

平成 2 1 年度 戦略的盤技術高度化支援事業

「産業機械、橋梁・鉄鋼構造物を対象とした複合ワイヤ溶射法による
粒子分散型金属基複合皮膜作製技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 6 月

委託者 北海道経済産業局

委託先 社団法人北見工業技術センター運営協会

目 次

第1章 研究開発の概要.....	3
1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	3
1.1.1 研究開発の背景.....	3
1.1.2 研究の目的.....	3
1.1.3 研究の目標.....	5
1.2 研究体制.....	5
1.2.1 研究組織及び管理体制.....	5
1.2.2 管理員及び研究員.....	7
1.2.3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名.....	8
1.2.4 指導・協力.....	8
1.3 成果概要.....	9
1.3.1 溶射用複合ワイヤ製造装置の設計製作.....	9
1.3.2 溶射条件の最適化.....	9
1.3.3 皮膜構造の観察.....	9
1.3.4 皮膜密着強さの測定.....	9
1.3.5 接触角の測定.....	10
1.3.6 耐候性・耐食性の評価.....	10
1.3.7 伝熱促進効果の評価.....	10
1.3.8 プロジェクトの管理・運営.....	10
1.4 当該研究開発の連絡窓口.....	10
第2章 本論.....	11
2.1 溶射用複合ワイヤ製造装置の設計製作.....	11
2.1.1 溶射用複合ワイヤ製造装置の概要.....	11
2.1.2 溶射用複合ワイヤ.....	11
2.2 溶射条件の最適化.....	12
2.2.1 ガス式溶射.....	12
2.2.2 アーク式溶射.....	13
2.3 粒子分散型皮膜構造の観察.....	14
2.4 皮膜密着強さの測定.....	15
2.4.1 密着強度試験方法（曲げ試験）.....	15
2.4.2 密着強度試験結果（曲げ試験）.....	15
2.4.3 密着強度試験方法（引張試験）.....	15
2.4.4 密着強度試験結果（引張試験）.....	16
2.5 接触角の測定.....	17

2.5.1	接触角の測定方法	17
2.5.2	接触角の測定結果	17
2.6	耐候性・耐食性の評価	17
2.6.1	紫外線耐候試験による耐候性の評価	17
2.6.2	塩水噴霧試験による耐食性の評価	18
2.7	伝熱促進効果の評価	20
2.7.1	実験装置および方法（蒸発実験）	20
2.7.2	蒸発時間の測定結果	20
2.7.3	有効熱伝導率の測定方法（平板比較法）	21
2.7.4	皮膜材料の熱通過に関する検討(計算)	21
2.8	プロジェクトの管理・運営	22
第3章	全体総括	23
3.1	研究開発の成果	23
3.1	今後への対応	24

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1.1.1 研究開発の背景

材料開発の世界的潮流は今日、バルク材から省資源化・軽量化・低コスト化に有利な表面改質皮膜へと移行する傾向にある。皮膜形成技術として代表的な溶射法は、使用する材料の形態によって粉末式とワイヤ式に分類され、熱源の種類によってガス式と電気式に大別される。各溶射法によって作製される皮膜特性はかなり異なるので適宜、選択して使用される。現在、最も多用されているのは粉末式である。ワイヤ式は、プラズマ溶射や高速ガスフレーム溶射（HVOF）などの粉末式に比較すると、材料および装置が安価で、かつ現場での施工性が優れているにも係らず、市場占有率は20%程度と低い。この一因は、ソリッド（中実）ワイヤの種類が少ないことにある。すなわち、塑性加工の困難な金属やセラミックスなどの脆性材料ではワイヤに加工できず種類が限定される結果、ワイヤ式の利点を十分に活かせないという課題がある。

本研究開発に携わる研究者らは、溶射技術の応用による各種環境対応皮膜の開発、並びに溶射技術の改善と高度化に関する研究に長年取り組んできた。本研究開発で目標とするセラミックス粒子分散型金属基複合皮膜に関しては、1990年代から取り組んできた「溶射法を応用したメタルボンド砥石の開発」で得た知見が基礎になる。当該研究は、金属とセラミックス砥粒の混合粉末を用いた溶射によって、金属マトリックスに砥石を担持した超高速研削用メタルボンド砥石を開発したものである。研究過程で培ったメタルボンド砥石のキャラクター化に関する知見・ノウハウは、以下、セラミックス粒子分散型 MMC（Metal Matrix Composites）と呼ぶ本皮膜開発の場合にも大いに役立つものと考えられる。

1.1.2 研究の目的

本研究開発において達成すべき高度化目標（川下製造業者等の抱える課題およびニーズ）は、次の(1)および(2)である。

(1) 産業機械に関する事項

産業機械の内の化学プラント、特に都市ガス製造プラント関連企業の抱えている課題は、生産性の向上、長寿命化、維持管理の軽減であり、いずれもオープンラック式 LNG 気化装置に関係する。LNG（液化天然ガス）の気化装置は、図 1-1 に示すようにアルミニウム合金製の伝熱管とパネルから構成され、LNG が伝熱管の下部から上部方向に流れる過程で、パネル上部から流れ落ちる海水の熱によって気化する構造である。ガス製造の生産性の向上については、海水の熱で LNG を気化させる際の伝熱促進効果を向上させ、蒸発速度を高めることが有効な対策になる。すなわち、アルミニウム合金製の伝熱

面を親水化処理し、LNG と伝熱面との間に形成されるガスの層を速やかに崩壊、初期段階で核沸騰状態へと遷移させることが効果的である。ガスの層が崩壊すると気泡の発生によって伝熱面近くの LNG が攪拌されて熱伝達率を増大する結果、蒸発時間が短縮され生産性が向上する。

本研究開発では、複合ワイヤ溶射法によって伝熱面に親水性皮膜をコーティングし、伝熱促進効果

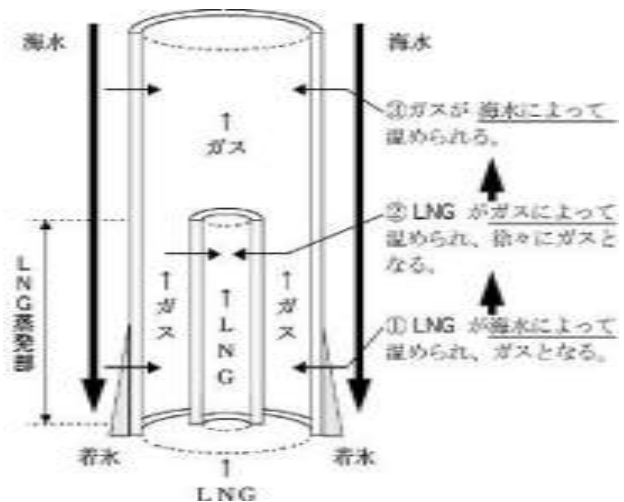


図 1-1 伝熱管の構造

の向上を図る。具体的には、ワイヤの外殻を形成するフープ材にアルミニウム合金またはニッケル合金を用い、充填材に結合のイオン性の割合がそれぞれ 63% および 67% と大きく、親水性セラミックスとして知られるアルミナ (Al_2O_3) およびジルコニア (ZrO_2) を用いた複合ワイヤによって、LNG と接する伝熱面をセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜のコーティングによって親水化する。固体表面が親水性か撥水性かは、表面の化学組成と物理的構造（微細な凹凸の有無）によって支配されるので、溶射したままの皮膜表面の粗さ（算術平均粗さ $R_a=10\sim20\mu\text{m}$ ）は、親水性を向上させる方向に作用する。親水性の機能を付与したセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜のコーティングによって、加熱温度 $100\sim400^\circ\text{C}$ の模擬実験において 14mm^3 の水滴を数秒以内に蒸発させることができれば、ガス生産能力は飛躍的に向上すると期待できる。

(2) 橋梁・鉄鋼構造物に関する事項

我が国における鉄鋼構造物の腐食に伴う経済的損失は、年間数兆円規模と言われ、腐食対策費の総額は 3 兆 9 千億円に達している。橋梁・鉄鋼構造物の長寿命化と維持管理の軽減を図るには防錆・防食対策が不可欠であり、関連の川下製造業者からは従来の溶射皮膜や塗装よりも格段に優れた耐食性皮膜が求められている。特に海岸線近くに建設された橋梁・鉄鋼構造物では、海水や海塩粒子による腐食のみならず、飛砂による摩耗が指摘されており、塗装の場合には損傷が著しい。本研究開発では、フープ材にアルミニウム合金、充填材にアルミナおよびジルコニア、あるいはこれらセラミックスと超撥水性フッ化ピッチ (CF) の混合粉末を用いた複合ワイヤ溶射法によって、上記産業界の要請に応え得る撥水性のセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜を開発する。

