

# Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>系サーメット溶射材の特性 および組織に及ぼす熱処理の影響

平田浩郎\*・矢永裕記\*<sup>2</sup>・田代博文\*<sup>3</sup>

Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties and Structure of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> Base  
Cermets Produced by the Spray Coating Method

Koro HIRATA, Hiroki YANAGA, Hirofumi TASHIRO

**Synopsis** : Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> and Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> boride base cermets, which consist of the boride phase and Fe or Ni base binder phase, have had good mechanical properties, excellent corrosion and wear resistance and have been applied to plastic injection molding machine parts like cylinders and screws. At present, however, those product sizes are limited by their particular manufacturing process such as a liquid phase sintering process and by their low machinability. Therefore, we have developed a thermal spray coating method for these cermets, which makes possible to form the cermet layer easily on large-size or complicated-shaped substrates.

In this paper, in order to investigate the suitable conditions of the spray coating method for the screw parts, specimen A, B and C spray-coated by three types of cermet powder A, B and C, respectively, were prepared and their mechanical properties such as torsion and hardness, and their microstructures were studied. The chemical composition of powder A was Ni-5.0wt%B-51wt%Mo-17.5wt%Cr and those of powder B and powder C were Ni-3.0wt%B-26.6wt%Mo-17.5wt%Cr-2.0wt%Si-0.3wt%C. The powder A and B were manufactured by the granulation-sintering method while the powder C was by the gas atomization method.

In comparison of the three specimens, the torque value of specimen C showed the highest value of 260N・m. The torque values for each specimen began to decrease when heated above 300°C and showed the minimum value around 400°C. In contrast, the hardness increased with an increase in the temperature and showed the maximum values around 400°C. At the heating range from 200°C to 400°C, the torque values of each specimen dropped with a different slant and the slant drop became larger in the order of specimen A, B and C. This corresponded well to a degree of amorphous phase included in the Ni base binder phase. Therefore, it was considered that the decrease of torque value by heat treatment at these temperature ranges was influenced by a degree of the amorphous phase in the binder. It was also assumed that structural relaxation of amorphous phase in the Ni base binder resulted in the decreasing of the torque value of the cermets.

**Keywords** : Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> boride base cermets; thermal spray; plastic injection molding screws; HVOF

## 1. 緒言

自動車、電子・電機、精密機器などの幅広い分野にて使用されている樹脂製品は、小型化、軽量化、薄肉化、さらには耐熱性、高強度化などの高性能化が図られ、スーパーエンジニアリングプラスチック、ならびにガラス繊維、フェ

ライト粒子、シリカ粒子などの各種フィラーを添加した樹脂が使用されている。樹脂製品の大半は射出成形機を用いて成形加工され、樹脂と接触するホッパー、スクリュ、先端部品といった部材には、フィラーに対する耐摩耗性および樹脂の熔融時に発生する分解ガスに対する耐食性が求められる。このような背景のもと、優れた耐摩耗性および耐食性を有するMo<sub>2</sub>MB<sub>2</sub> (M: FeまたはNi) 系サーメットは

\* 技術研究所 材料開発グループ 副主事

\*<sup>2</sup> 技術研究所 材料開発グループ

\*<sup>3</sup> 技術研究所 材料開発グループ チームリーダー



樹脂成形機部材への適用が進んできた<sup>1,2)</sup>。

Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>系サーメットは、Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>型の三元系硼化物よりなる硬質相と、Fe基合金の結合相の2相から構成される材料で、超硬合金に近い機械的特性と、ステンレス並みの耐食性とを兼備した耐食耐摩耗材料である<sup>3)</sup>。また、FeをNiに置き換えたMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>系サーメットは、Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>系サーメットと同等の機械的特性に加え、耐食超合金の Hastelloy に匹敵する耐食性を有している<sup>4)</sup>。これらサーメット製スクリュの製造は、まず真空焼結炉での焼結工程において、サーメット自体の焼結と、芯材となる鋼材との拡散接合が同時に行われ、その後、サーメット層をスクリュ形状に機械加工仕上げするといった工程で行われる<sup>2)</sup>。このため、製品は焼結炉に投入できる大きさの範囲に制限がある。また、硬質なサーメット層を後加工するため負荷が大きい上に、取り代も多く、これまで樹脂成形機スクリュとしての適用範囲が限定されてきた。

そこで筆者らは、これらの問題を解決するため、めっき、物理蒸着法 (PVD)、化学蒸着法 (CVD) といった表面処理技術の中でも、大物や複雑形状品への適用が可能で、材料の自由度が高く、成膜速度も格段に速く、厚膜化も可能と、多くの特長を有する溶射技術<sup>5)</sup> に着目した。Fig.1に示すように、溶射技術は粉末や棒状の固体に熱を与え、溶融または半溶融の微粒子を基材表面に高速度 (数十～数百 m/sec) で衝突させ、扁平微粒子の積層により皮膜を形成し、材料表面の改質を行う技術である。従来、サーメットの溶射にはプラズマ溶射が用いられていたが、粉末の温度が高くなるため、組成の変動や粉末表面の酸化が発生し、良質な皮膜が得られないという問題があった。しかし近年、半溶融の粒子を高速度で吹き付ける速度重視型の溶射プロセスである“高速フレーム溶射法 (HVOF; High Velocity Oxygen Fuel)”が開発され、WC-Coを始めとするサーメット材料の皮膜品質が大幅に向上し、工業化が進んできた<sup>6)</sup>。

そこで本報では、サーメット材料の溶射に好適なHVOFを用いたMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>系サーメット溶射材の開発を目的として、樹脂成形機スクリュへの適用を想定し、溶射粉末組成および粉末製造方法を変えた各溶射材の皮膜特性、特にスクリュとして重要な耐トルク特性の熱処理による影響について検討した。

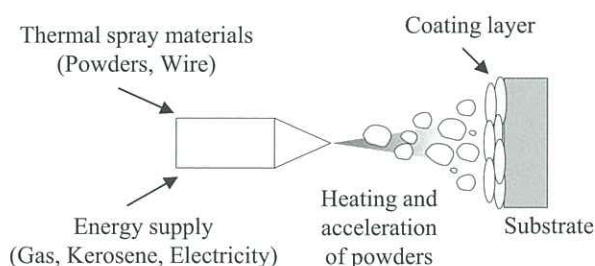


Fig.1 Schematic diagram of thermal spray

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試粉末として、Table 1に示す組成および製造方法が異なる3種類の溶射粉末を用いた。溶射に使用する粉末は、HVOFが大気プロセスであるため、粉末酸化の影響の少ないNiベースのMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>系サーメット粉末を用いた。溶射粉末AとBは、硼化物量の割合が異なるように組成を変えており、粉末作製については同じ「造粒-焼結法」方式を用いた。溶射粉末Cは粉末Bと同じ組成にし、粉末Bとは異なる「アトマイズ法」によって粉末作製を行った。

