

# 高密着力 Ti-Al 溶射皮膜の開発

## *Development of Highly Adhesive Sprayed Ti-Al Coating*

足立 振一郎\*

*Shinichiro Adachi*

(2007年6月20日 受理)

To improve the adhesive strength of plasma-sprayed Ti-Al coatings, titanium-aluminum mixed powder was used as a material for plasma spraying with various spraying parameters. The plasma-sprayed Ti-Al coating was found to comprise Al and Ti compounds of  $TiN_{0.3}$ ,  $TiNO$ , and  $Ti_3Al$ , which were synthesized during the powder particles' flight in the plasma jet. The adhesive strength of the coating was affected by hardening the Ti compounds and Al phase with the oxygen and nitrogen contained in the coating. The bonding mechanism between the coating and a mild steel substrate should be a combination of the mechanical anchoring of the Ti compound phase in the coating and metallurgical bonding of the Al phase to the mild steel substrate.

キーワード：プラズマ溶射，チタン，アルミニウム，密着力，組織，アンカー効果

### 1. はじめに

アルミナ溶射皮膜は耐摩耗性や耐腐食性に優れており、各種の機械部品やロールなどに適用されている。また、電気絶縁を目的として半導体製造装置などにも使用されている。アルミナ皮膜は基材との密着性を改善する目的で下地皮膜が施工される場合がある。現在、下地皮膜の材料として Ni-Cr 合金や Ni-Al 合金などが一般的に用いられている。

溶射作業は微細粉塵や金属蒸気の発生により作業者の健康に悪影響を与えることや、基材に付着しなかった溶射粉末などは廃棄物として処分されることから、Ni, Cr などの重金属の使用を極力低減させることが望まれている。

そこで、安全性が高いとされる Ti と Al を溶射材料とする下地溶射皮膜を開発するために、Ti-Al 皮膜の成膜プロセス、鉄鋼基材との密着力および密着機構を検討したので報告する。

### 2. 実験方法

使用した溶射装置は(株)エアロプラズマ製のプラズマ溶射装置 TA-7050 である。基材として鋼材 (JIS 規格 G3101 SS400) を用い、前処理として基材表面をホワイトアルミナ研削材 (サンゴバンセラミックマテリアルズ製) によるブラスト処理を行った。Ti 粉末は粒径 60 ~ 80  $\mu\text{m}$  の(株)住友チタニウム製を、Al 粉末は粒径 40 ~ 60  $\mu\text{m}$  の(株)ヒカリ素材工業製を用いた。両粉末を重量比 1 : 1 の割合に混合して溶射に供した。なお、皮膜の膜厚は約 150  $\mu\text{m}$  とした。

密着力試験は直径 25 mm の鋼材 (JIS 規格 G3101 SS400) の丸棒端面に溶射してから、同径の鋼材 (SS400) 丸棒端面とエポキシ系接着剤で接着させて、インストロン引張試験機により引張速度 1 mm/min で行った。なお、ジグには上下ともユニバーサルジョイントを用いた。

基材の表面粗さはランクテラーホブソン社製フォームタリサーフ S5 を用いて算術平均粗さ ( $R_a$ ) を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) Ti-Al 皮膜の成膜プロセス

\* 機械金属部 金属表面処理系

Ti-Al 皮膜には X 線回折の結果から  $TiN_{0.3}$ , TiN と TiO の固溶体である  $TiNO$ , Al および 微量の  $Ti_3Al$  の生成が認められた. Ti は活性金属であり溶射粒子が基材に到達するまでに酸素および窒素と反応して Ti 酸化物および窒化物を形成する<sup>1)</sup>.

$Ti_3Al$  は EPMA により Ti 化合物層と Al 層の界面ではなく Ti 化合物層の内部で認められたことや, 熱力学的に Ti の酸化物または窒化物と Al が反応する可能性は低いことから<sup>2,3)</sup>, 溶射粒子が基材に到達するまでに Ti 溶射粒子と Al 溶射粒子の接触界面で生成したと考えるのが妥当である. すなわち, 溶射粒子はプラズマジェットを飛行している間に下記の反応が進行したものと考えられる.

