

ま え が き

溶射法は、長い歴史のある表面処理技術の一つの厚膜形成技術である。溶射法は約半世紀前に考えられた手法で、おもに防食・防錆用に使用されていた。

しかし、最近10年あまりの間にその技術レベルが格段に進歩してきた。溶射材料の製造技術の進歩により、より溶射に適した溶射粒子の製造が可能となり、また新しい材料も溶射材料として使用できるようになった。溶射装置の開発も進み、超高温のプラズマジェットを用いるプラズマ溶射法や、燃料ガスの爆発エネルギーを用いる高速フレーム溶射などの新しい溶射技術が開発され、今まで不可能であったセラミックス、サーメットなどの新しい溶射材料を使った溶射もできるようになった。その結果、溶射法は今までの防食・防錆用だけでなく、耐熱性、遮熱性、耐摩耗性、耐食性にも対応できる表面処理技術になった。

近年、機械、装置類の使用環境は、高温、摩耗、腐食など、非常に苛酷な状況になっている。溶射法は、そのような厳しい環境下にも耐え得る表面処理技術として注目を浴びるようになった。そして、溶射技術は、火力発電、航空機、船舶、鉄鋼構造物などいろいろな産業分野で、耐熱性、遮熱性、耐摩耗性、耐食性を付与する手段として製品に適用されるようになった。

本書では、各種製品の設計、製造に携わっている技術者、表面処理技術関係の仕事をしている技術者、また将来これらの分野に進まれる予定の学生を対象にして、耐熱性、遮熱性、耐摩耗性、耐食性を実現する溶射技術の知識とその応用例について記述した。

今までに出版されたこの分野の書物は、一般的な知識を記載しているものがほとんどである。しかし、本当に必要とされていることは、溶射技術に関する基礎的な知識を単に習得するだけでなく、溶射技術を実際に応用できるように

なることである。したがって、本書では、耐熱性、遮熱性、耐摩耗性、耐食性を実現するために用いる溶射材料と溶射プロセス、そのために必要な溶射皮膜の評価法などについてできるだけ具体的に説明し、理解できるようにした。また、筆者が今まで企業経験も含めて長年行ってきた、溶射技術を実際の装置・機械へ適用するための研究開発例についても説明し、溶射技術がどのようにして製品に応用されるかを理解できるようにした。そして全体を通してできるだけ図や写真および表を使って、視覚的にわかりやすくなるように心掛けた。

本書の構成は4章からなっている。

1章では、いろいろな表面処理法の説明および、その中での溶射法の特徴と位置付けについて説明している。

2章では、溶射法の種類とその特徴、およびブラスト処理などの前処理、後処理を含めた溶射施工の全体の流れと、更に皮膜除去法について述べている。

3章では、溶射皮膜の耐熱性、遮熱性、耐摩耗性、耐食性などの諸性質、およびそのために必要な評価法について述べている。皮膜の密着性を始めとして皮膜の評価は非常に重要な項目であるため、具体的な事例を用いて説明した。またセラミックス皮膜では脆さも課題となるので、韌性の評価法についても示した。

4章では、溶射技術を実際の製品に応用するために、筆者が今までに携わった研究開発事例などをおもに説明している。

最後に、溶射研究のためにサンプル支援、貴重なアドバイスをいただいたスルザーメテコジャパン株式会社の佐々木光正氏には厚く御礼を申し上げたい。溶射実験を手伝っていただいた山梨大学工学部、機械システム工学科の園家研究室の学生諸君には謝意を表したい。末筆ながら、出版をご了承いただいたコロナ社には厚くお礼を申し上げる。

2013年7月

目 次

1 表面処理技術

1.1 表面処理の分類	1
1.2 他の表面処理と比較した溶射の特徴	4

2 溶 射 法

2.1 溶射法の種類	6
2.2 ガス式溶射	7
2.2.1 フレーム溶射	7
2.2.2 高速フレーム溶射	10
2.2.3 爆発溶射	12
2.3 電気式溶射	12
2.3.1 アーク溶射	12
2.3.2 プラズマ溶射	14
2.3.3 その他の溶射法	16
2.4 溶射材料	19
2.5 溶射に必要な前処理および後処理	24
2.5.1 前処理	24
2.5.2 後処理	26
2.5.3 自溶合金溶射皮膜のフュージング処理	26
2.5.4 溶射皮膜の除去	30

