

サスペンション溶射における粒子分散・凝集状態が溶射皮膜特性に及ぼす影響

Effect of Particle Dispersion State on Properties of Sprayed Coating for Suspension Spraying

岩田尚也¹, 森隆昌^{2*}

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻

²法政大学生命科学部環境応用化学科

Naoya Iwata¹, Takamasa Mori^{2*}

¹Graduate School of Science and Engineering, Major in Applied Chemistry, Hosei University

²Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University

*Corresponding Author: tmori@hosei.ac.jp

Abstract

Suspension spraying is a promising surface modifying technology because finer particles can be used compared to conventional thermal spraying. However, the optimal conditions for preparing the suspension have not been established yet. Thus, the effects of the particle dispersion and flocculation state in suspensions on the properties of coatings fabricated by suspension spraying were discussed in this paper. Y_2O_3 suspensions were prepared by changing the additive amount of dispersant and the flow curve and gravitational settling behavior of the prepared suspensions were investigated. The adsorbed amount of dispersant on the particles was also determined. In addition the Y_2O_3 coatings were fabricated by suspension spraying and the properties of obtained coatings were investigated. It was found that the addition of dispersant had little effect on the particle packing behavior even though the adsorbed amount of dispersant increased with an increase in the additive amount. It was also shown that the particle dispersion and flocculation state for suspensions with dispersant changed as time was elapsed.

1. 緒言

溶射は、加熱することで熔融または軟化させた粒子を加工対象物に吹き付けることでコーティングする表面改質技術の一つであり、その特徴として皮膜生成速度が速く、様々な材料、あらゆる基材に適用可能といった利点があげられる。そのため溶射技術は鉄鋼、製紙、輸送機器エネルギーなどの基幹産業から最先端の半導体、液晶、宇宙開発、医療に至るまで様々な分野で必要とされている。

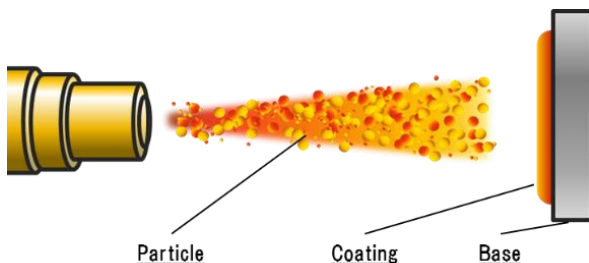


Fig.1 Schematic thermal spray

近年、より高機能な皮膜が求められるようになり、それに伴って材料粒子の微粒化が進んでいる。しかし、微粉は乾式において扱いづらく凝集体を形成しやすい。そのため皮膜中に気孔やクラック、または未熔融の粒

子が残る不均質な膜となる。さらに材料粒子の搬送用ホースが閉塞するなどの問題も生じる。

これらの課題を克服する手段として、微粉を溶媒に分散させ溶射材料に使うサスペンション溶射が注目されてきている。この溶射法では、液中での粒子の分散状態が皮膜の特性を決定づけるため、サスペンションを適切に評価・制御することが必要である。しかし、サスペンション溶射は比較的新しい技術であり、サスペンションの分散・凝集状態と溶射皮膜の特性との相関は十分に解明されていない。

そこで本研究では溶射用サスペンションの分散・凝集状態を評価し分散・凝集状態が溶射皮膜特性に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

2.1 分散剤選定

本実験では試料粉体に Y_2O_3 (イットリア, 平均粒子径 $3.0 \mu m$, 比重 5.0, 日本イットリウム) を使用した。実験用サスペンションを作製する前に、まず Y_2O_3 に合う分散剤の選定を行った。予備試験に用いた分散剤は PEI (ポリエチレンイミン, 有効成分 30 wt%, 和光純薬工業) と PCA (ポリカルボン酸アンモニウム塩, セルナ D-305, 有効成分 40 wt%, 中京油脂) の 2 種類であり、 Y_2O_3 サスペンションに PEI を 3.6 mg/g , PCA を 3.5 mg/g 添加し

た時の吸着率をそれぞれ測定した。吸着量の算出は、調製後のサスペンションを遠心分離して得られた上澄み溶液を TOC (全有機体炭素計, 島津製作所) で分析し、未吸着の分散剤量を測定することでその仕込み量との差から得た。

$$W = \frac{(C_0 - C)V}{M} \times 10^3 \quad (1)$$

ここで、吸着量 W [mg/g] は粒子 1 g に対して吸着した分散剤の質量であり、 C_0 [g/L] は分散剤の仕込みの濃度、 C [g/L] は定量した未吸着の分散剤濃度、 V [L] は仕込みの溶媒体積、 M [g] は仕込みの粉体質量である。また、吸着率は分散剤吸着量と仕込み量との比から算出した。

