論 説

プラズマ複合肉盛による焼付特性の改善

加藤哲男*, 竹内宥公**, 加藤喜久***

Improvement of Steel-Ball-Detachability from Furnace Wall by Plasma Weld with Ceramics Plus Metal Powders

Tetsuo Katoh, Yukou Takeuchi and Yoshihisa Katoh

Synopsis

An investigation was carried out about the improvement of steel-ball-detachability from industrial quenching furnace by newly developed plasma weld using ceramics plus alloy powders. The results are as follows.

(1) Detachability of steel-ball from furnace wall was very excellent when an overlay was done by plasma welding using NbC plus Ni-Cr-Mo alloy powder.

(2) Life of overlaid furnace wall to collapse increased to much longer 120 days from 7 days by NbC plus alloy welding.

1. 緒 言

工業用炉構造部品と被熱処理品との間には焼付現象がよく散見される。金属材料のこの焼付現象の解消は難かしく、解消手段としてセラミックスの応用が検討され期待されるようになってきた。例えばWCなどセラミックスを少量の金属粉末と混合し焼結固着するサーメット法やセラミックス鑄ぐるみ法がそれである。これらは小物にしか適用できないうえ、高価で、脆弱な欠点がある。一方、セラミックスの溶射法¹⁾は、セラミックスを薄膜状にメカニカルに接着しようとする方法であり、手軽であるが膜が薄い、かつ、サーマルショ

ックに弱い、剝離し易い欠点がある。

これらの方法に比較して、プラズマ粉末肉盛法^{1)~6)} (PPW法と略称する)はプラズマアークにより粉末を溶着させる方法であり、手軽であり、強度が大きく、剝離し難い、かつ、2~15mmの厚い肉盛が得られると期待され、さらに、粉末フィラーとするセラミックスと金属粉末との比を自由に選べるため、大幅な耐焼付性の改善効果をも期待される。

そこで、本研究では、レトルト型の熱処理炉の炉壁内面に、セラミック粉末と金属粉末(溶けてマトリックスとなる)との複合材肉盛層を形成し、 $\phi 2\text{mm}$ 直径の鋼製ベアリングを焼入れ処理する場合について、両者間の焼付特性を改善する研究を行つた。結果として、期待どおりの優れた耐焼付性改善結果を得たので実体応用例を含めて紹介したい。

昭和63年2月1日 受付

*大同特殊鋼㈱研究開発本部, 工博

**大同特殊鋼㈱研究開発本部

***大同特殊鋼㈱商品開発部

2. 実験方法

2.1 溶接方法

PPW法の原理と粉末送給中心に肉盛原理をFig.1(a), (b)に示す。この方法はトーチ部を示すFig.1(a)において、タングステン電極と被溶接物(母材)との間にトランスファードプラズマアークを発生させ、このアーク柱の中に粉末フィラー(金属粉末とセラミックス硬質粒子)を投入し溶融し、母材表面に溶着層を形成する方法である。粉末フィラーの送給方法を示すFig.1(b)の一方の粉末ホッパーにセラミックス粉末を、他方に金属粉末を入れ、これらを一元調整の送給モーターを介し所定の混合比で切り出し送給する。安定して均質な混合状態を得ることも、又混合比を順次変化させて、順次濃厚なセラミックス層を表面に形成することもできる。

2.2 供試材料

試験に用いた材料の化学組成をTable 1に示す。レトルト型工業炉の壁材は耐熱鋳鋼SCH22を用い、溶接用のフィラーとしては、Co-Al金属粉末、セラミックスを混合のフィラー材 Cr_3C_2 +(Ni-Cr-Mo)粉末と、NbC+(Ni-Cr-Mo)粉末を用いた。被熱処理材である鋼球は、 $\phi 2\text{mm}$ のSUJ4のベアリング材であった。

粉末フィラーの形状をPhoto. 1のSEM写真に示す。Ni-Cr-Mo金属粉末とCo-Al金属粉末は、球形をしており、 Cr_3C_2 はギザギザの多い石垣形状をしている。NbCはやや球形に近いが、金属粉と Cr_3C_2 との中間的な形状であった。球形を呈した金属粉は、流動性が良く、溶接部への粉末送給性が優れていた。凹凸の多い Cr_3C_2 粉末は流動性が悪く、送給性が劣っていた。

(a) Plasma arc in welding torch.

