

研究論文

急速凝固した鉄基溶射複合皮膜における析出過程

星山康洋* 三宅秀和*

Precipitation Processes in Rapidly Solidified Iron Matrix Composite Coatings by Plasma Spraying

Yasuhiro Hoshiyama* and Hidekazu Miyake*

Fe-B composite powder was produced by spray-dry of elemental iron and boron powders. Fe-ZrB₂ composite powder was made by the ball-milling of elemental iron and ZrB₂ powders. These powders were plasma-sprayed in low-pressure argon atmosphere to produce iron matrix composite deposits with dispersed boride particles. As-sprayed deposits formed using Fe-B composite powder are composed of ferrite (α) and austenite (γ) phase supersaturated with boron due to the high cooling rate of molten particles on a substrate. Heat treatment of deposits at 673 K leads to the formation of Fe₂B. The deposit heat treated at 1073 K is made up of α , Fe₂B, and FeB. With increasing heat treatment temperature up to 1073 K, the hardness of the deposits decreases. The as-sprayed deposits produced using the Fe-ZrB₂ composite powder were composed of α , Fe₂B and Fe₃Zr. Heat treatment of the deposits at 1073 K results in the formation of FeB. The hardness of the deposit drops after heat treatment at 1073 K.

Keywords : splat cooling, plasma spraying, composite deposit, boride, precipitate

1. 緒言

金属材料に高機能性を付与するための方法の一つに、急速凝固プロセスがある。この急速凝固プロセスは、液体金属をスプラットクーリング (splat-cooling : 急速凝固) させることにより、結晶粒の微細化、偏析の除去、準安定相や過飽和固溶体の形成、非晶質相の生成及び材料の複合化などを行うことができる^{1~4)}。

溶射法は、ガス炎やプラズマ炎の中にセラミックスや金属を投入し、溶融・加速して基材表面に吹き付け皮膜を作製する技術である。従来、溶射法は各種機器部材の表面に耐摩耗性及び耐食性、耐熱性を付加するための表面処理技術のひとつとして利用されてきた^{5, 6)}。特に、熱源としてプラズマを用いるプラズマ溶射法は、溶融した粉末が基材に衝突し凝固するときの冷却速度が 10^5 K/s ~ 10^8 K/s と極めて大きい⁵⁾ ことが特徴的である。そのため、非平衡相や過飽和固溶体が容易に得られ、急速凝固プロセスとして利用^{7~10)} できる。著者らはチタン粉末、アルミニウム粉末及び AlN 粉末をボールミリングして調製した複合粉末を減圧プラズマ溶射し、微細な in-situ 窒化物粒子を分散させたチタンアルミナイド基複合皮膜を作製している¹¹⁾。また、村上らはチタン粉末、アルミニウム粉末及びボロン粉末を造粒し調製した複合粉末を用いて、微細な TiB₂ 粒子を分散させたチタンアルミナイド基複合皮膜を作製している¹²⁾。

本研究で取り上げた鉄-ボロン系合金は、従来から磁性

材料や超電導材料などのアモルファス合金として使用されている。

村上らは、Fe-B-Si 合金粉末を銅板上に減圧プラズマ溶射し、1.5 mm の厚いアモルファス溶射皮膜を作製している¹³⁾。また、ボライドは非常に硬い化合物であるため、硬質・耐摩耗材料として、反応焼結法により鉄のマトリックス中に数 μ m の (Mo, Cr, Fe)₃B₂ 粒子を分散させた合金を作製した例がある¹⁴⁾。

しかし、プラズマ溶射法の急速凝固を利用して作製した鉄-ボロン系溶射皮膜における in-situ 粒子の析出過程を検討した報告は見られない。そこで本研究では、ボロンの供給源としてボロン粉末と ZrB₂ 粉末を用い、急速凝固によって微細なボライド粒子を in-situ 分散させた結晶質の鉄基複合皮膜を作製し、熱処理に伴う粒子の析出過程を検討した。

2. 実験方法

本研究では、ボロンは鉄に対して溶解度がほとんどない¹⁵⁾ ことから、in-situ ボライド粒子が得られ易いとの考え方から鉄及びボロン粉末を用いた。また、ZrB₂ は溶射中に溶解しジルコニウムとボロンに分解し、鉄と結合することによりボライドが形成される。さらに、もし溶射中に ZrB₂ が融解しなくても、ZrB₂ は非常に硬いボライドであり導電性も優れている¹⁴⁾ ため、皮膜の特性を向上するとの考え方から ZrB₂ 粉末をボロンの供給源として用いた。

