

# プラズマ溶射されたアルミナの溶融形状と皮膜組織

## *Investigation of Morphology and Structure of Thermal Sprayed Alumina Coating*

足立 振一郎\*

*Shin-ichiro Adachi*

(2004年7月1日 受理)

This paper examines the effects of plasma power and spray distance on fusion of alumina and the structure of a plasma-sprayed alumina coating. Particles in flight were captured using spraying on a wet paper towel. Particle sizes were larger with longer spray distance. Ratios of X-ray intensity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were increased from about 0.7 to 0.9 with longer spray distance at 20kW plasma power. Ratios of X-ray intensity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were about 0.9, irrespective of spray distance at plasma power 26kW and 31kW. Splats, which are single, thin, flattened sprayed particles, spread more flatly on the coating with higher plasma power and shorter spray distance. Horizontal bands and cracks were observed on cross-section fracture surfaces of the alumina coatings where splats were not flattened well.

キーワード：アルミナ，プラズマ溶射，プラズマ出力，溶射距離，溶融過程，皮膜断面構造

### 1. はじめに

プラズマ溶射によるアルミナ皮膜は耐摩耗性や耐腐食性の付与を目的として各種の機械部品やロールなどに適用されている。また、近年は半導体製造装置における部品やジグ等の電気絶縁用途にも使用されている。アルミナ皮膜の内部に存在する気孔や亀裂などの欠陥が皮膜の特性や信頼性などに大きな影響を与えることから、アルミナ皮膜の用途が拡大するにつれて欠陥の少ない信頼性の高い皮膜が求められている。

一般に、溶射皮膜は溶射材料の溶融と溶融した粒子が基材へ飛行して、基材上で堆積と凝固のプロセスを繰り返すことで成膜する。プラズマ出力と溶射距離は溶射材料の溶融と密接な関係があるため、上記プロセスに影響を与える大きな要因となる。したがって、内部に欠陥が少ない信頼性の高い皮膜を得るためには、溶射粒子の溶融過程と皮膜の組織や構造に及ぼす溶射条件の影響を検討することが必要である。

そこで、アルミナの溶融過程に関して調べるために、

溶射中の粒子を捕集して観察した。また、皮膜の組織や構造に関してはアルミナ皮膜中の $\alpha$ 相と $\gamma$ 相のX線回折強度の比率の調査、皮膜表面の溶着粒子(スプラット)の形態と皮膜破断面を観察することで検討した。その結果を報告する。

### 2. 実験方法

プラズマ溶射装置には(株)エアロプラズマ製TA-7050を用いた。基材に厚さ3mmの軟鋼(SS400)を用いて、JIS R6001で規定された粒度#24のホワイトアルミナの研削材(サンゴバンセラミックマテリアルズ(株)製)でブラスト処理を行った。下地溶射皮膜としてNi-Cr(20mass%)粉末をプラズマ溶射により膜厚約100 $\mu$ m施した後に、この上にアルミナを膜厚約300 $\mu$ m溶射した。溶射材料には溶融-粉碎粉で平均粒径30 $\mu$ mのアルミナ粉末((株)フジイコーポレーテッド製)を用いた。プラズマ出力を20kW, 26kW, 31kWに、溶射距離を0.1m, 0.15m, 0.2mに変化させて溶射を行った。

