溶射粒子扁平形態遷移に対する粒子材質および環境因子の影響*

福本 昌宏^{*1}, 戎野 由展^{*2}, 中野 健太^{*3}, Liu Quipeng^{*3}, 鈴木 大輝^{*3}

Effect of Sprayed Material and Surrounding Factors on Flattening Behavior of Thermal Sprayed Particle*

Masahiro FUKUMOTO^{*1}, Yoshinobu EBISUNO^{*2}, Kenta NAKANO^{*3}, Liu QUIPENG^{*3}
and Daiki SUZUKI^{*3}^{*1,2} Toyohashi University of Technology, Dept. of Mechanical Engineering
1-1, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi, 441-8580 Japan

As a flattening behavior of an individual particle thermally sprayed is a fundamental element for the coating formation, clarification of the effect of dominating factors on the flattening has become of an essential concern. Based on our previous results, effect of ambient pressure and sprayed material on the flattening of the individual particle was investigated in the present study. Cu was used for the study on ambient pressure and several metallic particles were used for the material effect. SUS304 stainless steel was common substrate material for all experiments. It was found from the results obtained that each metallic material has their own transition pressure P_t and the material's order in P_t corresponds quite well to that in the Periodic table. The result indicates that active material having higher oxide formation free energy tends to induce a transition phenomenon easier.

Key Words : Thermal Spraying, Single Particle, Flattening Behavior, Splat, Transition Pressure, Dynamic Wetting

1. はじめに

金属, セラミックス, 高分子の工業用 3 大材料粒子を対象に, これら材料粒子をプラズマ等の高温熱流体中で加熱, 加速し, 溶融または半溶融状態で基材表面に吹きつけ成膜する厚膜創成技術の代表が溶射法である. すでに航空機エンジン部材を初め, 様々な産業分野における厚膜創成のための基幹技術として重用されている. 同法は成膜速度が高く厚膜の創成が容易であるなどの優れた特徴を有するが, サステイナブル社会の構築に向けた省資源, 低コスト化を目指し, プロセスの制御化, 高信頼性化が希求されている.

筆者らはこれまでに, 膜創成の基本構成単位が一個の粒子にあることから, 溶射プロセスの制御性確立に向けて単一粒子の扁平挙動を対象とする系統的取り組みを行ってきた. その結果, 基材加熱または雰囲気減圧により粒子扁平形態が, 放射状に飛散するスプラッシュ状から理想的円盤状のディスク状へと, 両因子のある臨界値において遷移的急峻に変化すること, また基材加熱において扁平形態と皮膜密着強度が呼応して遷移的变化を示すこと, ひいては単一粒子扁平形態の観察が膜特性制御の上で有益な指針となり得ること, などを明らかにした^{1,2)}. このような特徴的な粒子扁平形態遷移現象は, 粒子/基材間の動的ぬれや基材表面の吸着物/凝縮物の存在に影響を受けるものと考えられるが, その詳細は未だ不明である.

本研究では, 雰囲気圧力の変化に伴う粒子扁平形態と皮膜密着強度の関係性を調査するとともに, 各種材質溶射粒子の遷移圧力を系統調査し, 遷移温度における知見を考え併せながら, 両者総体としての遷移現象に潜む普遍ルールの解明を試みた.

^{*1} 正員, 豊橋技術科学大学 大学院機械工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀が丘 1-1)

^{*2} 非会員, 豊橋技術科学大学 大学院生 (現武蔵精密工業㈱)

^{*3} 非会員, 豊橋技術科学大学 大学院生

E-mail: fukumoto@tut.jp

2. 供試材料および実験方法

実験には減圧プラズマ溶射装置(LPPS)を用いた。表面を鏡面研磨後アセトン洗浄し、裏面を水冷し室温条件に保持した SUS304 基材上に各種粉末を捕集した。用いた溶射条件を表 1 に示す。使用粉末は平均粒径が 20 μm ほどで純度 99%以上の Cu, Cr, Ti, Fe, Ni, Al および Si である。基材上に捕集した平均粒径に対応するスプラットの偏平形態を光学顕微鏡(OM)および走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。また、スプラット裏面の微視組織および FIB によるスプラット縦断面微視組織を SEM により観察した。さらに、ブラスト処理を施した SUS304 基材上にスプラット捕集と同一条件で成膜した皮膜を作製し、そこから切り出した試験片についてオートグラフによるせん断試験を行い、皮膜の密着強度を評価した。

Table 1 LPPS Spray conditions.

