Ni 基自溶合金溶射皮膜のプラズマ浸炭

金 山 信 幸*, 堀 江 讓*

Plasma-Carburizing of Thermal Sprayed Ni-Base Self-Fluxing Alloy Coatings

Nobuyuki KANAYAMA* and Yuzuru HORIE*

In order to improve the abrasion resistance of thermal sprayed Ni-base self-fluxing alloy coatings, plasma-carburizing was carried out in the temperature range of the fusing treatment. The following results were obtained.

- 1) As a result of the fusing treatment, the pores observed in the as-sprayed coatings almost entirely disappeared and fine, uniform coatings were obtained.
- 2) The results of X-ray diffraction and EPMA analysis indicated that the carbide produced near the surface of the coatings by plasma-carburizing was Cr_3C_2 containing small amounts of Mo and Fe.
- 3) In abrasion wheel wear tests, the plasma-carburized coatings showed excellent abrasion resistance, almost equal to that of Cr_3C_2 coatings formed by high velocity flame spraying.

Key Words: Surface Hardening, Carburizing, Glow Discharge, Self-fluxing Alloy, Thermal Sprayed Coatings

1. 緒 言

自溶合金溶射皮膜は、耐摩耗性、耐熱性および耐食性に優れることから、鉄鋼、電力関連のプラントなどの機械部品に数多く使用されてきた^{1), 2)}。しかし、溶射後に行う燃焼炎トーチを用いた再溶融処理作業に熟練を要することから、皮膜の品質には問題が生じやすい。このため、再溶融処理皮膜の組織制御を目的とした電気炉による再溶融処理法や、再溶融処理条件が皮膜組織におよぼす影響などに関する検討^{3)~5)}がなされてきた。

著者らは、プラズマ浸炭を利用した各種溶射皮膜の硬質化に関する研究^{6), 7)}を行ってきたが、Ni 基自溶合金溶射皮膜の再溶融処理温度とされる約1300K前後の温度でプラズマ浸炭が可能な点に着目し、Ni 基自溶合金溶射皮膜を、再溶融処理温度でプラズマ浸炭することにより、再溶融処理作業の安定化と皮膜の硬質化を試みた。本研究では、プラズマ浸炭により皮膜表層に形成された化合物の同定と、皮膜の耐摩耗性の評価を行った。

2. 実験方法

供試材は、粉末式フレーム溶射ガン(機)メテコ 5 MP-II)を使用し、SUS 304 基材(30mm×50mm, 厚さ 5 mm)の表面に約400~500 μm の厚さの Ni 基自溶合金溶射皮膜を被覆したものを用いた。溶射条件は、 C_2H_2 と O_2 の流量をそれぞれ $2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, $4.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, 溶射距離は200mm, 1 パス当たりの皮膜厚さは50

Table 1 Chemical composition of thermal spraying powders (wt%).

Ni	Cr	Si	C	Fe	Mo	Cu
66.1	16.6	4.0	0.43	2.6	2.8	5.1

~60 μm とした。溶射粉末は、MSFNi 4 (JIS-H 8303) 相当の、粒径45~105 μm の市販品を用い、その化学組成を、表 1 に示す。供試材は、前処理としてアセトンを用いた超音波洗浄を行った。

まず、本研究に用いた Ni 基自溶合金溶射皮膜の溶融温度を確認するため、高温顕微鏡(日本光学(株)製 Model QM)を使用して真空中での再溶融実験を行い、溶射皮膜の再溶融過程を観察するとともに、プラズマ浸炭処理温度の設定を行った。再溶融実験に用いた試料は、表面をバフ研磨仕上げした後、 $6.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空雰囲気中で加熱した。加熱は、室温から1170Kまで1.2ks 間で昇温した後、引続き1.3K/s の速度で1350Kまで昇温した。

プラズマ浸炭処理は、既報⁸⁾と同じく小型工業炉(日本電子工業(株)製 PMF 320)を用いた。その処理工程と条件を図 1 に示す。試料は、真空排気した炉内で所定

Fig. 1 Treatment program of plasma-carburizing process.

