Cr₃C₂-NiCr 溶射皮膜の Cr 拡散浸透処理による 改質とその微細組織

村田 裕* 竹内純一* 原田良夫*
富田友樹** 呉 徹*** 中浜修平***

*トーカロ株式会社溶射技術開発研究所

**兵庫県立工業技術センター機械金属工業指導所

***株式会社荏原製作所袖ヶ浦工場

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 1 (1999), pp. 126-134
Special Issue on Recent Development of Thermal Plasma Materials Processing

Microstructures of Cr₃C₂-NiCr Sprayed Coatings Modified by Chromium Diffusion Treatment

Hiroshi Murata*, Junichi Takeuchi*, Yoshio Harada*,
Tomoki Tomita**, Tetsu Go*** and Syuhei Nakahama***

*Thermal Spraying Technology R & D Laboratories, Tocolo Co., Ltd., Kobe 658-0013

**Technical Center for Machinery and Metals, Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Miki 673-0405

***Sodegaura Plant, Ebara Corporation, Sodegaura 299-0267

In order to improve density and bond strength of atmospheric plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings, chromium diffusion treatments have been carried out in the range of 1073 to 1373 K. In this work, the change of structure and hardness were examined by SEM, EDX, XRD and micro vickers hardness tester. The results obtained are as follows.

(1) Thin Cr₂₃C₆ carbide layer which slightly contains Cr₂C has been formed on the sprayed coating surface by the chromium diffusion treatment. This carbide layer is extremely high density and high micro vickers hardness, HV1500.

(2) The thickness of this carbide layer became large (about 20 μm at 1373 K for 57.6 ks), as the temperature and period for chromium diffusion treatment increased. It is found that at higher temperature than 1203 K this carbide layer covered the sprayed coating surface with nearly uniform thickness. The growth rate of this carbide layer goes with a parabolic rule and the activity energy for the growth is 113.9 kJ/mol.

(Received August 3, 1998; In Final Form September 14, 1998)

Keywords: atmospheric plasma spraying, thermal sprayed coating, carbide cermet, Cr₃C₂, nickel-chromium alloy, chromium diffusion treatment

I. 緒 言

溶射法によって形成される炭化物サーメット皮膜は、炭化物が保有する高硬度、耐摩耗性、潤滑性、耐食性などの物性を有効に利用できる機能皮膜として、製鉄、製紙、高分子化学工業のプロセス用ロールなどに汎用されている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。

たとえば WC サーメット溶射皮膜は HV1000 以上の硬度に加え、機械加工によって鏡面仕上げが可能であるため、光沢と高度な平滑表面が要求される機械構造部材として賞用されるとともに、優れた耐溶融金属性を活かして溶融亜鉛めっき用浴中ロールとして多くの実績がある⁽⁶⁾。また Cr₃C₂ サーメット溶射皮膜は、その耐熱性と硬さを利用して、製鉄プ

ロセスにおける熱処理ロール用皮膜⁽⁷⁾⁽⁸⁾および石炭焚きボイラのフライアッシュエロージョン対策として管表面に施工されており⁽⁹⁾、今後も高温環境下で使用される構造部材の保護皮膜としての利用が期待されている。

しかしその一方で溶射皮膜に存在する微小気孔は、ときには腐食性ガス成分の内部侵入経路となって基材の局部腐食を誘発し、皮膜剥離の原因となることが指摘されており⁽¹⁰⁾、この対策を確立することは炭化物サーメット皮膜の信頼性向上にとって重要な課題となっている。

著者の1人は、早くから溶射皮膜の緻密化と密着性を向上させるため、金属微粒子の気相析出現象⁽¹¹⁾を利用した粉末法による金属拡散浸透処理を組み合わせた複合処理について研究を行い、これまでに金属系溶射皮膜に対し Cr または

Al 拡散浸透処理を施した皮膜の性状について報告してきた^{(12)~(14)}。そこで本研究では Cr₃C₂ サーメット皮膜の緻密化と皮膜の密着性向上を図るため、大気プラズマ溶射法によって形成した Cr₃C₂-NiCr サーメット皮膜に対して Cr 拡散浸透処理を試みた。そして処理前後の皮膜について SEM 観察、X 線回折ならびに硬さ試験などを行い、溶射皮膜の組織、構成相および硬さの変化を Cr 拡散浸透処理と同一条件の熱履歴を与えた皮膜と比較しつつ調査したので報告する。

