

## 低酸化雰囲気溶射による鉄系合金皮膜の組織制御に関する研究

古賀, 義人

<https://hdl.handle.net/2324/2236196>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

低酸化雰囲気溶射による鉄系合金皮膜の  
組織制御に関する研究

2019年

古賀 義人

# 目次

## 第1章 緒 言

1.1 本研究の背景	1
1.1.1 溶射技術の発展	
1.1.2 高速フレイム溶射法を用いた開発	
1.1.3 タングステンカーバイト合金溶射皮膜	
1.1.4 クロムカーバイト合金溶射皮膜	
1.1.5 水素系高速フレイム溶射法	
1.1.6 コールドスプレー法とウォームスプレー法	
1.1.7 高機能溶射皮膜としての鉄系合金の適用	
1.2 本研究の目的と従来研究の関連	8
1.3 本研究の構成	9
参考文献	9

## 第2章 コールドスプレー法に向けた鉄合金材料開発

2.1 緒言	13
2.2 実験方法	14
2.3 実験結果および考察	20
2.3.1 Fe-C-Cr系状態図による構成相の推測	
2.3.2 Fe-C-Cr-Si-Mn系合金の凝固組織に及ぼすCとCrの影響	
(1) 凝固組織の解析	
(2) as-cast合金試料の硬さに及ぼすCの影響	
(3) as-cast合金試料の硬さに及ぼすSiの影響	
(4) as-cast合金試料の硬さに及ぼすCrの影響	
(5) as-cast合金試料の硬さとMs点の関係	
(6) as-cast合金試料についての考察	
2.3.3 熱処理の合金への影響	

(1) サブゼロ処理による硬さの変化	
(2) 焼もどしによる硬さの変化	
(3) 硬さと焼もどしパラメータの関係	
2.3.4 高合金含有試料の試作	
(1) Fe-C-Cr-X-Si-Mn系合金の試作	
(2) Fe-C-Cr-V-Co-Si-Mn系合金のas-cast および熱処理硬さ	
2.4. 結言	63
参考文献	63
<b>第3章 コールドスプレー法による鉄合金皮膜の特性</b>	
3.1 緒言	65
3.2 実験試料および方法	66
3.3 実験結果および考察	70
3.3.1 合金粉体の観察	
3.3.2 粉体およびCS皮膜の硬さ	
3.3.3 残留 $\gamma$ 相の影響	
3.3.4 透過型電子顕微鏡による組織観察	
3.4 結言	104
参考文献	104
<b>第4章 水素高速フレイム溶射法による非晶質鉄系合金皮膜</b>	
4.1 緒言	106
4.2 実験試料および方法	107
4.2.1 実験試料および溶射方法	
4.2.2 皮膜の高温特性の調査	
4.3 実験結果および考察	112
4.3.1 光学顕微鏡組織および複合サイクル試験	
4.3.2 熱処理による組織変化	

4.3.2 熱処理と硬さ	
4.4 結言	129
参考文献	129
第5章 総括	132
謝辞	136

# 第1章 序 論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 溶射技術の発展

溶射技術は1909年頃にM.U. Schoop（スイス）により開発され<sup>1-3)</sup>、日本においては1919年頃から江沢謙二郎氏が溶射を導入<sup>3)</sup>、日本メタリコン工業所を設立し、亜鉛、すず、銅、黄銅などを溶射したとされている<sup>4)</sup>。当初は装飾を目的とした皮膜形成がその用途の多くを占めたが、その後、防錆を目的とした溶射が行われるようになった<sup>5)</sup>。1951年には自溶合金を用いた溶射が開始され、1959年にはプラズマ溶射法が開発された<sup>3)</sup>。自溶合金が開発される以前の溶射皮膜は、多くの場合、純金属を溶射材料としていたが、自溶合金の開発をきっかけに溶射皮膜の特性を向上させるため最適の合金が開発されるとともに、プラズマ溶射を組み合わせることによりセラミックスが溶射材料として広く用いられるようになった。これにより防錆、化学プラント等の防食、製鉄設備の耐摩耗等を目的とした溶射皮膜が広く用いられるようになった。

以上のように溶射皮膜の適用範囲は順次拡大してきたが、溶射プロセスの開発には下記の簡単には解決し得ない技術的課題があり、適用分野の拡大時にはこれらの課題の改善が求められてきた。さらにこれらの課題は、適用分野で必要とされる皮膜特性との関係から、現在も改善の指針となる場合が多い。

- 1) 皮膜の密着強度 : はく離が生じない界面強度を確保すること。
- 2) 溶射皮膜の材料特性 : 溶射原料からの変質を低減すること。
- 3) 気孔率 : 気孔率を低下させ、均質な組織を得ること。

1) に対するアプローチとしては、前述のプラズマ溶射法を用いることで溶射材料を十分に溶融することのほか、1948年にMoを下地溶射として施工する方法が開発され<sup>6)</sup>、このMo下地溶射により肉盛補修を目的とする溶射の施工が広く行われるようになり<sup>7)</sup>、現在はNiAl合金などが用いられている。

また、2) および3) へのアプローチとしては、プラズマ溶射法による熱源の高温化や減圧溶射法による溶射雰囲気改善などが行われ、これらにより溶射材料の溶解および成膜の状況を改善するとともに、より目的に適った溶射材料の開発、溶射条件

の最適化による改善が行われた。

しかしながら、溶射プロセスでは成膜時に材料を溶解することが必須であるため、溶射材料の化学式、結晶構造および組織の変化、すなわち材料の酸化や脱炭などの組成の変化、準安定な結晶構造の生成、気孔・ラメラ構造の生成等が回避できない状況にあった。このため次節に述べる高速フレイム溶射法が出現するまでは、溶射は焼結と比較して材料組成と結晶構造の変化が大きく、気孔率が高く、さらに高い密着強度を得にくい技術であった。

### 1.1.2 高速フレイム溶射法を用いた開発

高速フレイム溶射装置は 1981 年に Browning Engineering Co.(米国)から初めて販売された。従来の溶射装置による噴流の速度は亜音速までであったのに対して、高速フレイム溶射装置の噴流は常温の空気中の音速を超えるため、溶射粒子の速度が著しく高速になる。このことは高速フレイム溶射皮膜が従来の溶射皮膜とは大きく異なる性質を有する可能性を示唆するものであった。初期の報告では高速フレイム溶射皮膜は炭化物を含む溶射皮膜は下記の特徴を有するとされている<sup>8)</sup>。

- 1) 基材との密着強度が高い。
- 2) 酸化物などの材料変質が少ない。
- 3) 気孔率が低い。

Fig. 1-1 に溶射法の種類による溶射粒子の速度と温度を示す<sup>9, 10)</sup>。高速フレイム溶射法は当時存在した他の溶射方法と比較して溶射粒子速度が倍近い値を示し、大きく異なる性質の溶射皮膜の作製が可能となった。例えば、皮膜の残留応力がフレイム溶射、プラズマ溶射においては引張であるのに対して、高速フレイム溶射においては圧縮になることや<sup>11)</sup>、従来の溶射法では得られない低い気孔率の皮膜が得られることのほか、クロムカーバイト合金、タングステンカーバイド合金などを用いた高速フレイム溶射の施工が試みられ、特に耐摩耗性を必要とする皮膜への適用例が多く報告されている<sup>12-14)</sup>。

以下、高速フレイム溶射法の特徴を理解する上において重要になる各種材料に適用した場合の溶射皮膜の特徴について述べる。

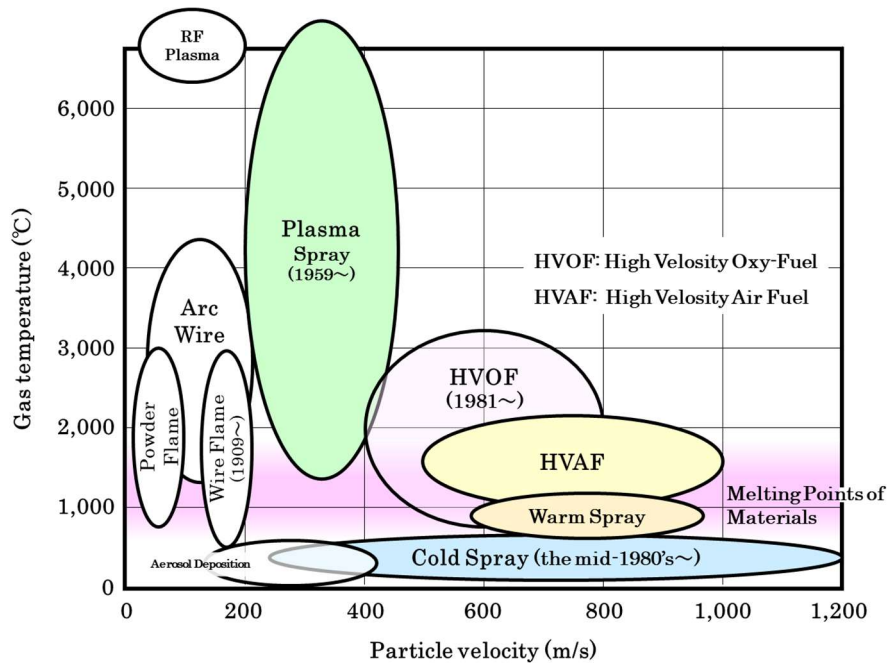


Fig. 1-1 Gas temperature and particle velocity of sprays<sup>9, 10)</sup>

### 1.1.3 タングステンカーバイド合金溶射皮膜

タングステンカーバイドを基とする WC-Co 超硬合金は極めて硬く、かつ酸化物セラミックス等と比較して高い靱性を有し、耐摩耗性、耐食性に優れていることから、金属の切削のほか、耐摩耗性を必要とする広い分野で用いられている<sup>15)</sup>。WC-Co 系超硬合金の成形は一般的には焼結と研削によっており、焼結時には液相と共存し、WC 結晶の成長が液相金属中で生じている<sup>16)</sup>。このため、部材を焼結する際には適切な炭素量が存在するよう制御することが求められ、適切な炭素量でない場合には望ましくない炭化物 ( $\eta$  相 ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ )) が発生し、機械的性質は劣化するとされている<sup>17)</sup>。しかし、溶射では一般にその成膜プロセスにおいて材料を粒子状態から熔融するため、酸化、脱炭等の組成の変化は避けられず、WC-Co 超硬合金をフレーム溶射・プラズマ溶射した場合は、焼結品と比較して性能劣化は避けられない<sup>18)</sup>。

その一方、高速フレーム溶射により WC-Co 超硬合金を溶射した場合について多くの報告がなされているが、概ね、

- 1) 低次の炭化物の生成量は少ない。
- 2) 基材との密着は良い。



- 3) 気孔率は低い.
- 4) 耐摩耗性は高い.

との報告がなされており<sup>19-21)</sup>, 製鉄用のロールや, 電子部品作製の金型への応用が進んでいる<sup>13-14)</sup>. これらの高速フレイム溶射法による WC-Co 超硬合金皮膜が優れた特性を示す理由として,

- 1) 溶射温度が低く, 皮膜に溶射材料から変質していない部分があること.  
(溶射材料の一部が未熔融であるため)
- 2) 溶射粒子が高速で基材に衝突し, 低い気孔率になること.

が示されている.

このため, より低温でより高速で溶射できればより高性能な皮膜が作製可能なのではないかという検討がなされている<sup>22)</sup>.

#### 1.1.4 クロムカーバイド合金溶射皮膜

クロムカーバイド合金 (以下  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$  合金) も耐摩耗性および硬さを必要とする分野で用いられている溶射材料である. WC-Co 合金と比較して高温での耐酸化性が強く, 高温での酸化・腐食と摩耗が同時に起きる環境で使われるボイラーなどで用いられている.

この材料も WC-Co 超硬合金と同様に溶射時に組成・構成相に変化を生じ, 皮膜中に非晶質相が生じるなどの変化を生じる. このため, 溶射材料と比較すると炭化物の量が減るなどの劣化が生じることから, 1990 年代以降高速フレイム溶射法が適用されている. しかし, 高速フレイム溶射法によった皮膜であっても, 非晶質品の生成などの材料の変質は生じており<sup>23-24)</sup>, より変質の少ない溶射皮膜の成膜は課題となっている.

#### 1.1.5 水素系高速フレイム溶射法

近年, 「水素エネルギー社会」という呼称で, 比較的環境負荷の小さい水素ガスをエネルギー源として利用することが提唱されている. 水素はその燃焼において  $\text{CO}_2$  を発生させないこと, 再生可能エネルギーによる発電を利用した製造が可能であるこ

となどから、今後様々な分野でエネルギー源として利用が拡大していくものと予想される。溶射においては現在アセチレン、プロピレン等の炭化水素系ガスが熱源に用いられている分野での利用が「ハイドロカット」等の名称で具体的商品として提案されており、水素ガスを燃料とする溶射装置も市販されている<sup>25)</sup>。

しかし、水素ガスは炭化水素系ガスと比較して燃焼によって得られるエネルギーが小さいため燃焼温度が低いとされることから、溶射材料、溶射装置との適合性については十分な検討が必要と考えられる。また、国内においては水素高速フレイム溶射装置を用いた溶射皮膜の特性についての報告も少なく、その利用は十分には図られていない。

また、近年の溶射装置開発の分野においては、コールドスプレー、ウォームスプレーなど従来よりも低温で高速のジェットを発生させる方法が盛んに研究されており、実用化も進んでいる。これは、より低温で成膜を行うことで気孔率などの皮膜特性の改善が見込まれるためである<sup>26)</sup>。一般にフレイムジェットの速度は、溶射ノズルの形状、ガスの温度・圧力、ガスの成分で決まるため、幾つかの理想的条件を仮定すると、ガス成分とその分子量、温度、圧力から式(1-1)によりジェットの最大速度が推定される<sup>27)</sup>。従って、フレイムジェットの最大速度はガスの比熱比、温度、分子量に依存し、特にガスの種類の影響としては分子量の平方根に依存することが判る。このため、ガスの速度は水素>ヘリウム>H<sub>2</sub>O>CO<sub>2</sub>の順番であると考えられ、炭化水素系燃料に代えて水素を燃料とした場合にはCO<sub>2</sub>に代わりH<sub>2</sub>Oが発生することから、フレイムジェット速度がより高速になる可能性がある。従って水素を用いた溶射法でのフレイムジェットは通常のHVOF溶射と比較してより低温・高速となって、より気孔率の低い成膜となる可能性がある。

$$U_{\max} = \sqrt{\frac{2\gamma}{1-\gamma}} \times \sqrt{R} \times \sqrt{\frac{T_c}{M}} \quad \dots (1-1)$$

$\gamma = C_p/C_v$  比熱比

R : 気体定数

T<sub>c</sub> : ガス温度

M : 分子量

### 1.1.6 コールドスプレー法とウォームスプレー法

コールドスプレー法は1980年代に溶射の研究とは独立に発見された成膜法である。ソビエト社会主義共和国連邦において行われていた航空宇宙に関する研究の中で、金属粉体が材料の表面に付着する現象が見いだされ、これを成膜法として用いることによってコールドスプレー法は成立した<sup>28)</sup>。それまでの溶射法は成膜するための溶射材料を加熱により（少なくとも一部は）熔融状態にすることが必要であるが、コールドスプレー法では溶射材料を熔融状態にすることなく基材に衝突させることで成膜し、

- 1) 大気中で緻密な皮膜が施工可能、
- 2) 酸化、熱影響が抑制可能
- 3) 従来の溶射よりも厚膜（cm オーダー）の施工可能
- 4) 成膜速度が速い。

ことなどが特徴とされている<sup>26)</sup>。

また、基材上の成膜プロセスにおいては、溶射粒子が基材あるいは既に成膜した皮膜との界面で高速に摩擦し、せん断力変形が生じることにより発熱(**Impact Heating**)し、粒子と基材界面付近は融点近くまで達し、かつ基材との粒子界面部分にはマテリアルジェットが発生する<sup>29)</sup>といわれており、これにより溶射粒子と基材、溶射粒子と皮膜の間に強固な密着が生じると考えられている。また、成膜のためには十分な**Impact Heating**が必要であることから臨界速度と呼ばれる成膜上の下限速度が存在し、その速度以下では皮膜は成膜されない<sup>26)</sup>。コールドスプレーの開発初期においては純金属を主体にしていたが、ステンレス鋼、Ni-Cr, MCrAlY, 高融点の耐火金属、WC-Coなども成膜可能と報告されている<sup>23)</sup>。日本国内においてはプラズマ技研(株)などにより実用化研究が進み、コールドスプレーによる工業的施工も実施される状況となっている<sup>30)</sup>。

その一方、ウォームスプレー法は高速フレイム溶射法の改良（低温化）という形で提言され<sup>31)</sup>、現在はコールドスプレーの高温化という観点も併せる形で研究開発が進んでいる。従来の高速フレイム溶射法では熱源に純酸素と燃料の燃焼熱を用いるケースが多かったが、熱源に空気と燃料を用いたり、ノズル形状の変更、不活性ガスの導入等により低温化を進めている。現状では適用溶射材料としてはTi合金、CoNiCrAlY

合金などが報告され、医療、航空宇宙分野での利用が見込まれている<sup>32, 33)</sup>。

コールドスプレー法、ウォームスプレー法いずれの溶射法も材料を融点近傍もしくは低い温度で処理することから溶射材料の変質を抑え、高い機能性を持った皮膜の形成が可能と考えられる。しかし、現状ではこれらの溶射法は成膜に高いコストを要するが、このコストに見合う応用分野の開発は不十分であり、またコストの低減も十分とは言えないため、広い分野への適用はこれからの課題となっている。

### 1.1.7 高機能溶射皮膜としての鉄系合金の適用

鉄系合金はその研究の歴史の長さ、鉱産資源の豊富さ、用途の多様性から現在の文明の金属材料の中核を成す合金系である。金属材料の有機、無機材料に対する優位性は、その強度の高さ、硬さ、耐熱性、そして靱性が高いレベルでバランスしていることから生じており、このため建築物などの構造物から比較的微小な機械部品までが実質同一の合金で作製されるケースすら散見される。

このため、金属材料の中では最も利用されている量の多い材料であり<sup>34)</sup>、また鉄は地殻中に大量に含まれることからコストの面で金属材料では極めて優位となる<sup>35)</sup>。比強度、耐食性においては、チタン合金、アルミニウム合金などの軽金属に特性が及ばないケースもあるが、多くの場合において鉄系合金は金属構造材料を選択する場合の重要な選択肢である。また、鉄系材料はリサイクル性にも優れ、腐食により失われる部分もあるものの、多くの鉄スクラップが再溶解等により金属材料として再生されている<sup>36)</sup>。

溶射材料としての鉄系合金は、炭素鋼が摺動部材や肉盛に使われているほか、低合金鋼、ステンレス鋼が適用されている。また、岸武らによりプラズマ溶射、高速フレーム溶射と鉄合金を組み合わせることで非晶質溶射皮膜の開発が行われるなど<sup>37-43)</sup>、非常に多種の材料が多様な用途において用いられているが、貫通気孔や皮膜欠陥が問題となる分野においては封孔処理が必要となるなどの制約を有している。

また、高速フレーム溶射を用いれば気孔・皮膜欠陥の問題は軽減され则认为られるが、国内において前述の岸武らをのぞき高速フレーム溶射と鉄系合金を組み合わせた報告は少なく、技術的に大きな可能性が発展されないままとなっている。

## 1.2 本研究の目的と従来研究の関連

本研究は、溶射材料の変質を抑制し皮膜中の気孔等の欠陥を減らし得る溶射技術であるコールドスプレー法と高速フレイム溶射法の適応範囲の拡大を図るために、鉄系合金による溶射材料の開発を行うとともに、この鉄系合金による溶射皮膜の材料特性を明らかにしようとするものである。

既に述べたように、溶射法としてのコールドスプレー法、高速フレイム溶射法は成膜による材料変質が少なく、原料となる溶射材料に近い特性を示すと言われている。しかし現在、これらの溶射法で高い硬さや高い耐摩耗性を有する溶射皮膜を作製する場合は、溶射材料としてNi基合金、Co基合金などの希少性の高い金属を用い、さらにホウ化物やタングステンカーバイドなど硬質粒子により構成される皮膜を形成することが必要とされている。従って、これらの溶射法による溶射皮膜の適用対象分野は安定供給、コストの点から一定の制約があり、コールドスプレー法、高速フレイム法の可能性が十全に発揮されているとは言えない状況にある。このため、コールドスプレー法、高速フレイム溶射法に適した新規の溶射材料の開発によりこれらの制約を緩和して、現在よりも広い分野で溶射を適用できる可能性がある。

一方、鉄は地殻中に大量に含まれ、リサイクル性も非常に良好であるため、鉄系合金はNi基合金、Co基合金と比較して安定供給、コストの点で大きく優れている。従って、鉄系合金により高い硬さ、耐摩耗性を有する溶射皮膜を作製できれば、溶射法が適用される技術分野を大きく拡大できる可能性がある。

そこで、本研究では、溶射材料の変質を抑制し皮膜中の気孔等の欠陥を減らし得る溶射技術であるコールドスプレー法と高速フレイム溶射法の適応範囲の拡大を図るために、鉄系合金による溶射材料の開発を行うとともに、この合金による溶射皮膜の材料特性を明らかにしようとするものである。

具体的には、

- 1) 高い硬さの溶射皮膜の作製のために、コールドスプレー法に適した鉄系溶射材料の開発と、この溶射材料を用いたコールドスプレー皮膜の成膜およびその評価
- 2) 燃料として水素を用いた高速フレイム溶射法により成膜された溶射皮膜

## の組織および特性評価

を行い、実用化の際に必要な材料特性の基本情報の収集を行うものである。

### 1.3 本研究の構成

本論文は以下に示す5章で構成されている。

第1章「緒言」では、本研究の研究背景、特に従来の溶射技術とその発展について述べ、次いで本研究の目的、構成について記述している。

第2章「コールドスプレー法に向けた鉄合金材料開発」では、コールドスプレー法が必要となる溶射材料の鉄基合金の開発について、その開発手順、材料作製方法、合金設計等について述べる。

第3章「コールドスプレー法による鉄合金皮膜の特性」では、コールドスプレー法に用いるための鉄系合金粉体を試作・コールドスプレー施工を試み、その硬さ、歩留りを評価するとともに金属組織の観察を行う。

第4章「水素高速フレイム溶射法による非晶質鉄系合金皮膜」では、高速フレイム溶射法において水素ガスを燃料として用いることで、溶射施工におけるCO<sub>2</sub>の発生量を低減しつつ高い耐食性をもった溶射皮膜の形成を目的として、作製した皮膜の耐食性の評価、金属組織の観察・解析を行い、この結果を述べる。

第5章「総括」では、本研究を総括するとともに今後の課題について検討を行う。

### 参考文献

- 1) 武井武, 長坂秀雄: 溶射被覆法, 日刊工業新聞社(1964), 16.
- 2) T. Henry Turner, N.F. Bundgen, E.C. Rollason : METAL SPRAYING (SECOND EDITION) J.B.LIPPINCOTT COMPANY(1939), 1.
- 3) 日本溶射協会編: 溶射工学便覧, 日本溶射協会(2010), 903.
- 4) 日本溶射協会編: 溶射ハンドブック, 日本溶射協会(2001), 3.
- 5) 加瀬勉: 金属及び合金の腐蝕と防蝕法, 大倉書店(1929), 272-273.
- 6) 日本溶射協会編: 溶射便覧, 日刊工業新聞社(1964), 12.
- 7) 日本溶射協会編: 溶射便覧, 日刊工業新聞社(1964), 494-495.

- 8) 社団法人高温学会：溶射皮膜の評価試験法に関する報告（第1報），（1992）
- 9) 榊和彦：コールドスプレー／キネティックスプレーの概要と最新動向，機能材料，29,7 (2009),7.
- 10) J. Villafuerte (Editor), I. Botef etc.: Modern Cold Spray, Springer (2015), 19.
- 11) 倉持恵美子ほか：第54回日本溶射協会学術講演大会講演論文集，（1991），1-6.
- 12) F. Otsubo, H. Era T. Uchida and K. Kishitake：J. Thermal Spray Tech., 9. 5. (2000), 499-504.
- 13) 古賀義人ほか：電子部品用長寿命金型に関する研究と量産工程での評価，福岡県工業技術センター研究報告，（1995），31-36.
- 14) 古賀義人ほか：WC系溶射皮膜の電気化学的特性に及ぼす封孔処理の効果，溶射，39, 4(2002), 154-157.
- 15) 鈴木壽：超硬合金と焼結硬質材料—基礎と応用，丸善（株）（1986），序.
- 16) 鈴木壽：超硬合金と焼結硬質材料—基礎と応用，丸善（株）（1986），42-46.
- 17) 鈴木壽：超硬合金と焼結硬質材料—基礎と応用，丸善（株）（1986），54.
- 18) S. V. Joshi and, M. P. Srivastava：Plasma spraying of WC-Co part II: Experimental study of particle deposition and coating microstructure. J. Thermal Spray Tech., 2. 2 (1993), 133-136.
- 19) 平石正廣：新時代の溶射プロセス TAFE HP/HVOF「JP-5000」，溶射技術. 15. 1 (1995), 68-70
- 20) 山本勉：超硬工具屋からみた理想的な超硬溶射皮膜，溶射技術，16. 4 (1995), 24-28
- 21) 福田重久，松原監壮，中村良三，中山勝，川瀬良一，岸武勝彦：WC-12Co溶射皮膜に関する共同研究 —皮膜特性とその評価方法—，溶射，33. 1 (1996), 30-31.
- 22) 北村順也，佐藤和人：コールドスプレー法におけるWCサーメット粉末の開発とその成膜，表面技術，63. 9 (2012), 558-561.
- 23) 古賀義人，内林哲夫ほか：高速フレイム溶射法フレイム溶射によるCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>皮膜の構造，日本溶射学会第55回（平成4年春季）全国大会講演論文集，（1992），21-26.

- 24) 西菌和博, 古賀義人, 大城桂作: 透過型電顕による  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  系溶射皮膜の観察, 溶接学会全国大会講演概要 第 57 集, AUTUMN(1995),68-69
- 25) Oerlikon Metco:BRO-0002.13 Thermal Spray Equipment Guide. May (2017),11.
- 26) 榊和彦: コールドスプレーの概要と最新動向, 溶射, 47. 3 (2010), 113-119
- 27) 久保田浪之介: ロケット燃焼工学, 日刊工業新聞社 (1995), 22
- 28) A. Papyrin (Editor), V. Kosarev, etc.: COLD SPRAY TECHNOLOGY. Elsevier (2016), Preface X.
- 29) 榊和彦: コールドスプレー/キネティックスプレーの概要と最新動向, 機能材料, 29, 7 (2009),6-15.
- 30) 榊和彦: 新しい溶射法コールドスプレーの現状と課題, 表面技術, 63. 9 (2012), 541-547.
- 31) J.Kawakita, S. kuroda, T. Fukushima, T. Kodama : Corrosion Resistance of Hastelloy Coatings Formed by an Improved HVOF Thermal Spraying Process, Mater. Trans., 44. 2 (2003), 253-258
- 32) J.Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, Hiroshi Katanoda, Kazuyasu Matsuo, Hirotaka Fukanuma : Dense titanium coating by modified HVOF spraying, Surf. Coat. Technol., 201, (2006), 1250-1255.
- 33) Takeru Mori, Seiji Kuroda, Hideyuki Murakami, Hiroshi Katanoda, Yukihiro Sakamoto, Scott Newman : Effects of initial oxidation of CoNiCrAlY bond coatings fabricated by warm spray and HVOF process, Surf. Coat. Technol., 221, (2006), 59-69.
- 34) Michael F. Ashby, David R.H. Jones 訳 堀内良ほか: 材料工学入門 正しい材料選択のために, (1999), 18.
- 35) Michael F. Ashby, David R.H. Jones 訳 堀内良ほか: 材料工学入門 正しい材料選択のために, (1999), 16-17.
- 36) 高松信彦, 米澤公敏, 上野博則, 玉城わかな, 林誠一: 鉄鋼製品のリサイクル性と世界の累計鉄鋼蓄積量, 鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané, 100.6 (2014), 740-749.



- 37) K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo: Scripta Metall. Mater., 24 (1990), 1269-1973.
- 38) K. Kishitake, H. Era and P Li: Nonequilibrium Phases in Rapidly Solidified High-Carbon Fe–Cr–Mo Alloys. Mater. Trans., JIM, 34. 1 (1993), 54-61.
- 39) K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo: Metall. Trans. A, 22A (1991), 775-782.
- 40) K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo: J. Thermal Spray Tech., 5 (1996), 145-153.
- 41) K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo: J. Thermal Spray Tech., 5 (1996), 283-288.
- 42) K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo: J. Thermal Spray Tech., 5 (1996), 476-482.
- 43) 岸武勝彦：耐食・耐摩耗性に優れた鉄基非晶質溶射皮膜の開発，まてりあ，40，4，(2001)，331-334.

## 第2章 コールドスプレー法に向けた鉄合金材料開発

### 2.1 緒言

前述のようにコールドスプレー法は従来の溶射法と比較し、気孔率が低く、密着性が高く、材料変質の少ない皮膜が形成できる技術として研究開発が進められている。このコールドスプレーでは溶射粒子を高速で基材に衝突させ、溶射粒子のもつ運動エネルギーにより溶射粒子を積層させている。この際に溶射粒子と基材は、塑性変形と衝撃により温度が上昇し、何らかの固相接合により密着が生じていると考えられている。このためコールドスプレー法では溶射材料として、延性の高いNi合金、Al合金、純銅等の粉体を用いられており、これらの金属材料の多くは結晶構造としてfcc構造をとっている。しかし一方、原料のコストと安定供給のために鉄合金材料が用いられることが多い。特に炭化物分散組織を有する組成は他の硬質合金と比較して安価であるので合金の種類も多く、広い分野で用いられる。このため、コールドスプレー専用粉末を開発する場合、鉄合金は有力な候補となると考えられる。

一般に鉄系合金において、Crは比較的安価な元素であるとともに、一般にCrを鉄系合金に添加することにより合金の硬さのみならず耐食性も向上させることができることから、Crは鉄系合金では多用されている合金元素である。さらに、コールドスプレー用の合金粉体を作製する際には水アトマイズ法を用いることから、鉄系合金を水アトマイズ法で作製する場合、Siは必須元素とされている。一方、必要となる硬さを合金に付与するためには、細かな炭化物を合金組織中に分散させることや、体積比で比較的多くの炭化物を合金中に晶出・析出させることが行われている<sup>2,3)</sup>。この際、炭化物としては、 $M_3C$ 、 $M_7C_3$ の炭化物（MはFeおよびCr、硬さ1450HV~1740HV）が多く用いられているが、より高い硬さを求める場合には、特殊炭化物と呼ばれているMo炭化物、W炭化物、V炭化物、Nb炭化物なども用いられている<sup>4)</sup>。

そこで本章では、上記の条件や配合指針に基づき、鉄系合金において合金元素の添加量を可能な限り抑えつつ、高い硬さを有するコールドスプレー皮膜を形成しうる合金を開発することを目的としてバルク材の合金設計を行い、組織観察および硬さを測定した。さらに、本研究では皮膜を輸送用機械等での動力伝達機構として用いること

を開発の指針とし、このため皮膜は 773 K 程度の温度で硬さの低下が生じないことが望ましい。そこで、焼戻した条件でも硬さを測定し、さらに Mo, W, V, Co 等の添加により硬さを保持する方法についても検討した。

## 2.2 実験方法

試料組成としては Fe-C-Cr を主成分として、さらに硬さを向上させるために Mn, Mo, W, V, Co を添加した合金を作製し用いた。すなわち、

1) Fe-C-Cr-Si-Mn 系合金

2) Fe-C-Cr-X-Si-Mn 系合金 (①X=Mo, W および②X=V, Co)

をバルク材試料の組成として設計した。また、コールドスプレー用の粉体作製法として水アトマイズ法を用いることから、水アトマイズ法で必要元素とされる Si を添加した。なお合金設計の際に、状態図計算ソフト (Thermo-Calc, バージョン: M, データベース: SSOL) および相変態計算ソフト (DICTRA) を用いて合金の平衡状態での構成相を計算し、炭化物の種類等も検討した。

試料の作製は Table 2-1 に示す組成となる重量を秤量した電解鉄、加炭材 (アライカーボン, アライカーベスト G), 電解 Cr, 電解 Mn, 純 Si, Mo (Fe-60 mass%Mo 合金), W (Fe-70 mass%W 合金), V (Fe-80 mass%V 合金), 純 Co を用い、溶解には雰囲気調整型高周波溶解炉 (富士電波工業製, FVM-1) を用いた。Fig.2-1 に実験装置の概略図を示す。装置は高周波誘導加熱炉であるが、本装置はチャンバー, 制御系, ガス置換系等から構成されている。実験は、まず製耐火るつぼ (ニッカトー CP-2 : 72×60×150) に所定の濃度になるように電解鉄および純 Cr を設置した。続いてロータリーポンプでチャンバー内を約  $10^{-4}$ MPa まで十分真空排気した後、高純度アルゴンガス (99.9%) を充填して、1 気圧の Ar 雰囲気とした。加炭材等の合金成分の添加は、電解鉄および純 Cr を融点直上まで加熱し溶解した後に、真空チャンバー内の合金元素添加用カップからるつぼに投入することにより行った。合金添加後、溶湯中の合金成分を均一に分布させるために約 5 分間保持した後に、チャンバー底部に設置している金型 ( $\phi$  13 mm, 高さ 200 mm×5 本) へ注湯し、十分凝固したのちに合金試料を鋳型から取り外して空冷した (as-cast 試料)。また必要に応じて、液体窒素

(77K) または冷凍庫 (255 K) でサブゼロ処理を行った。サブゼロ処理後はシリコン  
ット電気抵抗炉を用いて Table 2-2 に示す熱処理を行った。

また、本合金の耐熱性を評価することを目的として、**Quenched** の試料を用い、焼  
もどしによる硬さの変化について試験を行った。焼もどし温度としては、473 K, 573  
K および 623 K とし、カンタル線電気炉で所定の時間保持した後、試料を取り出し直  
ちに水冷した。なおこれらの一連の熱処理においては、 $\phi$  13 mm に鑄造した試料を 5  
mm 程度の厚さに切断し、表面に脱炭防止剤を塗布したのちに熱処理に供した。

Table 2-1 Compositions of Fe-based alloys

Sample	Composition (mass%)								
	C	Cr	Si	Mn	Mo	W	V	Co	Al
No.1	0.65	1.00	0.80	0.02	-	-	-	-	-
No.2	0.85	0.50	0.80	0.02	-	-	-	-	-
No.3	0.85	0.99	0.80	0.02	-	-	-	-	-
No.4	0.82	3.86	0.77	0.02	-	-	-	-	-
No.5	0.86	4.00	2.00	0.02	-	-	-	-	-
No.6	0.85	3.93	4.00	0.02	-	-	-	-	-
No.7	0.99	2.11	0.81	0.02	-	-	-	-	-
No.8	1.15	2.00	2.00	0.02	-	-	-	-	-
No.9	1.25	4.00	2.00	0.02	-	-	-	-	-
No.10	1.25	6.00	2.00	0.02	-	-	-	-	-
No.11	1.00	8.10	0.81	0.02	-	-	-	-	-
No.12	0.85	4.01	-	-	1.03	1.03	-	-	-
No.13	0.85	4.05	-	-	3.01	3.02	-	-	-
No.14	3.60	4.02	0.80	-	-	-	-	-	-
No.15	4.20	4.01	0.80	-	-	-	-	-	-
No.16	5.00	4.00	0.81	-	-	-	-	-	-
No.17	3.60	3.94	0.80	-	-	-	5.00	-	0.17
No.18	3.00	5.00	0.80	-	-	-	5.00	5.04	0.17

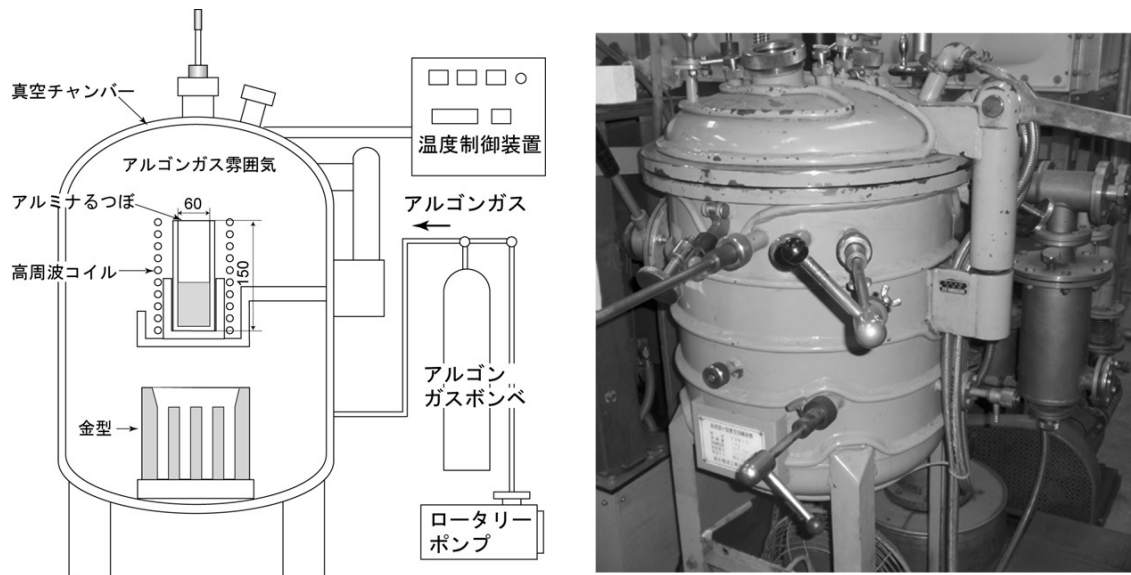


Fig.2-1 Schematic view of atmosphere induction heating furnace

Table 2-2 Heat treatment condition

Process	Heat treatment	Cooling method
As-cast	As cast	After cast and cooling with mold, sub-zero treatment
Quenched	After cast and sub-zero treatment, 1273 K 2400 s annealed	Quenching into water
Annealed	After cast and sub-zero treatment, 973 K 3600 s annealed	Slowly cooling, 0.017K/s



Fig.2-2 Vickers hardness tester

各熱処理を行った試料は、エメリー紙、アルミナバフおよびダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げをした後、ナイタルにより室温でエッチングを行い、光学顕微鏡による組織観察を行った。さらに、Fig.2-2 に示すビッカース硬度計（ミットヨ社製，HV-115）により 10kgf 荷重，15s の条件で硬さを測定した。また，残留オーステナイト量の測定を X 線回折装置（リガク社製，RINT2100）により行った。測定は Table 2-3 に示す条件で行い，残留オーステナイト量は  $\gamma(2\ 2\ 0)$  および  $\gamma(3\ 1\ 1)$  のピーク強度に対する  $\alpha(2\ 1\ 1)$  のピーク強度から算出した。

Table 2-3 XRD conditions of measurement of volume fraction of retained austenite.

