



Title	溶射を利用した異種材料の接合法に関する研究
Author(s)	鴨田, 秀一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4568号
Issue Date	1994-06-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3076888
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50118
Type	doctoral thesis
File Information	000000272966.pdf



溶射を利用した異種材料の
接合法に関する研究

鴨田秀一

①

溶射を利用した異種材料の 接合法に関する研究

1994年5月

鴨田秀一

目 次

第 1 章	緒 論	1
1-1	概 説	1
1-2	ろう接の現状	6
1-2-1	金属のろう接	6
1-2-2	セラミックスのろう接	9
1-3	熔融金属を用いた接合	13
1-4	本研究の目的	15
	第 1 章の文献	18
第 2 章	溶射を利用した軟鋼の接合と溶射層の密着性評価	22
2-1	緒 言	22
2-2	溶射接合法による軟鋼の接合	23
2-2-1	接合用溶射材料の選定	23
2-2-2	接合法および接合部の評価	28
2-2-3	接合部の断面組織および硬さ分布	30
2-2-4	接合強度に及ぼす温度, 時間および雰囲気の影響	34
2-2-5	引張試験後の破断状態	37
2-2-6	接合過程の考察	41
2-3	接合法による自溶合金溶射被覆材の密着性評価	46
2-3-1	接合法を適用した密着性評価の提案	46
2-3-2	供試材料およびブラスト面の性状	48
2-3-3	ブラスト材と密着性の関係	50
2-4	結 言	57
	第 2 章の文献	58

第 3 章	溶射接合法による異種材料の接合	6 0
3-1	緒 言	6 0
3-1-1	鋳鉄の接合性	6 0
3-1-2	セラミックス／金属の接合性	6 1
3-2	溶射接合法による鋳鉄と軟鋼の接合	6 2
3-2-1	供試材料および接合方法	6 2
3-2-2	接合部の断面組織	6 3
3-2-3	接合強度に及ぼす温度と時間の影響	6 8
3-2-4	強度試験後の破断状態	7 0
3-3	鋳鉄／軟鋼の接合に適した溶射材料の開発	7 3
3-3-1	接合用溶射材料の試作	7 3
3-3-2	Ni基合金の性質に及ぼすCrおよびB量の影響	7 5
3-3-3	試作粉末による接合強度と破断状態	7 9
3-3-4	接合強度に及ぼす皮膜厚さおよび表面粗さの影響	8 1
3-4	溶射を利用したアルミナ／金属の接合	8 4
3-4-1	供試材料および実験方法	8 4
3-4-2	接合部の組織および硬さ	8 6
3-4-3	接合部の元素分布	8 9
3-4-4	接合強度に及ぼす温度、圧力の影響	9 2
3-4-5	強度試験後の破断状態	9 4
3-5	結 言	9 9
	第 3 章の文献	1 0 0

第 4 章	溶射を利用した鑄ぐるみ接合	1 0 3
4 - 1	緒 言	1 0 3
4 - 2	片状黒鉛鑄鉄と軟鋼管の鑄ぐるみ接合	1 0 4
4 - 2 - 1	供試材料および実験方法	1 0 4
4 - 2 - 2	マクロ組織の観察と接合の判断	1 0 6
4 - 2 - 3	接合部および近傍の組織と硬さ	1 0 8
4 - 2 - 4	接合部の強度	1 1 3
4 - 3	球状黒鉛鑄鉄と軟鋼棒の鑄ぐるみ接合	1 1 5
4 - 3 - 1	供試材料および実験方法	1 1 5
4 - 3 - 2	マクロ組織の観察と接合の判定	1 1 7
4 - 3 - 3	接合部の断面組織および元素分布	1 1 9
4 - 3 - 4	接合部の強度	1 2 3
4 - 4	結 言	1 2 5
	第 4 章の文献	1 2 6
第 5 章	鑄ぐるみにおける接合過程と溶射材成分の効果	1 2 7
5 - 1	緒 言	1 2 7
5 - 2	鑄鉄と鋼管の鑄ぐるみにおける接合過程	1 2 8
5 - 2 - 1	鑄ぐるみおよび解析方法	1 2 8
5 - 2 - 2	接合部における温度経過および固相率の解析	1 3 0
5 - 2 - 3	溶射皮膜成分の拡散状態の解析	1 3 7
5 - 2 - 4	接合過程についての考察	1 4 0
5 - 3	溶射材成分の鑄ぐるみ性状に及ぼす影響	1 4 3
5 - 3 - 1	溶射材料と接合状態	1 4 3
5 - 3 - 2	接合部の強度および硬さ	1 4 8

5-3-3	皮膜拡散層における析出物およびマルテンサイト	151
5-3-4	铸ぐるみにおける残留応力の発生	154
5-3-5	新溶射材料の試作とその接合性	157
5-4	結言	160
	第5章の文献	161
第6章	溶射接合法の実製品への応用	162
6-1	緒言	162
6-2	固体接合法による応用	163
6-2-1	ポンプ用インペラの作製	163
6-2-2	薄肉ステンレス鋼管の接合	167
6-2-3	焼結体(WC-Co系超硬合金)と鋼の接合	170
6-3	溶湯接合法による応用	174
6-3-1	複合鋳鉄管	174
6-3-2	自動車部品への適用	177
6-4	結言	186
	第6章の文献	187
第7章	総括	188
7-1	本研究で得られた成果	188
7-2	残された問題点と今後の展望	192
	第7章の文献	196
	謝辞	197

第1章 緒 論

1-1 概 説

工業材料の接合は機械・装置，建築構造物，船舶などにおける短小物の継ぎ合わせ，部品類の組立を主目的としてきたが，その後，自動車，家電品などの生産ラインに見られるように，低コストで工業製品を量産化する手段として発展してきた。半導体産業に代表される電子部品・機器を対象とした接合技術は，マイクロジョイニングと称され，量産半導体の組立において重要な工程を担い，製品の軽薄短小化を実現させてきた。このように，汎用材料の継ぎ合わせ，部品の組み合わせによる複雑構造体の製造，あるいは量産品の製造等において，接合は欠くことのできない基盤技術であり，そのための接合技術はほぼ完成の域に達していると言っても過言ではない。

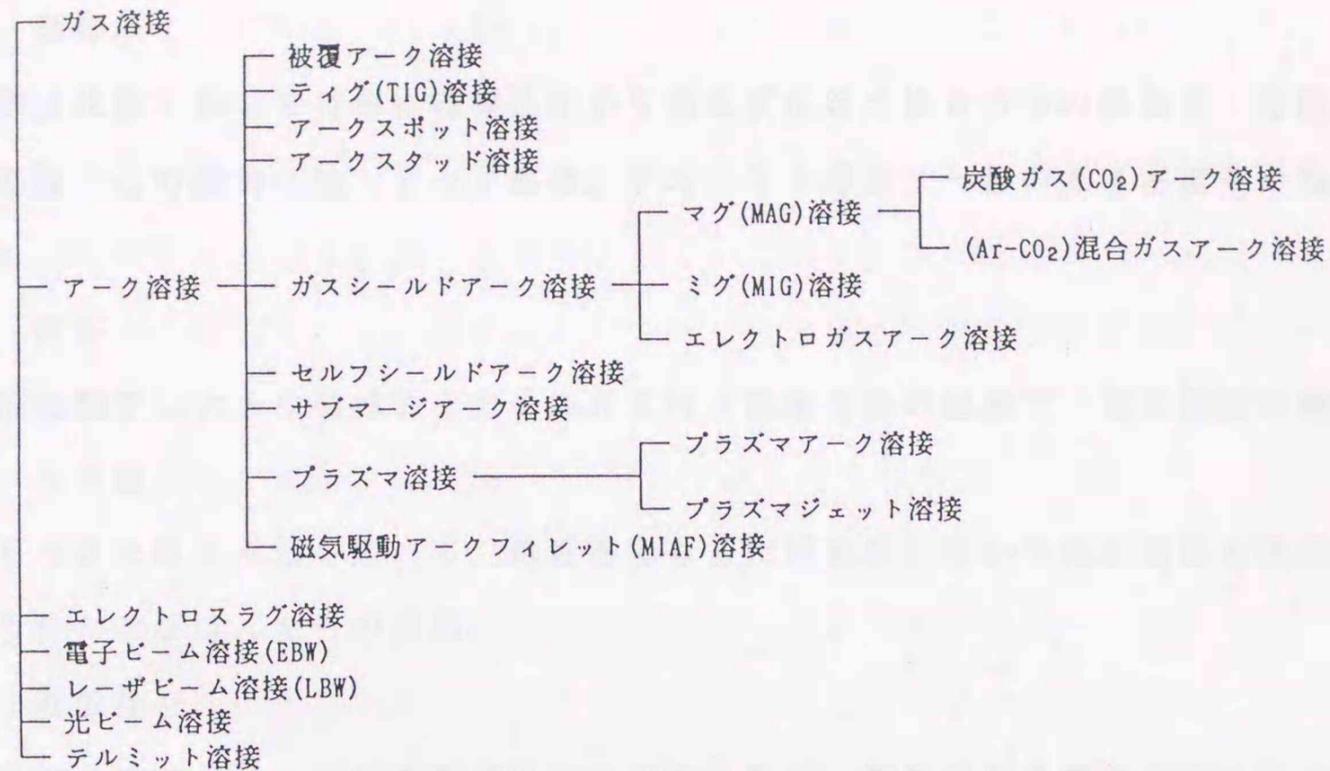
しかし，機械・装置の多様化，高機能化がますます進んできており，接合の役割，要求もそれに伴って高度化し，より信頼性の高い接合技術の開発が求められている。また一方で，接合は製造工程の最終段階で実施されることが多く，その作業性が直接コストに関わることから，簡便で信頼性の高い接合技術が望まれているのも現状である。

材料面では，汎用材料の高付加価値化，あるいは新素材の適用拡大が要求されており，そのためには別の機能を有した異種材料との複合化が極めて重要で，接合が有効な手法となる。しかし，異種材料の接合においては物性，化学組成，結合機構が大きく異なる組み合わせも多く，同種材料の接合に比べると極めて難しく，このための技術改善および開発が強く望まれている。

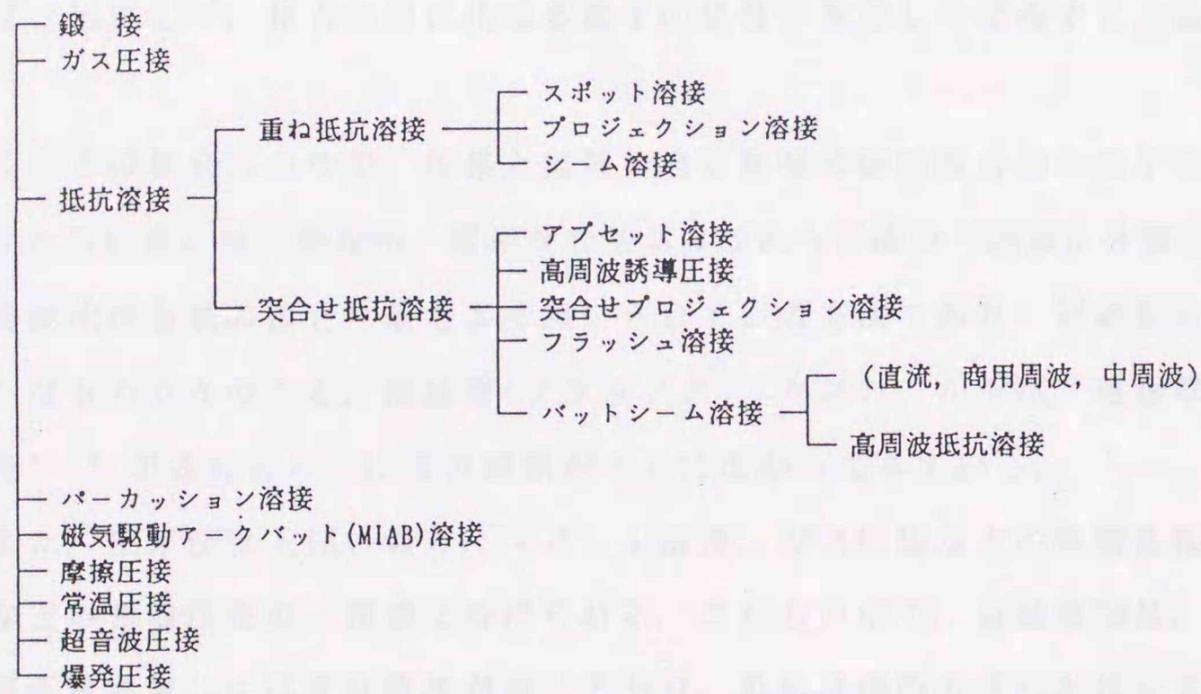
現在，各産業分野に適用されている接合法は多種多様であり，その分類もエネルギー源，接合形態，自動化度などの観点から多岐にわたっている。

JISの溶接用語¹⁾によると，溶接とは「二個以上の部材を，接合される部材間に連続性があるように，熱，圧力またはその両方によって一体にする操作」と定義されている。図1-1に形態から分類した接合法²⁾を示す。

1. 融接



2. 圧接



3. ろう接

- └ ろう付
- └ はんだ付

4. 拡散接合

図 1 - 1 形態から分類した接合方法²⁾

融接，圧接，ろう接および拡散接合はそれぞれ以下のように定義¹⁾されている。

1. 融接

溶接状態において材料に機械的圧力を加えずに行う接合法の総称で，溶融溶接の略称。この溶接には，アーク溶接，テルミット溶接，一部のガス溶接その他がある。

2. 圧接

溶接継手に大きな機械的圧力を加えて行う溶接方法の総称で，加圧溶接の略称。

3. ろう接

ろうまたははんだを用いて，母材をできるだけ溶融しないでぬれ現象で接合する，ろう付およびはんだ付の総称。

4. 拡散接合

母材を密着させ，母材の融点以下の温度条件で，塑性変形をできるだけ生じない程度に加圧して，接合面間に生じる原子の拡散を利用して接合する方法。

これらの接合法の中で，圧接と拡散接合を併せて固相接合法と称することが多い。すなわち広義には，融接法，固相接合法およびろう接法の三種類に分類されている。

融接法は金属の接合に最も多く用いられている方法であり，制御装置の改善，開発³⁾はもちろんのこと，溶接棒(フラックス)，ガスシールド法，電極などの改良，開発⁴⁾・⁵⁾が進むとともに適用範囲がさらに広がってきている。

また，圧接法は上述の通り，スポット溶接，ガス圧接などの熱間圧接と超音波圧接などの常温圧接の二種類に分けられる。これらの中で，自動車部品，家電品などの薄板量産製品には抵抗溶接が適しており，抵抗溶接の近年における著しい発展は電極の耐久性が向上したことと，制御装置のコンピュータ化とロボット化⁶⁾による。

拡散接合法は，融接法では困難な異種材料の接合ができ，また，高精度の接合部品を得ることができる。しかし，接合に長時間を要し，しかも，加圧，真空装置を必要とするなど高コストである。本法では母材同士を原子レベルまで近付ける必要があり，接合面の酸化状態，清浄度が接合性を左右する重要な因子となる⁷⁾・¹⁷⁾。このため，グロー放電による表面処理，イオン蒸着処理などによって接合性を向上

させる試みもなされている^{18), 19)}.

一方、ろう接では前述の定義のように、母材の融点以下の温度で接合が行われるため、母材の性質および寸法の変化が少ない。また、異種材料の接合が容易であり、多数箇所の同時接合が可能で、自動化が容易であるなどの特長がある。近年、ろう材を接合部に介在させて加熱する過程で、一時的に液相を形成させ、その液相を母材との拡散反応によって等温凝固させて均一化を図る液相凝固拡散接合法(TLP法: Transient liquid phase bonding method)が開発された。図1-2にTLP法における接合界面組織と状態図の関係²⁰⁾を示す。通常のろう接では、棒、箔、およびペースト状粉末のろう材を用いて所定温度まで加熱し、ろう材の溶融・凝固を経て接合がなされる。すなわち、図中の(3)の段階で現象が終了する。したがって、ろう成分が残るために接合強度はろう材あるいは母材との界面強度に支配され、母材と同程度の強度を期待することはほとんどできない。これに対してTLP法では、ろう材の溶融(液相化)に伴い、ろう成分および母材の相互拡散が進み、 α 相の晶出が起こり、さらに、凝固(固相)状態での拡散を経るために均一組織となる。接合部にろう成分が存在しないために母材と同程度の強度が得られる。したがって、緻密で強固な酸化膜を形成するAlのように拡散接合では接合し難い材料にも適用できる。また、拡散接合法に比べて接合時間を短縮できるとともに大きな加圧力を必要としないなどの利点がある。TLP法に関しては多くの研究²¹⁾⁻²⁶⁾があり、その有効性が確認されている。本法の適用例としては、Ni基耐熱超合金製ジェットエンジン静翼の接合^{27), 28)}、Ti合金製のヘリコプターロータハブの接合²⁹⁾、Ni箔にNi-Pをめっきしたろう材による金属二重管の開発³⁰⁾などがあり、今後、さらに多くの部品に適用されることが予想される。本法がろう接か拡散接合かは意見の分かれるところであるが、手法による分類ではろう接であり、接合機構の面から見ると拡散接合とするのが妥当であろう。

また、これら接合法の他に、接着剤による接着と抵抗加熱を組み合わせたウェルドボンディング^{31), 32)}が宇宙航空機器分野で多く適用されている。これによる接合強度はスポット溶接に比べて約30%高いとされている。本法がどの接合法に分類されるかも議論の分かれるところである。

状態図

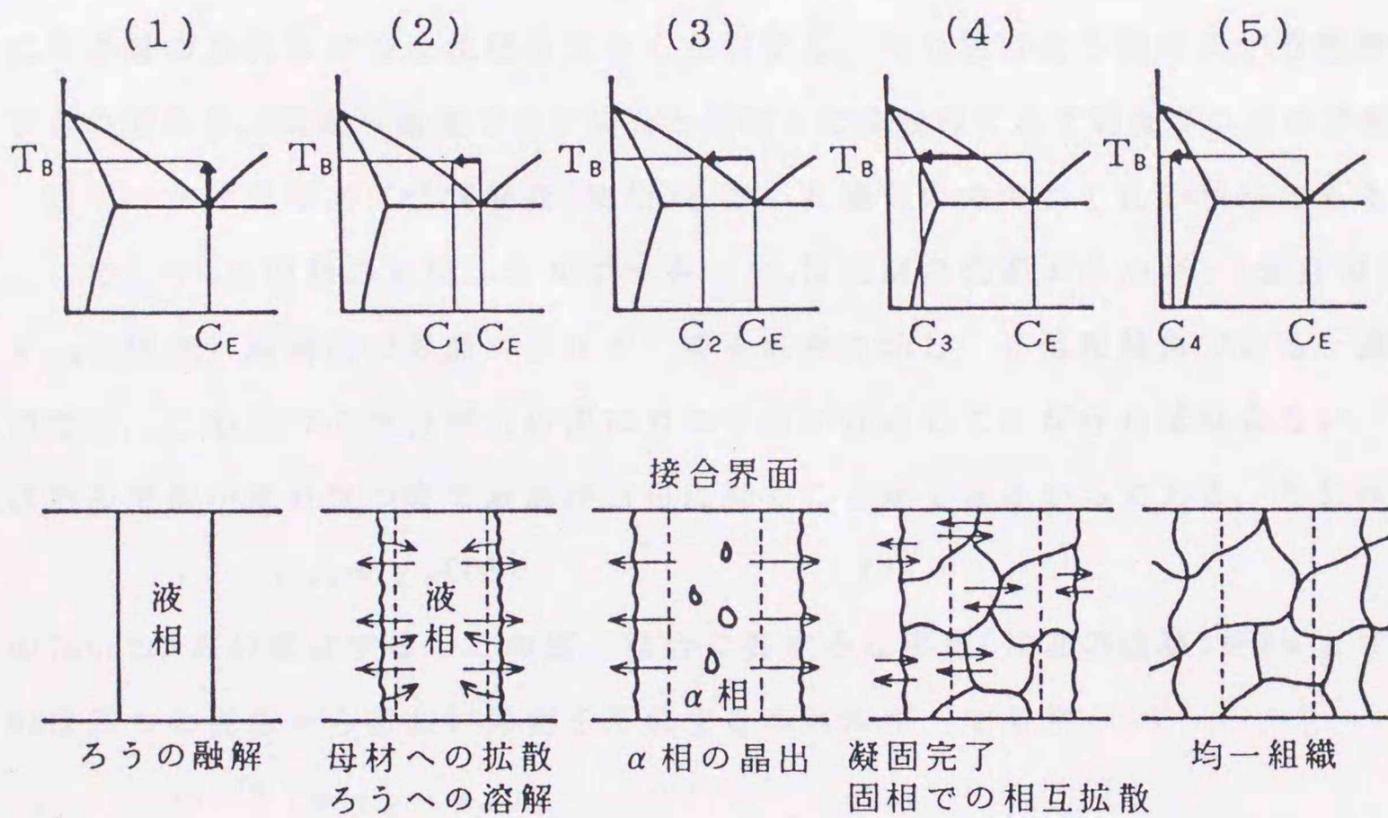


図 1 - 2 TLP法における接合界面組織と状態図の関係²⁰⁾

1-2 ろう接の現状

1-2-1 金属のろう接

材料および機器の多機能化，高精密化等が要求される近代産業においては，各素材のアセンブリ技術が主流であり，それに占めるろう接の役割は極めて大きい。

著者が提案する接合法は後述するように，前段階として接合面に溶射皮膜を形成させるところに大きな特徴がある。皮膜が加熱過程で溶融し，最終的には凝固層として介在することから，接合機構の面ではろう接の範疇に入るものと考えられる。そこでまず，ぬれ性の原理およびろう材の現状について概説する。

ろう接では接合界面におけるぬれ，反応および物質移動が重要な因子となり，特にろう材のぬれ性が接合状態を大きく左右する。ぬれ性はろう材の広がり程度を示すものであり，広がり面積で示す場合と母材との接触角で示す場合の二通りがある。

図1-3は固相面に金属液滴(液相)を置いた場合の力のつりあい状態である³³⁾。ここで， γ_c は固相の表面エネルギーを， γ_m は液滴の表面エネルギー(表面張力)を， γ_{cm} は固相/液滴間の界面エネルギーをそれぞれ示し， θ は接触角である。固相表面では，この三つの表面張力の間に力の平衡が存在していなければならない。これは力の平衡が成り立つまで液滴が自由に動くことができるからである。それゆえ，

$$\gamma_c = \gamma_{cm} + \gamma_m \cos \theta \quad (1)$$

のYoungの式が成立する。この際，結合に要する仕事量(付着の仕事)を W_a とすると， W_a は二つの表面から新しい界面を形成するエネルギーであり，

$$W_a = \gamma_c + \gamma_m - \gamma_{cm} \quad (2)$$

と表すことができる。(1)と(2)式より，

$$W_a = \gamma_m (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

が最終的に得られる。この式に示されるように W_a は接触角 θ の関数となり， θ が小さいほど W_a は大となり界面の結合力が大きくなる。一般には $\theta = 90^\circ$ を境に，これより接触角が大きい場合を「ぬれない」，小さい場合を「ぬれる」と定義している。

図1-4はCu板上のSn-Pb合金の広がり面積(接触角)である³⁴⁾。広がり面積はPbの増加で一義的に決定されず，昇温によって減少している。広がりの減少は境界部で合金作用が生じ，この合金化エネルギーを必要とするためである。

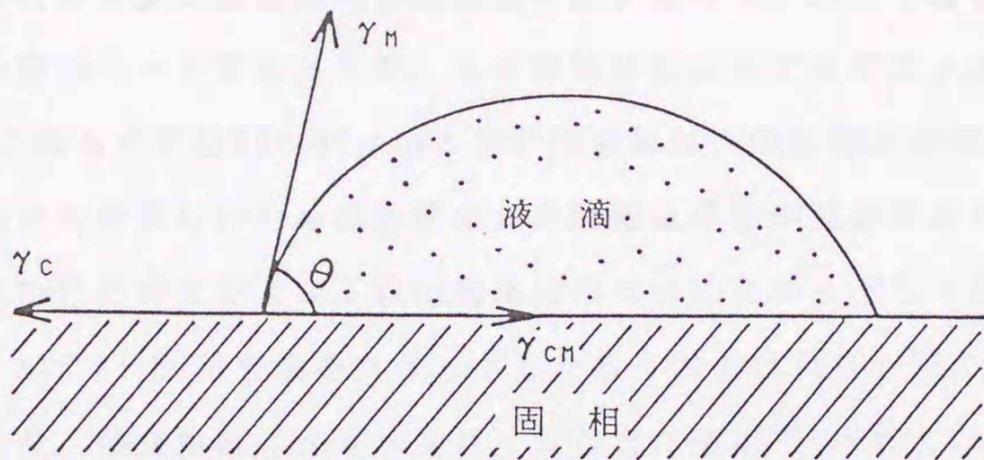


図 1 - 3 接触角と各エネルギーの関係³³⁾

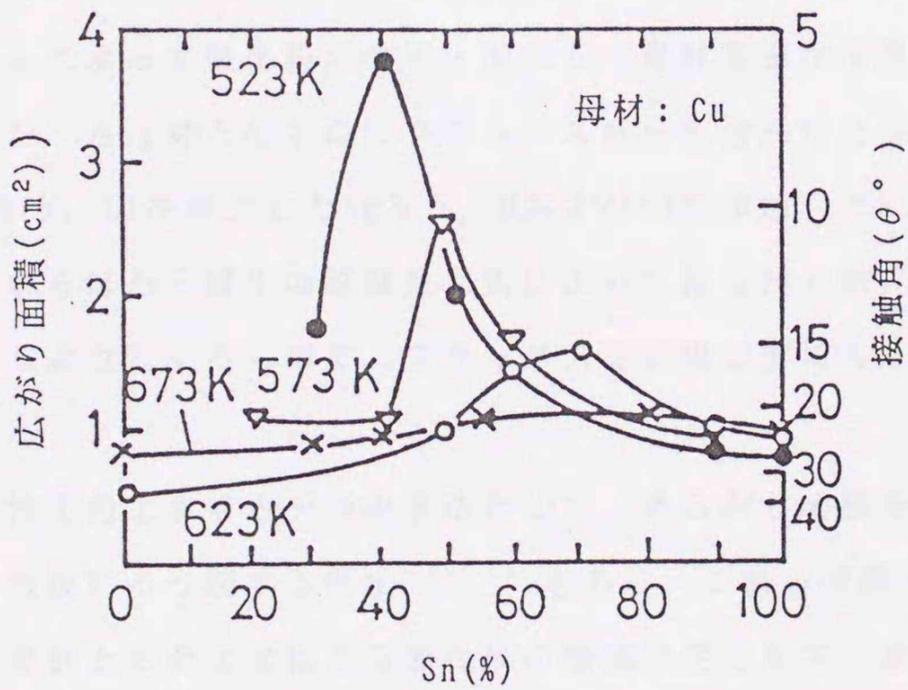


図 1 - 4 Sn-Pb合金の広がり と 接触角³⁴⁾

ろうの形状として、帯、線および粉末状がJISで規定されているが、実際にはこれらをリング、打抜きシートなどに成形して使用することも多い。Niろう、CuPろう等の比較的脆いろう材は板あるいは線に加工し難い。しかし、近年、押出し法、急冷凝固法などの進歩で所定形状の加工が可能となった。Niろうは従来、粉末または有機材との複合シートであったが、急冷凝固法によるアモルファス箔が開発された^{35)・36)}。このろう箔は30~60 μ mと薄いため母材への影響が少なく、組成が均一で酸化物などを含まないため流動性および間隙浸透性が良好である^{37)・38)}。

また、ろう接性の向上および工程の簡略化のためにクラッドろうが開発され多用されている。AlにAl-Si系合金をクラッドしたろうおよびTi-Cu-Niのクラッドろうは代表例であり、熱交換器、メガネフレームなどに適用³⁹⁾されている。これによって接合強度が向上し、低圧力、短時間での接合が可能となる⁴⁰⁾。さらに、Cu管にCu₃Pの粉末を封入してCuPろうと同じ性能をもたせたろう材も開発⁴¹⁾されている。

一般に母材表面には酸化膜、油分などがあり、ろう材と母材間のぬれ性を低下させる。そのため、通常は酸化膜などの除去および母材表面の保護を目的にフラックスが用いられる。この場合、熔融過程で母材およびろう材表面の酸化膜とフラックスが反応することによって酸化膜が溶解・消失し、母材表面が清浄となり、ぬれ性が向上する。また、ろう材そのものにフラックス成分を含んだ合金ろうがある。Pを添加したCuPろう、Liを添加したAgろう、BおよびSiを添加したNiろうが代表的なものである。これらはろう材中の脱酸性元素によって接合面の酸化膜等を脱離し、接触角を小さくしようとするもので、フラックスを併用せずにろう材のみでの接合が可能となる。

一方、ろう接性を向上させる一つの手法として、あらかじめ接合面に蒸着、めっき等を施し、その後でろう接する手法^{42)・43)}もある。これら被覆層は吸着気体の脱離作用および母材との合金化による酸化膜の軽減作用をなす。接合性に劣るBe母材にTiを真空蒸着し、純Alの広がり調べた結果^{44)・45)}では、広がり促進が確認されている。めっきの応用では、Al合金(JIS 6061)母材にNiおよびAgをめっきし、その後Al-12Si合金ろうを用いて真空中でろう接し、接合性を向上させている⁴⁶⁾。

1-2-2 セラミックスのろう接

新素材としてファインセラミックスの開発，適用が盛んとなって久しいが，セラミックスのみではその利用範囲が制約されるため，金属など異種材料との複合化が必須となる．セラミックス／金属系の複合材としては，粉体，ファイバー，ウイスカー等の混合焼結体，金属およびセラミックスのコーティング材，接合体の大きく分けると三種類がある．この中で，接合体は耐食，耐熱，耐摩耗部品はもちろんのこと，電子管，放電灯などの真空気密体としての適用が多い．接合方法としてはこれまでに，レーザビーム，マイクロ波加熱などによる融接法^{47) - 50)}，ジュール発熱を利用した電氣的接合⁵¹⁾，ガス炎とアーク熱による加熱を併用した電接⁵²⁾，摩擦圧接^{53)・54)}，固相接合⁵⁵⁾等がなされている．しかし，簡便性，接合強度に対する信頼性などの面からはろう接法が最も有効であり，これに関する研究，適用例が多い．自動車部品であるターボチャージャの Si_3N_4 製ロータと合金軸との接合にろう接法が適用されたことは記憶に新しい．

表1-1にろう材の特性から分類したセラミックス／金属のろう接法⁵⁶⁾を示す．この中で，活性金属法はO, NおよびCとの親和力が大きいTi, Zr等の活性金属またはこれらと低融点の共晶を作るNi, Cuなどとの合金をろう材とする方法である．例えば，Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Cu-Agなどの合金をろう材として用いた場合，真空中，1273K程度で融液となり，セラミックスによくぬれ，良好な接合がなされる⁵⁷⁾．

セラミックスと金属の接合においても両者のぬれ性が重要な因子となる．セラミックスと金属がともに液相状態であっても，両者間の界面エネルギー γ_{CM} は比較的大きい． γ_{CM} を低下させ，金属がセラミックスに良くぬれることを目的に金属表面を酸化させ，これとセラミックスとを接合させた例⁵⁸⁾がある．すなわち，金属の酸化は， γ_{CM} を低下させるとともに物質相互の化学反応を促進させるのに役立つ．

一方，セラミックス表面を金属化(メタライズ)し，その後所定のろう材を用いて接合する方法がある．このメタライズにはろう材を使用する方法以外に，無電解めっき，PVD, CVD, スパッタリングなど^{59) - 61)}多くの表面被覆法が利用されている．

またこの他に，金属／金属のろう接と同様にAlのブレイジングシートを用いた接合⁶²⁾もなされている．

表1-1 セラミックス/金属のろう接法⁵⁶⁾

種類	名称	ろう材	目的	作業条件
金属法	貴金属法	Au, Pt, Pd など	酸化物の接着	金属融点付近, 加圧, 長時間
	テレフンケン法	Mo, Mn	酸化物のメタライズ	1773K, 加湿水素
	活性金属法	Ti, Zr, Ni, Cu, Ag	酸化物と金属の接着	1273K, 不活性ガス, 真空
	銅法	Cu	酸化物のメタライズ 耐熱金属との接着	1373K, 大気中
非金属法	酸化物ガラス法	鉛ガラス	セラミックスと金属との接着	573~873K, 大気中
		CaO, Al ₂ O ₃ 含有ガラス	同上	1773K, 中性ガス
	硫化銅法	Cu ₂ S, カオリン	酸化物及び非酸化物のメタライズ, 酸化物の接着, 銅プリント配線	1573K, 大気中(+低温還元)
	炭酸銀法	炭酸銀	酸化物のメタライズ	1223K, 大気中
	ハロゲン化合物法	CaF ₂ , NaF, カオリン	酸化物及び非酸化物の接着	1773K, 大気中

セラミックス／金属の接合では，相互のぬれ性以外にさらに，それぞれの熱膨張係数の相対関係を十分に検討する必要がある．すなわち，接合過程でセラミックスに高い歪力が加わらない設計が重要となる．

図1-5に各種金属およびセラミックスの熱膨張係数⁶³⁾を示す．概ね金属に比べてセラミックスは熱膨張係数が小さく，この差がセラミックス／金属の接合を困難としている大きな要因である．特にセラミックスと金属の熱膨張係数が大きく異なる場合は，接合過程の冷却時に発生する熱応力のために接合体が破壊するか，または接合界面からの分離が生じる．菅沼らは円盤状の Si_3N_4 と鋼を1273Kで固相接合し，室温まで冷却した際に生じる熱応力を有限要素法にて計算し，図1-6に示すような内部応力等高線図を求めている⁶⁴⁾．それによると，最大引張応力は接合面近傍の自由表面近くで図中の矢印方向に生じる．この計算では冷却過程での塑性変形を考慮しておらず，実際の内部応力値はこれより小さくなると考えられるが，熱膨張係数が大きく異なる材料を直接接合した場合には，接合部に極めて大きな内部応力が残留することを示唆するものである．

熱応力緩和の対策には，接合部に中間的な熱膨張係数の材料(中間材と称す)，あるいは十分な変形能を有した金属を挿入し，応力緩和を図るソフトメタル法があり，これらの手法が多く利用されている．応力緩和に効果がある材料としては，W，WC，コバルト，Cu，Al，Al合金，Ni，Ag-Cu合金などが挙げられる．応力緩和材を用いた場合の接合性に関してはこれまでに多くの研究⁶⁵⁾⁻⁷⁰⁾がなされ，また，現在も精力的に進められている．これらの研究によって中間材の応力緩和効果が明らかにされている．

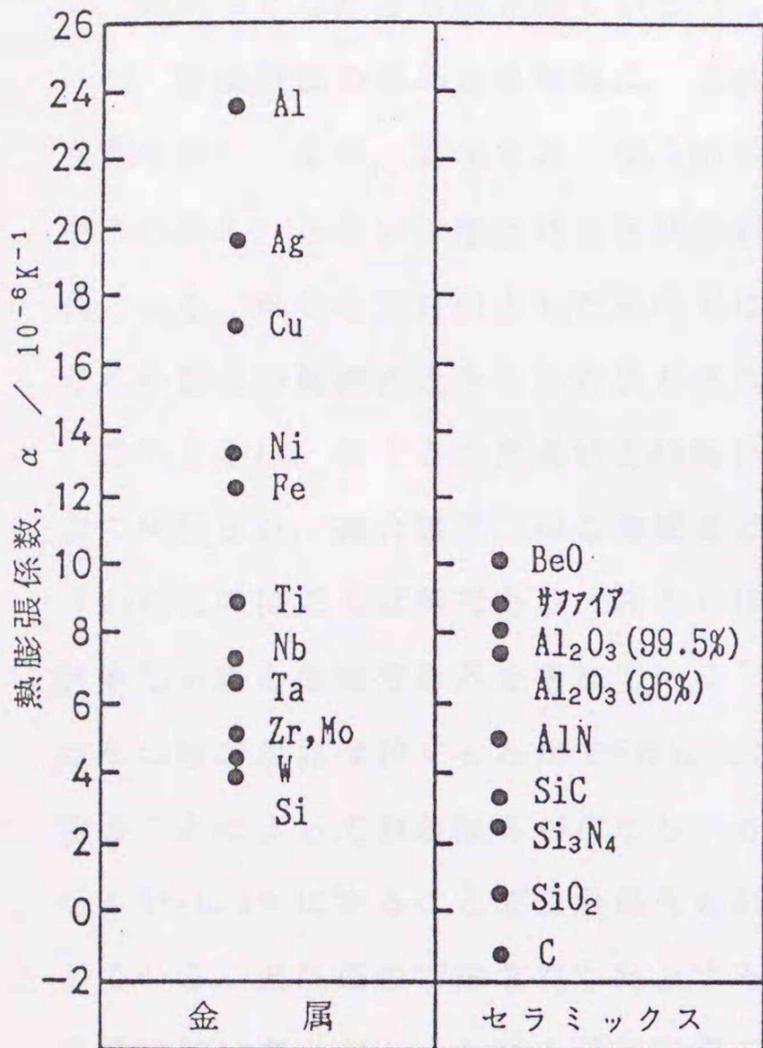


図1-5 金属およびセラミックスの熱膨張係数(273~373K)⁶³⁾

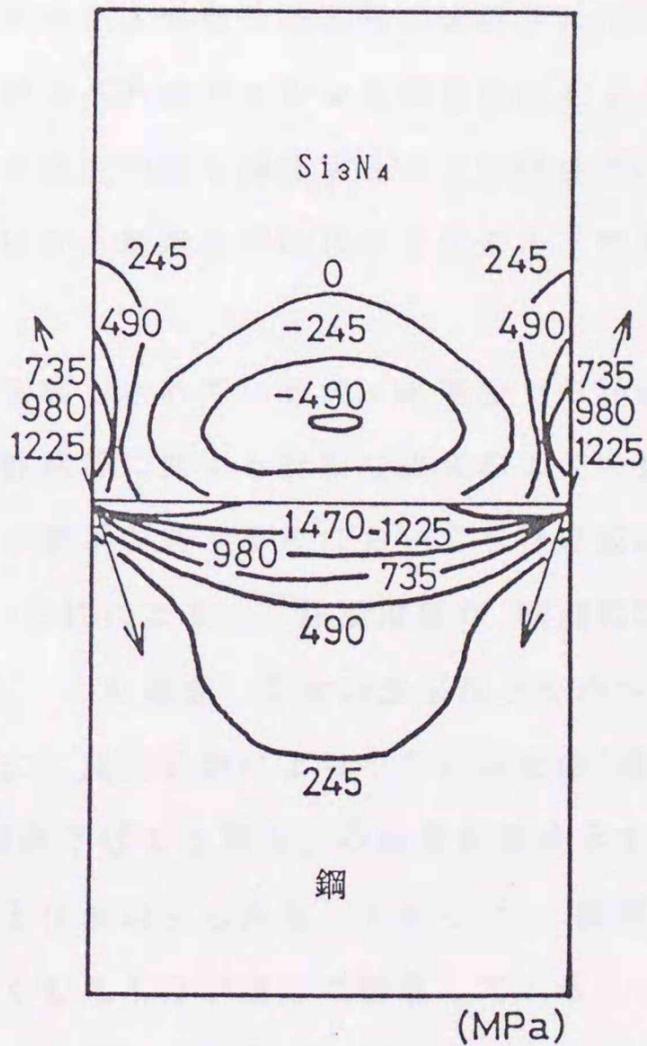


図1-6 Si₃N₄/鋼の内部応力等高線図⁶⁴⁾

1-3 熔融金属を用いた接合

鑄造による容易な成形性を利用して接合体を得る手法の一つに、鑄ぐるみ接合法がある。本法は古くから利用されており、例えば、鎌倉の大仏は鑄ぐるみを応用した積層鑄造法にて製造されている。これは、先に鑄込んだ部分を挟む形で鑄ぐるむもの、あるいは先端部に鑄抜き穴を設け、そこに次の溶湯を流して固定するもので、鑄がらくり法とも称されている⁷¹⁾。全面が接合状態にあるか否か定かではないが、評価機器のない古き時代に、これら手法が大容積の鑄造物に適用されたことは興味深い。また、近年では、板、針およびコイル状のケレンを鑄型内にセットし、中子の抑え、あるいは溶湯時および凝固時の温度勾配を調整することが現場で行われている。接合を主目的としたものではないが、鑄造後の結果から見るとこれも鑄ぐるみ接合の範疇に入るものと思われる。

このように、鑄ぐるみ接合は古い時代から利用されているが、実用面での評価が主に検討され、接合機構、接合強度などの性状等に関する詳細な研究および考察が行われたのはごく近年である。鈴木らは鋼-鋼系の鑄ぐるみにおいて芯材の表面を研磨し溶湯との融着限界を求めている⁷²⁾。それによると、注湯温度が1823K程度ではその融着限界は鑄ぐるみ比で2程度である。この場合、芯材の表面粗さを小さくすることによって融着限界が広がり、さらに、浸炭処理によって芯材表面のC濃度を0.6~0.7%にすることで注湯温度を40K程度下げても同程度の融着状態を示している。浸炭処理で溶着性が向上することは萩原らも実証しており⁷³⁾、浸炭で限界体積比が上がり、しかも浸炭時間を長くしたものが良好に溶着している。この理由の一つとして浸炭による融点の低下と推測している。これらの説に対して、村木は鑄鉄-鋼系など一連の鑄ぐるみにおける接合現象を調べ、接合は浸炭による融点降下と局部融解で起こるものではなく、鑄鉄、鋼双方の各成分元素の相互拡散によることを力説している⁷⁴⁾⁻⁷⁶⁾。すなわち、融着を可能とする熱的条件のうち、熔融金属と芯材との熱容量比および注湯温度の違い等は間接的な条件であり、融着作用の完成に必要なだけの熔融金属の存在こそが直接的条件であるとしている。このように、鑄ぐるみ接合における接合状態(溶着性)、接合機構に関しては研究結果および意見が分かれているが、これは、組合せる材料、それらの体積比などの違い

による溶融金属の凝固速度，鑄型の違いによる冷却状態の差等が原因と考える。萩原らは，溶融金属と芯材の体積比で溶着限界の範囲が極めて狭くなり，両者の絶対量が増減すればその関係が壊れ，相似性が成立しないことを明らかにしている。さらに，これを立証するために図式解法の適用から凝固過程を求めている^{77)・78)}。その結果，相似性が成り立たないのは芯材の直径が大きくなるにつれて鋼面における凝固層の再溶解が起こり難くなるためとしている。これらの結果を踏まえ，高橋らは純AlおよびAl-Cu系合金について，鑄塊の凝固過程で芯部の未凝固部分を同種組成および異種組成の合金溶湯と置換する新鑄造法を試み，この場合の温度分布変化から溶着性に及ぼす熱的因子を検討している⁷⁹⁾。それによると，一次と二次溶湯の組成が異なる組合せでは，二次溶湯の液相線温度が一次より高い場合は一次層の再溶解により，また，二次溶湯の液相線温度が低い場合は，比較的長時間の液相状態で接触することで良好な溶着が得られる。また，凝固過程の一次層と二次層の温度解析によれば，一次層，二次層のどちらかが，固相率0.3以下の状態で他層と5s以上接触する条件で良好な溶着が起こるとしている。

鋼材に鑄鉄を直接鑄ぐるむ場合，界面にしばしばガス欠陥が発生し，接合不良となる。岩堀らによると，表面が清浄であればガス欠陥は発生しないが，鋼材表面に鉄酸化物が存在し，Cを含む溶湯を用いるとガス欠陥が生じ，鉄酸化物の増加および水分の吸着によってさらにガス欠陥が増大する⁸⁰⁾。このように，芯材の表面酸化は接合性を低下させる一因となることから，酸化防止および界面のぬれ性向上を目的にめっきを利用した研究，実用化が多くなされている^{81)~84)}。それらによると，NiおよびCuのめっきが接合性の向上に有効とされる。

これら金属/金属系の鑄ぐるみに対して，セラミックスへの鑄ぐるみも検討されている。小松らは自動車のエンジン部品への適用を目的に種々のセラミックスを溶融金属で鑄ぐるむ一連の実験を行い，接合状態，耐久性等を検討している^{85)~89)}。この中で骨材にアルミナ・セメントを配合した特殊セラミックスとAl合金および片状黒鉛鑄鉄の組合せにおいて健全な鑄ぐるみ体を得ている。この場合，鑄型に外的拘束を加えること，および溶湯との接触面にコーティングを施すことが有効であるとしている。

1-4 本研究の目的

これまで述べたように、接合技術は機械・装置の多様化、高機能化、新素材の適用拡大に欠くことのできない基盤技術であり、中でもろう接の役割は極めて大きい。しかし、接合面が複雑、広面積の場合には前処理が煩雑であり、単純形状でも、差しろうではろう切れが生じるなど改善すべき点も多い。また、大気中のろう接ではフラックスを用いるが、接合後はこのフラックスの除去作業を必要とし、フラックスを用いないろう接では真空炉等を使用しなければならない。

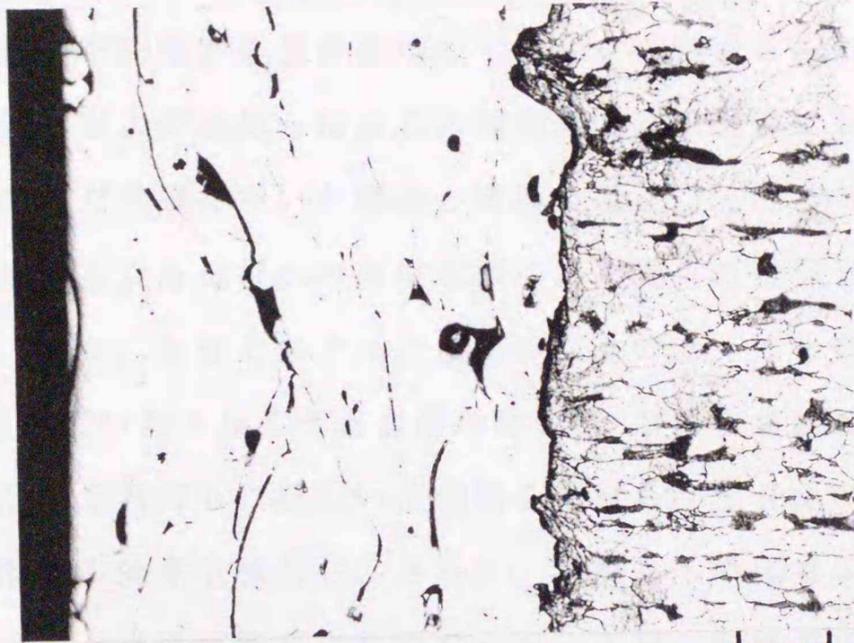
ろう接、あるいは鑄ぐるみにおいてその接合性の向上を目的に、めっき、蒸着、スパッタリングなどの表面被覆法を利用した試みがなされ、その効果を実証されていることは前節で述べた通りである。しかし、これらは被処理物の形状、面積などに制約があり、しかも処理に長時間を要し、被覆材料も制限される。

表面被覆法の一つに自溶合金溶射法がある。これはフラックス成分を含有した合金(自溶合金)を溶射した後に溶融する方法である。図1-7(a)および(b)は軟鋼(SS400)母材にNi基の自溶合金(MSFNi3相当)を溶射した場合およびそれを溶融処理した場合の断面組織である。(a)では皮膜と母材ブラスト面とはアンカー効果による機械的な結合状態にあり、かつ皮膜は粉末の痕跡を残し、しかも気孔および酸化膜を含んだ比較的多孔質な状態にある。しかし、(b)では溶融凝固した緻密な層を形成し、母材と金属的に結合している。すなわち、(a)状態にある二対の皮膜表面を突き合わせて加熱すると双方の皮膜は融合し、(b)のような緻密な層となり、その両側の母材とは金属的な結合を有した接合体を得ることが可能との考えが本接合法開発の発端である。さらに、鑄ぐるみ接合に対しても自溶合金溶射皮膜の特性から、芯材の酸化防止、接合性の向上に有効であり、十分に利用できるものとする。

溶射法では、乾式であるために処理が簡便で、皮膜厚さの調整が容易である。また、ろう材以外にも現存するほとんどの材料を高い密着力で被覆できる。したがって、溶射を接合に利用すれば、望む材料を接合面形状に応じて容易に被覆できることから、粉末、箔等を使用するろう接に比べると、簡便性、信頼性の面で有利となる。さらには、耐食、耐摩耗性に優れた表面被覆層と接合部を同一処理で得ることが可能となる。

溶射皮膜

母材

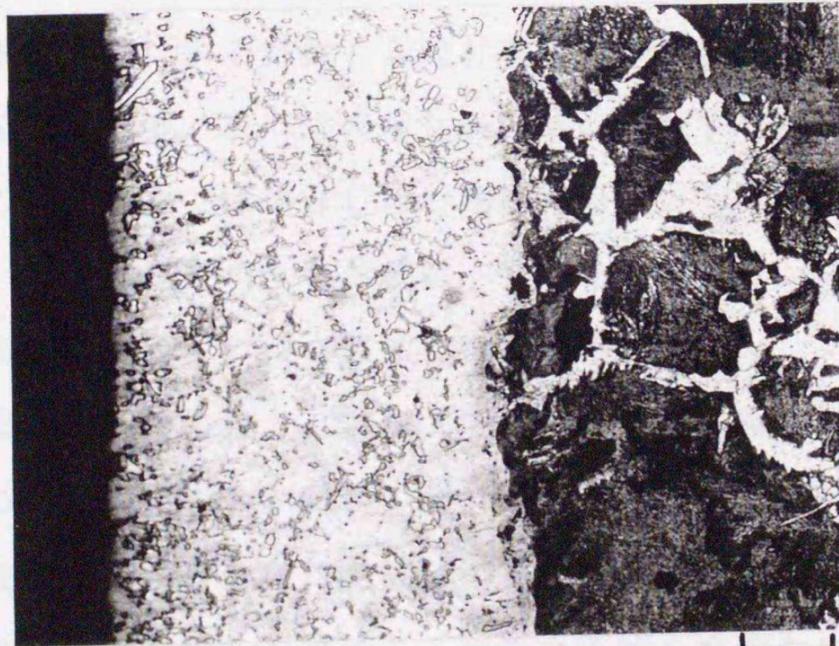


(a) 溶射まま

50 μ m

溶射皮膜

母材



(b) 溶融処理

50 μ m

図 1 - 7 自溶合金溶射皮膜の断面組織

セラミックス／金属の接合では、応力緩和のために種々の材料を組合せることが多い。この際、溶射によれば異種材料の複合皮膜あるいは積層皮膜が容易に得られ、接合と応力緩和のための皮膜を連続して形成するなどの材料設計も可能となる。

このように溶射を利用する接合法は多くの利点を有するものと考えるが、これに関しては、馬込らおよび美馬らによる異種金属の摩擦圧接における適用^{90), 91)}、岡本らによるはんだ皮膜を用いた細線と薄膜の接合^{92), 93)}が報告されている程度で、著者が提案する双方母材への皮膜形成による接合の研究および実用例は全く見受けられない。また、セラミックス／金属の接合では、ごく最近の村上らによるNi-Al金属皮膜を用いたアルミナと金属の接合⁹⁴⁾が報告されているのみである。

本研究は、溶射を利用した新しい接合法を提案し、接合体の基礎的性状を調べることによって溶射の効果を検討し、さらに、実製品への応用を図ろうとするものである。本接合法の有効性が実証されるならば、工程が簡便で低コストな接合法として種々の産業分野に適用でき、その工業的意義も極めて大きいものと考える。

本論文では、まず溶射接合法による軟鋼の接合性を調べ、その接合過程を考察する。さらに、本接合法による自溶合金溶射被覆材の密着性評価法を提案し、その妥当性、有効性を検証する。次に、異種材料の接合に対する本法の有効性と問題点を検討するために、融接法では接合し難い鋳鉄を母材としてとりあげ、それと軟鋼との接合を行い、さらに、アルミナ／軟鋼、アルミナ／チタンのセラミックス／金属系の接合を実施し、それらの接合部性状を調べる。

以上の固体間の接合に続いて、本論文では、鋳ぐるみ接合に溶射を利用することを提案し、その場合の接合性を調べて溶射の効果を検討する。また、界面の温度経過、溶湯の凝固状況および溶射材主成分の拡散状況を解析し、接合過程を推察する。本研究によって溶射を利用した鋳ぐるみの接合条件を明らかにすることができる。さらに、鋳ぐるみ接合に適した溶射材料の開発を目的として、溶射材各成分の接合性に及ぼす影響を調べる。この新溶射材料の開発によって、本法による接合の応用範囲をさらに拡大することが可能となる。

最後にこれらの研究結果に基づく成果として、本法を実製品のいくつかに応用し、それぞれの有効性について検証する。

第1章の文献

- 1) 日本工業規格 : JIS, Z3001(1988), P1.
- 2) 日本工業規格 : JIS, Z3001(1988), P50.
- 3) 井手, 藤村 : 溶接学会誌, 60(1991), 2, P121.
- 4) 松田, 牛尾, 熊谷 : 溶接学会論文集, 6(1988), 2, P199.
- 5) 松田, 牛尾, 熊谷 : 溶接学会論文集, 6(1988), 2, P205.
- 6) 飛田 : 溶接技術(産報出版), 36(1988), 64, P3.
- 7) W. H. King and W. A. Owczarski : Weld. J., 47(1968), P444.
- 8) 田沼, 橋本 : 溶接学会論文集, 40(1971), 9, P875.
- 9) 蓮井, 松井 : 溶接学会誌, 50(1981), 1, P77.
- 10) 蓮井, 松井 : 溶接学会誌, 1(1983), 3, P361.
- 11) 大橋, 田沼, 吉原 : 溶接学会論文集, 3(1985), 1, P153.
- 12) 河野, 中江, 才川, 小出 : 溶接学会論文集, 3(1985), 2, P315.
- 13) 本間 : 日本金属学会会報, 24(1985), 2, P126.
- 14) 大橋 : 溶接学会論文集, 4(1986), 3, P516.
- 15) 大橋, 田沼, 木村 : 溶接学会論文集, 4(1986), 1, P53.
- 16) 大橋, 雀部 : 溶接学会論文集, 6(1988), 1, P98.
- 17) 大橋, 雀部 : 溶接学会論文集, 7(1989), 4, P449.
- 18) 大橋, 橋本 : 溶接学会論文集, 45(1976), 1, P76.
- 19) 大橋, 橋本 : 溶接学会論文集, 45(1976), 8, P649.
- 20) 大沢 : 日本金属学会会報, 21(1982), 8, P626.
- 21) 舟木, 梶原, 加藤, 松坂, 志田 : 溶接学会論文集, 5(1987), 4, P433.
- 22) 舟木, 梶原, 加藤, 松坂, 志田 : 溶接学会論文集, 5(1987), 4, P439.
- 23) 中尾, 西本, 篠崎, 姜, 堀 : 溶接学会論文集, 6(1988), 4, P519.
- 24) 中尾, 西本, 篠崎, 姜, 堀 : 溶接学会論文集, 7(1989), 3, P367.
- 25) 井川, 中尾, 以西 : 溶接学会誌, 47(1978), 7, P440.
- 26) 中橋, 山崎, 竹田, 羽賀 : 日本金属学会誌, 49(1985), 4, p285.

- 27) D. S. Duvall, W. A. Owczarski and D. F. Paulonis : Weld. J., 53(1974), P203.
- 28) W. A. Owczarski and D. F. Pawlonis : Weld. J., 60(1981), 2, P22.
- 29) 大隅, 清藤, 坂本 : 三菱重工技報, 21(1984), 1, P117.
- 30) 渡邊, 小嶋, 上野, 影近, 柿原 : 日本金属学会会報, 26(1987), 6, P514.
- 31) 最新接合技術総覧編集委員会編 : 最新接合技術総覧, (1984), P5.
- 32) 原賀, 児玉 : 溶接学会誌, 56(1987), 3, P148.
- 33) 岡本 : 溶接学会誌, 37(1968), 7, P667.
- 34) 石井, 恩沢 : 溶接学会誌, 37(1968), 7, P663.
- 35) N. De Cristofaro and C. Henschel : Weld. J., 57(1978),
- 36) Allied Co. : Metglas Amorphous Alloys, N. J. USA, (1982).
- 37) D. Bose, A. Datta and N. De Cristofaro : Weld. J., 8(1981).
- 38) N. De Cristofaro and C. Henschel : Weld. J., 57(1978), 10, P33.
- 39) 川勝 : 金属(アグネ社), 56(1986), 5, P6.
- 40) 河野, 山本, 山田, 高田 : 溶接学会論文集, 3(1985), 1, P145.
- 41) Oelshlagel : Weld. J., 56(1977), P330.
- 42) 青野, 佐藤, 田中, 石原 : 溶接学会論文集, 4(1986), 2, P464.
- 43) 舟木, 小倉, 加藤, 志田, 大島 : 溶接学会論文集, 3(1985), 4, P881.
- 44) S. Weiss and C. M. Adans : Weld. J., 46(1967), 2, P49.
- 45) R. G. Gilliland : Weld. J., 43(1964), 6, P248.
- 46) M. M. Schwarts, F. B. Gurtner and P. K. Shutt : Weld. J., 46(1967), 5, P423.
- 47) 丸尾, 宮本, 荒田 : 溶接学会誌, 51(1982), 2, P183.
- 48) 丸尾, 宮本, 荒田 : 溶接学会誌, 51(1982), 8, P972.
- 49) 丸尾, 宮本, 荒田 : 溶接学会論文集, 4(1986), 2, P470.
- 50) 佐藤, 小條, 川内谷, 太刀川 : 日本セラミックス協会論文誌, 97(1989), 6, P623.

- 51) 江畑, 香山, 岩佐, 木下, 奥田, 高井, 西 : 日本セラミックス協会論文誌, 97(1989), 6, P88.
- 52) 速水 : 機能材料, 6(1986), 6, P21.
- 53) F. P. Baily and K. J. T. Black : J. Mat. Sci., 13(1978), P1045.
- 54) F. P. Baily and K. J. T. Black : J. Mat. Sci., 13(1978), P1606.
- 55) 鈴村, 恩沢, ブディコハル, 栗田, 大森, 荒田 : 溶接学会全国大会講演概要, 第41集(1987), P264.
- 56) 速水 : 溶接学会誌, 55(1986), 8, P469.
- 57) 岡本 : 鋳鍛造と熱処理, 7(1989), P1.
- 58) 坂田, 本間, 小川, 渡辺, 新居 : 日本金属学会誌, 49(1985), 7, P540.
- 59) D. E. Clark, L. L. Henth and S. R. Bates : Am. Ceram. Soc. Bull., 53 (1974), 6, P473.
- 60) W. Fedsuka : Weld. J., 37(1958), P62.
- 61) A. J. Pedraza, M. J. Godbole, D. H. Lowndes and J. R. Thompson Jr : J. Mat. Sci., 24(1989), 1, P115.
- 62) 河野, 山田, 横井 : 日本金属学会誌, 49(1985), 10, P876.
- 63) 中橋 : 日本金属学会関東支部講習会資料6-3, (1985).
- 64) 菅沼, 岡林 : 日本溶射協会誌, 22(1985), 2, P1.
- 65) 河野, 山田, 横井 : 日本金属学会秋季講演大会講演概要, (1984), P262.
- 66) K. Suganuma, K. Okamoto and K. Kamachi : J. Mat. Sci., 22(1987), P2702.
- 67) 岡林, 宮崎, 松坂, 志田, 奥尾 : 溶接学会論文集, 4(1986), 2, P476.
- 68) 成田, 三枝, 石川 : 日本金属学会誌, 54(1990), 3, P328.
- 69) 浜田, 暮石, 八木, 植田, 圓城, 池内 : 溶接学会論文集, 3(1985), 3, P47.
- 70) 浜田, 暮石, 八木, 植田, 圓城, 池内 : 溶接学会論文集, 4(1986), 1, P73.
- 71) 加山 : 鋳物のおはなし, (1986), P39.
- 72) 鈴木, 山岡, 堤 : 鋳物別冊, 33(1960), 9, P125.
- 73) 萩原, 高橋 : 鋳物, 28(1956), 10, P9.

- 74) 村木：鑄物，25(1953)，3，P123.
- 75) 村木：鑄物，25(1953)，5，P246.
- 76) 村木：鑄物，28(1956)，8，P565.
- 77) 萩原，高橋：鑄物，30(1958)，9，P701.
- 78) 萩原，高橋：鑄物，32(1960)，4，P233.
- 79) 高橋，大笹，石川，今井：北海道大学工学部研究報告，99(1980)，P1.
- 80) 岩堀，米倉，山本，中村：鑄物，52(1980)，11，P648.
- 81) 山本，鈴木：鑄物，32(1960)，3，P204.
- 82) 鈴木，山岡，堤：鑄物別冊，70)と同
- 83) 大貫：鑄物，55(1983)，2，P73.
- 84) 井川：鑄物，58(1986)，5，P383.
- 85) 小松，岡田，升田：鑄物，48(1976)，5，P287.
- 86) 小松，恒川：鑄物，49(1977)，11，P675.
- 87) 小松，恒川，杉本：鑄物，51(1979)，1，P33.
- 88) 小松，恒川，杉本，篠沢，小山：鑄物，51(1979)，7，P420.
- 89) 小松，杉本，北川：鑄物，51(1979)，8，P496.
- 90) 馬込，小川：日本機械学会九州支部講演論文集，748(1974)，P69.
- 91) 馬込，小川，植野：日本溶射協会講演論文集，(1975)，P22.
- 92) 岡本，大森，川村：溶接学会全国大会講演概要，第21集(1977)，P356.
- 93) 岡本，大森，川村：溶接学会誌，48(1979)，5，P315.
- 94) 村上，岸武，長谷部，小林，村重：溶射，30(1993)，2，P11.

第2章 溶射を利用した軟鋼の接合

と溶射層の密着性評価

2-1 緒言

前章で述べたように、著者が提案する接合法は自溶合金の溶射・溶融処理による緻密層の形成と母材との金属的結合を利用するもので、接合しようとする金属面に溶射皮膜を形成し、突き合わせた後に皮膜の融点近傍まで加熱する方法である。接合が皮膜の溶融・凝固層の形成によってなされることから、接合機構の面ではろう接の範疇に入ると考える。

本法の大きな特徴は、溶射法を適用するため接合面の形状、面積あるいは母材の材質にほとんど制約されないことである。また、ろう接のようなペースト状粉末の塗布、ろう箔の加工、接合面への配置などの煩雑さがなく、しかも、耐高温酸化性を有した自溶合金などの溶射材料を用いた場合には、母材接合面をこの皮膜で覆うために、接合過程での母材酸化を阻止でき、大気中での接合も期待できる。

本章ではまず、溶射を利用した接合法の基本的な研究として、Ni基の自溶合金を用いた軟鋼の接合を行い、接合部の組織、強度などの性状に及ぼす接合条件の影響を調べた。また、これらの結果に基づいて本法における接合過程を考察した。

一方、溶射・溶融した通常の自溶合金溶射被覆材においては、溶射層そのものの性状のみならず母材との密着性など統括的な検討も要求されており、この評価に本接合法が適用可能と考えた。JISによる自溶合金溶射層の強度試験方法¹⁾は、二個のスリーブの外周に溶射・溶融層を形成し、その引張強度を求めるものである。すなわち、JISの方法は溶射層のみの強度を求めるものであり、母材との境界部も含めた密着性の評価方法ではない。したがって、母材、ブラスト材料、溶射前の粗面状態などの違いによる被覆材の評価ができない。これらのことから、本接合法を適用して、JIS法では不可能な境界部も含めた自溶合金溶射被覆材の密着性を評価することを提案し、その実証として、母材およびブラスト材料の違いによる密着性を検討した。

2-2 溶射接合法による軟鋼の接合

2-2-1 接合用溶射材料の選定

自溶合金には大きく分けると、Ni基、Co基およびこれらにWCが20~80mass%含有した合金の三種類がある²⁾。いずれも融点降下およびフラックス作用を目的として、所定量のBおよびSiが添加され、また、耐摩耗性のためにCrおよびCが含有されている。表2-1にJISで規定されている自溶合金溶射材料の硬さおよび皮膜の引張試験による強度³⁾を示す。これら皮膜の融点は1273~1423Kであり、当然皮膜の融点以上の材料が適用母材とされる。

本研究ではまず、JISの引張試験方法¹⁾に基づき溶射皮膜の強度を求め、その中で最も高いものを接合用材料とした。図2-1に試験片の形状を示す。端面を突き合わせた二個の軟鋼(SS400)製のスリーブ外周に酸素-アセチレンガスを用いた粉末フレーム法によって溶射し、同一ガス炎のバーナ加熱で皮膜を熔融した後に空冷した。溶射材料はJIS MSFNi2、MSFNi3およびMSFNi4に相当する三種類のNi基自溶合金とした。試験片の皮膜厚さが0.2mmとなるように外周を研磨し、試験に供した。皮膜強度は引張試験における破断荷重を皮膜の断面積で除した値とした。

図2-2に本試験によって得られた各皮膜の強度および硬さを示す。皮膜強度はMSFNi3相当が約400MPaと最も高く、以下、MSFNi2、MSFNi4相当の順である。

図2-3にMSFNi3相当の試験後の破断状態を示す。破断面はほぼ平坦であり、そこを除いた部分では母材と強固に結合していることが知られる。JISでの皮膜の引張強度と概ね一致することと考え合わせて、本試験の妥当性が理解できる。

この試験結果に基づき、本章での以後の接合実験には溶射材料としてMSFNi3相当を用いることとした。表2-2にMSFNi3相当粉末の化学成分を示す。

図2-4に示す通り、昇温による熱分析では本溶射材料は1253Kで熔融開始し、1293Kに第二の屈曲点があり、1340Kでほぼ完全に液相となる。図2-5は溶射皮膜をArガス中で加熱した場合の組織である。1293Kよりも低い温度では、皮膜内に酸化膜や気孔が一部残るなど熔融が不完全で、この温度範囲では液相が微量である。一方、1293K以上ではこれらの欠陥がない。したがって、この温度を境に液相の占める割合が増加するものと考え、本研究では便宜上、1293Kを液相温度と称する。

表 2 - 1 自溶合金溶射材料の硬さおよび皮膜の引張強さ

種 類		記 号	皮膜硬さ (HRC)	皮膜の引張強さ (MPa)
ニ ッ ケ ル 自 溶 合 金	1 種	MSFNi1	15 ~ 29	245 以上
	2 種	MSFNi2	30 ~ 39	345 以上
	3 種	MSFNi3	40 ~ 49	390 以上
	4 種	MSFNi4	50 ~ 59	195 以上
	5 種	MSFNi5	55 ~ 65	145 以上
コ バ ル ト 自 溶 合 金	1 種	MSFCo1	35 ~ 49	440 以上
	2 種	MSFCo2	50 ~ 64	245 以上
タ ン グ ス テ ン カ ー バ イ ト 自 溶 合 金	1 種	MSFWC1	45 ~ 54	195 以上
	2 種	MSFWC2	55 ~ 65	90 以上

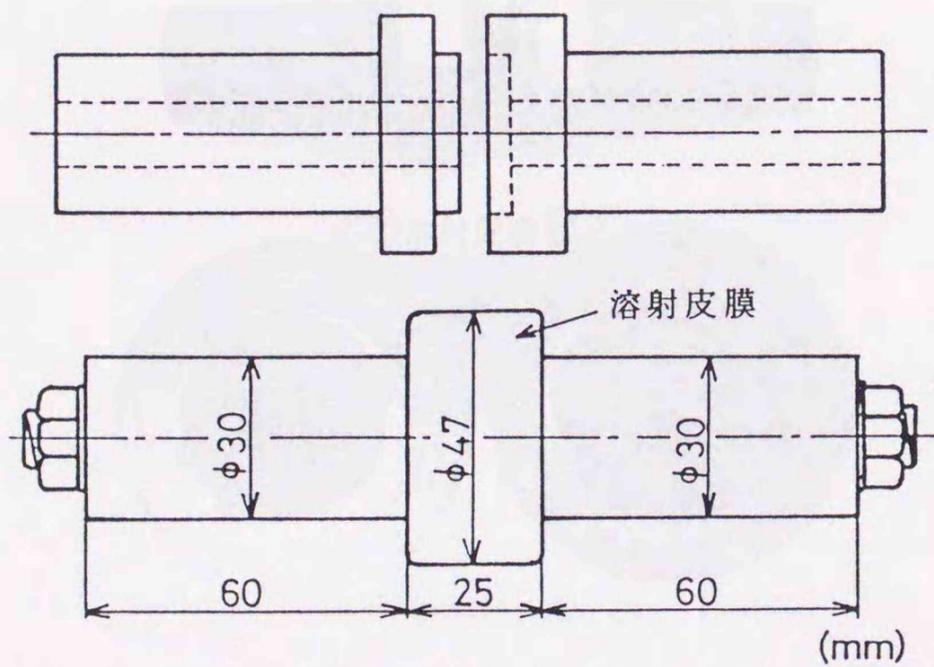


図 2 - 1 試験片の形状および試験方法

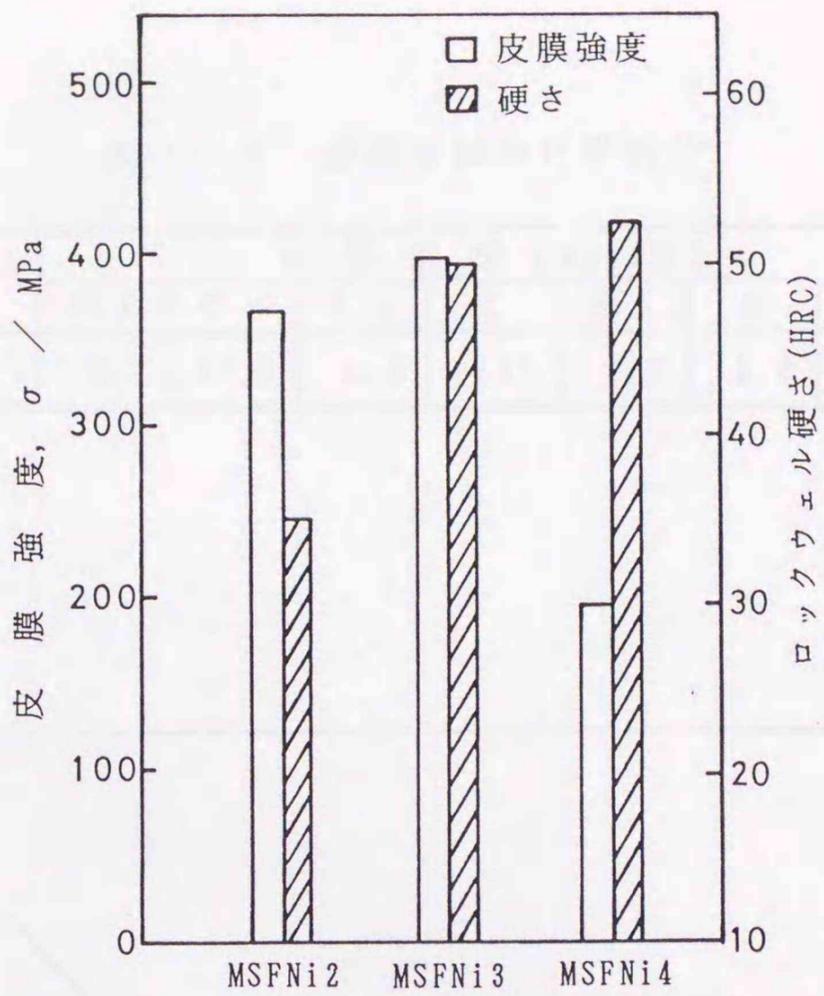


図 2 - 2 各溶射皮膜の強度および硬さ

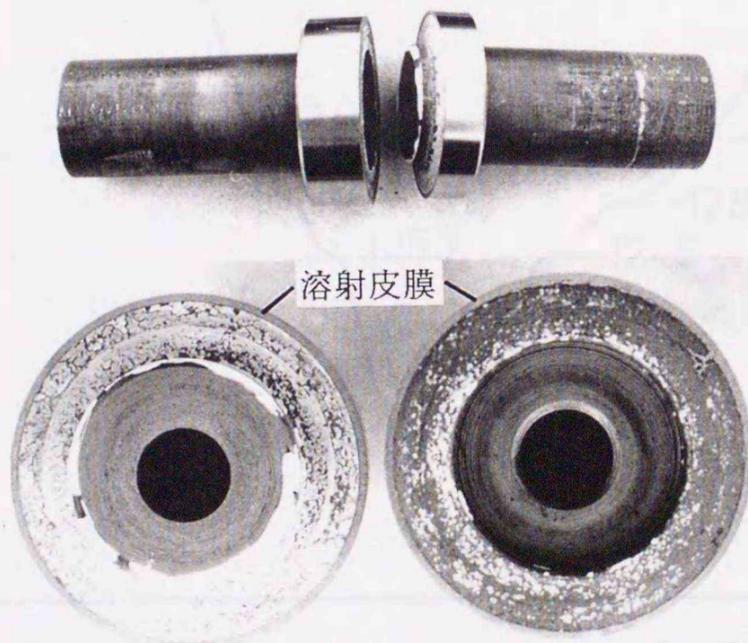


図 2 - 3 試験後の破断状態 (MSFNi3相当)

表 2 - 2 溶射材料の化学成分

	化学成分 (mass%)						
	N i	C r	F e	C	S i	B	C o
MSFNi3 相当	残	14.1	4.0	0.45	3.0	2.8	1.1

