基材温度上昇に伴う基材表面状態変化と溶射粒子扁平挙動に対する影響*

田中 康德**, 中島 政也***, 福本 昌宏***

Effect of Substrate Surface Condition on Flattening Behavior of Thermal Sprayed Ceramic Particles*

by TANAKA Yasunori**, NAKASHIMA Masaya*** and FUKUMOTO Masahiro***

In order to make a thermal spray process highly controllable, it is essential to clarify the dominating factors of the process. Especially, the flattening behavior of the individual sprayed particle, which is the fundamental unit of the coating formation, has to be investigated precisely. In this research, the effect of substrate surface condition after preheating on the flattening behavior of the thermal sprayed particles was investigated. The surface roughness of the substrate before and after the pre-heating was measured by atomic force microscope (AFM), and the relation between the roughness and the splat morphology was investigated.

The results obtained in this research are summarized as follows:

- (1) The surface roughness of each substrate material was increased by the preheating, and splashing seemed to be induced by the surface roughness.
- (2) The microstructure on the bottom surface of the splat changed from porous to dense with an increase of the substrate temperature. From this fact, it is indicated that the adsorbent on the substrate surface seems to affect the splashing.

Key Words: splat, flattening, surface roughness, adsorbent, wetting

1. 緒 言

筆者らはこれまでに金属、セラミックスを問わず、さまざまな溶射粒子/基材の組み合わせにおいて粒子捕集を行い、得られたスプラットの形態を観察し、その結果、基材温度の上昇に伴いほとんどの粒子/基材の組み合わせにおいてスプラッシュ状からディスク状へのスプラット形態の遷移が起ること、またスプラット形態は皮膜の密着特性などと強い相関性のあることなどの知見を得た^{1,2)}。すなわち基材温度を上昇させることはディスク状スプラットを形成させ密着強度の高い皮膜を作製するのに重要な役割を果たしていると言える。しかし、基材温度の上昇に伴うスプラッシュ状からディスク状への扁平形態の遷移現象に対し、基材表面状態の変化がどのように関与するのかについては未だ詳細な調査がなされていない。

本研究では基材温度を上昇させることによって基材表面でどのような変化が起こっているのかを調査し、粒子扁平凝固挙動に与える影響を解明することを目的とした。

2. 供試材料および実験方法

溶射粉末には市販の Al_2O_3 、 TiO_2 および 8% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (以下 YSZ とする) を用いた。粉末の粒度分布はいずれも $10\sim44\ \mu\text{m}$ である。基材には $25\text{ mm}\times25\text{ mm}$ 、厚さ 5 mm の SUS304 鋼を用いた。基材表面を粒度 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナバフ研磨まで鏡面研磨しアセトンで表面を洗浄した後、粒子捕集に供した。

METCO 社製大気圧 DC プラズマ溶射装置を用いて溶射を行った。溶射条件を Table 1 に示す。基材上への粒子捕集方法は既報³⁾を参照されたい。なお、溶射中の基材温

Table 1 Plasma spraying conditions.

Operating gas	Primary	N ₂ 38 dm ³ /min
	Secondary	H ₂ 8 dm ³ /min
Arc current		500 A
Arc voltage		65 V
Spray distance		100 mm
Powder carrier gas		Ar 5 dm ³ /min

*原稿受付 平成 13 年 7 月 13 日

**正 員 有明工業高等専門学校 Member, Ariake National College of Technology

*** 豊橋技術科学大学大学院 graduate Student, Toyohashi Univ. of Tech.

****正 員 豊橋技術科学大学 Member, Toyohashi Univ. of Technology

度の変化はほとんど認められなかった。基材表面上に捕集した粒子のうち、極端に粒径の小さな粒子を除外し、平均的な粒径の粒子の偏平形態を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。粒子形態はスプラッシュ状あるいはディスク状を呈することから、各基材温度でディスク状粒子の割合を算出し、同値が 50% となる基材温度を遷移温度と定義している。また、捕集した偏平粒子の裏面を観察するために、樹脂埋めしたあと基材表面より剝離させたスプラットの裏面を SEM により観察した。