2.6	溶射皮膜の形成	32
2.7	溶射粒子の飛行速度および温度	33
2.7.1	溶射粒子の飛行速度	33
2.7.2	溶射粒子の温度	33

3

溶射皮膜の特性および評価

3.1	密着性	35
3.1.1	接着剤を用いる引張試験	36
3.1.2	引張型ピンテスト	40
3.1.3	樹脂の離脱性	44
3.2	硬さ	45
3.3	気孔率	47
3.4	耐熱性・遮熱性	48
3.4.1	耐熱性	48
3.4.2	遮熱性	56
3.5	被切削性（アブレイダビリティ）	59
3.6	耐食性	62
3.7	耐摩耗性	68
3.7.1	切削摩耗	68
3.7.2	ブラストエロージョン	73
3.8	破壊靱性	82
3.9	溶射皮膜の変質	87
3.10	電氣的性質	89
3.11	残留応力	91

4

溶射技術の応用

4.1	航空機のジェットエンジン	92
4.1.1	熱サイクル特性	92
4.1.2	ジェットエンジンにおけるアブレイダビリティ	97
4.1.3	耐 摩 耗 性	99
4.2	内燃機関ピストン	100
4.3	半導体製造装置（アーム部）	102
4.4	火力発電ボイラ	103
4.4.1	オリマルジョン焚ボイラ火炉壁	105
4.4.2	微粉炭焚ボイラ火炉壁	106
4.4.3	加圧流動層ボイラ層内管，火炉壁管	106
4.4.4	循環流動層ボイラ火炉壁	107
4.5	ボイラ用通風機	107
4.6	プラスチックシート製造用ロール	110
4.7	船用ディーゼルエンジン	117
4.7.1	タービンハウジング	117
4.7.2	ピストンリング溝	121
4.8	航空機のランディングギヤ	124
4.9	圧 縮 機	124
4.9.1	大気圧縮機	124
4.9.2	酸素圧縮機	128
4.10	鉄鋼構造物	134
4.11	自動車摺動部品	138
4.11.1	ターボコンプレッサハウジング	140
4.11.2	バルブリフタ	140
4.11.3	ピストンリング	140
4.11.4	シンクロナイザリング	141
4.11.5	シフトフォーク	141

4.12	環境を考慮した溶射法	141
4.12.1	粗面化処理を省略する溶射法	141
4.12.2	ボイラ溶射のライフサイクルアセスメント (LCA)	142
4.13	固体酸化物形燃料電池 (SOFC)	146
4.14	スプレーフォーミング	150
4.15	コールドスプレーの適用検討例	152
4.16	プラスチック溶射の適用例	154
索 引		155

1

表面処理技術

産業界は最近目覚ましく進歩してきた。それに伴って、機械・装置の使用環境はますます厳しくなっている。その表面状況は、それらの性能、寿命を支配する重要な要因となっており、その高性能化と寿命延伸が熱望されている。また、表面に特殊な機能（電気的特性、光学的特性）を付与して新しい材料を創成することも積極的に推進され、実用化されているものもある。

本章では、このように産業界で広く使用されるようになってきている表面処理技術について説明する。

1.1

表面処理の分類

表面処理は、材料の表面を処理加工することであり、大きく分けて材料の表面層の組織を改質する処理と、材料の表面に別の材料を被覆する改質法に分けられ、表 1.1、表 1.2 のように分類できる。

〔1〕 材料の表面層の組織を改質する処理

① 表面熱処理

表面熱処理は、表面焼入れと、窒化、浸炭などの熱拡散処理に分類できる。加熱によって表面処理を行うので、材料表面では原子の拡散が必ず生じている。

② イオン注入

イオン注入は、イオン化された原料物質を電極によりイオンビームとして取り出し、加速器で運動エネルギーを与え、基板に打ち込む方法である。

2 1. 表面処理技術

表 1.1 表面組織変化による改質

処 理 法		おもな用途
大分類	中分類	
表面熱処理	表面焼入れ, 浸炭, 窒化, 拡散浸透	耐摩耗性, 耐疲労性, 摺動特性
イオン注入	高エネルギー注入, 中エネルギー注入	電気特性, 耐摩耗性, 耐熱性
陽極酸化	鉄鋼への陽極酸化, 非金属への陽極酸化	耐食性, 耐摩耗性, 着色
化成処理	リン酸塩処理, リン酸鉄処理, クロメート処理	塗装下地, 耐食性, 摺動特性
ショットピーニング	中・低速ショット, 高速ショット	耐疲労性, スケールの除去

