

溶射技術の現状と新しい展開

大森 明*



New Development of Thermal Spraying

Key Words : Thermal Spraying, Microstructure New Development, Evaluation, Processing

1. はじめに

物体が外界と関わるのはまずその表面であるから、材料の表面特性が材料の性質を決定する最大のキーポイントになる。そこで、材料表面にのみある種の処理を施し全く異なる高機能を与え、材料表面を改質・改善する表面改質制御技術が注目を浴びている。

表面改質制御を表面被覆（コーティング）の立場から行う溶射技術は他の表面被覆法（CVD, PVD法など）と比較して、厚膜形成などの優

れた特徴（能率的、膜形成速度が速いなど）を有しているため適用分野が大幅に拡大している。しかしながら、技術革新の波は急速であり、溶射技術に対しても同様である。それらに対応するため、従来技術とは異なる新しい技術の展開が必要である。ここでは、溶射技術の現状と新しい展開について、筆者らの研究をもとにして触れる。

2. 溶射技術の表面被覆法での位置付け

溶射技術（Thermal spraying）とは、粉末，

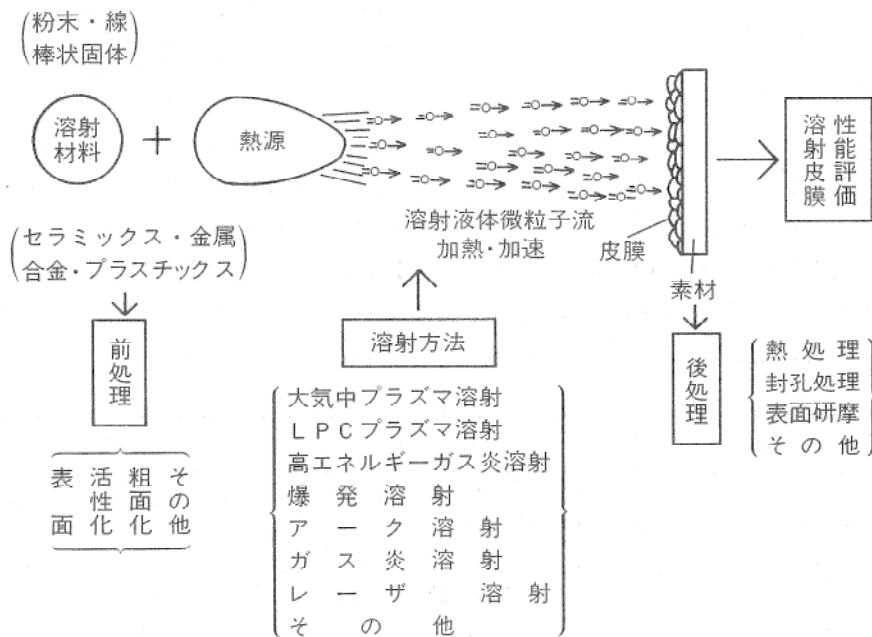


図1 溶射技術の構成と施工

*Akira OHMORI
1942年1月14日生
昭和45年大阪大学工学研究科応用化学博士課程修了
現在、大阪大学溶接工学研究所高エネルギー溶射研究センター、助教授、工学博士、高温工学、溶射工学、TEL 06-877-5111

線、棒状の固体（溶射材料）に何らかの方法で熱を与え溶融し、液体微粒子（数 μm ～百数十 μm ）として素材表面に高速度（数十 m ～数百 $\text{m}/\text{秒}$ ）で衝突させ、扁平微粒子の積層により表面に皮膜を形成させ、材料表面の改質を行う技術である。図1に溶射技術の構成と施工を



