溶射の基礎

粉末溶射材料

白井勝之*

Plasma Spraying Powder

Katsuyuki SHIRAI*

Key Words : Spray Coating, Powder, Metal, Ceramic, Cermet

溶射加工法は分解しない材料の類を基材表面へ直接溶融コーティングする表面処理法である。溶射加工に使用されるメタル、セラミックス及びサーメットの特徴を概説した。

1. はじめに

日本のエネルギー事情は年々厳しくなっている。また、将来展望も必ずしも楽観できる状況にはない。このような環境のもとで早急に実現させなければならない

課題は資源のリサイクル化、化石エネルギーから太陽エネルギー等の他のエネルギー源への転換、省エネルギー型高効率熱機関の早期開発、等々であろう。溶射加工は各種基材の表面改質及び高機能化を目的としており、まさに日本のエネルギー環境改善の目的に沿った再生補修の効く省資源型の表面処理法といえる。さらに、最近の溶射装置の進歩はめざましく、分解しない材料であればほとんどすべてのものを基材表面にバインダーをもちいることなく直接コーティングすることが可能になってきている。これにともない基材表面への機能性付与の内容もますます充実してきている。ここにおいて各種溶射材料が持つ特徴を知り、目的別に使いこなすことが重要な

*昭和電工(株)セラミック事業部(〒105 東京都港区芝大門1-13-9) Dev. of Ceramic, Shouwa Denko Co., Ltd.(13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105)

表1 メタル系溶射材料

記 号	材 料 名	組 成	粒度μm
M-10	アルミニウム	Al	106-32
M-20	チタニウム	Ti	45-5
M-40	タンタル	Ta	45-5
M-60	モリブデン	Mo	53-10
M-61M	モリブデン (造粒)	Mo	75-10
M-61F	モリブデン (造粒)	Mo	45-10
M-80	ニッケル	Ni	45-5
MA-52	低炭素鉄クロム	Fe Cr 70~80% C 0.2%以下	75-10
MA-70L	ニッケルクロム	Ni 80%-Cr 20%	106-45
MA-70M	ニッケルクロム	Ni 80%-Cr 20%	45-10
MA-71L	ニッケルクロム	Ni 50%-Cr 50%	106-25
MA-71M	ニッケルクロム	Ni 50%-Cr 50%	45-10
MA-75L	ニッケルクロムアルミ	NiCr(20%)/Al 5%	106-45
MA-75M	ニッケルクロムアルミ	NiCr(20%)/Al 5%	53-10
MA-75F	ニッケルクロムアルミ	NiCr(20%)/Al 5%	25-5
MA-80L	ニッケルアルミ	Ni 95%/Al 5%	106-45
MA-80M	ニッケルアルミ	Ni 95%/Al 5%	53-10
MA-81L	ニッケルアルミ	Ni 80%/Al 20%	106-45
MA-81M	ニッケルアルミ	Ni 80%/Al 20%	53-10
MA-90	ニクラリ	Ni Cr 17% Al 6% Y 0.6%	45-10
MA-91	ニクラリ	Ni Cr 22% Al 10% Y 1%	45-10
MA-92	コクラリ	Co Cr 23% Al 13% Y 0.6%	45-10
MA-93	ニコクラリ	Ni Co 23% Cr 17% Al 12% Y 0.5%	45-10
MA-94	コニクラリ	Co Ni 32% Cr 21% Al 8% Y 0.5%	45-10
MA-95	ニクラリ複合	Ni Cr 25% Al 8% Y 0.8% Y ₂ O ₃ 1%	45-5

ポイントとなってきた。本稿では金属，セラミックス及びサーメット系の溶射材料の特徴を概説的に紹介し，溶射材料の選択の基礎とするものである。

2. 溶射材料の種類と形状

市販の溶射材料を組成面から大別すると単一金属，合金，セラミックス，サーメット，樹脂，樹脂プラス金属とに区分され，形状面から大別すると粉末，棒，ワイヤー及び粉末を封入したチューブの形で使用されている。もっとも使用量の多いタイプは粉末状の溶射材料であり，ここでは粉末溶射材の特徴を紹介する。

