

## 導線放電爆発による金属の溶射 : 第4報 : 合金溶射 とその皮膜

福田, 重久  
九州大学応用力学研究所 : 助手 (工学部非常勤講師)

<https://doi.org/10.15017/4743612>

---

出版情報 : 應用力学研究所所報. 50, pp.1-19, 1979-09. 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4報)

(合金溶射とその皮膜)

福田 重 久\*

## 概 要

前報までは、主として金属(単成分)についての線爆溶射の方法と、その最適溶射条件<sup>1)</sup>、溶射皮膜の組織と性質<sup>2)</sup>、および2,3の機械的性質などについて報告されている<sup>3)</sup>。

本報告は、合金溶射の最適条件について述べ、さらにEPMAによる合金皮膜の組織上の観察、および合金皮膜成分の組成変化の分析、さらにまた、その合金皮膜の性質について、SUS-304(18・8CrNi鋼)皮膜の磁性、硬さ測定、皮膜自体およびその溶射被覆体の耐食試験などを行った結果について述べる。

線爆溶射の主要条件の一つである、線に対する最適放電エネルギー密度の定数  $e_{i0}$  (従来の  $K_1$  相当) を、実験結果と個々の合金のもつ性質上の特長とから検討し、幾つかの合金について求めた結果、この  $e_{i0}$  ( $\text{kJ}/\text{cm}^3$ ) と、線爆溶射の最適放電条件式における線材の材料定数  $K_1$  との関係は  $e_{i0} \approx 7.5 \times 10^{-2} K_1^{-1}$  であった。一般に、合金の  $e_{i0}$  の値は、その合金を構成する各金属(成分)の  $e_{i0}$  値の範囲内にあって、平均値よりも下まわる。

各種合金の溶射皮膜をEPMAで観察した結果、いずれも、成分の分布は極めて均一であった。また、合金線とその皮膜の成分とについてそれぞれ分析し、その組成を比較した結果、他の成分に比べて、沸点の低い成分ほどその組成比が小さくなっていった。

SUS-304の溶射皮膜は、かなり強い磁性を示すが、その主な理由は、皮膜中の組織の一部に変態組織が存在するためである。

各合金の溶射皮膜の硬さは、焼鈍した線材の約2倍である。

常温における耐食試験を5% NaCl水溶液と、27% HNO<sub>3</sub>水溶液で行った結果、SUS-304およびSUS-304の溶射皮膜自体は、どの試験液にも溶解しなかったが、SUS-304を溶射被覆した軟鋼は、どちらの液に浸漬してもすぐ赤錆が生じ、また、皮膜のピンホールから液が浸透して徐々に溶解した。

しかし、軟鋼にAlZn合金を溶射被覆したものは、5%のNaCl液に長時間浸漬しても、減量せず、また、赤錆も発生せずに良好な耐食性を示した。

**Key words:** Wire explosion, Alloy spraying, Alloy coatings.

\*九州大学助手、応用力学研究所(栖原寿郎紹介)

## 1. 緒 言

線爆溶射については、すでに数多く報告されており、それらには本方法による単成分金属線の溶射条件や、その特徴ある溶射皮膜の性質および応用例などが述べられている<sup>1)~6)</sup>。

本溶射の機構は、従来のどの溶射方法とも異なり、それは主として大気中で、適当な強さの衝撃的な大電流を、金属線（溶射材）に放電することによって、線が適当な強さで部分爆発を起すような溶融状態、すなわち、この溶融体を線自身の爆発ガスによって溶射する方法である<sup>1)</sup>。従って、本方法で単成分の金属を溶射する場合と、合金を溶射する場合とでは、両者の電氣的または機械的な諸性質が異なるように、溶射条件やその溶射皮膜などに相違がみられる。

本報では、合金線の線爆溶射について、線に対する最適放電エネルギー密度とその溶射条件について述べ、さらに EPMA による合金溶射皮膜の組織上の観察とその成分の組織分析、さらにまた、その皮膜の性質について、SUS-304 (18・8 CrNi ステンレス鋼) 皮膜の磁性化度の測定、合金皮膜の硬度測定、およびその溶射被覆体の耐食試験など、実験的研究を行った結果について述べる。

## 2. 実 験 装 置

### 2.1. 放 電 装 置<sup>1)</sup>

合金の線爆溶射実験に用いた放電回路の主要目は、コンデンサ容量 ( $C$ ) が  $40 \mu\text{F}$  および  $160 \mu\text{F}$  までの4段階、最大充電電圧 ( $V$ )  $30 \text{ kV}$ 、回路の固有周波数  $22 \text{ kHz}$ 、回路のインダクタンス  $\sim 0.7 \mu\text{H}$ 、回路の抵抗  $\leq 0.01 \Omega$  である<sup>7)</sup>。

また、線爆溶射時の残留電荷はほとんど0である。従って、回路中の損失は極めて少なく、線爆溶射時の充電エネルギー ( $e = 1/2 CV^2$ ) は略々溶射線内で消費されているものとした。

### 2.2. EPMA

溶射線材をはじめ、合金の溶射皮膜の走査電子顕微鏡 (SEM) による観察、それらの試料についての X線分光による成分分析、特性 X線量による組成比の測定などには EPMA (EMX-SM)\* を用いた。この EPMA の主要目は、電子の加速電圧  $0 \sim 50 \text{ kV}$ 、X線取出し角度  $52.5^\circ$ 、元素検出 Be 以上の元素、微小分析限度  $0.2 \mu\text{g}$ 、または  $10^{-4} \text{ g}$ 、であり、また二次電子像の分解能は公称  $100 \text{ \AA}$  のものである。

## 3. 合金の溶射条件とその検討

### 3.1. 合金の溶射条件の検討

一般に、金属（単成分）の溶射皮膜に対しては、厚さが均一で、基材への付着力が強く、密度が大きく、酸化が少ないことなどが要求される。しかし、合金の場合には、その皮膜中の組成変化、析出、変態を起こしやすいなどが伴ってくるので、その溶射条件の設定も複雑になる。

そこでまず、すでに報告されている最良の線爆溶射皮膜を得るための放電条件、すなわち放電エネル

\* X線マイクロアナライザー (EPMA) は、昭和 51 年度特別設備費によって、本研究所に設備された。

ギ密度と、金属線の形状寸法および材質との関係が最適になるように、線爆発の実験結果から明らかにされた式<sup>1)</sup>

$$s = K_1 CVf^{2/3}, \quad (1-a)$$

$$l = K_2 Vf^{-2/3}, \quad (1-b)$$

$s$ : 線の最適断面積 (mm<sup>2</sup>),  $l$ : 線の最適長さ (mm),  $C$ : コンデンサ容量 (F),  $V$ : 充電電圧 (V),  $f$ : 放電回路の周波数 (Hz),  $K_1, K_2$  は線の材質と線の雰囲気によってきまる定数.

がある. そして、この  $K_1, K_2$  はすでに多くの単成分金属線について実験的に求められているので、これらに対する合金線の場合の適合性を実験的に検討した. このうち  $K_2$  の値は線の材質にほとんど影響されないので、合金溶射の場合でも、従来通りの  $K_2 \approx 4$  でよかった. しかしながら、合金溶射の場合には、その合金の各金属成分に相当する単成分金属のそれぞれの  $K_1$  値がわかっている、その成分の種類と組成比とから、単純に合金線の  $K_1$  を決めることはできない. すなわち、線の体積の 40~45% がガス化されるような溶射状態のときに最良の皮膜が得られることが実験的にわかっているが<sup>1)</sup>、合金の場合には、どの成分がそのガス化をどれだけ受け持つかについては、成分の種類やその組成および電気的性質などが大きく影響してくる.

従って、各合金について次項のような実験を行って、実験的に最適条件を求めることにした.

### 3.2. 合金の最適放電エネルギー密度

合金の最適溶射条件をきめるための実験を、次のように行った. まず、溶射皮膜が略々良好な性状で得られる線の放電エネルギー密度  $e'_0$  を見出し、その  $e'_0$  付近で、このエネルギー密度  $e_i$  を少しずつ変えて溶射し、幾つかの皮膜の試料を作る. 次に、その試料の組成を分析して、どの試料がその合金の特長を失なわない範囲の組成を保っているかを検討し、これに適合した皮膜が得られる  $e_i$  値をその合金の最適溶射の放電エネルギー密度  $e_{i0}$  と判定する. この  $e_{i0}$  と、式 (1-a) の  $K_1$  値との関係を単成分の金属で検定した結果、

$$e_{i0} \approx 7.5 \times 10^{-2} K_1^{-1} \quad (2)$$

となっている. 得られた  $e_{i0}$  の一部を表 1 に示す. 但し、 $K_2 \approx \text{const.}$  とする.

