研究

溶浸を応用したハードフェーシングに関する研究(第2報)*

——TiC/Fe-Mo-C 系溶浸合金による耐摩耗層について*——

橋本 雍彦**, 大森慎一郎**, 庄司啓一郎**

Yasuhiko Hashimoto, Shinichirô Ômori, and Keichirô Shôji: On the Hardfacing by the Application of Infiltration (2) —Wear-resistant Layers of Iron-Molybdenum-Carbon Alloy infiltrated TiC Skeletons—

The hardfacing by the application of infiltration was examined by using the skeletons of TiC compacts set on the base metal such as iron or mild steel and the infiltrant of Fe-4.4%C-15%Mo alloy in a vacuum or in a purified hydrogen atmosphere. The infiltration proceeded successfully and the hardfaced layers which tightly adhered to the base metal were obtained.

The microstructures of the hardfaced layers were composed of TiC with surrounding structure, M_3C , and the matrix of Fe, although the thickness of the surrounding structure and the amount of M_3C were changed by infiltrating conditions such as infiltrating temperature or holding time at this temperature.

The hardness and the transverse rupture strength were changed by the ratio of infiltrant to skeleton and the infiltrating conditions mentioned above. However, the oil-lubricated wear-resistance did not always correspond to the hardness, and when the infiltrating conditions were suitable, the wear-resistance of this hardfaced layer was comparable to that of WC-Co cemented carbide tool material.

(Received October 12, 1976)

I 緒 言

特に精密部品を対象として、これに優れた耐摩耗性を付与する手段としてさきに溶浸を応用したハードフェーシングを考案し、WC 圧粉体をスケレトンとし、Ni-3%B-4.5%Si 合金を溶浸材に用いて好結果を得たり、本報では TiC 圧粉体をスケレトンとして Fe-Mo-C 系共晶合金 (4.4%C, 15%Mo で本系における最低融点組成²⁾) を溶浸材に用いた結果を述べる。この組合せを採用した理由は溶浸材の共晶温度が比較的低い 1070°C²⁾ であること、予備実験において好結果を得たことなどによる。また共晶組成の合金を選んだ理由は前報¹⁾ でも述べたように、溶浸の開始から完了までの全期間を通じて一定組成の融液をスケレトンへ侵入させて組成の均一な溶浸層を得ること、比較的低い溶浸所要温度でよい等による。

II 実験方法

TiC は Kennametal 社製 A-1 Grade (Fischer 法粒度 0.8~1.0 μ , 全炭素19.5%, 遊離炭素0.08%) を用い、潤滑剤としてパラフィン を 4% 添加して、成形圧力 2t/cm² で 10×40×5~6 mm の直方体、あるいは直径 15 mm、厚さ 2~4 mm の円板状に成形してスケレトンとした。

溶浸材は電解鉄粉、フェロモリブデン粉、および人造黒鉛粉を配合、真空タンマン炉により溶製後粉碎して 1~3 mm の粒としたものを用いた。

溶浸方法を模式的に Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) および (b) は母材およびスケレトンの形状が異なるだけで本質的な差異はなく、いずれも溶浸材の溶融によって発生し

Fig. 1 Schematic diagrams of hardfacing applying infiltration.

* 昭和48年10月本協会秋季(金沢)大会にて発表、昭和51年10月12日受理。

** 姫路工業大学金属材料工学教室 〒671-22 姫路市書写2167

た液相はスケルトン中に浸入して空隙を満たすとともに母材～スケルトン間の空隙をも満たして、生成した溶浸合金を母材に接着するろう材の作用も兼ねる。(c)は単なる溶浸であるが、本研究では溶浸層自体の性質も検討する必要が多かったため、目的に応じてこの方法も用いた。これらを炉中に装入し、(a), (b)の場合は1150～1200°C, (c)の場合は1150～1400°Cの各所定温度に所定時間加熱後炉冷した。加熱時の雰囲気はほとんどすべての場合活性化銅～シリカゲルにより精製した水素雰囲気を用いたが、必要に応じて真空(30～80 torr)とした。