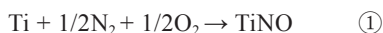


図 1(a) に示すように Ti 皮膜断面には気孔や亀裂が多く認められる. 一方, (b) に示す Ti-50mass%Al 皮膜はコントラストの明るい部位である Ti 化合物相と暗い部位である Al 相の二相がラメラ層を形成している.

Ti 化合物相と Al 相が分離しているのは, Ti 溶射粒

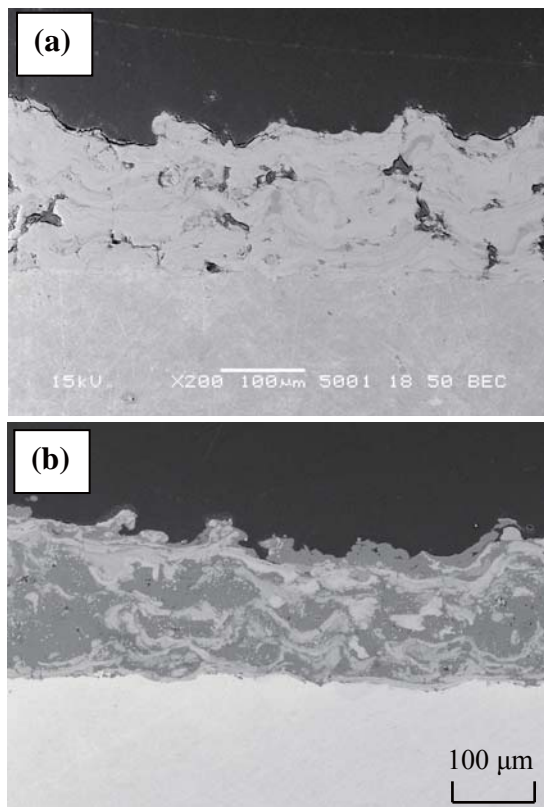


図 1 皮膜断面の SEM 像; (a)Ti 皮膜, (b)Ti-50mass%Al 皮膜

SEM micrographs of cross-sections of sprayed coatings; (a) Ti coating, (b) Ti-50mass%Al coating.

子と Al 溶射粒子の粒径または比重の違いにより飛行軌跡が異なるために生じたものと推測される. また, Ti-50mass%Al 皮膜は緻密な構造をしているが, これは Ti 化合物相の隙間部を变形能が高い Al 相が充填するためと考えられる.

## (2) Ti-Al 皮膜の皮膜強度

Ti 皮膜, Al 皮膜および Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼすプラズマトーチへの投入電力の影響を図 2 に示す. いずれの皮膜も皮膜内部で主に剥離していたことから, 測定値は皮膜自体の強度に相当すると言える. 図に示すように投入電力の値に関わらず Ti 皮膜が最も低く, Al 皮膜, Ti-50mass%Al 皮膜の順に皮膜強度は高い. また, Al 皮膜と Ti 皮膜は投入電力の増加に従って強度は増加するが, Ti-50mass%Al 皮膜は 27 kW で最大値を示す.

Ti 皮膜は図 1(a) で示すように皮膜内部に多くの気孔や亀裂があり, これが破壊の起点となるため強度が低い. 一方, Ti-50mass%Al 皮膜は硬質な Ti 化合物相と Al 相で構成される緻密な組織のため, 高い皮膜強度を有していると考えられる. Ti 化合物相の強度は上述の反応式①および②により生成する化合物の存在に影響されると考えられる. そこで, Ti-50mass%Al 皮膜の特性に関してプラズマトーチへの投入電力およびプラズマガス流量を変化させた場合の影響について調べた結果を表 1 に示す.

