

5 プラズマ溶射技術(セラミックス皮膜)の研究

機械部 清 高 稔 勝

1 はじめに

技術の進歩により、機械器具及び鋼構造物は、大型化、高精度、耐久性等の仕様性能の向上が求められている。それに伴ってこれら部品及び部材が使用される環境も大変苛酷なものとなっている。これに対処する技術として様々な表面改質法が用いられている。その中の一つに溶射技術がある。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溶射材料を高速度で素材面に吹き付けて皮膜層を形成する方法である。溶射材料の多さと膜厚の制御が可能という特徴を有している。さらに適当な溶射材料を単独又は複合して使用することによって、耐摩耗性、耐食性、耐熱性等が得られ、基材に比べて大幅に、機能が向上することが可能となる。

溶射法の中で容易に超高温が得られるプラズマ溶射は、各種のセラミックコーティングを可能としている。普通プラズマ溶射によりセラミックス皮膜を作る場合は、密着強さの向上及び基材とセラミックスの熱膨張係数の緩和等の目的で金属が下地溶射されているが、この下地溶射条件とセラミックス皮膜の基本的な関係は、まだ明確にされていない。

そこで本研究は、代表的なセラミックスであるグレイアルミナとジルコニアについて下地溶射（主に下地溶射厚さ）が、セラミックス皮膜の熱衝撃性、耐食性、組織等の基礎性質に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

溶射材料は、セラミックス材料としてグレイアルミナ（以後アルミナ）とジルコニア、下地溶射材料に Ni—Cr 合金、Ni—Al 複合体を用いた。溶射材料の化学成分及び平均粒径を表 1 に示す。基材は SS400 で、形状はアルミナ溶射で 50×40×3.2mm、ジルコニア溶射で 50×30×3.2mm とした。前処理としての基材の粗面化は、下地溶射と基材の表面粗さの関係を検討する為に、#20 と #120 のアルミナグリッドを

用いた。ブラストされた基材の表面粗さは、#20 で 80 μm、#120 で 5 μm の最大高さであった。

溶射は、最大出力 40kW のプラズマ溶射装置を使用した。各溶射材料についての溶射条件は、表 2 のとおりである。

表 1 溶射材料の化学成分及び粒径

溶射材料	化学成分(%)	平均粒径(μm)
アルミナ	Al ₂ O ₃ (94.0) TiO ₂ (2.5) SiO ₂ (2.0) Fe ₂ O ₃ (1.0)	35
ジルコニア	ZrO ₂ (93.0) CaO(5.0) Al ₂ O ₃ (0.5) SiO ₂ (0.4)	31
Ni—Cr 合金	Ni(80.0)Cr(20.0)	73
Ni—Al 複合体	Ni(93.6)Al(4.9)	66

表 2 溶射条件

溶射条件	溶射材料	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 Ar 1 / min		80	80	100	100
アシストガス流量 H ₂ 1 / min		15	15	5	15
溶射距離 (mm)		75	75	140	150
層数		4～5	4～5	1～4	1～4

溶射した試験片の一部は、真空熱処理炉で熱処理を行い、溶射皮膜への影響を調べた。熱処理は、4 時間で 950°C まで昇温し、その温度で 1 時間保持し炉冷を行った。

溶射皮膜の厚さは、アルミナとジルコニアで 0.3mm を目標とし、下地溶射の Ni—Cr 合金、Ni—Al 複合

体は、その皮膜厚さの影響を調べるために、下地溶射を行わない場合と下地厚さ0.05mm、0.15mm目標の3とおりとした。下地溶射皮膜の厚さは、記号でNi-Cr合金、Ni-Al複合体それぞれ厚さ0mmを0厚さ0.05mmを1Cr、1AL、厚さ0.15mmを2Cr、2ALとする。

熱衝撃試験は、JIS H 8666のセラミック溶射試験方法に準じて、試験片を電気炉に挿入し、試験温度に達した後、10分間保持し取り出し、常温の水中で急冷を行った。試験片に異状(目視での皮膜のき裂、はく離、浮き上がりの有無の確認)が認められない時は、この操作を最高10回まで繰り返した。試験温度は、アルミナで800°C、ジルコニアで900°Cとした。

耐食性試験は、JIS H 8661の亜鉛溶射製品試験方法を参考にした。溶射試験片の皮膜以外の部分は、塗装によりマスキングを行い、溶射試験片は20°Cの5%食塩水に試験片の長て方向に半分浸セキした。そして一定時間経過毎に皮膜のフクレ、錆、ハガレ等の状況を観察した。さらに140時間経過した試験片について、溶液中に溶出した鉄濃度を原子吸光分析装置にて測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 熱衝撃性試験

