

水素ガスによる金属溶射皮膜の作製

溶射におけるカーボンニュートラル対応

花房龍男、大田耕平

Preparation of metal spray coatings using hydrogen gas Achieving carbon neutrality in thermal spray coating production

HANAFUSA Tatsuo and OTA Kohei

「2050 年カーボンニュートラル宣言」への対応のため、製造業における CO₂ 削減の技術開発が急速に進められている。表面処理法の一つで、金属やセラミックスを半熔融状態にして部材に吹付けて部分的な特性を持たせる溶射施工においても、この脱炭素への対応が必須の課題となっている。

そこで、燃焼時に CO₂ を出さない水素を燃焼ガスとした溶射施工の試みとして、現地施工が可能なフレーム溶射法を用いて、高温耐食性皮膜として利用されるニッケルクロム合金の水素ガスによる金属溶射皮膜を作製した。得られたニッケルクロム合金溶射皮膜の特性は、酸化物は検出感度以下、気孔率 2% 以下、密着力 7.9MPa であった。

キーワード：水素ガス、フレーム溶射、カーボンニュートラル、ニッケルクロム合金皮膜

1. 緒 言

半熔融状態にした材料を被溶射物に吹付けて、皮膜を付与する溶射法は、必要な部位にのみ機能性を付与することができることから、機械器具製造や半導体製造装置などで広く利用されている。特に、複雑形状部品、難加工材への特性付与も可能で、膜厚数 μm ～ 数百 μm の皮膜を付与することができること、部品を組み立てている現地での施工も可能であることといった特徴を持つ。

溶射法においては、皮膜形成材料を熔融させる熱源として、電氣的エネルギーや火炎による熱エネルギーが利用されている。現地施工を実施するには、火炎による熱エネルギーを利用することが多く、アセチレンガスや灯油などがその原料として用いられる。しかし近年は、価格の高止まりとともに、2050 年までのカーボンニュートラル達成に対応する必要があり、輸送機械での内燃機関や溶断などでは、水素ガスを燃料とした熱エネルギーも注目されている。溶射法においても、水素ガスや水素エチレン混合ガスを用いた皮膜生成が試みられている^{1),2)}。

一方で、現地施工が可能な水素ガスでの溶射事例は少ない。これは、水素ガスは燃焼温度 2600℃、燃焼における発熱量 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 286\text{kJ}$ で、アセチレンの燃焼温度 3300℃ の約 4/5、燃焼発熱量 (1309kJ/mol) の約 1/5 であって、溶射粒子の熔融が進まない懸念があるためである。さらには、水素ガスの燃焼火炎の発光波長は紫外光（例えば 309nm）や近赤外光（例えば 950nm）で発光強度が高いとされており、可視光領域（概ね 360～830nm）の光

をほとんど発しないため、肉眼では見えにくくなり³⁾、安全に作業できないという懸念があるためである。

これらのことから、水素ガスを用いて高融点材料であるニッケルクロム系合金の溶射成膜を試み、溶射施工状況、溶射粒子の熔融状態や、密着力や気孔率などといった皮膜特性を評価した。

2. 実験条件

2.1 溶射材料、溶射装置、及び溶射方法

評価用皮膜試験片は、ホワイトアルミナ（粒子径 600～710 μm ）を用いてブラストした 35×70×5 mm の軟鋼上に、Höganäs 社製ニッケルガスアトマイズ合金粉（Ni-16Cr 合金粉末：融点 1400℃）の球形粒子を溶射して作製した。溶射装置は、Metallisation 製フレーム溶射機 MK-7 を用い、パイブレータにより振動を付与できる自重ホッパーにより溶射材料を供給した。溶射材料の供給量は、パイブレータ動作の空気圧力、溶射機における粉体供給口デイス径により制御できる。

燃焼ガスには水素ガス（純度 99.99% 以上）を用い、溶射機内で酸素ガスと混合される。水素ガスボンベ及び酸素ガスボンベの各圧力調整器には乾式の逆火防止器を取り付けた。

2.2 皮膜の評価方法

皮膜の組成は、島津製作所製 X 線回折装置 XRD-7000s (Cu 管球) により測定した。測定条件は、測定出力 40mA×40 kV、測定範囲 10-80°、連続スキャン (2°

/min)である。酸化度は、検出された各組成の最大ピーク位置におけるピーク面積の割合から算出した。

皮膜の断面組織は、基材中心部付近から基材とともに断面を切断し、採取した試料をエポキシ樹脂に埋めた後、エメリー紙及びアルミナにより研磨し、オリンパス製倒立型金属顕微鏡 PMG3 により観察した。