Table 1 Spray dry conditions.

chamber	
gas	N ₂
inflow temperature	368 K
outflow temperature	333 K
rotation speed of propeller	12000~13000 s ⁻¹

Table 2 Ball-milling conditions.

milling vial	SUS304, 2.6 × 10 ⁻³ m ³
ball pestle	Cr steel, 12.7 mm dia, 7 kg
starting powders	Fe (153 × 10 ⁻³ kg) + ZrB ₂ (17 × 10 ⁻³ kg)
rotation speed of vial	1.3 s ⁻¹
milling time	2.52 × 10 ⁵ s
process control agent	methanol, 3.0 × 10 ⁻⁶ m ³
atmosphere	Ar

2.1 複合粉末の調製

溶射材料として2種類(タイプA及びタイプB)の溶射用複合粉末を調製した。タイプAは、粒径2~3 μmの鉄粉末(693.1 × 10⁻³ kg)、粒径1 μm以下のボロン粉末(6.0 × 10⁻³ kg)、10%ポリビニールアルコール水溶液(1.4 × 10⁻³ kg)及びメタノール(1.0 × 10⁻³ m³)を用いてスプレードライ法により複合粉末を調製した。Table 1にスプレードライ条件を示す。スプレードライ法の基本的なプロセス原理は、粉末とアルコール及び接着剤を混合(スラリー)し、高温のチャンバ内でスラリーを噴霧させて複合粉末を調製する方法である。得られた粉末をFe-B複合粉末と称す。

タイプBは、粒径2~3 μmの純鉄粉末(153 × 10⁻³ kg)、粒径2~7 μmのZrB₂粉末(17 × 10⁻³ kg)をアルゴン雰囲気中でボールミリングし複合粉末を調製した。Table 2にボールミリング条件を示す。ボールミリング法の基本的なプロセス原理は、折りたたみと圧下の繰り返しで、ミリング容器内に原料粉末とボールを入れて所定時間ミリングして複合粉末を調製する方法である。作製した複合粉末をFe-ZrB₂複合粉末と称す。それぞれの複合粉末をプラズマ溶射に必要な32~53 μmの粒径にそれぞれ分級し、X線回折及びX線マイクロアナライザ(EPMA)による組織観察を行った。

2.2 プラズマ溶射

アルミナでグリッドブラストした直径100 mm、厚さ3 mmのSS400基板上に、プラズマ溶射ガン(メテコ7MB型)を用いて26.7 kPaの減圧アルゴン雰囲気中で複合粉末をプラズマ溶射した。プラズマ溶射法の基本的なプロセス原理は、電極の間に不活性ガス(本実験では水素を混合したアルゴンガス)を流して放電し、分解、イオン化させ

Table 3 Plasma spraying conditions.

plasma gases	
primary gas, Ar	3.5 × 10 ⁻⁴ m ³ /s
secondary gas, H ₂	4.4 × 10 ⁻⁵ m ³ /s
voltage-current	60 V-500 A
chamber	
gas	Ar
pressure	26.7 kPa
spraying distance	0.25 m
substrate traverse	
span	5.4 × 10 ⁻² m
traverse rate	4.0 × 10 ⁻² m/s
spraying time	120 s, 180 s

てできた高温・高速のプラズマを溶射ガンのノズルから発生させる。この中に、細管を通して複合粉末を投入し基材表面に吹き付ける方法である。

Table 3にプラズマ溶射条件を示す。タイプA及びタイプBの複合粉末をそれぞれ用いて作製した皮膜を皮膜A及び皮膜Bと総称し、それぞれのas-sprayed皮膜を皮膜A0及び皮膜B0と称する。皮膜A0、B0ともに厚さは約700 μmである。皮膜を基板から機械的に分離し、20 mm × 5 mmの大きさに切断したそれぞれの皮膜を石英管に真空封入し、673 K、873 K及び1073 Kで7.2 ksの熱処理を行った。これらの温度で皮膜A0を熱処理した皮膜をそれぞれ皮膜A1、皮膜A2、皮膜A3と称し、皮膜B0について同様に熱処理した皮膜をそれぞれ皮膜B1、皮膜B2、皮膜B3と称す。皮膜断面を研磨後、エチルアルコール(2.5 × 10⁻⁶ m³) + 硝酸(1.25 × 10⁻⁶ m³)の腐食液を用いて1, 3 s間腐食し、断面SEM観察及びEPMA分析を行った。また、X線回折及びマイクロビッカース硬さを測定(荷重: 2.94 N)した。

