

SPEED 法による溶射皮膜の評価

桑嶋 孝幸^{*}、高橋 幾久雄^{*}、太田 利夫^{**}、田端 亮一^{**}

高速ガス溶射装置で溶射した2種類の溶射材料 (Ni 基自溶合金、Ni 基自溶合金に WC-Co を混合した粉末) を1223K、1273K、1323K、1373K で再溶融処理をして皮膜の性状を調べた。再溶融処理後の皮膜はSPEED法により電解処理をして析出物を抽出し、それぞれの処理温度における析出物の形状や構造と皮膜の性状との関係を調べた。その結果、1273K以上では針状の析出物と角状の析出物が認められ、これらはX線回折の結果からCr₂₃C₆、Cr₇C₃、Cr₂Bであった。また、Ni 基自溶合金とWC-Coの混合粉末を溶射した皮膜では、Co₆W₆Cも認められた。

キーワード: Ni 基自溶合金、SPEED法、皮膜組織、炭化物、硬度

Evaluation of Thermal Spray Coating Using SPEED Method

KUWASHIMA Takayuki, TAKAHASHI Ikuo, OHTA Toshio and TABATA Ryoichi

Two kind of thermal spray materials, Ni base self fluxing alloy powder and blend Ni base self fluxing alloy powder and WC-Co powder are sprayed by high velocity flame spraying and they are fused at 1223K, 1273K, 1323K and 1373K. After fusing, the samples are etched by the SPEED method for analysis of particles in the coatings and the residue are analyzed by SEM, XRD and so on. Some kind of particles, look like needle and mass are observed in the residue. From XRD analysis, they are Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₂B. In blend Ni base self fluxing alloy and WC-Co coating, Co₆W₆C are observed, too.

key words: Ni base self-fluxing alloy, SPEED method, coating structure, carbide, hardness

1 緒言

溶射は表面改質技術の中でも加工速度が速く、金属はもちろんサマット、セラミックスなどほとんどの材料をコーティングすることができるため、自動車産業をはじめ様々な産業分野で広く用いられている。なかでも、高速フレーム溶射は、従来のフレーム溶射を上回るフレームの高速化が達成され密着力が高く高硬度な皮膜を形成することができるため、耐摩耗性サマット皮膜の形成に実用化され高い評価を得ている。一方、環境に対する問題意識の高まりから、循環型社会への転換が叫ばれ、産業界においてもリサイクルに対する意識が高まっている。廃棄物の排出量を減らすため、部品、部材の耐久性の向上、消耗部品の再利用が求められている。溶射は、前述のようにほとんどの材料をコーティングできるため、耐食性、耐熱性、耐摩耗性などを大幅に向上させることができ、また肉盛溶射により部品、部材を容易に再利用できる。自溶性合金溶射は、溶射後、皮膜を再溶融させるため、基材との密着力が高く、耐食性、耐熱性、耐摩耗性などが優れている。

自溶性合金は、再溶融処理により金属基材と皮膜が冶金的な結合になるとともに Cr の炭化物やほう化物が析出することにより皮膜の耐摩耗性が向上する。しかし、この析出物を分離して皮膜の

性状を評価した例はあまりない。本研究では、様々なアプリケーションへ応用するための基礎データを得ることを目的に、皮膜中の析出物を分離抽出して、皮膜の再溶融処理温度と皮膜組織、皮膜性状との関係を明らかにすることを目的に行った。

2 実験方法

2-1 供試材

溶射材料はNi 基自溶合金であるDIAMALLOY2001とNi 基自溶合金とWC-12CoをブレンドしたDIAMALLOY2002を使用した。また、金属基材は、長さ70mm、幅50mm、厚さ5mmのS45Cを使用した。溶射材料と金属基材の化学組成を表1に示す。

2-2 溶射方法

溶射装置は、スルザ-メテコ社製のダイヤモンドジェット溶射装置を使用した。溶射に際しては、脱脂後、金属基材

表1 金属基材と溶射材料の化学組成

		粒径(μm)	化学成分
金属基材	S45C	-	C0.44、Si0.22、Mn0.68、P0.0255、S0.087
溶射材料	Diamalloy2001	45~15	Ni-17Cr-4Fe-4Si-3.5B-1C
	Diamalloy2002	45~11	(WC-12Co) 33Ni-9Cr-3.5Fe-2Si-2B-0.5C

