

# プラズマ電極型溶射ガンの Ti-Al 傾斜構造膜作製への適用

大崎 堅<sup>1</sup>・本村 理<sup>2</sup>・多田 直文<sup>1</sup>・福政 修<sup>1</sup>

<sup>1</sup>電気電子工学科

<sup>2</sup>大学院電気電子工学専攻

安定かつクリーンなプラズマジェットを生成しうる、プラズマ電極型溶射ガンを用いて、Ti-Al 傾斜構造膜を作製し、膜の構造および組成のジェット熱出力依存性を調べた。

その結果、ジェット熱出力に関係なく所定の送給比率設定値とほぼ同等の比率の傾斜構造膜が得られた。また、膜中にはTiとAlの金属間化合物は生成されていなかった。ジェット熱出力が7.1kW以上で作製した膜は緻密であり、各層間および基板との密着が良好であった。よって、本溶射ガンはTi-Al 傾斜構造膜の作製に有効であることが分かった。

**Key Word :** Plasma spraying, Plasma spray gun, Functionally graded coatings, Thermal plasma

## 1. はじめに

傾斜機能材料は、組成及び組織が厚さ方向に連続的に傾斜化されたものであり、単一の材料では得ることのできない複数の機能を併せ持った新素材である<sup>1)</sup>。この材料の研究開発は、宇宙往還機用の機体およびエンジン材料<sup>2)</sup>への応用を目的として最初に開始されたが、現在では、組成分布や組織を精密制御することによりエネルギー分野<sup>3)</sup>、エレクトロニクス分野<sup>4)</sup>等への応用を目指し、研究が活発に行われている。

傾斜機能材料の作製には、プラズマ溶射法、物理/化学蒸着法、薄膜積層法、焼結法等様々なプロセス<sup>5)</sup>が用いられている。それらの中でもプラズマ溶射法は、他の手法に比べ複雑な形状の物体表面への溶射が可能、成膜速度が速い、組成分布の制御が容易、高融点材料の溶射が可能等の特長を有しているため、傾斜機能材料作製に適している。しかし、溶射装置の熱源であるプラズマジェット発生器の安定性、プラズマ流の汚染度、溶射材料粒子の加熱度や速度等が成膜の性能に大きく影響する。

そこで、筆者らは、クリーンなプラズマジェットを長時間安定に生成し、しかもノズル内のアーク柱をプロセスに活用できるプラズマ電極型プラズマジェット発生器<sup>6)</sup>を開発した。これまでに、この発生

器のアーク柱に、金属材料粉末やセラミックス粉末を注入した場合のアークの電氣的、熱的特性や粉末の加熱状態について調べ<sup>7,8)</sup>、この発生器がプロセス用熱源として有効であることを明らかにしてきた。

本研究では、この発生器を熱源としたプラズマ電極型溶射ガンを用いて、耐食性に優れ、かつ軽量耐熱材料として注目されているTi-Al 傾斜構造膜を作製し、膜の構造および組成の溶射条件、特にジェット熱出力依存性を調べ、本溶射ガンの傾斜構造膜作製への適用性について検討した。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 プラズマ電極型溶射ガン

本実験に用いた溶射ガンは、図1に示すように、プラズマ電極型プラズマジェット発生器のノズル後端にフィードパイプおよび中央にフィードリングを有し、溶射材料の物性値に応じて送給位置を選択することが可能である。

フィードパイプは内径1.5mmの送給口1個を有し、その中心軸がノズル中心軸に一致するように設置されている。一方、フィードリングは内径1.4mmの送給口4個を有し、それらは中心角90度でノズル軸線に対し垂直に配置されている。従って、フィードパイプ又はフィードリングに搬送された溶射材料粒