表 1 合金の JIS 記号と、線に対する最適放電エネルギー密度  $e_{i0}$ , (kJ/cm<sup>3</sup>)

溶 射 線	18・8 ステンレス鋼	コ ン ス タ ン タ ン	ハ ン ダ	ピ ア ノ 線	真 鍮	ア ル ミ 亜鉛合金
JIS 記 号	SUS-304	CNW	H-40	SWRS-90	C-2800	—
成分と組成比	Fe <sub>70</sub> Cr <sub>18</sub> Ni <sub>8</sub>	Cu <sub>53</sub> Ni <sub>47</sub>	Sn <sub>60</sub> Pb <sub>40</sub>	Fe C <sub>0.9</sub>	Cu <sub>60</sub> Zn <sub>40</sub>	Al <sub>40</sub> Zn <sub>60</sub>
$e_{i0}$ , (合金線) (単成分線)	35 (35)(-)(45)	50 (60) (45)	9 (20) (8)	35 (35) (-)	33 (60) (17)	20 (45) (17)

この適合の判定例をつぎに示す.

例 1) SUS-304 の場合は、その Cr の組成が~17% を割ると、まず組織がオーステナイト+マルテ

ンサイトの領域に変わる<sup>8)</sup>。そしてまた、 $\text{HNO}_3$  (高温) にも溶けるようになる<sup>9)</sup> など、この合金の本来の特長である非磁性、耐食性などの性質を失う。従って、この合金の溶射皮膜の場合にも、Cr の組成が17%以上あることが望ましい。この溶射皮膜についての判定資料の一部を、図8に示すが、具体的には、皮膜中のCrの組成が17%以上あって、しかも良好な皮膜が得られる放電エネルギー密度  $e_i=35$ , (kJ/cm<sup>2</sup>) を、SUS-304 の最適放電エネルギー密度 ( $e_{i0}$ ) とした。但し、この場合の  $e_{i0}$  値の許容誤差は±20%である。

例2)  $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$  真鍮 (C-2800) の場合には、その成分のCuとZnとの沸点差が~1677°Cもあり、またZnは著しく気化し易いので<sup>9)</sup>、この合金の溶射皮膜の組成が線材のときに比べて、図8のZnでも示すようになり変化することは避けられない<sup>10)</sup>。従って、この合金の溶射皮膜の適合条件の一つは、その皮膜の組成が、少なくとも  $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$  真鍮相当であることとした。その範囲で、良好な皮膜が得られる  $e_i=33$ , (kJ/cm<sup>2</sup>) をこの真鍮溶射の  $e_{i0}$  とした。

例3) 鉄鋼材料に被覆して、海水や汚れた大気に対して極めて良好な耐食性を示すといわれる AlZn 合金の場合<sup>11)</sup>、Al、またはZnのいずれかの組成が30%を割ると、その耐食性は急変して、成分の多い方の性質しか示さないようになる<sup>11)</sup>。

この合金の溶射に際しても、成分間の沸点差が大きく、また揮発し易いZnを含むので、 $\text{Al}_{40}\text{Zn}_{60}$  合金を溶射した場合には、その皮膜の組成が、 $\text{Al}_{50}\text{Zn}_{50}$  にとどまる時の  $e_i=20$ , (kJ/cm<sup>2</sup>) をこの合金の  $e_{i0}$  とした。

一般的に、合金の  $e_{i0}$  値は、その合金の成分である各々の金属の  $e_{i0}$  値の範囲内であって、それらの平均値よりも下まわる。

線と基材との距離  $r_B$  関係は、合金においても従来通りに、

$$r_B \approx K_3 r_W, \quad (3)$$

$K_3 \approx 35$ ,  $r_W$ : 線の半径, でよかった。

## 4. 合金溶射皮膜

### 4.1. 合金溶射皮膜の組織

合金の溶射皮膜の組織に特別の特徴があるかどうかを、主として EPMA を使って観察し、検討した。まず、相異なる固溶性度をもった種々な合金の溶射皮膜組織の観察を行った。表2に二元系合金の成分の溶解度を示す。

表2 二元金属系の溶解度, (%)

金属	Cu↔Ni	Cu←Zn	Cr←Ni	Pb←Sn	Ag←Cu	W←Ni
溶解度	100	38	47	19	8	~0

これらを通して興味ある共通点は、低融点成分のみからなる合金を除き、いずれの合金皮膜についても、その成分の分布が極めて均一であることである。このことは、溶射前の組織がかなり粗いものであっても、または焼結線であっても、これから得られた溶射皮膜は極めて均一である。

これは、各成分の混合された微小粒子（直径約  $5\ \mu$ ）が、沸点に近い高温度まで加熱された状態で $\sim 400\ \text{m/sec}$  の高速で基材面上に衝突し、高温の液体状態から、 $\sim 10^{-8}\ \text{sec}$  程度の極短時間内に凝固し<sup>9)</sup>、引き続き急速冷却されるからである。従って凝固後は成分の拡散が行われなから、または不十分なままに終るので、析出や結晶の成長もほとんど行われずに均一な微結晶組織となったものと考えられる。次に、実際の皮膜について検討する。

図1は、放電エネルギー密度を変えて溶射した、SUS-304 (18・8 CrNi 鋼) の皮膜の断面を、塩化第二鉄 5 g、塩酸 (10%) 100  $\text{cm}^3$  の腐食液 (20°C) で、30 sec 間、エッチングしたものの二次電子像写真である。

図1(a)は、標準的な溶射皮膜 ( $e_f = 35\ \text{kJ/cm}^3$  溶射) の全体像写真であるが、その組織はかなり稠密で、理論密度の $\sim 97\%$ である<sup>12)</sup>。この中で円板状に見える組織は後述する樹枝状結晶 (デンドライト) 組織である。

図1(b)は、標準的な皮膜中の、比較的大きな粒子(図の大部分を占める)の拡大写真である。この組織模様は、下(基材面)側から上方へ向っているものであるが、これには、 $1\sim 2\ \mu$ の間隔において

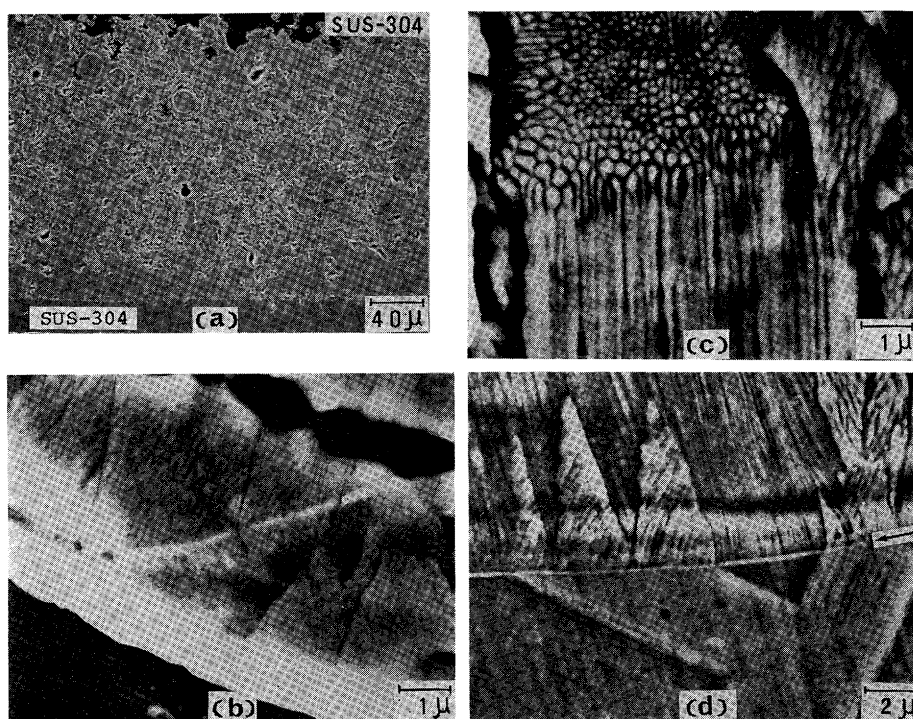


図1 SUS-304 溶射皮膜断面 (腐食) 例、いずれも二次電子像  
 (a) は、皮膜断面の全体像、円板状模様はデンドライト、  
 (b) は一つの粒子内の組織模様、(c) 低放電エネルギー密度溶射の皮膜とその組織、(d) 基材 (矢印より下半分) の結晶が、皮膜中まで成長したもの、基材: SUS-304

