OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	高炭素鉄合金を使用した耐摩耗用溶射皮膜の研究
Author(s)	入澤, 毅
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3161890
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

高炭素鉄合金を使用した耐摩耗用溶射皮膜の研究

１９９９年６月

入澤毅

目　次

緒論

1. 緒言 …… 1

2. 溶射技術の歴史と分類 …… 2

3. 溶射材料としての高炭素高クロム鉄合金の検討 …… 7

4. 本論文の内容 …… 8

第１章　Fe-C 合金および Fe-C-Si 合金を用いた溶射皮膜の特性

1.1.　緒言 …… 10

1.2.　実験方法 …… 10

1.3.　実験結果 …… 12

1.3.1. 溶射粒子の粒径分布および溶射皮膜の組成 …… 12

1.3.2. 溶射皮膜の構成相に及ぼす皮膜厚さの影響 …… 13

1.3.3. Fe-C-Si 合金溶射皮膜の構成相 …… 18

1.3.4. Fe-C-Si 合金溶射皮膜の組織 …… 19

1.3.5. 溶射皮膜の硬さ …… 21

1.4.　考察 …… 24

1.5.　まとめ …… 28

第２章　Fe-C 合金，Fe-C-Cr 合金，Fe-C-Cr-Mo 合金および Fe-C-Cr-V 合金を用いた溶射皮膜の特性

2.1.　緒言 …… 30

2.2.　実験方法 …… 30

2.3. 実験結果 …… 31
2.3.1. 溶射したままの皮膜の組織 …… 31
2.3.2. 溶射皮膜の焼戻しによる組織の変化 …… 33
2.3.3. 溶射皮膜の焼戻しによる硬さの変化 …… 39
2.4. 考察 …… 40
2.5. まとめ …… 42

第３章 プラズマ溶射したFe-C-Si合金溶射皮膜の組織と強度に及ぼす基材温度の影響
3.1. 緒言 …… 44
3.2. 実験方法 …… 44
3.3. 実験結果 …… 47
3.3.1. 溶射中の基材および皮膜温度 …… 47
3.3.2. 溶射皮膜の組織 …… 47
3.3.3. 溶射皮膜の硬さ …… 51
3.3.4. 溶射皮膜の引張強さ …… 51
3.3.5. 溶射皮膜の焼鈍組織 …… 53
3.4. 考察 …… 54
3.5. まとめ …… 58

第４章 プラズマ溶射したFe-C-Cr合金溶射皮膜の組織と強度に及ぼす基材温度の影響
4.1. 緒言 …… 59

4.2. 実験方法 …… 59
4.3. 実験結果 …… 62
4.3.1. 溶射中の皮膜温度 …… 62
4.3.2. 溶射皮膜の気孔率 …… 62
4.3.3. 溶射皮膜の構成相 …… 62
4.3.4. 溶射皮膜に及ぼす熱処理の影響 …… 65
4.3.5. 溶射皮膜の組織 …… 67
4.3.6. 溶射皮膜の硬さ …… 68
4.3.7. 溶射皮膜の引張強さ …… 69
4.4. 考察 …… 70
4.5. まとめ …… 72

第5章 高速フレーム溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の強度に及ぼすHIP処理の影響

5.1. 緒言 …… 74
5.2. 実験方法 …… 75
5.3. 実験結果 …… 77
5.3.1. 溶射中の組織と構成相 …… 77
5.3.2. 溶射皮膜の熱処理と組織 …… 77
5.3.3. 溶射皮膜の熱処理後の硬さ …… 82
5.3.4. 溶射皮膜の高温硬さ …… 82
5.3.5. 溶射皮膜の引張強さ …… 84
5.3.6. 溶射皮膜の摩耗特性 …… 85

5.4　考察 …… 87

5.5.　まとめ …… 93

総括 …… 95

参考文献 …… 99

謝辞 …… 104

研究業績 …… 105

緒　論

1．緒言

近年の産業技術の進歩は著しく，この進歩を支えている要因の一つに材料特性の向上と材料加工技術の発達がある．

構造材料が使用されると，使用環境条件に依存して，何らかの損傷を受ける．その損傷のほとんどは表面において生じる．例えば，各種ガス，薬品などによる腐食や熱機関部品の酸化腐食，エロージョンおよび機械部品における摩耗などがある．機械，装置類の寿命はそれらを構成する部品の材料表面が受ける損傷の程度に依存するために，複雑に組み合わされる使用環境因子に大きく左右される．したがって，材料表面が損傷を受けにくいように，その表面を改質することが機械等の性能を維持し，寿命を長びかす大きな要因となり，材料の表面改質技術への関心が高まっている．表面改質技術には表面焼入，浸炭・窒化，イオン注入，陽極酸化などの表面層の組織改質とメッキ，PVD，CVDおよび溶射などによる表面被覆がある．

溶射は耐環境性表面処理法として注目され，近年研究・開発が盛んに行われるようになってきた．溶射被覆には高融点のセラミックスから低融点のプラスチックまで種々の材料がそれらの特性を活かすように用いられている．鉄合金系の溶射材料には機械部品の耐摩耗性，耐食性及び補修などを目的とした肉盛溶射用として，炭素鋼，低合金鋼，合金鋼が使われてきたが，耐摩耗性，耐食性，耐熱性に優れた材料として知られている鋳鉄または合金鋳鉄を使用した例がみられない．

また，溶射は溶射面となる下地を適当に冷却すると，一種のスプラット急冷（splat cooling）となり，その冷却速度は10^5～10^8K/sにもなり，溶射皮膜は超急冷凝固組織となる．超急冷凝固は非平衡相を現出させる他に，組織を微細化する特徴があり，冷却速度が小さい通常の鋳物に比べて，機械的性質の向上が期待できる．ところが，溶射皮膜の機械的性質は溶射粒子の大きさ，粒子間の結合力が問題となる．粒子の冷却速度が大きいと，粒子間での拡散が進みにくく，その結果として粒子間の結合力が低下する

こととなり，溶射皮膜の機械的性質が低下することにもなるので，溶射皮膜の強度にとっては超急冷凝固は必ずしも好ましくないかもしれない．

以上のことを配慮して，本研究では，本来は鋳造材料として取り扱われている鋳鉄組成の高炭素鉄合金を硬質，高強度および耐摩耗性溶射皮膜を作るための溶射材料として活用することを試みた．特に，強度と硬さを高めるために炭化物生成元素のクロムを添加した鉄合金を新しい溶射材料として使用することの可能性と実用化について検討した．

なお，溶射被覆についての研究では皮膜の性質ならびに皮膜と下地との密着性が問題とされるが，本研究では特に前者を取り上げ，皮膜自身の性質改善を目的として，密着性については考慮しなかった．

2．溶射技術の歴史と分類

溶射は基材の性質の改善を目的として，耐摩耗性，耐熱性，耐食性および機能性などの性質を有する材料（例えばセラミックス，金属，合金，プラスチックなど）を酸素－燃料の燃焼炎および電気エネルギー（アーク，プラズマジェットなど）などを熱源として，各種の溶射材料を溶融あるいはそれに近い状態にし，粒子を基材表面上に衝突させ，皮膜を形成させる方法である．溶射法の分類を**図１**に示す．

溶射の歴史は古く，**表１**に示すように，溶射は1910年 にスイスのM.U. Schoopによって開発された．初期の溶射は現在とは異なり，予め溶融させた低融点金属を加熱した圧縮空気で吹き飛ばし，基材表面に吹き付けて皮膜を形成するものであった[(1),(2)]．このため，用途も主に装飾や耐食性の改善に用いられていた．その後，酸素-アセチレン炎などの燃焼炎を用いたフレーム溶射法が主であったが，高融点材料の溶射あるいは高品質皮膜を得るために溶射装置の様々な開発がなされ， 1950年頃に燃焼炎を用いたアルミナ，ジルコニアなどのセラミックスの棒材を用いたローカイドロッド溶射が行われるようになった[(3)]．1952年米国のUnion Carbide社がアセチレンガスの爆発エネルギーを利用した爆発溶射法を開発した[(4),(5)]．1955年

に同社はプラズマ溶射法を開発し，これによってセラミックスなどの高融点材料の溶射が可能となった．しかし，大気中で炭化物系の材料をプラズマ溶射すると炭化物がプラズマフレームの熱で分解し，大気中の酸素と反応し，溶射皮膜の組成が出発材料のそれと異なる[6]という問題が生じた．そこで，減圧したチャンバー内で溶射することにより，溶射材料の酸化を防止した減圧溶射が1975年に開発された．さらに溶射材料を過剰に加熱せず，非常に高速で基材に衝突させることにより酸化が少なく，緻密で基材との密着力の高い皮膜を形成させる高速フレーム溶射（HVOF）が1979年に

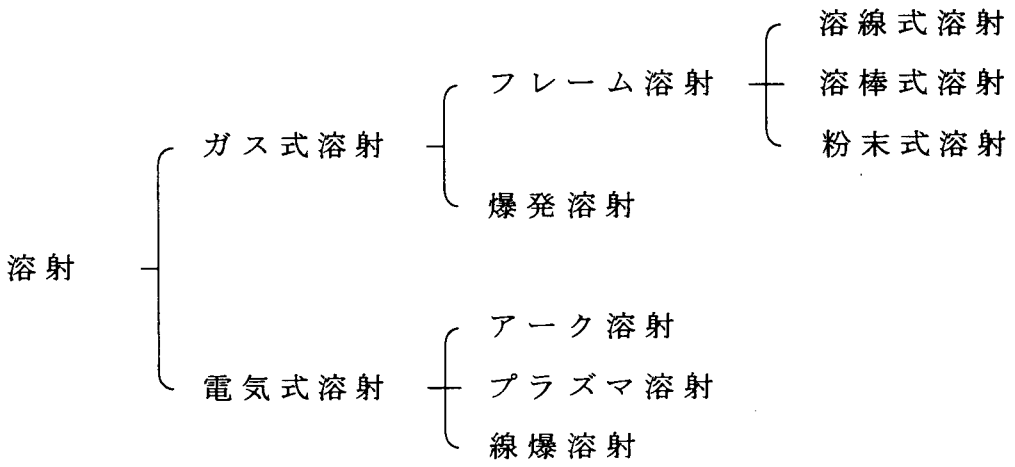

図1 溶射法の分類

開発された[7],[8],[9],[10]．1980年代に入るとロボットが溶射に用いられるようになり，安定した特性の溶射皮膜を形成できることから，自動車産業などでも溶射が使用されるようになってきた．また，溶射の熱源としてレーザーも用いられるようになり，より高品質な皮膜が得られるようになった．さらに1980年代後半になると溶射中に溶射粒子と雰囲気あるいは溶射粒子内部での反応を利用する溶射も行われるようになった．近年では，溶射の新しい用途開発およびより信頼性の高い皮膜形成を目的とした装置の開発・皮膜特性の研究などが以前にも増して活発に行われるようになった．

表 1　溶射技術の変移

西　暦	国　名	項　　目
1910年	スイス	チューリッヒ大学（M.U.Schoop 博士：金属溶射で特許）[2]
1913年	スイス	溶線式フレーム溶射法の開発　（図2参照） （防食，防錆が中心）
1919年	日　本	溶射技術の導入（銀座天賞堂 江沢謙二郎氏：日本に導入） （美術工芸用が中心）
1920年	米　国	アメリカ金属溶射協会設立
1922年	日　本	交流アーク溶線式溶射法の開発（研究用，美術工芸用が中心） （図3参照）
1940年	日　本	1940年代になり亜鉛，アルミニウムを中心とした防食・防錆が中心となる
1944年	スイス	粉末式フレーム溶射法の開発[11]
1945年	仏　国	ポリエチレン（プラスチック）溶射装置の開発[12]
1950年	米　国	自溶合金（Self-Fluxing Alloy）の開発
1952年	米　国	ローカイドロッド溶射材料の開発[3]
	米　国	ガス爆発溶射法（Dガンプロセス）の開発[4]，[5]
1955年	日　本	溶射に関する JIS の制定
1956年	米　国	プラズマ溶射装置の開発（セラミックス材料の発展）（図4参照）
1957年	東　独	第一回国際溶射会議開催
1965年	日　本	日本溶射協会の設立
1970年	日　本	発電分野への溶射の適用[13]
	日　本	線爆溶射法の開発[14]
	日　本	1970年代航空宇宙産業への適用開始
1975年	日　本	石油危機によりセラミックス材料の躍進
1979年	米　国	減圧プラズマ溶射法（LPPS）の開発
1980年	米　国	高速フレーム溶射法（HVOF）の開発[7]，[8]，[9]，[10]
	世　界	溶射にロボットが用いられるようになり急速に用途範囲が広がる
	日　本	1980年頃より自動車部品への適用[15]，[16]
1983年	米　国	インプラント材への溶射の適用[17]
1989年	米　国	レーザー溶射法の開発[18]
1990年	米　国	インダクションプラズマ溶射法の開発[19]
1991年	米　国	酸素を使用しない高速フレーム溶射法（HVAF）の開発[20]
	米　国	高速アーク溶射法の開発[21]

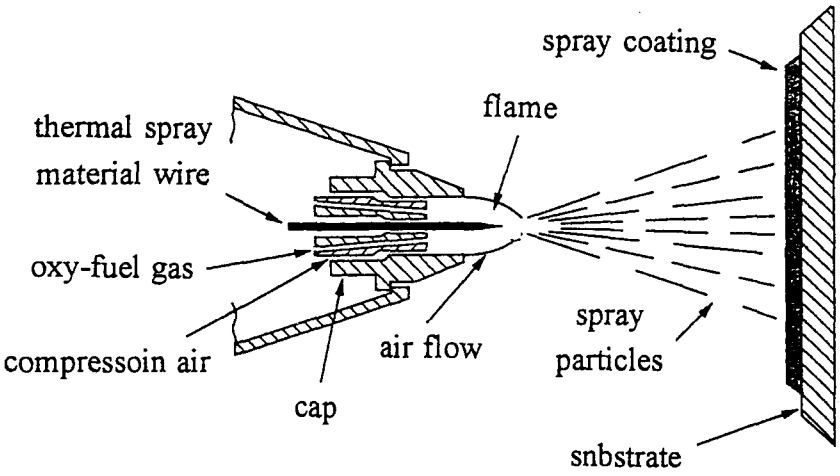

図２　溶線式フレーム溶射の概要

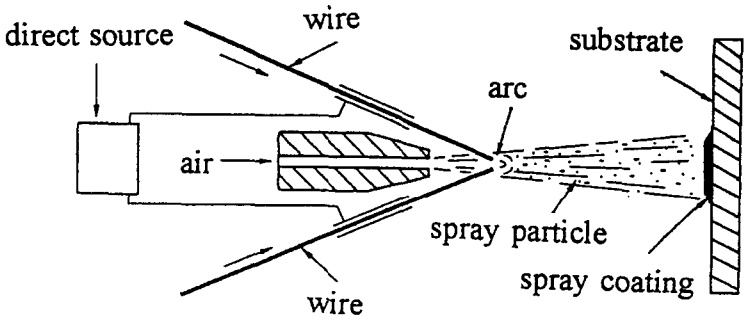

図３　アーク溶射の概要

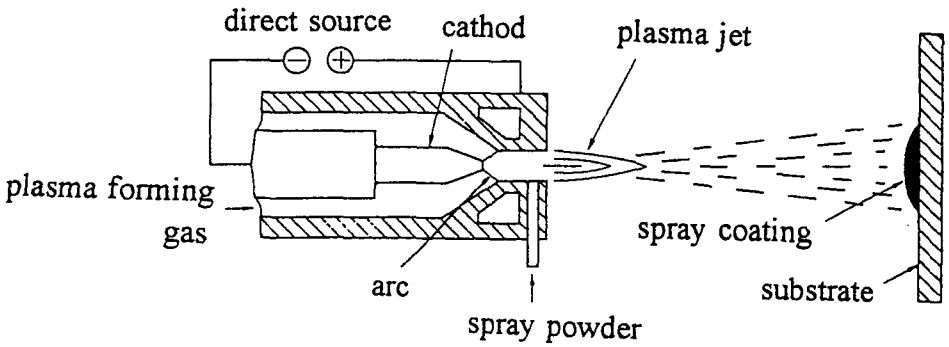

図４　プラズマ溶射の概要

溶射法の長所としては，

1）溶射材料

溶射材料は熱源の選択によりプラスチックなどの低融点の材料から，セラミックスなどの高融点の材料まで幅広く選択できる．また，それらを混合した溶射も可能であり，さらに異種材料の溶射層を重ねて形成した多層皮膜，あるいは皮膜の厚さ方向に順次組成を変化させた傾斜組成皮膜を容易に作製することができる．

2）基材

基材は溶射時の基材温度の上昇を抑制することによって，金属材料を始めセラミックスおよび有機材料，プラスチック，木材および紙など多種多様な材料への溶射が可能である．

3）溶射皮膜

溶射皮膜の形成は基材の大きさや形状にほとんど左右されず，複雑な形状の部品や，大型基材の限定された部分のみにも可能である．

4）溶射雰囲気

溶射雰囲気には主に大気が用いられ，施工上の制限が極めて少ない．また，減圧中や不活性ガス中での溶射が可能であり，雰囲気を制御することができる．

5）溶射装置

溶射装置は構成が簡単で比較的軽量であり，焼結，メッキ，ライニングおよび蒸着などと比較してより容易に施行が可能である．また，溶射は皮膜の成膜速度が大きく，比較的厚膜の形成が可能である．

6）溶射条件

溶射は皮膜が損耗しても，損耗した皮膜を機械加工，ウオータジェットあるいはショットブラストなどで除去し，新たに皮膜を形成することによって再利用が可能となり，リサイクルの面に於いても有益である．また，溶射は現場での施工が比較的容易である．

近年，産業廃棄物による環境破壊が大きな問題となっている．溶射被覆

法の場合，構造物の再利用が可能であり，省資源の面からも有効である．さらに，溶射法による再利用は比較的安価であることからコスト低減においても有望な方法と考えられる．

３．溶射材料としての高炭素高クロム鉄合金の検討

従来，鉄系合金の溶射材料には低炭素鋼，Cr鋼，Ni-Cr鋼およびNi-Cr-Mo鋼などの合金鋼が主に使用されている[22),(23),(24),(25)]が，すでに述べたように，鋳鉄のような高炭素鉄合金を溶射した例は見られない．ケイ素含有量の高い鋳鉄は良好な耐食性および耐酸化性を有し，また，クロムモリブデン，バナジウムなどの炭化物生成元素を加えたものは，硬質の炭化物を生成することから耐摩耗材料として用いられている[(26),(27)]．したがって高炭素高クロム鉄合金の溶射皮膜は硬くて，強度が大きいことが予想され，被覆材としての耐摩耗性が期待できる．さらに，この溶射材料は高炭素量であるために比較的低融点であり，高出力の溶射装置によらなくても良好な皮膜が得られる可能性がある．

溶射は，溶射面となる基材を水冷などの方法で冷却すると，一種のスプラット急冷となるために[(28),(29)]，超急冷凝固粒子が積層したものにすることができる．溶射材料として使うためには，高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜を超急冷凝固で作られるその合金の組織と性質を十分に調査，研究しておくことが必要である．この合金の急冷凝固組織は，スプラット急冷したFe-C-Si合金の凝固組織に似ていると考えられるが，クロム含有の有無のために，焼戻し挙動には大きな差異が現れるであろう．Fe-C-Si合金のスプラット急冷組織は炭素を過飽和に固溶した残留オーステナイトおよび硬質の非平衡のε相（hcp）[(30)]からなることがすでに報告されている．このような組織を持つ材料が摩耗を受けるような使われ方をすると，残留オーステナイトは塑性変形によってマルテンサイト変態して硬化し，摩耗抵抗を高めることから，表面硬化材料としての有望であることが期待できる．

4．本論文の内容

本研究の目的は，はじめに高炭素鉄合金の棒状溶射材料を使って，フレーム溶射によって形成されたその合金の超急冷凝固皮膜の組織と構成相および硬さ並びにそれらの焼戻し挙動について基礎的研究を行い，上記合金を溶射材料として使用するためのデータを作成することであり，つぎに，その合金の実用化のために，アトマイズ法で作製した高炭素高クロム鉄合金粉末を使って，炭素鋼(SS400)上にプラズマ溶射および高速フレーム溶射を行い，得られた皮膜の構成相と強度について調査，研究し，実用化の指針を得ることである．

本論文は５章からなり，第１章および第２章では，鋳鉄の基本合金であるFe-C合金およびFe-C-Si合金の棒材を溶射材料としてフレーム溶射を行い，得られた急冷凝固皮膜の構成相を明らかにし，ついで，これらの皮膜を種々の温度で焼戻したときに起こる構成相と硬さの変化について検討した．さらにFe-C合金に炭化物生成元素のクロムを単独におよびモリブデンとバナジウムをクロムと複合添加した合金を溶射材料として皮膜を作製し，溶射のままおよび焼戻処理した皮膜の構成相と硬さについて調べることによって，高炭素高クロム鉄合金が耐摩耗用溶射材料としての有効性について検討を加えた．

溶湯吸引法で作製した棒状溶射材料では連続溶射が困難であり，工業化の点では連続溶射が可能な粉末状の溶射材料を使うことが望ましいといえる．

第３章と第４章および第５章では，以上のような理由から，粉末溶射材料による実用化のための指針を得る研究としてFe-C-Si合金，Fe-C-Cr合金等のアトマイズ法で作製した粉末を使ってプラズマ溶射および高速フレーム溶射で皮膜の構成相と強度に影響する因子について調べた．

一般に溶射皮膜は，溶射粒子が飛行して溶射面で衝突し，溶射基材が水冷などで冷却されていると扁平粒子となって，超急冷凝固して形成する．超急冷凝固皮膜では，扁平粒子の境界で原子が互いに拡散する時間はなく，

粒子間の間隙あるいは気孔が存在し，粒子同士の結合が弱いと考えられる．溶射粒子間の結合を向上させ，皮膜の強度を改善するには，扁平粒子の冷却速度をより小さくなるようにした基材を準備し，この基材上に減圧プラズマ溶射を行い，溶射中の皮膜温度を上昇させることで溶射粒子間の原子の拡散を促進させ，皮膜を緻密化することを試みた．つぎに，高速フレーム溶射法を用いて皮膜を形成させた後，皮膜にHIP処理あるいは真空中熱処理を後熱処理として施し，皮膜の強度に及ぼす後処理の影響についても検討を加えた．

第１章　Fe-C合金およびFe-C-Si合金を用いた皮膜の特性

1.1.　緒言

本章では鋳鉄の基本合金であるFe-C合金とFe-C-Si合金を溶射材料とした溶射皮膜の特徴と特性を明らかにしようとした．そこで，新たに考案した棒材の作製方法を用いて上記合金の溶射用棒材を作製し，フレーム溶射装置を使って溶射皮膜を炭素鋼基材上に形成させた．この際，溶射皮膜は急冷凝固[31),32),33)]のために，通常の鋳鉄鋳物の組織とは異なるので，形成される組織を明らかにするために，X線回折によって皮膜の構成相を調べ，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡でミクロ組織を観察し，マイクロビッカース硬度計で硬さを測定した．ついで，この溶射皮膜を焼戻したさいに起こる相変化および硬さの変化について同じ手法で調べ，白鋳鉄を溶射材料とする急冷凝固溶射皮膜についての特性を明らかにした．

1.2.　実験方法

電気抵抗炉内で電解鉄，電極黒鉛およびケイ素からFe-C合金および Fe-C-Si合金を溶解し，**図１－１**に示すように，その溶湯を真空ポンプを用いて内径３mmの石英管中に吸引して凝固させ，棒状鋳鉄を作製した．作製した棒材の組成を**表１－１**に，組織を**図１－２**に示す．合金Aおよび合金Cでは亜共晶，合金Bでは過共晶のそれぞれ準安定系凝固組織である．基材には吹き付け圧力0.49MPaでグリットブラスト処理した厚さ３mm，50×50mmの炭素鋼(SS400)を用いた．溶射は溶線式燃焼ガス溶射装置を用い，溶射距離および棒材の送り速度をそれぞれ200mmおよび20mm/sとした．

溶射皮膜の厚さは合金Aおよび合金Cでは約0.1mm（薄膜）と約0.4mm（厚膜）とし，その他の合金では約0.4mmとした．各々の溶射皮膜は石英管中に1.0×10^{-3}Paで真空封入し，473～1073Kの温度範囲で3.6ks焼戻した後，炉から取出し封入したままで空冷した．溶射したままの皮膜および溶射後に

焼戻しを行った皮膜について光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察，X線回折および硬さ試験を行った．

溶射皮膜の組織は5％ナイタール液で腐食し観察した．

溶射皮膜断面の硬さはマイクロビッカース硬度計を用いて室温で荷重0.49Nで測定した．

X線回折はグラファイトカウンターモノクロメータを備えた回折装置を用いて鉄陰極（FeKα）を用いて行った．

合金D，E，HおよびI は溶射中の飛行液滴の粒径分布を知るために水中への溶射も行い，粉末粒子を捕集した．100meshのふるいを通過した粉末については島津レーザー粒径分析装置SALD-100を用いて粒径分布を測定した．

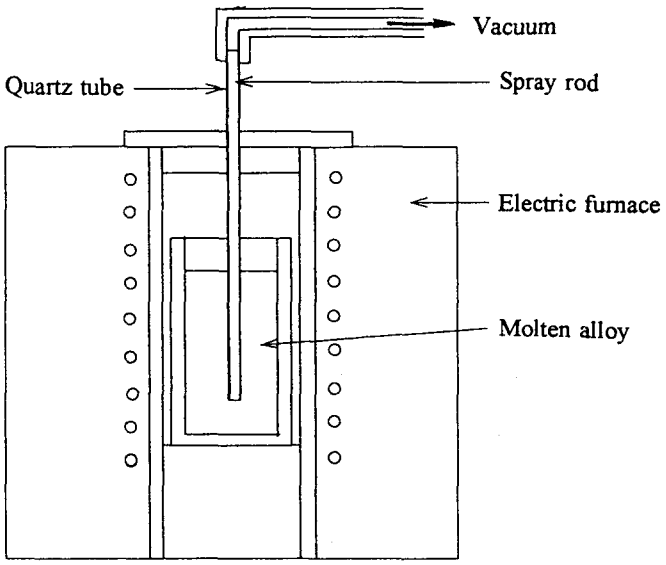

図1－1　溶湯吸引装置

表1－1溶射棒材と溶射皮膜の化学組成(mass%)

alloys	spray rods		sprayed coatings		carbon saturation rate
	C	Si	C	Si	
A	3.81	-	3.76	-	0.88
B	4.40	-	4.36	-	1.03
C	3.70	1.45	3.53	1.43	0.93
D	2.07	2.17	1.80	2.04	0.50
E	2.12	4.02	1.80	3.95	0.60
F	3.00	2.05	2.56	2.01	0.71
G	2.84	3.91	2.63	3.97	0.88
H	4.32	1.96	3.51	1.97	0.97
I	4.07	3.45	3.43	3.35	1.08
J	4.25	1.96	3.96	2.04	1.10
K	4.04	2.94	3.78	2.82	1.13

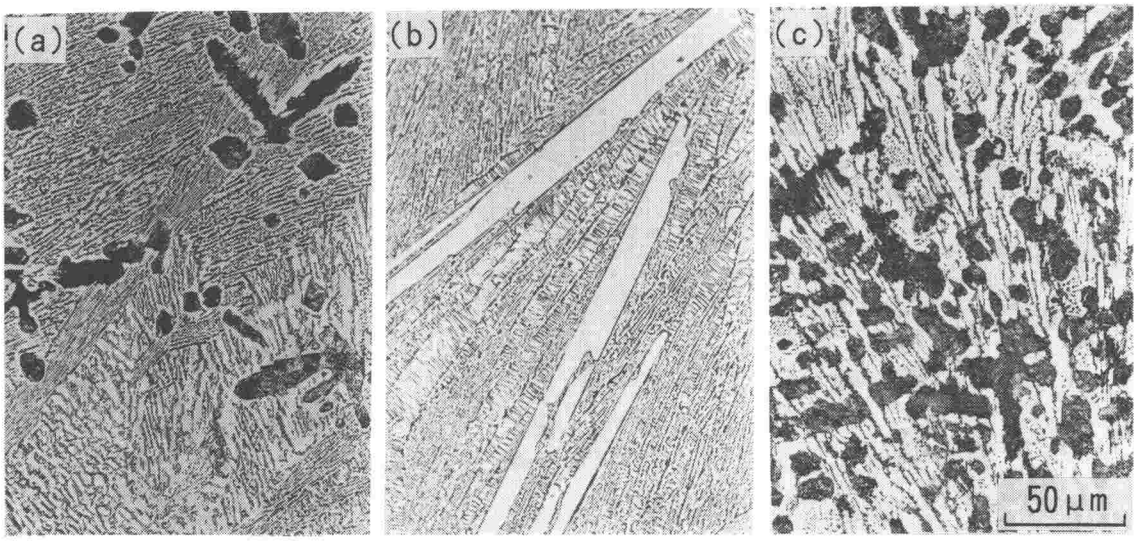

図１－２　溶射用棒材の光学顕微鏡組織

a)合金A，b)合金B，c)合金C

1.3.　実験結果

1.3.1.　溶射粒子の粒径分布および溶射皮膜の組成

溶射粒子の粒径分布を**図１－３**に示す．粒径の分布幅は広く，合金D，EおよびIでは100～120μm，合金Hでは30～40μmに粒径のピークが見られる．

溶射された粒子は飛行中の周囲の雰囲気と反応するので，溶射皮膜の組成は出発材料の組成と異なることが知られている．溶射皮膜内の酸化物をアーク溶解によって除去し，得られたボタンの炭素量およびケイ素量を分析した．その結果を**表１－１**に示す．表には各合金皮膜の炭素飽和度も合わせて示した．溶射皮膜の炭素の減少に比較してケイ素の減少は少ない．いくつかの合金では棒材よりも溶射皮膜のケイ素濃度が高くなるが，これはおそらく炭素および鉄の酸化によるものと考えられる．

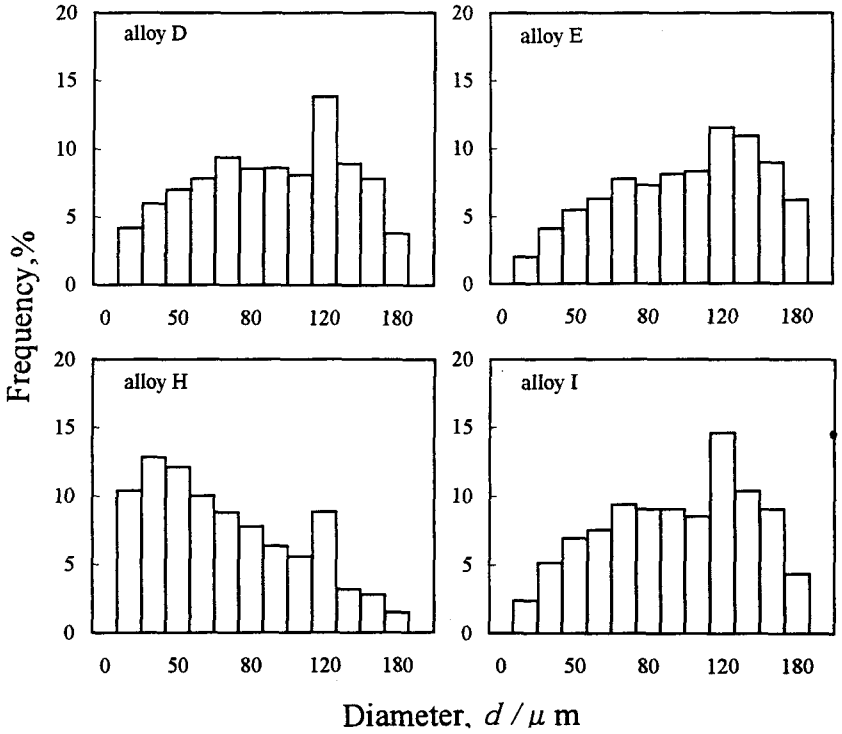

図1-3　溶射粒子の粒径分布

1.3.2.　溶射皮膜の構成相に及ぼす皮膜厚さの影響

図１－４に亜共晶Fe-C合金Aを約0.1mm厚さに溶射して得られた皮膜のX線回折図形を示す．合金Aの皮膜はオーステナイトと非平衡相である六方晶ε相[30),34)]からなることがわかる．回折ピークがブロードであるのは，晶出相の結晶粒が非常に微細であることと皮膜内に熱応力による残留歪みが存在することによると考えられる．この皮膜の垂直断面の光学顕微鏡組織を**図１－５**に示す．オーステナイトとε相の区別はできないが，一般に，凝固の際に六方晶の結晶は，熱流の方向に板状に成長することが知られている[35)]．このことから湾曲した組織の領域がε相であろうと考えられる．

図１－６に上述の合金Aを約0.4mmの厚さに溶射した皮膜の溶射したままおよび焼戻した皮膜のX線回折図形を示す．X線回折図形には54°から59°の範囲にわたる幅広い回折ピークが生じており，生成相を同定することが難しい．673Kの焼戻しによって，すでにセメンタイトの幅広いピークが生

