



Title	樹脂溶媒に分散した微粒子材料を用いたガスフレーム溶射法による皮膜形成の開発と応用に関する研究
Author(s)	鷹井, 一登
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55977
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

樹脂溶媒に分散した微粒子材料を用いたガスフレイム
溶射法による皮膜形成の開発と応用に関する研究
Development and Application of Gas Flame Spraying
Method Using Nanoparticles Dispersed Resin Rod

鷹井 一登

2016 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科
環境・エネルギー工学専攻

目次

第1章 溶射皮膜と環境との相互作用

1.1 表面処理技術としての溶射	1
1.2 溶射プロセスの原理	3
1.3 溶射皮膜の実用性	6
1.4 溶射法の克服すべき課題	7
参考文献	8

第2章 微粒子を用いた成膜

2.1 微粒子皮膜の特徴	9
2.2 新たな微粒子成膜法	10
2.3 本研究の目的	13
2.4 本論文の構成	15
参考文献	17

第3章 微粒子分散型樹脂ロッド素材の作製

3.1 緒言	18
3.2 実験方法	19
3.3 結果と考察	21
3.4 結論	25
参考文献	26

第4章 ローカイド溶射装置の運転条件最適化

4.1 諸言	27
4.2 実験方法	28
4.3 結果と考察	29
4.4 結論	37
参考文献	38

第5章 樹脂ロッドにおける微粒子混合条件最適化

5.1 緒言	39
5.2 実験方法	40
5.3 結果と考察	40
5.4 結論	43
参考文献	45

第6章 溶射粒子の挙動解析

6.1 諸言	46
6.2 実験方法	46
6.3 結果と考察	49
6.4 結論	54
参考文献	55

第7章 環境制御機能を有する皮膜の形成

7.1 諸言	56
7.2 実験方法	56
7.3 結果と考察	57
7.4 結論	65
参考文献	67

第8章 総括	68
--------------	----

研究業績リスト	72
---------------	----

謝辞	73
----------	----

第1章 溶射皮膜と環境との相互作用

1.1 表面処理技術としての溶射

産業革命以降、我々人類は大量生産ならびに大量消費により文明社会を作り上げてきた。その結果として、地球的規模で材料資源の枯渇や大量の廃棄物を生み出し、環境を悪化させる結果を招いた。現在ではその反省も含めて、資源枯渇防止や環境負荷の低減への意識が高まっている。こうした時代の流れの中で材料分野においても、地球温暖化の抑制や有害物質の排除に対して、リサイクルや高寿命化など様々な方策で問題を解決するべく、新たな研究開発が進められてきた。その中において、表面処理技術は問題解決の大きな役割を担うと考えられる。材料の表面に耐摩耗性や耐食性をはじめ、潤滑性や絶縁性などの新たな機能を付与することで、素材そのものに高付加価値を与えることができる技術である。

表面処理に関して現状の技術群を大別すると、材料そのものの表面組織や性質を変化させる手法と、基材を別の素材で被覆する手法が挙げられる。前者には、基材表面層を火炎やレーザなどによって急熱・急冷して表面層を焼き入れる表面焼き入れをはじめとして、基材表面層に炭素を拡散浸透させて焼き入れる浸炭や、硫酸やシュウ酸などの電解液中で基材を陽極として電解し基材表面に酸化膜を形成させる陽極酸化などがある¹⁾。後者には、熔融した材料を基材に吹き付けて成膜する溶射や、基材を陰極としてメッキ浴に浸漬し直流電流によって基材表面に金属膜を電解析出させるメッキをはじめとして、金属や半導体などの材料を熱やプラズマのエネルギーで気化し基材表面に凝固・堆積させる物理蒸着法（PVD：Physical Vapor Deposition）や、金属ハロゲン化物など反応物質を気化させ反応ガスと混合して熱平衡反応によって基材表面に堆積させる化学蒸着法（CVD：Chemical Vapor Deposition）などがある²⁾。中でも溶射技術は

様々な利点を有していることが知られており、熔融できる材料であるならほとんど成膜が可能であり、基材選定に対しても自由度が高いことが挙げられる。

溶射プロセスは前述の技術的優位性から、産業分野で様々な機能特性を付与した皮膜が幅広く利用されており、例えば、防錆・防食に対する鉄鋼構造物などの基材保護および化学機器装置などの耐薬品に関する環境遮断を目的とする溶射をはじめとして、工業的な設備や装置における耐摩耗や耐熱遮熱にくわえて電気絶縁などを目的とする機械的な溶射も広く行われている。摩耗した機械部品に目的となる皮膜を再形成させるメンテナンス加工技術としても有用である。機械部品を高性能化させ、高寿命かつリサイクルが可能な溶射技術は、今後も一層拡大されると期待される。さらに防汚・防カビ・抗菌に利用できる光触媒皮膜や、クリーンエネルギーとして用いられる太陽光発電の電極などの機能性材料開発にも溶射技術の利用が進んでいる。溶射の特徴を活かした材料や機械部品が今後ますます開発され、先端材料の発展において大きな役割を担えると期待される。

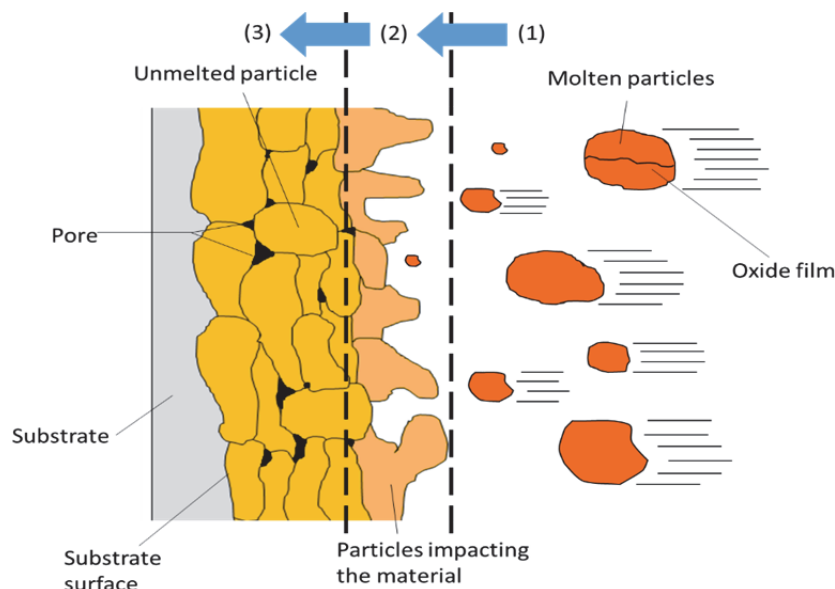


Fig. 1-1 A schematic illustration of molten material depositions to create a coating layer for a component surface on thermal spraying process.

1.2 溶射プロセスの原理

溶射とは、粉末をはじめワイヤーや棒材などの材料を熱エネルギー中に投入することで、熔融または軟化させた $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度の粒子を噴流により加速して運動量を与え、加工対象物表面に衝突させて堆積することにより皮膜化する表面処理技術である。溶射材料は金属・合金・酸化物・炭化物・ほう化物などの高硬質セラミックスをはじめ、金属とセラミックスの複合材であるサーメットなど多岐にわたり、安定した熔融現象を伴う物質であれば使用することができるため、広範囲に成膜材料の選定ができる利点がある。さらに成膜される側の基材に対しても制限がほとんどなく、皮膜と基材の組合せの自由度が高いことも特徴である。しかしながら、成膜した皮膜の組織制御性や緻密性は他の成膜プロセスと比べると劣っている側面もある。これは溶射特有の成膜プロセスによるものである。

溶射の成膜のプロセスを Fig. 1-1 に示す。第一の過程である溶射材料の加熱加速過程では、供給された溶射材料が熱源によって加熱され熔融した状態で高速で飛行する。この加熱加速過程では粒子表面のみが部分的に熔融し、蒸発や酸化しつつ粒子が飛行している場合もある。第二の過程では、高温・高速となった飛行溶滴が基材に衝突し、運動エネルギーと熱エネルギーを基材に放出しながら溶滴が扁平化しつつ凝固する。基材上で扁平化した粒子はスプラットと呼ばれる。第三の過程では、扁平化しながら凝固した粒子が次々と積層して皮膜形成が進む。基材に対する溶射皮膜の密着性は、粒子が基材表面に機械的に噛付くこと、すなわち投錨効果によって達成されるものである。この効果を活かし密着性を向上させる前処理工程として、基材表面を粗面化させるブラスト処理が有効である。基材表面に大きな運動エネルギーを持つ研削材を衝突させることで、基材表面の酸化物または異物を除去して基材表面の清浄化を行うと同時に粗面化する手法である。基材表面に凹凸を生じさせて表面積を増大させる

だけでなく、基材表面を活性化させる効果もあり、溶射皮膜の密着性の機械的投錨効果に対し大きな影響を与えている。

溶射皮膜の内部には微細な気孔をはじめとして、未熔融粒子とスプラット間の空隙やクラックなどの欠陥が含まれる^{3,4)}。気孔発生の主な原因としては、下層や端部でスプラットの重なりが不十分であることが挙げられる。また、熔融されて液滴となった粒子が冷却時に放出したガスや、下層皮膜表面に吸着していた水分やガスに加えて、雰囲気巻込みによるガスが閉じ込められて発生することも分かっている。さらに、未熔融の粉末内部に含まれる空隙や、周囲の不整合部が気孔として残ることも知られている。クラックの発生要因としては、溶射スプラットが冷却に伴い凝固し収縮する際に、厚み方向に比べて面方向にかかる引張応力が大きくなるため、微細な縦割れが発生すると考えられている。セラミックスや金属間化合物などのように、塑性変形しにくく破断伸びも小さい溶射材料の皮膜では、マイクロクラックが多く観察される。これらの気孔や空隙は皮膜の特性に大きな影響を与える。特に皮膜の基材との密着性をはじめ、機械的強度・熱伝導性・電気抵抗とは密接な関係がある。この様にマイナス要因と考えられるクラックも、一方ではガスタービンなどの熱遮蔽皮膜においては、ヒートサイクルによって生じる熱応力を緩和するのに役立つ場合もある。このように溶射皮膜においては、スプラットだけでなく不完全熔融粒子や酸化膜など様々な状態で混在しており、気孔を有しながら機械的な噛付きによって密着層が形成されている。

溶射プロセスの大きな利点に、成膜速度が他の手法と比較して速いことが挙げられる。取り扱う材料の粒子径が数十 μm であり、これらが熔融し堆積して成膜が実現する。CVD 法のように原子あるいは分子の単位で基材表面に堆積して成膜するプロセスより桁違いに施工が速い⁵⁾。また、乾式プロセスであるため廃液が出ず、工場周辺の環境へ負荷がかかりにくい利点もある。溶射技術を分類

する場合、素材粒子を加熱するエネルギー源の種類によって大別されるのが一般的である。Fig. 1-2 に溶射プロセスの分類を示す。高温状態を作り出すためのエネルギー源としては、主として炭化水素と酸素による燃焼や爆発などの燃焼エネルギーをはじめ、アークならびにアルゴン・ヘリウム・水素ガスプラズマなどの電気エネルギーや、レーザなどの光エネルギーが利用されている。近年では非溶融状態の粒子に運動エネルギーを付加し、高速で加工対象表面に吹き付けることで成膜する、コールドスプレーやエアロゾルデポジションに関する研究開発も精力的に進められている。

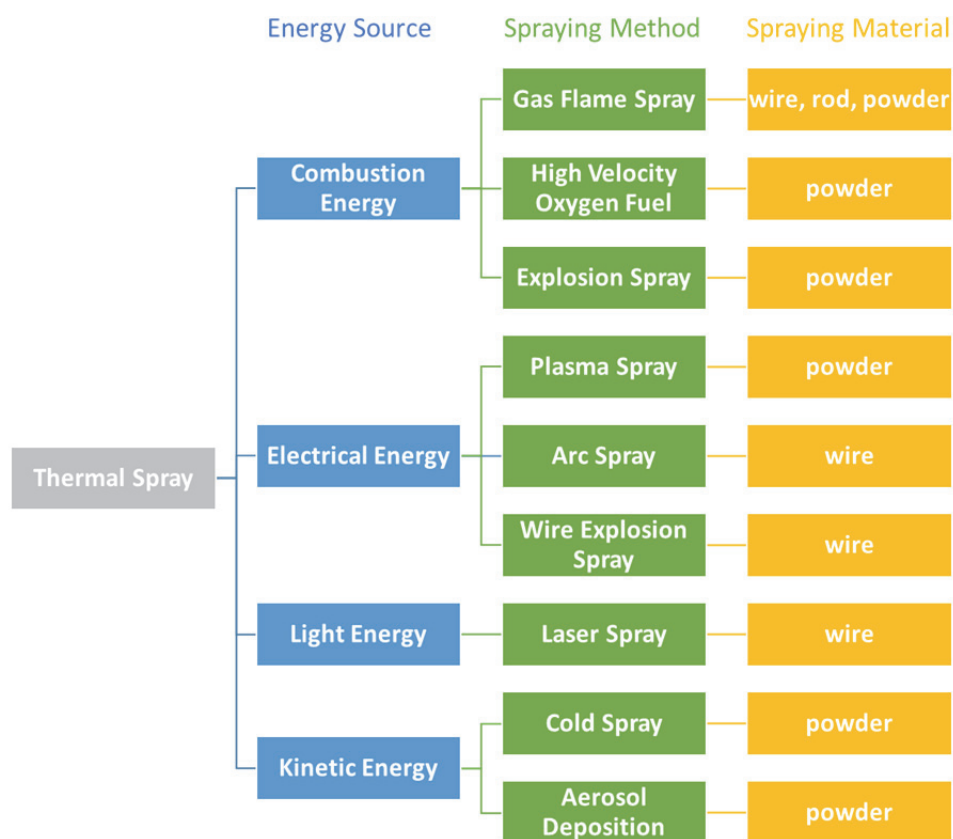


Fig. 1-2 Industrial coating processes of the thermal spraying techniques clasified according to heat sorces and using material types

1.3 溶射皮膜の実用性

火力発電プラントなどで用いられるボイラの内部では高温腐食が必然的に発生しており、燃料の種類や燃焼条件などに起因する雰囲気的な要因と、容器構造や管材質ならびに熱負荷などの影響が指摘されている。最近では排煙公害の原因となる NOx の生成を抑制するため、ボイラの燃焼条件としては低酸素化が一般的である。燃焼室内では局所的に還元性雰囲気が構成されており、ボイラ全体は酸化性と還元性雰囲気が共存した状態になっている。ボイラの高温腐食にはバナジウム腐食・硫化腐食・塩化腐食などがあり、対策として実用化されている溶射皮膜材料はニッケルクロム合金が主流である⁶⁾。また、都市ごみ燃焼プラント用ボイラにおいても耐塩化腐食用として実績がある⁷⁾。ニッケルクロム合金は容易に合金化でき、プラズマ溶射や高速フレイム（HVOF：High Velocity Oxygen Fuel）溶射などの現地施工性にも優れていることも大きな要因である。ボイラの内部環境が燃料の種類や燃焼条件によって変化し、主力となる腐食反応が変わったとしても合金皮膜はこれに追従できる利点を有している。

近年では、エネルギー資源の節約や炭酸ガス削減などに注目して技術開発を進める一方で、発電やジェットエンジンに用いられているガスタービンシステムの効率向上も重要課題として認識されている。効率はタービン入口のガス温度に比例して高まる傾向があり、現行のシステムでは 1600℃にまで上昇しているため、耐熱合金翼を保護する遮熱コーティング（TBC：Thermal Barrier Coating）が重要視され施工が行われている。また、東日本大震災以降から火力発電プラントが見直されており、1700℃を超える高効率複合発電ガスタービンの開発と実用化が待ち望まれている⁸⁾。強制冷却されている金属基材の表面に中間層としてのボンドコートを形成するとともに、低熱伝導性で高輻射率のセラミックスのトップコートを二層構成で成膜することで、部品温度を低下させる TBC 技術が用いられる。ボンドコートには翼基材とセラミック・トップコートの密着性

を向上させるために、コバルト・クロム・アルミニウム・イットリア化合物（CoCrAlY・CoNiCrAlY・NiCoCrAlY）がプラズマ溶射で施工されるのが一般的である^{9,10}。トップコートには酸化イットリウム－酸化ジルコニウム（Y₂O₃-ZrO₂）などセラミック素材がプラズマ溶射施工される。

1.4 溶射法の克服すべき課題

溶射プロセスは皮膜内部に気孔やクラックなどが必然的に含まれ、それらが用途によっては利点として働く場合もあるが、硬度・電気絶縁性・熱伝導率などを鑑みると、バルク材に比べて格段に劣る場合も多い。この様な欠点を克服するために、溶射素材としてより微細な粒子を採用し、緻密な皮膜を形成しようとする試みが国内外で活発に行われ、様々な研究開発が進められている。近年では、工業素材として入手しやすくなったナノ微粒子などの先端素材が盛んに用いられ、実用的な技術展開も広がりつつある。

参考文献

- 1) 横瀬敬二, 雪竹克也 : 熱処理, 44[5] (2004) 281-288.
- 2) ドライブプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎, コロナ社, (2013).
- 3) R. McPherson: Tin Solid Films, 83 (1981) 297-310.
- 4) P. Bengtsson, T. Johannesson: J. Thermal Spray Tech., 4[3] (1995) 245-251.
- 5) 精密工学会 : 表面改質, 日刊工業新聞社, (1988).
- 6) 京将司 : 高温学会誌, 37[5] (2011) 250-256.
- 7) 原田良夫 : 防食技術, 26 (1977) 471.
- 8) K. Matsumoto, K. Kawagishi, H. Harada: Materia Japan, 52[10] (2013) 469-474.
- 9) G. W. Goward: Surface & Coating Technology, 108-109 (1998) 73-79.
- 10) H. L. Bernstein: Proc. 28th Turbomachinery Symposium, (1999) 179-188.