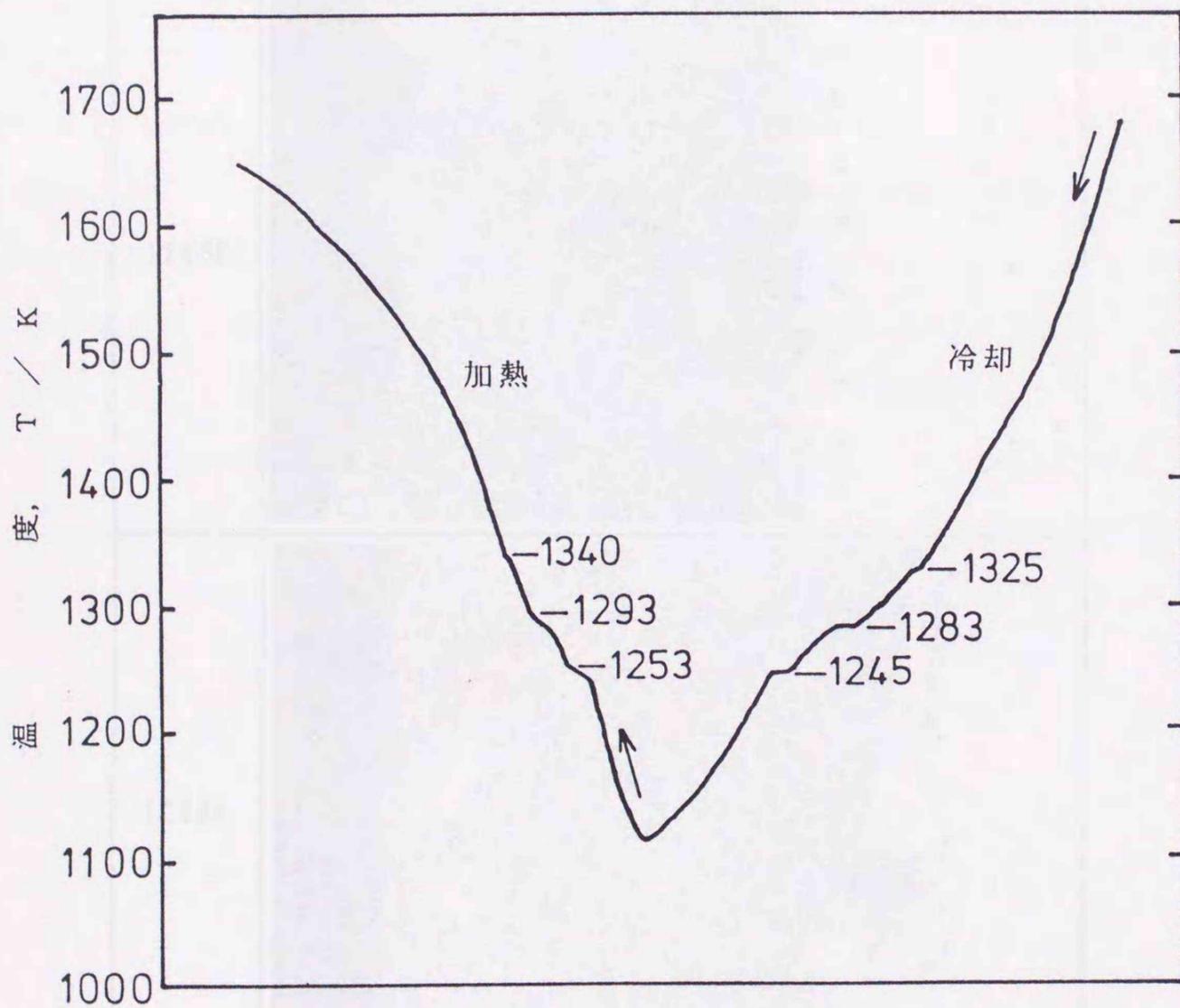


図 2 - 4 熱分析曲線 (MSFNi3相当)

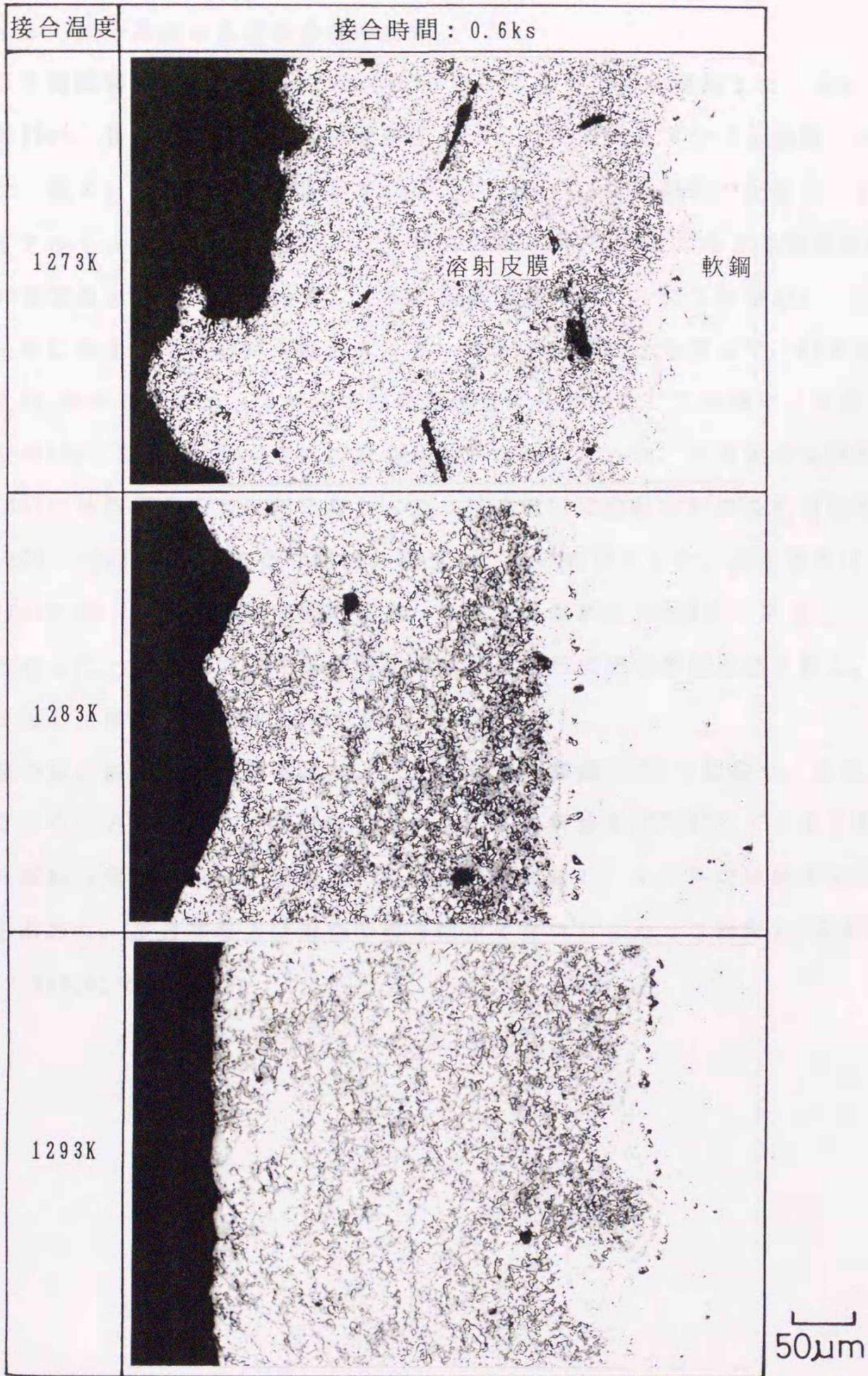


図 2 - 5 溶射・熔融後の皮膜組織
(MSFNi3相当, エッチングせず)

2-2-2 接合方法および接合部の評価

以上の予備試験の後、軟鋼母材(SS400)を用いた接合実験を実施した。母材をまず、直径12mm、長さ50mmの丸棒に機械加工し、その片端面をブラスト処理した後、溶射した。表2-3に溶射条件を示す。ブラスト材料には研削能力が高く、多用されているアルミナグリットを用いた。最終的に厚さが0.2mmとなるように皮膜表面を#1500までのエメリー紙で研磨し、接合直前にアルコールにて洗浄した。

図2-6に示すように母材を縦置きにし、端面の皮膜同士を突合せ、Arガス(流量0.02ℓ/s)中のシリコニット炉にて所定温度まで加熱した。この他に、大気中および真空中(約 1.33×10^{-2} Pa)での接合も比較のために行った。本実験では試料の自重(約0.4N)以外特別な圧力は加えなかった。接合温度は溶射材料の液相温度を中心として1253~1333Kとし、接合時間は0.06~10.8ksの範囲とした。昇温速度はいずれも0.6K/sに統一した。所定温度に加熱、保持した試料は1123Kまで炉冷し、それ以下を空冷した。本研究では、接合前の溶射による形成層を溶射皮膜と称し、接合過程で熔融した皮膜を溶射層と称する。

接合部の断面組織を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、また、接合部およびその近傍をエネルギー分散型X線微小部分分析装置(EPMA)にて元素分析した。接合後の試料外周をφ10mmまで切削した後に引張試験し、その際の破断荷重から接合強度を求めた。接合部および近傍の硬さはマイクロビッカース硬度計(荷重0.49Nまたは2.94N)にて測定した。

表 2 - 3 溶射条件

粗面化方法	グリットブラスト法 (アルミナグリット)
溶射法	粉末式フレイム溶射法
溶射ガン	メテコ5Pガン
使用ガス	酸素-アセチレンガス
溶射距離	約200mm

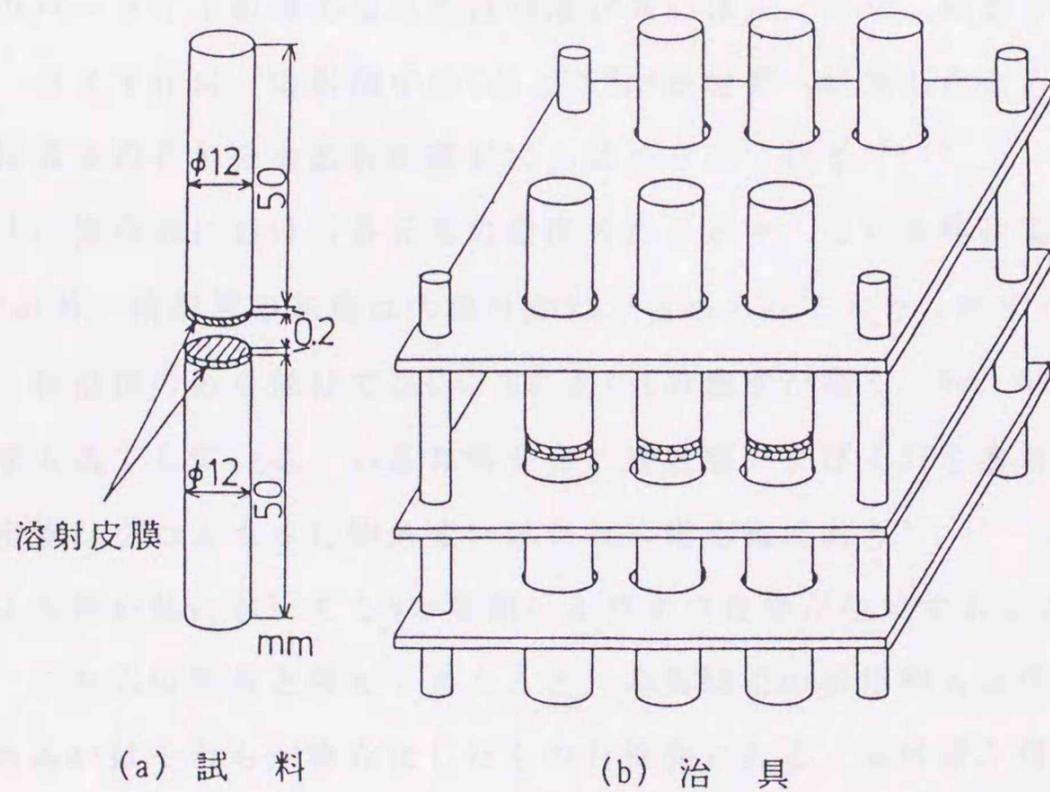


図 2 - 6 接合試料の形状と接合方法

2-2-3 接合部の断面組織および硬さ分布

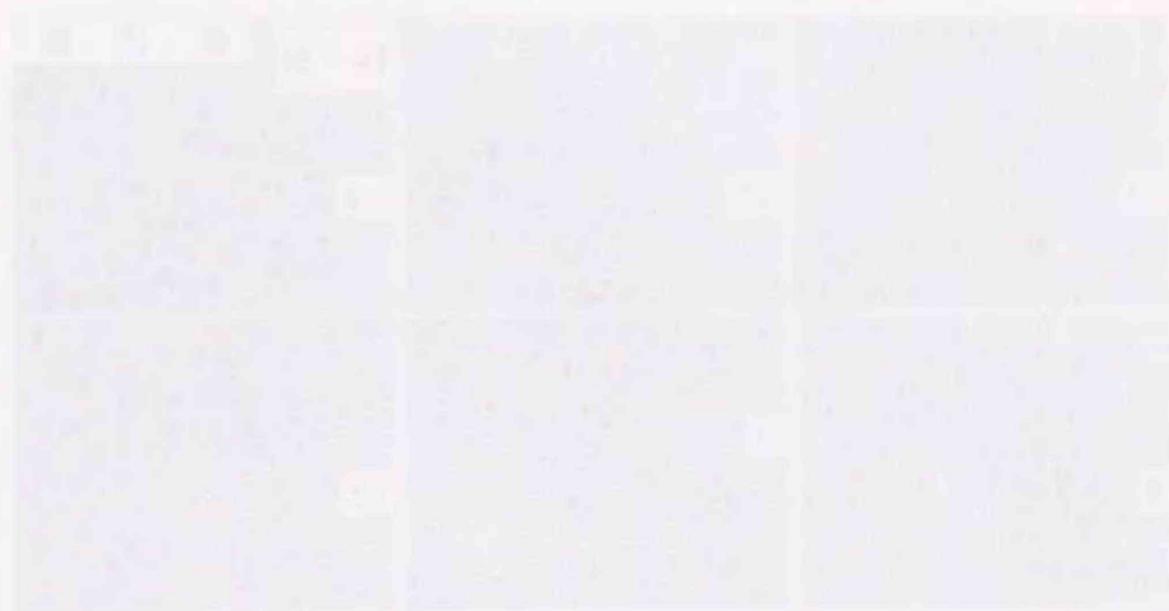
図2-7に温度1293K, 時間1.8ksで接合した場合の断面組織を示す。双方の皮膜同士は融合し, 母材と金属的に結合している。元の皮膜内に存在した酸化膜および空隙は見られない。接合部中央の溶射層には多数の析出物が分散し, この他に直径 $10\mu\text{m}$ 程度の球状の気孔がわずかに点在している。析出物は温度の上昇とともに粗大化し, 溶射層中央に凝集する傾向を示す。母材近くの溶射層は析出物のない基地組織である。

このように溶射層に気孔が存在するものの, ごくわずかであり, それ以外に粗大な空隙, 割れ等の欠陥は見られず, 本法によって良好な接合部が得られたものと考ええる。接合後の溶射層厚さは, 1283Kまでは接合前の皮膜厚さよりわずかに減少する程度であった。しかし, 1313K以上では皮膜の溶融が急速に進行し, 接合面外にはみ出し, 元の厚さの約75%まで減少した。

接合部近傍の母材にはパーライト組織が見られ, また, 結晶粒がやや粗大化している。このパーライト組織の領域幅は温度が高いほど, また, 時間が長いほど増加した。パーライト化は, 溶射層中のCおよびBが母材側へ拡散したためであり, この拡散現象は通常の自溶合金溶射被覆材にも認められている^{4), 5)}。

図2-8に接合部における各元素の濃度分布を示す。接合条件は温度1293K, 時間1.8ksである。溶射層の基地は大部分がNiで占められており, わずかにSiが分布している。析出物のある部分ではCr, BおよびCの濃度が高く, Fe, NiおよびSiのいずれの濃度も低下している。Ni基自溶合金の溶射層およびそれを溶解した試料に見られる析出物はクロムホウ化物あるいはクロム炭化物であり⁶⁾⁻⁸⁾, また, ニッケルろうによる接合体においてもBの添加によりホウ化物が生成することが報告されている⁹⁾。これらの報告と併せて考えると, 本実験での析出物も炭化クロム, ホウ化クロムあるいはそれらが複合化したものと推測される。溶射層と母材との境界部は母材からのFeと溶射層からのNiとが互いに拡散した層(以下, 拡散層と称す)で形成されている。

図2-9に時間を1.8ksとし、温度をそれぞれ1283K, 1293K, 1333Kとして接合した場合の硬さ分布を示す。溶射層中央部はいずれもHv=600~700と高い硬さであり、これは析出物(単独の硬さがHv=1000以上)の影響である。1283Kの低温度では溶射層内の析出物はまだ凝集、粗大化しておらず、溶射層全面に微細に分散しているため、拡散層近くまでほぼ一様な硬さを示す。一方、1333Kでは中央部に比べて、拡散層近くの溶射層は硬さが低い。これは温度の上昇で析出物が中央部へ凝集し、ここが析出物のないNi基の基地組織となったためである。また、拡散層の硬さもわずかであるが温度の上昇とともに低下する傾向を示す。



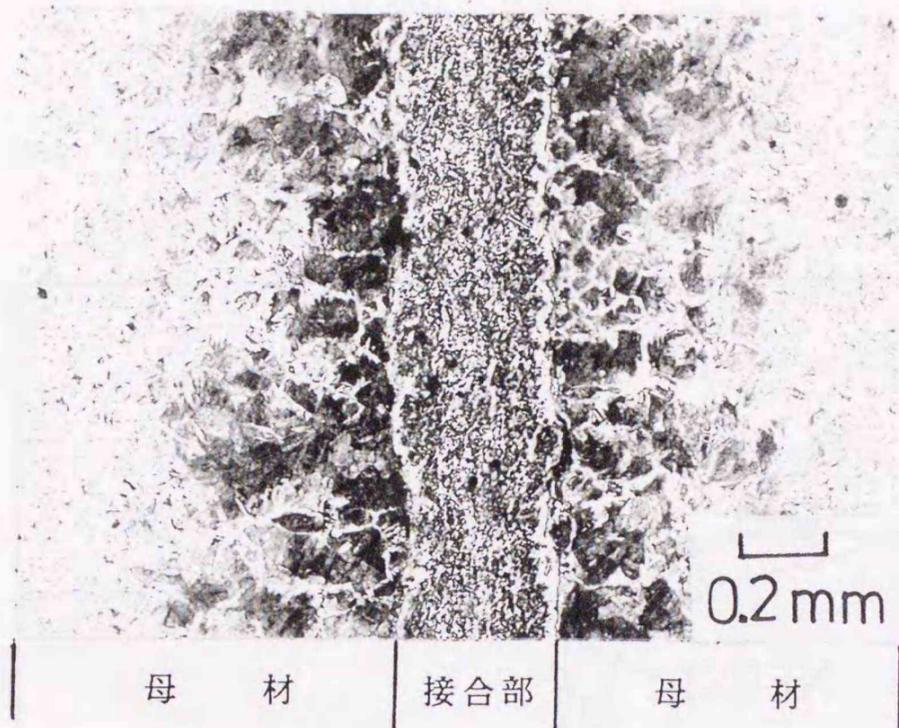


図 2 - 7 接合部の断面組織 (1293K, 1.8ks)

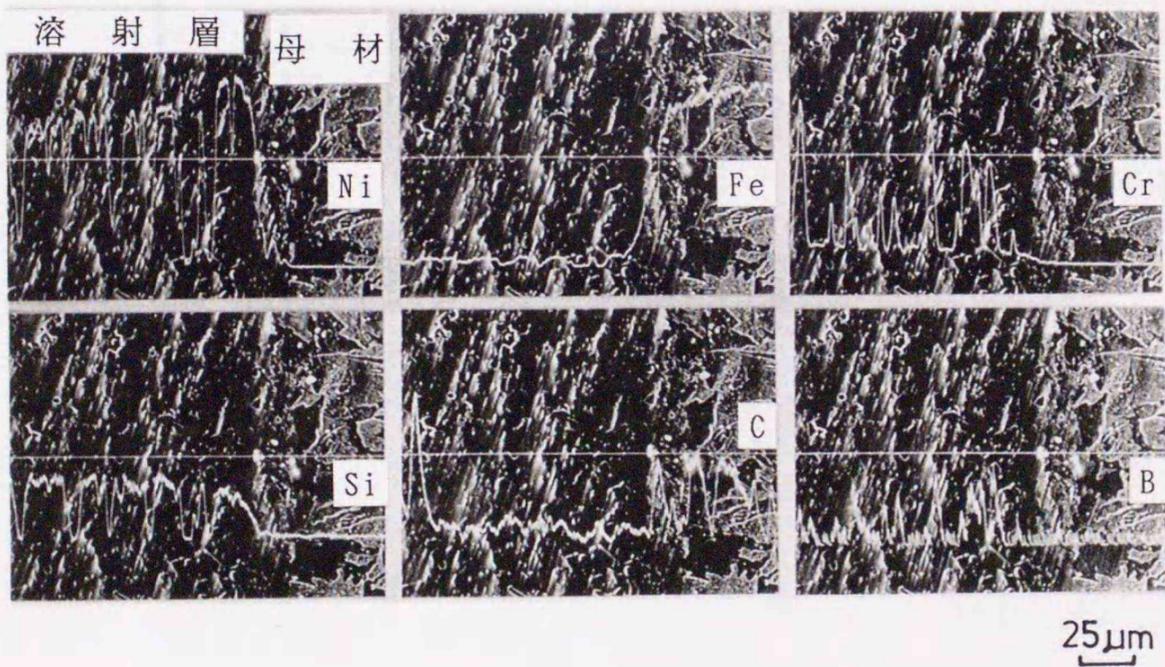


図 2 - 8 接合部における主要元素の濃度分布
(1293K, 1.8ks)

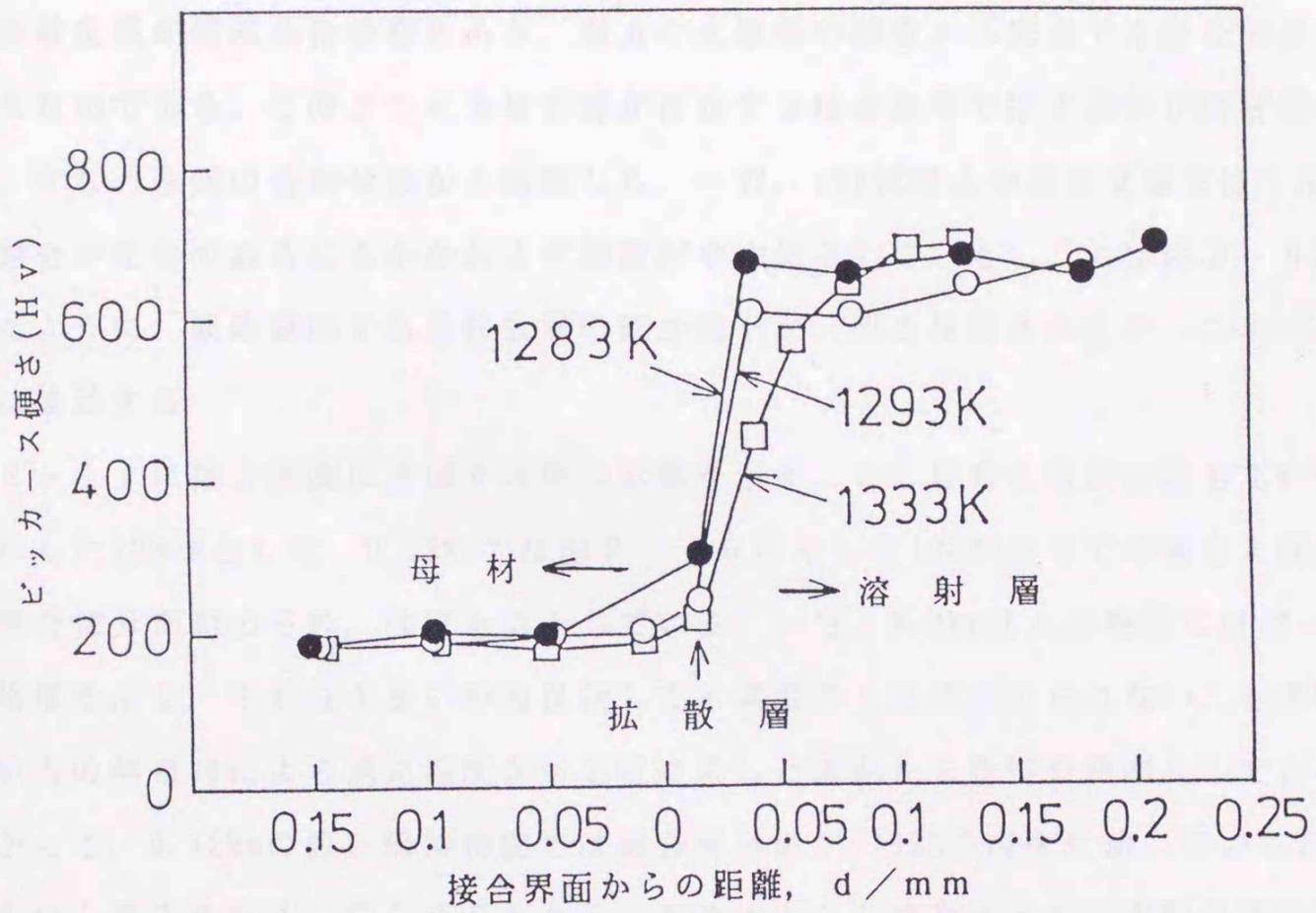


図 2 - 9 接合部の硬さ分布 (1.8ks)

2-2-4 接合強度に及ぼす温度、時間および雰囲気の影響

図2-10に接合強度に及ぼす温度の影響を示す。時間はいずれも1.8ksである。温度の上昇とともに強度は向上し、1293Kでは320MPaの最大値を示す。この値は母材強度の80%であり、実用的に十分な接合強度であるといえる。温度が1293K以上では、大部分が拡散層から破断した。1283K以下の温度域ではばらつきが大きい。これは溶射皮膜が固液共存状態にあり、双方の皮膜間の融着が不完全で未接合部分が残ったためである。このように未接合部が存在する接合条件では大部分が溶射層中央部、すなわち元の合わせ面から破断した。一方、1313K以上の高温度域では、皮膜の融合が完全であるにもかかわらず強度がやや低下している。これは図2-9に示したように、破断箇所である拡散層の硬さ低下が一因と推定されるが、これに関しては後述する。

図2-11に接合強度に及ぼす時間の影響を示す。この場合の温度は最も高い強度を示した1293Kとした。0.12ksでは図2-10に示した1283K以下での場合と同様に未接合部分が認められ、強度も低下している。一方、0.3ks以上の時間でほぼ一定の強度を示し、それ以上長い時間保持しても強度の上昇は認められない。本実験では炉内の熱電対による測定温度が所定値に達した時点からを接合時間としている。したがって、0.12ksの短い保持時間では接合面全面が1293Kの温度に達していなかったものと考えられる。以上のことから、本法によると接合面全面が皮膜の液相温度に達すれば所定の強度となり、それ以上の保持時間はあえて要しないことが知られる。

表2-4に各雰囲気て接合した場合の接合強度を示す。雰囲気の違いによらず強度はほぼ同一であり、本法によって大気中でも十分に満足できる接合体を得ることが明らかとなった。これは耐高温酸化性に優れた皮膜による母材の酸化防止の効果である。簡便、低コストな接合法を提案する上で本法が極めて有効な手法であることを示唆するものである。

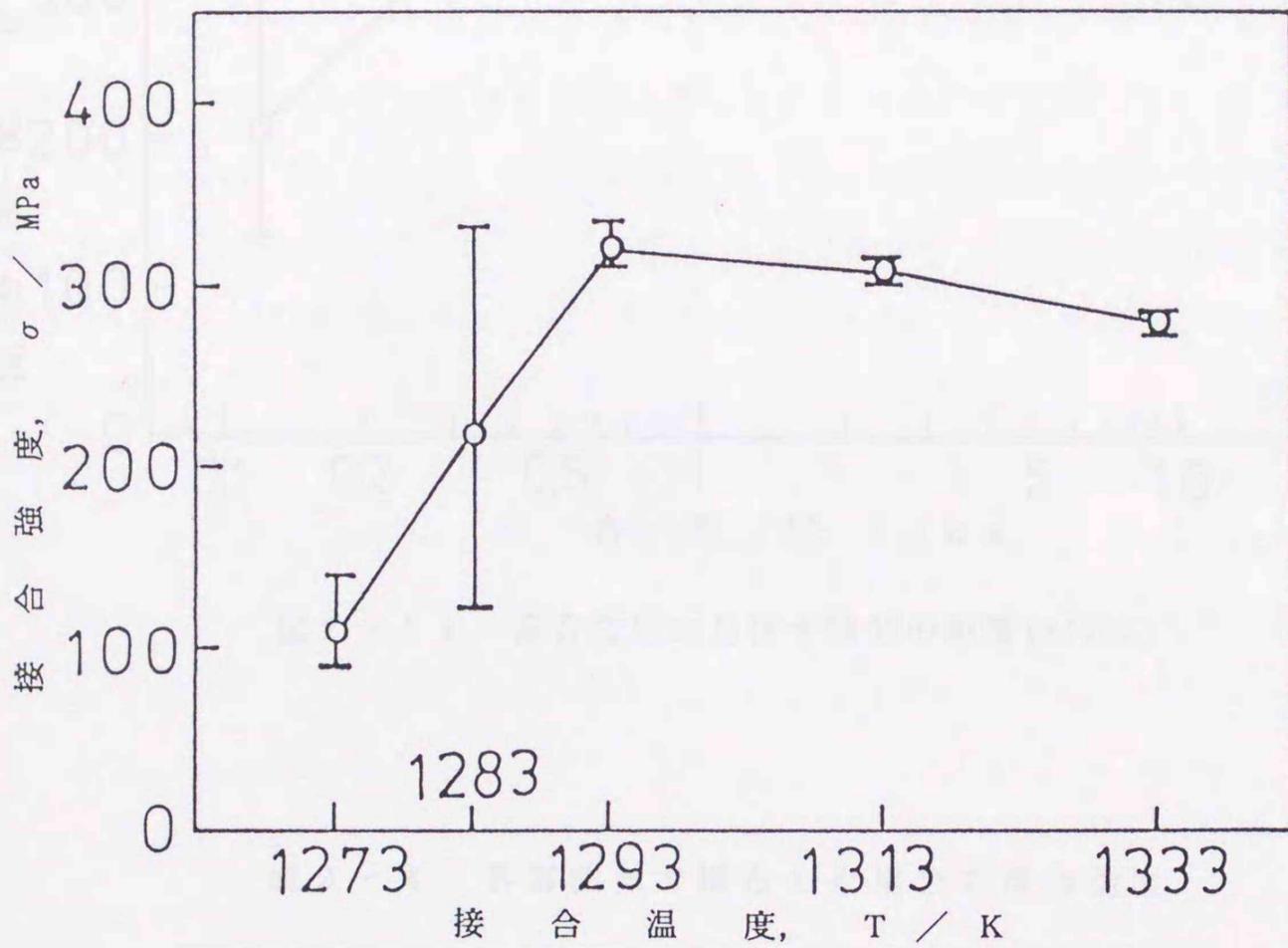


図 2 - 1 0 接合強度に及ぼす温度の影響(1.8ks)

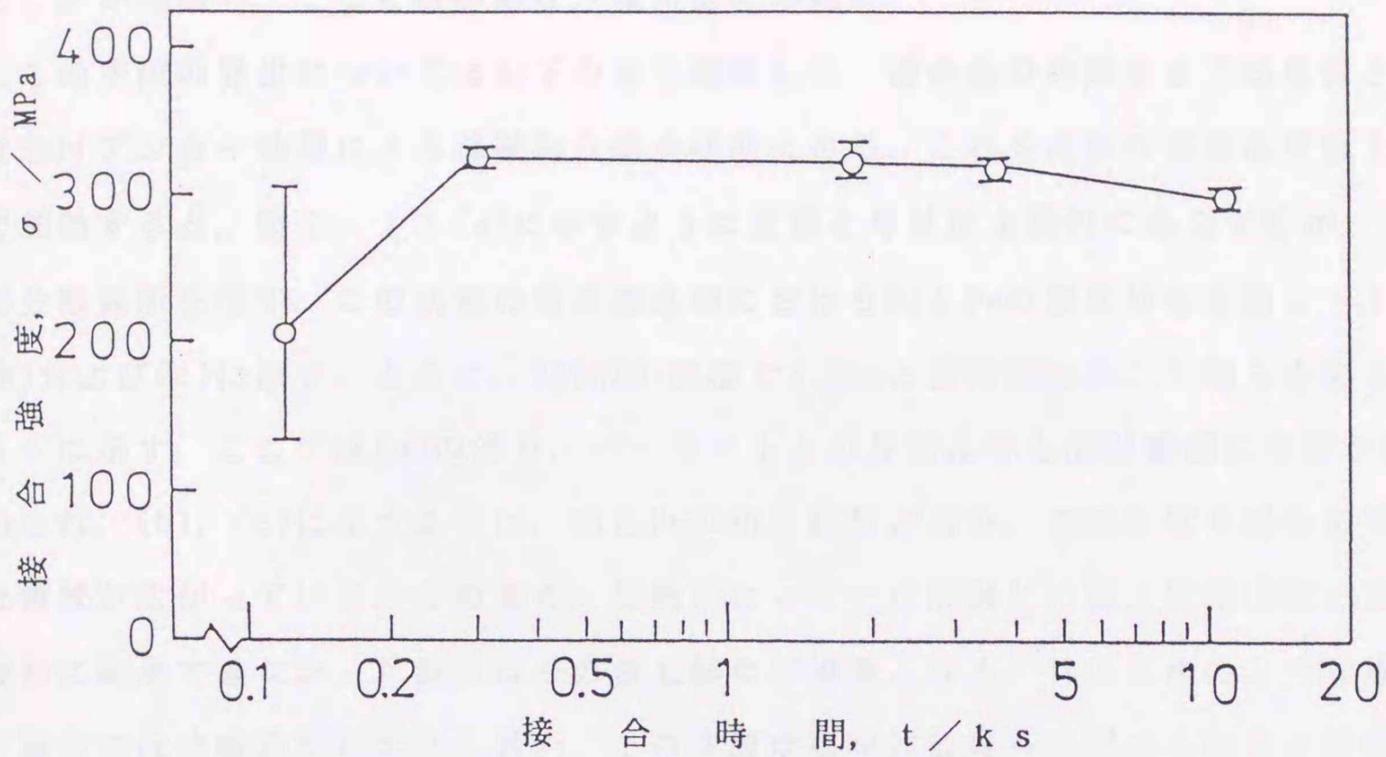


図 2 - 1 1 接合強度に及ぼす時間の影響 (1293K)

表 2 - 4 各雰囲気中で接合した場合の接合強度

接合条件	接合強度 (MPa)
Ar ガス中 1293K, 1.8ks	314
大気中 1293K, 1.8ks	310
真空中 1283K, 1.8ks	313

2-2-5 引張試験後の破断状態

図2-12に引張試験後の破断部を示す。破断は元の母材ブラスト面に沿って起きている。SEMによってさらに詳細に観察した結果、破断は拡散層から生じていることが判明し、ここには微細な空隙が認められた。

この空隙の発生については以下の通り推察した。接合前の溶射ままでは皮膜と母材とはアンカー効果による機械的な結合状態にある。これを皮膜の固相温度直上まで加熱すると、図2-13(a)に示すように皮膜と母材は金属的に結合するが、一部分離箇所を残す。この状態の境界部近傍におけるNiとFeの濃度分布を図2-13(b)および(c)に示す。さらに、1293Kの高温で1.8ksと長時間加熱した場合を図2-14に示す。ここでは(a)の通り、パーライトとの界面よりも溶射層側に空隙が認められ、(b)、(c)に示すように、NiとFeの相互拡散が進み、空隙を取り囲む形で拡散領域が広がっている。この場合、加熱によって一旦熔融した層は固相状態となり、最初に融着できなかった箇所はその後にも結合が困難となる。特に本法のような無加圧接合では分離箇所が存在し易い。この空隙は固相拡散接合に認められると同様のカーケンドールボイド^{15)、16)}の疑いがあるが、図2-15の拡散層組織に見られるように、温度の上昇および時間の増加によらずほぼ同一の形状、大きさを呈しており、また、常にNiとFeの拡散領域の中央部に存在していることからカーケンドールボイドとは考えにくい。拡散層は接合前の皮膜と母材との界面を境として固相拡散反応によって形成されたものと考えられることから、ここに認められる微小空隙は接合過程において新たに生じたものではなく、図2-13(a)に認められた分離箇所がその後の加熱保持でも結合されずに残存したものと推察される。

拡散層では図2-8に示した通り、Fe-Niの固溶強化が期待されるが、C、BおよびCrが溶射層において化合物として析出するためにそれらの固溶濃度が下がり、また、母材側でもNiの拡散流入によりCおよびBが排斥されてその濃度は低下すると考える。すなわち、Fe-Niの固溶強化とCの流出による強度低下の相反する効果が同時に働くと推定される。本実験で明らかとなった、温度上昇による強度低下と拡散層の硬さ低下、長時間保持による強度の若干の低下などの事実から、CおよびB濃度の減少が拡散層の挙動、すなわち接合強度に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

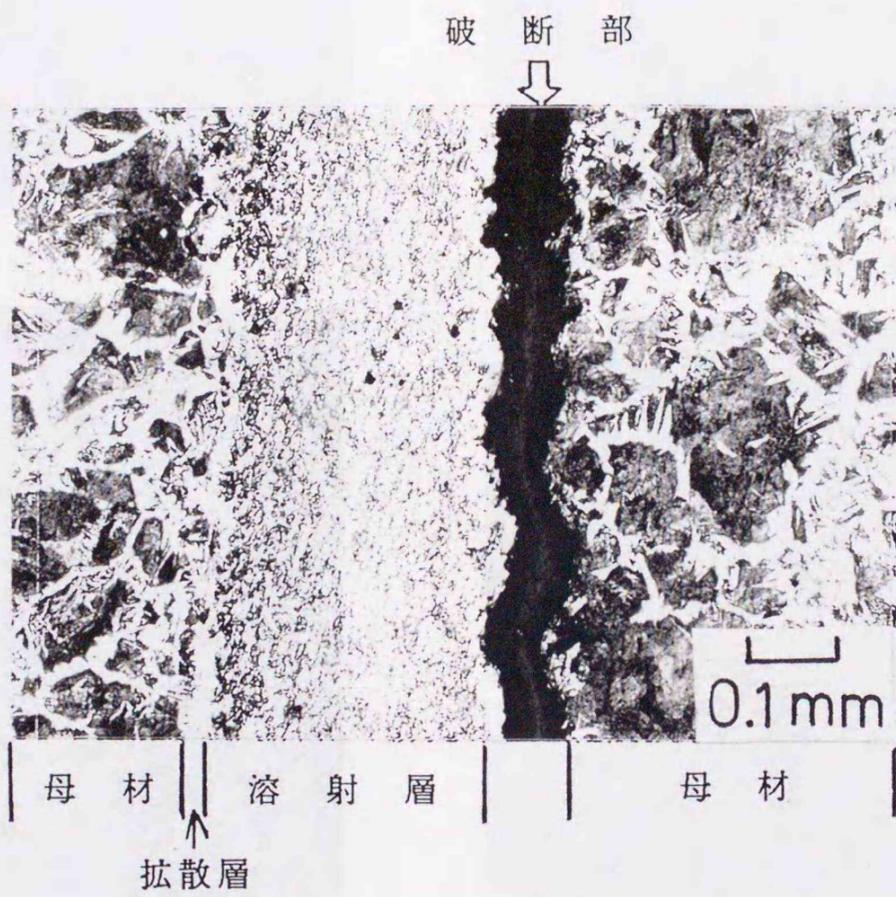
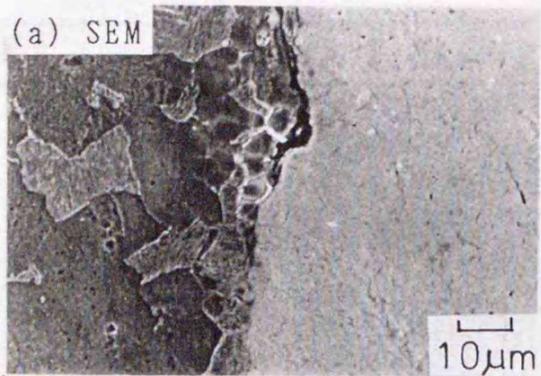


図 2 - 1 2 破断部の断面組織(1293K, 1.8ks)



母材 | 溶射層

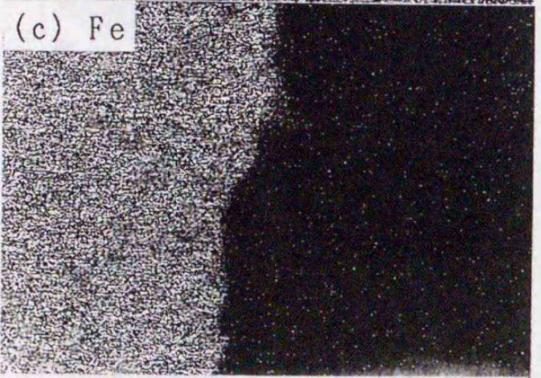
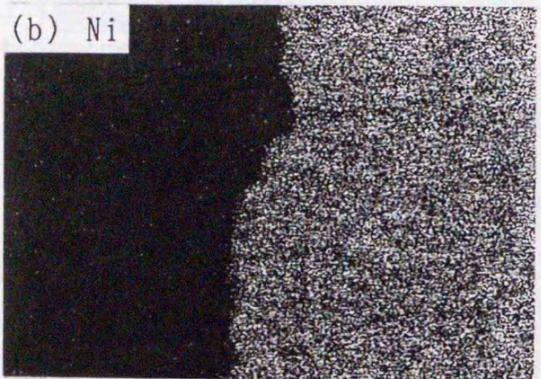
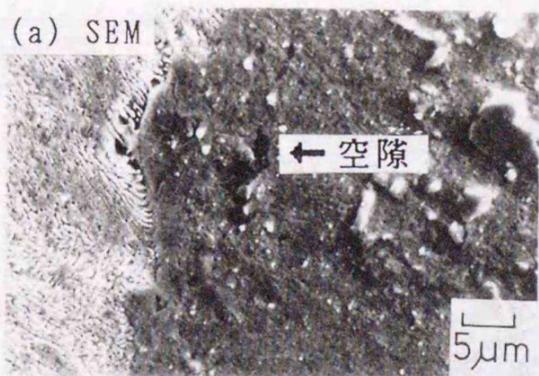


図 2 - 1 3 境界部の組織とNi
およびFeの濃度分布
(1253K, 0.42ks)



母材 | 拡散層 | 溶射層

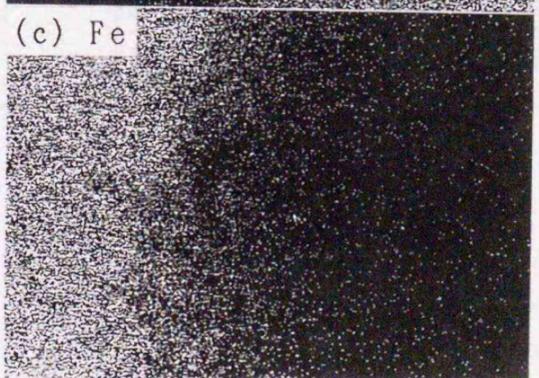


図 2 - 1 4 境界部の組織とNi
およびFeの濃度分布
(1293K, 1.8ks)

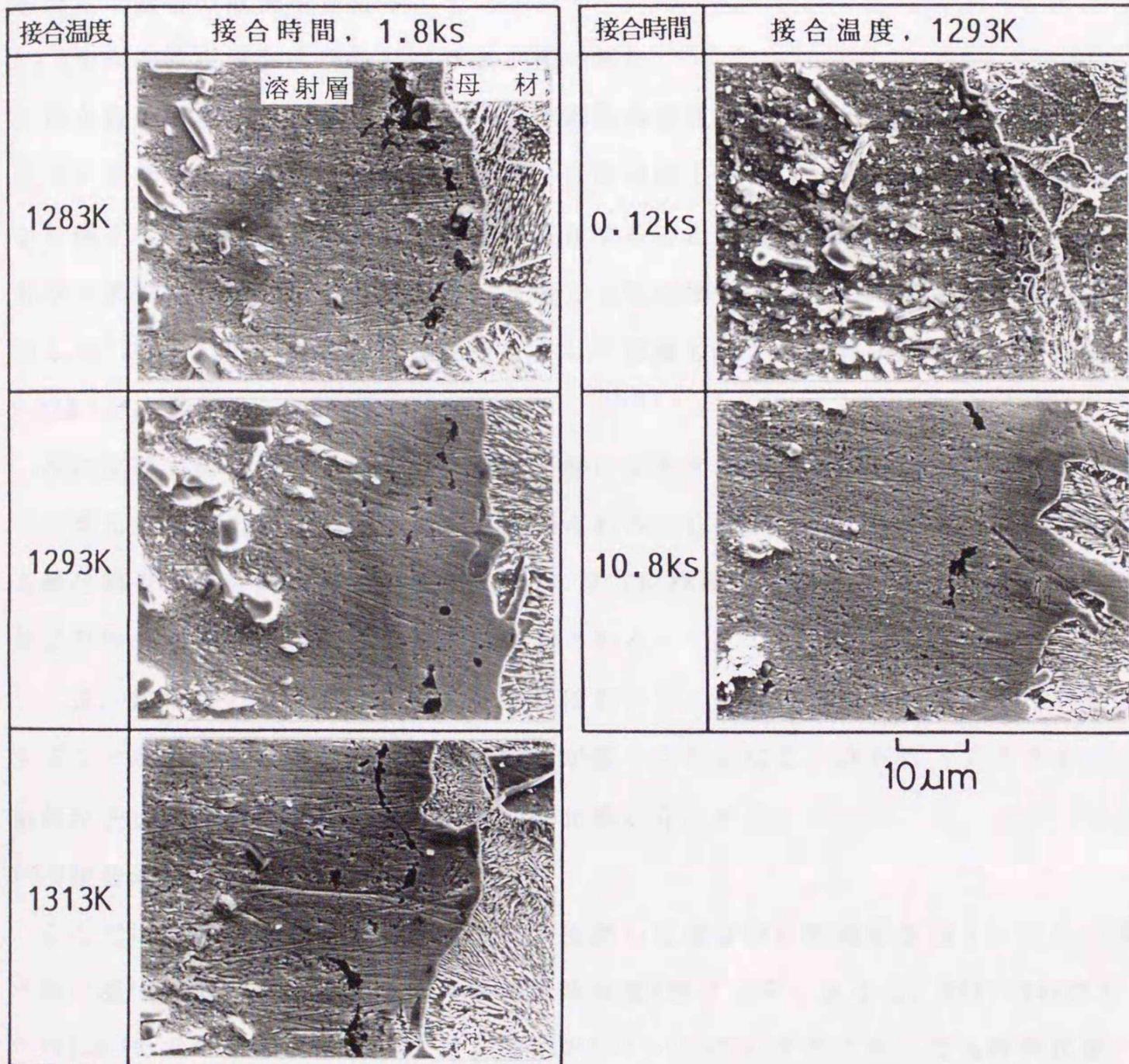


図 2 - 1 5 各接合条件での拡散層の断面組織

2-2-6 接合過程の考察

本接合法においては融合および結合部分として、巨視的には、(a)皮膜内粒子間、(b)双方皮膜表面間、(c)皮膜と母材間の三箇所が挙げられる。すなわち、(a)~(c)の反応がそれぞれ起こることで良好な接合体が得られることになる。以下、順を追って接合の機構を考える。

(1)接合前の皮膜および母材ブラスト面の性状

接合前の溶射皮膜は溶融、あるいは半溶融の熱履歴を受けた粒子の積層体である。粒子が完全な溶融を経ていないことは、前章の図1-7(a)の皮膜の断面組織において扁平状の粒子以外に球状の粒子が存在することからも判断できる。これらは溶射ガン先端から母材に到達する間、高温で大気に曝されるため、表面には酸化膜が生じる。このため、各粒子は酸化膜を介して積層し、また、粒子間の一部には気孔(空隙)が残る。

次に皮膜表面に注目すると、表面は研磨による凹凸があるものの、粒子を覆っている酸化膜の露出部は研磨によって除去される。したがって、皮膜表面は内部よりも酸化膜の少ない面を有するため、(b)の双方皮膜間の結合は、(a)の皮膜内の粒子相互の結合よりは容易に進むものと推測される。

一方、溶射前の母材面はブラスト処理において、凹部に微細なブラスト片が残留することが想定され、その上を溶射粒子が覆うこととなる。さらに、ブラスト面と溶射粒子との界面には皮膜内と同様に酸化膜が介在する。

(2)接合過程

ここでは溶射材料の液相温度以上まで加熱した場合の接合過程を図2-16の模式図に基づいて考察する。まず、溶融開始温度(図2-5によると、MSF_{Ni3}相当では1253K)までの加熱段階(I)では、上述の(a)~(c)のいずれにおいても固相状態にあり、しかも本法が加圧しない接合法であることを考えると、この時点までの反応はこれ以後に比較するとほとんど無視できる。

皮膜は1253K以上の昇温(II)で固液共存状態となり液相部が現出し、その際、皮膜中のBおよびSiがB₂O₃およびSiO₂の酸化物を生成し、最終的にホウケイ酸ガラスの溶融フラックスとなり酸化膜を溶解、除去し、さらには気孔を少しづつ埋める。

この場合の反応はいずれも酸化膜のない、あるいは薄い部分で優先的に進行するであろう。通常の自溶合金溶射被覆層では、フラックス作用をなしたスラグが層の上方に浮上するとされており、事実、ガス炎の溶融処理においては表層部がガラス質で覆われることが目視でも確認できる。本接合法のように上下に皮膜が配置した状態ではスラグが上方に移動する可能性がある。しかし、上下の溶射層に組織差がなく、しかもB、Si等の元素分布に違いがないことから、スラグの大部分は液相部が接合部外へはみ出す段階とともに流出するものと考えられる。

本接合法では図2-7に示した通り、溶射層中には球状の気孔がわずかながら見られた。自溶合金溶射層における気孔は本来の微小空隙としてよりもスラグとして観察されることが多い¹⁰⁾。ここでの気孔も溶融過程のフラックス作用で粒子間の酸化膜が互いに引き合い、微細な球となったもので、それが水溶性であるためにエッチング中に溶解し、その結果できた痕跡と考える。

1293Kは前述の通り、便宜上の液相温度で完全な皮膜の液相域ではないが、この温度に達した場合(Ⅲ)には、皮膜内の液相部がさらに増加し、酸化膜および気孔のほとんどが消失する。この過程で炭化物、ホウ化物等の析出物の形成、凝固が起こり、さらに昇温した場合、あるいは保持時間を増加した場合(Ⅳ)は、隣接した析出物が凝集し、中央部に集合する。図2-17に液相温度よりも高い1323Kで接合した場合の断面組織を示す。母材近傍の溶射層は析出物のない基地成分のみとなっており、その幅が広い。すなわち、Niをベースとした基地組織と析出物とが明瞭に判別できる。

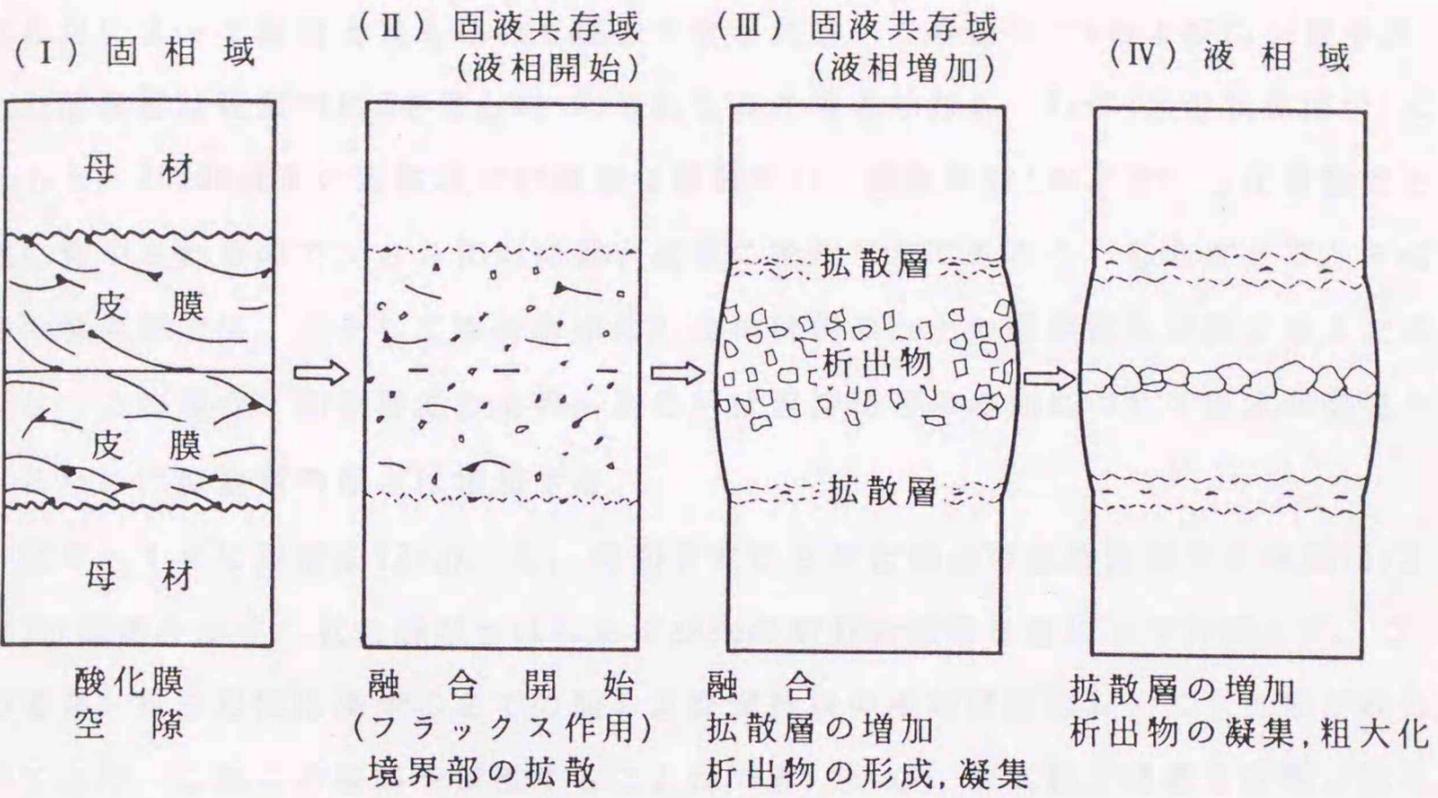


図 2 - 1 6 接合過程の模式図

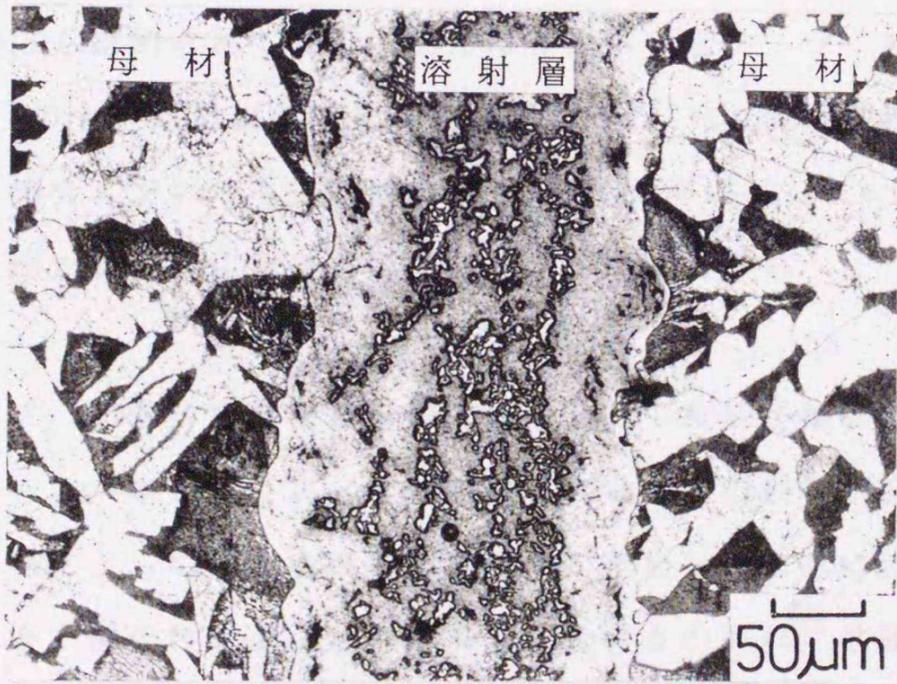


図 2 - 1 7 高温度で接合した場合の断面組織
(1323K, 1.8ks)

一方、境界部に隣接する皮膜も1253K以上で液相化が進み、BおよびSiのフラックス作用によって母材と良くぬれて結合がなされる。この過程でBおよびSiが費やされた溶射層は近似的にCを含むNi-Cr系になると考えられる。Ni-Cr系の状態図¹⁰⁾によると、1618K以下の温度域では液相は現れない。実際にはCおよびCrも化合物の形成に費やされるので、さらにNiに近い状態に変化するであろう。したがって、その後の境界部では、主として溶射層側のNiと母材側のFeとの固体拡散が起こることになる。この場合、加熱温度の上昇、あるいは保持時間の増加につれて反応が活発となるために拡散層の厚さは増加する。

図2-18に温度を1293Kとし、時間を変化させた場合の拡散層厚さと時間(1/2乗)の関係を示す。拡散層厚さはNiおよびFeの線分析結果を基にして計測した。この場合、接合温度に達するまでの間および保持後の冷却段階においても拡散が起こっており、これらの時間を無視することはできないが、本実験では接合時間が変化してもその前後の熱履歴は同一であることから、ここでは単純に接合の保持時間のみに求めた。図によると、0.06ksの短時間である初期段階から直線に乗っている。異種材料の固相拡散接合などでは反応層の厚さが拡散時間の1/5~1/3乗則で成長することも報告されている¹¹⁾⁻¹³⁾が、通常は1/2乗則に従うことが多い。この関係はろう接においても認められており、例えば笹栗らの銅フィラーによるクロム鉄と軟鋼の接合¹⁴⁾でも、晶出相の成長が接合時間の1/2乗と直線関係にあることを実証している。本接合においても拡散層の成長が1/2乗則に従っていることから、皮膜と母材との反応が体拡散に律速していることが理解できる。

以上のように、Ni基の自溶合金溶射皮膜を介して軟鋼を接合した結果、ほぼ良好な接合体が得られ、本研究によって無加圧、大気中での接合が実証された。本法においては、加熱によって溶射皮膜中に液相部が現出し、それに伴って皮膜を構成する粒子間の融合、酸化膜および気孔の消失、母材とのぬれ、拡散反応が起こることによって接合がなされ、二次的に析出物の凝集・粗大化が進む。本法のように無加圧状態での接合においては、その接合性に対して、皮膜による母材酸化の防止および溶射材料中に含有するBおよびSiによるフラックス作用の重要性が明らかとなった。

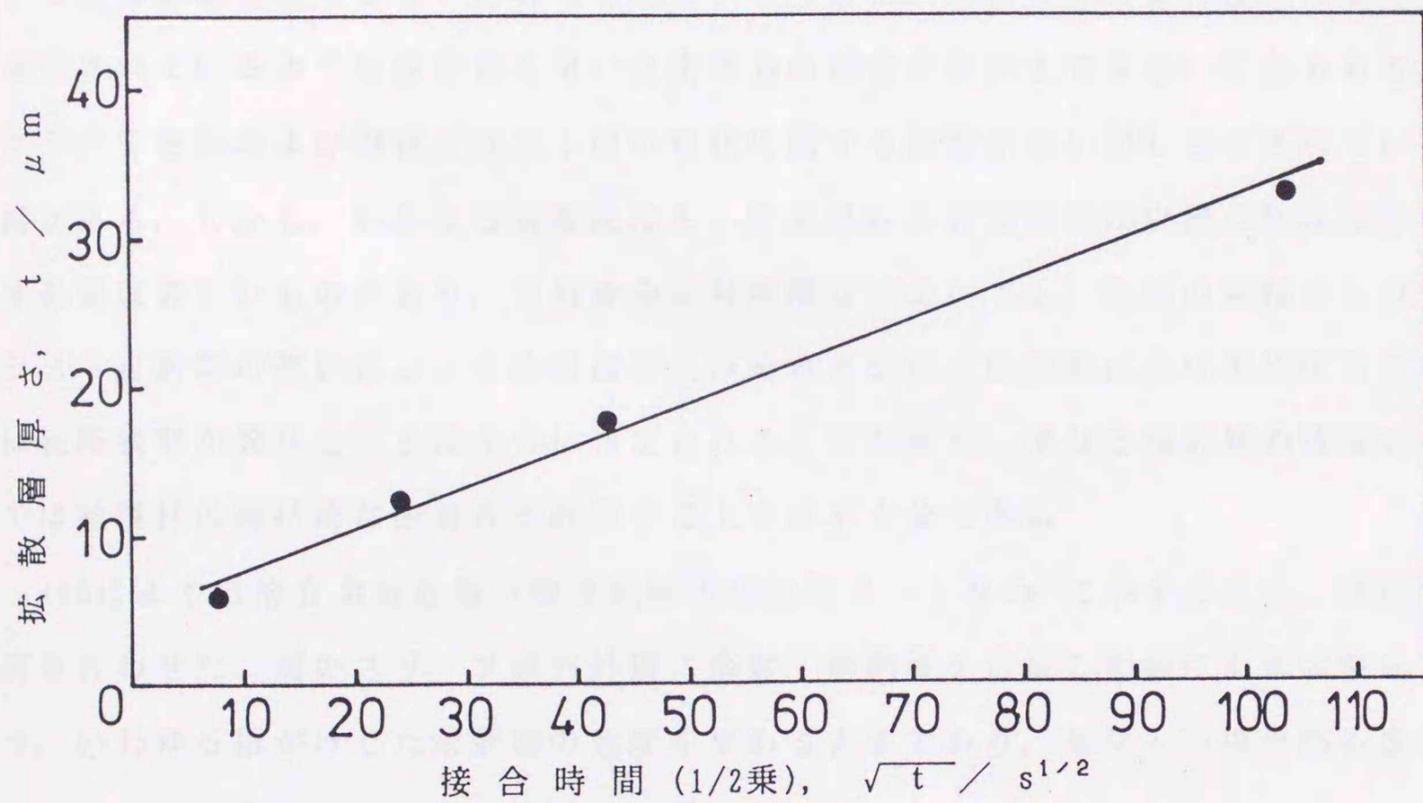


図 2 - 1 8 拡散層厚さと接合時間(1/2乗)の関係(1293K)

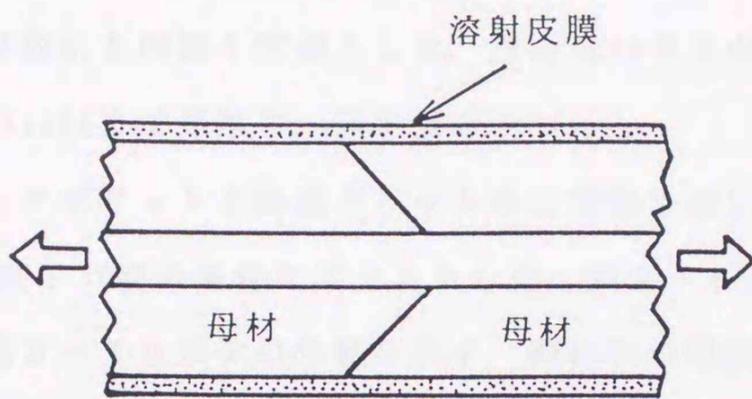
2-3 接合法による自溶合金溶射被覆材の密着性評価

2-3-1 接合法を適用した密着性評価の提案

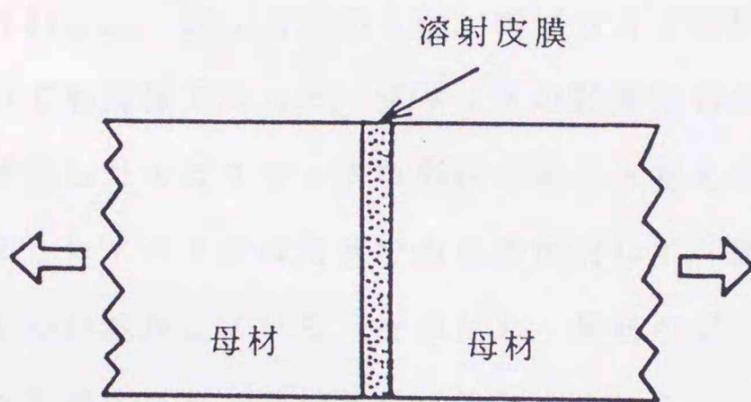
溶射の前工程である母材の粗面化は皮膜との密着性向上の上で極めて重要である。特に機械的なアンカー効果のみで母材と結合している通常の溶射ではその密着性が粗面状態に大きく影響されるため、ブラスト材料の種類、粒度、ブラスト条件などがJISで規定され、また、粗面化に関する研究も多い¹⁷⁾⁻²⁶⁾。しかし、自溶合金溶射法では皮膜の形成後に溶融処理が伴うために、溶射の段階で皮膜に剥離、割れなどのマクロ的な欠陥が認められない限り、母材ブラスト面は溶融後の溶射層に対して直接影響を及ぼさないと考えられている。また、溶射したままの皮膜に対して適用されているような接着剤を用いた密着力の測定が事実上できないこともあり、ブラスト材料および母材ブラスト面の性状に関する検討がないがしろにされている面がある。しかし、いかなる被覆法においても母材の表面状態が皮膜の性状に及ぼす影響は著しいものがあり、自溶合金溶射被覆材においても、母材の種類およびブラスト材料等の違いによって溶射層およびそれと母材との界面における強度あるいは破断状態が異なることは十分に想定される。すなわち、単なる溶射層の強度のみでは被覆材の統括的な密着性を評価する上では不十分である。

JISによる自溶合金溶射層の強度試験方法は図2-19(a)に示すように、端面を突き合わせた二個のスリーブ試料外周に溶射・溶融層を形成した後に引張試験を行う、いわゆる橋がけした溶射層の強度を求める方法であり、母材との境界部も含めた統括的な密着性を評価する方法ではない。

本研究ではまず、Ni基自溶合金(MSFNi3)を用いた軟鋼/軟鋼接合体の溶射層、境界部における組織および元素分布を表面被覆材(溶射・溶融)によるそれと比較した。その結果、両者に違いは見られず、接合法を適用した図2-19(b)の手法により、自溶合金溶射被覆材の密着性を評価できるものと判断した。そこで、軟鋼、鋳鉄およびステンレス鋼のそれぞれ同種材を溶射接合し、引張による強度試験を実施し、各母材における境界部を含めた溶射被覆材の密着性を評価した。



(a) JISによる方法



(b) 接合による方法

図 2 - 1 9 自溶合金溶射層の強度試験方法

2-3-2 供試材料およびブラスト面の性状

母材には軟鋼(SS400), 球状黒鉛鑄鉄(FCD400相当, 鑄鉄と称す)およびオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304, ステンレス鋼と称す)の三種類を用いた。表2-5に母材の化学成分を示す。溶射材料は前節と同じくNi基自溶合金(MSFNi3相当)であり, 溶射方法, 母材形状も前節と同様とした。接合はArガス中で1293Kまで加熱し, 0.9ks保持した後, 1123Kまで炉冷し, 以下空冷とした。

粗面化にはアルミナグリットと鑄造グリットの二種類を用い, 圧力: 0.59MPa, 距離: 約100mm, 角度: 70度の条件でブラストした。表2-6にブラスト材料の成分および粒径を, 図2-20にその外観を示す。両材料の粒度分布はほぼ同一である。軟鋼におけるブラスト面粗さを調べた結果, アルミナグリットを用いた場合の最大粗さ(Rmax)は44 μ m, 10点平均粗さ(Rz)は33 μ mであり, 鑄造グリットを用いた場合は, それぞれ38 μ m, 33 μ mであった。両ブラスト材料による粗さの差は軟鋼以外の母材においても同様であった。グリットの粒度分布が同一であるにもかかわらず面粗さに差が生じたのはグリットの形状によると考えられる。すなわち, 図2-20に示したようにアルミナは角状であるのに対して, 鑄造グリットは一部に球状の面を有したものが混在している。そのため, 最初のブラストで形成された凸部が次のブラストで平面化され, その結果, 鑄造グリットによる面粗さが小さくなったものと考えられる。

表2-5 供試母材の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)								
	F e	C	S i	M n	P	S	N i	C r	M g
軟 鋼	残	0.19	0.20	0.43	0.01	0.03	-	-	-
鑄 鉄	残	3.16	4.32	0.19	0.05	0.02	-	-	0.04
ステンレス鋼	残	0.11	0.82	1.38	0.03	0.03	7.98	19.7	-

表 2 - 6 ブラスト材の成分および粒度

ブラスト材	化学成分 (mass%)	粒径 (mm)
アルミナグリット	Al ₂ O ₃ :残, SiO ₂ :4.88 TiO ₂ :4.70, Fe ₂ O ₃ :0.11	0.59~0.84
鋳造グリット	Fe:残, C:3.01, Si:1.27, Mn:0.61 P:0.038, S:0.093, Cr:0.36	0.59~0.84



(a) アルミナグリット 1 mm (b) 鋳造グリット

図 2 - 2 0 グリットの形状

2-3-3 ブラスト材と密着性の関係

図2-21に各接合試料の引張強度を示す。鋳鉄は軟鋼よりわずかに高い強度を示し、ステンレス鋼はこれらに比べて低下している。このことから、同一材料を被覆しても母材によって溶射層の強度に差が生じることが判明した。また、いずれの母材でも鋳造グリットによる方がアルミナグリットによるものに比べて高い強度を示している。このことから、溶射層の強度はブラスト材料の違いによって異なり、その場合のブラスト面粗さは影響を及ぼさないことが知られた。

図2-22に試験後の破断部の断面組織を示す。軟鋼ではブラスト材料によって破断箇所が異なり、アルミナグリットによるものは境界部で、鋳造グリットによるものは溶射層で破断している。また、鋳鉄ではブラスト材料によらず溶射層で、ステンレス鋼では境界部で破断している。

図2-23(a), (b)に軟鋼母材と溶射層との境界部およびその近傍の断面組織を示す。(a)はアルミナグリットによるもので、Alの分布状態も併せて示す。境界部近傍には微細な空隙があり、そこではAlが高濃度である。溶射材料および母材はAlを含有していないことから、ここでのAlの分布はアルミナグリットの介在を意味している。グリットおよびその回りの空隙は元のブラスト面に沿って、拡散層のほぼ中央部に存在していることから、空隙はブラスト時に刺さり込んで残留したグリットが原因で生じたものと判断できる。このようなグリットの刺さり込みはブラストした際の衝撃あるいは次に飛散してきたグリットとの衝突により先端部分が切損し、ブラスト面凹部に残留したものと推察される。このような境界部近傍の空隙はステンレス鋼で最も顕著に見られ、鋳鉄では全く認められなかった。以上の各母材におけるグリットの残留の違いは、バフ仕上げした母材表面を2~3sの短時間でブラストし、その面をSEMにて観察した結果でも認められた。(b)は鋳造グリットによる境界部である。欠陥のない良好な組織を呈している。これは、鋳造グリットがアルミナに比べて靱性が高く、また、突起部が少ないために母材への刺さり込みが少なかったためである。さらにこの場合、グリットが残留したとしても溶射皮膜の溶融と拡散の過程で一体化するために、結果的に健全な状態を示したものと考えられる。

