大出力ハイブリッドプラズマ溶射法の開発

浜谷 秀樹 小原 昌弘 藤 雅雄

新日本製鉄株式会社接合研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 1 (1999), pp. 135-143
Special Issue on Recent Development of Thermal Plasma Materials Processing

Development of High Power Hybrid Plasma Spraying

Hideki Hamatani, Masahiro Ohara and Masao Fuji

Welding & Joining Laboratory, Nippon Steel Corporation, Futtsu 293

This study is aimed at developing a high power hybrid plasma spraying device with a maximum radio frequency input power of 300 kW, in order to improve the strength and adhesion strength of sprayed coating. The stability of plasma, energy efficiency, and melting state of particles were investigated under several conditions, and then characterization of coating was carried out. The stability of plasma condition is strongly influenced by gas flow rate of Ar, N₂, and H₂ mixture against the power supplied. The energy efficiency of equipment is approximately 14%. The energy is lost mainly by joule's heat in the oscillator circuit. Using this device, the maximum particle diameter for full melting is approximately 250 μm . In the plasmas spraying by not fully melted particles, the strength of coating decreases with increasing particle diameter because of increased porosity size. On the other hand, in the spraying by fully melted particles, it is found that the high strength of coating and the high adhesion strength at the interface between substrate and coating is obtained at large diameter particles. This tendency is explained by easy remelting or sintering at the interface between large particles. Actually, our experiment demonstrates that the maximum strength of coating and adhesion strength is more than 1300 and 250 MPa respectively, by using fully melted particles with maximum diameter.

(Received July 21, 1998; In Final Form September 14, 1998)

Keywords: *plasma spraying, hybrid plasma, radio-frequency plasma, supper alloy, strength of coating, adhesion strength of coating*

I. 緒 言

現在の工業界における目ざましい発展の背景では、部材あるいは設備が熱的にも機械的にも益々苛酷な環境で使用されるようになってきている。この環境下での耐久性を高めるための技術として、素材表面へのコーティングは大いに期待されている技術である。様々なコーティング技術の中で溶射法は大面積への厚い被膜形成が可能な手法で、最も経済性の高いプロセスの一つといえる。

この溶射法は加熱源(溶射材料の)によってフレイム溶射とプラズマ溶射に大別できる。フレイム溶射におけるプロセス開発は、フレイムの高速化の傾向にあり、HVOF(High Velocity Oxygen Fuel), HVAF(High Velocity Air Fuel)などが開発されている⁽¹⁾。これらでは溶射粒子の高速化により、溶射材料の運動エネルギー、並びに衝突時の熱エネルギーを利用して被膜特性の向上を図っている。一方、プラズマ溶射におけるプロセス開発は、プラズマ中のエネルギー密度を上げたり、高温領域を拡大して、溶射粒子の“完全熔融”を狙う方向にある。例えば水プラズマ溶射⁽²⁾、減圧プラズマ

溶射⁽³⁾、高出力プラズマ溶射(最高 250 kW)、高圧下での溶射(～5 気圧)、高周波プラズマ溶射⁽⁴⁾⁽⁵⁾などがある。更に、複合熱源として、高周波プラズマと直流プラズマを重ねさせたハイブリッドプラズマ溶射法⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾も開発されている。この手法は、高周波プラズマの欠点であるプラズマの不安定性やプラズマジェットの低指向性と直流プラズマの欠点であるプラズマ内部の大きい温度、速度勾配を克服することを狙っている。

ハイブリッドプラズマ溶射法における直流プラズマの役割は、高周波プラズマの種火と溶射粒子の加速機である。一方、高周波プラズマは溶射粒子の加熱機の役割をしている。そして粒子速度が従来の直流プラズマ溶射法の1/5程度と低いために粒子の完全熔融や大きい粒子の溶射が可能といわれている⁽⁷⁾。実際、高周波出力 50 kW 級の装置を用いた場合の Ti 溶射では最大粒径 120 μm の材料が⁽⁸⁾、また、Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ 溶射では最大 80 μm の粒子の溶射が報告されている⁽⁷⁾。ここでは大きい粒子を用いると、基板に到達したときの粒子の保有する熱容量が大きくなり、粒子の凝固過程での界面反応や熱拡散が促進されるために界面強度が向上するとされている。したがって、更に大きい径の溶射を可能とする