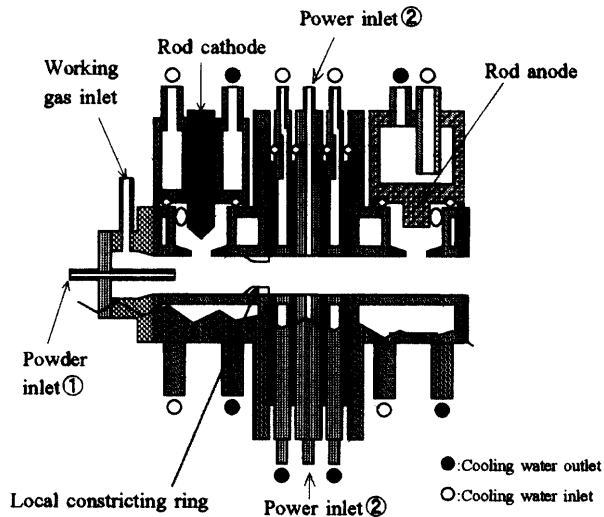


図1 プラズマ電極型溶射ガンの構造

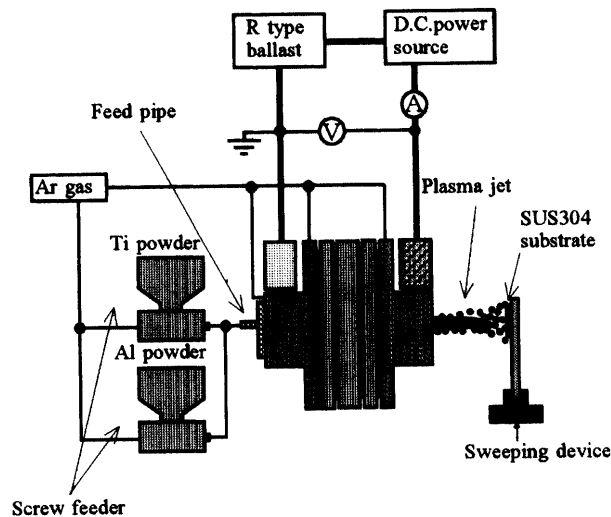


図2 実験系の構成図

子は、高温高压の主アーク柱に注入され、効果的に加熱、熔融、加速されながらノズルより噴射される。本実験では、溶射材料としてTi粉末とAl粉末を用いることより、それらの物性値並びに効果的な混合を考慮し、粉末送給位置をノズル後端のフィードパイプに選定した。

なお、プラズマジェット発生器のノズルは内径8mm、軸長55mmであり、ノズル収束部には局所集束リング<sup>9)</sup>(内径6mm、軸長5mm、入口テーパ2/1)が配置されている。ノズル部以外の構造の詳細は文献6)と同じである。

## 2.2 実験方法

Ti-Al 傾斜構造膜は、図2に示すようにTi粉末(粒径分布5~45 $\mu$ m)とAl粉末(粒径分布5~44 $\mu$ m)の送給量をそれぞれ別々のスクリーフィー

ダによって制御しながら搬送ガス(アルゴン)流量10l/minに混入して溶射ガンに送給し、ステンレス基板(厚み2mm)上に作製した。本実験では、ステンレス基板上にアンダーコートとしてAl100at.%を溶射後、Tiを25at.%ずつ増量し、トップコートがTi100at.%になるように粉末送給比率を制御し、5層の傾斜構造膜を作製した。なお、粉末送給量はTi100at.%では0.5g/min、Al100at.%では0.3g/minであり、溶射距離は40mmである。

基板はジェット軸線を横切って25mm/sの速度で掃引し、各層に対する掃引回数は12~16回である。

溶射ガンの作動条件は、溶射電流80~120A、作動ガス(アルゴン)流量50l/minである。

溶射場に対し、金属干渉フィルター(透過ピーク波長965nm)付きCCDカメラでスチル撮影を行い、飛行中の粉末粒子の加熱状態を推定した。

作製した膜の微視的構造、組成の観察および解析は、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)、X線回折装置(XRD)によって行った。さらに各層のピッカース硬度(荷重0.2kgf、保持時間15秒)を測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 溶射ガンの作動特性