* 金属材料部

** (株) 釜石電機製作所

表面をアルミナグリットでブラスト処理を行い、粗面化、清浄化し、ロボットによる自動方式で皮膜厚さが0.5mmになるようにパス数を調節して溶射した。溶射後の再溶融処理は、大気雰囲気中で電気炉により加熱した。昇温速度は6K/minで加熱温度による皮膜性状を比較するために最高加熱温度を1223K、1273K、1323K、1373Kの4水準とした。冷却は空冷である。表2に溶射条件を示す。

2-3 評価方法

作成した試験片は、レーザ顕微鏡およびEPMAを使用して、皮膜組織を調べた。皮膜の硬さを調べるためにマイクロビッカース硬度計および大越式迅速摩耗試験機を使用した。大越式迅速摩耗試験条件を表3に示す。大越式迅速試験では、試験時の圧痕を測定するためと熱処理した皮膜表面の酸化皮膜を除去する目的で表面を研削して試験を行った。試験後の圧痕の大きさはビデオ測定顕微鏡(OGP社製SMARTSCOPE200)を使用して次式により比摩耗量を計算により求めた。

$$W_s = \frac{Bb_0^3}{4000RP_0\ell_0}$$

B: 回転円板の厚み (mm)

b₀: 摩耗痕幅 (mm)

R: 回転円板直径 (mm)

P₀: 最終荷重 (kg)

ℓ₀: 摩擦距離 (m)

熱処理により皮膜組織中に析出した析出物の同定をするためSPEED法を適用した。^{1),2)}SPEED法は、非水溶媒系電解液を用いた定電位電解エッチング法(Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method)で、金属中に介在する析出物の分離することができる。この方法によれば酸化物、ほう化物、炭化物などを抽出することが可能である。電解液は、10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メチルアルコール(いずれも特級試薬)を混合して作成した。試験片は、

表2 溶射条件

溶射材料		Diamalloy2001	Diamalloy2002
酸素	圧力 (psi)	150	
	流量	44	
プロパン	圧力 (psi)	100	
	流量	39	
エア	圧力 (psi)	75	
	流量	49	
溶射距離 (mm)		250	175
溶射速度 (m/min)		45	
ピッチ (mm)		2	

表3 大越式迅速摩耗試験条件

回転円板	SKD11(HRC62)
摩擦距離 (m)	100
最終荷重 (kg)	6.3
摩擦速度 (m/sec)	0.94、1.97、2.91、3.62

15mm × 15mmに切り出した試料表面を研磨した後、皮膜の表面以外を樹脂で被覆して電解を行った。電極は飽和甘こう電極を使用し、電解電位は+500mV vs SCEとし、2,000クーロンまで電解を行った。

電解を行った試料は、表面に残った残滓をメチルアルコール中に混濁し、フィルター上(日本電子製SEM-PORE: フィルタ孔径0.6 μm、フィルター厚10 μm)に捕集して電子顕微鏡により形状観察を行った。また、試料表面を電子顕微鏡で観察し、表面に析出物残滓が残っていることを確認した後、微小部X線回折装置により構造解析を行った。

3 実験結果及び考察

図1に皮膜断面のレーザ顕微鏡組織を示す。as spray皮膜ではダイヤモンドジェット溶射皮膜特有の半円状の組織が認められる。これはダイヤモンドジェット溶射皮膜特有の組織で、溶射材料が半溶融状態で基材に衝突凝固するためである。

Diamalloy2001、Diamalloy2002とも再溶融処理温度1223Kでは、皮膜中に気孔も認められ、as spray皮膜と比較しても大きな差はない。処理温度1273K(Ni基自溶性合金の融点)以上になると処理後の皮膜表面は溶融により滑らかになっていた。この温度以上になると皮膜組織は大きく変化し、角状の粒子が析出している。また、金属基材と皮膜との間に拡散層が認められる。

Ni基自溶性合金とWC-12Coとの混合粉末であるDiamalloy2002は、WC粒子がas spray皮膜に比べて温度上昇にともないわずかに皮膜中に分散している。

