

## 高速フレイム溶射による鋳鉄の表面改質

高橋 幾久雄\*、米倉 勇雄\*、桑嶋 孝幸\*\*

高速フレイム溶射装置を用いて、5種類の金属及びサーメット溶射で鋳鉄の表面改質を行い、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、比較材の鋳鉄は12分で発錆するが、金属やサーメットを溶射すると発錆までの時間は長くなる。SUS316溶射材は53時間で発錆が認められたが、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Crサーメット溶射材は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Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-CrやFe-Cr-C合金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：鋳鉄、溶射、耐食性、耐摩耗性

## Surface modification of cast iron by flame spraying

TAKAHASHI Ikuo, YONEKURA Isao and KUWASHIMA Takayuki

5 metals and a cermet were sprayed on cast iron by a high velocity flame spraying equipment... Corrosion resistance of the coating was evaluated by emergence time of stain in 5% neutral salt spray test . Emergence time for sprayed samples were longer than the time for cast iron without coating as control. Emergence time for a SUS316 coating was 53 hrs and stain was not observed on a Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr cermet coating which was corrosion tested for 2,000 hrs. Abrasion resistance of the coatings was evaluated by a SUGA-type abrasion tester. As weight loss on abrasion for Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr cermet and that for Fe-Cr-C alloy coating were small, high abrasion resistance of hard coatings was 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鋳鉄は錆びやすいという欠点をもっている。この欠点を克服するには、鋳鉄の表面改質が必要である。溶射技術はメッキや CVD、PVD など他の表面改質技術に比べて、短時間に厚膜被覆できる特徴を有している。

本研究は鋳鉄基材に金属及びサーメット溶射皮膜を形成して、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。

### 2 実験方法

#### 2 - 1 基材と溶射材料及び溶射方法

試供鋳鉄基材の材質は FC200、その化学組成を表 1 に示す。基材の形状寸法を図 1 に示すが、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 #20 の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。

試供溶射材料は耐食性の高いと思われる合金 4 種類、サーメット 1 種類の計 5 種類で、その化学組成を表 2 示す。

図 2 に溶射材料粉末の X 線回折法による定性分析結果を示す。耐食性の評価に塩水噴霧試験は必須で Co 基

\*\* 金属材料部

\*\* 企画情報部

## [ 研究報告 ]

表 1 鋳鉄基材の化学組成 (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

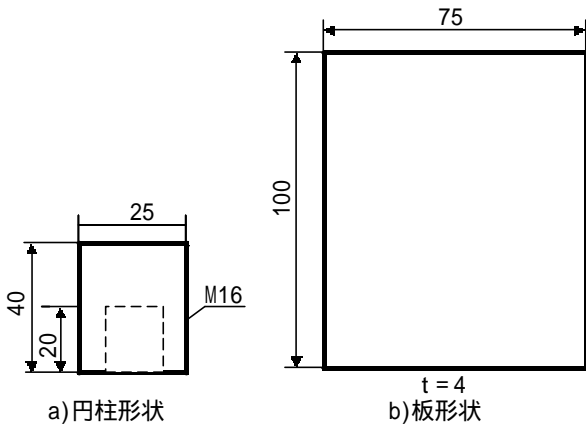


図 1 鋳鉄基材の寸法形状

表 2 溶射材料の化学組成

溶射材料	化学組成 (wt%)
SUS316	17Cr-12Ni-2.5Mo-1Si-Fe
Ni 基超合金	19Cr-18Fe-3Mo-1Co-1Ti-Ni
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ni-Cr サ-メット	20(80Ni-20Cr)-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Ni 基合金	20Cr-10W-9Mo-4Cu-1B-1C-1Fe-Ni
Fe-Cr-C 合金	64Cr-7C-Fe

