プラズマ溶射の応用(第1報)

Development of Plasma Flame Coatings for Practical Uses

根	本	正*	朝	日	直	達**	王	村	建	雄**
Ta	dashi Ne	moto	Na	otats	u Asal	ni	Та	keo Ta	amamı	ıra

要

プラズマジェットによる溶射は目的に適した溶射材料と適切な施工法を選ぶことにより過酷な使用条件下に おいてもじゅうぶん目的を達することが知られるに及び、その応用範囲は次第に拡大される傾向にある。日立 製作所においても各種の機械部品や特殊なふん囲気にさらされる構造材などの性能向上と耐用期間の延長を目 的とする溶射方法に関して、数年来研究を重ねてきた結果、プラズマ溶射に対してかなりの知見が得られるに 至ったので、溶射の基礎的な現象のは握とその応用研究の成果について逐次紹介する予定であるが、本報はま ず溶射の基本的な因子である溶射粒子の速度、溶融状態、付着機構、付着力に及ぼす各種因子などを実験に基 ついて述べたものである。

1. 緒 言

近年,各種工業の発展に伴い機械設備は大形化し高能率化する傾向にあり,これに伴って構成部材の使用条件はますます過酷になりつつある。したがってこれらの部材に対し高度の耐熱,耐食,耐摩耗などの性質が要求されている。これに対する一つの解決法として

(7) ひずみが少ない。

旨

などである。その応用範囲は機械部品への肉盛,摩耗部への硬質材 の溶射,さらに高温酸化防止のためのセラミック溶射などきわめて 広い。今後プラズマ溶射を実施するにあたって必要な基礎資料から さらに実際の応用面に関し,逐次発表する予定であるが,本報はプ ラズマ溶射装置およびそれらの特長とさらにプラズマ溶射を行なう 場合に必要な基本的な問題を検討した結果について述べる。

プラズマ溶射法がある。その特長は,

- (1) ほとんどすべての高溶融点材料(金属およびセラミック)が 溶射できる。
- (2) 使用目的に応じ,耐熱,耐食,耐摩耗性などを自由に付与 できる。
- (3) プラズマジェットの速度が大であるため高密度の溶射ができる。
- (4) 溶射ふん囲気を $Ar + H_2$ あるいは $N_2 + H_2$ ガスに自由に調 節可能であるため酸化が少ない。
- (5) 基材(被溶射材)に対する熱影響が少ない。
- (6) 溶射効率が高い。



図1 プラズマ溶射装置の概要



1 ____

2. 装 置

プラズマ溶射は一般に窒素またはアルゴンガスを使用して安定な プラズマ炎を発生させ、炎中に溶射材(粉末)が供給されるとプラズ マジェットによって溶融されて基材に吹き付けられる。それゆえ装 置としては(1)電源(2)制御装置(電源およびプラズマガス) (3)プラズマガン(4)粉末供給装置(5)冷却装置が必要である。 図1は本研究に使用したプラズマ溶射装置の概要を示したもので ある。電源には220V 三相交流電流をシリコン整流器で整流して使 用し、その入力は40kW である。一方、プラズマを長時間安定に 発生させてすぐれた溶射層を得るためには、特に溶射ガンの構造に 留意する必要がある。

図2は溶射ガンの概要を示したもので,ガンは水冷されたW電極 とCuノズルを約1mmの間隔で対向させている。この場合電極お よびノズルのプラズマ拘束部は同心円になっている必要がある。プ ラズマのスタータは高周波によって行なわれる。一方プラズマ炎中 への粉末の投入位置および投入角度は溶射材によって決定される。 図3は金属およびセラミック溶射ノズルの代表例を示したものであ る。溶融温度が比較的低く熱伝導率の高い金属はプラズマ温度の低 いノズルの外側から投入され,難溶融のセラミック材は温度の高い ノズル内部のプラズマ拘束壁から投入されるようになっている。こ の場合ノズルの形状によって出力が多少変動する。図4は窒素ガス プラズマ炎





前処理装置概要 図 5

-		表1	前列	见理装置仕様
空	気	圧	力	7 kg/cm^2
露			点	$< -20^{\circ}$ C
流			量	2.6 Nm ³ /min
ガ	ン	П	径	15 ϕ
ワ	IJ	ッ	Þ	#20+#40