3. 金属溶射材料

金属溶射材料はアルミニウム，シリコン，チタン，タantal等の単一金属類及びステンレス，自溶合金，ハステロイ等の合金類から成りたっている。その一例を表1に示す。

- これら金属溶射材料は次の目的で使用されている。
- ① 摩滅した基材の再生補修
 - ② 基材表面の耐食及び耐摩耗性の向上
 - ③ 基材表面の耐食耐摩特性以外の機能性改善
 - ④ 基材表面にセラミックス溶射するときの下地溶射としてもちいる
- 等々である。以下，代表的な金属について述べる。

3. 1 自溶合金粉末

いたんだ基材の再生補修は自溶合金を使った溶射加工がもっとも広く行われている。自溶合金の特徴は溶射ののち再溶融処理ができる合金であることと言える。再溶融することで皮膜と基材の間の相互拡散を促進しはがれなくするとともに皮膜をほぼ無気孔にすることができる。合金の種類はNi，Cr，B，Si系とCo，Cr，B，Si系がある。ニッケル系は耐食性良好であり，コバルト系は耐酸化性がある。皮膜の硬度をかえるため，ボロン，シリコン及び第三成分の添加量を変化させている。自溶合金のJISを表2，表3に示す¹⁾。

最近，自溶合金の低温再溶融処理を活用し，クロムカーバイト，クロムボライド等の硬質粒子を皮膜の中に均一分散させることがなされている。溶射皮膜はニッケルシリサイドの溶解温度（約960℃）からニッケルボライドの溶解温度（約1030℃）までの低い温度領域で再溶融処理できる。この温度領域においてはクロムカーバイト及びクロムボライドともに耐酸化性良好であり，再溶融処理時に酸化消耗することなく皮膜中に均一に分散し複合皮膜を形成する。これら複合皮膜は自溶合金皮膜よりもさらに硬く，しかも高温耐酸化性にすぐれた皮膜となっている。クロムカーバイトとニッケル系自溶合金複合皮膜の耐摩耗試験結果の例を図1，図2に示す²⁾。現在この皮膜は製鉄圧延設備のロールの長寿命化に役立っている。

表2 自溶合金の種類 (JIS H 8303-1976)

種 類		記 号	溶射後の皮膜のロックウェルC硬さ (H _{RC})	参 考
ニッケル自溶合金	1 種	MSFNi 1	15以上 30未満	切断が容易である。 じん（靱）性が大きく，衝撃に強い。 耐食，耐熱性がよい。
	2 種	MSFNi 2	30以上 40未満	超硬バイト仕上げが可能である。 じん（靱）性が大きく，衝撃に強い。 耐食，耐熱性がよい。
	3 種	MSFNi 3	40以上 50未満	超硬バイトによる切削は可能であるが，研削が望ましい。 じん（靱）性が大きく，衝撃に強い。 耐食，耐熱性がよい。
	4 種	MSFNi 4	50以上 60未満	切削は困難で，湿式研削が適当である。 耐摩，耐食，耐熱性が要求される部分への使用に適している。
	5 種	MSFNi 5	55以上 65以下	切削は困難で，湿式研削が適当である。 耐摩耗性が特に大きく，耐エロージョンや耐しゅう（摺）動摩耗性がよい。
コバルト自溶合金	1 種	MSFCo 1	35以上 50未満	超硬バイトによる切削は可能であるが，研削が望ましい。 じん（靱）性が大きく，衝撃に強い。 高温での耐食，耐摩耗性がよい。
	2 種	MSFCo 2	50以上 65以下	切削は困難で，湿式研削が適当である。 高温での耐食，耐摩耗性がよい。
タングステン・カーバイド自溶合金	1 種	MSFWC 1	45以上 55未満	コバルト自溶合金マトリックス中にタングステン・カーバイド (WC) 粒子を分散させたものである。 耐摩耗性が優れている。
	2 種	MSFWC 2	55以上 65以下	ニッケル自溶合金マトリックス中にタングステン・カーバイド (WC) 粒子を分散させたものである。 耐摩耗性が特に優れている。

表 3 自溶合金の化学成分 (JIS H 8303-1976)

