

溶射粒子モニタリング装置によるセラミックス溶射粒子の測定*

桑嶋 孝幸**、齋藤 貴**、千葉 晶彦***、石田 佳範****、川村 淳*****

溶射粒子モニタリング装置を使用して、セラミックス溶射粒子の速度と温度の測定を行い、溶射条件の皮膜性状への影響について検討を行った。作動ガスとしてAr-H₂とAr-Heの2種類を使用した。2次ガスの流量の増加及び電流値の増加に伴って粒子速度、粒子温度は増加する傾向が認められた。Ar-HeとAr-H₂を比較するとAr-Heの方が粒子速度が速く、粒子温度は低かった。ハイドロキシアパタイト溶射では、Ar-H₂では分解が認められた。この原因は、Ar-H₂では、プラズマジェットが高温で低速であるためであると考えられた。

キーワード：セラミックス、粒子速度、粒子温度、モニタリング、溶射条件

Measurement of Ceramic Sprayed Particles Using Accuraspray Measurement System

KUWASHIMA Takayuki, SAITOH Takashi, CHIBA Akihiko,
ISHIDA Yoshinori and KAWAMURA Jun

Particle velocity and temperature during plasma spraying using ceramics spray material were measured by thermal spray particle monitoring system (Tecnar accuraspray-g3) and effect of thermal spray condition on them were studied. Hydroxyapatite and zirconium oxide powders were used as spray material. F4-MB plasma spray gun manufactured by Sulzer Metco was used as plasma spray equipment. Ar-He and Ar-H₂ gases were used as plasma forming gas. Particle velocity and temperature were increased with increasing secondary gas flow rate and arc current. Thermal spray particles had high velocity and low temperature using Ar-He gases compare with Ar-H₂ gases. Hydroxyapatite was decomposed during plasma spraying using Ar-H₂ gas as plasma forming gas. It was considered that the decomposition was caused by plasma jet of high temperature and low velocity.

key words : ceramics, particle velocity, particle temperature, monitoring, spray condition

1 緒 言

溶射は加工速度が速くセラミックス、サーメット、金属などほとんどの材料をコーティングすることができる優れた特徴を有している。溶射方法としては、フレーム溶射法、プラズマ溶射法、アーク溶射法、高速フレーム溶射法など非常に多くの種類が実用化されている。いずれの溶射方法においても、溶射材料は何らかの熱源によって熔融または半熔融状態にされ、基材に向かって吹き付けられる。基材に衝突した溶射粒子は、衝突、凝固、積層というプロセスを経て、皮膜が形成される。フレーム温度と粒子速度は、プラズマ溶射で約 15,000K、200m/s、高速フレーム溶射で約 3100K、400m/s といわれている。エネルギー的な観点で見ると、プラズマ溶射法は非常に高温のプラズマの熱エネルギーを、高速フレーム溶射法は、半熔融状態にした溶射粒子を非常に高速に加速して皮膜を形成することから、運動エネルギーを利用して皮膜を形成している。従来は、溶射のガス流量や電流値などのパラメータを一つの指標として皮膜の硬さや密着力

に対する影響が議論されてきた。粒子温度や粒子速度は、皮膜特性に大きな影響を与える重要な要素であり、溶射パラメータでの影響についての議論は、間接的なもので、本来、粒子温度や粒子速度をパラメータとして皮膜特性を議論する必要がある。しかし、溶射粒子が溶射ガンの粉末供給ポートから出て、基材に衝突するまでの時間は、数 ms という非常に短い時間であるため、直接測定することは非常に難しかった。近年、溶射粒子の温度や速度をリアルタイムで測定できる装置が開発され、溶射の品質管理等に利用され始めている。溶射皮膜の品質管理や研究開発で大きな成果が期待されている。

溶射加工の応用分野として生体材料分野は非常に有望な分野である。Co-Cr-Mo合金は、従来の金属系生体材料よりも疲労強度や耐摩耗性などにおいて優れた特性を有しているといわれている。しかし、生体親和性を改善するためには何らかの表面処理が必要である。この合金表面への溶射によるハイドロキシアパタイトのコーティングは、生体親和性を改善する有効な方法である^{1),2)}。