1.1.3 研究の目標

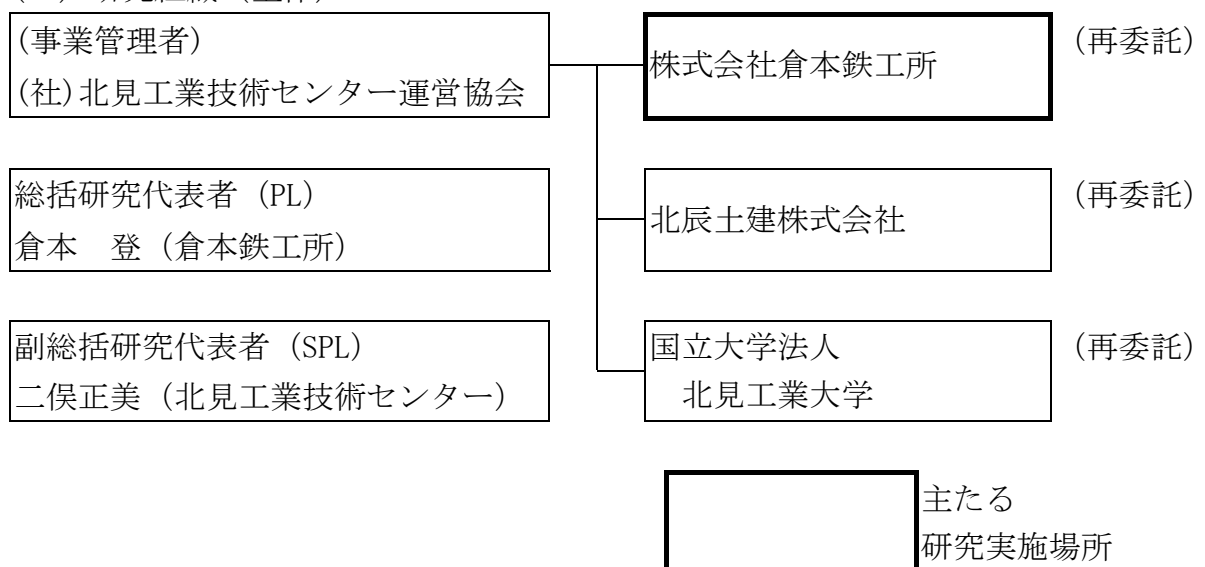
LNG 気化装置の長寿命化と維持管理の軽減に対する技術的課題は、腐食（エロージョンを含む）対策であり、耐食性の向上が中心になる。腐食の多くは耐食性に優れたチタン合金の使用によって防止できるが、ガス製造プラントに要求される課題はいかに安いガスを供給できるかであり、チタン合金のような高級材料を使用することはできない。ここでは、フープ材にアルミニウム合金およびニッケル合金、充填材にアルミナあるいはジルコニアを用いた複合ワイヤ溶射法によって、セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜をコーティングし、長寿命化と維持管理の軽減を図る。既設の LNG 気化装置においては、海水および LNG によるエロージョン腐食防止を目的にアルミニウム合金皮膜が一部で使用されているが、3～5 年ごとにメンテナンスが必要であった。本研究開発によるセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜では 15 年以上のメンテナンスフリーを目標とする。

一方、橋梁・鉄鋼構造物では耐食性と耐摩耗性の向上が課題である。本研究開発によるセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜では、アルミナあるいはジルコニアによって耐食性と飛砂などに対する耐摩耗性を確保し、フッ化ピッチによって撥水性を確保できるので、海水や雨水が付着しにくく、長寿命化と維持管理の軽減に効果的である。本研究開発によるセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜を用いることによって 30 年以上の耐久性の確保が期待できる。

1.2 研究体制

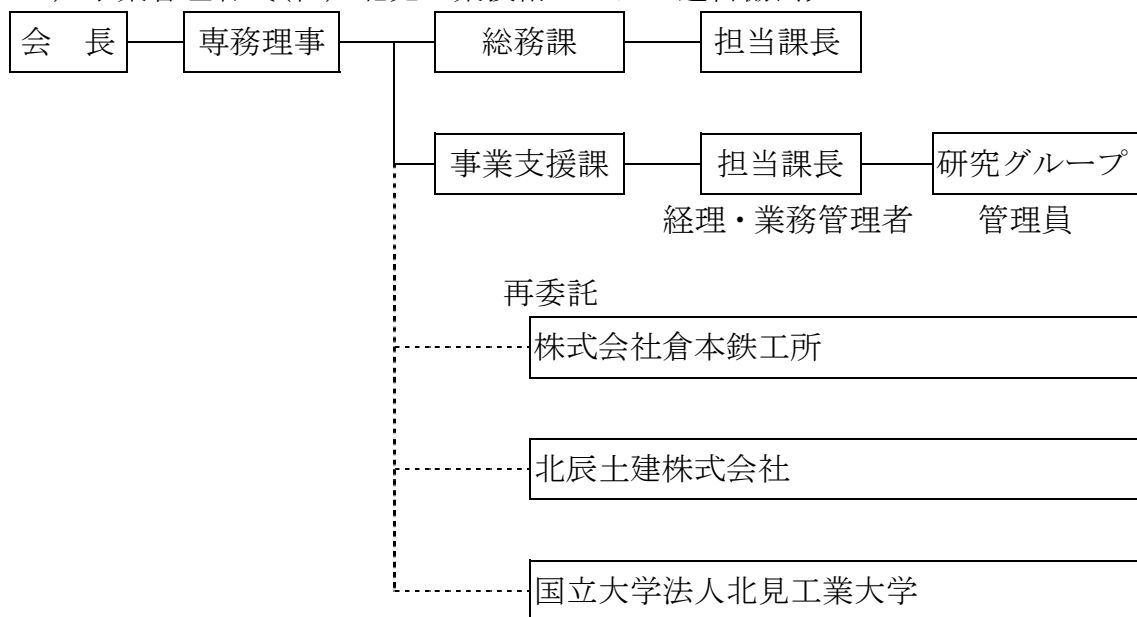
1.2.1 研究組織及び管理体制

(1) 研究組織（全体）



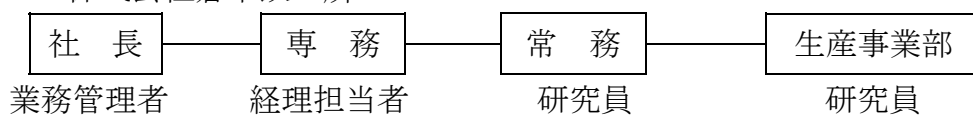
(2) 管理体制

1) 事業管理者〔(社) 北見工業技術センター運営協会〕

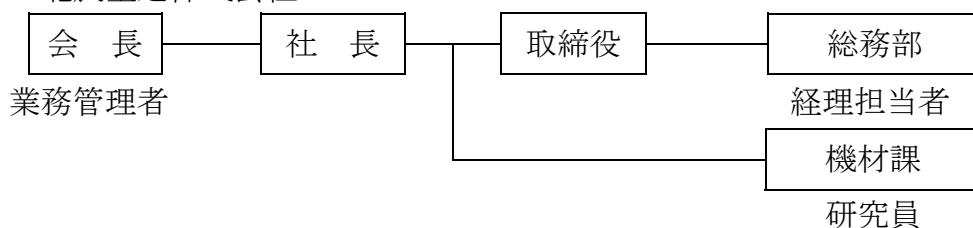


2) (再委託先)

