

交差電極型プラズマ溶射ガンのTi-Al傾斜構造膜作製への応用

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

大崎 堅*・飯干剛之**・藤本 聡*・福政 修*・小林 明***
Katasi OSAKI, Takayuki IIBOSHI, Satoru FUJIMOTO, Osamu FUKUMASA and Akira KOBAYASHI

(Received August 1, 2003)

A newly designed cross electrode-type plasma spray gun, which can inject the spraying materials into the arc column, has been developed. In order to demonstrate the application feasibility of this spray gun to formation of Ti-Al functionally graded coatings, the performance characteristics of this spray gun and the structure and composition of formatted coatings were investigated. It was clarified that this spray gun was operated stably during spraying, jet power was easily controlled by arc current and the high quality Ti-Al functionally graded coatings was formatted under the following conditions: the jet power of over 7kW and Ti powder diameter distribution of 54-63 μ m. It was also found that the structures of coatings were controlled by Ti powder diameter.

Key Words: Plasma Jet, Arc Plasma, Plasma Spray Gun, Functionally Graded Coatings

1. 緒言

プラズマ溶射は、高温・高速・高活性のプラズマ流を生成するプラズマジェット発生器を熱源としており、すでに高融点材料の皮膜形成や超微粒子製造に活用され、さらに、最近では多機能を有した複合機能材料の創製等の材料プロセス¹⁾への応用が活発化している。

ところで、現在広く用いられているプラズマ溶射装置は熱源として通常型プラズマジェット発生器すなわち、ノズル陽極と棒陰極で構成された発生器を採用したものが主流であり、高熱出力のジェット生成のために大電流領域(300A以上)で作動されているゆえ、溶射中のジェットが安定性やクリーン性、さらに熱出力の制御性を十分に満足しているかどうか疑問である。従って、新機能材料の創製等の高品質プロセスにはジェットの安定性やクリーン性、熱出力の制御性が向上したプラズマジェット発生器と、プラズマ流中へ効果的にプロセス材料を注入可能な送給口とを有する高精度プラズマ溶射装置が必要となる。

このため、これまでにノズル内のアークを高速渦流ガスによって集束安定化し、しかもそのアークの中心軸にプロ

セス材料を注入しうるガストンネル型プラズマ溶射装置²⁾、ノズル陽極と3分割された陰極間で発生する3つのアークを冷却した絶縁リングで収束することによって得られる安定したプラズマジェットに溶射材料を送給するTRIPLEX溶射装置^{3,4)}、直流プラズマジェットと高周波誘導プラズマを組み合わせ大体積のプラズマ流を生成するハイブリッド型プロセス装置⁵⁾等が開発され、高融点金属やセラミックスの溶射、セラミックス粉末の合成等に用いられている。また、筆者らは、アーク電流300A以下において高出力でクリーンなプラズマジェットを生成しうる発生器として、陽極点をノズル出口に拘束しアークを強制的に伸長する方式の絶縁集束型⁶⁾、ノズル集束部側壁に設けた電極室に絶縁して挿入した銅棒を陽極とする方式の交差電極型⁷⁾、さらに交差電極型の陰極もノズル軸線に対し垂直に配置したプラズマ電極型⁸⁾等の各種プラズマジェット発生器を熱源とした溶射装置を開発し、それらのプロセス時の作動性能や飛行溶射粒子パラメータ(温度、速度、サイズ)を明らか⁹⁻¹³⁾にするとともに、それらを用いて高融点材料の溶射膜の作成^{14,15)}やニューセラミックスの合成^{16,17)}等を行っている。特に、交差電極型およびプラズ

* 山口大学工学部 (〒755-8611 宇部市常盤台2-16-1)

Faculty of Engineering, Yamaguchi University (2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan)

** 山口大学大学院 (〒755-8611 宇部市常盤台2-16-1)

Graduate School of Engineering, Yamaguchi University (2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan)

