

研 究

High Velocity Oxy-Fuel 溶射法によりアルミニウム合金基材に成膜した
Fe 基金属ガラス皮膜の摩耗挙動

金 鉉根^{☆1}, 本江 克次^{☆1}, 中島 浩二^{☆1}, 五十嵐貴教^{☆1}, 中田 一博^{☆2},
福本 昌宏^{☆3}, 木村 久道^{☆4}, 井上 明久^{☆4}

^{☆1}トピー工業(株)技術研究所, 〒441-8510 豊橋市明海町1.

^{☆2}大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1.

^{☆3}豊橋技術科学大学, 〒441-8580 豊橋市天伯町1-1.

^{☆4}東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片広2-1-1.

Wear Behaviors of Fe-based Metallic Glass Sprayed Coatings by High Velocity Oxy-Fuel
Spraying Process on Aluminum Alloy Substrate

Hyunguen Kim^{☆1}, Yoshitsugu Motoe^{☆1}, Koji Nakashima^{☆1}, Takanori Igarashi^{☆1}, Kazuhiro Nakata^{☆2},
Masahiro Fukumoto^{☆3}, Hisamichi Kimura^{☆4} and Akihisa Inoue^{☆4}

^{☆1}TOPY Industries Co. Ltd., 1 Akemi-cho, Toyohashi 441-8510, Japan.

^{☆2}JWRI, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

^{☆3}Toyohashi University of Technology, 1-1 Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan.

^{☆4}IMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahiro Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received July 14, 2007

SYNOPSIS

Formation of $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{14}\text{B}_{10}$ metallic glass phase on the aluminum alloy substrate has been a high velocity oxy-fuel (HVOF). Fe-based metallic glass sprayed coating with the thickness of about 200~250 μm has been successfully formed on the A5052 aluminum alloy substrate with good adhesion by HVOF spraying process. Sprayed coating with the amorphous state exhibited high hardness with Vickers Micro hardness of HV 913~1120 and low wears loss, but comparably high friction coefficient of 0.7 to 0.8 evaluated by a ball-on-disc wear test under dry condition. However, friction coefficient of the Fe-based metallic glass sprayed coating can be improved to 0.07 μ by using engine oil as a lubricant.

KEY WORDS

Fe-based metallic glass, HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) spraying process, aluminum alloy, wear resistance, friction coefficient

1 緒 言

アルミニウム合金は軽量構造材としての優れた特性を生かして、輸送や産業機器分野等において活用されている。しかし、構造材料としてのアルミニウム合金の利用における大きな欠点の一つは、アルミニウム合金の柔らかさに起因する著しく低い耐摩耗性である。この問題を解決するため、中田ら¹⁻⁵⁾は溶射法を用いた耐摩耗性の改善研究を報告している。その他にも多様な表面処理技術が検討されているが、まだ十分に適した表面処理技術は確立していないのが現状である。近年、金属ガラスと呼ばれ、ガラス遷移現象を示すとともに広い過冷却液体温度領域を持つアモルファス合金が開発されている⁶⁾。この金属ガラスは過冷却液体状態で、低粘性流動を示すことが見出されており、この特性を利用して様々な部品・部材の表面に緻密なコーティングすることができれば、高張力、高

硬度、高弾性伸び、高破壊靱性などの機械的性質が良好な製品への適用可能となり、応用分野が飛躍的に拡大すると考え、高速ガスフレーム、ガスフレーム、大気中プラズマ溶射法による金属ガラス皮膜の創製とその耐摩耗性および耐食性の向上に関する研究⁷⁻¹²⁾などが進められている。本研究では、 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス(以下、Fe基金属ガラスと呼ぶ)粉末材料を用いて、比較的低温で、溶射材料の変質が少なく、高速で良質な膜が得られるHVOF (High Velocity Oxy-Fuel)で溶射を施し、溶射条件の違いによる溶射皮膜の組織、機械的性質、耐摩耗性などを評価するとともに、アルミニウム合金への新たな表面改質技術の適用性を検討する。

