

Surface Modification by Dry Process

Effect of Ion Irradiation on the Modification of Materials Surface (Review)

By S. MIYAKE

イオンビーム技術を用いた材料表面改質について概説し、表面層微細構造に対するイオン照射の効果に重点を置いて述べる。イオン・固体相互作用を、いくつかのイオンビームプロセスと関連づけて説明し、イオンビームダイナミックミキシングや金属イオン注入が、イオンビーム照射による材料表面改質の将来の動向にとって大変重要であることを強調する。種々のイオンビームプロセスによる金属やセラミックスの改質に関する研究成果を、イオンエネルギーがeVからMeVの範囲にわたって紹介する。

Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials (Review)

By M. NAITO *et al.*

本論文では、乾式粉碎技術により粒子(核粒子)表面に微粒子を結合する新しい表面改質技術に関するレビューを行う。まず粉碎と表面改質技術との関係について解説するとともに、粉碎技術を応用して日本で開発された新しい各種改質装置を紹介する。さらにこれらの装置による粒子表面への微粒子複合化過程について説明するとともに、本法の主な制御因子である機械的作用、処理温度、雰囲気が複合化過程に及ぼす効果を解説する。

次に、この方法で複合化できる核粒子と微粒子の組合せの範囲について説明し、本法が幅広い素材の組合せに対応可能なことを指摘する。また、本複合化装置のスケールアップに関しても解説する。

最後に、この方法により作製された複合粒子の応用例を紹介し、表面改質に対しても応用性の高い技術であることを指摘する。さらにこの技術が、複合化に加えて粒子球形化、粉体の精密混合、粒子内部に異種微粒子を分散させた複合粒子の作製にも有望な方法であることを説明する。

Energy Coupling Efficiency in Laser Surface Treatment

By F. DAUSINGER *et al.*

Numerous publications demonstrate the great potential of lasers for surface treatment (hardening, cladding, alloying). Nevertheless, substitution of classical techniques has turned out to be difficult mainly due to high costs. The paper discusses ways to reduce laser-related costs by increasing the energy coupling efficiency. Following theoretical considerations, experimental results are presented.

A calculation of energy coupling requires reliable values of optical constants at process temperature. For materials of technical interest like steels those data are very rare if not lacking completely. An attempt was made, therefore, to calculate optical constants by an extrapolation based on well-known room temperature values of iron and on the electrical resistivity of the alloy. The results fit the existing experimental data satisfactorily in the wavelength range 0.5 to 15 μm .

A method is presented allowing to measure the coupling efficiency under process conditions. Results show additional contributions to the coupling rate from oxidation and additive materials. As expected from the theoretical results, a strong influence of the laser parameters wavelength and polarization is observed. *E.g.*, reducing the wavelength from 10 to 1 μm increases the coupling rate by a factor two to three.

Effect of Laser Surface Melting on Corrosion Resistance in Stainless Steel and Nickel-base Alloy Clad Layers of Cast Bi-metallic Pipes

By K. NISHIMOTO *et al.*

モリブデンを含むFe基ならびにNi基合金鍛造管は凝固偏析に起因する耐食性劣化が使用上の問題となる。本研究では904 L, 825および625合金を内層材とした遠心鍛造二重管の耐食性改善を目的として、内層材表面にレーザ表面溶融処理を行い、その効果について検討を加えた。その結果、供試鍛造二重管の耐孔食性はレーザ表面溶融処理を行うことにより改善されること並びにその改善効果は処理時のレーザ走行速度の上昇に伴いより顕著となることがわかった。レーザ処理部の元素分布について調査を行った結果、レーザ処理材ではas-cast材と比較してモリブデンおよびクロムの凝固偏析が軽減されていることが明らかとなった。凝固速度の増加に伴う凝固偏析の変化をKurz-Giovanola-Trivediモデルを用い解析した結果、凝固速度の変化に伴うデンドライト先端濃度の変化がこのモデルを用いて説明できることを示した。これらより、レーザ表面溶融処理による耐孔食性改善は凝固速度の増加による凝固初期部のモリブデンおよびクロムの貧化度の軽減に起因するものであることが判明した。

Influence of Crystallographic and Heat Flow Orientation on Growth of Cellular Dendrites

By M. GREMAUD *et al.*

A numerical program has been developed in order to calculate the time-dependent thermal gradient and isotherm velocity within a solidifying pool obtained by stationary laser treatment. The heat diffusion equation is solved for an axisymmetric geometry with an

enthalpy formulation using a standard FDM implicit scheme. The program has been used to investigate to which extent the cellular dendritic growth orientation is affected by the direction and amplitude of the thermal gradient.