* 島根県立工業技術センター (〒699-01 島根県八束郡東出雲町出雲郷219)

Inst. of Ind. Sci. & Tech., Shimane Pref. (219, Adakae, Higashiizumo-cho, Yatuka-gun, Shimane 699-01)

の温度まで昇温して1.8ks間の再溶融処理を行った後、50vol%Ar-H₂混合ガスを用いて1.8ks間スパッタリングし、試料表面を清浄化した。次に、反応ガスとしてC₃H₈とH₂を、それぞれ $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で炉内に導入し、7.2ks間プラズマ浸炭した。処理温度は、再溶融実験の結果から1250Kと1300Kとした。なお一部の試料では、炉中での再溶融処理による皮膜組織の変化を確認するため、1.8ks間の再溶融処理を行った後、そのまま真空排気した炉内で冷却した。

処理後、X線回折試験により試料表面に形成された化合物を同定した。測定には、Cu管球とモノクロメータを用い、管電圧30kV、管電流40mAの条件で行った。次に、マイクロカットにより切り出した試料断面を研磨した後、光学顕微鏡による組織観察、微小硬さ計によるピッカース硬さ測定（試験荷重 $2.45 \times 10^{-1} \text{ N}$ ）およびEPMAによる元素分析を行った。また、往復運動摩擦試験機（JIS H 8503）を用いて、皮膜の耐摩擦試験を行った。本試験法は、研磨紙を接着した摩擦輪と試料との間に荷重をかけながら往復運動摩擦を行うものであるが、研磨紙の粒度は#320(CC)とし、試験荷重29.4Nで行った。

3. 結果および考察

3.1 再溶融過程の高温顕微鏡観察

図2に、真空中での加熱により生じた、皮膜表面の光学顕微鏡組織の変化を示す。溶射したままの皮膜表面を研磨すると、図2(a)に示したように、溶射粒子の間には大きな空隙が観察された。真空中での加熱による皮膜の表面形態の変化は、試料温度1210Kより観察された。図2(b)に示したように、溶射粒子の境界に沿った溝と、表面での微小な凹凸が形成された。このような皮膜表面

Fig. 2 Surface morphologies of sprayed coatings, (a) as-sprayed and heated up to (b) 1230, (c) 1300 and (d) 1330K for fusing treatment.

の形態の変化は、溶射粒子の組織変化や成分元素の蒸発によるものと考えられるが、確認していない。図2(c)に示したように、試料温度1250Kより皮膜は部分的に溶融した。さらに昇温すると図2(d)に示したように、試料温度1320Kより皮膜表面は平滑となり、溶射粒子間に形成されていた空隙は消失し、小さな気孔として残存するのが観察された。このように、皮膜表面の形態観察の結果から、皮膜は1250Kより固液共存状態となることが確認された。

自溶合金溶射皮膜の再溶融処理においては、皮膜が再溶融した状態で長時間保持し過ぎると、皮膜と基材との反応により合金相が層状に形成され、皮膜の硬さが低下するとされている²⁾。特に、炉中での再溶融処理は、燃焼炎トーチを用いた処理と比較すると、加熱が長時間となり、合金層の幅が大きくなるとされている⁴⁾。そこで、皮膜を少なくとも固液共存する半溶融状態とすれば、皮膜と基材との冶金的な結合による密着力の強化や、空隙の消失による皮膜の緻密化など、再溶融処理の効果が期待できるものと考えた。本研究では、高温顕微鏡による再溶融実験の結果を考慮し、1250Kと1300Kの温度でプラズマ浸炭を試みた。

3.2 炉中での再溶融処理による皮膜組織および生成物

溶射したままの皮膜を炉中で再溶融処理し、皮膜中に形成された化合物の同定と、皮膜組織の変化を調べた。図3に、再溶融処理によるX線回折パターンの変化を示す。溶射したままの皮膜では、図3(a)に示すようにNiのピークが確認されるものの、他の回折線は強度が弱く同定できなかった。再溶融処理後の皮膜では、図3(b),

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of sprayed coatings, (a) as-sprayed and furnace fused at (b) 1250 and (c) 1300K for 1.8ks.

Fig. 4 Optical microstructures of the cross section of sprayed coatings, (a) as-sprayed and furnace fused at (b) 1250 and (c) 1300K for 1.8ks.

