

導線放電爆発による金属の溶射：第3報：溶射皮膜の酸化量と2,3の機械的性質

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

福永, 寛喜

<https://doi.org/10.15017/4743464>

出版情報：応用力学研究所所報. 34, pp.11-19, 1970. 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3報)

(溶射皮膜の酸化量と2, 3の機械的性質)

栖	原	寿	郎*
福	田	重	久*
伊	藤		普**
福	永	寛	喜**

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の被覆例を報告し, 第2報においては溶射皮膜の組織, 性質および皮膜の付着機構について報告した。

本報告ではこの方法による溶射皮膜の酸化量, 内部ひずみ, および被覆体の摩耗特性, 皮膜境界の硬度測定結果などについて述べる。W, Mo 皮膜中の含有酸素量は火焰溶射法によるものの約 $\frac{1}{2}$ である。また皮膜の内部ひずみ量をX線回析で測定した結果, きわめて少なかった。そのほかWおよびMoの溶射皮膜は相手材が鉄系の場合に特によい耐摩耗性を示した。

1. 緒 言

金属線(溶射材料)を大気中あるいは不活性ガス中で放電爆発させて溶射を行なう放電爆発溶射法について先に報告を行なった¹⁾。本溶射機構は, 金属溶射線が衝撃大電流で熔融され, さらにこの熔融体内に発生した高温高压ガスの爆発により残りの熔融体を溶射するものであって, 従来の電気溶線, ガス粉末式, プラズマ電弧式など大いに異なる新しい方法である。また本方法によって得られた溶射皮膜の性質についても新しい事実が得られた²⁾。

本報告ではさらに溶射皮膜中の酸素量, ひずみ量の測定, および溶射被覆体の耐摩耗性, 基材と溶射皮膜境界近傍の硬度など, 機械的性質についての測定実験と考察を行なった^{3), 4), 5)}。

2. 溶 射 条 件

溶射線を熔融爆発させるための電源である放電回路部の主要目は, コンデンサ容量 100 μ F, 最大充電電圧 30 kV, 回路の固有周波数約 15 kHz である。

また, 溶射線の寸法は, 最適の溶射を行なわせるための条件式(1), (2)に従ってきめた。

$$s = K_1 C V f^{\frac{2}{3}} \quad (1), \quad l = K_2 V f^{-\frac{2}{3}} \quad (2)$$

s: 最適断面積 (mm²), l: 最適長さ (mm), C: コンデンサ容量 (farad), V: 充電電圧 (V), f: 回

* 九州大学応用力学研究所

** 日本タングステン株式会社開発部

路の固有周波数 (Hz) および K_1 , K_2 は線材質と線周囲の雰囲気によってきまる定数であって K_1 は $(1\sim3)\times 10^{-3}$, K_2 は約 4 である.

溶射に際しては, 線と基材の距離位置を最適な溶射皮膜が得られる条件式 (3) によってきめた.

$$d_B = K_3 r_0 \quad (3)$$

d_B : 線と基材との距離 (mm), r_0 : 線の半径 (mm), K_3 : 定数で約 35 である.

用いた溶射材料の種類は, タングステン (W), モリブデン (Mo), ピアノ線 (SWRS4), 超硬合金 (WC-Co), 銅 (Cu), ニッケル (Ni), 亜鉛 (Zn), アルミニウム (Al) などであり, これらを軟鋼板, アルミ板, 真鍮 (BsP2A), セラミックス (Al_2O_3) ガラスなどの基材に溶射被覆した. 各種溶射線の種類と寸法およびこれらを放電爆発溶射したときの充電エネルギーを表 1 に示す.

表 1 各種溶射線に対する充電エネルギー

材 質	寸 法 (mm)	充電エネルギー (kJ)
W	1.5 ϕ ×80	13.6
Mo	1.5 ×80	10.3
WC-Co	1.5 ×80	7.8
SWRS4	1.6 ×80	7.0
Ni	1.5 ×80	7.5
Cu	1.0 ×80	4.3
Zn	1.1 ×80	0.9

また, 今回の溶射は全て大気中で行なわれた.

