溶射被膜の加圧焼結法に関する研究*

北原 繁** 岡根 功** 蓮井 淳***

Study on Press-sintering of Sprayed Coating*

Shigeru Kitahara**, Isao Okane**, Atsushi Hasui***

Abstract

The press-sintering process of the sprayed coating to improve the denseness and the bonding of the deposited coating has been developed. This new process is superior to the conventional fusing process in which the structural change and the thermal strain of the substrate take place during the treatment. Then, the press-sintering process is applied to a Nickel base self-fluxing alloy coating deposited by oxy-acetylene flame spraying process. Some properties of the press-sintered coating are also investigated.

In conclusion, it is clear that the coating, sintered under suitable pressing, has almost the same denseness and bonding as the fused coating, and a higher wear resistance than the fused one.

1. 緒 言

溶射法は、金属、セラミックおよびサーメット等の材料が溶射材として使用でき、また、種々の材質および形状を有する素材に適用できるなど実用上多くの利点を有しているため、近年、金属材料の表面処理法の一つとして、有効に用いられ、その用途は、ますます、広範になりつつある。しかし、溶射被膜は、溶射材の溶融あるいはそれに近い状態の粒子、または、粉末を素材表面に積層して形成するものであるから、そこには多くの気孔が内在して緻密さに欠け、かつ、積層粒子相互間の結合強さおよび被膜と素材との密着強さがかなり低いという欠点を有している。これを解決する方法として、Ni 基自溶性合金被膜に対して再溶融処理¹⁾が適用され、また、焼結法²⁾などが考えられている。しかし、前者の方法では、溶射材の溶融点以上の加熱、後者では、被膜および素材全体の長時間加熱を必要とする。したがって、これらの方法では素材の材質が変化し、熱ひずみが発生するなど素材の種類によっては、かなり悪影響をおよぼして不適切であること、処理操作が短時間で行えないことなどの難点を有するため、溶射被膜の適用範囲が限定されているのが現状である。

加圧焼結法は、これらの欠点を解消するために考案したもので、溶射被膜を所定の温度で加熱しつつ加圧し、被膜を溶融せずに、しかも、短時間にその緻密化、粒子

間の結合強さならびに素材との密着強さなどの向上を計るものである。

本報告は、耐食・耐摩耗性合金として実用されている Ni 基自溶性合金のガス溶射被膜に加圧焼結法を適用し、それによって得られた加圧焼結被膜の諸性質を検討したものである。

2. 供試材および実験方法

Table 1 に示す組成を有する Ni 基 Cr-Si-B 系自溶性合金の粉末（溶融点：1,032°C、粒度：200~325 メッシュ）を直径 35 mm の S25C 素材端面に、Table 2 に示す条件によって酸素-アセチレン炎溶射し、厚さ 0.6~1.0 mm の被膜を作成する、この試験片を Fig. 1 に示すように、加圧した状態で、直接通電方式によって溶射被膜付近を局部的に加熱し、被膜が所期の温度に到達した

Table 1 Chemical composition of sprayed material.

(%)					
Ni	Cr	Si	B	C	Fe, etc.
73.4	14.0	4.0	3.0	0.9	4.7

Table 2 Spraying condition.

Operating gas	C ₂ H ₂ : 9.5l/min
	O ₂ : 12.5l/min
Spraying distance	150~200 mm
Coating thickness	0.6~1.0 mm

*原稿受付 昭和47年3月1日 (44年度春季全国大会にて発表)

**正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metals

***正 員 慶応大学 Member, Keio University.

Fig. 1 Schematic diagram of press-sintering process.

後, ただちに, 放冷して加圧焼結被膜を作成する. 本実験では, 900°C までの加熱に約 1.5 min, 900°C から 200°C までの冷却に約 2 min. 要した.

3. 加圧焼結被膜の諸性質

3. 1. 緻密性および密着性

Photo. 1 は, 溶射のままの被膜, 加圧力 2.95 kg/mm^2 で 600°C , 700°C , 800°C , 900°C に加熱して作成した加圧焼結被膜および加圧せずに真空中で $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ hr}$ 加熱した焼結被膜の断面および素材との境界部の組織を示したものである.