溶射中のアーク電圧およびジェット熱出力のアーク電流依存性を図3に示す。ジェット熱出力とは、溶射ガンに投入される電気入力から各部熱損失を差し引いて求めた正味アーク入力のことである。アーク電圧は電流の増加に伴い上昇し、その上昇率は0.17V/Aであり、粉末送給による影響は軽微である。また、溶射時のアーク電圧は非溶射時のそれより0.9~1.3%高い。これは、アーク柱に対する搬送ガスおよび粉末の冷却作用により生じたものと考えられるが、電圧の増加幅も小さく、巨視的には粉末送給によるアーク特性への影響は微弱と見なされる。一方、ジェット熱出力は、図3に示すように5.6~8.1kWと大きく、電流の増加と共に直線的に増大し、アーク電流により効率良く制御可能である。また、本実験条件内での陽極損傷は認められず、陰極損傷も0.2mg/hと極微量であった。

図4にアーク電圧波形の一例を示す。アーク電圧波形には、溶射時および非溶射時共に振動振幅5~6V、振動周波数12kHzのランダム振動を含んでいるが、この電圧振動振幅は、対応するアーク電圧の5.7%以下である。これらより、溶射時においても、アークは巨視的には安定に維持されていると推察さ

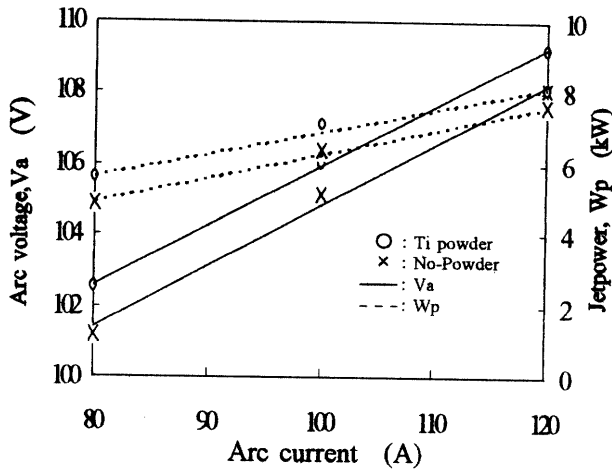
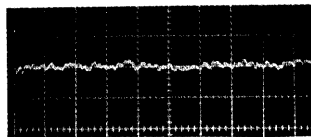
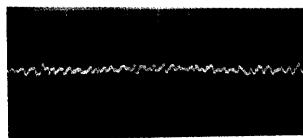


図3 アーク電圧およびジェット熱出力対電流の関係



(a)溶射時



(b)非溶射時

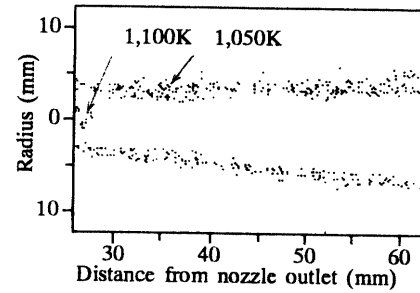
掃引速度: 0.5ms/div, ゲイン: 10V/div  
アーク電流 100A

図4 アーク電圧波形

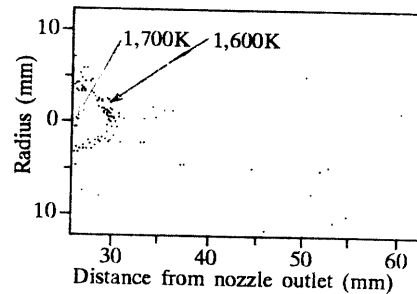
れる。

図5は、ノズル出口から27.5mm下流における飛行粉末粒子の加熱状態の一例である。Ti粒子は、融点(1,941K)以下の温度で飛行しており、その温度は、溶射基板を設置するノズル出口より40mmの位置で、1,050K程度であるが、後述するように、膜中には扁平したTi粒子が認められることから、小粒径のTi粒子は、融点に到達しているものと考えられる。このことより、CCDカメラで取り込んだ画像は、粒径の大きい粒子の発光のみを取り込んでいると考えられ、現在この手法による粒子温度計測の性能向上を目指し、改善中である。一方、Al粒子の温度は1,600K程度と、Alの融点(933K)以上の温度で飛行しているが、Ti粒子と比べ温度勾配は大である。これは、Alの熱伝導率がTiと比べ高いためと考えられる。