2 試料および試験方法

溶射材料のFe基金属ガラス粉末はガスアトマイズ法により

作製した。この Fe 基金属ガラスは 50 K 以上の過冷却液体域をもち、きわめて高い耐食性、耐摩耗性を有している。また、鉄を主成分とした成分系のため材料コストも比較的安価である¹³⁻¹⁶。この粉末を Fig.1 に示すように粒子粒径を 10~25 μm と 25~45 μm の 2 種類に分級して溶射に用いた。試料の作製は、Praxair 社製の高速ガスフレーム溶射装置 TAFE JP-5000 により、アルミニウム合金 A5052 に成膜した。Table 1 に溶射条件を示す。得られた試料について、自動マイクロピッカー硬度試験機で溶射皮膜断面の硬さを測定し、皮膜構造解析には X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV-40 mA) を用いた。また、皮膜の組織観察は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で行い、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) も併せて行った。耐摩耗性の評価は乾燥無潤滑状態でのボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験

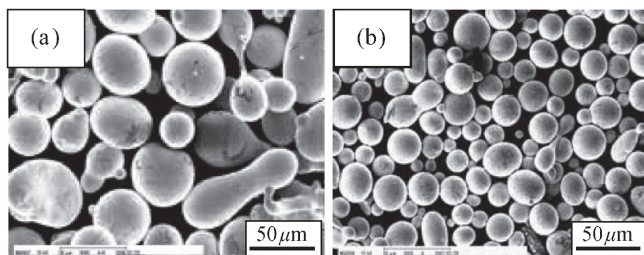


Fig.1 Scanning electron micrographs showing the morphology of the powder; (a) Coarse powder, (b) Fine powder.

Table 1 Experimental conditions of the HVOF spraying using a TAFE JP-5000HP spraying gun.

Spray gun	TAFE JP-5000HP
Fuel (Kerosene) flow rate	5.1, 6.1, 7.1 GPH*
Oxygen gas flow rate	1800 SCFH**
Step	5mm
Coating thickness	200~250 μm
Gun traverse speed	1000 mm/sec.
Spray distance	380 mm

* GPH: gallon per hour, **SCFH: standard cubic feet per hour

と油潤滑状態ではリング・オン・ディスク型摩擦摩耗試験より行なった。ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験の摩耗試験片は1000番のエメリーペーパーで研磨した20×20×5 mmの溶射皮膜材をディスクとし、相手材のボールは直径6mmの Al_2O_3 を用いた。摩擦摩耗試験条件としては荷重19.6N、回転数500 rpm、摩擦距離は1000 mにした。油潤滑状態のリング・オン・ディスク型摩擦摩耗試験は、試験機に固定された直径50 mm、厚さ5 mmの円盤平面の試料と相手材は内径20 mm、外径25.6 mm、高さ15 mmに加工したSUJ2鋼製の円筒リングを用いて行った。なお比較のためディスク試料には市販の合金工具鋼材料SKD11と铸铁材料FCD400を用いた。溶射皮膜の試料は1000番のエメリーペーパーで研磨後使用し、潤滑油は市販のエンジンオイルである5W-30を用いた。摩擦摩耗試験条件としては荷重980 N、回転数1200 rpm、摩擦距離は5000 mにした。両試験機による Fe 基金属ガラス溶射皮膜の耐摩耗性は試験前後の重量変化を測定して摩耗量とし、同時に摩擦係数の変化を測定した。ただし、油潤滑状態においては試験中に摩擦係数が0.5 μ を超えた場合、その時点で摩擦摩耗試験を中断し、試料の摩擦係数を0.5 μ とした。

3 実験結果及び考察

3.1 金属ガラス皮膜の組織および硬さ

Fig.2は作製した Fe 基金属ガラス溶射皮膜断面の光学顕微鏡写真である。いずれの条件において皮膜の剥離や割れは認められず、基材との間には良好な密着性が認められた。また、粗粉末の場合、燃料流量が少ない(a)では未変形粒子やさらに粒子境界に比較的多くの気孔が認められたが、(b)および(c)に示すように燃料流量の増加にともない、これらは減少する傾向を示した。さらに微細粉末の場合には粗粉末より緻密な皮膜組織を呈した。Fig.3は溶射に使用した Fe 基金属ガラス溶射材料および溶射皮膜の X 線回折のパターンを示す。すべての溶射皮膜は、粉末と同様に結晶の折出を示す回折ピークは見られず、非晶質特有のハロパターンであり、単相のガラス相を示している。アルミニウム合金基材に成膜した Fe 基金属