Ambient pressure [kPa]		6.7~101.3
Arc voltage [V]		45
Arc current [A]		800
Operation gas [ℓ/min]	Ar	50
	He	12
Carrier gas [ℓ/min]	Ar	10
Spray distance [mm]		200

3. 実験結果および考察

3.1 スプラット形態と皮膜密着強度の雰囲気圧力依存性

Cu 粉末を用い、雰囲気圧力の減少に伴うスプラット形態、および皮膜密着強度の変化を調査した。その結果、大気圧 101.3kPa では中央に小片を残し放射状に飛散するスプラッシュ状を示すのに対し、雰囲気圧力の減少に伴い次第に放射状に飛散する量が減少し、6.7kPa 下では周囲への飛散を伴わないディスク状スプラットが認められた。本実験では基材温度を室温に保持していることから、雰囲気圧力の減少に伴う系内での物理事象の変化として、プラズマフレーム長の増大に伴う粒子速度の増大、粒子温度の低下、粒子表面の酸化抑制、基材表面の吸着物/凝縮物の脱離などが考えられる。ここに、粒子速度の増大は、むしろスプラッシュを誘発する方向に作用すること、減圧条件下での溶射においても実験後に依然として粒子の蒸発が確認されたことから粒子温度の大きな低下は考えにくいこと、基材最表面が酸化物であることから粒子酸化の抑制は動的ぬれの低下、すなわちスプラッシュ誘発の方向に作用すること、などから、これら変化がディスク状偏平への遷移をもたらす主因子とは考えにくい。このことからこの場合の、基材表面の吸着物の脱離が主たる変化であり、同時に粒子/基材間の動的ぬれ改善の可能性が示唆される。

図 2 に雰囲気圧力の減少に伴うディスク状スプラット発生割合、および皮膜密着強度測定結果を示す。ただしここでのスプラット捕集および皮膜作製では、基材表面にアセトン洗浄を施していない。同図より、減圧に伴いディスク状スプラットの割合が増加するのと呼応して皮膜密着強度が向上する傾向が認められ、かつ両者の間には強い相関性が認められる。すなわち、筆者らがこれまでに明らかにした基材加熱の場合^{1,2)}と同様に、雰囲気圧力の減少においてもスプラット形態と皮膜密着強度には強い相関性のあることが明らかとなった。

Fig. 1 Splat morphology change of Cu particle with changing ambient pressure.

Fig. 2 Fraction of disk splat and coating adhesion strength change With ambient pressure change.

Fig. 3 Bottom surface microstructure of Cu splat.

このような雰囲気減圧に伴う粒子扁平形態の遷移および皮膜密着強度改善の機構について検討した。上述したように雰囲気減圧に伴う系内物理事象変化の可能性として、基材表面の吸着物の脱離、および粒子/基材間の動的ぬれ改善の可能性が示唆された。そこで、これら粒子/基材界面での変化に起因する変化の実態として、スプラット微視組織の変化を観察した。図 3 に Cu スプラット裏面中央部の微視組織観察例を示す。圧力 101.3kPa 下のスプラッシュ状スプラット裏面中央部には極めて微細な気孔が残存していた。これに対し圧力 6.7kPa 下のディスク状スプラット裏面は極めて緻密な組織であった。このような微視的気孔は、予め基材表面に存在した吸着物が粒子底面に凝縮し閉じ込められ凝固したことによるものと推測される。このような微視気孔の存在は、粒子/基材間のみかけの熱伝達を阻害することは明らかであり、その結果、粒子内冷却速度ひいては凝固速度の低下をもたらすものと推測される。そこで、スプラット内凝固組織を観察した。

図 4 に Cu スプラット縦断面微視組織観察例を示す。101.3kPa のスプラッシュ状スプラットが全体にわたり粗い柱状晶組織を呈するのに対し、6.7kPa のディスク状スプラットでは中央部の組織が粗なもの、周囲に向かい細かな柱状晶が認められる。このことから、減圧に伴う粒子/基材接触状態の改善が最終的にスプラット内凝固速度を高めたことが読み取れる。すなわち、減圧下での粒子積層、成膜は、基材表面の吸着物の脱離および粒子/基材間の動的ぬれ改善により、皮膜密着強度の改善をもたらすものと理解される。なお粒子中央よりも周辺部がより微細な組織を呈したのは、中央部では粒子からの熱対流が終始供給され冷却されにくいのに対し、熱対流の影響が減少する周辺部において相対的に冷却速度が高く、凝固が早く完了するものと推測される。すなわち加熱基材上あるいは減圧下での溶射粒子では、基材衝突後、中央から少し離れた半径位置の裏面においてリング状の超急速凝固層が形成され、その後スプラット厚さ方向へは、外周から中心に向かい凝固が進行するものと考えられる。このような特徴的な裏面でのリング状超急速凝固、外周から中央に向かう厚さ方向の凝固がディスク状スプラット形成機構と理解される。

Fig. 4 Cross-section microstructures of Cu splat.