黒い線に囲まれた部分の組織模様  $S_c$  と、さらにその中にみられる  $\sim 1000 \text{ \AA}$  の微細模様  $S_f$  とからなる。これに反して、放電エネルギー密度を小さくして、冷却速度を遅くすると結晶成長が行われ、 $S_c$ 、 $S_f$  が大きくなり、図1(c)例のように、低放電エネルギー密度 ( $e_i = 27 \text{ kJ/cm}^3$ ) 溶射皮膜の場合は、 $S_c$ 、 $S_f$  とも大きくなり、 $S_c$  は幅  $2 \sim 5 \mu$ 、 $S_f$  は幅  $1000 \sim 1500 \text{ \AA}$ 、長さ数  $\mu$  におよぶ柱状組織が束状となる。また、この結晶方位は、特定方位のものが成長したもののよう腐食像から判断される。また同じ皮膜の中でも、とくに厚味の薄い粒子ほどその  $S_c$  模様は小さく、かつ、 $S_f$  は複雑に曲りくねっている。例えば、図1(b)と同じ皮膜中であっても、 $S_c$  の大きさが、走査電子ビームの分解能 ( $100 \text{ \AA}$ ) 以下のものがあって、識別できないものもある。

図1(d)の写真は、皮膜(図1(c)と同じ)の組織と、基材(SUS-304)の組織とが継がった例である。写真中の矢印から左に走る白い線が境界(基材面)であって、白線より下が基材である。模様をよくみると、基材中のV字形をした幅  $2 \mu$  の結晶の先端部から、そのまま溶射皮膜の組織の中へ同じ腐食模様の組織(三角形)が継がっている。そして、皮膜中の三角形からの組織模様は、周りの模様と全く異なっているので、これは、基材中の結晶を種として、同じ方位の結晶が皮膜中を成長したものであることがわかる。

以上のことから、図1(a)や図1(b)中の  $S_f$  が一つの結晶であって、 $S_f$  は結晶組織(サブグレイン)であると判断される。

しかし、図1(b)例よりも小さな模様になると、前述のように、模様が曲線状になってくるのでどこまでが一つの結晶であるのか、判断がつかなくなってくる。いずれにしても、このような場合には、 $S_f$  の大きさ程度の単位で、結晶が成長しているものと思われる。従って、合金の溶射皮膜中の成分の析出や、変態組織は、 $S_f \sim S_c$  の大きさの領域内で起きているものと推察される。

これらの他に、所々に、図1(b)の中央部を横切る白い帯状の模様  $S_b$  が見られることがある。そして、この  $S_b$  を境にして、 $S_f$ 、 $S_c$  がともに方向を転じていることが多い。これは図1(c)のように粗い組織であっても同じである。この原因については今後の検討が必要である。

以下は成分の分布を2, 3の例について観察したものである。

1) 全率固溶性合金の溶射例として、一般にコンスタンタンと呼ばれている  $\text{Cu}_{54} \text{Ni}_{45}$  合金の、溶射皮膜の断面と、その成分分布の測定例を図2に示す。

この合金は、もともと固溶性であるから、その溶射皮膜の成分(Cu, Ni)の分布は均一であろうと思われるが、図2の下に示すように、実測によっても、Cu, Niとも、むらなく分布していた。この分析線に多少の凹凸があるのは、皮膜中の欠陥部を横切ったからである。

2) 一部固溶性の合金である  $\text{CuAg}$  合金について、その溶射皮膜中の成分の分布を測定したものが、図3である。

この合金は、通常状態ではAg中にCuが8%固溶し、共晶形組織となるが、本溶射皮膜中の成分分布は、図3の下からでもわかるように、極めて均質である。このことは、放電加工の際に急冷を受けた  $\text{CuAg}$  合金の溶融層の全率固溶化がX線回折で認められている<sup>13)</sup> ことから推して、本溶射皮膜もまたこれに類するものであることも考えられるが、今後の問題として興味あることである。

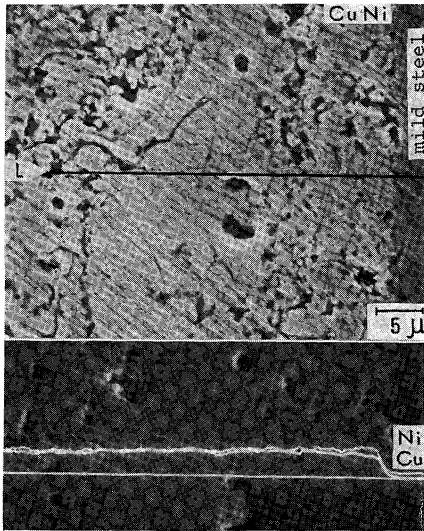


図2 全率固溶性の CuNi 合金 (コンスタantan) の溶射皮膜断面  
上は二次電子像, L 印は線分析位置, 下は CuNi 組成の線分析

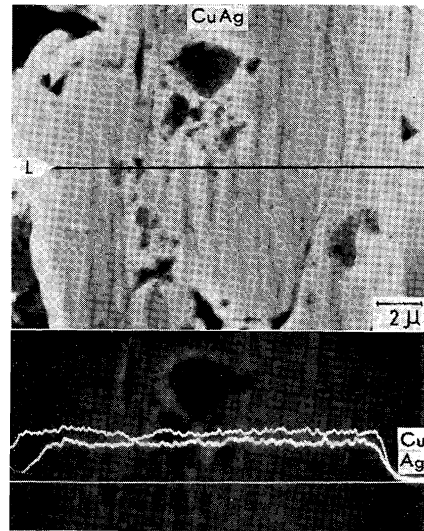


図3 一部固溶性合金の CuAg 合金の溶射皮膜の断面  
上は二次電子像, L は線分析位置, 下はその線分析

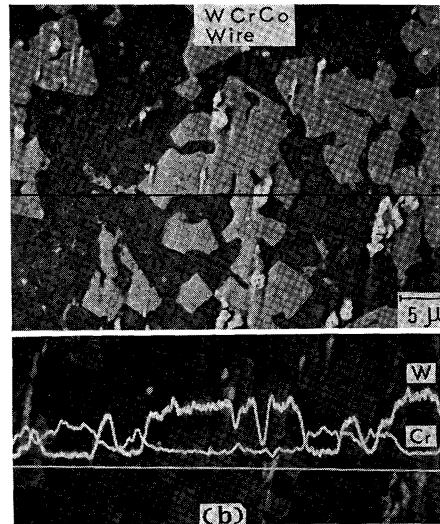
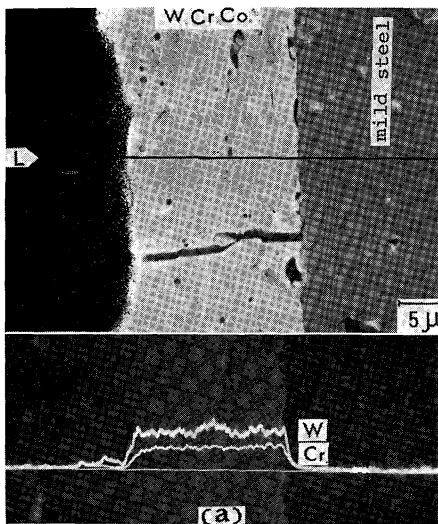


図4 WCrCo (自溶性) 合金の鋳造線 (b) と, その溶射皮膜 (a) の断面  
各上段は二次電子像, (b) の白い部分がWの多い組織, 下は各線分析

3) 大きな偏析組織をもつ鋳造 (合金) 線と, これを溶射した皮膜の断面を図4に示す. この WCrCo 系の自溶性合金は, 成分を見てもわかるように, 硬くて脆いので線引きができず, この溶射線は精密鋳造法によって作ったものである. 従って, この線は図4(b) の上のように, かなり粗い偏析組織

をしているが、これを溶射した皮膜は、図4(a)のように、その成分の分析が均一となり、極めてち密となる。しかし、この皮膜の欠点としては、図4(a)の下1/3付近にあるように、熱収縮によって割れを生ずることである。これがなければ、耐摩耗性、耐食性、硬さ等々の上から極めてすぐれた皮膜である。

4) 数 $\mu$ もの空洞をもつ、焼結合金線を溶射した皮膜の例を図5に示す。この線はNiPをペーストとして、WとMoを1000°C以下で焼結した線であり、空洞が多く、成分も不均一であるが、これを溶射すると、その皮膜(図5(a))は、図5(b)と親子であるとは思われぬようなち密さであって、成分も均一に分布する。このように、焼結合金でも十分に溶射できる。