Ⅲ 実験結果および考察

Ⅲ-1 スケルトンの充てん率

前報¹⁾でも述べたように、ハードフェーシングを目的とした溶浸では溶浸前後における大きな寸法変化は不都合である。従って寸法変化を最小に抑え、さらに機械的性質のばらつきも最小にするためにはスケルトン中の粒子の体積分率(充てん率)はできるだけ一定でなければならない。本実験の場合、上述の成形条件において充てん率57.5～58.2%を得たが、この値は製造ロットの異なる粉末を用いてもほとんど同一であった。この程度の充てん率のばらつきが溶浸後の合金の機械的性質に与える影響は、後述する抗折力、硬さ、および耐摩耗性に関する限り検知し得る程度には現れなかった。

Ⅲ-2 溶浸状況

溶浸材融体のスケルトンへの溶浸は円滑に進行し、真空中、精製水素中いずれの場合も約1100°C、約5minで完了することがのぞき窓からの肉眼観察により認められた。スケルトン中の空隙を満たす所要量以上の溶浸材の存在(本実験の場合、溶浸材/TiC重量比1以上)において、過剰の溶浸材はスケルトン～母材間の空隙に浸入して、生成した溶浸合金を母材に強固に接着し、所期の目的が達せられた。このようにして得られたハードフェーシング層の断面の一例をPhoto. 1に示す。さらに生成したハードフェーシング層と母材境界部の顕微鏡組織をPhoto. 2、硬さの変化をFig. 2に示す。後述するように溶浸材はCが高く白鉄組織を有するが、境界部は高炭素鋼組織となっており、この付近の母材にCの上昇が観察されることから、境界部へ浸入した溶浸材中のCの相当量は母材中へ拡散したと推定される。境界部の硬さの推移がFig. 2のように比較的緩慢なのはこの理由によると考えられ、境界部に硬脆な部分が存在しないことは耐剥離性の点で好ましいと考えられる。

Fig. 1(c)の方法により、種々の溶浸条件のもとに得られた合金の諸性質をTable 1に集約する。

Ⅲ-3 溶浸合金の組織

まず溶浸材の組織について述べる。真空中で溶製後炉中冷却した試料の顕微鏡組織(4%Nital数secおよび村

Fig. 2 Hardness distribution near the interface of hardfaced layer and base metal.

Photo. 1 Cross-sectional view of the hardfaced layer, Etched by 4% Nital. 1 Div.=1 mm

Photo. 2 Microstructure of near the interface of hardfaced layer and base metal (mild steel), Etched by 4% Nital. 210×1/2

Photo. 3 Microstructure of Fe-4.4%C-15%Mo infiltrant, Double-etched by 4% Nital and Murakami's reagent. 840×1/2

上試薬 3 min の 2 重食刻) を Photo. 3 に示す。武井²⁾によれば、本組成の合金は1070°C でつぎの共晶反応

Table 1 Lattice parameters, mechanical properties, and wear resistance of Fe-Mo-C infiltrated TiC skeletons.

