高速フレイム溶射法の最新技術

清水 保雄*, 榊 和彦*

Current Technologies in High Velocity Combustion Flame Spraying Process

Yasuo SHIMIZU* and Kazuhiko SAKAKI*

Key Words : HVOF Thermal Spraying, Current Technology, Gun Design, Applications

高速フレイム溶射法は高品質で比較的厚い炭化物サーメット皮膜などを能率的に形成できる優れた表面処理技術として注目され、近年、広範な工業分野で適用されつつある。この技術の特徴と最新技術について概説する。

1. はじめに

1950年代後半にプラズマ溶射装置が開発¹⁾されて以来、溶射技術における最も大きな進展は、高速フレイム溶射（以下、HVOF溶射：High Velocity Oxygen-Fuel Combustion Flame Sprayingと略記する）の開発である。HVOF溶射の歴史は、1981年にJ. A. Browningにより発明されたHVOF溶射システム（JET KOTETM）^{2)~4)}の登場に始まる。HVOF溶射に関わる近年の技術はフレイムの高速化を図るための燃焼室圧の高圧化^{5), 6)}および超音速ノズルの設計^{5)~9)}、溶射材料の改良¹⁰⁾、計測技術の開発¹¹⁾など広範にわたる。

HVOF溶射は、可燃ガスや石油を燃焼させた火炎を熱源とするため、高融点のセラミックス材料などへの適用に限界はあるが、JET KOTETMの開発以来、炭化物サーメットに代表される超硬材料の溶射に最適なプロセスとして認識され、技術開発や皮膜特性に関する研究などが精力的に進められるとともに、広範な産業分野で適用が進ん

図1 各種溶射法の熱源温度とフレイム・ジェット の速度

でいる^{12)~24)}。

小稿ではHVOFの特徴、装置および溶射材料並びに計測技術における技術開発動向、応用例などについて概要を紹介する。

2. HVOF溶射の特徴

図1¹⁴⁾に各種溶射法の熱源温度とフレイムあるいはジェットの速度の比較を示し、表1にはHVOF溶射の特徴をまとめた。HVOF溶射装置

*信州大学 工学部 (〒380-8553 長野県長野市若里500番地)
Fac. of Eng., Shinshu Univ. (500, Wakasato, Nagano-shi,
Nagano 380-8553)

表1 HVOF溶射の特徴

長 所	① 溶射粒子の飛行速度を高め、基材への衝突エネルギーを大きくできるので、高品質で密着性に優れた皮膜が得られる。
	② 燃焼フレイムの温度が最高でも3000K程度で比較的低く、また、フレイム中での滞留時間が短いので、溶射材料の相変態、酸化、分解などが抑制される。特に炭化物サーメット材料の溶射に適す。
短 所	① 高融点の金属やセラミックスの溶射が困難であり、適用できる溶射材料に制限がある。
	② 装置運転時に発生する騒音が激しい。
	③ 材料粉末の粒度管理、溶射ガンのノズルやパレルの保守（摩耗や溶射粒子の付着の対策）などが必要で、コスト高となる。

の最大の特徴は、従来型のフレイム溶射装置と比べ5～25倍に達する多量の燃料と酸素を高圧状態で溶射ガンに供給し、燃焼したフレイムを細いノズルを通し超音速のジェット流として噴出させ、溶射材料粉末をこのフレイム中に注入することにより加熱・加速して基材製品表面に衝突させ皮膜を形成する点にある。溶射粒子の飛行速度は他の溶射法に比べ格段に大きいため、ち密で物理・化学的諸性質や密着性に優れる皮膜が得られる。例えば、図2に各種溶射法で作製されたWC-Co超硬皮膜の硬さを示す^{2), 4), 25)}。皮膜の硬さは、溶射材料粉末そのものの製造方法の差異や採用された溶射法の違いによって、溶射過程で分解や酸化による変質や相変態などの様々な要因の影響を受け変化する。図1および図2から分かるように、溶射粒子が基材へ衝突する際の速度、すなわち、運動エネルギーが最も大きいHVOF溶射は他の溶射法に比べ最も高い皮膜硬度を与える。

3. HVOF溶射装置における技術開発の動向

HVOF溶射装置における技術開発の動向として、第1には、溶射ガンから高速でフレイムを噴出させ、それを利用して溶射粒子の飛行速度を高速化し、物理・化学的諸性質や密着性に優れる溶射皮膜を実現するための様々な研究開発を挙げることができる。第2は、溶射ガンのノズルあるいはパレル内への溶射材料粉末の付着・堆積を回避するための対策に関わる開発である。第3は、ランニングコストを低減させるための溶射システムおよびガンの構造の開発や改良である。

