

# プラズマ粉体肉盛溶接法によるオーステナイト系合金-SiC 複合材料の耐壊食性および耐摩耗性挙動

宇佐美賢一\*・高安 博\*・佐藤 晃二\*  
福井 寛\*<sup>2</sup>・佐藤讓之良\*<sup>3</sup>

## Improvement of Cavitation and Silt Erosion Resistance for Austenitic Steel and SiC Alloy Made by Plasma-transferred-arc Powder Welding Method

Kenichi USAMI, Hiroshi TAKAYASU, Kohji SATO,  
Yutaka FUKUI and Joshiro SATO

### Synopsis :

Metallography, hardness, cavitation erosion weight loss, and silt erosion weight loss were examined for austenitic steel and SiC powder prepared by the plasma welding method, SiC content powder varied from 0 to 15 wt%. The resistance was improved with an increase of SiC content. According to EDX analysis, Si, Ni, and Co were found in matrix and Cr, Mo, and Fe were found in precipitates. It is suggested that SiC is decomposed during melting and C forms new carbide with Cr, Mo, Fe. The reaction may cause the improvement of cavitation and silt erosion resistance.

**Key words :** plasma powder welding; overlay weld metal; austenitic alloy; SiC; cavitation erosion; silt erosion; structures.

## 1. 緒 言

土砂を含有する河川水中で稼働する流体機器の材料はキャビテーションによる壊食 (Cavitation Erosion), 土砂による摩耗 (Silt Erosion) および化学的腐食 (Chemical Corrosion) 損傷を受ける。これら流体機器は、さらに大型化あるいは高速小型化の傾向にあり、特に、土砂含有量の多い河川水を利用する機器では一段と厳しい耐キャビテーション・エロージョン性 (以下、耐 CE 性と記す), 耐土砂摩耗性 (以下、耐 SE 性と記す), 被加工性および経済性をも満足した材料開発が望まれる。

材料の耐 CE 性は硬さや加工硬化性が高いほど、また耐 SE 性は材料の硬さが高いほど優れている<sup>1)~4)</sup>。しかし、大型、高速回転機器に高硬度材を適用することは延性・韌性の点で信頼性に欠けるとともに、キャビテー

ションによる壊食と土砂による摩耗とは損傷機構が異なるため、耐 CE 性を有する材料は必ずしも耐 SE 性が優れているとは言えない<sup>3)</sup>。しかし、現状では、高硬度材料により耐 CE 性および耐 SE 性を付与する技術が一般的な方法である。

この方法としては、被覆表面処理が有効な手段と考えられる。なお、大型部品等への表面処理法としては肉盛溶接法と溶射法が考えられるが、溶射法は肉盛溶接法に比べ、母材と溶射層との接合強度が低く、回転機器部材表面への適用には問題がある。

そこで、表面処理法として、母材との希釈が少なく、かつ炭化物分散複合材料等高硬度材の肉盛が可能なプラズマアーク溶接法 (以下、PTA 法と記す) を用いた粉体肉盛合金について検討することにした。この溶接法による複合材料の研究としては、オーステナイト系および

平成 3 年 10 月 23 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Oct. 23, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

\*<sup>2</sup> (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

\*<sup>3</sup> (株)日立製作所日立工場 工博 (Hitachi Works, Hitachi, Ltd.)

Co 基合金相中に NbC, Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, TiC, WC, VC 等の炭化物系セラミックス粒子を分散析出させ、強度、耐 CE 性、耐 SE 性、耐食性、高温酸化性等に関して検討した報告が多く見られる<sup>5)~10)</sup>。

本研究では、耐 CE 性が比較的良好なオーステナイト系合金 (20Cr-4Ni-10Mn-6Co-1.5Mo-0.2N)<sup>2)3)</sup> と炭化物系セラミックスの中で密度が小さく、かつ結合炭素量が多い SiC を選定し、これらの混合粉末による複合肉盛溶接合金の組織、硬さ、耐 CE 性および耐 SE 性等を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 PTA 法による SiC 複合合金の作製

Fig. 1 に、PTA 法による SiC 複合溶接合金の作製法を示す。溶接は、まずプラズマガスを流しパイロットアークを発生させる。次にシールドガスを流し、電極と母材との間に電圧を付加してプラズマアークを発生させ、そのアーク中にキャリアガスによって合金と SiC との混合粉末を供給し、そのプラズマ熱によって溶融し母材表

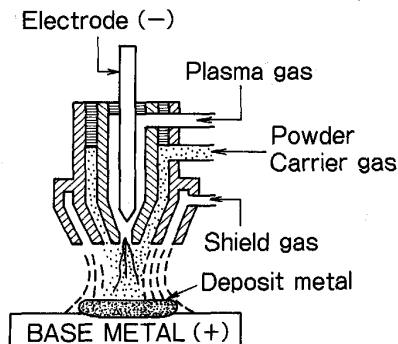


Fig. 1. Principle of plasma transferred arc powder welding apparatus.