Wt. ratio Infiltrant TiC	Temperature (°C)	Holding time (hr)	Atmosphere	Lattice parameters (Å)		Transverse rupture strength (kg/mm ²)	Hardness mHv (500g) (kg/mm ²)	Area of worn-out hollow (mm ²)					Wt. loss of wearing ring (mg)
				TiC (δ)	Fe (α)			4.6 km	9.3 km	18.6 km	92.7 km	278 km	
0.69	1200	0.5	purified hydrogen			42~130	1390~1780	1.65	2.25	2.75	3.00	3.43	0.3
1.04	1200	0.5	"			47~139	1190~1520	1.13	1.50	1.70	2.35	3.24	0.2
1.14	1200	0.5	"			72~139	1120~1510	1.20	1.40	1.55	2.00	2.98	0.1
1.25	1200	0.5	"	4.327	2.867	92~145	1040~1370	0.95	1.01	1.25	1.70	1.76	0.1
1.25	1150	0.5	"	4.327	2.870	96~138	1130~1480	1.05	1.40	1.61	1.73	2.44	0.2
1.25	1200	1.0	"	4.327	2.868	88~143	1110~1310	0.40	0.68	0.73	0.80	0.90	0.1
1.25	1300	1.0	"			87~148	1120~1280	0.80	0.85	0.98	1.13	1.88	0.4
1.25	1350	1.0	"	4.326	2.870	87~142	1120~1270	3.50	3.65	3.88	4.03	4.23	2.9
1.25	1400	1.0	"	4.326	2.869	90~120	1080~1200	3.75	3.95	3.98	4.18	4.30	3.2
1.25	1200	4.0	"	4.327	2.868	92~149	1100~1230	0.95	1.20	1.60	2.10	2.68	0.2
Other specimens (for comparison)				H. S. No. 6 (welded)				3.04	3.18	3.45	3.60	3.95	0.3
				WC-Co Cemented carbide (G2)			1890	0.83	0.93	1.08	1.33	1.40	0.1
				"			1895	1.03	1.24	1.55	1.63	1.80	0.3
				WC-TiC-Co Cemented carbide (S2)			2034	0.91	0.98	1.10	1.44	1.66	0.8
				"			1951	0.65	0.73	1.10	1.38	1.80	0.7
				TiC-Ni-Mo Cermet (for cutting tool)			1721	0.93	1.08	1.20	1.78	2.08	0.3
				Fe-4.4%C-15%Mo cast alloy			550~750	1.75	2.40	2.83	3.40	4.83	0.2

を起こすが、冷却中さらに相変化を起こし、常温では α (Fe-Mo 固溶体) および ξ 炭化物の3相が共存している。また佐藤、西沢ら³⁾は種々の組成の Mo 鋼を長時間焼鈍後介在する炭化物を検討し 700°C および 900°C における Fe-Mo-C 系等温断面図を作成した。これによると本組成の合金は α Fe+ ξ 炭化物+ M_3C 3相域、ただしこの域に隣接する α Fe+ ξ 2相域に近い位置にあることが示されている。本研究の場合、顕微鏡観察、X線回折および EPMA による定量分析の結果、多量の ξ 炭化物と少量の M_3C が認められたが、このほかにかなりの $M_{23}C_6$ が存在し、部分的に M_6C が観察される場合もあった。このような多相の共存組織は明らかに非平衡組織であるが、これは Fe-Mo-C 系合金が融液からの冷却に際して何段階かの包晶、包析反応を経ること²⁾、および固相中の Mo 拡散速度が著しく小さいことに起因する³⁾と考えられ、長時間の焼鈍を行えば佐藤、西沢らの結果と同様、 α Fe+ ξ + M_3C 3相共存組織になると推察される。Photo. 3 において白色相は $M_{23}C_6$ 、灰色相(実際には褐色を呈し、村上試薬中 3 min 以上の長時間食刻によって呈色する)は ξ , M_3C はパーライト中に存在すると考えられる。 α 相の格子定数は 2.871 Å であった。この値から α 中の Mo 固溶量を求めると⁴⁾約 2.5% となる。

溶浸材/TiC 重量比(以下溶浸比と略記する)を1.25とし、溶浸条件を変化させた場合の溶浸合金の顕微鏡組織を Photo. 4 (a)~(d) に示す。(いずれも 4% Nital 数 sec 食刻後村上試薬約 1 min の2重食刻)これらの共通点として、TiC 粒の周辺部に TiC-Ni-Mo 系サーメット