加圧焼結された被膜の緻密性は, 溶射のままのそれに比して向上しているのが写真より明らかに認められる. この緻密化は, 加熱温度の上昇にしたがって顕著になり, とくに, 900°C 加熱では気孔および粒子相互間の境界はほとんど消滅している (Photo. 1-e). これに対して, 900°C での真空焼結被膜では, 積層粒子間に気孔が残存し, また, 粒子の変形も認められない (Photo. 1-f). したがって, 加圧焼結における加圧は被膜の緻密化と均質化に有効であることを示している. なお, いずれの場合も加熱による被膜の再溶融は認められない.

溶射被膜と素材との境界は, 加熱温度 600°C では主

として機械的に密着していると見られるが, 700°C 以上の加熱温度では被膜と素材境界部に拡散層³⁾が認められる. また, この拡散は, 加圧焼結被膜の場合, 真空焼結被膜の場合より顕著であり, 加圧によって被膜と素材との密着性の向上が期待されることを示している. 本実験での加圧力範囲, すなわち, $2.95 \sim 5.89\text{ kg/mm}^2$ では被膜内の積層状態および被膜と素材との密着状態に対する加圧力の効果は顕著ではない. なお, 本実験では加圧装置の機構上, 2.95 kg/mm^2 以下の加圧力の効果は検討できなかった. また, 5.89 kg/mm^2 以上の加圧力では, とえ, 被膜の緻密化および密着性に大きな効果があっても, 素材に変形を与えるなどのため本実験条件としては不適切であると考えられる.

Photo. 2 は, 加圧力 4.91 kg/mm^2 , 加熱温度 700°C および 900°C での加圧焼結被膜と溶射後, 酸素-アセチレン炎によって $1,100^{\circ}\text{C}$ で再溶融処理した被膜断面の組織を高倍率 ($\times 1,000$) で比較したものである.

再溶融被膜は, 積層粒子が相互に融合して介在物や気孔は消失し, さらに, 被膜の再溶融によって生成される相, すなわち, Cr ホウ化物, Cr 炭化物および多量の Si と少量の Cr, Fe を固溶する Ni 基マトリックスから成る組織^{4,5)}が観察される. また, 素材との密着性も良好であることが認められる (Photo. 2-c). これに対して, 加圧焼結被膜では, 加熱温度 900°C の場合, 積層粒子相互間の境界がほとんど消滅して微細な析出物が一様に分散した組織となり, 素材との境界にはかなり顕著な拡散層が生起して, 被膜の緻密性および素材への密着性とも良好であることが認められる (Photo. 2-b). 一方, 700°C 加熱の場合には, 積層粒子間の境界の消滅がじゅうぶんではなく, かつ, 素材との境界における拡散層も 900°C 加熱の場合ほど顕著ではない (Photo. 2-a).

(a) As-sprayed

(b) $P=2.95\text{ kg/mm}^2$, $T=600^{\circ}\text{C}$

(c) $P=2.95 \text{ kg/mm}^2$, $T=700^\circ\text{C}$ (d) $P=2.95 \text{ kg/mm}^2$, $T=800^\circ\text{C}$ (e) $P=2.95 \text{ kg/mm}^2$, $T=900^\circ\text{C}$ (f) $P=0$, $T=900^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ hr}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$)

Photo. 1 Microstructures of cross section of press-sintered coating and coating-substrate boundary. ($\times 400 \times 4/5$) (Etchant: HNO_3 : $\text{HCl}=1:5$, 2% Nital)

(a) $P=4.91 \text{ kg/mm}^2$, $T=700^\circ\text{C}$

(b) $P=4.91 \text{ kg/mm}^2$, $T=900^\circ\text{C}$ (c) Fused coating ($T=1,100^\circ\text{C}$)(Etchant: MURAKAMI reagent, $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:5$)

(Etchant: 2% Nital)

Photo. 2 Microstructures of cross section of press-sintered and fused coating. ($\times 1,000$) **Fig. 2** Effect of heating temperature on density of press-sintered coating. **Fig. 3** Effect of pressure on density of press-sintered coating.

