

鑄鉄基材上にアルミナをプラズマ溶射したときの 熱衝撃性および密着強度

入澤 毅*, 松本 弘司*

Thermal Shock Resistance and Adhesion Strength of Plasma-sprayed Alumina Coating on Cast Iron

IRISAWA Tsuyoshi, MATSUMOTO Hiroshi

Abstract

A thermal cycling test has been conducted for alumina-coated cast iron as well as alumina-coated steel for comparison. The samples were prepared by plasma-spraying alumina on flake graphite cast iron and spheroidal graphite cast iron without an undercoat and with an undercoat of nickel-based self-fluxing alloy or nickel-chromium alloy. The thermal cycling test revealed that the coating on the flake graphite cast iron has good thermal shock resistance and that the undercoating improves the thermal shock resistance appreciably by preventing oxide film formation on the surface of the cast iron substrates.

Keywords: Plasma Spraying, Cast Iron, Alumina Coating, Undercoat Material, Thermal Cycling Life, Adhesion Strength

1. 緒言

鑄鉄は鋼に比べて加工性および耐食性に優れ、また冷却時の収縮が少ないなどの優れた特徴を持っており、工業用材料として欠かすことのできない材料である。しかしながら、最近では産業機械などの高速化、高効率化が進み、使用環境が一段と苛酷となり、鑄鉄の耐環境性が求められるようになってきた。

平成18年4月10日 原稿受理

*大阪産業大学 工学部交通機械工学科

産業機械の部品，部材の損傷は材料の表面で起こる現象であり，表面を高機能化することによって損傷を抑制できると考えられる。そこで，鑄鉄の表面をアルミナ被覆処理することによって耐環境性を向上させることに着目した。

鑄鉄基材へのアルミナ溶射皮膜は基材の耐食，耐熱，耐摩耗性を向上させることが知られている。しかしながら，溶射皮膜は多孔質であることは高温での使用時に溶射皮膜と基材金属界面の酸化をもたらし，密着性を低下させる原因になると考えられるが，これに関する研究報告は極めて少ない。

本研究では比較的容易に表面被覆処理が可能な超高温プラズマ溶射法を用いて，黒鉛形状の異なる片状および球状黒鉛鑄鉄のフェライト地，パーライト地を基材にアルミナの被覆を試み，鑄鉄基材とアルミナとの界面状態，熱衝撃性および基材との密着性から鑄鉄基材へのアルミナの被覆の可能性について検討した。さらに，熱衝撃を与えたときの皮膜と基材との界面状態及び基材との密着性についても検討した。

2. 実験方法

溶射基材には片状黒鉛鑄鉄のフェライト地 (FC-F)，パーライト地 (FC-P) および球状黒鉛鑄鉄のフェライト地 (FCD-F)，パーライト地 (FCD-P) を用いた。また，比較材として一般構造用圧延鋼 (SS400) を用いた。基材に用いた鑄鉄の組成をTable 1に示す。

Table 1 Chemical compositions of the substrate (mass%)

	FC-F	FC-P	FCD-F	FCD-P
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
C	3.22	3.15	3.59	3.63
Si	2.22	2.46	2.86	2.81
Mn	0.31	0.80	0.28	0.75
P	0.025	0.025	0.028	0.031
Mg	-	-	0.051	0.046
Cu	-	0.054	-	0.479

FC: Flake graphite cast iron

P: pearlite

FCD: Spheroidal graphite cast iron

F: Ferrite

熱衝撃試験用基材の試片は，20×20×5mmとし，被覆材には粒径10～44 μmのホワイトアルミナを使用した。また，基材とアルミナ皮膜間に生じる熱膨張差による内部応力の緩和を目的として中間材を用いた。中間材には粒径10～44 μmのNi-50%Cr合金 (Ni-Cr)，10～74 μmのNi系自溶合 (NiSFA: JIS4種) およびNi-50%CrとAl₂O₃を体積比1:1に混合したもの，NiSFAとAl₂O₃を体積比1:1に混合したものの4種類を用いた。中間材の混合はボールミルを用い，アルゴンガス雰囲気中で3.6ks行った。Table 2は中間材に用いた溶射粉末の組成と粒

Table 2 Chemical compositions and powder size of the materials for plasma-spraying