*** 大阪大学接合科学研究所 (〒567-0047 茨木市美穂が丘11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

マ電極型溶射装置は、アーク柱が材料プロセスに活用でき、高融点材料プロセスには有用であることが明らかになった。

そこで、本研究では、交差電極型プラズマ溶射ガンによる軽量・耐熱材料であるTi-Al傾斜構造膜の形成を目指し、金属材料粉末を送給した場合の本溶射ガンの作動性能特に、アークの電氣的・熱的特性、溶射粒子の飛行状況、作製したTi-Al傾斜構造膜の組成と構造の溶射粉末粒径依存性等を調べ、本溶射ガンのTi-Al傾斜構造膜作製への適応性について検討した。

2. 実験装置及び方法

2.1 交差電極型プラズマ溶射ガン

本溶射ガンは、Fig. 1に示すように交差電極型プラズマジェット発生器内のノズルとディスクとの間に設置したフィードリングから溶射材料をアークに送給できる構造になっている。フィードリングは内径8mm、軸長5mmの銅製であり、内径1.4mmの送給口2個を有し、それらは中心角180度で軸線に対し垂直に配置されている。従って、フィードリングに搬送された溶射材料粒子は高温高压のアーク柱に注入され、効果的に加熱、溶融、加速されながらプラズマ流とともにノズルより噴射されることとなる。

なお、ノズルは内径8mm、軸長22mmの銅製であり、陽極、ディスク及び陰極等の構造の詳細は文献7と同様である。

2.2 実験方法

Ti-Al傾斜構造膜は、Fig. 2に示すようにTi粉末とAl粉末の送給量をそれぞれ別々のフィーダー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、ノズル出口から40mm離れた位置に設置したステンレス基板(厚み2mm)上に作製した。ここでは、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層の傾斜構造膜を大気中で作製した。粉末送給量はTi100at.%では0.1g/minまたは0.34g/min、Al100at.%では0.2g/minである。溶射基板はジェット軸線を横切って速度7mm/secで掃引され、1層当たりの掃引回数は6~8回である。溶射粉末は粒径分布がTiでは38~45, 54~63, 91~106 μmの3種類、Alでは63~74 μmの1種類である。

溶射ガンの作動条件はアーク電流60~140A、作動ガスアルゴン流量40l/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・飛行状態を推定した。

作製した傾斜構造膜の構造、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、

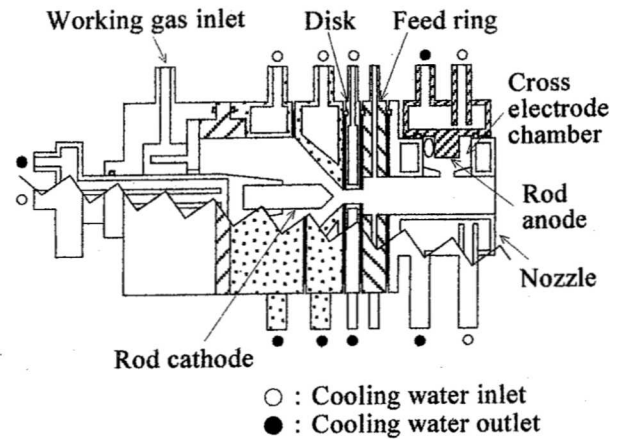


Fig. 1 Sectional view of cross electrode type plasma spray gun.

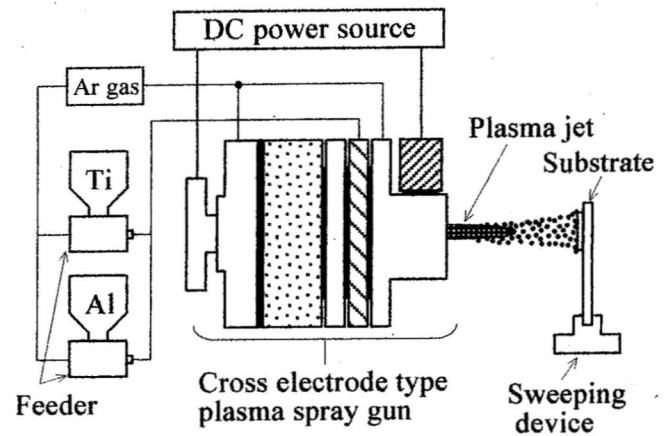


Fig. 2 Experimental set-up.

