

導線放電爆発による金属の溶射 : 第2報 : 溶射皮膜の組織, 性質および付着機構

栖原, 寿郎
九州大学応用力学研究所

福田, 重久
九州大学応用力学研究所

伊藤, 普
日本タングステン株式会社技術部

<https://doi.org/10.15017/4743454>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 30, pp.13-20, 1968. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



導線放電爆発による金属の溶射 (第2報)

(溶射皮膜の組織, 性質および付着機構)

栖 原 寿 郎*
福 田 重 久*
伊 藤 普**

概 要

第1報においては金属導線の放電爆発による溶射の方法, 特徴, および2, 3の溶射被覆例を報告した。本報告はこの方法による溶射皮膜の組織, 性質, および付着機構について述べたものである。W, Moなどの溶射皮膜の緻密度は, 理論密度の90%以上であり, 皮膜の空孔は極めて小さく, 均一に分布している。また高炭素鋼皮膜の引張り破断強度は, 従来の火焰溶射皮膜の約1.3倍である。溶射粒子の基材への付着は投錨効果を示すものと, 基材との融着を示すものがある。その他, 溶射皮膜と基材との境界を電子顕微鏡で観察した結果, 極めて良好な密着性を示している。

1. 緒 言

第1報においては放電爆発溶射法の特徴と, 溶射条件すなわち溶射線寸法に対する電気エネルギー関係, 線と基材との相対位置関係, および本方法による2, 3の金属溶射被覆例を報告したが¹⁾, 第2報では, まづ, 本溶射法による溶射皮膜の表面, 組織, 有孔度などの顕微鏡による観察を行ない, つぎに, 溶射皮膜の性質すなわち皮膜の成分, 皮膜の硬度, 引張強度などの主要な機械的性質の測定を行なった。さらに, 溶射皮膜の付着機構および各種金属の溶射皮膜の付着強度に及ぼす溶射材と基材との材質関係などについて, 実験ならびに考察を行なった。

2. 溶射皮膜の組織

2.1 皮膜の構造

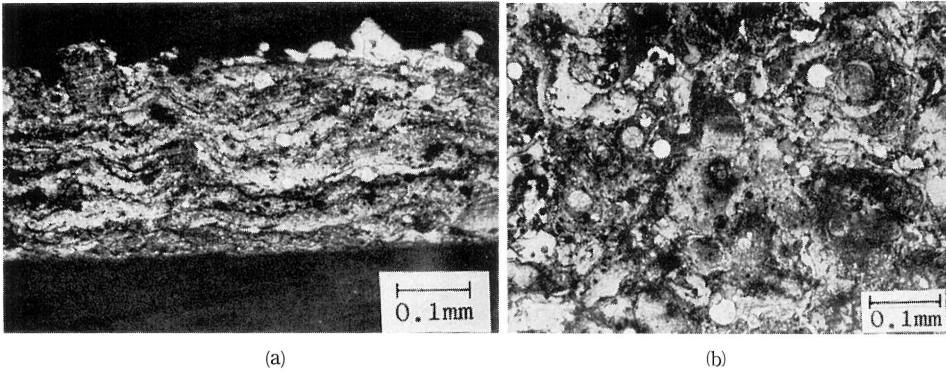
溶射皮膜は溶射粒子が基材面に衝突して扁平な円板状になったものの上に, 次々と同様な円板状の小粒子が積層したものであって, 粒子の大きさと形状が問題になる。形状としては扁平度の大きいものほど付着性がよいとされている。

第1・a図と第2・bに, 本溶射方法による0.8% C鋼の溶射皮膜の断面と平面組織写真を示す。これから明らかなように, 粒子の扁平度は約20:1と大きい。また, 溶射粒子が完全に溶融しており, そのうえ粒子の速度が大きいことなどによって, 基材面の凹凸を埋めならずような積層を示している。

