

セラミック溶射材料

(1960年頃～現在)

セラミック溶射材料は、表面改質技術の一つである溶射法によって皮膜形成に使用される材料である。我々の身の回りにある半導体、自動車、航空機などの産業製品を構成する部材、あるいは産業製品を生産する製造装置の部材の表面にはさまざまな機能要求があり、表面改質技術が適用されている。溶射セラミックコーティングは、融点を有するセラミック材料などを効率的に厚膜形成することが可能で、部材の表面に耐摩耗、耐熱、耐腐食といったセラミックスの優れた機能を付与することができる。こうした特長を活かし、母材の長寿命化や製品の効率的な生産の観点で、環境側面において省資源、省エネルギーへ貢献できる技術としても重要な役割を担っている。

1. 製品適用分野

発電・航空機タービン翼の熱/環境遮蔽コーティング^{注1)}、コンプレッサーシールのアプレイダブルコーティング^{注2)}、半導体製造（主にドライエッチング）装置の保護コーティング、静電チャック^{注3)}の耐電圧コーティング、製紙用プロセスロールの耐摩耗コーティング、固体燃料電池の電極形成^{注4)}、酸素センサの固体電解質膜など

2. 適用分野の背景

工業製品やその構成部材、あるいはそれらを生産する工程では、摩耗や熱、腐食などの過酷な摩耗や熱、腐食などの環境に曝されることが多く、そういった環境から保護するための表面改質が求められる。また、保護だけでなく、電気特性や快削性、光触媒能といった機能付与を目的とするケースもある（表1）。

例えば、航空機や発電用のタービンでは、タービン入口温度は1500℃を超え、燃費向上のためにはより高い温度での燃焼が求められる。タービン翼にはNi基合金が主に使われているが、こうした高温環境に部材が耐えられないので、表面温度を下げるために断熱を目的とした遮熱コーティングが適用され、熱伝導率の低さと熱膨張係数の大きさから安定化ジルコニア（ ZrO_2 -8% Y_2O_3 ）が使用されている。

また、半導体製造における反応性イオンエッチング工程では、微細な回路パターンを形成するために、プラズマを利用してシリコンウエハを物理的・化学的にエッチングする。この装置の処理チャンバーを構成している部材は、プラズマによって損耗し（プラズマエロージョン）、デバイスの生産歩留を低下させる。部材を長寿命化し、生産歩留まりを向上させるために耐プラズマエロージョン性に優れたイットリアやフッ化イットリウムなどが保護膜として使用される。

このように、目的や要求特性に合わせて溶射材料の材質が選定され、セラミックコーティングとして適用される。通常数百マイクロメートルのコーティングで母材表面のみを改質する技術なので、母材そのものの材料を変更するよりもはるかに省資源であり、焼結体としての製造が困難な大型なものへ機能付与できる。さらに、コーティングが損傷した場合は、リコートすることもできるので、環境負荷の低減にも貢献できる技術である。

3. 溶射の特徴

溶射セラミックコーティングは10000℃を超える高温・高速のフレームを発生させるプラズマ溶射機で溶射材料（図1左）を溶かして母材に吹き付ける

Key-words : 溶射、表面改質、製膜技術、セラミックコーティング、粉末、複合材料

注1 航空機エンジンの耐熱部材として期待される炭素系セラミック基複合材料（SiC/SiC）であるが、高温・高圧で水蒸気に曝されると母材が劣化してしまうため、外部環境を遮断する保護コーティングが必要になり、研究開発が盛んに行われている。

注2 快削性を有するコーティングのことで、回転するタービンの動翼により削られることで、ケースとの間隙を最小化して圧力損失を防ぐ。

注3 静電チャックは、半導体やフラットパネルディスプレイを製造する際の各種工程でウエハやパネルを固定するために、電気的な力で加工物を吸着する役割をもつ。

注4 固体燃料電池では、高温での安定性、高い電子・イオン伝導、高比表面積が必要となり、溶射コーティングが適用される場合もある。

表1 溶射コーティングの応用例

溶射コーティングは適用する母材の表面改質を目的としてさまざまな産業分野で使用されている。

目的	材料	応用例
耐食	亜鉛、アルミニウム、アルミニウム亜鉛合金、プラスチック、ステンレス鋼	化学プラント、鉄鋼構造物、海洋構造物
耐摩耗	超硬合金(WC-Co)、自溶合金、CoCrAl合金、 Al_2O_3 -TiO ₂ 、ステンレス鋼	熱間圧延ハースロール、プレス型、熱間押出加工用ダイス、ポンプのスリーブおよびシール部、水車の羽根、製紙ロール、印刷機給水ローラ、各種機械部品
間隙調整	SiAl-ポリエステル、Ni-C	ジェットエンジン圧縮機潤滑部、ターボチャージャーコンプレッサハウジング
耐熱	ジルコニア(ZrO_2 - Y_2O_3 、 ZrO_2 -CaO、 ZrO_2 -MgO)、MnCrAlY合金、NiCr	ガスタービンブレード、ジェットエンジン燃焼器内壁、ロケットエンジンノズル
絶縁	Al_2O_3	電気部品
導電性	Cu、Al、NiCr	ヒーター
装飾	真鍮、各種セラミックス	家具、マンホール蓋
生体親和性	純チタン、ハイドロキシアパタイト	人工骨、人工股関節、人工歯根
その他	ジルコニア	酸素センサー、固体電解質型燃料電池電解質

