ミリング助剤を炭素供給源とする Ti/Al 複合粉末を用いた チタンアルミナイド - 炭化物複合溶射皮膜の作製

Titanium Aluminides Based Composite Coatings with Fine Carbide Dispersoids Produced by Reactive Spraying of Ti/Al Powders Containing Carbon

村上 健児*・石川 寛**・中嶋 英雄**

Kenji MURAKAMI, Hiroshi ISHIKAWA and Hideo NAKAJIMA

(Received November 2, 2005)

Elemental aluminum powders and elemental titanium powders were ball-milled to fabricate Ti/Al composite powders with different titanium to aluminum ratio using several kinds of organic solvents as a process controlling agent. The organic solvent was decomposed during milling and the carbon was incorporated in the composite powder. The carbon content of the composite powder depended on the kind of the organic solvent. The composite powders were low pressure plasma sprayed onto a steel substrate to produce coatings. The coatings deposited on a water cooled substrate were predominantly composed of a metastable Ti_3Al phase that was supersaturated with carbon. Heat treatment of the coatings led to the decomposition of the Ti_3Al phase to a $TiAl$ phase and fine Ti_2AlC . When the thermal spraying was carried out on a preheated substrate, the main constituent of the coatings was a stable $TiAl$ phase and Ti_2AlC was detected by X-ray diffraction. The as-sprayed coating possessed a high hardness. Fine Ti_2AlC particles appeared after heat treatment of these coatings. The volume percentage of the Ti_2AlC ranged from 4.9% to 15.3% depending on the coating composition.

Key Words: Reactive Thermal Spraying, Titanium Aluminide, Carbide, Composite Powder, Ball Milling

1. 緒言

溶射法は材料に耐摩耗性, 耐食性, 熱遮へい性などを与える表面処理法であり, その目的に応じて様々な溶射材料や溶射法が開発されている。耐摩耗を目的とする場合にはサ - メット溶射皮膜が使われることが多く, WC - Co 系¹⁻³⁾や Cr_3C_2 - NiCr 系⁴⁻⁶⁾などが代表的な材料である。このようなサ - メット皮膜の溶射は熔融粉砕法, 焼結粉砕法, 造粒焼結法, 被覆法あるいはブレンド法で製造された粉末⁷⁾を用いて行われるが, このほかに, 溶射中の化学反応を利用して金属マトリックス中に硬質セラミックスを生成させる反応性溶射法についての研究が進められている。反応性溶射ではセラミック相が高温の融液からその場生成するので, セラミック相とマトリックス金属との界面で不都合な反応が生じにくいという利点, あるいはセラミック相が溶射時の急速凝固で晶出したり, その後に固体内で析出するので非常に微細であるという利点がある。

反応性溶射には, 窒素や炭化水素ガスなどの反応性のあるガスと溶射材料とを反応させる方法⁸⁻¹⁰⁾と, 互いに反応を起

こす複数の原料から成る複合粉末を作り, これを溶射する方法とがある。後者の例としては, Ti / Al 複合粉末に窒素を付加した複合粉末¹¹⁾, Ti / C 複合粉末¹²⁾, Ti - Al 合金 / B 複合粉末¹³⁾, Ti / Al / B 複合粉末¹³⁾, あるいは Ti / Al / AlN 複合粉末¹⁴⁾を溶射して, チタンあるいはチタンアルミナイドのマトリックス中に微細なセラミック粒子を生成・分散させた研究がある。これらの中で, 後者2つの複合粉末を溶射すると, 原料として炭素を使っていないにもかかわらず皮膜内に炭化物や炭窒化物が形成される。これはチタン粉末とアルミニウム粉末を原料としてボ - ルミリングするときに助剤として添加する有機溶剤が分解し¹⁵⁻¹⁷⁾, 炭素が複合粉末に取り込まれるためである。この現象を積極的に利用すると, 有機溶剤を炭素供給源として, 反応生成による炭化物を分散させた溶射皮膜を作ることができると考えられる。通常, ボ - ルミリングを行うときのミリング助剤としての有機溶剤の添加量には適正值があり, これから大きくはずれると複合粉末が形成されなかったり, あるいはミリングボット内壁に原料金属が付着する。従って, 複合粉末に取り込まれる炭素量を調節するには, 有機溶剤の体積を変えるのではなく, 単位体積に含ま