3.2 偏平形態遷移の粒子材質依存性

図 5 にアセトン洗浄した基材を用い、雰囲気圧力の減少に伴う各粉末材料のディスク状スプラット発生割合を調査した結果を示す。図より、ディスク状スプラットを形成しやすい元素は Ti, Fe, Ni, Cu, Si の順である。このような元素間の遷移圧力の違いが元素の有する特性の何に起因するのかについて、各種熱、物理的特性について吟味した結果、最終的に周期律表の順序に一致する事実を見出した。ここに、ディスク状スプラット発生割合が 50% となる雰囲気圧力を遷移圧力と定義し、これまでの結果³⁾とを合わせて整理した結果を表 2 に示す。周期に沿い、また族の高い金属ほど遷移圧力の低い傾向が認められる。ここに周期律表、すなわち電子レベルでの物質の性質に由来する材料の特性について吟味した結果、最も明確な相関性が材料の有する酸化物標準生成自由エネルギーとの間に認められた。その関係を図 6 に示す。図より、各元素の有する酸化物標準生成自由エネルギーと著者らの定義する遷移圧力との間には、族および周期を通じ明確な相関性の存在することが分かる。酸化物標準生成自由エネルギーは元素の有する酸化物生成能に対応し、同値の負に大きい、言い換えれば酸化物を生成しやすい元素ほど高い遷移圧力を示す。このことは、元来基材最表面が nm 厚さの酸化物で覆われていることから、粒子表面に酸化層を形成しやすい元素ほど化学的な材質の組み合わせとしての良好な動的ぬれをもたらすこととして理解される。すなわち、酸化物生成能の高い材質ほどディスク状スプラットを形成しやすく、このことは、溶射粒子偏平が本質的に粒子/基材間の動的ぬれに支配される現象であることを教えている。

Fig. 5 Fraction change of disk-shaped splat with ambient pressure change.

Table 2 Transition pressure by periodic table

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Element									Al	Si
Transition pressure kPa [present data], (previous data)									(48.0)	[29.1]
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
(96.0)		(77.3)		[44.5]		[43.0]	[40.7]

Fig. 6 Relation between standard free energies for formation of oxides and transition pressure.

4. まとめ

本研究で明らかにした点を以下に示す.

- [1] 雰囲気圧力の減少に伴い溶射粒子扁平形態はスプラッシュ状からディスク状へ変化し, これに呼応して皮膜密着強度が向上し, 両者の間には強い相関性が認められた.
- [2] 減圧下での粒子積層, 成膜は, 基材表面の吸着物の脱離および粒子/基材間の動的ぬれ改善により, 皮膜密着強度の改善をもたらすものと理解される.
- [3] 加熱基材上あるいは減圧下での溶射粒子では, 基材衝突後, 中央から少し離れた半径位置の裏面においてリング状の超急速凝固層が形成され, その後スプラット厚さ方向へは, 外周から中心に向かい凝固が進行する. このような特徴的な裏面でのリング状超急速凝固, 外周から中央に向かう厚さ方向の凝固がディスク状スプラット形成機構と理解される.
- [4] 周期に沿い, また族の高い金属ほど遷移圧力の低い傾向が認められた. また, 元素の有する酸化物標準生成自由エネルギーと遷移圧力との間に族および周期を通じ明確な相関性が認められた. 酸化物生成能の高い材質ほどディスク状スプラットを形成しやすく, このことは, 溶射粒子の扁平が本質的に粒子/基材間の動的ぬれに支配される現象であることを教えている.

5. 参考文献

- 1) M. Fukumoto, H. Hayashi and T. Yokoyama, *J. Japan Thermal Spray Society*, 32-3, 149(1995)
- 2) P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle and M. Vardelle, *J. of Thermal Spray Technology*, 13-3, 337(2004)
- 3) M. Fukumoto, M. Shiiba, H. Kaji and T. Yasui, *Pure and Applied Chemistry*, 77-2, 429(2005)