基

材



500

表 2	プ	ラ	ズ	7	溶	射	の	因	I	子		
粉习	末 供	給 法		溶	射	法		溶	射	粉	末	

							and the second second second					4	
(1)	電源出力	(1)	粉;	末 供	給 方	式	(1)	溶射出	巨離	(1)	化学成分	(1)	化学成分
(2)	アークガス組成	(2)	7-	クへの	の投入	角度	(2)	溶射角	角度	(2)	物理的性質	(2)	前処理状態
(3)	アークガス流量	(3)	投	入	位	置	(3)	溶射过	東度	(3)	粉末粒度分 布	(2)	表面あらさ
(4)	ガンの構造	(4)	供給	ガス:	および	流量	(4)	ふん世	更気	(4)	粒 形	(4)	予熱温度







および水素ガスをそれぞれ 100 および 15 cfh に固定した場合のプ ラズマ電流と出力との関係を示したものである。 双方ともに 500 A 以上で30kW以上の出力が得られる。

次に基材の前処理であるが、特に溶射層の付着力に及ぼす影響が 大きいので溶射面は不純物の少ない金属面とすることが重要であ る。前処理法には種々の方法があるが、現在最も一般に使用されて いるのはブラスティング法である。図5は実験に使用された装置の 概要を,表1はその仕様を示している。なお研削材としてはグリッ ト,ショットおよびサンドなどが使用されているが,これらの種類, 粒度および形状は目的によって選定される。実験ではすべて#20+ #40 グリットを使用したが、形状は鋭角が望ましいので一定時間使 用後は新品と交換される。

験方法 3. 実

プラズマ溶射において検討すべきおもな因子は表2のようであ

る。粒子の速度が大きいほど付着時の粒子の偏平および広がりが大 きくなるとともに運動エネルギーが熱エネルギーに変換されるため 付着力が大となる。そこでプラズマ溶射粒子の速度を測定した。図 6はAl₂O₃, ZrO₂,およびWC+12Coについてガンの出口からの距 離と粒子速度との関係を求めた結果を示したものである。溶射粒子 がほとんど外気の影響を受けないと考えられる範囲(出口から100 mm以内)では各粒子の運動エネルギーはほぼ一定である。すなわ ち速度は粒子の質量に反比例している。図から溶射距離100mmに おける粒子の平均速度は Al₂O₃, ZrO₂ および WC+12Co でそれぞ れ400,160 および120 m/s となり、これらの粒子がプラズマ炎中 に存在する時間は0.25, 0.6 および 0.8 ms 程度できわめて短い。

4.2 粒子の溶融状態

溶射粒子を溶けやすくするためにはプラズマ出力を増してプラズ マ温度を高くするとともに粒子がプラズマ炎中におかれる時間を長 くし、さらに粉末粒度を小さくすることが必要である。しかし、作 業能率および溶射効果は粒度が大きいほど大きい。そこでより効率 的な作業を行なうために粒子の溶融可能直径について検討してみ た。(1)式は S.J. Grisaffe 氏ら⁽¹⁾が用いた粒子内温度分布の計算 式である。

$$T_{r} = T_{s} + \frac{2RT_{s}}{\pi r} \sum_{1}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp\left(-\frac{Kn^{2}\pi^{2}t}{R^{2}}\right)$$
.....(1)

Tr: 粒子の中心位置から半径r 点の温度 ただし, T_s: 粒子の表面温度 R: 粒子半 径 K: 熱拡散係数

り、溶射材料によってこれらの因子の最適条件を選定しなければな らない。本報では特に重要な因子について検討してみる。基材とし て SS-41 鋼および SUS-27 鋼を用いた。

実験結果および検討

4.1 溶射粒子の速度 溶射層の付着力は溶射粒子が基材に到達する時の速度に影響され

t: 粒子がプラズマ中に存在する時間 ここで次の仮定により ZrO2 粒子の温度分布を計算してみる。 仮 定(1)粒子は球形とする。(2)プラズマ炎の平均温度を3,000℃と する(2)。(3)粒子はプラズマ炎に投入されると同時にその表面はプ ラズマ温度となる。

