

# Ni-Cr-Al-Y合金レーザクラッディングによる 材料表面の機能化

廣瀬 明夫\*・小谷 英毅\*<sup>2</sup>・小林 紘二郎\*

Surface Modification by Laser Cladding of Ni-Cr-Al-Y Alloy

Akio HIROSE, Hideki KOTANI and Kojiro F.KOBAYASHI

**Synopsis :** Ni-22mass%Cr-10mass%Al-1mass%Y (NiCrAlY) alloy, Al, Nb carbide, and Cr carbide added NiCrAlY alloy were deposited on to mild steel substrate using laser cladding. Crack free clad layers were obtained at laser power of 2.5kW, defocus length of 25mm and traverse speed of 5mm/ks.

Laser clad NiCrAlY alloy and Al added NiCrAlY alloy exhibited superior oxidation resistance because of formation of an  $Al_2O_3$  protective scale. Spalling of oxide scales reduced the oxidation resistance of laser clad Nb carbide and Cr carbide added NiCrAlY alloy in comparison with NiCrAlY alloy clad layer.

Wear resistance of laser clad NiCrAlY alloy enhanced after a surface oxidation treatment because of a lubricating effect of the oxide scale. Al addition has no advantageous effect on wear resistance of laser clad NiCrAlY alloy. Laser clad Nb carbide added NiCrAlY alloy has superior wear resistance regardless of the oxidation treatment. Wear resistance of laser clad Cr carbide added NiCrAlY alloy was also improved by the oxidation treatment. However, degradation of the wear resistance did not occur after removing the oxide scale. Thus, the improvement seems to be caused by an effect of carbides precipitated in the clad layer during the oxidation treatment.

**Key words :** wear; oxidation; laser cladding; surface modification; NiCrAlY alloy; carbide; oxidation treatment.

## 1. 緒言

工業材料の使用環境の過酷化にともなって材料の複合化、高機能化が指向されており、特に耐酸化性、耐摩耗性、耐食性等の機能を材料表面に付与する表面改質法が重要視されている。その中でレーザクラッディングは基材への熱影響を抑え、かつミリオードの厚膜を制御性よく形成できるプロセスとして注目されている。皮膜を形成する材料としては、耐熱性、耐酸化性、耐摩耗性、耐食性などの優れた機能を有していることが必要であるが、有効な耐熱被覆材料のひとつにNiCrAlY合金が挙げられる。本合金は主として耐熱コーティング材料やセラミックスコーティングと基材との結合層として用いられ、PVD、イオンプレーティング、減圧溶射法などによって被覆されている<sup>1)</sup>。しかし、NiCrAlY合金にさらに金属およびセラミックスを複合化し多機能化、高機能化をはかった皮膜の研究は少ない。そこで本研究ではレーザクラッディングを用いて、Ni-22Cr-10Al-1Y合金ならびに、これにAl、Nb炭化物およびCr炭化物を

複合化したクラッディング層を形成した。そしてクラッディング層の良好な形成条件を見いだすとともに、その組織、耐酸化性、耐摩耗性について検討を行なった。

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材料

クラッディングの基材には、75mm<sup>2</sup>×150mm<sup>1</sup>×20mm<sup>t</sup>の寸法の市販のSS41鋼を用いた。基材表面はレーザビームの吸収率を上げるためにグリッド100番でブラスト処理を行った。クラッディング材料には耐酸化性合金であるNiCrAlY合金と、これに純Al金属粉末、NbおよびCr炭化物粉末をそれぞれ添加した混合合金粉末を用いた。粉末は乳鉢で機械的に混合した。これらの粉末の組成と粒度をTable 1に示す。なお、Nb炭化物は主としてNbCであり、Cr炭化物はCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>およびCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の混合物である。Al添加合金粉末はNiCrAlY合金粉末中に含まれるAlと合わせて15mass%となるようにAl粉末を混合して作製した。炭化物添加合金粉末

平成4年4月6日受付 平成4年10月2日受理 (Received on Apr. 6, 1992; Accepted on Oct. 2, 1992)

\* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

\* 2 大阪大学大学院 (現:川崎製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, now Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition and particle size distribution of cladding powders.

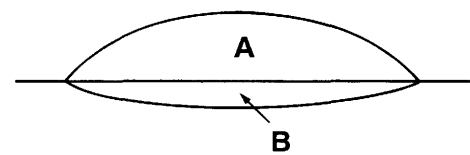
- a) NiCrAlY alloy powder  
 b) Al powder  
 c) Niobium carbide powder  
 d) Chromium carbide powder

| a)      |                              |       |       |       |                                 |
|---------|------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|
|         | Chemical composition (mass%) |       |       |       | Particle size ( $\mu\text{m}$ ) |
|         | Ni                           | Cr    | Al    | Y     |                                 |
| NiCrAlY | Bal.                         | 21.92 | 10.05 | 0.92  | -45 / +10                       |
| b)      |                              |       |       |       |                                 |
|         | Chemical composition (mass%) |       |       |       | Particle size ( $\mu\text{m}$ ) |
|         | Al                           | Si    | Fe    |       |                                 |
| Al      | 99.78                        | 0.06  | 0.16  |       | -150 / +45                      |
| c)      |                              |       |       |       |                                 |
|         | Chemical composition (mass%) |       |       |       | Particle size ( $\mu\text{m}$ ) |
|         | Nb                           | C     | Fe    |       |                                 |
| Nb-C    | Bal.                         | 11.51 | 0.09  |       | -150 / +75                      |
| d)      |                              |       |       |       |                                 |
|         | Chemical composition (mass%) |       |       |       |                                 |
|         | Cr                           | C     | Si    | S     | Fe                              |
| Cr-C    | Bal.                         | 10.9  | 0.04  | 0.025 | 0.13                            |
|         |                              |       |       |       | -212 / +106                     |

