Ni 溶射粒子偏平形態に及ぼす基材温度の影響

福本昌宏 加藤信一郎† 岡根 功

豊橋技術科学大学生産システム工学系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 10 (1994), pp. 1191-1195

Effect of Substrate Temperature on Splatting Behaviour of Plasma Sprayed Ni Particles

Masahiro Fukumoto, Shinichiro Kato and Isao Okane

Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi

Size-restricted Ni powder particles were plasma sprayed on the flat SUS304 substrate surface, and the effect of substrate temperature on the splatting behavior of the particles was evaluated.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) In the splat behavior of Ni powder on the heated SUS304 substrate, intense splashing of the powder was observed in the substrate temperature range up to 573 K. The splashing behavior, on the other hand, did not occur in the substrate temperature range over 623 K.
- 2) Transition temperature, T_t , was defined in this study, on which the powder's splat pattern changed to the form without splashing from the one with splashing. T_t was about 600 K in the case of Ni splat on the SUS304 substrate.
- 3) From the observation results of splat behavior on both the heat-treated substrate at room temperature and the Au coated substrate at elevated temperatures the transition behavior of splatting seemed to depend not on the oxide layer formed but on the other factors relating to substrate temperature.

(Received April 4, 1994)

Keywords: plasma spraying, splat behavior, nickel, SUS304, splashing, substrate temperature, transition temperature

I. 緒 言

従来、溶射皮膜の膜質や基材への密着性の改善は、溶射条件を系統的に変化させた試料を作製し、これら試料の性能評価結果を成膜条件に反映する操作を繰り返す、極めて経験的な手法によっている。これは溶射皮膜の特性制御因子が未だ特定できない実状に起因するが、そこには、皮膜総体のマクロな特性とその基本構成要素としての積層粒子のミクロな特質との関連が未解明であること、さらに基材上での粒子偏平現象そのものが未だ十分に解明されていないこと等が遠因として存在する。

今後、膜質や密着性の効率的な改善あるいはより能動的な制御を可能とするには、まず、成膜の因として溶射の基本的な素過程である個々の粒子の偏平挙動に着目し、これに関与する各種因子の影響を明らかにすることが重要と考える。

さて近年、溶射粒子の偏平挙動に関する研究報告が散見される⁽¹⁾中で、丸尾ら⁽²⁾は、SUS304 基材上での NiCrAlY 粒子偏平挙動を観察し、基材温度を高くした場合に粒子スプラッシュの発生が抑制されることを報告している。ただし、かかる現象における支配因子は未だ特定されておらず、粒子偏平現象の本質解明の上からも興味深い問題である。

本研究では、プラズマ溶射された粒子の平面基材上での偏平挙動支配因子の解明に関する研究の一環として、基材温度の変化に伴う Ni 粒子偏平挙動の変化を基礎的に調査した。

II. 供試材料および実験方法

溶射材料には市販粉末をメッシュでふるい、 $d=44\sim45\mu\text{m}$ の粒度分布とした純 Ni 粉末を用いた。純金属を用いたのは、偏平現象における関与因子を少なくするためである。基材には表面を鏡面仕上げした $25\text{ mm}\times25\text{ mm}$ 、厚さ 5 mm の SUS304 鋼を用いた。溶射はすべて大気中でのプラズマ溶射によった。Table 1 に、本研究で用いた Ni 粉末に対する推奨溶

Table 1 Plasma spraying conditions used.

Sprayed material		Ni
Operating gas	Primary: N ₂ (l/min)	70.8
	Secondary: H ₂ (l/min)	4.72
Arc current (A)		600
Arc voltage (V)		80
Powder carrier gas: Ar (l/min)		5.0
Powder feed rate (rpm)		7.0
Spray distance (mm)		300

† 豊橋技術科学大学大学院生

Fig. 1 Schematic drawing of splat collection.