種 類	化 学 成 分 %									
	Ni	Cr	B	Si	C	Fe	Co	Mo	Cu	W
MSFNi 1	残 部	0～10	1.0～2.5	1.5～3.5	0.25以下	4 以下	1 以下	—	4 以下	—
MSFNi 2	残 部	9～11	1.5～2.5	2.0～3.5	0.5 以下	4 以下	1 以下	—	—	—
MSFNi 3	残 部	10～15	2.0～3.0	3.0～4.5	0.4～0.7	5 以下	1 以下	—	—	—
MSFNi 4	残 部	12～17	2.5～4.0	3.5～5.0	0.4～0.9	5 以下	1 以下	4 以下	4 以下	—
MSFNi 5	残 部	15～20	3.0～4.5	2.0～5.0	0.5～1.1	5 以下	1 以下	—	—	—
MSFCo 1	10～30	16～21	1.5～4.0	2.0～4.5	1.5以下	5 以下	残 部	7 以下	—	10以下
MSFCo 2	0～15	19～24	2.0～3.0	1.5～3.0	1.5以下	5 以下	残 部	—	—	4～15

種 類	配 合 比 %		
	WC	MSFCo 1	MSFNi 4 またはMSNi 5
MSFWC 1	20～80	残 部	—
MSFWC 2	20～80	—	残部

備考 MSFWC 2 は, Co 10%以下を含むことは差し支えない。

ドライ(無潤滑)条件
ファレックス試験(ASTM D2670-67)

図 1 摩耗試験方法

3. 2 ステンレス, ニッケルクロム合金粉末

ステンレス, ニッケルクロム, ニッケルアルミ等の合金溶射材が自溶合金について数多く使われている。これらの合金は基材の防食及びセラミックス溶射時の中間層(下地溶射)としてもちいる。それぞれの合金の耐食性については成書を参考にしていきたい。

3. 3 ハステロイ, ステライト, トリバロイ合金粉末

自溶性合金, ステンレス, ニッケルクロム等の他に各種の合金が溶射材料として使われている。この中で特徴的なものをピックアップしてみる。ハステロイは高耐食合金として開発されたニッケルベースの金属で, クロムとモリブデンを加えて耐食性を高める一方, 耐食性に有害な炭素は低く抑えてあるため, 硬さはない。ハステロイBは硫酸に耐え, ハステロイCは塩酸に対して良好な耐食性を示す。ステライト合金はコバルトをベースにクロム, タングステンを加えた高炭素合金で, 高硬度の炭化物相と高強度の合金マトリックス相からなり, 常温から高温までの広い温度域において優れた耐摩耗性を発揮する。コバルトベース金属であるため, ニッケル基合金類よりも耐酸化性は良好である。トリバロイ合金は

図 2 摩耗試験結果

ステライトの耐摩耗性とハステロイの耐食性を兼ね備えたコバルトベース, あるいはニッケルベース合金であり, ベース金属にモリブデン, クロム, シリコンを添加した4元合金からなっている。その特徴はレーベス相といわれる硬い金属間化合物を持っているため, 広範囲の温度領域で耐摩耗性にすぐれ, かつ良好な耐食性を有する。さらに, 低い摩擦係数を有するため, 相手材を摩耗させることが少ない。トリバロイ, ハステロイ等の耐食性を表4に示す³⁾。

4. セラミックス溶射材料

セラミックス系の溶射材料はおもにセラミックスが持つ固有の機能特性を発揮する目的でコーティングされている。溶射加工のマーケットで実用化あるいはそれに近い研究が進んでいる機能とその目的に使用されているセラミックスにつき概説する。

4. 1 電気絶縁性セラミックス粉末

絶縁基板は従来からアルミナを中心としたセラミックス焼結板が広く使われている。最近, 基板の放熱性と強度を大幅にアップさせたい市場ニーズが出てきており, アルミニウム合金の放熱性と機械的強度を生かし, その表面に絶縁性の高いアルミナ溶射を施したり, 直接窒化アルミニウム薄膜を形成させたりする加工法が採用され