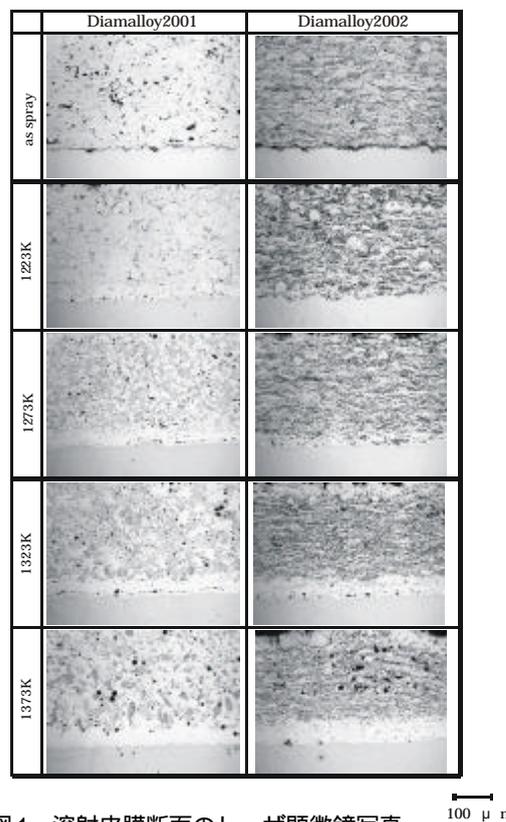


図1 溶射皮膜断面のレーザ顕微鏡写真

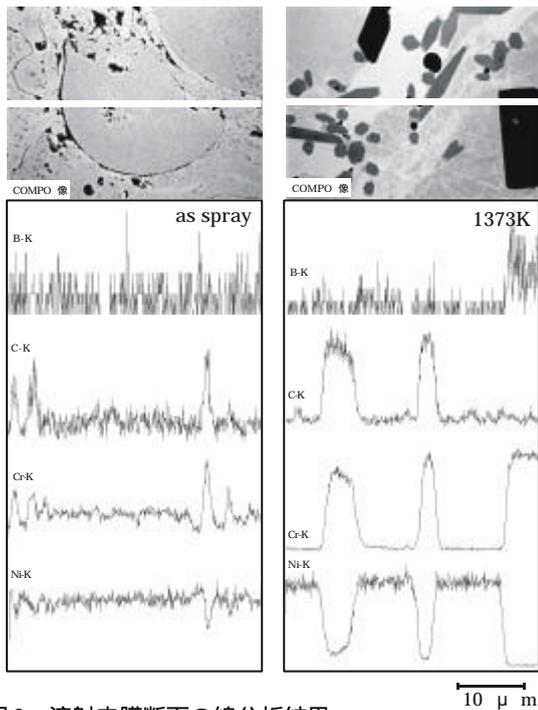


図2 溶射皮膜断面の線分析結果

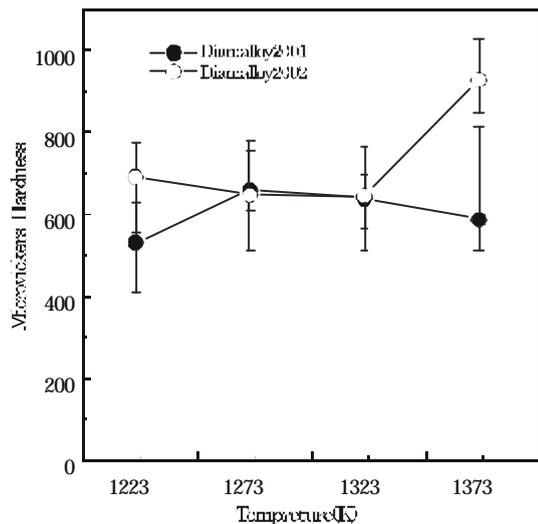


図3 マイクロピッカース硬さ測定結果

Diamalloy2001をEPMAにより線分析した結果を図2に示す。誌面の都合でas sprayと1373Kのみの結果を示す。1373Kで熱処理した皮膜には、針状と角状の粒子が認められるが、これは線分析の結果からCrの炭化物とほう化物であることがわかる。1273K以上で熱処理した皮膜でも同様の組織となっていた。

図3、図4にマイクロピッカース硬さ測定結果と大越式迅速摩耗試験結果を示す。Diamalloy2001は、処理温度が1223Kでは、as spray皮膜の測定結果(500 ~ 650)と大きな差は認められない。しかし、1273K以上になるとマイクロピッカース硬さは上昇する傾向が認められる。大越式迅速摩耗試験結果では、皮膜の溶融が認められた1273K以上の試料において比摩耗量が少なくなっていて、マイクロピッカース硬さ測定結果と傾向が一致している。これは、皮膜が熱処理により溶融したためCrの炭化物やほ

