

377.5

K-11

1-24

レーザ溶射法によるTi-TiN系組成傾斜皮膜の作成  
及びその機械的特性に関する研究



1992年 3月

松 田 純

# レーザー溶射法によるTi-TiN系組成傾斜皮膜の作成 及びその機械的特性に関する研究

## 目 次

### 第1章 緒 論

§1-1 傾斜機能膜開発の現状	(1)
§1-2 溶射法の現状	(2)
§1-3 レーザ溶射法の特徴	(6)
§1-4 本研究の目的と概要	(10)

### 第2章 二重ノズルを用いたレーザー溶射法の開発及び特性評価

§2-1 緒言	(15)
§2-2 実験方法	(16)
§2-3 溶射条件のパラメータとスプレー化領域の関係	(22)
§2-4 溶射条件のパラメータと溶射効率の関係	(36)
§2-5 考察	(40)
§2-6 結論	(46)

### 第3章 チタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜の作成

§3-1 緒言	(48)
§3-2 実験方法	(49)
§3-3 皮膜の組織	(51)
§3-4 皮膜の硬さ	(51)
§3-5 皮膜の組成	(52)
§3-6 考察	(58)
§3-7 結論	(60)

## 第4章 熱衝撃試験機の試作及び特性評価

§4-1 緒言	(62)
§4-2 実験方法	(63)
§4-3 試験片の表面あらさ及び平滑度	(67)
§4-4 溶射皮膜の線膨張係数	(73)
§4-5 試験片の温度上昇特性	(74)
§4-6 繰り返し熱衝撃試験	(76)
§4-7 考察	(77)
§4-8 結論	(80)

## 第5章 溶射皮膜の耐熱衝撃特性

§5-1 緒言	(82)
§5-2 実験方法	(83)
§5-3 熱衝撃試験	(84)
§5-4 考察	(92)
§5-5 結論	(94)

## 第6章 溶射皮膜の摩擦・摩耗特性

§6-1 緒言	(96)
§6-2 実験方法	(97)
§6-3 摩擦・摩耗特性	(99)
§6-4 考察	(104)
§6-5 結論	(108)

## 第7章 総括

・・・(110)

## 本論文で用いる記号の説明

- A: 熱衝撃試験片におけるレーザービームの非照射部  
B: 熱衝撃試験片におけるレーザービーム照射部の周辺部  
C: 熱衝撃試験片におけるレーザービーム照射部の中心部  
EL: レーザービームのエネルギー密度( $W/cm^2$ )  
Gs: レンズ保護ガスの導入口  
Hv: ビッカース硬度(荷重 0.098 N)  
I: X線回折におけるX線強度(cps)  
Kn: X線回折における、窒素100%で得た皮膜のTiN(200)ピークのX線強度に対する、ガスを変えて得た皮膜のTiN(200)ピークのX線強度の比  
Kt: X線回折における、アルゴン100%で得た皮膜のTi(011)ピークのX線強度に対する、ガスを変えて得た皮膜のTi(011)ピークのX線強度の比  
Kn/t: X線回折における、Ti(011)ピークのX線強度に対するTiN(200)ピークのX線強度の比  
Ln/t: 湿式分析法で得た、皮膜中のNの含有量から計算したTiNとTiの比  
N: 皮膜中の窒素の含有量(mass%)  
O: 皮膜中の酸素の含有量(mass%)  
PL: CO<sub>2</sub>レーザーの出力(kW)  
Pi: 内側ノズルのガス圧力(Pa)  
Po: 外側ノズルのガス圧力(Pa)  
Qi: 内側ノズルのガス流量( $m^3/min$ )  
Qo: 外側ノズルのガス流量( $m^3/min$ )  
Qair: 外側ノズルの空気流量( $m^3/min$ )  
Ra: 中心線平均あらさ( $\mu m$ )  
Rmax: あらさの最大高さ( $\mu m$ )  
T: 温度(K)  
Tm: チタンワイヤの溶融部の温度:赤外線放射温度計の指示値(K)  
Ts: 皮膜表面の温度(K)  
Tb: 皮膜裏面(皮膜-基材界面)の温度(K)  
Td: 摩擦・摩耗試験後の試験片の側面温度(K)  
Twb: 試験片裏面の温度(K)  
W: 溶射ノズルにおける冷却水の出入り口  
Wi: 溶射ノズルにおけるワイヤの挿入口

- X : 基材の移動方向
- Y : 基材の移動方向に対して直角の方向
- $d_s$  : 溶射距離、レーザービームの光軸から基材表面までの距離(mm)
- $d_{sl}$  : 摩擦試験におけるすべり距離(km)
- $r_L$  : レーザービームの半径(mm)
- $r_M$  : マスク穴の半径(mm)
- t : 時間(s)
- $t_p$  : ワイヤがビーム中を通過する時間(ms)( $t_p = r_L/v_w$ )
- $v_s$  : 基材のX方向への移動速度(mm/s)
- $v_w$  : ワイヤ送給速度(m/min)
- $v_{sl}$  : 摩擦試験におけるすべり速度(m/s)
- $w_r$  : 比摩耗量( $m^3/Nm$ )
- x : 溶射皮膜中のTiNの含有量(mass%)
- $x_L$  : 溶射皮膜の厚さ( $\mu m$ )
- $l_M$  : レーザービームの光軸からマスクまでの距離(mm)
- $l_0$  : 線膨張係数測定用試験片の常温での長さ ( $l_0=10$  mm)
- $l_T$  : 線膨張係数測定用試験片の温度T(K)における長さ(mm)
- $\alpha$  : 線膨張係数(1/K)
- $\eta_s$  : 溶射効率(%) 「溶射距離を100 mmとし、表面をブラスト処理した、大きさが70 mm×70 mmの軟鋼板に、30 s間溶射をして得た皮膜の重さと、ワイヤ送給量の比」
- $\theta$  : スプレーの広がり角度及びX線回折角度(deg.)
- $\mu$  : 摩擦係数

# 第1章 緒論

## §1-1 傾斜機能膜開発の現状

傾斜機能材料(Functionally Gradient Materials、FGMと略称する)という概念は、1984年頃、航空宇宙技術研究所、東北大学、工業技術院東北工業技術試験所等の研究者が、宇宙工学の分野における全く新しい耐熱材料の創造について議論する中から誕生した<sup>1)</sup>。自然界に存在する貝殻の断面構造からヒントを得たもので、耐熱傾斜機能材料の場合、高温側に耐熱性のあるセラミックスを用い、低温側には金属材料を用いて、熱伝導性と機械的強度を付与し、その中間は、組成等を連続して変化させることにより、熱応力分布等を滑らかに変化させ、必要とする機能を発現させようというものである。1986年度科学技術振興調整費による調査研究報告書<sup>2)</sup>によると、傾斜機能材料を作成する手法として、物理蒸着法・化学蒸着法(PVD法・CVD法)、焼結法、プラズマ溶射法、自己発熱反応(燃焼合成)法等が考えられている。

1987年度から3年計画で始まった、科学技術振興調整費による「熱応力緩和のための傾斜機能材料の基盤技術に関する研究」で、それらの手法を用いた傾斜機能材料作成の研究が、民間の研究者をも含めた研究会を中心に行われている<sup>3)</sup>。この研究の目標は、最高表面温度を2000 K、皮膜の表面と裏面との間の温度落差を1000 Kに設定し、厚さが1~10 mmで、直径が30 mmの小型試験片を試作して評価することにあるが、研究開始後日も浅く、研究成果の報告は少ない。現在までの研究の到達点をみると、平井ら<sup>4,5)</sup>がCVD法により、SiC/C傾斜組成制御膜を、熱応力が最小になるように設計し作成することを試みており、膜厚数mmのものを試作している。渡辺ら<sup>5~8)</sup>は、粒子配列焼結技術により、SUS304/PSZ(部分安定化ジルコニア)、PSZ/W等の試験片を作成し、熱応力を緩和するための組成制御等について検討している。佐多ら<sup>9)</sup>は、自己発熱反応法により、TiB<sub>2</sub>/Cu傾斜積層膜の作成を試みている。

これらの手法は、それぞれ特徴があり興味深いものであるが、実用化に際して、CVD法では、成膜速度が遅い、粒子配列焼結法及び自己発熱反応法では、使用する粉体の種類、粒度、混合比等を制御し、加熱又は加圧処理をするため、プロセスが複雑になる等の問題点を有している。前述の調査研究報告書<sup>2)</sup>では、プラズマ溶射法による積層形成技術が、他の溶射法と比較して、傾斜機能膜を得るには最適であ

ると評価している。しかし、溶射法で傾斜機能膜を作成する研究報告は、ここ数年の間に増えてはきているが、まだ少なく、Kaczmarekら<sup>10)</sup>、岡根ら<sup>11)</sup>、北口ら<sup>12)</sup>及び恒川ら<sup>13)</sup>が連続組成制御を試みているのが公知のものである。

溶射法の現状についての詳細は§1-2で述べる。

作成した傾斜機能膜の耐熱衝撃試験に関しては、新野ら<sup>14)</sup>がXeアークランプ(最大出力30 kW)を熱源とする高温度落差基礎試験装置を用いて、CVD法で得たC-SiC系皮膜について報告している。橋田ら<sup>15,16)</sup>は、最大出力が50 WのCO<sub>2</sub>レーザを熱源とする、レーザ局部加熱法を用いて評価試験を試みている。試験皮膜は、プラズマ溶射法で作成したZrO<sub>2</sub>-NiCrAlY系傾斜膜と、ZrO<sub>2</sub>/8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の均一皮膜で、両者を比較した結果、傾斜機能膜の方が耐熱衝撃材としては優れていることを明らかにしている。

傾斜機能材料は、耐熱性を対象に考え出された概念であるが、その他の機能に対しても応用できる<sup>2,3)</sup>。しかし、概念が提案されたばかりの段階であり、それを実現するには幾多の研究成果の積み重ねが必要である。一方、従来の新材料開発の方向は、超高純度材料、超均質材料を目指すものであった。その点では、気孔のような従来は材料の欠陥と考えられていたものをさえ、その分布を材料の内部では少なくし、表面側では多くなるように制御して、新しい機能を発現させるというこの新しい概念は、全く異質のものである。このことから、傾斜機能材料の開発に関して今後の研究に大きな期待が寄せられている状況である<sup>3)</sup>。

## §1-2 溶射法の現状

1882年のドイツの特許に、熔融金属を高速ガス流で微粒子にして吹き飛ばし、基材表面に皮膜を得る方法がある<sup>17)</sup>。これは、現在のアトマイザーに発展しているが、各種熱源の開発に伴って溶射法も改良され、現在ではTable 1-1に示すような、各種の溶射法が実用化されている<sup>18~21)</sup>。

文献<sup>20)</sup>には、レーザビームを熱源とする溶射法も研究されていることが記されているが、これについては§1-3で詳述する。

溶射法がこのように発展してきた背景には、金属材料の使用環境が過酷になってきているという社会情勢がある。これに対応するために、最近の表面高機能化処理技術の進歩高度化は目ざましいものがあり、それにつれて溶射法も見直され、溶射

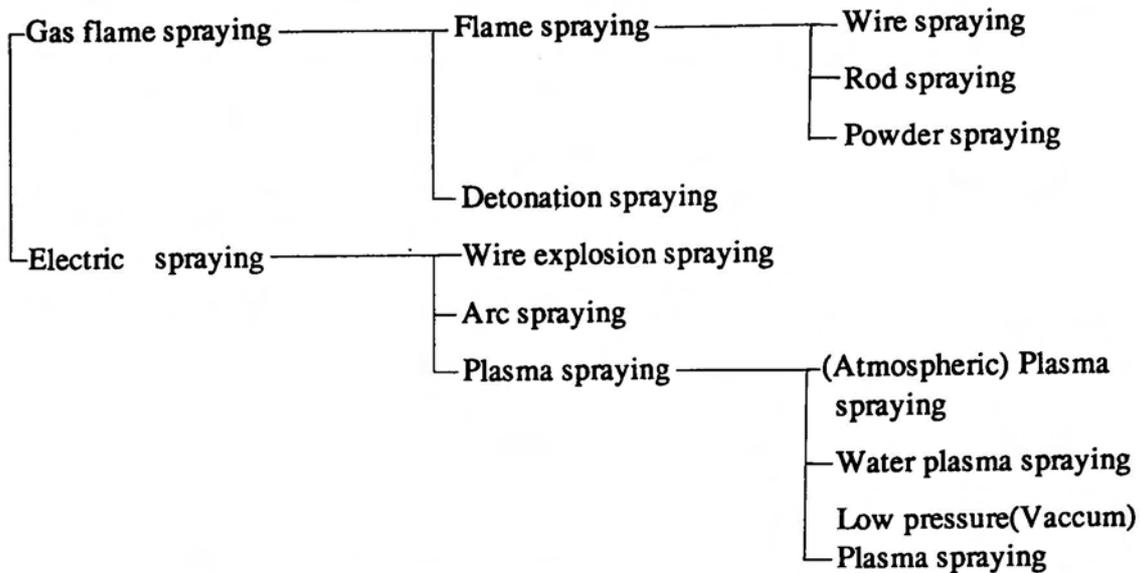


Table 1-1 Classification of thermal spraying.

材として、高分子材料、金属材料、セラミックス及びそれらの複合材料等あらゆる材料が用いられるようになった。そして、溶射皮膜に求められる特性も省資源、省エネルギーの要求に応えるため耐摩耗性、低摩擦特性、耐熱性、断熱性、耐食性等多岐にわたる。この中で、耐熱性材料については、各種セラミックスが開発され、耐熱性合金の表面をセラミックスで被覆し、使用温度の上昇、寿命の延長等が図られている。しかし、これらの材料は融点が高いため、ガス式溶射法では用いられない。また、電気絶縁性も大で、線爆溶射及びアーク溶射には不向きである。したがって、5,000~10,000 Kの高温が得られるプラズマ溶射法が主に用いられる。本論文は、後述するように、耐熱性又は耐熱衝撃性の向上を目的とした傾斜機能膜を対象にすることから、これに適した従来技術としてのプラズマ溶射法について述べる。ただし、水プラズマ溶射法では、溶射材としてセラミックスしか使用できないので除外する<sup>21)</sup>。

プラズマ溶射法は、30年ほど前に開発されて以来、溶射材として粉体を用いているが、最近、ワイヤを用いる方法も開発されている<sup>22)</sup>。その特徴は、ワイヤを用いるため、溶射材の供給精度が向上し、未熔融粒子の少ない、高品質皮膜が得られることなどにある。しかし、開発されたばかりで、技術データも少なく、現時点では論じることができない。

減圧プラズマ溶射は、プラズマ溶射と比較して、減圧雰囲気中で行うため、プラ

ズマジェットの高温度、高流速領域が拡大され、溶射材である粉体の高温化及び素材への衝突速度の増大が容易になる<sup>23,24)</sup>。その結果、皮膜と基材との密着強度の増大、皮膜中の気孔率の減少等により、品質が向上するとされている。さらに、減圧雰囲気では、皮膜成分の化学変化が少なく、基材を高温化して溶射を行うことができる。このように、減圧プラズマ溶射は、大気中でのそれと比較して優れているが、共通の問題点も残されている。

その第一は、プラズマジェットの中心部が高温で、周辺ほど低温になるという温度分布を有することに関する問題である<sup>23)</sup>。溶射材としての粉体を、高速プラズマ流の中へ導くには、粉体とそのキャリアガスの流量及び流速を制御しなければならない。現在の技術では、一種類の粉体でしかも、その粒径を比較的揃えても、プラズマ流の周辺部を経て基材に達する未溶融粒子が存在する。粉体が多種類の混合物で、粒径、比重、形状が異なると、その送給はより困難になる。また、平均粒径が10  $\mu\text{m}$ 以下の粉体を、流量を変動させずに送給する技術は未確立である。第二は、溶射材である粉体の取扱が厄介なことである。前述した粉体送給技術も流量の変動<sup>25)</sup>など問題であるが、粉体の管理も、吸湿させないようにするなど気をつけなければならない。第三は、溶射皮膜が多孔質である点である。減圧溶射法によって気孔率が減ったといっても、膜の断面を見ると面積率で3%程度は存在する<sup>26)</sup>。第四には、融点の異なる粉体を混合して、同一のプラズマトーチで溶射を行おうとすると、融点の高い粉体に溶射条件を合わせなければならないことである。したがって、融点の低い粉体の混合比が大きい層の溶射条件は、最適のものにはなっていない。また、粉体の飛行速度の減衰率が、その粒径によって異なり、特に10  $\mu\text{m}$ 以下の小粒径の場合に傾向が極端に違うため、混合粉末を溶射材として用いる場合に問題の生じることも指摘されている<sup>27)</sup>。

