水プラズマ溶射の特徴とその応用

A Characteristic of Water Stabilized Plasma Spraying and the Application

中 森 正 治*

Masaharu NAKAMORI

Key Words: Thermal Spraying, Water Stabilized Plasma Spraying, Gas Plasma Spraying, TBC, Ceramic Products

1. 諸言

溶射技術がスイスで誕生して約 100 年、我国へ導入されて約 90 年になる¹⁾が、その間溶射技術は、溶射機、溶射材料（線材～粉末まで）、溶射施工機器（ロボット）などの進歩により著しく進展し、現在では、耐食、耐摩耗を目的とする産業基盤分野から、デジタル、バイオ、環境などのハイテク分野までいろいろな分野で利用されている²⁾。

本報ではプラズマ溶射の一種であるが、作動ガスに冷却水を蒸気化した水蒸気を利用するという独特の機構を有する水プラズマ溶射の特徴とその応用例を紹介する。

2. 溶射の種類

溶射は溶射材料を溶融（半溶融）“溶かす”状態にして被処理物へ吹き付ける“射＝衝突させる”もので、我国へ技術導入された際に命名された造語である³⁾。（英文では Thermal Spraying と表記される。）

溶射方法はコールドスプレイ⁴⁾など現在も新しい方法が研究開発途上にあるが、汎用されている溶射方法をそのエネルギー源より分類すると Table 1 のように整理することができる。

3. 水プラズマ溶射の特徴

溶射方法の進展は 1960 年代から高温、高速のプラズマ（ジェット）を熱源として利用できるようになった⁵⁾ことが大きく寄与している。この結果、溶射可能な材料は金属からセラミックまで大幅に広がり、基材との密着性も向上した。

溶射のためのプラズマ発生方法として、直流（DC）電源を用いアークを発生させる方法や高周波電磁誘導でプラズマを発生させる方法が良く知られている⁶⁾が、通常は DC 電源を用い陰極と陽極がプラズマトーチ内に存在する直流非移行型と呼ばれる Fig.1 の方式が採用されている。

プラズマガスの温度は外部から供給される電気エネルギーによって容易に変化し、原理的には上限は存在しないが、作動ガスによって保有エネルギーは大きく影響を受ける。作動ガスはアルゴンやヘリウム、水素などを使用するのが一般的でガスプラズマ溶射として知られている。一方、水プラズマ溶射は水をプラズマトーチの冷却として使用すると共に、その水を蒸気化して作動ガスとする方式で、1969 年に当時のチェコスロバキアで実用化された⁷⁾。水プ

Table 1 The thermal spraying methods

thermal spraying method	Gas-Combustion spraying	Flame spraying	JP-5000
		HVOF (High velocity oxy-fuel spraying)	Diamond jet Jet kote
		Detonation flame spraying	D gun
	Electric spraying	Electric arc spraying	Water stabilized plasma spraying
		Plasma spraying	Gas plasma spraying 1 (atmosphere)
			Gas plasma spraying 2 (Low pressure)

Fig.1 Fundamental structure of DC plasma spraying gun.

* 株式会社高温腐食・防食テクノサーチ（〒 676-0082 兵庫県高砂市曾根町 1049-3）

High temperature corrosion & protection TECHNOSEACH Co., LTD (1049-3 SONE-CHO, TAKASAGO, HYOGO, 676-0082 Japan)

Fig.2 Structure of water stabilized plasma spraying gun.

Table 2 Comparison between gas-plasma spraying and water-stabilized-plasma spraying.