は炭化物量が20mass%となるように炭化物粉末を混合して作製した。これらのクラッディング粉末を以下NiCrAlY, 15%Al, 20%Nb-Cおよび20%Cr-Cと記す。

## 2・2 レーザクラッディング

本研究では定格出力2.5kWのCO<sub>2</sub>レーザ発振器を用いた。ビームモードはマルチモードで光学系には焦点距離127mmのZnSe製レンズを使用した。クラッディング層の形成は静置法を用い、予め基材上に固着した1mm厚の合金粉末ベッド上にレーザビームを照射して行なった。レーザ出力は2.5kW一定とし、走行速度を1.67~16.67m/ksに変化させた。また、適当なビード幅のクラッディング層を得るためデフォーカス法を用い、焦点位置を基材上28mmとした。これらの条件で1パスのクラッディングを行い、溶け込み率の測定を行なった。溶け込み率はFig. 1に示すように基材溶融面積を全溶融面積で除して求めた。また、浸透探傷試験によって割れの有無を確認した。その結果より良好なクラッディング層が得られる加工条件を選定し、その条件でマルチパス2層クラッディングを行ない、組織観察、耐摩耗および耐酸化試験に供した。マルチパス2層クラッディングでは、送りピッチをビード幅の約半分に当たる2mmとし、1層目は下地としてNiCrAlY粉末を、2層目は各々の混合合金粉末をクラッディングすることにより、基材からの希釈の影響の少ないクラッディング層を形成した。2層クラッディングによって約1.5mm厚のクラッディング層が形成された。得られたクラッディング層断面は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて組織観察を行ない、またエネルギー分散型X線分析装置(EDX)(Na以上の元素分析が可能)および波長分散型X線分析装置(WDX)を用いて組成分析を行なった。OおよびCの分析はWDXを用



Penetration ratio :  $B/(A+B) \times 100(\%)$

Fig. 1. Schematic illustration of penetration ratio measurement A: area of deposited metal, B: area of melted substrate

いた。また、クラッディング層表面から約50 $\mu\text{m}$ の深さまで研磨した面においてX線回折を行い、生成相を同定した。

## 2・3 耐酸化試験

酸化試験試料はクラッディング材から10mm $\times$ 20mm $\times$ 10mm<sup>t</sup>の試料を採取し、クラッディング層表面から約50 $\mu\text{m}$ の深さまで研磨して平滑面とし、800番のエメリー紙で仕上げた。酸化試験は電気炉中に試料を保持し、乾燥空気を流量3.5l/minで流して行なった。試験温度は1273Kとし、保持時間は32.4, 90.0, 176.4, 291.6ksに変化させて行なった。酸化試験後の試料は4分割し、合計6断面を研磨、腐食後、SEMによる酸化層厚さの測定、組織および組成分析を行なった。酸化層厚さは10000倍の倍率で各断面につき500 $\mu\text{m}$ 毎に10点測定し、1試料に対して合計60点の平均値として求めた。

## 2・4 耐摩耗試験

クラッディング層の耐摩耗性に及ぼすAl添加、炭化物添加の影響及び表面酸化の影響を検討するため、各クラッディング層試料およびそれらに表面酸化処理を施した試料、さらに酸化処理後に酸化皮膜を研磨除去した試料に対して大越式摩耗試験<sup>2)</sup>を行なった。摩耗試験にはクラッディング材から25mm $\times$ 50mm $\times$ 10mm<sup>t</sup>の試料を採取し、表面から約50 $\mu\text{m}$ の深さまで研磨し、さらに摩擦面は800番のエメリー紙で摩擦方向に研磨、平滑化して用いた。表面酸化処理は前節の耐酸化試験と同様の条件で行い、処理時間は176.4ksとした。摩耗試験の相手材にはSUJ2鋼を用い、荷重を125N、摩擦距離を200mとし、2.38, 3.53及び4.39m/sの3条件の摩擦速度について摩耗体積を測定し、次式により比摩耗量を求めた<sup>2)</sup>。

$$Ws = 1.5W/p \cdot l \quad \dots\dots\dots (1)$$

Ws: 比摩耗量 ( $\text{m}^2/\text{N}$ ), W: 全摩耗体積 ( $\text{m}^3$ ),  
 p: 最終荷重 (N), l: 摩擦距離 (m)

## 3. 実験結果及び考察

### 3・1 クラッディング層形成

本実験条件で形成したクラッディング層の溶け込み率は、いずれの混合粉末の場合も5~10%程度であり低希釈のクラッディング層が得られた。Table 2は各クラッディング層

Table 2. Results of penetrant test.

| Cladding  | Traverse speed (m/ks) |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
|-----------|-----------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Materials | 1.67                  | 3.33 | 5.00 | 6.67 | 8.33 | 10.00 | 11.67 | 13.33 | 15.00 | 16.67 |
| NiCrAlY   | ○                     | ○    | ○    | ○    | ○    | △     | △     | ×     | ×     | ×     |
| 15%Al     | —                     | —    | ○    | —    | △    | —     | △     | —     | ×     | —     |
| 20%Nb-C   | —                     | —    | ○    | —    | ○    | —     | △     | —     | ×     | —     |
| 20%Cr-C   | —                     | —    | ○    | —    | △    | —     | △     | —     | ×     | —     |

