

アークによる超高温の発生・計測・利用技術に関する調査

(その4：アークプラズマの利用)

千田 哲也*・天田 重庚*
植松 進*・佐藤誠四郎**

Feasibility Studies on Generation-, Measurement- and Application- Techniques of Ultra-high Temperature Fields by Arc-Discharge (Part 4: Application of Arc-plasma)

By

Tetsuya SENDA, Shigeyasu AMADA,
Susumu UEMATSU and Seishiro SATO

Abstract

Ultra-high temperature field generated by arc discharge is not only a heat source with high density of energy but also a chemically active field. The present state of the research and development was surveyed and discussed to utilize the arc-plasma field synthesis and process of highly functional ceramics.

Plasma spraying is a useful technique for surface coating and to produce thin film which can amplify the function of ceramics. However, it is left to understand the changes of physical properties of spraying materials on spraying process, to establish the evaluation method of the coating layer and to improve its mechanical properties. Controlling the porosity and pore size distribution in the layer, plasma spraying will be applied to processing the porous materials which are utilized as filters and carriers of catalyst.

Since arc-plasma has high density of energy, it may also be applied to cutting and machining hard materials such as ceramics. Using plasma chemical reaction, techniques to obtain useful materials by thermally decomposing coal, plastics and hazard wastes are expected to prevent pollution and save the natural resources.

目 次

	頁		
1. まえがき	44	2.2.3	反応性及び雰囲気溶射による新機能性被覆 48
2. プラズマ溶射	44	2.2.4	皮膜の結合強度の向上 50
2.1 プラズマ溶射装置	45	2.2.5	高機能パウダーの開発 50
2.2 溶射の機能性被覆への応用	46	2.3	溶射皮膜の試験法 51
2.2.1 高機能溶射皮膜の開発の可能性	46	2.3.1	破壊試験法 51
2.2.2 溶射過程における物性変化	48	2.3.2	非破壊試験法 52
		3.	多孔質セラミックスの創製 53
		3.1	多孔質物質の基本量とその測定法 53
		3.1.1	基本量 53
		3.1.2	評価法 55
		3.2	機能特性 56
		3.2.1	表面活性 56

* 材料加工部

** 機関動力部

原稿受付：昭和61年9月3日

3.2.2 拡散・透過	57
3.3 製造法	58
3.3.1 焼結等による方法	58
3.3.2 超高温を利用する方法	58
3.4 応用	59
3.4.1 ゼオライトによる酸素とモノシランの製造	60
3.4.2 ランタン・ β -アルミナによる燃焼用触媒担体	60
3.4.3 ジルコニアによる酸素センサー、燃料電池、酸素ポンプ	60
3.4.4 磁器質を用いた吸音パネルと廃水処理用散気装置	60
3.4.5 ジルコニア溶射皮膜を用いた遮熱被覆 (TBC)	60
4. プラズマ切断・切削	61
4.1 切断	61
4.2 切削	62
5. プラズマ熱分解	63
5.1 石炭のガス化	63
5.2 炭酸ガスの分解	64
5.3 有機物 (プラスチック) の分解	65
5.4 廃棄物 (有害物質) の分解	66
6. あとがき	66
参考文献	67

1. まえがき

アークにより生成される超高温プラズマ場は、中心部は10,000°Cをこえ、エネルギー密度も高く、高融点物質でも溶融または蒸発が可能である。また、化学的活性が高く、中の化学種はイオンや電子、原子のようにラジカル状態にある。このため、熱源として切断や溶接等の材料加工に利用できるほか、プラズマ中での化学反応を利用した合成、分解、精製等の材料創製への利用が可能である。これまで、超高温プラズマ場を発生させる技術¹⁾、プラズマ場の解析²⁾、プラズマ場の計測技術³⁾についての調査結果を報告したが、本報告は、その利用に関する技術について調査した結果である。アークプラズマの利用として考えられるのは、以下のようなものである。

- ① プラズマ溶射 高温・高速のプラズマジェット中で溶解・加速された金属またはセラミックスの粒子を素地材に吹き付け、皮膜を形成する。
- ② 微粒子製造⁴⁾ アークプラズマにより蒸発させたセラミックスや金属を急冷によりミクロン級やサ

ブミクロン級の超微粒子をつくることのできる。粒径の制御が可能で、純度も高いものが得られる。

- ③ 金属精錬や鉱石還元⁵⁾ 高温での冶金反応を利用するもので、タンダステン等の高融点金属の精錬に用いられている。
- ④ 有機物・無機物の分解・合成 高温での化学反応を利用するもので、有機反応により、石炭等からアセチレンやシアン化水素等の生成が、また無機反応の利用では、一酸化窒素や窒化ケイ素の生成が研究されている。
- ⑤ 高融点物質の精製 プラズマが高温であるという特徴を利用して、セラミックス等の高融点物質を融解し、再凝固させることにより純度をあげるものである。
- ⑥ 切断・溶解加工 高エネルギー密度の加工法で、セラミックス等の難加工性材料への適応ができれば、非常に有用と考えられる。

このなかで、今後、船舶技術研究所において研究を進めるべき分野として、①プラズマ溶射、④のなかの高温化学反応を利用した分解、⑥のなかの切断と切削について調査を行った。なかでも、プラズマ溶射は、セラミックコーティングを中心に調査を行ったところ、気孔を有する多孔質皮膜が形成されるという点に着目した多孔質物質の製造法として注目すべき技術であることが明らかになったため、特に多孔質物質に関する1章を設けた。

2. プラズマ溶射

プラズマ溶射は、図-1に示すように、アーク放電により形成される超高温場 (プラズマジェット) に粉末材料を導入し、ジェット中で溶融した粒子を高速で素地材に吹き付け、表面に皮膜を形成させる技術である。

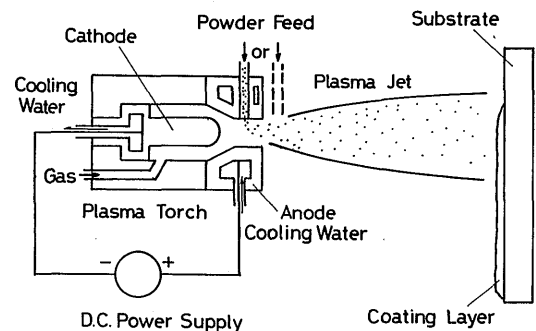


図-1 プラズマ溶射の原理

すなわち、表面被覆法の一つであり、また、皮膜と素地材の複合化技術でもある。これは、他の表面被覆法、たとえば化学蒸着 (CVD) や物理蒸着 (PVD) と比較すると、次のような特徴を有している。

- ① 金属、合金、セラミックスおよびプラスチック等のほとんどの材料の皮膜の形成が可能である。
- ② 素地材を比較的低温に保つことができるため、素地材の組織・性質等の保存が可能である。
- ③ 形状の複雑な製品への皮膜形成が可能である。
- ④ 雰囲気気の制限が少なく、大気中でも不活性ガス等の特殊雰囲気でも可能である。また、圧力も、大気圧から数百 Torr 程度の低真空までの範囲が可能である。
- ⑤ 100 μm から数 mm までの、比較的厚い膜が形成できる。

金属溶射は歴史も古く、防錆用のアルミニウムや亜鉛の溶射等は確立された技術であるが、セラミックスについては、溶射過程や素地材との密着機構について解明されていないことから、十分な性能の皮膜は得られていない。酸化物系セラミックスについては、ある程度の実績があるが、炭化物や窒化物系セラミックスは、未確立といってよい。ここでは、セラミック溶射を中心に一部金属も含めた高機能溶射の確立という観点から調査を行った。

プラズマ溶射によるセラミックコーティングの船舶における利用分野は、表-1 のようなものがある。酸化物系が主であり、炭化物系については、金属を結合剤として用いることで実用に供している。用途としては、このほかにも、自動化や高信頼度化のためのセンサーとしての応用が数多く考えられる。

以下で、プラズマ溶射技術の問題点とそれに関する今後の展望を述べる。

2.1 プラズマ溶射装置

プラズマ溶射装置の構成を図-2 に示す。現在、装置として用いられているのは、主として最大出力40kw から80kw のものである。作動ガスとしては、Ar, He,

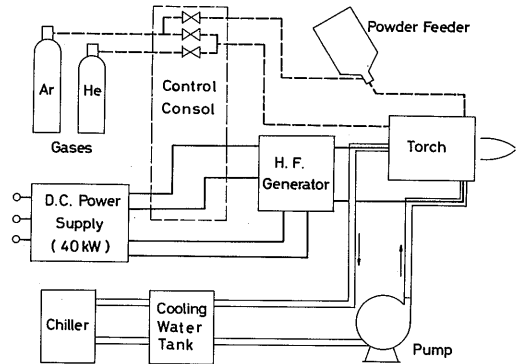


図-2 プラズマ溶射装置の構成

N_2 , H_2 またはこれらの混合ガスである。特に高出力のものとして、水を作動流体に用いるものもある⁹⁾。

溶射材料は、粒径が数十から数百 μm の粉末が用いられ、ガスによってトーチの供給口まで搬送されているが、いかに均一に供給するかが苦慮されている。プラズマジェットへの導入場所としては、トーチの内部のものと外部のものがあるが、現在のところ、溶射材料に対して加熱・加速が有効になされているとはいえない。

プラズマ溶射装置は、本調査報告の「その1」¹⁾で述べたアークプラズマ発生装置の一種であり、発生装置の高度化の項と重複する部分もあるが、溶射装置とし

表-1 セラミック溶射皮膜の船舶への応用例

機能	材料	用途
断熱 耐熱	ZrO_2 Al_2O_3	ディーゼルエンジンのシリンダー、ピストン ガスタービンの燃焼器、ブレード
耐摩耗 耐エロージョン	Al_2O_3 WC TiC	軸受 コンプレッサーの翼
耐腐食 耐キャビテーション	Al_2O_3 Cr_2O_3	プロペラ
酸素センサー	ZrO_2	排ガスセンサー

てみた場合の関発の方向は、以下のようになる。

- ① エネルギーの高密度化。プラズマジェットに導入された粉体粒子を効率よく加熱・加速するためにまた微少部分の精密な溶射のために、エネルギーの高密度化をはかる必要がある。特にセラミックスのような、高融点、低熱伝導性の材料の場合には、現状でははなはだ不十分である。
- ② 再熱によるジェットの高尺化。これも高効率の加熱のために有効であるほか、プラズマジェット中の化学反応を利用した反応性溶射の場合には、反応時間の確保のために必要である。このためには、プラズマジェットを高周波誘導により、再加熱・活性化をはかる方法等がある。
- ③ プラズマジェットの温度、流速等の高精度制御。皮膜の高機能化のために行う皮膜の組成・構造等の制御に必要である。調査報告の「その1」でも述べたように、入力電力が同じでも、ガスの種類により温度・速度・エネルギー密度の分布が異なる。このため、ガスの流量とその組成割合を制御することにより、最適のプラズマジェット場を生成することが必要である。
- ④ アーク放電場への溶射材料の導入。溶射材料は、現在は粉末のものがプラズマジェット領域に導入されている。しかし、高融点セラミックスの場合には加熱が十分でない。これを、アーク放電場、特に陽光柱の領域に導入できれば高効率の加熱が可能となる。たとえば、図-3に示すような中空カソードのトーチを開発し、中空部分から粉末または線状の溶射材料を導入することができれば、加熱の効果を高められる。また、中空カソードの中心部に軸流のガスが導入できれば、高速のジェットを得ることができ、粒子の加速性も改善できる。
- ⑤ 雰囲気調整装置。後に述べるように、原料粉末の物性変化を抑制するために、または、化学変化や物性変化を積極的に利用するために、溶射装置を気密チャンパー内におさめ、雰囲気調整して溶射を行う技術が必要である。このような雰囲気溶射や反応性溶射を行うためには、チャンパー内の圧力やガス組成等が高精度に制御されなければならない。圧力は、プラズマジェット領域の大きさや流速に大きな影響を与え、ガス組成は、プラズマジェット内での化学反応に影響を与える。

以上のほかにも、周辺機器に関して、いかに均一に粉末を供給するかという材料供給法、および膜厚や皮膜形状の制御のために、トーチと素材の相対運動を

(46)

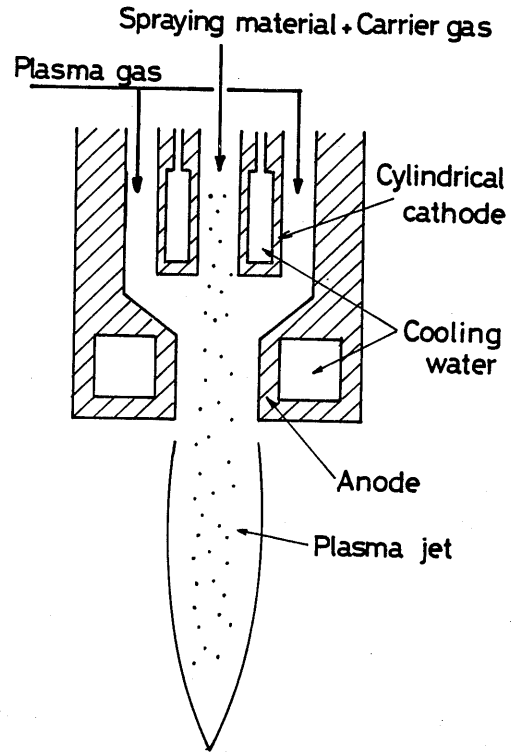


図-3 中空電極によるアーク放電場への溶射材料の直接導入

制御する高精度のトーチ駆動装置もしくは溶射のロボット化技術の開発等の問題がある。

2.2 溶射の機能性被覆への応用

2.2.1 高機能溶射皮膜の開発の可能性

セラミックス材料を金属表面にコーティングすることにより、優れた耐熱性、断熱性、耐摩耗性を付加することができる。こうしたセラミックスの使い方は、過酷な使用条件に耐えるといったいわば受動的なものである。それに対して、優れた電磁氣的、光学的、生物学的特性をひきだし、これらを積極的に使う方向がある。表-2⁷⁾は、セラミックスの形態と機能の関係を示したものである。セラミックスは、ひとつの物質が複数の機能を有しており、これらの特徴を生かした組み合わせにより種々の新機能を持つ新材料が生まれる可能性がある。

たとえば、チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、薄板状高純度ち密焼結体として内いると、大容量のコンデンサーとして用いることができ、また、希土類元素等の