面に溶着させる。

Table 1 に、PTA 法による肉盛溶接条件を示す。オーステナイト系合金粉末に対して、SiC 粉末の複合量を変化させた混合粉を用いて、13Cr-5Ni-0.5Mo マルテンサイト系ステンレス鋼 (25 mm×250 mm×200 mm) 母材表面上に約 3 mm (1 層盛) の肉盛溶接を施工した。

### 2.2 試料

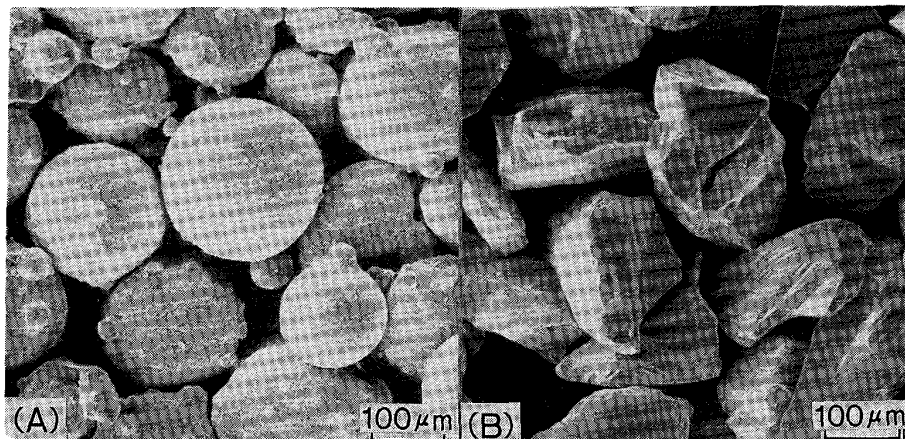
Photo. 1 に、溶接肉盛試験に供したオーステナイト系合金および SiC 粉末の走査型電子顕微鏡 (以下、SEM と記す) 写真を示す。この粉末の粒径は共に 63~210 μm、粒形は合金粉末が球形状、SiC 粉末が角状を呈している。なお、このオーステナイト系合金粉末の組成 (wt%) は、0.096C-0.53Si-9.22Mn-4.12Ni-19.81Cr-1.50Mo-6.42Co-0.17N-bal.Fe からなっている。

Table 2 に、溶接肉盛後の合金試料の化学組成を示す。試料 1 は、オーステナイト系合金粉末のみによる肉盛合金で、試料 2~6 は、オーステナイト系合金粉末に SiC 量を 1, 3, 5, 10 および 15 wt% 複合させた混合粉による肉盛合金である。なお、複合した SiC 量の wt% を vol% に換算した値を Table 2 に併記した。

耐 CE 性や耐 SE 性評価試験片は、溶接のままの肉盛層の上層部が試験面となるように採取し、それら試験

Table 1. Welding conditions of PTA.

Item	Data
Plasma current	220~280 A
Arc voltage	30~35 V
Plasma gas	3 l/min
Shield gas	15 l/min
Powder gas	5 l/min
Powder supply	25 g/min
Travelling speed	25~30 cm/min
Oscillation width	94 mm
Oscillation frequency	0.25 Hz



(A) Austenitic alloy

(B) SiC

Photo. 1. SEM photographs of austenitic alloy and SiC powders.

Table 2. Chemical composition of composite materials (wt%).