皮膜断面の画像解析から得られた Ti-50mass%Al 皮膜の気孔率は溶射条件に関わらず 1% 以下と低い値である. また, 皮膜中の Ti 化合物相および Al 相の分布状態に関しても皮膜断面を観察した結果, 相違は認められなかった. したがって, Ti-50mass%Al 皮膜の皮膜強度の変化は気孔率および Ti 化合物相と Al 相の分

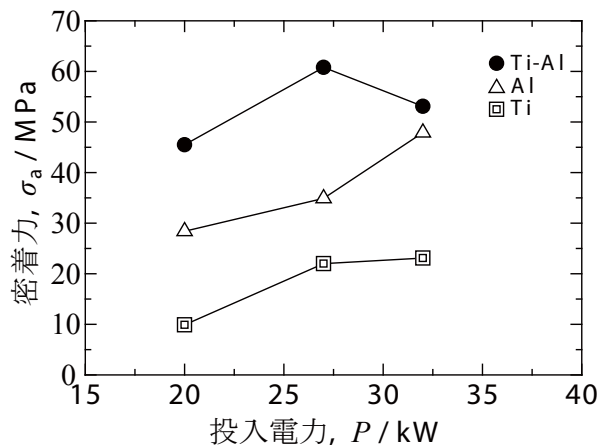


図 2 Ti 皮膜, Al 皮膜および Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼすプラズマトーチへの投入電力の影響  
Effect of input electrical power to the plasma torch on adhesive strength of Ti, Al and Ti-50mass%Al coatings.

表 1 Ti-50mass%Al 皮膜の特性  
Spray parameters for Ti-50mass%Al coatings.

試料	投入電力 (kW)	プラズマガス (10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> /sec)		皮膜中の酸素と窒素量 (mass%)		皮膜の硬さ (HV0.5)		気孔率 (%)
		アルゴン	空気	酸素	窒素	Ti 化合物	Al	
(a)	20	8.3	16.7	2.5	2.6	817	46	1.0
(b)	27	8.3	16.7	3.0	3.0	848	56	0.8
(c)	32	8.3	16.7	3.2	3.3	845	63	0.6
(d)	20	6.7	13.4	3.1	3.4	923	66	1.0
(e)	27	25	0	2.4	2.3	691	42	0.8

布状態による影響は少ないと考えられる。

一方、Ti 化合物相の硬さの値は溶射条件により変化して、酸素量と窒素量の増加に伴い高くなる。また、Al 相の硬さの値も酸素量と窒素量の増加に伴い若干高くなる。

図 3 に Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼす皮膜中における酸素と窒素の総量の影響を示す。いずれの皮膜も主に皮膜内部で剥離したことから測定値は皮膜強度に相当する。酸素と窒素の総量が 6 mass% である試料 (b) が最も高い皮膜強度 60 MPa を示し、それ以上酸素と窒素量が増加する (c), (d) 皮膜の皮膜強度は減少する傾向を示した。

したがって、Ti-Al 皮膜の皮膜強度の変化は皮膜中の Ti 化合物相および Al 相の強度変化に起因すると考えられる。すなわち、Ti-Al 皮膜の皮膜強度は溶射中の酸化と窒化反応の進行の程度に影響されることがわかる。試料 (c) と試料 (d) は溶射条件が異なるが酸素と窒素量の総量がほとんど同じであり、皮膜強度もほぼ同じ値を示す。このことは皮膜強度が含有する酸素と窒素の総量に影響されることを示している。また、試料 (c) および試料 (d) は Ti 化合物相または Al 相の硬さが試料 (b) より高い値を示しているにも関わらず、皮膜強度は試料 (b) より若干低い。これは最大の皮膜強度を示す酸素と窒素の総量があることを示唆している。

**(3)Ti-Al 皮膜と鉄鋼基材の界面における密着力**

一般的に溶射皮膜と基材の主たる密着機構としては、基材表面の凹凸に皮膜が機械的に結合するアンカー効果であると考えられている。

そこで、グリットサイズの異なるアルミナ研削材を用いてブラスト処理することで表面粗さの異なる基材上に Ti-50mass%Al 皮膜を作製し表面の凹凸との関係を調べた。また、比較のため表面を鏡面研磨した基材上にも皮膜を作製した。

