

溶射法による遠赤外線放射体の作製 (第2報)

—オリビンサンドの利用—

赤沼 正信, 酒井 昌宏, 奈良 一男*, 荳司 潔*

Fabrication of Far - Infrared Ray Radiators by Thermal Spraying (Part II)
— Utilization of Olivine Sand —Masanobu AKANUMA, Masahiro SAKAI
Kazuo NARA, Kiyoshi SHOJI

抄 録

北海道産出鉱物のかんらん岩を粉碎した粉末（オリビンサンド）を溶射用遠赤外線放射材料として利用することを検討した。その結果、分級及び球状化処理後のオリビンサンドを溶射して得られた皮膜は、全放射率（測定波長 2.5 ~ 14.5 μm ）が 0.85 と高い遠赤外線放射特性を示し、しかも耐熱衝撃件にも優れていることがわかった。この結果から、オリビンサンドは適当な粉末調整を行うことにより十分溶射用遠赤外線放射材料として利用できることがわかった。

1. はじめに

遠赤外線とは、電磁波の一種である赤外線の中で 5.6~1000 μm の波長領域のものをいう¹⁾。近年、遠赤外線の利用開発が多くの分野において盛んに進められてきている。これは、赤外線の持つ熱的効果を有効利用するもので、その利用例としては食料品、塗料等の加熱、乾燥、あるいは保温、暖房、医療等と多種多様である。これらに用いられる放射体は、主に無機物塗装法、セラミック焼結法、セラミック溶射法によって作製されている。塗装法は、作業性がよく低コストになる利点を有するが、形成された塗膜は他の方法によるものとは比べ、耐磨耗性、耐熱性に劣る。また、セラミック焼結法によるものは、機械的あるいは熱的衝撃に弱いなどの欠点を有する。これに対して、セラミック溶射法は、材料選択の自由度が高い、部材形状の制約が少ない、短時間で皮膜の形成が可能である、熱的衝撃に強い等と、他の方法に比べて放

射体の作製上、有利な点が多い²⁾。

セラミック溶射法で使用される遠赤外線放射用セラミック材料は、従来、耐熱・耐磨耗用セラミックスであるアルミナ、ジルコニア等、単一成分系のものであったが、最近ではコーディエライト、ジルコン等、多成分系セラミックスになってきている。これは、高効率の遠赤外線放射特性を得ようとした時、多成分の酸化物からなるセラミックスを利用した方が放射率が高くなる^{3,4)}ことがわかってきたからである。

前報²⁾ではプラズマ溶射法によるアルミナ及びコーディエライト皮膜の赤外線放射特性、耐熱衝撃性などについて焼結体のものと比較し、検討した結果を記述した。

本報告では、従来、鋳物砂あるいは土木建築用資材として用いられてきた、北海道産出鉱物であるかんらん岩（オリビン）が、主に MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 の成分によって構成されていることに着目し、かんらん岩を粉碎した粉末（オリビンサンド）が、溶射用遠赤外線放射材料として利用が可能であるかを検討し、その結果を述べる。

* 東邦オリビン工業㈱

表1 供試粉末の化学組成と真比重及び平均粒径

供 試 材	化学組成 (wt%)						真 比 重 (g/cc)	平均粒径 (μm)
	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Ig-Loss		
オリビンAG	45.13	43.10	8.62	0.94	0.82	1.03	3.25	32.5
オリビンSP	45.74	43.61	8.65	0.92	0.68	0	3.10	33.4
オリビンSP-M	47.74	41.51	9.20	0.54	0.41	0.32	3.22	35.4
オリビンSP-NM	43.81	44.75	8.15	1.21	0.23	0.55	2.95	33.9

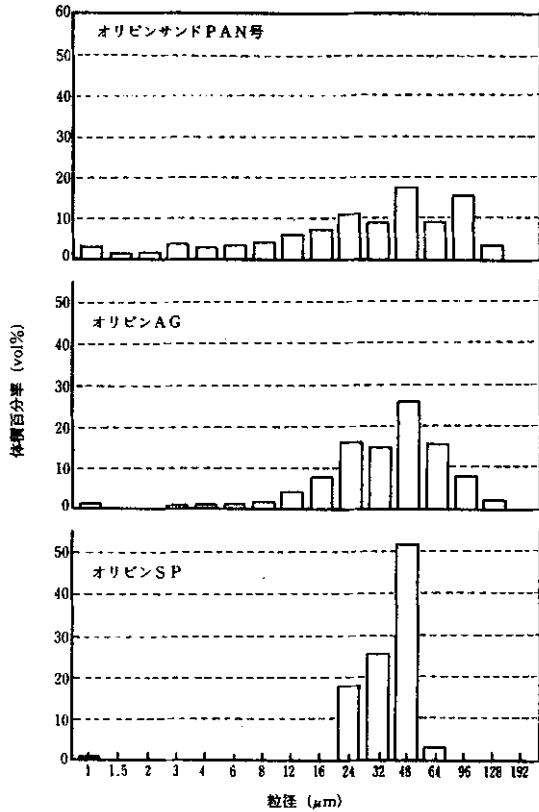
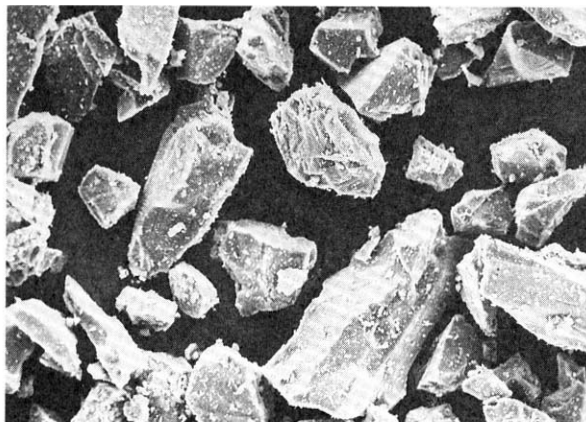
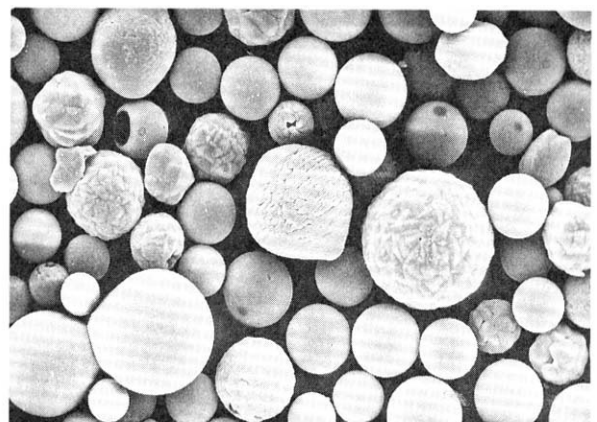