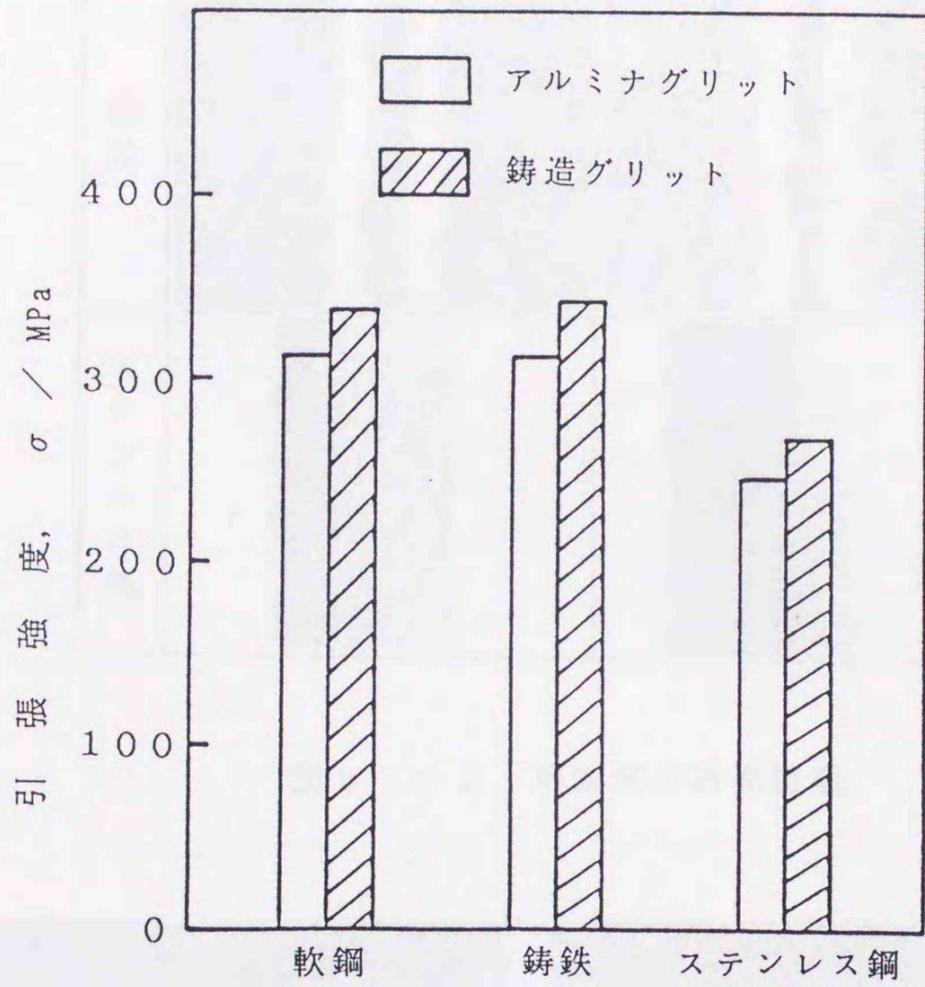


図 2 - 2 1 各接合試料の引張強度

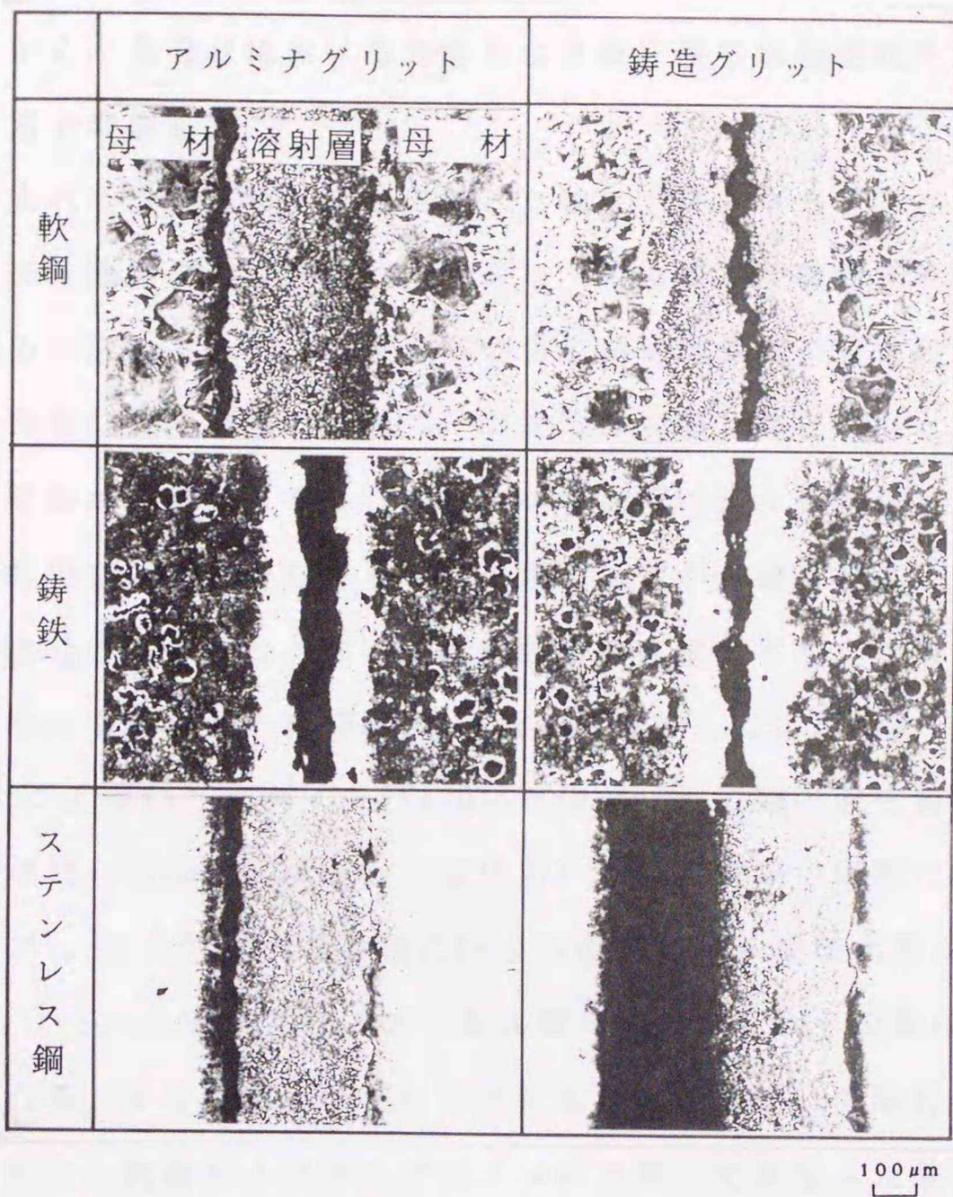


図 2 - 2 2 破断部の断面組織

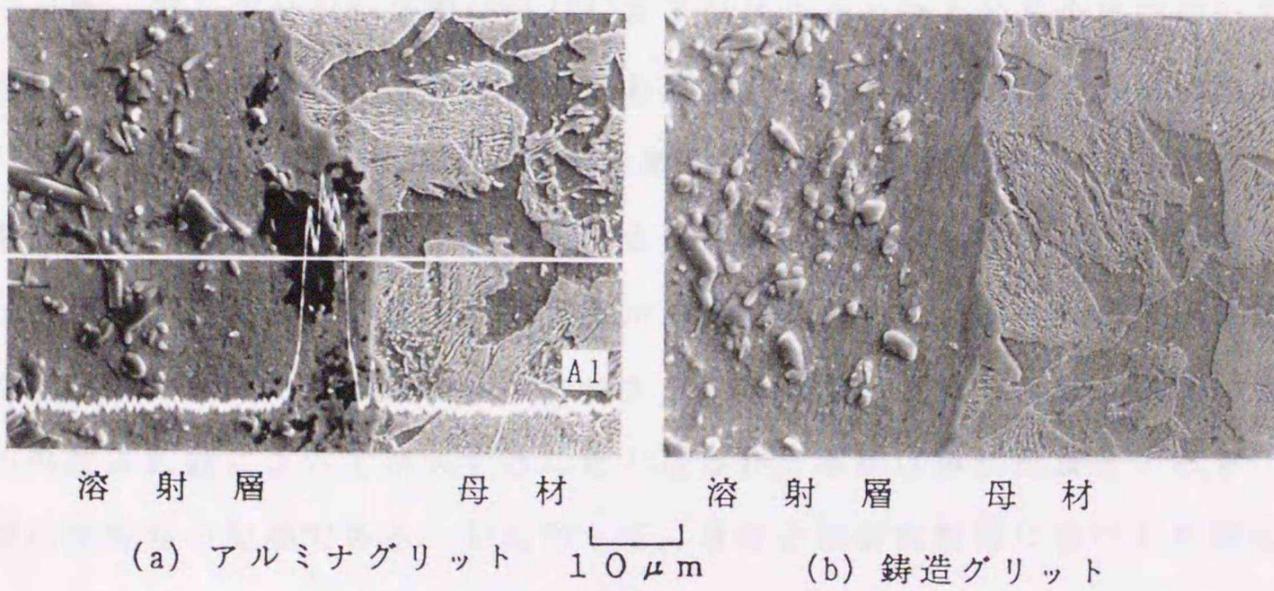


図 2 - 2 3 軟鋼母材と溶射層との境界部組織

これらのことから、各母材における自溶合金溶射皮膜の溶融過程を図2-24の模式図に示す形態で考察した。

本実験ではいずれの母材もエメリー研磨した後にブラスト処理を施している。したがって、ブラスト直後の母材面は清浄であり、この時点で酸化膜の生成はないが、ブラスト面は極めて活性であり、溶射までの間で各母材特有の酸化膜が生成されると推察される。さらに前節で述べた通り、溶射時は高温状態となった粒子の付着、積層によって母材面が加熱される。この際の母材温度は高々473K程度であり、熱影響としては比較的小さいが、少なからず酸化膜の生成が促進されることになる。

まず、この段階での各母材における酸化膜の生成を推察する。溶射後の軟鋼および鋳鉄においては、ウスタイト相(FeO)は不安定で存在しない²⁷⁾が、マグネタイト(Fe_3O_4)とこれにごく薄いヘマタイト(Fe_2O_3)が加わった二層の酸化膜が形成されている。一方、Crが15~20mass%のFe-Cr合金においては、初期の段階で Cr_2O_3 の緻密層が生成し²⁸⁾⁻³⁰⁾、さらには、この他にFeとCrのスピネル型酸化膜が混在する場合がある³¹⁾ことから、本実験でのステンレス鋼母材でもこれらの酸化膜で覆われていると推測される。すなわち、いずれの試料も酸化膜を介して溶射皮膜が被覆されており、この場合、軟鋼および鋳鉄とステンレス鋼とで異なった酸化膜が生成されていることになる。

金属母材上に生成した酸化膜は加熱によって消失する³²⁾とされており、大橋はチタン、鉄、銅、ステンレス鋼(SUS304)およびアルミニウムの各金属について同種材料を固相拡散接合し、その際の界面における酸化膜の消失機構を詳細に検討している³³⁾。それによると、アルミニウムの酸化膜は熱力学的に極めて安定で、しかも酸素固溶度が大きく、母材中へ拡散できないために消失し難いが、それ以外の金属では母材への酸素拡散によって酸化膜が消失するとしている。大橋の研究結果に基づくと、本実験で用いた三種類の母材ブラスト面上に生成した酸化膜はいずれも母材への酸素拡散によって消失することとなるが、本法は無加圧接合であり、しかも比較的短時間の加熱である。したがって、母材と溶射皮膜間に介在した酸化膜が母材への酸素拡散で消失するとは考えにくい。

前節で述べた通り、液相開始温度以上の加熱によって溶射皮膜内には液相が出現

し、それに伴ってフラックス作用がなされる。皮膜中のBおよびSiは母材面および粒子間に形成されている酸化膜と反応し、その生成物をフラックス中に溶解させる。この場合、母材上の酸化膜とフラックス成分との反応を考えると、多孔質で母材との密着力が弱い酸化膜の方が反応が起こり易い。すなわち、軟鋼および鋳鉄における鉄系の酸化膜は密着力が弱く、母材から容易に離脱するために液相が母材に侵入し易く、これが酸化膜を包む状態となり、溶解が円滑に行われることになる。これに対して、ステンレス鋼におけるCr系酸化膜は緻密で強固に結合しているために母材からの離脱がし難く、これが液相と母材間のバリアー的な作用をなす。このためにフラックス成分がこの酸化膜を完全に除去し得ず、その間に溶射層が液相から固相へと変化する結果、最終的に境界部に介在物として残存するものと考えられる。

図2-25に鋳造グリットでブラストした場合の境界部組織を示す。軟鋼および鋳鉄における境界部は健全であるが、ステンレス鋼では境界部に介在物が存在していることが明らかである。

以上のように、ブラスト材および母材の種類によって強度に差が生じ、また、破断箇所が異なることが明らかとなった。同一の溶射材料を用いても被覆材の強度および破断箇所が異なる事実は注目すべきことである。本実験でのアルミナグリットによる軟鋼およびステンレス鋼のように、溶射層に比べて境界部の強度が低く、ここから破断するようなものでは溶射層のみの強度を求める試験法では密着性を正確に評価できないことになる。すなわち、最も問題となる母材の違いによる境界部の性状に対しては検討し得ないものと考えられる。境界部も含めた自溶合金溶射被覆材の総合的強度を評価する上では、接合法を適用することが極めて有効な手法であると考えられる。

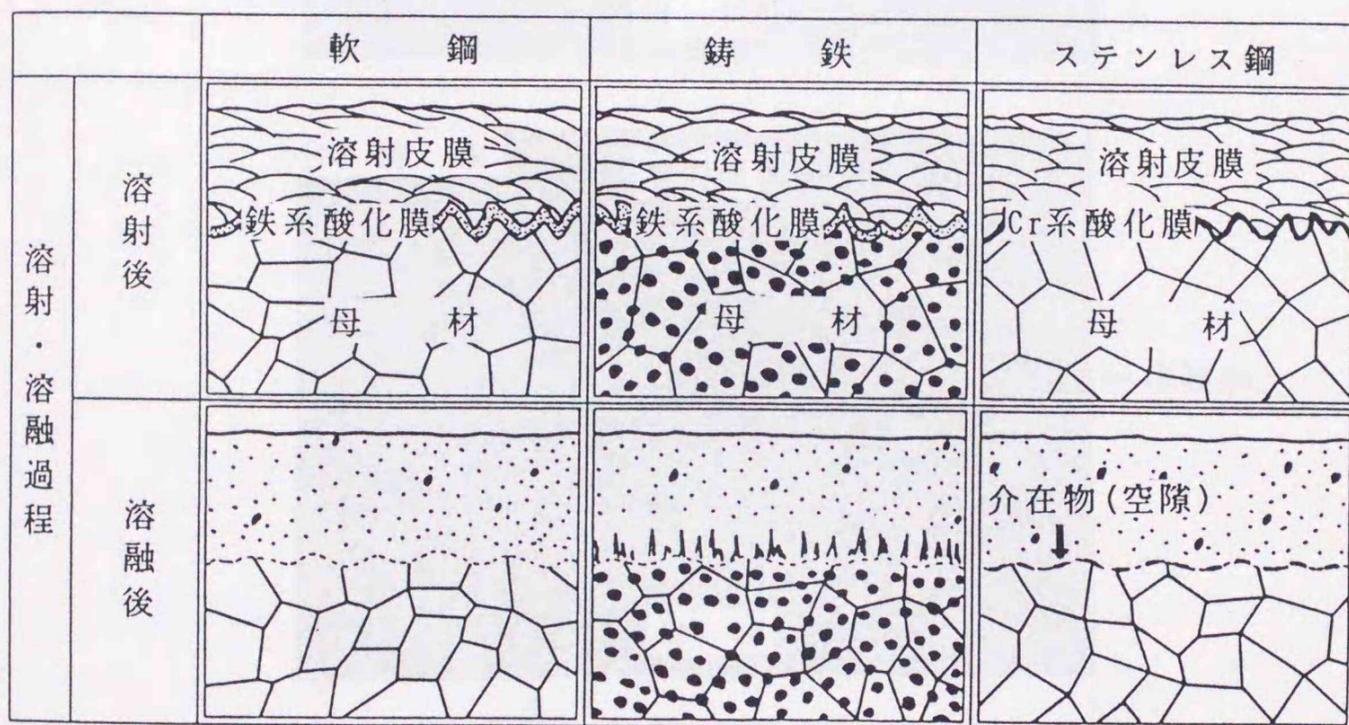


図 2 - 2 4 自溶合金溶射皮膜の溶融過程

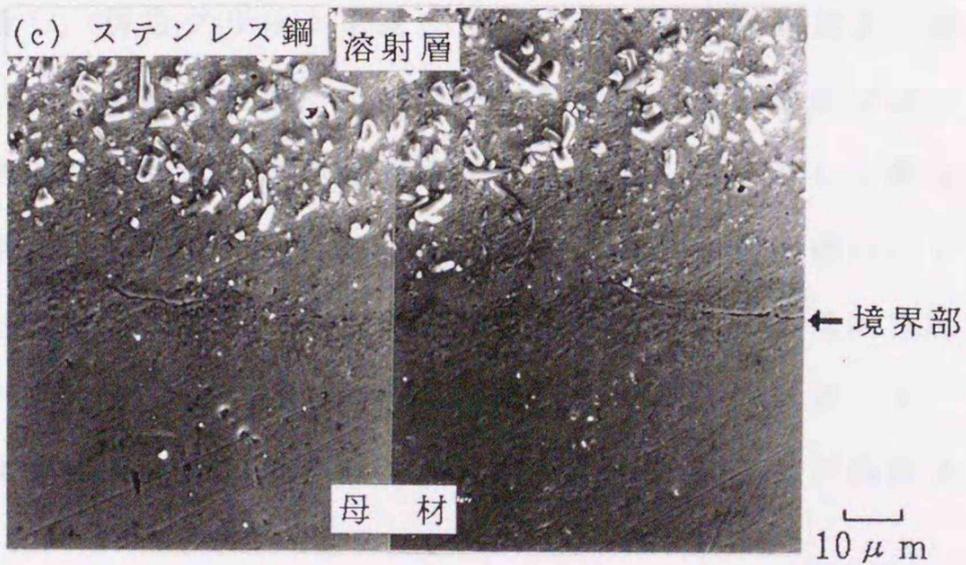
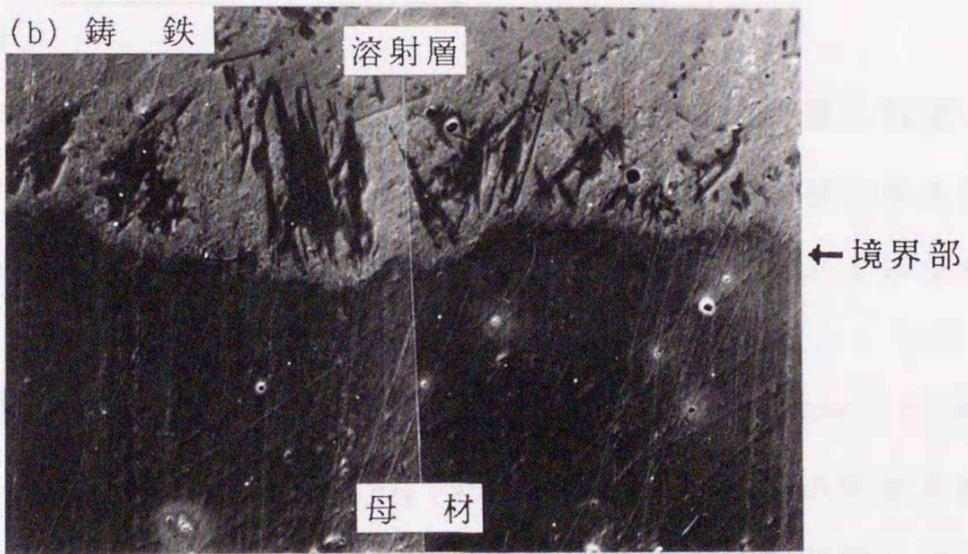
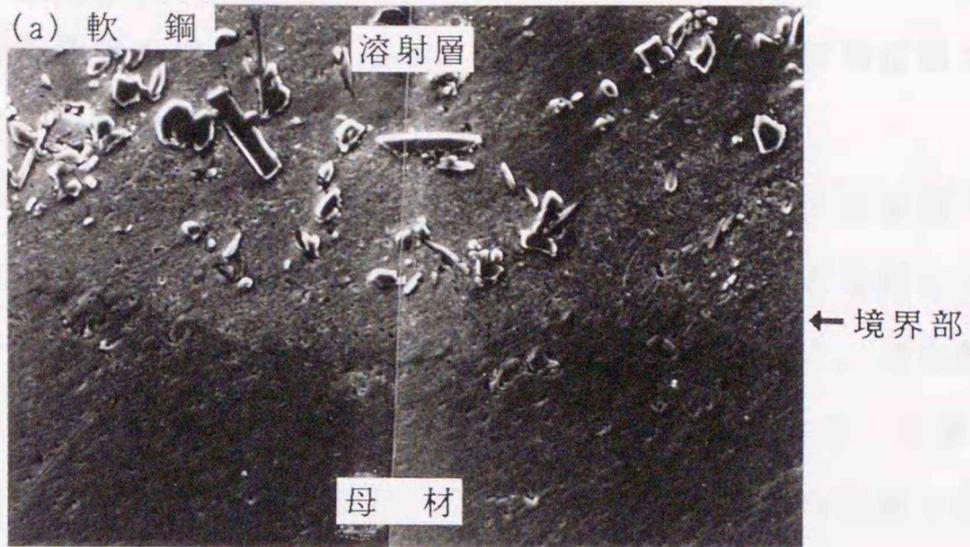


図 2 - 2 5 鋳造グリットでブラストした場合の境界部組織

2-4 結 言

Ni基の自溶合金溶射皮膜を介した軟鋼同士の接合を行い、接合組織、接合強さに及ぼす接合条件の影響等を検討した。また、接合部性状の検討結果に基づいて本法の接合過程を考察した。

Arガス中で接合した場合、双方の溶射皮膜は融合し、溶射ままの皮膜に存在した気孔および酸化膜のない緻密な層となり、また、皮膜からのNiと母材からのFeが相互に拡散した層で結合した接合部が得られる。引張試験によると、接合強度は皮膜の熔融温度近傍で最大となり、母材強度の80%である320MPaを示す。本実験範囲ではいずれも拡散層に微細空隙が認められ、引張試験ではそこから破断した。この空隙は接合前の溶射皮膜と母材との界面に存在した分離箇所が接合後もそのまま残存したためと考える。

接合雰囲気は大気中および真空中とした場合も接合部組織、接合強度に差が見られず、本法によって大気中、無加圧状態でも十分に満足できる接合体を得ることが実証された。これは工程が簡便で低コストな接合法を提案する上で本法が極めて有効な手法であることを示唆するものである。

次に溶射接合法を適用した手法により、JISとは異なった角度から自溶合金溶射被覆材の密着性を評価することを提案し、引張試験によってその実証を行った。それによると、母材が軟鋼でアルミナグリットを用いた場合は溶射層と母材との境界部(拡散層)で破断し、鋳造グリットを用いた場合は溶射層中央部から破断する。この場合、鋳造グリットを用いた条件で高強度を示す。母材が鋳鉄ではグリットの違いによらず溶射層から破断し、高い強度を示す。一方、ステンレス鋼はグリットの違いによらず境界部から破断し、他の母材と比較すると強度が低い。このように、同一の溶射材料を被覆してもブラスト材、母材の種類によって破断箇所が異なり、また、強度に差が生じることが明らかとなった。溶射接合法によって、自溶合金を溶射・熔融した被覆材の境界部も含めた総合評価が可能なことが実証された。

第2章の文献

- 1) 日本工業規格：JIS, H8303(1989).
- 2) 日本工業規格：JIS, H8303(1989).
- 3) 日本工業規格：JIS, H8303(1989).
- 4) 嶋谷, 中沢, 岩本：日本溶射協会誌, 3(1966), 2, P96.
- 5) 嶋谷, 遠藤；日本溶射協会誌, 4(1967), 2, P166.
- 6) 岡田, 丸尾：日本溶射協会誌, 2(1965), 2, P33.
- 7) 蓮井, 北原：日本溶射協会誌, 6(1969), 2, P324.
- 8) 嶋谷, 豊田, 遠藤：日本溶射協会誌, 7(1970), 3, P412.
- 9) O. Knotek and E. Lugschider: Weld. J., 55(1976), P314.
- 10) 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), P324.
- 11) G. F. Bastin and G. D. Rieck: Met. Trans., 5(1974), P817.
- 12) R. Reinbach and D. Fishmann: Z. Metallk, 54(1963), P314.
- 13) C. P. Heijiwegin and G. D. Rieck: Acta Met., 22(1974), P1269.
- 14) 笹栗, 松原, 大城：鑄物, 63(1991), 4, P329.
- 15) 幸田：改訂 金属物理学序論(コロナ社), (1978), P134.
- 16) A. G. Guy, 諸住 訳：金属学概論(アグネ社), (1975), P244.
- 17) 遠藤, 中崎：日本溶射協会誌, 6(1969), 1, P275.
- 18) 長坂, 金子：日本溶射協会誌, 7(1970), 1, P340.
- 19) 内田, 石川, 三辻：日本溶射協会誌, 9(1972), 2, P35.
- 20) 植野敬次, 植野軍二, 桑山：日本溶射協会誌, 12(1975), 1, P238.
- 21) 佐野, 植野敬次, 植野軍二：日本溶射協会誌, 12(1975), 1, P243.
- 22) 美馬, 植野, 馬込, 大深, 室蔵：日本溶射協会誌, 13(1977), 2, P375.
- 23) 生田, 乾, 津和：日本溶射協会誌, 15(1978), 2, P513.
- 24) 生田, 乾, 津和：日本溶射協会誌, 15(1978), 2, P524.
- 25) 生田, 乾, 速水：日本溶射協会誌, 20(1983), 1, P713.
- 26) 速水, 生田, 乾：日本溶射協会誌, 21(1984), 3, P841.

- 27) N. Birks and G. H. Meier (西田, 成田 共訳): 金属の高温酸化入門(丸善), (1988), P76.
- 28) 門間: 鉄鋼材料学(実教出版), (1972), P415.
- 29) 斉藤, 阿竹, 丸山: 金属の高温酸化(内田老鶴圃), (1986), P101.
- 30) 長谷川 監修: ステンレス鋼便覧(日刊工業新聞社), (1979), P319.
- 31) 腐食防食協会編: 金属材料の高温酸化と高温腐食(丸善), (1982), P5.
- 32) E. Lugscheider and Hong-shou Zhuang: Schweißen und Schneiden, 34 (1982), P490.
- 33) 大橋: 拡散溶接に関する基礎的研究(学位論文), (1984), P66.

第3章 溶射接合法による異種材料の接合

3-1 緒言

第2章ではNi基自溶合金の溶射皮膜を介して軟鋼同士を接合し、良好な接合体を得ることを実証し、本法によれば無加圧、大気中での接合が可能なことを示した。この場合、接合過程で溶射皮膜による母材酸化の防止および皮膜中に含有するフラックス成分の作用が重要なことが明らかとなった。さらに、この方法の応用として、自溶合金を溶射・溶融した被覆材の統括的な密着性を本法によって評価できることを実証した。

本章では、この溶射接合法が異種材料間の接合にも適用できることを実証するために、金属/金属系およびセラミックス/金属系の異種材料の接合を試みた。まず、金属/金属系の接合では、通常の融接法が適用し難いとされている鋳鉄を被接合母材としてとりあげ、これと軟鋼との接合を行った。また、Ni基合金の機械的特性に及ぼすCrおよびBの影響を調べ、その結果を基にして、鋳鉄/軟鋼の接合に適した新しい溶射材料を試作した。次にセラミックス/金属系の接合では、その接合性を検討する基礎的な研究として、アルミニウム合金の溶射皮膜を用いてアルミナ/金属の接合を試みた。得られた接合体の組織、強度などの基本的な性質を調べ、本法の適応性と問題点を検討した。

3-1-1 鋳鉄の接合性

鋳鉄は比較的低融点材料であり、また、流動性に優れるために鋳造が容易である。さらに、黒鉛片が分布するため機械加工性に優れ、耐摩耗性も比較的良い。しかし、この黒鉛が脆さの原因となり、高靱性が要求される場合には適用し難く、その利用範囲が限定されている。したがって、鋳鉄の優れた特性を活かし、強度、耐食性などの劣る面を他材料で補う接合技術が工業的に有効であり、これには主としてガス溶接、アーク溶接等の融接法が適用され、その他、電子ビーム溶接による研究がなされており^{1)~4)}、著者らも以前にインサート法による接合を試みた^{5)~8)}。

鋳鉄同士、あるいはこれと異種材料を融接法で接合する場合、問題となるのは、

(1)溶着部および母材中のCが酸化して発生するガスに起因するブローホールの残留, (2)母材融合部の白銹化とそれによる割れの発生, (3)熱影響部のマルテンサイト化とそれによる割れの発生, の三つとされている⁹⁾.

したがって, 鋳鉄に対しては急冷組織の現出, あるいはそれに起因する割れの防止を図ることが必要である. 鋳鉄の接合では, 融接法以外にも, 固相接合, ろう接などの適用¹⁰⁾⁻²⁰⁾も多くなされているが, 信頼性が高く, しかも低コストで簡便な接合法の開発が依然として要求されている.

3-1-2 セラミックス/金属の接合性

セラミックスは近年, 機械構造用材料としても用いられるようになってきた. しかし, 硬くて脆いために加工が難しく, また, 大型部材が製造し難く, しかも高価格である. そのため, セラミックス/金属の接合が技術的に重要となる. この場合, 素材そのものの結合状態あるいは物性値の違いから生じる多くの問題を抱えており, これが接合を困難にしている.

セラミックス/金属の接合に関しては, これまでに数多くの接合方法が提案, 研究され, 一部は実用化がなされている. 特にろう接法は第1章で述べた通り, 信頼性が高く, また, 手法および設備が比較的簡単である等の理由から数多く適用されている²¹⁾⁻³²⁾. この場合, 接合性向上のためにセラミックス表面の金属化, 応力緩和層の形成が図られているが, 金属化にはめっき, 蒸着などの表面被覆法を, また, 緩和層形成にはインサート法を用いるなど別々の工程で実施しているのが現状である.

著者は軟鋼母材に自溶合金, 純Cuおよび純Tiの溶射皮膜を順に積層し, それと焼結アルミナとをArガス雰囲気中で接合し, 良好な接合体を得た³³⁾. すなわち, 溶射によってぬれ・反応性の向上を目的とした層と応力緩和を目的とした層を連続的に形成して接合できることを明らかにした. この場合, 両機能を兼ね備えた単一材料のみで溶射接合ができるならばさらなる簡便化が図られ, 工業的な意義は極めて大きい.

3-2 溶射接合法による鋳鉄と軟鋼の接合

3-2-1 供試材料および接合方法

溶射材料は第2章と同じくNi基自溶合金(MSFNi3相当)を用い、粉末フレーム法にて溶射した。前章の軟鋼同士の接合において、ブラスト処理にアルミナグリットを用いた場合には界面(元のブラスト面)に微細グリットが残存し、空隙が生じた。これに対して、鋳造グリットでブラストした場合には刺さり込みがほとんどなく、空隙のない境界部を得ることが確認された。これらの結果から、以後の実験ではブラスト材料として鋳造グリットを用いることとした。

接合母材にはFCD400相当の球状黒鉛鋳鉄(鋳鉄と称す)および軟鋼(SS400)の二種類を用いた。表3-1に母材の化学成分を示す。母材の形状、寸法、接合面への溶射処理および接合方法は前章と同じであり、接合雰囲気はArガス中とした。接合は温度1273~1353K、時間0.06~10.8ksの範囲で行った。接合試料の強度は引張試験によって評価した。この場合、接合後の試料外周部を約φ10mmになるまで切削加工した試験片を実験に供した。

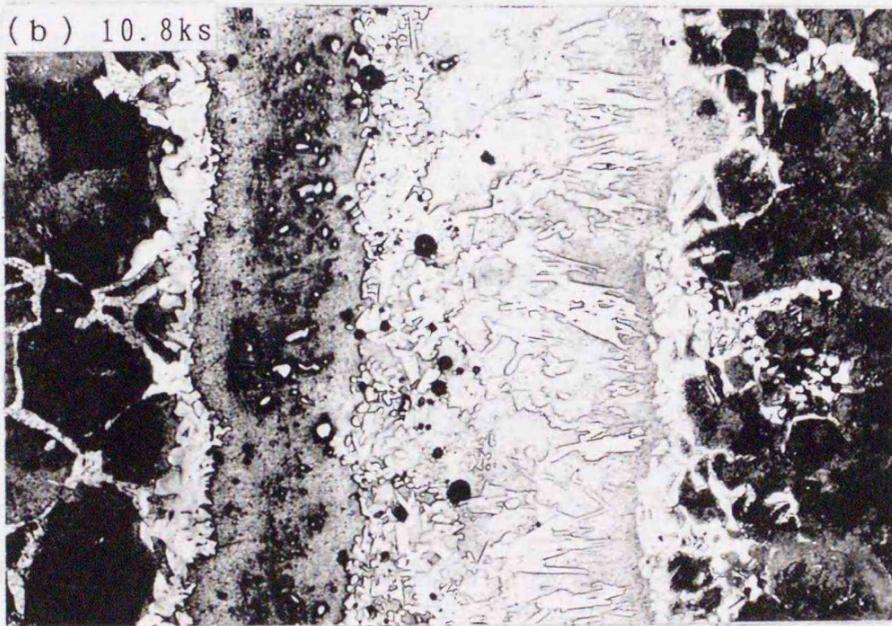
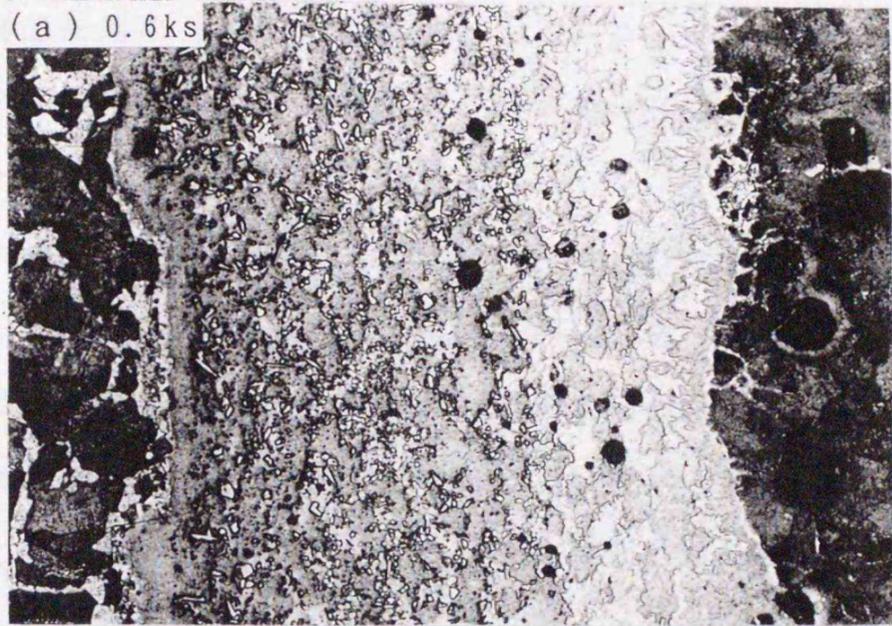
表 3 - 1 母材の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)						
	F e	C	S i	M n	P	S	M g
軟 鋼	残	0.19	0.20	0.43	0.01	0.03	—
鋳 鉄	残	3.16	4.32	0.19	0.05	0.02	0.04

3-2-2 接合部の断面組織

図3-1(a)および(b)に温度1293Kで接合した試料の断面組織を示す。(a)は時間を0.6ks, (b)は10.8ksとしたものである。双方の溶射皮膜は完全に融合し、母材と金属的に結合している。溶射層内には直径 $10\mu\text{m}$ 程度の球状の気孔が点在しているが、全体としては良好な接合部が得られたと考える。鑄鉄側の溶射層では軟鋼側のそれとは異なり、粗大な析出物が見られる。このことから、鑄鉄側の析出物が軟鋼側のそれよりも成長の速いことが知られる。(a)に示す通り、比較的短時間の接合では、析出物は鑄鉄側の主として不定形に凝集したものと軟鋼側のやや細かく分散したものの二通りの形態がある。本実験では1283K以下の低温度あるいは0.6ks以下の短時間で接合した場合でも、分散した析出物の他に鑄鉄側溶射層には既に析出物が不定形に凝集する徴候が認められた。このことから、溶射皮膜の溶融が不完全な状態でも鑄鉄側では早い段階で皮膜との反応が進み、特に溶射層へのCの拡散が活発に行われているものと推察される。一方、(b)の長時間の条件では溶射層に針状析出物、凝集析出物、分散析出物の三種類の異なった形態を有する析出物が鑄鉄側から軟鋼側へ順に形成されている。

第2章で示したように、軟鋼同士の接合では溶射層に分散析出物が多数存在し、温度の上昇とともにこれらが凝集、粗大化して中央部に集まった。このように母材が低炭素鋼の場合には母材から溶射層へのCの拡散がほとんどなく、析出物は溶射材料に含有されるCr, CおよびB間の反応でのみ生成すると考える。しかし、鑄鉄を接合母材とした場合にはこのような反応の他に、鑄鉄母材から多量のCが溶射層に拡散するため、特に炭化物の成長が急速に起こり、析出物の形態までもが低炭素鋼の場合とは異なる結果となる。すなわち、鑄鉄/軟鋼の溶射層に現出した析出物の内、軟鋼側の分散析出物は軟鋼同士の場合と同様のもので、それ以外の析出物は主に鑄鉄母材から拡散したCによって形成されたものと考えることができる。針状析出物と不定形の凝集析出物は接合時間の増加とともに軟鋼側にまで成長し、長時間保持ではこれらの析出物が(b)に見られるように溶射層の大半を占め、特に針状析出物は接合面に対しほぼ垂直方向に成長している。このような三種類の析出物は1303K以上の高温度で接合時間を短くした場合にも同様に認められている。



50μm

軟鋼 | 溶射層 | 鑄鉄

図 3 - 1 接合部の断面組織 (1293K)

図3-2に接合部におけるCr, CおよびBの濃度分布を示す。接合条件は析出物の形態が本実験中最も顕著に現れた1293K, 10.8ksである。析出物部分にはCrが高濃度で分布し、さらに、鋳鉄側ではCが、軟鋼側ではBが高くなっている。すなわち、鋳鉄側溶射層に認められる針状析出物および中央部の凝集した析出物はクロム炭化物が主で、軟鋼側溶射層の分散析出物は主としてクロムホウ化物であると考えられる。このように母材の違いにより溶射層内の析出物の組成および形態が異なることが明らかとなった。

図3-3(a), (b), (c)に接合部およびその近傍の硬さ分布を示す。接合時間はいずれも0.6ksで、接合温度はそれぞれ、1283K, 1293K, 1333Kである。(a)に示す通り、皮膜の液相温度より低い温度で接合した場合には、軟鋼側溶射層は基地中に多数の微細析出物が分散するため見掛上均一で高い硬さ分布を呈する。鋳鉄側溶射層は軟鋼側よりも概ね硬さが高く、析出物の凝集化がうかがえる。一方、拡散層近くの溶射層は硬さが低く、ここが基地成分のみであることを裏付けている。

(b)の液相温度で接合した試料では析出物の凝集、粗大化が起こるため、析出物のみの部分と基地部分とが組織上明確に区別できる。(b)に示すように、溶射層の硬さは各析出物が存在する部分では高く、基地部分では低くなるため高低差の極めて大きな分布となる。(c)のさらに高温での接合条件では析出物の硬さが著しく高く、しかも硬さの高い領域幅が広い。このことから析出物の凝集、粗大化の進行がうかがえる。さらに、この条件では基地の硬さが低下しており、基地部分を固溶強化していた元素が析出物の形成に費やされたことがわかる。

接合部近傍の鋳鉄母材の硬さが他の母材部よりも高いのは、ここにFe, CおよびBによる化合物が形成された^{34) - 36)}ためと考える。

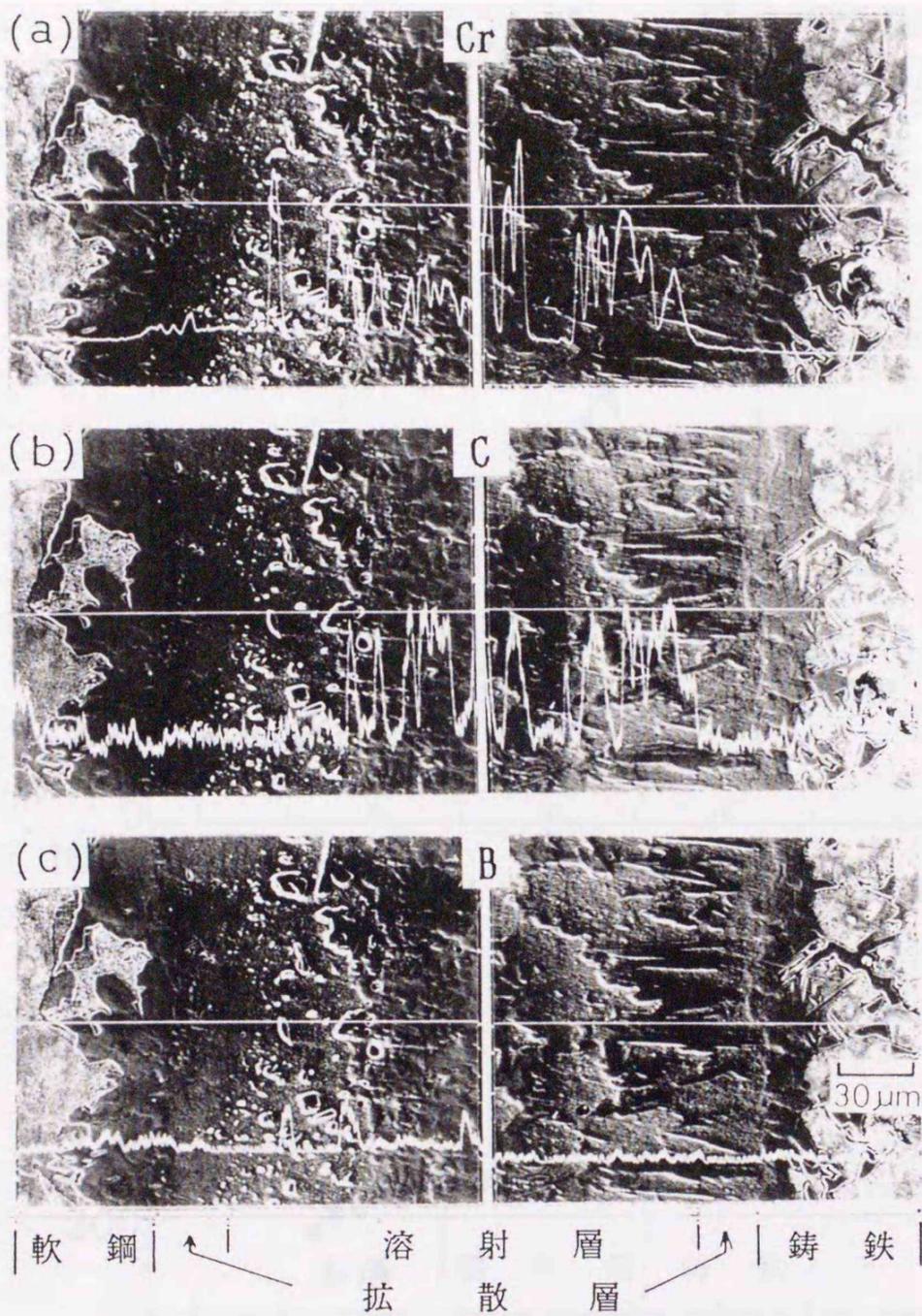


図 3 - 2 接合部における Cr, C および B の濃度分布
 (1293K, 10.8ks)

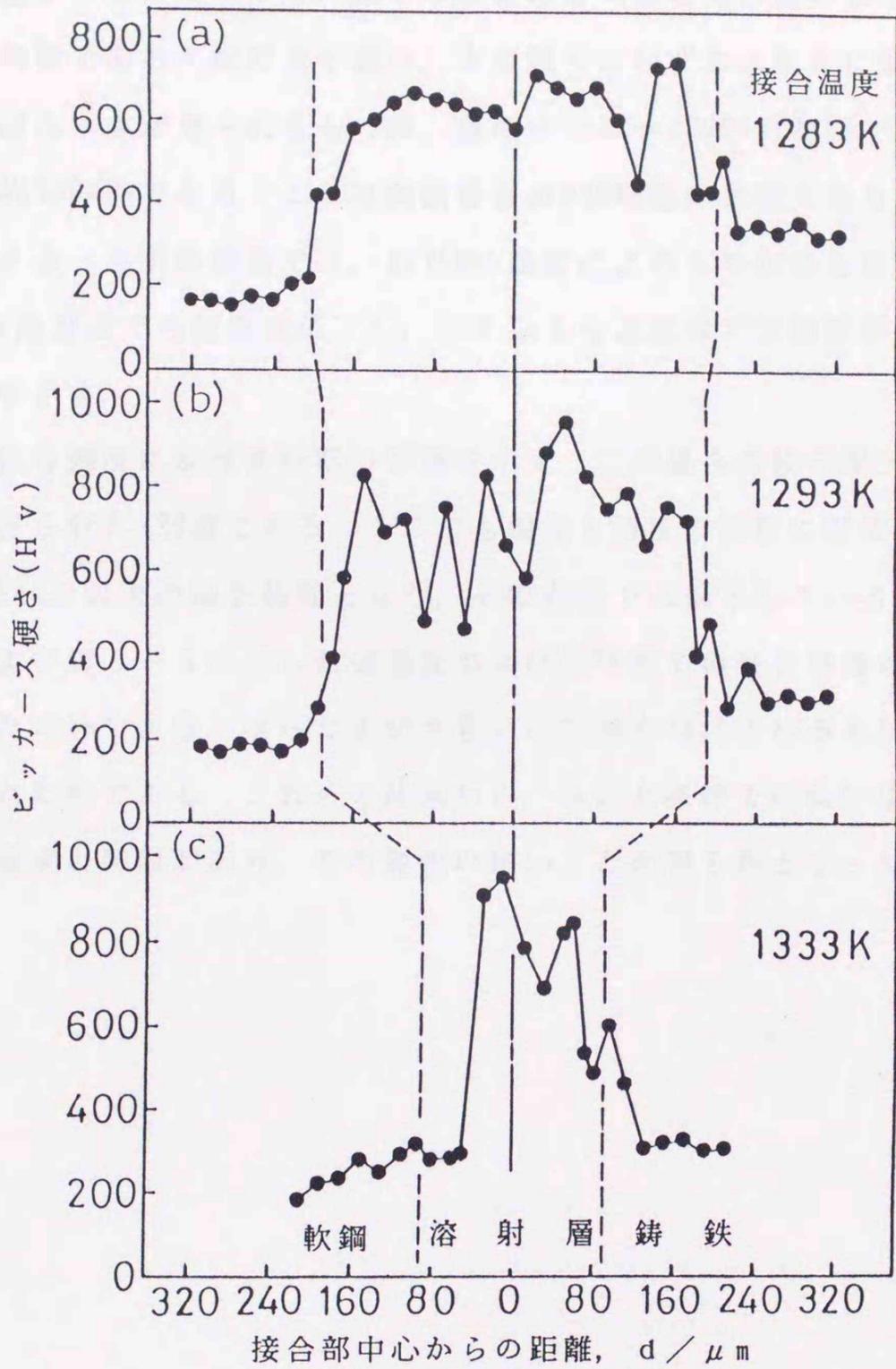


図 3 - 3 接合部および近傍の硬さ分布 (0.6ks)

3-2-3 接合強度に及ぼす温度と時間の影響

図3-4に時間を0.6ksと一定にした場合の接合強度と温度の関係を示す。接合強度は破断荷重から求めたもので、図中の縦線は最大値と最小値の幅を示し、丸印はこれらの平均値である。図に示す通り、本実験ではいずれの条件においても強度にある程度のばらつきが見られるものの、温度が1283~1293Kの範囲で高い強度を示し、平均で約320MPaである。これは鑄鉄母材の80%程度の強度であり、実用上十分なものと考えられる。本実験範囲では、1273Kの温度によるものが最も低強度であり、また、1303Kの高温度でも強度は低下し、これ以上の温度域では強度がゆるやかに低下する傾向を示す。

図3-5に接合強度に及ぼす時間の影響を示す。この場合の接合温度は図3-4で高い強度が得られた1293Kである。ここでも温度と強度の関係に類似した傾向が認められ、0.6ksで最大の接合強度となり、その前後では低下している。

図3-4および図3-5に示した低温度および短時間での接合強度の低下は未接合部が存在したためであり、ばらつきが大きいのは接合部に占める未接合部の領域に違いがあったためである。これらの結果から、本接合条件では高い接合強度を得るための最適温度と時間があり、その範囲の狭いことが明らかとなった。

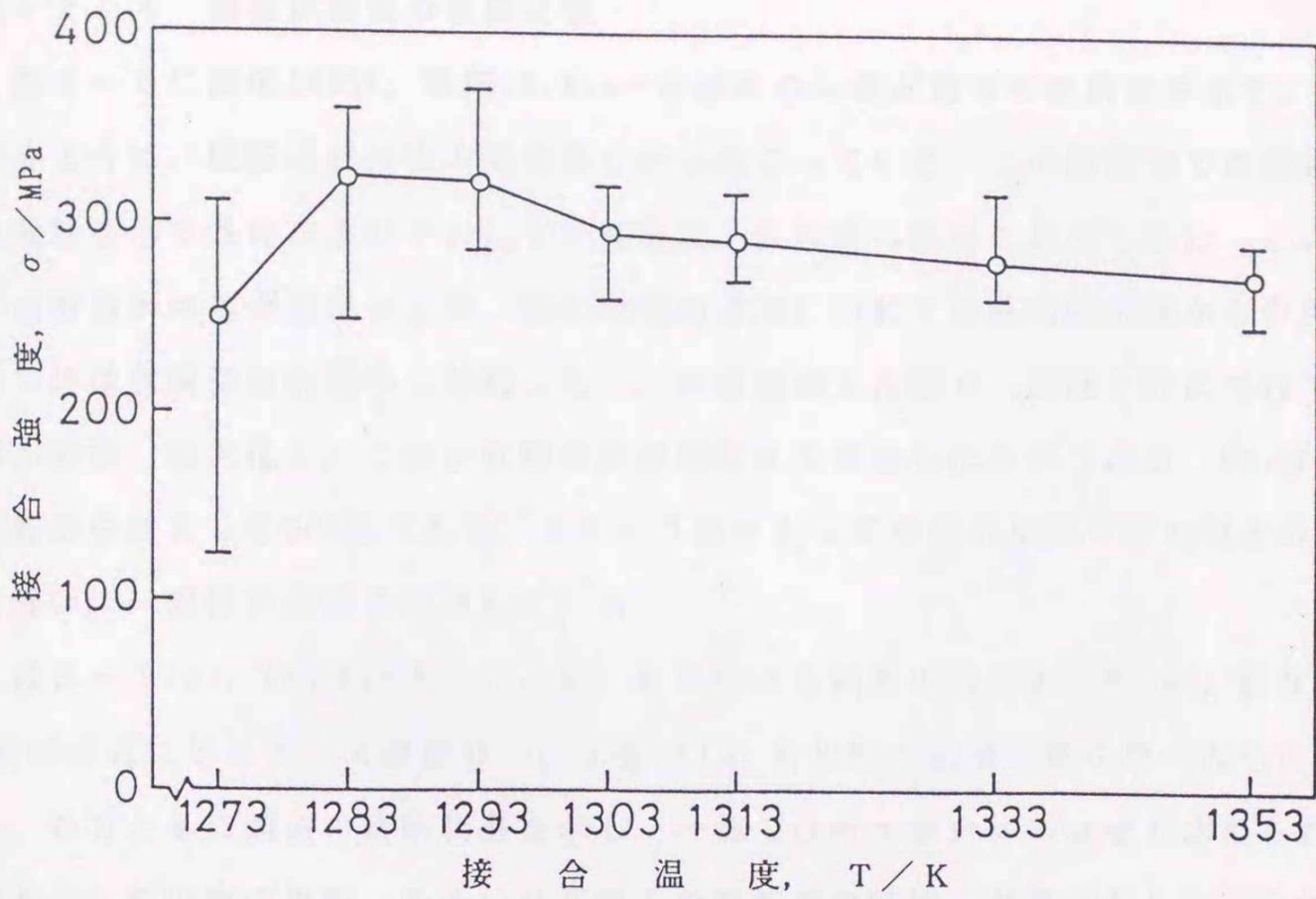


図 3 - 4 接合強度と温度の関係 (0.6 ks)

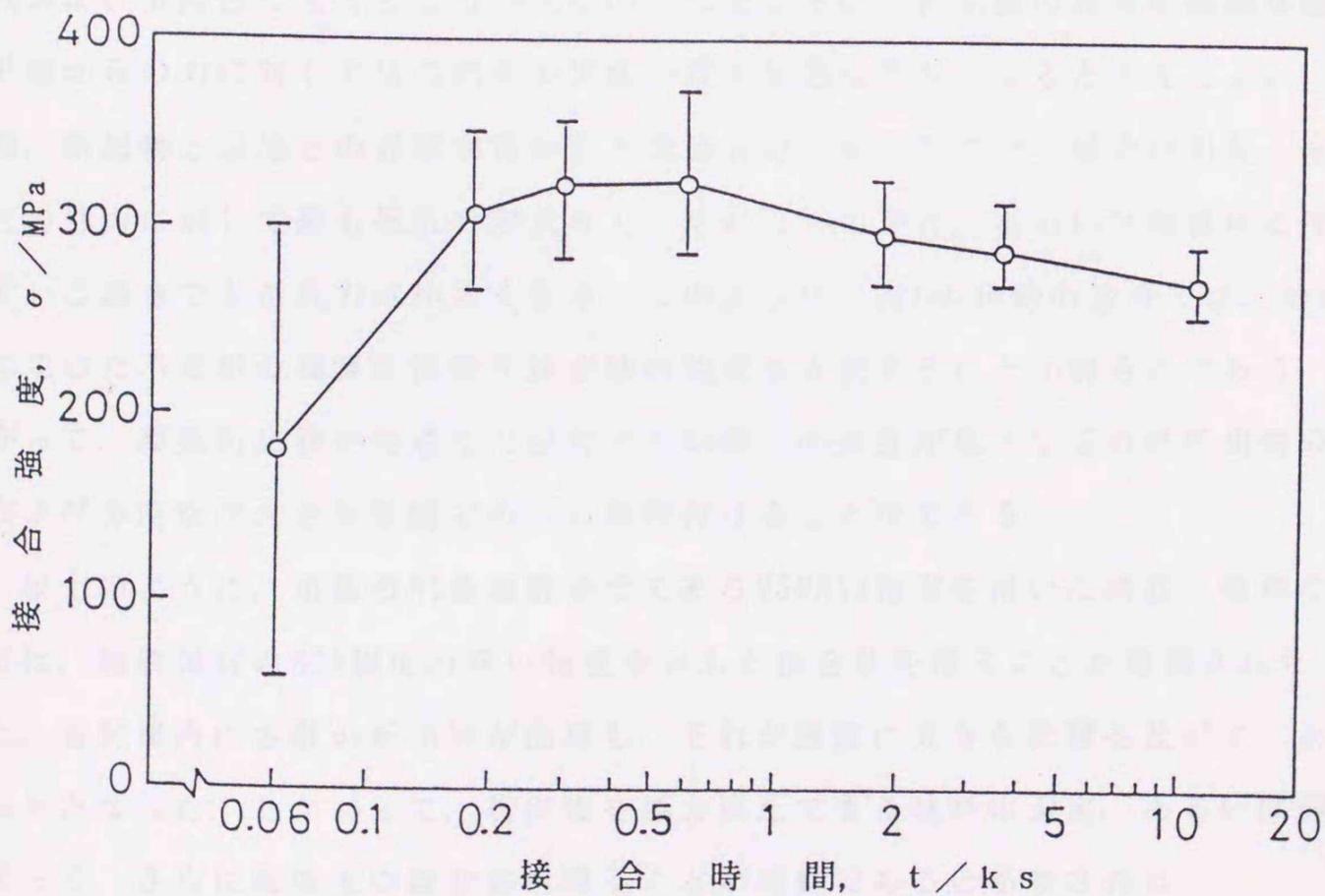


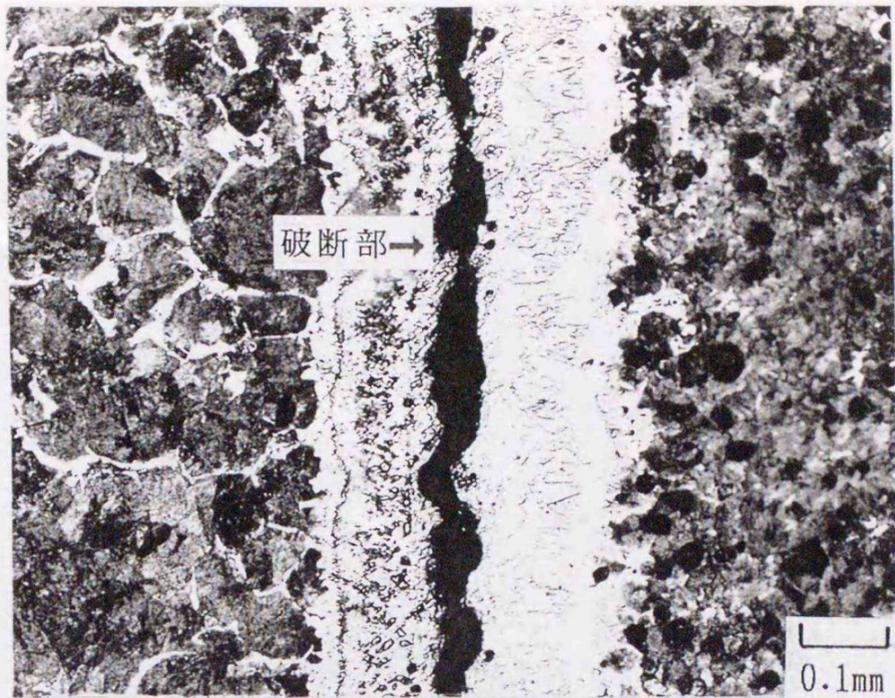
図 3 - 5 接合強度と時間の関係 (1293K)

3-2-4 強度試験後の破断状態

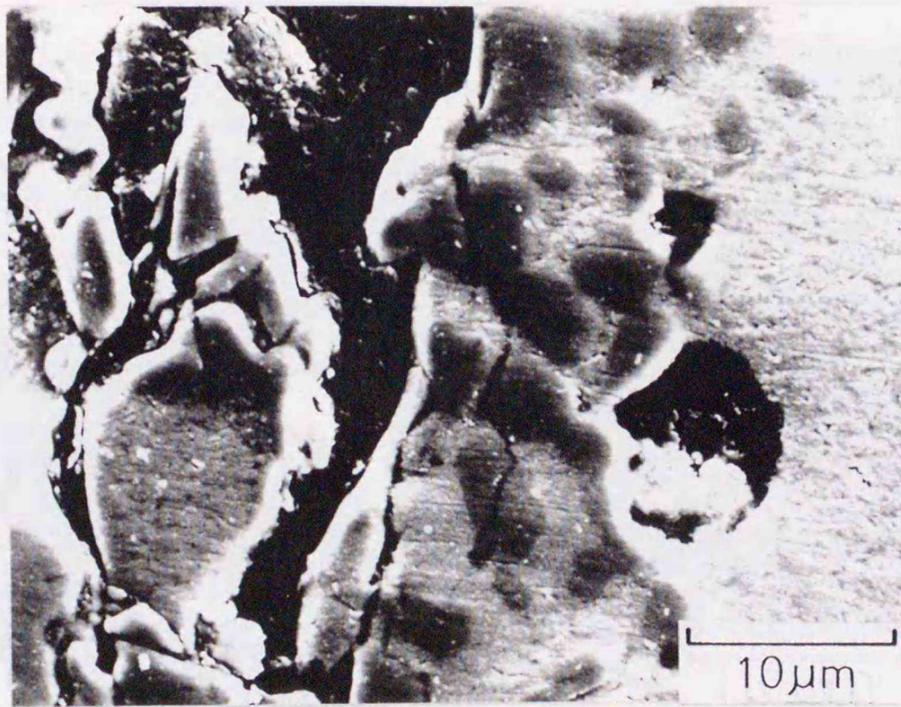
図3-6に温度1293K, 時間10.8ksでの試料の引張試験後の破断部を示す。(a)に示すように, 破断は析出物の凝集部分から起きている。この凝集部での破断は最大強度を示す条件およびそれ以上の高温, 長時間の条件で認められた。この場合の破断箇所は接合温度の上昇, 接合時間の増加につれて鑄鉄側溶射層から中央部, さらには軟鋼側溶射層へと移動した。これは前述した通り, 温度上昇につれて析出物が凝集, 粗大化し, これが軟鋼側溶射層にまで成長したためである。(b)は(a)の破断部を拡大したSEM像である。クラックは主として凝集析出物と基地部との界面を縫い, 一部は析出物を貫通している。

図3-7(a), (b)は図3-6と同一条件による試料の凝集析出物(a), 針状析出物(b)付近にビッカース硬度計の圧子を印し, 析出物の破壊挙動を調べたものである。双方ともに類似の破断状態を示し, 一部では析出物自体の破壊も認められるが, 隣り合う析出物の界面, あるいは基地との界面での破壊, 剥離が著しい。このことより, 溶射層の破壊を支配するのは析出物自体の強度ではなく, むしろそれらの形状および方向性によるところが大きい。なぜならば, 析出物の界面が脆弱な場合, 外部からの力に対しては当然その界面が最も敏感な部分となると考えてよい。その際, 析出物と基地との界面が接合面と垂直方向に配列している場合は引張, 曲げなどの外力に対して最も抵抗力が大きく, それ以外の平行, あるいは無秩序に配列している場合でも抵抗力は小さくなる。このように, 高Cの鑄鉄の接合では, 溶射層に生じた不定形の凝集析出物が接合体の強度を支配することが明らかである。したがって, 凝集析出物が発達した段階でこの部分の強度が低下するのは析出物の形状および方向性が大きな要因であると理由付けることができる。

以上のように, 市販のNi基自溶合金であるMSFNi3相当を用いた鑄鉄/軟鋼の接合では, 鑄鉄母材の80%程度の高い強度を有した接合体を得ることが確認された。また, 溶射層内に多数の析出物が出現し, それが強度に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。したがって, 析出物を極力阻止できる材料の選定, あるいは開発によって, さらに高強度の接合体を得ることが可能であると示唆された。



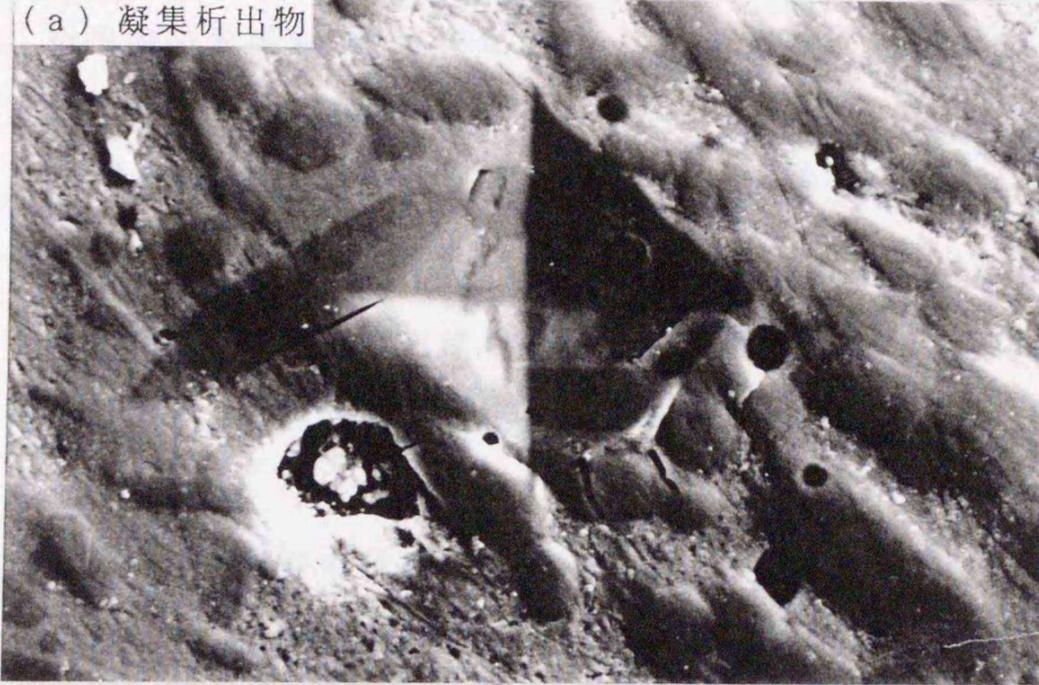
(a) 破断部の組織



(b) 破断部におけるクラック

図 3 - 6 引張試験後の破断部組織 (1293K, 10.8ks)

(a) 凝集析出物



(b) 針状析出物

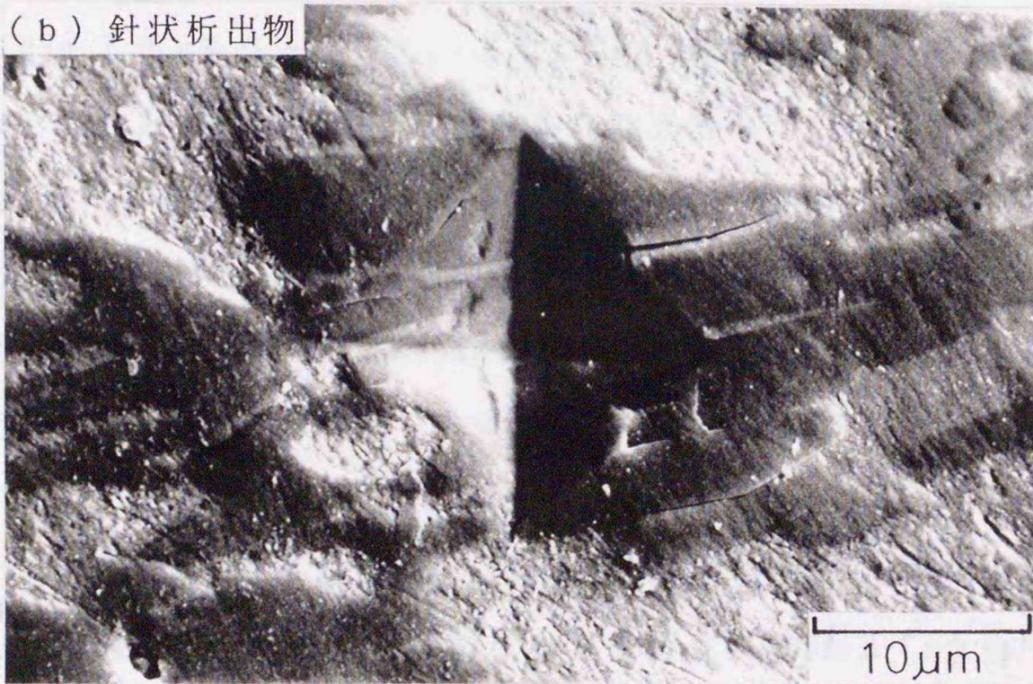


図 3 - 7 析出物の破壊挙動(1293K, 10.8ks)

3-3 鋳鉄／軟鋼の接合に適した溶射材料の開発

Cr, CおよびBを比較的多く含有するMSF_{Ni3}相当のNi基自溶合金を用いた鋳鉄と軟鋼の接合では, 前節の通り, 溶射層内の析出物が強度低下を招く大きな要因である。したがって, 析出物の形成を防ぐことにより, 強度の向上, さらには高強度が得られる接合温度域を広げることが可能である。

ここでは以上の観点から, まずNi基合金の機械的特性に及ぼすCrおよびBの影響を調べ, その結果を基に低CrおよびBのNi基合金粉末を試作した。さらに, それを用いて鋳鉄と鋼を接合し, 接合部組織, 強度などの性状を調べ, MSF_{Ni3}相当を用いた前節での結果と比較し, 試作材料の接合に対する効果を検討した。

3-3-1 接合用溶射材料の試作

Ni基の低Cr, CおよびB自溶合金としては, JISに規定されているMSFNi1がある。表3-2に本溶射材料の化学成分を示す。本実験ではこの実用材料を参考として, Ni-3.5Si-1.0Fe-3.0Cuをベースとし, これにCrとBを添加したNi基合金を試作した。この中で, BとSiは融点の降下および酸化膜の除去等のために, また, Crは融点降下および固溶強化が期待されることから必須の元素である。しかし, 析出物の形成を防止するためにはB量を減ずる必要があると考えられる。Si量はBの減少分を補うために, JIS規定の上限である3.5mass%とした。Cは析出物の形成に大きな影響を与え, かつ接合効果そのものへの寄与も少ないと考えられることから意図的に添加しなかった。

一方, Crも多量に含まれると析出物が形成されることから極力減ずることとした。O. KnotekとE. Lugscheiderは鋼材とのぬれ角度に及ぼすNi-B-Cr合金中のBおよびCr量の影響を調べている。その結果, B量を多くした合金の方がぬれ性は良いが, B量が7.5at%(約1.5mass%)程度でも, Cr量が5.0at%(約5.0mass%)前後では著しくぬれ性が向上する³⁷⁾と報告している。図3-8にO. Knotekらの結果を引用する。すなわち, 接合性を検討する上で重要な因子である母材とのぬれ性も加味する必要がある。これらの結果を参考として, 本実験ではB量を1.0および1.5mass%, Cr量を3.0, 5.0および7.0mass%として各特性を検討した。

表 3 - 2 溶射材料の化学成分

	化学成分 (mass%)							
	Ni	Cr	B	Si	C	Fe	Co	Cu
MSFNi1 相当	残	0~10	1.0~2.5	1.5~3.5	0~0.25	0~4.0	0~1.0	0~4.0

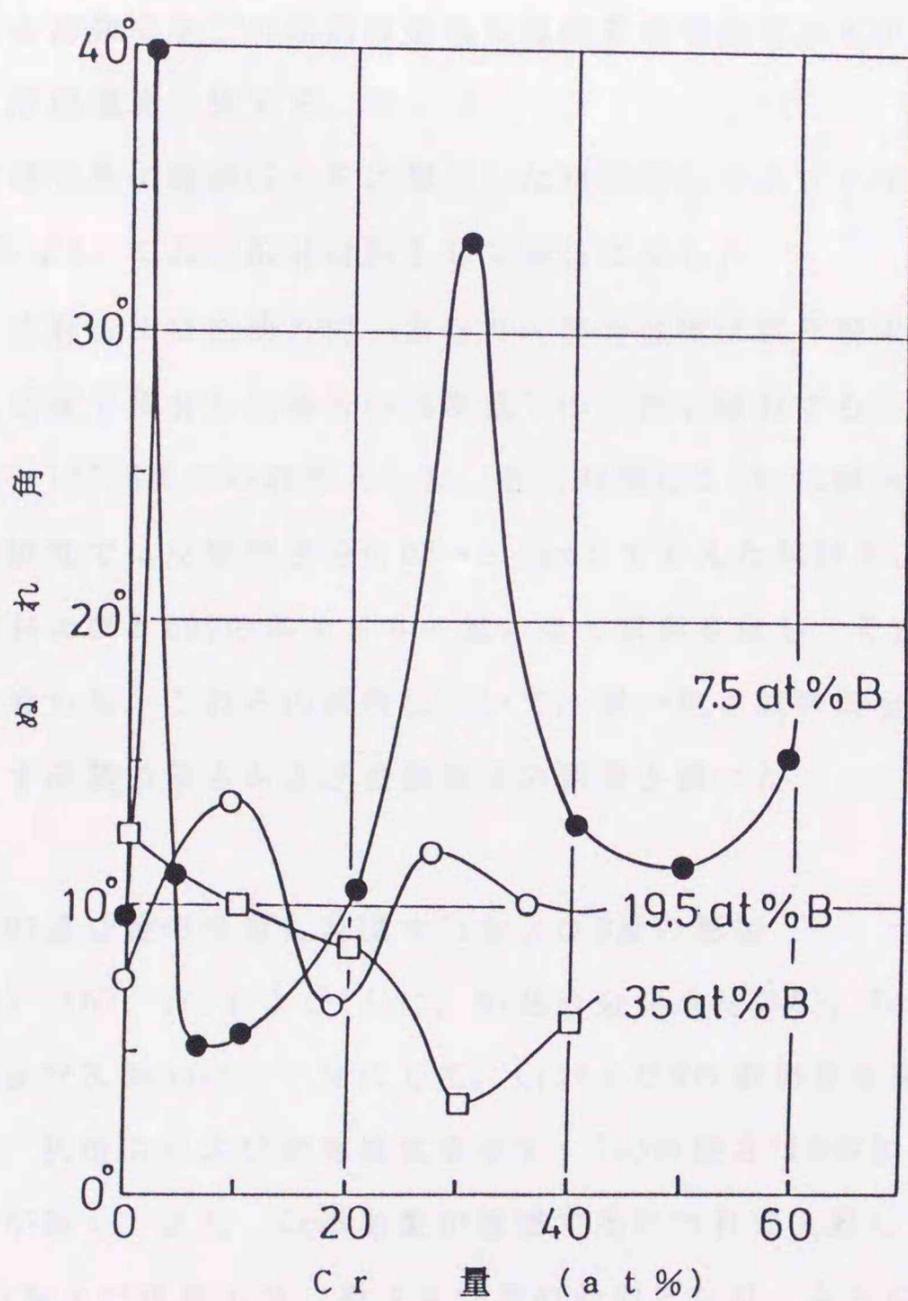


図 3 - 8 Ni-Cr-B系合金におけるぬれ角とCr量の関係³⁷⁾

まず、前述の各成分としたNi基合金の鑄造材を作成し、それを試験片として各特性に及ぼすCrおよびBの影響を調べた。Ni地金に各添加元素を所定量配合し、温度約1723Kで溶解後、シェル鑄型に注湯し、 $10 \times 10 \times 55 \text{mm}^3$ の角状試料を作製した。その後、機械加工した試験片について、ロックウェル硬さ(Cスケール)、衝撃値および抗折力を調べた。衝撃試験には147J容量のシャルピー衝撃試験機を、抗折試験にはアムスラー型万能材料試験機を用いた。また、この他に熱分析試験を行い、CrおよびBの添加量による液相温度への影響も調べた。熱分析試験は接合が常温からの昇温によって行われることを考慮し、昇温における屈曲点を調べる方法とした。この場合、前章と同様に第二の屈曲点を境に液相量が増加するものと考え、この屈曲点を便宜上、液相温度と称する。