図2 減圧 Ar 雰囲気中での溶射中のプラズマジェット

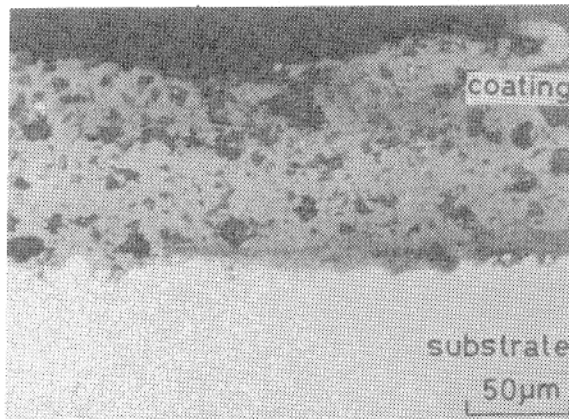


図4 Al₂O₃ プラズマ溶射皮膜断面の一例

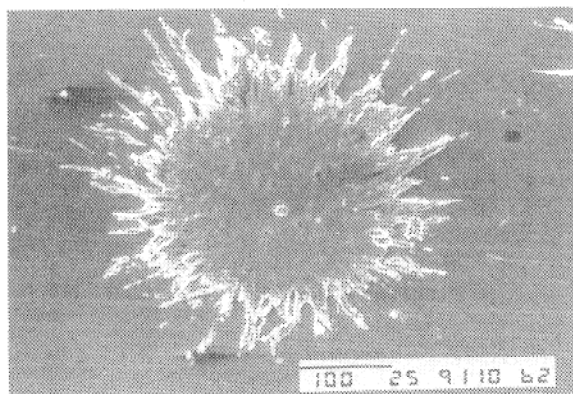


図3 溶射粒子の素材表面での付着状態

模式的に示す。図2にLPC(減圧)Ar雰囲気中のプラズマ溶射中のプラズマジェットを示す。図3に素材上での溶射粒子一個の付着状態を示し、図4にプラズマAl₂O₃溶射皮膜断面の一例を示す。次に、溶射技術の表面被覆法での位置付けについて述べる。図5に代表的な表面被覆法との関連と膜形成の特徴を模式的に示す。

各表面被覆法は物質の三態、すなわち気体、液体、固体状態を有効に利用して行われている。

気体状態を利用して行う方法として、PVD法(物理気相法, Physical Vapor Deposition)は真空中での物質の蒸発現象をもとにして、蒸着により膜が形成される。蒸着の際にA+B=Cの気体の化学反応により生成したCにより膜が形成される場合をCVD法(化学気相法, Chemical Vapor Deposition)と称せられている。このような定義を溶射技術に適用すると¹⁾、図5に示すように液体状態、すなわち液体微粒子(原子、イオンなどの集団)Ⓐを加速して素材表面に衝突させて、積層皮膜形成を行う方法であり、PFPD法(物理液体微粒子法, Physical Fine Particle Deposition)と称することができる。またその皮膜形成の際に、Ⓐ+B=Ⓒの液体微粒子Ⓐとガス(B)との化学

物質の状態	I 気体	II 液体	III 固体
方法の分類	PVD CVD (気相法)	PFPD* CFPD (液体微粒子法)	PSB** CSB (固体接合法)
膜形成過程	<p>分子・原子 (A, B, C) A又はC 素材</p>	<p>分子・原子・イオンの集団 (液体微粒子) Ⓐ又はⒸ 素材</p>	<p>原子・イオンの集団(固体) Ⓐ 素材</p>
特徴	A + B → C 分子・原子の反応及び蒸発 Van der Waals 結合又は化学結合	Ⓐ単独又は(A + B → Ⓒ) 液体微粒子の積層 Van der Waals 結合	Ⓐ + 素材界面反応 化学結合

* Physical Fine Particle Deposition

** Physical Solid Bonding

図5 表面被覆法の特徴と膜形成過程

反応が関与する場合は、CFPD法（化学液体微粒子法, Chemical Fine Particle Deposition）となる。それ故に、溶射皮膜は微粒子の積層構造に特徴がある。固体状態（原子、イオンの集団）を用いる場合、セラミック膜を金属素材表面で化学反応を利用して接合し、膜形成を行う場合は、CSB法（化学固体接合法, Chemical Solid Bonding）、固体膜をボルト締めなどの機械的方法により接合し、膜形成を行う場合はPSB法（物理固相接合法, Physical Solid Bonding）と称することができる。