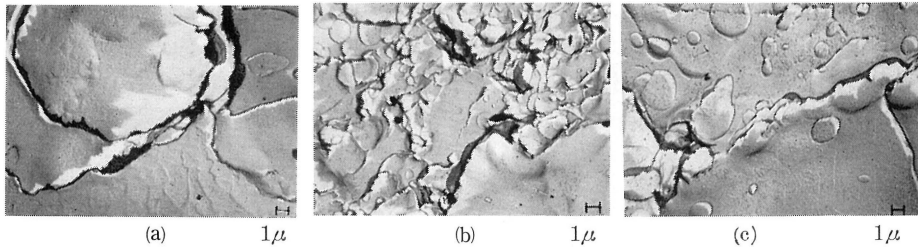
第2・a図～第2・c図は種々な溶射材による溶射皮膜の表面の電子顕微鏡写真であるが, 1 μ 以下の小

*九州大学応用力学研究所

**日本タングステン株式会社技術部



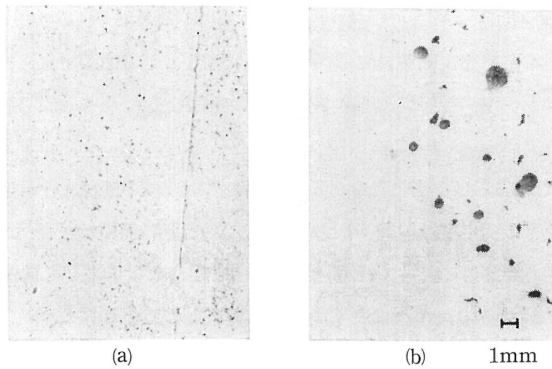
第 1 図 0.8% C 鋼の溶射皮膜組織の断面(a)と、平面研磨面(b)の硝酸アルコール液腐食写真



第 2 図 Ti(a), W(b), WC・Co(c) 溶射皮膜表面の電子顕微鏡写真

第 1 表 溶射皮膜の表面粗さ

粗さ \ 溶射材	W	Mo	Ta	Ti	超硬合金	ステンレス
Ha(μ)	2.2	1.0	0.95	5.1	1.7	1.9
R. M. S. (μ)	2.3	1.0	1.0	5.3	1.9	2.1



第 3 図 Ni 溶射面(a)と、Ni 電気メッキ面(b)のFerroxyle 試験写真

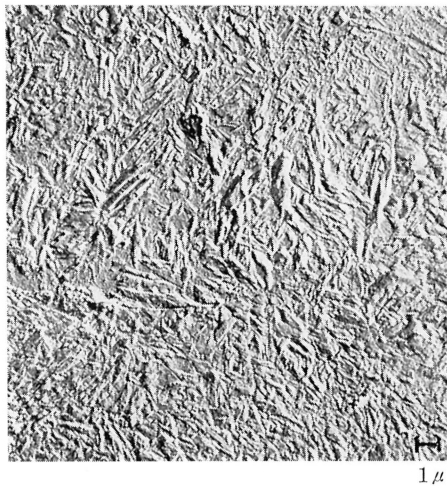
径粒子を含む粒子群であって、一般に小さく、完全に溶融していることがわかる。また表面粗度は第1表に示すように極めて平滑である。

溶射皮膜の緻密度を水中置換法によって測定すると、理論密度に対し、Wでは93%、Moでは91%であった。さらに、本溶射法によるNiの溶射被覆面(10 μ 厚さ)と、Niの電気メッキ面(5.3~5.9 μ 厚さ)とのフェロキシル試験法による有孔度の比較例が第3・a図と第3・b図である。第3・a図の溶射被覆は小さなピンホールが数多く、しかも均一な分布をなしているのに比し、Niメッキ面の方は、かなり大きなピンホールを有していることがわかる。

2.2 皮膜組織の変化

溶射皮膜の組織は空孔が多く、積層状であって複雑であるが、黄銅などの合金では溶射に伴った成分変化があり、皮膜組織は不均一なものとなる²⁾。また、変態を示す溶射材では溶射の過程において、変態点を通過する際に組織変化が生ずる。