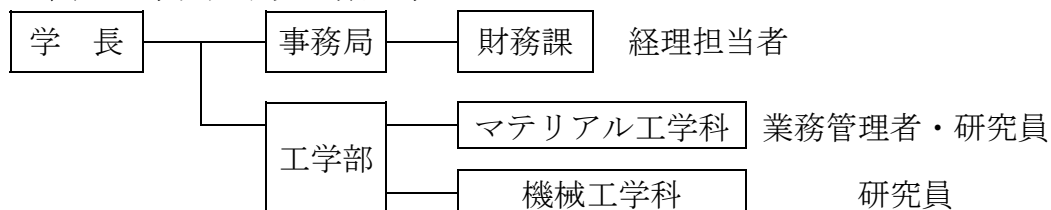
・株式会社倉本鉄工所



・北辰土建株式会社



・国立大学法人北見工業大学



1.2.2 管理員及び研究員

【事業管理者】(社)北見工業技術センター運営協会

管理員

氏 名	所 属 お よ び 役 職	実施内容 (番号)
進藤覚弥	事業支援課・課長	⑧
菅野修二	事業支援課・係長	⑧
桜井真奈美	事業支援課	⑧

研究員

氏 名	所 属 お よ び 役 職	実施内容 (番号)
二俣正美	事業支援課・地域産業プロデューサー	③、⑥、⑦
進藤覚弥 (再)	事業支援課・課長	④、⑤
大友秀之	事業支援課・技師	③、④、⑤、⑥、⑦

【再委託先】

株式会社倉本鉄工所

氏 名	所 属 ・ 役 職	実施内容 (番号)
倉本 登	代表取締役社長	①、②、③
倉本 宏	代表取締役常務	①、④
市川 実	生産事業部開発室・主任	①、②、③、⑥
笠井昭宏	生産事業部開発室・主任	①、④、⑤、⑦
西田豊美	生産事業部・部長	①
武藤嘉春	生産事業部・係長	①
橘 辰喜	生産事業部・係長	①
三浦謙祐	生産事業部・主任	①
天沼堅司	生産事業部・主任	①
高橋貴仁	生産事業部・係長	①
岩松丈史	生産事業部・主任	①
松江清隆	生産事業部・副主任	①

北辰土建株式会社

氏 名	所 属 ・ 役 職	実施内容 (番号)
鴨下泰久	代表取締役会長	②
鈴木 実	機材課・課長	②
信山幹也	管理部・部長	②
大畑紀人	総務部・課長	②

国立大学法人北見工業大学

氏 名	所 属 ・ 役 職	実施内容 (番号)
伊藤英信	工学部マテリアル工学科・准教授	③
山田貴延	工学部機械工学科・准教授	⑦

1.2.3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(1) 管理法人

(社) 北見工業技術センター運営協会

(経理担当者) 事業支援課長 進藤覚弥

(業務管理者) 事業支援課長 進藤覚弥

(2) 再委託先

株式会社倉本鉄工所

(経理担当者) 専務取締役 角谷 収

(業務管理者) 代表取締役社長 倉本 登

北辰土建株式会社

(経理担当者) 総務部課長 大畑紀人

(業務管理者) 代表取締役会長 鴨下泰久

国立大学法人北見工業大学

(経理担当者) 財務課長 小山浩幸

(業務管理者) 工学部マテリアル工学科・准教授 伊藤英信

1.2.4 指導・協力

氏 名	所 属 ・ 役 職	指導・協力事項
谷 和美	トーカロ(株) 常務取締役 溶射技術開発研究所長	溶射による表面改質技術
山田光昭	大阪ガスケミカル(株) 取締役ファイン材料部長	ガス製造プラントの 伝熱促進
斉藤道雄	大阪ガスケミカル(株)ファイン材料部 ファイン材料製造センター 品質管理チームマネージャー	ガス製造プラントの 耐食性

1.3 成果概要

1.3.1 溶射用複合ワイヤ製造装置の設計製作

複合ワイヤを用いる溶射法の実用化には、複合ワイヤの量産化が必須であり、製造装置の開発が不可欠である。そこで本研究では、フープ材として厚さ 0.4～0.5mm、幅 15mm のアルミニウム合金、ニッケル合金をはじめ、塑性加工の可能な多くの金属材料に対応でき、充填材として各種粒径のセラミックスや金属粉末に対応できる汎用性に優れた量産型複合ワイヤ製造装置を開発した。

充填率は、フープ材と充填材の種類、およびワイヤ径に依存するが、例えばフープ材にアルミニウム合金、充填材に粒径 15～45 μm のアルミナを用い、直径 3.2mm の複合ワイヤを作製した場合の充填率は、最大で約 43%であった（最小の充填率は比較的容易に調整可能）。本複合ワイヤ製造装置では、ガスフレーム溶射で一般的な直径 3.2mm のワイヤの他、アーク溶射で用いる直径 2.5mm、2.0mm、1.6mm のワイヤを速度 20m/min 以上で製造可能である。本装置で製造された複合ワイヤの真円度は良好であり、ガスフレーム溶射装置およびアーク溶射装置での使用が十分可能なことを確認している。

1.3.2 溶射条件の最適化

アルミニウム合金とニッケル合金をマトリックスとしたアルミナおよびジルコニアのセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜、並びに親水性と撥水性を付与した MMC 皮膜を作製するための最適溶射条件範囲の設定を行った。最適溶射条件で作製された皮膜特性は、当初設定した目標値をほぼクリアするものであることを確認した。

1.3.3 皮膜構造の観察

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜で重要となる金属マトリックスと粒子の界面状態、ミスフィット、単位面積当たりの粒子数などの観察測定を行った。具体的には、走査型電子顕微鏡（SEM）による金属マトリックスと粒子との接合界面の観察、および光学式顕微鏡による粒子の分散状況、粒子数およびミスフィットの観察などを行った。その結果、ガスフレーム溶射およびアーク溶射の場合ともに、セラミックス粒子は金属マトリックスに良好に担持され、両者の接合界面に粒子脱落の原因になりそうな空隙などは観察されなかった。またセラミックス粒子は比較的均一に分散、担持されていることが明らかになった。

1.3.4 皮膜密着強さの測定

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜を対象に JIS 法に準じた引張密着強さ試験および 3 点曲げ試験を行った。3 点曲げ試験のうち 90° 曲げ試験では剥離を生じない皮膜作製を達成したが、クラックが若干発生する場合があった。引張密着強さ試験では、アルミニウムソリッドワイヤの最大密着強度にほぼ相当する 10MPa を目標値とした。ガスフレーム溶射においては、この値を上回る皮膜

があったものの、平均 8MPa 程度とやや低い値となった。一方、アーク溶射の場合には測定した全ての皮膜で目標値を上回る結果となった。

1.3.5 接触角の測定

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の接触角を液滴法で測定した。特にジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜では親水性を示し、溶射直後の皮膜の接触角は 10° 以下となった。また質量割合でアルミナ 9、フッ化ピッチ 1 を混合、充填したワイヤで作製した皮膜の接触角は 64° であったが、フッ化ピッチのみを充填したワイヤの場合には 140° 以上を容易に達成することができた。

1.3.6 耐候性・耐食性の評価

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の耐候性・耐食性を評価するため、JIS 法に準じた紫外線耐候試験、塩水噴霧試験を行った。いずれの皮膜においても紫外線耐候試験では劣化は見られなかった。また塩水噴霧試験では撥水性を示すフッ化ピッチを添加した MMC 皮膜で良好な結果が得られた。

1.3.7 伝熱促進効果の評価

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜をコーティングした試験片を 400°C まで加熱し、所定量 (14mm^3) の水を滴下した際の蒸発速度の測定、また沸騰水中に浸漬した場合の冷却温度履歴曲線を求める模擬的実験を行った。その結果、特に親水性を有するジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜は、蒸発時間が短く、伝熱促進効果の向上に有効なことが明らかになった。

1.3.8 プロジェクトの管理・運営

本研究開発の円滑な推進を図るため、研究開発プロジェクト会議を組織して適宜、研究開発に必要な課題抽出および研究成果の評価、検討を行った。プロジェクト会議は、国立大学法人北見工業大学、株式会社倉本鉄工所、北辰土建株式会社、社団法人北見工業技術センター運営協会を中心に構成された。また研究開発の推進に当たっては、溶射専門業者として著名なトーカロ株式会社の研究者、および川下製造業者として大阪ガスケミカル株式会社の研究者・技術者からの協力が得られる体制をとった。研究開発プロジェクトは当初計画の通りほぼ順調に運営され、その結果、短期間であるにもかかわらず所定の研究成果を挙げることもできた。

1.4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社倉本鉄工所 代表取締役社長 倉本 登

北海道北見市泉町 1 丁目 4 番 12 号 TEL 0157-24-2031 FAX 0157-61-1149

Mail: n_kuramoto@kuramoto-tekkohsyo.co.jp

第2章 本論

2.1 溶射用複合ワイヤ製造装置の設計製作

2.1.1 溶射用複合ワイヤ製造装置の概要

複合ワイヤ溶射法の実用化には量産型複合ワイヤ製造装置の開発が不可欠なことから、各種セラミックス並びに各種金属粉末を充填可能な汎用性に優れた量産型複合ワイヤ製造装置を開発した。