* 独立行政法人 海上技術安全研究所 運送高度化研究領域 新材料利用研究グループ (〒181-0004 東京都三鷹市新川 6-38-1)
National Maritime Research Institute (6-38-1 Shinkawa, Mitaka, Tokyo 181-0004, Japan)

** 大阪大学産業科学研究所 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)
Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047 Japan)

れる炭素量が異なる種々の有機溶剤を使うのがよいと考えられる。

本研究では、密度が低く高温における弾性率の高いチタンアルミナイド・マトリックス中に強化相として微細な炭化物を分散させた皮膜を、複合粉末を用いた反応性溶射法で作製し、その組織形成と硬さを調べた。

2. 実験方法

純度 99.4mass% で粒径 45 μm 以下のチタン粉末、純度 99.9mass% で粒径 45 μm 以下のアルミニウム粉末、ミリング助剤である有機溶剤および鋼球を、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でステンレス鋼製のミリングポットに入れ、Table 1 に示す条件でボールミリングした。ミリング助剤としては、その単位体積中に含まれる炭素の質量がそれぞれ異なるメタノール(CH_3OH)、ブタノール($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、ベンゼン(C_6H_6)およびキシレン($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)を用いた。チタンとアルミニウムの配合量を、Ti-Al-C 三元状態図¹⁸⁾上で皮膜組成が (TiAl)相 + Ti_2AlC あるいは 2 (Ti₃Al)相 + 相 + Ti_2AlC の領域内に来るように選んだ。ただし、このようにして作った複合粉末を減圧プラズマ溶射すると、アルミニウムの蒸発によって皮膜のアルミニウム含有量が複合粉末のそれよりも約 9mass% 減少するという報告¹³⁾があるので、本研究では複合粉末のアルミニウム含有量を、目標とするアルミニウム含有量よりも 9mass% 多くした。得られた複合粉末を 32 μm ~ 53 μm に篩い分けして溶射粉末とした。Fig.1 (二次電子像) に示すように、複合粉末断面には層状構造が見られる。この観察結果は、ミリング時間が本研究のそれとほぼ同じである村上らの研究¹³⁾における Ti/Al 複合粉末断面の観察結果と同様である。複合粉末 A ~ F の組成を Table 2 に示す。複合粉末 A, B および C では溶射皮膜が 相 + Ti_2AlC の組成になることが期待され、複合粉末 D, E および F では 2 相 + 相 + Ti_2AlC になることが

Fig.1 Scanning electron micrographs of composite powder. (a) external view; (b) cross section.

Table 1 Ball-milling conditions for fabrication of composite powders.

milling vial	
diameter (m)	1.53×10^{-1}
volume (m^3)	2.8×10^{-3}
steel ball	
diameter (m)	1.27×10^{-2}
total mass (kg)	7
rotating speed of vial (s^{-1})	1.5
starting powders	Ti($8.49 \times 10^{-2} \text{kg}$)+Al($6.51 \times 10^{-2} \text{kg}$) Ti($9.15 \times 10^{-2} \text{kg}$)+Al($5.85 \times 10^{-2} \text{kg}$)
process controlling agent	
organic solvent	methanol, butanol, benzen, xylene
volume (m^3)	3×10^{-6}
atmosphere	argon
milling time (s)	3.024×10^5

期待される。

グリットブラストした厚さ 3mm、直径 105mm の SS400 基材上に複合粉末を Table 3 に示す条件で減圧プラズマ溶射し、厚さ 1mm ~ 1.5mm の皮膜を作製した。溶射中の基板を低い温度に保つときには基板裏面を直接水冷して溶射を行い、また高い温度に保つときには水冷鉄板と基板の間に厚さ 0.8mm の黒鉛シートを 10 枚挟んでプラズマフレームで基板を 180 秒間予熱してから溶射を行った。後者の場合、溶射中の基板温度は約 1200K である。これ以降、複合粉末 X (X=A,B,C,D,E,F) を水冷基材上に溶射して作製した皮膜を皮膜 XW と呼び、予熱基材上に溶射して作製した皮膜を皮膜 XP と呼ぶことにする。

皮膜を基板から機械的に分離し、以下の後処理を行った。皮膜 XW を石英管に真空封入して 1123K, 1273K, 1423K あるいは 1523K で 7.2×10^3 s 間熱処理した後、空冷した。一方、皮膜 XP には、ホットプレス処理 (1423K, 13.8MPa, 7.2×10^3 s) を施した。