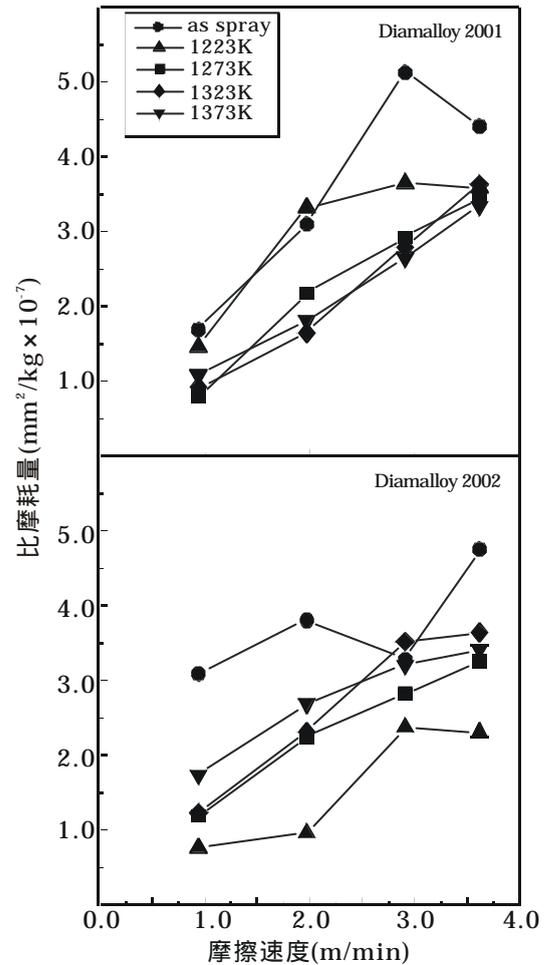


図4 大越式迅速摩耗試験結果

う化物などの硬質粒子が形成されたことと粒子間の結合が冶金的な結合になったためである。

一方、Diamalloy2002では、1373Kで処理した皮膜の硬さが平均で950とas spray皮膜の測定結果(700 ~ 900)や他の条件に比べて著しく高くなっている。しかし、大越式迅速摩耗試験結果では、処理温度が低い1223Kの試料の比摩耗量が一番少なくなっていて、これ以上の処理温度では摩耗量は逆に多くなっている。

図5にDiamalloy2002を1373Kで処理した皮膜断面の上部付近と下部付近のSEM写真を示す。下部ではWCなどの粒子が多数認められるが上部ではほとんど認められていない。これらをふまえて図2のレーザー顕微鏡組織をよくみると1273K以上で処理した皮膜は、2層に分離していて、上部の層は処理温度の上昇に伴って厚くなる傾向が認められる。EPMAによる分析では、as spray皮膜のマトリックスはNiであったが、Diamalloy2002はWC-Co粉末とNi基自溶合金の混合粉末であったため、処理温度の上昇に伴いNi基自溶合金が良く溶融することに伴って、比重の違いから硬いWC粒子が皮膜下部に分離したため、大越式迅速摩耗試験の結果が逆転したと思われる。³⁾

図6にSPEED法で電解処理した後の残滓外観のSEM写真を示す。両方の皮膜において、皮膜が溶融していないas spray皮膜と1223Kで熱処理した皮膜でも1 μm程

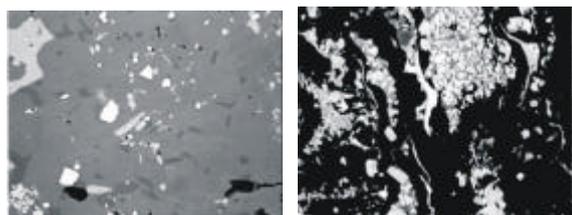


図5 溶射皮膜断面のSEM写真
(左:皮膜上部、右:皮膜下部)

