溶射皮膜を介した鋼の接合

鴨田 秀一* 酒井 昌宏* 田頭 孝介**
五十嵐 正* 赤沼 正信*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988), pp. 348-354

Bonding of Steels using Thermal Spray Coatings

Shuichi Kamota*, Masahiro Sakai*, Kohsuke Tagashira**,
Tadashi Igarashi* and Masanobu Akanuma*

A new method for the bonding of metals is proposed. The method includes thermal spray coatings of a self-fluxing alloy on the bonding surfaces. The bonding of mild steels, which had been spray-coated with nickel base alloy powders, was attempted at 1253-1333 K for 60 s-10.8 ks mainly in Ar gas without any bonding pressure except the dead load of test pieces themselves. The bonding region showed satisfactory metallographic structures, but only a few pores were observed. The tensile strength of the bonded joints was over 310 MPa for an optimum bonding condition. The similar tensile strength was also obtained in the bonding atmospheres of the air and a vacuum (1.33×10^{-2} Pa) as well as in Ar gas. Fractures occurred mostly in the diffusion zone in the bonding region where small voids were located. It is assumed that these voids might be the unbonded spots at the initial interface between the mild steel and the spray coatings.

(Received August 31, 1987)

Keywords: bonding, brazing, thermal spray coatings, mild steel, nickel base self-fluxing alloy, bonding atmosphere, bonding strength, microstructure

1. 緒 言

金属の接合には、融接法を中心として、固相接合法、ろう接法などの種々の方法があり、それぞれが各種の産業機械部品の接合に適用されている。これら接合法のなかで、ろう接法は、母材の融点以下の温度で接合処理が行われるため、母材の性質および寸法の変化が少なく、異種金属間の接合が容易であるなどの特長がある。しかし使用されているろう金属の形状は、例えばニッケルろうでは粉末、箔、ワイヤ、および棒状であり⁽¹⁾、接合面が複雑であったり、広面積の場合には前処理が煩雑であり、また単純な接合面形状であっても、差ししろによる方法ではろう切れなどが生じ⁽²⁾⁽³⁾、完全な接合体を得るのは容易ではない。また、大気中のろう接では、母材の酸化防止のために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法では真空炉、雰囲気炉等を使用しなければならない。

ところで、金属の表面処理法の一つに自溶合金溶射法⁽⁴⁾があり、耐食、耐摩耗、および耐熱用被覆として多用されている。これは、NiおよびCoをベースに融点降下元素であるB、Siを含有した合金粉末を母材金属面に溶射被覆した後に、溶射皮膜を融点以上に加熱する方法である。この処理により、皮膜内の酸化物および気孔がほとんど取り除かれ、また母材と皮膜とは合金層によって結合されるため極めて高い接合力を有した皮膜が得られる。

著者らの接合方法は、この自溶合金溶射法を利用するもので、接合しようとする双方の金属面に自溶合金溶射皮膜を形成させ、突合せた後、皮膜の溶融温度近傍まで加熱する方法である。これにより、皮膜同士は溶融結合し、また母材と皮膜とは元素の拡散により合金層を形成した接合体が得られる。すなわち、本法は接合前の処理として、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り、接合機構の面では、ろう接とはほぼ類似したものと考えられる。本法によると、接合面の形状、面積あるいは母材の材質にはほとんど制約されずに接合ができ、また母材接合面が溶射皮

* 北海道立工業試験場(Hokkaido Industrial Research Institute, Sapporo)

** 室蘭工業大学工学部(Department of Mechanical Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

膜により覆われており、接合過程での母材の酸化が阻止されるため、大気中での接合が期待される。なお金属の接合に溶射皮膜を利用した例は、異種金属の摩擦圧接における適用⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾と細線と薄膜との接合にはんだ皮膜を用いた研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾に見られる程度であり、本法のように双方の面に皮膜を形成させて接合した研究例や実用例は見受けられない。

本報告は、溶射皮膜を用いた金属の新しい接合法(以下、溶射皮膜介在接合法と呼ぶ)に関する一連の研究の初報であり、ここでは Ni 基の自溶合金溶射皮膜を用いた軟鋼同士との接合を行い、接合組織や強度などの接合性に及ぼす接合条件の影響を検討した。

II. 供試材料および実験方法

1. 供試材料

溶射材料には、Ni 基の自溶合金(メテコ社製 14E)を用いた。この溶射材料は、JIS の引張試験方法(JIS H8665)に準じて、Ni 基の自溶合金 3 種類(いずれもメテコ社製)について皮膜強度試験を行った結果、最も高い値を示したことから選定した。Table 1 に溶射材料の化学成分を、Table 2 に溶射条件を示す。なお本溶射材料により形成された皮膜の固相温度および液相温度は、熱分析試験の結果、それぞれ約 1253 K および約 1293 K であった。接合に用いた母材は一般構造用圧延鋼材(JIS SS41)の丸棒($\phi 12$ mm $\times$ 50 mm)である。

Table 1 Chemical composition (mass%) of self-fluxing alloy powders.