3. 溶射皮膜の 2, 3 の物性

3.1 皮膜中の酸素量

一般の金属溶射の方法は, 金属を火焰または, 電弧で加熱熔融したものを, 空気ジェットで溶射して大気中において基材面上に金属皮膜を形成させるものであり, 溶射皮膜中にはかなりの量の酸素が含まれている. したがってこれらの皮膜は熱および電気伝導率が低く, 機械的性質も劣っている.

本溶射は, 溶射材自体の爆発ガスの雰囲気中で行なわれるので, 溶射皮膜中の含有酸素量が少なく, 一般溶射法の約 $\frac{1}{2}$ となっている. これら皮膜中の含有酸素量の測定結果を表 2 に示す.

表中の酸素量の測定は, W の場合, JIS H 1402 (タングステン粉末の分析方法) の酸化法によって, また, Mo の場合は JIS H 1402 (モリブデン粉末の分析方法) の還元法によって行なったものである.

Mo は W よりも高温で酸化しやすいので皮膜中の酸素量もやはり多くなっている. この皮膜中の酸素は X 線マイクロ・アナライザーによれば, W 皮膜の場合には WO_3 で, Mo 皮膜では MoO_3 と, いずれも金属酸化物の形で局所的に存在しているようである.

このほか, Cu 溶射皮膜中の酸素含有状態をつぎの方法によって検査した. まず Cu 溶射皮膜を純窒素ガス中で 800 °C, 1 時間焼鈍し, 酸素を偏析させて Cu_2O の形をとらせ, つぎにこれを切断して研

摩し、アンモニア腐食を行なってから Cu_2O の存在度を組織検査した。その結果の写真が図1・aであって暗灰色の Cu_2O 組織がわずかに認められる。しかし酸素量としては極く微量である。なお図1・bは溶射のままの銅皮膜の組織であって、この形では Cu_2O の存在は検査できない。

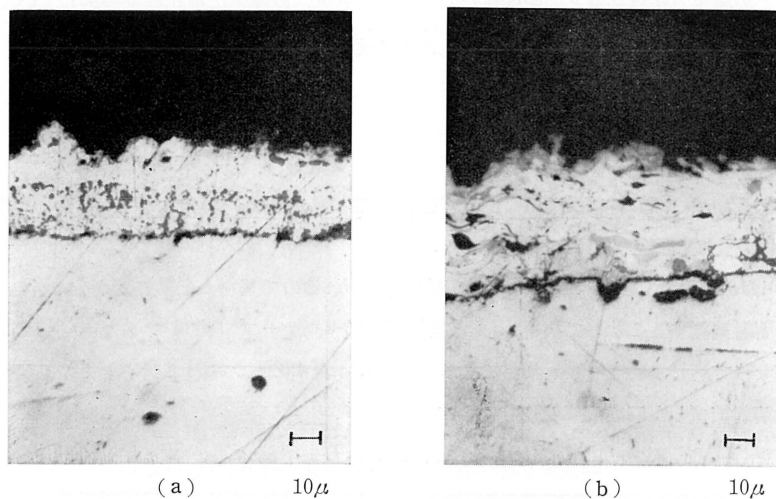


図 1 銅溶射皮膜中の酸素量検査用断面組織写真

(a)の暗灰色部は熱処理によって Cu_2O の偏析したもの。

(b)は溶射のままの銅皮膜の断面。

表 2 溶射皮膜中の酸素含有量(%)

溶 射 材 料	酸 素 (O_2) 量			平 均
W (線爆法)	1.57	0.42	0.76	0.92
Mo (線爆法)	1.6	1.4	1.8	1.6
Mo (火焰法)				3.55

3.2 溶射皮膜の内部ひずみ

溶射皮膜の内部ひずみ度は皮膜の厚さ、材質などによってかなり異なるが、火焰溶射法によるものの例では、Mo 皮膜が 0.3 %、Al 皮膜では 0.68 %となっている。これに比し、本溶射によるものは表3

表 3 溶射皮膜の X 線 回 析

金属の種類	格 子 定 数 ($\text{\AA}$)		ひ ず み (%)
	常 態	溶射のまま	
W	3.1648	3.1654	+0.02 (引張り)
Mo	3.1472	3.1472	0
Cu	3.6150	3.6143	-0.02 (圧縮)
Ni	3.5238	3.5219	-0.05
Al	4.0494	4.0419	-0.20