図1 供試粉末の粒度分布



(a)オリビンAG



(b)オリビンSP

50 μm

図2 溶射粉末(オリビン)のSEM像

2. 試験方法

2.1 供試粉末

溶射に使用した粉末材料は、市販のオリビンサンドPAN号を原材料とし、これを次に述べる粉末調整を行って作製した。まず、セラミック溶射用に粒度を機械的ふるい分け法によって揃えた。この方法によって得られた粉末は粉砕によって生じた多数の脆性破面を有し、しかも形状が一定していないことから、以下の説明にはこの粉末をオリビンAG (Angular = 不定形) と記す。次に、皮膜形成効率を上げ皮膜の均質化を図るために、ガス粉末式溶射ガンを用いてオリビンAGの球状化処理を行った。以下、これをオリビンSP (Spherical = 球状) と記す。球状化処理された粉末は磁性のあるものと磁性の無いものとが混在しており、そこで本試験では1000ガウスの磁石を用いて両粉末を選別した。以下、磁性のある粉末をオリビンSP-M (Spherical-Magnetic = 球状-磁性) 及び非磁性(常磁性)の粉末をオリビンSP-NM (Spherical-Non Magnetic = 球状-非磁性) と記す。磁選率はオリビンSP-Mが45.5%、オリビンSP-NMが54.5%であった。表1に本試験で作製したそれ

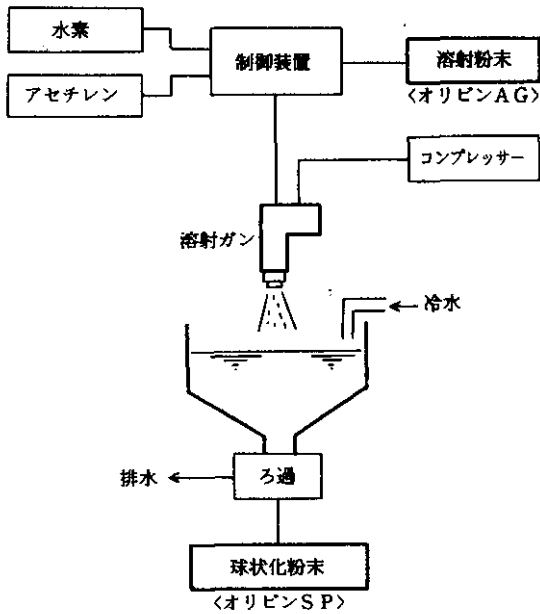


図3 粉末の球状化システムの概略図

それぞれの粉末の化学組成、真比重及び平均粒径を示す。図1, 2には粒度分布及び電子顕微鏡写真 (SEM 像) を示す。さらに、図3に粉末の球状化システムの概略図を示す。

これら粉末をそれぞれ軟鋼基板上にプラズマ溶射し、以下の試験の供試料とした。

2.2 皮膜強度の測定

2.1 熱衝撃試験

この試験は、500℃以上の高温で耐熱及び断熱性付与を目的に用いるセラミック溶射皮膜の耐熱衝撃性を、試験片を加熱後水中で急冷することによって調べる方法⁵⁾である。

本試験では、試験片を炉中で所定温度 (試験温度 600, 700, 800℃ の3条件) まで加熱した後 10 分間保持し、これを取り出して直ちに常温の清水中 (容積 50 リットル) で急冷し、冷却後、目視により皮膜の亀裂、剥離、浮き上がりを調べた。これらの操作を 30 回まで繰り返した。

供試料には、基材 (SS41) にオリベイン AG を溶射したもの、基材にニッケル・クロム合金をアンダーコートし、その上からオリベイン AG を溶射したもの、さらにセラミック皮膜とアンダーコートの間両材料が混合された状態の層 (中間層) を溶射したもの (漸変皮膜) を使用した。

本試験における漸変皮膜の作製は、前報²⁾と同じくセラミック溶射粉末及びニッケル・クロム合金粉末を別々の粉末供給装置から送給し、プラズマ炎内にて混合する方式をとった。

図4に供試料の形状・寸法を、図5に加熱用試験片受皿の模式図をそれぞれ示す。

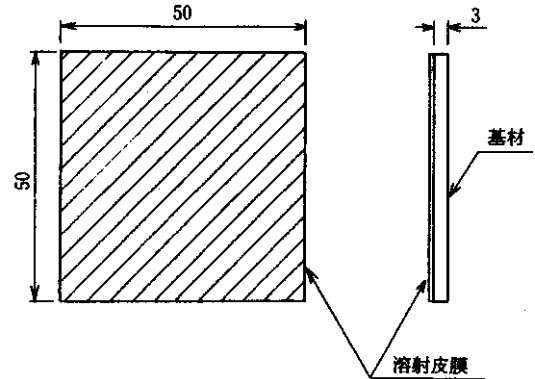


図4 供試料の形状・寸法

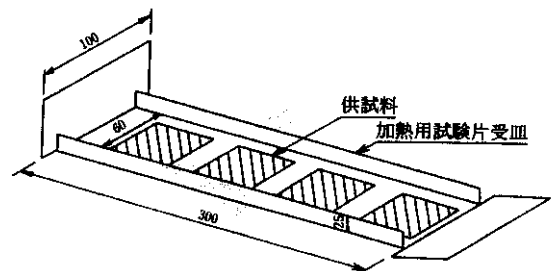


図5 加熱用試験片受皿

2.2.2 付着力試験

本試験はセラミック溶射試験方法 (JIS H 8666) に準じて行った。試験片は、図6に示すようにブロック A (SS41, 40φ×40mm の丸棒) の片端面にプラスト処理後溶射を施し、次にもう一つの同寸法の丸棒 (ブロック B) の片端面にプラスト処理後、接着剤 (エポキシ系樹脂) を塗布し、これら二つの丸棒を接着させて作製した。

試験は引張試験機 (島津オートグラフ) によって 1mm / min の速度で行い、破断時の荷重を丸棒の断面積で除した値をその皮膜の付着力とした。

供試料は、基材表面にオリベイン AG を直接、0.3 ~ 0.4 mm 溶射したものと及びニッケル・クロム合金を約 0.1 mm 下地溶射後、その上にオリベイン AG を 0.3 ~ 0.4 mm 溶射したものと二種類とした。

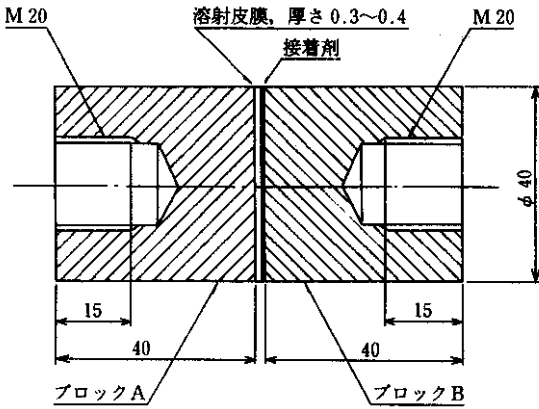


図6 付着力試験片の形状・寸法 (単位mm)