Experiments were carried out on Al-1mass% Si dendritic single crystals oriented by Laue back reflection technique and cut along precise crystallographic orientations prior to laser irradiation and on Al-33mass% Cu eutectic polycrystalline alloys. Deviation of cellular dendritic growth direction from crystallographic and heat flux directions are reported. In addition, the comparison of the microstructural spacings with theoretical predictions outlines the influence of crystallography on the microstructural development during stationary laser treatment.

Properties and Tribological Behavior of Ti (C,N) Coatings Deposited by Reactive Ion Plating

By M. TAMURA *et al.*

活性化反応性イオンプレーティングによって、Ti (C, N) 皮膜を作成した。この摩耗特性を、ピンオンディスク試験により、大気中とアルゴン中で調査した。

Ti (C, N) コーティングは鉄基板の摩耗を大幅に低減し、とくにアルゴン中より大気中の摩耗量が低かった。これは、コーティング表面に鉄酸化物の生成、成長と、コーティング膜の高いせん断強度に起因すると考えられる。鉄酸化物は、鉄どうしの摩耗で摩耗量低減に効果的とされるマグネタイト (Fe_3O_4) と同定された。摩耗痕表面のマグネタイト粒子は、ピンからの微細摩耗粉が大気中の酸素と反応し、酸化物を生成し、これが成長したものと思われる。Ti (C, N) 皮膜の表面硬度が高いことで、摩耗中に表面の変形やせん断破壊が抑制され、これが酸化物粒子の生成、成長を促進した。酸化物粒子はピン (S45C) とディスク (SKD11) との直接接触による凝着を減らし、摩耗量を低減させるのに有効に働いたと考えられる。

TiN-coated Grain Oriented Silicon Steel Sheet with Ultra-low Iron Loss

By Y. INOKUTI *et al.*

研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板表面上にPVD法とCVD法を用いて種々のセラミック被膜を形成したときの鉄損低減効果が顕著であることを報告した。PVD法はCVD法に較べて低温で高速成膜が可能であり、この方法によるコーティング条件を検討する事が重要である。

本報ではPVD法の一手法であるHCD法を利用して、研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板表面上にTiNコーティングする

際、コーティング膜厚、バイアス電圧およびコーティング温度による磁気特性への影響およびTiNの膜質を調査した結果、

(1) TiNの膜厚が $0.7\mu\text{m}$ まで、磁束密度、鉄損共に直線的に向上するが、 $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ の膜厚ではほぼ一定となる。この場合、使用した珪素鋼板の磁束密度が高い試料ほど、磁束密度、鉄損共に大きく向上する。その中でも、使用した珪素鋼板の磁束密度が高い試料ほど、磁束密度差 ΔB_8 (T)、鉄損差 $\Delta W_{17/50}$ (W/kg)共に大きく向上する。例えば、(A)の磁束密度 B_8 (T) = 1.93T の試料においては B_8 (T)が 0.007T 程度の向上に較べて、鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg)が 0.15W/kg で大幅に向上する。

(2) バイアス電圧が $-50\sim -100\text{V}$ で鉄損を最も向上させる。このバイアス電圧の範囲のTiNの薄膜X線回折結果ではTiNの強い(111)面のみが検出される。

(3) コーティング温度が $573\sim 673\text{K}$ のコーティング温度において鉄損を最も向上させることを明らかにした。

Production of Titanium Carbide Films by Reactive Ion Plating and Evaluation of Film Corrosion Resistance