II. 実験方法

1. 供試材

使用した溶射粉末は市販の Cr₃C₂-NiCr 粉末(公称 75 mass%Cr₃C₂-20 mass%Ni-5 mass%Cr, 平均粒径 5~45 μm)である。この粉末は Cr₃C₂ 粉末と Ni-20 mass%Cr 合金粉末から造粒法⁽¹⁵⁾で製造された粉末である。溶射粉末の化学組成を Table 1 に示す。実験に使用した溶射皮膜は、この粉末を用いて大気プラズマ溶射装置(SULZER METCO 社製 A-3000S)により Table 2 に示す溶射条件で基材上に約 200 μm の厚さに成膜したものである。基材は SUS410 鋼(寸法 W50 mm×L100 mm×T5 mm)であり、溶射前処理としてアセトンによる脱脂およびブラスト処理による粗面化を行った。

溶射皮膜に対する Cr 拡散浸透処理は粉末バック法⁽¹⁶⁾により行った。すなわち反応容器内に入れた浸透剤(Cr 粉末: Al₂O₃ 粉末: NH₄Cl 粉末=25:74:1 mass%)中に溶射皮膜を基材ごと埋没し、同時に水素ガス(50 ml/min)を流入させながら所定温度(1073 K, 1203 K ならびに 1373 K)に加熱した炉中に一定時間(14.4 ks, 28.8 ks, 57.6 ks)保持することにより行った。また、Cr 拡散浸透処理時の熱履歴の影響を調べるため、Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた溶射皮膜も作製した。

Table 1 Chemical composition of powder used.
(mass%)

Nominal composition	Chemical composition			
	Cr	Total carbon	Ni	Fe
75%Cr ₃ C ₂ -20%Ni-5%Cr	69.6	10.1	19.8	0.5

Table 2 Plasma spraying condition.

Spray system	SULZER METCO A-3000S
Arc voltage	70 V
Arc current	750 A
Spray distance	100 mm
Plasma gas	Ar 50 L/min He 80 L/min

2. 溶射皮膜の分析

溶射皮膜の組織は切り出した皮膜断面をエポキシ樹脂に埋め込み、SiC 耐水ペーパーおよびダイヤモンドペースト(1 μm)で鏡面研磨した後、村上試薬(H₂O:NaOH:K₃[Fe(CN)₆]=80:10:10 mass%)でエッチングを行い、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所製 S-4000)を用いて観察した。溶射皮膜の構成相の同定は SEM に取り付けたエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX, フィリップス社製 PV9900)による組成分析と X 線回折(XRD, マックサイエンス社製 MXP18AV, CuKα, 40 kV, 200 mA, モノクロメーター付)を併用して行った。EDX による定量分析には ZAF 補正法を用いた。溶射皮膜断面における元素濃度プロファイルの測定は、表面から深さ方向へ 10 μm 間隔で分析し、組織的不均一によるばらつきを軽減するため、各深さで表面に平行な細長い矩形領域(5 μm×200 μm)での分析を行った。また溶射皮膜断面の構成相の分布は、溶射皮膜を表面から約 20 μm ずつ研磨除去した試料面の X 線回折を行い調べた。溶射皮膜断面の硬さ分布はマイクロビッカース硬度計(荷重 0.98 N)を用いて深さ方向へ測定し、5 回の測定値の平均を求めた。

III. 結果および考察

1. Cr₃C₂-NiCr 粉末の形態と組織

使用した溶射粉末粒子の外観と断面形態をそれぞれ Fig. 1(a), (b)に示す。Fig. 1(a)から溶射粉末中には造粒粉末粒子の他に 20~40 μm の大きさの角張った粒子が混在する。これは造粒されずに遊離した大きな Cr₃C₂ 粒子である。また、Fig. 1(b)に示す造粒粉末粒子の断面形態から、その内部は比較的緻密で、原料粉末である Cr₃C₂ と Ni-20 mass%Cr 合金がほぼ均一に混合されていることが分かる。