表 4 トリパロイの比較耐食性（耐熱合金の耐食性）

雰 囲 気	温 度	トリパロイ			オーステナイト ステンレス			ニッケル基合金				コバルト合金 No.6B	超 硬
		T-400	T-700	T-800	304	316	20Cb 3	インコ ネル 600	モネル 400	ハステ ロイB	ハステ ロイC		
酸化性 塩化第2鉄	25	C	B	B	D	D	D	D	D	D	A	A	
65% 硝酸	66	D	B	B	B	B	A	C	D	D	C	B	D
65% 硝酸	沸点	D	D	D	D	D	A			D	D		
非酸化性 リン酸	沸点	D	D	B									
70% リン酸	66	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	
82% リン酸													
3.5% 塩化ナトリウム	121	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
50% 酢酸	沸点	A			D	B	B	B	B	A	A	A	
50% 酢酸	100		C	B	A	A	A	B	C	A	A		
99.7% 酢酸	100	A	A	A	D	D	D			A	A		
環 元 性 5% 塩 酸	66	D	C	A	D	D	C	D	C	B	B	D	D
無 水 塩 酸	25	A	A	A	A	A	A			A	A		
20% 塩 酸	93		D	D			D			D	C		
+1% 塩化第2鉄													
45% 蟻 酸	沸点	A	B	A	D	D	B	C	A	A	B	C	C
10% 硫 酸	沸点	D	D	D	D	D	C	D	B	B	C	D	D
70% 硫 酸	93		D	D	D	D	D	D	D	A	B		
80% 硫 酸	140	D	D	D	D	D	D	D		B	B		
94% 硫 酸	70	B	A	A	C	D	B	D	D	A	B		
98.5% 硫 酸	70	A	A	A		B	B			A	A		
無 水 フ ッ 化 水 素	25	A	A	A	A	A	A						
水 酸 化 ナ ト リ ウ ム +次亜塩素酸ナトリウム	105	B	B	C									

評価記号 A : 0.05mm/Y以下, B : 0.51mm/Y以下, C : 0.50~1.27mm/Y, D : 1.27mm/Y以上

るに至った。溶射機粉末としてはアルミナ以外にベリリア (BeO)、マグネシア (MgO)、窒化ホウ素 (BN) 等があるが、いずれも①毒性が強い、②潮解性がある、③溶射熱分解する等の理由で、いまだ実用化の段階には至っていない。

4. 2 誘電性のあるセラミックス粉末

この種のセラミックスではチタン酸バリウム (BaTiO₃)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) が溶射材料として使用されている。それぞれの融点が前者は1610℃、後者は約1900℃とあまり高くない。プラズマの高温で熱分解する傾向が強く、この点を配慮した溶射法、例えばジェットコート溶射のような高スピード低温型の方法をとれば薄膜形のセラミックス誘電体として活用できる段階に至っている。

4. 3 カラーセラミックス粉末

古くから利用されているカラー溶射材には、アルミナの白色、アルミナ・チタニアの黒色、コバルトブルー、ジルコニアの黄色、アルミナ・クロミアの緑色と暖色系 (赤、ピンク、茶色系) を除いて実用化されていた。最近になり、高温ガラスを基体にした上記暖色系のカラー溶射材が市販されるようになり、マーケットも大幅に広がりがつつある。例えばセラミック調の着色建材などがそ

の例と言える。

4. 4 遠赤外セラミックス粉末

遠赤外線放射による加熱は効率的である。その理由は、放射された熱エネルギーが輻射伝熱によって物質に取り込まれ、その物質を構成している分子が励起し分子運動をおこすからである。他方、通常の加熱は対流伝熱、伝導伝熱により物質を加熱するため、空気や燃焼ガス等の熱媒体が必要となり、これから逃げる熱量の損失がかなり大きいからである。産業分野で主に利用される赤外線領域は図3の範囲の2.5 μm~25 μmである。この波長領域で高い全放射率と波長特性を持ったセラミックス材料が遠赤外溶射材料として活用されている。図4に酸化物の分光放射率スペクトルを、表5に金属酸化物の全放射率測定例を示す⁴⁾。

4. 5 その他の機能性セラミックス粉末

人工骨として期待されているハイドロキシアパタイトを始め、超電導セラミックス溶射皮膜、高温自己潤滑皮膜、高活性触媒皮膜等々が研究され、かなり実用化に近い段階まできている。近い将来これらの皮膜がおおいに活用されることはまちがいないであろう。

