

鑄鉄を基材としたセラミックス溶射

高橋 幾久雄*、米倉 勇雄*、桑嶋 孝幸*

プラズマ溶射装置を用いて、鑄鉄基材にアンダーコート用金属3種類、トップコート用セラミックス3種類の組合せによる計9種類の溶射皮膜を作成し、耐食性と耐摩耗性を調べた。

5%濃度の塩水噴霧試験で耐食性を評価すると、比較材の鑄鉄は12分で発錆するが、溶射すると発錆までの時間は長くなる。TiO₂溶射材はアンダーコートの金属に影響を受けず、80~320時間で発錆が認められたが、Ni-CrをアンダーコートしたAl₂O₃とCr₂O₃やNi-AlをアンダーコートしたAl₂O₃溶射材は2000時間試験しても錆の発生は認められなかった。

スガ式摩耗試験機による耐摩耗性は硬さの高いCr₂O₃溶射皮膜の摩耗量が少なく、耐摩耗性が高いことが判明した。

キーワード：鑄鉄、溶射、耐食性、耐摩耗性

Ceramic Spraying for Cast Iron Substrate

TAKAHASHI Ikuo, YONEKURA Isao and KUWASHIMA Takayuki

Six kinds of coatings combined three kind of metals for under coat and three kind of ceramics for top coat are sprayed on cast iron by plasma spraying and the coatings of corrosion resistance and wear resistance are evaluated. In corrosion resistance test, emergence times for sprayed samples are longer than the time for cast iron without coating. Emergence time for all coatings combined TiO₂ ceramics for top coat and three kind of metals for under coat are between 80 and 320 hours. Stain is not observed on coatings combined Ni-Al and Al₂O₃, Ni-Al and Cr₂O₃, Ni-Al and Al₂O₃ for 2,000 hours. Abrasion tests of the coatings are evaluated by a SUGA-type abrasion tester. As weight loss on abrasion for Cr₂O₃ coating are small, high abrasion resistance of hard coatings are clarified.

key words : cast iron, thermal spraying, corrosion resistance, abrasion resistance

1 緒 言

複雑形状品の製造を容易にし、防振性能が高いなどすぐれた特徴をもつ鑄鉄は錆びやすい欠点をもっている。鑄鉄製部品や部材の耐食性を向上させるためには、何らかの表面改質が必要である。

溶射はメッキやCVD、PVDなど他の表面改質法に比べて、短時間に厚膜被覆できる特徴を有している。

本研究は鑄鉄基材に金属をアンダーコート（下地溶射）したセラミックス溶射皮膜を形成して、鑄鉄基材の耐食性向上を図ることを目的に行った。また併せて、溶射皮膜の耐熱性と耐摩耗性についても検討した。

さ35mmの円柱形状試験片は片端面にM16のねじ切り加工を施し、他端面に溶射して、基材と溶射皮膜の密着力測定に用いた。また、厚さ4mm、幅75mm、長さ100mmの板形状試験片は溶射する面を平滑に機械加工し、その他の評価試験に用いた。これらの基材はアセトン洗浄及びアルミナグリットでブラスト処理を行い、清浄・粗面化して溶射に供した。

用いた溶射材料の組成を表2に示す。Niは鑄鉄基材とのぬれ性が良いことから、アンダーコート用金属はNiを主成分とするNi-Cr、Ni-Al、Ni基自溶合金の3種類を、トップコートのセラミックスは耐食性の高い

2 実験方法

2-1 基材・溶射材料と溶射

供試鑄鉄基材はFC200で、その化学組成を表1に示す。鑄鉄基材の形状寸法は2種類で、直径25mm、長

表1 鑄鉄基材の化学組成 (wt%)

形状	C	Si	Mn	S	P	Fe
円柱	3.33	2.13	0.74	0.095	0.054	残
板	3.63	1.97	0.41	0.084	0.074	残

* 金属材料部

Al₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂ の3種類とし、その組合せによる計9種類の溶射材を作成した。

金属溶射は高速フレイム溶射 (HVOF: High Velocity Oxy-Fuel) 装置で、セラミックス溶射はプラズマ溶射装置で、それぞれ溶射用ロボットにより自動方式で行った。予熱もそれぞれの装置を用いて行った。溶射皮膜の厚さは金属で90~130 μm、セラミックスで190~260 μmとした。