* 都市エリア産学官連携促進事業

**** 岩手大学大学院生

** 材料技術部

***** (株) ミクニ

*** 岩手大学工学部

しかし、ハイドロキシアパタイトは加熱による分解が生じる可能性があり、コーティング条件を十分に検討する必要がある。そこで本研究では、溶射条件がハイドロキシアパタイトの密着性や結晶構造に与える影響を調べると共に、溶射粒子モニタリング装置を使用して、溶射条件が溶射粒子温度や速度に与える影響について検討を行った。

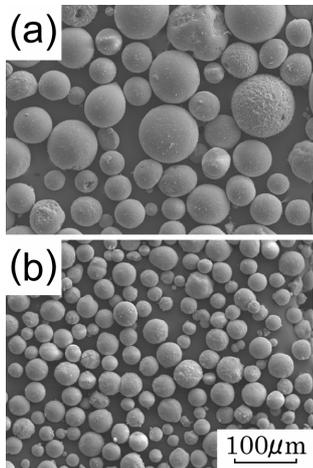


図1 溶射材料外観の電子顕微鏡写真
(a)ジルコニア、(b)ハイドロキシアパタイト

表1 溶射条件

作動ガス	Ar-H ₂	Ar (75psi, 35SLPM)
		H ₂ (50psi, 0~10SLPM)
	Ar-He	Ar (75psi, 30SLPM)
		He (75psi, 0~80SLPM)
作動電流(A)	300~700	
溶射距離(mm)	80~200	

2 実験方法

2-1 供試料

溶射材料は、スルザーメテコ社製のイットリア安定型ジルコニア粉末 (10~45 µm) とパウレックス (株) 社製のハイドロキシアパタイト粉末 (10~45 µm) を使用した。溶射材料外観の SEM 写真を図1に示す。溶射材料は、乾燥炉中で十分乾燥してから使用した。

金属基材は板状 (幅 50mm×長さ 60mm×厚さ 5mm) と円柱状 (φ25mm×長さ 40mm) の Ti を使用した。板状試験片は、X 線回折などの評価に円柱状試験片は皮膜の密着力測定に使用した。基材はアセトンで脱脂後、ブラスト処理を行い表面を粗面化、清浄化して溶射に供した。

2-2 溶射条件及び溶射粒子モニタリング方法

溶射装置はスルザーメテコ社製のプラズマ溶射装置 (制御装置 9MC、溶射ガン F4-MB、最大出力 55kW) を使用した。溶射条件を表1に示す。作動ガスは Ar-H₂、Ar-He の2種類を使用した。溶射装置は6軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式で、皮膜厚さが約 250 µm になるようにパス数を調整して行った。また、溶

射条件の溶射粒子への影響についても検討を行った。

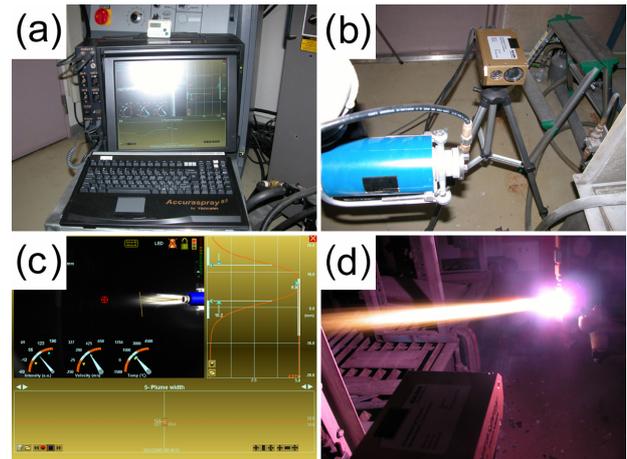


図2 溶射粒子モニタリング装置
(a)、(b)装置外観、(c)測定画面、(d)測定中

測定は、溶射粒子モニタリング装置 (Tecnar 社製 accuraspray-g3 型) を使用した。装置外観写真と測定画面、溶射ガンと測定用カメラの配置写真を図2に示す。測定装置は制御用コンピュータとカメラから構成されている。測定エリアは、直径 3mm 深さ方向 15mm の範囲の平均的はデータを収集することができる。測定では、作動ガス流量、作動電流を変化させた。また、溶射距離の影響についても所定の位置に溶射ガンを移動して測定を行った。測定に際しては、溶射粒子の中央部に測定ポイントがくるように位置を調整して、測定データが十分に安定した後のデータを採用した。

