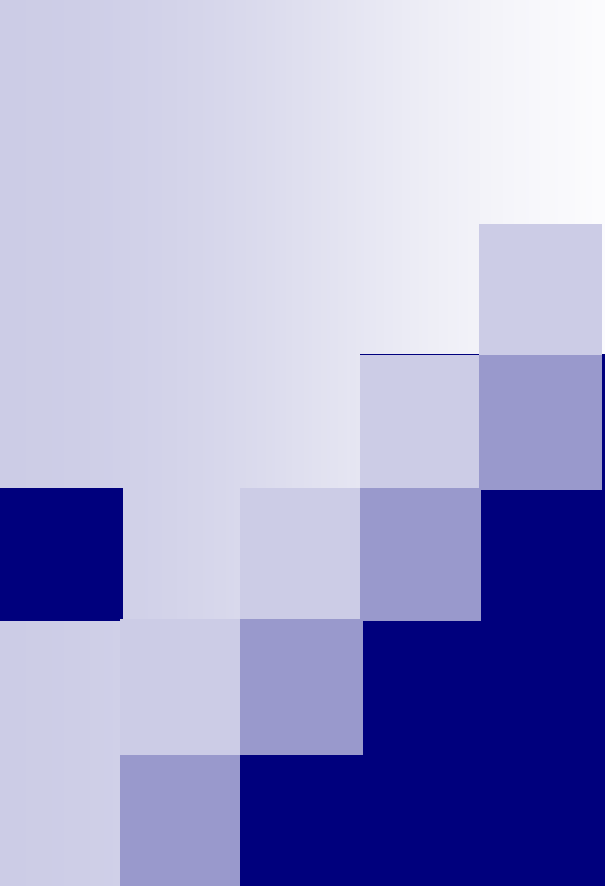
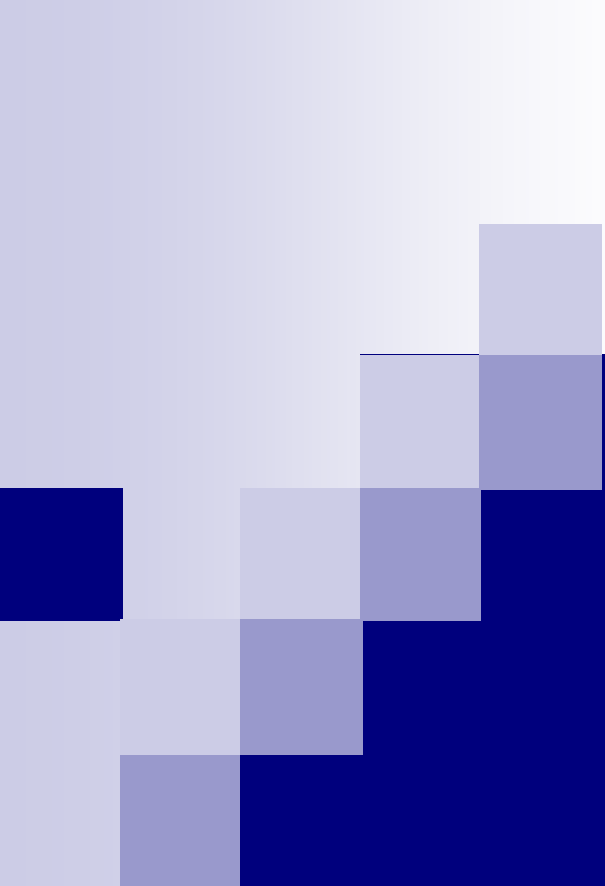




研究開発2015

有限会社エスエスシー

本資料の無断転載・配布は固くお断りいたします。



溶射の概要

溶射とは



粉末・ワイヤーなど原材料をガス・プラズマなど熱源（溶射装置）により熔融若しくは半熔融した10数 μm ～100 μm の粒子を噴流により加速させて、基材に衝突させ皮膜を堆積させていく粒子積層法の1つ。

通常の膜厚は数10 μm ～1mm程度である。金属・セラミックス・プラスチックなど広範囲な材料選択が可能。

溶射の特長

- 1.成膜速度が早い。PVD・CVDを例にとると2桁ほど違う。
- 2.材料を溶融させて成膜させるので、基本的には溶融・軟化する材料であれば施工可能。
- 3.皮膜と基材界面における密着は機械的な凹凸による噛み合いによるものなので、粗面化できる基材であれば、様々な基材に対して施工できる。
- 4.大気中にてロボットなど装置に取り付けて施工するので、大面積に施工できる。取り外しが困難な場合、溶射法にもよるが、現場施工も出来る。

溶射の欠点

- 1.材料を熔融させるので、材料の変質・酸化を防ぐことは困難。
(例) α アルミナ $\rightarrow$ γ アルミナ
- 2.比較的ポーラスな皮膜となるので、用途によっては後加工が必要。
(例)耐食性を要求される場合、貫通機構が存在するので、封孔処理が必要。
- 3.厚膜が創製可能なプロセスであるが、数mm以上の厚膜作製は困難。
(それ以上厚くしようとすると、引張残留応力のため剥離しやすくなる)

溶射皮膜の適用例

セラミックス

アルミナ・・・耐絶縁性・耐摩耗性
(絶縁製品・ポンプ)
イットリア・・・耐プラズマエロージョン
(静電チャックなど半導体製造装置)

金属

アルミ・亜鉛アルミ合金・・・犠牲防食皮膜
(橋梁などの建築構造物)
銅・アルミ・ニクロム・・・導電性・遠赤外線
(ヒーター)

サーメット

WC-Co・・・耐摩耗性
(製紙ロール・熱延ハースロールなど)

