溶射表面改質およびその環境との相互作用

谷 和 美

Thermal Spraying Surface Modification and its Interaction with Environment

Kazumi Tani

The dominant factors that control the performances of thermally sprayed coatings are usually physical, chemical, mechanical, and electrical and so on. However, the actual performances of thermally sprayed coatings in industrial fields have not been always determined by these fundamental factors. The reason why the difference occurs is the existence of interaction between sprayed coating and the environment where the coatings are exposed and contacted. The performance of sprayed coatings tends to be influenced by the environment. Thermal spraying modification and its interaction with the environment are reviewed, and the supporting component technology employed is discussed.

1. はじめに

溶射は、種々の材料を粉末、線材、その他の形状に加工したものを加熱、軟化、熔融させて微細な粒子としたうえで、それらを加速する溶射装置を用いて、目的の基材表面に堆積・被覆する一連の工程をいう。溶射技術は乾式表面改質プロセスの主要なもののひとつとしてよく知られており、現在、産業界の極めて広い分野で利用されるようになった。航空機エンジン部材、鉄鋼、紙、フィルムなどのシート状素材生産設備用部材、産業用ボイラや発電用ガスタービンなどのエネルギー機器部材、一般産業機械を構成する要素部材、さらには半導体・液晶製造装置構成部材などに適用されている。ここでは実用の際に皮膜が環境とどのように関わっているかをいくつかの事例で紹介する。

2. 溶射技術を用いた表面改質の必要性

建築構造物などの人工構造体/機構体の果たす役割は、人、設備を収容・収納する閉/開空間をつくりだすことであり、形状創出、強度維持が求められる。ところで、さまざまな構造体/機構体はその内外が大気、水に代表される環境に接する。構造体/機構体の特定の部分はそれを構成する材料固有の性質では表面性能を維持できないことがあ

る。その特定の表面はしばしば異なった材料で形成した表面が受けもつことがある。ここで言う表面とは、基材が雰囲気や相手材などの外界と接する面である。異種材料で形成する面が「表面改質面」であると考えられる。一方、溶射皮膜製品は母材と呼ばれる対象に被覆加工されて供用するのが普通で、基材の働きを無視して用いることはできない。具体的には、基材はその工業製品の物理的形状を実現するための強度特性を負担するのに対して、溶射皮膜は強度を分担する性質を基本的に持たない。これは形成層の厚みが小さいことからしても、直感的に理解されるであろう。強度要素でない溶射皮膜の働きは、基材の表面にあつて平滑面、耐摩耗性、耐高温特性、熱遮蔽、電気絶縁・誘電特性、耐水溶液腐食、多孔質層形成、間隙調整、その他の特性を発揮することであり、さらに基材だけでは得られないこれらの特性を基材の表面で実現させることであると考えられる。

3. 構造体/機構体が動作する環境

地球環境のうち人類が通常居住する領域は大気、海水、水、太陽光など、さらに人類がその経済活動等で排出した化学物質などで構成されると考えられる。経済産業活動にともなう目的機能を付与するために人類が作りだした創製した環境例として、原子炉/核融合炉、化石燃料燃焼生成物/火力発電用タービン・航空機用エンジン、溶融金

属，熔融塩，プラズマ反応炉，ハロゲン化合物，高温高压水/水蒸気，さらには生体内環境などがある．溶射皮膜は基材表面に被覆された後，これらさまざまな環境に曝される．以下，溶射皮膜とこれら環境の相互作用について，実例を紹介する．

4. 溶射皮膜と環境の相互作用の実例

4.1 生体人工骨 純 Ti 製の人工骨が医療分野で実用になっている．骨伝導性に優れた純 Ti 多孔質溶射皮膜が金属 Ti 骨基材の表面に形成されている 1)．図 1 はヒト用股関節部材に対する実用例を示す．活性金属である Ti は減圧プラズマ溶射装置を用いて酸化を抑制しながら積層し，粗粒粉と細粒粉の混合積層体として多孔質性を具現している．溶射皮膜としては極めて大きい数 $100\mu\text{m}$ 径の気孔を有する特徴を持つ．これらは骨組織の進入・成長を許容する機能構造であり，人体組織との相互作用を有する．

図 1 股関節部材に対する骨伝導性適合の多孔質Ti皮膜.