「造粒-焼結法」方式にて作製した溶射粉末AおよびBは、MoBやCrBといった硼化物粉末とMo、Cr、NiおよびSiの金属粉末を配合し、振動ボールミルにて溶媒にアセトンを用いた20時間の湿式混合粉碎を行った後、スプレードライヤーにより造粒した。その後、粉末Aは1150°C、粉末Bは950°Cにて1時間の真空熱処理を実施し、パワーミルによって粉末を解砕した後、超音波振動篩い機を用いて分級を行い、粒度範囲32～53 μmの溶射粉末を得た。次に、「アトマイズ法」方式の溶射粉末Cは、ガスアトマイズにて球状の粉末を作製した後、950°Cにて1時間の真空熱処理を実施し、パワーミルによって粉末を解砕し、超音波振動篩い機を用いて20～53 μmの粒度範囲に分級した溶射粉末を得た。なお、粉末の適切な熱処理温度は組成によって異なり、温度が高過ぎると粉末の焼結が進行して解砕が困難となり、低過ぎるとMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>型硼化物が形成されないため、解砕が可能な温度範囲内の上限近くの温度にて熱処理を行った。

上記の溶射粉末を用いて、Table 2に示す溶射条件にて0.3mmの皮膜厚みになるように溶射施工を行い、各種試験片を作製した。溶射条件については、粉末の組成、スプレードライヤー造粒粉末やアトマイズ粉末といった製造方式の違いにより最適な溶射条件が異なり、耐トルク性や皮膜硬度といった特性を基に最適化した条件を用いた。なお、基材には、スクリュの標準的な材質である合金工具鋼 (SKD11, 硬度: 58～60HRC) を用いた。

溶射後の試料に加えて、樹脂成形機スクリュへの適用を想定し、射出成形中の温度と想定される400°Cまでの耐熱性を調査するため、各溶射材を大気炉にてそれぞれ200°C、300°Cおよび400°Cで24時間保持後、炉冷した試料を供試材とした。

### 2.2 評価方法

#### 2.2.1 耐トルク性評価

溶射材の耐トルク性評価は、射出成形におけるスクリュ回転時のトルク負荷を想定して、ねじり試験機 (島津製作所製UET-300) を用い、ねじり速度6°/min.の条件にて供

Table 1 Chemical compositions of spray powders and methods for producing the powders.

Powder	Chemical compositions (mass%)						Method for producing thermal spray powders
	B	Mo	Cr	C	Si	Ni	
A	5	51.0	17.5	—	—	bal.	Granulation - sintering
B	3	26.6	17.5	0.3	2	bal.	Granulation - sintering
C	3	26.6	17.5	0.3	2	bal.	Gas atomization

Table 2 Thermal spray conditions for specimen A, B and C.

Specimen	Powder	Spray distance (mm)	Oxygen flow rate (scfh)	Kerosene flow rate (gph)
A	A	300	1850	6
B	B	300	2100	6
C	C	300	2100	6

試材のねじり試験を実施し、皮膜剥離または皮膜にクラックを生じた時のトルク値を溶射材の耐トルク性の指標とした。試験片形状は、Fig.2に示すようなストレート形状およびスクリュー形状のものを用いた。試験時の環境については、高温雰囲気中でのねじり試験では試験片の周囲にヒーターを配置し、皮膜のクラックや剥離が分かり難いため、今回は室温にて試験を実施した。なお、350°Cの大気中でねじり試験を行った場合では、トルク値が室温より10%程度低下することを確認している。

2.2.2 硬度測定

硬度はマイクロビッカース硬度計（明石製作所製 MVK-G2）を用いて溶射材断面の皮膜硬度を荷重2Nの条件にて測定した。なお試験片は、上記ねじり試験片のφ20mmの部分で切断し、φ20mm×5mmの形状に機械加工した後、断面を鏡面研磨加工した。

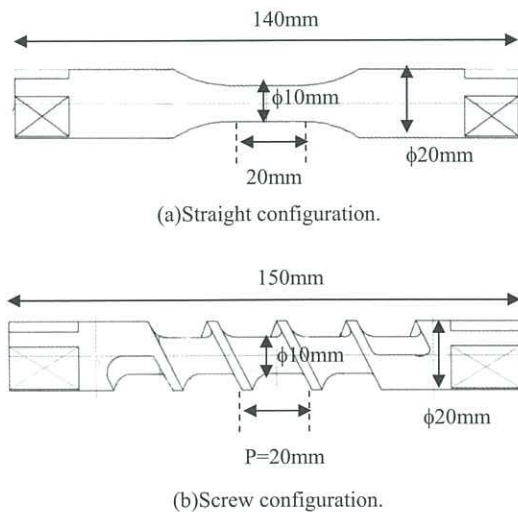


Fig.2 Base material for torsion test.

2.2.3 X線回折測定

X線回折測定装置（Rigaku製RINT-2000，ターゲット：Cu）を用いて、管電圧：40kV，管電流：200mAの条件にて2θ/θ測定を行い、溶射材の形成相の同定を行った。試料は、□10×10mm（厚み5mm）の平板形状のSKD11基材に0.3mmの厚みの溶射皮膜を形成した後、皮膜表面を#2000の研磨紙にて研磨した。また、それぞれの皮膜について、Ni基合金の(111)，(200)の回折ピーク強度から結晶化度を算出した。Fig.3に示すように、結晶化度はNi基合金の結晶質部分のピーク強度と、非晶質部分のハロー強度とを分離し、(1)式<sup>7)</sup>より求めた。

$$X_c = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、X<sub>c</sub>は結晶化度、I<sub>c</sub>は結晶質部分のピークの積分強度、I<sub>a</sub>は非晶質部分のハローの積分強度を示す。

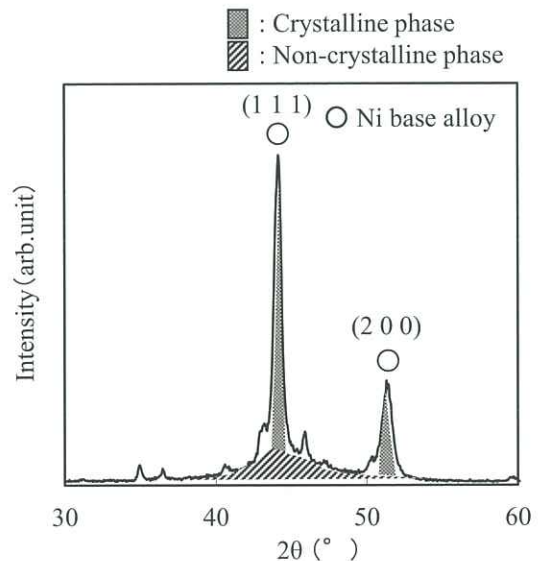


Fig.3 X-ray diffraction pattern of Ni base alloy.