○ : None cracked △ : Cracked × : Irregular

の浸透探傷試験結果を示す。発生した割れはいずれもビード横割れであった。破面観察結果から、この割れは凝固後の冷却過程でクラディング層中に生じる熱歪によって発生する高温割れと考えられる。走行速度が大きくなるにしたがって割れ感受性は高まっているが、15%Al及び20%Cr-CではNiCrAlYより割れの発生する速度範囲が大きくなった。15%Alでは後述するようにNiCrAlYに比し $\beta$ 相(NiAl)量が増加した。NiCrAlY合金の延性は $\beta$ 相(NiAl)量に反比例するといわれており<sup>1)</sup>、15%Alではこのためクラディング層の延性が低下し割れ感受性が高まったと考えられる。また、20%Nb-Cと20%Cr-Cとでは、後述するように、前者では炭化物はほとんど未溶融で存在した。このためマトリックス部での硬さ上昇は小さく、延性のあるマトリックス中に強化相粒子が分散する形態であるのに対し、後者では炭化物はいったん溶融した後緻密に再晶出するのでクラディング層全体に硬さ上昇が生じた。このため20%Cr-Cでは割れ感受性の上昇が生じたと考えられる。

以上の結果レーザ出力2.5kW、デフォーカス25mm、加工速度5.00mm/ksにおいて、いずれの混合合金粉末を用いても溶け込み率10%以下で割れの発生しないクラディング層を形成することができた。そこでこの条件を用いて2・2で述べたマルチパス2層クラディングを行なった。

### 3・2 組織

Fig. 2はNiCrAlYクラディング層の光学顕微鏡組織を示す。均一で微細なデンドライト組織を呈していた。Fig. 3はクラディング層のX線回折結果及びSEM観察結果を示す。X線回折結果よりNiCrAlYクラディング層では $\gamma$ 相(Ni固溶体)の回折線の他に $\beta$ 相(NiAl)の回折線も確認できた。1423KでのNi-Cr-Al状態図<sup>3)</sup>およびNiCrAl合金鑄造組織<sup>4)</sup>より、この組成では $\alpha + \beta$ 相が生成すると考えられる。筆者らのひとり、本実験と同一組成のNiCrAlY合金をSUS304上にレーザクラディングし、 $\gamma$ デンドライトの境界に $\beta$ 相が生成することを報告している<sup>5)</sup>。従ってFig. 3では $\gamma$ 相デンドライトの境界に $\beta$ 相が存在する組織であると考えられる。また $\gamma'$ 相が生成している可能性があるが、組織観察、X線回折からは確認できなかった。

Fig. 4は15%Alのクラディング層組織を示す。Fig. 4(a)に示すようにクラディング層は微細なデンドライト組織を呈していたが、NiCrAlYクラディングに比しAl濃度が

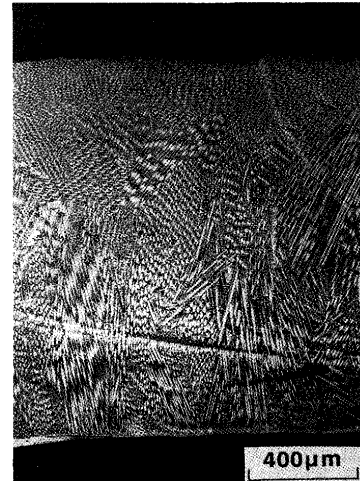
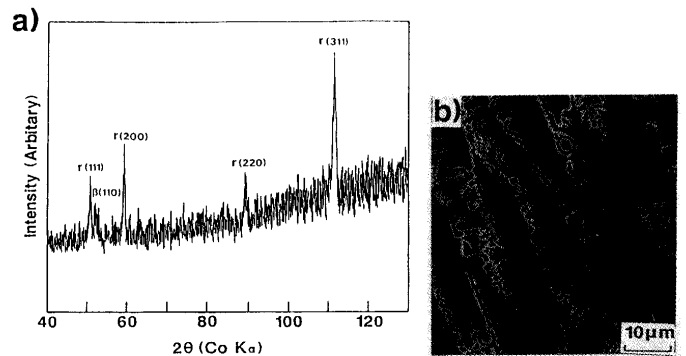


Fig. 2. Optical microstructure of laser clad Ni-22Cr-10Al-1Y alloy.

Fig. 3. Microstructure and X-ray diffraction pattern of laser clad Ni-22Cr-10Al-1Y alloy.  
(a) X-ray diffraction pattern  
(b) Secondary electron image

高いため、Fig. 4(b)に示すようにSEM像で黒く観察される $\beta$ 相の割合が大きくなった。

Fig. 5は20%Nb-Cのクラディング層組織を示す。クラディング層には粗大な粒子が分散していたが、組成分析の結果これらはNb炭化物であり、混合した炭化物が溶融せずに残留したものと考えられる。これに対して20%Cr-Cクラディング層ではFig. 6(a)に示すように未溶融の粗大な粒子は認められず、Fig. 6(b)に示すように微細な針状の晶出物が存在した。Fig. 6(c), (d)に示す組成分析よりこれはCr炭化物であり、添加したCr炭化物が溶融し再晶出したものと考えられる。この炭化物はその形態から $M_7C_3$ タイプの炭化物と推定される<sup>6)</sup>。このようなCr炭化物とNb炭化物のレーザクラディングにおける溶融挙動の差異は両者の融点差に起因していると考えられる。すなわち、 $Cr_3C_2$ の融点は2163K、NbCの融点は3873Kであり<sup>7)</sup>、また、レーザ溶接における溶融池温度は2400~2500Kと報告されているので<sup>8)</sup>、Cr炭化物はほとんど溶融しNb炭化物は未溶融で残留したと

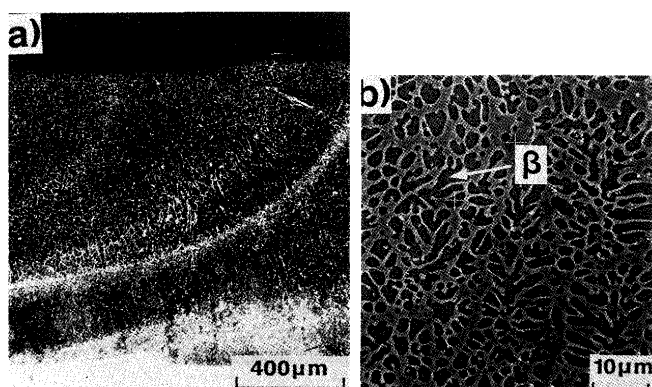


Fig. 4. Microstructure of laser clad Al added Ni-22Cr-10Al-1Y alloy.  
(a) Optical microstructure  
(b) Secondary electron image

