

減圧プラズマ溶射 Ti 被覆処理材の界面反応と σ 相形成

山形大学工学部技術部
機器分析技術室 佐竹忠昭

1. はじめに

筆者らは、近年、SUS316L ステンレス鋼（オーステナイト系ステンレス鋼）に減圧プラズマ溶射法で純 Ti を被覆処理した試験片について腐食疲労特性を検討してきた。溶射法で金属を被覆処理する際には、基材表面がプラズマジェットと熔融金属により加熱される。特に、減圧プラズマ溶射法ではプラズマジェットの高温領域が拡大されるとともに雰囲気中への放熱が大気中に比較して小さい。これと関連して、Ni-Cr(20wt.%)合金粉末を鋼材に減圧プラズマ法で溶射した場合、約 1000 K まで基材温度が上昇するとの報告がある¹⁾。このため、界面に拡散層や反応相が形成され、それらが腐食疲労特性に影響を及ぼす可能性が考えられる。

本稿では、SUS316L ステンレス鋼に減圧プラズマ溶射法で純 Ti を被覆処理した際の界面反応について、SEM-EDS 法により検討した。

2. 界面近傍の拡散現象

Fig.1 に基材(SUS316L)と Ti 皮膜界面の様相を示す。良好な接合状態が得られている。

反応相の形成には拡散現象が必要となるので、界面近傍について 1 万倍で EDS によるライン分析を実施した。FE-SEM を使用し、分析には附属の EDS を使用した。加速電圧は 15kV である。Fig.2 に結果を示す。界面近傍の各分析ラインに幅約 $1\mu\text{m}$ の傾斜領域が認められるが、これは特性 X 線の発生領域が加速電圧 15kV で Ti は約 $1\mu\text{m}$ 、Fe,Cr,Ni では約 $0.5\mu\text{m}$ となることに起因す

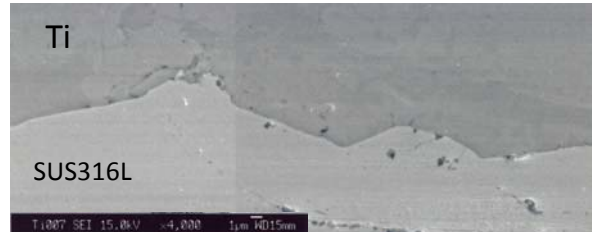


Fig.1 界面様相

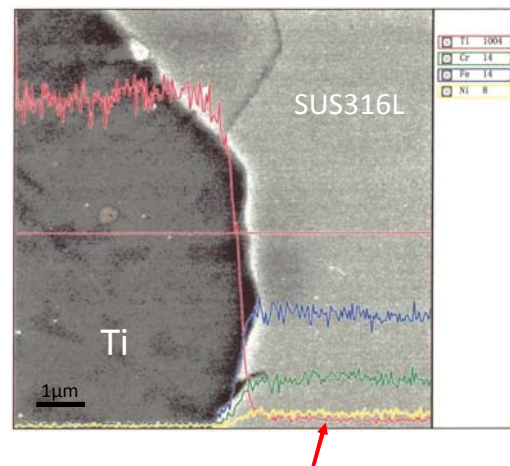


Fig.2 界面のライン分析

ると考えられる。約 $1\mu\text{m}$ の X 線発生領域が左から右へ界面を横断する形で分析が実施されたとすれば、Ti は約 $1\mu\text{m}$ の幅で漸減し、Fe,Cr,Ni は逆に漸増するためである。また、界面の極近傍に強い拡散現象（Fe、Cr、Ni の集積）があれば、この、直線的な傾斜領域は乱れるはずである。すなわち、この傾斜領域は、特性 X 線の発生領域の広がりによるものであり、構成元素の拡散によるものではないと推察される。さらに、図中矢印で示した Ti の 0 パーセントラインに注目するとラインはフラットであり、Ti の拡散を示す右下がりの傾向が認められない。Fe,Cr,Ni につい

でも同様の傾向を示している。

上述のようにEDSの空間分解能が約 $1\mu\text{m}$ であることから、サブミクロンの拡散については判断が困難となるが、上記結果から考えて、SUS316LにTiを溶射した場合、界面での拡散は、サブミクロン領域内の弱い現象と判断される。

Fig.1の界面近傍に反応相の形成を示唆するコントラスト変化がないことを考え合わせれば、SUS316Lステンレス鋼に減圧プラズマ溶射法で純Tiを被覆処理した場合、界面近傍に $(\text{FeNi})\text{Ti}$ 、 σFeCr 、 αFe 等の反応相は形成されないと考えられる²⁾。

3. σ 相の形成

ステンレス鋼を $873\text{K}\sim 1173\text{K}$ 程度の高温に加熱すると σ 相と言われるFe,Crを主成分とする硬くて脆い金属間化合物が析出し、靱性および耐食性が劣化することが知られている³⁾。

Ti被覆処理によるSUS316L界面近傍の組織変化と σ 相の形成を確認するため、試験片縦断面の界面近傍についてSEM観察とEDS分析を実施した。試験片は、バフにより鏡面研磨後、組織の現出のためNaOH水溶液で電解腐食を行った。この腐食により、光学顕微