2-3 評価方法

溶射した試験片は精密切断機で切断して樹脂に埋め込み自動研磨機で研磨した。溶射皮膜の構造解析は X 線回折装置 ((株)リガク製 RINT2200) を使用した。分析条件は Cu 管球を使用し、管電圧 40kV、管電流 30mA で行った。

皮膜の密着力は、溶射した円柱状の試験片を基材と同一形状の基材にエポキシ系接着剤で接着してユニバーサルジョイントを介して上下方向に引っ張り、皮膜を剥がすことによって測定を行った。

3 実験結果及び考察

3-1 作動電流の皮膜密着力への影響

溶射皮膜の密着力と作動電流の関係を図3に示す。作動ガスとして Ar-H₂ を使用した皮膜は、作動電流の影響を調べるために作動電流を変化させている。Ar-H₂ を使用した皮膜は作動電流の上昇とともに密着強さが高くなる傾向を示している。Ar-He を使用した皮膜は、作動電流 700A でのみ溶射を行ったが、300A で Ar-H₂ を使用した皮膜よりも密着強度が低い。作動ガスとして Ar-H₂ を使用した方が Ar-He を使用した皮膜よりも密着強度高くなっていることがわかる。

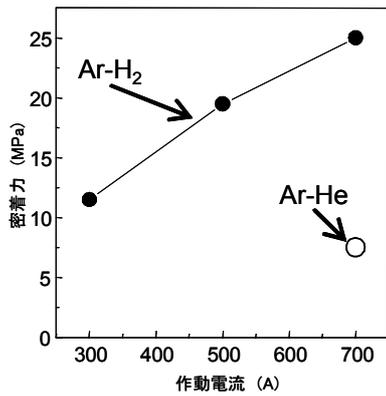


図3 溶射皮膜の密着力測定結果

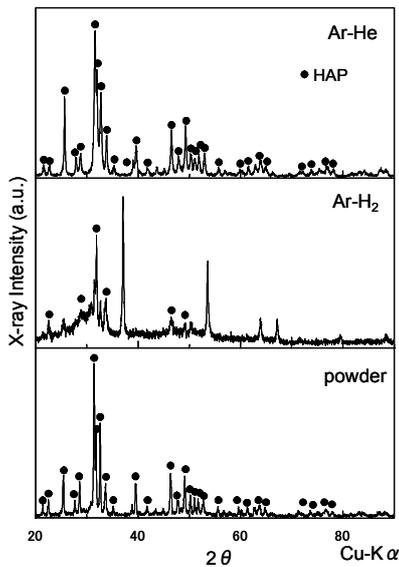


図4 ハイドロキシアパタイト溶射皮膜のX線回折測定結果

次にハイドロキシアパタイト溶射皮膜のX線回折結果を図4に示す。比較のために溶射粉体の結果も併せて示す。作動ガスとしてAr-Heを使用した皮膜はハイドロキシアパタイト粉末とあまり大きな差は認められない。これに対して作動ガスとしてAr-H₂を使用した皮膜は大きく結果が異なり、ハイドロキシアパタイトのピーク強度が低下し、ハイドロキシアパタイトの熱分解生成物と思われるピークが認められる。

溶射の皮膜形成プロセスでは、プラズマ等の熱源によって加熱された溶射粒子が基材に衝突、凝固、積層して皮膜が形成される。そのため粉末冶金法で作製された材料と比較して皮膜中の粒子間結合は、部分的な結合である。溶射粒子は粒子径やフレームに投入された位置によって熔融状態が異なり、このため分解や酸化などの程度も異なっていると考えられる。作動ガスとしてAr-H₂を使用した場合、溶射粒子はよく熔融したために粒子間結合が高くなり、皮膜の密着強度が高くなったと考えられる。溶射粒子に対する入熱量は、フレームの温度と飛行速度の影響を受ける。すなわちフレーム温度が高い場合でも