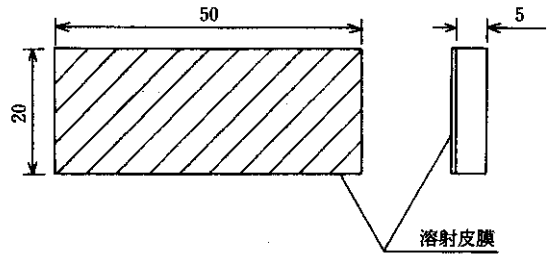


図8 供試料の形状・寸法

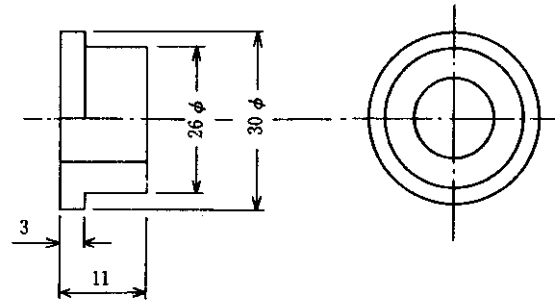


図9 回転円板の形状・寸法

2.2.3 すべり摩耗試験

大越式迅速すべり摩耗試験機を用いて、溶射皮膜の耐すべり摩耗性を検討した。本摩耗試験機の基本原理は、図7に示すように回転円板を平板試験片に押し付けて摩耗させその時の摩擦痕の大きさを測定し、これより摩耗

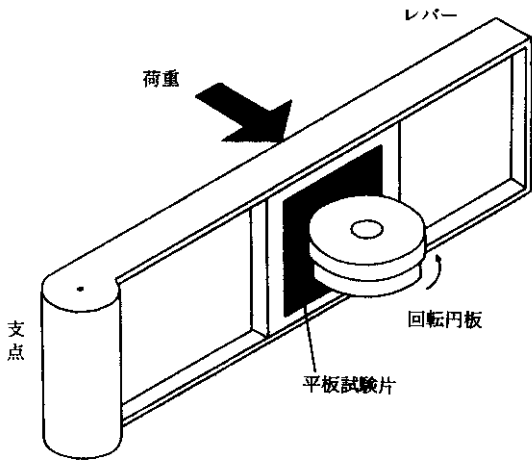


図7 大越式摩耗試験の基本原理

量を調べるものである。

供試料には、軟鋼 (SS41) 上にオリビン溶射皮膜を形成し、皮膜厚さを 0.5mm に調整したものを使用した。回転円板には、SKD11 調質材を使用した。図8、9に供試料及び回転円板の形状・寸法をそれぞれ示す。

摩擦条件は、最終荷重一定 (6.3kgf) で、すべり速度を 0.054 ~ 3.62m/s に変化させた場合と、すべり速度一定 (0.099m/s) で最終荷重を 2.1 ~ 18.9kgf に変化させた場合の二通りとし、この時の比摩耗量 W_s ($\text{mm}^3 /$

$\text{mm} \cdot \text{kgf}$) と回転円板摩耗減量 (mg) を調べた。

なお、比摩耗量 W_s は、次式により算出した。

$$W_s = \frac{B \cdot b_0^3}{4D \cdot P_0 \cdot l_0} \quad (\text{mm}^3 / \text{mm} \cdot \text{kgf})$$

B : 摩耗痕の高さ (mm)

b_0 : 摩耗痕の幅 (mm)

D : 回転円板の直径 (mm)

P_0 : 最終荷重 (kgf)

l_0 : 摩擦距離 (mm)

2.2.4 プラストエロージョン試験

この試験は、溶射皮膜のような多孔質で不均質な材料の表面に微粉体を吹き付けて、この時の摩耗量を測定することにより、その機械的性質、特に積層された溶射粒子間相互の結合力及び皮膜硬さなどを簡便に知ることができると評価され⁶⁾、その利用例⁷⁾⁸⁾も多くなってきた方法である。

本研究では、オリビン溶射皮膜が 500℃ 以上に加熱されることによって、皮膜の機械的性質が変化するかどうかを検査する目的でこの試験を行った。

本試験では、プラスト材に溶融アルミナグリット 60 番を使用した。プラスト条件は、プラスト角度 45°、ノズル一試料間距離を 100mm とし、各供試料に 20g ずつ 5

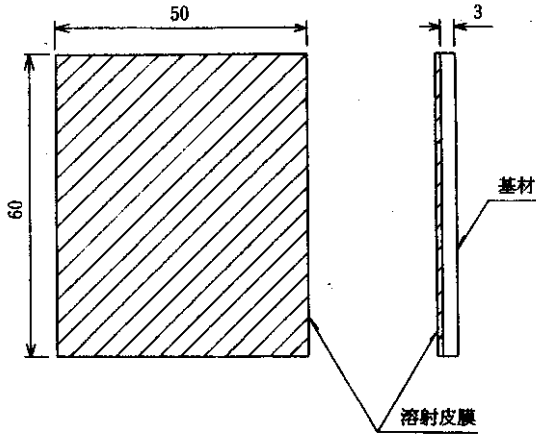


図10 供試料の形状・寸法

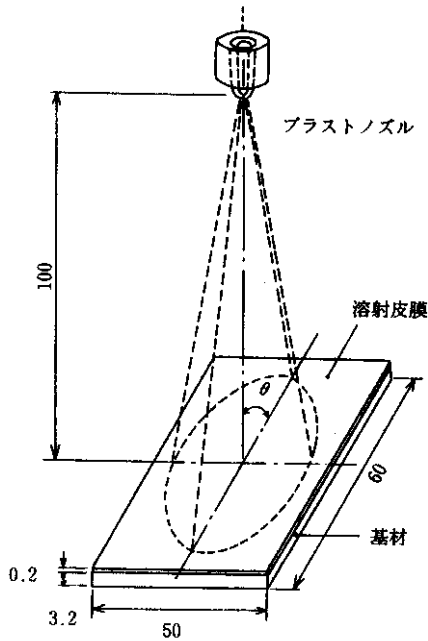


図11 プラストエロージョン試験の概要

回吹き付けて、この時の累積摩耗減量 (mg) を測定し、後に体積値 (mm^3) に換算した。供試料には、それぞれの溶射皮膜及びこれらを熱処理したもの (500℃, 600℃及び700℃で20時間加熱) を使用した。

図10に供試料の形状と寸法、図11にプラストエロージョン試験の原理図を示す。

2.2.5 硬さ試験

溶射皮膜表面の硬さをマイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定した。試験荷重は200gf、負荷時間は15sec

とし、各試験片について5点測定し、これを平均したものを測定値とした。なお、試験面の調整にはエメリー研磨 (エメリー紙# 240~# 1500) 及びバフ研磨 (純緑酸化クロム使用) を行った。

2.3 X線回折

本試験では、4種類のオリビンサンドとこれらを溶射した後の皮膜、さらには熱衝撃試験後の皮膜についてX線回折試験を行い、結晶構造の変化を調べた。

2.4 赤外線放射エネルギーの測定

プラズマ溶射によって形成されたオリビン皮膜の赤外線放射特性をアルミナ溶射皮膜と鋼 (SS41) のものと比較、検討した。また、皮膜厚さの大小あるいは皮膜の熱履歴が赤外線放射特性にどのような影響を与えるか調べた。