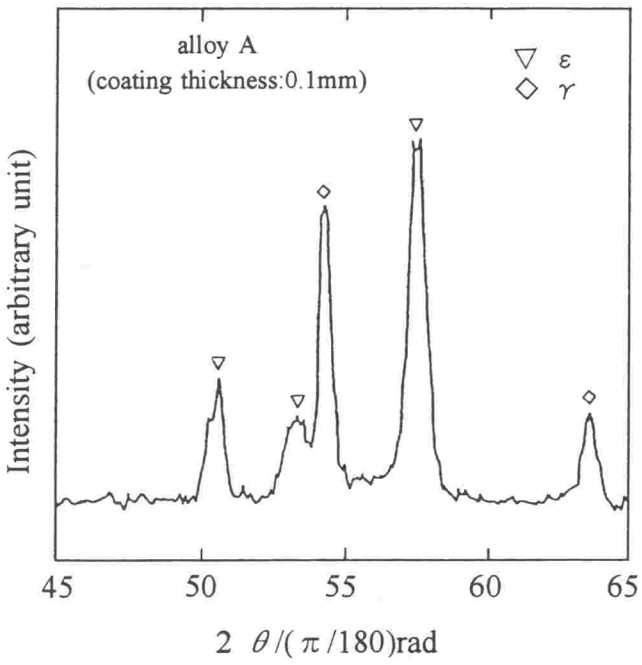

図１－４　溶射したままの合金A皮膜（薄膜）の
X線回折図形

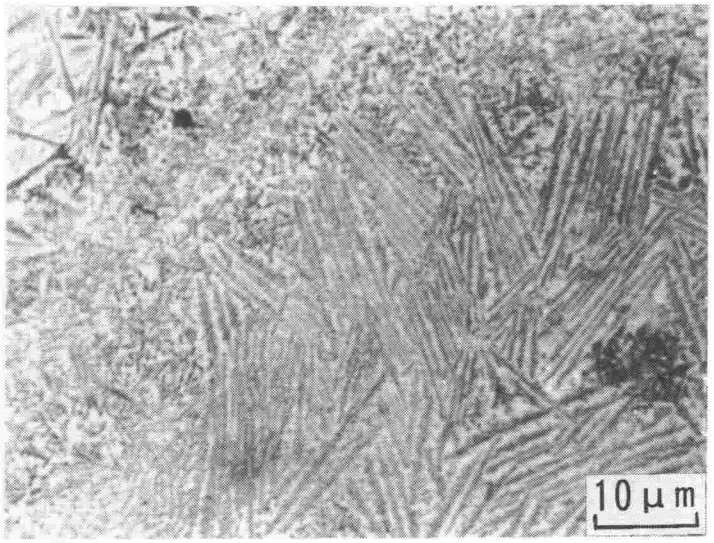

図１－５　溶射したままの合金A皮膜（薄膜）の
垂直断面の光学顕微鏡組織

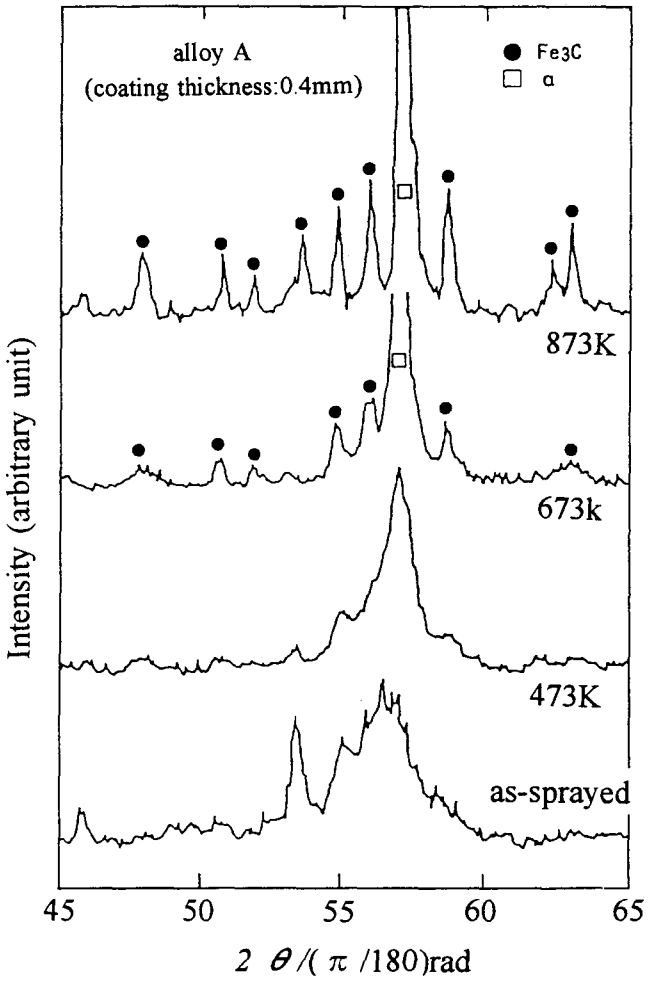

図１－６　合金A（厚膜）の焼戻しによるX線回折図形

じている．873Kの焼戻しではフェライトとセメンタイトのピークが鋭くなることから，セメンタイトが成長したことがわかる．この焼戻し温度における光学顕微鏡組織を**図１－７**に示す．図中の黒色の部分がセメンタイトで，白色の部分がフェライトである．873Kではセメンタイトは大きなものでは１μm前後まで粗大化することがわかる．なお，過共晶Fe-C合金Bの焼戻しによる組織の変化は合金Aと同じである．

図１－８は亜共晶Fe-C-Si合金Cを約0.1mm厚さに溶射したままの皮膜および焼戻した皮膜のX線回折図形である．オーステナイトの回折ピークは回折角54.7°となっており，これはケイ素の固溶によってオーステナイトの格子定数が減少したためである．

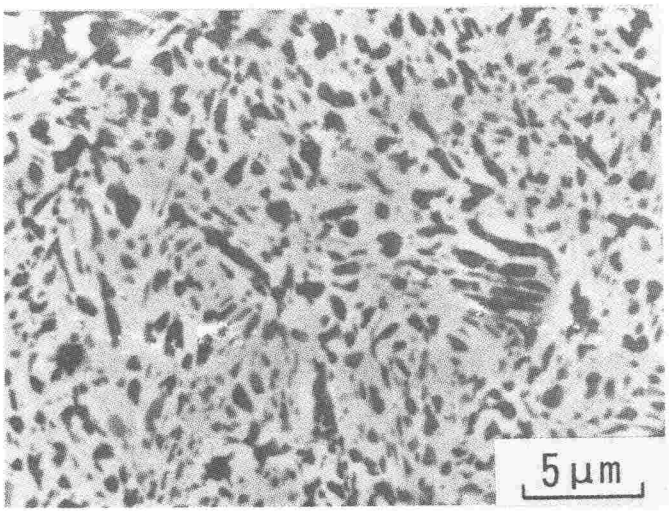

図１－７　合金Ａ（薄膜）を873Kで焼戻した皮膜の光学顕微鏡組織

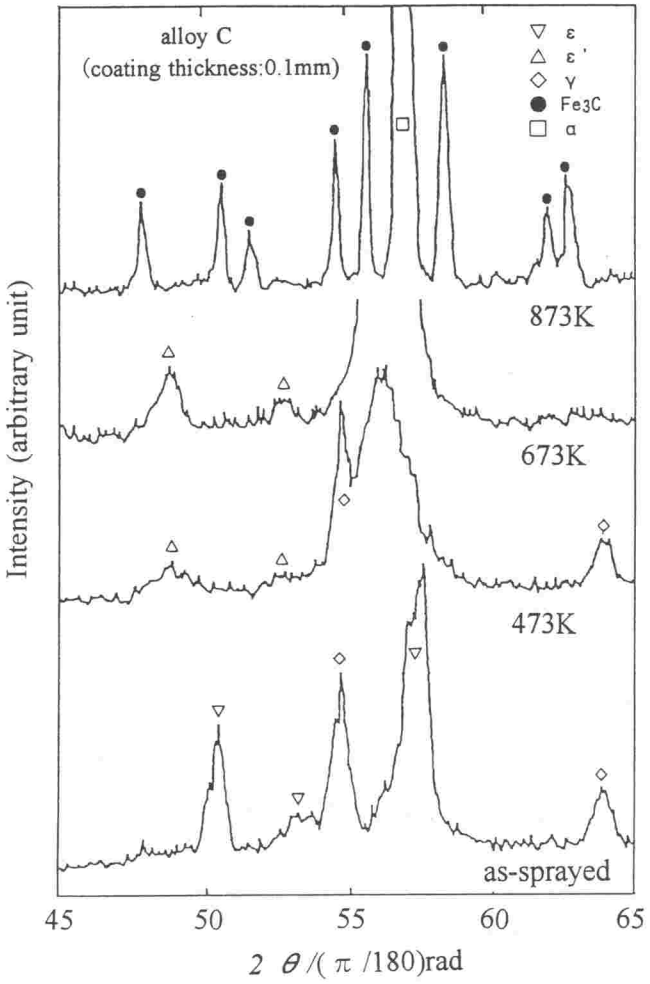

図１－８　合金Ｃ（薄膜）の焼戻しによるＸ線回折図形

473Kの焼戻しでオーステナイトのピークは変化しないが，ε相が消失しており，49°，53°および56.5°を中心に幅広い回折ピークが生じる．これらのピークは，スプラット急冷凝固薄膜のε相がε'相に分解する温度は413～478Kの間にあるというSare[36]の結果からε相が分解して生じたε'相によるものと考えられる．

673Kの焼戻しで，オーステナイトが消失し，ε'相の回折ピークがより明瞭となり，ε'相の成長が起こったものと考えられる．873Kの焼戻しでは，セメンタイトの鋭いピークが現れる．

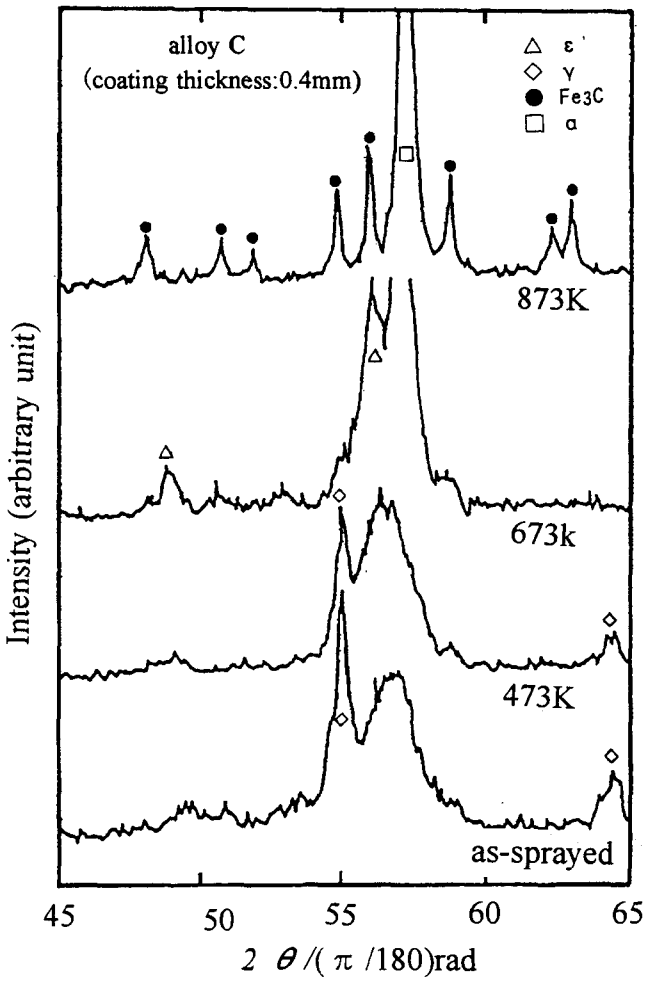

図１－９ 合金C（厚膜）の焼戻しによるX線回折図形

図１－９は前述の合金Cを0.4mm厚さに溶射した皮膜の，溶射したままおよび焼戻した皮膜のX線回折図形である．溶射したままではオーステナイトの回折ピークと54°から59°の範囲に幅広い回折ピークが生じており，0.1mm厚さの合金C皮膜を473Kで焼戻して得られた回折図形に類似している．473Kの焼戻しでは回折図形に変化が見られないが，673Kの焼戻しではオーステナイトのピークが消失し，ε'相のピークが明瞭になるとともにフェライトのピークが現れる．873Kの焼戻しではフェライトとセメンタイトのピークが鋭くなることから，セメンタイトが成長したことがわかる．

1.3.3. Fe-C-Si合金溶射皮膜の構成相

約0.4mm厚さに溶射したFe-C-Si合金の低ケイ素合金Cを除く溶射したままの皮膜および種々の温度で焼戻した皮膜の構成相を**表１－２**に示す．表中の中央より左側にある合金E，G，IおよびKは高ケイ素（2.8mass%以上）合金で，右側にある合金D，F，HおよびJは低ケイ素（2.0mass%以下）合金である．また，**表１－１**に示すように，合金D，E，FおよびGは亜共晶で，後のものほど共晶組成に近い，合金I，JおよびKは過共晶で，合金Hは共晶である．溶射したままの皮膜の主な構成相は，亜共晶合金ではオーステナイト，共晶および過共晶合金ではε相あるいはそれが分解したε'相である．ε'相が存在することは皮膜が厚膜のために溶射中に皮膜温度が上昇して，ε相が分解したことによるのであろう．473Kの焼戻しではε相がε'相に変化して消失し，673Kの焼戻しでは合金G，JおよびKの他はオーステナイトが認められない．さらに温度が高い873Kでの焼戻しでは安定相のフェライトおよびセメンタイトとなる．1073Kで焼戻すと，高ケイ素合金E，G，IおよびKではフェライトと黒鉛となり，セメンタイトのピークは認められず，低ケイ素合金では低いが認められた．

オーステナイトの格子定数を溶射したままおよび473Kで焼戻した合金D，E，FおよびG，ならびに673Kで焼戻した合金Gの皮膜で測定した．格子定数は組成および焼戻し温度にほとんど依存せず，その範囲は　a＝0.3629～0.3638nmであった．

表１－２ 種々の温度で焼戻したFe-C-Si合金皮膜の構成相

tempering temperature	alloys							
	E	G	I	K	D	F	H	J
1073K	α,G	α,G	α,G	α,G	α,θ	α,θ	α,θ	α,θ
873K	α,θ	α,θ	α,θ	α,θ	α,θ	α,θ	α,θ	α,θ
673K	α,ε',θ	α,ε',γ,θ	α,ε',θ	α,ε',θ,γ	α,θ	α,ε',θ	α,θ,ε'	α,ε',θ,γ
473K	γ,α,ε'	γ,ε',α,θ	ε',γ,α,θ	ε',α,γ,θ	γ,α,ε'	γ,ε',α,θ	ε',γ,α,θ	ε',α,γ,θ
as-sprayed	γ,α,ε	γ,ε,α,θ	ε,γ,θ	ε(),γ,θ,α	γ,α,ε	γ,ε,α,θ	ε(),γ,θ	ε(),γ,θ

ε : ε phase, α :ferrite, γ : austenite, θ : cementite, ε ' : decomposition pruduct of ε phase,
G : graphite, ε (') : means that ε phase has ε decomposition at least partially to ε '

1.3.4. Fe-C-Si合金溶射皮膜の組織

図１－10は亜共晶合金Eの溶射したままの皮膜の垂直断面の光学顕微鏡組織を示す．溶射皮膜は初晶オーステナイトの柱状晶からなる扁平粒子が積層したものである．

溶射したままの過共晶合金K皮膜では上記とは異なって，主に非平衡ε相とε相が分解して生成したε'相が観察される．**図１－11**に溶射したままのこの皮膜の走査型電子顕微鏡組織を示す．(a)は溶射したままの状態での走査型電子顕微鏡組織として最も多く観察された組織で，柱状晶の不鮮明な像が見える．(b)にはこの皮膜での特徴のある組織として，湾曲した結晶のコロニーが見られる．これは山内ら[37]が観察したものに似ている．この結晶はその成長方向が扁平粒子にほぼ垂直で，(c)に示すように皮膜の平行断面にも見られる．(c)は湾曲した結晶が樹枝状結晶に，そしてさらに細かい結晶に変化することを示している．前者の組織変化は皮膜の垂直な断面でも認められる．樹枝状結晶が湾曲した結晶のコロニーの間に見られる．湾曲した結晶は(b)および(c)の皮膜の垂直断面および平行断面での観察から板状と考えられる．溶射皮膜の扁平粒子の自由表面は非常に滑らかで何の模様も見られないが，時には(d)に示すように束になったラス状の結晶が観察される．Sare[36]はガン・スプラット急冷によって作製した Fe-4.2%C-

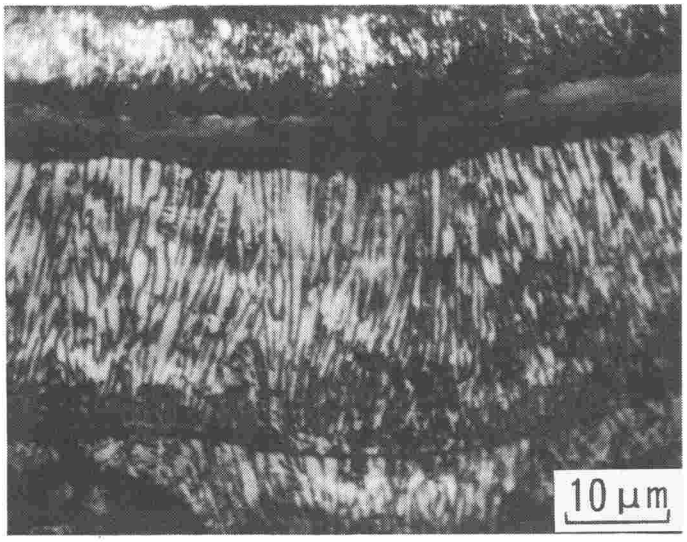

図１-10 溶射したままの合金E皮膜の垂直断面の光学顕微鏡組織

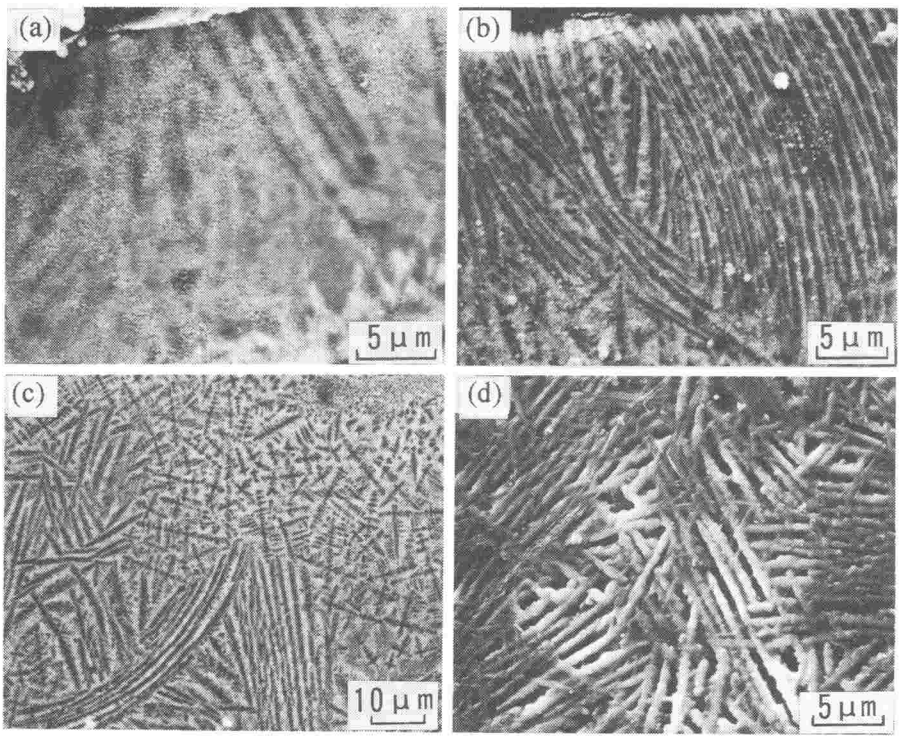

図１-11 溶射したままの合金K皮膜の走査型電子顕微鏡組織
(a), (b)溶射皮膜の垂直断面, (c)溶射皮膜の平行断面
(d)溶射皮膜の自由表面

1.9%Si合金のリボンの自由表面上に同様な組織を見いだしている．このラス状の結晶が板状かまたは棒状のどちらなのか，また先に述べた湾曲した結晶と同じものなのかどうかは今のところ判らない．

合金K皮膜内にこのように異なった組織が共存するのは，皮膜が凝固する際に皮膜内で部分的に凝固条件が異なることによるためであろう．

873Kで焼戻した共晶度が低い亜共晶合金D，EおよびFの皮膜に樹枝状晶が見られず，微細なセメンタイトが析出し，均一に分散している．1073Kで焼戻した高ケイ素合金E，G，IおよびKの皮膜では，皮膜を構成する扁平粒子間の境界に沿って黒鉛が析出し，低ケイ素合金D，F，HおよびJの場合扁平粒子の内部でパーライト変態を起こす．

1.3.5. 溶射皮膜の硬さ

図1-12はFe-C合金AおよびBの溶射したままおよび焼戻した皮膜の硬さを示す．図中に低ケイ素Fe-C-Si合金Cの皮膜厚さが0.1mmおよび 0.4mmの結果も併せて示す．合金AおよびBを溶射したままでは，ビッカース硬さで800Hv以上の値を示し，非常に硬いことがわかる．合金Cを溶射したままの0.1mm厚さの場合には約700Hvと低いが，0.4mm厚さの場合には約800Hvとなり，皮膜が厚い方が硬さは約100Hv高い．

合金A，BおよびCのいずれの皮膜も373Kから673Kの焼戻し温度範囲で最大の硬さを示す．773K以上の焼戻しでは，すべての皮膜の硬さが大きく低下し，1173Kでは約100Hvとなる．

0.4mm厚さに溶射したFe-C-Si合金皮膜の硬さと焼戻し温度との関係を**図1-13**に示す．溶射したままでの皮膜の硬さは炭素含有量が高いほど大きく，高ケイ素合金は低ケイ素合金よりも小さい傾向がある．

溶射した状態で主としてオーステナイトからなる共晶度が低い亜共晶合金皮膜は673Kで焼戻すと硬さが最大となる．一方，溶射した状態で主な構成相がε相あるいはε'相となる高ケイ素過共晶合金IおよびKでは硬さが473Kでわずかに高くなるが，873Kまでの焼戻し温度にほとんど依存しない．ところが1073Kで焼戻すと高ケイ素合金E，G，IおよびKの硬さは著しく減

少し，低ケイ素合金よりも軟らかくなる．また，ケイ素含有量が多くなると硬さが低下し始める焼戻し温度がより高温側に移行するようである．

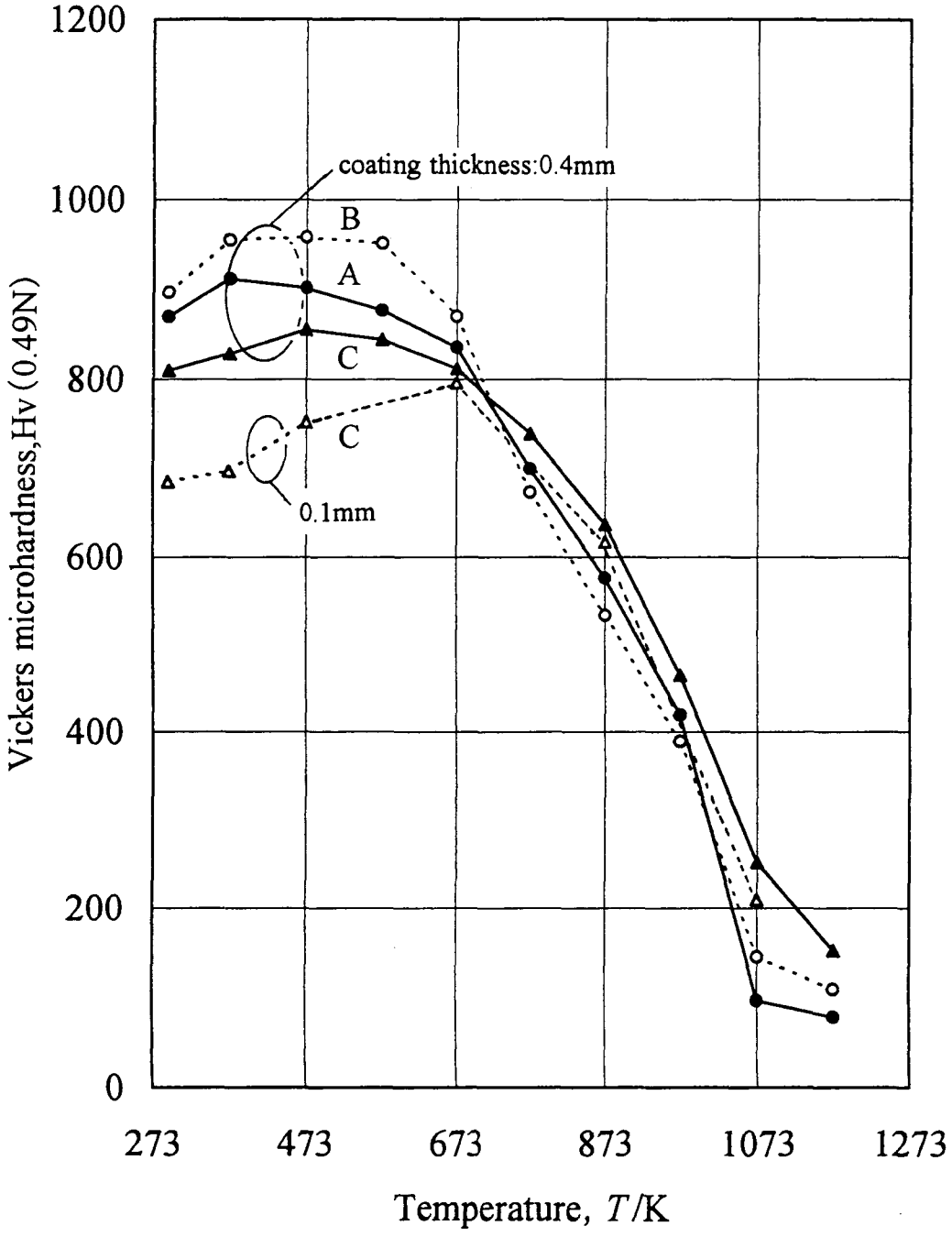

図１-12 溶射したままおよび種々の温度で3.6ks焼戻した合金A，BおよびCの薄膜および厚膜のマイクロビッカース硬さ

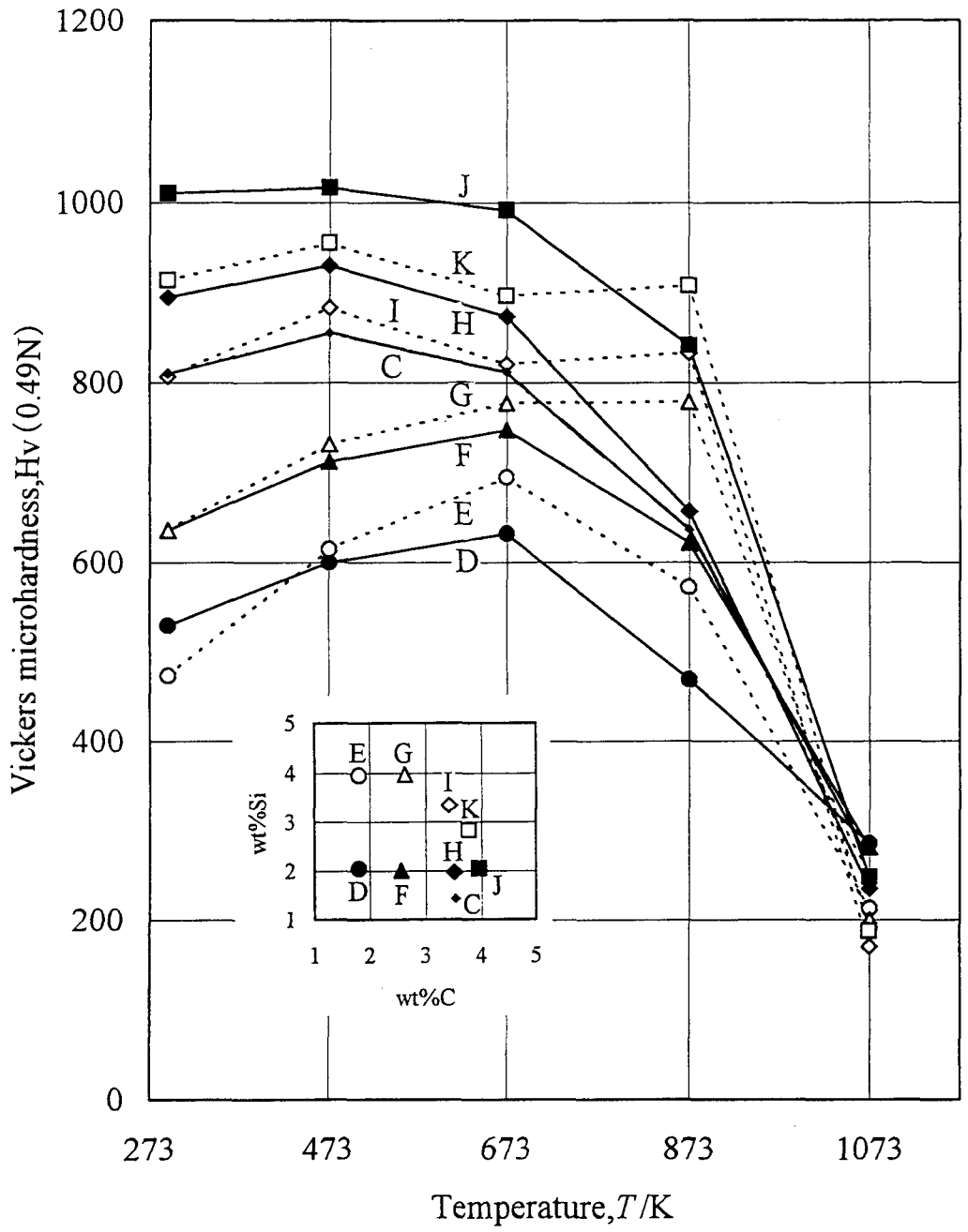

図１-13 溶射したままおよび種々の温度で3.6ks焼戻したFe-C-Si合金皮膜（厚膜）のマイクロビッカース硬さ

1.4. 考察

RuhlとCohen[30]は Fe-2.72～4.39mass%C合金およびFe-3.83～4.99mass%C-0.30～3.27mass%Si合金をスプラット急冷して得た約10μm厚さの薄膜の構成相を調べ，亜共晶では主としてオーステナイト，共晶付近ではオーステナイト，ε相およびセメンタイト，また過共晶では主にε相が生成すると報告している．すでに述べたように共晶に近い亜共晶Fe-C合金の溶射皮膜には，レデブライト組織ではなく，オーステナイトとε相が生成することから，溶射による冷却速度はスプラット急冷法に近いことが分かる．これまでオーステナイトの格子定数$a_\circ$とその炭素濃度Cとの関係は多くの研究者によって調べられてきた[38],[39],[40],[41]．Ruhlらによると急冷凝固したオーステナイトの場合，両者の間には次式が成立する．

$$a_\circ = 0.3572 + 0.0033 \ \text{mass\%C} \quad \text{nm} \tag{1-1}$$

この関係式を用いて，亜共晶Fe-C合金Aの0.1mm厚さの皮膜のオーステナイトの炭素濃度Cを求めると，2.56mass%となり，溶射により生成したオーステナイトは炭素をかなり過飽和に固溶していることが判る．一方，ε相の格子定数は$a = 0.262$nm（$c/a = 1.64$）と求まる．

ε相の格子定数aと固溶炭素濃度xとの関係について，RuhlとCohen[30]は

$$a = 0.2502 + 0.00066x, \quad c/a = 1.643 \tag{1-2}$$

の関係式を示した．ここでxは鉄に対する炭素の原子パーセントの比である．この値は回折ピークがブロードなため，精度が高い値とはいえないが，この値を使うとε相は約3.6mass%の炭素を固溶していることになり，オーステナイトの固溶量より1.4倍程度高い炭素を固溶していることになる．

溶射皮膜のオーステナイト中のケイ素濃度についてはよく知られていない．格子定数に及ぼすケイ素の影響を無視すると，亜共晶Fe-C-Si合金D，E，

FおよびGの皮膜について測定したオーステナイトの格子定数から求まる炭素濃度は1.7～2.0mass%であり，Fe-C合金のオーステナイトへの炭素の平衡溶解度の最大値に近い．Ruhlらの格子定数が正しく，オーステナイト中のケイ素量が皮膜のケイ素量に等しいと仮定すると，オーステナイト中の炭素量は1.9～2.2mass%であり，オーステナイトは炭素を過飽和に固溶していることとなる．しかし，この固溶炭素量はFe-C合金Aの薄膜での前述の値，2.56mass%よりかなり低い．

急冷凝固による冷却速度がデンドライトアーム・スペーシングに関係することが知られている[42]．合金E皮膜の初晶オーステナイトの二次デンドライトアーム・スペーシングは0.5から1.3μmの範囲にある．Fe-C-Si合金の初晶オーステナイトの二次デンドライトアーム・スペーシング$d2$（μm）は合金中の炭素量Cと凝固中の冷却速度V（K/s）の関数として次式のように求められている[43]．

$$d2 = 113 \cdot V^{-0.27} \{ (1/\text{mass\%C}) - (1/4.3) \}^{0.35} \qquad (1\text{-}3)$$

この式は5K/sよりも小さい冷却速度で成立するので，合金E皮膜の二次デンドライトアーム・スペーシングに(1-3)式を適用すると，式を外挿して得られた冷却速度は3×10^{6}～1×10^{8}K/sとなる．このようにして求められた冷却速度は,真の値より大きく見積もられているかも知れない.三宅ら[44]は急冷凝固法の1つの単ロール法でFe-3.00mass%C-3.99mass%Si合金のリボンを作製したが，リボンの組織はレデブライトで，その際の冷却速度は二次デンドライトアーム・スペーシングを基に計算すると，3.8×10^{4}～1×10^{6}K/sとなった．三宅らの結果と本研究での結果を比較すると，溶線式燃焼ガス溶射によって得られる冷却速度は単ロール法によるそれよりも大きいと結論づけられる．これは溶射法では金属液滴の大きな飛行速度により，溶射面に衝突して凝固する金属と溶射面となる基材あるいは皮膜との間での熱移動が大きいために，大きい冷却速度が得られると考えられる．

溶射皮膜と基材の温度は溶射中に飛来する高温の溶射粒子が持つ顕熱と

潜熱およびフレームから伝わってくる熱により上昇する[45)-53)]．基材表面と基材内部の温度を直径0.1mmの２対のクロメル－アルメル熱電対を用いて測定した．一対の熱電対は基材の表面の高温側に接触するようにセットし，もう一対は基材表面と平行に基材内の穴にセットした．基材表面の温度は移動する溶射ガンが熱電対の位置を横切るときに周期的に急上昇と急低下を繰り返し，基材内部の温度は溶射中徐々に上昇した．溶射皮膜を厚くするほど，基材の温度が上昇する．これら２カ所の上昇温度は溶射ガンの移動によって異なるが，基材表面上と基材内部の最高温度はそれぞれ553Kと443Kと同程度である．Fe-C-Si合金のε相の分解温度は合金の組成に依存し，413～478Kの範囲であると報告されていて[30), 36), 37), 38), 39)]，Fe-4.5mass%C-1.9mass%Si合金では最低温度の413Kである[30)]．このことは，皮膜が厚くなると生成したε相が溶射中に部分的に分解することを示唆している．

この結果として溶射したままの0.4mm厚さの亜共晶Fe-C合金Aおよび亜共晶Fe-C-Si合金Cの皮膜のX線回折図形には0.1mm厚さの皮膜に観察されたε相の鮮明なピークが消えて，構成相の同定はほほとんどできない幅広いピークが生じた．溶射中にはじめに生成した非平衡のε相およびオーステナイトが低温で焼戻されたことになる．したがって0.4mm厚さの皮膜では，ε相，ε'相，オーステナイト，フェライトおよびセメンタイトの微小結晶が混在することで回折ピークが幅広くなったと考えられる．合金Aの0.4mm厚さの皮膜には673Kの焼戻しでセメンタイトのピークが現れるが，0.1mm厚さの皮膜にはε'相が生じていても，セメンタイトの回折ピークは見られない．このことは0.4mm厚さの皮膜では，溶射中にセメンタイトの微小結晶が生じていて，673Kの焼戻しでそれぞれ成長したのであろうと考えられる．

合金Cの薄膜では溶射したままでのビッカース硬度は**図１-12**に示したように600Hv以上の硬さを示す．Fe-C合金あるいはFe-C-Si合金皮膜の硬さを著しく上昇させたのは，炭素（約4.0mass%）を過飽和に固溶したε相の分解に基づくε'相の出現によるものと考えられる．673K以上の焼戻しによっ

て，いずれの皮膜も硬さが大きく低下したが，これはε'相が消失し，フェライトとともにセメンタイトが成長したためと考えられる．さらに，焼戻し温度が高くなり1073Kになるとセメンタイトの粗大化が著しく，また一部セメンタイトの黒鉛化によって硬さが低下する．