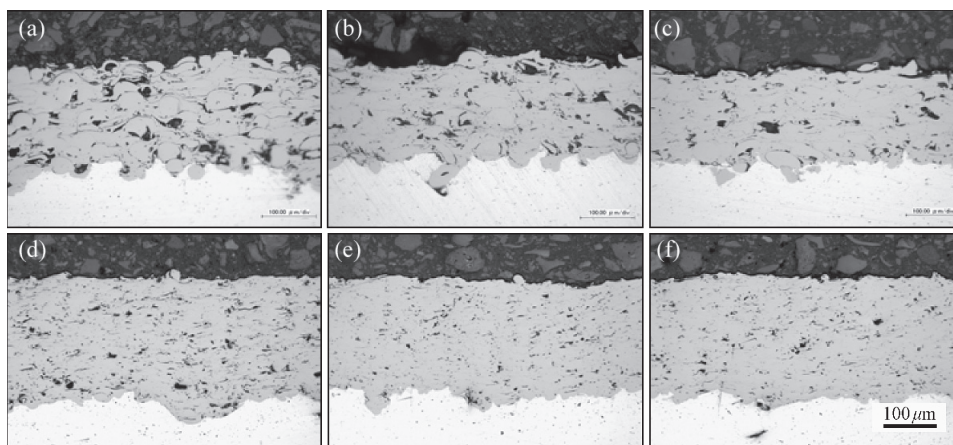


Fig.2 Optical micrographs of the cross section of the coatings sprayed with different fuel flow rates; (a) 5.1 GPH, (b) 6.1 GPH and (c) 7.1 GPH with coarse powder; (d) 5.1 GPH, (e) 6.1 GPH and (f) 7.1 GPH with fine powder.

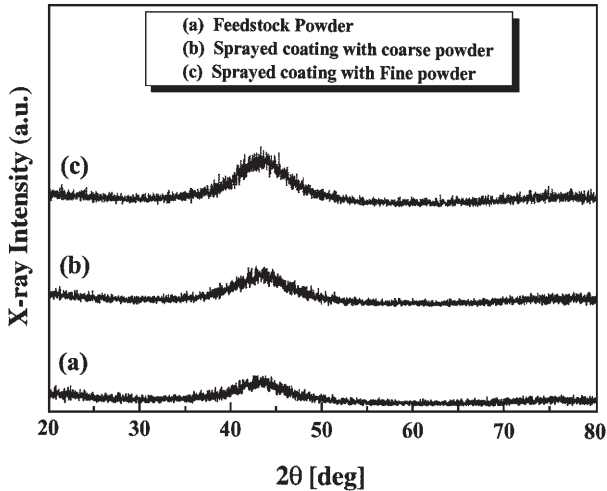


Fig.3 XRD spectra of the feedstock powder and its sprayed coatings; (a) Feedstock powder, (b) sprayed coating of the coarse powder and (c) sprayed coating of the fine powder.

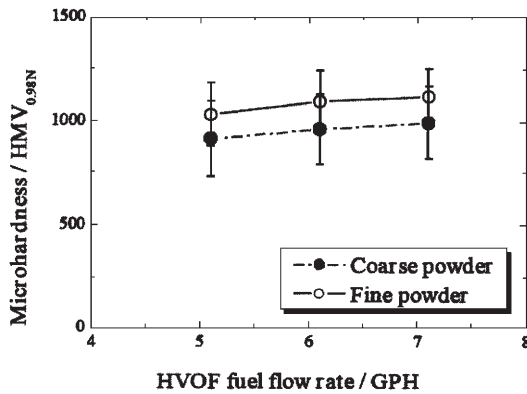


Fig.4 Hardness variations of the sprayed coatings with different fuel flow rates.

