示すようなノッチを入れ、皮膜表面および基材の他端に引張試験用の治具を接着して、皮膜をその厚み方向にノッチ部で引張破壊した。皮膜の自由表面および破断面をSEMとEPMAで調べた。

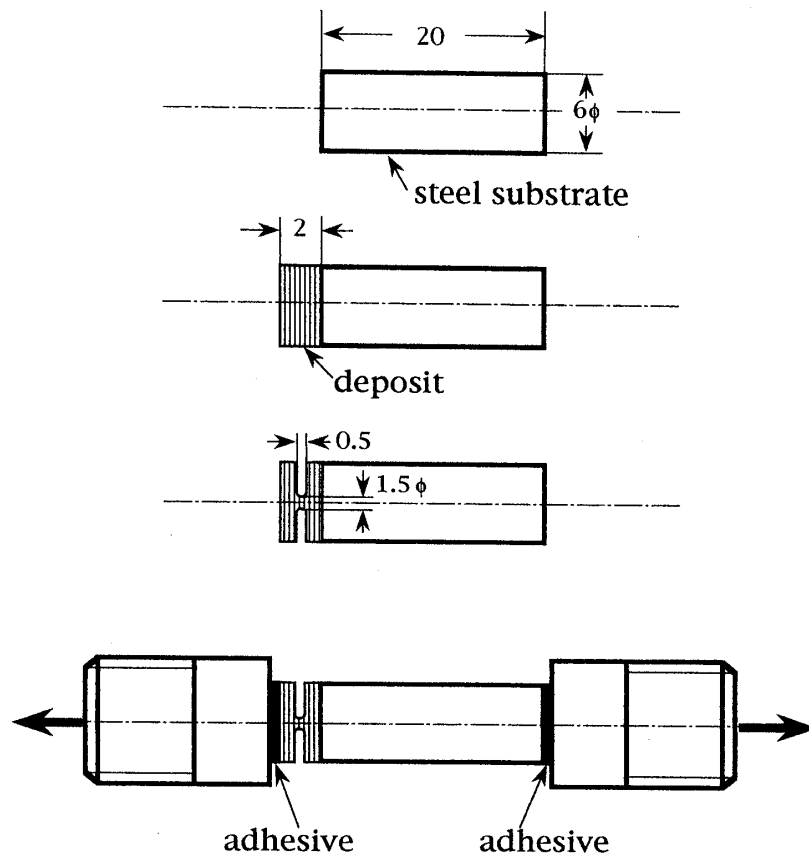


Fig.1 Schematic diagram of a tensile specimen.

### 3. 結果

#### 3.1 鏡面研磨したニッケル基材上に形成された個々のスプラット

373Kの鏡面研磨したニッケル基材上に捕獲されたスプラットの反射電子（BSE）像をFig.2に示す。スプラッシュが発生し、いくつかの「一次枝」からはこれが伸びる方向と鈍角をなすように「二次枝」が出ている。Fig.2で暗く見える部分は平均原子番号が低いことを示し、酸化物である。また、明るい部分は非常に薄い酸化物で覆われたニッケル-クロム合金である。本研究で示す全てのBSE像で、これらのことはEPMAによる点分析で確かめられた。基材に垂直な断面上で、スプラットの中心付近のスプラット/基材界面をEPMAで分析したところ、クロム酸化物は見られなかった。Fig.3のBSE像に示す一次枝は紙面に対して角度をもって伸びており、一次枝の研磨された断面がFig.3の左端に見える。枝の内部はニッケル-クロム合金であり、枝の周囲はクロム酸化物で覆われている。酸化物が一次枝と基材の界面にも存在することがFig.3からわかる。

Fig.4aとbに、473Kの鏡面研磨ニッケル基材に衝突してスプラッシュを形成したスプラットのBSE像と光学顕微鏡像をそれぞれ示す。この図から次の3つのことがわかる。i) 一次枝の

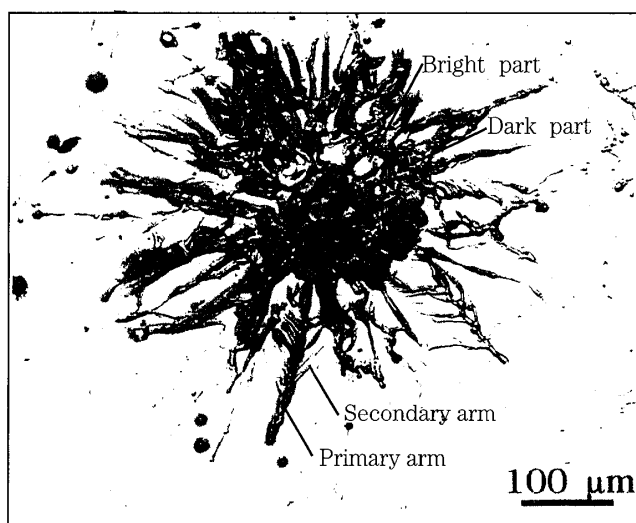


Fig.2 BSE image of a splat collected on a mirror polished nickel substrate at 393K.

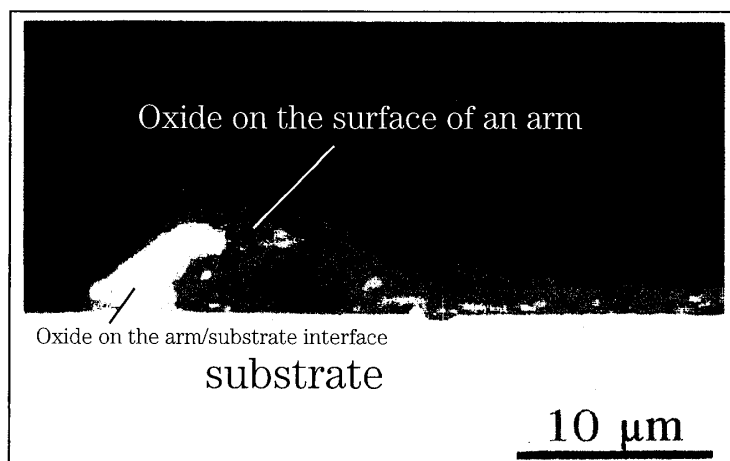


Fig.3 BSE image of a splashed finger of a splat on a mirror polished nickel substrate at 393K.