図2 各種溶射法で得られた WC-12%Co 皮膜の硬さ

第1のフレイム的高速化を目指す技術開発は、原理的に多量の燃料を燃焼させ、燃焼ガスの圧力を高め、フレイム速度の増大を狙ったものである^{5), 25)}。この意図は、次式的高速流体力学の基礎理論式²⁶⁾から、容易に理解できる。すなわち、溶射フレイム流が非粘性圧縮性の等エントロピ流れで近似されると仮定した上ではあるが、そのガンノズル出口における噴出速度 u_e は次式(1)で与えられる。

$$u_e = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} P_o \nu_o \left\{ 1 - \left[\frac{P_e}{P_o} \right]^{(\kappa - 1)/\kappa} \right\}}$$

.....(1)

ここで、 κ , P_o , ν_o , P_e は、それぞれ流体の比熱比、ガンノズル入口圧力、比容積およびガンノズル出口の外気圧である。比熱比 κ は、理想気体ではそれぞれ2原子分子気体で7/5、3原子分子気体で8/6の定数²⁷⁾となり、実在気体では通常、温度と圧力により変化するが、1.08～1.66程度の値をとる²⁸⁾。従って、入口圧力 P_o を増加させることにより、フレイム噴出速度 u_e を増加させることが原理的に可能となる。

また、図3には結果のみを示し、シミュレーションの手順の詳細^{9), 29)}は割愛したが、一例としてHVOF溶射に対し計算したフレイムのノズル出口での噴出速度と溶射材料粒子の速度を示す。なお、溶射材料粒子の速度は次式(2)の運動方程式に基づき近似計算している。

図3 HVOF溶射におけるフレイム速度と溶射粒子速度に及ぼす燃焼室圧力の影響に関するシミュレーション例

本シミュレーションの際に採用した主要な假定：
溶射ガンはノズル長さ=76.2mm、のど部直径=7.8 mmの適正膨張ラバルノズル形状を有し、使用燃料はプロピレンガス、粉末送給ガスは窒素、燃焼ガスの組成比 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=1/1/0.13$ 、ガンののど部で臨界圧になるような十分な燃焼ガス流量が確保され、かつ、等エントロピ流れであること、燃焼ガスの初速度=0 m/s、初期温度=3025K、溶射材料粉末は粒径=25 μm のNi-20%Cr合金で初速度=10m/s、初期温度=293Kなど。

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \rho_p \frac{dU_p}{dt} = \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 C_D \rho_g \frac{|U_g - U_p| (U_g - U_p)}{2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 U_p ：溶射粒子速度、 D_p ：溶射粒子直径、 ρ_p ：溶射粒子密度、 ρ_g ：燃焼ガス密度、 U_g ：燃焼ガス流速、 C_D は抗力係数でレイノルズ数 Re の関数である。

図3と同様な数値計算結果はThorpeら⁸⁾も、燃焼室圧力0.3~2.2MPaの範囲で導いている。図3の結果より、燃焼室ガス圧力の上昇は、その平方根に比例する割合でフレイム流速と溶射粒子の速度の増加をもたらすことが認められる。そして、Dvorakら²⁵⁾は図4に示す実験報告により燃焼室圧の高圧化の効果を実証している。しかし、上述の理論や実験で有効であることが事実とはいえ、実用的観点からは、燃焼室圧をむやみに高くする運転は安全性や溶射ガンの強度と耐久性、あるいはランニングコストの問題で直ちには受容できない。せいぜい現状を若干上回るとしても、1MPa程度の燃焼室圧に留め、ガンノズルの形

図4 HVOF溶射によるWC-Co皮膜の硬さと燃焼室圧力の関係

図5 HVOF溶射装置のガンの構造

- (a) 内部燃焼・内部粉末供給方式、
- (b) 内部燃焼・外部粉末供給方式、
- (c) 外部燃焼方式

状に関する検討³⁰⁾などをより精密に進めるべきと考える。

次に、溶射ガンのノズルあるいはバレル内への溶射材料粉末の付着・堆積を回避するための技術開発について述べる。HVOF溶射ガンは構造上、図5に示す2つの形式に大別される³¹⁾。図5(a)は内部燃焼方式と呼ばれる構造⁷⁾である。拘束された管状空間内に溶射粉末が挿入されるため溶射粉末の加熱と加速には適している。しかし反面、溶融した溶射材料粉末の一部がノズルあるいはバレル内壁に付着・堆積することも生じる。低融点