2.2.4 皮膜組織観察およびオージェ分析

オージェ電子分光装置 (JEOL製JUMP-9500F) により、溶射皮膜の組織観察および各分析点における元素分析を行った。試料は、硬度測定に使用したものと同様の試験片を用いた。

2.2.5 組織の定量化

溶射材の組織について、上記組織観察にて得たSEM写真を画像解析し、次のフルマンの式<sup>8)</sup>を用いて、硼化物と結合相の体積率、硼化物の平均粒径および結合相の平均自由行程を求めた。

$$dm = (4/\pi) \times (N_L/N_S) \dots (2)$$

ここで、dmは平均粒径、N<sub>L</sub>は組織写真上任意の直線によってヒットされる単位長さ当りの硼化物数、N<sub>S</sub>は任意の単位面積内に含まれる硼化物の数である。なお、体積率fは、

$$f = (8/3 \pi) \times (N_L^2/N_S) \dots (3)$$

で示される。結合相の平均自由行程λは、

$$\lambda = (1-f) / N_L \dots (4)$$

で示される。

2.2.6 TEM観察および電子線回折

透過型電子顕微鏡 (TEM, HITACHI 製H-9000NAR) による組織観察および結合相の電子線回折測定 (ビーム径1nm) を実施した。試料は、FIBにて薄膜化した溶射皮膜を用いた。

2.2.7 溶射皮膜の熱膨張・収縮挙動の調査

溶射皮膜の熱膨張・収縮挙動の調査として、熱機械分析装置 (TMA; Thermo mechanical analysis, Rigaku 製 Thermo plus TMA8310) を用いた圧縮荷重法により、室温から1000°Cまで (昇温速度: 10°C/min.) の測定を行った。試験片は、SKD11基材に厚み1.2mm程度で溶射した試

料から、皮膜のみを切り出した後に5mm×5mm×1mmに加工したものを用いた。

2.2.8 皮膜密度測定

SKD11基材に厚み1.2mm程度で溶射した試料から、溶射皮膜のみを切り出して10mm×20mm×1mmに加工した試験片を用いて、各温度で熱処理を行った後に皮膜密度を測定した。熱処理は、1×10<sup>-2</sup>Torr以下の真空雰囲気にて200°Cから700°Cまで100°C間隔で変化させて行い、各温度にて5時間保持後、炉冷した。皮膜の密度はアルキメデス法により算出した。

3. 実験結果

3.1 機械的特性の変化

Fig.4に、溶射後および各温度で24時間保持、炉冷後の溶射材の耐トルク性を示す。なお、基材にはストレート基材を用いた。溶射後で熱処理なしの試料では、溶射材BおよびCのトルク値はそれぞれ250, 260N・mに対し、溶射材Aでは約220N・mを示し、硼化物量が少ない溶射材BおよびCの方が高いトルク値を示した。次に、熱処理を行うと、いずれの溶射材も200°Cまではトルク値に大きな変化は認められないものの、300°C以上でトルク値が低下することが確認された。なお、熱処理なしと400°C熱処理材を比較して、最もトルク値の変化量が大きかったのは溶射材Aであった。

Fig.5に、溶射皮膜の硬度を測定した結果を示す。溶射後で熱処理なしでは、溶射材Aが最も高い約1000HVの硬度を示し、溶射材BおよびCの硬度はそれぞれ830HV, 820HVでほぼ同等の硬度を示した。また、熱処理を行った場合、トルク値 (Fig.4) と同様、いずれも200°Cまでは変化が認められないものの、300°C以上では値が変化し、皮

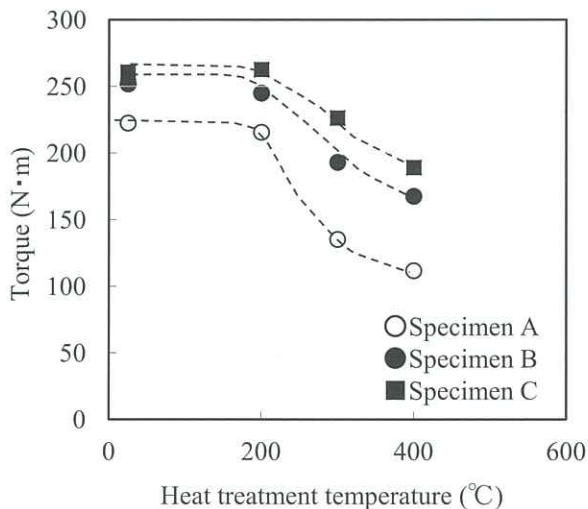


Fig.4 Relation between torque value and heat treatment temperatures.

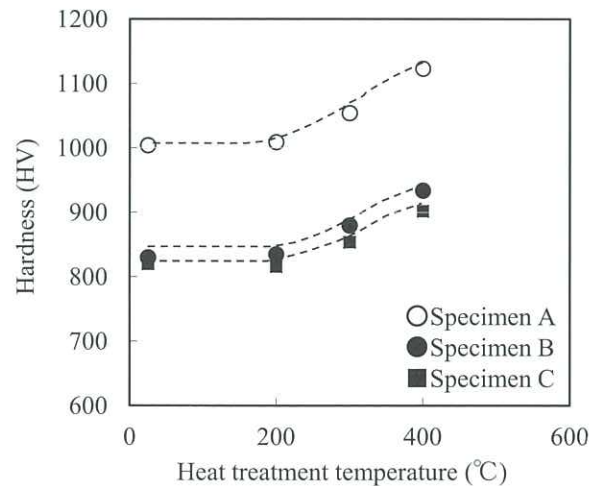


Fig.5 Relation between hardness and heat treatment temperatures.