以上に示したように、表面被覆法における溶射技術の定義（PFPD法, CFPD法）により、その大きな特徴は液体微粒子を形成し、それを有効に加熱、加速された状態でのより緻密で高機能膜形成にあると考えられる。そのための溶射技術の新しい展開があり、溶射方法・装置の改良、開発、高機能皮膜の開発、高精度皮膜評価法等の確立などのエネルギー、材料、プロセス、評価等の幅広い分野での展開が必要である。

3. 溶射皮膜のマイクロ構造の評価と溶射技術の新しい展開

溶射皮膜の機械的性質、高機能特性を大きく支配するマイクロ構造（扁平粒子中のマイクロクラック、粒子間の未結合部などの存在する複合積層構造）の解明に意が注がれている。真の積層粒子間の結合率はプラズマ溶射セラミック皮膜に対し、その熱伝導度²⁾から、20%~30%と予測され、その積層粒子間の接合率によって、

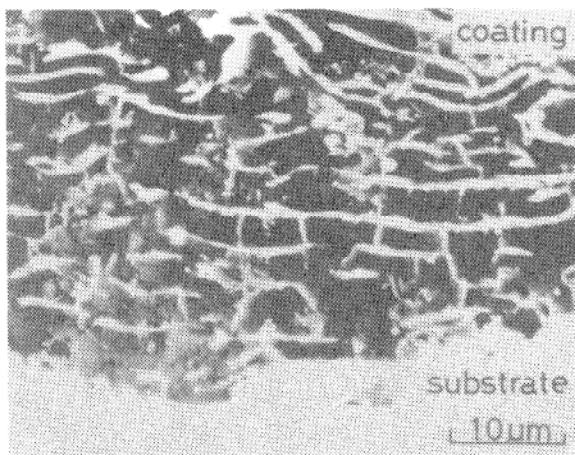


図6 電気銅めっきされたAl₂O₃溶射皮膜断面組織

皮膜の多くの物性が支配されることが指摘されていた³⁾。しかしながらそのような積層粒子構造、特に粒子間の未結合部の存在によるそのような低い結合部、粒子中に存在するマイクロクラックが明確に実証されていなかった。図2に示す粒子が欠損した部分（黒色部）の存在するようなAl₂O₃皮膜断面にのみ言及されていた。しかしながら、このようなAl₂O₃プラズマ溶射皮膜に電気銅めっきが施されると図6のように皮膜断面は変化し、積層粒子間に銅（白色部分）が充填され（未結合部を示す）扁平粒子中に垂直に横切るマイクロクラックの存在がはっきりと認められる⁴⁾。これらの粒子（lamella）間の結合率は溶射条件により変化し、図7に示すごとく約15%~30%の値を示す^{5),6)}。

図にはマイクロクラックの量の変化も示しており、粒子間結合率が増加するとマイクロクラック

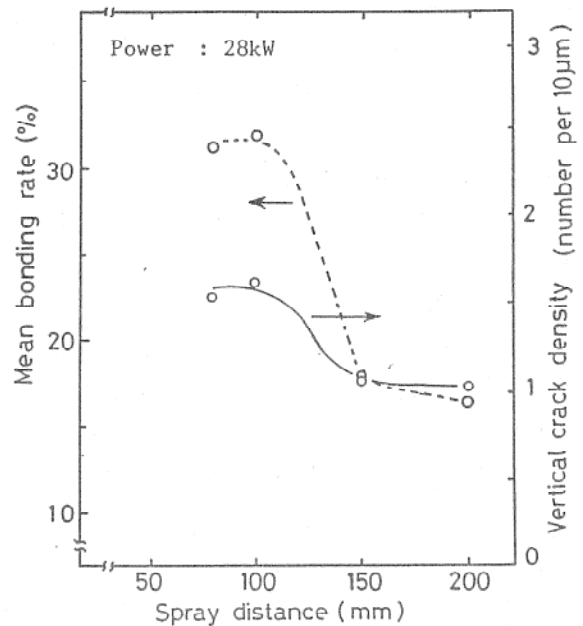


図7 銅めっき法により求められたAl₂O₃溶射皮膜断面における扁平粒子結合率と垂直マイクロクラックの溶射距離による変化

クの存在量も増加する。図8にAl₂O₃皮膜の表面構造を示す。すなわち、上記した垂直亀裂は扁平粒子内に交錯しネット状になる。

このようなセラミックス皮膜のマイクロ構造（マイクロクラック、未結合部の存在）により、皮膜機能が大きく影響され、特に金属素材表面に達する欠陥（貫通気孔）はセラミック溶射さ