炭化物などの硬質材料と結合剤である
金属を焼結解砕した粉末

溶射方式

電気式溶射

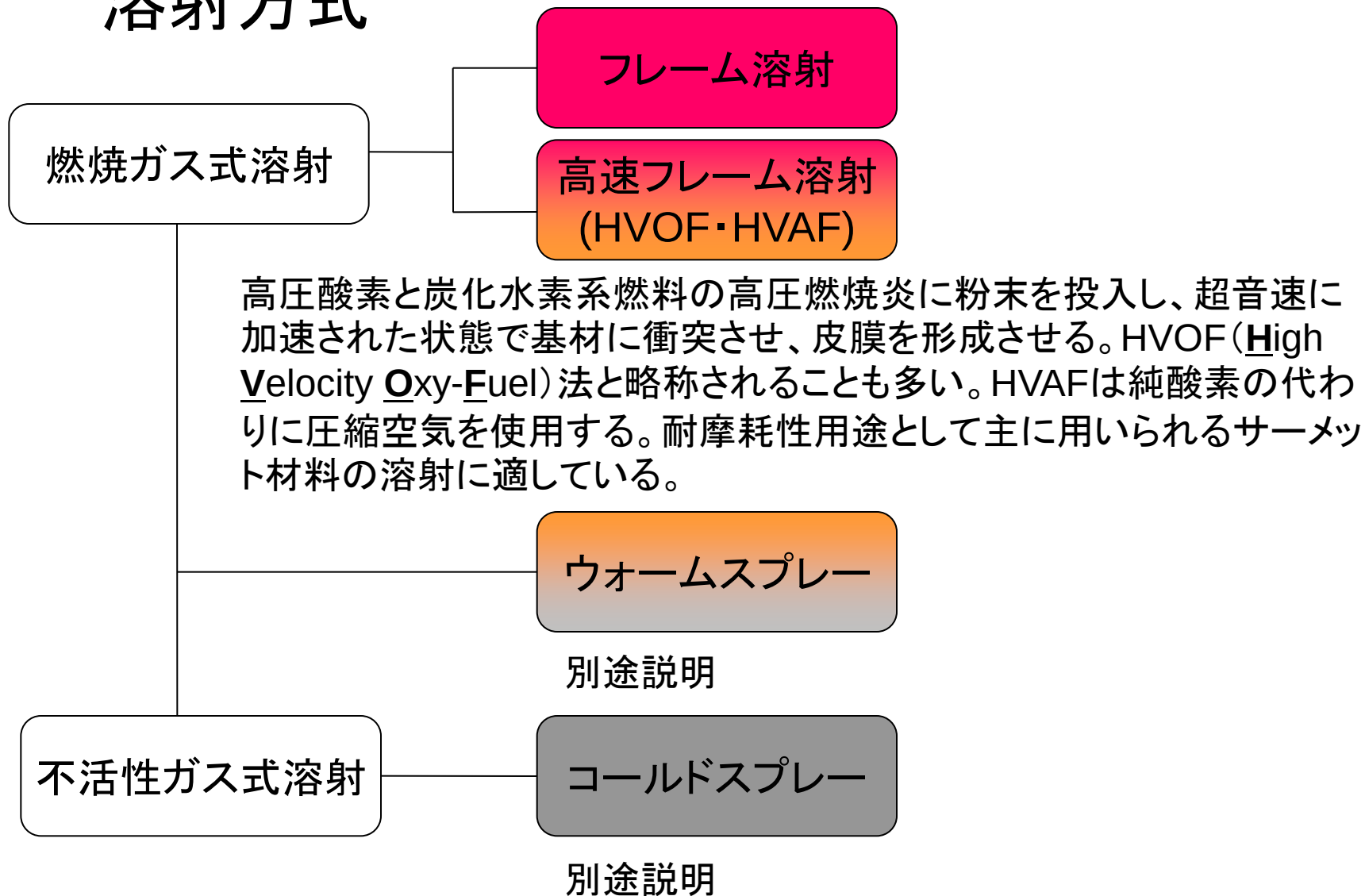
プラズマ溶射

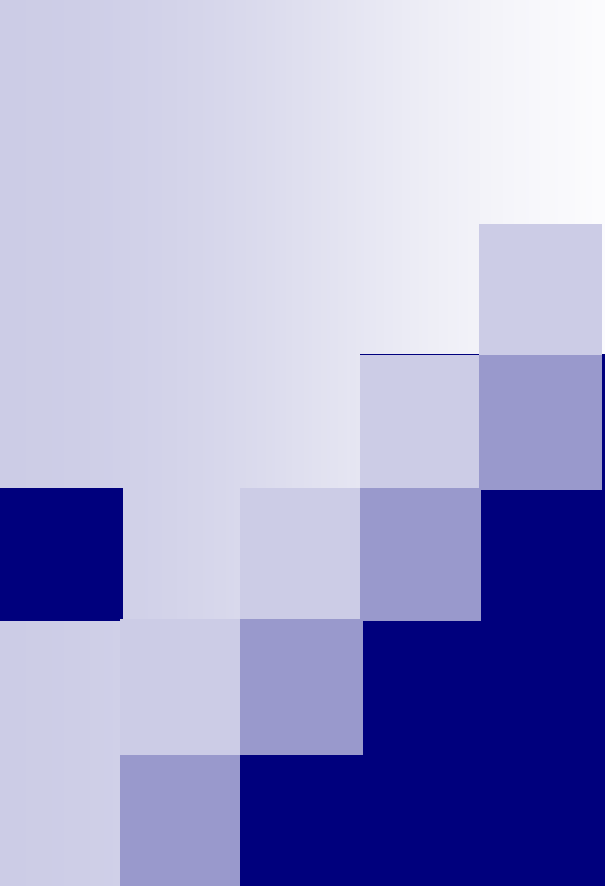
電極間に不活性ガスを流し放電させると、電離した高温高速のプラズマが発生する。粉末を投入して噴きつけて成膜させる。他の溶射法と比較して遥かに高温であることから、セラミックスの溶射に適している。

アーク溶射

金属ワイヤー間にアークを発生させ、その熱によりワイヤーを溶融、後方から送る圧縮空気等により液滴化させ、基材に堆積させていく。Al, Al合金, Cuなど金属が用いられ、現場施工における防食溶射には主として適用されている。

溶射方式

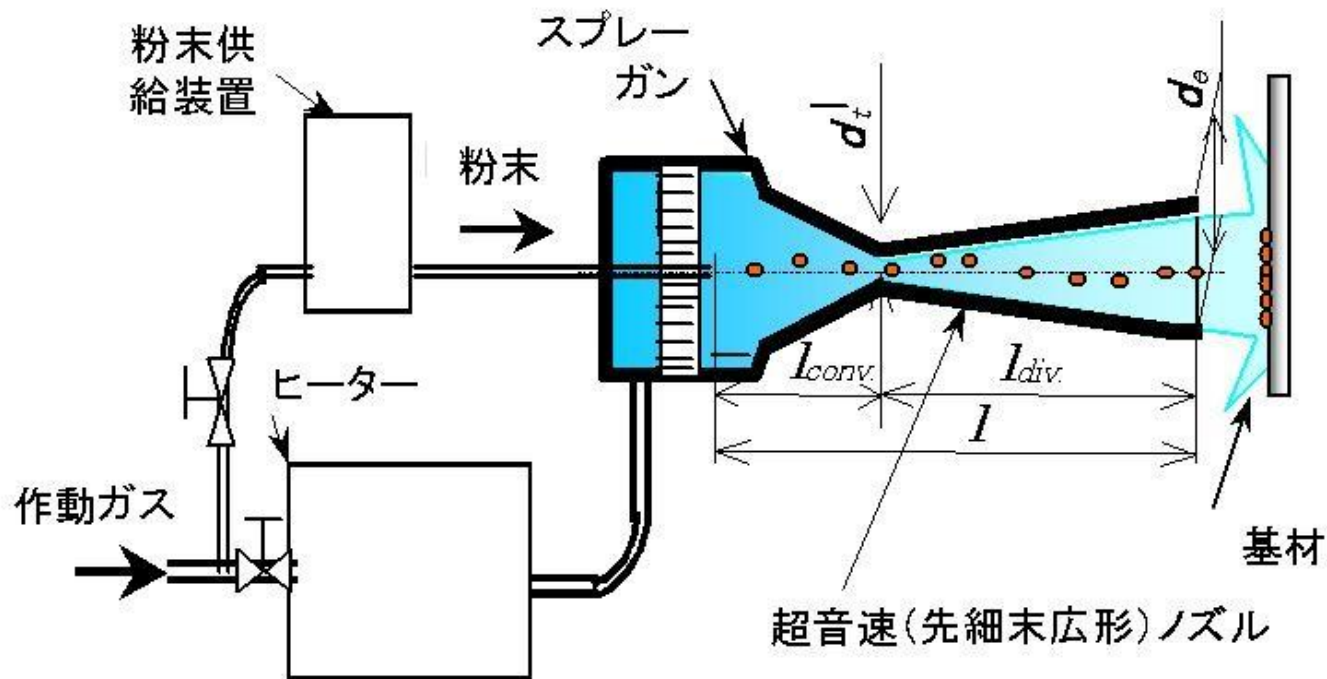




溶かさない溶射 (コールドスプレー)