急冷凝固によって生じたオーステナイトの硬さは，固溶炭素量が増加すると，固溶硬化により高くなることが知られている[54],[55]．溶射したままの皮膜内のオーステナイトは炭素が過飽和となっていて硬く，ε相もまた同様に硬い[56]．

溶射したままの皮膜の硬さは皮膜中のケイ素量の増加によりわずかに低下する．オーステナイトとε相の両相とも単位胞は炭素濃度の増加で大きくなる[30],[40],[41]．一方，ケイ素は２つの相の単位胞を小さくする[30]．ε相とオーステナイトの単位胞の大きさに及ぼす炭素とケイ素のこの相反する効果は，皮膜の硬さに単位胞の大きさが影響することを示す．Fe-C-Si合金中のオーステナイトの分解温度は，これまで合金組成によるが673～803Kの範囲にあることが報告されている[37],[53]．合金D，E，F，HおよびIの皮膜のオーステナイトは673Kで3.6ksの焼戻しで消失し，極めて微細なセメンタイトが析出する．このセメンタイトの分散が673Kで最大硬さを生じる理由と考えられる．

高ケイ素Fe-C-Si合金の場合，**図１-13**に示すように皮膜の硬さは473Kでわずかに高くなるが，873Kまで焼戻し温度にほとんど依存しない．これはケイ素を含有する合金ではケイ素が炭化物の析出を抑制する[57],[58]ためと考えられる．

ε相の熱的に安定な温度はオーステナイトのそれよりも低く，低ケイ素亜共晶合金FとHの皮膜は473Kで焼戻しするとわずかに硬くなる．高炭素で高ケイ素鉄合金溶射皮膜はε相およびオーステナイトの形成で硬くなり，特に後者は摩耗による塑性変形によりマルテンサイト変態し，摩耗抵抗を高める効果がある[59]と考えられる．また，Fe-C-Si合金中のケイ素は耐食および耐酸化性に効果があることが知られている．これらのことからFe-C-Si合金は耐摩耗溶射材料として優れた特性を持っているといえる．

1.5. まとめ

鋳鉄の基本合金であるFe-CおよびFe-C-Si合金棒材を溶射材料としてガス式溶射法で炭素鋼の基材に溶射し，得られた皮膜の構成相を明らかにするとともに，溶射皮膜の焼戻しによる相変化および硬さ変化について調べた．得られた結果を要約すると以下の通りである．

1) 溶射皮膜の厚さは溶射したままの組織に大きな影響を与え，皮膜厚さが0.1mmと薄いときには非平衡ε相とオーステナイトからなり，溶射皮膜を0.4mmと厚くすると，0.1mm厚さの溶射皮膜を473K以下の低温度で焼戻したときの組織と類似し，ε相，オーステナイト，フェライトおよびセメンタイトの混合相からなる．

2) 0.4mm厚さに溶射した亜共晶Fe-CおよびFe-C-Si合金皮膜の構成相は主にオーステナイトであり，共晶および過共晶合金皮膜の構成は主にε相である．

3) Fe-C合金およびFe-C-Si合金皮膜のε相およびオーステナイトは473～673Kの焼戻しで分解し，微細なε'相，セメンタイトおよびフェライトとなる．873Kではセメンタイトおよびフェライトとなる．

4) Fe-3.81mass%C合金およびFe-3.70mass%C-1.45mass%Si合金を使っての実験で，0.1mm厚さの皮膜は，0.4mm厚さの皮膜に比べて軟らかい．0.1mm厚さの皮膜は473～673Kの焼戻しで，ε'相および微細セメンタイトが生じて硬くなる．0.1mmおよび0.4mm厚さの皮膜ともに，673K以上の焼戻しではフェライトとセメンタイトの形成により軟化する．

5) Fe-C-Si合金の溶射したままでの溶射皮膜の硬さは，炭素量が増加すると上昇し，ケイ素量が増加すると低下した．高ケイ素過共晶合金の溶射皮膜の硬さは焼戻し温度を上げると，473Kでわずかに高くなるが，873

Kまでほとんど変化せず，1073Kでは急減し，約200Hvとなる．

6）高ケイ素合金の溶射皮膜ではケイ素のために炭化物の析出および粗大化が遅れる．高ケイ素合金の皮膜はケイ素を含有しない皮膜に比べて，673K以下の低温焼戻しでは軟らかく，高温焼戻しで硬くなる．

第２章　Fe-C-Cr合金，Fe-C-Cr合金，Fe-C-Cr-Mo合金およびFe-C-Cr-V合金を用いた溶射皮膜の特性

2.1.　緒言

前章で，炭素鋼へ鋳鉄の基本合金となるFe-CおよびFe-C-Si合金を溶射し，その溶射皮膜の組織成分と硬さとの関係を焼戻し温度との関連で明らかにした．溶射したままでは非平衡相の出現で非常に高い硬度を示すが，873K以上の焼戻しで準安定相に変化し硬さが低下する．この硬さの低下は，主にフェライトの形成とセメンタイトの粗大化と黒鉛化に基づくと考えられる．したがって鉄よりも炭素との親和力が大きいクロム，モリブデンおよびバナジウムなどの炭化物生成元素[26],[27]を添加すれば，形成される炭化物がより安定になると同時に，炭化物の析出挙動が変化し，高温においてもある程度の硬さを維持できると考えられ，高温下でも耐摩耗性がある溶射皮膜の作製が期待できる．さらに，溶射粒子は一種のスプラット急冷のために急冷凝固組織となるので，炭素と親和力の強い炭化物生成元素の添加によって，急冷凝固によって得られる非平衡相の晶出挙動もFe-CおよびFe-C-Si合金の場合と異なるはずである．

本章では，過共晶のFe-C合金に炭化物生成元素のクロムを単独で，あるいはモリブデンまたはバナジウムとともに複合添加し，晶出相の生成状況を調べるとともに，焼戻しによる硬さの変化を炭化物生成挙動との関連において検討した．

2.2.　実験方法

電解鉄，電極黒鉛，フェロクロム，フェロモリブデン，フェロバナジウムを用いて，５種類のFe-5.0C，Fe-4.5C-5.0Cr，Fe-4.5C-10.0Cr，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0VおよびFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金（合金元素の前の数字はmass%で示される含有量）を溶解し，３mm直径の棒状鋳物を作製して，溶射用材料とした．これらの棒状鋳物の組織はすべて過共晶の準安定系凝固組織を示した．基材はグリットブラスト処理した

厚さ５mm,50×50mmの炭素鋼を用い，溶射ガンと基材間の距離は約200mmとした．また溶射皮膜の厚さは約0.4mm一定とした．５種類の合金の溶射皮膜の化学組成分析結果を**表２－１**に示す．炭化物生成元素を含まないFe-5.0C合金では炭素量が５mass%より相当低い値となり，またFe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金ではバナジウムの歩留まりがやや低い．これらの元素が減少したのは溶射時に優先酸化したためと考えられる．溶射皮膜の熱処理，Ｘ線回折，組織観察および硬さの測定の方法は第１章と同様である．

表２－１ 溶射皮膜の化学組成（mass%）

alloys	C	Cr	V	Mo
Fe-5.0C	4.48	—	—	—
Fe-4.5C-5Cr	4.38	4.90	—	—
Fe-4.5C-10Cr	4.42	9.01	—	—
Fe-5.0C-10Cr-5V	5.04	10.12	2.83	—
Fe-5.0C-10Cr-5Mo	4.85	9.32	—	4.24

2.3. 実験結果

2.3.1. 溶射したままの皮膜の組織

図２－１には溶射したままの各種合金皮膜のＸ線回折図形を示す．ターゲットは鉄陰極(FeKα)を用いた．炭化物生成元素を添加していないFe-5.0C合金および炭化物生成元素の添加量が５mass%と少ない合金では回折角が56°付近に幅広いピークが見られるが，炭化物生成元素の添加量が多くなると幅広いピークは分離し，鋭いピークが観察されるようになる．Fe-5.0C合金ではセメンタイトの回折ピークのほかに，六方晶の非平衡ε相[30],[34]の回折ピークがわずかに見られる．しかし56°付近では幅広いピークとなっていることから，これらの相のほかにフェライト，オーステナイトおよびε'相[36]の微小結晶が存在すると考

えられる．Fe-4.5C-5.0Cr合金ではM3C (M=Fe･Cr)の回折ピークのほかに，オーステナイトのピークがわずかに見られる．オーステナイトの体積割合が多くなれば，ε相の体積割合が減少するので，ε相の回折ピークは弱くなる．急冷凝固皮膜におけるε相とオーステナイトの出現は互いに相補的な傾向を示した．また，Fe-4.5C-5.0Cr合金においても，56°付近の回折ピークの幅が広いことから，ε相，フェライト，オーステナイト，M3Cおよびε'相が混在していると考えられる．

クロム量を増加させたFe-4.5C-10.0Cr合金ではオーステナイトのピークは判然としないが，ε相のピークがわずかに認められる．また，M3CのピークはFe-4.5C-5.0Cr合金より明瞭になる．さらに，クロムと

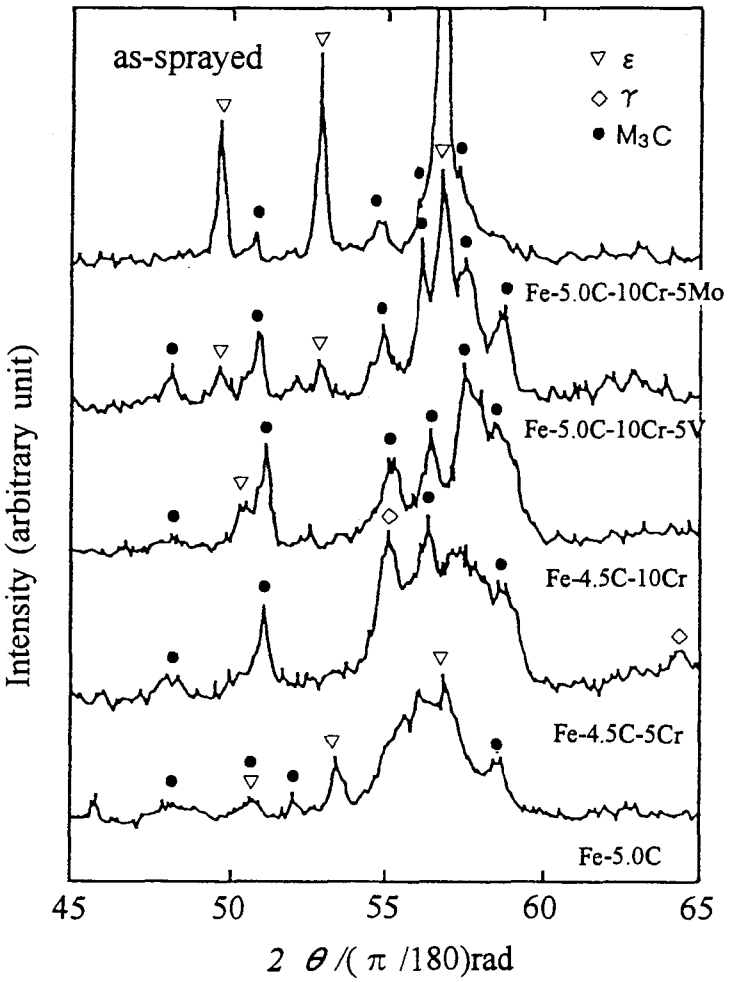

図２－１　溶射したままの皮膜のＸ線回折図形

バナジウムを複合添加したFe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金では，ε相とM_3C(M=Fe·Cr·V)のピークがいっそう明瞭となり，それぞれのピークがかなり分離してくることがわかる．クロムとモリブデンを複合添加したFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では主要ピークがε相であり，クロムとバナジウムを複合添加した合金よりいっそう強いピークとなる．また，56°付近の回折ピーク幅の広がりは，他の合金に比べて小さく，ε相の体積割合が比較的大きいことを示唆している． Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金でM_3C(M=Fe·Cr·Mo)のピークはブロードで，M_3Cの微小結晶が分散していると考えられる．**図２-２**にこの合金の走査型電子顕微鏡像を示す．皮膜に垂直な方向に伸びた相が見られ，この方向性を有する相がε相と考えられる．

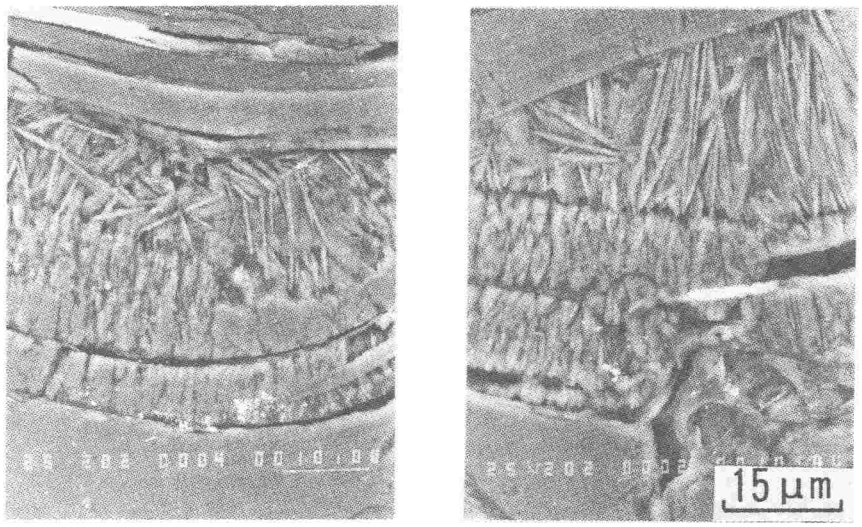

図２-２ 溶射したままのFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金
皮膜の垂直断面での走査型電子顕微鏡組織

2.3.2. 溶射皮膜の焼戻しによる組織の変化

図２-３に各種溶射皮膜を673Kに焼戻したときのX線回折図形を示す炭化物生成元素を含まないFe-5.0C合金では，約57°のフェライトのピークとセメンタイトのピークが観察され，生成相は主にフェライトと

セメンタイトである．クロムが5.0%の合金では，M_3Cおよびフェライトの回折ピークがともにブロードであり，Fe-5.0C合金のように完全にフェライトとセメンタイトに分解していないことがわかる．クロムが10.0%のFe-4.5C-10.0Cr合金およびバナジウムを複合添加したFe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金でも，673Kの焼戻しによっても57° 付近の幅広いピークは完全に解消せず，溶射したままの状態とあまり変わらない．後者の合金でε相のピークはほとんど認められず，この温度ですでにε相はε'相に変化したものと考えられる．一方，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では，ε相は依然として存在し，773Kの焼戻しによっても回折ピー

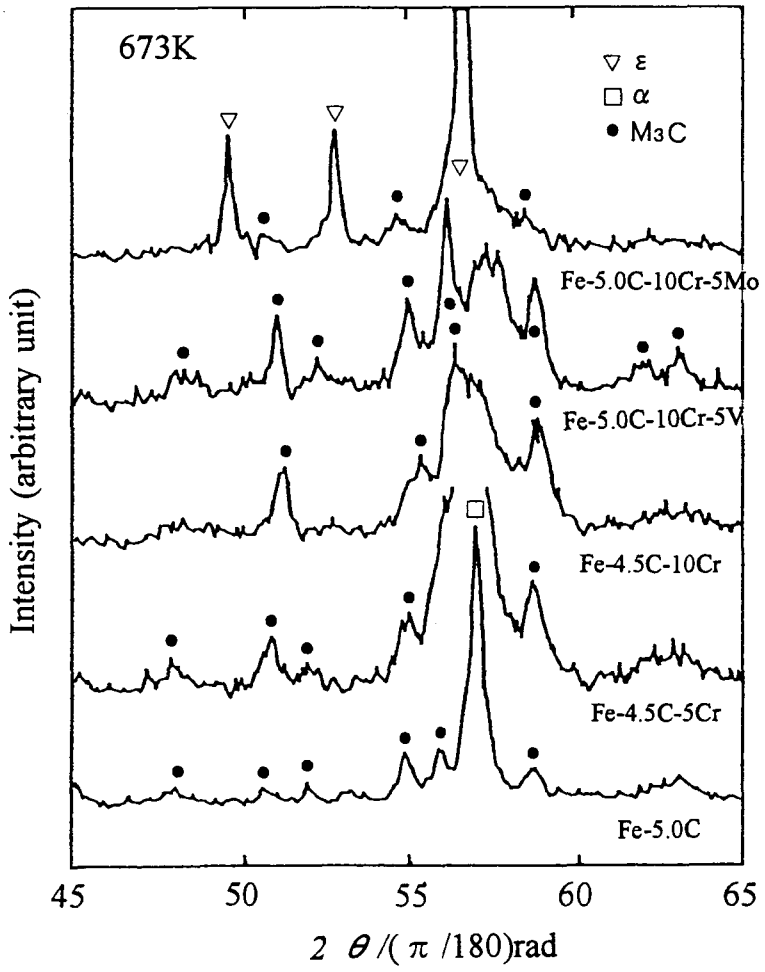

図２－３ 溶射皮膜を673Kで焼戻したときのＸ線回折図形

クの変化はほとんど認められなかった．これは，クロムとモリブデンを複合添加したものでは焼戻しによる組織の変化が極めて小さいことを示している．

873Kで焼戻すと，図２－４に示すように，いずれの合金においてもフェライトとM_3Cの回折ピークが明瞭になる．しかし，クロムとモリブデンあるいはクロムとバナジウムを複合添加した合金では57°付近のピーク幅は広い．とくに，クロムとモリブデンを複合添加したものでは，フェライトのピークを中心とした幅広いピークとなる．これはε相の分解に基づくε'相の出現と考えられる．なお，Fe-5.0C合金における54°

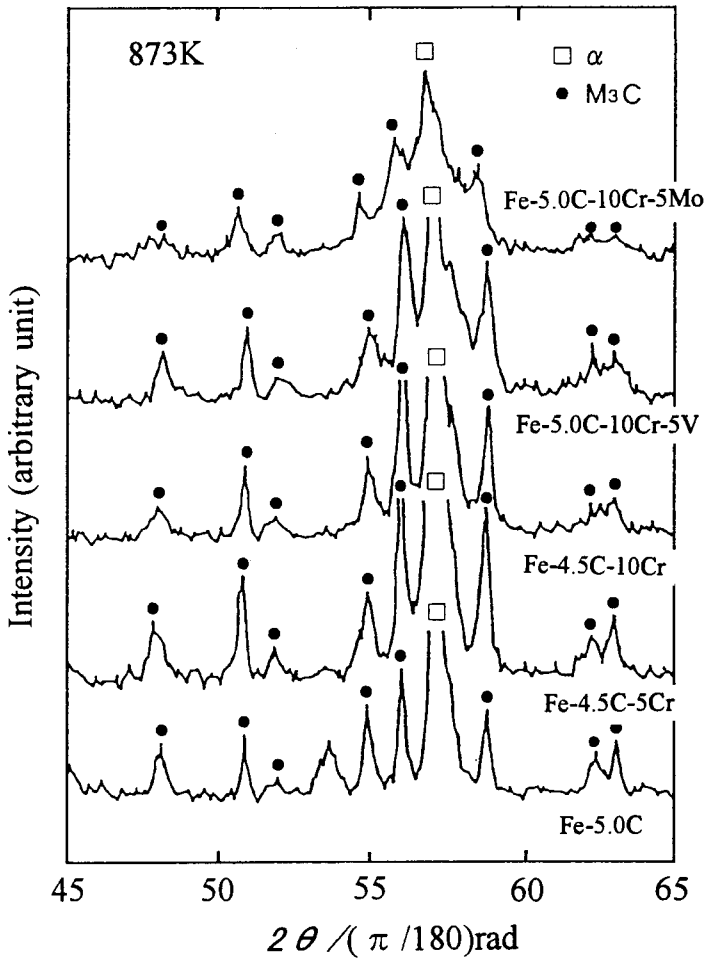

図２－４　溶射皮膜を873Kで焼戻したときのＸ線回折図形

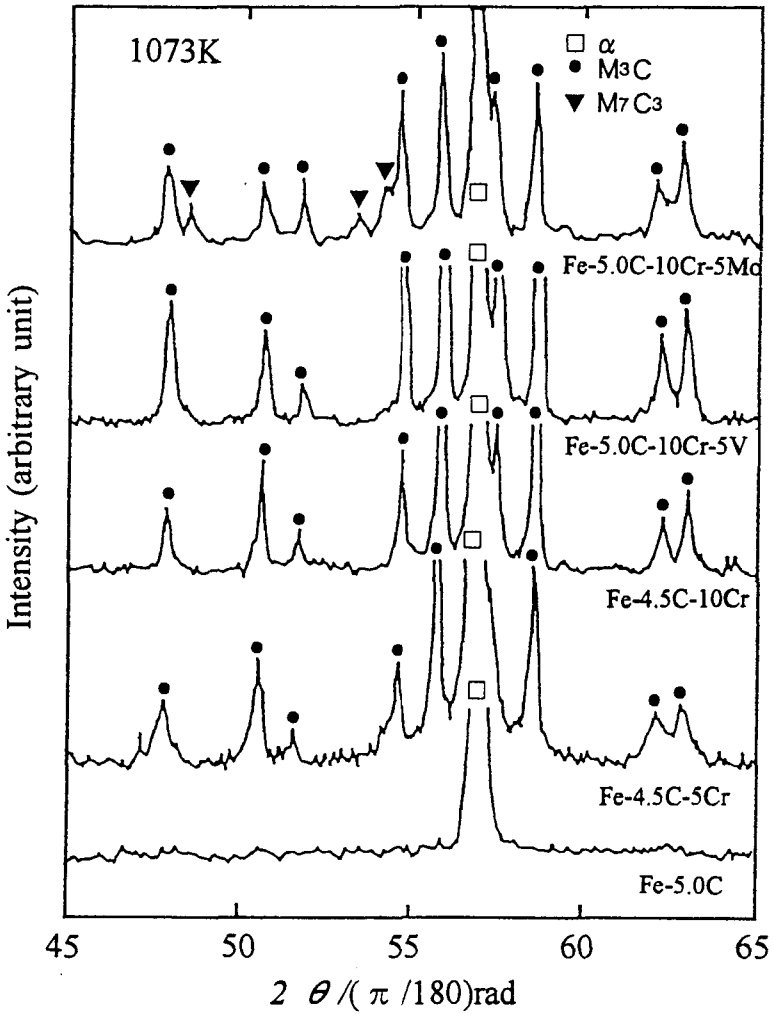

図２－５　溶射皮膜を1073Kで焼戻したときのＸ線回折図形

付近のピークはセメンタイトの禁制反射のピークと一致するが，今のところ明らかではない．

図２－５は，1073Kに焼戻したときのＸ線回折図形である．Fe-5.0C合金では，フェライトのピークが顕著になり，セメンタイトのピークはほとんど観察されない．炭化物生成元素を含む合金では，フェライトの鋭いピークとM3Cの比較的大きいピークが観察され，M3Cがかなり粗大化したと考えられる．また，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金ではM3Cのピーク以外にM7C3のピークが認められる．一般に，M7C3はフェライト

とM_3Cの界面で生成すると言われており[60],[61]，M_7C_3の生成は，これらの界面におけるモリブデンの偏析[62]あるいはモリブデンを添加したことによって生じたクロムの微小な濃度のゆらぎによるものであろう．以上のように，1073Kの焼戻しでは，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金は，構成相がフェライトにM_3CとM_7C_3の炭化物となる．

図２－６にFe-5.0C合金の焼戻しによる組織変化を示す．(a)の673Kの焼戻しですでにフェライトと微細なセメンタイトの混合組織となっており，(b)の873Kでは両相は成長し粗い組織となる．(c)の1073Kの焼戻しでは粗いパーライト組織と黒鉛が観察される．このパーライトは1073Kの焼戻し中に生じたオーステナイトからパーライト変態したものと考えられる．この場合，**図２－５**のX線回折図形に示したようにフェライトのピークが顕著になり，セメンタイトのピークがほとんど観察されなかったのは，セメンタイトが黒鉛化したためである．

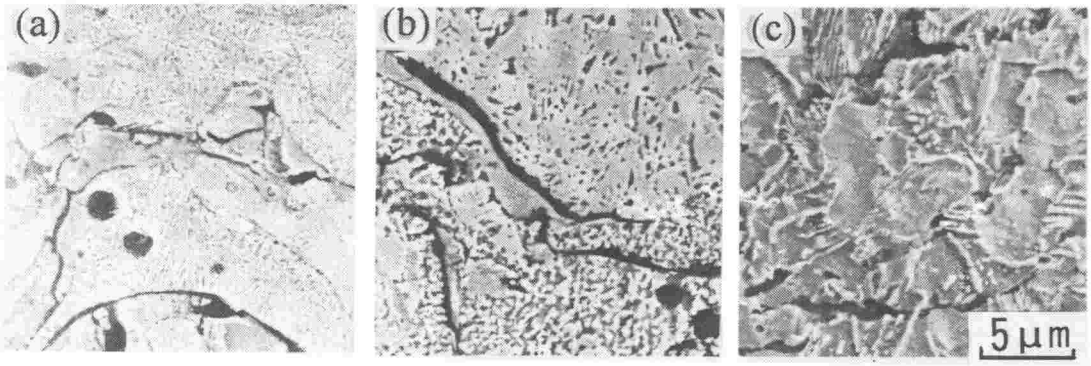

図２－６　焼戻し温度の異なるFe-5.0C合金皮膜の
走査型電子顕微鏡組織
(a)673K，(b)873K，(c)1073K

Fe-4.5C-10.0Cr合金では673Kの焼戻しで組織の変化はほとんど見られなかった．**図２－７**に示すように，(a)の873Kの焼戻しでは，これより低い温度の 673Kで焼戻したFe-5.0C合金の組織に類似している．さらに，(b)の1073Kの焼戻しではフェライトとM_3Cの混合組織となり，

873Kの場合よりM_3Cが粗大化していることがわかる．

Fe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金でも，673Kの焼戻しで組織の変化はほとんど認められなかった．**図２－８**に示すように(a)の873Kの焼戻しで非常に微細な析出相が見られる．(b)の1073Kでは，フェライトとM_3Cの混合組織が観察され，この組織はFe-4.5C-10.0Cr合金の場合より微細である．さらに，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では873Kの焼戻しによっても組織の変化は認められず，**図２－９**に示すように，1073Kという高温

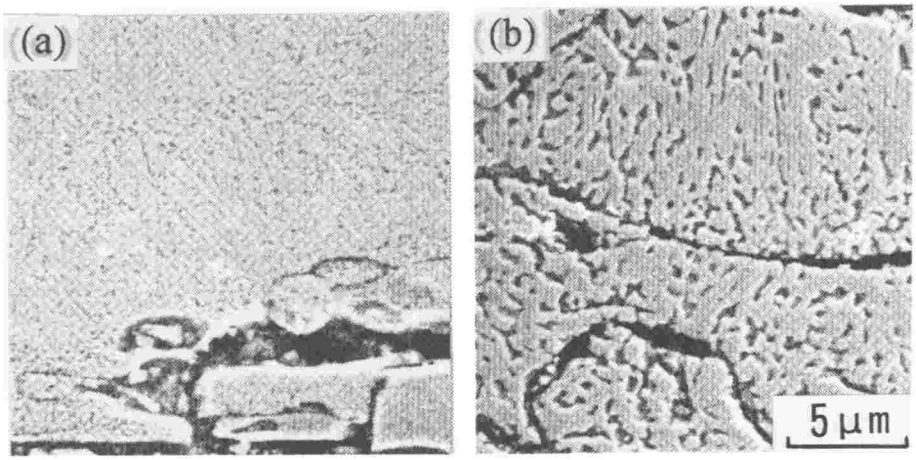

図２－７　焼戻し温度の異なるFe-5.0C-10.0Cr合金皮膜の走査型電子顕微鏡組織　(a)873K，(b)1073K

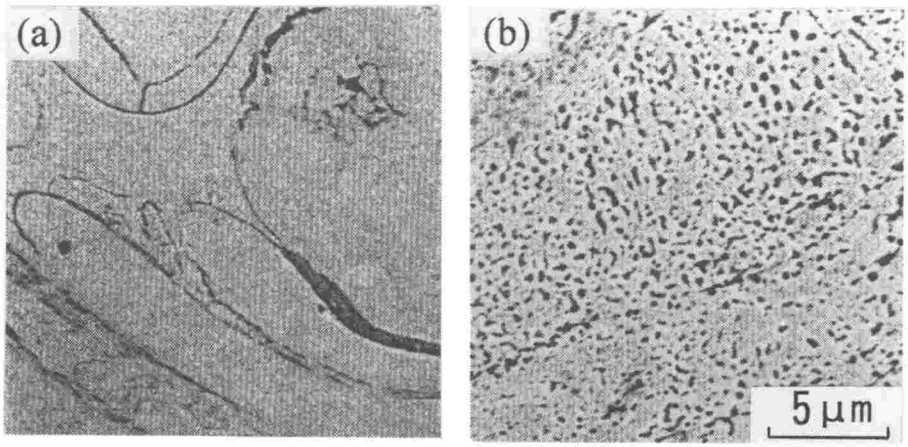

図２－８　焼戻し温度の異なるFe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金皮膜の走査型電子顕微鏡組織　(a)873K，(b)1073K

の焼戻しによって，初めて微細な析出相が観察されるようになる．

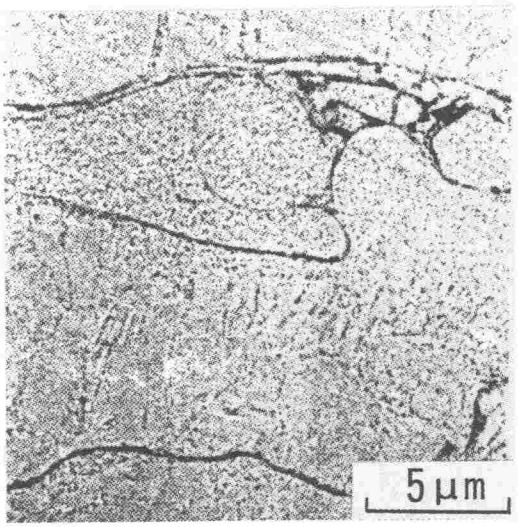

図２－９　1073Kで焼戻したFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金皮膜の走査電子顕微鏡組織

2.3.3.　溶射皮膜の焼戻しによる硬さの変化

図２-10に，作製した皮膜の硬さと焼戻し温度との関係を示す．溶射したままでは，炭化物生成元素の添加量が多いほど皮膜は硬くなり，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金およびFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金ではビッカース硬さで約1200Hvという非常に高い値を示す．

Fe-5.0C合金，Fe-4.5C-5.0Cr合金およびFe-4.5C-10.0Cr合金では，焼戻し温度を上昇すると，皮膜はいったん硬さが上昇し，その後低下する．Fe-5.0C合金では373～573Kの間で，Fe-4.5C-5.0Cr合金およびFe-4.5C-10.0Cr合金では573～773Kの間で硬さが最大値を示す．

Fe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金およびFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では，873Kまでの焼戻しで軟化しない．873Kをこえると，両者の合金の硬さはやや低下するが，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では1073K以上の高温の焼戻しでもビッカース硬さで1000Hv以上の値を示し，非常に硬く，焼戻しによる軟化抵抗が著しく大きいことがわかる．

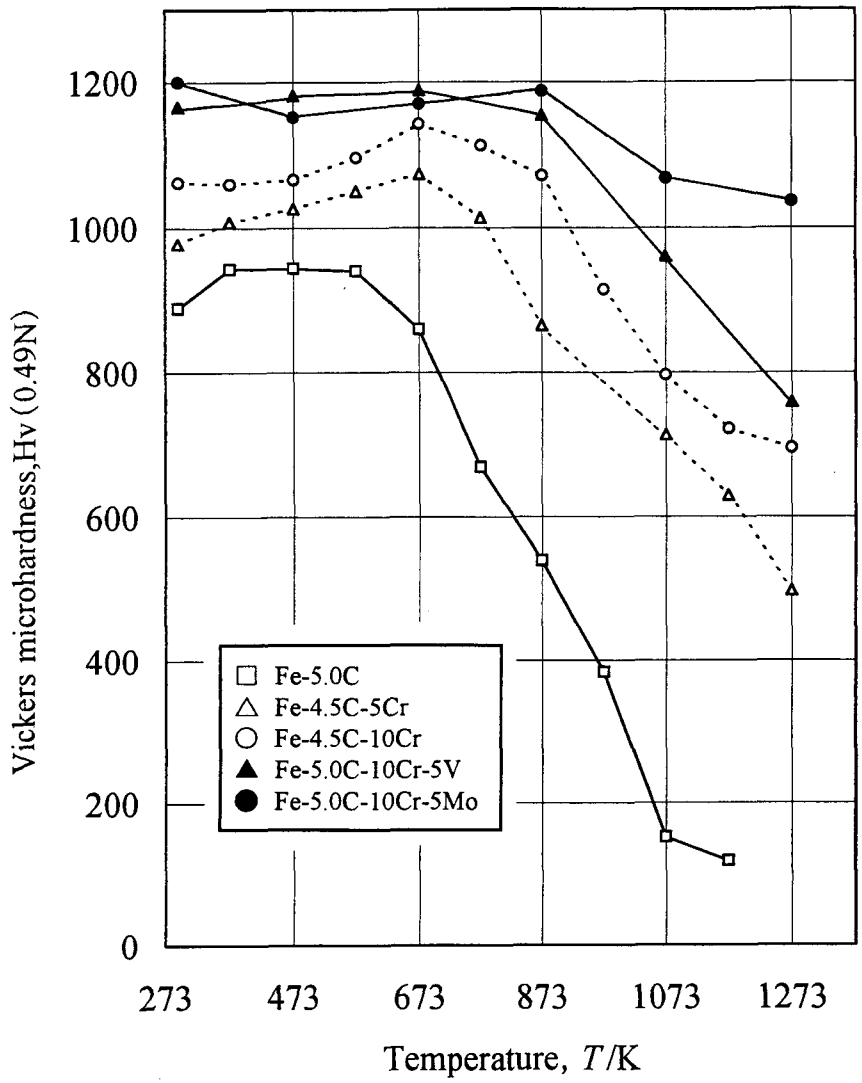

図２-10　溶射皮膜の焼戻しによる硬さの変化

2.4.　考察

図２-１に示した溶射したままの皮膜のX線回折図形から，炭化物生成元素を含むFe-C-Cr合金，Fe-C-Cr-V合金およびFe-C-Cr-Mo合金の溶射皮膜は溶射したままの状態でM_3C型炭化物をかなり含んでいることが判る．このことは，これらの炭化物生成元素が含有されることで，M_3C炭化物がより安定化して形成され易くなったことを示している．炭化

物生成元素を複合添加したFe-C-Cr-V合金とFe-C-Cr-Mo合金にはε相が形成され易いことが判る．特に後者のFe-C-Cr-Mo合金にはM3Cの微小結晶が分散していると考えられるが，主な組織成分はε相である．

各種元素と炭素の親和力は溶鉄中でFe＜Mo＜Cr＜Vの順[63]であり，モリブデンあるいはバナジウムを複合添加することによって，炭素の活量をいっそう低下させると考えられる．すなわち，炭素の活量が低下すればε相は分解し難く，高温で比較的安定な非平衡相として存在するようになると考えられる．