Item	Water stabilized plasma	Gas plasma
Spray capacity (kg/hr)	10~30	1.5~3.5
Plasma source	H ₂ O	Ar, H ₂ , N ₂ , He
Plasma temp. (°C)	≒30,000	≒15,000
Max. thickness (mm)	10~20	1
Spray materials	ceramics	ceramics, metals
Spray particle size (μm)	15~300	15~45

ラズマ溶射はこのように高価なアルゴンやヘリウム、水素などのガスを使用せず、溶射できる特徴がある。また、プラズマの保有エンタルピーは単原子分子ガス（アルゴン、ヘリウム）に比較し、二原子分子ガス（水素、窒素）は著しく大きく、高い加熱能力を有することが知られている⁸⁾が、水（H₂O）は三原子分子として、H₂とOに解離後、さらにH₂がH原子に解離し、その後電離するため、保有エンタルピーは高く、電力投入量に比例して高い火炎温度（公称30,000℃）が得られる⁹⁾。一方、アルゴンやヘリウムを使用する通常的气体プラズマ溶射の火炎温度はおおよそ5,000℃から10,000℃である¹⁰⁾。

水プラズマ溶射はこのように水をプラズマトーチの冷却と作動ガスとするため、ガスプラズマ溶射装置と同様、直流非移行型プラズマ発生装置の一種であるが、ガスプラズマ溶射装置に比較し特徴ある構造となっている。

Fig.2にプラズマトーチの基本構造を示したが、陰極はカーボン、陽極は鉄またはニッケルで作られており、陰極と陽極間で発生させる直流アークにより、水蒸気を電離しプラズマジェットを作る。この時陽極は局所的な消耗を避けるため、内部水冷すると同時に回転させる。水と直流アークの間に隔膜があり、この膜を通りアークにより加熱された水蒸気が通過し、直流アークを囲む渦流となり、これが電離してプラズマジェットを形成する構造になっている。Table 2にガスプラズマ溶射と水プラズマ溶射の主仕様を比較した。

4. 水プラズマ溶射の応用例

水蒸気を作動ガスとした結果、プラズマガスは温度が著しく高くなるが、水蒸気の分解で生じた水素と酸素が共存するため、金属溶射材料は酸化する可能性があり、現在のところ酸化物系セラミックスが主な溶射材料として使用されている。

以下では水プラズマ溶射の応用例を紹介する。

(1) TBC (Thermal barrier coating：遮熱コーティング)¹¹⁾

TBCは高温燃焼ガス中で使用される金属材料を保護する目的で熱伝導率が低く、耐熱性のあるセラミックを表面処理するもので、1970年代にNASAで盛んに研究され、ほぼ現在のコンセプトは確立された¹²⁾。一方、ガスタービンは高効率発電用コンバインドプラントの主要機器としての発展は著しく、新鋭プラントのガスタービン入口温度は1500℃以上となり、このような高温燃焼ガス中で使用される燃焼器や動静翼は内部を空気（一部水蒸気）で冷却して使用されているが、燃焼ガス側の表面にTBCを施工することが必須の技術となっている¹³⁾。

ガスタービンへ適用されるTBCは、最外層はZrO₂-8 mass% Y₂O₃（以下、ZrO₂-Y₂O₃）で、ボンドコートをCo-35Ni-21Cr-8Al-0.5Y合金（mass%、以下CoNiCrAlY）とし、それぞれガスプラズマ溶射及び低圧プラズマ溶射（低圧不活性ガス中でのプラズマ溶射）または高速フレイム溶射（HVOF）で施工するのが一般的である¹⁴⁾。

本報ではこの最外層のガスプラズマ溶射によるZrO₂-Y₂O₃施工を水プラズマ溶射へ変更を検討した結果を紹介する。

①試験片の作成

皮膜性能を調査するため、耐熱ステンレスSUS310S鋼管（Fe-25Cr-20Ni、mass%、φ27×100L×4tmm）へTable 3の仕様で、ボンドコートにHVOF（TAFA社JP-5000）でCoNiCrAlYを100μm厚さ目標に溶射し、その後トップコートに水プラズマ（アクセントラム社）でZrO₂-Y₂O₃〔中空球形粉（Spheroidal/Hollow）および溶融粉砕粉（Fused and crushed）〕を0.3mmから1.4mm厚さに変化させたものを作成した。（以下WPS-TBCと記す）

さらにTable 3に併記したように比較試験片としてHVOFでCoNiCrAlYを溶射後、トップコートをガスプラズマ溶射（スルーザーメテコ社A-3000S）で中空球形粉のZrO₂-Y₂O₃を0.3mmから1.4mm厚さに溶射したものを作製した。（以下APS-TBCと記す）

作製した各試験片はいずれもクラックや剥離などの異常はなく、健全な外観状態であった。Fig.3に各試験片の代表的な断面皮膜組織を示したが、HVOF溶射組織は緻密であるが組織中には未溶融溶射粒子が認められた。またガスプラズマ溶射によるZrO₂-Y₂O₃溶射層は多数の空孔が認められるのに対し水プラズマ溶射によるZrO₂-Y₂O₃溶射層は

Table 3 Specification of tested TBC system Specimens.