PEI と PCA の吸着率の結果を Fig.1 に示す。

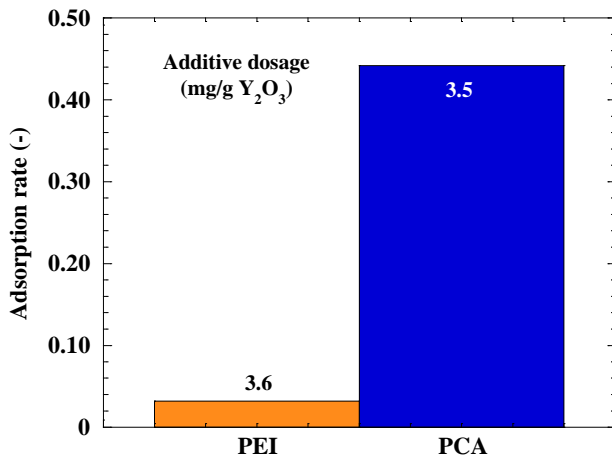


Fig.2 Adsorption rate of PEI and PCA

Fig.1 より、 Y_2O_3 粒子 1 g 当たりほぼ同等の添加量を加えたが PCA のほうが 40% を超える吸着率を示したのに対し PEI は 4% 以下と吸着率は低かった。この結果から、本実験に用いる分散剤は PCA とし、その添加量をパラメータにすることでサスペンションの粒子分散・凝集状態を変えることを試みた。

2.2 サスペンション調製

試料粉体に Y_2O_3 、分散媒にイオン交換水を用いた。分散剤は PCA を使用し、 Y_2O_3 1 g に対して 0, 2.0, 3.5, 4.0, 10.0 mg 添加した。全量 200 ml、粒子濃度 60 mass% (23 vol%) となるよう試料を計量し、ボールミルを 1 時間かけた。その後真空脱泡を 1 分間行い、実験用サスペンションとした。

2.3 高分子吸着量測定

各分散剤添加量に対し、その吸着量を測定した。吸着量の測定方法については 2.1 に示したとおりである。

2.4 沈降試験

調製されたサスペンションの分散・凝集状態について、沈降管にサスペンションを投入、自然沈降させ最終充填に達した時点の堆積層高さを測ることで最終充填率を算出し評価した。

$$\Phi = \frac{h}{H} \phi \quad (2)$$

ここで、 Φ [-] は充填率、 h [mm] はサスペンション高さ、 H [mm] は堆積層高さ、 ϕ [-] はサスペンション粒子体積濃度である。

2.5 流動特性評価

調製したサスペンションの流動特性について、共軸二重円筒型回転粘度計 (Rheolab QC, Anton Paar) を用いて、せん断速度 0~1000 s^{-1} に対するせん断応力を測定した。