3. 実験結果及び考察

3.1 複合粉末の特性

1) Fe-B複合粉末: Table 4にタイプAのFe-B複合粉末の化学組成を示す。ボロンの含有量は0.90 mass%である。Fig. 1にFe-B複合粉末の表面SEM写真と特性X線像を示す。α鉄粉末とボロン粉末が接着剤によって付着し球状の複合粉末が形成されている。表面SEM写真において、32 μm以下の粉末が見られるが、これは、粒径の大きな粉末に付着しているためであると考えられる。特性X線像には表面に鉄が、微小な領域でボロンの凝集が見られる。これは、スプレードライの際、スラリー中にボロンが均一に分散しなかったためであると考えられる。なお、接着剤のポリビニールアルコールの存在は溶射中に蒸発するため皮膜中に取り込まれることはない。

2) Fe-ZrB₂複合粉末: タイプBのFe-ZrB₂複合粉末(Table 4参照)のジルコニウム及びボロンの含有量はそれぞれ8.08 mass%と1.92 mass%である。Fig. 2にFe-

Table 4 Chemical compositions of the composite powder and as-sprayed deposit.

type	A		B	
	Fe-B composite powder	deposit A0	Fe-ZrB ₂ composite powder	deposit B0
Fe	99.1	99.1	90.0	94.9
B	0.90	0.88	1.92	1.14
Zr	—	—	8.08	3.93

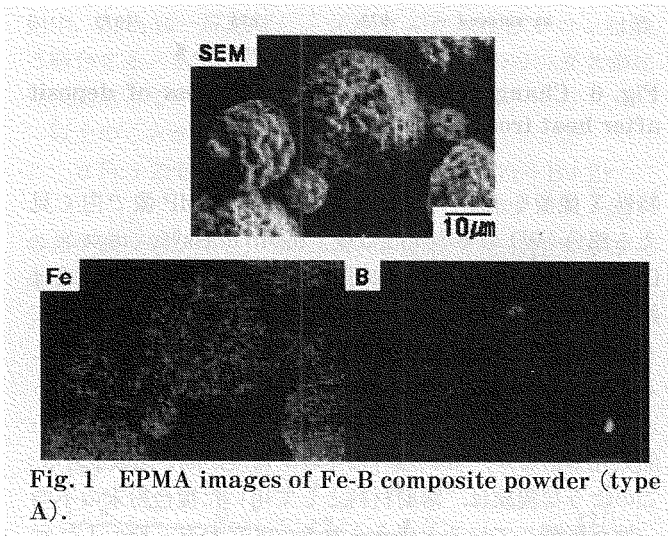


Fig. 1 EPMA images of Fe-B composite powder (type A).

ZrB₂ 複合粉末の断面 SEM 写真と特性 X 線像を示す。ほ

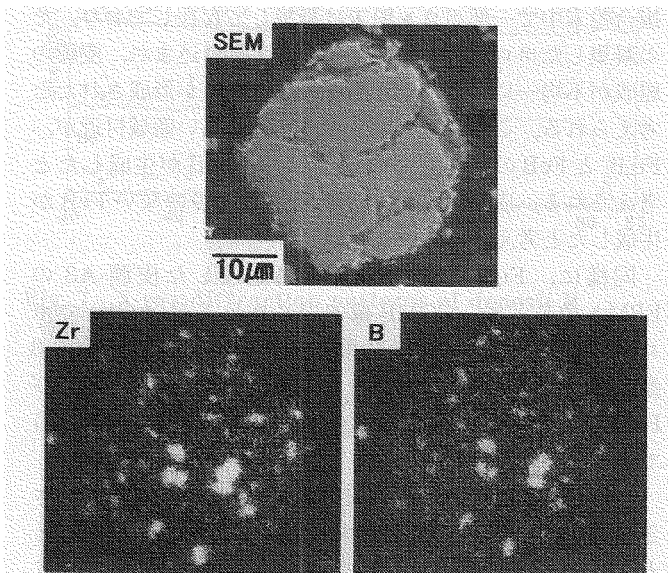


Fig. 2 EPMA images of Fe-ZrB₂ composite powder (type B).