図 4 に基材表面粗さが Ti-50mass%Al 皮膜と基材界

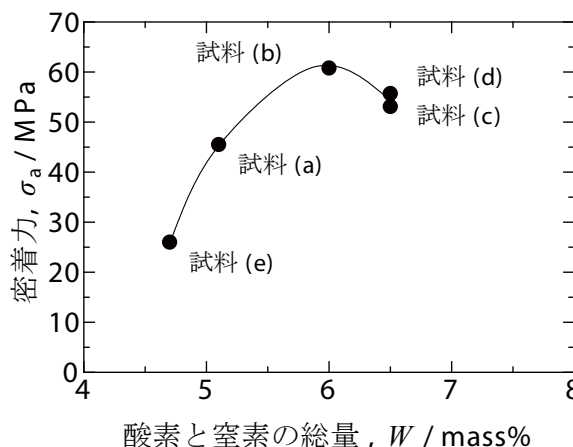


図 3 Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼす皮膜中における酸素および窒素の総量の影響  
Effect of total amount of the oxygen and nitrogen contents on adhesive strength of the Ti-50mass%Al coatings.

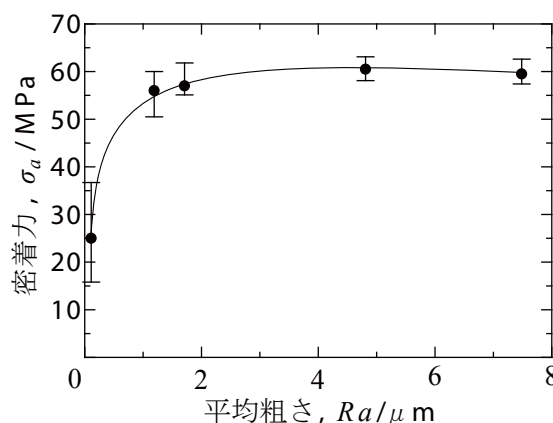


図 4 Ti-50mass%Al 皮膜と基材の界面における密着力におよぼす基材表面粗さの影響  
Effect of average roughness of substrate on adhesive strength of Ti-50mass%Al coatings.

面の密着力におよぼす影響を示す。鏡面研磨した基材の表面粗さ (Ra) は 0.005 μm であり、この基材上の Ti-50mass%Al 皮膜の密着力は平均 25 MPa であった。一方、ブラスト処理を行った基材上の Ti-50mass%Al 皮膜の密着力は 55 ~ 60 MPa と高い値を示すが、グ

リットサイズの違いによる変化は小さいことが認められる。以上のことから基材へのプラスト処理は Ti-50mass%Al 皮膜と鉄鋼基材界面の密着力の向上に効果があることがわかる。

図 5 に Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験後の剥離面を示す。(a) は鏡面研磨した基材上の皮膜であり、(b) は基材の表面粗さ ( $Ra$ )  $7.5 \mu\text{m}$  上の皮膜である。皮膜 (a) は基材の露出が認められることから、基材と皮膜の界面で剥離している。一方、皮膜 (b) は基材の露出が少ないことから、皮膜内部で主に剥離していることがわかる。

Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験後の剥離面において基材が露出している割合と基材表面粗さの関係を図 6 に示す。基材の表面粗さが小さくなるにつれて基材の露出割合が増加する。一般的に基材の表面粗さが大きいほどアンカー効果による機械的結合が強くなり、密着力は高くなるとされている。本実験においても表面粗さが小さくなるにつれて基材界面で剥離する割合が増加して、密着力は低下していることから、アンカー効果の低下により基材界面との密着性が低下したと考えられる。これらの結果は Ti-Al 皮膜が機械的結合に