Alloy number	SiC content		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	N	Fe
	wt%	vol%									
1	Based alloy		0.09	0.48	9.05	3.96	19.6	1.52	6.05	0.20	Bal
2	1	2.5	0.48	1.30	10.4	4.01	19.8	1.68	6.85	0.18	Bal
3	3	7.3	0.99	2.71	10.5	3.89	19.5	1.67	6.90	0.19	Bal
4	5	11.9	1.44	3.78	8.95	3.79	18.8	1.36	6.05	0.15	Bal
5	10	22.1	2.98	7.85	7.51	3.66	17.0	1.28	6.01	0.14	Bal
6	15	31.1	4.47	10.7	6.56	3.55	16.7	1.19	5.56	0.09	Bal

面をエメリー紙# 1200 (表面あらし: 1 μm 以下) で仕上げて試験に供した。

2.3 耐 CE 性および耐 SE 性評価試験条件

試料の耐 CE 性評価試験は、磁歪振動式のキャピテーション試験装置を用いた。試験は、ホーン先端に取付けた試験片 (φ22×18 mm, ネジ部10 mm) を試験液中に浸漬して上下振動を与え、試験片表面にキャピテーションによる壊食を発生させた。試験条件は振動数 6.5 kHz, 振幅 120 μm, 試験液は 25±2℃ の水道水 (飲料水) を使用し、試験時間は 2 h とした。

耐 SE 性評価試験は、水中噴流式の土砂摩耗試験装置を用いた。この装置は、真空ポンプに接続された圧力タンク、試験槽、循環ポンプおよび熱交換器で構成され、水で満たされた試験槽内の圧力を調整しキャピテーション係数 σ を変化することにより土砂摩耗損傷のみ (σ=0.52 以上) とこれにキャピテーションが共存した複合損傷 (σ=0.52 以下) の状態での試験を可能としたものである。本試験での σ は 0.6 とした。この σ は、次式で表される。

$$\sigma = (P - P_v) / (\rho V^2 / 2)$$

ここに P: 試験槽の静圧 (kgf/m<sup>2</sup>), P<sub>v</sub>: 水の飽和蒸気圧 (kgf/m<sup>2</sup>), ρ: 水の密度 (kg/m<sup>3</sup>), V: 噴流速度 (m/s) を示す。

試験は、水道水 (飲料水) で満たされた試験槽内に取付けた試験片 (5 mm×20 mm×50 mm) 表面にノズルから土砂含有水を噴流衝突させて侵食を生じさせた。本試験に供した土砂は、実河川水中に含まれる土砂の代わりに人工土砂として平均粒径 8 μm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末とした。試験条件は土砂濃度 30 g/l, 噴流速度 40 m/s, 衝突角度 45°, ノズル内径 2.1 mm, ノズルと試験片との距離 10 mm, 試験時間 4 h とした。

2.4 見掛け密度および硬さの測定法

溶接肉盛合金の見掛け密度 (ρ<sub>A</sub>) の測定は、次式により求めた。すなわち、試料の大気中における重量 (W<sub>a</sub>) を大気中での重量と水中での重量 (W<sub>w</sub>) の差で除する水置換法とした。

$$\rho_A = W_a / (W_a - W_w)$$

一方、硬さ (Hv) は、ピッカース硬度計 (Load; 10 kg) により 5 点測定し、その平均値で示した。

2.5 損傷量の測定および損傷面の観察

耐 CE 性および耐 SE 性評価試験における損傷量は、試験後、アセトン溶液で超音波洗浄、乾燥後、試験前後の重量差から求めた減量を見掛け密度で除した体積減量 (cm<sup>3</sup>) とした。この損傷量は、キャピテーション試験では壊食量、土砂摩耗試験では侵食量として表した。また、評価試験後の試料は、SiC 複合量と損傷形態の相違を調べるためその代表的な損傷部を SEM により観察した。

2.6 組織観察およびマトリックスと析出物の元素分析

試料 1~6 の組織は、その肉盛表面を研磨後、5% 蔞酸溶液中で電解腐食し、それを光学顕微鏡で観察した。また、SiC 複合溶接肉盛合金の一部のマトリックスと析出物について、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザ (以下、EDX と記す) により元素分析を行った。

3. 実験結果

3.1 試料の密度および硬さ

Fig. 2 に、見掛け密度および硬さに及ぼす SiC 複合量の影響を示す。見掛け密度は、SiC 複合量の増加に伴って低くなっている。試料 1 のオーステナイト系合金粉末のみによる肉盛合金の密度が約 7.98 g/cm<sup>3</sup> であるのに対して、SiC の密度は 3.12 g/cm<sup>3</sup> であるため、当然 SiC 量を増加すれば密度は低下する。しかし、SiC 複合量が 1 wt% では理論密度とほぼ等しい値を示しているが、それ以上の複合量においては理論密度に対し上側にずれている。すなわち密度が高くなっている。これは、合金粉末と SiC 粉末との密度差が大きいため、これらの複合粉体をプラズマアークへ供給した肉盛時において、密度の低い SiC が飛散したことによることが考えられる。そこで、Si と C の含有量について検討することにした。