本試験で用いた赤外線放射エネルギー測定装置は前報²⁾と同じである。この装置は、放射エネルギー測定機 (オプティカルヘッド、コントローラー)、一次標準としての黒体炉、試料加熱炉、試料加熱炉制御機及び計算機 (データ処理用) 等からなっている。オプティカルヘッド本体は、型式がSA-200 (Minarad System Inc. 製)、測定波長範囲が2.5~14.5 μm である。

試験は、まず試料温度を200℃に設定し、試料からの赤外線分光放射輝度を測定する。次に、試料と黒体炉 (放射率1と仮定) とのエネルギー比である放射率を計算し、分光放射率を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 皮膜の機械的特性

3.1.1 耐熱衝撃性

表2に熱衝撃試験結果を示す。オリビンAGを基材表面に直接溶射した皮膜は、試験温度600℃で試験回数30回後も剥離が認められなかった。しかし、試験温度700℃においては試験回数10回目で全面剥離した。この理由としては、セラミック溶射皮膜は一般に多孔質でかつ貫通気孔が多いことから、高温になるほど基材酸化が激しくなり、時間の経過とともに成長した脆弱な酸化膜がセラミック皮膜を浮き上がらせたことが考えられる。

一方、ニッケル・クロム合金をアンダーコーティングした皮膜は、試験温度700℃で試験回数30回後も剥離が認められなかった。しかし、試験温度800℃においては試

表 2 熱衝撃試験の結果

供 試 料	試 験 温 度 (°C)		
	600	700	800
オリビンAG溶射皮膜	剥離なし	10回目で全面剥離なし	—
基材にアンダーコーティングを施したもの	剥離なし	剥離なし	5回目で端部剥離
ニッケル・クロム合金とオリビンAGの漸変皮膜	剥離なし	剥離なし	剥離なし

試験回数 5 回目で試験片の端部に剥離が認められた。その後も試験回数 30 回目まで剥離は徐々に進行したが、その程度は軽微であり最終的に端部剥離のみにとどまった。

漸変皮膜のものは、試験温度 800°C、試験回数 30 回後も剥離は全く認められず、正常な面を保っていた。

以上の結果から、ニッケル・クロム合金のアンダーコーティングは基材の酸化を防止し、スケールの浮き上がりによるセラミック溶射皮膜の剥離、亀裂を抑制する効果があることが確認された。ただし、800°C以上から急冷するとアンダーコーティング層とセラミック層との界面にわずかに試験片の端部で剥離が認められた。この現象は、前報²⁾と同様にアンダーコーティング層とセラミック層(前報ではアルミナとコーディエライト溶射皮膜)間の熱膨張係数の違いによって生じる熱応力が原因と思われる。しかし、オリビンサンド(フォルステライト Forsterite₂ (Mg, Fe) O · SiO₂) の熱膨張係数⁹⁾は表 3 に示すように 11~14 × 10⁻⁶/°C であり、軟鋼の 11 × 10⁻⁶/°C と大きな差はなく、従って端部剥離の主原因は熱応力によるものよりも、むしろ加熱による溶射皮膜自身の機械的性質の変化によるものと思われる。

表 3 熱膨張係数

供 試 料	材 質	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)
基 材	軟鋼(SS41)	11
アンダーコーティング層	ニッケル・クロム合金	14~16
セラミック層	アルミナ	8.5
	コーディエライト	2.5
	オリビンサンド (フォルステライト)	11~14

3.1.2 基材との付着力

表 4 に付着力試験結果を示す。皮膜の付着力は、基材表面に直接溶射したもので平均 310kgf/cm²、アンダーコーティングしたもので平均 352kgf/cm² となり、アン

表 4 付着力試験結果

(単位: kgf/cm²)

試 料 No	1	2	3	4	5	平均
オリビンAG溶射皮膜	334	342	239	310	286	310
アンダーコーティング (ニッケル・クロム合金) +オリビンAG溶射皮膜	286	374	350	374	374	352

ダーコーティングを施すことにより付着力が 12% 程度向上することが認められた。

ただし、基材表面に直接溶射したものの破断箇所は、基材表面とオリビン溶射皮膜層との界面であり、一方アンダーコーティングを施した試験片の破断箇所は、アンダーコーティング層内部であった。従って、アンダーコーティング材料に皮膜強度の高いものを使用すると、更に付着力の数値が上がるものと思われる。なお、一般の工業用としてよく利用されているアルミナ (Al₂O₃) 溶射皮膜の付着力は JIS (セラミック溶射 JIS H 8304) で 70 kgf/cm² 以上と規定されている。この数値を参考にすると、オリビン溶射皮膜の付着力 310kgf/cm² は、十分高い値であるといえる。

3.1.3 耐摩耗性

図 12 に最終荷重一定で、すべり速度を増加していった時の、オリビン AG 皮膜のすべり速度特性を示す。すべり速度が 1.97m/s までは、比摩耗量が 1 × 10⁻⁶ mm³/mm · kgf 以下でほぼ一定であるが、すべり速度が 3.62 m/s になると、比摩耗量が急増する特徴が認められた。一方、すべり速度の増加とともに、回転円板の摩耗量は減少する傾向が見られた。

図 13 にすべり速度一定で、最終荷重を増加していった場合の、オリビン AG 溶射皮膜の摩耗特性を示す。最終荷重が 2.1 ~ 3.2kgf では、比摩耗量が 1 × 10⁻⁷ mm³/mm · kgf 以下と小さい値を示すが、6.3kgf では急激に