表2 溶射材料の組成

溶射材料		組成 (wt%)
金属	Ni-Cr	Ni-20Cr
	Ni-Al	Ni-5Al
	Ni基自溶合金	Ni-17Cr-4Fe-4Si-3.5B-1C
セラ	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -2.5TiO ₂ -2SiO ₂ -1Fe ₂ O ₃
ミッ	Cr ₂ O ₃	99Cr ₂ O ₃
クス	TiO ₂	99TiO ₂

2-2 溶射皮膜の評価法

溶射皮膜の評価方法は溶射皮膜表面のX線回折法による定性分析と皮膜断面のSEM像観察、鋳鉄基材と溶射皮膜の密着力、耐食性として塩水噴霧試験とガス腐食試験、耐熱性として熱疲労試験、耐摩耗性としてスガ式摩耗試験とブラストエロージョン試験を行った。

基材と皮膜の密着力測定は円柱状試験片の片端面に溶射して、鋼製の同じ形状の試験片とエポキシ系接着材で接合し、精密材料試験機で引っ張って求めた。

耐食性試験に用いる溶射材は端部と裏面を可剥離性塗料でマスキングして、中心部分約250cm²を評価対象とした。塩水噴霧試験の塩水濃度は5%、ガス腐食試験の標準ガスは2%SO₂-N₂である。塩水噴霧試験、ガス腐

食試験共に、耐食性は肉眼で鋳鉄基材の錆が溶射皮膜表面で確認できる (JIS H 8502「めっきの耐食性試験方法」のレイティングナンバ9.8程度) までの時間で評価した。

溶射材の耐熱性は電気炉を用いて、真空雰囲気中1073K、4時間保持の加熱を50回まで繰り返し、溶射皮膜の剥離や皮膜に亀裂が発生するまでの回数で評価した。昇温速度は6.5K/min、冷却は炉冷である。

溶射皮膜の耐摩耗性を調べるスガ式摩耗試験条件の荷重は500g、研磨紙は#320で、溶射材は往復運動し、400往復で摩耗輪が1回転する。摩耗輪が1回転する毎に溶射材の重量を測定しつつ、研磨紙を新しくして、計4000往復し、摩耗重量で評価した。ブラストエロージョン試験の噴射角度は溶射皮膜に対して、30,60,90度の3水準である。

3 実験結果及び考察

3-1 溶射皮膜断面のSEM像と定性分析

溶射皮膜断面のSEM像を図1に示す。金属溶射皮膜の気孔率は皮膜が薄いために測定できなかったが、SEM像からNi-Al皮膜の気孔率が少ないことが判る。Ni-CrとNi基自溶合金皮膜は数%の気孔が発生しているが、高速ガス溶射装置を用いているために、他の溶射法に比べて気孔が少なく、緻密な皮膜が得られる。セラミックス溶射皮膜はTiO₂皮膜に気孔が細かく点在しているが、Al₂O₃とCr₂O₃溶射皮膜は気孔の発生が多く、特にCr₂O₃皮膜は溶射皮膜表面と平行方向に、溶射パス間と思われる箇所に、欠陥が連続して発生している。この中には亀裂の発生も認められる。この原因は溶射時にCr₂O₃の蒸気が黒煙となって多く発生し、溶射パス間で皮膜に付着したためと推定される。