	Chemical composition of the spray powder/mass%	Particle size/ μm
Al_2O_3	Al_2O_3 -0.15% Na_2O -0.02% SiO_2 -0.02% Fe_2O_3	44-10
NiSFA	Ni-15.7%Cr-4.0%Si-2.6%Fe-3.5%B-1.0%C	88-10
Ni-Cr	Ni-50%Cr	44-10

径を示す。

溶射は50kW出力のプラズマ溶射装置TPA-1200を用いて行った。溶射条件は予備試験から、アルミナ皮膜では溶射電流800A，アルゴンガス流量30 l/minおよび溶射距離100mmとし，中間材は溶射電流800A，アルゴンガス流量20 l/minおよび溶射距離150mmとした。中間材の皮膜厚さは50~70 μm ，アルミナの皮膜厚さは約200 μm とした。得られた試料は光学顕微鏡，SEM，EDSによる組織観察，熱衝撃試験および密着強度試験に供した。

熱衝撃試験はFig.1に示すように，大気中で1073Kに3 min保持したのち氷水中に急冷する操作を1回とし，これを最高100回まで繰り返し行った。この間20回毎に溶射したままの試片と同一場所で基材と下地溶射との界面および下地溶射とアルミナとの界面の状態変化をSEMで観察した。なお，熱衝撃試験は基材から皮膜が剥がれた時点を剥離とみなし中止した。熱衝撃試験片は基材と溶射皮膜との界面の状態を調べるために中央で切断し，EPMAによる分析を行った。

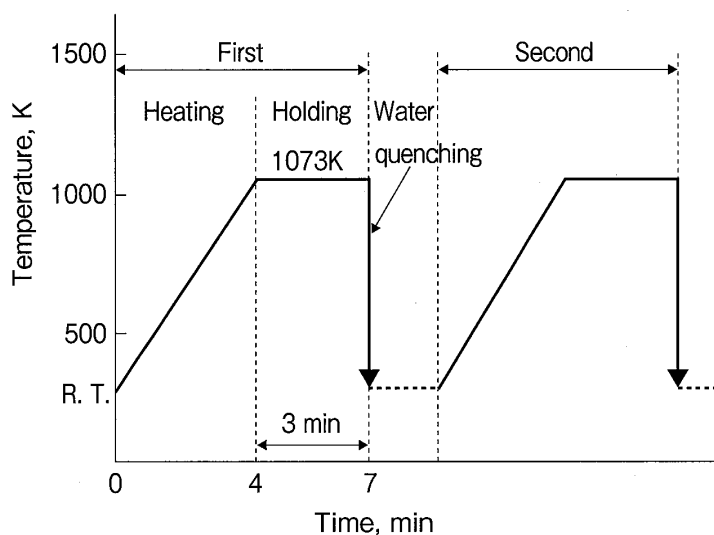


Figure 1 Thermal cycling diagram

密着強度試験は直径20mm，厚さ5mmの円盤状試験片の端面に皮膜を形成させ，熱衝撃試験を行った後，Fig.2に示すように両端面に同一径の軟鋼を接着剤で接着して万能引張り試験機を用いて密着強度を求めた。

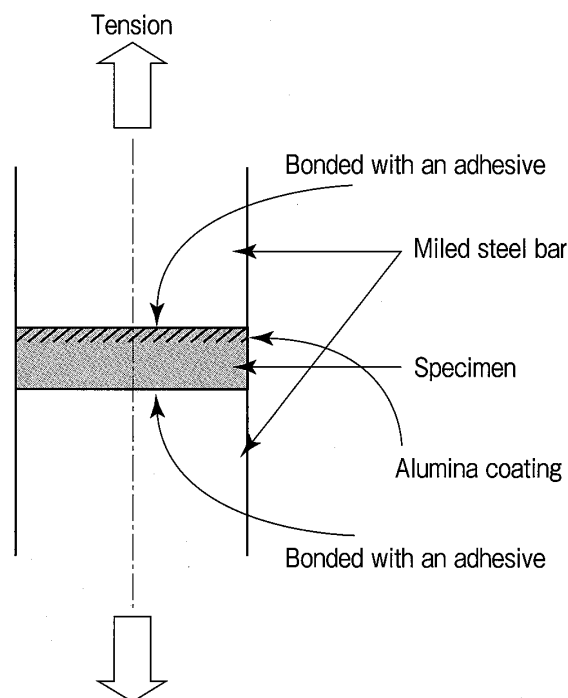


Figure 2 Schematic drawing of the tensile test specimen for adhesion strength measurement