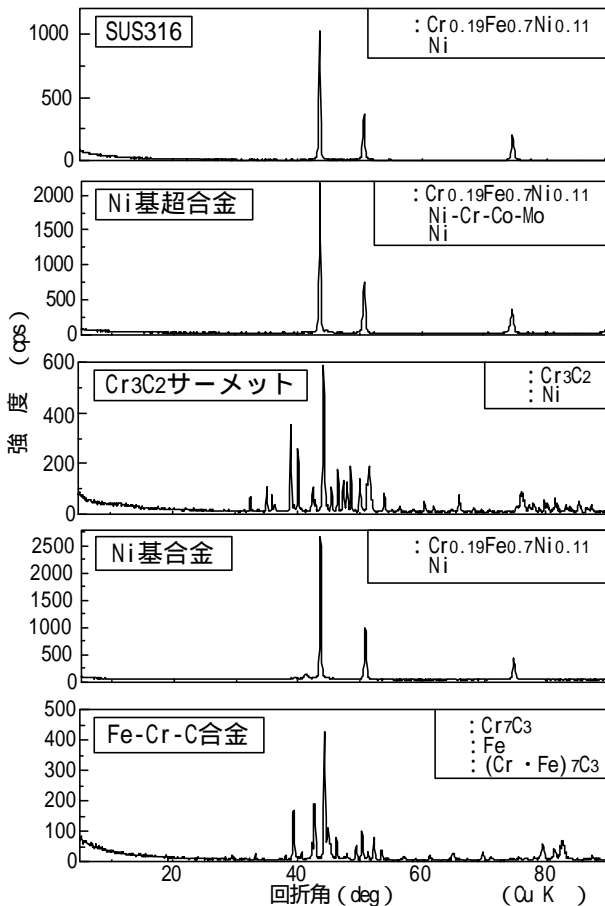


図 2 溶射材料の X 線回折試験結果

溶射材料は塩に弱い使用できなく、Ni 基溶射材料を多く用いた。

溶射は高速フレイム溶射 (HVOF: High Velocity Oxy-Fuel) 装置に超高速アダプターを取り付け、溶射用ロボットにより自動方式で、表 3 に示す条件で行った。燃料はプロピレンで、予熱もこの燃焼炎を用いた。溶射皮膜の厚さは 0.3mm になるようにパス数を調節した。溶射後に一部の溶射材は大気雰囲気中 1073K、1 時間保持の熱処理をした。昇温速度は 4.4K/min、冷却は炉冷とした。これは溶射皮膜の酸化が皮膜中の気孔を減少させ、耐食性を向上させると考えるからである。

表 3 高速フレイム溶射条件

溶射材料	SUS316 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> サ-メット	Ni 基超合金 Ni 基合金 Fe-Cr-C 合金
予熱温度 (K)	373	
プロピレン圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	7.0	7.0
プロピレン流量 (l/min)	278.3	381.9
酸素圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	10.5	10.9
酸素流量 (l/min)	322.2	484.4
空気圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	6.3	6.5
空気流量 (l/min)	603.8	706.9
粉末供給量 (g/min)	40 ~ 45	40 ~ 45
溶射距離 (mm)	250	
トーチ移動速度 (m/min)	45	
ピッチ (mm)	3	

### 2 - 2 溶射皮膜の評価方法

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 像観察後、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。

密着力測定は円柱状試験片の片端面に溶射して、同じ形状の鋼製試験片とエポキシ系接着材で接合し、自在手を介して精密材料試験機で求めた。

耐食性試験に用いる溶射材は端部と裏面を可剥離性防錆塗料でマスキングし、中心部分約 250cm<sup>2</sup> を評価対象とした。塩水噴霧試験の NaCl 濃度は 5wt%、暴露帯温度は 308 ± 2K である。ガス腐食試験に用いた標準ガスは N<sub>2</sub> に 2% の SO<sub>2</sub> を混合したガスである。ガス腐食試験装置は標準ガスを微量ガス定量ポンプで試験槽に送り、試験槽内の水分と反応させて生成した亜硫酸ガスで、試験槽内に吊り下げた溶射試験材を腐食する構造になっている。なおこれらの試験には比較材として、鋳鉄基材と溶融亜鉛めっき鋼板、SUS304 鋼板、またガス腐食試験には昨年度実施したアクリルとナイロンのプラスチック

## [ 研究報告 ]

溶射材も同時に試験した。耐食性は肉眼で鑄鉄基材の鍍金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表示 9.8 程度）までの時間で評価した。

耐熱性は 50mm × 50mm に切りだした試験片を用いて、電気炉で大気雰囲気中 1073K、5 時間保持の加熱を 50 回繰り返して、溶射皮膜の基材から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 6.7K/min、冷却は炉冷である。