先端は互いにつながってスプラットの輪郭を形成している。このつながった部分は多くの場合、スプラットの中心へ向かって湾曲している。ii) 一次枝あるいは二次枝の間には膜状の部分がある。その例をFig.4bに矢印で示す。この膜はニッケル-クロム合金であり一次枝あるいは二次枝につながっている。iii) Fig.4aに示すように、中心部に物質が存在しないスプラットもある。

773Kの鏡面研磨ニッケル基材上に形成されたスプラットをFig.5aとbに示す。この温度ではスプラットはディスク形状となる。スプラット表面はクロム酸化物で覆われ、半径方向に酸化物のクラックが走っている。スプラットの外周には多くの凹部があり、クラックはこの凹部とつながっている。基材に垂直な断面上でのEPMA測定によると、Fig.6に示すようにスプラッ

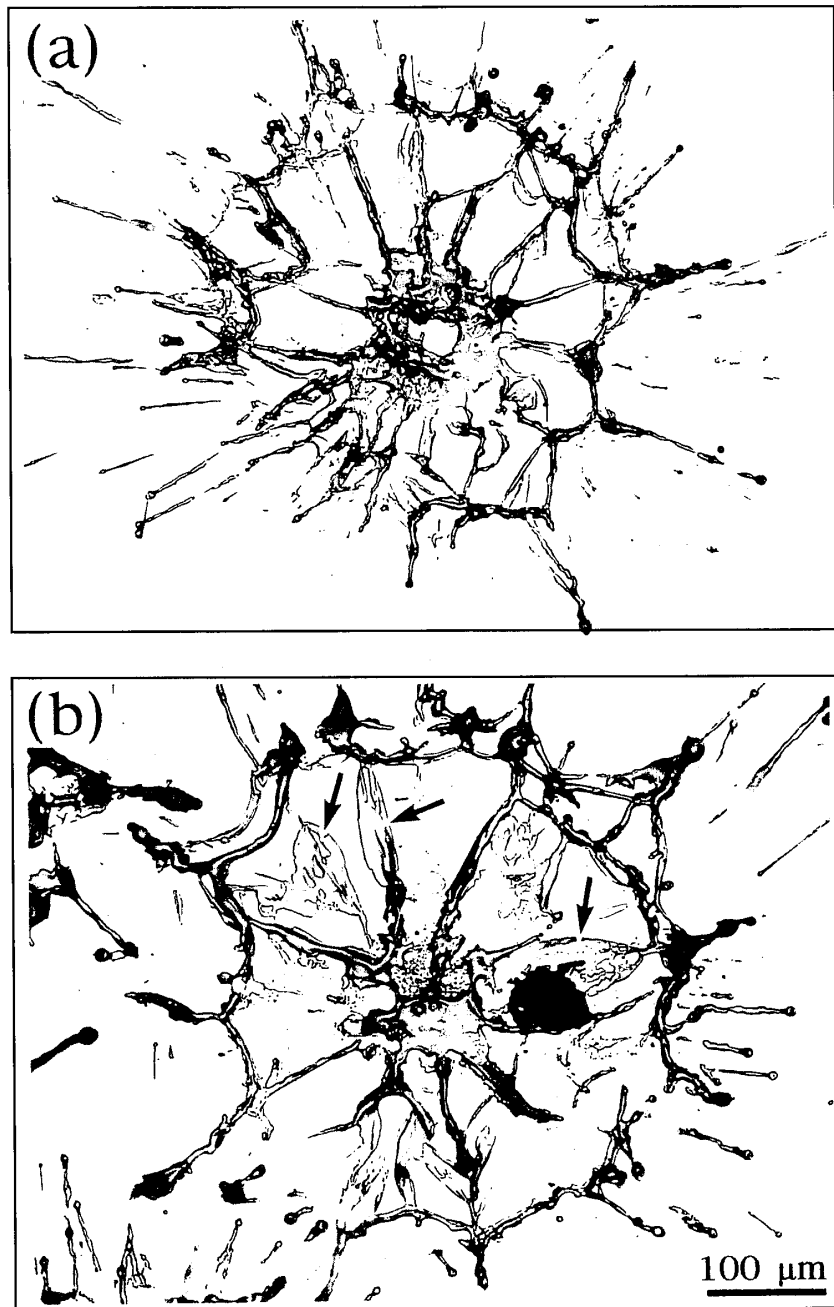


Fig.4 Optical microscope of splats collected on a mirror polished nickel substrate at 473K. (a) Splat having no substrate at its center and (b) splat with small plates indicated by arrows.

ト／基材界面でのクロム濃度と酸素濃度が高く酸化物が形成されている。スプラットがスプラッシュを伴った形態からディスク形態へ変化する基材温度は523Kと573Kの間にある。ほとんどのディスク形態のスプラットでは、その自由表面にクロム酸化物のクラックが見られるが、スプラッシュを伴ったスプラットではこれはほとんど見られなかった。