本溶射方法で0.8% C パーライト組織の鋼を溶射した皮膜を第4図に示すが、皮膜は極めて微細なマルテンサイト組織となっている。このように、皮膜はもとの溶射材の組織とは一般に異なったものとなる。その他、一般に溶射皮膜は大きな内部ひずみを有するので、加熱によって再結晶を起こすなど、溶射組織は不安定状態であるので、溶射後の熱処理によって組織が変化しやすい。



第4図 0.8% C 鋼溶射皮膜の組織の電子顕微鏡写真、
微細なマルテンサイト組織である

3. 溶射皮膜の性質

3.1 皮膜の成分

合金や複合金属を溶射すると溶射材と皮膜との成分変化があり、個々の粒子によっても異なることは黄銅などの場合にいわれている²⁾が、本溶射方法による場合でも同様である。また、超硬合金である

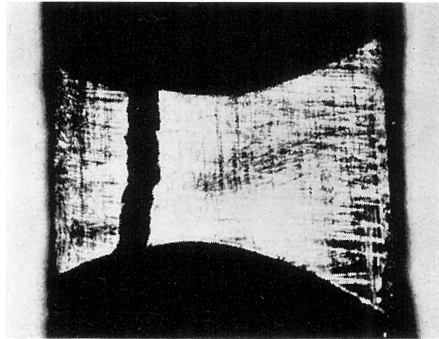
WC-Co (Co 6.5%) の溶射皮膜では、X線回折によると WC が W_2C と C に分解している。

これは溶射過程において、WC が $2600^{\circ}C$ 以上の不安定域を通過したために分解したものである³⁾。この他、0.9% C の高炭素工具鋼の溶射皮膜では炭素量が 0.6% C に低下するなど、成分変化がある。

3.2 皮膜の機械的性質

溶射皮膜の引張強度と、伸びについては従来数多くの試験結果が出されている。火焰溶射皮膜では鉄、炭素鋼などの皮膜の破断強度は $1,100 \sim 2,000 \text{ kg/cm}^2$ ⁴⁾ であり、また最大伸びひずみは 0.25~0.45% といわれている²⁾。

本溶射方法による 0.8% C 鋼の皮膜 (厚さ 0.11mm, 巾 3mm) の引張り破断強度の測定値は $2,850 \text{ kg/cm}^2$ であり、従来の溶射皮膜よりもかなり強い。その試片を第 5 図に示す。しかし、これら皮膜中には大きな残留ひずみ、多くの空孔、酸化物などの異物の混入があるので、強度のパラツキは大きいものと思われる。



第 5 図 0.8% C 鋼溶射皮膜 (0.11mm×3mm) の引張試験片写真 (破断後)

溶射皮膜の強度は一般に溶射前よりも硬くなる⁵⁾が、なかには、材質変化や多孔質化によって低下するものもある。第 2 表に本溶射法による皮膜の硬度と、標準状態との比較値を示した。このうち WC-Co のみ硬度が低下しているが、これは多孔質化したためと思われる。

つぎに、耐摩耗性について述べる。一般に溶射皮膜は空孔による含油性の良さなどによって耐摩耗性にすぐれているが、本溶射による耐摩耗性の一例を示すと、アルミナに対する焼入れ工具鋼の摩耗度を 100 とすると、WC-Co の火花溶着面の場合は 2 であり、本溶射法による WC-Co の溶射面は 1 と極めて耐摩耗性にとんでいる。

さらに、本溶射法による 0.8% C 鋼の皮膜と普通の鋳鉄との油の濡れ性を試験した結果、0.8% C 鋼の

第 2 表 溶射皮膜の硬度 (Hv)

材 料	W	Mo	Ta	Ti	超合金
溶射皮膜	550	260	280	240	1,050
素 材	450~500	200~250	125	160~250	1,300