膜断面のピッカース硬度(荷重0.1kgf、保持時間10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とアーク電流の関係をFig. 3に示す。ここで、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ジェットへの入力、すなわち、ジェットが保有する熱エネルギーである。アーク電圧は電流の増加に伴い上昇する、いわゆる正特性を示す。このような小電流領域において正特性を示すのは、電極点が固定されていることを考慮すると、アーク柱電界強度の上昇によるものと考えられる。電圧の上昇率は0.15V/Aであり、非溶射時のそれよりわずかに低下しているが、粉末送給によるアーク特性への悪影響はないものと見なしうる。また、溶射時のアーク電圧は非溶射時のそれより13~15V高い。これは、アーク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。一方、ジェット熱出力は4.2~11.7kWの範囲にあり、非溶射時のそれより0.6~1.8kW高く、しかも電

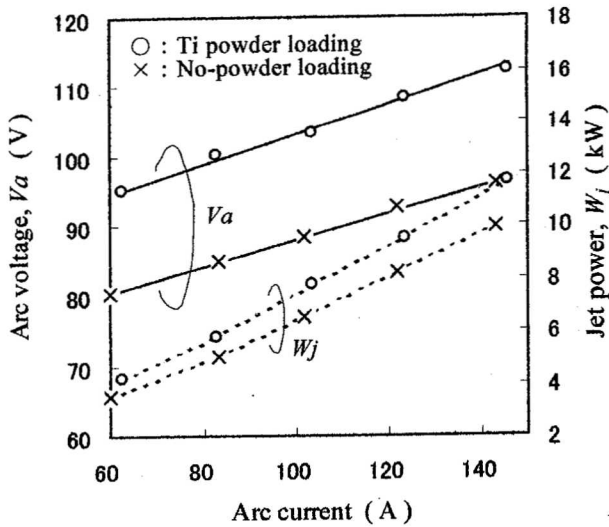


Fig. 3 Arc voltage and jet power versus arc current with and without Ti powder loading. Experimental conditions: working gas flow rate $Q = 50\text{ l/min}$, Ti powder feed rate $M_f = 0.1\text{ g/min}$ and carrier gas flow rate $Q_f = 20\text{ l/min}$.

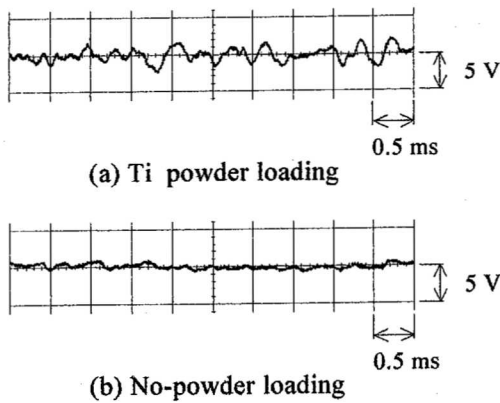


Fig. 4 Oscillograms of arc voltage with and without Ti powder loading. Experimental conditions: arc current $I_a = 100\text{ A}$, $Q = 50\text{ l/min}$, $M_f = 0.1\text{ g/min}$ and $Q_f = 20\text{ l/min}$.

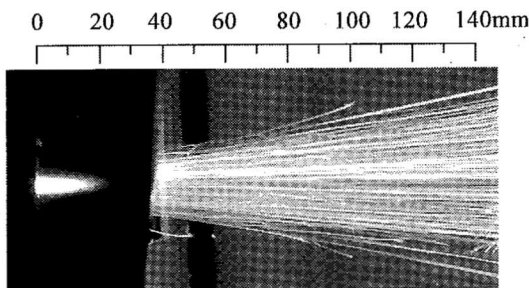


Fig. 5 Photograph of plasma jet with Ti powder loading. Experimental conditions: $I_a = 100\text{ A}$, $Q = 50\text{ l/min}$, jet power $W_j = 7.7\text{ kW}$, $M_f = 0.1\text{ g/min}$ and $Q_f = 20\text{ l/min}$.