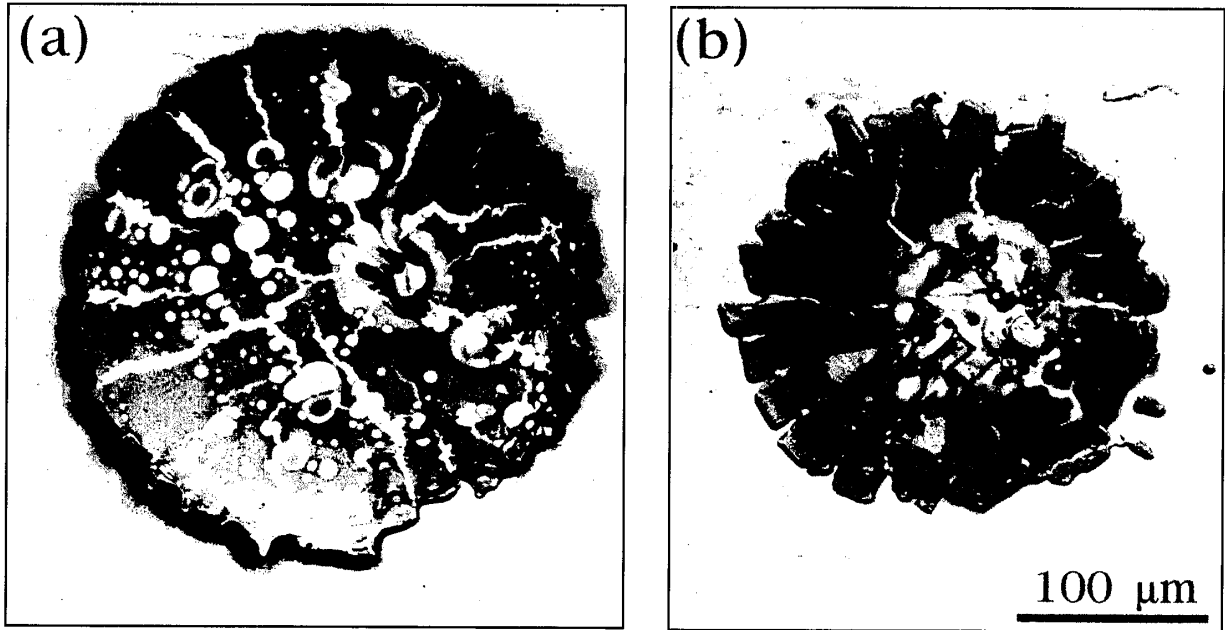


Fig.5 BSE image of two splats collected on a mirror polished nickel substrate at 773K.

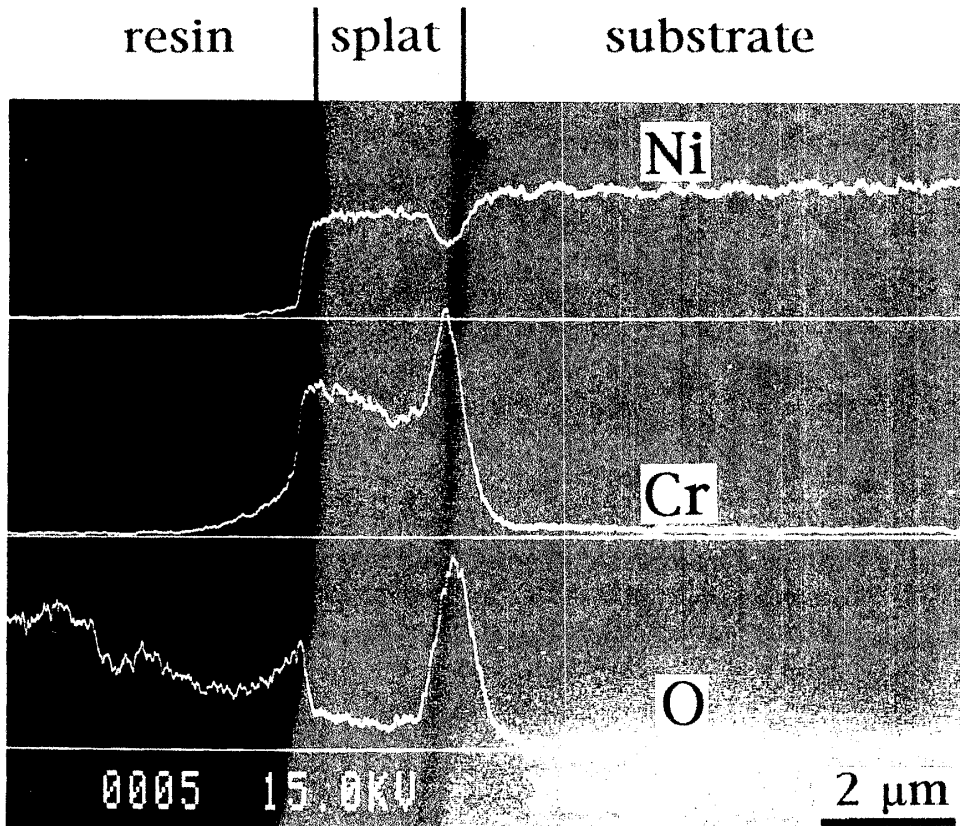


Fig.6 EPMA line analysis across splat/mirror polished nickel substrate interface. The substrate temperature is 773K.

### 3.2 軟鋼棒基材上にフレイム溶射とプラズマ溶射で形成された皮膜

溶射中にクロムは優先的に酸化して、Fig.7とFig.8に示すように皮膜はニッケル-クロム合金とクロム酸化物が交互に積層した構造を持つ。フレイム溶射の場合のほうがプラズマ溶射の場合よりもクロム酸化物の割合は多く厚さは大きい。クロム酸化物の割合はそれぞれ26.1%および11.2%である。このことは、Fig.9に示すようにフレイム溶射での方が皮膜の合金部分のクロム濃度が低いことと一致する。X線回折によると溶射ままの皮膜に含まれる酸化物は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Cr}_3\text{O}_4$ であり、この結果はNi-20mass%Cr合金粉末を大気中でプラズマ溶射したときの酸化物がNiOと $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ であるとするKurodaとKitaharaの結果<sup>(9)</sup>と異なる。皮膜を1073Kから1473Kで熱処理すると $\text{Cr}_3\text{C}_4$ の割合は減少する。溶射ままの皮膜では酸化物/合金界面は滑らかであるが、1073Kで熱処理すると界面に微細な凹凸が生じ、1273KではFig.7とFig.8に示すように酸化物層が粒状化する。プラズマ溶射皮膜の方がフレイム溶射皮膜よりも酸化物層は薄く、酸化物層の粒状化が早く進行し、1473Kで86.4ks間熱処理すると大部分の酸化物層は粒状化する。Fig.10のように皮膜の自由表面には厚い酸化物で覆われている部分があり、その割合はプラズマ溶射よりもフレイム溶射の方が高い。

溶射したままのフレイム溶射皮膜を皮膜に垂直方向へ引張破断し、破断面をSEMとEPMAで調べた。Fig.11に示すように、破断面には酸化物層が部分的に残っている。溶射ままの皮膜と1073Kで3.6ks間熱処理した皮膜とでは破断面に顕著な差はないが、後者では酸化物表面に微