溶射粉末の X 線回折図形を Fig. 2(a)に示す。溶射粉末の回折図形にはシャープで強度の強い γ 相(Ni 固溶体)のピークと Cr₃C₂ のピークが認められる。このため原料粉末の Ni-20 mass%Cr 合金や Cr₃C₂ が造粒プロセスでほとんど変化せず、そのまま残存したと考えられる。

2. Cr₃C₂-NiCr サーメット皮膜の金属組織

大気プラズマ溶射によって得られた Cr₃C₂-NiCr サーメット皮膜の光学顕微鏡による断面組織を Fig. 3(a)に示す。皮膜の厚さは約 200 μm ではほぼ均一で、皮膜内全体に微細な波形模様が認められる。これは溶融した溶射粒子が基材に衝突、積層してできた層状組織である⁽¹⁷⁾。層状組織をさらに詳細に観察するために皮膜断面の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 3(b)に示す。所々に①で示すような比較的大きな粒子が存在する。また層状組織内には微小な気孔や間隙が認められる。図中①~③で示した組織を EDX により定量分析し、その結果を Table 3 中に示す。①の大きな粒子は含

Fig. 1 SEM photographs of powder used.
(a) Outward show, (b) Cross section.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of powder used and sprayed coating.
(a) Cr_3C_2 -NiCr powder, (b) As sprayed coating.

有元素がCrのみであることから、プラズマ溶射時に完全に溶融せずに残存した、いわゆる未溶融の Cr_3C_2 粒子である。層状組織を詳細に観察するとコントラストの異なる幾つかの層が積層した構造であることが分かる。そのうち②で示す黒い層はCr含有量が多く、③の白い層ではそれよりCr含有量が少ない。このように層状組織内のCr濃度が場所によって異なる原因は、溶射粉末粒子の溶融混合状態が場所によって不均一であるためと考えられる。すなわち溶射粉末粒子の

Fig. 3 Optical photograph(a) and SEM photograph(b) of cross section of sprayed coating before chromium diffusion treatment. Numeral in open circle represents analyzed position by EDX and the results are summarized in Table 3.

Table 3 The results of EDX analysis in sprayed coating. Position number corresponds to numeral in each figure.

(mass%)				
Position	Specimen	Cr	Ni	Fe
①	Fig. 3(b) As sprayed	100.0	0.0	0.0
②		86.5	13.1	0.4
③		60.1	38.4	0.5
④	Fig. 6(b) Cr diffusion treatment 1203 K-28.8 ks	93.7	5.2	1.1
⑤		27.0	69.7	3.3
⑥	Fig. 6(c) Cr diffusion treatment 1373 K-28.8 ks	95.0	4.5	0.5
⑦		27.9	68.7	3.4
⑧	Fig. 6(d) Heat treatment 1203 K-28.8 ks	95.3	4.2	0.5
⑨		25.0	73.0	2.0

溶融から凝固までの時間が極めて短く、原料粉末であるNi-20 mass%Cr合金と Cr_3C_2 が十分に溶融混合されなかったためと考えられる。

溶射皮膜のX線回折図形をFig. 2(b)に示している。溶射粉末のX線回折図形(Fig. 2(a))と比較して Cr_3C_2 のピーク強度が弱くなり、代わりに比較的強度の強い Cr_7C_3 のピークが認められる。一方、 γ 相ピークは極めてブロードになり、溶射粉末の γ 相ピークよりも低角度側に移行している。

Ni-Cr 二元状態図⁽¹⁸⁾によると, γ 相は 1373 K で最大 42 mass% の Cr を固溶し, その格子定数は Cr 固溶量とともに大きくなることが知られている⁽¹⁹⁾. 上述のように溶射粉末粒子の熔融混合状態が場所によって不均一であるため, γ 相は種々の濃度で Cr と C を固溶していると考えられる. その結果 γ 相ピークはブロードになるとともに低角度側へ移行したものと考えられる.

以上のことから高温のプラズマ中に投入されて急速に熔融した溶射粉末は, 基材上で短時間に凝固し, Cr と C を多量に固溶した γ 相の過飽和固溶体が形成され, 冷却時にその一部から Cr₇C₃ が析出したと考えられる.