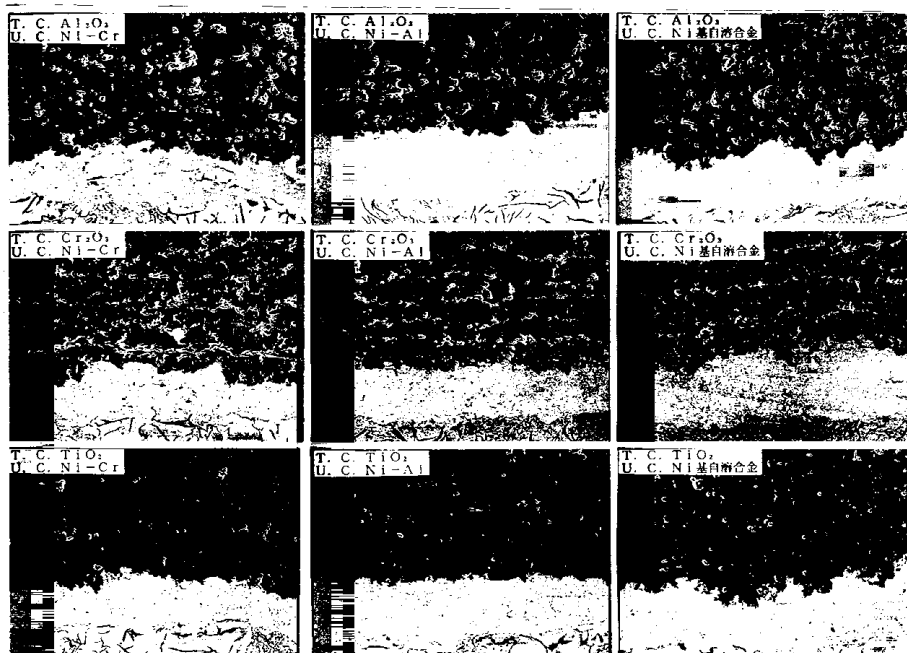


図1 溶射皮膜断面のSEM像

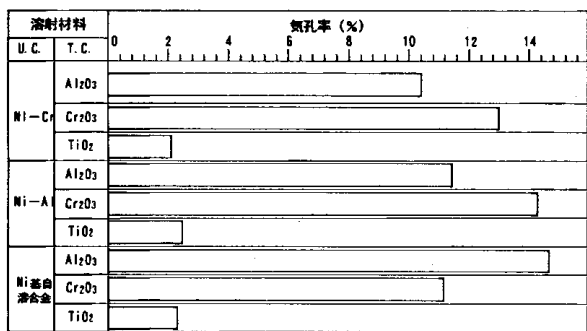


図2 溶射皮膜の気孔率

これらの欠陥を総称して気孔とし、画像解析装置を用いて面積割合で気孔率を求めた結果を図2に示す。アンダーコートに金属溶射の影響は認められず、TiO₂ 溶射皮膜の気孔率は2%前後で低く、逆にCr₂O₃ 溶射皮膜は13~15%と高くなっている。

次に溶射皮膜構造を知るため金属及びセラミックス溶射材料と溶射皮膜のX線回折法による定性分析を行った。Ni-Cr と Ni-Al は溶射材料と皮膜の相違はないが、Ni基自溶合金は粉末に多くの元素が混入しているため、Niの他に化合物が多く同定される。溶射皮膜は粉末に比べてピーク数が少なく、不定形になっていることから非晶質部分が多くあると推定される。Al₂O₃ 溶射皮膜の定性分析結果を図3に示す。溶射過程で溶融して急冷するとα(六方晶)から殆どがγ(立方晶)になる¹⁾。この皮膜中にα-Al₂O₃ が存在するのは溶射材料粉末が未溶融で付着したためと考えられる。Cr₂O₃ 溶射材料はCr₂O₃のみ同定されたが、プラズマの高温にさらされた場合は不安定で²⁾、皮膜は分解生成物や分解した後他の微量元素との化合物の生成が確認された。TiO₂ 溶射

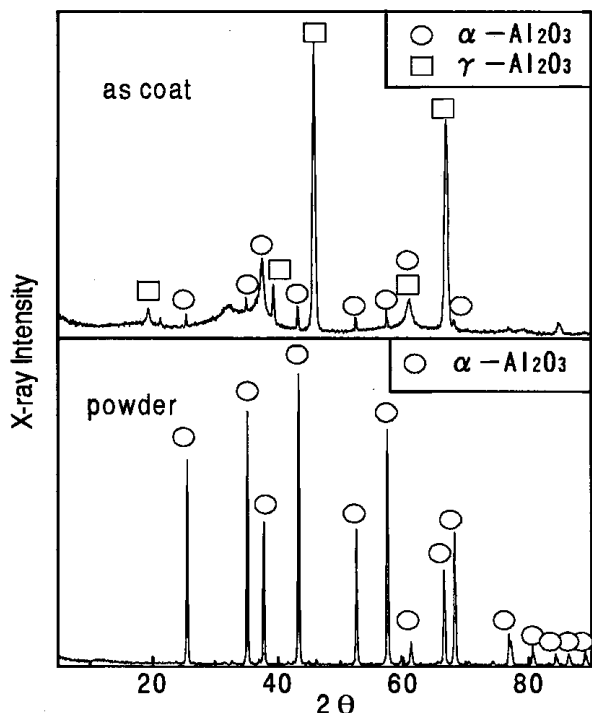


図3 X線回折結果 (Al₂O₃)

皮膜はTiO₂のみで殆どがルチル構造である。

3-2 溶射皮膜の密着力

図4に溶射皮膜と基材の密着力とそのばらつきを示す。破断箇所はセラミックス皮膜内が殆どで、皮膜と基材の密着力はこれ以上の値になる。TiO₂の密着力が高く、Al₂O₃、Cr₂O₃の順になっている。図2に示した皮膜内気孔率はTiO₂皮膜が約2%と低いのに起因している。Cr₂O₃皮膜は気孔率が高く、図1の皮膜断面のSEM像観察から皮膜表面と平行に、いわゆる引っ張り方向と直角に欠陥が連続して発生しているために、低い値になったと思われる。