スガ式摩耗試験の荷重は 500g、研磨紙は#320 である。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、累積減重量で評価した。プラストエロージョン試験は荒田式溶射皮膜評価試験機を用いて、噴射圧力 304kPa、噴射量 70g で行った。噴射角度は溶射皮膜の垂線に対して、30,60,90 度の 3 水準で、5 回の累積減重量で評価した。

### 3 実験結果及び考察

#### 3 - 1 溶射皮膜のSEM像と定性分析

溶射皮膜断面の SEM 像を図 3 に示す。気孔の少ない皮膜が得られるが、Ni 基合金や Fe-Cr-C 合金皮膜に気孔が比較的多く発生している。

溶射後に熱処理した皮膜断面の SEM 像を図 4 に示すが、溶射材で気孔が多い Ni 合金の気孔が少なくなっている以外は多くなる傾向が認められる。

これらの断面の面積気孔率を画像解析装置で求めた結

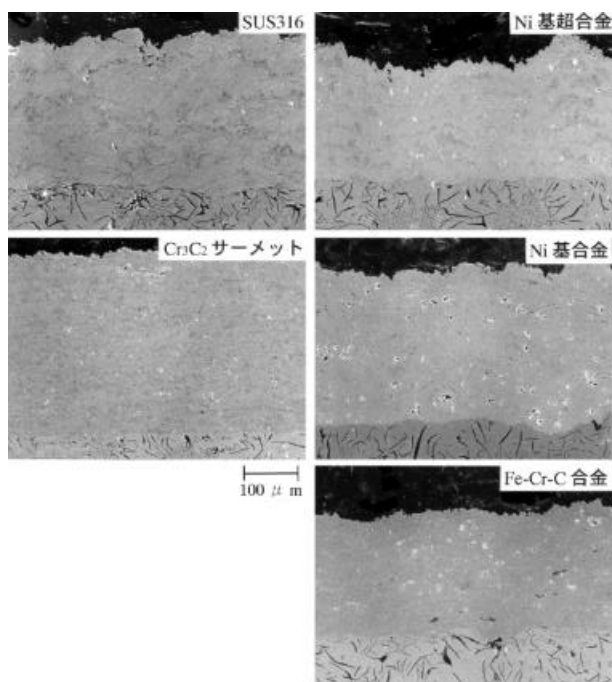


図 3 溶射皮膜断面のSEM像

果を図 5 に示す。プラズマ溶射装置を用いる金属やサーメット溶射では 8 ~ 10 % の気孔が発生する<sup>1)</sup>が、高速フレイム溶射では気孔率は多くても 2.3 % で、皮膜内気孔が非常に少ないことが判明した。また熱処理の効果は予想に反し、Ni 基合金溶射皮膜を除いて、気孔率が高くなる。これは熱処理で酸化した粒子が顕微鏡試料作成時の切断・研磨中に溶射皮膜から剥離しているためと考える。

溶射後の皮膜表面の X 線回折法による定性分析結果を図 6 に示す。同定された金属や化合物はほぼ溶射材料粉末の X 線回折試験結果と同じである。一方熱処理した溶射皮膜表面の X 線回折法による定性分析結果を図 7 に示すが、いずれの溶射材料でも酸化物が生成している。