(c)に示すようにNiのピークとともにCrB(JCPDS 9-361)のピークが確認された。

図4に、再溶融処理による皮膜断面の光学顕微鏡組織の変化を示す。いずれの試料も試料断面を切り出した後研磨し、村上試薬による腐食を行った。溶射したままの皮膜は、図4(a)に示すように、偏平な溶融粒子と丸い未溶融粒子とが堆積し、典型的な溶射皮膜の構造を示した。未溶融粒子は、いずれの粒子もほぼ均一に腐食され、粒子内には一様に分布した微細な析出物が観察された。溶融粒子においても、未溶融粒子と同じように腐食により析出物の分布が確認されたが、一部の粒子ではほとんど腐食されることがなく、光学顕微鏡組織的には析出物が確認できないものもあった。また、皮膜中に形成された空隙は、特に粒子の境界に沿って大きなものが観察された。

再溶融処理後の皮膜では、図4(b), (c)に示すように、皮膜中の空隙は消失し、微細な析出物が分散した密な皮膜となった。X線回折試験によりCrBの生成が確認されていることから、この析出物はCrBと推定される。Ni基自溶合金溶射皮膜の組織については定性的な分析結果しか報告^{1), 4), 9), 10)}されていないが、Niを主成分とした基地に微細なCrの硼化物や炭化物が分散したものとされている¹¹⁾。また、嶋谷等¹²⁾によると、Ni-Cr-B-Si系自溶性合金(Surfalloy Na6)の鋳造試料の電解抽出残渣をX線回折試験した結果、CrB, Cr_3C_2 およびFeCrの析出が確認されている。本実験においても、再溶融処理後の皮膜ではCrBの形成が確認されたが、皮膜中の析出物についてはより詳細な検討が必要と考えられる。

3.3 プラズマ浸炭による皮膜組織および生成物

プラズマ浸炭後の皮膜のX線回折試験を行い、表面に生成した化合物を同定した。図5のX線回折パターンに見られるように、どちらの処理温度においてもJCPDS (35-0808)の値にほぼ一致した Cr_3C_2 のピークが観察さ

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of sprayed coatings, plasma-carburized at (a) 1300 and (b) 1250K for 7.2ks.

れ、プラズマ浸炭による Cr_3C_2 の形成が確認された。また、1250Kで処理した皮膜では、 Ni_3B の形成も確認された。

図6に、浸炭処理温度による皮膜断面の光学顕微鏡組織の変化を示す。いずれの試料も村上試薬による腐食を行った。プラズマ浸炭後の皮膜の組織は、処理温度により顕著な違いを示した。1250Kで処理した試料では、図6(a)に示したように、溶射皮膜特有の溶射粒子が堆積した形態を残しているものの、皮膜中の大きな空隙は消失して密な皮膜が形成された。皮膜表面には20~30 μm の深さまで、X線回折試験で確認された Cr_3C_2 と思われる析出物が観察された。皮膜の内部は、炉中で再溶融した皮膜と同じようにCrBなどと思われる微細な析出物が分布した組織であり、燃焼炎トーチにより再溶融処理した皮膜の組織にほぼ近い形態を示した。また、

Fig. 6 Optical microstructures of the cross section of sprayed coatings, plasma-carburized at (a) 1250 and (b) 1300K for 7.2ks.

皮膜と基材の境界部では、化合物の分布が著しく少ない層が約50 μm の厚さで形成された。これは、溶射皮膜と基材との反応によって形成された合金相と考えられる。燃焼炎トーチを用いた再溶融処理においても15 μm 程度の厚さの合金層が形成されるが²⁾、炉中での再溶融・プラズマ浸炭処理では加熱時間が長くなることから、このように厚い合金相が形成されたものと考えられる。

1300Kで処理した場合は図6(b)に示したように、溶射皮膜特有の溶射粒子が堆積した組織は観察されず、皮膜の基底は凝固組織となった。皮膜の表面には、約100 μm の深さまで浸炭反応によって形成された Cr_3C_2 と思われる析出物が観察された。この層の下には、角状や棒状の粗大な析出物が分布した組織が、約300 μm の深さまで観察された。さらにこの組織の下には、微細な析出物が帯状に分布した組織が観察され、その付近には角状の粗大な結晶も観察された。この粗大な結晶は腐食されやすく、図6(b)では黒く観察される。また、この帯状の層と基材の間には、溶射皮膜と基材との反応によって形成されたと思われる合金相が層状に観察された。

このように、プラズマ浸炭後の皮膜表面には、どちらの処理温度でも新たな相が形成され、皮膜内部の組織は処理温度により異なるものの、溶射したままの皮膜の内部に観察された空隙は消失し、いずれも密な皮膜となった。

3. 4 皮膜の元素分析による生成相の検討
プラズマ浸炭により溶射皮膜表層に形成された相を検討するため、EPMAによる元素分析を行った。
皮膜表面付近の断面の光学顕微鏡組織と、EPMAによる定量分析結果を、図7に示す。定量分析値は、組織写真中に番号を付けて分類した相ごとの平均値を原子濃度で示した。
1250Kで処理した皮膜の表層部をより詳細に観察すると、図7(a)に示したように、形状や大きさの異なる3

Fig. 7 Optical microstructures of cross section around the surface and quantitative analysis values by EPMA of sprayed coatings, plasma-carburized at (a) 1250 and (b) 1300K for 7.2ks.