表-2 セラミックスの機能と形態

I. Al_2O_3
1) 単結晶：人工宝石，軸受，IC基板，人工歯根 レコード針，レーザ
2) 焼結体：切削工具，IC基板，ナトリウムランプ用 照明管，耐熱材料，増埧
3) 多孔体：触媒，触媒担体，吸着材 固定化酵素担体，断熱材
4) 織 維：断熱材，繊維強化材
5) 粉 体：研削材，研磨材
II. SnO_2
1) 薄膜：透光性半導体曇り止めガラス 熱線反射性熱線反射ガラス
2) 多孔物体：可燃性ガスセンサ
III. SiO_2
1) 単結晶薄板(音叉状)：圧電振動子(水晶時計)
2) 超高純度繊維：光通信用オプティカルファイバー
3) 多孔質体：触媒担体，固定化酵素担体
IV. $BaTiO_3$
1) 高純度緻密焼結体(薄板状)：大容量コンデンサ
2) 半導体化焼結体(ペレット状)：サーミスタ，運電 流防止消磁素子， モータ始動素子
3) 同(ハニカム状)：熱風発生ふとん乾燥器，ヘアド ライヤ
V. ZrO_2
1) 緻密焼結体(隔壁)：酸素イオン導電性酸素 ガスセンサ(自動車，溶鉱炉な ど)
2) 同(靱性付与強化体，刃状)：包丁，ナイフ
3) 同(ブロック状)：耐火物，さや

不純物元素を少量加えて多孔質半導体化焼結体とすると，温度の上昇とともに抵抗値が増加するという正の抵抗温度特性 (PTCR 特性) を示す。さらに，その表面に薄い酸化ビスマス (Bi_2O_3) 膜を加えると，2段階に変化する PTCR 特性が得られる⁹⁾。溶射皮膜の緻密化や多孔質化の技術が開発されれば，このような機能性皮膜をつくることができる。

また，遠赤外線ヒーターの利用と製鋼用酸素濃度センサーの例は，高機能性の可能性を示唆している。遠赤外線ヒーターは，ジルコニア (ZrO_2) が加熱された場合には遠赤外線を多く放出するという特性を利用するために，金属抵抗体表面に ZrO_2 を溶射したものである⁹⁾。酸素センサーは，高温溶鋼中に浸漬して使用されるため，耐熱衝撃性と，固体電解質としての熱的安定

性が要求される。そのため，図-4 (a) に示すように，細いモリブデン棒にクロム-酸化クロム ($Cr-CrO_2$) の標準極と安定化ジルコニア (ZrO_2) の固体電解質を高エネルギー溶射したものである。溶射センサーは，図-4 (b) に示す従来のタンマン管型のものにくらべて，小型で応答性が良く，精度も十分である¹⁰⁾。

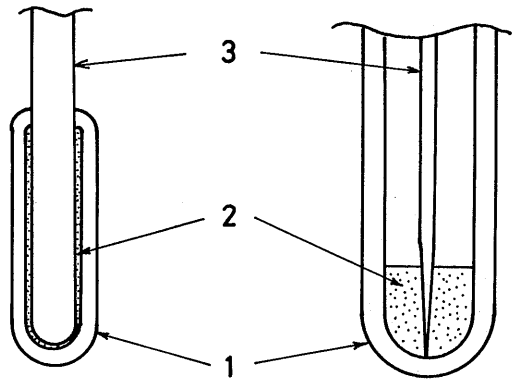


図-4 酸素濃度センサーの模式図

[1：固体電解質 (安定化ジルコニア)，
2：標準極 (Cr/Cr_2O_3)，3：リード線 (Mo)]
(a)ニードルタイプ (b)タンマン管タイプ

溶射は，多数の材料を同時あるいは交互に自由に組み合わせた皮膜の作成が可能であり，しかも，溶射条件やまわりの雰囲気を高精度に制御することにより，種々の高機能皮膜を作ることができる可能性がある。たとえば，ガスタービン等に応用されている $Ni-Cr$ 合金等の下地溶射を行ったジルコニア断熱皮膜で，図-5 にしめすような，下地溶射から表面のセラミック皮膜まで，組成を連続的に変化させた漸変皮膜の開発が行われた¹¹⁾。このような，組成構造のセラミックスは，焼結法では非常に難しく，溶射のもつひとつの特徴といえる。また，溶射では，素地材を除去または分離すれば，円筒状や板状のセラミックスを形成することがで

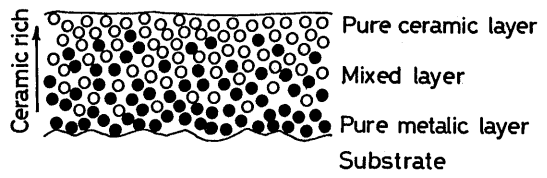


図-5 漸変皮膜の概念

きるわけで、コーティング以外にも応用が可能である。このような機能性溶射の研究、応用は、現在始まったばかりであり、今後ますますその重要度を増すと考えられる。

2.2.2 溶射過程における物性変化

溶射材料はプラズマガス中を通過するとき、雰囲気ガスとの反応、熱による分解等により、溶射前後で溶射材料の組成、物性が変化する。高い機能を有するセラミック溶射皮膜の開発のためには、溶射過程における物性変化を明らかにすることが必要である。

図-6は、プラズマ溶射した酸化チタン (TiO₂) 皮膜と溶射前の粉末をX線回折法により調べたものであるが、溶射の前後で最大強度を示すピークが (110) 面から (101) 面に変化しており、皮膜の方位配向性が見られる。また、溶射材料 TiO₂は、溶射粉末は白色であったものが、皮膜では黒色の低級酸化チタン (TiO_{2-x}) に変化しているのが観察されている¹²⁾。

表-3は、炭化物系溶射材料を大気中と減圧雰囲気中でプラズマ溶射した皮膜の特性を示す¹³⁾。大気中では、炭

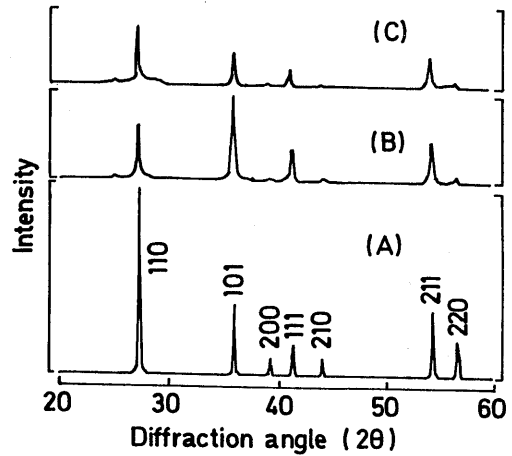


図-6 溶射前後の物性変化 (TiO₂の例)
[(A)溶射前粉末, (B)皮膜表面, (C)粉碎した皮膜のX線回折パターン]

表-3 雰囲気の違いによる皮膜の特性の変化

溶射粉末	溶射法	密度 (g/cc)	限界厚さ (mm)	酸素量 (%)	溶着効率 (%)	硬さ (Hv)
75%CrC ₃ C ₂ + 25%NiCr ブレンド	減圧中	6.6	2.6	1/2	—	850~950
	大気中	6.2	0.38	3~5	50	500~600
Cr : 25.5-w : 7.5-Ni:10.5-C:0.5-Co	減圧中	7.8	2.6	1/2	60	430
	大気中	7.6	0.38	1	50	330
WC(5.3%C)-17% Co コンポジット	減圧中	12.5	0.76	—	70	1150
	大気中	11.8	0.38	—	55	750~950
WC(4.17%)-12% Co コンポジット	減圧中	14.0	0.76	—	80	1300
	大気中	13.8	0.50	—	65	850~950

(減圧雰囲気：アルゴンガス)

素が分解により皮膜硬さの低下、耐摩耗性、耐食性の低下が生じている。このような組織変化を防ぐために、不活性雰囲気中での溶射と、コバルト等の金属を結合材として用いた複合粉末の開発が行なわれている。また、熱伝導率が低いため断熱用材料として使われるジルコニア (ZrO₂) の場合、溶射皮膜と焼結セラミックスとは物性値が異なる。プラズマ溶射した ZrO₂-12wt% Y₂O₃皮膜の熱伝導率は、溶射皮膜の方が低くなっている^{14),15)}。

(48)

このような溶射中の物性変化を逆に積極的に利用することができれば、皮膜の積層構造、気孔率等を制御することができ、望む特性をもつ高性能皮膜の作成が可能となるであろう。

2.2.3 反応性及び雰囲気溶射による新機能性被覆

前項で述べた溶射過程における物性変化を防ぐため、さらに物性変化を積極的に利用するため、密閉チャンバー内での溶射技術が開発されてきた。溶射ガンと被溶射材を密閉チャンバーの中に入れることによ

り、圧力、ガス組成等の溶射雰囲気気を自由に設定することができる。図-7は、雰囲気溶射装置の基本構成を示している。チャンバー内の圧力は30~300Torr程度で行なわれるが、これにより次の効果が得られる。

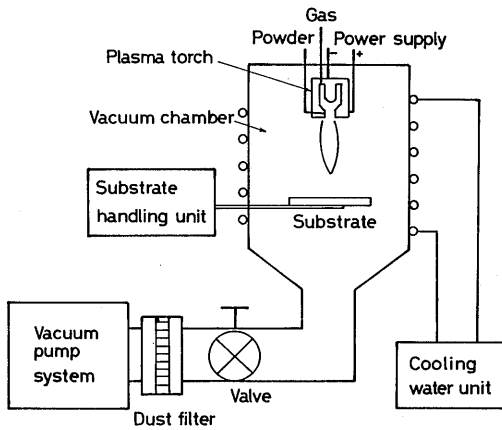


図-7 低圧（雰囲気）溶射装置

- ① プラズマジェットがノズルから低圧雰囲気気に噴出されるため、プラズマ流の速度を大きくすることができる。これにより、溶射パウダーが高速で素地材に衝突するため、気孔率が低く、密着性の高い皮膜が得られる。
- ② 高温領域が広がる。図-8は、雰囲気圧力による軸方向温度分布の差を示している¹⁶⁾。大気圧下では数十mmで急速に温度が下がるが、低圧下では高温領域が長くのびている。また、半径方向の温度こう配も小さくなるため、パウダーの飛行経路の違いによる温度差が小さく、パウダーが均等に加熱されるため、均一な性質の皮膜が得られる。

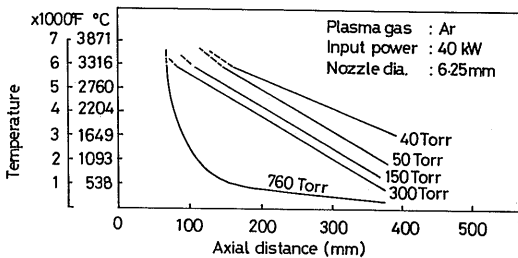


図-8 雰囲気圧力とプラズマジェットの温度分布の関係

- ③ チャンバー内のガスをアルゴン等の不活性ガスや窒素やメタン等の特殊ガスに置換することができる。このため、不活性ガスに置換することにより、酸化等の物性変化を抑制できる。

減圧雰囲気溶射により、ち密で高い密着性を有する皮膜を作成した例や、不活性ガス雰囲気溶射により、溶射過程での酸化等の物性変化を減らし、高純度の皮膜を形成した例は、たとえば、チタン等の活性金属¹⁷⁾や耐熱・耐腐食性皮膜として優れているMCrAlY等について多数報告されている¹⁸⁾。

セラミック溶射においては、このような減圧及び不活性雰囲気の利用はもとより、溶射過程での物性変化を積極的に利用する反応性溶射法の開発が、期待されている。これは、プラズマガスと溶射粉末の反応により生成される物質の皮膜を形成するもので、窒素ガスを用いて窒化物を、プロパンやメタンガスを用いて炭化物を形成すること等が試みられている。窒化物やホウ化物のように、大気中で溶射すると分解をおこし、溶射が難しいとされてきた物質の溶射法として期待されている。

窒素雰囲気中で、窒素ガスプラズマを形成し、チタンを溶射し、チタン-窒化チタン皮膜の形成が報告されている¹⁹⁾。図-9は、溶射雰囲気中の窒素分圧と皮膜中のチタン窒化物の形成割合を示している。この皮膜は、チタンが窒化チタンのバインダーの役割をしている。チタンと窒化チタンの混合パウダーを用いた皮膜

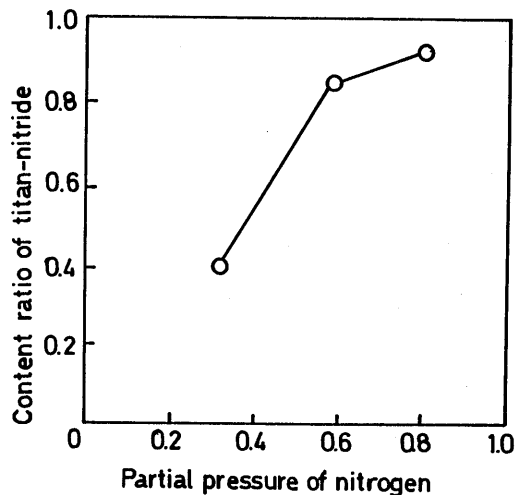


図-9 雰囲気中の窒素分圧と皮膜中のチタン窒化物の割合の関係（窒素-水素プラズマ）

とくらべると、層状の晶出がみられ、このために耐摩耗性が高くなっている。皮膜の組成は、雰囲気ガスの分圧のほか、パウダー粒径、プラズマ電流、すなわち役入エネルギー、溶射距離によって変化させることができる」と報告されている。また、アルミニウムを窒素ガス雰囲気中で溶射し、アルミニウムと窒化アルミニウムの複合皮膜を形成した例もある¹⁹⁾。

このほかにも雰囲気溶射・反応性溶射は、たとえば、冷却された素地材に高温に加熱されたパウダーを溶射することにより、高温安定相（たとえば立方晶窒化ホウ素、立方晶炭化タングステン等）の皮膜あるいはアモルファスの皮膜を形成する。気相反応により生成した微粒子を直接溶射することにより高純度の皮膜を形成する等の種々の可能性を有している。このような組成や結晶構造を制御した高機能溶射には、雰囲気圧力・ガス組成、温度、溶射パウダーの速度、素地材の温度等が総合的にかつ高精度に制御されることが必要である。