Fig. 3 に、各 SiC 複合量における合金中への Si と C との理論含有量と Table 2 に示した化学分析結果との関係を示す。化学分析における Si と C の含有量は、

理論値の線上にほぼプロットされている。この結果より、理論密度より大きくなった原因は、SiCの飛散によることに起因しているとは言いがたく、SiC粉末が合金中にそのままの形状および結合状態で残存するのではな

く、体積の収縮に起因しているものと考えられる。

一方、硬さは、SiC複合量の増加に伴ってほぼ直線的に高くなり、15 wt% 複合合金(試料6)の硬さは Hv 700 と非常に高硬度化している。この硬さの増加は、Table 2 の化学分析結果から知られるように、SiC複合量を増すに伴って、合金中へのCとSi量の増加と析出物あるいは晶出物等の増大が影響しているためと考えられる。

3.2 SiC量と耐CE性挙動

Fig. 4 に、試料の SiC 量と壊食量との関係を示す。試料の壊食量は、SiC 量を増加にしたがって減少している。しかし、SiC 複合量が 5 wt% 以下では壊食量の急激な減少を示すが、5 wt% 以上では SiC 量の増加に伴う壊食量の減少が緩やかになっている。すなわち、SiC 複合量 5 wt% を境として、壊食量の減少を示す直線の傾きが異なっている。SiC 複合量が 5 wt% 以下の

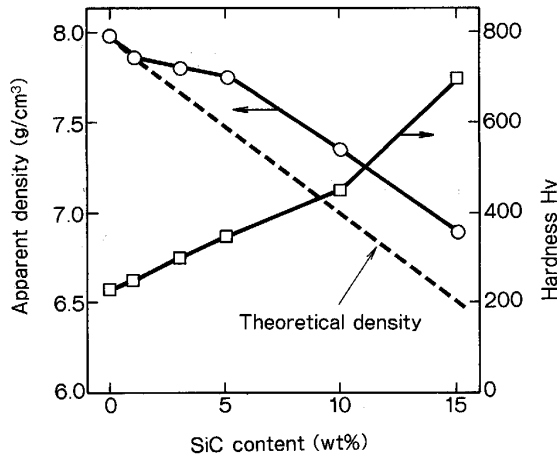


Fig. 2. Relationship between apparent density, hardness and SiC content.

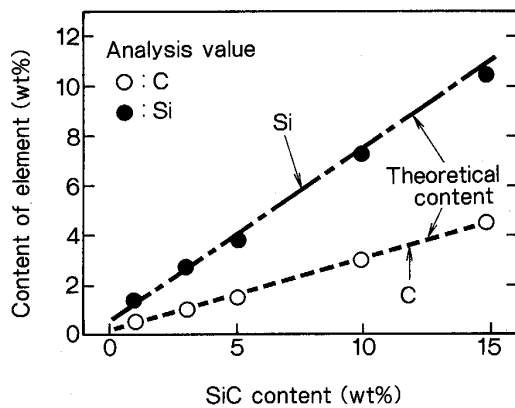


Fig. 3. Relationship between theoretical and chemical analysis content of Si and C.