4.2 鉄鋼構造物等防食-犠牲防食

耐水溶

液腐食に用いられる皮膜は電気化学における金属元素のイオン化傾向を巧みに利用したものが多い．そもそも工業的な溶射被覆加工のさきがけとなったのは，鉄鋼材料の防食目的にその表面に Al-Zn 合金を溶射被覆したものである．両者が接触する界面に水と酸素が存在すると Al-Zn 合金が選択的に溶解する結果，鉄鋼材料は陰極防食される．また，基材である鉄鋼材料に比べ電気化学的に貴な材料を被覆して基材の防食を図る場合には，貴な被覆層が酸素，水のいずれかの侵入を十分阻止するだけの環境遮断性が不可欠に求められる．図 2 には基材と溶射皮膜の電気化学的特性差が接合挙動におよぼす影響を示した．炭素鋼基材に比べて電気化学的貴卑程度の異なる溶射被覆材は湿潤環境下における基材への接合挙動が異なる．すなわち，基材に比べ電気化学的に卑な Al 溶射皮膜は自らが溶解することによって界面で接触する鋼基材を防食するので接合界面は基本的に腐食劣化せず皮膜は剥離しない．これに対して基材に比べ電気化学的に貴な炭化物サーメットは皮膜基材界面での基材側が選択腐食して界面の接合強度が損なわれる結果，皮膜は基材から剥離する．

ガルバニック腐食の可視化 例

図 2 基材と溶射皮膜の電気化学的特性差の影響.

図 3 には Al 合金基材における陰極防食例を示す．液化天然ガス気化装置は港湾地区に設置され，船舶で搬入された液化天然ガスを気化させパイプラインで需要地帯へ供給する基地設備である．Al 合金製熱交換部材で LNG を気化させる．気化潜熱による凍結防止対策は通常海水を熱供給媒体としている．Al 合金部材は海水接触環境における繰返し乾湿，加えて凍結から常温を繰り返す熱履歴をこうむる．部材表面は Al-Zn 合金が溶射被覆され，その犠牲陽極作用によって基材を保護している．添加金属の Zn は Al に比べより犠牲陽極能が大き

いほか、溶射皮膜中の Al の酸化物皮膜形成を抑制し Al-Zn の溶解能を保持するはたらきをもつ。

図3 Al合金基材に対する陰極防食例—LNG気化装置。

4.3 耐高温腐食 ボイラ熱交換管 環境に存在する成分と皮膜が反応して生じた物質の物理化学的性質によっては、反応生成物が溶射皮膜に存在する気孔を充填するような効果を発揮する結果、溶射皮膜の基材保護性が著しく改善されることがある。例えば、低質の重油を燃料とする発電用ボイラの熱交換鋼管(ボイラ管)に NiCr 合金溶射皮膜を適用したときこのような現象が観察される。図4はボイラ鋼管に対する耐高温腐食性付与を目的とした 50Ni-50Cr 合金プラズマ溶射皮膜適用例である。800 μm 厚さの皮膜は減耗しながらも 87000 時間もの長期間、鋼管を環境遮断して高温腐食から保護していることが伺える。この事例では燃料は低質重油で、バナジウム化合物、硫酸塩化合物などを含有し、これらは燃焼時に熔融塩として鋼管表面に付着し鋼を腐食させる。皮膜はこれらの熔融塩に耐性を示し、鋼管を保護する。図5は溶射皮膜を適用したボイラ設備の断面構造例である。炭素鋼製の水冷壁管、ステンレス鋼製の過熱器管などに皮膜被覆がおこなわれている。

4.4 耐熔融金属 日本の鉄鋼産業はその高級鋼材の品質で世界を牽引している。高級鋼材の代表に熔融亜鉛めっき鋼板がある。自動車用鋼板は熔融亜鉛めっき処理されたものが使用されている。図6に鋼板連続熔融亜鉛めっき設備例を示す3)。めっき浴槽に冷延鋼板を直接浸漬してめっきするが、浴内には鋼板をガイド走行・方向転換させる浴中ロールと呼ばれる鋼製ロールがある。ロール