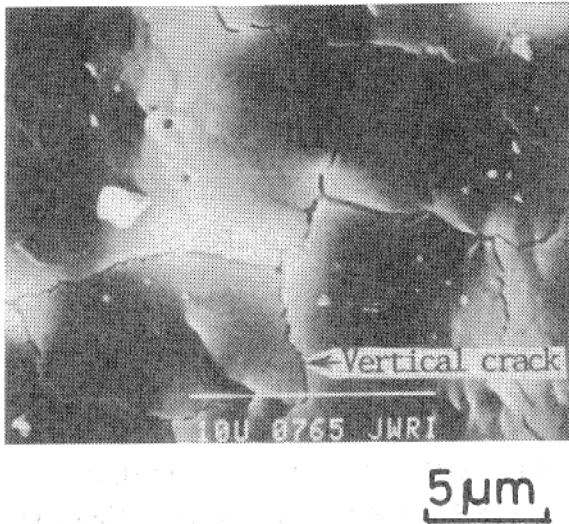
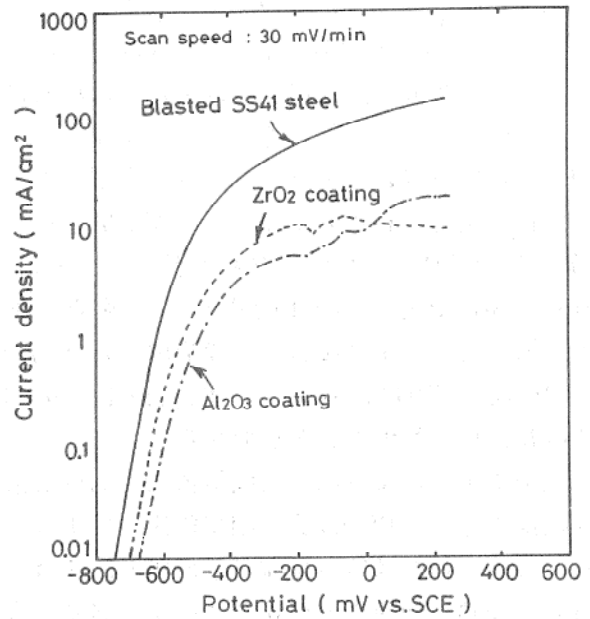


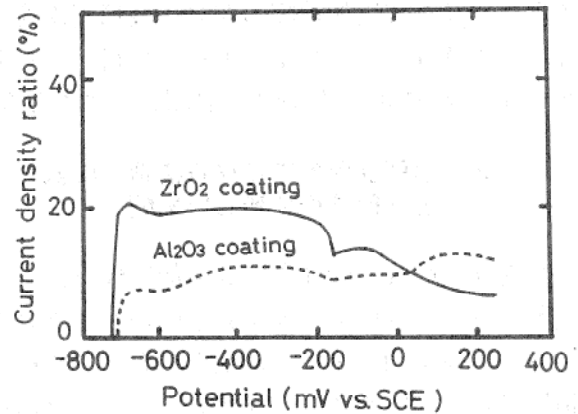
図8 Al₂O₃溶射皮膜表面に存在するマイクロクラック

れた素材の耐腐食性、高温酸化さらには電気特性に大きな影響を及ぼす。この貫通気孔率の測定に対し、従来からフェロキシル試験⁷⁾、重量法、水銀圧入法などがある⁸⁾。いずれの方法においても、定量化、精度、再現性などが問題視されている。