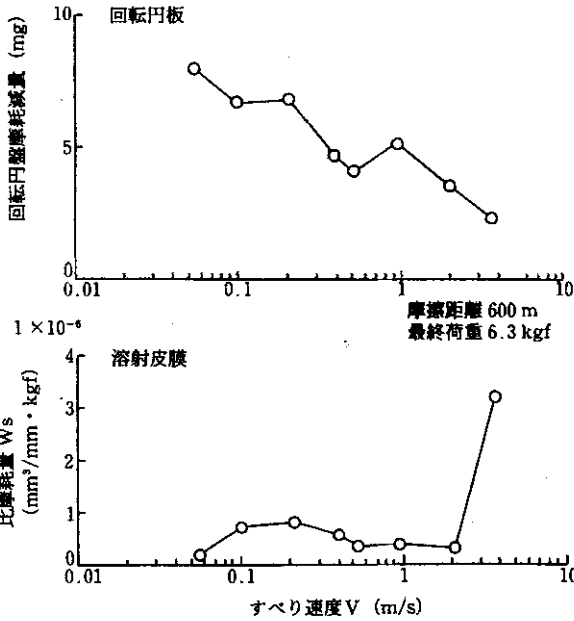


図12 オリビンAG溶射皮膜の摩耗特性に及ぼすすべり速度の影響

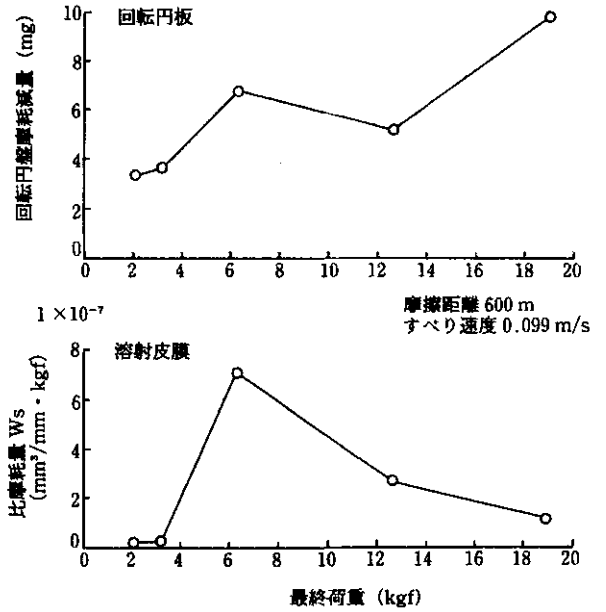


図13 オリビン溶射皮膜の摩耗特性に及ぼす荷重の影響

比摩耗量が増加した。さらに、最終荷重が12.6kgfから18.9kgfへと増加するに伴い、比摩耗量は逆に減少する特徴が認められた。一方、回転円板の摩耗量は最終荷重の増加とともに大きくなる傾向が認められた。

以上のことから、オリビン溶射皮膜の耐すべり摩耗性は、アルミナ-チタニア系セラミック溶射皮膜の耐すべり摩耗性 ($Ws, 1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{mm}^2 \cdot \text{kgf}$) と比べ劣り、特に高速度、高荷重の摩擦領域においてその傾向が顕著であった。しかし、オリビン溶射皮膜を遠赤外線放射体として利用する場合、高速度、高荷重の摩擦環境で稼動することは考えられず、従って遠赤外線放射体としてはこの程度の耐すべり摩耗性を有していれば十分であると言える。

3.1.4 プラストエロージョン試験結果

4種類の溶射皮膜について熱処理前後に行ったプラストエロージョン試験の結果を図14に示す。この図でそれぞれの点を示す摩耗量の値は、試験片にアルミナグリットを総量100g吹き付けた際の皮膜の摩耗体積 (mm^3) を示す。

熱処理後の摩耗量は、いずれの皮膜においても熱処理前(無処理)のものに比べて多くなる傾向が認められた。また、熱処理温度が高くなるほど皮膜の摩耗量は増加し、特にオリビンSP-NM溶射皮膜の場合はこの傾向が著

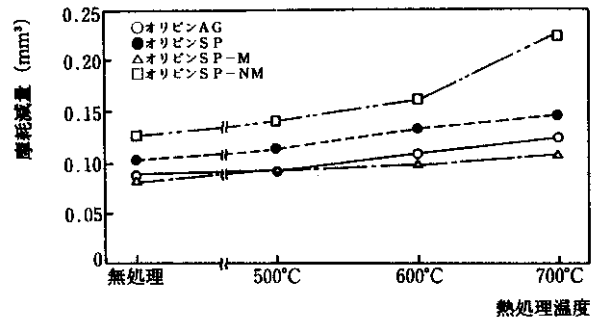


図14 プラストエロージョン試験結果

しく、逆にオリビンSP-M溶射皮膜の場合は、この傾向は顕著ではなかった。

この試験において、摩耗量の増加はセラミック溶射皮膜の硬さの低下あるいは皮膜を構成するセラミック粒子個々の結合力の低下を意味するといわれている⁶⁾。オリビンSP-NM溶射皮膜は、500°C以上の温度に対して敏感に反応しており、従って皮膜の機械的性質は著しく変化しているものと考えられる。これに対して、オリビンSP-M溶射皮膜の場合は、熱処理後も皮膜の機械的性質はさほど変化していないと思われる。

3.1.5 皮膜硬さ

表5に硬さ試験結果を示す。オリビンAG, オリビンSP及びオリビンSP-M溶射皮膜の硬さは、Hv550前後

表5 オリビン溶射皮膜の
マイクロピカース硬さ試験結果

(Hv)			
試料名	条件	最大及び最小	平均
オリビンAG	as sprayed	579~524	558
	500°C×20h	713~660	690
	600°C×20h	810~623	727
	700°C×20h	825~793	786
オリビンSP	as sprayed	644~412	545
	500°C×20h	773~655	731
	600°C×20h	841~726	760
	700°C×20h	857~818	839
オリビンSP-M	as sprayed	618~473	572
	500°C×20h	720~633	675
	600°C×20h	818~753	785
	700°C×20h	883~821	862
オリビンSP-NM	as sprayed	720~588	666
	500°C×20h	746~660	703
	600°C×20h	825~701	778
	700°C×20h	862~780	811

(荷重 200gf)

であったが、オリビンSP-NM皮膜は約Hv660で他と比較してその値が高い。また、いずれの皮膜も熱処理することによって硬くなり、熱処理温度が高くなるほどその傾向が顕著になるという結果が得られた。

3.1.6 結晶構造

4種類のオリビン粉末及びその溶射皮膜のX線回折パターンを図15~18に示す。皿井らの報告¹¹⁾によれば日高産かんらん岩の推定鉱物組成は、フォルステライト (Forsterite, 2 (Mg, Fe) O·SiO₂) 72, エンスタタイト (Enstatite, 頑火輝石, MgO·SiO₂) 10, 蛇紋石 (Serpentine, 3MgO·2SiO₂·2H₂O) 10, タルク (Talc, 滑石, 3MgO·4SiO₂·H₂O) 3, その他5各wt%であると言われている。

本研究でX線回折試験を行った結果、オリビンAG粉末にはフォルステライト、エンスタタイト、クロマイト、ディオプサイトの存在が確認された。オリビンAG粉末はオリビンサンドPAN号を原材料としているため、皿井らの報告¹¹⁾にあるように本試験で作製した粉末にも当然タルクと蛇紋石の回折ピーク(10°近傍)が認められると思われたが、実際には確認できなかった。この理由

