

技術論文

酸素・Airミキシング装置を用いたHVOF溶射による高活性材料の皮膜特性

Characteristics of the High-Activated Materials Coatings Produced by the HVOF
Spraying with Oxygen and Air Mixing Equipment.



技術開発センター主任
野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター係長
古田 博昭
Hiroaki Furuta

技術開発センター主任
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

要旨

高速フレイム溶射(HVOF)法のフレイム温度は、通常、2000～2600℃である。そのため、特に高活性・低融点材料を用いた施工において、材料の酸化や窒化、又、スピittingにより、皮膜の特性および施工性は低下する。そこで、当社では高圧酸素中に高圧空気をミキシングすることにより、酸素量を調整し、燃焼温度の制御可能な溶射装置を開発した。本研究では、この溶射装置を用いて温度制御下で溶射することにより、皮膜特性に及ぼす酸化・窒化の影響について調査した。ここで材料は、特に高温域で雰囲気の影響を受けやすいTi、また溶射材として広く用いられているSFNi5粉体を使用した。ミキシング装置を用いることで、材料の酸化が抑制され、その結果、皮膜中における気孔率は減少した。

Synopsis:

The flame temperature in the high-velocity thermal oxygen fuel (HVOF) spraying rises usually near to 2000℃～2600℃. Specially, in the spraying coating using the high activity low-melting-point materials, the characteristics of coatings and spraying workability are lowered by the oxidation and nitriding, or spitting of the materials. FUJICO has developed the new type HVOF spraying apparatus that can control the optimum flame temperature for the thermal spraying materials undergoing change of the oxygen concentration by doing the mixing of the high-pressure air in the high-pressure oxygen. In this paper, we investigated on the effects of oxidation and nitriding on the characteristics of spraying coatings by using the new developed spraying apparatus. Then, the spraying materials were used Ti powders that is especially easy to receive the effect of the atmosphere in the high temperature range and SFNi5 that is widely used as the spraying coating materials. As the result, it was confirmed that the oxidation of materials was suppressed and the porosity in the thermal spraying coatings was decreased.

1はじめに

1-1溶射法について

溶射法とは、熔融状態に加熱した材料粒子を基材表面に吹きつけ皮膜とする表面改質技術の一種である。溶射法の特長として、以下の点が挙げられる。①材料の選択肢が広い：メッキ法では不可能な、セラミックス、プラスチック、ガラス材料のコーティングが可能。②基材の材質に対する選択範囲が広い：化学蒸着法(CVD法)などと異なり基材自体を高温加熱する必要のない事、またメッキ法のように液体に浸漬する必要がないことによる。③皮膜形成速

度が高い：原子あるいは分子レベルで成膜する化学蒸着法(CVD)や物理蒸着法(PVD)に比べ、溶射法は溶融粒子の積層により成膜される。

代表的な溶射法として、燃焼エネルギーを利用したフレイム溶射、高速フレイム溶射法、電気エネルギーを利用したプラズマ溶射法、アーク溶射法がある。この内、燃料として酸素、灯油を利用する高速フレイム溶射(HVOF)はフレイム溶射において飛行粒子の速度を大幅に高くし、強い衝撃力をもって溶射膜を成形させる溶射法である。このため、溶射膜は基材との密着性、緻密性に優れている。¹⁾

1-2 酸素・空気ミキシング型溶射装置について

高速フレイム溶射機には、酸素と燃料を使用するHVOF(High Velocity Oxygen Fuel)と、HVAF(High Velocity Air Fuel)がある。HVOFに比べHVAFの燃焼温度は比較的低いいため、高融点材料を用いた溶射では、材料の軟化が不十分となり、その結果、多数の気孔を有する皮膜になりやすい。また、HVOFはそのフレイム温度が通常、2000～2600℃であるため、特に高活性、低融点材料を用いた溶射では、皮膜の酸化・窒化が問題になる。また、スピットングにより、皮膜の特性および施工性は低下する。