表 2 代表的な市販HVOF 溶射用粉末材料とその特徴

溶射材料	化学組成 (wt.%)	粉末粒径 (μm)	特 徴
銅	99Cu	15-45, 37-74	電気伝導, 熱伝導
アルミブロンズ	Cu 9.5Al 1Fe	15-45	易加工性, 耐食
ニッケル	99.5Ni	20-53	耐食, 耐酸化, 補修
鉄基合金	Fe 12 Ni 17 Cr 2.5Mo 1Si 0.1C	11-45, 20-53	SUS 316, 耐食, 補修
	Fe 17Cr 11Mo 3 Ni 3 Si 3 Cu 4B	11-45	耐食, 耐摩耗
	Fe 30 Mo 2C	11-45	耐摩耗
ニッケル基合金	Ni 21.5 Cr 8.5 Mo 3 Fe 0.5Co	11-45	Inconel 625, 高温耐食
	Ni 19 Cr 18 Fe 3 Mo 1 Co 1Ti	11-45	Inconel 718, 高温耐食
	Ni 17 Mo 16Cr 5Fe 4W	20-53	Hastelloy C, 耐食
	Ni 20 Cr 10W 9Mo 4 Cu 1C 1B 1Fe	45-90	耐摩耗, 高温耐食
コバルト基合金	Co 32 Ni 21 Cr 8 Al 0.5Y	37-74	M-NiCrAl-X, 高温耐食
	Co 28 Mo 17 Cr 3 Si	11-45	T800, 耐摩耗, 高温耐食
	Co 26 Cr 11 Ni 8 W 2 Fe 0.5C	20-53	Alloy 31, 耐摩耗, 高温耐食
	Co 28 Mo 8 Cr 2 Si	11-45	T 400, 耐摩耗, 高温耐食
	Co 28 Cr 4 W 3 Fe 3 Ni	20-53	Stellite, 耐摩耗, 高温耐食
自溶合金	Ni 16 Cr 4 Si 3.5 B 4 Fe 0.8C	15-45, 25-62	耐摩耗
	Ni 17 W 15 Cr 4 Si 3.5 Fe 3 B 0.8C	20-53	高温耐食, 耐摩耗
	(WC-12Co) 33 Ni 9 Cr 3.5 Fe 2 Si 2 B 0.5C	11-45	耐摩耗
超硬合金	WC 12 Co, WC 17 Co, WC 10 Co 4 Cr	10-44, 11-45	耐摩耗
	WC 20 Cr 7 Ni, Cr ₃ C ₂ 7(Ni 20 Cr)	15-44	耐摩耗
	Cr ₃ C ₂ 20 (Ni 20Cr)	11-45, 15-44	高温耐摩耗
	Cr ₃ C ₂ 25(Ni 20Cr), Cr ₃ C ₂ 50(Ni 20Cr)	11-45, 15-53	高温耐摩耗

の金属・合金類の溶射の場合、この問題は避け難い。これの対策について筆者らも検討してきたが³²⁾、未だ解決に至っていない。一方、この問題は、それぞれ図 5 (b)³³⁾ の外部粉末供給式および図 5 (c)³⁴⁾ の外部燃焼方式では発生しない。なぜなら、前者はノズル内に粉末を供給しないためであり、後者はノズル内部で燃焼を行わないためである。両者は、溶射粉末の加熱と加速の能力で上述の内部燃焼方式に劣ると考えられるが、加速能力についてはかなりの改善が進んでいる³⁵⁾。

ランニングコストの低減に関する技術開発では、プロピレンやプロパン、水素などのガス燃料からさらに低廉な天然ガスや灯油への転換^{36), 37)}、助燃ガスである酸素から空気への転換およびガンの冷却を水冷方式から空冷方式に転換³⁸⁾ するなどの様々な取り組みが効果を上げている。

