

ガス溶射によるセラミックス溶射皮膜性状に関する基礎的検討

桑嶋孝幸*、高橋幾久雄**、川原正弘**、太田利夫***

ガス溶射装置による Al_2O_3 -13 TiO_2 セラミックスの溶射について、溶射距離やクーリングエアージェットの噴射角度などの溶射条件が皮膜性状に及ぼす影響について検討を行った。比較のためプラズマ溶射装置により溶射皮膜も作成した。プラストエロージョン試験では、エアージェット角度 60° 、溶射距離90mmの条件で溶射した皮膜が摩耗減量が少なかった。

キーワード：ガス溶射、セラミックス皮膜、プラストエロージョン試験

Study on Ceramics Coating Using Combustion Flame Spray

KUWASHINA Takayuki*, TAKAHASHI Ikuo**, KAWAHARA Masahiro**
and OHTA Toshio***

On this study, the Al_2O_3 -13 TiO_2 ceramics are sprayed by combustion flame spray and plasma spray. In combustion flame spray, the spray distance and airjet nozzle angle are changed. The plasma spray coating is chosen as a reference standard in preference to a fase. In the blast erosion test, the erosion loss depends on thermal spray conditions, the best spray conditions is that air jet nozzle angle is 60 degree and the spray distance is 90mm.

Key words: combustion flame spray, ceramics coating, blast erosion test

1 緒 言

溶射によるコーティング表面は、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの性能が優れているため様々な分野で適用されている。溶射方法は溶射材料を溶かすための熱源によって、プラズマ溶射、ガス溶射、アーク溶射などに分類される。それぞれの熱源は温度が異なるため、溶射装置によって溶射できる材料がある程度限定される。プラズマ溶射装置は、アルゴン、窒素ガス、水素ガスなどのガスを電気エネルギーにより励起させ、イオン化したプラズマ状態にして、溶射の熱源としている。プラズマジェットは、最高温度が約 $15,000^\circ\text{C}$ に達するともいわれている。そのためセラミックスなどの高融点材料の溶射に最適とされている。ガス溶射装置は、酸素-アセチレン炎を熱源とするもので、燃焼炎の温度は約 $3,000^\circ\text{C}$ と低いものの、金属、プラスチックなどの溶射に適している。近年、燃料ガスとして、酸素-プロピレン(一水素)を使用する超高速ガス溶射装置が市販され、注目を集めている。この装置は、燃料ガスの大量使用により、燃焼炎速度を音速まで加速することにより、半溶融状態にした溶射材料運動のエネルギーを高くすることができる。そのため、燃焼温度はプラズマ溶射装置より低い、サーメット材料の溶射では、気孔が少ない緻密な皮膜ができる。あらゆる市場のニーズ応えるためには、これらの溶射装置

を設備することが望ましいが、設備投資が多額となり、企業には大きな負担となる。今回、ガス溶射によるセラミックス溶射皮膜が適用できる部品や部材などを検討するために、この装置により作製したセラミックス溶射皮膜とプラズマ溶射により作製した皮膜との比較を行いながら、その性状を明らかにすることを目的として検討を行った。

2 実験方法

2-1 供試材

溶射材料は、スルザーメテコ社製の130SFで、主成分は Al_2O_3 -13% TiO_2 である。金属基材は、長さ100mm、幅75mm、厚さ5mmのS45Cを使用した。

2-2 溶射方法

溶射装置は、スルザーメテコ社製のダイヤモンドジェット溶射装置で、溶射ロボットによる自動方式で溶射を行った。溶射条件を表1に示す。酸素-プロピレンを使用した超高速ガス溶射は、溶射材料の運動エネルギーを高くすることができるが、溶射材料が燃焼炎中を飛行する時間が短く、溶射材料への熱伝達が不十分のため、溶射材料の溶融状態が悪くなることが予想された。そのため、

* 企画情報部

** 金属材料部

*** (株) 釜石電機製作所

燃焼ガスとして、アセチレン-酸素による低速ガス溶射により溶射を行った。

溶射に際しては、金属基材表面を粗面化、清浄化するため、溶射直前にアルミナグリットでブラスト処理を行った。また、アンダーコートとしてNi-20%Crを溶射している。