HVOFにおいて、フレイム温度を低下させるためには、①灯油量を減少させる②酸素流量を増加させる、事が必要である。しかし、①の場合、燃焼圧の低下と共に、フレイム速度が低下する。また②の場合、過剰酸素により、皮膜の酸化は促進すると考えられる。

そこで、当社では高圧酸素中に高圧空気をミキシングすることにより、酸素量を調整し、燃焼温度の制御可能な溶射装置を開発した。上記②の過剰酸素を窒素に置換することにより、皮膜の酸化を抑制し、かつ、フレイム速度の低下を抑制することが可能になると考えられる。

1-3 Ti溶射、SF-Ni5溶射について

Tiの一般的特性として、①比重が4.51と軽い。②強度が高く、非強度は金属材料中最大③特に海水に対して、耐食性に優れる④熱膨張係数が小さい等が挙げられる。²⁾その優れた性質により、宇宙・航空機器用材料、原子力工業や化学工業におけるプラント用材料、建築材料、医療材料、船舶材料など幅広い分野で使用される。³⁾そのTi溶射において、気孔等の欠陥が多い。皮膜の組成変動が多い等の問題がある。

自溶合金溶射は、一旦溶射した皮膜に熱を加える事により、再溶融し、基材との間に合金層を持った無孔性の皮膜を作ることに特色がある。特にSF-Ni5膜の特性として、硬度が高く、比較的高温においても硬度の低下は少ない。無孔質であるため耐食性に優れている。この性質により、腐食と摩耗が同時に進行する機械部品等に幅広く使用されている。⁴⁾

2 試験方法

2-1 溶射条件

酸素・空気ミキシング装置を用いて、溶射試験を行った。ここで、溶射条件は、主に以下の3条件で行なった。

HVOFにおいて、灯油と酸素は以下のように燃焼する。実際には、CO、C等も生成されるが、簡潔に説明するため、今回は副生成物について無視した。 $C_{12}H_{26}(l)+18.5O_2(g)\rightarrow 12CO_2(g)+13H_2O(g)$

条件1：酸素リッチ条件。燃焼前 $C_{12}H_{26}(l)$ 、 $O_2(g)$ →燃焼後 $CO_2(g)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $O_2(g)$ が生成、残存する。Tiのような高活性材料を溶射材として選択した

場合、高温下で過剰に残存する $O_2(g)$ により、材料の酸化が懸念される。

条件2：灯油と酸素を理論燃焼比条件で溶射。燃焼前 $C_{12}H_{26}(l)$ 、 $O_2(g)$ →燃焼後 CO_2 、 H_2O が生成される。燃焼後に酸素が残存しないため、材料の酸化を抑制することが可能であるように推定できる。しかし、この場合燃焼後に存在するガス量(mol)が少ないためフレイム温度は条件1に比べ増大する。HVOFは大気雰囲気下で溶射するため、材料の過剰加熱は雰囲気下の反応により、酸化を助長すると考えられる。

条件3：高圧酸素中に高圧空気をミキシングし、かつ灯油と酸素を理論燃焼比条件で溶射。燃焼前 $C_{12}H_{26}(l)$ 、 $O_2(g)$ 、 $N_2(g)$ →燃焼後 CO_2 、 $H_2O(g)$ 、 $N_2(g)$ が生成、残存する。この場合、条件1に比べ、フレイム中の酸素濃度の著しい減少が期待できる。また、条件2に比べ、窒素ガスによるフレイム温度の低下により、酸化を抑制できると考えられる。

Ti粉体、SFNi 5粉体をSPCC材上に溶射法により、コーティングした。溶射法は温度可変型の酸素・Airミキシング装置を組み合わせたHVOFを用いた。溶射条件は、灯油量を一定とし、酸素流量、Air流量を調節することにより、酸素リッチ条件、理論燃焼比条件(Air混合率0%、30%、50%)とした。また溶射ガンのバレルとして4インチ、2.5インチの2種類を用いた。以上溶射条件によりフレイム中の雰囲気および温度、またフレイム速度を制御した。溶射条件をTable1に示した。種々の条件において、皮膜特性変化について検討した。皮膜特性は、X線回折法による定性分析、ビッカース硬度計を用いた皮膜硬度測定、断面観察による組織・気孔率評価、また、Ti膜に関しては、酸素・窒素濃度測定装置を用いた、酸素・窒素の定量分析により評価した。

