

## 論文の内容の要旨

### 新規溶射プロセスによる高強度被膜形成に関する研究

濱谷秀樹

本論文は「新規溶射プロセスによる高強度被膜形成に関する研究」と題し、従来溶射法では不可能であった高強度・高密着強度を有する溶射被膜の形成を、ハイブリッドプラズマ溶射法および電子ビームによる被膜のフュージング処理法によって可能とし、その工業化を図った研究をまとめたものである。

溶射技術は素材表面の耐摩耗性、耐熱性、耐食性、耐酸化性を向上させるために用いられており、その応用分野は航空、自動車、電力、鉄鋼などの重工業から半導体分野、あるいは生体工学に広がっている。しかしながら粒子が積層した被膜構造と、この粒子間の金属的な結合が不足していることに起因して、低被膜強度・低密着強度(素材-被膜間)という大きな課題があり、溶射の適用分野拡大を阻害する最大の因子となっている。本研究の目的はこの課題を解決するため、溶射プロセスの原理に基づいた新規な溶射プロセスを提案・検証することにある。論文は 6 章から成り立っている。

第一章では、溶射技術の研究開発動向、特に溶射プロセスの開発動向の概説を行い、この流れの中における本研究の動機と目的について述べている。

第二章は新規な溶射プロセスを提案するため、まず、プラズマジェット温度・速度計測を通じてプラズマジェットのガス温度・速度ができるだけ均一となり、かつ高温のプラズマジェットを発生できる溶射ガン構造の設計指針およびプラズマ作動条件を導出した結果について論じている。温度計測には、Balmer  $\alpha$  遷移のスペクトルに関し、ボイト近似することによって算出するレーザー吸収法とレーザー誘起蛍光法を比較検討した結果、レーザー吸収法のほうが蛍光法よりも装置構成が簡単で、スペクトル強度が高く、各溶射条件での温度の相対比較をするには適していることが判った。また、温度の絶対値が重要な場合には、精度の高いレーザー誘起蛍光法が優れていること、シグナル/ノイズをあげるにはレーザーの出力が必要であることが判った。プラズマジェットの速度計測には、距離が既知の 2 点間をプラズマ振動が伝播時間から算出する Correlation 法を新たに開発・適用した。これらの手法によるプラズマ診断結果から、最も温度・速度勾配が小さ

いガンノズル形状は、ノズル長さを比較的長くし、発散角度を  $10^\circ$  程度つけた構造であった。この温度や速度は、プラズマノズル構造のみでなく、プラズマ入力、チャンバー圧力、 $H_2$  ガス流量、粉末供給用 Ar ガス流量などのプラズマ作動条件に強く依存しており、本実験に用いた装置では、プラズマ作動 Ar ガス=3.7(l/min)では、プラズマ温度はプラズマ入力の増加(1.4kW $\rightarrow$ 2.8kW)とともに上昇した。また、チャンバー圧力が 15~70Torr 範囲では、30Torr の場合に最も高い温度が得られた。また、本章では溶射粒子の変形・凝固・接合機構の解析を通じて、高い被膜の強度や密着強度を得るための“理想的な溶射法”を提言することに主眼をおいた。特に原子レベルでの接合機構を解析し、これまで唱えられている機械的なアンカリング効果や拡散効果とは異なった接合機構を検討した。凝固完了時間は変形した粒子厚みの 2.1 乗に比例すること、粒子厚みが大きいほど熱物質拡散距離が長くなることが判った。更に基板と被膜、粒子同士の接合界面は整合性の良くエピタキシャルな結合をする形態が発見された。このエピタキシャルな接合を促進し、被膜強度および被膜と基板との密着強度を金属学的に向上させるアプローチとして、粒子径を大きくすることが有効であるとの指針が得られた。