表 1.2 表面被覆による改質

処 理 法		おもな用途
大分類	中分類	
ライニング	樹脂ライニング, ガラスライニング	耐食性, 耐摩耗性
塗 装	スプレー塗装, 静電塗装, 電着塗装, 粉体塗装	耐食性, 装飾性
湿式めっき	電気めっき, 化学めっき (無電解めっき)	耐食性, 耐摩耗性, 装飾
乾式めっき (気相)	物理蒸着 (PVD), 化学蒸着 (CVD)	耐摩耗性, 摺動特性, 光学特性
熔融めっき	熔融亜鉛めっき, 熔融アルミニウムめっき	耐食性
熔融処理	クラディング, アロイング, グレージング	耐摩耗性, 耐食性, 耐熱性
溶 射	ガス式溶射, 電気式溶射	耐摩耗性, 耐食性, 熱疲労

③ 陽 極 酸 化

金属を陽極にして電解質水溶液の電気分解によって、陽極金属の表面に酸化皮膜を形成する処理を陽極酸化という。アルミニウム (Al), チタン (Ti), マグネシウム (Mg) などの軽金属に適用される。

④ 化 成 処 理

処理水溶液中に金属を浸漬し、その表面に酸化物や化合物の皮膜を形成する方法を化成処理と呼ぶ。金属の防錆に利用され、りん酸塩処理, クロメート処

理などがある。

⑤ ショットピーニング

アルミナ (Al_2O_3) などの硬質の粒子を衝突させて、材料表面に塑性変形層を形成させて、硬化させる手法である。

〔2〕 材料表面に別の材料を被覆する改質法

① ライニング

化学プラントの内面の防食のため、物体に高分子化合物（樹脂）を厚く被覆する方法である。

② 塗 装

大気中での鉄鋼の防食および美観を目的とし、有機質、特に高分子化合物を鉄鋼に被覆する方法である。ライニングより被覆厚みが薄く、ライニングとは施工法が異なるほかは本質的な差はない。

③ 湿式めっき

化学（無電解）めっきと、電気（電解）めっきがある。化学めっきは、化学反応を利用して水溶液中から金属を処理物表面に被覆する方法である。電気めっきは、めっき浴中に設置した電極表面で強制的に電子をやり取りし、水溶液中に存在する金属イオンを析出させる方法である。

④ 乾式めっき（気相）

物理蒸着法（PVD）と、化学蒸着法（CVD）に分かれる。物理蒸着法は、真空蒸着、スパッタリングおよびイオンプレーティングに分類される。

真空蒸着は、 10^{-2} Pa 以下の減圧状態で蒸発材料を加熱して蒸発させ、基材上に皮膜を堆積させる。スパッタリングは、減圧状態でイオン化した気体粒子をターゲットに衝突させ、叩き出された原子または分子が基材上に堆積し皮膜が形成される。イオンプレーティングは、真空中で蒸発した金属や化合物のガスが、イオン化した負の電圧に印可された基材に叩き付けられて皮膜を形成される。

⑤ 熔融めっき

熔融めっきは、熔融金属中に処理物を浸漬して表面に熔融金属の皮膜を形成

4 1. 表面処理技術

する方法である。溶融亜鉛めっきや溶融アルミニウムめっきなどがある。

⑥ 溶融処理

レーザー，電子ビーム，プラズマアークなどを用い，材料表面を高速加熱して局部的に溶融する。処理物表面を単純に溶融する表面溶融処理，処理物とは異なる表面層を形成するクラディング（肉盛）およびアロイング（合金化）がある。

⑦ 溶射

溶射（spraying）は，図 1.1 に示すように燃焼炎または電気エネルギーを用いて溶射材料を加熱し，溶融またはそれに近い状態にした粒子を物体表面に吹き付けて皮膜を形成する方法である。溶射材料としては金属，セラミックス，サーメット，プラスチックなど広範囲のものが適用できる。

