

セラミック溶射膜への封孔処理技術調査

鈴木一孝*、橘 秀一*

セラミック溶射膜内には成膜プロセス中に形成される微細孔がある。防食等の性能を向上させるために、この微細孔を封孔する処理技術が知られている。この封孔処理の実用的な処理技術の可能性について文献および特許を調査し、工業ニーズにあった処理技術について議論した。金属基材に成膜される溶射膜の封孔処理として、目的にあった耐食材を電気泳動させて細孔内に封孔処理する手法の有用性を実験により確認した。

キーワード：セラミック溶射膜、封孔処理、電気めっき

Technical Research of the Sealing for Thermal Sprayed Ceramic Coatings

SUZUKI Kazunori and TACHIBANA Shyuichi

Present situation and probability of the sealing for thermal sprayed ceramic coatings are investigated by technical reports and patents. It turned out that Electro-plating for Electro-migration processes is effective for the sealing of thermal sprayed ceramic coating on metal substrate. It is examined by corrosion test of SO₂ gas for Cu Electro-plating.

Key words : Sealing, Thermal Sprayed Ceramic Coating, Electro-plating

1 緒 言

耐熱性、耐食性向上を目的に種々形状の産業機器のセラミックコーティング技術は、近年多分野に利用されている。そのコーティング技術として、比較的安価な設備投資で済み、幅広い産業分野へ応用の可能性を持つ溶射技術がある。しかしながらこの溶射技術を応用した製品には、いくつかの問題も報告されている。問題の多くは、環境雰囲気による基板の腐食である。他には高電圧下で発生する放電による膜破損短絡事故の問題、あるいは最近では、真空成膜装置に应用された場合、溶射膜内からの残留ガス放出による真空度の悪化の問題もある。これらの問題の原因は、溶射成膜過程で発生する溶射膜内の微細孔によると言われている。溶射被体基板温度条件、減圧雰囲気制御等で溶射膜の微細孔を減らす報告もなされているが、十分な効果が得られていないのが実状である。

セラミック溶射膜をより高性能化するには溶射膜内の微細孔を封孔する2次処理が必要であり、その処理技術を確立する必要がある。著者は、溶射膜の封孔処理技術について、文献および特許により調査し、得られた知見をもとに工業ニーズにあった処理技術の可能性について検討したのでその結果を報告する。

2 調査方法および実験

2-1 文献の調査

関連する技術文献はJICSTにより検索を行った。1981年から1994年までを調査期間とし、タイトルキーワードを封孔処理として調査した。

2-2 特許調査

特許については、PATORISにより、1975年から1995年までの特許公告と公開物件を対象とし、検索キーワードを封孔とセラミック溶射の複合キーワードとし、ヒットした物件を調査した。

2-3 溶射材料及び基材

使用した基材は冷間圧延鋼板 (spcc) であり、基材寸法は50mm×30mm×2mmである。

溶射材料は昭和電工 (株) 製のSHOCOAT K-16Tの主成分がアルミナ (Al₂O₃) 粉で (粒径、10~45μm) を使用した。またアルミナの下地膜としては、昭和電工 (株) 製SHOCOAT M-80 ニッケル粉 (粒径、10~45μm) を使用した。

2-4 溶射

溶射は、spcc材表面を24メッシュのアルミナ砥粒で、

空気圧 4kg/cm² の条件でドライブラスト処理した後、プラズマ溶射装置で溶射を行った。溶射条件を表1に示す。

表1 Condition of Thermal Spraying

Main arc gas (Ar)	(L/min)	50
Auxiliary gas (He)	(L/min)	13
Powder feed gas (Ar)	(L/min)	7.5
Arc current	(A)	850
Arc voltage	(V)	35
Powder	Composition	Al ₂ O ₃ 99.6%
	Particle size(μm)	44~10
Spraying distance	(mm)	90