2.2.4 皮膜の結合強度の向上

高機能溶射皮膜の実用化のためには、皮膜と素地材および皮膜を構成する粒子間の結合強度が、現在のものでは不十分である。皮膜の結合機構は、①機械的かみあい、②ファン・デル・ワールス力、および③化学的または冶金結合であるといわれる。このなかで、主なものは機械的かみあいであり、これを強化するために、溶射前に素地材表面をブラスト処理により粗面化する。化学的結合とは、素地材と皮膜の界面にそれぞれの成分の化合物が存在する場合、結合強度の向上には有効である。金属の溶射では、軟鋼にタングステンやモリブデンを溶射した場合等で観察されている²⁰⁾。セラミックスでは、酸素との親和力の大きいチタン等の金属にアルミナ等の酸化物系セラミックスを溶射するとき、素地材を予熱すると結合強度が増したという例があり²¹⁾、界面で化学的結合が存在していると想像される。また、物理蒸着（PVD）でステンレス鋼に炭化チタン皮膜を形成するとき、ステレレス鋼の表面析出物を利用して化学的結合を促進し、強固な結合を得たと報告されている²²⁾。

溶射皮膜中の気孔率は、一般に焼結セララックスよりも高い。気孔の存在は、皮膜の機械的強度や耐食性を低くする。このため、皮膜のち密化に努力が払われている。このためには、プラズマジェットのエネルギの高密度化をはかること、粒径に小さいパウダーを使用すること、および減圧雰囲気中で溶射をおこなうことが有効とされる。しかし、気孔率が高いと、断熱性

が向上し、耐熱衝撃性もよくなることから、気孔の存在を積極的に利用することも新しい展開として考えられる（第3章で詳しく述べる）。さらに、溶射後、レーザーを用いて皮膜の表面の平滑化と封孔を行うこと²³⁾やHIP（Hot Isostatic Press）により硬度や結合力の向上をはかる方法の研究²⁴⁾がなされている。

2.2.5 高機能性パウダーの開発

溶射皮膜の性質を決める最も基本的な要素は、溶射パウダーである。素地材の上に高機能の皮膜を形成するためには、基本的には、高機能を有する溶射材料を、必要な密着性、気孔率等が得られる条件で溶射すれば良いのである。しかし、2.2.2で述べたように、溶射材料は、溶射過程でその物性が変化する場合があります。これを考慮してパウダーを製作する必要がある。2種以上の異なった材料を機械的に結合させて形成した複合パウダーは、次のような特徴を持ち、パウダーの高機能化または多機能化のための有力な方法である。

- ① 異種材料を組合せて溶射することにより、皮膜の多機能化・高機能化をはかることができるが、合金化・化合物化により合成できないような材料の組合せに対しては、別々に成形したパウダーを混合するのにくらべ複合パウダーは、均一な組成の皮膜が得られるという点において優れている。
- ② 高融点で溶射しにくい物質を、低融点物質をバインダーとして組み合わせることにより、良好な溶射皮膜を得ることができる。
- ③ 酸化や熱分解等の物質変化を起こしやすい物質を、安定な物質で保護することができる。

このような特徴をもつ複合パウダーの試みの例をあげる。アルミナ、ジルコニア等のセラミックスの酸化ニッケルやニッケルとの複合パウダーを溶射したところ、アルミナ、ジルコニア単独のパウダーを溶射した場合にくらべ、密着性、均一性に優れ、気孔率の少ない皮膜が形成された例の報告がある²⁵⁾。

また、炭化ケイ素または窒化ケイ素のウィスカー（ひげ状の短繊維）を含むアルミナやジルコニアのパウダーが開発されている²⁶⁾。ウィスカーは、皮膜を強化し、耐熱衝撃性、密着性を著しく改善しているといわれるが、溶射過程で完全に溶融するとその機能がなくなるため、アルミナやジルコニアとの複合パウダーとすることにより溶融から保護している。

炭化タングステンは、高融点・高硬度物質であり、耐摩耗性、耐エロージョン性に優れているが、純粋の炭化タングステンを溶射すると、その一部がタングステンと炭素に分解する。これを防ぐため、コバルトを

バインダーとして組み合わせることにより、炭化タングステンの良好な皮膜を得ている。このほかにも、炭化タングステンに数%の炭素を添加し、溶射過程での分解を抑制する試みもある。炭化クロームの場合は、ニッケルクロームをバインダーとしている²⁷⁾。

このような複合化は、従来溶射が難しいといわれている高機能材料(たとえば窒化物、炭化物、ホウ化物)の溶射の可能性を示唆しているが、これを達成するためには、溶射過程の現象、特に伝熱・溶融過程やプラズマ中での化学反応を解明し、それに基づくパウダー設計を行う必要がある。

2.3 溶射皮膜の試験法

2.3.1 破壊試験法

高い機能性を有するセラミックスの溶射皮膜を開発し、実用に供するためには、皮膜の品質を保証する評価法が必要であるが、現在のところ、溶射条件、溶射方法により変化する皮膜品質・機能を正確に評価する方法は、確立されていない。

試験すべき項目としては、皮膜厚さ、皮膜と素地材および皮膜粒子間の結合強度、皮膜の硬度、気孔率や細孔構造、耐熱衝撃性などがあり、目的とする機能(断熱性、導電性、耐食性等)の評価も必要である。JISには、セラミック溶射試験法(H8666)として、皮膜厚さ、密着性、硬さ、有孔度、熱衝撃の5項目の試験法が制定されているが、いずれも問題点があり不十分である。JIS以外にも、カップ試験法、皮膜組織観察、摩耗試験法等各種の試験法が行なわれているが、いずれも十分ではなく、有効な評価法の早期確立が期待されている。

溶射皮膜の最も基本的な性質の一つである皮膜と素地材の結合強度について、JISの密着性試験の中の付着力試験方法の概念を図-10に示す。圧延鋼の丸棒の端面に溶射を行い、もう1本の丸棒を接着剤で接着して両側から引張り、皮膜がはく離した時の荷重で密着強さを評価するものである。この試験法の問題点は、セラミック溶射皮膜のような不均質材料に対しては、皮膜の局所に平均より大きい気孔が存在すれば、それによる切欠き効果のため、データに大きなばらつきが出てくることである。また、硬さ試験は、耐摩耗性などを評価しうる重要な試験項目である。JISでは、マイクロビッカース硬度計による試験を定めているが、表面仕上げの程度により差が出るうえ、セラミック皮膜の場合、ビッカース圧こんが明確に出にくく読み取り誤差が大きくなりやすい。

このようななかで、プラストエロージョン試験が、溶射皮膜のような不均質材料に対して総合的機械強

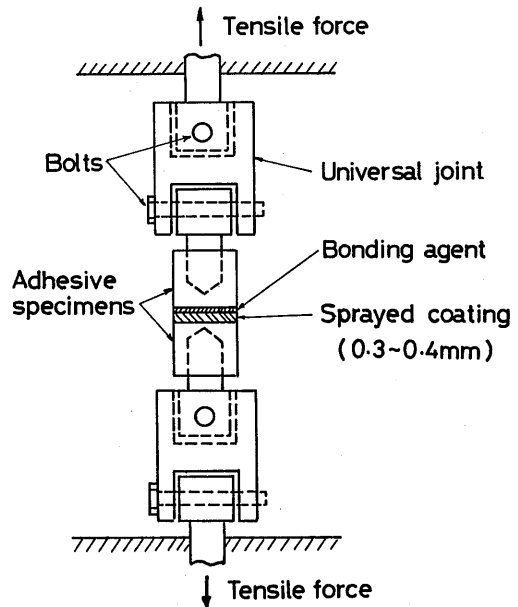


図-10 付着力試験の概念 (JIS)

度、特に靱性を評価する一つの方法として合理的であると考えられる。プラストエロージョン試験は、JISの肉盛溶射(鋼)製品試験法(H8664)のなかのプラスト衝撃試験方法をもとにしたもので、アルミナ粒子のようなプラスト材の一定量を、圧縮空気により皮膜に衝突させたときの摩耗等により重量減少で評価する方法で、図-11にその概念を示す²⁸⁾。図-12は、プラスト材の量と摩耗減量が比例関係にあることを表わしたもので、図-13は、異なる組成の材料についてのプラストによる減量と皮膜硬さの間に良い相関があることを示している²⁹⁾。これらのことから、プラスト材の量に対する摩耗減量により皮膜硬さを評価できると考えられる。

この試験法は、皮膜の粒度や気孔率が大きく異なったり、全く異なる材質の皮膜の間での比較には問題があるとされているが、不均質の局所の性質で全体が律せられるという、先に述べた密着性試験等の持つ欠点がない。また、プラストの角度やプラスト材の種類・粒度等を適切に選ぶことにより、皮膜の硬さ以外にも、粒子間結合力、密着性等の種々の機械的性質を評価しうる可能性を有しており、現在研究が進められている。

また、セラミックコーティングの船用機関への応用を考える場合には、バナジウムやイオウ等の化合物による高温での溶融塩腐食に対する評価が必要である。

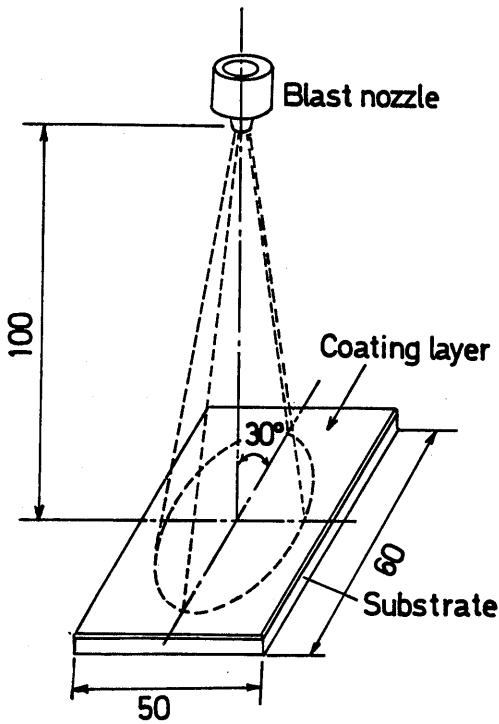


図-11 ブラストエロージョン試験の概念

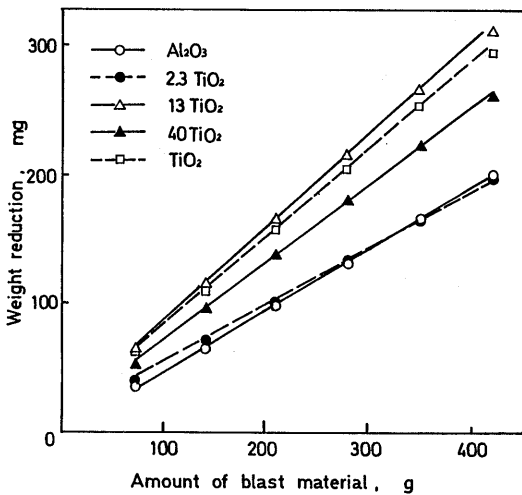


図-12 ブラスト材の量と摩耗量の関係
[溶射材料：Al₂O₃-TiO₂系，ブラスト材：アルミナ#60，ブラスト角度35°]

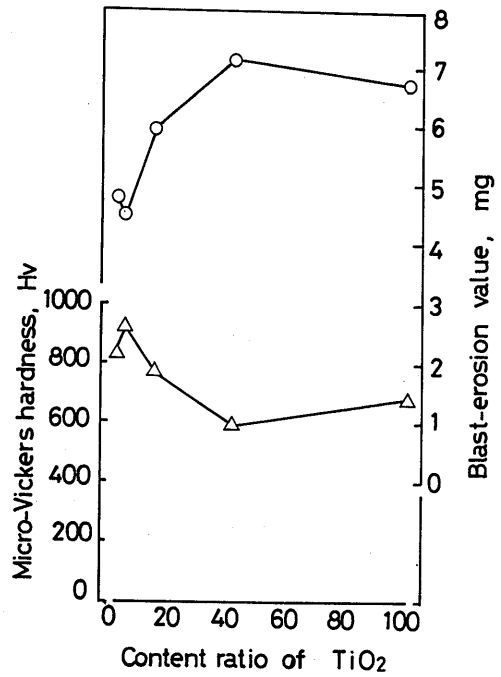


図-13 アルミナーチタニア皮膜のブラストエロージョン試験摩耗量と硬さの関係
[ブラストエロージョン試験：ブラスト材はアルミナ#60，ブラスト角度は35°，評価量はブラスト材10g当りの摩耗量
硬さ試験：マイクロビッカース硬度（荷重300g）]

これについては、腐食性物質を含む燃焼ガス中に溶射皮膜をさらすことによる試験（バーナーリグ試験）が行なわれている³⁰⁾が、試験条件や装置が統一されていないため、現状では客観的な評価が難しく、評価法の確立が望まれている。

2.3.2 非破壊試験法

溶射皮膜の信頼性の向上のためには、皮膜はく離の原因となる溶射皮膜中の割れ、素材材との密着不足、気孔を有する組織の存在等のような欠陥を非破壊的に検出し、欠陥のある部分を除去補修することが必要である。このための欠陥検出法として、非破壊検査法の開発が強く望まれている。

一般に、非破壊検査法に利用できる手法として、超音波を利用して被検体の中の欠陥の有無を直接検査する超音波法³¹⁾、被覆の施工中もしくは試験負荷中の音の発生を解析する AE（アコースティック・エミッション

ン)法³²⁾、試験負荷後のホログラフィーを干渉させて、その相違から欠陥部位を発見する光学ホログラフィー法³³⁾、発生する赤外線をもとにして作成した表面の温度分布像の解析から欠陥を発見する赤外線サーモグラフィ法³⁴⁾等がある。

このなかで、弾性波を利用した超音波探傷法の例は多く、皮膜の材質、検出すべき欠陥の大きさ等により数 MHz から数百 MHz の周波数の中から選ばれる。また、透過法と反射法とが、目的に応じて使われている。

しかしながら、非破壊検査は、現在研究段階であり、あらかじめ一定寸法の欠陥を内包していることがわかっていて試験片を用いて行なわれることが多く、検出できる欠陥の寸法、種類と精度が十分でない限り、将来、溶射皮膜の試験法としての重要性が増すものと思われる。

3. 多孔質セラミックスの創製

多孔質セラミックスとは、多くの気孔（細孔）を有するセラミックスのことであり、触媒の担体、フィルター、断熱材等として用いられている。従来は、焼結法により製造されてきたが、超高温の利用のひとつとしてプラズマ溶射法を応用した方法が、新しい多孔質物質の製造法として考えられる。これは、新しい着想に基づいて、今後、特に重点をおいて研究を進める分野であるため、特に1章を設け、多孔質材料の特性や用途について詳しく述べることにした。なお、ここでは、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素等の多孔質を考えており、多孔質ガラスは対象としていない。

多孔質セラミックスは、その形態から、主として骨材粒子間に気孔が形成されるもの（細胞状という）と、泡（フォーム）状またはハニカム状のものに分類される。前者は、気孔の径（細孔径という）がミクロン以下から数百 μm であるのに対し、後者は、100 μm から数 mm である。超高温の利用で形成されるのは、前者に近いものである。