に示しているようにいずれもかなり小さい。

ここに示された歪は、X線回析法 (35 kV, 15 mA, Cu ターゲット) で溶射皮膜の格子定数を測定した結果から求めたものである。

しかし、この測定方法は基材との関係を含んでいることと、皮膜中に酸化物を固溶していて、皮膜の結晶格子がひずんでいることが含まれており、あまり適正ではない。

4. 溶射被覆体の2, 3の性質

4.1 皮膜の付着力

溶射皮膜の金属基材への付着機構および接着強度の測定例を先報²⁾にのべたが、本報では非金属基材への皮膜の接着強度の測定結果についてのべる。

本溶射は1/1000秒以下の短時間内で溶射被覆が行なわれるので基材への熱影響が少なく、並ガラス面などにも溶射被覆することができる。また基材面上にセロテープまたはラッカーなどで簡単なマスクングを行なって溶射すれば模様入れができる (図2)。表4にガラスおよびアルミナ・セラミックス (Al_2O_3) に溶射被覆した皮膜の接着強度を示す。

表 4 非金属基材へ溶射した Mo 皮膜の接着強度 (kg/cm^2)

基 材	接 着 強 度 測 定 値					平 均
透 明 ガ ラ ス	122	147	150	185	156	152
ス リ ガ ラ ス	238	194	243	236	224	227
Al_2O_3	628					628

基材がガラスの場合には透明なものよりもスリガラス面の方が強く接着する。しかし、 Al_2O_3 の方がさらに強固な付着性を示す。この性質は基材の表面状態の差異によるものと、基材との材質的な濡れ性

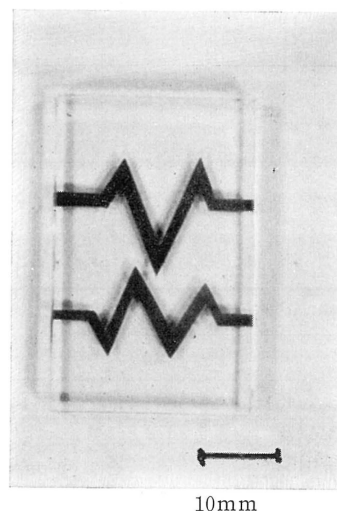


図 2 板ガラス面に Mo (黒色) を模様状に溶射被覆した例

違いによるものと思われる。

4.2 接着境界部の硬度

本溶射法は溶射粒子の速度が 300~600 m/sec とかなり大きいので、これが基材面に衝突する際に、基材表面を加工硬化させることが考えられる。図3の写真例のように溶射皮膜と基材との境界付近をマイクロビッカース硬度計で硬度分布を測定した結果、表面から 20 μ 位のところまで硬化されている。またW溶射材のように比重が大きく、また放電爆発の際のエネルギー密度を大きく要するものほど基材の加工硬化度は大きいように思われる。硬度分布の測定例を図4, 5, 6に示すが、図4は Al 基材にWを溶射したものであって、Al 材はかなり硬化している。図5は軟鋼に WC-Co を溶射した場合であり、これも基材は表面から 20 μ まで加工硬化されている。また図6例のように基材が真鍮 (BsP2A) のと