Table 2 Process controlling agent and chemical compositions of composite powders.

composite powder	process controlling agent	chemical composition (mass%)			calculated carbon content (mass%)*1)
		Ti	Al	C	
A	methanol, CH ₃ OH	bal.	43.5	0.57	0.59
B	benzen, C ₆ H ₆	bal.	43.7	1.11	1.62
C	xylene, C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	bal.	41.6	1.45	1.59
D	methanol, CH ₃ OH	bal.	37.8	0.79	0.59
E	butanol, C ₄ H ₉ OH	bal.	38.3	1.00	1.04
F	xylene, C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	bal.	37.5	1.43	1.59

*1) calculated from the mass of the titanium powder, the aluminum powder and the process controlling agent.

Table 3 Plasma spray conditions.

plasma gas flow rate	
primary (Ar) (m ³ /s)	4.2x10 ⁻⁴
secondary (H ₂) (m ³ /s)	3.4x10 ⁻⁵
power input	
current (A)	500
voltage (V)	62
powder feed rate (kg/s)	5.2x10 ⁻⁴
chamber pressure (kPa)	26.6
spray distance (m)	0.2
preheating time (s)	180
spraying time (s)	180
substrate traverse	
traverse speed (m/s)	0.22
amplitude (m)	0.08

Fig.2 Ti-Al-C ternary phase diagram and concentrations of composite powders, coatings formed on water-cooled substrate and coatings formed on preheated substrate.

研磨した皮膜断面を HF : HNO₃ : H₂O = 3 : 20 : 77 (体積比) の液で 4 秒間腐食し、走査電子顕微鏡 (二次電子像) で組織を観察した。皮膜断面のマイクロピッカ - ス硬さを荷重 2.94N、保持時間 30 s で測定した。室温での測定は通常の硬さ計で行い、各試料について 15 点測定してその平均値を求めた。これとは別に、室温、873K および 1073K での測定をサファイア圧子を使った高温硬さ計で行った。皮膜温度が各温度に達してから 300 s 間保持した後、測定を行った。各温度 5 点測定し、その平均値を求めた。複合粉末および皮膜の構成相を X 線回折で調べた

3. 結果

Figure 2 に 1023K における Ti-Al-C 三元状態図¹⁸⁾の一部と、複合粉末組成、水冷基板上に形成された皮膜の組成および予熱基板上に形成された皮膜の組成を示す。皮膜のアルミニウム含有量は複合粉末のそれよりも低い、その差は予想された約 9% よりも小さい。そのため、構成相が 2 相 + 相 + Ti₂AlC になることが期待された皮膜のうちで、この 3 相共存領域の組成に入ったのは皮膜 DW、DP および EW だけであり、これらにおいても平衡状態での 2 相の割合は低い。アルミニウム

の蒸発のために、皮膜の炭素含有量は複合粉末のそれよりも増加している。

X 線回折による相同定の結果、複合粉末の構成相は - チタン相とアルミニウム相であり、チタンアルミナイドや炭化物は検出されなかった。水冷基板上に形成された溶射ままの皮膜では、組成にかかわらず主構成相は 2 相であり、僅かの 相も検出されたが、炭化物の回折ピークは見られなかった。皮膜 AW を 1123K 以上の温度で熱処理すると 2 相はほとんどなくなり、主構成相は 相となる。また、Ti₂AlC と僅かな 2 相が存在する。皮膜 XW (X=A ~ F) を 1473K で熱処理した皮膜には主構成相である 相と Ti₂AlC が存在するほか、2 相の低い回折ピークが見られる。この 2 相の回折ピークは皮膜 AW、BW および CW では極めて低い、皮膜 DW、EW および FW ではやや高い。後者では皮膜 DW、EW、FW の順に三元状態図上で 2 相 + 相 + Ti₂AlC / 相 + Ti₂AlC 境界に近い組成の皮膜ほど、2 相の回折ピークは低くなる。