溶射条件が溶射皮膜の性状に与える影響を調べるため、溶射条件を変化させ溶射を行った。図1に溶射方法の概略図を示す。溶射距離を60mm、75mm、90mmの3水準、また、クーリングエアージェットの噴出角度を60°90°の2水準とし、これらの組み合わせにより、溶射を行った。クーリングエアージェットは、未溶融の溶射材料を吹き飛ばし、溶射皮膜中にこれらの粒子が混入するのを少なくする効果がある。

比較材として、プラズマ溶射による皮膜を作製した。溶射条件を表2に示す。溶射装置は、プラズマダイン社のプラズマ溶射装置で、作動ガスとして、Ar、Heを使用した。

2-3 皮膜の評価方法

溶射皮膜は、溶融した溶射材料が基材に衝突、凝固、積層することにより、形成される。そのため、皮膜中には必ず数%~数十%の気孔が存在する。基材と皮膜、皮膜中の粒子間の結合度は機械的結合であり、これらが皮膜硬度な

どに影響を与える。そこで、皮膜組織、皮膜の結晶構造、皮膜硬度を調べ、溶射条件との関係を検討した。

皮膜の粒子間結合度は、ブラストエロージョン試験により評価した。ブラストエロージョン試験の概略図を図2に示す。この試験には、荒田式溶射皮膜評価試験機(以下ACT-JPと略す。)を使用した。ACT-JPは皮膜の粒界部分の脆性(摩耗特性)を高精度に、再現性よく迅速に測定することが可能である。また、マイクロビッカース硬度との間に良い相関関係がみとめられている。ACT-JPでは、一定の角度に保たれた試験片上にプラスト材を噴射し、試験前後の重量変化を測定する。ACT-JP試験では、プラスト材噴射ノズル径などが影響を与えるが、基準試験片により、機器の状態を確認して試験を行った。試験条件を、表3に示す。プラスト材は、アルミナグリットで一回の噴射量は20gである。また、溶射皮膜の硬度を測定するために、マイクロビッカース試験機により、溶射皮膜硬度を測定した。この他にEPMAによる溶射皮膜組織の観察、分析、X線回折装置による皮膜の構造観察などを行った。

3 実験結果

3-1 皮膜組織

表1 ガス溶射の溶射条件

| | |
|-------|--------------------------------|
| 溶射装置 | METCO DJ |
| 酸素 | $205 \times 10^{-3} \text{Pa}$ |
| | 43 l/min |
| アセチレン | $103 \times 10^{-3} \text{Pa}$ |
| | 40 l/min |
| 空気 | $387 \times 10^{-3} \text{Pa}$ |
| | 43 l/min |
| 溶射距離 | 60,75,90mm |
| 移動速度 | 45m/min |
| ピッチ | 3mm |

表2 プラズマ溶射の溶射条件

| | |
|----------|--------------------------------|
| 溶射装置 | プラズマダイン |
| 電流/電圧 | 800A/34V |
| 1次ガス(Ar) | $410 \times 10^{-3} \text{Pa}$ |
| 2次ガス(He) | $479 \times 10^{-3} \text{Pa}$ |
| 粉末供給量 | 30g/min |
| 溶射距離 | 90mm |
| 移動速度 | 6m/min |