概要

数 μm ～50 μm の粒子をヒーターで加熱した N_2 ・He等の不活性ガス中に投入される。超音速(CD)ノズルを通過することにより500～m/sに粒子は加速され、固相状態のまま基材に衝突する。運動エネルギーにより粒子は塑性変形し、同時に基材も塑性変形することにより粒子は堆積していく。



出典:一般社団法人日本溶射学会ホームページ

歴史

1980年代にロシアのA. N. Papyrinらにより開発され、その後、ドイツ・アメリカを中心にして研究が進められた、比較的新しい溶射法である。

日本では、2000年頃から研究が始まった。現在、大学・公設試だけでなく、溶射加工業者・川下のメーカーでも導入が進みつつある。特に、プラズマ技研は作動ガス圧4MPa以上の高圧型コールドスプレーを開発しており、市場に投入している。

国内では、高圧ガス保安法が適用される1MPa以上を高圧型、1MPa未満を低圧型と区別している。

長所

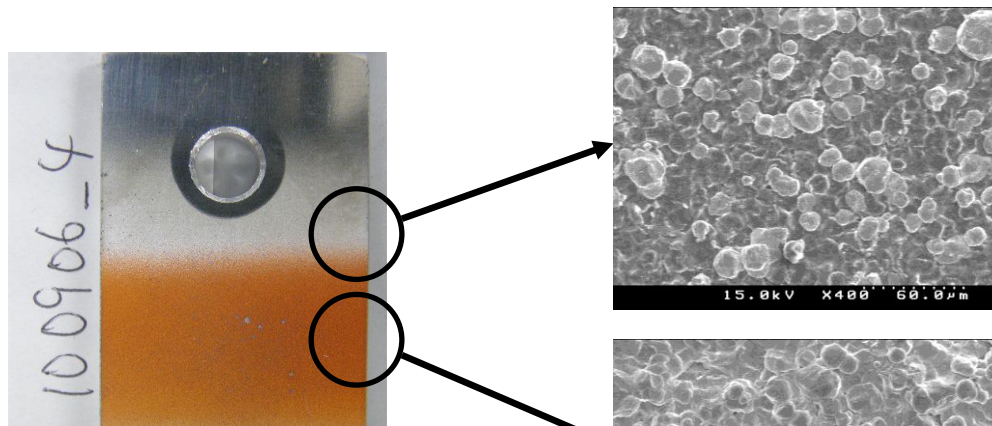
1. 溶融させることなく皮膜が作製できるので、材料の酸化・変質が抑制できる。
2. 緻密な膜の作製が可能。
3. 材料が本来有する特性を発揮しやすい。
4. 数cmを超える金属厚膜が作製できる。
5. ガス温度が低いので、基材への熱影響が少ない。

短所

1. N_2 ・Heなど工業用ガスの大量消費すること。
2. 成膜メカニズム全容は解明されておらず、データベースが不足している。
3. ガス温度を上昇させると、コスト増大がしていく。

臨界速度

材料によって異なるが、粒子速度はある一定の速度を超過する必要がある。この値以下であると、粒子は皮膜とならず、リバウンドして、皮膜とならない。下の写真はA5052に20 μ mの銅を左右移動させながら、後に説明する中心軸供給式HVAFで溶射したものである。ブラスト処理は行っていない。



端部は中心部よりガス速度が遅いため、粒子の加速が十分でない。

そのため、粒子の付着数は少なく、

基材は変形しているが、露出している箇所の方が多い。

また、付着している粒子も変形度も小さい。

以上のことから、皮膜作製においては、粒子速度は非常に大切である。

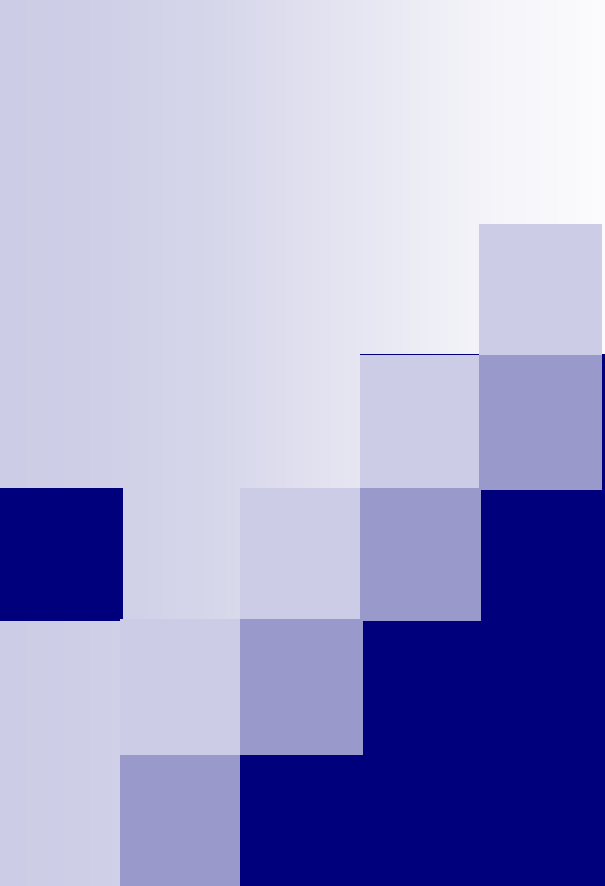
ガス温度上昇の必要性

$$V_{cr} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_i \dots (1)$$

(1)式はAssadiらが示したシミュレーションによる臨界速度の推算式である¹⁾。

V_{cr} , ρ , T_m , σ_u , T_i は、臨界速度(m/s)、粒子密度(g/cm³)、融点(°C)、降伏応力(MPa)、温度(°C)を示す。

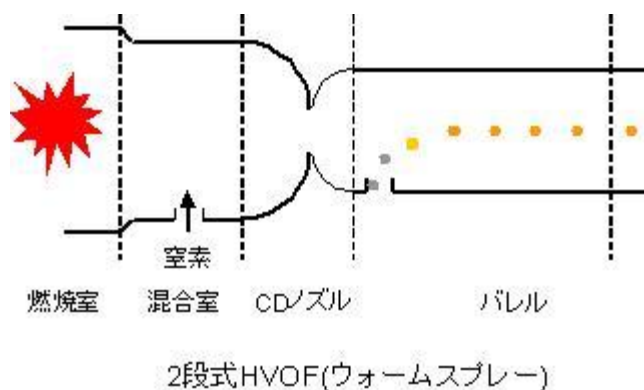
純Ti・Ti合金など比較的高融点・高強度の材料は、粒子温度を上昇させて行うことが有効となる。