なお、加熱された粒子は、ジェット軸線に対しほぼ対称に噴射されており、送給された粉末は、アー



(a)Ti粒子



(b)Al粒子

ジェット熱出力: 7.1kW

図5 粉末粒子の加熱状態

ク中およびジェット中で効果的に加熱、加速されていると見なしうる。

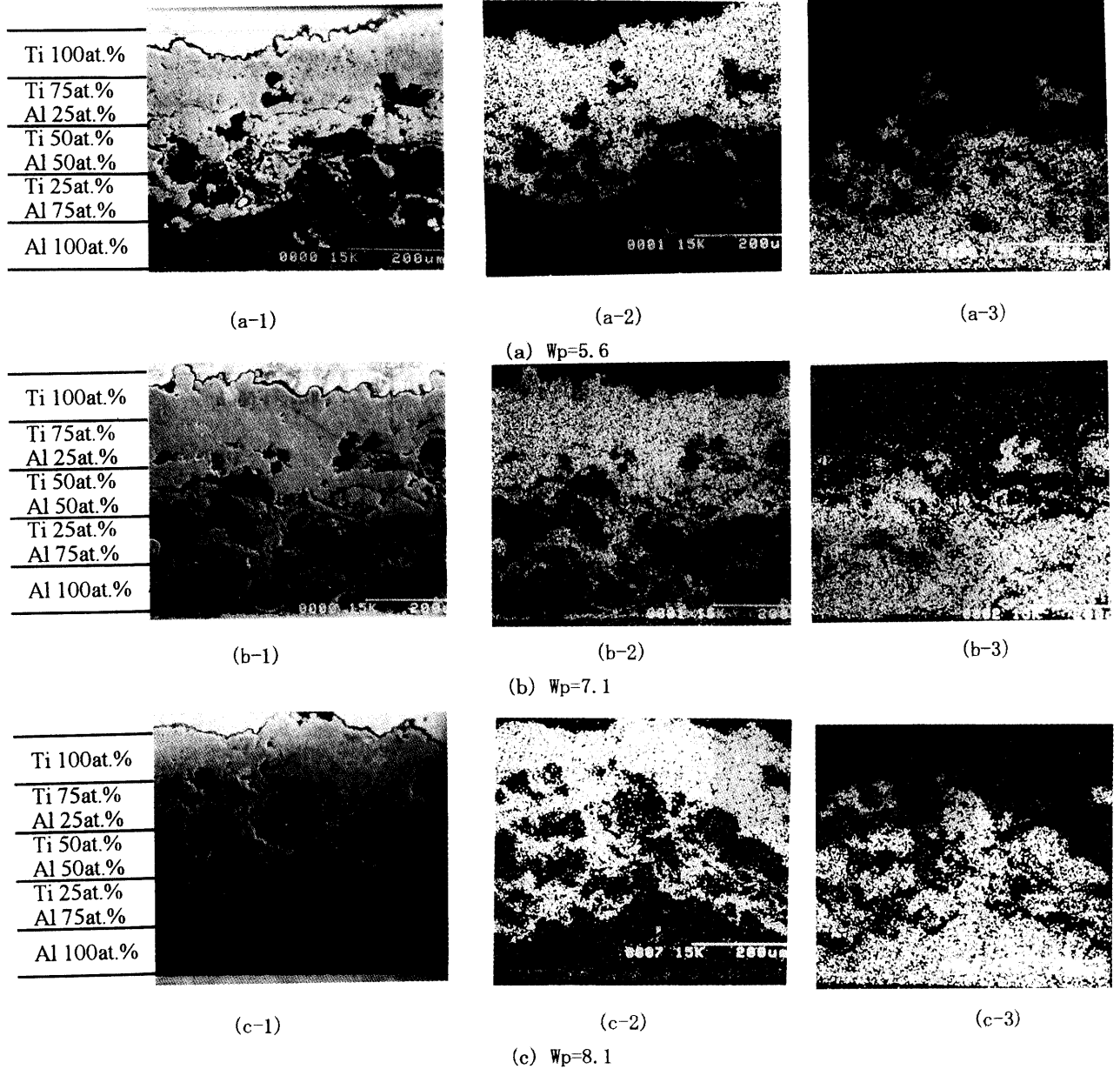
### 3.2 膜の微視的構造

図6に傾斜構造膜断面のSEM写真およびEPMAによる分析写真を示す。いずれの膜も所定の送給比率設定値とほぼ同等の比率で成膜されており、5層の傾斜構造を呈している。また、いずれの膜も、扁平した粒子が折り重なり積層した状態で成膜され、膜の各層間並びに基板とアンダーコートとの密着性は良好である。

EPMAによる定量分析の結果から、傾斜構造膜内に存在するTiは58.0at.%, Alは42.0at.%となり、所定の送給比率設定値と比べAlの比率が減少している。この傾向は、ジェット熱出力が増すと顕著となることより、膜表面のAlが、次の層を形成する高温、高速の溶射粒子の衝突により、再び熔融し飛散していると推測される。

膜中には直径8μm以下の気孔が存在し、特に扁平してないTi粒子の近傍に多く存在している。従って膜断面における気孔率は、図7に示すようにアンダーコートからトップコートに向かうにつれて、すなわちTiの割合が増すと増大している。