ガラス溶射皮膜のマイクロビッカース硬さの平均値は、粗粉末は913～993の範囲、微細粉末は1030～1120の範囲で、それぞれ燃料流量の増加とともにわずかに増加する傾向を示した。一方、皮膜中の気孔率はFig.5に示すように7.48%から3.25%に、2.31%から1.98%までそれぞれ変化した。溶射皮膜の硬さは燃料流量の増加によりフレーム温度が上昇し、これにより粒子扁平化が促進され、皮膜内の気孔率が減少したためと考えられる。

3.2 乾燥無潤滑状態の金属ガラス皮膜の摩耗特性

それぞれの硬さと気孔率を持っている皮膜を用いて、無潤滑のドライ雰囲気中でボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機を使用して摩擦摩耗試験を行なった結果をFig.6に示す。乾燥無潤滑状態の金属ガラス皮膜の摩耗量は3.3 mg～4.8 mgの範囲であり、溶射条件と粉末の粒径によって若干差があるが、極めて少ないことがわかった。その時の摩擦係数を測定した結果をFig.7に示す。摩擦係数も摩耗量と同様に溶射条件と粉末の粒径による差は極めて少ないことが明らかとなった。定常摩耗状態の摩擦係数の平均値は0.7～0.8 μ であった。この

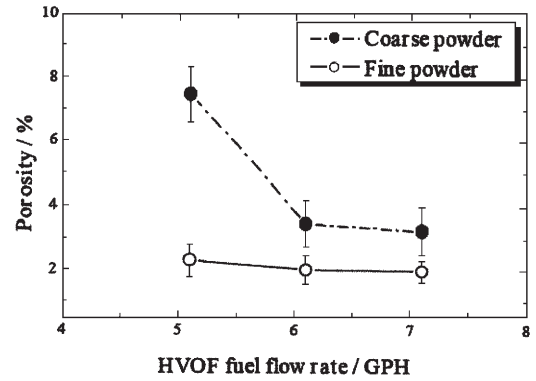


Fig.5 Porosity variations of the sprayed coatings with different fuel flow rates.

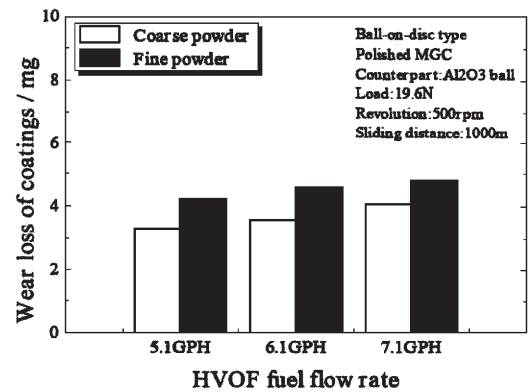


Fig.6 Wear loss of the sprayed coatings with different fuel flow rates after ball-on-disc wear test.

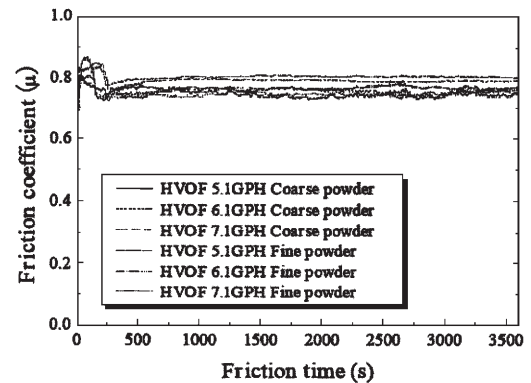


Fig.7 Variation of friction coefficient of the sprayed coatings during ball-on disc wear test under dry condition.

ように乾燥無潤滑状態のFe基金属ガラス皮膜の摩耗挙動は摩擦係数が非常に高いにもかかわらず、摩耗量は少ない傾向を示した。この摩耗メカニズムはまだ解明されていないが、摩擦発熱により表面層が局部的に粘性流動を生じたのではないかと推察される。

3.3 油潤滑状態の金属ガラス皮膜の摩耗特性

乾燥無潤滑状態のFe基金属ガラス皮膜の摩擦摩耗試験結果、摩擦係数は0.7～0.8 μ 程度の高い値を示した。これは相

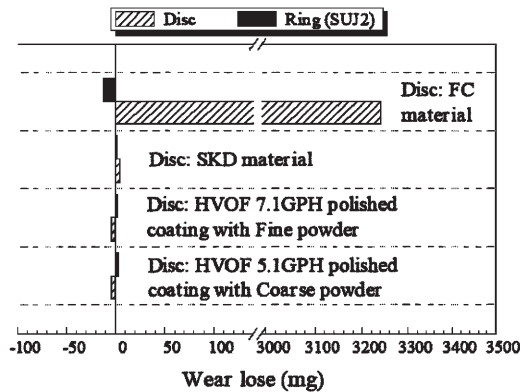


Fig. 8 Wear loss of the sprayed coatings with different fuel flow rates, FC and SKD after ring-on-disc wear test.