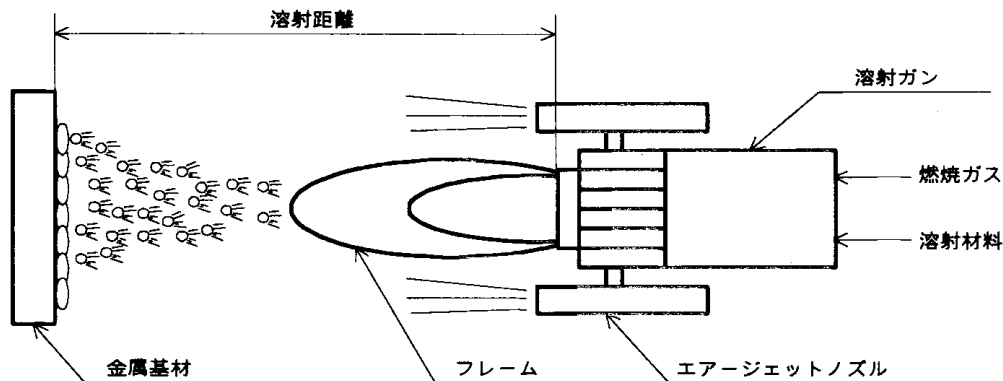


図1 溶射方法の概略図

溶射皮膜断面のSEM写真を図3に示す。どの皮膜でも、皮膜中に気孔が認められる。プラズマ溶射装置で作成した皮膜は、溶射皮膜特有の典型的なラメラ構造になっており、 Al_2O_3 中に層状に TiO_2 が分布していることがわかる。また、わずかであるが未溶融粒子も認められる。一方、ガス溶射装置で作成した皮膜に注目すると溶射距離60mm、エアジェット角度 60° の皮膜組織は、ほとんどが未溶融粒子となっており、溶融状態が悪いことがわかる。その他の皮膜は、それほど大きな差は認められない。しかし、プラズマ溶射で作成した皮膜と比較すると層状のラメラ構造があまりはっきりしてせず、また、未溶融粒子も多く認められる。

図4にX線回折装置による測定結果を示す。溶射材料は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と TiO_2 のピークのみが認められる。皮膜組織で溶射材料の溶融状態があまり良くなかった溶射距離60mm、エアジェット角度 60° で溶射した皮膜は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が溶融凝固した時にできる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークも認められるが、他の皮膜に比べて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク高さが高くなっている。また、これ以外の皮膜では、ほとんどが $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と TiO_2 になっていることがわかる。

3-2 ACT-JP 試験及びマイクロピッカー試験結果

溶射皮膜のACT-JPによるブラストエロージョン試験結果を図5に示す。摩耗減量は、プラズマ溶射皮膜が一番少なくなっており、これに比べてガス溶射皮膜は、摩耗減量が多くなっている。特に、溶射距離60mm、エアジェット角度 60° の皮膜摩耗減量が非常に多くなっている。エアジェット角度 60° の皮膜では、溶射距離が長くなるに従い、摩耗減量が少なくなる。また、エアジェット角度 90° の皮膜では、わずかに差があるが、皮膜間の差はそれほど

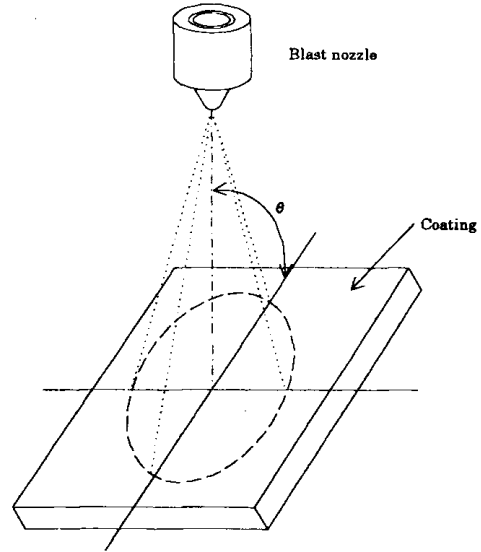


図2 ACT-JP 試験の概略図

表3 ACT-JP 試験条件

| | |
|---------|-----------------------|
| 試験片角度 | 30° |
| ブラスト噴射量 | 20 g |
| 加速流量 | 170 NL/min |
| 搬送流量 | 65 NL/min |
| 本噴射圧力 | 1.1 kg/cm^2 |
| 設定圧力 | 5 kg/cm^2 |

