

高周波数パルスデトネーション溶射による M-CrAlY 合金皮膜の結晶格子特性と残留応力の密着力への影響

花房龍男, 大田耕平*¹, 水成重順, 松浦英次*², 鈴木忠彦*³, 榎原均*⁴, 遠藤琢磨*⁵

The characteristic of crystal lattice structure and influences of residual stress on adhesive strength in high frequency pulse-detonation thermal spraying coating films (M-CrAlY alloy)

HANAFUSA Tatsuo, OOTA Kohei*¹, MIZUNARI Shigeyuki, MATSUURA Eiji*², SUZUKI Tadahiko*³, EHARA Hitoshi*⁴ and ENDO Takuma*⁵

The influences of crystal lattice structure and residual stress on adhesive strength in high frequency pulse-detonation (PD) thermal spraying coating films (M-CrAlY alloy) were investigated. It was found that the compressive residual stress induced in the film influences adhesive strength and the microstructure of film does not affect.

高周波数パルスデトネーション (PD) 燃焼器を使った溶射装置による, M-CrAlY 合金皮膜の密着力に及ぼす微細組織と残留応力の影響を調査した。PD 溶射を行うことで, 溶射粉体は微細組織となるが微細組織の密着力への影響は無い。一方, 皮膜に圧縮の残留応力が導入され, 膜厚に対する密着力の挙動と一致したことから, 溶射により導入された残留応力が密着力に影響を与えていると考えられる。

キーワード: 溶射, デトネーション, 高周波数, 密着力, 残留応力

1. 緒 言

近年, 環境・エネルギー問題に対応するために高機能化・高寿命化製品の製造が求められており, 少ない工程で必要な部分のみ必要な (例: 表面にのみ耐摩耗性を付与する等) 機能を持たせる技術は多くの分野で用いられている。

この中で, 乾式で表面に皮膜の作製を行うことができる溶射施工は石油精製プラントの耐食性皮膜や自動車における車軸への耐摩耗性付与といった多くの分野で利用されている。溶射は, 熔融またはそれに近い状態の粒子を, 物体表面に吹き付けて皮膜を形成する表面処理法の一つである。

高速噴流と高温のフレイムが特徴であるデトネーション (爆轟) を利用した溶射法には, 爆発溶射法があり, 装置としてはユニオンカーバイド社の D ガンが有名である^{1)・2)}。その運転はパルスのであり, 運転周波数は通常 8 Hz 以下である。一方, 航空宇宙工学の分野では, 燃焼器に溶射材を供給せずにデトネーションを繰り返し発生させる技術をパルスデトネーション (pulse-detonation: 以下

PD) 技術と呼んでおり, 高効率内燃機関として技術開発が進められている³⁾。PD 燃焼器の運転周波数は, 通常, 数 10 Hz であるが, バルブを開けたまま高周波数で運転する方法⁴⁾により, 100 Hz を超えることも可能であるため, PD 燃焼器は今までにない溶射用熱源として期待できる。このような観点から, 高周波数で運転される PD 燃焼器による溶射皮膜形成実験を行ってきた⁵⁾。

筆者らはこれまでに, 独自のバルブレスモードと呼ばれているガス供給技術を用いた, 高周波数デトネーション溶射装置を開発し, 高運転周波数 (20~250 Hz) での運転および溶射皮膜形成に成功した。また, PD 溶射装置及び溶射方法について特許出願した⁶⁾。この溶射装置は, 従来の溶射装置と比べて, 溶射用熱源の高温度化・高速化が期待できる。

しかし, PD 溶射における皮膜組織の状態および成膜メカニズムはまだ解明されていない。そこで本研究では, PD 溶射装置による M-CrAlY 合金皮膜の結晶格子特性を調べることで微視的組織と残留応力の状態を調査し, これらが密着力に及ぼす影響を調べた。