図7は以上によって求めた粒子の半径方向の比に対する温度分布 を示したものである。図から 100 μの ZrO2 はほとんど溶融されな



(a) -37μ





図9 WC-12 Co 付着粒子直下の基材の温度分布



図 10 WC-12 Co 溶射粒子の断面

(b) −62~44µ
 図8 溶射した ZrO₂ 粒子の形状 (×100)

いことがわかる。 60μ の粒子では半径比で 0.80 まで, すなわち体 積比で 40% 程度が溶融温度まで加熱される。次に半径比で 0.5 す なわち体積比で 80% 以上が溶融する粒径を計算すると 52μ とな る。図8は 37μ 以下および $44 \sim 62 \mu$ の $2rO_2$ を水中に溶射後,取 り出して外観を検鏡した結果を示したものである。溶射前の $2rO_2$ は 多角形であるので溶射により溶融したものは球形を呈することによ り外観から溶融状態を推定することができる。まず 37μ 以下の粒 子をみるとほとんどすべての粒子が球状を示し,完全な溶融状態ま で加熱されたことがわかる。しかし $44 \sim 62 \mu$ の範囲になると一部 粒度の大きなもので未溶融のため完全な球形になっていないものが 存在している。これらの実験結果は前述の計算値によく一致してい ることから(1)式は溶融可能粒度を推定するために有効であること がわかる。なお WC 系の場合も計算値と実験値はよく一致する結 果を得ている。

4.3 WC 系粉末の付着機構

溶射粒子が金属結合により付着するためには基材との間に原子交換が行なわれることが必要である。この条件を達成するには基材が高温高速の付着粒子によって溶解されることが有力である。そこで次のような理想状態を仮定して熱伝達を計算してみた。すなわち(1)付着粒子は40 µの球形粒子とする。(2)粒子の付着時の温度を3,000°Kとする。(3)粒子の熱エネルギーと運動エネルギーは付着粒子直下の基材に伝達される。以上の条件を(2)式に代入し、付着粒子が放熱する熱量で粒子直下の基材の温度分布を計算した。

C_p :	比	熱	$(cal/g \cdot K)$
K:	熱拡散係夠	数	(cm^2/s)
t:	時	閰	(s)
d:	表面からの	の距	離 (mm)
T:	温	吏	(°K)
D:	粒子直征	圣	(cm)

図9は計算結果を示したものである。図中の数値は付着粒子直下から基材内部への距離を示している。ここで基材の溶融温度を 1,500℃と仮定すれば基材は付着粒子直下から1µの範囲までじゅうぶんに溶融温度以上に加熱され、合金化の可能性が高いことがわかる。

次に実際に -270 メッシュ~15 µの WC+12Co 粉末を SS-41 鋼 上に溶射した場合の合金層について検討した。まず付着粒子と基材 との間の結合状態をより正確には握するために,基材にはバフ研摩 したものを用いた。 図 10 は付着粒子近傍の断面を示したものであ る。付着粒子と基材との間には合金層が明瞭に認められ,金属結合 により付着していることがわかる。 合金層の幅は 0.5~1 µ であり, 上述の計算値にほぼ一致している。この結果から WC-12Co の溶射 において基材上に付着粒子からの熱拡散を阻害するような酸化物あ るいは不純物が存在せず,さらに粒子が付着の衝撃により飛散しな ければ金属結合が可能であることがわかる。

4.4 付着力に及ぼす溶射条件の影響

上述の結果は理想状態による場合であり,実際作業では多層溶射 を行なうため表面に酸化被膜が存在するとともに凹凸を有するので 付着面に直角に付着しない場合が多い。そのため付着は機械的付着 が支配的となるため,作業条件により大きく変動する。そこで金属

系の溶射材として Ni-Cr 合金, セラミック系として Al₂O₃ を用い, 影響因子としてプラズマ電流(出力), 窒素ガス流量,水素ガス流量, 溶射距離および予熱温度をとり上げ,表3のような水準の場合の付 着力に及ぼす影響について検討した。表4は Ni-Cr 合金溶射におけ る分散分析表である。これより主効果は窒素ガス流量および予熱温 度に現われ,5%の危険率で有意である。主効果の影響は図示され ていないが,窒素ガス流量が 80 cfh(~37 *l*/min) の場合に最高値が