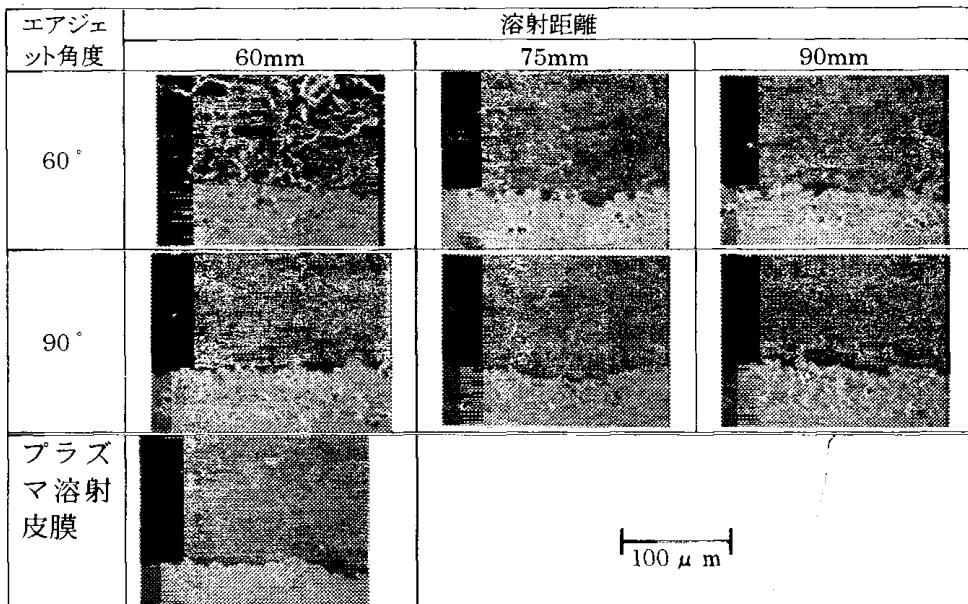


図3 溶射皮膜断面のSEM写真

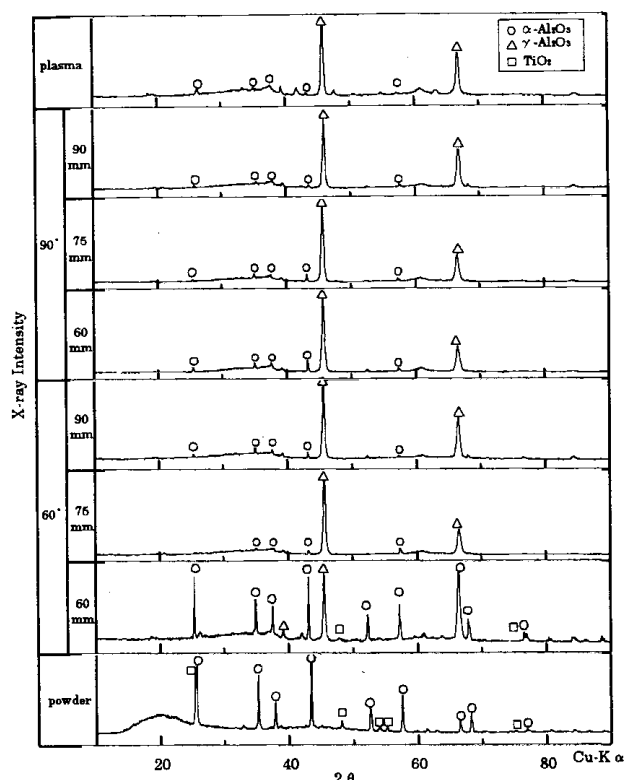


図4 溶射皮膜のX線回折結果

ど多くない。ガス溶射皮膜の中で、溶射距離90mm、エアジェット角度60°の皮膜が、プラズマ溶射皮膜に近い値となる。

マイクロビッカース硬度測定結果を図6に示す。エアジェット角度60°の皮膜の測定結果に注目すると、溶射距離が長くなるに従いマイクロビッカース硬度が高くなる。これに対して、エアジェット角度90°の皮膜の測定結果は溶射距離60mmの皮膜硬度が他の皮膜よりもわずかに高いが、溶射距離による傾向はあまりはっきりしていない。