これらの結果を基に最適成分を目標とした粉末を N_2 ガスアトマイズ法にて試作し(試作粉末と称す)、これを溶射材料として接合に供した。

供試母材、溶射方法は前節と同一とした。接合温度は試作粉末の液相温度を中心としたが、高温度で接合した場合の強度低下の有無を検討するために、高温度域を広くした1293~1373Kまでの範囲とした。接合時間は0.6ksに統一した。

さらに、本研究では皮膜厚さを0.07~0.4mmまで変えた試料および#1500以外に#240、#400および#600の各エメリー紙による研磨を施し、それを最終皮膜面とした試料を用意した。これらの試料について、同一粗さ試料同士の接合を行い、接合強度に及ぼす皮膜の厚さおよび表面粗度の影響を調べた。

3-3-2 Ni基合金の性質に及ぼすCrおよびB量の影響

図3-9(a), (b), (c)および(d)に、Ni基合金鑄造材のSi, FeおよびCuをそれぞれ3.5, 1.0および3.0mass%と一定にして、CrおよびBの添加量を変化させた場合の硬さ、衝撃値、抗折力および液相温度を示す。(a)の硬さはB添加量が1.0%の場合よりも1.5%の方が高く、また、Cr添加量が増加するにつれて上昇している。(b)および(c)の衝撃値および抗折力は、硬さとは逆の傾向となり、ともにBおよびCrの添加量を増加させると低下している。また、(d)の液相温度も同様にBおよびCr量の増加により低下する傾向を示す。以上のように、CrおよびBの増加はともに硬さを上昇

させ、衝撃値および抗折力を低下させることが明らかとなった。

図3-9より、本実験の組成範囲内ではCr量を3.0mass%、B量を1.0mass%とした成分のNi基合金が機械的性質に優れたものといえる。しかし、前述のように接合材料としての適合性からは、母材との接合性に大きな影響を与えるB、SiおよびCrによるぬれ性も考慮しなければならない。また、本研究の目的である溶射を応用した接合では、接合温度が低いことも重要である。溶射材料そのものの液相温度が高いことは接合温度を上昇させることとなり、好ましくない。これらの点を総合的に判断して、Ni基合金の目標組成を5.0Cr-3.5Si-1.5B-1.0Fe-3.0Cu(mass%)とした。

図3-10(a)および(b)に本実験で採用した成分の鑄造材およびそれとほぼ同一組成となるように試作した粉末の断面組織を示す。(a)の鑄造材は基地中に共晶相がネット状に連なった組織である。(b)の粉末は粒径が約90 μ mのほぼ均一な球状であり、共晶組織と一部に樹枝状の組織も認められる。

表3-3に試作粉末の化学成分を示す。得られた粉末のCr、BおよびSi量は目標組成に対しやや少なく、Fe量が多いものとなったが、図3-9の結果から、この程度の増減では機械的特性の変動に及ぼす影響は少ないと考えられる。

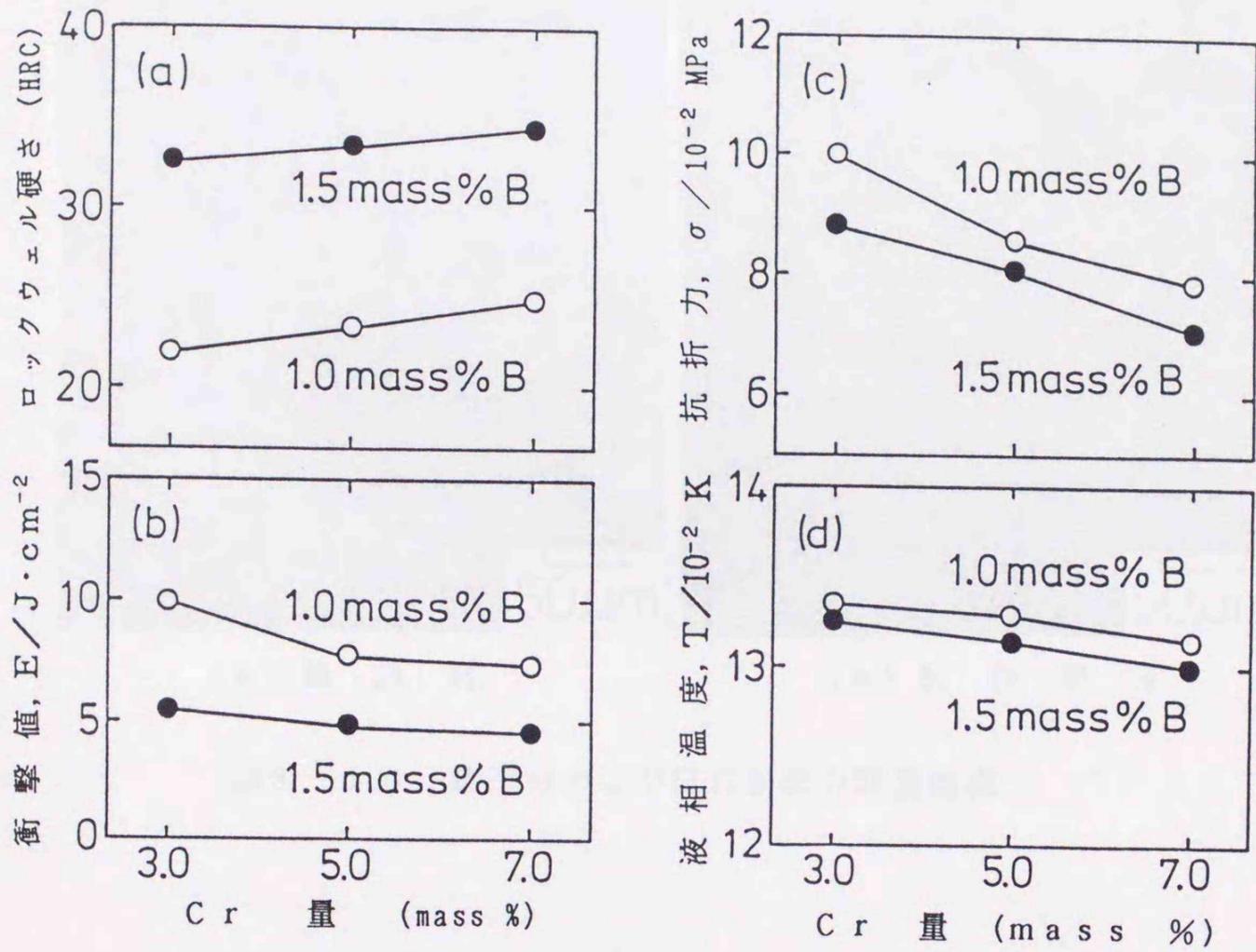
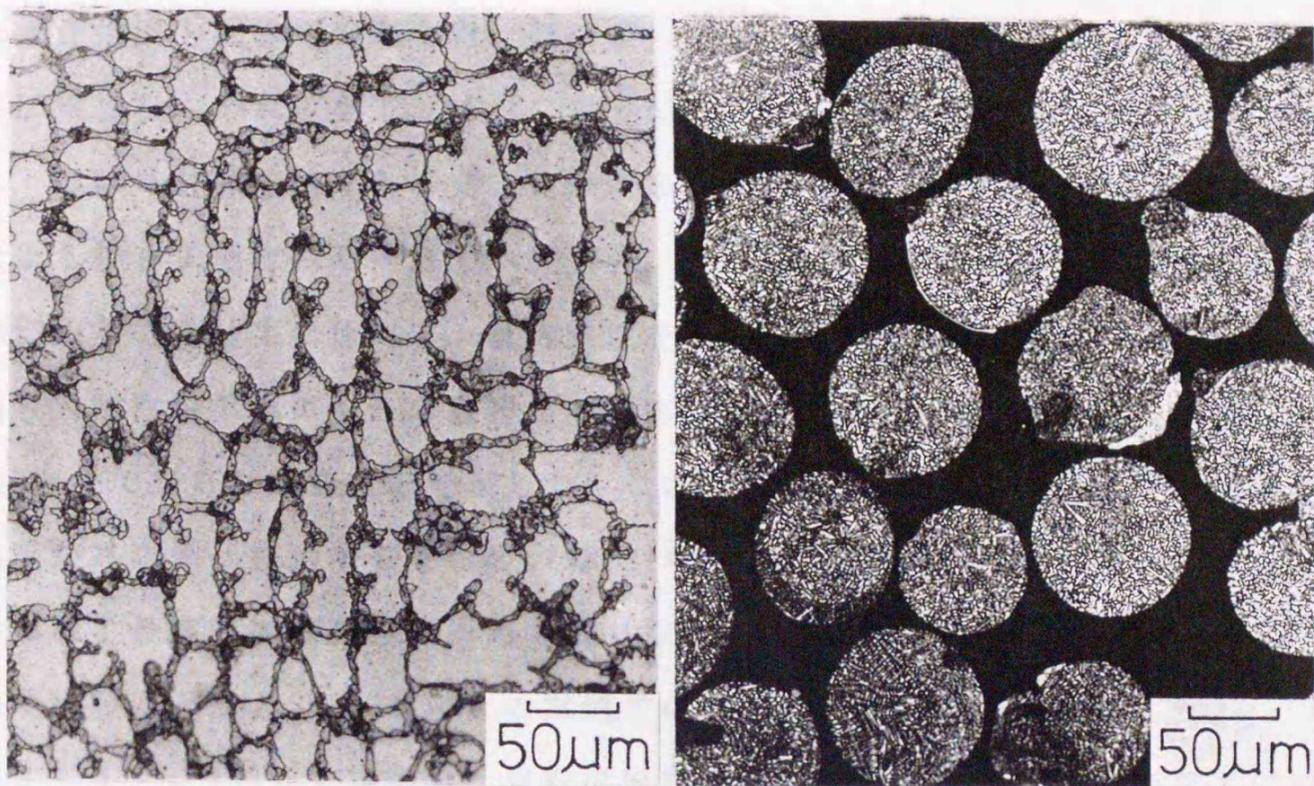


図 3 - 9 Ni基合金鑄造材における機械的性質



(a) 鑄造材

(b) 試作粉末

図 3 - 1 0 鑄造材および試作粉末の断面組織

表 3 - 3 試作粉末の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)						
	N i	C r	B	S i	C	F e	C u
試作粉末	残	4.88	1.39	3.43	0.01	1.18	3.91

3-3-3 試作粉末による接合強度と破断状態

図3-11に時間を0.6ksと一定にし、温度を変化させた場合の引張試験による接合強度を示す。ここでは比較のために、MSFNi3相当のNi基自溶合金を用いた前節での接合強度も破線で併記した。試作粉末による強度は1323Kまでは温度の上昇とともに増加し、それ以上ではほぼ一定となり、最大で約420MPa、平均で約370MPaを示し、ほぼ母材並の強度となることが明らかとなった。強度と温度の関係は組織観察による接合状態と良く一致し、1313K以下での強度低下は未接合部の存在による。MSFNi3相当での結果に比べて、最大強度を示す温度が40K程度高い。これは前述した通り、試作粉末そのものの液相温度が高いためであり、組織観察によれば、温度1323K以上で良好な接合状態を呈した。このように試作粉末によると、高強度を示す温度が高温側へ移動するものの、MSFNi3相当よりも大幅に向上し、また、高強度が得られる最適温度の範囲も極めて広くなり、当初の目的を達することができた。

強度試験によると、1323K以上の試料ではいずれも溶射層内で破断した。

図3-12に1333Kで接合した試料の破断部の断面組織を示す。破断は主に粒状の α Niとネットとの界面で起こり、一部はネットそのものを貫通している。また、破断部以外のネットおよびその界面にも亀裂が生じ、 α Ni相に比べてネット自体およびネットと α Ni相との界面が強度的に弱いことが推察される。溶射層の元素分布を調べた結果およびNi-B-Si合金の被覆層、ろう接部の分析結果^{38), 39)}等から、ネットは α Ni-B擬二元系共晶組織であると考えられる。硬さ測定によると、ネットがHv=677~841、それ以外の部分がHv=193~227であり、ネットの硬さが高い。また、圧痕によってネットあるいはそれとの界面に亀裂が生じた場合があり、脆弱なことが明らかとなった。

このように、本試作粉末を用いても溶射層から破断したが、ネットが基地部に占める割合が小さく、しかも、三次元的に無秩序に存在しているため、強度に及ぼす影響が小さかったものと推察される。NiとBとの化合物の形成、すなわちBの存在がネットの硬さを高くしているが、本試作粉末においてB量をこれ以上減少させることは、前述した理由から好ましくない。したがって、本法において溶射層内に硬さの高い共晶組織が出現することは止むをえないであろう。

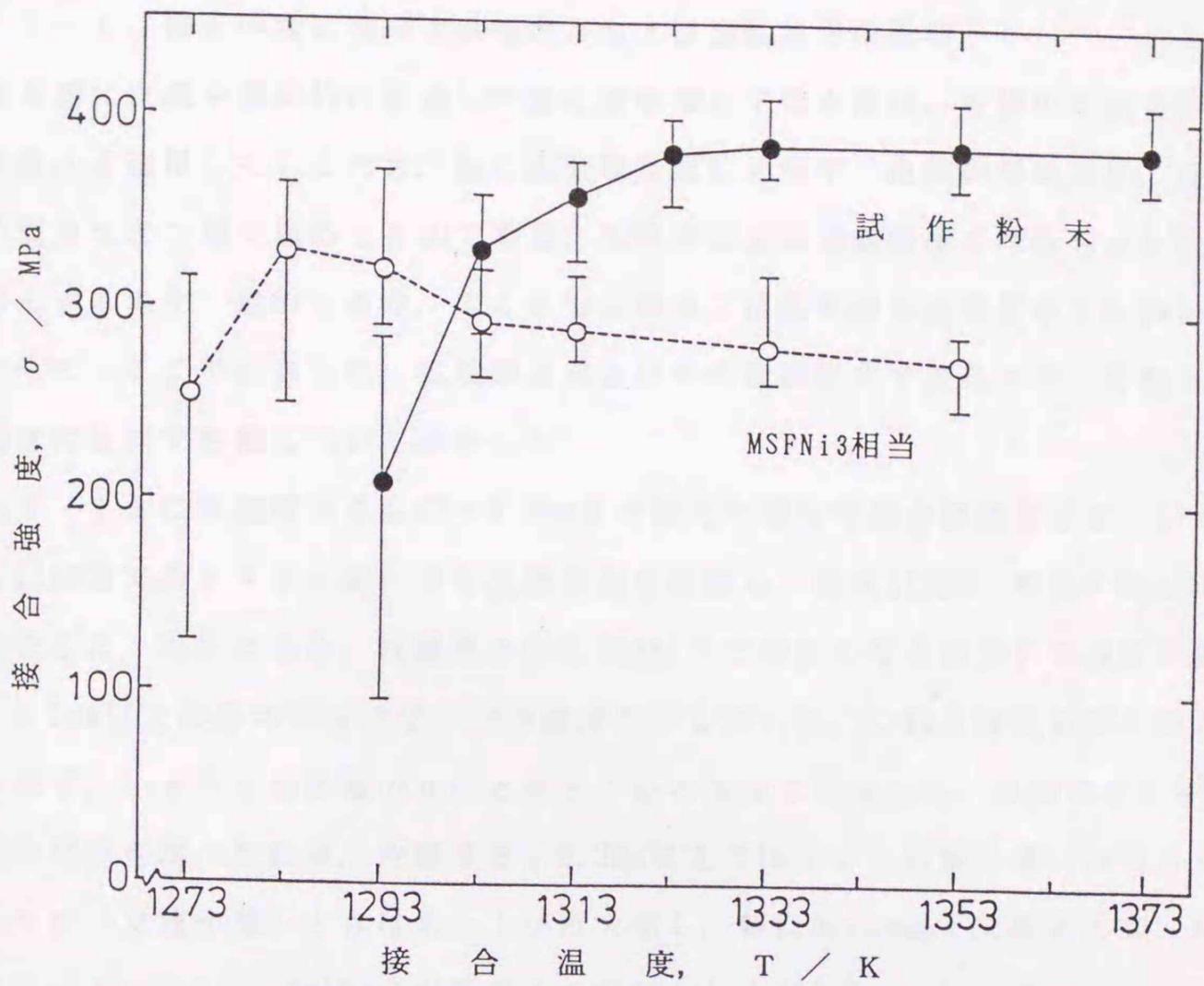


図 3 - 1 1 接合強度と温度の関係 (0.6ks)

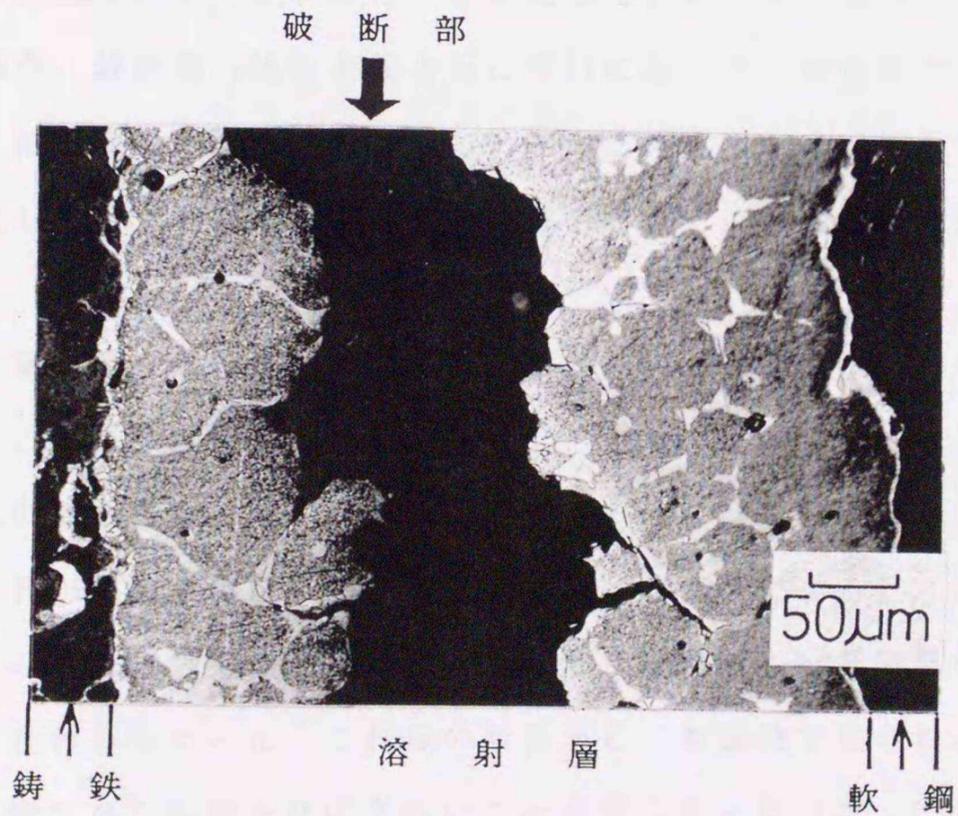


図 3 - 1 2 破断部の断面組織 (1333K, 0.6ks)

3-3-4 接合強度に及ぼす皮膜厚さおよび表面粗さの影響

接合面に皮膜を機械的に形成した後に加熱接合する本法は、皮膜の形成手段として溶射法を適用しているため、他の表面被覆法に比べて、皮膜の形成速度、皮膜厚さの調整などの面で極めて有利である。溶射法による表面被覆では数百 μm 程度の厚さとするのが一般的であり、ここまでの接合では最終的な皮膜厚さを0.2mmとして行った。ここではさらに、皮膜厚さおよびその表面粗さを変化させ、それらが接合強度に及ぼす影響について検討した。

図3-13に皮膜厚さを0.07~0.4mmまで変えた場合の接合強度を示す。いずれも#1500までのエメリー紙により皮膜表面を研磨し、温度1333K、時間0.6ksの条件で接合した。図によると、皮膜厚さが0.1mm以下では薄くなるにつれて強度が低下し、0.2mm以上の厚さではほぼ一定の強度を示している。これらは皮膜厚さの違いによらず、いずれも溶射層の αNi とネットとの界面で破断した。皮膜厚さと接合部組織の関係を調べた結果、皮膜厚さが0.2mm以上ではネット形状に違いは見られなかったが、皮膜が薄いときはネットが粗大化し、特に0.1mm以下で顕著となった。

図3-14(a)および(b)に皮膜厚さを0.07mmおよび0.2mmとした場合のネットの形状を示す。0.07mmでのネットが著しく粗大化していることが明らかである。これは皮膜が薄い場合、液相部の連結が接合面に平行に起こり、液相部が主としてその方向に凝集し、結果的にネットが粗大化したものと推定される。これらのことから、ネットが粗大化し、しかも接合面に平行に配置することによって強度が低下したものと考える。

また、皮膜が薄い場合にはネット部の気孔も必然的に接合面に対して平行に点在する形となり、これも強度低下の要因となる。そこで、真空中での接合を行い、強度に及ぼす気孔の影響を調べた。その結果、ネット形状はAr雰囲気でのものと同一であったが、気孔が極めて少ない組織を呈した。強度試験によると、真空中で接合した場合も皮膜の薄い試料で強度の低下が見られ、その値もAr雰囲気中で接合したものとほとんど変わらなかった。これらの事実から、本実験で見られる程度の気孔の存在は接合強度に全く影響を及ぼさないことが明らかとなった。

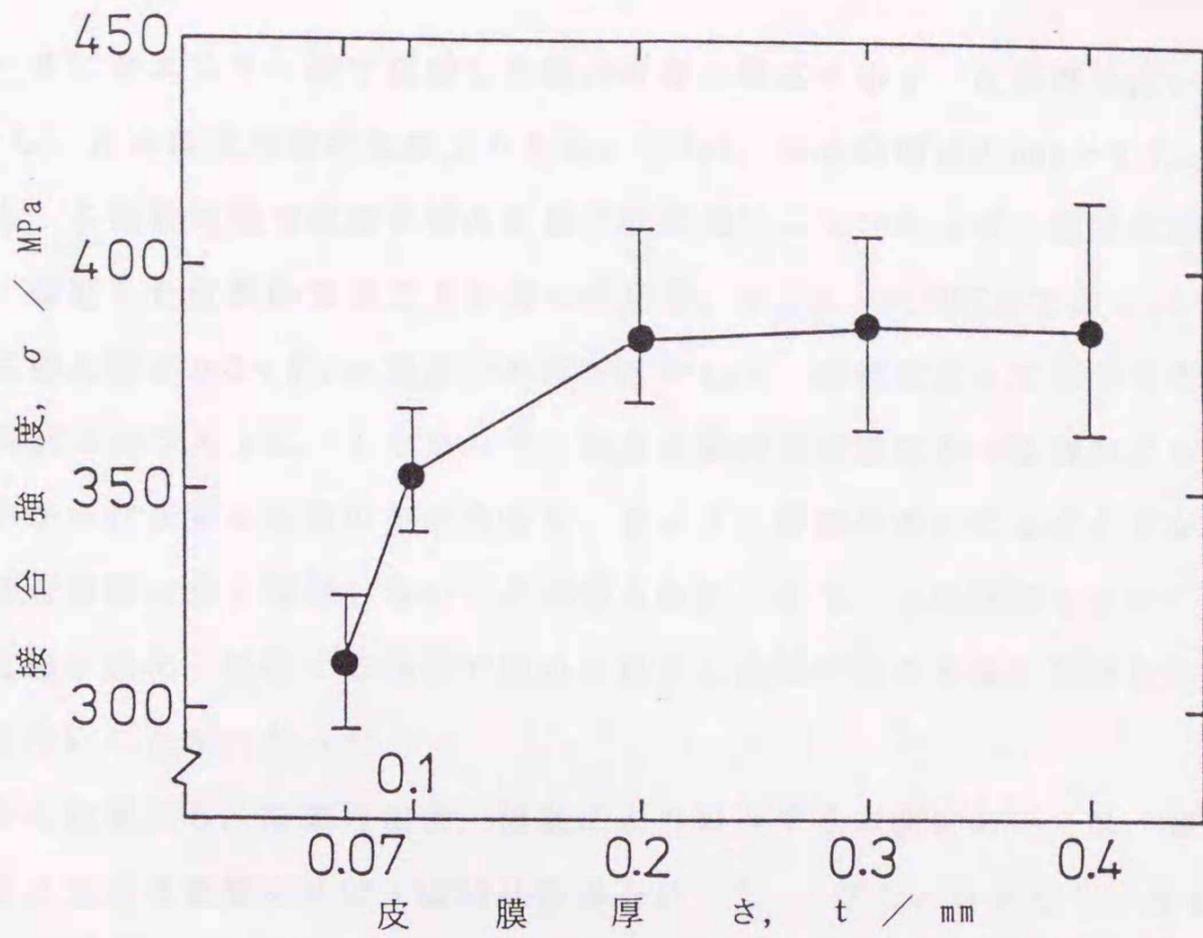


図 3 - 1 3 接合強度と皮膜厚さの関係 (1333K, 0.6ks)

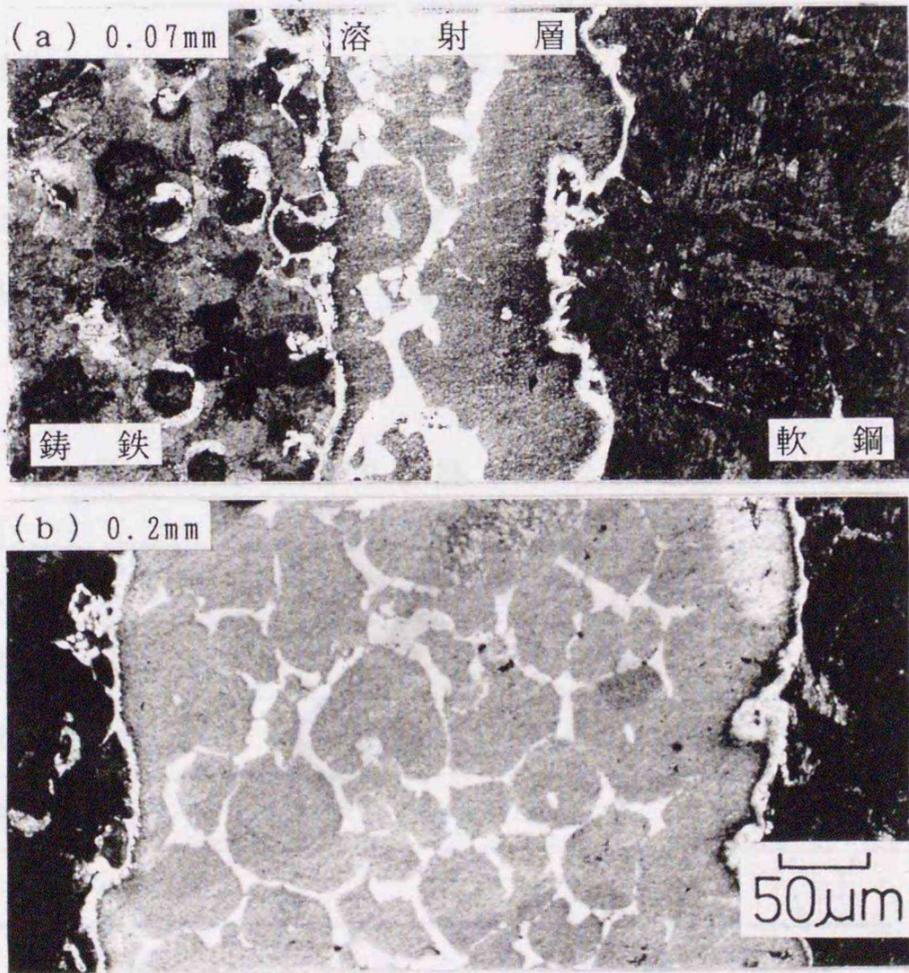


図 3 - 1 4 溶射層におけるネットの形状 (1333K, 0.6ks)

表3-4に各エメリー紙で研磨した場合の接合強度を示す。皮膜厚さはいずれも0.2mmとし、接合温度は液相温度よりも高い1333K、接合時間は0.6ksとした。これによると、本実験範囲では接合前の研磨状態の違いにかかわらず、強度はほぼ一定である。研磨した皮膜の表面粗さを調べた結果、#240~#1500までのエメリー研磨による最大粗さが2~8 μ m程度であるのに対して、溶射によって生じた空隙部の深さは約30 μ mであった。したがって、双方皮膜の合せ面における間隙よりも皮膜内に最初から存在する空隙の方が大きく、エメリー研磨の違いによるわずかな粗さの差は接合強度に全く関与しないことが知られた。また、この空隙も接合における加熱で皮膜が軟化、溶融する過程で埋められるため接合後の挙動にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

これらの結果から、皮膜の加熱、溶融により接合する本法においては、接合面粗さが強度に大きな影響を及ぼす固相拡散接合法^{40)~43)}などとは異なり、接合強度は皮膜の表面粗さにほとんど影響を受けないことが明らかである。

以上のように母材以上の強度を有した接合部とはならなかったものの、平均で約370MPaの接合強度が得られたことは、試作粉末が実用的に有効な材料であると判断できる。さらに、皮膜の表面状態が接合強度に対してほとんど影響を及ぼさないことは、簡便な接合法を提案する上で有効な手法であることを示唆する。

表3-4 各エメリー紙で研磨した場合の接合強度

エメリー紙番号	接合強度 (MPa)
#240	365
#400	372
#600	365
#1500	370

3-4 溶射を利用したアルミナ/金属の接合

セラミックスと金属のろう接においては相互のぬれと応力緩和を図ることが重要である。この場合、低温度でセラミックスと反応し、しかも接合応力の低減が可能なろう材を適用できればさらに有効となる。本研究では以上の観点から、溶射材料としてAl-Si系のアルミニウム合金を選定した。この合金は第1章で述べた通り、アルミニウムおよびその合金のろう接に用いられており、また、セラミックス/金属の接合にも十分適用可能である。本法によるアルミナ/金属の接合が良好になされるならば、簡便、短時間な手法を提案する上で極めて有効であり、また、工業的意義があると考えられる。

3-4-1 供試材料および実験方法

アルミナ母材には98.5mass%の焼結 Al_2O_3 を、金属母材には軟鋼(SS400)および純チタン(TB35C)を用いた。いずれも直径11mm、長さ22mmの丸棒とした。表3-5に母材の化学成分を示す。溶射材料はAl-12mass%Siのアルミニウム合金粉末とした。熱分析ではこの合金の融点は850Kである。表3-6に溶射材料の化学成分を示す。

前節までと同じ手法によって金属母材の片端面に溶射した。皮膜表面を#1500までのエメリー紙で研磨し、最終的に皮膜厚さを約0.3mmとした。アルミナの接合面には溶射をせずに、金属母材の皮膜面と同様の研磨を施した。

図3-15(a)のように、アルミナと金属母材の溶射被覆面を縦置きに突き合せた。この際、(b)に示す治具を用い、試料上に重りを負荷し、面圧を0.57MPaと一定にした。加熱は真空雰囲気炉(真空度 約 6.7×10^{-3} Pa)を用い、接合温度を843~923Kの範囲とし、接合時間を3.6ksと一定にした。いずれの試料も所定温度まで加熱、保持した後室温まで炉冷した。

接合強度はスパンを36mmとした三点曲げ法により試験し、その際の破断荷重から算出した。試験片は接合試料を厚さ3mm、幅5mm、長さ44mmの角状に切断し、接合部外周面の凹凸による影響を除いた。

表 3 - 5 母材の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	MgF ₂
ア ル ミ ナ	98.5	0.5	0.5	0.5

	化 学 成 分 (mass%)					
	F e	C	S i	M n	P	S
軟 鋼	残	0.19	0.20	0.43	0.01	0.03

	化 学 成 分 (mass%)					
	T i	F e	C	O	N	H
チ タ ン	残	0.20	0.10	0.18	0.03	0.01

表 3 - 6 溶射材料の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)					
	A l	S i	Z n	M g	F e	T i
溶 射 材 料	残	12.1	0.04	0.01	0.14	0.07

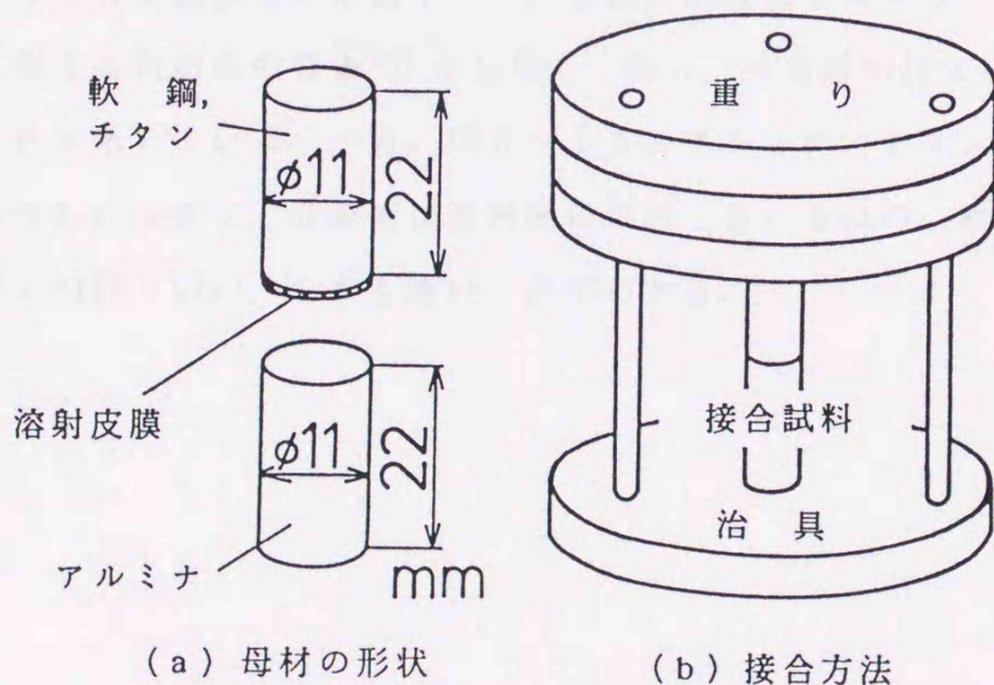


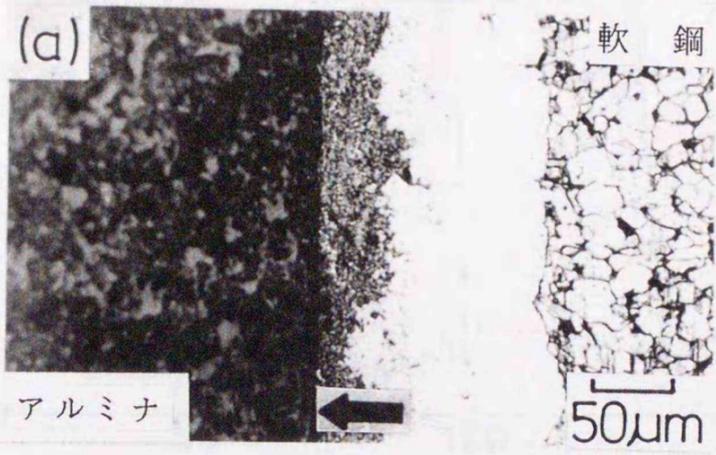
図 3 - 1 5 母材の形状および接合方法

3-4-2 接合部の組織および硬さ

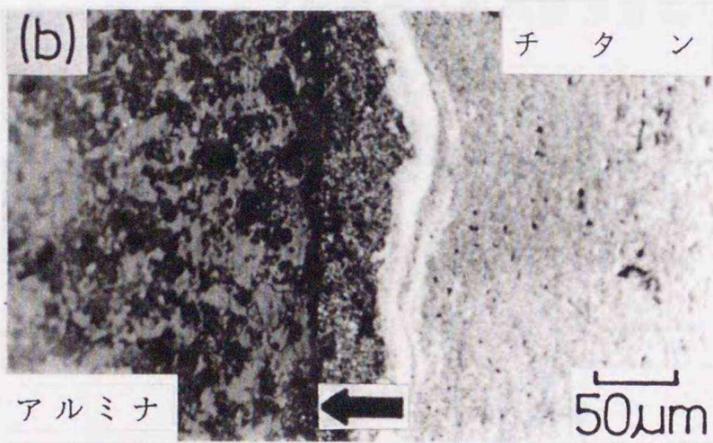
図3-16(a)および(b)に温度863Kで接合したアルミナ/軟鋼およびアルミナ/チタンの接合部の組織を示す。金属母材に被覆した溶射皮膜は接合過程で熔融し、元の皮膜に存在した気孔および酸化膜が消失し、緻密な溶射層を呈しており、本法によって良好な接合体が得られたものと考えられる。接合後の溶射層厚さは最初の皮膜厚さより30%以下に減少した。これは加熱過程における皮膜の熔融と負荷した重りによる接合部外へのはみ出しおよび凝固収縮のためである。本実験ではいずれの接合温度でも接合部およびアルミナ母材にクラック等の欠陥が認められなかった。これは、用いた溶射材料が軟質で変形能が大きいために、熱膨張差に起因して生じる接合部の残留応力を緩和した効果と考える。両試料ともにアルミナ母材と溶射層との界面(接合界面と称す)には反応層が明瞭に認められないが、金属母材と溶射層間には白色の合金層が見られ、軟鋼での合金層はチタンの場合よりも著しく厚い。

図3-17および図3-18に温度863Kで接合したアルミナ/軟鋼およびアルミナ/チタンの接合部の硬さ分布を示す。図3-17によると、溶射層の硬さは低く、 $Hv=90\sim 150$ であるが、合金層は高い硬さを示す。合金層の硬さは二段階の分布を呈し、溶射層側が $Hv\approx 500$ であるのに対して軟鋼側では $Hv=800\sim 1000$ と著しく高い。このように合金層の硬さが高く、その分布が階段状を呈することは、Fe-Al合金の拡散に関する西田らの報告⁴⁴⁾とも良く一致し、合金層が異なった相で形成されていることを示している。一方、図3-18のアルミナ/チタンでは、アルミナ/軟鋼と類似した分布で、合金層は溶射層に比べて高いものの、軟鋼との合金層よりは低く($Hv=420\sim 570$)、しかも薄いことがわかる。

← : 接合界面



アルミナ / 軟鋼



アルミナ / チタン

図 3 - 1 6 接合部の断面組織 (863K, 3.6ks)

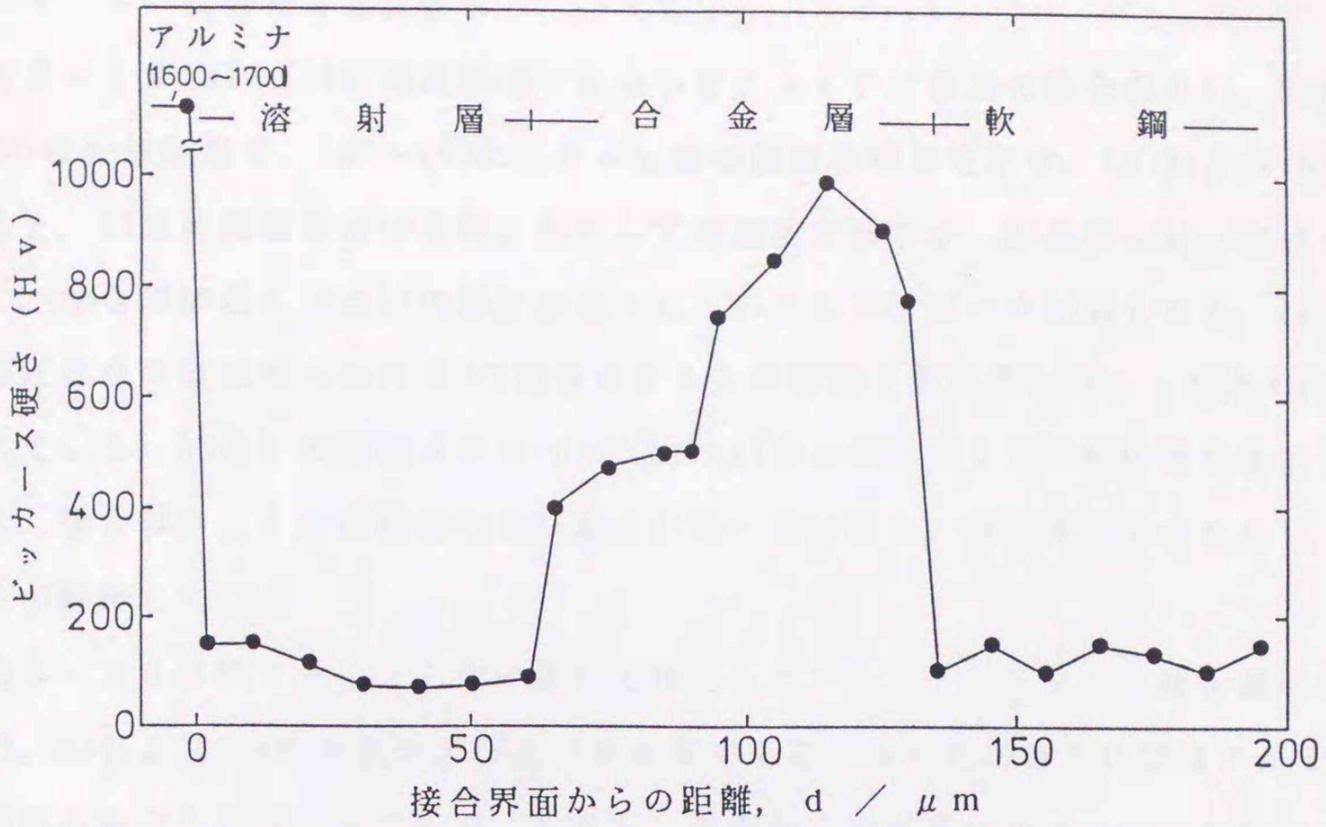


図 3 - 1 7 アルミナ / 軟鋼接合部の硬さ分布 (863K, 3.6ks)

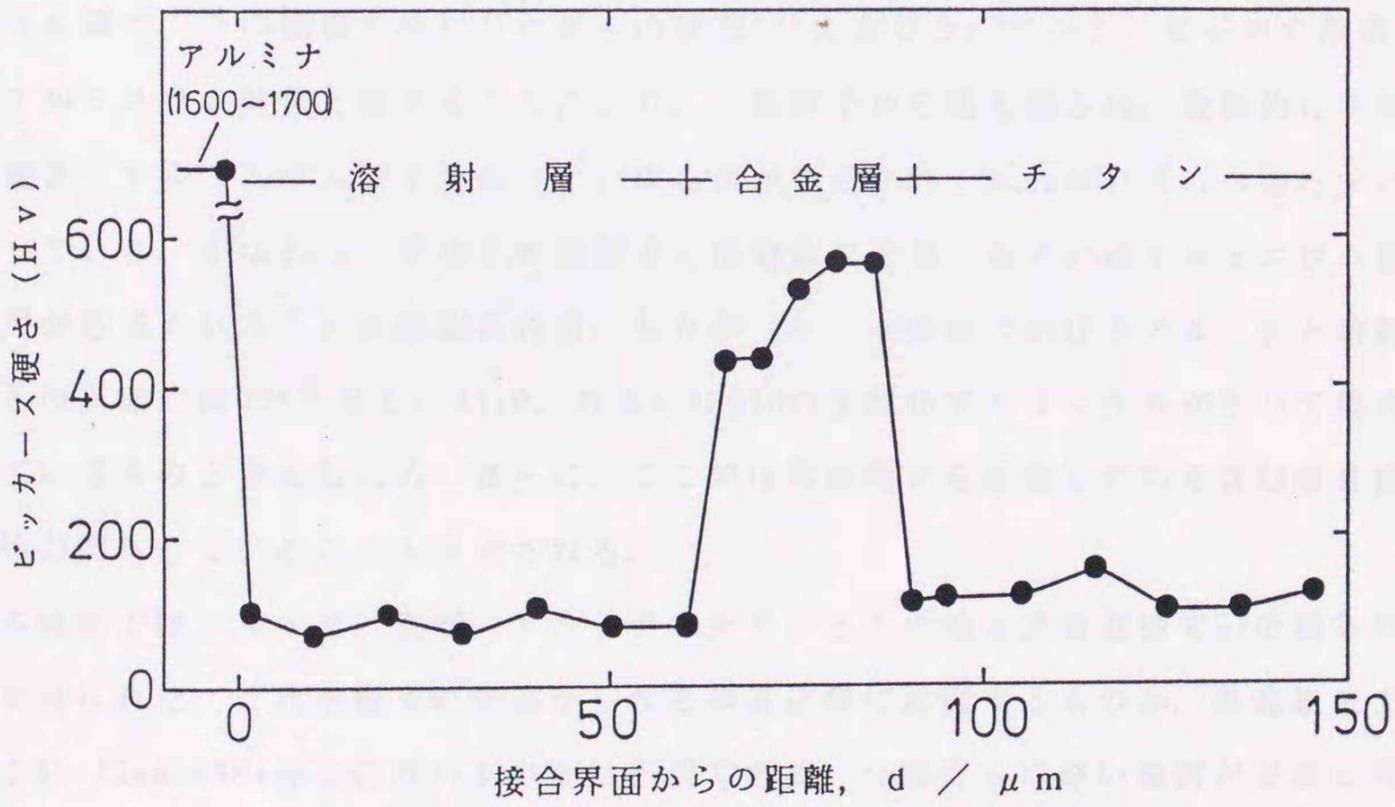


図 3 - 1 8 アルミナ / チタン接合部の硬さ分布 (863K, 3.6ks)

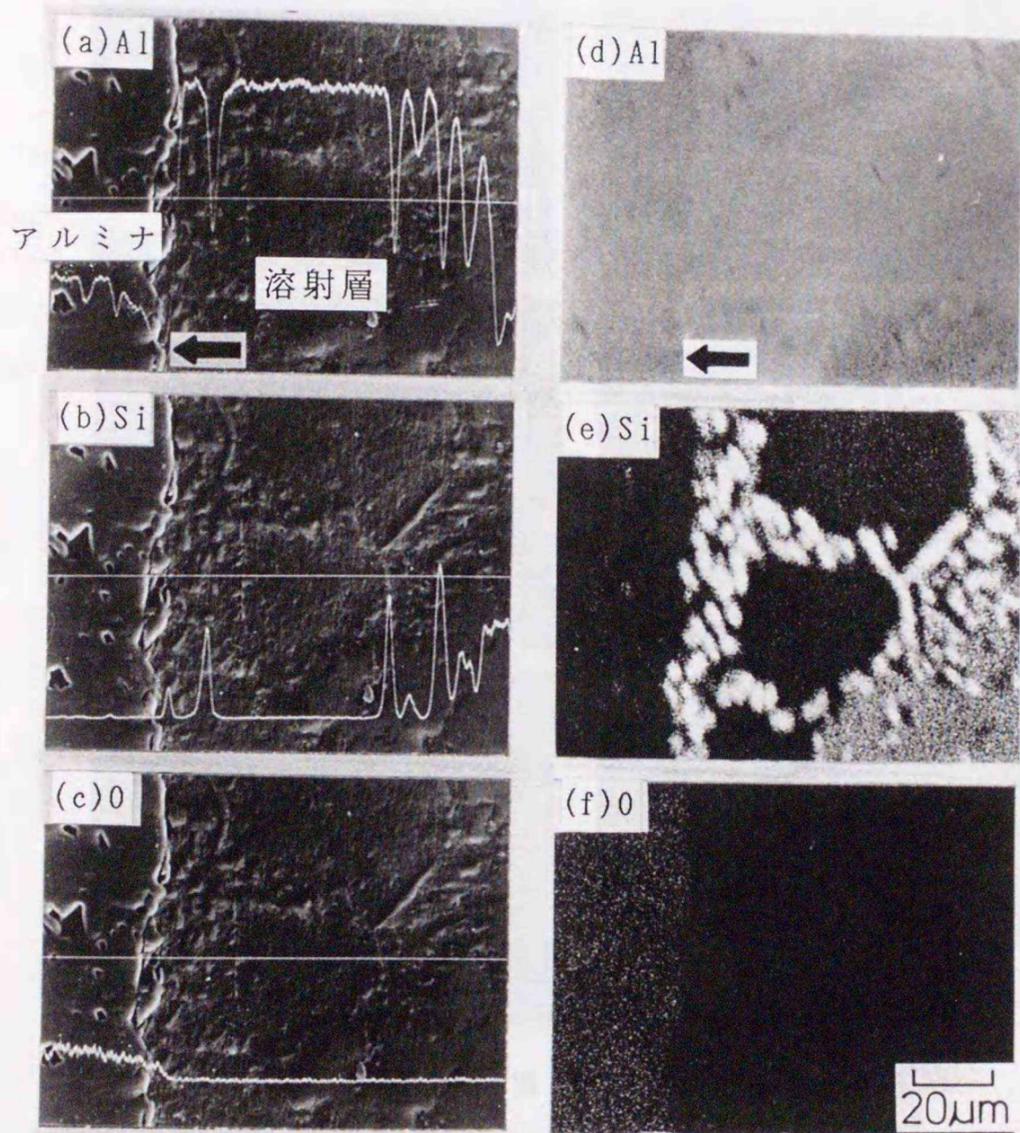
3-4-3 接合部の元素分布

図3-19(a)~(c)に温度863Kで接合したアルミナ/軟鋼の接合部のAl, SiおよびOの線分析結果を, (d)~(f)にこれら元素の面分析結果を示す。(a)および(b)によると, Alは溶射層のほぼ全域にわたって高濃度であるが, Si濃度が高い部分では低い。接合界面近くではAlの濃度が低下し, Siの小さなピークが見られる。(c)によると接合界面近傍におけるOの濃度はアルミナ側から溶射層に向かって徐々に低下している。AlとSiの濃度分布は(d)および(f)の分析結果でも同様の傾向を示している。接合界面近くの溶射層ではSi濃度が均一ではなく, 楕円状の分布を呈し, それらが隣接している。

図3-20は図3-19と同一条件で接合したアルミナ/チタンの接合部におけるAl, SiおよびOの線分析および面分析結果である。各元素の分布状態はアルミナ/軟鋼の場合とほぼ同様である。しかし, 界面から溶射層にかけてのSiが高濃度を示す領域はアルミナ/軟鋼の場合よりも広い。

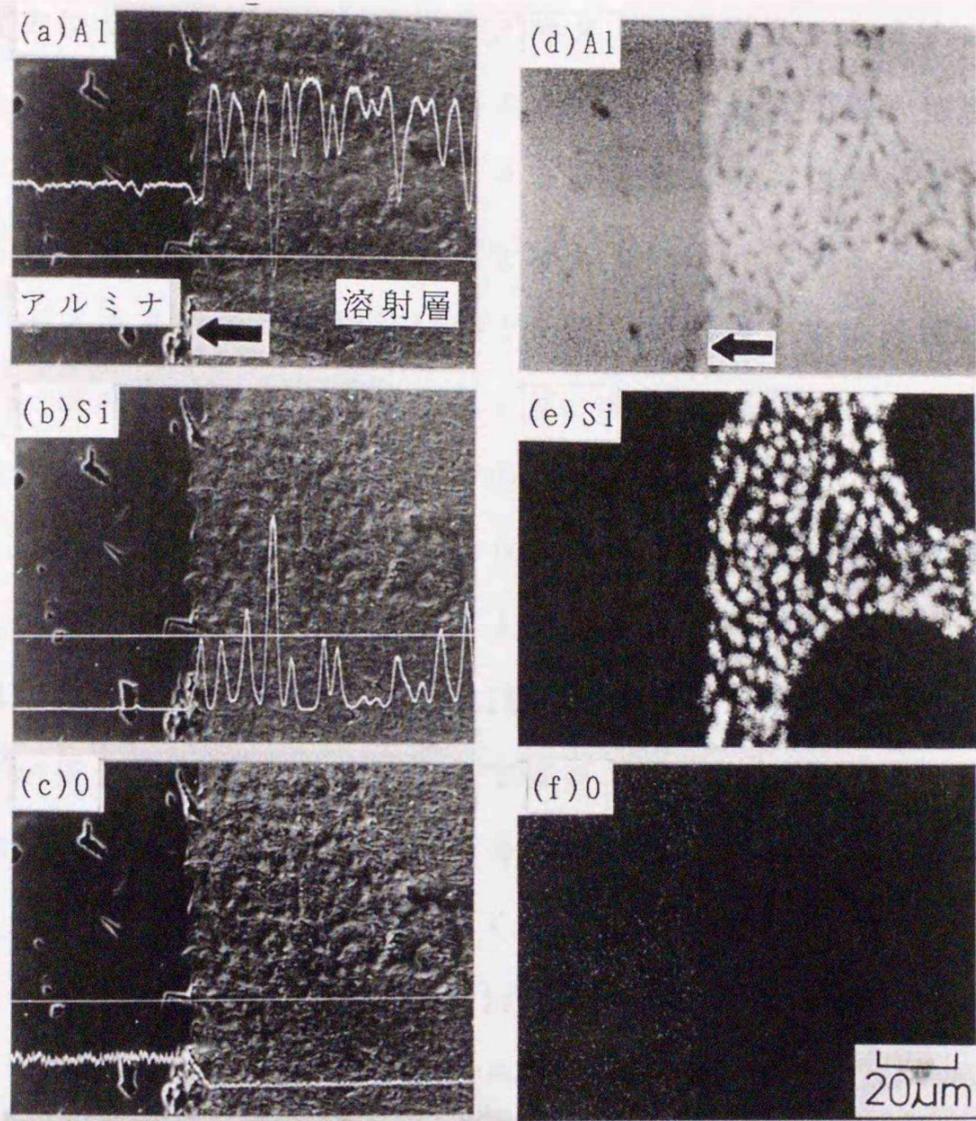
アルミナ系セラミックスと熔融アルミニウム, あるいはアルミニウム合金とのぬれ性を調べ, その機構を検討した長らの研究⁴⁵⁾によると, アルミナ格子中の酸素はアルミニウム融体と接することにより, 一部格子から切り離され, 最終的に界面に酸素/アルミニウム原子比の小さい酸化物が形成され, ぬれ核の形成へ進行するとしている。すなわち, アルミナ表面上では酸素欠乏層, あるいはアルミニウム富化層が形成されることが推測される。したがって, 本実験におけるアルミナと溶射層との界面ではOが不足し, Al_2O_3 , あるいは AlO の亜酸化アルミニウムが生じて接合しているものと考えられる。さらに, ここでは溶射層から拡散したSiを含む複合酸化物が関与していることも推測される。

本実験ではアルミナ/軟鋼, アルミナ/チタンともに接合界面近傍でSiの凝集部分が見られた。これが粒子の積層からなる溶射皮膜に起因するものか, 共晶組成であるAl-12mass%Si合金特有のものかは不明である。今後さらに深い検討が必要と考える。



← : 接合界面

図 3 - 1 9 アルミナ / 軟鋼接合部における
元素の分布状態 (863K, 3.6ks)



← : 接合界面

図 3 - 2 0 アルミナ / チタン接合部における
元素の分布状態 (863K, 3.6ks)

3-4-4 接合強度に及ぼす温度、圧力の影響

図3-21に接合強度と温度の関係を示す。実線はアルミナ/軟鋼、点線はアルミナ/チタンの強度である。○印は平均強度であり、縦線は強度のばらつき範囲を示す。同じ温度では全てにおいてアルミナ/チタンの強度がアルミナ/軟鋼のそれを上回っている。それぞれの強度にばらつきがあるが、温度が接合強度に及ぼす影響は著しい。アルミナ/軟鋼、アルミナ/チタンともに863Kまでは温度の増加につれて強度が上昇し、863Kの温度で最大強度を示している。アルミナ/軟鋼では平均130MPa、アルミナ/チタンでは平均175MPaである。873K以上では強度が低下する傾向を示している。温度853K以下での強度低下は、溶射皮膜がこれらの温度領域では溶融、あるいはそれに近い状態にあるものの、アルミナとの反応がまだ完全に進行していなかったためと考えられる。このような条件の下では、接合体は常に接合界面から破断した。最大強度を示した温度以上でのアルミナ/軟鋼ではいずれも軟鋼と溶射層との間で破断した。一方、温度863Kおよび873Kで接合したアルミナ/チタンではほとんどが接合界面近傍のアルミナで破断した。しかし、アルミナ母材のみの強度が約250MPaであったことから、本接合試料の強度がアルミナ単体よりも低いことが判明した。したがって、接合界面近くのアルミナには高い応力が残留していることが推定された。本実験によれば、873K以上では溶射皮膜の溶融およびアルミナとの反応がより進行しているにもかかわらず強度が低下した。この強度低下の原因は合金層厚さの増加によると考えられるが、これについては後述する。

図3-22に接合強度に及ぼす圧力の影響を示す。この場合の温度は図3-21で最大強度を示した863Kである。アルミナ/軟鋼、アルミナ/チタンともに0.57MPaまでは圧力の増加につれて強度が高くなり、それ以上の圧力では低下する傾向を示している。接合圧力が0.57MPaより低い条件ではいずれもアルミナと溶射層との界面で破断していたことから、この場合は相互の反応が不完全であったと推測される。これに対して、0.57MPaより高圧力の条件での強度低下は溶射皮膜の接合部外へのはみ出しが多くなり、接合部における溶射層が薄くなったことが大きな要因である。すなわち、接合部における溶射層が圧力の増加によって減少するために応力緩衝の効果が小さくなり、接合部に高い応力が残留したためと考える。

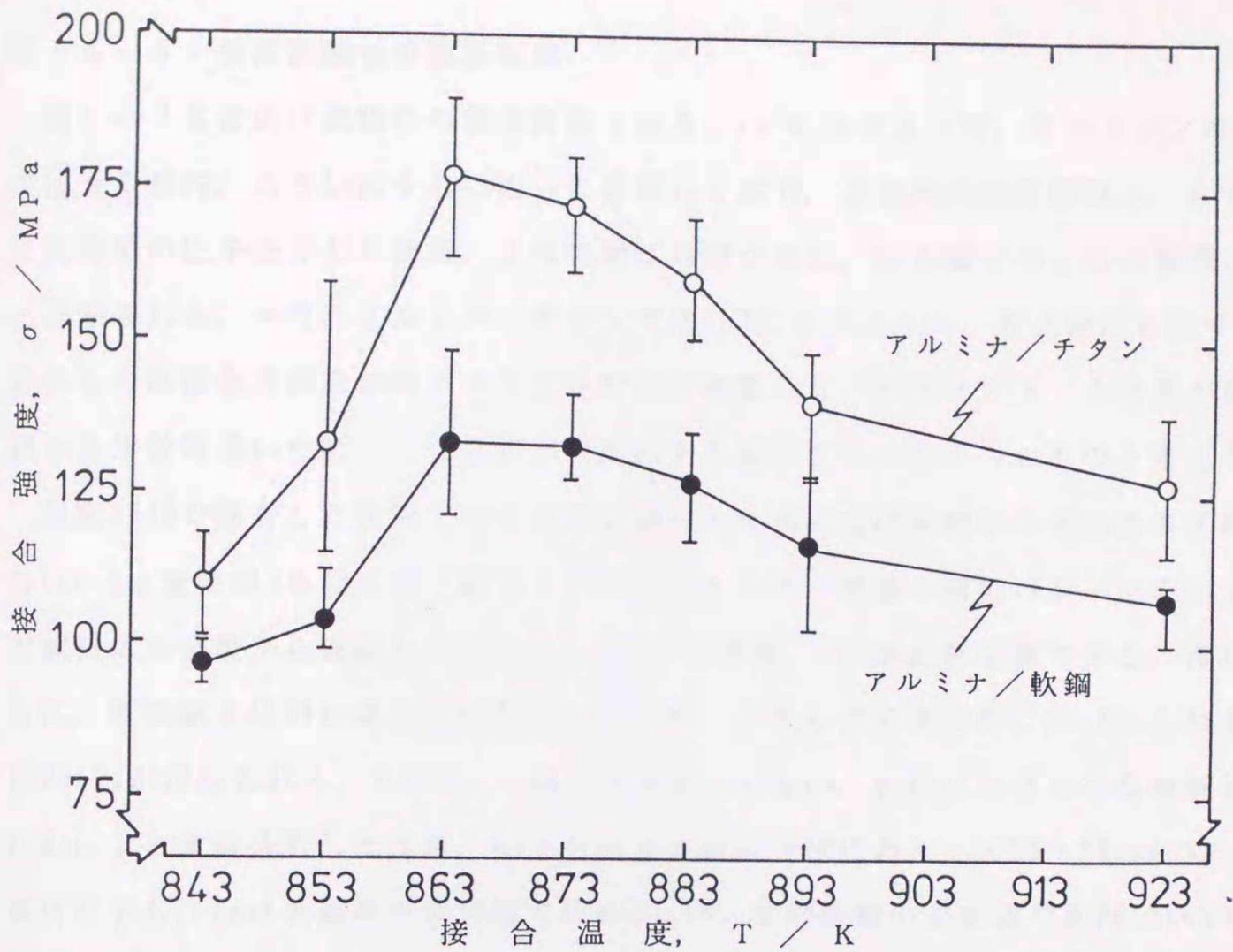


図3-21 接合強度に及ぼす温度の影響 (3.6ks)

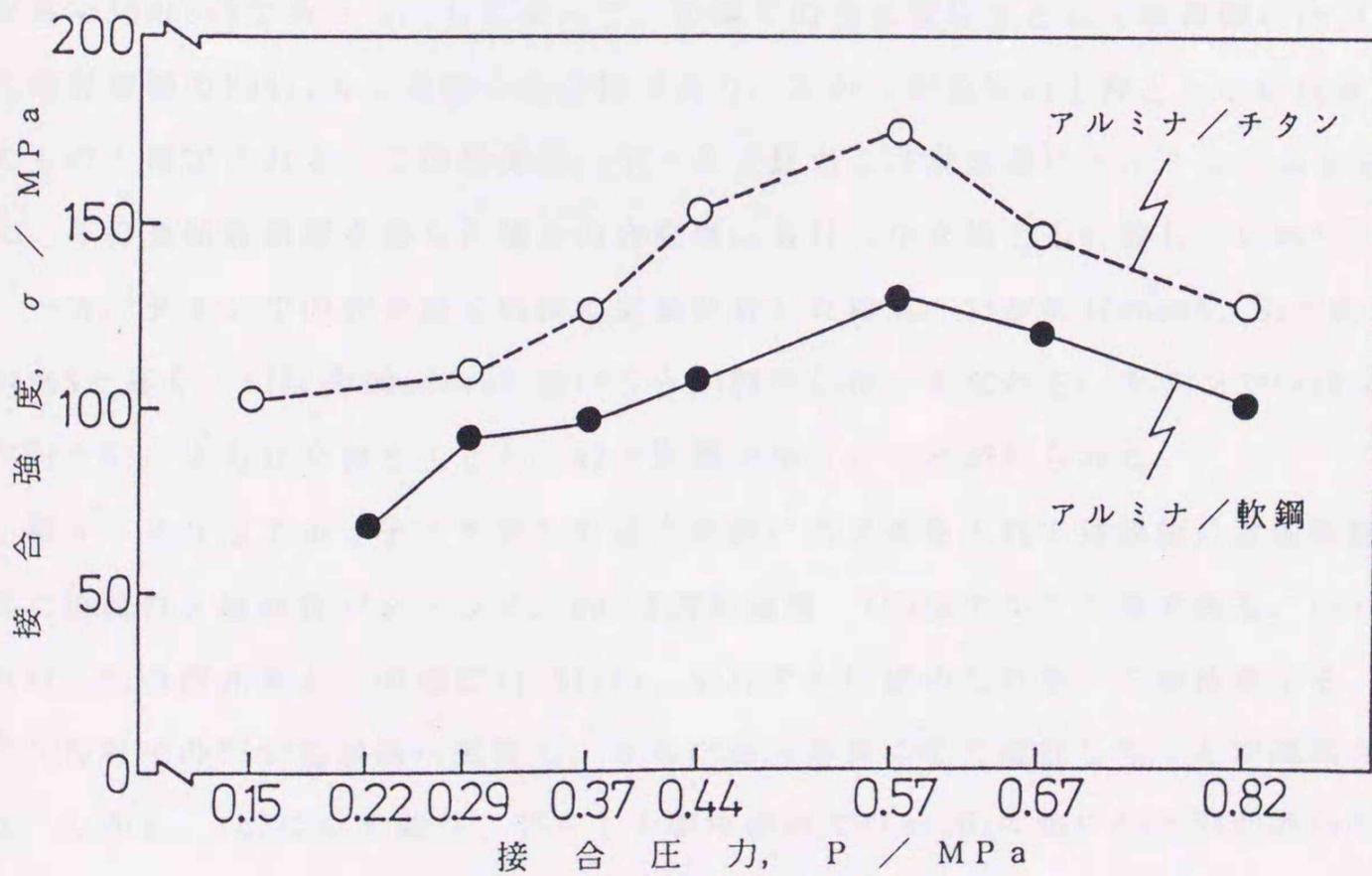


図3-22 接合強度に及ぼす圧力の影響 (863K, 3.6ks)

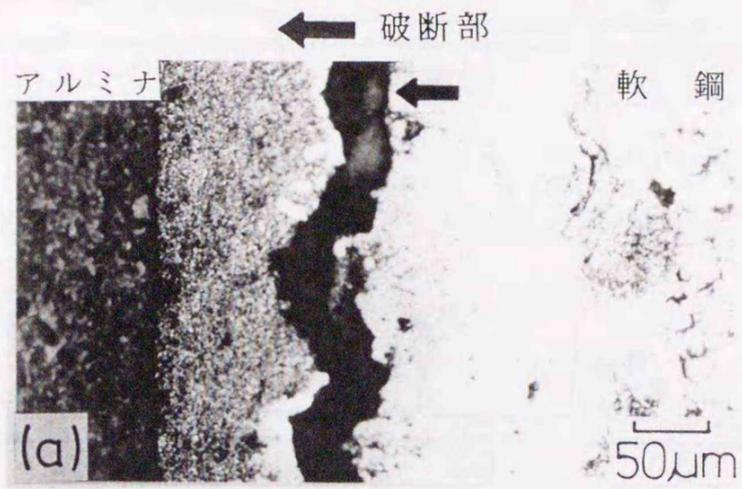
3-4-5 強度試験後の破断状態

図3-23は曲げ試験後の断面組織である。(a)に示すように、アルミナ/軟鋼では合金層内、あるいはそれに沿って破断しており、合金層の強度が低い。合金層に高荷重の圧子を印した結果、圧痕先端に亀裂が生じ、合金層そのものが脆弱なことが知られた。一方、アルミナ/チタンでは(b)に示すように、最大強度を示す条件のものは接合界面近傍のアルミナ母材から破断した。本条件では、合金層が薄く、硬さも比較的低いために、合金層が強度低下の要因となり難かったものとする。

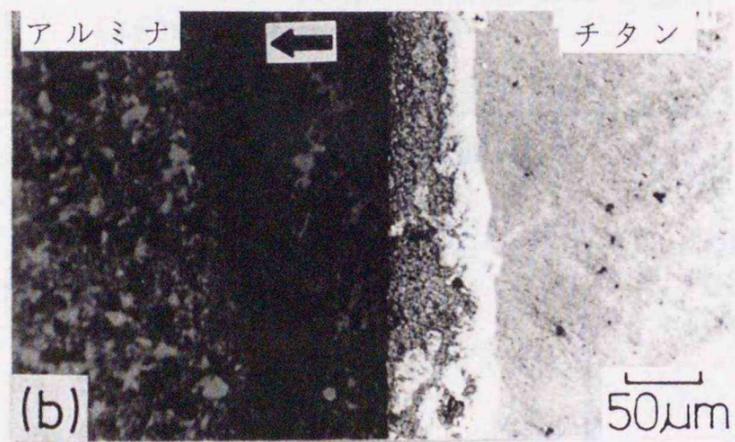
温度863Kで接合した軟鋼での合金層を調べるために曲げ試験後の破断面のX線回折(Cu-K α 線使用)を行った。図3-24にアルミナ/軟鋼の回折パターンを示す。本試料は合金層から破断したもので、(a)が軟鋼側、(b)が溶射層側である。両者ともに、軟鋼側ではAlが高く、Siが低い。また、これらの元素以外に Fe_2Al_5 とわずかに FeAl_3 が認められる。しかし、 FeAl_2 は同定されない。軟鋼における合金層断面をEPMAにより定量分析した結果、Alは合金層のほぼ全域にわたって52~55mass%の高濃度を示し、Feは軟鋼側の合金層で約47mass%、溶射層側の合金層で約30mass%であった。また、Siはこれらに比べて低く、軟鋼側の合金層で1.5mass%、溶射層側の合金層で15mass%であった。したがって、軟鋼での合金層は主として軟鋼側の Fe_2Al_5 と溶射層側の FeAl_3 の二種類の化合物であり、これらが温度の上昇とともに成長したものと推定される。この結果は、アームコ鉄および炭素鋼にアルミニウムを溶射し、その後拡散処理を施した場合の合金層における化合物とも一致している⁴⁶⁾。

一方、チタンでの合金層を同様に定量分析した結果、Tiが約46mass%、Siが約45mass%と高く、Alは約10mass%と低いことが判明した。すなわち、チタンでの合金層はTiとSiによる化合物を主とし、Alの影響が小さいことが知られた。

図3-25はアルミナ/チタンの接合界面に切欠きを入れて強制的に界面破断させた破面のX線回折パターンで、(a)は溶射層側、(b)はアルミナ側である。(a)ではAl、Siの両元素とこの他に $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ がわずかに認められる。この結果から、チタン母材中のTiが溶射層へ拡散し、さらに接合界面にまで進行したことが推測された。しかし、(b)に示す通り、アルミナ側の破面では Al_2O_3 の他にAlとSiが認められたものの、 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ は確認されなかった。



アルミナ / 軟鋼



アルミナ / チタン

図 3 - 2 3 強度試験後の断面組織 (863K, 3.6ks)

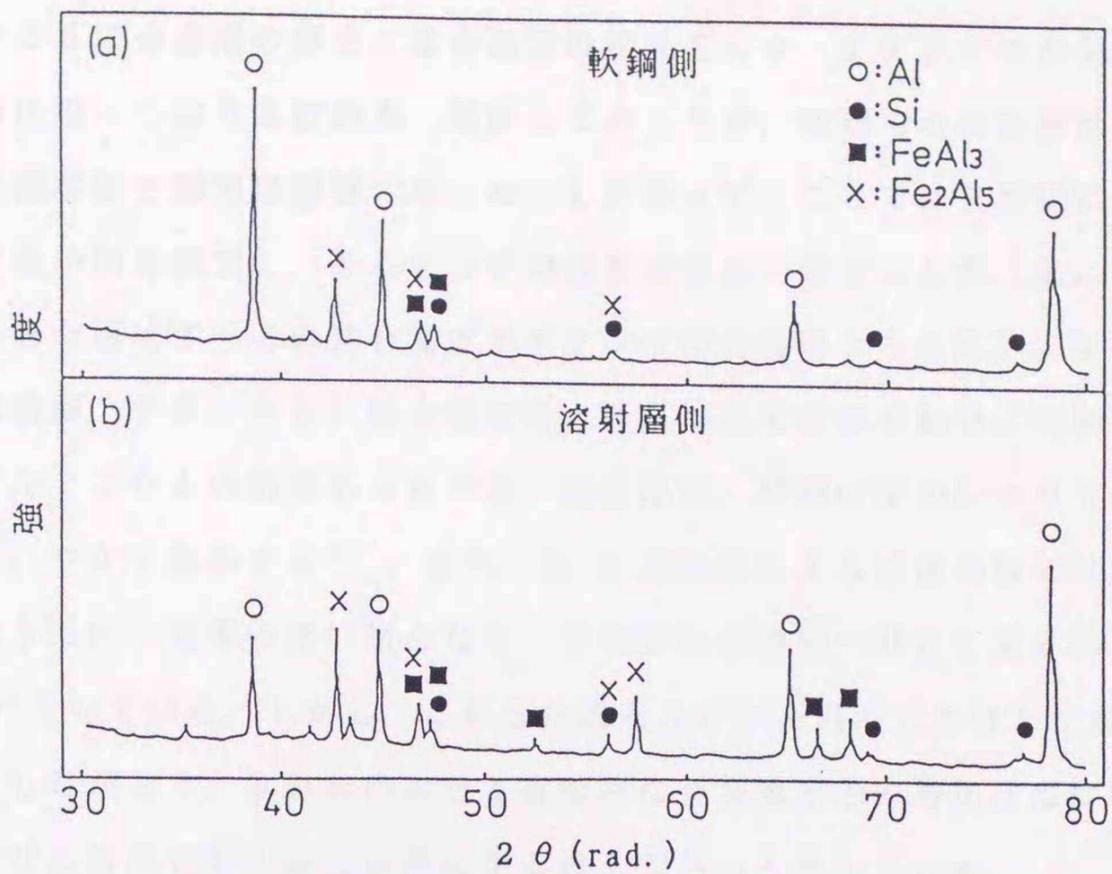


図 3 - 2 4 アルミナ / 軟鋼の破断面の X 線回折パターン (863K, 3.6ks)