3. Cr 拡散浸透処理による溶射皮膜の組織変化

(1) 溶射皮膜断面の組織と元素の拡散状況

種々の温度で Cr 拡散浸透処理を行った Cr₃C₂-NiCr サーメット皮膜の断面組織を Fig. 4 に示す. 溶射のままの皮膜で観察された層状組織は, 処理温度の上昇(1073 K→1273 K)につれて次第に不鮮明になり, 1373 K ではほとんど認められなくなった. また溶射皮膜の表面は 1203 K 以上の処理温度のとき, はば均一な厚さの薄い層で覆われており, その厚さは処理温度の上昇とともに増大するのが認められる. 一方, 処理温度が 1203 K 以上のとき, 皮膜と基材の境界部にそって黒い層の形成が認められ, 1373 K では黒い層が元の境界部を挟んで約 100 μ m の範囲に広がっている.

そこで Cr 拡散浸透処理による皮膜内部の元素の拡散状況を調べるため, 皮膜表面から基材にかけて Cr, Ni ならびに Fe 濃度を EDX により定量分析した. その結果を Fig. 5 に示す. 比較のため溶射のままの皮膜の結果も示している. 溶射のままの皮膜では Cr と Ni の濃度はそれぞれ約 75 mass% および 25 mass% で一定である. 一方, Cr 拡散浸透処理を施した皮膜では, いずれの処理温度でも Cr 濃度は表面で最大(約 94 mass%) となり, 皮膜内部で徐々に減少して概ね溶射のままの皮膜中の Cr 濃度に達した. 逆に Ni 量は表面で最小となり, 徐々に増加して溶射のままの皮膜中の Ni 濃度に達した. すなわち Cr 拡散浸透処理によって表面から溶射皮膜中へ Cr が拡散して Cr 濃度が上昇し, それにともない Ni 濃度が相対的に減少した.

一方, 溶射皮膜と基材の境界部付近では, 基材側から皮膜中へ Fe が拡散し, 逆に皮膜側から基材中へ Cr と Ni の拡散が認められる. 最も高温の 1373 K では, 元の境界部を挟んで約 100 μ m の範囲にわたって幅広い拡散層が形成されており, 皮膜と基材間の密着性の向上が期待できる.

(2) Cr 拡散浸透処理による溶射皮膜の組織変化

Cr 拡散浸透処理後の溶射皮膜の組織変化を調べるため, 表面側および基材側から元素の拡散があまり及んでいない皮膜断面中央部(約 100 μ m 深さ)での SEM 観察を行った. その結果を Fig. 6 に示す. 比較のため Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた皮膜の SEM 組織も図中に示している. いずれの処理温度でも皮膜中には微小な気孔

Fig. 4 Optical micrographs of cross section of sprayed coatings after chromium diffusion treatment. (a) 1073 K for 28.8 ks, (b) 1203 K for 28.8 ks, (c) 1373 K for 28.8 ks.

や間隙が残存している. また処理温度の上昇(1073 K→1203 K)につれて層状組織のコントラストが薄れるとともに, 層状組織にそって細長い白色組織の出現が認められた(Fig. 6(b)中⑤). Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴を与えた溶射皮膜にも同様の白色組織が認められる(Fig. 6(d)中⑨). 一方, 1373 K では層状組織の痕跡は完全に消失し, 5 μ m 前後の大きさの白色組織(Fig. 6(c)中⑦)が黒色の基地中に点在するのが観察される.

1203 K の溶射皮膜中の白色組織(図中⑤)とそのまわりの黒色の組織(図中④)を EDX により定量分析した. 比較のため Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた溶射皮膜中の白色組織(図中⑨)と黒色組織(図中⑧)ならびに 1373 K 処理の溶射皮膜中の白色組織(図中⑦)と黒色組織

Fig. 5 Cr, Ni and Fe concentration profiles of cross section of sprayed coatings before and after chromium diffusion treatment. (a) As sprayed, (b) 1073 K for 28.8 ks, (c) 1203 K for 28.8 ks, (d) 1373 K for 28.8 ks.

Fig. 6 SEM photographs of cross section of sprayed coatings after chromium diffusion treatment. Numeral in open circle represents analyzed position by EDX and the results are summarized in Table 3. (a) 1073 K for 28.8 ks, (b) 1203 K for 28.8 ks, (c) 1373 K for 28.8 ks, (d) The same heat treated coating as chromium diffusion at 1203 K for 28.8 ks.