2-5 SO₂ガス腐食試験とその評価

亜硫酸ガス試験は、温度 40 ± 2℃、90% RH湿度、100 ppmの雰囲気にて100時間暴露して行った。また、その試験片の断面をEPMAのライン分析で硫黄の分布から腐食状態を確認した。

3 調査および実験の結果と考察

3-1. 文献調査による開発状況概要

1981年から1994年までの文献についてJICSTの検索により封孔処理技術の調査を行った。検索はタイトルキーワードを「封孔処理」としたが、対応する物件は36件であった。その内訳を表2にまとめた。

表2 JICST 文献調査による封孔処理報告例

技術分類	報告件数
溶射処理の封孔	14件 (有効件数13件)
陽極酸化処理の封孔	17件
めっき膜の封孔	5件
合計	36件

溶射処理に対する封孔処理は14件あり そのうち有効件数は13件であった。その13件を1990年に報告された総説¹⁾にある封孔処理の技術分類欄を参考として報告例を年代別に表3にまとめた。1982年に溶射膜の封孔処理についての総説の報告例²⁾があるが、この報告では具体的な技術手段については触れず、封孔処理の必要性を書くに留めている。具体的な技術報告例として有機材料系による処理では、1986年のアクリル樹脂の含浸封孔処理が初めてである³⁾。その後各種熱硬化性樹脂モノマーを含浸処理後、硬化させる処理技術例がある⁴⁾。無機系の封孔剤処理については市販のセラミック生成溶液を塗布・含浸する技術報告例⁵⁾に始まり、水ガラス浸透⁶⁾、金属ア

ルコキンド溶液から金属酸化物を得るゾルゲル法⁷⁾、さらには無機物コロイドの電気泳動法による処理技術報告例⁸⁾がある。また、近年の先端技術を応用したレーザーによる1次溶射膜の溶融による封孔処理の報告例⁹⁾も見られる。

3-2. 特許調査による出願状況概要

溶射に対する封孔処理の特許出願状況を年代別に表4にまとめた。最初の出願は無機系材料系に分類したセラミック溶液の塗布・含浸処理である¹⁰⁾。関連の無機系材料についてケイ酸塩材料の塗布¹¹⁾、あるいはケイ酸を生成する各種原材料についての含浸、浸漬処理¹²⁾、各種金属アルコキンドによるいわゆるゾルゲル処理¹³⁾、無機コロイド粒子の電気泳動法¹⁴⁾、硫化処理等の手法¹⁵⁾がある。分類した有機材料系については熱硬化性樹脂の被覆処理¹⁶⁾を皮切りに、年代と共に熱硬化と熱可塑樹脂の複合¹⁷⁾、あるいは樹脂とクロム酸の複合処理¹⁸⁾というように複合化技術が使われだしている。その他として分類したの技術には、金属の被覆、電子ビーム、アークといった物理的溶融2次処理¹⁹⁻²¹⁾、あるいはセラミックと金属との混合溶射後に金属の再溶融²²⁾、金属の熱水酸化処理による封孔処理²³⁾、溶射粒子の粒径制御法²⁴⁾等が見られる。

3-3 調査結果による開発の方向

セラミック溶射膜の封孔処理技術を確立するために、考慮する事項として、本来の耐食性、耐熱性といった特性を生かした材料設計、プロセスを採用する必要がある。使用目的にもよるが耐熱性という点では一般に有機系材料は採用されない。また、溶射は使用分野が付加価値の高い産業分野ではないため、高度な技術を駆使する必要はない。従って、調査で分類したレーザー、アーク放電処理といったその他の技術も参考資料に留める。