By M. TAGUCHI

遷移金属系炭化物は、将来、非酸化性酸類に対する耐食性材料として利用することが期待されている。この研究の目的は硫酸中でのチタン炭化物の耐食性を評価することである。このため、反応性イオンプレーティングによって、種々の組成を有するチタン炭化物薄膜が作製された。チタン蒸発の電子ビーム電流を一定とした場合、生成薄膜の析出速度とその炭素含有率は、反応性ガスであるアセチレン流速の増加とともに増大する傾向を示した。また、アセチレン流速の増加は生成薄膜の耐食性にも大きな改善をもたらした。電位-電流密度曲線は、活性溶解電流の最大値が、 $0\sim 2.80\times 10^{-7}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲においては、アセチレン流速の増加に従って指数関数的に減少することを示した。 $6.20\times 10^{-7}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ で作製したチタン炭化物薄膜は最良の耐食性を有し、 0.5Vs.Ag/AgCl で $3.6\times 10^{-4}\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ という極めて低い電流密度を示した。この値はチタン薄膜の電流密度の $1/5000$ よりも小さいものであった。さらに、 373K 、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中でさえも、その腐食は見かけ上抑制された。

Development of Colored Stainless Steel Sheets by Ceramics Coating

By K. NAKAMOTO et al.

ステンレス鋼板の意匠性向上を目的として、TiN、TiAlCNなどの色鮮やかなセラミックス膜をスパッタリング法により成膜する設備を建設した。設備概要と膜の基本特性について報告した。結果を要約すると

次の通りである。

(1) 設備は板厚 $0.5\sim 3.0\text{mm}$ 、板幅max. 1250mm 、板長max. 4000mm の大型鋼板への成膜が可能である。ターゲット材料と反応ガスとの組み合わせにより、TiN、TiAlN、TiAlCNのセラミックス膜の成膜が可能である。

(2) 設備はマグネトロンスパッタリング、マスフィルターによる N_2 分圧の制御などの新技術が付与され、あらかじめ決定されている最適成膜条件で自動運転されている。

(3) 板幅方向、板長方向ともCIE LABによる a^* 、 b^* の板内の色調の差は 1.5 以内である。板間の色調の再現性も良好であった。

(4) セラミックス被覆ステンレス鋼板はステンレス鋼の素地を生かした美しい外観で、密着性、耐摩耗性などにも優れた特性を持っている。

Erosion Resistant Coating by Low Pressure Plasma Spraying

By K. TAKEDA et al.

流体を扱う装置においては、キャビテーションエロージョンやドレインエロージョンが、部品損傷の主要な原因となっている。著者等はプラズマ溶射により、これらエロージョンに対する耐性の優れた皮膜の形成に関する研究を行った。減圧プラズマ溶射法で、サーメットや合金材料を用い皮膜を形成し、キャビテーションエロージョン試験をおこない、各種材料皮膜の耐エロージョン性を評価した。従来、耐キャビテーションエロージョン性に優れた材料として、ステライトNo.6の展伸材が、広く用いられている。この材料とはほぼ類似の化学組成を持つ合金粉末を材料とした溶射皮膜は、極めて高い耐エロージョン性を示すことが見出された。組成が同じであるにもかかわらず、特性に大きな差異が見られることについて、ミクロ組織調査より考察した。溶射材料の優れた耐エロージョン性は、溶射プロセス特有の急冷凝固現象により、炭化物の析出が抑制されることに起因していることが明らかになった。

Durability of WC/Co Sprayed Coatings in Molten Pure Zinc

By T. TOMITA et al.

連続式溶融亜鉛めっき浴中で使用する浸漬ロールの保護皮膜を開発するために、粉末製法の異なる2種類の市販溶射粉末を用いて高速ガス炎溶射法によりWC-12mass% Coサーメット皮膜を形成し、溶融純亜鉛($703\sim 783\text{K}$)中における耐久性を溶射皮膜の組織、組成ならびに硬さ変化から検討した。

その結果、溶射皮膜の耐久性は溶射粉末の製法によって大きく異なることが判明した。この原因は溶射粉末の組成は同じでも、

粉末製法の違いによって溶射皮膜中の結合相が変化するためと考えられた。すなわち噴霧・乾燥(Spray-dried)製法粉末による溶射皮膜(以下、SD皮膜)の結合相は主としてCoであり、焼結・粉碎(Sintered & Crushed)製法粉末による溶射皮膜(以下、SC皮膜)の結合相は主として η 相($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ および $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$)であった。

SD皮膜ではCoが溶融亜鉛中に溶出し短時間で皮膜厚さが減少するが、SC皮膜では η 相が溶融亜鉛に侵食されないため、皮膜全体の形態を長時間維持できることが明らかにになった。

Liquid Mn Penetration and Reaction Treatment of Plasma-sprayed Al_2O_3 Coating

By A. OMORI et al.