第三章では前章で得られた指針を基に、この効果を発現することが可能である(=熱容量の大きく大粒径粒子を原料とする)新たな溶射法として、高周波プラズマに直流(DC:Directly Current)プラズマを重畳させたハイブリッドプラズマ溶射法(HYPS:Hybrid Plasma spraying)の開発を行い、先の“理想的な溶射技術”の実証を行った。HYPS によって従来よりも 2 倍程度大きい粒子径の粒子(材料は  $YSZ:ZrO_2-Y_2O_3$ )を溶射すると被膜の密度が大幅に向上することが判明した。これはハイブリッド化に伴い、10kW の DC パワーを 50kW の RF プラズマに付与することにより、粒子の速度は DC パワー無しの場合よりも約 3.5 倍高くなり(20m/min $\rightarrow$ 70m/min)、十分に熔融した状態で粒子が溶射することが可能となったためである。この HYPS によって比較的大きな粒子を利用した緻密で高密着強度の被膜の形成に成功したことに契機し、より大きな粒子による溶射を行うため、世界最大級規模の高出力 HYPS の開発を行った。ここでは大出力化によるプラズマ安定化などを図った。この安定化にはプラズマ入力とガス流量との関係やプラズマの熱膨張を抑制する  $H_2$  効果などを明らかにし、RF パワー300kW の HYPS システムの確立に成功した。この大出力 HYPS を用いて、未熔融粒子を混在しない条件で Co 基合金の溶射を行うと、粒子径の増加に伴って被膜強度および密着強度は上昇し、平均粒径=150 $\mu$ m では、被膜強度=1300MPa、密着強度=250MPa の高強度被膜が形成でき、先の議論の妥当性を検証できた。

第四章では本研究で開発した溶射法の工業化の一貫として、昨今の製鉄設備のコスト低減や新鉄鋼商品開発の観点から設備機器の長寿命化(耐磨耗、耐腐食)が急務となっている熱間押出ダイスや連続铸造用モールドへ展開を試みた結果を論じている。従来溶射被膜では、接合界面にか

かるせん断応力による被膜剥離が生じ適用できなかったが、HYPSによってこのダイス表面に室温硬度 800 程度で高温硬度の高い Stellite1、Triballoy800 被膜を形成した場合、被膜は剥離することなく、損傷量はラボ試験で 1/5 以下、実ダイスで 1/3 程度に軽減されることが判明した。しかしながらこれまで開発した HYPS はラボ試験機であり溶射面積が小さいため、連続铸造用モールドのような大型構造物に被膜を形成することはできない。そこで溶射面積の広い既存の HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)の適用するため、密着強度を向上させるための溶射材料(炭化物系サーメット材料)開発および溶射条件の最適化を試みた。NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 材料の高い密着強度を得るには、NiCr 比率=20%、比較的小さい一次粒子の原料粉末、そして Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 表面に NiCr をコーティングした粉末（造粒粉と比較して）が有効であることが判った。また、このとき被膜の熱衝撃特性の向上には被膜強度の向上が最も重要との結論を得た。更に耐磨耗性と耐腐食性を兼ね備えた新しいサーメット材料としてハステロイ C+WC やインコネル+WC 材の開発と HVOF における溶射条件の最適化を図り、これらを実機試験した結果、寿命は従来の 2-3 倍程度向上することが判った。但し、今回開発したでもこの腐食を完全には抑制できず、また、非溶射部と溶射部の境界での硬度の差による段差の発生など解決すべき課題が残った。

第五章では、先の HVOF の課題を解決するための高精度な被膜のフュージング処理技術の開発について述べている。電子ビームによるフュージング処理においては溶け込み深さはビームの入熱条件、銅基板や Ni めっきの厚みが重要な因子となっており、この影響を小さくするには銅厚み 30mm、Ni めっき厚み 0.4mm 以上が必要であった。また、被膜内部の気孔や表面の凹凸を低減するには低フュージング速度と均一加熱が、また、被膜中の気孔低減にはビームオシレーション周波数をあげることが有効であることが判った。そして、溶射直後の被膜と基板の接合強度は被膜の硬度の増加とともに高くなることに対し、フュージング処理をした被膜の強度は金属的な結合が界面強度を支配するために被膜硬度の影響を受けにくくなることが判明した。

第六章は総括であり、本論文全体の成果がまとめられている。