図4 ボイラ鋼管に対する耐高温腐食 NiCr 合金プラズマ溶射例。

図5 発電用ボイラ缶の断面構造例。

表面は熔融金属による侵食をうけるので、これを軽減し、めっき鋼板の表面形態品質を保全するため、炭化物サーメット(WC-12mass%Co)皮膜が溶射被覆されている。幅約 2000 ミリメートルのシート鋼板はコイル状の製品となるが、めっき浴中でシートをガイド走行させるロールの表面積は約 5 m^2 であり、炭化物サーメットを被覆した表面は 450 $^{\circ}\text{C}$ を超える熔融金属内で性能を発揮している。わが国の自動車用外装用めっき鋼板の品質を世界的なものにした要素技術のひとつで、20 年以上前から実用されている。WC-12mass%Co 溶射皮膜の熔融金属浴中での耐久性を支持している特性の主なものは、皮膜の緻密性および、浴成分として含まれているアルミニウムが皮膜表層に濃縮して形成した層の遮蔽性である。図7はこれを示す Zn-Al 熔融金属浴中における WC サーメット溶射

鋼板連続処理ラインの例:

連続溶融亜鉛めっきライン (CGL) と各種ロール

図6 鋼板連続溶融亜鉛めっき設備例 3)。

皮膜に対する浴成分の拡散挙動である 4)。純亜鉛浴中では亜鉛は時間の経過とともに直線的に拡散進入し皮膜を破壊する。一方, Zn-Al 溶融金属浴中では共存する Al 量によって拡散層の成長速度が減少する結果, 時間経過とともに浴成分の皮膜内拡散を抑制し, 保護皮膜として機能する。

図7 Zn-Al 溶融金属浴中における WC サーメット溶射皮膜に対する浴成分の拡散挙動 4)。

4.5 遮熱機能 高温環境下でも酸化, 軟化しにくくその特性を発揮する(耐高温特性)ものとしては, 耐熱金属の代表である Ni-Cr 合金をはじめとして, これにさらに耐熱性と高温安定性を付与するためにアルミニウム, 希土類元素を添加した MCrAlY 合金が開発され, Co 基, Ni 基耐熱合金基材の長時間供用を支援するための重要な被覆技術に成長している。工業材料のなかでは低い熱伝導率を有するジルコニアセラミック材料を適度な気孔率を持たせた溶射皮膜にすると, 低い熱伝導特性を発揮する。これらはガスタービンの動静翼

部材に代表されるように, 基材自らに冷却機構を設けた部材の熱遮蔽皮膜として従来から用いられており, 発電用ガスタービンの熱効率改善の重要な要素技術となっている。図 8⁵⁾ は低熱伝導性溶射皮膜を用いたときの遮熱効果を示す。タービン動翼部材は精密鑄造法で形成された翼壁がその外部は高温燃焼ガス雰囲気, 翼内部は空気や水蒸気で冷却されている。図 8 の右図に示すように翼壁の燃焼ガス側に熱伝導率の小さい溶射皮膜を設けると, これは熱移動抵抗となり, これが無い場合に比べ燃焼ガス側から冷却流体側への熱移動を大きく抑制することができる。これによってガス温度が同じなら翼壁自体の温度上昇を抑制, 翼基材の耐用性を向上, 翼壁自体の温度が同じなら燃焼ガス温度を上昇させタービン効率を改善することが可能である。図 9 には熱遮蔽溶射皮膜の典型例を示す。Ni 基合金基材に Co 基合金溶射皮膜 (CoNiCrAlY) と $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ プラズマ溶射皮膜が形成されている。

図8 低熱伝導率溶射皮膜を用いた熱遮熱機構 5)。

図9 熱遮蔽溶射皮膜の例。

半導体製造装置用での適用例

図 10 半導体製造用プラズマエッチング装置部材の被覆。

4.6 耐低温ハロゲンプラズマ壊食6) 図10は半導体製造用プラズマエッチング装置部材の例を示す。これら部材の表面には耐ハロゲンプラズマ壊食皮膜として、酸化イットリウム(Y_2O_3)プラズマ溶射皮膜が被覆されている。酸化物エッチングによく用いられているのは CF_4 , Ar , O_2 で構成されるプラズマである。エッチング室の内部は各種セラミックス及び陽極酸化処理された Al 合金部材が構造材として用いられている。このうち陽極酸化処理された Al 合金部材表面に Y_2O_3 プラズマ溶射皮膜が被覆されている。図 11 は Y_2O_3 皮膜の耐久性を示す例である。単結晶シリコン、石英、いくつかの溶射皮膜、焼結セラミック材との間でプラズマ環境曝露による単位時間あたりの壊食量を、単結晶シリコンを 100 として相対比較したものである。大気プラズマ溶射で形成した Y_2O_3 皮膜が高い耐壊食性を示している。

シリコンウエハを100としたときの各種材料の相対エッチング速度
プラズマエッチング条件: $CF_4/Ar/O_2=30/70/2$ sccm, 0.8 Pa, 1.9 W/cm²