X-ray target	Mo
Sample pedestal	Rotating cradle
Scan speed	0.5°/min
Scan step	0.1°
Measurement plane, 2 $\theta$	$\gamma(2\ 2\ 0)$ , 30.00-34.00° $\alpha(2\ 1\ 1)$ , 34.00-36.62° $\gamma(3\ 1\ 1)$ , 36.62-40.00°



## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 Fe-C-Cr 系状態図による構成相の推測

本章では水アトマイズ法による溶射材料の作製を目指しており、粒径は  $10\mu\text{m}$  前後と比較的細かな粉体であるため、熱処理による構成相や組織の均質化が進みやすいと思われる。また、溶射材料の平衡状態での構成相を見積もるためには、室温での構成相を知ることが必要である。このため、 $1273\text{ K}$  と  $293\text{ K}$  の Fe-C-Cr 系合金状態図を計算し Fig.2-3 および Fig.2-4 に示した。Fig.2-3 より本研究で試作鑄造した Fe-C-Cr 系合金では  $1273\text{ K}$  においてはオーステナイト相単相もしくはオーステナイト相+炭化物の二相が混在した状態になっていることが予想される。また、W, Mo, V, Co 等を合金元素として添加した合金系も炭化物の構成は一部異なる可能性はあるが、母相はほぼ同様の相により構成されていると考えられる。Fig.2-4 の(a), (b)および(c)は Si 量を変えた場合の構成相の計算結果である。Fig.2-4 より Fe-C-Cr 系合金は室温においては (フェライト相) + ( $\text{M}_3\text{C}+\text{M}_3\text{C}_2$  相) または、(フェライト相) + ( $\text{M}_{23}\text{C}_2+\text{M}_3\text{C}_2+\text{M}_7\text{C}_3$  相) が平衡相である。

従って本研究で試作鑄造した合金は、炭化物とフェライト相の二相共存状態を安定状態としつつ、熱処理等に依存して炭化物、フェライト相、マルテンサイト相、オーステナイト相により構成されると予想される。

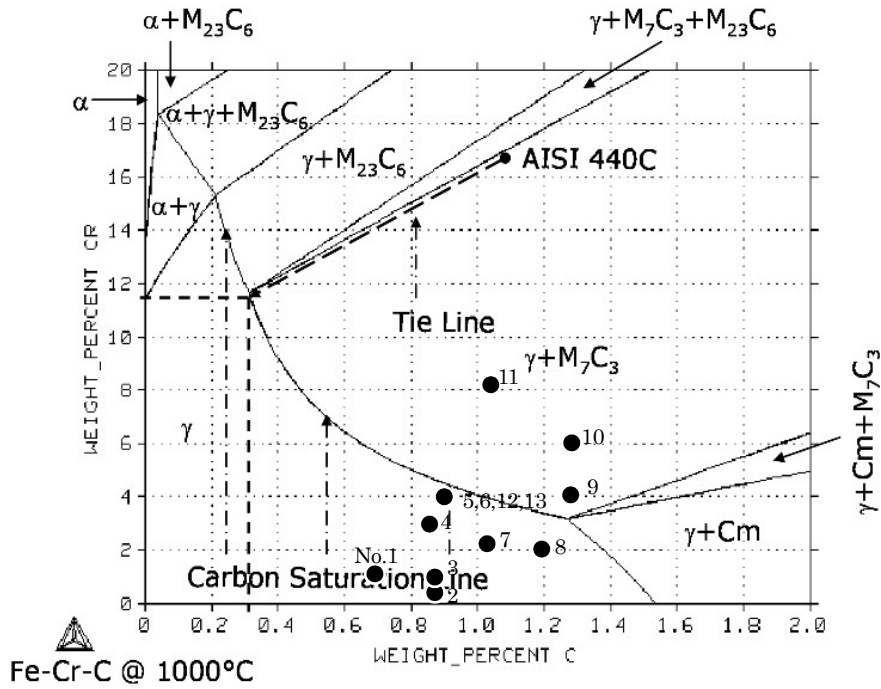


Fig.2-3 Equilibrium phase diagram of Fe-C-Cr system at 1273 K.  
(Calculated by Thermo-Calc M, SSOL database).

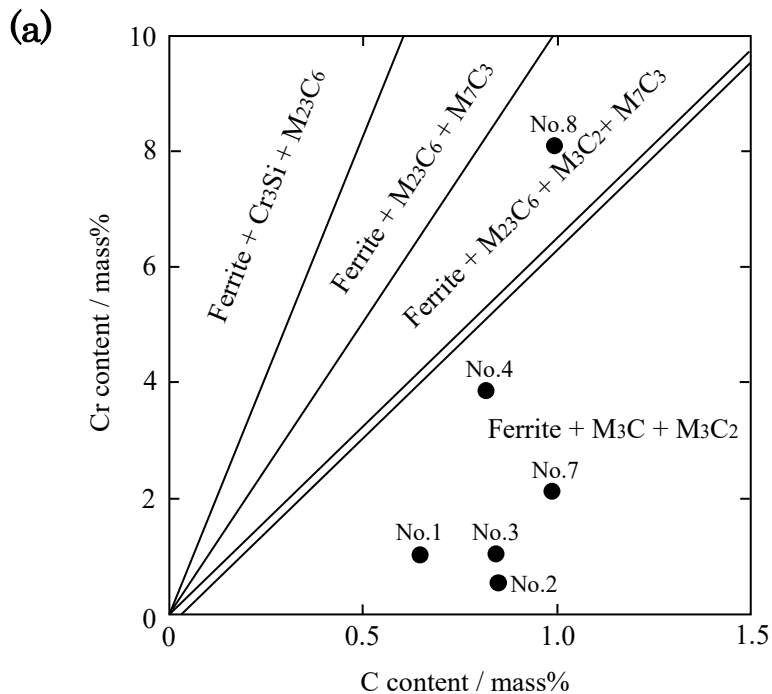


Fig. 2-4 Equilibrium phase diagram of (a)Fe-0.8%Si-0.02%Mn-C-Cr, (b)Fe-2%Si-0.02%Mn-C-Cr and (c)Fe-4%Si-0.02%Mn-C-Cr system at 298K

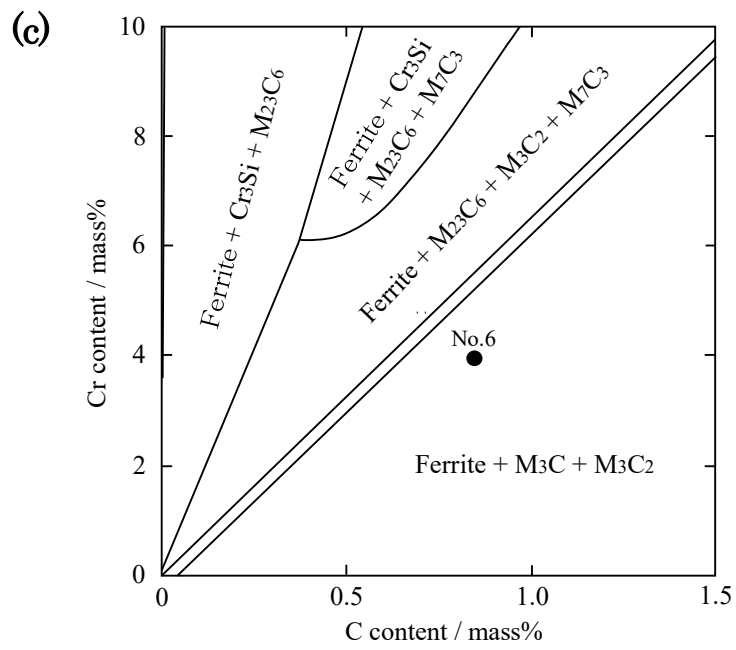
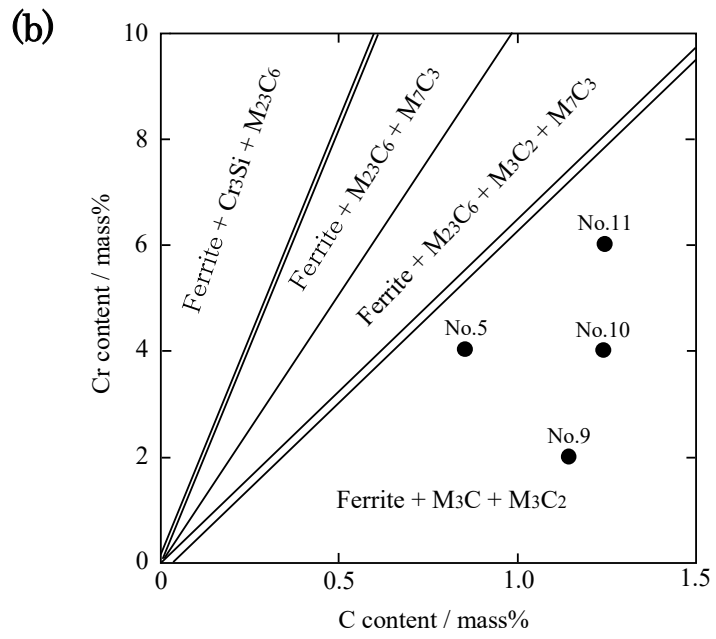


Fig. 2-4 Continued

## 2.3.2 Fe-C-Cr-Si-Mn 系合金の凝固組織に及ぼす C と Cr の影響

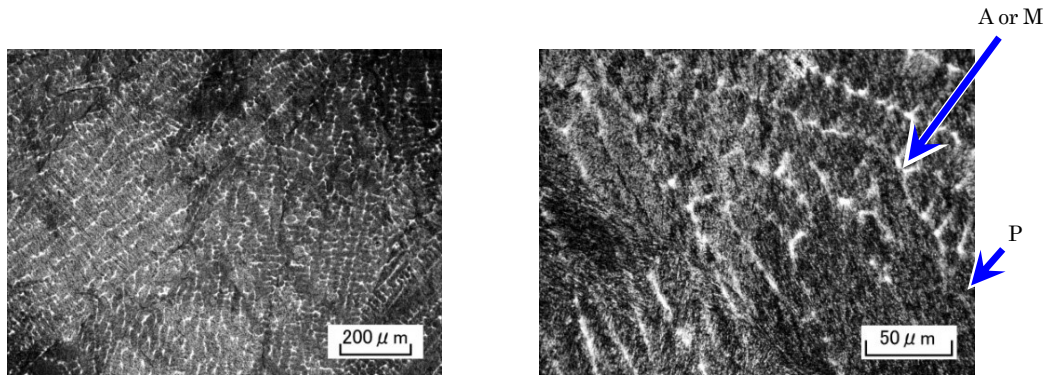
### (1) 凝固組織の解析

各試料の as-cast 状態における組織写真を Fig. 2-5 に C 量が低い順に示す。ナイタルによる腐食を行ったため、塊状に黒く見える領域がパーライト組織、針状に見える領域がベイナイト組織であり、一方、腐食されずに白く見える領域がマルテンサイト相もしくはオーステナイト相と考えられる。パーライト組織とベイナイト組織はいずれもフェライト相と炭化物の多相共存組織であるが、0.6 mass%C~1.0 mass%C の範囲において C 量の増加につれて、黒い領域、すなわちパーライト組織もしくはベイナイト組織の領域が減少しており、マルテンサイト相もしくはオーステナイト相と思われる領域が拡大している。一方、Cr 量が増加すると組織中の明るい領域が拡大する傾向があり、Cr の増加とともにマルテンサイト相もしくはオーステナイト相の領域が増加していると考えられる。一般に、TTT 図<sup>5)</sup>等から Cr の添加量の増加により炭化物の析出に時間を要することが解るので、本試料においても Cr 量の増大により as-cast 状態でのパーライト組織もしくはベイナイト組織が減少したものと考えられる。このため Cr 量が多い合金は、鋳造したままの状態では金属組織が平衡状態から大きく変化し、熱処理によりその特性が大きく変化すると予想される。

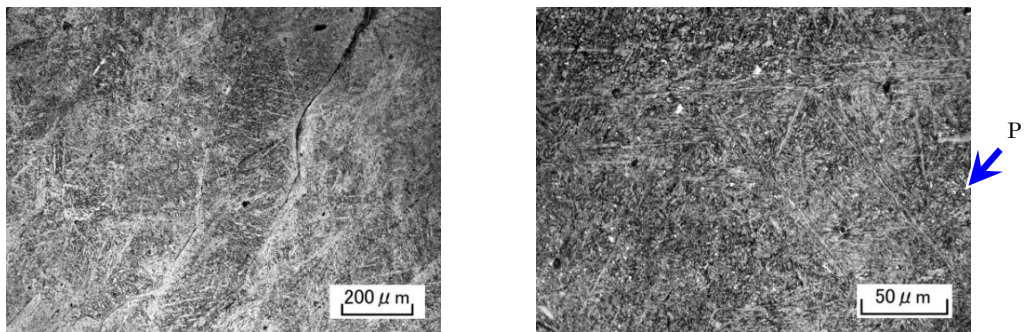
### (2) as-cast 合金試料の硬さに及ぼす C の影響

次に、as-cast 試料の硬さに及ぼす C 量の影響を Fig. 2-6 に示す。as-cast 試料では、他の元素の添加量によって大きなばらつきがあるものの、C 量が増加すると硬さが低下する傾向が見られた。しかし、一般には図中に示すように、0.8 mass%までは C 量の増加とともに硬さは上昇するとされている<sup>6)</sup>。この C 量増加による硬さの低下は残留オーステナイト量が増加することが原因となっている可能性がある。そこで、残留オーステナイト量を測定し、横軸を C 量として Fig. 2-7 に示す。C 量が 0.6mass%までは、残留オーステナイト量は 5%程度と比較的少ないが、0.8mass%より多くなると、C 量の増加とともに、残留オーステナイト量が増加することが判った。これは、一般に C は、オーステナイト相を安定化し、Ms 点を大きく下げる元素であることから、C の添加により Ms 点が下がり、残留オーステナイトが増加したものと考えられ

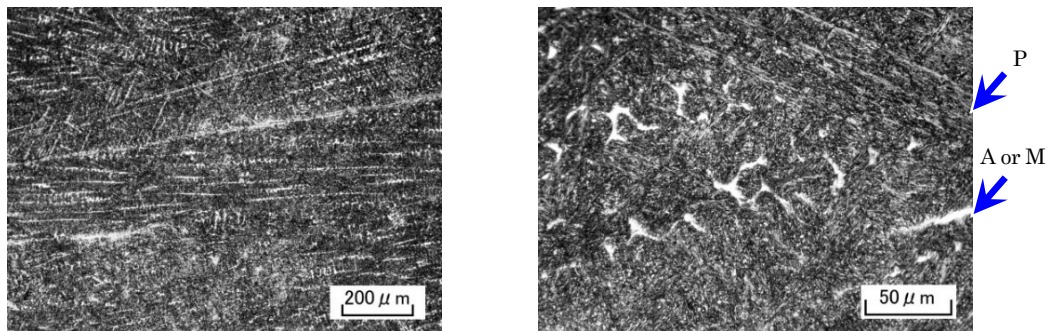
る. また, C 量が 0.6mass%から 1.2mass%の範囲では C 量が増加するにつれて残留オーステナイトの量が増加する. 一般に残留オーステナイトは硬さが低いことから<sup>6)</sup>, 残留オーステナイト増加により硬さが低下したものと考えられる.



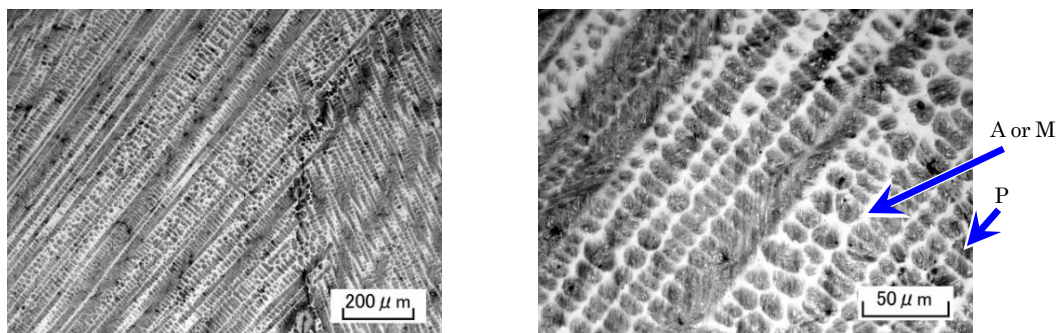
No.1 (Fe-0.6 mass%C-0.8 mass%Si-0.02 mass%Mn-1 mass%Cr)



No.2 (Fe-0.8 mass%C-0.8 mass%Si-0.02 mass%Mn-0.5 mass%Cr)



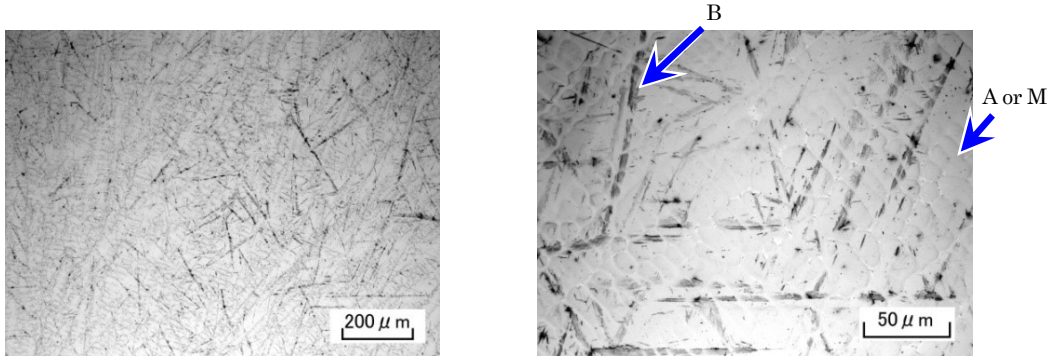
No.3 (Fe-0.8 mass%C-0.8 mass%Si-0.02 mass%Mn-1 mass%Cr)



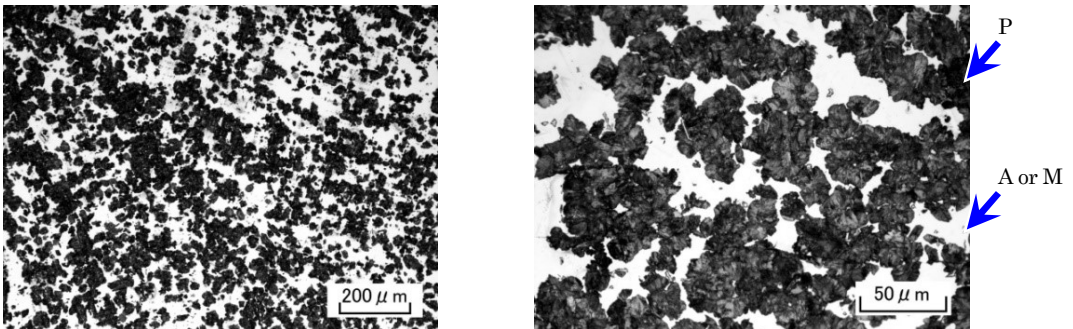
No.4 (Fe-0.8 mass%C-0.8 mass%Si-0.02 mass%Mn-4 mass%Cr)

A: Austenite,	P: Pearlite,
B: Bainite,	M: Martensite

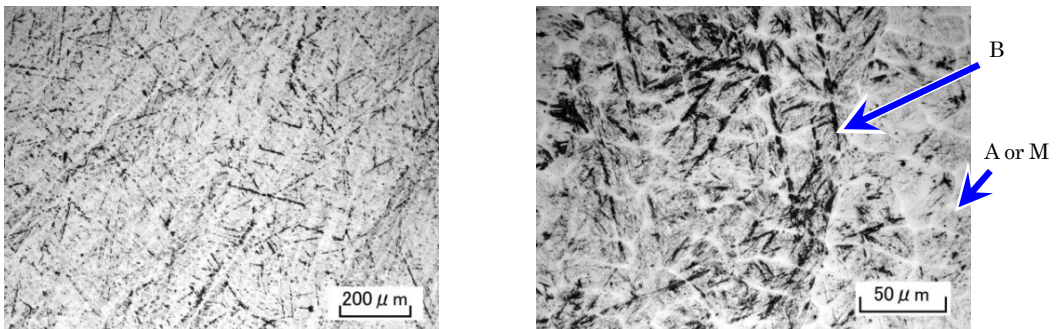
Fig. 2-5 Microstructures of as-cast alloys.



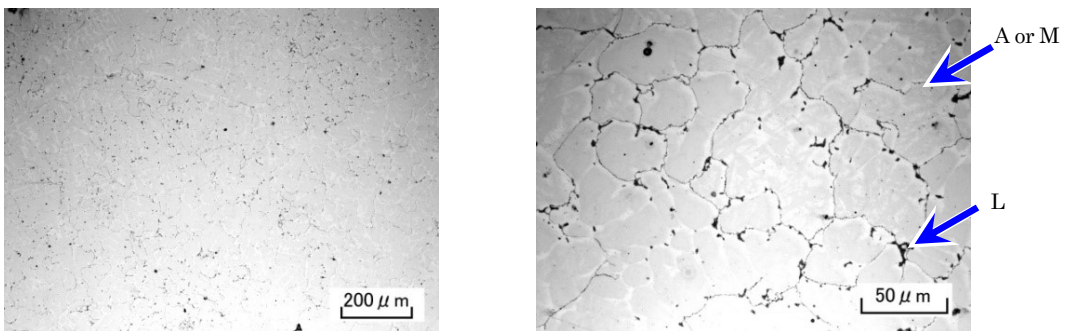
No.5 (Fe-0.8 mass%C-2 mass%Si-0.02 mass%Mn-4 mass%Cr)



No.6 (Fe-0.8 mass%C-4 mass%Si-0.02 mass%Mn-4 mass%Cr)



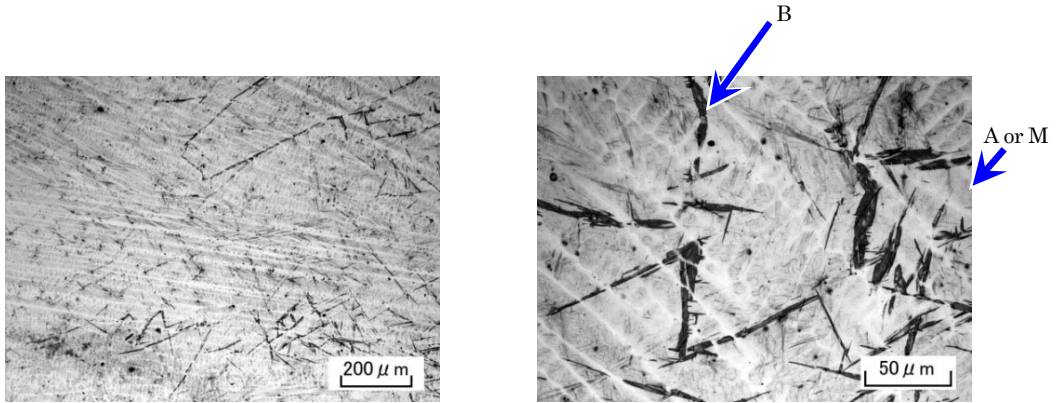
No.7 (Fe-1.0 mass%C-0.8 mass%Si-0.02 mass%Mn-2 mass%Cr)



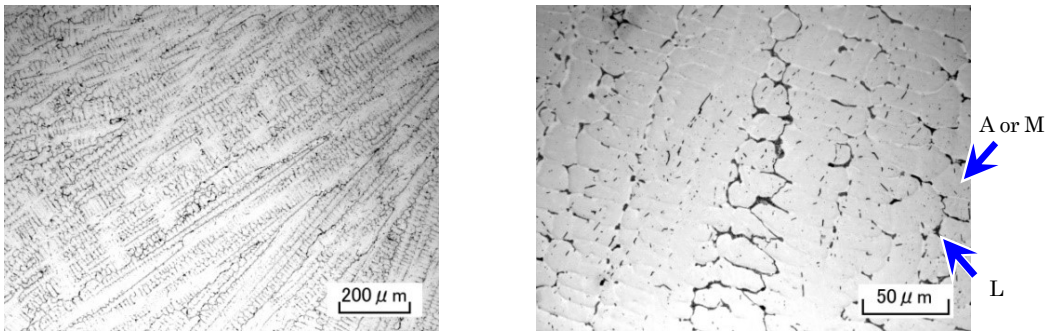
No.11 (Fe-1.0 mass%C-0.8 mass%Si-0.02 mass%Mn-8 mass%Cr)

A: Austenite,	P: Pearlite,
B: Bainite,	M: Martensite,
L: Ledeburite	

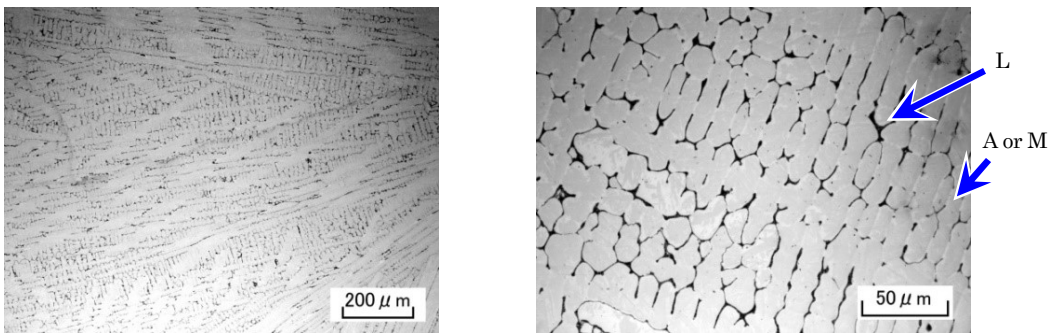
Fig. 2-5 Continued.



No.8 (Fe-1.2 mass%C-2 mass%Si-0.02 mass%Mn-2 mass%Cr)



No.9 (Fe-1.2 mass%C-2 mass%Si-0.02 mass%Mn-4 mass%Cr)



No.10 (Fe-1.2 mass%C-2 mass%Si-0.02 mass%Mn-6 mass%Cr)

A: Austenite,	P: Pearlite,
B: Bainite,	M: Martensite,
L: Ledeburite	

Fig. 2-5 Continued.



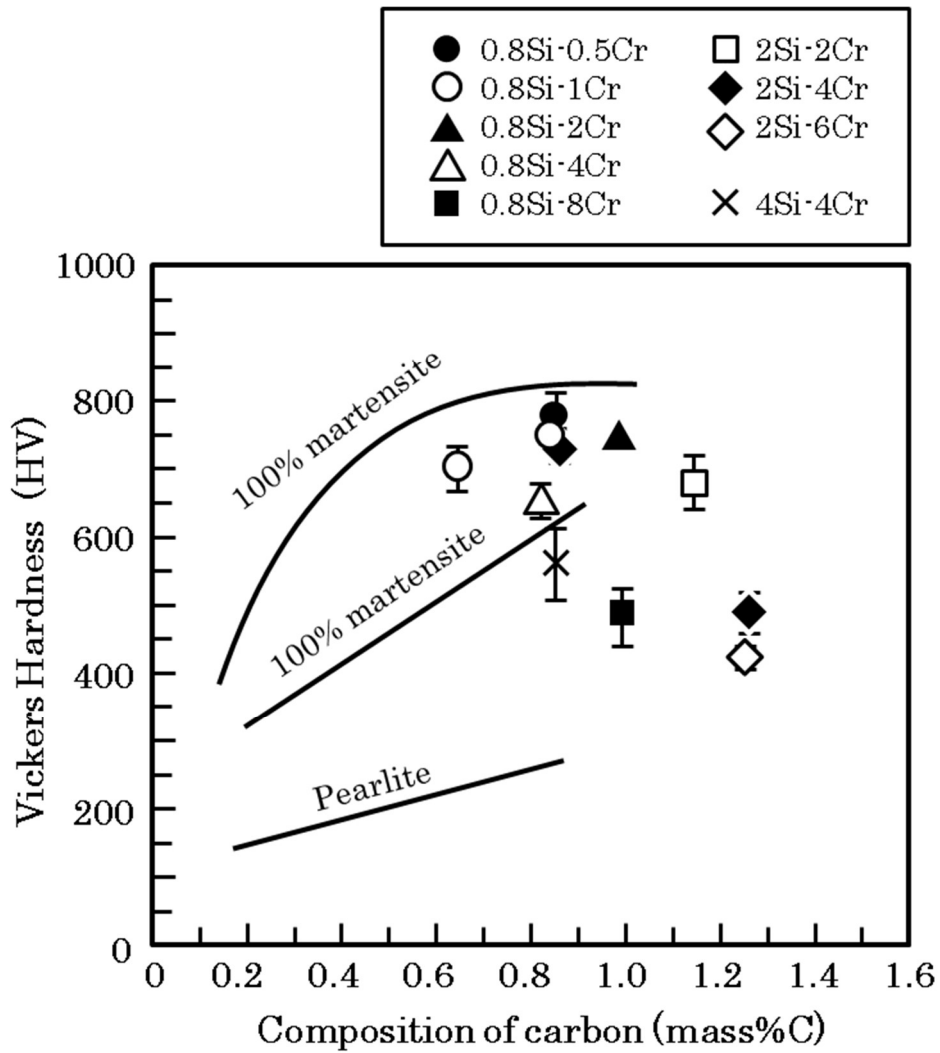


Fig. 2-6 Influence of C composition on Vickers hardness of as-cast alloys. Solid line, dotted line and dashed-dotted line are referred from “FUNCTION OF THE ALLOYING ELEMENTS IN STEEL” <sup>6)</sup> and “WERKSTOFF-HANDBUCH STAHL UND EISEN 4. AUFLAGE” <sup>7)</sup>.

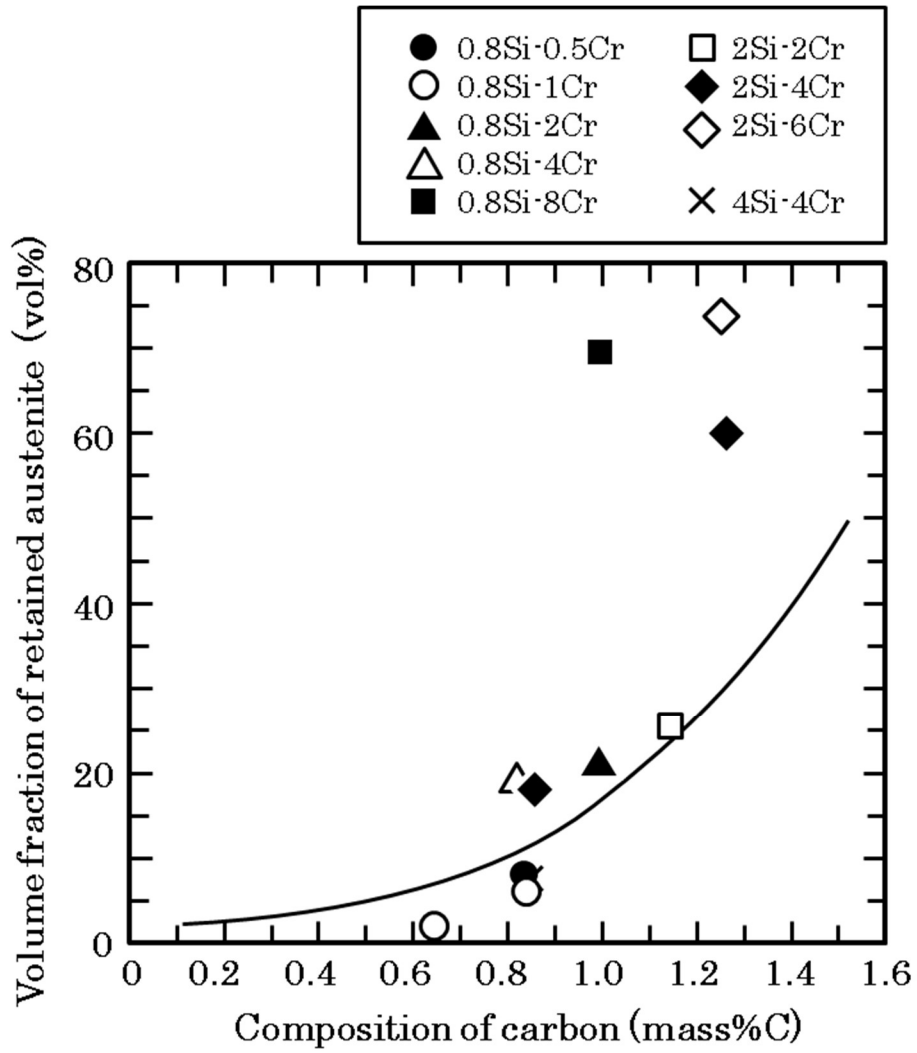


Fig. 2-7 Relationship between volume fraction of retained austenite and C composition of as-cast alloys.

### (3) as-cast 合金試料の硬さに及ぼす Si の影響

as-cast 試料の硬さに及ぼす Si の影響を Fig. 2-8 に、残留オーステナイトの量と Si 量の関係を Fig. 2-9 に示す。本実験での合金試料では、as-cast 試料の硬さを Si 量で整理してもそのばらつきが大きく、その他の合金元素の添加による影響の方が大きいと思われる。また、残留オーステナイト量との関係も同様に、本実験試料の範囲では Si の影響は比較的小さいと考えられる。これは、Si の Ms 点に対する影響が比較的低いためと考えられる。また、Si を 4 mass% 添加した No. 6 試料は他の試料よりも多くのパーライト組織が生じている。一般に Si はフェライト相を安定化させるとともに A<sub>1</sub> 変態点の温度を上昇させて<sup>8)</sup>、パーライト組織の生じる変態の駆動力を増大させる働きがあると言われており<sup>9)</sup>、この駆動力の増大が本合金でのパーライト組織の増加を生じさせているものと考えられる。また、一般に過大な Si の添加は鉄合金を脆くさせる傾向があるとされているが<sup>10, 11)</sup>、今回比較的初期に鑄造した 2 mass% までの合金であれば脆化の問題は生じないと思われた。

### (4) as-cast 合金試料の硬さに及ぼす Cr の影響

as-cast 試料の硬さに及ぼす Cr 量の影響を Fig. 2-10 に示す。as-cast 試料では、Cr 量が 4 mass% までは増加とともに硬さは低下したが、6 mass% 以上になると硬さの変化は小さい。硬さは残留オーステナイト量の影響が大きいことから、残留オーステナイト量と Cr 量の関係を Fig. 2-11 に示した。4 mass% までは Cr 量の増加により残留オーステナイト量が増加するが、6 mass% 以上では残留オーステナイト量は 70% から 75% となり、大きな変化は見られなかった。Cr はフェライト相を安定化させる元素であり Ms 点を下げる効果があるので<sup>12)</sup>、Cr 量が 6 mass% 以上では、Ms 点が室温以下になったためと考えられる。

### (5) as-cast 合金試料の硬さと Ms 点の関係

Ms 点を下げる元素である C や Cr を添加すると、as-cast 試料中の残留オーステナイト量が増加し、硬さが低下した。よって、as-cast 試料の硬さは Ms 点と関係があると考えられる。そこで、試料の Ms 点を合金元素添加量から計算し、硬さおよび残留オ

ーステナイト量を Ms 点により整理した。その結果を Fig. 2-12 および Fig. 2-13 に示す。Ms 点を求める式は実験的に求められ、様々なものが用いられているが、本研究ではそのうちの代表的と思われる式(2-1)を用いて Ms 点の計算を行った<sup>12)</sup>。

$$\begin{aligned} Ms(K) = & 823 - 361 \times (\%C) - 39 \times (\%Mn) - 35 \times (\%V) - 20 \times (\%Cr) - 17 \times (\%Ni) \\ & - 10 \times (\%Cu) - 5 \times ((\%Mo) + (\%W)) + 15 (\%Co) + 30 \times (\%Al) \\ & \dots (2-1) \end{aligned}$$

なお、式(2-1)中の Ms(K)は、Ms 点(K)を示し、(%C), (%Mn), (%V), (%Cr), (%Ni), (%Cu), (%Mo), (%W), (%Co)および(%Al)は各合金元素の含有量(mass%)を示す。今回 Si は影響のないものとして計算から除外するとともに、温度単位を K とするなど式の引用時に一部表記の修正を行った。

Ms 点が室温から 450K 付近までは、Ms 点が高いほど as-cast 試料の硬さは高くなり、残留オーステナイト量は少なくなった。Ms 点が室温付近の約 270K のときは、硬さは 400HV10 程度であるが、450K のときは 750HV10 にまで硬くなった。このとき、Fig.2-13 に示すように、残留オーステナイト量は約 80%から 10%まで低下した。しかし、Ms 点が 450K 以上では、Ms 点が高くなっても as-cast 硬さはあまり変化せず、残留オーステナイト量もあまり低下しなかった。これは、Ms 点が約 450K 以上になると Mf 点もしくはマルテンサイト変態が中断される温度が室温以上になり、Ms 点が上がっても、マルテンサイト量が変化しなくなったためと考えられる。

これらの結果から、as-cast 試料の硬さは残留オーステナイト量の増加につれて低くなると考えられる。そこで、as-cast 試料の硬さと残留オーステナイト量の関係を調査した。その結果を Fig.2-14 に示す。少しばらつきがあるものの、残留オーステナイト量が多いほど硬さが低い。さらに、この Fig.2-14 の硬さの分布を見る限りでは、as-cast 試料において残留オーステナイトが極めて少なくなるような合金でも、600 HV 前後が硬さの上限の可能性が高い。

## (6) as-cast 合金試料についての考察

これまでに作製した合金では、as-cast 状態でビッカース硬さが 800 HV を超える硬さの合金設計を得ることは困難であった。as-cast 試料では、Cr などの合金元素の添加量を増やすと Ms 点が下がり、残留オーステナイトが多くなるので、硬さは低くなる。しかし、Ms 点を高くするために合金元素添加量を少なくすると、パーライトおよびベイナイト変態が起こるようになり、十分な量のマルテンサイト組織が得られない。従って、as-cast 状態で高い硬さを得るためには、高濃度の C を含むマルテンサイト組織にすることが必要であると考えられる。

しかし一方で、開発した合金をコールドスプレー材料として使用する場合には皮膜形成に合金粉体の塑性変形が必要である。このため、残留オーステナイトが存在することにより成膜効率が向上することも考えられることから一定範囲の残留オーステナイトは許容できる可能性がある。例えば、No. 5 試料(Fe-0.8%C-4%Cr-2%Si-0.02%Mn)のような組成では、計算される Ms 点は約 450K であり、Fig. 2-13 および Fig. 2-14 から、as-cast 試料の硬さは約 750 HV、残留オーステナイト量は約 20%になると考えられる。この試料をコールドスプレー材料とした場合、硬さも比較的高く、残留オーステナイトも含んでいることから今回の目標とする硬さの皮膜の形成が可能となる可能性がある。

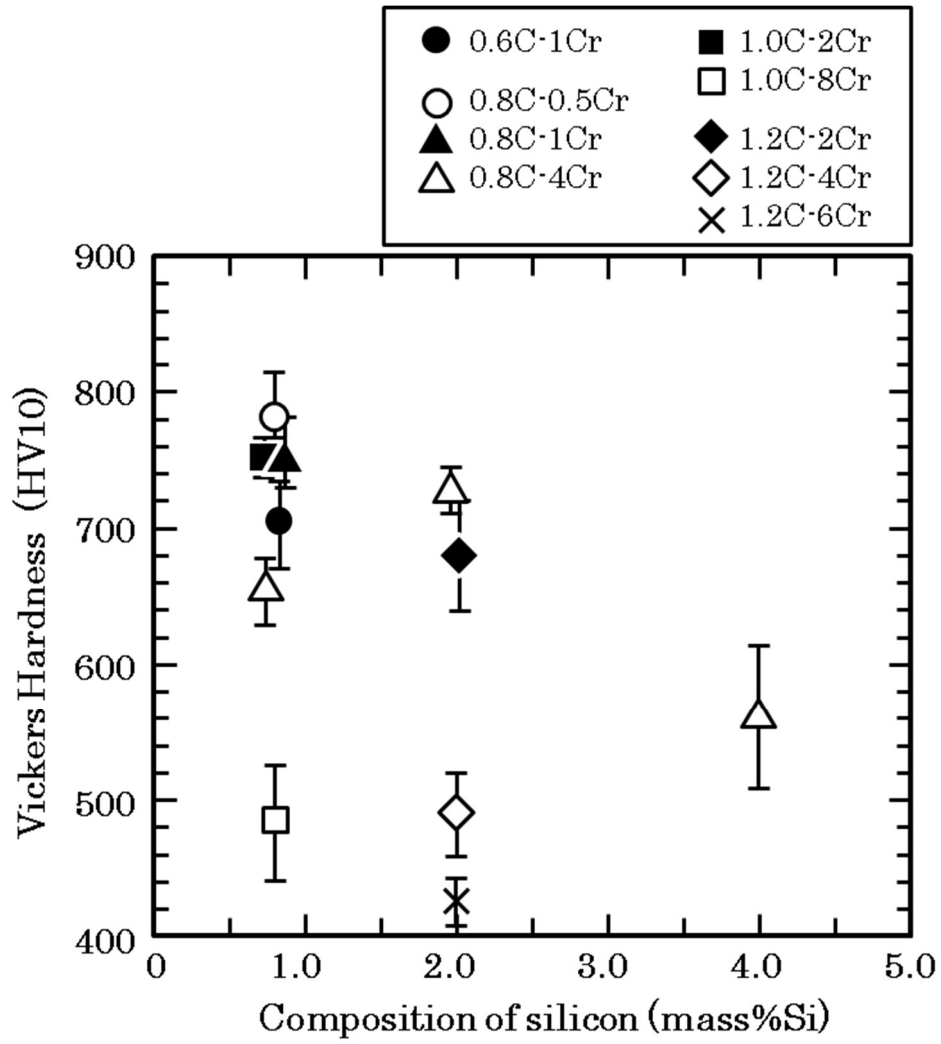


Fig. 2-8 Influence of Si composition on Vickers hardness of as-cast alloys.