また基材温度の上昇に伴う基材表面粗さの変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で調べた。測定範囲は $20 \times 20 \mu\text{m}$ である。極端な凹凸の影響を少なくするため、中心線平均粗さ (Ra) によりそれぞれの基材表面粗さの比較を行った。比較として SUS304 鋼の他に A1050 純アルミニウム、真鍮の基材も用いた。基材の大きさ、準備の方法は粒子捕集の場合と同様とした。

3. 結果および考察

3.1 基材酸化による化学的ぬれ性変化の影響

筆者らは既報において各種金属蒸着膜を基材表面に形成し粒子/基材界面のぬれを変化させることにより、金属およびセラミックス粒子のいずれの場合にも粒子/基材界面のぬれが偏平挙動に対し影響を及ぼすと考えられることを示した³⁻⁶⁾。ここで、“ぬれ”を粒子および基材の材質に起因する“化学的ぬれ”と、基材の表面粗さや温度に起因する“物理的ぬれ”の2つに分けて考える。

まず化学的ぬれについて考察する。通常基材温度を上昇させると、オージェ分析結果の示すように基材表面の酸化が進行し物性が変化する⁵⁾。ただし SUS304 鋼基材の場合には、表面は研磨の段階ですでに Fe-O あるいは Cr-O で覆われており⁴⁾、加熱に伴う表面部材質の顕著な変化は認められない。この表面酸化物上に溶融した粒子が飛来し接触する場合、粒子材質によって化学的ぬれの差異が生じる。すなわち酸化物系セラミックス粒子の場合には、粒子/基材界面は酸化物どうしであり、金属粒子の場合には純金属/酸化物の組み合わせとなる。Fig. 1 に、種々の材料蒸着膜を有する SUS304 鋼基材上に、既に報告されている Ni^{59} および Al_2O_3 粒子を溶射したときの遷移温度と蒸着膜材料の酸化物標準生成自由エネルギーとの関係をまとめて示す。金属粒子では、蒸着膜材料が不活性であるほど遷移温度は低い傾向を示す。逆に、セラミックス粒子においては蒸着膜材料が活性であるほど遷移温度は低い傾向を示している。すなわち、金属粒子の場合には基材が酸化物になりやすいほど、セラミックス粒子では基材が酸化物になりやすいほどぬれの良いことが分かる。ここで金属粒子の場合、飛来粒子表面は金属と仮定している。仮に飛行中に表面酸化層が形成すると酸化物どうしの接触となり、遷移温度と生成自由エネルギーとの関係はセラミックス粒子の場合と同様の傾向を示すことが予想される。しかしながらセラミックス粒子と金属粒子では全く逆の傾向を示すことから、溶射された金属粒子は飛行中酸化しても少なくとも表面が完全に酸化物で覆われておらず、基材へ接触すると推察される。また飛行中に捕集した金属溶射粒子内部に酸化物が点在するとの報告もあり⁷⁾、表面のみが酸化するの

Fig. 1 Relationship between standard formation free energy of oxides for each coated material and transition temperature of Ni^{59} and Al_2O_3 particle.

ではないことを支持している。

ただし、このように化学的ぬれが異なる場合でも、基材温度を上昇させると遷移温度は異なるものの偏平形態がディスク状に遷移することには変わりはない。つまり基材表面の化学的ぬれの変化は偏平形態遷移現象の起こりやすさに影響を与えるもののその発生要因ではなく、それ以上に強く影響を及ぼす他の要因が存在すると考えられる。

3.2 基材表面粗さとぬれの関係

そこで偏平形態が遷移する理由として、化学的ぬれよりも物理的ぬれ変化の影響が大きく、基材表面の酸化により表面粗さが変化し、物理的ぬれが変化するのではないかと考えた。

