

第7章 後処理工程

第7章 後処理工程

7.1 熱処理

封孔剤などを塗布する封孔処理とは異なり、溶射皮膜の熱処理は、一般的に、皮膜の組織変化、応力除去、そして焼結促進を実現でき、皮膜の機械的性質を向上するのに有効な手段と言える。ここでは、(1) 緻密化 (2) 高密着化 (3) 合金化 (4) 結晶化 (5) 複合化に分類して最近の研究例などを紹介する。

7.1.1 緻密化

熱処理炉、HIP 炉、レーザ、EB などの加熱手段を利用して、溶射加工品を高温に保持すると、皮膜の焼結が促進され、皮膜が緻密化する。緻密化した皮膜は環境から素材を遮断し、保護性を向上させ、その機械的性質も増大する。

減圧もしくは常圧焼結では、接触した粒子境界拡散の駆動力は表面張力（表面自由エネルギー）が主であるのに対して、高压焼結のHIP 処理における粒子境界拡散の主駆動力は弾性応力（弾性エネルギー）であり、常圧と比較して緻密化が著しく促進される。

金属系皮膜のHIP 処理による緻密化はまず高压下での粒子接触点の変形、接触面積の拡大から始まる。初期変形は弾性的で、つぎに塑性変形し、接触面積が拡大して外圧と平衡する状態に近づくと、時間依存型のクリープ変形によって皮膜の緻密化が進展する。同時に粒界拡散、格子拡散などによって接触部へ元素が輸送されて緻密化が促進される。このように、HIP 処理でも、接合面積が増大してクリープ変形が減少した場合には、拡散による緻密化が支配要因となる。

まず金属系皮膜の緻密化例として、表7.1-1はプラズマ溶射したNi-Al合金皮膜をHIP 処理したときの気孔率の変化を調べた結果を示す。HIP 処理により、酸化物は細分化され、皮膜

表7.1-1 溶射皮膜のHIP 処理効果

溶射皮膜/HIP	気孔率 %	硬さ Hv
Ni-5Al/HIP前	1.6	139.1
Ni-5Al/HIP1後	0.32	138.3
Ni-5Al/HIP2後	0.17	205.9
Ni-20Al/HIP前	2.3	203.4
Ni-20Al/HIP1後	0.84	241.6
Ni-20Al/HIP2後	0.44	363.3
NiCrAl/HIP前	1.2	245.5
NiCrAl/HIP1後	0.5	255.2
NiCrAl/HIP2後	0.12	350.3

HIP1 : 700℃ × 60分 × 200MPa
 HIP2 : 950℃ × 60分 × 50MPa

の隙間や空孔が減少して、気孔率は格段に低下して、皮膜の緻密化が急速に進展しており、処理温度が高いほどその傾向が顕著である。

表7.1-2はプラズマ溶射したタンゲステン皮膜の熱処理効果研究例である。溶射皮膜は高温で焼結することにより、密度が上昇し、強度も格段に増大している。焼結された皮膜は粉末冶金製品と比較して高強度で、同等密度の性能向上が認められた。

表7.1-2 W皮膜の後熱処理効果

項目	焼結前	焼結後	粉末冶金製品
密度 (%)	86	93	93
構造	層状構造	等軸微粒	等軸微粒
硬さ (Hv)	250	300	300
引張強さ (kgf/mm ²)	15.47	49.21	42.18
鍛造性	低	良好	良好

つぎに、セラミックスの例として、図7.1-1に1700℃で焼成した多孔質基板に減圧溶射したYSZ皮膜（雰囲気圧力；13.3Kpa，溶射距離；200mm）のガス透過係数の変化を示す。この図より、1400℃では1時間保持で貫通気孔が緻密化により消滅することが明らかにされた。

図7.1-2はYSZ，Y₂O₃，Al₂O₃皮膜をHIP処理した場合の気孔率の変化を示した。このように、HIP処理することにより常圧焼結温度より低温での緻密化が可能である。