Table 1 Spraying Conditions

Sprayed materials	Air mixing ratio(%)	Mixing ratio of kerosene with oxygen	Barrel
Ti	0	O ₂ rich	4
Ti	0	O ₂ rich	2.5
Ti	0	Stoichiometry ratio	4
Ti	0	Stoichiometry ratio	2.5
Ti	30	Stoichiometry ratio	4
Ti	30	Stoichiometry ratio	2.5
Ti	50	Stoichiometry ratio	4
Ti	50	Stoichiometry ratio	2.5
SF-Ni5	0	O ₂ rich	4
SF-Ni5	0	O ₂ rich	2.5
SF-Ni5	0	Stoichiometry ratio	4
SF-Ni5	0	Stoichiometry ratio	2.5
SF-Ni5	30	Stoichiometry ratio	4
SF-Ni5	30	Stoichiometry ratio	2.5
SF-Ni5	50	Stoichiometry ratio	4
SF-Ni5	50	Stoichiometry ratio	2.5

3 試験結果および考察

3-1 Ti膜の特性

3-1-1 X線回折法による特性評価

Fig.1に4インチバレルを用いた際の各溶射膜のXRD測定結果を示した。酸素リッチ条件の溶射膜は、Ti、TiO、TiN_{0.3}の混合相であった。これは、理論燃焼条件(Air混合率0%)においても同様であった。一方、理論燃焼条件(Air混合率30%、50%)において、上記2条件と比較して、顕著にTiのピーク面積の増大、TiOのピーク面積の減少が観察された。Air混合により、Tiの酸化が抑制されたと予想できる。また、Air混合時、若干TiN_{0.3}のピーク面積が増大した。フレーム中の過剰な窒素により窒化が促進したと考えられる。

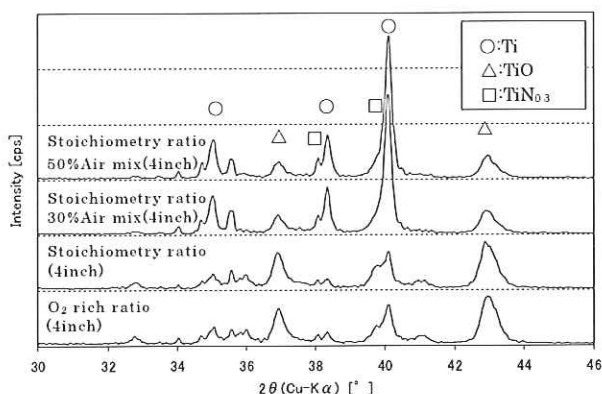


Fig. 1 XRD result of Ti spraying coatings

Fig.2に完全燃焼条件(Air混合率50%)において、4インチ、2.5インチのバレルを用いた溶射膜のXRD測定結果を示した。4インチに比べ、2.5インチの溶射膜は、TiO、TiN_{0.3}のピーク面積が減少した。2.5インチを用いることにより、酸化、窒化が抑制されたと考えられる。このことからTiの酸化、窒化が主にフレーム温度の高いバレル内およびバレル出口近傍で起きていると予想される。2.5インチを用いた際には、粉体が溶射バレルに滞留する時間が短い為、酸化、窒化が抑制できたと考えられる。