以上のような問題点を抱えたまま、プラズマ溶射法を傾斜機能膜作成技術として応用するのは困難といわざるを得ない。しかし、熔融温度の高いセラミックス粉体を溶射できるようになって初めて、傾斜機能膜作成の可能性が生まれたとも言える。ただし、耐熱用セラミックスで構造材の表面を被覆するためにプラズマ溶射を行う場合、構造材の金属と溶射皮膜との間の大きな線膨張係数の差が問題になる。これを解決するため、基材と溶射皮膜との間に、中間層(結合層又は下地層)としてNiCrAlY合金等の皮膜を形成させる既知の手法<sup>19)</sup>が見直され、NiCrAlY等とセラ

ミックスの混合比を変えて作成する組成の傾斜した皮膜が考案された<sup>21)</sup>。

この中間層の使用される目的は、基材である金属とセラミックス皮膜との接合力を強化することにあつた。この層のもう一つの目的は、気孔率が2~15%程度存在するとされている<sup>21)</sup>セラミックスの溶射皮膜と基材との間で、基材を腐蝕環境から遮断することである。これは、気孔が金属系の皮膜では少ないことによる。ところが、この中間層に熱応力を緩和する効果があることから、更に耐熱性に優れた皮膜材料及び溶射手法の開発研究が行われた。その結果、熱遮蔽膜(TBC:Thermal Barrier Coating)、漸変皮膜(Graded Coating)という概念が1970年代に生まれた。WilkinsらおよびMilewskiの報告がその初期のものである。TBCについては、Bürgelら<sup>28)</sup>が総括的な報告をしているが、傾斜機能膜という概念からはほど遠い。

Wilkinsら<sup>25)</sup>は、CoCrAlYとMgO/ZrO<sub>2</sub>を用いて、ハステロイXの基板上に漸変皮膜を作成し、酸化試験(1253 K、200 hr)及び熱衝撃試験(室温~1253 K、繰り返し数千回)を行った結果が良好であつたと報告している。Milewski<sup>29)</sup>は、金属成分としてNiAl又はNiCrを、セラミックス成分として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3.5%TiO<sub>2</sub>又はZrO<sub>2</sub>+5.0%CaOを用いた、数十種類の混合比の粉体を調製した。それぞれの粉体は、粒径を揃えるためと、一様に混合させるために、ボールミルで50時間処理した。処理前の粉体の粒径は、10~80 μmの範囲にある。これらの粉体を用いて2~6層のプラズマ溶射皮膜を作成し、熱衝撃試験を行った。その結果、5~6層の漸変皮膜は、優れた耐熱衝撃性を示すと報告している。

§1-1で触れたKaczmarekらの研究<sup>10)</sup>は、粉体送給装置を改良し、二種類の粉体を2台の装置で個別に送給量を制御しながらプラズマトーチに導き、溶射皮膜の一層毎の組成を変化させるものである。用いた粉体は、平均粒径が69 μmのNiCrAl合金と37 μmのMgO/ZrO<sub>2</sub>で、ステンレス基板上に合計8層(成分分析結果から判定している)、厚さ700 μmの溶射皮膜を作成している。この方法によれば、平均的な濃度分布を見る限りでは傾斜機能膜が得られたといえるが、粉体の粒径が大きいため一層毎に見ると、均一な組成にはなっていない。

岡根ら<sup>11)</sup>は、Kaczmarekらと類似の方法により、ニッケル基自溶合金(粒径<64 μm)とアルミナ(粒径10~44 μm)を用いて15層(成分分析結果から判定している)、厚さ800 μmの漸変溶射皮膜を炭素鋼(S45C)基板上に作成している。その結果、この皮膜が中間層を一層設けただけのTBCよりも耐熱衝撃性が優れていると報告してい

る。

粉体をあらかじめ混合して溶射する方法では、Milewskiの研究でも明らかのように、何層も積層するのは困難である。Kaczmarekらの方法では、原理的には、粒径が小さければ二種類の粉体の混合比を任意に変えられるため、プラズマ溶射で用いる粉体の粒径で制限されはするが、溶射皮膜の設計が自由に行える。また、膜厚が決められた場合、漸変部を何層に分割すれば必要とされる機能を満足するかという問題は、今後解決せねばならない課題であるが、最大熱応力が分割数にそれほど依存しないという報告<sup>7)</sup>から考えると、Kaczmarekらの方法による溶射は、傾斜機能膜作成のための有力な一手段と考えられる。しかしながら、現状では扱う溶射材の粒径が大きいために、一層毎の組成が均一になっていない、溶射条件をセラミックスに合わせているために、基板に近い層の溶射条件が最適ではないなど、プラズマ溶射法固有の問題は依然残っている。

### §1-3 レーザ溶射法の特徴

レーザービームは、光学レンズ又はミラーによって容易に高密度のエネルギーが得られるという、他の熱源にはない優れた特長を有する。これを熱源とした溶射法の開発研究が各種機関でなされている。それらは、粉体を溶射材とするものであり、ミラーで集光する浜崎の方式<sup>30)</sup>、レンズで集光する戸田ら<sup>31)</sup>及びJüptnerら<sup>32)</sup>の方式が公知のものである。これらの方式はいずれも、レーザービームが被溶射材を加熱し、熔融させる結果、基材と溶射皮膜との界面に両者の混合した組織が生じる。これは、溶射というより、Weerasingheら<sup>33)</sup>が発表しているように、肉盛り(Cladding)と言うべきである。そのほかにも、基材上に粉体を塗布し、これにレーザービームを照射する方式も溶射と称する場合があるが、これも分類上は溶射とはいえない。

溶射は、「熔融又は半熔融状態の微粒子を基材に衝突させ、その表面に膜を積層させるプロセス」と定義される。この定義と一致するレーザー溶射法としては、塚本ら<sup>34)</sup>及び志村ら<sup>35)</sup>の報告が存在するだけである。塚本らの研究は、最大出力10 kWのレーザー発振機を用いて、9 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>粉末を溶射材とするものである。志村らは、チタン粉末を溶射材とする減圧レーザー溶射法によって、窒化チタン又はチタンの皮膜を作成している。しかし、両者とも溶射材として粉体を用いている。

筆者は、レーザー溶射法の開発研究を開始するにあたって、§1-2でも述べたように、粉体の取扱が困難なことから、ワイヤの使用を検討した。ワイヤの使用は、

- (1)レーザービームの高エネルギー密度部への送給が容易である、
- (2)送給量の制御が容易である、
- (3)未溶融粒子の発生するおそれがない、
- (4)ガス流で微粒子化される溶融金属の粒径を変えることができる、
- (5)溶融金属とガスとの反応が利用できる

等の利点を生み出す。レーザー溶射法の有効性は、考案したFig.1-1に示す装置によって確認されている<sup>36,37)</sup>。以下、この図をもとにして、レーザー溶射法の原理を説明

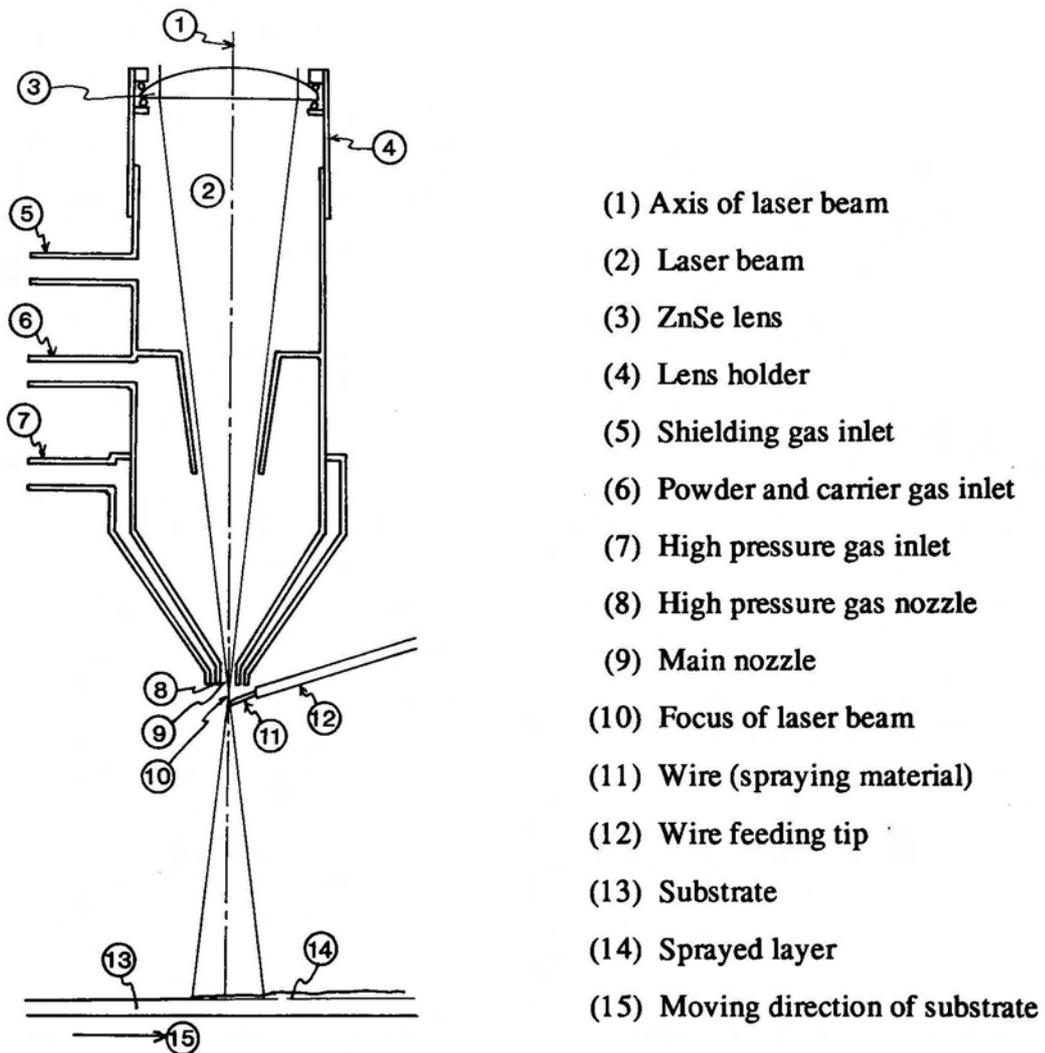


Fig.1-1 Schematic diagram of laser spraying (Gas-Wire cross system)

する。

CO<sub>2</sub>レーザー発生装置から導かれたレーザービームを光学レンズで集光する。レンズは、KCl又はZnSe製で焦点距離が250 mm又は300 mmのものを用いている。これらのレンズは、金属ヒューム等が付着すると破損し易いため、これを避けるためにレンズ保護ガスを流す。また、レンズの耐圧が $5 \times 10^5$  Pa程度であるため、高圧ガスに直接接触れない構造にしてある。この方式では、溶射材として粉体もワイヤも使用できる構造にしてある。粉体はキャリアガスとともに運ばれて、レーザービームの焦点付近を通過する。この間に加熱された粉体は、高圧ガスノズルから噴出するガス流で加速され、被溶射物の表面に衝突する。溶射材がワイヤの場合は、ワイヤをビームの焦点付近へ連続送給し、その先端を溶融させる。溶融金属は、リング状の高圧ガスノズルから噴出する高圧ガス(アシストガスまたは単にガスと称する)流で微粒子状にされて吹き飛ばされる(この状態をスプレー化状態と称する)。スプレー化状態の溶融微粒子を被溶射材の表面に積層させて溶射皮膜を形成させる。これが、レーザー溶射法の原理である。

レーザー溶射法では、プラズマ溶射法と比較して、高エネルギー密度部へ粉体を導入することが容易である。また、 $10^4 \sim 10^5$  W/cm<sup>2</sup>程度のエネルギー密度は容易に得られるため、あらゆる粉体が溶射材として使用できる。しかし、§1-2で述べたように、粉体の取り扱い、送給装置に問題があるため、溶射材としてワイヤを用いる方法が有効であると考えられる。

Fig.1-1に示す方法では、レーザービームの光軸と高速ガス流の中心軸とが同軸で、この軸にワイヤが交差する(これをガス・ワイヤ交差方式と称する)。レーザーの高エネルギー密度部に送給されて溶融したワイヤ先端に高速ガス流を吹き付けてスプレー化するには、ガスの出口断面が小さいほど流速が増すため、レーザービームの焦点近くに出口を設けなければならない。ビームの出口とガスの出口を同一にすれば構造は単純なものになるが、前述したようにレンズの耐圧限界が低いため、ビームの出口周辺にリング状のガス出口を設けた。一定の線径のワイヤをレーザービームの焦点付近に送給する場合、ワイヤ及びガスの種類によって、レーザー出力、ガス圧及びワイヤ送給速度をパラメータとするスプレー化領域(スプレー状態を得るための、溶射条件のパラメータの取り得る範囲)が異なる<sup>37,38)</sup>。一般に、レーザー出力及びガス圧が高いほどスプレー化領域は広い。また、ワイヤ送給速度が小さいほどスプレー化領域は拡大するが、これがあまり小さいと、スプレー化が断続的になるので一定の送給速度以上の大きさが必要である<sup>39,40)</sup>。更に、ワイヤ成分と反応しやすいガス係

ど、スプレー化領域が広がる。

ガス・ワイヤ交差方式の溶射法を用いると、ビーム及びガスの出口近くでは、レーザーのエネルギー密度も、ガスの流速も大でスプレー化状態を得やすいが、出口から離れるほどそれが得にくくなる。すなわち、ワイヤの送給位置を溶射ガンから遠ざけるほどスプレー化領域は狭くなる。また、この方式では、レーザービームの進行方向と熔融微粒子のそれとが一致するため、ワイヤの熔融に寄与しない過剰のビームは、被溶射材である基材を照射する。このエネルギーは、基材の予熱又は溶射皮膜の後熱処理に利用できる<sup>40,41)</sup>。

プラズマ溶射法にはないレーザー溶射法最大の特徴は、ガスとしてあらゆるものが使用できる点にある。すなわち、酸素を用いてワイヤ成分と反応させ酸化物皮膜を得ることができる。また、アルゴンを用いれば、純金属の皮膜を得ることもできる<sup>41)</sup>。例えば、筆者は、チタンワイヤを用いて、気孔率が0.2%程度の高密度のチタン溶射皮膜を得ている<sup>40,41)</sup>。このように気孔が少ない原因の一つに、熔融微粒子の直径の小さいことがあげられる。微粒子の90%以上が粒径10  $\mu\text{m}$ 以下である条件も見いだしている<sup>42)</sup>。

以上のように、レーザー溶射法には従来の溶射法にない優れた特徴を有する。しかし、上記のガス・ワイヤ交差方式では、ガス圧が高くとれないこと及びガスノズルの口径が大きくなることが原因で、飛行粒子の速度を上げることが困難である。減圧プラズマ溶射法では、溶射ガンの出口から100 mm離れた点で、600~1,000  $\text{m/s}$ <sup>24)</sup>、大気中のプラズマ溶射法でも150  $\text{m/s}$ 以上<sup>18)</sup>の粒子飛行速度が得られているが、ガス・ワイヤ交差方式によるレーザー溶射法では、計算上でも100  $\text{m/s}$ 以下である。

一般に、飛行する粒子の基材への衝突速度が大きいほど、基材と皮膜との接合力が向上し、気孔率も減少する<sup>20)</sup>。粒子の飛行速度は、これを搬送するガスの流速に依存するため、レーザー溶射法においても、ガス流速を増すことによって、粒子飛行速度を増すことが必要になる。そこで、ガス・ワイヤ交差方式に代えて、ガス・ワイヤ同軸方式のレーザー溶射法<sup>43,44)</sup>及びこの方法に適した溶射ノズルとして、ガス噴出口をリング状の二重ノズルとした新規なノズル<sup>45)</sup>を考案した。この方法の詳細については第2章で述べる。

#### §1-4 本研究の目的と概要

溶射法によって表面処理された機械部品等の信頼性向上のためには、溶射材の送給、熱源のエネルギー密度、溶射材とアシストガスとの熱化学反応等の観点からの検討が有効であると推察される。一方、傾斜機能膜の作成に際しては、その基本事項として、皮膜成分の制御が必要であり、これがなされて初めて、傾斜機能膜の生成プロセスの開発が軌道に乗ったといえる。

本研究は、チタンワイヤを溶射材とするレーザー溶射法の確立と、ワイヤとアシストガスとの反応を利用してチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜を作成し、その耐熱衝撃特性及び摩擦・摩耗特性を明らかにすることを目的とする。溶射材としてチタンワイヤを選定したのは次の判断による。すなわち、

- (1)耐薬品性、耐海水性を要求される化学装置、海洋関連開発装置などに必要とされる、チタンクラッド鋼を溶射法で作成する技術が未だ確立されていなかったこと、
- (2)窒化チタンの皮膜が優れた高温特性を有するだけでなく、耐摩耗性、耐食性等にも優れているため、応用範囲が広いこと

である。特に、前述した科学技術振興調整費による、耐熱衝撃性傾斜機能膜の作成に関する研究で目的としている、宇宙往還機の外壁のような、現存する材料では実現不可能な、優れた皮膜が作成できる可能性を、このレーザー溶射法は秘めている。