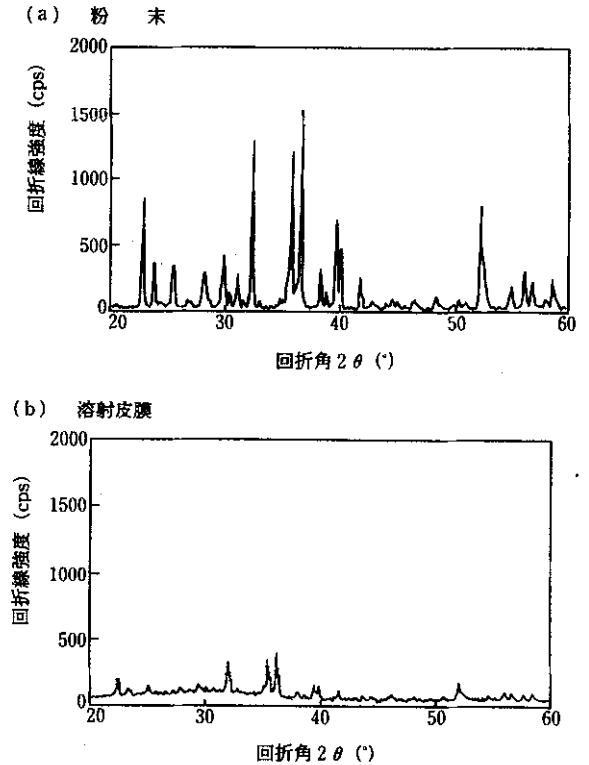


図15 オリビンAGのX線回折パターン

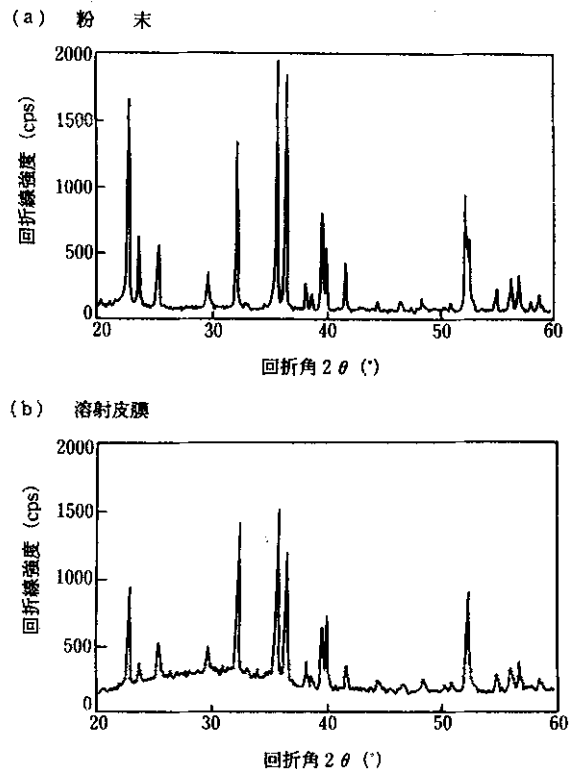


図16 オリビンSPのX線回折パターン

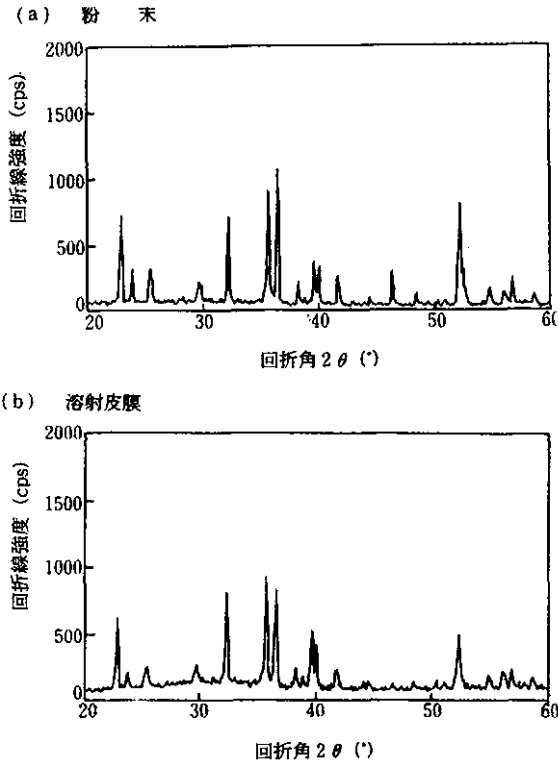


図17 オリビンSP-MのX線回折パターン

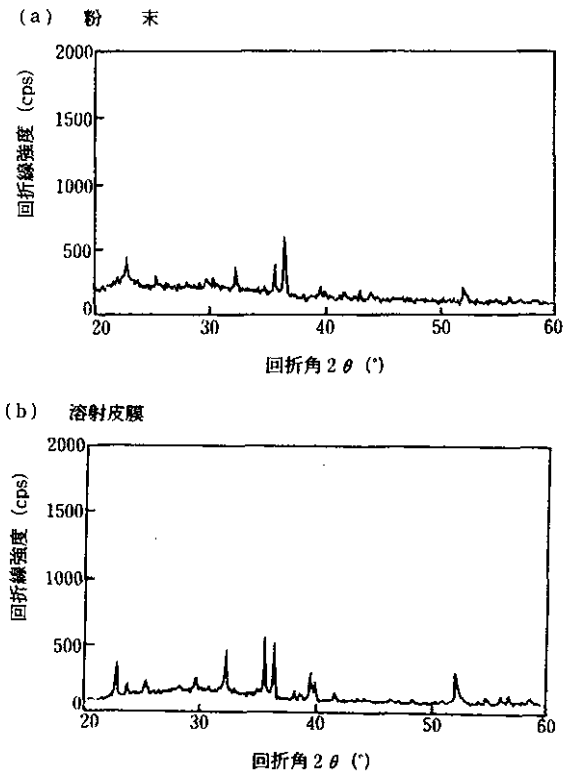


図18 オリビンSP-NMのX線回折パターン

としては、オリビンAG粉末はオリビンサンドPAN号を原材料としているが、図1に示したように分級によって粒径の小さいものは除かれており、その際微粒子に付着しているタルクと蛇紋石も除去されたため、それぞれの回折強度が弱かったものと思われる。

一方、オリビンSP及びオリビンSP-M粉末では、エンスタタイト、クロマイトの回折ピークはほとんど消失し、主にフォスフェライトが認められた。この理由としては、球状化処理時の熱によってエンスタタイト、クロマイトが非晶質化したり、あるいは変態、分解したことが考えられるが、詳細は不明であり今後検討を要する。また、オリビンSP-NM粉末の場合は、フォスフェライトの回折ピークもほとんど消失、あるいは強度が非常に弱くなっており、大部分が非晶質化しているものと思われる。なお、オリビンSP-M粉末は磁性があることからマグネシオフェライトあるいはマグネタイトの回折ピークが認められるであろうと思われたが、実際に同定してみるといずれもフォスフェライトの回折ピークと重なり判別できなかった。

これについても、今後判別方法さらにはなぜ球状化処理によってオリビンサンドが磁性を帯びる（磁性が強くなる）のか検討を要する。

オリビンAG、オリビンSP及びオリビンSP-M溶射皮膜では、いずれも粉末時に比べると回折強度が低下し、非晶質化する特徴が認められた。これは、オリビン粉末がプラズマ溶射によって急熱急冷されたために生じたものと考えられる。

逆に、オリビンSP-NM溶射皮膜では、フォスフェライトの回折強度がわずかに増加していた。これは、非晶質化したオリビンSP-NM粉末の一部がプラズマ溶射時に再加熱され、再結晶化が進行したためと考えられる。

