

一般研究

1 プラズマ溶射技術(セラミックス皮膜)の研究(第2報)

機械部 清 高 稔 勝

1 はじめに

溶射は、電気又は燃焼のエネルギーを用いて、溶融又は半溶融した材料を基材に吹き付けて皮膜層を形成する方法である。この溶射法の中で、容易に高温が得られるプラズマ溶射法によってセラミックス溶射が可能になった。前報では、代表的なセラミックスであるアルミナ(グレイ)及びジルコニアについて、溶射の前処理として行われる下地溶射条件を中心に熱衝撃性、耐食性、組織等への影響を検討した。その結果、耐食性については皮膜組織内にある気孔が大きく影響を及ぼすことが判明した。

そこで今年度は、セラミックス皮膜の封孔処理をセラミックスコーティング剤や樹脂を用いて検討を行い耐食性への影響を検討した。更にアルミナ皮膜を用いた溶接金属溶け落ち防止用溶接裏当て材への適用について検討した。

2 実験方法

溶射材料は、前報と同様にアルミナとジルコニア、下地溶射材料にNi-Cr合金とNi-Al複合体を用いた。基材はSS400で、形状は50L×35W×3mmTとした。溶射前準備としての基材の粗面化は、#20アルミナグリッドを用いてブラスト処理した。

溶射は、最大出力40KWのプラズマ溶射装置を使用し、各材料の溶射条件は表1のとおりである。

溶射した試験片の一部は、前回と同様に真空熱処理炉で熱処理(4時間で950℃まで昇温、1時間保持、炉冷)を行った。皮膜厚さは、セラミックス皮膜0.3mm、下地溶射皮膜0.1mmを目標とした。

溶射皮膜の封孔処理方法は、以下の6種類とした。市販セラミックコーティング剤(3種類)

- A : 透明液、主成分 SiO<sub>2</sub>、硬化条件150℃ 20min、耐熱温度1500℃

- B : 2液混合型、主成分 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硬化条件 120℃ 20min、耐熱温度600℃

- C : 白色液、主成分 SiO<sub>2</sub>、硬化条件100℃ 20min、耐熱温度1300℃

樹脂(2種類)

- D : フェノール系樹脂 引火点18℃

- E : パラフィン 引火点274℃

Niメッキ

- F : 組成 硫酸ニッケル250g/l 塩化ニッケル45g/l ほう酸30g/l サッカリン1g/l 電流密度4A/dm<sup>2</sup>

表1 溶射条件

溶射材料 溶射条件	アルミナ (グレイ)	ジルコ ニア	Ni-Cr 合金	Ni-Al 複合体
電 流 ( A )	500	500	400	500
電 圧 ( V )	70	68	60	68
プラズマガス流量 Arl/min	80	80	100	100
アシストガス流量 H <sub>2</sub> /min	15	15	5	15
溶射距離 ( mm )	75	75	140	150
積 層 数	4~5	4~5	1~2	1~2

皮膜の封孔処理方法の評価は、前回同様JIS H8661の亜鉛溶射製品試験方法を参考にした。すなわち溶射試験片は、皮膜以外は塗装によりマスキングをし、20℃の5%食塩水に試験片長手方向に半分浸せきした。そして一定時間経過毎の皮膜のフクレ、錆、剥離等の状況観察と96時間経過後の浸せき液中への鉄溶出量の測定を行った。

溶射皮膜の溶接用裏当て材への適用では、125L×30W×9T SS400材に長手方向の中央にR3の溝

を作り、それにアルミナ溶射（皮膜厚さ0.3mm）を行った。

その溝部を溶接裏波ビード形成及び溶け落ち防止用とした。溶接はCO<sub>2</sub>半自動溶接法を用いて、板厚3mmのI形突合せ溶接を行った。溶接試験片はマクロ試験及び裏曲げ試験を行い評価した。

### 3 実験結果及び考察

アルミナ皮膜の食塩水に対する耐食性は、前報で示したように下地溶射厚さに比例して良くなった。しかし、ジルコニア皮膜及びアルミナ皮膜の熱処理材では、十分な耐食性を示さなかった。今回特に前記皮膜材を中心に封孔処理方法の検討を行った。

皮膜の種類としては、前回同様に下地溶射2種類（Ni-Cr合金、Ni-Al複合体）、セラミックス溶射2種類（アルミナ、ジルコニア）、熱処理の有無の計8種類とした。

図1～2は、アルミナ皮膜の封孔処理方法と5%食塩水中における錆発生開始時間及び鉄溶出量との関係を示したものである。封孔処理方法によって非熱処理材で下地溶射がNi-Cr合金の場合に幾分耐食性が改善されているのが認められる。しかし熱処理材ではその効果が認められなかった。