なれば更に被膜の特性が向上する可能性がある⁽⁴⁾。そのためには、プラズマの大出力化が一つの手段である。

また、低出力のハイブリッドプラズマ溶射法では、高周波プラズマのジェット速度が低い(~ 30 m/s)ことに起因して、一旦溶融した溶射粒子が基板到達前に冷却してしまう。したがって、溶射距離(基板とプラズマトーチ間の距離)を短くしてはならない。そのため、複雑な形状の基板への溶射や、基板への熱影響が無視できないという欠点がある。この課題を解決するためには、プラズマ入力増加によりプラズマ体積を膨張させることが有効と考えられる。

以上を背景として、本研究では、被膜特性のさらなる向上と、先の課題(溶射距離 100 mm 以上での溶射を可能)を解決するため、300 kW のハイブリッドプラズマ溶射装置の開発を行った。本論文は開発過程における問題について検討した結果を報告する。まず、プラズマ装置として安定させるための条件を探索した。そしてプラズマの安定性を確保したうえで、エネルギー効率(電氣的出力に対するプラズマ化エネルギー)や、溶射可能な最大の粒子径について検討した。後者に関しては、高周波出力と溶融可能な粒子径の関係と、粒子径と被膜の強度特性との相関関係を明確にすることに主眼をおいて実験を行った。

II. 実験方法

Fig. 1 にハイブリッドプラズマ溶射装置の概略図を示す。本装置は高周波プラズマを発生させるための高周波電源部(高圧トランス、整流回路、発振回路)、直流プラズマを発生させるための直流電源部、プラズマトーチ部、ガス供給部、粉末供給装置、水冷系、防塵・遮光用壁ならびに基板の駆動系からなっている。高周波発振回路の中で、高周波電源とプラズマトーチを接続するプレートの長さは 1 m である(大型構造物への溶射を行うため)。

Fig. 2 にハイブリッドプラズマトーチの概略図を示す。トーチは高周波プラズマを発生させるための高周波コイル、プラズマガス流を制御するための水冷 2 重管、直流プラズマガン、プラズマ作動ガスの供給系、ならびに粉末の供給系から構成されている。直流プラズマは通常のプラズマ溶射法に用いられているもので、陰極・陽極間で放電させてプラズ

マジェットを形成している。一方、高周波プラズマはコイルを流れる高周波電流が作る高周波磁場によりプラズマ作動ガスに入熱を与え、そのジュール発熱でできる誘導結合型のプラズマである。このプラズマガスはトーチ軸に対して平行方向と回転方向に供給する。この図で示す Gap は水冷 2 重内壁と直流プラズマガンの外壁との隙間で、この隙間から高周波プラズマ用のガスを供給する。ハイブリッドプラズマの点火は、あらかじめ点火させた直流プラズマを種火として、高周波プラズマ用のプラズマ作動ガスを供給し、高周波出力を徐々にあげて高周波プラズマを点火する順序で行った。

この装置を用いてまず、①プラズマを点灯させるための Gap 幅とプラズマ作動ガス流量の関係、②高周波出力と安定したハイブリッドプラズマを形成させるためのガス($\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$)流量の関係を明らかにした。実験条件を Table 1 に示す。ここでプラズマが安定するとは、プラズマが不安定になり消滅しないこと、および高周波トーチがプラズマからの熱により破損しないことと定義した。また、高周波プラズマの電圧、電流値はプレート部での値を用いている。

次にこの安定条件下で高周波出力とエネルギー効率について検討した。Fig. 1 の発振回路では真空管、コンデンサー、抵抗部、ならびにこれらを接続する銅平板での高周波電流のジュール損(Oscillator)、プラズマトーチ部ではプラズマからトーチへの放射熱損、また高周波コイル中では誘導加熱損などがある(Fig. 1, Fig. 2 中の太線の矢印)。そのため実際にプラズマに投与されるエネルギーはプレートでの出力からこれらの損失分を除去する必要がある。これらのエネルギー損失は冷却水の水量と温度上昇から算出した。そしてエネル

Fig. 2 Schematic diagram of the hybrid plasma torch.