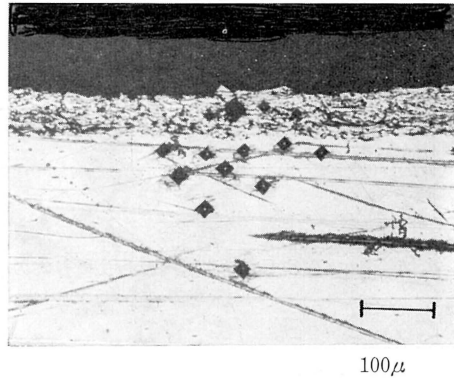


図 3 軟鋼に WC-Co を溶射した断面のビッカース硬度分布の測定例

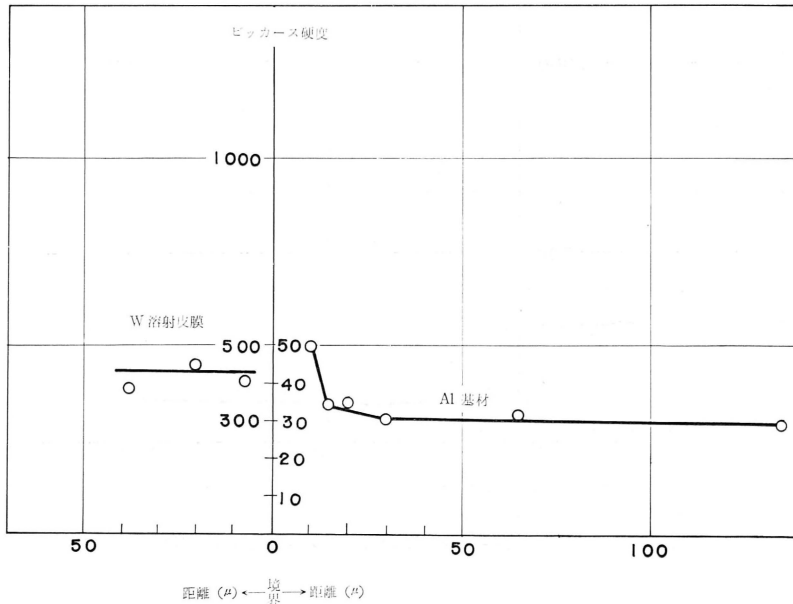


図 4 アルミ基材にWを溶射被覆したものの境界断面の硬度分布

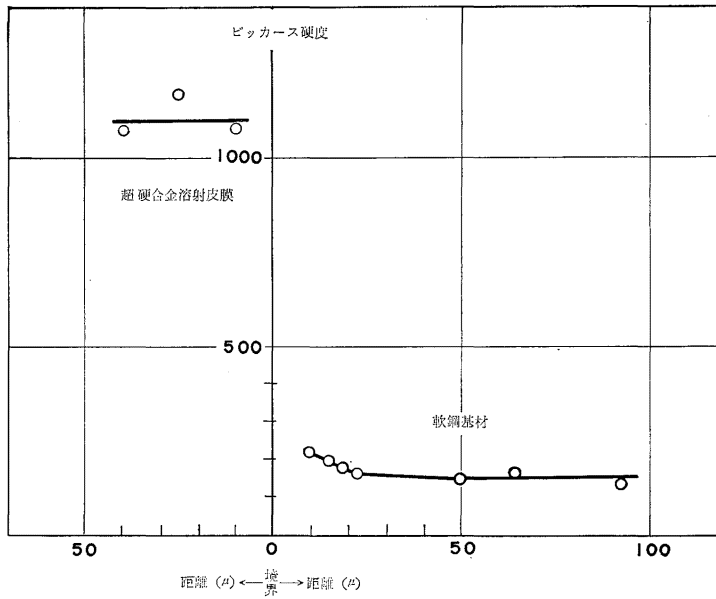


図 5 軟鋼基材に WC-Co を溶射被覆した境界部の硬度分布

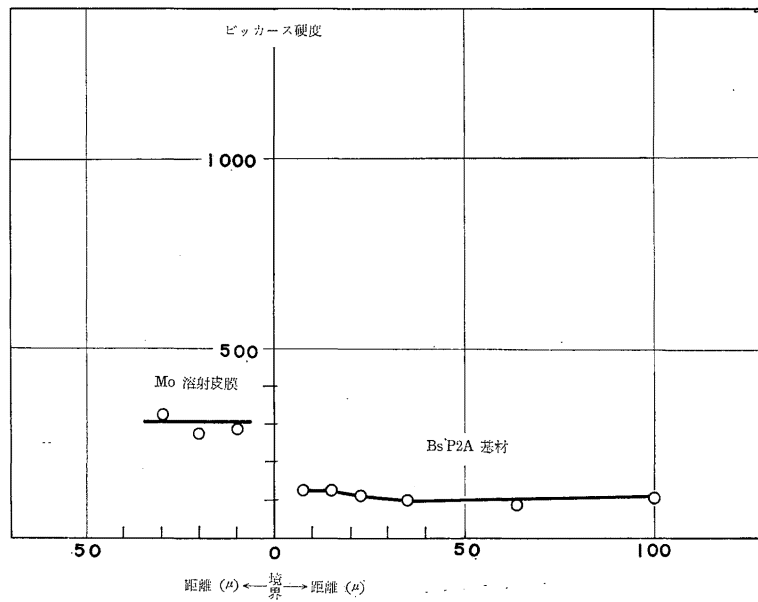


図 6 真鍮基材に Mo を溶射被覆した境界部の硬度分布

きにはあまり加工硬化されていない。しかし、これらの加工硬化度の測定は基材の焼鈍度や純度に大きく左右されるので大体の傾向を示したにすぎない。

4.3 溶射皮膜の摩擦特性

(a) 耐 摩 耗 性

金属溶射膜に要求される大きな課題の一つは耐摩耗材としての役割りであって、高価な耐摩耗材や、硬質クロームメッキに代わるものとして期待されている。

しかしながら、溶射皮膜の接着力が弱いので、溶射のままで耐摩耗箇所に使用するには不足点があるので、現在溶射皮膜を2次的に処理して皮膜の性質を改善する研究が行なわれている。その一例が図7・aであって、WC-Coの溶射皮膜にニッケル燐(NiP)合金を加熱拡散させたものであり、耐摩耗度はもちろん、硬度、接着力、ち密度がいずれも大巾に増大した。図7・bは熱拡散処理前のWC-Co皮膜の断面写真であり、NiP処理でこの黒い部分(空孔)が完全に填められる。