溶かさない溶射 (ウォームスプレー)

概要

2004年にNIMSの黒田・川喜多が鹿児島大学の片野田とともに開発した。市販のHVOF(JP-5000)に冷却ガス(主として N_2)を投入する混合室を設置した2段式高速フレイム溶射である。主として N_2 を冷却ガスとして500～2000slm供給することによりガス温度を低下させる。



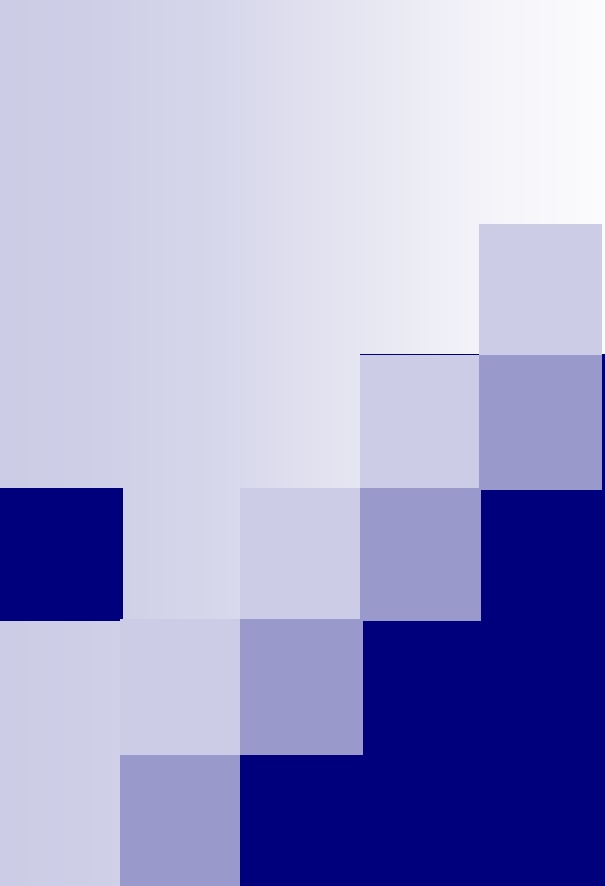
CDノズルを通過することで超音速になったガス流れに粉末を投入して、粒子を溶融させることなく、基材に衝突させて皮膜が形成させる。

長所

1. 粒子温度はガス流量によって制御され、750～1300Kである。コールドスプレーでは適しているとは言い難い高融点・高強度の材料に適している。
2. 冷却ガスの流量により大幅に粒子温度は変化するが、粒子速度は殆ど変化しない。
3. 高価なHeを使用しない。ヒーターを使用しないので、高温域において比較的 low コストで運転可能。
4. HVOFでWC-Coに代表されるサーメット材料を溶射すると、 W_2C の生成が避けられなかったが、適切条件であれば発生しない。

短所

条件によっては、大量の窒素ガスが必要

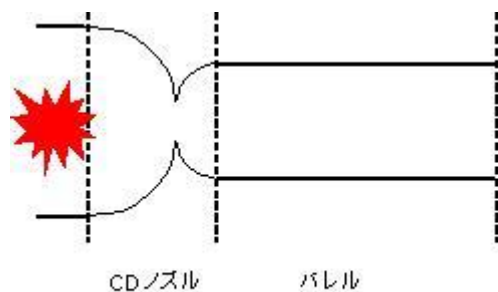


HVAF

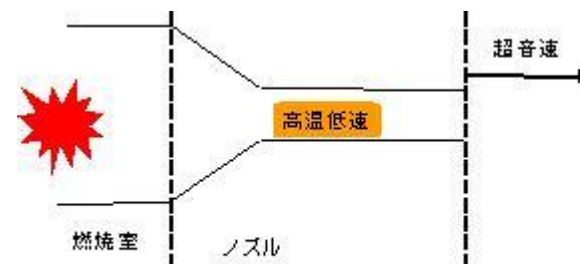
概要

高速フレイム溶射の1つであり、代表的であるHVOFとは酸化剤に純酸素ではなく圧縮空気を用いる。**H**igh **V**elocity **A**ir **F**uelの略称である。

圧縮空気を使用するので、ランニングコストが安い。HVOFと同じく炭化水素系燃料を燃焼させる。超音速で粒子を衝突させ皮膜を形成させるので、開発年代はHVOFとほぼ同時期の1980年代である。



HVOFの概略図



HVOFの概略図

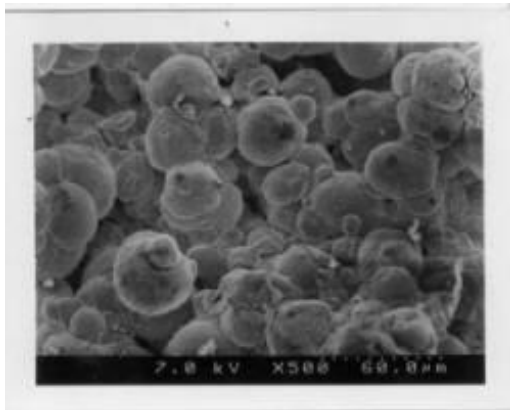
長所

- 1.酸素ではなく圧縮空気を使用するので、ランニングコストが安い。
- 2.HVOFよりガス温度が低いのでウォームスプレーと同じように、WC-Coを溶射した時に W_2C 等の脱炭相が殆ど発生しない。

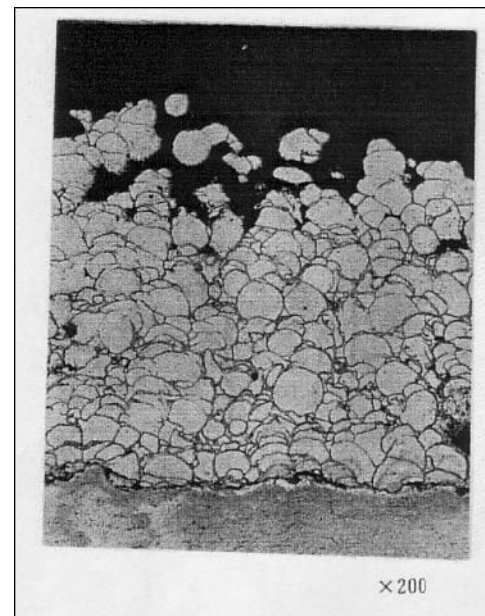
短所

圧縮された気体は超音速ノズルを通ることにより断熱膨張する。急激な温度低下と共に、超音速流れとなる。HVAFは超音速ノズルが無い・・・

1. 粒子を固相状態のまま成膜させようとする、加速不足のために、ポーラスな皮膜となる。(速度不足)
2. 管内は亜音速で温度低下もしないので、反応しやすい。(高温状態)