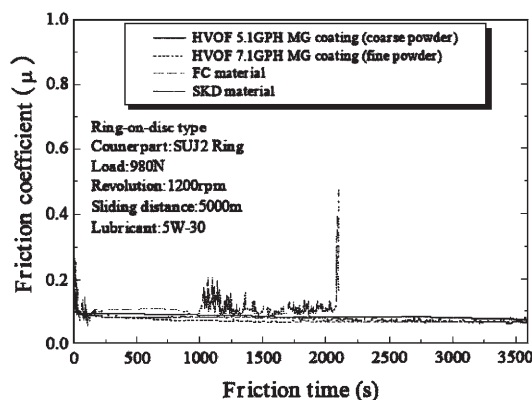


Fig. 9 Variation of friction coefficient of the sprayed coatings, comparing with those of FC and SKD during ring-on-disc wear test under lubricant with engine oil.

手材との凝着しやすい環境では相手材を攻撃する可能性が高いことを示す。この問題を解決する方法として油で潤滑することに着目した。その結果をFig. 8に示す。ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験とリング・オン・ディスク型摩擦摩耗試験の結果を直接比較することは困難なため、Fe基金属ガラス皮膜のリング・オン・ディスク型摩擦摩耗試験結果は合金工具鋼材料SKD11および鋳鉄材料FCD400と比較した。Fig. 8に示したように、鋳鉄の摩耗量はかなり多いが、合金工具鋼とFe基金属ガラス皮膜はほとんど摩耗していないことがわかった。リングの摩耗に対してはいずれの場合も非常に少なかった。Fig. 9に示したように摩擦係数は無潤滑の 0.7μ よりかなり低下していることもわかった。Fig. 10の(a)はFe基金属ガラス溶射皮膜、(b)は合金工具鋼の試験後の摩耗痕形状を示し、さらに(c)および(d)はそれぞれレーザ顕微鏡による観察結果である。合金工具鋼は摩耗により損失した部分がみられるが、金属ガラス皮膜に対してはこのような摩耗痕は認められず、皮膜中に存在する気孔の中に油の含浸が認められた。それが試験後の重量増加した原因と考えられるとともに、金属ガラス溶射皮膜が良好な耐摩耗性と低い摩擦係数を示した原因と考えられる。

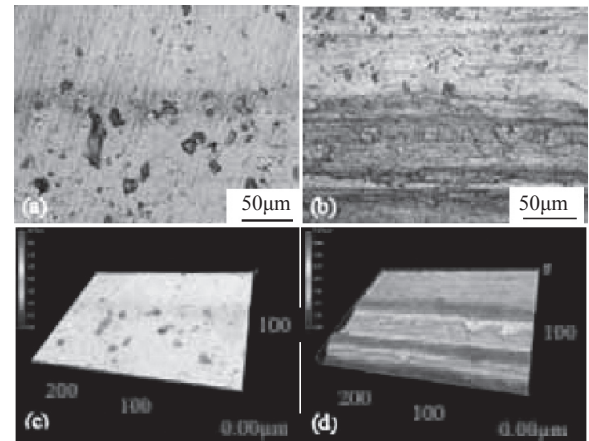


Fig. 10 Micrograph of worn surface its 3D image after ring-on-disc wear test; (a) worn surface of the sprayed coating of 6.1 GPH with fine powder and its 3D image (c), (b) worn surface of the SKD and its 3D image (d).