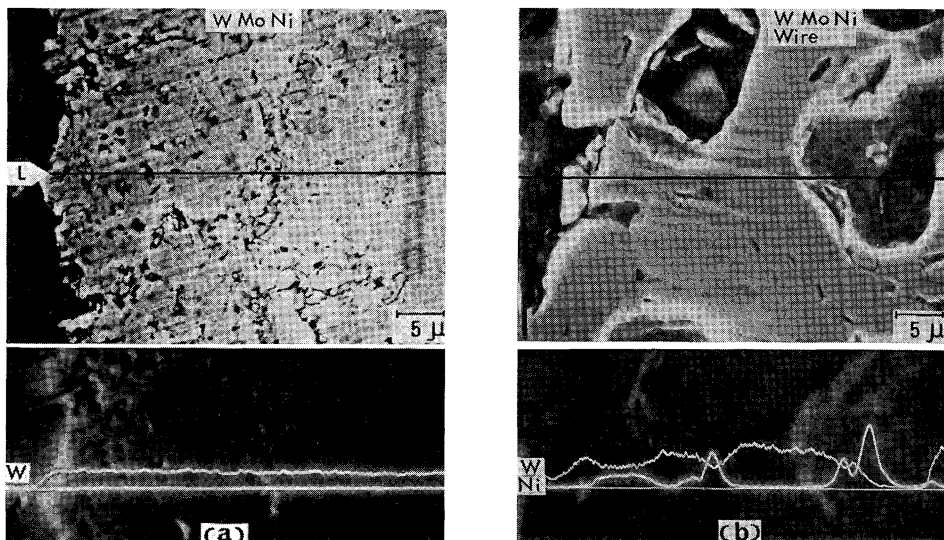


図5 焼結合金線材(b)と、その溶射皮膜(a)の断面  
各上段は二次電子像、(b)はNiPで焼結した焼結合金、黒い部分は空洞、  
下は、各線分析

#### 4.2. 合金溶射皮膜の組成変化

合金の溶射条件の項でも述べたように、合金を線爆溶射した場合は、線の一部(40~45%)<sup>1)</sup>がガス化するので、皮膜中の成分の組成が変化してくる。

一般に、沸点の低い成分ほど皮膜中の組成比が小さくなる。そして、放電エネルギー密度が大きくなるほどその傾向は大きくなる。

しかし、ヒーター加熱法によるイオンプレーティングの成分蒸発のように、沸点の低いものから逐次気化して、無くなってゆくようなことはない。

そこで、種々な合金について、成分の沸点差に対する組成変化を比較検討した。図6(a)にその組成変化の測定要領を示すが、図6(a)下の写真のような分析の記録方法では精度が悪いので、実際には、それぞれの成分の特性X線量をカウンターで読むか、または、ペンレコーダーに記録してから行

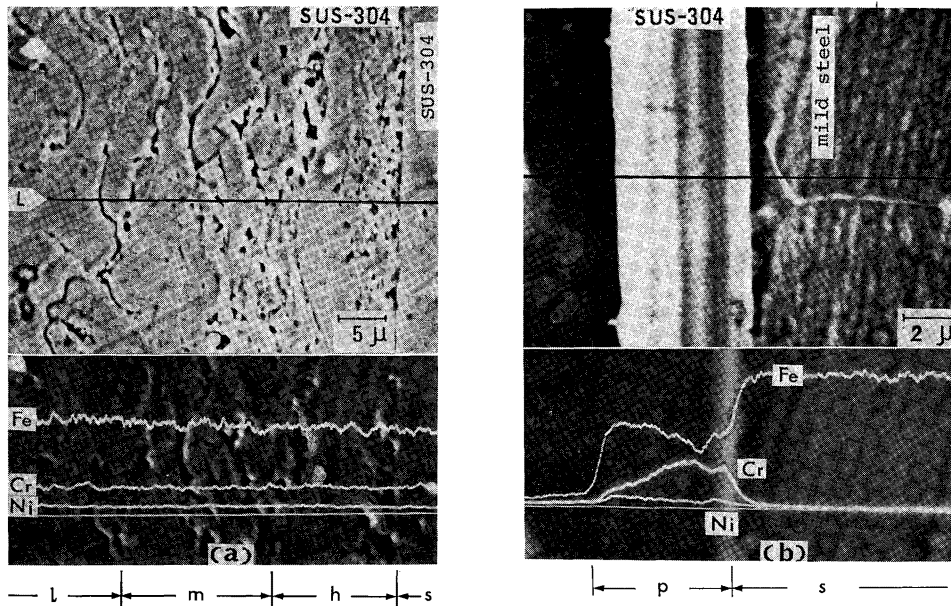


図 6 合金溶射皮膜成分の組成変化 例 1)

(a) は SUS-304 基材に、放電エネルギーや密度  $e_i$  を変えて溶射した SUS-304 皮膜の断面、上は二次電子像、下は線分析、s: 基材、h: 高い  $e_i$ 、m: 標準  $e_i$ 、l: 低い  $e_i$ 、(b) は SUS-304 をイオンプレーティングした皮膜の断面、下は線分析、S: 基材、P: 皮膜。

う。また、一カ所だけの測定では適確にはわからないので、10箇所を線分析してその平均値をとった。

次に、測定例を示す。

1) 成分の沸点差が平均的なものの例として SUS-304 の溶射による組成変化を調べた。

その主成分の沸点は、

Fe: 3027°K, Ni: 3004°K, Cr: 2485°Kで、Cr が最も低い、そして Fe と Cr との差は、542°K である。

したがって、この場合は Cr 量を測定の対象とした。また、組成変化の比較資料として、SUS-304 基材を用いた。

図 6 (a) の試験皮膜は、s: 基材、h=40、m=34、l=27、(kJ/cm<sup>3</sup>) の放電エネルギー密度で溶射したものである。写真の線分析例では、Cr 量の変化はよくわからないが、X線強度のカウンター値の平均値から得られた結果を図 8 の Cr 線に示した。これによると、 $e_i$  が大きくなるほど、Cr の比が小さくなっている。このことは、図 6 (b) の SUS-304 イオンプレーティング皮膜 (40 μ Hg の Ar 中で、加速電圧 2 kV、15 min 加熱) 中の Cr が、他の成分に先がけて蒸発していることでも肯ずける。

2) 成分間の沸点差が比較的大きくて、しかも揮発しやすい成分 (Zn) をもつ合金例として、C-2800

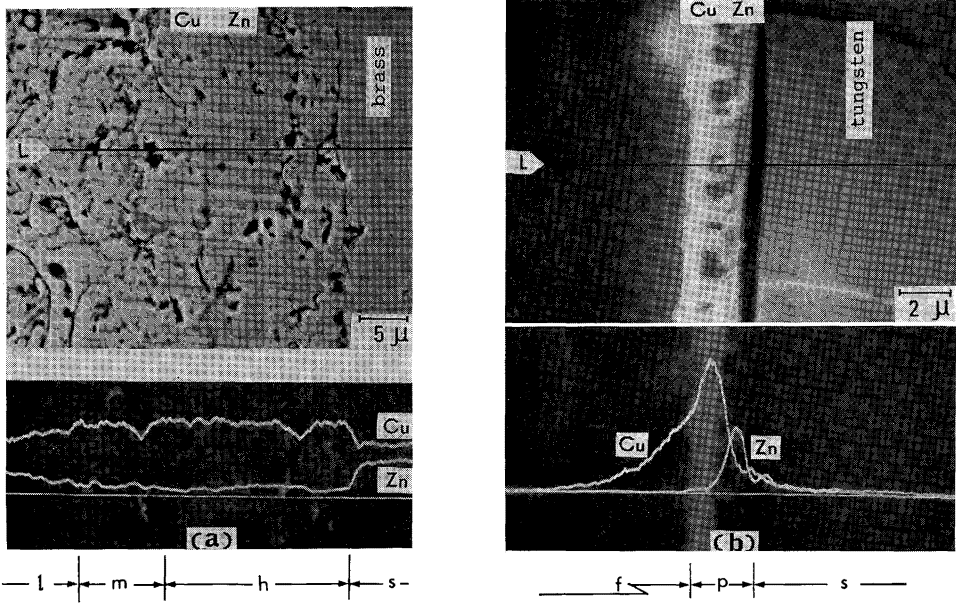


図7 合金溶射皮膜成分の組成変化 (例2)

(a) は C2800 (真鍮) を同じ C2800 基材 s に、放電エネルギー密度  $e_i$  を変えて溶射した皮膜の断面、上は二次電子像、下は線分析、s: 基材、h: 高  $e_i$ 、m: 標準  $e_i$ 、l: 低  $e_i$  での皮膜、(b) 上は、C2800 のイオンプレーティング皮膜の破断面、下は線分析、s: タングステン基材、p: 皮膜、f: 表面