(b) Feeding method of powders.

Fig. 1. Welding procedure.

Table 1. Chemical composition of tested material.

(wt %)

		Element												
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ta	Fe	Co	Nb
Powder filler	Cr ₃ C ₂	9.70	0.10	—	0.004	0.012	—	bal	—	—	—	0.48	—	—
	CoAl	0.42	0.80	0.06	—	—	20.17	25.67	—	5.35	2.04	—	bal	—
	NbC	11.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	bal
	NiCrMo	0.01	0.58	—	—	0.005	bal	15.96	15.99	—	—	—	—	—
Base metal	SCH22	0.40	1.03	1.10	0.02	0.017	19.61	26.79	—	—	—	bal	—	—
Steel ball	SUJ4	1.02	0.2	0.05	0.02	0.005	—	1.45	0.23	—	—	bal	—	—

Photo.1. Shape of powder filler for P.P.W (by SEM image) .

2.3 溶 接 条 件

溶接条件を Table 2 に示す。小試験片の場合を除き、大部分をこの条件で溶接した。肉盛溶接時には、ウィピング幅を 25mm としたが、これは、別に求めた薄肉広幅溶接を行うときに求めた最適条件からきめたものである。プラズマ電流を180A とし、プラズマガスを 1.5l/min に、さらに粉末送給量を1.2kg/h として、母材への溶込量を少なくするように努力した。

2.4 耐焼付性など評価試験方法

2.4.1 鋼球—小試片焼付試験

レトルト状工業炉の炉壁と被熱処理材であるベアリング (φ2mm-鋼球) とが、高温で熱処理中に焼付いてしまう。この焼付現象を解消したい。

そこで、50×70mm の板表面に肉盛層を有する試験板に鋼製ベアリング (φ2mm) を乗せて、焼入れ熱処理温度である840℃で焼成し、時間の経過

Table 2. Welding conditions.

Item	Data
Polarity	DC S.P.(Plasma)
Welding current	180 A
Arc voltage	49 V
Shield gas	25 ℓ/min
Plasma gas	1.5 ℓ/min
Powder gas	12.5 ℓ/min
Welding speed	55 mm/min
Weaving	25 mm(width)
Deposition rate	1.2kg/h

とともに、焼付が起こるかどうかを試験することにした。この試験の方法を Fig. 2 に示す。熱処理雰囲気としては、酸化反応のやや多い大気中と、酸化の少ない窒素ガス中との2種類とした。また、

Fig. 2. Ball detachability test after 840°C heating.

Fig. 3. Roll scuffing test at high temperature with some slip.

鋼球を製造する時に混入する油脂・切削の有無の影響をも検討した。

2.4.2 セラミックス層の剝離性試験

溶射層は、メカニカルに接着していることから、サーマルショックによって剝離する心配があった。

そこで、溶射または溶接層を有する試験片を840°Cの炉内と水槽内とのそれぞれの環境内に繰返し投入し、サーマルショックをどれだけ受けることによって剝離が起るかを調べた。

2.4.3 ころがりすべり高温摩耗試験

ころがりすべり高温摩耗試験方法を Fig. 3 に示す。HD と TD 試片の間に、荷重25kgを負荷し、両試片間のすべり率50%として、摩耗試験し、高温時の摩擦焼付量を測定し重量増加量で表示した。

3. 結果と考察

3.1 溶接部、溶射部の組織

溶接肉盛部の外観を Photo. 2 に示す。代表的溶

Photo. 2. Test pieces welded by plasma arc with powder filler.