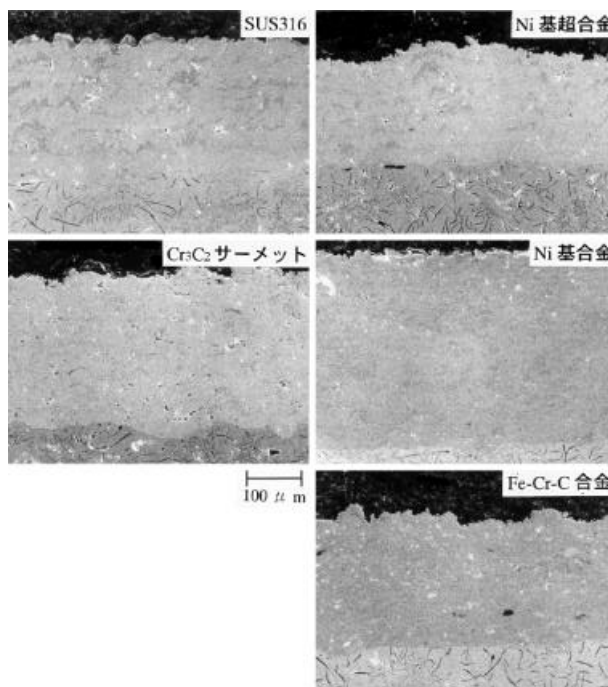


図 4 溶射皮膜断面のSEM像（熱処理材）

溶射材料	気孔率 (%)			
	0	1	2	3
SUS316	0.0	0.5	1.5	2.3
Ni 基超合金	0.0	0.5	1.0	1.5
Cr3C2 サーメット	0.0	0.5	1.0	1.5
Ni 基合金	0.0	0.5	1.0	1.5
Fe-Cr-C 合金	0.0	0.5	1.0	1.5

図 5 溶射皮膜の気孔率

#### 3 - 2 溶射皮膜の密着力

溶射皮膜と基材の密着力測定結果を図 8 に示す。溶射材では 3.3 ~ 4.6kN/cm<sup>2</sup> の強さで、ほとんどが基材と

[ 研究報告 ]