Powders	Spray methods	Thickness (mm)
Spheroidal/Hollow* ¹	W P S	0.3, 0.5, 0.8, 1.2
Fused and crushed* ²	W P S	0.3, 0.5, 0.8, 1.4
Spheroidal/Hollow* ¹	A P S	0.3, 0.5, 0.8, 1.2

* 1 : 2 0 4 N S (sulzer metco), powder size = 4 5 ~ 1 2 5 μ m

* 2 : F P - Y Z₈ (TAIHOU KOUSAN), powder size = 4 5 ~ 1 2 5 μ m

Fig.3 Cross-sectional microstructure of TBC systems before thermal cycles test.

Spray Method	Zirconia Powder	Thickness (mm)	50	100	150	Cycles 200
WPS	Spheroidal & hollow	0.3				good
		0.5				good
		0.8				good
		1.2			60 cycles: small crack	
WPS	Fused & crushed	0.3				good
		0.5				good
		0.8				good
		1.4			26 cycles: small crack	
APS	Spheroidal & hollow	0.3				160 cycles: small crack
		0.5				
		0.8			43 cycles: spalling of edges	
		1.2			7 cycles: spalling of edges	

Fig.4 Results on thermal cycle test for TBC system specimens.

中空球形粉および溶融粉碎粉ともほぼ近似した組織で空隙と微小なクラックが混在していた。

②耐熱サイクル性

TBC（セラミック層）の耐熱サイクル性は実用時を考慮すると非常に重要な評価項目となるため、電気炉を利用し大気雰囲気中で 1000℃、20 分間保持後、炉より取出すと同時に送風機により室温まで強制冷却（1000℃～200℃／5 min、200℃～RT／約 2 Hr）する操作を 1 サイクルとし、200 サイクルを目標とする熱サイクル試験を実施した。

試験中、各試験片はサイクル終了毎に目視による観察を行い、皮膜の割れや剥離等が発生したサイクル数を記録するとともにその進展状況を観察した。

Fig.4 に試験結果をとりまとめて示したが、APS-TBC 試験片はトップコート厚さ 1.2 mm が 2 サイクル終了後（以下全てサイクル終了時）、0.8 mm が 7 サイクル、0.5 mm が 43 サイクル、0.3 mm が 160 サイクルとトップコートが厚

Fig.5 Typical failure of TBC systems after thermal cycles test.

Fig.6 Cross-sectional microstructure of TBC coatings after thermal cycles test.

いほど早い段階で溶射端部から局所的な剥離が発生し、その後ヒートサイクルの増加とともに剥離面積は拡大していく傾向を示した。一方、WPS-TBC 試験片は中空球形粉および溶融粉碎粉ともに、トップコート厚さ 1.2～1.4 mm でそれぞれ 40 サイクルと 26 サイクルで試験片の溶射端部で小剥離が発生したが、膜厚 0.8 mm 以下ではいずれも 200 サイクル終了後もクラックや剥離の異常は認められず、優れた耐熱サイクル性を示した。

Fig.5 にクラックや剥離を生じた試験片の代表的な外観状況を剥離で浮き上がった溶射層を強制的にはがした状態で示した。観察の結果、熱サイクルによる剥離は APS-TBC、WPS-TBC いずれもボンドコート（合金層）とトップコート（ジルコニア層）の界面で生じており、ボンドコート側にわずかにジルコニアの残留が認められた。