Photo. 3. Microstructure of plasma weld with NbC plus NiCrMo powder.

接部の組織〔NbC + (Ni-Cr-Mo) の例〕を Photo. 3 に示す。比較の Cr_3C_2 + (Ni-Cr-Mo) 組織及び Co-Al 金属組織を Photo. 4 (a), (b) に示す。Photo. 4(b) の Co-Al 金属相はオーステナイト単一相を呈し複合組織の Photo. 3 と Photo. 4 (a) とは、オーステナイト地にセラミックス粒子が浮遊して固化したと思われる組織を呈す。金属相の中に約100μm 大の硬質粒子がほとんど溶けることなく分散分布しているといえる。なぜなら、EPMA 分析結果を示す Fig. 4 から、約5%以下

Photo. 4. Microstructure of PPW weld.

Fig. 4. Nb content of weld metal by EPMA method.

の Nb の地内濃度で、溶けが少いと推定できるからである。一方、分散する粒子の直径が、溶接前のものと同じであることから、同様に粒子の溶けが少なかったことが推定される。一方、溶射組織 **Photo. 5** からは母材への溶着溶融現象は認められない。

Photo. 5. Microstructure of plasma sprayed layer (ZrO_2).

3.2 溶接部の硬さ測定結果

NbC + (Ni-Cr-Mo) 複合肉盛部の硬さ分布を **Fig. 5** に示す。地の硬さは HV450、硬質粒子の硬さは HV1700、バルクの硬さは、HV535 であった。

比較として求めた Cr_3C_2 + (Ni-Cr-Mo) 複合肉盛部の硬さ、及び、Co-Al 金属単相部の硬さの表

示は略すが前者はHV740と非常に硬度が高く、後者はHV242と母材をやや上まわる程度の硬度が得られている。

3.3 耐焼付性試験結果

耐焼付性試験結果をTable 3に示す。NbC+(Ni-Cr-Mo)複合肉盛層とSUJ 4鋼球との焼付特性は、焼付が起りにくい、と観察され、Co-Al

Fig. 5. Hardness distribution of plasma weld with NbC plus NiCrMo powder.

金属層とSUJ 4との焼付現象、 Cr_3C_2 +(Ni-Cr-Mo)複合肉盛層とSUJ 4とのそれは起り易いと観察された。つまり後者では、CrやC量の多いSUJ 4鋼球との間に焼付きを防ぎ得ず数十分焼成で焼付くことが判った。これに対し、NbCを含む複合層肉盛は、表面に黄白色の酸化物粉末を生じ、焼付き現象は2時間以上の長時間にわたって防止できることが判った。

3.4 耐剝離性試験結果

膜の剝離性評価試験結果をTable 4に示す。溶射したスピネル、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 膜は2～15回の加熱冷却によって剝離してしまった。これに比べて、PPWのNbC+(Ni-Cr-Mo)複合肉盛層は100回以上の加熱冷却の熱ショックを与えても剝離しなかった。これは、溶射層である ZrO_2 などセラミックス層が、小さな熱膨張係数を有し、母材がその2倍にも達する大きな熱膨張係数を有すること、さらに、溶射層が脆弱で溶接層の強度の1/10程度であることが影響したと思われる。

Table 3. Result of ball-detachability-test.

	Atmosphere	condition	NbC+NiCrMo	Cr_3C_2 +NiCrMo	CoAl
Steel ball with some oil	N_2	840°C-2h	○	△	×
Steel ball	N_2	1/3h	○	○	○
	Air	1/3h	○	△	△
		2/3h	○	△-×	△-×

○ Good

× Balls tached on plate

Table 4. Result of thermal shock test (840°C→20°C...).