3. 結果

3.1 高分子吸着量測定

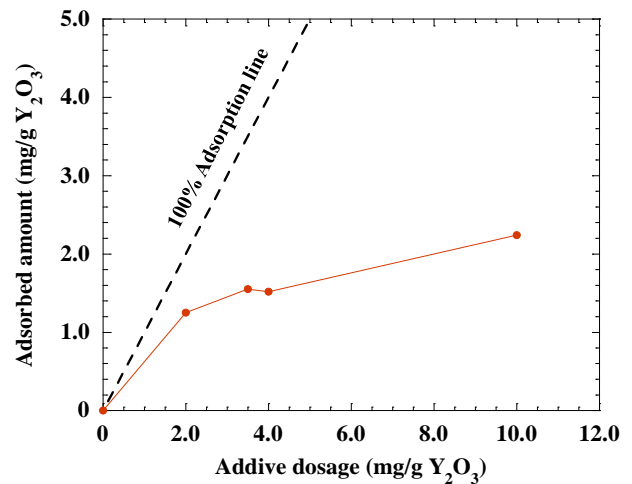


Fig.3 Adsorbed amount of PCA

PCA の各濃度における吸着量を Fig. 3 に示す。結果より、PCA 濃度が増加するほど、粒子 1 g 当たりの吸着量も増加することがわかった。

3.2 沈降試験

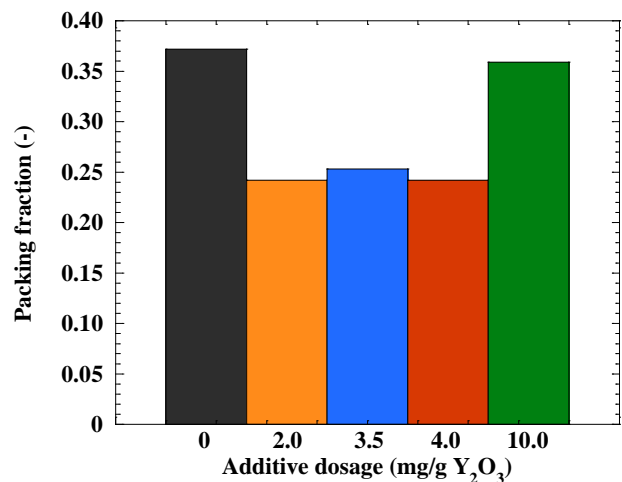


Fig.4 Packing fraction of sediment

各 PCA 添加量におけるサスペンションの最終充填率を Fig.4 に示す. 結果より, PCA 添加なしのサスペンションが最も分散していることがわかった. また, PCA 添加量が 10.0 mg/g まで増加するとサスペンションは PCA 添加なしと近い充填率を示した.

3.3 流動特性評価

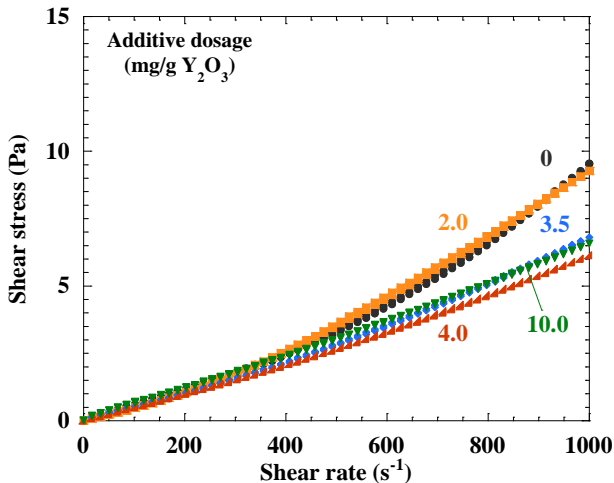


Fig.5 Flow curves of Y_2O_3 suspensions

各 PCA 添加量におけるサスペンションの流動曲線を Fig.5 に示す. この結果から PCA なしにはややダイラタンシー性が見られた. また, PCA 添加量が増えると流動曲線は直線性が良くなり, 粘度も $6.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ と小さいことがわかる. 流動曲線の結果では, 各 PCA 添加量においても粘度は小さく一見分散性は良いように見えるが, Fig.5 の充填率の結果では PCA 添加量による分散性の違いが大きく表れた. そこで沈降試験終了後の堆積層をスパーテルでほぐし, 流動曲線を再度測定した. その結果を Fig.6 に示す.

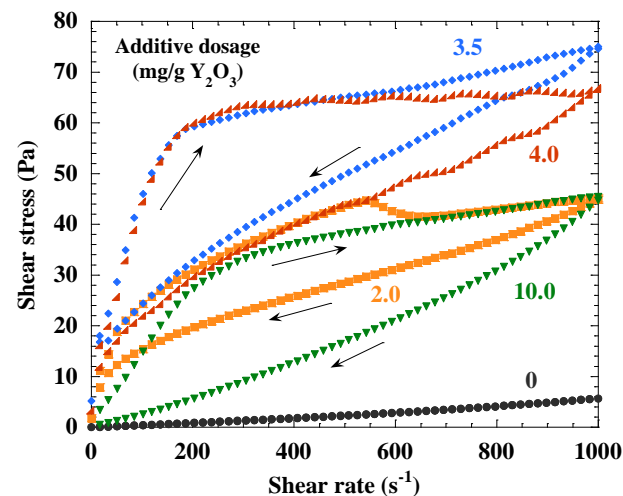


Fig.6 Flow curves of Y_2O_3 suspensions after sedimentation

結果より, PCA 添加なしの沈降後の流動曲線は調製直後の流動曲線と同じ挙動を示したものの, PCA 添加サスペンションでは沈降後, 流動曲線はシエアシニング性を示し, セン断速度 1000 s^{-1} 時の粘度も大きく上昇した. このことから, PCA 添加サスペンションでは最終充填状態に至るまでに経時変化を起し, 粒子は凝集したことがわかる.

3.4 溶射皮膜特性評価

以上のサスペンションを溶射した結果については当日のポスターに記載する.

4. 結言

Y_2O_3 サスペンションに対し分散剤 PCA を添加することでその粒子分散・凝集状態を変化させることができた. また, PCA 添加量を増やすとその吸着量は増加していくことが示されたが, Y_2O_3 に対して PCA は粒子を凝集させる作用が働くことが示された.

参考文献

- 1) P. Carpio, et al ; *Surf. Coat. Tech.*, 268, 293-297 (2015)
- 2) M. Aghasibeig, et al ; *Surf. Coat. Tech.*, 285, 68-76 (2016)
- 3) M. Bredol, et al ; *J. Colloid Interface Sci.*, 402, 27-33 (2013)