Fig. 1 Schematic diagram of the hybrid plasma spraying system.

Table 1 Experimental plasma condition.

Input Power;		
RF (Radio Frequency):	50-270	(kW)
DC (Direct Current):	100-400	(A)
Gas Flow Rate;		
Tangential Ar Gas:	40-80	(L·min ⁻¹)
Radius Ar Gas:	40-80	(L·min ⁻¹)
Tangential N ₂ Gas:	5-100	(L·min ⁻¹)
Tangential H ₂ Gas:	0-40	(L·min ⁻¹)
DC Plasma Ar Gas:	10	(L·min ⁻¹)

ギー効率を実際にプラズマに投与される熱量と電気的な高周波出力との比で定義した。なお、この熱量は電気的な出力から装置各部位の冷却水の水温と流量から算出される熱量の差から算出した。

そして高周波出力に対する最大に熔融できる粒子径を明確にするための実験を行った。分級した粒子を、所定の高周波出力のプラズマに供給し、熔融粒子を急冷(溶射距離 400 mm に設置した水槽内)し、粒子の組織変化と被膜形成の可否から粒子の熔融/未熔融を判断した。また、チャンパー内壁への蒸発成分の付着物形成により粒子からの蒸発有無を求めた。詳細な実験条件を **Table 2** に示す。溶射に用いた材料は Co 基合金(ステライト No. 6, 山陽特殊鋼製, 粒径: 10 ~ 500 μm)である。

また、高周波出力の粒子の変形度への効果を検討するため、溶射距離 200 mm に基板を設置し、この基板上に粒子を 1 層のみ溶射して(基板の予備加熱は無し)、粒子の変形度を測定した。変形度は変形粒子の平均径と原料粒子の平均径の比で定義した。

以上の実験を行った後、未熔融粒子が被膜に混在する場合としない場合について、被膜特性への粒子径の効果を検討した。被膜は予備加熱をしない SUS304 基板の上に粒径と出力を変えて形成した。得られた被膜を **Fig. 3** に示す被膜強度試験および密着強度試験により評価した。強度試験では、基板上に形成した厚み 1 mm の被膜から被膜単体で

JIS 13B 試験片の約 1/5 のに機械加工した試験片(標点間距離 15 mm, 平行部幅 3 mm, 厚さ 0.5 mm)を用い、引張試験により強度を測定した。また、密着強度試験用に、厚みが約 6 mm の溶射をした後、機械加工をし、試験片を作製した。そして溶射被膜と基板の界面に垂直方向に引張試験を行って密着強度を評価した。なお、この試験片における界面両端の応力集中は、鋼板単体でおよそ 1.5 倍になる。また、得られた被膜並びに溶射粉末の組織のエッチングにはショウ酸電解エッチングを用いた。

III. 実験結果および考察

1. プラズマの安定

ハイブリッドプラズマの点火は、先述したように直流プラズマを点火し、かつ高周波プラズマの作動ガスを供給しつつ、徐々に高周波出力を上げていった。このとき作動ガスにはプラズマ化しやすい Ar のみを用いた。この点火に必要な Ar 流量はトーチの Gap によって変化した。Gap と点火に必要な Ar ガス流量(回転方向と半径方向の流量は等しく設定)の関係を **Fig. 4** に示す。この Gap が大きくなるとプラズマ着火に必要なガス流量が多くなることがわかる。すなわち、プラズマはある程度ガス流速が高いほうが着火しやすいということになる。これは流速が高いほうが、ガス分子同士、分子/電離気体の衝突が多くなり、エネルギー伝達がしやすくなったためと思われる。以降、後述する結果ではこの Gap を 2.0 mm, Ar 流量 80 L/min(回転方向, 半径方向各 40 L/min)での結果である。

ハイブリッドプラズマの出力を上げる場合、直流プラズマのようにガス流量を一定にしてから出力を上げるのではなく、出力の増加とともに徐々に点火時に用いた Ar ガスに N_2 ガスの流量を増加させる必要があった。**Fig. 5** に高周波出力とその出力時にプラズマを安定させるために必要な N_2

Table 2 Experimental spraying condition.