製作したプロトタイプの複合ワイヤ製造装置の外観を図 2-1 に、複合ワイヤ製造装置の主な仕様を表 2-1 に示す。本装置はフープ材巻出しローラー、前段カセットローラーダイス、中間巻き取りローラー、後段カセットローラーダイス、乱巻き防止装置、最終巻き取りローラー、電気制御装置、集塵設備などから構成され、全長は 6.3m と溶接用フラックス入りワイヤ製造装置に比べかなりコンパクトである。また主要な制御・監視部を 1 台の操作盤に組み込み、操作性の向上を図るとともに、無人化にも対応できる機構を採用している。



図 2-1 溶射用複合ワイヤ製造装置外観

表 2-1 複合ワイヤ製造装置の主な仕様

ワイヤ直径	1.6、2.0、2.5、3.2mm
適用フープ材(幅×厚さ)	15×(0.4・0.5)mm
粉末供給量	36～400cm ³ /min
最終巻き取りローラー・モーター	0.75KW
中間巻き取りローラー・モーター	0.75KW
全長×幅×高さ	6,300×1,400×1,900mm
ワイヤ製造速度	～20m/min

2.1.2 溶射用複合ワイヤ

連続自動運転で製造された溶射用複合ワイヤの外観と断面の例を図 2-2 に示す。いずれの直径のワイヤもフープ材の両端が適度にラップされ、充填粉末が漏れ出るようなことは全くなかった。またワイヤの真円度は良好で、スムーズな定量供給ができ、ガスフレーム溶射でのフラッシュバック現象やアーク溶射での不安定アークは全く見られず、所期の成果を得ることができた。

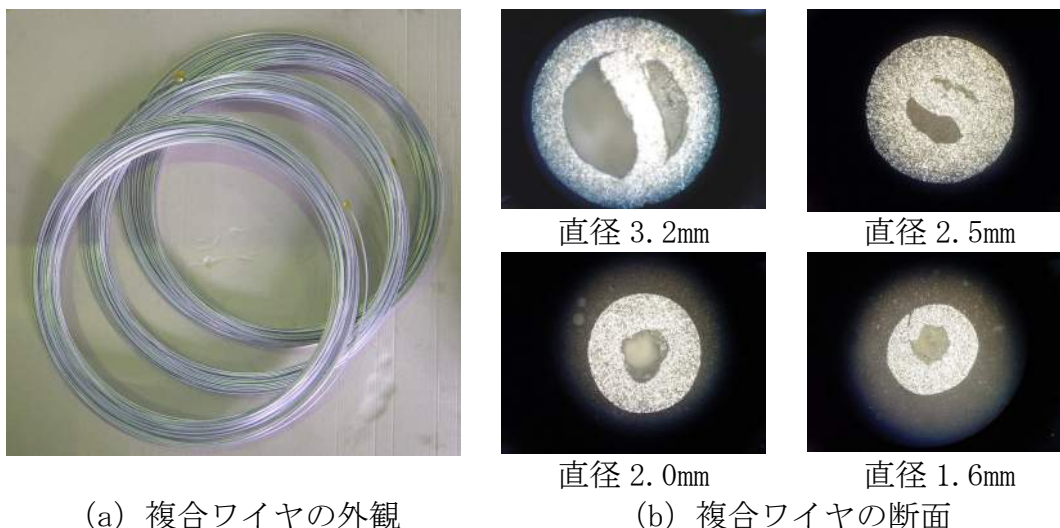


図 2-2 連続自動運転により成型された複合ワイヤの外観(a)と断面(b)

2.2 溶射条件の最適化

2.2.1 ガス式溶射

皮膜の密着強度の測定結果を図 2-3、接触角と表面粗さを表 2-2 に示す。アルミニウム合金とニッケル合金をマトリックスとしたアルミナ、ジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜、並びに親水性と撥水性を付与した MMC 皮膜の作製には、ガスフレーム溶射装置を使用した。

なお、図中の Al/アルミナの表記は、それぞれアルミニウムフープ材にアルミナを充填したワイヤ、ニッケルフープ材にジルコニアを充填したワイヤを意味する。

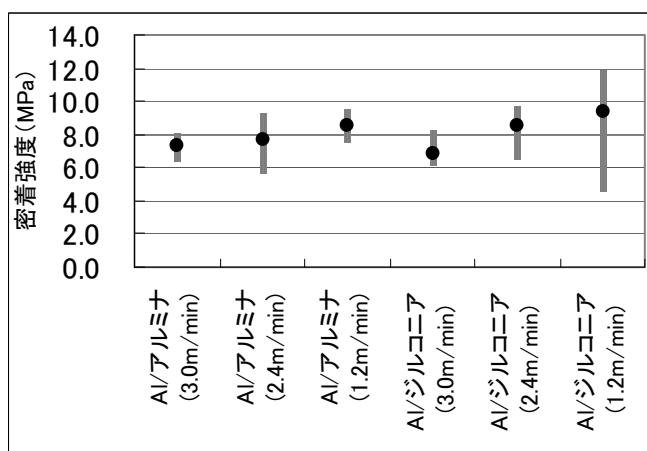


図 2-3 ガスフレーム溶射による皮膜密着強度

表 2-2 ガスフレーム溶射による皮膜の接触角、表面粗さ

		3.0m/min	2.4m/min	1.2m/min
Al/アルミナ皮膜	接触角(°)	78	61	45
	表面粗さ(μmRa)	15.4	12.2	12.7
Al/ジルコニア皮膜	接触角(°)	49	52	23
	表面粗さ(μmRa)	17.6	15.7	15.3

溶射皮膜の密着強度は、Al/アルミナ、Al/ジルコニアの場合ともにワイヤ供給速度が低い条件でやや向上する傾向がある。このため密着力が要求される皮膜では供給速度を低く設定する必要があると考えられる。ただし、ワイヤ供給速度を低く設定すると成膜速度も低下するので、一般的にはアルミニウムソリッドの溶射条件に相当する 2.4m/min 程度が適当と考えられる。一方、接触角は、ワイヤ供給速度が低い条件の場合に小さくなる傾向が認められるが、この原因については明らかではない。

2.2.2 アーク式溶射

アルミニウム合金をマトリックスとしたアルミナ、ジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜の作製には、アーク溶射装置（スルザーメテコ社製 FLEXI-ARC300 改良型）を使用した。

表 2-4 に示すアーク溶射条件で作製した皮膜の密着強度試験の結果を図 2-4 に示す。また接触角と表面粗さの測定結果を表 2-3 に示す。

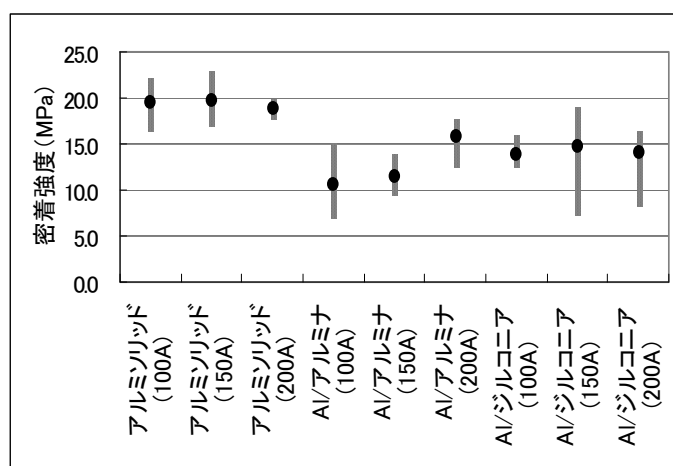


図 2-4 アーク溶射による皮膜密着強度

表 2-3 アーク溶射による皮膜の接触角、表面粗さ

		100A	150A	200A
アルミニウムソリッド	接触角(°)	60	58	60
	表面粗さ(μmRa)	12.3	12.9	16.5
Al/アルミナ	接触角(°)	83	90	83
	表面粗さ(μmRa)	13.4	14.1	15.4
Al/ジルコニア	接触角(°)	61	51	46
	表面粗さ(μmRa)	14.1	15.7	18.6