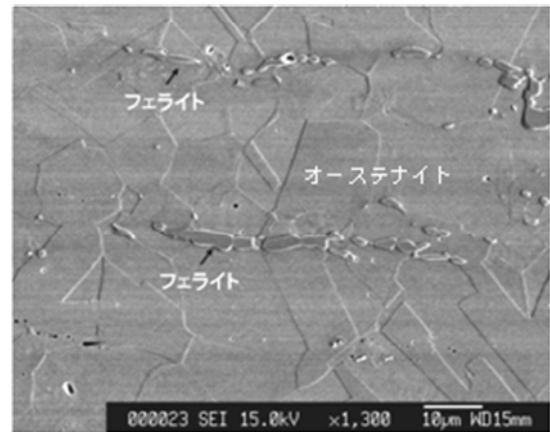


Fig.3 SUS316Lステンレス鋼の組織

鏡では、 σ 相が最初に黄色から暗茶色に着色され、その後フェライトが着色される。また、長時間の腐食では炭化物が腐食される。

SUS316L基材の標準組織をFig.3に示す。オーステナイト母相中にフェライトが残存し、試験片軸方向に並んでいる。フェライト相の同定は、TEMの電子線回折法で行った。結果をFig.4に示す。同図(a)はフェライト相の明視野像であり、図中丸印内からの制限視野電子回折像が同図(b)である。解析の結果、同相はフェライトであることが分かった。

次にグリットブラスト処理のみとTiを被覆処理した試験片の基材表面近傍を観察した結果をFig.5に示す。(a)図がグリットブラ

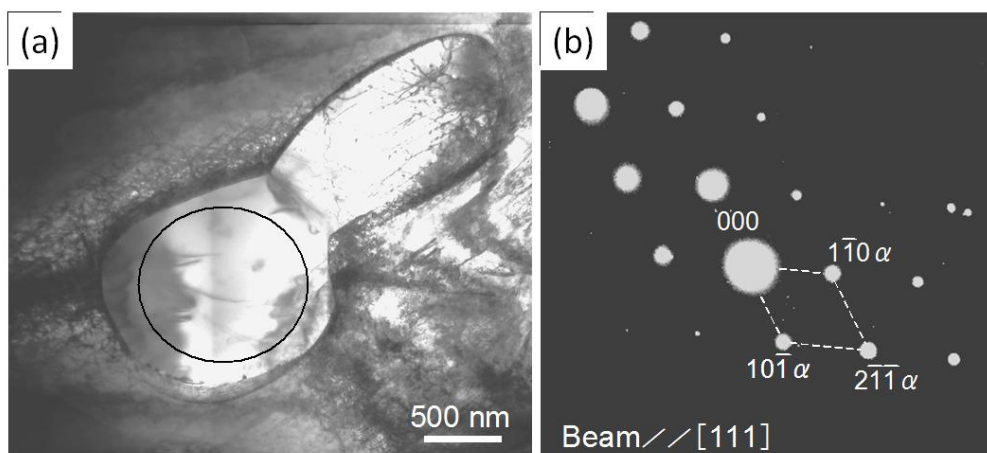


Fig.4 フェライト相, (a)TEM明視野像, (b)制限視野電子線回折像

スト処理のみ、(b)図が Ti 被覆処理後の結果である。図中矢印で示すように両材とも基材表面直下に強い変形領域が観察されるが、被覆処理前後で明瞭な差異は認められない。その他の領域には、すべり変形や双晶変形の痕跡と推察する結晶粒を単位とした変形パターンが両材ともに観察される。被覆処理前後で、変形パターンを比較しても明瞭な差異は認められない。

被覆処理前後で、強い変形領域と変形パターンに差異が認められない結果は、被覆処理による基材表面層の回復や再結晶が顕著に

進んでいないことを示唆している。この理由は、変形領域の回復や再結晶が顕著に進めば、これらの変形様相は減少あるいは消失するためである。

また、両材ともに表面下約 $20\mu\text{m}$ の位置にフェライト相の配列が認められる。フェライト相は σ 相が優先的に析出しやすい場所となることが報告されている³⁾。フェライト中にはフェライト生成元素である Cr や Mo が多く固溶されやすく、これらの元素が σ 相の析出を促進するためである。そこで、この領域を拡大し σ 相の有無について検討した