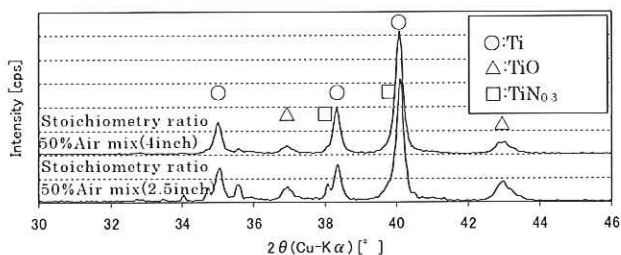


Fig. 2 XRD result of Ti spraying coatings

3-1-2 Ti膜の酸素・窒素濃度測定

Ti膜の酸化・窒化の傾向を調べるために、皮膜の酸素・窒素濃度を測定した。酸素濃度の測定結果をFig.3に、窒素濃度の測定結果をFig.4に示した。皮膜の酸素濃度はAir混合量を増加することにより、低減した。さらに4インチに比べ、2.5インチのバ

レルを用いることにより、酸素濃度は更に低下した。この時、酸素濃度は6.75%であった。皮膜の窒素濃度は、Air混合量を増加することにより、低減した。XRD測定から、Air混合量を増加することによりTiN_{0.3}のピーク面積の増大が観察されていたが、皮膜全体の窒素濃度は低下していた。これは、フレーム中の低い酸素濃度の結果、Ti(N,O)の形成を抑制できたことに起因していると考えられる。さらに酸素濃度と同様、4インチに比べ、2.5インチのバレルを使用することにより、窒素濃度は低下し、0.73%であった。