(Cu<sub>60</sub>Zn<sub>40</sub>) 合金について、溶射皮膜中の Zn の組成変化を測定した。それぞれの沸点は、Cu: 2853°K, Zn: 1176°K で、その差は 1677°K である。したがって、溶射皮膜中の Zn の組成はかなり小さくなるのが予測される。

図7(a) は、C-2800 合金基材面に、放電エネルギー密度  $e_i$  を、 $h=36$ ,  $m=33$ ,  $l=29$ , (kJ/cm<sup>3</sup>) の三段階に変えて、溶射した皮膜と、組成の測定例を示す。この結果を図8の Zn に示した。これからすぐわかるように、標準溶射時においても、Zn の組成比はかなり小さい。したがって、このような例では、適正溶射条件の  $e_{i0}$  値の許容誤差は縮小し、約±5%になる。また、図7(b) は比較のために、同じ C-2800 のイオンプレーティング皮膜 (30~45 μHg の

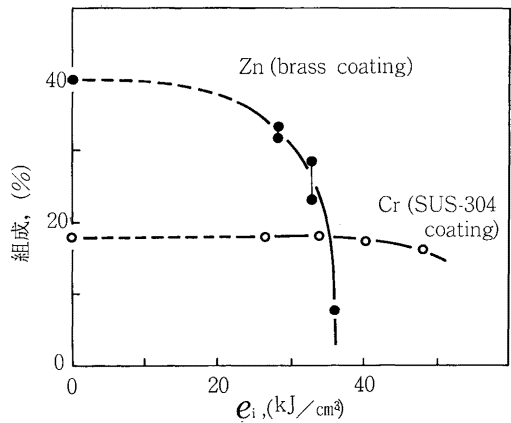


図8 合金溶射皮膜中成分の組成変化と、放電エネルギー密度  $e_i$  との関係

Cr: SUS-304 皮膜中の Cr, Zn: C2800 真鍮皮膜中の Zn, 点線部は溶射に至らない範囲

なる。また、図7(b) は比較のために、同じ C-2800 のイオンプレーティング皮膜 (30~45 μHg の

表 3 溶射合金皮膜の組成変化と、主成分間の沸点差との対比

溶射線材	線種	SUS-304	CNW	H-40	SWRS-90	C-2800	AlZn
	組成(%)	Fe Cr Ni 18	Cu Ni 53	Sn Pb 40	Fe C 0.9	Cu Zn 40	Al Zn 60
溶射皮膜	組成(%)	≤18	~50	~33	~0.6	~28	~55
主成分の沸点差(°C)		-542	-151	-520	+2164*	-1677	-1583

\* Cの昇華点との差

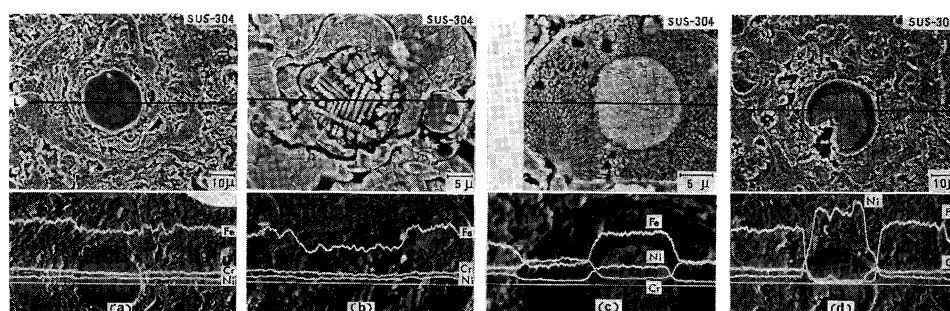


図 9 SUS-304 皮膜中にあるデンドライト断面  
各上段は二次電子像， 各下段は線分析

Ar 中で、加速電圧 2kV、15min 加熱）である。図 7 (b) の下には、その皮膜中の組成を線分析したものであるが、この場合は完全に Zn が分離している。

このように、Zn は沸点が低く、揮発しやすい金属（成分）である<sup>10)11)</sup>。

3) 表 3 にはその他の合金についても、溶射皮膜中の主成分の組成変化に対する成分間の沸点差を示している。この中で、SWRS-90 の場合は C が昇華して組成比が小さくなっている。また AlZn 合金の場合は、Zn 量を多く残すために、比較的低エネルギー密度で溶射したものである。

4) これらの他に、前の SUS-304 例のときにも少しふれたが、溶射皮膜中にしばしばデンドライトが見られる。そして、この成分の組成は母皮膜とはかなり異なっている。図 9 に、SUS-304 溶射皮膜中の 4 種類のデンドライトについて、線分析した例を示す。図 9 (a) の組織は一見ち密に見えるが、デンドライトのなかでは各成分の組成がどれも少しづつ小さいことから判るように、極めて小さな空洞が存在する。しかし、この球の硬さは  $H_v=263$  で、母皮膜 ( $H_v=245$ ) をやや上廻る程度である。図 9 (b) は、図 9 (a) よりもっと空洞化が大きいものである。図 9 (c) は、二重のデンドライトであって、中央の球中の Cr が抜けて、外周のデンドライトに多く集った例である。この中央の球の硬さは  $H_v=300$  で、やや硬質化している。図 9 (d) は完全に Ni のみとなっているが、その理由はわからない。

このように、デンドライトの形で組成が変化したものが 2~3% がある。

5) 低融点金属であっても、比較的沸点の高いものがあるが、この場合の溶射皮膜は、凝固が完了す

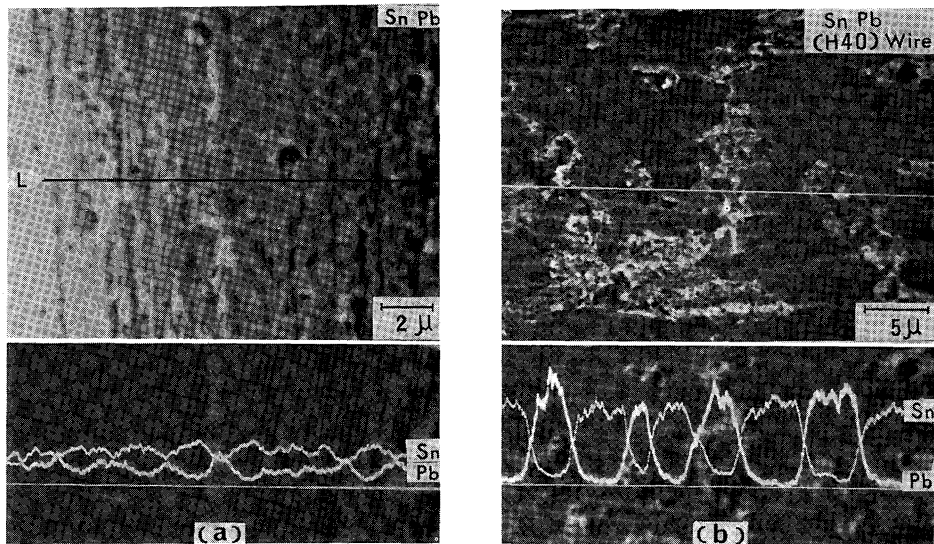


図 10 低融点合金（ハンダ）溶射皮膜 (a) 断面中の析出 (Pb)  
 (a) 上は, H 40 ハンダ溶射皮膜の二次電子像, 下は線分析  
 (b) 上は, H 40 ハンダ溶射線の組織と, 下は線分析

表 4 SUS-304 の鉄以外の成分, (%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS-304	0.08	1.00	2.00	0.04	0.03	8~10.5	18~20

る前に析出がおこる。その例がハンダと呼ばれている  $H_{40}$  合金である。その皮膜の組織と、成分の組成を分析した例を図 10 (a) に示す。この成分の融点は、Pb: 600.5°K, Sn: 505°K であり、それぞれの沸点は、Pb: 2023°K, Sn: 2543°K である。したがって、図 10 (a) および線分析でわかるように、やや融点の高い Pb が  $0.5\mu$  程度の大きさで析出している。しかし、図 10 (b) に示す線材 (5 ~ 数  $10\mu$ ) に比べれば極めて微小である。したがって、この溶射皮膜は、極く微小部分のハンダ付などに適するであろうと思われる。