このような観点から、レーザーを熱源とする溶射法及びそのプロセスを研究し、組成の傾斜したレーザー溶射皮膜を作成することにより、この皮膜が熱衝撃や摩耗等に対して優れた機械的特性を有することを実証し、レーザー溶射法を体系化することは、単に材料学上の興味だけではなく、溶射工学、レーザー工学及び機械工学の発展に寄与するところが大きいと考えられる。

本論文は、本章を含めて7章で構成される。

第2章では、組成の傾斜した皮膜の作成に有効なガス・ワイヤ同軸方式のレーザー溶射法及びスプレーを安定化し、溶射効率を高め、皮膜の表面あらさを改善するワイヤとアシストガスを送給するための二重ノズルを開発し、溶射皮膜作成上の基本事象である溶射条件のパラメータとスプレー化領域及び溶射効率との関係を明らかにし、適正溶射条件の選定のための指針を与えている。

第3章では、組成傾斜皮膜作成のための基礎的現象となる、溶射過程におけるチタンと窒素との熱化学反応について考察し、チタンの皮膜、窒化チタンの皮膜及びそ

これらの混合皮膜を作成するための適正溶射条件を明示している。

第4章では、皮膜の平滑度及び線膨張係数について考察するとともに、皮膜の耐熱性を評価するために、CO<sub>2</sub>レーザを用いて繰り返し熱衝撃を与えることのできる熱衝撃試験機を試作し、この試験機における皮膜の加熱特性を明らかにしている。

第5章では、試作した試験機を用いて、組成傾斜皮膜の耐熱衝撃性について、主として皮膜の金属組織学的観点から評価を行い、得られた皮膜の性能を論じている。

第6章では、皮膜の摩擦・摩耗特性を検討している。

第7章では、本研究を総括している。

## 第1章の引用文献

1. 新野 正之:日経産業新聞、1988.3.3
2. 科学技術庁:「複素化による機能発現と熱応力緩和のための基盤技術に関する調査報告書」1987.3
3. 小泉 光恵、多田 保夫:金属 (1988.4)2
4. 平井 敏雄、後藤 孝:高分子 Vol.35 (1986)352
5. 新野 正之、平井 敏雄、渡辺 龍三:日本複合材料学会誌 Vol.13 No.6 (1987)7~14
6. 渡辺 龍三:機能材料 (1988.4)51~59
7. 川崎 亮、渡辺 龍三:日本金属学会誌 Vol.51 No.6 (1987)525
8. 川崎 亮、渡辺 龍三:粉体および粉体冶金 Vol.37 No.2 (1990) 253~258
9. 佐多 延博:日本金属学会誌 Vol.51 No.2 (1987)47~58
10. R.Kaczmarek, J.Jurewicz and M.I.Boulos: Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,Vol.30 (1984)207~215
11. 岡根 功、福本 昌宏、上山 直樹:溶接学会論文集 Vol.6 No.4 (1988)62~67
12. 北口 三郎、下田 信之、斉藤 亨、滝川 浩、古賀 正実知:粉体および粉体冶金 Vol.37 No.7 (1990)918~921
13. 恒川 好樹、原田 弘司、奥宮 正洋、新美 格:日本金属学会誌 Vol.54 No.11 (1990)1256~1260
14. 新野 正之、前田 修平:機能材料 (1990.1)22~28
15. 橋田 俊之、高橋 秀明、宮脇 和彦:粉体および粉体冶金 Vol.37 No.2 (1990)307~312
16. 橋田 俊之、若菜 健司、高橋 秀明:日本機械学会論文集 (A編) Vol.56 No.529 (1990)1952~1956
17. 蓮井 淳:溶射工学 養賢堂 (1969)8
18. 蓮井 淳:機械の研究 Vol.34 No.1 (1982)9~14
19. 蓮井 淳:機械の研究 Vol.34 No.2 (1982)36~40
20. 蓮井 淳:溶接技術 (1984.11)19~24
21. 蓮井 淳:白石記念講座講座資料 (1987)1~18

22. 森下 徹:日本溶射協会第47回学術講演大会講演論文集 108  
(1987.11) 38~42
23. E.Pfender:Surf.Coat.Technol.Vol.34 No.1(1988)  
1~14
24. D.Apelian, D.Wei and M.Paliwal:Thin Solid  
Film, 118(1984)359~407
25. C.R.Wilkins, F.J.Wallance and P.H.Zajchowski:  
Proc.of 8th Int.Thermal Spraying Conf.,(1976)  
10~18
26. M.Ortiz, 新田 英紀、小野 英彦、福本 昌宏、岡根 功:  
溶接学会全国大会講演概要 41(1987.10)236~237
27. M.Vardelle, A.Vardelle and P.Fauchais : DVS  
Ber Vol.80 (1983)88~92
28. R.Bürgel and I.Kvernes:High Temp. Alloys Gas  
Turbines Other Appl.Part1(1986)327~356
29. W.Milewski:Proc.of 8th Int.Thermal Spraying  
Conf.,(1976) 289~309
30. 浜崎 正信:日本国特許1378780号
31. 戸田 増実、尾崎 行雄:特願昭60-2726号
32. W.Jüptner, R.Becker and G.Sepold:高温学会誌  
Vol.9 No.5(1983)187~190
33. V.M.Weerasinghe and W.M.Steen : Proc.4th  
Int.Conf.on Laser Processing,Jan.1983.etc.
34. 塚本 孝一、内山 太、白鳥 進、大野 吉弘、奥富 衛:日本溶射協会誌  
Vol.24 No.1(1987)1~6
35. 志村 洋文、榎本 祐嗣、大友 延明、田力 一:日本潤滑学会  
全国大会予稿集 (1987)25~27
36. 勝村 宗英、内海 明博、松田 純、永田 重幸、菅坡 和彦:  
特願昭60-105664号(1985)
37. 内海 明博、松田 純、勝村 宗英、永田 重幸、菅坡 和彦:  
溶接学会全国大会講演概要 第37集144(1985)136~137

38. 内海 明博、松田 純、垣生 宗英、永田 重幸、菅坡 和彦：  
日本金属学会誌 Vol.50 No.3 (1986) 342~343
39. 米田 理史、内海 明博、中川 清、松田 純、勝村 宗英  
荒田 吉明、大森 明：高温学会誌 Vol.14 No.2 (1988) 66~75
40. Masafumi Yoneda, Akihiro Utsumi, Kiyoshi  
Nakagawa, Jun Matsuda, Munehide Katsumura,  
Yoshiaki Arata and Akira Ohmori: Proceedings  
of ATTAC'88, Osaka (May, 1988) 137~142
41. 米田 理史、内海 明博、中川 清、松田 純、勝村 宗英、青木 正肱、  
角地 秀介、荒田 吉明、大森 明：高温学会誌 Vol.14 No.3  
(1988) 142~149
42. 松田 純、内海 明博、米田 理史、勝村 宗英、：窯業協会中国四国・大阪・  
京都支部共催研究発表会講演要旨集 (1987、10) 15~16
43. 松田 純、内海 明博、勝村 宗英、米田 理史、矢野 哲夫：  
特願昭63-41764号 (1988) 及びU.S.A.Pt.No.4947463
44. 松田 純、内海 明博、米田 理史、矢野 哲夫、勝村 宗英：  
溶接学会全国大会講演概要43 (1988) 306~307
45. 内海 明博、松田 純、勝村 宗英、米田 理史、矢野 哲夫：  
特願平1-316926号

## 第2章 二重ノズルを用いたレーザー溶射法の開発 及び特性評価

### §2-1 緒言

レーザービームを光学レンズ又はミラーで集光することによって容易に高密度のエネルギーが得られる。これを熱源とした溶射法の開発研究がなされているが、それらは§1-3で述べたように、粉体を溶射材とするものである。

筆者は、工業用純チタンワイヤを溶射材とし、これをレーザービームで熔融し、アシストガスで微粒子化させるレーザー溶射法の研究を行ってきた。この方法では、現在一般的に使用されつつあるプラズマ溶射法では困難とされている窒化チタンの溶射ができるほか、溶射材としてワイヤを用いるので、粉体よりも取扱いが容易であるなどの利点を有している。先に開発したレーザー溶射法は、レンズで集束させたレーザービームの焦点付近に、溶射材であるワイヤを送給して熔融させ、この熔融部分をレーザービームと同軸でかつ同じ方向に流すガス(アシストガス)噴流によって微粒子状にして吹き飛ばし、基材上に微粒子を積層させる溶射法である(Fig.1-1参照)。

このガス・ワイヤ交差法によるレーザー溶射法は、レーザービームのエネルギーはワイヤを溶かすだけでなく、基材の加熱にも利用できるために、溶射皮膜と基材との界面に薄い合金層ができるような溶射条件も存在し、皮膜と基材との密着性の向上も期待できることから、他の熱源による溶射法と比較して有利な方法である<sup>1)</sup>。しかし、そのノズルが、レーザービームの出口である主ノズルの周囲にリング上のガス噴出ノズルを設ける構造になっているために、使用上の制約を受ける。すなわち、

- (1)主ノズルから噴出させるガスの圧力は、レーザービームを集束させるレンズの耐圧力で制限される、
- (2)主ノズルの口径は、レーザービームを通過させるために、一定の大きさが必要になる、
- (3)したがって、ガス噴出ノズルの内径も、あまり小さく取ることができないなどの理由で、ワイヤを送給する位置が、ノズルの出口近傍(すなわちレーザービームの焦点近傍)に限られるという点である。ノズルの出口から離れた点にワイヤを送給すると、急激なガス圧力の低下のために、熔融したワイヤを微粒子状にして吹き飛ばすことができなくなるからである。

これに対して、ガス流の方向とワイヤの送給方向を同一にしたガス・ワイヤ同軸方式では、

- (1)ワイヤの出口とガス噴出口が同軸になっているため、供給するガスの圧力に制限がない、
- (2)ガス噴出ノズルの内径を小さくすることができるため、ガスの噴出速度ひいては飛行する微粒子の速度も増す、
- (3)レーザービームのエネルギー密度が十分であれば、ワイヤの送給位置は焦点近傍でなくてもよい、
- (4)基材にレーザービームが直接当たらないために、比較的低温で溶射可能であるなどの特徴を有する。

当初、このレーザー溶射法で用いたガス・ワイヤ同軸タイプの溶射ノズルは、アシストガスの噴出口として、ワイヤの出口の外周部に設けた1個のリング状ノズルを有するのみであった。そのため、アシストガスの供給圧力が低い場合にスプレーの広がり角が大きくなり、限られた面積の試験片上に溶射しようとする、試験片外に飛散するスプレーが多くなり、溶射材の損失が大きく、効率の点で問題であった。そこで、溶射ノズルを改良し、ガスの噴出口を二重にしたノズルを開発した。この改良型二重ノズルを用いて、純チタン及び窒化チタンの溶射を試みた。

本章では、二重ノズルに改良したことによって、スプレーの挙動等にどのような影響が現れるかという点について調べ、適正な溶射条件を選定する目的で、このノズル(内側及び外側ノズル)から噴出させるガス流量とスプレーの広がり角及び溶射効率との関係について検討する。更に、ワイヤ先端部の温度を赤外線放射温度計を用いて測定し、この方法がスプレーの状態を把握する方法として有効であるかどうかという点についても検討する。

## §2-2 実験方法

### 2-2-1 溶射方法及び適正溶射条件

実験装置の構成概略図を、Fig.2-1に示す。高速軸流型マルチモードタイプのcwCO<sub>2</sub>レーザー発振機(日立製作所製AFW-58BH型、最大出力5 kW)から放射されるレーザービーム(直径約42 mm)を、焦点距離が300 mmのZnSeレンズで集光する。得られる高エネルギー密度部(直径約1.2 mm、出力3 kWで $2.6 \times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>)に、溶射ノズル

の中心から溶射材としての工業用純チタンワイヤ(直径0.9 mm、純度99.8%)を送給する。融けたワイヤ先端部に、ガス(以下、アシストガス又は単にガスという)噴流を吹きつけて溶融金属を微粒子化(以下飛行する微粒子群をスプレーという)し、基材上に積層させる。アシストガスは、溶射ノズルのワイヤ出口と同心円状に設けた二重ノズル(内側ノズルと外側ノズル)から送給される。アシストガスとしては、アルゴン(純度99.9%)又は窒素(純度99.99%)を用いた。

基材は、ワイヤの軸(ガス流の中心軸でもある)と直交するように2軸NC駆動台(以下X-Yテーブルと言う)上に設置し、レーザービームの中心線と基材表面の距離(Fig.2-1の $d_s$ :溶射距離)は100 mmに、ビーム中心線と溶射ノズル先端との距離は4 mmにそれぞれ固定した。

スプレー化領域を求める場合には、ガスの種類(アルゴン又は窒素)、ガス流量(内側 $Q_i$ 及び外側 $Q_o$ )及びワイヤ送給速度 $v_w$ を一定にし、レーザー出力 $P_L$ を変化させながらスプレーの状態を観察し、スプレー化可能な $P_L$ の範囲を求めた。スプレーの広がり角度 $2\theta$ (以下、スプレー角という)及び溶射効率を求める場合にはFig.2-2に示すようにマスクも用いた。この場合には、溶射条件として、比較的スプレーの状態の安定した範囲で実験を行った。すなわち、レーザー出力 $P_L$ を3.0 kW、ワイヤ送給速度 $v_w$ を2.0 m/min(重量実測値は5.63 g/min)として、内側ガス流量 $Q_i$ 及び外側ガス流量 $Q_o$ をそれぞれ、0.30~0.75及び0~

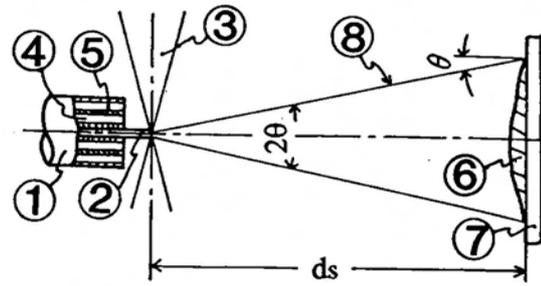


Fig.2-1 Schematic representation of laser spraying method. (Gas-Wire coaxial system)

- (1) Spraying gun (2) Ti wire
- (3) Laser beam (4) Inner nozzle
- (5) Outer nozzle (6) Sprayed layer
- (7) Substrate (8) Spraying particles
- $d_s$ : Spraying distance
- $2\theta$ : Divergent angle of spray

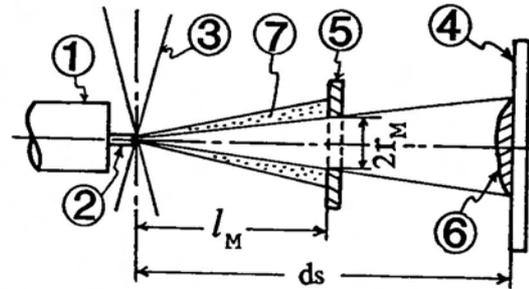


Fig.2-2 Laser spraying method with mask.