ぼ球状の複合粉末 (α 鉄基地) 中に ZrB₂ がほぼ均一に分散している。

3.2 複合皮膜の特性

1) Fe-B 複合皮膜: Table 4 に皮膜 A0 の化学組成を示す。プラズマ溶射により若干量ボロンが減少している。これは、複合粉末が高温度のプラズマフレーム中を飛行して

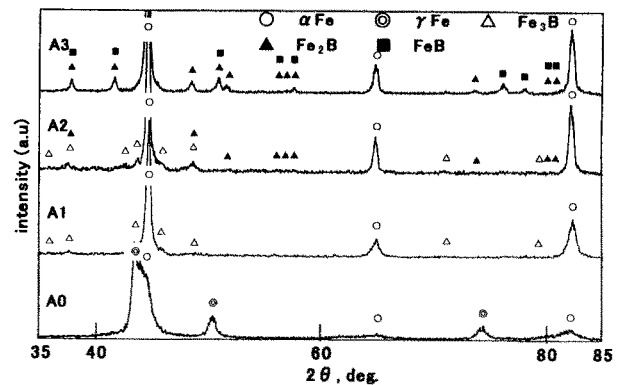
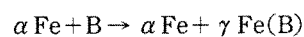


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of deposit A.

- A0: as-sprayed;
- A1: deposit heat-treated at 673 K;
- A2: deposit heat-treated at 873 K;
- A3: deposit heat-treated at 1073 K.

いる間に、ボロンが溶射中に一部蒸発したためであると考えられる。Fig. 3 に皮膜 A の X 線回折図形をまとめて示す。皮膜 A0 の構成相は、フェライト (α 相) 及びオーステナイト (γ 相) である。ここで、室温では平衡状態で存在しない γ 相の生成が認められるのは、溶射に特徴的な急速凝固によって形成したものと考えられる。皮膜 A0 に存在する α 相の回折角は純鉄 α 相の値とほとんど同じであるが、 γ 相の回折ピークは低角度側にシフトしている。これは、 α 相と γ 相に対するボロンの固溶限の違いによるもので、 γ 相に対するボロンの固溶限は α 相のそれに比べ高いためである。673 K の熱処理によって非平衡 γ 相の分解により、準安定相の Fe₃B が析出し始め、873 K の熱処理によって Fe₃B が一部分解し Fe₂B が生成する。さらに、1073 K の熱処理によって Fe₃B は消失し、Fe₂B 及び FeB が生成する。皮膜の組成から考えると、皮膜を高温で熱処理した場合、 α 相と Fe₃B の 2 相共存が考えられるのに対して、さらに FeB が共存している。これは、後述する EPMA 分析からわかるように、皮膜の組成の不均一性によるものである。皮膜には局所的にボロン濃度の高い部分が存在しているため、その周囲の領域が Fe₂B と FeB の 2 相が共存する組成領域となり、FeB が生成したと考えられる。

以上のことから、溶射中、



(1)

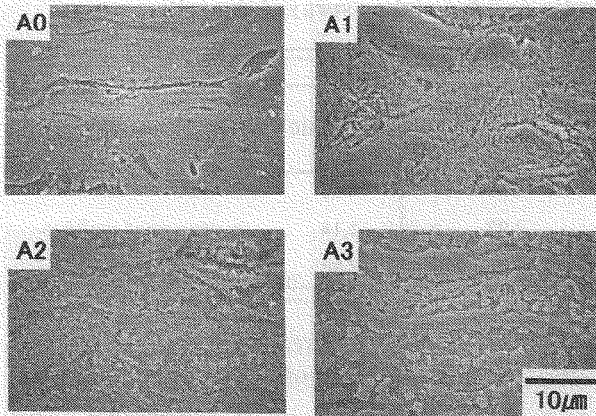
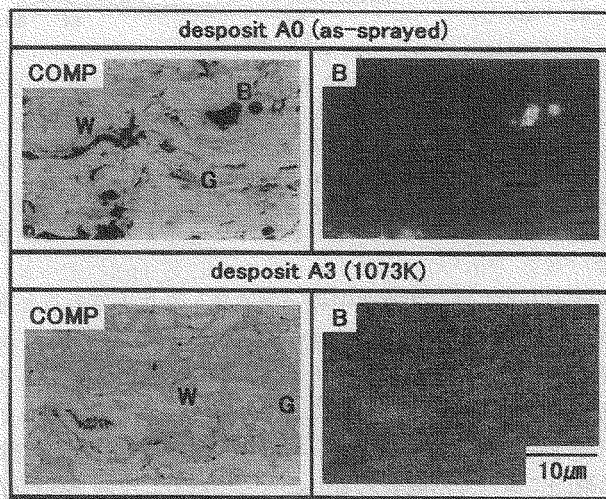