第2章 微粒子を用いた成膜

2.1 微粒子皮膜の特徴

金属や半導体あるいは酸化物などの材料において、粒子サイズがナノ領域になると、バルクとは異なった物理・化学特性を示すようになる。例えば熔融温度や焼結温度の大幅な低下をはじめ、蛍光発光や触媒の高効率化などが挙げられる。これらの効果は、高い比表面積を持つことによる原子の移動・拡散・溶解性の増大に加えて、量子サイズ効果あるいは表面や界面の影響によると考えられている^{1,2)}。微粒子材料を溶射法に用いれば、粒子径が微細であることからコーティングを形成するスプラットのサイズが従来よりも細くなり、皮膜内部の残留応力の抑制をはじめとして、気孔やクラックの減少が期待される。熔融温度や焼結温度の低下などの効果により、熔融液滴の吹き付けるによる成膜プロセスにおいて、従来とは異なる組織が実現される可能性もあり、微粒子を用いた溶射プロセスは、従来にないコーティング施工法になると期待が持てる。しかしながら、従来の溶射システムを用いて微粒子溶射を行い成功させた事例はほとんど見られない。その理由は材料の搬送過程にあると考えられている。すなわち従来の溶射システムでは、内径数 mm の細いチューブ内を粉体粒子が不活性のキャリアガスと混合した状態で搬送されており、数 μm 以下の微粉体を搬送すると、チューブ壁面の摩擦により微粒子が付着し狭窄するため安定供給が困難になるためである。

微粒子溶射に関する問題点を克服するために開発された手法として、サスペンションプラズマスプレー（SPS : Suspension Plasma Spray）やエアロゾルデポジション（AD : Aerosol Deposition method）がある。SPS では、ナノメータからサブミクロンサイズの微粒子材料をアルコールや灯油などの液体燃料に分散させ、サスペンションと呼ばれる懸濁液を作製して、チューブ搬送によりプラズ

マフレアやガスフレームなどの熱源に投入して成膜する³⁾。この手法では微粒子が凝集せずに安定供給できるという利点がある。しかしながら、微粒子の分散量を体積割合で数%以下に抑え、サスペンションの流動性を確保するため、原料濃度が薄く溶射施工における成膜速度が低下する。さらに熔融材料を基材表面へ衝突させて冷却凝固により成膜するため、クラックや気孔の発生を完全に抑制することは依然として難しい。ADでは、サブミクロンサイズの微粒子材料をガスと混合して煙のようなエアロゾル状態にし、真空排気されたチャンバー内で基材に噴射して成膜する手法である^{4,5)}。溶射技術のように基材に吹き付ける微粒子を熔融あるいは半熔融状態にしないため、固体状態のまま常温で基材に衝突させ緻密な膜を形成できる利点を有しており、ナノ組織の結晶構造や複合構造を破壊せずにセラミック膜が得られる。しかしながら、減圧チャンバー内での皮膜形成が必要であり、対象とする基材の形状が制約されるため、幅広い応用に向けて更なる技術革新が進められている。

2.2 新たな微粒子成膜法

皮膜中の気孔やクラックを減少させるために、金属やセラミック微粒子を使った新しい溶射プロセスとして、我々の研究グループではペースト状の素材を用いる手法を新たに考案した⁶⁾。液体樹脂を溶媒としてナノ微粒子を高濃度に分散すると、スラリーと称されるペースト状の素材が得られる。この素材はせん断応力など力学的負荷を加えると流動化し、除荷すると固化して形状を保ち続ける、チクソ性と呼ばれる特殊なレオロジー特性を示す。高粘度のペースト素材に対して、模式図 Fig. 2-1 のごとく圧縮空気を吹き付けると、せん断応力が加わるために流動化し、微小液滴としてミスト状に噴射できる。プラズマフレアなどの溶射用熱源に投入すれば、緻密な皮膜形成が実現される。この手法によれば、高濃度の微粒子材料を効果的に搬送することが可能になり、セラミック

皮膜の形成に一定の効果を上げた。しかしながら、高速に流れるプラズマジェットによってミスト化した微小液滴の一部が効果的に供給できずに弾き出されるなど、材料供給に無駄が生じる問題点も浮き彫りとなった。

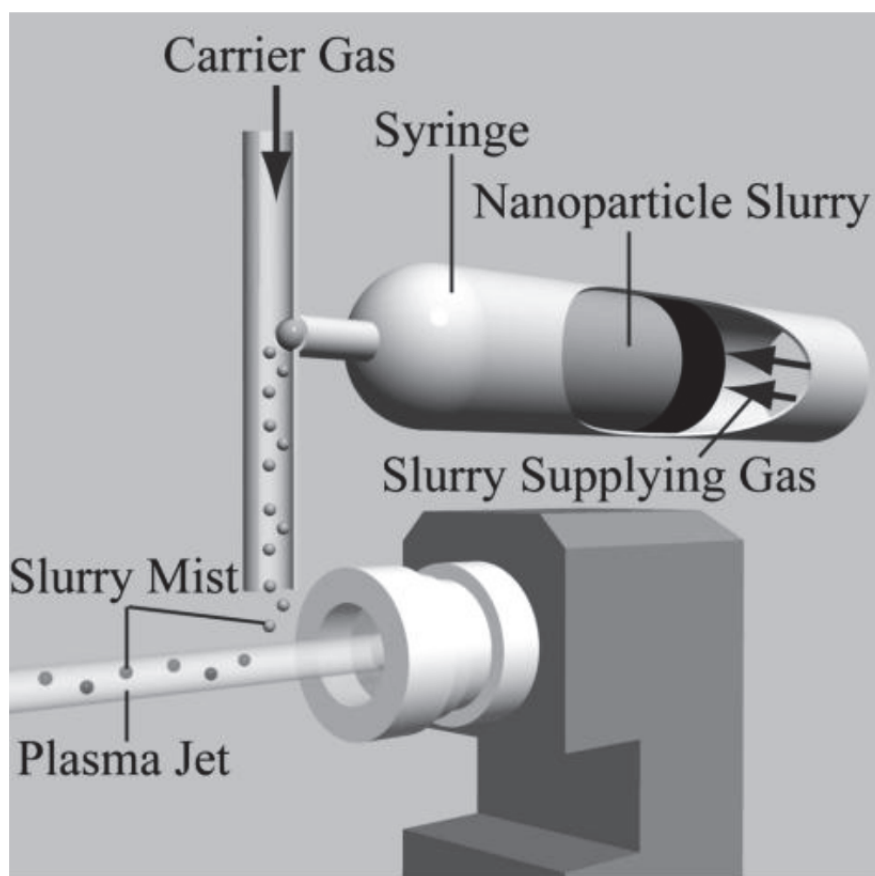


Fig. 2-1 A schematic illustration of micro mist supplier mounted on a plasma gun in the conventional thermal spraying system. The micro resin mists including with nanoparticles were introduced into plasma jet through carrier gas spattering.

このような問題点を克服するためには、溶射熱源に対してナノ微粒子を同軸方向より供給し、素材を効率的に皮膜形成へ生かさなければならない。また、ナノ微粒子は比較的低温での熱処理で緻密化が見込めることから、成膜用の熱源

としてプラズマを利用するのは、エネルギー的に過多であるため熱源の適切な変更も必要である⁷⁾。そこで、従来から用いられている比較的低温のプロセスであり、同軸方向から素材を供給できる溶棒式ガスフレーム溶射を新たに採用しようと考えた。ローカイド・ロッド・スプレーと呼ばれる溶射法であり、模式図として Fig. 2-2 に示されるように、酸素－アセチレンを燃焼源とするガスフレームに対し、同軸方向より棒状に成型された溶射素材を供給できる。本研究では熱硬化性樹脂にナノ微粒子を均一分散させて高濃度のスラリーを作製し、金属モールドに注入して硬化させ、棒状の溶射素材を成型することに成功した。作製した微粒子ロッドをローカイド溶射装置に安定導入し、基材表面へ吹き付けることで緻密なセラミック皮膜の形成を試みた。

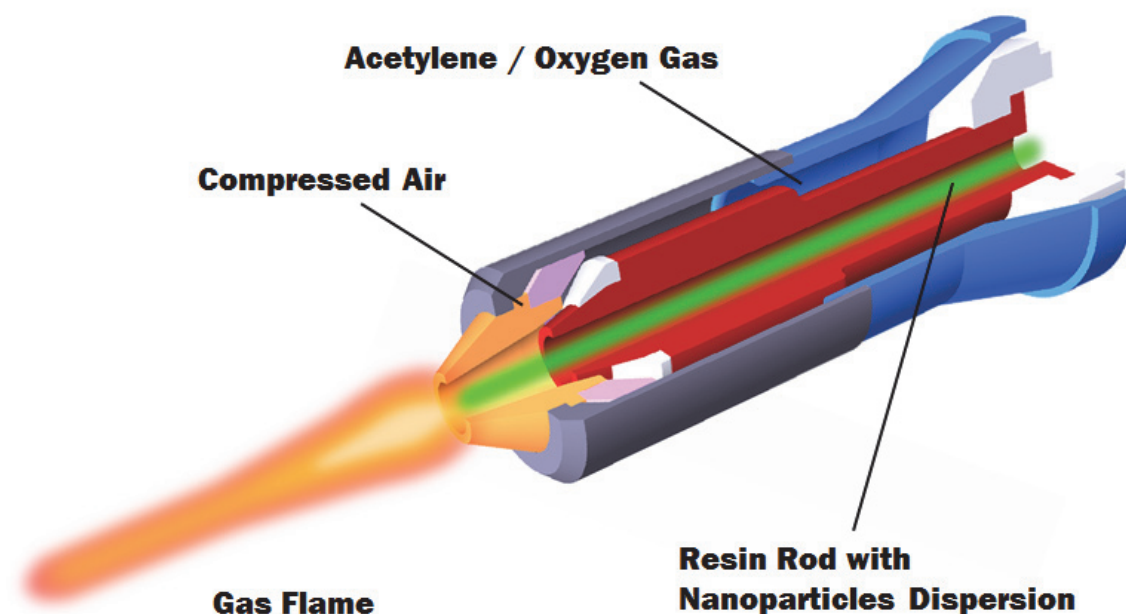


Fig. 2-2 A schematically illustrated Rokide® flame gun system. A solid resin rod with nanoparticles dispersion was fed into an acetylene and oxygen gas flame for coaxial direction by using a mechanical actuator.

2.3 本研究の目的

本来溶射とは高温で溶融した材料を高速で加工対象物へ衝突させて成膜する手法であるため、材料を溶融するための熱エネルギーと加速するための運動エネルギーが必要である。各種溶射プロセスにおける粒子の温度と速度の分布を Fig. 2-3 に示す。従来から工業的に広く用いられてきたプラズマ溶射は、粉末粒子を搬送する不活性ガスへ 80kW に達する高電力を印加し 10000℃の高温で溶融させる、熱エネルギーの付加を主とした成膜プロセスである⁸⁾。これに対して近年急速に実用化が進んだコールドスプレーは、粉末粒子を溶融させずに 5.0MPa に達する超高压ガスで 600m/s 以上まで速度を上げ、固体のまま運動エネルギーのみによって成膜するプロセスである⁹⁾。そのため、成膜には大量のガスを消費しなければならない。それぞれの溶射は熱エネルギーならびに運動エネルギーの導入に極めて特化したプロセスであり、両者のバランスを取りつつ成膜を達成できれば、印加電力量や搬送ガス量を効率的に削減できることが予想される。しかしながら Fig. 2-3 の点線で囲われた領域において成膜を達成できるプロセスは、これまで実用化されてはいなかった。我々の研究グループでは、従来の溶射用粉末と比較して二桁程度も直径の細かい微粒子を用いているため、熱容量が小さいことから加熱フレームは低温でよく、重量も少ないことから加速ガスも低圧にできる。プラズマ溶射に比べて 1/3 程度も低温である 3000℃のガスフレームを用いて、コールドスプレーに比べて同程度の速度の粒子噴射により効率的に成膜を達成できれば、最適化の過程で得られた知見は学術的にも貴重であると期待される¹⁰⁾。

本研究では、アルミナ微粒子を分散した樹脂棒材を作製し、ローカイド型のガスフレーム溶射装置に導入することで、同軸方向からの効率的な素材供給を目指した。ナノ微粒子の利用によって緻密なセラミック皮膜を形成するとともに、高濃度の粒子分散によって実用的な高い成膜速度の実現を試みた。同軸方

向から供給されるナノ微粒子が、ガスフレーム中で示す挙動を可視化することで、成膜過程を解明することも目的に含め研究を進めた。燃焼ガスの圧力や流量など溶射条件の最適化をはじめ、供給素材における微粒子濃度の選定も行った。セラミック皮膜の微細組織を詳細に観察するとともに、結晶構造を X 線回折により分析することで、新しい溶射プロセスの信頼性を評価した。得られた最適化知見を基にして、チタニアやハイドキシアパタイトなどの緻密なセラミックス皮膜を効率よく形成し、環境浄化機能や生体環境親和性を発現させる新しい表面処理技術の研究開発も行った。

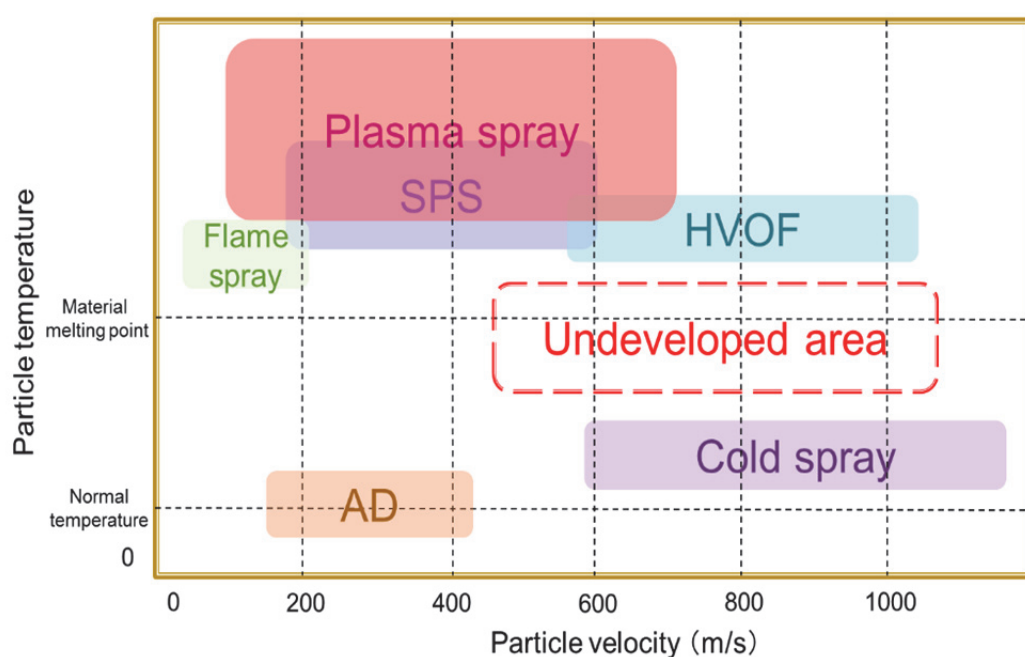


Fig. 2-3 An industrial processes map of thermal spraying method distinguished by particle velocity and particle temperature.

2.4 本論文の構成

本論文は新しいコーティング法として提案する、ガスフレーム微粒子溶射法の技術的な確立と成膜原理の学術的な解明を目的としている。全体は 8 章で構成されており、各章の内容は次の通りである。

第 1 章では、環境に配慮した材料特性の向上法として表面処理技術を挙げるとともに、本論文の研究対象である溶射法の特徴について述べる。産業界における溶射コーティング部材の使用状況や将来的な技術展開についても考察する。

第 2 章では、現在研究されているナノ微粒子を用いた成膜法の問題点について述べ、新たな手法として微粒子を樹脂溶媒に分散させたペースト素材をフレームに対して同軸方向より投入する方策について述べる。ここでは本研究の目的と意義についても明らかにする。

第 3 章では、セラミック微粒子を樹脂溶媒に均一分散したペースト素材を製作するため、動粘度測定を経て混合時間および分散濃度の最適化する。加熱処理によってペースト素材をロッド状に成型する手法についても検討する。

第 4 章では、ローカイド溶射法の特徴について述べるとともに、従来型の成膜素材であるセラミック焼結棒と今回新たに用いた樹脂ロッド材とでは燃焼過程が異なることを示す。溶射装置の最適な運転条件を得るため、供給速度・圧縮空気圧・酸素圧力を制御し、溶射皮膜に現れる影響を観察し考察する。

第 5 章では、粒径の異なるセラミック微粒子を樹脂溶媒へ分散し、より高濃度の素材を得るための方策を探る。粒子径と分散量の異なるロッド材料を用

いて成膜したセラミック皮膜の組織を観察することで、最適な溶射素材を得るために必要とされる素材の混合条件を明らかにする。

第 6 章では、溶射監視システムを用いてガスフレイムの温度分布を計測しつつ、フレイムを水槽にスプレーして飛行する粒子を捕集し、微細組織を顕微鏡観察するとともに X 線回折により結晶構造を解析する。ガスフレイム中を飛行する粒子の挙動を考察し、微粒子溶射の成膜メカニズムを解明する。

第 7 章では、ガスフレイム微粒子溶射の応用展開を想定し、高熱伝導性アルミナ・光触媒性能チタニア・生体親和性アパタイトの皮膜をステンレス基板上に成膜する。X 線回折を用いた結晶構造解析を経て、通常の焼結法により得られるバルク材に近い機能特性を有する、溶射セラミック皮膜の形成が可能であることを示す。ナノ微粒子ガスフレイム溶射がナノリスクを回避し、高機能・環境負荷の少ないセラミック皮膜形成が実現できることを述べる。

第 8 章では、本論文の各章で得られた知見を纏め全体を総括する。ガスフレイム微粒子溶射プロセスの確立において、技術的な溶射条件の最適化と学術的な成膜機構の解明が、一連の実験と考察により達成されているかについて結論を下す。当該プロセスが産業界へ将来的にどのような影響を及ぼし得るか、その意義や重要性についても所見を述べたい。

参考文献

- 1) 福井武久：粉砕, 50 (2006/2007) 52-56.
- 2) K. Onabe, H. Kamata, R. Kikutake, et.al：フジクラ技報, 107 (2004) 64-67.
- 3) A. Killinger, M. Kuhn R. Gadow: Surface & Coating Tech., 201 (2006) 1922-1929
- 4) 明渡純, 中野禪, 朴載赫, 馬場創, 芦田極：Synthesiology, 11[2] (2008) 130-138.
- 5) 明渡純：J.Vac. Soc. Japan., 54[2] (2011) 118-127.
- 6) S. Kirihara: Thermal Spray, (2013) 471-474.
- 7) S. Kirihara: KONA, 27 (2009) 107-118.
- 8) Oerlikon metco, Product data sheet
- 9) プラズマ技研工業株式会社カタログ
- 10) 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010)

第3章 微粒子分散型樹脂ロッド素材の作製

3.1 緒言

ナノ微粒子材料を使った溶射で現在用いられているプロセスとして SPS が挙げられる。アルコールや灯油などの液体燃料にナノ微粒子材料を分散させてサスペンションと呼ばれる懸濁液を作製し、プラズマなどの高温熱源に投入し成膜する手法であり、緻密なセラミック皮膜を形成することが可能である¹⁾。しかしながら数%以下の体積割で分散した素材濃度の薄い懸濁液を原材料として用いているため、成膜速度の低下や品質の皮膜の低下が問題視されていた。そこで溶媒における微粒子の分散濃度を高め、熱硬化性樹脂をベースとするペースト状の高粘度素材を作製し、モールド成型することで棒状の溶射素材を作製しようと考えた。溶射装置としてはガスフレームに対して同軸方向から棒状素材を供給できるローカイド・ロッド・スプレーを採用した。ナノ微粒子素材を高温フレーム中へ効率よく安定して連続導入できるため、材料の無駄を省きつつ成膜速度の向上が見込まれ、産業的な施工法の観点からも利点が多い。また微細なナノ粒子が人体に吸収されると、最深部の肺胞のうや脳などにまで達することが知られており、ナノリスクとして懸念されているが²⁾、固体の棒状に成型して原料として用いることで、安心・安全な溶射プロセスとして確立できると期待した。本研究では、微細なアルミナ粒子を熱硬化性のアクリル樹脂溶媒へ高濃度に均一分散させることを目標として、自転公転式のミキサーを用いた攪拌・脱泡プロセスを検討するとともに、ペースト素材を金属モールドへ注入する際の製造性向上を目標として、動的な粘度測定によるレオロジー特性の評価を行った。また、健全な形状を有する棒状素材を成型するため、微粒子を分散した熱硬化性ペーストのモールド成型において、加熱ならびに冷却パターンなど熱処理条件の最適化を試みた。

3.2 実験方法

熱硬化性のアクリル樹脂（JSR 社製：KC1278）に対して平均粒径 170nm のアルミナ粒子（大明化学工業社製：TM-DAR）を体積割合 40% で混合し、ポリエチレン製で容積 400cc の密閉容器に大気中で封入した。アルミナ粒子とアクリル樹脂の配合比は以下のように計算した。分散割合 40vol% のペースト素材を 400cc 作製する場合には、アルミナ微粒子とアクリル樹脂の体積は 160cc と 240cc であるため、それぞれの比重 3.9g/cm^3 ならびに 1.1g/cm^3 から計算して、重量 $160\text{cc} \times 3.9\text{g/cm}^3 = 624\text{g}$ および $240\text{cc} \times 1.1\text{g/cm}^3 = 264\text{g}$ を秤量した。微粒子と液体樹脂の混合には自転公転方式の攪拌・脱泡装置（写真化学社製：SK-350T）を用いた。容器を回転速度 700rpm で公転させることで樹脂と微粒子の混合流体に遠心力を付加し、比重の軽い空気を分離することで脱泡を達成した。これと同時に容器を回転速度 300rpm で自転させ、液体を攪拌し微粒子を樹脂溶媒へ分散させた。処理時間 5, 10, 15min で攪拌脱泡することでナノ微粒子ペーストを得た。

アルミナ微粒子を分散したアクリル樹脂ペーストのレオロジー特性は、回転式粘度測定装置（Thermo Fisher 社製：HAAKE Viscotester 550）を用いて評価した。上下平行に配置された 2 枚の円板でペースト素材を挟み、動的に流体特性を計測する装置である。上部の円板が設定された加速度で回転数を上昇させる一方で、下部の円板に装着されたトルクメータでペースト素材に付加されるせん断応力を計測した。一定の回転数に達した後は速度を低下させ、ペースト素材へのせん断応力を除荷した。せん断応力と動的粘度の対応曲線をもって流体特性を定義し、樹脂溶媒におけるナノ微粒子の分散状態を判断した。同様の手法により、アルミナ粒子を体積割合 20, 30% で分散したアクリル樹脂ペーストも作製し、攪拌脱泡したのち流体特性を回転式粘度計で計測した。

微粒子を分散したペースト素材を内部寸法 $\phi 4 \times 200\text{mm}$ の真鍮製モールドにガス圧駆動のシリンジから高圧注入し、電気炉（山田電機社製：NF-214-P）を用

いて加熱温度 120℃で保持時間 60min の熱処理を施し、樹脂成物を重合硬化させた。真鍮製モールドと硬化した樹脂棒材の離型性を向上させるために、内壁にシリコン系離型剤（タイホーコーザイ社製：高粘度シリコーン）を塗布した。

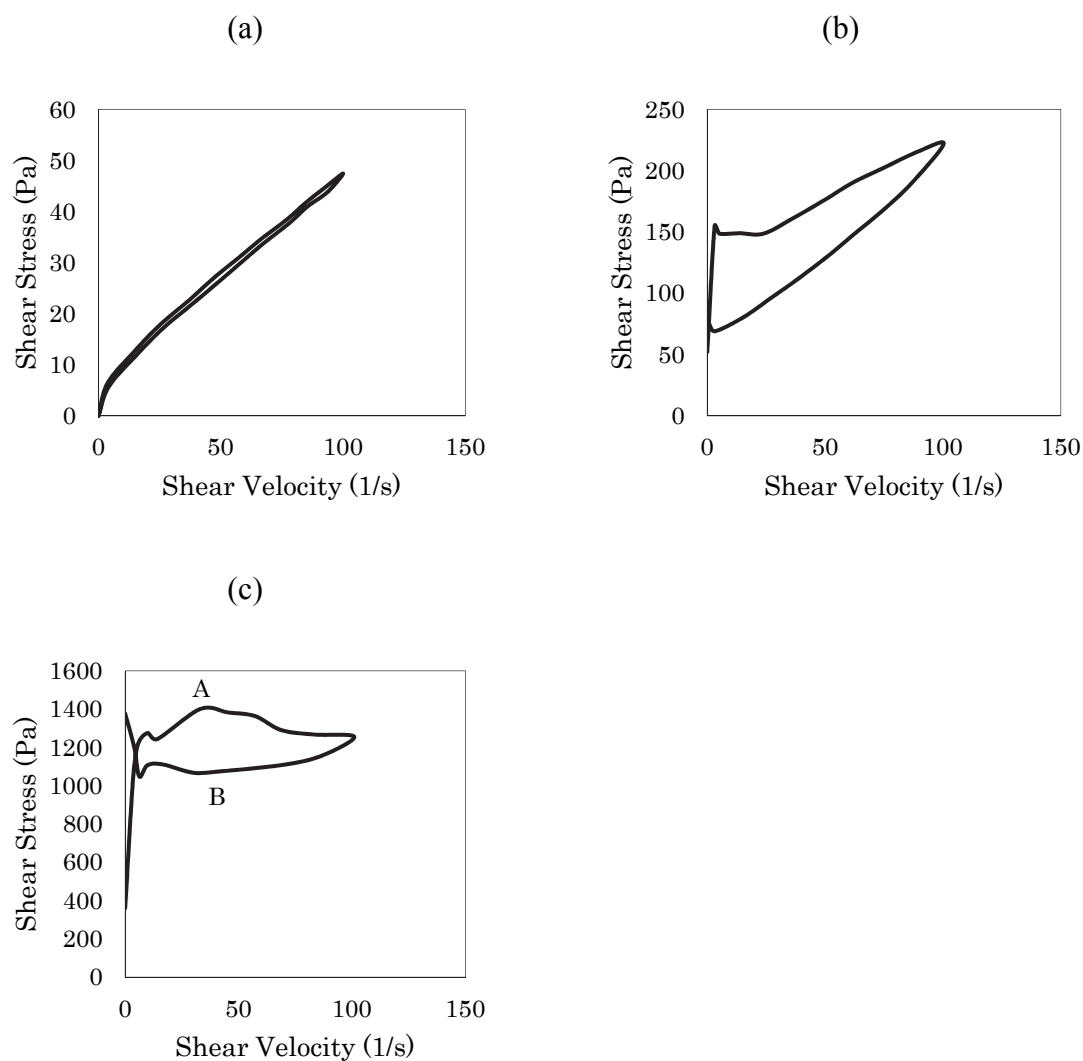


Fig. 3-1 Kinematic viscosity profiles of acrylic resin pastes including alumina nano-particles. Share stresses of the past viscosities were measured at adjusted mixing speed. These mixing times were changed at 5, 10 and 15 mins as shown in (a), (b) and (c), respectively.

3.3 結果と考察

アルミナ微粒子をアクリル樹脂に分散し処理時間 5, 10, 15min で攪拌脱泡して作製したペースト素材のレオロジー特性を Fig. 3-1 に示す。攪拌時間が 5min の場合は高い流動性を示し、Fig. 3-1 (a) のごとく攪拌強さを示すせん断速度の増減に沿い、ペースト粘度を示すせん断応力が直線的に変化した。このようなレオロジー特性はニュートン流体と呼ばれる。熱硬化性のアクリル樹脂は微粒子混合を目的にニュートン流体として調合されており、処理時間 5min のペースト素材では微粒子と溶媒がほとんど混合されずに分離していると考えられる。処理時間 10min の場合では Fig. 3-1 (b) に示すように、流体プロファイルはヒステリシスループを描いている。液体樹脂中で分散しはじめた微粒子が互いに干渉し摩擦抵抗を示すことで、攪拌の強さであるせん断速度の増加にともない、ペーストの粘度であるせん断応力が高い値を示す。攪拌が進むにつれて粒子同士の干渉が緩やかになると粘度が下がり、かき混ぜる速度を徐々に遅くすると再び固化する。処理時間 15min の場合では Fig. 3-1 (c) に示すように、樹脂溶媒に対する粒子の分散がさらに進んだ状態が現われている。攪拌の強さを示すせん断速度を徐々に増加させて特定の値 A に到達すると、ペーストの粘度を示すせん断応力の値が最大値を示し、その後は徐々に減少して流動化する。反対にせん断速度を徐々に減少させて特定の値 B に到達すると、せん断応力の値が最小値を示しその後は徐々に増加して固化する。このようなレオロジー特性はチクソ性と呼ばれ、ペースト素材は非ニュートン流体と呼ばれる^{3,4)}。無荷重であれば与えられた形状を保ち、力学的負荷が加わると流動化する。処理時間 15min 以上の場合でペースト素材の流体特性を観察したところ、同様のプロファイルを示すことが判明した。このことから、攪拌脱泡 15min により微粒子が溶媒中で十分に分散し互いに干渉することでチクソ性が発現し、それ以上の処理時間をもって流体特性に変化が見られない必要十分な値であることが判明した。

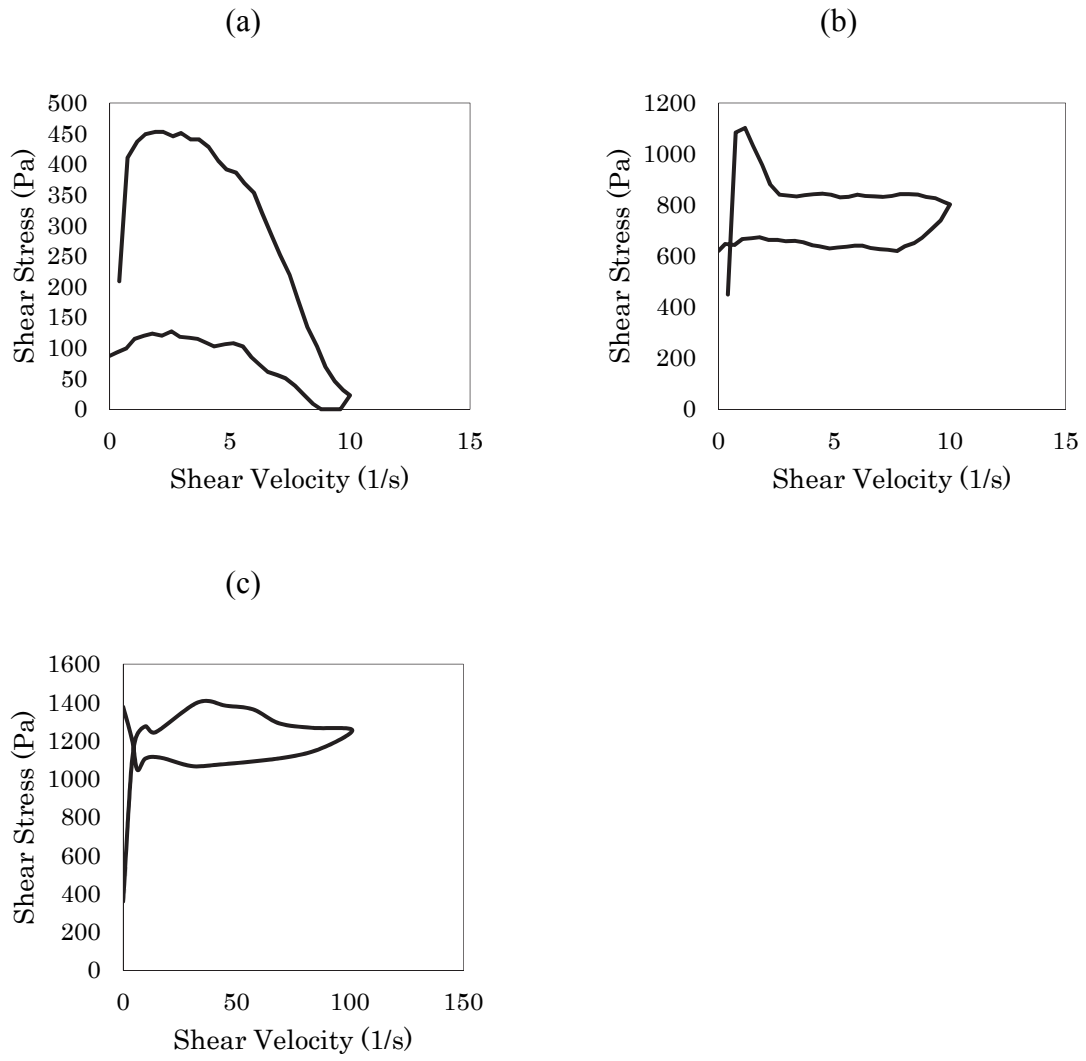
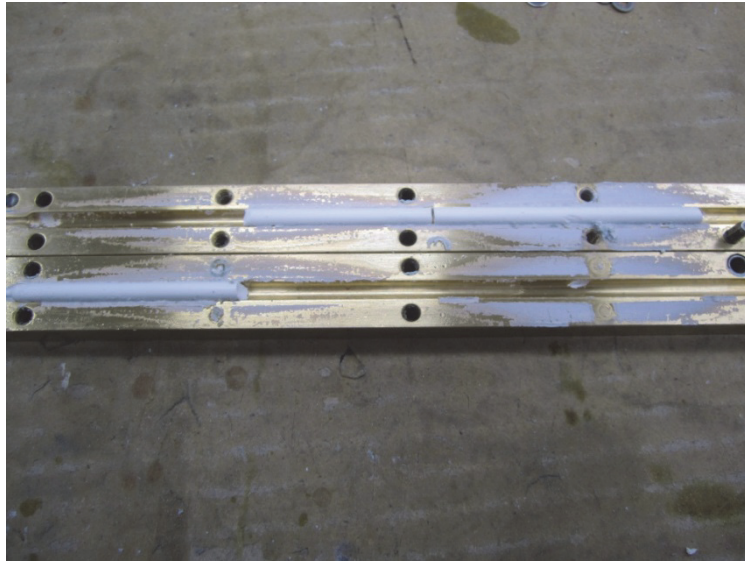


Fig. 3-2 The kinematic viscosity profiles of the acrylic resin pastes including alumina nanoparticles. The alumina contents were changed at 20, 30 and 40 mins as shown in (a), (b) and (c), respectively.



(a)



(b)

Fig. 3-3 An acryl rod including alumina nanoparticles formed in a brass mold through the thermosetting at 120 °C for 2 hs. (a) The solid rods were broken in the mold during the heat treatment. (b) The sound acryl rod with alumina nanoparticles through the thermosetting treatment according to an optimized heat treatment pattern.

アルミナ微粒子の分散濃度を体積割合 20, 30, 40% とし、処理時間 15min の攪拌脱泡を経たアクリル樹脂ペーストについて、回転粘度計による動的測定の結果を Fig. 3-2 に示す。体積割合 20% である Fig. 3-2 (a) ではレオロジー特性がヒステリシス曲線を描き、非ニュートン流体のプロファイルを示しているが、チクソ性を示しているとは言い難い。液体樹脂に対する微粒子の体積割合が低い
ため、それぞれが干渉しにくくチクソ性の発現が顕著でないと考えられる。これに対して体積割合 30, 40% の場合である Fig. 3-2 (b), (c) では、レオロジー特性はヒステリシス曲線を描くとともに、チクソ性流体としてのプロファイルを示している。これらのペースト素材中では微粒子が十分に干渉するほど高濃度に分散が達成されていると考えられる。ペースト素材における微粒子の濃度が高ければ、溶射施工において高い成膜速度が実現できると予想されるため、体積割合 40% を溶射用の最適値として設定することとした。

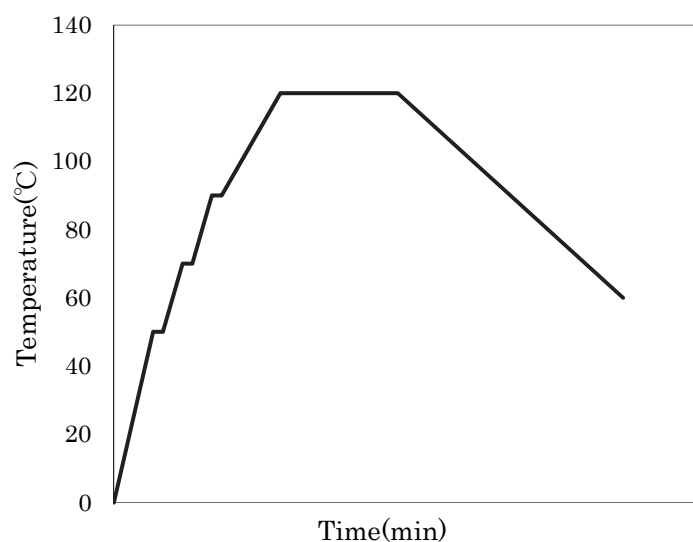


Fig. 3-4 A heating treatment pattern to fabricate acrylic resin rods including alumina nanoparticles through thermosetting reaction in an electric furnace.

熱硬化性のアルミナ粒子を分散したアクリル樹脂ペーストを真鍮製モールドに充填し、電気炉内で熱硬化させ Fig. 3-3 に示すように溶射用ロッド材を成型した。熱硬化性樹脂の重合反応においては、急激に昇温すると液体素材からガスが発生することが分かった。これが原因となり成型処理において Fig. 3-3 (a) のごとくロッド材に亀裂が生じ破損する結果が見られた。昇温速度を段階的に変化させて緩やかに重合硬化させたところ、Fig. 3-3 (b) のごとく健全な成型体を得ることに成功した。最適化された熱処理パターンを Fig. 3-4 に示す。微粒子溶射に不可欠な樹脂ロッド材の効率的な製造が確立できたと考えられる。

3.4 結論

アルミナ微粒子を熱硬化性のアクリル樹脂に分散し、加熱により重合硬化させることで棒状の溶射材料を作製した。溶射材料作製のための攪拌脱泡条件をはじめ、分散濃度や加熱条件に関して以下に示す知見を得た。

- (1) 攪拌脱泡における処理時間について、粘度測定の結果より処理時間 15min 以上を経ることでレオロジー特性がヒステリシス曲線を描き、チクソ性の発現をもって、アルミナ微粒子がアクリル樹脂中に十分に分散していることが確認された。
- (2) 樹脂溶媒中のアルミナ分散濃度について、回転粘度計の測定結果より体積割合 40% で混合したペースト素材について、粒子の干渉を示すチクソ性を有するヒステリシスループが確認され、良好な分散が得られていることが判明した。
- (3) アルミナ微粒子を分散したアクリル樹脂ペーストを真鍮製モールドに注入し、熱硬化により棒材成型する際に、段階的に加熱温度を上げていくことで、重合反応にともなうガスの発生を抑制することに成功し、健全な溶射用棒材を得る手法を確立した。

参考文献

- 1) A. Killinger, M. Kuhn, R. Gadow: Surface & Coating Tech., 201 (2006) 1922-1929.
- 2) 白石靖：どよう便り， 84 (2005) 12-13.
- 3) H. A. Barnes: Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, (1997) 1-33.
- 4) 村上謙吉：やさしいレオロジー，産業図書， ISBN 4-7828-3521-3.

第4章 ローカイド溶射装置の運転条件最適化

4.1 諸言

ローカイド溶射は焼結したセラミック棒材をガスフレイムへ同軸方向から連続的に送り込み、ノズル先端部で加熱溶融した材料を圧縮空気で吹き飛ばし基材に皮膜を形成するプロセスである。完全に溶融された粒子だけが成膜に寄与するため、比較的靱性のある皮膜が得られる。その他の溶射プロセスとして広く用いられているプラズマスプレーと比較しても、システム全体の規模が小さく設備費用が比較的安価であり、現地施工も容易であるなど産業的な利点は多い。しかしながら棒状に焼結成型が容易でありガスフレイムで溶融できる素材のみ適用できるプロセスであり、現在ではアルミナ・クロミア・ジルコニア・ジルコンなどの酸化物系セラミックに限られた溶射材料である。セラミック皮膜に対して所望の機能を持たせる材料選定が困難であることに加えて、ロッド材へ焼結成型する工程を経ることで施工コストが増加し、近年では一般的な溶射法としての利用は減少の一途である。本研究によりセラミック微粒子を分散した樹脂ロッドを溶射素材として用いることが可能になり、ローカイド溶射が将来性のある施工プロセスとして復活する糸口が見えた。従来のセラミック焼結ロッドと比較して微粒子を分散した樹脂ロッドの使用では、ガスフレイム中における燃焼過程も異なると考えられるため、運転条件を見直すとともに最適化する必要がある。ガスフレイム噴射においてアセチレン圧力 0.2MPa が安全限度であるため、ロッド供給速度・圧縮空気圧力・酸素圧力を変化させて皮膜形成の状態を評価しようと考えた。棒材中に含まれる樹脂成分は溶射皮膜に対しては不純物であるため、高温のガスフレイムにより焼失することが望ましい。棒材が熱によって焼失する状況を電気炉で熱処理を施すことにより模擬的に観察し、樹脂の焼失温度の解明も試みた。

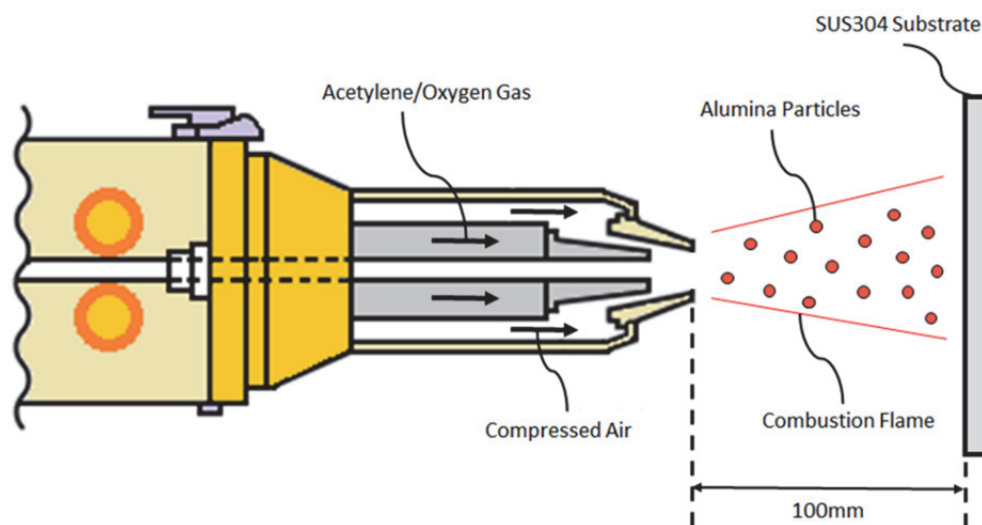


Fig. 4-1 The schematically illustrated thermal nanoparticles spraying procedure. A stainless steel substrate of SUS304 was fixed at 100 mm in setting distance from a flame nozzle top.

4.2 実験方法

熱硬化性アクリル樹脂にアルミナ微粒子を体積割合 40% で高濃度分散した棒状素材を作製し、ローカイド溶射装置（Norton 社製：ロッドガン）の収容部内に中心軸方向に沿って装填した。装填した棒材を Fig. 4-1 のごとくモータ駆動のローラではさみ、それらの回転数を調節することで供給速度を制御した。収容部から加熱部ならびに噴出部の先端側まで樹脂ロッドを順次送り出し、酸素－アセチレンガスが燃焼されて生じる燃焼炎にて熱硬化性アクリル樹脂を焼失させるとともにアルミナ粒子を加熱させた。燃焼炎の爆発圧力および圧縮空気によって Fig. 4-1 のごとくローカイドガン開口部からアルミナ微粒子を吹き付けて、寸法 50×50×1mm の SUS304 ステンレス鋼基材に対するセラミック皮膜の形を試みた。ローカイドガン開口部から SUS304 基材までは溶射距離 100mm となるように配置し固定した。ローカイド溶射において以下の運転条件を最適化し、緻密なセラミック皮膜の形成を目指した。ロッド供給速度すなわち微粒子の供給

量は 2.5～6.0mm/s の範囲に設定し、フレイム燃焼を制御するため圧縮空気圧は 0.3～0.6MPa で酸素圧力は 0.5～0.8MP の範囲で変化させた。アセチレン圧力は 0.2MPa に固定した。SUS304 基材表面に形成したセラミック皮膜状態を観察し比較することで、ローカイド溶射装置の運転条件を最適化した。セラミック皮膜の断面組織は光学顕微鏡（キーエンス社製：VHX-1000）により観察した。溶射用棒材をガスフレイムへ同軸方向から供給した際に、高熱によって樹脂成分が焼失し、アルミナ微粒子だけが加熱される状況を模擬するため、ロッド材を電気炉で加熱温度 300～1100℃の範囲で 100℃ごとに保持時間 1hs の熱処理を施し状態を観察した。

4.3 結果と考察

アルミナ粒子を分散したアクリル樹脂ロッドをローカイドガンに装填し、ガスフレイムへ同軸方向から導入し SUS304 基材表面へ成膜した。ローカイド溶射における運転条件としては、ロッド供給速度をはじめ圧縮空気圧力と酸素圧力を最適化した。フレイムの熱エネルギーを増加させるため、アセチレン圧力は最大限増加させる必要があるが、施工の安全上の観点から 0.2MPa が法定限界とされている。これを固定し他の条件を変化させて成膜状況を比較した。

微粒子を含有した樹脂ロッドを供給速度 2.5～6.0mm/s で送り、酸素－アセチレンのガスフレイム中へ供給した。ロッド材料の供給速度は、送り出し装置の能力限界である 6.0mm/s を上限とし、樹脂成分がガン内部の伝熱で熔融し輸送管内に付着しはじめる 2.5mm/s を下限としている。アセチレン圧力は初期設定どおり 0.2MPa に固定されている。圧縮空気圧力を 0.45MPa とし酸素圧力を 0.5MPa に調節して溶射したところ、樹脂ロッドがローカイドガンの開口部付近でガスフレイムにより熔融し、粉末状になった材料が圧縮空気によってガスフレイム中に供給される現象が見られた。ロッド供給速度が 2.5mm/s と遅い場合

には、溶融した材料が開口部内壁先端部に付着堆積し、その粒子の塊が圧縮空気によって不連続にガスフレーム中へ送り込まれ、安定した皮膜の形成は困難であった。この現象はスピットティングと呼ばれる^{1,2)}。ローカイドガン開口部後方でロッド材料が溶融しているため、Fig. 4-2 で模式的に示すように開口部の内壁先端に溶融した粒子が付着し堆積したものと考えられる。ロッド供給速度を5.6mm/s と速く設定するとこの現象は改善された。ロッド材料の溶融する位置がローカイドガンの開口部前方へと移動したため、連続的なセラミック微粒子の供給により、基板上において安定した皮膜の形成が達成されたと考えられる。

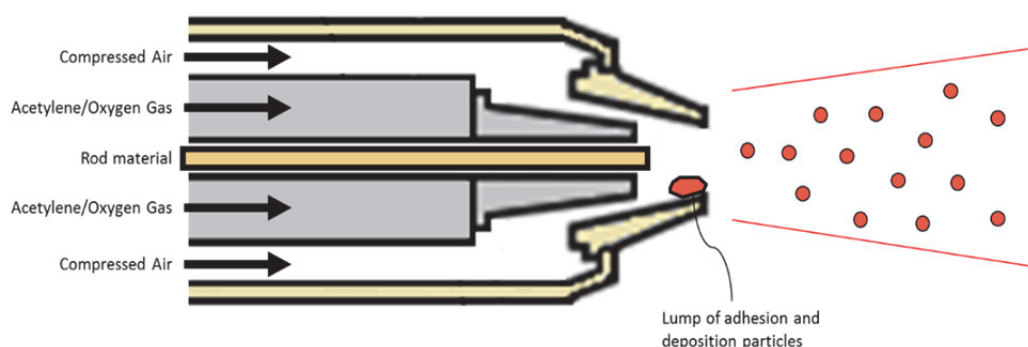


Fig. 4-2 The schematically illustrated cross section of gas flame gun. The resin rod with nanoparticles dispersion introduced into the gas flame for coaxial direction. Lumps of the coagulated particles deposit and adhere at the inside of the flame nozzle.

ロッド供給速度を 2.5～6.0mm/s 範囲で変化させた場合に基材上へ形成されたアルミナ皮膜を Fig. 4-3 に示す。ロッド材料がガスフレームに供給されると樹脂成分が焼失し、残されたアルミナ微粒子だけが基材表面へ吹き付けられ堆積し成膜する。しかしながらアルミナ皮膜は本来白色であるのに対して、いずれのロッド供給速度で溶射した皮膜にも黒点が認められる。ガスフレーム内で樹脂成分が完全に焼失せず、炭化物が皮膜中に混入したと考えられる。皮膜表面に

おける白いアルミナ領域と黒いカーボン領域の面積比を画像解析により割り出し、皮膜中の炭化物の混入割合を数値化したところ、ロッド材の供給速度が 5.6, 3.0, 2.5mm/s と遅くなるにしたがい、炭化物の混入率は 3.84, 4.26, 6.78% と増加傾向を示した。これはスピットティング現象により素材の塊がガスフレイムに導入されるためであると考えられる。セラミック皮膜への炭化物混入を抑制するためには、ローカイド溶射における運転条件を変化させ、成膜プロセスを最適化しなければならない。

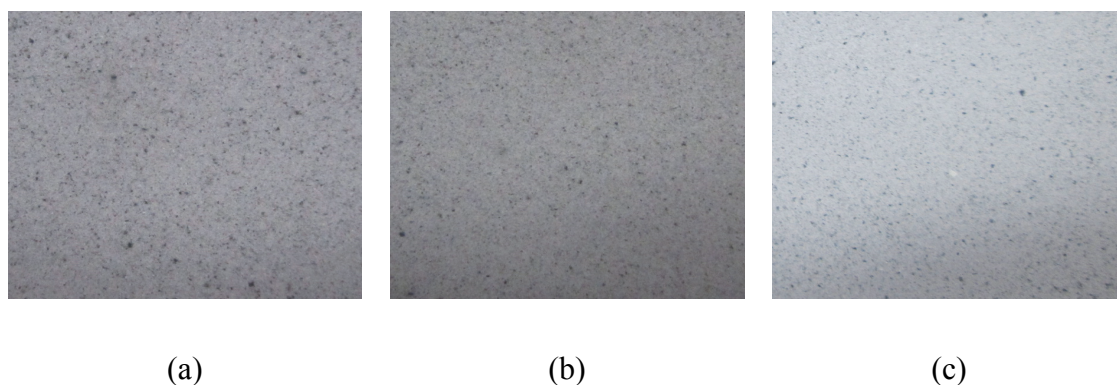


Fig. 4-3 Alumina coated layers on SUS304 substrates by the thermal nanoparticles spraying. The acryl rods with alumina nanoparticles were inserted into the gas flame at 2.5, 3.0 and 5.6 mm/s in feeding speed for ceramic coating as shown in (a), (b) and (c), respectively.

ローカイド溶射ガンに導入する圧縮空気は、ガスフレイムを集中させて熔融した粒子を高速で基材表面へ吹き付けるとともに、ガン内部の冷却およびフレイム温度を調節する働きを担っている^{3,4)}。フレイム温度を上昇させればアルミナ皮膜への炭化物混入を抑制できると推測されるため、圧縮空気圧を減少させることが効果的である。しかしながら、空気圧を下げすぎるとガン内部の冷却が十分に行われず高温のフレイムによってガンが破損する恐れがあるため、圧

縮空気圧の下限を 0.3MPa とした。また、圧搾空気圧が高すぎるとアセチレンガスの燃焼が安定せずフレイムの維持が困難になるため、上限を 0.6MPa とした。圧縮空気圧力を 0.3~0.6 MPa の範囲で制御し適切なフレイム温度を実現しつつ最適化を進めた。ロッド供給速度を 5.6mm/s に設定し酸素圧力を 0.5 MPa に調節して溶射成膜した。アセチレン圧力は 0.2MPa に固定されたままである。ローカイドガンへ導入する圧縮空気圧力を 0.60, 0.45, 0.30MPa と減少させると、炭化物混入率は 3.88, 3.84, 2.52% と減少傾向を示し、Fig. 4-4 のごとく皮膜への炭化物混入が抑制されることが分かる。フレイム温度の上昇により樹脂成分が効果的に焼失していると考えられる。さらに圧縮空気圧力を減少させると、ガスフレイム中の材料飛翔速度を抑制することにもつながるため、樹脂成分が低速で比較的長時間にわたり加熱されるため、炭素成分が焼失しやすくなったとも考えられる。さらにセラミック皮膜への炭化物混入を抑制するためには、ガスフレイム温度を上昇させる必要があると考えられ、アセチレン燃焼を促進する酸素圧力を最適化しなければならない。

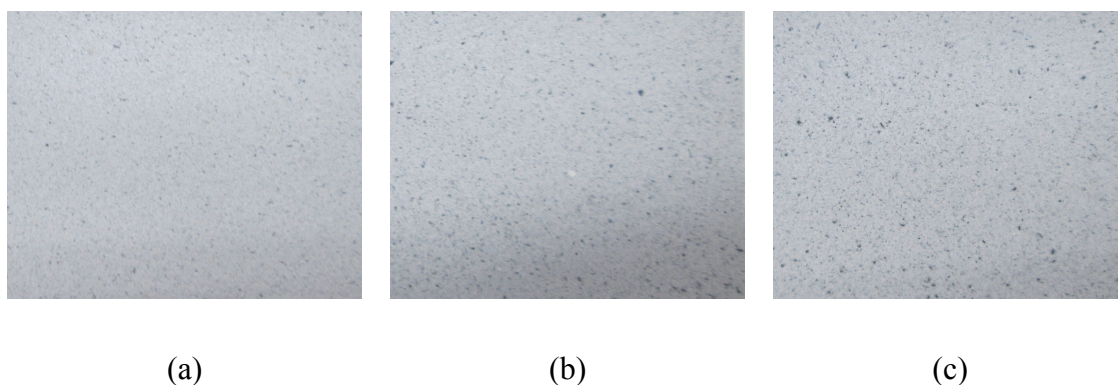


Fig. 4-4 The alumina coated layer on SUS304 substrates by the thermal nanoparticles spraying. An air pressure was changed at 0.30, 0.45 and 0.60 to control the gas flame temperature for ceramic coating as shown in (a), (b) and (c), respectively.

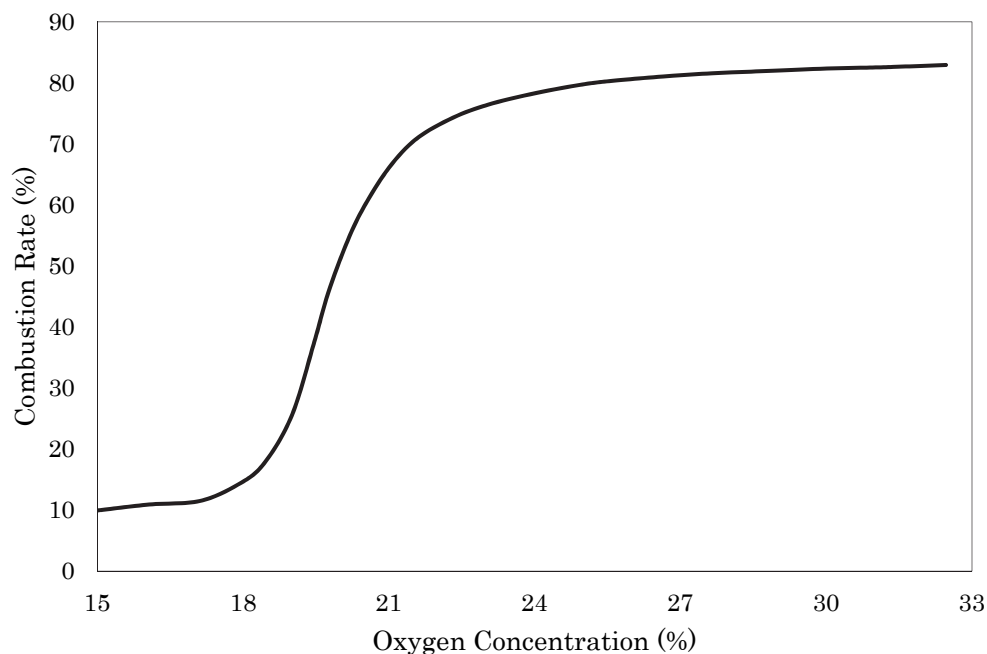
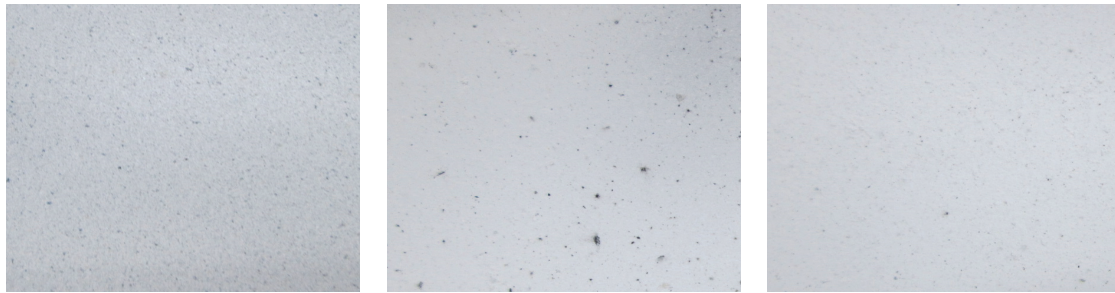


Fig. 4-5 Combustion rates of the acrylic resin in the acetylene gas flame in different oxygen gas contents.

ロッド材の樹脂成分を効率よく燃焼させるには、Fig. 4-5 に示すように十分な酸素濃度が必要である⁵⁾。ガスフレイムはアセチレンと酸素の燃焼反応により形成されるため、圧力バランスを考慮して適正な範囲内で変化させつつ、最適化を進める必要がある。アセチレン圧力を 0.2MPa に固定したまま酸素圧力を 0.6～0.8MPa の範囲で変化させてローカイド溶射を行った。ロッド供給速度は 5.6 mm/s に設定し、圧縮空気圧は 0.3 MPa に調整した。ローカイドガンに導入する酸素圧力を 0.6, 0.7, 0.8MPa と増加させると、炭化物の混入率は 2.19, 1.78, 0.84% のごとく減少傾向を示し、Fig. 4-6 のごとく皮膜への炭化物混入が抑制され状態が改善されていることが分かる。ガスフレイム温度を上昇させるアセチレンの燃焼が促進され、ロッド材の樹脂成分が効率的に燃焼させられたと考えられる。



(a)

(b)

(c)

Fig. 4-6 The alumina layers coated on the SUS304 substrates. Oxygen pressures were changed at 0.6, 0.7 and 0.8 in the acetylene gas flame to control the combustion rates of acrylic resin for ceramic coating as shown in (a), (b) and (c), respectively.

一連の検討を経てロッド供給速度 5.8mm/s ・ 圧縮空気圧 0.3MPa ・ 酸素圧力 0.6MPa ・ アセチレン圧力 0.2MPa が溶射条件として最適化された。アルミナ微粒子を用いて SUS304 基板へローカイド溶射した皮膜の断面組織を Fig. 4-7 (a) に示す。比較のために粒径 50 μ m の粗大なアルミナ粒子を用いてプラズマ溶射したセラミック皮膜の断面組織も Fig. 4-7 (b) に示した。ナノ微粒子を用いた溶射皮膜は、従来のプロセスで形成した膜と比較して、気孔が少ない緻密な組織であることが分かる。粒子径が微細である積層堆積する高温粒子のサイズも細くなり、皮膜内部の気孔を減少させたと考えられる。

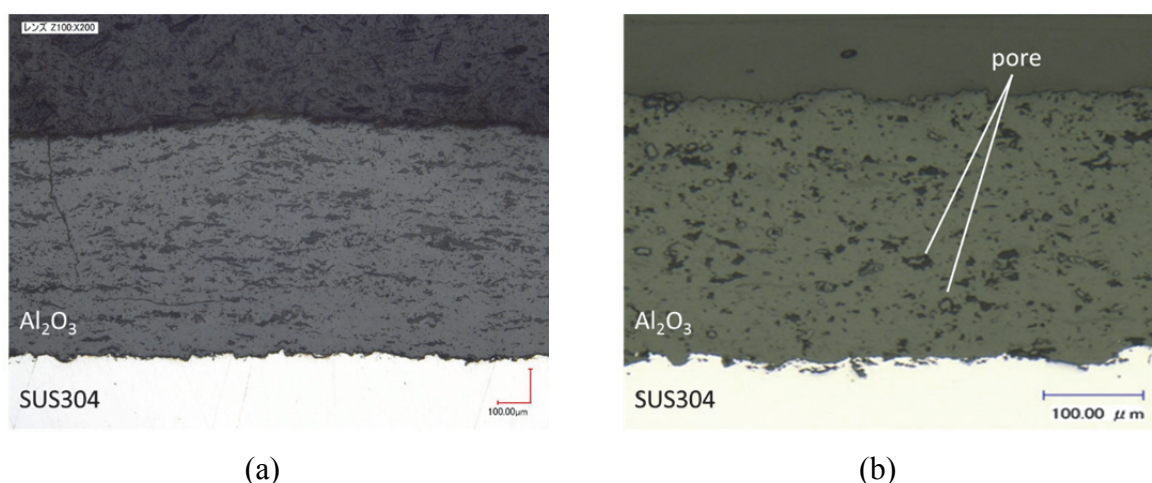


Fig. 4-7 Cross sectional microstructures of the alumina coated layers on SUS304 substrates processed by thermal nanoparticle spraying (a) and conventional plasma spraying (b) using micro particles.

アルミナ微粒子を体積割合 40% で分散したアクリル樹脂ロッド材を電気炉に導入し熱処理を施したサンプルの外観を Fig. 4-8 に示す。加熱温度が 300℃に達すると、ロッド材の樹脂成分が炭化しはじめることが分かる。さらに 400℃まで昇温すると樹脂成分が全体的に炭化している。温度が 500℃に至ると炭素成分の燃焼が進行し、棒材の色が黒から白に変化しはじめる。処理温度が 600℃を超えると炭素成分が完全に焼失しアルミナ成分のみが残される。このロッド材料を取り上げたところ原形を留めずに崩れた。バインダとして成型体を保っていた樹脂成分が焼失し、残された粉体のみで形を保持できないことを示している。熱処理温度が 1100℃に達すると再びロッド材が硬化した。アルミナ微粒子の焼結が進行したものと考えられる。ロッド材をガスフレームへ供給する際には 600℃以上の温度に加熱する必要がある、これにより樹脂成分を効率よく燃焼できることが判明した。



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 4-8 Color change of the alumina dispersed acrylic rods after heat treatments in the air. The composite rod (a) was heated at (b) 300, (c) 400, (d) 500, (e) 600 and (f) 1100 °C to observe burning conditions of the resin binder.

4.4 結論

アルミナ微粒子を体積割合 40% で分散したアクリル樹脂ロッドをローカイド溶射装置に導入し、SUS304 基材表面へ健全なセラミック皮膜を形成するべく運転条件を最適化した。ローカイド溶射において制御し得る運転条件はロッド供給速度をはじめ、圧縮空気圧ならびに酸素圧力のそれぞれとした。溶射皮膜を観察することで、以下の知見が得られ最適な運転条件が得られた。

- (1) ロッド供給速度を速くすることにより、溶射棒材が燃焼炎によって溶融される位置をローカイドガンの開口部前方へ移動させ、スピットティングの発生を抑制することに成功した。
- (2) ローカイドガンに導入する圧縮空気圧力を減少させることで、フレーム温度の上昇と粒子飛行速度の抑制が可能になり、溶射棒材の樹脂成分を効率よく焼失させる方策が得られた。
- (3) アセチレンガスの燃焼を促進する酸素圧力を増加させることで、ローカイドガン内のガスフレーム温度が上昇し、溶射棒材の樹脂成分を十分に燃焼させる条件が得られた。
- (4) ナノ微粒子を用いた溶射プロセスによれば、従来の粗大なマイクロ粒子を用いた場合と比較して、気孔の少ない緻密なセラミック皮膜が得られることが確認された。
- (5) 樹脂ロッド材料を電気炉で熱処理をしたところ、加熱温度 600℃以上で炭素成分が焼失し、アルミナ粒子のみが残されることが分かり、ローカイド溶射における必要燃焼温度が判明した。
- (6) 一連の実験により微粒子を用いたローカイド溶射の運転条件は、ロッド供給速度 5.8mm/sec・圧縮空気圧力 0.3MPa・酸素気圧 0.6MPa・アセチレン圧力 0.2MPa として最適化された。

参考文献

- 1) 五日市剛：フジコー技法，10 (2002) 23-31.
- 2) T. Wada: The Surface Society of Japan, 59[8] (2008) 495-500.
- 3) 日本コーティング工業株式会社カタログ
- 4) 溶射工学便覧，日本溶射協会，(2010)
- 5) JIS K7201-2

第5章 樹脂ロッドにおける微粒子混合条件最適化

5.1 緒言

アルミナ微粒子を分散したアクリル樹脂ロッドをローカイド溶射装置へ導入し、緻密なセラミック皮膜を形成するにあたり、ガスフレイムの燃焼条件を制御することで炭素成分が焼失を狙ったところ、最適化に成功し効果が認められた。つぎなる検討として、炭素成分の完全な焼失を達成するために、ロッド材に含まれるアクリル樹脂成分を減らし、アルミナ微粒子の含有量をさらに増加させようと考えた。一般的に粒子径が大きくなると Fig. 5-1 に示すように表面積が減少するため凝集力が弱くなり高濃度の分散に都合が良くなる。しかしながら粒子径が大きくなると緻密な皮膜の形成には不都合であるため最適化は必要である。溶媒に微粒子を高濃度に混合するには、異なる複数の粒径で分散を達成することも有効である。粒子径に 10 倍程度の差がある場合には粗粒の間に微粒が入り込み分散量が増加する。アルミナ粒子をより高濃度に分散したアクリル樹脂ロッド材を使用してローカイド溶射を行い、より健全なセラミック皮膜を形成するための方策を検討した。

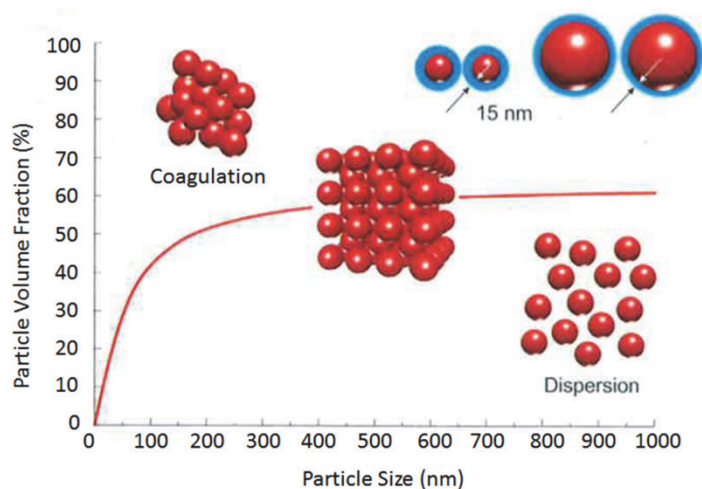


Fig. 5-1 Relationship between particle size and volume fraction

5.2 実験方法

平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ のアルミナ粒子（昭和電工社製：AL-170）を熱硬化性のアクリル樹脂に体積割合 70% で分散しペースト素材を作製した。さらに粒径 $1.8\mu\text{m}$ ならびに粒径 170nm のアルミナ微粒子をそれぞれ体積割合 50% および 15% で合計 65% 分散しペースト化した。アルミナ粒子とアクリル樹脂の混合には、これまでと同様に自転公転式の攪拌脱泡装置を用いた。ペースト素材のレオロジー特性は回転式粘度計を用いて評価し微粒子の分散状態を確認した。真鍮製モールドにペーストを注入し熱硬化させてロッド材を作製した。ローカイド溶射装置に樹脂ロッド材を装填し SUS304 基材へセラミック皮膜を形成した。ローカイド溶射は最適化された条件であるロッド供給速度 5.8mm/s ・圧縮空気圧力 0.3MPa ・酸素圧力 0.8MPa ・アセチレン圧力 0.2MPa を用いて実行した。得られたセラミック皮膜の表面状態を観察することで、樹脂ロッド材におけるアルミナ微粒子の配合率を最適化した。セラミック皮膜の断面組織を走査型電子顕微鏡（日本電子社製：6010LA）で観察することで、気孔やクラックの発生についても調査した。

5.3 結果および考察

微粒子ペーストのレオロジー特性を回転式粘度計により計測し評価した結果を Fig. 5-2 に示す。粒径 $1.8\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を体積割合 70% で分散させた場合では、Fig. 5-2 (a) のごとくレオロジー特性がヒステリシス曲線を示しチクソ性が発現していることが分かる。すなわちアルミナ粒子をより高濃度に分散したペースト素材の作製が達成されたことを示す。粒子表面には直径の大小に関わらず一定厚さで単分子層が形成されるため、粒径が小さいほど粒子群の表面積が増加して表面吸着する樹脂量が多く必要になり、溶媒中への高濃度分散が困難になる。また、全体としての表面エネルギーも増加するため、凝集力が強く

働き沈殿しやすく高濃度分散が困難になっているとも考えられる^{1,2)}。反対に分散粒子の直径が大きくなるほど、分散割合を増加させることが容易になる。粒径 $1.8\mu\text{m}$ ならびに粒径 170nm の微粒子を体積割合 50% および 15% で混合した場合では粗粒の隙間に小細粒が入り込み密に充填する^{3,4)}。動粘度測定を行うと Fig. 5-2 (b) のごとくヒステリシス曲線を描きチクソ性を発現することから、粒子が効率的に分散されたペースト素材であることが分かった。

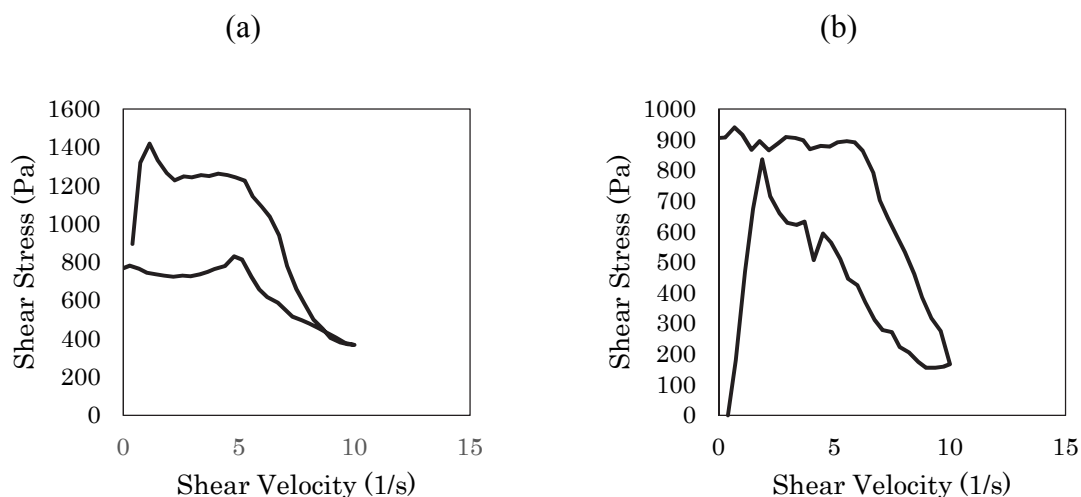


Fig. 5-2 The kinematic viscosity profile of acrylic resin pastes including alumina particles of $1.8\mu\text{m}$ in diameter at 70 volume % (a). The alumina particles of $1.8\mu\text{m}$ and 170nm were dispersed into the acrylic resin at 50 and 15 volume % (b).

アルミナ微粒子を分散したアクリル樹脂ロッドをローカイドガンに導入して溶射コーティングを施したセラミック皮膜の様子を Fig. 5-3 に示す。粒径 $1.8\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を体積割合 70% で分散させたアクリル樹脂ロッドを用いた場合には Fig. 5-3 (a) のごとく皮膜中に炭化物の混入がわずかながら見られた。画像解析により算出した炭化物の混入率は 0.28% であった。これに対して、アクリル樹脂ロッドに粒径 $1.8\mu\text{m}$ ならびに粒径 170nm の微粒子を体積割合 50% および 15% で合計 65% 分散した場合には、Fig 5-3 (b) のごとく皮膜に炭化物の混入は観察されず、数値的にも 0.02% 程度の混入率に抑えられていた。ロッド材に含まれる樹脂成分がガスフレーム内で効率的に焼失したと考えられる。アルミナの分散濃度が低く樹脂成分が多いにもかかわらず、セラミック皮膜への炭化物混入が少なくなった理由としては、粒径の異なる粒子を混合すると粗粒の周りに細粒が付着して比表面積が大きくなり、ガスフレーム内を飛行する際に多くの熱エネルギーを吸収し得ることが考えられる。セラミック皮膜の断面組織を観察したところ Fig. 5-4 のごとく気孔やクラックの少ない緻密なコーティング層が得られた。断面組織に見られる凹凸は研磨の際に剥がれ落ちた部分であり、皮膜形成時に生じた欠陥ではないことが分かっている。これらの部分ではセラミック組織が脆くなっているとも考えられるが、溶射条件のさらなる最適化やアルミナ粒子の焼結性を向上させる添加材の導入などにより、改善できる範囲であると考えられる。

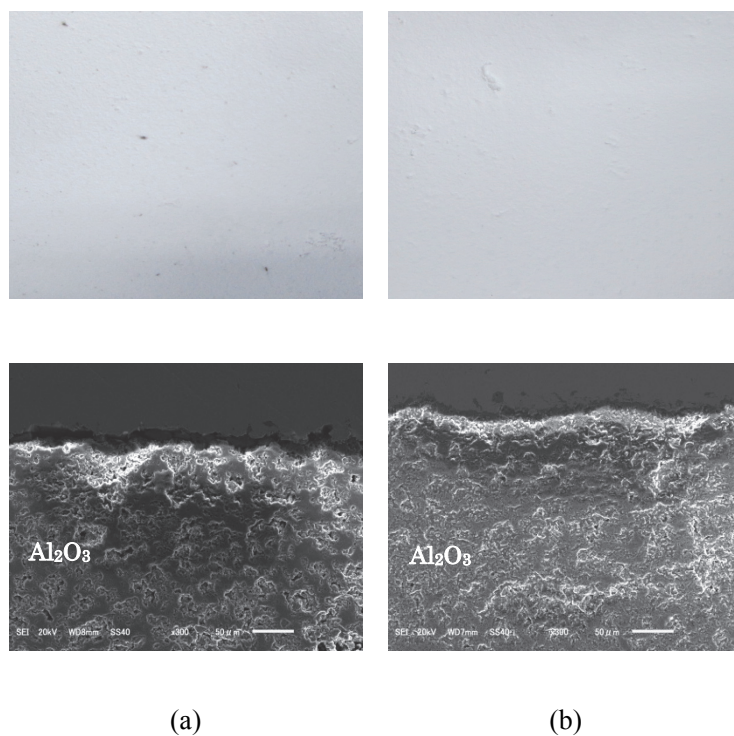


Fig. 5-4 The cross sectional microstructures and surface layer of coated alumina on the SUS304 substrates processed by the nanoparticles thermal spraying using resin rods with different compositions. (a) particles of 1.8 μm in diameter were dispersed at 70 % in volume fraction, and (b) particle of 1.8 μm and 170 nm were dispersed at 50 and 15 % in volume fraction, respectively.

5.4 結論

ローカイド溶射に用いるアクリル樹脂ロッド材に対して、粒子径の異なるアルミナ粒子を混合することで、セラミック皮膜への炭化物混入を抑制した。粗粒の隙間に細粒が入り込むことでセラミック分散量を増加させ、樹脂成分を減少させることに成功した。得られた樹脂ロッド材を用いてローカイド溶射を実施することで以下に示す知見が得られた。

(1) アルミナの粒子径を 1.8 μm へ大きくすることで、アクリル樹脂溶媒への

分散濃度を 70% まで増加させることに成功した。粒子径が大きくなることで比表面積が小さくなり、表面エネルギーの減少により凝集力が低下したためである。

- (2) 異なる粒径 170nm と 1.8 μ m のアルミナ粒子を混合することで、粗粒子の隙間に細粒を入り込ませ体積割合 65% の分散濃度を達成し、溶射用ロッド材における樹脂成分量を減少させた。
- (3) 粒径の異なるアルミナ粒子を配合して樹脂ロッドへ高濃度に分散しローカイド溶射を行ったところ、セラミック皮膜への炭化物混入を抑えつつ緻密な組織を得ることに成功した。
- (4) 粒径の異なるアルミナ粒子を配合すると、ガスフレーム中で粒子群の比表面積が増加するために効率的に熱を吸収し、ロッド材の樹脂成分を効率的に焼失させることが可能になった。

参考文献

- 1) H. Kamiya, M. Iijima : 粉碎, 55 (2012).
- 2) M. Ishimori: DIC Technical Review, 5 (1999).
- 5) M. Suzuki, H. Kada, M. Hirota: Advanced Powder Technology, 10 (1999) 353-365.
- 6) M. Suzuki, H. Sato, M. Hasegawa, M. Hirota: Powder Tech., 118 (2001) 53-57.

第6章 溶射粒子の挙動解析

6.1 諸言

溶融した粒子を高速で基材へ衝突させて成膜する溶射プロセスでは、高温フレーム中を飛行する素材の温度や速度が皮膜の組織や密着力に大きな影響を与える。現象の動的観察は極めて重要で要求度の高い実験対象であるが、粒子が溶射ガンから基材へ衝突するまでの時間が非常に短いため、直接測定することはほとんど困難であった。しかしながら近年では、デジタル式の高速度カメラを駆使した動的観察をはじめとして、赤外線や各種レーザを用いた粒子挙動の評価など、様々な溶射現象の可視化が比較的容易に実施されるようになってきた。本研究では計測装置を用いてフレーム中の粒子挙動を動的に直接観察するとともに、溶射ガンの前方に水槽を配置し飛行する粒子を捕集することで間接的に現象を推測しようと考えた。捕集されたマイクロバルクを電子顕微鏡観察するとともに X 線回折により結晶構造を同定することで、セラミックス皮膜の形成過程を明らかにしようとした。

6.2 実験方法

酸素－アセチレンガスの燃焼フレーム中におけるアルミナ微粒子の挙動を可視化するため、溶射監視装置（TECNAR 社製：Accuraspray-G3C）を用いて温度や飛行速度を測定した。測定位置は Fig. 6-1 に示すようにローカイドガンの開口部から 30, 50, 70mm でフレーム中心部から 200mm に設定した。飛行するアルミナ微粒子の表面温度は、ガスフレームに接触したときに粒子から放出される赤外線強度を測定し解析することで求めた。また、アルミナ微粒子を加速するフレームの噴射速度は、2 箇所の測定点を通過する際に生じる明度の変化を観測し、その移動時間をもとにして算出した。ローカイド溶射においては平均粒径

170nm のアルミナ粒子を 40% 分散したアクリル樹脂ロッドを用いた。さらに粒径 1.8 μm ならびに 170nm のアルミナ微粒子をそれぞれ体積割合 50% および 15% で合計 65% 分散したアクリル樹脂ロッドも使用した。運転条件はロッド供給速度 5.6mm/s・圧縮空気圧力 0.3MPa・酸素圧力 0.6MPa・アセチレン圧力 0.2MPa の最適化された値に設定した。

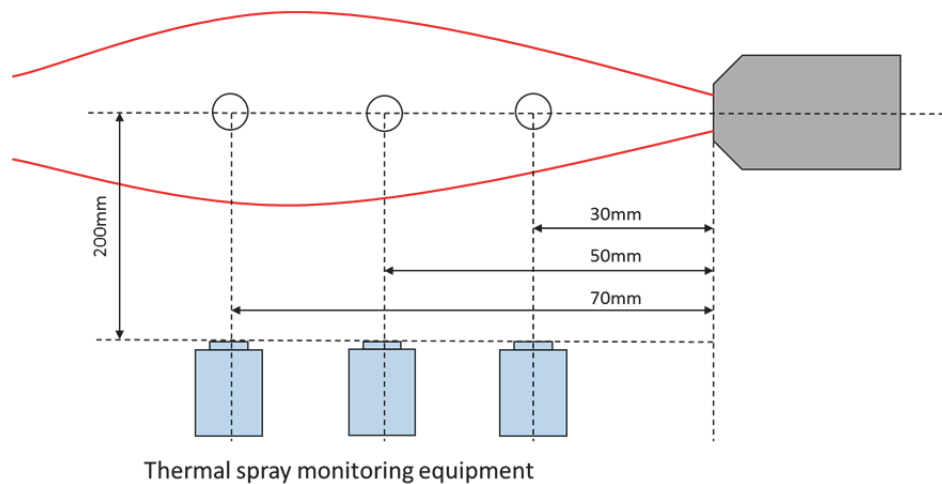


Fig. 6-1 A schematically illustrated measurement system of particles behavior in gas flame from thermal spraying gun.

ガスフレーム中で加熱・加速されたアルミナ粒子の状態を間接的に観察するため、Fig. 6-2 のごとく水槽へ溶射材料を吹き付けて飛行粒子を捕集した。水深は 200mm とし水面からローカイドガン開口部まで距離 550mm に設定した。開口部から距離が遠くなるにつれて Fig. 6-3 のごとくフレーム温度が低下することが知られているため、粒子が水面に接触しても急冷による相変化が起こらない十分な距離を考え開口部から水面までの距離を設定した¹⁾。捕集したアルミナ粒子の微細構造は走査型電子顕微鏡を用いて観察し、結晶構造は粉末 X 線回折装置（リガク社製：Ultima IV）を用いて解析した。



Fig. 6-2 A demonstration photograph of the thermal nanoparticle spraying using the Rokide® type flame gun. A metal bath including water with 200 mm in depth was set in front of the flame at 500 mm in distance between the gun top and water surface to collect the heated and accelerated alumina particles.

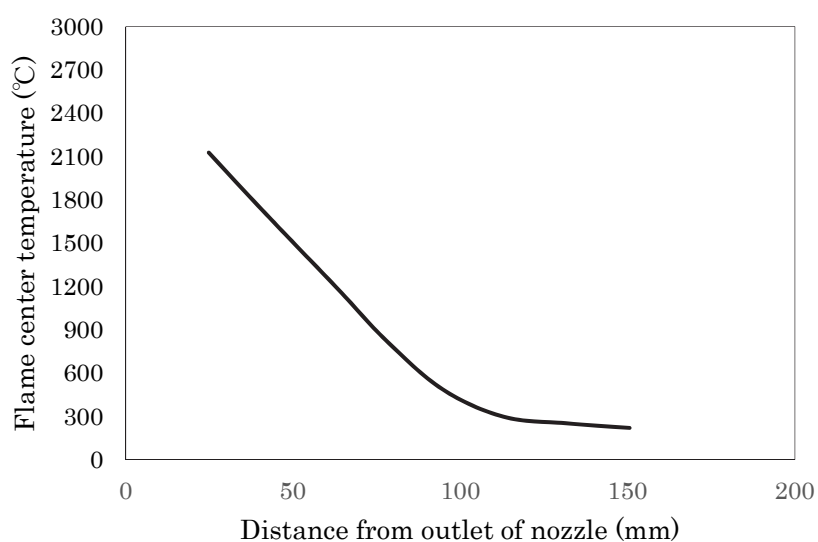


Fig. 6-3 An attenuation profile of flame core temperature according to the distance from the nozzle top of the Rokide® gun¹⁾.

6.3 結果と考察

粒径 $1.8\mu\text{m}$ および 170nm のアルミナ粒子をそれぞれ体積割合 50% ならびに 15% として合計 65% 分散しアクリル樹脂ロッド材を作製した。ローカイドガンに導入し、ガスフレーム中を飛行する微粒子を溶射監視装置により観察した様子を Fig. 6-4 に示す。また、ローカイドガン開口部からの距離に応じた、アルミナ粒子を含むフレーム温度と速度の変化を Fig. 6-5 に示す。フレーム温度はガン開口部から遠ざかるにつれて低下し、距離 70mm において 2397°C と計測された。アルミナの融点である 2072°C より高い値である²⁾。フレーム速度も開口部から遠ざかるにつれて減少するが、距離 70mm においても 601m/s の値を示した。従来の焼結棒材を用いたローカイド溶射における粒子速度 170m/s と比較して著しく速い値である³⁾。溶射ガン開口部から基材まで距離 100mm に設定した場合を想定すると、アルミナ粒子がフレーム内を飛行している時間は 10^{-4}s と極めて短時間であると計算される。また、粒径が微細で熱容量が小さいため、フレーム温度が融点以上であっても基材到達までに十分な熱量が得られず、粒子は固体または半熔融状態であると推測される。

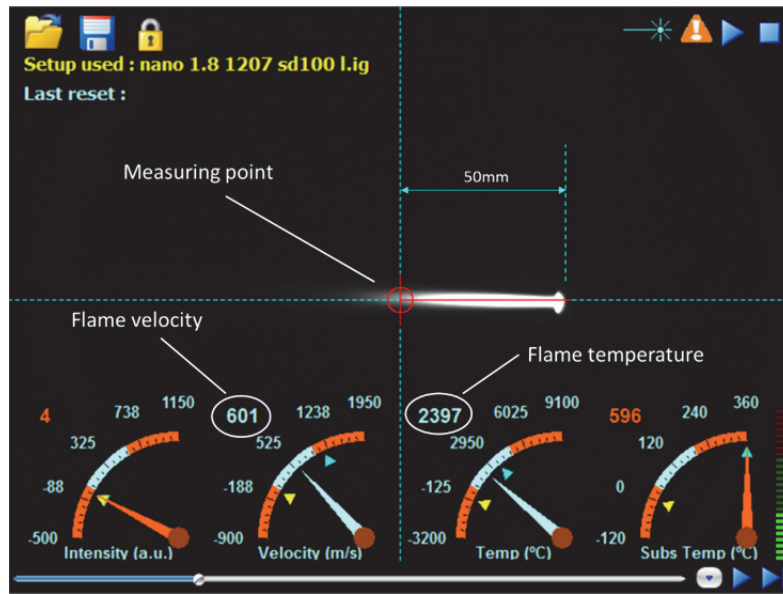


Fig. 6-4 A visualized spraying profile of the acetylene and oxygen gas flame including the alumina particles visualized, and a measured flame core temperature and jet verbosity using thermal spray monitoring equipment.

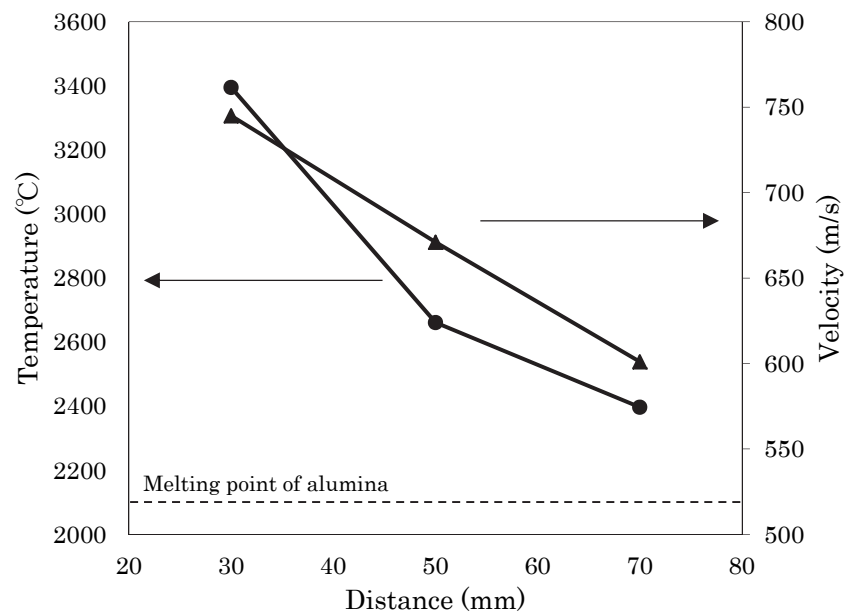
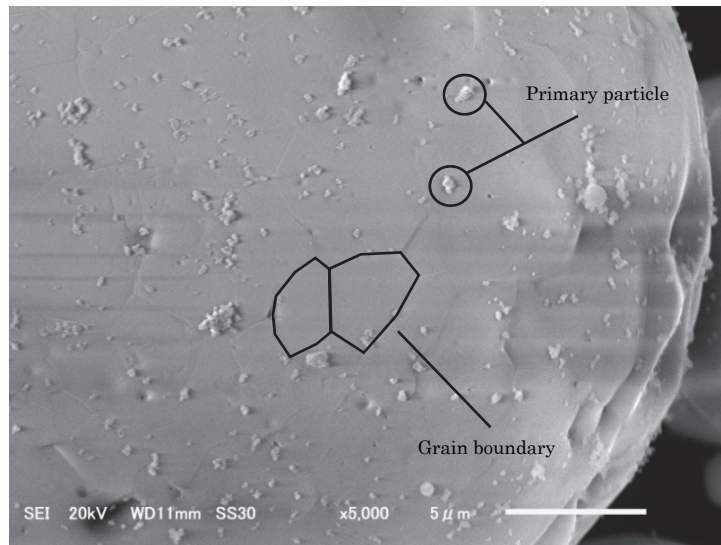


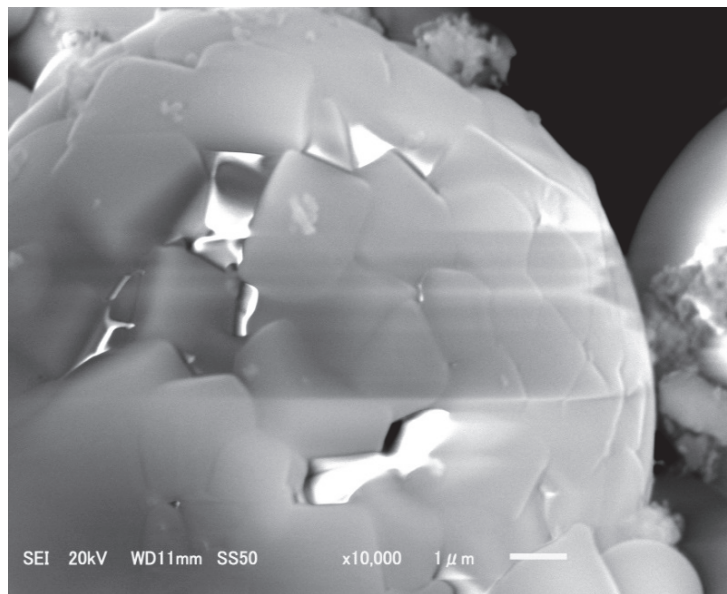
Fig. 6-5 Temperature and velocity attenuations of gas flame including with fine particles through increasing the distance from the nozzle top.

水槽で捕集したローカイド溶射粒子の電子顕微鏡像を Fig. 6-6 に示す。粒径 170nm のアルミナ粒子がガスフレイムでの加熱を経て結合し Fig. 6-6 (a) のごとくマイクロバルクとして捕集された。表面にはアルミナ粒子の残存や結晶粒界が観察される^{4,5)}。樹脂ロッドがフレイム内で燃焼してからも、アルミナ粒子は溶融せずに固体状態でマイクロバルク状に結合したと考えられる。粒径 1.8 μ m ならびに 170nm のアルミナ微粒子をフレイム加熱し捕集されたマイクロバルクを Fig. 6-6 (b) に示す。セラミック焼結では接触する粒子同士が徐々に結合して結晶成長が生じ、それらが進行する過程で粒子間距離が減少すると同時に全体が収縮することが知られている。全体が収縮する際に粒子が再配列するため結晶方位の異なる粒子同士が結晶粒として現れ境目に結晶粒界が生じる。マイクロバルク表面に結晶粒界が観察されることから、短時間のフレイム加熱においても粒子が焼結していると考えられる。基板に対する成膜においてもアルミナ粒子が非溶融状態を維持し、基材表面へと衝突し焼結しつつ堆積して成膜が達成されていると考えられる。

ローカイドガンでのガスフレイム加熱を経て捕集されたマイクロバルクの X 線回折スペクトルを Fig. 6-7 (a) に示す。比較のためにマイクロ粒子をプラズマフレイムに導入して捕集したアルミナ粒の解析結果を Fig. 6-7 (b) に示す。プラズマ溶射では溶融粒子が急冷される過程を経るため、原材料に α アルミナを用いたとしても準安定相である γ 相に転移する^{6,7)}。一方でアルミナ微粒子をローカイド溶射した場合には、原料粉と同じ α 相に由来する回折ピークが観察されアルミナ粒子は溶融過程を経ていないことが示された。未溶融の状態でガスフレイムを飛行して基材へ衝突し、焼結しながら堆積することで皮膜が形成されていることが確認された。皮膜と基材の密着性は投錨効果による機械的な作用であると考えられる。



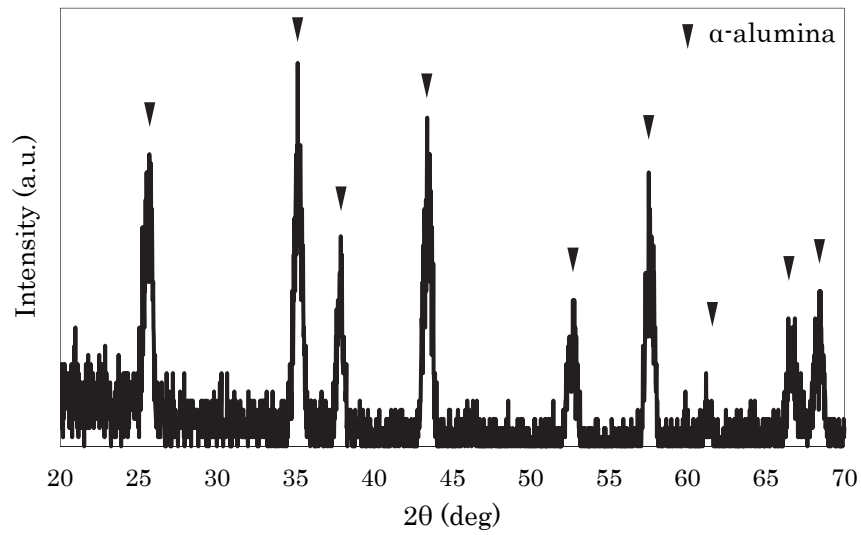
(a)



(b)

Fig. 6-6 Surface structures of micro bulks collected by the water bath fixed in front of the Rokide® gun. The acryl rods with alumina particles with different composites were introduced into the gas flame. (a) particles of 170 nm in diameter were dispersed at 40 % in volume fraction, and (b) particle of 1.8 μm and 170 nm were dispersed at 50 and 15 % in volume fraction, respectively.

(a)



(b)

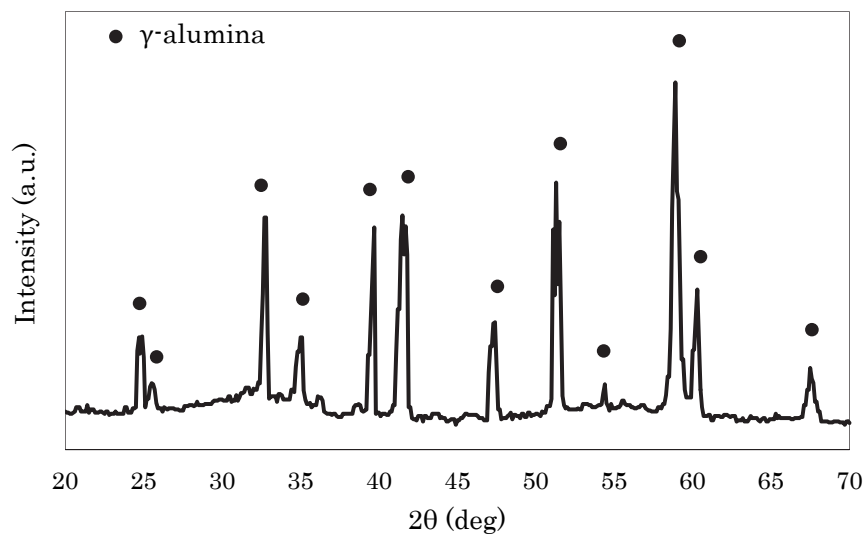


Fig. 6-7 X-ray diffraction patterns of collected the alumina particles formed by thermal nanoparticles spraying using Rokide® flame gun (a) and conventional plasma spraying using micro particles (b).

6.4 結論

ローカイド溶射において、アルミナ微粒子を分散した樹脂ロッド材料をガスフレイムへ供給し、監視装置を用いて飛行中の微粒子挙動を可視化した。さらに開口部前に設置した水槽で飛行するアルミナ粒子を捕集し、ガスフレイム中における素材の挙動を考察することで、以下の知見が得られた。

- (1) 飛行するアルミナ粒子と熱源となる周辺のガスフレイム温度を測定したところ、ガン開口部から 70mm の位置で 2397℃の値が得られた。
- (2) アルミナ粒子を加速するガスフレイム速度を測定したところ、ガン開口部から 70mm の位置で 601m/s が値として得られ、基材までの溶射距離を 100mm に設定すると飛行時間は 10^{-4} s と短時間であることが分かった。
- (3) 捕集されたマイクロバルクの表面に結晶粒界が観察され、セラミック焼結が達成されていることが分かった。粒子表面にアルミナ粒子の残存も観察され、未溶融状態での結合が確認された。
- (4) ガスフレイムを飛行したアルミナ粒子の結晶構造は原材料と同じ α 相であることが X 線回折により判明した。プラズマ溶射における溶融凝固過程を経た準安定な γ 相とは明らかに異なる結果となった。
- (5) 以上の結果からガスフレイムに供給されたアルミナ微粒子は未溶融状態で高速飛行し、基材に衝突しつつ焼結と結晶化を経て堆積し、機械的な投錨効果により皮膜として密着していると考えられる。

参考文献

- 1) Norton 社 データ参照
- 2) P. Patnaik (2002), Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, ISBN 0-07-049439-8
- 3) 蓮井淳: 新版溶射工学, 産報出版, (1996) 117.
- 4) P. Ching Yu, F. Su Yen: Key Engineering Materials, (2006) 59-62.
- 5) M. Iwase, I. Kondoh: Journal of Materials Science Letter, 19 (2000) 543-545.
- 6) S. Oki: Journal of High Temperature Society, (2011) 272-280.
- 7) C. Takahashi, T. Senda: International Thermal Spray Conference, 95 (1995) 353.

第7章 環境制御機能を有する皮膜の形成

7.1 緒言

セラミック微粒子を分散したアクリル樹脂ロッドをローカイド式の溶射ガンへ装填し、ガスフレームへ同軸方向から素材を導入することで結晶化した緻密な皮膜が得られることが分かった。原料となるセラミック粒子が有する結晶相を保存しつつ未熔融状態で噴射し、基板上に固体として堆積させ焼結することでコーティング層が得られる。熔融凝固過程を経て準安定の結晶相を有する皮膜を形成する従来の溶射プロセスと比較して、機能性皮膜の設計と施工が極めて容易に行えることが大きな利点として浮かび上がった。本研究では機能性セラミックスとして熱伝導性の高いアルミナをはじめ、光触媒性能を有するチタニアや生体親和性を示すハイドロキシアパタイトを金属部材へコーティング処理し、新たな価値を付与した皮膜の創製を試みた。機能性セラミック皮膜による周辺環境の制御について可能性を検討し将来的な応用展開について考察した。

7.2 実験方法

平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ ならびに 170nm のアルミナ粒子をそれぞれ体積割合 50% および 15% で合計 65% 分散したアクリル樹脂ロッドを素材として SUS304 基板上へローカイド溶射を用いてコーティング施工した。さらに粒径 680nm のチタニア微粒子（富士チタン工業社製：TA500）ならびに粒径 $1.0\mu\text{m}$ のハイドロキシアパタイト粒子（エクセラ社製：天然アパタイト）を体積割合 40% と 60% でそれぞれアクリル樹脂ロッドに分散し溶射施工した。最適化された運転条件である供給速度 5.8mm/s ・圧縮空気圧力 0.3MPa ・酸素圧力 0.6MPa ・アセチレン圧力 0.2MPa を採用した。水槽へ溶射粒子を吹きつけマイクロバルクを捕集し走査型電子顕微鏡による組織観察と X 線回折による結晶構造解析を実施した。

7.3 結果と考察

① 高熱伝導性アルミナ皮膜

アルミナは高純度で寸法精度の良い高密度焼結体を比較的容易に製造できるため、セラミック材料の中でも幅広い産業分野で使用されている素材のひとつである。結晶構造としては α 、 γ 、 δ 、 θ 相の存在が知られている。なかでも α アルミナの焼結体は化学的に安定であることに加えて高い機械的強度を示し、耐摩耗性や耐食性などにも優れるため構造用材料として利用されている。さらに絶縁性を利用した電子工学での応用をはじめとして、特殊な焼成により透過性を付与することも可能であり光学分野などでも利用されている。従来の溶射施工では素材として α アルミナの粉末を使用するが、得られる皮膜は γ 相もしくは α 相との混合相になるのが一般的である¹⁾。粉体粒子が熔融状態から急冷されて準安定相の γ 相として凝固するためである。冷却速度が遅い場合や凝固後に変態点以上に再加熱された場合には、安定相である α アルミナが現れることも知られている²⁾。皮膜としての α 相は γ 相に比べて機械的特性や耐食性に優れるため、皮膜形成が短時間で実行できれば幅広い分野での応用が見込める。

アルミナ微粒子を分散した樹脂ロッドを用いてローカイド溶射を行えば、緻密なセラミックス皮膜を高速形成できることを前章までに示した。当該プロセスによれば基材の形状や材質を選ばず大面積に施工が可能であるなど、従来の溶射法が有していた利点も十分に活かせる。現在は火力発電の熱交換機にインコネル合金を肉盛溶接した特殊鋼が使われている。インコネル合金の熱伝導率は 25W/mK であり使用限界温度が 550°C であるため、火力発電プラントの熱交換器はFig. 7-1のごとくボイラ内の 500°C 付近の領域に設置されている。これに対して、アルミナバルクの熱伝導率はインコネル合金と同程度の 25W/mK であるが、使用限界温度は 1500°C と大幅に高い。熱交換器の表面に緻密で極薄のアルミナ皮膜を形成できれば、耐熱性や耐食性を向上させつつ熱伝導性も付与で

きると期待される。一般に熱交換チューブを 700℃の領域に移し変えると発電効率が 35% から 50% 近くまで向上できることが知られている。また半導体プロセスで使用する腐食性のハロゲン系ガスにも耐久性を示すと考えられ、部品の長寿命化部品などにも貢献できると考えられる。

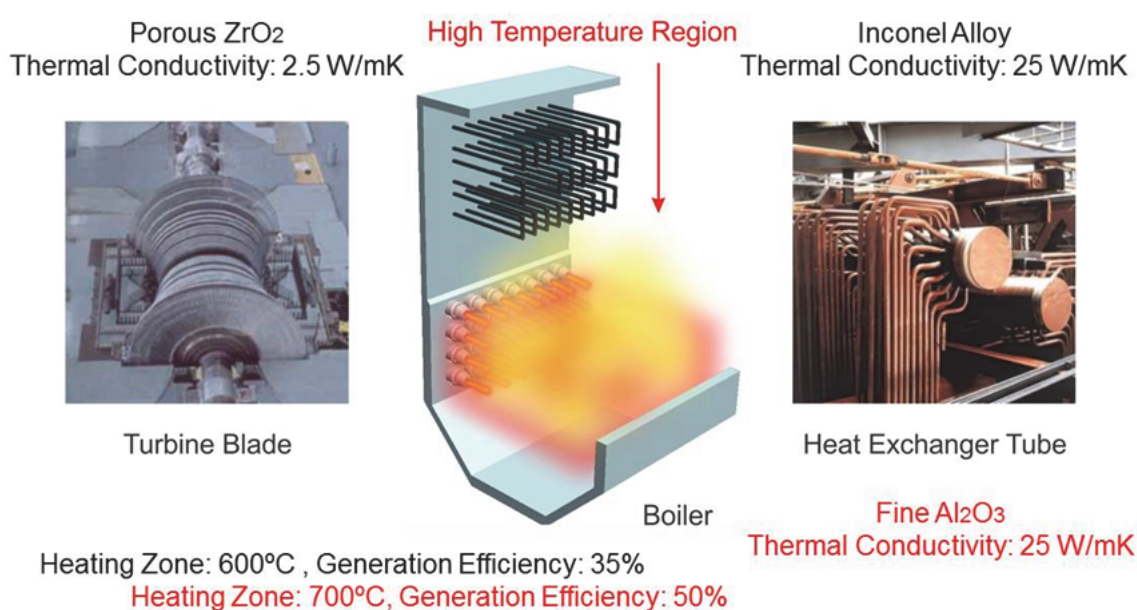


Fig. 7-1 Thermal power generation efficiencies according to heat exchanger positions in high temperature boiler.

② 光触媒性能チタニア皮膜

チタニア微粒子をアクリル樹脂ロッドに分散しローカイド溶射に装填したところガスフレームへの安定した素材供給が実現された。ステンレス基板上に形成されたセラミック皮膜を Fig. 7-2 に示す。セラミック皮膜の結晶構造を X 線回折により解析すると Fig. 7-3 のごとくアナターゼ型とルチル型の回折ピークが混在することが判明した。プラズマ溶射ではフレーム温度が 10000℃以上に達するため、材料が熔融した状態で基材へ衝突しつつ凝固することで成膜プロセスが進行し、光触媒作用の低いルチル型へ結晶構造が転移してしまう。酸化チタン

は 900℃以上に加熱されると相転移することが分かっており、ローカイド溶射のフレイム温度が約 3000℃にも関わらず、溶射粒子が一部アナターゼ型の結晶構造を取ったことは、溶射粒子がルチル型へ転移する温度まで加熱されていないことを示している。ガスフレイム中を飛行する粒子が微細であるため表面積が大きく、それぞれの粒に加わる熱量が減少するためであると考えられる。

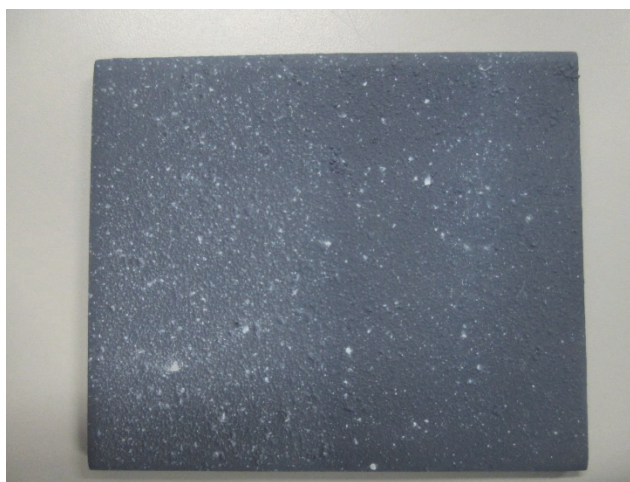


Fig. 7-2 Coated titania film on steel substrate formed by thermal nanoparticles spraying. The acryl rod including titania nanoparticles were introduced into the gas flame in Rokide® gun system.

チタニアは高い屈折率から光を強く反射できるため下地を隠し素材を不透明にする隠蔽力に優れ、古くから塗料用の顔料をはじめ印刷用インキなどに加えてプラスチックの色彩調整や化粧品などにも汎用されている。結晶構造としてルチル型・アナターゼ型・ブルッカイト型などの異性体が存在している³⁾。光触媒機能の発現原理を Fig. 7-4 に模式図として示す。強い光触媒作用を示す結晶系はアナターゼ型であり波長域が 380nm 以下の紫外線光を照射すると強い酸化力ならびに還元力を示す正孔や電子を生成する。これらは大気中の水分をラジカ

ル (OH) やスーパーオキシドアニオン (O^{2-}) などの活性物質に変える機能を有している。特に OH ラジカルは非常に高い活性化エネルギーを有しており有機物や無機物を簡単に分解することができる。有害物質である排気ガス中の NO_x や SO_x をはじめとして、シックハウス症候群の要因といわれるホルムアルデヒドやタバコのおいの成分であるアセトアルデヒドに加えて、アンモニア臭など身近に存在する様々な空気の汚れ除去に効果を発揮する。

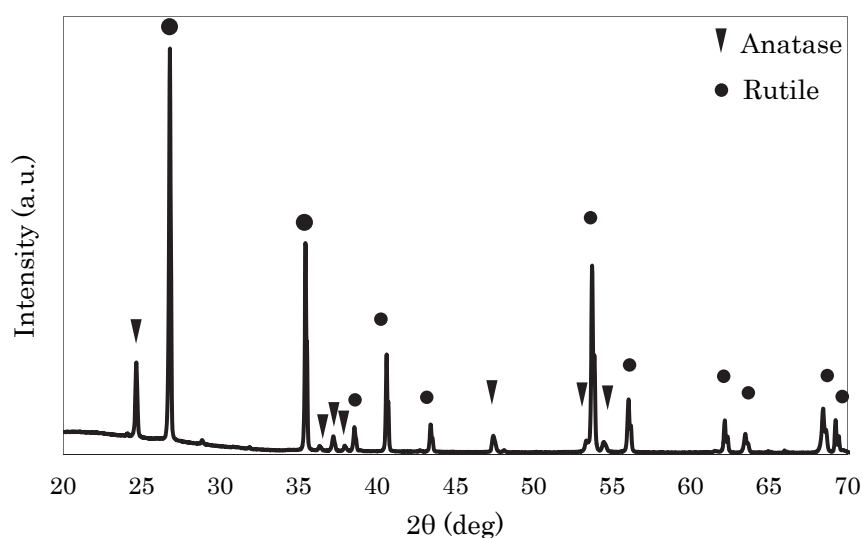


Fig. 7-3 The X-ray diffraction pattern of titania micro bulks collected by the water bath fixed in front of the Rokide® type flame gun.

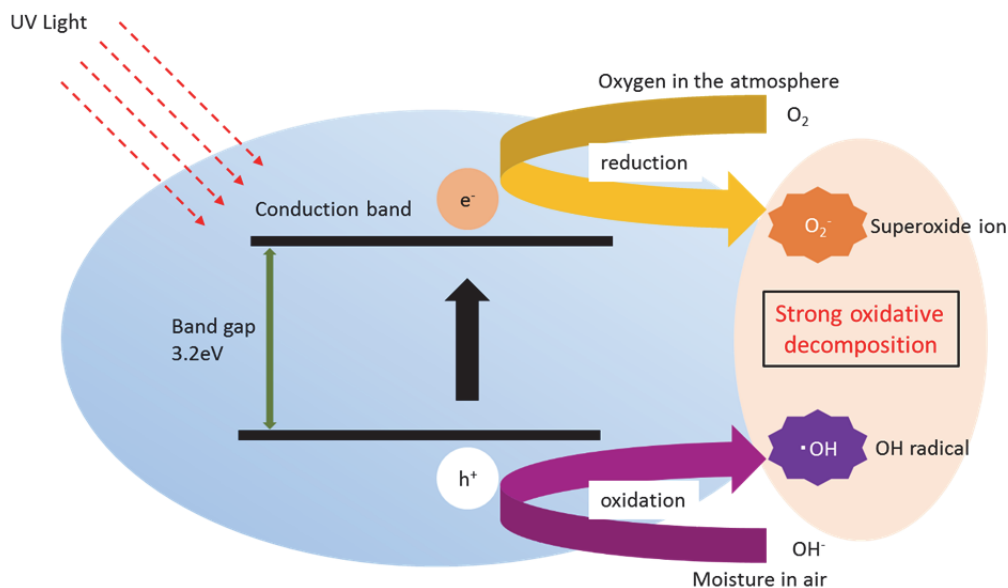


Fig. 7-4 The schematic illustration of photocatalyzed reactions on the titania surface.

アナターゼ型のチタニア膜を形成する手法としては、ゾルゲル状態での溶液の塗布をはじめ微粒子を溶媒分散して塗装するなど、さまざまな製膜プロセスが実施されている。小型部品などに対してはCVDや浸漬により皮膜を形成することも有効とされている。溶射法は短時間に大面積の施工を実現できる成膜プロセスであるが、光触媒作用の強いアナターゼ型の酸化チタン成膜はこれまで困難であるとされてきた。アナターゼ粉末はチタン鉱石を溶解した硫酸から製造されることから、必然的に $1\mu\text{m}$ 以下の微粉末になり従来の溶射システムでは安定的な材料供給が困難であった。またチタニアは 900°C 以上に加熱されると光触媒作用に乏しいルチル型へと相転移するため、材料を高温で熔融し成膜する溶射プロセスでは機能性皮膜の形成が原理的に不可能であった。チタニア微粒子を分散して樹脂ロッド材を作製し、ローカイド溶射ガンへ装填してガスフレームへ導入すれば、相変態する温度以下での製膜が可能であるため、環境浄化を発現する大面積の機能壁なども実現できると考えられる。

③ 生体親和性アパタイト皮膜

ハイドロキシアパタイトを分散したアクリル樹脂ロッドを用いてローカイド溶射により作製した皮膜を Fig. 7-5 に示す。従来の溶射プロセスと比較して使用する粒子が細かいため空孔の少ない緻密な皮膜が得られた。水中捕集した溶射粒子の X 線回折スペクトルを Fig. 7-6 に示す。主成分であるハイドロキシアパタイト (HAp: Hydroxyapatite) に加えて結晶構造の異なる β 型ならびに α 型のリン酸三カルシウム (α , β -TCP: α , β tricalcium phosphate) が混在している。生体内における溶解度は $\text{HAp} < \beta\text{-TCP} < \alpha\text{-TCP} < \text{TeCP}$ の順に大きくなることから、本来の HAp に比べて多少溶解あるいは崩壊が生じやすくなっているが、プラズマ溶射と比べると有用であることがわかった^{7,8)}。粒子が溶融し凝固するプラズマ溶射では HAp に加えて溶解度の大きな非晶質相・TeCP・ α -TCP が皮膜に含まれてしまう。HAp は約 650°C で β -TCP を生成し約 1100°C 以上で高温安定型の α -TCP に変化するし、1450°C 付近で TeCP が生じ 1600°C 近くで溶解することが知られている^{7,8)}。微粒子を分散した樹脂ロッドを使用したローカイド溶射では皮膜中に β -TCP が存在していることから、フレーム中で粒子に加わる熱量が α -TCP へ転移する程ではないと考えられる。溶射素材が細かいために全体として表面積が増大し、粒子あたりに加わる熱量が減少したためであると考えられる。

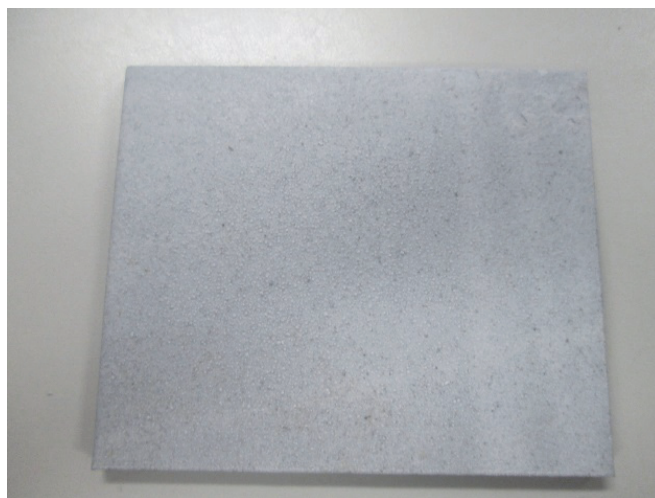


Fig. 7-5 The coated hydroxyapatite film on steel substrate. The acryl rod including hydroxyapatite nanoparticles were introduced into the gas flame in Rokide® gun system.

ハイドロキシアパタイトは生体内で異物として認識されることがなく、骨組織と直接結合することができる生体親和性に優れた材料である。この特性を生かして骨補填材として臨床応用がなされ、さらに人工歯根や生体硬組織代替材料としての人工骨にも広く実用化されている^{4,6)}。しかしながらセラミック材料として硬度には優れるが耐衝撃性に劣る。これを克服する手段としてステンレス鋼やチタンなどの金属材料へ成膜する方法がある。手法としては浸漬法・電気泳動法・フレイム溶射法などが検討されていたが、現在のところ一般的に実用化されているのはプラズマ溶射法である⁷⁾。チタンインプラントへのプラズマ溶射コーティングによれば早期に骨形成が行われ骨と直接結合する。しかしながらプラズマ溶射では高温条件下での成膜のため、ハイドロキシアパタイトが熱分解により組成のずれを生じ、皮膜の溶解性が大きくなるという問題点が指摘されていた。また皮膜中に多数の気孔があるため炎症症状の進行が速くなる

ことや、コーティング膜が比較的厚膜であるために基材界面で剥離が発生する場合があるなどの施工上の問題点も存在する。微粒子を分散した樹脂ロッドを使用したローカイド溶射を用いれば、生体親和性の高い結晶構造を有するハイドロキシアパタイト製の皮膜を形成できることに加えて、緻密な表面を実現できるため炎症リスクの低減にも期待が持てるため、医療用のインプラント部材の製造において大きな効果を発揮できると考えられる。

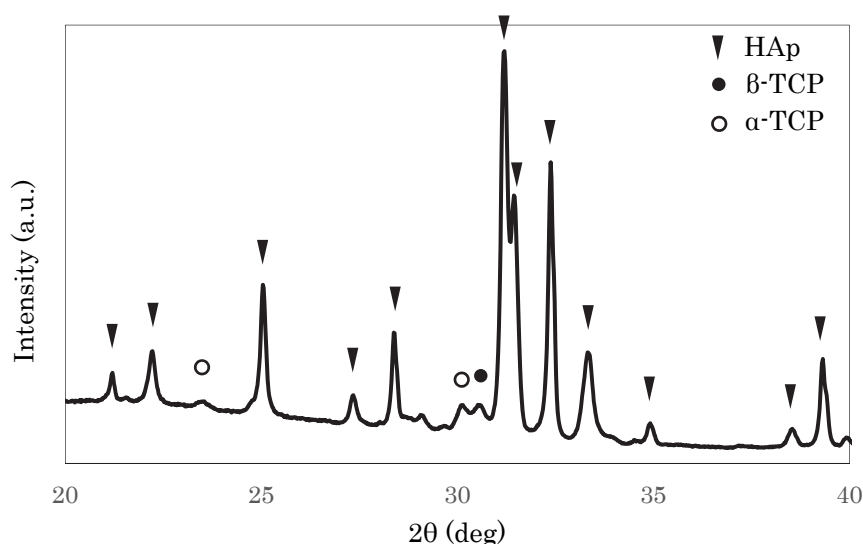


Fig. 7-3 The X-ray diffraction pattern of hydroxyapatite micro bulks collected by the water bath fixed in front of the Rokide® type flame gun.

④ナノリスクならびに環境負荷

ナノ微粒子は人体の細胞よりも細かく内部への侵入が容易であるため、粉塵としての吸引に加えた人体への影響が懸念されており、ナノリスクとして取り扱う各分野で注意が促されている。本論文で提案するナノ微粒子ガスフレーム溶射は、原理的にナノリスクを回避しうるプロセスである。セラミック微粒子は施工プロセスの最初の段階で樹脂溶媒へ均一分散されるため、大気中に飛散

することなく原材料として安全な取り扱いが可能である。熱硬化処理によりロッド材料とすれば、直接皮膚に触れたとしてもナノ微粒子が人体内に入り込む危険性はほとんどないと考えられる。ローカイドガンに装填しガスフレームへ導入した後も、基板に付着した微粒子は焼結体になり安全であるし、集塵された粒子も高温フレーム中で凝集しているため、特殊な微細フィルタを使用する必要もなく安全な廃棄処理が可能である。

ナノ微粒子ガスフレーム溶射では、原料素材をガスフレーム中へ効率よく供給できるため成膜効率は 50%に向上した。従来の溶射プロセスの成膜効率は 40%であるため、およそ 10%の効率向上が達成できる⁹⁾。使用する原料素材の有効利用により廃棄物の削減が望める。成膜した皮膜は原料素材の機能特性を維持しているため、皮膜の高寿命化も見込まれる。高機能・環境負荷の少ないセラミック皮膜の形成が実現できる。

7.4 結論

セラミック微粒子を分散したアクリル樹脂棒材をローカイド溶射ガンに装填しガスフレームへ同軸方向から導入することで機能性皮膜を形成した。素材として熱伝導性に優れるアルミナをはじめ光触媒性能を有するチタニアや生体親和性を示すハイドロキシアパタイトを採用した。溶射粒子の水中捕集や皮膜の組織観察や結晶構造解析を経て以下の知見が得られた。

- (1) アルミナ皮膜を形成したところ結晶構造として α 相が得られた。従来の溶融ならびに凝固過程を経た皮膜形成では準安定の γ 相が得られるが、微粒子溶射では緻密で熱伝導性に優れる α 相を成膜することに成功した。
- (2) チタニア皮膜を形成したところ結晶相としてアナターゼ構造とルチル構造が混在することが判明した。従来の溶射法では難しいとされた光触媒性能を有するアナターゼ構造を成膜することに成功した。

- (3) ハイドロキシアパタイト皮膜を形成したところ結晶構造として生体親和性に優れる β 型リン酸三カルシウムが認められた。従来の溶射法で指摘された高温変態による機能低下を克服することに成功した。
- (4) 材料を粉体として取り扱わずロッド材とするためナノ微粒子が人体内へ影響を及ぼす危険性が少なく、溶射後も皮膜は焼結体・飛散粒子は凝集した状態で集塵されるためナノリスクを回避したプロセスを確立した。
- (5) ナノ微粒子材料をロッド材として取り扱うことで、溶射後の飛散粒子を凝集体として集塵し、人体への影響を抑え、ナノリスク回避を有効的に回避できるプロセスを確立した。
- (6) 従来の溶射プロセスに比べ成膜効率の 10%向上を達成した。高機能のセラミック皮膜を環境負荷の少ないプロセスで実現することに成功した。

参考文献

- 1) J. Plummer: J. appl. Chem, 8 (1985) 35.
- 2) 沖幸男：高温学会誌，37[6] (2011) 272-280.
- 3) 指宿堯嗣：まてりあ，33 (1994) 544-551.
- 4) H. Tsuge, H. Hayashi, Y. Nishi, S. Ono：表面技術，55 (2004) 76-82.
- 5) 山崎安晴：口病誌，51 (1984) 372-406.
- 6) N. Ahmad, et.al: Dental Materials Journal, 31[6] (2012) 995-1000.
- 7) 吉成正雄：歯科学報，103[6] (2003) 481-490.
- 8) A. Uchida, et.al: The Journal of Bone and Joint Surgery Br, 72 (1990) 298-302.
- 9) Ajit Behera, S.C. Mishra: Open Journal of Composite Materials, 2 (2012) 54-56.

第8章 総括

表面処理技術は、材料の表面に耐摩耗性、耐食性、潤滑性、電気絶縁性などの新たな機能を付与することができ、材料そのものに高付加価値を与えることができる。また、摩耗した機械部品に目的となる皮膜を再形成させるメンテナンス加工技術としても利用されている。近年、環境負荷の低減や資源枯渇防止の意識が高まっており、表面処理技術は材料の高寿命化やリサイクルなどの問題の解決の一つである。その中の一つである溶射技術は他の技術と異なる利点を持っている。溶射は、数十 μm サイズの材料を熱源に投入し熔融状態で粒子に運動量を与え、加工対象物に衝突させ、粒子を堆積させ皮膜化する手法である。溶射皮膜の密着の主な要因は、基材表面に機械的にかみつく投錨効果によるものである。したがって、溶射ではコーティング材料は熱源で熔融するものであるなら選択可能であり、皮膜の密着性は投錨効果によるものなので加工対象物も様々選定でき自由度が高い。しかし、溶射皮膜の内部には気孔、クラック、未熔融粒子ラメラ間の空隙、未接合部等の様々な欠陥を含んでおり、バルク体に比べて機械的特性が劣っている。溶射法の課題を克服するために、微細な粒子材料を用いることで皮膜中の欠陥を抑制することができ、力学的強度の向上が期待できると考えられており研究が盛んになっている。

本論文では、溶射装置を使って微細な粒子材料を効率よく成膜する手法を提案した。特に微細な粒子材料の供給方法として、材料を樹脂に分散させてロッド状に成型させる過程で、分散濃度や粒径の選定を求めることを行い、ロッド材料を安定供給する条件を求めることを検討した。また、成膜した皮膜の結晶構造を X 線回折装置で分析することにより、従来の溶射法である粗大粒子材料を使った皮膜との特性の違いを比較することで、新たなコーティング皮膜の創製を目的とした。得られた結果の要約を以下に示す。

第 1 章では、本研究の背景として表面処理技術の一つである溶射法の特徴について述べた。溶射の利点を利用した産業界での溶射皮膜の使用例を述べると共に、欠点を克服する今後の技術展開として微細な粒子材料を用いることが最適であることを述べた。

第 2 章では、微細な粒子材料を用いた皮膜の特性について述べ、従来の溶射では搬送過程に問題があり施工が困難であることを述べた。本研究で新たな溶射法として、微粒子を樹脂溶媒に分散させたスラリーを成膜材料にすることを提案した。スラリーをフレームに対して垂直方向から投入する手法の問題点を説明し、ローカイド溶射装置を使うことでフレームに対して同軸方向から投入できることを示した。この手法で成膜した皮膜と従来の溶射法である粗大粒子材料を使った皮膜の特性の違いを比較することで、新たなコーティング皮膜の創製の可能性を述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。

第 3 章では、ローカイド溶射装置に成膜材料を供給するためのロッド材料の作製方法を概説した。チクソ特性を有するスラリーは均一に分散されている状態であり、本実験ではアルミナ微粒子を熱硬化性樹脂溶媒に遠心脱泡装置で混合することによって、チクソ特性を有するスラリーを作製する混合条件を求めた。作製したスラリーを電気炉で加熱処理させることで、ローカイド溶射装置で供給できるロッド材料に成型することができた。

第 4 章では、作製したロッド材料を用いて健全な皮膜を成膜させるためのローカイド溶射装置の最適な運転条件を求め、微粒子材料と従来の粗大粒子材料の溶射皮膜の違いを断面組織を観察することで比較した。ローカイド溶射装置の運転条件はロッド供給速度、圧縮空気圧、酸素圧力、アセチレン圧力の 4 種

類あり、それぞれの働きについて概説した。また、ガスフレーム中でロッド材料に含まれる樹脂成分が燃焼・気化する温度を検証するために電気炉で熱処理を行うことで明らかにした。

第5章では、前章で明らかにしたローカイド溶射装置の最適運転条件のもと、ロッド材料のアルミナの混合条件の最適化について述べた。粒子径を大きくすることにより、アルミナ粒子の分散量を増加できることをレオロジー特性の評価により示した。また、粒径の異なるアルミナ粒子を混合することでも、高分散できることを示した。アルミナ粒子をより分散させたロッド材料で皮膜の形成をし、皮膜観察を行うことで、最適なロッド材料の混合条件を明らかにした。

第6章では、ロッド材料をガスフレームへ供給した際の粒子の挙動を観察することで、成膜のメカニズムを解明することを求めた。アルミナ粒子を含むガスフレーム温度および速度の解析には、溶射監視装置を用いて測定した。ガスフレーム内での粒子の存在状態を明らかにするために、水中に向けて吹き付けて粒子の捕集を行った。捕集した粒子の表面微細構造の観察には操作型電子顕微鏡を用いて観察した。結晶構造の解析にはX線回折装置を用いて測定した。本研究の粒子は、従来の溶射のような熔融過程を経ずに未熔融の状態を保ったまま焼結現象が進行していることが明らかとなった。

第7章では、溶射法で微粒子材料を用いた皮膜の応用について酸化アルミニウム、酸化チタン、ハイドロキシアパタイトを例に述べた。酸化アルミニウムは機械的強度、耐摩耗性、耐食性、電気絶縁性、透過性など様々な特性を有している。結晶構造は α 、 γ 、 δ 、 θ があり、焼結体である α アルミナは耐食性や機械的特性で優位である。溶射では困難であった α アルミナの皮膜の作製が可能

になった。高機能のアルミナ皮膜を火力発電の熱交換機に利用することで発電効率の向上が期待できることを述べた。アナターゼ型酸化チタンの光触媒作用について概説をした。酸化チタンの結晶系にはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトがあり、通常の溶射皮膜はルチル型の皮膜になるが、本研究の皮膜がアナターゼ型の皮膜であることより、光触媒作用を有した皮膜として適していることを明らかにした。ハイドロキシアパタイトは生体親和性に優れた材料であり、医療分野で幅広く活用されていることについて述べた。ハイドロキシアパタイトのコーティングに溶射法が用いられているが、高温で材料を熔融させるため材料本来の特性に比べ劣っている。本研究のコーティングが材料そのものの特性に近い皮膜の形成が可能になったことを示した。また、本溶射プロセスがナノリスクを回避し、高機能・環境負荷の少ないセラミック皮膜の形成が達成できることを明らかにした。

本研究により、通常の溶射では困難であった微粉末材料を既存の溶射装置で供給・成膜が可能になることを示した。そのためには材料については粒径の選定、樹脂溶媒への分散濃度の選定を考慮する必要がある。溶射装置の運転条件についてはロッド材料を連続して供給する条件、材料に含まれる樹脂を気化させるための条件を考慮することが重要である。成膜の過程で材料粒子の焼結現象が現れたが、未熔融でも成膜が可能になった成膜プロセスの解明が課題である。今後このコーティング皮膜が、材料本来の特性を有した皮膜として広く産業分野で活躍されることを期待したい。

研究業績リスト

審査付原著論文

1. Kazuto Takai, Toshio Yoshioka and Soshu Kiriara, Visualization of Nanoparticles Behavior Introduced into Gas Flame Spraying, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 33 [2] (2015) 49s-52s.
2. Kazuto Takai, Toshio Yoshioka and Soshu Kiriara, Coaxial Introductions of Resin Rods with Ceramics Nanoparticles into Gas Flame Spraying, Thermal Spray, 1 (2015) 955-958.
3. Kazuto Takai, Toshio Yoshioka and Soshu Kiriara, Coaxially Introduced Flame Spraying of Alumina with Different Particle Sizes, Journal of Functionally Graded Materials, to be published.

特許

1. 吉岡寿扇, 鷹井一登, “皮膜および該皮膜の形成方法”, 特願 2015-102166

学会発表

1. Kazuto Takai, Toshio Yoshioka and Soshu Kiriara, Visualization of Nanoparticles Behavior Introduced into Gas Flame Spraying, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science Through Advanced Measurements and Simulation, 2014/11/26, Osaka.
2. Kazuto Takai, Toshio Yoshioka and Soshu Kiriara, Coaxial Introductions of Resin Rods with Ceramics Nanoparticles into Gas Flame Spraying, International Thermal Spray Conference & Exposition, 2015/5/11, California.
3. 鷹井一登, 吉岡寿夫, 桐原聡秀, ナノ微粒子分散樹脂ロッドを用いたガスフレーム溶射によるセラミックス皮膜の形成, 平成 27 年度スマートプロセス学会秋季総合学術講演会, 2015/11/18, 大阪.

謝辞

大阪大学接合科学研究所 准教授 桐原聡秀 先生 には平成 25 年 4 月からの博士後期課程の 3 年間に及び、懇切丁寧に御指導頂き心より感謝いたしております。また、論文作成では色々と御心配お掛けいたしました。重ねて御礼申し上げます。

大阪大学工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 教授 下田吉之 先生、大阪大学工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 教授 近藤明 先生、大阪大学接合科学研究所 准教授 西川宏 先生 には本論文の副査を務めて頂き、有益なご教示を頂きました。厚く御礼申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 教授 村川英一先生、三和ハイドロテック株式会社 堀内清隆 代表取締役社長 には、本研究を遂行する貴重な機会を与えて頂き、心から感謝申し上げます。さらに、日本コーティング工業株式会社 堀内裕美代表取締役社長、吉岡寿扇 技術部長 には、本研究を遂行するにあたり御支援、御指導を頂きました。厚く御礼申し上げます。皮膜作製におきましては、多くのご指導、サポートをして頂きました 松尾健児 主任、中村実 主任、大竹貴之氏には、深く感謝しております。また、日本コーティング工業株式会社 社員 の皆様には研究を行うにあたり、仕事面での御配慮、サポートをして頂き、心より感謝しております。

最後になりましたが、私を見守り支え続けてくれた家族と両親に、感謝の意を表します。ありがとうございました。