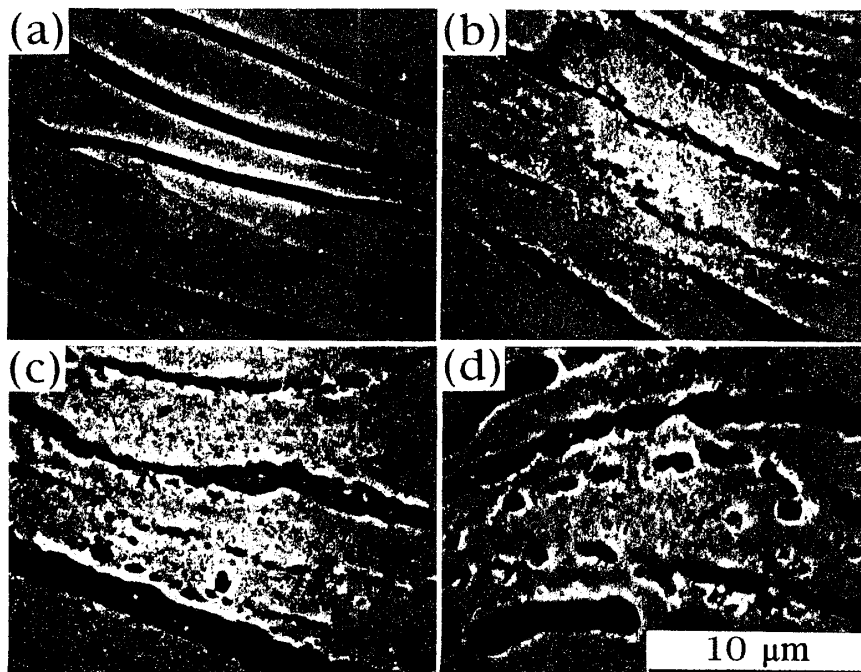


Fig.7 SEM micrographs of the cross sections of flame sprayed deposits on a steel bar substrate. (a) as-sprayed, (b) heat treated at 1273K for 3.6ks, (c) heat treated at 1473K for 3.6ks and (d) heat treated at 1473K for 86.4ks.

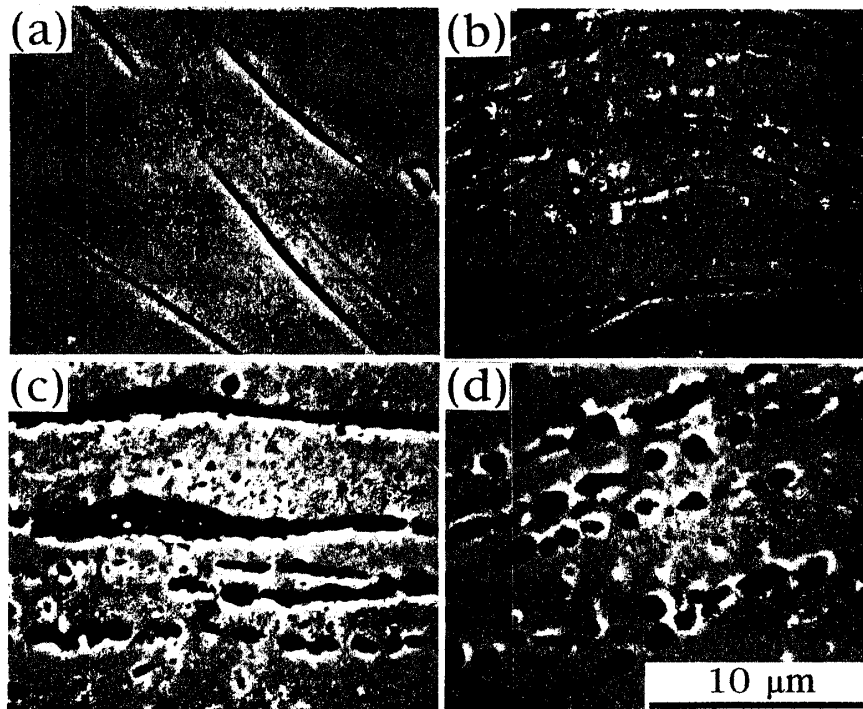


Fig.8 SEM micrographs of the cross sections of plasma sprayed deposits on a steel bar substrate. (a) as-sprayed, (b) heat treated at 1273K for 3.6ks, (c) heat treated at 1473K for 3.6ks and (d) heat treated at 1473K for 86.4ks.

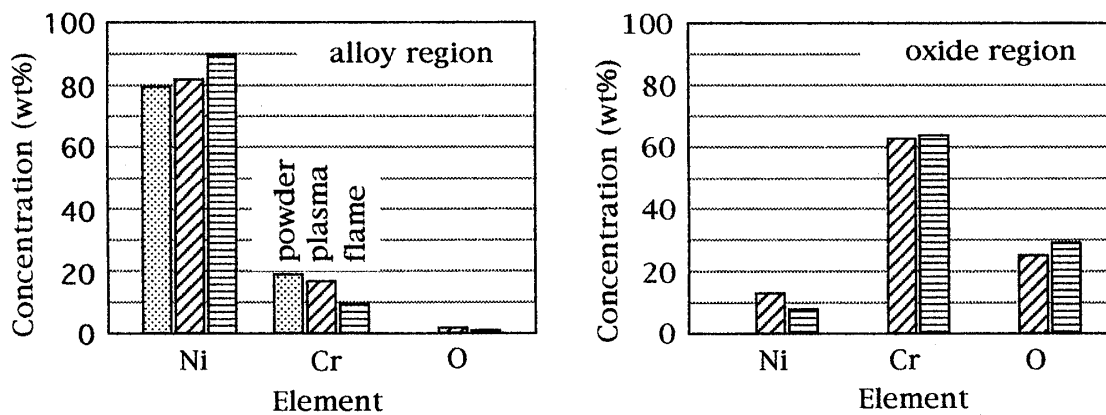


Fig.9 Composition of the spray powder and compositions of the alloy region and the oxide region in the as-sprayed deposits on steel bar deposits.