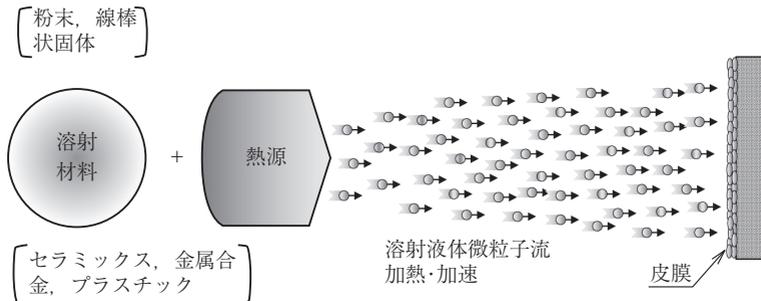


図 1.1 溶射法の概略

1.2

他の表面処理と比較した溶射の特徴

表面処理法にはいろいろな種類がある。その中で，溶射は以下のような長所，短所を有している。

〔1〕溶射の長所

- ① ほとんどの材質の基材（金属，セラミックス，有機材料，木材，布，紙）に対して皮膜を形成できる。

- ② 選択できる溶射材料の種類が非常に多い。例えば、金属、合金、セラミックス、プラスチック、また、それらの複合材料の溶射も可能である。
- ③ 1層ごとに溶射材料の種類を変えて溶射する多層皮膜や、1パスごとに溶射材料の組成を変化させていく傾斜組成皮膜を、比較的容易に形成できる。
- ④ 基材の寸法に制限がなく、小形のものから大形のものまで溶射できる。また、大形基材の限定された部分のみに対しても施工ができる。
- ⑤ 溶射による基材への熱の影響が少なく、基材が受ける熱ひずみも小さい。
- ⑥ 皮膜の形成速度が、他の表面処理と比べてきわめて高い。
- ⑦ 溶射装置は比較的軽量で、大気中で溶射できるため、現場での溶射施工が容易である。

〔2〕溶射の短所

- ① 溶射する前に、粗面化処理としてブラスト処理を必要とする。その際、ブラスト材（アルミナ、鋳造グリッドなど）の微粒子が大気中へ飛散するため、作業には環境上の配慮が必要である。
- ② 狭所や曲面などを溶射する場合は、正確な膜厚コントロールが難しい場合がある。
- ③ 溶射中は溶射材料粉末が大気中に飛散し、反応生成物であるヒュームも発生する。また、強烈な光を発生し、騒音も生じて作業環境が悪く、人体に有害である。そのため、溶射施工のための防御設備が必要である。
- ④ 付着効率が低く、特に小さい物体や曲率の大きい面などを溶射するときは付着効率が著しく低くなる。

本章では各種の表面処理法の概略と溶射の特徴をまとめた。表面処理法はそれぞれ特徴を有しており、目的や対象に応じて必要とされる性能や機能、さらにコストも異なる。したがって、適材適所で適切に選択していくことが望ましい。

2

溶 射 法

溶射の歴史は古く、1909年にスイスのショープ（Schoop）博士が、金属の溶湯をガス炎で加熱した高温の空気流に注ぎ、基材面へ吹き付ける方法を初めて考えて特許も出願した。本格的に工業に使用されるようになったのは、第二次世界大戦後である。日本へは1919（大正8）年に、当時時計を輸入するためスイスに渡っていた江沢謙次郎により、ショープ博士からガス式装置を購入して持ち込まれた。本章では溶射法について説明する。

2.1

溶射法の種類

溶射法は、図2.1のように溶射材料を加熱する熱源によって、酸素と可燃性ガスの燃焼エネルギーを用いるガス式と、電気エネルギーを用いる電気式に大別される。ガス式溶射には、古くから用いられているフレイム溶射、フレイ