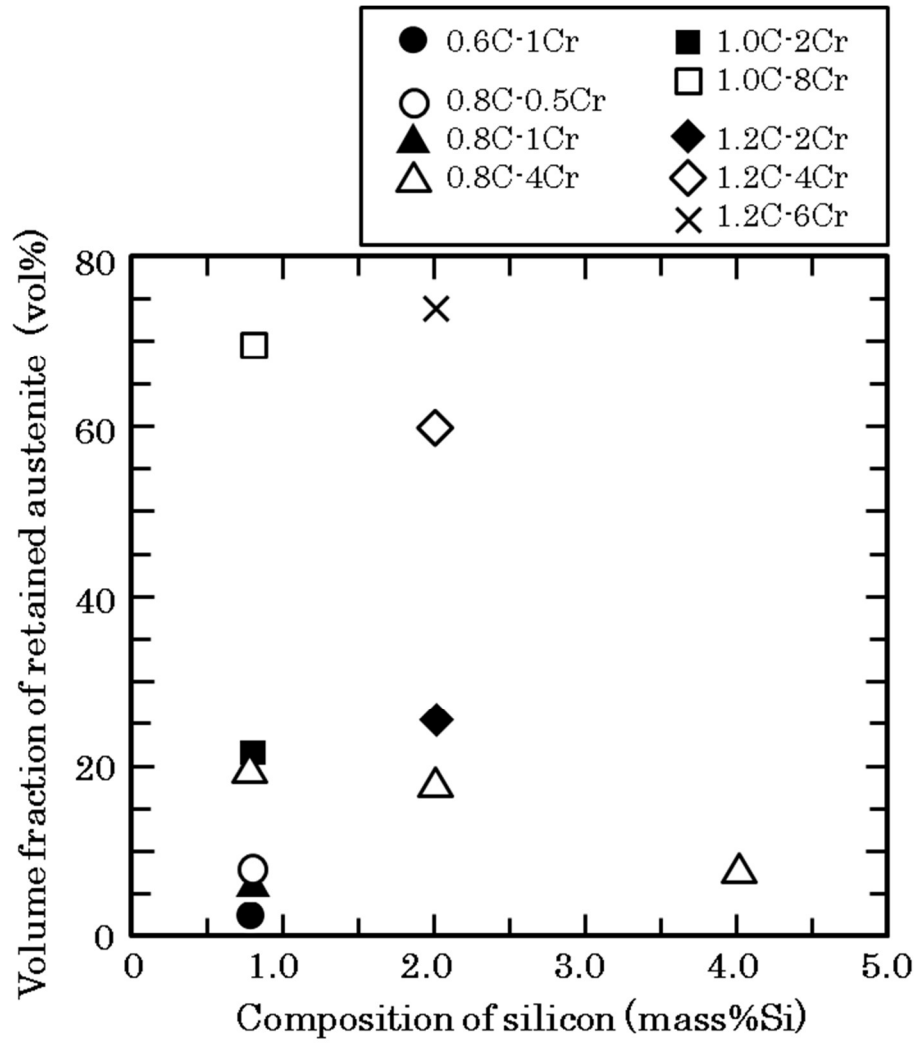


Fig. 2-9 Relationship between volume fraction of retained austenite and Si composition of as-cast alloys.

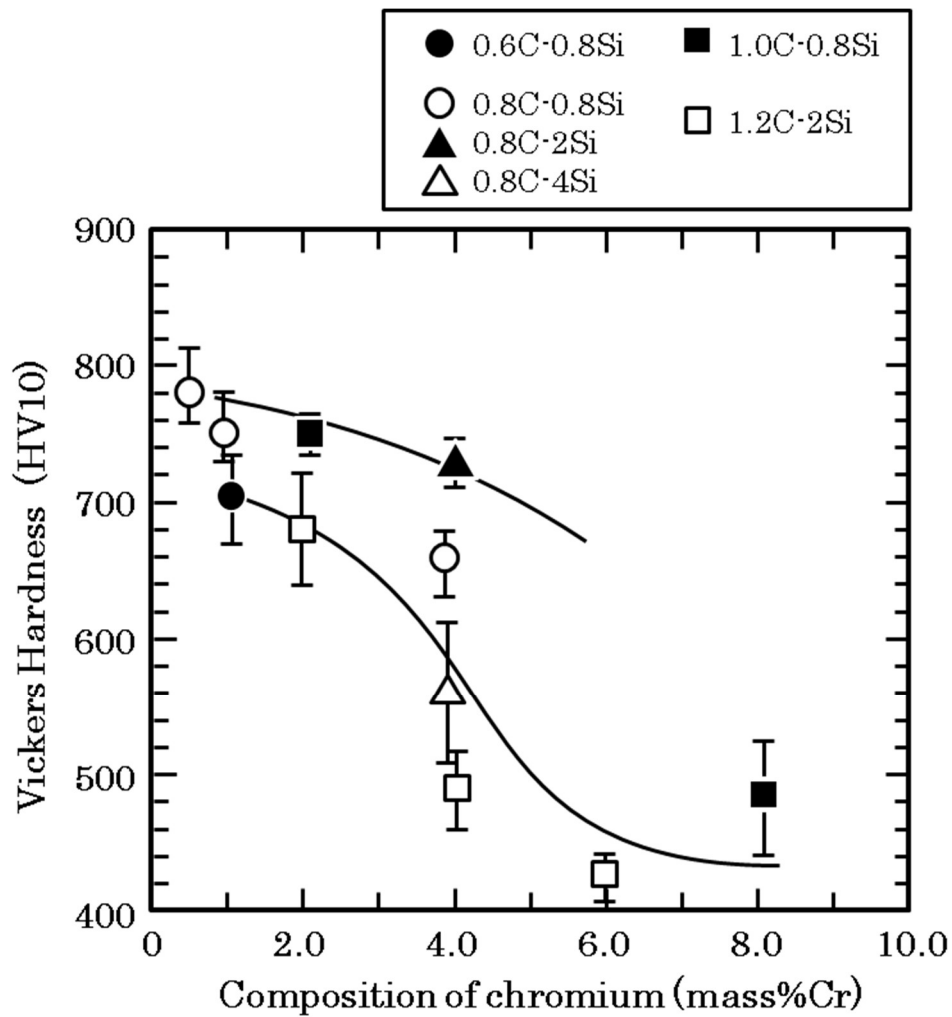


Fig. 2-10 Influence of Cr composition on Vickers hardness of as-cast alloys.



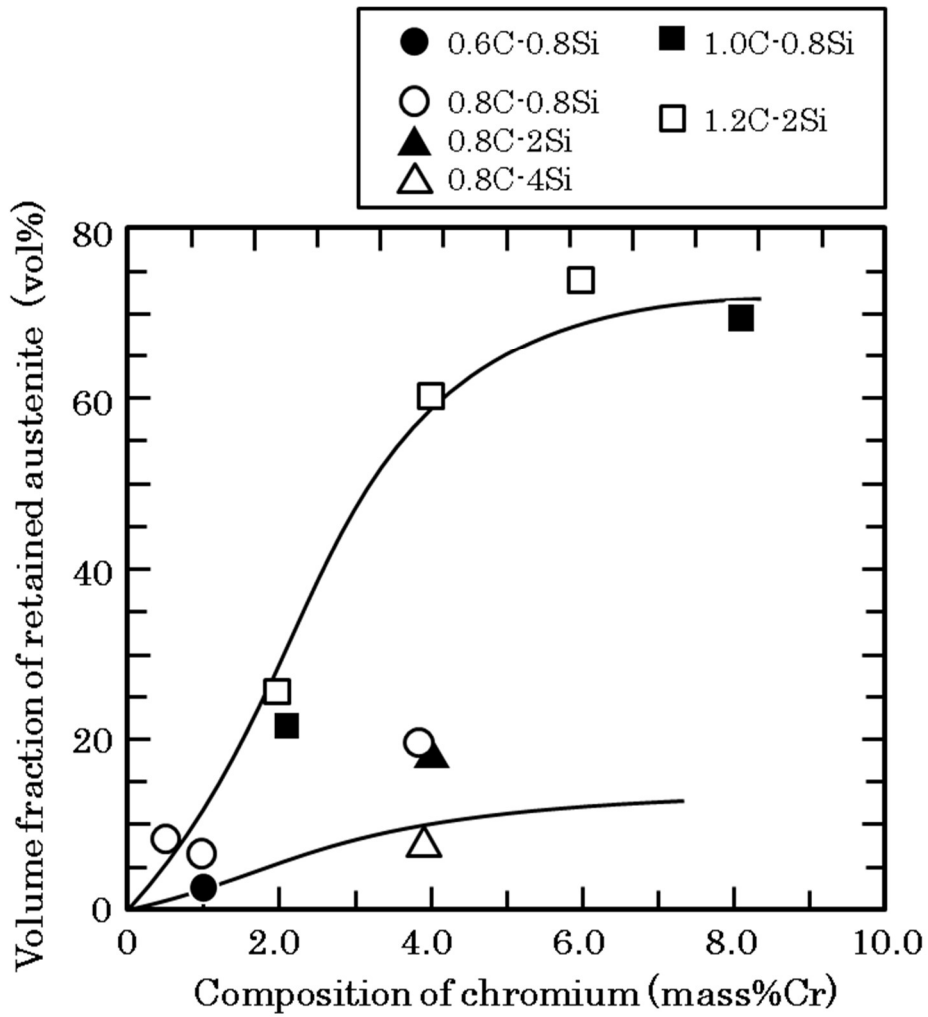


Fig. 2-11 Relationship between volume fraction of retained austenite and Cr composition of as-cast alloys.

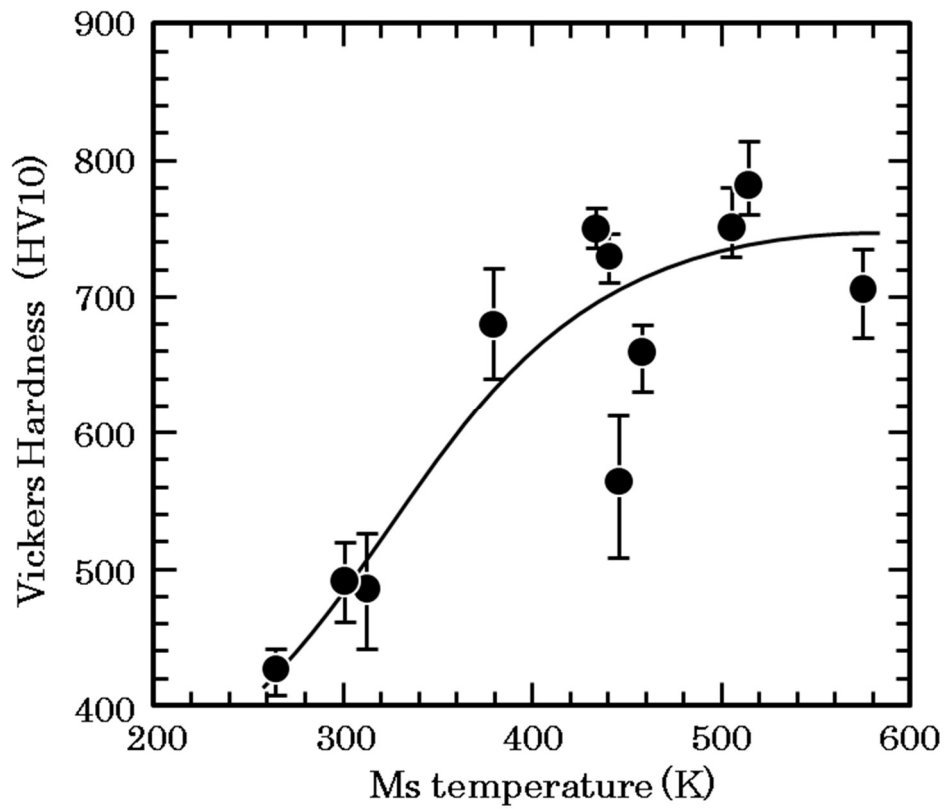


Fig. 2-12 Relationship between Vickers hardness and Ms temperature of as-cast alloys.

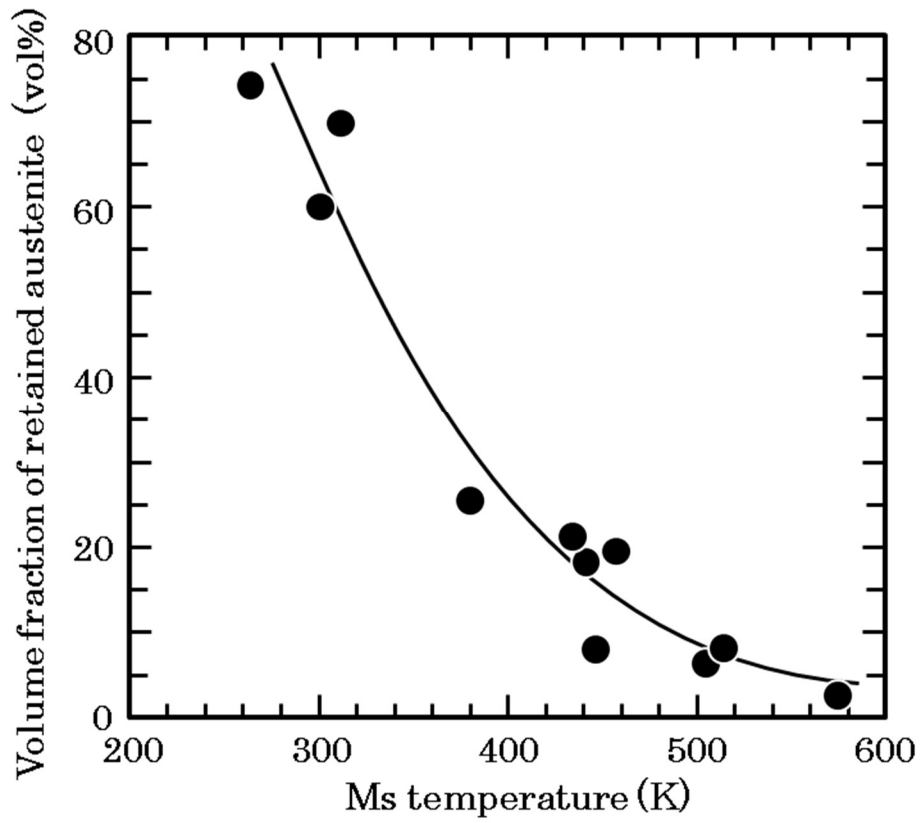


Fig. 2-13 Relationship between volume fraction of retained austenite and Ms temperature of as-cast alloys.

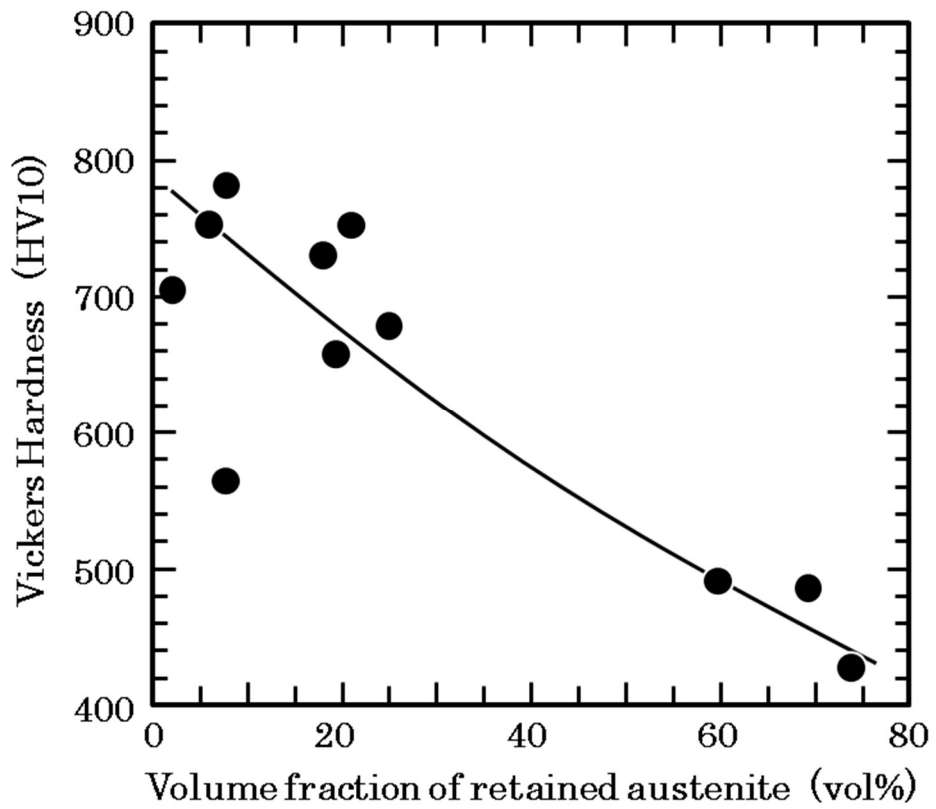


Fig. 2-14 Relationship between Vickers hardness and volume fraction of retained austenite.

### 2.3.3 熱処理の合金への影響

#### (1) サブゼロ処理による硬さの変化

3.1.4 節で述べたように、as-cast 試料では、0.6 mass%~1.4 mass%C, 0.5 mass% から 6 mass%Cr の範囲で 800 HV を超えるような高い硬さを有する組成を見出すことは困難であった。しかし、サブゼロ処理は残留オーステナイトを減らし相変態によりマルテンサイト相の比率を増加させるので、冷凍庫(255 K)および液体窒素(77 K)を用いてサブゼロ処理の効果を確認した。硬さおよび残留オーステナイト量と冷却温度の関係の例をそれぞれ Fig. 2-15 および Fig. 2-16 に示す。なお、as-cast 試料の硬さは室温(298 K)としてプロットした。さらに、サブゼロ処理をした試料の硬さと残留オーステナイト量の間を Fig. 2-17 に示す。これらの図より、サブゼロ処理において、冷却温度が低いほど残留オーステナイト量が減少し、10 %以下となる試料では、硬さも約 800HV と極めて高い値まで上昇した。このとき残留オーステナイト相が低いことから大部分がマルテンサイト組織になっていると考えられる。従って、800 HV ほどの高い硬さを達成するためには、時にはサブゼロ処理等により合金組織を可能な限りマルテンサイト相とし、残留オーステナイト量を 10 %以下とすることが必要であると思われた。なお、サブゼロ処理を施しても、初期組成で Cr 量が多いほど残留オーステナイト量が多く残っており、その結果、硬さが低い。これは、C や Cr が Mf 点を下げたことが一因と考えられ、硬さの向上のためには、合金元素の過剰な添加は控えるべきと考えられる。

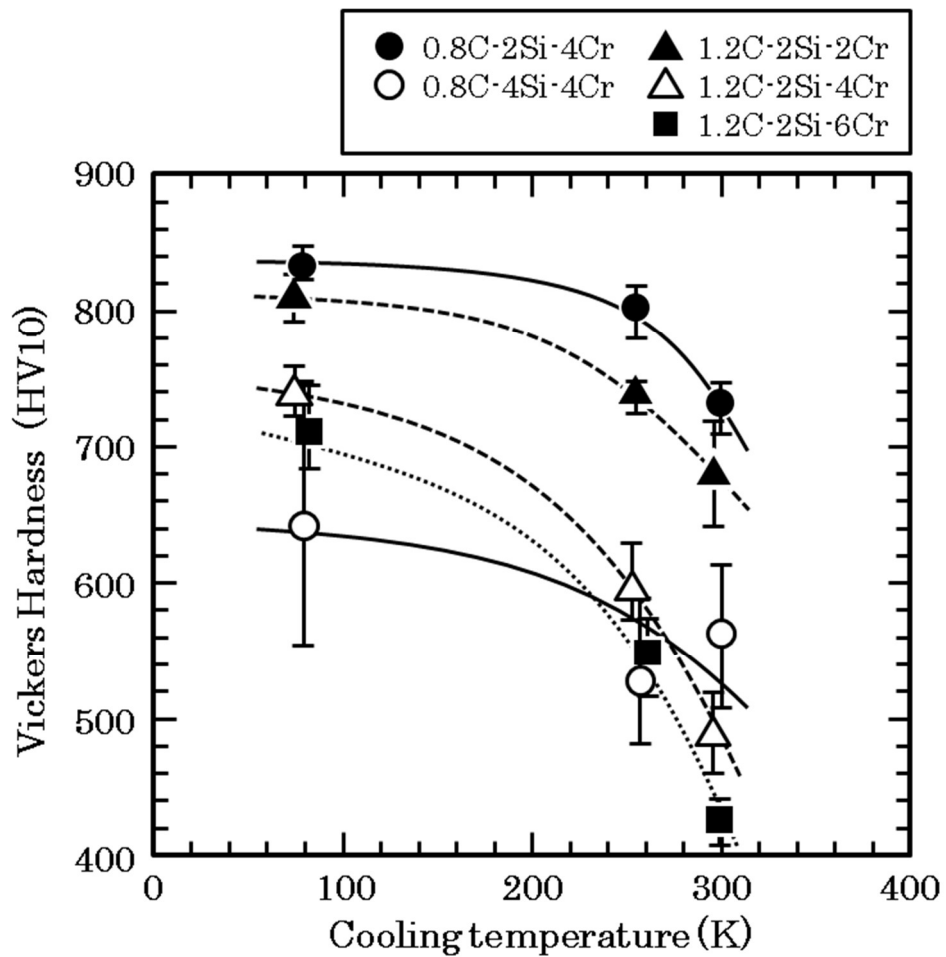


Fig. 2-15 Influence of sub-zero treatment on Vickers hardness of as-cast alloy.

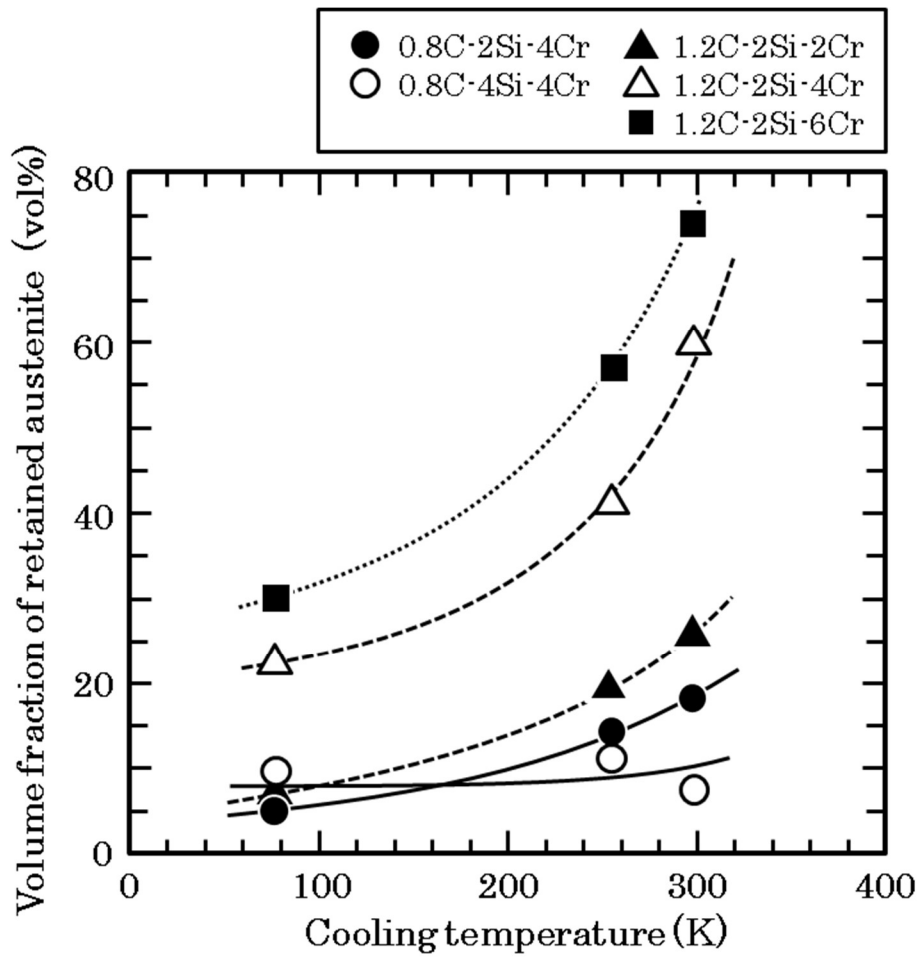


Fig. 2-16 Influence of sub-zero treatment on volume fraction of retained austenite of as-cast alloy..

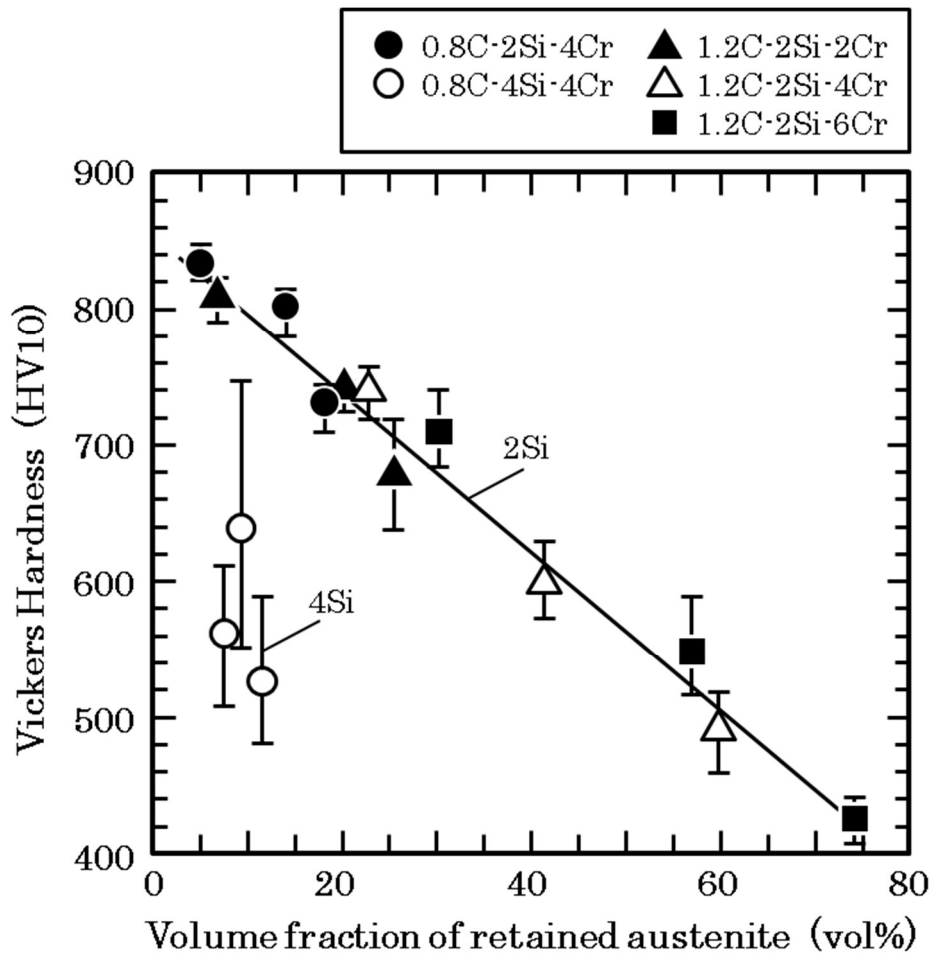


Fig. 2-17 Relationship between Vickers hardness and volume fraction of retained austenite of Fe-base alloys with sub-zero treatment.

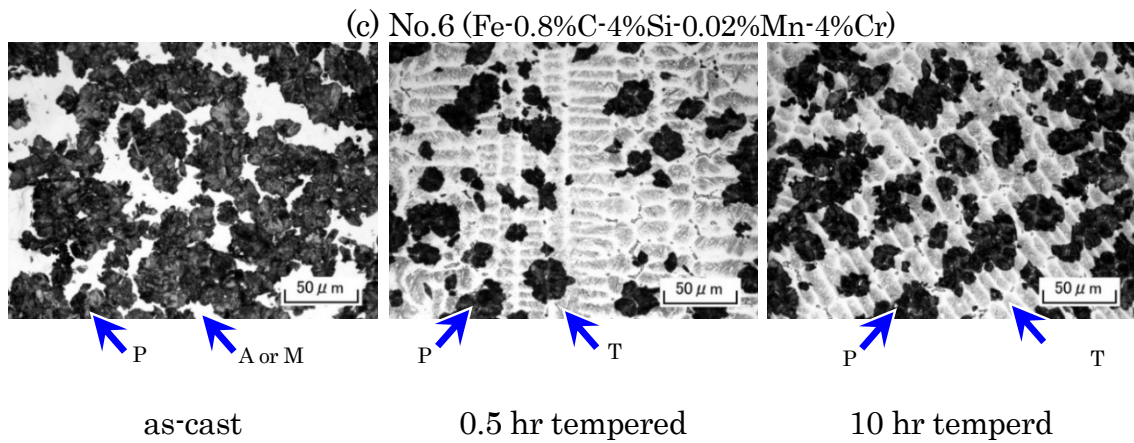
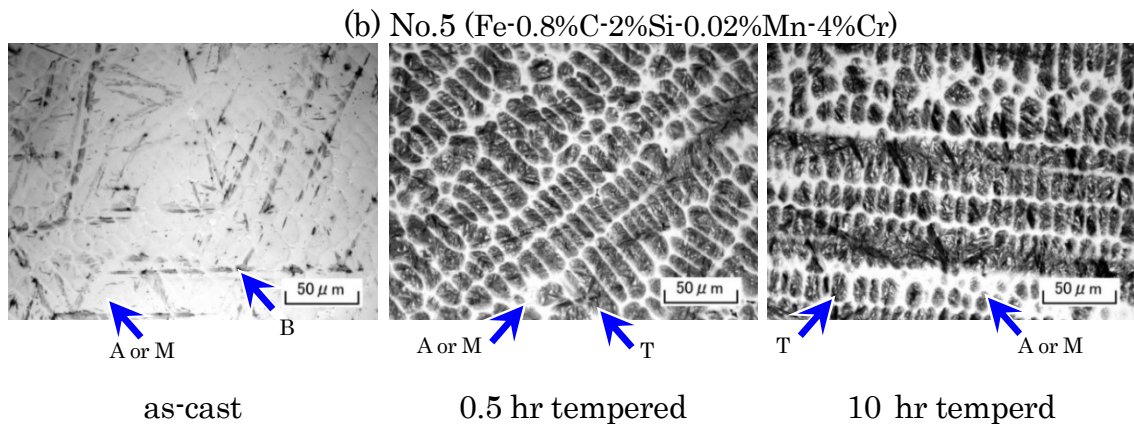
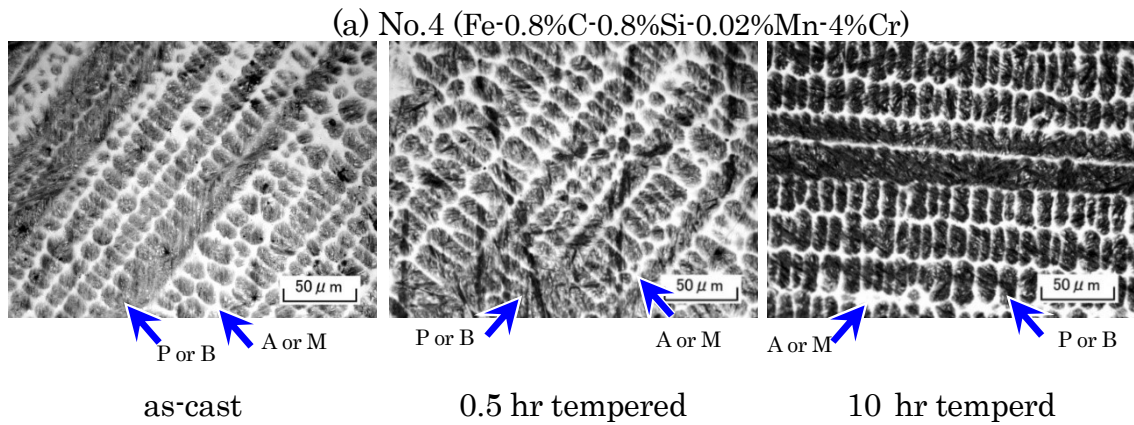


## (2) 焼もどしによる硬さ変化

No. 4 から No. 6 の合金試料を、473 K および 623 K で 0.5 hr から 10 hr で焼もどし熱処理および組織観察を行った。組織写真を Fig. 2-18 および Fig. 2-19 に示す。No. 4 試料は、as-cast 状態でベイナイト組織が見られ、473 K、623 K 共に焼もどしによる組織の変化は確認できない。No. 5 試料は、as-cast 状態ではマルテンサイト相が主な構成相であるが、鑄造によって生じたデンドライト樹枝部に焼もどしにより炭化物が析出し、トルースタイト組織に成っている。デンドライト樹間部は、as-cast 状態では残留オーステナイトが主たる構成相になっていると思われるが、金属組織を見る限りでは熱処理による変化は認められない。No. 6 試料は、as-cast 状態ではパーライト組織、マルテンサイト相、オーステナイト相で構成されると考えられるが、焼もどしによってマルテンサイトの部分に炭化物が析出してトルースタイト組織が生じている。

次に、硬さと焼もどし時間の関係を Fig. 2-20 に、そのときの残留オーステナイト量の変化を Fig. 2-21 に示す。473 K で焼もどした場合、No. 4 試料は初期状態では硬さ 660 HV であったが、0.5 hr の焼もどしにより硬さが 710 HV まで上昇し、その後、680 HV まで低下した。これは、焼もどしにより残留オーステナイト量が 20% から 15% に減少したことから考えて、0.5 hr までは残留オーステナイトがベイナイト組織となることで硬さが上昇し、その後は回復によって硬さが低下したと考えられる。No. 5 試料は、as-cast 状態では硬さが約 720 HV であったが、焼もどし時間とともに硬さが低下し、10 hr の焼もどしにより約 680 HV となった。これは、No. 5 試料が as-cast 状態でマルテンサイトを多く含んでおり、マルテンサイトからの炭化物の析出や、回復による硬さの低下の影響を大きく受けたためと考えられる。なお、残留オーステナイト量は約 20% のまま、ほとんど変化しなかった。No. 6 試料は、硬さが約 560 HV であり焼もどしにより約 650 HV まで硬さが上昇する実験結果となっている。しかし金属組織を見ると、他の試料と比較して No. 6 試料は鑄造した試料ごとのパーライト組織の面積比の偏りが大きい。このため試料ごとの硬さのばらつきが大きいと予想され、このばらつきが硬さの測定に影響したものと考えられる。残留オーステナイト量も焼もどしによる変化はほとんどなく 10 % 程度のままである。623 K 焼もどしの場合、473 K 焼もどしと同様にいずれの試料も硬さが低下した。また、その硬さはいずれの

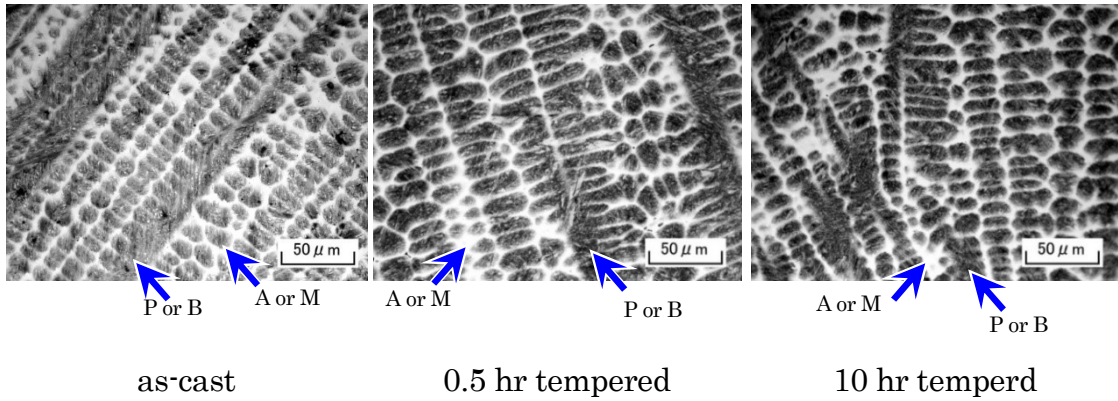
試料も約 600 HV となり, 473 K 焼もどしのときよりも低い. これは, 焼もどし温度が高くなったことで, 析出してくるベイナイトおよび炭化物が粗大になったことや, 回復による硬さの低下が大きかったためと考えられる.