- (1) Spraying gun (2) Ti wire
- (3) Laser beam (4) Substrate
- (5) Mask (6) Sprayed layer
- (7) Particles cut by mask
- $l_M$ : Position of mask(mm)
- $2r_M$ : Diameter of mask(mm)

1.35 m<sup>3</sup>/minの範囲で変化させた。

以上の溶射法は、ワイヤをビームの焦点近傍(ビーム径1.2mm)へ送給したものであったが、焦点から離れた部分、すなわちビーム径の大きい部分にワイヤを送給した場合のエネルギー密度とスプレー化限界を示す溶射条件との関係を調べることは、ガスがアルゴンと窒素の場合のスプレー化の機構の違いを明白にさせるために重要である。そこで、Fig.2-3に示すように、レーザービームの半分を遮蔽板で遮って得られる半円径のビームの中心へワイヤを送給した。ビームと溶射ノズルとの間隔は2mmで、レンズを上下させてビーム径を変えてもその距離が変わらないようにした。アシストガスには、アルゴン及び窒素を用い、ガス流量 $Q_i$ 及び $Q_o$ をそれぞれ、安定なスプレーの得られる条件である、0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/min一定とした。

レーザービームの半径 $r_L$ は、厚さが10mmの亚克力板にビームを照射したときにできる穴の直径を測定して得た値で、レーザー出力 $P_L$ は、パワーメータ(OPTICAL ENGINEERING INC.製10,000 Watts、10 s Type)を用いて測定したものである。これらの値を用いてレーザーのエネルギー密度 $E_L$ を式(1)を用いて計算した。

$$E_L = P_L / \pi r_L^2 \dots \dots (1)$$

### 2-2-2 溶射ノズルの構造

開発したレーザー溶射用二重ノズルの構造をFig.2-4に示す。このノズルを設計するに当たっては、次の点を考慮した。

(1)レーザービームが円錐形であるので、ノズル先端をビームに近づけても、ビームが

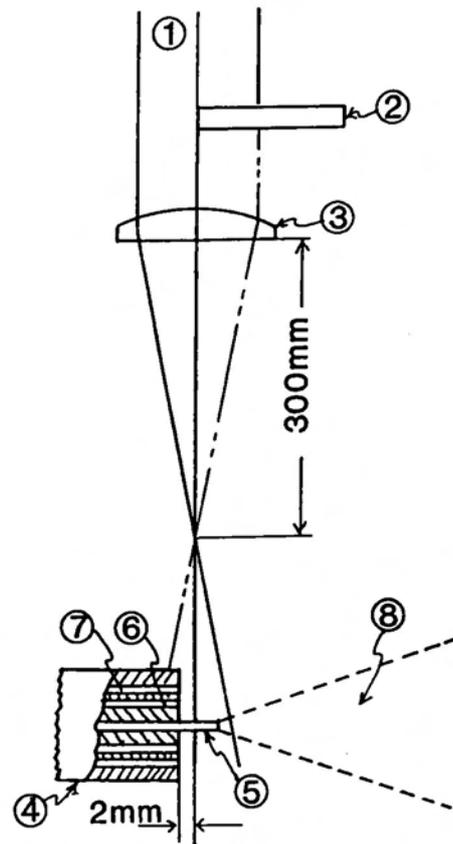


Fig.2-3 Laser spraying with interrupting plate.  
 (1) Laser beam (2) Interrupting plate  
 (3) Lens (4) Spraying gun  
 (5) Wire (6) Inner gas nozzle  
 (7) Outer gas nozzle (8) Spray

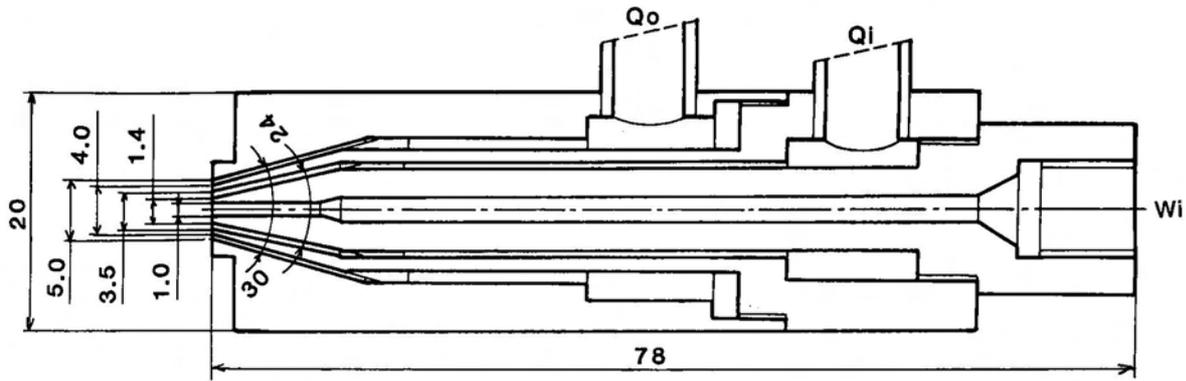


Fig.2-4 Sectional drawing of spraying gun with double coaxial nozzles.

$Q_o$  : Outer gas inlet,  $Q_i$  : Inner gas inlet,  $W_i$  : Wire inlet)

ノズルに当たらない構造であること、

(2)ノズルから噴出するガスの流速を大きくするために、ノズルの断面積ができるだけ小さいこと、

(3)内側及び外側ノズルから噴出するガス流は、ノズルからあまり離れない位置でワイヤと交差すること、

(4)部品を交換し易い構造であること、

(5)部品を交換したときに、ワイヤ軸及びガスノズルの中心軸が偏心しにくい構造であること、

(6)工作し易い構造であること

などである。これらの点を考慮したのは、二重ノズルを開発するまで用いていた、ガスの出口が一個の溶射ノズルでは、不都合なことが多々あったという経験に基づいている。

Fig.2-4において、ノズルの中央部に設けたワイヤの出口は、直径1.0 mmで、その周囲にアシストガスを噴出させるためのリング状の二重ノズルを有する構造となっている。内側ノズルは、ガス出口において、内径が1.4 mm、外径が3.5 mm、また、外側ノズルは、内径が4.0 mm、外径が5.0 mmで、頂角がそれぞれ、 $24^\circ$  及び $30^\circ$  の円錐から切りだした形をしている。ガス流路に傾斜をつけることによって、噴出したガスが、ワイヤの溶融部に強く吹き付けられるようにした。

このノズルのガス圧力(内側 $P_i$ 、外側 $P_o$ )とガス流量(内側 $Q_i$ 、外側 $Q_o$ )との関係をFig.2-5に示す。実験ではガス圧力を設定する方が容易なので、 $P_i$ 及び $P_o$ を変化させたが、データの整理は、 $Q_i$ 及び $Q_o$ で行った。

### 2-2-3 溶射効率の測定

基材は、70×70×(1~4.5) mmの鋼板(SS400)をアルミナグリッドでブラスト処理し、中心線平均あらさを約10 μmにしたものを用いた。溶射距離を100 mmとし、X-Yテーブルは固定したままで30秒間溶射を行った。この時間は、15秒以下では、測定値にばらつきがみられ、付着量と時間の関係を示すグラフ上で直線性が得られない。15~90秒では測定値がばらつかず、また、良い直線関係も得られたため30秒を採用した。

ガスがアルゴンの場合、基材の重量変化を直接測定してワイヤ送給量に対する皮膜重量の割合を溶射効率  $\eta_s$  とした。ガスが窒素の場合には、基材に付着したチタンが全量窒化チタンになったものと仮定して、測定した重量をチタン量に換算した。このとき得られる試験片から、スプレーの広がり角(Fig.2-1の $2\theta$ )を計算した。すなわち、基材に溶射された皮膜には、周辺部に基材の露出する皮膜のまばらな部分が存在するが、この部分を除いた円形部分の直径を測定し、この値と溶射距離を用いて $2\theta$ を求めた。

溶射効率に及ぼす二重ノズルの効果を調べるために、Fig.2-2に示すように溶射ノズルと基材の間に、直径10~18 mmの穴(45度のテーパ付き)を開けたマスクを設置し、円錐状に広がるスプレーの周辺部を除いて溶射皮膜を作成した。マスクの位置( $l_M$ )は、ビームの中心からの距離で示す。穴の半径( $r_M$ )とマスク位置( $l_M$ )から、スプレー角を何度か制限したかが分かる。

### 2-2-4 溶融部の温度測定

Fig.2-6は、ワイヤ先端部の温度を測定する方法を模式的に示したものである。赤外線放射温度計(ジャパン・センサー・コーポレーション製F104-C5000型)の放射率は、後述するように、ワイヤ先端部のチタンの溶融温度を比較的正確に表示する値0.79を採用した。溶融部の温度を測定する部分は、ワイヤの軸とレーザービームの光軸とが交差する点を中心とする、直径0.5 mmの領域である。ワイヤは、レーザービーム

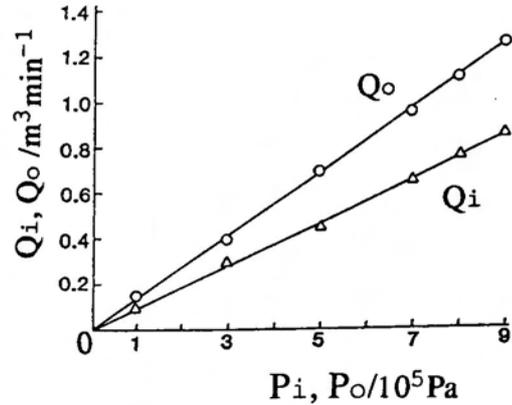


Fig.2-5 Gas flow characteristics of laser spraying gun

$P_i$  : Inner gas pressure  
 $P_o$  : Outer gas pressure  
 $Q_i$  : Inner gas flow rate  
 $Q_o$  : Outer gas flow rate

の焦点に送給したため、この点でのビームの直径は約1.2 mmである。溶射ノズルの先端から光軸までの距離は4 mmとした。放射温度計は、温度計とビームの焦点とを結ぶ線とワイヤ軸とのなす角が、溶射ノズルからスプレーの方向に向かって、右30度、上45度で、测温部との距離が100 mmとなるように設置した。

溶融部の温度をこの方式で測定する場合、得られる値は、次に述べる理由により誤差を有すると考えられる。すなわち、ワイヤ先端部に形成される溶融部は常に変動し、その表面は平面ではないために、一定の位置に設置した放射温度計が検出する温度は、溶融部の温度が一定でも変動する。また、ワイヤ先端

に形成される溶融金属の中央部が、ビームの光軸近辺にあって、测温部全体が、溶融部と一致すれば問題はないが、溶射条件によっては、溶融金属の中央部の位置がビームの光軸よりノズル側に移ったり、あるいは、その反対側に移動したりするために安定せず、温度計の指示値が変動することも考えられる。更に、測定する波長範囲が0.8~1.1  $\mu\text{m}$ であるとはいえ、波長が10.6  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>レーザービームの反射や、プラズマの発生も、測定値に影響を及ぼすおそれがある。

以上の点を考慮すると、測定温度は、絶対値としては信頼性の低くなることが考えられる。しかし、安定なスプレーが得られる溶射条件では、少なくとも溶融部の位置は安定しているはずであるから、溶射条件の違いによる溶融部温度の相対的な温度の差程度は情報として得られるものと考えられる。一方、不安定なスプレーの状態では、測定温度の変動幅も大きくなることが予想されることから、この温度測定方式は、スプレーの状態を判別するのに適していると考えられる。

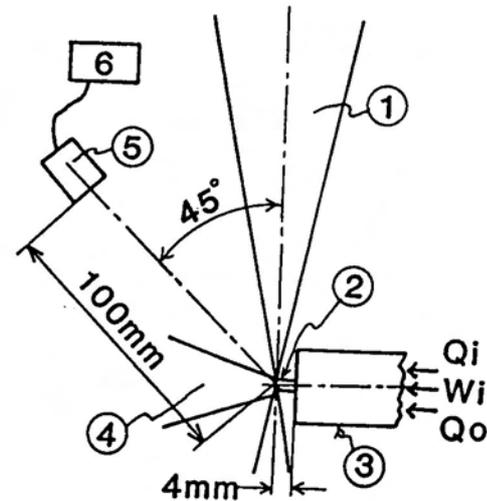


Fig.2-6 Schematic representation for measuring temperature of molten Ti wire .

- (1) Laser beam (2)Ti wire
  - (3) Spraying gun (4) Spraying particles
  - (5) Infrared radiation thermometer
  - (6) Recorder
- Wi : Ti wire  
Qi : Inner assist gas  
Qo : Outer assist gas

## §2-3 溶射条件のパラメータとスプレー化領域の関係

### 2-3-1 内側ノズルのみの場合

Fig.2-7 は、外側ノズルは用いず、内側ノズルからのみアルゴンを噴出させ、ワイヤ送給速度 $v_w$ を3.0 m/min一定とし、ガス流量 $Q_i$ 及びレーザー出力 $P_L$ をそれぞれ0.10~0.65 m<sup>3</sup>/min及び0.9~4.0 kWの範囲で変えた場合のスプレーの状態を示す写真である。スプレーが安定しているかどうかは、不安定な場合に、スプレーの状態が秒単位で変化することから、少なくとも数秒の単位で判定する必要があり、厳密には、

$P_L \backslash Q_i$	0.10m <sup>3</sup> /min	0.30	0.45	0.65
4.0 kW				
3.5				
3.1				
2.6				
2.1				
1.5 1.6				
0.9 1.0				

Fig.2-7 View of spray varying with laser output( $P_L$ ) and inner gas flow rate( $Q_i$ ).  
Ti-Ar system, Outer gas flow rate( $Q_o$ ): 0 m<sup>3</sup>/min, Wire feeding rate( $v_w$ ): 3.0 m/min

この写真だけから判定することはできない。しかし、スプレーの状態が、 $P_L$ の増加するにつれて、ワイヤの融けない状態、ワイヤが一部分だけ融けてスプレー化する状態、ワイヤは完全に融けるがスプレーの不安定な状態及びスプレーの安定な状態へと変化していく様子が、この写真からも推察される。また、 $Q_i$ が増すに従って、安定なスプレーを得る $P_L$ の下限値が減少することも分る。ここで、スプレーの不安定な状態とは、その発生が間欠的であったり、その方向が一定ではなく、上下左右にふらつく状態を指す。

Fig.2-8 は、内側ガスとしてアルゴンを用い、流量 $Q_i$ を、0.10、0.30、0.45及び0.65  $m^3/min$ としたときに、スプレーの状態を観察しながらレーザー出力 $P_L$ を変化させ、スプレーの安定な状態(図中の○印で

示す)、不安定な状態(図中の△印で示す)及びワイヤの完全には溶けない状態(図中の●印で示す)を表示したもので、ワイヤ送給速度 $v_w$ が3.0  $m/min$ の場合を例示した。図中に、安定なスプレー化領域A、不安定な領域B及びワイヤが完全には融けない領域Cを記入した。ちなみに、この図は、Fig.2-7をグラフ化したものに相当する。

Fig.2-8 から、内側ガス流量 $Q_i$ が0.10  $m^3/min$ では、本実験範囲内で安定なスプレーの得られないことが分かる。このことは、ガス流量が少ないと、熔融金属をスプレー化できないことを意味する。 $Q_i$ が0.30  $m^3/min$ 以上になると、安定な $P_L$ の領域が存在する。 $Q_i$ が0.45  $m^3/min$ 以上では、 $P_L$ の下限値はほとんど変化していない。 $Q_i$ を0.70  $m^3/min$ 以上に増やしても、同様であった。後述するように、スプレーが安定であっても、スプレーの広がり角、溶射効率、皮膜の表面あらさ等は異なるが、本研究において選択可能な溶射条件のパラメータの範囲では、ワイヤ送給速度 $v_w$ は2.0~4.0  $m/min$ が適当なことから、内側ガス流量として0.45  $m^3/min$ を採用するのが妥当で

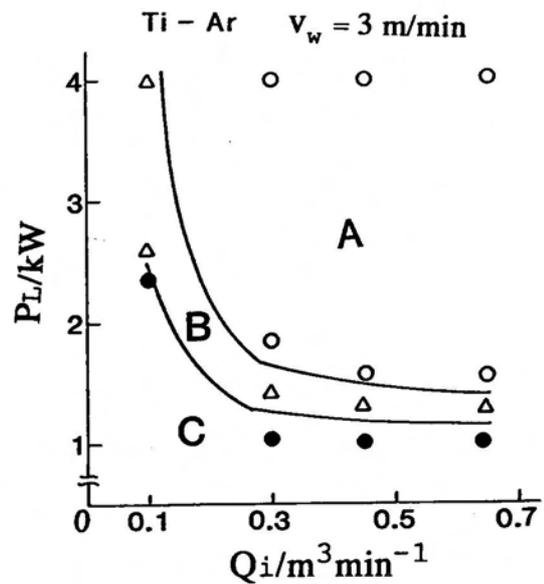


Fig.2-8 Relationship between inner gas flow rate( $Q_i$ ) and laser output( $P_L$ ) representing stable spraying regions on Ti-Ar system.

A, ○ : Stable spray region,  
B, △ : Intermittent spray region,  
C, ● : Non-melt region

ある。

Fig.2-9 は、ワイヤ送給速度 $v_w$ をパラメータとして、Fig.2-8に示した領域AとBとの境界となるレーザー出力 $P_L$ と内側ガス流量 $Q_i$ との関係を示したものである。図に示した各線上の点に対応する $P_L$ の値は、スプレー化の下限値であるから、この値より大きいレーザー出力なら安定なスプレーが得られることになる。図から、 $v_w$ が2.0 m/min以下の速度では、 $Q_i$ を増してもスプレー化の限界となるレーザー出力 $P_L$ は変わらないが、 $v_w$ が3.0 m/min以上になると、内側ガス流量 $Q_i$ の効果が現れ $P_L$ の値が減少する傾向にある。この原因は次のように考えられる。

すなわち、レーザービームがワイヤの上方から照射されるために、 $v_w$ が大きい(又は、 $P_L$ が小さい)場合、ビームの当たる上側は融けても、当たらない下側は融けないという現象がみられ、この状態でガス流が強くなると、熔融チタンが迅速に除去されるため、未熔融部がビームに曝されて熔融しやすくなる。したがって、安定なスプレーを得るためには、熔融チタンを速やかに吹き飛ばしてしまふことが重要となる。Fig.2-9で、 $v_w$ が6.0 m/min以上では、ワイヤが完全には熔融せず、安定なスプレー状態は得られなかった。図を見ると、レーザー出力を4 kW程度とすればスプレー化が可能のように思えるが、ビームの直径が1.2 mmであり、ワイヤがビームを通過する時間が10 ms程度になるので、いくら出力を上げて、レーザー照射時間で制約され、スプレー化は不可能である。

一方、 $v_w$ が小さすぎる条件(0.5 m/min)では、スプレーが間欠的に生じる不安定な状態であった。これは、ワイヤ送給速度が小さいため、ワイヤがビーム中にはいる前に熱伝導によって加熱され、ビーム中に入ったときのワイヤ先端部は、送給速度の大きい場合と比較するとより高温になっていることが考えられる。そのために、ワイヤは熔融されやすい状態にあり、ビーム中に入った部分がすべて熔融する。生成される熔融金属が一度に吹き飛ばされると、次に一定量の熔融金属が生成される

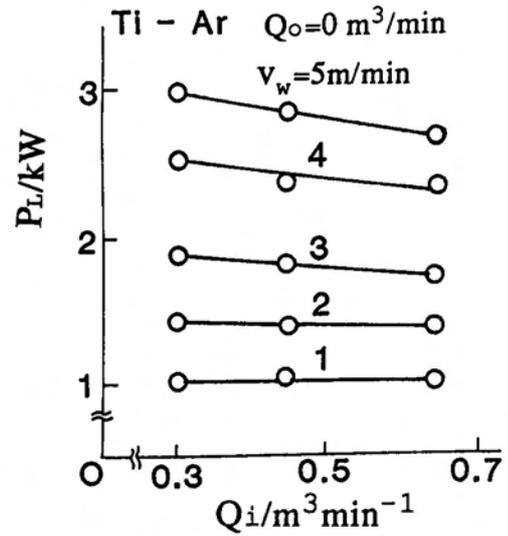


Fig.2-9 Relationship among inner gas flow rate( $Q_i$ ), minimum laser power ( $P_L$ ) for stable spraying and wire feeding rate( $v_w$ ).