流の増加とともにほぼ直線的に増大している。このことより、ジェット熱出力はアーク電流によって効率良く制御可能であることが明らかになった。なお、本溶射ガンの熱効

率は69~74%であり、通常型プラズマジェット発生器を熱源とした溶射ガンより約10%高い。また、本実験条件下での陽極およびノズル損傷は認められず、陰極損傷は0.2mg/h以下と極微量であった。これらのことより、本溶射ガンは溶射時においてもジェットの熱的制御性およびクリーン性に優れていることが明らかになった。

通常、プラズマジェットの振る舞いはノズル内アークの動的振る舞いに大きく依存し、Fig. 4に溶射時のアーク電圧波形の一例を示す。本溶射ガンでは陽極点および陰極点は固定されているため、波形に現れる振動は主にアーク柱の振る舞いによると見なされる。

溶射時の電圧波形には振動振幅4.6~5.3V、振動周波数10kHzのランダム振動を含んでいるが、非溶射時のそれらと同等な振動モードを呈している。また、この電圧振動は対応するアーク電圧の5.3%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れる。

Ti粉末溶射状況の一例をFig. 5に示す。この撮影像は、ジェットの発生および飛行溶射粒子の状況を同時観察するために、ノズル出口から40mm付近まではNDフィルターにより減光したものである。プラズマジェットは前記のアーク電圧振動を含むが概ね安定に維持されている。一方、飛行粒子はアークおよびジェット中での加熱度に応じた熱放射に基づく発光をしながらジェット軸線に対しほぼ対称に飛行している。ジェット先端から50mm離れた位置までの軸線付近では可視全域の発光が、それ以外では可視域長波長側の発光が認められることより、軸線付近では高温状態すなわち、熔融状態のTi粒子が高速度で飛行しているものと推測される。なお、CCDカメラによって推定した飛行粒子の温度および速度の一例を示すと、ジェット熱出力7.7kW、ノズル出口から40mmの位置では1930~1350K、200~250m/sであった。

3.2 傾斜構造膜の微視的構造

Fig. 6はジェット熱出力7.7kWで作製したTi-1傾斜構造膜断面のSEM像、EPMA像およびTi組成比の分布を示す。ここで、Ti組成比とは、膜断面のSEM像を厚み7.3μmで基板から膜表面に向かって分割し、その帯内に存在する扁平したTi粒子断面の合計面積と同じく扁平したAl粒子断面の合計面積の総和に対する前者の割合を膜断面の数カ所のSEM像から求め、それらを平均したものである。送給比率を5段階に変化したにも関わらず、生成された膜の構造は送給比率に対応した層状となっていないが、基板から膜表面に向かって組成比が徐々に変化しており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、基板との密着は良好である。なお、Ti粉末粒径分布54~63μmを用いて送給比率がTi50at. %・Ti-50at. %で作製した膜表面のEPMAによる定量分析した結果は、Ti50.2%、Al49.8%であり、送給比率