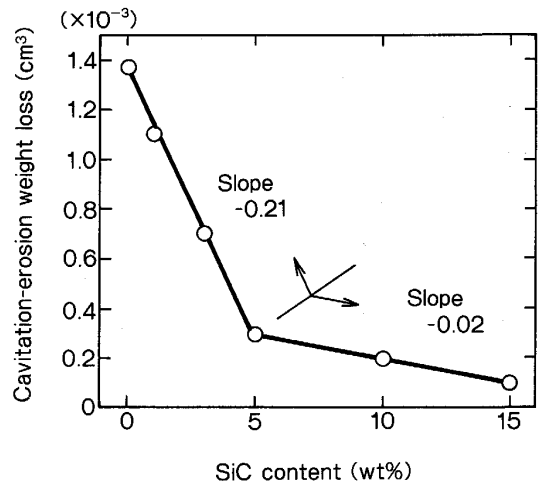
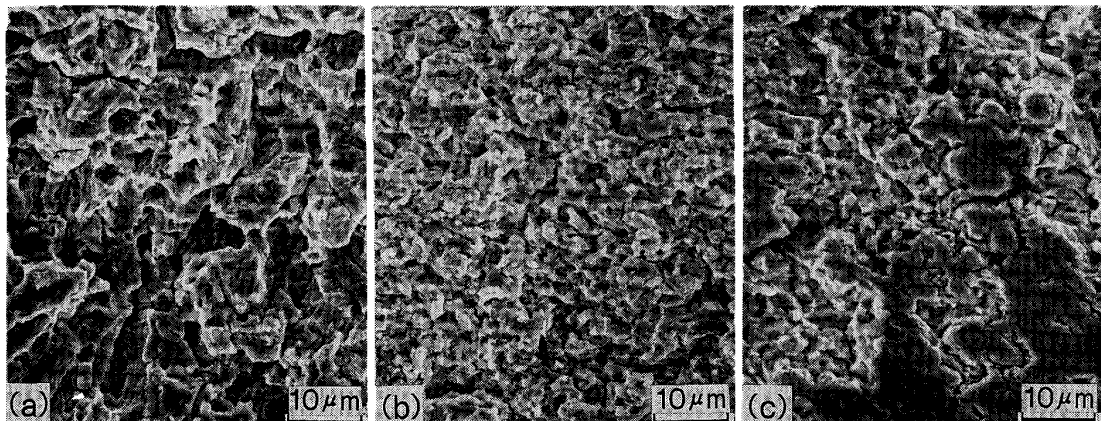


Fig. 4. Relationship between cavitation erosion weight loss and SiC content.



SiC content ; (a) 0 wt% (b) 5 wt% (c) 15 wt%

Photo. 2. SEM photographs of attacked surface after cavitation erosion test.

場合は -0.21, SiC 複合量が 5 wt% 以上の場合は -0.02 となり, 5 wt% 以上の複合合金は 5 wt% 以下に対して, その勾配比が約 1/10 となり, 壊食速度が 1/10 に減少することを意味している。

Photo. 2 に, キャビテーション試験後の損傷面を観察した SEM 写真の代表例を示す。壊食面は, キャビティの衝撃によって細かな粒として脱落した凹凸状を示している。しかし, SiC 複合合金は, 試料 1 と比べると, その量を増すほど壊食部の凹凸が平滑となり, 壊食されにくくなっている。

3.3 SiC 量と耐 SE 性挙動

Fig. 5 に, 試料の SiC 量と侵食量との関係を示す。侵食量は, Fig. 4 の壊食量と同様, SiC 量を増加するにしたがって減少し, その複合量が 5 wt% を境として, 侵食量の減少を示す直線の傾きが異なっている。すなわち, SiC 複合量が 5 wt% 以下の場合には -0.88, SiC 複合量が 5 wt% 以上の場合には -0.31 となり, SiC 量 5 wt% 以上の複合合金は, 5 wt% 以下に対して, その勾

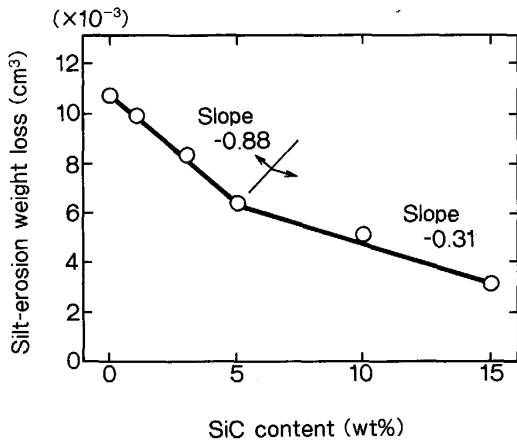


Fig. 5. Relationship between silt erosion weight loss and SiC content.

配比が約 1/3 に減少している。

Photo. 3 に, 土砂摩耗試験後の侵食面を観察した SEM 写真の代表例を示す。侵食面は, 土砂水の噴流方向に沿った引っ掻き痕や衝突痕の両側ならびに前方に材料の盛り上がり部 (Wedge) を有した掘起し (Ploughing) タイプ<sup>11)</sup>の損傷パターンとなっている。しかし, SiC の複合量を増すほどその様相が異なり平滑化し, 土砂摩耗による侵食性が小さくなる。