加圧焼結被膜の緻密性に対する処理条件の効果を検討するため、種々の条件で加圧焼結した溶射被膜を素材より分離し、浮力法⁶⁾によって被膜の密度を測定した。Fig. 2 は、加圧力 2.95 kg/mm^2 での加熱温度の密度変化に対する効果を、また、Fig. 3 は、加熱温度 700°C お

よび 900°C での加圧力の密度変化に対する効果を、それぞれ、示したものである。なお、それぞれの図中には、比較のために溶射のままの被膜および溶射後再溶融処理した被膜の密度を示してある。この中、再溶融被膜の密度は、前掲の組織写真 (Photo. 2-C) から明らかなよう

に、積層粒子が相互に融合しているの、被膜が一体化した場合を示しているものと見做して差支えない。

加圧焼結被膜の密度向上に対する加熱温度の効果は、Fig. 2 から明らかなように、700°C 以上で顕著になり、とくに、900°C では再溶融被膜に近い密度が得られている。これに対し、本実験における加圧力の範囲内では、加圧力を変化させても加熱温度の場合ほど被膜の密度を変化させないことが Fig. 3 より明らかである。しかし、加熱温度 900°C の場合は、加圧力 2.95 kg/mm² において 7.93 g/cm³ が得られ、加圧力を作用させない焼結被膜の 7.40 g/cm³ に比べて密度は格段に向上している。一方、700°C 加熱、2.95 kg/mm² の加圧ではこの効果は見られない。

以上の結果より、溶射被膜の緻密性を向上させるには、加熱下で加圧して積層粒子を変形させ、それらの間隔を接近させ、固相接合を促進させることによって一体化することが有効であることが明らかとなった。

3. 2. 結合性

Table 3 は、2.95 kg/mm²、900°C の加圧焼結条件下で処理した被膜および溶射のままの被膜について引張試験を行ない、結合性を比較したものである。加圧焼結被膜の引張強さは、溶射のままの被膜のそれに比べて約60倍高くなっている。また、破断状態は表中の付図で明らかなように、溶射のままの被膜では積層粒子相互間で分離破壊が生じているのに対し、加圧焼結被膜では粒子自体内でも破断している。さらに、加圧焼結被膜では、付図 (b)、(c) に示す破断箇所とそれに対応する引張強さで明らかなように、被膜内および被膜と素材との境界部近

傍での破断強さは同程度である。このことから、加圧焼結被膜では、上述の条件下で溶射被膜構成粒子相互間の接合がきわめて良好に行なわれているといえる。

3. 3. か た さ

Fig. 4 は、加圧焼結被膜のかたさ (ピッカース、200 g 荷重) を測定した結果である。図中には、比較のため、溶射のままの被膜ならびに900°C での真空焼結被膜のかたさおよび再溶融処理した被膜のかたさの範囲を示してある。また、図中の写真に示すように、かたさの測定位置は、析出の見られる粒子 (A)、析出の見られない粒子 (B) および粒子間の境界 (C) の3箇所である。

その結果、加圧焼結被膜においては、加熱温度 800°C で最も硬化していることが判った。また、かたさのばらつきの中は、加熱温度の増加にしたがって小さくなり、とくに、900°C での加圧焼結処理によって最小となり、被膜が最も均質化していることが判る。さらに、900°C で真空焼結した被膜の場合と比較しても、かたさのばらつきは小さくなっている。なお、いずれの場合も、一般に、加圧焼結被膜のかたさは再溶融被膜のそれよりも向上していることが本実験において判明した。

3. 4. 耐摩耗性

Fig. 5 は、表面をバフ研摩した加圧焼結被膜および他の方法で処理した被膜の摩耗試験結果を示したものである。比摩耗量は、大越式迅速摩耗試験機を使用し、直径 30 mm、厚さ 3 mm の標準回転円板 (超硬 WC) によって、摩擦速度 0.099 m/sec、摩擦距離 50 m、摩擦面の最終荷重 9.70 kg の乾燥すべり条件で求めた。なお、比較のために同じ条件で測定した SKS-2 鋼 (ロックウェル

Table 3 Result of tensile test.