種類の析出物(①～③)が確認された。皮膜の最表層に形成された化合物①は、図6(a)に示した光学顕微鏡組織でも観察されたように、皮膜表面から20～30 μm の深さの領域に分布したが、Crを主成分として1.5at%のMoと0.1at%のFeを含む炭化物と推定された。X線回折試験で確認された Cr_3C_2 のピークは、この最表層に形成された炭化物に起因するものと考えられることから、この炭化物はMoとFeがCrの一部に置換固溶した Cr_3C_2 と同定した。この Cr_3C_2 が分布する領域の下には、約10～20 μm の長さの角状や棒状の析出物②が形成されたが、Crを主成分としてNi、MoおよびFeを含む炭化物と推定された。さらに、1～5 μm の大きさの微細な析出物③が連なって形成されたが、Ni、Cr、SiおよびMoを主成分としてFeとCuを含む炭化物と推定された。また、表層部の基底④は、Niを主成分としてCr、FeおよびCuを含む硼化物と推定された。X線回折試験で Ni_3B のピークが確認されたことから、Cr、FeおよびCuを含む Ni_3B と同定した。なお、皮膜の内部は、図6(a)に示したように微細な析出物が分散した組織のため、定性的な分析しか行えなかったが、Si、FeおよびCuを含むNi固溶体と思われる基底と、Moを含むCrの硼化物の生成が示唆された。

1300Kで処理した皮膜の表層部には、図7(b)に示したように、2種類の析出物(①、②)が形成された。表面から約100 μm の深さの領域に形成された析出物①は、Crを主成分として、2.2at%のMoと0.4at%のFe

を含む炭化物と推定された。また、X線回折試験で Cr_3C_2 にほぼ一致したピークが確認されたことから、MoとFeを固溶した Cr_3C_2 と同定した。この Cr_3C_2 が分布する領域の下には、角状や棒状の粗大な析出物②が形成された。この析出物は、Crを主成分として13.6at%のFe、5.5at%のNiおよび1.5at%のMoを含む炭化物と推定された。また、皮膜の基底組織は、光学顕微鏡的には2相と思われたが、EPMA分析では3相であることを示唆していた。Fe、Si、CuおよびCrを含むNi固溶体③、Fe、CrおよびCuを含むNi硼化物④およびNiを主成分としてSi、Fe、CuおよびCrを含む化合物⑤である。なお、図6(b)で観察された、皮膜と基材との境界近くに帯状に形成された微細な析出物と、その近辺に分布した粗大な角状の析出物は、いずれも数at%のMoを含むCrの硼化物と推定された。

このように、プラズマ浸炭後の皮膜表面には、少量のMoとFeを含む Cr_3C_2 の形成が確認された。本研究では、炭化物形成過程の組織変化については確認しておらず、また硼化物や炭化物生成に関する熱力学データが不十分であることから、炭化物形成機構の詳細については明らかではない。

3.5 皮膜の耐摩耗性の評価

プラズマ浸炭により皮膜表層に形成された Cr_3C_2 と基底の硬さを、微小硬さ計により測定した。

皮膜の最表層に形成された少量のMoとFeを含む Cr_3C_2 の硬さは、1250Kで処理した皮膜では約Hv 1800であったが、1300Kで処理した皮膜では約Hv 1700であった。一方、1250Kで処理した皮膜の表層部にNi硼化物と推定された基底の硬さはHv 1200であった。また、1300Kで処理した皮膜最表層の基底で、Ni固溶体およびNi硼化物と推定されたものは、それぞれHv 470とHv 1200の硬さであった。