*1 西部工業技術センター生産技術アカデミー,

*2 マイメタリコン(株), *3 鈴木精工(株),

*4 関西テクノサポート, *5 広島大学

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験で用いた溶射装置の概要を図1に示す。燃焼器には、内径 10 mm、長さ 350 mm の他端を閉じた円筒管を用いた。燃焼ガスにエチレンガス、酸化剤に酸素ガスを用い、水平対向噴流として供給し、既燃ガスパーズ用にはアルゴンガスを使用し、燃焼器下側から 45 度傾けて閉端に向けて供給した。それぞれのガス供給部には内径調整部が接続されており、ガス供給量は、各々に対する供給圧と内径調整部とで制御した。点火には自動車用スパークプラグを使用し、燃焼器閉端から 34 mm の位置と、そこから 20 mm の位置に 2 本取り付け付けた。溶射粉体を供給するためのノズルは、閉端から 204 mm の位置に設置した。また、燃焼器出口には長さ 100 mm の延長バレルを取り付けられるようにした。バルブの開閉および点火のタイミングは、プログラマブルコントローラー（株）キーエンス製：KV-3000）で制御した。

2.2 供試材

実験で使用した溶射用の基材は、50×50 mm の平面ステンレス鋼板（SUS304）を用い、表面をアルミナにより $Ra=2.0\sim 3.0$ の表面粗さになるようにブラスト処理した。また、テストチャンバー内において、基材を左右、上下方向の 2 軸往復運動が可能ないステージに取り付け、溶射皮膜形成実験を行った。ステージは、左右往復運動をさせながら上から下まで動かした。下方向の移動速度については、ステージが左右方向に片道分移動するごとに 3 mm 下がるよう設定した。

溶射材料は CoNiCrAlY 合金（粒径：5-37 μm 、質量比で、Co:Ni:Cr:Al:Y=5:4:2.5:1:0.05、融点=1340°C）を用い、粉体供給速度はアルゴンガスをキャリアガスとして 20g/min で燃焼器内に供給した。使用した CoNiCrAlY 合金の溶射粉体を図2に示す。図から、粒径の分布はブロードで、形状は球形および楕円状のものとなっていることが分かる。

これらの基材および溶射装置を用いて、PD 燃焼器運転周波数：150Hz、溶射時間：45sec/pass、溶射ガンと基材間距離：100mm で皮膜を作製し、評価を行った。なお、膜厚を変化させる際には繰り返し溶射を行い所定の膜厚とした。

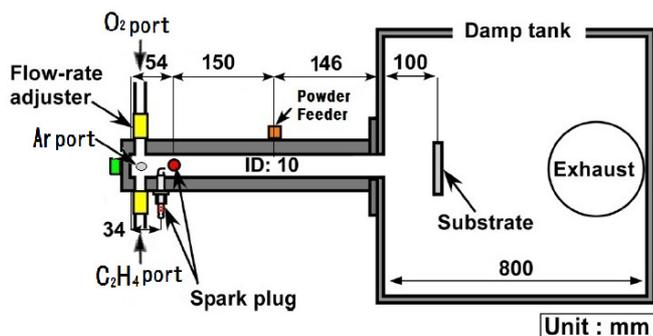


図1 パルスデトネーション溶射装置および実験装置概略図

2.3 皮膜の評価方法

皮膜の断面組織は、基材中心部付近から基材とともに断面を切断し、採取した試料をエポキシ樹脂に埋めた後、エメリー紙およびアルミナにより研磨し、オリンパス（株）製倒立型金属顕微鏡 PMG3 により観察した。

皮膜の気孔率は、断面観察を行った試料を用いて、（株）日立製作所製静電界放出型走査型電子顕微鏡 S-4100 により 500 倍で観察した画像をもとに画像処理ソフト（WinRoof3.1）で 2 値化処理した後、気孔部の面積率から算出した。