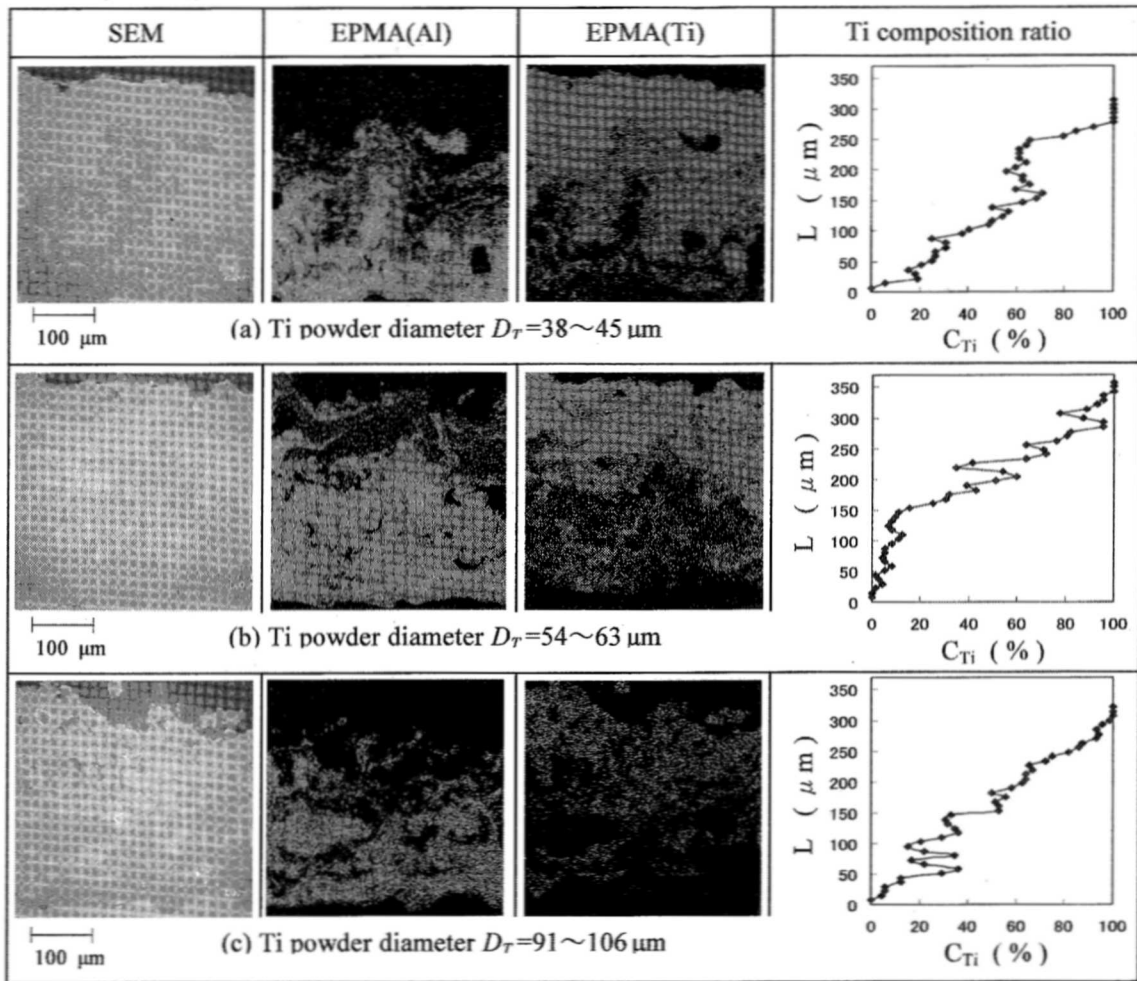


Fig. 6 Cross sectional SEM and EPMA images of Ti-Al functionally graded coatings and Ti composition ratio corresponding to the result in SEM images for three different powder diameter distributions, where L is distance from the substrate and C_{Ti} is Ti composition ratio. Experimental conditions: $I_a = 100\text{A}$, $Q = 50\text{l/min}$, $W_j = 7.7\text{kW}$, $M_f = 0.1\text{g/min}$ and $Q_f = 20\text{l/min}$.

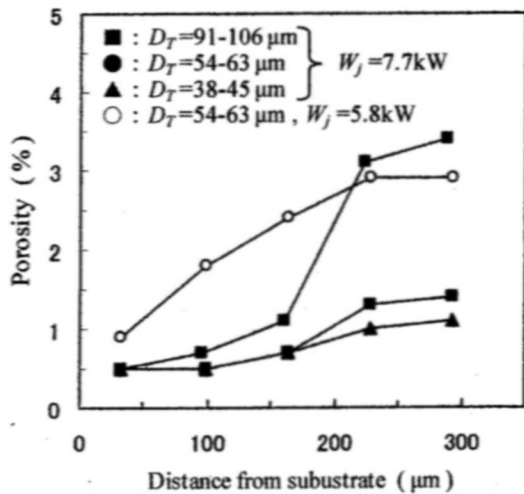


Fig. 7 Porosities of Ti-Al functionally graded coatings, corresponding to the result in Fig. 6, as a function of distance from the substrate.