溶射中のアルミナ粒子の捕集は十分に水を含ませた

\* 機械金属部 金属表面処理系

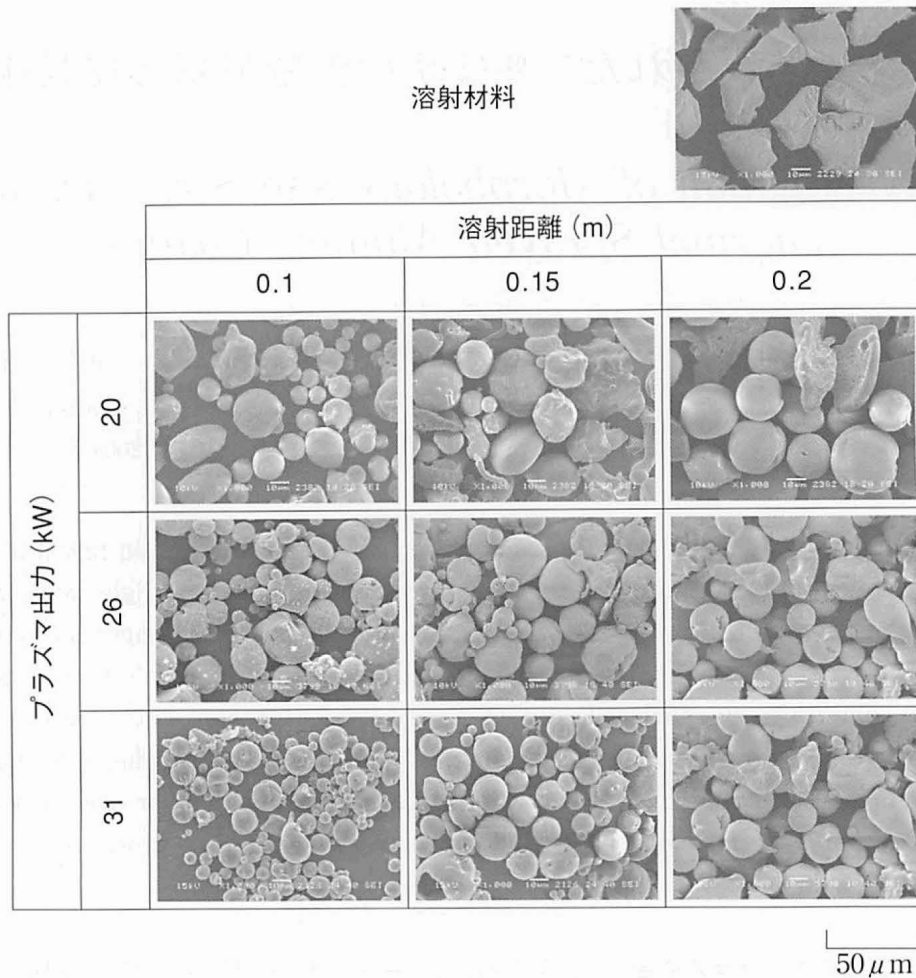


図1 溶射中に捕集したアルミナ粒子のSEM観察結果

Change in appearance of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles with various plasma powers and spray distances

ペーパータオル上に溶射することで行った。

溶射した皮膜の表面形態と破断面構造、捕集したアルミナ粒子の形態をSEMで観察した。また、アルミナ皮膜の $\alpha$ 相と $\gamma$ 相のX線回折強度の比率は(株)理学電機製RINT2000のX線回折装置を用いて調べた。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 溶射中に捕集したアルミナ粒子

捕集したアルミナ粒子のSEMによる観察結果を図1に示す。プラズマ出力20kW、溶射距離0.1mの位置で捕集した粒子は粒径が約5~30 $\mu\text{m}$ である。溶射距離0.15mの位置で捕集したものは粒径約15~25 $\mu\text{m}$ であり、溶射距離0.2mでは約20~30 $\mu\text{m}$ と、溶射距離が長くなるにつれてアルミナ粒子の粒径は大きくなった。また、溶射距離0.15mと0.2mの位置で捕集したものは球形状の他に不規則に扁平化した形状の粒子も認められた。プラズマ出力31kWでは溶射距離0.1mの

位置で捕集したものは粒径約15 $\mu\text{m}$ の粒子と約2~5 $\mu\text{m}$ の小さい粒子が認められる。溶射距離0.15mの位置で捕集したものは粒径約15~20 $\mu\text{m}$ の粒子と約5~10 $\mu\text{m}$ の粒子が認められる。溶射距離0.2mの位置で捕集したものは粒径約20数 $\mu\text{m}$ の粒子と粒径約10 $\mu\text{m}$ の粒子が認められる。溶射距離が長くなるほど粒子の粒径は大きくなり小さな粒子の比率が低下する。同様の傾向はプラズマ出力が26kWの場合にも認められた。

溶射条件により捕集した溶射粒子のサイズが変化することは、以下の理由が一因とも考えられる。すなわち、溶射距離が長くなると粒径の小さな粒子はプラズマフレームの軌道から逸脱するため、ペーパータオルに捕集されなかった。反対に溶射距離が短いと粒径の大きな粒子は水を含ませたペーパータオルと衝突の際に弾かれたり、プラズマジェットにより吹き飛ばされたりして捕集出来なかった可能性がある。しかし、溶射材料として用いたアルミナ粒子より粒径の小さいアルミナ粒子が存在することは、溶射中にアルミナ粒子