まず実際に基材温度を上昇させた場合の表面粗さを測定した。これまでに触針式表面粗さ計による加熱前後での基材表面粗さの測定が行われ、表面粗さは変化しないことが報告されている⁵⁾。本報では、よりマイクロなレベルでの粗さ測定を行うため原子間力顕微鏡 (AFM) によった。基材は SUS304 鋼, Al および黄銅の三種類を用い、鏡面研磨のみした未処理基材と大気中 673K で 60s 加熱した基材について調査した。AFM での測定例を Fig. 2 に、得られた平均粗さの結果をまとめて Fig. 3 に示す。これより基材材質によらず一度加熱を行うと表面粗さは増加することが分かった。

一般に固体表面への液滴のぬれにおいて、固体表面が平滑な場合と表面粗さを有する場合とは接触角 θ が異なる。すなわち粗さを有する固体上でのぬれは、ぬれ性のよい材質の場合にはますますぬれが良くなり、一方ぬれの悪い材質の場合には粗面にするほどますますぬれが悪くなる⁸⁾。本実験の場合、基材加熱により表面粗さは増加していることから、ぬれる条件下においては表面粗さの増加が粒子/基材界面ぬれの向上をもたらす、結果的にスプラッシュ発生を抑制すると推察される。

Fig. 2 3D profile of SUS304 substrate surface heated at 673 K for 60s.

そこで、一度大気中 673K に加熱した SUS304 鋼基材を室温まで冷却し、粗面化した基材上へ溶射粒子捕集を行い遷移温度を求めた。仮に表面粗さの増加によりぬれが改善されるとすれば、遷移温度は未処理の基材でのそれよりも低下すると予想される。しかしながら Fig. 4 に示すように、金属粒子では顕著な差が認められないが、セラミックス粒子では加熱処理による遷移温度の上昇が認められ、予想とは逆の傾向を示した。このことから、基材加熱に伴う表面粗さの増加はむしろスプラッシュ発生を促進しており、逆に言えば基材温度の上昇に伴うディスク状への偏平形態遷移には表面粗さの増加以上に作用する別の要因が存在するのではないかと推察される。

Fig. 3 Effect of heating on surface roughness of substrate.

Fig. 4 Transition temperature change by substrate heating.

3.3 スプラット裏面観察

そこで、ぬれに影響する因子として、基材表面に吸着する気体の影響について考察した。通常、大気中では金属の表面には非常に薄い気体分子の吸着層があることが知られている。以下これを表面吸着層と称する。その存在により固体の表面エネルギーが小さくなり、固体上の液体のぬれは悪くなる。また気体吸着層の潤滑作用により液体/固体

間の摩擦力が低下すること等が報告されている⁹⁾。このことから基材温度を上昇させると表面吸着気体数が減少し粒子/基材間のぬれが良くなると同時に摩擦力も増加し、ディスク状スプラットが発生しやすくなると予想される。

そこで、基材と接触するスプラット裏面組織の観察を行った。Fig. 5に室温のSUS304基材上にて捕集した Al_2O_3 、 TiO_2 およびYSZのスブラッシュ状粒子の裏面組織を示す。これらスブラッシュ状粒子の中央部分には粗大な気

Fig. 5 Bottom surface microstructures of ceramic splats onto SUS304 substrate kept at room temperature.

Fig. 6 Bottom surface microstructures of Al_2O_3 splats onto SUS304 substrate kept at 673 K.

Fig. 7 Role of adsorbent on substrate surface on flattening of molten droplet during thermal spray.