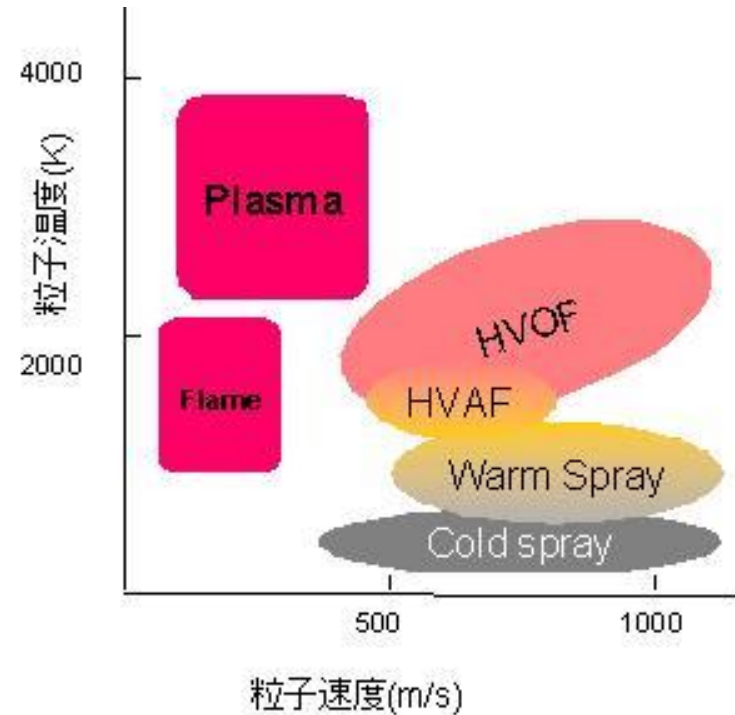
弊社のHVAFで、Tiを溶射した写真である。粒子の塑性変形はあまりなく、ポーラスな皮膜であることが窺える。

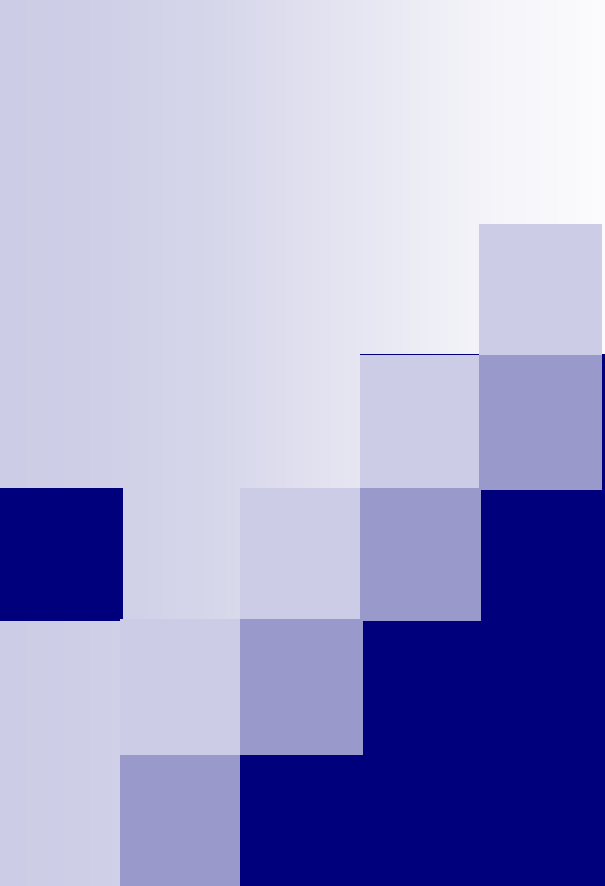


粒子温度速度関連図

現在の溶射法における横軸に粒子速度、縦軸に粒子温度をプロットしたものである。基本的には粒子温度が低く、粒子速度が速いほど、緻密で酸化・変質を抑制した皮膜を作製することができる。

HVAFは中途半端な立ち位置でコスト面でしか売りが無い状態である。

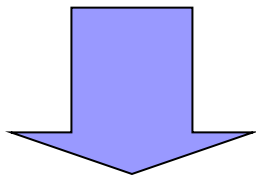




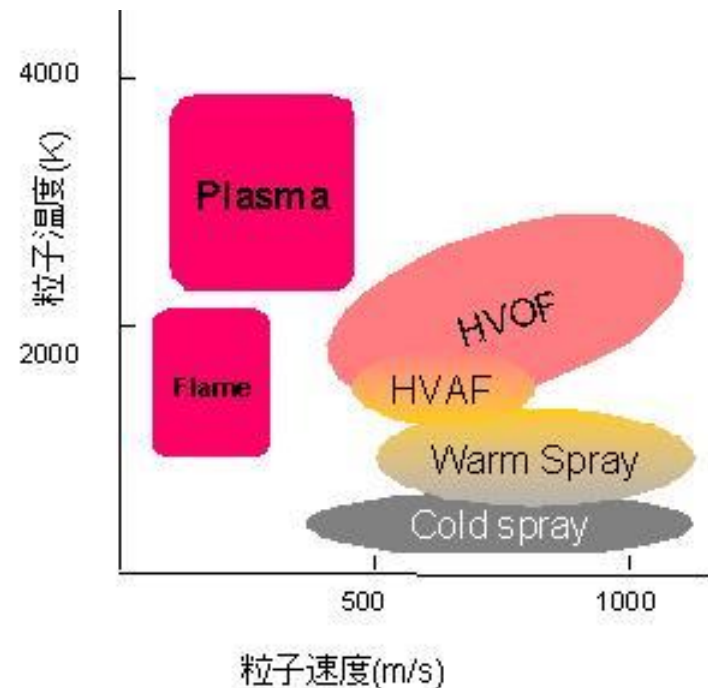
HVAF高性能化 (低温高速化の試み) その1

HVAFの低温高速化

HVAFをウォームスプレーやコールドスプレーまで温度を下げ速度を上昇させることが出来るのであれば、工業用ガスは一切使用しない、コストパフォーマンスに優れる低温高速溶射法となる。