気孔率は、断面観察を行った試料を、日本電子製電子顕微鏡 JSM-6010LA を用いて 500 倍で観察し、画像処理ソフト (WinRoof3.1) で 2 値化処理した後、気孔部分の面積率から算出した。

皮膜の密着力は、東京衡機試験機製万能引張圧縮試験機 YU-500S5 を用いて、プルオフ法により試験を行った。 $\phi 20$ mm の軟鋼ロッドを 3M 製 DP-420 により接着して、軟鋼ロッドを引っ張った際の単位面積当たりの引張強さから密着力を算出した。

3. 実験結果

3.1 水素ガス燃焼における火炎状況

水素ガスの燃焼火炎は可視光領域の発光が少なく、見えにくい。そこで、背景を白色と黒色とで変化させた場合の燃焼火炎状況を図 1 に示す。ガス供給条件は、水素ガスを 0.2MPa、酸素ガスを 0.2MPa、圧縮空気を 0.35MPa とした。目視で明瞭に確認できる燃焼火炎長さは、背景が白色の場合で黒色の場合よりも火炎先端が見えにくくなり、目視では火炎長さが違って見えることを確認した。一方で、水素ガスの燃焼火炎では根元に淡い青色領域を確認できるが、背景色の違いにかかわらず 5×10 mm 程度で同じであった。なお、圧縮空気を導入しない燃焼においても、淡い青色の燃焼領域は確認できる。

溶射粉体を 130g/min で投入した際の溶射フレイム状況を図 2 に示す。溶射粒子が加熱されることによる橙色粒子の飛行を確認した。これにより、溶射のフレイム状況は明瞭に推認できることを確認した。

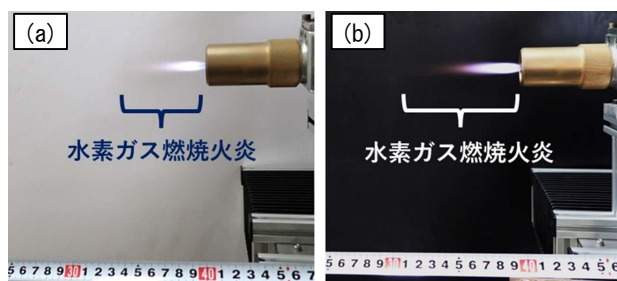


図 1 水素ガスを用いた燃焼火炎状況
(a) 背景色白色、(b) 背景色黒色



図 2 水素ガスでの溶射フレイム

3.2 水素ガス溶射における因子影響度

溶射皮膜形成条件に影響の強い因子を抽出するため、L9 直交表による要因分析を行い、各因子の寄与率を求めた。制御因子は、溶射材料の粒子径、燃料ガスと酸素ガスとの混合比、基材表面粗さ、溶射距離とした。溶射材料の粒子径、燃料ガスと酸素ガスとの混合比は秘密保持の関係から、定性的に記す。

各制御因子及びその水準を表 1 に、直交表での実験結果を表 2 に示す。欠陥の少ない溶射皮膜を得ることを目的としていることから、皮膜の酸化度と気孔率を加算した値を皮膜変質度と定義して、目的変数に用いた。また、皮膜変質度は、0~1 の値であるため、加法性を得るために ω 変換した後に、静的望小特性の SN 比により評価した。 ω 変換は式(1)により、静的望小特性は式(2)により求めた。誤差因子は、溶射ブースにおける相対湿度とした。

データ全体の要因効果に対応した分散分析を行った。その結果を表 3 及び図 3 に示す。この際、分散が最も小さく影響が小さい基材表面粗さを基準として、各因子の変動が全変動に占める割合(寄与率)を求めた。これにより「溶射材料の粒子径」の影響が特に強いことが分かった。

このことは、溶射材料の粒子径が小さくなることで、粒子の熱容量が変化して少ない熱エネルギーでも溶融しやすくなるとともに、溶射時の噴流に押される際、粒子径が小さいことで噴流に対する抗力が小さく、基材へ吹き付けしやすくなるためであると考えられる。

表 1 水素ガス溶射における制御因子及びその水準

因子	1	2	3
水準			
A.溶射材料	粒子径小	粒子径中	粒子径大
B.燃焼状態	混合比1	混合比2	混合比3
C.基材表面粗さ: Ra, μ m	3.5	4.5	6.5
D.溶射距離, mm	100	200	300

$$y^* = -10 \times \log \left(\frac{1}{y} - 1 \right) \quad \dots \text{式(1)}$$

$$\eta = -10 \times \log \left\{ \frac{1}{n} \times (y_1^{*2} + \dots + y_n^{*2}) \right\} \quad \dots \text{式(2)}$$