皮膜の微細組織は、基材を 15 mm×15 mm に切断した後、（株）島津製作所製 X 線回折装置 XRD-7000s（Cu 管球）により測定した後、Williamson-Hall 法により結晶子径を算出した。測定条件は、測定出力：40mA×40 kV、測定範囲：10-140°、連続スキャン（2°/min）である。なお、結晶子径の概念図は図3のとおりであり、結晶子は結晶粒を構成する集合組織を示している。集合組織毎の結晶子の粒径を測定することで、吹き付けられたことによる溶射粉体の変形度合いを測定することができる。

皮膜の残留応力は、（株）島津製作所製 X 線応力測定装置 DX-10（Cr 管球）を用いて、側傾法による $\sin^2\phi$ 法により測定した。測定条件は、管球出力：10mA×30 kV、マスク：4×4mm、積分時間：6 sec/0.1°、 ϕ 角：0, 18.5, 26.5, 33.0, 39.0, 45.0°、で V フィルターを使用した。ピーク面積は半値幅法により求めた。

皮膜の密着力は、サンコーテクノ製テクノテスター RD-2000ND を用いて、プルオフ法により試験を行った。まず、溶射した試験片を 25mm×25mm に切断した後、 $\phi 20$ mm の軟鋼ロッドを住友スリーエム（株）製 DP-420 により接着して、軟鋼ロッドを引っ張る方向に引張試験を行い、引張強さから密着力を求めた。

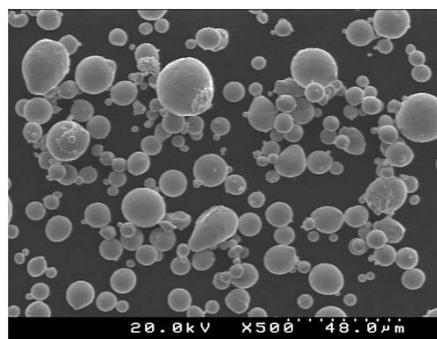


図2 M-CrAlY 溶射粉体の形状

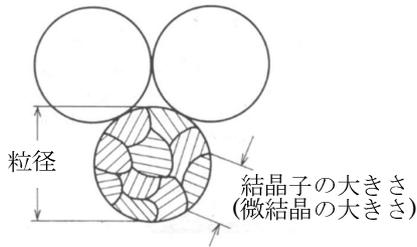


図3 結晶子のモデル⁷⁾

3. 実験結果および考察

3.1 皮膜の表面状態および断面組織

皮膜の代表的な表面状態を図4に示したが、滑らかな部位を有する凸凹である。このことから溶射粉体は熔融しつつ基材に吹き付けられて変形・凝固していることが分かる。

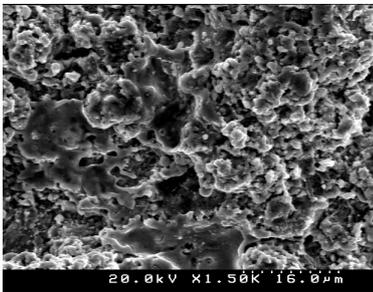


図4 M-CrAlY 溶射皮膜の表面状態の一例

各試験片の断面状態を図5に示す。この図より、基材に粒子が叩きつけられたことによる比較的大きな変形部と微細組織化した部位(矢印部)が存在していることが分かる。この時の気孔率はいずれの皮膜においても3%以下であった。また、この断面組織より、繰返し溶射による明らかな界面は存在せず、均一な皮膜が作製できていることが確認できる。