までスプレーが中断されたり、多量のスプレーを放出した後、少量のスプレーを放出したりすることになる。この現象は、高速度ビデオ装置による観察で確認されている。なお、この場合には、熔融金属の温度も高くなることが考えられ、そのために熔融チタンの粘度が低下し、ガス流が弱くてもこれを吹き飛ばすことが可能になる。したがって、 $v_w$ が小さい場合は $Q_i$ の効果が少なくなると考えられる。

### 2-3-2 外側ノズルを併用した場合

Fig.2-10は、ガスがアルゴンで、ワイヤ送給速度 $v_w$ 及び内側ガス流量 $Q_i$ をそれぞれ3.0 m/min及び0.45 m<sup>3</sup>/min一定とし、外側ガス流量 $Q_o$ 及びレーザー出力 $P_L$ を変えた場

$P_L \backslash Q_o$	0m <sup>3</sup> /min	0.40	0.70	0.95
3.3kW				
2.6				
2.4				
2.1				
1.9				
1.6				
1.3				

Fig.2-10 View of spray varying with laser output( $P_L$ ) and outer gas flow rate( $Q_o$ ).  
Ti-Ar system, Inner gas flow rate( $Q_i$ ) : 0.45 m<sup>3</sup>/min, Wire feeding rate( $v_w$ ) : 3.0 m/min

合のスプレーの状態を示す写真である。スプレーが安定しているかどうかは、前述したように、厳密には、この写真だけでは判断することはできない。しかし、外側ノズルを用いない( $Q_o=0 \text{ m}^3/\text{min}$ )場合には、 $P_L$ が2.1 kW以下ではスプレーが不安定である。外側ノズルからガスを噴出させると、 $P_L$ が1.9 kWでも安定したスプレーが得られるようになることが写真からも推察できる。このことは、外側ガスがスプレー化領域を広げていることを示している。

Fig.2-11に、2-3-1項の場合と同様にして求めた、安定なスプレーを得るレーザー出力 $P_L$ の下限値を示す。図で $Q_o$ が $0 \text{ m}^3/\text{min}$ の場合は、外側ノズルを用いない場合で、図中の各点は3~10回測定した平均値である。図の(a)は、ガスとしてアルゴンを用いた場合の結果である。ワイヤ送給速度 $v_w$ が1.0及び5.0 m/minのときには、それぞれの曲線の外挿値が、 $Q_o=0 \text{ m}^3/\text{min}$ のプロットと一致しないのは、ワイヤ送給速度が上下の限界にあたり測定値がばらつくからである。 $P_L$ と $Q_o$ の関係は、 $P_L$ と $Q_i$ の関係と同じ傾向を示し、 $v_w$ が大きくなると外側ノズルの効果が現れてくることが分る。

Fig.2-11(b)は、ガスを窒素に変えた場合の $P_L$ と $Q_o$ の関係を示したものである。ガスが窒素の場合の方が、ガスがアルゴンの場合よりも若干 $P_L$ が小さくなっている。これは、2-5-1項等で述べるように、チタンと窒素の反応熱がチタンワイヤの溶融

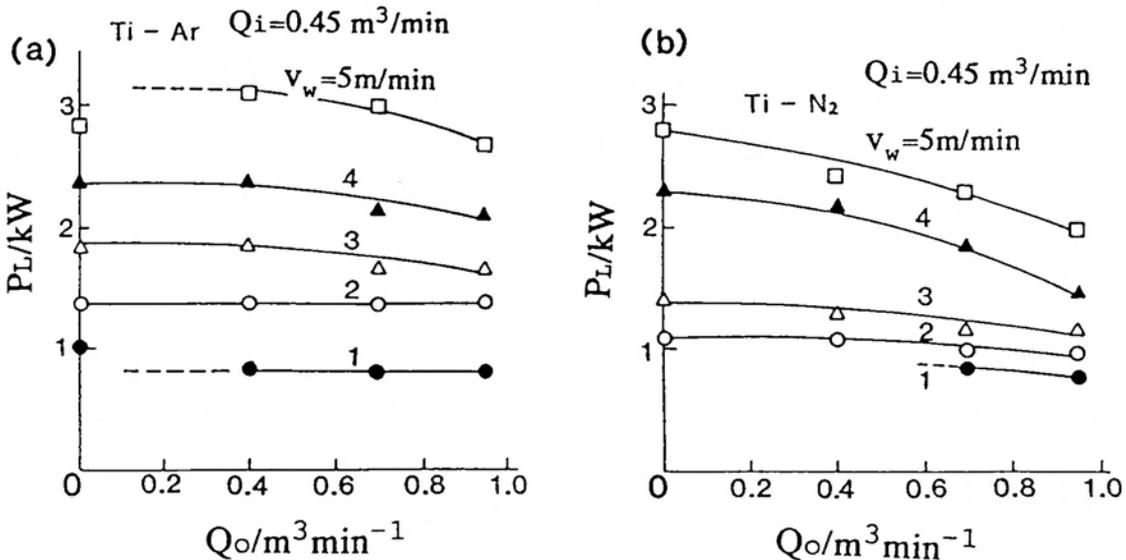


Fig.2-11 Effect of outer gas flow rate( $Q_o$ ) on minimum laser output( $P_L$ ) for stable spraying at various wire feeding rates( $v_w$ ). (a) Ti-Ar system and (b) Ti-N<sub>2</sub> system  
Inner gas flow rate( $Q_i$ ):  $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$

に寄与していることが原因であると考えられる。また、 $v_w$ が4.0~5.0 m/minのときに $Q_o$ の効果が著しく、流量が増加するに従って、スプレー化の限界となるレーザ出力の値が大きく減少している。これも、ガスの流速が増加して熔融金属を効率よく吹き飛ばすだけでなく、熔融金属に作用する窒素のガス圧力が増加するために、窒化反応率が向上していることを示唆している。すなわち、窒化反応熱が増加するために、スプレー化の限界となるレーザ出力が少なくてすむと解釈できる。

Fig.2-11(b)において、ワイヤ送給速度 $v_w$ が小さい1.0 m/minの場合、外側ガス流量 $Q_o$ が0.70 m<sup>3</sup>/minより少ない範囲では、2-3-1項で述べたように、ガスがアルゴンの場合で $v_w=0.5$  m/minのときと同じ理由によって、スプレーは不安定になる。

### 2-3-3 溶融部の温度

Fig.2-12 は、赤外線放射温度計を用いて、ワイヤ先端部の温度を観測した結果の一例である。§2-2でも述べたように、赤外線放射温度計による溶融部の温度測定は、誤差が不明なため絶対値を求めたものではなく、スプレー安定性の判定が目的である。温度変化を示すグラフは、ペンレコーダに記録した波形の中から、典型的な部分を示したもので、グラフの1目盛は、横軸が40 msで、縦軸が50 Kである。ガスがアルゴンの場合は、スプレーの不安定な状態から、安定な状態を経て、ワイヤの溶けない状態に至る直前までの、典型的な温度変化の様子を示す。ガスが窒素の場合は、アルゴンの場合と比較するために、スプレーが安定な状態のときの温度変化を示す。溶射条件の内、内側及び外側ガス流量はそれぞれ、0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minに固定した。

Fig.2-12(a-1) は、アルゴンを用い、レーザ出力 $P_L$ を2.0 kWとし、ワイヤ送給速度 $v_w$ を、0.4、1.0、2.0、3.1及び3.8 m/minと変えたときの温度変化を示したものである。

$v_w$ が0.4 m/minでは、温度指示値の変動が大きく、スプレーが不安定なことを示唆している。この状態のワイヤ先端部の挙動を、高速度ビデオ装置で観察した結果、熔融金属の塊が細長く伸びてきてワイヤから切り離され、その後スプレー化していた。スプレーの温度を測定しているとすれば、スプレーと溶融部が同じ温度であると仮定しても、測温部に存在する微粒子はまばらであるために、検出する温度が低くなる。つまり、このグラフは、ワイヤ上の熔融金属の温度を示すものではなく、ワイヤから分離したあるいは分離寸前の溶滴の温度及び溶滴が微粒子状になったス

プレーの温度を測定しているものと考えられる。

$v_w$ が1.0 m/minになると、変動幅は少なくなるが、依然として不安定である。しかし、この溶射条件は、前述のFig.2-11(a)では、安定なスプレーの得られる条件に対応している。この原因としては、次のことが考えられる。すなわち、ワイヤ送給速度が小さいために、溶融部が溶射ノズルの方へ移動し、測温部に存在するのは、ワイヤ上の溶融チタンでも、前述の細長く伸びた溶滴でもなく、スプレー化されたチタンの微粒子である。したがって、測温部の位置を変えれば、溶融部の温度を測定することができ、変動幅の少ない、安定した温度-時間曲線が得られるものと考えられる。

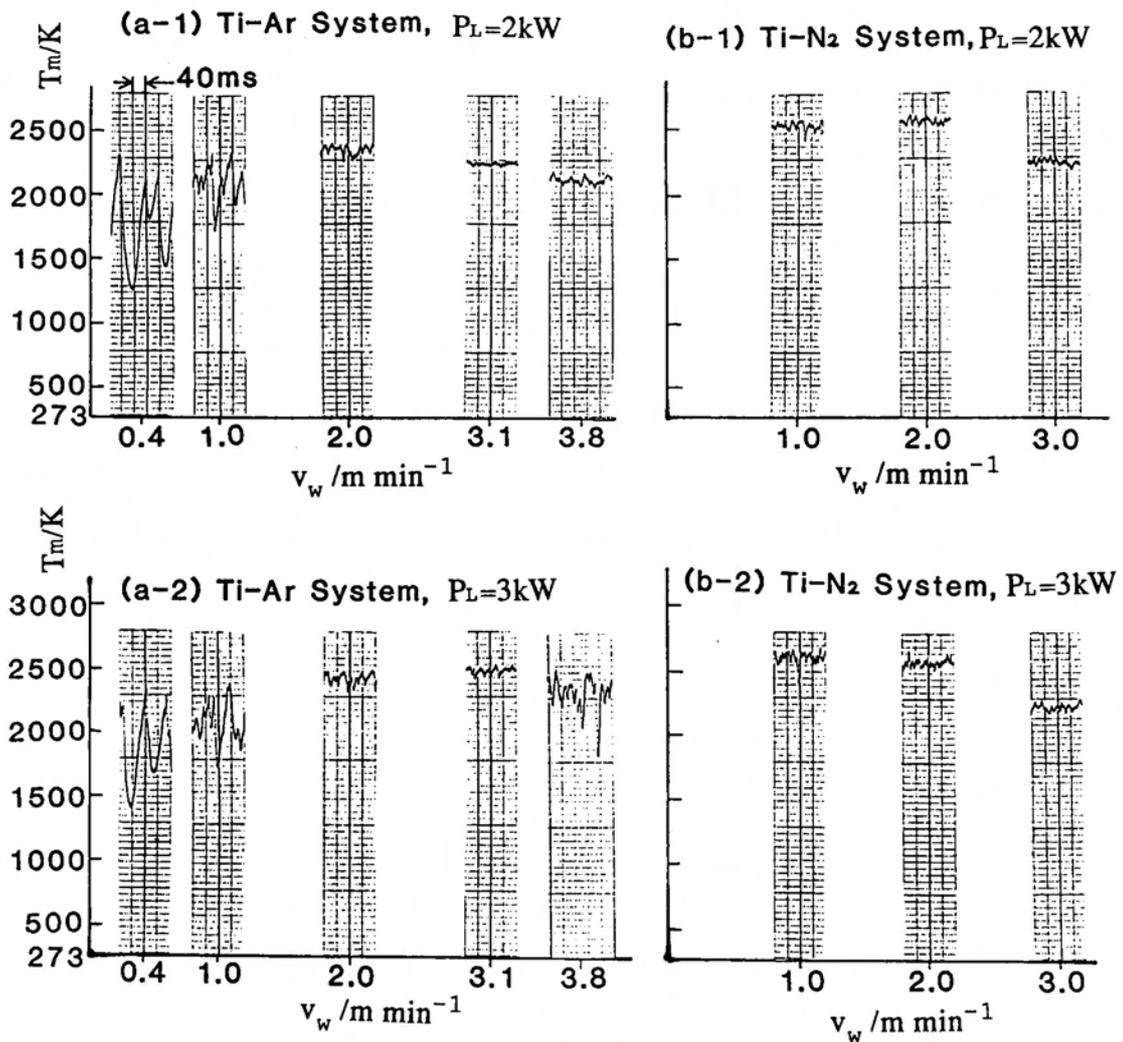


Fig.2-12 Relationship between wire feeding rate( $v_w$ ) and temperature of molten Ti-wire( $T_m$ ) on Ti-Ar system(a) and Ti-N<sub>2</sub> system(b).  $Q_i$ : 0.45 m<sup>3</sup>/min,  $Q_o$ : 0.70 m<sup>3</sup>/min, Laser output( $P_L$ ); (a-1) and (b-1): 2.0 kW; (a-2) and (b-2): 3.0 kW.

図の(a-1)で、 $v_w$ が2.0 m/minの場合には、温度指示値が $2320 \pm 50$  K程度で安定していることから、溶融部はレーザービームの焦点付近で一定の位置及び安定な形状を保つものと考えられる。この状態で、ワイヤ送給速度 $v_w$ を3.1 m/minにすると、温度指示値は $2270 \pm 30$  K程度になり、 $v_w$ が2.0 m/minの場合と比べると、若干の温度低下と温度の変動幅の減少が目につく。 $v_w$ が増加した場合に、溶融部の温度の低下することは、投入するエネルギー量が一定で、溶融するチタンの量が増えるために、当然といえるが、変動幅が少なくなる理由については次のように考えられる。すなわち、アルゴン噴流によって、溶融チタンの表面は振動するが、溶融部の温度が高くなると、粘度の低下・表面張力の減少が誘起され、振幅の増大をもたらす結果、温度計が検出する赤外線量も変動する。したがって、ワイヤ送給速度 $v_w$ が3.1 m/minと大きくなった場合は、表面張力が大きくなり、溶融部表面の振動が少なく、その位置及び形状がレーザービームの焦点近傍で一定しているために、測定値がほとんど変動しなくなる。すなわち、この条件で得られるスプレーが最も安定しているといえる。

ワイヤ送給速度 $v_w$ が3.8 m/minの場合は、Fig.2-11(a)から判断すると、安定なスプレーの得られる限界の条件である。したがって、ワイヤ送給速度をこれより大きくすると、ワイヤが完全には溶融しなくなる。図から、温度指示値は約 $2120 \pm 50$  Kで、チタンの溶融温度2073 Kと比較すると、ほぼ同じ程度である。この結果は、赤外線放射温度計の放射率を0.79に設定して、ワイヤ先端部の温度を、Fig.2-6の方法で測定すると、温度指示値にあまり誤差がないことを示している。温度の変動幅は $\pm 50$  Kで、 $v_w$ が2.0 m/minの場合と同じになっているが、溶融部の温度が低下していることから、表面の振動が原因ではなく、溶融部の位置の変動であると考えられる。

Fig.2-12(a-1)の溶射条件で、レーザー出力 $P_L$ だけを3.0 kWにすると、Fig.2-12(a-2)のグラフが得られる。図の(a-1)と比較して、現象が大きく異なるのは、ワイヤ送給速度が3.8 m/minの場合である。すなわち、この場合は、Fig.2-11(a)から判断すると、安定なスプレーが得られる条件であるが、温度の変動幅が大きくなっている。この原因を、図の(a-2)のグラフから考察すると、次のように考えられる。すなわち、図の(a-1)で、 $v_w$ が3.1 m/minのときに、溶融部の中心はビームの焦点近傍にあり、この部分の温度を測定しているとすれば、レーザー出力を3.0 kWに増すことによって、溶融部の中心は溶射ノズルに近い側に移動するものの、測温部には溶融チ