図1及び図2は、アルミナ皮膜に於いて、Ni-Cr合金とNi-Al複合体各々の下地皮膜厚さが耐熱衝撃性に与える影響について示したものである。

Ni-Cr合金の下地溶射、非熱処理の場合、#20のアルミナグリッドを用いた基材の表面粗さが大きい試料が耐熱衝撃性は良くなっている。しかし、基材の表面粗さが小さい#120アルミナグリッドを使用した試料でも下地溶射を行うことによって耐熱衝撃性は向上している。一方熱処理を行うと基材の表面粗さが大きい方で耐熱衝撃性が落ちているのが認められ、熱処理による効果は認められない。

Ni-Al複合体を下地溶射とした場合、#20アルミナグリッドでブラストされた基材の内熱処理されたものは、Ni-Al複合体皮膜厚さに応じて耐熱衝撃性が増している。一方#120アルミナグリッドでブラストされた基材では、熱処理された試料について下地溶射皮膜厚さに応じた耐熱衝撃性の変化は顕著に認められない。

図3及び4は、ジルコニア皮膜についてNi-Cr合金及びNi-Al複合体の厚さの影響を示したものである。Ni-Cr合金下地溶射では、基材表面の粗さに関係なく熱処理することによって耐熱衝撃性は、良くなっている。一方非熱処理の試料は、下地溶射の厚さに応じて耐熱衝撃性が幾分向上している。また、図上では示していないが、非熱処理試料もNi-Cr合金皮膜厚さをさらに増すことによって熱処理された試料と同程度の耐熱衝撃性が得られた。

Ni-Al複合体が下地溶射された場合は、Ni-Cr合金と同様に熱処理の効果が認められる。又非熱処理の#20アルミナグリッドでブラストされた試料では、Ni-Cr合金に比較して耐熱衝撃性が一段と向上しているのが認められる。

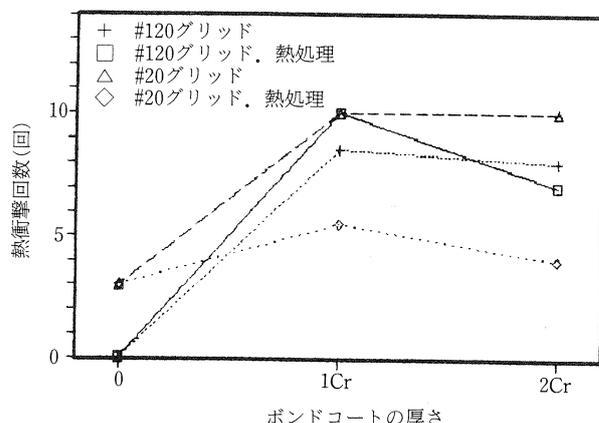


図1 アルミナ皮膜のボンドコート厚さと耐熱衝撃性の関係 (下地溶射 Ni-Cr 合金)

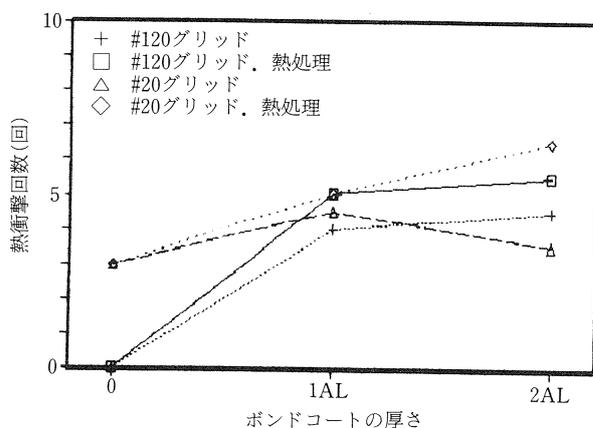


図2 アルミナ皮膜のボンドコート厚さと耐熱衝撃性の関係 (下地溶射 Ni-Al 複合体)

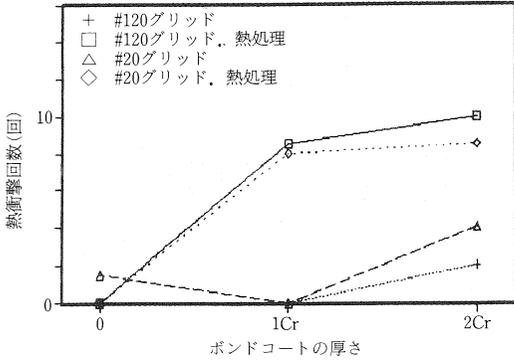


図3 ジルコニア皮膜のボンドコート厚さと耐熱衝撃性の関係 (下地溶射 Ni-Cr 合金)

