

## 磁気を利用した自溶合金溶射皮膜の非破壊評価

宮腰 康樹, 相山 英明, 高橋 英徳, 中嶋 快雄

### Non-Destructive Evaluation for Spray Fused Coatings of Self-Fluxing Alloys using Magnetization

Yasuki MIYAKOSHI, Hideaki AIYAMA  
Hidenori TAKAHASHI, Yoshio NAKAJIMA

#### 抄 録

自溶合金溶射皮膜の非破壊評価方法の開発を試みた。Ni基自溶合金(SFNi4)をオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316)に被覆し、溶融処理温度を種々変えた試料を作製し、磁気吸着力を測定した。その結果磁気吸着力は、液相温度(1368K)近傍までは低い値を示し、液相温度を越えると急激に増加し、1453Kより高温側で一定となる傾向を示した。また、各溶融処理温度で処理された試料の断面組織は、1368K付近で良好な組織を示し、1333K以下では溶融不足、1413K以上では過溶融の組織を示した。したがって、皮膜の溶融状態を磁気吸着力を利用して概ね判断できることが分かった。すなわち、自溶合金溶射皮膜の非破壊評価の可能性が示唆された。

**キーワード** : 自溶合金, 溶射皮膜, 溶融処理, 非破壊評価, 磁気吸着力

#### Abstract

The development of the non-destructive evaluation method for spray coatings of self-fluxing alloys was conducted. The specimen which coated nickel based self-fluxing alloys (SFNi4) to austenitic stainless steels (SUS316) was prepared, and magnetic attraction power was measured on the specimen that was fused on various temperature. The magnetic attraction power showed the low value when a fusing temperature was less than liquid phase temperature (1368K), and it increased rapidly when a fusing temperature exceeded liquid phase temperature, and it showed the constant value when a fusing temperature was more than 1453K. The cross-sectional structure of specimen which was fused near 1368K showed the good structure, and that showed the semifused structure fused at the temperature below 1333K, and that showed the overfused structure fused at the temperature more than 1413K. These results suggest that the fusing condition of sprayed coatings can be evaluated by using magnetic attraction power. It is concluded that the non-destructive method was available on evaluation for a spray coatings of self-fluxing alloys.

**KEY-WORDS** : Self-Fluxing Alloys, Spray Coatings, Fusing, Non-Destructive Evaluation, Magnetic Attraction

#### 1. 緒 言

自溶合金溶射は、耐食、耐摩耗性を向上させる目的で多くの産業機械部品に適用されている<sup>1),2)</sup>。自溶合金溶射は、皮膜の緻密化および皮膜と母材との密着力向上のため、溶射被

---

一般試験研究：磁性を利用した自溶合金溶射皮膜の非破壊評価技術に関する研究 (H14～H15年度)

覆後に皮膜の溶融処理を行う<sup>3)</sup>。この溶融処理は、多くの場合、作業者の経験と勘により施工されているため、皮膜の溶融状態にバラツキを生じる可能性がある。皮膜の溶融状態の違いは製品性能に大きく影響を与え<sup>4)</sup>、溶融が不完全な場合は早期剥離、溶融過多の場合は耐摩耗性、耐食性の低下を招く可能性がある。そのため、皮膜の溶融状態に対する非破壊評価技術の開発が以前から望まれていた。しかし、それに代えられる簡便な評価技術は存在せず、早急の開発が望まれるところである<sup>5),6)</sup>。本研究では、自溶合金溶射皮膜の溶融処理温度の違いによる磁気特性変化に着目し、皮膜の良否を非破壊評価できる評価技術の開発を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製方法

表1に本研究で用いた溶射材料の化学成分を示す。溶射材料には、耐食、耐摩耗用として最も多く使用されているJIS SFNi4相当のNi基自溶合金を用いた。本溶射材料の固相線は1238K、液相線は1368Kである。母材にはオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316)を用いた。溶射は、母材表面を鋳造グリットで粗面化したのち、粉末式フレーム溶射法で行った。溶射被覆後の試料は、アルゴン雰囲気下のシリコニット電気炉を用い、溶融処理温度：1233～1533K、保持時間：0.6ksの条件で加熱保持したのち、1123Kまで炉冷し、以下空冷した。