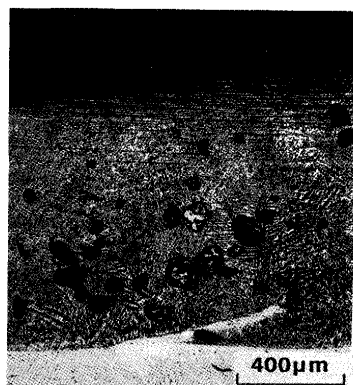


Fig. 5. Optical microstructure of laser clad 20mass% Nb carbide added Ni-22Cr-10Al-1Y alloy.

考えられる。これについては、炭化物複合化Co基耐磨耗合金のレーザクラッディングにおいても同様の結果を確認している<sup>9)</sup>。

### 3・3 耐酸化性

Fig. 7(a)は酸化試験後のNiCrAlYクラッディングの断面組織を示す。酸化皮膜は薄く緻密で基材との密着性も良好であった。Fig. 7(b)に示すEDX分析より、酸化皮膜は $Al_2O_3$ を主体とする酸化物であると考えられる。また、表面近傍では $Al_2O_3$ の形成によってAlが消費されるため $\beta$ 相が減少していた。15%Alクラッディングの酸化試験後の組織も上記とほぼ同様であり、表面に $Al_2O_3$ 酸化皮膜の形成が認められた。

20%Nb-Cクラッディングではマトリックス部の表面に形成した酸化皮膜は $Al_2O_3$ であった。しかし、表面に存在する未溶融NbCはFig. 8(a), (b)に示すように酸化しており、またその界面ではFig. 8(c)に示すようにAl濃度が高く $Al_2O_3$ を主体とする酸化物が形成していると考えられる。さらに、酸化皮膜には著しい剥離が生じていた。

Fig. 9は20%Cr-Cクラッディングの酸化試験後の断面組

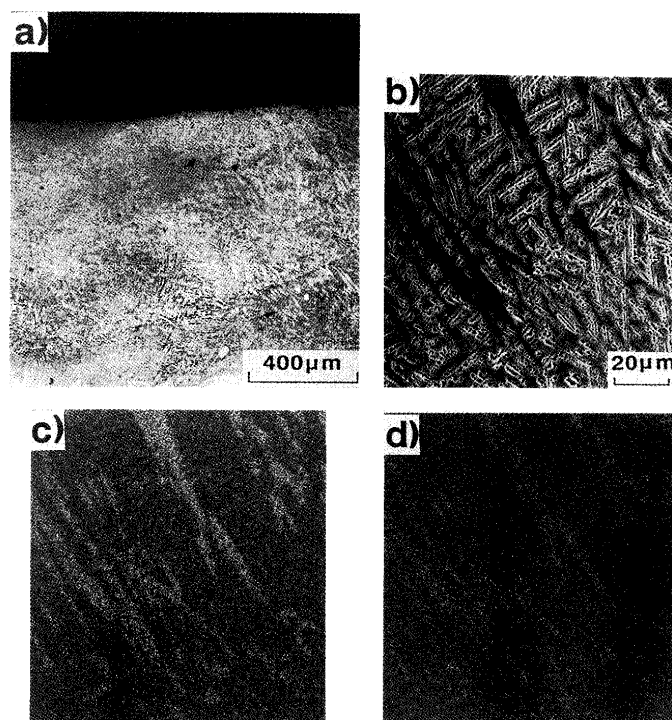


Fig. 6. Microstructure, EDX and WDX analysis of laser clad 20mass% Cr carbide added Ni-22Cr-10Al-1Y alloy.  
(a) Optical microstructure  
(b) Secondary electron image  
(c) C X-ray image corresponding to (b)  
(d) Cr X-ray image corresponding to (b)

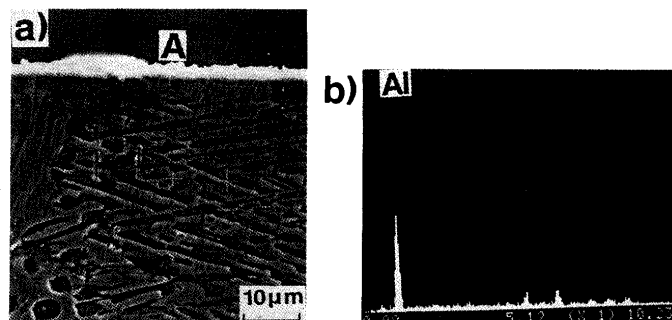


Fig. 7. Microstructure and EDX analysis of laser clad Ni-22Cr-10Al-1Y alloy oxidized at 1273K for 176.4ks.  
(a) Secondary electron image  
(b) EDX analysis of oxide scale (position A in (a))

織を示す。酸化皮膜は主として $Al_2O_3$ であった。また表面の針状Cr炭化物には、NbCのような著しい酸化変質は認められなかった。しかし、表面酸化皮膜にはやはり剥離が認められた。

Fig. 10はこれらのクラッディング層における酸化皮膜厚さを保持時間の平方根で整理して示す。なお、20%Nb-Cクラッディングは酸化皮膜の剥離が著しく測定が困難であったので除外した。NiCrAlYおよび15%Alクラッディングでは、酸化皮膜厚さは時間の平方根に対してほぼ直線的に増