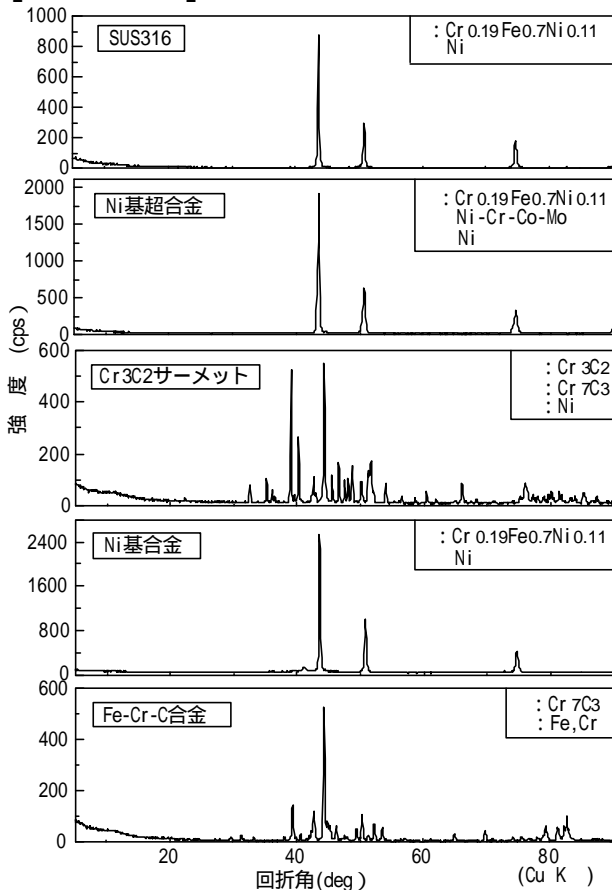


図6 溶射皮膜表面のX線回折試験結果（溶射材）

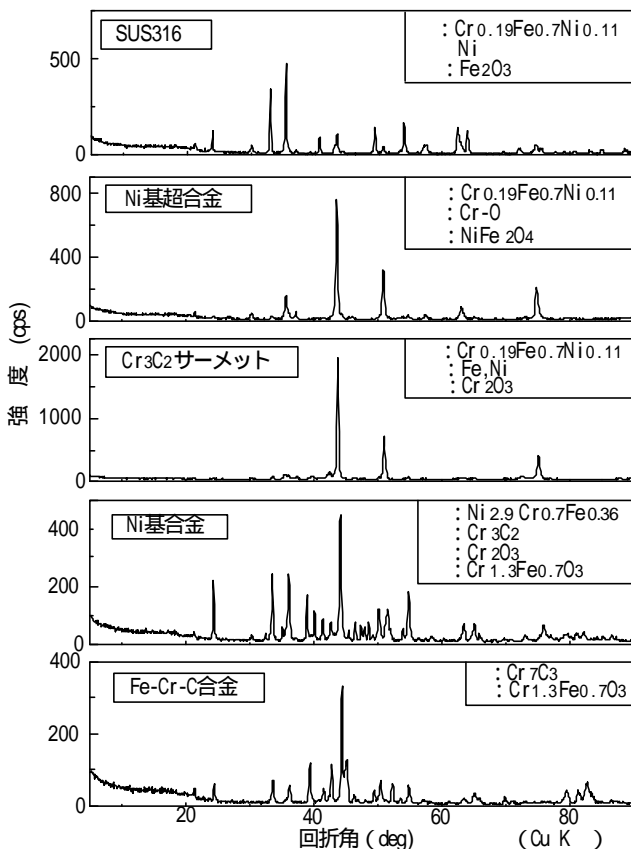


図7 溶射皮膜表面のX線回折試験結果（熱処理材）

溶射材料	密着力 (kN/cm <sup>2</sup> )				
	0	1	2	3	4
SUS316	溶射				
	熱処理				
Ni基超合金	溶射				
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> サーメット	溶射				
Ni基合金	溶射				
Fe-Cr-C合金	溶射				

図8 溶射皮膜と基材の密着力

皮膜の界面で破断する。熱処理すると密着力は低下し、溶射皮膜の上層表面、いわゆる表面酸化した部分から破断する。

3 - 3 溶射材の塩水噴霧試験

図9は横軸を時間(分)の対数表示とした塩水噴霧試験結果を示す。溶射していない鑄鉄基材は12分で発錆するが、溶射により発錆までの時間が大きく延長する。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、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Crサーメットの耐食性が優れていることが判る。また、溶射後の熱処理により耐食性は向上する傾向が認められる。図5からNi基合金溶射皮膜の気孔率は溶射材が2.25%に対して、熱処理により0.76%に減少するが、他の溶射材の皮膜では気孔率は逆となり、この耐食性試験結果と相反する傾向が認められる。これは3-1で述べた原因に起因している。

溶射材及び比較材	肉眼で発錆が認められるまでの時間(分)				
	1	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>
SUS316	溶射				
	熱処理				
Ni基超合金	溶射				
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> サーメット	溶射				
Ni基合金	溶射				
Fe-Cr-C合金	溶射				
鑄鉄基材	溶射				
亜鉛メッキ鋼板	溶射				
SUS304	溶射				

図9 溶射材及び比較材の塩水噴霧試験結果

3 - 4 溶射材のガス腐食試験

ガス腐食試験結果を図10に示すが、非溶射鑄鉄基材は約7時間で発錆する。溶射材ではCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Crサーメットが2000時間の試験に耐えて高い耐食性を示すことが明らかになった。また熱処理すると、SUS316を除いて耐食性が向上し、Ni基合金とFe-Cr-C合金は