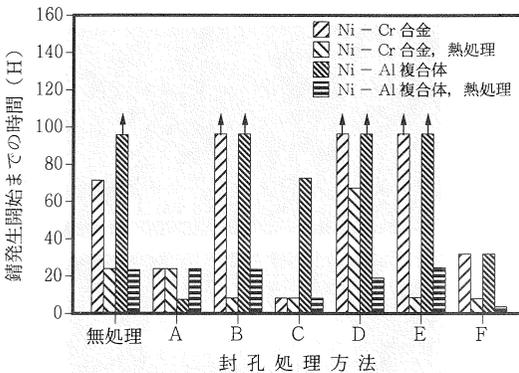


図1 アルミナ皮膜の封孔処理方法と錆発生開始時間の関係

図3～4は、ジルコニア皮膜における封孔処理方法と錆発生開始時間及び鉄溶出量との関係を示したものである。ジルコニア皮膜はアルミナ皮膜に比較して耐熱衝撃性が良いが、全体的に耐食性は落ちている。今回の実験では、非熱処理皮膜で耐食性の改

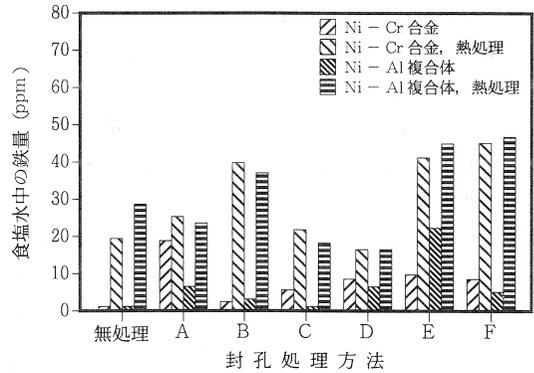


図2 アルミナ皮膜の封孔処理方法と鉄溶出量の関係

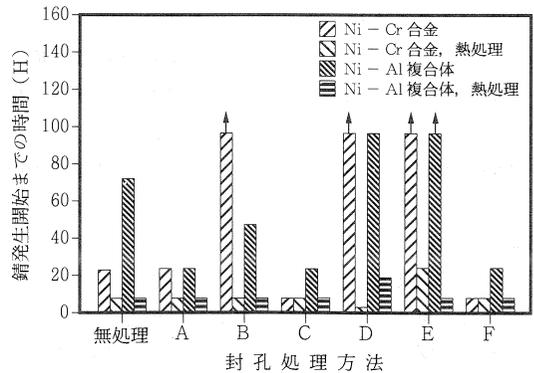


図3 ジルコニア皮膜の封孔処理方法と錆発生開始時間の関係

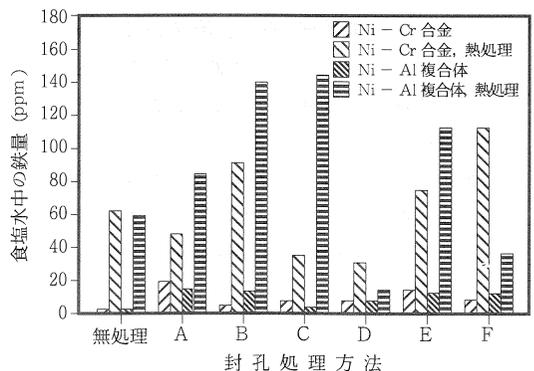


図4 ジルコニア皮膜の封孔処理方法と鉄溶出量の関係

善が図られた。また、その効果のあった封孔処理の方法としては、アルミナ皮膜の一部で効果が認められた樹脂とセラミックコーティング剤の一部であ

た。しかし、アルミナ皮膜同様に熱処理により耐熱衝撃性が増した皮膜では、封孔処理による耐食性改善がなかった。

また、電気メッキ（ニッケル）を、皮膜内の気孔を充填する方法として検討した。メッキの析出は、熱処理皮膜及び非熱処理皮膜により異なっていた。すなわち非熱処理材ではメッキが基材より皮膜表面に析出し、その析出面は目視で観察できた。反面熱処理材は、皮膜表面からの析出であった。この事象より非熱処理皮膜の封孔処理は有効ではないかと思われたが、今回の実験の範囲ではその効果が認められなかった。セラミックコーティング剤を使用した封孔処理は、今回Bの封孔剤について効果が認められた。このことは、コーティング剤のPH・粘土・セラミック粒子の粒径等の条件により気孔の充填性が異なるためと思われる。次に熱処理により耐熱衝撃性を増した皮膜は気孔数が増加しているが、封孔処理が皮膜表面近傍でなされるため十分な耐食性が得られないと考えられる。今後さらに詳細な検討が必要である。