3. 実験結果および考察

3-1. 熱衝撃試験

Fig.3はフェライト地の片状および球状黒鉛鑄鉄基材に直接アルミナを被覆した試料と下地溶射を用いて被覆した試料の溶射したままの皮膜断面のSEM組織を示す。

直接溶射したままの試料の基材とアルミナ皮膜との界面状態は良好であり、界面および皮膜内にクラックは認められなかった。下地溶射を用いた場合においても直接アルミナを被覆した皮膜と同様に、基材と下地溶射との界面および下地溶射とアルミナ皮膜との界面には剥離やクラックは認められなかった。

Fig.4はフェライト地の片状および球状黒鉛鑄鉄を基材として1073Kで40回熱衝撃試験を行った皮膜の界面状態を示す。アルミナを直接被覆した場合、熱衝撃試験によって剥離した試験片は全体的に基材の界面からアルミナ皮膜側に数十 μm 入ったところで生じていることがわかった。

直接基材にアルミナを被覆した場合、基材とアルミナ皮膜との界面のアルミナ皮膜側に変色層が認められた。この変色層内はアルミナ皮膜の微細なクラックを埋めるように成長した組織が認められる。

片状および球状黒鉛鑄鉄基材にアルミナを被覆した場合、両者の熱膨張係数に大きな差があると、残留応力あるいは加熱時の熱応力によって皮膜が剥離することが考えられる。

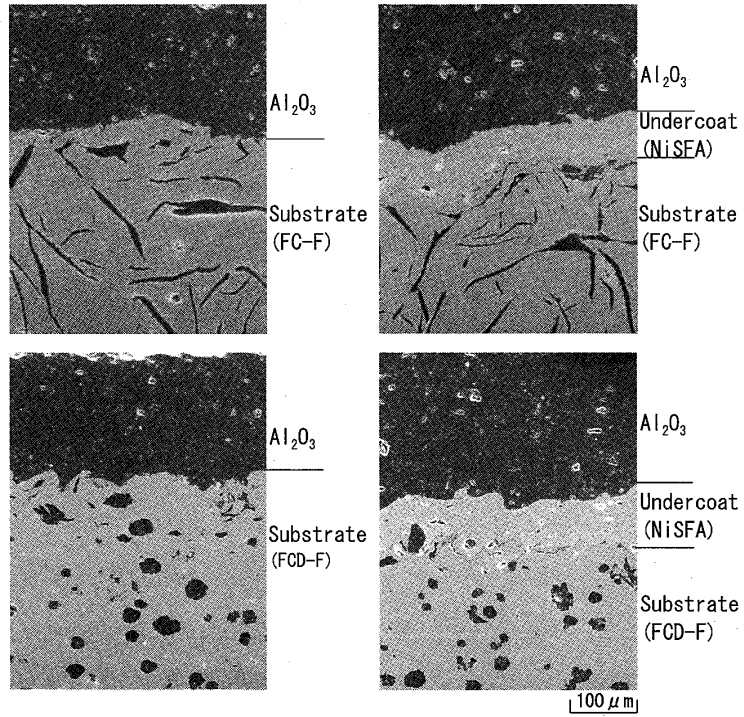


Figure 3 SEM microstructures of the specimens with and without undercoat before the thermal cycling test
 FC-F: Ferritic flake graphite cast iron, FCD-F: Ferritic spheroidal graphite cast iron, NiSFA: Ni-based self-fluxing alloy