Gas Flow Rate;	
Powder Feed Ar Gas:	0.5(L $\cdot$ min $^{-1}$)
Powder;	
Material:	Stellite No. 6
Feed Rate:	12-48(g $\cdot$ min $^{-1}$)
Diameter:	10-500(μm)
Substrate;	
Material:	SUS304
Position:	150(mm)
(Distance between the exit of plasma torch and substrate)

Fig. 3 Schematic diagram of the evaluations of coatings.

Fig. 4 The effect of gap at the inlet of RF plasma gas on the plasma Ar gas flow rate need for putting on plasma.

Fig. 5 The stable conditions of hybrid plasma.

Fig. 8 The energy efficiency of hybrid plasma.

Fig. 6 Relationship between N_2 and H_2 gas flow rate for stable condition of hybrid plasma.

Fig. 9 Relationship between average particle diameter and the distribution of particle diameter.

Fig. 7 The effect of input RF power on the energy loss.

Fig. 10 The effect of particle diameter and input RF power on the melting and vaporizing of particles.

流量の関係を示す(N_2 ガスは回転方向から供給). プラズマ点火時には N_2 は不要であるが, 出力が 5 kV (電流値 10 A) を超えると N_2 が不可欠になる. ガス流量が少ない場合はプラズマが熱膨張し, トーチ内壁への熱影響が大きくなり, トーチが破損した. 出力の増加に伴い N_2 流量が多くなる. その後出力に対して N_2 ガス流量が多い場合はプラズマが消滅した. これはプラズマガスへ供給されるエネルギーの密度が低下し, プラズマを維持できないためである.

出力が 11 kV を超えると, N_2 を増やしてもプラズマの膨張は抑制しにくくなる傾向があった. これを抑制するため, N_2 よりもエンタルピーが大きい水素が有効であると考えられるので(約 6000 K 以下では H_2 のほうが N_2 よりもガスに保有できるエネルギーが大きいため)⁽⁹⁾, Ar- N_2 混合ガスに H_2 を加え, プラズマの安定化を図った. 結果を Fig. 6 に示す. ここでは例えば電圧が 11 kV 一定のとき, プラズマを安定させるためのガス流量は $N_2 : H_2 = 120 : 1 \sim 30 : 35$ (L/min)であることを示している.

H_2 を添加するとプラズマを安定させるために必要な総ガス流量が少なくなっていることがわかる. このように H_2 でプラズマ膨張を抑制できたことからプラズマの温度は高々 6000 K 程度といえる. また, H_2 を添加すると総ガス流量が少なくなり, 溶射時に溶射粒子のプラズマ内部での滞留時間

が長くなり, 更に, ガスから溶射粒子への熱伝達率も向上する(ガス種依存)と考えられることから, H_2 をできるだけ多く添加するのが適当と考えられた.

2. エネルギー効率

以上までの結果より, プラズマ作動ガス流量や種類で 12 kV (約 300 kW) 程度まで電気的には大出力化できることがわかったが, 実際にプラズマ化したエネルギーが増大しているかは不明である. そこで, 各高周波出力で, 装置各部位でのエネルギーロス計測し, プラズマ化しているエネルギーおよびエネルギー効率を検討した. Fig. 7 に各部位のエネルギーロス計測結果を示す. ロス分としては OSC でのジュール損が最も大きく(損失の約 2/3), 次いで, トーチへの熱放射ロス, 高周波コイルでのジュール損となっていた. また, これらのロスは電気的な出力とともに 300 kW までは線形的に増大していた. これらの結果からプラズマ化へのエネルギー効率を算出した結果を Fig. 8 に示す. エネルギー効率も出力によらず 14% 一定であり, 電気的に高出力化することにより, プラズマのエネルギーも増大していると結論づけられる. この低いエネルギー効率の主因はプレート長さが 1 m であることと考えている.

Fig. 11 Surface photographs of initial and cooled particles after heating in plasma. Initial particles, (b) Heated particles in 60 kW plasma, (c) 100 kW, (d) 150 kW.

Fig. 12 Cross-sectional photographs of initial and cooled particles after heating in plasma. Initial particles, (b) Heated particles in 60 kW plasma, (c) 100 kW, (d) 150 kW.