また、ジェット熱出力が大となると、気孔率は低下し、7.1kW以上での気孔率は、5.6kWにおけるその約1/2に低下している。これは、ジェット熱出



Wp : ジェット熱出力 (kW)

(a-1), (b-1), (c-1) : SEM 像

(a-2), (b-2), (c-2) : Ti の EPMA 像

(a-3), (b-3), (c-3) : Al の EPMA 像

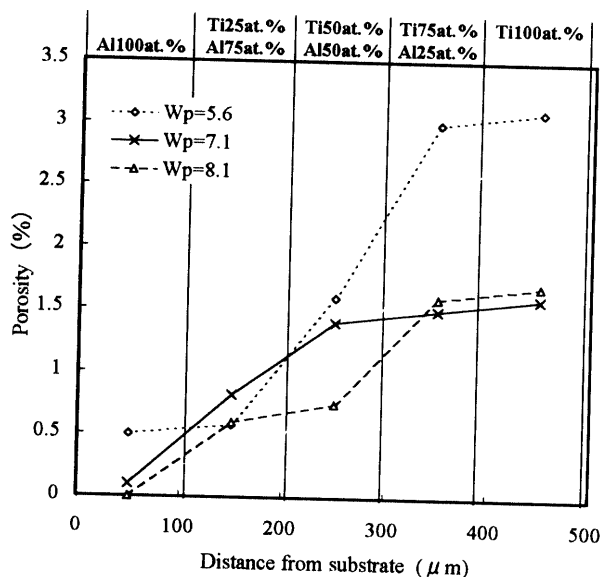
図6 膜断面のSEM像およびEPMA像

力の増加によるプラズマ流の温度および速度の上昇により粉末が、高温を維持したまま高速度で、基板に衝突するためと考えられる。

図8にジェット熱出力7.1kW時の膜表面のX線回折パターンを示す。中間層とトップコートには僅かながらTiNおよびTiO<sub>2</sub>の存在が確認できるが、中間層にはTiとAlの金属間化合物は生成されていない。この傾向は、ジェット熱出力には依存していなかった。なお、TiNおよびTiO<sub>2</sub>が生成されているのは、大気中で成膜したためである。