3.4 耐 CE 性と耐 SE 性との関係

Fig. 4 と 5 において, 壊食量と侵食量は硬さの増加とともに減少することを示した。

Fig. 6 に, 試料 1 を 1 とした時の硬さと耐 CE 性および耐 SE 性との関係を倍数で示した。Fig. 6 より, 耐 CE 性および耐 SE 性倍数は, とともに硬さが高くなるにしたがってほぼ直線的に向上する。キャビテーションによる壊食について見ると, 試料 6 の SiC 15 wt%

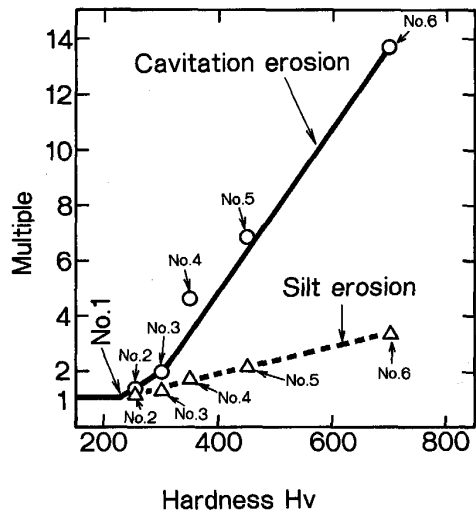
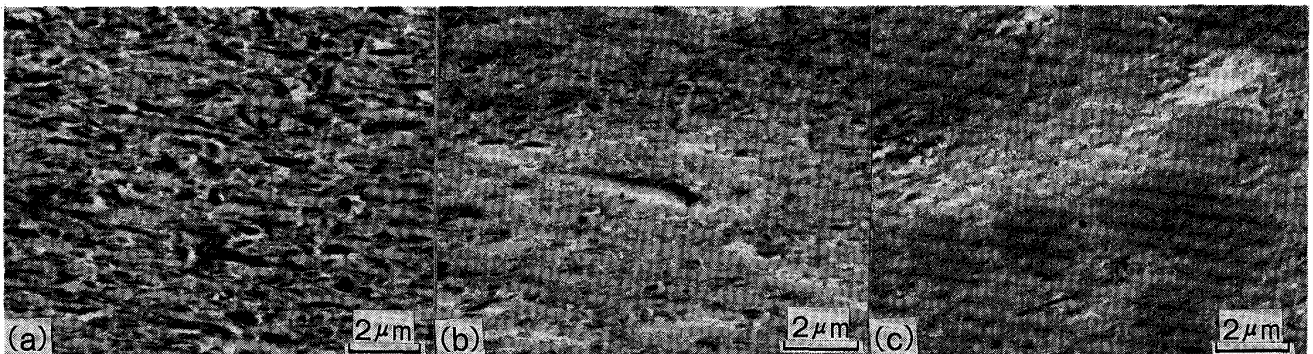


Fig. 6. Relationship between multiple of cavitation and silt erosion resistance for hardness.



SiC content ; (a) 0 wt% (b) 5 wt% (c) 15 wt%

Photo. 3. SEM photographs of attacked surface after silt erosion test.

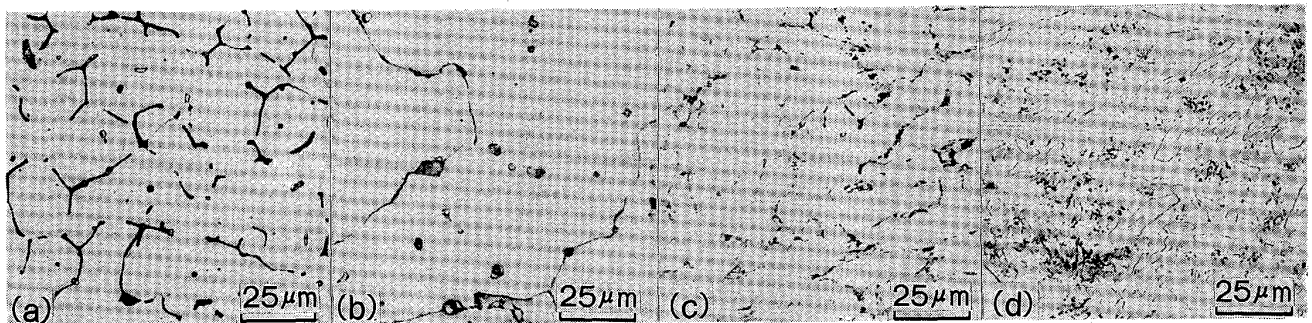
複合した溶接肉盛合金は、試料1のオーステナイト系合金粉末のみの溶接肉盛合金に比べて、約14倍の耐久性を有している。次に、土砂による侵食に対して見ると、試料6の倍数は、試料1に対して約3.5となっている。この比較結果より、複合溶接肉盛合金の耐SE性は耐CE性ほど、SiC量増加に伴う大きな倍数向上が図れないことが知られる。この傾向は、すでに報告したマルテンサイト系とオーステナイト系ステンレス鋼およびCo基合金の既存材料においても得られている<sup>3)</sup>。したがって、SiCの複合量を増し、硬さを高めた材料でも、耐CE性よりは、耐SE性に対する改善効果のほうが小さいと言える。この原因は、キャビテーションによる壊食と土砂による侵食との損傷形態の違いによるものと考えられる。すなわち、本試験における試料のキャビテーションによる壊食は主に、キャビティの崩壊・衝撃エネルギーの繰返しによる疲労破壊であり、土砂による摩耗は本試験に供した試料より硬さが高い $Al_2O_3$ 粒子(モース硬さ=9,  $Hv=2000$ <sup>12)</sup>)による衝突や引っ掻きによる侵食である。しかし、実河川水中の土砂を考えると、その主成分は主に $SiO_2$ (モース硬さ=7,  $Hv=$ 約