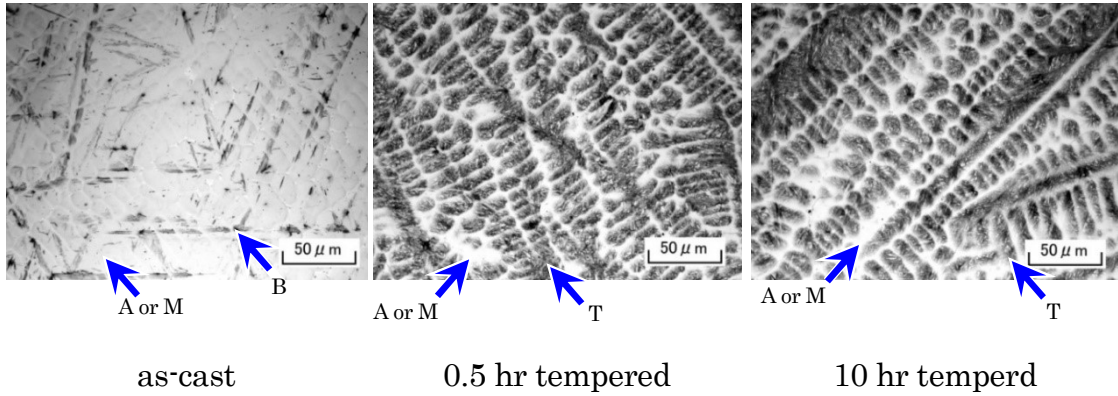
A: Austenite, P: Pearlite, B: Bainite, M: Martensite, T: Troostite
--

Fig. 2-18 Microstructure of tempered samples at 473 K

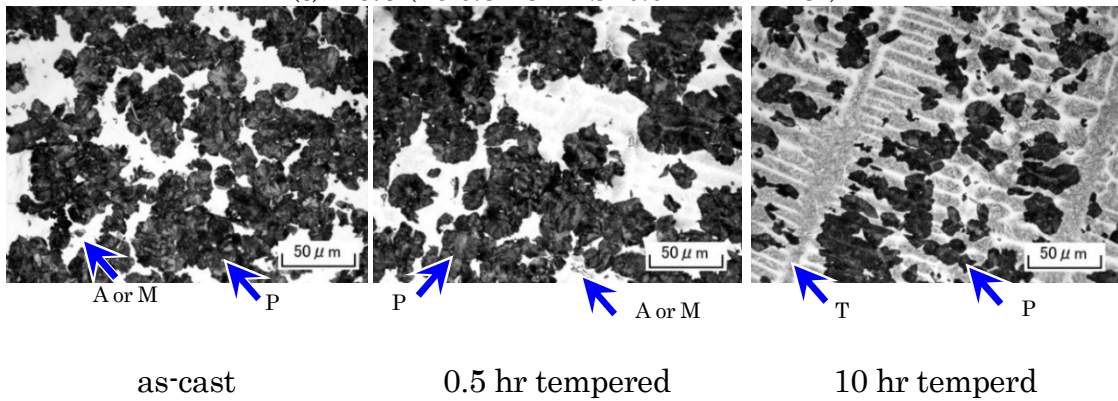
(a) No.4 (Fe-0.8%C-0.8%Si-0.02%Mn-4%Cr)



(b) No.5 (Fe-0.8%C-2%Si-0.02%Mn-4%Cr)



(c) No.6 (Fe-0.8%C-4%Si-0.02%Mn-4%Cr)



A: Austenite, P: Pearlite, B: Bainite, M: Martensite, T: Troostite
--

Fig. 2-19 Microstructure of tempered samples at 623 K

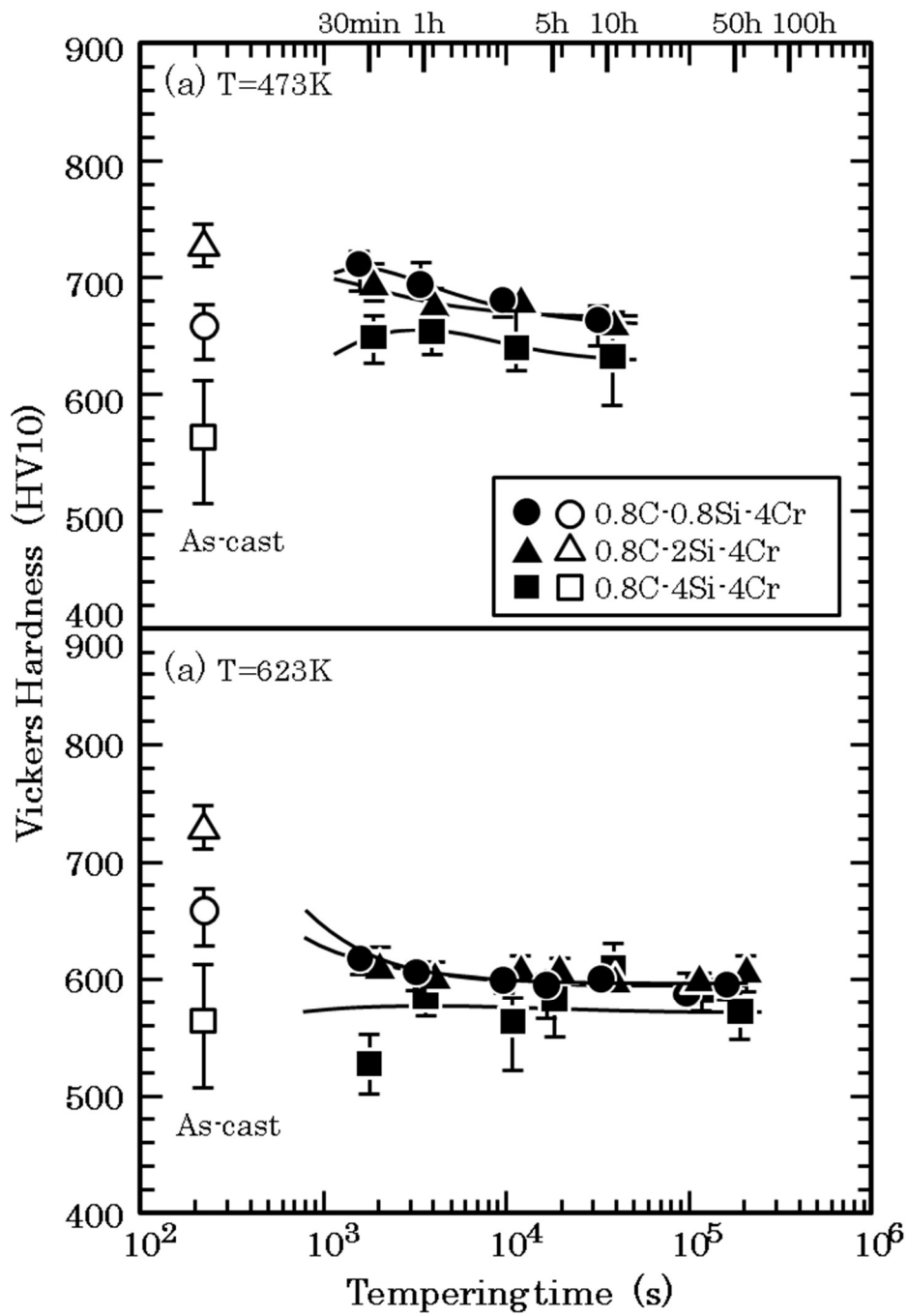


Fig. 2-20 Relationship between Vickers hardness and tempering time at 473 K and 623K.

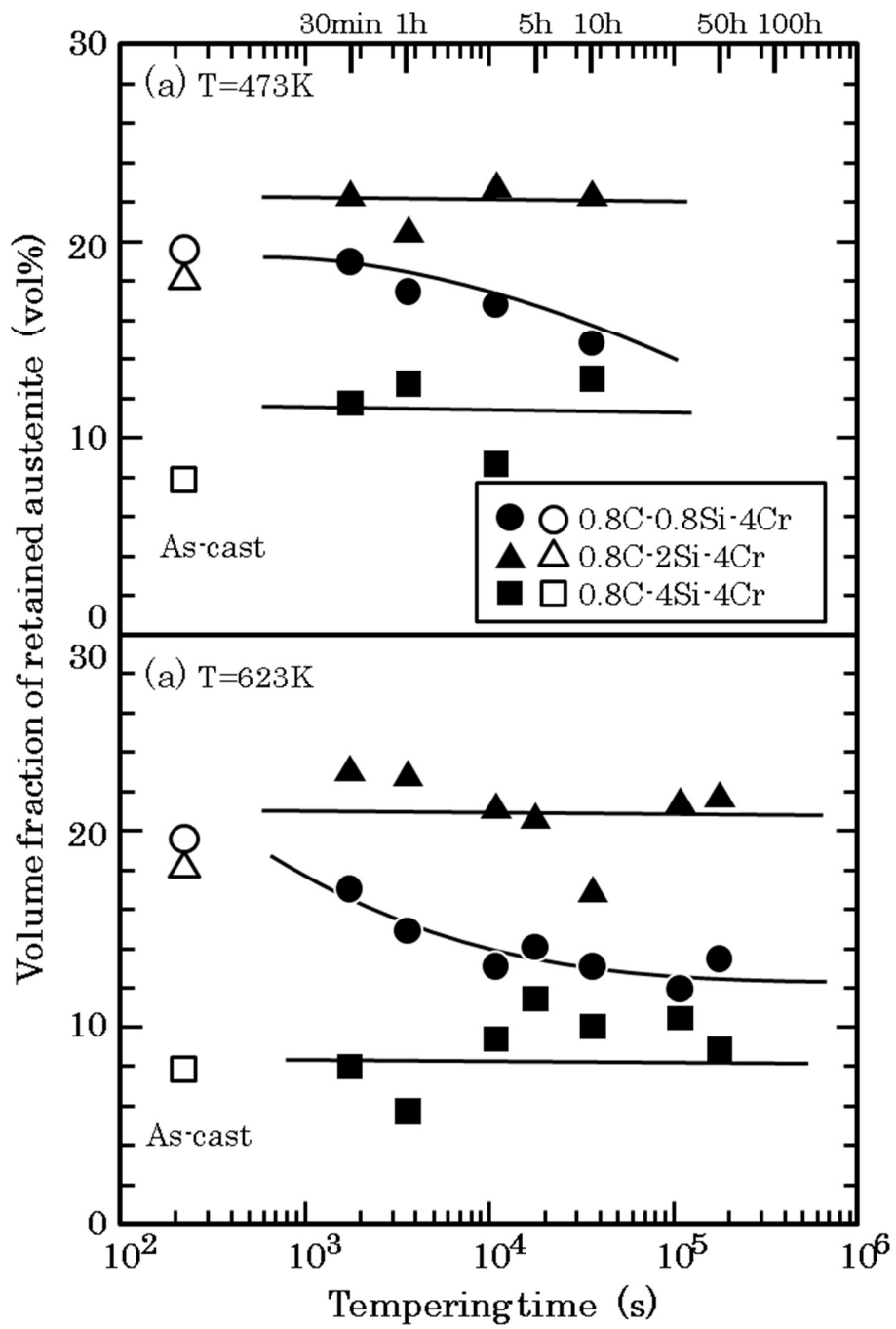


Fig. 2-21 Relationship between volume fraction of retained austenite and tempering time at 473 K and 623 K.

### (3) 硬さと焼もどしパラメータの関係

焼もどしによる硬さの変化は、回復による転位の減少、炭化物の析出、ベイナイト組織、パーライト組織への組織変化などによって生じる。これらの現象は元素の拡散によって生じ一定の温度を必要とすることから、反応の進行は温度および時間の対数に比例すると考えられる。このため、焼もどし硬さの予測には、式(2-2)に示すような焼もどしパラメータがよく用いられている。

$$\lambda = T(\log t + C) \quad \dots (2-2)$$

なお、 $\lambda$ は焼もどしパラメータ、 $T$ は焼もどし温度(K)、 $t$ は焼もどし時間(hr)、 $C$ は定数をそれぞれ示す。定数 $C$ の値は組成によって変化するが、この値は計算結果への影響は小さく、 $t$ の単位がhrである場合、 $C=20$ 程度とすることが多い。そこで、 $C=20$ とした場合の焼もどし後の硬さを、式(2-2)で計算した焼もどしパラメータにより整理した結果を Fig. 2-22 に示す。焼もどしパラメータが大きいほど硬さは減少するが、特にパラメータが90,000から10,000の間での減少率が高い。パラメータの値が大きい場合、いずれの試料も硬さが約600 HV10程度の硬さになるが、これは焼もどしにより安定なフェライト相と炭化物が比較的粗大なサイズで混合した組織になるためと考えられる。

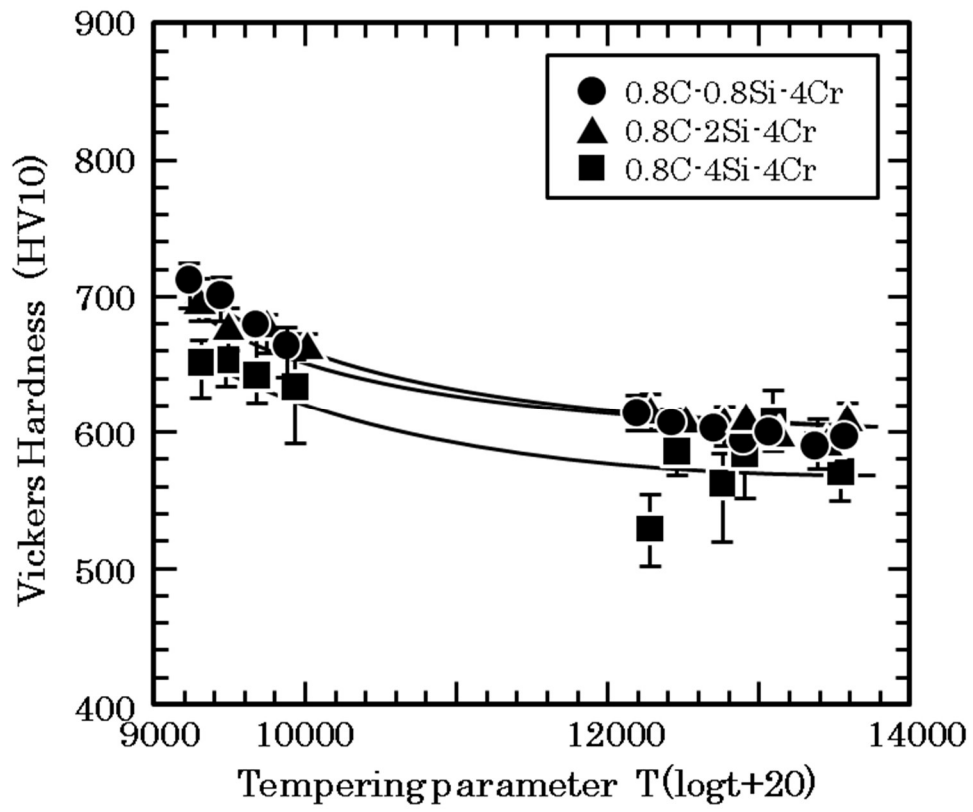


Fig. 2-22 Relationship between Vickers hardness and tempering parameter.



## 2.3.5 高合金含有試料の試作

### (1) Fe-C-Cr-X-Si-Mn 系合金の試作

as-cast では、マルテンサイト相や残留オーステナイト相の量で硬さがほとんど決定されると考えられる。そこで、Mo および W を添加した合金では、熱処理での特殊炭化物の析出による 2 次硬化により硬さを向上させることを試みた。この際、Fe-0.8 mass%C-4.0 mass%Cr を基本組成として Mo および W を添加した。焼もどし後の合金の硬さを Fig.2-23 に示す。Mo および W を添加していない試料は as-cast で硬さが約 650 HV を示し、773 K での焼もどしでは硬さが低下して 580 HV に、873K では 430HV となった。773K までは緩やかな回復が起こるが、773K 以上では元素の拡散が活発になり、回復および組織の粗大化が生じたため軟化したと考えられる。通常は残留オーステナイト相がベイナイト組織になると硬さが上昇するが、本試料では硬さが低下した。これは、少量のオーステナイト相がベイナイト組織に変化することよりも、ベイナイト組織で生じる回復と粗大化が硬さに大きく影響するためと考えられる。

続いて Mo, W を 1.0 mass% ずつ添加した試料 No.12 は、as-cast 硬さが Mo, W を添加していない試料に比べてやや高く、約 700HV を示した。焼もどした試料は、高い温度での処理では硬さが低下し、約 560HV になった。しかし、Mo, V 無添加で見られた 773K から 873K での急激な軟化は生じない。この試料の焼もどし後の組織を Fig. 2-24(a) に示す。as-cast では、デンドライトの樹枝部はマルテンサイト相およびベイナイト組織で、デンドライト樹間部は残留オーステナイト相であった。573-773K ではマルテンサイト相から炭化物が析出し、873K でオーステナイト相がベイナイト組織に変化し始めた。従って、Mo, W を添加していない試料と比べて拡散が遅く、急激には回復が進行しないので、硬さの低下が緩やかだったと考えられる。さらに、Mo, W を 3.0 mass% ずつ添加した試料 No.13 は、as-cast 硬さが約 700HV を示し 673 K までは焼もどしにより硬さが低下し、580 HV となった。しかし、773 K から 873 K では焼もどしにより硬さが上昇し、873 K では焼もどし前と同程度の 700 HV になった。この試料の焼もどし後の組織を Fig. 2-24(b) に示したが、as-cast ではデンドライト樹枝部がマルテンサイト相に、樹間部が残留オーステナイト相であったが、試料 No.12 と同様に 573~773K ではマルテンサイト相から炭化物が析出し、873K では残

留オーステナイト相がベイナイト組織に変化した。このため、この合金組成ではベイナイト変態の進行が遅いことが判る。また、773K 以上での硬さの上昇は、非常に硬く微細な Mo および W の特殊炭化物が析出し、硬化が起こったためと考えられる。しかし、Mo や W の炭化物は光学顕微鏡では観察できなかったため、炭化物は非常に微細であると考えられる。これらの結果から、焼もどしによって硬さを上げるためには Mo および W を 3.0 mass%以上添加することが必要であると考えられる。

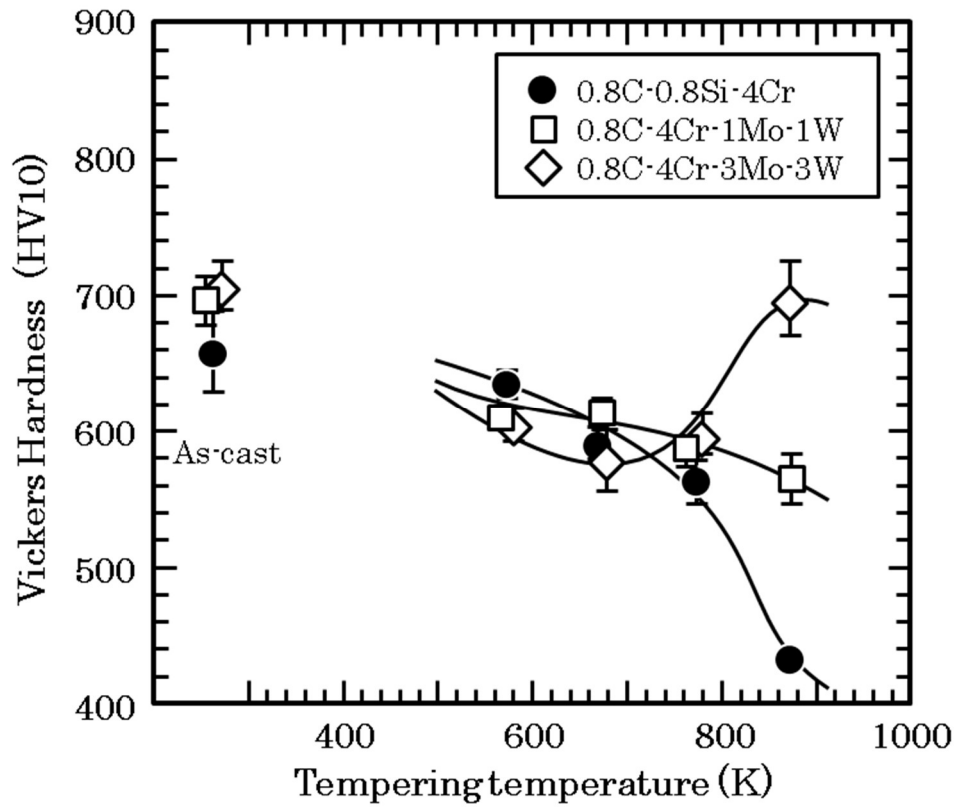
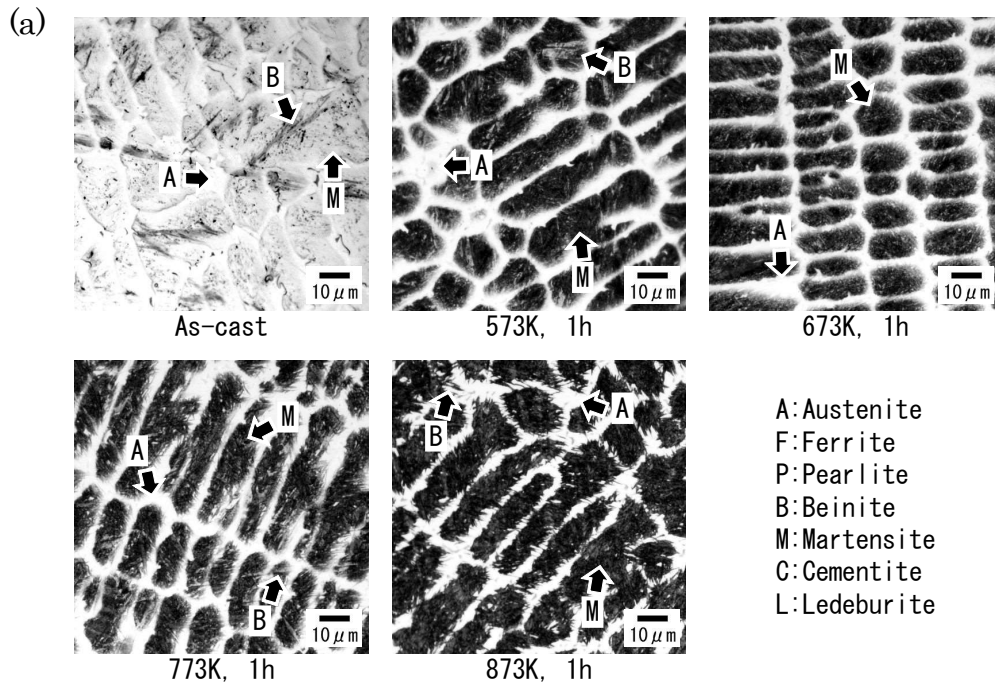
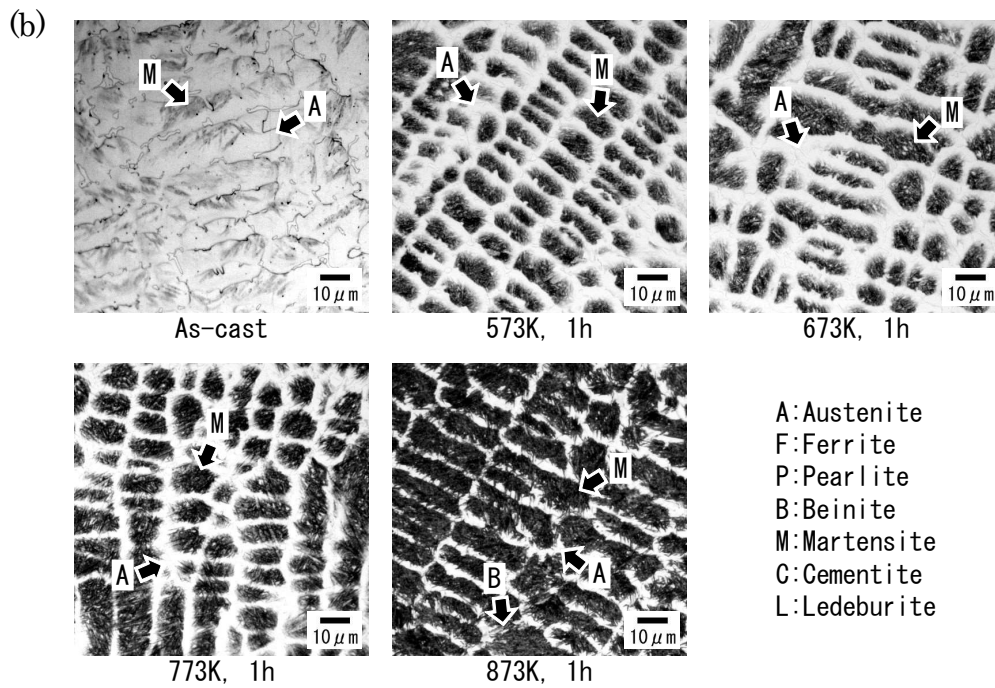


Fig. 2-23 Change in Vickers Hardness for each tempering temperature.



No. 12 (Fe-0.8 mass%C-0.8 mass%Si-4.0 mass%Cr-1.0 mass%Mo-1.0 mass%W)



No. 13 (Fe-0.8 mass%C-0.8 mass%Si-4.0 mass%Cr-3.0 mass%Mo-3.0 mass%W)

Fig. 2-24 Change of microstructure for each tempering temperature.

## (2) Fe-C-Cr-V-Co-Si-Mn 系の as-cast および熱処理硬さ

Cr を含んだ鉄系合金において炭素の添加量を増加させていくと炭化物の相比が増加していくが、この炭化物の多くは板状もしくは針状となるため合金を脆化させやすい。コールドスプレーで用いる材料は成膜プロセスにおいて一定の延性を持つことが必要であることから脆化した合金は材料として適切とは言えない。しかしその一方で、炭素を多く含む合金は硬さが高いので今回の開発の目標に適合する合金と成りやすい。

そこで Table 2-1 の No.14 以降の合金については C 量を増加させ炭化物を増加させることで硬さを上昇させるとともに、V および Co を添加することにより炭化物が板状・針状に成長しにくい組成とした。Fe-C-Si-Cr 系鋳鉄の硬さと C 量の関係を Fig. 2-25 に示す。C 量が比較的少ないために初晶がオーステナイト相となる試料（以下、亜共晶試料）No.14 (3.6 mass%C)は約 680 HV であったが、C 量がやや多いためにオーステナイト相と炭化物の共晶となる試料（以下、共晶試料）No.15 (4.2 massC)および C 量が多いため初晶が炭化物となる試料（以下、過共晶試料）No.16 (5.0 mass%C)はいずれも硬さが約 880 HV で大きな差異は認められない。よって、亜共晶試料では硬さは初晶オーステナイト相の量に依存するが、共晶および過共晶の試料ではオーステナイト相の量はほぼ硬さに寄与しないと考えられる。

続いて、亜共晶試料は、No.01 から No.11 までの試料と同様に組織変化が硬さに影響する可能性が高いので、焼もどしによる硬さの変化を調べた。Fig. 2-26 にこの結果を示す。V を添加していない試料では、573-773K での熱処理により 700 HV 程度まで硬さが上昇し、873K では 640HV に低下する。このときの金属組織を Fig.2-27 に示す。as-cast では、一部がパーライトに変態したデンドライト状のオーステナイト相であり、その隙間に共晶組織であるレデブライト共晶組織（以下、レデブライト）が見られる。573-773K での焼もどし後は、オーステナイト部からベイナイト組織が生じる。焼もどしによる硬さの上昇はこのベイナイト組織が生じるためと考えられる。873K では、残留オーステナイトが比較的硬さの低いパーライト組織に変態しており、これが硬さが低下した原因と考えられる。

5.0 mass%V を添加した試料 No.17 は、as-cast で、710 HV であり、573-623K での焼もどしにより硬さが 780HV まで上昇する。673K では硬さの上昇はほとんど認

められないが、より高い温度では硬さが上昇し 773K では 830 HV まで上昇する。773K 以上での焼もどしでは硬さの上昇が減じ、873K では硬さは 750 HV になる。このときの組織変化を Fig. 2-28 に示す。as-cast では初晶および共晶 MC 炭化物を包むようにオーステナイト相が晶出している。デンドライト状のオーステナイト相も若干見られ、オーステナイト相の一部はパーライト組織に変態していた。その隙間をレデブライトが埋めている。573-623K での焼もどしではオーステナイトから薄い色をした針状の炭化物が析出してベイナイト組織になっており、この炭化物の析出により硬さが上昇したと考えられる。673-773K では、オーステナイト相から笹の葉状のベイナイト組織が生じる。なお、673K での焼もどしで硬さが低下するのはベイナイト組織の生じる量が少ないためと考えられる。さらに、723-773 K ではベイナイト組織が多くなるため硬さが上昇すると考えられる。873K ではオーステナイト相は全てパーライト組織に変態する。パーライト組織はベイナイト組織より軟らかいため、723-773 K での焼もどしよりも 873 K での焼もどしの方が硬さは低くなると考えられる。

最後に、V および Co を 5.0 mass% 添加した試料 No.18 は、C 量が試料 No.14 および No.17 と比べて少ないため、as-cast での硬さはやや低く、約 620 HV であった。573K で焼もどすと 760 HV まで上昇するが、673K では 670 HV<sub>10</sub> までしか硬化しない。773K では 840 HV<sub>10</sub> に上昇し、873K で 720 HV<sub>10</sub> に下がった。このときの金属組織を Fig. 2-29 に示す。as-cast では、コロニー状の共晶 MC 炭化物とデンドライト状の初晶オーステナイトが混在し、その隙間をレデブライト共晶が埋めている。また、初晶オーステナイトのデンドライト組織の中央はマルテンサイトになる。573-673K では、試料 No.17 と同様に、オーステナイトから薄い色の針状組織が析出し、これが硬さ上昇の原因と考えられる。また、773K ではオーステナイト相から笹の葉状のベイナイト組織が生じたため、硬さが上昇すると考えられる。さらに、873K では、オーステナイト相は全てパーライト組織になり、軟化が進行したと考えられる。

以上のように V を 5 mass% 添加した試料では焼もどし温度に対して硬さは単純な対応を示さず、焼もどし温度に対して 2 つのピークを示す。これは、573K 付近で析出する薄い色の針状組織と、773K 付近で析出する笹の葉状組織の 2 種類のベイナイト組織が異なる生成プロセスにより生じるためと考えられる。

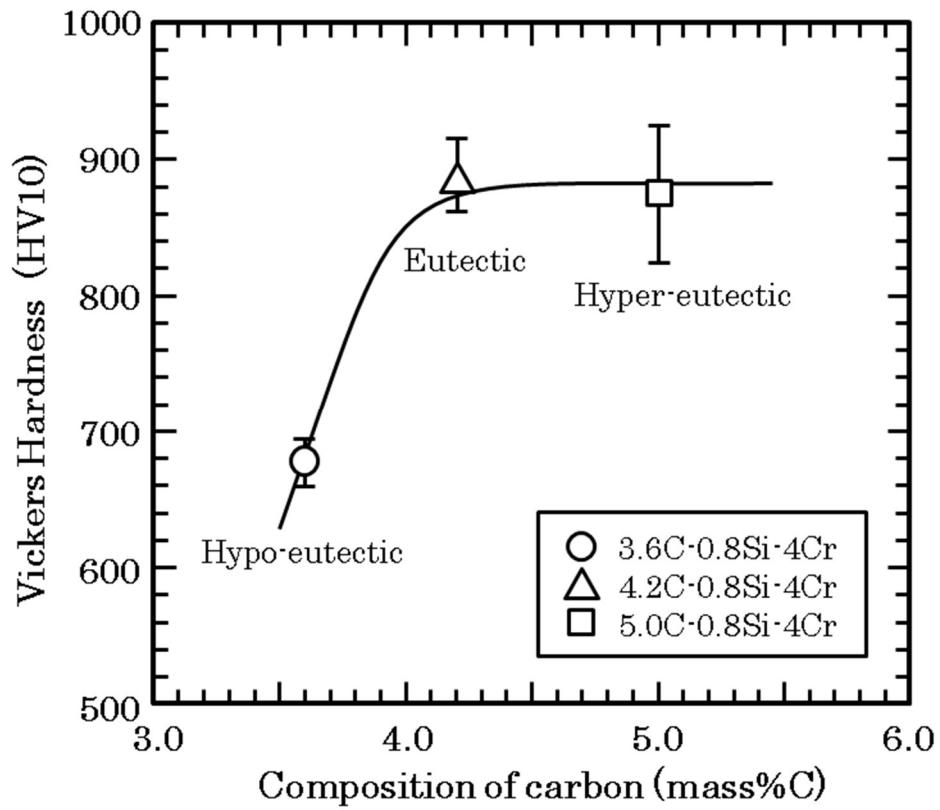


Fig. 2-25 Influence of C on Vickers Hardness of cast iron sample of Fe-C-Si-Cr system.

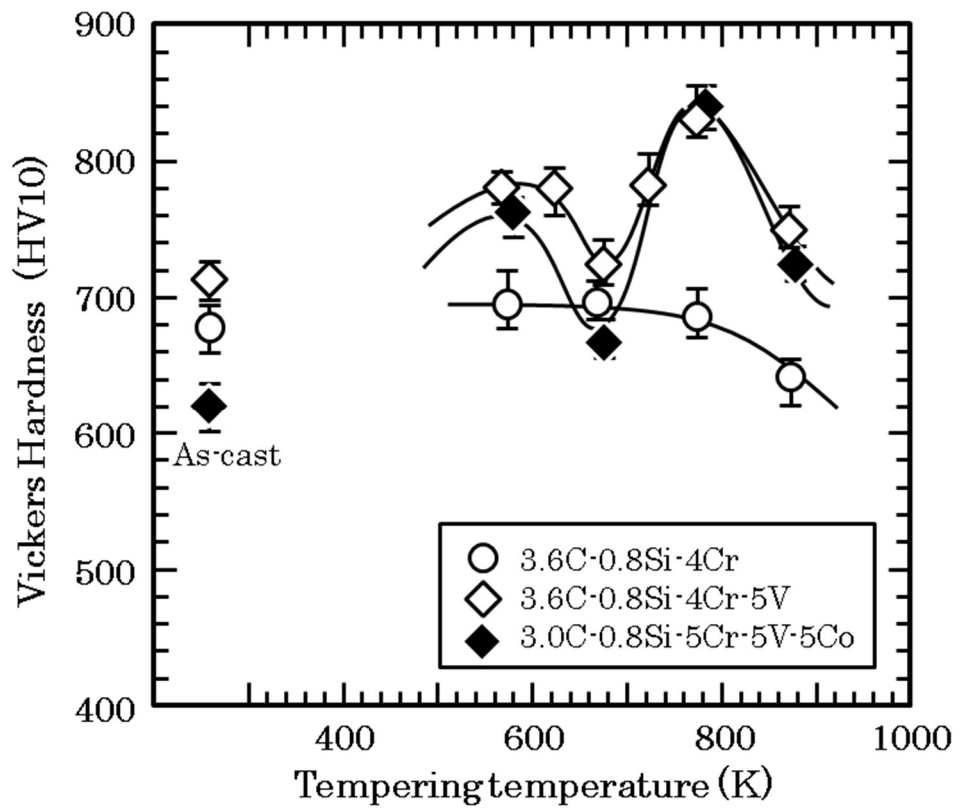


Fig. 2-26 Change in Vickers hardness with tempering temperature.



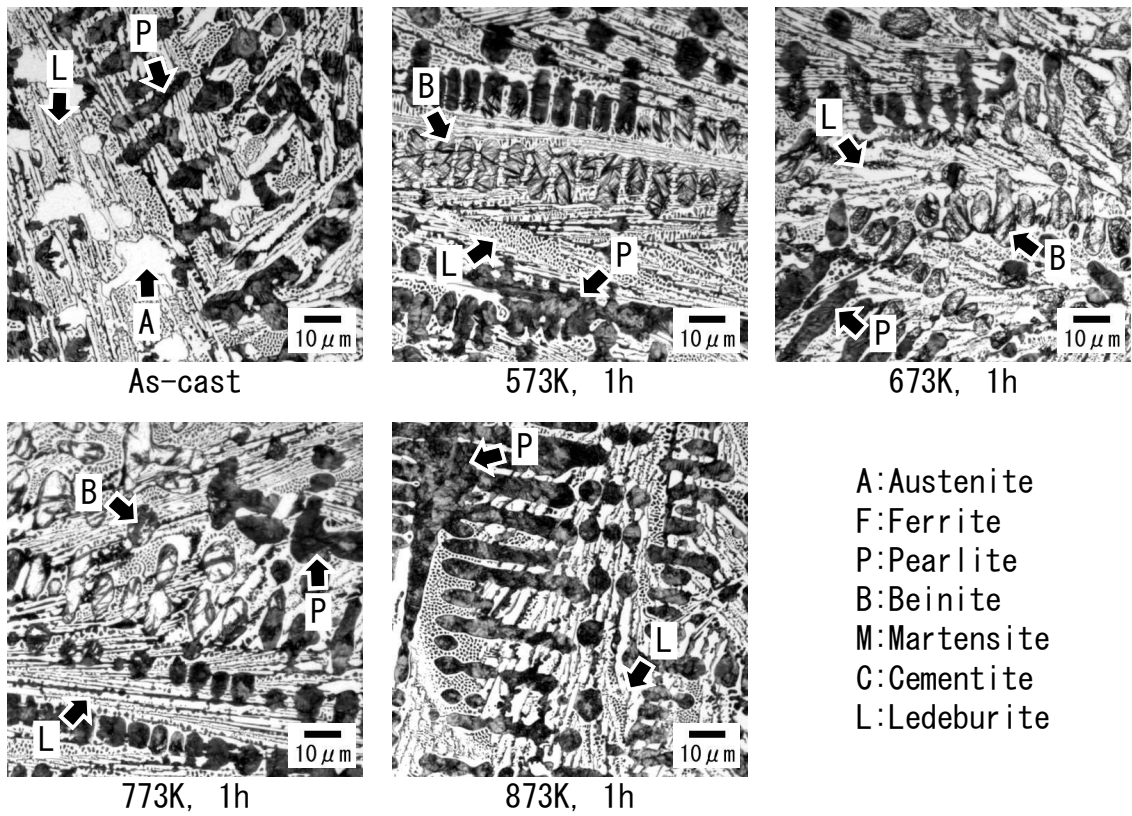


Fig. 2-27 Microstructure with 1 hr tempering.

No.14 (Fe-3.6 mass%C-0.8 mass%Si-4.0 mass%Cr)

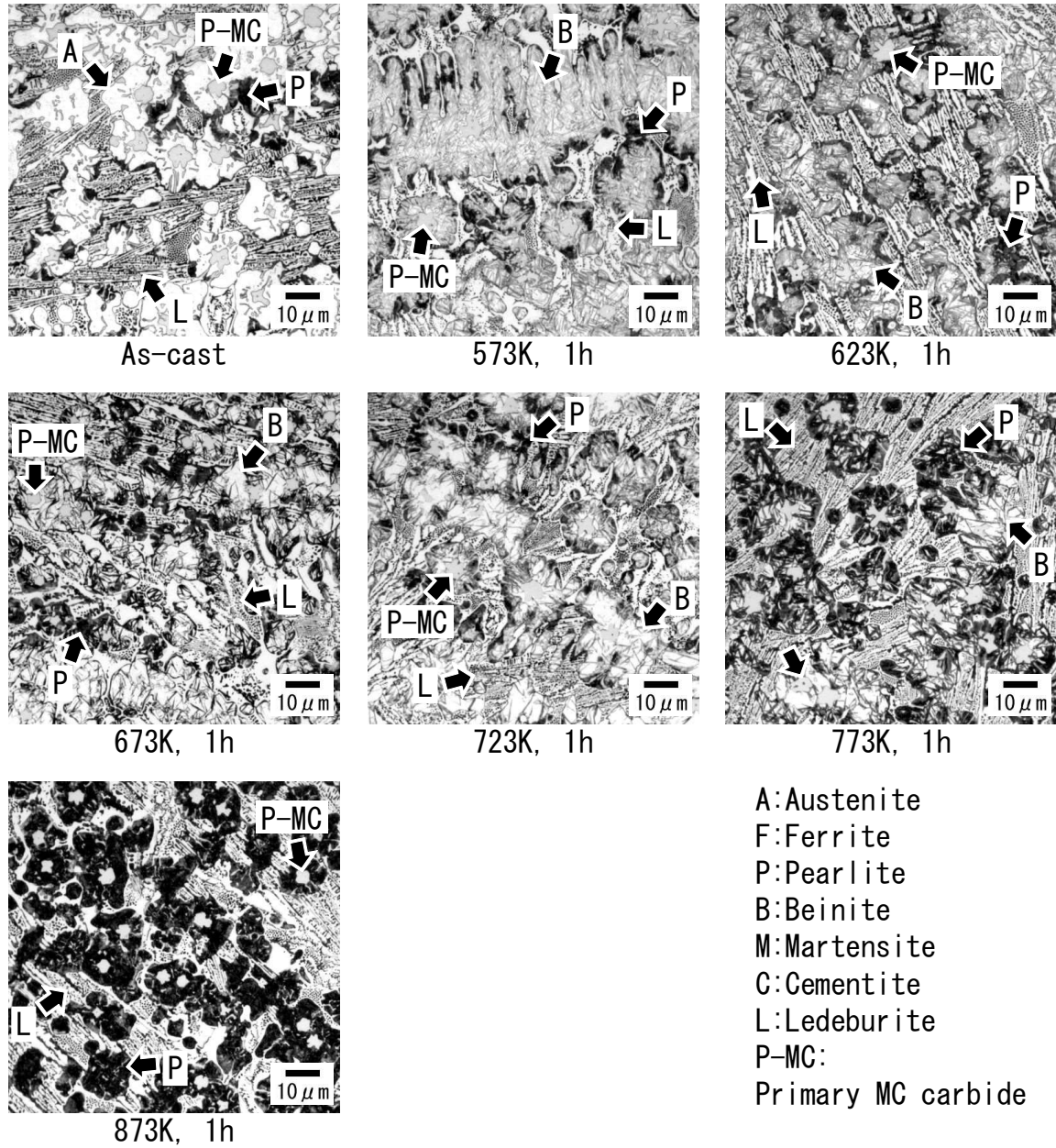


Fig. 2-28 Microstructure for each tempering temperature.