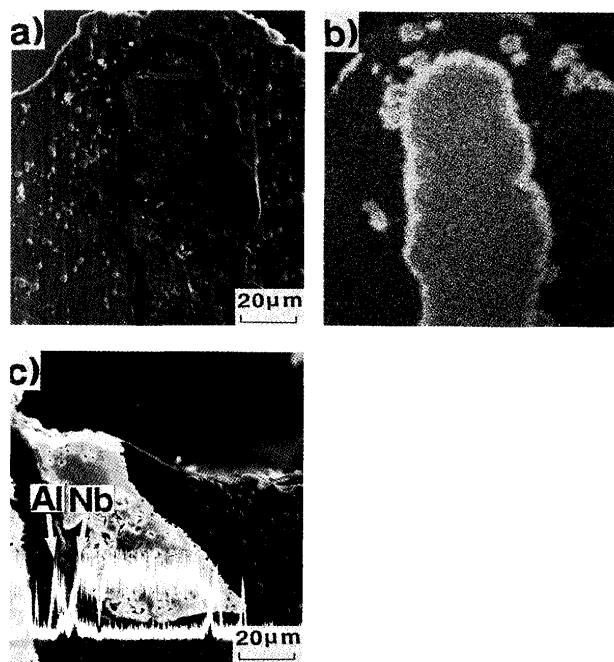


Fig. 8. EDX and WDX analysis of Nb carbide particles at surface of laser clad 20mass% Nb carbide added NiCrAlY alloy oxidized at 1273K for 176.4ks.

- (a) Secondary electron image  
(b) O X-ray image corresponding to (a)  
(c) X-ray line analysis of Nb and Al

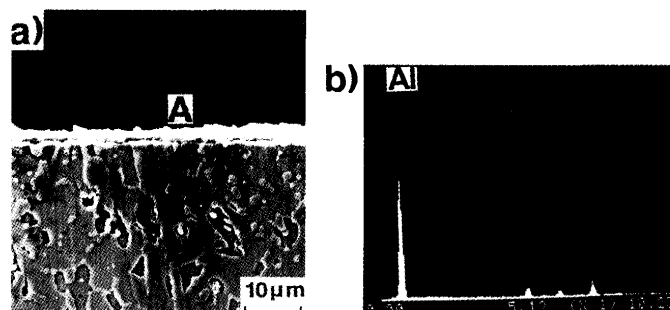


Fig. 9. Microstructure and EDX analysis of laser clad 20mass% Cr carbide added Ni-22Cr-10Al-1Y alloy oxidized at 1273K for 176.3ks.

- (a) Secondary electron image  
(b) EDX analysis of oxide scale (position A in (a))

加しており、本実験範囲では放物線則に従う酸化挙動を示していると考えられる。そこでこの直線の傾きより放物線速度定数 $k_0$ を求めるとNiCrAlYでは $2.90 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ 、15% Alでは $3.33 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ と得られた。実験誤差の範囲内で両者はほぼ等しいと考えられる。これらの値は報告されているNi-10Cr-5Al-0.5Y合金自体の酸化速度定数<sup>10)</sup>とはほぼ同レベルであり、レーザクラッディングによって材料表面に耐酸化性に優れた皮膜を形成することができた。また、NiCrAlYと15%Alでは耐酸化性に差異がなかったが、これは皮膜が十分厚いため、これらのクラッディング層では酸

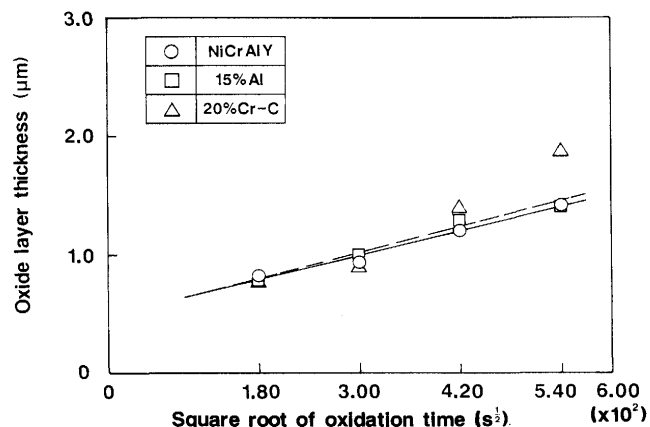
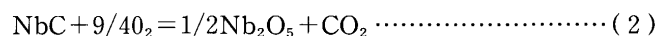


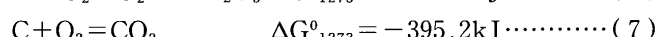
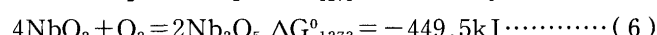
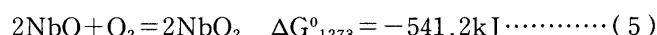
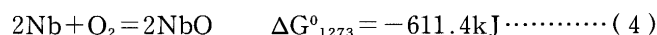
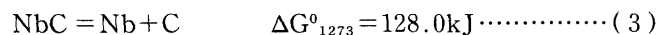
Fig. 10. Oxide scale thickness formed on laser clad layers vs. square root of oxidizing time in oxidation test at 1273K.