表1 溶射材料の化学成分 (mass%)

Ni	Cr	B	Si	C	Fe	Mo	Cu
67.0	16.2	3.4	4.0	0.65	3.5	3.0	2.3

固相温度：1238K、液相温度：1368K

### 2.2 試験片形状

磁気特性(透磁率)測定用の試験片は、内径φ30mm、外径φ40mm、長さ80mmのパイプ状鋼材の外周面に溶射を施し、溶融処理後皮膜表面を円筒研削盤(#60, GC砥石)で皮膜厚さ0.6mmに研削した。これを幅10mmに切断し、リング状試験片を作製した。組織観察および磁気吸着力測定用の試験片は、長さ150mm、幅40mm、厚さ6mmの鋼板に溶射を施し、溶融処理後皮膜表面を#230のダイヤモンド砥石で平滑にし、それぞれの評価試験に供した。この際、皮膜厚さは0.9mmに統一した。

### 2.3 組織観察および元素分析

溶融処理後の試料は、試料断面をダイヤモンドバフ研磨にて鏡面とし王水でエッチングしたのち、光学顕微鏡による組織観察を行った。また溶射材料をアーク溶解し凝固させた試料を作製し、波長分散型X線微小部分分析装置(EPMA)による

元素分析を行った。

### 2.4 磁気特性測定

図1に磁化曲線測定装置の構成図を示す。2.2項で示したリング状試験体に励磁用一次巻き線としてフォルマル線φ0.5mmを200巻き、磁束測定用二次巻き線としてフォルマル線φ0.3mmを100巻き、それぞれ均一に巻いた。一次巻き線に直流電流を流し、その時の二次巻き線に励起される磁束を測定した<sup>7)</sup>。直流電源は極性を反転できるようになっており、印可電流は試験体の中心磁界が最大3200A/mとなるように0～1.8Aとした。

磁気吸着力は、図2に示す磁気吸着力測定用の治具を用いて測定した。測定方法は、非磁性板を門型に組みその上面に穴を空け、穴から落ちない大きさの試料を皮膜面を下にして設置し、皮膜にNd磁石(0.4T, φ6mm)を吸着させる。磁石から吊り下がる皿にオモリをのせて行き、磁石が落下したときのオモリ重量を磁気吸着力とした。

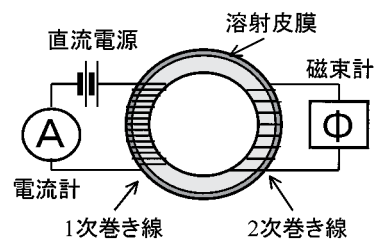


図1 磁化曲線測定装置の構成

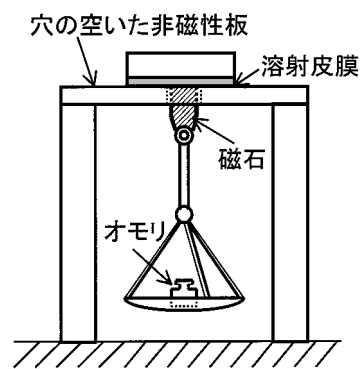


図2 磁気吸着力測定方法の概略

## 3. 結果および考察

### 3.1 皮膜の組織

図3に、溶融処理温度を種々変えた溶射皮膜の断面組織を示す。これら試料は、保持時間0.6ksで溶融処理したものである。皮膜の固相線(1238K)直上の1253Kで溶融処理した試料は、皮膜と母材との間に空隙が見られ、皮膜の溶融もほとんど進行していない。溶融処理温度が1273Kを越えると