(図中⑥)の定量分析も行った。それらの結果を Table 3 中にまとめて示している。表より白色組織はいずれも Ni に富んでおり、また黒色組織は Cr に富んでいることが分かった。

次にこれらの相を同定するために皮膜断面中央部(約 100 μm 深さまで研磨除去して得た試料面)における X 線回折を行った。その結果を Fig. 7 に示す。比較のため Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた皮膜の X 線回折図形も図中に示している。溶射のままの皮膜とは異なり、いずれの溶射皮膜にも強度の強いシャープな γ 相ピークが存在し、その他に Cr₇C₃ と Cr₃C₂ のピークが認められた。Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴を与えた皮膜にも強度の強いシャープな γ 相ピークと同じ Cr 炭化物ピークが存在することから、Cr と C を多量に固溶した γ 相過飽和固溶体が Cr 拡散浸透処理時の熱履歴によって分解し、新たに γ 相や Cr 炭化物を生じたと考えられる。このため Fig. 6 中で観察された Ni に富んだ白色組織は γ 相過飽和固溶体の分解によって生じた γ 相であり、Cr に富んだ黒色組織は Cr₃C₂ や Cr₇C₃ であると考えられる。さらに高温の 1373 K 処理では γ 相過飽和固溶体の分解によって生じた γ 相や Cr 炭化物が成長し粗大化したものと推察される。

(3) Cr 拡散浸透処理による溶射皮膜表面近傍の組織変化

Fig. 4 の断面組織から処理温度が 1203 K 以上のとき、溶

射皮膜の表面がほぼ均一な厚さの薄い層で覆われるのが観察された。そこでこの被覆層を詳細に調べるため、溶射皮膜の表面付近における断面 SEM 観察を行った。その結果を Fig. 8 に示す。1073 K 処理でも皮膜表面に 3~5 μm 程度の薄い層が形成されている。1203 K では皮膜表面全体が 7~8 μm の薄い層で覆われている。1373 K ではさらに厚い層で

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of sprayed coating in the 100 μm depth after chromium diffusion treatment and heat treatment.

Fig. 8 SEM photographs of cross section in the vicinity of sprayed coating surface after chromium diffusion treatment. Numeral in open circle represents analyzed position by EDX and the results are summarized in Table.

(a) 1073 K for 28.8 ks, (b) 1203 K for 28.8 ks, (c) 1373 K for 28.8 ks.

皮膜表面全体が覆われているのが認められた。図中に示した①, ②, ③の位置でこれら被覆層の定量分析を行った。その結果を図中に示している。いずれも Ni をわずかに含む Cr 含有量の高い(94 mass%)層であることが分かった。

Fig. 6 で示したように Cr 拡散浸透処理した溶射皮膜の内部には微小な気孔や間隙が存在したが、この被覆層内には気孔や間隙がほとんど存在せず、かなり緻密な状態が得られている。このため Cr 拡散浸透処理した溶射皮膜は腐食性ガス等の侵入を遮断でき、耐食性保護膜として有効に作用することが期待できる。

この皮膜表面に形成された緻密な被覆層の同定を行うため、各温度で 28.8 ks の Cr 拡散浸透処理した皮膜表面の X 線回折を行った。その結果を Fig. 9 に示す。処理温度が 1073 K では強度の強い Cr_{23}C_6 のピークの他に強度の弱い Cr_7C_3 ならびに γ 相のピークが存在するが、1203 K 以上の温度では、強度の強い Cr_{23}C_6 のピークと強度の弱い Cr_2C (JCPDS Card No. 14-519) ピークが存在し、 Cr_7C_3 と γ 相ピークは認められなかった。

以上のことから Cr 拡散浸透処理によって溶射皮膜表面には Cr_{23}C_6 を主体とした緻密な Cr 炭化物層が形成され、1203 K 以上の温度で溶射皮膜全面を被覆するようになることが分かった。

(4) 溶射皮膜断面における構成相の分布

Cr 拡散浸透処理を行った溶射皮膜断面の構成相を明らかにするため、溶射皮膜を表面から約 20 μm ずつ研磨除去しながら X 線回折を行い、皮膜断面の構成相の分布を調べた。その結果を Fig. 10 に示す。比較のため Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた皮膜の結果も示している。なお、図の縦軸は各相の X 線回折強度をもとに、その構成比率を模式的に表したものである。