	Heat cycle to collapse(n)	Note
Spinel	2	×
ZrO_2	7～15	△
Al_2O_3	2～3	×
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	3～5	×
NbC+NiCrMo(PPW)	>100	◎

◎ Excellent

× Not good

3.5 実体試験結果

以上の結果を実際の工業炉へ適用すべく、**Photo. 6, Fig. 6**のレトルト型ベアリング焼入れ炉に試した。

肉盛層は耐焼付性の改善を狙い75% NbC+25% (Ni-Cr-Co) 複合粉体肉盛とした。溶接を終了した炉内部を**Photo. 7**に示す。実操業に供した結果を**Fig. 7**に示す。

当初、SCH22そのままを壁材に使ったが、2～3日で焼付が生じ残留鋼球が他種熱処理品に混入した。次の改善策としてZrO₂の溶射を実施したが、7日の後には、剝離現象が生じ、再溶射が必要であった。これをPPW法によるNbC+(Ni-Cr-Mo)複合肉盛に変え、実操業を120日以上続けたが、いまだ、焼付も剝離も全く生じておらず、10倍以上の長寿命化が達成された。

この理由を考察するため、ころがりすべり高温

Photo. 6. Shell of retort type furnace for small ball quenching.

Fig. 6. Retort type furnace.

摩耗試験により、肉盛層とCr含有鋼との最大摩擦係数、焼付金属増加量を求めた。この結果を**Table 5**に示す。NbCを含む複合肉盛の場合、TPへの付着物重量が増量することなく、表層に黄白色酸化物が形成される。これが影響して、最大摩擦係数を極めて低い値にしかつ、焼付を防いだと推定された。

4. 結 言

セラミックスを硬質粒子としたPPW肉盛層を形成する方法によって、鋼の耐焼付性を改善できるかどうかを検討した結果、

(1) セラミックス粒としてNbC、金属粒としてNi-Cr-Mo粉の複合粉末をPPW肉盛することにより耐焼付性を極めて改善できることが判っ

Photo. 7. Inside of shell welded with NbC plus NiCrMo powder.

Type	condition	Life to repair (days)						Note
		20	40	60	80	100	120	
SCH22	Steel balls in N ₂ gas							Balls tached to wall
Plasma spray (Zr O ₂)	Steel balls with some oil							Repairing
PPW (NbC + NiCrMo)	in Ar. gas							Excellent

Steel balls (SUJ4 : $\phi 1.5 \sim 2.0$)

840°C 2h
A.C.

Fig. 7. Life of furnace until repairing.

Table 5. Results of roll scuffing test with 50 % slip.

	$\mu_{\max}$	Weight gain (mg)	Note
NbC+NiCrMo	0.60	-4.4	○
Cr ₃ C ₂ +NiCrMo	1.15	17.9	△
High C-NiCr steel	>1.47	1.78	×

Temperature : 1 050℃

○ : Good

× : Not good

た。

(2) セラミックスの溶射層と比べ、PPW 複合肉盛層はその耐剝離性を非常に改善する。

(3) 実体への適用例として、レットルト形ベアリング熱処理炉に NbC を含む PPW 複合肉盛を応用し鋼製炉材の10倍以上の耐焼付寿命、溶射層の10倍以上の耐剝離寿命があることを実証した。

この応用は、他にも多くが推察される。今後ますます、適用を拡大して行く考えである。

(文 献)

1) Y. Takeuchi and M. Nagata, SAE Tech-

nical Paper Series No. 850518 Application of a Plasma Powder Welding to Engine Valves.

- 2) 竹内, 永田: 電気製鋼, 55 (1984) 1, 4
- 3) 竹内, 加藤, 松野: 溶接技術, 33 (1985) 9, 19
- 4) 加藤, 竹内: 特殊鋼, 35 (1986) 12, 58
- 5) 竹内, 加藤, 菊川: 鉄と鋼 71(1984), S1549
- 6) 福井, 竹内, 加藤: 鉄と鋼 73(1986), S1256
- 7) 小野: 表面処理技術セミナーテキスト S62-6-24 "最近の溶射技術の進歩と応用"