溶射ままの皮膜 AW およびこれを 1423K で熱処理した皮膜の断面を Fig.3 に示す。溶射中の基板温度が低く保たれているため、溶射ままの皮膜は不均一であり、溶射液滴の熱収縮による微細なたて割れが多数生じている。溶射ままの皮膜に明瞭に見られた層状構造は熱処理によってほとんど消失し、多くの微細な Ti_2AlC 粒子が析出する。粗大な粒子を除いた Ti_2AlC 粒子の平均粒径は約 $0.45\mu m$ である。

溶射ままの皮膜 AP およびこれにホットプレスをして得た皮膜の断面を Fig.4 に示す。基板を水冷した場合に比べてたて割れは少なく、またスプラット間の空隙も少ない。ホットプレスをかけた皮膜に析出した Ti_2AlC 粒子の平均粒径は約 $0.54\mu m$ である。 Ti_2AlC 粒子の粒径および粒子の空間分布は Fig.3(b) に比べてより均一である。Fig.3 や Fig.4 の溶射皮膜には、やや大きな粒子が多数分散したスプラットがある。これは村上¹³⁾によるチタンアルミニド/ホウ化チタン複合溶射皮膜にも見られ、次のような理由が考えられる。() 複合粉末の化学組成が粉末粒子ごとに完全には同じでない。

() 粉末粒子がプラズマフレーム中を飛行する経路が粒子毎に異なるので、成分の蒸発量が異なる。() 溶射液滴が基板に衝突した後の冷却速度が粒子毎に異なり、形成される組織

Fig.3 Scanning electron micrographs of cross sections of coatings AW. (a) as-sprayed coating; (b) coating heat treated at 1423K for 7.2ks.

Fig.4 Scanning electron micrographs of cross sections of coatings AS. (a) as-sprayed coating; (b) coating heat treated at 1423K for 7.2ks.

に差が生じる。

ホットプレスを施した皮膜 AP, BP および DP の断面組織を Fig.5 に示す。 Ti_2AlC 粒子の平均粒径は、それぞれ約 $0.54\mu m$, 約 $0.69\mu m$ および約 $0.76\mu m$ である。皮膜 AP, DP, BP の順に皮膜の炭素含有量は高く、これに伴って Ti_2AlC の量も増加している。

1523K で熱処理した皮膜 DP の断面組織を Fig.6 に示す。予熱基板上に作製した皮膜の中では、皮膜 DP の組成だけが 2 相+ 相+ Ti_2AlC の 3 相共存域に入っている。より低温度で熱処理した場合に比べて、 Ti_2AlC 粒子の粒径は約 $1.48\mu m$ と大きい。Figure 6 で、マトリックスは灰色の 2 相と、より暗い 相からなる。 Ti_2AlC 粒子は主として炭素固溶限の低い 相の部分に優先的に析出している。

複合粉末 A を溶射して得られた皮膜の室温における硬さを Fig.7 に示す。図の各データ点には標準偏差も示した。水冷基板を用いた場合、皮膜の硬さは 1123K の熱処理で一旦上昇するが、さらに熱処理温度が高くなると低下する。一方、予熱した基板上に形成された皮膜の硬さは約 Hv706 と高く、この皮膜を 1423K でホットプレスすると硬さは低下する。

Fig.5 Scanning electron micrographs of cross sections of hot pressed coatings. (a) coating AP; (b) coating BP; (c) coating DP.

Fig.6 Scanning electron micrographs of cross sections of coating DW heat treated at 1523K.

Fig.7 Dependence of Vickers microhardness of coating AW on heat treatment and that of coating AP on hot press.

予熱された基板上に形成された皮膜の硬さは、各組成の場合ともに室温から 873K まで少し低下し、873K 以上で急激に低下する。293K、873K および 1073K における皮膜の硬さと皮膜の炭素含有量の関係を Fig.8 に示す。図の各データ点には標準偏差も示した。293K と 873K では硬さはほぼ炭素含有量と共に増加する。1073K では 3 相が共存する皮膜 DP の

硬さが高いのを除くと、硬さは炭素含有量にほとんど依存しない。なお、ホットプレスした皮膜 AP の室温における硬さが Fig.7 と Fig.8 で少し異なるのは、使用した硬さ計が異なる（前者では通常の硬さ計、後者では高温硬さ計）ためであると考えられる。

Fig.8 Vickers microhardness of coatings measured at (a)293K, (b)873K and (c)1073K.