3.1 多孔質物質の基本量とその測定法

多孔質物質は、その細孔構造によって特徴づけられ、細孔構造は、細孔容積（または気孔率）、細孔の形態、細孔径、比表面積等で表わされる。

3.1.1 基本量

(1) 気孔率

みかけの体積 V_n に対する気孔の容積 V_p の割合を表すのが気孔率 ϵ である。すなわち、

$$\epsilon = V_p / V_n \quad (1)$$

である。

多孔質セラミックスといわれるものでは、用途に応じて $\epsilon=10\sim 80\%$ の広い範囲をとる。細胞状多孔体は、均一径の球状粒子の充填でモデル化すると、配位数12の最密充填では、 $\epsilon=25.95\%$ であり、配位数6の最粗充填では、 $\epsilon=47.64\%$ となる。一般には、30~50% である。フォーム状またはハニカム状構造のものは高气孔率であり、80%をこえるものもある。

(2) 細孔形状

細孔の形態は、①物質内部に孤立している閉気孔と、表面に入口をもつ開気孔とに分けられ、開気孔は、②貫通気孔と③非貫通気孔に分類される。用途からみると、フィルターには②が、触媒の担体やセンサーには②または③が適する。貫通気孔は、3次元的に曲がりくねった毛細管で構成されると考えられるが、その曲がり度を、曲がり度 (Tortuosity) α で評価している。 α は、一辺の長さ L の立方体状多孔質物質中の貫通気孔の長さが l であったとすると、

$$\alpha = l / L \quad (2)$$

で定義される。焼結多孔質セラミックスでは、 $\alpha=2\sim 4$ 程度である³⁵⁾。

(3) 細孔径

① 平均細孔径^{35),36)}

骨材粒子を、図-14に示すような6つの正方形と8つの正六角形の面で構成されるケルビンの14面体とみな

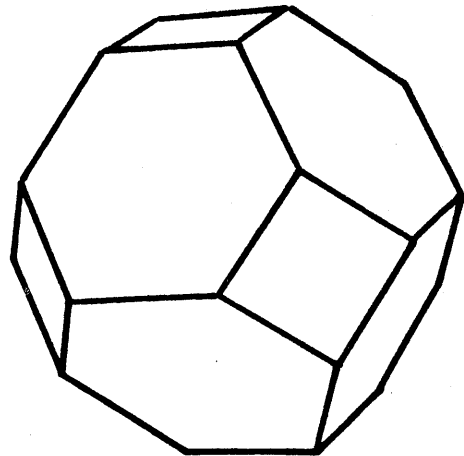


図-14 ケルビンの14面体

[正8面体のすべての頂点を切り落してできたものですべての稜の長さが等しい]

し、その3次元充填モデルを考えると、14面体のすべてに貫通気孔が存在し、その直径 d_p は、

$$d_p = 0.46D \sqrt{\varepsilon} \quad (3)$$

と表される。ここで D は、14面体の対面する面間距離であり、骨材粒子径に対応する。表-4 に示すように、多孔質磁器について、気孔率と平均細孔径を計測したところ、このモデルで計算される値にほぼ一致した。

表-4 ジルコニア質多孔体の平均細孔径

骨材粒子径(μ)		気孔率	平均細孔径(μ)	
粒子径の範囲	平均粒子径		計算値	測定値
05~149	127	0.39	37	28
105~149	127	0.30	32	24
44~105	75	0.40	22	21
44~105	75	0.33	20	20

② 最大細孔径³⁵⁾

フィルターとして用いる場合には、最大細孔径 d_{pmax} は最も重要な値である。平均粒子径を D とすると、

$$d_{pmax} = kD \quad (4)$$

という関係があり、多孔質磁器に対しては、 $k=1/2$ という経験式がある。図-15 に示すように、焼結でつくられたムライト質の多孔質磁器の、骨材粒子径と d_{pmax} は、比例関係にあることが実験結果からわかる。

③ 細孔径分布

平均細孔径は、骨材粒子径等に依存して決まるが、細孔径はその前後に分布を持つ。焼結の場合には、骨材粒子の分布のピークを鋭くすれば細孔径分布も鋭いピークを持つものになる。

骨材として、マイクロ気孔を有する粒子を用いて、骨材間の気孔と骨材自身の気孔との二様の気孔を持つ多孔体をつくった例がある³⁷⁾。また、平均細孔径の異なる二層の構造を持つ多孔質セラミックスも製品化されており、これらは、大小2つの径で分布のピークをもつ。

(4) 比表面積

単位容積あたりの細孔の表面積を、比表面積という。これは、表面積が重要な要素となる触媒担体やセンサー等において必要な評価量である。たとえば、アルミナ触媒担体では、 $10\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ が要求される³⁸⁾。

(54)

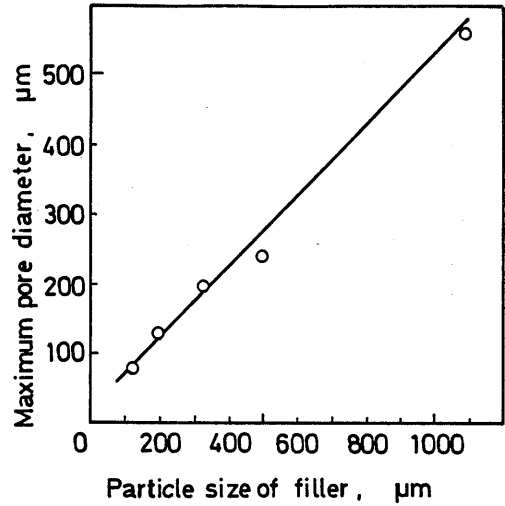


図-15 ムライト質多孔体の最大細孔径

円形断面の貫通気孔でモデル化し、平均細孔径を d_p 、細孔容積を V_p とすると比表面積 S は、

$$S = 4V_p/d_p \quad (5)$$

という関係が得られる。焼結多孔質セラミックスでは、図-16 に示すように、この計算値と BET 法(3.1.2(3)参照) で求めた実験値とよく一致する³⁷⁾。

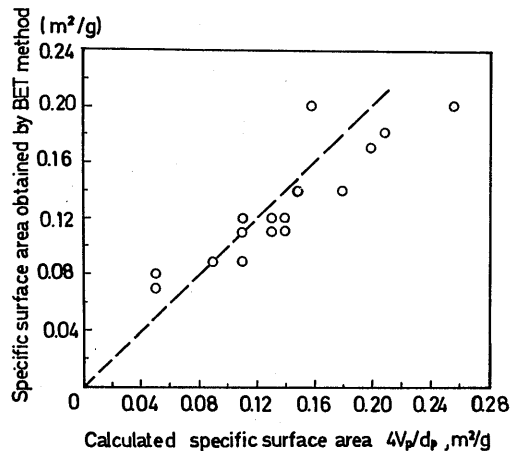


図-16 コージェライト質多孔体の比表面積 [BET 法と細孔容積からの計算値の比較]

3.1.2 評価法

(1) 顕微鏡による方法

細孔構造の評価法として最も直接的なのは、断面を研磨して顕微鏡等で分析する方法である³⁹⁾。図-17は、アルミナの多孔質膜の断面写真である。気孔の部分が、黒く見え、適当な画像処理を行えば、気孔率や細孔径の評価ができる。また、また、走査電子顕微鏡(SEM)を用いれば、ある程度の3次元観察も可能である。この方法では、特定の画面を対象とするため、均質でない物質には、複数の断面を用いることが必要である。また、3次元的な把握は困難である。



図-17 多孔質アルミナ溶射皮膜の断面写真

(2) 水銀圧入法⁴⁰⁾

水銀は、表面張力が大きいので、大気圧下ではミクロン級の細孔へは侵入しないが、圧力を上げていくと、その圧力に応じて次第に細孔へ侵入していく。このとき、細孔を円筒状とすると、圧力 P と細孔径 r との間に次のような関係がある。

$$-2\pi r \gamma \cos\theta = \pi r^2 p. \quad (6)$$

すなわち、

$$p_r = -2r \cos\theta. \quad (7)$$

ここで、 γ は水銀の表面張力で480dyne/cm、 θ は、水銀と固体の接触角で、セラミックスにおいては 140° を用いる。このような関係を利用して、試料に対して次第に圧力を上げて水銀を圧入していき、得られた圧力と圧入量の関係から細孔径分布と細孔容積、すなわち気孔率が求まる。さらに、細孔を円筒状等にモデル化することにより、比表面積が計算できる。

この方法は、径が $15\text{Å} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲の細孔に対して適用できる。簡便な方法であり、適用できる細孔径

の範囲も広いという特徴をもち、確立された評価法とされているが、気孔の途中にくびれがあるとそれより奥はくびれの部分の径で評価されること、および閉気孔には適用できないことが欠点である。

(3) ガス吸着法⁴¹⁾

固体表面での気体の吸着は、その飽和蒸気圧 p_s にたいする相対圧 p/p_s の増加とともに、巢分子層さらに多分子層を形成し、細孔があれば毛細管凝縮が生ずる。このような現象を利用して、比表面積や細孔径分布が求められる。

比表面積を求める方法は、1938年 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller により発表されたため、BET法と呼ばれている。これは、液体窒素温度(77K)における窒素(他のガスでも可能)の吸着等温線から吸着量 V_m (mol/g)を求め、窒素ガス分子の吸着断面積 σ_m を 16.2Å として表面積を計算するものである。

また、吸着と凝縮を利用して、細孔径 $5 \sim 350\text{Å}$ の分布を測定できる。毛細管凝縮は

$$\frac{1}{r-t} = \frac{\rho RT \ln(p/p_s)}{2\gamma M \cos\theta} \quad (8)$$

で表される。ここで、 r は細孔径、 t は吸着層の厚さで p/p_s により変化、 ρ は凝縮した液体の密度、 R は気体定数、 M は液体の分子量、 p/p_s は飽和蒸気圧に対する相対圧、 θ は接触角であるが吸着層上に凝縮するため $\theta=0$ とおける。相対圧に対してある半径以上の細孔への凝縮量が求められる。相対圧を変化させて凝縮量を求めていくと、細孔径分布を知ることができる。この方法は、 5Å 程度の微小細孔まで測定できるが、長時間の実験と複雑な計算が必要であることが欠点である。

(4) その他の方法

物質中に電子密度の変化がある場合、そこにX線を照射すると入射方向に対しわずかな角度範囲で、密度変化の大きさに対応した散乱が生ずる。これをX線小角散乱といい、この現象を利用して、内部気孔を検出できる。精度は悪いが、閉気孔を評価できるところに特徴がある⁴²⁾。

細孔内部を気体または液体で置換して重量を計測し、その差から真比重を求め、それと見掛けの比重の比から気孔率を得ることができる。

貫通気孔の最大細孔径を求める方法として、バブルポイント法がある。これは、水中に浸漬した多孔体の下方から徐々に空気圧をかけた場合、その表面に気孔の現れるときの圧力 p_b (mmH₂O)を計測すると、最大細孔径 d_{pmax} (μm)は、

$$(55)$$

$$d_{pmax} = \frac{4 \times 10^5 \gamma}{g(p_b - \rho h)} \quad (9)$$

で求められる。ここで、 γ は表面張力 (dyne/cm)、 g は重力加速度 (cm/sec^2)、 ρ は水の密度 (g/cm^3)、 h は試料の水面下の深さ (mm) である³⁵⁾。

多孔質物質の細孔構造の評価は、決定的な方法はなく、用途に応じて適する方法を選択する必要がある。たとえば、断熱材としては気孔率が熱伝導率に大きな影響を与えるが、この場合には、開気孔と閉気孔の両方を評価する必要がある。触媒担体では、貫通気孔の比表面積や細孔径分布が、また、センサーとしては開気孔の比表面積がそれぞれ重要である。プラズマ溶射法でつくられる多孔質膜は、数 μm から $100\mu\text{m}$ のオーダーの気孔を持つと推定され、比表面積や細孔径分布の計測には水銀圧入法を用い、さらに光学顕微鏡や SEM 等による分析を併用して評価することが適当であると考えられる。

3.2 機能特性

セラミック多孔体の機能特性は、その表面活性を利用する場合と、拡散・透過現象を利用するものと二種類に大別される。

3.2.1 表面活性⁴³⁾

特有の選択的吸着機能、イオン交換機能、化学反応を促進する触媒機能等、種々の機能を多孔体のセラミックスは有する。一般に、表面活性の系では、

- (1) 多孔体を触媒として用いる触媒反応系
 - (2) 多孔体を反応体、あるいは吸着剤として用いる非触媒反応系
- の如く分類できる。

多孔体の表面活性 (反応速度) は材料の物理的、化学的固有因子の他に、生成多孔体の工学的特性 (表面積、粒度、密度、細孔径分布、物質拡散速度、熱伝導度等) にも影響される。新しい多孔体の開発のためには、これらの影響因子を考慮した反応速度の評価方法が重要となる。現在、多孔体-流体反応 (気-固間反応) 系においては移動現象論的なアプローチが行われている。細孔を図-18の示すように半径 R_0 、長さ L の一つの円筒モデルと見なし、これに流体本体 I が流体境界膜 II を通じて多孔体の細孔 III に侵入する場合、一般に次の進行過程が考えられる。

- (1) 反応流体の流体本体から細孔入口 (固体外部表面) にいたる物質、熱移動 (境界膜内拡散、伝熱)
- (2) 外部表面で反応した残りの反応流体の細孔 (固体) 内拡散、伝熱
- (3) 反応流体の細孔内壁 (固体内部表面) への吸着

(56)

- (4) 吸着した反応流体の表面化学反応
- (5) 生成流体の細孔内壁からの脱離
- (6) 生成流体の帰りの細孔内拡散・伝熱
- (7) 生成流体の帰りの境界膜内拡散・伝熱