飛行速度が速ければ入熱量は小さくなり、逆にフレーム温度がそれほど高くない場合でも、飛行速度が遅ければ、入熱量は高くなると考えられる。そこで溶射粒子モニタリング装置を使用し、溶射条件が溶射粒子の飛行速度や温度に及ぼす影響について検討を行った。

3-2 溶射粒子モニタリング結果

図5、図6に作動ガスとしてAr-H₂、Ar-Heを使用して、2次ガスの流量と電流を変化させた場合の溶射粒子の測定結果を示す。Ar-H₂ではH₂流量、電流値の増加とともに溶射粒子速度、温度とも上昇する傾向が認められる。Ar-HeではHe流量の増加に伴って溶射粒子速度は増加する傾向が認められるが、溶射粒子温度はHe流量20付近に極大値が認められる。電流値の影響に注目すると450Aを境に粒子速度の増加率が変化している。

また、粒子温度は450Aを超えると急激に上昇していることがわかる。尚、400A以下では粒子温度の測定はできなかった。これは、溶射粒子モニタリング装置では、粒子温度は、溶射粒子自身が熔融して発光しないと測定できないためであると考えられる。

次に溶射距離の影響について測定した結果を図7に示す。Ar-H₂では、溶射粒子温度は溶射距離の増加と共に減少する傾向が認められるが、溶射粒子速度は、120mm以上から減少する傾向が認められる。Ar-Heでは、溶射粒子温度は溶射距離の増加と共に減少する傾向が認められるが、溶射粒子速度は、100mm以上から急激に上昇して160mm付近まではほぼ一定の値となり、180mm以上から急激に低下している。Ar-H₂とAr-Heを比較してみると粒子温度はAr-H₂の方が約450K高くなっていて、粒子速度はAr-Heの方が約50m/s早くなっている。プラズマ溶射の作動ガスは、ArやHeなどの単原子ガスの加熱よりもH₂やN₂などの2原子ガスの加熱の方がエンタルピーが大きく溶射粉末を熔融させることが可能である。そのためH₂流量が増加すると溶射粒子に対する入熱量が大きくなり、粒子温度が高くなったと考えられる。

また、ガス流量は、2次ガスとしてHeを使用した方が作動ガス全量の流量は多くなっている。プラズマ溶射ガンのノズル内径は一定であり、ガス流量が多い方が流速は速くなると考えられる。2次ガスとしてH₂とHeを流さない場合の溶射粒子速度はほぼ同じ値となっていることから2次ガスとしてHeを使用した場合の粒子速度が速いのは、2次ガスの流量が多く全体のガス流量が多いためであると考えられる。

2次ガスとしてH₂を使用した方が、粒子速度は遅く、粒子温度は高くなっている。また2原子ガスのエンタルピーが高いため、溶射粒子への入熱量は大きくなると考えられる。ハイドロキシアパタイトのX線回折では、2次ガスとしてH₂を使用した方が入熱量が大きく、そのため溶射粒子の分解が起こり、また、溶射粒子は2次ガスとしてHeをした場合よりも良く熔融したため皮膜内の粒子

間結合度が高くなり、密着力が増加したと考えられる。ハイドロキシアパタイトの溶射では、ハイドロキシアパタイトの分解を抑制しながら密着力を向上させる必要がある。そのため溶射条件等を変化させた多層コーティングが必要であると考えられる。