とほぼ一致していたことより、層構造となっていなかったのは粉末送給装置の低送給領域での送給量の不安定性に起因したものと思われる。

膜中には $10 \mu\text{m}$ 以下の気孔が存在し、特にTi粒子近傍に多く存在する。従って、断面内における気孔率は、Fig. 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の割合が増すにつれて増大している。また、Ti粉末粒径が減少、あるいはジェット熱出力が増すと気孔率は低下する。

Fig. 8にジェット熱出力 7.7kW 、Ti粉末粒径分布 $54 \sim 63 \mu\text{m}$ で作製したアンダーコート (Al100at.%層)、中間層 (Ti50at.%・Ti-50at.%層) およびトップコート (Ti100at.%層) 表面のX線回折パターンの一例を示す。中間層とトップコートにはTiNが、さらにトップコートには TiO_2 が僅かに存在することが確認できる。しかし、各層ともTiとAlの金属間化合物は生成されておらず、原料粉末であるTiおよびAl粒子によって膜が形成されていることが分かる。この傾向は、ジェット熱出力あるいは粉末粒径には依存し

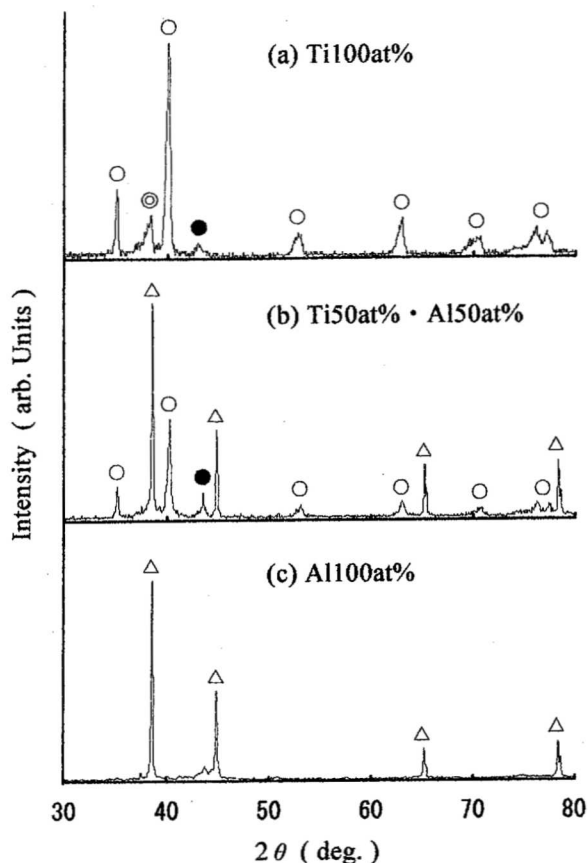


Fig. 8 XRD patterns of coatings formatted three different layers. Symbol ○, ⊙, ● and △ show Ti, TiO₂, TiN and Al, respectively. Experimental conditions: $I_a = 100A$, $Q = 50l/min$, $W_j = 7.7kW$ and $Q_f = 20l/min$.

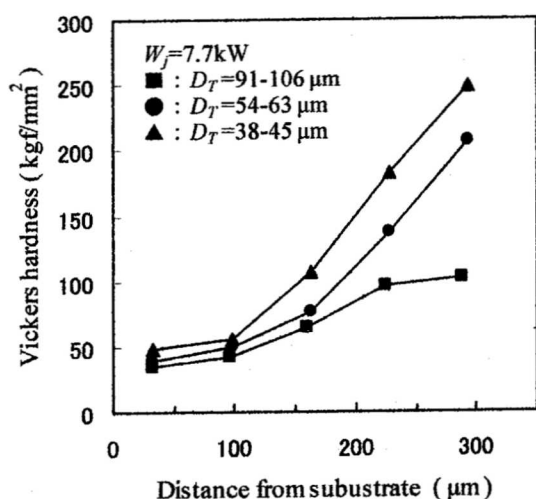


Fig. 9 Vickers hardness of Ti-Al functionally graded coatings, corresponding to the result in Fig.6, as a function of distance from the substrate.