図より Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴を与えた皮膜(Fig. 10(c))は、表面から基材との境界部まで主として Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ならびに γ 相で構成されているが、境界部付近には $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ なる複炭化物が生成した。一方、Cr 拡散浸透処

理を行った皮膜では、表面(1373 K で最大 20 μm 深さまで)に Cr_2C を含む Cr_{23}C_6 主体とした Cr 炭化物層が形成され、それより深いところでは Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ならびに γ 相が主体となった。この Cr_3C_2 は処理温度の上昇とともに減少し 1373 K ではほとんど認められなくなった。これは高温では Cr や炭素の拡散が活発になり、 Cr_3C_2 は炭化物生成自由エネルギーがより低い安定な炭化物⁽²⁰⁾である Cr_7C_3 に変化したためと考えられる。一方、処理温度が 1203 K 以上では境界部付近において $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ が生成し、処理温度の上昇につれてその領域が広がった。Fig. 4 において認められた皮膜と基材の境界部の黒い層は $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ の生成によるものと考えられる。

4. Cr 拡散浸透処理にともなう皮膜硬さの変化

種々の温度で Cr 拡散浸透処理した溶射皮膜の断面硬さ分布を測定した。一例として処理時間が 28.8 ks の結果を Fig. 11 に示す。比較のため溶射のままの皮膜と Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた皮膜の断面硬さ分布(Fig. 11(a) 中○印)も示している。測定値のばらつきが大きいものの、溶射のままの皮膜では平均硬さがほぼ HV900 で一定である。また Cr 拡散浸透処理と同じ熱履歴(1203 K-28.8 ks)を与えた皮膜の平均硬さもほぼ HV900 で同じ傾向である。一方、Cr 拡散浸透処理した皮膜もまた、表面付近を除いては、平均硬さがほぼ HV900 で一定であり、溶射のままの皮膜と大きな違いはない。

表面近傍での硬さ測定は深さ 10 μm の位置で行っている。図より Cr 拡散浸透処理した皮膜のこの深さでの平均硬さは、

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of sprayed coating surface after chromium diffusion treatment.

Fig. 10 Schematic diagrams of phase distribution in cross section of sprayed coatings after chromium diffusion treatment.

(a) 1073 K for 28.8 ks, (b) 1203 K for 28.8 ks, (c) The same heat treated coating as chromium diffusion at 1203 K for 28.8 ks, (d) 1373 K for 28.8 ks.

Fig. 11 Micro vickers hardness profiles of sprayed coatings before and after chromium diffusion treatment. (a) As sprayed, (b) 1073 K for 28.8 ks, (c) 1203 K for 28.8 ks, (d) 1373 K for 28.8 ks. The mark ○ is the same heat treated coating as chromium diffusion at 1203 K for 28.8 ks.

1073 K で HV1120, 1203 K で HV1230, 1373 K で HV1500 である。前述のように Cr 拡散浸透処理した皮膜表面には Cr₂₃C₆ を主体とする Cr 炭化物層が形成され、その厚さは最大でも 1373 K で約 20 μm であった(1203 K では 10 μm, 1073 K では 5 μm とそれよりもっと薄い)。このため HV1500 (荷重 0.98 N) に対応するビッカース圧痕の対角線長さが 11.1 μm であることを考慮すると、Cr 炭化物層内での測定値は 1373 K 処理の HV1500 だけと考えられる。この値は Cr₂₃C₆ の硬さ (HV1663⁽²¹⁾) に比較的近いことから、Cr 拡散浸透処理によって得られた Cr₂₃C₆ を主体とする Cr 炭化物層は極めて緻密な状態であることが示唆され、これは Fig. 8 の SEM 観察結果ともよく一致する。

一方、処理温度が 1373 K の皮膜では、基材境界部を挟む幅約 100 μm の範囲で、平均硬さがゆるやかに減少し基材の硬さに達している。また、境界部に近い領域での基材の平均硬さ (HV330) は、処理前の基材硬さ (HV250) よりも少し高くなっている。今回 Cr, Ni, Fe 以外の元素の拡散は調べていないが、1373 K では炭化物中に含まれる炭素の拡散も活発になると予想される。このため境界部に近い皮膜側で炭化物密度が減少し硬さの低下につながったものと考えられる。また、前述のように皮膜側から基材への炭素の拡散によって (CrFe)₂₃C₆ なる複炭化物が生成するため、境界部に近い領域で基材硬さが上昇したものと考えられる。