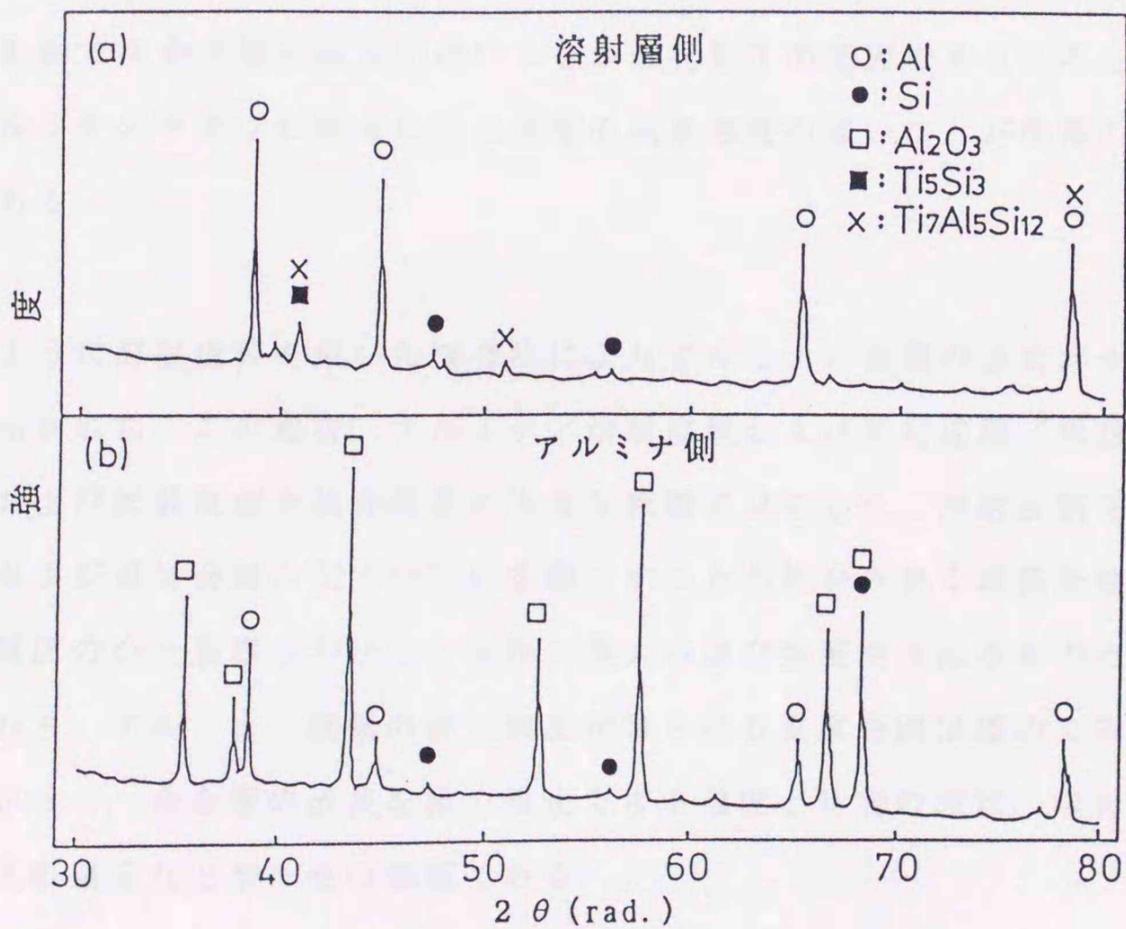


図 3 - 2 5 アルミナ / チタンの破断面の X 線回折パターン (863K, 3.6ks)

図3-26に合金層の厚さと接合温度の関係を示す。チタンでの合金層は元のブラスト面に沿っており比較的均一な厚さであったが、軟鋼での合金層は厚さが不均一で、正確な厚さ測定は困難であった。したがって、ここでは三箇所における極大値および極小値を測定し、それらの平均値を合金層の厚さとした。図に示す通り、軟鋼での合金層はすべての接合温度でチタンでの合金層よりも厚い。また、合金層の厚さは軟鋼、チタンともに接合温度の上昇につれてほぼ直線的に増加している。通常、アルミニウムの溶融めっきでは、浸漬温度、時間の増加につれて合金層厚さは増加し、やがて飽和する⁴⁷⁾。また、Al-3.3%Si浴による被覆実験では、合金層は短時間のうちに一定厚の薄い層となり、その後は被覆層へ針状に突き出した形態を呈する⁴⁸⁾としている。しかし、これらはほとんどが高温浴で処理した場合の結果である。したがって、本研究における直線的な合金層厚さの増加は温度範囲が狭いこと、すなわち合金層が飽和段階に至る途上であると考えられる。

いずれにしても、アルミナ/軟鋼における厚い合金層の形成およびその増加は本接合体のほとんどが合金層から破断したことを裏付けるものである。すなわち、アルミナ/軟鋼では合金層の成長が速いことが強度低下の原因であると考えることができ、アルミナ/チタンの場合には合金層の成長速度の遅いことが強度の低下し難い要因である。

以上のように溶射皮膜を用いた接合法によりアルミナ/金属の接合が十分に可能なことが示された。この場合、アルミナ/溶射皮膜および溶射皮膜/母材金属の相互のぬれおよび拡散反応が接合状態に大きな影響を及ぼした。溶射皮膜を介して、アルミナおよび母材金属の双方が反応を起こすことが接合される最低条件であり、皮膜と金属間の合金層厚さが小さい条件で最大の接合強度を与えるものと考えられる。すなわち、アルミナ/軟鋼の最大強度が得られる温度範囲は極めて狭いといえる。したがって、合金層の成長を極力阻止できる温度と時間の設定、溶射材料中への添加元素の選定などが今後の課題である。

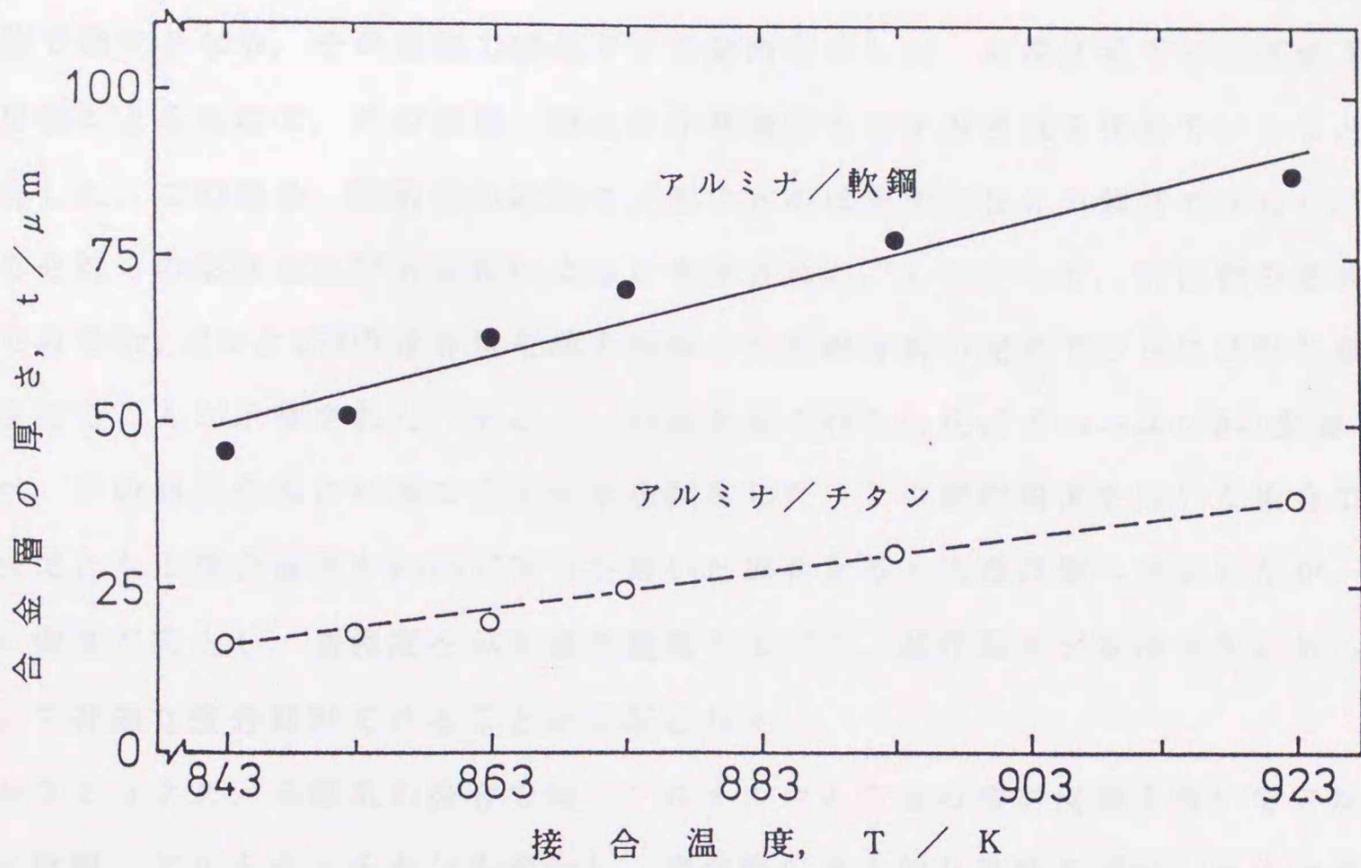


図3-26 合金層の厚さと接合温度の関係(3.6ks)

3-5 結 言

Ni基自溶合金(MSFNi3相当)の溶射皮膜を介して球状黒鉛鑄鉄と軟鋼を接合し、接合部の基礎的な性状を調べ、異種材料の接合に対する本法の適応性を検討した。その結果、双方の皮膜は融合し、かつ皮膜と母材とは金属的に結合し、本法が異種材料の接合にも十分に適用可能なことが明らかとなった。溶射層には硬さの高い析出物が形成され、接合温度の上昇につれて凝集、粗大化した。強度は皮膜の液相温度近傍で最大となり、その前後では低下する傾向を示した。高温度域での強度低下は析出物によるもので、その凝集、粗大化が高強度を示す温度域を狭めていることが判明した。この場合、溶射層の破壊を支配するのは析出物自体の強度ではなく、むしろそれらの形状および方向性によると考察された。したがって、析出物の形成元素であるCr、CおよびBの含有量を極力低減した溶射材料の開発でさらに良好な接合体を得ることが示唆された。そこで、Ni基合金の特性に及ぼすCrおよびBの影響を調べ、その結果を基にNi基の合金粉末を試作した。この試作粉末を用いた接合では、高強度となる接合温度がMSFNi3相当を用いた場合よりも高温度側へ移動したが、大幅に強度が向上し、高強度を示す温度範囲も広がり、試作粉末が本接合法に対して極めて有効な接合材料であることが実証された。

セラミックス/金属系の接合では、アルミニウム合金の溶射皮膜を用いてアルミナ/軟鋼、アルミナ/チタンを接合し、接合部の基本的な性状を調べ、本法の適用性と問題点を検討した。溶射皮膜は加熱過程で熔融し、元の皮膜内に存在した気孔および酸化物が消失し、緻密な溶射層が形成された。また、アルミナ母材にクラックが認められず、良好な接合体が得られた。アルミナ/軟鋼、アルミナ/チタンともに接合温度の上昇につれて曲げ強度が向上し、溶射皮膜の融点近傍で最大となった。しかし、それ以上の温度では低下した。金属母材と溶射層間には合金層が生成し、その厚さは接合温度の上昇につれて増加し、いずれの条件でも軟鋼での合金層がチタンでのそれに比べて厚く生成された。皮膜の融点以上で接合したアルミナ/軟鋼ではほとんどが合金層から破断し、合金層の形成が強度低下の大きな要因と考えた。したがって、本法による接合部の強度を向上させるためには合金層の成長を阻止する材料の設計および開発等が今後の課題である。

第3章の文献

- 1) 日本鋳物協会編：鋳物便覧 第4版，(1986)，P608.
- 2) A. Matting and K. Seifert: Schweissen and Schneiden, 20(1968), 6, P266.
- 3) 柴田，安藤，藤崎：溶接学会誌，51(1982)，9，P24.
- 4) S. Ando and M. Ohkubo: The Japan Welding Soc., (1982)，P619.
- 5) 安藤，大久保：溶接学会論文集，2(1984)，2，P308.
- 6) 田頭，鴨田，五十嵐，橋本：北海道立工業試験場報告，250(1976)，P1.
- 7) 田頭，鴨田，橋本：精密工学会誌，53(1987)，1，P110.
- 8) K. Tagashira, S. Kamota and T. Hashimoto: Bull. Japan Soc. of Prec. Eng., 21(1987)，3，P198.
- 9) K. Tagashira, S. kamota and T. Hashimoto: Bull. Japan Soc. of Prec. Eng., 21(1987)，4，P265.
- 10) 糸村，平敷，松田：溶接学会論文集，3(1985)，4，P115 .
- 11) 糸村，平敷，松田，菊田：溶接学会論文集，3(1985)，4，P122.
- 12) 大井，藤岡：鋳物，51(1979)，4，P20.
- 13) 大井，藤岡，前川，阿部：鋳物，51(1979)，5，P36.
- 14) 井川，坂本，及川：日本鋳物協会第81回講演大会講演概要集，(1972)，P230.
- 15) 村本，菊地，佐藤：鋳物，57(1985)，3，P187.
- 16) 迎，西尾，馬場，末永，石原：溶接学会論文集，4(1986)，1，P66.
- 17) 桃野，小林，及川，井川：鋳物，60(1988)，7，P448.
- 18) 齊藤，小野，桃野，片山，桜井，松尾：日本鋳物協会第115回全国講演大会概要集，(1989)，P85.
- 19) 桃野，小林，片山，桜井，松尾：日本鋳物協会第116回全国講演大会概要集，(1989)，P80.
- 20) 笹栗，本田，松原，大城：日本鋳物協会第116回全国講演大会概要集，(1989)，P82.

- 21) D. E. Clark, L. L. Henth and S. R. Bates : Am. Ceram. Soc. Bull., 53 (1974), P473.
- 22) W. Fedzuka : Weld. J., 37(1958), P62.
- 23) A. J. Pedraza, M. J. Godbole, D. H. Lowndes and J. R. Thompson Jr : J. Mat. Sci., 24(1989), P115.
- 24) 岡本 : 鑄鍛造と熱処理, 7(1989), P1.
- 25) 河野, 山田, 横井 : 日本金属学会誌, 49(1985), 10, P876.
- 26) 菅沼, 岡林 : 日本溶射協会誌, 22(1985), 2, P1.
- 27) 河野, 山田, 横井 : 日本金属学会春季講演大会講演概要, (1984), P292.
- 28) K. Suganuma, K. Okamoto and K. Kamachi : J. Mater. Sci., 22(1987), P2702.
- 29) 岡林, 宮崎, 松坂, 志田, 奥尾 : 溶接学会論文集, 4(1986), 2, P476.
- 30) 成田, 三枝, 石川 : 日本金属学会誌, 54(1990), 3, P328.
- 31) 浜田, 暮石, 八木, 植田, 圓城, 池内 : 溶接学会論文集, 3(1985), 3, P47.
- 32) 浜田, 暮石, 八木, 植田, 圓城, 池内 : 溶接学会論文集, 4(1986), 1, P73.
- 33) S. Kamota, M. Sakai and K. Tagashira : J. of Mater. Sci. Lett. (1989), 8, P553.
- 34) 嶋谷, 中沢, 岩本 : 日本溶射協会誌, 3(1966), 2, P10.
- 35) 嶋谷, 遠藤 : 日本溶射協会誌, 4(1967), 2, P11.
- 36) 金子, 西沢, 千葉 : 日本金属学会誌, 30(1966), 2, P157.
- 37) O. Knotek and E. Lugscheider : Weld. J., 55(1976), P314.
- 38) 朝日, 玉村 : 日本溶射協会誌, 10(1973), 1, P7.
- 39) R. Johnson : Weld. J., 57(1978), P93.
- 40) 益本, 松井, 山田 : 溶接学会誌, 50(1981), 12, P35.
- 41) 河野, 中江, 才川, 小出 : 溶接学会論文集, 3(1985), 2, P315.
- 42) 迎, 西尾, 馬場, 末永, 石原 : 溶接学会論文集, 4(1986), 1, P66.
- 43) 堀江, 小錦, 大倉 : 鑄物, 61(1989), 7, P475.
- 44) 西田, 成田 : 日本金属学会誌, 35(1971), 3, P269.

- 45) 長, 沖 : 日本金属学会誌, 51(1987), 12, P1209.
- 46) 沖, 蒲地, 合田, 平戸 : 日本金属学会誌, 52(1988), 10, P999.
- 47) 幸田, 諸住, 金井 : 日本金属学会誌, 26(1962), 12, P764.
- 48) 柴田, 諸住, 幸田 : 日本金属学会誌, 30(1966), 4, P382.

第4章 溶射を利用した鑄ぐるみ接合

4-1 緒言

異種材料の接合により両材料の特性・機能を生かした部材，構造物を製造することは，材料利用における重要な技術の一つであり，鑄鉄についても機能の向上，部材設計と製造の自由度拡大等の観点から極めて有効な技術と考えられる。しかし，前章で述べた通り，鑄鉄は通常の融接法の適用が難しく，また，圧接，鍛接など他の接合法では，多くの場合，鑄鉄の特性である成形の容易性が失われ，あるいは制限されることになる。

鑄鉄の容易な成形性を失わずに異種材料との接合を図る手法の一つとして，鑄ぐるみ接合法がある。しかし，芯材に直接鑄鉄を鑄ぐるむのみでは良好な接合体は得られ難い¹⁾。したがって，何らかの被覆法を用いて接合性を改善することが可能ならば工業的な意義は大きく，第1章でも述べたように，これまで，めっきを利用したいくつかの研究が報告されている²⁾⁻⁵⁾。しかし，めっきでは被覆材料，被処理物の形状，面積などに制約があり，しかも処理時間が長い等の欠点がある。近年は，PVD，CVD，スパッタリングなど新しい表面被覆法が開発され，種々の分野で適用されている。しかし，これらもめっきと同様の理由から，鑄ぐるみ接合に利用するには制約が多く，適用し難い。

溶射接合法は第2，3章で述べた通り，固体同士の鋼および鑄鉄の接合はもちろんのこと，セラミックスと金属の接合にも十分に適用可能であり，強度的にも満足できるものである。

本章ではこの手法を鑄鉄溶湯による鑄ぐるみ接合に応用するための基本的な知見を得ることを目的とした。溶射被覆した鋼管および鋼棒の外周を片状黒鉛鑄鉄および球状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるみ，得られた接合体の基礎的な性状を調べ，本法の有効性と問題点を検討した。

4-2 片状黒鉛鑄鉄と軟鋼管の鑄ぐるみ接合

本節ではまず、芯材として軟鋼管を用い、その回りを片状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるむ場合の接合性について、溶射皮膜を形成した鋼管と溶射しない鋼管での二通りを比較することにより溶射の効果を検討した。

4-2-1 供試材料および実験方法

実験に用いた鋼管はJIS STKM13A相当の軟鋼管で、長さとお外径をそれぞれ130mm、36mmと一定にし、肉厚を機械加工により1、2、3および4mmに変えた四種類とした。

鑄ぐるみにはFC150相当(FCAと称す)およびFC250相当(FCBと称す)の二種類の片状黒鉛鑄鉄を用いた。鋼管および鑄鉄の化学成分を表4-1に示す。

溶射材料には前章と同様にNi基自溶合金(MSFNi3相当)を用いた。軟鋼管の外周面をまず鑄造グリットによりブラストし、これに酸素-アセチレンガスを用いた粉末フレーム法によって溶射を施した(溶射処理と称す)。溶射皮膜の厚さは約0.15mmとした。また、比較のためブラスト処理のみとした鋼管(無処理と称す)も用いた。

溶射処理および無処理の鋼管それぞれを一組として、鑄型に縦置きに装着した。鑄型にはけい砂による有機性自硬鑄型を用い、鑄ぐるむ鑄鉄部分は肉厚10mm、外径56mm、長さ100mmとした。したがって、試験部(長さ100mm)での鑄鉄と鋼管の体積比は、管の肉厚1、2、3および4mmに対し、それぞれ13.1、6.8、4.6および3.6である。鋼管、鑄型の形状および鑄ぐるみ方法を図4-1に示す。

溶解には容量50kgの高周波炉を用い、所定の温度 $\pm 10\text{K}$ に保持した後、取鍋により注湯した。注湯温度はFCAでは1713K、FCBでは1623Kである。

表 4 - 1 軟鋼管および鑄鉄の化学成分

		化 学 成 分 (mass%)							
		F e	C	S i	M n	P	S	N i	C r
軟 鋼 管		残	0.19	0.18	0.70	0.03	0.02	0.02	0.04
鑄 鉄	F C A	残	3.64	2.19	0.26	0.05	0.02	-	-
	F C B	残	3.11	2.35	0.27	0.05	0.03	-	-

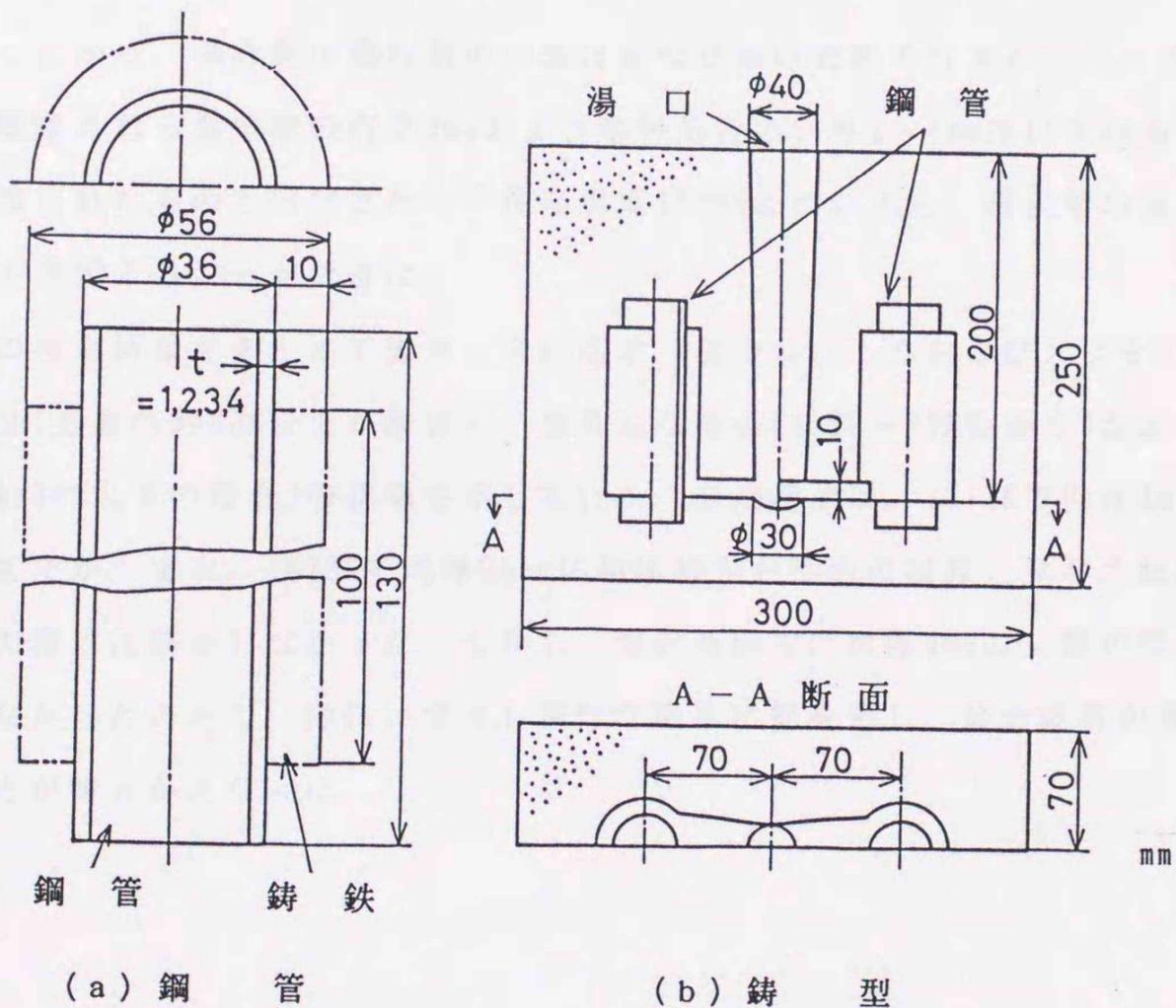


図 4 - 1 鋼管, 鑄型の形状および寸法

4-2-2 マクロ組織の観察と接合の判断

鑄ぐるんだ試料の試験部中央，上部(試験部上端より20mm)および下部(試験部下端より20mm)断面のマクロ組織を観察した。

図4-2は注湯温度を1713Kとした場合の中央部であり，上段が溶射処理，下段が無処理の試料である。管の肉厚1mmでは無処理，溶射処理試料ともに管内部が鑄鉄で充填されている。これは鋼管がせき部分で溶損し，内部に鑄鉄溶湯が流入したためである。溶射処理した肉厚2~4mmでは接合界面近傍の鋼管に強くエッチングされた浸炭層が観察される。これは，皮膜および鑄鉄から鋼管へのCの拡散を示すものである。肉厚2mmでは無処理試料でも浸炭層が見られ，また，肉厚3mmでも狭く，部分的に不均一ではあるが，おおむね浸炭層が観察されている。しかし，無処理試料，肉厚3mmの上部では浸炭層は観察されず接合部から簡単に分離した。

以上のことから，鋼管側の浸炭層の有無は接合状態の判断の目安となり，浸炭層が一樣に観察される無処理の肉厚2mmおよび溶射処理の肉厚2~4mmはいずれも良好な接合が得られたものと判定された。注湯温度1623Kについても，浸炭層の有無で接合状態を判定することができた。

これらの判定結果をまとめて表4-2に示す。表中の○，△および×はそれぞれ，良好な接合(全周の約80%以上が接合)，部分的な接合(約30~80%の接合)および接合不良(約30%以下の接合)の状態を示している。無処理では，1713Kで肉厚3mm(体積比約5)までが，また，1623Kで肉厚2mm(体積比約7)が接合の限界と見なされ，これ以上の肉厚では接合しなかった。しかし，溶射処理では肉厚4mmの上部が部分的に接合しなかったのみで，他はいずれも良好な接合状態を示し，接合範囲が著しく広がることが明らかとなった。

溶射処理

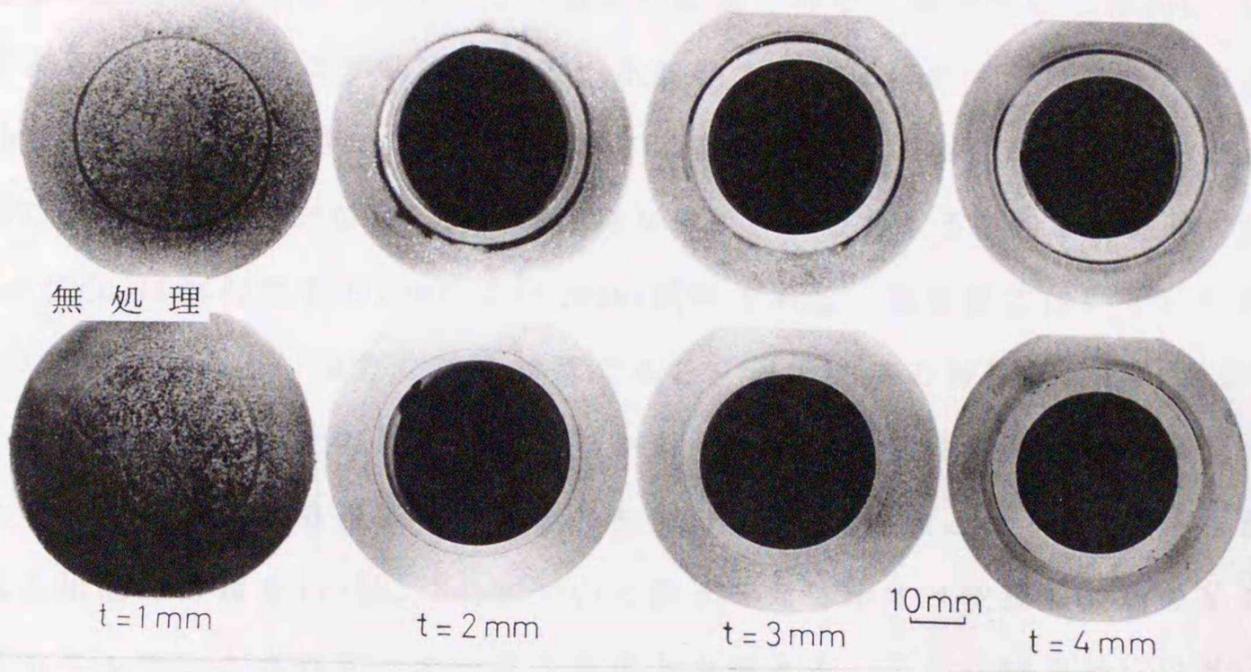


図 4 - 2 鑄ぐるみ試料のマクロ組織(1713K, 中央部)

表 4 - 2 接合状態の判定結果

注湯温度 (K)	1 7 1 3				1 6 2 3			
鋼管肉厚 (mm)	1	2	3	4	1	2	3	4
体 積 比	13.1	6.8	4.6	3.6	13.1	6.8	4.6	3.6
溶射処理	上 部	○	○	○	○	○	○	△
	中央部	○	○	○	○	○	○	○
	下 部	溶損	○	○	○	○	○	○
無 処 理	上 部	○	○	△	×	○	×	×
	中央部	○	○	○	×	○	△	×
	下 部	溶損	○	△	×	○	○	○

○ : 接 合 △ : 部分的に接合 × : 接合せず

4-2-3 接合部および近傍の組織と硬さ

図4-3に注湯温度1713Kでの接合部組織を示す。いずれも試験部中央でせきの裏側にあたる。(a)は無処理、肉厚2mmである。界面近くの鑄鉄側がわずかに急冷組織であるが、その外側はFC150相当の通常の組織である。鋼管側には幅約0.4mmまで浸炭によるパーライト層が観察される。本条件では界面にわずかに酸化膜が見られた。(b)は無処理、肉厚4mmである。界面には空隙があり、接合がなされておらず、鋼管側には浸炭の形跡がない。鑄鉄は微細な黒鉛片が分布する急冷凝固組織である。(c)および(d)は溶射処理の2mmおよび4mmの試料である。鋼管側にはいずれも0.3~0.4mmの浸炭層があり、良好な接合状態である。界面近傍の鑄鉄側には、白色の基地中に黒鉛片が分布した幅0.7~1mmの層があり、その外側の鑄鉄部分との境界は明瞭である。ここまでが皮膜成分の拡散した部分(皮膜拡散層と称す)と判断される。

これら組織の詳細を1713K、3mmについて図4-4に示す。皮膜拡散層の基地は王水にてもエッチングされず、オーステナイトと考える。ここには黒鉛片以外に炭化物と考えられる板状の析出物⁶⁾⁻⁸⁾が一様に分布している。また、界面ごく近傍の拡散層には(b)に示すように、黒鉛片および析出物のない約50 μ m幅の層がある。一方、拡散層の外側は(c)に示す通りマルテンサイト化している。さらに外側は(a)のように、フェライト基地中に細かい共晶状黒鉛が分布するやや急冷の組織であり、これが次第にパーライト基地中に黒鉛が分布した通常の鑄鉄組織に移行している。

以上の組織は試料の上下で異なった。上部は拡散層が狭く、鑄鉄は急冷凝固の様相を呈し、下部は中央部よりも皮膜拡散層が拡大、あるいは存在せず、また、黒鉛片が大きな徐冷組織となった。これは、下部では溶湯によって界面近傍の凝固層が加熱され続けるのに対し、上部では溶湯温度の低下に加え、端面の冷却効果があり、しかも、溶湯による熱補給がないためである。このように熱的に有利な下部では、皮膜拡散層は広くなり、さらに稀釈が進むとこの層は消失するものと考えられる。

一方、注湯温度が低い1623Kの場合もおおむね前述の1713Kと同様の組織を呈したが、浸炭層および皮膜拡散層は1713Kの場合よりも狭かった。ここでの拡散層は、稀釈が進んで狭くなったものではなく、冷却が速く皮膜成分の稀釈程度が少なかったことによる。また、鑄鉄側も樹枝状晶が発達し、さらに急冷凝固の特徴を示した。

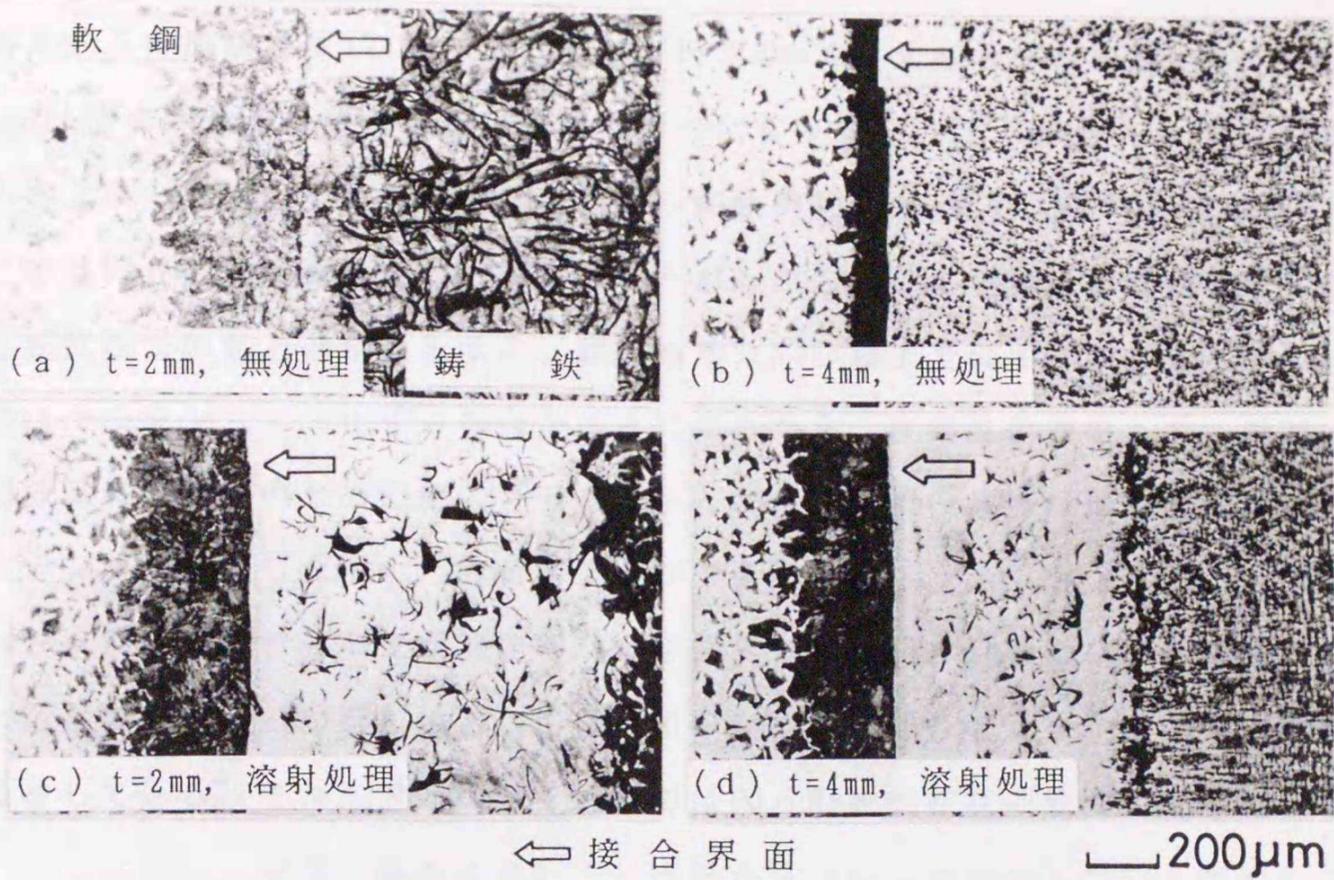


図4-3 接合部および近傍の断面組織(1713K, 中央部)

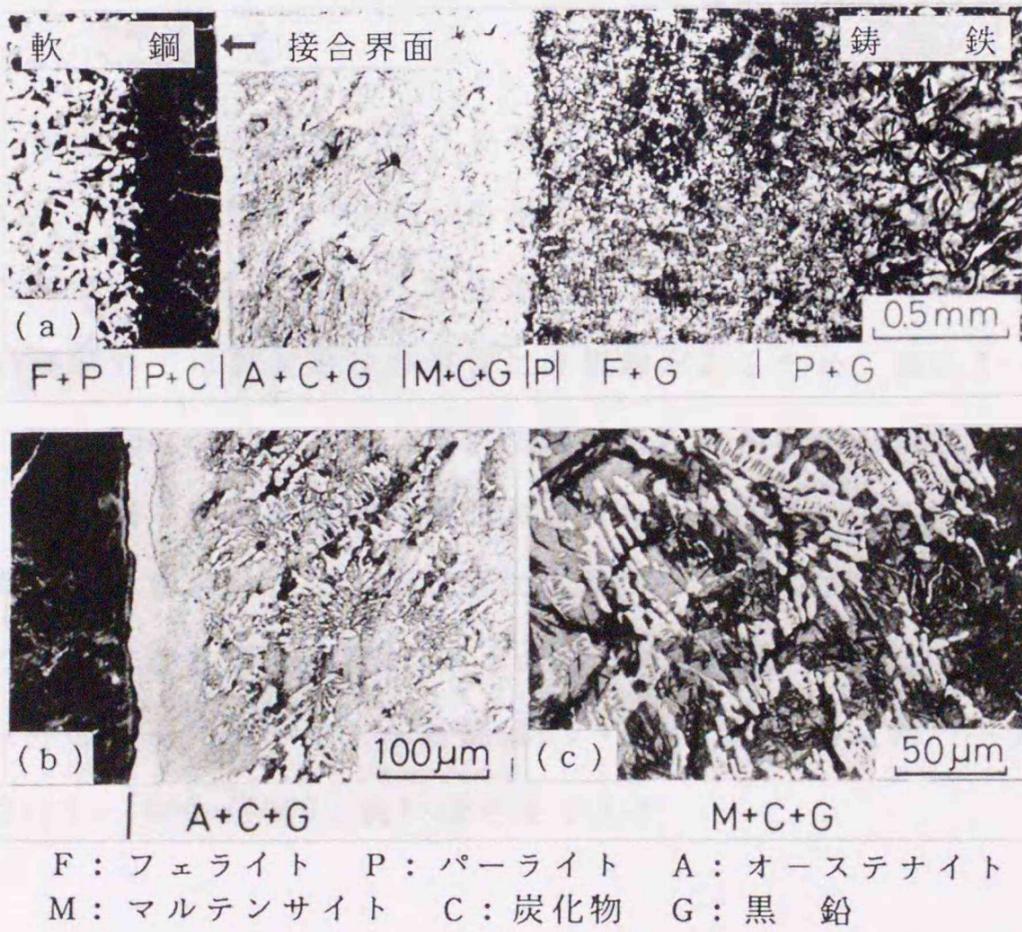


図4-4 接合部および近傍の断面組織
(溶射処理, 1713K, t=3mm, 中央部)

図4-5に注湯温度1713K, 溶射処理, 肉厚3mmでの元素の分布状態を示す。(a)~(c)は接合部近傍を比較的低い倍率で調べたもので, (a)にSEM像, (b)および(c)にNiおよびFeの濃度分布を示す。界面から鑄鉄側約1mmの範囲ではNi濃度が高く, ここではFeとの合金化が行われていることがわかる。この範囲は組織観察で判断した皮膜拡散層の幅とほぼ一致する。鑄鉄基地はNi8%以上ではオーステナイト, 4~8%ではマルテンサイト化する傾向がある⁶⁾ことから, 皮膜拡散層のうち, 界面に近い部分は高Ni濃度のためにオーステナイトとなり, 外側の領域は低Ni濃度のためにマルテンサイト化したものと考えることができる。

(d)~(f)は界面付近の皮膜拡散層部分を拡大して, Ni, FeおよびCrの線分析を行った結果である。Niは析出物あるいは黒鉛の存在する部分を除き, ほぼ均一な濃度で分布している。また, 界面のごく近傍ではFeとNiとが相互に濃度勾配を持っている。ここは注湯-凝固の過程において, 皮膜からのNiと鋼管からのFeとが相互に拡散した領域である。一方, 析出物の見られる部分ではNiの濃度が低下し, FeおよびCrが高濃度であることから, 析出物は Fe_3C , Cr_3C あるいはこれらの複炭化物⁶⁾⁻⁸⁾と考えられる。

図4-6に接合部および近傍の硬さ分布を示す。(a)および(b)は1713K, 肉厚2mmおよび4mmで, (c)は1623K, 肉厚4mmの測定結果である。○印は無処理, ●印は溶射処理試料であり, (b)および(c)の無処理試料は接合されていない。2mmの無処理および溶射処理試料では界面近傍の鋼管に浸炭層があるため, 幅0.3~0.5mmまで硬さが上昇し, $H_v=250\sim300$ である。溶射処理試料の界面に近い鑄鉄側では硬さが著しく高く, この範囲は皮膜拡散層の幅とおおむね一致する。

さらに詳細な硬さ測定および組織観察によれば, 界面にごく近い皮膜拡散層では幅約 $10\mu m$ の範囲で硬さが $H_v=700$ に達し, ここにはマルテンサイト組織が認められた。それ以外のオーステナイト基地部は $H_v=180\sim250$ であった。一方, 皮膜拡散層内の析出物は $H_v=600\sim1000$ と高い硬さを示した。

← 接合界面

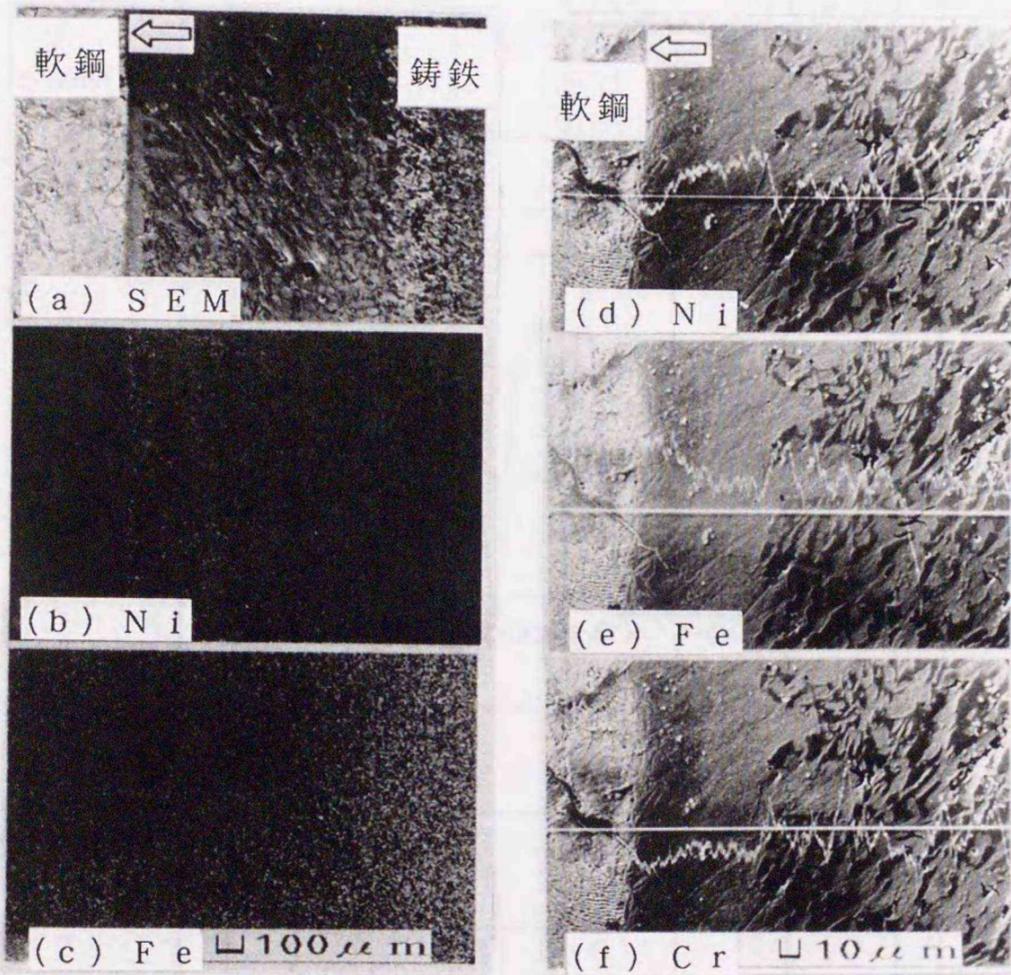


図4-5 接合部における元素の分布状態
(1713K, 溶射処理, t=3mm)

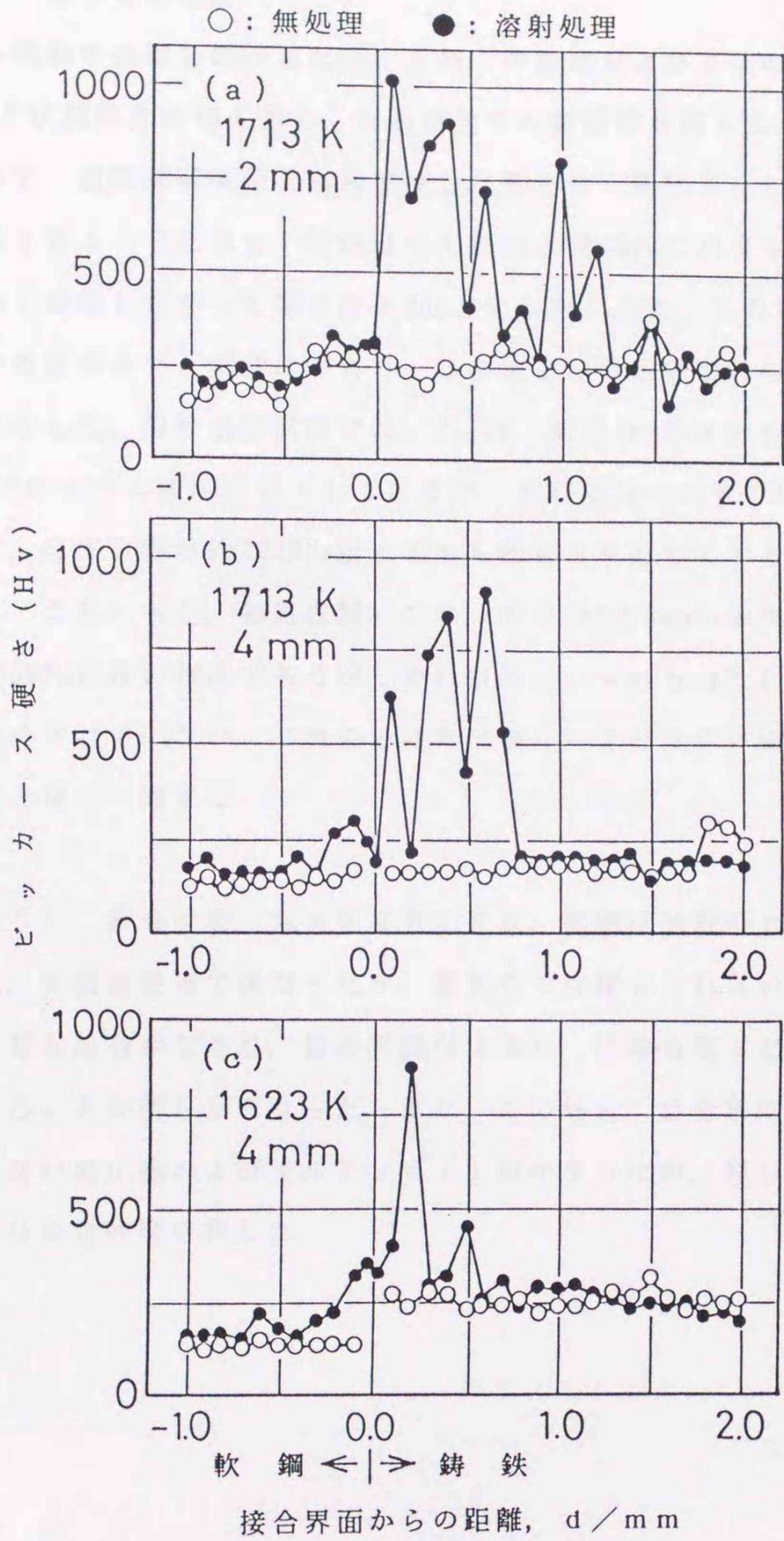


図 4 - 6 接合部および近傍の硬さ分布

4-2-4 接合部の強度

鑄ぐるみ試料の強度を調べるため、上部、中央部および下部の三箇所から、厚さ5mmのリング状試験片を切り出し、押し抜きせん断試験を行った。試験の概略を図4-7に示す。破断荷重を接合面積で除した値をせん断強さとした。

試験結果を表4-3に示す。試験はせん断強さ200MPaに相当する荷重22600Nで中止し、これで破壊しなかった場合は>200と記した。また、これ以前に鑄鉄母材に半径方向の亀裂が生じた試験片があり、この場合は母材破壊時のせん断強さに>記号をつけて示した。溶射処理試料では、1713K、肉厚3mmの下部および1623K、肉厚2mmの上部でわずかに強度が低下しているが、それ以外では管の肉厚および注湯温度によらず、ほぼ全数が約200MPa以上のせん断強さを有しており、実用上十分な強度と考える。これに対し、無処理試料では、肉厚2mmと3mmの中央部および下部のいくつかが200MPa前後の強度であるが、それ以外はいずれも強度が低いか、あるいはほとんど接合されていない。これらの結果は表4-2のマクロ組織による接合状態の判定結果とほぼ一致する。

以上のように、接合状態、急冷組織等の有無、範囲は試料の上下位置、鑄鉄と鋼管の体積比、注湯温度等で異なったが、無処理では接合されない条件でも溶射処理によって良好な接合がなされ、接合可能な体積比、注湯温度などの条件範囲を著しく拡大できることが明らかとなった。また、この場合、接合部に皮膜拡散層が形成し、硬さの高い析出物およびマルテンサイト相が生じたが、押し抜きせん断試験によれば十分な接合強度を有した。

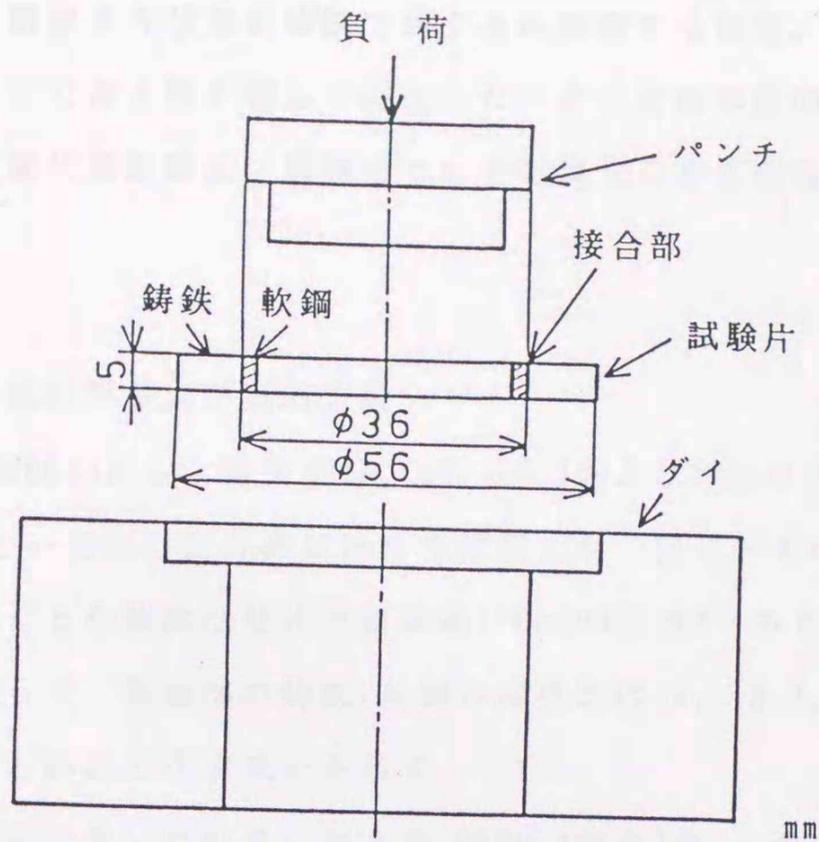


図4-7 押し抜きせん断試験の方法

表4-3 押し抜きせん断試験結果(MPa)

注湯温度 (K)	1713			1623			
鋼管肉厚 (mm)	2	3	4	2	3	4	
溶射処理	上部	>200	>200	>200	194	>200	>200
	中央部	>200	>200	>200	>200	>200	>200
	下部	>200	189	>200	>200	>200	>200
無処理	上部	61	23	0	0	0	0
	中央部	>171	>200	14	61	0	0
	下部	>171	>200	0	174	0	0

4-3 球状黒鉛鑄鉄と軟鋼棒の鑄ぐるみ接合

前節の通り、鋼管を片状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるみ接合する場合、Ni基の自溶合金溶射皮膜を用いることで接合性が著しく向上した。ここでは本法の適用範囲の拡大を目指して、さらに球状黒鉛鑄鉄／鋼棒についての鑄ぐるみを実施し、溶射の効果を検討した。

4-3-1 供試材料および実験方法

芯材は軟鋼(SS400)とし、直径を10, 12, 16.7および25mmに変えて、長さを150mm(試験部120mm)と一定にした丸棒試験片を作成した。図4-8(a)にその形状および寸法を示す。鑄ぐるむ鑄鉄は球状黒鉛鑄鉄(FCD500相当)であり、外径は50mmと一定にした。したがって、試験部の鑄鉄／軟鋼の体積比は24, 16.4, 8および3である。表4-4に軟鋼と鑄鉄の化学成分を示す。

溶射材料は前節で用いたNi基自溶合金(MSFNi3相当)のA合金と、この他にMSFNi2相当のB合金の二種類とした。これらの化学成分を表4-5に示す。熱分析試験によるとA合金の液相温度は前述の通り1293Kであり、B合金は1273Kである。

丸棒の外周面を前節と同様の方法で溶射した。溶射被覆した試験片およびブラスト処理のみとした比較試験片の計四本を図4-8(b)に示す鑄型内に縦置きに設置した。鑄型はオリビン砂によるCO₂ガス型とした。鑄鉄は50kg容量の高周波炉で溶解して、約1763Kで出湯し、取鍋内で球状化処理した後、1623±10Kで注湯した。

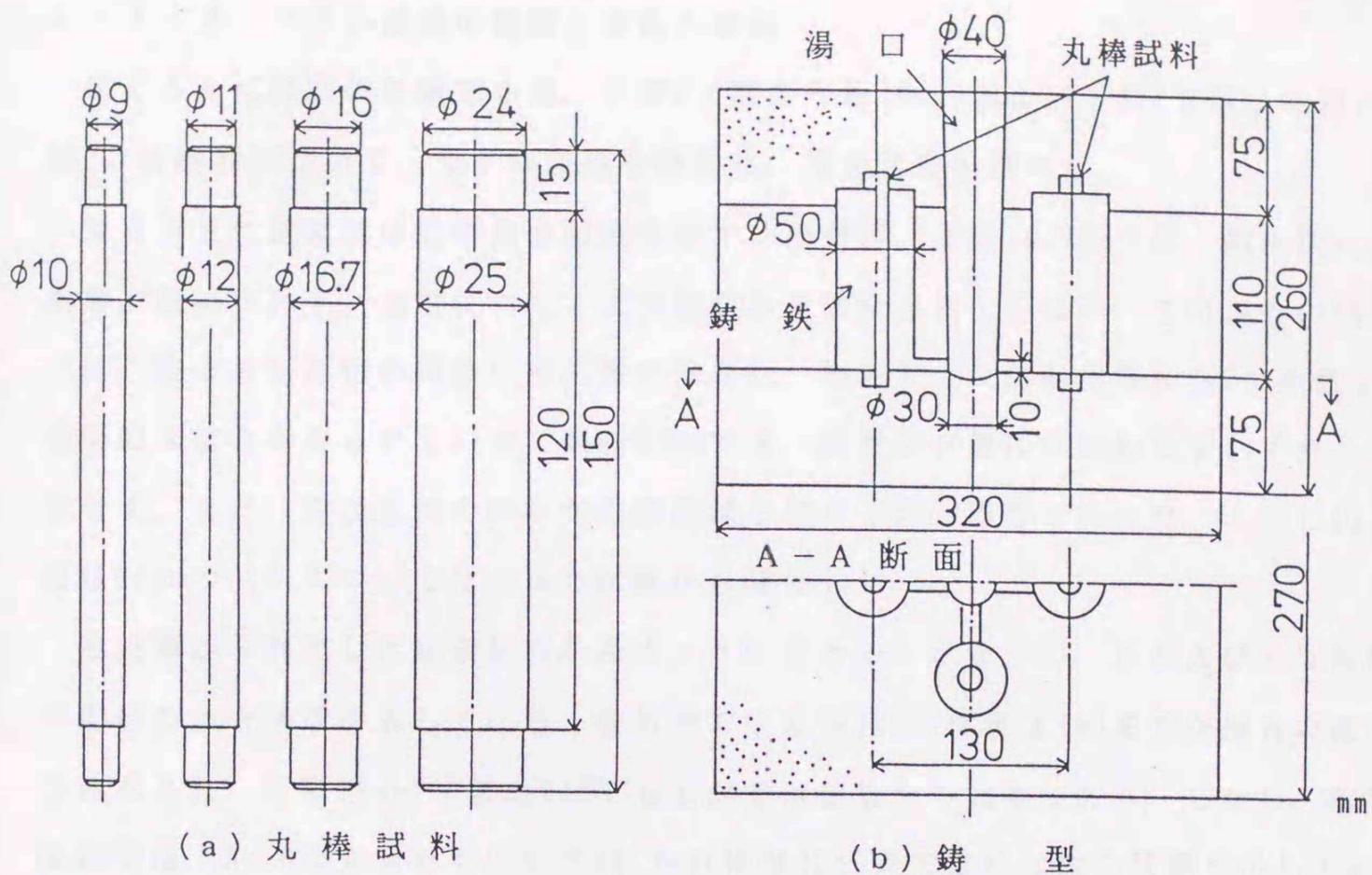


図 4 - 8 丸棒試料, 鋳型の形状および寸法

表 4 - 4 軟鋼および鋳鉄の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)					
	F e	C	S i	M n	P	S
軟 鋼	残	0.11	0.16	0.45	0.03	0.03
鋳 鉄	残	3.66	1.85	0.28	0.05	0.03

表 4 - 5 溶射材料の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)						
	N i	C r	F e	C	S i	B	C o
A 合 金	残	14.1	4.02	0.45	3.01	2.80	1.07
B 合 金	残	7.0	3.44	0.15	4.41	2.90	-

4-3-2 マクロ組織の観察と接合の判定

铸ぐるんだ試料の試験部中央，上部(上端より約10mm)および下部(下端より約10mm)の各断面について，マクロ組織を観察し，接合状態を調べた。

図4-9に試験部中央の接合組織を示す。無処理，直径16.7mmでは，鋼棒側に浸炭層が認められず，全周にわたって空隙があり接合されていない。これ以外の試料では，接合界面近傍の鋼棒に浸炭層が見られ，铸铁および溶射皮膜からCが拡散し，金属的な接合が得られている。直径25mmでは，溶射の有無にかかわらずいずれも接合せず，また，界面近傍の铸铁が白鉄組織となり切断が困難であった。このため，直径25mmの試料については以後の試験から除外した。

浸炭層から判定した接合状態を表4-6にまとめて示す。○，△および×は前節と同様の接合状態を表している。無処理では直径12mm(体積比16)までが接合の限界とみなされ，直径10mm(体積比24)でも上部では接合が不完全である。しかし，溶射処理では，A，B両合金ともに直径16.7mm(体積比8)まで良好な接合状態を示している。ただし，この場合も上部では中央部よりも接合状態が悪い。

前節の片状黒鉛铸铁/鋼管の場合，無処理では体積比7が接合の限界であり，溶射処理では体積比4までが接合可能であった。しかし，本実験では体積比8の溶射処理でも上部は接合が不完全であり，良好な接合状態が得られる体積比が大きい。これは，同一体積比でも管に比べて棒の方が体積/伝熱面積が大きく，接合界面の溶湯の冷却が速いためと考える。

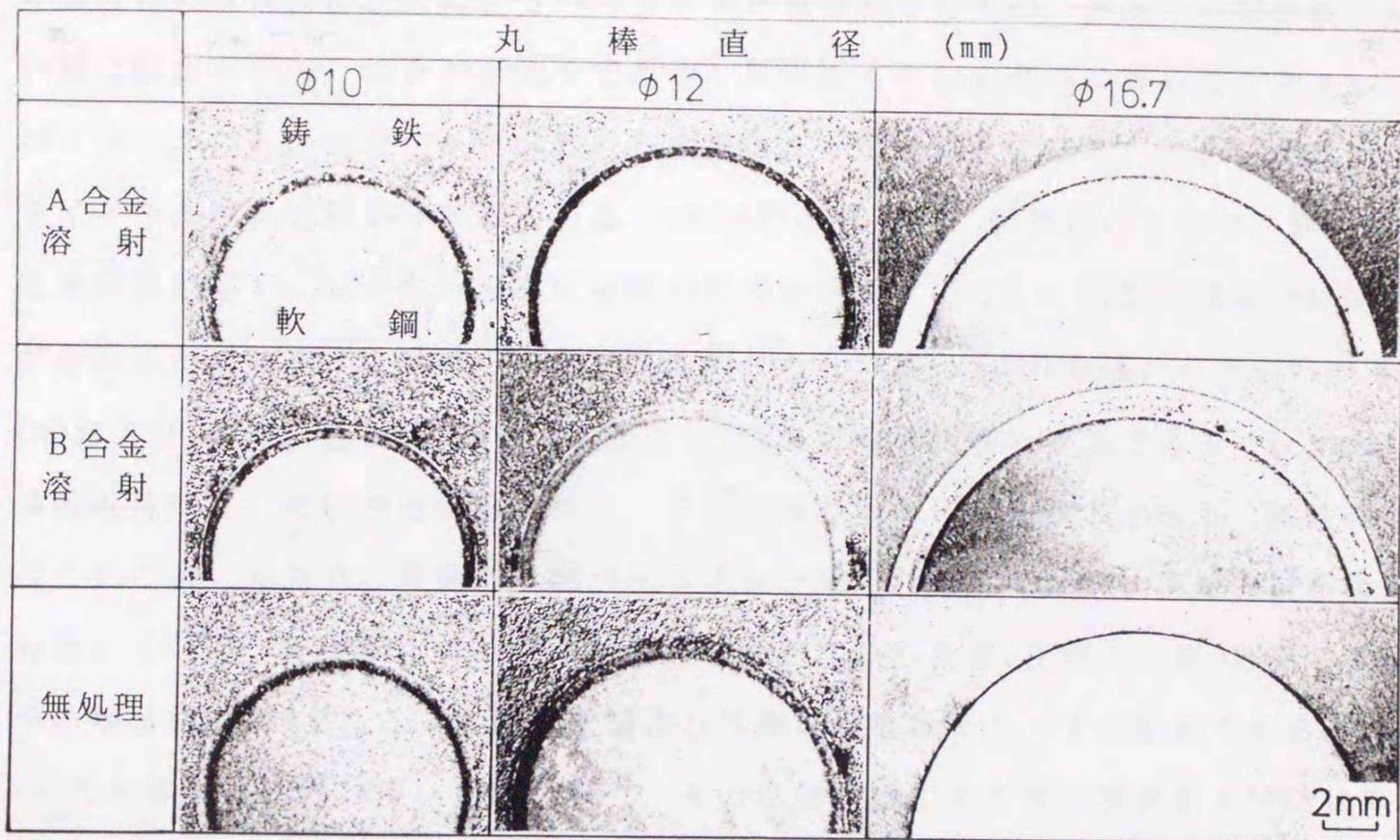


図 4 - 9 鑄ぐるみ試料の接合組織(中央部)

表 4 - 6 接合状態の判定結果

丸棒直径 (mm)		φ 1 0 . 0	φ 1 2 . 0	φ 1 6 . 7	φ 2 5 . 0
体 積 比		2 4	1 6	8	3
溶射処理 (A 合金)	上 部	○	△	△	×
	中 央 部	○	○	○	×
	下 部	○	○	○	×
溶射処理 (B 合金)	上 部	○	○	△	×
	中 央 部	○	○	○	×
	下 部	○	○	○	×
無 処 理	上 部	△	△	×	×
	中 央 部	○	○	×	×
	下 部	○	○	△	×

○：接 合 △：部分的に接合 ×：接合せず

4-3-3 接合部の断面組織および元素分布

図4-10に接合部の断面組織を示す。(a)は直径12mm, 無処理の上部である。界面近傍の軟鋼には浸炭によるパーライトが見られるものの, 界面には部分的に薄い酸化膜が存在し, 接合が不完全である。界面近くの鑄鉄側には黒鉛片を含まないパーライトのみの部分があり, これが軟鋼側と一部連続している。その外側はフェライト中に球状黒鉛が分散している。(b)は直径16.7mm, 無処理の下部で, 軟鋼側に浸炭層がなく, しかも, 界面に空隙があり接合していない。鑄鉄側は細かい黒鉛が分散したフェライト組織であり, この部分の冷却が(a)よりも速いことがわかる。(c)および(d)は, 直径16.7mm, A合金およびB合金溶射処理の下部である。(c)では, 界面近傍にごく薄い白色の層があり, それを挟む形でパーライトがある。鑄鉄側ではこれに続いて白色の基地に一部パーライトが見られ, そこにCV状黒鉛と析出物が分散している。界面からここまでが皮膜成分が拡散した層(皮膜拡散層)と見なされ, その幅は約0.7mmである。皮膜拡散層より外側の鑄鉄はブルズアイ組織である。(d)でも界面近傍には薄い白層があり, その外側にはやや大きな球状およびCV状の黒鉛ならびに析出物が分布した皮膜拡散層がある。

図4-11に直径12mmおよび10mmの接合部組織を示す。(a)は直径12mm, A合金溶射の中央部である。界面近傍の鑄鉄側には析出物が存在しない幅約 $50\mu\text{m}$ の白層があり, 皮膜拡散層と考えられる。その外側はパーライト中に黒鉛が分布したブルズアイ組織である。(b)は直径10mm, A合金溶射の中央部である。基本的には(a)と同じ組織ではあるが, 界面近傍の白層は薄く, 鑄鉄側にセメンタイトは認められない。(c)は直径10mm, B合金溶射の中央部である。ここでも界面近傍に白層が見られるが, これは皮膜拡散層ではなくフェライト相である。さらに外側の基地はパーライトであり, ブルズアイ組織がこれに続いている。これらの組織は無処理の同一条件によるものとほぼ同じであり, 皮膜成分が鑄鉄溶湯によって拡散, 稀釈あるいは流失したものと考えられる。(d)は(c)と同じ試料の下部である。ここでは明瞭な拡散層がなく, 軟鋼と鑄鉄は連続したパーライト組織で接合している。

A合金ではB合金に比べ皮膜拡散層がやや狭く, また, 析出物が多く見られた。これはA合金の方がB合金よりもCr含有量が多く, また, 溶融温度が高いためである。

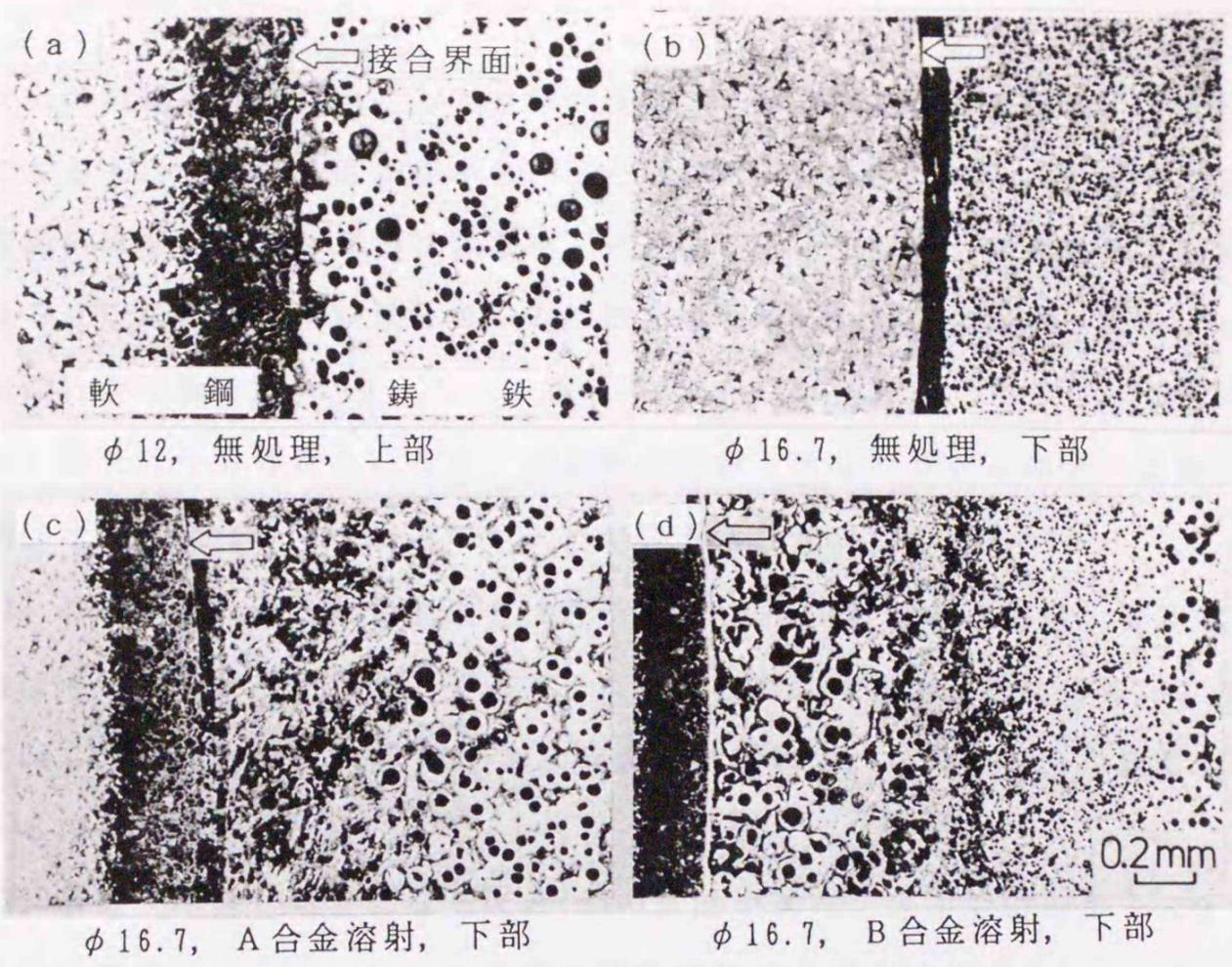


図 4 - 1 0 接合部および近傍の断面組織

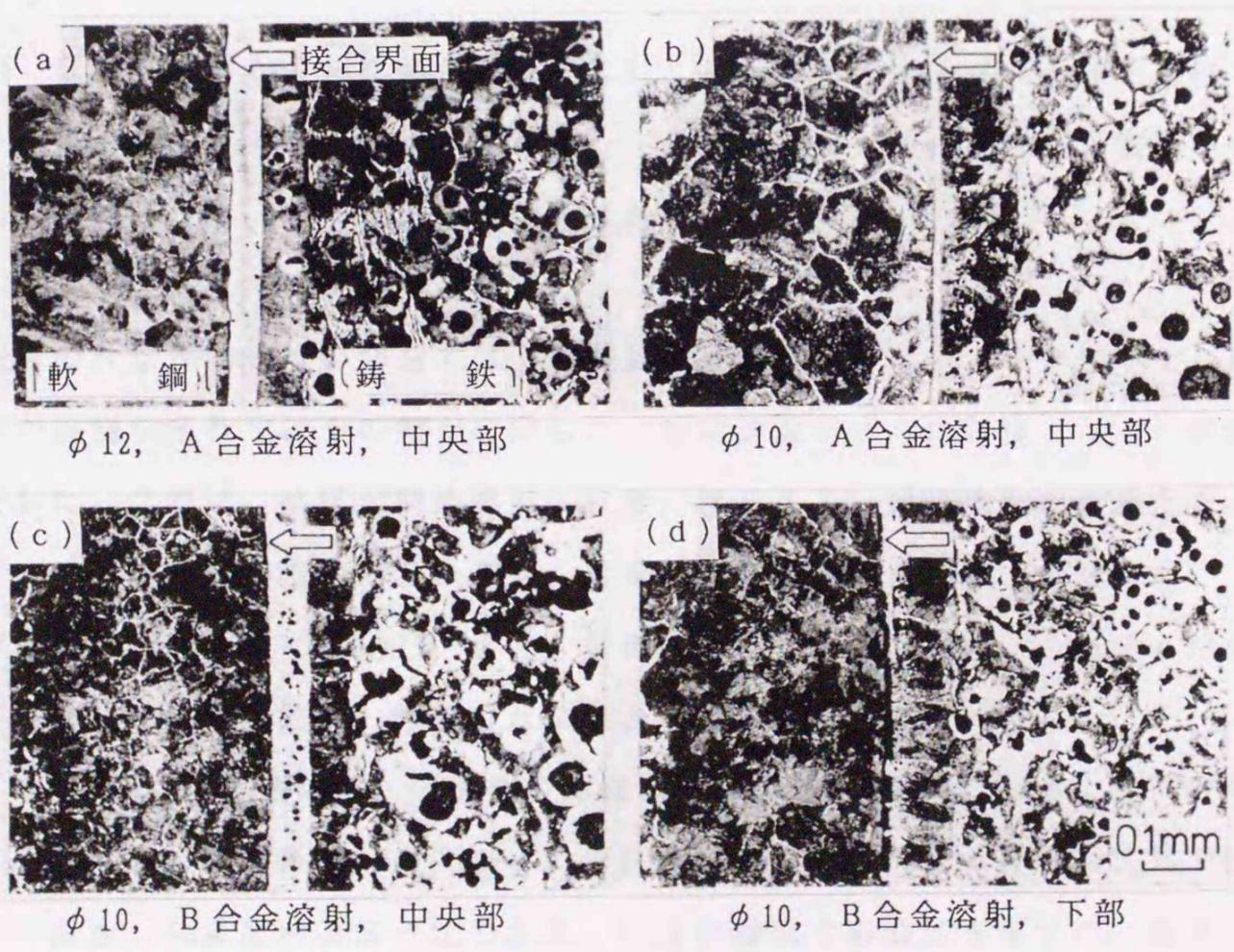


図 4 - 1 1 接合部および近傍の断面組織

以上の組織の違いは主として丸棒の直径と上下方向位置の違いによる冷却速度の差によるものである。直径が小さいほど熱容量が小さく、また、位置的には下部ほど溶湯の冷却が遅く、高温状態を長く維持することとなり、接合条件としては有利となる。これに伴う皮膜成分の拡散状態と合わせて、接合部組織を次のようにまとめることができる。