孔が多く認められる。このような中央部分の気孔は、粒子が基材に衝突した際に基材表面に吸着している気体が閉じ込められたものではないかと推測される。一方 673K の基材上で捕集した Al_2O_3 のディスク状粒子の裏面組織は、Fig. 6 に示すように、ぬれが悪いと考えられる金蒸着膜を施した場合にも裏面は平滑であり、気孔の存在は認められない。

これらの結果から、基材温度上昇に伴う粒子偏平形態遷移と表面吸着層との関係を Fig. 7 のように推察した。基材温度が低い場合 (a) には、表面の気体吸着層が粒子/基材界面の接触を妨げ多孔質な裏面を形成し、粒子/基材間の熱伝達性が低いことから粒子は低粘性のままで偏平する。また表面吸着層の潤滑効果によりスプラットは基材表面をすべりながら拡大し、スプラッシュ状偏平形態を呈する。一方、基材温度を上昇させると、同図 (b) のように表面の気体吸着層が消失し、粒子/基材の直接接触状態が実現する。この場合には、粒子/基材間の熱伝達性が高いことから粒子温度が急速に低下、従って粘性が急激に増大し、偏平に対する粘性抵抗の大きさからディスク状偏平を呈する。また気体吸着層の不在による摩擦力の向上も偏平を妨げる力として作用し、ディスク状スプラットの発生を助長する。ここで、熔融粒子温度が低下すると表面張力が増加し粒子偏平に対し関与すると考えられるが、表面張力と粘性の温度変化を比較してみると、粘性の方が大きい。したがって、粒子の粘性の変化が偏平に対し影響していると考えられる。

これまでも低真空中での溶射や自由落下実験において、基材温度を室温とした場合にもディスク状偏平を呈することが報告されており¹⁰⁾、表面吸着気体が粒子/基材界面のぬれに強く影響するとの考え方を支持するものと考え

られる。ここで、基材材質が同じであっても粒子材質が異なると遷移温度が変化することから、表面吸着層の消失温度と遷移温度は必ずしも一致しないと考えられる。しかしながら、表面吸着層が粒子偏平に対し影響を及ぼすことは推察されることから、今後、吸着気体の実体の確認とあわせ、検討が必要である。

4. 結 言

基材温度の上昇に伴う溶射粒子偏平形態の遷移的な変化に対する影響因子として、基材表面での変化の及ぼす影響について種々検討した。明らかにした点を以下に示す。

- 1) 基材加熱に伴う表面粗さの変化を測定した結果、基材加熱に伴い表面粗さはいかなる材質においても増加することがわかった。
- 2) 基材加熱による表面粗さの増大は、スプラッシュ状スプラットの発生を促進させることがわかった。
- 3) 基材温度上昇に伴いスプラット裏面の気孔の存在割合は減少し、より緻密な組織になることが確かめられた。
- 4) 基材温度上昇に伴う粒子偏平形態遷移に対し、基材表面吸着気体の影響が推察された。

謝 辞

AFM 測定にあたり愛知県工業技術センター河田圭一氏にご協力いただいた。記してここに謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 福本昌宏, 横山剛, 林宏道, 溶射, 32-3 (1995) 149
- 2) 福本昌宏, 横山剛, 奥一也, 田中康德, 高温学会誌, 23 (Sup.) (1997) 240-246
- 3) 田中康德, 福本昌宏, 溶接学会論文集, 17 (2) (1999) 259-265
- 4) 黄亜輝, 大渡智喜, 福本昌宏, 日本金属学会誌, 60 (12) (1996) 1215-1221
- 5) 黄亜輝, 豊橋技術科学大学博士論文 (1999)
- 6) 田中康德, 福本昌宏, 溶接学会論文集, 18 (1) (2000) 26-32
- 7) G. Espié, P. Fauchais, J. C. Labbe, A. Vardelle, Proc. Int. Thermal Spray Conf. 2001 (ITSC2001), (2001) 821-827
- 8) 水島恒彦, 原留美吉, 玉井康勝, 薄膜物性工学・界面物性工学, オーム社 (1968) 349
- 9) 丸井智敬, 村田逞詮, 井上雅雄, 桜田 司, 表面と界面の不思議, 工業調査会 (1996) 188
- 10) 西岡映二, 松原俊和, 福本昌宏, 溶接学会論文集, 19 (2) (2001) 259-262