表面被覆への適用

耐摩耗性被覆

原 田 良 夫*

Wear Resistance Coatings

— Applications of Thermal Spraying to a Over-Lay Coatings —

Yoshio HARADA*

Key Words: Thermal Spraying, Wear Resistance Coating, Hypersonic Flame Spraying, Tungsten Carbide

最近の溶射技術は、高速ガス炎溶射法及び減圧プラズマ溶射法の開発とその性能向上によって、高硬度、高密度、耐摩耗性に優れた皮膜が容易に得られるようになってきた。本文ではこれらの溶射法の特徴とその皮膜特性について、主として耐摩耗性に絞って解説した。

1. まえがき

かつて、メタリコンと総称された金属溶射加工の目的は、①非金属物体の金属装飾化、②耐食性の向上、③耐摩耗性の付与が大きな分野を占めていたことは周知の通りである。溶射法によれば、被加工体に熱影響を与えず、容易に成膜—肉盛加工ができるうえ、金属の溶射では酸化物を含む硬い多孔質な皮膜ができるので、潤滑油を適度に保持するため、特に摺動摩耗に対し良好な性能を発揮することから、今日でも利用頻度の高い用途分野を形成している。

一方、ここ10数年来、溶射装置の進歩は目覚ましく、相次ぐ高性能溶射システム及び溶射材料の開発によって、従来の溶射皮膜の概念を一変するような機能皮膜の形成が可能となってきた。

ここでは、炭化物系材料による耐摩耗性皮膜の形成に利用されている高速ガス炎溶射法の概要とその皮膜特性を述べるとともに、耐摩耗性皮膜の加工に大きな期待がもたれている減圧プラズマ溶射皮膜について紹介する。

2. 溶射熱源の高温高速化と溶射材料の選択

2.1 溶射熱源の高温高速化

溶射法が開発された当初から、溶射皮膜は多孔質であるうえ、基材との密着性に乏しいことが知られる一方、

他の表面処理法では不可能な各種非金属材料（セラミックス）や高融点、難加工性金属材料の皮膜形成が容易である利点が注目され、溶射法、溶射装置の改良、開発が精力的に行われてきた。これらの発達過程を要約すると、概略次の3項目に大別することができる¹⁾。

- (1) 溶射粒子の高速化による衝突エネルギーの増大
- (2) 溶射熱源温度の上昇による高融点材料の利用拡大
- (3) 溶射雰囲気制御による溶射粒子の酸化、変質防止

すなわち、プラズマを熱源とする溶射法の開発は、可燃ガス熱源では不可能な高融点酸化物、炭化物、ホウ化物をはじめ、高融点金属の皮膜形成を可能とし、また溶射雰囲気制御することによって、Ti, Ta, Nb, Wなどの酸化物生成自由エネルギーの小さい金属類の緻密な皮膜が容易に得られるようになった²⁾。

可燃ガスを熱源とする溶射法にも着実な進歩が見られる。その代表的なものが加圧燃焼炎を用いる高速ガス炎溶射法である。この方法によれば、ガス炎の速度は1700 m/s以上に達し、このなかを飛行する溶射粒子速度は、600 m/s以上に加速できる特徴がある^{3), 4)}。

図1は、各種溶射法の熱源温度とその速度を示したも

図1 各種溶射法の熱源温度と流速⁵⁾

* トーカロ㈱ (〒658 兵庫県神戸市東灘区深江北町4-13-4)
Tocolo Co., Ltd. (13-4, Fukae-Kitamachi 4-chome,
Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

のである⁵⁾。電気エネルギーを熱源とするアーク溶射法や大気プラズマ溶射法は、高温は得られるが流速はそれほど速くない。

これに対し、高速ガス炎溶射法は、可燃ガス炎を熱源としているため、温度には自ら限界があり、2700℃前後である。したがって、高融点の金属やセラミックスの溶射には、その機能を十分発揮することが難しい。しかし、炭化物、ホウ化物などの非酸化物系セラミックスのように、溶射中の高温で酸化物に変化したり、分解され易い材料は、サーメット状態にして用いれば、温度による変質を最小限にとどめるとともに、強い衝突力によってち密で高い密着性を有する皮膜を形成させることができる。

以上のように、溶射法の特徴と種類の豊富な溶射材料を選択、組合せることによって、PVDやCVDに比べ、厚膜ではるかに種類の多い皮膜の形成が可能となっている。

2. 2 溶射材料

溶射法はその成膜機構から明らかなように、高温の熱流速中に導入された溶射粒子が、熔融状態になることが必要である。粒子の受熱量が小さくて軟化状態にとどまったり、逆に酸化、分解したり、蒸発するような過大な熱量を受ける条件下では良質な皮膜は得られない。このようなことから、溶射法の発達には、溶射方式に適した溶射材料用粉末製造法の開発を促し、またその逆の過程を繰り返しながら、今日では各種金属、合金、セラミックス及びサーメットなど数百種類の材料が生産されている。