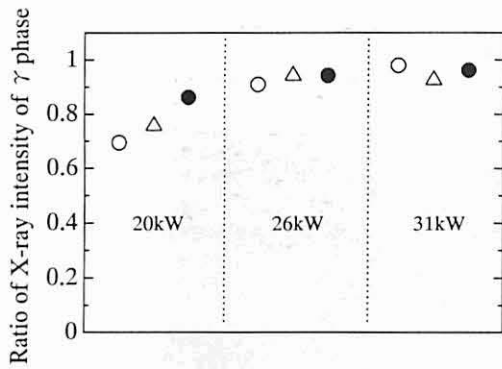


図2 アルミナ皮膜に占める $\gamma$ 相のX線回折強度の比率 ○0.1m, △0.15m, ●0.2m  
Change in ratio of X-ray intensity of phase in  $Al_2O_3$  coatings with various plasma powers and spray distances

が分離すると考えるのが妥当である。また、溶射距離が長くなると粒径の小さいアルミナ粒子が減少して、粒径の大きな粒子が増加していることから、溶射中に粒子の合体が起きていることが考えられる。このような溶射中にアルミナ粒子が分離や合体することに関しては植松ら<sup>1)</sup>によっても報告されている。

(2) アルミナ皮膜の $\alpha$ 相と $\gamma$ 相のX線回折強度の比率  
X線回折の結果から、本実験で溶射したアルミナ皮

膜には $\alpha-Al_2O_3$ <sup>2)</sup>と $\gamma-Al_2O_3$ <sup>3)</sup>の相が同定された。 $\alpha-Al_2O_3$ の(113)面と $\gamma-Al_2O_3$ の(400)面のピーク強度をそれぞれ $I_{\alpha(113)}$ と $I_{\gamma(400)}$ とすると、次式により $\gamma$ 相のX線回折強度の比率を求めた。

$\gamma$ 相のX線回折強度比率 =  $I_{\gamma(400)} / \{I_{\alpha(113)} + I_{\gamma(400)}\}$   
その結果を図2に示す。プラズマ出力20kWでは溶射距離が0.1mから0.2mと長くなるにつれて $\gamma$ 相のX線回折強度比率が約0.7から約0.9へと増加した。プラズマ出力26kWと31kWではX線回折強度比率が0.9から1の間ではほぼ一定の値であった。

$\alpha-Al_2O_3$ は熔融状態から急冷されると準安定相である $\gamma-Al_2O_3$ に変態する。今回は溶射材料として $\alpha-Al_2O_3$ を使用した。皮膜に含まれる $\gamma$ 相は一旦熔融したアルミナが溶射中に急冷されることで生成したと考えられる。一方、皮膜中に存在する $\alpha-Al_2O_3$ は溶射材料であるアルミナ粒子が完全または一部が未熔融の状態で作膜したためではないかと推測される。例えば、プラズマ出力20kW溶射距離0.1mで溶射した皮膜の破断面の写真(図4)において中央付近に球状の未熔融粒子が認められる。溶射距離が長くなるにしたがって $\gamma$ 相の割合が増加することは沖らによっても報告されている<sup>4)</sup>。沖らは皮膜中の $\alpha$ 相に関して溶射距離と基材温度の関係から溶着粒子の冷却速度に著しい変化があると考えにくいことから溶射中に