 $T = \frac{Qt}{2\pi D^2 \rho C_p \sqrt{\pi Kt}} \left(1 - \exp\left(-\frac{D^2}{4Kt}\right) \right) \exp\left(-\frac{d^2}{4Kt}\right)$

1090 昭和44年12月

2月

立 評 論

日

第 51 巻 第 12 号

要因	プラズマ電流 (A)	ガス流量 窒素 (cfh)	ガス流量 水素 (cfh)	溶射距離 (mm)	基材予熱
<u>水準</u> 1	450	80	15	50	100
2	500	100	20	100	175
3	550	120	25	150	250

表3 プラズマ溶射の因子と水準

表6 溶 着 効 率 (%)

粒 度 粉 末	150 メッシュ ~250 メッシュ	250 メッシュ ~325 メッシュ	325 メッシュ ~400 メッシュ	400 メッシュ ~+10 μ
Ni-Cr	70.5	80.5	74.5	
ZrO_2		<u> </u>		64
WC-12Co	62.0	66.0	48.5	

表4	Ni-Cr	合金の分散分析表	
----	-------	----------	--

			and the second s							
要		因	変	動	自由	度	不編分	散	F ₀	効果の判定
プラン	ズマ貧	〕流	9	, 085	2		4, 54	43		
窒素:	ガス法	记量	45	, 518	2		22, 7	59	3.95*	5%
水素:	ガス法	記量	3	, 571	2		1,78	85		
溶射	距	離	5	, 249	2		2,6	25		
予 熱	温	度	40	, 578	2		20, 28	89	3.52*	5%
誤		差	92	, 146	16		5,75	58		

表5 Al₂O₃ の分散分析表

要 因	3 変	動自由度	不編分散	F ₀	効果の判定
プラズマ電	流 78	9 2	394		
窒素ガス流	量 2,11	1 2	1,055	1.32	
水素ガス流	量 4,63	0 2	2,315	2.90	
溶射距	維 9,56	7 2	4,783	6.00*	5%
予熱温	度 8,94	4 2	4,472	5.61*	5%
誤	差 12,74	7 16	796		

傾向がみられる。一方 ZrO_2 は予熱温度の上昇とともに付着力も増 大している。すなわち ZrO_2 は溶融温度が高いため溶射距離が大と なると粒子の一部に凝固が生ずること、結合が金属一セラミック結 合で双方に固溶度がなく相互拡散が起らないこと、さらに予熱温度 の上昇により基材溶射面に生じた酸化被膜との間で相互反応を生じ て付着することなどにより付着力にこのような傾向が生じたものと 思われる。以上のことから溶射粉末の性質により適正な溶射条件を 検討する必要があることが知られる。

4.7 付着力に及ぼす前処理空気の除湿の影響

付着力を増すために前処理として基材をブラスティングすること は既に述べたが、その場合に使用する圧縮空気の除湿の影響を検討 するため、図5の除湿装置を用いて前処理を行なった場合と、除湿 しない一般の圧縮空気を使用して前処理した場合について付着力を 測定した。ここでは付着力の比較的高いWC-12CoおよびNi-Cr系 粉末を用いた。図13は付着力の測定結果を示したもので、これよ り除湿した場合はいずれも480kg/cm²以上の高い値であるが、除 湿しない場合には250kg/cm²以下に低下していることがわかる。

得られている。次に予熱温度は170℃にピークがみられ,それ以上では減少する傾向を示している。すなわち予熱温度が高くなるにしたがい付着粒子の冷却速度が低下し,それに伴って粒子の広がりあるいは基材との相互拡散の機会は多くなるが,反面基材の酸化被膜も厚くなって拡散を阻害するために,このようなピークが現われるものと考えられる。次に表5はAl₂O₃の分散分析表であるが,この場合には溶射距離および予熱温度に効果がみられ,溶射距離が短く,予熱温度は高いほど付着力は高くなる傾向があることが知られた。