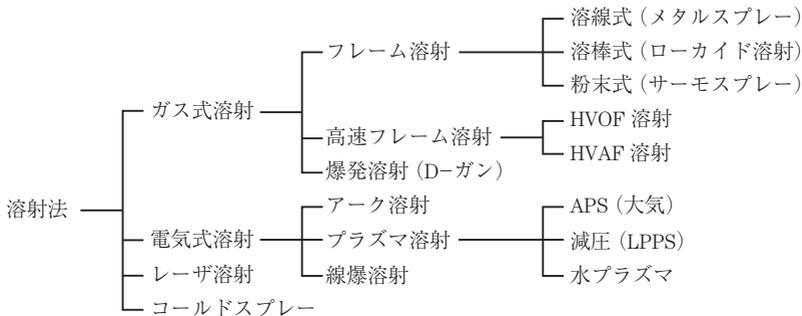


図2.1 溶射法の種類

索 引

【あ】	塩水噴霧試験	39, 63, 133	ギヤ内蔵式ターボ圧縮機
	【お】		124
亜鉛	21		キャリヤガス
赤さび	65		152
アーク法	25		吸気インペラ
アーク放電	13		140
アーク溶射	12, 107, 134		球状黒鉛鋳鉄
圧縮応力	91		117
圧縮機	97, 124		凝着摩耗
アトマイズ法	20		140
アフタバーナ	99		鏡面仕上げ
アブレイダビリティ	59, 97		122
アブレイダブル皮膜	59, 140		橋梁
アーム部	102		134, 138
粗さ	31		銀コーティング法
アルカリ洗浄	24		128
アルミナ	24		銀溶射皮膜
アルミナイズ処理	80, 118		133
アルミナ粒子	73		【く】
アルミニウム	21		空孔
アロイング (合金化)	4		33
アンカー効果	33		駆動部
			141
【い】			クラッディング (肉盛)
			4
イオン注入	1		グリッド材
イオンブレーティング	3		25
鑄込み	124		グリッド試験
インゴット粉碎法	20		35
			クロムカーバイド
【う】			103
			クロメート処理
ウェアリングノーズ	107		2
ウェハー	102		【け】
ウォータージェット	30		経済性
			101
【え】			傾斜化
			151
エロージョン	103, 142		ケイ素
エンジン動弁系	140		105
			ケーシング
			97
			ケレン処理
			134
			減圧プラズマ溶射
			15, 151
			研削
			26
			減肉
			30
			研磨
			26
			【こ】
			高機能化
			152
			航空機ジェットエンジン
			59
			硬質クロムめっき
			40, 80, 107, 109, 110, 124
			高周波誘導加熱
			29
			銅床版
			138

	【な】	反射率	57	ブラスト処理	25, 30, 31
内径ガン	120	半導体製造装置	102	プラズマ	13
難加工材	150			プラズマジェット	13
難燃焼材	128	【ひ】		プラズマ・YAG レーザ複合	
	【に】	飛行速度	33	溶射	18
ニアネットシェイブ	154	ピストンリング	140	プラズマ溶射	13, 141
肉盛り	154	ピストンリング溝	121	浮力法	47
二酸化炭素	142	被切削試験装置	126	フレイム溶射	7, 143
二色温度計	34	被切削性	59, 97	ブロックオンディスク	
ニッケル-アルミニウム	21	ビッカース硬さ	27, 76, 135, 153	試験機	68
ニッケル-クロム	21, 103	引張応力	91	雰囲気炉	29
	【ね】	引張型ピンテスト	35, 40	粉末	20
熱応力	57, 94	引張残留応力	54	粉末式フレイム溶射	8
熱可塑性樹脂	23	引張試験法	35		
熱硬化性樹脂	23	微粉炭焚ボイラ	106	【へ】	
熱効率	142	皮膜除去法	30	ベッド材	106, 142
熱サイクル試験法	48	比誘電率	90	変質	15, 87
熱処理	26	ヒューム	5, 142	扁平粒子	84, 130
熱ひずみ	48, 51	表面硬さ	37		
熱放射	33	表面溶融処理	4	【ほ】	
熱量計	33	疲労寿命	52	ボイラ	142, 152
燃焼ガス	94	ピンオンディスク試験機	68	ボイラ火炉壁	106
燃焼器	99			棒材	20
燃焼室	10	【ふ】		防食	62
燃費	100	ファン	124	防食溶射	134, 138, 141
	【は】	ファン動翼	99	飽水法	47
廃液処理	107	フィン	128	ホウ素化合物	105
排気損失	100	封孔処理	26, 62, 134	補修	30, 154
ハウジング	140	封孔処理剤	26	ホーニング	26
破壊荷重	83	物理蒸着法	3	ホワイトアルミナ	25
破壊靱性	82	部分安定化ジルコニア	147	ホワイトメタル	59, 124
爆発溶射	12	フェーシング処理	21, 26, 106, 143	ホワイトメタル皮膜	126
船用ディーゼルエンジン	117	フライアッシュ	107	ボンディングコート法	25
はく離	54	プラスチックシート	44, 110, 114	ボンドコート	94
発火	128	プラスチック溶射	23, 154		
バルブリフタ	140	ブラストエロージョン	68, 73	【ま】	
バレル	10	ブラストエロージョン	73, 109, 118	マイクロ・ビッカース	
パワーモジュール放熱基板	154	摩耗試験	5	硬度計	45
		ブラスト材	5	曲げ密着性試験	35
				摩擦係数	71, 135
				摩擦損失	138
				摩擦熱	133
				摩擦速度	153