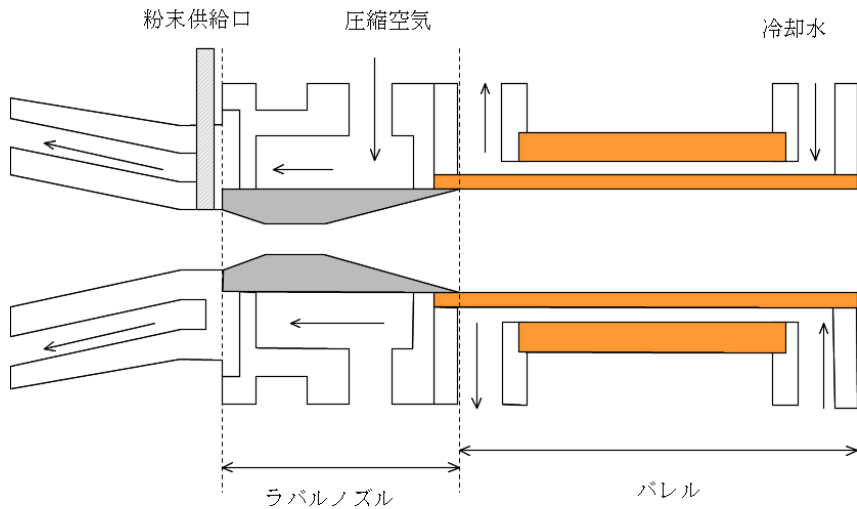


緻密で酸化・変質を抑える
皮膜を作製すること

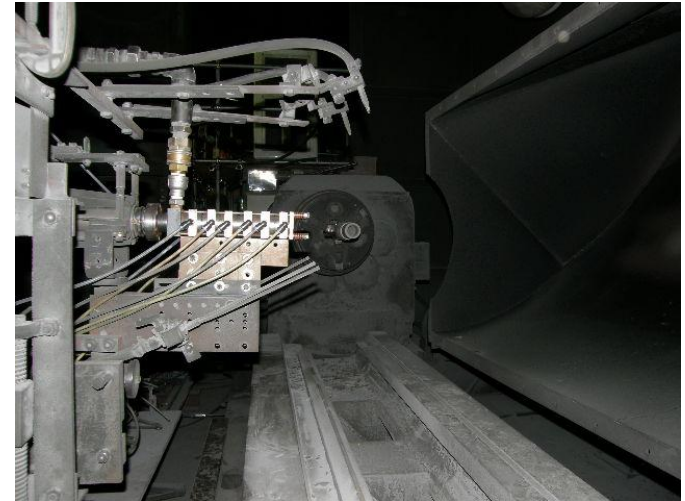


粒子速度温度図

低温高速化に向けた取り組み



装置概略

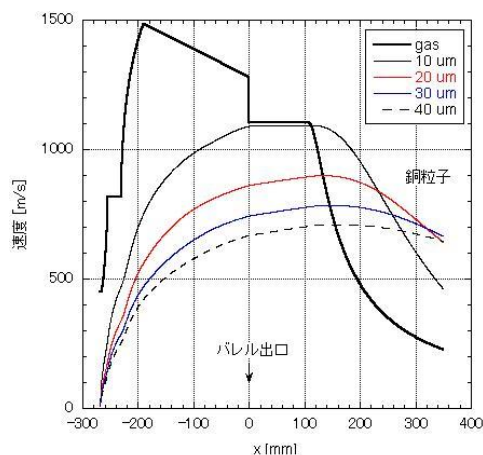


装置外観

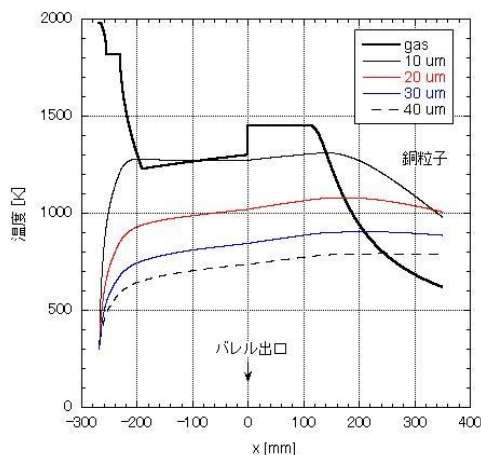
出口圧以上に圧縮された空気はラバルノズルの通過すると断熱膨張が発生する。ガス流れは超音速流れとなり、急激な温度低下が発生する。粒子を投入して、超音速流れにより加熱・加速させ基材に衝突させて皮膜を形成させる。圧縮性流体力学が専門である鹿児島大学の片野田教授と共同研究を行い、装置製作、ガス粒子の温度速度計算、皮膜の作製を行った。¹⁾

1) 三谷栄司, 三谷興司, 片野田洋, ラバルノズルを装着したHVOFによるCu溶射皮膜, 日本溶射協会2009年度春季全国講演大会, 2009, p. 1-2

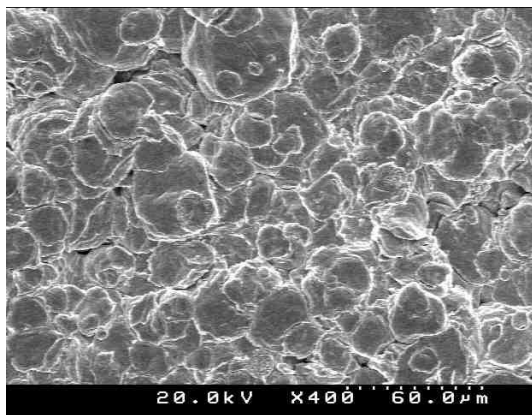
計算及び実験結果



ガス粒子速度図



ガス粒子温度図

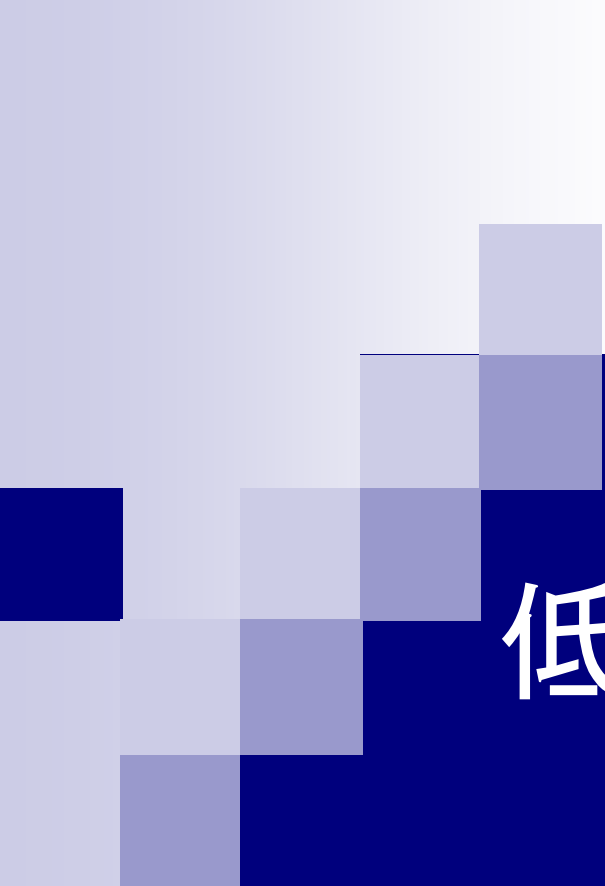


皮膜表面



皮膜及び原材料外観

銅粒子の溶融は認められず扁平状態で堆積している。皮膜表面と原料粉末から著しい酸化は認められず、装置の低温高速化に一定の効果があることを示す。



低温用HVAFの開発

コールドスプレーの問題点

- 工業用ガス大量消費

ガスはHe・N₂を使用。流量は50～150m³/h。実用レベルではボンベ使用は非現実的、液体ガス容器・蒸発器・加圧器の設備が必要。

- 装置が高価

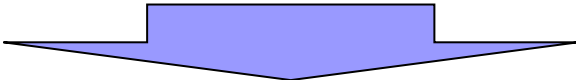
コールドスプレー装置は数千万、付帯設備(ガス容器・蒸発加圧器・集塵器 etc.)を含めると1億円程度と推測。