射条件を示す。

基材上での粒子捕集の模式図を Fig. 1 に示す。基材上に速度および温度履歴ができるだけ均一な粒子を捕集するために、トーチ/基材間に、それぞれカーボン製で $\phi 3\text{ mm}$ の穴を有する固定板および $\phi 32\text{ mm}$ の穴を有するシャッター板を設け、シャッター板を自然落下させる際に固定板中の穴を通過した粒子のみを捕集した。一度の捕集により基材上には十〜数十個程度の粒子付着が認められ、またこれによる基材の温度変化は認められなかった。粒子偏平に対する基材温度の影響を調べるために、基材に対し種々の温度への加熱を行い、所定温度に到達後、数 min 程度の保持時間の後に粒子の捕集に供した。この間の基材温度は基材側面に取り付けた K 熱電対により計測した。

III. 実験結果および考察

1. Ni 粒子偏平形態の基材温度依存性

初めに、Ni 溶射粒子の基材上での偏平挙動を調べた。Fig. 2 に基材に対する加熱保持温度と Ni 粒子の偏平形態との関係を示す。なお本研究の溶射はすべて大気雰囲気にて行ったために、偏平粒子表面の一部に酸化膜と思われる薄層の存在が認められた。現時点では酸化膜の粒子偏平挙動に及ぼす影響の詳細は不明であるが、ここではその生成量がごくわずかであるために影響がないものと判断した。

これより、基材温度の上昇に伴い Ni 粒子の偏平形態には極めて特徴的な変化の様相が認められ、基材温度が室温から 573 K までは激しいスプラッシュを伴うのに対し、623 K 以上ではスプラッシュを一切発生しないクレープ状の形態となった。母数 30 以上の粒子について偏平挙動の形態別発生頻度を調査し、基材温度との関係として整理した結果、Fig. 3 に示すように、基材温度の上昇に伴い、約 600 K を境に粒子偏平におけるスプラッシュ発生が抑制される形態へと急激に遷移する傾向が明らかとなった。

そこで本研究では、このような偏平形態の遷移する基材温度を偏平形態遷移温度: T_t と定義した。SUS304 基材上での Ni 粒子の偏平の場合には $T_t \approx 600\text{ K}$ であった。

2. 粒子偏平形態に及ぼす基材表面酸化膜の影響

丸尾ら⁽²⁾は、不活性ガスシールド気流中に保持した SUS304 基材上での NiCrAlY 溶射粒子の偏平挙動を観察し、室温ではスプラッシュを伴う偏平形態であったものが、473 K

deposited at :

Fig. 2 Ni splat morphology on the SUS304 substrate with various temperatures.

Fig. 3 Dependence of fraction of splat pattern on the substrate temperature.

程度の温度下ではスプラッシュ発生が抑制されることを示した。また、一度加熱した基材上への室温での溶射を試みた結果、やはりスプラッシュ発生が抑制されたことから、スプラッシュ抑制に対し加熱に伴う基材表面性状の変化、ここでは酸化膜形成の関与が示唆されるとした。

そこで、基材温度上昇に伴う偏平形態遷移現象に対する支配因子について検討した。このような基材温度の上昇に付随する主たる関与因子には、基材表面酸化膜、密度、ヤング率等の基材諸物性および基材温度に依存する粒子凝固速度が考えられる。

まず、加熱に伴う基材表面酸化膜形成状況を調べた。このた

め所定温度への加熱保持を行った基材表面をオージェ分析装置内にて Ar イオンスパッタし、酸素元素信号強度のスパッタ時間に伴う変化の様相を Fig. 4 に示す。いずれの温度に保持した基材にも酸素濃度が激減する時間が認められることから、濃度曲線の下がりきった時点までのスパッタリング時間を、従来経験的に知られている換算法 (10 nm/60 s) により厚さに換算することにより、酸化膜厚さを求めた。その結果を Fig. 5 に示す。これより酸化膜厚さは加熱温度に依存して指数関数的に増大する傾向を示した。