次に溶射皮膜の溶接用裏当て材への適用であるが、図5は、裏当て材の母材への取付状態を示したものである。図6は、150A～250Aにおける溶接速度と裏波溶接部状態の関係を示している。裏波ビードを形成するには最小入熱量が必要であるが、同一入熱量でもやはり裏波ビードを形成するための最小電流が存在する。

写真1は、溶接電流200A、溶接速度20cm/minで溶接したときのマクロ及び裏曲げ試験片を示している。裏曲げ試験は良好であるが、裏波ビード形状は溶接進行に伴ってオーバーラップになっている。溶射皮膜の裏波溶け落ち防止及び形成効果は認められたが、適正溶接条件が狭いため均一な裏波ビードを得るためには、溶接条件の途中変更を考慮した溶接が必要と思われる。

4 まとめ

- (1) 樹脂による封孔処理は、非熱処理ジルコニア皮膜において良好な耐食性が得られた。
- (2) 使用したセラミックコーティング剤の中には、樹脂系封孔剤と同様に非熱処理ジルコニア皮膜において良好な耐食性を示すものがあった。

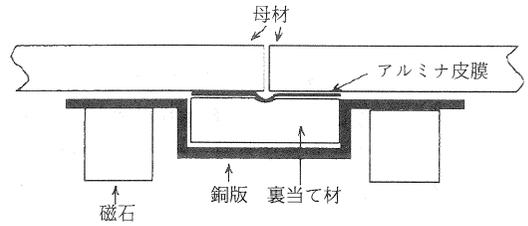


図5 裏当て材の母材への取付状態

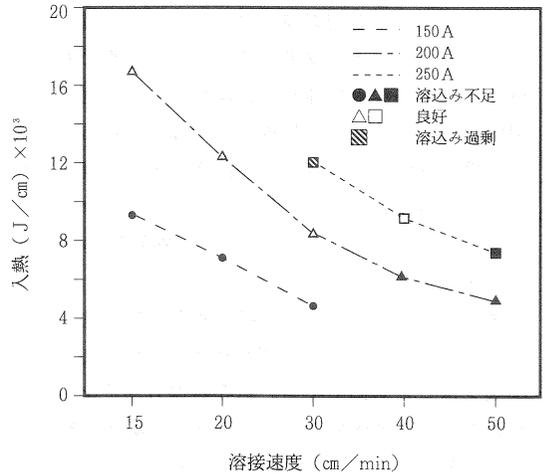


図6 溶接入熱とビード形状の関係

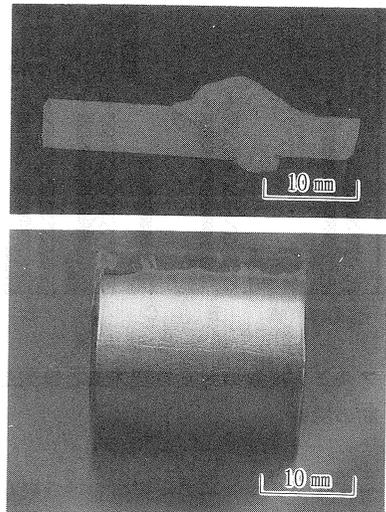


写真1 マクロ及び裏曲げ試験片

(3) 今実験での封孔処理方法では、皮膜内気孔数が多い熱処理皮膜（アルミナ、ジルコニア）に対して完全に気孔を充填する事が出来なかった。

(4) アルミナ皮膜を使用した溶接用簡易裏当て材は、溶接金属の溶け落ち防止及び裏波ビード形成で可能であるが、溶接条件範囲が狭く、裏波ビードがオーバーラップになりやすい。

なお、本研究に使用したプラズマ溶射装置、真空熱処理炉は日本自転車振興会から、競輪収益の一部である機械工業振興資金の補助を受けて設置したものである。

#### 参考文献

- 1) 清高稔勝：大分県工業試験場，平成3年度研究報告
- 2) 荒田吉明：セラミックス溶射と応用，日刊工業新聞社
- 3) 溶射ハンドブック：日本溶射協会編，新技術開発センター
- 4) 溶射技術：VOL.9 No.1～No.3，産報出版