図19にオリビンAG溶射皮膜の熱衝撃試験前後におけるX線回折パターンを示す。600℃、700℃で試験したものは、回折強度がわずかに高くなっており、皮膜の再結晶化が徐々に進行しているものと思われる。

さらに、試験温度800℃の場合では、フォスフェライトの回折強度は非常に高くなっており、またバックグラウンドレベルも低くなっていることから、溶射された個々のセラミック粒子はほとんどが再結晶化されたものと考えられる。

以上の結果からオリビン溶射皮膜の機械的特性について考えると、次のようになる。

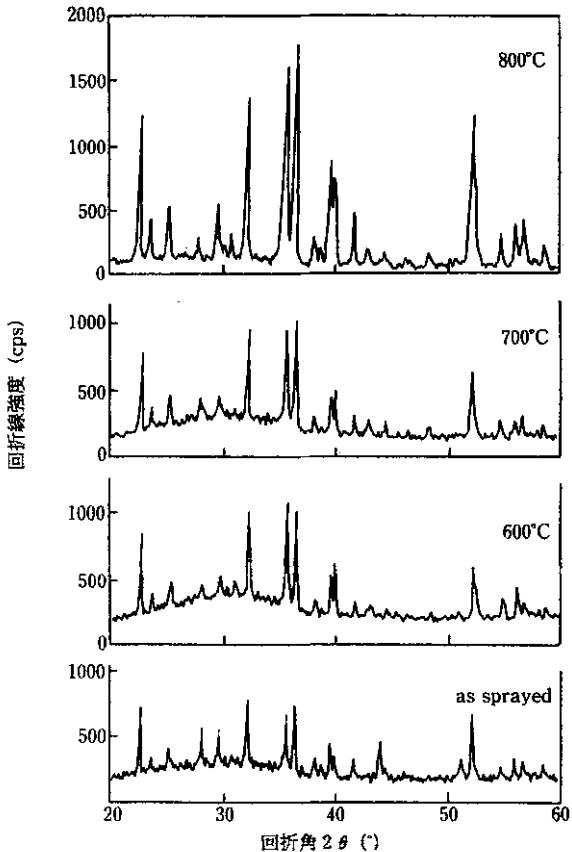


図19 熱衝撃試験30回後のオリビンAG溶射皮膜のX線回折パターン

皮膜を加熱すると、溶射されたセラミック粒子が温度の上昇とともに次第に再結晶化し、皮膜は硬化する。この時、皮膜内部では複数の反応が生じている¹¹⁾と考えられる。

ところで一般的に、供試材の硬さが増すとその摩耗量は減少すると考えられる。しかし、ブラストエロージョン試験結果では、熱処理によって硬くなった皮膜ほど摩耗量は多くなる傾向が認められた。この理由としては、皮膜の靱性の低下によるものと考えられる。すなわち、オリビン溶射皮膜は熱処理(500℃以上)によって硬くなるが、その反面セラミック粒子間の結合力が低下し脆弱化する特性を持つものと思われる。

3.2 赤外線放射特性

図20にオリビン、アルミナ溶射皮膜及び軟鋼の赤外線分光放射率曲線を示す。一般に、セラミックスは金属にくらべて遠赤外線波長領域において放射率が高いことが知られている。本試験の結果でも、軟鋼の放射率が0.2以下と非常に低いのに対して、セラミック溶射皮膜(アル

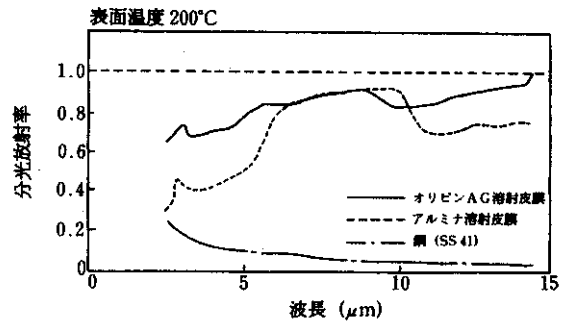


図20 溶射皮膜の赤外線分光放射率曲線

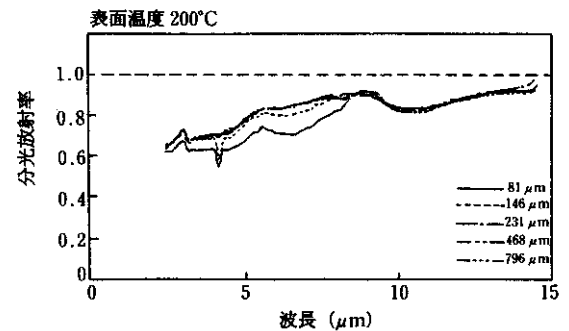


図21 オリビンAG溶射皮膜の厚さと放射率の関係

ミナ及びオリビンAG皮膜)の放射率は、0.4以上と高い値を示した。特に、オリビンAG溶射皮膜は本試験機の測定波長範囲の全域(2.5~14.5 μm)で0.6以上(全放射率0.85)の放射率を示し、アルミナ溶射皮膜(全放射率0.74)以上の高い放射率特性が認められた。

図21に皮膜の厚さと放射率の関係を示す。オリビン溶射皮膜の厚さの大小が放射率特性に与える影響に関しては、波長範囲8 μm以上では厚さの大小による放射率の違いは認められなかった。

しかし、波長範囲8 μm以下において、皮膜厚さが81 μmのものは146 μm以上のものと比べ、放射率が低くなっている。このように、特定波長以下で皮膜厚さが小さいと放射率が変化する傾向は、アルミナ及びコーディエライト溶射皮膜の場合にも認められている¹²⁾。すなわち、アルミナ皮膜では波長範囲10 μm以下、コーディエライト皮膜では波長範囲8 μm以下において、それぞれ皮膜厚さ150 μm以下のもので放射率が変化したと報告されている。

この原因は下地からの赤外線が一部セラミック皮膜内部を透過しているためであり、また放射率の変化する波長範囲が材料の種類によって異なるのは、それぞれの材料が有する赤外線透過能の差によるものと考えられている。

る。従って、オリビン溶射皮膜についても、これを遠赤外線放射体として利用する場合は、皮膜厚さが 150 μm 以上であることが必要であると言える。

次に、それぞれの皮膜における熱処理 (600 $^{\circ}\text{C}$ または700 $^{\circ}\text{C}$ で20時間加熱) 後の赤外線分光放射率曲線を図22~25に示す。この中で、オリビンAG溶射皮膜の放射率曲線を見ると、5 μm 以下の波長域において熱処理したものは放射率の変動が認められた。これに対して、球状化処理した粉末を用いて形成した皮膜では放射率に大きな変化はなく、特にオリビンSP-M溶射皮膜の場合は、熱処理後も放射率曲線に変化がほとんどなかった。

オリビンAG粉末とオリビンSP粉末の化学組成(表1)を比較すると、大きな差異は認められない。しかし、X線回折試験で明らかとなったように鉱物組成については差異が認められた。すなわちオリビンAG粉末に存在していたエンスタタイトとクロマイトが、オリビンSP