5. 皮膜表面での Cr 炭化物層の形成機構

NH₄Cl を活性剤とする本研究の Cr 拡散処理剤では、611 K⁽²²⁾ 以上に加熱すると、次式に示すように活性剤が分解して HCl ガスを発生し、次いで処理剤中の Cr 粉末粒子と反応して CrCl₂ ガスを生成する。

CrCl₂ ガスから気相中に微細な Cr 粒子が析出し、これが炭化物サーメット皮膜の表面に付着する機構については、次の 3 種類のプロセスが考えられる⁽²³⁾。

(水素還元反応)

ここで M は金属元素を示し、本炭化物サーメット皮膜の場合には Ni と Cr がこれに相当する。Cr は同種金属であるため置換反応は起こらず、Ni も NiCl₂ の蒸気圧が非常に低いため変化しない⁽¹¹⁾。一方、熱解離反応も今回の実験温度条件下ではほとんど解離せず、結局水素還元反応による Cr 析出が最も有力なプロセスであると考えられる。この反応によって気相中に析出した微細な Cr 粒子が炭化物サーメット皮膜上に物理的に付着し、次いでこれが皮膜を構成する Cr 炭化物や γ 相中の成分と反応して Cr₂₃C₆ を主体とする緻密な炭化物層を生成するとともに、皮膜内部へ拡散浸透したものと思われる。しかしながら表面でのこのような緻密な Cr 炭化物層の形成機構については明らかではない。そこで Cr 炭化物層の成長速度を調べることによって、その形成機構を検討することにした。

いま、炭化物サーメット皮膜の表面で形成された Cr 炭化物層の厚さ (d) を処理時間 (t) の平方根に対してプロットすると Fig. 12 に示すとおりである。すなわち処理温度が高いほど、また時間が長くなるほど Cr 炭化物層の厚さは大きくなり、その傾向は処理時間の平方根にほぼ比例している。すなわち Cr 拡散浸透処理によって炭化物サーメット皮膜表面に形成された Cr₂₃C₆ を主体とする緻密な Cr 炭化物層の成長は放物線則に従うことが明らかになった。

次に Fig. 12 の $d-t^{1/2}$ 線の傾きをアレニウスプロットしたところ (Fig. 13)、ひとつの直線上にプロットされることが分かった。この直線の傾きから表面における緻密な Cr 炭化物層の成長のための見かけの活性化エネルギー (Q) を求めたところ、 $Q=113.9 \text{ kJ/mol}$ が得られた。この値はガスタービン用 Ni 基合金に対する Cr 拡散浸透処理時の Q 値⁽²⁴⁾ (約 220 kJ/mol) や Ni-Cr 合金中での Cr の体拡散のための Q 値⁽²⁵⁾ (約 272~290 kJ/mol) に比較するとかなり小さいことが分かった。

ところで、この緻密な Cr 炭化物層が連続して成長を続けるためには、(1) 表面に付着した Cr が Cr 炭化物層内を拡散して溶射皮膜との界面で炭素と結びつき成長するか、(2) 逆に

Fig. 12 Parabolic plots of the thickness of Cr_{23}C_6 layer formed by chromium diffusion treatment.

Fig. 13 Arrhenius plots of parabolic rate constant for growth of the Cr_{23}C_6 layer.

溶射皮膜中の炭素が Cr 炭化物層内を拡散して表面に付着した Cr と結びつき成長する 2 つ機構が考えられる。

いま、 Cr_{23}C_6 中での Cr の拡散の活性化エネルギーについては明らかではないが、一般に遷移金属炭化物中での遷移金属の自己拡散の活性化エネルギーはかなり大きいことが知られており (例えば TiC 中の Ti では $620 \sim 740 \text{ kJ/mol}^{(26)}$)、(1) の機構は考えにくい。一方、遷移金属炭化物中を炭素が格子間機構によって拡散する場合には、拡散の活性化エネルギーはかなり小さいことが知られている (例えば Nb_2C 中の炭素では $167 \text{ kJ/mol}^{(27)}$)。 Cr_{23}C_6 中の炭素の格子間拡散の活性化エネルギーについては明らかではないが、本実験から得られた見かけ活性化エネルギーがかなり小さい値であることから、緻密な Cr 炭化物層の成長は炭化物層 (Cr_{23}C_6) 中の炭素の格子間拡散によって律速されており、(2) の成長機構である可能性が示唆される。