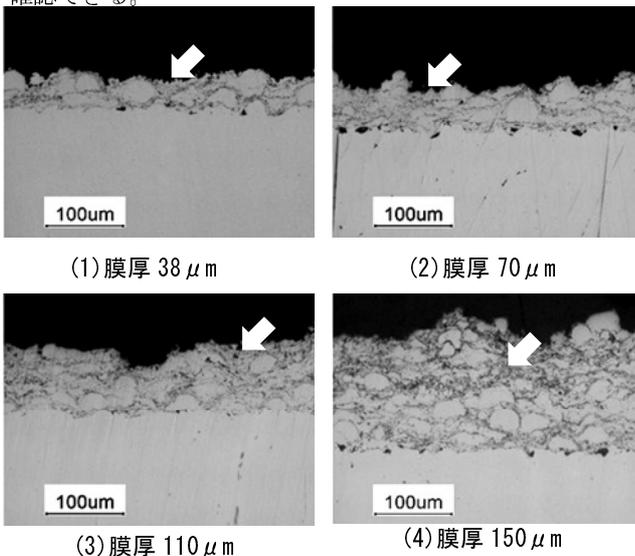


図5 M-CrAlY 溶射皮膜の断面状態

3.2 溶射皮膜の密着力

膜厚を変化させたPD溶射皮膜について、密着力を測定した結果を図6に示す。剥離面はすべて溶射皮膜と基材との界面であった。この図に示すように、膜厚により密着力が変化しており、膜厚が厚くなるほど密着力が低下することが分かった。

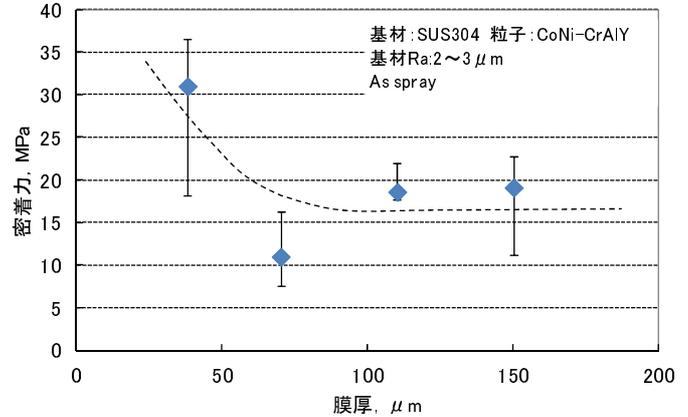


図6 M-CrAlY 溶射皮膜の膜厚と密着力の関係

3.3 PD溶射による結晶子径の変化

溶射された皮膜の結晶は、結晶子の微細化と結晶内への歪の導入が行われる。ここで、結晶に歪がない場合の均一結晶子の大きさは、Sherrerの式より、式(1)のように表される。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_p \cos\theta} \dots (1)$$

ここで、Dは結晶格子の大きさ(Å)、λはX線の波長、β_pは結晶子の大きさによる半値幅(rad)の広がり、θはブラッグ角(°)、Kはシェラー定数で、ここではK=0.9とした。

一方、結晶内へ導入された歪は、Stokes and Williamsonの式より、式(2)のように表される。

$$\eta = \frac{\beta_s}{2 \tan\theta} \dots (2)$$

ここで、ηは結晶格子歪、β_sは結晶の歪による半値幅(rad)の広がりである。

観察される半値幅の広がりには、

$$\beta = \beta_p + \beta_s$$

であることから、式(1)および式(2)を代入し、

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \eta \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$$

の関係が得られる。ここで、β、θおよびλは既知であることから、Williamson-Hallプロットと呼ばれるβ cos θ / λと 2 sin θ / λプロットの切片 1/D から結晶子径を求めることができる。

Williamson-Hall プロットより求めた溶射皮膜の微細組織である結晶子径を図7に示す。なお、この図における左端は、溶射に用いた CoNiCrAlY 溶射粉体の測定結果を示している。図7より、結晶子径 470 Å の溶射粉体が、PD 溶射されることで結晶子径 270 Å になっていることが分かる。一方、繰返して溶射を行っても一定の結晶子径であり、パス数、つまり繰返し溶射の熱的影響に依存することなく、一定の結晶子径であることが分かる。なお、X線の99%利用有効深さは6 μm であり、最表面の状態を示している。従って、密着力への結晶子径の影響は少ないものと思われる。