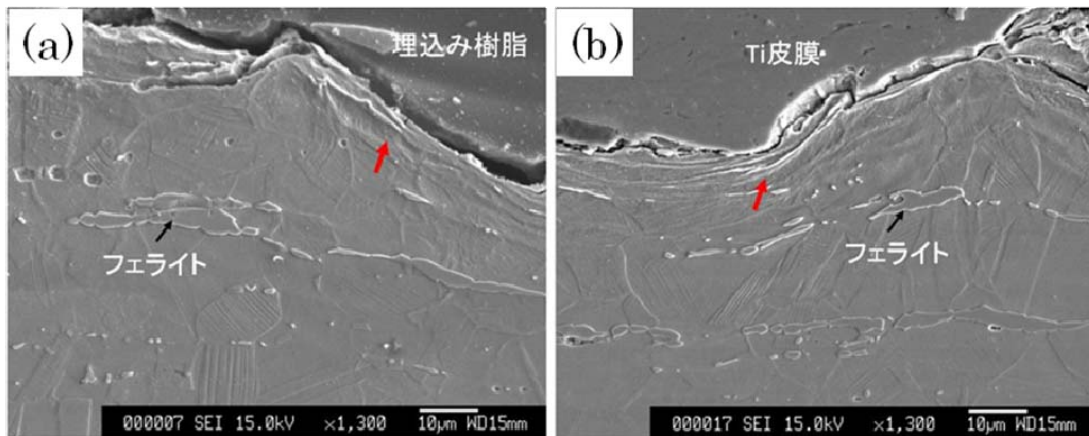


Fig.5 基材表面近傍の組織, (a)グリットブラスト処理, (b)Ti 被覆処理

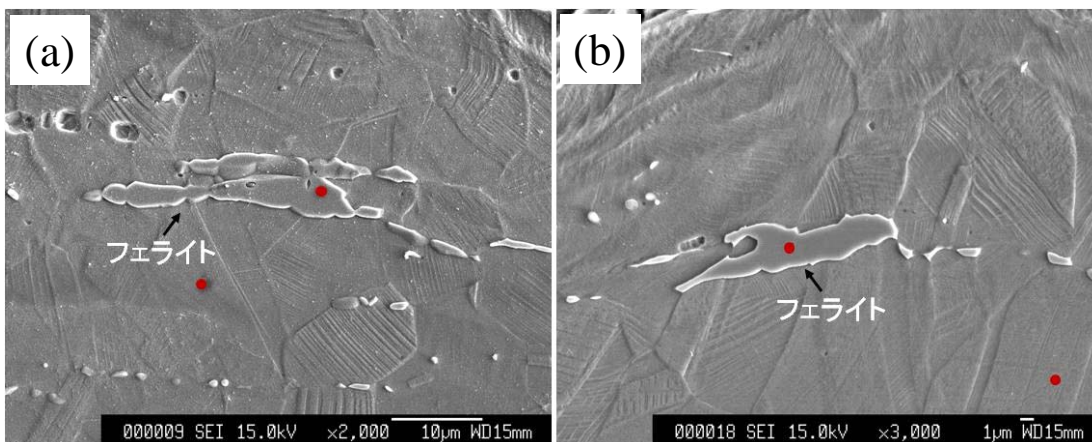


Fig.6 EDS 分析箇所, (a)グリットブラスト処理, (b)Ti 被覆処理

Table1 母相とフェライトの EDS 分析結果(wt.%)

	ブラスト処理		Ti被覆処理	
	母相	フェライト	母相	フェライト
Si	0.6	0.7	0.6	0.6
Cr	18.4	26.2	18.7	26.0
Fe	66.5	62.4	68.6	64.0
Ni	11.6	6.2	9.8	5.1
Mo	2.9	4.5	2.3	4.3

結果が、Fig.6 である。同図(a)がグリットブラスト処理のみ、(b)が Ti 被覆処理後の様相である。図中の黒丸は EDS による点分析箇所を示す。分析結果を Table1 に示した。

ブラスト処理のみの EDS 分析結果を見ると、母相であるオーステナイト中には、Cr が 18.4%、Ni が 11.6%、Mo が 2.9%含まれる。これに対して、フェライト相中の濃度は、Cr が 26.2%、Ni が 6.2%、Mo が 4.5%となり、 σ 相の析出を促進する Cr の濃度が 7.8%、Mo の濃度が 1.6%増加している。このため、Ti 被覆処理で 1000K 程度まで基材表面近傍が加熱されたとすれば¹⁾、 σ 相がこのフェライト相中に優先的に析出することが考えられる。

しかしながら、Ti 被覆処理を施した Fig.6(b)中のフェライト相に析出物は確認できない。このフェライトの点分析結果は Cr が 26.0%、Ni が 5.1%、Mo が 4.3%と被覆処理前と同等な値となっている。

また、 σ 相の析出は前加工により促進され、特に再結晶した領域に析出しやすいことが報告されている⁴⁾。しかしながら、前述のよ

うに強加工された基材表面近傍に再結晶が認められないことから、加工の影響も小さいと推察される。

以上の結果を総合的に考えれば、Ti 被覆処理による σ 相の形成は無いと考えるのが妥当と思われる。

日頃からご指導いただいております本学 武田武信 教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Murakami and T. Okamoto, *Materials Science and Engineering*, **A160** (1993) 181-187.
- 2) 伊藤雅章, 家城 悌 他: 溶接学会全国大会講演概要,**44**(1989)66.
- 3) 中出且之, 黒田敏雄: 高温学会誌, **33-2**(2007)95-100.
- 4) Batahgy A., 木村 一弘, 松尾 孝, 菊池 實: 日本鐵鋼協會々誌, **72**(13), (1986)1421.