

溶射による高炭素鉄合金の急冷凝固組織

Rapid Solidification Structure of Thermal-Sprayed Coating of High Carbon Iron Alloys.

松本 弘 司* 入 沢 毅* 田 中 武 雄*
Hiroshi Matsumoto* Tsuyoshi Irisawa* Takeo Tanaka*

Synopsis;

The rapidly solidified structure of the coatings obtained by thermal spraying of high carbon iron alloys has been investigated by means of optical microscopy, X-ray diffraction, and micro-hardness tester. The results obtained are summarized as follows:

- 1) The cooling rate of the thermal-sprayed coating was estimated to be larger than 10^4 °C/sec.
- 2) The structure of the coatings of high carbon iron alloys was found to be consisted of metastable ϵ -iron phase and γ -iron phase supersaturated with carbon.
- 3) The vickers hardness value of thermal-sprayed coating was about 900Hv. The hardness was not changed by heating up to 400°C, and decreased with increasing the heating temperature above 400°C, and became to 100Hv by the heating at 800°C.

1. 緒言

近年、産業機械材料および輸送機材料への異種材料の表面被覆処理が注目され、研究開発が進められている。これは材料に対する使用条件が厳しくなり、母材を保護するために表面上に異種材料を被覆させて耐摩耗性、耐熱性および耐食性などをさらに向上させることにある。この表面被覆処理法には多くの方法があるが、溶射被覆もその一つとして挙げることができる。

溶射はあらゆる材料、例えば金属材料は言うまでもなく、ガラスや木材などの表面にも金属皮膜を形成させることができる。しかも、形成される皮膜は基材上で急速に冷却されるため急冷凝固組織となる。このような観点から、鑄鉄の溶射は応用開発のみならず、学問的にも興味をもたれる。しかし鑄鉄のような高炭素の鉄合金では粉末や線材の溶射材を作製することが困難なため、溶射材料として使われることはなかった。

著者らは数年前から、新しい鑄鉄溶射材料の開発の一端として、これまであまり注目されなかった金属材料への鑄鉄の被覆を試みてきた。¹⁾²⁾³⁾ここでは、鑄鉄の基本組成であるFe-C合金およびFe-C-Si合金の溶射被覆について得られた結果を報告する。

昭和62年4月1日原稿受理

*大阪産業大学工学部

2. 実験方法

電解鉄、電極黒鉛および金属ケイ素を用いてFe-4.5%C合金、Fe-5.0%C合金、Fe-4.0%C-1.5%Si合金およびFe-3.5%C-4.0%Si合金を溶製した。これらの合金溶湯を石英管に吸引して直径3mmの棒状にし、溶射用線材とした。基材としてショットブラストで表面を清浄にした3mm厚さの一般構造用鋼SS41を用いた。溶射はガス溶線式溶射機を用いて酸素-アセチレン炎によって行ない、約200mmの距離から50m³/minの圧縮空気で基材表面上に約0.3~0.4mm厚さの皮膜層を形成させた。溶射した試料は5×10mmの寸法に切断し、それぞれ石英管に真空封入したのち、900℃までの温度範囲で1hrおよび5hr加熱保持した。

各温度で加熱保持した試片は組織観察および硬さ試験用に供した。一方、溶射したままの試片は急冷凝固組織を光学顕微鏡で組織観察し、またX線回折によって晶出相の同定を行なった。また飛行するさいの溶射粒子の大きさを知るために、水中へ水面から200mmの距離で溶射を行ない粒内の組織観察と粒径の測定を行なった。

3. 実験結果および考察

溶湯吸引法によって作製した直径3mmの溶射棒は急冷されていずれの組成もレデブライト組織であった。

溶射したさいの粒径を知るために水中へ溶射して得られた粒の形状とその組織をPhoto 1に示す。Photo 1から明らかなように、Fe-C合金ではほぼ球状であり、粒径は約50μmである。