- 1MPaを超過する高圧

高圧ガス保安法の範囲となり、認可必要

- 大電力消費

ガスをヒーターで加熱するため、大電力が必要。(1000℃では70KWh以上)



・溶射装置及び運転コストが高いことはコールドスプレー普及実用化への高いハードル

低価格・低コスト化に向けた研究開発

GE社による「**燃焼コールドスプレー**」

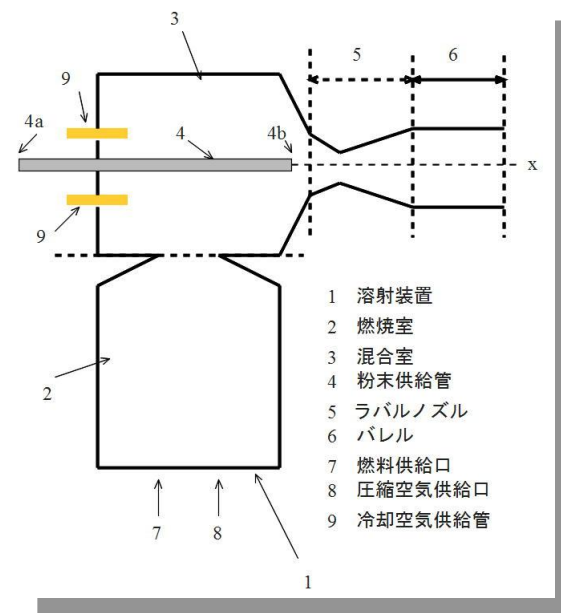
特開 2011-246816

工業用ガスを使用しないので、大幅なランニングコスト低減が可能であるが、細かな条件の記載はない

弊社開発コンセプトは同じ

- コールドスプレーの代替であるので、ガス温度500～800℃が目標
- 低価格・低ランニングコスト
- 安全かつ低圧力(1MPa以下)
- 工業用ガスを使用しない(空気圧縮のためコンプレッサは使用)
- 安全性重視により、液体燃料の使用

工業用ガスの代替として高温の燃焼ガスに冷却空気を供給することでガス温度を低下させる点が異なる。



開発装置の模式図

低価格・低コスト化に向けた研究開発

開発製品の特徴

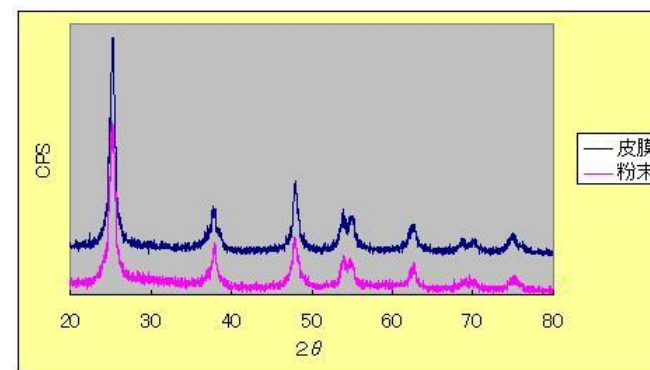
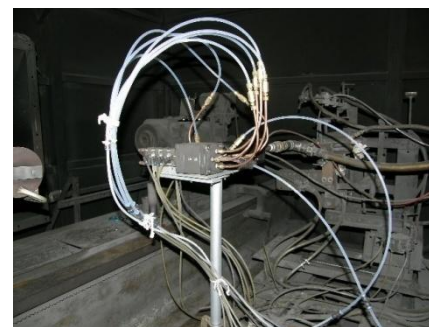
平成21年度ものづくり中小企業製品開発等
支援補助金により試作開発

構造は非常にシンプル
灯油と圧縮空気の燃焼炎であり安価・安全
低圧力(0.6MPa以下)
ガス温度500~800℃

特許第57515121号
粉末中心軸供給式HVAF溶射装置

ガス温度が低いので、銅などの金属だけでなく、1100℃付近で不可逆的に相変態する
光触媒用酸化チタン粉末の積層皮膜の作製も可能となった。

一定の成果を得たが、解決
必須の問題が発生！！



酸化チタン皮膜外観及びXRDパターン

弊社開発装置の問題点

既存の溶射装置にある燃焼室は、燃料の蒸発が不十分な機構であるために、輝炎で煤が発生。
温度低下のため、冷却ガスである圧縮空気を供給すると、燃焼状態が更に不安定となり・・・

大量の煤及び
未燃焼燃料の発生

皮膜の機能低下及び
作業環境の著しい悪化



高温域で溶射
(変色していない)



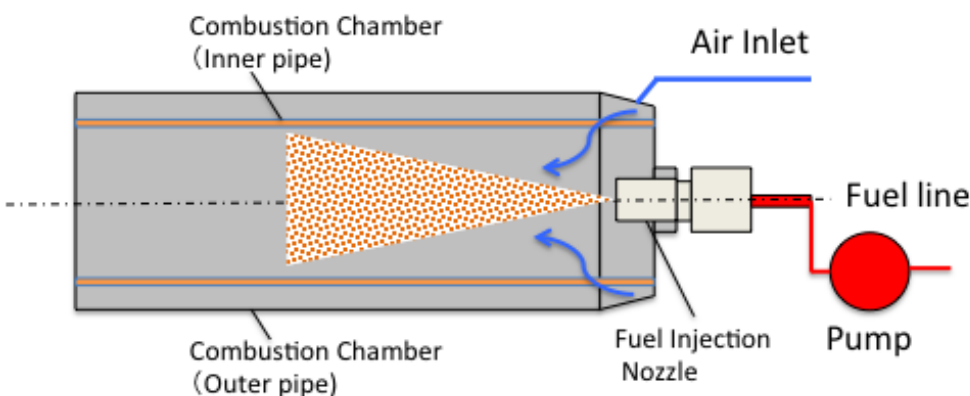
低温域で溶射
(変色している)

煤及び未燃焼燃料が発生しない
燃焼器を開発して問題解決

問題解決に向けたアプローチ (1)