化にともなうAlの枯渇が少なくAl濃度の影響が現われなかったと考えられる。

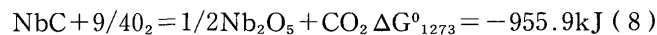
次に20%Nb-Cおよび20%Cr-Cの酸化に関しては、Nb炭化物およびCr炭化物の酸化挙動が重要である。そこでNbCおよび $\text{Cr}_7\text{C}_3$ の酸化反応について熱力学的に検討を行なった。まず、NbCの酸化では以下の反応の可能性について検討した<sup>11)</sup>。



この反応の1273Kにおける自由エネルギー変化 $\Delta G_{1273}^0$ は、以下の反応の $\Delta G_{1273}^0$ <sup>8)</sup>より求めることができる。



ここで(3)+(4)×1/2+(5)×1/2+(6)×1/4+(7)より、



$\text{PCO}_2$ および $\text{PO}_2$ をそれぞれ $\text{CO}_2$ および $\text{O}_2$ の分圧とすると

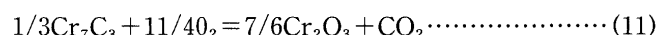
$$RT \ln \frac{\text{PCO}_2}{(\text{PO}_2)^{9/4}} = 955.9 \text{kJ} \quad (9)$$

大気中酸化では $\text{PO}_2 = 0.21$ であるから

$$\ln \text{PCO}_2 = 86.8 \quad (10)$$

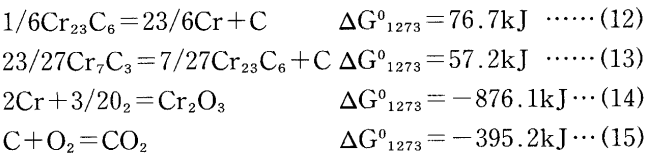
となる。このように平衡状態の $\text{CO}_2$ 分圧は非常に高く、1273 Kの大気中ではNbCは容易に酸化することがわかる。

次に $\text{Cr}_7\text{C}_3$ の酸化では次の反応の可能性について検討した<sup>11)</sup>。

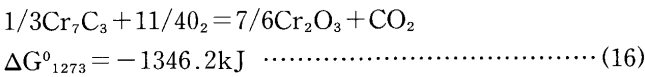


この反応の $\Delta G_{1273}^0$ は、以下の反応の $\Delta G_{1273}^0$ <sup>12)</sup>より求めるこ

とができる。



(12) × 14/23 + (13) × 9/23 + (14) × 7/6 + (15) より



すなわち

$$RT \ln \frac{\text{PCO}_2}{(\text{PO}_2)^{11/4}} = 1346.2\text{kJ} \cdots \cdots (17)$$

であるから

$$\ln \text{PCO}_2 = 123.1 \cdots \cdots (18)$$

この場合も平衡状態のCO<sub>2</sub>分圧は十分高く、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>は1273Kの大気中で容易に酸化する。

このようにいずれの炭化物も1273Kの大気中では不安定であり、容易に酸化物を生成すると考えられる。ここで、Nb酸化物は酸素の内方拡散によって成長し、スケール剥離を生じるため直線的酸化を示すといわれている<sup>13)</sup>。このため、20%Nb-Cでは、表面付近のNbCが著しく酸化し、また酸化皮膜の剥離も激しく生じたと考えられる。これに対しCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCrイオンの外方拡散によって成長し保護的酸化皮膜を形成するといわれている<sup>13)</sup>。このため20%Cr-Cでは表面のCr炭化物の急激な酸化が生じなかったものと考えられる。20%Cr-Cでは20%Nb-Cより軽微ではあったが、やはり酸化皮膜の剥離が生じた。これは炭化物とマトリックス部で、異

なる酸化物が生成することによる内部応力の発生や、炭化物とマトリックス部での酸化皮膜の密着性の違いなどに起因すると推測される。Fig. 10には20%Cr-Cで剥離しなかった部分の酸化皮膜厚さを示した。90.0ksまでの酸化挙動はNiCrAlYと同レベルであるが、それ以後は酸化速度が速くなった。以上のように炭化物複合NiCrAlYクラッディングでは、その程度には差があるものの、Nb炭化物、Cr炭化物いずれの場合もNiCrAlYよりも耐酸化性は低下した。

3・4 耐摩耗性

各クラッディング層における耐摩耗試験結果を、研磨処理まゝ、酸化処理および酸化処理後に表面の酸化皮膜を除去した場合についてそれぞれFig.11(a), (b)および(c)に示す。研磨処理まゝではNiCrAlYおよび15%Alは同程度の耐摩耗性を示した。20%Nb-Cおよび20%Cr-CではいずれもNiCrAlYより耐摩耗性が向上したが、特に20%Nb-Cでは非常に良好な耐摩耗特性を示した。酸化処理後においてはFig. 11(b)に示すように、20%Nb-C以外で耐摩耗性の向上が認められ、特にNiCrAlYおよび20%Cr-Cでの改善が著しかった。酸化皮膜を除去するとFig. 11(c)に示すようにNiCrAlYおよび15%Alでは、ほぼ酸化処理以前と同程度の耐摩耗性となったが、20%Cr-Cでは酸化皮膜除去による耐摩耗性の劣化は生じなかった。

このようにNiCrAlYおよび15%Alでは酸化処理によって耐摩耗性が改善された。酸化皮膜を除去した場合に耐摩耗性が研磨処理まゝと同程度まで低下したことより、この改善効果は表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化皮膜の存在によることが明らかである。一般に酸化物は金属より凝着性が小さいため、摩耗過程で安定した酸化皮膜が形成されると、凝着が阻止され比摩耗量が小さくなるといわれている<sup>14)</sup>。NiCrAlYは安定