皮膜と母材との間に合金層が形成されている。しかし 1273～1333K の試料には、溶射被覆時の粒子が積層した痕跡が見られ、積層された粒子に沿った扁平な気孔も多数観察された。皮膜の液相線 (1368K) 直上の 1373K で熔融処理した試料は、粒状、角状あるいは針状の微細な析出物が多数均一に分散した組織を呈し、わずかに存在する気孔も球状となり、良好な組織を呈している。良好な組織は、熔融処理温度 1353～1393K の試料で認められた。熔融処理温度が 1413K では析出物の粗大化が認められ、80 $\mu$ m 前後の角状の析出物が観察される。熔融処理温度が 1453K 以上では、粗大な角状析出物の他に樹枝状に成長した粗大な柱状析出物も観察された。

図 4 に、溶射材料をアーク溶解し凝固させた試料の主要元素の面分析結果を示す。図中の各元素は、白色ほど高濃度、黒色ほど低濃度を示している。皮膜中に観察された角状析出物と類似の析出物は主として Cr-B-Mo から構成された Cr 系ホウ化物、柱状析出物と類似の析出物は C-Cr を主体としわずかに B, Ni, Fe, Mo を含んだ Cr 系炭化物であることが分かる<sup>8),9)</sup>。

以上の組織観察結果を踏まえ、皮膜の良否を分別する。合金層を形成していない皮膜は皮膜剥離を生じる可能性が極めて高く、実用に供せられない。また、粒子の積層跡に沿った扁平な気孔を有する皮膜も、高い面圧を受けた場合は皮膜の部分的脱離を生じる危険性を有している。一方、析出物が粗大化した皮膜は、皮膜の全体的な硬さが低下する傾向にあり、使用環境によっては耐摩耗性の面で不利となる。した

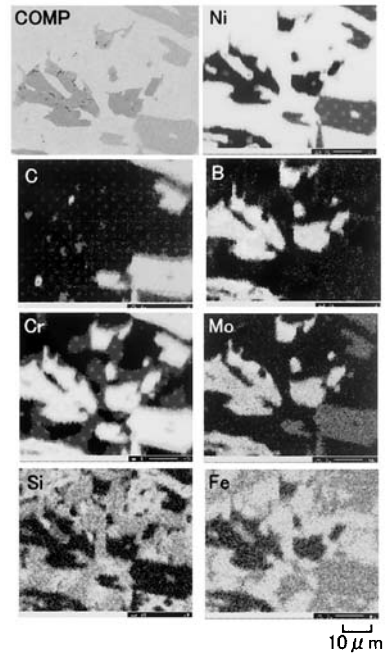


図 4 主要元素の分布状態

がって高い密着力と優れた耐食、耐摩耗性が期待される皮膜は、合金層を形成し微細な析出物が均一に分散した熔融処理温度 1353～1393K の試料と判断される。これ以下の処理温度では熔融不足、これ以上の処理温度では熔融過多と分別することができる。

### 3.2 磁気特性変化

図 5 に熔融処理温度を変化させた各試料の磁化曲線を示す。本来磁化曲線はヒステリシス曲線を描くが、原点対象の曲線であるため横軸の右半分を示してある。横軸が磁界 (A/m)、縦軸が磁束密度 (T) である。パラメータとして熔融処理温度を 1233～1414K の範囲で 6 段階に変化させた。図より、1233～1373K までの試料はほとんど強磁性を示しておらず、1393K と 1414K の試料は強磁性を示し、磁界強度が 2500～3000A/m で飽和する傾向が認められた。これらの曲線から、それぞれの試料について最大透磁率を求めた結果を図 6 に示す。横軸は熔融処理温度 (K)、縦軸は透磁率 (H/m) である。図から明らかなように、熔融処理温度が 1233～1373K までは、自溶合金溶射皮膜の透磁率は低い値を示し、1373K を超えると急激に大きな値を示している。これは主として皮膜のマトリックス中に固溶する Cr 量の変化に起因すると考えられる。Ni-Cr 合金は、合金中の Cr 量が 12mass% 以上になると非強磁性体となることが報告されている<sup>10)</sup>。溶射材料の段階では、アトマイズ時の急冷凝固によりマトリックスの主成分である Ni 中に Cr が過剰に固溶しているため非強磁性体となる。溶射被覆後、熔融処理を行うことで、この Cr が Cr 系ホウ化物および Cr 系炭化物の析出に費やされるため、マトリックス中の Cr 量が減少する。熔融処理温度が

