イオンエッチング並びにアーク放電による 亜鉛-アルミニウム合金表面の組成変化

長坂 秀雄*, 金子富士男*

Composition Change of Zinc-Aluminum Alloy Surface by Ion Etching or Arc Discharge

Hideo NAGASAKA*, Fujio KANEKO*

Zinc-aluminum alloys are useful for super plasticity character, but surface finishing of these alloys are difficult for eutectoid structure. If surface composition could be changed to resemble pure aluminum or zinc structure, surface finishing becomes easy. Various composition (Zn/Al ratio is 70/30, 78/22, 85/15, 87/13) of zinc-aluminum alloys were treated with ion etching or arc discharge and change of surface structure was examined. By ion etching zinc component was removed from zinc-aluminum surface more easily than aluminum. Conversely aluminum was removed more easily by arc discharge on 70/30, 85/15 and 87/13 alloys, but the surface composition did not changed on eutectoid structure only. A similar behavior was observed on sprayed alloy films. These results inferred as the momentary high overheating and melting of alloy surface.

1. 緒 言

Zn-Al 合金は超塑性合金の一種であり、また鉄鋼防錆用金属としても着目されつつある。しかしその成分は、Al 主体の α 相, Zn 主体の β 相が混在し、組織も熱処理条件により層状、微細粒子状などと変化し複雑である。本研究は鋳造後圧延した各種合金、並びに溶射膜表面をイオンエッチング並びにアーク放電処理を行い、その組成の変化を求めたものである。合金成分は共析点を中心に重量比で亜鉛/アルミニウムの比を 70/30, 78/22, 85/15, 87/13 のものを用いた。

2. 実験方法

実験に用いた試料は次のようである。

2-1 イオンエッチング用

Zn-Al(78/22)の微粒化圧延材(1.2mm厚)を50mm ϕ の円板に切断して用いた。

2-2 アーク放電用

i) Zn-Al(70/30)を6mm ϕ のアルミニウム電極上に0.1mm厚に溶射したもの。

ii) Zn-Al を鋳造後延伸微粒化した材料を20mm 長 $\times$ 3mm ϕ に切断し電極とした。成分は重量比で 70/30, 78/22, 85/15, 87/13 の4種で、比較のため純 Al と純 Zn を用いた。試料は何れも実験前に研磨剤により研磨平滑

化した。

2-3 電気的処理

電気的処理は次の方法で行なった。イオンエッチングにおいては、イオン化された残留気体分子が、電極表面に激しく突き当たり、表面から金属粒子をはじきだすもので、エネルギーは極めて小さい。これに対しアーク放電はコロナ放電からグロー放電さらにアーク放電へと変わる放電の最終段階で、電極には極めて大きなエネルギーが注入される。この両者の注入エネルギー差が、表面に如何に作用するかを求めんとし、とりあげたものである。実験に際し試料はすべて陰極とした。この際、陽極は次のようである。

イオンエッチングの場合	ガラス板
アーク放電の場合	
イ) 溶射膜の場合	溶射膜(同一成分)
ロ) 圧延棒の場合	銅棒

電気的処理条件を次に示す。

i) イオンエッチング

EIKO 社製のイオンプレーティング装置を用い DC 1000V, 0.1~0.05 Torr の条件で 3hr エッチングを行なった。

ii) アーク放電

ピラード回路と CR 回路とを組み合わせたインパルス電圧発生装置を用い、試料はパイレックス製の容器の中に入れ 2×10^{-6} Torr 以下の条件下で放電を行なった。尚、一部は大気中でも実験を行なった。アーク放電条件は次のようである。

* 茨城大学工学部 (〒316 日立市中成沢町4-12-1)
Fac. of Eng., Ibaraki University (12-1, Naka-narusawa-Machi-4chome, Hitachi-shi, 316)

	電 圧	放電電流	ギャップ長
真 空 中	10kV	5 A	0.1mm
大 気 中	10kV	50 A	2.25mm

尚、放電（放電時間は μ s程度）回数は溶射膜の場合は50回と400回、棒状極の場合は500回とした。

Fig. 1 Effect of ion etching time on the surface roughness.

3. 実験結果並びに考察

3-1 イオンエッチングに伴う表面粗化の状況

図1に示すようにエッチングに伴い電極表面の粗化が進行していく。エッチング時間が長くなる（カーブ上の数字はエッチング時間を示す）に従い乱反射率は増すが、次第に増加の割合が減少してくるのは対極のガラスの光透過率からも確認された。

3hr 後の表面の状態を図2に示す。この表面は極めてAlに富んでいることは後述の結果からもわかる。表面のZn分が次第にエッチング除去され、残留分はAlが多くなり粗化の進行が鈍化している。

3-2 イオンエッチングによる組成変化

Fig. 2 Surface structure after 3hr ion etching.

Fig. 3 Surface analysis of 78/22 Zn-Al alloy.

図3(a)は電極表面のX線マイクロアナライザーによる測定結果であり、ほぼ成分比に近い。尚 Zn, Al のピーク値はそれぞれ $1.435\text{\AA}$ と $8.338\text{\AA}$ である。検出器は Zn で LiF, Al で RAP を使用したので、横軸は Zn の場合 $1.438 \times 10^{-2}\text{\AA}/2\text{cm}$, Al の場合 $9.328 \times 10^{-2}\text{\AA}/2\text{cm}$ とそれ

ぞれにおいて異なる。図3(b)はこれを3hr イオンエッチングした後の状況で Zn が減少しているのがわかる。Zn は表面が溶融に至らない 363°C の低温での蒸気圧が 0.0182mmHg と大きく、また比熱なども両者に大きな差があるため Zn 成分が次第に失われていくものと思われる

Fig. 4 Surface analysis of Zn-Al alloy.