4. 考察

ミリングポットに入れたチタン粉末とアルミニウム粉末の総量, および添加した有機溶剤の体積とその密度¹⁹⁾から, 単位質量の複合粉末に取り込まれ得る最大の炭素質量が計算できる。このようにして求められた複合粉末の可能な最大炭素濃度を Table 2 に示す。炭素濃度の実測値に対する計算値の比は約 0.75 から 1.46 であり, 複合粉末 A や E では両者がほとんど一致している。このことから, 添加された有機溶剤に含まれる炭素の大部分が複合粉末に取り込まれたと考えられる。

炭素を含む複合粉末は溶射フレ-ム中で溶解して Ti-Al-C 液滴となり, 基材に衝突して急速凝固する。Ti-Al 合金融液を急速凝固させると, 2 相が平衡での量よりも多く生成することが知られている^{20,21)}。本研究においても, 平衡では相+Ti₂AlC の 2 相共存となるはずの組成を持つ皮膜でも, 水冷基板上に溶射されたままの状態での主構成相は 2 相であり, 炭化物は X 線回折で検出されなかった。これは, 液滴凝固時の冷却速度が大きいために非平衡 2 相中に炭素が過飽和に固溶したためである。急速凝固した皮膜を熱処理すると, 非平衡 2 相が分解して 相が生成するとともに, 過飽和に固溶していた炭素が Ti₂AlC を生成する。

金属や合金を溶射すると, その一部は高温のフレ-ム中で一部蒸発する。村上ら¹³⁾はボ-ルミリングで作った Ti/Al 複合粉末及びその粉末表面にホウ素粉末をコ-ティングした複合粉末をプラズマ溶射して, チタンアルミナイド皮膜及びチ

タンアルミナイドマトリックス中に微細な TiB₂ を均一に分散させた皮膜を作製した。これら皮膜のアルミニウム含有量は, ホウ素の有無に関係なく, 複合粉末のそれよりも約 9mass% 減少した。本研究で用いた複合粉末のアルミニウム含有量や溶射条件は村上らの研究のそれらとほぼ同じであるにもかかわらず, アルミニウム含有量の減少は少ない。また, Fig.2 に示すようにアルミニウムの減少量は基板を水冷したときの方が多い傾向がある。これらの原因は不明であるが, ガンノズルの出口近くではプラズマフレ-ムの半径方向や軸方向での温度勾配が大きく²²⁾, 粉末をフレ-ムに投入する位置の僅かな違いがアルミニウムの蒸発量に影響していることも考えられる。

溶射中の皮膜温度が高いときと低いときを比べると, 前者の方が皮膜表面と皮膜に衝突した溶射液滴との温度差は小さいが, 皮膜/液滴界面の熱伝達係数は著しく大きい。従って, 基板を予熱したときの方が液滴凝固時の冷却速度は大きくなる²³⁾。しかし, 本研究では基板の予熱温度は約 1200K に達しており, 皮膜温度もこれとほぼ同じと考えられる。このため, 平衡状態では 相が主構成相となる組成の複合粉末が溶射で急冷凝固して, 炭素を過飽和に固溶した非平衡の 2 相が形成されても, 溶射中に分解して 相と Ti₂AlC が形成される。

2 相が僅かに存在することは分解が不完全であることを示している。皮膜を熱処理すると 2 相の量が減少することはこれを支持している。

マトリックスの方が Ti₂AlC よりも腐食されやすいので, ミクロ組織を顕出するために試料を腐食すると, 研磨のまま

では隠れていた Ti_2AlC 粒子が現れてくる。従って、腐食した試料面上に見られる Ti_2AlC は実際よりも多い。そこで、予熱された基板の上に形成された皮膜の組成について、熱処理で平衡に達した場合の Ti_2AlC の体積%を(1式)から求めた。

$$vol.\%Ti_2AlC = \frac{1}{\frac{V_m}{V_c} + 1} \times 100 \quad (1式)$$

$$\frac{V_m}{V_c} = \frac{\rho_c}{\rho_m} \cdot \frac{\zeta_a - \zeta_b}{pb - qa}$$