方は接触角が 12° であるのに比し、鋳鉄の方は約 14° であった。

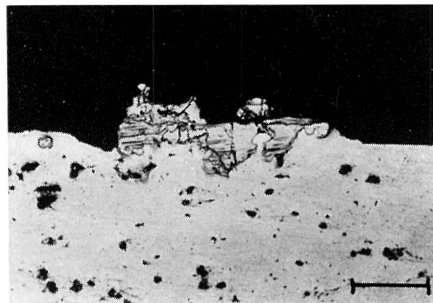
このように、油濡れ性の良好な鋳鉄よりもさらに本溶射皮膜の方が油濡れ性がよい。従って良好な耐摩耗性を示すものと思われる。

4. 溶射皮膜の付着

4.1 皮膜の付着機構

一般に溶射皮膜の付着機構としては、機械的な付着、溶射粒子の融着、およびその混合形があるとされていた²⁾⁵⁾。また機械的付着のなかでも、溶射粒子自身が基材の中へ突入した投錨効果によるものと、あらかじめ基材表面を適当な粗面にしておいて溶射皮膜と十分に咬合させる方法とがあり、後の方法が一般に溶射の前処理として行なわれている。

第6図は投錨効果を示す写真であって、本溶射方法でWをAl材へ溶射したものの断面である。WがAl材の中へ完全にめり込み、投錨現象を示している。これは溶射粒子の衝突速度が大きいこと(1~3 Mach)によるものと思われる。

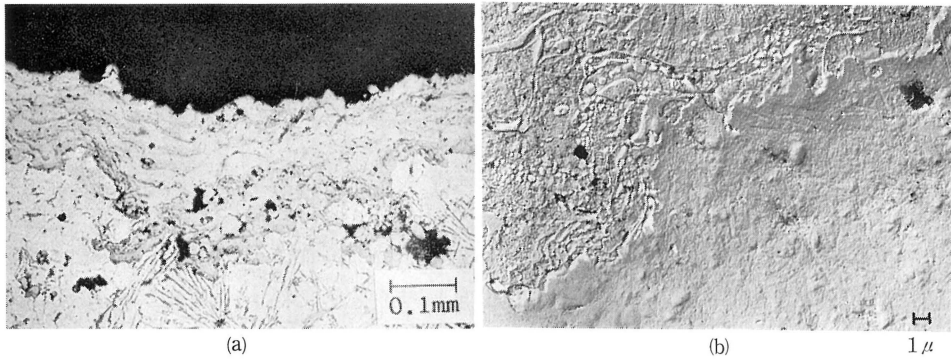


0.1mm

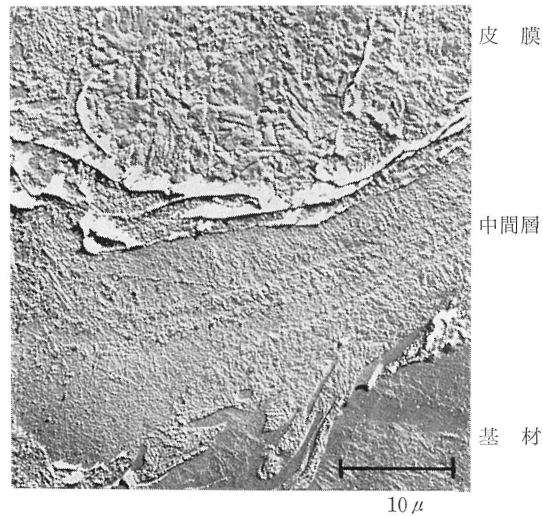
第6図 Wを粗粒状態でAlへ溶射したものの断面写真
W粒子が皿状に変形し、しかも基材中へ十分に
めり込んでいるのがわかる

第7・a図は基材凹凸面への密着性を試験した例であって、Al合金基材表面にくぼみを作り、そこへ高炭素鋼材を溶射したものの断面である。さらに第7・b図はその電子顕微鏡写真である。これらの写真からわかるように本溶射法による溶射皮膜の基材への密着性は極めて良好である。このように機械的な付着状態が観察され、機械的な付着機構の存在が確かめられた。

