まわ エンジニア!

微粒子溶射サーマルナノパーティクル スプレーのプロセス開発*

桐原 聡 秀**

Process Development of Thermal Nanoparticles Spraying*

by KIRIHARA Soshu**

キーワード プラズマ溶射, コーティングプロセス, ナノ微粒子, チクソ性スラリー, 緻密皮膜

1. はじめに

サーマルナノパーティクルスプレーとは、プラズマフレア中にナノ微粒子を分散したスラリーを導入し、基板上に緻密な被膜を高速形成する、新しいコーティングプロセスである。従来のプラズマ溶射で用いられる粉体材料に比べて、二桁程度も小さい粒径の超微粒子が使用できるため、亀裂や空孔の発生を抑えた、金属ならびにセラミックス被膜のコーティングが可能である。本稿では、当該手法を紹介するにあたり、基盤となるプロセス概要をはじめ、将来展開も交えた構想についても紹介したい。

2. プラズマ溶射プロセスの現状

プラズマ溶射法を用いたセラミックスおよび合金コーティング¹⁾は、構造物基材の耐熱性をはじめ、耐酸化性や耐腐食性を向上させるプロセスとして、長い年月にわたり幅広い工業分野で利用されており、いわば十分に熟成された工業技術として認知されている。金属やセラミックスなどの粉体を、図1に示すように不活性ガスプラズマに導入し、溶融粒子を基盤に吹きつけ、必要厚さに堆積させるプロセスであり、大面積の高速処理が可能である。しかしながら、コーティングに使用されている原材料に注目すると、金属やセラミックス粉体の粒径が、ほとんどの場合で10~100 μm 程度の比較的大きな範囲に限られていた。そのため、溶融微粒子を基板上へ堆積し、コーティング層を形成する際に、亀裂や空孔が必然的に含まれる点が、現在も解決すべき課題として残されてい

る。耐熱被覆においては、マイクロボイドの均一な分布を、断熱性能を高める工夫として転化する試みもなされるが、皮膜の力学的強度に期待が持てない状況は、依然として変わらない。

このような被覆層中の欠陥発生を抑制するために、より微細な粉体粒子をプラズマ溶射の原材料として用いる試み²⁾が、国内外の研究者や技術者の間で活発化してきた。そもそも、従来のプラズマ溶射プロセスにおいて、直径が10 μm を下回る微細粒子を導入できない理由は、その搬送過程に問題があると考えられた。従来のプラズマ溶射では、粉体粒子をプロペラ状の攪拌ツールを用いて振動させ、不活性のキャリアガスと十分に混合させた状態で、内径数mm程度の細いチューブを通して、数mに及ぶ距離を安定して搬送する手法が用いられてきた。ところが、これらの設備を用いて、粒径10 μm 以下の粉体材料を搬送すると、チューブ壁面の摩擦により微粒子

図1 プラズマ溶射プロセスの概念図

*原稿受付 平成23年8月30日

**正 員 大阪大学接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

が付着し、狭窄により流れが停止する。この現象を克服するために考え出された手法が、微粒子を蒸留水や有機溶媒に混合して、サスペンションと呼ばれる懸濁液を作製し、チューブ搬送してプラズマフレアに導入する、新しい溶射プロセス⁹⁾である。

しかしながら、この手法をもってしても、搬送が可能な微粒子径は現実的な値として $1\sim5\mu\text{m}$ 程度が限界であった。いわゆるファインセラミックス開発に端を発した、緻密な無機材料バルクの製造プロセス⁹⁾において、空洞や亀裂の発生を極力抑えるには、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する、均質な粉体材料が必要とされている。現在のナノテクノロジーを基盤とする、金属ならびにセラミックスの精密焼成⁹⁾においては、粒径 $50\sim200\text{nm}$ 程度の超微粒子を用いるプロセスがもはや主流である。これらの超微粒子をサスペンション搬送することは可能⁹⁾であるが、分散量を体積割合で5%以下に抑えた状態でないと、チューブ内壁に付着し狭窄が生じる。サスペンションにおける分散粒子濃度の減少は、溶射コーティングにおける製膜速度の低下を意味しており、産業応用への可能性を減衰させる。プラズマ溶射法を次世代の産業に適応させ、新たなプロセスとして確立し体系化するには、ナノ微粒子を高濃度に含有しスラリーと称される高粘度ペーストを、安定して搬送できる手法を考案しなければならない。

