

第2章 溶射材料

第2章 溶射材料

2.1 溶射材料の概要

溶射は、母材の表面に母材とは異なる性質を持った材料を被覆して、有用な機能を発現させる表面改質技術の一つである。どんな材料をどうやって成膜するかで、得られる機能の大半を決めると言っても過言ではない。従って、溶射技術は、溶射方法（装置）とその方法の範囲内での材料開発や改良、及び両者の組み合わせの最適化により進化してきた歴史があり、現在も進化し続けている。また、多種多様なアプリケーション¹⁾（航空機タービン、農業、土木・建築物とその製造装置、自動車や船舶エンジンや部品とその修理、鉄道部品、事務用機器、土石・セメント製造、化学プラント、金属製粉、軍事機械、電子機器、電子デバイス製造装置、食品製造装置、鍛造用部品、ガラス製造装置、鉄鋼製造装置（ casting, 薄板処理, 圧延等）、医療、原子力発電、水力発電機器、送電設備、製紙装置、フィルム製造装置、ゴム・プラスチック製造装置、印刷装置、繊維製造装置、石油・ガス掘削設備、浚渫機等）への最適化が行われたことにより、実用範囲が拡がり、市場も成長し続けている¹⁾。機能としては、古くは自然環境での防食や工芸・美術品の装飾に始まる。現在実用されている溶射皮膜の機能としては、高温での耐熱・耐酸化・耐食、様々な特殊環境での耐腐食、機械的な耐磨耗（アブレッシブ、フレッティング、エロージョン、衝撃、キャビテーション）、遮熱、クリアランス制御（アブレイダブル）、電気制御（絶縁、導電）等とそれらの組み合わせがある。

以上のような背景のなかで、溶射材料も様々な種類の物質・形態が登場してきており、ラインアップも増えている。物質で大別すると、①金属（合金）、②セラミックス、③金属（合金）とセラミックスの複合材料であるサーメット、そして④プラスチック（樹脂）に大別される。それぞれ、2.4, 2.5, 2.6, 2.7に詳細が述べられる。形態としては、線材、棒材、粉末に大別される。このように、物質・形態の種類は多岐にわたっており、上述の機能を有する溶射皮膜を狙い通りに作製するためには、最適な溶射材料と溶射方法を選択しなくては達成し得ない。そのためには、溶射材料の性質を物質の特徴だけでなく、形態も含めて理解することが最低限必要になる。図2.1-1に、溶射材料の形態、種類（組成）及び適した溶射方法を大別する。

参考文献

1) J.R. Davis編：Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, (2004).

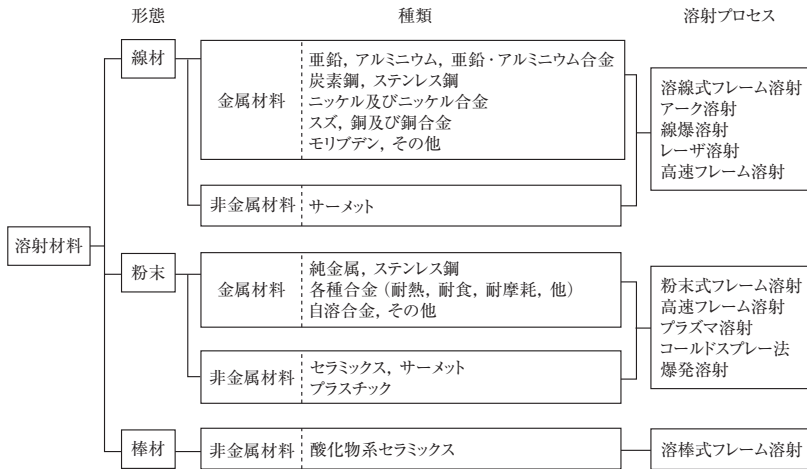


図2.1-1 溶射材料の形態、種類と溶射プロセス

2.2 溶射材料の品質評価

溶射材料の品質を直接的に決めるのは、第一に組成であり、第二にその形状である。ワイヤーや線では、その直径が最も重要であるが、粉末の場合、目視だけでは分からない場合が多い。もっと言えば、目視では重要なことは何も分からないといったほうが適当である。ここでは、溶射材料の品質を知るために用いられている化学成分と粉末特性の評価方法について述べる。これらは、物質の違い（金属、セラミックス等）に関係なく、溶射材料全般に共通する事項なので最初に述べておきたい。