ここで、加熱条件下では、基材表面に酸化膜が形成されると同時に温度そのものが影響因子となることから、粒子偏平に対する酸化膜のみの影響を調べるために、所定温度に一度加熱保持後室温にもどした基材上に、室温において粒子を捕集した。その結果得られた粒子偏平形態観察例を Fig. 6 に示す。これより、本実験で用いた Ni 粒子の場合には、保持温度が高く厚い酸化膜を形成した基材上においても、粒子はスプラッシュする傾向が認められた。この結果は、NiCrAlY 粒子を用いた

Fig. 4 Auger profiles of oxygen in the depth direction.

Fig. 5 Relation between substrate temperature and thickness of the oxide layer.

heated up to :

Fig. 6 Splat morphology on the heat-treated SUS304 substrate obtained at room temperature.

丸尾らの傾向とは異なっており、その原因は現時点では明らかではないが、得られた結果からは、単に酸化膜が存在するだけでは上述のような急激な偏平形態の変化が起こるとは考え難い。

一般に固体に対する液体金属の静的ぬれ性は、固体材料表面の数原子層の組成、すなわち Å オーダーでの組成に依存することが指摘されている⁽³⁾。100 m/s 以上の高速で飛来する溶融状態の粒子が冷たい基材表面に衝突し偏平する溶射現象での、いわば動的ぬれ現象に対し、平衡状態での静的ぬれ特性を当てはめることは無謀とも思われるが、本研究で観察された基材表面酸化膜が、仮に溶射粒子のぬれ性に影響を及ぼすとなると、Fig. 5 に示したようにこの場合の酸化膜は、すでに nm オーダー以上の厚さを有していることから、本実験の基材温度範囲においては、ぬれの影響はほとんどないものと推定される。したがって、酸化膜の存在がぬれ性に影響を与え、その結果、上述の 600 K 付近における偏平形態の遷移現象がもたらされたとは考え難い。

さらに、加熱に伴う表面酸化の影響をなくし、加熱条件下でありながら純粋に温度そのものの影響を明らかにするために、基材表面に予め Au を PVD 蒸着した試料を作製し、粒子の偏平形態を観察した。PVD 処理の結果得られた蒸着膜の厚さは未計測であるが、基材表面がうす茶色に変色する程度である。作製した Au 蒸着膜を有する試片における粒子偏平形態の温度依存性を Fig. 7 に示す。これより、この場合の偏平形態は Au 蒸着膜なしの基材上での偏平形態とほとんど同じであることが確認された。上述と同様に偏平挙動の形態別発生頻度を調

deposited at :

Fig. 7 Splat morphology on the Au-coated SUS304 substrate.

Fig. 8 Fraction change of splat pattern due to the substrate temperature on the Au-coated substrate.

査し、基材温度との関係として整理した結果を Fig. 8 に示す。これより、基材温度の上昇に伴い約 600 K を境に粒子扁平形態の遷移傾向が認められ、 T_t は上述の結果と同じく約 600 K であった。

したがって、基材温度の上昇に伴う粒子扁平形態の遷移は、酸化膜の形成にはよらず、温度に依存する他の因子に支配された現象であると言える。

3. 扁平形態遷移に対する他の因子の影響

以上、基材温度の上昇に伴う粒子扁平形態の遷移は、酸化膜以外の温度依存の他の因子に支配された現象であることがわかった。ではこの温度依存の他の因子による具体的な物理変化と

Fig. 9 Splat morphology on different substrate materials.