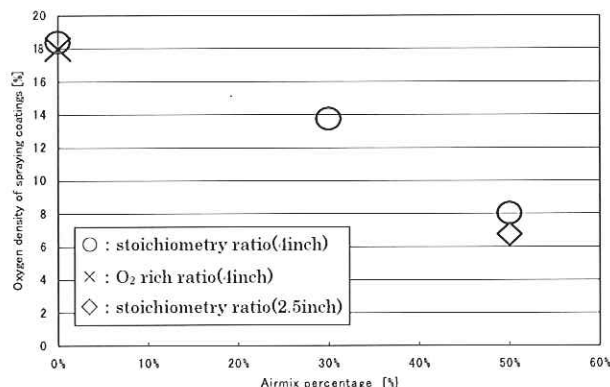


Fig. 3 Oxygen density of Ti spraying coatings

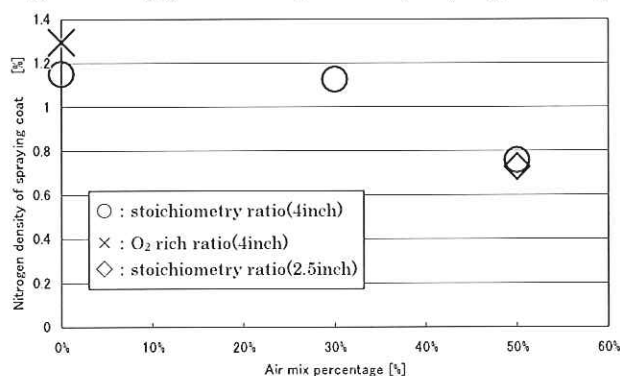


Fig. 4 Nitrogen density of Ti spraying coatings

3-1-3 Ti膜のピッカース硬度測定

Ti膜の硬度を測定したところ、酸化・窒化量の少ない材料ほど、低い硬度を示した (Fig.5)。Air未混合時の高い硬度はTiの酸化物・窒化物によると考えられる。

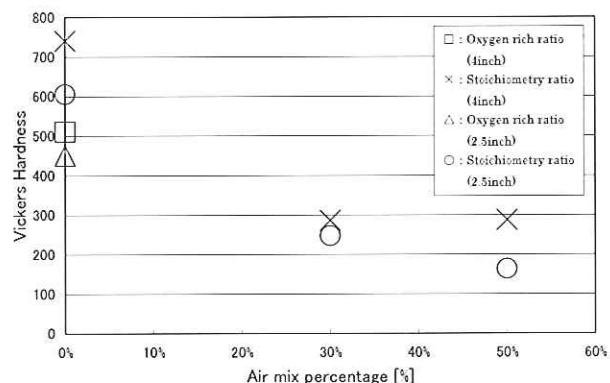


Fig. 5 Vickers hardness of Ti spraying coatings

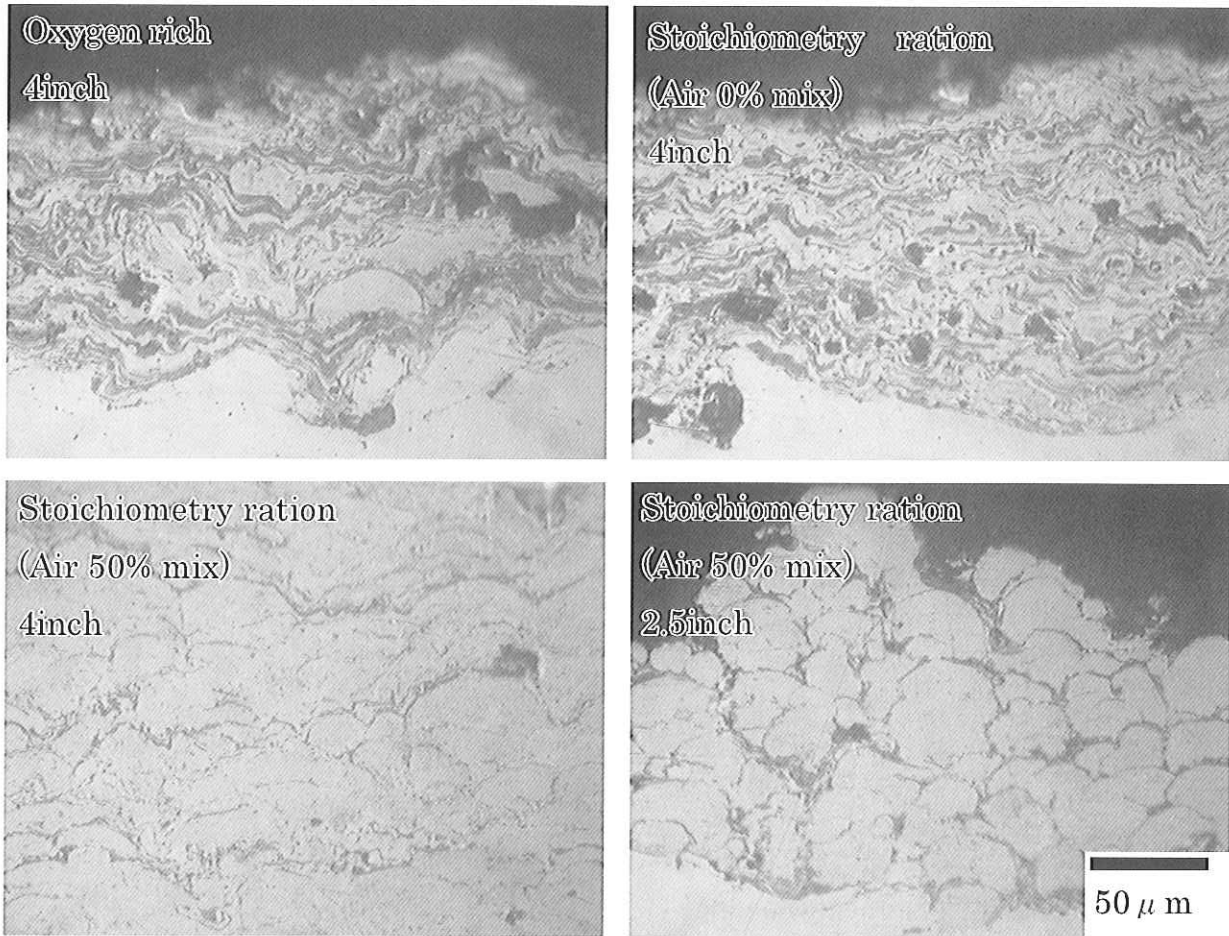


Fig.6 Section observation of Ti spraying coatings

3-1-4 Ti膜の光学顕微鏡による断面観察

光学顕微鏡による断面の観察結果をFig. 6に示した。Air混合皮膜は、未混合皮膜に比べ、顕著に酸化・窒化物が少なかった。また、Air未混合皮膜は、気孔が多数観察されたのに対し、Air混合皮膜の気孔は比較的、小さく、かつ少数であった。また、2.5インチに比べ4インチバレルを用いた皮膜がより緻密になっていた。4インチバレルを用いた際、基材衝突時の粒子速度はより高速であり、かつ、粒子温度はより高温である。このため、粉体は溶融し、基材衝突時には、大きく扁平する。⁵⁾この結果、気孔率が低下したと考えられる。

