粉末塗布による鑄鉄の表面改質

中村 公生¹⁾ 道浦 吉貞²⁾
喜多川 真好³⁾ 田辺 重則^{**}

1. 緒 言

金属材料の表面に母材の性質を損なうことなく、機能性に優れた被覆層を形成する表面改質方法の一つとして、鑄型の内面に合金粉末を塗布、固定した後鑄造し、その溶湯の熱を利用して粉末層を焼結、固化させると同時に母材と相互に拡散して接合することで被覆層を形成する方法を研究している。

溶湯を片状黒鉛鑄鉄(FC)ならびに球状黒鉛鑄鉄(FCD)として検討を進めた結果、Fe-Cr 粉と自溶性の Ni 基合金粉を混合した場合は耐摩耗性などに優れた厚い被覆層を形成し、Ni 粉と Ni-P 粉を混合した場合は耐食性などに優れた比較的薄い被覆層を形成した。さらに、合金粉末の種類そして混合時の質量比を調整することで、鑄物全面に均一な層が得られた。また、耐食性、耐摩耗性など様々な性能試験を行い、実用化に向けた試験として異形管による鑄造試験を行っている。

以下、本研究の結果について報告する。

2. 概 略

鑄鉄の本改質法は浸炭、窒化、めっき、そして PVD(物理

的蒸着法)、CVD(化学的蒸着法)などに代表される従来の表面処理方法と比較して以下のような特徴がある。

- (1) 溶湯の熱を利用することで鑄造と表面改質を同時に行うことが可能である。
- (2) 耐摩耗性、耐食性、耐熱性などに優れた被覆層を形成できる。
- (3) 形成された被覆層は傾斜機能材料の性質を有している。
- (4) 工程数が少なく、特殊な装置や設備を必要としないので簡易かつ低廉である。

類似した方法として、大型鑄型の内面に Fe-Cr-C 合金粉末を塗布し、鑄鋼あるいは鑄鉄を注湯し、溶湯中に Cr を拡散させ鑄物表面近傍に硬化拡散層を形成させる方法⁽¹⁾また、塗布した硬化用合金粉を溶湯の熱で熔融させ、それを硬化層とする処理方法⁽²⁾があり、これらは生産実績がある。ただし前者の拡散浸透法は焼結不足による被覆層の厚さの不足、後者の低融点合金粉末熔融法は母材への過剰な溶け込みなど不都合を生じ、粉末に組成的な制約があるので、多様な性質をもつ被覆層を形成することが難しい。

そこで、粉末冶金の概念を導入した。緻密化に長い時間を必要とする固相焼結ではなく、液相焼結の手法を用いた。主粉に機能性を高める高融点の粉末を、焼結助剤粉に低融点で鑄込み温度で完全に熔融し緻密化を促進させる働きをし、かつ主粉成分の性質を損なわない粉末を選択し、混合する。混合粉末を塗布し、溶湯の熱により合金粉末層を瞬時に焼結、固化させて緻密な被覆層を得ようとした。主粉と焼結助剤粉の組み合わせは多様で、主粉に純金属、合金、金属間化合物そしてセラミックス、焼結助剤粉に自溶性合金、ろう材などが選択できるので、多種多様な複合材料からなる被覆層を形成可能である。

* 株式会社栗本鐵工所
鉄管事業部鉄管研究部：

1) 研究員 2) 研究グループリーダー 3) 部長

** 大阪府立大学工学部材料工学科
Improvement on Surface Coating of Cast Iron by Using Alloy Powders on the mold; Kimio Nakamura*, Yoshisada Michiura*, Masayoshi Kitagawa*, Shigenori Tanabe**
(*Kurimoto, LTD. **University of Osaka Prefecture)
1998年11月13日受理

3. 試験方法

本試験の概要を表1に示す。まず、厚肉の鋳物(50 mm厚)で片状黒鉛鋳鉄の表面にミリオーダーの厚さの被覆層を形成し、耐摩耗性、耐食性などを高める方法⁽³⁾⁽⁴⁾を検討した。次に、薄肉の鋳物(10 mm厚)で球状黒鉛鋳鉄の表面に耐食性に優れた被覆層を形成する方法⁽⁵⁾を検討した。