Ni	Cr	Fe	C	Si	B	Co
74.2	14.1	4.0	0.45	3.0	2.8	1.1

Table 2 Thermal spraying condition.

Surface roughening	Grit blasting(Almina grit)
Spraying method	Powder flame spraying
Spraying gun	METCO5P gun
Used gas	Oxygen-Acetylen
Spraying distance	200 mm

2. 溶射皮膜介在接合法

接合前の処理として、棒状母材の接合面は Table 2 に示す条件で溶射を施し、最終的に皮膜厚さが 0.2 mm となるようにエメリー紙で # 1500 までの研磨を行いアルコールにて洗浄した。

接合は、Fig.1 に示すように溶射被覆した接合端面同士を突合せ、シリコニット炉内に Ar ガスを流しながら所定温度まで加熱した。また大気中および真空中(1.33×10^{-2} Pa)での接合も行った。本実験では棒状試験片を縦置きとしそ

Fig.1 (a) The shape and size of bonding specimen.
(b) The layout of specimens in the furnace for bonding.

の自重(約 0.4 N)以外特別な圧力は加えなかった。

接合温度は、皮膜の液相温度を中心として、1253 K-1333 K とし、接合時間は 60 s-10.8 ks の範囲とした。所定温度に加熱、保持した試験片は 1123 K まで炉冷し、それ以下は空冷した。なお、本研究では、接合前の溶射による形成層は溶射皮膜と称し、接合により溶融した皮膜は溶射層と称す。

3. 接合部の組織観察および強度

接合断面の組織、引張試験後の破断部は光学顕微鏡と走査電子顕微鏡(以下 SEM)で観察した。また接合部およびその近傍の元素分析にはエネルギー分散型 X 線微小部分分析装置を用いた。引張強さはアムスラー型試験機により求めた。

接合部の硬さは、マイクロビッカース硬さ計を用い、荷重 0.49 N または 2.94 N で測定した。

III. 実験結果および考察

1. 接合部の断面組織および硬さ分布

Fig.2 に、接合温度 1293 K、接合時間 1.8 ks で接合した試料の断面組織を示す。接合部中央の溶射層には、通常の表面被覆処理(溶射・溶融)した層内に認められるのと同様に多数の析出物が分散しており、また直径 10 μ m 程度の球状の気孔がわずかではあるが点在している。接合部母材側の溶射層は析出物の存在しない基地組織となっている。なお、中央部の析出物は接合温度の上昇とともに粗大化し、更に中央部に凝集する傾向を示した。いずれにしても、粗大な気孔、割れなどの欠陥は観察されず、ほぼ良好な接合部が得られている。なお、接合後の溶射層厚さは、1283 K までは接合前の厚さ(双方の皮膜厚さ)とほとんど変わらなかった。しかし 1313 K 以上では皮膜の溶融が急速に進行

Fig.2 Microstructure of the cross section of bonded zone. Bonded at 1293 K for 1.8 ks.

し、接合面外にはみ出し、厚さは元の 75% 程度まで減少した。

接合部近傍の母材には、パーライト組織が母材基地部分より多くみられ、また結晶粒の粗大化も顕著である。この結晶粒の粗大化した領域の幅は、接合温度が高いほど、また接合時間が長いほど増加した。これは、溶射層中の C, B が母材側へ拡散したためと考えられる。C, B の母材側への拡散現象は、自溶合金溶射による表面被覆層にも認めら

れている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

Fig.3 は Fig.2 と同一試料の接合部を拡大した組織である。母材近くの接合部内には、前述した球状の気孔とは異なった微細な空隙が認められる。本実験では、ほとんどの接合条件でこの空隙が存在していた。

次に接合部における主要元素の濃度分布を Fig.4 に示す。接合条件は、接合温度が 1293 K、接合時間が 1.8 ks である。溶射層の基地組織は大部分が Ni で占められており、わずかに Si が存在している。析出物の存在する部分では Cr を除く、Fe, Ni Si のいずれの濃度も低下している。Ni 基自溶合金の溶射被覆層やそれを溶解した試料に

Fig.3 Scanning electron micrograph of the cross section of bonding region. Bonded at 1293 K for 1.8 ks.

Fig.4 EPMA line analysis across the bonded zone. Bonded at 1293 K for 1.8 ks. (a) Ni, (b) Fe, (c) Cr, (d) Si.

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るとされており⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾,またニッケルろうによる接合体においてもホウ素の添加により,ホウ化物が生成することが報告されている⁽¹⁵⁾.以上のことから,本実験の場合も析出物は炭化クロムやホウ化クロム,あるいはそれらが複合化したものであろうと推定される.