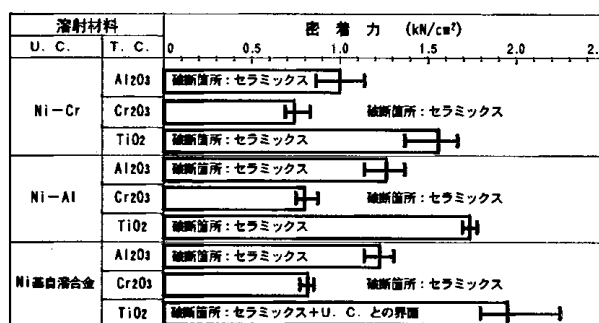


図4 セラミックス溶射皮膜の密着力

3-3 溶射材の耐食性

図5に横軸を時間(分)の対数表示とし、同一溶射材2体を用いて試験した塩水噴霧試験結果を示す。2体間で差はなかった。溶射する以前の鋳鉄基材は12分、金属溶射材は20~24時間で発錆するが、これにセラミックスを溶射すると、発錆までの時間は長くなる。TiO₂溶射材は80~320時間、Al₂O₃やCr₂O₃溶射材は気孔率が高いが、錆発生までの時間は更に長くなる。図中の矢印は2000時間試験しても発錆しないことを意味しているが、アンダーコートにNi-Crを用いたAl₂O₃溶射材やCr₂O₃溶射材及びNi-AlにAl₂O₃溶射材は2000時間試験しても、錆の発生は認められず、高い耐食性を示した。耐食性の高いセラミックス溶射材料を用いた溶射材の塩水噴霧試験は溶射皮膜が錆びるのではなく、皮膜表面から塩水が浸透し、基材に到達すると基材が錆び、その錆が皮膜表面に浮き、これを確認する試験法なので、皮膜表面に直角で、基材まで貫通してい

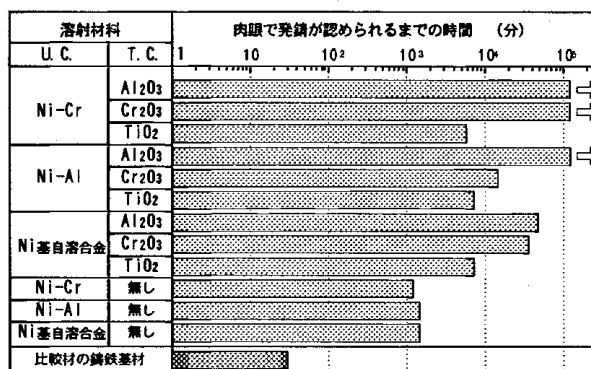


図5 溶射材の塩水噴霧試験結果

る開気孔が存在すると耐食性は劣る。逆に皮膜表面と平行に気孔や亀裂が多く存在する場合は閉気孔のため基材に錆は発生しない。図2でTiO₂皮膜の気孔率が少なく、Cr₂O₃の気孔率が高かったが、図1の溶射皮膜断面のSEM像で明らかなように、Cr₂O₃皮膜の気孔や亀裂は皮膜表面と平行方向に存在していて、閉気孔のために耐食性が高かったものと推定している。

ガス腐食試験で発錆が認められるまでの時間で評価した結果を対数表示で図6に示す。铸铁基材は7時間、Cr₂O₃以外の溶射材は800～1400時間で発錆する。しかし、Cr₂O₃溶射材だけは2000時間試験しても錆の発生はなく、硫化物に対する耐食性が高い。このため硫化物雰囲気ではCr₂O₃皮膜の耐食性が高くなったと思われる。