細な凹凸が見られる。プラズマ溶射皮膜でも、これと同様の観察結果が得られた。

1473Kで3.6ks間熱処理したプラズマ溶射皮膜の破断面には、いくつかの特徴的なマイクロ構造が見られる。Fig.12aのBSE像で、ナノメートルサイズの明るい粒子が暗い生地の上に見えるが、これと同じ破断面で、Fig.12bのように明るい生地上に暗い粒子が乗っている箇所もある。両方の場合ともに、生地は微細な粒から成っている。さらに、Fig.12aからFig.12bの構造への遷



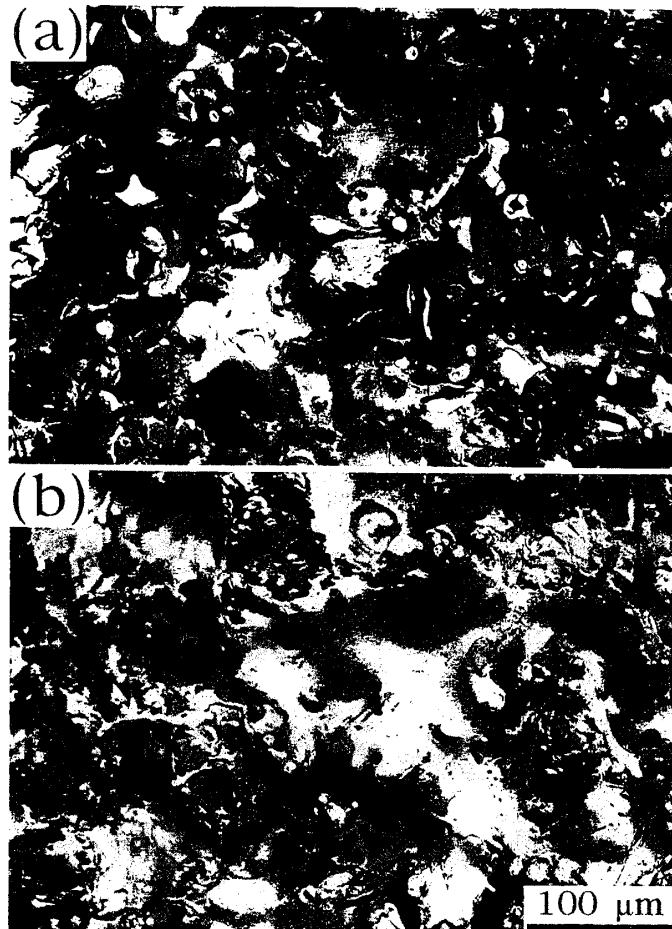


Fig.10 Free surfaces of (a)flame sprayed deposits and (b)plasma sprayed deposit on steel bar substrate.

移がFig.12cに見られる。EPMAでの点分析によると、暗い部分にはクロムと酸素が多く含まれるのでクロム酸化物であり、一方、明るい部分はニッケル・クロム合金である。

Fig.1のようにノッチを入れた試料の引張破断荷重をノッチ部の断面積で除した値をFig.13に示す。試料のノッチ部には引張試験中に応力集中が生じるのでFig.13の数値は破断応力ではないが、この数値は皮膜の強度を反映していると考えられる。Fig.13によると、プラズマ溶射皮膜はフレイム溶射皮膜よりも強度が高く、また、溶射方法が同じ場合には皮膜を1473Kで3.6ks間熱処理することによって強度は上昇する。

基材表面に垂直な断面上で、皮膜／基材界面をEPMAで調べた。本測定範囲では、界面に酸化物が検出されたのはプラズマ溶射では8箇所中で1箇所であり、フレイム溶射では11箇所中で2箇所であった。最初の溶射液滴が基材に衝突したときには、基材温度は室温である。プラズマ溶射中の基材温度を基材のテンパー・カラーから推定すると553Kから573Kの間であった。溶射中の皮膜自由表面はこれよりも高いと考えられる。

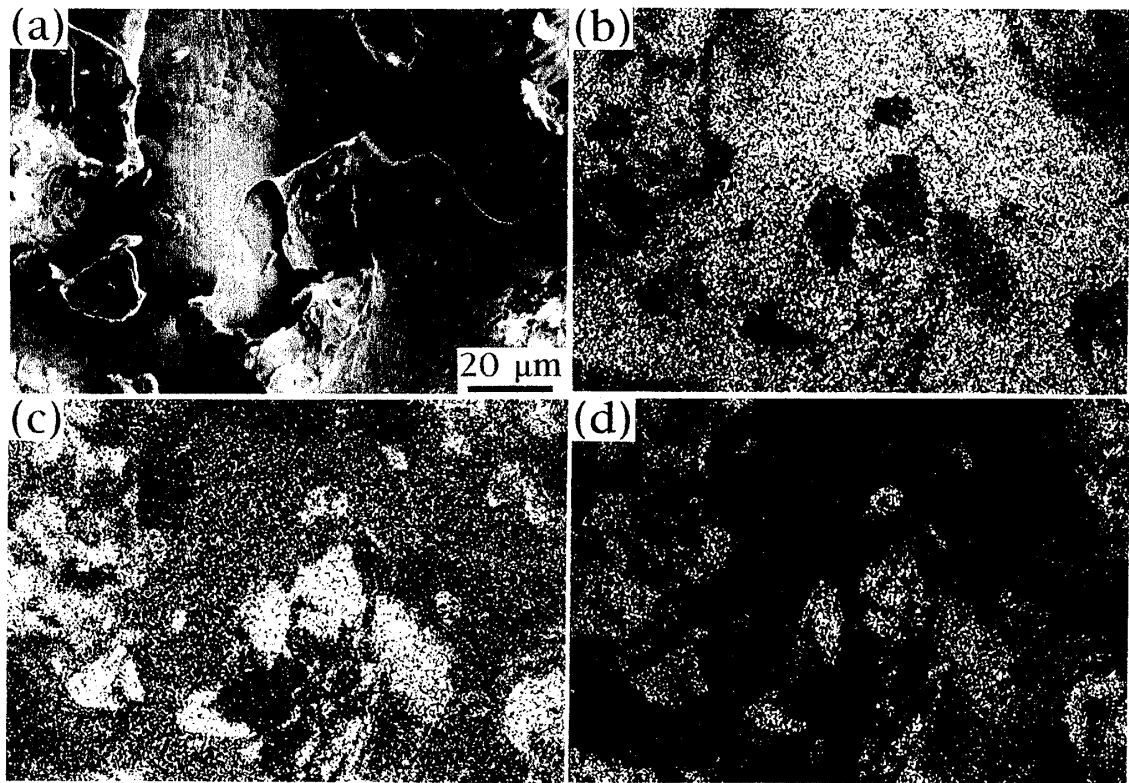


Fig.11 SEM micrograph of the fracture surface of the as-flame sprayed deposits and its characteristic X-ray images. (a)SEM micrograph, (b)nickel, (c)chromium and (d)oxygen.