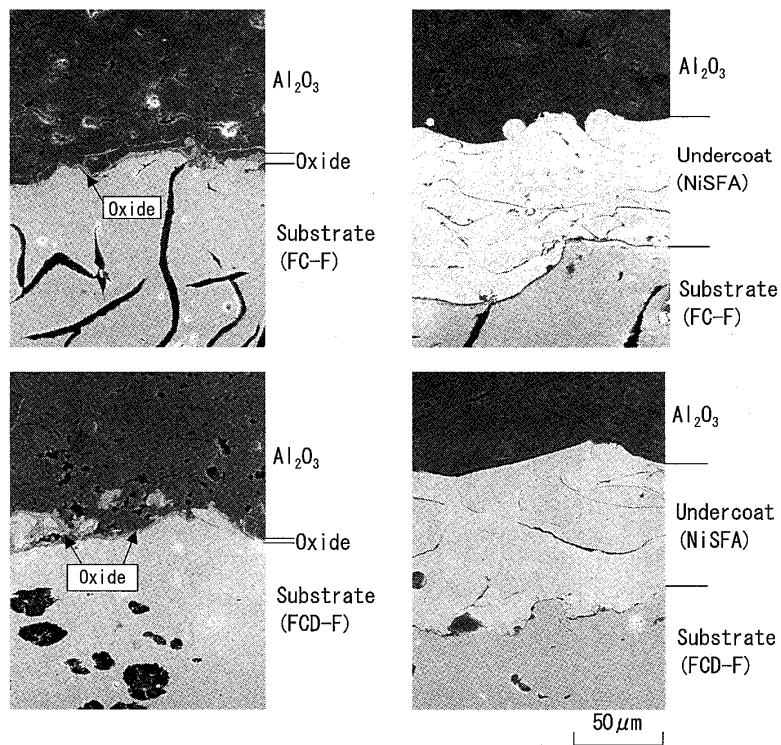


Figure 4 SEM microstructures of the interface between coating and substrate for ferritic flake graphite and ferritic spheroidal graphite cast iron after 40 thermal cycles

本研究では、基材とアルミナとの接合面での応力を緩和するために、基材と皮膜との間に中間材を用いた。基材に中間材を用いてアルミナを被覆した試料は100回までの熱衝撃試験を行った。Fig.4には鋳鉄を基材としてNiSFA中間材を用いた皮膜の熱衝撃40回後の界面状況の一例を合わせて示す。NiSFA中間材を用いたとき、熱衝撃40回後においても基材と下地溶射との界面および下地溶射とアルミナ皮膜との界面には剥離やクラックは認められず、また、直接アルミナを被覆した皮膜で見られたアルミナ皮膜内の変色層は認められない。

Ni-Crを中間材として用いた場合、1073Kでの熱衝撃試験では、片状黒鉛鋳鉄基材において、80回の熱衝撃試験後でも両界面ともにクラックは認められなかった。球状黒鉛鋳鉄基材では約75回でクラックが発生した。

一方、NiSFAを中間材として用いた場合は、フェライト地の片状および球状黒鉛鋳鉄いずれの基材においても80回の熱衝撃試験ではクラックが認められず、界面状態は良好である。NiSFAを中間材として用いると鋳鉄および一般構造用圧延鋼基材ともに、剥離しにくくNiSFA中間材は耐熱衝撃性に優れていることがわかった。

熱衝撃試験の結果をFig.5に示す。直接基材にアルミナを被覆した場合、鋳鉄を基材とした方が一般構造用圧延鋼を基材とするよりも良好な耐熱衝撃性を示し、アルミナの被覆には鋳鉄の方が一般構造用圧延鋼よりも適していることがわかった。なかでも、片状黒鉛鋳鉄を基材としたほうが、球状黒鉛鋳鉄を基材とするよりも良好な耐熱衝撃性を示し、片状黒鉛鋳鉄基材では50回近くの熱衝撃まで剥離は見られなかった。