4. 溶射材料における技術開発

HVOF 溶射では、他の溶射法で用いられるそれに比べ、一般により微細で粒度分布幅がかなり狭い範囲に収まるよう管理された材料粉末が必要

である。その理由は、HVOF 溶射では、例えば、溶射材料粉末をプラズマ溶射に比べ 1 桁ほど低温である 3000K 前後のフレイム中に送給し、それを概略 1/2000 秒程度の極めて短時間の内に火炎中で溶融もしくは半溶融状態に為し、基材に衝突させ皮膜として堆積させなければならないからである。市販の代表的な HVOF 溶射用材料^{39), 40)} とその特徴を表 2 に示す。高融点の合金やセラミックス材料への適用が困難なことやノズル内への付着・堆積を避けなければならないという制約から、種類はプラズマ溶射用材料に比べかなり少ない。種類こそ少ないものの、HVOF 溶射のプロセスは極めて短時間の物理化学現象である故に、欠陥の少ない良質な溶射皮膜を形成するためには、多様な HVOF 溶射機種ごとに真にその性能や構造に適合した、オーダーメイドで設計・製造された溶射材料が必要であることも最近の報告で明らかにされている¹⁰⁾。

5. 溶射粒子の計測に関する技術開発

溶射ガンから基材に向かい飛行している溶射粒

表 3 HVOF 溶射の応用例

適用分野	加工品名	目的	溶射材料
航 空	圧縮機翼, エンジンシャフト, ベアリングハウジング	耐摩耗, アブレダブル,	WC-Co/Cr, CuNi, Inconel 1718, CoMoCrSi, MCrAlY
鉄 鋼	各種ロール, 線引マンドレル, ファン, 鉾石落下ライナー 溶融亜鉛めっき浴用ロール	耐摩耗, ビルドアップ防止 グリップング, 耐食	Cr ₃ C ₂ -NiCr, WC-Co/Cr, ホウ化物-WC-Co
非 鉄	熱延用ロール, 冷延用ロール	耐摩耗, ビルドアップ防止	WC-Co
製 紙	各種ロール, ブレード, ナイフ, リファイナードディスク	耐摩耗, 異物付着防止	WC-Co, WC-NiCr
印 刷	フィードロール, グリップ	耐摩耗, グリップング	WC-NiCr, SUS
織 維	各種ロール	耐摩耗	WC-Co
自動車	シリンダボア, ターボチャージャー, ピストンリング	耐摩耗, 焼付防止	Fe-Cr-Mo, Cr ₃ C ₂ -NiCr, WC-Co
鑄 造	金型	耐摩耗	WC-Co
プラスチック	押出スクリュウ, ダイス, ロール, ナイフ	耐摩耗	WC-Co/Cr, Cr ₃ C ₂ -NiCr
一般産業機械	ポンプ, スリーブ, シャフト, インペラー, ブラジヤ, パルプ, チューブ, コンベヤ	耐摩耗, 耐食, 耐熱	WC-Co/Cr, NiCrFeBSi, Cr ₃ C ₂ -NiCr, Inconel, Hastelloy, Stellite

子の速度および温度の測定法には、様々な方法がある⁴¹⁾。

筆者らが使用している溶射粒子速度・温度測定装置の模式図⁴²⁾は省略するが、同装置では、受光部センサーヘッドに150 μ m間隔で幅30 μ mの2つのスリットが設けられ、溶射粒子から発せられ両スリットを通過する放射光信号の時間差から粒子速度が演算される。また、温度の測定には二色式放射光温度計の原理⁴³⁾が用いられ、溶射粒子から捕捉された782nmと995nmの各2波長の放射エネルギーが測定され、両放射光のエネルギーの比から溶射粒子温度が演算される。

高速で移動する溶射粒子であっても、それから発せられる高温放射光を入力信号として採取し、速度および温度を実測する装置が開発・実用化され、溶射プロセスの計測技術に進展がもたらされた。

6. 応 用 例

炭化物サーメット溶射を中心にHVOFの応用は既に広範な産業分野に及んでいる。表3に報告されている応用例^{3), 4), 22)~24)}をまとめた。

7. おわりに

HVOF溶射は高融点材料への適用に限界はあるが、新しい溶射法としてその優れた性能が認められ広範な産業分野での展開が進みつつある。さらに溶射プロセスに関わる計測技術面でも著しい進歩が見られる。このような背景から、近い将来には、主要な溶射パラメタを溶射作業中に即時に制御し、皮膜特性を管理するような新しい溶射技術の展開が期待される。

(1998-4-16 受理)

文 献

- 1) 日本溶射協会; 溶射ハンドブック, p. 170 (新技術開発センター, 1986)
- 2) R. W. Whitfield; Extreme Impact Velocity Metal & Ceramic Deposition (1982)
- 3) 工藤唯輔; 溶射技術, 12, (3), 75 (1993)
- 4) 工藤唯輔; 溶射技術, 13, (1), 66 (1993)
- 5) J. Thorpe, M. L. Thorpe; Proc. of 5th NTSC, p. 199 (1993)
- 6) M. L. Thorpe and H. J. Richter; Proc. of the ITSC '92, p. 137 (1992)
- 7) C. M. Hackett, G. S. Settels; Proc. of 8th