$$\xi = \frac{M_{Al}}{M_{Ti_2AlC}}, \quad \zeta = \frac{M_c}{M_{Ti_2AlC}}$$

ここで

v_m, ρ_m : 平衡状態にあるマトリックスの体積分率と密度

v_c, ρ_c : 平衡状態にある Ti_2AlC の体積分率と密度

a, b : 皮膜のアルミニウムおよび炭素の重量分率

p, q : 平衡状態にある皮膜のマトリックスに含まれるアルミニウムおよび炭素の重量分率

M_{Al}, M_C, M_{Ti_2AlC} : アルミニウムの原子量, 炭素の原子量および Ti_2AlC の式量

である。

Ti_2AlC の密度 (ρ_c)²⁴⁾を $4.11 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ とした。また、次の方法でマトリックスの密度 (ρ_m) を推定した。Ti - 21.7mass%Al 合金 (2 単相) 単結晶および Ti - 37.5mass%Al 合金 (1 単相) 単結晶の密度をアルキメデス法で測定し、それぞれ $4.09 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ および $3.81 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の値を得た。Ti - Al - C 三元状態図の関係する領域で皮膜組成を通る直線の結線を仮定し、結線が 2 相 + 相 + Ti_2AlC / 2 相 + 相境界と交わる点、あるいは結線が 相 + Ti_2AlC / 相境界と交わる点をそれぞれの皮膜のマトリックス組成とした。平衡状態におけるマトリックスの炭素濃度は高々 0.3mass% である¹⁸⁾ ので、マトリックスの密度に及ぼす固溶炭素の影響を無視し、上記 2 単相および 1 単相の密度から内挿あるいは外挿してマトリックスの密度を概算した。得られた密度は $3.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ から $3.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の間にあり、皮膜組成による大きな差はない。(1式) から求めた Ti_2AlC の体積%と皮膜の炭素含有量の関係を Fig.9 に示す。皮膜の炭素含有量が高くなると Ti_2AlC の体積%は増加し、皮膜 AP では約 5vol.% であり、皮膜 CP と FP では約 15vol.% に達する。皮膜 BP の Ti_2AlC の体積%は計算によると 13.8vol.% であるが、一方、Fig.5 の腐食した試料表面では Ti_2AlC がより多量に生成しているように観察される。本研究のように析出粒子が微細な場合には、研磨や腐食によってマトリックスが僅かでも取り去られると隠れていた粒子が表面に現れ、粒子の体積分率が過大評価されることになる。

金属間化合物は純金属に比べて脆いので、皮膜温度が低いときには、溶射された液滴が急冷凝固した後に冷却する段階で Fig.3 に示すようにクラックを生じやすい。また、液滴と皮膜表面との濡れ性が悪く^{25,26)}、皮膜を構成する層間が容易

Fig.9 Calculated volume percentage of Ti_2AlC against carbon content of coating.

に剥離するために、層間に面状の気孔ができる。この皮膜を 1423K で熱処理すると気孔は大幅に減少するが、溶射ままの皮膜の 2 相に過飽和固溶していた炭素がクラックや面状気孔の内表面に Ti_2AlC を優先的に生成するため、連続した粗大な Ti_2AlC が多く見られる。これは、低温に保ちながら形成された皮膜内のクラック表面は析出の優先サイトになるためである。一方、予熱した基板に溶射を行った場合には、急速凝固後の冷却過程で生じる歪が小さく、また層間の結合力が強いため、溶射ままの皮膜の気孔は Fig.4 に示すように少ない。この皮膜をホットプレスすると、気孔率はさらに低下し、微細な Ti_2AlC 粒子が均一に分散した皮膜が得られた。

皮膜の硬さにはいくつかの因子が影響する。水冷基板上に形成された溶射ままの皮膜 AW の主構成相は 2 相であり、炭素の過飽和固溶によって強化されているにもかかわらず、気孔率が高いので、皮膜の硬さは約 Hv433 と比較的低い。この皮膜を熱処理すると 2 相が硬さの低い 相に変化する²¹⁾と共に炭素による固溶強化が消失する。しかし、気孔率が減少し、微細な Ti_2AlC が析出するために、Fig.7 のように皮膜硬さは Hv508 まで上昇する。一般に溶射皮膜の組織は不均一であるので、測定個所による硬さのばらつきが大きい。しかし、Fig.7 に示した硬さの標準偏差の大きさから、上記の硬さ上昇は有意であるといえる。さらに熱処理温度が高くなると組織が粗大化して硬さは低下する。一方、予熱した基板上に形成された溶射ままの皮膜 AP では、気孔率が低く、かつ Fig.4 で見えないほど微細な Ti_2AlC が分散しているために、硬さは約 Hv706 を示す。この皮膜をホットプレスすると気孔はさらに減少するが、組織が粗大になるために皮膜硬さは低下する。