ここでは金属を含む無機系材料による封孔処理が対象技術と考えられ、そのプロセスを開発する必要がある。無機系封孔処理について、文献と特許の調査事項は、塗布や浸漬による含浸処理と電気化学的な泳動電着処理のプロセス技術に大別できる。含浸処理によるプロセス技術は非常に簡素な方法であるが機能面を考えると、処理時間が長い、微細孔への完全な封孔は困難等の課題が多くある。従って、今後の開発の方向としては、もう一方のプロセス技術である電気化学的手法が考えられる。一般に、溶射処理の基材としては金属が使われ、下地の金属に通電されるところがあれば封孔処理剤が泳動電着し、溶射膜の通気細孔を確実に封孔してくれると考えられる。

3-4 泳動電着による封孔処理の可能性の確認

封孔処理前の溶射したままの試験片と、泳動電着の代替処理として溶射後に硫酸銅めっきで封孔処理した試験片を、100 ppmの亜硫酸ガス雰囲気にて100時間腐食試験を行った。

表3 JICSTによる封孔処理技術の分類と年代別報告例

溶射膜封孔処理技術の分類		報 告 物 件							
大分類	小分類								
有機材料系封孔処理	熱可塑性樹脂系	7列樹脂含浸	PTFE, エポキシ樹脂含浸	7列樹脂	フェノ樹脂	シリコン樹脂			
	熱硬化性樹脂系								
	無機高分子系								
	その他								
無機材料系封孔処理	ケイ酸塩系	水ガラス		溶射処理					
	ゾルゲル法	ゾルゲル法							
	泳動電着法				金属7列電泳				
	液相成長法				加酸処理				
	その他	塗布、浸漬処理							
その他	レーザー照射				レーザー		レーザー-PVD		
	ガラス混合法								
	自己封孔				傾斜機能化				
	その他								
		総説	総説						
年代		1981	1983	1985	1987	1989	1991	1993	1995

表4 PATORISによる封孔処理技術の分類と出願状況

溶射膜封孔処理技術の分類		報 告 物 件										
大分類	小分類											
有機材料系封孔処理	熱可塑性樹脂系	樹脂含浸	撥水樹脂	有機粒子被覆								
	熱硬化性樹脂系	被膜法	モノマー含浸	透明樹脂		電着塗装						
	その他			セミック+熱可塑+熱硬化		重合触媒とモノマー混合		光硬化			フェノ樹脂+加酸処理	
無機材料系封孔処理	ケイ酸塩系	塗布	浸漬(7列溶射)	含浸(7列溶射)		水ガラス浸漬						
	ゾルゲル法			7列溶射含浸		7列溶射						
	泳動電着法					金属7列電泳						
	その他	塗布・浸漬法	モノマー含浸	陽極火花放電法	硫化処理							
その他	レーザー照射			電子ビーム処理		7列処理						
	ガラス混合法					セミックと金属の積層						
	自己封孔	熱水・水蒸気		再溶融								
	その他			金属被覆		粒径限定法						
年代		1975	1977	1979	1981	1983	1985	1987	1989	1991	1993	1995

基材の硫黄浸食について X 線マイクロアナライザーでライン分析した結果を図1、図2にそれぞれ示す。溶射膜そのままのSO₂ ガス腐食試験片は下地のニッケル膜と基材の鉄まで硫黄の進入による腐食の形跡が見られるが、銅めっきによって封孔処理した試験片は封孔した銅のみ硫黄と反応しているが下地のニッケル膜および基材の鉄は硫黄に侵されていないことがわかる。

このデータは、泳動電着法による封孔処理プロセス技術は有望な技術であることを示唆するものである。

4 結 言

セラミック溶射膜の最適な封孔処理技術について文献、特許検索により調査し、技術分類をおこなった。これにより今後の

開発技術の位置づけと方向性を見いだした。金属基材上のセラミック溶射膜の封孔処理として泳動電着プロセス技術を確認するのが最適と考えられ、めっき処理によりその有効性を確認した。実用性を考えた場合、泳動電着封孔処理により腐食等の性能を向上させるには、封孔材料の選択が重要であり、使用目的により適宜電気泳動しやすい材料を選択する必要がある。