## [ 研究報告 ]

2000 時間試験しても錆の発生は認められない。プラスチック溶射のアクリルとナイロンも SUS304 鋼板と共に 2000 時間の試験に耐えることが判明した。

耐食性の高い溶射材料を用いる溶射材の耐食性は、皮

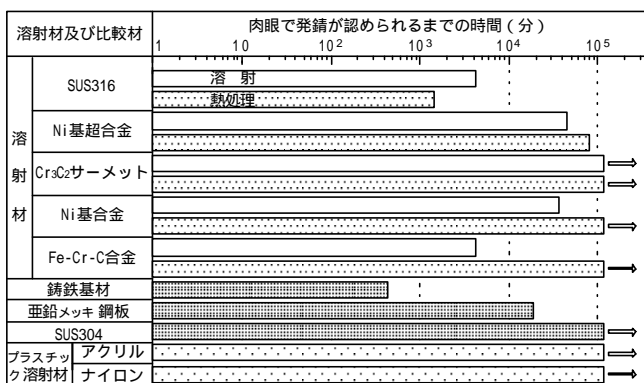


図 10 溶射材及び比較材のガス腐食試験結果

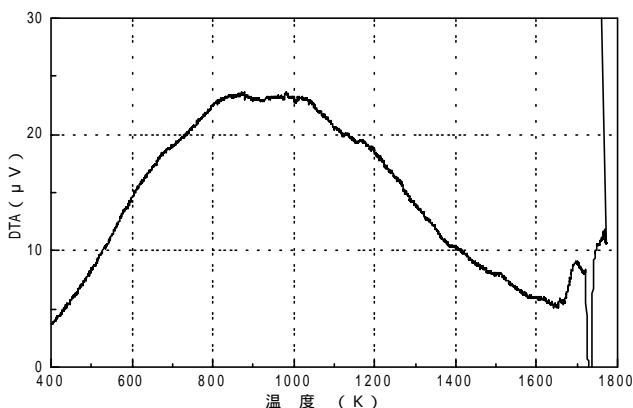


図 11 SUS316溶射材料の熱分析結果

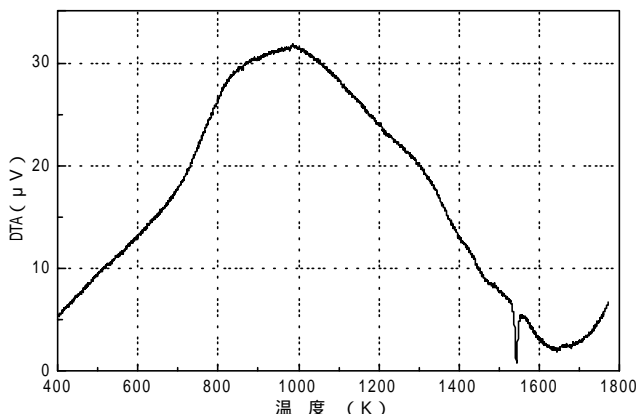


図 12 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Crサーメット溶射材料の熱分析結果

表 4 溶射材料の個相線と液相線 ( K )

溶射材料	個相線	液相線
SUS316	1720	1750
Ni 基超合金	> 1773	-
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ni-Crサーメット	1525	1550
Ni 基合金	1490	1605
Fe-Cr-C 合金	> 1773	-

膜表面から基材までの貫通気孔いわゆる開気孔の有無によって左右される。即ち気孔率が高くて開気孔が無ければ耐食性は高くなる。

SUS316 溶射材料の熱分析結果を図 11 に示す。バックグラウンドが大きく変化しているが、固相線温度は約 1720K、液相線温度は約 1750K になる。

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメットの熱分析結果を図 12 に示すが、Ni-Cr 合金の固相線温度は約 1525K、液相線温度は約 1550K になっていて、SUS316 と比べて固相線温度と液相線温度は約 200K 低くなっている。

各溶射材料の熱分析を行って、固相線温度と液相線温度を調べた結果を表 4 に示す。プロピレンと酸素の燃焼炎は約 2400 ~ 3000K<sup>2)</sup>で、液相線温度の低い Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメットや Ni 基合金溶射材が溶射時に良く溶融して、開気孔が少なくなることが耐食性を高くする一因と考えている。

### 3 - 5 溶射材の熱疲労試験

溶射材の熱疲労試験結果を図 13 に示す。鋳鉄基材は繰り返し加熱によって成長するので、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の応力が発生する。しかし各溶射材とも皮膜の剥離や亀裂の発生は認められず、50 回の繰り返し回数に耐えることが明らかになった。これは溶射皮膜が金属組成で塑性変形能が高く、鋳鉄基材との密着力が高いことに起因している。



図 13 溶射材の熱疲労試験結果

### 3 - 6 溶射皮膜のスガ式摩耗試験

スガ式摩耗試験結果を図 14 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、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメットと Fe-Cr-C 合金の摩耗減量が少なく、耐摩耗性が高いことが明らかになった。これに比較して、他の溶射皮膜の摩耗減量は多く、ほぼ同じ減量になる。皮膜表面を研磨して、マイクロビッカース硬さを測定した結果を図 15 に示す。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメットと Fe-Cr-C 合金の硬さが高く、スガ式摩耗試験による摩耗量の減少は硬さに相関していると考えている。Ni 基合金に比べて、硬さの低い SUS316 の摩耗量