貫通気孔の定量的測定法の一つの試みとして、電気化学的手法⁹⁾について触れる。SS41鋼表面に、プラズマ溶射した各種セラミック溶射皮膜の3.5%NaCl水溶液中での自然電位はセラミックの種類に関係せず素材SS41鋼とほぼ同一になり、皮膜中の素材に達する貫通気孔によって支配されている。次に、Al₂O₃とZrO₂セラミック溶射試片と素材SS41鋼のNaCl水溶液中でのアノード分極曲線を測定した結果を図9に示す。図には素材を基準にした対応電位での両者の電流密度比を示しており、この電位が変化するに関わらず電流密度比が一定になる領域が存在し、この比が貫通気孔率を示す。セラミック溶射皮膜厚さが異なった場合の貫通気孔率測定結果を図10に示す。膜厚の増加とともに貫通気孔率が減少するのが認められる。このような貫通気孔による腐食を防止するため、NiCrなどの下地溶射あるいは、樹脂による封孔処理が行われている。さらに、このような気孔をなくすため、セラミック溶射皮膜の表面にレーザー照射による緻密化に対する研究¹⁰⁾、およびゾル・ゲル法による封孔処理、Mn充填法などの研究



(a)



(b)

図9 セラミックス溶射SS41鋼およびSS41鋼自身のアノード分極曲線(a)と対応電位での両者の電流密度比(b)