- NTSC, p. 86 (1995)
- 8) O. Knotek, U. Schnaut ; Proc. of the ITSC'92, p. 811 (1992)
- 9) 榊 和彦, 清水保雄, 斉藤信克, 合田祥明 ; 溶射, **34**, (1), 1 (1997)
- 10) 五日市 剛, 白井勝之 ; 溶射技術, **16**, (2), 39 (1997)
- 11) P. Gougen, C. Moreau, V. Lacasse, M. Lamontagne, I. Powell and A. Bewsher ; Advanced Processing Techniques Particulate Materials, **6**, 199 (1994)
- 12) D. W. Parker and G. L. Kutner ; *Advanced Materials & Processes*, **139**, (3), 68 (1991)
- 13) D. W. Parker and G. L. Kutner ; *Advanced Materials & Processes*, **146**, (1), 31 (1994)
- 14) 原田良夫 ; 日本金属学会報, **31**, 413 (1992)
- 15) 平石正廣 ; 溶射技術, **15**, (2), 30 (1996)
- 16) R. Clarke, G. Barbezat, S. Keller and A. R. Nicoll ; Proc. of the ITSC '95, p. 1173 (1995)
- 17) 秋本浩一 ; 溶射技術, **14**, (3), 36 (1994)
- 18) 右田厚司, 指山和之, 小池弘之 ; 溶射技術, **15**, (2), 25 (1995)
- 19) E. Legscheider, P. Remer and H. Reymann ; Proc. of the ITSC '95, p. 591 (1995)
- 20) H. Fukutome, H. Shimizu, N. Yamashita and Y. Shimizu ; Proc. of the ITSC '95, p. 21 (1995)
- 21) M. C. Nestler, H. M. Hohle, W. M. Balbach and T. Koromzay ; Proc. of the ITSC '95, p. 101 (1995).
- 22) Y. Fukuda and M. Kumon ; Proc. of the ITSC '95, p. 107 (1995)
- 23) 谷 和美 ; 溶射技術, **9**, (4), 57 (1990)
- 24) Y. Kobayashi, K. Tani, Y. Harada, T. Tomita and Y. Takatani ; Proc. of the ITSC '95, p. 211 (1995)
- 25) M. Dvorak and J. A. Browning ; Proc. of the ITSC '95, 405 (1995)
- 26) 例えば, 松尾一泰 ; 圧縮性流体力学, p. 70 (理工学社, 1994)
- 27) 日本機械学会編 ; 機械工学便覧 A 6 熱工学, p. 42 (1985)
- 28) 日本機械学会 ; 技術資料流体の熱物性値集, p. 8 (丸善, 1997)
- 29) 清水保雄, 榊 和彦 ; 溶射, **35**, (1), (1998) 掲載予定
- 30) 榊 和彦, 清水保雄 ; 溶射技術, **17**, (1), 20 (1997)
- 31) 清水保雄, 榊 和彦 ; 溶接技術, **44**, (5), 75 (1996)
- 32) 榊 和彦, 清水保雄, 斉藤信克, 山田武志 ; 溶射, **33**, 9 (1996)
- 33) 佐々木光正 ; 溶射技術, **16**, (2), 23 (1996)
- 34) 森下 徹 ; 溶射技術, **15**, (2), 22 (1995)
- 35) 中川政宏 ; 溶射技術, **17**, (1), 48 (1997)
- 36) 白石正広 ; 溶射技術, **15**, (1), 68 (1995)
- 37) Y. M. Yang, H. Liao and C. Coddet ; Proc. of the ITSC '95, p. 307 (1995)
- 38) 秋本浩一 ; 溶射技術, **15**, (1), 64 (1995)
- 39) SULZER METCO Ltd. ; Materials Guide (1995)
- 40) Eutectic Castolin Group TAFA ; Coating Materials (1995)
- 41) 蓮井 淳 ; 新版 溶射工学, p. 113 (産報出版, 1996)
- 42) Luc Pouliot ; DPV-2000 Reference Manual (Revision 3.00), TECNAR Co., Ltd. (1997)
- 43) 奥原精一 (温度計測の実務編纂委員会編) ; p. 165 (日本工業出版, 1976)
- ~~~~~