(1) 接合は十分になされるが、鑄鉄側の凝固・冷却が急速な場合、皮膜拡散層の基地はオーステナイトで、この中に析出物および黒鉛が生じる。

(2) 凝固・冷却が比較的急速ではあるが、(1)より緩やかな場合、皮膜拡散層の基地はオーステナイト+パーライトとなり、これに球状黒鉛が生ずる。また、析出物は(1)よりも少なくなる。拡散層の範囲は不明瞭で、析出物の分布範囲から推定できるのみである。

(3) 凝固・冷却が緩慢になるほど(2)の傾向が進み、界面近傍のオーステナイト層は極めて薄くなる。これより外側の鑄鉄部はブルズアイ組織となり、析出物も少なくなる。

(4) 凝固・冷却がさらに緩慢な場合には、界面近傍のオーステナイト層はフェライトと黒鉛に分解し、析出物は生じない。さらに進んだ条件では、界面はパーライトの連続相となり、中間層は全く認められなくなる。

前節の片状黒鉛鑄鉄の場合では、皮膜拡散層の基地はオーステナイトで、凝固・冷却が緩慢な条件ではその幅が広がった。冷却速度がさらに緩慢となると拡散層は消失した。これは、皮膜が鑄鉄溶湯へ拡散、稀釈あるいは流失したためと考えた。本研究での球状黒鉛鑄鉄においても、冷却が緩慢になるにつれて基地はオーステナイトからパーライトに変化し、また、析出物も生じなくなった。これらも冷却の遅速化によって皮膜が拡散、稀釈した結果と考える。

図4-12にA合金溶射、中央部の界面近傍におけるSEM像、NiおよびFeの分布を示す。(a)~(c)は直径12mm、(d)~(f)は直径10mmである。ともに、鑄鉄側では黒鉛部分を除き、Fe濃度がほぼ一定である。Niは白層部で高濃度を示すが、直径10mmでは極めて薄く、皮膜成分が拡散、稀釈し、消失する直前の状態にあることがわかる。

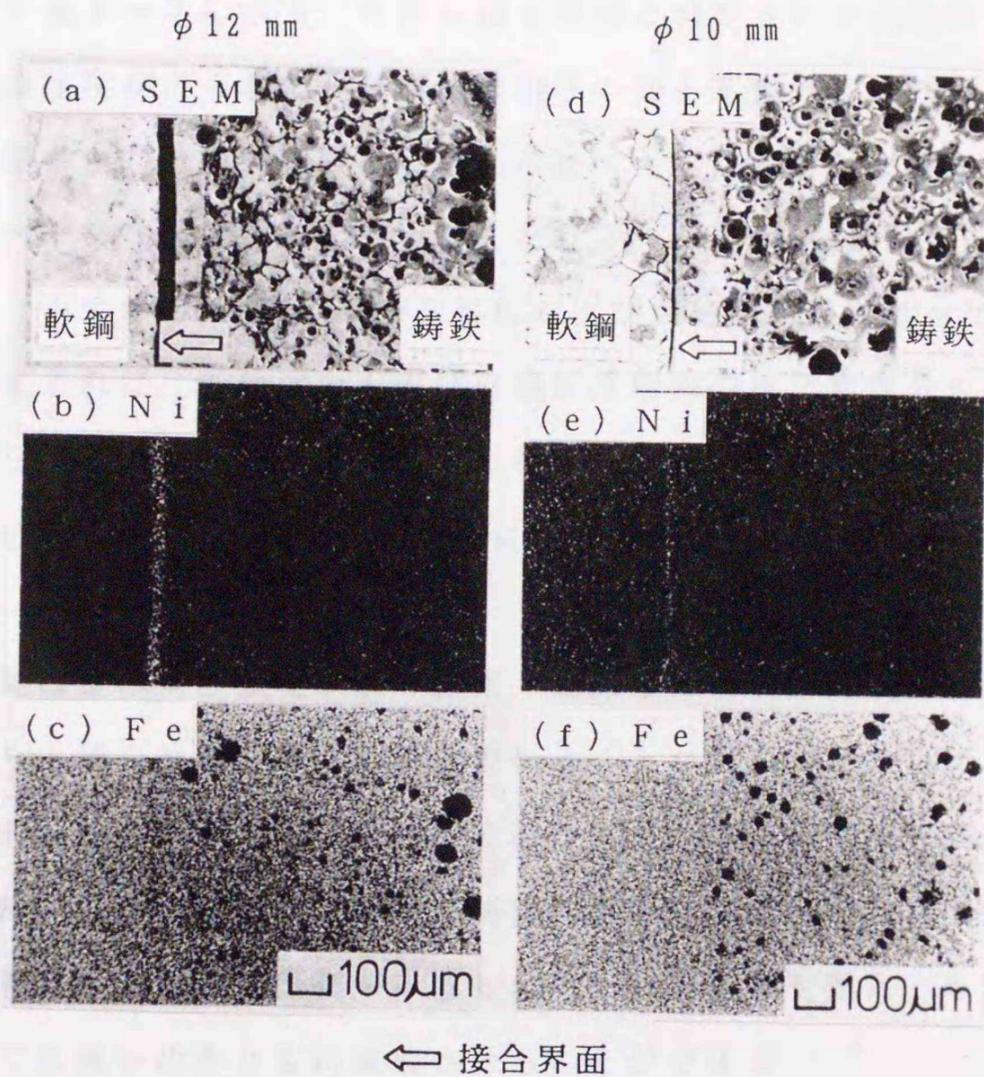


図 4 - 1 2 接合部および近傍における元素の分布状態
 (A 合金溶射, 中央部)

4-3-4 接合部の強度

前節と同様に押抜きせん断試験を実施し、鋳ぐるみ試料の接合強度を調べた。試験の概略を図4-13に示す。上部、中央部、下部からそれぞれ厚さ15mmの試料を切り出し、下方5mmの鋳鉄部分を旋削除去して、試験片とした。

試験結果を表4-7に示す。良好な接合状態と判断された試験片では230MPaから最大370MPaの強度が得られた。母材鋳鉄のみのせん断強さは約300MPaであった。これ以上の強度を示した接合試料は、鋳鉄母材にも塑性変形および亀裂が見られ、鋳鉄母材に比べ十分な強度を有していると判断された。A合金溶射、直径10mmおよび12mmの上部、中央部の強度は、B合金溶射および無処理試料に比べて低い。試験後の組織観察によれば、低強度のものは皮膜拡散層内の析出物部分から破断していた。このことから、皮膜拡散層に生じた析出物が強度低下の要因となり、A合金溶射試料の強度が低かったのは、B合金の場合に比べて析出物が多いためと考える。

以上の組織観察および強度試験の結果、前節の片状黒鉛鋳鉄の場合と同様に、溶射処理により、接合状態が著しく改善されることが明らかとなった。接合部には、皮膜成分の溶融、拡散によって種々の組織が生じ、これらは冷却条件により変化した。せん断強さはおおむね母材鋳鉄と同程度を示し、実用的にはほぼ満足できる接合体であると判断された。析出物が形成しにくい溶射材料を選定、あるいは開発することによって本接合法をさらに進展させることができる。

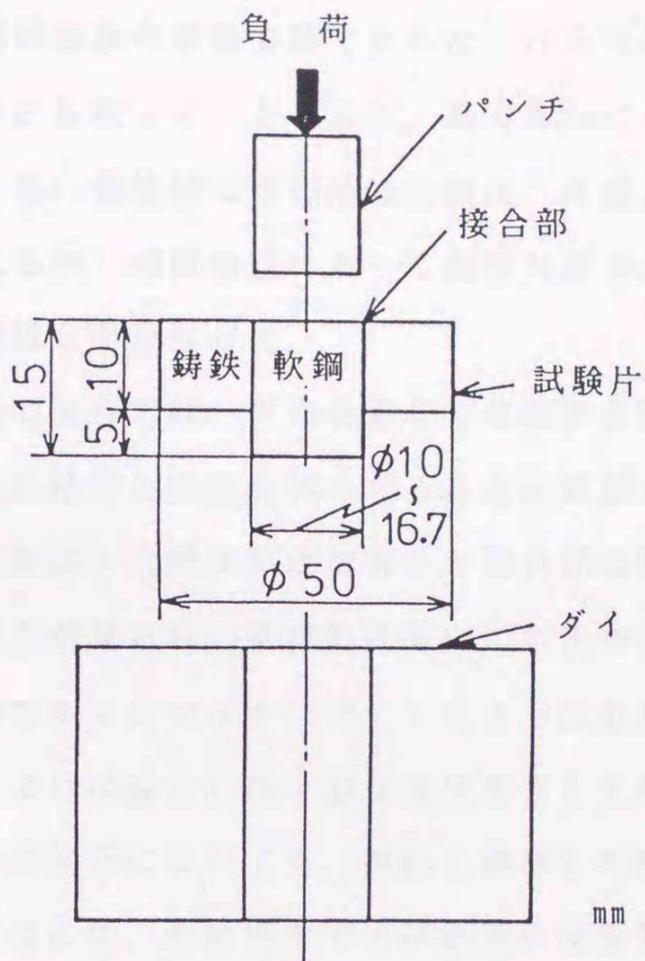


図 4 - 1 3 押し抜きせん断試験の方法

表 4 - 7 押し抜きせん断試験結果(MPa)

丸棒直径 (mm)		$\phi 10.0$	$\phi 12.0$	$\phi 16.7$	$\phi 25.0$
溶射処理 (A合金)	上部	240	230	240	—
	中央部	240	240	230	—
	下部	340	260	330	—
溶射処理 (B合金)	上部	350	300	240	—
	中央部	290	280	230	—
	下部	340	330	370	—
無処理	上部	350	310	10	—
	中央部	300	330	0	—
	下部	350	290	20	—

4-4 結 言

軟鋼管および軟鋼棒の外周にNi基自溶合金の溶射皮膜を形成し、その周りを片状黒鉛鑄鉄および球状黒鉛鑄鉄の溶湯で鑄ぐるんだ。得られた接合体の基本的な性状を調べ、無処理の場合と比較することにより、鑄ぐるみに対する溶射の効果と問題点を検討した。その結果、無処理の場合には体積比、注湯温度などの接合される条件が狭い範囲に限られるが、溶射処理によって良好な接合がなされ、その範囲を大幅に広げられることが明らかとなった。

鋼管と片状黒鉛鑄鉄の接合では、界面を通して皮膜および鑄鉄成分の鋼管側への拡散が起こり、金属的に結合した接合体となることが確認された。鑄鉄と鋼管の体積比が小さく、鑄鉄の凝固・冷却が急速な場合、接合界面近傍の鑄鉄側には皮膜拡散層、急冷凝固組織などが見られ、皮膜拡散層内に析出物およびマルテンサイト組織が認められた。析出物およびマルテンサイトにより拡散層は高い硬さを示したが、押し抜きせん断試験によれば接合部は十分な強度を有していた。

鋼棒と球状黒鉛鑄鉄の接合においても、鑄鉄と鋼棒との体積比が小さく、鑄鉄の凝固、冷却が急速な場合には、溶射処理では鑄鉄側に皮膜拡散層が見られ、ここには析出物およびマルテンサイトが認められた。一方、体積比が大きいなど鑄鉄の凝固、冷却が緩慢になるにつれて皮膜成分の拡散、稀釈が進み、拡散層の基地はオーステナイトからフェライト+パーライトに変化し、最終的にはパーライトのみの連続組織となった。このような連続組織による接合試料では鑄鉄母材よりも高い接合強度を示した。

本実験によって、溶射を利用した鑄ぐるみ接合の有効性が示された。皮膜拡散層、急冷組織等の有無および範囲が体積比、鑄造条件等に著しく依存したことから、これら接合部組織の制御、均一化および前、後処理による改善が、接合の良否の問題に次いで本法の課題であることが示唆された。

第4章の文献

- 1) 村木：鑄物，28(1956)，8，P565.
- 2) 山本，鈴木：鑄物，32(1960)，3，P204.
- 3) 鈴木，山岡，堤：鑄物別冊，33(1961)，9，P125.
- 4) 大貫：鑄物，55(1983)，2，P73.
- 5) 井川：鑄物，58(1986)，5，P383.
- 6) 岡田，丸尾：日本溶射協会誌，2(1965)，2，P33.
- 7) 蓮井，北原：日本溶射協会誌，6(1969)，2，P324.
- 8) 嶋谷，豊田，遠藤：日本溶射協会誌，7(1970)，3，P412.
- 9) 日本鑄物協会編：鑄物便覧 第4版，(1986)，P698.

第5章 鑄ぐるみにおける接合過程と

溶射材成分の効果

5-1 緒言

鑄ぐるみ接合において、その接合の良否は鑄ぐるみ溶湯と芯材(被鑄ぐるみ材)との体積比および体積/接合面積比¹⁾、注湯温度などの条件、また、両材料のぬれ性、酸化膜の形成²⁾など多くの要因に左右され、芯材表面が無処理の場合の鑄ぐるみでは接合可能な範囲が限定される。しかし、第4章で述べた通り、Ni基の自溶合金を溶射することによって良好な接合がなされ、また、鑄ぐるみの条件に対する敏感性が緩和されることが明らかとなった。

本章では溶射を利用した鑄ぐるみにおける接合過程を明らかにするために、実測した溶湯温度を境界条件とする差分法を用いて界面の温度経過と溶湯の凝固の進行状況を解析した。また、この結果に基づいて溶射材の主成分であるNiの拡散量を求め、実測値と接合部組織を照合して本解析の妥当性を検証し、良好な接合のための熱的条件および接合に対する溶射皮膜の効果を考察した。

さらに本章では、Ni基自溶合金、Al合金など種々の材料を選定し、これらを鋼管に溶射被覆して鑄ぐるみを行い、接合部の組織、元素分析、硬さなどから、溶射材各成分の接合性および接合部性状に対する効果を調べた。また、この結果を基にした新しい溶射材料を試作し、これによる鑄ぐるみの接合性を検討した。

5-2 鋳鉄と鋼管の鋳ぐるみにおける接合過程

5-2-1 鋳ぐるみおよび解析方法

本実験では芯材として軟鋼管およびステンレス鋼管の二種類を用いた。軟鋼管はSTKM13A相当で、ステンレス鋼管はフェライト系のSUS430である。ともに試験部長さを100mm、外径を36mmと一定にし、肉厚を2, 3および4mmの三種類に変えた。鋳ぐるむ鋳鉄はFC250相当で、外径56mm、肉厚10mmと一定にした。鋼管および鋳鉄の化学成分を表5-1に示す。

溶射材料はJIS BNi-3相当のNi系ろう粉末(液相温度1308K)とした。本粉末はNi, BおよびSiの三元系合金であり、自溶合金よりも含有元素数が少なく、本章での皮膜成分の拡散状態の解析を容易にするために選定した。表5-2に化学成分を示す。溶射方法等は前章と同一であり、溶射皮膜の厚さは約0.1mmとした。

鋳型および鋳ぐるみ方法も前章と同一とした。注湯温度も前章と同じく1623Kである。注湯時間は約4sであった。

前述した通り、本法における接合過程を理解し、さらに接合条件を明らかにするためには接合界面の鋼管側および鋳鉄側の温度経過を知る必要がある。そこで試験部を図5-1のような鋼管と鋳鉄部からなる無限長さの二層円筒とみなし、前進差分法による凝固解析を用いて界面の温度経過および凝固の進行を解析した。この場合、鋳鉄の肉厚中心での温度を実測し、境界条件の一つとした。また、鋼管内面の温度を実測し、計算値がこれとほぼ一致するように、鋼管-鋳鉄界面および鋼管-内面空気間の熱伝達係数を定めた。これによって、鋳型の熱物性値、鋳型-鋳鉄間の熱伝達係数など、解析上の不確実要因を減らすことができる。これらの温度測定には線径0.1mmのR熱電対を用いた。鋳鉄側の計測では、熱電対の先端のみを露出状態とし、それ以外の部分を石英管で保護し、肉厚中心に固定した。

表 5 - 1 鋼管および鑄鉄の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)							
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
軟 鋼 管	残	0.19	0.18	0.70	0.03	0.02	0.02	0.04
ステンレス鋼管	残	0.10	0.41	0.90	0.03	-	0.15	16.4
鑄 鉄	残	3.24	1.79	0.26	0.06	0.02	-	-

表 5 - 2 溶射材料の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)		
	Ni	B	Si
B Ni - 3 相当	残	3.2	4.5

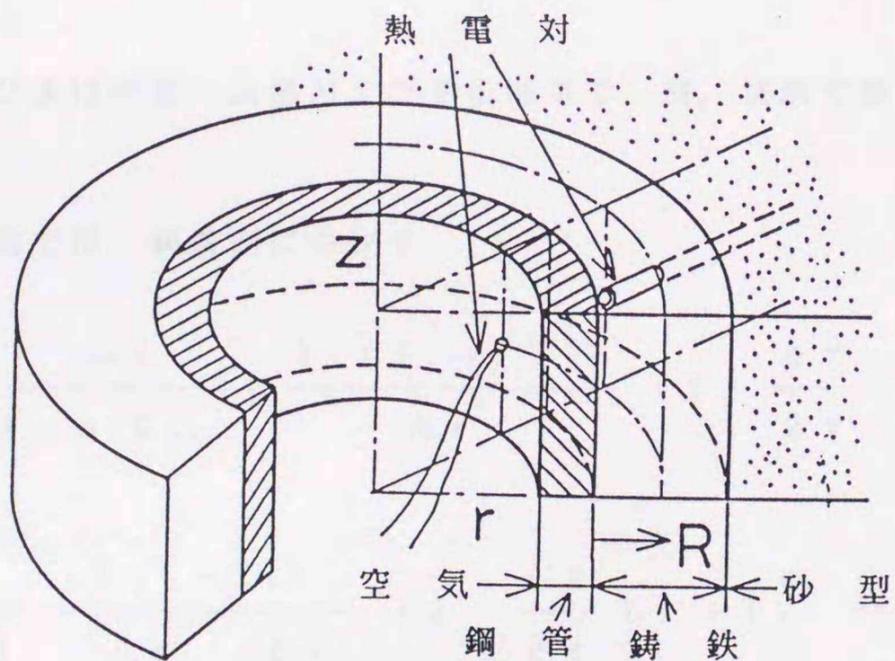


図 5 - 1 温度解析における試験部のモデル

5-2-2 接合部における温度経過および固相率の解析

本計算では簡便化のため、次のように仮定した。

- (1) 鑄鉄溶湯は瞬時に鑄型内を満たす。また半径方向の熱移動のみを考え、z軸方向は考慮しない。
- (2) 熱伝導のみを考慮し、液相の移動は考えない。
- (3) 溶射皮膜は鑄鉄および鋼管の肉厚に比べて薄いことから、その熱影響を無視し、皮膜の温度は鋼管側界面の温度に等しい。

これらによって、要素*i* (中心位置 r_i) の時刻 t および $t + \Delta t$ での温度、 T_i^t および $T_i^{t+\Delta t}$ に関する差分式は以下のようなになる³⁾。

鑄鉄部および鋼管内では、

$$T_i^{t+\Delta t} = \frac{\lambda \Delta t}{\rho C_p} \left\{ \frac{T_{i+1}^t - 2T_i^t + T_{i-1}^t}{\Delta r^2} + \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2r_i \Delta r} \right\} + T_i^t \quad \dots\dots (1)$$

ρ , C_p および λ は密度、比熱および熱伝導率で、鋼、鑄鉄で異なる一定値とする。

鋼管 - 鑄鉄界面では、鑄鉄側について、

$$T_i^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{\Delta r \rho_f C_{p_f}} \left\{ \frac{\lambda_f (T_{i+1}^t - T_i^t)}{\Delta r} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_i} \right) + \frac{(T_{i-1}^t - T_i^t)}{\frac{1}{h_B} + \frac{\Delta r}{2\lambda_s} + \frac{\Delta r}{2\lambda_f}} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_i} \right) \right\} + T_i^t \quad \dots\dots (2)$$

h_B は界面の熱伝達係数、 ρ , C_p , λ の添字 s は鋼、 f は鑄鉄を示す。界面の鋼管側および鋼管 - 空気界面についても同様の式が得られる。

また、鑄鉄肉厚中心での温度実測点については、

$$T_i^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t \lambda_f}{\Delta r^2 \rho_f C_{pf}} \left\{ (T_{i-1}^t - T_i^t) \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_i}\right) + (T_D^t - T_i^t) \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_i}\right) \right\} + T_i^t \quad \dots\dots (3)$$

ここで、 T_D は実測温度である。

溶湯の凝固の取扱いでは次のように仮定した。

- (4) 鑄鉄を炭素当量 $\{C+(1/3)Si\}\%$ の鉄-炭素系二元合金とし、初晶温度を決定する。
- (5) 共晶温度は鑄鉄部の実測温度-時間曲線の最高再熱温度とし、過冷は考えない。
- (6) 温度 T_s と固相率 f_s の関係は次式で表す^{4)・5)}。

$$T_s = T_L + (T_L - T_s) \cdot (1 - f_s)^n$$

T_L 、 T_s は凝固開始、凝固終了温度、 n は凝固指数で、鉄-炭素二元系状態図と比較し、 $n = 4$ とした。

- (7) 凝固潜熱の取扱いには温度回復法^{6)・7)}を用い、

$$\Delta f_s = C_p \Delta T / L$$

とする。 Δf_s は固相率の変化(質量固相率 f_s = 体積固相率 g_s とする)、 ΔT は T_L からの温度低下、 L は凝固潜熱である。

空気-鋼管間および鋼管-鑄鉄間の熱伝達係数はそれぞれ、 $1 \sim 30$ および $3000 \sim 5000 (W/m^2 \cdot K)$ の範囲の一定値^{8)・9)}とし、鋼管内壁の実測温度と計算による温度-時間曲線がほぼ一致するように値を定めた。これらの各物性値、定数の値を表5-3に示す¹⁰⁾。半径方向の分割幅 Δr は $0.1mm$ 、時間間隔 Δt は $0.5 \mu s$ とした。

鑄鉄肉厚中心の温度実測では、注湯後、熱電対の応答に約4sを要し、測定された最高温度は約1455Kである。注湯温度(1623K)からここまでは直線的に温度が低下するとした。

図5-2に溶射試料(軟鋼、肉厚2mm)の鑄鉄部および鋼管内面の温度-時間曲線を示す。実線が鑄鉄の肉厚中心、破線が鋼管内面温度の実測値である。

鋼管-空気および鋼管-鑄鉄溶湯の熱伝達係数を $15\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ および $3000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ とすることにより、鋼管の実測温度と計算値(○印)がほぼ一致する。●印は計算による鑄鉄溶湯の界面温度である。界面では鋼管との接触により直ちに液相線温度以下になり、凝固が進行するが、共晶温度以上ではほぼ平衡に達し、共晶点以下になるのは注湯後約30s以降である。



表5-3 温度解析に用いた物性値

	軟鋼	ステンレス鋼	鑄鉄	
			液相	固相
密度 (g/cm^3)	7.8	7.8	6.8	7.2
比熱 ($\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	0.5	0.5	0.92	0.72
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	35	30	38	
潜熱 (kJ/kg)	-	-	250	
液相線温度 (K)	-	-	1473	
共晶温度 (K)	-	-	1407~1418	
熱伝達係数 ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)	空気-鋼管		1~30	
	鋼管-鑄鉄		3000~5000	

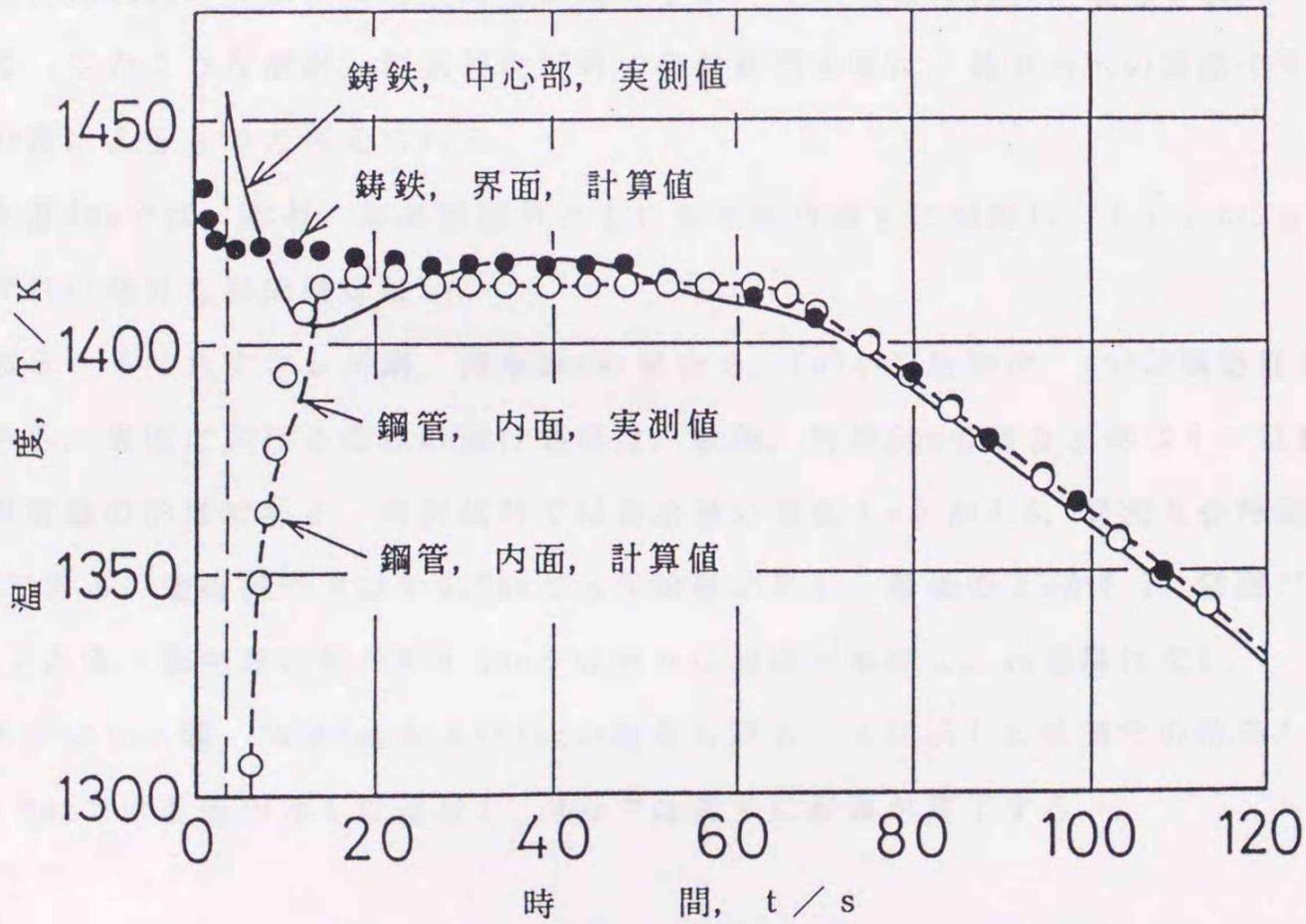


図5-2 鑄鉄部および鋼管内面の温度-時間曲線
(溶射処理, 軟鋼管, 2mm)

上述のような、温度経過から求めた接合部近傍(界面からの距離 R)の凝固の進行状況を、固相率 f_s と時間の関係として、図5-3(軟鋼)および図5-4(ステンレス鋼)に示す。軟鋼管、肉厚2mmの場合、注湯直後に界面の溶湯が f_s = 約0.5になるが、内部溶湯からの熱供給により一旦凝固が停滞する。その後徐々に f_s が増加し、最終凝固は約40s後である。 $R=0.5$ mmでも同様で、また、溶射試料、無処理試料の差もわずかである。溶射試料の $R=1$ mmでは $f_s=0.75$ 以上で急に凝固が進行し、界面部よりも先に $f_s=1.0$ になるが、これは計算上過冷を無視し、また、固相線温度を再熱最高温度とした影響であり、実際の凝固は無処理の $R=1$ mmのようにより緩やかであったと考えられる。これは組織観察による黒鉛形状からも裏付けられた。

肉厚3mmの場合、界面部の溶湯は急冷により一旦 $f_s=1.0$ になるが、約15s後に内部溶湯からの熱供給によって再溶融する。溶射試料では f_s が約0.75まで低下し、約10s後に再度 $f_s=1.0$ になる。 $R=0.5$ mmでも同様で、最低 f_s が約0.6、再溶融時間は約20sである。

無処理試料の界面部でも再溶融が起こるが、その時間は約5s、最低 f_s は約0.9である。このような溶射、無処理両試料での計算値の差は、鑄型内への溶湯の流入状態の差によるものと考えられる。

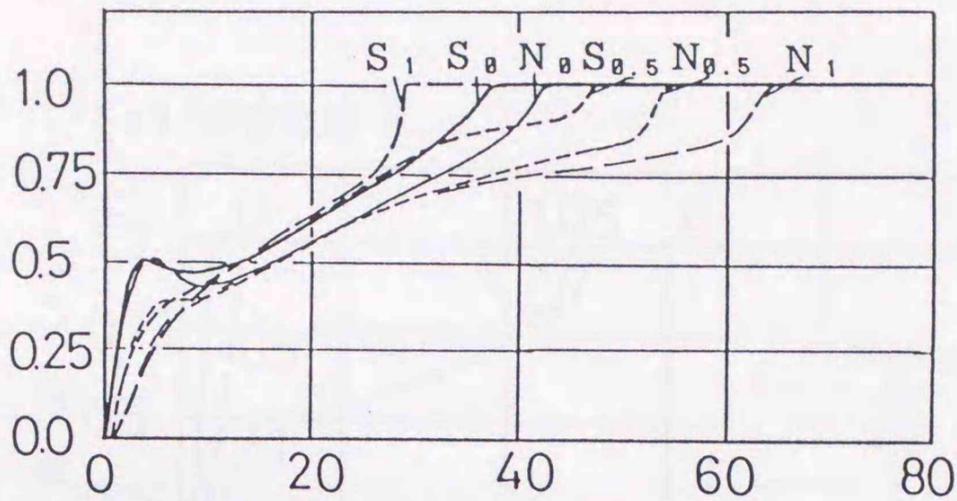
肉厚4mmでは、溶射、無処理試料ともに界面部は直ちに凝固し、 $f_s=1.0$ になり、いずれの部分も再溶融はない。

図5-4はステンレス鋼、肉厚3mmの場合で、(a)が溶射処理、(b)が無処理試料である。界面における凝固の進行過程は、軟鋼、肉厚3mmの場合と同じく一旦凝固後再溶融の形態である。溶射試料では再溶融の最低 f_s が約0.8、固液共存時間は25sである。溶射試料では $R=0.5$ mmでも再溶融が生じ、最低の f_s が0.7、時間が約15sである。無処理試料の $R=0.5$ mmでは徐々に凝固が進行し、再溶融はない。

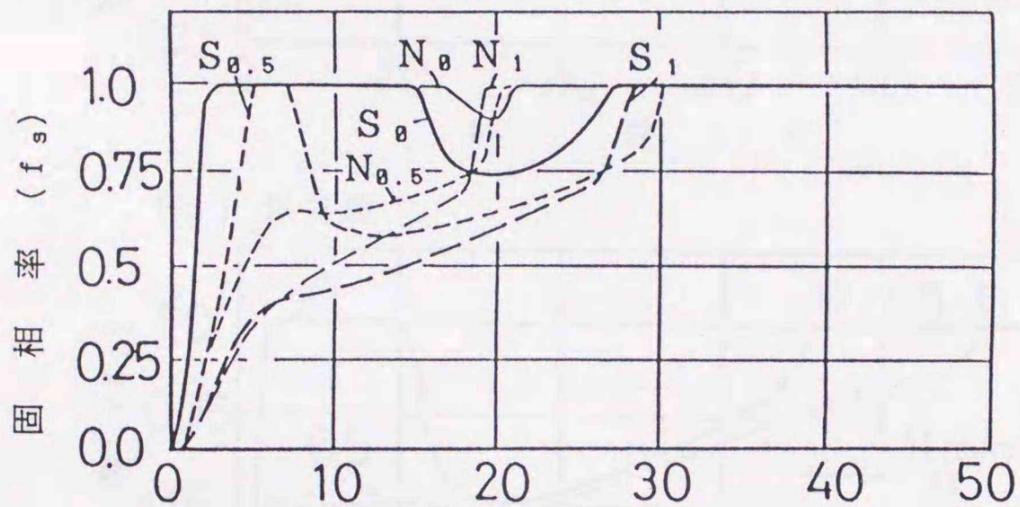
ステンレス鋼、肉厚2mmおよび4mmの場合も図5-3に示した軟鋼での結果と同様で、2mmでは凝固が徐々に進行し、4mmでは直ちに凝固が完了する。

S_0 : 溶射処理, $R = 0\text{mm}$ N_0 : 無処理, $R = 0\text{mm}$
 $S_{0.5}$: 溶射処理, $R = 0.5\text{mm}$ $N_{0.5}$: 無処理, $R = 0.5\text{mm}$
 S_1 : 溶射処理, $R = 1\text{mm}$ N_1 : 無処理, $R = 1\text{mm}$
 S_2 : 溶射処理, $R = 2\text{mm}$ N_2 : 無処理, $R = 2\text{mm}$

(a) $t = 2\text{mm}$



(b) $t = 3\text{mm}$



(c) $t = 4\text{mm}$

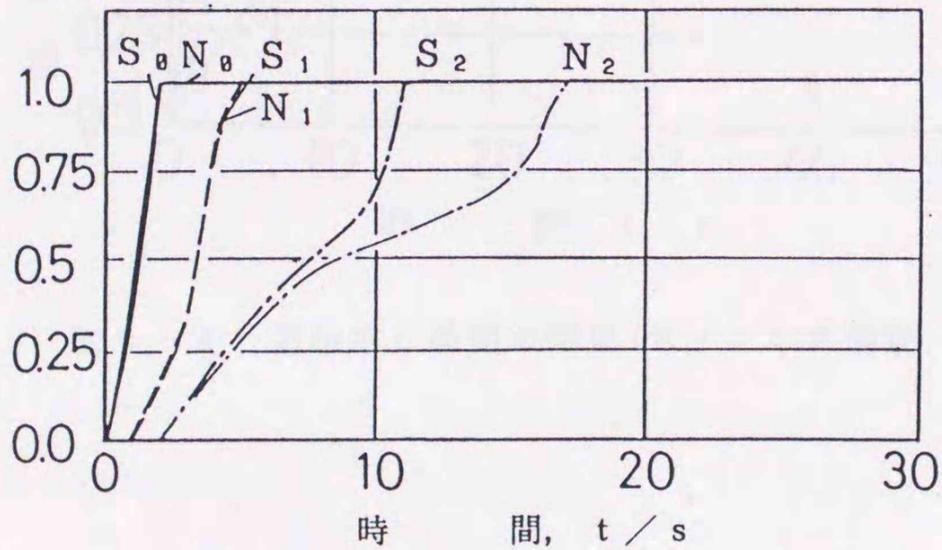


図 5 - 3 固相率と時間の関係(軟鋼管)

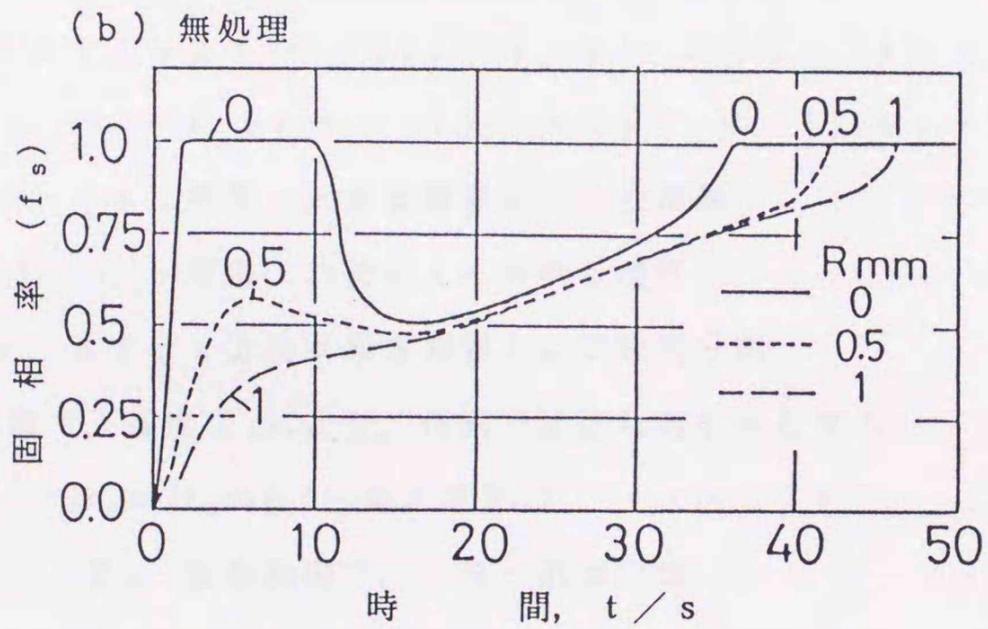
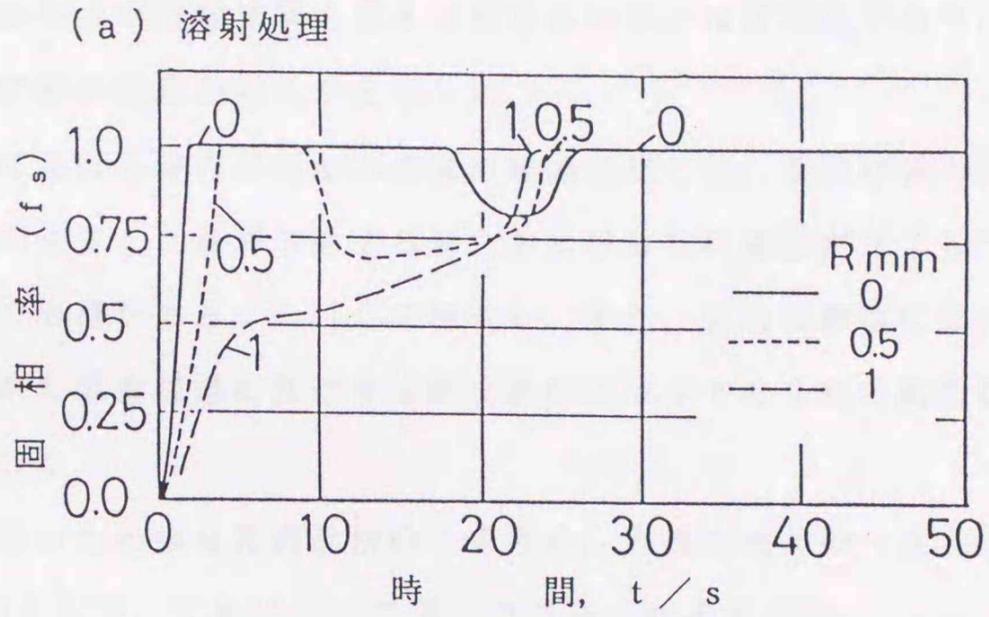


図5-4 固相率と時間の関係(ステンレス鋼管, 3mm)

5-2-3 溶射皮膜成分の拡散状態の解析

試験部中央における鋼管側浸炭層の形成および界面部の空隙，酸化物の有無から接合状態を判定した結果，溶射処理では，軟鋼，ステンレス鋼ともに肉厚3mmまで良好な接合となり，肉厚4mmでも約半周にわたって接合が認められた．軟鋼での実験結果は，溶湯および溶射材料を変えた前章の結果とほぼ同様であり，ステンレス鋼についても溶射の効果が明らかとなった．

本実験範囲における接合界面部の溶湯の凝固過程には，凝固が徐々に進行する場合，一旦凝固が完了した後再溶融する場合および直ちに凝固が完了して再溶融がない場合の三つの形態がある．これらを検証し，また，接合の機構について考察するため，計算された温度経過に基づき溶射皮膜の主成分であるNiの拡散状態を計算し，実測値と照合した．

ここでは簡単のため接合界面近傍のみを考え，肉厚方向 x の一次元問題（奥行き方向一定厚さ）とした．これによって以下の差分式が成り立つ．

$$C(i, t + \Delta t) = \Delta t D_i \{ C(i+1, t) - 2C(i, t) + C(i-1, t) \} / \Delta x^2 + C(i, t) \dots (1)$$

ここで， x ：鋼管-溶射皮膜界面からの距離

$C(i, t)$ ：要素 i の時刻 t における濃度

$\Delta x, \Delta t$ ： x 方向要素分割幅および時間分割

D_i は拡散係数で，温度 T_i により，次式で表されるものとする．

$$D_i = D_0 \exp(-Q / RT_i) \dots (2)$$

ここで， D_0 ：振動数因子， R ：気体定数

Q ：活性化エネルギー

計算に用いた値を表5-4に示す．溶湯部各要素の温度は前項で求めた温度とし，拡散量 Δc は各要素の固相部 f_s と液相部 $(1 - f_s)$ による拡散の和とした． Δx は $5/100\text{mm}$ ， Δt は $0.5\mu\text{s}$ とした．

初期条件は次のようにした．まず，EPMAによる定量分析により x 方向のNi濃度分布を測定し，その積分値が鋼管隣接要素 $i = 1$ に集積した状態を初期条件とした．

定量分析は、測定幅 Δx での総測定カウント数をNiが0%の試料によるバックグラウンド値および純Ni試料による測定値と比較する方法によった。

図5-5に計算結果と実測値を示す。棒グラフが計算結果、○印が実測値である。実測したNi分布の積分値が100%に満たないのは溶湯による溶射皮膜の流出、稀釈によるものと考えられる。

表5-4の数値と(2)式によれば、凝固温度近傍での拡散係数 D_i は、液相鉄中と固相鉄中で約 10^3 以上の差がある。したがって、Niのほとんどは液相状態の鑄鉄によって拡散すると見ることができる。

計算によれば、軟鋼、肉厚2mmでは界面から約0.4mmまでNiの拡散がある。実測による拡散の範囲も概ねこれと一致している。また、接合部の組織観察によると、皮膜拡散層の幅は0.4~0.5mmで、4~8%以上の高Ni領域と思われる白色のオーステナイト相の幅は約0.2mmであった。図5-3の固相率-時間曲線における(a)では、界面から0.5mmまでが40~50sの間固液共存状態にあることから、この間に拡散が生じたと考えることができる。

軟鋼、3mmでは、計算された拡散深さが約0.25mmであり、実測値もこれとほぼ一致する。組織観察による拡散層幅もほぼこれと等しかった。図5-3(b)によれば、溶湯の界面部は直ちに一旦凝固するため、拡散は再溶融による固液共存状態で生じたものである。

軟鋼、4mmでは、計算によると、初期条件である第1要素に全Niが集中したままで、拡散はほとんどない。実測では0.1mmまで分布しているが、これは、初期皮膜の厚さ約0.1mmがほぼそのままの幅で存在したためと考えられる。界面の溶湯が直ちに凝固し、液相状態での接触時間がほとんどないという計算結果はこれを裏付ける。

ステンレス鋼の3mmも軟鋼と同様に再溶融のみで拡散し、計算された拡散層の幅は約0.15mmである。実測結果も概ねこれと一致する。 $R = 0.5$ mmでは再溶融の時間が長く、固相率(f_s)も低い、Niの拡散は界面 $R = 0$ mmでの f_s に支配されると考えられる。

以上のように、界面近傍の温度、固相率の時間変化に基づいて計算したNiの拡散状況は、実験値と概ね一致し、また、接合部の顕微鏡組織とも良く対応した。

表 5 - 4 Ni 拡散の解析に用いた物性値

	液相 鑄鉄内	固相 鑄鉄内
振動数因子, D_0 (cm^2/s)	7.5×10^{-3}	1.2
活性化エネルギー, Q (kJ/mol)	58.7	272
気体常数, R ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)	8.314	

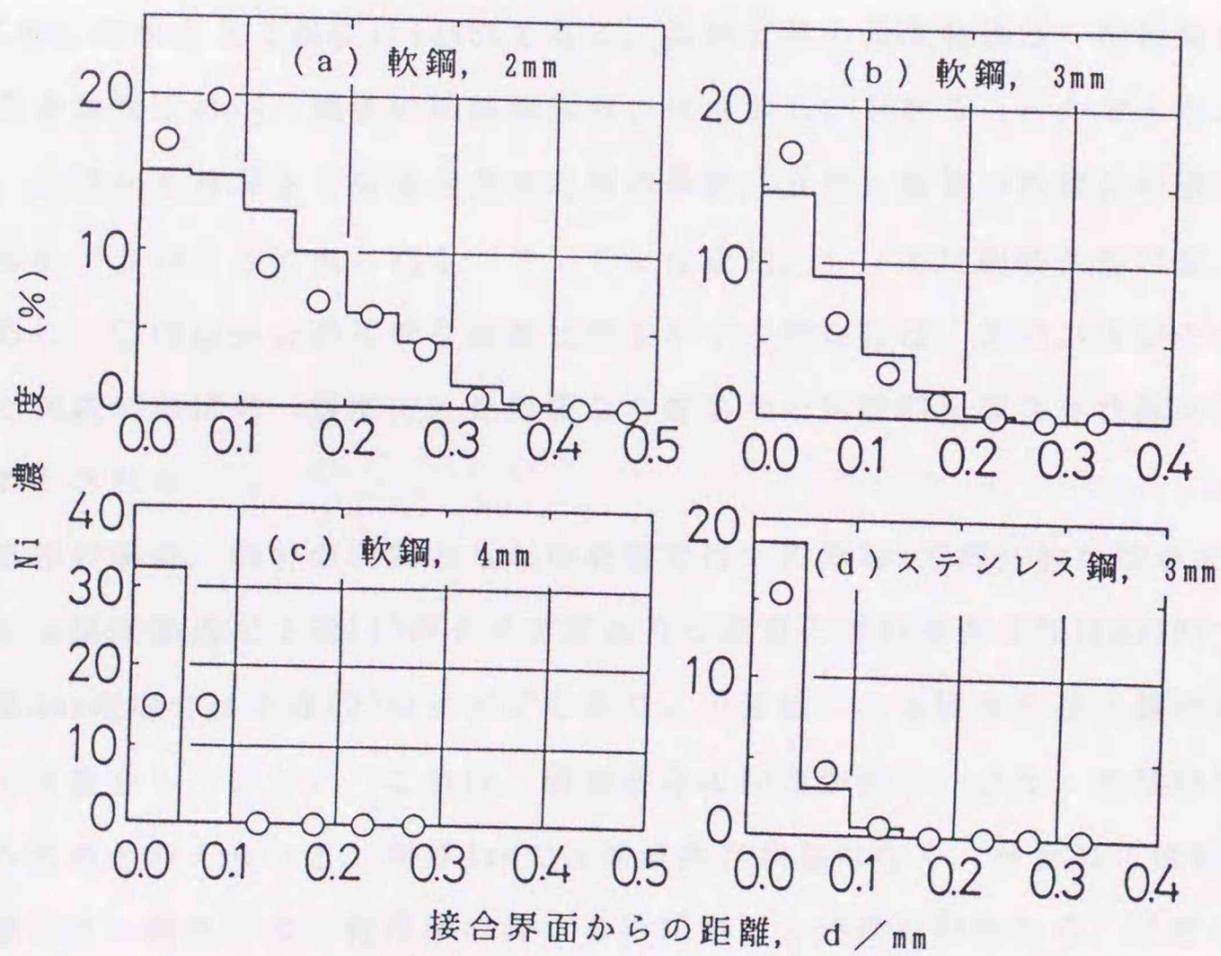


図 5 - 5 接合部におけるNiの濃度分布

5-2-4 接合過程についての考察

前項での計算結果から、鑄ぐるみにおける接合界面近傍の溶湯の凝固過程は次の三タイプに分けられる。

(1) 界面近傍の溶湯が、芯材(被鑄ぐるみ材)との接触によって冷却されるが、直ちに凝固終了せず、一定時間固液共存状態に保たれる場合。

(2) 溶湯が芯材との接触によって冷却、凝固し、一旦固相率が1.0になるが、内部溶湯からの加熱により再溶融し、一定時間固液共存状態となる場合。

(3) 界面近傍の溶湯が直ちに凝固し、固相率1.0となって、以後再溶融が起こらない場合。

本実験では、肉厚2mm, 3mmおよび4mmがそれぞれ(1), (2)および(3)に対応している。

一方、溶射材の溶融開始温度は1271K, 液相率が急増する温度(液相温度)は1308K, 完全に液相となる温度は1343Kである。溶射皮膜の温度経過は、溶融等による熱的效果を無視すれば、鋼管の鑄鉄側界面とほぼ等しいと見ることができる。したがって、注湯から冷却までの接合界面近傍の鑄鉄、皮膜、鋼管の相変化の過程は模式的に図5-6のように表される。ここでLは液相, L+Sは固液共存状態, Sは固相であり、○印は接合が可能な高温状態を示す。接合には、界面およびその近傍の鋼管と鑄鉄がほぼ同一温度で、その場合の溶湯が一定時間固液共存状態を保つことが必要とされる。

無処理の場合、解析の対象とした中央部では、肉厚2mmで部分的な接合であった。ここでは温度経過が上述(1)のタイプであり、高温の固液共存時間は約30sである。

肉厚3mmの場合は上述(2)のタイプであり、再溶融による固液共存状態があるが、実験では接合していない。これは、固液共存の時間が短く、また、最低固相率が高すぎるためと考えられる。肉厚4mmでは固液共存状態はなく、接合の可能性はない。

萩原らは、鑄鉄による軟鋼棒の鑄ぐるみについて同様の計算から、芯材の体積/表面積比 $V_i/S = 1 \sim 6$ に対して、注湯温度が1643Kでの溶着可能範囲を、芯材/溶湯体積比 $V_i/V_c = 0.04 \sim 0.09$ としている¹¹⁾。本実験では $V_i/S = 1.89(t=2\text{mm}) \sim 3.56(t=4\text{mm})$, $V_i/V_c = 0.148(t=2\text{mm}) \sim 0.278(t=4\text{mm})$ で、上記の接合範囲

を外れているが、これは、棒と管の違いによるもので、本実験による温度経過と組織観察から、肉厚2mmの中央部で接合が認められ、また、高温加熱状態がここより長い試料下部で良好な接合が得られたことはこれを裏付ける。

溶射試料では肉厚2mmと3mmにおいて、液相状態の皮膜を介して固液共存の溶湯と高温の鋼が接しており、良好な接合が得られている。すなわち、鋼-溶射層は固相-液相のろう接、溶射層-鋳鉄は熔融接合の状態で見られることができる。

肉厚4mmでは、計算上高温での固液共存状態がないものの、実験では部分的な接合が得られた。これは、溶射材との合金化による鋳鉄の局所的な融点の低下、計算上の仮定と実際の注湯、凝固の進行の差等により、実際には部分的に固液共存状態があったためと考える。接合部の組織観察からも、熔融接合が示唆された。また、固相の鋳鉄と液相の溶射層によるろう接状態の接合も可能である。しかし、この場合は溶射層の下方への流失、凝固収縮等による界面の空隙、不完全な接合が生じやすい。試料上部の欠陥はこのようなものと判断された。

このように、良好な接合には、溶湯が一定値以下の固相率の固液共存状態に所定時間保持されることが必要と考えられるが、溶射皮膜はその接合範囲を大幅に広げる。本実験では、無処理の場合、固液共存時間が30sでも接合が十分ではなかったが、溶射処理によって継続時間約10sでも良好な接合が得られると言える。

図5-7はこれまでの一連の実験結果をまとめて、鋳ぐるみ材/芯材の体積比(V_c/V_i)による接合状態を示したものである。いずれも試料中央部での評価である。○、△および×は前章と同様の接合状態を表している。無処理の管の場合、注湯温度1623Kで良好な接合が得られる限界の体積比は約8~10、不完全な接合でも6以上の条件が必要である。棒に対する鋳ぐるみではさらに限界体積比が大きい。

これに対して、溶射処理では、管、棒ともに限界体積比が小さく、前者で3~5であり、無処理の半分以下の体積比でも接合可能である。

以上のように、溶射処理によって接合可能な溶湯の固相率を上げ、必要とする接触時間の短縮化を図れることが明らかとなった。さらに、部位や注湯条件に対する敏感性を減じることができる。溶射皮膜の効果は主として、界面でのぬれ性向上の効果およびB、Siの合金元素による酸化膜除去効果に基づくものと考えられる。

溶射処理	2 m m	3 m m	4 m m
鑄鉄	L → (L+S) → S → S	L → S → (L+S) → S → S	L → (L+S) → (S) → S
溶射皮膜	S → L → L → S	S → L → L → L → S	S → S → L → S
鋼管	S → (S) → (S) → S	S → (S) → (S) → (S) → S	S → S → (S) → S
無処理	2 m m	3 m m	4 m m
鑄鉄	L → (L+S) → S → S	L → S → (L+S) → S → S	L → (L+S) → S → S
鋼管	S → (S) → (S) → S	S → (S) → (S) → (S) → S	S → S → (S) → S

L : 液相, S : 固相, ○ : 高温状態

図 5 - 6 接合部および近傍における相変化の過程

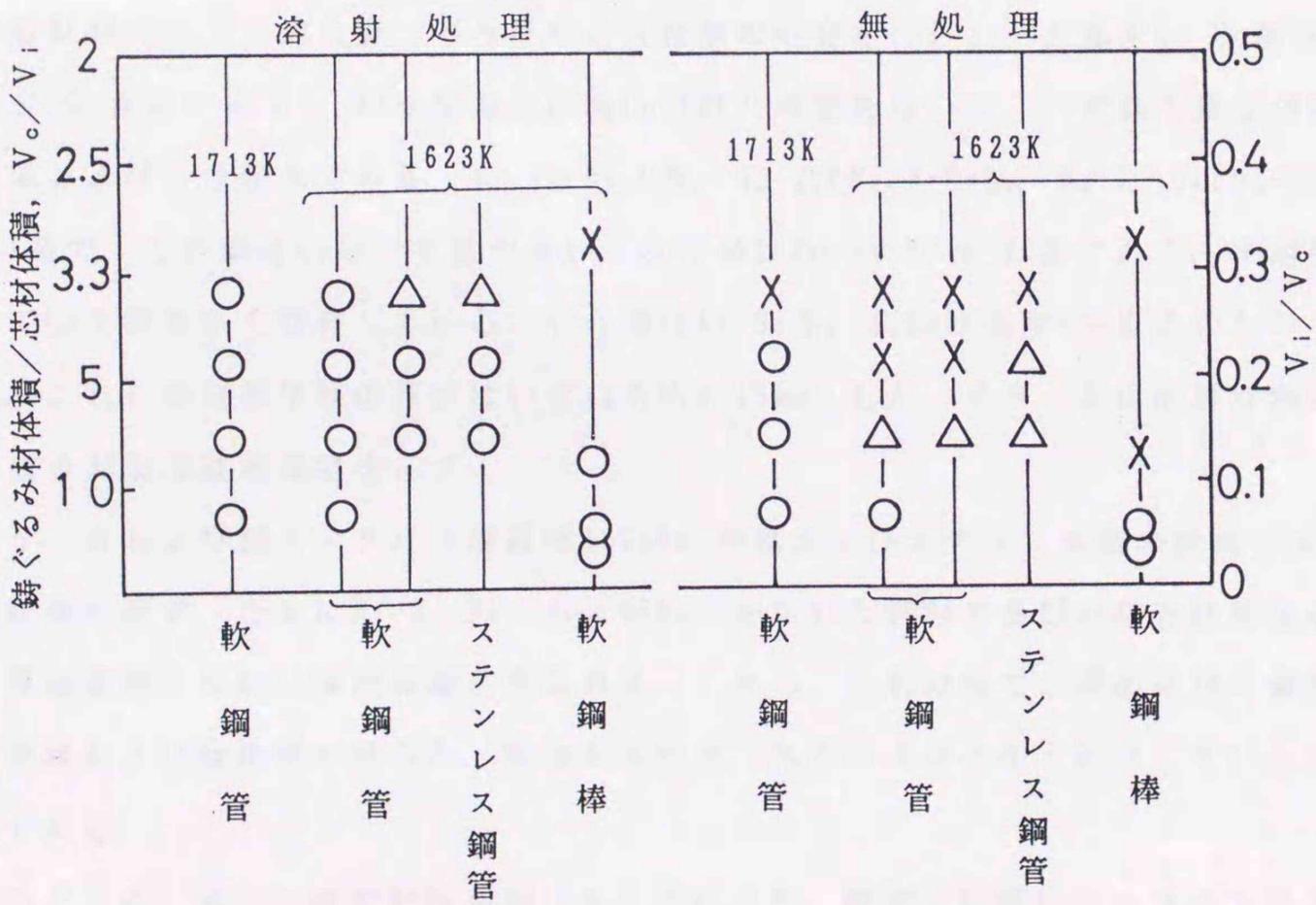


図 5 - 7 鑄ぐるみ材と芯材の体積比による接合状態

5-3 溶射材成分の铸ぐるみ性状に及ぼす影響

第4章で述べたように、溶射を利用した铸ぐるみにおいて、铸铁と芯材との体積比が小さいなど溶湯の冷却が速い場合には、接合部に硬さが高い析出物およびマルテンサイトが生成した。したがって、本法をさらに進展させる上では、接合性の向上とともに硬化層ができる限り生じない溶射材料の適用あるいは開発が必要である。

ここでは、鋼管に種々の溶射材を被覆し、铸铁を铸ぐるみ、組織、硬さなどから溶射材各成分の接合性および接合部性状に対する効果を調べた。さらに、この結果を基に新しい溶射材料を試作し、本材料の铸ぐるみに対する有効性を検討した。

5-3-1 溶射材料と接合状態

鋼管は前節と同じく軟鋼およびステンレス鋼(肉厚3mm)の二種類とし、铸铁はFC250相当の片状黒鉛铸铁とした。鋼管への溶射、铸ぐるみ方法も前節と同一とした。注湯温度は主に1623Kとし、1573Kおよび1673Kでの铸ぐるみも行った。

溶射材料には、自溶合金、ろう材など五種類のNi合金(Ni-1~5と称す)、Co基自溶合金(Co合金と称す)、Al合金および純Cuの計八種類を用いた。いずれも既存の溶射粉末およびろう粉末である。Ni-1はNi-P系、Ni-2はNi-B-Si系、Ni-3~5はNi-Cr-B-Si系で、この順にCrの含有量が多い。Co合金はCo-Ni-Cr-B-Si系であり、本溶射材中でCrを最も多く含有している。Al合金はAl-Si系、純Cuは純度99%以上のものである。これらの溶射皮膜の厚さはいずれも約0.15mmとした。表5-5に溶射材料の化学成分および液相温度を示す。

図5-8および図5-9に注湯温度1623Kの軟鋼およびステンレス鋼の試料中央部の断面を示す。ともにNi-2、Ni-4およびNi-5を用いた試料で良好な接合状態を示し、界面近傍の母材には浸炭層が見られる。しかし、これ以外では界面近傍の铸铁側に空隙および酸化膜が見られ、接合が不完全、あるいはほとんど接合していない状態である。

このように、適切な溶射材料を用いることにより、軟鋼と同様にフェライト系ステンレス鋼においても良好な接合状態が得られることが確認された。

表5-5 溶射材料の化学成分および液相温度

記号	化学成分 (mass%)								液相温度 (K)
	Ni	Cr	Fe	C	Si	B	P	Co	
Ni-1	残	-	-	0.01	-	-	11.8	-	1153
Ni-2	残	-	-	-	4.5	3.2	-	-	1308
Ni-3	残	4.9	1.2	0.01	3.4	1.4	-	-	1293
Ni-4	残	7.0	3.4	0.15	4.4	2.9	-	-	1273
Ni-5	残	14.0	4.0	0.60	3.5	2.8	-	-	1293
Co合金	残	18.0	2.5	0.20	3.5	3.0	-	40.0	1393

	化学成分 (mass%)					液相温度 (K)
	Al	Si	Zn	Fe	Ti	
Al合金	残	12.1	0.04	0.14	0.07	850

	化学成分 (mass%)	液相温度 (K)
	Cu	
純Cu	≥99.0	1356

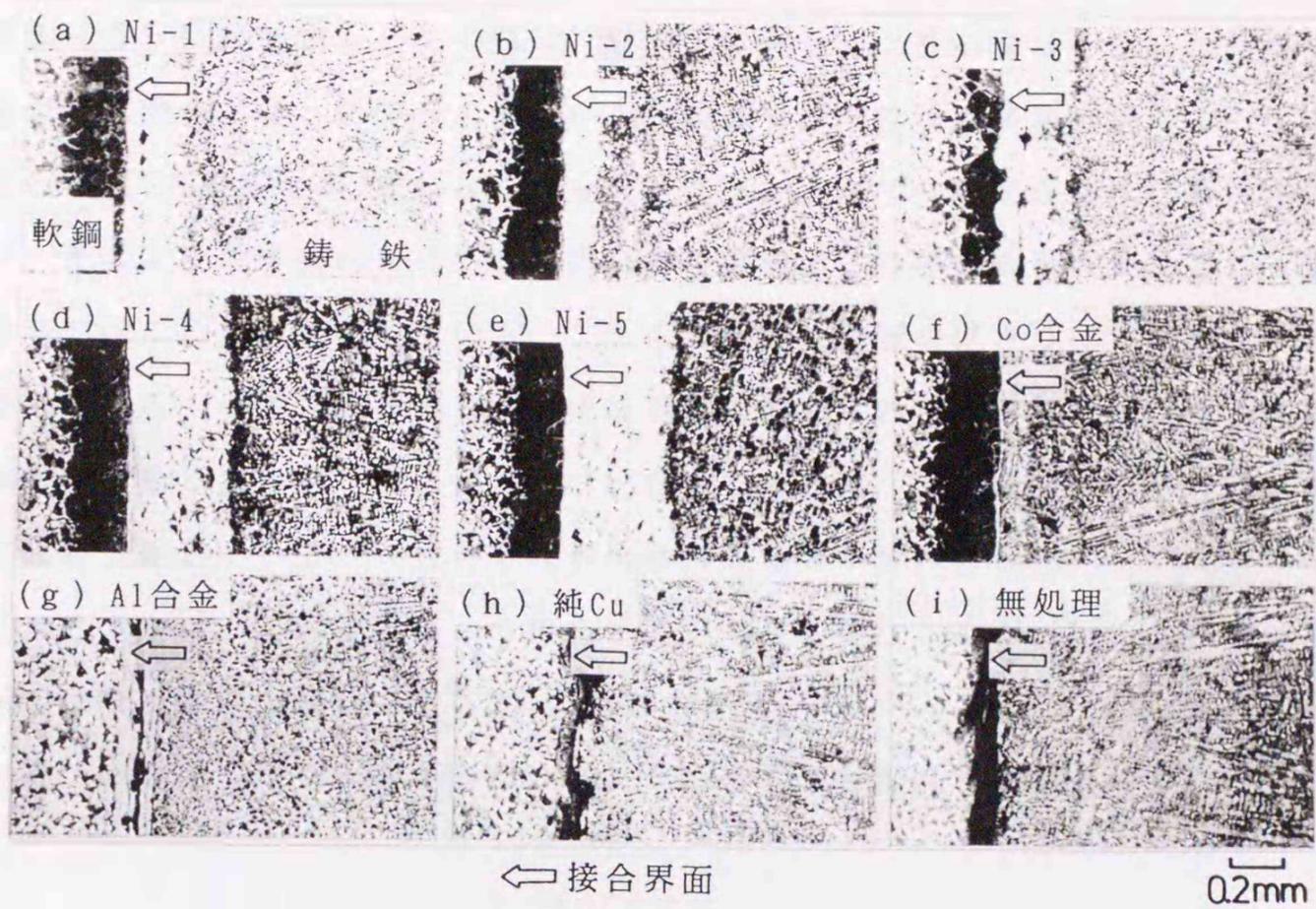


図5-8 鑄ぐるみ試料の断面組織(1623K, 軟鋼管)

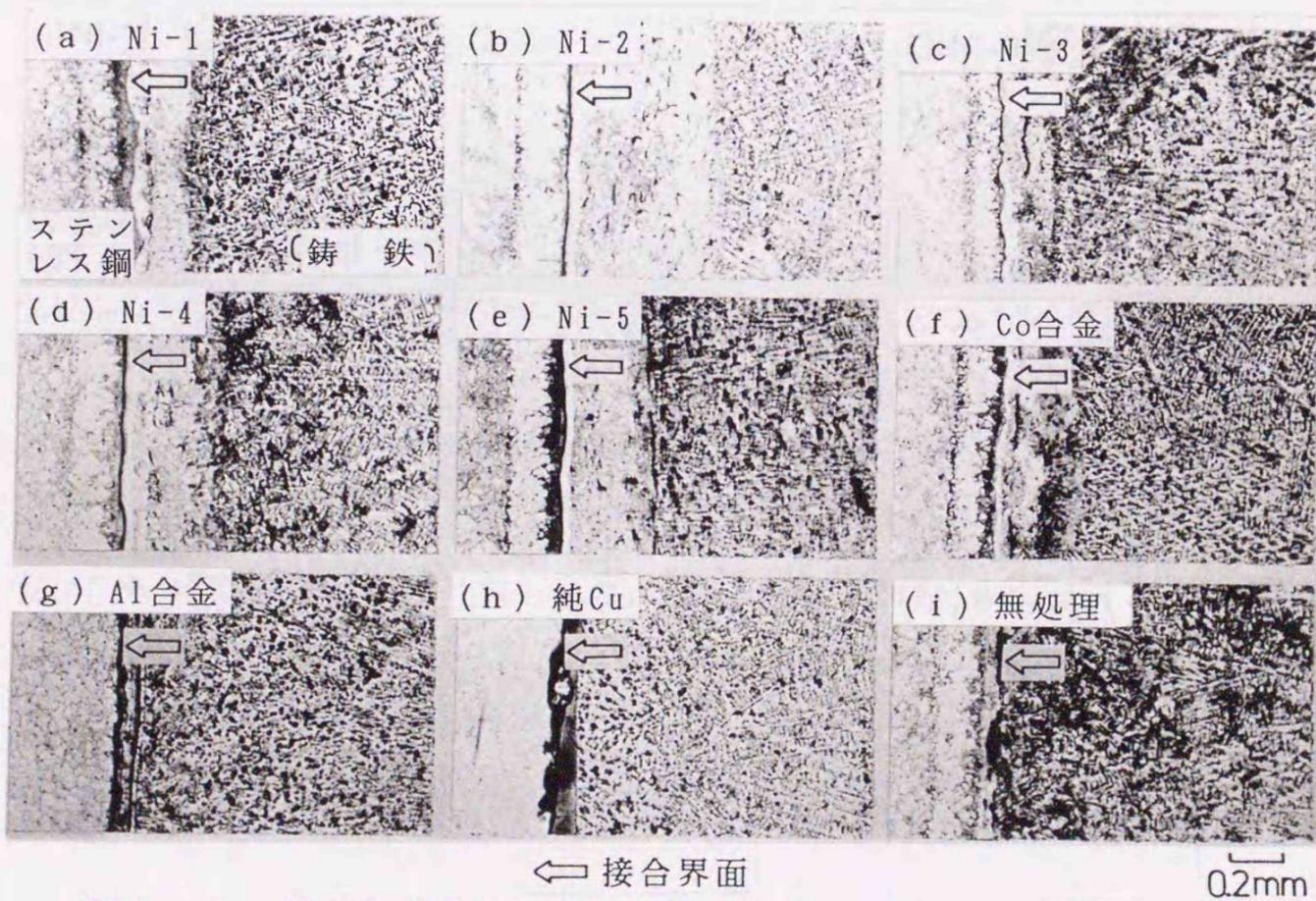


図5-9 鑄ぐるみ試料の断面組織(1623K, ステンレス鋼管)

図5-10に代表例として、Ni-2, Ni-4, Co合金およびAl合金を用いた軟鋼試料の接合部組織を示す。いずれも界面から鑄鉄側では、皮膜が鑄鉄溶湯によって熔融、拡散した層(皮膜拡散層)がある。Ni合金およびCo合金では界面近傍には析出物はないが、そこよりやや離れた場所から鑄鉄側の広範囲に白色の析出物が見られ、特にCo合金ではこれが粗大化している。これらの皮膜拡散層にはさらにマルテンサイトが認められる。一方、Al合金では粗大な析出物は見られず、微細な粒状物が皮膜拡散層内に分散している。Co合金およびAl合金での空隙、酸化膜は界面から離れた皮膜拡散層に生じている。Co合金では析出物内に亀裂が見られる。

以上のように、溶射材によって接合状態が大きく異なることが明らかとなった。純Cuでは酸化膜除去成分であるBおよびSiを含有していないこと、また、Ni-1, Ni-3およびAl合金ではそれらが少ないことが接合不良の原因と推察される。

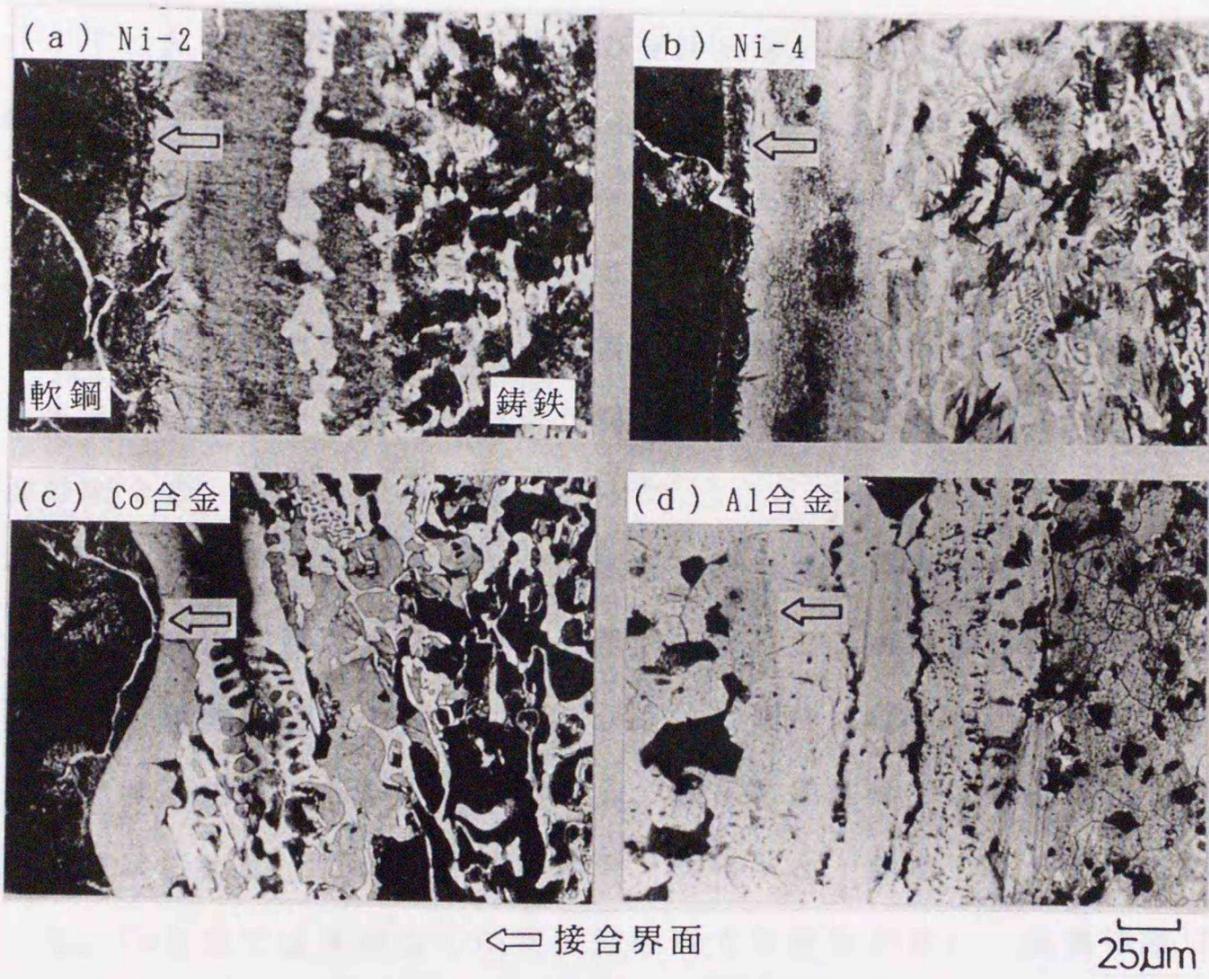


図5-10 接合部および近傍の断面組織(1623K, 軟鋼管)