皮膜の密着強さは、本実験条件範囲では電流による大きな変化はなく、両者間に強い相関は認められなかった。本研究開発事業で導入したアーク溶射機では、電流とワイヤ供給速度がほぼ比例する。成膜速度や作業性等を考慮すると、電流についてはアルミニウムソリッドワイヤの場合の溶射条件である 150A 程度が適当と考えられる。

密着強度をガスフレイム溶射の場合と比較すると、アーク溶射では 2 倍から 3 倍程度強くなっていることが分かる。したがって、密着強さが必要なセラミ

ックス粒子分散型 MMC 皮膜はアーク溶射で作製するのが望ましい。

一方、水滴に対する接触角は、溶射電流との間に強い相関関係はないようである。これは表 2-3 に見られるように電流値によって皮膜の表面粗さが大きくは変化しないこと、および粒子の分散状態を含む皮膜の組成が電流値にはあまり影響を受けないためと推測される。

2.3 粒子分散型皮膜構造の観察

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜で重要となる金属マトリックスとセラミックス粒子の界面状態、ミスフィット、単位面積当たりの粒子数などについて、万能金属顕微鏡(オリンパス光学工業(株)製 PMG2 形)、走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社 JSM-5800LV)によって観察した。一例としてガスフレイム溶射による皮膜を図 2-5 に、アーク溶射による皮膜を図 2-6 に示す。

・ガスフレイム溶射による皮膜

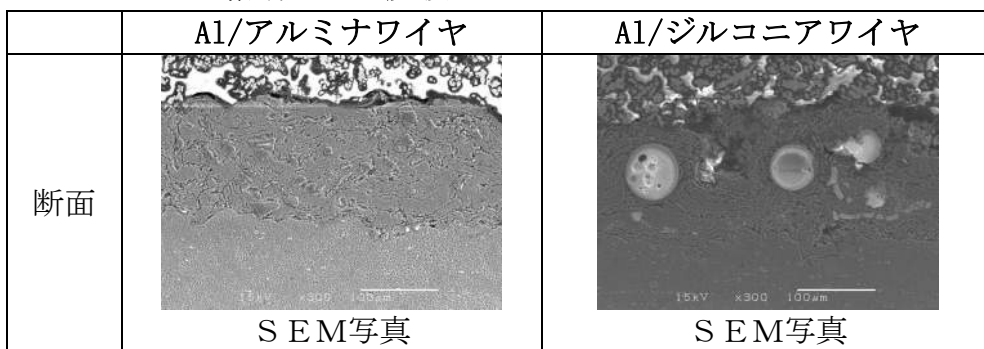


図 2-5 A1/アルミナ、A1/ジルコニア溶射皮膜像の一例

・アーク溶射による皮膜

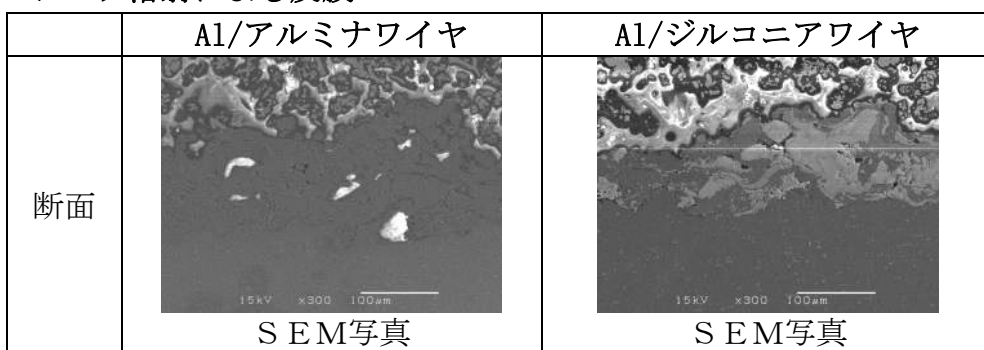


図 2-6 A1/アルミナ、A1/ジルコニア溶射皮膜像の一例

ガスフレイム溶射によって作製した皮膜表面の金属顕微鏡写真からは、セラミックス粒子は全視野においてかなり均一に分散・担持されていることが分かる。

2.4 皮膜密着強さの測定

2.4.1 密着強度試験方法(曲げ試験)

引張密着強さを測定する方法としては、接着剤を用いる密着強さ試験や引抜き密着強さ試験などがある。ここではまず、曲げ密着性試験により皮膜の割れ、剥離の状態を観察した。試験片は $120 \times 40 \times 3.2\text{mm}$ の軟鋼基板に所定の複合ワイヤで溶射したものである。皮膜の外観を図 2-7 に示す。

2.4.2 密着強度試験結果 (曲げ試験)

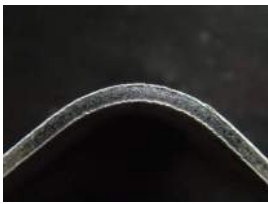
Al / アルミナ溶射皮膜		Al / ジルコニア溶射皮膜	
			

図 2-7 Al/アルミナと Al/ジルコニア溶射皮膜曲げ試験結果の一例

いずれの皮膜においても皮膜が大きく剥離することはなかったが、クラックが若干発生している。このことは、溶射皮膜形成後の曲げ加工等は避けるべきことを示唆している。

2.4.3 密着強度試験方法(引張試験)

複合ワイヤを用いたセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の作製に関する系統的な研究は、本研究開発プロジェクトがはじめてである。したがって皮膜の特性については未知な部分が多く、密着強さについても明らかではない。一般的には結合力の弱い材料を充填したワイヤで作製した溶射皮膜では、ソリッドワイヤで作製した皮膜の場合よりも密着強さは低下すると考えられ、皮膜の剥離は致命的な欠陥になる。

一方、セラミックス粒子と金属マトリックスとが良好に接合している溶射皮膜では、密着強さは向上すると考えられる。そこで、アルミニウムソリッド皮膜、Al/アルミナ皮膜、Al/ジルコニア皮膜、Al/アルミナ-Ni めっき皮膜、Al/アルミナ-Mo めっき皮膜、および Al/アルミナ 90mass% + C F 10mass%皮膜について各密着強度を調べることを目的に、JIS H 8402 に準拠した密着強度試験を行った。

2.4.4 密着強度試験結果

引張密着強さ試験の結果を図 2-8、図 2-9 に示す。密着強さは厳密には皮膜と基板の結合強さであり、引張強さは皮膜自体の引張強さを意味することになるが、ここでは慣例に従い、破壊形態に関わらず引張密着強さ試験で得られた結果を密着強さとしている。同一条件（ワイヤ供給速度 3.0m/min）で作製した試験片 5 個についての平均密着強さは、Al/アルミナ、Al/ジルコニア皮膜ではそれぞれ 7.4MPa、6.8MPa であり、通常、溶射で作製した Al 皮膜での 5.5MPa に比べて大きくなっている。なお、図中に示す Al 皮膜の密着強さは文献値の 7.1MPa に対しやや低い値となった。

Al/アルミナ皮膜など、セラミックス粒子が介在した皮膜での密着強さが大きいのは、金属マトリックスの引張りに伴う塑性変形がセラミックス粒子によって妨げられるためと推測される。

一方、Al/アルミナ 90mass%+CF10mass% 皮膜での密着強さが他の皮膜と比較して小さいのは、表面エネルギーと分子間の凝集力が小さいフッ化ピッチが皮膜と基板界面、皮膜内および粒子間に介在することによって、結合力を低下させたためと推定される。皮膜の密着強さに及ぼすガスフレイム溶射でのワイヤ供給速度の影響、およびアーク溶射での電流の影響については、前記 2.2 溶射条件の最適化の項で述べているので、ここでは割愛する。