3-2 SFNi 5膜の特性

3-2-1 X線回折法による特性評価

XRD測定から、いずれの皮膜も同様の回折ピークを示し、材料に顕著な酸化・窒化は見られなかった。これは、材料の優れた耐酸化・窒化性によると考えられる。

3-2-2 SFNi 5膜のビッカース硬度測定

皮膜は2.5インチに比べ、4インチを用いることにより、高い硬度を示した (Fig. 7)。これは、Tiと同様に気孔率低下に起因すると考えられる。

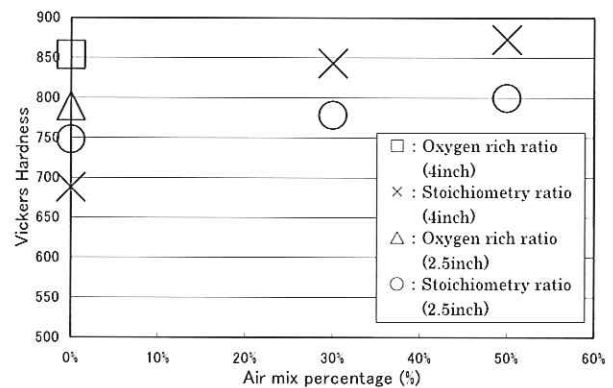


Fig. 7 Vickers hardness of SFNi 5 spraying coatings

3-2-3 SFNi 5膜の光学顕微鏡による断面観察

光学顕微鏡による断面観察結果をFig. 8に示した。Air50%混合条件において、皮膜はより緻密になっていた。それに伴い、酸素リッチ条件に比べAir混合条件(50%)の硬度は、4インチ、2.5インチとも若干、増加した。

3-2-4 SFNi 5膜の歩留まり

SFNi 5粉体を用いた溶射試験の際、Air50%混合条件において、歩留まりは、若干、低下した。これは、Tiを用いた際には、見られなかった。この時、Air未混合条件で酸素の流量を同等にした際に比