4.5 溶射距離と付着力

上述の実験で付着力に対する溶射距離の影響が大きいことが知ら れたため WC-12Co 系および ZrO₂ 系粉末により付着力と溶射距離 の関係を求めた。図11はこの結果を示したものである。WC-12Co 系では溶射距離 100~150 mm で 480 kg/cm² 以上の値を示すが, 溶射距離の短い範囲ではプラズマ炎による熱影響が大になり,基材 および溶射材が酸化を受けるため低い値を示している。一方,ZrO₂ の場合をみるとその値はいずれも WC-12Co 系に比べて低くなって おり,また溶射距離が大きくなるに従い減少する傾向を示している。

4.6 予熱温度と付着力

図 12 は予熱温度と付着力の関係を示したものである。WC-12Co 系では予熱温度 100~200℃ で最高値を示し、その上下で減少する

4.8 溶射粉末の粒度分布と溶着効率

表6は WC-12Co, Ni-Cr 合金および ZrO₂の溶着効率を示した ものである。WC-12Co および Ni-Cr 合金はともに -250~+325 メッシュの範囲で最高値を示し Ni-Cr 合金では 80% の高い値を示 している。この Ni-Cr 粉末はほぼ球形で溶射の際の流動性がすぐ れているので,この影響も溶着効率増大の原因になったものと思わ れる。WC-12Co の -325~+400メッシュのものは 50% 以下にな っているが,これは搗砕(とうさい)粉末で,流動性が悪く,さらに -400メッシュの粉末の分離が悪く溶射粉末中に混合し,溶射の際 飛散したためと考えられる。以上により溶射に際しては粉末の粒度 分布を適正に選定する必要があることがわかる。

4.9 溶射層の組織

図 14 は WC-12Co, Ni-Cr 合金および ZrO₂ 溶射層の組織を示し たものである。溶射層の組織は付着時の偏平,酸化,あるいは急冷 による収縮などにより気孔の分布する特有の層状組織となってい る。一方,個々の粒子も急冷により微細化し,複雑な組織を示して いる。かたさは溶射により多少増加する傾向を示している。

4.10 溶射層の残留応力

図 15 は Ni-Cr 合金を 0.5 mm 厚みに溶射した場合の溶射層上に





(a) WC-12 Co 溶射層 (×100)





(c) Ni-Cr 溶射層 (×400)





(b) WC-12 Co 溶射層断面 (×100)



(d) ZrO2 溶射層 (×100)

織

図14 溶 射 層 の 組



図15 溶射層の残留応力

おける残留応力を示したものである。溶射層は多層肉盛の熱サイク ルおよび付着粒子の冷却収縮の影響により表面では10数kg/mm² の引張応力が形成されることがわかる。

5. 結 言

プラズマ炎による金層およびセラミック溶射に関し,主として基礎的な溶射条件について検討した結果を要約すると次のとおりである。

 (1) プラズマ中での粒子の速度は粒子の密度に反比例し、 Al₂O₃, ZrO₂ および WC-12Co 粉末の場合プラズマ出口か ら 100 mm 離れた位置における平均速度は, それぞれ 400, 160, および 120 m/s である。

- (2) 溶射粉末の溶融可能粒度はプラズマ中における粒子の速度 および粒子の熱伝導率からかなり正確に推定することがで きる。
- (3) WC-12Co を不純物のない純粋な軟鋼面に溶射すると金属
 結合が生ずる。
- (4) 溶射において最も重要な付着力は溶射材によって多少変動 するが,窒素ガス流量,予熱温度および溶射距離の影響が 大きい。
- (5) 付着力に及ぼすブラスティング空気の除湿の影響は大きく 除湿を行なわないと付着力は半減する。
- (6) 溶着効率を増すには粉末の粒度分布と流動性を考慮する必 要がある。
- (7) 溶射層の組織は気孔および酸化物の存在する特有の層状を 示す。
- (8) 溶射層表面には引張の残留応力が生ずる。

* 考 文 献

- (1) S. J. Grisaffe: NASA Technical D-1705 (1963)
- (2) A. Matting: B. Welding J. 526 (1966)
- (3) W. A. Spitzig: NASA E-2494 Ohio (1964)
- (4) H. S. Carslow: Conduction of heat in Solid. Oxford (1959)