### 3.3 膜断面のビッカース硬度分布

図9は膜断面におけるビッカース硬度分布を示している。硬度は、アンダーコートでは27~50kgf/mm<sup>2</sup>であるが、中間層からトップコートに向けて直線的に増し、トップコートでは390kgf/mm<sup>2</sup>以上に達している。また、ジェット熱出力が増すと硬度も上昇しており、特にトップコートでは、熱出力7.1kW以上の場合の硬度が490kgf/mm<sup>2</sup>と5.6kWのその100kgf/mm<sup>2</sup>増となる。これは、3.1で述べたようにジェット熱出力の増加により、トップコートにお



Wp : ジェット熱出力 (kW)

図7 膜断面における気孔率分布

る気孔率が小さくなったことが原因と考えられる。

Ti 膜であるトップコートの硬度が、純 Ti の硬度約 100kgf/mm<sup>2</sup> <sup>10)</sup> の 4 倍になっている。これは、図 5 の X 線回折パターンに示されているように、膜中に存在する僅かな TiN および TiO<sub>2</sub> の影響によるものと考えられる。

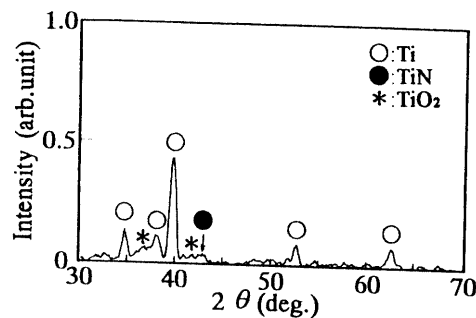
#### 4. あとがき

プラズマ電極型溶射ガンの作動特性とそれにより作製した Ti-Al 傾斜構造膜の構造および組成を調べた。結果を要約すると以下の通りである。

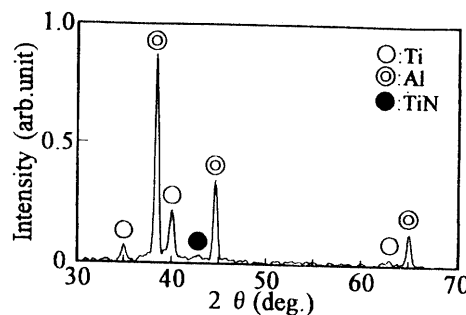
- 1) 本溶射ガンは溶射中においても良好な特性を維持しており、また溶射材料の加熱、溶融、加速が効果的に行われていることが明らかになった。
- 2) 膜は所定の送給比率設定値とほぼ同等の比率で形成された 5 層の傾斜構造を呈していた。
- 3) 膜の中間層およびトップコートには僅かに TiN と TiO<sub>2</sub> が存在するが、中間層には Ti と Al の金属間化合物は生成されていなかった。
- 4) 断面のビッカース硬度はアンダーコートからトップコートに向けて直線的に増加していた。
- 5) 2)~4) はジェット熱出力に依存していなかった。
- 6) ジェット熱出力が 7.1kW 以上で作製した膜は、気孔が少なく緻密であり、各層間および基板との密着が良好であった。

以上より、本溶射ガンは、Ti-Al 傾斜構造膜の作製に有効であることが分かった。

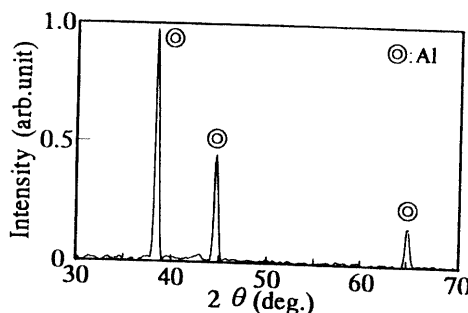
謝辞: 本実験に御協力頂いた平成 9 年度大学院生芦田英樹氏、同卒業研究学生徳本勝治氏に感謝する。