膜が硬くなる傾向を示すことが確認された。

### 3.2 X線回折測定

Fig.6に、各溶射材の皮膜表面のX線回折測定結果を示す。熱処理なしの全ての溶射材において、正方晶のM<sub>3</sub>B<sub>2</sub>型 (M: Metal) の複硼化物とNi基合金の回折パターンが認められた。溶射材AのNi基合金はハローパターンを示したのに対して、溶射材BおよびCではハローパターンに加えてシャープな回折線が認められ、材料間にてNi基合金の結晶化度に差異が認められた。(1)式を用いて結晶化度を算出すると、溶射材A: 0%, 溶射材B: 43%, 溶射材C: 72%であった。次に、400°Cの熱処理を行った溶射材は、いずれの試料とも熱処理なしの場合と同様の回折パターンを示し、熱処理による顕著な変化は認められなかった。

### 3.3 組織観察および各相の元素分析

Fig.7に、各溶射材の組織写真および各分析点のオージェ元素分析結果を示す。溶射材Aの粒子 (Point1) からは、B, Mo, CrおよびNiの元素が検出され、(Mo, Ni, Cr) <sub>3</sub>B<sub>2</sub>型の複硼化物であることが確認された。また、結合相 (Point2) は、MoおよびCrを固溶したNi基の合金であることが分かった。組織中に認められる黒色部分 (Point3) では、CrおよびOが検出されることからCr酸化物であると考えられる。次に、溶射材BおよびCのM<sub>3</sub>B<sub>2</sub>型複硼化物 (point4, 6) では、溶射材Aと同様にB, Mo, CrおよびNiが検出され、結合相 (Point5, 7) についても

同様にMoおよびCrを固溶したNi基合金であることが確認された。

Table 3に、溶射後および400°Cで熱処理した後の各溶射材についてオージェ元素分析から算出した化学組成を示す。なお、標準物質を用いた定量化ではないため、数値の絶対値というよりは、材料間および熱処理前後での相対比較を主目的に化学組成の算出を行った。硼化物については、いずれの溶射材も硼素量は約30%であり、X線回折結果から確認された (Mo, Ni, Cr) <sub>3</sub>B<sub>2</sub>型の硼化物に近い組成であることが分かる。溶射材Aの結合相は溶射材BやCと比べてMoが多く、Cr量はほぼ同程度の量であることが分かった。溶射材BとCを比べると、硼化物および結合相ともに大きな違いは認められなかった。また、各溶射材の溶射後と400°C熱処理材を比較した結果、化学組成に顕著な変化は認められなかった。

Fig.8に、溶射後および400°Cで熱処理した後の各溶射材について、硼化物と結合相の体積率 (a)、硼化物の平均粒径 (b) および結合相の平均自由行程 (c) を測定した結果を示す。硼化物の体積率は溶射材Aが約40%と最も多く、溶射材BとCは25%程度でほぼ同じであった。硼化物の平均粒径は溶射材AおよびBが1 μm程度なのに対して、溶射材Cは0.3 μmと微細な粒子であった。そして、溶射材Cは、結合相の平均自由行程が0.6 μmであることから、硼化物が微細かつ均一に分散した組織を呈していることが分かる。また、各溶射材の溶射後と400°C熱処理材を比較した結果、組織状態に顕著な違いは認められなかった。

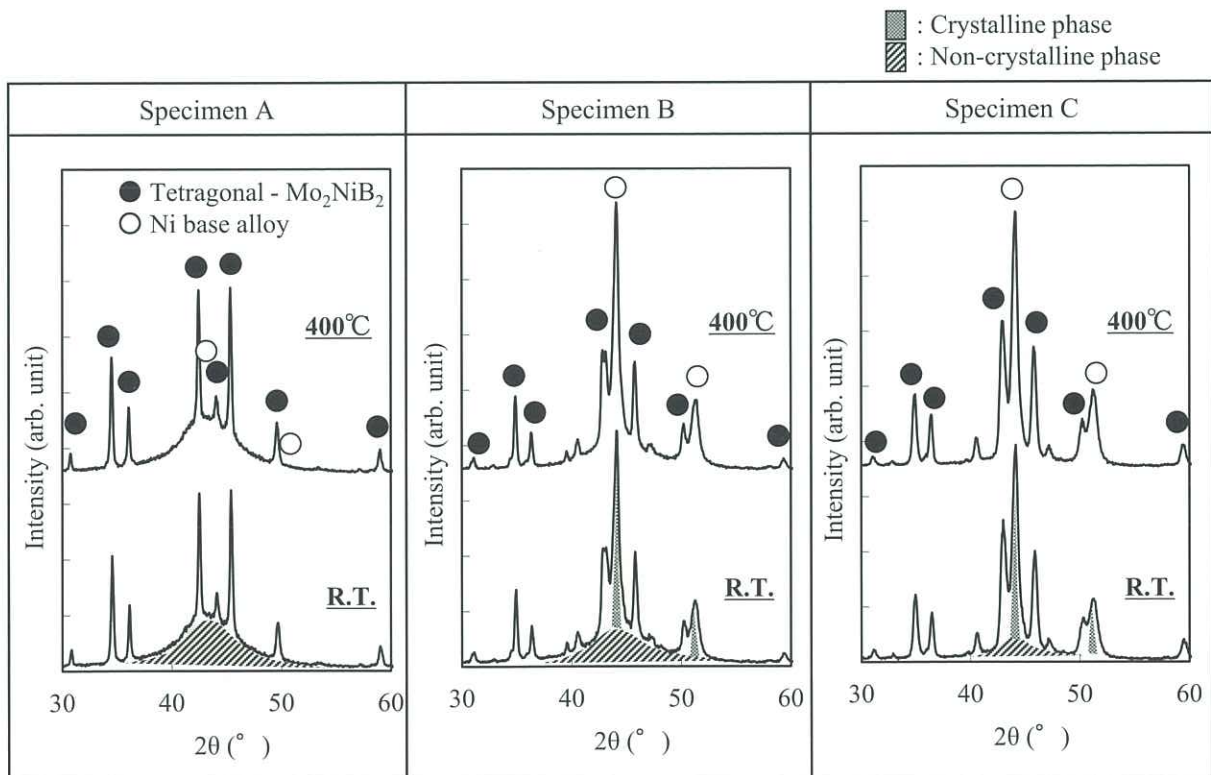


Fig.6 X-ray diffraction patterns of specimen A, B and C without heat treatment (R.T.) and with heat treatment at 400°C.