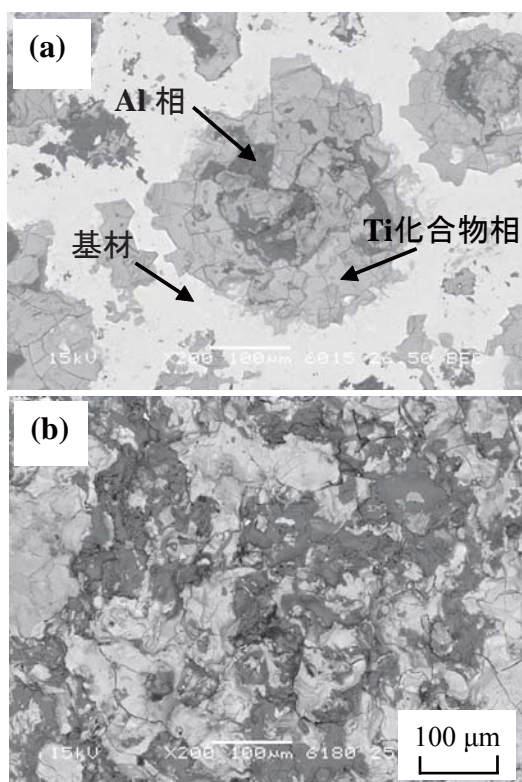


図 5 Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験後の剥離面の SEM 写真; (a) 基材表面粗さ  $0.005 \mu\text{m}$ , (b) 基材表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$ .

SEM images of fracture surfaces of sprayed Ti-50mass%Al coatings on various treated substrates; (a)  $Ra$  of  $0.005 \mu\text{m}$ , (b)  $Ra$  of  $7.5 \mu\text{m}$ .

より基材と結合していることを示唆している。

一方、鏡面研磨した基材上の Ti-50mass%Al は密着力試験により基材から剥離した面積割合が  $27\%$  であるが、この基材の表面はほぼ平滑と見なせるのでアンカー効果はほとんどないと考えられる。しかしながら、この皮膜の密着力は  $25 \text{MPa}$  あることから、機械的結合だけでなく他の機構による結合が関与していると推察される。

別途行った実験により、表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$  の基材上に溶射した Ti 皮膜の密着力は  $22 \text{MPa}$  であり、主に皮膜の内部で剥離していたことから、この値は Ti 皮膜自体の皮膜強度に相当し、密着力はこれよりも高い値であると推測される。また、鏡面研磨した基材上に溶射した Ti 皮膜の密着力は  $7 \text{MPa}$  であり、剥離面には基材が面積比率  $18\%$  ほど露出していた。Ti 皮膜と基材間の密着力は基材の表面粗さに大きく影響されることから、Ti 皮膜と基材の密着は機械的結合によることが考えられる。

一方、Al 皮膜の密着力は表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$  の基材上と鏡面研磨した基材上の皮膜は共に  $35 \text{MPa}$  であった。表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$  の基材上の Al 皮膜は密着力試験により皮膜の内部で剥離しており、鏡面研磨した基材上の皮膜は面積比率  $2\%$  ほど基材の露出が認められたが、大部分は皮膜の内部で剥離した。Al 皮膜はアンカー効果のほとんどない鏡面研磨した基材上においても皮膜強度と同程度に基材と結合していることから、アンカー効果による機械的結合が主な密着機構ではないと考えられる。

これを確認するために Ti-50mass%Al 皮膜を真空中において  $873 \text{K}$  で  $3$  時間加熱した皮膜の界面を EPMA で観察した結果を図 7 に示す。Ti 化合物相と基材間

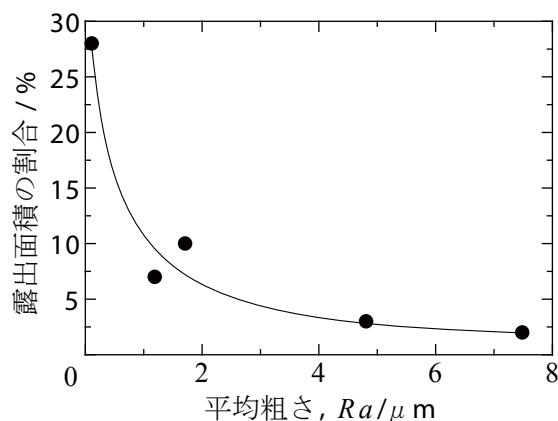


図 6 Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験による基材露出面積の割合と基材表面粗さの関係

Effect of average roughness on ratio of exposed substrate after adhesive test of Ti-50mass%Al coating.