3. 溶射粒子の溶融と変形

高周波出力を上げていった場合の溶射粒子の溶融限界を求めるため、各出力時に粒子径を変えた粒子をプラズマに供給し、このときの粒子の溶融状態を検討した。ただし、粒子径を全く統一することはできないため、ここでは平均粒子径によって整理する。Fig. 9 にここで用いる平均粒子径と実際の粒子径の分布を測定した結果を示す。各分級した範囲内で、最大粒子径と最小粒子径比が3:1に入るように分級している。

Fig. 10 に平均粒子径と出力の粒子の溶融状態への効果を検討した結果を示す。このように粒子径に対して出力が小さいと未溶融に、過多になると蒸発が生じる。

Fig. 11 は水槽で急冷凝固させた溶射粒子表面写真の代表例を示している (Initial の粒子径は 27~88 μm , 溶融冷却後の粒子径は 63~215 μm)。アトマイズ法で作製した原料粉末と比較して表面が滑らかになっていることがわかる。各出力でこの傾向が見られており、粒子の表面は全条件で溶融したと思われる。また、本図範囲内では出力が増大するにつ

Fig. 13 Schematic diagram of the relationship between spraying condition and melting state of particles.

れ、粒子径が小さくなる傾向がある。これは出力の増加に伴い粒子の蒸発が生じたためである。

Fig. 12 にはこの場合の粒子の断面写真を示す。60 kW 時

Fig. 14 The effect of the input RF power on the deformation degree.

Fig. 15 Relationship between particle diameter and input RF power in the plasma spraying by the not-fully melted particles. (Experimental condition).

の組織について、粒子内部が原料粉末の内部に有する微細な組織と類似しており、内部まで溶融していないと判断された。一方、出力が 100 kW と 150 kW の場合、溶融冷却後の粒子の組織が原料と大きく変化していることがわかる。したがって、プラズマを通過することによって粒子が内部まで溶融したと思われる。

このようなプラズマ通過後の粒子の外観および断面写真や、被膜形成の有無(ない場合は未溶融, ある場合は溶融), および溶射時の蒸発の有無により, 各粒径で各入力時の溶融・未溶融, 蒸発の有無をまとめた概念図を Fig. 13 に示す。ここで得られた粒径と出力による溶融・蒸発の結果から粒子の状態を推定すると, 粒径(D)の Co 合金が溶融するか否かの溶融限界(少なくとも被膜形成に必要な溶融量が得られる)の出力(P_{mel})と, 粒子が内部まで完全に溶融し蒸発が発生する限界の出力(P_{vap})はそれぞれ $P_{mel}(\text{kW}) = D(\mu\text{m})/5$ (kW/

Fig. 16 The effect of strength of coating on particle diameter in the spraying by the not fully melted particles.

μm), $P_{vap}(\text{kW}) = D(\mu\text{m})$ (kW/ μm) 程度であった。この結果と、緻密な被膜を得るには溶射粒子の完全な溶融が必要ということを考慮すると⁽⁶⁾, 本溶射装置(エネルギー効率14%, 300 kW のハイブリッドプラズマ溶射装置)で使用できる最大の溶射粒子径は 300 μm 程度と推定できる。

この図より, 粒子径 63~215 μm の材料については出力 120 kW 程度(7 kV)では未溶融粒子を含み, 240 kW 程度(10 kV)では未溶融粒子をほとんど含んでいないことになる。それぞれの出力時での粒子の変形度を Fig. 14 に示す。横軸は変形度, 縦軸は各変形度の粒子の存在割合である。両出力時の変形度のピークはそれぞれ1.1と1.9にあり, 高出力時のピーク値が約2倍になっていることがわかる。変形前の粒子温度が高いほど粒子の変形が大きくなることから⁽⁶⁾, 高出力時のほうが粒子の温度が高くなっていると考えられる。