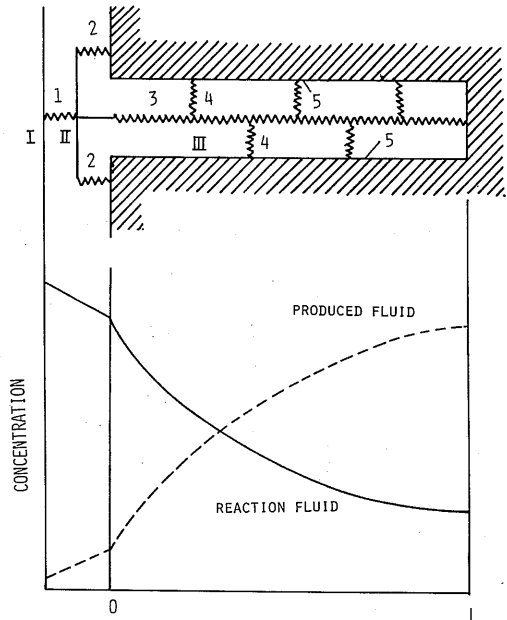


図-18 円柱状細孔における移動現象と流体の濃度

図-18において、1 は流体の境界膜内の拡散・伝熱、2 は外部表面反応であり、これらによって若干反応流体の濃度も低下する。3、4 は細孔内軸方向と半径方向の拡散・伝熱、5 は内部表面反応を表わす。これらの過程を通過するに従って、反応流体の濃度 (実線) は低下し、生成流体の濃度 (点線) は増加することになる。一般に、見かけの反応速度に及ぼす移動現象の影響度を評価するために、固体有効係数 (表面利用率) H_0 の概念を用いる。

$$H_0 = \frac{V_a (\text{実測反応速度 (見かけの表面活性)})}{V_t (\text{移動現象の存在しない場合の純化学反応速度 (固有の表面活性)})} \quad (11)$$

ここで、 V_t は、Arrhenius 型

$$V_t = \text{const} \times \exp(-E_t/RT) \quad (12)$$

の律速にて表わされる。ただし、 E_t は真の反応の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度である。逆に、

H₀を評価すれば、式(11)より固有の表面活性は $V_t = V_a / H_0$ として求められる。さらに、式(11)における反応速度がわかれば、各種の反応モデルを用いて反応率と反応時間が得られる。

表面活性の利用においては気-固触媒反応と気-固間反応がある。後者の反応系で、酸化チタンの吸着時に着目し、原子炉水の放射能レベルを低減させる方法が開発されている⁴⁴⁾。表-5に代表的な吸着剤の高γ線エネルギーを有する⁶⁰Coの吸着容量をかかげる。吸

表-5 吸着剤の比較

吸着剤	Co 吸着容量 * (meq/g)	300°C における溶解度 ** (wt%/d)	生成核種(半減期)と反応断面積 (barn)
Fe ₃ O ₄	0.02	0.01	⁵⁹ Fe(45d) σ=1.1
ZrO ₂	0.01	<0.01	⁹⁵ Zr(65d) 0.08
SiO ₂	0.08	1	³¹ Si(2.6h) 0.11
Nb ₂ O ₅	0.12	<0.01	⁹⁴ Nb(1.8×10 ⁴ y)1.1
TiO ₂	0.11	<0.01	⁵¹ Ti(5.8m) 0.14

* 試薬使用(平均比表面積: 10m²/g)

** 高温水中に1日浸漬後の吸着剤の重要減少率

着剤として、高温水中で溶解しないこと、中性子による放射化の程度が小さいことも必要であり、表よりTiO₂が最も良い特性を示すことがわかる。これにもとづき、TiO₂-スポンジ Tiの吸着剤を用いてコバルト、ニッケル、マンガン、ナトリウム、カルシウムのイオンの吸着特性を温度に対して測定したのが図-19である。温度に対して吸着特性が敏感なグループとあまり変化しないグループに分かれている。コバルトの場合は25°Cから28°Cの間で吸着容量が20倍にもなる。

3.2.2 拡散・透過

多孔体内を移動する熱や流体の拡散・透過現象は古くから乾燥の工程等に代表されるように使用されてきた。この物理量(一種の保存量)の移動を生じさせる駆動力をポテンシャルと云い、物理量の保存則と速度方程式はポテンシャルを用いると、次式のように表わせる。

$$\text{流量} = -\text{移動率} \times \text{grad(ポテンシャル)} \quad (13)$$

$$\frac{\partial(\text{ポテンシャル})}{\partial t} = \text{拡散率} \times \text{div} [\text{grad(ポテンシャル)}] \quad (14)$$

ポテンシャルを単位量だけ高めるのに必要な量を、そ

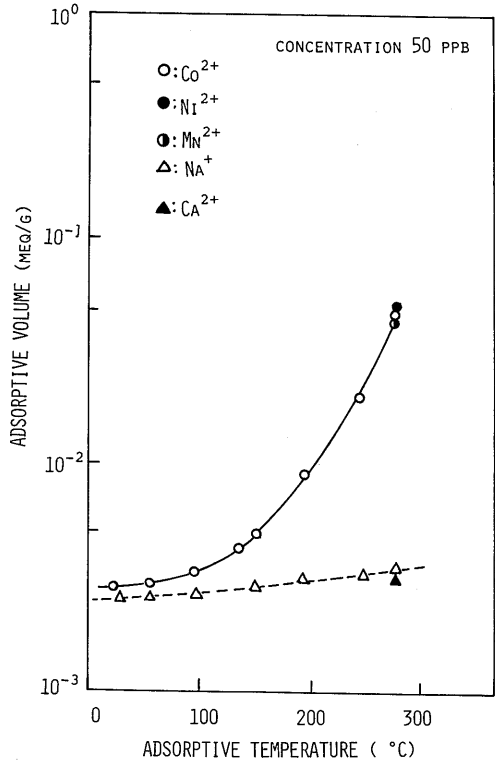


図-19 TiO₂-スポンジ Ti 吸着剤の吸着特性

の系の容量と云い

$$\text{単位体積当りの容量} = \frac{\text{伝導率}}{\text{拡散率}} \quad (15)$$

なる関係が成立する。例えば、物質の拡散移動においては、保存量が質量、ポテンシャルは濃度、拡散率は物質の拡散係数、単位体積当たりの容量は密度となる。

図-20はムライト製の多孔質磁器の空気透過量を測定したものである。基本的には毛細管を流れる Poiseuille 流れとして扱うことができ、多孔体の気孔率 ϵ を毛細管の径と数に置き換えるモデルを用いると、毎分の空気通過量 V (cc/cm²) は

$$V = f(d^2, \epsilon, \Delta p, 1/\eta) \quad (16)$$

にて与えられる³⁵⁾。dは毛細管径、 Δp は圧力差、 η は粘性係数である。図-20においては気孔率 ϵ は33±2%と一定なので空気通過量の増加はdの増加によるものである。

気孔率を変化させると式(16)の右辺の伝導率が変化する。図-21⁴⁵⁾は連続固体(気孔率=0)に対して気孔率を変化させた時、伝導率(電気や熱など)がどのよう

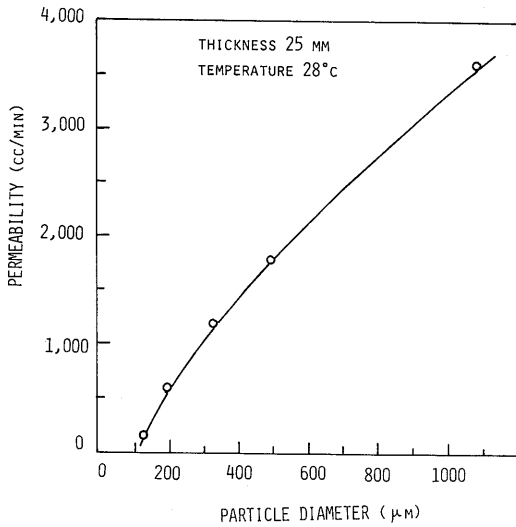


図-20 透過抵抗50mmH₂Oのムライト質多孔磁器の空気透過量

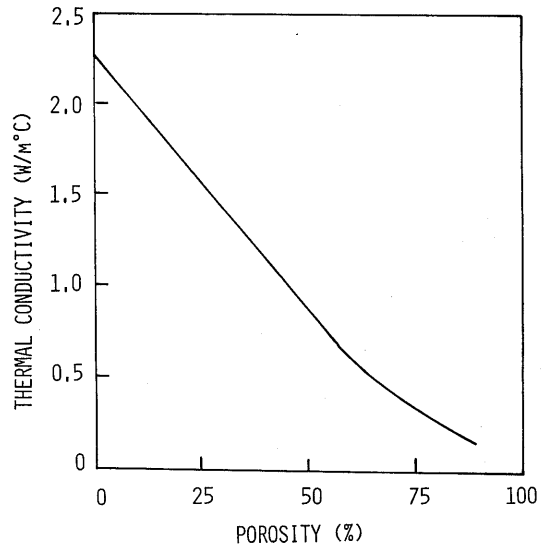


図-22 ジルコニアの気孔率に対する熱伝導率の変化

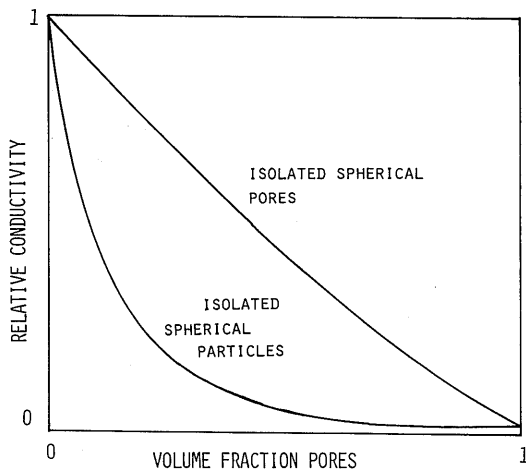


図-21 電気・熱伝導率に及ぼす気孔率の影響

に変化するかを示したものである。上の曲線は孤立気泡の存在する場合、下の曲線は球形や多面体粒子がパッキングされているような状態の場合に相当する。図-22⁴⁶⁾はジルコニアの気孔率を変化させた時の熱伝導率の変化を示したものである。傾向は図-21の孤立気泡の存在の場合に相似となっている。

3.3 製造法

3.3.1 熱結等による方法

多孔質セラミックスの焼結体は、所定の平均粒径、粒径分布をもつ、アルミナ、炭化ケイ素等の骨材粒子に、結合材としてガラス質フラックスや粘土等を加え、成型後焼成してつくられる。一般に、気孔率や細孔径分布は、骨材粒子の平均粒径と細孔径分布、および結合材の量に依存する。すなわち、平均粒径が大きいと平均細孔径もおおきくなる。また、粒径のよくそろった骨材を、少ない結合材で焼結すると気孔率が大きくなる。この方法では、0.1~600μmの細孔をもつ多孔質セラミックスをつくることができる³⁷⁾。

また、低灰分の可燃性添加物を加えて焼成すると、添加物の部分が気孔として残る。ウレタンフォームにセラミックスのスリラーを含浸させ、乾燥後焼成すると、焼成過程でウレタンは燃焼・揮発して除去され、フォーム状のセラミックスが形成される。この方法では、気孔率が80%にも達し、細孔径が400μm~2mm程度の多孔体となる⁴⁷⁾。

3.3.2 超高温を利用する方法

プラズマ溶射で形成されるセラミック皮膜は、1~10%程度の気孔率をもつ多孔質である。このことは、皮膜の機械的強度や耐食性の低下につながるため、皮膜のち密化をはかる研究が進められている。しかし、多孔体としての用途も広くあり、十分な強度をもち細孔構造の制御された皮膜をつくることができれば、多

孔質セラミックスの有力な製造法のひとつとなる。

溶射は、素地材に被覆膜を形成する技術であるが、溶射後、なんらかの方法で素地材を除去・分離すれば、セラミックス単体の多孔体をつくることができる。たとえば、円筒上のアルミニウムの素地材上に金属とセラミックスをコーティングしたあと、素地材を溶解・除去し、金属とセラミックスの複合構造の円筒を製造した例がある⁴⁸⁾。また、素地材上に、塩化ナトリウムを下地溶射したあとセラミックスを溶射し、水で塩化ナトリウム層を溶解し素地材と分離したという報告もある⁴⁹⁾。これらは、プラズマ溶射の新しい応用分野を開くものとして注目される。

溶射により形成される多孔体の特徴は、次のようである。

- ① 薄膜状である。厚さがせいぜい 2 mm 程度であり、用途としては、フィルター、センサーや断熱材等が考えられる。
- ② 結合材を用いない。超高温で溶融させた状態から凝固させて成型するので、焼結助材を必要としない。このため、成分の純粋な多孔体がつくれる。
- ③ 複雑形状が可能。素地材の形状にあわせて皮膜を形成していくので、焼結法では困難な複雑な曲面をもつものがつくれる。
- ④ 複合構造の物質が可能。焼結法では、組成や細孔径を変化させた複合構造は、焼成条件が異なるため、ごく限られた組み合わせしかできないが、溶射による方法では、積層して形成していくため、組成や細孔構造を容易に変化させることができる。特に、連続的に構造変化を与えることができることや金属とセラミックスの複合構造すら可能であることは、大きな特徴といえる。

一方、このようなセラミック多孔体をつくるために克服すべき技術課題は、以下に挙げるようなものである。

- ① 細孔構造の制御。焼結法では、骨材粒子と結合材の配合による細孔構造の制御技術がほぼ確立されているが、溶射では、プラズマ場での粒子の加熱・加速過程や皮膜形成過程が明らかにされておらず、細孔構造の制御はいまのところできない。溶射皮膜の形成過程は、図-23のようにモデル化される。すなわち、溶融粒子(1)が素地材に衝突し(2)、変形とともに凝固がおこり(3)、(4)のように積層して皮膜となる。この場合、素地材側の凹凸や衝突時の弾性変形により気孔が形成される。また、皮膜を構成する粒子から酸素、窒素、水素等のガスが遊離して微細な気孔

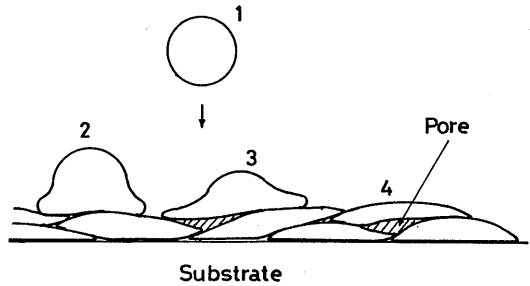


図-23 皮膜形成過程

を形成することもある⁵⁰⁾。このようなモデルで考えると、細孔構造を支配する要素は、溶融粒子の粒径、温度、速度、素地材の温度、雰囲気温度、組成等であることがわかる。したがって、溶射条件とこれらの要素の関係、およびこれらの要素と細孔構造の関係を明らかにする必要がある。

- ② 結合強度の向上。溶射皮膜を構成する粒子間の結合強度は、気孔率が大きくなると低下する。実用に供するためには、高气孔率でも十分な結合強度を確保する必要があり、そのため方法としては、プラズマ中における粒子の加熱効果の向上や適当な後処理法の開発が有望と考えられる。