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で形成されており, Fig.3 に認められた空隙はこの層内に存在していることがわかる.

Fig.5 に接合部断面の硬さ分布を示す.接合時間はいずれも 1.8 ks である.溶射層中央部はいずれも HV=600~700 と高硬度である.これは析出物(単独の硬さは HV=1000 以上)の影響であり,1283 K の接合温度では,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一様な硬さを示している.

一方,1333 K では中央部の硬さに比べて,拡散層近くの溶射層の硬さは低下している.これは析出物の凝集が進むために,析出物がほとんど存在しない Ni 基の基地組織となったためであろう.また拡散層の硬さも,わずかではあるが,接合温度の上昇とともに低下する傾向を示した.

Fig.5 Variation of Vickers hardness in bonded zone. Bonded at 1283-1333 K for 1.8 ks.

2. 接合強さに及ぼす接合温度と接合時間の影響

Fig.6 に接合強さと接合温度の関係を示す.接合時間はいずれも 1.8 ks である.接合強さは 6 本の引張試験片の平均値をとった.破断は大部分が拡散層からであった.1293 K までは接合温度の上昇とともに接合強さは向上するが,1313 K 以上の温度域ではわずかに低下している.1283 K 以下の接合温度では,強度が低くばらつきも大きい.これは溶射皮膜が固液共存の状態で,双方の皮膜間の融着が不完全なために未接合部分が残ったためである.このような未接合部分が存在する接合条件では常に溶射層中央部から破断した.また 1313 K 以上の接合温度では,皮膜の融合が

Fig.6 Relation between bonding temperature and tensile strength.

Fig.7 Relation between bonding time and tensile strength.

完全であるにもかかわらず,やや強度が低下している.これは Fig.5 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かと推定されるが,これに関しては後述する.

Fig.7 に接合強さに及ぼす接合時間の影響を示す.この場合の接合温度は最も高い接合強さを示した 1293 K とした.120 s 以下の接合時間では, Fig.6 に示した 1283 K 以下での場合と同様に未接合部分が認められ,接合強さも低下した.一方,300 s 以上の接合時間では,接合強さはほぼ一定値となり,それ以上長時間保持しても強度の上昇は認められなかった.

なお,本実験では,接合時間は炉内熱電対による測定温度が所定値に達した時点からとした.したがって 120 s 以下の保持時間では接合面全面が 1293 K 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,接合面全面の皮膜が融点に達すれば所定の強さが得られ,それ以上の保持時間はあえて要しないことがわかる.

3. 接合強さにおよびす接合雰囲気の影響

Table 3 に各雰囲気で接合した試料の接合強さを示す.いずれの雰囲気でも破断は大部分が接合部の拡散層で起り,接合強さもほぼ同一であった.真空中での接合では,1283 K で接合した試料でも高い接合強度を示した.

Table 3 The tensile strength of bonded interface for each atmosphere.

Bonding condition	Tensile strength(MPa)
Ar gas, 1293 K, 1.8 ks	313.6
Air, 1293 K, 1.8 ks	309.7
Vacuum, 1283 K, 1.8 ks	312.6

この場合は大気中や Ar ガス雰囲気中での接合に比べ低温でも溶射皮膜のぬれ性が良好となったためと思われる。

いずれにしても、本法による接合では、大気中での接合が可能であり、しかも接合強さは他の雰囲気中で接合した試料とほぼ同一であることが確認された。

4. 引張試験後の破断部の観察

前述したように、接合温度、時間がある一定条件に達するとほとんどが拡散層内で破断した。Fig.8に破断部の組織を示す。破断は溶射前の母材表面形状、すなわちブラスト面に沿って起っており、拡散層内に認められた微細な空隙を縫ってき裂が進展したものと考えられる。破断部以外には微細な空隙がほとんど見られないことから、空隙が破断に大きな影響を与えていることは確かである。

この空隙の発生については以下の通り推察した。Fig.9に示すように接合前の溶射ままの状態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 Fig.10(a)に示すように皮膜と母材間には金属学的に結合するが、一部分離箇所を残す。なお、この状態の Ni と Fe の分布状態を Fig.10(b), (c)に示す。更に高温(1293 K)で長時間(1.8 ks)加熱した場合を Fig.11(a)に示す。ここではパーライトとの界面よ

Fig.8 Optical micrograph of fractured position after tensile test.

Fig.9 Scanning electron micrograph of the cross section of as-sprayed specimen.

Fig.10 SEM and X-ray image micrographs for bonded zone. Bonded at 1253 K for 420 s. (a) SEM, (b) Ni image, (c) Fe image.