中間材を用いるとアルミナを直接被覆したものに比して剥離までの熱衝撃回数は大きく向上

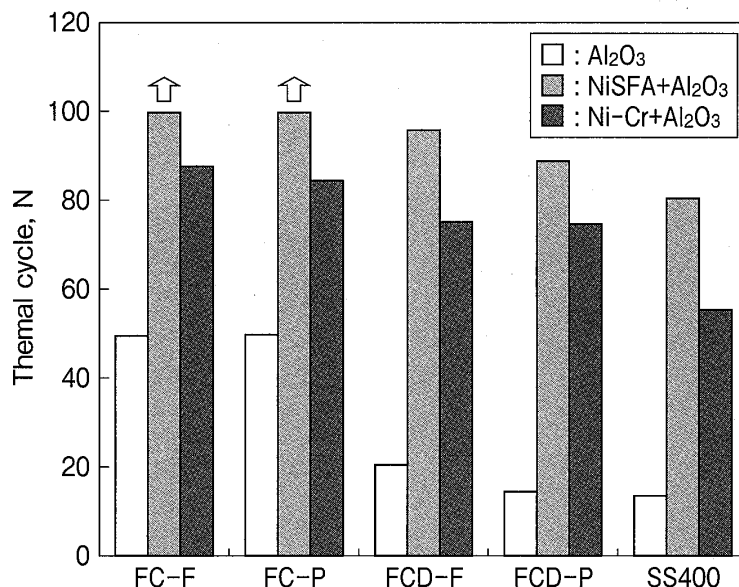


Figure 5 Number of thermal cycles when peeling of the alumina coating was observed
 FC: Flake graphite cast iron, FCD: Spheroidal graphite cast iron,
 F: Ferritic matrix and P: Pearlitic matrix

し、なかでもNiSFA中間材とした場合には、片状黒鉛鑄鉄基材では100回の熱衝撃試験においても剥離は認められなかった。他方、球状黒鉛鑄鉄を基材とした場合にはフェライト地の球状黒鉛鑄鉄基材で96回、パーライト地の球状黒鉛鑄鉄基材では89回で剥離した。比較材として用いた一般構造用圧延鋼基材は81回で剥離した。球状黒鉛鑄鉄では中間材を用いても、熱衝撃回数が100回に至るまでに剥離が生じた。

片状黒鉛鑄鉄が球状黒鉛鑄鉄および一般構造用圧延鋼に比して良好な熱衝撃性を示した要因は、一つには片状黒鉛鑄鉄の線膨張係数が球状黒鉛鑄鉄および一般構造用圧延鋼に比して小さく、片状黒鉛鑄鉄基材の熱応力の発生が小さいこと。さらに、片状黒鉛鑄鉄は漸近線的な応力歪一曲線を取り、引張強さの25%までの弾性係数は90-130GPa¹⁾の間にあり、小さい応力で変形する。一方、球状黒鉛鑄鉄および一般構造用圧延鋼の応力—歪曲線は直線関係があり、球状黒鉛鑄鉄の弾性係数は160—180GPa²⁾の間にあり、一般構造用圧延鋼では210GPaとなる。片状黒鉛鑄鉄の弾性係数が球状黒鉛鑄鉄および一般構造用圧延鋼のそれと比較すると小さく、アルミナ皮膜と基材間の熱膨張差による応力を吸収することによると考えられる。

NiSFA中間材による熱衝撃特性の向上には以下のことが考えられる。NiSFA中間材の線膨張係数は $12\sim 13\times 10^{-6}/K$ であり、基材とアルミナ皮膜との間にあることから熱応力が緩和される。またNiSFAは耐酸化性に優れることから、中間材とアルミナ皮膜との界面での酸化が抑制され、酸化による応力の発生が小さいことが考えられる。

3—2. 熱衝撃試験後の界面状態

熱衝撃試験で良好な結果の得られた試験片のなかで、Fig.4に示した片状黒鉛鑄鉄に直接アルミナを被覆したものと、NiSFA中間材を用いた熱衝撃試験40回後の試料について中央で切断した後、EDSによる線分析および面分析を行った。EDSによる分析の結果、基材にアルミナを直接被覆したものでは、基材とアルミナ皮膜との界面のアルミナ皮膜側にFe, Si, Oの濃化が認められた。このことから基材に直接アルミナを被覆した試料で認められたアルミナ皮膜側の変色層はFeを主成分とした酸化物と考えられる。

3—3. 熱衝撃試験後の密着強度

鑄鉄にアルミナを溶射し大気中1123Kで3.6ks加熱すると基材とアルミナ皮膜との界面からアルミナ皮膜側に黒褐色の脈状酸化物が生成し、結合力の増加が期待されることが報告されている³⁾。

鑄鉄基材とアルミナの接合を行う場合には、拡散反応が接合に大きく寄与していると考えられる。そこで、良好な耐熱衝撃性を示した片状黒鉛鑄鉄基材にアルミナを直接溶射した試料とNiSFAおよびNiSFAとアルミナを体積比1：1に混合した中間材を用いた試料について、密