一般に融点が高く、高温安定性に優れた酸化物はプラズマ熱源が適している。炭化物も高い融点（分解点）を示すが、溶射雰囲気中で酸化され易いので、金属で被覆したり、反応焼結してサーメット状態で使用し、高硬度耐摩耗性及び耐溶融金属機能皮膜としての利用度が高い⁶⁾。

3. 高速ガス炎溶射法による耐摩耗性皮膜の形成

3. 1 溶射粒子の高速度化による皮膜の密着性向上作用

一般に飛行粒子の運動エネルギーは、

- (1) 母材衝突時における粒子及び母材の変形と破壊
 - (2) 母材表面の微細凹凸部への密着
 - (3) 衝突時の発熱による堆積粒子相互の結合
- などに使用される。

溶射粒子は高温の融体または軟化状態にあるため、(2)及び(3)の現象が大きく、かつ顕著に現れて皮膜を形成することとなる。このような溶射粒子の運動エネルギー(E_k)は次式によって与えられる。

$$E_k = 1/2 \cdot m \cdot V^2$$

ここで、 m は粒子の質量、 V はその速度である。また上式から明らかなように、母材表面への衝突時の運動エ

図2 高速ガス炎溶射法におけるWC-13Co皮膜硬さと燃料圧の関係⁷⁾ (PSI=6.895×10³Pa)

ネルギーを大きくするには、質量及び衝突速度を大きくすることが必要である。高速ガス炎溶射法 (Jet Kote法, Diamond Jet法など) は、衝突速度 (V) を大きくするものであり、プラズマのような高温雰囲気では酸化されやすい炭化物溶射粒子を高速度で成膜する方法として賞用されている。

図2は高速ガス炎溶射法によって、WC-13Co材料を用いて成膜した場合の燃料圧力と皮膜硬さとの関係を示したものである⁷⁾。この結果から明らかなように、供給燃料の圧力が高いほど、すなわち、燃焼ガス炎速度が大きくなるほど、皮膜硬さは直線的に高くなっている。これは溶射粒子の衝突エネルギーの増大によって、皮膜がち密化するとともに、粒子間結合力が向上することを示している。

また図3は、各種の溶射法によってWC-13Co皮膜を

図3 溶射法によるWCサーメット皮膜硬さの相違⁷⁾

図4 WCサーメット溶射皮膜の断面組織

図5 炭化物サーメット溶射皮膜の摩耗試験結果⁸⁾
(JIS H8615の装置及び条件による)

形成させ、その硬さを比較したものである。高速ガス炎溶射法によれば、同一組成の材料を用いても従来の低圧ガス炎溶射法はもちろんのこと、大気プラズマ溶射法や爆発溶射法を凌駕する硬い皮膜が得られている⁷⁾。

3. 2 溶射皮膜の耐摩耗性

図4は、高速ガス炎溶射法によって形成したWC-Co皮膜の断面組織を示したもので、ミクロ的にもち密かつ良好な密着状態が見られ、鏡面状態に仕上げられるほどの膜質となる。また図5は高速ガス炎溶射法によって成膜した各種炭化物サーメット皮膜の摩耗試験結果を示したものである⁹⁾。いずれの炭化物皮膜も優れた耐摩耗性を示すが、WTiCよりWC系サーメット皮膜の摩耗減量が少なくなっている。

3. 3 高速ガス炎溶射皮膜の耐摩耗用途例

高速ガス炎溶射法による炭化物サーメット皮膜は、従来の皮膜がもっている多孔質、低密着性に起因する局所離れなどの欠点が解消したうえ、鏡面に上げたり、適当に粗面化できるなど表面粗さを精度高く制御することが可能となった。このため、鉄鋼、非鉄、製紙、高分子（プラスチック）、一般産業などの異質の工業分野で、同一組成の皮膜が広く採用されている。表1に炭化物サーメット溶射皮膜製品の代表的用途を要約した。いずれも耐摩耗性を基本としているが、金属質通板材に対する耐グリップ性、異物の付着防止、耐溶融金属浸食性、塗装面の光沢付与など多様な機能が賞用されている^{9), 10)}。

4. 減圧プラズマ溶射法による耐摩耗性皮膜の形成

4. 1 減圧プラズマ溶射雰囲気の特徴

減圧プラズマ溶射装置は、基本的には大気プラズマ溶射装置に、雰囲気制御可能な容器（真空容器）を付加したものである。減圧プラズマ溶射雰囲気の最大の特徴は、プラズマジェットの様相である^{2), 11)}。大気中では空気抵