4. 厚肉鋳物における被覆層の形成

主粉にFe-Cr(フェロクロム)粉、焼結助剤粉に低融点Ni基合金粉を組み合わせたとき良好な結果が得られた。フェロクロム粉は鋳鉄においてクロムが耐摩耗性、耐食性、耐熱性を向上させる重要な元素であることから選び、混合するNi基合金粉は、自溶性合金FP7B粉が硬さ、耐酸化性などで優れており、かつフェロクロム粉と濡れ性が良く非常に緻密な焼結体が得られた。

(1) 被覆層の性質

片状黒鉛鋳鉄(FC)の表面に形成した組織を図1に示す。

表1 試験方法の概要.

溶湯	片状黒鉛鋳鉄(FC150相当)
鋳込み温度	球状黒鉛鋳鉄(FCD400相当) 1623 K, 1723 K
鋳型内寸	150 mm×150 mm×50 mm(FC) 150 mm×150 mm×10 mm(FCD)
合金粉末	
主粉	Fe-Cr; Bal. Fe-62.3Cr-7.52C-0.3Si ⁽⁶⁾ Ni; ≥99.7%
焼結助剤粉	FP7B; Bal. Ni-16.3Cr-3.7B-4.5Si -0.9C-4.0Fe ⁽⁷⁾ Ni-P; Bal. Ni-11.4P Ni-Cr-P; Bal. Ni-12.6Cr-10.6P
混合	主粉と焼結助剤粉の質量比による {80/20, 65/35, 50/50} ^{*1}
塗布厚	0.5~2.0 mm
粘結剤 ^{*2}	PVAc(ポリビニルアセテート)
保温材 ^{*3}	Al ₂ O ₃ 粉, 塗布厚; 2 mm

*1: 粉末混合時の組み合わせと質量比は以下のように表記する
(例) Fe-Cr/FP7B=65/35.

*2: 粉末を混合するとき使用する。

*3: 厚肉のときのみ使用する。

図1 被覆層の顕微鏡組織(塗布粉末; Fe-Cr/FP7B=65/35, 2 mm厚, 鋳込み温度 1623 K).

気孔の少ない厚さ1~2 mmの緻密な被覆層を形成し、同時に粉末の一部が母材に拡散し、その界面に拡散層を生成して強固に接合している。

被覆層の硬さを測定した結果、Fe-Cr/FP7Bでは、被覆層が800~900HV1、母材との界面に生成した拡散層は1000~1100HV1である。

また、EPMAによる定性分析から、被覆層は塗布した粉末が焼結、固化して得られたNi, Crの富化層であり、母材との界面にCr, Cが分布し、Crの拡散により炭化物[M(Fe, Cr)₃C]を生成していることが確認された。

(2) 形成した被覆層の性能試験

表面に被覆層を形成した鋳物で、耐摩耗性、耐食性を調べるために性能試験を行った。

湿式耐摩耗試験の結果を図2に示す。

一ヶ月間の試験終了後、質量損失が比較材であるFCDの1/10、耐摩耗鋼の1/8と非常に少なかった。浸食を伴うスラリー中で耐摩耗性に優れ、被覆層の剝離、錆の発生などは認められなかった。

塩水浸漬試験を行った結果、腐食による減量は比較材であるFCDの1/8~1/5, 5%Ni鋳鉄の1/3~1/2と少なかった。

図2 湿式耐摩耗試験.

スラリー: 3号けい砂を15%含む3%NaCl溶液.