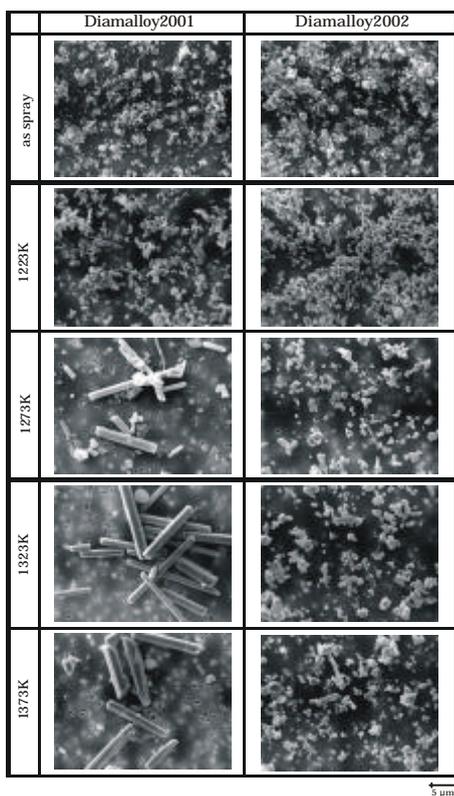


図6 SPEED法処理後の残滓外観のSEM写真

度の微細な残滓が認められる。Diamalloy2001では、処理温度1273K以上において角柱状と塊状の残滓が認められるが図2の線分析の結果から前者がCr炭化物、後者がCrほう化物と考えられる。また、Diamalloy2002においても量は少ないが同様の形状の残滓が認められる。これら以外の残滓は、WCあるいはこれらの化合物であると考えられる。

また、皮膜が溶融していないas spray皮膜や1223Kで処理した皮膜においても1 μm程度の非常に細かい残滓が多数認められる。

図7に1373Kで熱処理した皮膜をSPEED法で処理した残滓のX線回折結果を示す。Diamalloy2001では、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆、Cr₂Bが認められる。Diamalloy2002では、WCの他にCr₂B、Cr₂₃C₆が認められる。また、高温での保持時間が長いためにCo₆W₆Cも認められる。as spray皮膜ではこの相は認められていないため、熱処理によりこの化合物が形成されたと考えられる。誌面の都合で図には示していないが、as spray皮膜や1223K皮膜でもCr炭化物のピークが認められていた。このことから、図6

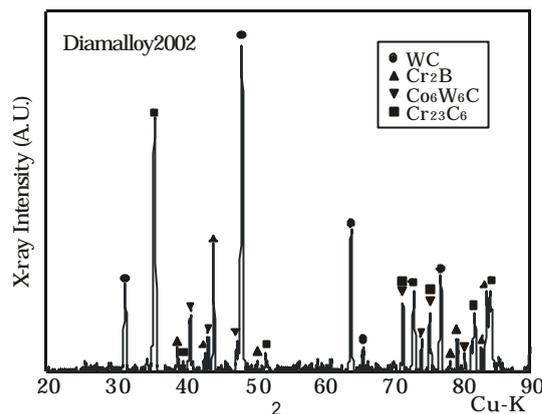
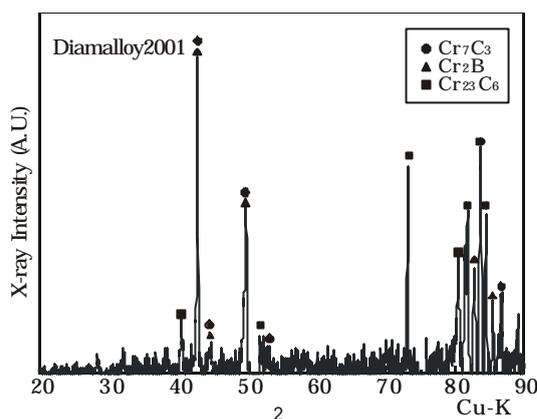


図7 SPEED法処理後の残滓のX線回折結果

の残滓は、溶射材料のNi基自溶合金の製法に起因していると考えられる。すなわちアトマイズ法で製造されたNi基自溶合金はアトマイズ処理のために溶融されるが、その過程で粉末中にわずかであるが炭化物やほう化物が析出していると考えられる。

4 結 言

1. SPEED法により容易に溶射皮膜中の炭化物やほう化物などを分離することができる。
2. Ni基自溶合金は、皮膜を溶融させることによりNiマトリックス中にCr₇C₃、Cr₂₃C₆、Cr₂Bなどが析出し、耐摩耗性が向上する。
3. Ni基自溶合金とWC-Coとの混合粉末を溶射した皮膜は再溶融温度が高いと比重の違いから分離する傾向が認められ、耐摩耗性が低下する。
4. 溶融していない皮膜においてもわずかながら炭化物やほう化物が含まれている。

本報告は平成11年度技術パイオニアORT事業で実施した成果です。

文 献

- 1) 黒澤文夫, 田口 勇, 谷野 満: 日本金属学会会報, Vol20, No5, 377(1981)
- 2) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, Vol43, No11, 1068(1979)
- 3) 富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫: 高温学会誌, Vol20, No5, 208(1994)