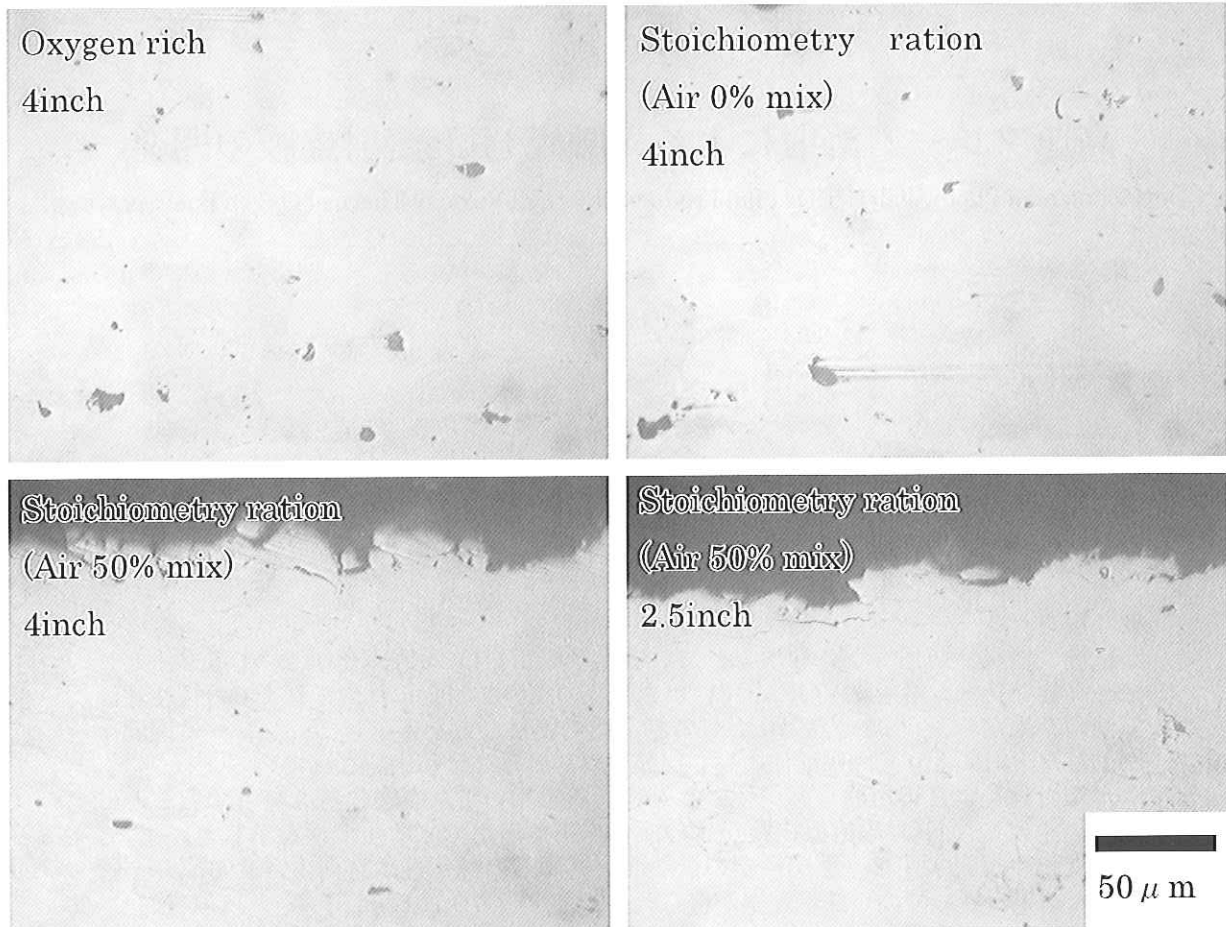


Fig. 8 Section observation of SFNi 5 spraying coating

べ、若干低い燃焼圧を示したことから、50%混合時、酸素とAirが均一に混合しなかったのではないかと考えられる。Airが50%以上混合されたため、燃焼条件は灯油リッチになり、その結果、フレーム温度が適正温度より、低くなったため、歩止まりが低下したと推測される。

4 総括

酸素・Airミキシングを用いることで、Tiのような高活性材料について、酸化を大幅に低減できた。また、その際懸念された窒化について、Airミキシング有・無で差は無かった。このことから、酸素・Airミキシング装置の有用性を示すことができた。この時、皮膜中の酸素濃度は最小で6.75%、窒素濃度は最小で0.73%であった。今回の試験において、燃料としての灯油を固定した条件で溶射試験を行ったが、今後、酸素・Airと灯油の使用量を調節

し、フレーム温度、フレーム速度を制御することにより、酸化・窒化を抑えた皮膜を作製できると考えられる。また、SFNi 5のような耐酸化・窒化に優れた材料においては、皮膜の酸化・窒化に対するミキシング装置の影響は観察されなかった。しかし、このような材料であっても酸素・Airミキシングを用いることで、酸素コストの低減が可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 上野 和夫：溶射技術入門,(2006),1.
- 2) 佐藤 廣士,山口 英俊：実用表面改質技術覧,(1993),271.
- 3) 伊藤 征司郎：実用表面改質技術総覧,(1993),113.
- 4) 工藤 唯輔：表面処理技術総覧,(1988),824-825.
- 5) 五日市 剛：サーメット溶射の最新技術,フジコー技報「創る」,10(2002), 24-25.