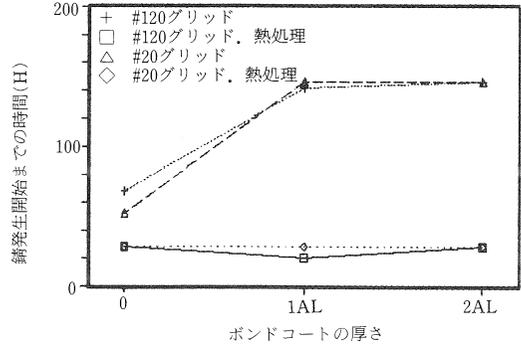


図6 アルミナ皮膜のボンドコート厚さと錆発生開始時間の関係 (下地溶射 Ni-Al 複合体)

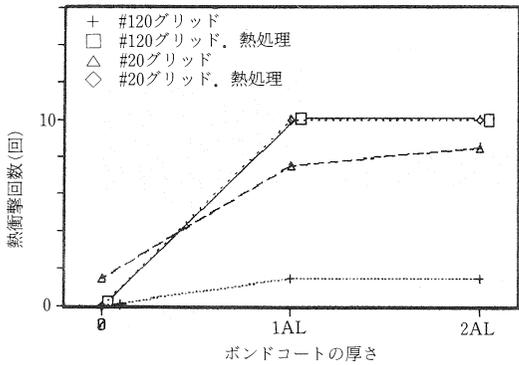


図4 ジルコニア皮膜のボンドコート厚さと耐熱衝撃性の関係 (下地溶射 Ni-Al 複合体)

図7及び8は、アルミナ皮膜に於ける試験開始から140時間経過後の浸セキ液中の鉄濃度を示したものである。

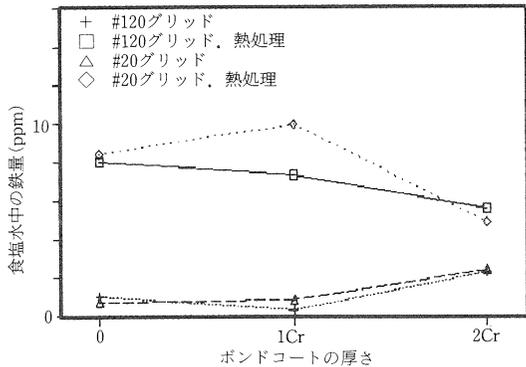


図7 アルミナ皮膜のボンドコート厚さと鉄溶出量の関係 (下地溶射 Ni-Cr 合金)

3.2 耐食性試験

図5及び6は、目視観察でアルミナ皮膜に於いて錆発生開始までの時間を示したものである。

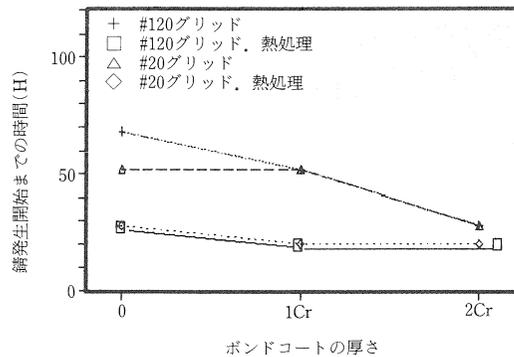


図5 アルミナ皮膜のボンドコート厚さと錆発生開始時間の関係 (下地溶射 Ni-Cr 合金)

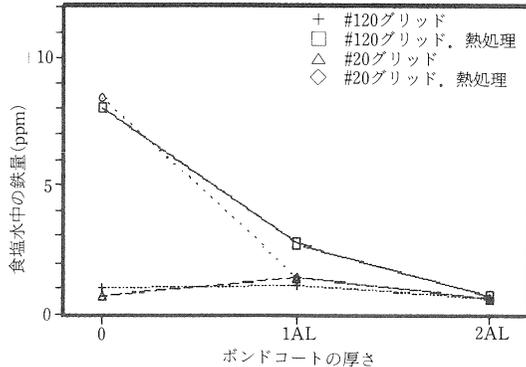


図8 アルミナ皮膜のボンドコート厚さと鉄溶出量の関係 (下地溶射 Ni-Al 複合体)

Ni-Cr 合金下地溶射では、熱処理により浸セキ液中への鉄の溶出量は増しているが、その溶出量はNi-Cr 合金皮膜厚さに応じて減少している。また、目視観察による錆発生までの開始時間は、鉄溶出量と反対に Ni-Cr 合金皮膜厚さの薄い方で長くなっている。