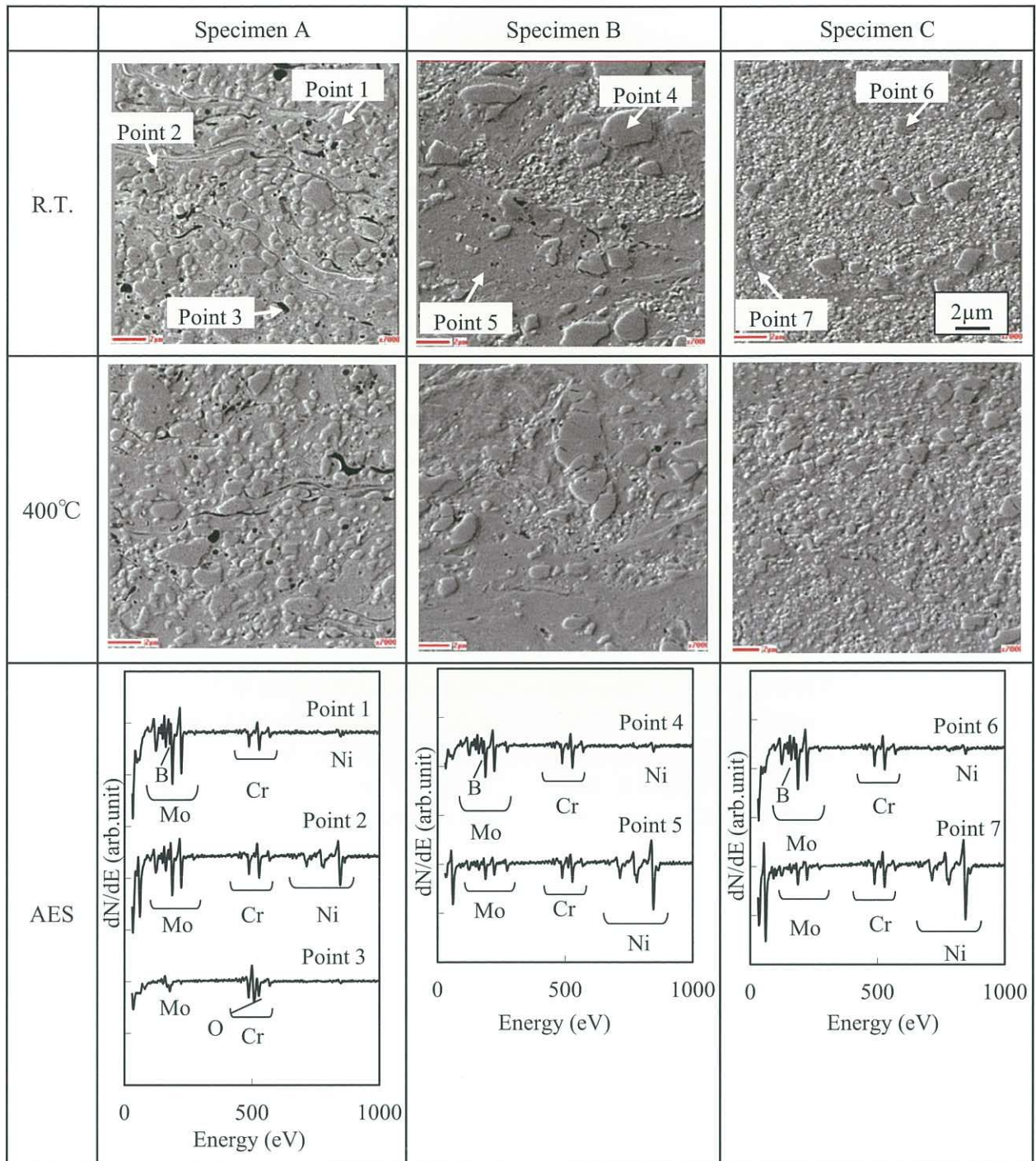


Fig.7 SEM images and Auger spectra at seven analysis points of specimen A, B and C without heat treatment (R.T.) and with heat treatment at 400°C .

Table 3 Chemical compositions estimated from Auger spectrum analyses of specimen A, B and C without heat treatment(R.T.) and with heat treatment at 400°C. (at.%)

		Specimen A				Specimen B				Specimen C			
		Mo	Cr	Ni	B	Mo	Cr	Ni	B	Mo	Cr	Ni	B
Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub> boride	RT	51.5	15.9	4.4	28.3	42.8	21.9	5.2	30.1	42.2	20.0	7.2	30.6
	400°C	51.4	16.6	5.8	26.2	41.1	22.0	5.5	31.4	43.2	21.4	5.4	30.1
Ni base alloy		Mo	Cr	Ni		Mo	Cr	Ni		Mo	Cr	Ni	
	RT	54.2	21.3	24.6		21.2	24.7	54.2		20.9	25.1	54.1	
	400°C	54.2	22.5	23.4		21.2	25.6	53.3		21.5	25.6	52.4	