プラズマ溶射による Al_2O_3 セラミック皮膜において粒子間の未結合部分及びマイクロクラック等欠陥で構成されている貫通気孔への封孔、皮膜の緻密化及び強化のため、 1.33×10^{-1} 及び $1.33\times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空雰囲気中溶融Mnで加熱処理を行い、溶融MnのAlの Al_2O_3 皮膜の貫通気孔中への浸透、貫通気孔中でのMn- Al_2O_3 の反応挙動及びMn浸透処理後の機械的性質を検討した。その結果、 $1.33\times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中において、液体Mnは Al_2O_3 との濡れにより皮膜の貫通気孔に短時間で浸透したのが認められ、さらに、熱処理保持時間と共に皮膜中に浸透したMn(O)と Al_2O_3 粒子との反応により粒子中のマイクロクラック及び粒子間の未結合部において MnAl_2O_4 充填相が形成され、緻密で強化された Al_2O_3 - MnAl_2O_4 複合皮膜が得られた。このような液体Mnで3.6ks以上浸透処理した複合皮膜の硬さ及び破壊応力は Al_2O_3 皮膜のas-coatのそれより大きく上回り、それぞれ約 1600Hv と 16GPa に達するのが認められた。また、液体Mnと Al_2O_3 粒子の反応による MnAl_2O_4 相の形成過程について熱力学的な検討結果により、溶融Mnに溶解した真空雰囲気中の残留酸素が MnAl_2O_4 相の形成反応に関与するのが認められた。

Surface Modification by Wet Process

Surface Modification of Stainless Steel by Electrical Discharge Machining

By Y. FUKUZAWA et al.

市販のステンレス鋼を導電性セラミックスのサイアロン電極で放電加工した。放電条件により、加工表面は通常の加工状態と合金層が付着する場合とに変化した。電極極性、加工雰囲気及び放電電流値、放電時間、衝撃係数等の放電条件を因子として、合金層形成条件を調べた。この結果、適切な条件において、加工表面には、電極成分と被加工物の成分とからなる、 $10\mu\text{m}$ 程度の合金層が強固に付着した。また、表面近

傍の微細き裂の発生や熱影響層の存在も低減する加工条件が存在した。この加工面上に出来た付着合金層の耐摩耗性・耐食性は、供試材料のステンレス鋼に比較して、大きく向上した。以上のことから、放電加工面を表面改質層として用いることが可能であることが明らかとなった。

Beginning Time of Formation of New Phase in Fe-Zn Diffusion Couple during Non-isothermal Diffusion and Numerical Analysis for the Phase Growth Behavior

By T. SHIMOZAKI *et al.*

非等温拡散におけるFe-Zn系多相拡散対内の相成長挙動を新相の出現過程を考慮にいて数値解析する方法を提唱した。この目的で、非等温拡散における新相の出現時間を算出するための式をこれまでに実験的に示されている等温拡散における新相出現時間と温度の関係式から導いた。

計算時間を短縮するためのいくつかの工夫を用いて、有限/半無限固体拡散対を一定昇温速度で加熱したときに得られる濃度-距離曲線を種々の異なる昇温速度に対して計算した。

Electrodeposition Behavior of Zn-iron-group Metal Alloys from Sulfate and Chloride Baths

By H. FUKUSHIMA *et al.*

高耐食性合金めっき鋼板の製造に利用されているZn-鉄族金属2元合金の電析挙動を硫酸塩浴と塩化物浴において比較した。合金組成の電流密度依存性は硫酸塩浴では典型的な変則型析出となるのに対し、塩化物浴では塩化物イオン濃度の増大に伴い、変則型から規則型へと徐々に移行した。Zn電析が開始するという特徴的な電流密度

を決めている要因を検討し、鉄族金属電析に対する塩化物イオンの触媒効果との関連において上記合金電析機構を考察した。

Characteristics of Titanium Electrodeposited by Potential Pulse Method in Molten Salts

By D. WEI *et al.*

2mol% K_2TiF_6 添加のLiCl-NaCl-KCl共晶溶融塩において電位パルス法によりニッケル基板上にチタンを析出させた。電析条件がチタン析出物の配向性とモルフォロジーに及ぼす影響をX線回折とSEMにより調べた。チタン析出物の(110)優先配向性が温度上昇と共に増加し、この析出物の配向性は電析の電位とパルス波形によっても変化した。チタン析出物は結晶性のある粒状を示した。粒径は温度の上昇により大きくなった。この析出物の配向性変化について、吸着インヒビションモデルによって説明した。