は何であろうか。これには、基材温度に依存する粒子凝固速度および基材諸物性値の変化が考えられる。

溶射粒子の扁平に対し、粒子凝固が影響を及ぼすものであるか否かは、議論の分かれるところである⁽⁴⁾が、最近の解析結果⁽⁵⁾からは、粒子扁平に要する時間は極めて微小であることから凝固の扁平に対する影響は小さいと思われる。仮に粒子/基材界面熱伝達特性が基材材質には無関係である⁽⁶⁾とすると、粒子の凝固速度は基材熱伝導特性に依存することになる。そこで、これまでの SUS304 基材に代えて、純 Cu およびソーダガラス基材を用い、これら基材上での粒子扁平形態の温度依存性を調査した。得られた結果を Fig. 9 に示す。ただし、650 K への加熱において Cu 基材には極端な表面酸化が起こったために、この場合には上述と同様の Au 蒸着膜を形成させた。これより、室温条件下では両基材ともに粒子はスプラッシュしたのに対し、基材温度を 650 K とした場合には、基材材質によらずいずれもスプラッシュが抑制され、定性的な挙動は SUS304 基材と何ら変わるものではないことがわかった。したがって今回の粒子扁平形態遷移に対する粒子凝固速度の影響は小さいと考えられる。

最後に、基材温度の上昇に伴う諸物性値の変化の影響に関連し、基材衝突時の粒子内発生衝撃圧力の変化について考察した。平面基材に衝突時に球粒子内に発生する衝撃圧力は $P = V\rho_1 C_1 / (1 + (\rho_1 C_1 / \rho_2 C_2))$ と表される⁽⁷⁾ことが知られている。ここに V : 粒子衝突速度、 ρ_1 : 粒子密度、 ρ_2 : 基材密度、 C_1 : 粒子内音速および C_2 : 基材内音速である。粒子に関する V , ρ_1 および C_1 は一定であることから、基材温度の上昇に伴い基材ヤング率 E_2 が減少するために C_2 が減少し、これに伴い P 値も減少する。

ここで、溶射粒子のスプラッシュがこのような粒子内発生衝撃圧力値と粒子表面張力とのバランスにより決まると考えると、低温域では衝撃圧力が勝っていたものが、ある温度付近において表面張力の方が大きくなる結果、スプラッシュ発生が抑

制されることになり，本実験で認められた特徴的な急激な現象の変化を説明できるものと考えられる．ただし，現状ではこれら諸物性値の具体的なデータが入手困難であったことから，その詳細は今後の課題である．

IV. 結 言

粒度調整した Ni 溶射粒子の基材上での粒子偏平形態に及ぼす基材加熱の影響について検討した結果，以下の諸点を明らかにした．

(1) SUS304 基材に対する Ni 粒子の偏平では，基材温度が室温から 573 K までは粒子は激しいスプラッシュを伴うのに対し，623 K 以上ではスプラッシュの発生が抑制される特徴的な遷移挙動を示した．

(2) 偏平形態の遷移する基材温度を偏平形態遷移温度： T_t と定義した．SUS304 基材上での Ni 粒子の偏平の場合には $T_t=600$ K であった．

(3) 表面酸化膜を有する基材への室温での粒子捕集および Au 蒸着膜を有する基材への加熱条件での粒子捕集結果より，

基材温度の上昇に伴う粒子偏平形態の遷移は，酸化膜の形成にはよらず，温度に依存する他の因子に支配された現象であることを示した．

本研究の一部は，文部省科学研究費一般研究(C)の援助によった．記してここに謝意を表する．

文 献

- (1) G. Trapaga and J. Szekely: Met. Trans., **22B**(1991), 901-914.
- (2) 丸尾 大, 平田好則, 紀之定邦夫, 松本泰一: 日本溶射協会第55回学術講演大会講演論文集, (1992-7), 76-81.
- (3) R. Warren: J. Metals Science, **15**(1980), 2486-2496.
- (4) J. Madejski: Int. J. Heat Mass Transfer, **19**(1976), 1009-1013.
- (5) G. Trapaga, E. F. Matthys, J. J. Valencia and J. Szekely: Met. Trans., **23B**(1992), 701-718.
- (6) C. Moreau, M. Lamontagne and P. Cielo: Surface and Coatings Tech., **53**(1992), 107-114.
- (7) P. de Haller: Schweiz. Bauztg., **101**(1933), 243.