IV. 結 言

大気プラズマ溶射法によって形成した $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ サーメット皮膜に対して $1073 \sim 1373 \text{ K}$ の温度で Cr 拡散浸透処理

を行い、溶射皮膜の組織と硬さの変化を調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 溶射皮膜の表面には Cr_2C をわずかに含む Cr_{23}C_6 を主体とした高硬度 (約 HV1500) で緻密な Cr 炭化物層が形成された。それより内部では γ 相、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 が存在し、その平均硬さは約 HV900 で Cr 拡散浸透処理によってほとんど変化しなかった。また、皮膜と基材との境界部付近では $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ を含む拡散層が形成された。

(2) この緻密な Cr 炭化物層の厚さは処理温度が高いほど、また処理時間が長いほど大きくなり、 1203 K 以上のとき溶射皮膜表面全体を覆うことが明らかになった。また、この Cr 炭化物層の成長速度は放物線則にしたがい、その成長のための見かけの活性化エネルギーは 113.9 kJ/mol であった。

(3) 以上のことから、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ サーメット皮膜に対する 1203 K 以上での Cr 拡散浸透処理は、皮膜表面の緻密化による腐食性ガス成分等の侵入遮断効果と溶射皮膜と基材間の密着性改善効果が期待できる。

文 献

- (1) 例えば工藤唯輔：表面技術，41(1990)，1117.
- (2) 岩崎好孝：高温学会誌，16(1990)，273.
- (3) J. M. Frein and R. C. Tucker: Iron and Steel Eng., 53(1976), 33.
- (4) K. Tani and H. Nakahira: J. Thermal Spray Technol., 1(1992), 333.
- (5) H. Nakahira, Y. Harada and K. Tani: Proc. 3rd NTSC, (1992), 581.
- (6) 中平 宏，原田良夫，谷 和美，小林圭文：日本金属学会会報，31(1992)，446.
- (7) 笠井 総，佐藤裕二，柳沢章博，市原 晃，大西 廣：川崎製鉄技報，19(1987)，64.
- (8) 外崎千代司：溶接技術，36(1988)，75.
- (9) Y. Hukuda, H. Yamasaki, M. Kumonn and K. Kawamura: Proc. ATTAC '88, (1988), 49.
- (10) M. L. Tharpe and R. H. Unger: Proc. 11th ITSC, (1986), 3.
- (11) 原田良夫，根来正明，大前 寛：金属表面技術，22(1971)，12.
- (12) 原田良夫：防食技術，31(1982)，281.
- (13) 伊藤義康，斎藤正弘，原田良夫，竹内純一：材料，44(1995)，1361.
- (14) 伊藤義康，田村雅貴，原田良夫，竹内純一：材料，45(1996)，218.
- (15) 蓮井 淳：溶射工学，産報出版，(1996)，101.
- (16) 上田重朋：ドライコーティング，槇書店，(1989)，142.
- (17) 例えば岡根 功：まてりあ，33(1994)，268.
- (18) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 542.
- (19) W. B. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metal, Pergamon Press, London, (1958), 553.
- (20) 成田貴一：日本金属学会会報，8(1969)，49.
- (21) Г. Б. Самсонов：高融点化合物便覧(改訂第2版)，日ソ通信社，(1978)，304.
- (22) 例えば理化学辞典(第4版)，岩波書店，(1995)，150.
- (23) 例えば J. Nicholls: Murex Rev., 1(1958)，501.
- (24) 原田良夫，根来正明：金属表面技術，24(1973)，207.
- (25) 門間改三，須藤 一，及川 洪：日本金属学会誌，28(1964)，188.
- (26) Г. Б. Самсонов：高融点化合物便覧(改訂第2版)，日ソ通信社，(1978)，231.
- (27) 藤川良道，孫 鳳根，三宅正宣，佐野忠男：日本金属学会誌，34(1970)，1259.