3-3 EPMAによる分析

図7にプラストエロージョン試験の摩耗減量が少なかった皮膜(エアジェット角度60°溶射距離90mm)と多かった皮膜(エアジェット角度60°溶射距離60mm)およびプラズマ溶射皮膜のEPMAによる分析結果を示す。摩耗減量が多かった皮膜では、溶射皮膜特有のラメラ構造はほとんどみられず、粒状の未熔融組織になっている。この溶射材料は、Al₂O₃粒子の表面にTiO₂を被覆した構造となっているが、皮膜中の未熔融粒子もこのような組織となっており、溶射時の溶射材料の熔融がよくないことがわかる。摩耗減量が少なかった皮膜では、一部未熔融粒子も認められるが、ラメラ構造となっており、プラズマ溶射による皮膜と組織が似ていることがわかる。

4 考察

ガス溶射装置によるセラミックス溶射では、溶射条件が不適正であると溶射材料の熔融状態が悪くなり、図7に示したSEIのように未熔融粒子が皮膜中に多く認められ、ACT-JP値やマイクロビッカース硬度が低くなる。これは、

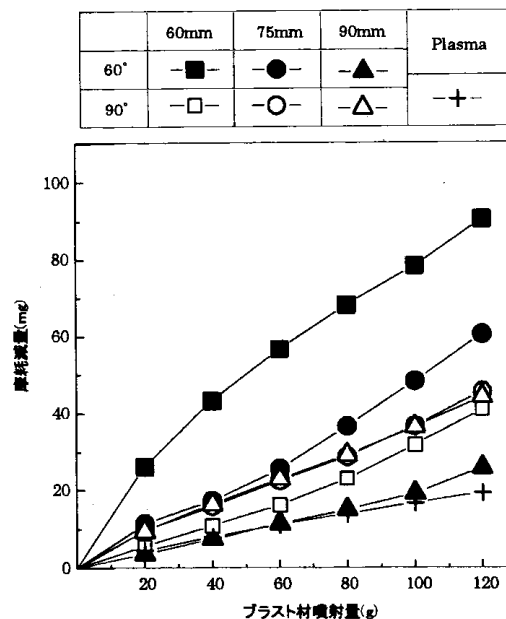


図5 プラストエロージョン試験結果

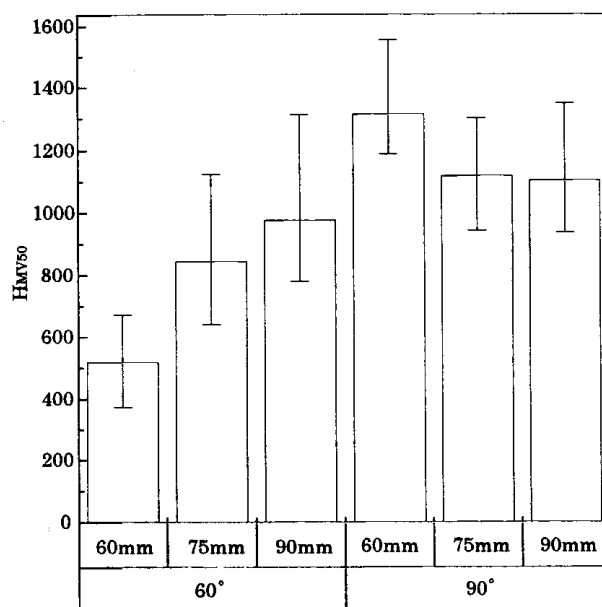


図6 マイクロビッカース硬度測定結果

皮膜の気孔が多いこと、粒子間の結合度が低いことに起因する。ACT-JP試験とマイクロビッカース試験を比較すると両者には、同じような傾向が認められる。溶射条件の皮膜の性状への影響は、エアジェット角度60°において、溶射距離が長くなるにしたがって、マイクロビッカース硬度は高くなり、ACT-JP試験における摩耗減量も少なくなる。溶射距離が長くなると、溶射材料が燃焼炎中を飛行する時間が長く、熔融状態がよくなるため、皮膜の粒子間結合度が高くなるためであると考えられる。