Formation of Chromium Silicide Films on Steel by Disproportionation Reaction in Molten Salts

By T. OKI *et al.*

溶融塩中不均化反応を利用した表面改質法を用いて、鉄鋼表面にクロム珪化物皮膜生成処理を行った。鉄鋼成分中には、CrもSiも含まれておらず、溶融塩中不均化反応を利用したクロム処理を行った後に珪化物処理を施すという、2段階溶融塩処理によってクロム珪化物皮膜を生成させた。使用した溶融塩は、KCl, BaCl₂, NaF, 金属ハライド、および金属粉により構成されている。生成皮膜をX線回折分析、ESCA分析を行った結果、800℃以下の珪化物処

理の場合、微量のSiCを含んだCrSi₂が主に生成し、この皮膜は2200Hv以上の表面硬度を示し、高耐食性を示した。しかし、900℃の場合には表面硬度は低くなった。この2段階溶融塩処理は、処理中に皮膜成分を含んでいなくても化合物皮膜が形成できるという特徴をもっている。

Electroplating of Amorphous Aluminum-Manganese Alloy from Molten Salts

By J. ABE *et al.*

溶融塩からの電析物は一般的にデンドライト状やパウダー状の電析性状となり、高電流密度ではそれがさらに助長されるため工業レベルでの実用化は困難とされてきた。我々は、塩化物溶融塩からのAlめっきについて、浴中Mn添加と浴流動の付与によって実用レベルの高電流密度で平滑なめっきが得られることを明らかにした。本法で得られるAl-Mnめっき鋼板は、耐食性、耐熱性、加工性、溶接性など表面処理鋼板として必要な要件を具備している。本報告ではAl-Mn合金電析についてその共析挙動を中心に述べる。結果を以下に示す。

(1)平滑電析には溶融塩浴の流動が効果的である。

(2)MnはAlの平滑電析に極めて効果的な合金成分である。

(3)Mn含有量15~40mass%では光沢電析が見られ、これと対応して非晶質相が出現する。

(4)非晶質析出に伴って電析過電圧の増大化と見かけの活性化エネルギーの増大化が見られる。

(5)Al-Mn合金電析系ではAlの電析とMnの電析は同時に合金として起こり、単独で起こることはない。

次号目次案内

鉄と鋼 第79年第10号(10月号)目次

講義解説

Rist操業線図(II)

人体における微量元素の役割

鋼板塩酸洗液からのフェライト用酸化鉄粉とその製造技術の進歩

食品香気成分の有機塗膜への収着

特別講演論文

我が国の製鋼技術の進歩とわたし

ピソライト鉱石を原料とした焼結鉱の同化部分に存在する粗大気孔の生成機構

レースウェイ空間に吹き込まれた粉鉱石の飛翔還元機構と高速還元方法

粉体の気体輸送における流動状態のモニタリング法

(BaO+CaO)-(BaF₂+CaF₂)系溶融フラックスへの炭酸ガス溶解度と溶鋼に対する脱りん能力
含Tiオキサイド鋼における粒内フェライト変態におよぼすBの効果

高張力鋼溶接熱影響部に生じる島状マルテンサイトと強度・靱性に及ぼす影響

高張力鋼溶接熱影響部の脆化に及ぼす島状マルテンサイトの影響の微視力学的検討

SKD11工具鋼の高温変形挙動に及ぼす加工熱処理の影響

一方向性電磁鋼板の二次再結晶に及ぼす添加および冷間圧延時の時効条件の影響

12%Crフェライト系ステンレス鋼粉圧粉体の窒素雰囲気における窒化および焼結機構

69Ni-15Cr-8Fe-6Nb基合金におけるセル状 δ 相の成長

小野 陽一

不破敬一郎

村瀬 徹, 他

松井 利郎, 他

栗田 満信

大友 崇穂, 他

野沢健太郎, 他

小林 三郎, 他

原 茂太, 他

山本 広一, 他

田川 哲哉, 他

田川 哲哉, 他

莫 建平, 他

河面弥吉郎, 他

中村 展之, 他

草開 清志, 他