溶射による急速凝固で形成された過飽和固溶体皮膜を熱処理すると、微細な強化相が析出するために中間温度で一旦硬さが最高値に達し、さらに高温では強化相が粗大化するために硬さが低下する。この現象が多くの合金系で現れることを村上ら²⁵⁻²⁸⁾は示している。硬さだけでなく、皮膜の耐摩耗

性²⁹⁾や引張強さを向上させるためには、皮膜を適当な高温に保ちながら溶射することがより効果的である。これは、本研究でも見られたように、高温で溶射すると微細クラックなどの気孔が減少し、皮膜を構成する層間の結合が強くなるとともに、熱処理では得られない微細な強化相が析出するためである。

溶射と同様に、材料の溶融を経てチタンやチタンアルミナイド中に炭化物をその場生成させる研究が行われている。Valencia ら³⁰⁾はチタン、アルミニウムおよび黒鉛をア - ク溶解した後で浮遊溶解し、相中に Ti_2AlC 粒子が分散した材料を作製した。本研究の Ti_2AlC 粒子が微細な粒状であるのとは異なり、Valencia らの Ti_2AlC 粒子は結晶構造を反映して板状であり、その長さは凝固時の冷却速度に依存して数 μm ~ 数十 μm である。Lin ら³¹⁾は、チタンと黒鉛を高周波溶解してルツボ中で凝固させ、チタンマトリックス中に大きな TiC デンドライトが晶出した $Ti - TiC$ 複合材料を作った。Cam ら³²⁾は、チタン、アルミニウムおよび TiC をア - ク溶解して $Ti - 55at\%Al - 1.0at\%C$ 合金を得た。凝固したままの合金と熱処理した合金共に、相中に長さ数 μm ~ 約30 μm の板状 Ti_2AlC 粒子が分散している。硬さは凝固材で $Hv450$ であるが、1023K から 1523K に加熱してから焼き入れた合金では低下する。このように、通常の溶融・凝固プロセスでは Ti_2AlC 粒子が粗大になる。本研究では、有機溶剤を炭素供給源とした複合粉末を用いることによって、反応生成による微細な Ti_2AlC 粒子を分散させた硬さの高い溶射皮膜を作ることができた。

5. 結言

チタンとアルミニウムをボ - ルミリングするときに、ミリング助剤として単位体積中の炭素原子量が異なる種々の有機溶剤を用いることによって、アルミニウム含有量と炭素含有量の異なる数種類の複合粉末を作製した。これらを減圧プラズマ溶射し、溶射時の基板温度と後熱処理が皮膜の組織と硬さに及ぼす効果を調べた。

溶射中に複合粉末のアルミニウムの一部が蒸発し、皮膜のアルミニウム含有量は 30.9mass% ~ 37.4mass%、炭素含有量は 0.64mass% ~ 1.69mass% となった。水冷した基板に形成された皮膜の主構成相は、合金組成にかかわらず炭素を過飽和に固溶した非平衡 2 相である。この皮膜を 1123K で熱処理すると主構成相は 相となり、微細な Ti_2AlC が析出して皮膜硬さは上昇するが、より高温で熱処理すると硬さは低下する。

予熱した基板に形成された皮膜の主構成相は平衡 相であり、微細な Ti_2AlC が析出している。この皮膜の硬さは水冷基板上に形成された溶射ままの皮膜の硬さよりも非常に高い。皮膜にホットプレスを施すと気孔率は減少するものの、 Ti_2AlC が成長するので硬さは低下する。ホットプレスをかけた皮膜中の Ti_2AlC の量は、皮膜の炭素含有量に依存して 4.9vol.% から 15.3vol.% である。

謝辞

密度測定に用いたチタンアルミナイドサンプルは大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻の中野貴由博士に提供していただいた。ホットプレスでは大阪大学産業科学研究所の谷畑公昭氏にお世話になった。高温硬さ測定では大阪府立産業技術総合研究所の藤田直也氏(現 財団法人大阪産業振興機構)にお世話になった。ここに深く謝意を表す。