1150<sup>12)</sup>)であり、かつ粒径、濃度等も本試験条件とは異なる。そのため、実河川中の土砂の硬さは $Al_2O_3$ よりは低くなり、材料の摩耗性が弱められることが予想される。

### 3.5 組織観察および析出物の元素分析

Photo. 4に、肉盛合金の光学顕微鏡組織を示す。SiC 0%のオーステナイト系合金粉末のみによる肉盛合金は、約10%の $\delta$ フェライトを含んだ組織となっている。しかし、SiCを1wt%複合した肉盛合金は、 $\delta$ フェライトは消失し、それに代わった析出物が現出している。さらに、SiC複合量が多くなると、析出物が網目状になりかつ多くなる。この析出物は、Photo. 1に示した溶接前のSiC粉末の形状とは類似しておらず他の相であることが考えられる。

Fig. 7に、SiC 5wt%複合肉盛合金のEDX元素分析のスペクトラを示す。M部はマトリックス、P部は析出物の結果である。M部には、C, Cr, Fe, Si, Mn, Co, Niが、P部にはC, Cr, Fe, Mo, Mn, Coが検出されている。特に、P部ではM部に対し、C, Cr, Moが多く検出されているが、Mnはマトリックスと析出物相中



SiC content : (a) 0 wt% (b) 1 wt% (c) 5 wt% (d) 15 wt%

Photo. 4. Microstructures of austenitic alloy and SiC composite weld alloy.

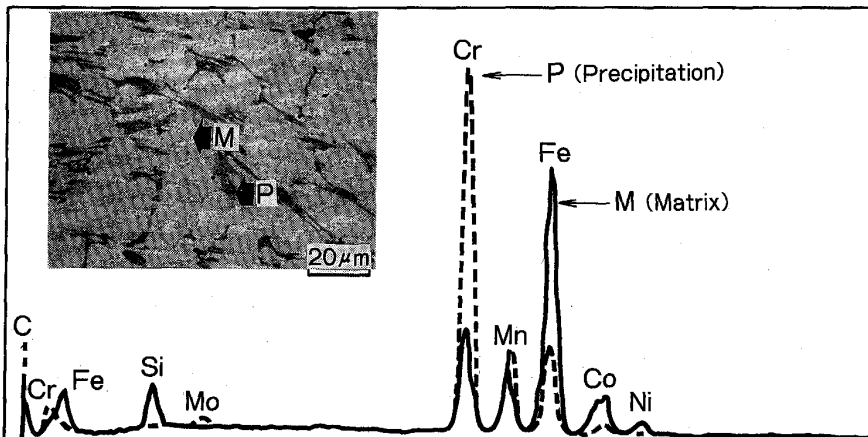


Fig. 7. EDX spectra of precipitation in SiC 5 wt% weld alloy.

Table 3. Comparative of each element content on chemical and EDX analysis.