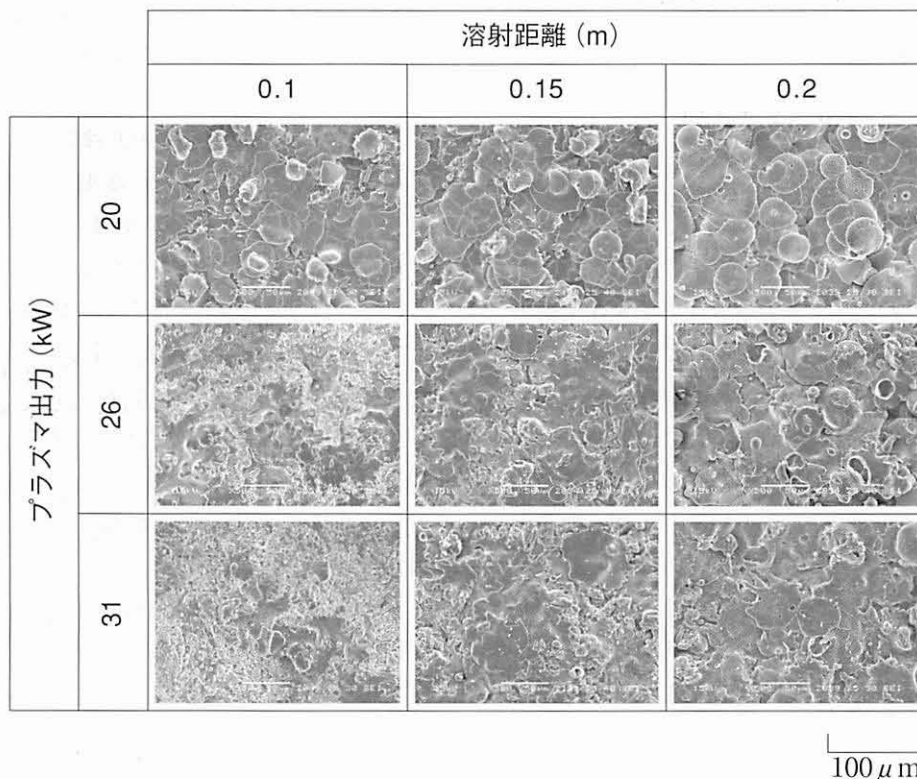


図3 アルミナ皮膜表面のSEM観察結果

Change in appearance of surface of  $Al_2O_3$  coatings with various plasma powers and spray distances

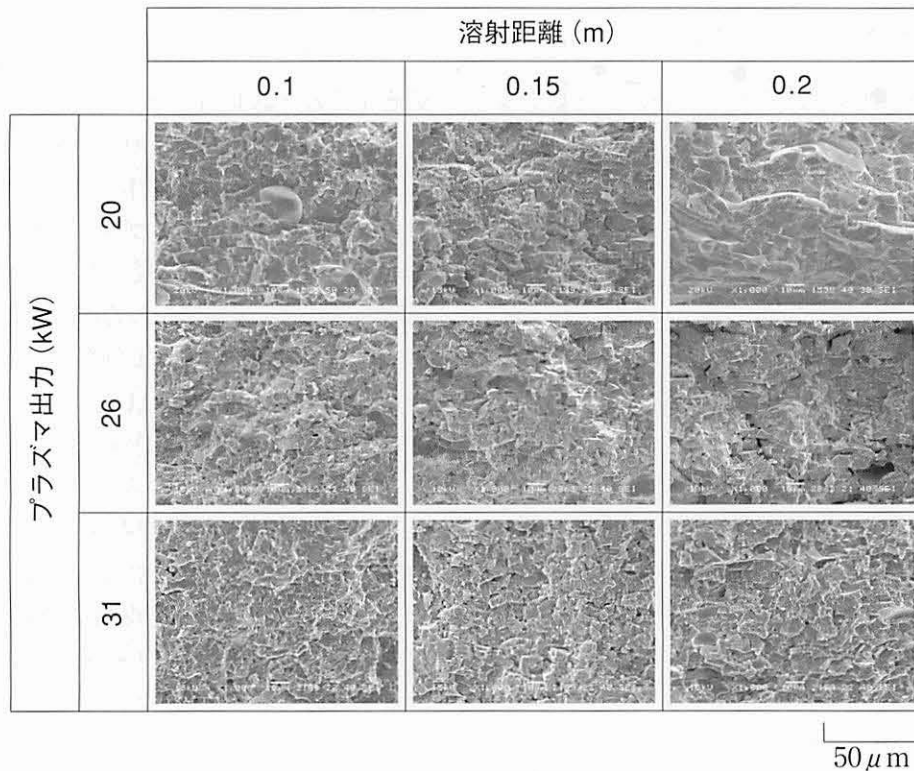


図4 アルミナ皮膜破断面のSEM観察結果

Change in appearance of fracture surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings with various plasma powers and spray distances

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が徐冷されて $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成したのではなく、未熔融粒子の巻き込みによるものであると推測している。