注5 扁平、堆積した粒子の形状を模してスプラットと呼ばれ、溶滴が飛散したスプラッシュ状から円盤状のディスク状のものが存在する。

ことで成膜するのが一般的である。図2は溶射プロセスの概念図であり、プラズマフレームで溶かされたセラミックの溶融液滴は、母材の表面に高速で叩きつけられて扁平化した後、凝固してスプラット^{注5)}を形成する。このようにスプラットが堆積して形成される溶射コーティングは、内部気孔を有しており、

ブラストなどで前処理された母材表面とアンカー効果で機械的に結合されている(図1右)。

4. 製品と仕様

溶射プロセスで使用する溶射材製品とその仕様や特性を例として表2に示す。

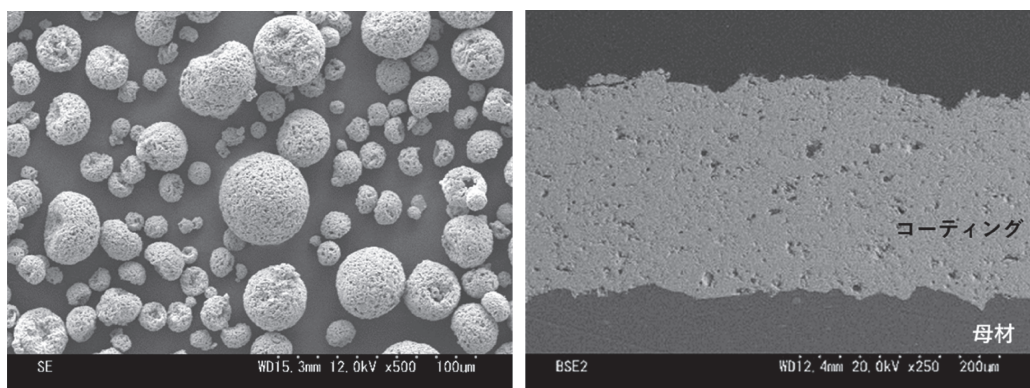


図1 セラミック造粒-焼結粉末の外観(左)と溶射コーティングの断面(右)の電子顕微鏡画像
セラミック造粒-焼結粉末は球形度の高い顆粒状であり、溶射フレームに供給しやすく、溶けやすい特長がある。溶射コーティングには気孔が含まれ、母材と機械的に結合している。

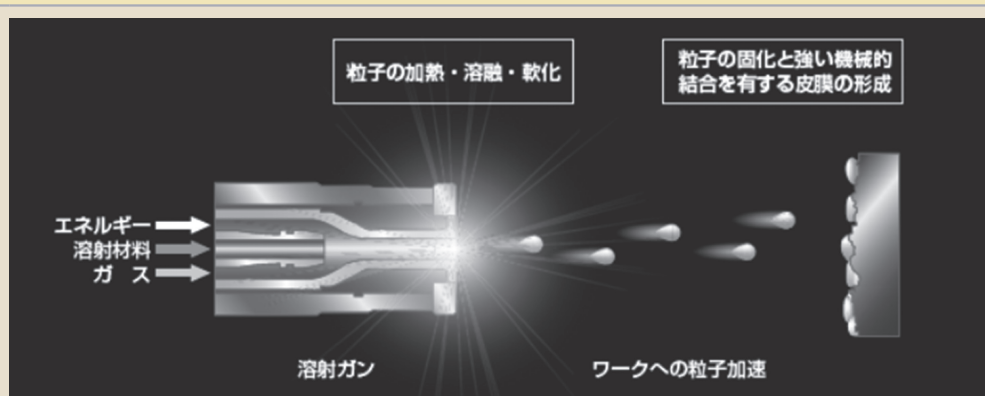


図2 溶射プロセスの概念図

プラズマ溶射では、高温のプラズマフレームによって投入された溶射材料が溶融・加速されて母材に堆積してコーティングとなる。

表2 溶射材料とその仕様および材料の特性

溶射材料は、適用される母材の要求特性に応じて選定される。

◆高純度アルミナ

粉末外観	組成&製法	製品名	粒度	材料特性
	Al ₂ O ₃ 99.9% up 溶融粉碎法	SURPREX AHP50	-45+10μm	低有色点密度 耐摩耗性 絶縁性 化学的安定性 耐プラズマエロージョン性
		SURPREX AHP60	-38+8μm	