表5に各種溶射皮膜と工具鋼(SK-5)との組み合わせによる摩耗試験結果を示しているが、本来、耐摩耗性は相手の材料との組み合わせによって大きく変わるものであり、表5の結果も一般性はない。

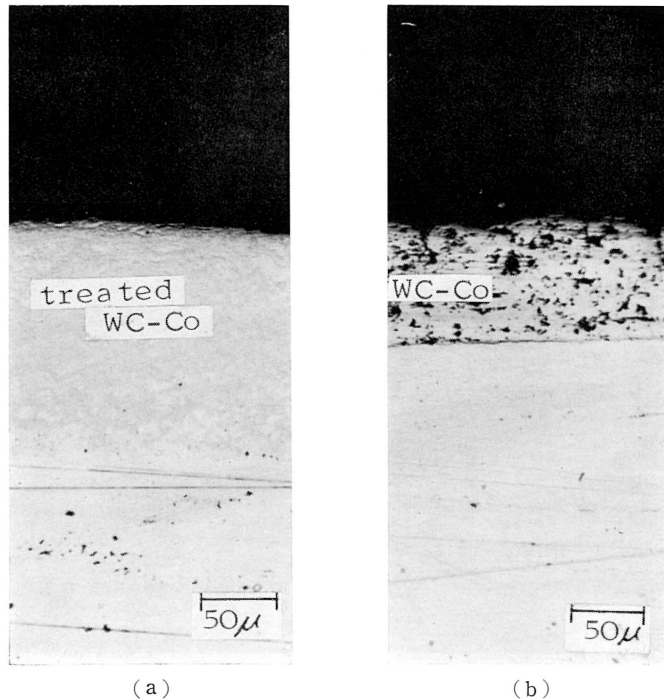


図 7 超硬合金(WC-Co)溶射被膜の後処理試験例の断面写真
(a)はWC-Coを溶射したものにNiP合金を H_2 , 1000°C中で1hr加熱拡散させた断面組織写真であって、空孔は見られない。また接着強度は $1500\sim 2670\text{kg/cm}^2$ とかなり大きい。(b)はWC-Coの溶射したままの断面を、比較のために示す。いずれも軟鋼基材。

表5に示す結果では対 SK 材の場合に, Mo やWが良い性質を示し, SK 材対 SK 材および WC-Co 対 SK 材は相互に摩擦し合うので良くないことを示している. またこのほか硬質クロームメッキ対 SK 材の場合も SK 材がかなり摩擦される. 一般に Mo, W の溶射皮膜は対鉄系焼結金属に良好な性質を示す. 表5の試験方法は回転円板 (SK-5 側) に 4×2 mm の溶射面積をもつ小片を押し付けて相方の摩擦量を計量したものである.