このように、プラズマ浸炭処理した皮膜の表層には硬質の Cr_3C_2 やNi硼化物が形成されたことから、耐摩耗性の向上が予想された。そこで、往復運動摩耗試験を行い、皮膜表層の耐摩耗性を調べた。比較のため、本研究に使用した溶射したままの皮膜、およびこれを燃焼炎トーチにより再溶融処理した試料も試験した。再溶融処理後の皮膜組織は、Ni固溶体からなる基底に微細なCr硼化物が分散したもので、一部Cr炭化物も観察された。マクロ組織の形態としては、図4(c)に示した1300Kの炉中で再溶融処理した皮膜の組織に近いものであった。基底の硬さはHv 800であったが、Crの硼化物や炭化物の硬さはその形状が小さいため測定できなかった。

試験結果を、往復回数と摩耗減量との関係として図8に示す。いずれの皮膜も、往復回数に比例して摩耗減量は増加した。溶射したままの皮膜における1往復当たりの摩耗減量は $6.7 \times 10^{-2} \text{ mg}$ であったが、燃焼炎トーチ

Fig. 8 Effect of plasma-carburizing treatment on the abrasion resistance of sprayed coatings.

により再溶融処理した皮膜では $4.6 \times 10^{-2} \text{ mg}$ となり、再溶融処理による耐摩耗性の向上が認められた。プラズマ浸炭した皮膜では、摩耗量はさらに減少した。1250Kと1300Kで処理した皮膜の1往復当たりの摩耗減量は、それぞれ $3.3 \times 10^{-2} \text{ mg}$ 、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mg}$ となり、高速フレイム溶射法により作製した炭化クロム系サーメット溶射皮膜 [Cr_3C_2 -20%(Ni-20%Cr)] の摩耗減量⁶⁾ とほぼ同等な値を示した。なお、1300Kで処理した皮膜の摩耗減量は、往復回数400回までは1250Kで処理した皮膜とほぼ同じ値となった。これは、図7(b)で観察された皮膜最表面に沿って薄く形成された Cr_3C_2 が欠落したものと考えられる。また、プラズマ浸炭した皮膜の摩耗面をX線回折試験した結果、どちらの処理温度の皮膜においても Cr_3C_2 が確認されたことから、本実験では Cr_3C_2 が形成された試料表層の耐摩耗性を試験したのと考えられる。

4. 結 言

Ni基自溶合金溶射皮膜を、再溶融処理温度域でプラズマ浸炭した結果、次のような結論を得た。

- (1) 溶射皮膜は、再溶融処理温度域での加熱により、溶射粒子間に存在した空隙が消失して緻密な皮膜となった。
- (2) 溶射皮膜表面には、少量のMoとFeを固溶した Cr_3C_2 が形成された。
- (3) 往復運動摩耗試験の結果、プラズマ浸炭した溶射皮膜は、炭化クロム系サーメット溶射皮膜と同等な優れた耐摩耗性を示した。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、日本電子工業(株)ならびに(株)メテコの両社にはご協力を頂き、厚くお礼申し上げます。

(Received September 20, 1993 ; Accepted December 3, 1993)

文 献

- 1) G. R. Bell ; *Corrosion Technology*, **8**, 65 (1961)
- 2) 日高謙介 ; 金属臨時増刊号, **10**, 68 (1978)
- 3) G. R. Bell ; Proc. 8th Int. Conf. on Thermal Spraying, p.396 (1976)
- 4) 坂田一則, 内林哲夫, 笹栗信也, 松原安宏 ; 日本溶射協会第50回学術講演大会講演論文集, p.132 (1989)
- 5) 豊田 租, 臼杵邦夫, 岩永真一郎, 庄司一雄 ; 日本溶射協会誌, **5**, 283 (1968)
- 6) 堀江 譲, 金山信幸 ; 日本溶射協会第55回学術講演大会講演論文集, p.175 (1992)
- 7) 堀江 譲, 金山信幸 ; 日本溶射協会第56回学術講演大会講演論文集, p.113 (1992)
- 8) N. Kanayama, Y. Horie and Y. Nakayama ; *ISIJ Int.*, **33**, 616 (1993)
- 9) 嶋谷敬夫, 中沢元一, 岩本正男 ; 日本溶射協会誌, **3**, 96 (1966)
- 10) 嶋谷敬夫, 遠藤 信 ; 日本溶射協会誌, **4**, 166 (1967)
- 11) 日本金属学会, 日本鉄鋼協会編 ; 鉄鋼材料便覧, p.247 (丸善, 1967)
- 12) 嶋谷敬夫, 豊田 租, 遠藤 信 ; 日本溶射協会誌, **7**, 412 (1970)