さらに、図7.1-3は、サーメットの例として、WC-Co皮膜をHIP処理した結果を示す。図

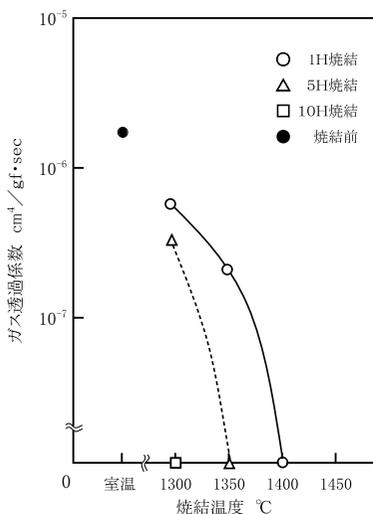


図7.1-1 YSZ皮膜のガス透過係数に及ぼす焼結温度の影響

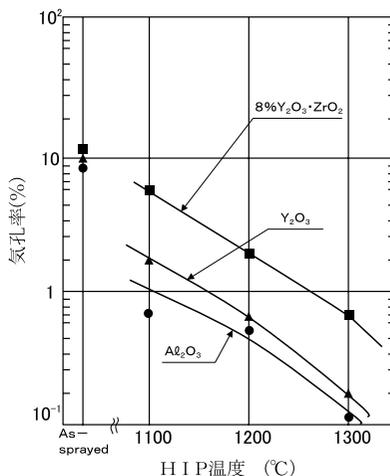


図7.1-2 セラミックス溶射被膜の気孔率へのHIP効果

に示されたように、昇温先行型の条件でHIP処理することにより、キャニングなしでの皮膜の緻密化が可能となる。

図7.1-4はプラズマ溶射により作成した8YSZおよびNi-Al合金皮膜の熱処理による効果を調べた例である。8YSZの例の場合、as-sprayedでは気孔率は約15%、真空熱処理(1000℃×1H)では約10%、HIP処理(1000℃×1H)では約5%と減少しており、熱処理とくに高压雰囲気熱処理の皮膜緻密化への効果が顕著である。同図に示されるように、カプセルなしのHIP処理では皮膜の気孔の多くが開気孔となっているので、真空熱処理と同程度の緻密化に止まる。

以上は皮膜を溶融せずに緻密化した例であるが、自溶合金などの緻密化には皮膜を再溶融する方法が一般的である。加熱源としては、燃焼ガス炎、電気炉、高周波などが多用される。特に高周波加熱を利用した熱処理については、別項で詳しく解説されているので、ここでは割愛する。

その他に、加熱源としてレーザーを利用してセラミックスあるいは炭化物を含有した自溶合金皮膜の再溶融、緻密化の試みも行われている^{7) 8)}。

7.1.2 高密着化

後熱処理を行うと、皮膜の残留応力が低減し、さらに金属系皮膜/母材との組み合わせでは、多くの場合相互拡散により境界部に合金層を生成し、皮膜の密着強さが向上する。図7.1-5は傾斜機能ZrO₂/NiCoCrAlY皮膜(母材; Ni)を真空熱処理(保持時間; 3h)した場合の皮膜の密着強さ例を示した。熱処理温度の上昇に伴い、相互拡散係数が指数関数的に増加するので、強さも大幅に増大している。

特殊な例として、図7.1-6は、セラミックス(アルミナ)の素材にNiAlを溶射した場合の皮膜の熱処理による効果を示した。同図から、皮膜の密着強さは熱処理により大幅に向上す

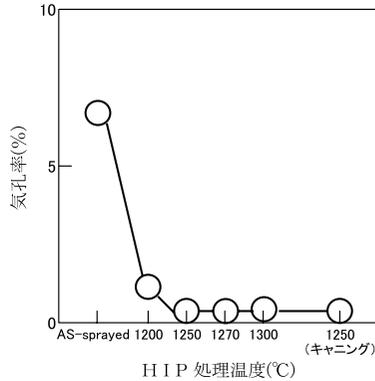


図7.1-3 超硬皮膜の気孔率へのHIP効果例

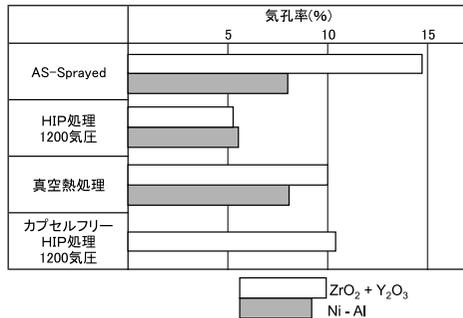


図7.1-4 溶射皮膜の気孔率への熱処理効果例