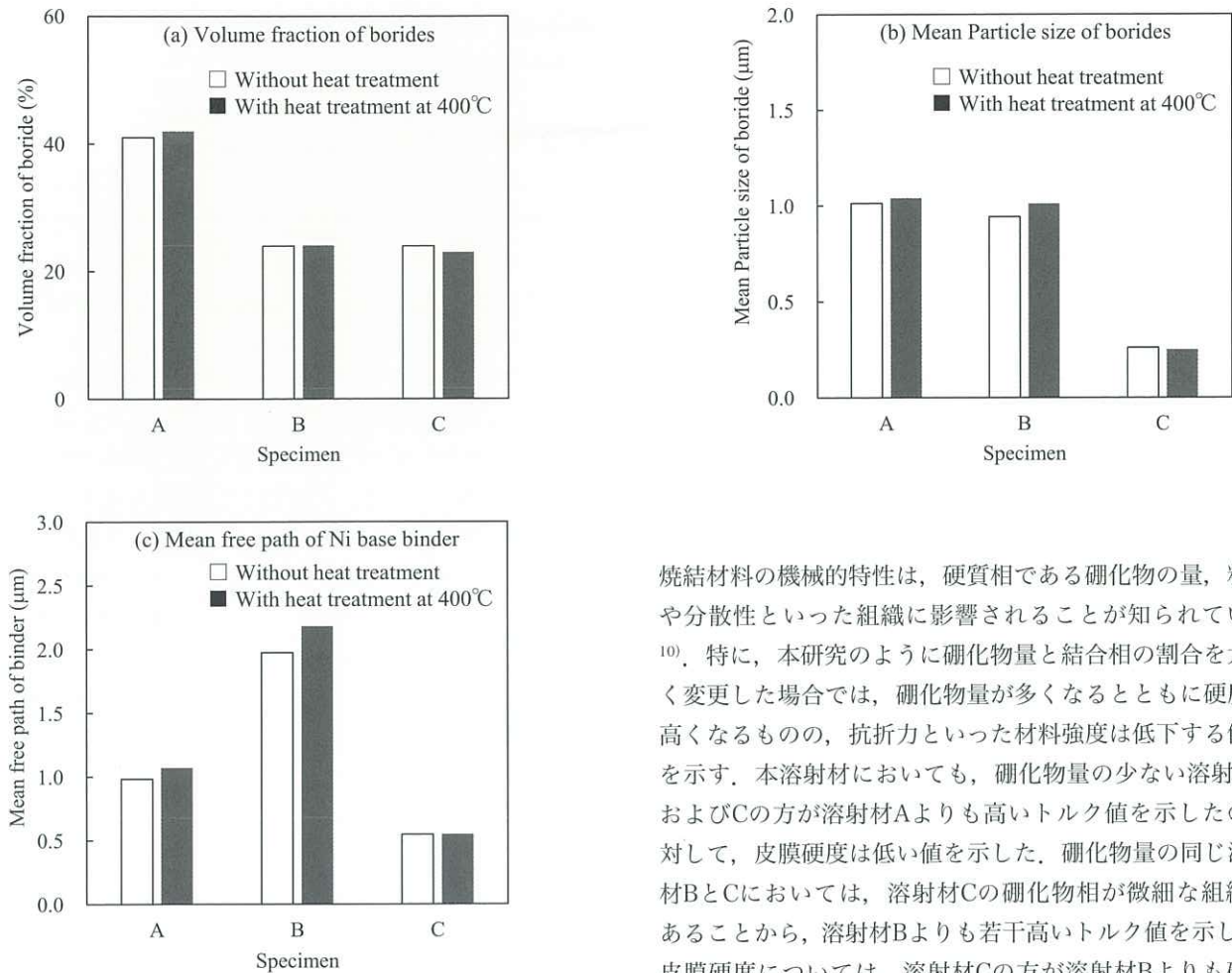


Fig.8 Results of image analyses, (a) volume fraction of borides, (b) Mean Particle size of borides and (c) mean free path of Ni base binder.

### 3.4 TEM観察および電子線回折

熱処理によるトルク値の変化が大きかった溶射材Aについて、結合相であるNi基合金のTEM観察および電子線回折を行った結果をFig.9に示す。200万倍にてTEM観察を行ったところ、400°C熱処理による熱処理前との明確な組織変化は認められず、また、電子線回折パターンにおいても顕著な差異は確認できなかった。1nmのビーム径による電子線回折では、第1ハローの位置に回折スポットが現われるものの、明瞭な結晶性パターンは認められなかったことから、中範囲の秩序は存在しているものの、長範囲の秩序構造を持たないアモルファスであった<sup>9)</sup>。

## 4. 考察

### 4.1 各溶射材と溶射粉末の関係

まず、熱処理なしの溶射材の機械的特性および組織と溶射粉末の関係について考察する。複硼化物系サーメットの

焼結材料の機械的特性は、硬質相である硼化物の量、粒径や分散性といった組織に影響されることが知られている<sup>10)</sup>。特に、本研究のように硼化物量と結合相の割合を大きく変更した場合には、硼化物量が多くなるとともに硬度は高くなるものの、抗折力といった材料強度は低下する傾向を示す。本溶射材においても、硼化物量の少ない溶射材BおよびCの方が溶射材Aよりも高いトルク値を示したのに対して、皮膜硬度は低い値を示した。硼化物量の同じ溶射材BとCにおいては、溶射材Cの硼化物相が微細な組織であることから、溶射材Bよりも若干高いトルク値を示した。皮膜硬度については、溶射材Cの方が溶射材Bよりも硼化物相が微細であるにも関わらず、若干低い値を示した。これは、溶射材Bの結合相においては、結晶質より硬いアモルファス相が溶射材Cよりも多いため、結合相自体の硬度が高く、皮膜全体の硬度が溶射材Cよりも若干高い値を示したと推察される。

溶射では、溶融状態の溶射粉末が基材表面またはすでに成膜された皮膜表面で急冷凝固される。その冷却速度は、金属材料では100万°C/s~1億°C/s、セラミックスでは10万°C/s~100万°C/sに達し、皮膜には非平衡状態が発生し

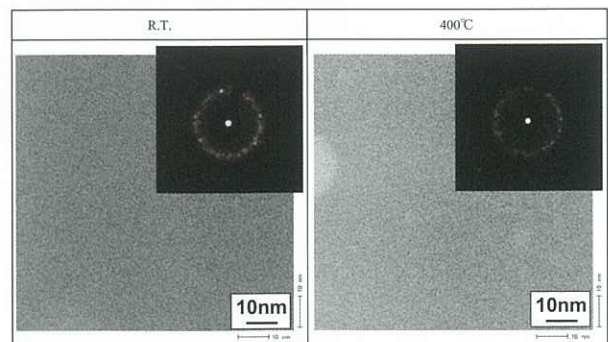


Fig.9 TEM micrographs and electron diffraction patterns of specimen A without heat treatment (R.T.) and with heat treatment at 400°C.



ていると言われており<sup>11)</sup>、今回の材料と組成は異なるものの、同じMo-Ni-Bの三元系合金において溶射法によるアモルファス合金皮膜の作製が報告されている<sup>12)</sup>。今回の溶射材においても、X線回折測定や電子線回折測定から結合相であるNi基合金はアモルファスを形成する傾向があり、材料間でNi基合金の結晶化度に差異が認められた。