表 5 相 対 摩 耗 量 (体積比)

試 片 \ 溶射材	W	Mo	WC-Co	WC-Co* (NiP 処理)	工 具 鋼 (非溶射材) (SK-5)
溶 射 皮 膜 側 (50 μ 厚さ)	1.0	0.87	1.4	0.12	3.7 **
工 具 鋼 側 (SK-5)	0.26	0.33	0.64	1.64	5.17**

* NiP 合金を熱拡散させたもの.

** 試験周速が他の試片の1/2で, 加圧荷重が1/3.

(b) 摩 擦 係 数

摩擦係数の測定結果を表6に示すが, 物質と物質との摩擦係数も耐摩耗性と同様に相対的なものである. 測定方法は耐摩耗性試験方法に準じて行なった. Wおよび Mo の溶射皮膜は対SK材の摩擦, 動摩擦係数は WC-Co, NiP 処理の WC-Co および SK-5 同材などの約 1/6 である. なお, SK材と硬質クロームメッキ面との摩擦係数はSK材対 W, Mo 皮膜の場合の約 3 倍であった. 摩擦係数においても W, Mo の溶射皮膜は鉄系材に対して小さい.

表 6 溶 射 皮 膜 (50 μ 厚さ) の 摩 擦 係 数

溶射材 \ SK-5	W	Mo	WC-Co	WC-Co (NiP 処理)	SK-5
SK-5	0.05~0.2	0.05~0.2	0.3~0.7	0.3~0.7	0.1~0.9

* WC-Co の溶射皮膜に NiP 合金を熱拡散させたもの.

** 試片の周速が他の試片の 1/2, および加圧荷重が 1/3.

5. 結 論

線爆発溶射法による溶射被覆を行なった溶射皮膜の酸化量, 内部ひずみ量, および溶射被覆体の 2, 3 の機械的性質について実験的研究を行なった結果,

1) 溶射皮膜中の含有酸素量は少なく, W皮膜では 0.92%, Mo では 1.6% であり, 火焰溶射法によるものの約 1/2 である.

2) 溶射皮膜の内部ひずみはW皮膜では +0.02%, Mo では 0% と小さく, 火焰溶射法によるものの 1/2 以下である.

3) 金属以外の基材へも溶射被覆が可能であり, 透明ガラスに Mo を溶射した皮膜は約 150 kg/cm², セラミックス (Al₂O₃) に Mo を溶射したものは 628 kg/cm² とかなりの接着力を示す.

4) 基材の表面から約 20 μ までは溶射によって加工硬化される.

5) Wおよび Mo の溶射皮膜の耐摩耗試験では、鉄系材に対して相互摩耗量が少なく、良い耐摩耗性を示し、また摩擦係数も0.05~0.2と小さい。

以上、本溶射法による溶射皮膜中の含有酸素量、内部ひずみ量、およびガラスやセラミックスへの溶射被覆、溶射による基材面の加工硬化、溶射皮膜の耐摩耗性などについて報告したが、今後さらに、線の爆発から溶射に至る現象の解明、溶射粒子の付着現象、粒子の衝突現象などについて詳しく研究されねばならない。

文 献

- 1) 栖原寿郎, 福田重久, 伊藤普: 応用力学研究所所報第 27 号 (1967).
- 2) 栖原寿郎, 福田重久, 伊藤普: 応用力学研究所所報第 30 号 (1968).
- 3) 栖原寿郎, 福田重久, 伊藤普, 福永寛喜: 第 20 回塑性加工連合講演会前刷 (1969).
- 4) 栖原寿郎, 福田重久, 伊藤普, 福永寛喜: 日本溶射協会誌第 6 巻 2 号 (1969).
- 5) T. Suhara, S. Fukuda, H. Ito: VIth International Metal Spraying Conference, (Paris), Pre-Report.

(昭和 45 年 6 月 22 日 受理)