溶射皮膜を焼戻したときにおこる組織の変化は，皮膜中の炭化物生成元素が急冷凝固によって生じた非平衡相の分解を著しく遅らせるので，平衡相であるフェライトと炭化物を形成するには高い焼戻し温度が必要となる．この理由は炭化物生成元素を含む相では，これらの元素が炭素と結合対をなしているので[64]，炭化物生成時には余分のエネルギーを要することになる．したがって，焼戻し温度がより高温になって，非平衡相の分解がおこり炭化物が生成すると解釈される．

図２－５に示した1073Kで焼戻したときのX線回折図形から，フェライトのピークは炭化物生成元素が多いほど低角度側にずれることが判る．これは，フェライトに鉄より原子半径の大きなクロム，モリブデン，バナジウムが固溶し，格子定数が大きくなった結果であると考えられる．また，M3Cのピークも低角度側へずれる傾向がある．これは，Fe3Cの鉄原子の一部がクロムなどの原子に置き代わるためである．この結果，炭化物は鉄原子がクロム，モリブデン，バナジウム原子による置換量が多いほど硬くなり，また安定化し，炭化物自身が粗大化するための成長速度を大きく低下させると考えられる．

一般に，溶射皮膜を0.4mm程度に厚く溶射すると，溶射の間に基材が加熱されるので，溶射皮膜は一種の焼戻し組織に類似した組織となる．本研究における皮膜は溶射したままでε相，フェライト，オーステナイト，M3Cおよびε'相の混合相からなり，とくにブロードなM3Cの回折ピークが観察されたことから，各晶出相の微細効果だけでなく微細なM3Cの分散も溶射したままの皮膜の硬さに寄与していると考えられる．

Fe-5.0C合金，Fe-4.5C-5.0Cr合金およびFe-4.5C-10.0Cr合金では673Kまでの焼戻しでいったん硬さが上昇し，その後低下する．この硬さの上昇は，ε相やオーステナイトが分解してε相あるいは微細M_3Cが生成するためであり，また最大値を示す温度以上での焼戻しによる軟化は，フェライトの生成とM_3Cの粗大化に基づくと考えられる．しかし，クロムを含む合金ではFe-5.0C合金のような急激な硬さの低下は見られない．これは，クロムによって炭化物の粗大化が抑制されていることを示唆している．とくに，クロムとモリブデンを複合添加したFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では，873Kまで焼戻しても硬さは低下しない．また，**図2-1**および**図2-4**に示したように，873Kまでの焼戻し温度でX線回折図形がほとんど変化しないことから，クロムとモリブデンがε相，オーステナイト，M_3CおよびM_7C_3を熱的に安定化させているといえよう．

以上のように，炭化物生成元素の添加によって組織の変化が高温で現れることから，非平衡相を有する溶射皮膜においても，炭化物生成元素の添加が焼戻しによる軟化の抑制に有効であると解釈される．特に，クロムとモリブデンを複合添加した場合には，非平衡相の分解が大きく抑制され，かつ組織を微細にすることができ，焼戻しによる軟化抵抗を著しく高める要因であると結論される．

2.5. まとめ

過共晶のFe-C合金に炭化物生成元素のクロム，バナジウムあるいはモリブデンを添加したFe-4.5C-5.0Cr，Fe-4.5C-10.0Cr，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0VおよびFe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金の溶射用棒材を作製した．これを炭素鋼に約0.4mmの厚さにガス溶射し，得られた皮膜の組織および焼戻しによる硬さの変化を調べた．得られた結果を要約すると次のようである．

1）溶射したままの皮膜はいずれの合金においても，微細なM_3C型炭化物を含む混合相からなるが，Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金ではε相の体積割合が大きい．

2）Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金では773Kで焼戻してもε相はほとんど分解しない．

3）Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金およびFe-5.0C-10.0Cr-5.0V合金では，溶射したままでビッカース硬さ約1200Hvという非常に高い値を示し，873Kの温度での焼戻しでも硬さが低下しない．

4）1073K程度の高温の焼戻しでは，Fe-5.0C合金の場合，セメンタイトの黒鉛化が進みフェライトが優勢となり，硬さも低下する．Fe-5.0C-10.0Cr-5.0Mo合金は他の合金に比べて組織の粗大化が大きく抑制され，1273Kのような高温の焼戻しでも硬さは1000Hv以上である．

第３章　プラズマ溶射したFe-C-Si合金溶射皮膜の組織と強度に及ぼす基材温度の影響

3.1. 緒言

溶射皮膜は，皮膜の気孔率を減少させるとともに，溶射粒子が溶射面に衝突して形成する扁平粒子相互間の結合力を高めるために，一般に熱処理を施されることが多い[65],[66]．高温での長時間の熱処理は，急冷凝固により形成された扁平粒子内の微細な組織を粗大化させ，皮膜の強度を低下させると考えられる[67],[68]．第１章および第２章の結果から知られたように溶射皮膜の硬さは焼戻しによる加熱によって低下する．

溶射材料としてNi-Cr合金（約20mass%Cr）を使った実験で，溶射中に皮膜温度を上昇させると，溶射皮膜の強度が改善されるとの報告がある[69]．この場合の皮膜の強化の要因は，皮膜の温度が溶射中に高くなると，すでに凝固した扁平粒子の上に続いて堆積した扁平粒子との間で元素の拡散が促進され，扁平粒子間の結合がより強固になるためとされている．皮膜の最表面層では，液滴が接触すると瞬間的に再溶解が起こり，さらに密着性を高めることも考えられる．溶射中に皮膜が高温で保持される時間は短く，扁平化した粒子内のミクロ組織を十分に粗大化させる時間はないと考えられる．

本章では，溶射皮膜の冷却をコントロールして，溶射中の皮膜の温度上昇による皮膜強度の改善の考え方を亜共晶Fe-C-Si合金に適用し，組織および強度に及ぼす溶射中の皮膜温度上昇の影響について調べた．

3.2. 実験方法

溶射に用いた粉末は，ガスアトマイズ法で作製したFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金である．得られた粉末は粒径25～53μmにふるい分けした．粉末の酸素量は0.03mass%である．この粉末を回転している厚さ

3mm，直径107mmの炭素鋼基材上に減圧プラズマ溶射した．基材の冷却条件は**図３－１**に示すように，(a)基材を直接水冷した場合，(b)基材を間接水冷した場合，および，(c)基材を特別な冷却をしない場合とし，**表３－１**に示す溶射条件で行った．基材の間接水冷は厚さ3mmの水冷した炭素鋼板と基材との間に厚さ1mm，直径107mmの黒鉛シートを1枚，6枚あるいは11枚はさむことによって行った．黒鉛シートの熱伝導率は小さく，黒鉛シートの枚数によって溶射中の皮膜の温度上昇を制御することが可能となる．溶射中に基材から皮膜が剥離するのを防ぐために，基材の表面をグリットブラスト処理し，さらに溶射前にプラズマフレームで120s間予熱した．プラズマ溶射は基材とガンの間を黒鉛板で遮断することによって終了させた．黒鉛シートを1枚，6枚あるいは11枚はさんだ基材上に作製した皮膜および特別な冷却をしていない基材上へ作製した皮膜をそれぞれ皮膜G1，G6，G11およびG0'と呼ぶこととする．直接水冷した基材上に形成した皮膜は皮膜G0と呼ぶ．

予熱終了時および溶射終了時に基材と皮膜が達した最高温度は基材の裏側に浅い穴を8ヶ所開け，これらの穴に融点の異なる鉛（融点600K），亜鉛（693K），Al-37mass%Cu共晶合金（821K），アルミニウム（933K），銀ろう（BAg-8）（1053K），黄銅ろう（BCuZn-5）（1148K），銀（1235K），銅（1357K），Fe-4.3mass%C共晶合金（1420K）およびマンガン（1519K）の10種類の薄い金属あるいは合金の円板をはめ込み，予熱および溶射終了後に円板が融解したかどうかを調べることにより，基材および皮膜が達した最高温度を求めた．基材の厚さは３mmと薄く，基材の裏側をゆるやかに冷却したときには，基材と皮膜との温度差が小さくなることから皮膜の達した最高温度をこの方法で知ることができる．

皮膜G0およびG1の鈍焼による組織変化を調べるために，次のような皮膜の焼鈍実験を行った．皮膜G0およびG1を石英管に真空封入し，これを1243Kに保持したAl-25mass%Si 合金溶湯に浸漬し，20s，40s，60s

あるいは120s間保持した後，石英管を水中で破壊して，皮膜を焼入れた．予備実験で，石英管内の皮膜温度は，溶湯に20s間浸漬することで溶湯の温度とほぼ等しくなることを確かめた．

溶射皮膜を基材からはがした後，**図３－２**に示す形状の引張試験片に機械加工し，皮膜自体の引張強さを求めた．引張強さは8.3×10^{-3}mm/s のクロスヘッドスピードで測定した．また皮膜断面のマイクロビッカース硬さを0.49N の荷重で測定した．

表３－１ プラズマ溶射条件

plasma gases	praimary , Ar	420 cm^3s^{-1}
	secondary, H_2	34 cm^3s^{-1}
voltage		60 V
current		500 A
powder feed rate		9.5×10^{-4} kgs^{-1}
spray distance		300 mm
rotational frequency of substrate		1.2 s^{-1}
pressure in chamber		13.3 kPa
spray time		120 s

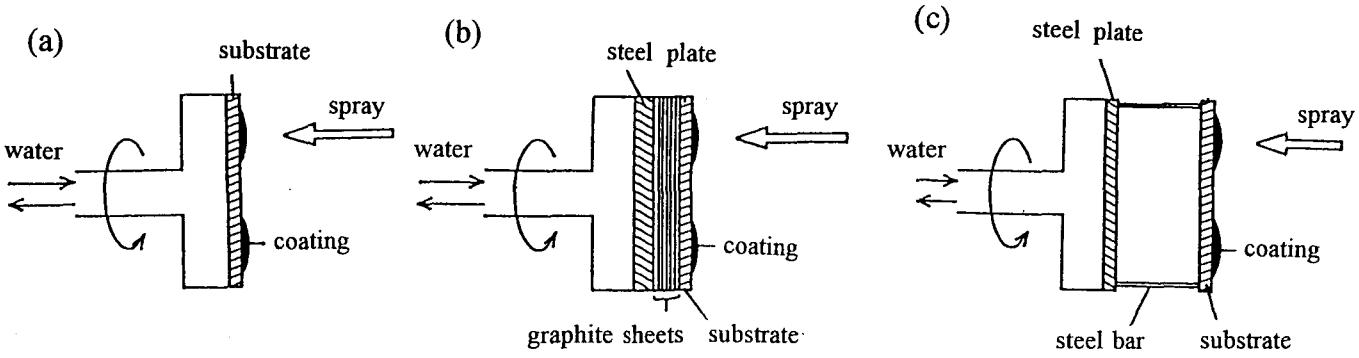

図３－１ 溶射の模式図

(a)直接水冷した基材上に溶射(G0)

(b)間接的に水冷した基材上に溶射(G1，G6およびG11)

(c)特別な冷却をしない基材上に溶射(G0')

基材の予熱温度はG0＜G1＜G6＜G11＜G0'である．

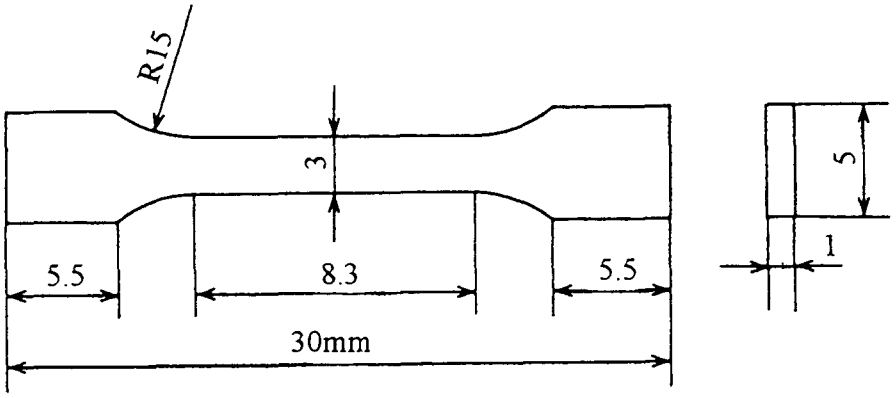

図３－２　引張試験片の形状

3.3.　実験結果

3.3.1.　溶射中の基材および皮膜温度

黒鉛シートを11枚はさんだG11の場合，予熱終了時の基材温度は600～693Kであり，溶射終了時の皮膜温度は1235～1357Kに達する．特別な冷却をしない基材の場合，予熱終了時に1235～1357Kであり，溶射終了時では1357～1420Kにあることがわかった．

3.3.2.　溶射皮膜の組織

図３－３は研磨したままの皮膜断面の光学顕微鏡組織を示す．(a)の皮膜G0では明瞭な相が認められ，皮膜内部には大きな気孔が存在する．水冷鋼板と基材との間に黒鉛シートを１枚はさむと(b)に示すように層は全く見られない．これは黒鉛シート11枚においても同様である(c)．皮膜G0'内には(d)に示したように黒い塊状および片状の組織が見られる．

皮膜G0では皮膜のX線回折からフェライトの量が少なく，ほとんどがオーステナイトである．オーステナイトの格子定数はa=0.3646nmであり，オーステナイトの炭素濃度[30],[70],[71]は格子定数から2.1mass%と溶射粉末の炭素濃度とほぼ等しいことがわかった．

皮膜G1，G6，G11およびG0'は安定相のフェライトとセメンタイトからなるが，皮膜の基材側と自由表面側からX線回折図形をとるとわず

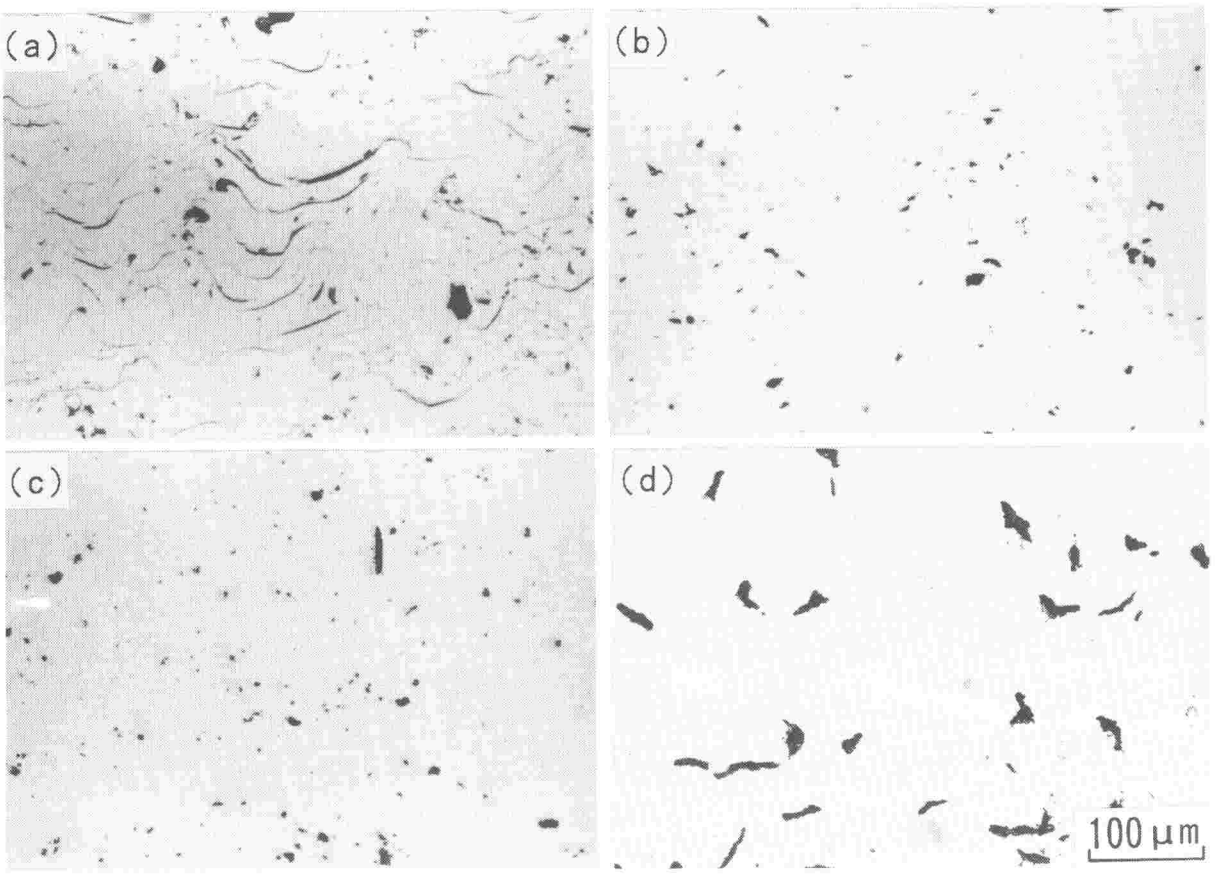

図３－３　研磨したままの溶射皮膜の垂直断面の光学顕微鏡組織
(a)皮膜G0，(b)皮膜G1，(c)皮膜G11，(d)皮膜G0'
皮膜G0,G1,･･･の意味については図３－１(P46)を参照

かに異なる．

皮膜G11および皮膜G0'の走査型電子顕微鏡組織および特性X線像を図３－４に示す．皮膜G0'の片状および塊状のところと，皮膜G11の塊状のいくつかは炭素濃度が高く鉄濃度が低い．

図３－５は５%ナイタール試薬で腐食した皮膜断面の走査型電子顕微鏡組織を示す．(a)で見られるように，皮膜G0では，幅約10μmの粗い層と幅１～２μmの薄い層が見られる．薄い層の境界上に細長い気孔が

見られる．皮膜G1では細い網目状のセメンタイトが形成する．皮膜G11のセメンタイトはほとんど粒状で皮膜G1のそれよりも大きい．皮膜G0'ではマトリックスがパーライト組織となる．ナイタールで腐食した皮膜G0'の垂直断面の光学顕微鏡組織を図３－６に示す．皮膜内にはフェライトで囲まれた片状黒鉛が見られる．

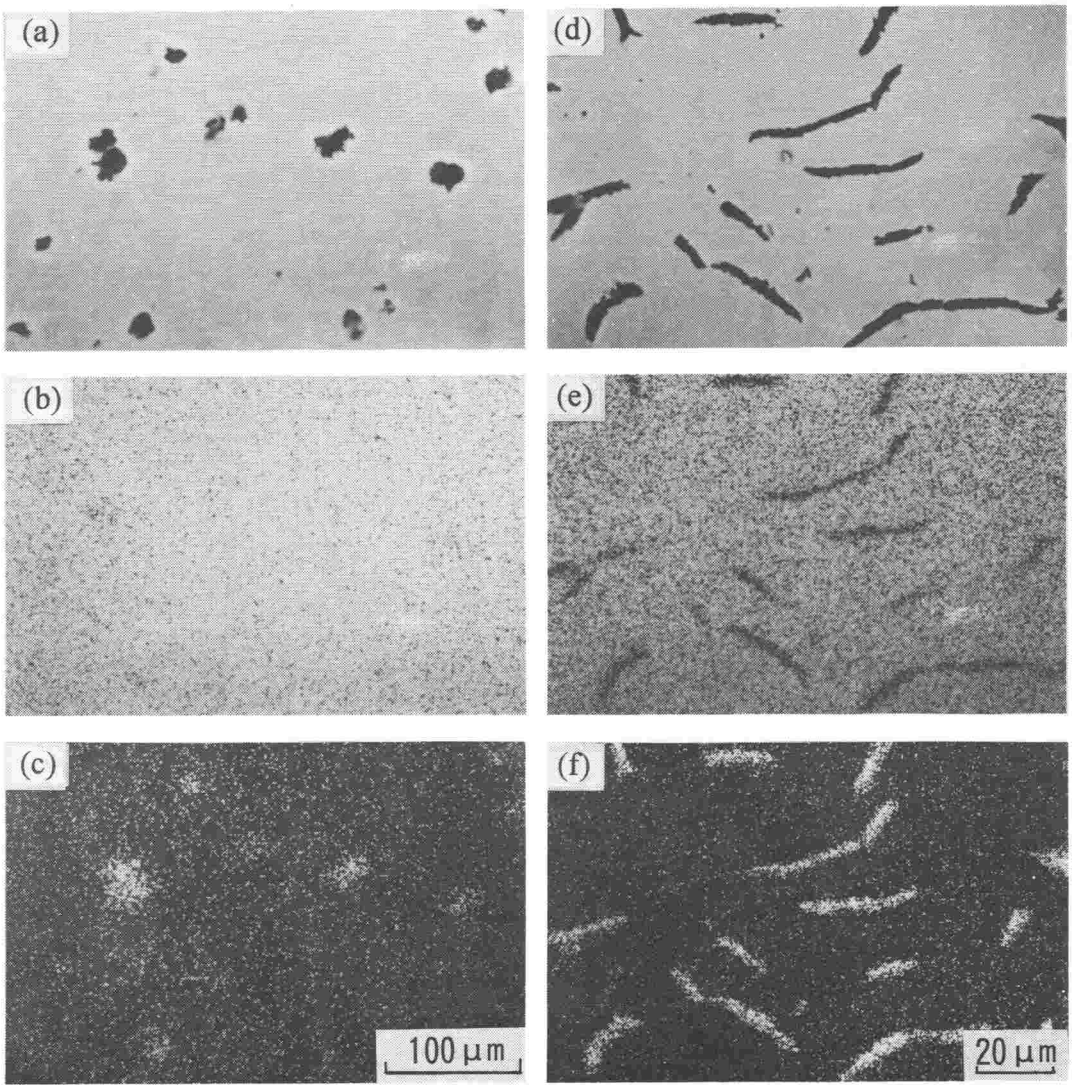

図３－４　溶射皮膜の垂直断面の走査型電子顕微鏡組織と特性Ｘ線像
(a)－(c)皮膜G11，(d)－(f)皮膜G0'，(a)と(d)は組成像
(b)と(e)鉄の特性Ｘ線像，(c)と(f)炭素の特性Ｘ線像

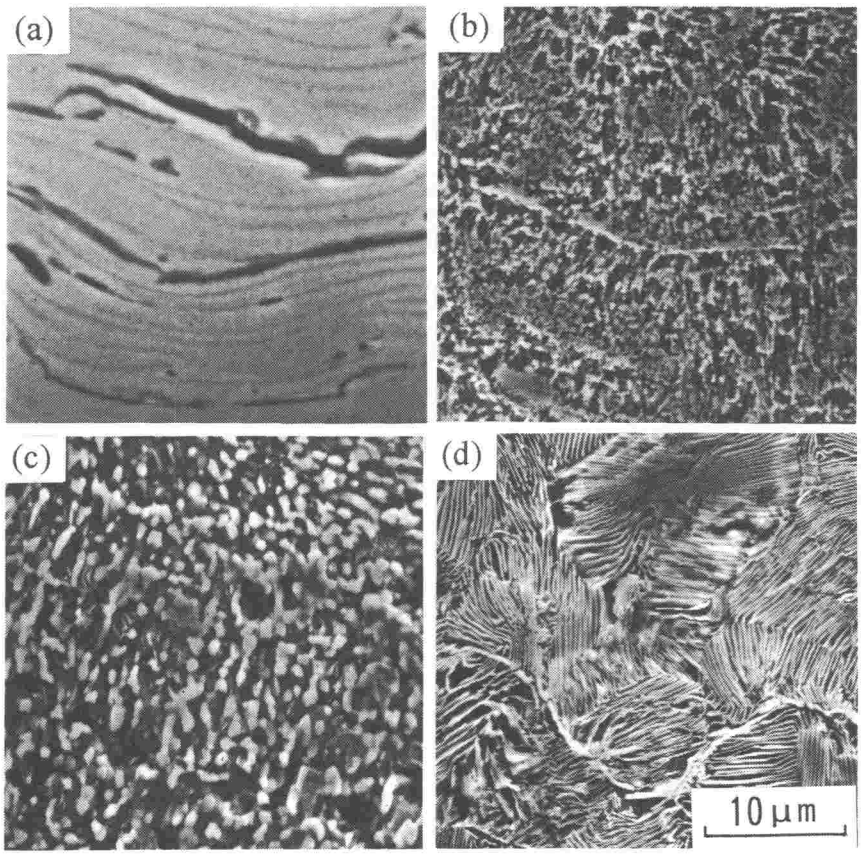

図３－５　腐食した溶射皮膜の垂直断面の走査型電子顕微鏡組織
(a)皮膜G0，(b)皮膜G1，(c)皮膜G11，(d)皮膜G0'

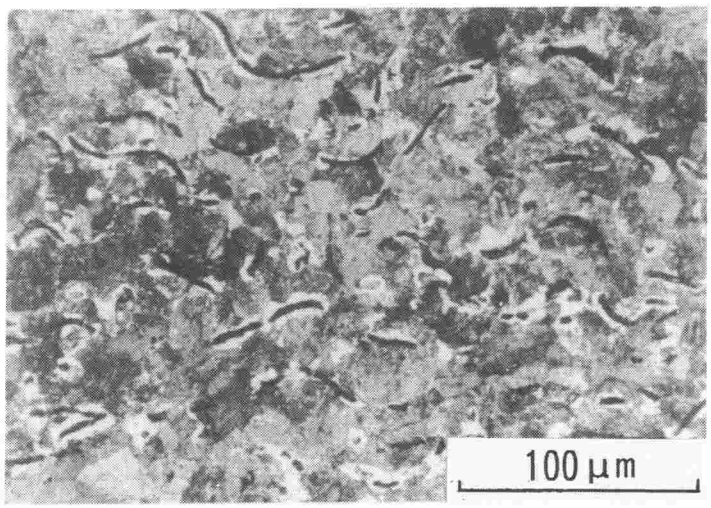

図３－６　腐食した皮膜G0'の垂直断面の光学顕微鏡組織

3.3.3. 溶射皮膜の硬さ

図３－７に溶射皮膜のマイクロビッカース硬さを示す．溶射中に皮膜の達した最高温度が低い皮膜G1の硬さが最も高く，溶射中の皮膜温度がさらに上昇すると硬さは低下する．基材を直接水冷した皮膜G0の硬さは皮膜G1の硬さよりもわずかに低くなる．

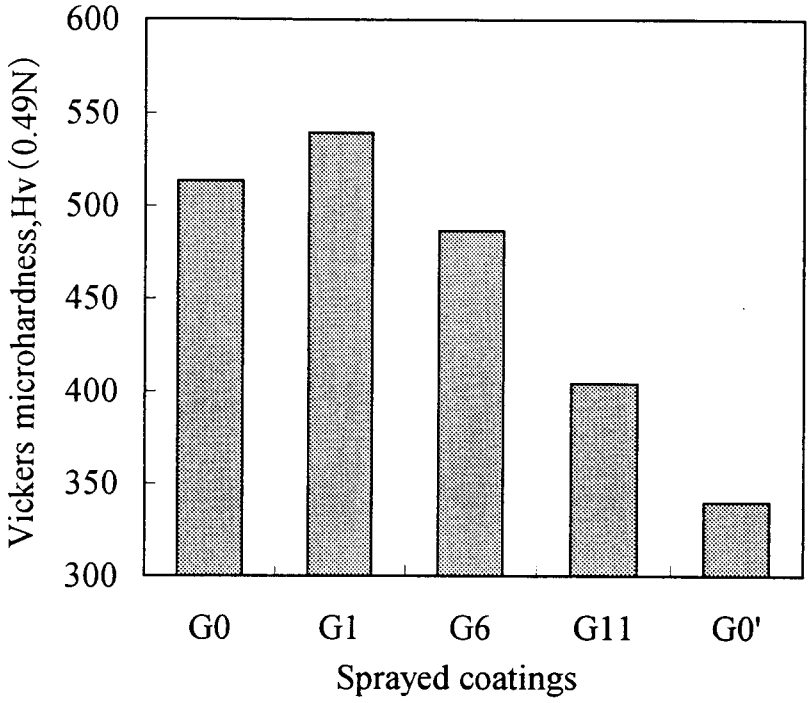

図３－７　溶射皮膜のマイクロビッカース硬さ

3.3.4. 溶射皮膜の引張強さ

400MPaの低い値を示す．黒鉛シートを1枚はさんだときに引張強さが著しく上昇し1340MPaの最高値を示した．更に皮膜温度が上昇すると，皮膜の引張強さは大きく低下し，皮膜G0'では約760MPaの値となる．

引張試験後の破断面を図３－９に示す．皮膜G0の破断面上には層が明瞭に観察されるが，皮膜G1，G6およびG11の順に皮膜温度が高くなるにつれて層の境界は不明瞭となり，層内の組織は粗大化する．皮膜G0'の破断面上では薄い板が突出しているようにみえる．

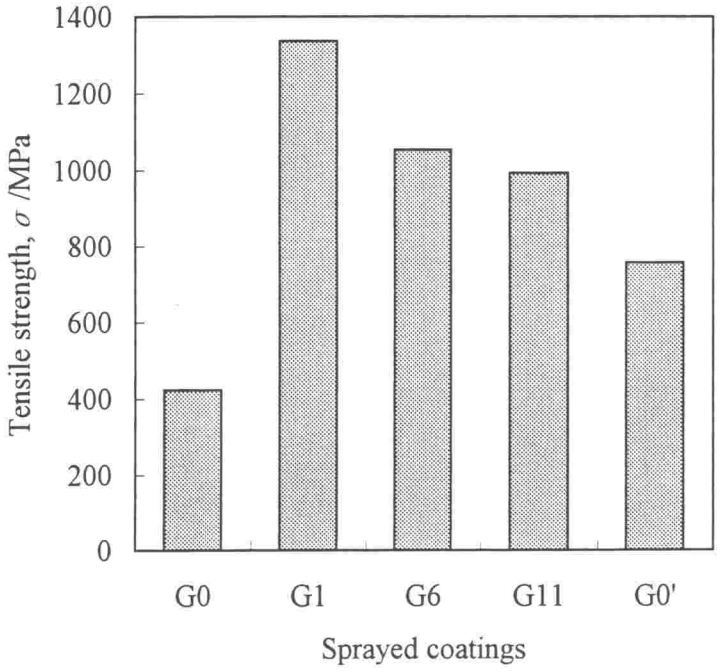

図３－８　溶射皮膜の引張強さ

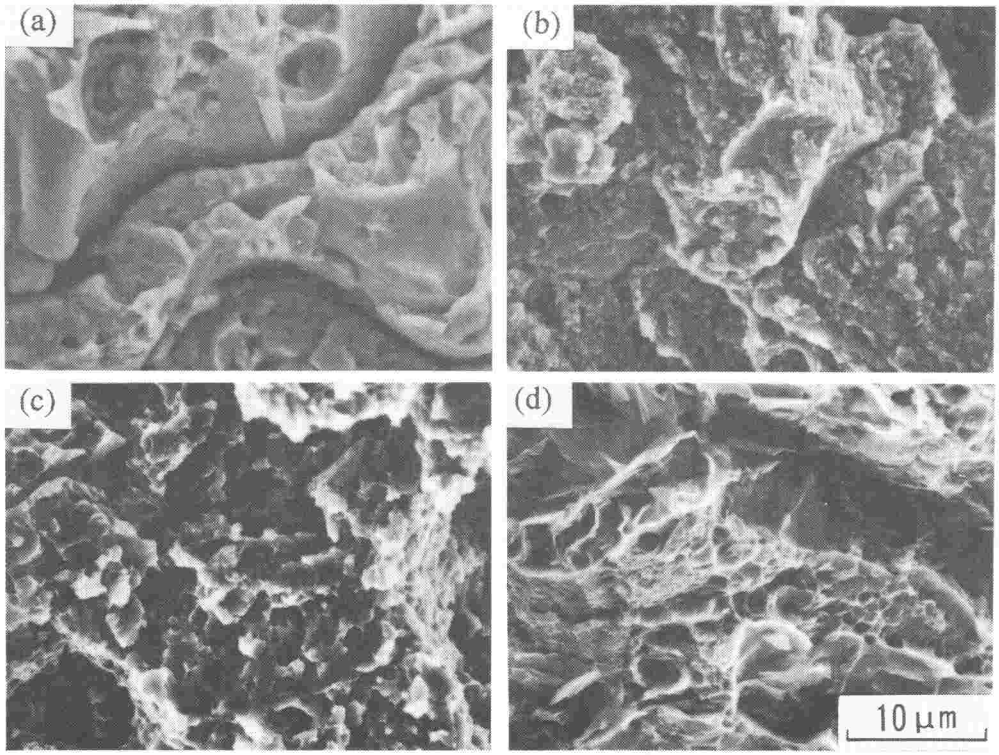

図３－９　引張試験後の破断面の走査型電子顕微鏡像

(a)皮膜G0，(b)皮膜G1，(c)皮膜G11，(d)皮膜G0'

3.3.5. 溶射皮膜の焼鈍組織

Al-Si合金溶湯中で焼鈍した後水中へ焼入れた皮膜G0およびG1の走査型電子顕微鏡組織を図３-10および図３-11にそれぞれ示す．20s間焼鈍した皮膜G0内には微細なセメンタイトが，層にほぼ垂直な方向に析出する．焼鈍時間が長くなると析出したセメンタイトは成長し粒状となる．皮膜G0では，焼鈍時間が長くなるにつれて粗い層の境界上にセメンタイトが析出する．しかし，微細な層間の境界上にはセメンタイトの優先析出は観察されなかった．

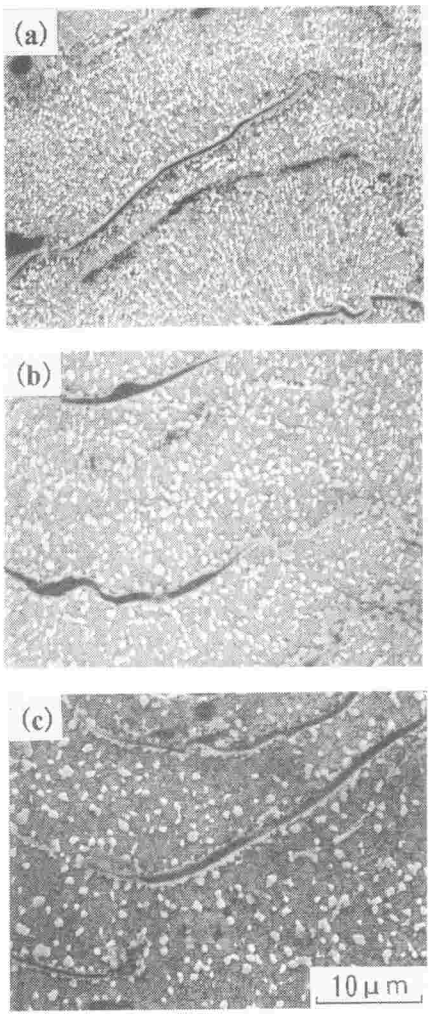

図３-10 1243Kで焼鈍した後水中へ焼入れた皮膜G0の走査型電子顕微鏡組織
(焼鈍時間(a)20s, (b)40s, (c)120s)