タンが存在し、その温度もレーザーが2.0 kWの場合よりも上昇する。この状態で、ワイヤ送給速度を増すと、溶融部の中心は、ノズルから遠ざかる方向に移動する。したがって、測温部は、スプレーではなく、溶融部である。しかし、この溶融部は、一定の位置で静止しているのではなく、ワイヤの進行方向の前後に振動するように位置を変える。スプレーは、この振動の幅が小さいとき安定し、大きくなると不安定になる。また、測温部に溶融チタンが存在する状態から、溶融部の位置がノズルに近い側に移動すると、測温部にスプレーが存在するようになり、その位置がノズルから遠ざかると、測温部に未溶融のチタンが入り込み、それぞれ検出温度値を減少させる。このような理由で、温度の検出値が変動するものと考えられるが、スプレーは安定していることから、測温部を、ノズルから遠ざかる方向に移動させることによって、安定な温度-時間曲線が得られると推察される。ただし、この実験で用いた赤外線温度計は三脚に固定して用いたので、その位置や角度を微調節することができないために、このことを確かめることはできない。

Fig.2-12(b-1) は、窒素を用いて、レーザー出力 $P_L$ を2.0 kWとし、ワイヤ送給速度 $v_w$ を、1.0、2.0及び3.0 m/minと変えたときの温度変化を示したものである。また、Fig.2-11(b-2)は、(b-1)の条件で、レーザー出力だけを3.0 kWにした場合の結果である。いずれの場合も、Fig.2-10(b)で示したように、安定なスプレーの得られる条件である。これらのグラフから、いずれの溶射条件でも、溶融部は、測温部の全領域に存在することが推察される。

温度指示値を見ると、2220~2570 Kの範囲にあって、同じ溶射条件のアルゴンの場合と比較すると、若干高くはなっているが、窒化チタンの溶融温度3223 Kと比較するとかなり低い値を示している。これは、測定条件として、アシストガスがアルゴンの場合と同じ放射率を用いたことが主たる原因で、実際の温度はもっと高いものと考えられる。ガスが窒素の場合、スプレーの不安定な溶射条件での測定結果を示していないが、アルゴンの場合と同様の現象が見られたため割愛した。以上の結果から、ガスが窒素の場合の温度指示値は信頼できないが、スプレーの状態が安定か不安定かを判断する情報としては、ガスがアルゴンの場合と同じように利用価値があるといえる。

以上述べた点を総合して考えると、2-3-2項では、スプレーの状態を判定するのに目視による観察を行ったが、赤外線放射温度計を用いても判定可能なこと、及び

目視による観察結果が、ほぼ正確にスプレーの状態を把握していることが分る。

#### 2-3-4 スプレー角

Fig.2-13は、レーザ出力 $P_L$ を3.1 kW、ワイヤ送給速度 $v_w$ を5.0 m/min、内側ガス流量 $Q_i$ を0.45 m<sup>3</sup>/minとし、外側ガス流量 $Q_o$ をそれぞれ、0、0.40、0.70及び0.95 m<sup>3</sup>/minと変えたときの溶射中の写真である。ガスが窒素の場合、この条件では、Fig.2-11(b)からも明らかなように、スプレーは安定して生成される。そして、 $Q_o$ が0又は0.40 m<sup>3</sup>/minのときに広がっていたスプレーが、0.70 m<sup>3</sup>/minでは狭くなっていることが分かる。ガスがアルゴンの場合、 $Q_o$ が0.70及び0.95 m<sup>3</sup>/minのときは、安定なスプレーが得られるが、 $Q_o$ が0 m<sup>3</sup>/minでは、写真のようなスプレーが発生したりしなかったりして不安定である。 $Q_o$ が0.40 m<sup>3</sup>/minのときの写真は、スプレーが安定しているように見えるが、 $Q_o$ が0 m<sup>3</sup>/minのときの写真のような状態をとることもあり、安定とはいえない。一般的に、外側ガス流が少ないとスプレー軸が不安定で時間とともに変動する。この結果は、外側ノズルから噴出するガス流が、スプレー角を小さくするだけでなく、スプレーを安定させる役割を果たすことを示す。スプレーが安定な状態でアルゴンと窒素の場合を比較すると、後者の方が若干広がり角の小さいことが分かる。

この原因は、Fig.2-7の写真で、レーザ出力が増すに従って、広がり角が小さく

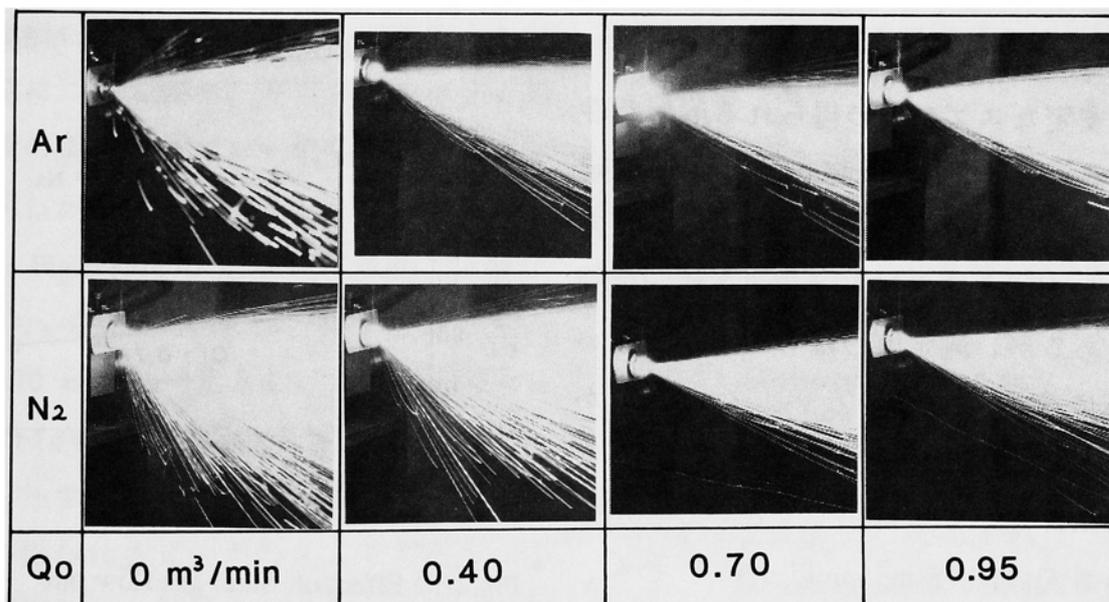


Fig.2-13 View of spray varying with outer gas flow rate( $Q_o$ ) and gas(Ar and N<sub>2</sub>).  
 $P_L=3.1$  kW,  $v_w=5.0$  m/min,  $Q_i=0.45$  m<sup>3</sup>/min

なっていることから推察される。すなわち、レーザー出力が小さいときには、生成する微粒子の平均粒径が大きくてガス流に乗らない粗大粒子が多くなるためにスプレー角が大きくなるが、レーザー出力が大きくなるに従い粒径が小さくなり、スプレー角も小さくなる。つまり、Fig.2-13におけるアルゴンと窒素の場合のスプレー角の差は、同じレーザー出力ではあるが、窒化反応熱がワイヤの溶融に寄与するために、窒素を用いた場合、結果としてレーザー出力を増したのと同じことになり、スプレー角が小さくなっているものと考えられる。

Fig.2-13の写真を詳細に観察すると、飛行する微粒子の軌跡から、スプレーの周辺部に粒径の大きい粗大粒子が存在し、外側ノズルのガス流量の増加とともにこれの減少することが分かる。このことは、§2-4及び§4-3で述べる溶射効率あるいは表面あらさ測定用試験片からも明らかになる。

Fig.2-14は、二重ノズルを用いて溶射を行うとき、外側ガス流量 $Q_o$ を増加させると、スプレー角 $2\theta$ が減少することを示すグラフである。図には、ガスとして窒素を用いた場合を例示したが、ガスがアルゴンの場合も同様の傾向を示し、同じ溶射条件であるなら、窒素の場合よりも若干 $2\theta$ が大きくなる程度である。Fig.2-14から、内側ガス流量 $Q_i$ が多いほど、 $2\theta$ は小さくなる。また、 $Q_i$ が少なくても、外側ガス流量 $Q_o$ によって $2\theta$ が小さくなり、 $Q_o$ の効果は、 $Q_i$ が小さいほど顕著である。この場合の溶射条件として、レーザー出力が3.0 kWで、ワイヤ送給速度を2.0 m/min一定とし、ガスとして窒素を用いているので、内側ガス流量 $Q_i$ が0.45及び0.75 m<sup>3</sup>/minという条件は、安定なスプレーの得られる溶射条件である。 $Q_i$ を0.30 m<sup>3</sup>/minとしても、安定したスプレーの得られる溶射条件であり、 $Q_o$ が増えると $2\theta$ が減少する傾向は同じであるが、測定値のばらつきが大きいために表示はしていない。この事実から、 $Q_i=0.30$  m<sup>3</sup>/minという条件は、適正な溶射条件としては採用できないことが分かる。 $Q_i$ を0.75 m<sup>3</sup>/min以上にしても、 $2\theta$ は変化しない。これは、ここで用いた二重ノズルでは、これ以上内側ノズルか

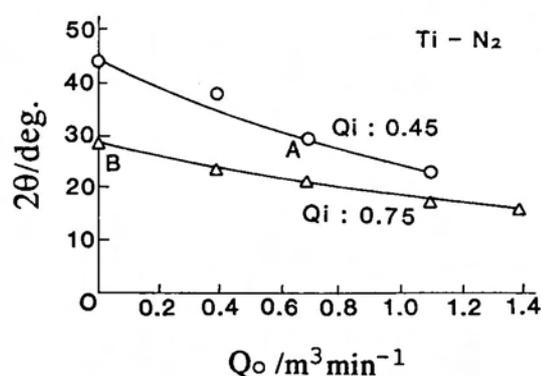


Fig.2-14 Effect of outer gas flow rate ( $Q_o$ ) on spray angle ( $2\theta$ ). Ti-N<sub>2</sub> system,  $Q_i=0.45$  and  $0.75$  m<sup>3</sup>/min,  $P_L=3.0$  kW,  $v_w=2.0$  m/min

らガスを噴出させる必要の無いことを意味している。ガスの種類や溶射条件が異なると、スプレー角自体は異なるが、 $Q_i$ 及び $Q_o$ が増大するに従って、 $2\theta$ が減少する傾向は同じであり、 $2\theta=14^\circ$  がほぼ最小のスプレー角である。

図では、 $Q_i$ が $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ 、 $Q_o$ が $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ のとき(図中A)と、 $Q_i$ が $0.75 \text{ m}^3/\text{min}$ で $Q_o$ が $0 \text{ m}^3/\text{min}$ のとき(図中B)とは、ほぼ同じスプレー角( $28^\circ$ )であるが、後述するように、溶射効率(Fig.2-20参照)及び表面あらさ(Fig.4-10参照)は多少異なる。

### 2-3-5 溶射条件のパラメータとエネルギー密度の関係

前項までで、レーザビームの焦点近傍へチタンワイヤを送給して、溶射可能な領域を求めた。その結果、アシストガスが窒素の場合の方が、アルゴンの場合よりもその領域が広く、窒化反応がワイヤの溶融に寄与していると推察された。このことは、同じ溶射条件で、ガスの種類だけを変えた場合のワイヤ先端部断面を顕微鏡で観察して判明する熱影響部の広がり幅の違いからも推察される<sup>2)</sup>。そこで本項では、Fig.2-3に示した方法により、焦点から離れた部分、すなわち、ビームの直径とエネルギー密度の異なる部分へワイヤを送給した場合の、溶射条件のパラメータと、安定なスプレー状態の得られる最低のエネルギー密度との関係について調べ、ガスがアルゴンと窒素の場合のスプレー化の機構の違いを明らかにする。

Fig.2-15 は、内側及び外側ガス流量( $Q_i$ 、 $Q_o$ )をそれぞれ、 $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ 及び $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ 一定とし、ガスの種類及びワイヤ送給速度 $v_w$ を変えた場合の、レーザ出力 $P_L$ と、安定なスプレー状態の得られるビームのエネルギー密度の下限値 $E_L$ との関係を示すものである。実験では、 $P_L$ を2.0、3.0及び4.0 kWとした

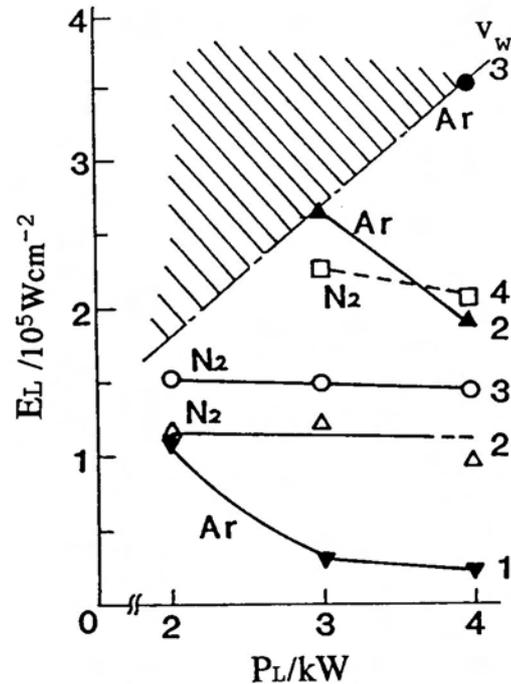


Fig.2-15 Relationship among laser power( $P_L$ ), energy density( $E_L$ ) and wire feeding rate( $v_w$ ) for stable laser spraying.

Ti-Ar system,  $v_w=1.0 \text{ m/min}$ (▼),  
 $2.0 \text{ m/min}$ (▲),  $3.0 \text{ m/min}$ (●);  
 Ti-N<sub>2</sub> system,  $v_w=2.0 \text{ m/min}$ (△),  
 $3.0 \text{ m/min}$ (○),  $4.0 \text{ m/min}$ (□)

ときに、レンズを上下させてスプレー化限界の位置で止め、この位置でのワイヤ送給部のビーム半径 $r_L$ を求め、 $E_L(=P_L/\pi r_L^2)$ を計算した。最小のビーム径が1.2 mmであるから、図中の斜線を施した部分のエネルギー密度は得られない。

この図から、アルゴンの場合は、 $P_L$ を増すと $E_L$ が減少するが、窒素の場合はほとんど変化しないことが分かる。これは、アルゴンの場合、レーザ出力を増加させビーム径を増すと、 $E_L$ が減少してもワイヤの受ける全エネルギーが減少しないことが原因と考えられる。他方、窒素の場合は、 $P_L$ が増加すると $E_L$ は若干減少するものの、ほとんど変化しないことから、後述するように、アルゴンの場合とは異なったスプレー化の機構が考えられる。

この図を、ワイヤ送給速度 $v_w$ とスプレー化可能な限界のエネルギー密度 $E_L$ の関係で整理するとFig.2-16のようになり、アルゴンと窒素の違いがより明白になる。すなわち、ワイヤ送給速度を増加させると、アルゴンの場合はスプレー化限界となるエネルギー密度が急激に増加し、その勾配はレーザ出力によって異なる。一方、ガスが窒素の場合の勾配はアルゴンの場合より小さく、レーザ出力依存性も小さい。

Fig.2-17は、Fig.2-15を $E_L$ とレーザビームの半径 $r_L$ で整理して得たグラフである。この図から、Fig.2-3に示した溶射法で、かつ、Fig.2-15を得た溶射条件では、レーザビームの半径が2.3 mmまでは、熔融チタンを安定にスプレー化することが可能なアルゴンガス流の存在することが分かる。しかるに、ガスが窒素の場合は、 $r_L$ が1.3 mmの付近が限界になっている。この原因としては、これより $r_L$ が大きくなると、ガス圧力が減少し窒化反応が生じにくくなること、部分的な窒化反応によって熔融金属の融点上がり、粘性が大きくなること等が考えられる。更に、この図及びFig.2-15から、アルゴンの場合、 $v_w$ が1.0 m/min以下あるいは3.0 m/min以上では安定なスプレー化領域の存在しないことが推察される。

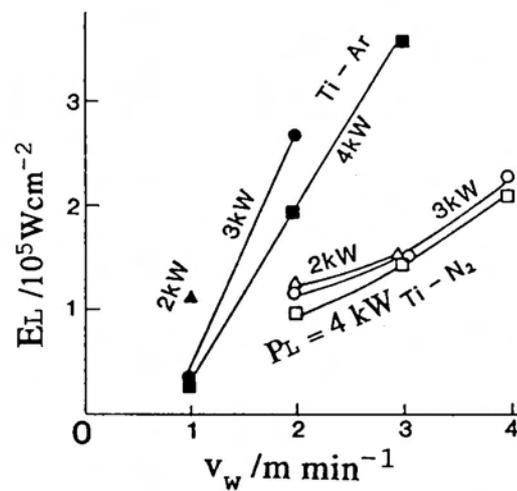


Fig.2-16 Relationship among wire feeding rate( $v_w$ ), minimum energy density( $E_L$ ) of laser beam and laser output( $P_L$ ) on Ti-Ar system and Ti-N<sub>2</sub> system.