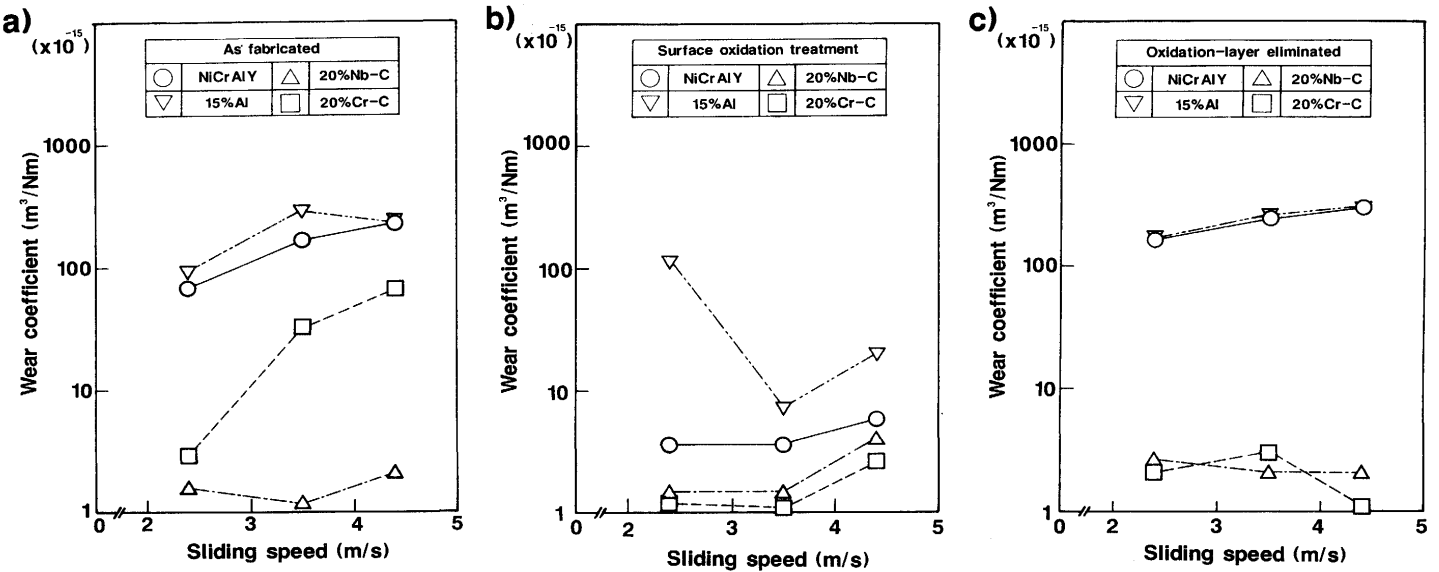


Fig. 11. Sliding wear test results of laser clad layers.  
(a) As fabricated condition (b) Oxidation at 1273K for 176.4ks (c) Oxide scale elimination after the oxidation

した酸化皮膜を形成するが、研磨処理ままだ酸化皮膜除去試料では、摩耗初期に酸化皮膜が存在しないため凝着を生じ比摩耗量が大きくなったと考えられる。これに対して酸化処理試料では、予め表面に酸化皮膜が形成されているので摩耗初期から潤滑摩耗となつて、耐摩耗性が向上したものと考えられる。15%AlではNiCrAlYに比し酸化処理による改善効果が小さかった。この原因については明確でないが、結果としてNiCrAlYへのAl添加は耐酸化性に対しても耐摩耗性に対しても有効ではなかった。

NiCrAlYへのNbCの複合化は大幅な耐摩耗性の改善をもたらした。これは炭化物が高い硬さを有しかつ金属より凝着性が小さいためであり<sup>9),14)</sup>、20%Nb-Cでは酸化皮膜の存在の有無にかかわらず高い耐摩耗性を示したと考えられる。また、酸化処理によるNbCの酸化も耐摩耗性に対しては、ほとんど悪影響を及ぼさなかった。

20%Cr-Cは研磨処理までは、20%Nb-Cよりかなり耐摩耗性が劣っていたが、酸化処理によって比摩耗量は大きく減少し20%Nb-Cとほぼ同等の耐摩耗性を示した。また、酸化皮膜の除去によっても耐摩耗性が劣化しなかったことより、酸化処理による改善は表面酸化皮膜の形成が原因ではないと考えられる。Fig. 12はNiCrAlYおよび20%Cr-Cにおける酸化試験前後での断面の硬さ分布を示す。NiCrAlYでは酸化試験前後で硬さの大きな変化はなく350~400Hvであるのに対し、20%Cr-Cでは酸化試験によって100Hv以上の硬さ上昇が生じた。酸化試験後の20%Cr-Cの組織ではFig. 9に示したようにクラッディングまでは見られなかった微細な粒状の析出物が多数存在した。これは、クラッディング時に過飽和に固溶したCr, Cが酸化試験の高温保持によってCr炭化物として析出したと推察され、このため硬さの上昇が生じたと考えられる。すなわち、20%Cr-Cでは酸化処理により新たに析出した炭化物の存在によって耐摩耗性が改善されたものと考えられる。このように20%Cr-Cは酸化処理によって20%Nb-Cと同等の優れた耐摩耗性を示した。耐酸化性をも考慮すれば高温酸化環境での耐摩耗皮膜としては20%Cr-Cの方が優れると考えられる。

#### 4. 結言

本研究ではレーザクラッディングを用いて、Ni-22Cr-10Al-1Y合金ならびに、これにAl, Nb炭化物およびCr炭化物を複合化したクラッディング層を形成した。そして得られたクラッディング層の組織、耐酸化性および耐摩耗性を検討した。また、耐摩耗性におよぼす表面酸化処理の影響についても検討を行ない次の結果が得られた。

(1)レーザ出力、デフォーカス距離を一定とし加工速度を変化させてクラッディングを行なったところ、いずれのクラッディング層でも加工速度が大きくなるとビード横割れが発生した。結果としてレーザ出力2.5kW、デフォーカス25