3.4 応用

多孔質セラミックスの応用は種々の分野に急速に拡大しつつある。発酵の役目を終えたビールの酵母菌をセラミックフィルターによって濾過すると、ビールの

表-6 セラミックス多孔体の種類と用途

細孔径	100Å	1000Å	1μm	10μm	100μm	1mm	10mm
種	セラミックハニカム (側壁)		セラミックフィルター		セラミックハニカム (1mm(チャンネル)10mm)		
類	1000Å アルミニウムシリケート質	2000Å プレコート質	1μm アルミナ質	10μm アルミナ質	600μm 磁器質	1mm	
機能と用途	100Å 流体接触 (触媒担体)	3000Å 精密濾過 (精密濾過ミスト分離)	200Å 分離 (隔膜)	1μm 分離	10μm 分離	100μm 物質移動 (1mm(充てん物担体)10mm)	10mm
	200Å (隔膜)		1μm		10μm (散気板・吸音板) 600μm		

味が生きるといふ宣伝は良く知られている。用途を大別すると汙過と拡散になる。前者では各種のフィルタ一類、後者はエアレーション、吸音、断熱材への応用が含まれる。多孔質セラミックスの用途は材料とその細孔径の大きさによっておおよそ表-6のようになる⁵¹⁾。そのうちの代表的な数種について述べる。

3.4.1 ゼオライトによる酸素とモノシランの製造

アルミノシリケートの含水金属塩から成る合成ゼオライトは圧力によって窒素、酸素、アルゴンの吸着量が異なる。特に、窒素の吸着量が酸素に比較して大きい。したがって、圧力を上げて窒素を吸着させ、減圧吸引及び酸素パージをして窒素を脱着・再生すると云う操作を繰り返すことにより、連続的に酸素を製造することができる。この方法の特徴は、純度の93%以上の酸素を手軽にかつ安価に製造できることにある⁵²⁾。

半導体のシリコンを作る途中の過程において、シリコンのガス状化合物モノシラン (SiH_4) を作る。このモノシランガスは多くの不純物を含んでいるので精製する必要がある。ゼオライトによるモノシランの吸着特性を利用して、これを精製することが試みられている⁵³⁾。

3.4.2 ランタン・ β -アルミナによる燃焼用触媒担体³⁸⁾

種々の燃料、例えば水素、天然ガス(メタン)プロパン、メタノールなどを触媒の力を借りて燃焼させる方法が触媒燃焼プロセスである。自動車用触媒コンバーターでは、排ガス中に残存する一酸化炭素、炭素水素などを触媒燃焼させる。また、触媒燃焼では希薄ガスでも燃焼できることから、燃焼過程にて NO_x の発生を抑えられる。このため、天然ガスを用いたガスタービンの燃焼器などに応用が考えられている。このような燃焼用の触媒の担体は、高温に耐え、強度が高い微細な気孔を有する多孔質体でなければならない。融点の高いセラミックスの中で、 Al_2O_3 と La_2O_3 の混合物を共沈法により合成した時に、耐熱性に優れた多孔質体が得られている。特に、ランタン・ β -アルミナは比表面積が著しく大きいことが特徴で、これからの利用が期待されている。

3.4.3 ジルコニアによる酸素センサー、燃焼電池、酸素ポンプ⁵⁴⁾

安定化ジルコニアが固体電解として酸素イオン伝導性により酸素を移動させると云う現象は1898年にすでに発見されている。この特性を利用して、(1)酸素センサー、(2)燃料電池、(3)酸素ポンプ、への応用が実現、あるいは試みられている。(1)は冶金、自動車、ボイラ

ーなどの工業分野、呼気分析等の医用分野に数多く利用されている。酸素センサーは電極を介して電解値にかかる酸素のポテンシャルを測るのが目的で、実質的には酸素を移動させない。(2)は電解質中に酸素イオンの形で酸素を移動させることにより、水素や他の燃料ガスと酸素を電解質を介して反応させ、電気エネルギーとして取出す。実用段階には至っていない。(3)は(2)と全く逆で、固体電解質に電気エネルギーを与えて、電気化学的に酸素を移動させて、酸素ガスの製造などが考えられているが、研究室レベルの域を出ていない。

3.4.4 磁器質を用いた吸音パネルと廃水処理用散気装置⁵¹⁾

セラミックスの吸音パネルは多孔質磁器の吸音特性を利用し、これに遮音板を加えて空気層を構成し、全体の吸音特性を向上させている。騒音防止用として、変圧器、道路、鉄道などの防音壁に、最近では一般の家屋の壁にも防音、遮音用として普及されつつある。都市廃水処理において、活性汚泥法の過程にポーセレン質多孔質磁器が広く用いられている。この処理法の重要なプロセスに曝気操作があり、その散気装置として多孔質磁器が使用される。すなわち多孔質磁器を隔壁とした散気装置に圧縮空気を送入し、活性汚泥を含む廃水中に微細な気泡を分散上昇させ、酸素溶解と液攪拌を同時に行い、廃水の好気性条件を保持させるために用いる。

3.4.5 ジルコニア溶射皮膜を用いた遮熱被覆(TBC)

アークプラズマを用いたセラミック溶射皮膜は、通常1~10%程度の気孔率を有する。ジルコニアの熱伝導率は鋼の約1/10、空気のそれは約1/1000と小さく、たとえ数%の気孔率を持ったジルコニアの溶射皮膜でも遮熱材として十分な機能を有する。この特性を生かして、ガスタービンの燃焼器やブレードの表面に、プラズマ溶射法を用いてジルコニアをコーティングした遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)が開発されている。図-24はターボジェット試験用エンジンJ-75の静翼前縁部に厚さ0.28mmのTBCとしてのジルコニア皮膜を施した場合の温度を、TBCの無い場合と比較したものである⁵⁵⁾。TBCは翼前縁部の温度を100℃以上も低下させる効果を有することがわかる。一方、TBCをディーゼルエンジンに適用する場合は温度環境或使用燃料などの問題から次の点を改良する必要がある。すなわち、低燃料を用いることにより生じた燃焼ガスが皮膜の気孔中に侵入し、皮膜や素地金属を腐食させる恐れがあるため、皮膜表面の封孔処

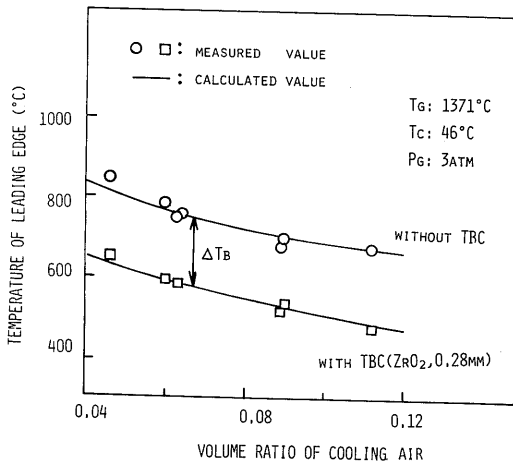


図-24 J-75 試験エンジン静翼温度の計算値と実測値の比較

理や耐腐食性の物質をコーティングするなどの工夫を要する。もう一つの問題は皮膜内に生ずる熱応力である。皮膜内で物性を変化させるか、あるいはセラミック皮膜と素地金属の間に変形しやすい材料を挿入して、熱応力を緩和させる方法が考えられる。これは、金属とセラミックスの接合問題と関連して、これからの最も重要な研究課題となろう。

4. プラズマ切断・切削

アークプラズマの有する高密度エネルギーを利用して材料を加工する技術は、古くから金属の溶接等利用されてきた。しかし、近年機器の技術的進歩により、より高密度なエネルギーの発生が可能となり、これを利用した新しい加工法の開発や、既存の加工法との複合化が進められている。本章では、既に成熟期にある溶接を除いて、プラズマ切削とプラズマを補助に用いた切削について述べる。

4.1 切断

プラズマ切断に図-25に示すような2種類の方法がある。一つは、現在、市販のプラズマ切断装置の全てが採用しているプラズマアーク（トランスファーアーク）であり、他は、プラズマ溶射およびプラズマアーク発生を補助手段に利用されているプラズマジェット（ノントランスファーアーク）である。構造上から、プラズマアークが適用できるのは金属材料に限定されるのに対し、プラズマジェット型は全ての材料の切断が可能である。しかし、後者は切断材に与えられる熱伝

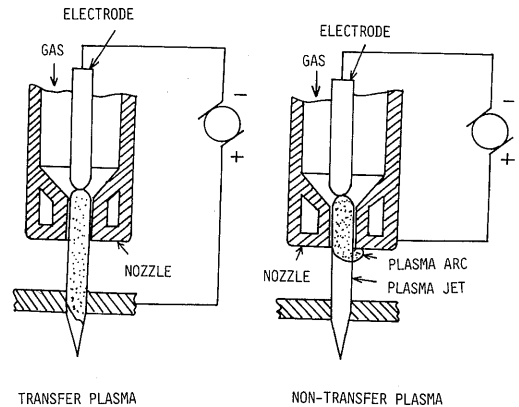


図-25 プラズマ切断法の種類

達量がプラズマアークに比較して低い⁵⁶⁾欠点を持つ。

プラズマ切断法を他の代表的切断法である、ガス切断、レーザー切断および機械切断と対比し、その長所および短所をまとめると表-7のようになる。プラズマ切断は全ての金属に適用でき、特に、ステンレス、鋼、アルミニウムおよびその合金の切断には非常に有効と云える。しかし、他の方法に比較して切断面の傾斜（ベベル角）が大きく、また、切巾が広いという欠点を有する。これを改善するためには、アーク束の形状の制御が必要であるが、難しい問題を含んでいるので研究はそれ程進んでいない。

作動ガスの多様化と種々の改良により、切断可能な板厚は $150\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の範囲に拡大してきた。しかし近年、プラスチック、ファインセラミックス等、新素材の開発が急進歩を遂げ、これらの新素材の切断法が技術開発が急務となっている。特に、セラミックスの切断技術は、セラミックスが機械の部品として用いられるためには是非とも確立しなければならない。アークプラズマのジェットを用いてセラミックスを切断する方法は、有効な手段と思われるが、次のような点で問題がある。

- ① プラズマジェットの切断材にあたるスポットが大きく、材料へ流入する熱流束が小さい。このため、材料の溶融まで時間を要し、この間に生ずる熱応力によって材料が破壊する可能性がある。
- ② プラズマジェットのエネルギー密度が、セラミックスの切断には未だ不十分である。
- ③ 金属の切断で利用されているような片側のみからのプラズマアークではなくて、切断材の両側よりプラズマジェットをあてる等の切断法そのものについ

表-7 プラズマ切断法の特徴と他の方法との比較

	プラズマ切断法	ガス切断法	レーザ切断法	機械切断法
長所	すべての材料に適用できる 切断速度が早い。 切断変形が少なく、拘束ジグを用いなくてもよい。 切断形状の制限が少ない。 熱影響部が狭い。	カーブ幅が狭く、ベベル角の小さい切断面が容易に得られる。 軟鋼板の1m厚程度まで切断できる。 多数のトーチによる切断が容易である。 切断形状の制限が少ない。	切幅が非常に小さい。 切断速度が早い。 ほとんどすべての材料に適用できる。 変形がほとんどない。 微細加工が可能。	すべての材料に適用できる。 切断面の精度がよい。 拘束ジグを用いれば、変形が少ない。
短所	ベベル角が大きい。 カーブ幅が広い。 実用的には、自動機で板厚100mm以下、手動機で25mm以下に制限される。 初期コストが高い。 消耗部品の寿命が短い。 単一の切断用電源で複数のトーチが使えない。 開先切断で後加工を必要とする場合がある。 2~3mm以下の薄板のドロスフリー切断に問題がある。	プラズマ切断に較べて、切断速度が遅い。 高合金鋼、鋳鉄、非鉄金属の切断は非常に困難、もしくはできない(パウダ切断法は除く)。 切断変形が大きい。 5mm程度以下の薄鋼板の良質切断は困難。	切断可能板厚が小さい。 高さ制御を厳密に行わなければならない。 初期コストが高い。	切断速度が遅い。 直線か、単純な形状の切断しかできない。 剛性の高いジグを必要とする。

て工夫する必要がある。

以上の点の他に数多くの問題があるが、セラミックスの切断にプラズマジットを用いる方法は、レーザーとの複合化の方法など考慮すれば、非常に興味ある問題でこれからの重要な研究課題の一つとなると思われる。

4.2 切削

金属の切削性を改善する手段として、ここ数年トランスファー型のアークプラズマトーチを熱源として、加工材を軟化させて高温切削(Hot Machining)を行うことが試みられている。⁵⁷⁾⁵⁸⁾図-26にトーチ、加工材、切削用バイトの構成を示す。この方法の特徴はバイト

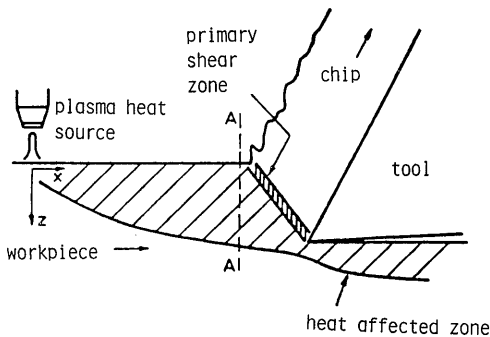


図-26 プラズマ加熱を用いた高温切削の加熱過程

により切りとられる部分のみを、切削直前に加熱できることにある。余分な領域の加熱や、必要以上の温度に加熱するとエネルギーロスや材質を劣化させる可能性があるため、加熱領域、温度と温度分布を制御する必要がある。

図-27は出力6.6kWのプラズマアークによって加熱される加工材の、切削方向に対して直交する断面内の温度分布の計算結果である。加工材はステライト、バイトのアプローチ角は45°、切込み深さ5.0mm、バイト

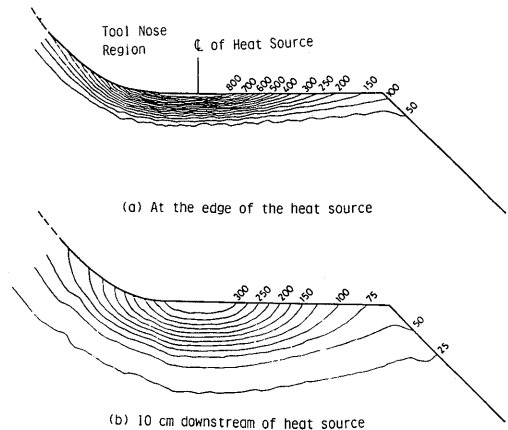


図-27 加工材のトーチ加熱による温度分布

の先端径2.5mm, 切削速度 1 m/s の場合である。(a)はアーク中心位置, (b)はアーク中心より10cm 下方の断面内の温度分布の計算結果である。(b)の温度レベルでは材質変化にほとんど影響しないので, (a)の加熱レベルが適切であることがわかる。このように, 材料の軟化を利用すると切削速度が上げられ, 鋼材については加工時間を1/3.5~1/5に短縮できることも報告されている。種々の材料に対して, プラズマ加熱や切削速度の最適化の問題など, 未だ未知の部分が多く, さらに進んだ研究を必要とする。