5-3-2 接合部の強度および硬さ

表5-6に前節と同一の押抜きせん断試験による接合部の強度を示す。軟鋼、ステンレス鋼ともにNi-2, Ni-4およびNi-5試料の強度が高く、240~290MPaを示している。母材鋳鉄のみのせん断強さは約300MPaであり、いずれもこれには及ばないが約80%以上の強度である。それ以外は強度が著しく低い。軟鋼管に比べてステンレス鋼試料の方がやや高強度であるが、これらの試験結果は組織観察による接合状態の判定結果と合致する。

図5-11は軟鋼, Ni-2試料の試験後の破断状態である。(a)に外観を、(b)に破断部の断面組織を示す。(a)によると破断は鋳鉄と軟鋼との間で起こり、また、鋳鉄母材には塑性変形が見られ、外周方向への亀裂も認められる。(b)によると破断は主として皮膜拡散層内の析出物に沿って起こっている。また、破断部以外でも析出物およびその近傍に亀裂が見られる。接合部の強度が鋳鉄母材より低いのは、析出物自体あるいはそれと母相との結合が弱かったためと推察される。これらの破断形態は他のNi合金, Co合金でも同様であった。

図5-12は軟鋼, Ni-4およびCo合金試料の接合部の硬さ分布である。Ni-4では界面ごく近傍の皮膜拡散層で高い硬さを示しており、これは図5-10で見られたマルテンサイト組織のためである。そこから鋳鉄側では硬さが低下しており、そこがオーステナイト組織であることがわかる。さらに鋳鉄側では鋸刃状の分布を示すが、高い部分は析出物、低い部分はマルテンサイトと一部オーステナイトの硬さである。一方、Co合金では界面近くの皮膜拡散層でも硬さが高い。組織観察では界面近くに析出物が認められなかったことから、この部分にもマルテンサイトが生成していると考えられる。ここより鋳鉄側の拡散層は析出物のためにさらに高い硬さを示している。析出物の硬さはNi-4の場合よりも高く、 $Hv = \text{約}1000$ である。

表5-7に各溶射材における接合部の最高硬さを示す。Al合金および純Cuはともに硬さが低いが、それ以外のNi合金, Co合金はいずれも高い硬さを示している。これらの高い硬さはいずれも析出物の現出によるものである。このように、Ni合金およびCo合金で生じた析出物は硬さが高いことが明らかであり、しかも脆弱であると推察される。

表 5 - 6 溶射材料および鋼管の違いによる接合部のせん断強さ

	せん断強さ (MPa)	
	軟 鋼 管	ステンレス鋼管
Ni - 1	47	104
Ni - 2	275	280
Ni - 3	51	103
Ni - 4	290	240
Ni - 5	243	270
Co合金	152	162
Al合金	4	133
純 Cu	40	0
無処理	0	3

(a)

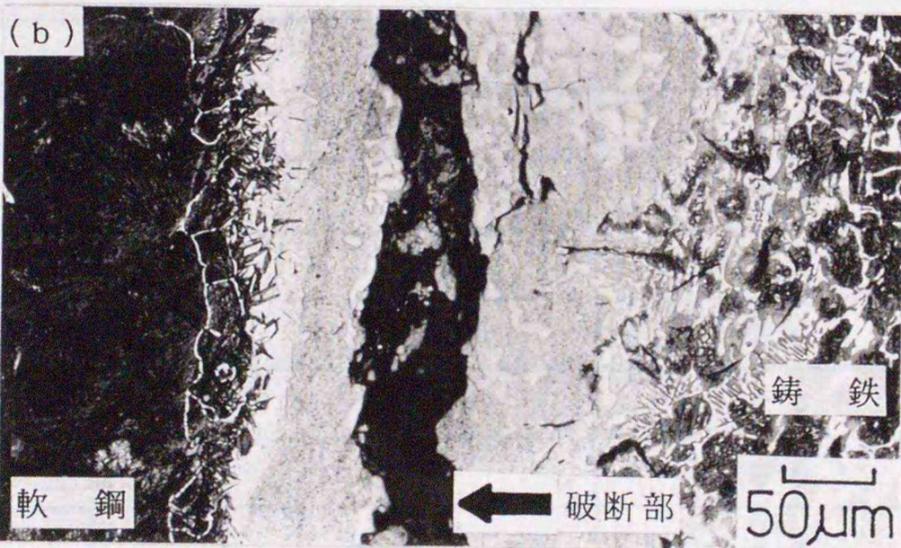


図 5 - 1 1 押抜きせん断試験後の破断状態 (Ni-2, 軟鋼)

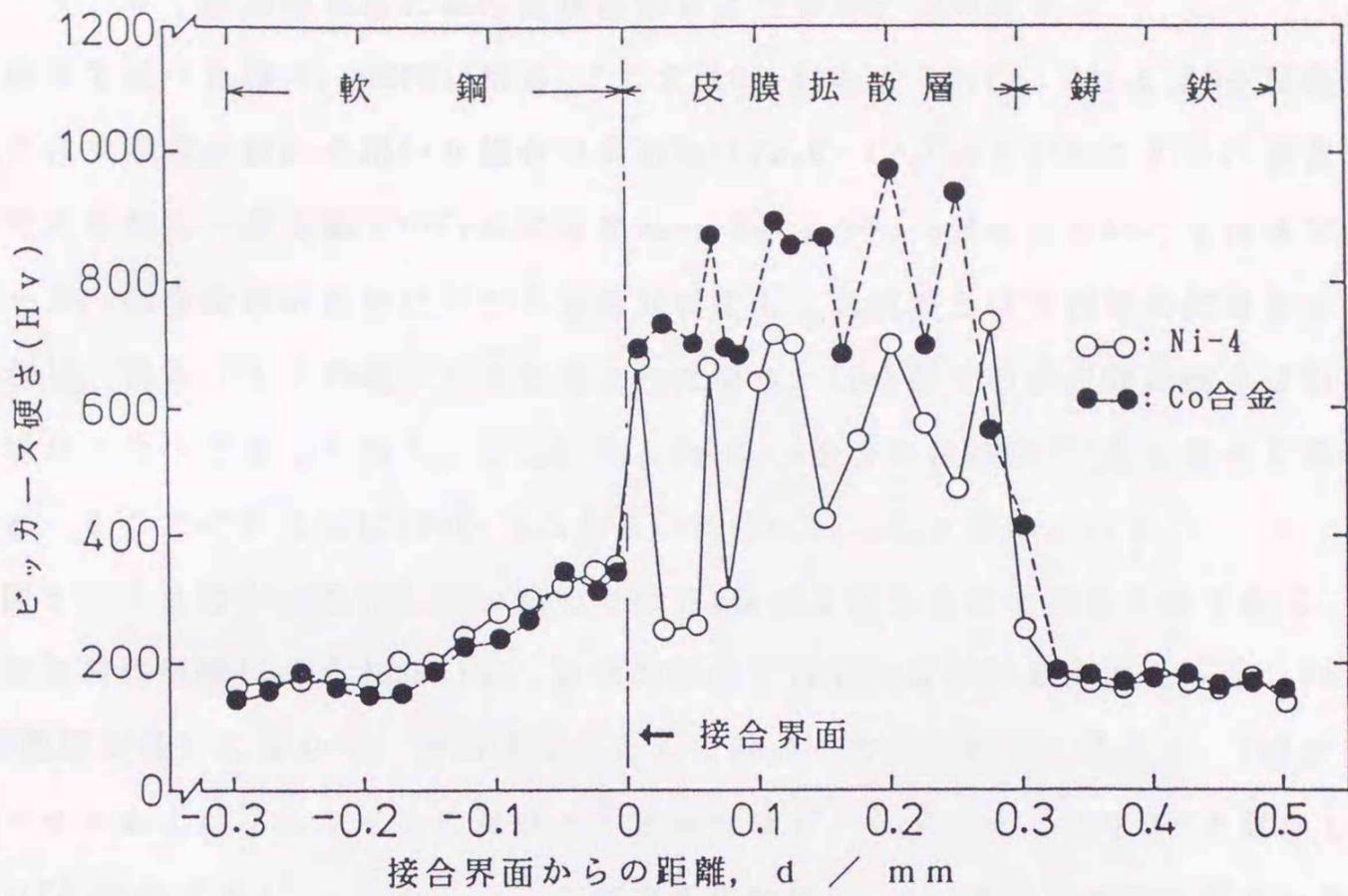


図5-12 接合部および近傍の硬さ分布
(Ni-4, Co合金, 軟鋼)

表5-7 溶射材料の違いによる接合部の最高硬さ

	ビッカース硬度 (HV)	
	軟鋼管	ステンレス鋼管
Ni-1	784	753
Ni-2	794	817
Ni-3	797	732
Ni-4	740	742
Ni-5	792	762
Co合金	990	910
Al合金	430	381
純Cu	255	395

5-3-3 皮膜拡散層における析出物およびマルテンサイト

前章で述べた通り、MSFNi3相当(ここではNi-4)のようなCr, CおよびBを比較的多く含有する溶射材料を用いた場合の析出物は Fe_3C , Cr_3C あるいはこれらの複炭化物と考えられた。本実験でのCrを含有するNi-3およびNi-5試料においても同様である。

一方、Co合金の析出物における元素分析でも上記試料とほぼ同様の結果を示した。しかし、図5-12の硬さ分布に見られた通り、Co合金での析出物の硬さはNi合金の場合に比べて著しく高く、この結果とFe-C-Cr合金の組織図¹²⁾とを併せて考察すると、ここでの析出物は $(FeCr)_7C_3$ あるいは $(FeCr)_{23}C_6$ と推察される。

図5-13はCrを含有しないNi-2でのSEM像および各元素の濃度分布である。C濃度の差異は明瞭に見られないが、析出物部分ではNiおよびSi濃度が低下し、FeおよびB濃度が高いことから、析出物は主として Fe_2B と考えられる。さらに、Bはオーステナイトおよびフェライトにはほとんど固溶せず、セメンタイト中のCと置換して $Fe_3(CB)$ を生ずる¹³⁾ことから、ここでの析出物は $Fe_3(CB)$ であることも考えられる。

以上のように、析出物はCr, CおよびBによる化合物であり、これらを多く含有する溶射材料ほど拡散層に多くの析出物を形成し、高い硬さを示すことが知られた。

図5-14に軟鋼, Ni-4の接合部におけるSEM像およびNi, Feの濃度分布を示す。(a)~(c)は注湯温度が1573Kである。Ni濃度は界面近くの皮膜拡散層で高く、それより铸铁側ではやや低い。Niが高濃度を示す部分は析出物および黒鉛がない領域であり、オーステナイト組織である。Fe濃度はNiが高濃度の部分でやや低い。一方、(d)~(f)に示す注湯温度1673Kの場合、界面近くの拡散層ではNi濃度が高いが、それ以外の部分では1573Kの場合よりも低濃度となり、分布領域が広がっている。すなわち、注湯温度の上昇によって溶射皮膜が稀釈、拡散したことが確認された。しかし、依然としてマルテンサイトおよび析出物が認められ、本実験範囲では注湯温度を上げててもこれらの形成を阻止できないことが明らかとなった。

Ni合金を用いた場合、マルテンサイトは皮膜拡散層の両端部に見られ、また、Co合金を用いた場合には拡散層のほぼ全域に生じた。前章でも述べた通り、Ni濃度が4~8%では铸铁基地がマルテンサイト化する¹⁴⁾。したがって、Niをある一定量以上含有した溶射材を使用する限りマルテンサイトの生成は避けられないと考える。

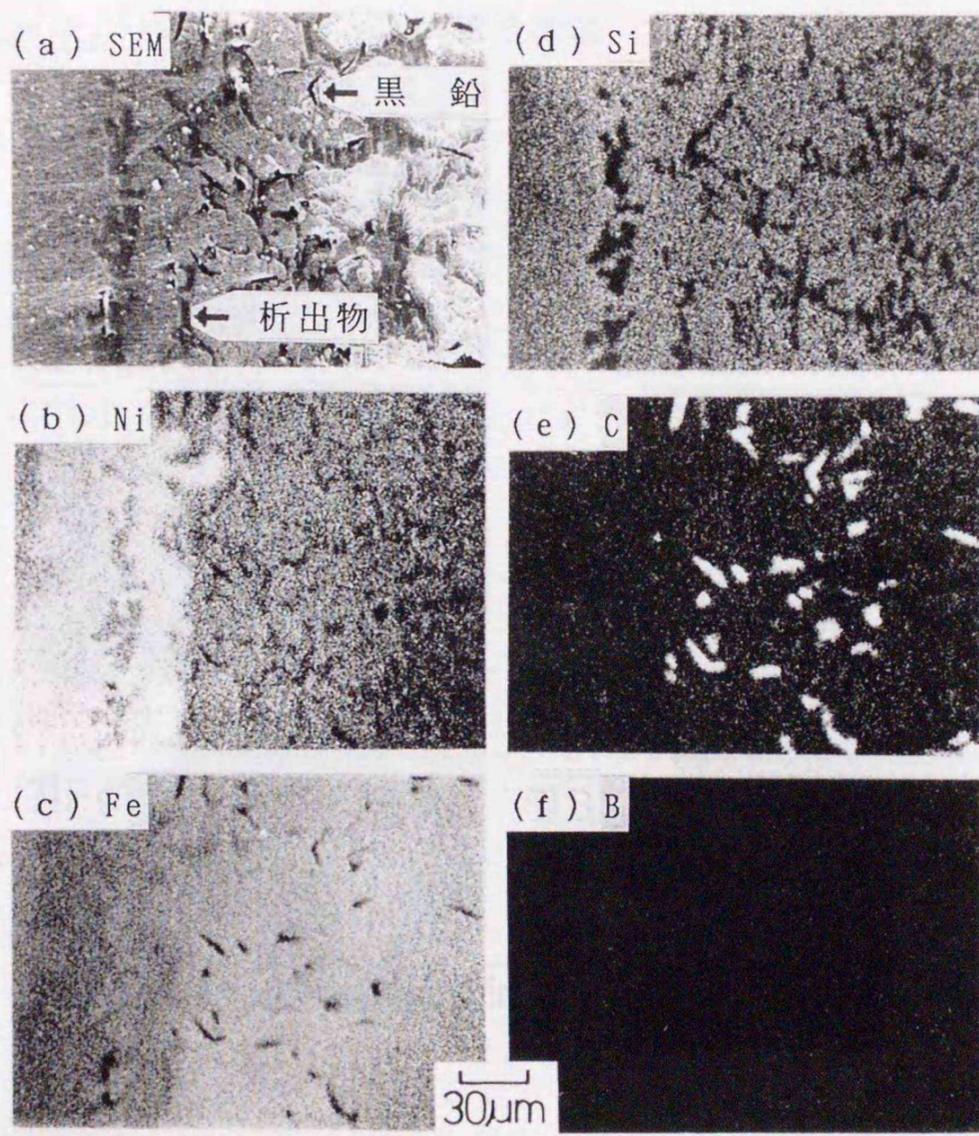


図5-13 析出物およびその周辺における各元素の濃度分布(1623K, 軟鋼, Ni-2)

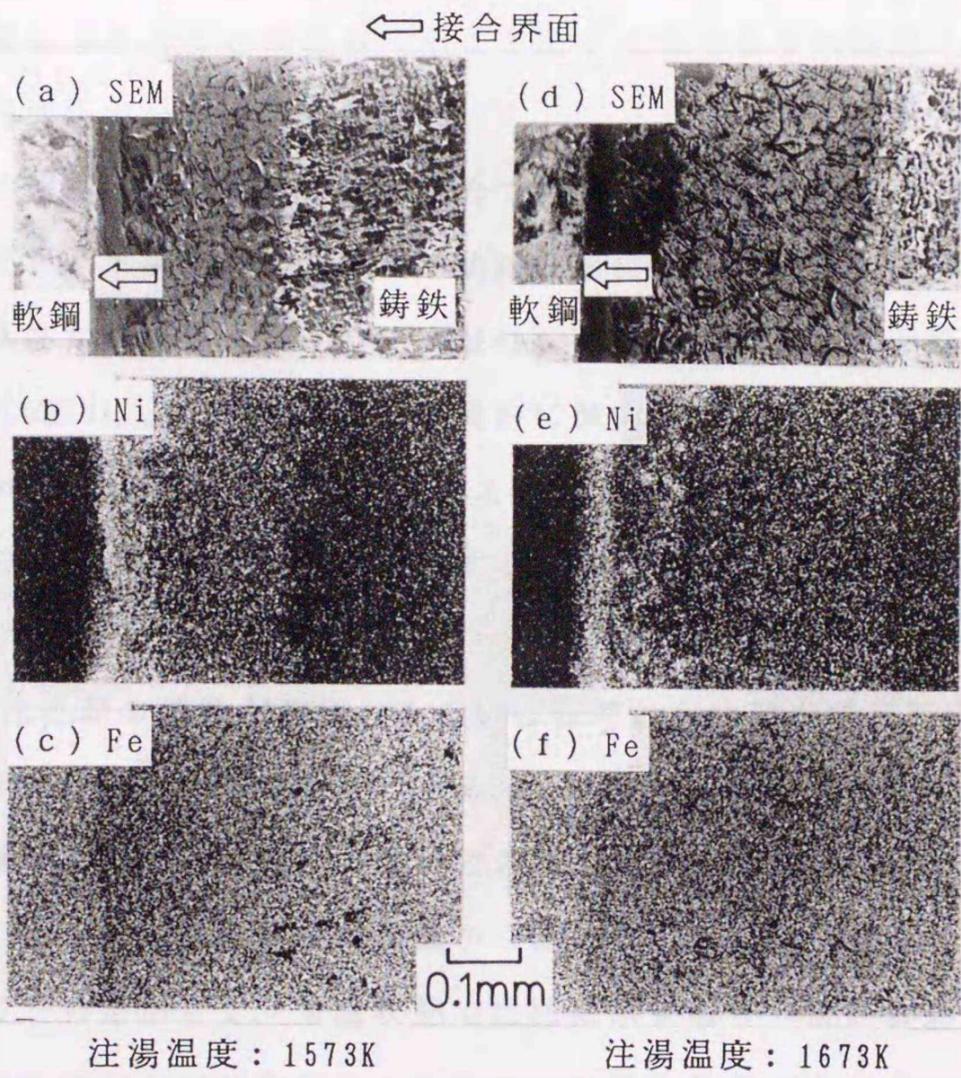


図5-14 Ni-4の接合部におけるNiおよびFeの濃度(軟鋼)

5-3-4 鑄ぐるみにおける残留応力の発生

鑄ぐるみ接合においては、溶湯(鑄ぐるみ材)の凝固・収縮の部位による時間差に起因する応力と、冷却過程での鑄ぐるみ材と芯材との熱膨張係数差による応力の二通りが残留すると考えられる。前者の場合、材料物性値が比較的近い鋼と鑄鉄の組み合わせであっても、界面の剥離、割れ等を誘発する程の高い応力が発生し、接合性に大きな影響を与えることがある。そこで以下に鑄ぐるみの凝固・冷却過程とそれに起因する残留応力分布を考察する。

図5-15は鋼を鑄鉄で鑄ぐるんだ場合である。実際には融液から凝固する際の収縮、オーステナイト晶出による収縮、黒鉛晶出による膨張、 A_1 変態による膨張などが起こり、複雑な体積変化をする。一般に、鑄鉄の注湯から凝固終了までの総体積は炭素当量(CE値)によって変化し、最終的に膨張する場合もあるが、本実験での鑄鉄のCE値は約3.8であり、計算結果による¹⁵⁾と総体積で収縮する。したがって、ここでは鑄ぐるみ材が最終的に体積収縮するとし、単純化して軸方向の応力分布を推測する。

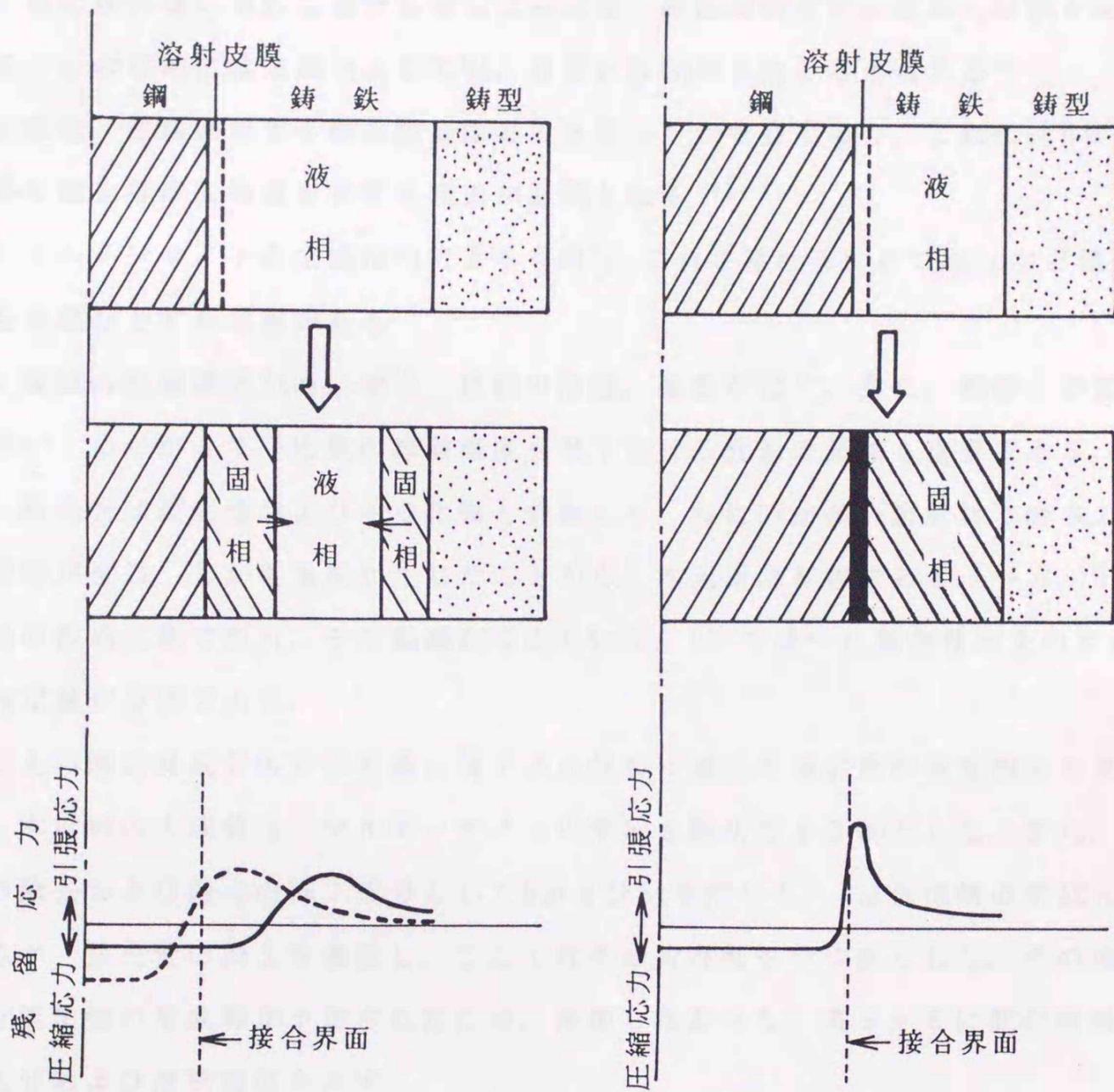
(a)は接合界面近傍の鑄鉄が液相、あるいは固液共存状態を所定時間維持する場合で、熱的条件としては有利なものである。この条件では、界面の皮膜と鑄鉄とは融合化した一体の相として考えることができる。界面近傍鑄鉄の再溶融があるなしにかかわらず、凝固は界面および鑄型側から開始し、そこから離れた中央部分が最終凝固部となる。したがって、常温状態では図に示す通り、最終凝固鑄鉄部に引張応力が、鋼側に圧縮応力が分布する。ここで、溶湯の熱量が大きく、凝固が主として鑄型側から進行する場合には、図中の破線で示すように、最終凝固部が界面方向へ移動するため、接合界面に引張応力が生じ、さらに、界面部が最終凝固部となる場合には、剥離、割れが生じる可能性がある。また、界面部に引け巣、あるいは気泡等の空隙が生じ、接合不良となり易い。この条件では、界面近傍に占める硬質相が多いものほど剥離等の欠陥を生じ易く、図5-10で見られたCo合金での皮膜拡散層における亀裂はこの推測を裏付けている。これらのことから、本法では接合性の向上とともに、応力を緩和できる、すなわち軟質な溶射材料の選定が重要となる。また、鋼を予熱した場合にも、最終凝固部がより界面側へ移動するため、上記同様

の応力分布を示すが、接合に対する熱的条件としては有利であり、しかも鑄鉄全体の凝固が遅ければ生じる応力も低くなる。

(b)は鑄鉄の凝固が急速に起こり、溶湯と溶射皮膜との融合がほとんどなく、熱的に接合不利な場合である。固相状態にある鑄鉄の温度が皮膜の融点よりも低い条件では接合されないが、それ以上の温度を有している場合には皮膜が溶融し、いわゆるろう接と類似した接合形態となる。したがって、界面近傍には皮膜の溶融・凝固した層が介在することとなり、その過程における収縮で溶射層には引張応力が残留する。また、この場合には、溶射層の下方への流動、あるいは空隙が発生するなど不完全な接合状態となり易い。

異種材料の鑄ぐるみでは、以上の凝固・収縮に起因する応力の他に熱膨張差に起因する応力が発生する。この場合、セラミックスと金属、鑄鉄とステンレス鋼など熱膨張係数が異なる組み合わせでは、高い応力が残留し、特に耐熱衝撃性に劣るセラミックスを鑄ぐるむ場合には割れが生じ易いために、接合性の問題以外に応力の低減を考慮しなければならない。一方、鋼を鑄鉄で鑄ぐるむなど熱膨張係数に大きな差がない組み合わせであっても、冷却過程で外周の鑄鉄側に引張応力が発生するために、力学的には接合不利となる。しかし、この場合は冷却を緩慢にしたり、予熱を行うなどで応力を緩和、または除去することが可能となる。

以上のように、鑄ぐるみ接合では鑄ぐるみ材の凝固・収縮に起因する応力が接合性に大きな影響を及ぼすと考える。この場合、芯材との体積比、注湯温度、鑄型形状などの熱的条件によって応力分布が異なるものと推測されるが、接合に不利となる応力バランスであっても、延・韌性に優れた溶射材料の適用などによって応力を緩和することができる。



(a) 鋳鉄の冷却が緩慢な場合

(b) 鋳鉄の冷却が急速な場合

図 5-15 鋳ぐるみの凝固・冷却過程と残留応力分布

5-3-5 新溶射材料の試作とその接合性

以上の実験結果から、溶射材成分の接合状態に対する効果について、以下のよう
にまとめることができる。

- (1) 酸化膜のない良好な接合を得るためには、耐高温酸化性に優れた皮膜が必要である。このためには主成分としてNi、あるいはCoが有効と考えられる¹⁶⁾。
- (2) また、注湯過程での酸化膜を除去できることが重要であり、これにはBおよびSi等の酸化膜除去効果を有する元素が必須となる^{17), 18)}。
- (3) マルテンサイトの生成はNiによるもので、これを避けるためにはCoなど他の元素を主成分とする必要がある。
- (4) 皮膜の溶融温度が高い場合、皮膜の溶融、拡散が遅く、また、鋼管との拡散も少ない。したがって、皮膜の溶融温度を低下させる元素の添加も重要である。
- (5) 析出物は炭化物およびホウ化物と判断した。特にCrが多い溶射材で硬さの高い析出物が生じ、しかも亀裂が生じたことから、本元素は有害である。一方、Bも析出物の形成元素であり、その低減が望ましいが、(2)で述べた接合性向上の点からは所定量が必要である。

以上の溶射材成分の効果を基に鑄ぐるみ接合に適した溶射用の合金粉末を試作した。本材料の主成分は、マルテンサイトの形成を阻止できるCoとした。また、酸化膜の除去および融点の降下成分としてBおよびSiを用いた。Bは析出物の形成元素であるが、接合性の向上を重視し、ここではその含有量をやや多くした。その他の元素は析出物の形成等が予想されたため、添加しなかった。表5-8に試作材料の化学成分および液相温度を示す。

次いで、試作材料を用いた鑄ぐるみを実施した。注湯温度は1623Kとし、鋼管には軟鋼(STKM13A)を用いた。

図5-16に接合部の断面組織を示す。界面近傍には約15 μ m幅でフェライトが帯状に見られる。ここより鑄鉄側ではパーライトおよび黒鉛が分布しているが、マルテンサイトは見られない。また、界面から離れた拡散層内には析出物が分散しているが、前述のNi合金あるいはCo合金を用いた場合に比べて著しく減少している。析出物の硬さはHv=800前後であり、これはFe₂BあるいはFe₃(CB)と考えられる。本

試料を押抜きせん断試験した結果、約300MPaの強度が得られた。

以上のように、試作した溶射材料によりマルテンサイトが生じず、また、析出物の少ない接合部が得られた。しかもこの接合部が母材と同程度の高強度を示すことが明らかとなった。析出物の形成を完全に阻止することはできなかったが、本粉末が鑄ぐるみ用の溶射材料として極めて有効であると判断された。



表 5 - 8 試作材料の化学成分および液相温度

	化 学 成 分 (mass%)			液相温度 (K)
	C o	B	S i	
試 作 材 料	残	3.28	4.45	1 3 0 5

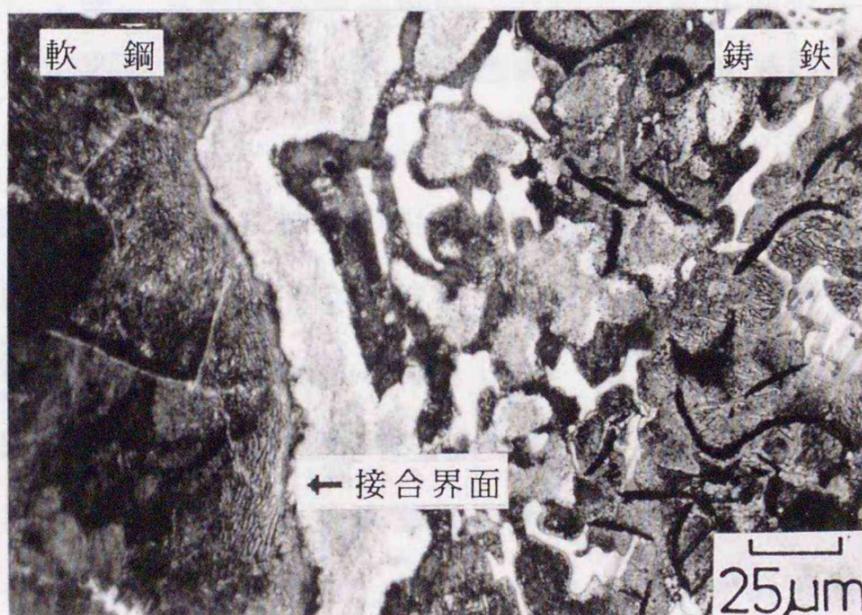


図 5 - 1 7 試作材料による鑄ぐるみ試料の断面組織
(1623K, 軟鋼)

5 - 4 結 言

本章ではまず、片状黒鉛鑄鉄で鋼管を鑄ぐるむ場合の接合条件を明らかにするために、実測冷却曲線を境界条件とする差分法を用いて接合界面の温度経過と溶湯の凝固の進行状態を解析した。

計算によれば、界面近傍の溶湯の凝固過程には三つのタイプがある。凝固が徐々に進行する場合、一旦急速凝固が終了した後再熱によって再溶融する場合、および界面部が急速凝固し、再溶融がない場合である。固液共存の溶湯と高温の鋼が一定時間接する前二者の場合に接合が可能であり、液相状態の溶射皮膜の介在が接合可能な固相率と時間の範囲を大幅に拡大する。さらには、後者の場合も溶射皮膜がろう材としての役目をなし、接合の可能性がある。

また、界面近傍の温度、固相率の時間変化に基づいて計算したNiの拡散分布は実測値および組織観察結果と良く一致し、上述の接合過程の妥当性を実証している。溶射材の効果については、金属間の相互拡散、界面での酸化膜の生成、除去等、微視的な面からの検討が必要であるが、接合の過程と、温度経過の観点からの接合条件がほぼ明らかになったと考える。

以上の知見を得た後、本章では種々の溶射材を用いた鑄ぐるみを行い、各成分が与える接合効果を調べた。さらに、この結果を基にした試作溶射材を用いて鑄ぐるみ実験を行い、接合性と接合部の性状を検討した。それによると、軟鋼管、ステンレス鋼管ともに、BおよびSiを所定量含有したNi合金が良好な接合状態を示した。良好な接合状態と判断された試料の接合部は、押し抜きせん断試験によると鑄鉄母材よりはやや劣るものの、高い値を示した。この場合、いずれも析出物が分布する皮膜拡散層から破断した。析出物は炭化物およびホウ化物と判断され、Cr含有量の多い溶射材の場合で顕著に見られたことから、Crが析出物の形成に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの実験結果および考察からCo-B-Si系合金を試作した。この試作材料を用いた鑄ぐるみでは、接合部におけるマルテンサイトの発生防止および析出物の減少が図られ、強度が向上した。このことから、鑄ぐるみ用の溶射材料として本試作粉末の有効性が明らかとなった。

第5章の文献

- 1) 萩原, 高橋 : 鋳物, 32(1960), 4, P233.
- 2) 村木 : 鋳物, 28(1956), 8, P565.
- 3) 大中 : コンピュータ伝熱凝固解析入門(丸善), (1985), P43.
- 4) Flemings : M. C., Solidification processing, (1974), P34, McGraw-Hill
- 5) Pfann : W. G., Trans. AIME, 194(1952), P747.
- 6) 小幡 : 鋳物, 52(1980), 8, P487.
- 7) Creese : R. C., Trans. AFS, 87(1979), P661.
- 8) 奥本, 岡田 : 鋳物, 45(1973), 1, P31.
- 9) 小松製作所(株) : 小松ソフトウェア, 3次元凝固解析システム SOLDIA-EX 技術説明書, (1988), 付録, P18.
- 10) 大中 : 3)に同じ, P326.
- 11) 萩原, 高橋 : 1)に同じ, P238.
- 12) 日本鋳物協会編 : 鋳物便覧 第4版, (1986), P683.
- 13) 日本鋳物協会編 : 12)に同じ, P707.
- 14) 日本鋳物協会編 : 12)に同じ, P699.
- 15) 日本鋳物協会編 : 12)に同じ, P500.
- 16) 齊藤, 阿竹, 丸山 : 金属の高温酸化(内田老鶴圃), (1986), P91.
- 17) 日本溶接協会 貴金属ろう部会 : 新版ろうの選び方使い方(産報出版), (1990), P29.
- 18) (株)産業技術サービスセンター : 最新接合技術便覧, (1987), P340.

第6章 溶射接合法の実製品への応用

6-1 緒言

著者が提案する接合法は、表面被覆法の中でも、被覆できる材料範囲が広く、簡便・迅速に皮膜を形成できるなど多くの利点を有する溶射法を利用するところに大きな特長がある。したがって、短時間、低コストで接合体を得る手法として他の接合法と十分に競合できるものと考え、前章までで述べた通り、既存の溶射材料は必ずしも接合を目的とした材料設計とはなっていないが、それを適切に選択することで強度的には満足できる接合部を得ることが明らかとなった。しかし、接合に利用する上では不必要な合金元素が含有されており、それによって材料コストが高くなり、しかも接合性を損なっていることが明らかとなった。このため、本研究では、第3章で鑄鉄／軟鋼の固体接合に適した材料成分を検討し、その結果を基にして新しい溶射材料を開発した。次いで、第5章では鋼管を鑄鉄溶湯で鑄ぐるむ場合に最適な溶射材料を開発した。また、これらによる接合を実施し、接合性に対する試作材料の有効性を実証した。

本接合法を種々の接合に適用するためには、さらに広範囲な材料の開発が待たれるものの、本研究によって、溶射接合法の有効性が明らかになったと考える。今後は本法の有効性を実証するために、実製品へ適用することが重要となる。

本章では溶射接合法の実製品への応用として、これまでに行った実験、試作例のいくつかを示す。

6-2 固体接合法による応用

6-2-1 ポンプ用インペラの作製

ポンプ用インペラのほとんどは鑄造により一体製造されている¹⁾。しかし、羽根の形状が複雑であるため中子など型の製作が煩雑で²⁾、また、砂落とし、バリ取りに加え、熱歪による変寸、変形の修正を目的とした磨き処理など後加工を施さなければならぬ。したがって、多くの工程と時間を要する結果、コスト高となっており、しかも、多用されている青銅鑄物、普通鋼鑄物では腐食および摩耗(キャビテーションなど)の厳しい環境には耐えられず、高コストの割には寿命が短い。耐食、耐摩耗性の向上を図る手法の一つとして表面被覆法が考えられるが、小型のインペラでは対象部分が狭く、複雑形状の内面であるためその適用が難しい。このため、現状では特殊合金鋼の鑄造品としている³⁾が、注湯温度が高く、流動性が悪いことから鑄込み方案が難しくなり、さらにコストの増加を招いている。現在、鑄造後の仕上げを極力減らすことを目的にロストワックス法などの精密鑄造による手法⁴⁾⁻⁶⁾が検討されているが、この場合は小物にしか適用できず、また、小物であっても工程数を減少させることは不可能であり、大幅に改善した手法とはなっていない。

溶射接合法によるインペラの製造法は、別々に加工成形した各部品を組み合わせて接合し、さらに、接合部以外には耐久性に優れた溶射被覆層を形成させるものである。ここで溶射材料には耐食、耐熱、耐摩耗性に優れ、また、接合にも適用できる自溶合金を選択する。各部品の接合には他の接合法の利用も可能であるが、融接法ではインペラ内面の狭い間隙部を全面接合することが不可能であり、ろう接の場合も処理が煩雑である。また、固相接合では設備が高価で、接合に長時間を要する。いずれにしても、これらの方法では耐久性向上のための表面被覆層の形成と接合を同時に行うことはできない。

図6-1に溶射接合法によるインペラの製造手順を示す。羽根部に軟鋼(SS400)、側板に炭素鋼(S45C)を用いて、それぞれを所定の形状、寸法に機械加工した。溶射材料にはCrおよびC含有量が多く、硬さが高いNi基自溶合金(MSFNi4相当)を用いた。表6-1に溶射材料の化学成分を示す。溶射被覆した各部品を所定位置に配置した後、Ar雰囲気シリコン坩堝にて温度1303K、時間1.8ksの条件で加熱した。

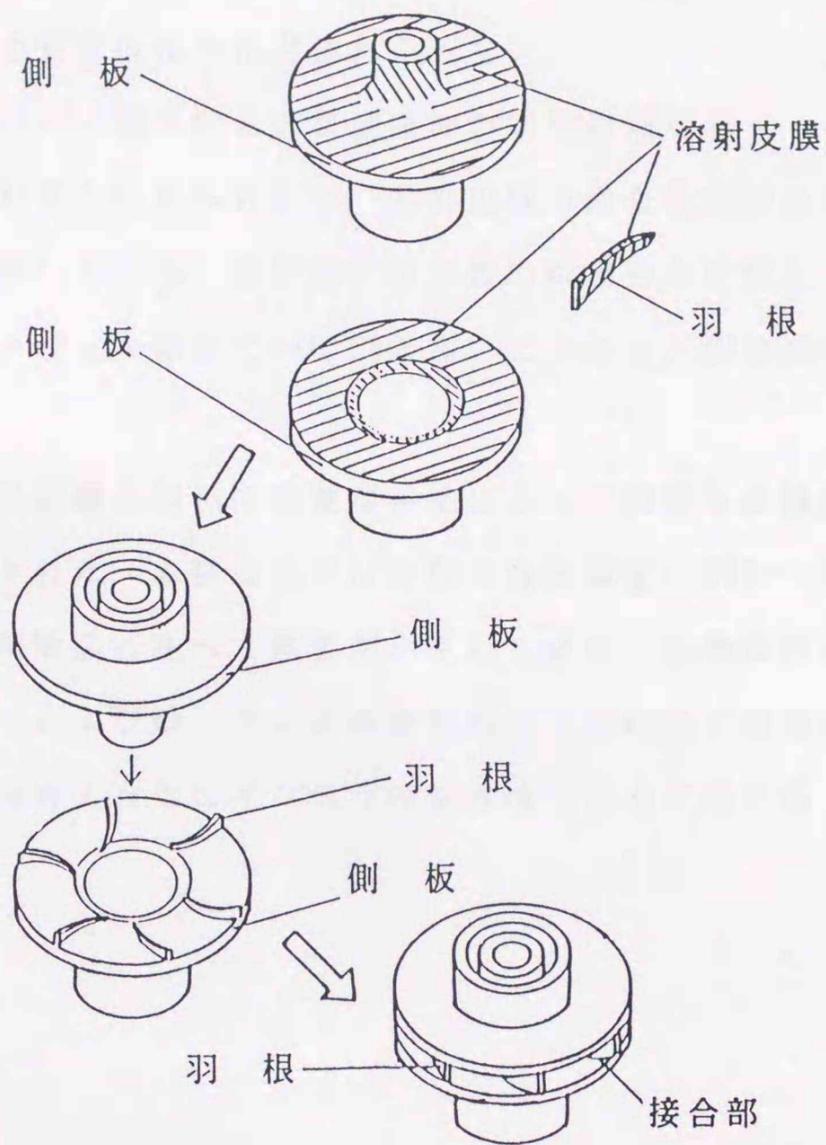


図 6 - 1 溶射接合法によるインペラの製造手順

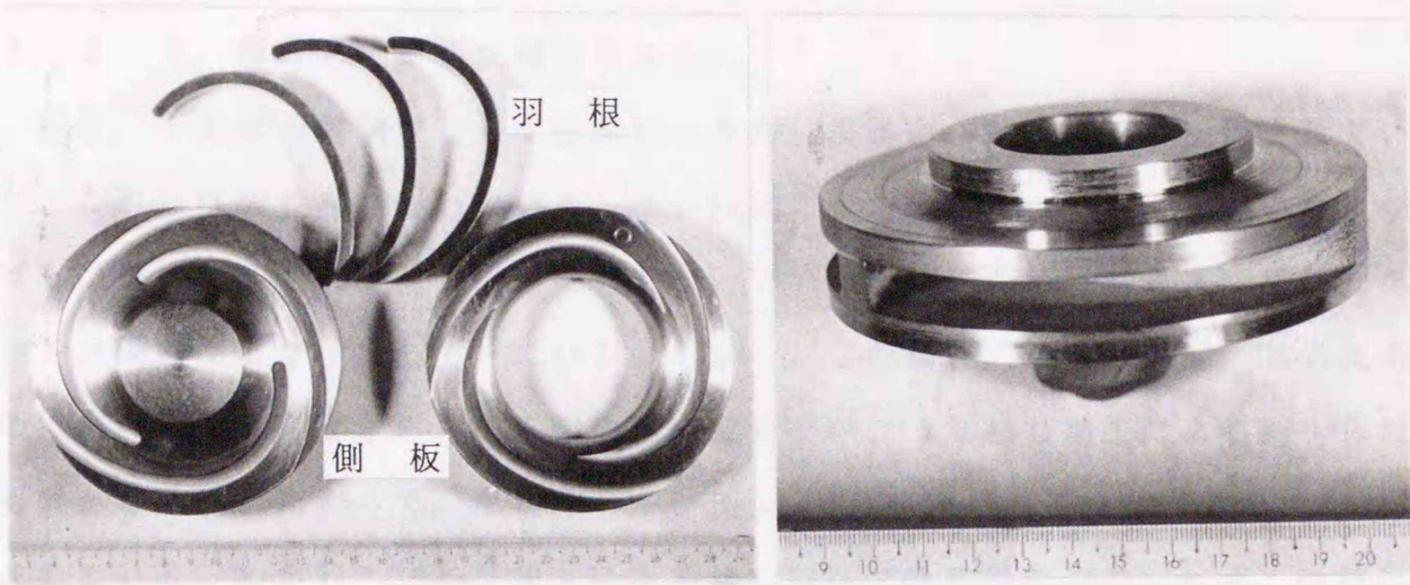
表 6 - 1 溶射材料の化学成分

	化学成分 (mass%)								
	N i	C r	F e	C	S i	B	C u	M o	W
MSFNi4 相当	残	16.0	4.0	0.5	4.0	4.0	2.4	2.4	2.4

図6-2および図6-3に試作したインペラの外観および半割した断面を示す。接合部、被覆部ともに欠陥のない良好な状態であり、被覆層の表面も平滑である。また、インペラ全体の変形はほとんど認められない。

図6-4(a)および(b)に接合部および被覆部の断面組織を示す。ともに溶射層内に球状の単独気孔がわずかに見られるが、溶射皮膜の融合状態は良好で、溶射層と素材とが金属的に結合している。溶射層には多数の析出物が分散し、硬さ測定によると平均硬さがロックウェル硬さでHRC=56と高いことから、耐摩耗性が十分に期待できる。

以上のように、溶射被覆と加熱の簡便な手法によって強固な被覆層と接合部を同時に得ることが実証された。本製造法では皮膜の熔融温度(1273~1373K程度)までの加熱で済むため、鋳造品に比べて熱歪が小さい。また、加熱後の被覆層が平滑であるため、外周仕上げおよび動バランスの調整程度で済むなど簡便にして短時間で製造ができ、実用上極めて有効なインペラの製造法であると考えられる。



(a) 接合前の各部品

(b) 接合後のインペラ

図6-2 接合前の各部品と接合後のインペラ

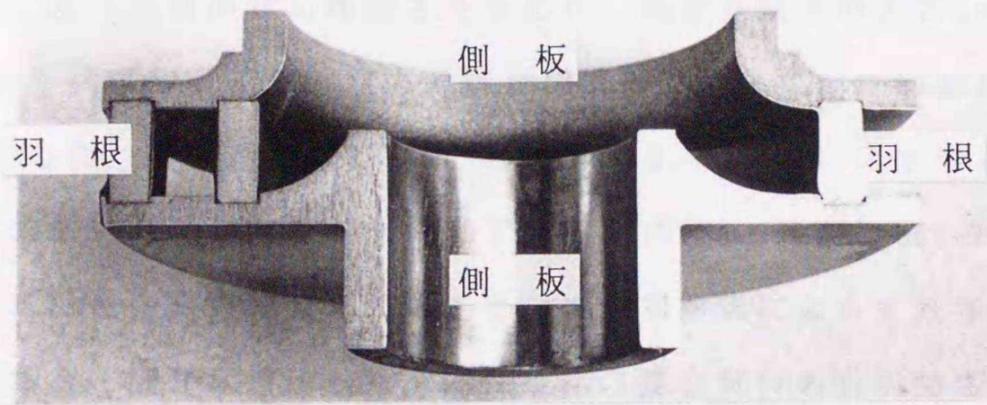


図6-3 試作インペラの断面(半割)

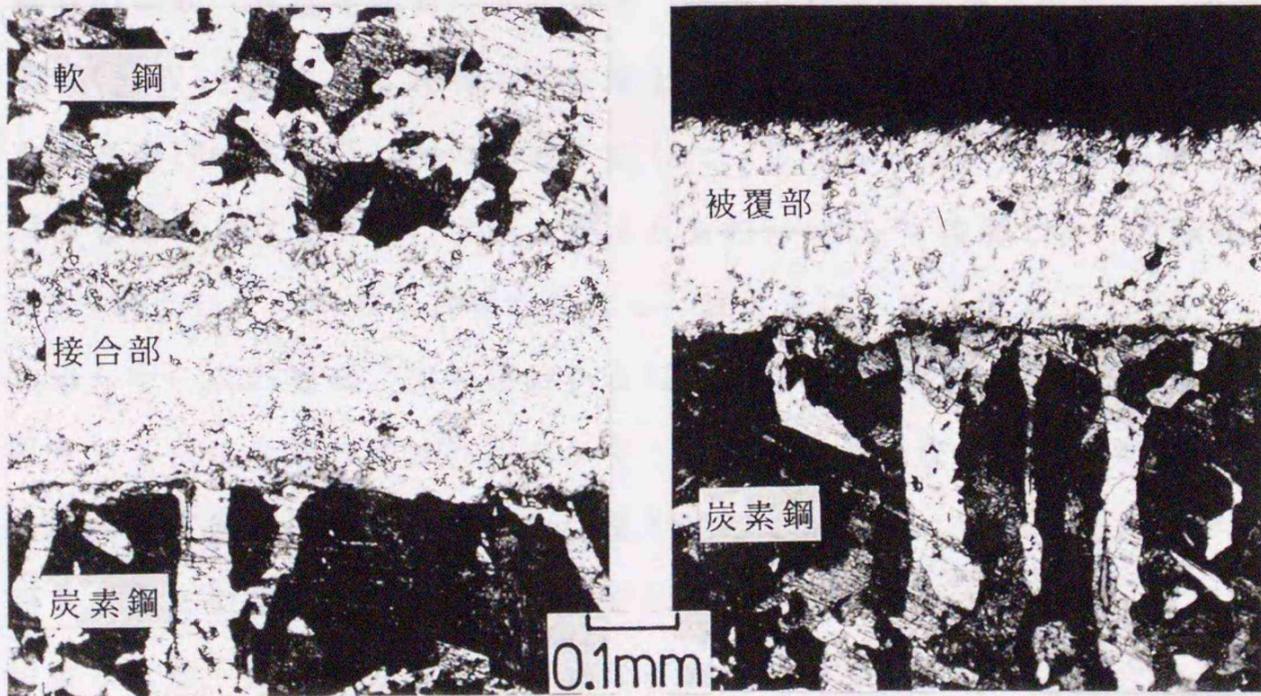


図6-4 接合部および被覆部の断面組織

6-2-2 薄肉ステンレス鋼管の接合

現在、一般配管用鋼管として亜鉛めっき鋼、炭素鋼、鋳鉄などが使用されているが、これらは耐食性に優れているとはいえず、赤水の発生、漏水などの事故がしばしば発生し、時には社会問題にまでなっている。そのため、耐食性に優れたステンレス鋼の使用が増加してきている。しかし、この場合、コスト低減、軽量化のために薄肉とする必要があり、上記の厚肉配管でのようなねじ加工による継手作製が困難となる。したがって、現状はバルジ加工、TIG溶接、ろう接などの手法が適用されている。しかし、バルジ加工による締め付けでは高強度が得られず、溶接法では施工が難しく、また、ろう接では処理が煩雑で欠陥も生じ易いなどの欠点がある。

溶射接合法の応用としてステンレス鋼管(SUS304)の接合を試みた。本実験に先立ち、まず、接合試料のせん断強さを求めた。鋼管と同種の丸棒($\phi 12\text{mm}$)を図6-5(a)に示す形状に加工した。双方の接合部に表6-2に示すNi基自溶合金(MSFNi3相当)を溶射した。皮膜厚さは 0.2mm とした。図6-5(b)に示す治具を用いて、Arガスおよび大気中のシリコニット炉にて、温度 1293K 、時間 0.6ks の条件で加熱した。

図6-6に接合試料のせん断強さを示す。雰囲気によらず強さはほぼ同一で、約 145MPa である。第2章で示した、同一条件の接合試料の引張強さが約 270MPa であることから、この場合のせん断強さは引張強さの約 $1/2$ であることが知られる。

鋼管の形状、寸法を図6-7に示す。片側の鋼管接合部を拡管し、そこに相手材の鋼管(直管)を挿入して接合する方法とした。この場合、上述のせん断強さを基に接合長さを 10mm および 18mm の二通りとした。接合部となる直管の外周および拡管の内周面を溶射した。直管には接合部よりも約 5mm 幅広く溶射した。皮膜厚さはともに約 0.2mm とした。双方の鋼管を嵌合し、縦置きにして、酸素-アセチレンガス炎で加熱した。この場合、加熱開始から $120\sim 180\text{s}$ で皮膜が溶融し接合が完了した。

図6-8に接合後の鋼管外観を示す。接合部に微小な球状気孔がわずかに見られたものの、貫通孔、割れ等の欠陥は全く生じておらず、良好な接合体が得られた。

図6-9に引張試験後の破断状態を示す。接合面積の小さい接合体では接合部から抜管したが、面積大のものでは管母材部で破断した。前者の場合でも鋼管が絞られており、母材と同等かそれ以上の強度を有した接合部であることが確認できた。

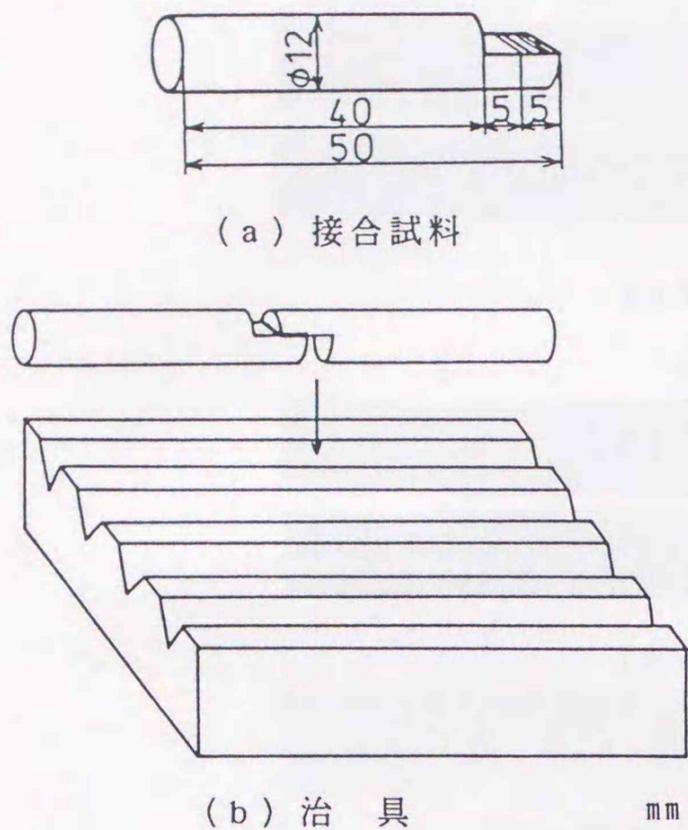


図 6 - 5 試料の形状、寸法と治具の形状

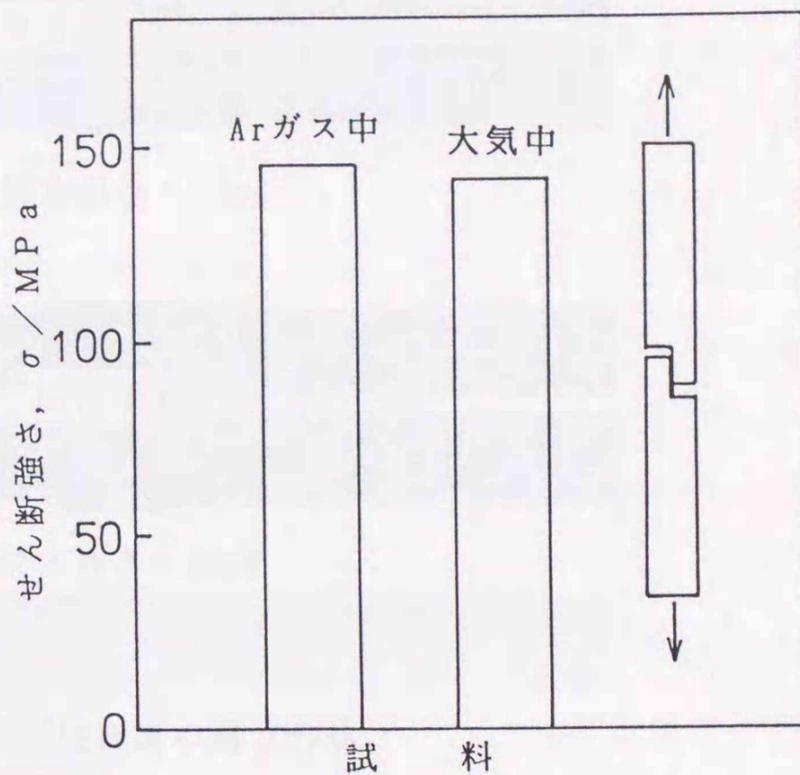


図 6 - 6 接合試料のせん断強さ

表 6 - 2 溶射材料の化学成分

	化学成分 (mass%)						
	N i	C r	F e	C	S i	B	C o
MSFNi3 相当	残	14.1	4.0	0.45	3.0	2.8	1.1

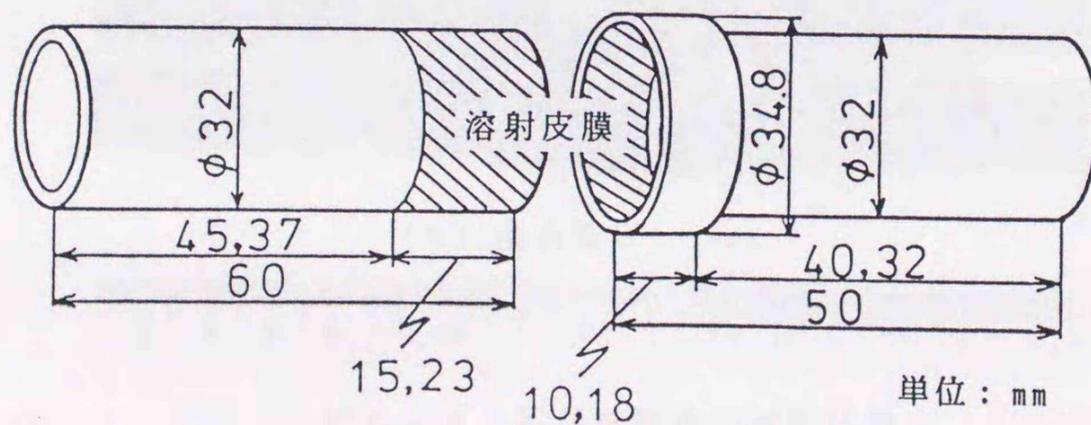
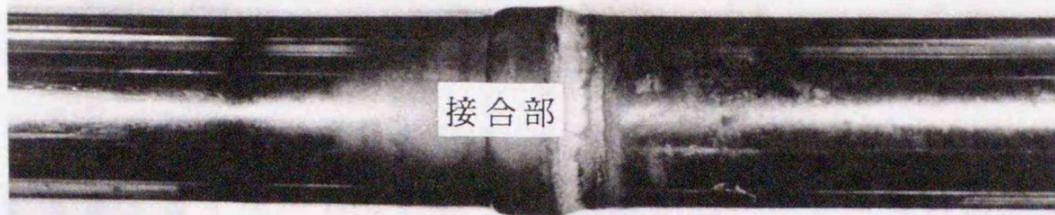
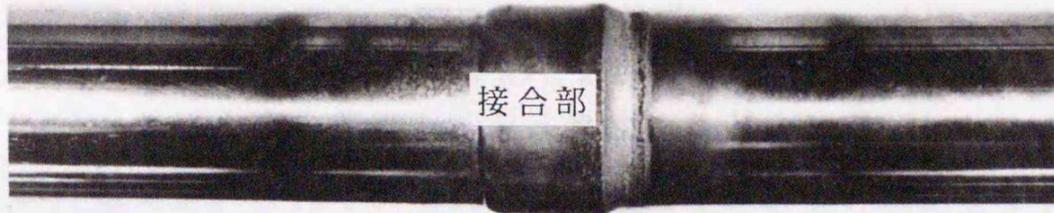


図 6 - 7 鋼管の形状および寸法



(a) 接合長さ：10mm



(b) 接合長さ：18mm

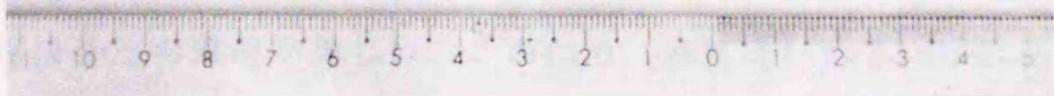
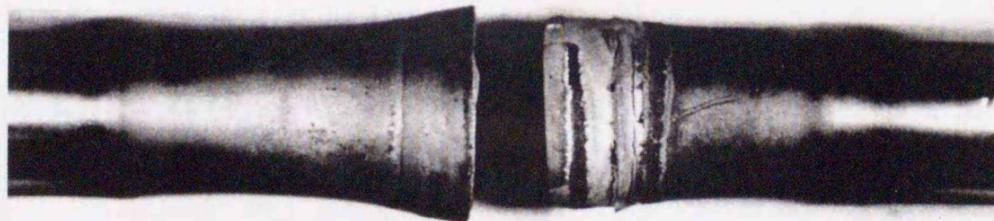
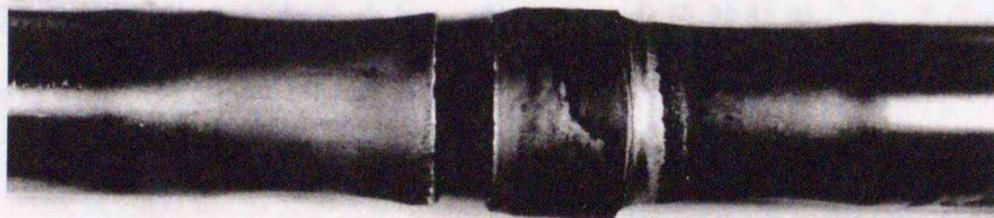


図6-8 接合後の鋼管外観



(a) 接合長さ：10mm



(b) 接合長さ：18mm

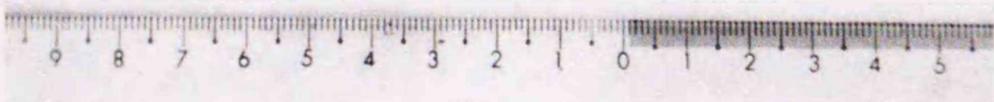


図6-9 引張試験後の破断状態

6-2-3 焼結体(WC-Co系超硬合金)と鋼の接合

超硬合金はセラミックスに匹敵する硬さを有し、しかもセラミックスよりも靱性に優れていることから、切削工具、ローラ、掘削工具など各種の産業分野で利用され、その需要もますます増加している⁷⁾⁻⁹⁾。しかし、超硬合金は難加工材で高価であるためその用途には制約がある。したがって、超硬合金の適用範囲を拡大する上では、鋼など加工性に優れた異種材料との接合が有効となる。超硬合金と鋼との接合ではセラミックスの場合と同様に熱膨張係数の差による応力の発生が大きな問題となる¹⁰⁾⁻¹²⁾。超硬合金の熱膨張係数は当然のことながらWCとCoの量比に依存する^{13)、14)}が、通常用いられているWC-11mass%Co超硬合金の熱膨張係数は $5\sim 6\times 10^{-6}/K$ であり¹⁵⁾、鋼の熱膨張係数($11\sim 12\times 10^{-6}/K$)に比べて極めて小さく、融接法および固相接合法の適用が難しい。このため、通常はAgあるいはCu系の軟質材を用いたろう接法が多用されている。しかし、ろう接法を適用しても処理が煩雑であったり、ろう材の性質上、高強度が得られないことがあり、また、広面積部を接合する場合には、ろう切れが生じるなどの問題があり、解決すべきことが多い。

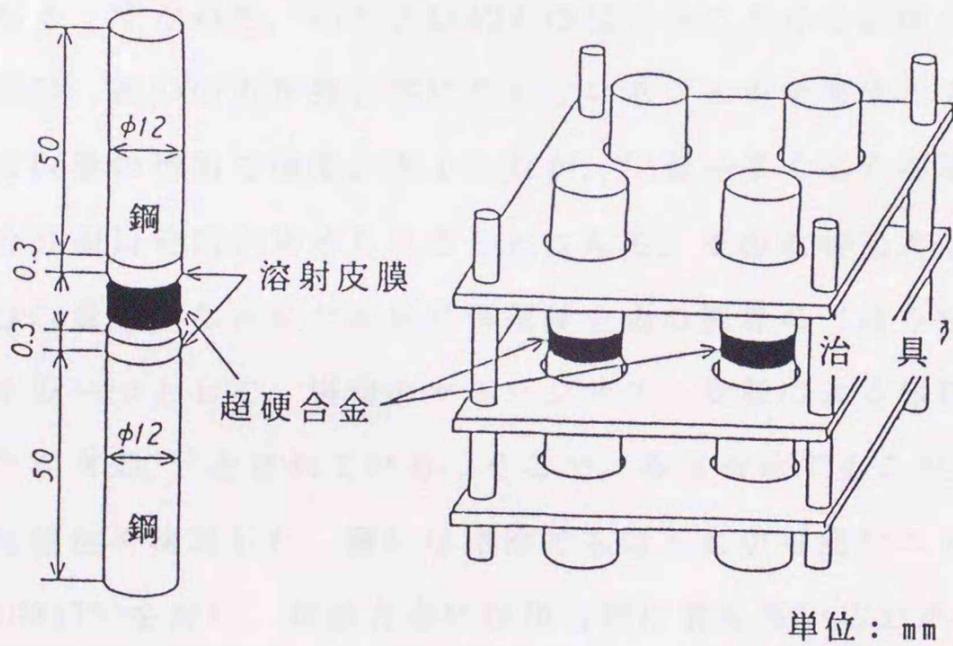
そこで、従来法であるろう接に替わる手法の一つとして、溶射接合法を超硬合金の接合に適用してその効果を検討した。

まず、Co量をそれぞれ10、20、40、60mass%としたWC-Co系超硬合金(それぞれA1、A2、A4、A6と称す)の焼結体を作成した。次にこれらの焼結体と軟鋼(SS400)、または低合金鋼(SNCM630)との接合を試みた。溶射材料には第3章の鑄鉄/軟鋼の接合において開発・試作した粉末で、良好な接合性を示したNi基合金を用い、鋼側の接合面のみに溶射皮膜を形成した。表6-3に用いた溶射材料の化学成分を示す。皮膜厚さは0.3mmに統一した。

図6-10に示すように、溶射被覆した双方の鋼で超硬合金を挟む状態にして治具に配置し、Ar雰囲気シリコニット炉で加熱・接合した。

表 6 - 3 溶射材料の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)						
	N i	C r	B	S i	C	F e	C u
Ni 基 合 金	残	4.88	1.39	3.43	0.01	1.18	3.91



単位：mm

(a) 試 料

(b) 接合方法

図 6 - 1 0 試料, 治具の形状と接合方法

図6-11は温度1333K、時間0.6ksで接合した超硬合金(A4)と軟鋼の接合部組織である。割れなどの欠陥はなく、良好な接合が得られている。これは、溶射層が比較的軟質であり、接合過程での熱応力を緩和した効果であろう。溶射層は α Niの基地に白色のネット(α Ni+Ni₃Bの共晶組織)が形成された組織である。また、溶射層と超硬合金とは、超硬合金からのCoと溶射層からのNiが相互に拡散して、金属的に結合していることが知られた。

図6-12は超硬合金のCo量が及ぼす接合強度への影響を示したものである。鋼には軟鋼(SS400)を用い、温度1333K、時間0.6ksの条件で接合した。強度は引張試験により求めた。Co量が少ないA1、A2との接合では接合強度が240MPa前後であるのに対して、Co量が多いA4以上で強度が向上し、A6では300MPaの高強度を示している。A1およびA2との接合ではいずれも超硬合金で破断し、A4およびA6との接合では溶射層から破断した。超硬合金の熱膨張係数はCo量の減少につれて小さくなり、鋼との差が大きくなる。すなわち、A1およびA2との接合体における強度の低下および超硬合金側の破断は、高い応力が接合部に生じていることを示唆するものである。

このようにCo量の増加で強度が向上したが、Co量を多くした超硬合金では硬さが低下し、その分適用範囲が狭められることになる。その改善法としては、接合手法の改善およびCo量を変化させた組成傾斜超硬合金の開発の二通りが考えられる。

前者の手法の一つとして、鋼側のマルテンサイト変態による体積膨張で熱応力を緩和することが有効¹⁶⁾とされている。そこで、本接合法でもこの変態応力を利用する手法の可能性を検討した。鋼には空冷でも焼入れが可能なニッケルクロムモリブデン鋼(SNCM630)を用い、超硬合金には接合部に最も高い応力が生じると想定されるA1を用いた。試料形状および接合方法は図6-10と同様にし、温度1333K、時間0.6ksの条件で加熱し、その後1123Kまで炉冷し、それ以下を空冷した。本実験によると、溶射層および超硬合金は図6-11に示したものと同様に欠陥のない良好な組織を呈し、鋼はマルテンサイトの焼入組織(ロックウェル硬さHRC=48)であることが確認された。この接合体の引張強度は420MPaの高い値を示し、本処理法が接合強度の向上に有効であり、溶射接合法の応用としても活用できることが明らかとなった。

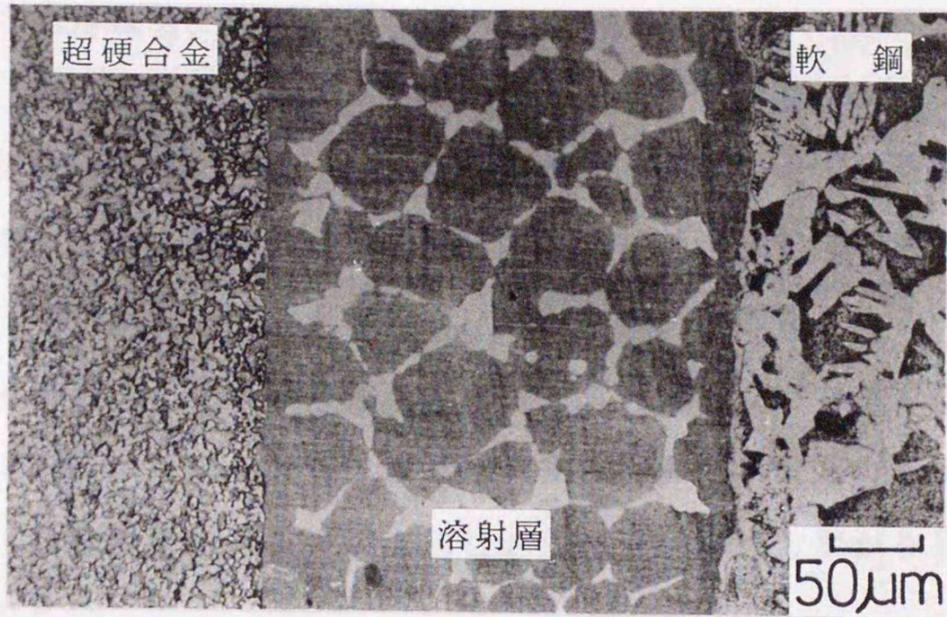


図 6 - 1 1 超硬合金／軟鋼の接合部組織
(1333K, 0.6ks)

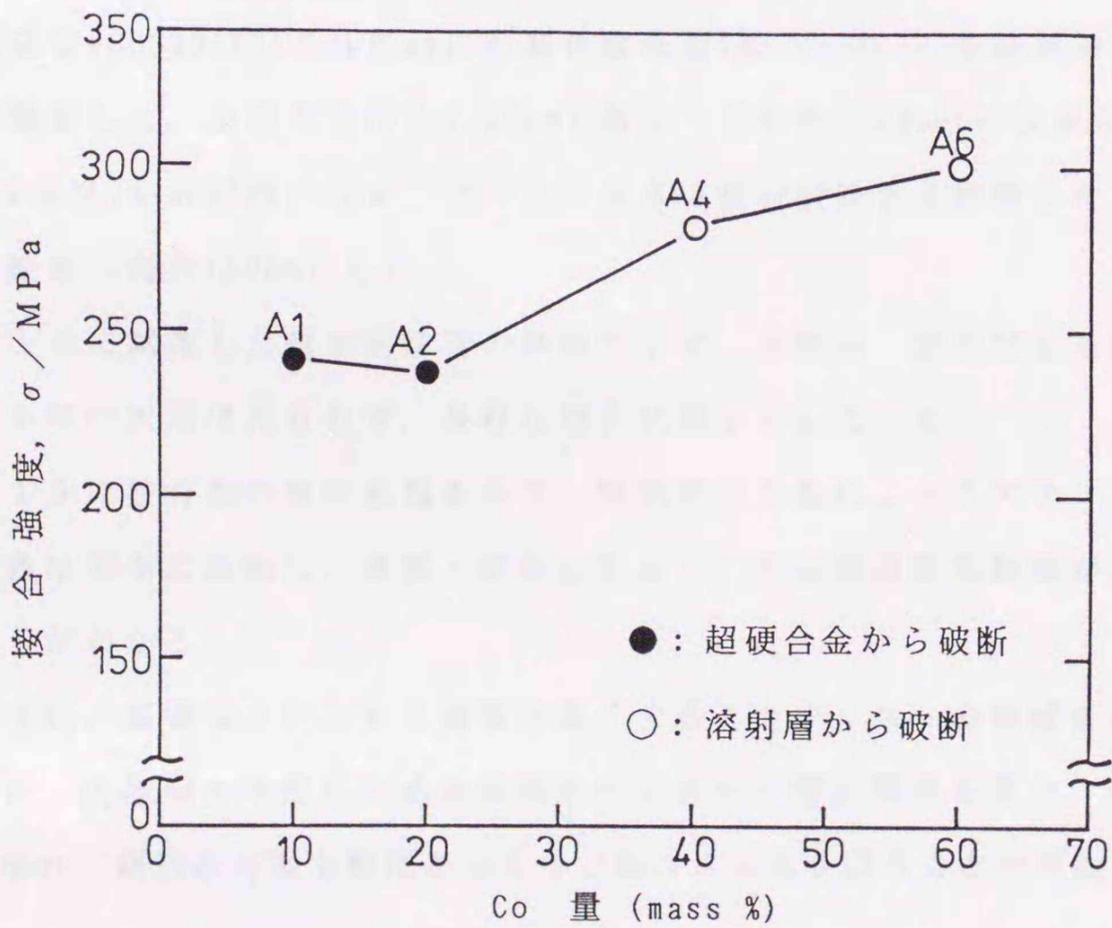


図 6 - 1 2 超硬合金のCo量が及ぼす接合強度
への影響(1333K, 0.6ks)