着強度を調べた。その結果をFig.6に示す。

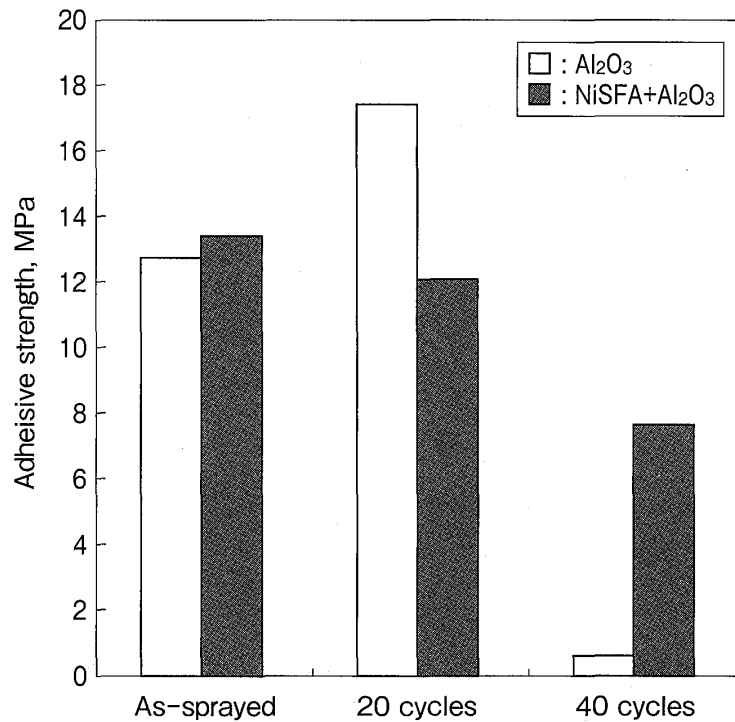


Figure 6 Adhesion strength of the coatings after the thermal cycling test for the flake graphite cast iron substrate with plasma-sprayed alumina coating with and without an the undercoat of Ni-based self-fluxing alloy

基材とアルミナの密着強度はアルミナを基材に直接被覆したとき12.6MPa、NiSFAを下地溶射に用いたときは13.2MPaと顕著な差はみられない。熱衝撃試験20回後ではNiSFA下地溶射では変化は見られないが、アルミナを直接基材に被覆したものでは密着強度は17.0MPaと著しく上昇する。しかし、40回の熱衝撃試験後では0.5MPaまでに低下する。一方、NiSFA下地溶射では7.5MPaと低下の程度は小さく、密着強度はほぼ維持していることがわかる。アルミナを基材に直接被覆したときの密着強度の著しい変化は、20回の熱衝撃で一端上昇するのはネットワーク状の酸化膜が強度に寄与し、熱衝撃回数の増加とともにネットワーク状の酸化膜の領域がアルミナ皮膜内に拡大し、強度が著しく低下したと考えられる。

基材にアルミナを直接被覆した場合、基材とアルミナの界面のアルミナ側にネットワーク状のFeを主成分と酸化物が生成する。この酸化物は密着強度に寄与するものの、ネットワーク状の領域が拡大するにつれて著しく密着強度を低させることが明らかとなった。

4. 結 言

以上の結果を要約すると以下のようなになる。

- 1) プラズマ溶射を用いて直接アルミナを被覆する場合、片状黒鉛鑄鉄を基材とした方が球状黒鉛鑄鉄および一般構造用圧延鋼 (SS400) を基材とするよりも良好な耐熱衝撃性を示すこ

とがわかった。

- 2) Ni-Cr合金およびNi系自溶合金 (NiSFA) を下地溶射に用いることによって、基材表面からの酸化物層の成長を抑制し、著しく耐熱衝撃性を向上させることがわかった。
- 3) 熱衝撃試験中にアルミナ皮膜の隙間やクラック内に成長した酸化物によって基材と皮膜との密着強度は一旦上昇するが、熱衝撃回数の増加に伴い酸化物層が成長すると密着強度は著しく低下することがわかった。

参考文献

- 1) C. F. Walton ed.: Gray and Ductile Iron Castings Handbook, Gray and ductile iron founders' society inc., Cleveland (1971), p.209.
- 2) ibid, p.249
- 3) 松本弘司, 岸武勝彦, 村上信義: 溶射, Vol.27,3 (1990), P13-19.