エアジェット角度の影響についてみてみると、マイクロビッカース硬度においては、エアジェット角度90°の方が高くなる傾向があるが、ACT-JP試験結果では、これと相

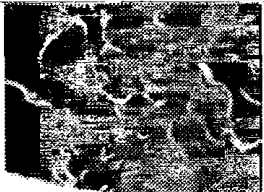
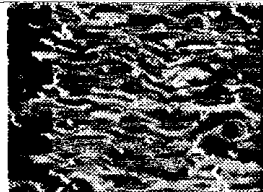
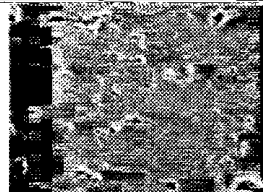


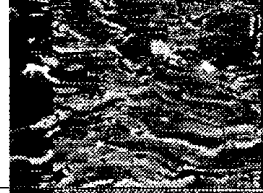


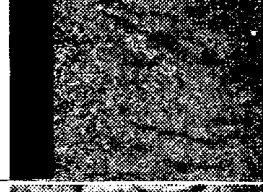

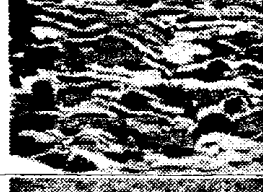


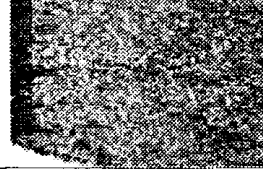
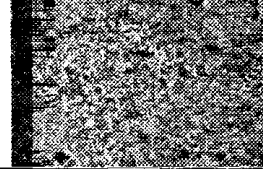
| エアージェット角度 溶射距離 | 60° | | プラズマ溶射 |
|-------------------|---|---|---|
| | 60mm | 90mm | |
| SEI |  |  |  |
| BEI |  |  |  |
| Al-K α |  |  |  |
| Ti-K α |  |  |  |
| O-K α |  |  |  |

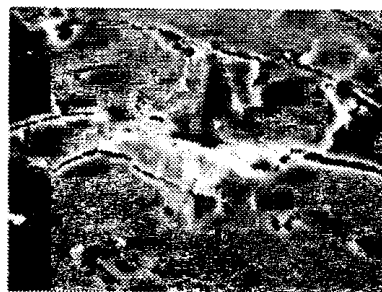
図7 EPMA分析結果

50 μ m

反する結果もでている。

図8にマイクロビッカース試験時の圧痕のSEM写真を示す。圧痕の頂点付近を見ると、クラックが発生していることがわかる。これは皮膜が急冷され脆くなっていたために発生したと考えられ、マイクロビッカース硬度の測定値が実際の値より大きく出ていることが考えられる。

セラミックスを溶射するには不利と考えられたガス溶射において、溶射条件を選ぶことにより、プラズマ溶射によるセラミックス皮膜に近い性状の皮膜が得られたが、これは今回使用した溶射材料のTiO₂の含有量が高く、セラミックスの中では融点が比較的低いためと考えられる。用途によっては、高純度のAl₂O₃の溶射が必要になることも考えられるが、その場合は、ガス溶射装置での溶射加工はかなり困難になると考えられる。



20 μ m

図8 マイクロビッカース圧痕のSEM写真

5 結言

- (1) 適正なセラミックス溶射材料や溶射条件を選ぶことにより、ガス溶射においても、プラズマ溶射に近い皮膜作成が可能である。
- (2) ACT-JP試験結果とマイクロビッカース硬さ試験の結果において相関関係が認められた。
- (3) マイクロビッカース硬さ試験時の圧痕にクラックが発生していたことから、クーリングエアの影響により皮膜が脆くなっていることが考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたりご協力いただいた大阪大学接合科学研究所 大森明教授、永山 力人氏、(株)スルザーメ

テコジャパン技術開発本部長 佐々木光正氏に感謝いたします。

本研究は、平成9年度技術パイオニアORT事業で実施したものです。

文 献

- 1)スルザーメテコ技術資料
- 2)大森明他：大阪大学接合科学研究所公開シンポジウム
プロシーディング,1995
- 3)荒田吉明、大森明ほか:プラズマ溶射によるセラミックス皮膜性質の基礎的研究(第1報),昭和60年春期溶接学会全国大会講演概要,第36集,P82