SiC content	Analysis method		C	Si	Mn	Ni	Cr	Co	Mo	N	Fe
5 wt% (No. 4)	EDX	M P	—	3.48 0.07	8.67 7.43	4.09 0.19	15.4 64.1	6.70 0.97	0.54 2.09	—	61.2 25.2
	Chemical		1.44	3.78	7.61	3.79	15.2	5.96	1.36	0.15	Bal
15 wt% (No. 6)	EDX	M P	—	8.37 0.17	8.95 7.63	4.85 0.26	11.0 55.0	6.22 1.07	1.25 1.32	—	59.4 34.6
	Chemical		4.47	10.7	6.56	3.55	16.7	5.56	1.19	0.09	Bal

では差が見られない。

Table 3 に、Fig. 7 の EDX 分析スペクトラより求めた試料 4 と試料 6 の M および P 部における各元素量と Table 2 に示した合金の化学分析値との比較を示す。なお、C 量は EDX 分析からは求めることができなかった。

この元素分析結果より、合金粉に複合された SiC は、肉盛溶接時に溶解し、分解・解離され、Si はマトリックス中に固溶し、C は Si よりも親和力が高い合金中の Cr および Mo 等と結合し、炭化物として晶出あるいは析出したことが推察できる。すなわち、合金組織中に観察された網目状の析出物は Cr を主とする複合炭化物であろう。

以上のことから、本研究におけるオーステナイト系合金・SiC 複合粉体溶接肉盛合金は、SiC 粒子が合金中へ残存するのではなく分解・解離現象を生じ、その量を増すほど Si はマトリックス中へ濃化され、C は Cr, Mo 等との複合炭化物を形成し硬さの増加を生じ、耐 CE 性および耐 SE 性の向上が図れたものと考えられる。

#### 4. 結 言

プラズマ粉体肉盛溶接法 (PTA 法) により作製したオーステナイト系合金と炭化物系セラミックス SiC との混合粉末による複合溶接肉盛合金について、その合金組織およびキャビテーションによる壊食 (耐 CE 性) と土砂による摩耗 (耐 SE 性) に及ぼす影響を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) オーステナイト系合金と SiC との複合粉末による溶接肉盛合金の見掛け密度は、SiC 複合量を増すことにより小さくなり、硬さは SiC 複合量に伴ってほぼ直線的に高くなる。特に、合金粉末のみの肉盛合金 (Hv = 230) に対し、SiC 5~15 wt% 複合で、1.5~3 倍の高硬度化が図れる。

(2) 溶接肉盛合金の耐 CE 性および耐 SE 性は、

SiC 量を増加することにより向上する。これは硬さの増加に依存している。

(3) SiC 複合溶接肉盛合金の組織は、マトリックス中に SiC 粉末形状とは異なる析出物を現出し、その量の増加に伴ってその析出物の量を増す。EDX による元素分析した結果、Si はマトリックス中に、C は Cr とともに析出物中に多く検出された。なお、Mn はマトリックスと析出物にほぼ同じ量が検出された。

(4) 本研究でのオーステナイト系合金と炭化物系セラミックス SiC との混合粉末による肉盛溶接合金は溶接時に SiC が分解・解離し、Si はマトリックスに濃化、C は Si よりも親和力が高い合金中の Cr および Mo 等と結合しそれらの複合炭化物として析出する。これら複合炭化物の析出により硬さが高くなり耐 CE 性および耐 SE 性が向上する。

最後に、本研究を行うにあたり、PTA 装置による溶接肉盛施工に協力いただいた日本ウェルディング・ロッド (株) 新素材研究所樋村淳氏、三木良治氏、小島雄一氏に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 尾崎敏雄, 小沼 勉: 防食技術, **36** (1987), p. 790
- 2) 宇佐美賢一, 尾崎敏雄, 小沼 勉: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 790
- 3) 宇佐美賢一, 高安 博, 佐藤晃二, 福井 寛, 佐藤讓之良: ターボ機械, **19** (1991), p. 707
- 4) I. Finnie, J. Woiak and Y. Kabil: J. Materials, **2** (1967), p. 682
- 5) 清水茂樹: 溶接技術, **6** (1990), p. 120
- 6) 清水茂樹, 永井健介: 溶接技術, **1** (1991), p. 134
- 7) 安斎政博, 中川威雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 57
- 8) 安斎政博, 中川威雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 399
- 9) 宮田友樹, 高谷泰之, 橋詰源藏, 原田良夫: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 664
- 10) 宮田友樹, 高谷泰之, 橋詰源藏, 原田良夫: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 424
- 11) 佐藤讓之良, 宇佐美賢一, 岡村共由: 日本機械学会論文集 (B編), **57** (1991), p. 1701
- 12) 橋本健次: 粉体工学研究会誌, **10** (1973), p. 90