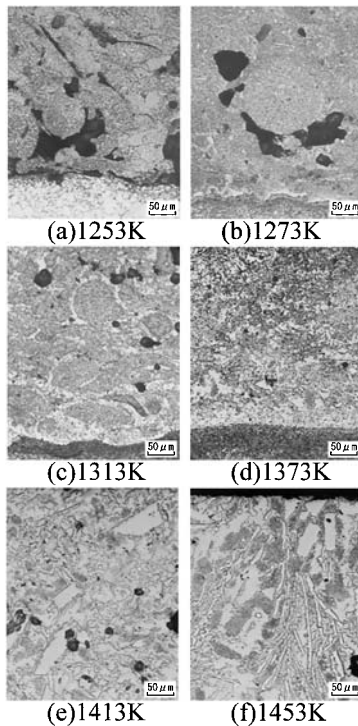


図 3 各試料の断面組織  
(保持時間：0.6ks, 皮膜厚さ：0.9mm)

上がり、マトリックスに固溶しているCrが所定濃度より低下したとき強磁性を示すと考えられる。溶融処理温度がさらに上がり、マトリックス中のCr量がさらに減少すると透磁率もプラス側に変化すると考えられ、マトリックスが純Niに近い組成となったところで透磁率の値も飽和すると考察される。この他、母材からのFeの拡散も透磁率の変化に関与している可能性が高い。

図7に溶融処理温度と磁気吸着力との関係を示す。この際、溶融処理時の保持時間は0.6ks、皮膜厚さは0.9mmとした。自溶合金溶射皮膜の磁気吸着力は、透磁率の値と同じように溶融処理温度が皮膜の液相線である1368Kより低い場合は低い値を示すが、1368K以上では直線的に高い値を示し、1453K以上ではほぼ一定となっている。1453K以上ではほぼ一定となっている理由は、皮膜の材質自体が磁気飽和しているためと考えられる。

以上、皮膜の磁気特性は溶融処理温度の違いにより変化することが分かった。また、皮膜の良否も溶融処理温度の違いで変化することが3.1項より分かっている。これらの結果から、自溶合金溶射皮膜の良否は磁気特性変化を利用することで非破壊的に評価できる可能性が示唆された。特に、磁気吸着力は比較的簡便な方法で測定が可能のため、自溶合金溶射皮膜を非破壊評価する上で有効な因子になりうると考える。