4. 溶射被膜の形成と被膜特性への粒子径の影響

溶射粒子径の被膜特性への効果を検討するため, 粒子径を変えて溶射を行い, 被膜強度と密着強度を測定した。特に, 本実験では Fig. 13 で求められた結果を基に, 未溶融粒子の有無のそれぞれについての特性を測定した。Fig. 15 は未溶融粒子を含む場合の溶射に用いた粒子径の分布と高周波出力の関係である。分級した粒子の中で, 最小径の粒子は溶融し, 最大径の粒子は完全には溶融していない。このときの被膜強度の変化を Fig. 16 に示す。粒子径は平均粒子径を用いている。粒子径の増大に伴って被膜強度が低下している。Fig. 17 に被膜断面写真を示す。粒子径が大きくなるほど気孔や界面での未接合部(黒色部: 隙間または酸化物層)が大きくなっている。このことが粒子径の増大により被膜強度が低下した原因と考えられる。

一方, 未溶融粒子を含まない条件での同様な実験を行った。実験に用いた粒子径と高周波出力の関係を Fig. 18 に示す。最大径の粒子でも内部まで溶融が進み, 蒸発が生じてい

Fig. 17 Cross-sectional photographs of coatings in the spraying by not fully melted particles.
RF input power = (a) 80 kW, (b) 180 kW, (c) 240 kW.
Particle diameter = (a) 55~75 μm, (b) 100~300 μm, (c) 150~300 μm.

Fig. 18 Relationship between particle diameter and input RF power in the plasma spraying by the fully melted particles. (Experimental condition).

Fig. 19 The effect of strength of coating on particle diameter in the spraying by the fully melted particles.

Fig. 20 The effect of adhesion strength at the interface between substrate and coating on particle diameter in the spraying by the fully melted particles.

る条件で、被膜を形成した。Fig. 19 に粒子径と被膜強度の関係を、Fig. 20 に粒子径と密着強度の関係を示す。両特性とも粒子径の増大に伴って上昇する傾向があることがわかる。また、本装置を用いて完全溶融が可能な粒子径を用いると、最大強度はそれぞれ 1350 MPa, 250 MPa であった。

この時の被膜の断面写真を Fig. 21 に示す。Fig. 17 の未溶融粒子を含む場合と比較すると、気孔が大幅に低下していることがわかる。また、粒子径の増大に伴い、被膜内部の気孔が低減していることが大きく異なる。粒子径が大きくなると、粒子の熱容量が大きくなり溶射粒子間の境界層を再溶融したり、出力増加に伴う溶射時の焼結効果が進んだことなどによると考えている。

400 μ m

Fig. 21 Cross-sectional photographs of coatings in the spraying by the fully melted particles.

RF input power = (a) 80 kW, (b) 250 kW.

Particle diameter = (a) 28~55 μ m, (b) 63~215 μ m.

IV. 結 論

(1) 高周波プラズマの出力の増大に伴うプラズマ安定させるためのガス流量の関係が明確になった。特にプラズマの熱膨張を抑制するためには水素の効果が大きかった。

(2) エネルギー効率はお出力によらず14%程度であった(プレート長さ1 mの場合)。

(3) Co合金を溶融するための溶融限界出力、蒸発限界出力と粒径の関係が明確になった。

(4) 未溶融粒子が混在する場合、被膜強度は粒径の増大によって低下し、一方、存在しない場合は逆に上昇することがわかった。

文 献

- (1) 工藤唯輔：溶射技術，**12**, 3(1993), 75.
- (2) 大割武男：金属，**2**(1981), 72.
- (3) E. Muelberger: Pro. 7th Int. Thermal Spray Conf., (1973), 245.
- (4) 竹内 順，岡田知久，吉田豊信，明石和夫：日本金属学会誌，**52**(1988), 711.
- (5) T. Okada, H. Hamatani and T. Yoshida: J. Am. Ceram. Soc. **72**(1989), 2111.
- (6) H. Hamatani, T. Okada and T. Yoshida: Proc. 9th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (1989), 1527.
- (7) 浜谷秀樹，熊岡 尚，八幡稔文，吉田豊信：日本金属学会誌 **55**(1991), 1240.
- (8) T. Yoshida: Plasma Sources Science Technology, **1**(1992), 195.
- (9) 深沼博隆：プラズマ応用技術シンポジウム資料，未踏科学技術協会編，(1990), 46.