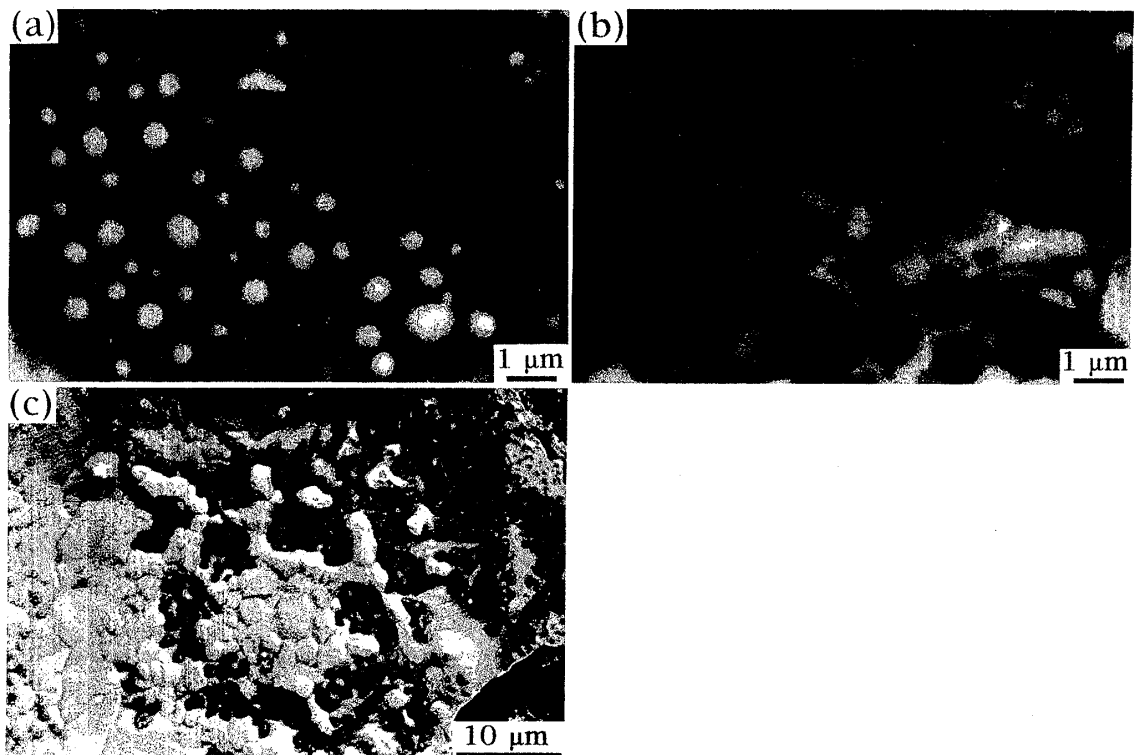


Fig.12 BSE images of the fracture surface of a plasma sprayed deposit that was heat treated at 1473K for 3.6ks.

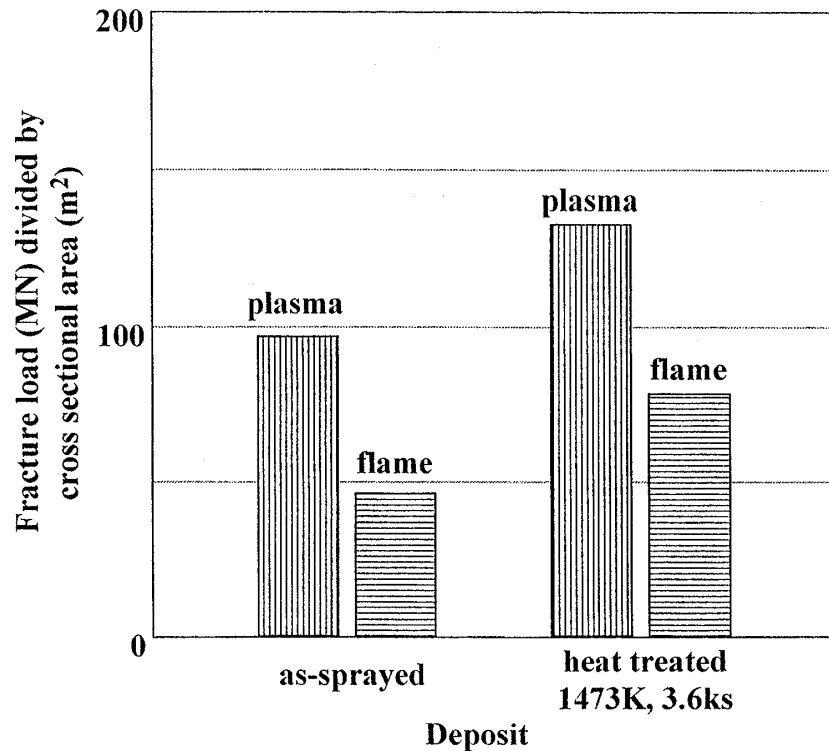


Fig. 13 Values of fracture load divided by cross sectional area of notched deposits.