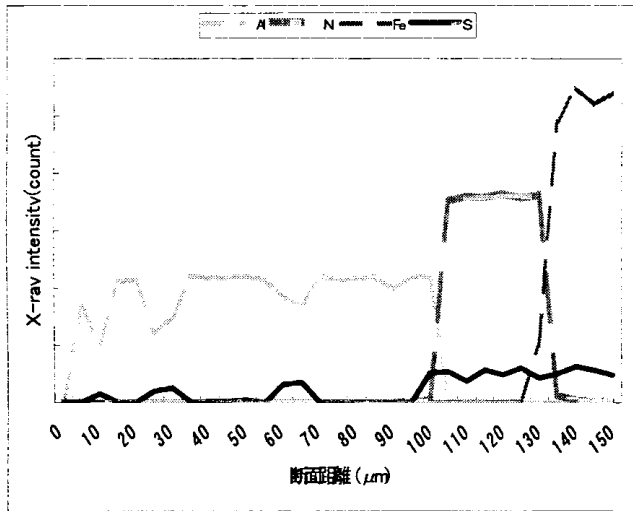


図1 アルミナ溶射そのままをSO₂ガス腐食試験した断面のEPMAライン分析結果

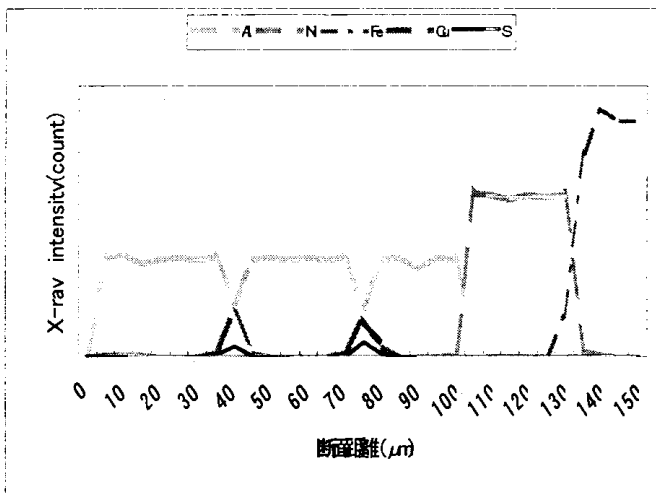


図2 銅めっきで封孔処理したアルミナ溶射膜をSO₂ガス腐食試験した断面のEPMAライン分析結果

文 献

- 1) 上野和夫 溶射技術 Vol.9 No.3 P50 (1990)
- 2) 馬込正勝 実務表面技術 Vol.29 No.5 P214 (1982)
- 3) 荒田吉明ら 溶接学会全国大会講演概要 No.39, P246 (1986)
- 4) 植野軍二ら 日本溶射協会誌 Vol.25, No.2, P1462 (1988)
- 5) 袖岡賢ら 日本溶射協会誌 Vol.24 No.3 P1350 (1988)
- 6) 宮岡俊輔ら 愛知県工業技術センター業務報告 P111 (1988)
- 7) 守屋公一ら 日本溶射協会第54回学術講演大会講演論文集 P167 1991-11
- 8) 萩野清二ら 日本溶接学会機械材料・機械加工技術講演会講演論文集 No.11 P130 (1993)
- 9) 片岡泰弘ら 愛知県工業技術センター報告 Vol.30 P21 (1994)
- 10) 特開昭 52-77116
- 11) 特公昭 59-12747
- 12) 特公昭 59-1267343
- 13) 特開昭 57-70275
- 14) 特開平 07-41927
- 15) 特開平 05-65618
- 16) 特公昭 60-21732
- 17) 特開平 02-2117455
- 18) 特開平 05-279834
- 19) 特開昭 61-227036
- 20) 特開昭 62-182265
- 21) 特開昭 62-182266
- 22) 特開昭 61-104062
- 23) 特開商 60-125363
- 24) 特開平 04-32547