に観察される周辺組織(ss)に似た相が見られ、基質には金属相のほかに白色の炭化物相(この相は村上試薬中 10 min の食刻を行っても事実上着色されない)が存在することが挙げられるが、TiC の粒度、粒形、TiC 周辺相の厚さ、白色炭化物相の量などに関して溶浸条件による差異が認められる。とくに溶浸温度による影響が大きく、溶浸温度が 1350°C のように高いときは Photo. 4 (d) に見られるように TiC 粒子の粗大化、粗大針状 TiC 粒子の出現、TiC 周辺相の厚さの増加、さらに白色炭化物相の量の若干の減少が認められた。この傾向は溶浸温度が高くない場合(たとえば 1200°C)でも長時間(たとえば 4 hr)保持によって観察されたが、温度が高い場合ほどには顕著でない。(Photo. 4 (c))。

白色炭化物相は、村上試薬に侵され難いこと、X線回折、EPMA の結果などから M_3C と推定された。 ξ 相や $M_{23}C_6$ などの複炭化物は溶浸後には検出されなかった。TiC 周辺相については、溶浸合金のX線回折において α Fe, M_3C , TiC 以外の相が検出されなかったことから、TiC と結晶構造の異なった相ではなく、TiC-Ni-Mo サーメットにおける TiC 周辺相(s.s.)と同じく (Ti, Mo)C と考えられる。 M_3C は ξ 相や $M_{23}C_6$ よりも Mo 固溶量が少ない³⁾から、溶浸によってこのような組織変化を示すことは、融液中の Mo の相当量が TiC へ固溶という形で吸収される傾向にあることが示される。また、TiC 周辺相が観察されることは TiC 粒子の内部と表層部になお濃度差が存在し、平衡に達していないことを示すので、さらに長時間保持によって Mo の TiC 粒子中への拡散、TiC 粒から融液への Ti の溶出などの物質移

Photos. 4 Microstructures of Fe-4.4%C-15%Mo alloy infiltrated TiC skeletons, Double-etched by 4% Nital and Murakami's reagent.

(a) 1150°C×0.5 hr (b) 1200°C×1 hr (c) 1200°C×4 hr (d) 1350°C×1 hr

動過程の進行が考えられる。この過程は温度の影響を強く受ける。高い溶浸温度によって観察された顕著な組織変化はこの影響によると考えられる。

溶浸比 1.25 において、溶浸条件を変化させた場合の TiC および Fe 相の格子定数を Table 1 に併記した。溶浸前後における格子定数の変化は両相ともに微小であったが、TiC 相については減少し、この傾向は溶浸温度あるいは時間とともにやや顕著となった。Fe 相については溶浸初期に一旦減少し、ついで増加した。初期の減少は TiC への Mo の固溶、以後の増加は TiC から Ti の溶出と考えられるが、EPMA によってもこれを確認し得るまでに至らなかった。いずれにしても、Fe 相の格子定数は純鉄のそれと大差なく、Mo、Ti の固溶量は (Ti+Mo) として 1% 程度^{4,5)}と推察される。固溶量が少ないのは Fe-Ti-C⁶⁾、あるいは Ni-Ti-C 状態図⁷⁾ などから推察して、本研究の合金組成が M_3C を共存させた、いわゆる高炭素合金であるためであろう。

III-4 溶浸合金の抗折力および硬さ

Fig. 1 (c) の方法により試片を作製し、抗折力試験 (ASTM B312-58 T) ならびに硬さ (mHv 500 g) の測定を行った。溶浸雰囲気は精製水素とした。Table 1 に見られるように、溶浸温度および保持時間が一定 (1200°C, 1 hr) の場合、溶浸比の低下 (TiC 体積分率の増加) によって硬さを増し、抗折力は低下した。また溶浸温度の上昇あるいは保持時間の延長によって硬さ、抗折力ともに低下した。これらの傾向は一般の超硬合金、あるいはサーメットと同様であり⁸⁾、したがって本系合金もこれらの粒子強化合金と同様の機構により硬質粒子の体積分率の増加によって硬化し、高温溶浸あるいは長時間保持に伴う TiC の粒成長 (周辺相の発達も粒成長に含めて) による軟化が起こったと考えられる。したがって、硬さ、抗折力の点からは高温あるいは長時間保持は好ましくなく、1150~1200°C, 0.5~1 hr 保持が適当と思われる。