に反応層の形成は認められないが、Al相と基材間には反応層の形成が認められた。熱力学的にFe-Al二相系において973 KでFe-Al化合物を形成すると報告されている<sup>4)</sup>。

TiNおよびTiOがFeと反応してFeTiを形成することは、大気中の酸素分圧と窒素分圧の条件下ではTiの窒化物および酸化物が熱力学的に安定であるため起こらない<sup>5)</sup>。すなわち、溶射のプロセスにおいて鉄鋼基材とTi-Al皮膜中のAl相は反応相を形成する可能性があるが、Ti化合物相と鉄鋼基材は反応相を形成しない。

Al皮膜の密着力が基材の表面粗さに影響しない理由として、鉄鋼基材との界面で反応層形成による金属結合を生じている可能性がある。すなわち、Ti-Al皮膜中のTi化合物相は基材とアンカー効果による機械的結合、Al相は反応層形成による金属結合が考えられる。

#### 4. まとめ

Ti粉末とAl粉末の混合粉末をプラズマ溶射したTi-Al皮膜は、溶射粒子が基材に到達するまでにTiN<sub>0.3</sub>、TiNOおよびTi<sub>3</sub>Alが生成した。Ti-Al皮膜の組織はTi化合物相とAl相がラメラ層を形成しており、Ti化合物相の亀裂や気孔にAl相が充填されることで緻密な組織が得られた。Ti-Al皮膜の皮膜強度はTi化合物相の硬さに影響され、Ti化合物相の硬さは含有する酸素量および窒素量と関係していることが認められた。Ti-Al皮膜の密着力の高強度化は硬質なTi化合物相の形成とAl相による皮膜の緻密化による効果であると考えられた。

鉄鋼基材とTi-Al皮膜の密着機構としてはTi化合物相が機械的結合により、Al相が金属結合により基材と結合していると考えられた。

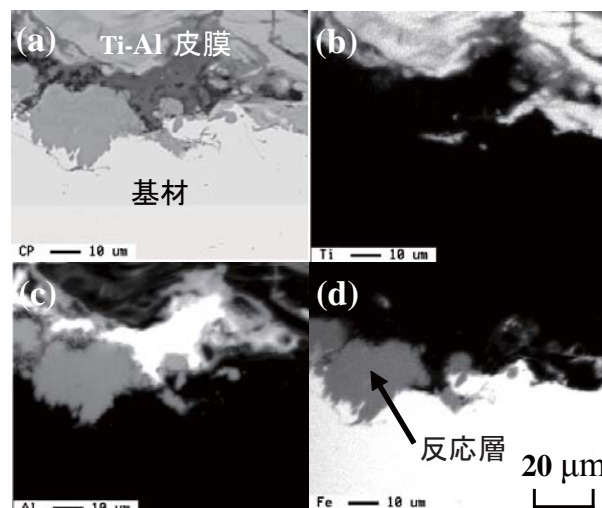


図7 873 Kで3時間熱処理したTi-50mass%Al皮膜の断面の組成像と特性X線像；(a)組成像，(b)Ti，(c)Al，(d)Fe。

Back-scattered electron image and X-ray images of Ti-50mass%Al coating on mild steel heated at 873 K for 3 h; (a) Compo; (b) Ti; (c) Al; (d) Fe.

このようにTi-Al皮膜はTi化合物の特性とAlの特性を組み合わせることで、高い皮膜強度と密着力が達成出来た。今後、セラミックス皮膜の下地皮膜などとしての実用化が期待される。

#### 参考文献

- 1) 足立振一郎，藤田直也，花立有功：溶射，**37** (2000) p.123.
- 2) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry Fourth Edition, Pergamon Press, (1967) p.428.
- 3) U. R. Kattner, J. -C. Lin and Y. A. Chang: Metall Trans A, **23**, 8 (1992) p.2081.
- 4) R. W. Richard, R. D. Jones, P. D. Clements and H. Clark: Int. Mat. Rev, **39** (1994) p.191.
- 5) *Materials-oriented Little Thermodynamic Database for PC*, Kagaku Gijutsu-sha.