3. ナノ微粒子プラズマ溶射プロセスの開発

有機溶媒に各種ナノ微粒子を分散させてスラリーを作製すると、チクソ性と称される特殊なレオロジー特性が得られる。スラリーにせん断力が加わる場合には流動するが、無荷重であれば与えられた形状を保つ効果である。身近な例としてはマヨネーズやホイップクリームなどがこれに類する粘性流体として知られている。これらのスラリーを用いたセラミックスや金属の成型プロセスが近年発達⁷⁾しており、得られる前駆体の脱脂や焼成においても、比表面積の大きいナノ粒子の利用は、比較的低温での熱処理で十分な組織の緻密化が見込める⁸⁾など、様々な利点が顕在化している。このような、ナノ微粒子を高濃度に分散したチクソ性スラリーをプラズマフレアに導入し、産業的に応用が可能な、新しい溶射プロセスとして確立する試みについて、以下に詳細を述べる。

はじめに、具体的なナノ粒子スラリーの作製法を紹介する。平均粒子径 170nm のアルミナ粒子をアクリル系高分子に40 vol%の分散量で混合し、自転公転式の遠心攪拌脱泡装置でスラリー化する。公転により混合液に遠心力がかけられることで、比重の差による脱泡が行われ、さらに自転することで粒子と溶媒が混合される。ナノ粒子の凝集が生じたとしても、それらを再分散させるために、直径 5mm のアルミナボール10個程度をポット内に投入する手法は有効である。約5 minの混合を材料に応じて数セット繰り返すと、均一分散のナノ粒子スラリーが得られる。今回の実験で用いた混合装置は、ポット容量 500ml 程度の小型モデルであるが、数リットルの混合

図2 ナノ微粒子スラリー供給装置の概念図

図3 ナノ微粒子スラリーのミストスプレー痕（スラリー供給圧力：Ps、ミスト噴射圧力：Pm = 0.15 MPa、噴射時間：Tp = 10 sec）

が可能な産業用装置も市販されている。

つぎに、ナノ粒子スラリーをプラズマジェットに導入するため、図2に示す機構を考案し作製した。ナノ微粒子スラリーをガス圧稼働のシリンジに入れて、先端をT字型管の一端に取り付け、導入口からキャリアガスを流入させる。高速高压のガス流中へ垂直方向からナノ粒子スラリーを供給する方式である。シリンジの動作ガスとキャリアガスはコンプレッサーから供給される圧搾空気であり、前者の圧力を後者と比較してどの程度高くするかによって、ナノ粒子スラリーのミストスプレーの状態を制御できる。今回の実験ではナノ粒子の噴射用として、内径 6mm で長さ 100mm のステンレス製スプレーノズルを使用した。スラリーの供給状態を観察するため、ノズルの前方 100mm の地点に基盤を設置し、垂直に入射させた場合のスプレー痕を図3に示す。スラリー供給とミスト噴射の圧力を変化させ、スプレー痕の変化を観察

図4 ナノ微粒子スラリー供給機構を装着したプラズマ溶射装置

図6 多種類微粒子供給によるサーマルナノパーティクルスプレーの概念図

図5 サーマルナノパーティクルスプレーによるコーティング層組織

したところ、ほとんど変化は見られず、直径 10 mm 程度に収まっていた。スラリー供給およびミスト噴射の圧力増加による効果は、今回の測定範囲内であれば、材料供給量の比例的な増加につながることが確認された。