金属や合金のアモルファスの形成は、その組成により大きく異なり、3d遷移金属の合金では $10^5 \sim 10^6$  °C/sの冷却速度が必要であり、定性的ではあるが、原子半径が著しく異なる元素の組み合わせでアモルファス合金が形成され易いと言われている<sup>13)</sup>。実際に、溶射状況解析装置 (Oseir社製 Spray Watch) を用いて溶射粉末が基材へ衝突する直前の温度 (溶射粉末温度) を測定し、冷却時間を長尾らの報告<sup>14)</sup> を参考に約1msと見積り、各溶射材の冷却速度の算出を試みた。その結果、溶射粉末温度は粉末A:1920°C, B:1780°C, C:1440°Cであり、冷却速度は、溶射粉末A:約 $1.9 \times 10^6$  °C/s, B:約 $1.8 \times 10^6$  °C/s, C:約 $1.4 \times 10^6$  °C/sとなった。従って、最も冷却速度が速く、Niと原子半径の異なるMoを多く含む溶射材AのNi基合金は、結合相が100%アモルファス化したと推察される。また、Ni基合金の組成がほぼ同じ溶射材BおよびCにおいては、冷却速度の違いによりアモルファス相の割合に差異を生じたと考えられる。溶射時の粉末温度の差異は、粉末形態と溶射条件の違いに起因するものと考えられる。Fig.10の溶射粉末のSEM写真に示すように、「造粒-焼結法」にて作製した溶射粉末AおよびBは、数 $\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して数 $10\mu\text{m}$ の顆粒を形成しており、その内部には多くの空隙が存在することから、溶射時に燃焼フレームと接触する面積が大きいため、温度が上がり易く、溶融し易い<sup>15)</sup>。一方、アトマイズ粉末Cは緻密な数 $10\mu\text{m}$ 径の粒子であるため、溶射時の温度は上がり難くなる。また、溶射粉末BはAと比べて酸素量の多い条件にて溶射を行っており、そのため粉末の温度が低

くなったと考えられる。以上のことから、粉末形態および溶射条件の違いによって、溶射時の粉末温度に差異を生じたものと推察される。

#### 4.2 溶射材特性に及ぼす熱処理の影響

ここでは、溶射材を熱処理することによる特性変化について考察する。いずれの溶射材も300°C以上の熱処理を行うことによって機械的特性が変化をしているものの、硼化物粒子の粒径や分散性といった組織、各相の化学組成やX線回折パターンに顕著な変化は認められなかった。

トルク値について、熱処理なしと400°C熱処理材での低下率 [ (=400°C熱処理材のトルク値÷熱処理なし材のトルク値) ×100] を比較すると、溶射材C<溶射材B<溶射材Aの順に大きくなっており、材料間で差異が認められた。そこで、各溶射材のNi基合金の結晶化度とトルク値の変化率の関係について表したものをFig.11に示す。Ni基合金の結晶化度が高くなるとともに、トルク値の変化率は小さくなる傾向を示し、相関があると考えられる。

熱処理によるトルク値の変化の大きかった溶射材Aについて、皮膜のTMA測定を行った結果をFig.12に示す。溶射皮膜は温度の上昇とともに300°C付近までは直線的に膨張した後、膨張の傾きが緩やかになり、640°Cでは一旦収縮に転じ、850°C付近から再度膨張を始めることが分かった。また1000°Cまで加熱した本試料を室温まで炉冷後、再度昇温 (図中の2回目) したところ、皮膜は温度上昇とともに単調に膨張した。1回目の昇温時、300°C付近から膨張の傾きが緩やかになり始めたのは、アモルファスめっき皮膜や金属ガラスで報告されている、アモルファス相の構造緩和過程と考えられ、これによりNi基合金の脆化を生じたと推察される<sup>16,17)</sup>。また、660°C付近からの大きな収縮の開始は、アモルファス相の結晶化が始まったためと考えられる。

Powder	Method of producing thermal spray powders	SEM images	
		Surface	Cross-section
A	Granulation-sintering		
B	Granulation-sintering		
C	Gas atomization		

Fig.10 SEM images of thermal spray powder A, B and C.

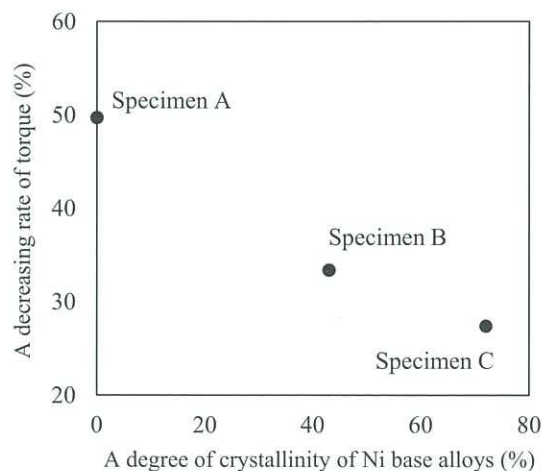


Fig.11 Relation between a decreasing rate of torque and a degree of crystallinity of Ni base alloy.



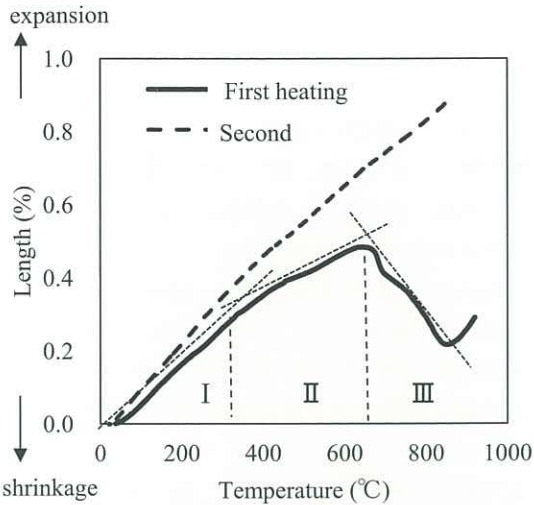


Fig.12 Dimensional change of sprayed coating layer of specimen A. (Region I, II, III indicate no-change, structural relaxation, crystallization process, respectively.)

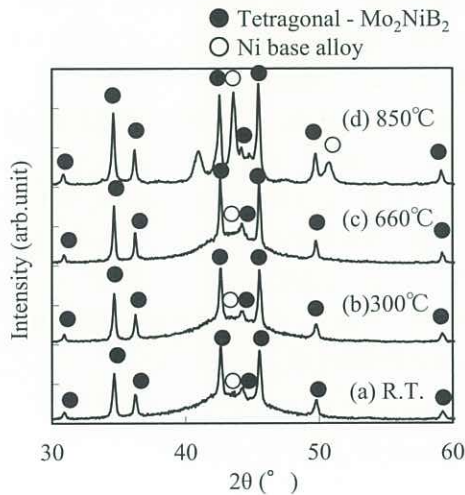


Fig.13 X-ray diffraction patterns of specimen A (a) without heat treatment(R.T.), (b) after heat treatment at 300°C, (c) 660°C and (d) 850°C.