## 5. 合金溶射皮膜の 2, 3 の性質

### 5.1. SUS-304 合金皮膜の磁性

SUS-304 合金は、表 4 に示す成分を有し、通常の状態では面心立方晶 (fcc) 金属に属し、非磁性体である。この合金を冷間加工 (サブゼロ処理) するか、または高速度加工をすると、体心立方晶 (bcc) へ  $\alpha'$ -マルテンサイト変態を起す<sup>14)15)</sup>。その変態を起す条件に関係してくる諸要因は、添加されている成分と、その組成、加工温度とそのひずみ速度、ひずみの様式、結晶方位、結晶粒度などである<sup>14)</sup>。この  $\alpha'$  変態を起したものはまた磁性体となるので、その磁性の測定によって、変態度を出すこ

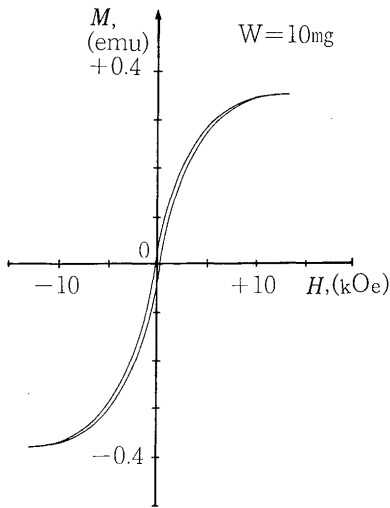


図11 SUS-304 溶射皮膜の磁化曲線  
H: 磁界強度, M: 磁性

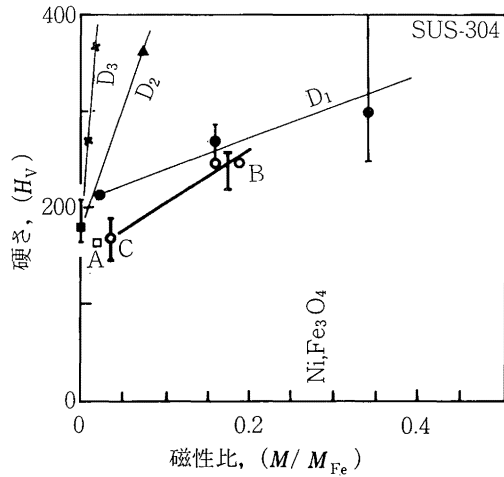


図12 SUS-304 の溶射皮膜の磁性と純鉄の磁性との比  
A: 皮膜の焼鈍材, B: 皮膜(標準), C: 皮膜 (低エネルギー密度), D<sub>1</sub>: 77.2°K 放電成形, D<sub>2</sub>: 常温放電成形, D<sub>3</sub>: 引張り変形

ともなされている。そしてそれは焼鈍によって消失することもよく知られていることである<sup>16)21)</sup>。

SUS-304 の線爆溶射皮膜もかなり強い磁性を示すので、その溶射条件と磁性との関係を調べ、さらに皮膜の晶系をX線回折で確めた。

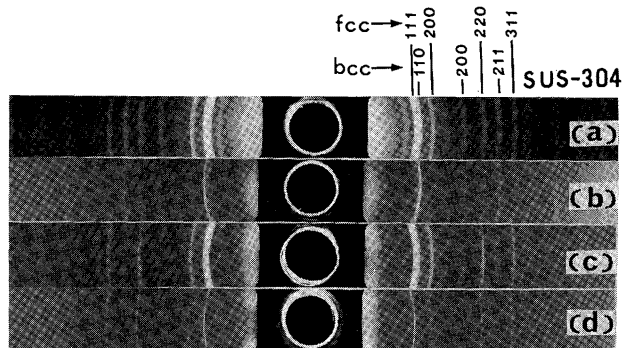
1) 溶射皮膜の磁性を、振動試料形磁力計で測定した例が図11である\*)。この皮膜はAl基材に  $e_i=35 \text{ kJ/cm}^3$  で SUS-304 を溶射して得られた皮膜である。測定前には酸洗処理を行って基材の影響を除いた。この磁束密度の飽和値を純鉄と比較すると約  $1/6$  であって、かなり強いものである。

そこで、この磁性におよぼす放電エネルギー密度  $e_i$  の影響を調べ、さらに他の方法で磁性 ( $\alpha'$  変態) 化させた試料と、Fe とを比較したものが図12である。なお、加工硬化との関係を比較するために、硬さを縦軸にとった。図中のBが  $e_i=35 \text{ kJ/cm}^3$  で溶射した皮膜の磁性、Cは  $27 \text{ kJ/cm}^3$  の低エネルギー密度で溶射した皮膜であって、磁性はかなり弱い。また、Aは、Bを  $850^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  中で、30min 焼鈍したものであり、磁性がかなり消滅している。しかし、なお若干残留しているのは皮膜中のデンドライト ( $\text{FeNi}$  系) が2~3%含まれることによるものと思われる。

その他は、厚さ  $0.4 \times 100 \times 100 \text{ mm}$  の焼鈍された SUS-304 板を変形させ、 $\alpha'$  変態を起させて比較したものである。D<sub>1</sub> は  $77.2^\circ\text{K}$  の液体窒素中での放電成形によって、 $2 \times 10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$  程度のひずみ速度で変形させたものであり、磁性がひずみ量に大略比例している領域である<sup>22)</sup>。

D<sub>2</sub> は常温で放電成形させたものであるが、そのときのひずみ速度は  $\sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$  であった。D<sub>3</sub> は通常の引張り ( $\sim 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ) で変形させたものである。それらの変形組織に磁性コロイドを塗布すれば、 $\alpha'$  変態組織にのみに付着するのでよくわかる。溶射皮膜を焼鈍すると、その磁性がほとんど消滅す

\*) 本学工学部・成田研究室にて測定。

図 13 粉末法 X 線回折像 (Mo,  $K_{\alpha}$ )

- a : 溶射皮膜 ( $e_i=30 \text{ kJ/cm}^3$ ) , (bcc+fcc)  
 b : 77.2°K 放電成形 ( $\alpha'$  変態) , (bcc+fcc)  
 c : 常温引張破断材 , (bcc+fcc)  
 d : 焼鈍材 , (fcc)

表 5 X 線回折, (Mo,  $K_{\alpha}$ )

SUS-304

$d$ , 理論値 (Å)		$d$ , 測定値 (Å)			面 指 数	
fcc	bcc	溶 射 線	溶 射 皮 膜	放 電 成 形 板 (77°K)	fcc	bcc
2.07153		○ (2.0636)	(2.0731)	(2.0445)	111	
	2.02233		○ 2.0309	○ 1.9952		110
1.79400		○ 1.7869	1.7819	1.7693	200	
	1.43000		1.4201	1.4156		200
1.26855		○ 1.2668	1.2591	1.2527	220	
	1.16759		1.1574	○ 1.1552		211
1.08182		○ 1.0754	1.0736	1.0704	311	
	1.01116		1.0208	1.0031		220

○: 強い線

るのは,  $\alpha'$  変態が  $\gamma$  相へ戻ったからである.

この他の金属, 例えば SWRS-90 を溶射しても, マルテンサイト化する<sup>2)17)</sup>.

2) SUS-304 の溶射皮膜中に  $\alpha'$  (bcc) 変態相があるかどうかを粉末法 X 線回折法で調べた. その回折像が図 13 であるが, 溶射皮膜 (図 13(a)) には, bcc 線と fcc とが存在する. 比較のために SUS-304 の板材を 77.2°K で, ~30% 高速変形させたもの (図 13(b)) は bcc 線の方が強い. また, 常温で引張破断した板材 (図 13(c)) でも弱いながらも bcc 線がみられる. 当然, 焼鈍板材 (図 13(d)) では fcc のみしか現われない. また, これらの X 線回折の測定例を表 5 に示す. 理論値  $d$  は, Mo,  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda=0.7106866 \text{ \AA}$  を使用し, SUS-304 の格子常数を,  $a_{\gamma}=3.588 \text{ \AA}$ ,  $a_{\alpha}=2.866^{(18) \sim (20)}$  にとって算出したものである.

以上によって, SUS-304 の溶射皮膜中には  $\alpha'$  変態が存在し, それによって磁性を示すことがわかった.