#### 4. 考察

ディスク状スプラットが形成される条件では皮膜と基材との密着力が高いことが知られており、このため、スプラットの形状には大きな関心が寄せられている<sup>(10,11)</sup>。液滴が基材に衝突して変形するときのスプラッシュの発生は、実験<sup>(10-15)</sup> およびコンピュータ・シミュレーション<sup>(4,5)</sup>の両面から研究されている。これらの研究において、スプラッシュの「枝」は液滴が広がる時に形成されることが暗黙のうちに仮定されている。しかし、本研究において373Kと473Kで見られた次のような現象は、そのような仮定では説明できない。

- (i) 二次の枝は一次の枝の方向と鈍角をなしている (Fig.2)。
- (ii) 一次枝の先端は互いに連結して、スプラットの外周を形成している (Fig.4a)。
- (iii) 枝の間隙には小さな薄い膜が形成されている (Fig.4b)。

これらの観察結果から、以下の過程でスプラッシュを伴うスプラットが形成されると考えられる。基材に衝突した液滴は扁平化を始め、スプラットの半径が最大値に達した後、収縮を始める。スプラットが収縮するための駆動力は液体の表面張力であり、後述のように基材温度が低いときには液体/基材間の濡れ性が悪いため、あるいは液体の冷却が遅いため収縮が可能となる。これについては後で考察する。スプラットが収縮するとき一次枝と二次枝が残り、枝の間隙には薄い膜が形成される。上に挙げた3つの現象の中で、(i)と(ii)については

参考文献10~12, 14および15に掲載された組織写真でも見られる。液滴の収縮に拠らない真のスプラッシュも観察され, スプラットから遠く離れた場所に飛んだ飛沫が見られる。Moreauは, スプラット温度の直接測定結果をもとにして, 溶射されたモリブデンが基材上で広がって凝固する前に収縮する可能性があることを述べている<sup>(16)</sup>。

スプラット自由表面にある酸化物の形態や分布はスプラットの冷却速度や扁平化速度に依存する。基材温度が高いときの方が低いときよりもスプラットの冷却速度が大きいことが報告されており<sup>(11-13,16,17)</sup>, これは基材温度が高いときの方がスプラット/基材間の濡れ性がよく, 従って熱伝達率が高いためであるとされている。スプラット/基材界面での接触が良いと液体の持つ運動エネルギーが効果的に散逸し, スプラットの扁平化速度は急速に減少する。一方, 接触が悪いときには基材が液体に及ぼす力が小さく, その結果, スプラットの扁平化速度は大きい。この基材温度がスプラットの扁平化速度に及ぼす効果については, Fukumotoらが自由落下する金属液滴の扁平化の研究で明らかにしている<sup>(18)</sup>。本実験で基材温度が高いときには, スプラット/基材界面の熱接触が良いので, 飛行している液滴の表面に形成された酸化物は基材上で急速に冷却される。その結果, スプラット表面の酸化物には放射状のクラックが形成される。一方, 基材温度が低いときには冷却速度が遅く扁平化の速度も遅いので, 扁平化の進行と共に溶融した酸化物は薄くなり, クラックは生じにくい。

鏡面研磨した基材上での扁平化挙動は, 既に形成された皮膜上でのそれとは異なる。本研究で鋼棒基材へ溶射したときには, 皮膜自由表面の温度は基材温度である553K~573Kよりも高いと考えられる。従って, Fig.10aの自由表面では酸化膜にクラックが形成されるはずであるが, 実際には低温のニッケル基材上で見られるようにスプラッシュを伴うスプラットとなっている。この結果に対して, 次の2つの理由が考えられる。まず, スプラッシュが生じなくなる遷移温度は, 基材金属の酸化物が熱力学的に安定であるほど高くなると報告されている<sup>(15)</sup>。本実験では, 皮膜表面は酸化クロムで覆われており, この酸化物は鏡面ニッケル基材表面を覆っていると考えられる酸化ニッケルよりも安定である<sup>(19)</sup>。次に, 皮膜表面には凹凸があり, 液滴と皮膜間の熱的接触は良くない。従って, 皮膜の上では液滴の冷却速度が遅く, 酸化膜にクラックは生じにくい。

皮膜と基材との密着力の観点から, 皮膜/基材界面に酸化物が存在するかどうかは重要である。ニッケル基材の温度が低い時に皮膜/基材界面に酸化物がほとんどないという事実は, 基材に対する液体の濡れ性が良くないために, 基材に接した液体が流速を持ち, このため界面の酸化物がスプラットの外周部に押し出されたことを意味する。これに対して, 基材温度が高いときには濡れ性が良いので界面に接した液体の流速はゼロとなり, 界面の酸化物はそのまま残る。

皮膜中の酸化物層が熱処理によって粒状化することは, 316Lステンレス鋼でも報告されて

いるが<sup>(20)</sup>，粒状化の理由は不明であった。本研究での観察結果に基づき，酸化物層の粒状化に関して次のようなメカニズムを提案する。酸化物層内の粒界が合金／酸化物層界面と交わる三重点で界面張力が釣り合うためには<sup>(21)</sup>，Fig.14aに示すように酸化物は金属層の中へ突出し，逆に金属は酸化物層の中に突出する必要がある。酸化物層のくびれが進行すると，酸化物層はついには分断されて粒状化する。Fig.14bに示すように，金属層中の粒界もまた酸化物層の粒状化を引き起こす。同様に金属層が粒状化することも可能であるが，より薄い層，即ち本研究では酸化物層の粒状化速度の方が金属層のそれよりも速い。