No.17 (Fe-3.6%C-0.8%Si-4.0%Cr-5.0%V)

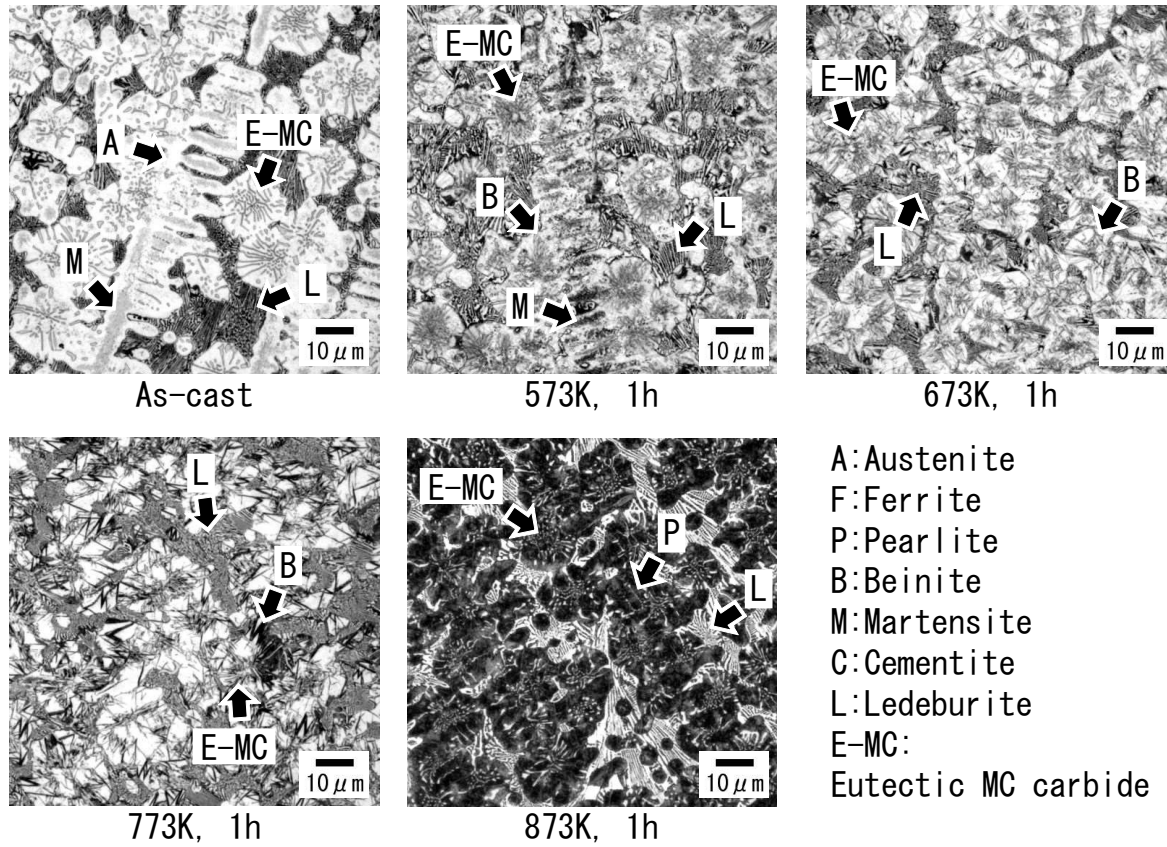


Fig. 2-29 Microstructure for each tempering temperature.

No.18 (Fe-3.0%C-0.8%Si-5.0%Cr-5.0%V-5.0%Co)

## 2.4 結言

コールドスプレー用合金として、種々の組成の Fe-C-Cr-Si-Mn 系を基本組成として as-cast 試料、サブゼロ処理および焼もどし試料を作製し、また更なる合金元素の添加を試みて Fe-C-Cr-X-Si-Mn 合金について、これらの組織、ビッカース硬さおよび残留オーステナイト量を評価し、以下の結果を得た。

- 1) as-cast 試料において、C の 0.6 mass% から 1.2 mass% の範囲での添加は、量が多いほど残留オーステナイトが多くなり、硬さが低下する。
- 2) as-cast 試料において、Si の添加が 4 mass% 未満の場合は硬さにほぼ影響がない。しかし 4 mass% 以上の添加ではパーライトの析出を促進し硬さが低下する。
- 3) as-cast 試料において、Cr は 0.5 mass% から 4 mass% までは残留オーステナイトが増加し、硬さが低下するが、6 mass% 以上では低下が少ない。
- 4) as-cast 試料において、C 量が 0.8 mass%、Cr 量が 4 mass% 以下で、パーライトおよびベイナイトがほとんど析出していなければ、サブゼロ処理によって残留オーステナイトを約 10% にすることで硬さ 800HV を超えることができる。
- 5) サブゼロ処理によりマルテンサイト組織を増加させ、硬さを 800 HV まで硬化した試料は、423 K から 673 K での焼もどしによって、硬さが 700 HV から 600 HV に低下する。
- 6) 焼もどしにおいて、Cr はパーライトおよびベイナイト変態を遅らせるとともに、焼もどしによる硬さの低下も遅らせる。しかし、Ms 点を下げる効果があるため、多量に添加すると残留オーステナイトが増加し、硬さが低くなる。

## 参考文献

- 1) 松島巖：低合金耐食鋼—開発、発展、そして研究（叢書 鉄鋼技術の流れ），地人書館(1995)24, 107
- 2) 桑野正司，大城桂作，松田公扶：高クロム鑄鉄のマルテンサイト変態に及ぼす不安定化熱処理の影響，鑄物，54, 9 (1982), 586-592.
- 3) 桑野正司，大城桂作，沢本章，松田公扶：凝固直後に高温保持した高クロム鑄鉄の

- 二次炭化物の析出挙動について, 鋳物, 60, 7 (1988), 454-460.
- 4) 山本郁, 古吟孝ほか: 高炭素高速度鋼系合金の熱処理特性に及ぼす合金元素の影響, 鋳造高学会, 72, 2 (2000), 90-95.
  - 5) 日本金属学会: 金属データブック改訂4版, 丸善(2004), 453-456.
  - 6) EDAR C. BAIN: FUNCTION OF THE ALLOYING ELEMENTS IN STEEL, American Society for Metals (1939), 36-37.
  - 7) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: WERKSTOFF-HANDBUCH STAHL UND EISEN 4. AUFLAGE, (1964), E21-1.
  - 8) 日本金属学会: 鉄鋼材料, (1985), 42-43.
  - 9) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧第5版, 3, (2014), 120.
  - 10) 小林俊郎: 鋳鉄の破壊靱性, 日本金属学会会報, 18, 7 (1979), 512-517
  - 11) 大森靖也 ほか: フェライト・パーライト鋼の脆性破壊挙動に及ぼす Si の影響, 鉄と鋼, 65,10 (1979), 1607-1613.
  - 12) 日本金属学会: 鉄鋼材料, (1985), 45.

## 第 3 章 コールドスプレー法による鉄合金皮膜の特性

### 3.1 緒言

前章で述べたようにコールドスプレー法（以下，CS 法と略記する）は気孔率が低い，密着性が高いなどの利点がある一方で，施工する際の粒子速度が一定速度以上であることが要求されるなど一定の制約がある<sup>1)</sup>．本研究では CS 法による Fe 系合金皮膜において硬さが 800 HV を超える方法を開発することを目的とした．そこで，本章では第 2 章で行った実験から得た知見をもとに CS 法に適している可能性の高い合金組成を，探索的に組成を変えて合金粉体の試作を行った．この際，CS 法では材料粉体は 5  $\mu\text{m}$  程度の微細粒子であると 10 $\mu\text{m}$  程度の粒子径の場合よりも速度が上昇すると言われていることから<sup>2)</sup>，可能な限り微細な合金粉体を作製するために作製方法としてはガスアトマイズ法，水アトマイズ法，焼結粉碎法などを検討し，水アトマイズ法を選定した<sup>3,4)</sup>．また，合金組成は C 量，Cr 量を中心として第 2 章の知見をもとに検討を行ったが，Si 量については水アトマイズ法で作製する際の制約から 1 mass%以上とした．一部粉体については特殊炭化物を形成する W，Mo，V および Co を添加した．

さらに，この粉体の評価を行うために CS 皮膜を試作し，皮膜特性の評価方法として硬さ，金属組織，残留オーステナイト相および付着効率の測定を行った（以下，オーステナイト相を  $\gamma$  相と略記する）．また前述の様に CS 法での成膜では，溶射材料粉体の粒径が成膜性に大きな影響を及ぼすとされていることから，一部の粉体については再分級により平均粒径（Volume median diameter）の調整を行うとともに，さらに一部の粉体についてはサブゼロ処理も行い，成膜時の付着効率および残留  $\gamma$  相の相比の変化を調査した．

## 3.2 実験試料および方法

試作した合金粉体は水アトマイズ法を用いて作製し、概ね 10 $\mu$ m 以下に分級し、さらに必要に応じて再分級、サブゼロ処理を施した。実験に用いた合金粉体の組成を Table 3-1 に示す。前述のように合金粉体の組成は、第 2 章で得られた結果を元に検討を行い決定した。また、平均粒径 (Volume median diameter(D50)) も Table 3-1 に示す。なお、粉体組成のうち O については特に制御を行っていないが、これ以外の元素については目標とした組成に基づいて試作し、C, Cr 等については識別のため試料名 (Specimen) に含ませた。

CS 皮膜の成膜には Innovati 社製 KM-CDS を用いた。装置外観を Fig. 3-1 に、施工条件を Table 3-2 に示す。粉体および CS 皮膜の硬さの測定にはビッカース硬度計およびエリオニクス社製ナノインデンテーションテスター ENT-1100a を用いた<sup>5)</sup>。ナノインデンテーションテスターの外観を Fig. 3-2 に示す。No.1-2 および No.1-5 の合金粉体はそれぞれ No.1-1, No.1-4 の合金粉体を改めて分級することにより得た粉体で、このため平均粒径が他の水アトマイズ法で作製した合金粉体よりも小さくなっている。付着効率は、「(皮膜重さ) / (施工に用いた合金粉体重量)」として重量天秤による測定より求めた。また、No1-3 など 6 つの粉体はサブゼロ処理を行い、残留  $\gamma$  相の低減を試みた。残留  $\gamma$  相の測定はリガク社製 X 線回折装置 RINT2100 に Mo 管球を装着し測定するとともに、回折図形の取得にスペクトリス社製 X 線回折装置 X' Pert PRO MPD を用いた。また、透過型電子顕微鏡像は、日本電子社製透過走査型電子顕微鏡 JEM-1300NEF を用いた。

Table 3-1 Chemical compositions of Fe-C-Cr alloy powders.

No.	Specimen	Elements					Volume median diameter (D50)
		C mass%	Si mass%	Cr mass%	O mass%	others mass%	
1-1	Fe-0.8C-2Cr-as*	0.85	1.00	2.25	0.36		7.2 μm
1-2	Fe-0.8C-2Cr-reclassified***	0.80	1.00	2.25	0.36		4.2 μm
1-3	Fe-0.8C-2Cr-sub**	0.68	0.95	2.29	0.41		7.2 μm
1-4	Fe-0.8C-4Cr-as*	0.76	1.01	4.20	0.23		7.6 μm
1-5	Fe-0.8C-4Cr-reclassified***	0.76	1.01	4.20	0.23		4.4 μm
1-6	Fe-0.8C-4Cr-sub**	0.63	0.98	4.31	0.28		7.6 μm
1-7	Fe-0.8C-4Cr-2Si-as*	0.80	1.91	4.37	0.23		7.8 μm
1-7	Fe-0.8C-4Cr-2Si-sub**	0.80	1.91	4.37	0.23		7.8 μm
1-8	Fe-1.1C-2Cr-2Si-as*	1.15	1.87	2.28	0.48		7.8 μm
1-8	Fe-1.1C-2Cr-2Si-sub*	1.15	1.87	2.28	0.48		7.8 μm
1-9	Carbonyl iron (Fe-C)	0.80	—	—	0.38		4.2 μm
2-1	Fe-1.2C-4Cr-2Si-as*	1.15	2.02	4.14	0.38		8.5 μm
2-2	Fe-1.2C-4Cr-2Si-sub**	1.15	2.02	4.14	0.38		8.5 μm
2-3	Fe-1.2C-6Cr-2Si-as*	1.13	2.02	6.02	0.18		9.2 μm
2-4	Fe-1.2C-6Cr2Si-sub**	1.13	2.02	6.02	0.18		9.2 μm
2-5	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-as*	0.80	0.86	4.51	0.31	Mo 3.20 W 3.07	8.0 μm
2-6	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-sub**	0.80	0.86	4.51	0.31	Mo 3.20 W 3.07	8.0 μm
2-7	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-0.1N-as*	0.76	0.83	4.93	0.34	Mo 2.59 W 2.61	8.5 μm
2-8	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-0.1N-sub**	0.76	0.83	4.93	0.34	Mo 2.59 W 2.61	8.5 μm
2-9	Fe-3.6C-4Cr-0.8Si-as*	3.15	0.74	4.22	0.25		8.1 μm
2-10	Fe-3.6C-4Cr-0.8Si-5V-5Co-as*	2.86	0.85	4.94	0.29	V 4.88 Co 4.88	7.8 μm

\* As atomized

\*\* Subzero treatment

\*\*\* Powder has been reclassified to be fine grained.



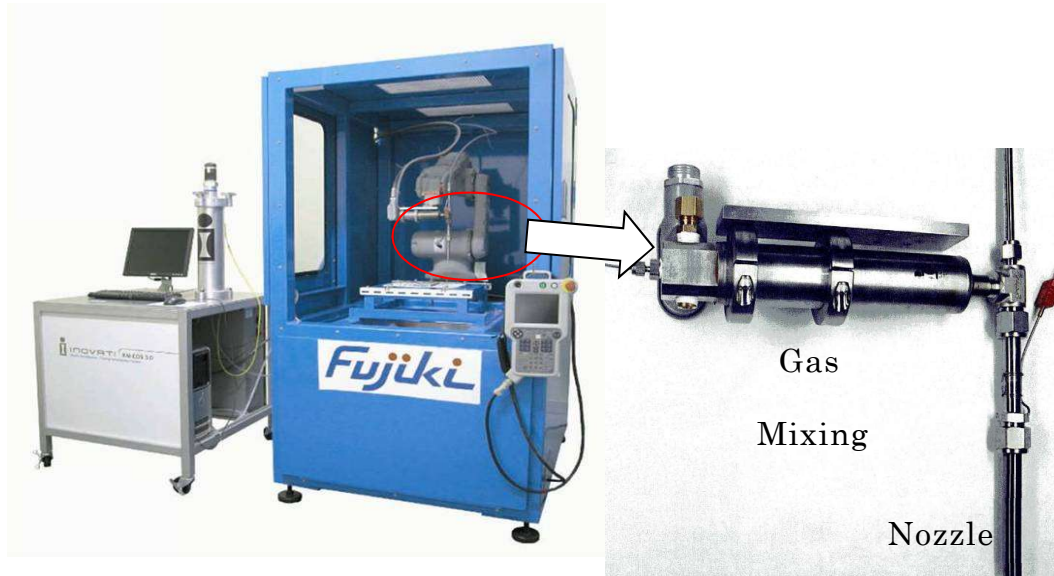
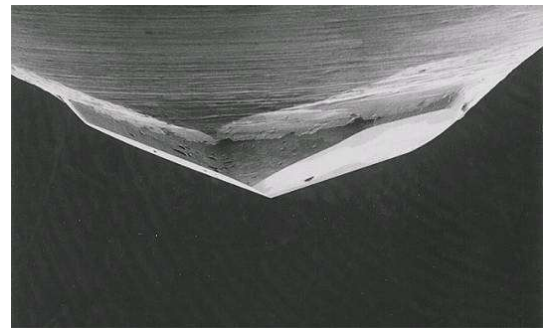


Fig. 3-1 Cold spray instrument.

Table 3-2 Spray condition.

Processing conditions	Values
He gas pressure	621 kPa
Setting temperature	315 °C (623 K)
Traverse speed	25 mm/s
Traverse pitch	0.5 mm
Powder feed	10 ± 1 g
Working distance	10 mm
Substrate	Mild steel plate



Indenter tip (Berkovich type)

Fig. 3-2 Nano indentation tester ENT-1100a.

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 合金粉体の観察

Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に粉体外観の走査型電子顕微鏡像を示す。合成された市販鉄粉である No.1-9 を除き、水アトマイズ法で成形された合金粉体はいずれも涙滴型の形状を呈しており、また粒径は  $1\sim 15\mu\text{m}$  程度の範囲に分布している。No.1-2 および No.1-5 の粉体はそれぞれ No.1-1 および No.1-4 の合金粉体を再分級した合金粉体であるので、他の粉体より粒径が小さい。なお、No.1-9 のカルボニル鉄粉は平均粒径  $4.2\mu\text{m}$  程度の球形であった。

一般に溶射に用いる粉体材料は細かすぎると送給に支障を生じることから、 $15\sim 45\mu\text{m}$  の粒径のものが用いられることが多い。しかし CS 法の場合には大きすぎる粉体は速度を得にくいため成膜しにくいとされており<sup>2)</sup>、本研究では  $7\sim 8\mu\text{m}$  に分級した粉体を主として用いた。また、粉体の形状もその送給性に大きな影響を与えるが、今回の CS 法による成膜時も送給に関してのトラブル等は生じなかった。これは、今回水アトマイズ法で作製した合金粉体は完全な球形ではないが、異方性の小さい涙滴型であることから送給性は比較的良好だったと考えられる。また、過去の報告では水アトマイズ法による合金粉体の形状は不規則と報告されており<sup>3, 4)</sup>、今回の粉体は涙滴状の粒子が多かったのは分級を行ったことが影響しているものと思われる。

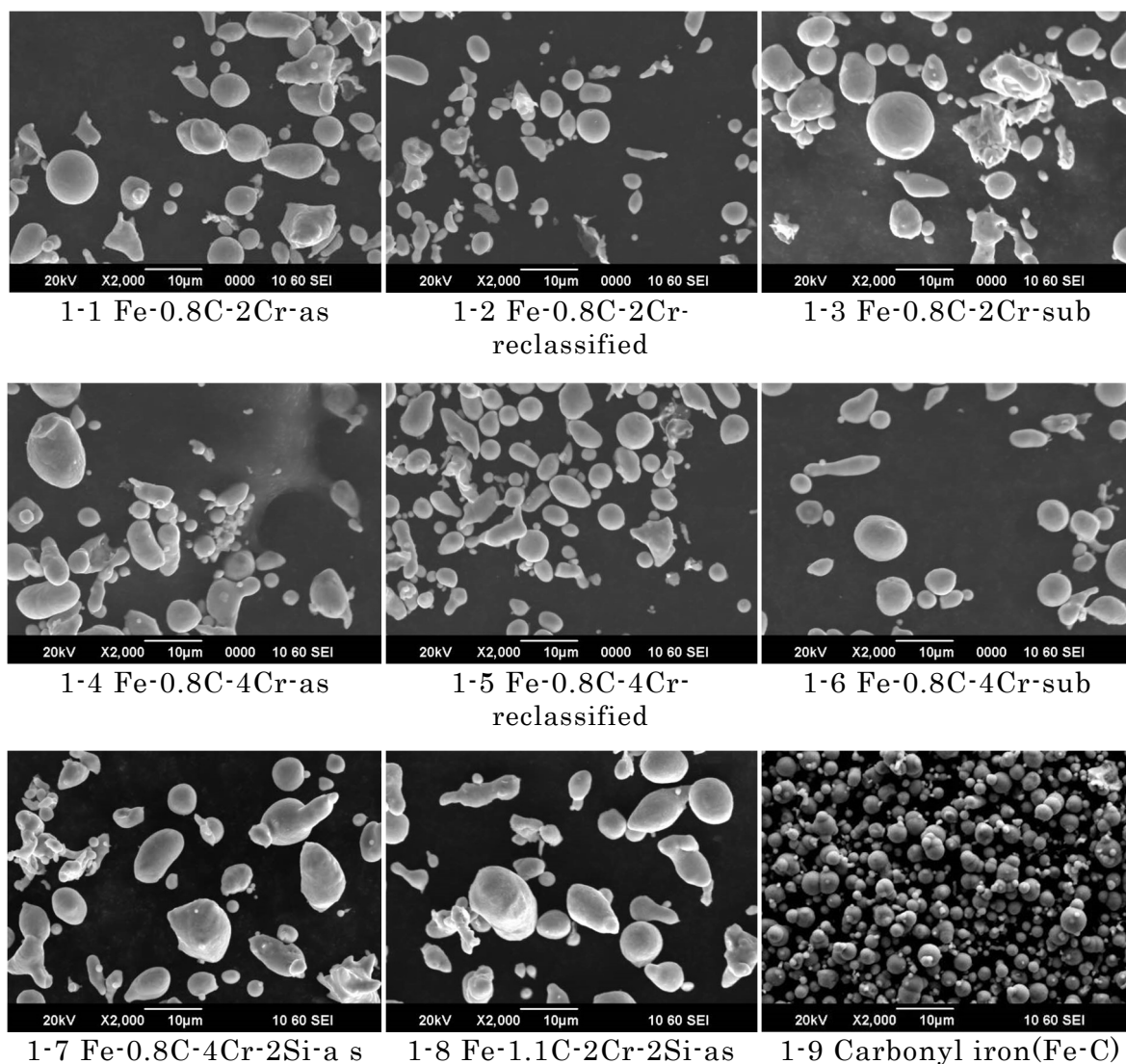


Fig. 3-3 Secondary electron images of powders by scanning electron microscope observation. (No.1-1~No.1-9)

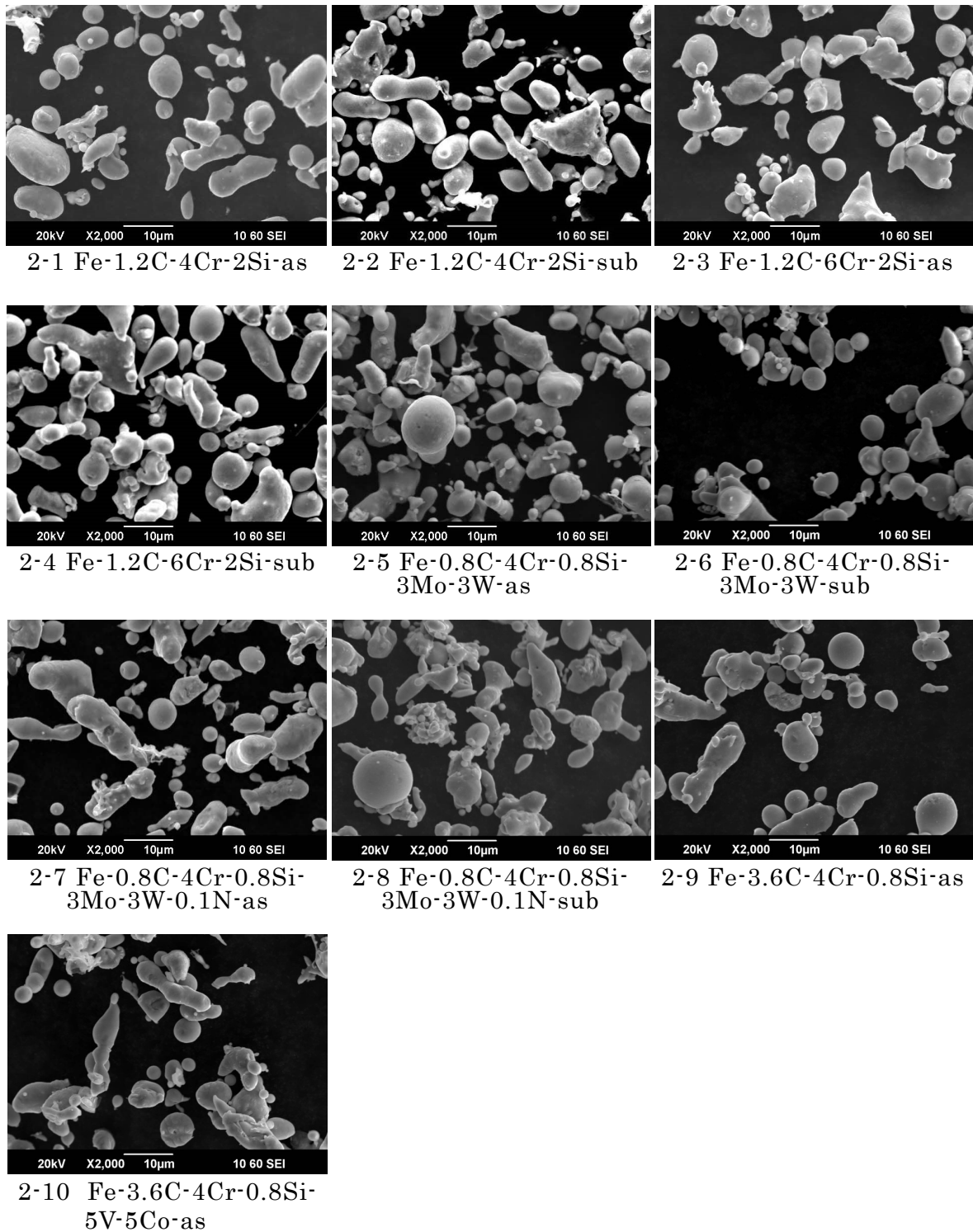


Fig. 3-4 Secondary electron images of powders with scanning electron microscope observation. (No.2-1~No.2-10)

### 3.3.2 粉体および CS 皮膜の硬さ

Table 3-3 および Table 3-4 に今回用いた合金粉体の硬さ、CS 皮膜の硬さ、合金粉体の付着効率および粉体の平均粒径、O 量を示す。なお、再分級した合金粉体の硬さは再分級前の粉体の硬さをそのまま表記している。これらの表を用いて Fig. 3-5 に試作した合金粉体の C 量と硬さを、Fig. 3-6 に C 量と皮膜硬さをグラフとして示す。合金粉体は今回の試作の組成範囲において概ね 600 HV から 800 HV を越える硬さとなっており、C 量 0.7 mass%C から 1.15 mass%C の範囲においては Fe-C-Cr 合金粉体および皮膜はほぼ必要な硬さを持つことが判る。また、粉体は 0.7~1.15mass%C の範囲であれば、2Cr、4Cr および 6Cr 添加したいずれの試料においても C 量の上昇とともに硬くなる傾向があった。しかし、CS 皮膜では C 量が上昇しても皮膜硬さは低下している。これは C 量が多い粉体では CS 成膜時の付着効率が極端に低下して、ほとんど成膜できないために硬さの測定ができなかったことが一因となっている。さらに、成膜できた粉体では皮膜硬さが粉体よりも低くなっていることから、粉体中の柔らかい粒子が優先的に成膜しているものと考えられる。Fig.3-7 に合金粉体の Cr 量と硬さを、Fig.3-8 に合金粉体の Cr 量と CS 皮膜の硬さの関係を示す。粉体においては Cr 量と硬さには相関が認められないが、皮膜硬さは Cr 量の増加とともに低下し、6 mass%Cr では 600 HV 程度の硬さになっている。

ここで CS 皮膜の硬さを整理すると、No.1-1, No.1-2, No.1-4, No.1-6, No.1-9, No.2-9, No.2-10 は 800 HV を越える硬さを示しており、目標を達成している。また、この組成範囲においては C 量と皮膜硬さ、Cr 量と皮膜硬さの相関係数  $r$  は Table 3-7 に示す様に C 量、Cr 量の増加で硬さが低下することを示しており、過剰な C、Cr の添加は硬さが低下する原因となることが判る。

Table 3-3 Hardness, volume fraction and deposition efficiency of powders and coatings.

No.	specimen	Vickers hardness of powder (HV0.01)	Vickers hardness of coating (HV0.3)	Deposition efficiency	Volume median diameter (D50)	O mass%
1-1	Fe-0.8C-2Cr-as	696	908	18%	7.2 $\mu$ m	0.36
1-2	Fe-0.8C-2Cr-reclassified	696	812	23%	4.2 $\mu$ m	0.36
1-3	Fe-0.8C-2Cr-sub	766	Unmeasurable	14%	7.2 $\mu$ m	0.41
1-4	Fe-0.8C-4Cr-as	636	808	30%	7.6 $\mu$ m	0.23
1-5	Fe-0.8C-4Cr-reclassified	636	784	49%	4.4 $\mu$ m	0.23
1-6	Fe-0.8C-4Cr-sub	742	821	26%	7.6 $\mu$ m	0.28
1-7	Fe-0.8C-4Cr-2Si-as	910*	757	27%	7.8 $\mu$ m	0.23
1-7 sub	Fe-0.8C-4Cr-2Si-sub	931*	777	23%	7.8 $\mu$ m	0.23
1-8	Fe-1.1C-2Cr-2Si-as	853*	Unmeasurable	6%	7.8 $\mu$ m	0.48
1-8 sub	Fe-1.1C-2Cr-2Si-sub	944*	Unmeasurable	4%	7.8 $\mu$ m	0.48
1-9	Carbonyl iron (Fe-C)	950	1027	16%	4.3 $\mu$ m	0.38

\* Converted value from martens hardness measured with nano indentation tester with 1 mN load.

Table 3-4 Hardness, volume fraction and deposition efficiency of powders and coatings.

No.	specimen	Vickers hardness of powder	Vickers hardness of coating (HV0.3)	Deposition efficiency	Volume median diameter (D50)	O mass%
2-1	Fe-1.2C-4Cr-2Si-as	822*	Unmeasurable	9%	8.5µm	0.38
2-2	Fe-1.2C-4Cr-2Si-sub	908*	Unmeasurable	7%	8.5µm	0.38
2-3	Fe-1.2C-6Cr-2Si-as	715*	604	31%	9.2µm	0.18
2-4	Fe-1.2C-6Cr-2Si-sub	823*	622	31%	9.2µm	0.18
2-5	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-as	760*	769	31%	8.0µm	0.31
2-6	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-sub	844*	785	**	8.0µm	0.31
2-7	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-0.1N-as	774*	762	32%	8.5µm	0.34
2-8	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si-3Mo-3W-0.1N-sub	848*	784	**	8.5µm	0.34
2-9	Fe-3.6C-4Cr-0.8Si-as	691*	837 (HV0.1)	4%	8.1µm	0.25
2-10	Fe-3.6C-4Cr-0.8Si-5V-5Co-as	716*	836	31%	7.8µm	0.29

\* Converted value from martens hardness measured with nano indentation tester with 1 mN load.

\*\* Untested



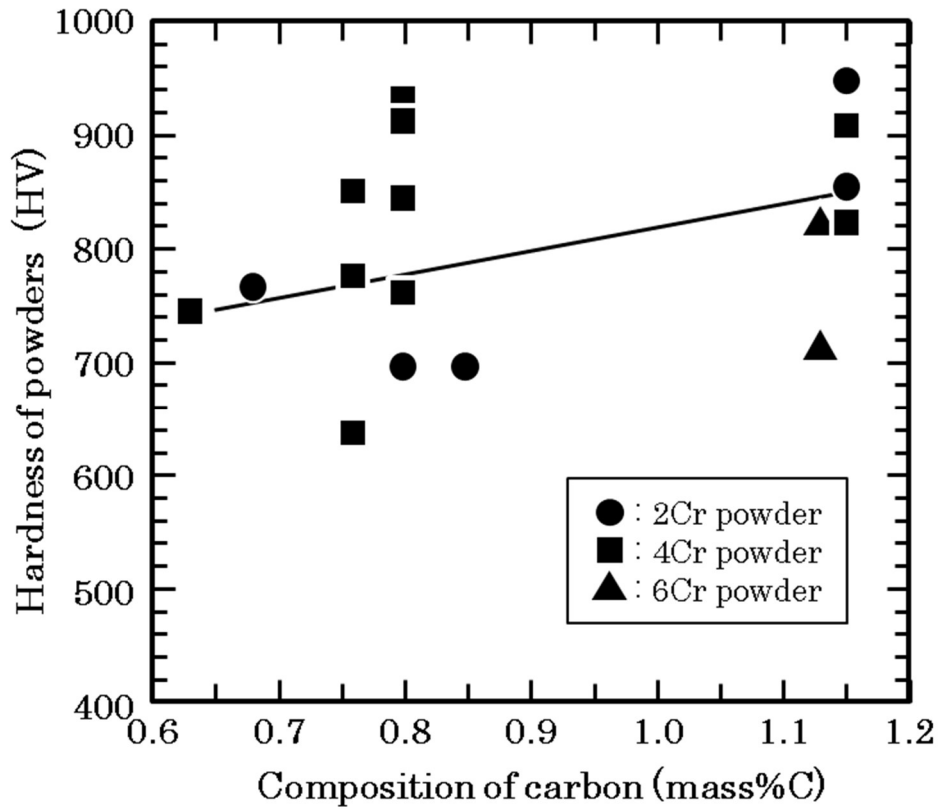


Fig. 3-5 Influence of C composition on hardness of powders.

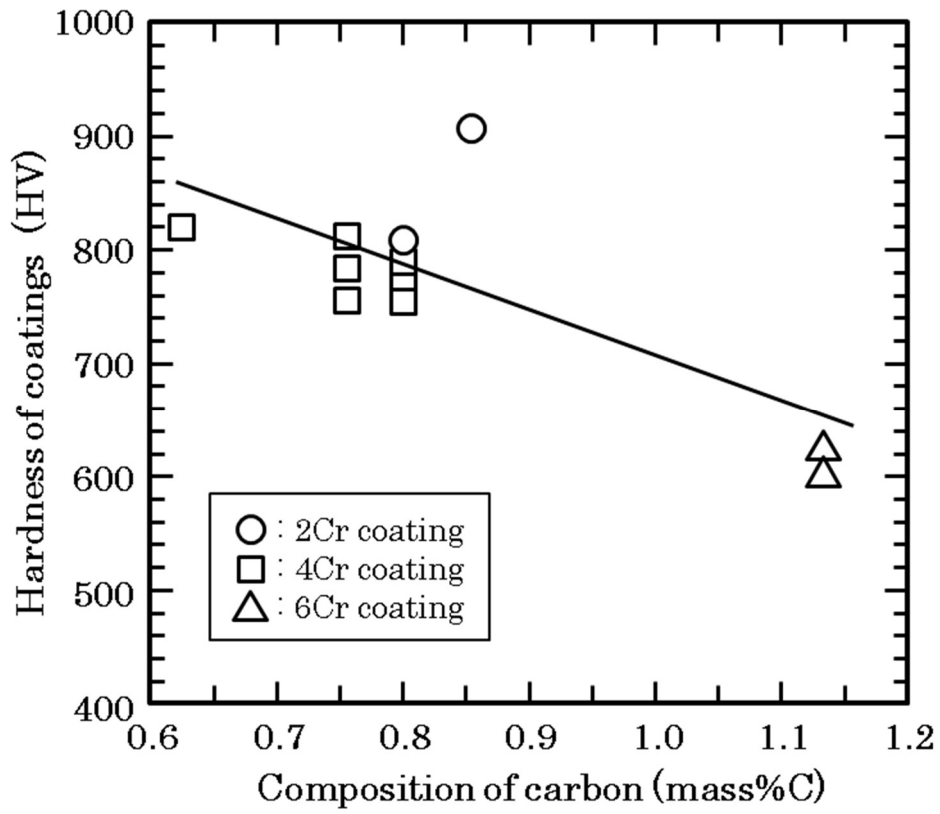


Fig. 3-6 Influence of C composition on hardness of coatings.

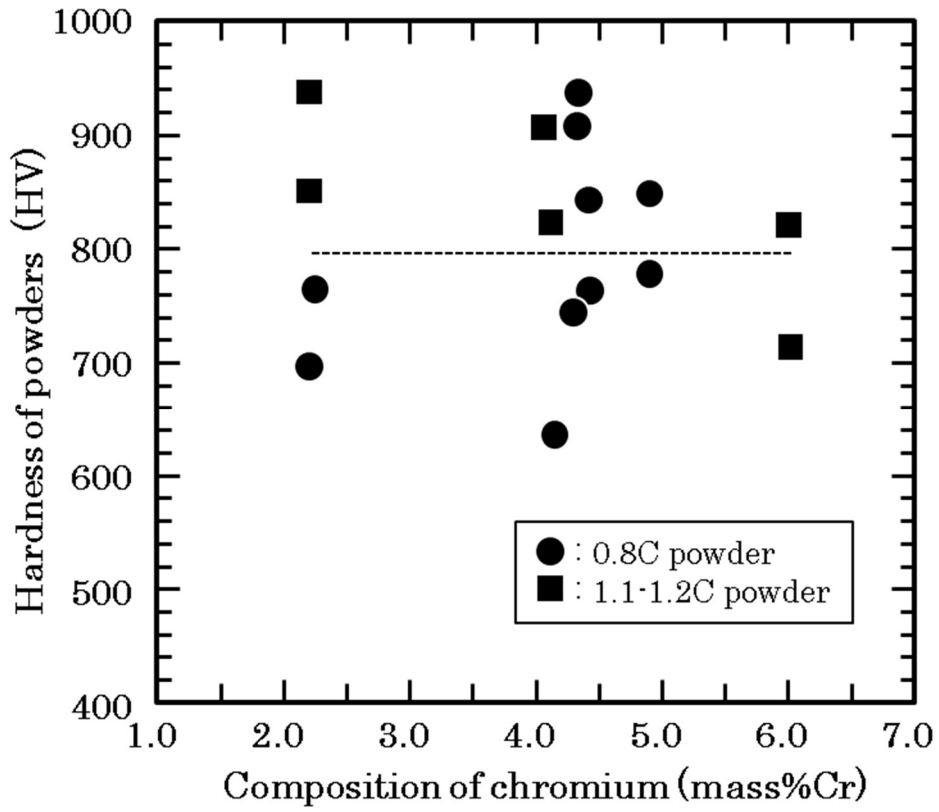


Fig. 3-7 Influence of Cr composition on hardness of powders.

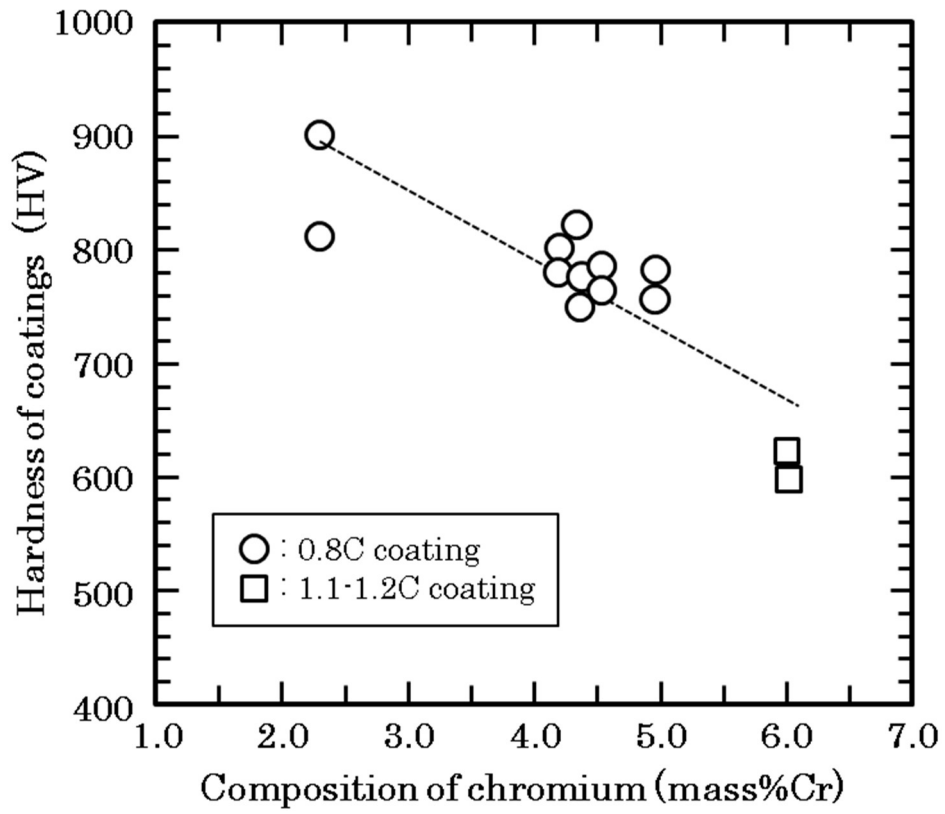


Fig. 3-8 Influence of Cr composition on hardness of coatings.