表 6 溶射皮膜の硬さ, (Hv)

溶射線	線種	SUS-304	CNW	SWRS-90	C-2800
	焼鈍材	180~200	75~80	200~250	45
溶射皮膜		250	110~150	500~600	82

## 5.2. 合金溶射皮膜の硬さ

代表的な合金の溶射皮膜の硬さを測定し、焼鈍線材と比較したものが表6である。いずれもその硬さが線材の2倍ほどに硬化している。これは、皮膜組織が微細化していることに加え、SUS-304やSWRS-90、C-2800などは変態によって硬化しているものと思われる。つぎに、SUS-304のX線回折のピークの半値幅の測定例を図14に示す。図中の変形板は、77.2°Kでの放電成形によって、約30%変形ひずみを与えた比較試料であって、その硬さは $H_v=250\sim420$ である。

また、他で行われた同じ材料の実験(常温)によると、引張りひずみが30%のものは $B/B_s=1.3\sim 2.2$ となっている<sup>23)</sup>。この結果は図14の変形板材と略々同じ値である。これらに比べて、SUS-304の溶射皮膜は、2.2~4.2であることから、かなりの大きさのひずみが存在するものと推定される。

## 5.3. 合金溶射皮膜の耐食性

金属の耐食性については、相手の腐食剤との組合せが数多くあるので、代表例について比較した。

まず、合金の溶射皮膜は、SUS-304と、AlZn合金であり、相手の試験液は、5% NaCl水溶液と、27% HNO<sub>3</sub>水溶液である。

耐食試験に先がけて、電食に関係のある、相手材料との自然電位を測定した。

1) 5% NaCl液中の軟鋼に対するSUS-304、SUS-304溶射皮膜、AlZn、AlZn溶射皮膜(図15)

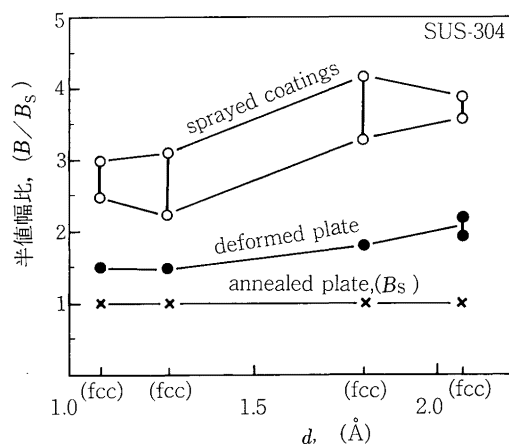


図14 X線回折線ピークの半値幅( $B$ )の比較  
 $d$ : 格子間距離

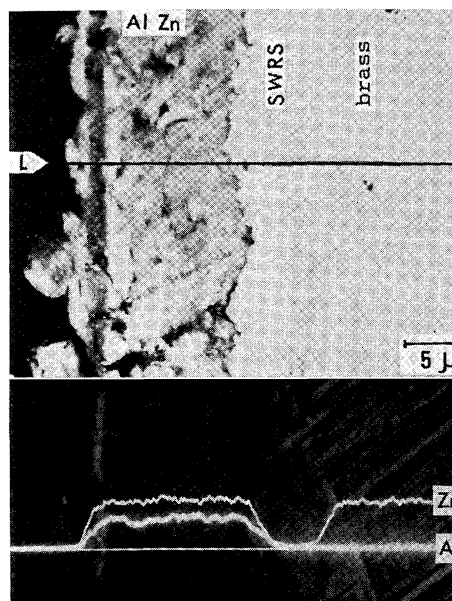


図15 鉄鋼被覆専用のAlZn合金の溶射皮膜の断面  
上は二次電子像、下は線分析

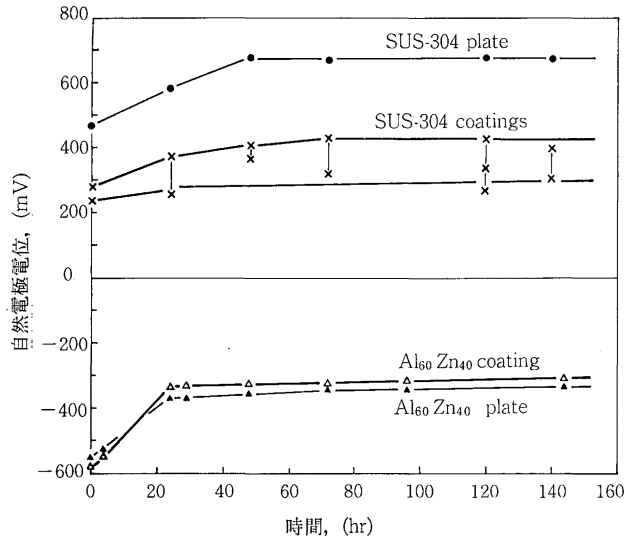


図 16 軟鋼に対する自然電極電位  
(5% NaCl 水溶液中における電位差曲線)

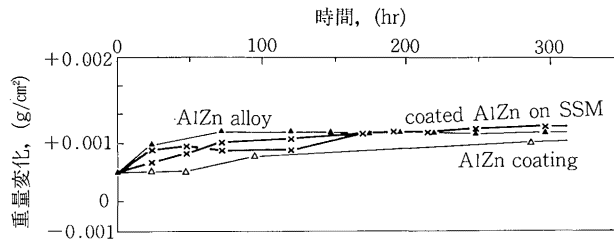


図 17 5% NaCl 水溶液による溶解試験 (1), (20°C)  
SSM: 軟鋼

などの自然電極電位を、入力 150 k $\Omega$  の電圧計で、140 時間にわたって測定した。この結果を図 16 に示す。

初期の 20~50 hr の間は、極の表面に酸化皮膜が形成されるので安定しないが、長時間を経ると、一定の電圧に落つく。SUS-304 の場合は、皮膜の方が板材より電位が小さく、約 1/2 である。このことは鉄鋼に被覆した場合に少し有利になる。しかし、皮膜の方が軟鋼よりも貴なるために、軟鋼の腐食は防止できない。一方、AlZn 皮膜の電位は、板材とほとんど変わらず、鉄鋼に対して卑であるから、鉄鋼へ折出し、保護することになる。

2) AlZn 合金を軟鋼 (1×20×30 mm) 板に 20~30  $\mu$  厚さ溶射被覆し、5% NaCl 水溶液で耐食性を試験した。その結果を図 17 に示す。初期の 24 hr 程度までは、酸化皮膜が形成されるので重量増加となるが、以後の変化は少なくなる。ピンホールがあっても、SUS-304 被覆の場合のように赤錆も発生せず、また、ピンホールからの溶出もない。AlZn 合金の皮膜は NaCl 液系に対して極めて安

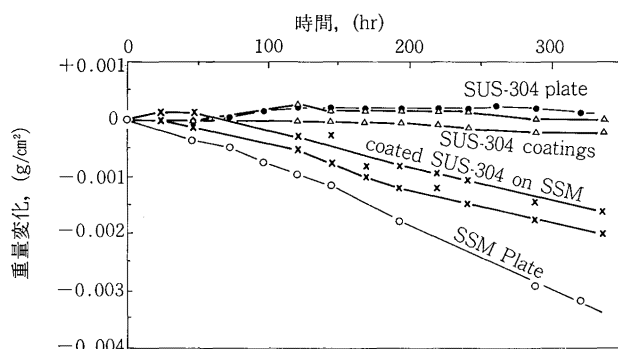


図 18 5% NaCl 水溶液による溶解試験 (2), (20°C)  
SSM: 軟鋼

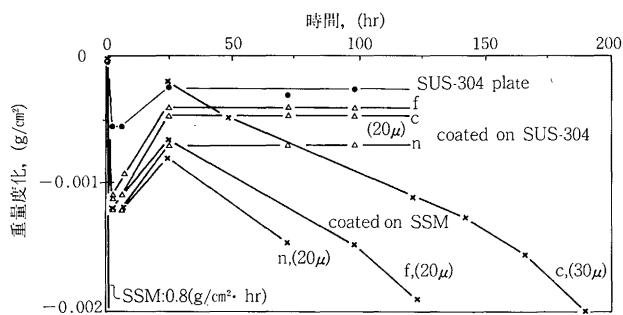


図 19 27% HNO<sub>3</sub> 水溶液による溶解試験, (20°C)  
SSM: 軟鋼,  $\mu$ : 皮膜厚さ, f: 微粒皮膜,  
n: 標準粒皮膜, c: 粗粒皮膜, coated: SUS-304

定で、すぐれた耐食性を示すことがわかった。

3) SUS-304 を軟鋼板 (1×20×30 mm) に 20~30  $\mu$  厚さ溶射被覆した試片を、5% NaCl 水溶液に浸漬し、軟鋼の溶解による重量変化を測定した。その結果が図 18 である。

その結果によると、溶射皮膜そのものは溶解しないが、溶射被覆した軟鋼は、皮膜のピンホール<sup>2)</sup> から徐々に溶解する。従って、このピンホールを封ずれば、完全な耐食性を示すこととなる。しかし、皮膜そのものは赤錆が発生する。