図 11 フッ化化合物プラズマ環境中における各種材料の耐久性 6)。

4.7 環境遮断 図 12 には溶射皮膜に対する封孔処理の考え方を示す。基本的に a) 塗膜形成, b) 積層構造体空隙被覆, c) 積層構造体空隙充填の三つの形態があると考えられる。a) は塗料の手法で達成できるが、有機物樹脂の場合、表面の耐摩耗性が期待できない。b) は含浸固形物または固形物化が期待できる前駆体を有機溶媒で希釈したものを適用したときに基本的に得られる結果である程度の撥水性、環境遮断性が期待できるが、基材と外界の連絡は構造上存在している。c) は積層体内部の空隙が異種材で充填されたもので、優れた環境遮断性を示し、基材を外界から遮断することが期待できる。

封孔作用形態例

- a) 塗膜形成型
- b) 積層構造体空隙被覆型
- c) 積層構造体空隙充填型

図 12 溶射皮膜に対する封孔処理の考え方。

5. 溶射皮膜を活用する工夫

溶射皮膜そのものはひとつの改質層・皮膜の域を出ない。従って溶射皮膜を工業的に有効な表面改質手段として生かすには皮膜の働きをできるだけ工学的に捉えることが大切である。溶射皮膜の性能が発揮できる要点は、主には環境との関係をよく観察することで見出すことができる。以下、それらの事例を紹介する。

気相中：皮膜成分が環境雰囲気と反応した生成した物質がどのように安定かを考える。たとえば反応生成物の蒸気圧という量がある。また、不動態とは反応生成物が安定な酸化物皮膜などの様相を呈して、それ以上反応が進行しない状態のことである。ステンレス鋼の表面には通常、数 nm 厚さのクロム酸化物皮膜が存在する。この皮膜は水溶液や酸環境下でも破壊しにくいので、基材金属

を腐食から保護している。酸素をある量含む高温雰囲気中では基本的に酸化物皮膜が形成される。このとき酸化物皮膜の形態が大切である。割れが生じる皮膜では外界との連絡路形成されて、基材保護性に劣り、割れ等のない緻密な層であれば環境遮断性に優れ、皮膜の内方と基材を酸化などから保護する働きが期待できる。

水溶液中：基材と皮膜材料、さらにはそれらの構成成分、特に金属元素について、電気化学的な貴卑(溶液中での溶解性、電子放出性)をあらかじめ検討する他、不動態化現象の可能性にも着目する必要がある。

固相中：皮膜が環境に存在する相手材と接触するなどして発生する摩耗粉は、溶射皮膜製品の特性向上や耐用寿命に影響することがある。摩耗粉が固体潤滑性を有するとき、接触界面の摩擦係数特性が変化する。適度な摩耗が皮膜と相手材の擦過、摺動現象を改善する可能性がある。このように溶射皮膜層が表面改質層として機能発揮するのは何も皮膜の化学成分、厚さ、だけではない。皮膜といっても環境との相互作用がある。相互作用のマイナスの面は酸化、摩耗、粒子脱落などの劣化現象であるが、プラスの面は環境との相互作用で変化する皮膜の性質をどのように事前設計し、その適用環境で芽生えた新しい特性として把握、活用するかが鍵となる。

6. おわりに

溶射皮膜は基材表面に被覆された後、皮膜自体が本来保有する特性を示し基材とは異なった機能を発揮することが期待されるものである。しかし溶射皮膜が常に接触している外環境は溶射皮膜に対して材料的に影響を与えており、皮膜もその影響を考慮せずして性能を十分発揮することはときによっては困難である。溶射皮膜に代表される表面を受け持つ部位は、環境との相互作用をつねに考慮して使用することが求められる。本稿が表面改質手法実用化の参考になればさいわいである。

参考文献

- 1) R&D 神戸製鋼技報/Vol. 50 No.2 (Sep. 2000), 49-52.
- 2) 松下, ほか4名, まてりあ, 38-3 (1999), 239-241.
- 3) 浅村, 鉄と鋼, 77(1991), 861.
- 4) 富田, ほか3名, 鉄と鋼, 79-9 (1993), 1095-1100.
- 5) 沖 監修, 溶射工学便覧, 2010, 765, 日本溶射協会.
- 6) 山崎, 真空技術, 52-12 (2009), 648-651.

著者紹介

谷 和美
トーカロ株式会社 溶射技術開発研究所