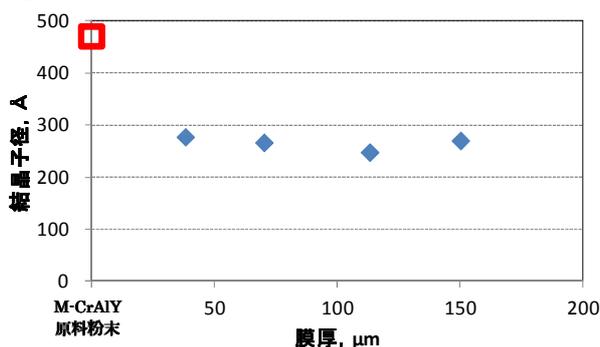


図7 M-CrAlY 粉体およびその溶射皮膜の結晶子径

3.4 PD 溶射皮膜の残留応力結果

溶射皮膜の残留応力測定結果を図8に示す。この結果から、溶射時の爆発火炎速度が800m/secを超えるPD溶射⁸⁾において導入される残留応力は、溶射粒子速度が速い高速フレーム溶射と同様に圧縮の残留応力であることが分かる。測定される密着力は、

「真の密着力」-「残留応力(引張方向を正表示)」で表されるため、圧縮の残留応力が高い場合は密着力が高くなるが、圧縮の残留応力が減少することで密着力が減少したと思われる。

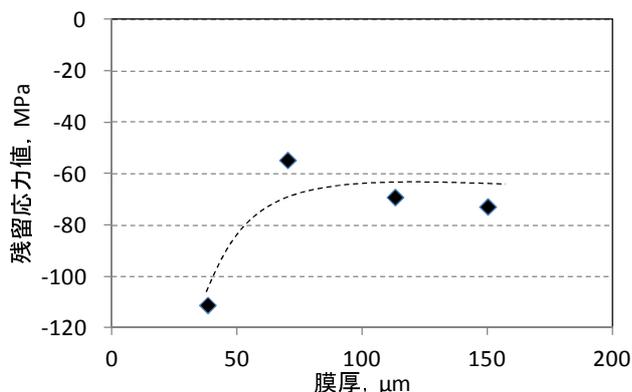


図8 M-CrAlY 溶射皮膜の膜厚と残留応力の関係

4. 結 言

高周波数パルス detonation 溶射装置による、M-CrAlY 合金皮膜の結晶格子特性とその密着力への影響を調査した。得られた結果を以下にまとめる。

- PD 溶射を行うことで、膜厚が増加すると密着力が低下した。
- 溶射粉体は、結晶子径が原料粉末の約 1/2 となっていたが、密着力への影響は小さかった。
- PD 溶射では、皮膜に圧縮の残留応力が導入されることが分かった。また、溶射により導入された残留応力は密着力に影響していると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、(独)科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム(ハイリスク挑戦タイプ)「超高周波数パルス detonation 溶射装置の開発」(平成23年度採択課題)により実施したものである。ここに記し、深く謝意を表す。

文 献

- 1) 竹田博光：セラミックコーティング，日刊工業新聞社，1988，p. 4.
- 2) B. J. Gill：Super D-GUN, Aircraft Engineering and Aerospace Technology, **62**, 10-14, (1990).
- 3) T. Bussing and G. Pappas：Pulse Detonation Engine Theory and Concepts, Progress in Astronautics and Aeronautics, **165**, 421-472, (1996).
- 4) 山積弘信ほか6名：パルプレスモード燃料供給によるパルス detonation エンジンの高周波数運転，平成19年度衝撃波シンポジウム講演論文集2008，東京都目黒区，p. 285-286.
- 5) 岡本哲也ほか7名：高周波数パルス detonation エンジン燃焼器による溶射皮膜形成実験，第48回燃焼シンポジウム講演論文集，福岡市，2010，p. 96-97.
- 6) 遠藤琢磨ほか6名：“パルス detonation 溶射装置及び溶射方法” 特願2010-148692, (2010).
- 7) 理学電機㈱分析センター編：X線回折の手引き，理学電機(株)，1962，p. 285-286.
- 8) 遠藤琢磨ほか11名：“パルス detonation による溶射技術の開発”，平成24年度航空宇宙空力班シンポジウム，つくば市，2013.