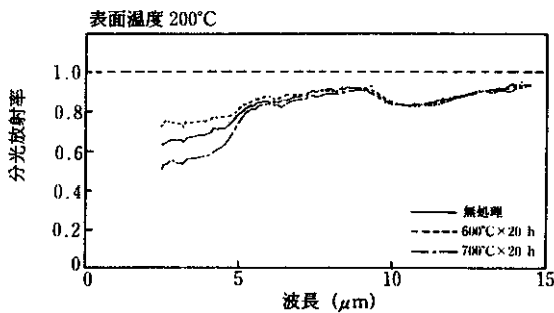


図22 オリビンAG溶射皮膜の熱処理と赤外線分光放射率の関係

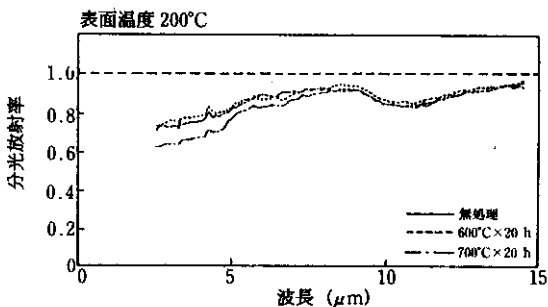


図23 オリビンSP溶射皮膜の熱処理と赤外線分光放射率の関係

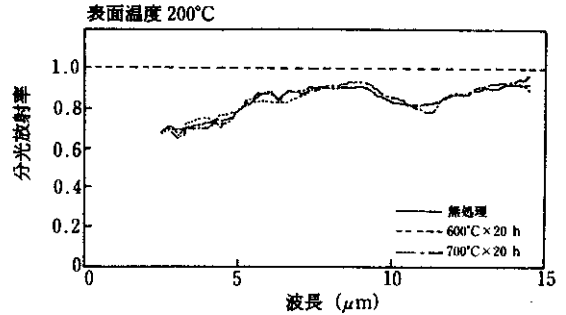


図24 オリビンSP-M溶射皮膜の熱処理と赤外線分光放射率の関係

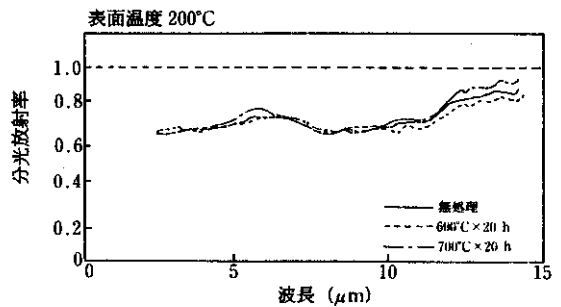


図25 オリビンSP-NM溶射皮膜の熱処理と赤外線分光放射率の関係

粉末には認められず、ほとんどがフォルステライトであった。フォルステライトは変態を起こさず熱に対して安定であることが知られているが、エンスタタイトとクロマイトは熱に対して不安定で変態を起こすことも予想される。赤外線放射特性(吸収特性)は、材料の組成あるいは結晶構造の違いによっても異なってくる。従って、オリビンAG皮膜が熱処理によって放射率が変化したのは、エンスタタイトとクロマイトの存在が原因であろうと推定される。

4. 結 言

北海道産出鉱物であるかんらん岩を粉碎した粉末(オリビンサンド)を溶射用遠赤外線放射材料として利用することを種々の試験を行い検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) オリビンサンド(フォルステライト)の熱膨張係数は $11\sim 14\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、基材の軟鋼及びアンダーコーティング材料のニッケル・クロム合金の熱膨張係数 $14\sim 16\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とその値に大きな差がないため、溶射された皮膜の耐熱衝撃性は良好であった。
- (2) オリビン溶射皮膜の耐すべり摩耗性は、すべり速度が 1m/s 以下において優れていた。
- (3) オリビン溶射皮膜と軟鋼との付着力は、軟鋼に直接溶射したもので 310kgf/cm^2 , さらに Ni-Cr のアンダーコーティング層の上に溶射したもので 352kgf/cm^2 であり、十分実用に耐える数値であった。
- (4) オリビンサンドをプラズマ溶射した皮膜の硬さは Hv550~650 であったが、熱処理することにより硬さが上昇し、熱処理条件 $800^{\circ}\text{C}\times 20\text{hr}$ で Hv800 前後になった。
- (5) プラストエロージョン試験では、熱処理後の皮膜の方が摩耗量が多くなる傾向を示した。これは、熱処理により個々のセラミック粒子間の結合力が低下したことが原因と考えられる。
- (6) 球状化磁性粉 (SP-M) を溶射して得られた皮膜は他の皮膜と比較して、熱処理後もセラミック粒子間の結合度の低下が少なく、最も耐久性が良好であった。
- (7) オリビン溶射皮膜は、全放射率(測定波長 $2.5\sim 14.5\mu\text{m}$) が 0.85 であり、高い遠赤外線放射特性を示した。
- (8) 特に、オリビン SP-M 溶射皮膜は 700°C まで加熱しても赤外線分光放射率特性に変化が認められず、高温安定性に優れていた。

以上、オリビン溶射皮膜は、遠赤外線放射特性に優れ耐熱衝撃性も良いことから、遠赤外線放射体として十分利用できることがわかった。特に、オリビン粉末を球状化後、磁選した磁性粉末を溶射した皮膜は、高温で使用しても皮膜特性の変化が少なく実用上最も適していた。

終わりに、本研究の実施にあたりご協力をいただいた元東邦オリビン工業(株)の小西博之氏、元北海道工業大学機械工学科の荻野貴裕氏、桜田昌之氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 根岸直樹, 菊池 真; セラミックス, 23, No.4 (1988) 335
- 2) 赤沼正信他 3 名; 北海道立工業試験場報告, No.289 (1990) 51
- 3) 高嶋広夫, 杉山豊彦; セラミックス, 23, 4 (1988) 287
- 4) 赤沢敏之他 4 名; 北海道立工業試験場報告, No.289 (1990) 21
- 5) 日本溶射協会編; 溶射ハンドブック, 新技術開発センター (1986) 551
- 6) 荒田吉明他 4 名; 溶接学会春季全国大会講演概要集, 36 (1985) 82
- 7) 荒田吉明他 2 名; 高温学会誌, 14, 5 (1988) 220
- 8) 河村仲彦, 清 興至; 日本溶射協会第 51 回学術講演大会概要集 (1990) 101
- 9) 素木洋一; ファインセラミックス, 技報堂出版 (1976) 738
- 10) 荒田吉明編著; セラミックス溶射と応用, 日刊工業新聞社 (1990) 201
- 11) 皿井博美他 9 名; 北海道立工業試験場報告, No.288 (1989) 19
- 12) 赤沼正信他 4 名; 表面技術協会第 79 回講演大会要旨集 (1989) 62