灯油などの可燃性液体は、液面から蒸発した可燃性蒸気が空気と混合し、何らかの点火源により着火燃焼する。

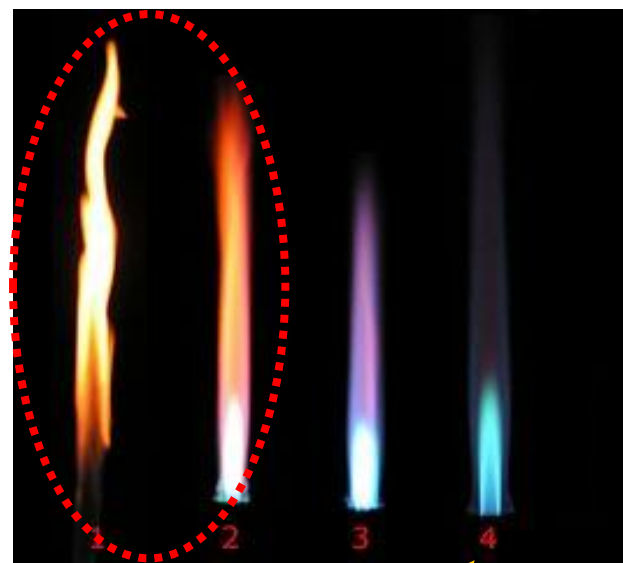
市販HVAFの燃焼室



HVAFの燃焼室長さに対する直径の比(L/D)は約2.5であり、この比では如何なる条件でも煤が発生する。完全燃焼のためにはL/D=10程度が望ましい。¹⁾

燃料を噴霧するノズルは渦巻噴射弁や二流体ノズルで構成されているが、燃料と空気の混合も不足していることも要因の一つである。

ブンゼンバーナーの火炎形態



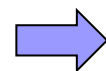
この火炎を改良

1) 島田 荘平. フレームジェットエンジニアリング—岩石破壊から産廃リサイクリングまで—. 産業図書, 1995, 140

問題解決に向けたアプローチ (2)

粉末中心軸HVAF装置の問題点

- 完全燃焼に必要な燃焼室長さの不足
- 燃料と空気の予混合化不足



上記問題解決には
新たな装置開発が必要

2011年から大島商船高専の川原教授と
燃焼器の共同研究を開始

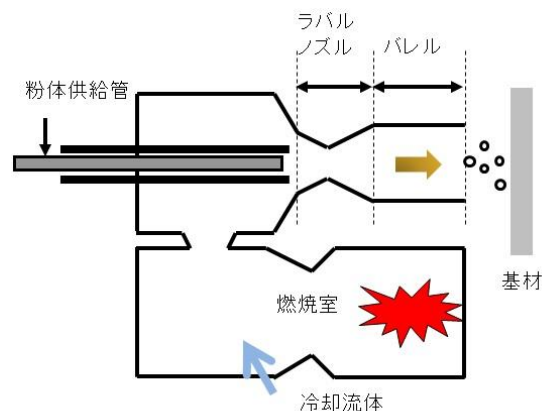
平成25年度補正予算「ものづくり補助金」
にて弊社計画案が採択

以上の経緯からプロトタイプを開発



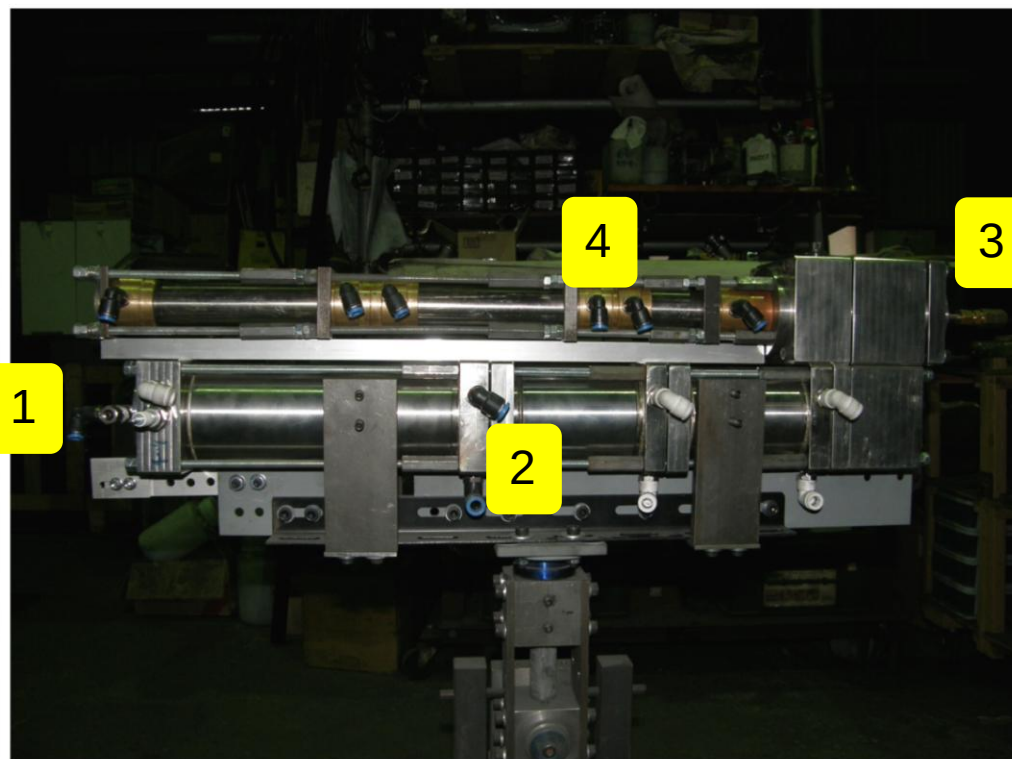
装置外観

特許出願中



装置概略

開発品の詳細



1. 燃料噴霧用2流体ノズル
2. 燃焼ガス冷却用流体入口
3. 粉体供給管
4. バレル冷却水出入口

燃焼ガスに冷却流体供給量を調整することで目標温度となる。流れを折り曲げ流れの中心軸から粉体を投入して皮膜を形成する。粉体供給部は360° 方向を変えられる

3年後の市場投入を目標
価格は750万円程度を目標

	運転費	費用内訳
従来型高圧コールドスプレー	16,000円	ヒーター電力代(40kWh × 25円=1,000円) 工業用ガス(窒素50m ³ /h × 300円/m ³ =15,000円)
弊社開発品	1,550円	灯油使用量(5L/h × 110円=550円) コンプレッサ電力費(40kWh × 25円=1,000円)

参考資料

燃焼特性

燃焼筒(石英ガラス管)を付けた状態での燃焼

$Q_f=20\text{mL/min}$

$Q_a=14\text{L/min}$



$Q_a=16\text{L/min}$



二段階燃焼が発生！

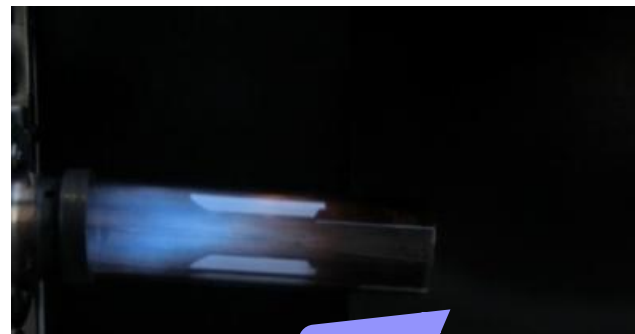
$Q_a=18\text{L/min}$



$Q_a=20\text{L/min}$



$Q_a=22\text{L/min}$



出典:日本機械学会 九州
学生会 第45回 卒業研究
発表講演会 発表スライド

二段階燃焼が発生せず、
火炎も青色で安定している