パーライト地、フェライト地の鋳鉄は短期間で錆が発生し、腐食が進行したが、被覆層が形成した鋳物に錆はほとんど発生しなかった。

5. 薄肉鋳物における被覆層の形成

主粉に Ni 粉、焼結助剤粉に Ni-P 粉を組み合わせたとき、良好な結果が得られた。Ni 粉は鋳鉄において耐食性を向上させる重要な元素であり、また、ろう材などに使用される Ni-P 共晶合金粉は、低融点で耐酸化性に優れ、かつ濡れ性が良いため、欠陥の少ない緻密な焼結組織が得られた。

(1) 被覆層の性質

球状黒鉛鋳鉄(FCD)の表面に形成した組織を図3に示す。

粉末層が焼結、固化し、一部母材に溶け込み、欠陥のない厚さ 500 μm の緻密な被覆層を形成している。EPMA による定性分析などから、被覆層は最表面で10~20%、500 μm 深さで Ni を5%含む Ni の富化層(100~200HV1)であり、母材との界面にマルテンサイト層を生成(約 400HV1)していることがわかった。

図3 被覆層の顕微鏡組織(塗布粉末; Ni/Ni-P=50/50, 0.5 mm 厚, 鋳込み温度 1623 K)。

図4 塩水噴霧試験(5%NaCl 溶液, 雰囲気 308 K)。

(2) 形成した被覆層の性能試験

表面に被覆層を形成した鋳物で、耐食性を調べるために行った塩水噴霧試験の結果を図4に示す。

100日間の試験終了後、質量損失は比較材である FCD の1/5~1/15と非常に少なく、被覆層に錆の発生などは認められなかった。腐食を促進させる環境でその優れた耐食性を証明した。

Ni 量の高いニレジスト、ニモル、モネル鋳鉄は耐食性などに優れた鋳鉄として使用されるが、表面被覆法は鋳鉄の表面に薄くかつ必要な部位に限り、これらと同じ組成を得る実用的な方法だと考えられる。

6. 結 言

本研究より、母材の性質を損なわずに欠陥の少ない緻密な被覆層を形成し、鋳鉄の表面を改質することは可能である。

厚肉鋳物では、Fe-Cr/FP7B=65/35 の場合に厚さ 2 mm で 800~1100 HV1 の硬化層が得られ、耐摩耗性そして耐食性などに優れた性能を有していた。薄肉鋳物では、Ni/Ni-P=50/50 の場合に厚さ 300~500 μm で 100~200HV1 の比較的軟らかい Ni 富化層が得られ、湿潤環境中で耐食性に優れた性能を有していた。粉末の種類により様々な機能性を有する被覆層を形成し、鋳物の肉厚、鋳込み温度などに応じて主粉と焼結助剤粉の質量比、粉末の塗布層厚などを変えれば被覆層の厚さを変化させること、鋳物全体に均一な層を得ることも可能である。

7. 実用化状況および特許

実用化に向けた試験として、異形管(管厚 10 mm, 管長 300 mm の短管 2 号)による鋳造を Ni/Ni-P=50/50 の粉末を塗布して行った。薄肉鋳物と同様に厚さ 300~500 μm の Ni 富化層が得られ耐食性など優れた性能を有していた。今後は、粉末の性質、濡れ性(粉末-粉末, 粉末-溶湯)、液相焼結など粉末冶金に関する研究に加え、鋳造方法のさらなる改良を進め、鋳物製品の表面改質方法として技術を確立していく。

なお、特許は本研究に関連して計 6 件を出願済みである。

文 献

- (1) 渡辺貞一郎：鋳物, **55**(1983), 381.
- (2) 小林 武, 佐治智之：鋳物, **61**(1989), 717.
- (3) 田辺重則, 中村公生, 廣富嗣雄, 市之瀬弘之, 道浦吉貞, 喜多川真好：鋳物, **67**(1995), 77.
- (4) 田辺重則, 中村公生, 寺澤直恭, 市之瀬弘之, 道浦吉貞, 喜多川真好：鋳造工学, **68**(1996), 113.
- (5) 田辺重則, 吉川公庸, 新居宣宏, 中村公生, 道浦吉貞, 喜多川真好：鋳造工学, **69**(1997), 670.
- (6) R. S. Jackson: J. The Iron and Steel Institute Feb., (1970-2), 163.
- (7) 長坂秀雄：日本金属学会会報, **22**(1983), 1021.