Table 3-7 Correlation coefficient of composition and hardness

		Dependent variable	
		Hardness of powders	Hardness of coatings
Independent variable	C composition	R = 0.40	R = - 0.79
	Cr composition	R = 0.00	R = - 0.85

Fig. 3-9 に C 量と付着効率の関係を示す。成膜時の付着効率は C 量がおよそ 0.8mass%以下であれば、C 量の上昇と共に向上するが、0.8mass%以上では C 量が増えるにつれて減少する傾向が認められ、すなわち C 量が少ない方が付着効率が高くなり、コールドスプレー施工上は効率が良いこととなる。また、Fig. 3-10 に示す様に Cr 量が多い粉体試料ほど付着効率が高い傾向が認められる。従って、付着効率に関しては C 量は 0.8mass%、Cr 量に関しては 4~6mass%がもっとも付着効率が高い組成範囲となった。

CS 法においては粉体の付着は塑性変形に依存することが推測されるので、Fig. 3-11 に粉体硬さと付着効率の関係としてまとめ、その結果を示す。Fig. 3-11 より粉体の硬さが低いほど付着効率が良いことが示されている。このことは、皮膜の硬さが確保される場合には可能な限り粉体の硬さは低い方が付着効率が高いことを示唆している。前述の組成では、Cr 量が増加するにつれて皮膜硬さが低下する傾向があるので、C 量 0.8mass%、Cr 量 4mass%の組成を有する粉体が付着効率を優先しつつ高い皮膜硬さの成立する組成であると考えられる。

続いて、Fig. 3-12 に合金粉体の O 量と付着効率の関係を示す。O 量が増加するにつれて付着効率が低下する傾向が認められ、その相関係数は  $R = -0.67$  ( $R^2=0.456$ ) で、O 量は少ないほど付着効率が良いことが判る。この O は粉体の内部と表面の両方に分布すると考えられるが、O 量が少なく付着効率が高いのは、Fig. 3-10 で示されるように高 Cr 含有試料である。CS 皮膜の成膜メカニズムを考慮すると Cr は皮膜表面の酸化量を低下させると考えられ、O の濃度の低下が付着効率に強く影響したと思われる<sup>6)</sup>。

また、Table 3-5、Table 3-6 の平均粒径と付着効率の相関係数を計算すると  $R = -0.24$  であることから合金粉体試料全体の計算では相関は弱いものの、再分級した No.1-2 および No.1-5 の付着効率はそれぞれ No.1-1 および No.1-4 よりも高く、この粉体粒径の範囲では粒径が小さいほど付着効率が高いと推定される<sup>2)</sup>。このことは再分級を行った 1-2、1-5 の粉体の付着効率が 5%および 19%向上していることから確認できる(Fig.3-12)。

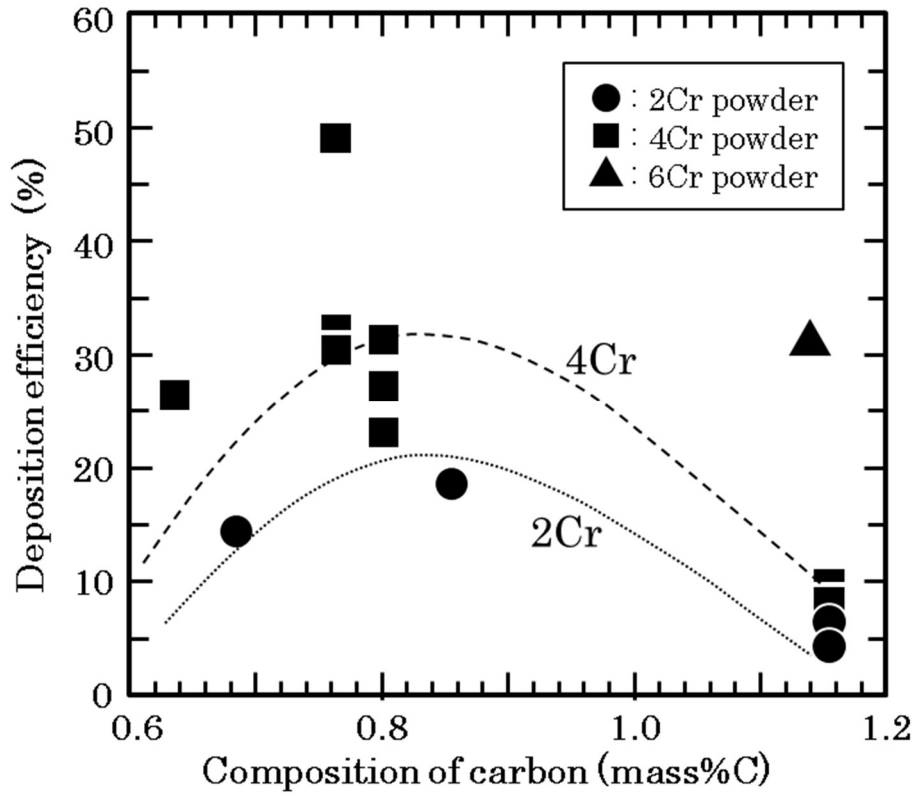


Fig. 3-9 Influence of C composition on deposition efficiency of powders.

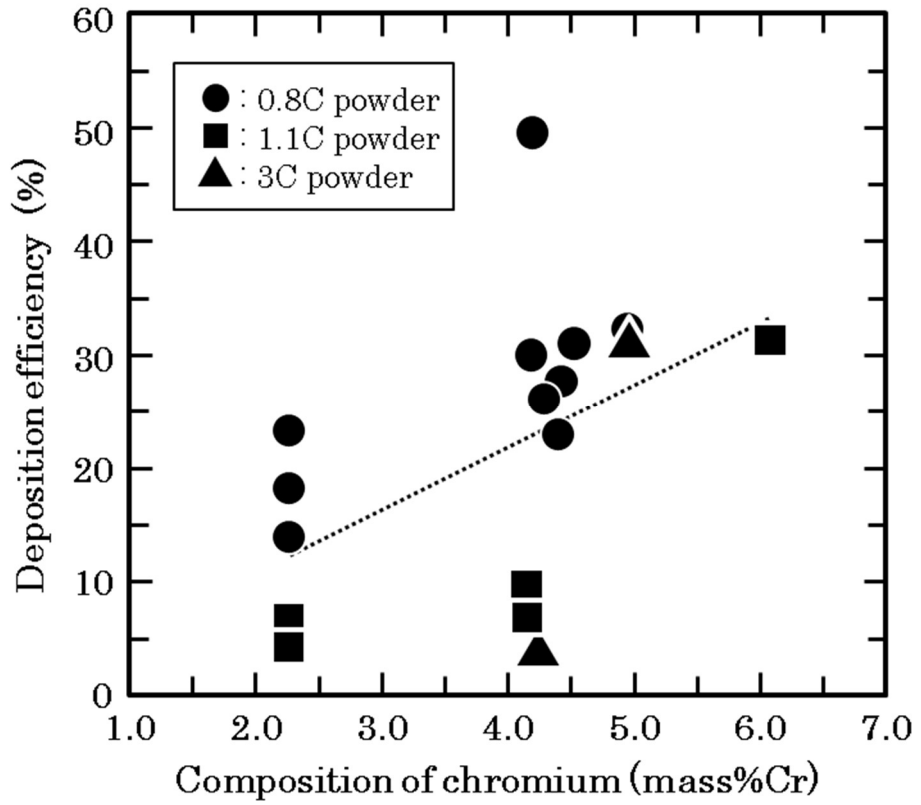


Fig. 3-10 Influence of Cr composition on deposition efficiency of powders.



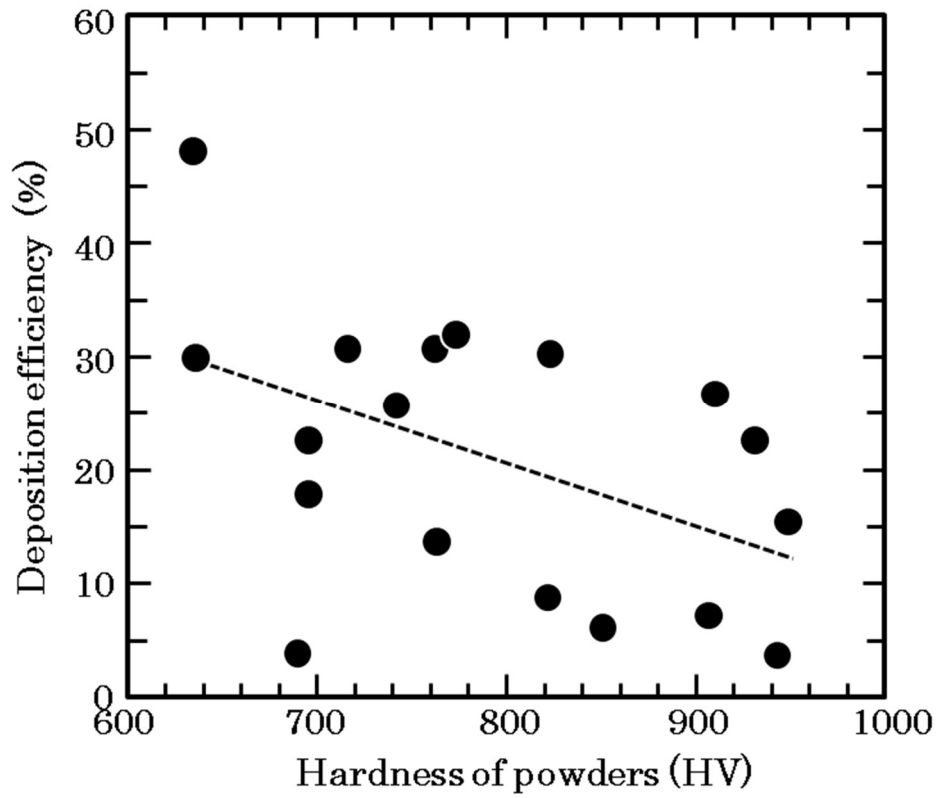


Fig. 3-11 Relationship between deposition efficiency and hardness of powders.

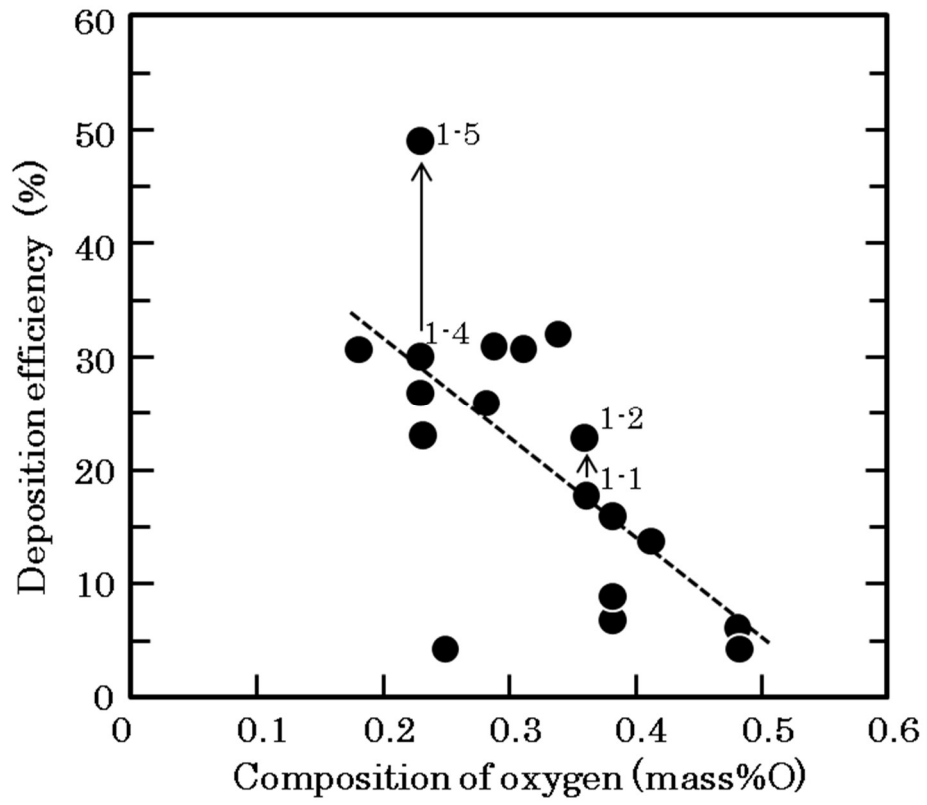


Fig. 3-12 Influence of O composition on deposition efficiency of powders.

Fig. 3-13 および Fig. 3-14 に本実験で準備した合金粉体により成膜した CS 皮膜の断面観察写真を示す。なお、断面は鏡面研磨後、ナイトルによりエッチングを行い、皮膜と基材が判別しやすい状態で光学顕微鏡観察に供した。皮膜は C 量, Cr 量および Si 量に依存して皮膜表面の粗さや界面の密着性が変化していた。また皮膜内部はナイトルエッチングにもかかわらず、粉体どうしの界面は明確に観察されなかった。No.1-1~No.1-9 試料では界面にクラックが観察されなかったが、No.2-5, No.2-6, No.2-7 および No.2-8 試料では基材との界面にクラックが形成されている。これらの試料は Mo や W が多く含まれており、さらに No.2-5 では皮膜内部にき裂が生じている。このことから Mo や W 等の添加元素は皮膜硬度を向上させる一方、残留応力等の他の影響により基板との密着性を低下させてしまったものと考えられる。合金粉体の硬さが 700 HV を越えると CS 皮膜にクラックを生じる、または付着効率が低下している。従って、合金粉体の硬さは高すぎても密着性もしくは付着効率に問題が生じることから、本実験の組成では 700 HV 程度が望ましいものと思われる。なお、No.1-2 および No.2-3 試料では皮膜組織が基板に対して傾斜していた。CS 皮膜はコールドスプレー施工時のガンの移動方向と溶射パターンの影響を受け、傾斜した組織が形成されたものと考えらる。

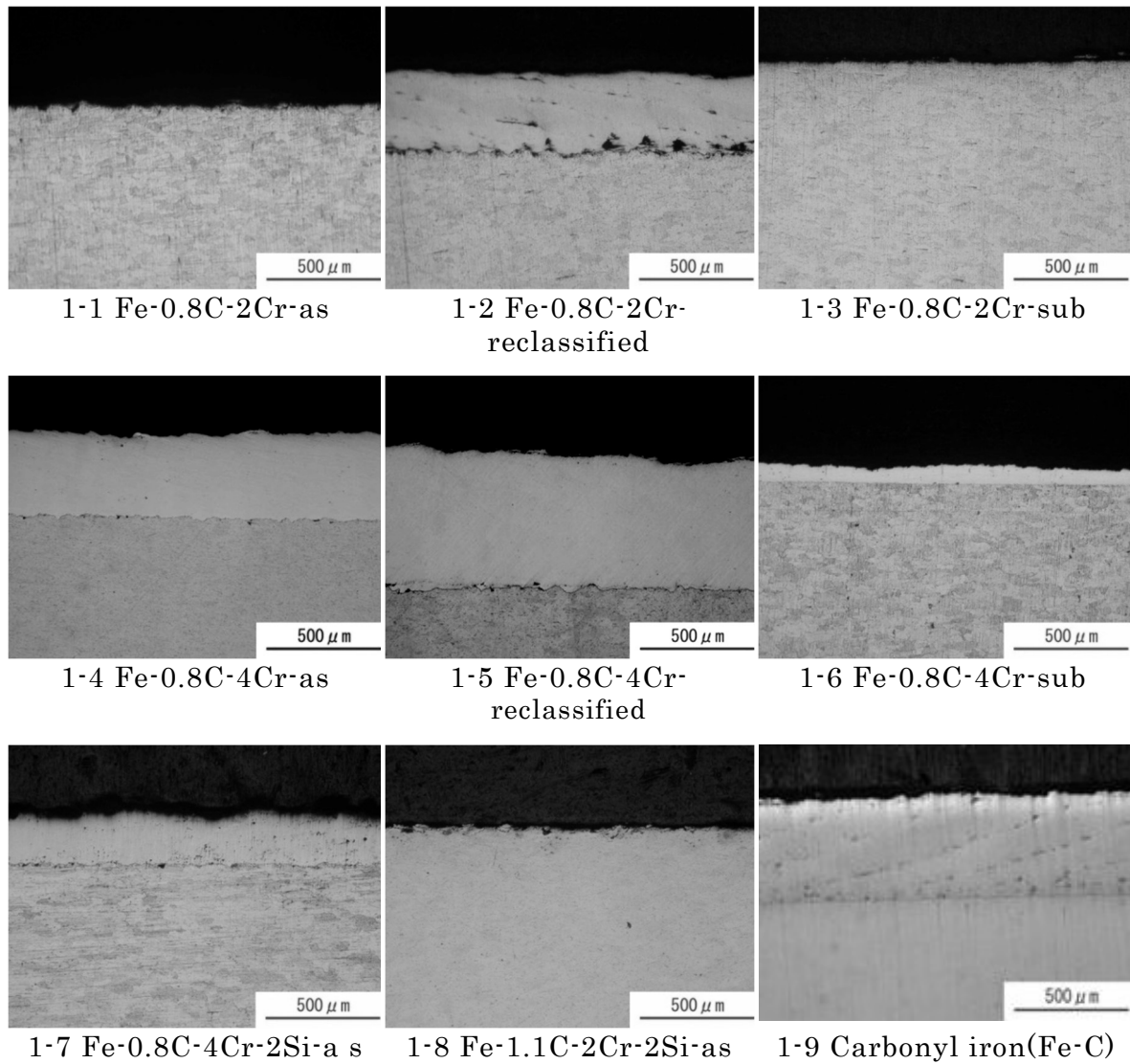


Fig. 3-13 Cross-section images of coatings etched with nital, observed with optical microscope. (No.1-1~No.1-9)

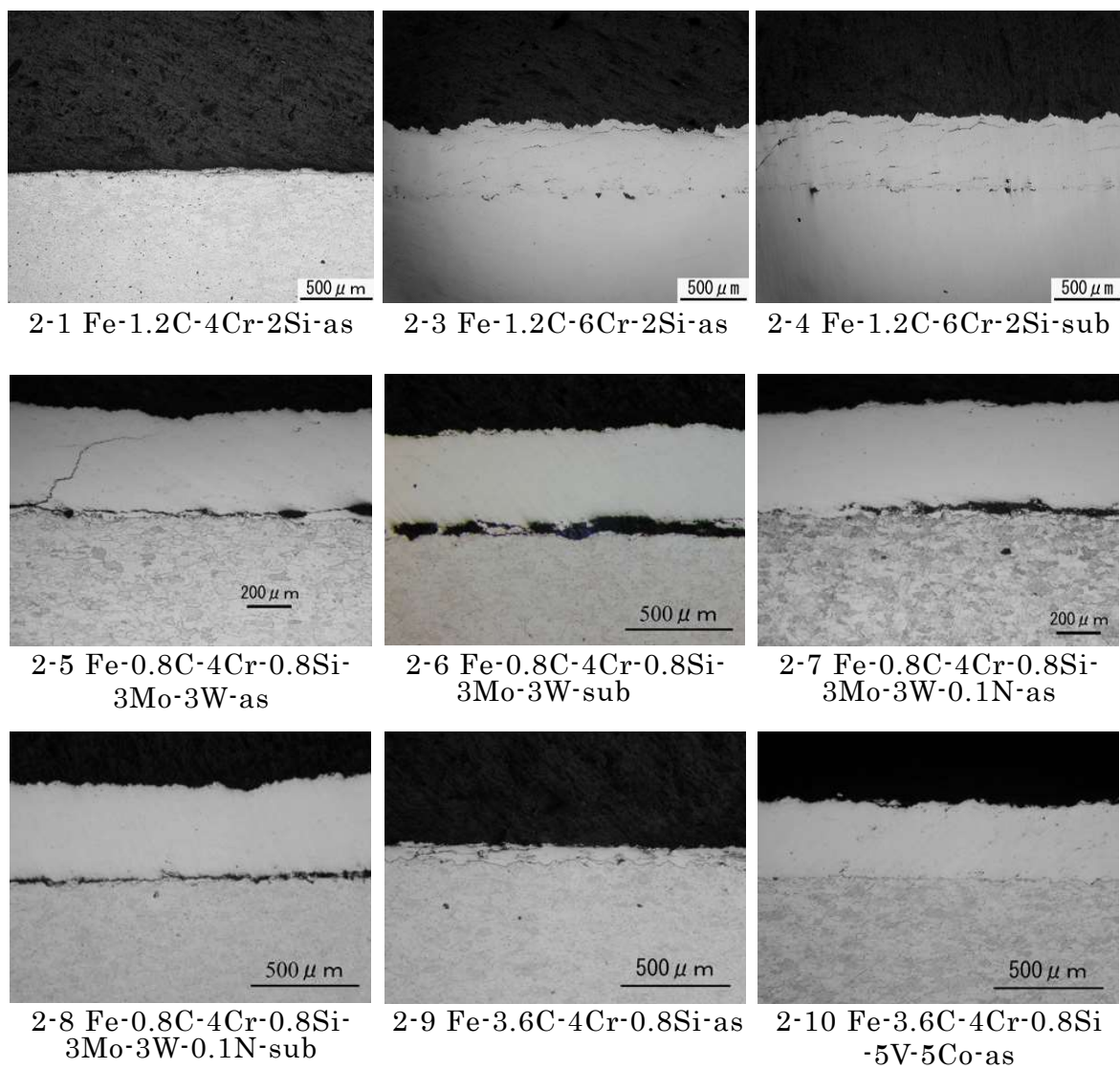


Fig. 3-14 Cross-section images of coatings etched with nital, observed with optical microscop. (No.2-1~No.2-10)

### 3.3.3 残留 $\gamma$ 相の影響

上述のように CS 皮膜の硬さ、付着効率、基板との密着性等はそれぞれの値を示したが、これらの性質は水アトマイズ時の凝固組織に依存すると考えられる。合金粉体試料は Fe-C ベースであるので、bcc 構造のフェライト相もしくは fcc 構造の  $\gamma$  相からなる。 $\gamma$  相が多い合金では両相の X 線回折ピークが現れるため、ピーク本数が増えるが、これらの X 線回折ピークの強度により残留  $\gamma$  相の相比の計測が可能である。そこで、本研究では X 線回折装置を用いて、各試料の残留  $\gamma$  相の相比を計測した。なおこの際、管球は主として Mo 管球を用いた。

得られた回折図形の例を Fig. 3-15 に示す。なお、Fig. 3-15 (a) と (b) はそれぞれ  $\gamma$  相の比率が低い合金粉体と高い合金粉体を代表しており、 $\alpha$  相と  $\gamma$  相由来のピーク強度には差異がみられる。この強度の差を測定して残留  $\gamma$  相の相比を求めた。各試料について残留  $\gamma$  相の相比を測定し、Table 3-6 及び Table 3-7 に合金粉末および CS 皮膜の残留  $\gamma$  相の相比と硬さの関係を整理し、さらに Fig. 3-16 に C 量との関係を示した。このとき、粉体や薄い CS 皮膜試料の測定においては、ビッカース硬度測定では粉体を保持する樹脂や荷重の設定において計測が困難であったため、ナノインデンテーションテスターにより測定を行い、ビッカース硬度へ変換した。また、必要に応じてサブゼロ処理を行った試料も作製し同様にまとめた。Table 3-6, 3-7 および Fig. 3-16 より C 量が 0.8mass% の試料は残留  $\gamma$  相の量比は 22% 以下を示し、さらにサブゼロ処理や成膜プロセスを経てもその量比の変化はほとんどみられない。しかしながら C 量が 1.1mass% と高くなると、残留  $\gamma$  量も 40% を超える値を示し C 量と残留  $\gamma$  相比は強い相関を示した。そこで、残留  $\gamma$  相比と硬さについても整理して、Fig. 3-17 に示した。残留  $\gamma$  量が 20% 程度だと  $\gamma$  量の上昇と共に硬さも向上しているように見受けられる。一般に Fe-C 合金において C 量が 0.8mass% 以下の場合には、残留  $\gamma$  量はほとんどなく、硬さはマルテンサイト内の C 量に強く影響されるが、0.8mass% C 近傍で残留  $\gamma$  相量が増加し始め、次第に残留  $\gamma$  量の影響が大きくなっていくことが知

られている<sup>7)</sup>。Fig.3-5 に示した合金粉体の C 量と硬さに強く明白な相関が認められないのは、C 量増加による硬さの上昇と、残留  $\gamma$  相の相比の上昇による硬さの低下がちょうど相殺したためと考えられる。

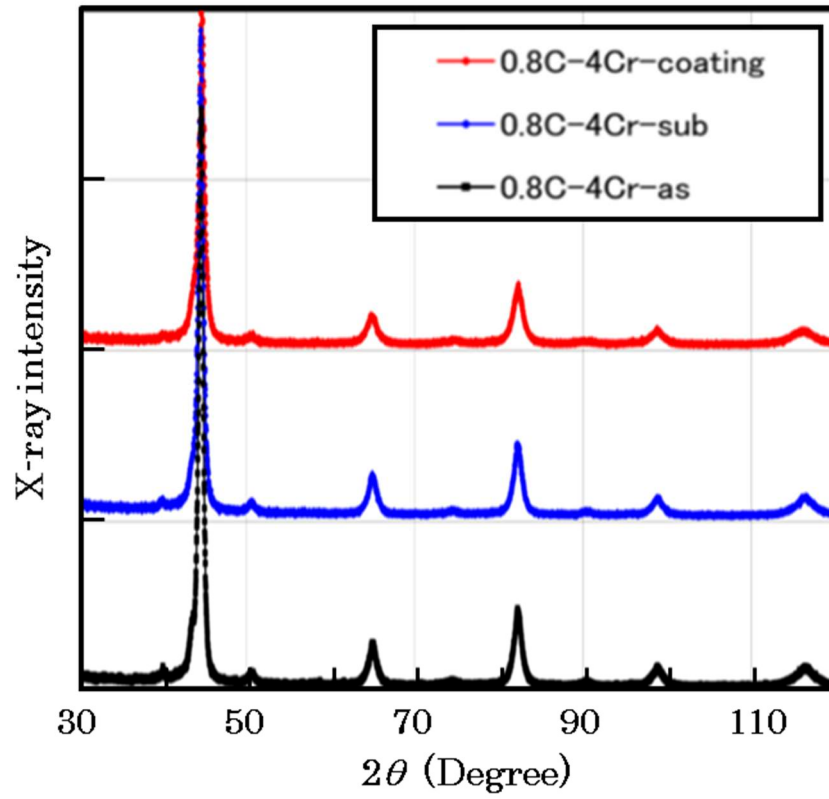


Fig. 3-15 X-ray diffraction pattern of powders and coating.

(a) Major phase is  $\alpha$ .



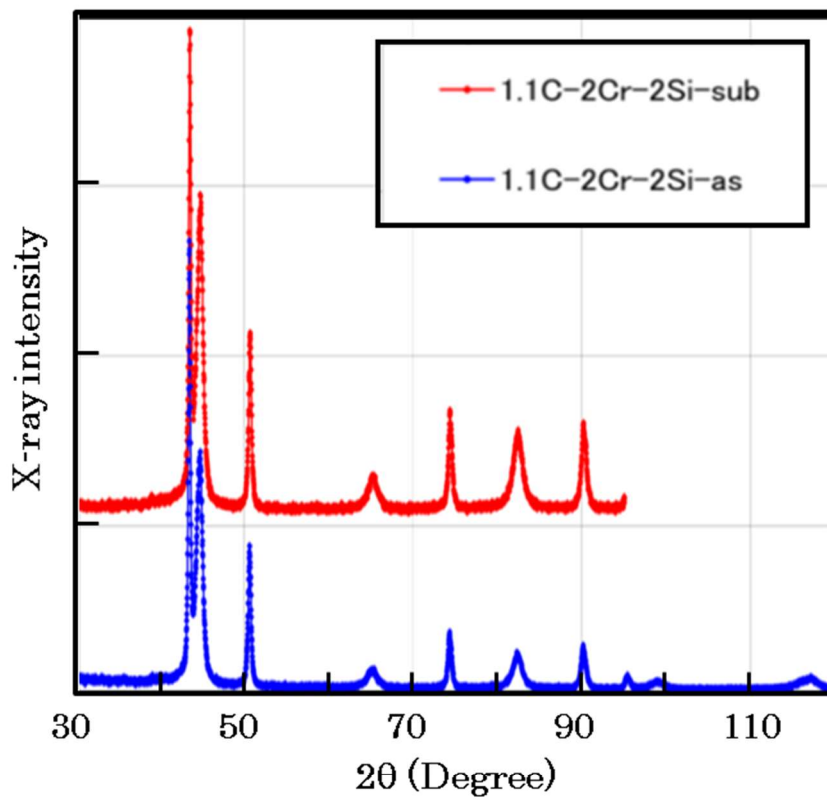


Fig. 3-15 continued.

(b) Major phase is  $\gamma$ .

Table 3-6 Volume fraction of retained austenite and Vickers hardness of powders and coatings.

No.	Specimen	subzero-treatment	shape	Volume fraction of retained austenite (%)	Vickers hardness
1-1	Fe-0.8C-2Cr-as		powder	5	696 HV0.01
1-3	Fe-0.8C-2Cr-sub	done	powder	5	766 HV0.01
1-1c	Fe-0.8C-2Cr-as		coating	—	908 HV0.3
1-4	Fe-0.8C-4Cr-as		powder	7	636 HV0.01
1-6	Fe-0.8C-4Cr-sub	done	powder	8	742 HV0.01
1-6c	Fe-0.8C-4Cr-coating		coating	7	821 HV0.3
1-7	Fe-0.8C-4Cr-2Si-as		powder	16	910 HV*
1-7 sub	Fe-0.8C-4Cr-2Si-sub	done	powder	22	931 HV*
1-8	Fe-1.1C-2Cr-2Si-as		powder	43	853 HV*
1-8 sub	Fe-1.1C-2Cr-2Si-sub	done	powder	47	944 HV*

\* Converted value from martens hardness measured with nano indentation tester with 1 mN load.

Table 3-7 Volume fraction of retained austenite and Vickers hardness of powder.

No.	Powder	subzero-treatment	shape	Volume fraction of retained austenite (%)	Vickers hardness (converted value*) load 1 mN
2-1	Fe-1.2C-4Cr-2Si-as		powder	83	822
2-2	Fe-1.2C-4Cr-2Si-sub	done	powder	73	908
2-3	Fe-1.2C-6Cr-2Si-as		powder	92	715
2-4	Fe-1.2C-6Cr-2Si-sub	done	powder	89	823
2-3c	Fe-1.2C-6Cr-2Si-as		coating	79	753 (604 HV0.3)
2-4c	Fe-1.2C-6Cr-2Si-sub	done	coating	-	730 (622 HV0.3)
2-5	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-as		powder	11	759
2-6	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-sub	done	powder	12	844
2-5c	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-as		coating	11	1,050 (769 HV0.3)
2-6c	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-sub	done	coating	10	- (785 HV0.3)
2-7	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-0.1N-as		powder	14	774
2-8	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-0.1N-sub	done	powder	13	848
2-7c	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-0.1N-as		coating	14	1,063 (762 HV0.3)
2-8c	Fe-0.8C-4Cr-0.8Si -3Mo-3W-0.1N-sub	done	coating	14	- (784 HV0.3)

\* Converted value from martens hardness measured with nano indentation tester with 1 mN load.

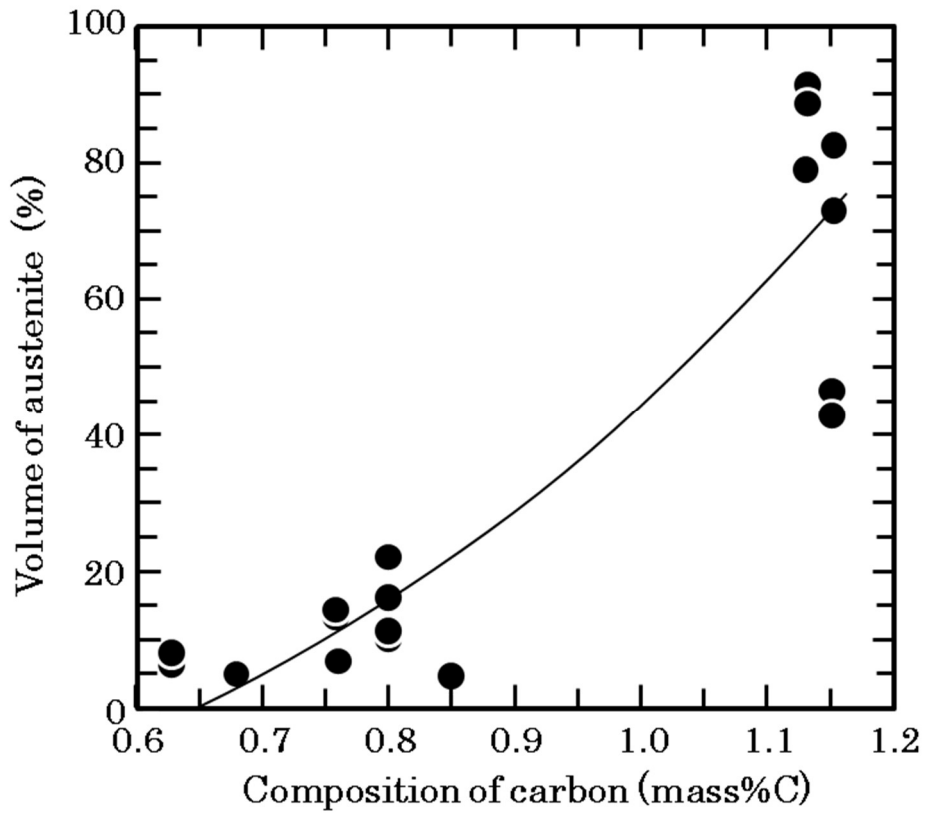


Fig. 3-16 Influence of C composition on volume fraction of retained austenite in powder samples.

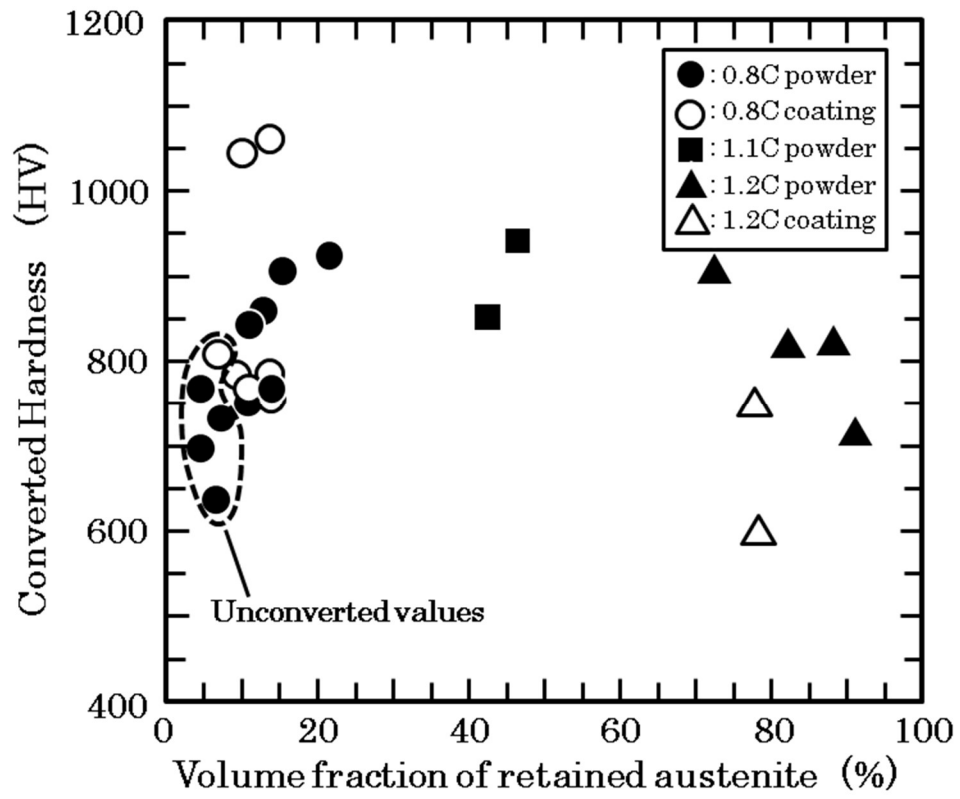


Fig. 3-17 Influence of volume fraction of retained austenite on hardness of samples.

なお、上述したように Fig.3-17 において、本研究では CS 皮膜の硬さの測定方法として、ビッカース硬度計とナノインデンテーションテスターを併用したため、測定値の中においてビッカース硬さとマルテンズ硬さから変換した硬さが混在している。硬さの変換はナノインデンテーションテスターのソフトウェアを用いたことから、大きな誤差は本来、発生しないものと考えられるが、Fig.3-18 に示すように、本研究で一つの試料を両方の方法で測定した場合の測定値を比較するとナノインデンテーションテスターによる測定値の方が高い硬さを示していた。

そこで、Table 3-6 および Table 3-7 の硬さのデータを、改めて Fig.3-18 に示される関係式から換算し、得られた値を再び Fig.3-19 に示した。Fig.3-17 では残留  $\gamma$  相の相比と硬さには相関が見られなかったが、換算後のプロットでは、まだデータのばらつきは大きいですが、残留  $\gamma$  相の比率が 20%程度であれば、600~800HV の硬さを示すが、残留  $\gamma$  量の増大につれて、硬さは低下し、80%以上であればほぼ 650HV まで低下する傾向が認められた。従って、本実験の組成は大きく変化させてはいないが、より高い硬さの皮膜を必要とする際には残留  $\gamma$  相の少ない組成を使う方が望ましく、Fig.3-9 の付着効率等も考え合わせると CS 皮膜施工上、0.8 mass%C, 4 mass%Cr 付近の組成が良い硬さ、皮膜組織および付着効率を兼ね備えた組成であると考えられる。

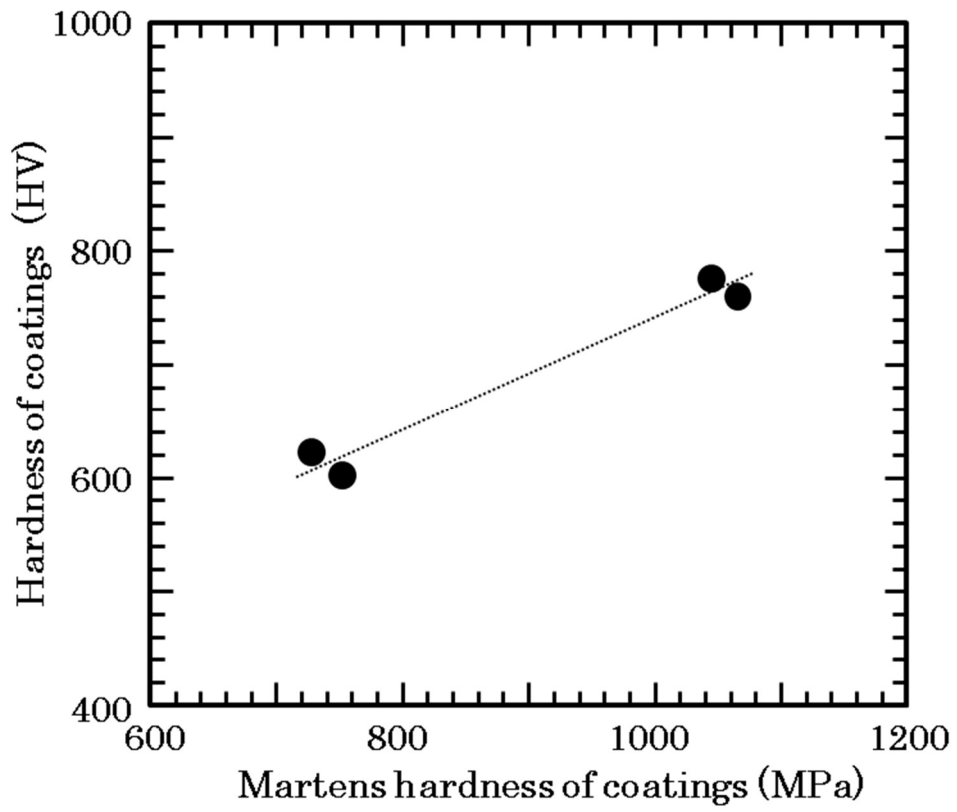


Fig.3-18 Relationship between Martens hardness and Vickers hardness of coatings.