Fig. 4 Scanning electron micrographs of cross-sections of deposit A.

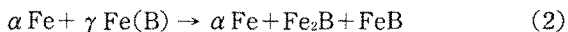
- A0: as-sprayed deposit;
- A1: deposit heat-treated at 673 K;
- A2: deposit heat-treated at 873 K;
- A3: deposit heat-treated at 1073 K.



W: white-colored, B: black-colored, G: gray-colored

Fig. 5 EPMA images of deposit A.

の非平衡反応が生じ、as-sprayed 皮膜を熱処理することによって、



の反応が進むと考えられる。

Fig. 4 に皮膜 A の断面 SEM 写真を示す。as-sprayed 皮膜 A0 には微細な粒子がわずかに分散している。したがって、皮膜 A0 では、析出粒子の生成が少量であることから、X 線回折図形 (Fig. 3 参照) には α 相と γ 相の回折ピークのみ検出されていると考えられる。673 K で熱処理した皮膜 A1 ではボロンを過飽和に固溶している γ 相が分解し、固溶していたボロンが鉄と結合することによって Fe_3B が生成し、熱処理温度の上昇に伴いこれらの析出粒子は粗大化する。特に、1073 K で熱処理した場合、主として Fe_2B 粒子が粗大化する。

Fig. 5 に皮膜 A0 の EPMA による COMP 像とボロンの

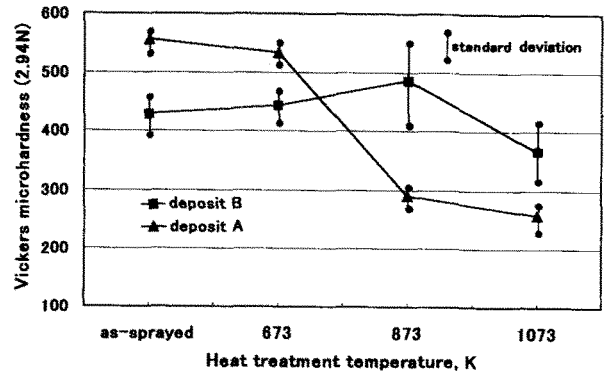


Fig. 6 Change in Vickers microhardness of deposit after heat treatment.

特性 X 像像を示す。点分析した結果、COMP 像で白く見える部分 (W) の平均組成は鉄：99.45 mass%，ボロン：0.55 mass% であり、灰色に見える部分 (G) の平均組成は鉄：96.50 mass%，ボロン：3.50 mass% である。このことから、白く見える部分 (W) は α 相であり、灰色に見える部分 (G) はボロンを過飽和に固溶している γ 相であると考えられる。これに対して、黒く見える部分 (B) は一部気孔であるが、それ以外にボロン濃度が高い領域がある。このような現象は、溶射材料として用いた複合粉末の不均一性が影響していると考えられる。すなわち、Fig. 1 に示した Fe-B 複合粉末のボロン特性 X 線像からわかるように、複合粉末中で一部ボロン粉末は凝集して存在しており、その凝集したボロンが皮膜中にそのまま取り込まれ、皮膜の組成が不均一になりボロン濃度が高い領域が形成されたと考えられる。このボロン濃度が局所的に高い領域付近が、 Fe_2B と FeB の 2 相共存領域となり、 FeB が生成したと考えられる。皮膜の組成から生成するはずのない FeB が生成したと考えられる。

同様に、Fig. 5 に 1073 K で熱処理した皮膜 A3 の EPMA 像を示す。COMP 像で白く見える部分 (W) でボロンの濃度が高い。この結果及び X 線回折図形 (Fig. 3 参照) から、白く見える部分 (W) はボライド (Fe_2B 及び FeB) であり灰色に見える部分 (G) は α 相 (フェライト) であると考えられる。