ていなかった。なお、TiNおよびTiO₂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 断面のピッカース硬度

Fig. 9はジェット熱出力7.7kWで作製したTi-Al傾斜構造膜の断面におけるピッカース硬度を示している。硬度は、アンダーコートでは27~50kgf/mm²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ている。また、Ti粉末粒径が小さくなると硬度が上昇し、トップコートでは200kgf/mm²以上に達している。これは、トップコートにおける気孔率が低下したことによるものと考えられる。また、Ti膜であるトップコートが純Tiの硬度より大きくなっているのは、Fig. 8のX線回折パターンに示されているように、膜中に生成された僅かなTiNおよびTiO₂の影響によるものと考えられる。

4. 結言

交差電極型溶射ガンの作動性能と作製したTi-Al傾斜構造膜の構造と組成およびピッカース硬度を調べた。その結果、本溶射ガンは溶射中においても安定に動作するとともに、ジェット熱出力がアーク電流によって効果的に制御でき、しかも熔融状態の溶射粒子を高速度でジェット軸線に対して対称に噴射すること、作製した膜は送給比率に対応した層状になっていないが基板から膜表面に向かって組成比が徐々に変化した傾斜構造を呈していること、また、ジェット熱出力7.7kW以上で高品質の傾斜構造膜が作製できること、さらに、溶射粉末粒径を変えることによって膜の構造を制御できること、等が明らかになった。

これらのことより、交差電極型溶射ガンは、高品質なTi-Al傾斜構造膜作製に有用であるのみならず、高精度熱プラズマプロセス用装置として有効であると思われる。

謝辞

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所において共同研究員として行ったものであり、関係各位の方々に謝意を表す。

引用文献

- 1) 例えば 武田絃一：電学論, **114** (1994) 572-578.
- 2) A. Kobayashi, et al.: J. Weld. Soc. Jpn., **8** (1990) 457-463.
- 3) G. Barbezat, K. Landes: Therm. Spray Surf. Eng. Appl. Res., 881.
- 4) 佐々木光正：高温学会誌溶射特集号, **28** (2002) 253-257.
- 5) T. Yosida: Material Trans. JIM (Jpn. Inst. Met.), **31** (1990) 1-11.
- 6) 大崎 堅 他：プラズマ応用科学, **4** (1996) 22-33.
- 7) 大崎 堅, 福政 修, 佐伯節夫：第3回粒子線の応用技術に関するシンポジウム, (1992) 171-174.
- 8) 大崎 堅 他：山口大学工学部研究報告, **46** (1995) 111-117.
- 9) 大崎 堅, 福政 修, 小林 明：プラズマ応用科学, **6** (1998) 78-83.
- 10) K. Osaki, et al.: Proc. ISAPS'97, Advances in Appl. Plasma Sci., (1997) 61-66.

- 11) K. Osaki, et al.: *Vacuum*, **65** (2002) 305-309.
- 12) K. Osaki, S. Fujimoto and O. Fukumasa: *Thin Solid Films*, **435** (2003) 56-61.
- 13) K. Osaki and O. Fukumasa: 第12回プラズマ材料科学シンポジウムアブストラクト集, *SPSM-12* (1999) 53.
- 14) 安納克茂, 崎山智司, 福政 修: 電気学会プラズマ研究会資料, EP-97-40 (1997).
- 15) 大崎 堅 他: 山口大学工学部研究報告, **49** (1999) 51-56.
- 16) O. Fukumasa: *Thin Solid Films*, **390** (2001) 37-43.
- 17) H. Mukunoki, O. Fukumasa and S. Sakiyama: *Thin Solid Films*, **407** (2002) 92-97.