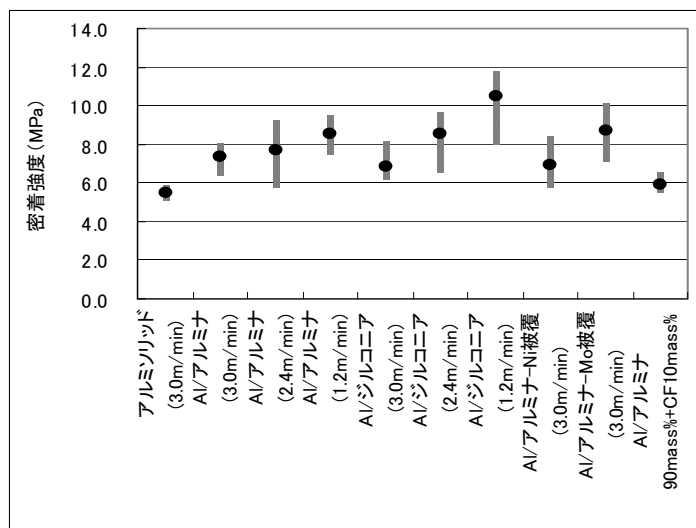


図 2-8 ガスフレイム溶射による皮膜密着強度

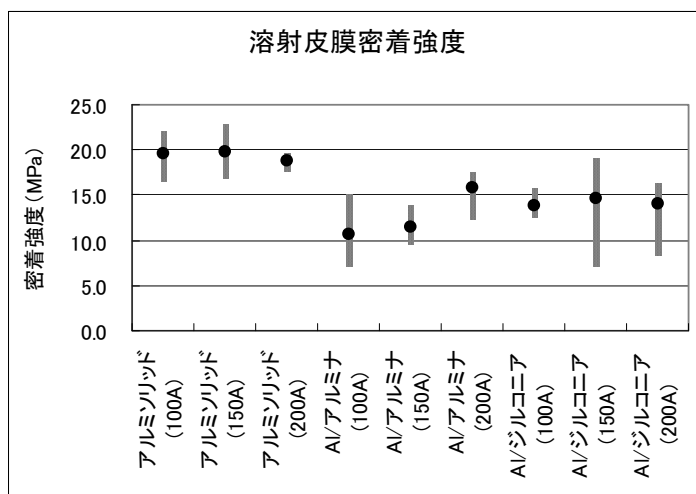


図 2-9 アーク溶射による皮膜密着強度

2.5 接触角の測定

2.5.1 接触角の測定方法

本研究では $\theta/2$ 法に基づく液滴法によって接触角の測定を行った。測定には協和界面科学株式会社製 CA-W150 型全自動接触角計を使用し、体積約 1.8 mm^3 の蒸留水で形成される水滴を対象に、室温下で各試験片について長さ 50mm、幅 50mm の範囲内を 10mm 間隔で計 25 点測定し、その平均値を求めた。また接触角に及ぼす表面粗さの影響を把握するため、(株)小坂研究所製 SE-3C 形万能表面形状測定器で各試験片表面の算術平均粗さを測定した。

2.5.2 接触角の測定結果

図 2-10 に、ガスフレイム溶射で作製したセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の平均接触角、並びに接触角に影響を及ぼす算術平均粗さ R_a (μm) の測定結果を示す。比較例として、受け入れたままのアルミニウム基材、およびソリッドワイヤを用いて作製したアルミニウム皮膜の測定結果を示している。接触角は、アルミナとジルコニアの場合を比較すると、特にジルコニアの場合に小さい。これは、結合元素の電気陰性度を基に求められるイオン結合の割合がアルミナの 63% に対してジルコニアでは 67% と大きいことである。イオン結合の割合が大きく、共有結合の割合が小さい材料では親水性が大きくなることはよく知られている。

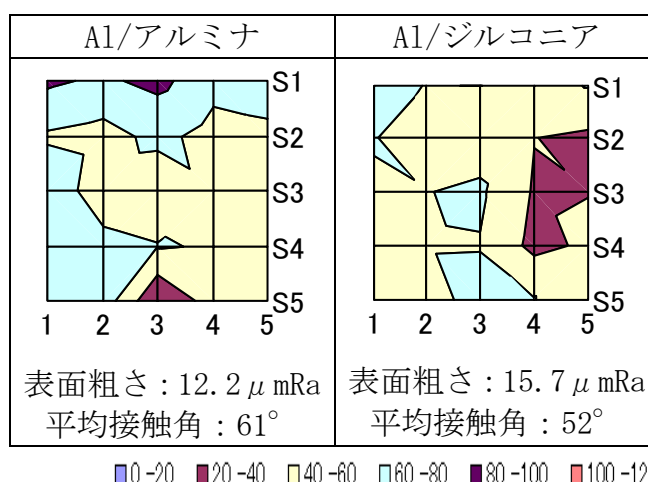


図2-10 ガスフレイム溶射における接触角の分布

2.6 耐候性・耐食性の評価

2.6.1 紫外線耐候試験による耐候性の評価

セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の耐候性・耐食性を JIS 法に準じた紫外線耐候試験で評価するとともに、皮膜の状態・接触角の変化を観察するため、スガ試験機株式会社製 DPWL-5R 形デューパネル光コントロールウェザーメーターによる促進暴露試験を実施した。暴露試験の条件は、自動車部品の耐候性試験方法 (JIS D0205) に準じて行い、試験時間 126 サイクル (1008 時間)、1 サイクル 8 時間 (照射 4 時間、暗黒・湿潤 4 時間) とした。試験槽内温度照射時 50 (± 3) °C、暗黒時 50 (± 2) °C。試験槽内湿度暗黒時約 98% である。

21 サイクル (168 時間) ごとに各試験片の接触角の測定した。図 2-11 に耐候性試験の時間経過に伴う表面状態の変化の一例、および図 2-12 に耐候性試験の時間経過に伴う接触角の変化を示す。

試験片 \ 時間	0	168	336	504	672	840	1008
アルミニウムソリッド							
Al/アルミナ							
Al/ジルコニア							
Al/アルミナ-Ni めっき							
Al/アルミナ-Mo めっき							
Al/アルミナ + CF 混合							

図 2-11 紫外線耐候性試験結果の一例（アルミニウム基材）

皮膜には試験時の水質等による変色が発生したが、クラックや剥離などは認められなかったことから、紫外線による影響はないものと考えられる。一方、接触角は、168 時間後にはすべての皮膜において低下した。アルミソリッドワイヤで作製した皮膜、およびアルミナと CF 混合の

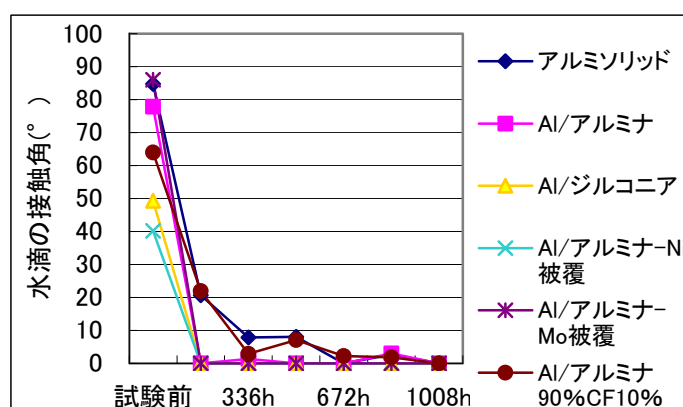


図 2-12 紫外線耐候性試験による皮膜の接触角

MMC 皮膜においては 20° 程度であったが、他の皮膜はほぼ 0° となり、水滴が吸収された。

2.6.2 塩水噴霧試験による耐食性の評価

複合ワイヤで作製したセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜は、その親水性のために浸透した液体による基材の腐食が懸念される。海に囲まれた我が国においては、特に海岸線に設置の各種構造物では塩害による腐食が課題であり、その防止対策が重要になっている。そこで、各種皮膜について短期試験で表面劣化状況の推定が可能な促進暴露試験を塩化ナトリウム雰囲気中で実施した。試験は塩水噴霧試験機（スガ試験機製 ST-ISO-3）を用い、JIS Z 2371 の中性塩水噴霧試験方法に準拠し、試験槽温度 308K (35°C)、空気飽和器温度 320K (47°C)

で、水平採取面積 80cm²に対する噴霧量を 1 時間当たり 1～2ml に設定し 1,008 時間行った。

図 2-13 に塩水噴霧試験の時間経過に伴う表面状態の変化の一例、図 2-14 に塩水噴霧試験の時間経過に伴う接触角の変化を示す。JIS 規格では、評価時間については特に規定されていないが、試験片に腐食が見られたのは Al 皮膜では 504 時間後、Al/アルミナ、Al/ジルコニア、Al/アルミナ-Mo めっき皮膜では 672 時間後、Al/アルミナ 90mass%+C F 10mass%混合皮膜では 840 時間後であり、腐食はいずれも試験片端部から進行していた。Al/アルミナ-Ni めっき皮膜の場合には 336 時間後に比較的短時間で腐食が発生した。これは、基材の軟鋼板とめっき材料である Ni の間で電食が発生し、卑な金属である鉄が腐食したためと考えられる。