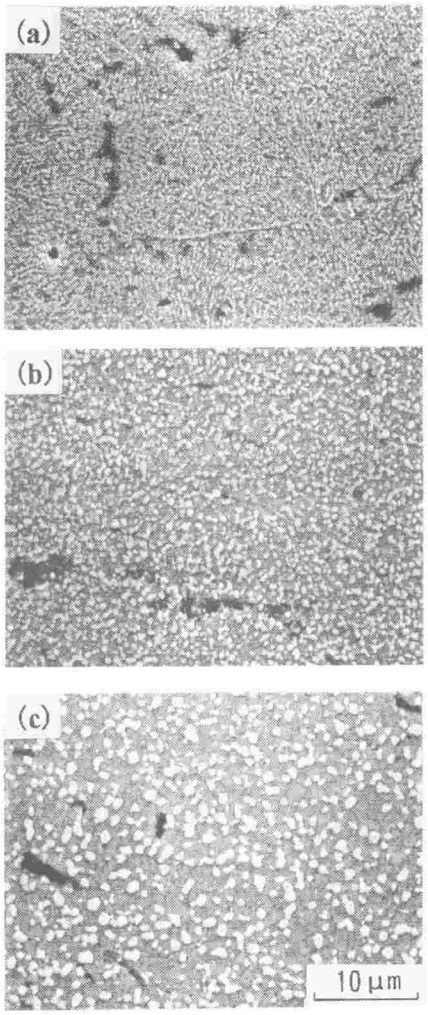

図３-11 1243Kで焼鈍した後水中へ焼入れた皮膜G1の走査型電子顕微鏡組織
(焼鈍時間(a)20s, (b)40s, (c)120s)

皮膜G1を20s間焼鈍したとき，図３－５(b)に示す溶射したままの皮膜で観察されたセメンタイトのネットワーク状組織は消失し，皮膜内に微細なセメンタイトの粒子が均一に分散する．焼鈍時間が長くなるにつれてセメンタイト粒子は大きくなり，120s間の焼鈍で約1μmまでに成長する．境界上でのセメンタイトの優先析出は焼鈍時間が40s間よりも長くなると見られなくなる．粗い層の境界がセメンタイトの析出に最も効果的であることがわかる．

3.4. 考察

図３－５(a)に示すように，皮膜G0は約10μmの幅の粗い層と１～２μmの幅の薄い層からなる．このような組織に関する報告はこれまでない．基材を１回転させる間に増加する皮膜の厚さは，粉末供給量，溶射液滴粒の径，基材の回転数および付着率（溶射した粉末のうち溶着する割合）から求められる．溶射液滴粒の径および付着率をそれぞれ40mmおよび70%と仮定して求めた皮膜の厚さは，皮膜G0の粗い層の厚さとほぼ同じ約12μmになる．細かい層の境界上に小さくて，しばしば伸びた孔が見られるが，これは液滴が衝突して扁平となり，凝固するときに形成されたに違いない．粗い層は基材が１回転する間に真の扁平粒子の堆積によって形成された「見せかけ」の扁平粒子であるといえる．この「見せかけ」の扁平粒子の境界は明瞭であるが，真の扁平粒子間の境界は，図３－５(a)に示すように不明瞭である．光学顕微鏡下では研磨したままの断面で後者を観察することはできない．これらの２つの境界の違いについては次のように考えられる．

溶射粒子の金属液滴が飛行し基材上に衝突する位置を考えると，皮膜上での溶射した液滴の凝固，冷却の状態によっては，液滴の一つが衝突して次の液滴がその上に衝突する時間間隔が極めて短いとき，凝固した扁平粒子が高温のまま次の液滴が接触すると，液滴と凝固した扁平粒子の境界を横切って急速な元素の拡散が可能となる[67],[71]．

あるいは固体扁平粒子の表面で瞬間的に再溶融が生じ，扁平粒子間の境界が結合し強固になると考えられる．

基材が１回転した後，再び金属の液滴の流れにさらされる位置について見ると，最初の液滴が衝突した位置ではその表面は既に冷却され低温になっていると考えられることから，液滴と皮膜の間の境界が明瞭となり，密着力が低下する．

図３-12は反時計方向に回転している基材上への溶射皮膜の全体を示す写真である．矢印は溶射ガンからの金属の液滴流を黒鉛板で遮断して溶射を終了させた位置である．溶射皮膜の表面は矢印で示す部分が明るく，その位置から反時計方向にだんだん黒くなっている．溶射すると減圧チャンバー内壁が超微細粉末で覆われることはよく知られている．これは溶射中に溶射粉末がプラズマフレーム中で一部蒸発し，それがチャンバー内壁に蒸着するためである．本研究でもチャンバー内壁から採取した黒い粉末は微粉末で明確な形態をもたない．微粉の大きさはサブミクロンから数ミクロンの粒径のもので，採取した粉末には原料粉末そのものは入っていなかった．採取した黒い粉末の主な構成相はX線回折からオーステナイトとフェライトと同定された．この黒い粉末はおそらく溶射面に付着して，**図３-12**の皮膜表面を黒くする原因と考えられる．溶射面上の黒い粉末はここに衝突する液滴の密着性を妨害することも考えられる．しかし，皮膜表面が黒い粉末により

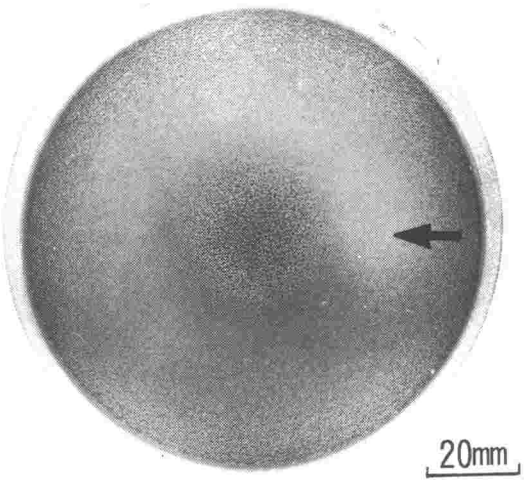

図３-12 溶射中に反時計方向に回転した皮膜G0の外観（矢印は溶射が終了したとき金属液滴の流れにさらされた皮膜の部分を示す．）

汚染されているにも係わらず，図３－３から知られるように，温度が上昇した皮膜では扁平粒子間の境界が観察されなかった．

本研究の組成に近いFe-2.20mass%C-0.85mass%Si合金を直接水冷した．基材上に減圧溶射した場合，オーステナイトからなる皮膜が得られ，これを673Kで60ｓ間保持するとオーステナイトは部分的に分解し，773Kで60s間保持すると完全に分解したとの報告がある[68]．皮膜G0の構成相との関連でこの結果と見ると，溶射中の皮膜G0の温度は673K以下であると考えられる．

皮膜G0は主にオーステナイトからなり，研磨面を腐食して観察してもセメンタイトの析出は認められなかった．この皮膜を短時間焼鈍したとき図３－10(a)に示したように，凝固による熱の流れに平行に微細なセメンタイトが析出した．これは扁平粒子が急冷凝固するさいに，扁平粒子の長手方向と垂直にオーステナイトが柱状晶として成長し，その間隙に局部的に炭素が偏析していて，セメンタイトが析出したと考えられる．

皮膜G11では粒状セメンタイトと塊状の黒鉛が観察された．これは11枚の黒鉛シートによって基材の冷却が緩和されたことから，溶射中に達した最高皮膜温度が1235～1357Kの高温となり，溶射中に黒鉛化が進行したと考えられる．この黒鉛の形は焼戻し黒鉛と同じである[72]．

皮膜が冷却中に共析温度に達したとき，オーステナイトはフェライトとセメンタイトに変態する．しかし，図３－５(c)に示すように，粒状セメンタイト間には組織らしきものが観察されないが，それはパーライトの層状が極めて細かいためである．皮膜G0を石英管中に真空封入し，石英管を1243KのAl-25mass%Si合金溶湯中で120s間焼鈍した後，石英管に入れたまま皮膜を空冷した．焼鈍した皮膜G0の組織は皮膜G11と類似しているが，粒状セメンタイトの間隔は皮膜G11のそよりも広く，粒状セメンタイト間の領域はパーライト組織となる．皮膜G0'の温度は溶射開始時でこの合金の共析温度より高くなり，溶射中にさらに上昇

する．「見せかけ」の扁平粒子間の粗い層の境界上で析出した黒鉛は，図３－３(d)に示すように片状となる．片状の黒鉛はフェライトに囲まれ，マトリックスはパーライト組織になる．組織の構成は球状黒鉛鋳鉄のブルースアイ組織[73]と類似していることから，ブルースアイ組織と同様の機構で形成されたと考えられる．

皮膜G0のオーステナイトは急冷凝固による炭素の過飽和固溶と結晶粒の微細化により硬化する．皮膜G1ではセメンタイトとフェライトの微細な組織からなり，本研究で最も高い硬さが得られた．皮膜G1から皮膜G11へと黒鉛シート枚数が増加するにつれて，析出したセメンタイトが粗くなり硬さは低下する．

溶射皮膜の引張強さは扁平粒子間の密着性，および皮膜内の気孔の量とその形態，さらには扁平粒子の強度によるが，扁平粒子の強度は合金元素の固溶，第二相粒子の分散と微細さによる．

G1からG11への皮膜温度の上昇で，扁平粒子の強度は低下するが，皮膜温度の上昇にともない扁平粒子間の密着力が向上し，さらに気孔が減少することで皮膜の結合が強固となる．皮膜温度の上昇にともなうこれらの要因の変化により，皮膜G1で最高の引張強さが得られた．皮膜G0'では片状の黒鉛の析出が認められたが，この片状黒鉛は切欠き効果に作用し，扁平粒子間の密着力を低下させ，皮膜の強度を低下させる．

図３－９に示す皮膜G0の破断面の層の厚さから判断すると，破断面上で見られた境界の多くは「見せかけ」の扁平粒子間の境界である．これは真の扁平粒子の方が「見せかけ」の扁平粒子よりもお互いに強固に結合しているため当然である．もし皮膜内での境界が真の扁平粒子間の境界のみであるような皮膜を作ることができれば，溶射皮膜は極めて優れた強度を持つことになるだろう．

3.5. まとめ

溶射中の皮膜温度の上昇が溶射皮膜の組織と強度にどのように影響するか調べるために，冷却条件を変化させた基材上にFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金を減圧プラズマ溶射し，組織および強度に及ぼす溶射中の皮膜温度の影響について調べた．得られた結果を要約すると以下のようになる．

1）溶射中の皮膜温度を673K以下に保持したときには，皮膜の構成相は，主に炭素を過飽和に固溶したオーステナイトである．

2）溶射中に673K以上に温度が上昇した皮膜は，微細なフェライトとセメンタイトからなり，さらに皮膜温度が1357～1420Kに上昇したときは遊離黒鉛が析出する．

3）溶射皮膜の垂直断面の組織に約10μmの粗い層状組織が認められた．この各々の層は1～2μm厚さの扁平粒子の堆積によって形成される．

4）溶射したままの皮膜の硬さは微細な組織を有する皮膜が最も高く，皮膜温度が上昇し炭化物が粗大化するにつれて低下する．

5）溶射皮膜の引張強さは皮膜の達した最高温度が低いときに最も小さいが，皮膜温度がわずかに上昇したとき著しく増し，1340MPaの値となった．さらに溶射中の皮膜温度が高くなると引張強さは低下した．

6）溶射皮膜を形成する場合，溶射中に皮膜温度をある程度上昇させたほうが，溶射中の扁平粒子間の密着性が向上し，気孔が減少して皮膜強度が向上することがわかった．

第４章　プラズマ溶射したFe-C-Cr合金溶射皮膜の組織と強度に及ぼす基材温度の影響

4.1.　緒言

溶射皮膜の高強度化をはかるには，溶射中の皮膜温度を低温度に保持したほうが，効果的であることを前章の研究で明らかにした．すなわちFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金を溶射材料として，溶射中の皮膜温度と強度との関係について調べ，上記の結論に達した．しかし，使用したFe-C-Si合金では溶射中に皮膜温度が高温になると，扁平粒子間の境界に片状黒鉛を生成しやすい．黒鉛の生成は扁平粒子を強化するセメンタイトの量を減じ，強度を低下させる．このため，溶射で形成したFe-C系合金皮膜の強度を高めるためには炭化物の分解を避けねばならない[74]．第２章で，Fe-C系合金に炭化物生成元素のクロムやモリブデンを添加すると，高温での焼戻し処理でも炭化物の分解が抑制され，皮膜の硬さが維持されることを述べた．

本章では，Fe-C合金に炭化物生成元素であるクロムを添加したFe-C-Cr合金を減圧プラズマ溶射し，溶射中の皮膜温度の上昇が皮膜の組織と強度に及ぼす影響について調べた．

4.2.　実験方法

Fe-1.50mass%C-10.7mass%Cr 合金の粉末をアトマイズ法で作製し，粒径32～53μmにふるい分けて溶射に供した．粉末中の酸素量は0.12mass%である．この粉末を厚さ３mm，直径107mmの回転する炭素鋼基材上に減圧プラズマ溶射した．

基材の冷却条件は第３章と同様であり，**図４－１**に示すように(a)基材を直接水冷した場合，(b)基材を間接水冷した場合，および(c)基材を特別な冷却をしない場合とした．基材の間接水冷は，基材と３mm厚さの水冷鋼板との間に厚さ１mm,直径107mmのフレキシブルな黒鉛シートをはさむことによって行った．プラズマ溶射の条件を表４－１に示す．溶射皮膜の厚さは1.5mm一定とした．

表４－１ プラズマ溶射条件

plasma gases	praimary , Ar	420 cm^3s^{-1}
	secondary, H_2	34 cm^3s^{-1}
voltage		62 V
current		500 A
powder feed rate		7.6×10^{-4} kgs^{-1}
spray distance		200 mm
rotational frequency of substrate		1.2 s^{-1}
pressure in chamber		26.7 kPa
preheating time		120 s
spray time		120 s

黒鉛シートは熱伝導率が低く，シートの枚数が増加すると溶射中の皮膜温度の上昇が速くなる．溶射中に基材から皮膜がはがれることを防ぐために，全ての基材をグリットブラスト処理し，溶射前にプラズマフレームで120s間予備加熱した．プラズマ溶射はガンと基材の間を黒鉛板で遮断することによって終了させた．黒鉛シートを1枚，6枚あるいは11枚はさんだ基材，および特別な冷却をしない基材の上に皮膜を作製した．このようにして作製した皮膜をそれぞれ皮膜G1，G6，G11およびG0'と呼び，直接水冷した基材上に形成させた皮膜を皮膜G0と呼ぶ．

黒鉛シートを11枚はさんだ場合，および基材を冷却しない場合の溶射終了時に皮膜が達した最高温度を，第３章と同様に，種々の融点を持つ金属および合金の薄い円板を基材の裏側にはめ込み，これらの円板が融解したどうかを調べることによって求めた．

熱処理による皮膜G0の組織変化を調べるために，石英管中に真空封入し983K，1083Kおよび1363Kで8.64×10^4s間電気炉内に加熱保持した．加熱保持後の皮膜は炉冷および水中で石英管を破壊して焼入れた．後で述べるように皮膜G0，G1およびG6はオーステナイトとフェライトを含んでいる．オーステナイトの分解速度を測定するために，皮膜G0をSn-40mass%Pb合金の溶湯中へ浸漬後，水中へ焼入れた．溶湯の温度は673～1073Kの間で，浸漬時間は15～240s

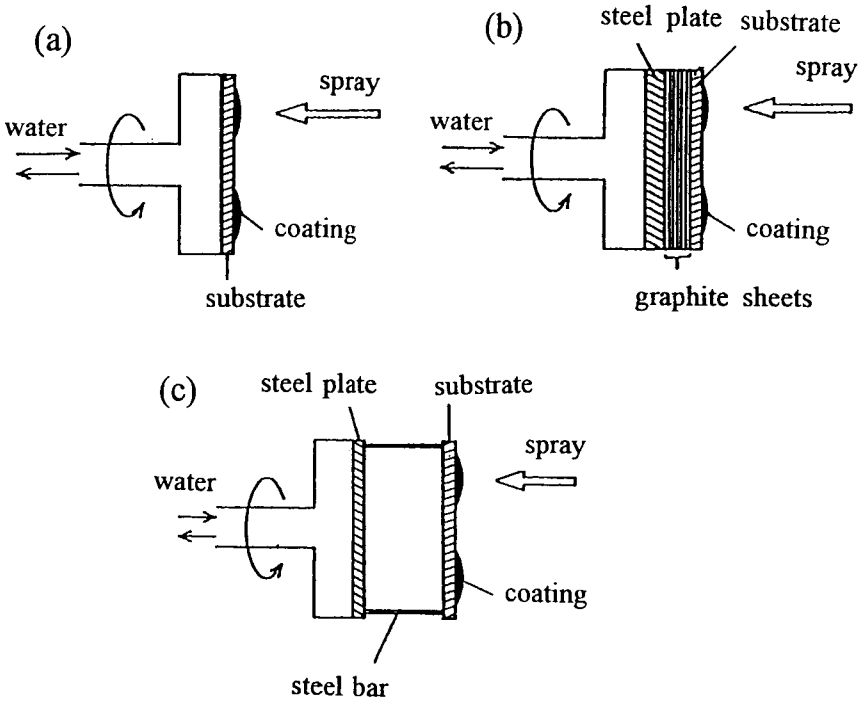

図４－１　溶射の概要

(a)直接水冷した基材上に溶射（G0）

(b)間接的に水冷した基材上に溶射（G1，G6，G11）

(c)特別な冷却をしない基材上に溶射（G0'）

基材の予熱温度はG0＜G1＜G6＜G11＜G0'である．

間とした．皮膜中のオーステナイトの量を定性的にパラメータRで表す．Rは皮膜のＸ線回折図形のオーステナイト（γ）の(220)と(311)面およびフェライト（α）の(200)と(211)面のピーク高さをそれぞれ$\gamma_{(220)}$，$\gamma_{(311)}$，$\alpha_{(200)}$，$\alpha_{(211)}$とし，次式でRを定義する．

$$R = \{ I\gamma_{(220)} + I\gamma_{(311)} \} / \{ I\alpha_{(200)} + I\alpha_{(211)} + I\gamma_{(220)} + I\gamma_{(311)} \} \quad (4\text{-}1)$$

溶射皮膜の研磨したままの断面を光学顕微鏡で観察した．また，（HNO_3 1部＋HCl 3部）の試薬で５～15s間腐食した皮膜の垂直断面を走査型電子顕微鏡で観察した．溶射したままの皮膜を基材からはがし，前章と同様の方法で8.3mmの平行部を持つ引張試験片に加工し，クロスヘッド・スピード8.3×10^{-3} mm/sで皮膜の引張強さを測定した．皮膜のマイクロビッカース硬さは0.49Nの荷重で測定した．

4.3. 実験結果

4.3.1. 溶射中の皮膜温度

基材と水冷鋼板との間に黒鉛シートを11枚はさんだとき，皮膜の達した最高温度は1235K（銀の融点）と1357K（銅の融点）の間になる．基材を特別な冷却をしない場合，皮膜の達した最高温度は1357K（銅の融点）と1420K（Fe-4.3mass%C共晶合金）の間となる．これは前章で述べたFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金の皮膜G11およびG0'の最高温度と同じである．

4.3.2. 溶射皮膜の気孔率

図４－２は，研磨したままの溶射皮膜の垂直断面の光学顕微鏡組織を示す．皮膜G0では扁平粒子の積層構造が明瞭に見られ，皮膜内部には大きな気孔が存在する．基材冷却を緩和するために基材と水冷鋼板との間に黒鉛シートをはさむと，扁平粒子間の境界はほとんど見られなくなる．これらの皮膜の気孔率を画像解析装置を用いて測定した．その結果を**図４－３**に示す．気孔率は皮膜G0で最も高く，溶射中に皮膜が達した最高温度の上昇にともない黒鉛シート６枚まで急減し，黒鉛シートがさらに多くなっても気孔率の減少はわずかとなる．なかでも皮膜G0' は極めてち密で，0.16%の気孔率となる．

4.3.3. 溶射皮膜の構成相

図４－４に皮膜G0およびG1のオーステナイト量を表すパラメータRと皮膜表面からの距離との関係を示す．皮膜表面からの距離は皮膜厚さで標準化してあ

る．**図４－５**は皮膜G0およびG1のオーステナイトの格子定数を示す．皮膜G0は主にオーステナイトからなるが，オーステナイトの格子定数は自由表面からの距離に対してほぼ一定である．皮膜G1のパラメータRとオーステナイトの格子定数は，自由表面側から基材に近づくにつれて次第に減少する．一方，フェライトとM_7C_3型炭化物の量（M=Fe･Cr）は自由表面側から基材側に近づくにつれて増加する．皮膜G6の構成相はフェライト，オーステナイトおよびM_7C_3型炭化物である．皮膜G0，G1およびG6のオーステナイトは合金元素を過飽和に固溶するため，格子定数が室温における純鉄のオーステナイトの格子定数である0.356nmより大きくなる[75]．皮膜G11およびG0'ではオーステナイトが分解し安定相[76]のフェライトとM_7C_3からなる．

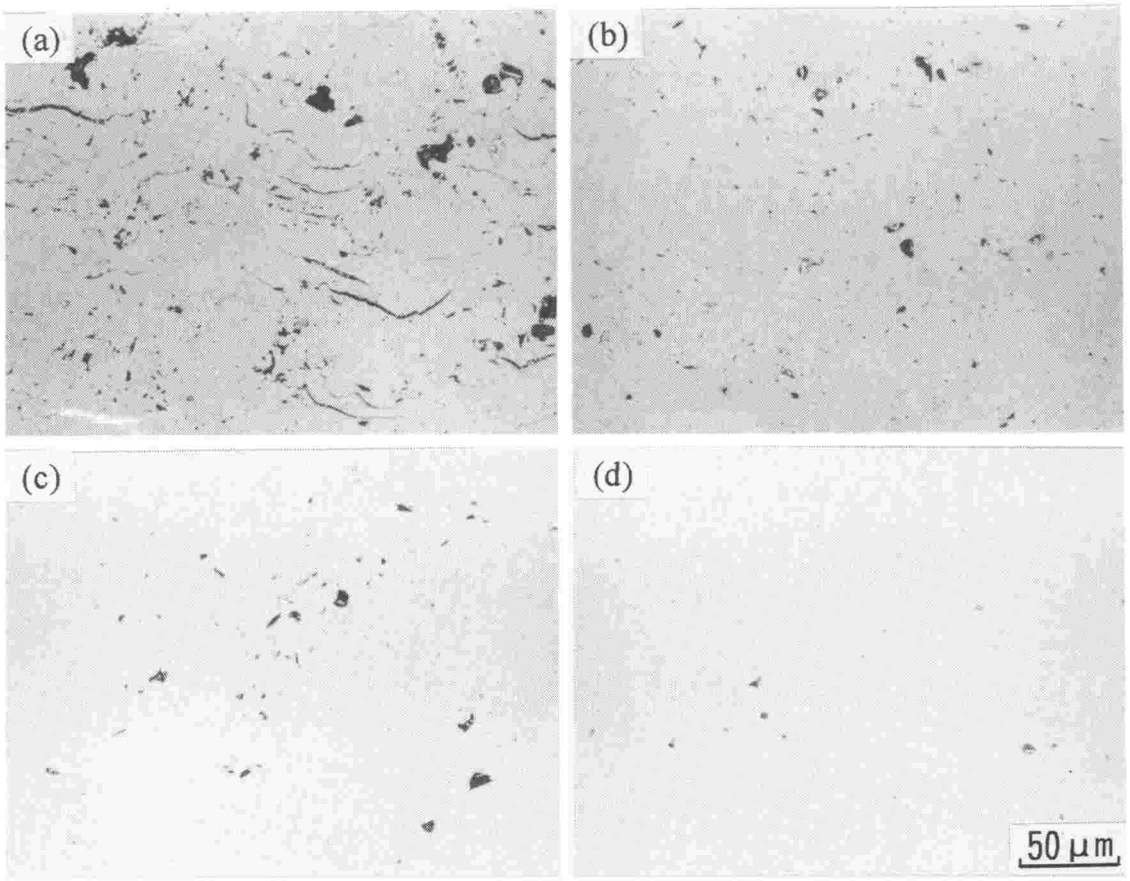

図４－２　研磨したままの溶射皮膜の光学顕微鏡組織
(a)皮膜G0，(b)皮膜G1，(c)皮膜G11，(d)皮膜G0'
溶射皮膜G0，G1・・・の意味については図4-1(P61)を参照

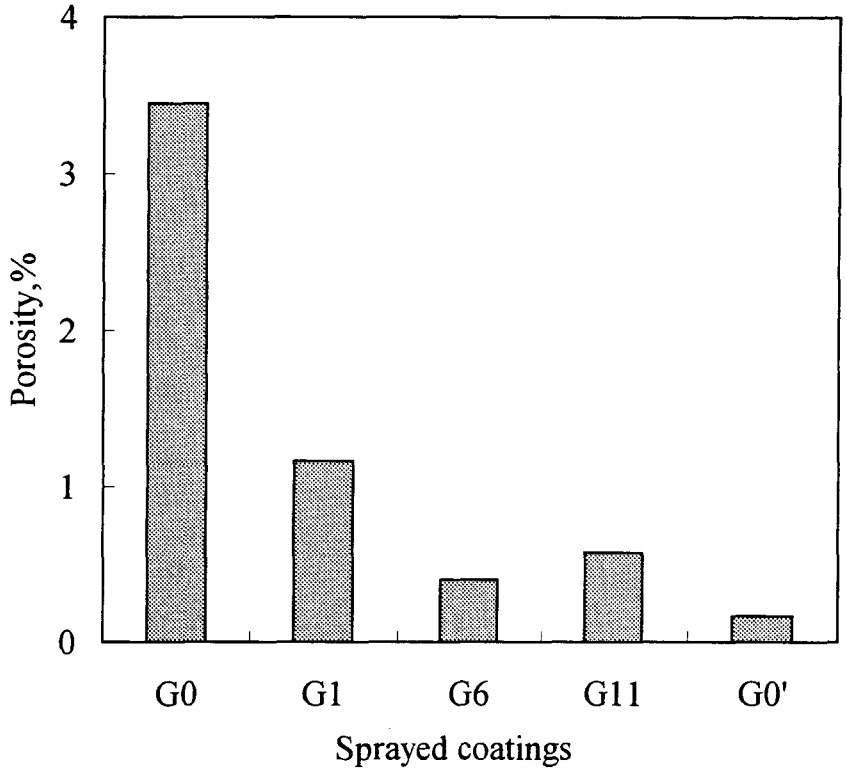

図４－３ 溶射皮膜の気孔率

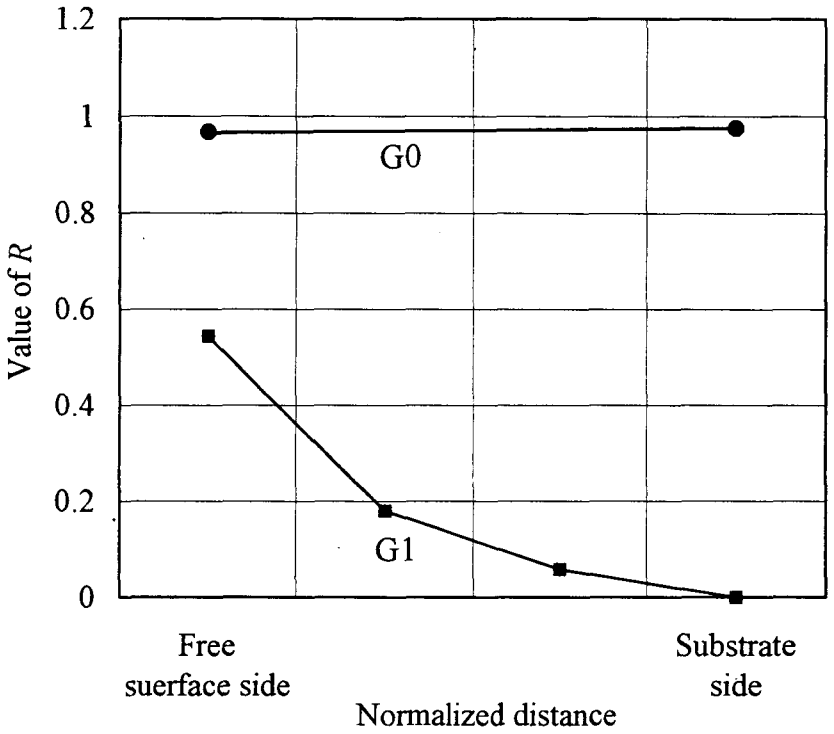

図４－４ 溶射皮膜の自由表面からの距離と
オーステナイト量（*R*）

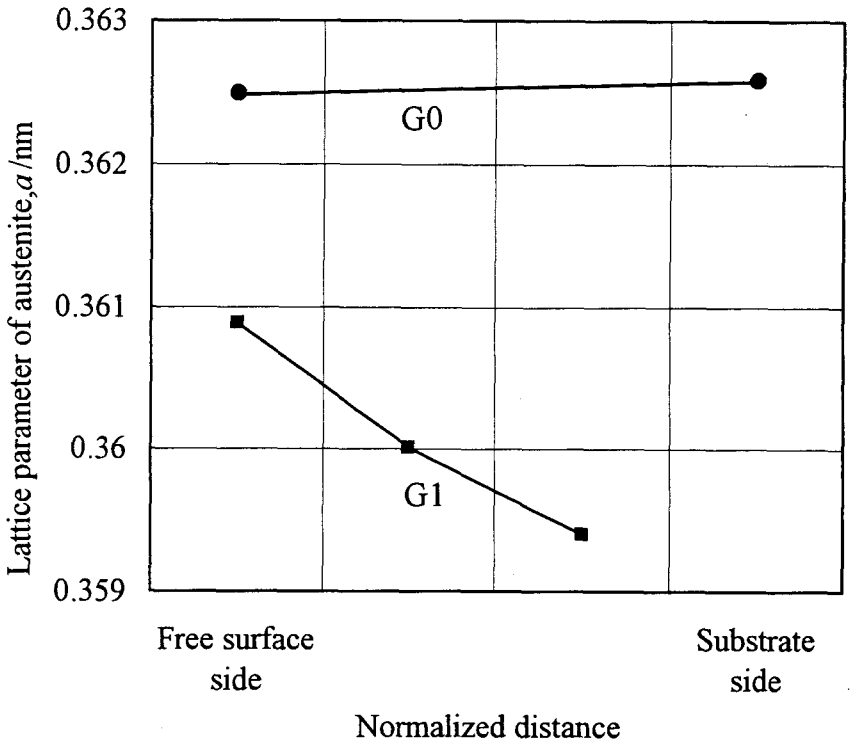

図４－５ 溶射皮膜の自由表面からの距離と
オーステナイトの格子定数

4.3.4. 溶射皮膜に及ぼす熱処理の影響

図４－６および**図４－７**は皮膜G0を種々の温度のSn-40mass%Pb合金溶湯中に保持したときのオーステナイト量のパラメータRとオーステナイトの格子定数の変化を示す．パラメータRと格子定数は，673Kあるいは773Kで240sまで保持してもほとんど変化しないが，873Kでは保持時間が長くなるにつれて次第に減少し，240s間保持したときのパラメータRは０に近くなる．973Kではオーステナイトが急速に分解し，120s間浸漬した後ではオーステナイトは認められなかった．

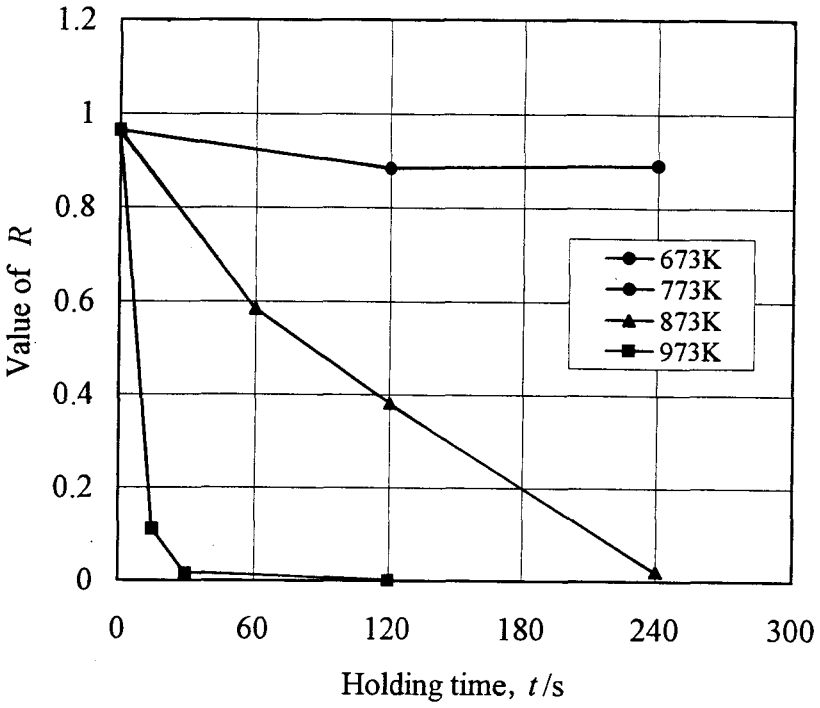

図４－６　種々の温度のSn-40mass%Pb合金の溶湯中に保持したときの皮膜G0 のオーステナイト量（*R*）

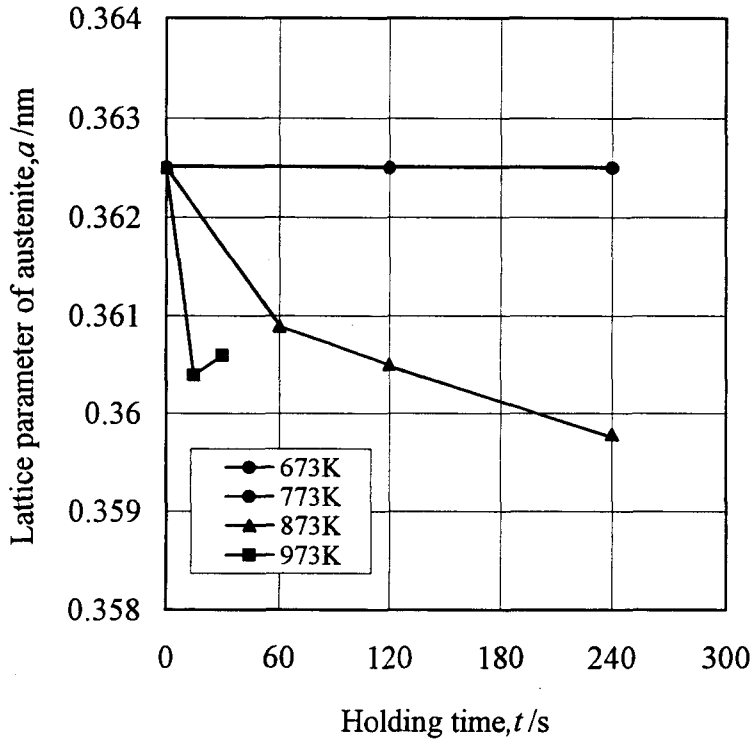

図４－７　種々の温度のSn-40mass%Pb合金の溶湯中に保持したときの皮膜G0のオーステナイトの格子定数

4.3.5. 溶射皮膜の組織

腐食した皮膜断面の走査型電子顕微鏡組織を図４－８に示す．皮膜G0では扁平粒子の積層した組織が認められ，扁平粒子の扁平方向と垂直にクラックが観察される．このようなクラックは扁平粒子の冷却過程での熱収縮応力によって形成されたと考えられる．皮膜G1，G6およびG11の順に皮膜が達する最高温度は上昇し，皮膜内のM_7C_3型炭化物の析出量は増加する．皮膜G11では扁平粒子間の境界はほとんど観察されない．皮膜G0'内の粗大なM_7C_3型炭化物はセルの境界に析出する．このような組織は皮膜G0を983K，1083Kあるいは1363Kで熱処理しても生じなかった．これらの熱処理ではM_7C_3型炭化物の粒子は皮膜内に均一に分散する．皮膜G0'は溶射中に1357～1420Kの極めて高い温度になり，溶射された液滴が衝突し，皮膜の表面に拡がった際に，皮膜の表面が瞬間的に再溶融した可能性が考えられ，皮膜G0'の組織はこのような再溶融で生じたと思われる．