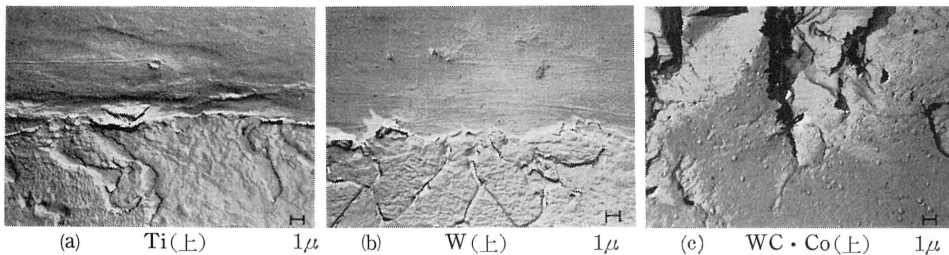
溶射皮膜の基材への融着現象は、例えばMoを軟鋼に溶射した場合などには皮膜と基材との間に中間層ができて融着しているといわれているが²⁾⁵⁾、事実、本溶射方法でAl合金に高炭素鋼を溶射した皮膜と基材との間には第8図に示す如く数 μ の中間層が形成されていることが確かめられた。その他に軟鋼へWを溶射した場合などでも1~2 μ の拡散層があることがX線マイクロアナライザー法で確かめられた。第9・a図~第9・c図は、各種溶射材が基材へ付着している断面の電子顕微鏡写真である。これらのいずれも、境界にある空隙は極めて少ないことを示し、さらに第9・c図の超硬合金を軟鋼へ溶射した場合のよ



第 7 図 複雑な形状のくぼみのある基材 (Al 合金) へ 0.8% C 鋼を溶射被覆したものの断面写真, (a) は光学顕微鏡写真, (b) は電子顕微鏡写真であるが, いずれも基材凹部のかなり細部先端まで溶射粒子が到達していることがわかる



第 8 図 0.8% C 鋼を合金 Al へ溶射したもの断面的電子顕微鏡写真, 皮膜と基材との間に中間 (融着) 層がみられる



第 9 図 Ti(a), W(b), WC·Co(c) を軟鋼基材へ溶射被覆したものの断面電子顕微鏡写真
いずれも密着性がよく, とくに WC·Co では境界が判別できないほどである

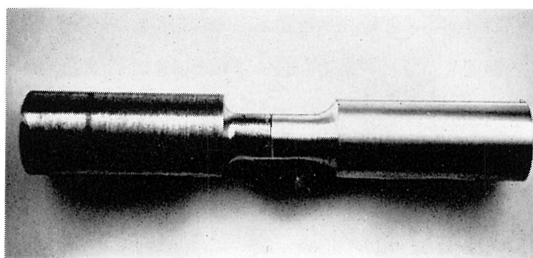
うに境界が確認されないものもある。

本溶射方法の場合、皮膜と基材との溶融現象が生じ易い原因に、溶射粒子の温度が高く、衝突速度が大きいこと(1~3Mach)、溶射材自体の高温爆発ガスの先端が溶射粒子よりも、約10 μ sec前に到達して基材表面を加熱し、続いて、溶射粒子と爆発ガスの混合体が衝突することなどがあげられる。一般に、溶射材と基材との材質関係、すなわちWとFe、MoとFe、FeとAlなど金属間化合物化性、合金化性のあるものでは皮膜と基材との間に融着が生じ易く、付着力も大きい。FeとCu、TiとCuなどでは十分な付着力が得られない。また、ガス爆発溶射法においてもCrメッキ面へのWC-Co材の溶射被覆はできないといわれていたが⁹⁾、本溶射方法では十分な付着力をもつ被覆ができる。

4.2 皮膜の付着強度

溶射皮膜の付着試験のうち、比較試験法としては衝撃法、せん断法、引張法などがある。しかし、いずれの方法によっても試験結果のバラツキが多い。

本方法による溶射皮膜の付着強度の測定は、第10図に示すように、1cm²の断面をもつ基材の引張り試験片を作り、この表面へ20~50 μ 厚さ溶射したものと、同形状の軟鋼製棒とをアラルダイト接着剤で接合し、100 $^{\circ}$ C、1hrの処理を行なった後、引張り試験をした。この場合、接着剤の破断によるものが多く、正確な付着力は測定困難であったが、引張り試験を行なったもののうち、最低値を第3表に示した。従って更に強力な接着剤を使用すれば表中の値も大きくなるものと思われる。ただし、鉄や真鍮基材に対しては多くの溶射材が適するが、銅基材に対しては十分な付着度が得られないものが多く、付着力の向上に多くは望めない。