さらに、当該スプレー装置をプラズマ溶射ガンへ図4のごとく設置し、プラズマ噴流に対して、高圧のナノ粒子スラリースプレーを導入した。ノズル先端から溶射ガンの中心までは 20 mm 程度の距離に設定したため、ノズル内径程度の円内にスラリーミストが十分収束し、ナノ微粒子をプラズマフレアに無駄なく導入できたと考えられる。ステンレス鋼 SUS-304 基板上に形成された、アルミナ被膜の走査型電子顕微鏡組織を図5に示す。形成されたセラミックス被覆層において、亀裂や空孔などの欠陥は観察されず、緻密な材料組織が実現されている。溶射材表面に対する X 線解析の結果から、被覆層はアルミナで構成されており、スラリー溶媒であるアクリル系高分子に由来する炭素の混入などは、ほとんど見られなかった。スラリーミストが高温のプラズマ中に導入された時点で、高分子成分が焼失し、熔融微粒子のみが基板まで飛翔し、堆積されたものと考えられる。被膜と基材の界面付近を対象とした顕微鏡観察においても、剥離や空隙は見られず、良好な異材接合が実現されていることが

確認された。被膜の厚みが処理時間の調整により制御できることも判明し、溶射プロセスとしての有用性と将来性が示された。

現在、ノズル内部の流体解析を進めており、より良好なスプレー化を実現できるツール形状の設計を進めている。ノズルの直径や先端形状を最適化することで、より均一なナノ粒子スラリーミストを形成できると期待をしている。将来的な構想としては、図6に示すように、多種類のナノ粒子スラリーを供給できるようなプロセス装置を構築し、それぞれの材料をガス圧駆動のパルス制御により供給することで、被覆層内における組織モロロジーの自在な制御を実現したいと考えている。コンピュータ支援を基盤とした材料構造の構築により、新しい機能を発現できる新規のコーティングプロセスとして確立させたい。

4. おわりに

本稿では、新しい微粒子プラズマ溶射法である、サーマルナノパーティクルスプレーのプロセス概要について紹介した。さらに要素技術として、有機溶媒にナノ微粒子を高濃度に分散し、チクソ性スラリーを作製する手法や、ミストスプレーとしてプラズマフレアへ安定に導入する手法について詳細を述べた。今後は、より緻密なコーティング被膜を高速に形成させるべく、システムの改良やプロセスの最適化を進めたい。これらの試みが、次世代の溶射技術における、一つの新しい流れを作り出すことを期待している。

参考文献

- 1) L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley and Sons, ISBN-9780471490494 (2008).
- 2) R. S. Lima and B. R. Marple: Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications, Journal of Thermal Spray Technology, 16-1 (2007), 40-63.

- 3) A. Killinger, M. Kuhn and R. Gadow: High-Velocity Suspension Flame Spraying, (HVSFS) a New Approach for Spraying Nanoparticles wiht Hypersonic Speed, Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 1922-1929.
 - 4) R. M. German: Sintering Theory and Practice, Wiley, ISBN-047105786X (1996).
 - 5) M. Hosokawa, K. Nogi and M. Naito: Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier, ISBN-044453122X (2007).
 - 6) L. Pawlowski: Suspension and Solution Thermal Spray Coatings, Surface & Coatings Technology, 203 (2009), 2807-2829.
 - 7) S. Kirihaara, M. Kaneko and T. Niki: Terahertz Wave Control Using Ceramic Photonic Crystals with a Diamond Structure Including Plane Defects Fabricated by Micro Stereolithography, International Journal of Applied Ceramic Technology, 6 (2009), 41-44.
 - 8) S. Kirihaara: Structural Joining of Ceramics Nanoparticles: Development of Photonic Crystals for Terahertz Wave Control by Using Micro Stereolithography, KONA Powder and Particle Journal, 27 (2009), 107-118.
-