表1 炭化物サーメット溶射皮膜製品の用途例¹⁾

適用分野	加工品名	要求性能	従来技術	効果
鉄 鋼	ブライドルロール、テンションロール デフレクターロール、誘電加熱ロール 溶融亜鉛めっき浴用ロール	耐摩耗性 グリップ性 亜鉛浸食防止	ゴムライニング 硬質クロムめっき 13Cr 鋼ロール 自溶合金皮膜	長寿命化 異物付着減少
非 鉄	熱延用ロール、冷延用ロール	耐摩耗性 異物付着防止	合金鋼ロール 硬質クロムめっき	長寿命化 異物付着減少
製 紙	グロスカレンダーロール、マシンカレンダーロール リファイナーディスク	耐摩耗性 異物付着防止	硬質クロムめっき 析出硬化ステンレス鋼	長寿命化 品質向上
繊 維	クリンパロール、各種ロール	耐摩耗性	硬質クロムめっき	長寿命化
プラスチック	押し出しスクリュウ、各種ロール	耐摩耗性	硬質クロムめっき	長寿命化
一般産業機械	建材ボード穴あけドリル、高圧プランジャー 冷間プレス用金型、メカニカルシール ピストンロッド、搬送用各種ロール	耐摩耗性 異物付着防止	焼入れ鋼 硬質クロムめっき 窒化・浸炭鋼	長寿命化

図6 大気及び減圧プラズマ溶射皮膜の耐摩耗性比較¹⁴⁾

抗のため、ジェットが短い、減圧中では、プラズマの温度低下速度は大きいものの、大きく伸長する。このため、溶射粒子は酸化や分解などによる変質が抑制され、高速度で母材に吹きつけられるので、ち密で粒子間結合力の高い皮膜が形成される^{12), 13)}。

4.2 減圧プラズマ溶射皮膜の耐摩耗性

減圧プラズマ溶射法によって形成された皮膜は、同一組成の材料で成膜しても大気プラズマ皮膜よりち密で高硬度の皮膜が形成され、耐摩耗性は著しく向上する。図6は炭化物サーメット溶射皮膜の耐摩耗性を比較したもので¹⁴⁾、減圧プラズマ溶射皮膜はいずれも摩耗量が少なく良好な耐摩耗性を示している。このほかNi-5Al皮膜について実施された蒸留水中における耐キャビテーション・エロージョン性試験においても、減圧プラズマ溶射皮膜の優位性が認められており¹⁵⁾、また鋼材の熱延ガイドローラの耐摩耗性向上策としてCr₃Cr-25NiCr皮膜の適用化が進められている¹⁶⁾。

5. あとがき

以上、硬質、耐摩耗性に優れたWCサーメット溶射皮膜の形成に適した高速ガス炎溶射法の特徴及び耐食性ととも、耐摩耗性皮膜形成用として期待されている減圧プラズマ溶射法について要約した。溶射材料の種類は非常に多く、かつ多彩な物理化学的性質を保有しているものが多い。最近の溶射法は、その特性を損わずに成膜することができるようになり、従来の溶射皮膜の欠点を改良したり、機能向上にとどまらず、先端技術分野に必要な表面改質技術として、重要な役割を担うものとして期待されている。

(1990-8-13 受理)

文 献

- 1) 原田良夫; 溶射技術, 9, (3), 102 (1990)
- 2) E. Muehlberger; Proc. Int. Thermal Spraying Conf. p.245 (1974)
- 3) N. Wagner, K. Gnadig, H. Kreye, H. Kronewetter; Surface Technology, 61, 22 (1984)
- 4) K. V. Rao, D. A. Somerville, D. A. Lee; Proc. 11th Int. Thermal Spraying Conf., p.893 (1986)
- 5) A. Kay; Proc. National Thermal Spray Conf., p.443 (1988)
- 6) 小林圭史, 原田良夫, 中平 宏, 高谷泰之, 富田友樹; 日本鉄鋼協会講演論文集, CAMP-ISIJ, 2, 1678 (1989)
- 7) D. S. Platt; Optimization of the JET-KOTE Process for Spray Deposition of Tungsten Carbide-Cobalt Coatings, Dartmouth College, July (1981)
- 8) H. Nakahira, Y. Harada, K. Tani; Proc. ATTAC '88, p.79 (1987)
- 9) 谷 和美; 金属, 58, (5), 57 (1987)
- 10) 谷 和美; 紙バルブ技術タイムズ, 48, 32 (1989)
- 11) 武田紘一; プレーティングとコーティング, 7, 24 (1987)
- 12) 井藤三千雄, 武田紘一; 製鉄研究, (336), 40 (1990)
- 13) 原田良夫; ジョイテック, 6, (5), 79 (1990)
- 14) P. C. Wolf, F. N. Longo; Proc. 9th Int. Thermal Spray Conf., p.187 (1980)
- 15) 須藤克二; 電熱, (46), 29 (1989)
- 16) H. Takigawa, M. Hirata, M. Koga, M. Itoh, K. Takada, Surface and Coatings Technology, 34, 127 (1989)