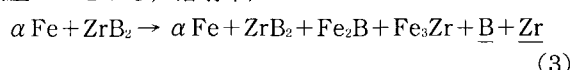
Fig. 6 に皮膜の熱処理温度とマイクロピッカース硬さとの関係を示す。皮膜 A の場合、熱処理温度の上昇とともに硬さは減少している。このような現象は以下のような理由で説明できる。皮膜の硬さを増加させる因子として、1) ボライドの生成に伴う析出硬化、2) 熱処理温度の上昇に伴う気孔率の減少が挙げられる。一方、皮膜の硬さを減少させる因子として、1) 析出粒子の生成によるマトリックスの過飽和固溶状態の消失、2) 熱処理温度の上昇に伴う析出粒子の粗大化がある。これらの因子が相互に組み合わさることで、皮膜の硬さは熱処理温度の上昇とともに減少すると推察される。

2) Fe-ZrB₂ 複合皮膜：皮膜 B0 (Table 4 参照) のジル

コニウム含有量は3.93 mass%で、複合粉末と比べて4.15 mass%低い。これは、溶射中、複合粉末内のジルコニウムが一部蒸発したためであると考えられる。ボロンの場合もプラズマ溶射することで0.78 mass%の減少が見られる。

Fig. 7に皮膜BのX線回折図形を示す。皮膜B0, B1及びB2の構成相は α 相, ZrB_2 , Fe_2B 及び Fe_3Zr である。1073 Kで熱処理した皮膜B3ではこれらの相とともに FeB が生成している。このように、as-sprayed皮膜及び熱処理皮膜で Fe_2B , Fe_3Zr 及び FeB が生成するのは、溶射中、 ZrB_2 は一部融解し、ジルコニウム及びボロンは鉄と結合する、もしくは急速凝固によってマトリックス中に強制固溶しているためであると考えられる。

以上のことから、溶射中、



の非平衡反応が生じ、as-sprayed皮膜を熱処理することによって、

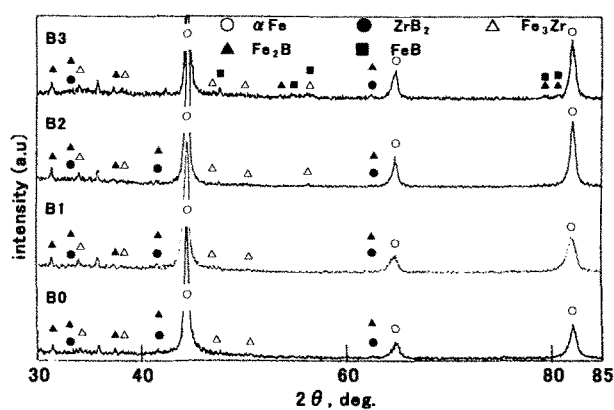
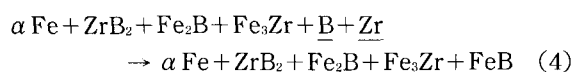


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of deposit B.

- B0: as-sprayed;
- B1: deposit heat-treated at 673 K;
- B2: deposit heat-treated at 873 K;
- B3: deposit heat-treated at 1073 K.

の反応が進むと考えられる。

Fig. 8に皮膜Bの断面SEM写真を示す。As-sprayed皮膜B0には少量の析出粒子が存在し、673 Kで熱処理することによって析出粒子が若干増加している。873 Kで熱処理した皮膜B2では、微細な析出粒子が存在する扁平領域と析出粒子がほとんど見られない扁平領域が交互に層状に存在している。これは後述するように、皮膜の組成が不均一であるためであると考えられる。1073 Kで熱処理した皮膜B3には、873 K以下の熱処理皮膜に存在した析出粒子がほとんど見られない扁平領域はなく、全ての扁平領域に析出粒子が生成している。

Fig. 9に873 Kで熱処理した皮膜B2のEPMA分析結果を示す。図(b)及び(c)の特性X線像で、ジルコニウム濃度とボロン濃度がともに高くなる部分は溶射中に生成した ZrB_2 であり、2 μm 以上の部分は未溶融の ZrB_2 であると考えられる。図(d)は扁平粒子に垂直な方向に線分析した結果であるが、ジルコニウム濃度のみ高い部分は Fe_3Zr であると考えられる。