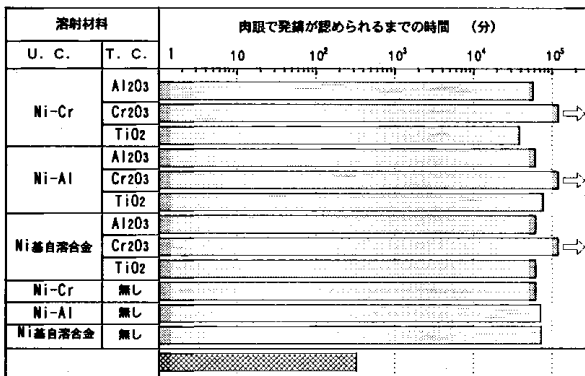


図6 セラミックス溶射材のガス腐食試験結果

3-4 溶射材の耐熱性

溶射材の熱疲労試験は铸铁基材が繰り返し加熱により成長するため、溶射皮膜側が凹形に大きく変形して、溶射皮膜に引っ張り応力が発生する過酷な試験となる。しかしNi-AlをアンダーコートしてTiO₂を溶射した試験材が46回の繰り返しで三隅の皮膜が僅かに剥離した以外は各溶射材とも50回の繰り返し回数に耐え、皮膜の剥離や亀裂の発生は認められず、耐熱性の高いことが明らかになった。これは金属をアンダーコート材として使用しているために、铸铁基材との密着力が高いことに起因していると考えられる。

3-5 溶射皮膜の耐摩耗性

スガ式摩耗試験結果を図7に示す。それぞれの溶射材料の密度が異なるため、摩耗重量の絶対比較はできないが、TiO₂皮膜の摩耗量が多いのに比べて、Cr₂O₃皮膜の摩耗量が少なく、ひっかけ摩耗(Abrasive wear)に対して耐摩耗性が高いことが判明した。

溶射皮膜表面を研磨して、マイクロピッカース硬さを測定した。セラミックス皮膜はCr₂O₃は約1025、Al₂O₃は約820、TiO₂は約730の順に硬さが高く、平面ひっかけ摩耗方法による摩耗量の減少は硬さに相関していることが明らかになった。

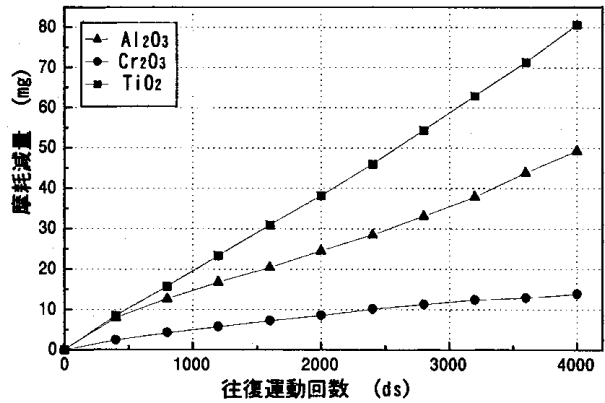


図7 スガ式摩耗試験結果

溶射皮膜のプラストエロージョン試験の噴射角度は3種類行ったが、この場合も密度の関係で絶対比較はできないが、スガ式摩耗試験結果と異なり、Cr₂O₃の摩耗量が多く、TiO₂の摩耗量が少なくなっている。噴射角度を変えても溶射材料の順位は変わりなく、皮膜表面に直角になると、摩耗減量の差は大きくなる傾向を示した。この摩耗試験は衝撃的にプラスト材を吹き付けるので、硬さよりも皮膜の粒子間結合度が耐摩耗性に影響しているものと思われる。基材と皮膜の密着力測定はセラミックス皮膜内で破断していたが、セラミックス内の強さはTiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃の順になっていて、この順序で皮膜内粒子間結合度が高くなっていると思われる。

4 結 言

- 铸铁に3種類の金属をアンダーコートし、3種類のセラミックスをトップコートする計9種類の溶射皮膜を形成し、その性状を評価した結果、以下の結論を得た。
- (1) 铸铁基材と溶射皮膜の密着力はセラミックス皮膜内で破断するために、正確な密着力を測定できなかったが、セラミックス皮膜の基材との密着力は皮膜内の気孔の多さに影響され、TiO₂皮膜の方が高い値を示した。
 - (2) 耐食性は開気孔の少ないCr₂O₃皮膜やAl₂O₃皮膜が高く、開気孔の多いTiO₂皮膜は劣ることが明らかになった。
 - (3) 熱疲労試験による耐熱性は殆どの皮膜が50回の繰り返しの耐えて高いことが判明した。
 - (4) ひっかけ摩耗法のスガ式摩耗試験による耐摩耗性は硬さの高いCr₂O₃皮膜が高く、プラストエロージョン試験による耐摩耗性は粒子間結合度の強いTiO₂皮膜やAl₂O₃皮膜が高いことが明らかになった。

文 献

- 1) 高橋千織、植松進、千田哲也、矢野不二夫：第68回全国講演大会講演論文集(1998)39
- 2) 蓮井淳：溶射工学(養賢堂)(1969)162