5. プラズマ熱分解

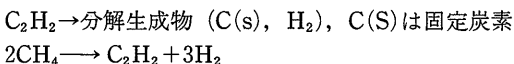
アークプラズマは高エネルギー密度, 高熱伝導率を有する媒体であり, しかもプラズマ中には高エネルギー状態にある励起分子, 原子, 遊離基, イオン, 電子が存在する。したがって, このプラズマ中の高活性な化学種を反応種として化学反応を行わせることにより, 通常の高温下では進行不可能な反応の達成や特殊な反応の促進が可能となる。また, アークプラズマによって得られる超高温は, 高融点物質の溶解や熱分解, さらに凝縮相間の反応等の熱源として利用できる。

本章では, 石炭のガス化, 炭酸ガスの分解, 有機物やPCBの分解について述べる。

5.1 石炭のガス化⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾⁽⁶³⁾

石油に代わって豊富な石炭をエネルギー及び資源の両面からの利用を復活させるため, 石炭のプラズマによるガス化を行い, 主にアセチレンの生成を行う。図-28に代表的なアークプラズマによるガス化処理装置を示す。上部のガス流入口より H_2 , Ar 等を流入し, 陰極と陽極の間でアーク放電を行い, 得られた高温のプラズマをエネルギー媒体とし, その中に石炭粒子を供給し, 特に最も温度の高い陽光柱を過ぎた場所に入れて熱分解を行う。これにより, H_2 , CO, 炭化水素 (CH_4 etc), カーボンブラック等が生成されるが, 特に高温で高い平衡組成を持つアセチレン (C_2H_2) を急冷することによって固定させる方法である。このプロセスの特徴は, i) 超高温を利用するため反応が短時間で完結し, 従って小型の装置で大量の原料が処理可能, ii) 装置の自動化, 運転の休止, 再開が比較的容易, iii) 生成ガスの分離が容易等があげられる。

プラズマ中での熱分解反応は



などで, ガス化全体のプロセスは, i) プラズマからの石炭粒子への伝熱, ii) 石炭中の揮発成分 (VM) の分

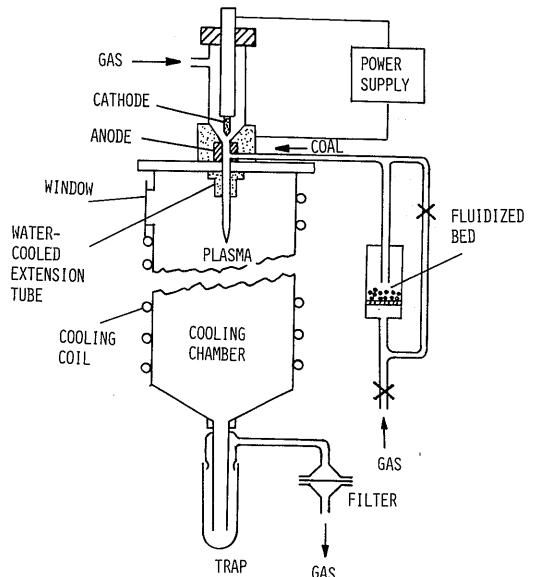
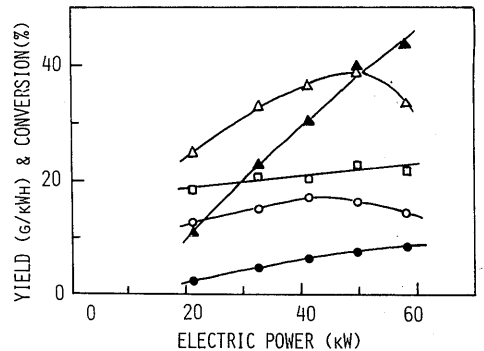


図-28 石炭のガス化装置



- : ACETYLENE YIELD PER UNIT ELECTRIC ENERGY (G/KWH)
- △ : CO YIELD PER UNIT ELECTRIC ENERGY (G/KWH)
- : CARBON CONVERSION TO ACETYLENE (%)
- ▲ : OXYGEN CONVERSION TO CO (%)
- : CO/ACETYLENE RATIO (x10)

TAIHEIYU COAL, Ar-H₂ PLASMA (H₂: 11%)

図-29 C_2H_2 , CO の収量の放電電力依存特性

解ガス化, iii) 分解 VM の気相反応, iv) 気相反応生成物質のクエンチング, と考えられる。図-29は太平洋炭を試料とし, Ar- H_2 (11%) プラズマを用い, 給炭速度 (260g/min) を一定とした場合の C_2H_2 (○印), CO (△印) 収量の放電電力依存性を示したものである。図からわかるように, kWh あたりの収量に極大値が現わ

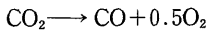
れる。これは、石炭構造の不均質性、反応領域のエンタルピーと放電電力との関係、プラズマガスからの伝熱速度の最適性に起因する。

本プロセスの経済性において、1968年のアメリカ合衆国における試算によれば電力1 kWhあたりのC₂H₂収量が約100g/kWhなる値が採算ベースの下限値であると言われ、これに比較して図5-10の実験結果はその1/5以下である。しかしながら、本プロセスの実用化のためには種々の技術開発が必要である。アセチレン収量を増加させるための問題点は、i)石炭粒子を如何に早く高温に加熱させるか、ii)高温でのC₂H₂を如何に急激に冷却できるか、と云う点に絞られる。i)については、水素ガスの使用・石炭粒子の径を小さくする、陽光柱部分への粒子の注入、プラズマの乱流化等が考えられ、ii)については、水素、ヘリウム等で実験が行われているが、炭化水素による急冷却法等が考えられている。

5.2 炭酸ガスの分解⁶⁴⁾

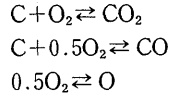
炭素資源の枯かつや、燃焼による地球上の炭酸ガスの増加によって地上の平均温度が増加する傾向にあると云われている。熱プラズマを利用して炭酸ガスを分解することにより、一酸化炭素と酸素を得る方法は、前述の問題が深刻になった時点での対策の一手段として考えられる。

炭酸ガスの分解のモデルは次の式によって表わされる。



一酸化炭素分子を分解するには、8000K以上の温度にて11.1eVと云う高エネルギーが必要であることがすでに確かめられている。

分解生成物、CO、O₂、O、Cの平衡組成の計算は、C-O系の平衡



とつりあい式

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}} + P_{\text{C}} = P \tag{17}$$

$$\frac{\sum C}{\sum O} = \frac{P_{\text{C}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{2P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{O}} + 2P_{\text{O}_2}} = 0.5 \tag{18}$$

を仮定すると求められる。表-8は大気圧下で、1000~6000Kの範囲での各成分の組成を線形プログラミング法にて求めた結果である。これより、5000K以上での種はほとんど一酸化炭素と酸素であることがわかる。

図-30は出力4.9kWの直流アークトーチを用いた反応炉であり、Arプラズマを発生させる領域と、これに炭酸ガスを混合させる領域、反応室、それにクエンチング領域とから構成されている。特に、CO₂の分解を効率良く行うには非平衡プラズマ（電子とイオンの温度が異なるプラズマ）を用い、生成したCOの酸化を防ぐために10⁷K/s以上のクエンチング速度で冷却する必要がある。

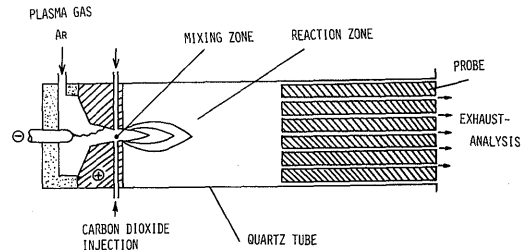


図-30 炭酸ガス分解用の反応炉

表-8 C-O系の温度に対する平衡組成

T(K)	p _i (hPa)				
	CO ₂	CO	O ₂	O	C
1000	9.81 × 10 ²	3.52 × 10 ⁻⁸	1.76 × 10 ⁻⁸	6.48 × 10 ⁻¹³	1.80 × 10 ⁻⁴²
2000	9.59 × 10 ²	1.46 × 10 ¹	7.28 × 10 ⁰	5.61 × 10 ⁻²	1.90 × 10 ⁻¹⁶
3000	4.25 × 10 ²	3.56 × 10 ²	1.56 × 10 ²	4.39 × 10 ¹	1.89 × 10 ⁻⁸
4000	2.88 × 10 ¹	5.09 × 10 ²	6.63 × 10 ¹	3.77 × 10 ²	1.88 × 10 ⁻⁴
5000	3.84 × 10 ⁰	4.90 × 10 ²	4.89 × 10 ⁰	4.82 × 10 ²	1.08 × 10 ⁻¹
6000	1.25 × 10 ⁻⁸	4.39 × 10 ²	5.56 × 10 ⁻¹	4.54 × 10 ²	8.68 × 10 ¹

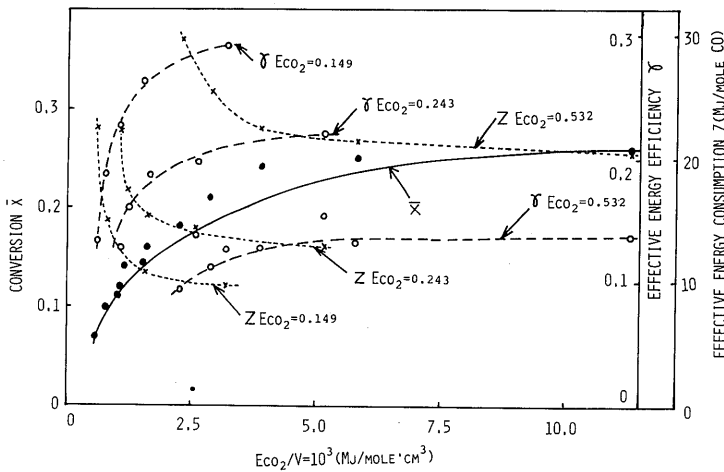


図-31 入力エネルギーに対する平均変換率

図-31は、プロセスの有効エネルギー効率 γ 、有効エネルギー消費量 Z 、 CO_2 の平均変換率 \bar{X} を反応域の単位体積当たりの入力エネルギー E_{CO_2} (MJ/mole) に対してプロットしたものである。最も高い \bar{X} は E_{CO_2} が大きい領域で得られることがわかる。

5.3 有機物（プラスチック）の分解⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁸⁾

エネルギー節約の面からプラスチック廃棄物より石油を回収しようと研究が古くから行われている。ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン等のプラスチックを熱分解して、液状生成物(石油)、揮発生成物を回収しようとするものである。図-32は分子量19万のポリスチレンを真空中で300~500℃の間で加熱し、生成したスチレンモノマーとトルエンとのwt%を示したものである。図-33は分子量23.3万のポリスチレンの熱分解した生成物のクロマトグラムである。下段は熱分解温度が425℃で、スチレンモノマーと微量のトルエンが生成される。中段は825℃、上段は1,025℃の場合で、425℃においては検出されなかったエチレン、アセチレン、ベンゼン等が生成され、トルエンの生成量も増加している。これらの生成物のwt%を425~1,125℃の温度範囲にて表-9に示す。725℃前後にてスチレンモノマーの回収量のピークが生じる。これより温度が増加すると揮発生成物が増加する傾向が見られる。

これらの結果より、アークプラズマを用いて、さらに高温にて熱分解を行い、適当なクエンチング法により炭化水素系生成物を回収する方法はエネルギー的側面やプラスチック処理技術の面から有望と思われ、クエンチング方法等の開発が望まれる。

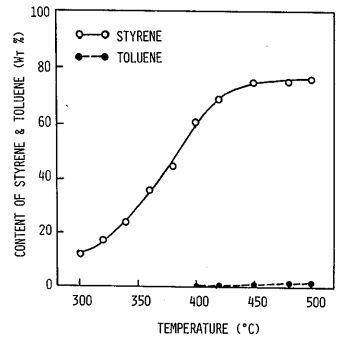


図-32 ポリスチレンの熱分解に及ぼす温度の影響

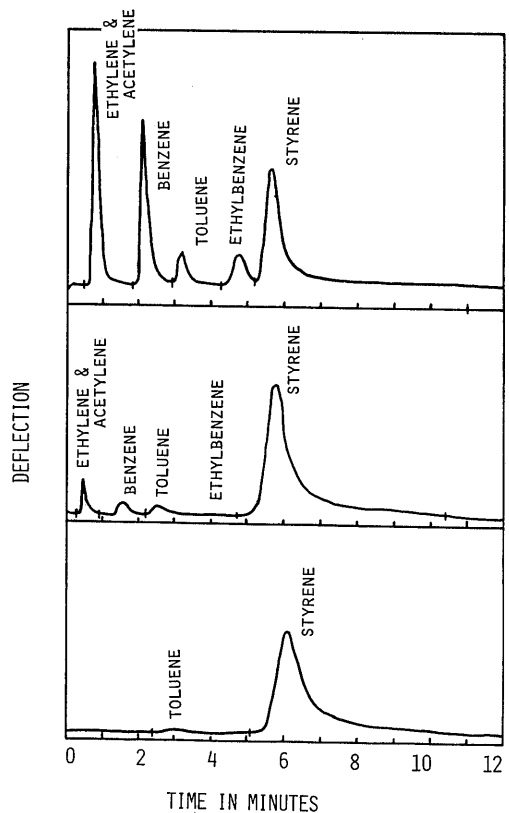


図-33 ポリスチレンの熱分解のクロマトグラム (上段: 1,025℃; 中段: 825℃; 下段: 425℃)

表-9 ポリスチレンの熱分解生成物

Product	Pyrolysis Temperature, ° Centigrade							
	425	525	625	725	825	1025	1025	1125
Carbon dioxide	Trace	Trace	
Ethylene	Trace	4.1	6.9	6.9	6.8
Acetylene	Trace	4.1	6.9	6.7	6.8
Benzene	Trace	8.1	13.4	12.0	13.0
Toluene	Trace	Trace	Trace	0.9	2.5	5.6	2.7	5.8
Ethylbenzene							3.7	
Styrene	64.3	67.5	74.4	83.9	73.7	62.8	63.8	64.3
Material retained in column	35.7	32.5	25.6	14.4	7.5	4.3	4.3	3.3