Fig.11 SEM and X-ray image micrographs for bonded zone. Bonded at 1293 K for 1.8 ks. (a) SEM, (b) Ni image, (c) Fe image.

りも溶射層側に空隙が認められるが、Fig.11(b), (c)に示すように、NiとFeは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、加熱されることにより、溶射層中のNi以外の構成元素は、化合物を形成、あるいは母材側への拡散に費やされ、濃度が低下するため、溶射層の融点が増加する。したがって、一度溶射した層は固相状態となり、最初に融着出来なかった箇所はその後結合は困難となるものと考えられる。特に本実験のようにほとんど加圧せずに接合する条件では、分離箇所が存在し易いものと思われる。この空隙は、固相拡散接合において認められるカーケンダー効果に起因したものとの疑いもあるが、接合温度の上昇および接合時間の増加によらず、ほぼ同一形状、大きさを呈しており、また常にNiとFeの拡散領域の中心部に存在していることから、カーケンダーボイドとは考えにくい。以上のことから、拡散層は、接合前の皮膜と母材との界面を境として両側に形成されたも

のであり、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、Fig.10(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するのが妥当であろう。

拡散層では、Fig.4に示した通り、Fe-Niの固溶強化が期待されるが、CやCrが溶射層で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が排斥されてその濃度は低下するものと思われる。拡散層ではNi-Feの固溶強化と、Cの流出による強度低下という相反する効果が同時に働くものと推定されるが、本実験では、Fig.6に示した接合温度の上昇による強度の低下とFig.5に見られた拡散層の硬度低下、およびFig.7に示した長時間保持による強度の若干の低下などの事実から、C濃度の減少による効果がより強く現れているものと考えられる。

IV. 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、主に接合強さに及ぼす接合条件の影響を検討し、以下のような結論を得た。

(1) 接合温度が溶射皮膜の融点以上るとき、接合部内溶射層にわずかの気孔が存在したが、ほぼ良好な接合体が得られた。融点以下では皮膜の融着が不完全で未接合部分が認められた。

(2) 接合強さは接合温度が皮膜の融点のとき最大値を示した。それ以下の温度では未接合部が存在したため強度は低下し、ばらつきも多かった。また融点以上の接合温度でも強さはわずかに低下した。

(3) 接合面全面が皮膜の溶融温度に達した時点で接合強度は最大となり、高温で長時間保持すると強度はやや低下する傾向を示した。

(4) 大気中および真空中で接合した試料の接合部組織、接合強さはArガス中でのそれとほぼ同一であった。

(5) 引張試験による破断箇所は、未接合部分が存在する接合条件を除き、大部分が接合部内拡散層であった。これは接合前の溶射層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空隙として残存したためと推定された。

以上のように本接合法により、大気中、無加圧状態でも満足できる接合体が得られることが確認された。溶射皮膜介在接合法が実製品の接合に今後大いに適用されることを期待する。

本研究を進めるにあたり、溶射材料を提供頂いた第一メテコ(株)と(有)北海道ハードフェーシング、ならびに実験に協力頂いた当時室蘭工業大学学生 宮腰康樹君に深く感謝します。

文 献

- (1) 日本工業規格 : JIS Z3265, (1986), 1.
- (2) 最新接合技術総監編集委員会 : 最新接合技術総覧, 産業技術サービスセンター, (1985), 342.
- (3) 高塩治男, 平山和夫, 山本直樹 : 実用セラミックス接合とハイテクロウ付, 産業技術サービスセンター, (1987), 259.
- (4) 日本工業規格 : JIS H8303, (1976), 1.
- (5) 馬込正勝, 小川恒一 : 日本機械学会九州支部講演論文集, 748(1974), 69.
- (6) 馬込正勝, 小川恒一, 植野軍二 : 日本溶射協会講演論文集, (1975), 22.
- (7) 美馬善文, 馬込正勝 : 溶接技術, 産報, 24(1976), 83.
- (8) 岡本郁男, 大森 明, 川村正晃 : 溶接学会全国大会講演概要, 21(1977), 356.
- (9) 岡本郁男, 大森 明, 川村正晃 : 溶接学会誌, 48(1979), 315.
- (10) 嶋谷敬夫, 中沢元一, 岩本正男 : 日本溶射協会誌, 3(1966), 96.
- (11) 嶋谷敬夫, 遠藤 信 : 日本溶射協会誌, 4(1967), 166.
- (12) 岡田 実, 丸尾 大 : 日本溶射協会誌, 2(1965), 33.
- (13) 蓮井 淳, 北原 繁 : 日本溶射協会誌, 6(1969), 324.
- (14) 嶋谷敬夫, 豊田 租, 遠藤 進 : 日本溶射協会誌, 7(1970), 412.
- (15) O. Knotek and E. Lugscheider : Weld. J., 55(1976), 314.