また APS-TBC の場合、いったん発生したクラックはその後の熱サイクルにより容易に進展する傾向を示したのに対し、WPS-TBC では 200 回の熱サイクル試験終了後もほぼ初期の損傷状態と同状態であり、クラックや剥離の進展は遅いことが確認された。

Fig.6 に熱サイクル試験後の試験片（トップコート厚さ：0.3 mm）のジルコニア溶射層の代表的な断面皮膜組織を示したが、WPS-TBC、APS-TBC とともにジルコニア層自体には試験前と比較し顕著な変化は見られなかった。

以上のように WPS-TBC は APS-TBC に比較しトップコートのジルコニア層が同等膜厚の場合はもちろん、ジルコニア層を厚くした場合でも耐熱サイクル性が優れていた。また APS の場合、中空球形粉に比較しやや溶射性に難点があり、耐熱サイクル性も劣る溶融粉碎粉でも、WPS の場合は

中空球形粉と同等の耐熱サイクル性を有することが確認された。

WPS-TBC は APS-TBC に比較し優れた耐熱サイクル性を示した原因は、APS によるジルコニア溶射層組織は小さな空孔が分散しているのに対し、WPS ジルコニア層は熔融状態の扁平粒子が積層した様相を呈し、その粒子相互の間には空孔とともに、多数の小クラックが混在しており、熱サイクル試験ではこのクラックが加熱・冷却にもなって発生する応力を緩和している可能性が大きい。また、このような組織的特徴の結果、応力負荷試験では WPS-TBC に生じたクラックは、内在する微小クラックと合体しながらジグザグに進展して、全体的に APS-TBC に比較し、クラックの進展が遅延される傾向にあった¹⁵⁾。

TBC の遮熱効果は次の式¹⁶⁾で示される通り、セラミックの熱伝導率とその厚さに大きく依存している。

$$R = (1/a_g) + (t_{ce}/\lambda_{ce}) + (t_b/\lambda_b) + (t_s/\lambda_s) + (1/a_c) \cdots (1)$$

ここで R: 熱抵抗、t: 厚さ、a: 熱伝達率、 λ : 熱伝導率、添字 g, ce, b, s, c はそれぞれ高温ガス、セラミック、ボンドコート合金、基材合金、冷却ガスをあらわす。

(1) 式からも明らかなように、セラミックトップコートの組成や性質が同一であればその厚さが増すほど遮熱効果は大きく、この点からも厚膜化が可能な WPS-TBC は APS-TBC に比較し、有利である。

(2) 製紙用ロールへのセラミック溶射

製紙用機械は「その殆どがロールでできている。」と言われるように多くのロールがいろいろな表面処理を行い、それぞれ異なる環境で使用されている。

セラミック溶射はゴムライニングや花崗岩ロール（ワイヤロール、プレスロールなど）に対する耐久性や処理コスト低減の面から採用され、特に水プラズマ溶射は比較的安価に厚膜が施工可能なことから、Fig.7 のように大型ロールを中心に耐食合金の下地溶射皮膜上に、アルミナ系溶射

材料を数 mm 程度上盛り使用されている。

(3) 電子部品焼成用耐火物へのセラミック溶射¹⁷⁾

電子工業部品と呼ばれるコンデンサーやインダクター、フェライト、バリスタなどは、自動車や家電製品、パソコン、携帯電話など、身近な製品の中にも多くも用いられている。

これらの部品はいったん成形した後に焼成処理を行うことで所定の電気的特性が得られる。焼成処理は耐火物でできた棚板に電気部品を載せて電気炉内で行うが、そのまま焼成すると耐火物に含まれるシリカ成分などの不純物が電子部品を汚染して電気的特性を阻害するため、歩留まりが著しく低下する。従来は高純度のセラミック粉を敷き粉として用いたり、高純度セラミックシートが用いられてきたが、焼成処理ごとに敷き直したり、取り替えたりする必要がある。また、ケース状の耐火物では側面に敷き粉が適用できないなど、不便な点が多かった。現在は水プラズマ溶射でアルミナ (Al_2O_3) やジルコニア (ZrO_2) などを主成分とするセラミックを溶射する仕様が規格化されている。