$r_L$ と $v_w$ からワイヤの先端がビーム中に存在する時間 $t_p$ が計算できる。そこで、Fig.2-15を $t_p$ と $E_L$ で整理するとFig.2-18が得られる。ガスがアルゴンの場合は、前述したように、エネルギー密度 $E_L$ が小さくても、ワイヤ送給速度 $v_w$ を小さくするか、あるいは、ビーム径 $2r_L$ を大きくするかいずれかの方法で、ワイヤがビーム中に存在する時間 $t_p(=r_L/v_w)$ を大きくすることによって安定なスプレーの得られることが、この図からも分かる。ガスが窒素の場合は、 $v_w$ を小さくすると、Fig.2-11(b)の説明で触れたように安定なスプレーが得られない。また、 $r_L$ を大きくしても、ワイヤの先端が溶射ノズルから遠ざかるためにガス圧力が低下し、窒化反応を維持するだけのガス圧力及びスプレー化に必要な流速が不足し、安定なスプレーが得られない。したがって、 $E_L$ が小さい場合に $t_p$ を大きくすることによって安定なスプレーを得ようとしても不可能である。

ここで得られた結果は、Fig.2-3に示した方法によるものであるため、 $r_L$ を2倍にして同じエネルギー密度を得ようとする、レーザー出力を4倍にしなければならない。これは、本実験で用いたレーザー発振装置では不可能である。ところが、Fig.2-3の遮蔽板(図の2)を取り除くだけで $r_L$ を2倍にして、しかも同じエネルギー密度を維持することができる。そのためにスプレー化領域が広がり、窒素を用いる場合、Fig.2-17では $r_L$ の限界値が1.3 mmすなわち溶射ノズルの先端からは3.3 mmであったが、Fig.2-1の溶射法では、ノズル先端とレーザービームの軸との距離を4 mmとしても安定なスプレーを得る溶射条件が存在することにな

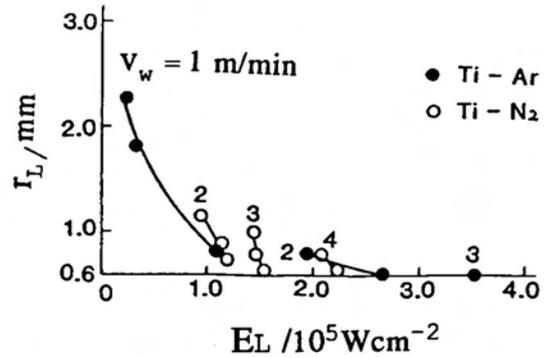


Fig.2-17 Relationship between minimum energy density of laser ( $E_L$ ) and radius of laser beam ( $r_L$ ) for stable laser spraying.

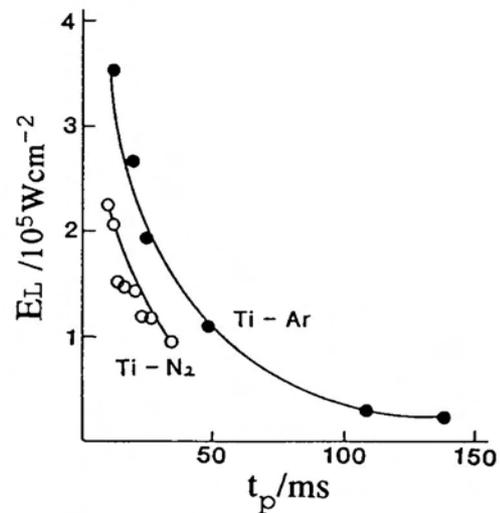


Fig.2-18 Relationship between time ( $t_p=r_L/v_w$ ) and energy density( $E_L$ ).

る。

Fig.2-18では、 $v_w$ と $r_L$ が同じ、すなわち、 $t_p$ が同じで、ガスの種類がアルゴン及び窒素と異なる場合に、安定なスプレーを得る最小エネルギー密度 $E_L$ に差が生じているが、この差は窒化反応によって発生する熱がワイヤの溶融に寄与していることを示唆している。窒化反応を考慮すると、以下に述べるように、スプレー発生の機構は、ガスがアルゴンと窒素の場合では相違することが明らかであり、このグラフの持つ物理的意味も明白になる。すなわち、アルゴンの場合、レーザービームがワイヤを溶融し、ガス流は、その溶融チタンを吹き飛ばすことでスプレー化が生じるが、 $r_L$ が大きくなって、この位置でのガスの流速が減少しても、溶融チタンの表面張力が、窒化チタンの場合ほどには増大しないために、 $E_L$ が小さくても $r_L$ が大きくなれば同じ結果を得る。しかるに、窒素の場合は、チタンワイヤ上の溶融チタンと窒化反応を起こし、そのときに発生する窒化反応熱がワイヤに伝達され、ワイヤの溶融に寄与するため、スプレー化の限界となる $E_L$ が、アルゴンの場合よりも減少する。しかしながら、溶射ノズルから遠ざかるほど、ガスの流速は減少し、溶融部の表面張力は増大する。これらのことがスプレー化を困難にするために、 $r_L$ を大きくすることができない。ただし、前述したように、 $r_L$ を2倍にして、しかも、同じエネルギー密度を維持することが可能な状態であれば、溶融部の温度を上昇させて、表面張力を減少させることができるために、窒素ガスの流速が減少しても、アルゴンの場合と同じ程度にまでは、 $r_L$ を大きくすることができる。

#### §2-4 溶射条件のパラメータと溶射効率の関係

Fig.2-19は、Fig.2-2の方法で行った、アシストガスとしてアルゴンを用いた場合の溶射効率測定用試験片の外観を示す一例である。溶射条件は、レーザー出力 $P_L$ を3.0 kW、ワイヤ送給速度 $v_w$ を2.0 m/min、内側ガス流量 $Q_i$ を0.45 m<sup>3</sup>/min及び溶射距離 $d_s$ を100 mmとし、基材を移動させずに、30秒間溶射を行って作成した皮膜である。図の(a)、(b)、(c)及び(d)は、それぞれ、外側ガス流量 $Q_o$ が0及び0.45 m<sup>3</sup>/minの場合、及び、この条件でマスクを用いた場合の皮膜である。ここで、マスクを使用した場合は、マスクの穴の直径 $2r_M$ が10 mm、マスク位置 $l_M$ が20 mmであるので、スプレー角 $2\theta$ が28°以上のところにあるスプレーを取り除くことになる。図の説明で $l_M: 0$ と記した場合は、マスクを用いない場合と同じである。

図の(a)は、外側ノズルから吹き出すガス流量が少ない場合の一例で、スプレーの

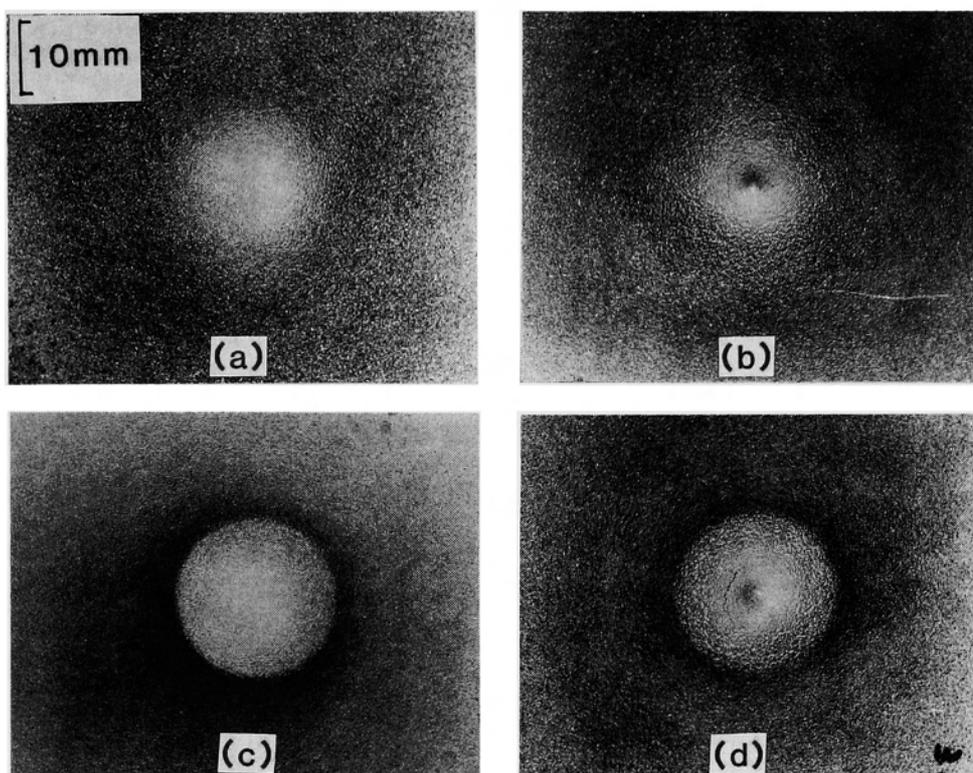


Fig.2-19 Surface of sprayed coating. Laser output( $P_L$ ): 3 kW, Gas:Ar,  
 Inner gas flow rate( $Q_i$ ):  $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ , Outer gas flow rate( $Q_o$ ): 0 or  $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ ,  
 Spraying distance( $d_s$ ):100 mm, Diameter of mask( $2r_M$ ): 10 mm,  
 Position of mask( $l_M$ ): 20 mm  
 (a)  $Q_o: 0, l_M: 0$ , (b)  $Q_o: 0.70, l_M: 0$ , (c)  $Q_o: 0, l_M: 20$ , (d)  $Q_o: 0.70, l_M: 20$

周辺部に粗大粒子の多くなっていることが目視による観察で分かる。このスプレーの周辺部をマスクで取り除くと、図の(c)のようになり、粗大粒子がなくなっている。図の(b)は、外側ノズルから吹き出すガス流量が多い場合の一例で、スプレーの広がり角も小さくなり、粗大粒子も減少している。このスプレーにマスクを用いても、(d)のようになり、マスクの効果は少ない。溶射皮膜の形成過程で、直径の異なる粒子が適当に混じり合えば何も問題はないが、Fig.2-19(a)の条件で基材を移動させて成膜しようとする、まず、スプレーの周辺部が基材に積層され、続いて中心部が、そして最後にまた周辺部が順次積層される。したがって、一層毎に皮膜の基材側と表面側では、粒径の大きな粒子で皮膜が構成され、皮膜の中間層は、粒径の小さな粒子で構成される。このような皮膜を何層も重ねるとなれば、粒径の異なる2種類の溶射材で交互に溶射していることになり、特殊な目的でもない限り、この条

件は採用できない。

Fig.2-20は、アシストガスとして窒素を用いて、内側及び外側ノズルのガス流量 $Q_i$ 及び $Q_o$ を変えたときの溶射効率 $\eta_s$ を示す(測定値はそれぞれ3点の平均値である)。ガスをアルゴンにしたときの溶射効率 $\eta_s$ は、内側ガス流量 $Q_i$ を $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ にした場合を例示する。ガスが窒素の場合には、チタンがすべて窒化チタンになったものとして換算した値である。溶射効率は、内側及び外側ガス流量の増加とともに増加する。 $Q_i$ が $0.30 \text{ m}^3/\text{min}$ の場合、粗大粒子の発生量が多く、これらの内、基材の外側に飛び出すものもあり、測定値がかなりばらつく。これは、溶射距離 $d_s$ が $100 \text{ mm}$ 、基材の大きさが $70 \times 70 \text{ mm}$ であるので、スプレーが基材と衝突するためには、

$$\tan\theta \leq 35/100$$

を満たすスプレー角 $2\theta$ でなければならず、 $2\theta$ が約 $40^\circ$ 以上の部分にあるスプレーの一部が基材に衝突しないことになる。これに該当する条件は、Fig.2-13において、 $Q_i$ 及び $Q_o$ がそれぞれ $0.45$ 及び $0 \text{ m}^3/\text{min}$ のときである。更に、測定値のばらつきが大きく、信頼性に欠けるためにFig.2-13には示さなかった内側ガス流量 $Q_i$ が $0.30 \text{ m}^3/\text{min}$ の場合もこれに該当する。したがって、Fig.2-20においても、この条件に該当する測定点(破線で表示した部分)は、ばらつきが大きく信頼できない。この結果から、二重ノズルを用いることによって、溶射効率が改善されることが分かる。 $Q_i$ が $0.45$ と $0.75 \text{ m}^3/\text{min}$ の場合を比較すると、両者の溶射効率にあまり差がないことから、ガスの消費量を考慮すると、溶射効率からみる限りでは、内側ガス量は $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ 程度で良いといえる。

なお、この実験で用いた二重ノズルで、内側ノズルは単独で使用できるが、外側ノズル単独では安定なスプレー状態が得られない。外側ガスについては、流量の多

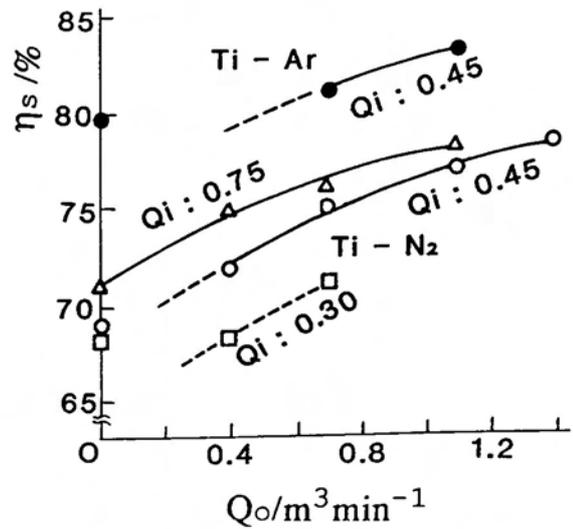


Fig.2-20 Effect of inner gas flow rate ( $Q_i$ ) and outer one( $Q_o$ ) on spraying efficiency  $\eta_s$ .

Laser output(PL):3.0 kW,  
Wire feeding rate( $v_w$ ): 2.0 m/min,  
Spraying time: 30 s,  
Spraying distance( $d_s$ ): 100 mm,  
Travelling speed of substrate: 0 mm/s,  
Spraying area:  $70 \times 70 \text{ mm}$

いほど溶射効率は良くなっているが、例えば、 $Q_0$ を0.60から倍の $1.2 \text{ m}^3/\text{min}$ に増やしても、溶射効率は、75から77%へと2%程度しか増えていない。したがって、溶射皮膜の品質等からも評価しなければならないが、溶射効率から見る限りでは、外側ガスの流量 $Q_0$ をあまり多くしなくても良いといえる。

Fig.2-21は、内側ガスの流量 $Q_i$ を $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ にし、直径10 mmの穴をあけたマスクを用いたときの外側ガス流量 $Q_0$ と溶射効率 $\eta_s$ との関係を示す。図中

で $l_M$ が0の場合は、マスクを設置していない。マスク位置 $l_M$ を20 mm及び30 mmとした場合、スプレー角 $2\theta$ の $28^\circ$ 及び $19^\circ$ 以上のところに存在する粒子はマスクで遮られる。したがって、スプレーが広がる場合、溶射効率は低下するが、外側ガス流量が多くなるに従い、スプレー角が小さくなり、マスクを通過するスプレー量が多くなって、マスクを用いない場合の溶射効率に近づく。Fig.2-19で、マスクを用いない(b)と用いた(d)の場合とを比較しても、あまり差が認められなかったが、これは、外側ノズルによってスプレー角が小さくなり、マスクを通過するスプレー量が増えたことと、スプレー周辺部の粗大粒子が減ったためであることが明らかである。 $Q_0$ が $0 \text{ m}^3/\text{min}$ の場合、すなわち、内側ノズルだけを使用する場合には、スプレーの周辺部に存在する粗大粒子がマスクによって遮られていることが同図(a)と(c)を比較すると明白である。スプレー周辺部に粗大粒子が分布する原因については、次のように考えられる。すなわち、熔融微粒子の粒径分布は、ガスの種類、ガス圧力等の溶射条件のパラメータによって若干異なる<sup>3)</sup>。この粒径分布のために、スプレーの挙動が異なり、粒径の小さいものはガス流に乗ってスプレーの中心軸の周辺を飛行するが、直径の大きな粒子は、高速度ビデオ装置での観察によると、ワイヤから放出されたときの速度ベクトルをある程度維持する。したがって、スプレーの周辺部に、ガス流に乗らない粗大粒子が多く分布することになる。