ハードフェーシングを対象とする場合、溶浸材の使用量はスケレトン中の空隙と同程度、あるいは若干過剰とする必要があり、これを溶浸比で示すと 1~1.25 となり、この制限を与えると本合金の抗折力は 110~160 kg/

mm²、硬さは mHv (500 g) 約 1200 kg/mm² となる。この値は溶浸材自体の有する抗折力約 50 kg/mm²、硬さ mHv (500 g) 550~750 kg/mm² に比べて相当高い。

III-5 溶浸層の耐摩耗性

溶浸層の耐摩耗性を検討するため Fig. 1 (a) または (c) の方法により試片を調製し、油潤滑摺動摩耗試験を行った。試験方法の概略を Fig. 3 に示す。(試験機の外観は前報¹⁾ とほとんど同様) 回転片 (相手材) として表面研摩仕上げを施した直径 30 mm、厚さ 5 mm の白鑄鉄リングを、固定片として平面研摩後ダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを施した試片を用い、固定片を回転片に押しつけ、70°C に保持された白スピンドル油中で回転片を回転せしめ、試片の表面に生じた摩耗痕の面積により試片の耐摩耗性を、回転片の重量減により相手材の摩耗を比較した。回転片の回転数は 1640 rpm、押しつけ荷重は 15.7 kg とした。試片には溶浸条件を変えて調製した合金試料のほか、比較試料として溶浸材 (砂型鑄造により調製)、市販超硬合金および切削工具用 TiC-Ni-Mo 系サーメットを用いた。Table 1 から、まず溶浸条件と耐摩耗性の関係については、溶浸比 1.25、溶浸温度 1200°C、保持時間 1 hr において摩耗痕面積が最も小さく、相手材の摩耗減量も小で最良の結果を得た。摩耗痕は Photo. 5 (a) のような輝面摩耗を示した。溶浸温度が低い場合、溶浸時間が短い場合はかたさが若干高いにもかかわらず耐摩

Fig. 3 Schematic diagram of wear test.

(a) 60×1/2

(b) 60×1/2

Photos. 5 Micrographs of the worn-out hollows on Fe-4.4%C-15%Mo alloy infiltrated TiC skeletons, Unetched.

(a) 1200°C×1 hr (b) 1350°C×1 hr

耗性は若干劣り、相手材の摩耗も若干大であった。溶浸比の小さい試料についても、同様に硬さが高いにもかかわらず良好な耐摩耗性は示さず、硬さと耐摩耗性の良好な相関は認められなかった。しかしこれらの試料はいずれも輝面摩耗を呈した。1200°C 溶浸における保持時間の長い場合、あるいは溶浸温度の高い場合は耐摩耗性は相当低下し、かつ Photo. 5 (b) に示すような凝着摩耗を呈した。相手材の摩耗減量も大きく、極端な場合には良好な場合の30倍にも達した。これらの結果を試料の組織と関連させると、TiC 周辺相が TiC 粒子全表面を薄くおおう程度に発達し、基質中には相当多量の M_3C を存在させるものが優れた耐摩耗性を有するようになる。このように、耐摩耗性が硬さよりも組織、つまり溶浸条件によって大きく影響されることは、TiC 周辺相の形成による TiC 粒子と基質とのぬれ性の変化や、溶浸条件の変化による基質中の Mo, Ti の固溶量の変化などが耐摩耗性に微妙に作用していると推察される。