2.2.1 化学成分

溶射材料を構成する元素や結晶構造を知る手法である。ここで述べる評価手法は、溶射材料に限らず、材料分析としては一般的なものである。ある元素であることを同定するには、①質量を知る、②特性X線や電子が軌道を遷移する際に発光する光等の元素特有の出力信号を捉える、更に③材料特有の化学反応の違いを利用する等がある。化学成分を求める各測定手法を詳しく知るには専門書が好ましく、ここでは各手法の大きな原理とそれらの特徴を述べるだけにとどめる。また、分析手法は他にも多くあるが、ここでは溶射材料の評価や品質検査用に、広く一般に使われている分析手法に限定する。

(1) 蛍光X線分析 (X-ray Fluorescence Analysis・XRF)

X線は電磁波の一種であり、波長は100 Åから0.1 Åと非常に短い。蛍光X線分析は、X線を物質（試料）に照射した際に発生する固有X線（蛍光X線）を測定して試料に含まれる元素を測定する方法である。蛍光X線とは、照射したX線（一次X線）が物質を構成する原子の内殻原子をはじき出した際にできる空孔に外殻電子が落ちて来たとき、そのエネルギー差が電磁波として放射されたものである（図2.2-1）。殻間のエネルギー差は元素固有なので、検出器で計測した蛍光X線のエネルギーにより元素を同定することが出来る。また、検出されたX線の強度及び、それぞれのX線スペクトルの強度比により、構成元素の定量が可能になる。

長波長の電磁波に比べX線は容易に物質を透過し、物質に含まれる原子の原子番号が小さくなるほど透過しやすくなる。従って、軽元素では一次X線によりはじき出される内殻電子数は少ない、言い換えれば、蛍光収率が低いので、軽元素の測定は原理的に難しい。実際には、フッ素 (F) やナトリウム (Na) を限度としているようである¹⁾。ただし、軽元素限界には、検出器によっても異なる。すなわちエネルギー分散型 (Energy Dispersive X-ray Analysis : EDX) と波長分散型 (Wavelength Dispersive X-ray Analysis : WDX) の違いである。上述の限界元素はEDXの場合であり、WDXの場合、ベリリウム (Be) まで検出可能である。ただし、これらは検出可能な元素を指しているのであって、蛍光収率が低いことには変わりがない。従って、軽元素になるほど、定量測定の精度が下がったり不純物の検出限界値が高くなったりする。なお重元素側の限界はウラン (U) である。従って、比較的軽元素であれば、試料の内部深くまでX線が侵入し蛍光X線を生じさせることができるが、重元素の場合、極表面からの信号しか得られない場合がある。概ね侵入深さは100 μm程度であるが、表面と内部では当然ながら感度が違う。従って、試料の均一性が低く、表面と内部で構成元素や比率に違いがある場合には測定値に影響が出てくるので、定量分析の際には特に注意が必要である。

一般的なXRFはEDXタイプのものが多い。EDXはWDXよりも安価でスペースを取らなく、消費電力が少ないのでランニングコストも安くなる等の利点による。一方のWDXタイプは軽元素の検出限界範囲が広いだけでなく、感度や分解能も高い。一方重元素側では、分解能が低下する。XRFの全般的な特徴としては、多くの元素の同時分析が可能、操作が比較

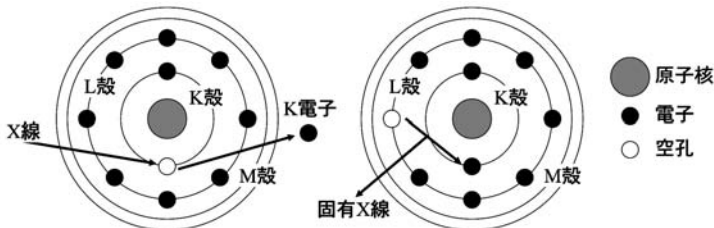


図2.2-1 蛍光X線発生原理