4 まとめ

HVOF溶射法によりアルミニウム基材に成膜したFe基金属ガラス皮膜を乾燥無潤滑状態と油潤滑状態での耐摩耗特性を調べた結果を以下に示す。

- (1) アルミニウム合金基材にHVOF溶射法により低気孔率および高硬度の密着性の優れた金属ガラス皮膜を作製することができた。
- (2) 乾燥無潤滑状態の金属ガラス皮膜の摩耗特性をボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験で評価した結果、 Al_2O_3 ボールに対して、摩耗量は少ないが、摩擦係数は $0.7\sim 0.8\mu$ と高い値を示した。
- (3) 油潤滑状態の金属ガラス皮膜の摩耗特性をリング・オン・ディスク型摩擦摩耗試験で評価した結果、金属ガラス皮膜の摩擦係数は約 0.07μ と著しく低い値であり、相手材に対する攻撃性も抑えることができた。

文 献

- 1) K.Nakata and M.Ushio: "Al rich hard coatings on Al alloy by low pressure plasma spraying", Surf. Eng., 13(1997)45-49.
- 2) K.Nakata and M.Ushio: "Wear resistance of plasma sprayed Al-Si binary alloy coatings on A6063 Al alloy substrate", Surf. Coat. Technol., 142-144(2001)277-282.
- 3) K.Nakata and M.Ushio: "Effect of Fe content on wear resistance of thermal-sprayed Al-17Si-XFe alloy coating on A6063 Al alloy substrate", Surf. Coat. Technol., 169-170(2003)443-446.
- 4) S.Uozato, K.Nakata and M.Ushio: "Corrosion and wear behaviors of ferrous powder thermal spray coatings on aluminum alloy", Surf. Coat. Technol., 169-170(2003)691-694.
- 5) S.Uozato, K.Nakata and M.Ushio: "Evaluation of ferrous powder thermal spray coatings on diesel engine cylinder bores", Surf. Coat. Technol., 200(2005)2580-2586.

- 6) A.Inoue: "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta mater.*, **48**(2000)279-306.
- 7) H.J.Kim, K.M.Lim, B.G.Seong and C.G.Park: "Amorphous phase formation of Zr-based alloy by HVOF spraying process", *J. Mater. Sci.*, **36**(2001)49-54.
- 8) S.Yoon, C.Lee, H.Choi and H.Jo: "Kinetic spraying deposition behavior of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock", *Mater. Sci. Eng. A*, **415**(2006)45-52.
- 9) H.G.Kim, K.Nakata, T.Tsumura, M.Sugiyama, T.Igarashi, M.Fukumoto, H.Kimura and A.Inoue: "Microstructure and Wear Behavior of Fe-based Metallic Glass Sprayed Coatings by HVOF on Aluminum Alloy", *The 2nd Asian Thermal Spray Conference 2006*, Gyungju, Korea, (2006)98-99.
- 10) H.G.Kim, K.Nakata, T.Tsumura, M.Sugiyama, T.Igarashi, M.Fukumoto, H.Kimura and A.Inoue: "Effect of Particle Size Distribution of the Feedstock Powder on the Microstructure of Bulk Metallic Glass Sprayed Coating by HVOF on Al Alloy Substrate", *IWJC-Korea 2007*, Seoul, Korea, Korean Welding and Joining Society, (2007)168-169.
- 11) M.Sugiyama, T.Igarashi, T.Okano, H.Kimura and A.Inoue: "Development of the Glassy Metal Coating by Thermal Spray and Application for the Pb-free Solder Erosion Resistant", *Materia Japan*, **46**(2007)31-33.
- 12) H.G.Kim, K.Nakata, T.Tsumura, M.Sugiyama, T.Igarashi, M.Fukumoto, H.Kimura and A.Inoue: "Properties of Metallic Glass Coatings on Aluminum Alloy Substrate Produced Using a HVOF Spraying Process", *Ceramic Transactions*, **198**(2007)69-77.
- 13) S.J.Pang, T.Zhang, K.Asami and A.Inoue: "Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance", *Acta mater.*, **50**(1999)489-497.
- 14) K.Kishitake, H.Era and F.Otsubo: "Thermal-Sprayed Fe-10Cr-13P-7C Amorphous Coatings Possessing Excellent Corrosion Resistance", *J. Therm. Spray Technol.*, **5**(1996)476-482.
- 15) M.Stoica, J.Eckert, S.Roth, Z.F.Zhang, L.Schultz and W.H.Wang: "Mechanical behavior of Fe_{65.5}Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂C₅B_{5.5} bulk metallic glass", *Intermetallics*, **13**(2005)764-769.
- 16) K.Hildal, N.Sekido and J.H.Perepezko: "Critical cooling rate for Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄Y₂C₁₅B₆ bulk metallic glass formation", *Intermetallics*, **14**(2006)898-902.