Fig.13に、各温度にて熱処理した溶射材AのX線回折結果を示す。660°Cの熱処理まではNi基合金の回折ピークに大きな変化は認められないものの、850°CではNi基合金の結晶化が確認された。また、Fig.14に示す皮膜密度と熱処理温度の関係からも、耐トルク特性の変化が始まる300°C以上では緩やかに密度が高くなり、700°Cでは大きく上昇することが分かった。これらの結果は、Fig.12のTMA測定で得られた内容を裏付けているものと考えられる。

以上の結果から、溶射材を熱処理することによるトルク値の低下は、結合相であるNi基合金のアモルファスの構造緩和過程に起因した脆化が原因と推察される。また、熱処理によるトルク値の低下を抑えるには、溶射後のNi基合金のアモルファス化を抑えることができるアトマイズ粉末の使用が有効であると考えられ、また、アモルファス相の結晶化が始まる温度以上での熱処理もトルクの改善が見

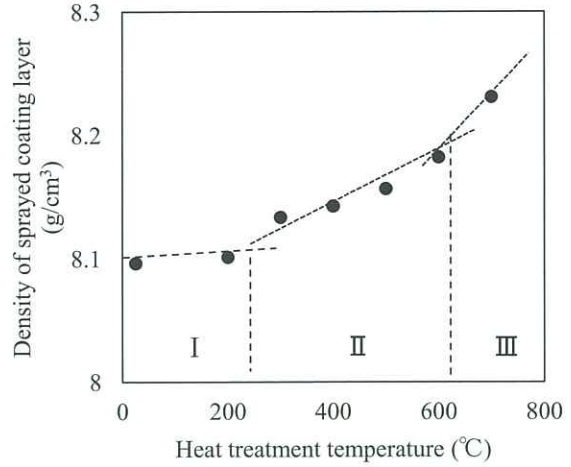


Fig.14 Relation between density of sprayed coating layer and heat treatment temperature for specimen A. (Region I, II, III indicate no-change, structural relaxation, crystallization process, respectively.)

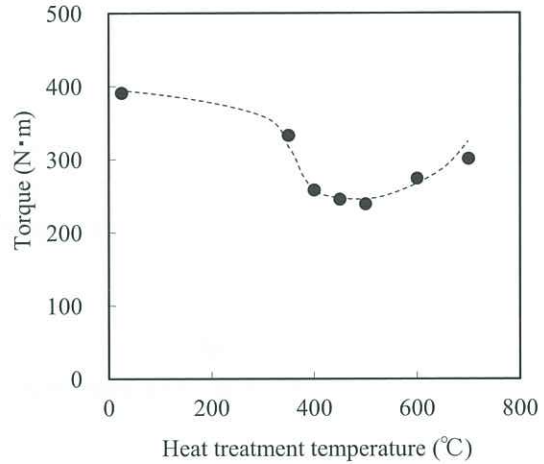


Fig.15 Relation between torque value and heat treatment temperatures for specimen C.

込まれることが推測される。

実際に、スクリュとしての有効性を確認するため、スクリュ形状基材に溶射した溶射材Cについて、各温度にて100時間の熱処理を行った後の耐トルク性評価を行った結果をFig.15に示す。熱処理温度の上昇とともにトルク値は低下し、500°Cでは240N・mで極小値を取り、その後熱処理温度の上昇とともにトルク値は高くなることが確認された。この結果は、300°C以上にてNi基合金のアモルファス相の構造緩和によりトルク値が減少し、600°C以上で結晶化が進むことでトルク値が上昇したと推察され、上述の内容と一致することが分かる。なお、射出成形機では、スクリュを回転するモーターの容量を超えるようなトルクが負荷された場合、機械が停止するように設計されており、一般的に外径がφ20mmのスクリュではトルクの限界は196N・mと言われている。溶射材Cは、500°Cまで温度を上げて

も196N・m以上のトルク値を示すことから、スクリュとして十分な耐トルク性を有していると考えられる。

## 5. 結言

高速フレーム溶射法を用いたMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>系サーメット溶射材の開発を目的として、溶射材の特性に及ぼす溶射粉末の組成および形態の影響、各溶射材の耐熱性を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 溶射材の耐トルク性は結合相の多い組成が高い値を示し、皮膜硬度については硼化物が多い方が高いことが分かった。また、溶射材を300°C以上で熱処理すると、トルク強度が低下し、皮膜硬度が上昇する傾向を示すことが確認された。
- (2) 溶射材を熱処理することによるトルク値の低下は、結合相であるNi基合金のアモルファス相の構造緩和現象による脆化に起因していると推察され、この低下の抑制には溶射後のNi基合金相中のアモルファス形成を抑えることが重要であり、その1つの手法としてアトマイズ粉末の利用が有効であると考えられる。
- (3) アトマイズ粉末を用いて、スクリュ形状での耐トルク性を調査した結果、トルクリミット以上の良好な耐トルク性を示し、樹脂成形機スクリュへの適用が期待できると考えられる。

## 引用文献

- 1) 駒井正雄, 高木研一, 渡辺忠雄: 日本金属学会誌, 56 (1992), 670.
- 2) M. Yonetsu, Y. Yamasaki, and K. Takagi: Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000), 1277.
- 3) 高木研一: までりあ, 36 (1997), 1139.
- 4) 平田浩郎, 岩永健吾, 山崎裕司, 高木研一: 粉体および粉末冶金, 53 (2006), 447.
- 5) 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 1.
- 6) 原田良夫: セラミックス, 43 (2008), 396.
- 7) X線回折ハンドブック, 株式会社リガク, (2006), 82.
- 8) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善, (1986), 67.
- 9) 弘津禎彦, 平田秋彦: 顕微鏡, 45 (2010), 250.
- 10) 高木研一, 駒井正雄: 熱処理, 32 (1992), 185.
- 11) 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 7.
- 12) 早乙女康典, 網谷健児: 東北大学金属材料研究所付属研究施設関西センター News Letter, 17 (2011), 3.
- 13) 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二: アモルファス金属の基礎, オーム, (1982), 23.
- 14) 長尾直子, 小牧正博, 倉橋隆郎, 針原保典: 日本金属学会誌, 71 (2007), 742.
- 15) 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010), 101.
- 16) 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二: アモルファス金属の基礎, オーム, (1982), 83.
- 17) 安田吉伸, 所敏夫: 滋賀県東北部工業技術センター平成19年度研究報告書, (2008), 4.

- 1) 駒井正雄, 高木研一, 渡辺忠雄: 日本金属学会誌, 56