図3 電磁波および赤外線の区分

図4 II, III, IV族の金属酸化物セラミックスの分光放射率スペクトル

表5 金属酸化物の全放射率

金属酸化物化学式	対象温度範囲 (°C)	全放射率
Al ₂ O ₃	100~2000	0.39~0.78
BeO	800	0.58
Ce ₂ O ₃	800	0.70
Cr ₂ O ₃	1000	0.83
CoO	800	0.77
Co ₃ O ₄	800	0.75
Fe ₂ O ₃	800	0.70
NiO	1000	0.90
SiO	800	0.45
SiO ₂	800	0.83
Ta ₂ O ₅	1000	0.70
ThO ₂	1200	0.65
TiO ₂	600~1000	0.70
V ₂ O ₅	800	0.70
V ₂ O ₃	600~1000	0.75
ZnO	800	0.55
ZrO ₂	800	0.74

表6 複合粉末, 炭化物, 硼化物, 窒化物系溶射材料

記 号	材 料 名	組 成	粒度 μm
KC-20	クロムカーバイド	Cr ₃ C ₂	45-10
KC-21PS	クロムカーバイド・ニッケルクロム複合	Cr ₃ C ₂ /NiCr(20%) 合金 25%	45-10
KC-21D	クロムカーバイド・ニッケルクロム複合	Cr ₃ C ₂ /NiCr(20%) 合金 25%	30-5
KC-24	ステライト・クロムカーバイド複合	ステライト合金/Cr ₃ C ₂ 15%	125-45
KC-25	自溶性合金・クロムカーバイド複合	Ni系自溶性合金/Cr ₃ C ₂ 15%	125-20
KC-30	チタンカーバイド	TiC	45-10
KC-40	タングステンカーバイド・コバルト複合	WC/Co 12%	53-10
KC-41	タングステンカーバイド・コバルト複合	WC/Co 25%	53-10
KC-42	タングステンカーバイド・コバルト複合	WC/Co 17%	53-10
KC-43	タングステンカーバイド・クロム・ニッケル複合	WC/Cr 20%/Ni 5%	45-5
KC-44	ステライト・タングステンカーバイド複合	ステライト合金/WC 30%	125-45
KC-45	タングステンカーバイド・自溶性合金混合	KC-40 50% 自溶性合金 35% MA-80 15%	106-10
KC-46	自溶性合金・タングステンカーバイド複合	Ni系自溶性合金/WC 30%	125-20
KC-90	ジルコニウムカーバイド	ZrC	53-10
KB-30	チタンボライド	TiB ₂	45-10
KB-90	ジルコニウムボライド	ZrB ₂	45-10
KN-30	チタンナイトライド	TiN	45-10
KN-90	ジルコニウムナイトライド	ZrN	45-10
MK-91	ジルコニアイットリア・ニッケルクロム複合	ZrO ₂ Y ₂ O ₃ (8%)/NiCr(20%) 合金 50%	75-10

5. サーマット溶射材料

セラミックスと金属からなる複合物をサーメットと呼んでいる。例えばWC-Coの超硬合金はその良い例である。溶射材料と実用化されているサーメットには表6の炭化物、硼化物、窒化物等がある。これらのセラミックスは混合溶射したり、あらかじめ複合化されたものを溶射し、サーメット化した皮膜を形成する。サーメット化した皮膜は金属の硬度、特に高温における硬度を保つのに有効であり、各種生産設備の長寿命化に役立っている。例えば大型ボイラー内面の熱間のエロージョン防止にCr₃C₂-NiCrサーメット溶射皮膜が広く使われていることからもうかがい知れる。プレス金型、製鉄設備、発電プラント、土木建設プラント、農業機械等のはげしい摩擦をともし設備基材の表面改質に対し、おおいに期待されている溶射材である。

~~~~~

6. おわりに

溶射加工法は分解しない材料であれば、バインダーなしに直接その物質を基材表面に強固にコーティングすることができる。溶射装置の急速な進歩にともない皮膜内容も充実してきている。省資源型の加工法として期待するとともにここに使用されている各種溶射材料を紹介し、今後の活用を願うものである。

(1990-9-12 受理)

文 献

- 1) 黒田幹夫; 溶射技術読本, 35, 83 (1987)
- 2) 森 英朗; International Tribology Conf., Nagoya, Oct. 29~Nov. 1 (1990)
- 3) 白井勝之; 溶射技術, 9, (1), 55 (1989)
- 4) 木村嘉孝; 電熱, 43, 68 (1989)