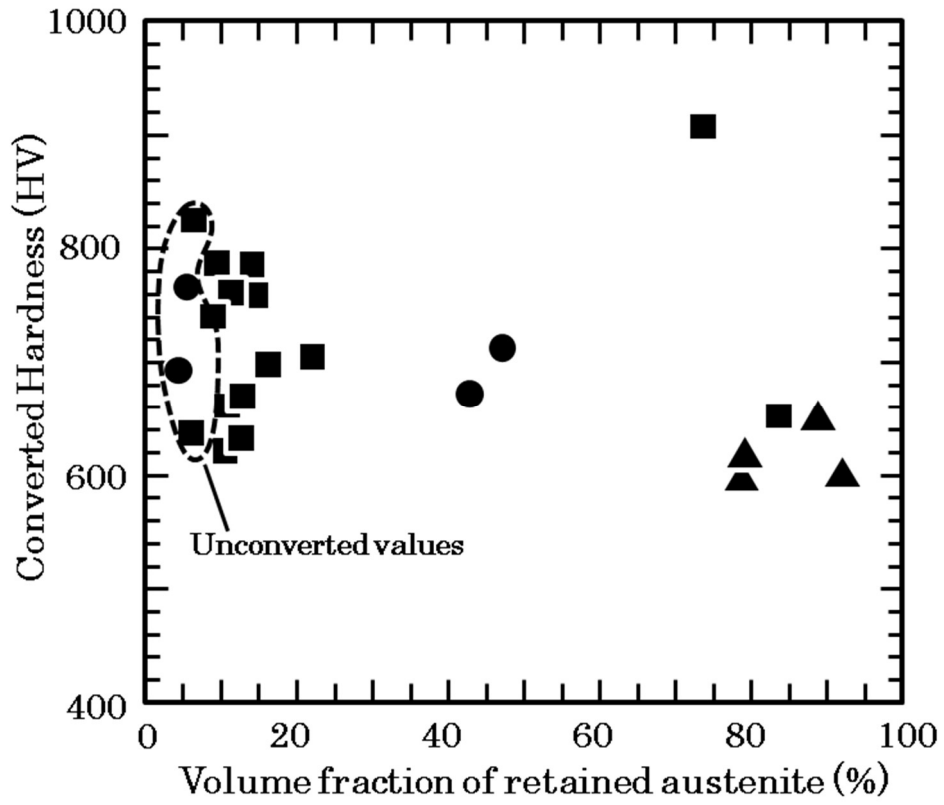


Fig.3-19 Influence of volume fraction of retained austenite on revised hardness of samples.

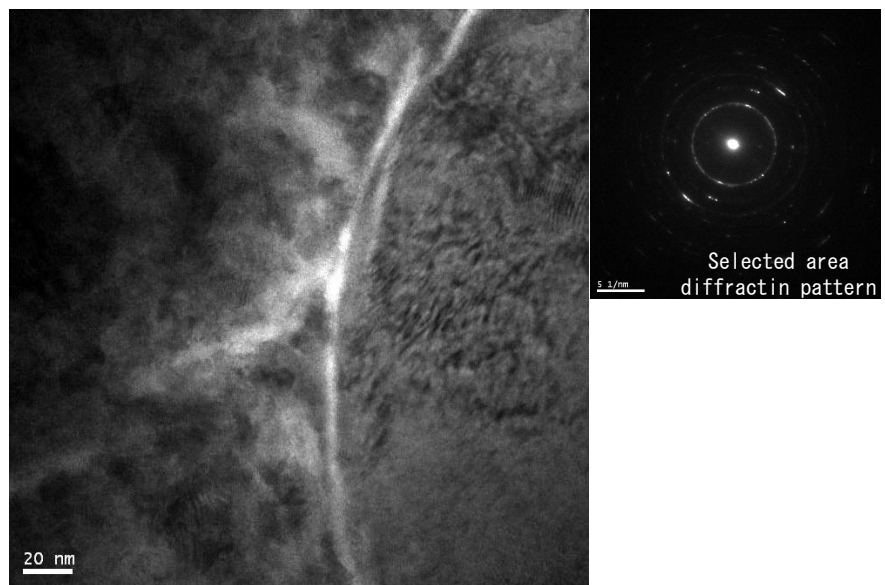


### 3.3.4 透過型電子顕微鏡による組織観察

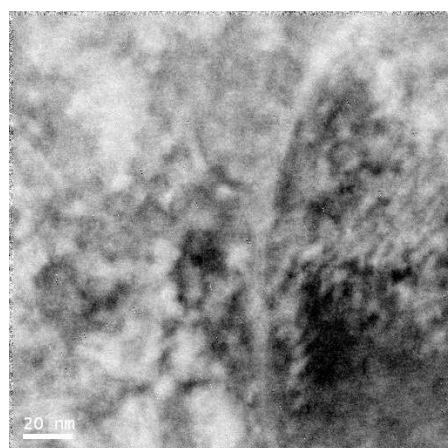
CS 皮膜の接合メカニズムを解明するため、透過型電子顕微鏡(以下 TEM) および付属による接合界面の観察を行った。粒/粒接合界面の TEM による観察および電子エネルギー損失分光法 (以下 TEM-EELS) によるマッピングの結果を Fig. 3-20 に示す。電子線回折像によると、bcc 多結晶に相当する回折リングが観察された。TEM-EELS マッピングでは、C は粒全体に斑点状に存在していた。よって、微細な炭化物が析出していると考えられる。Cr は、斑点状の部分も一部あるが、多くは一様に存在していたので基底に固溶していると考えられる。斑点は C の位置と一致しておらず、炭化物とは考えにくい。よって、Cr の斑点は、粉末作製時の偏析と考えられる。O は界面に多く存在しており粒子表面に存在した酸化皮膜と考えられる。しかし、界面で O が少ない部分もあり、その部分は高速で衝突した粒子により酸化皮膜が破壊されたと考えられるが、このような金属結合を伴う粒同士の接合は皮膜の密着特性、付着効率および組織の均質性を向上させるものと考えられる。

粒境界で起こる現象を詳しく解明するため、境界部の高分解能観察を行った。その結果を Fig. 3-21 に示す。粒境界は格子縞が見られず、回折像もハローパターンを示した。よって、この領域は TEM 観察レベルでアモルファスを呈していると考えられる。一方、粒の内部では格子縞が見られ、回折像でも回折斑点が現れた。よって、粒子内部はむしろ結晶性が保たれていると考えられる。従って、粒子が衝突する際に、境界ではアモルファスの生成を伴うような現象が起こり、アモルファスを介して接合が行われていると考えられる。アモルファスは主に、液相からの急速冷却によって得られる。Assadi らは、スプレーされた粉末粒子が超高歪速度による断熱せん断で衝突界面の融解を起こし、その後の急速冷却でアモルファス化することで接合されることを報告しているが<sup>8)</sup>、本試料も同様に、衝突界面の融解が起きたと考えられる。硬い材料を成膜できることも、衝突界面が融解するためと考えれば説明できる。しかし、酸化皮膜が厚い場合は、衝突界面が十分に変形できず、

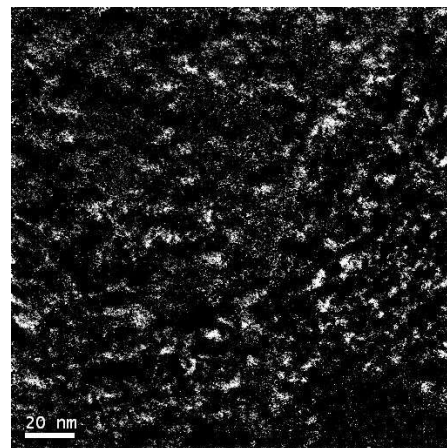
融解が起こらないため成膜できないと考えられる。よって、成膜性を上げるためには、材料の融点が低いこと、材料の塑性変形能が高いことおよび原料粉末の酸化皮膜が少ないことが重要と考えられる。



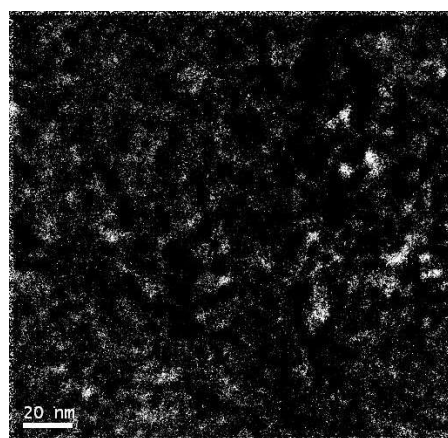
TEM image



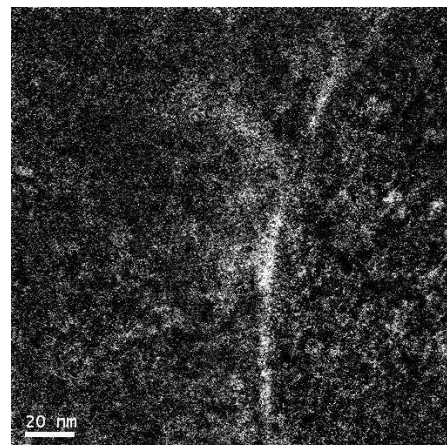
EELS mapping (Fe)



EELS mapping (C)



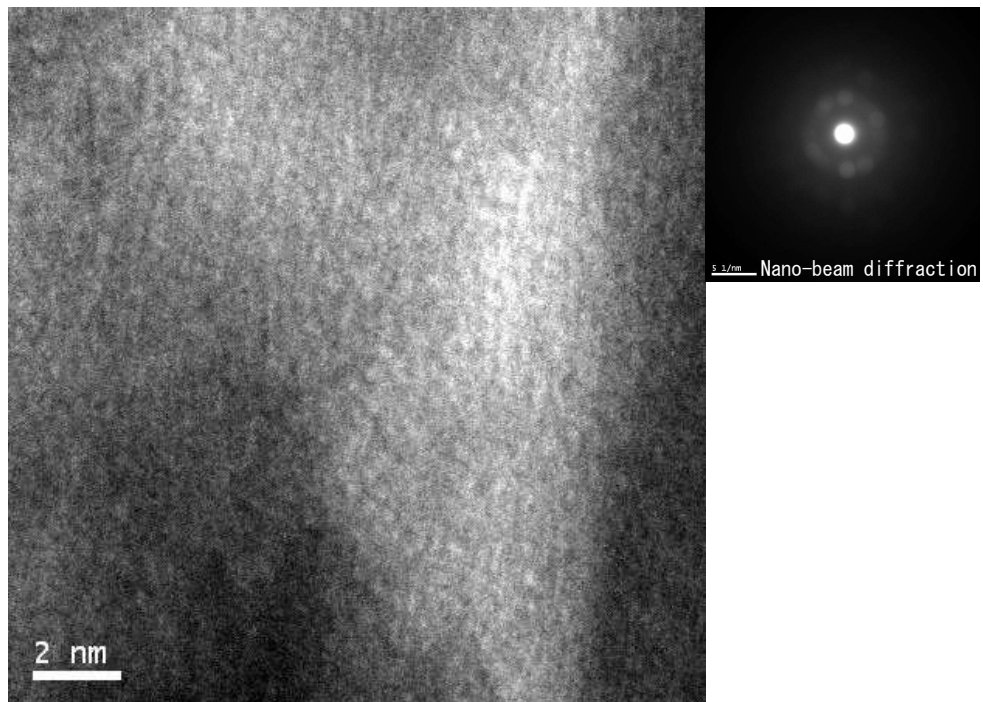
EELS mapping (Cr)



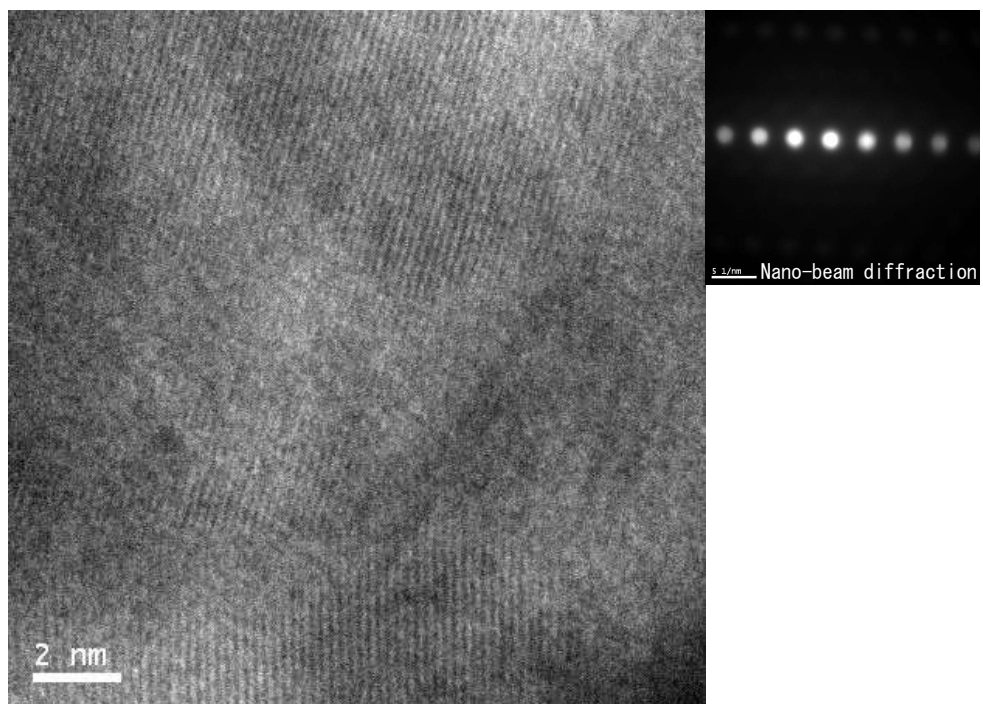
EELS mapping (O)

Fig. 3-20 TEM images and EELS mapping of cold sprayed iron alloy coating.

(No.1-4c: Fe-0.8C-4Cr-as)



Particles interface



Inner particle

Fig. 3-21 HREM images of cold sprayed iron alloy coating.

(No.1-4c: Fe-0.8C-4Cr-as)

### 3.4. 結言

Fe-C-Cr 系合金粉体を水アトマイズ法により試作し，この粉体を用いて CS 皮膜を試作し，金属組織観察，硬さ測定および残留  $\gamma$  相の測定を行った結果，以下の結論を得た．

- 1) 水アトマイズ法により作製した Fe-C-Cr 系合金粉体は涙滴型の形状で，今回試作した粉体では硬さが 636 HV から 944 HV を示した．
- 2) 付着効率は C 量が 0.8mass%あたりが最も高く，また Cr 量は高い試料が高い値を示した．
- 3) 粒子および皮膜の硬さは修正したナノインデンテーションテスト値からは残留  $\gamma$  量の上昇とともにわずかに低下する傾向がみられた．
- 4) 付着効率を考慮して，硬さの高い CS 皮膜を形成するためには，水アトマイズ法では本実験の試料組成範囲では，合金粉体の組成を 0.8 mass%C, 4 mass%Cr 付近とすることが適切である．
- 5) CS 皮膜内の粒子境界はアモルファス構造となっており，酸素が極めて低い場合もあった．このことより，粉体の衝突により一部の酸化膜が破壊されるとともに金属結合による粒同士の接合が行われることにより成膜されると考えられる．

### 参考文献

- 1) 榊和彦：コールドスプレーの概要と最新動向，溶射，47.3 (2010), 113-119
- 2) 片野田洋：CS における粒子の流れ，溶射，47.4 (2010), 172-188
- 3) 河合伸泰，佐藤義智，関義和：アトマイズ法による金属微粉末の製造，資源処理技術（浮選），33.4 (1986), 227-232.
- 4) 川村誠，大河内敬雄：最近の合金粉体製造技術と粉末製品，電気製鋼，80.10 (2009), 139-145.

- 5) 岩永幸満：日本におけるナノインデンテーション試験機の歴史，精密工学会誌，79. 12 (2013), 1200-1203.
- 6) 渡邊誠，黒田聖治，KeeHyun Kim：コールドスプレーおよびウォームスプレーにおける固相粒子の付着メカニズムについて，溶射，48.1.(2011), 11-17.
- 7) EDAR C. BAIN：FUNCTION OF THE ALLOYING ELEMENTS IN STEEL, American Society for Metals (1939), 36-37.
- 8) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff and H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Mater., 51 (2003), 4379-4394.

## 第4章 水素高速フレイム溶射法による非晶質鉄系合金皮膜

### 4.1 緒言

第1章で述べたように、高速フレイム溶射は溶射材料を半熔融状態で基材に吹き付ける技術であり、そのフレイムの速度がそれまでの溶射方法と比較して高速であることを特徴とする溶射方法である。近年、この高速フレイム溶射法とコールドスプレー法の境界領域に位置する温度と速度で溶射を施工するウォームスプレーと呼ばれる手法が試みられている。これは、高速フレイム溶射よりも材料の酸化などの変質を低減させるとともに、コールドスプレー法では成膜しにくい、あるいはコストが適合しない材料の溶射皮膜を形成させることが目的と考えられる。ウォームスプレーの実施の方法としては、専用の溶射装置で圧縮空気を導入する方法などが試みられているが、重要な点は高速フレイム溶射よりも低い温度で、高速のフレイムを生じさせることである。従って、高速フレイム溶射装置においてフレイムの温度を低下させることによって低酸化での皮膜形成が可能なウォームスプレーと同様の効果を生じさせることも可能と考えられる。

また溶射分野においてはエネルギーコストおよびCO<sub>2</sub>発生の観点から溶射プロセスの最適化も求められている。例えば自溶合金はその耐食性、耐摩耗性の高さから広く活用されている溶射素材であるが、耐食性を必要とする場合には高速フレイム溶射後にフュージング（再熔融処理）を行うことが一般的であり、いずれのプロセスでもCO<sub>2</sub>が多く発生する。これまで著者らは、高速フレイム溶射に水素ガス（以下、H<sub>2</sub>）を用い、またフュージングを省略してCO<sub>2</sub>発生量を低減させた溶射プロセスを試み、その可能性を示した<sup>1)</sup>。H<sub>2</sub>は一般的に用いられているケロシン等の炭化水素系の燃料と比較してその燃焼時の熱量が少ないことから、フレイム温度が低下すると言われており、高速フレイム溶射装置をウォームスプレー的に運用できると考えられる。しかし、H<sub>2</sub>による溶射は報告も少なく、H<sub>2</sub>による溶射技術を確立す

るためには系統的な調査が必要とされている。

一方、非晶質合金は強靱性、高耐食性、優れた軟磁性などを特徴とする金属材料であり、1990年代に金属ガラスを開発するための合金元素・組成の経験則<sup>2-3)</sup>が明らかとなって以降、合金開発とその実用化が活性化している<sup>4-7)</sup>。これらの研究の中でも、2000年以降は高い耐食性、耐摩耗性あるいは優れた磁気特性を目的とした研究が行われている。金属ガラスを溶射材料として用いる場合、溶射施工後も金属ガラスとしての性質を有することが重要とされており、すでにフレーム溶射や高速フレーム溶射による製膜について一定の成果が報告されるとともに<sup>8-10)</sup>、実用化も成されている<sup>11-13)</sup>。しかし、より広く活用するためには、高速フレーム溶射による低気孔率・低酸化物皮膜の達成とともに、使用環境下における皮膜特性の変化についての検討が必須と考えられる。

そこで、本研究ではH<sub>2</sub>を用いた高速フレーム溶射法により金属ガラス溶射皮膜を成形し、酸化の少ない雰囲気で成膜した溶射皮膜の組織および特性について調査した。さらに、得られた金属ガラス皮膜に熱処理を施し、皮膜の組織および結晶性を調査して高温使用環境下における皮膜特性の変化について評価した。

## 4.2 実験試料および方法

### 4.2.1 実験試料および溶射方法

溶射材料には、市販の金属ガラス溶射材料（トピー工業製、Galoa A Fe-Cr-Mo系、体積平均径 MV 23.7 μm、ガラス転移温度 621℃）を用いた。粒子組成を Table 4-1 に示すとともに、Fig.4-1 に溶射材料の2次電子線像を示す。本研究で用いた金属ガラス粒子は直径 10 ~ 40 μm 程度の球形の形態を示した。金属粒子の多くは凝固などの製造プロセスの影響を受け、球形から逸脱した形状を示すことが多いが、本粒子はほぼ球形に観察された。また、基材としては溶融アルミナ研削材でブラスト処理した冷間圧延鋼板（SPCC）材を用いた。試料の溶射は水素ガス専用の H<sub>2</sub>-HVOF 溶射装置



(スルザーメテコ社製, DJ2600) および比較のために  $C_3H_6$ -HVOF 溶射装置 (スルザーメテコ社製, DJ2700) を用いて行った. 溶射条件を Table 4-2 に示す. As sprayed 試料は耐水研磨紙およびダイヤモンドペーストで鏡面研磨して皮膜組織を顕鏡するとともに, X 線回折装置 (パナリティカル製, Empyrean) によりバルクガラス構造を確認した. また, 耐食性の評価を目的として, 塩乾湿複合サイクル試験機 (スガ試験機製, CYP-90D) を用い, JIS H 8502 の中性塩水噴霧サイクル試験方法に従って, 塩水噴霧 2 hr (5%NaCl 水溶液, 35 °C), 高温乾燥 4 hr (60 °C, 20 ~ 30%RH), 湿潤 2 hr (50°C, 95%RH 以上) を 1 セットとした最大 1578 時間 (約 66 日間) までのサイクル試験に供し, 耐酸化性に及ぼす皮膜作製条件の影響を調査した. なおこの際に用いた試験片は, 軟鋼材上に溶射皮膜を成膜した 100 mm×100 mm の試験片で, 端部をシリコーン樹脂で封止した状態で試験に供した.

#### 4.2.2 皮膜の高温特性の調査

作製した皮膜は耐熱耐摩耗性を必要とする用途も想定していることから, 高温保持環境における皮膜の結晶化過程も調査する必要がある. そこで, 作製した皮膜を大気雰囲気電気炉により 773K (773 K) ~ 1073K (1073 K) で 1800 s (0.5 hr) ~ 360 ks (100 hr) 保持し, 熱処理試料を作製した. なお, 大気雰囲気での熱処理であったため試料表面に薄い酸化物層が形成されたが, 皮膜内部は金属光沢を保っており, 本研究での観察・解析は皮膜の非酸化部を対象とした. 各温度で高温保持した試料は, as sprayed 試料と同様に検鏡するとともに, ショットキー電界放出型走査電子顕微鏡 (JSM-7001F : 日本電子製, 以下 SEM) により行った. また, 走査透過型電子顕微鏡 (収差補正型透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) : 日本電子製, 以下 STEM) も用いて皮膜を観察した. さらに X 線回折装置 (パナリティカル製, Empyrean) により得られた  $2\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$  でのピークプロファイルを解析し, 結晶化率を推測した. 高温

保持後の皮膜の硬さについてもマイクロ硬さ試験（アカシ製，MVK-H100）を用いて荷重 50 g，15 s 負荷の条件でビッカース硬さを測定し，結晶化率との関連性を評価した．

Table 4-1 Chemical compositions of Fe-Cr-Mo metallic glass powder.

Element	Fe	B	C	Si	Cr	Mo
(mass%)	bal.	2.0	3.4	0.35	16.0	30.0
	Al	S	Ti	Mn	Cu	
	0.05	0.015	0.05	0.25	0.05	
Element	Fe	B	C	Si	Cr	Mo
(at%)	bal.	9.4	14.4	0.63	15.7	15.9
	Al	S	Ti	Mn	Cu	
	0.09	0.02	0.05	0.23	0.04	

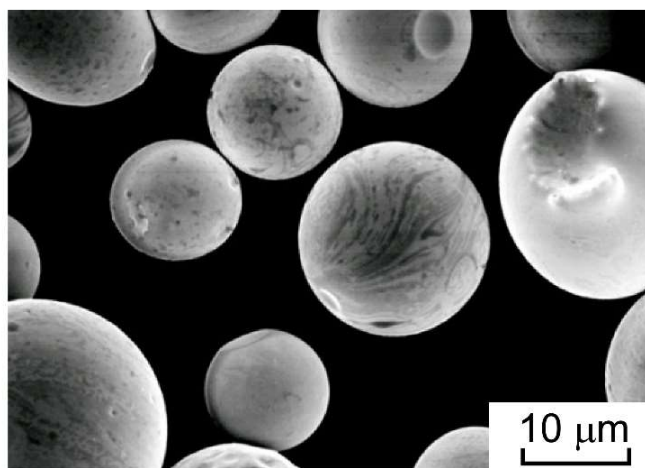


Fig.4-1 Secondary electron image of metallic glass powder.

Table 4-2 Conditions of thermal spraying and fusing by DJ2600 gun (a)  
and DJ2700 gun (b).

(a) Hardware: DJ2600 (H <sub>2</sub> -HVOF)		
Gas flow (Normal Liter Per Minute)		
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Air
147	717	438

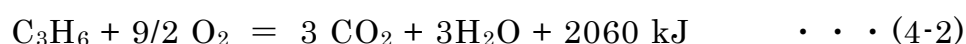
  

(b) Hardware: DJ2700 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -HVOF)		
Gas flow (Normal Liter Per Minute)		
O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Air
127 ~ 253	77	375 ~ 463

## 4.3 実験結果および考察

### 4.3.1 光学顕微鏡組織および複合サイクル試験

水素およびプロピレンを用いて溶射した as sprayed 試料の皮膜縦断面組織を Fig.4-2 (a)および (b)にそれぞれ示す。なお、Fig.4-2 (c)～ (e)には後述する熱処理試料も併せて示す。Fig.4-2 (a)に示す水素溶射皮膜は内部に 2.0 vol% の細かい気孔が残存しており、また基板との界面には黒色に観察されるブラスト処理で残存したアルミナ粒子があったが、基板には十分密着していた。またプロピレン溶射皮膜も同様に十分密着しており、気孔率は 2.6 vol%と比較的低かった。なお、再溶融処理を施していないフレーム溶射による自溶合金皮膜の気孔率は 7.0 ～ 14.5 vol%などであることから<sup>14-17)</sup>、再溶融処理を行わない場合は金属ガラス溶射皮膜に優位性があるものと考えられる。また、JIS H8402 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法で密着強度を評価したが、水素およびプロピレン試料のいずれも接着剤が剥離したことから密着強度は 7.0 MPa 以上と考えられた。ここで、水素ガスおよびプロピレンガスによる燃焼反応は以下のように考えられる。



従って 1mol 当たりの発熱量はプロピレンが高いが、ガス流量およびガンを適正に選択することにより、水素でも十分溶射が可能であった。さらに CO<sub>2</sub> 排出量はプロピレンの 437 g/min (0.221 m<sup>3</sup>/min) に対して水素は 0 g/min であり、CO<sub>2</sub> 排出削減に大きく寄与するものと考えられた。

続いて、複合サイクル試験により被覆の状態を調査した結果を Fig.4-3 に示した。比較のために Fig.4-3 (c)にはプロピレン溶射試料も示した。プロピレン試料では 286 hr 保持まで全く錆は観察されず、499 hr 以降 1578 hr 保持まで 1 mm 程度の極めて小さい錆が観察され、金属ガラスに

よる溶射皮膜は貫通気孔の少ない皮膜の形成が可能であることが判る。一方、Fig.4-3 (a)に示した水素溶射試料は143 hr までは表面に大きな欠陥等は見られなかったが286 hr において1 mm 程度の小さな錆が観察され、1578 hr では約1 cm<sup>2</sup>の面積が錆に覆われた。一般に as sprayed 皮膜には貫通気孔が存在することから、完全に貫通気孔のない皮膜が必要な場合は封孔処理もしくは再溶融処理を行い貫通気孔を封じる。しかし、本試料では再溶融処理を行っていないので、わずかな隙間から塩水が侵入したものと考えられる。そこでアルコキシラン化合物系封孔剤による封孔処理を行ったところ、Fig.4-3 (b)に示すように封孔処理により499 hr 保持からわずかに茶色を呈した箇所が観察されるが、1578 hr まで著しい錆は観察されず、高い防食性を示した。すなわち水素による溶射において防食を主たる目的とする製品に対しては、封孔処理を施すことによりプロピレン溶射と同等またはそれ以上の耐食性を発揮するものと考えられた。

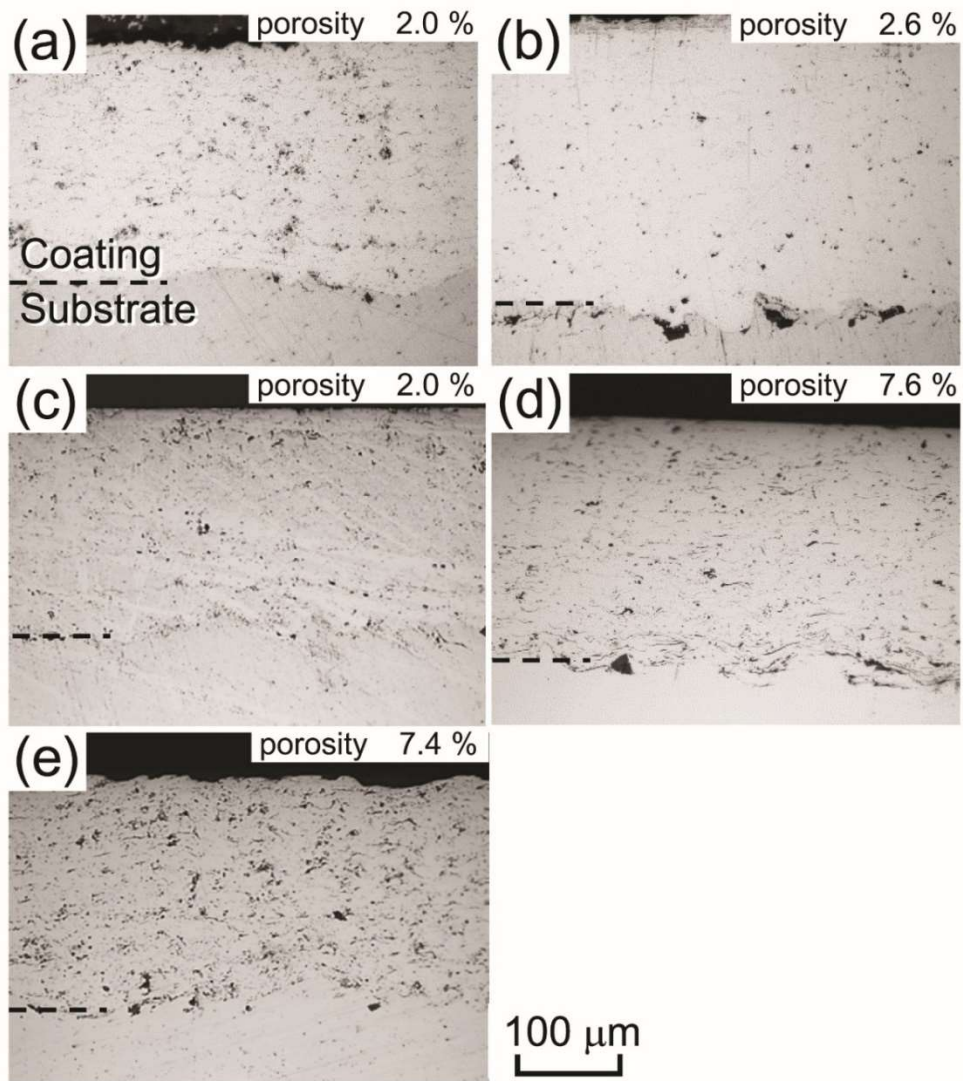


Fig. 4-2 Microstructures of metallic glass coating specimens sprayed by  $H_2$  (a) and by  $C_3H_6$  (b), and sprayed by  $H_2$  and annealed at 873 K (c), at 973 K (d) and at 1073 K (e) 2 hours.

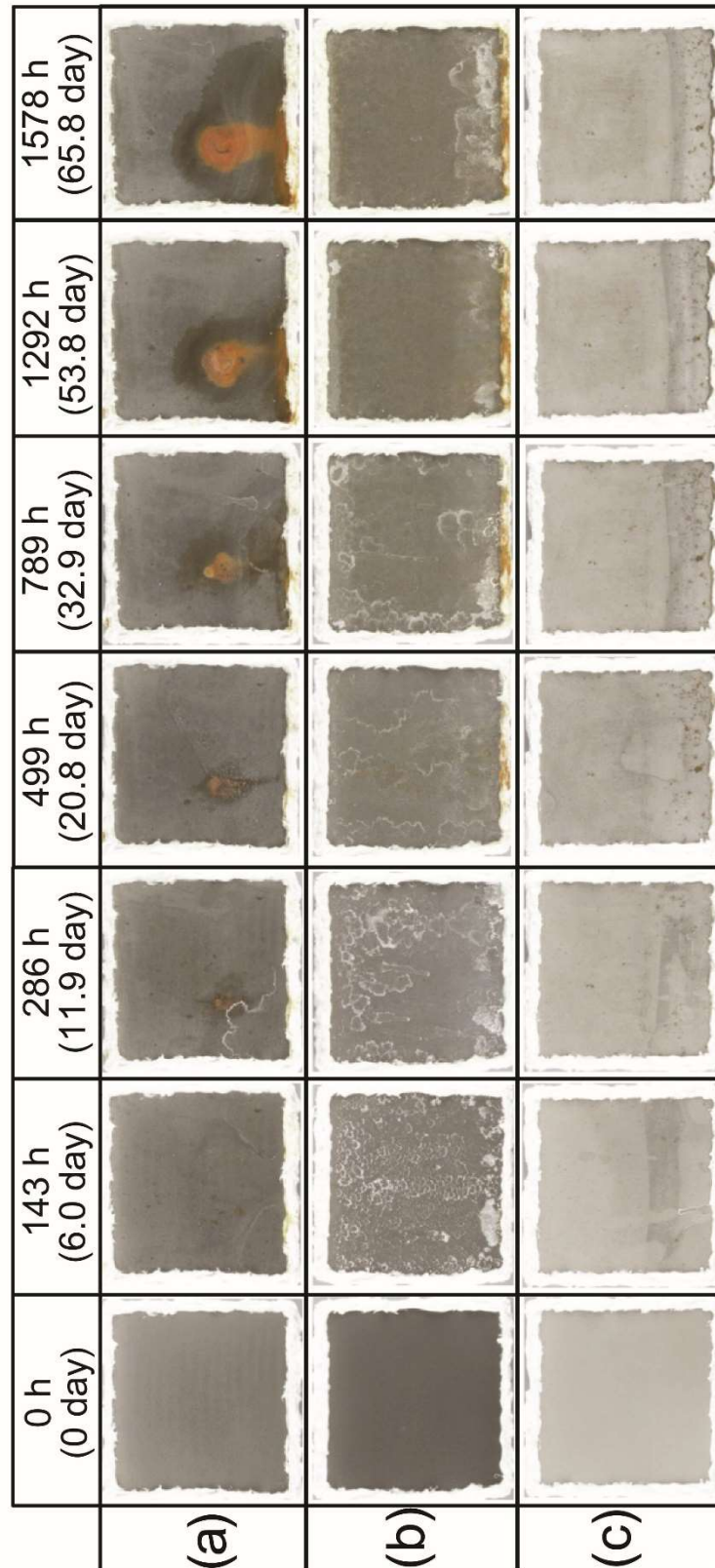


Fig.4-3 Metallic glass coatings after combined cyclic corrosion test, as sprayed by  $H_2$  (a), sprayed by  $H_2$  and sealed (b) and as sprayed by  $C_3H_6$  (c).