6-3 溶湯接合法による応用

6-3-1 複合鋳鉄管

流水用配管には、鋳鉄管、内面に樹脂コーティングした管、ステンレス鋼管などがある。鋳鉄管は鋳造がし易く、注湯温度が低く、低コストで製造できるために多量に使用されているが、耐食性に劣り、また、鋳造巣が生じている場合には水圧または外力によって破損に至ることがあり、信頼性に欠ける面がある。管内面にコーティングした被覆管は工程数の増加にともなってコスト高となり、しかも耐熱性に劣る。また、鋳造によるステンレス鋼管は耐食性が高く、耐圧力も鋳鉄管に比べて優れているが、溶解温度が高い上、流動性が悪いため鋳造方案が複雑となり、しかも材料コストが高い。

そこで、耐食性に優れるステンレス鋼を溶製の薄肉管として、それと鋳造性に優れた鋳鉄を組み合わせ、溶射接合(鋳ぐるみ)した複合鋳鉄管を考案し、試作した。

図6-13に本法の作製手順を示す。外径60mm、肉厚2mmのオーステナイト系ステンレス鋼管(SUS304TB)の外周面にNi基自溶合金(MSFNi3相当)を溶射被覆し、これを鋳型に装着した。皮膜厚さは約0.15mmである。その後1623Kの球状黒鉛鋳鉄の溶湯(FCD400相当)を鋳型内に注ぎ、フランジ付きの複合鋳鉄管を作製した。フランジ以外の鋳鉄部の肉厚は9mmとした。

図6-14に試作した複合鋳鉄管の外観を示す。鋳鉄部、接合部ともに割れ、ブローホール等の欠陥は見られず、良好な複合状態を呈している。

図6-15に接合部の断面組織を示す。鋳鉄溶湯の熱によってステンレス鋼外周の溶射皮膜は完全に溶融し、稀釈・拡散しており、界面は皮膜拡散層がない連続相であることがわかる。

このように、高価なステンレス鋼管を薄くすることでコストの低減を図ることができ、また、内周面が平滑なため流水性を向上させた管が製造できた。また、中子が不要となり、鋳込み方案も簡便となるなど低コスト化を図ることが可能となった。

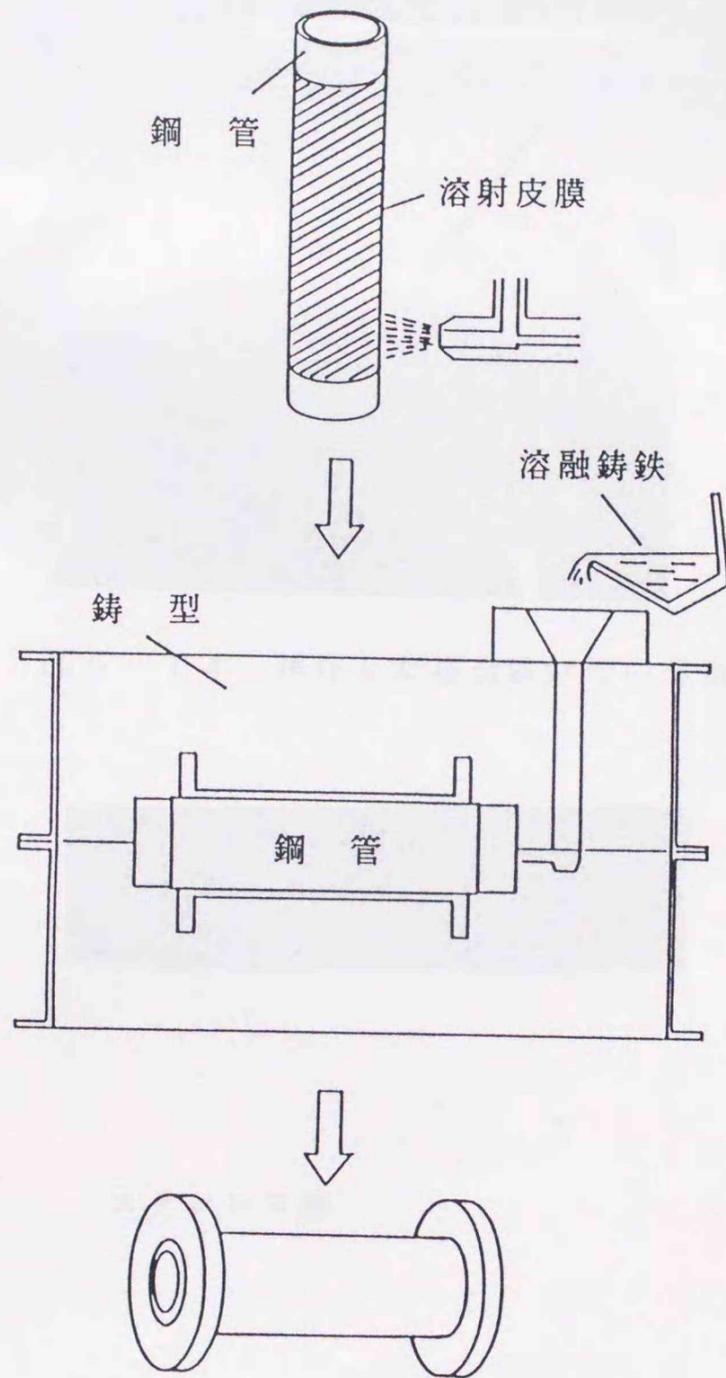


図 6 - 1 3 複合鑄鉄管の作製手順

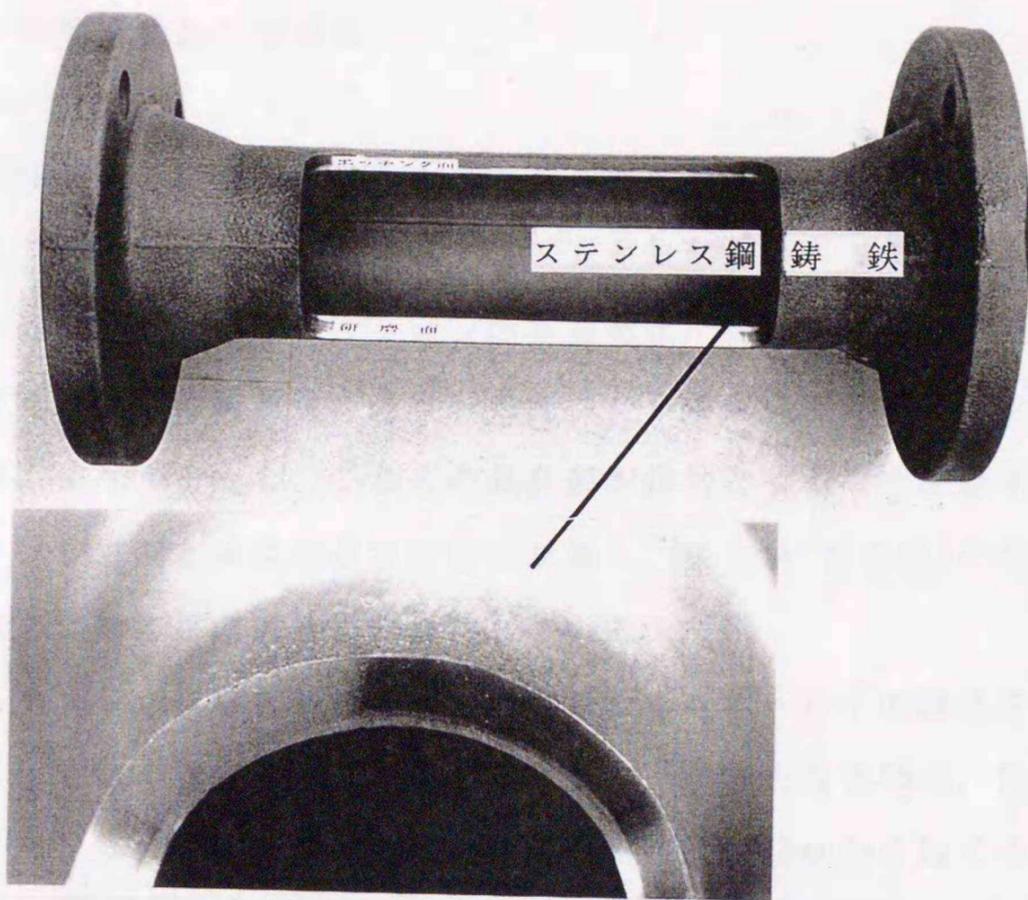
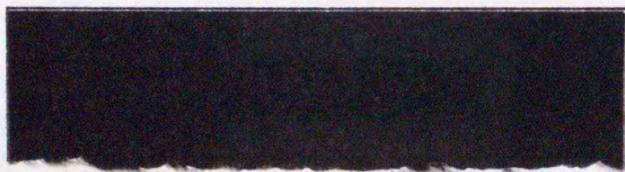


図 6 - 1 4 試作した複合鋳鉄管の外観



ステンレス鋼

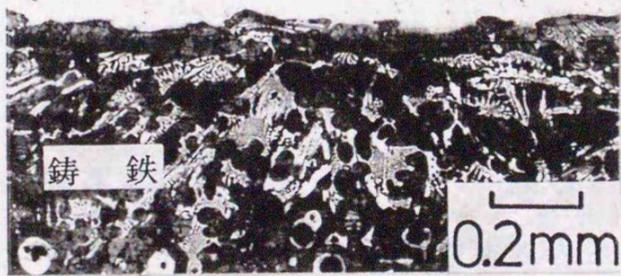


図 6 - 1 5 複合鋳鉄管の接合部組織

6-3-2 自動車部品への適用

(1) 排気マニホールド

自動車の高性能化，軽量化が進む中，これらの目的に沿った部品材料の選定，開発が要求されてきている．排気マニホールドも対象部品の一つであり，従来の球状黒鉛鋳鉄の一体構造のものではエンジンの高温化，軽量化に寄与することができない．そのため，比較的耐熱性が高く，強度上から薄肉にできるステンレス鋼管をエンジン側マニホールドとし，これらの集合部を鋳鉄とすることが提案されている．しかし，ステンレス鋼と鋳鉄は通常の融接が難しく，集合部(接合部)の形状が複雑で，狭いことがさらに融接法の適用を困難にしている．

そこで，ステンレス鋼管と鋳鉄を組み合わせたマニホールドの開発を目指して，溶射接合法による鋳ぐるみのモデル品を試作した．鋼管を外径35mm，肉厚2mmのフェライト系ステンレス鋼(SUS430)とし，球状黒鉛鋳鉄(FCD400)を鋳ぐるんだ．溶射材料は表6-3に示したNi基合金を用い，皮膜厚さを約0.15mmとした．溶射した鋼管を図6-16に示す形状の鋳型に装着し，1723Kの溶湯を注湯した．鋳型は有機性自硬型およびCO₂型の二種類を用意した．前者は常温の鋼管を鋳ぐるむ実験に，後者は鋳型を予熱してから鋳ぐるむ場合の実験に用いた．

図6-17は常温の鋼管に鋳ぐるんだ場合の接合部組織で，左が上型側，右が下型側の断面である．上型側では皮膜が溶融しているにもかかわらず，鋳鉄と溶射層の間に隙間が生じている．これに対して，下型側では皮膜拡散層を介して完全な接合がなされている．このように型の上方部で空隙が発生した原因として以下のことが考えられた．第5章で述べたように，鋳鉄の溶湯は皮膜と接触すると凝固が始まるが，条件によってはその後には再溶融が起こり，接合される．本実験の場合，鋳鉄と鋼管の体積比は3~6.8であり，十分に接合可能な範囲である．しかし，鋳ぐるむ部分が鋼管の先端部15mmのみであり，接合部以外の鋼管からの冷却能が大きい．したがって，最終充填部となる上型側の溶融鋳鉄の凝固は極めて速く，その後の再溶融もなく冷却するために急速に収縮する．さらに，鋳鉄の接触によって溶融した皮膜も凝固して収縮する．すなわち，接合部となる鋳鉄と溶射皮膜の双方が急速に凝固・収縮する結果，隙間が生じたものと考えられる．

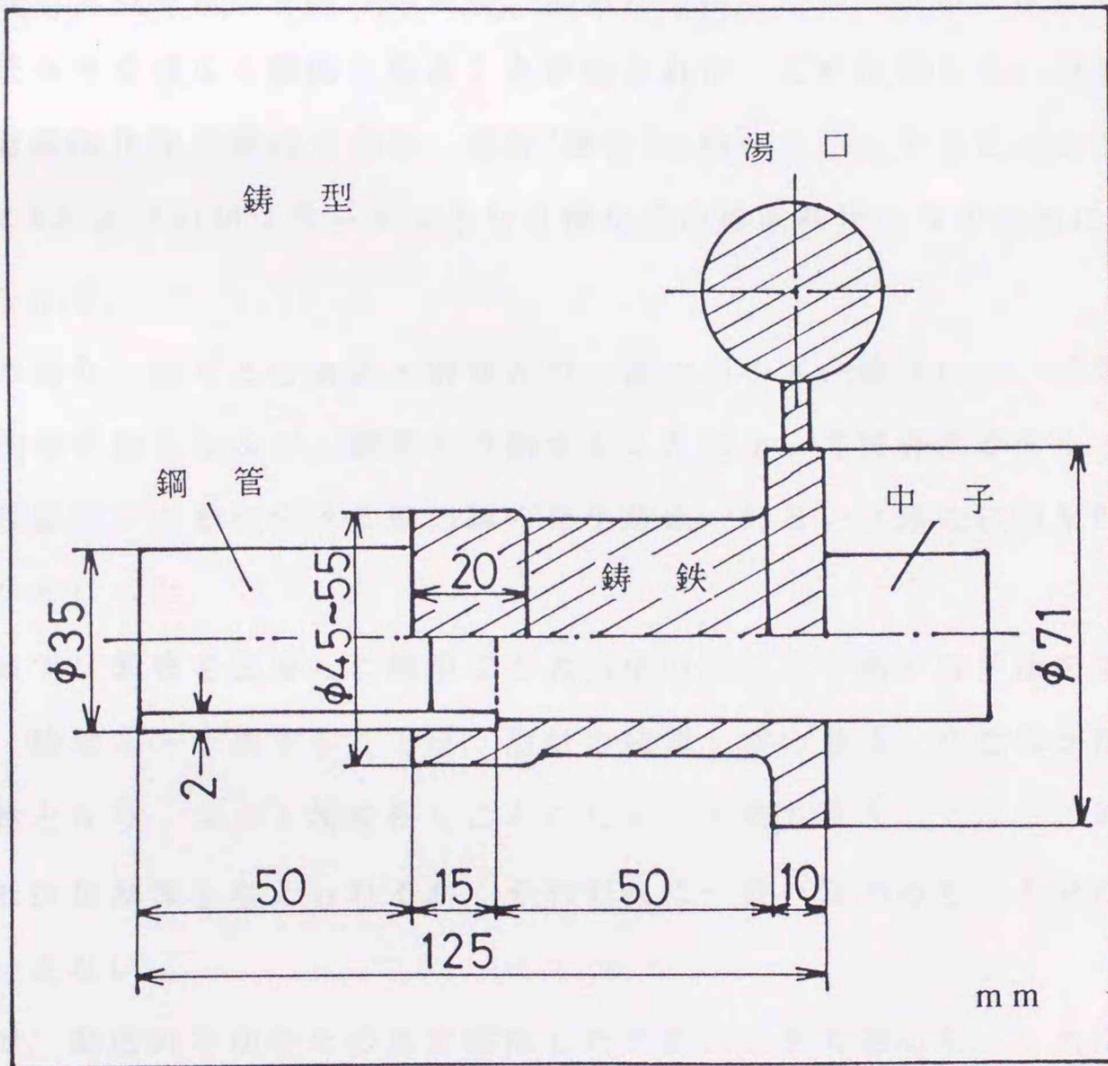


図 6 - 1 6 鋼管および鑄型の形状, 寸法

次に鋼管を装着した型を炉内で773Kまで予熱し、その直後に鋳ぐるんだ。図6-18は上型側の接合部組織である。空隙、酸化膜などの欠陥がなく、良好な接合状態を呈している。これは予熱によって鋳鉄の凝固を遅らせた効果である。このように接合性を高める一手法として予熱が極めて有効なことが明らかとなった。本実験ではブラストのみとした無処理の鋼管も比較のために用いたが、境界部に酸化膜が形成されて接合不完全であった。溶射皮膜の形成有無にかかわらず、予熱は鋳鉄の凝固を遅らせる有効な手段であるが、無処理ではこの加熱段階で酸化膜が発生し、むしろ接合性を損なう要因となることが知られた。これに対して、溶射処理では皮膜が耐高温酸化性に優れており、母材(鋼管)の酸化を防止することができる。また、合金中のBおよびSiがフラックスとなり酸化膜の除去作用をなすために、良好な接合状態を示す。

以上の通り、鋳ぐるむ鋳鉄と鋼管との体積比が小さい場合には、溶射皮膜を形成しても接合不良となるが、鋼管を予熱することによって接合性が向上した。この場合、溶射皮膜が予熱における酸化膜の発生防止、あるいは除去に効果的であることが明らかとなった。

本実験では鋼管を装着した鋳型ごと大気中の炉にて予熱する手法を取り入れた。しかし、鋳型ごと予熱することは、型材の種類、型の形状、寸法等が限定され、処理が煩雑となり、コスト増を招くことになる。予熱方法としては、この他にガス炎加熱、抵抗加熱等も考えられるが、それぞれに一長一短があり、十分に改善した手法とはいえない。

そこで、鋳造の手法をそのまま採用した予熱方法を考案した。これは、まず接合面の裏面(本実験では鋼管の内面側)に溶湯を充填し、所定時間保持することで鋼管を予熱し、その後に鋳鉄溶湯を鋳込むものである。この際の予熱用溶湯は鋳込む溶湯と同種か、場合によっては異種材料を用いる。予熱用溶湯と鋼管との接触面は酸化膜の介在によって接合がなされないため、凝固後に簡単に離脱させることができる。これに基づいて実施した鋳ぐるみの結果によると、鋳ぐるむ鋳鉄と鋼管との体積比が1の場合でも良好な接合組織となることが確認された。

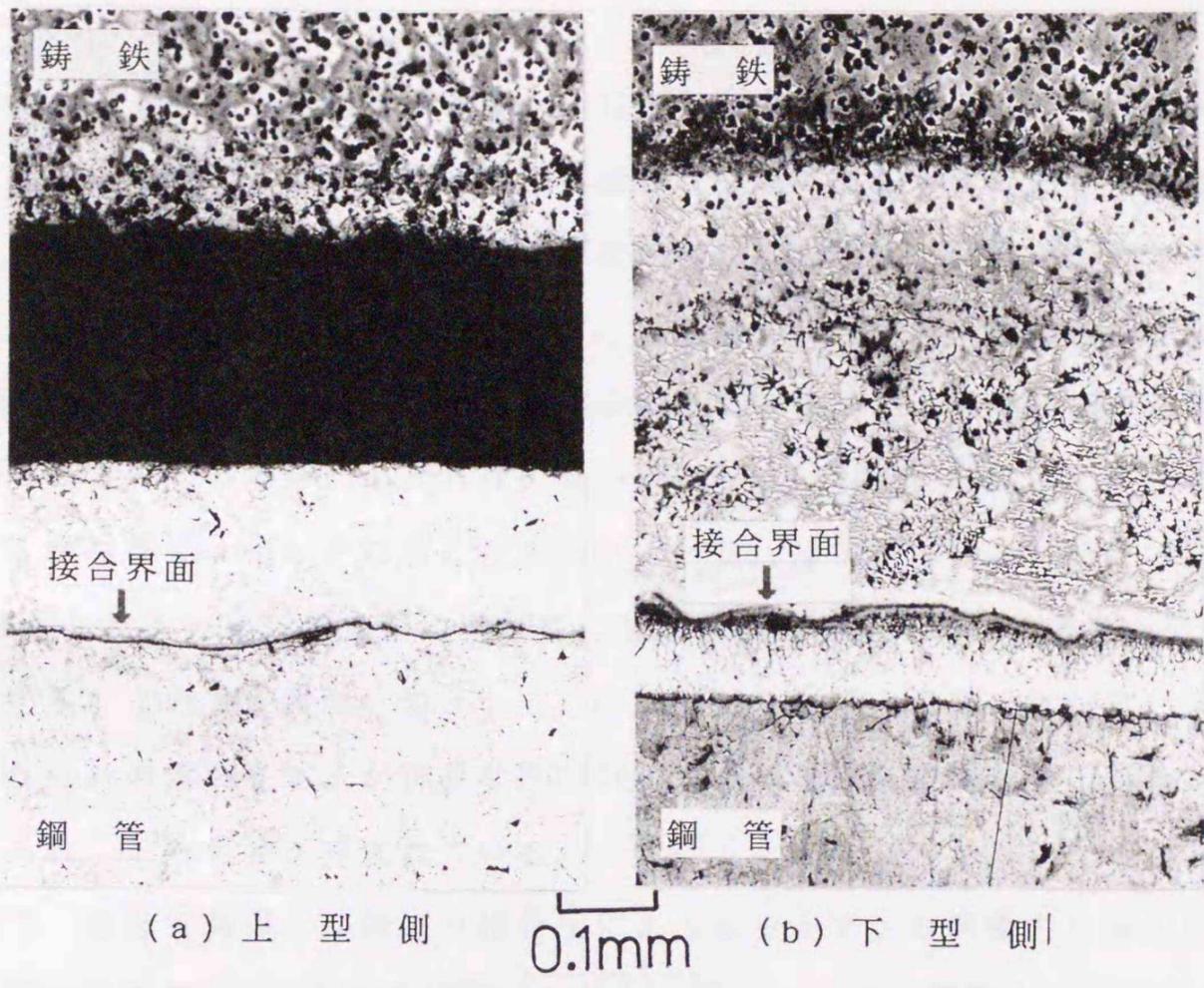


図 6 - 1 7 上型側および下型側の接合部組織

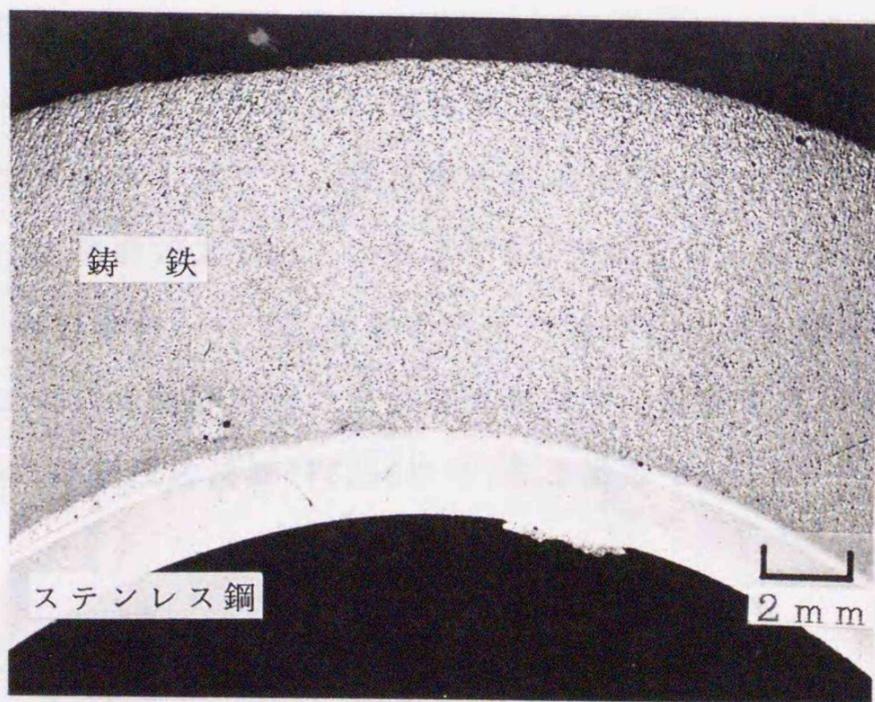


図 6 - 1 8 上型側の接合部組織(予熱)

(2) バランスシャフト

バランスシャフトは自動車エンジンの振動低減を図る部品であり、近年高級車以外に普通車にも搭載されてきている。本部品は高速で回転するため、その摺動部は特に高い耐久性が要求される。現在は球状黒鉛鑄鉄の一体鑄造品が主流であり、一部では普通鋼の鍛造品が使用されている。鑄造品では成形後に摺動部の表面硬化処理(高周波焼入れ)がなされ、また、油潤滑のための穴加工が軸中心部と各摺動部に施されている。この場合、焼入れ性の高い鑄鉄(FCD600相当)ではドリルによる中心穴の加工がし難く、偏心となることが多い。一方、加工性に優れた鑄鉄(FCD400相当)で成形したものは、摺動部の熱処理において不完全焼入れ相ができ、耐摩耗性が劣化する。この改善策の一つとして、摺動部のみを焼入れ硬化能が高い炭素鋼とし、それ以外の部分を加工が容易なFCD400程度の球状黒鉛鑄鉄とする複合シャフトが考えられ、その開発が望まれている。

そこで、溶射を利用した鑄込み接合法による本シャフトの開発を目指した。鋼管は外径40mm、肉厚2mmの炭素鋼(S35C)とした。図6-19に鋼管および鑄型の形状、寸法を示す。溶融鑄鉄が鋼管の内面を充填するもので、管内面が接合面となる。実製品では両端部以外に中央部にも摺動面があるが、本実験では熱的に不利となる両端の二箇所を摺動面(接合部)とした形状のバランスシャフトを試作した。前述したように、本シャフトは中心部以外に摺動部にも穴加工を施すために、良好な接合状態を得ることはもちろんのこと、硬化層を形成しない接合部が要求される。まず、硬化層(析出物)の形成元素であるCrおよびCを含有しないNi-B-Si系のNiろう粉末(BNi-4相当)を溶射材料として、鋼管の内面に被覆した。皮膜厚さは約0.15mmとした。表6-4に用いた溶射材料の化学成分を示す。鋼管を有機系自硬性鑄型に装着した後、1623Kの片状黒鉛鑄鉄(FC250相当)を注湯した。

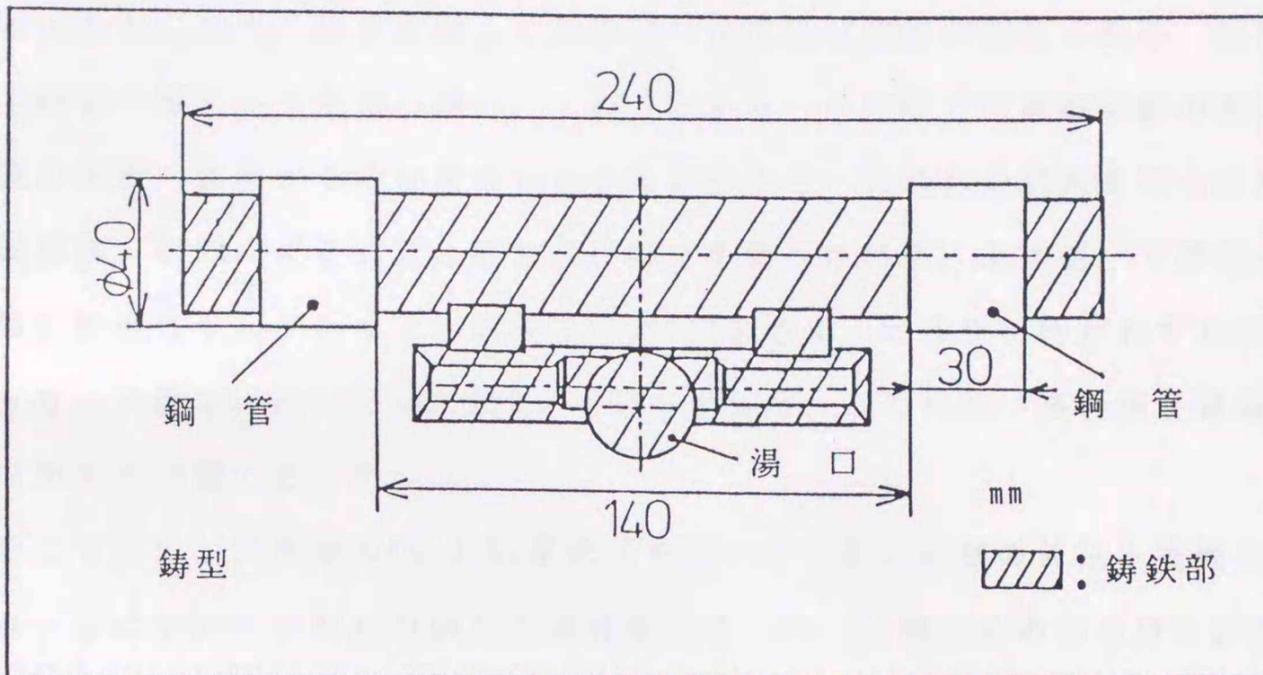


図 6 - 1 9 鋼管および鋳型の形状, 寸法

表 6 - 4 溶射材料の化学成分

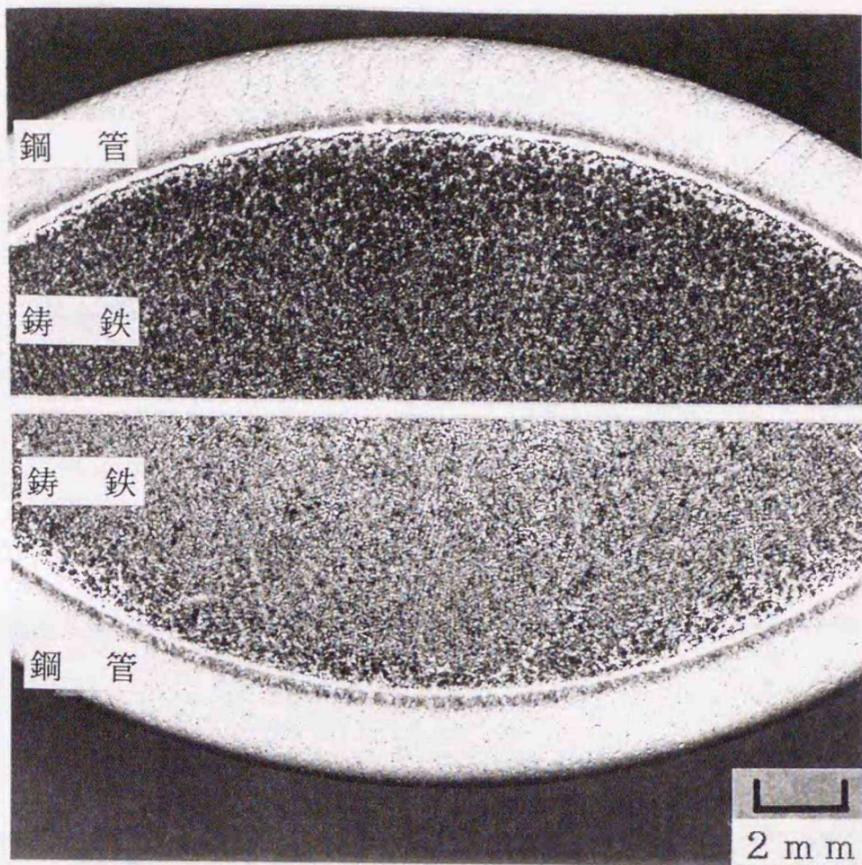
	化学成分 (mass%)		
	N i	B	S i
B N i - 4 相当	残	1.6	3.5

図6-20に上型側および下型側における接合部のマクロ組織を示す。接合部近傍の鋼管には浸炭層が見られ、空隙、酸化膜のない良好な接合状態が得られた。図6-21は上記接合部分を拡大して見た断面組織である。ともに鋼管にはパーライト相があり、また、接合界面より鋳鉄側には皮膜拡散層が認められる。皮膜拡散層は上型側で厚く、下型側で薄い。このことから、下型側では熔融鋳鉄の凝固が遅く、皮膜の稀釈、拡散がその分進行したことがわかる。これらの試料をさらに拡大して組織観察、EPMAによる元素分析および硬さを調べた結果、上型側、下型側ともに、皮膜拡散層にマルテンサイト組織と $Fe_3(CB)$ と考えられる析出物がわずかに見られ、ビッカース硬さは高い部分で約 $Hv=600$ を示した。このため、接合部を貫通する穴あけ加工が困難であった。

そこで次に、二種類のCo-B-Si系合金を用いて上記と同様の鋳込み実験を行った。表6-5に用いた溶射材料の化学成分を示す。Co-1は鋳ぐるみ接合用に開発・試作したもので、第5章において良好な接合部性状を示した材料である。一方、Co-2はCo-1に比べるとBおよびSiを多く含有しており、液相温度が1291Kと低い。

図6-22にこれらの溶射材料を用いて球状黒鉛鋳鉄を鋳込んだ場合の接合部組織を示す。ともに、割れ、空隙、酸化膜等の欠陥がない良好な組織である。界面から鋳鉄側に白色の皮膜拡散層が見られるものの、マルテンサイト組織は認められない。Co-1によるものでは皮膜拡散層に析出物がわずかに現出している程度であるのに対して、Co-2ではその量が多く、形状も粗大である。接合界面近傍における元素分布から、皮膜拡散層の基地組織はFeとCoの固溶体(フェライト相)であり、析出物は $Fe_3(CB)$ と考えられた。Co-1による接合部の硬さは高い部分で約 $Hv=400$ であり、 $\phi 3mm$ の高速度工具鋼製のドリルによる穴加工が容易に実施できた。

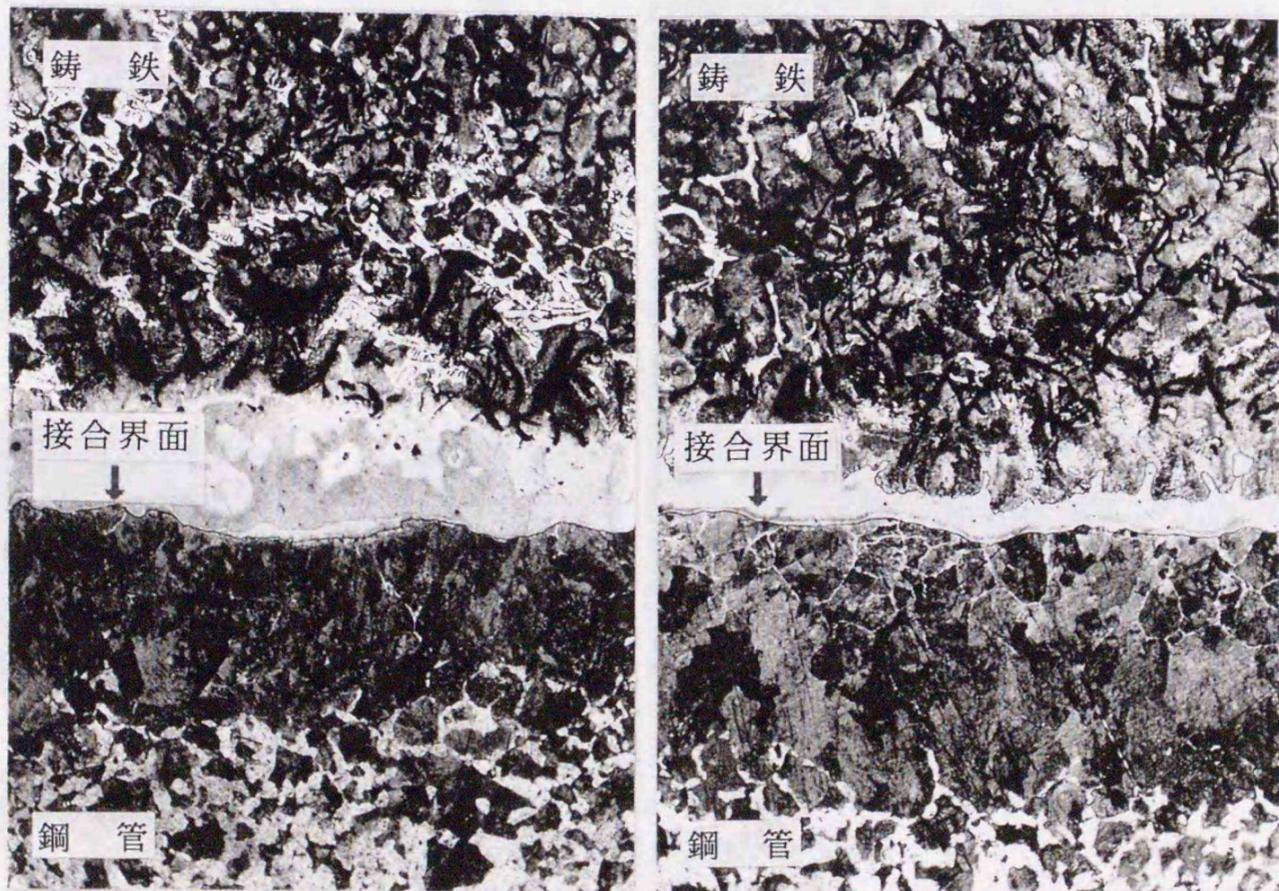
これらのことから、溶射法を利用した鋼管内面への鋳込み接合の有効性が示され、また、開発・試作したCo-B-Si系の溶射材料を用いることによって、機械加工を容易にした接合体を得ることが実証された。



(a) 上型側

(b) 下型側

図6-20 接合部のマクロ組織



(a) 上型側

(b) 下型側

0.1mm

図6-21 接合部の断面組織

表 6 - 5 C o 合金の化学成分

	化 学 成 分 (mass%)		
	C o	B	S i
C o - 1	残	3.28	4.45
C o - 2	残	4.05	9.15

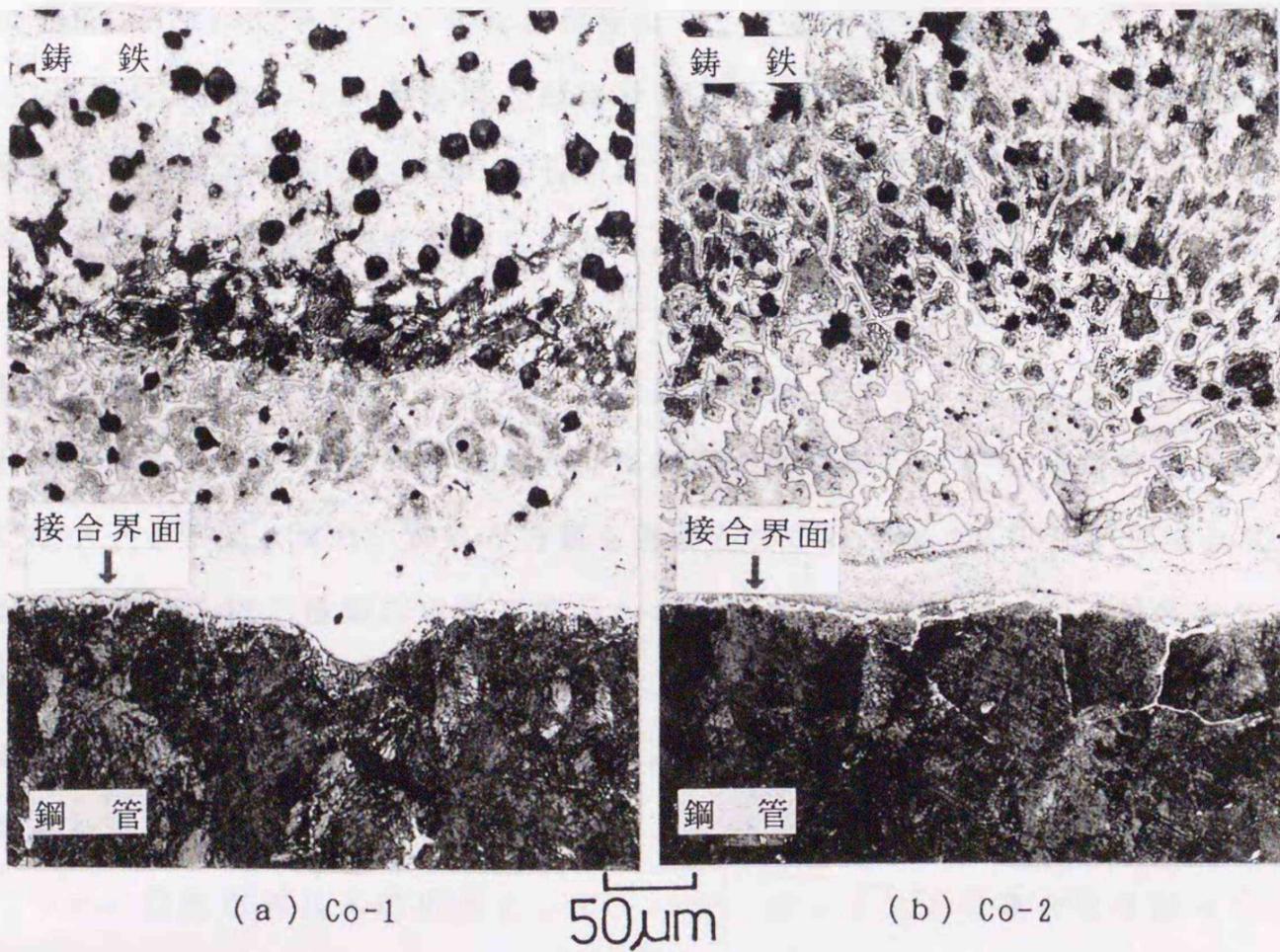


図 6 - 2 2 接合部の断面組織

6-4 結 言

溶射接合法の実製品への応用を目的としてこれまでに試作，実験した例を示した。

ポンプ用インペラでは各部品をそれぞれ別々に成形加工し，溶射した後，組み合わせて加熱する手法を提案し，その実証試験を行った。その結果，良好な接合部とともに硬さの高い被覆層を有した内面が得られた。

薄肉ステンレス鋼管の継手を溶射接合法によって試作した。それによると，空隙，貫通孔等の欠陥がない良好な接合部が得られた。引張試験によると，接合部は鋼管と同等，あるいはそれ以上の強度を有していることが確認された。

超硬合金の複合化を目指して鋼との接合を試みた。接合体の強度は約240MPaとそれ程高くはなく，超硬合金で破断し，本法でも接合部に高い応力が生じることが知られた。この応力を緩和するためにマルテンサイト変態による体積膨張を利用した。低合金鋼(SNCM630)を用い，それと超硬合金とを溶射接合し，接合の冷却過程から熱処理(空冷)を施した。溶射層，超硬合金ともに欠陥は見られず，420MPaの高強度を示し，本処理が溶射接合における強度向上に有効なことが明らかとなった。

溶射を利用した溶湯接合の応用として，薄肉ステンレス鋼管を内面とし，その外周に鋳鉄を鋳ぐるむ複合管を考案し，試作した。割れ，ブローホール等の欠陥がない良好な複合管が得られた。ステンレス鋼管を薄くすることでコストの低減を図ることができ，また，流水面である内面の腐食，鋳造巣などの問題が解決された。本法では中子が不要となり，鋳込み方案も簡便となるなど低コスト化が可能となった。

本章ではさらに二種類の自動車部品への応用を試みた。一つは，排気マニホールドである。常温の鋼管を鋳ぐるんだ場合，上型側の接合部に空隙が生じたが，鋼管を装着した型を予熱し，その直後に鋳ぐるむことにより，欠陥がない良好な接合状態を示した。熱的に不利な場合の改善策として，予熱が有効なことが確認された。

二つめの自動車部品への応用として，バランスシャフトの複合化を図った。本シャフトは，良好な接合性とともに硬化層を形成しないことが要求された。Co-B-Si系合金によると，良好で硬さが低い接合部が得られ，穴加工が容易となった。これによって，溶射を利用した鋼管内面への鋳込み接合が実証され，本接合法が実製品の高品質化，高付加価値化に対して十分に適応できることが明らかとなった。

第6章の文献

- 1) 鑄造技術講座編集委員会：鑄造技術講座7，模型(日刊工業新聞社)，(1968)，P148.
- 2) 鹿取，小林：現場の鑄造(アグネ社)，(1969)，P197.
- 3) 齊藤：鑄鉄工学(丸善)，(1965)，P216.
- 4) 日本鑄物協会精密鑄造部会：精密鑄造法(日刊工業新聞社)，(1973)，P35.
- 5) 総合鑄物センター：鑄物の実際知識(東洋経済新報社)，(1986)，P50.
- 6) 鑄造技術講座編集委員会：鑄造技術講座9，特殊鑄型(日刊工業新聞社)，(1968)，P246.
- 7) 鈴木：超硬合金と焼結硬質材料(丸善)，(1986)，P429.
- 8) 松原，富士原：日本金属学会会報，29(1990)，12，P1008.
- 9) 渡辺：新版粉末冶金(技術書院)，(1987)，P121.
- 10) 河野，日置，田中，中江：溶接学会論文集，3(1985)，1，P104.
- 11) 中島，江崎，飛岡，時実：日本金属学会誌，51(1987)，3，P228.
- 12) 蜂須賀：金属(アグネ社)，56(1986)，5，P21.
- 13) 原，矢津：住友電気，(1968)，97，P1.
- 14) 原，矢津：住友電気，(1969)，101，P20.
- 15) 7)と同，P114.
- 16) 10)と同，P104.

第7章 総括

7-1 本研究で得られた成果

機械、装置の高性能化、高機能化、新素材の開発とその適用拡大に伴う要求の高度化から、接合技術は今後も発展することが予想される。したがって、これらの要求に応えるためには従来法の改善はもちろんのこと、新しい方法および材料の開発が必要である。

本論文は溶射を利用した新しい接合法(溶射接合法)を提案し、それによる接合体の基礎的な性状を調べて、有効性と問題点を検討し、さらに実製品への応用を図ったものである。

第1章では、機械材料に対して適用されている各接合技術の現状と問題点を述べ、溶射接合法と機構的に関連する、ろう接法とぬれ性およびろう材に関する研究と適用の現状を述べた。また、熔融金属を相手材とする接合法の研究および実用例の現状について詳述した。溶射接合法は自溶合金溶射皮膜の熔融処理によって得られる、緻密層の形成および母材との強固な結合を利用、発展させたものである。ここでは本法の特徴とその有効性について他法と比較しながら概説した。

第2章では、CrおよびCを比較的多く含有する市販のNi基自溶合金(JIS MSFNi3相当)を用いた軟鋼同士の溶射接合を行い、接合部の基本的な性状を調べ、それに基づいて本法における接合過程を考察した。Ar雰囲気中で接合した場合、双方の溶射皮膜は融合し、溶射ままの皮膜に存在した気孔および酸化物がない緻密な層となり、また、母材とは拡散層を形成した接合部が得られた。引張試験によると、接合強度は皮膜の熔融温度近傍で最大となり、それ以外の温度域では低下する傾向を示した。この場合、大部分が拡散層から破断した。これは、接合前の皮膜と母材との界面に存在した分離箇所が接合後もそのまま同一箇所に残存した空隙が原因である。接合雰囲気を大気中および真空中とした場合も接合部組織、強度に差が見られず、本法によって大気中、無加圧状態でも十分に良好な接合体を得ることが実証された。これは簡便、低コストな接合法を提案する上で本法が極めて有効な手法であることを示唆するものである。

次に、溶射接合法による自溶合金溶射被覆材の密着性評価法を提案し、その妥当性を引張試験によって検証した。それによると、同一材料を溶射被覆してもブラスト材、母材の種類によって破断箇所が異なり、また、強度に差が生じた。本法によって、自溶合金溶射被覆材の境界部も含めた総合評価が可能なことを明らかにした。

第3章では、金属/金属系およびセラミックス/金属系の異種材料の接合を試みた。まず、第2章と同一の溶射材料を用いて、球状黒鉛鋳鉄と軟鋼とを接合し、本法が異種材料の接合にも十分に適用できることを実証した。接合部の溶射層には、硬い析出物が生成し、接合温度の上昇につれて凝集、粗大化した。これによって、接合強度は低下し、また、高強度を示す温度域が狭められることが知られた。析出物はクロム炭化物、クロムホウ化物、あるいはこれらの複合化物と考えられ、その形成元素であるCr、CおよびBの含有量を極力低減した溶射材料を開発することによりさらに良好な接合部を得ることが示唆された。そこで、Ni基合金の機械的特性に及ぼすCrおよびBの影響を調べ、その結果を基に新しいNi基の合金粉末を試作した。本粉末による接合では、高強度を示す接合温度が市販粉末での場合よりも高温側へ移動したが、大幅に強度が向上し、高強度を示す温度範囲も拡大した。これらのことから、試作粉末が本接合法において極めて有効な材料であることが実証された。

次に、アルミニウム合金の溶射皮膜を用いてアルミナ/軟鋼、アルミナ/チタンを接合し、接合部の基本的な性状を調べ、本法の適用性と問題点を検討した。溶射皮膜は加熱過程で熔融し、元の皮膜内に存在した気孔および酸化物が消失し、緻密な層が形成された。また、アルミナ母材にクラックが認められず、良好な接合部を有した。曲げ試験によると、アルミナ/軟鋼、アルミナ/チタンともに皮膜の融点近傍で最大の強度を示し、その前後では低下した。金属母材と溶射層間には合金層が生成し、その厚さは温度の上昇につれて増加した。この場合、いずれの条件でも軟鋼での合金層がチタンでのそれに比べて厚く生成した。皮膜の融点以上で接合したアルミナ/軟鋼ではほとんどが合金層から破断し、合金層の形成が強度低下の大きな要因となった。本法による接合部の強度向上を図る上では合金層の成長を極力阻止する材料の設計および開発が今後必要であると考えられる。

第4章では、Ni基の自溶合金を溶射被覆した鋼管および棒の外周を片状黒鉛鑄鉄および球状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるみ、得られた接合体の基礎的な性状を調べ、本法の有効性と問題点を検討した。その結果、無処理の場合には接合される条件が狭い範囲に限られたが、溶射処理によって良好な接合がなされ、その範囲を大幅に広げられることが明らかとなった。鑄ぐるむ鑄鉄と芯材との体積比が小さく、鑄鉄の凝固、冷却が急速な場合、接合界面近傍の鑄鉄側では皮膜拡散層、急冷凝固組織などが見られ、皮膜拡散層内には析出物およびマルテンサイト組織が認められた。これらによって拡散層は高い硬さを示したが、押し抜きせん断試験によれば接合強度は実用上十分であった。皮膜拡散層、急冷組織等の有無および範囲は容積比、鑄造条件等に著しく依存したことから、これら接合部組織の制御、均一化および前、後処理による改善が、接合の良否の問題に次いで本法の課題であることが示唆された。

第5章では、溶射を施し鑄ぐるみ接合する場合の接合条件を明らかにすることを目的として、実測温度を境界条件とする差分法を用いて界面の温度経過と溶湯の凝固の進行状況を解析し、接合過程を推察した。また、この結果に基づいて溶射材成分(Ni)の拡散量を求め、実測値と接合部組織を照合した。界面近傍の溶湯の凝固過程には、凝固が徐々に進行する場合、一旦急速凝固が終了した後再熱によって再溶融する場合、および急速凝固し、再溶融がない場合の三つのタイプがある。固液共存の鑄鉄と高温の鋼が一定時間接する前二者の場合に接合が可能であり、液相状態の溶射皮膜の介在が接合可能な固相率と時間の範囲を大幅に拡大することが明らかとなった。Ni拡散の計算値と実測値とは良く一致し、これからも接合過程を考察することができた。溶射皮膜の形成は熱的および寸法的条件に対する感受性を大幅に緩和する効果のあることが知られた。

本章ではさらに、Ni基自溶合金、Al合金など種々の溶射材料を用いた鑄ぐるみを行い、接合部性状に対する溶射材料各成分の効果を調べた。実験結果および考察からCo基の合金粉末を試作し、それによる鑄ぐるみを実施した。皮膜拡散層のマルテンサイトの発生防止および析出物の減少が図られ、強度が向上し、本試作材料の鑄ぐるみに対する有効性が認められた。

第6章では溶射接合法による実製品への応用として、これまでにを行った実験、試

作例のいくつかを示した。

ポンプ用インペラでは別々に成形加工した部品を溶射し、組み合わせて加熱する手法を提案し、実施した。その結果、良好な接合部とともに硬さの高い被覆層を有した内面が得られ、その有効性が実証された。

溶射接合法によって薄肉ステンレス鋼管の継手を試作した。空隙、貫通孔等の欠陥がない良好な接合部が得られた。引張試験によると、接合部は鋼管と同等、あるいはそれ以上の強度を有していることが確認された。

超硬合金の複合化を目指して鋼との接合を試みた。接合体の強度はそれ程高くはなく、超硬合金で破断し、本法でも接合部に高い応力が生じることが知られた。この応力を緩和するため、マルテンサイト変態を利用した接合を実施した。その結果、高い接合強度を示し、本処理が強度向上に有効なことが明らかとなった。

溶射を利用した溶湯接合の応用として、薄肉ステンレス鋼管を内面とし、その外周に鋳鉄を鋳ぐるむ複合管を考案し、試作した。割れ、ブローホール等の欠陥がない良好な複合管が得られた。ステンレス鋼管を薄くすることでコストの低減を図ることができ、また、流水面である内面の腐食、鋳造巣などの問題が解決された。本法では中子が不要となり、鋳込み方案も簡便となるなど低コスト化が可能となった。

本章ではさらに二種類の自動車部品への応用を試みた。一つは、排気マニホールドである。常温の鋼管を鋳ぐるんだ場合、上型側の接合部に空隙が生じたが、鋼管を装着した型を予熱し、その直後に鋳ぐるむことにより、欠陥がない良好な接合状態を示した。熱的に不利な場合の改善策として、予熱が有効なことが確認された。

二つめの自動車部品への応用として、バランスシャフトの複合化を図った。本シャフトは、良好な接合性とともに硬化層を形成しないことが要求された。Co-B-Si系合金によると、良好で硬さが低い接合部が得られ、穴加工が容易となった。これによって、溶射を利用した鋼管内面への鋳込み接合が実証され、本接合法が実製品の高品質化、高付加価値化に対して十分に適応できることが明らかとなった。

7-2 残された問題点と今後の展望

溶射接合法によって、異種材料の固体接合および溶湯接合が容易となり、しかも、本法による接合部が十分な強度を有していることを明らかにした。また、本接合法が自溶合金溶射被覆材の密着性評価法となり得ることを実証した。さらに、本法によると表面被覆層の形成と接合部を同時に得ることが可能で、従来の接合法では不可能、あるいは困難な分野にまで適用範囲を広げ得ることを示した。

溶射法は、処理の簡便さ、材料範囲の広さ、成膜の速さ、対象物の形状、面積に対する制限の広さなど他の表面被覆法にはない多くの利点がある。そのため、これを利用した本接合法は、付加価値を高めた接合体を簡便・低コストで提供する方法として、従来の接合法と十分に競合できるものである。しかし、本論文でも述べた通り、既存の溶射材料は接合を目的とした成分設計ではなく、接合においては不必要、あるいは有害な元素成分の材料が多く、それに伴い、高価な材料を用いざるを得ないのが現状である。著者はこのような背景から、第3章および第5章で固体接合および溶湯接合に適した溶射材料の開発、試作を行った。当然、試作した溶射材料が鋳鉄と鋼の接合のみに限定されるものではないが、接合母材の組合せによって適合する溶射材料も異なると考えられる。また、本試作材料の融点から、アルミニウムなどの低融点材料には適用できない。したがって、今後、各接合母材の組合せに応じた溶射材料の開発と、それによる接合性の検討が必要となる。

溶射皮膜は機械的な結合(アンカー効果)で母材上に積層されている。ガスフレーム法など通常の溶射法では、ブラストを施さなければ、皮膜と母材との密着力が極めて低く、皮膜の形成がほとんど不可能となる。したがって、母材の清浄度はもちろんのこと、粗面状態によって密着力が左右されるため、溶射前のブラストは重要かつ必須の処理となる。しかし、第2章で示した通り、ブラスト材料によっては母材面に残留し、それが密着力の低下を引き起こす原因ともなる。本接合法が処理の簡便さから他の接合法に比べて有利であることは確かであるが、さらに簡便、短時間の接合を図るためにはブラスト処理の省略化が望まれる。

最近、飛行粒子の速度を飛躍的に高めた超音速ガスフレーム溶射装置が開発された^{1), 2)}。本溶射法はガス圧を高くすることで燃焼ガスの噴射を高速化(炎の速度は

1400m/s前後)したもので、ガス温度が比較的低いために溶射材料の変質、分解が防止される。すなわち、比較的低温であっても、飛行粒子が速いことから、ブラストなしの溶射も可能である。図7-1は軟鋼(SS400)を鏡面仕上げし、そこに本装置にて超合金と自溶合金を二層に溶射したものである。皮膜と母材との界面に空隙はなく、高い結合力を有していると考えられる。しかも、粗大な酸化膜、空隙がなく、緻密な層を形成している。本溶射法を利用することによって、ブラストの省略が可能となり、しかも緻密な皮膜が得られることから、接合強度の向上も期待される。

溶射接合法による接合体は強度試験によると、溶射層から破断することが多く、この溶射層の強度を上げることがそのまま接合強度の向上に結び付く。本論文における溶射処理は全て大気中のガスフレーム法にて行っている。溶射材料(粒子)が高温度に曝された状態で飛散するため、これら粒子の積層である皮膜は当然酸化膜、空隙の混在したものとなる。この飛行粒子の酸化防止を図る手法として、近年、減圧プラズマ溶射装置が開発され、それに関する研究もなされ^{3) - 5)}、また、実製品への適用も多い。本法は、初期排気した後、不活性雰囲気にて調整した上で溶射を行うもので、それ以外の溶射方法は通常の大気中プラズマ溶射と同様である。減圧雰囲気にて溶射するために、酸化膜のない、清浄で緻密な皮膜が得られ、母材との結合力も高い。チャンバ内での溶射処理となるため、被覆できる母材の形状、寸法に制約があるが、溶射接合法における溶射層の高強度化を図る上では有効な方法であり、これを利用した溶射接合の検討が今後期待される。

近年、鑄ぐるみの応用として、中空金属の内面に溶融金属を注湯し、加圧することによってバルジ(張出し)加工と接合を同時に行うキャストバルジング法が開発された⁶⁾。図7-2にこの手法を示す。管状の中空金属体を金型内にセットし、この管内に異種の溶融金属を注湯した後、パンチにて溶融金属を加圧するものである。溶湯が充満した状態で加圧するため、管が張出し成形され、中空金属が外皮材、注湯した金属が内部材となった複合鑄造体を得られる。当然、外皮材の融点が内部材のそれよりも高い必要がある。固液反応を利用する点で、接合原理は鑄ぐるみと類似しているが、固体金属に塑性変形を加え高圧で液相を接触させることに特徴がある。この塑性変形によって、管表面に存在する酸化膜が破壊されるために接合性が

向上するとされている。現状では、まだ実験的段階で実用化までには至っていないが、複合体の成形法として今後の発展が期待されている。

接合部材の片方あるいは両方を半熔融状態にし、両者の接合界面に圧力を加えて接合する半熔融圧接法がある。接合界面では、液相成分間の混合・拡散、固相成分の塑性変形に伴う新生面の生成などが生じ容易に接合がなされるとされている⁷⁾。この接合法は、固相接合が困難な材料間での接合が可能で、接合と加工成形が同時に成され、また、バルク材と粉末や繊維との接合もできるなどの特長がある。しかし、接合材料の形状に制約があり、純金属などのように半熔融温度範囲がない材料、あるいは半熔融温度範囲が狭い材料に対しては不向きである。

これらの新しい方法に対して、溶射法を利用することでさらに接合性を向上させる可能性がある。すなわち、キャストバルジング法、半熔融圧接法ともに、接合過程で生じる酸化膜を塑性変形によって破壊させているが、これにフラックス成分が含有した自溶合金などの溶射皮膜を併用することによって、酸化膜の除去効果が期待され、また、注湯温度の低下、圧力の低下も可能となるであろう。

また、第3章で述べた通り、著者らは電子ビーム溶接法によって球状黒鉛鋳鉄を突合せ溶接し、接合部の性状を調べている。この場合、インサートメタルを用いない直接溶接では接合部にブローホール、割れ等の欠陥が生じたが、純Niの薄板を用いることによって溶接欠陥を防止でき、また、熱処理によって組織の改善および強度の向上を図ることができた。この技術をさらに発展させるものとして、インサートメタルの代わりに母材溶接面にあらかじめ溶射皮膜を形成させる手法が考えられる。これによって、溶接前の処理が簡便となり、また、接合面形状、材料の選択等の面で有利となるであろう。本手法による接合性の検討が望まれる。

著者の一連の研究により、溶射接合法が強度的にも十分な接合体を得る手法であることが実証された。本法は簡便で、かつ適用範囲の広い接合法として工業的に極めて有効なものと考えられる。今後も溶射法、溶射材料の改善、開発がますます図られるであろうし、それに伴って本接合法もさらに発展する可能性が高い。今後、多くの分野で研究、実用化が展開されることを望む。

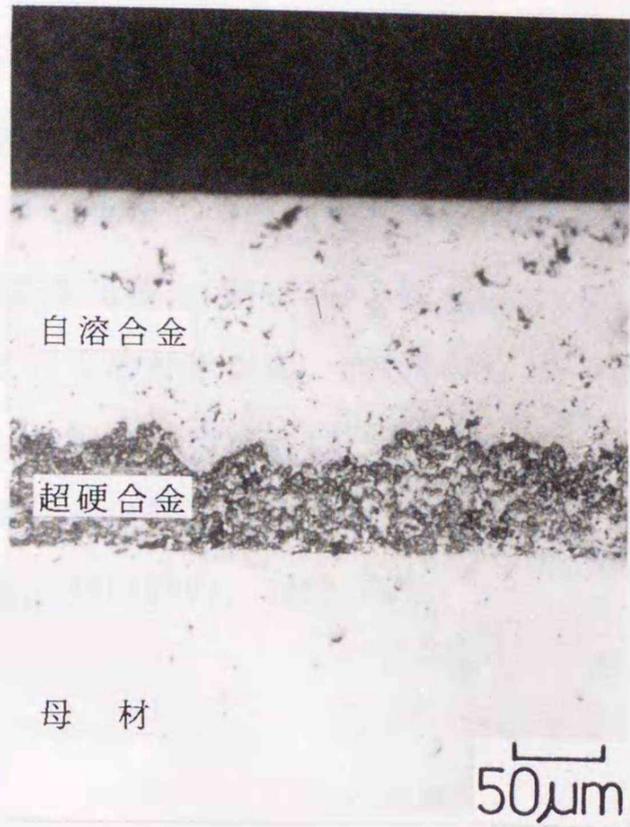


図 7 - 1 超音速ガスフレーム法による溶射皮膜

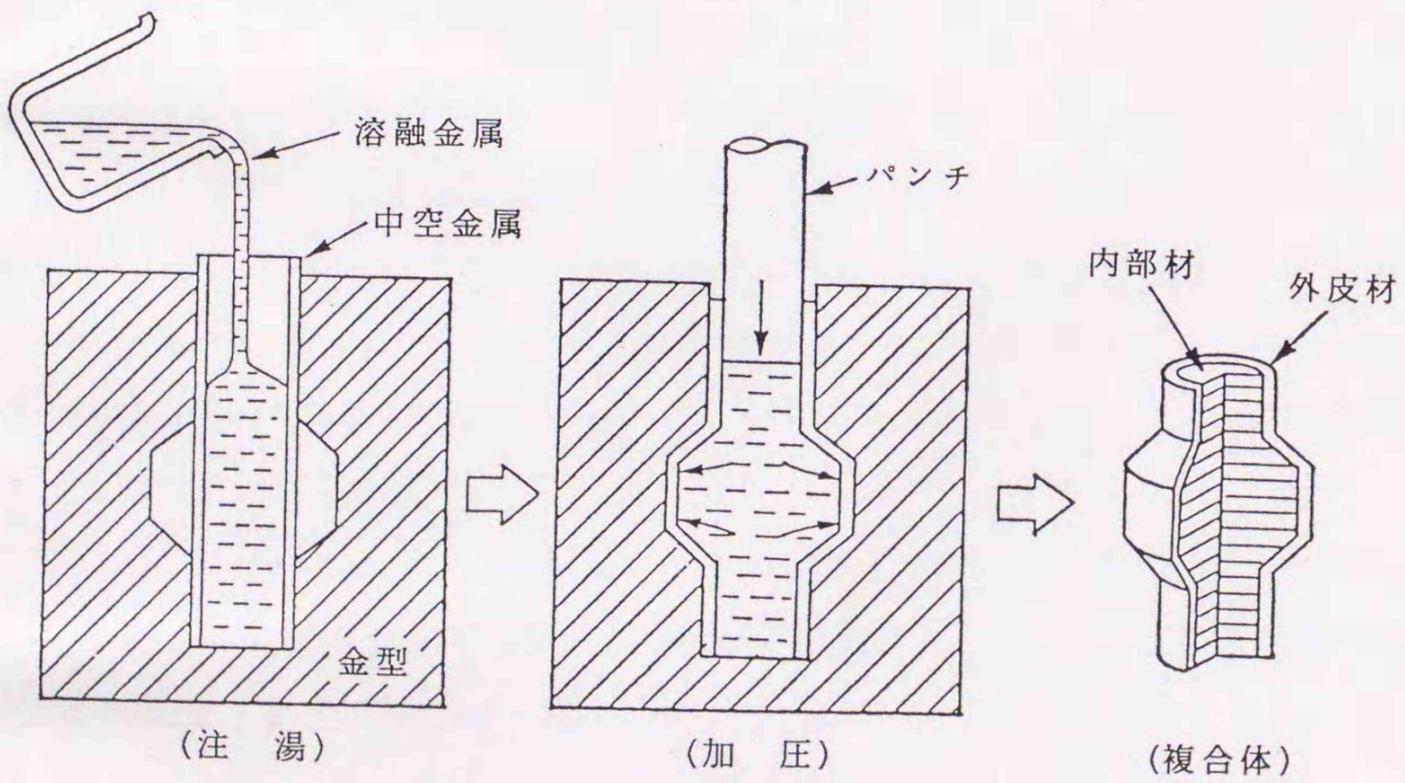


図 7 - 2 キャストバルジングの手法⁶⁾

第7章の文献

- 1) 工藤：日本溶射協会誌，26(1989)，1，P43.
- 2) 工藤：溶射技術(産報出版)，12(1993)，3，P75.
- 3) 古賀：溶射技術(産報出版)，9(1989)，2，P97.
- 4) 沖，合田，蒲地：日本溶射協会誌，26(1989)，1，P23.
- 5) 蓮井：溶射，29(1992)，4，P156.
- 6) 田頭：プレス技術，25(1987)，10，P45.
- 7) 城田：塑性と加工，30(1989)，336，P57.

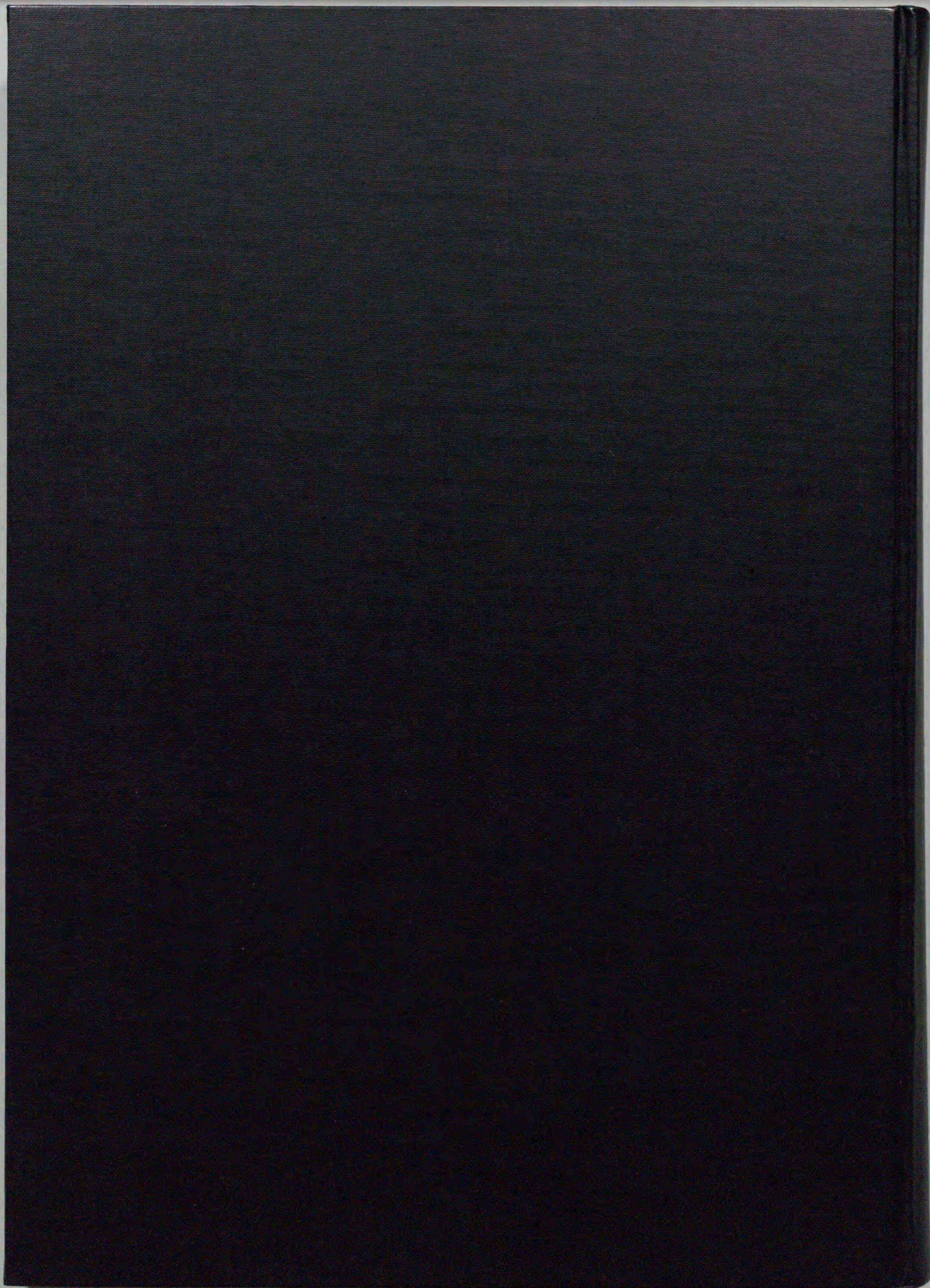
謝 辞

本論文の一連の研究を遂行し、まとめるにあたり多大なる御指導と御鞭撻を賜りました北海道大学 工学部 野口徹教授に心より感謝の意を表します。また、本研究のまとめに際し貴重なる御指導を賜りました北海道大学 工学部 鶴飼隆好教授、成田敏夫教授、ならびに石井邦宜教授に深く謝意を表します。さらに、本研究の遂行中から終始熱心に御指導、御討議、御助言をして下さいました北海道立工業試験場 機械金属部 酒井昌宏部長、室蘭工業大学 田頭孝介教授、ならびに桃野 正助教授に心より感謝の意を表します。

本研究をまとめる機会を与えて下さり、かつ格別なる御厚意をもって御支援下さりました北海道立工業試験場 丸山敏彦場長、飯塚正弘特別研究員(現在 財団法人北海道商工指導センター アドバイザー)他上司の方々に深謝の意を表します。また、接合部の性状を解析するにあたり多大なる御協力を賜りました福田金属箔粉工業(株)研究所 日高謙介部長、永井省三氏、ならびに梶田治氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の実施にあたり終始御協力下さった北海道立工業試験場 機械金属部 名雪東彦主任研究員、五十嵐正研究員、宮腰康樹研究員、赤沼正信科長、ならびに工業技術指導センター高橋英徳研究員に厚く御礼申し上げます。また、本研究の遂行に御協力下さった北海道大学 工学部 大学院生 簗谷一典氏(現在 東燃(株))、佐藤司氏(現在 三菱油化(株))、佐々木健二氏(現在 東陶機器(株))、山内宣明氏、星川明氏(現在 (株)神戸製鋼所)、阿部克哉氏をはじめとする機械材料学講座の方々に感謝の意を表します。

本研究をまとめる際格別なる御厚意で御支援下さった北海道立工業技術センター 佐藤修センター長、牧野功部長、加賀壽科長、田谷嘉浩研究員、ならびに他の研究開発部の方々に厚く御礼申し上げます。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