Fig. 10に微細な析出粒子が見られる扁平領域 (図中▲

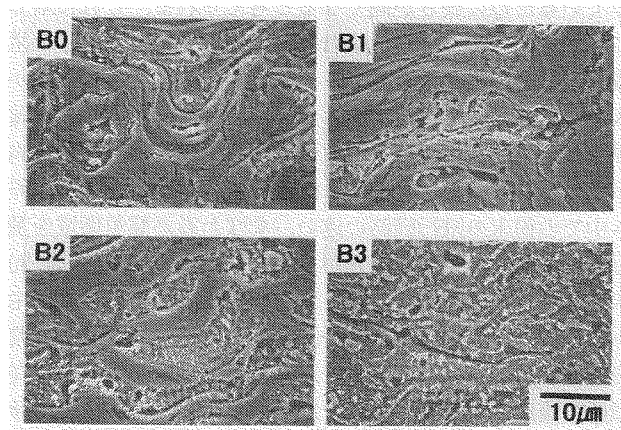


Fig. 8 Scanning electron micrographs of cross-sections of deposit B.

- B0: as-sprayed deposit;
- B1: deposit heat-treated at 673 K;
- B2: deposit heat-treated at 873 K;
- B3: deposit heat-treated at 1073 K.

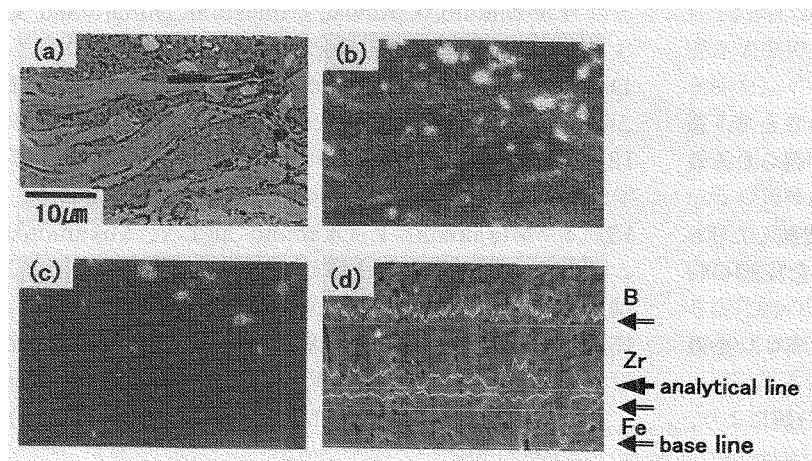


Fig. 9 EPMA images of deposit B2 (deposit B). (a) COMP; (b) Zr; (c) B; (d) line analysis.

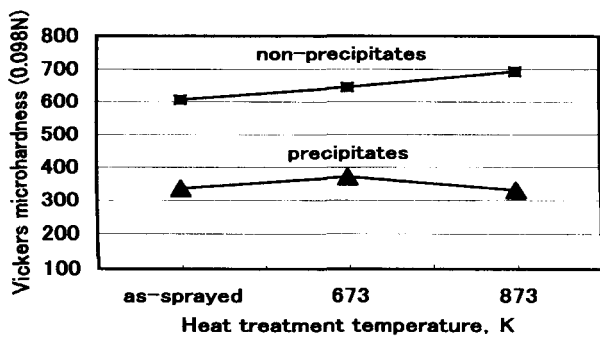


Fig. 10 Change in Vickers microhardness in each splat cross-section with and without precipitates after heat treatment (deposit B).