Ni-Al 複合体下地溶射では、Ni-Cr 合金と同様に熱処理により耐食性が落ちている。しかし非熱処理の皮膜では、140時間を経過しても錆の発生は認められなかった。

図9及び10は、ジルコニア皮膜に於ける鉄濃度を示したものである。目視観察では、すべての試料で24時間以内に皮膜表面への錆の発生が認められた。これは、ジルコニア皮膜における基材からの鉄溶出量がアルミナ皮膜に比較して格段高いことから推察される。

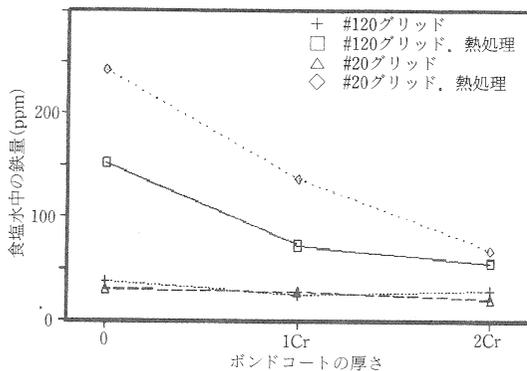


図9 ジルコニア皮膜のボンドコート厚さと鉄溶出量の関係 (下地溶射 Ni-Cr 合金)

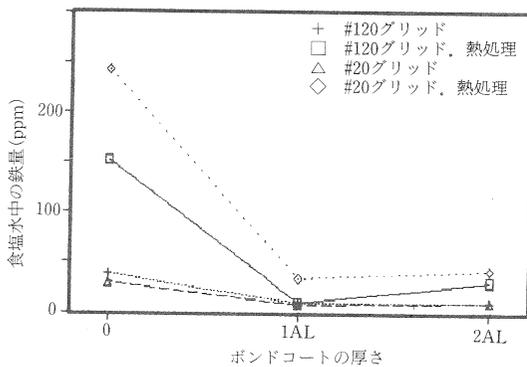


図10 ジルコニア皮膜のボンドコート厚さと鉄溶出量の関係 (下地溶射 Ni-Al 複合体)