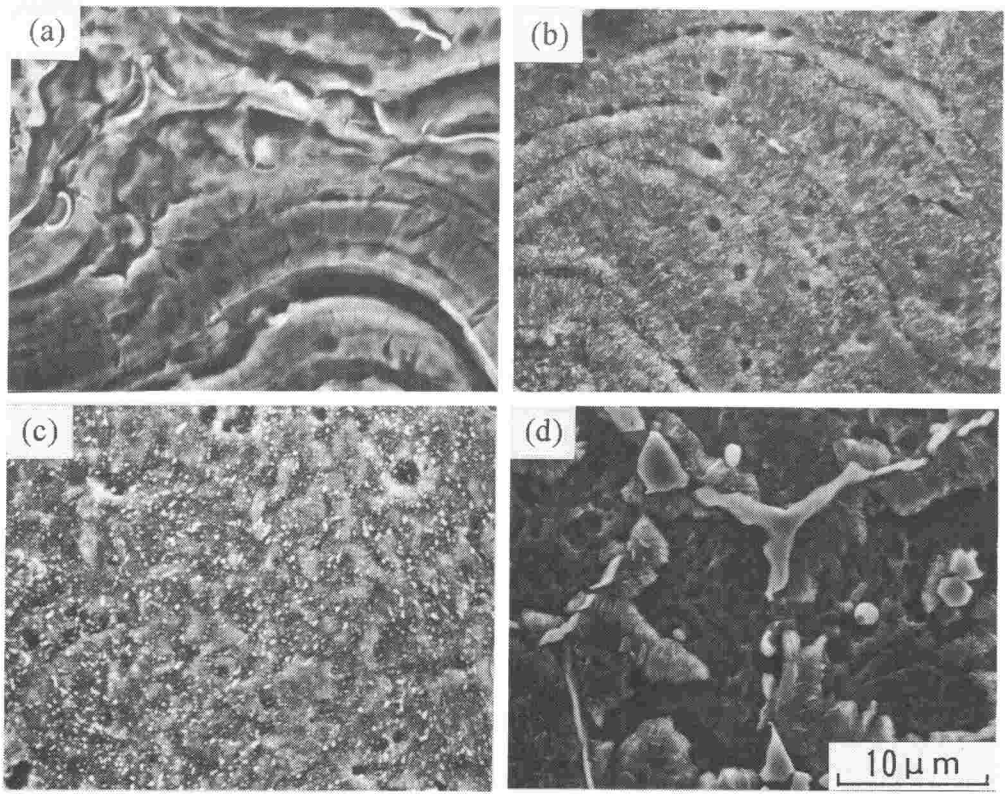

図４－８ 腐食した溶射皮膜の垂直断面の走査型電子顕微鏡組織

(a)皮膜G0，(b)皮膜G1，(c)皮膜G11，(d)皮膜G0'

4.3.6. 溶射皮膜の硬さ

図４－９に溶射皮膜のマイクロビッカース硬さを示す．皮膜の硬さは皮膜G1で最も高く，溶射中の皮膜温度の上昇とともに低下する．基材を特別な冷却をしない皮膜G0'の硬さは高いが，皮膜G1の硬さよりわずかに低い．図４－９には前章で示したFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金皮膜の硬さも合わせて示した．また，図中のButtonは皮膜そのものをアーク溶解して作製したボタンのことである．本研究で作製した皮膜は，いずれの基材冷却条件で作製したものでもボタンよりも硬いことが知られる．

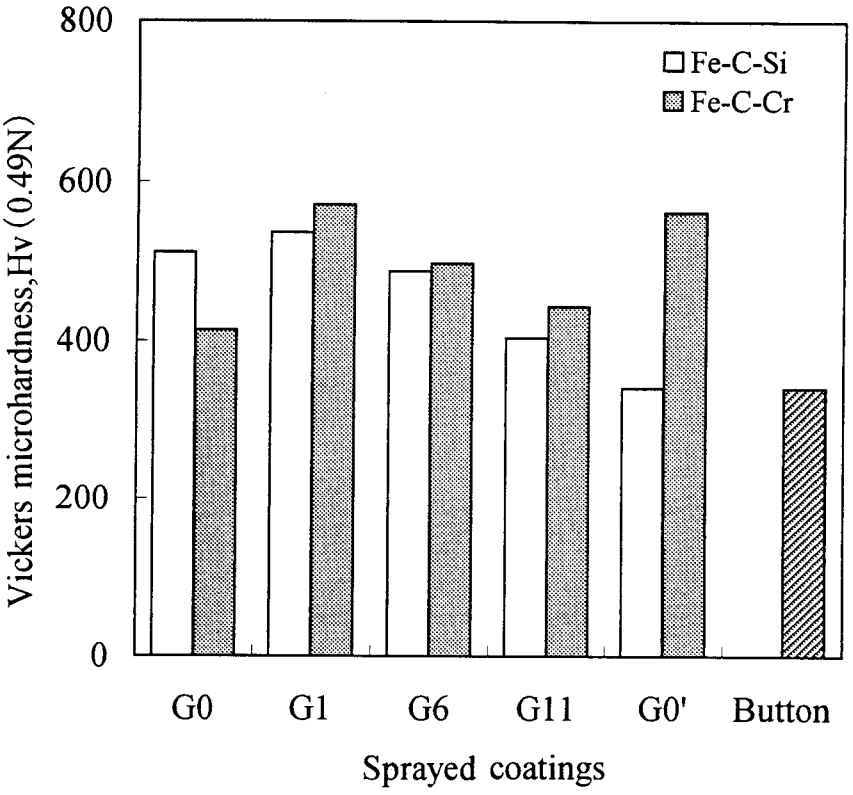

図４－９ Fe-1.50mass%C-10.7mass%Cr合金およびFe-2.19 mass%C-0.68mass%Si合金皮膜のマイクロビッカース硬さ（ButtonはFe-C-Cr合金皮膜をアーク溶解して作製したボタンのこと）

4.3.7. 溶射皮膜の引張強さ

溶射皮膜自身の引張強さを図４-10に示した．図中には前章で得られたFe-2.19mass%C-0.68 mass%Si合金皮膜の引張強さも併せて示す．Fe-1.50mass%C-10.7mass%Cr合金皮膜の引張強さは溶射中の皮膜温度の上昇につれて高くなり，皮膜G11で最大となる．しかし，皮膜G0'の引張強さは皮膜G11よりも低い．

図４-11は皮膜の引張試験後の破断面の走査型電子顕微鏡像を示す．G0および皮膜G1では扁平粒子の表面が明瞭に観察されることから，これらの皮膜の引張強さは扁平粒子間の密着性に大きく依存することが判る．皮膜G11では扁平粒子間の境界がほとんど観察されなかった．先の図４-４に示すように皮膜G1のオーステナイト量のパラメータRは皮膜厚さ方向で変化する．引張試験片の破断面の走査電子顕微鏡による組織観察からは，パラメータRの変化に相当する組織の変化は見られない．

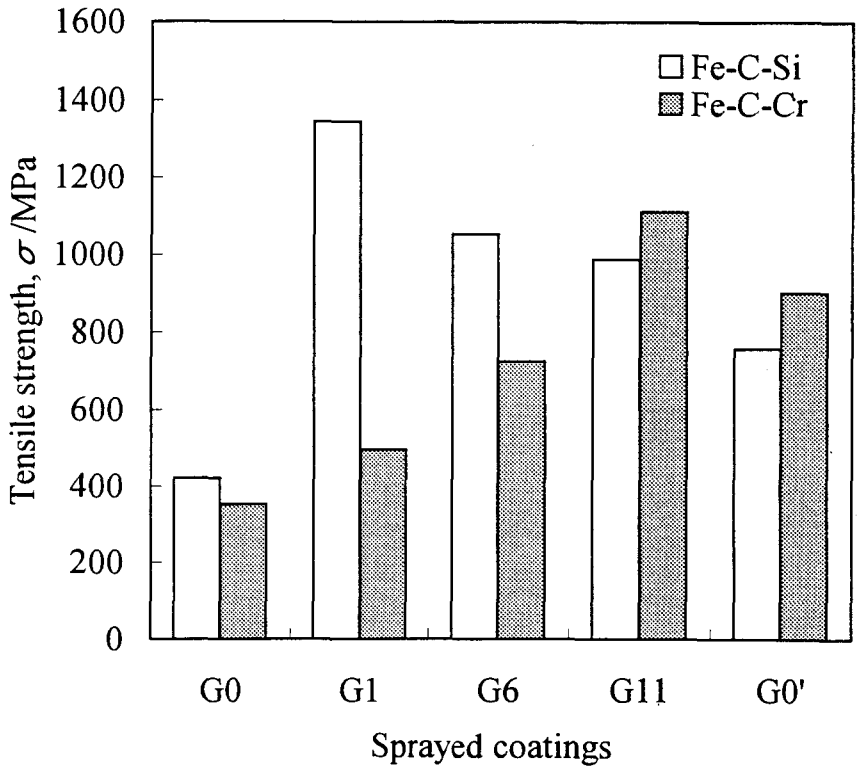

図４-10　Fe-1.50mass%C-10.7mass%Cr合金皮およびFe-2.19 mass%C-0.68mass%Si合金皮膜の引張強さ

4.4. 考察

自由表面近傍と基材近傍でのオーステナイト量のパラメータRは，**図4-4**に示したように皮膜G0でそれぞれ 0.97と0.97，皮膜G1ではそれぞれ 0.54と0.00である．**図4-6**の結果とこれらのパラメータRを比較すると皮膜G0および皮膜G1の達した最高温度はそれぞれ，773K，973K以下の温度と推測される．溶射中に扁平粒子が凝固するときの冷却速度は10^7～10^9K/sになる[68]，[69]，[71]．このような大きな冷却速度により，本研究では合金元素を過飽和に固

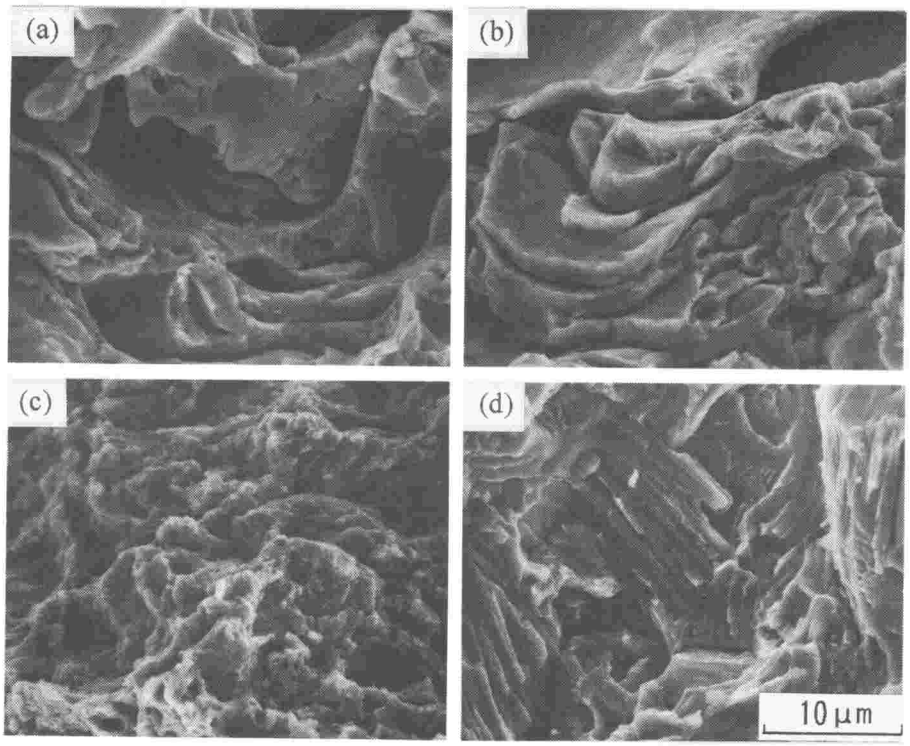

図4-11 溶射皮膜の引張試験後の破断面の走査型電子顕微鏡像
(a)皮膜G0，(b)皮膜G1，(c)皮膜G11，(d)皮膜G0'

溶したオーステナイトを含んだ皮膜が形成される．溶射開始時では皮膜の温度は比較的低く，主にプラズマフレームからの熱で徐々に上昇する[68]，[76]．このため，皮膜の基材側では高温にさらされる時間が自由表面側でよりも長く

なり，オーステナイトが分解する．その結果，**図４－４**に示したようにパラメータRが基材側でより減少し，フェライト，M_7C_3型炭化物は基材近傍でより多くなる．

前章では減圧プラズマ溶射によるFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金の急冷凝固皮膜について述べた．本章での基材の冷却条件は前章と同じ条件であり，各々の条件下での最高皮膜温度もほぼ同じとなった．Fe-C-Si合金では基材を直接水冷したときのフェライトの量は少なく，基材と水冷基材との間に黒鉛シートを１枚以上介した場合，皮膜の構成相はフェライトとセメンタイトの安定相となった．またオーステナイトは773Kで60s間の加熱によりフェライトとセメンタイトに分解することから，この合金のオーステナイトは溶射中に皮膜の僅かな温度上昇で分解したと考えられる．一方，本章のFe-C-Cr合金のオーステナイトは773Kの加熱では分解せず，873Kで240s間加熱したとき分解することから，Fe-C-Si合金に比較してより安定と考えられる．Fe-C-Cr合金の皮膜G1のオーステナイトは皮膜内のそれぞれの部分が溶射中の温度と時間に依存して厚さ方向でその量を変化したのであろう．

直接水冷した基材上に形成されたFe-C-Cr合金およびFe-C-Si合金皮膜のオーステナイトの格子定数は，それぞれ0.3625nmと0.3646nmである．直接水冷した基材上に形成された皮膜で比較した場合，Fe-C-Si合金皮膜の方が Fe-C-Cr合金皮膜より格子の膨張が大きく，このために前者の方が後者より硬くなる．溶射中に皮膜温度が上昇すると，Fe-C-Cr合金皮膜のオーステナイト量は減少し皮膜G1，G6，G11の順に安定なM_7C_3型炭化物が増加し，溶射中の最高皮膜温度の上昇で析出した炭化物は粗大化する．その結果，上記の順に皮膜の硬さは低下する．

Fe-C-Cr合金の三元状態図[77]から求めた，M_7C_3型炭化物の体積率は約20%となる．皮膜をアーク溶解して作製したボタンでは，初晶オーステナイトが樹枝状に成長し，M_7C_3型炭化物が樹枝状晶の間隙に晶出する．皮膜とその皮膜から作製したボタンとでは炭化物の量が同程度であるにも関わらず，皮膜に比べてボタンの方が炭化物が粗大で，その分布が一様でないことから，ボタンの

硬さが皮膜より低くなったと考えられる.

溶射皮膜の引張強さは扁平粒子自身の強さ，扁平粒子間の密着力，および気孔率に依存し，扁平粒子それ自身の強さは皮膜のマイクロビッカース硬さに関係する．本章のFe-C-Cr合金では，前章のFe-C-Si合金の場合と同様に，硬くて微細な炭化物を有する皮膜G1の引張強さが最大になると予想した．しかし，Fe-C-Cr合金の場合，皮膜G1よりさらに高温となった皮膜G11で引張強さが最大となった.

本研究の溶射方法では，溶射面に液滴の一つが衝突して凝固し，その上に次の液滴が衝突して拡がる．衝突した液滴と前に凝固した液滴の境界を横切る元素の拡散により両者間の密着性が決まると考えられる．図4-10の結果は，Fe-C-Si合金よりもFe-C-Cr合金の方が密着性を高めるためにより高い温度を必要とすることを示している．Fe-C-Cr合金では，黒鉛シートを1枚介して冷却した基材上に形成させた皮膜の破断面には扁平粒子間の境界が明瞭に観察され，一方，皮膜G11では扁平粒子の境界が不明瞭であることから，皮膜G11では扁平粒子間の密着性が向上して最高の引張強さが得られたと考えられる．さらに，皮膜温度が高くなった皮膜G0'では炭化物が粗大化し，皮膜G11に比較して引張強さが低くなったのであろう.

Fe-C-Cr合金粉末の酸素含有量は0.12mass%であり，Fe-C-Si合金粉末の0.03mass%より4倍多い．そのためにFe-C-Cr合金の溶射液滴表面がクロム酸化物でおおわれ，これが境界の接着性を妨げ，境界を通しての元素の拡散を阻害するのかも知れない[78]．もし，酸素量が少ない溶射粉末が得られれば，低い皮膜温度で強固な密着力がえられ，低温での溶射を通して析出した炭化物の粗大化が抑制されて，さらに高い強度の皮膜が得られるかも知れない.

4.5. まとめ

冷却条件を変化させた基材上にFe-1.50mass%C-10.7mass%Cr合金を減圧溶射し，溶射皮膜の組織および強度に及ぼす皮膜温度上昇の影響について調べ，以下の結果が得られた.

1）溶射中に達した最高皮膜温度が最も低い皮膜では，扁平粒子の層状組織が明瞭に見られたが，溶射中に皮膜温度が上昇すると扁平粒子の層状組織が消失する．

2）溶射中に達した最高皮膜温度が773K以下の皮膜の構成相は，主に非平衡な残留オーステナイトである．溶射皮膜の温度がわずかに上昇するとオーステナイト量は減少し，973K以上の皮膜温度ではほとんどオーステナイトが認められず，皮膜の構成相は安定相のフェライトとM_7C_3型炭化物となる．

3）溶射皮膜の硬さは微細な炭化物が均一に分散した皮膜で最も高く，溶射中の最高皮膜温度が上昇するにつれて，炭化物が粗大化するために低下した．溶射皮膜の硬さはアーク溶解で皮膜から作製したボタンの硬さよりも高い．

4）溶射皮膜の引張強さは扁平粒子間の密着性に大きく依存し，溶射中の皮膜温度が高くなるにつれて引張強さが大きくなり，溶射中に皮膜温度が1235～1357Kに上昇した皮膜で最大引張強さが得られた．

第５章　高速フレーム溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の強度に及ぼすHIP処理の影響

5.1.　緒言

高炭素高クロム鉄合金は硬質の炭化物を生成することから，優れた耐摩耗材料として使用されている[79],[80]．溶射材料として用いた場合，炭化物生成元素のクロム，モリブデンを含む高炭素鉄合金を溶射して得られた皮膜が微細な炭化物の析出により硬質の皮膜となることを示し，耐摩耗性溶射材料となり得ることを第２章では述べた．

一般に，溶射皮膜は扁平化した溶射粒子の積層によって形成され，基材と溶射粒子間あるいは溶射粒子間相互の結合力が低いことが知られている．第３章および第４章では減圧プラズマ溶射において，溶射中に皮膜温度を適度に上昇させると「見せかけ」の扁平粒子間の結合力が増加し，皮膜の強度が向上することを明らかにした．しかし，大気中溶射の場合，溶射中に皮膜温度を上昇させると皮膜が酸化し強度が低下する可能性も考えられ，このような場合には，溶射皮膜形成後に不活性雰囲気中あるいは真空中で熱処理を行う方が効果的と考えられる．

比較的新しい熱処理方法の一つにHIP(HIP:Hot Isostatic Pressing)処理がある．HIP処理は高温および高圧で行われるので，溶射粒子の塑性変形により気孔や間隙が押しつぶされると同時に粒子相互の拡散が促進され，ち密で粒子間結合力の強い皮膜を得ることができる[81],[82]．

本章では高速フレーム溶射装置（HVOF:High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying Process）を用いて高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜を作製し，得られた皮膜の特性を調べるとともに，皮膜の強度に及ぼすHIP処理および真空中での熱処理（以後真空熱処理と呼ぶ）の効果を明らかにすることを目的とした．

5.2. 実験方法

溶射に用いた粉末は第２章で溶射皮膜として優れた特性を示したクロムとモリブデンを複合添加した高炭素鉄合金をガスアトマイズ法で作製したFe-5.3mass%C-1.1mass%Si-10.0mass%Cr-5.0mass%Mo-0.6mass%Al合金である．皮膜の組織に及ぼす粉末の粒径の影響について明らかにするため，アトマイズ粉末を10～32，10～53および10～74μmの３種類にふるい分け，溶射粉末とした．

金属材料のHVOF溶射では一般に粉末の供給は外部投入方式が用いられている．外部投入では粉末粒径が大きいと溶融しないので，ある程度小さな粒子を含む粉末の方が緻密な皮膜が得られる．このため，最小粒径を10μm一定とし，最大粒径を変化させた．これらの粉末を高速フレーム溶射法を用いて，ブラスト処理を施した40×150×３mmの炭素鋼（SS400）基材上に約1mmの厚さに溶射した．溶射は燃料にケロシンと酸素を用い，それぞれ圧力を１MPa一定とし，その他の条件をノズル長さ100mm，溶射粉末の供給量を1.1×10^{-3}kg/s，溶射距離を300mmとして行った．得られた溶射皮膜を20×40mmの長方形に切断した後，次の３種類の方法で熱処理を施した．まず，圧力媒体としての粒径10～25μmの球状アルミナ粉末とともに皮膜を1.33×10^{-3}Paの真空中でSS400製カプセルに脱気封入し，HIP処理を施した．HIP処理の条件は炉内温度が673～1273K，保持時間が7.2×10^{3}s，圧力が98MPaである．つぎに，カプセル封入の効果を調べるために，粒径10～74μmの粉末から作製した皮膜をカプセルを用いずに1073Kおよび1173KでHIP処理した．最後に，HIP処理皮膜と比較するために，HIP処理と同一の温度と時間で皮膜を真空熱処理をした．このさいの真空は1.33×10^{-3}Paである．

溶射したままの皮膜，HIP処理皮膜および真空処理皮膜の断面組織を，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した．溶射したままの皮膜およびHIP処理皮膜についてはＸ線回折によって構成相の同定も行った．

溶射皮膜自体の強度を測定するために，10×10×200mmのSS400基材上

に厚さ約２mmの皮膜を作製した．この皮膜を基材からはがした後，HIP処理および真空熱処理を行った．これらの皮膜を図５－１に示す引張試験片の形状に機械加工し，万能材料試験機を用いてクロスヘッドスピード8.3×10^{-3}mm/sで引張試験を行った．

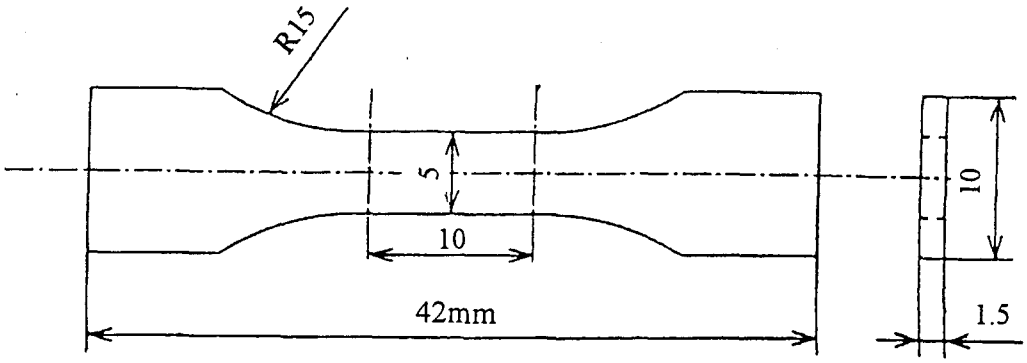

図５－１　引張試験片の形状

溶射皮膜のマイクロビッカース硬さを皮膜断面の厚さ中央部で測定した．荷重は4.9Nであり，７点の測定値の平均をその皮膜の硬さとした．

Pin-on-Disk摩耗試験機を用いて皮膜の摩耗試験を行った．10×10mmの面積の皮膜をつけた基材を切り出し，その皮膜表面を平面研削盤を用いて＃320番の砥石で研削した後，皮膜を含めた厚さを10mmとなるように機械加工して摩耗試験片とした．1133Kから空冷焼鈍処理した直径150mm，厚さ10mmのS45C炭素鋼を相手材として，試験片を196Nの荷重で押しつけ，すべり速度0.25m/sで摩耗試験を行い，皮膜の重量減少から摩耗量を求めた．

溶射皮膜の高温硬さは溶射皮膜を含めた基材を厚さを５mm，直径を10mmになるように試験片を切り出し，ビッカース高温硬度計を用いてアルゴン雰囲気中で測定した．高温硬さは昇温速度0.167K/sで373Kまで昇温し，300s保持したのち測定した．さらに次の測定温度まで前述の昇温条件で昇温させ，100K毎に1073Kまで測定した．高温硬さは測定荷重9.8N

とし，５点の測定値の平均を皮膜の硬さとした．

5.3. 実験結果

5.3.1. 溶射皮膜の組織と構成相

溶射したままの皮膜と基材との界面近傍の光学顕微鏡組織を**図５－２**に示す．(a)に示す研磨したままの皮膜では皮膜を構成する溶射粒子間の境界は見られないが，いずれの皮膜内にも試料研磨時の脱落痕と考えられる斑点が点在する．

20%ナイタールで腐食した皮膜の垂直断面中央部の組織を(b)に示す．いずれの粒径の粉末から得られた皮膜においても，半球形の未溶融粒子と扁平化した溶融粒子が混在した組織となる．粒径が10～32と10～53および10～74μmの粉末から作った皮膜に含まれる未溶融粒子の体積率はこの順に大きくなり，画像解析によって求めた未溶融粒子の体積率はそれぞれ24と27および29vol%となる．この未溶融粒子内には微細な組織が観察されるが，扁平化した溶融粒子はナイタールで腐食されない．

各粒径の粉末から得られた皮膜のＸ線回折図形を**図５－３**に示す．ここで，Ｘ線管のターゲットには銅（CuKα）を用いた．溶射したままの皮膜のＸ線回折図形には粉末の粒径による差はほとんど認められず，これらの皮膜からはオーステナイト，フェライト，M_3C(M=Fe·Cr·Mo)型とM_7C_3(M=Fe·Cr·Mo)型炭化物のピークが見られ，これらのピークと重なって低角度側には非晶質と考えられるブロードなピークが見られる．**図５－２**(b)に示すように溶融粒子は腐食しても内部に明瞭な組織が観察されず，溶融粒子は急冷凝固で形成された単一相からなっている可能性が高い．非晶質相はこの溶融粒子内に形成されたのであろう．

5.3.2. 溶射皮膜の熱処理と組織

粒径10～74μmの粉末から作製した皮膜断面の走査型電子顕微鏡組織を**図５－４**に示す．(a)に示す溶射したままの皮膜では未溶融粒子と溶融粒子との境界および溶融粒子間の境界に沿って隙間や気孔が観察される．

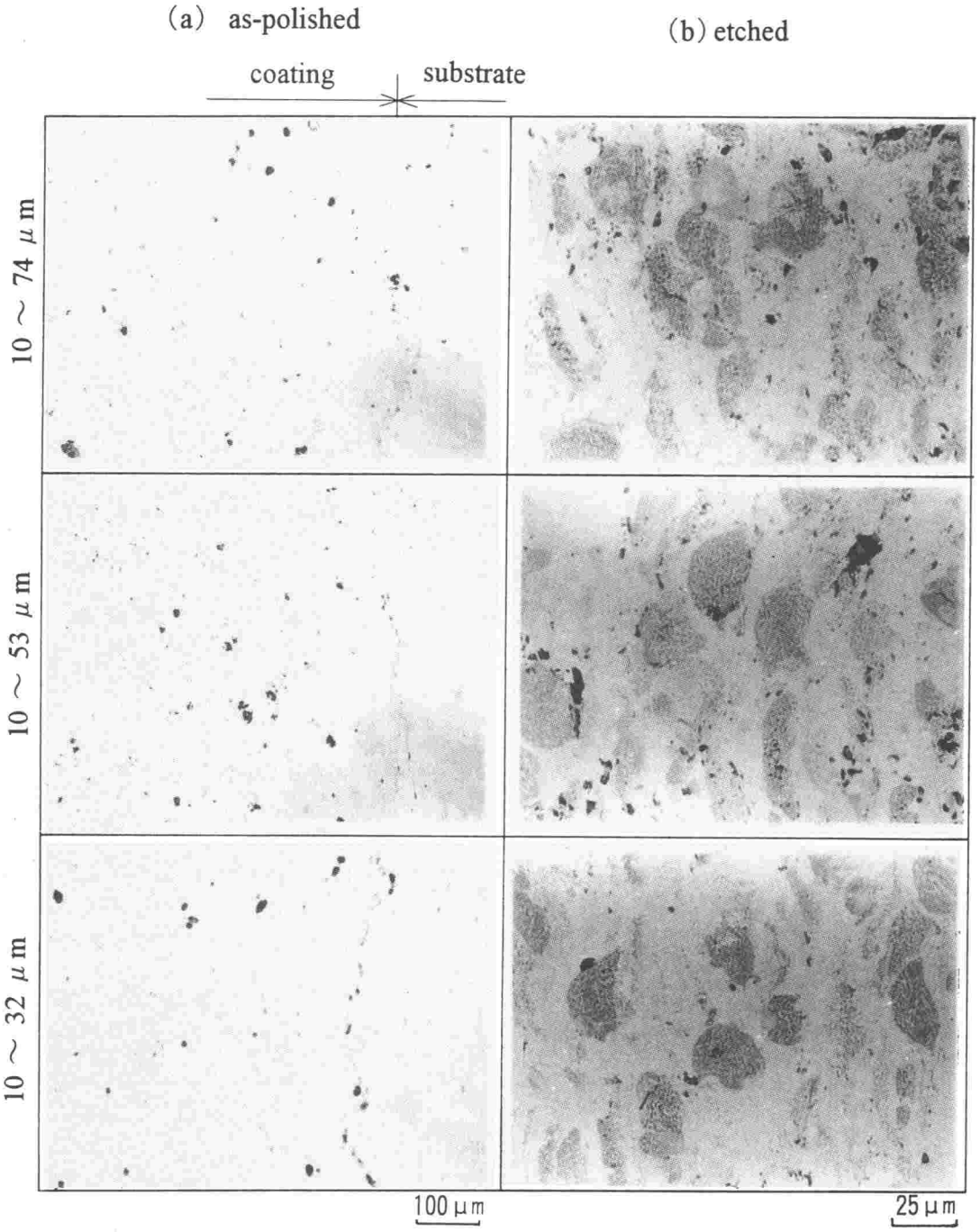

図５－２　溶射したままの皮膜の垂直断面の光学顕微鏡組織
(a)研磨したまま，(b)ナイタール腐食

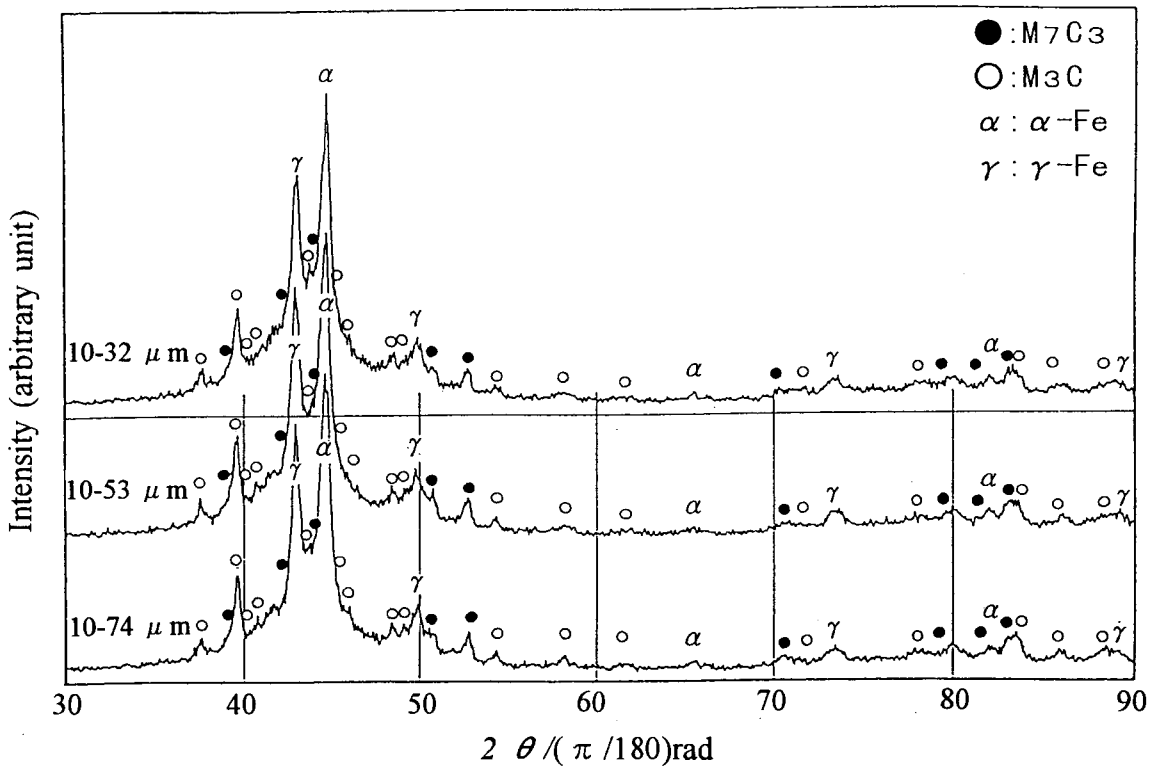

図５－３　溶射したままの皮膜のＸ線回折図形

673K以下のHIP処理あるいは真空熱処理を行っても溶射したままの皮膜と比べて組織に変化はみられないが，(b)，(c)に示したように，873Kでは溶融粒子内に微細な析出物が現れる．この析出物は　1073Kで粗大化し，未溶融粒子内と溶融粒子内とでは組織の差がなくなる．さらに温度が高い1173K以上ではHIP処理および真空熱処理ともに溶融粒子間の境界は不明瞭となるが，(e)に示したように真空熱処理皮膜では1273Kでも未溶融粒子と溶融粒子との間の境界が観察され，気孔も存在する．一方，(d)に示すようにHIP処理では，1073K以上になると溶融粒子間の境界が不明瞭となり，1273Kでは粒子間の境界，気孔とも認められず緻密な皮膜となる．

