九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

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：

（様式２）

氏　　名　：古 賀　義 人

論 文 名　：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

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

溶射は粉体又は棒状の溶射材料を，固体又は半溶融状態で基材に被覆し，表面に機能を付与する技術である.種々の溶射技術のうち高速フレーム溶射法は溶射材料が高速度で基材に衝突するので，緻密な皮膜を形成できる特徴があるが，溶射材料の溶解を伴うことから酸化，脱炭などの変質を生じること，皮膜内部に気孔等の凝固欠陥が残留すること等が指摘されており，これらは大気中の酸素が主たる原因と考えられている．一方，コールドスプレー法は，粉体の溶射材料が室温から低温で噴射されるので皮膜内部の酸化が極めて少なく，有効な溶射であることが報告されている．しかし，コールドスプレー法の適用材料の開発は十分に行われておらず，比較的安価な材料である鉄系合金の適用例は極めて少ない．そこで本研究では，鉄系合金を溶射材料として，比較的施工温度が低いコールドスプレー法及び水素ガスを利用した高速フレーム溶射法による溶射を行い，低酸素雰囲気での皮膜を作製し，気孔率や凝固欠陥等の内部組織を解析すると共に，適正な硬さと耐食性を有する凝固組織及び溶射条件を見出すことを目的として，以下の検討を行った.

先ず，現在の溶射法の発展の経過とその問題点についてまとめ，問題点の解決策としてコールドスプレー法等が開発されていることを述べた．また，溶射材料としては，酸化し易くも安価な鉄系合金を選択して，コールドスプレー法や高速フレーム溶射法による表面改質で高い機能性を付与できる可能性を提示し，目的を明確にした.

次に，コールドスプレー法に適切な溶射材料の合金設計を提案した．鉄系合金として，C，Cr，Si 及び Mn を主元素として組成を系統的に変化させた鋳造したままの試料(バルク試料)を作製し，硬さに及ぼす元素の影響を評価した．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，C 量を 0.6mass%以上に添加すると，硬さは 800HV まで上昇するが 0.8mass%を超えると逆に軟化することを示した．一方，Si 量は本試料組成の範囲ではほとんど硬さに影響を及ぼさないこと，Cr 量は 6.0mass%まで添加するほど試料が軟化することを示した．この時，組織も合金組成と共に変化し，1.0mass%を超える C の添加や Cr の添加で最大 70vol%の軟質な残留オーステナイト相が生成することを示し，過剰な溶質元素の添加が硬質のマルテンサイト相の生成開始温度と生成量の低下を招き，ひいては試料全体の硬さを低下させていることを明らかにした．さらにこの結果より，コールドスプレー法に適した溶射材料の合金設計の指針を示した.

次に，成果に基づき，コールドスプレー法を用いた成膜を行い，皮膜の特性を評価すると共に最適な溶射材料の設計指針を明らかにした．種々の組成に調整した合金粉体を用いてコールドスプレー法により製膜したところ，粉体及び皮膜の硬さに対する最適な合金組成はバルク試料の場合と類似していることを明らかにし，組成を 0.8mass%C，4.0mass%Cr を基本組成と設定することで硬さ 800HV 以上の皮膜を成膜できることを示した．しかしながら，成膜に最重要となる付着効率は，粒子の硬さが高くなると低下することを明らかにし，粉体が基板に強固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導き，目的となる硬さの設定が重要であることを示した．さらに，付着効率は C や Cr の添加量の制御のみならず，成膜雰囲気の O 量と粉体の直径が大きく影響することに気づき，皮膜を TEM 観察して粉体同士の衝突により一部の酸化膜が破壊されることにより粉体同士の強固な接合が行われることを示し,成膜メカニズムを明らかにした．この解析から粉体表面近傍での雰囲気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．

一方，水素ガスを用いた高速フレーム溶射法により低酸素雰囲気における被覆条件の最適化を行った．比較的低温度で溶射される高速フレーム溶射法の燃焼ガスとしては水素を用い，鉄系合金で設計された金属ガラス粉体を用いて成膜した．燃焼ガスとして水素ガスを用いると通常のアセチレンガスより被覆に寄与する熱エネルギーは小さいが，スプレーのままでは金属ガラス状態が維持されており，皮膜内部の組織は凝固欠陥の無い適切な構造となっていることを明らかにした．また，硬さはアセチレンガスを用いた試料よりも高い値を示すことを見出し，CO_2 ガスを排出しない新たな高速フレーム溶射法の指針を示した．さらに，試料を高温で保持すると，金属ガラスが結晶化し，ナノメートルの微細な結晶が生成し，その進行は Johnson-Mehl-Avrami の式に従うことを示すと共に，皮膜の硬さが著しく上昇することを明らかにした．

最後に以上の成果を総括し，安価で利用価値の高い鉄系合金を用いたコールドスプレー法及び水素による高速フレーム溶射法の低酸素雰囲気における成膜プロセスの設計指針を得た．