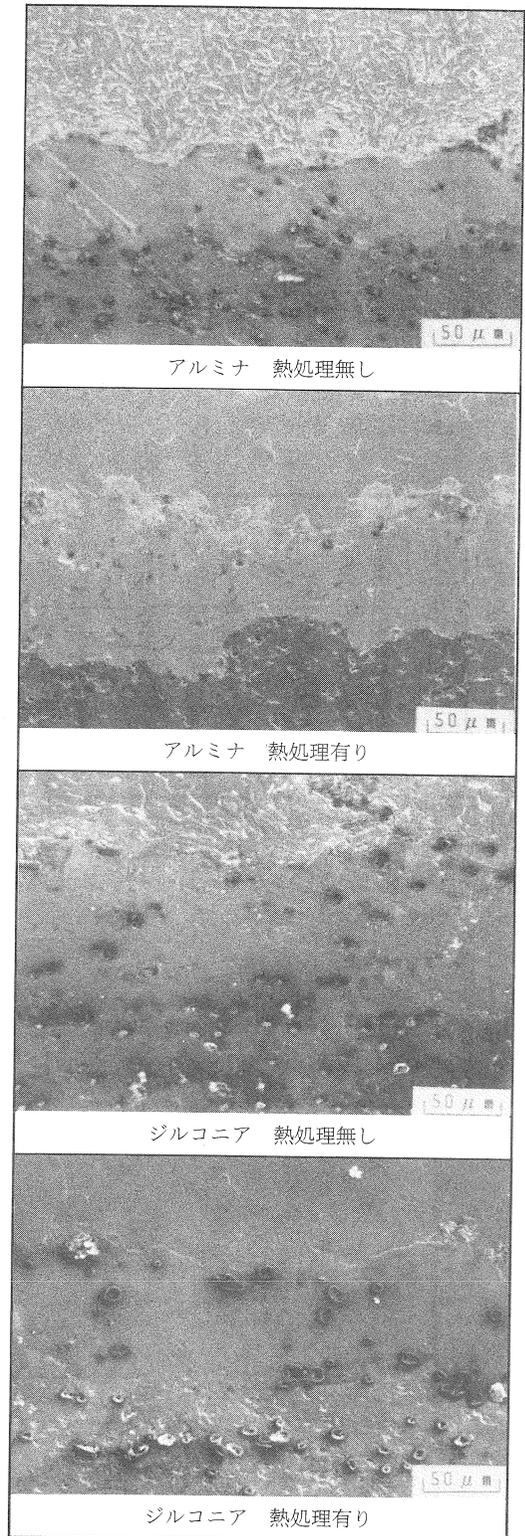


写真1 溶射皮膜断面組織写真

Ni-Al 複合体下地溶射が Ni-Cr 合金下地溶射に比べて耐食性が良いのは、鉄に対してイオン化傾向の大きいアルミニウムが優先的に溶出している為と思われる。

3.3 組織及び硬さ

写真1は、アルミナ及びジルコニア皮膜についての皮膜断面の走査電子顕微鏡写真である。各写真とも上から基材、下地溶射皮膜、セラミック溶射皮膜の組織となっている。非熱処理皮膜は、ブラストによって塑性変形された組織及び下地溶射と基材間の気孔が認められる。一方熱処理によって基材は、結晶粒界の大きな組織となっている。それは、下地溶射に用いられたオーステナイト生成元素であるニッケルによって、熱処理行程で十分に結晶粒界が成長したためと思われる。さらに下地溶射と基材間の気孔がなくなり、一部反応層のようなものも観察される。しかしセラミック皮膜と下地溶射間では、特別な変化は観察されなかった。

写真からジルコニア皮膜に於いては、熱処理によって気孔数が増加しているのが認められる。この熱処理によって増加した気孔が、金属-セラミックス間の熱膨張差による応力及びセラミックス皮膜内部の応力の緩和に寄与して耐熱衝撃性を増したと考えられる。しかし、今回の組織観察では、各評価試験との因果関係を根本的に導き出せなかった。溶射装置、セラミックス材料、下地溶射材料、熱処理の有無が複雑に関係していたためと思われる。

表3は、皮膜断面の基材、下地溶射皮膜、セラミックス皮膜の硬さの平均を示している。セラミックス皮膜では Ni-Al 複合体の方が Ni-Cr 合金下地溶射した時に比較して硬さが、上がっている。また、熱処理により下地溶射の硬さが幾分低下している。

表3 溶射皮膜断面の硬さ

溶射皮膜	ビッカース硬さ							
	880	819	910	990	—	—	—	—
アルミナ皮膜	880	819	910	990	—	—	—	—
ジルコニア皮膜	—	—	—	—	669	649	707	742
Ni - Cr 合金	244	212	—	—	252	223	—	—
Ni - Al 複合体	—	—	222	175	—	—	212	232
熱 処 理	無	有	無	有	無	有	無	有

4 まとめ

グレイアルミナ及びジルコニア皮膜に及ぼす下地溶射の影響を調べるために基材の表面状態、下地溶射材料の種類、熱処理の有無等の条件因子を用いて熱衝撃試験、耐食性試験等の評価試験を行い次の結果を得た。

熱衝撃試験

- アルミナ皮膜、Ni-Cr 合金下地溶射では、#20アルミナグリッドでブラストされた基材が、耐熱衝撃性が良い。又#120アルミナグリッドでブラストされた基材も下地溶射によって耐熱衝撃性は増したが、下地溶射厚さを約0.15mmにすると逆に落ちた。
- アルミナ、Ni-Al 複合体下地溶射では、#20アルミナグリッドでブラストされた基材に於いて熱処理と下地溶射皮膜厚さの効果が得られた。
- ジルコニア皮膜、Ni-Cr 合金下地溶射では、熱処理と下地皮膜厚さの効果が認められた。一方非熱処理皮膜は、下地溶射皮膜を厚くして約0.2mm熱処理材と同等の耐熱衝撃性を示した。

- ジルコニア皮膜、Ni-Al 複合体では、熱処理による効果が大きかった。非熱処理皮膜では、表面粗さの粗い#20アルミナグリッドでブラストされた基材に於いて、下地皮膜厚さの効果が認められた。

耐食性試験

- アルミナ皮膜、Ni-Cr 合金下地溶射では、熱処理により耐食性は落ちた。下地溶射厚さの効果は、非熱処理皮膜で幾分認められた。
- アルミナ皮膜、Ni-Al 複合体下地溶射では、熱処理により耐食性は落ちた、しかし非熱処理皮膜では140時間経過しても錆の発生が認められなかった。
- ジルコニア皮膜では、下地溶射、熱処理による影響は認められず、すべての試料で錆が発生した。

おわりに、この実験に使用したプラズマ溶射装置、真空熱処理炉、走査電子顕微鏡は日本自転車振興会の補助金を受けて設置したものである。

参考文献

- 1 溶射ハンドブック：日本溶射協会編，新技術開発センター
- 2 溶射技術，VOL.9 NO.1～NO.3：産報出版