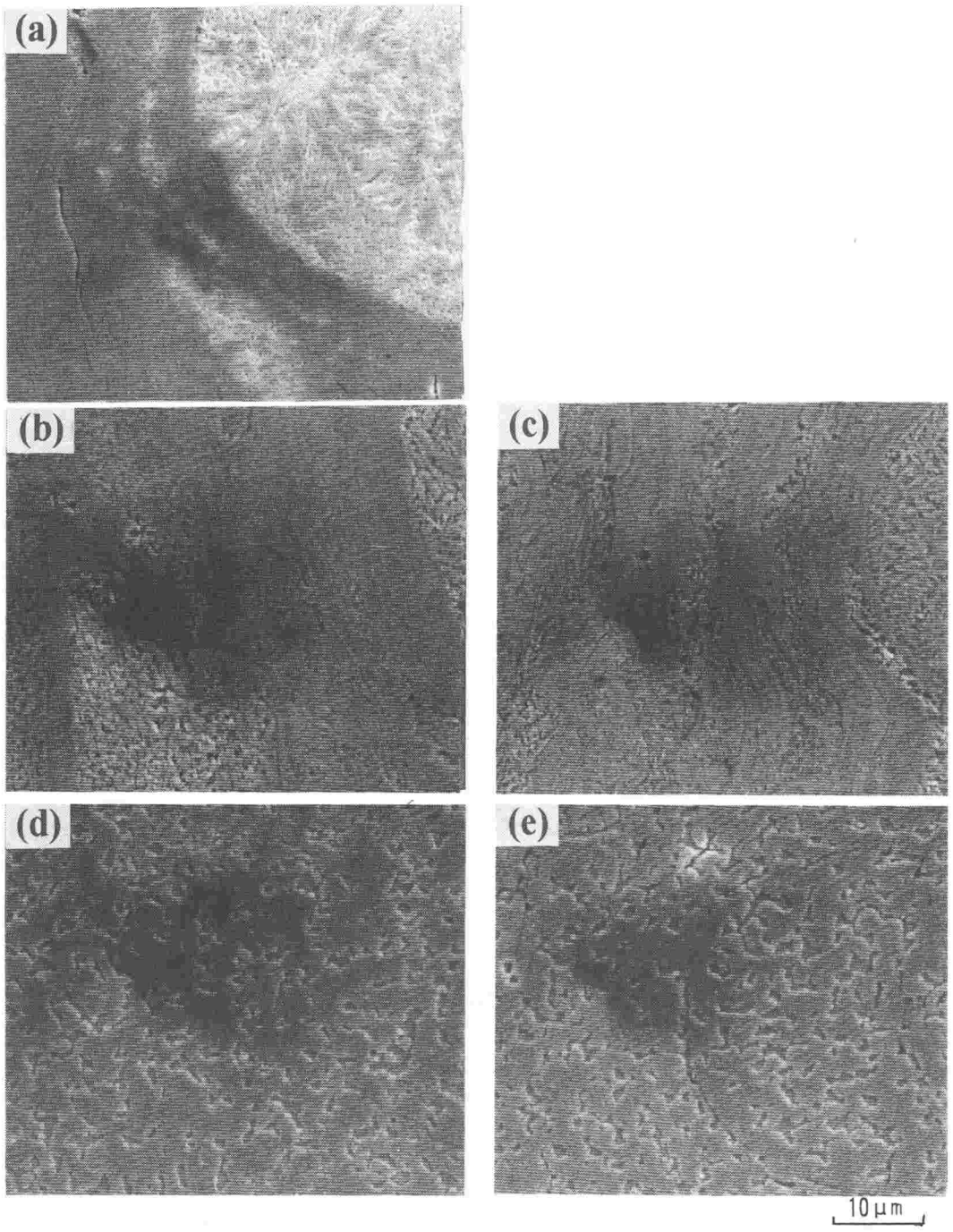

図５－４　溶射したままおよび熱処理を行った皮膜の垂直断面の走査型電子顕微鏡組織(a)溶射したまま，(b)873KでHIP処理，(c)873Kで真空熱処理，(d)1273KでHIP処理，(e)1273Kで真空熱処理

粒径10～74μmの粉末から作製したHIP処理皮膜のＸ線回折図形を図５－５に示す．673KでHIP処理した皮膜の回折図形は溶射したままの皮膜とほ

ぼ同じであるが，873Kでは低角度側で見られたブロードなピークが低くなり，フェライトと炭化物のピークが明瞭となる．1073Kの焼戻しではブロードなピークはなくなり，オーステナイトがフェライトとM_3C型炭化物に分解し，この2相のピークはさらに明瞭となる．しかし，この温度ではM_3C型炭化物のピークの幅がやや広いことから，析出したM_3C型炭化物は極めて微細であると考えられる．1173K以上になるとフェライトおよびM_3C型炭化物のピークは鋭くなる．

HIP処理皮膜と真空熱処理皮膜とでは，同じ温度において，X線回折図形や粒子内の組織に差異は認められなかった．

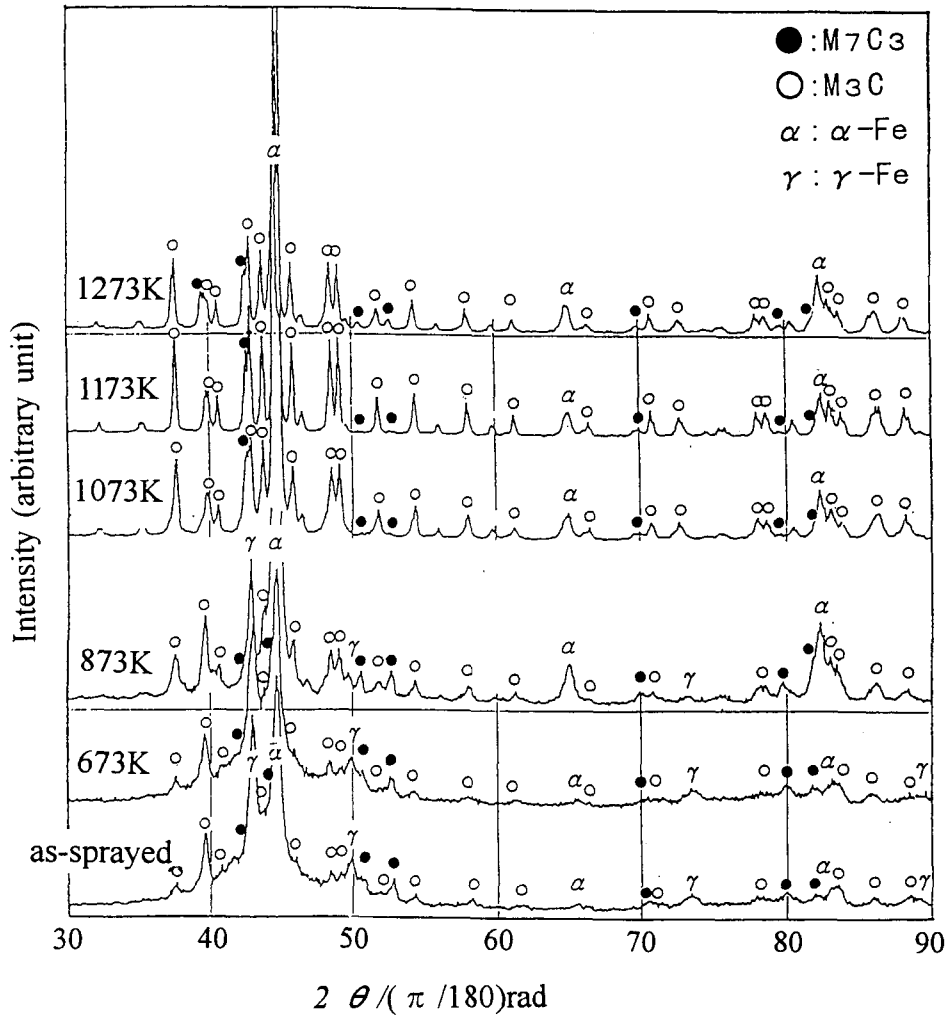

図５－５ 溶射したままおよびHIP処理を行った皮膜のX線回折図形

5.3.3. 溶射皮膜の熱処理後の硬さ

溶射したままの皮膜および熱処理を行った皮膜の硬さを図５－６に示す．測定誤差を考えると，皮膜の硬さは溶射粉末の粒径の差異による差は認められない．

溶射したままで約600～660Hvの硬さを有する皮膜は，873KのHIP処理あるいは真空熱処理で，約800Hvと硬くなる．1073K以上の処理では両処理法に大きな差が現れる．HIP処理の場合，硬さが1073K処理で980Hvと著しく上昇し，1173Kで1044Hvの最大値を示す．これに対し，真空熱処理では873K以上での処理温度が高いほど，硬さは低下し，1273Kで670Hvとなる．

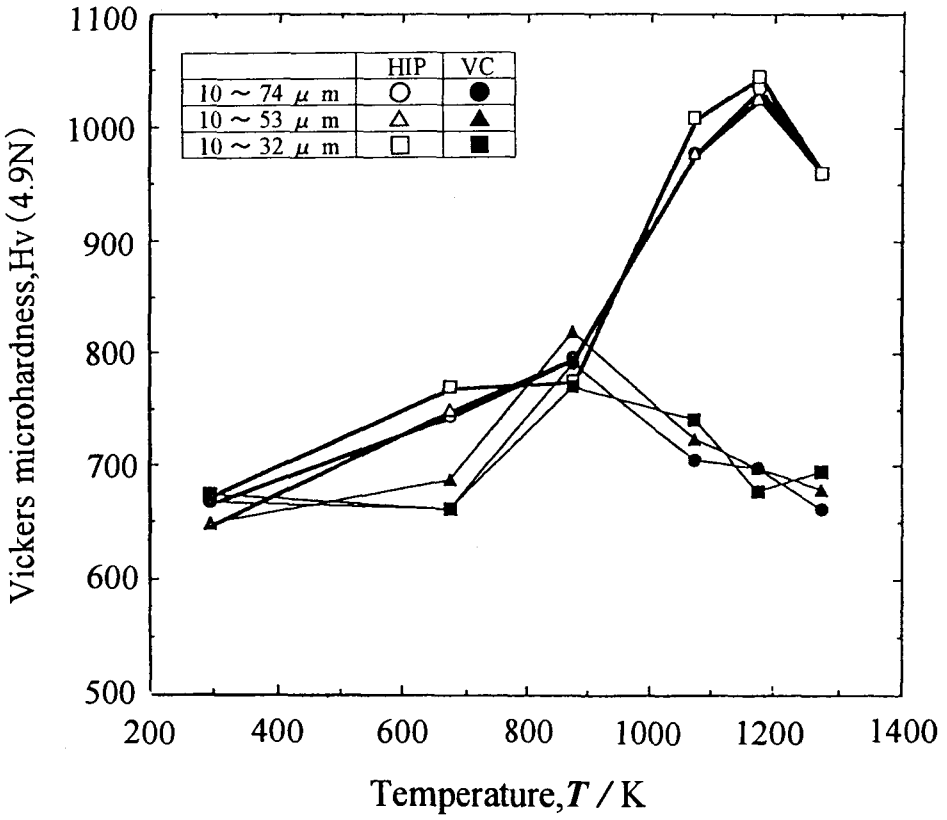

図５－６ 種々の温度で熱処理を行った皮膜のビッカース硬さ

5.3.4. 溶射皮膜の高温硬さ

粒径10～74μmの粉末から作製した，溶射したまま，HIP処理および真

空熱処理各皮膜の高温硬さの測定結果を図５－７に示す．溶射したままの皮膜の高温硬さは，測定温度を上げていくと，473Kまで変化は見られないが，673Kまで低下し，ついで873Kまで高くなって，それ以上で大きく低下する．このような高温硬さと温度との関係は図５－６のどの処理での関係とも一致しない．

真空熱処理皮膜とHIP処理皮膜の高温硬さには図５－６に示した各温度での処理後の硬さから，処理方法や処理温度の如何にかかわらず，測定温度が高くなると単調に減少する傾向がある．したがって，HIP処理の場合，1073K以上で処理した皮膜は873K以下で処理したものよりも，どの温度での高温硬さも高い値を示す．

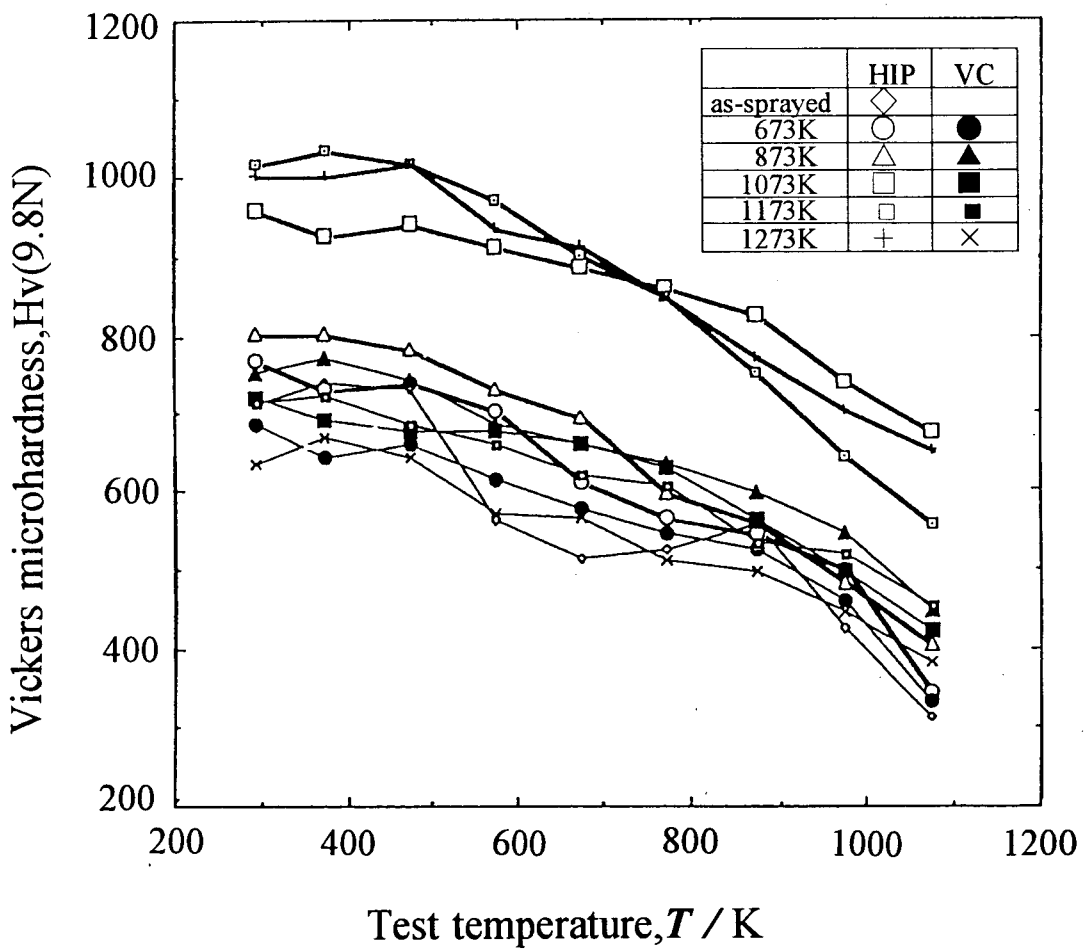

図５－７　溶射皮膜の高温ビッカース硬さ

5.3.5. 溶射皮膜の引張強さ

溶射皮膜の引張強さと熱処理温度との関係を図５－８に示す．溶射したままの皮膜の引張強さは約200MPaとそれほど大きくない．真空熱処理をすると引張強さは低下し，873Kでは100MPaとなり溶射したままでの約1/2となる．さらに熱処理温度が高くなると，温度の上昇にともない引張強さが大きくなる傾向があるが，1273Kでも溶射したままよりも小さい．一方，HIP処理皮膜の引張強さは真空熱処理の場合と異なって，HIP処理温度が高くなるにつれて大きくなり，1173Kでいったん低下するものの1273Kで再び大きくなるようである．

溶射皮膜の引張強さには溶射粉末の粒径の影響が認められ，溶射したままの状態では溶融粒子の割合が多い10～32μm粒径の粉末から作製した皮膜の引張強さが最も高く，これに対して1273KでHIP処理を施した皮膜では粒径の大きい粉末を用いた皮膜の引張強さが高くなる．

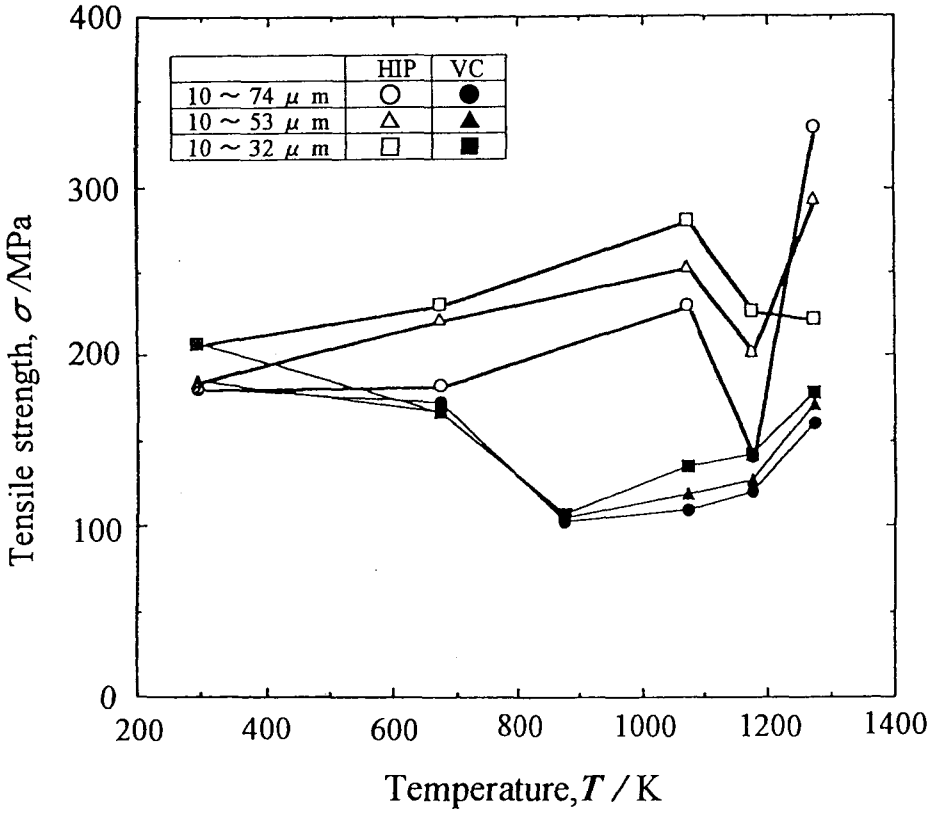

図５－８ 種々の温度で熱処理を行った皮膜の引張強さ

5.3.6 溶射皮膜の摩耗特性

焼鈍処理したS45C炭素鋼を相手材に用いて，皮膜のPin-on-Disk摩耗試験を行った．粒径10～74μmの粉末から作製した溶射したままの皮膜の摩耗量を基準（100%）として，その他の皮膜の摩耗量を比摩耗量として**図5-9**に示す．他の粒径の粉末から作製した溶射したままの皮膜，および673Kで熱処理をした全ての皮膜の比摩耗量は基準摩耗量より大きくなる．真空熱処理を行った場合，比摩耗量は，処理温度が873Kで20%以下と小さくなるが，処理温度が高くなると再び増加する傾向を示す．HIP処理をした皮膜は比摩耗量が873Kの処理で約50%であるが，1073K以上の処理では10%以下となり，優れた耐摩耗性を示す．

摩耗試験後の摩耗面の走査型電子顕微鏡像を**図5-10**に示す．摩耗量が多い，溶射したままの皮膜および673K以下で熱処理をした皮膜の摩耗面

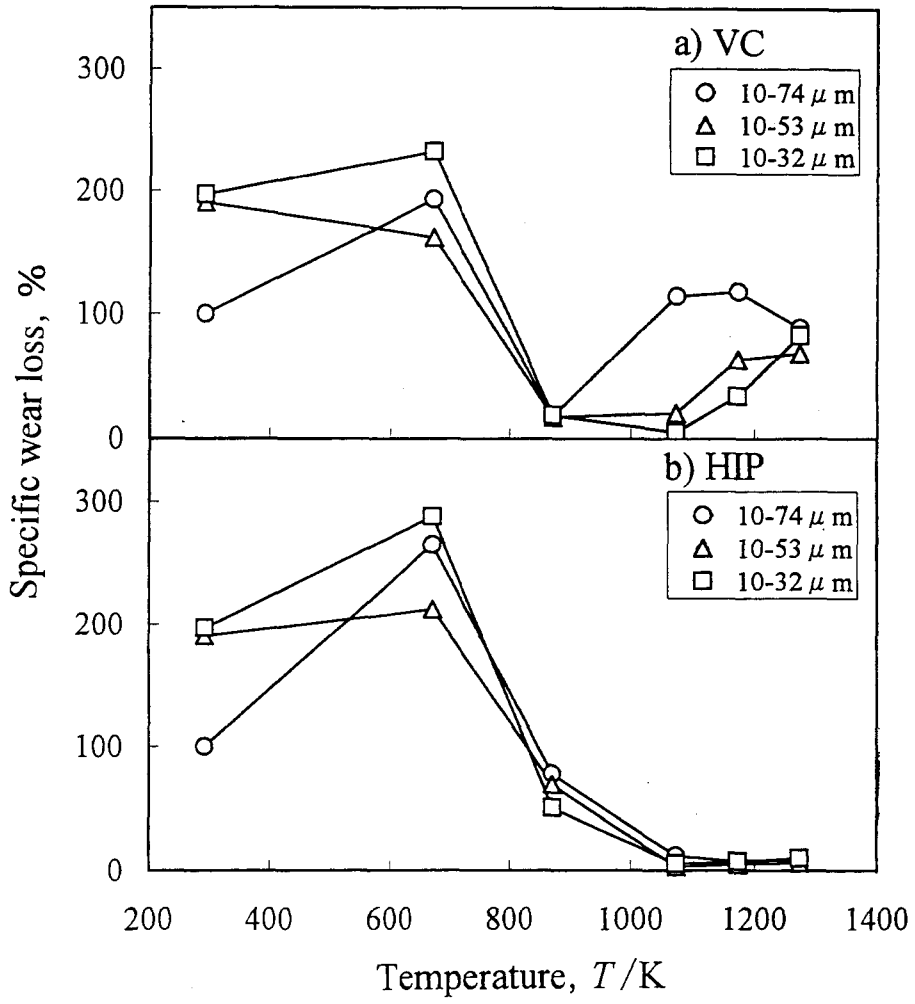

図5-9 種々の温度で熱処理を行った皮膜の摩耗量

には，溶射粒子がほぼ全面に脱落した痕跡が観察される．真空熱処理では処理温度が873K以上であっても，溶射粒子の脱落が観察されるが，温度が高くなるにつれてその割合は少なくなる．一方，HIP処理した皮膜の場合，1073K以上の処理ではほとんど溶射粒子が脱落した痕跡は認められず，これに対応して摩耗量が著しく減少する．

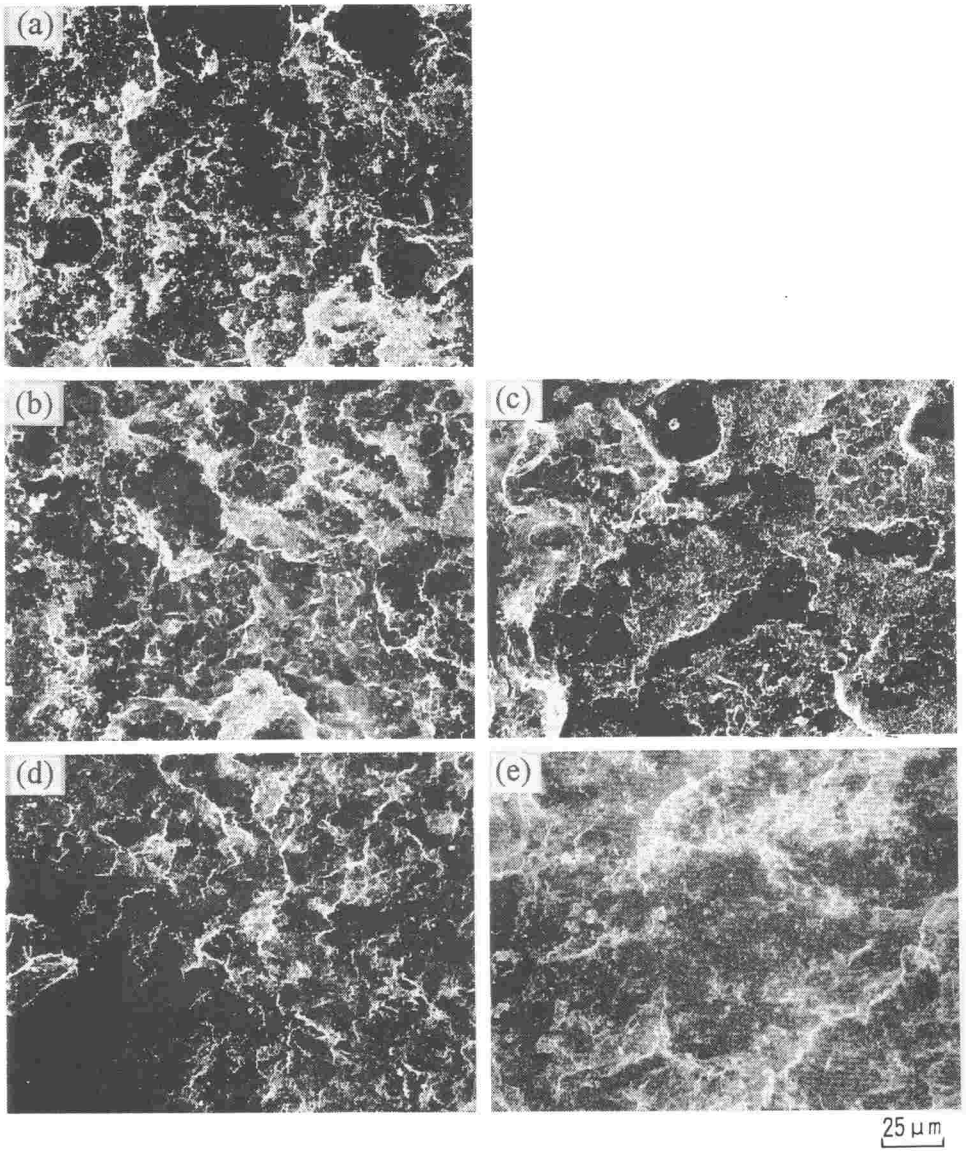

図５-10 摩耗試験後の摩耗面の走査型電子顕微鏡像
(a)溶射したまま，(b)873KでHIP処理，(c)873Kで真空熱処理，(d)1273KでHIP処理，(e)1273Kで真空熱処理

5.4. 考察

高速フレーム溶射はプラズマ溶射と比べてフレーム温度が約3000Kと低いという欠点があるが，粒子の飛行速度が大きいという長所がある[82],[83],[84]．このため，フレーム中で完全に溶融しない粒子が皮膜中に取り込まれ，未溶融粒子を多く含む皮膜が形成される．図５－３に示した溶射したままの皮膜のＸ線回折図形の低角度側にブロードなピークが観察された．扁平な溶射粒子を強腐食しても組織を顕出がすることができなかったことから，ブロードなピークは非晶質によるものと考えられる．

岸武らは単ロール法で作製した本研究の組成に近い鉄合金のリボンは，M_3C，ε相，非晶質からなり，これらの相は673～873Kでの焼戻しによってフェライトとM_3Cになると報告している[85],[86]．単ロール法の冷却速度が10^4～10^5K/sであるのに対して，溶射面となる基材が水冷されると金属溶射における冷却速度は10^6～10^9K/sと大きいことから[68],[69],[71],[87]，冷却速度の大きい溶射の方がより多くの非晶質が溶射面に衝突した溶融粒子内に形成されるはずである．

溶射したままの皮膜と673KでHIP処理をした皮膜とでは図５－５のＸ線回折図形に変化は見られないが，873Kになると低角度側で見られたブロードなピークは不鮮明となり，フェライトとM_3Cのピークが明瞭となることから，本研究においても非晶質は873KでフェライトとM_3Cに結晶化するといえる．

溶射皮膜の硬さは，HIP処理と真空熱処理とで673Kまでの処理温度で差は見られないが，873K以上での処理ではHIP処理で著しく上がるのに対して，真空熱処理では下がる傾向を示した．このようなHIP処理と真空熱処理の違いは，溶射粒子内の組織と溶射粒子間の結合力の違いとによると考えられる．溶射したままよりも873Kで熱処理をすると，皮膜が硬くなるのは，溶融した溶射粒子内に形成された非晶質およびオーステナイトが分解して微細なM_3Cを析出するためと考えられる．真空熱処理の場合，1073K以上の処理温度では，図５－４からも明らかなように，析出した炭

化物が粗大化し，さらに溶射粒子間の境界にある気孔や隙間が消滅しないために粒子間の結合力が低く，そのために皮膜の硬さが低下すると考えられる．一方，HIP処理の場合には，処理温度が高いほど気孔などの欠陥が消滅し，溶射粒子相互の結合力が向上するとともに皮膜全体が緻密化するために，炭化物が粗大化するにもかかわらずより硬くなるのであろう．

以上のことを確かめるために，硬さ測定後の圧痕を観察した．真空熱処理皮膜では圧痕の周囲に溶射粒子間の境界が明瞭に現れる．これは溶射粒子間の結合が不十分なことを示しており，従って測定された硬さは粒子そのものの硬さではなく，粒子の境界および気孔の影響も含まれる．これに対して，HIP処理皮膜では，873K以下の温度では圧痕の周囲に粒子の境界が現れるが，これ以上の温度では境界は観察されない．これはこのような温度でHIP処理した皮膜では溶射粒子間の結合力が高いことを示唆しており，粒子間の密着性が皮膜の硬さに寄与することが知られる．

溶射皮膜の引張強さの温度依存性は，硬さと同様にHIP処理と真空熱処理とで異なる．これについて検討するために引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した．代表的な走査型電子顕微鏡像を図５-11に示す．溶射したままの皮膜および873K以下で熱処理した皮膜では，引張試験後の破断面からわかるように，未溶融粒子の表面が比較的滑らかであり，また先に示した図５-４の組織には未溶融粒子と溶融粒子との境界に隙間が観察される．これらのことは比較的低い温度で熱処理した皮膜では，未溶融粒子と溶融粒子との間の不十分な密着性が皮膜の強度に大きく影響することを示している．このことから，1073K以下の比較的低い熱処理温度では，粒径10～74μmの粉末を用いて作製した未溶融粒子の占める割合が多い皮膜の強度が低くなったと考えられる．

1073Kでは未溶融粒子あるいは溶融粒子の境界での破壊が減少し，粒内破壊の割合が多くなる．真空熱処理した場合，1273Kでも未溶融粒子表面での破壊が観察され，この温度でも未だ粒子間の結合が不十分であることがわかる．これに加えて析出したM_3Cの粗大化したことがさらにこの皮膜の引張強さを低くしている理由であろう．

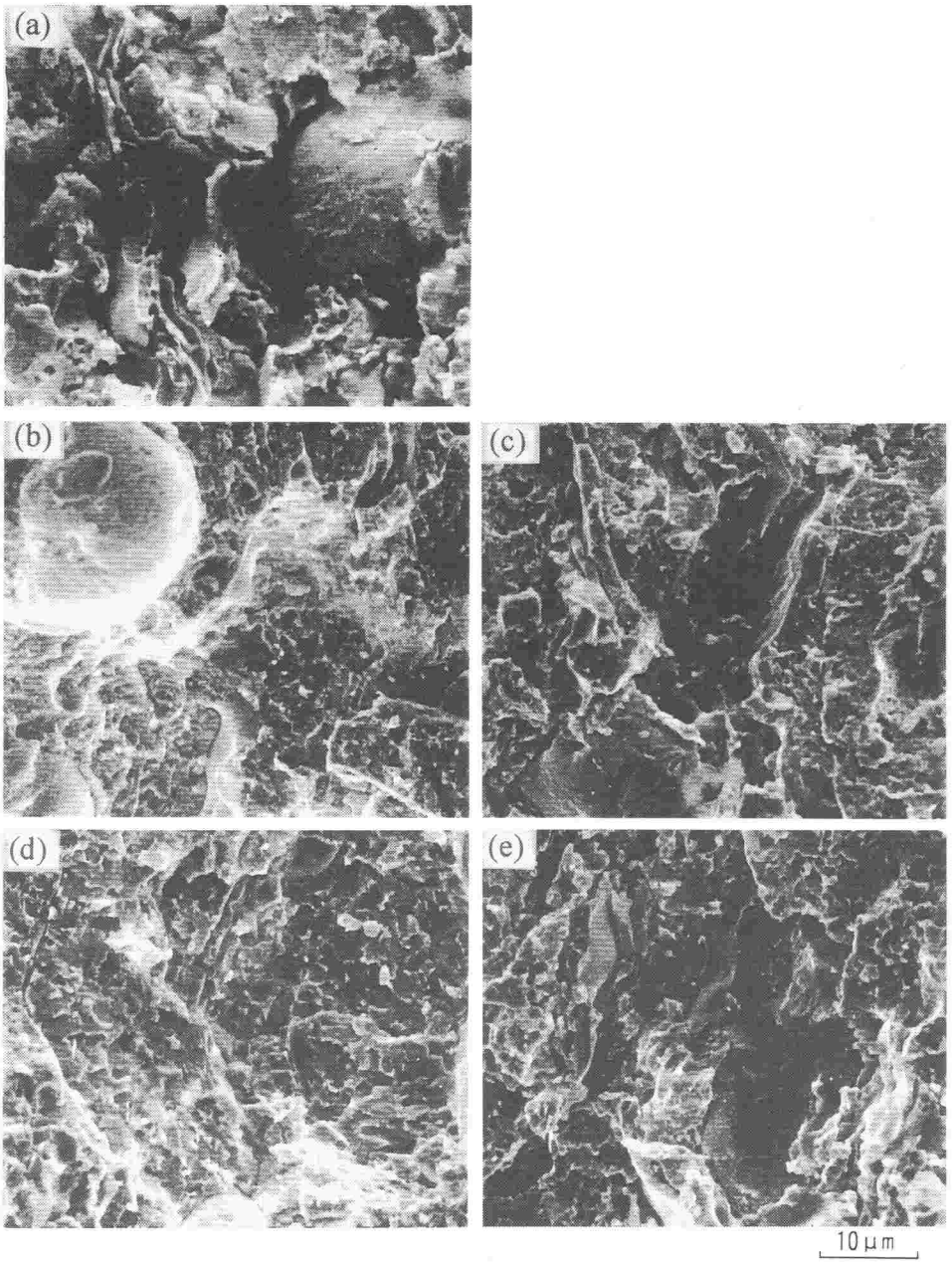

図５-11 引張試験後の破断面の走査型電子顕微鏡像
(a)溶射したまま，(b)873KでHIP処理，
(c)873Kで真空熱処理，(d)1273KでHIP処理，
(e)1273Kで真空熱処理

一方，HIP処理した皮膜では，未溶融粒子の境界での破壊は1173Kまでで，1273Kではほとんど見られず，溶射粒子間の結合が真空中での熱処理と比較してより進行していることが知られる．さらに，HIP処理温度が1273Kになると破壊はほぼ溶射粒子内部だけで生じることから粒子間の結合力の向上によって引張強さが大きくなったと考えられる．