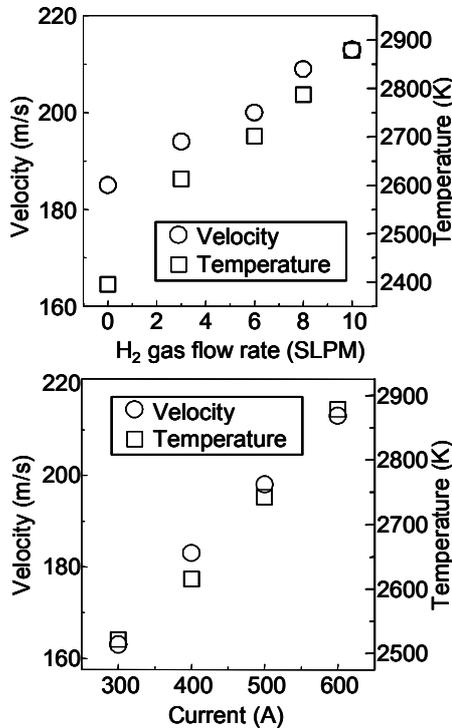


図5 溶射粒子モニタリング装置測定結果 (作動ガス: Ar-H₂)

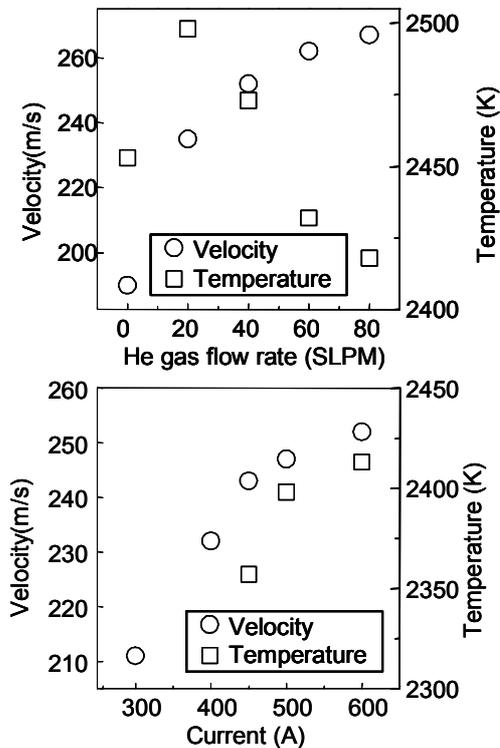


図6 溶射粒子モニタリング装置測定結果 (作動ガス: Ar-He)

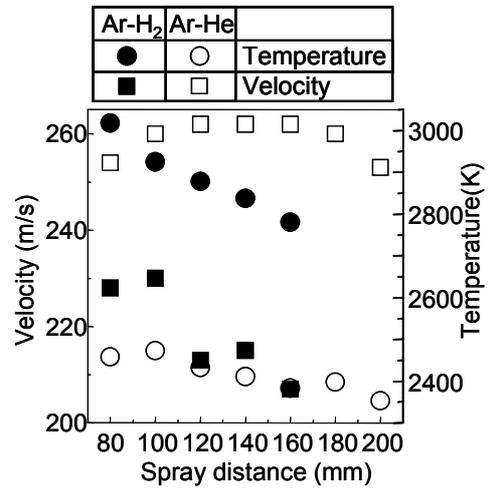


図7 溶射粒子モニタリング装置測定結果

4 結 言

溶射粒子測定システムを使用して、溶射条件が粒子温度、粒子速度に与える影響について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 作動ガスとしてAr-H₂を使用した場合、H₂流量や電流の増加によって粒子速度、粒子温度は上昇した。また溶射距離の影響は、120mm以上で溶射粒子速度が減少する傾向が認められた。
- (2) 作動ガスとしてAr-Heを使用した場合、He流量や電流の増加によって粒子速度、粒子温度は上昇した。粒子温度は、ガス流量によって極大値が認められた。2次ガスとしてH₂とHeを比較してみるとHeの方が粒子速度が速く、粒子温度は低かった。
- (3) ハイドロキシアパタイトのプラズマ溶射では、作動ガスとしてAr-H₂を使用した場合、ハイドロキシアパタイトの分解が認められた。Ar-Heを使用した場合は、分解は抑制されたが密着強度が低下した。

謝 辞

プラズマ溶射装置および溶射粒子モニタリング装置の導入にあたり日本自転車振興会公設試設備整備事業の補助を受けた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. Li, K. A. Khor and P. Cheang : Biomaterials 23, 2105-2112 (2002).
- 2) Y. C. Yang, E. Chang : Thin Solid Films 444, 260-275 (2003).