5.4 廃棄物（有害物質）の分解⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾

難分解性、あるいはPCB (Polychlorinated biphenyl) に代表されるような毒性の強い廃棄物をプラズマによって熱分解し、毒性の少ない生成物を得ることを目的とする。アメリカ合衆国の環境保護局は、PCB分解用焼却施設は有害物質を $1/10^6$ に減少させる能力を持つことを義務づけた。これを満足するために考案されたのがアークプラズマによる熱分解法である。PCBは $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ なる化学組成を持ち、二個のベンゼン環がC-C bondによって結合され、1分子あたりの10個の可能な塩素置換を有する。このため、低い水溶性、低い揮発性、化学的・熱的分解に対する抵抗性が高く、有機溶剤に溶け易い性質を有する。図-34は難分解性のPCBを高温のアークプラズマを用いて、 CO_2 、 H_2O 、 HCl 、 O_2 等に分解し、収集する装置である。予備的実験において、22,000ppmのPCBを含んだトルエン溶液を用いた結果・単位重量あたり分解に要したプラズマエネルギーは0.6kWh/kgより低い値

であった。本プロセスの特徴は、高エネルギーによる分子破壊過程であるので有害な生成物を生じない、酸化なしに分解が可能、装置がコンパクト、生成ガスの取扱いとモニタリングが簡単である等がある。本プロセスの性能を上げるためには、できるだけ高温のプラズマ場を作り、PCBをできるだけ長くその中に停留させることが必要である。現段階の試算によると、1,900 l/hrの能力の処理装置で、バルクのPCB1ガロンあたり約2ドルの経費が見込まれている。

6. あとがき

現在、アークプラズマの利用は各分野で進められており、そのための技術開発も行なわれている。しかし、本来のアークプラズマのもつ価値が十分に利用されているとはいえない。特に、化学的高活性の利用は、ほとんどなされていない。そのための技術開発課題については、これまでに述べてきたとおりであるが、これらを達成するためには基礎的問題の研究も必要である。たとえば、プラズマ伝熱の現象の解明、化学反応を含めたプラズマ電磁流体力学の研究、プラズマ物性やプラズマ化学のデータや知識を集積すること等である。これらの基礎研究の成果のうえに、アークプラズマの発生・計測・利用等に関する新しい技術が開発されると、アークプラズマは、高い機能を有するセラミックス材料の創製や加工の分野で広く利用されると考えられる。

この調査報告は、昭和59年度に科学技術振興調整費課題として実施した「アークによる超高温の発生・計測・利用技術に関する調査」の結果⁷²⁾をもとに、船舶技術研究所においてさらに調査をすすめたもののなかの、アークプラズマの利用に関するものであり、船舶

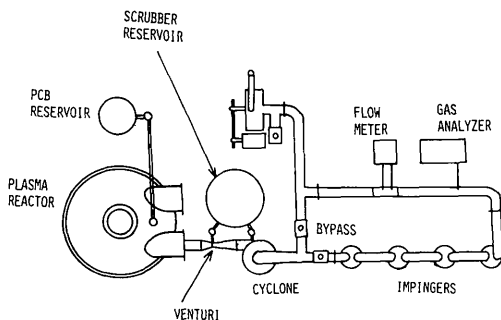


図-34 PCBのプラズマ分解テストプラント

技術研究所において今後研究を実施する分野について、現状の把握と研究課題の抽出を目的としたものである。この調査結果を踏まえて、既に61年度から、科学技術振興調整費による研究「超高温の発生・計測・利用技術に関する研究」の一環として、「超高温を利用した新材料の開発及び評価に関する研究」のなかの「多孔質物質の創製に関する研究」が、船舶技術研究所において開始されている。昭和59年度の調査を実施するにあたり、ワーキンググループの各位¹⁾には多くの助言と討論をいただき、各氏の分担執筆によりまとめた報告書の一部を使用させていただいた。また、神尾(材料加工部)、塚田(機関動力部)両部長には、格段の配慮をいただいた。あわせて、ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 千田哲也ほか：「アークによる超高温の発生・計測・利用技術に関する調査—その1：アークプラズマ発生技術」船舶技術研究所報告23巻，1号(1986)，13
- 2) 天田重庚ほか：「アークによる超高温の発生・計測・利用技術に関する調査—その2：アークプラズマ場の解析」船舶技術研究所報告23巻，1号(1986)，31
- 3) 佐藤誠四郎ほか：「アークによる超高温の発生・計測・利用技術に関する調査—その3：アークプラズマ計測技術」船舶技術研究所報告(投稿中)
- 4) たとえば宇田雅広，大野 悟：「反応性プラズマガスによる金属およびセラミックスの超微粉の製造」表面科学，5巻，4号(1984)，426
- 5) たとえば三村耕司，南条道夫：「プラズマ製錬の最近の動向」高温学会誌，9巻，3号(1983)，88
- 6) 光田章一：「水プラズマ溶射法」金属，1985年12月号，10
- 7) 宇田川重和：「なぜいまニューセラミックスなのか」工業材料，32巻，12号(1983)，2
- 8) 柳田博明編：「化学総説37—機能性セラミックスの設計」(1982)学会出版センター，5
- 9) 森村利男：「最近の溶射材料」溶接技術，32巻，11号(1984)，19
- 10) 大森 明：「高エネルギー溶射による高機能セラミック皮膜の作成と高精度皮膜評価法に関する研究」熱源センターだより，No.1(1985)，26
- 11) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック(1986)，82，新技術開発センター
- 12) 荒田吉明ほか：「セラミックス溶射の基礎的研究(第1報)—TiO₂溶射皮膜形成について—」溶接学会全国大会講演概要，35集(1979)，42
- 13) 朝日直達，児島慶享：「減圧雰囲気中でのプラズマ溶射」高温学会誌，10巻-Sup.(1984)，249
- 14) Liebert, C. H. and Stepka, S. : NASA TP-1425 (1979)
- 15) McPherson, R. : Thin Solid Films, Vol. 112, No. 1 (1984), 89
- 16) 11)と同じ，11
- 17) Steffens, H. D. et al. : "Low Pressure Plasma Spraying of Reactive Materials" Thin Solid Films, Vol. 73 (1980), 19.
- 18) Rairden, J. R. et al. : "Low-Pressure-Plasma-Deposited Coatings Formed from Mechanically Alloyed Powders" Thin Solid Films, Vol. 83 (1981), 353.
- 19) Kassabji, F. et al. : "Aluminum and Aluminum Nitride Deposition by Low Pressure Nitrogen Arc Plasma Spraying" 10th Intr. Thermal Spraying Conf. (1983), 82.
- 20) 北原 繁ほか：「溶射被膜と素材の密着機構および境界部の構造について」溶接学会誌，42巻，2号(1973)，91.
- 21) コスチコフほか：「プラズマ溶射法」(1978)モスクワ冶金出版社 [青山忠明訳：(1981)日ソ通信社]，103.
- 22) 土佐正弘ほか：「SUS304，SUS312 ステンレス鋼表面に蒸着した TiC 膜の密着性」表面科学，5巻，2号(1984)，42.
- 23) Bhat, H., et al. : "Laser Treatment of Plasma-Sprayed Coatings" 10th Intr. Thermal Spraying Conf. (1980), 21.
- 24) v. Nederveen, H. B., et al. : "The Densification of Plasma Sprayed Coatings by Subsequent Hot Isostatic Pressing" 9th Intr. Thermal Spraying Conf. (1980), 256.
- 25) Kitahara, S. et al. : "Ceramic Base Composite Materials for Flame Spraying" 10th Intr. Thermal Spraying Conf. (1983), 108.
- 26) 昭和電工㈱ほか：「ウィスカー複合セラミック溶射技術および材料の開発」溶接技術，32巻，4号(1984)，74
- 27) たとえば Reavdon, J. D. et al. : "Plasma-and Vacuum-Plasma-Sprayed Cr₃C₂ Composite Coatings" Thin Solid Films, Vol. 83, (1981), 345.

- 28) Arata, Y. et al. : "The Present State of Ceramic Spraying in Japan" Proc. 7th Intr. Conf. of Vacuum Metallurgy (1982), 313.
- 29) 荒田吉明ほか : 「プラズマ溶射によるセラミックス皮膜性質の基礎的研究 (第一報) —プラストエロージョン試験による皮膜評価—」溶接学会全国大会講演集36集 (1985), 82.
- 30) たとえば Miller, R. A. : "Analysis of the Response of a Thermal Barrier Coating to Sodium- and Vanadium-Doped Combustion Gases" NASA TM-79205 (1979).
- 31) たとえば Almond, D. P., et al. : "An Evaluation of the Suitability of Ultrasonic Techniques for the Testing of Thermally Sprayed Coatings" Surfacing J., Vol.13, No.3 (1982), 50.
- 32) たとえば Almond, D. P., et al. : "Acoustic Properties of Plasma Sprayed Coatings and their Applications to Non-destructive Evaluation" Thin Solid Films, Vol.83 (1981), 311.
- 33) Crostack, H. A., et al. : "Non-destructive Testing of Thermally Sprayed Coatings by Using Optical Holography to Receive Ultrasonic Waves" 10th Intr. Thermal Spraying Conf. (1983), 28.
- 34) Green, D. R., et al. : "Thermal NDE Method for Thermal Sprayed Coating" 10th Intr. Thermal Spraying Conf. (1983), 24.
- 35) 山本 登 : 「セラミックフィルターとその応用」セラミックス, 10巻, 10号 (1975), 775.
- 36) Coble, R. L. : "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models" J. of Applied physics, Vol.32, No.5 (1961), 787.
- 37) 山本 登 : 「多孔体のつくりかた」化学と工業, 31巻, 9号 (1978), 114.
- 38) 松田臣平 : 「耐熱性多孔質セラミックス—高温触媒用ランタン・ベータ・アルミナ」セラミックス, 20巻, 3号 (1985), 189.
- 39) Kingery, W. D., et al. : "Introduction to Ceramics, 2nd ed." (1976), 530, John Wiley & Sons.
- 40) 近藤連一編 : 「多孔材料—性質と応用—」(1973), 55, 技報堂出版.
- 41) 40)と同じ, 35.
- 42) 40)と同じ, 47.
- 43) 40)と同じ, 75.
- 44) 河村文雄ほか : 「酸化チタン吸着剤による原子炉水の放射能低減」, セラミックス, Vol.20, No.3 (1985), 203.
- 45) 39)と同じ, 519.
- 46) デ. エヌ. ポルボヤリノフほか : 「高耐火性酸化物セラミックス」, 日ソ通信社 (1977), 251.
- 47) Sutton, W. H., et al. : "Development and Evaluation of Improved High Temperature Ceramic Foams for Filtering Investment Casting Alloys", 6th World Conf. on Investment Casting, (1984), 15 : 01.
- 48) 坂本 昭ほか : 「プラズマデポジションによるセラミックス/金属複合構造体の加工法」, 溶接学会全国大会講演概要集36集 (1985), 66.
- 49) 杉本安次郎ほか : 「プラズマ溶射セラミック皮膜の通気性 I.」, 日本工大研究報告15巻, 1号 (1985), 69.
- 50) 21)と同じ, 56.
- 51) 日置敏美 : 「セラミック多孔体とその応用」, セラミックス, Vol.20, No.3 (1958), 168.
- 52) 広岡永治ほか : 「ゼオライトによる省エネルギー型 PSA 酸素製造装置」, セラミックス, Vol.20, No.3 (1985), 175.
- 53) 八劔吉文 : 「ゼオライトによる半導体ガス (モノシラン) の精製」, セラミックス, Vol.20, No.3 (1985), 209.
- 54) 吉田文夫 : 「ジルコニア酸素ポンプ」, セラミックス, Vol.20, No.3 (1985), 183.
- 55) 蓮井 淳 : 「プラズマジェット溶射」, 金属表面技術, Vol.33, No.12 (1982), 625.
- 56) (社)日本溶接協会 : 「プラズマ切断の基礎と実際」産報出版 (1983).
- 57) Hinds, B. K. et al. : "Plasma Arc Heating for Hot Machining" Int. J. Mach. Tool Des. Res., Vol.21, No.2 (1981), 143.
- 58) Кравченко, С. С. : "Влияние Параметров Режимы Плазменно-Механической Обработки на Распределение Температур в Зоне Резания", физика и Химия Обработки Материалов, No.4 (1982), 30.
- 59) 菊川伸行ほか : 「アルゴンまたはアルゴン水素プラズマによる石炭のガス化」, 日本化学会誌, No.6 (1980), 981.
- 60) 牧野光男ほか : 「複数トーチをもつプラズマ反応装置によるアセチレンの製造(II)」, 燃料協会誌, Vol.61, No.667 (1982), 1013.

- 61) 本多卓也ほか：「石炭のプラズマ処理によるガス化」, 高温学会誌, Vol. 8, No. 5 (1982), 177.
- 62) 牧野光男：「石炭のプラズマガス化」, 化学工学, Vol. 41, No. 7 (1983), 444.
- 63) 神沢 淳：「プラズマ化学」, 日刊工業新聞, 4月13日号 (1984).
- 64) Huczko, A. et al. : "Thermal Decomposition of Carbon Dioxide in an Argon Plasma Jet", Plasma Chemistry & Plasma Processing, Vol. 4, No. 1 (1984), 59.
- 65) Madorsky, S. L. et al. : "High Vacuum Pyrolytic Fractionation of Polystyrene", Ind. & Eng. Chem., Vol. 40, No. 5 (1984), 848.
- 66) Lehman, F. A. et al. : "Analysis of Pyrolyzates of Polystyrene and Polymethyl Methacrylate by Gas Chromatography", Anal. Chemistry, Vol. 33, No. 6 (1961), 673.
- 67) 神戸博太郎ほか：「ガスクロマトグラフによる高分子物質の熱分解生成物に関する研究, 第2報, ポリスチレン」, 高分子化学, Vol. 21, No. 225 (1964), 65.
- 68) 三芳徳享ほか：「プラスチックの熱分解」, 高温学会誌, Vol. 2, No. 2 (1976), 104.
- 69) "The plasma torch verges on commercial status", Chemical Week, November 2 (1983), 25.
- 70) Hollis, J. R. : "Plasma Temperature Incineration", Environmental Progress, Vol. 2, No. 1 (1983), 7.
- 71) Barton, T. G. et al. : "Toxic Waste Destruction by Plasma Pyrolysis", Procd. 36th Ind. Waste Conf. (1981), 171.
- 72) 科学技術庁研究調整局：「超高温の発生・計測・利用技術に関する調査報告書」(1986), 286.