Fig. 5 Surface analysis of 85/15 Zn-Al alloy after arc discharge.

Fig. 6 Surface analysis of 78/22 Zn-Al alloy after arc discharge.

Fig. 7 Surface structure of 70/30 Zn-Al alloy after arc discharge in vacuum.

Fig. 8 Surface structure of 70/30 Zn-Al alloy after arc discharge in air.

Fig. 9 Surface structure of sprayed film after arc discharge in air.

Fig.10 Phase diagram of Zn-Al alloy.

Table 1 Change of Metal Sprayed Film Composition by Arc Discharge X-ray intensity (c/s)

No. of discharge		0	50	400
Composition				
(Vacuum)				
Cathode	Zn	110	95	135
	Al	280	285	260
Anode	Zn	105	150	140
	Al	210	120	210
(Air)				
Cathode	Zn	120	120	150
	Al	165	160	60
Anode	Zn	120	120	140
	Al	190	180	60

る。

3-3 アーク放電による合金棒の組成変化

3-3-1 真空中の場合

各組成比合金の一例のX線マイクロアナライザー分析結果を図4(a), (b)に示す。アーク放電することにより組

成比が変化するが、一例として図5に85/15のもの示したが、いずれの試料においてもこのようにAlの減少を示している。ただ共析点の試料のみは図6に示すように殆んど成分の変化がない。

3-3-2 大気中の場合

3-3-1の場合と同一の傾向を示しているが、その変化が大きい。しかし共析点のものは真空中の場合と同様に成分変化は認められなかった。

以上の結果を総合してみると、アーク放電の場合は表面が極端に加熱され金属の蒸発が著しく大きくなることが考えられる。

図7は70/30の真空中放電後の電極表面、図8は同一試料の大気中放電後の写真であるが、よく溶解している状況がうかがえる。大気中放電の試料には酸化物の存在が認められる(図8)。

3-4 アーク放電による溶射膜の組成変化

溶射膜は種々な点で原材料(溶射に用いた材料)と異なる。即ち組成が変化している、酸化物を含有している、膜は粒子の積層からなっている等である。真空中での放電結果をみると、表1のように始めのうちはZnの方が余計にとんでいるが、400回の頃では過熱によりAlの方が若干多く蒸発していることがわかる。この傾向は大気中の方が著しい。また場所による組成比の差が大きい。図9は大気中で溶射膜を放電したのちの状況であるが、酸化が相当に進み、凹凸面の甚だしいこともわかる。ただこの場合は両極とも同じ溶射膜を用いているので、特異な現象を生じていると言える。

アーク放電による組成変化は状態図(図10)より次のように推察される。

真空アークにより陰極上に陰極輝点が生じ、その最高温度はZnの場合2,350°Kに達するといわれる¹⁾。このため金属蒸気がジェット状に噴出し、電極間に供給され、アークの陽光柱を形成する母体となる。この場合共析組成(78/22)の合金は $\alpha + \beta$ が瞬時に一相となるた

め、この組成のまま噴出するので、放電後も組成に変化がないものと思われる。

一方、この組成より Al の多い合金では加熱により共析温度以上では 5 秒以上を要して $\alpha + \alpha'$ となり、Zn の多い組成では $\alpha' + \beta$ の 2 相組織となる²⁾。

しかしアーク放電では瞬時に加熱され平衡状態を保つことが出来ず、 $\alpha + L$ となり、この中の α が失われるため、電極表面よりの Al の消失が多くなると考えられる。

溶射皮膜は酸化物におおわれていて、融点は ZnO で 1980°C、 Al_2O_3 で 2050°C と高いが、同様に Al の消失が多いことから金属蒸発が生じていると思われる。図 9 では明瞭な熔融状態は確認されていないが、酸化物の薄い皮膜を透して内部の金属が蒸発するのではなかろうか。放電による電極表面からの蒸気噴出速度が 10³m/s の桁である²⁾ことから想像にかたくない。

4. 結 論

- i) Zn-Al 合金の表面をイオンエッチングすると Zn のとびだしが多く、表面は Al 成分が多くなる。
- ii) Zn-Al 合金の表面をアーク放電すると、次第に Al が失われていく。

iii) Zn-Al 合金の中、共析組織のものはアーク放電による組成変化がない。Zn-Al 表面に表面処理をほどこす場合、共析組織では極めて加工しにくい。純 Al または純 Zn の面に近い組織が望まれるが、その可能性を認める第一歩となった。

iv) Zn-Al 合金溶射膜についてはアーク放電によっても明瞭な熔融は認められないが、矢張り Al の方が余計に失われていく。

謝 辞

実験に協力した山下雅弘君、放電処理に関し御協力頂いた鶴田浩一氏、また試料を提供して頂いた三井金属鉱業㈱に感謝致します。(1982—4—15 受理)

文 献

- 1) 電気学会；放電ハンドブック，p. 152 (1974，電気学会)
- 2) 超塑性研究会；超塑性と金属加工技術，p. 57 (1980，日刊工業新聞社)
- 3) 電気学会；放電ハンドブック，p. 142 (1974，電気学会)

実務表面技術 '82—11月号紹介

<解説>

航空宇宙機器部品の電鍍による加工法

安東 光穂 (三菱重工㈱)

新たに制定されためっき耐食性試験方法

渡 辺 博 (東京芝浦電気㈱) ほか 1 名

透明導電性皮膜とその応用

川 田 淳一郎 (日本メクトロン㈱)

<技術論文>

導電紙を応用したハルセルカソードの二次電流分布の推定

増 田 正 孝 (東京大学) ほか 1 名