印) と、析出粒子がほとんど見られない扁平領域 (図中■印) について熱処理温度とマイクロビッカース硬さとの関係を示す。その結果、析出粒子がほとんど見られない扁平領域での硬さがいずれの場合も高い。これは析出粒子が見られない扁平領域にはボロン及びジルコニウムを多く固溶しているために硬さが高くなると考えられる。これに対して、すでに析出粒子の見られる扁平領域は、析出粒子の生成による析出硬化よりもマトリックスの軟化による効果が大きいので、硬さが減少すると考えられる。このような扁平領域間で硬さに差が生じるのは、複合粉末の組成の不均一性が影響していると考えられる。例えば、プラズマフレーム中での粉末の飛行経路の違い、すなわち、高温領域を飛行した粉末では元素の蒸発が多く、低温領域を飛行した粉末では元素の蒸発が少ないと考えられる。このような理由から、個々の粉末粒子で成分元素の蒸発量が異なり、皮膜内の組成に不均一性が生じる。そのため、析出粒子の存在形態の異なる扁平領域が生じ、皮膜の硬さに差を生じさせると考えられる。このことは、皮膜 B の熱処理温度とマイクロビッカース硬さとの関係 (Fig. 6 参照) から、1073 K で熱処理した場合の硬さの減少が認められることと同様の現象である。すなわち、ボロン及びジルコニウムを多量に固溶し、硬さの高い扁平領域も熱処理によって析出粒子が生成するが、マトリックスの軟化による効果の方が大きく現れると考えられる。

4. 結 言

プラズマ溶射に特徴的な急速凝固を利用することで、微細なボライド粒子を分散させた鉄基複合皮膜が得られることを明らかにした。

鉄粉末とボロン粉末をスプレードライして調製した Fe-B 複合粉末を用いて作製した皮膜 A の Fe-B 複合皮膜の特性を以下に示す。

- (1) 皮膜の構成相は、フェライト (α 相) とボロンを過飽和に固溶したオーステナイト (γ 相) である。
- (2) 673 K の熱処理によって、非平衡 γ 相の分解により、 Fe_3B が生成し始める。

- (3) 873 K の熱処理によって、 Fe_3B が一部分解し Fe_2B が生成する。
- (4) 1073 K の熱処理によって、 Fe_3B は消失し、 FeB が生成する。
- (5) 熱処理温度の上昇とともに、皮膜のマイクロビッカース硬さは減少する。

鉄粉末と ZrB_2 をボールミリングして調製した Fe-ZrB₂ 複合粉末を用いて作製した皮膜 B の Fe-ZrB₂ 複合皮膜の特性を以下に示す。

- (1) as-sprayed 皮膜、673 K 及び 873 K で熱処理した皮膜の構成相は、いずれも α 相、 ZrB_2 、 Fe_2B 及び Fe_3Zr である。
- (2) 1073 K の熱処理で、 FeB が生成する。
- (3) 1073 K の熱処理で、皮膜の硬さが減少する。

本研究を遂行するにあたり懇切丁寧な御指導、御助言を頂きました大阪大学産業科学研究所教授中嶋英雄博士、助教村上天健児博士及び元大阪大学接合科学研究所技術補佐員の中塚敏郎氏に深く謝意を表す。

文 献

- 1) K. Murakami: J. Jpn. Thermal Spray Soc. **28** (1991) 96
- 2) K. Kobayashi: IMONO **57** (1985) 273
- 3) K. Kobayashi: Met. Technol. **10** (1991) 69
- 4) S. Ishihara: Toyota Crdl., Inc. R & D Review **30-2** (1995) 13
- 5) K. Takeda: J. Jpn. Thermal Spray Soc. **35** (1998) 4
- 6) S. Tukamoto: YOUSHAGIJUTU **9** (1989) 42
- 7) Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami, H. Nakajima: Mater. Sci. Eng. **A333** (2002) 92
- 8) K. Murakami, H. Asako, T. Okamoto and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng. **A123** (1990) 261
- 9) K. Murakami, J. Imazu, Y. Fujii, T. Okamoto, T. Kawai, H. Matsumoto, T. Irisawa, K. Niihara and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng. **A174** (1994) 85
- 10) K. Murakami, Y. Fujii, H. Matsumoto, T. Irisawa, T. Okamoto, T. Kawai, J. Imazu, K. Niihara and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng. **A186** (1994) 105
- 11) Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami and H. Nakajima: J. Jpn. Inst. Met. **66** (2002) 784
- 12) K. Murakami, T. Kawanaka, T. Kujime and H. Nakajima: J. High Temp. Soc. **24** (1998) 200
- 13) K. Murakami, T. Okamoto and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng. **A145** (1991) 215
- 14) K. Takagi: J. High Temp. Soc. **20** (1994) 137
- 15) Oswald Kubaschewski: Iron Binary Phase Diagrams (Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork Verlag Stahleisen m. b. H. Dusseldorf) (1982) 15