摩耗深さ	70	溶剤洗浄	24		
摩耗粉	61, 80	溶射	6		
		溶射距離	86, 149		【り】
【み】		溶射材料	19	離脱性	44
水プラズマ溶射	15	溶射条件	37	硫化腐食	106
密着強度	51, 130, 134, 135	溶線式フレイム溶射	7, 135	粒子間結合率	87
密着性	35	溶棒式フレイム溶射	8	流動層内回転式摩耗試験	144
未溶融粒子	33	溶融処理	4	りん酸塩処理	2
		溶融めっき	3		
【め】		予熱	40		【れ】
めっき	63			冷間研削	117
面積率	48	【ら】		冷却損失	100
メンテナンスフリー	134	ライニング	3, 154	レーザ処理	26
		ライフサイクル	143	レーザ2フォーカス法	33
【も】		ライフサイクルアセスメント	142	レーザドップラー法	33
モリブデン	21	ライフサイクルコスト	63, 134	レーザ溶射	16
					【ろ】
【や】		ラッピング	26	ろう付け	128
焼付け	133	ラビリンスリング	128	六価クロム	107, 121
		ランディングギヤ	124	ロール	110
【ゆ】		ランニングコスト	116		
有限要素法	43	乱流堆積層	122		【わ】
				割れ	76
【よ】					
陽極酸化	2				

【数字】		【H ~ N】		【O ~ T】	
13Cr 鋼	105	HVAF	10	OAP	106
17Cr 鋼	105	HVOF	10	PVD	3
【A ~ F】		JIS 溶射	137	SiO ₂	95
Al ₂ O ₃ 酸化層	94	JIS 溶射法	134, 135	SOFC	146
Al/Si-ポリエステル皮膜	59, 126	LCA	142	TBC	53, 94
		LCC	63, 134	TDCB 試験法	82
CO ₂ レーザ	16	LPPS	15	TGO	94
CVD	3	LTP	23		【W・Z】
DCB 試験法	82	Mo	140, 141	WC-12% Co 皮膜	112
EB-PVD	94	MoSi ₂	95	WC-Co 皮膜	124
EPMA 線分析	47	MS (metal spray) 工法	134, 137, 138	Zn/Al 擬合金	135
FCD400	80	Ni ₃ B	28		
		NiCrAlY	95		

— 著者略歴 —

1975年 大阪大学工学部生産加工学科卒業
1977年 大阪大学大学院修士課程修了(生産工学専攻)
1977年 石川島播磨重工業株式会社勤務
1996年 工学博士(大阪大学)
2006年 産業技術総合研究所客員研究員兼任
2007年 芝浦工業大学教授
2009年 山梨大学教授
現在に至る

溶射技術とその応用

— 耐熱性・耐摩耗性・耐食性の実現のために —

Thermal Spray Technique and its Application to Many Machines

— In order to Perform The Heat-Resistant, Erosion-Resistant and
Corrosion-Resistant Properties —

© Keiji Sonoya 2013

2013年9月27日 初版第1刷発行



検印省略

著者 その園 や家 けい啓 じ嗣
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 萩原印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話 (03) 3941-3131(代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-04634-2 (高橋) (製本: 愛千製本所)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられています。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします