

# 水系ナノ粒子サスペンション溶射プロセス確立のための サスペンション調製及び評価技術の開発

法政大学 生命科学部環境応用化学科 森 隆昌

Development of Suspension Preparation and Characterization Techniques for Suspension  
Spraying of Aqueous Nano Particles Suspensions

Takamasa Mori

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Bioscience and Applied  
Chemistry, Hosei University

サスペンション中の粒子分散・凝集状態がサスペンション溶射で得られるコーティングの特性に及ぼす影響を検討した。実験には主に分散剤添加量を変化させた  $Y_2O_3$  のサスペンションを使用した。調製したサスペンションの流動曲線及び沈降静水圧曲線を測定し、サスペンション中の粒子分散・凝集状態を評価するとともに、粒子への分散剤吸着量を求めた。さらに、調製した  $Y_2O_3$  サスペンションを用いて基板上にサスペンション溶射を行い、得られたコーティングの諸特性を評価した。その結果、分散剤の添加量に応じて粒子への分散剤吸着量が増加し、スラリー中粒子の分散・凝集状態を変化させるとともに、サスペンション溶射で得られたコーティングの特性にも影響を及ぼすことが明らかとなった。サスペンション溶射においては、スラリーの見かけ粘度が最も低い、粒子がよく分散していると考えられるサスペンション調製条件を選択することがよいと考えられる。

The effects of particle dispersion and flocculation states on the properties of suspension-sprayed coatings were investigated.  $Y_2O_3$  suspensions were prepared by mainly changing the dispersant dosage. The flow curves and gravitational settling hydrostatic pressure curves of the prepared suspensions were measured. The amounts of the dispersant adsorbed on the particles were also determined. In addition,  $Y_2O_3$  coatings were fabricated by suspension spraying, and the properties of the obtained coatings were examined. The addition of the dispersant affected both the suspension dispersion and/or flocculation state and the properties of sprayed coatings, because the amount of the dispersant adsorbed increased with increasing dispersant concentration. Furthermore, the coating characteristics improved as the apparent viscosity of the suspension decreased. This means that the optimal suspension conditions for suspension spraying can be chosen from the apparent viscosity measurement of the prepared suspensions.

## 1. 緒言

溶射は原料粉体を加熱することで熔融または軟化させ、加工対象物に吹きつける技術で表面をコーティングする技術である。溶射技術は、(1)皮膜生成速度が速い、(2)様々な基材に対して適用できる、などの特徴があり、半導体、液晶、医療機器等の幅広い分野で必

要とされている。さらに最近では、原料の微粒子を適当な溶媒に分散させたサスペンションを溶射に利用する「サスペンション溶射」と呼ばれる技術が注目されている。一般に微粒子は乾式では付着・凝集性が強いいため、サスペンションにすることでハンドリング性が向上し、溶射皮膜の更なる高性能化が期待されるためである。

これまでの研究<sup>1-5)</sup>では、主にサスペンション溶射に使用される溶射装置の運転条件の影響を検討した研究やサスペンション組成の影響を検討した例が多かった。しかしながら、実際にサスペンション中の粒子がどのような集合状態(粒子分散・凝集状態)であったかは必ずしも十分には評価されていなかった。サスペンション中の粒子分散・凝集状態は被膜の特性に大きな影響を及ぼしているものと推察されるため、サスペンション溶射プロセスを制御するためには、この粒子分散・凝集状態と被膜特性との関係を解明することが必要不可欠である。そこで本研究では、サスペンションの流動曲線及び沈降静水圧曲線の測定から、サスペンション中の粒子分散・凝集状態を評価し、溶射皮膜の特性評価結果との関係性を調査した。特に、環境への配慮から産業界の関心が高い水系サスペンションを用いて、サスペンション溶射プロセス最適化のためのサスペンション設計指針の確立を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 サスペンション調製

試料粉体にイットリア( $Y_2O_3$ , 平均粒子径 3.0  $\mu m$ , 密度 5.01  $g \cdot cm^{-3}$ , 融点 1530  $^{\circ}C$ , 日本イットリウム株式会社)、分散媒にイオン交換水、分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム(PCA、セルナ D-305、中京油脂)を用いた。あらかじめ分散剤と分散媒をスターラー攪拌にて混合し溶媒を調製した。ジルコニアボールを入れたポリエチレンポットに溶媒とイットリア粉末を投入し 1h ボールミル混合した。その後、ジルコニアボールを分離し、試験用サスペンションとした。サスペンションの粒子濃度は 23 vol% で一定とし、PCA 添加量を 0, 2.0, 3.5, 4.0, 10.0  $mg \cdot g^{-1} Y_2O_3$  と変えることでサスペンション中の粒子分散・凝集状態を変化させた。

### 2.2 サスペンション特性評価

#### 2.2.1 イットリアへのPCAの吸着量測定

調製したサスペンションを遠心加速度 3,300 G の条件で 1h 遠心分離し、得られた上澄みを全有機炭素計(TOC-V、島津製作所)により分析することで、未吸着の分散剤量を測定した。得られた未吸着分散剤濃度  $C$  [ $kg/m^3$ ] と分散剤添加濃度  $C_0$  [ $kg/m^3$ ] との差より、次式に従って吸着量  $W$  [ $kg/kg \cdot Y_2O_3$ ] を算出した。

$$W = \frac{(C_0 - C)}{M} V \quad (1)$$

ここで、 $V$  [ $m^3$ ] はサスペンション中の溶媒の体積を示している。

#### 2.2.2 沈降試験

調製したサスペンションをアクリル製の沈降管に投入し、静置した。管内径は 20 mm、サスペンション初期高さは 160 mm とした。最終充填(堆積層高さが 1 日たっても変化しなくなった時を最終充填とした)に達した時点での堆積層最終高さ  $H_{\infty}$  [m] を測り、次式で示す物質収支式から最終充填率  $\Phi_{\infty}$  [-] を算出した。

$$\Phi_{\infty} = \frac{\phi_0 h_0}{H_{\infty}} \quad (2)$$

ここで、 $\phi_0$  [-] はサスペンションの初期粒子濃度(体積分率)、 $h_0$  [m] はサスペンションの初期投入高さである。

### 2.2.3 流動特性評価

調製後のサスペンションの流動特性評価を行った。共軸二重円筒型回転粘度計(RheoLab QC, Anton Paar)を用い、せん断速度を 0~1000, 1000~0  $s^{-1}$  と変化させてせん断応力を測定した。測定したフローカーブから、任意のせん断速度におけるサスペンションの見かけ粘度を算出した。

### 2.2.4 沈降静水圧測定

調製したサスペンションを沈降管に投入し、沈降静水圧式スラリー評価装置(HYSTAP-3, JHGS, Japan)を用いて底部の静水圧を経時的に測定した。サスペンション投入高さは 150 mm とした。静水圧の最大値  $P_{\max}$  [Pa]、および、最小値  $P_{\min}$  [Pa] は以下の式から算出でき、静水圧は粒子の沈降・堆積に伴って、 $P_{\max}$  から  $P_{\min}$  まで減少していく<sup>6)</sup>。

$$P_{\max} = \rho_S gh = \{\phi_0 \rho_P + (1 - \phi_0) \rho_F\} gh \quad (3)$$

$$P_{\min} = \rho_F gh \quad (4)$$

ここで、 $\rho_S, \rho_P, \rho_F$ , [kg/m<sup>3</sup>] はそれぞれ、サスペンション、粒子、溶媒の密度を、 $h$  [m] は圧力伝達間先端部からサスペンション上面までの距離(有効サスペンション高さ)を示している。粒子が分散しているほど沈降静水圧の減少速度は遅くなるため、静水圧の減少速度の比較から、粒子の分散・凝集状態を推定できる<sup>6)</sup>。

## 2.3 成膜試験及び評価

溶射には高速フレーム溶射(HVOF)を用いた。基材にはアルミニウム合金(50×50×5 mm)を使用し、あらかじめブラスト処理することで表面を粗面化した。ブラスト処理面を上にして固定台に設置し、その上方から溶射フレームを走査させ成膜した。サスペンション供給量を 240 g·min<sup>-1</sup>、酸素供給量を 1200 scfh、溶射距離を 100 mm で固定した。

得られた溶射皮膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した。また、2値化ソフトを用いて SEM 観察画像から皮膜の気孔率を算出した。さらに、微小硬さ試験機(MMT-X、マツザワ)を用いて皮膜のビッカース硬さを測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 サスペンション特性

Fig.1<sup>7)</sup>に各 PCA 添加量における粒子表面への PCA 吸着量を示す。PCA はイットリア粒子に対し最大で添加量の 60 % が吸着しており、まずまず吸着していることがわかった。添加量を増やすごとに吸着量は増加するが、増加率は低く、吸着率(添加量に対する吸着量の割合)は低下していった。

各サスペンションを重力場で静置し、得られた堆積層の最終充填率を算出した結果を Table 1<sup>7)</sup>に示す。PCA 無添加の場合が最も密な堆積層を形成し、次いで 10.0 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高い充填率を示した。PCA 添加量 2.0, 3.5, 4.0 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、疎な堆積層を形成した

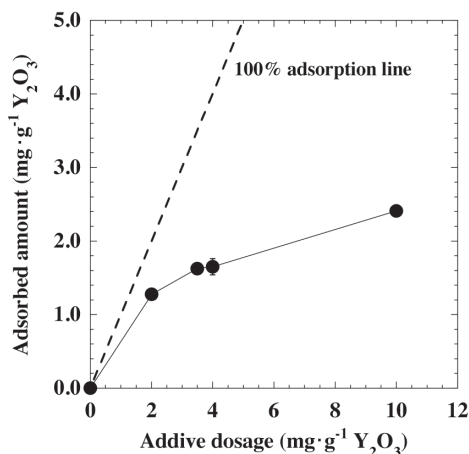


Fig. 1 Effect of PCA additive dosage on the adsorbed amount of PCA.

Table 1 Comparison of packing fraction of sediment and apparent viscosities.

Additive dosage (mg·g <sup>-1</sup> )	0	2.0	3.5	4.0	10.0
Packing fraction (-)	0.37	0.24	0.25	0.24	0.36
Apparent viscosity @ 200 s <sup>-1</sup> (mPa·s)	1.4	1.1	1.0	1.1	1.2
Apparent viscosity @ 1000 s <sup>-1</sup> (mPa·s)	14.8	9.0	7.4	7.2	6.7

ことから、これらのサスペンションでは粒子が凝集していることがわかる。

流動特性評価試験より得られた流動曲線と粘度の変化を Figs. 2, 3<sup>7)</sup>にそれぞれ示す。どのサスペンションにおいてもせん断速度が上昇するにつれて見かけ粘度が増加したことからダイラタント流体であることがわかる。特に PCA 無添加のサスペンションでは、せん断速度 400 s<sup>-1</sup> 付近でせん断応力の急激な上昇が見られた。また、PCA を添加したサスペンションにおいては添加量が増加するにつれて見かけ粘度は減少し、PCA 添加量が 10.0 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のときの粘度が最も小さく、粒子が分散していることがわかった。また、せん断速度の増加に対する見かけ粘度の増加も最も少なかった。溶射中にはノズル内のサスペンションのせん断速度は比較的大きいと考えられるため、見かけ粘度が低いだけでなく、せん断速度の増加に対しても見かけ粘度が増加しないことは望ましいサスペンション

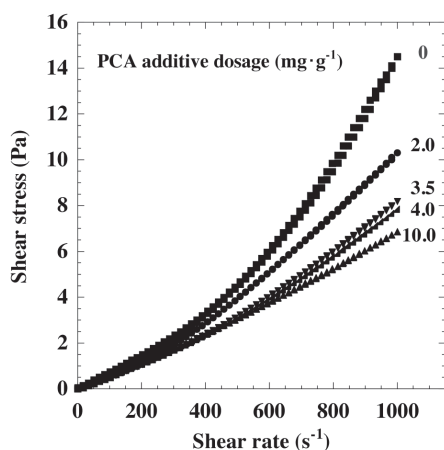


Fig.2 Flow curves of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions.

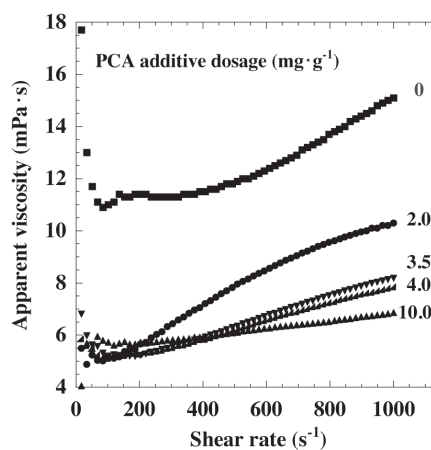


Fig.3 Apparent viscosities of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions.

特性であると考えられる。一方で、重力沈降試験で高密度な堆積層が得られた PCA 無添加のサスペンションは、充填性が非常によいということから判断すると粒子は良く分散していることになる。実際に、流動曲線も低せん断速度域では PCA10.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Y}_2\text{O}_3$  と同程度の見かけ粘度を示しているが、高せん断速度域では見かけ粘度が急激に大きくなるため、溶射プロセスに用いるサスペンションとしては適していないと考えられる。

サスペンションの沈降静水圧を測定した結果を Fig. 4<sup>7)</sup> に示す。PCA 添加量 0, 10.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Y}_2\text{O}_3$  では沈降静水圧の減少勾配は小さく、粒子が分散していることがわかる。PCA 2.0, 3.5, 4.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Y}_2\text{O}_3$  においては、測定開始直後は静水圧は緩やかに減少するものの、測定開始 4h 付近で静水圧減少勾配が大きくなっていることがわかる。このことから、調製直後粒子が分散していたサスペンションが、調製後 4h 程度で粒子が凝集したことが分かる。すなわち、粒子の分散安定性が低いサスペンションであったということである。サスペンションの安定性は製品の歩留まり向上に直結するため重要であり、サスペンションの流動曲線の違いからはそれほど特性に差がないと思われたサスペンションであっても安定性が大きくことなる場合があることが静水圧測定から示された。

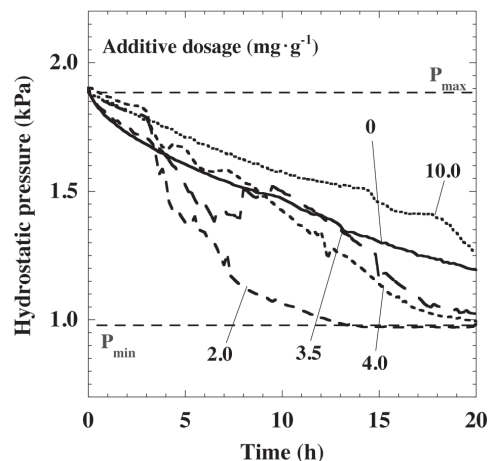


Fig.4 Hydrostatic pressure curves of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  suspensions.

### 3.2 溶射皮膜特性

Fig.5<sup>7)</sup> に溶射後の皮膜断面を走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した写真を示す。成膜試験の結果、PCA 無添加の場合だけは溶射の途中でサスペンションが経路内で詰まったために材料搬送ができず、試験を中止した。先述のサスペンション流動特性評価から、PCA 無添加のサスペンションは、他のサスペンションよりも強いダイラタンシー性を持つことが明らかとなっている。このことから、せん断速度が比較的大きいと考えられる材料搬送用ホース内部または溶射ガンの出口付近で粒子が急激に凝集し、経路を詰まらせてしまったと考えられる。また、PCA 添加量 0, 2.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Y}_2\text{O}_3$  のサスペンションから得ら

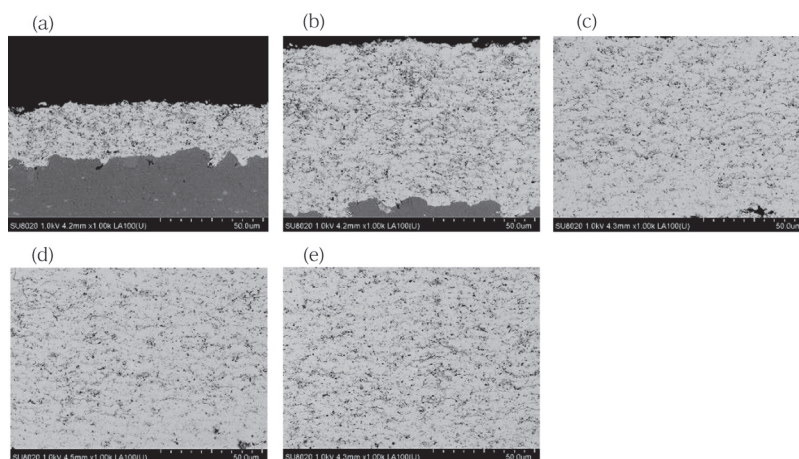
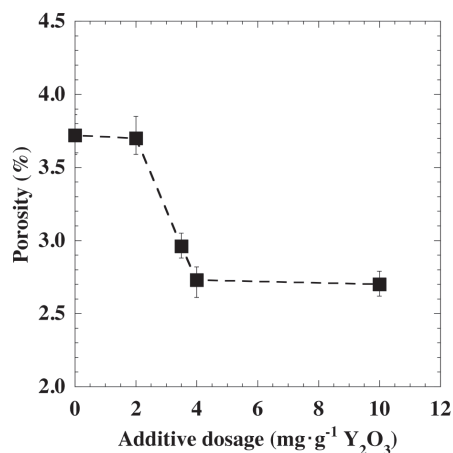
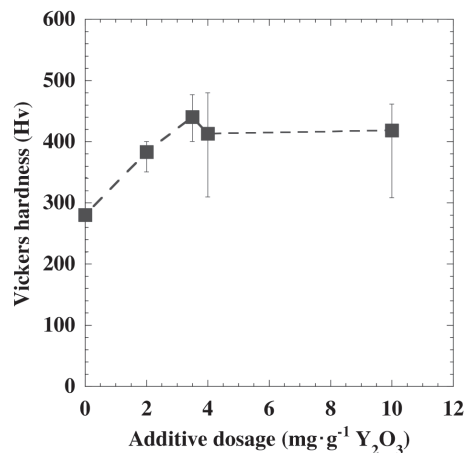


Fig.5 SEM images of cross section of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sprayed coatings.

Fig. 6 Porosity of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sprayed coatings.Fig. 7 Vickers hardness of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sprayed coatings.

れた皮膜では比較的多くの気孔が観察された。Figs. 6, 7<sup>7)</sup>には、各 PCA 添加量における皮膜の気孔率とビッカース硬度をそれぞれ示した。なお、図中のバーは 3 回の測定値の最大値と最小値を表している。PCA 添加量が 0, 2.0 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のときに気孔率が 3.7 % と他の PCA 添加量に比べ高く、気孔が多いことがわかる。また、おおまかには、PCA の添加量が多いほど気孔率が小さくなる傾向が見られた。ビッカース硬度においては、PCA 添加量 0, 2.0, 3.5 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順で大きく上昇し、それ以降は PCA 添加量が増加してもほぼ変化しなかった。このことから、PCA 添加量 0, 2.0 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のサスペンションから得られた皮膜は、気孔が多いために強度が低下していることがわかる。PCA 添加量を 4.0 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> まで増加させることで硬く緻密な皮膜を得られることがわかった。

以上のサスペンション特性評価結果と溶射皮膜の特性との関係を Figs. 6, 7<sup>7)</sup> に示す。ここではサスペンション特性として、異なるせん断速度の見かけ粘度をとり、皮膜の気孔率と比較した。この結果から、溶射皮膜の気孔率とサスペンションのせん断速度 1000 s<sup>-1</sup> における見かけ粘度に良い相関がみられ、せん断速度 200 s<sup>-1</sup> における見かけ粘度とは対応しなかった。フローカーブの測定結果から、本研究で使用したサスペンションはダイラタンシー性を示すことが分かっている。溶射プロセスにおいては比較的大きなせん断速度になる部分が存在するため、高せん断速度域での見かけ粘度、すなわち、高せん断速度域での粒子分散・凝集状態が被膜特性に大きく影響したものと考えられる。今回の検討では、PCA が十分に粒子に吸着している PCA を 4 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以上添加したサスペンションにおいて、高せん断速度域での粒子分散が達成され、緻密で強度の高い溶射皮膜が得られたと言える。一方で、PCA 添加量が 4 mg·g<sup>-1</sup>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のサスペンションでは、沈降静水圧の減少勾配が増加しており、粒子の分散安定性がやや劣ることが示されており、高せん断速度域での粒子分散性だけでなく、粒子分散状態の安定性についても考慮する必要があると考えられる。

#### 4. 結言

イットリアを用いた水系サスペンションにおいて、PCA 添加量を変えることにより粒子分散・凝集状態を変化させた。調製した各サスペンションについて PCA 吸着量測定、沈降試験、流動特性評価試験、及び沈降静水圧測定を行った。さらに、サスペンション溶射によって成膜試験を行い、その皮膜の特性評価を行った。

その結果、PCA 無添加のサスペンションでは、沈降試験で高い充填性を示したものの、流動性評価では強いダイラタンシー性を示した結果、溶射の途中でサスペンションが装置内に詰まり、安定して成膜できないことがわかった。PCA を添加したサスペンションでは、PCA 添加量を増やすことでサスペンション中の粒子は分散し、見かけ粘度は低くなった。溶射実験では、サスペンションの PCA 添加量が増えるごとに緻密で硬い膜が形成された。この被膜の特性は、せん断速度  $1000 \text{ s}^{-1}$  という比較的高せん断速度域で測定したサスペンションの見かけ粘度と相関がみられた。しかし、PCA 添加量が  $4.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Y}_2\text{O}_3$  程度では、サスペンションが経時変化し、粒子が分散状態から凝集状態へと変化するため、長時間溶射を行う場合は注意が必要であるといえる。

以上のことから、溶射皮膜の特性制御のためには、比較的高せん断速度域でサスペンションの流動性(見かけ粘度)を評価することに加え、沈降静水圧測定からサスペンションの分散状態の安定性を評価することが重要であると考えられる。

## 5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) M. Suzuki, Suspension Plasma Spraying, J. Jpn. Weld. Soc, 83, 108-111, (2014).
- 2) P. Sokolowski, L. Latka, L. Pawlowski, A. Ambroziak, S. Kozerski, B. Nait-Ali, Characterization of microstructure and thermal properties of YCSZ coatings obtained by suspension plasma spraying, Surf. Coat. Technol., 268, 147-152, (2015).
- 3) P. Carpio, E. Bannier, M. D. Salvador, A. Borrell, R. Moreno, E. Sanchez, Effect of particle size distribution of suspension feedstock on the microstructure and mechanical properties of suspension plasma spraying YSZ coatings, Surf. Coat. Technol., 268, 293-297 (2015).
- 4) M. Vicent, E. Bannier, P. Carpio, E. Rayon, R. Benavente, M. D. Salvador, E. Sanchez, Effect of the initial particle size distribution on the properties of suspension plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coatings, Surf. Coat. Technol., 268, 209-215 (2015).
- 5) P. Carpio, M. D. Salvador, A. Borrell, E. Sanchez, R. Moreno, Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, Surf. Coat. Technol., 307, 713-719, (2016).
- 6) T. Mori, K. Kuno, M. Ito, J. Tsubaki, T. Sakurai, Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement –Analysis Based on Apparent Weight Flux Ratio –, Adv. Powder Technol., 17, 319-332 (2006).
- 7) N. Iwata, T. Mori, Effects of Particle Dispersion on the Properties of Suspension-Sprayed Coatings, J. Ceram. Soc., Japan, 125 (10), 1-6 (2017).