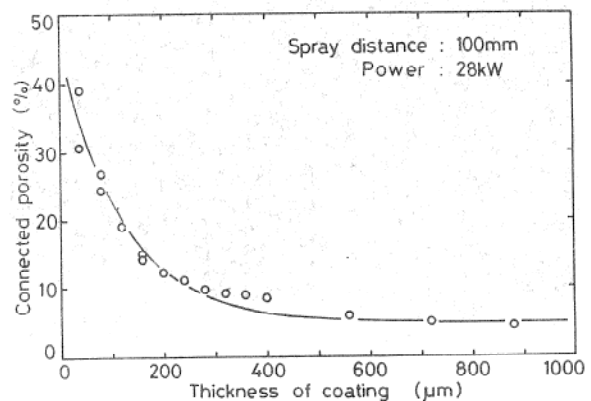


図10 Al₂O₃溶射皮膜の貫通気孔率に及ぼす膜厚の影響

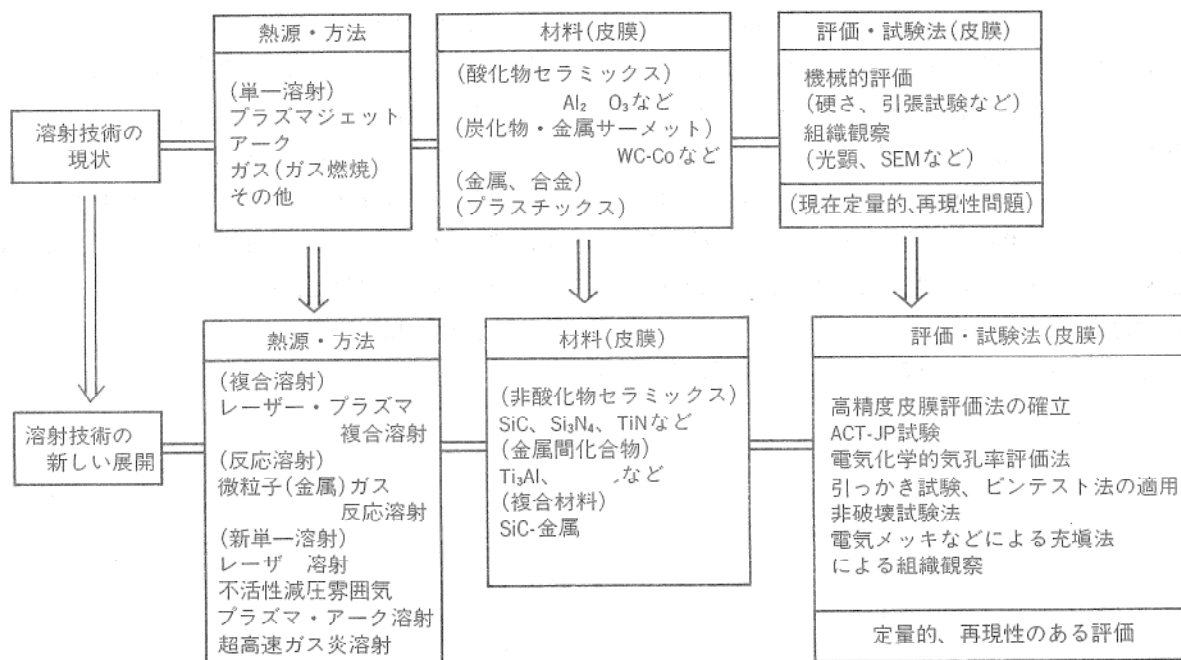


図11 溶射技術の現状と新しい展開

がなされている。一方、このような多孔性皮膜はインプラント材料、断熱コーティングなどに有効に適用されている。

以上に述べたごとく、溶射皮膜のマイクロ構造の解明と物性などの高精度評価法が確立され、初めて溶射技術の新しい展開がある。さらに溶射技術の新しい展開として、液体微粒子を有効に加熱・加速させより緻密で高機能皮膜形成にある。そのため、溶射装置・方法を含めた溶射プロセスの展開があり、従来のガス炎溶射、アーク溶射、大気中プラズマ溶射などの単一溶射に対して、超高速ガス炎溶射(HVOF)、減圧雰囲気プラズマおよびアーク溶射、レーザー溶射などの新しいプロセスの導入がある。

その一方では、複合溶射(2種類の熱源を同時に使用)、例えばレーザー・プラズマ複合溶射、RFプラズマ、DCアークプラズマ複合溶射などがなされている。

プラズマ作動ガスあるいは雰囲気ガスと飛翔中の液体微粒子との化学反応を利用した反応溶射(CFPD法)プロセスの開発がある。このような新しい溶射プロセスの開発とともに、従来から溶射が困難であった炭化物(SiCなど)、TiN、AlNなどの窒化物セラミックス、金属間化合物(MoSi₂、TiSi₂、TiAlなど)などの

新機能皮膜、複合材料(FRMなど)の作成などの新しい展開がある。

このような溶射プロセスと新機能皮膜の開発は密接に関連しており、それら相互の展開がはかられている。溶射プロセス、新機能皮膜の新しい展開の詳細は紙面の都合上省略した。図11に溶射技術の現状と新しい展開を筆者なりにまとめて示す。

5. あとがき

筆者らの研究をもとに、溶射技術の新しい位置付けの提案、溶射皮膜のマイクロ構造とその評価について、従来技術と比較した溶射技術の新しい展開について触れた。何れにしても、緻密で欠陥の少ない高機能皮膜の形成が必要であり、そのため、溶射プロセスの新しい開発、新機能皮膜の開発、皮膜物性の高精度評価法の確立などの溶射技術にとって主要な課題が相互に関連しながら、解決されることにより溶射技術の新しい展開がはかられると考えられる。

参考文献

- 1) 大森, 溶接学会誌, 57-4 (1988) 211.
- 2) R. McPherson, Thin Solid Films 112 (1984) 89-95.

- 3) R. McPherson and B. V. Shafer, Thin Solid Films, 97 (1982) 201-204.
- 4) A. Ohmori and C. J. Li, Thin Solid Films, 201 (1991) 241-252.
- 5) Y. Arata, A. Ohmori and C. J. Li, Trans. of JWRI, Vol.1 No.2 (1987) 259; Proc. of ATTAC'88, Osaka, Japan (1988) 205.
- 6) 荒田, 大森, 李, 高温学会誌, 14 No.5 (1988) 220.
- 7) 岸田, 高温学会誌, 13 (1987) 208.
- 8) 蓮井 淳, 溶射工学, 養賢堂, 1976
- 9) Y. Arata, A. Ohmori and C. J. Li, Thin Solid Films, 156-2 (1988) 315.
- 10) R. Sivakumar and B. L. Mordike, Surface Engineering, Vol.4, No.2 (1988) 127.