### 4.3.2 熱処理による組織変化

続いて高温に暴露される金属ガラスは、熱の影響でガラス質が結晶化する恐れがある。そこで高温保持した試料について組織の変化を調査した。前述の Fig.4-2 (c)～(e)に水素溶射試料を 873 K, 973 K および 1073 K で 2 hr 保持した皮膜の縦断面組織をそれぞれ示した。Fig.4-2 (a)と比較してもマクロ組織に大きな変化は見られなかった。しかしながら、気孔率は Fig.4-2 に示すように as sprayed 試料の 2.0 vol% に対して、973 K 以上の温度保持でそれぞれ 7.4 ～ 7.6 vol% と保持の上昇とともに増加する傾向が認められた。非晶質材料が結晶化する場合には体積収縮する傾向があることから<sup>18)</sup>、本実験での気孔率の増大は金属ガラス相の結晶化に起因すると考えられた。そこで次に、X 線回折および SEM により皮膜の結晶化および組織変化について調査した。

Fig.4-4 に水素により溶射し各温度で保持した金属ガラス溶射皮膜の X 線ピークプロファイルを示す。as sprayed 試料では 35° から 50° 付近に非晶質性の物質特有のハローな回折ピークが得られる。なおわずかに鋭い回折ピークが 35° 付近に見られる試料もあったがその強度は低く、結晶相はほとんど存在していないと考えられる。従って、as sprayed 試料はほぼ非晶質相により構成されていると考えられた。続いて 773 K および 873 K で 2 hr 熱処理した皮膜では大きな変化は認められないが、973 K および 1073 K で熱処理した皮膜では回折ピークが現れており、皮膜の結晶化が生じていることを示唆している。また、結晶相によると考えられる回折ピークの半価幅は、973 K 保持試料と比較して 1073 K 保持試料が狭くなっており、1073 K 保持試料の結晶相の粒度は他の温度で熱処理した場合よりも粗大化しているものと思われる。そこで、SEM を用いて皮膜断面の金属組織を詳細に観察した。Fig.4-5 に各金属ガラス溶射皮膜の組成像 (Compo 像) を示す。Fig.4-5 (a) は as sprayed 試料の観察結果であるが、皮膜内は気孔および溶射粒子境界に由来するラメラ状組織が存在し、成膜時は溶射粒子が扁平化していることが判る。本江、中島らの研究では高速フレーム溶射では金属ガラス溶射

粒子は必ずしも溶融していないと報告されている<sup>7,11,12)</sup>。しかしこの溶射皮膜の扁平度は、溶射粒子が液相もしくはそれに近い粘性であることを示唆していると考えられる。また Fig.4-5 (b) の高倍率の像からは粒子内部で原子量に起因する濃淡は観察されず、金属ガラス皮膜内の各元素は均一に固溶しているものと考えられる。一方、Fig.4-5 (c) は 1073 K で 2 hr 高温保持した溶射皮膜の観察結果である。特に Fig.4-5 (d) の高倍率像に示されるように粒子内部には数十 nm 程度の大きさの強いコントラストが現れていた。X 線回折の結果では 1073 K, 2 hr 保持の溶射皮膜は結晶化していることから、このコントラストは結晶化に伴って相分離が生じ、これにより組成の変動が生じていることを示しているものと思われる。また、Fig.4-5 (d) に、溶射粒子の境界においてコントラストのパターンが連続している部分が観察された。すなわち、熱処理により溶射粒子間隙の薄い酸化層の一部は消滅し、酸化物は楕円状・球状に変化するとともに、粒子同士は強固に結合しているものと思われる。そこでさらに走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により 1073 K で 2 hr 高温保持した溶射皮膜を観察し、その結果を Fig.4-6 に示した。STEM 像で黒色に見える領域は O の濃度が比較的高いことから酸化物が生じて粒子同士が十分付着していない領域と思われるが、それ以外の領域では粒子同士は連続しており、十分密着していると考えられる。元素マップ像は Cr, Fe, O および Mo の濃淡コントラストが現れており、STEM において最も明るい相は Mo が対応しており、また灰色の相は Cr および O の濃化が見られた。しかし、この 2 つの相はいずれも酸化物と思われる部分と比較して O の濃度は低く、酸化物ではないことが判った。また、さらに 3 種類以上の相が生じている可能性はあるが、本実験条件では主としてこの 2 種類の相を形成しつつ結晶化が進行するものと考えられた。

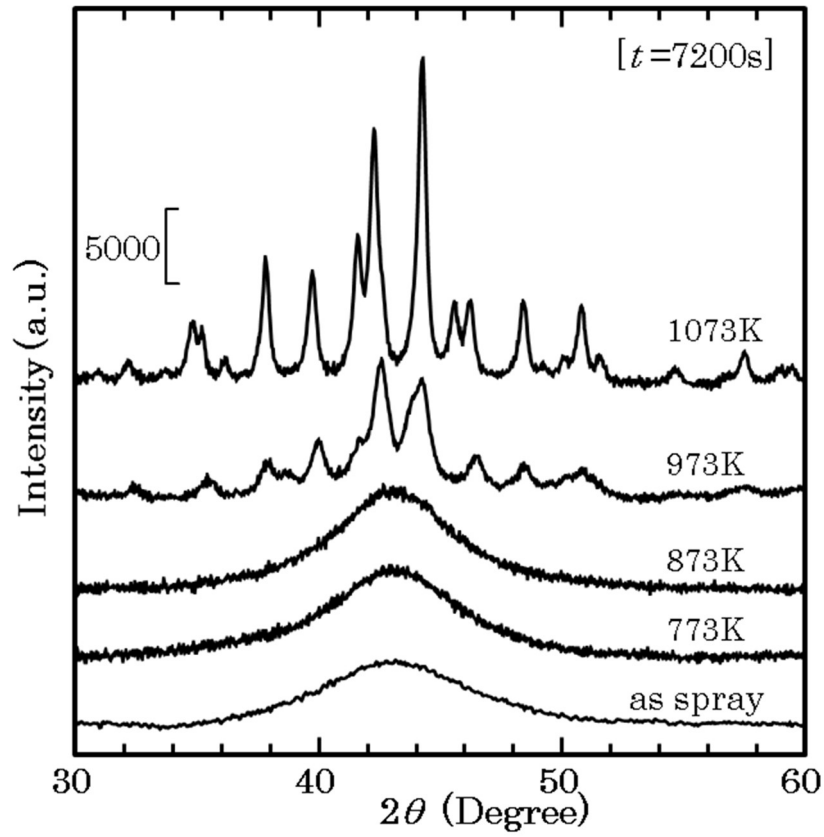


Fig.4-4 X-ray diffraction patterns of the as-sprayed coating and annealed coatings at temperature from 773 to 1073 K for 2 hours.

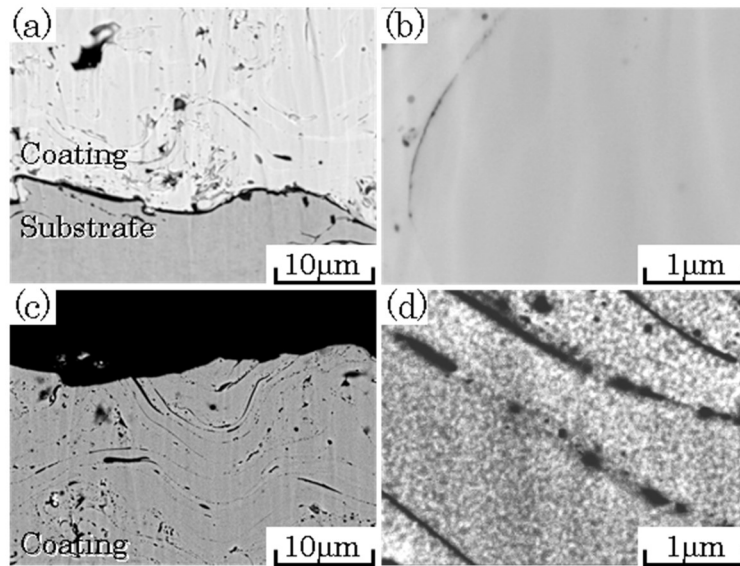


Fig.4-5 Backscattered electron images of SEM of the metallic glass coatings for as sprayed specimen (a) (b) and after 2hours annealing at 1073 K (c) (d). Figures (b) and (d) are high magnification images in figures (a) and (b), respectively.

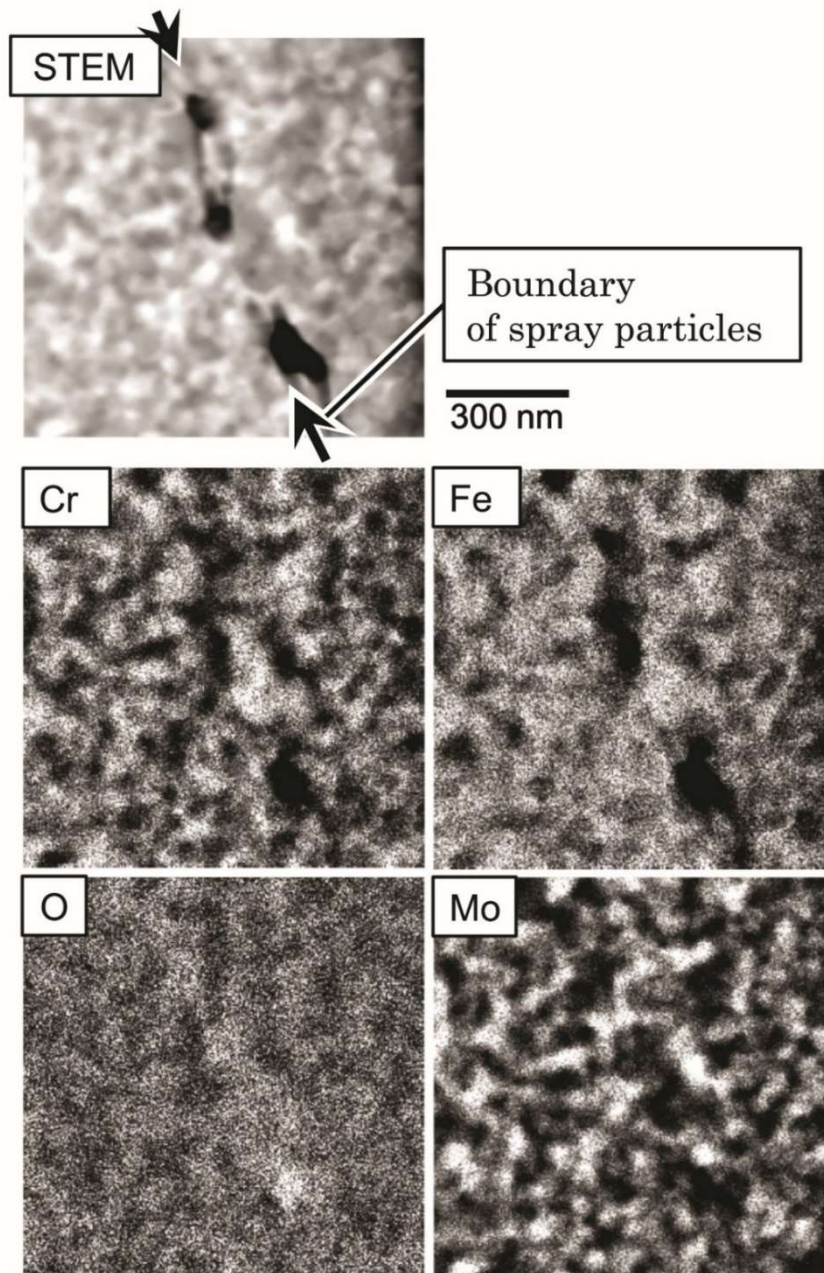


Fig.4-6 STEM Image and EDS images of coating annealed at 1073 K for 2 hours.

### 4.3.3 熱処理と硬さ

上述したように高温保持により金属ガラスは結晶化することが示されたが、使用環境における結晶化過程を把握しておくことは重要と考えられる。そこで高温保持における結晶化過程と硬さの変化について推測した。XRD によるピークプロファイルはローレンツ関数，ガウス関数，その両者を足し合わせた擬フォークト関数，およびピアソン VII 関数で近似される報告が多い<sup>19)</sup>。なかでもガウス分布は次式で示され，プロファイルの強度を予測する簡便な方法として有用である。

$$I(2\theta) = I_0 \exp \left\{ -\frac{(2\theta - 2\theta_c)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad \dots (4-3)$$

ただし， $I$  は回折線強度， $I_0$  および  $2\theta_c$  はそれぞれ回折ピークの強度およびその時の  $2\theta$  であり， $\sigma^2$  は分散である。例えば Fig.4-7 (a) は as sprayed 試料の回折図形であるがガウス関数を基にパラメータフィッティングさせたところ， $I_0 = 3,995$  counts， $2\theta_c = 43.19^\circ$ ， $\sigma^2 = 9.87$  と仮定すると破線で示され，ガラスの回折図形についても比較的良く表現できた。また Fig.4-7 (b) には 873 K 100 hr 熱処理した溶射皮膜の回折図形を示したが，ハローな回折ピーク付近に結晶相の存在を示すと考えられる回折線が 10 本以上確認された。そこで Fig.4-7 (a) の as sprayed 試料の回折図形をもとにガラス成分（破線）を仮定し，一方，それぞれの結晶成分（点線）におけるガウス分布と加算することにより試料の回折図形（実線）の成分を仮定した。すなわち各結晶成分ピークの積分強度 ( $S_{cry}$ ) の総和およびガラス成分の積分強度 ( $S_{glass}$ ) を用いた次式でみかけの結晶化率を算出し，例えば 873 K 100 hr 保持試料の結晶成分は 41.7% と判断した。

$$f_{meas.} = \frac{\sum_1^n S_{cry}}{S_{glass} + \sum_1^n S_{cry}} \times 100 \quad \dots (4-4)$$

Fig.4-8 に保持時間とみかけの結晶化度のグラフを示す。いずれの温度においても保持時間とともに結晶化度は上昇していた。また、保持温度が高いほど結晶化の進行が早く、1073 K で熱処理した場合、2 hr で約 70% の結晶化度に達していた。

金属ガラスからの結晶化については、様々な現象が関与していると考えられるが、本実験では等温保持における核生成および成長が主たる現象と思われるため、次式で示される Johnson-Mehl-Avrami が支配方程式であると考えて結晶化過程を推定した。

$$f_{calc.} = 1 - \frac{V}{V_{\infty}} = \exp(-Kt^n) \quad \dots (4-5)$$

ただし、 $V$  は結晶の体積、 $V_{\infty}$  は平衡状態の結晶の体積、 $K$ 、 $n$  は定数、 $t$  は時間である。式(4-5)を変形すると次式が得られる。

$$\ln\left\{-\ln\left(1 - \frac{V}{V_{\infty}}\right)\right\} = \ln K + n \ln(t) \quad \dots (4-6)$$

そこで Fig.4-8 の実験結果を用いて式(4-6)で再整理し (Fig.4-9) , 得られた  $K$  および  $n$  の値を用いて再度 Fig.4-8 に実線で示した。Fig.4-8 より 973 K ではやや実測値と離れるが、いずれの温度でも結晶化推測線は実験値に比較的近く、このことより結晶化時間依存性を評価できると考えられた。なお、高温保持炉に試料を挿入した直後は試料温度が設定温度に達するまでの潜伏期間があるものと考えられる。そこで潜伏期間を 300 s と仮定して計算した結果を破線で Fig.4-8 中に示したが、潜伏期間は実験結果にあまり影響しないと考えられた。

続いて、Fig.4-10 に各温度での熱処理時間と皮膜硬さのグラフを示す。まず as sprayed 状態を破線で示したが、プロピレン試料と比較して水素試料の硬さは気孔率が高いにも関わらず 80 HV ほど硬く 752 HV となって

いた。この原因については今後の詳細な調査が必要であるが、一因として水素ガス使用による粒子表面の酸化膜の減少が考えられる。すなわち、一般的な溶射プロセスで生成する粒子の表面酸化は粒子同士および基材との密着力の低下を招くと考えられているが、水素ガスを用いる場合は式(4-1)および式(4-2)の  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の発生量が少なく、ひいては表面酸化を低減していることが考えられる。続いて 873 K で保持した皮膜では 7200 s でわずかに硬さが上昇しているが、973 K および 1073 K 保持では初期から硬さが上昇している。すなわち気孔率が上昇するにも拘わらず、熱処理温度が高いほど、また時間が長いほど硬さは高い値を示した。硬さの上昇は結晶化率に影響すると予想されたため、ピークプロファイルの解析結果から得られた結晶化度に対する硬さについてまとめ、Fig.4-11 に示した。773 K から 1073 K 保持では、温度に関わらず結晶化度と硬さはほぼ同一の直線上で表されると考えられた。硬さは組織に大きく影響を受けると考えられるが、本研究では、金属ガラス相より数十 nm の微結晶が含まれる試料のほうがより硬くなる傾向があった。また、微結晶の大きさは保持温度によって差が生じると考えられるが、数十 nm 程度では大きさよりもほぼ結晶化度に依存するものと考えられた。そこで Fig.4-9 で得られた Johnson-Mehl-Avrami の関係と Fig.4-11 で得られた硬さを用いて、各温度において硬さの変化を予測し、Fig.4-10 に実線で示した。なお、破線は 300 s の潜伏期間を考慮したものである。硬さの実測値そのもののばらつきが大きいものの、おおよそ保持温度と時間でその変化が推測できた。

以上より、水素を用いて溶射された Fe-Cr-Mo 合金金属ガラスは、硬さが要求される部材には as sprayed でも効果はあるが、使用環境にさらされることにより皮膜硬さが as sprayed の時より向上することから、適正な熱処理を行い部分的に結晶化させることにより、耐熱性と硬さを兼ね備えた組織制御ができるものと考えられた。



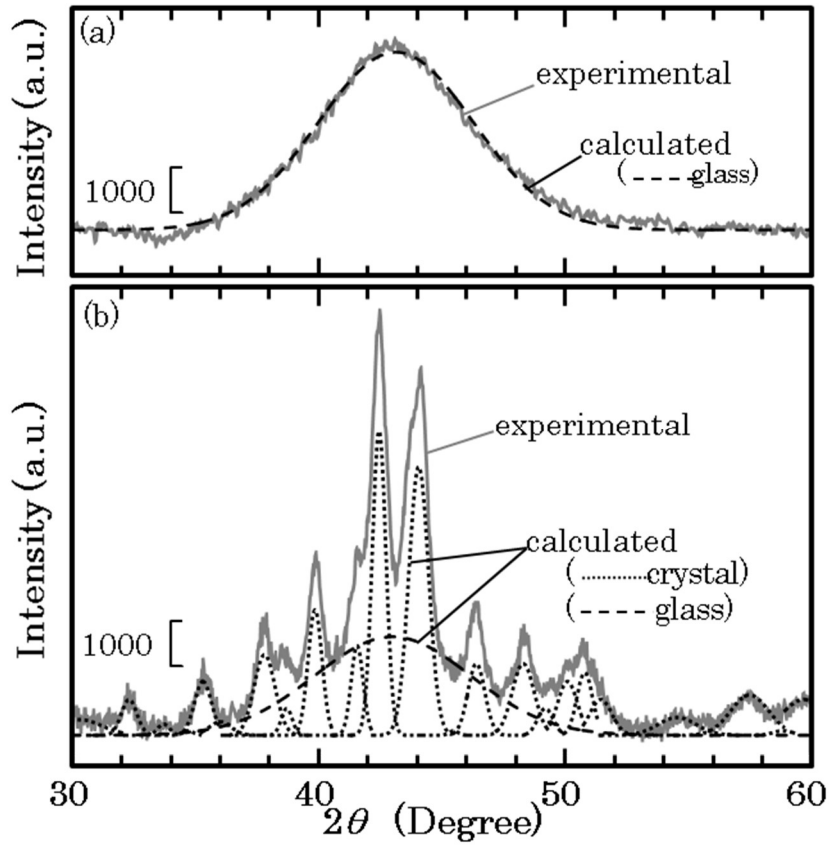


Fig.4-7 X-ray diffraction pattern from as-sprayed coating (a) and that annealed at 873 K for 100 hours (b).

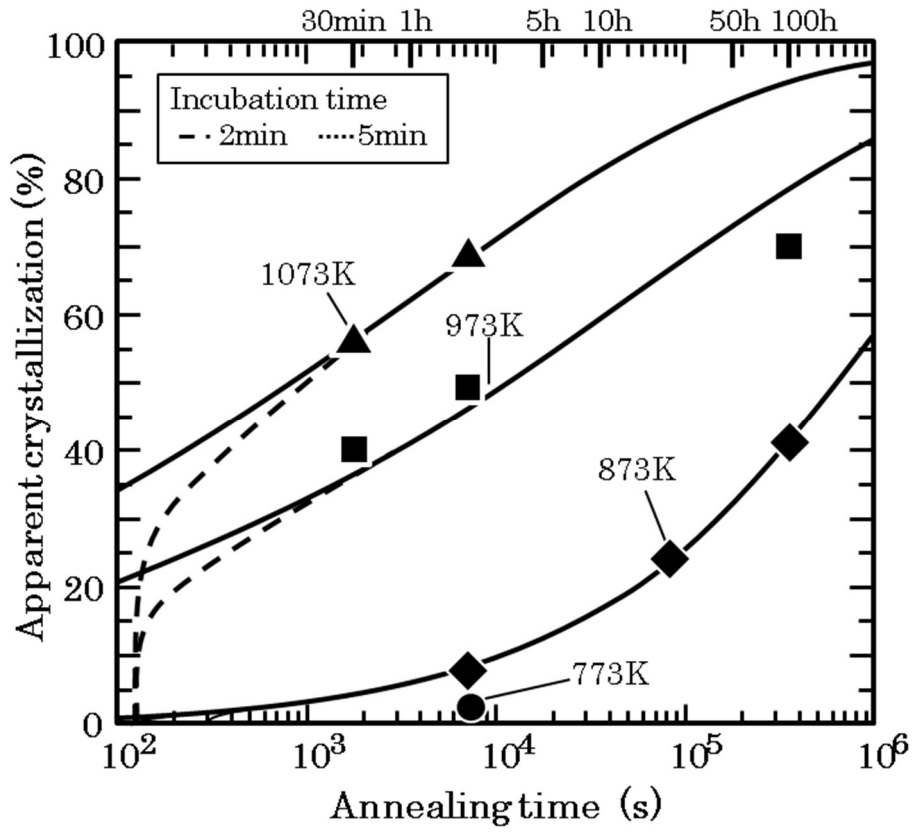


Fig.4-8 Increasing of crystal phase in metallic glass depending on annealing time and temperature.

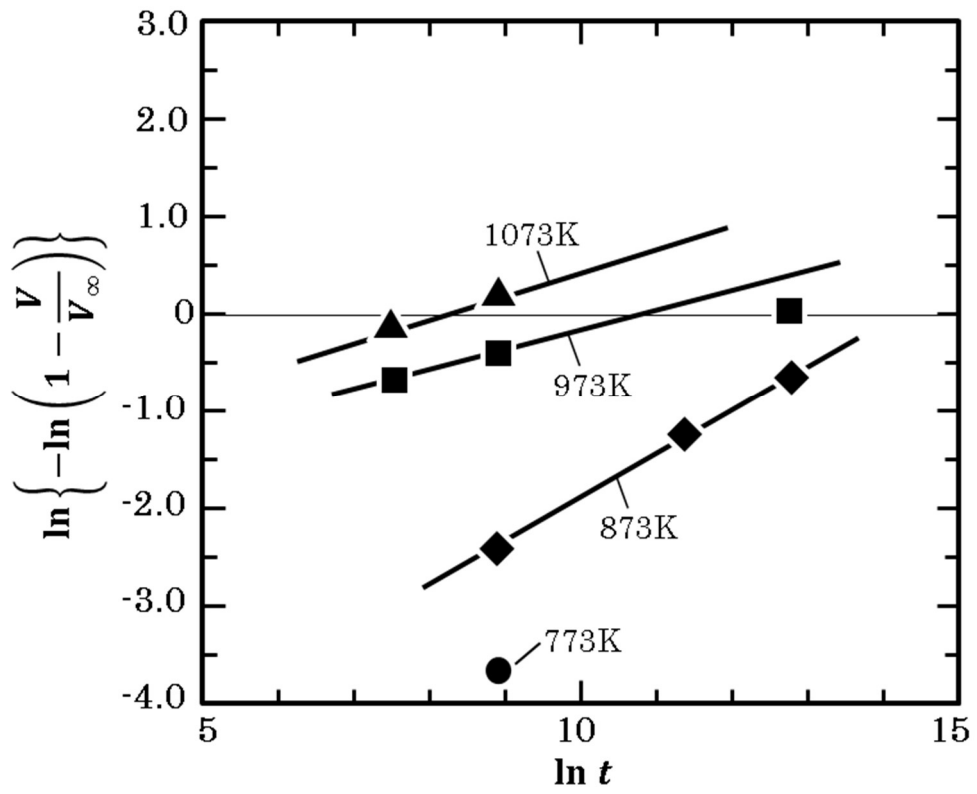


Fig.4-9 Analysis of crystallization rate using Avrami equation.

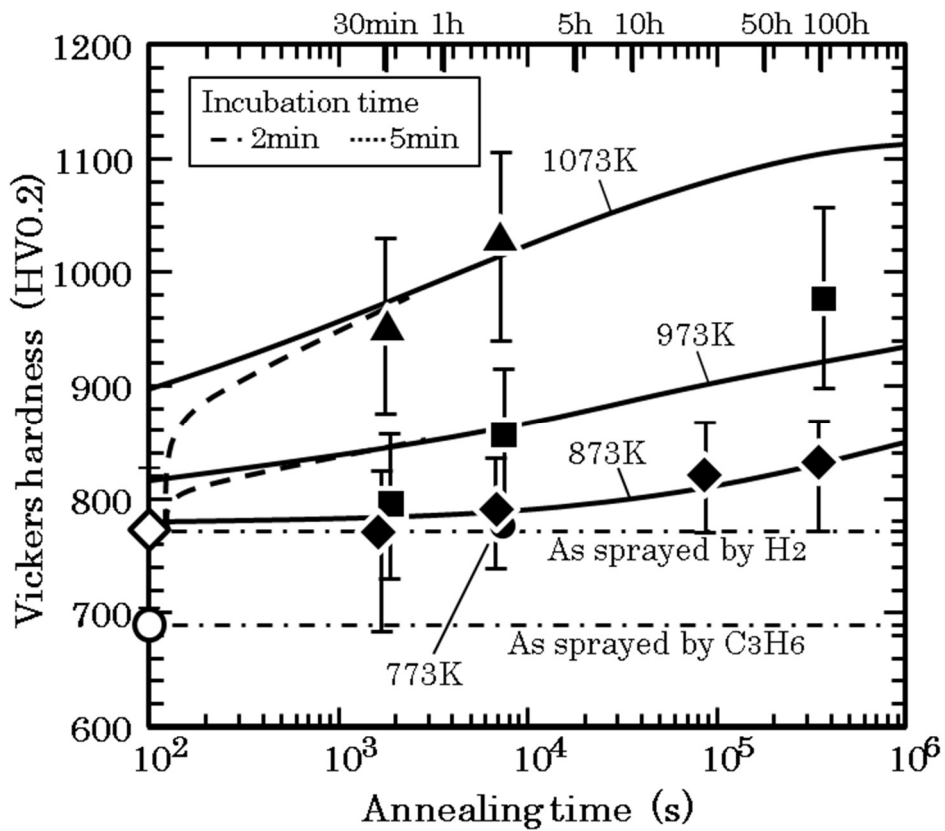


Fig.4-10 Relation between Vickers hardness of metallic glass and annealing time.

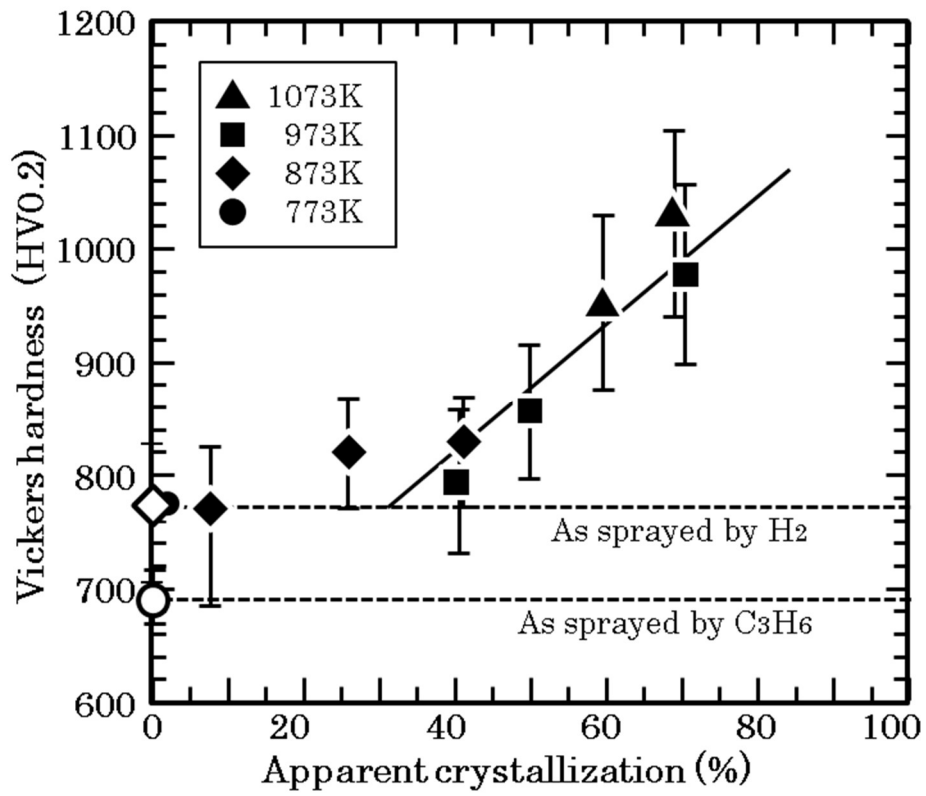


Fig.4-11 Influence of crystallization rate on Vickers hardness.

## 4.4 結言

Fe-Cr-Mo 合金を主成分とする金属ガラス粒子を溶射し、組織および耐食性を調査するとともに、溶射皮膜に熱処理を施し、その際の組織および硬さの変化と結晶化度との関連性を評価、以下の結論を得た。

- 1) 水素ガスを熱源とした低酸化雰囲気での溶射でも金属ガラス溶射皮膜が作製でき、as sprayed 状態では皮膜のほとんどの部分は金属ガラス相を保持している。
- 2) 熱処理により皮膜の気孔率は上昇するが、これは結晶化による体積収縮が原因と考えられる。
- 3) 水素ガスによる溶射皮膜の as sprayed 状態での硬さは 752 HV であり、これはプロピレンを熱源とした場合よりも硬い。複合サイクル試験では耐食性では劣るが、封孔処理を行うことにより耐食性は向上する。
- 4) 熱処理により皮膜は結晶化とともに相分離し、その進行は Johnson- Mehl- Avrami の式で予測できる。
- 5) 高温保持により結晶化度が上昇するとともに溶射皮膜の硬さは上昇する。

## 参考文献

- 1) 坂田一則，大関和正，岡大翼，新屋康弘，緒方道子，古賀義人，成田一人，宮原広郁：水素ガスを用いて高速フレイム溶射した鉄系金属ガラスの皮膜特性，溶射，51, 4 (2014) ， 129-133.
- 2) A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, : Glass-forming ability of alloys, J. Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993) ， 473-480
- 3) A. Inoue : Acta mater. 48 (2000) ， 279-306.
- 4) 杉山雅治，五十嵐貴教，福本昌宏，木村久道，井上 明久：高速フレイム溶射法による Fe 基金属ガラス皮膜の開発と応用，J. Jpn. Soc.

- Powder Powder Metallurgy, 54, 11(2007), 784-789.
- 5) 金鉉根, 本江克次, 中島浩二, 五十嵐貴教, 中田一博, 福本昌宏, 木村久道, 井上明久: High Velocity Oxy-Fuel 溶射法によりアルミニウム合金基材に成膜した Fe 基金属ガラス皮膜の摩耗挙動, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 54, 11 (2007), 790-794.
  - 6) 杉山雅治, 五十嵐貴教, 岡野輝男, 木村久道, 井上 明久: 金属ガラス溶射技術およびこれを応用した耐鉛フリーはんだ侵食コーティングの開発, Materia Japan, 46, 1 (2007), 31-33.
  - 7) 五十嵐貴教, 中島浩二, 石川智仁, 杉山雅治, 福本昌宏, 木村久道, 牧野彰宏, 井上明久: 金属ガラス溶射コーティング技術の開発とその応用, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 56, 11 (2009), 683-692.
  - 8) K. Kishitake, H. Era, and F. Otsubo: Thermal-Sprayed Fe-10Cr-13P-7C Amorphous Coating Possessing Excellent Corrosion Resistance, K. Kishitake, H. Era and F. Otsubo: J. Thermal Spray Tech., 5 (1996), 476-482.
  - 9) 岸武勝彦: 耐食・耐摩耗性に優れた鉄基非晶質溶射皮膜の開発, まてりあ, 40, 4 (2001), 331-334.
  - 10) Fumitaka Otsubo and Katsuhiko Kishitake: Corrosion Resistance of Fe-16%Cr-30%Mo-(C,B,P) Amorphous Coatings Sprayed by HVOF and APS Process, Materials Transactions, 46, 1 (2005), 80-83.
  - 11) 大桑勇樹, 福本昌宏, 本江克次, 中島浩二, 大原正樹, 五十嵐貴教, 木村久道, 井上明久: 溶射法による金属ガラス皮膜形成プロセスの解明 (1), 日本溶射学会第 85 回全国大会講演論文集, (2007), 28-29.
  - 12) 本江克次, 中島浩二, 大原正樹, 五十嵐貴教, 大桑勇樹, 福本昌宏, 木村久道, 井上明久: 溶射法による金属ガラス皮膜形成プロセスの解明 (2), 日本溶射学会第 85 回 全国大会講演論文集, (2007), 30-31.
  - 13) 福本昌宏, 大桑勇樹, 山田基宏, 安井利明, 本江克次, 中島浩二, 五十嵐貴教: 単一粒子の挙動観察による金属ガラス皮膜形成機構の解明, 溶

- 接学会論文集, 26, (2008), 74-79.
- 14) 坂田一則: コバルト基自溶合金溶射皮膜の組織制御に関する研究, 博士論文, (2011), 36.
- 15) 福本昌宏, 高村康雄, 梅本実, 岡根功: 溶射皮膜の摩耗特性, 溶接学会論文集, 8, 4 (1990), 450-456.
- 16) R. Gonzalez, M. Cadenas, R. Fernandez, J.L. Cortizo, E.Rodriguez : Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser, *Wear* 262 (2007), 301-307.
- 17) D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, S. Skolianos, K.Chrissfis, G. Stergioudis : Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings, *Applied Surface Science*, 255 (2009), 3605-3612.
- 18) 堂島昌男, 山本良一編: アモルファス材料, 材料テクノロジー20, 東京大学出版会, (1985), 17.
- 19) R.A. Young : “The Rietveld Method”, ed. by R.A.Youong, Oxford Univ. Press, Oxford(1993), Chap.1.



## 第5章 総括

高速フレイム溶射は溶射材料を半熔融状態で基材に吹き付ける技術であり、そのフレイムの速度がそれまでの溶射方法と比較して高速であることを特徴とする溶射方法である。しかし、この高速フレイム溶射法においても気孔は必ず存在し、また、施工プロセスにおいて材料の高温での溶解をともなうことから酸化、脱炭などの変質を生じるために溶射材料の本来の性質の皮膜の形成は困難であった。これは、タングステンカーバイト系合金の高速フレイム溶射皮膜においては低次の炭化物を生じさせ、クロムカーバイト系の合金皮膜においては非晶質を生じさせるなどの変質を生じさせる。このため、コールドスプレー法が開発されてからは、この手法の低温で少ない酸化で施工できる特性に注目が集まり、研究開発が進められ、様々な材料系で研究されることとなった。しかし、コールドスプレー法は適用できる材料に制約があり、比較的安価な材料である Fe-C 系合金の適用例はなかった。

そこで本研究では比較的安価な金属材料である Fe 系合金を溶射材料として、より酸化が少なく、気孔率が低く、皮膜欠陥の少ない溶射皮膜を形成するために、従来の溶射方法と比較して施工温度が低いコールドスプレー法および水素ガスを用いた高速フレイム溶射法による溶射皮膜の研究開発を目指した。これらの研究により Fe 系合金で高い硬さを持ったコールドスプレー皮膜の施工が可能となる合金組成・粉体状態を明らかとするとともに、高い耐食性を有する溶射皮膜の開発を行った。また、この研究の過程で Fe 系コールドスプレー皮膜および Fe 系金属ガラス皮膜の金属組織に関する知見を得た。本論文はこれらの結果についてまとめたものである。

本研究で得られた主な結果を以下のように要約する。

第1章では、本研究の研究背景、特に高速フレイム溶射法にいたる溶射法の発展の経過とその問題点について述べ、この問題点の解決に向けたアプローチとしてコールドスプレー法、ウォームスプレー法が開発されていることを述べた。また、溶射皮膜の構成材料としてタングステンカーバイド、クロ

ムカーバイトなどの炭化物を用いて高い機能の皮膜が開発されているが、コールドスプレー法や高速フレイム溶射法を新規の鉄系合金に適用することで、溶射皮膜に高い機能性を付与できる可能性を提示した。

第2章では、コールドスプレー法に用いるための高い硬さを有する Fe 系合金の開発について記述し、Fe-C-Cr-Si-Mn 系合金および Fe-C-Cr-X-Si-Mn 合金についてその特性を評価した。鑄造まま(As-cast)の状態のバルク試料の組織や硬さは添加元素の種類と量に依存して変化した。C 量を 0.6 mass%以上に添加すると、硬さは 700~800 HV まで上昇し、0.8 mass%で最も硬い値を示し、それ以上の添加では逆に軟らかくなった。この時、0.8 mass%C では残留オーステナイト相が数%程度であったが、1.0 mass%を超える C の添加で 20~70 vol%と残留オーステナイトが増加しており、マルテンサイトの減少が硬さの低下を招いていると考えられた。一方、Si 量は 4 mass%以下では 0.6~1.2%のいずれの C 量の範囲でもほとんど硬さに影響を及ぼさなかった。Cr 量は添加するほど軟化する傾向があった。4 mass%Cr までの添加で残留オーステナイト相が直線的に増加するとともに、6 mass%以上の添加で 70 vol%と一定となり硬さが低下することを明らかにした。合金組成を 0.8 mass%C, 4 mass%Cr とすることで、硬さ 800 HV 以上の合金を作製できる指針を示した。

一方、残留オーステナイトが残っている場合でも、サブゼロ処理を施すことにより、マルテンサイトへ変態させ、850 HV の硬さを達成できることを見出した。逆に、423 K や 623 K の高温環境下で使用される場合、10 時間程度で 50 HV ほど軟化した。これは、マルテンサイト相がベイナイトおよびパーライト相へ変化したことや炭化物が析出したことなどが考えられ、高温で使用するには注意が必要であることを明らかにした。

第3章では第2章で明らかとした合金組成に基づき、コールドスプレー用の合金粉体を水アトマイズ法により試作し、さらに実際にコールドスプレーに適用して皮膜を作製した。粉体および皮膜の硬さは、第2章で示したバル

ク試料の硬さと類似しており、0.8 mass%の C 量で最も高い硬さを得ることを示した。また、粉体が基板に付着するためには、塑性変形を誘発する適度な柔らかさが必要であることを付着効率から導いた。さらに、金属組織の解析からマルテンサイトを主とした組織へ制御することにより組成を 0.8 mass%C, 4 mass%Cr とすることで硬さ 800 HV 以上の皮膜を成膜できることを示した。付着効率については、C 量や Cr 量の制御のみならず、O 量および粉体粒径が効率に影響することを示し、粉体表面近傍を低酸素へ制御することにより、大きく付着効率を向上させることを見出した。また、この状況を明らかにするために、皮膜を TEM により観察し、粉体粒子同士の一部に酸素が低下した領域があることを明らかにした。すなわち、粉体同士の衝突により一部の酸化膜が破壊されるとともに金属結合による粒同士の接合が行われることにより成膜されることを示した。

第 4 章では高速フレイム溶射法において、通常の場合より低い温度での溶射施工を行うことを目指して、水素を用いた高速フレイム溶射法により金属ガラス状態の Fe-Cr-Mo 系合金粉体を用いて製膜を行った。水素を用いると通常のアセチレンを用いる高速フレイム溶射よりも生成される熱エネルギーが小さいが製膜には十分問題ないことを確認した。この皮膜を解析した結果、as sprayed 皮膜では金属ガラス状態が維持されており、硬さも十分であることを確認した。さらに、試料を高温で保持すると、金属ガラスが結晶化し、微細な核の生成および成長が観察され、その進行は Johnson-Mehl-Avrami の式に従うことを示した。また、皮膜の硬さは、as sprayed では 752 HV であるが、熱処理により上昇することを示した。

以上のように、コールドスプレーおよび水素による高速フレイム溶射を用いると、鉄系合金でも低酸素環境で粉体同士も強固に接合し得る製膜が可能であることを明らかにした。今後、より安価で利用価値の高い鉄系合金の合金設計および本研究をベースにした溶射技術や溶射皮膜の製造法を確立し、

産業界の発展に寄与して行きたいと考えている。

## 謝 辞

本研究の遂行および論文を纏めるに当たり、一貫してご指導・ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学府 宮原広郁教授ならびに大城桂作名誉教授に心より拝謝の意を表します。さらに論文審査にあたり貴重なご意見およびご指導を賜りました九州大学大学院工学研究院 中野博昭教授、九州工業大学大学院工学研究院 恵良秀則教授に謹んで深謝いたします。

本研究の実験にあたりご協力いただいた宮原研究室の成田一人助教（現在：大阪教育大学 准教授）、島崎良氏、鋤取航平氏、そして研究の端緒を開くとともに試料を御提供いただいた富士岐工産株式会社の坂田一則氏および同社の皆様に厚く御礼申し上げます。

本研究の基礎は、富士岐工産株式会社が経済産業省の研究開発プロジェクトである戦略的基盤技術高度化支援事業「自動車パワートレイン摺動部における溶射技術の開発」および公益財団法人北九州産業学術推進機構「平成24・25年度中小企業産学官連携研究開発事業補助金」により実施された開発研究での材料評価研究にあります。本研究を実施するにあたり多くの方々からのご理解と支援を賜りましたこと感謝いたします。また、福岡県工業技術センター機械電子研究所材料技術課の各位にも研究遂行に当たり多くの協力をいただいたことを御礼申し上げます。

最後に、博士課程入学、2ヶ月に渡る入院、その後の闘病生活、論文執筆を一貫して支えてくれた家族に心より感謝し筆を置きます。

(2019年1月)