本系合金の耐摩耗性を比較試料の値と比較すると、Table 1 に示されるように、1200°C, 1 hr 保持によって得られた本系合金は、自身の摩耗量、相手材の摩耗量ともに WC-Co 系超硬合金 (G2) に十分比肩し得る結果を示した。TiC-Ni-Mo 系サーメット、WC-TiC-Co 系超硬合金 (S2) は自身の摩耗、相手材の摩耗ともに本系合金よりも若干劣る結果を示した。溶浸材 (砂型鑄造材) は自身の摩耗は大きい、相手材の摩耗は本系合金と同程度に小であった。

IV 結 言

TiC 圧粉体をスケルトンとし、これを母材に接触させて設置し、これに Fe-4.4% C-15% Mo 合金を溶浸させると同時に母材に接着させるハードフェーシングを考案し、実験を行ってつぎの結果を得た。

1) 溶浸は 1100°C, 約 5 min で完了し、過剰の溶浸材はスケルトン〜母材間に侵入して所期の目的が達せられた。

2) 生成した溶浸合金の組織は周辺組織を有する TiC, M_3C および Fe より構成されるが、溶浸時の加熱温度、保持時間等の溶浸条件によって TiC 周辺組織の厚さや M_3C の量などは若干変化する。

3) 溶浸合金の硬さおよび抗折力も溶浸材/TiC 重量比や溶浸条件によって変化した。油潤滑摺動摩耗試験の結果は必ずしも硬さに対応せず、溶浸材/TiC 重量比 1.25, 溶浸温度 1200°C, 保持時間 1 hr において WC-Co 系超硬合金 (G2) に十分比肩できる耐摩耗性が得られた。相手材 (白鑄鉄) の摩耗も小であった。

終わりに、本研究に熱心に協力された、当時の卒業研究学生浜田治、栗山孝司、得竹良勝君に対し深甚の謝意を表する。また溶浸材原料粉末の供与ならびに EPMA 測定に関しご便宜を賜った福田金属箔粉工業株式会社研究所に対し御礼申し上げる。

文 献

- 1) 橋本雅彦, 大森慎一郎, 日高謙介, 寺本隆郎: 粉体および粉末冶金, **18** (1971), 33.
- 2) 武井 武: 金属の研究, **9** (1932), 135.
- 3) 佐藤, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, **24**(1960), 394, 469.
- 4) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys*, Pergamon Press (1958), 685.
- 5) Ibid., 661.
- 6) Y. Murakami, H. Kimura, and H. Nishimura: Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. **19** (1957), 302.
- 7) E. R. Stover and J. Wulff: Trans. Met. Soc. AIME; **215** (1959), 127.
- 8) J. L. Chermant, A. D. Deschanvres, G. Hantier, and I. G. Mainer: Phys. Status Solidi, **A 15** [2] (1973), K149. (C.A. **78** (1973), 139381d)

新 入 正 会 員

(昭和52年4月1日現在)

氏 名	卒業学校	卒業年度	会員番号	専 門	勤 務 先	現 住 所
高 橋 知 司	愛媛大	昭51	31090	金属材料	792 新居浜市八雲町7-1 新居浜工業高等専門学校金属工学科 0897(37)1240	792 新居浜市外山町6-36 0897(41)4333
直 井 武	名工大		41074	金属化学	480-01 愛知県丹羽郡大口町大字 小口字定光寺 8 兼房羽物工業㈱ 05879(5)2821	453 名古屋市市中村区井深町3- 58 (451)3266
宮 川 健 三	早 大	昭26	62033	金属材料	240-01 横須賀市長坂2-2-1 富士電機製造㈱中央研究所 0468(56)1191	241 横浜市旭区南希望ヶ丘30 045(361)3171
角 谷 賢 二	関西学院大	昭50	23039	磁性材料	657 神戸市灘区六甲台町 1 神戸大学工学部工業化学 078(881)1212	663 西宮市深津町4-50 一福荘 0798(64)0712
添 野 浩	東 大	昭28	25005	物理冶金	317 日立市幸町3-1-1 日立研究所 0294(21)1111	317 日立市高鈴町1-10, 13-2 0294(22)1711