試験片 \ 時間	0	168	336	504	672	840	1008
アルミニウムソリッド							
Al/アルミナ							
Al/ジルコニア							
Al/アルミナ-Ni めっき							
Al/アルミナ-Mo めっき							
Al/アルミナ + C F 混合							

図 2-13 塩水噴霧試験結果の一例（軟鋼基材）

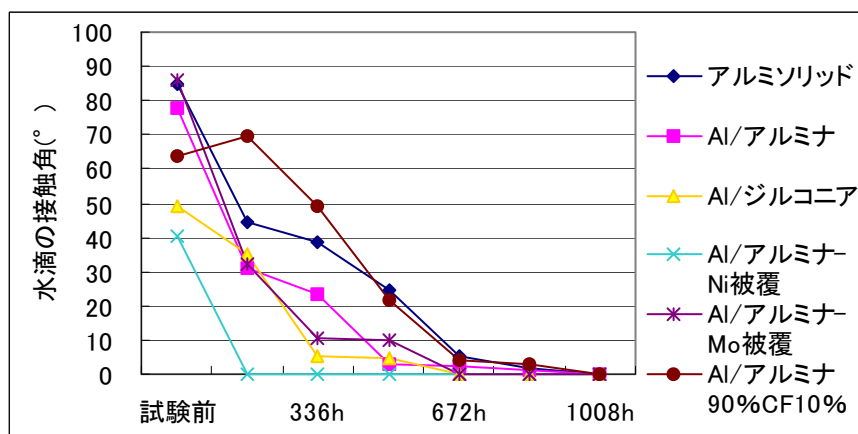


図 2-14 塩水噴霧試験による皮膜の接触角

2.7 伝熱促進効果の評価

加熱温度 100～400℃で 14 mm³の水滴が 2sec 以内に蒸発することを目標に、LNG 気化装置で使用するアルミニウム合金基板、同基板に親水性粒子分散型 MMC 皮膜を被覆した試験片を対象に、加熱した各試験片における水滴の蒸発速度、沸騰水中に浸漬した場合の冷却温度履歴曲線（冷却曲線）を求める模擬的実験によって、皮膜形成による伝熱促進効果を評価した。

2.7.1 実験装置および方法（蒸発実験）

試験片は直径 150mm、厚さ 6mm のアルミニウム基板の中心部に直径 60mm、深さ 2mm のザグリ部を設け、ザグリ部にアルミニウム皮膜、アルミナ粒子分散型皮膜、ジルコニア粒子分散型皮膜を約 200 μm 被覆したものである。

試験片の加熱にはデジタルセラミックホットプレート（アズワン製、CHP-250DR）を、表面温度の測定には放射温度計（熱電対温度センサー付き、カスタム製、IR-304）を用い、表面温度を 60～300℃の範囲で 20℃刻みに設定した。なお、熱画像カメラ（チノ製、CPA-0305）を用いて試験片表面の温度分布を観察し、温度ムラがないことを確認した後、実験を行った。

水滴の体積は約 10mm³、30mm³、60mm³とし、約 10mm の位置から滴下した。

蒸発時間は、5sec 以内の蒸発速度のものについては高速度ビデオカメラ（フォトロン製、FASTCAM-PCI 1KC Note Pack）を用いて撮影速度 60fps または 250fps で撮影した画像を基に測定し、5sec 以上のものについてはストップウォッチと目視で測定した。なお、測定は同一温度条件で 5 回行った。

2.7.2 蒸発時間の測定結果

図 2-15 にガスフレイム溶射で作製したアルミナおよびジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜について測定した蒸発曲線を示す。また比較対照のため、受け入れたままのアルミニウム基材、およびソリッドワイヤを用いて作製したアルミニウム皮膜の場合を示している。

蒸発時間が最も短いのはジルコニア粒子分散型皮膜、次いでアルミナ粒子分散型皮膜の順であり、表面温度が 100～200℃の範囲では両皮

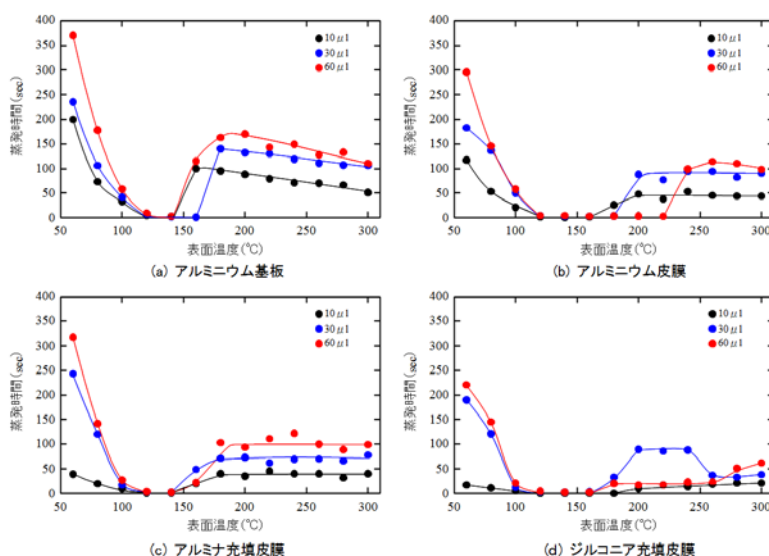


図 2-15 蒸発時間の測定結果

膜では水滴は短時間で蒸発した。200℃以上になると蒸発時間は長くなる傾向があるものの、ジルコニア粒子分散型皮膜の場合にはアルミニウム基材の場合の約 1/2 の時間で蒸発する。また受け入れアルミニウム基材の場合の蒸発曲線は、ライデンフロスト現象を伴う典型的な蒸発曲線を示しており、ライデンフロスト点も現れている。

2.7.3 有効熱伝導率の測定方法（平板比較法）

表 2-4 に有効熱伝導率測定に使用した試料の厚さを示す。

表 2-4 有効熱伝導率測定に使用した試料の厚さ

	試料の厚さ (mm)
アルミニウム基板	20
アルミニウム皮膜	+0.175
アルミナ充填皮膜	+0.192
ジルコニア充填皮膜	+0.198
アルミナ+CF 充填皮膜	+0.186

2.7.4 皮膜材料の熱通過に関する検討(計算)