### (3) 皮膜の表面形態

皮膜表面のSEMによる観察結果を図3に示す。プラズマ出力20kWで溶射距離を0.1mにして溶射した皮膜は不規則な形状をした輪郭のスプラットが積層している。溶射距離0.2mでは円形状に近い輪郭をしたスプラットや表面が凹凸で厚い円盤状のスプラットも多く認められる。プラズマ出力26kWと31kWで溶射した皮膜も溶射距離が長くなるにつれてスプラットの偏平化の程度は低下して、スプラット輪郭の境界線が明瞭になっている。また、プラズマ出力がスプラットの形状に与える影響を調べるために同じ溶射距離において比較すると、明らかにプラズマ出力が高くなるとスプラットが偏平化していることが認められる。

プラズマ出力20kWで溶射した皮膜は溶射距離が長いほどスプラットの偏平化の程度が低下するにもかかわらず、アルミナが熔融することで生成したと考えられる $\gamma$ 相のX線回折強度比率(図2)は増加していた。このことは以下のように考えられる。Fiszdonはプラズマジェット中における粒径 $100\mu\text{m}$ のアルミナ粒子の熔融プロセスを数値計算した<sup>5)</sup>。それによるとプラ

ズマジェット中にアルミナ粒子を投入すると、最初に粒子の表面が熔融温度に達し、次に表面が蒸発温度に達して蒸発すると同時に粒子内部が熔融する。その後、プラズマジェットの温度が低下するにつれて粒子は表面から冷却されて凝固すると報告している。すなわち、プラズマ出力20kWで溶射距離が0.1mと短い場合は、アルミナ粒子の表面だけが熔融した状態で基材に到達するため、粒子内部には $\alpha$ 相である未熔融のアルミナが存在していたと推測される。溶射距離が長くなると、アルミナ粒子の内部まで熱が伝導して熔融することで $\gamma$ 相のX線回折強度比率が増加する。溶射距離が更に長くなると熔融したアルミナの凝固が始まることやアルミナ粒子の飛行速度の低下(アルミナ粒子が基材に到達したときの衝撃力の低下)などにより、スプラットの偏平化の程度が低下したと考えられる。

### (4) 皮膜破断面の構造

皮膜の破断面のSEMによる観察結果を図4に示す。

すべての試料で基材面とほぼ平行な方向にラメラ層が形成されており、層内には柱状晶が認められる。

ラメラ層の境界には割れが存在しているのが認められる。プラズマ出力が高く溶射距離が短いほどラメラ層間の割れが減少しているのが認められる。プラ

ズマ出力が高く溶射距離が短いほどスプラットの形状が偏平化していたことから、スプラットが十分に偏平化して積層することでスプラット同士の密着が強固になりラメラ層間の割れの発生が抑制されたと考えられる。

#### 4. まとめ

アルミナ粒子の溶融過程とアルミナ皮膜の形態・構造に及ぼすプラズマ出力と溶射距離の影響について調べた。

(1) 溶射中に捕集したアルミナ粒子をSEMで観察した。溶射距離が長くなるほど粒子の粒径が大きくなり小さな粒子の比率が低下することが認められた。

(2) アルミナ皮膜の $\alpha$ 相と $\gamma$ 相のX線回折強度の比率はプラズマ出力20kWの皮膜では溶射距離が長くなるにつれて $\gamma$ 相の比率が増加した。プラズマ出力26kWと31kWでは溶射距離による変化は認められず、

$\gamma$ 相のX線回折強度比率が0.9から1の間ではほぼ一定の値であった。

(3) スプラットの形状は溶射距離が長くなるにつれて偏平化の程度は低下して、スプラット輪郭の境界線が明瞭になっていた。また、プラズマ出力が高くなるとスプラットが偏平化することが認められた。

(4) アルミナ皮膜の破断面にはラメラ層の境界に割れが存在していた。プラズマ出力が高く溶射距離が短いほどラメラ層の割れが減少していることが認められた。

#### 参考文献

- 1) 植松 進, 高橋千織: 日本金属学会誌, 63 (1999) p.90
- 2) JCPDS43-1484
- 3) JCPDS10-0425
- 4) 沖 幸男, 山川昌文, 合田 進: 溶射, 35 (1998) p.274
- 5) J. K. Fiszdon: Int. J. Heat Mass Transfer, 22 (1979) p.749