軟鋼の溶解速度は  $8.5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、SUS-304 被覆軟鋼は  $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、SUS-304 の溶射皮膜は  $0 \sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、SUS-304 は  $\sim 0$  であった。

4) SUS-304 は HNO<sub>3</sub> に対し、良好な耐食性を示すので、これを軟鋼に 20~30  $\mu$  厚さ溶射被覆して、27% HNO<sub>3</sub> 水溶液で耐食試験を行った。その結果が図 19 である。軟鋼 (SSM) そのものは激しく溶解し、その溶解速度は  $0.8 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{hr}$  であった。これに対し、SUS-304 板材、SUS-304 溶射被覆軟鋼、SUS-304 皮膜そのものの、いずれもが初期の 1~5 hr の間はわずかに溶解し、それから 24 hr にわたって不動態皮膜が形成されるので再び重量増加となる。そして、皮膜と板材はそのまま重量の増

減がなくなるが、溶射被覆した軟鋼はピンホールからの液の浸透によって、 $\sim 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>・hr の溶解速度で徐々に溶け続け、ついには皮膜が剥離して、直ちに激しく溶解する。しかし、皮膜のピンホールをつぶす処理をすれば、完全な耐食性を示すことがわかった。

## 6. 結 論

線爆溶射法によって合金線を溶射する際の最適溶射条件を実験的に確かめ、さらに、合金溶射皮膜の組織上の特徴を観察し、さらにまた、合金皮膜成分の組成変化の測定、合金皮膜の硬度測定、および合金溶射被覆体の耐食性、などの実験的研究を行った結果、

1) 幾つかの代表的な合金線に対する放電エネルギー密度  $e_{i0}$  の値が求められた。この  $e_{i0}$  と線爆溶射の最適放電条件式の  $K_1$  との関係は  $K_1 \approx 7.5 \times 10^{-2} e_{i0}^{-1}$  である。

2) 合金の溶射皮膜は各成分の分布が極めて均一であり、線材が鋳物や焼結体であっても同様である。

3) 合金の溶射皮膜は微細構造をしており、平均的に約 1000 Å 程度の組織構造からなる。低融点合金のハンダの場合でも、Pb の析出組織の大きさは  $\sim 0.5 \mu$  であった。

4) 合金の溶射皮膜の組成変化は、成分の沸点差に大きく影響し、低沸点の成分ほど組成が小さくなる。この傾向は放電エネルギー密度  $e_i$  が高くなるほど強くなる。

5) SUS-304 の磁性は Fe の  $\sim 1/6$  である。この磁性は、皮膜中の  $\alpha'$  の変態組織による。この  $\alpha'$  の存在は、皮膜の焼鈍による磁性の消失と、X線回折によって確かめられた。しかし、その組織像の観察はできていない。

6) 合金の溶射皮膜の硬さは平均的に、焼鈍した線材の約 2 倍である。

7) 合金の溶射皮膜の耐食性については、やはり皮膜のピンホールが問題となる。SUS-304 の溶射皮膜は 5% NaCl、および 27% HNO<sub>3</sub> 水溶液にもほとんど溶けないが、これを被覆した軟鋼はピンホールから徐々に溶出する。それでも 27% HNO<sub>3</sub> 液に対しての溶解速度は、軟鋼生地のごとく  $\sim 1/10^5$  である。

8) AlZn 合金で溶射被覆した軟鋼は、5% NaCl 水溶液に対し極めてすぐれた耐食性を示し、ピンホールがあっても赤錆も発生しない。

以上、合金溶射の実験によって、合金溶射条件を確かめた結果と、溶射皮膜の組織上の特徴と、2, 3 の性質について報告したが、合金皮膜の成分分布の均一性などから、従来、合金化できなかったものや、固溶率の低かったものについて、焼結線材などの形で線爆溶射すれば、合金化できる可能性もある。

また、合金皮膜によって耐食性を著しく向上させるには、ピンホールの目つぶし方法の開発が必要である。この他に、熱収縮率の小さい溶射線の開発が望まれる。

## 謝 辞

最後に、本研究を行うに当たり、御指導いただきました栖原寿郎所長に深く感謝します。

磁性測定には、本学工学部成田研究室の方々に、また、摩耗試験には日本タングステン（株）研究部の御協力を得、さらに、実験ならびに整理に協力を惜しなかつた本研究部松原監技官、イオンプレーティングに協力を得た小松治男技官、原稿の一部を手伝って頂いた森田多美子事務補佐員、および本材料部の方々に謝意を表します。

## 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: 応用力学研究所所報, 第34号 (1970).
- 4) 栖原寿郎, 福田重久: 材料, 第24巻, 第266号 (1975).
- 5) T. Suhara, K. Kitajima, S. Fukuda, H. Ito, H. Fukunaga: Rep. Res. Inst Appl. Mech., Kyushu Univ., Vol. XXII, No. 70 (1975).
- 6) 福田重久, 黒岩整治, 栖原寿郎: 応用力学研究所所報, 第41号 (1974).
- 7) 栖原寿郎, 福田重久: 実用力学研究所所報, 第26号 (1967).
- 8) 鉄鋼材料, 朝倉書店, pp. 201-231 (1960).
- 9) 三島良績: 工学物理講座I. 材料工学編3 (上) p. 143 (1956).
- 10) 星野豊, 武井武: 日本金属学会誌, 第2巻, 第7号, (1938).
- 11) 武井武, 長坂秀雄: 溶射被覆法, 日刊工業新聞社 (1964).
- 12) 栖原寿郎, 福田重久, 伊藤普, 福永寛喜: 日本溶射協会誌, Vol. 6, No. 2 (1969).
- 13) 六碓賢亮, 鈴木正敏, 河合栄一郎: 日本金属学会誌, 第27巻, 第9号 (1963).
- 14) 野原清彦, 小野勇, 大橋延夫: 塑性と加工, Vol. 18, No. 202 (1977).
- 15) 井上稔, 湯川夏夫, 西川泰夫: 塑性と加工, Vol. 18, No. 202 (1977).
- 16) 岡本正三, 小高良平: 日本金属学会誌, 第18巻, 第7号, (1954).
- 17) 美馬善文, 上田修: 日本溶射協会誌, Vol. 1, No. 1 (1964).
- 18) T. Suzuki, H. Kojima, K. Suzuki, T. Hashimoto, and M. Ichihara: Acta Metallurgica Vol. 25 (1977).
- 19) Z. Nishiyama: 東北大学理科報告, 第23巻 (1934).
- 20) 今井勇之進, 泉山昌夫, 佐々木香: 日本金属学会誌, 第27巻, 第10号 (1963).
- 21) R. Buehl, H. Hollomon, and J. Wulff: Trans. AIME Vol. 140 (1940).
- 22) 西村強: 塑性と加工, Vol. 19, No. 211 (1978-8).
- 23) 宮川英明, 小田勇: 材料, 第28巻, 第306号 (1979).

(昭和54年5月28日 受理)

## 正 誤 表

### 導線放電爆発による金属の溶射(第4報)

(合金溶射とその皮膜)

福 田 重 久

九州大学応用力学研究所所報 第50号 昭和54年 P. 16

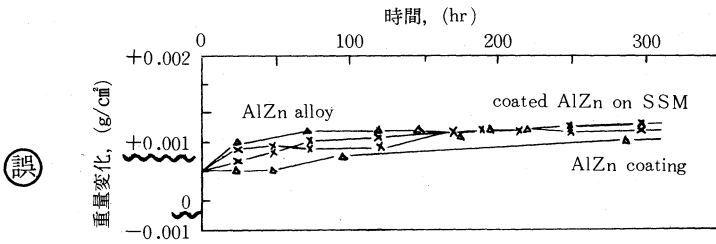


図 17 5% NaCl 水溶液による溶解試験 (1), (20°C)

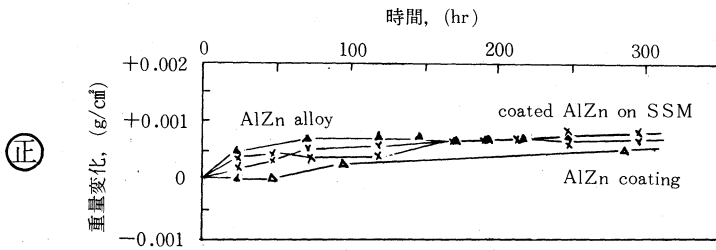


図 17 5% NaCl 水溶液による溶解試験 (1), (20°C)

以上の誤りがありましたのでお詫し訂正いたします。