◆高純度イットリア

粉末外観	組成&製法	製品名	粒度	材料特性
	Y ₂ O ₃ 99.9% up 造粒焼結法	SURPREX Y12	-63+10μm	耐熱性 耐食性 化学的安定性 耐プラズマエロージョン性
		DTS-Y110-63/10		

溶射材料は粉末供給機からガス流に乗せてプラズマ溶射機に供給される。平均粒子径が20~80 μmの材料が流通しており、安定的に供給するためには、一定以上に流動性に優れた粉末が必要となる。また、粒子のサイズは、溶融度合いや飛行速度に影響するので、コーティングの緻密さや表面粗さをコントロールするために、溶射材料の粒度分布は厳密な管理が求められる。材質は、上述の通り要求されるコーティングの特性に応じて各種セラミック材料が選ばれる。酸化物セラミックとしては、アルミナ、アルミナ-チタニア、クロミア、安定化ジルコニア、イットリアが一般的であるが、それ以外のセラミック材料も流通しており、用途に応じてさまざまな材質が複合化された材料も市販されている。また、耐摩耗用途を目的として用いられるタングステンカーバイドと金属の複合材料（例えばWC/Co）はサーメットと呼ばれ、プラズマ溶射よりも低温・高速な高速フレイム溶射プロセスで成膜されて、その優れた耐摩耗からさまざまな産業での適用事例がある。

5. 製法

セラミック溶射材料の製造方法は、溶融-粉碎法と造粒-焼結法が一般的である。溶融-粉碎法は、所定の原料を加熱して溶融させ、冷却後に粉碎・分級して所定の粒度に整えられた粉末である。形状はブロック状で緻密な粉末になるのが特徴である。

造粒-焼結法では、まず微粉末原料に溶媒とバインダーが添加され、これを十分に攪拌・混合することでスラリーを得る。次にスプレードライに代表される乾燥造粒工程で、スラリーを乾燥させ球状の顆粒が得られる。脱脂・焼結によって顆粒内の一次粒子を焼き締めた後、顆粒同士の接合箇所を解砕し、篩や気流分級などで分級して所定粒度の造粒-焼結粉が得られる（図3）。使用する原料のサイズや焼結工程を適切に調整することで、顆粒の密度をある程度コントロールすることが可能であり、使用する原料の材質によって、合成や複合化が可能で汎用性が高いのもこの製法の特徴である。

6. 現在・将来展望

さまざまな産業用途で既に適用されている溶射技術であるが、産業技術の発展とともに、溶射コーティングに求められる特性もより高度化している。最近では、懸濁液に分散した微粒子を溶射するサス

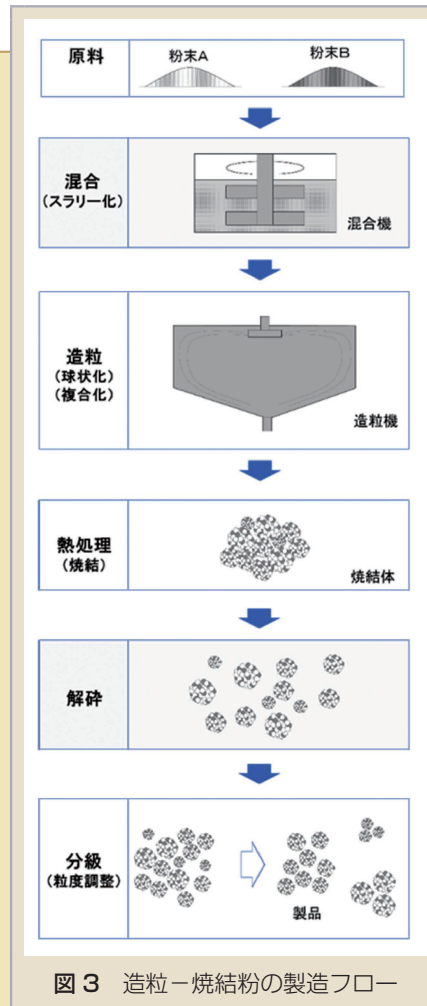


図3 造粒-焼結粉の製造フロー

ペンション溶射が緻密コーティングや柱状組織を形成する目的で注目されている。今後もさまざまなプロセスが実用化されることが予想されるが、素材開発はもちろんのこと、プロセスに適した特徴を有する溶射材料の開発が期待される。

参考文献・資料

日本溶射学会ホームページ：http://www.jtss.or.jp/
 日本溶射工業会ホームページ：http://www.jtsa.jp/
 (株)フジミンコーポレーテッドホームページ：https://www.fujimiinc.co.jp/service/spray/index.html
 篠田健太郎，明渡 純，厚膜技術の必要性和最新動向，表面技術，69[11]，480-483（2018）。

【連絡先】 水野 宏昭（みずの ひろあき）
 〒509-0103 岐阜県各務原市各務東町5-82-28
 株式会社フジミンコーポレーテッド
 溶射材事業部