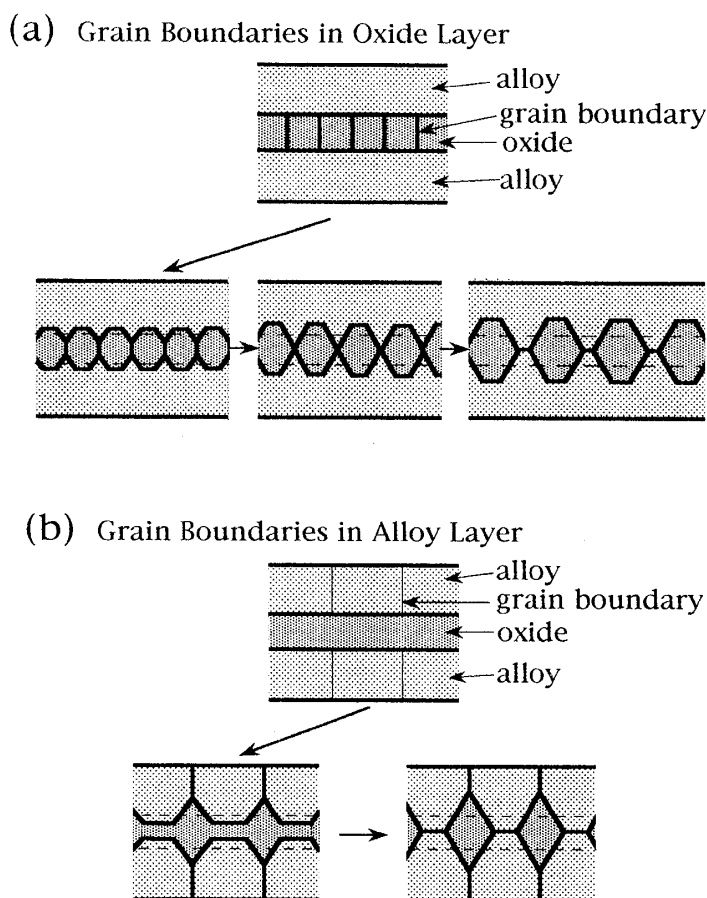


Fig.14 Schematic drawing of the proposed model for granulation of oxide layer.

## 5. 結言

ニッケル-クロム合金粉末を種々の温度に保った鏡面研磨ニッケル基材に大気中でプラズマ溶射して，個々のスプラットを捕獲した。また，大気中で鋼基材上にプラズマ溶射およびフレーム溶射して厚い皮膜を作った。スプラット表面および皮膜中の酸化物の形態を調べ，以下の結果を得た。

- (1) 鏡面研磨ニッケル基材を用いた場合、スプラッシュを伴うスプラットは基材温度が低いときに形成される。スプラットの自由表面は連続した酸化クロムで覆われている。スプラット／基材界面にEPMAで酸化クロムが検出されないときの方が多い。
- (2) 鏡面研磨ニッケル基材の温度が高いときにはディスク形態のスプラットが形成される。スプラット表面は酸化物で覆われており、半径方向に多くのクラックが走っている。皮膜／基材界面ではEPMAで酸化クロムが検出される。
- (3) 皮膜／基材界面にはEPMAで酸化クロムが検出されないときの方が多い。
- (4) プラズマ溶射とフレイム溶射の場合共に、皮膜内の酸化物は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Cr}_3\text{O}_4$ である。 $\text{Cr}_3\text{O}_4$ の割合は1073K以上の熱処理で減少する。
- (5) 溶射したままの皮膜の合金／酸化物層界面は滑らかである。皮膜を1073Kで熱処理すると界面はでこぼこになり、1273Kおよび1473Kでは酸化物は粒状化する。
- (6) 酸化物層内の粒界が合金／酸化物界面と交わる三重点での界面張力の釣り合い、あるいは金属層内の粒界が合金／酸化物界面と交わる三重点での界面張力の釣り合いを考慮して、熱処理に伴う酸化物層の粒状化のメカニズムを提案した。

## 謝辞

ニッケル-クロム合金は福田金属箔粉工業株式会社に提供していただいた。ここに感謝の意を表する。

## 参考文献

- (1) G. Barbezat : J. High Temp. Soc. Jpn, 1998, 24, Suppl., 190.
- (2) K. Murakami, Y. Fujii, H. Matsumoto, T. Irisawa, T. Okamoto, T. Kawai, J. Imazu, K. Niihara and Y. Miyamoto : Mater. Sci. Eng. A, 1994, A186, 105.
- (3) "ASM handbook", Vol.5, "Surface engineering", 497 ; 1994, Materials Park, OH, ASM International.
- (4) J. Madefski : Int. J. Heat Mass Transfer, 1979, 19, 1009.
- (5) G. Trapaga and J. Szekeley : Metall. Trans. B, 22B, 901.
- (6) M. Pasandideh-Fard and J. Mostaghimi : Proc. 7th National Thermal Spray Conf., 20-24 June 1994, Boston, MA, USA, ASM International, 405.
- (7) M. Bertagnolli, M. Marchese and G. Jacucci : J. Therm. Spray Technol., 1995, 4, 41.
- (8) M. Pasandideh-Fard and J. Mostaghimi : Plasma Chem. Plasma Process., 1996, 16, Suppl., 83S.
- (9) S. Kuroda and S. Kitahara : Proc. 14th Int. Thermal Spray Conf., 22-26 May 1995, Kobe, Japan, Welding Research Institute of Osaka Univ., 489.
- (10) M. Fufumoto, H. Hayashi and T. Yokoyama : Yosha, 1995, 32, 149.
- (11) L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Ardelle and P. Fauchais : Thin Solid Films, 1997, 305, 35.
- (12) L. Bianchi, F. Blein, P. Lucchese, M. Vardelle, A. Vardelle and P. Fauchais : Proc. 7th National

- Thermal Spray Conf., 20-24 June 1994, Boston, MA, USA, ASM International, 569.
- (13) M. Vardelle, A. Vardelle, A. Vardelle, A. C. Leger and P. Fauchais : Proc. 7th National Thermal Spray Conf., 20-24 June 1994, Boston, MA, USA, ASM International, 555.
  - (14) Y. Huang and M. Fukumoto : J. Jpn Inst. Met., 1998, 62, 394.
  - (15) Y. Tanaka and M. Fukumoto : Q. J. Jpn Weld. Soc., 1999, 17,259.
  - (16) C. Moreau, P. Gougeon and M. Lamongagne : J. Therm. Spray Technol., 1995, 4, 25.
  - (17) K. Murakami, S. Nakazono and Y. Okamoto : Mater. Sci. Eng. A, 1989, A108, 271.
  - (18) M. Fukumoto, E. Nishioka and T. Matsubara : Q. J. Jpn Weld. Soc., 1999, 17, 243.
  - (19) E. A. Brandes and G.B.Brook (eds.) : "Smithells metals reference book", 7th edn, 8. 25 ; 1992, Oxford, Butterworth-Heinemann.
  - (20) H. V. Voggenreiter : Doctoral Thesis, Technischen Universitaet Bergakademie Freiberg, 1996, 86.
  - (21) P. G. Shewmon : "Transformation in metals", 125 ; 1969, New York, McGraw-Hill.