表 2 L9 直交表での実験結果

実験番号	A:溶射材料	B:燃焼状態	C:基材表面粗さ Ra, μm	D:溶射距離, mm	変質度の ω 変換
N1-1	粒子径小	混合比1	3.5	100	-9.5
N1-2	粒子径小	混合比2	4.5	200	-5.7
N1-3	粒子径小	混合比3	6.5	300	-4.5
N1-4	粒子径中	混合比1	4.5	300	-6.0
N1-5	粒子径中	混合比2	6.5	100	-8.0
N1-6	粒子径中	混合比3	3.5	200	-5.5
N1-7	粒子径大	混合比1	6.5	200	-19.5
N1-8	粒子径大	混合比2	3.5	300	-19.8
N1-9	粒子径大	混合比3	4.5	100	-25.7
N2-1	粒子径小	混合比1	3.5	100	-10.2
N2-2	粒子径小	混合比2	4.5	200	-5.7
N2-3	粒子径小	混合比3	6.5	300	-4.5
N2-4	粒子径中	混合比1	4.5	300	-6.2
N2-5	粒子径中	混合比2	6.5	100	-7.5
N2-6	粒子径中	混合比3	3.5	200	-4.7
N2-7	粒子径大	混合比1	6.5	200	-15.5
N2-8	粒子径大	混合比2	3.5	300	-19.4
N2-9	粒子径大	混合比3	4.5	100	-17.7

表 3 溶射実験因子の分散分析結果

因子	水準	SN比の平均			分散分析			寄与率%
		1	2	3	平方和 S	自由度	分散 V	
A:溶射材料		-16.0	-15.9	-25.9	197.23	2	98.62	72.0
B:燃焼状態		-20.2	-19.6	-18.0	7.44	2	3.72	8.3
C:基材表面粗さ Ra, μm		-19.9	-19.2	-18.6	2.70	2	1.35	※
D:溶射距離, mm		-21.5	-18.1	-18.2	23.07	2	11.54	13.0

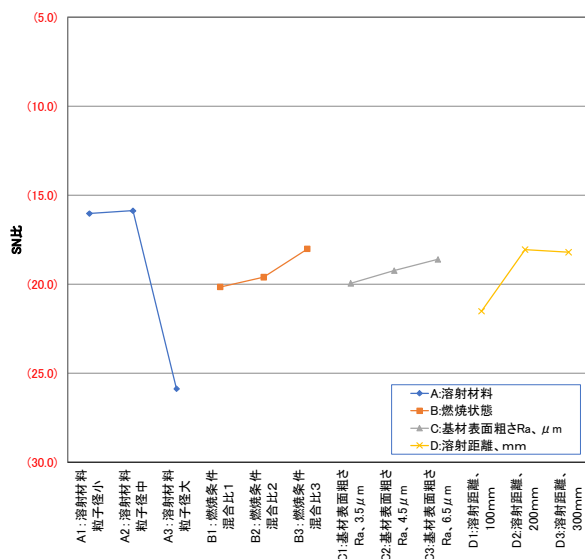


図 3 要因効果図の結果

3.3 水素ガス溶射皮膜の特性

溶射材料の粒子径を小さく、ガス混合比 2、基材表面粗さ Ra6.5 μm 及び溶射距離 200mm として溶射し、皮膜の評価を行った。溶射皮膜表面の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。溶射し扁平化するスプラット形状は、押し広げられて周辺部が不規則な形状を示しているが、スプラッシュが少ない部位と球形粒子が堆積した部位からなる、複合的な形態であった。図 5 に示す断面の組織写真からも、扁平化し堆積した層状組織の中に球形組織が含まれる複合組織であることが確認できる。この皮膜の気孔率は 1.7% であった。X 線回折による組成分析結果を図 6 に示す。溶射粉末と溶射された皮膜との X 線回折波形で違いは無く、Ni 酸化物、Cr 酸化物及び NiCr 複合酸化物のピークは確認できず、本溶射における酸化物の生成は検出感度以下であった。