Specimen	Tensile strength	Ruptured region
As-sprayed coating	0.49 kg/mm ²	Particle boundary (a)
Press-sintered coating (P=2.95 kg/mm ² , T=900°C)	30.9 kg/mm ²	Coating-substrate boundary (b)
Press-sintered coating (P=2.95 kg/mm ² , T=900°C)	30.0 kg/mm ²	Within coating (c)

(a) As-sprayed

(b) P=2.95 kg/mm², T=900°C

(c) P=2.95 kg/mm², T=900°C
(×400×4/5)

Fig. 4 Vickers hardness of coating.

Specimen	Specific wear (mm ² Kg) · 10 ⁻³								
(Heating temperature × Pressure)	2	4	6	8	10	12	180	182	184
As-sprayed coating									
Vacuum-sintered coating (900°C × 0)									
Press-sintered coating (800°C × 2.95kg/mm ²)									
Press-sintered coating (900°C × 2.95kg/mm ²)									
Fused coating (1,100°C × 0)									
SKS-2 tool steel									

Fig. 5 Result of wear test.

かたさ63C)の比摩耗量を併記してある。

この結果、加圧焼結被膜および真空焼結被膜の比摩耗量は、再溶融被膜およびSKS-2鋼に比べて小さく、前二者の被膜の耐摩耗性は後二者のそれらより優れていることが判った。また、加熱温度900°Cの場合、加圧焼結被膜の比摩耗量は真空焼結被膜のそれに比べて小さく、前述の緻密性での結果と同様に耐摩耗性に対しても加圧の有効性が認められる。さらに、加圧焼結被膜では、加熱温度900°Cにおける比摩耗量は800°Cにおけるそれより小さく、同じ加圧力下では耐摩耗性に対する加熱温度の効果は大きい。なお、溶射のままの被膜の比摩耗量が非常に大きいのは、被膜相互間の結合力が小さく、試験中に積層粒子が離脱するためと考えられる。以上の結果より、加圧焼結法は被膜の耐摩耗性向上に著しい効果をもたらすことが判明した。

4. 結 言

溶射被膜の緻密化および結合力強化方法として考案した加圧焼結法を、Ni基自溶性合金の酸素-アセチレン炎溶射被膜に適用し、得られた被膜の諸性質を検討した。この結果、適切な条件で加圧焼結し被膜は、再溶融被膜と同程度の緻密性と結合性およびより高い耐摩耗性を有することが判明した。したがって、短時間で処理可能な本法の活用によって、溶射被膜の適用範囲が拡大するものと考えられる。

終りに、本実験遂行に際し熱心に協力された金属材料技術研究所溶接冶金研究室大寿美幸司技官ならびに日本鋼管株式会社八尋喜嗣氏(実験当時慶応義塾大学大学院生)に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 蓮井: “溶射工学”, 養賢堂(昭44) 66
- 2) 蓮井, 北原, 萩原: “プラズマジェットによる超合金(Ni基合金)の溶射について” 金材技研報告, 9-2(1966), 167
- 3) 同上, 9-2(1966), 174
- 4) 豊田, 臼杵, 岩永, 庄司: “Ni基自溶性合金「サーフェロイS-6M」溶着層の組織・硬度におよぼす再溶融条件の影響”, 日本溶射協会誌, 6-1(1969), 283
- 5) 嶋谷, 豊田, 遠藤: “Ni-Cr-B-Si系自溶性表面硬化合金サーフェロイの組織成分について”, 日本溶射協会誌, 7-3(1970), 412
- 6) 蓮井, 北原: 東: “プラズマジェットによるZrO₂溶射について” 金材技研報告, 8-1(1965), 66