図 2-16 に複層壁の熱伝導量の実測値と計算値を示す。

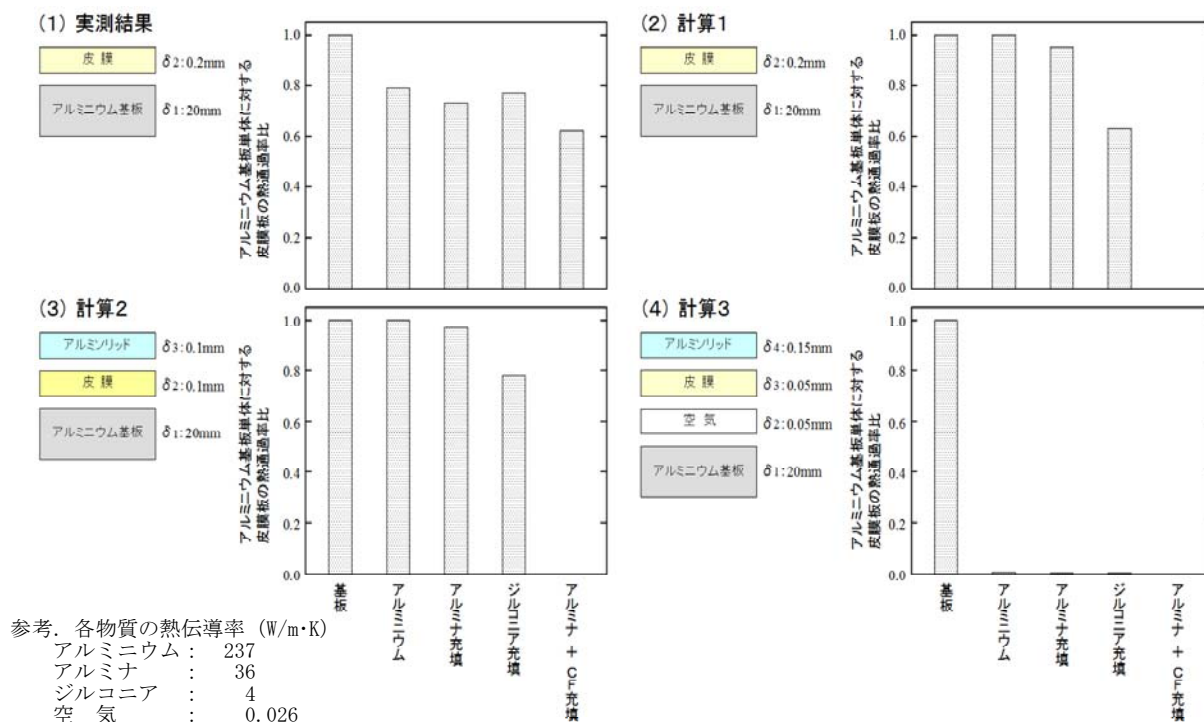


図 2-16 複層壁の熱伝導量の実測値と計算値

皮膜表面における水滴（蒸留水）の蒸発特性は、水滴の供給量を変えても沸騰曲線自体に大きな違いはなかった。今回の実験に用いた皮膜では、基板単体に比べて極大熱流束点以降の温度範囲（120～150℃）でいずれも蒸発性能が促進された。また熱伝導性能への影響については、基板材料にアルミナやジルコニアなどの粒子分散型皮膜を形成することによって熱伝導性能をある程度低下させる効果が得られた。

以上の結果から、今回作製した試験片では溶射皮膜特有の気孔の存在によって、断熱性の向上が予想される一方、皮膜面が液体層と直接接するような使用条件においては、微細気孔からの気泡発生による対流熱伝達や沸騰現象の促進など、別の効果が期待できる。したがって、溶射皮膜材の種類・用途に応じて、皮膜層の熱伝導効果と接触液体の蒸発を適宜使い分けることで新たな応用分野の開拓が期待される。

2.8 プロジェクトの管理・運営

本研究開発の円滑な推進を図るために研究開発プロジェクト会議を組織して、研究開発に必要な課題抽出と研究成果の評価、検討を行った。プロジェクト会議は、国立大学法人北見工業大学、株式会社倉本鉄工所、北辰土建株式会社、社団法人北見工業技術センター運営協会に所属する研究者・技術者を中心に構成され、技術的なアドバイスをトーカロ株式会社、大阪ガスケミカル株式会社に求める体制をとった。プロジェクトに関係する研究者・技術者は、日常的な連携を取りつつ当初決められた研究分担業務に取り組み、そこで得た成果や疑問点などについては全体のプロジェクト会議に反映し、協議、検討することとした。本プロジェクト会議は平成 21 年 10 月、22 年 4 月、6 月の 3 回開催した。会議には海道経済産業局の関係者も出席し、事業推進上の指導をいただいた。

北見地域の経済環境は依然として厳しいが、当地域には産学官連携の長い歴史と実績があり、これらを背景に新規産業創出に向けた産業界の意欲も高い。本研究開発事業が戦略的基盤技術高度化支援事業として採択されたことは、地域産業界の技術の向上と経済的波及効果をもたらし、産業界に刺激を与えることとなった。

第3章 全体総括

コーティング技術として広範な分野で応用されている溶射は、成膜速度が大、被加工材の形状寸法・材質に対する自由度が大であり、既設・新設の構造物への工場内あるいは現地での施工が可能など、他の方法にない優れた特徴がある。皮膜形成材料である溶射材料としては、粉末およびワイヤが一般的であるが、前者は種類が多いものの高価格である。これに対して後者は種類が少ないものの、一般に低価格という大きな利点がある。

本研究開発は、複合ワイヤ溶射法によって従来の溶射では不可能であったセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜を作製し、その皮膜特性を明らかにするとともに、川下製造業での応用を図ることを目的にしている。

具体的には、

- ① ワイヤの外殻を形成するフープ材にアルミニウム合金またはニッケル合金、充填材に親水性セラミックスとして知られるアルミナやジルコニアを用いた溶射用複合ワイヤ製造装置の開発と製造技術の確立。
- ② 複合ワイヤで作製したセラミックス粒子分散型皮膜の応用として、
 - (イ) LNG 気化装置の伝熱面を親水化し、伝熱促進効果を向上させるとともに、腐食対策を講じて長寿命化と維持管理の軽減を図ること。
 - (ロ) アルミナと超撥水性を有するフッ化ピッチ (CF) の混合粉末を充填した複合ワイヤで作製した皮膜によって、橋梁・鉄鋼構造物の長寿命化と維持管理の軽減を図ること。

3.1 研究開発の成果

本研究開発で得られた主要な成果の概要を(1)～(9)にまとめて記す。これら成果の内、学術的関心が高いと思われる一部は、解説論文「複合ワイヤ溶射法の開発とその応用」として、プラズマ応用科学 Vol. 18, No. 1 (2010 年 6 月発行)に掲載予定である。また産業上特に有益と思われる知見については、溶射材料と溶射皮膜に関連する特許として出願した (特願 2010-145952、出願日平成 22 年 6 月 28 日)。

- (1) カセットローラーダイス、粉末供給装置および各種巻き取りローラーなどから構成した全長約 6.3m のコンパクトな溶射用複合ワイヤ製造装置を開発した。本装置では、新たな機構の採用によって直径 1.6～3.2mm のワイヤ製造に対応するための型変え・調整を短時間で行うことができる。
- (2) 本装置は、直径 3.2mm、2.5mm、2.0mm、1.6mm の複合ワイヤを 20m/min 以上の速度で製造できる量産型である。フープ材には塑性加工の可能なほとんどの金属を使用でき、充填材にはナノオーダーから百数十ミクロンの各種粉末・粒子を使用することができる。

- (3) 本装置によって製造された複合ワイヤは、真円度が良好であり、ガスフレイム溶射装置およびアーク溶射装置で使用した場合のワイヤの流れは良好であった。
- (4) セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の密着強度は、ガスフレイム溶射ではワイヤ供給速度が通常より低い条件で強くなる傾向があったものの平均で 8MPa 程度であった。一方、アーク溶射の場合には溶射電流に依存するワイヤ供給速度を変化させても大きな差異は認められず、いずれも目標値の 10MPa 以上であった。
- (5) ガスフレイム溶射およびアーク溶射で作製したセラミックス粒子分散型 MMC 皮膜では、粒子は金属マトリックスに比較的均一に分散、担持されており、その割合は複合ワイヤの充填率にほぼ相当すると推測された。
- (6) セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜の曲げ試験においては、クラックが若干発生したものの、大きな剥離は認められなかった。曲げ強さや密着強さをさらに向上させる方法としては、ヒュージング処理が有効である。
- (7) アルミナとジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜では、接触角は後者の場合に小さく、大きな親水性を示すが、この原因はイオン結合の割合が後者で大きいためと推測された。
- (8) セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜は、紫外線耐候試験 1,008 時間後にも顕著な劣化は認められなかった。また 1,008 時間の塩水噴霧試験においては超撥水性フッ化ピッチ（フッ素化カーボン）を添加した場合に良好な結果が得られた。
- (9) セラミックス粒子分散型 MMC 皮膜をコーティングした試験片を加熱し、所定量の水を滴下した際の蒸発速度を測定した結果、特に親水性を有するジルコニア粒子分散型 MMC 皮膜で蒸発時間が最も短くなった。

3.2 今後への対応

本研究開発事業は 6 月末日で終了したが、研究開発の母体となったプロジェクト組織は、メンバーおよびアドバイザー各位からの強い意向で継続することとしており、今後は研究成果の実用化と企業化を中心に活動する計画である。

最後に、プロジェクト会議に参加され適切なアドバイスをいただいた北海道経済産業局の関係者、並びにアドバイザーとして参画されたトーカロ(株)常務取締役溶射技術開発研究所長谷 和美様、大阪ガスケミカル(株)取締役ファイン材料部長山田光昭様、同ファイン材料部ファイン材料製造センター品質管理チームマネージャー斉藤道雄様に対し、ここに記して深甚の謝意を表する。

平成 2 1 年度
戦略的基盤技術高度化支援事業

「産業機械、橋梁・鉄鋼構造物を対象とした複合ワイヤ溶射法による
粒子分散型金属基複合皮膜作製技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 6 月

北海道経済産業局

事業管理者 社団法人北見工業技術センター運営協会
〒090-0836 北見市東三輪 5 丁目 1 番地 4
電話 0157-31-2705