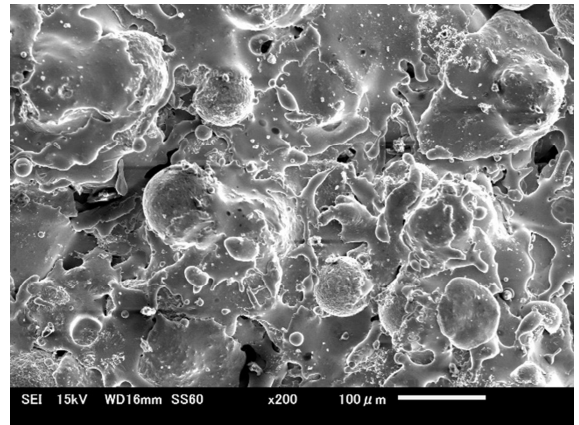


図 4 溶射皮膜表面の電子顕微鏡写真



図 5 溶射皮膜の断面組織写真

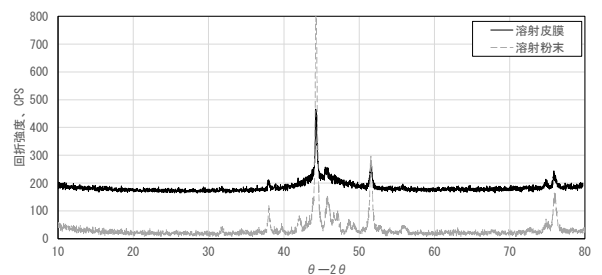


図 6 溶射皮膜の X 線回折結果

次に、基材の表面粗さを変化させた際の密着力との関係を図7に示す。基材の表面粗さが粗くなるほど密着力が高くなっていることが分かる。Ra6.5 μm において平均密着力 7.9MPa を達成した。基材と皮膜との間の密着力はその摩擦力によるアンカー効果に影響される⁴⁾。そのため、基材の表面粗さが大きくなるにしたがって皮膜と基材との接触面積が増加して摩擦力が大きくなる。しかし、粗さが大きくなりすぎると基材表面の法線方向と皮膜との接触角度が大きくなり、摩擦力が低下する。本研究における条件では基材表面粗さの増加に従って密着力が高くなっているが、最大密着力は明確ではない。そのため、更なる表面粗さの最適化を検討する必要がある。

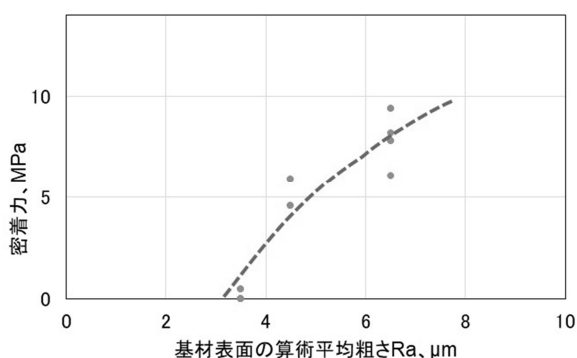


図7 基材表面粗さと密着力の関係

さらに、溶射距離を変化させた際の基材への粒子付着重量の変化を図8に示す。溶射距離が長いほど付着重量が減少することが分かった。つまり、溶射距離が短いほど溶射効率が高いことを示している。溶射粒子は溶射フレーム内において加熱されて軟化し、基材に打ち付けられて付着する⁵⁾。溶射距離が短い場合、軟化した粒子がそのまま基材に衝突することで付着効率は高い。一方で、溶射距離が長くなると、粒子の温度や飛行速度が低下するため、基材に衝突した時の付着効率が低下する。

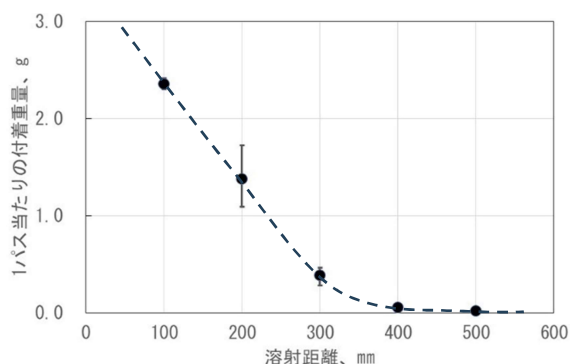


図8 溶射距離と付着重量の関係

4. 結 言

「2050 年カーボンニュートラル宣言」への対応のため、水素ガスを燃焼ガスに使用し、高温耐食性皮膜として利用されるニッケルクロム合金のフレーム溶射皮膜作製を試み、以下の結果を得た。

- 1) 水素ガス燃焼火炎及び溶射フレームを目視で視認できることを確認した。一方で、背景色により水素ガス燃焼火炎が見えにくくなることを確認した。
- 2) 気孔率 2% 以下、密着力 7.9MPa、酸化物生成量は検出感度以下のニッケルクロム合金溶射皮膜を形成することができた。

文 献

- 1) 坂田一則, 古賀義人, 宮原広郁: 溶接学会誌, **85**(4), p. 346-352 (2016).
- 2) 花房龍男ほか6名: 第104回(2016年度秋季)日本溶射学会全国講演大会講演論文集, 北九州市, 2016, p. 63-64.
- 3) 三木啓史ほか5名: 四国電力, 四国総合研究所研究期報, **108**, p. 1-6(2018).
- 4) 日本溶射学会編: 溶射工学便覧, 日本溶射協会, 2010, P. 3-7.
- 5) 沖幸男: 高温学会誌, **37**(6), p. 272-280 (2011).