1173KでHIP処理した皮膜の引張強さはいったん低下した．1173KでHIP処理した皮膜の破断面は1073KでHIP処理した皮膜の破断面とほぼ同様である．一方，組織は1073KでHIP処理した皮膜に比べて粗大化する．1173KのHIP処理では，未だ未溶融粒子と溶融粒子間の拡散が不十分であるにも関わらず，組織が粗大化することで引張強さが低下したと考えられるが，この原因は現在のところ明らかではない．

摩耗量の多い皮膜の摩耗面には，図５-10に示すようにほぼ全面に溶射粒子が脱落した痕跡が観察され，摩耗量が減少するにつれて溶射粒子の脱落を示す痕跡の割合が少なくなる．とくにHIP処理した皮膜の場合，1073K以上ではほとんど溶射粒子が脱落した痕跡が認められず，これに対応して摩耗量が著しく減少する．溶射皮膜の引張試験後の破面観察からも明らかなように，1073K以上の温度でHIP処理した皮膜では，粒子間の結合が強固で，摩耗試験の際粒子の脱落が生じにくく，また溶射皮膜の硬さも高いため，真空熱処理皮膜に比べて良好な耐摩耗性を示したと考えられる．

圧力媒体としての球状アルミナ粉末と共に溶射皮膜をカプセル中に脱気封入してHIP処理を行ったが，高速フレーム溶射で作製した皮膜は気孔が少なく緻密であることから，カプセル中に封入しなくても直接HIP処理が可能であると考えられる．そこで，カプセル封入の効果を調べるために，粒径10～74μmの粉末から作製した溶射皮膜をカプセルに封入せずに直接HIP処理した．

直接HIP処理後の皮膜の硬さを図５-12に示す．この図中には真空熱処理を行った皮膜の硬さも合わせて示した．直接HIP処理した皮膜の硬さはカプセルに封入した皮膜の硬さよりも低く，真空熱処理皮膜の硬さとほ

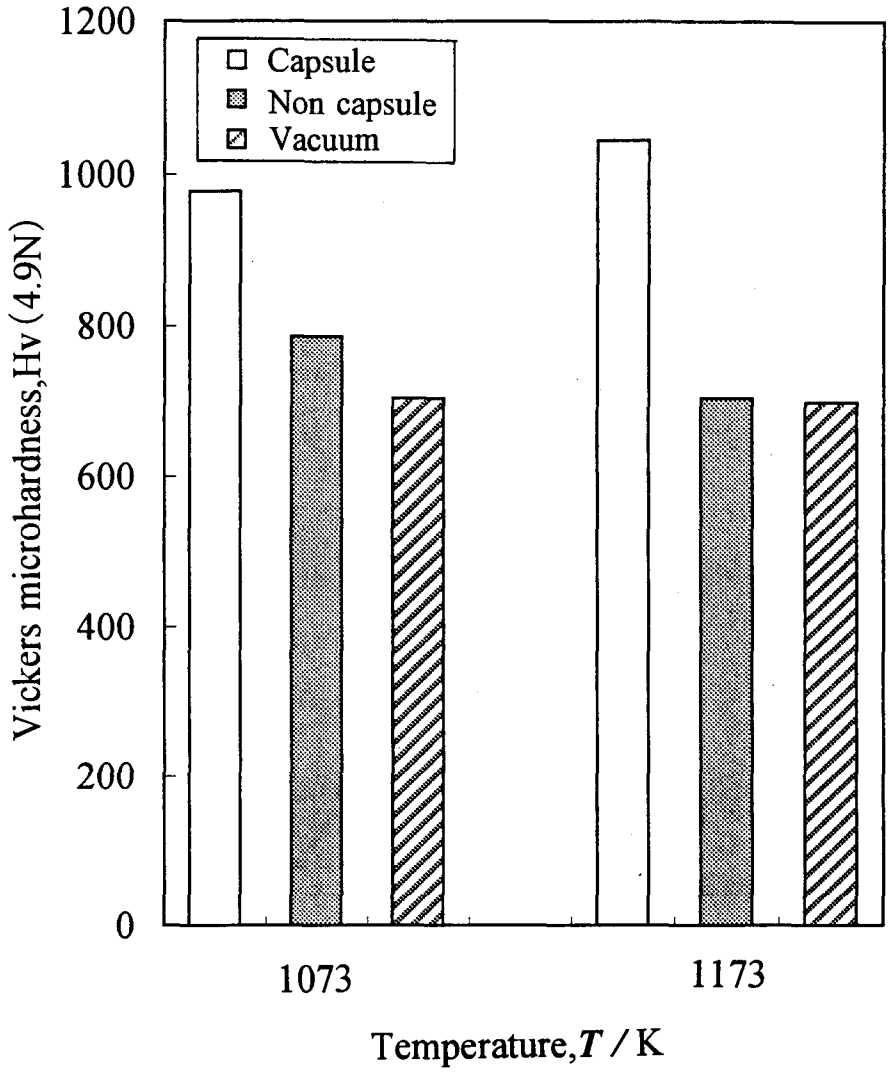

図５-12 缶封入せず1073Kおよび1173KでHIP処理した皮膜のマイクロビッカース硬さ

ぼ同じとなり，HIP処理による硬さの顕著な向上は見られない．1173Kで直接HIP処理した皮膜の断面組織を図５-13に示す．カプセル封入してHIP処理した皮膜と異なり，溶射粒子間に隙間や気孔が観察される．

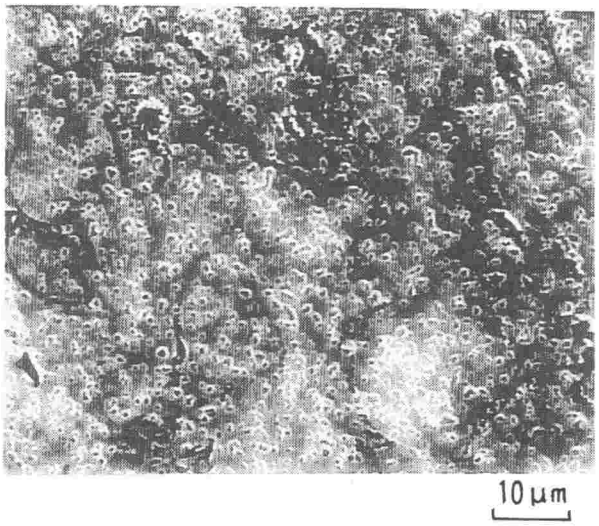

図５-13 1173Kで10.8ks間缶封入せずHIP処理した皮膜の走査型電子顕微鏡組織

溶射したままの皮膜の気孔率を水銀圧入法によって測定した．その結果を**図５-14**に示す．気孔径の分布には単一のピークしかなく，その径は約0.2μmで，皮膜内の開気孔率は7.4%である．**図５-２**には最大で約20μmの大きさの黒い斑点が多数見られる．これらが気孔であるのか，あるいは研磨時の脱落痕であるのかは明らかでない．しかし，いずれにしても水銀圧入法で気孔径分布に単一のピークしか見られなかったという結果は，塊状の気孔が約0.2μmの径の気孔で相互につながって開気孔を形成しているか，あるいは約0.2μmの径の気孔が測定された開気孔であることを示している．この約0.2μmの径の気孔は溶射粒子間の隙間であると考えられる．このような開気孔が存在すると，皮膜を直接HIP処理してもほとんど緻密化は得られない．

溶射皮膜へのHIP処理の適用に際しては，溶射皮膜内に存在する気孔が開気孔か閉気孔かによってHIPの効果に影響し，多量に開気孔が存在する場合にはカプセル封入する必要がある．

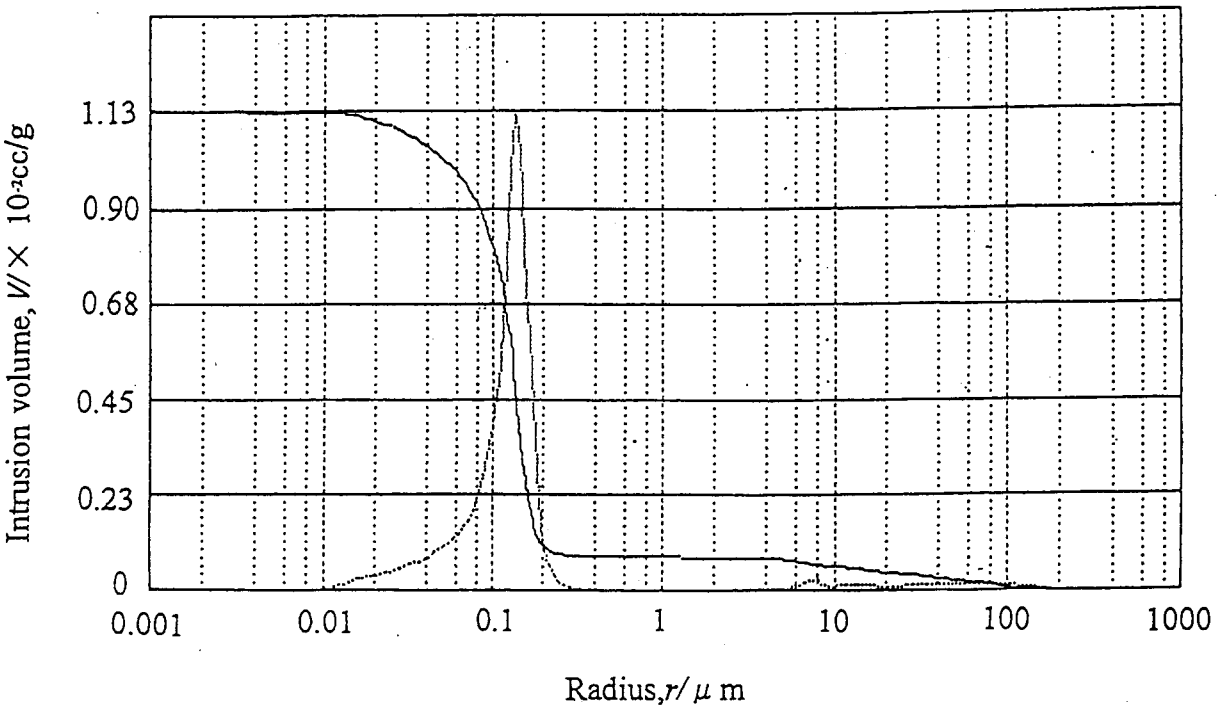

図５-14 溶射したままの皮膜の気孔径とその分布

5.5. まとめ

高速フレーム溶射を用いて高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜を作製した．この皮膜にHIP処理をあるいは真空熱処理を行い，皮膜の組織と強度に及ぼす熱処理の影響について調べた．得られた結果は次の通りである．

1）高速フレーム溶射によって得られた溶射皮膜は未溶融粒子と溶融粒子が混在した組織となる．皮膜の構成相はオーステナイト，フェライト，M_3C型とM_7C_3型炭化物および非晶質である．非晶質は溶融粒子内に存在する．

2）皮膜を873KでHIP処理あるいは真空熱処理を行うと，非晶質が結晶化し，微細なフェライトおよびM_3Cを生成する．1073K以上の温度ではこれらの相は粗大化する．

3）溶射したままの皮膜の硬さは約660Hvであるが，873Kで真空熱処理をすると最高硬さの800Hvとなる。HIP処理皮膜の硬さは1173Kの処理で最高値の1044Hvに達する．

4）基材からはがした溶射皮膜の引張強さは，溶射したままの皮膜で200MPaである．真空熱処理したときにはこれより低い値をとるが，HIP処理した場合には引張強さは向上し，　1273Kの処理で最大335MPaとなる．

5）S45C炭素鋼を相手材としたPin-on-Disk摩耗試験の結果，1073K以上の温度でHIP処理した皮膜の比摩耗量は，溶射したままの皮膜のそれの10%以下となり，HIP処理皮膜は優れた耐摩耗性を有することがわかった．

6）1273KでHIP処理をした皮膜の高温ビッカース硬さは，1073Kでも600Hv以上あり，高温特性に優れている．

総　括

本研究は，耐摩耗性のような材料の表面の性質を改善することを目指して，高炭素鉄合金を溶射材料として炭素鋼(SS400)上に溶射被覆する技術を確立することを目的として行ったものである．溶射法は被覆する基材を水冷などによって適当に冷却すると，溶射皮膜を超急冷凝固させることが可能である．本研究では，超急冷凝固溶射皮膜の組織と性質を明らかにするための基礎的研究とその実用化のための応用研究を５章にまとめた．

緒論

緒論では，溶射技術の背景と研究の目的を述べた．

第１章では，亜共晶から過共晶までの広い範囲の鋳鉄組成のFe-C合金とFe-C-Si合金棒材を溶射して得られた超急冷凝固皮膜の組織と構成相について述べ，その皮膜の焼戻しによる相変化と硬さとの関係を明らかにした．

Fe-C合金とFe-C-Si合金溶射皮膜は炭素を過飽和に固溶したオーステナイトと非平衡相のε相(hcp)から構成されていた．このような皮膜を焼戻すと，Fe-C合金では673Kでフェライトと0.5～1.0μmの微細なセメンタイトを析出した．皮膜の硬さは900Hvと非常に硬かった．Fe-C-Si合金では，673Kで残留オーステナイトの一部がフェライトとセメンタイトに分解し，ε相はε'相(hcp)となった．873Kでは残留オーステナイトは消滅し，フェライトとセメンタイトとなった．この温度でも700Hvの硬さが維持され，ケイ素の添加はセメンタイトの析出および粗大化を抑制する効果があることを明らかにした．

第２章では，過共晶のFe-C合金に炭化物生成元素のクロム，モリブデン，バナジウムを５～10mass%単独または複合添加した棒材の溶射皮膜の構成相，焼戻しによる炭化物生成挙動と硬さとの関連について明らかにした．

Fe-C-Cr合金，Fe-C-Cr-Mo合金，Fe-C-Cr-V合金の皮膜はいずれも残留オーステナイトとε相ならびにM_3C (M=Fe･Cr，Fe･Cr･MoまたはFe･Cr･V)

となった．モリブデンおよびバナジウムを含有する皮膜は，ε相の体積割合が大きく，1200Hvの硬さが得られた．とくに，Fe-C-Cr-Mo合金では焼戻しによる残留オーステナイト，ε相の分解が強く抑制され，1273Kの高温焼戻しにおいても1000Hvの硬さが得られることがわかった．

第３章では，溶射粒子（液滴）の冷却速度を変えられるように細工した基材上に減圧プラズマ溶射法を用いてFe-2.19mass%C-0.68mass%Si合金の皮膜を作製した．皮膜の冷却速度の目安として，皮膜が溶射中に保持された温度を皮膜温度として調べ，皮膜の組織と強度に及ぼす溶射中の皮膜温度の影響を明らかにした．

溶射中の皮膜温度は皮膜の組織に大きな影響を与えた．皮膜温度が673K以下では，皮膜の構成相は主に残留オーステナイトであった．皮膜温度が821～1235Kでは皮膜の構成相はフェライトおよびセメンタイトであった．皮膜温度が1357～1420Kでは黒鉛が現れた．

溶射したままの皮膜の硬さは溶射中の皮膜温度が821～933Kでは540Hvと最も高く，皮膜温度が上昇し，炭化物の粗大化と黒鉛化が進むにつれて硬さは低下し，1350～1420Kでは340Hvとなった．

ワイヤーカット法で基材から切り離した溶射皮膜の引張強さは，溶射中の皮膜温度が600K以下のときに420MPaと最も小さく，皮膜温度が高くなるにつれて大きくなり，皮膜温度が821～933Kで引張強さが 1340MPaの最大値となった．これは溶射中の皮膜温度が821～933Kまで上昇すると，粒子間の密着性が向上し，気孔が減少して皮膜強度が改善されることがわかった．

第４章では，Fe-C合金に炭化物生成元素のクロムを添加したFe-1.50mass%C-10.7mass%Cr合金を，前章と同様に，溶射皮膜（液滴）の冷却速度を種々に変えられるように細工した基材上に減圧プラズマ溶射し，溶射中の皮膜温度の上昇が溶射皮膜の組織と機械的性質におよぼす影響を明らかにした．

溶射中の皮膜温度が600K以下では，皮膜の構成相は主に残留オーステナイトとなった．皮膜温度が821～933Kに上昇すると，オーステナイトの分解が始まり，933～1420Kでは，皮膜の構成相は，フェライト，M_3C，M_7C_3（M

=Fe·Cr）となった．

溶射したままの皮膜の硬さは皮膜温度が820～930Kで570Hvと最も高く，皮膜温度が上昇するにつれて低下し，1350～1420Kでは440Hvとなった．

基材から分離した溶射皮膜の引張強さは，溶射中の皮膜温度が高くなるにつれて大きくなり，皮膜温度が1230～1350Kで最大引張強さ約1100MPaが得られた．皮膜の引張強さは溶射粒子間の密着性に大きく依存し，溶射中の皮膜温度に大きく影響されることを明らかにした．

第５章では，溶射皮膜を形成するさいに，飛行中の溶射粒子の酸化が粒子間の密着性に悪影響を及ぼすと考えられることから，酸化しにくい高速フレーム溶射法を用いて高炭素高クロム鉄合金皮膜を作製した．得られた皮膜は粒子の酸化が少ないものの粒子間に気孔や間隙が存在し，粒子間の結合が弱いことが判った．そこで，皮膜を基材につけたまま後熱処理として，HIP処理または真空熱処理を行い，皮膜の組織と強度に及ぼす後熱処理の影響を明らかにした．

高速フレーム溶射法によって得られた皮膜には一部未溶融粒子が混在した組織となった．皮膜の構成相は，溶融粒子内で残留オーステナイトと非晶質であり，未溶融粒子内ではフェライトとM_3C，M_7C_3（M=Fe·Cr·Mo）であった．

皮膜を673～1173Kの温度範囲でHIP処理した場合，非晶質は773Kで分解し，フェライトと極微細なM_3Cを析出した．析出したM_3Cは温度の上昇にともなって粗大化し，皮膜の硬さは1173Kで1000Hvに達し，溶射したままの皮膜の660Hvに比して極めて高い硬度となる．

皮膜のみの引張強さは，溶射したままで200MPaであったものが，1273KのHIP処理で330MPaとなり，引張強さが大幅に向上した．

S45C炭素鋼を相手材としたピン・オン・デスク(Pin-on-Disk)摩耗試験では，1073K以上の温度でHIP処理した皮膜の摩耗量は，溶射したままの皮膜のそれの10%以下となり，HIP処理によって耐摩耗性が大幅に改善されることがわかった．

以上の５章をまとめると以下の結論が得られた．

鋳鉄組成の高炭素鉄合金を溶射して得られた皮膜は急冷凝固粒子が積層した組織となり，非晶質，非平衡相のε相および炭素を過飽和に固溶した残留オーステナイトを形成することを明らかにした．溶射中の皮膜温度の上昇によってこれらの構成相は微細な炭化物を析出し，皮膜強度を向上させた．高炭素鉄合金溶射皮膜の形成条件と構成相および強度との関係を明らかにしたことによって，高炭素鉄合金を溶射材料とした場合に，溶射中の皮膜温度を調整することによって，皮膜の最適の強度を得ることが可能になることを示した．

また，炭化物生成元素のクロム，バナジウム，モリブデンを単独あるいは複合添加した皮膜は非平衡相を形成しやすい．非晶質皮膜の作製が可能となる．なかでも，クロムとモリブデンを複合添加した皮膜では焼戻しで非平衡相の分解と成長が抑制され，高温の焼戻しでも硬さの低下が小さく硬質の皮膜となることから，耐摩耗用被覆材としての利用が期待できる．

さらに，溶射皮膜の強度に及ぼす後熱処理の影響を明らかにした．溶射皮膜の過剰な加熱は皮膜の強度を劣化させることから，溶射皮膜の後熱処理における温度管理はとくに重要である．

以上のように，高炭素鉄合金溶射皮膜における組織と強度との関係を系統的に明らかにしたことによって，高炭素鉄合金溶射材料が工業的に有用であり，同合金による溶射被覆法が耐摩耗性を必要とする部材に適用されることの有効性を明らかにした．

参考文献

(1) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，新技術開発センター，(1987),99.

(2) 蓮井淳：溶射工学，養賢堂，(1976),8.

(3) 実用表面改質技術編集委員会：実用表面改質技術，材料技術研究協会，(1993),118.

(4) 久田護，長谷川達哉，新田英郎：溶射技術,9〔4〕(1990),92.

(5) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，新技術開発センター，(1987)165.

(6) 日本溶接協会編：溶射技術，35,(1964),37.

(7) H.Brick and W.Jurgens：ITSC'83(1983),92.

(8) D.P.Parker,G.L.Kuteer：Advanced Materials and Processes,April,(1991)

(9) R.W.Whitifield,森下徹：日本溶射協会第50回学術講演大会論文集，11(1989),1.

(10) M.L.Thorpe and H.L.Richter：J.Thermal Spray Tech.,1〔2〕(1992),1.

(11) 蓮井淳：新版溶射工学，産報出版，(1996),23.

(12) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，新技術開発センター，(1987),13.

(13) 辻一郎，高橋孝二，広田法秀：日本溶射協会誌，27(1990),251.

(14) T.Suhara,S.Fukuda and H.Ito:6th,International Thermal Spraying Conference,(1970)

(15) 仲川：日本溶射協会第52回学術講演大会論文集，52(1990),127.

(16) 大矢：トヨタ技術，29〔4〕(1980),417.

(17) 木村鉄雄，荘村泰治，沖幸男，合田進，蒲地一嘉：日本溶射協会誌，27(1990),243.

(18) 内海明博，松田純，矢野哲夫，米田理央，勝村宗英：工業材料，37〔16〕(1989),46.

(19) 馬込正勝，新川勉，エミリオ藤原：溶射技術，8(1989),78.

(20) 秋本浩一：溶射技術，14〔3〕(1994),36.

(21) R.H.Unger,Hobart:TAFA,Tech.,Inc.,(1991)

(22) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，新技術開発センター，(1987), 187.

(23) 山田淳：溶射技術, 12(1992), 39.

(24) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，新技術開発センター，(1986), 185.

(25) 蓮井淳：溶射工学，日刊工業新聞社，(1996), 98.

(26) 野口紘，田中智夫，川本孝一，梅本純生：鉄と鋼，70(1984), 1452.

(27) 日本鋳物協会編：鋳物便覧，丸善(1986), 70.

(28) 松本弘司，岸武勝彦，入澤毅，恵良秀則：鋳物，62(1990), 37.

(29) 岸武勝彦，松本弘司，恵良秀則，入澤毅：鋳物，62(1990), 185.

(30) R.C.Ruhl and M.Cohen : Trans. Met. Soc.AIME,245(1961), 241.

(31) 松本弘司，入澤毅：日本鋳物協会関西支部急冷凝固鋳鉄研究会，(1983), 9月

(32) 松本弘司，岸武勝彦，入澤毅，亀井清：日本鋳物協会第111回全国講演大会講演概要集，(1987)，53.

(33) 松本弘司，入澤毅，岸武勝彦，亀井清：日本溶射協会第46回学術講演大会論文集，(1987)，28.

(34) R.C.Ruhl and M.Cohen : Acta Metall.,15(1967), 159.

(35) 岡本平：鋳造凝固，日本金属学会(1992), 92.

(36) I.R.Sare:J.Mater.Sci.,16(1981), 3470.

(37) 山内勇，大中逸雄，松本祐司：鉄と鋼，73(1987), 1138.

(38) J.M.Dubois and G.L.Caer : Acta Metall., 25(1977), 609.

(39) V.F.Bashev : Phys,Met.Metallogr.(Engl.Transl.), 55(1983), 114.

(40) Y.Imai : Sci.Rep.Res.Inst.,Tohoku Univ.,Ser. A, 17(1965), 173.

(41) 鉄鋼材料：日本金属学会編，(1985), 32.

(42) R.W.Cahn,in R.W.Cahn and P.Haasen(eds.) : Physical Metallurgy,North-Holland,Amsterdam, (1983), 1785.

(43) T.Okamoto and H.Matsumoto : Proc.39th Int.Foundry Congr.,Philadelphia,PA, May 1972, in Imono, 44(1972), 913.

(44) 三宅秀和，岡田明，新宮秀夫，尾崎良平：鋳物，57(1985),697.

(45) K.D.Krishnanand and R.W.Cahn,in N.J.Grant and B.Giessen(eds.) : Proc.2nd Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals,Vol.1,Massachusetts Institute of Technology Press,Cambridge,MA, (1976), 67.

(46) B.G.Giessen,N.M.Madhava,R.J.Murphy,R.Ray and J.Surette : Metall.Trans.A,8 (1977), 364.

(47) P.H.Shingu,K.Shimomura and R.Ozaki : Trans.Jpn.Inst.Met.,20 (1979), 33.

(48) H.Bhat and H.Herman:Thin Solid Films,95(1982), 227.

(49) H.Miura,S.Isa and K.Omuro : Trans.Jpn.Inst.Met.,25(1984). 284.

(50) M.Moss : Acta.Metall.,16(1968), 321.

(51) R.W.Cahn,in R.Mehrabian,B.H.Kear and M.Cohen (eds.) : Proc.1st Int.Conf. on Rapid Solidification Processing,Principles and Technologies,Claitor's Publishing Division,Baton Rouge,LA,(1978), 129.

(52) H.Miura,S.Isa,K.Omuro and N.Tanigami : Trans.Jpn.Inst.Met.,22(1981), 597.

(53) K.Murakami,S.Nakazono and T.Okamoto : Mater.Sci.Eng.,A108(1989), 22.

(54) T.Minemura,A.Inoue and T.Masumoto : Tetsu to Hagane,66(1980), 382.

(55) T.Minemura,A.Inoue,Y.Kojima and T.Masumoto:Metall.Trans.A,11(1980), 671

(56) I.Schmidit and E.Hornbogen:Z.Meyallkd., 69(1978), 221.

(57) W.C.Leslie and G.C.Rauch:Metall.Trans.A, 9A(1978), 343.

(58) W.S Dwen:Trans.ASM,46(1954),812.

(59) C.P.Ju,C.H.Chen and J.M.Rigsbee:Mater.,Sci.,Technol.,4(1988)167.

(60) A.K.Seal and R.W.K.Honeycombe : J.Iron Steel Inst.,188(1958), 9.

(61) R.G.Baker and J.Nutting : Ibid.,192(1959), 257.

(62) G.Jolley and G.N.J.Gilbert : The British Foundryman, 60(1967), 79.

(63) 日本鋳物協会編：鋳物便覧，丸善(1986), 705.

(64) H.Abe:Scand.J.Metal., 13(1984), 226.

(65) J.R.Rairden,M.R.Jackson and M.F.Henry : Proc.10th Int.Thermal Spraying

Conf.,Essen, (1983), 205.

(66) M.R.Jackson,J.R.Rairden,J.S.Smith and R.W.Smith : J.Met.,33(1981), 23.

(67) K.Murakami,S.Nakazono and T.Okamoto : Mater.Sci.Eng., A108(1989), 271.

(68) K.Murakami,T.Okamoto,Y.Miyamoto and S.Nakazono : Mater.Sci.Eng.,A117 (1989), 207.

(69) K.Murakami,N.Takuno,T.Okamoto and Y.Miyamoto : Mater.Sci.Eng., A154 (1992), 93.

(70) I.Tamura and M.Maki:Tekko Zairyo,Nippon Kinzoku Gakkai,Sendai,(1985), 32.

(71) C.Moreau,M.Lamontagne and P.Cielo : Proc.4th Nat. Thermal Spray Conf., Pittsburgh,PA., (1991), 237.

(72) W.Hume-Rothery : The Structures of Alloys of Iron,Pergamon,London, (1966), 333.

(73) Metals Handbook,Vol.9,Metallography and Microstructures,American Society for Metals, Metals Park,OH, (1985)225, 9th edn.

(74) 日本鋳物協会編：鋳物ハンドブック，丸善(1986), 493.

(75) B.D.Cullity : Elements of X-Ray Diffraction,Addison-Wesley,Reading,MA,2nd edn.,(1977)

(76) G.V.Raynor and V.G.Rivlin : Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys,Book 406,The Institute of Metals,London,(1988), 143.

(77) S.Sampath and H.Herman : Proc.2nd Nat.Thermal Spray Conf.,Cincinnati,OH, (1988), 1.

(78) 鉄鋼協会編：鉄と鋼ハンドブック，鉄と鋼の鋳物理論，(1981), 585.

(79) 大貫輝，蓮香要，中島浩衛，川並高雄：塑性と加工，25(1984), 936.

(80) 野口紘，田中哲夫，川本孝一，梅本純生：鉄と鋼，70(1984), 1452.

(81) 宮本欽生：日本金属学会報，28(1989), 916.

(82) K.A.Khor,Y.Murakoshi,M.Takahashi and T.Sano : Proc.Int.Thermal Spray Conf.

KOBE 22-26 may, (1995), 555.

(83) M.L.Thorpe and H.L.Richter : J.Thermal Spray Tech.,1(1992), 161.

(84) 表面改質技術総覧編集委員会：実用表面改質技術総覧，材料技術研究協会，(1993), 278.

(85) K.Kishitake,H.Era and F.Otsubo : Metall.Trans.A, 22A(1991), 775.

(86) Kishitake,H.Era and P.Li : Mater., Trans. JIM., 34(1993), 54.

(87) Williams and H,Herman:Proc.Int.Thermal Spray Conf.MAIAMI 27-30, (1976), 236.

謝　辞

本研究の遂行並びに本論文をまとめるにあたり，大阪大学大学院教授　小林紘二郎博士の懇切なる御指導と御鞭撻を賜ったことに深甚なる感謝の意を表します．

また，本論文作成にさいして，大阪大学大学院教授　西本和俊博士，同助教授　廣瀬明夫博士並びに大阪大学接合科学研究所教授　大森明博士に種々の有益な御助言，御教示を賜ったことに厚く感謝いたします．

本研究は大阪産業大学工学部で行われたものであり本研究の計画，実施にあたって，終始変わらぬ御指導と大変貴重な御助言，御討論をいただいた大阪産業大学工学部教授　松本弘司博士に心から感謝の意を表します．

さらに，本論文を作成するに際して御指導を賜りました九州工業大学工学部教授　岸武勝彦博士，大阪大学産業科学研究所講師　村上健児博士並びに大阪大学名誉教授　岡本平博士に心から感謝の意を表します．

加えて，実験の遂行に当たっては，大阪産業大学工学部材料開発研究室　大学院生並びに多くの工学部卒業生の方々に協力いただいた．また，本研究に用いた試料を快く提供していただいた九溶技研株式会社社長　藤家主馬氏に感謝の意を表します．

本論文を終えるにあたり，以上の方々に心から深く感謝いたします．

研究業績

1．論文

(1) 「Cu-Al-Ni 防振合金の結晶粒微細化に関する研究」
松本弘司，田中武雄，入澤毅，杉本隆史，杉本孝一，亀井 清:伸銅技術研究会誌，17 (1978), 92.

(2) 「Cu-13.5%Al-3%Ni 防振合金鋳物のミクロ組織におよぼす Ti，Co，V 添加と冷却速度の影響」
亀井清，松本弘司，杉本孝一，杉本隆史，入澤毅：伸銅技術研究会誌，19 (1980), 201.

(3) 「Cu-13.5%Al-3.0%Ni 制振合金鋳物の β 相結晶粒微細化と粒成長抑制におよぼす添加元素の影響」
亀井清，杉本孝一，松本弘司，杉本隆史，入澤毅:伸銅技術研究会誌，20 (1981), 260.

(4) 「Characterization of Flame-Sprayed Coating Layers of High Carbon and High Silicon Irons」
K.Murakami,T. Okamoto,H. Matsumoto and **T. Irisawa**: Materis Science and Engineering, A112 (1989), 185. ・・・(第 1 章)

(5) 「Alumina Coating on Titanium by Plasma Spraying」
H. Matsumoto,N.Kamio,T.Sugimoto,**T.Irisawa**,K.Kamei and K. Kishiake:Sixth World Conference on Titanium, 6 (1989), 1795.

(6) 「白鋳鉄を溶射して得られた急冷凝固皮膜の特性」
松本弘司，岸武勝彦，入澤毅，恵良秀則：
鋳物，62〔1〕(1990), 37. ・・・(第 1 章)

(7) 「炭化物生成元素を含む白鋳鉄を溶射して得られた急冷凝固皮膜の特性」
岸武勝彦，松本弘司，江良秀則，入澤毅：
鋳物，62〔3〕(1990), 185. ・・・(第 2 章)

(8) 「Al-Si 合金および Ni-Cr 合金溶射皮膜の組織と機械的性質におよぼす溶射中の皮膜温度の影響」
村上健児，宅野直毅，岡本平，松本弘司，宮本欽生，**入澤毅**：溶射，29〔3〕(1992)，113.

(9) 「Structure and mechanical properties of a thermal-sprayed nickel 20wt.% chromium alloy」
Kenji Murakami,Taira Okamoto,Hiroshi Matsumoto, Yoshinari Miyamoto and **Tsuyoshi Irisawa**：Materials Science and Engineering, A160 (1993)，181.

(10) 「Effect of temperature rise of sprayed deposits of an Fe-2.19wt.%C-0.68wt.%Si alloy during thermal spraying on the structures and the mechanical properties」
Kenji Murakami,Jun Imazu,Yoshitaka Fujii,Taira Okamoto,Tomoji Kawai,Hiroshi Matsumoto,**Tsuyoshi Irisawa**,Koichi Niihara and Yoshinari Miyamoto：Materials Science and Engineering,
A174 (1994)，85. ・・・(第 3 章)

(11) 「多量の Fe を含む Al-Fe 基合金の減圧プラズマ溶射による急速凝固材」
村上健児，波部光伸，岡本平，松本弘司，**入澤毅**，川合知二，宮本欽生：溶射，31〔1〕(1994)，20.

(12) 「Structuers and mechanical properties of rapidly solidified deposits of an Fe-1.50wt.% C-10.7wt.%Cr alloy by low pressure plasma spraying」
Kenji Murakami,Yoshitaka Fujii,Hiroshi Matsumoto,**Tsuyoshi Irisawa**,Taira Okamoto, Tomoji Kawai,Jun Imazu,Koichi Niihara and Yoshinari Miyamoto：Materials Science and Engineering A186 (1994)，105. ・・・(第 4 章)

(13) 「Al-2%Si 合金鋳物の熱衝撃性に及ぼす Cu および Mg の影響」
大内宏，金山幸雄，**入澤毅**：軽金属，46〔3〕(1996)，144.

(14) 「高速フレーム溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の機械的性質に及ぼすＨＩＰ処理の影響」
入澤毅，松本弘司，梶原一洋，村上健児，陳文威：溶射，33〔4〕(1996)，238.
・・・(第 5 章)

(15) 「減圧プラズマ溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の組織と耐摩耗性に及ぼすHIP処理の影響」
入澤毅，松本弘司，村上健児，梶原一洋，杉本孝一：溶射，35〔3〕(1998)，206. ・・・(第4章)

(16) 「高速フレーム溶射による高炭素Fe-C-Si系合金皮膜の機械的性質に及ぼす粒径と後熱処理の影響」
入澤毅，松本弘司，村上健児，杉本孝一：高温学会誌，24(1998),235. ・・・(第5章)

2. 特許

日本国特許

(1) 「電気めっき用コンダクターロールの製造方法」
平成4年1月10日 出願（審査中）

(2) 「溶射被覆を有する構造体」
平成6年8月24日 公告