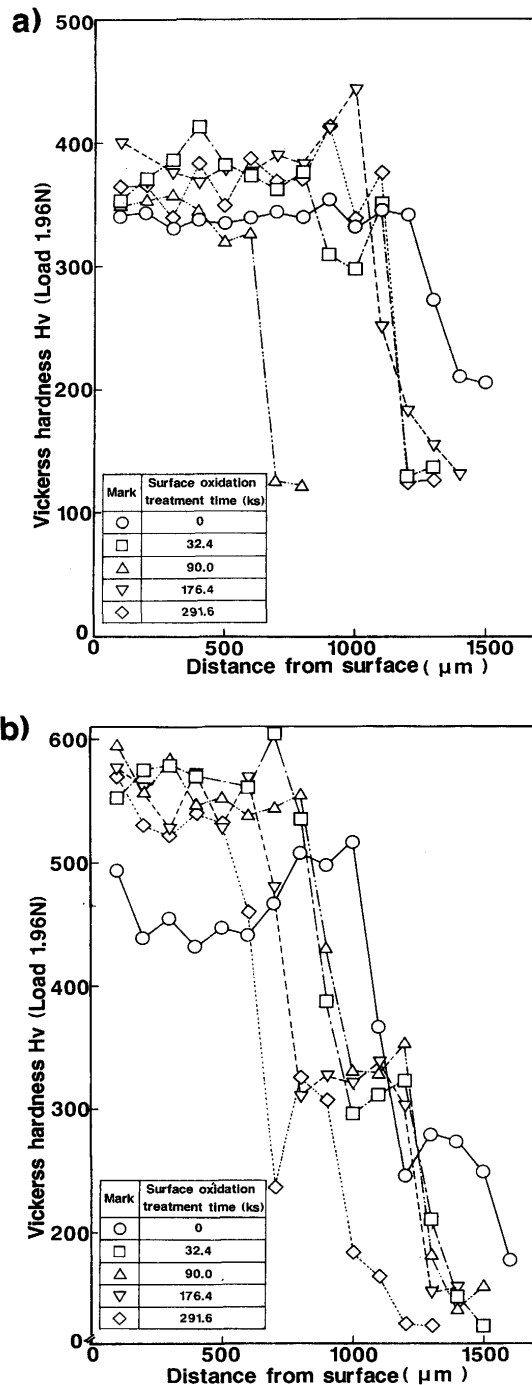


Fig. 12. Vickers hardness distributions across the cladding layers.

(a) Laser clad Ni-22Cr-10Al-1Y alloy  
(b) Laser clad 20mass% Cr carbide added Ni-22Cr-10Al-1Y alloy

mm, 加工速度5.00m/ksにおいて、希釈率10%以下で割れの発生しないクラッディング層を形成することができた。

(2)NiCrAlY合金クラッディング層の組織は、 $\gamma$ 相(Ni固溶体)のデンドライトとデンドライト境界の $\beta$ 相(NiAl)からなり、Al添加合金層ではAl含有量の増加から、 $\beta$ 相の割合が大きくなった。Nb炭化物複合合金層では炭化物は、ほとんど未溶融状態で存在したが、Cr炭化物複合合金層では未

溶融炭化物はみられず、添加したCr炭化物が溶融し、針状の炭化物としてクラッディング層全体に再晶出した組織を呈した。

(3)1273Kでの耐酸化試験の結果、NiCrAlY合金層およびAl添加合金層では、いずれも $Al_2O_3$ の保護性酸化皮膜が形成し、優れた耐酸化性を示した。また、両者の酸化速度定数はほぼ等しかった。Nb炭化物複合金層では、Nb炭化物の酸化により生じたNb酸化物は保護性皮膜を形成しないため、表面の炭化物は著しく酸化し、また酸化皮膜の剥離も顕著であり、耐酸化性は劣化した。Cr炭化物複合金層でも、Cr炭化物の酸化が生じると考えられるが、Cr酸化物は保護性皮膜を形成するため表面のCr炭化物の著しい酸化は生じなかった。しかし、酸化皮膜の剥離は生じており、保持時間176.4ks以上では耐酸化性はNiCrAlY合金より劣化した。

(4)NiCrAlY合金層およびAl添加合金層では表面酸化処理によって、耐摩耗性が改善された。これは酸化皮膜の潤滑作用によると考えられる。Nb炭化物複合金層では、炭化物の複合化によって酸化処理の有無にかかわらず高い耐摩耗性を示した。Cr炭化物複合金層では、酸化処理によって耐摩耗性の向上が生じ、酸化処理後ではNb炭化物複合金層と同等

の耐摩耗性が得られた。これは酸化皮膜の効果ではなく、酸化処理時の高温保持によってCr炭化物の新たな析出が生じるためであると考察された。

## 文 献

- 1) 霜島一三, 逢坂達吉:鉄と鋼, **69** (1983), p.1229
- 2) 大越諄, 佐田登志夫, 水野万亀雄:日本機械学会論文集, **21** (1955), p.555
- 3) Ternary Alloys Vol.4, Al-Cd-Ce to Al-Cu-Ru, ed. by G. Petzow and G. Effenberg, (1991), p.415
- 4) A. Taylor and R. W. Floyd: J. Inst. Met., **81** (1952-1953), p.451
- 5) 荒木孝雄, 廣瀬明夫, 河野渉, 三木修司:溶接学会全国大会講演概要, **45** (1989), p.222
- 6) D. N. Noble: Met. Const., **17** (1985), p.605
- 7) 柳楽勝洋, 近藤義晴:溶接技術, **32** (1984), p.34
- 8) 宮本勇:第26回レーザ熱加工研究会論文集, (1991), p.1
- 9) 廣瀬明夫, 河野渉, 野村大吉, 小林紘二郎:鉄と鋼, **78**(1992), p.1585
- 10) 斎藤安俊:鉄と鋼, **65** (1979), p.747
- 11) エル・エフ・ヴォノトヴィチ:難融性化合物便覧(1972), p.21[日・ソ通信社]
- 12) O. Kubashewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry 5th edition, (1979) [Pergamon Press]
- 13) 西田恵三, 成田敏夫訳:金属の高温酸化入門, (1988), p.69 [丸善]
- 14) 金属表面技術便覧, (1976), p.13 [日刊工業新聞社]