(4) 電子部品原料粉末製造用ロータリキルンパイプの製造

前項までは表面処理として水プラズマ溶射の応用を紹介したが、水プラズマ溶射方法が開発された当初は大型のセラミックパイプを製造することも目的の一つであり、現在も WAPLOC という商品名で Fig.8 のような様々な形状の製品がアルミナ (Al_2O_3) やムライト ($3Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、ジルコン ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) などのセラミックにより製造されている。本報で紹介する電子部品原料粉末焼成用ロータリキルンパイプの製造はこの水プラズマ溶射による成形性を利用したものである。

一般に、電子工業部品の原料となるチタン酸バリウムなどは原料粉末の焼成処理を経て供給されるが、焼成工程の効率化を図るために大型の連続式回転熱処理炉が用いられている。この回転熱処理炉の炉芯管はロータリキルンパイ

Fig.7 Water stabilized plasma spraying to roll for paper machine.

Fig.8 Ceramic products which made Water stabilized plasma spraying.

プとも呼ばれ、金属性パイプでは原料を汚染する問題があり、また焼結セラミックでは大型パイプの製作が困難で、使用時の熱衝撃などで破損する可能性もあることから熱衝撃性に優れた水プラズマ溶射によるセラミックパイプが採用されている。セラミックパイプは一度金属製炉芯金型に溶射した後、セラミックだけをパイプとして抜き取ることによって製造されている。

5. あとがき

以上、水プラズマ溶射の特徴とその応用例を紹介した。水プラズマ溶射は発明地が東欧（現チェコ共和国）ということもあり、ガスプラズマ溶射に比較するとその認知度も低く、その後の技術的進展、応用も十分とは言えないが、水をプラズマトーチの冷却と同時に蒸気化して作動ガスとして利用する手法は溶射以外への展開も大いに感じさせる。

現にチェコ共和国プラハのプラズマ物理研究所ではいくつかの興味ある研究成果が発表¹⁸⁾されており今後の進展が大いに期待される。

最後に、水プラズマ溶射の応用紹介に使用した写真の一部は大阪富士工業株式会社から、提供されたものであり、記して感謝致します。

引用文献

- 1) 日本溶射協会編：溶射技術ハンドブック、(1998) 3.
- 2) 谷 和美、中平 晃：溶射、44-4, (2007) 96-102
- 3) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック、(1987) 3.
- 4) 榊 和彦：溶射、44-4, (2007) 111-113
- 5) 例えば、蓮井 淳、北原 繁：日本溶射誌、2-1, (1964) 50.
- 6) 沖 幸男：表面技術、49-6, (1998) 44-51.
- 7) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック、(1987) 152-154.
- 8) 袖田 賢：溶射、41-3, (2004) 120-125
- 9) 大割健男：金属、81-2, (1981) 1-4.
- 10) A. Vardelle, J. M. Baronnel, M. Vardelle and P. Fauchais : IEEE Transact on PS-8, (1989) 417.
- 11) 中森正治、相坂隆行、吉川文人：材料と環境、52-12, (200)650-655.
- 12) 例えば、P, E, Hodge, S, Stecure, M, A, Gedwill, I, Zaplatynsky and S. R. Levine : DOE / NASA / 2593-78/3, NASA TM-79005, October (1978).
- 13) 岩崎洋一、北内洋介、屋敷光一郎、塚原章友：火力原子力発電、59-10, (2008) 61-67.
- 14) Kh. G. Schmitt-Thomas, H. Haindl, D. Fu : Surface and Technology, 94-95, (1997) 149-154.
- 15) T. Takahashi, M. Yoshiba and M. Nakamori, MECJ-02, II, (2002) 211.
- 16) M. Yoshiba, GTSJ, 28, 4, (2002) 135.
- 17) 相坂隆行、吉川文人、中森正治：日刊工業新聞、溶射特集記事、(2006).
- 18) 例 え ば、Brozek V., Hrabovsky M., Kopecky V. : Decomposition of polyhalogenide hydrocarbons in plasma jet generated by water stabilized plasma torch. High Temperature Material Processes 3 (1999) 375-384.