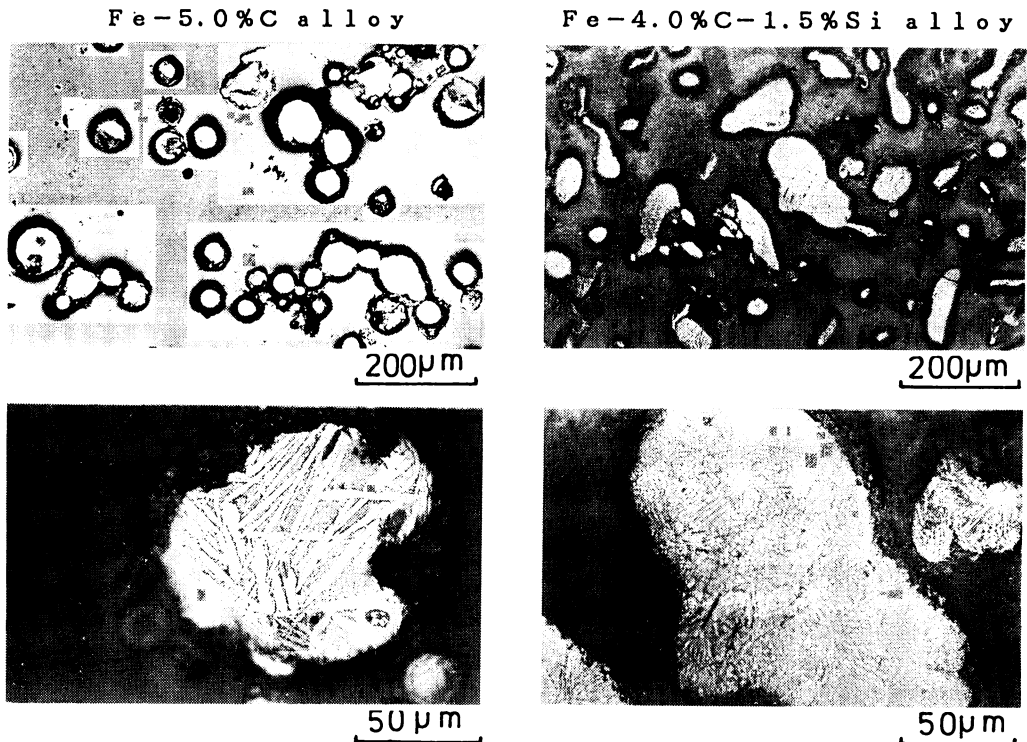


Photo 1 Configuration and structure of particles sprayed into water.

Fe-C-Si合金の粒は不規則で粒径もかなりバラツキがあった。これはケイ素が含まれることによって熔融金属の表面張力が小さくなることによると考えられる。Photo 1 に示すように、水中に溶射したFe-5.0%C合金およびFe-4.0%C-1.5%Si合金の組織は非常に微細なレデブライツ組織である。

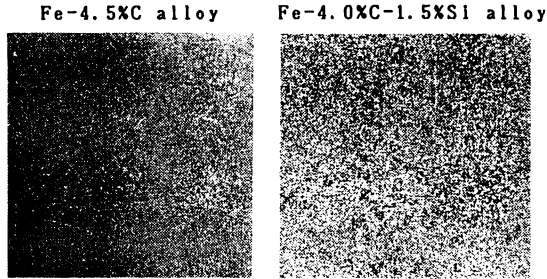


Photo 2 Surface of coating sprayed on base metal.

Photo 2 はFe-4.5%C合金およびFe-4.0%C-1.5%Si合金を溶射したさいの表面の状態を示したものである。Fe-4.5%C合金溶射皮膜の表面は黒く酸化しているが、ケイ素が含有されると皮膜は光沢を有し酸化がほとんどみられない。

皮膜層内の組織はPhoto 3 に示すように、帯状となった酸化物が観察され、粒子はたたきつけられて扁平になっていることがわかる。

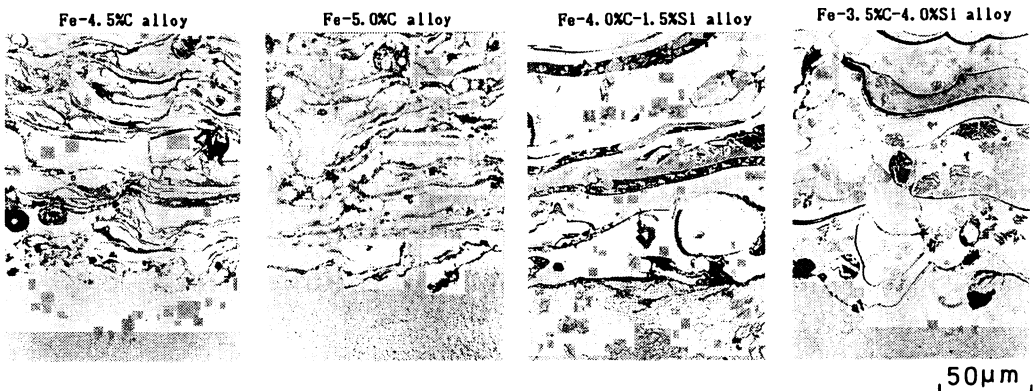


Photo 3 Structure of thermal-sprayed coating layer.

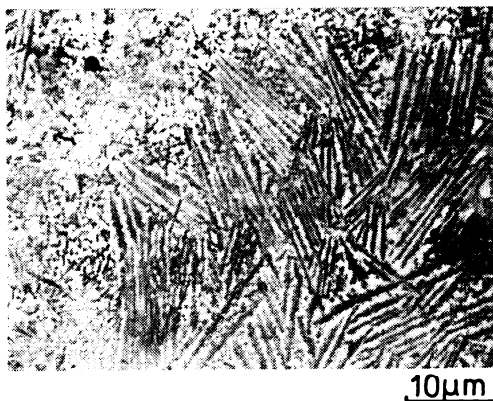


Photo 4 Rapid solidification structure of thermal-sprayed coating of Fe-4.5%C alloy.

Fe-C合金の溶射皮膜においてはPhoto 4 に示すように、デンドリティックな板状の組織が観察される。またFe-C-Si合金においては板状組織のほか部分的にマルテンサイト組織が観察される場合もある。このことから、皮膜層は 10^4°C/sec^4 以上の極めて速い速度で冷却したものと考えられる。基材と皮膜との界面に存在する酸化膜は比較的薄く、従来用いられている13Cr溶射皮膜とほぼ同程度の界面状態が得られる。

Fig. 1 はFe-4.5%C合金を溶射した皮膜層のX線回折結果である。回折図形はや

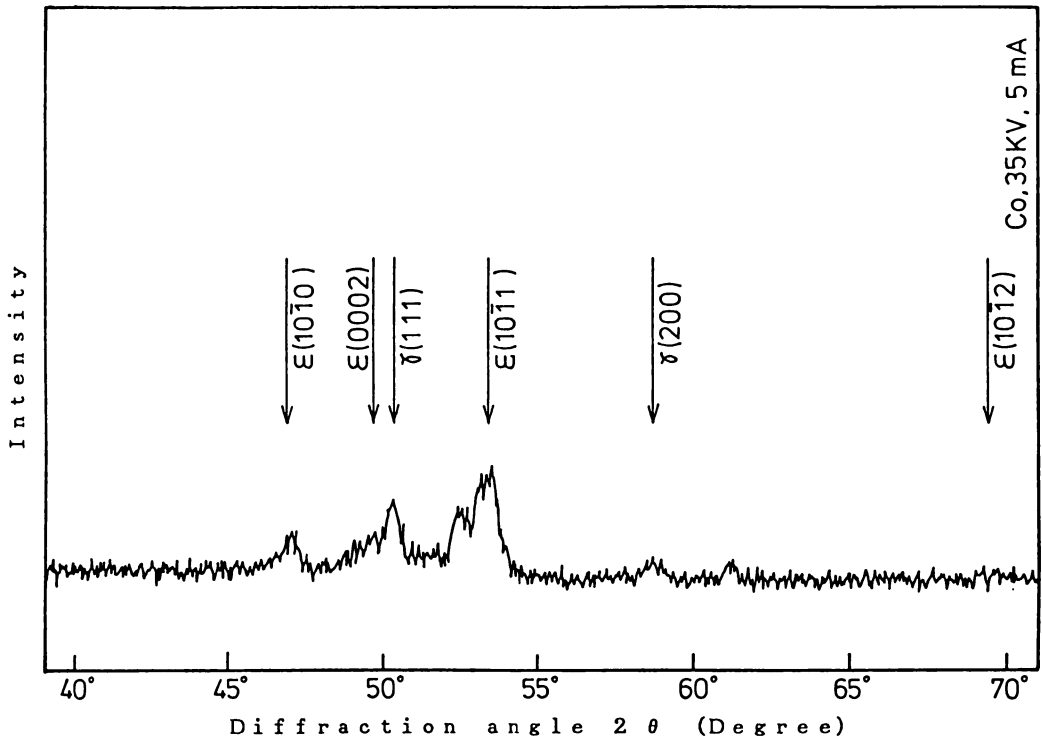


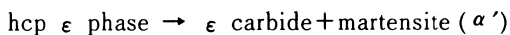
Fig. 1 X-ray diffraction profile of rapidly solidified Fe-4.5%C alloy.

やブロードであるが、おもにオーステナイト (γ) 相および最密六方構造の準安定 ϵ 相の存在を示す。Fig. 1 から γ 相の格子定数は $a_0 = 3.656 \text{ \AA}$ が得られる。そこで Ruhl と Cohen⁵⁾ のオーステナイトの格子定数と炭素濃度との関係式

$$a_0 = 3.572 + 0.033 (\text{wt pct C}) \text{ \AA}$$

を用いて、 γ 相中の炭素濃度を求めると、2.56% C となり、 γ 相は炭素を過飽和に固溶していることが知られる。また ϵ 相は Ruhl と Cohen が報告している $a = 2.639 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.335 \text{ \AA}$ 、 $c/a = 1.643$ とほぼ一致することがわかる。Fe-4.0% C-1.5% Si 合金においても X 線回折の結果は γ 相と ϵ 相が生成していることを示した。

Fig. 2 および Fig. 3 は Fe-4.5% C および Fe-5.0% C 合金の皮膜層をそれぞれの温度に 1 hr 保持したときの皮膜層粒内の硬さ変化を示す。Fe-C および Fe-C-Si 合金とも硬さにバラツキがみられるが as-spray では約 900 Hv となる。これを各温度で保持したとき、各組成ともよく似た傾向を示し、300°C まではやや上昇し、400°C から低下しはじめ 800°C で約 100 Hv となる。この傾向は 5 hr 保持においても同様であった。Cohen らは Fe-4.5% C-1.9% Si 合金で 97% の hcp ϵ 相が存在する試片を加熱したさいの X 線分析の結果



の分解が 140°C ~ 200°C で起こり、



の分解が 330°C で始まり、460°C で終了すると報告している。本研究の保持温度による硬さ変化において 300°C までやや上昇し、400°C 付近から低下するのはこのような ϵ 相の変化および過飽

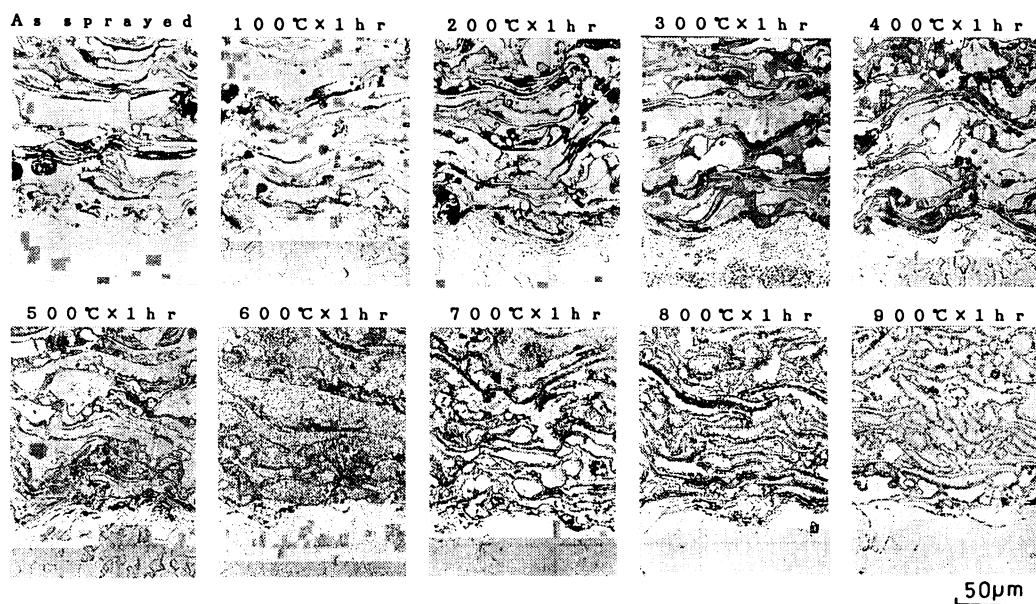


Photo 5 Structures of thermal-sprayed coating layer after heat treatment (Fe-4.5%C alloy).

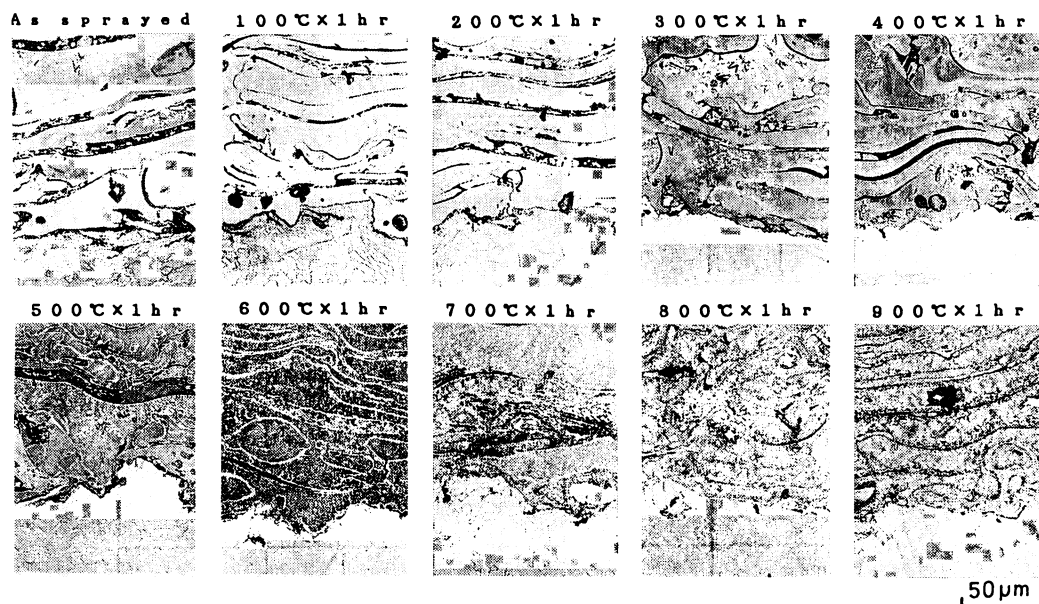


Photo 6 Structures of thermal-sprayed coating layer after heat treatment (Fe-4.0%C-1.5%Si alloy).

和オーステナイトの変態によるものと考えられる。

Photo 5 および Photo 6 は Fe-4.5%C 合金 および Fe-4.0%C-1.5%Si 合金を各温度で 1hr 保持したときの組織変化を示す。両者とも加熱温度による組織変化は類似しており、200°C 近傍において針状のマartenサイト組織が現われる。さらに 400°C で針状のマartenサイト組織

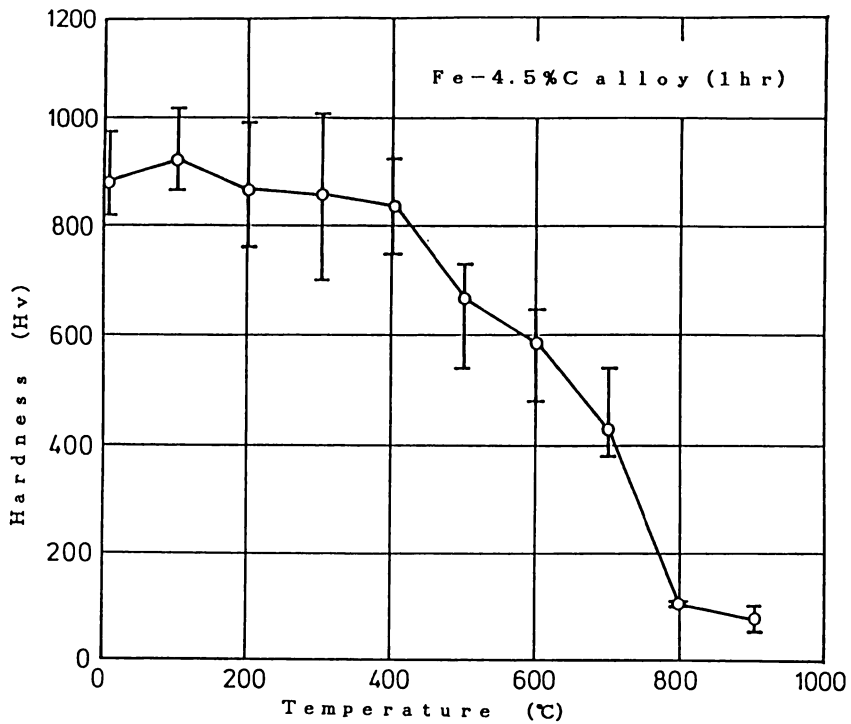


Fig. 2 Relationship between hardness and annealing temperature of Fe - 4.5%C alloy coating.

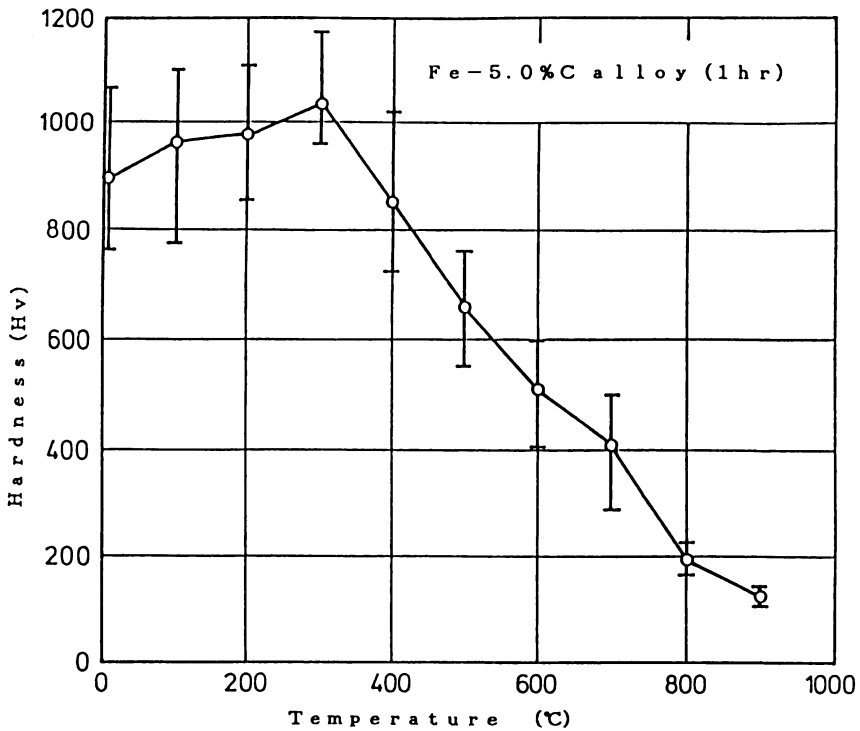


Fig. 3 Relationship between hardness and annealing temperature of Fe - 5.0%C alloy coating.

は消滅し、非常に微細なセメンタイトが生じる。この粒状セメンタイトは加熱温度の上昇とともに粗大化する。700℃以上において帯状の酸化物層の近辺に微細な黒鉛が析出しはじめる。また皮膜層と基材との界面に部分的に拡散層が観察される。この加熱保持による組織変化と硬さ変化とはよく対応していることがわかる。400℃附近から硬さが次第に低下するのは微細なセメンタイトが成長し、さらに高温ではセメンタイトの黒鉛化が生じるためと考えられる。800℃では黒鉛化を完了し、黒鉛とフェライトとなるため硬さが急激に低下して、一定値となる。



Photo 7 Structure of thermal-sprayed coating layer of Fe-4.5%C alloy after holding at 900°C for 3hr.

。黒鉛の析出に関してはPhoto 7に示すように、Fe-4.5%C合金の溶射皮膜を900℃で3hr加熱保持すると、黒鉛は皮膜層の粒内よりも粒界の酸化膜近傍に優先的に析出する傾向を示し、しかも数 μm の微細な黒鉛が無数に析出することがわかる。

これまで、鑄鉄のような高炭素鉄合金の溶射被覆はほとんど報告されておらず、高い硬度、じん性、耐食性を有する皮膜が得られるならば大いに期待できる。今後、これらの基本合金をもとに合金元素を加えることによってさらに皮膜層の改善ができれば実用材としての可能性もあると思われる。

4. 結言

鑄鉄のような高炭素Fe-C合金およびFe-C-Si合金の溶射線材を作製して軟鋼にガス溶射し、皮膜層の組織観察、硬さ試験およびX線回折を行なった。その結果をまとめると次のようである。

1) Fe-C合金およびFe-C-Si合金を溶射して得られた皮膜層は 10^4°C/sec 以上の極めて高い冷却速度で凝固した組織となる。

2) X線回折の結果、Fe-C合金およびFe-C-Si合金の溶射皮膜層は最密六方晶の ϵ 相と炭素を過飽和に固溶した γ 相から成っている。

3) 溶射皮膜層の硬さはFe-C合金およびFe-C-Si合金とも約900Hvである。これを各温度で1hr加熱すると、300℃までやや上昇し、400℃から低下し、800℃で約100Hvとなる。

おわりに、本研究は大阪産業大学産業研究所特別研究費によって一部援助されたものであることを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松本, 入沢: 日本鑄物協会関西支部急冷凝固鑄鉄研究会資料, (1983), 1.
- 2) 松本, 入沢, 岸武, 香川, 岡本: 日本鑄物協会第105回全国講演大会概要集, (1984), 115.
- 3) 松本, 入沢, 岸武, 香川, 岡本: 日本鑄物協会関西支部秋季講演大会概要集, (1984), 37.
- 4) 毛利, 角谷, 山口, 渡辺: 日本鑄物協会関西支部急冷凝固鑄鉄研究会資料, (1983), 1.
- 5) C. Ruhl and M. Cohen: Trans AIME, 245 (1969), 241.