## [ 研究報告 ]

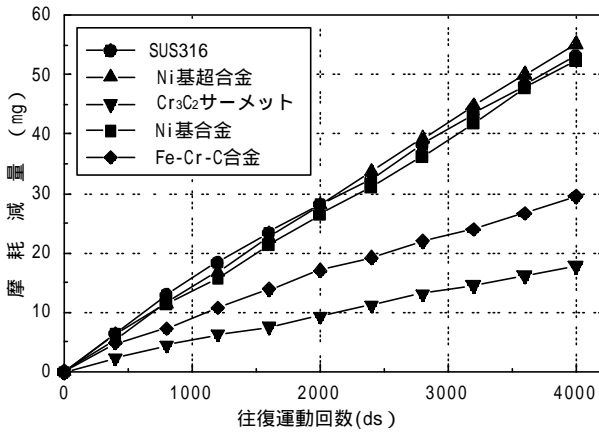


図 1 4 スガ式摩耗試験結果

溶射材料	硬さ (HMV200g)				
	0	200	400	600	800
SUS316	[Hardness range: 0-400]				
Ni超合金	[Hardness range: 0-400]				
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> サーメット	[Hardness range: 0-1000]				
Ni基合金	[Hardness range: 0-800]				
Fe-Cr-C合金	[Hardness range: 0-800]				

図 1 5 溶射皮膜の硬さ

が Ni 基合金とほぼ同じ理由は SUS316 の加工硬化によるものと思われる。

### 3 - 7 溶射皮膜のプラストエロージョン試験

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、60 度の結果を重量減量で図 1 6 に示す。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、Fe-Cr-C 合金や Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメットの摩耗量が少なく、SUS316 や Ni 基超合金の摩耗量が少なくなる。噴射角度を変えても溶射材の摩耗量の順位は変わりなく、噴射角度を大きくすると摩耗減量は多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、硬さの低い SUS316 や Ni 基超合金がこの衝撃を吸収し易いことと、皮膜内の粒子間結合度が高くなっているためと思われる。

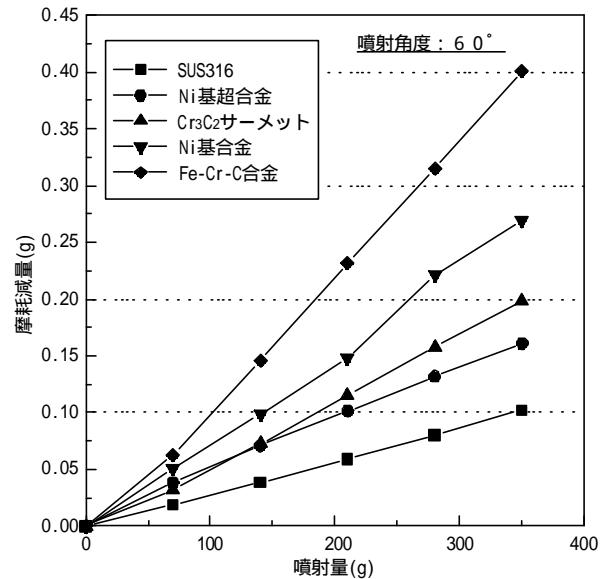


図 1 6 溶射皮膜のプラストエロージョン試験結果

## 4 . 結 言

- 鑄鉄に 5 種類の溶射材料を高速フレイム溶射して、その溶射材の性状を評価した結果、以下の結論を得た。
- 1)溶射皮膜の密着力は 3.3 ~ 4.5kN/cm<sup>2</sup> で、鑄鉄基材と溶射皮膜の界面で破断するが、大気雰囲気中 1073K、1 時間保持の熱処理をすると、密着力は低下して、溶射皮膜表面の酸化した部分で破断する。
  - 2)耐食性は Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメット溶射材が高く、溶射後に熱処理すると、耐食性は向上する傾向がある。
  - 3)1073K、5 時間保持の熱疲労試験の結果、いずれの溶射材も 50 回の繰り返しに耐えることが判明した。
  - 4)スガ式摩耗試験結果は硬さの高い Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr サーメットや Fe-Cr-C 合金の摩耗量が少ないが、プラストエロージョン試験では溶射皮膜内粒子間結合度の高い SUS316 や Ni 基超合金の耐摩耗性が高くなる。

## 文 献

- 1)高橋幾久雄、川原正弘、橋秀一、瀬川晃児：岩手県フロンティア技術開発事業研究成果報告書(1987)21
- 2)榊和彦、清水保雄、斉藤信克、合田祥明：溶射 34(1997)1-3