第10図 溶射皮膜の付着力(引張)試験片
中央のつき合わせ面が溶射皮膜(1cm²)

第3表 溶射皮膜の付着引張強度

溶射材	付着強度(kg/cm ²)		
	軟鋼	真鍮	銅
W	>301	>358	>209
Mo	>226	>200	>142
Ta	>336	>231	>197
Ti	>200	>300	>145
超硬合金	>270	>213	>156
ステンレス	>250	>197	>183

5. 結 論

放電爆発溶射法による溶射被覆を行なった皮膜の組織、皮膜の性質および、皮膜の付着性などについて実験的研究を行なった結果、従来の溶射皮膜について不明確であった付着機構をかなり明確にすることができた。さらに本溶射法による溶射皮膜のすぐれた特徴が明らかになった。

a) 溶射皮膜の組織については

- 1) 溶射粒子は完全に熔融した状態で積層されている。
- 2) 溶射皮膜の組織は、理論密度の90%以上の緻密さであり、空孔度の極めて小さい組織である。
- 3) 溶射皮膜は、小さなピンホールが均一に分布している。
- 4) 高炭素鋼 (0.8% C) の溶射皮膜は微細マルテンサイト組織である。

b) 溶射皮膜の性質としては

- 1) 合金を溶射した場合、例えば WC-Co では、その皮膜は W_2C+Co に変化するなど、成分の変化がある。
- 2) 0.9% C 炭素鋼などの場合には、炭素量が約30%減少する。
- 3) 0.8% C 鋼を溶射した皮膜の引張破断強度は $2,850\text{kg/cm}^2$ とかなり大きい。
- 4) 溶射皮膜は、標準材料よりも硬度が高い。
- 5) WC-Co の溶射皮膜の耐摩耗度は標準材料の2倍以上である。
- 6) 高炭素鋼の溶射皮膜は油の濡れ性にすぐれている。

c) 溶射皮膜の付着性については

- 1) 溶射皮膜の基材への密着性がよく、境界の間隙が極めて小さい。
- 2) 溶射粒子が基材へめり込み、投錨効果を示すものもある。
- 3) 溶射皮膜は基材と融着することがある。例えばWをFeへ、またFeをAlへ溶射したものは、 $1\sim 5\mu$ 程度の熔融層がある。
- 4) Cr メッキ面へも付着力の強い WC-Co 材の溶射被覆ができる。
- 5) 一般に、銅基材への皮膜の付着強さは小さい。

以上、本溶射法による溶射皮膜の組織、性質、付着性などについて報告したが、今後さらに、溶射粒子の付着過程現象の追究や、粒子の衝突現象および溶射中、または溶射被覆後の熱処理の問題など力学的、冶金学的な多くの問題について詳しく研究されねばならない。

最後に、本研究を行なうに当たり、実験ならびに整理を手伝った、日本タングステン K. K. 福永寛喜技師および本研究所属崎康治技官、多田豊補佐員に感謝する。

文 献

- 1) 栖原寿郎, 福田重久, 伊藤善: 応用力学研究所所報, 第27号(1967)
- 2) 武井武, 長坂秀雄: 溶射被覆法(日刊工業), (1964)
- 3) 榛葉: 粉末冶金学(コロナ社), (1967)
- 4) 美馬善文, 銀治幸八, 川井聖文: 第10回溶射学術講習会別刷, (1968)
- 5) 溶射便覧:(日本溶射協会編)
- 6) 川口寅之輔: 新しい金属加工(日刊工業), (1960)

(昭和43年12月4日 受理)