(a) Ti 100at.% coatings



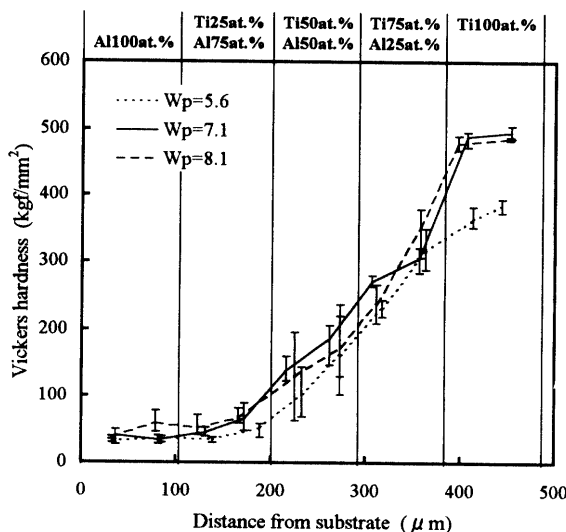
(b) Al 50at.% · Ti 50at.% coatings



(c) Al 100at.% coatings

ジェット熱出力 : 7.1kW

図8 膜表面の X 線回折パターン



Wp : ジェット熱出力 (kW)

図9 膜断面におけるビッカース硬度分布

## 参考文献

- 1) 澤岡 昭 他：未来をひらくニューマテリアル，森北出版，1994.
- 2) 日本材料学会編：先端材料シリーズ「宇宙と材料」，裳華房，1993.
- 3) 伊藤義康 他：傾斜機能材料のエネルギー機器への適用 (2)，機械の研究，46，pp1048-1052，1994.
- 4) 永田雅克 他：プラズマ溶射法で形成した Ni/YSZ 傾斜皮膜の特性，日本溶射協会全国大会講演論文集，60，pp50-53，1994.
- 5) 川崎 亮 他：傾斜機能材料の作製プロセス，まてりあ，36，pp55-61，1997.
- 6) 大崎 堅 他：プロセッシング用プラズマ電極型プラズマジェット発生器，山口大学工学部研究報告，46，pp111-116，1995.
- 7) 大崎 堅 他：粉末供給時のプラズマ電極型溶射ガンの作動特性，第7回粒子線の先端応用技術に関するシンポジウム，pp111-114，1996.
- 8) K. Osaki et al.：Application Feasibility of Plasma Electrode Type Plasma Spray Gun, *Proc. ISAPS'97, Advances in Applied Plasma Science*, pp61-66, 1997.
- 9) 大崎 堅 他：局所収束ノズルによるプラズマ電極型プラズマジェット発生器内のU字状アークの拘束安定化，山口大学工学部研究報告，48，pp101-106，1997.
- 10) 橋口隆吉 他：非鉄金属材料，朝倉書店，1959.

(1998. 11.15 受理)

Application Feasibility of Plasma Electrode Type Spray Gun  
to Formation of Functionally Graded Ti-Al Coatings

Katashi OSAKI, Satoru MOTOMURA, Naofumi TADA and Osamu FUKUMASA

The spray gun based on the plasma electrode type plasma jet generator, which can generate stable and clean plasma jet, has been developed. In order to demonstrate the application feasibility of this spray gun to the formation of functionally graded Ti-Al coatings, the effects of the jet power on the microstructure and the composition of the coatings were studied experimentally.

Independent of the jet power, the composition of each layer is almost equal to the ratio of powder material flow rates of Ti and Al. No intermetallic compounds are observed in the coatings. Also, the dense coatings at jet powers above 7.1kW are obtained, each layer and between undercoat and substrate have satisfactory adhesion. Therefore it was confirmed that this newly designed plasma electrode type spray gun was very useful for the formation of functionally graded Ti-Al coatings.