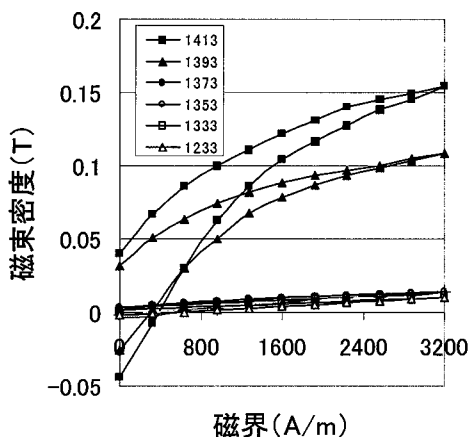


図5 各試料の磁化曲線

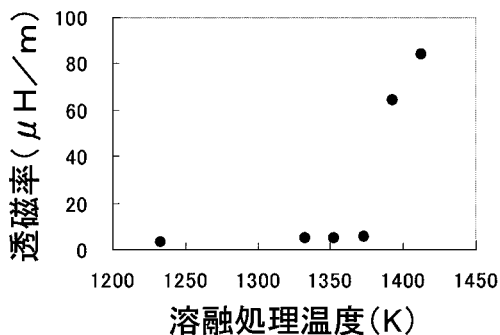


図6 溶融処理温度と透磁率との関係

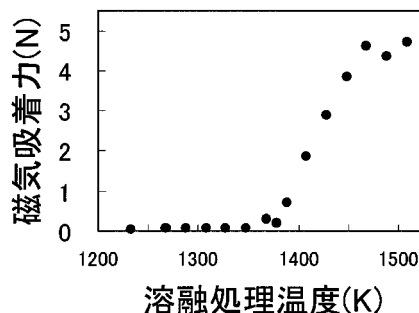


図7 溶融処理温度と磁気吸着力との関係

#### 4. 結 言

自溶合金溶射皮膜の非破壊評価技術の開発を目的に、溶融処理温度を種々変えた試料を作製し、それらの組織および磁気特性を調査した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 溶融処理温度 1353 ~ 1393K の試料は、皮膜中に微細な析出物が分散し、皮膜と母材とは合金層を形成した良好な組織を呈した。
- 2) 溶融処理温度が 1353K より低い場合は、溶射被覆時の粒子形状に沿った扁平な気孔が観察され、1273K より低くなると合金層の形成も不完全であった。
- 3) 溶融処理温度が 1393K より高い試料は、皮膜中に粗大な析出物が多数観察された。
- 4) 皮膜中の析出物は、主としてCr-B-Mo から構成されたCr系ホウ化物およびC-Crを主体としわずかにB, Ni, Fe, Mo を含んだCr系炭化物であることが分かった。
- 5) 溶融処理温度が皮膜の液相線である 1368K より低い場合、透磁率および磁気吸着力は極めて低い値を示すが、1368K 以上では溶融処理温度の上昇にともない透磁率及び磁気吸着力は大きくなる傾向を示した。また、溶融処理温度 1473K 以上では、ほぼ一定の磁気吸着力となった。

以上のことから、皮膜の良否を透磁率および磁気吸着力の値からある程度判断できることが分かった。しかし、透磁率の測定は試験片の作製がむずかしいこと、また磁束計等の装置が必要であるため、実際の測定においては、磁石を利用した磁気吸着力測定が有用な方法と考える。

#### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、(有)北海道ハードフェーシング 照井秀輝 専務、苫小牧市テクノセンター 柴田義光 技師、北海道立工業技術センター 高橋志郎 研究員には試料作製に多大なご協力いただきました。また、北海道工業大学 高島敏行 教授、室蘭工業大学 桑野壽 教授には元素分析や磁気



特性について有益な助言を頂きました。この場をかり心より感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) (社)日本金属学会:金属便覧(改訂4版),丸善,pp.1301-1302,(1982)
- 2) 最新表面処理技術総覧編集委員会:最新表面処理技術総覧,産業技術サービスセンター,824pp.,(1987)
- 3) 日本溶射協会編:溶射ハンドブック,新技術開発センター,pp.316-317,(1986)
- 4) 日高謙介:自溶合金による表面硬化法,金属,アグネ社,秋臨時増刊号,pp.68-73,(1978)
- 5) 山本 弘・瀧下芳彦・坂 真澄:表層欠陥検出用超音波センサーの開発,非破壊検査,Vol.51 No.6,352pp.,(2002)
- 6) 後藤雄治・橋本光男:鋼管表面検査に適用する交流漏洩磁束探傷試験法の等価正弦波交流非線形解析法の実験による評価,非破壊検査,Vol.48 No.11,pp.770-776,(1999)
- 7) (社)日本非破壊検査協会出版委員会:磁粉探傷試験実技参考書,(社)日本非破壊検査協会,pp.90-94,(2001)
- 8) 岸武勝彦・恵良秀則・大坪文隆・大原秀樹:ニッケル基自溶合金溶射皮膜の組織および基材との界面反応,溶射,Vol.33 No.4,pp.7-15,(1996)
- 9) 坂田一則・井上祐一:自溶合金溶射,溶射技術,Vol.9 No.4,pp.78-84,(1990)
- 10) 近角聡信・太田恵造・安達健五・津屋 昇・石川義和編:磁性ハンドブック,朝倉書店,pp.333-336,(1977)