引用文献

- 1) C. Bartuli, T. Valente, F. Cipri, E. Bemporad and M. Tului: J. Thermal Spray Technology, **14** (2005) 187.
- 2) B. R. Marple and R. S. Lima: J. Thermal Spray Technology, **14** (2005) 67.
- 3) 桑嶋孝幸, 高橋幾久雄, 富田友樹, 大森明: 高温学会誌, **27**[Supplement](2001) 269.
- 4) S. Matthews, M. Hyland and B. James: J. Thermal Spray Technology, **13** (2004) 526.
- 5) J. Wang, B. Sum, Q. Guo, M. Nishio and H. Ogawa, J. Thermal Spray Technology, **11** (2002) 261.
- 6) 富田友樹, 高谷泰之, 谷和美, 原田良夫: 高温学会誌, **26**[Supplement](2000) 248.
- 7) 上野和夫: 溶射, **42** (2005) 123.
- 8) R.W. Smith and Z.Z. Mutasim: J. Thermal Spray Technology, **1**(1992) 57.
- 9) A. Utsumi, J. Masuda, M. Yoneda, M. Matsumura and T. Araki: Proc. 14th Int. Thermal Spray Conf., Kobe, May 1995, p.325.
- 10) 恒川好樹, 平井秀敏, 奥宮正洋, 新美格: 溶射, **26-3**(1989), 35.
- 11) Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng., **A333** (2002) 92.
- 12) K. Murakami, A. Yoshimoto, T. Okamoto and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng., **A160** (1993) 137.
- 13) 村上健児, 川中卓, 久次米利彦, 中嶋英雄: 高温学会誌, **24**[Supplement](1998) 200.
- 14) 星山康洋, 三宅秀和, 村上健児, 中嶋英雄: 日本金属学会誌, **66** (2002) 784.
- 15) J. Keskinen, A. Pogany, J. Rubin and P. Ruuskanen: Mater. Sci. Eng., **A196** (1995) 205.
- 16) T. Suzuki and M. Nagumo: Scr. Metall. et Materialia, **27** (1992) 1413.
- 17) S. Srinivasan, S.R. Chen and R.B. Schwarz: Mater. Sci. Eng., **A153** (1992) 691.
- 18) "Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams", Vol.3, ed. G. Petzow and G. Effenberg, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, and VCH Publications New York, NY). 1990, p.557.
- 19) "Handbook of Chemistry and Physics", 69th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988-1989, pp.C-105, C-174, C-351 and C-549.
- 20) J.A. Graves, J.H. Perepezko, C.H. Ward and F.H. Froes: Scr. Metall., **21** (1987) 567.
- 21) D. Vujic, Z. Li and S.H. Whang: Metall. Trans., **19A** (1988) 2445.
- 22) 蓮井淳: "新版 溶射工学", 産報出版, 東京, (1996), 42.
- 23) 村上健児: 溶射, **40** (2003) 18.
- 24) JCPDS カ - ド, 29-95.
- 25) K. Murakami, H. Asakao, T. Okamoto and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng., **A123** (1990) 261.
- 26) K. Murakami, J. Imazu, Y. Fujii, T. Okamoto, T. Kawai, H.

- Matsumoto, T. Irisawa, K. Niihara and Y. Miyamoto : Mater. Sci. Eng., **A174** (1994) 85.
- 27) K. Murakami, T. Okamoto, H. Matsumoto, Y. Miyamoto and T. Irisawa : Mater. Sci. Eng., **A160** (1993) 181.
- 28) K. Murakami, N. Takuno, T. Okamoto and Y. Miyamoto : Mater. Sci. Eng., **A154** (1992) 93.
- 29) 入澤毅, 松本弘司, 梶原一洋, 村上健児, 陳文威 : 溶射, **33-4** (1996) 238.
- 30) J.J. Valencia, C. McCullough, J. Roesler, C.G. Levi and R. Mehrabian : in " Proc. Int. Conf. Solidification of Metal Matrix Composites ", ed. P.Rohatgi, The Minerals, Metals and Materials Society, 1990, p.133.
- 31) Y. Lin, R.H. Zee and B.A. Chin : Metall. Trans., **22A** (1991) 859.
- 32) G. Cam, H.M. Flower and D.R.F. West : in " High Temperature Ordered Intermetallic Alloys ", ed. C.T.Linet al, Mater. Res. Soc., PA, 1989, p.663.