以上の結果から、新たに考案した二重ノズルは、スプレー角を小さくし溶射効率

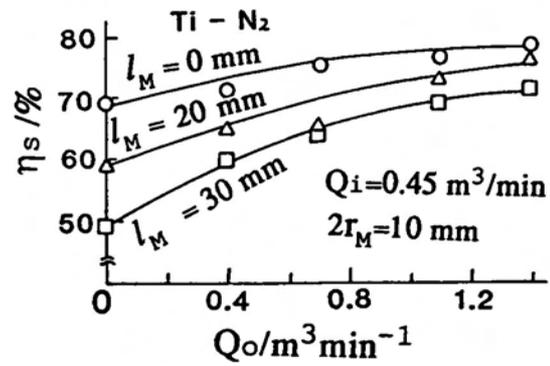


Fig.2-21 Effect of outer gas flow rate ( $Q_0$ ) on spraying efficiency( $\eta_s$ ) in the case of using mask. Gas:  $\text{N}_2$ , Inner gas flow rate( $Q_i$ ):  $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ , Diameter of mask( $2r_M$ ):10mm  $l_M$ : position of mask(mm),

を改善するだけでなく、スプレーを安定させると共に、スプレー周辺部に発生する粗大粒子を減少させる効果のあることが判明した。

## §2-5 考察

### 2-5-1 スプレー化現象

本章では、CO<sub>2</sub>レーザーを熱源としチタンワイヤを溶射材とするレーザー溶射法において、ワイヤの中心軸とガス流の中心軸とが同軸で、これがレーザービームの光軸と交差する方式を採用した。この方式によって、最適な溶射条件を求めめるために、アシストガスとしてアルゴン及び窒素を用いてスプレー化領域を求め、溶射効率について調べた。

レーザー溶射法では、レーザービーム、ワイヤ及びガス流の三つの軸の相対位置関係を変えることにより、この方式以外に4種類の方式が考えられる。すなわち、(1)第1章で述べたレーザーとガスが同軸で、この軸とワイヤが交差する方式、(2)レーザーとワイヤが同軸で、この軸とガス流が交差する方式、(3)3軸同軸方式及び(4)3軸交差方式である。これらの内、ワイヤとガスの軸が交差する(1)、(2)及び(4)の方式では、ガスがワイヤ軸に直交するように吹き付けられるために、ガスがあたらないワイヤの反対側で、熔融金属を吹き飛ばすガス流がガスの直接あたる正面側や側面側と異なり、結果として粗大粒子の発生が多くなる。しかも、溶射皮膜上での粗大粒子の分布が、ガス流に対してワイヤの影に当たる部分に集中することが実験で確かめられている。このような皮膜は、§2-4で述べたように、溶射皮膜としては不適當である。

一方、ワイヤとガスが同軸である(3)の3軸同軸方式は、レーザービーム及びガス流がワイヤに均一にあたり、粒径の揃った微粒子を得るには理想的な条件である。しかし、ワイヤをビームの軸に沿って送給するには、集光レンズだけを使用するのでは、ビーム中に設置するワイヤやガスのガイドを冷却する必要が生じ、装置として使いがたが悪く、エネルギーの損失も無視できない。そこで、レンズと平面鏡を組み合わせるか、あるいは、凹面鏡を使用すれば、この問題は解決できる。この場合は、鏡に穴をあけ、そこからワイヤ及びガスを送給することになるが、ワイヤの振動や、ガスの流速の低下を避けるために、レーザービームの焦点を、鏡から遠ざけることができない。そのために、鏡には、ビーム径の小さい高エネルギー密度のレーザービームを照射することになり、冷却が困難になる。また、鏡の近くでワイヤを熔融

させるために、鏡面のシールドも困難になる。以上述べたことは、レーザービームが円形であることを前提にしている。このビームを、益本ら<sup>4)</sup>が報告しているリング状にすれば、ビームの照射されない内部空間に溶射ガンを設置しても、冷却等の問題はなくなるが、装置が大がかりにならざるを得ない。

以上述べた理由によって、本論文で用いたガス・ワイヤ同軸方式が、他の方式よりも有利であることが分かる。しかし、ガスの噴出口が一個では、スプレーが不安定である、スプレーの広がり角が大きい、溶射効率が悪い、スプレーの周辺部に粗大粒子が多い等の欠点がある。そこで、ガスの噴出口を二重にした溶射ノズルを考案し、以上の問題点を解決すると共に、スプレー化領域も拡大した。このことによって、低いレーザー出力あるいはより低いエネルギー密度のビームを用いても安定したスプレーの得られることが明らかになった。また、外側ノズルを設けたことによってガスの消費量の増大することが懸念されるが、この点は、第3章で述べるように、外側ガスとして安価な空気を用いることも可能で、実用面では工夫の余地がある。

内側ノズルだけを用いた場合、ガス流量の増加と共に、生成する微粒子の平均粒径の減少することが分かっているが<sup>5)</sup>、微粒子の直径が小さくなれば必然的に溶射皮膜の表面あらさも減少する。皮膜のあらさについては、§4-3で述べるが、同じ条件で溶射を行うと、窒素を用いて得た皮膜の方が、アルゴンを用いたときのものよりも中心線平均あらさが小さくなっている(Table 4-1参照)。これは、窒化反応熱のために、微粒子の温度が異なって、基材への衝突時に変形する度合の異なることも考えられるが、主な原因は、生成する微粒子の粒径が異なることである。同じ溶射条件で、ガスがアルゴンと窒素の場合を比較すると、Fig.2-14の $Q_0$ が $0\text{ m}^3/\text{min}$ のときのスプレーの写真から明らかなように、アルゴンを用いた場合の方が粗大粒子の多いことが分かる。つまり、アルゴンの場合、この条件では、レーザー出力又はガス流量が不足しているが、窒素の場合は、窒化反応熱がレーザー出力を補い、より適正な溶射条件に近くなるためと考えられる。 $Q_0$ を増してゆくと微粒子の大きさに極端な差はみられないが、スプレー角を較べると、窒素の場合の方が若干小さくなっていることが分かる。これは、ガス粒に乗らない粗大粒子が減少していることを示している。本研究は、チタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜の作成について、他の溶射条件は変えずにガスの混合比だけを変えて行おうとするものであるため、ガスの混合比を変えることにより、生成する微粒子の粒径が極端に異なってくると問題である

が、この程度の差は、基材のプラスト処理による表面あらさと大差なく、また、皮膜表面に近づくほど滑らかになってゆくことから、かえって都合がよいといえる。

ガスがアルゴンと窒素の場合のスプレー化領域の違いが、窒化反応によるものとしたが、このことは、次に述べる理由によって推察可能である。すなわち、チタンの窒化反応速度は、チタンワイヤの温度、窒素ガスの純度及び圧力が高いほど大きくなる<sup>6)</sup>。更に、チタンは窒素中で激しい燃焼を起こす唯一の金属であり、燃焼温度が1073 Kと、チタンの溶融温度(2100±100 K)<sup>7)</sup>や、窒化チタンの溶融温度(3223 K)と比較するとかなり低い<sup>8)</sup>。したがって、チタンは溶融するより前に窒化反応が起こる。一方、Fig.2-11(b)、Fig.2-17あるいは、Fig.2-18の結果(Ti-N<sub>2</sub>系)から、ガス圧力が高いほどスプレー化限界のレーザー出力が、アルゴンの場合と比較してもかなり低くなる、あるいは、ワイヤがノズル出口から遠ざかると、すなわちガス圧力が小さくなると、ビーム径を大きくしてもスプレー化が起こらないことが明らかになったように、窒素を用いる場合、ガス圧力依存性の高いことが分かる。これらのことから考えて、ワイヤの溶融に窒化反応熱が寄与することが、スプレー化限界となるレーザー出力又はエネルギー密度を下げる原因として有力であるといえる。

ガスがアルゴンと窒素の場合のスプレー化領域の違いが、レーザービームの吸収率の異なることによっても考えられる。しかし、吸収率は、チタンワイヤの温度、ワイヤ及び溶融部の表面形状、レーザー照射部における窒化チタンの分布状態等によって異なると考えられるため、これを解明するのは非常に困難であり、今後の問題としたい。

以上述べたことから、Fig.2-15～Fig.2-18で用いたスプレー化限界となるエネルギー密度 $E_L$ は、アシストガスがアルゴンの場合は、チタンワイヤをスプレー化可能な温度に昇温させる限界のエネルギー密度であり、ガスが窒素の場合は、スプレー化に必要な窒化反応熱を得る最低のエネルギー密度であると言えることができる。

### 2-5-2 適正な溶射条件

溶射条件が適正な場合、溶融金属はワイヤ上にほとんど残らずに吹き飛ばされていることが明らかになっている<sup>9)</sup>。

Fig.2-22は、Fig.1-1に示した方法で、アシストガスとしてアルゴンを用いた場合の、適正な溶射条件のときに得られる、ワイヤ先端部の断面写真の一例である。これは、溶射中にレーザーとガスを同時に送給停止させて得られたものである。この写

真からも明らかなように、ワイヤ上には、溶融金属が残存しない。

Fig.2-23(a)は、ガスとして窒素を用いた場合の、ガス流量が少なく適正ではない溶射条件のときに得られる典型的なワイヤ先端部の写真である。この場合、ワイヤは溶融しているが、ガス流量が不

足しているため、安定したスプレー状態に至らず、ワイヤ上に溶融金属が残存し、先端からは、溶融金属が吹き飛ばされずに垂れ下がっている。Fig.2-23(b)は、ワイヤの溶融部表面を拡大したもので、未溶融のワイヤ(図中のTi)上には、窒化チタンと推定される表面部(図中のb1)と、溶融凝固したチタンと考えられる部分(図中のb2)とがみられる。

Fig.2-23(c)は、ワイヤ先端から垂れ下がった部分の拡大写真である。垂れ下がった溶融金属の周囲は、ビッカース硬さ $H_v$ が1200~1500(荷重0.049 N)の、窒化チタン

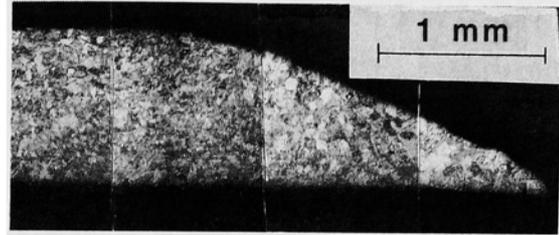


Fig.2-22 Shape of the tip of wire in stable spraying. Ti-Ar system<sup>9)</sup>

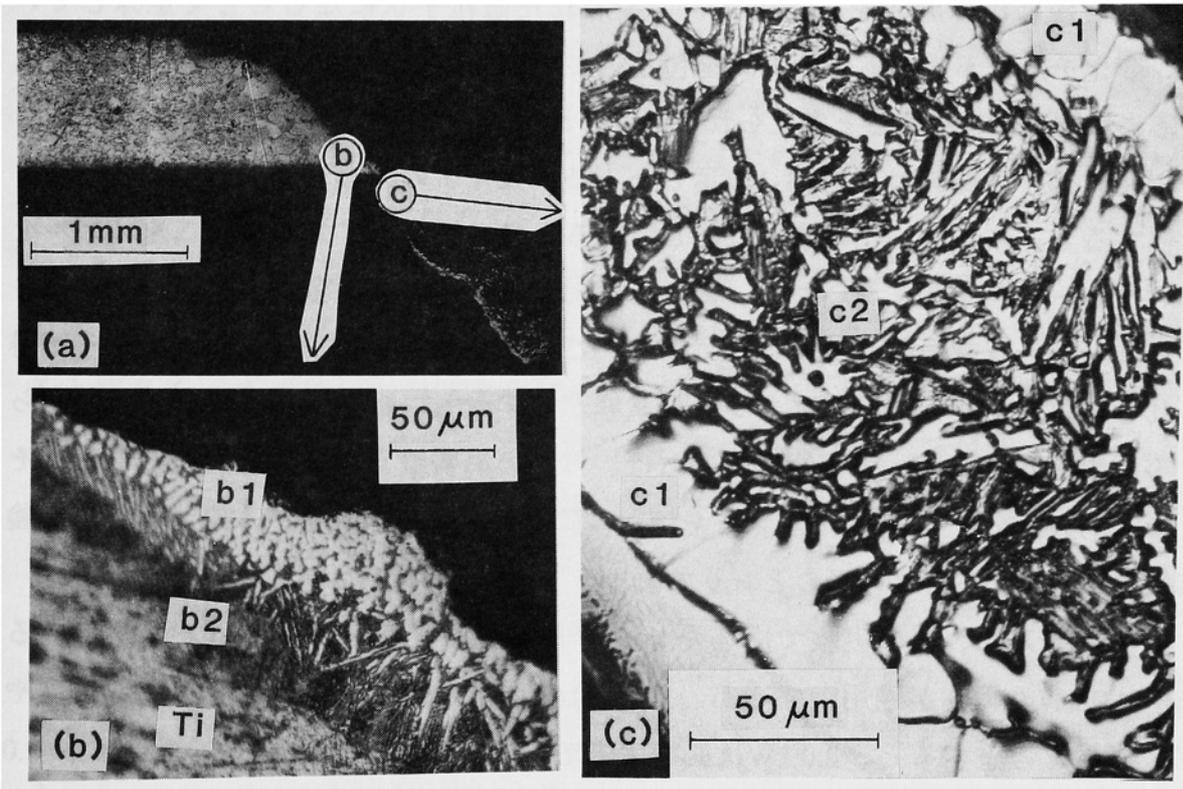


Fig.2-23 Shape of the tip of Ti-wire in unstable spraying(a). (b) Microstructure of the surface of Ti-wire, (c) Microstructure of the melted Ti-wire, Ti-N<sub>2</sub> system<sup>9)</sup>

と推定される硬い相(図中のc1)からなり、その内部は、熔融凝固組織(図中のc2)を呈し、 $H_v$ が500程度の部分が存在することから、未反応のチタンが残存しているものと思われる<sup>2)</sup>。この写真から、ガスが窒素の場合の窒化反応は、主としてワイヤ上の熔融チタン部で生じ、反応熱がワイヤに伝達されるものと考えられる。

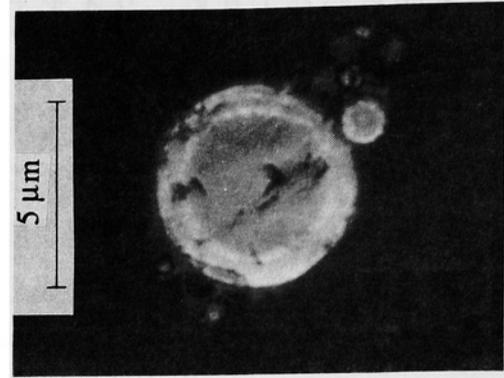


Fig.2-24 Sectional structure of spraying particles. Ti-N<sub>2</sub> system<sup>9)</sup>

Fig.2-23(a)の状態から、ガス流量を増

加させてゆくと、スプレー化状態が得られる。Fig.2-24は、そのときのスプレーを、水を用いて回収した微粒子の断面位相差顕微鏡写真である。この写真から、比較的大きな微粒子の内部には、未反応のチタンを含むと思われる組織が見られ、その周囲を窒化チタンと思われる相が覆っていることが分かる。このことは、例えば、ガス流量が増加するのに従い、垂れ下がろうとする熔融金属量が次第に少なくなり、最後には、周囲を窒化チタンで覆われた微粒子状になることを意味している。窒化チタンが未反応のチタンを包み込んだ形で微粒子状になることから、窒化反応には限界が存在すると考えられるが、これについては第3章で検討する。

以上に述べた結果は、Fig.1-1に示した方法で得たものであるが、Fig.2-1の方法と比較すると、スプレー化の機構は同じであると考えられることから、二重ノズルを用いたレーザ溶射法においても、適正な溶射条件では、熔融金属がワイヤ上にほとんど残らない状態で吹き飛ばされており、この状態のときに安定したスプレーが得られると言える。しかし、スプレーの状態が安定でも、溶射効率、皮膜の表面あらさ等が異なる。更に、実用的な面からは、ガスの消費量も考慮する必要がある。そこで、第3章で述べる組成の傾斜した溶射皮膜を作成する条件を、本章で述べた実験結果から選定すると、以下のとおりである。

レーザ出力は、この実験で用いたレーザ発振機が安定したビームを発生できる1.0~4.0 kWの範囲が適用できるが、Fig.2-11(a)に示したように、ワイヤ送給速度やガス流量を考慮すると、2.0 kWは必要である。そこで、多少余裕を持たせて、3.0 kWで溶射することにする。

ワイヤの送給位置に関しては、あえて焦点以外の所に送給する必要もなく、焦点の

所で不都合なこともないため、焦点近傍(ビームの直径が約1.2 mm)に送給するものとする。

溶射ノズルとレーザービームの中心軸との距離は、あまり小さくすると、ビームがノズルにあたり不都合である。そこで、Fig.2-1に示したように4 mmとした。この値は、Fig.2-4の二重ノズルの寸法から決められたものである。すなわち、内側ノズルだけを用いる場合、ノズルから噴出したガス流が広がること無くそのままワイヤに当たるとすると、その位置は、ワイヤがノズルから出て2.4~3.3 mmの所である。ガス流は、この位置からワイヤに沿って流れる。ノズル先端からレーザービームの中心軸までの距離を4 mmとすると、ビーム径が1.2 mmであるため、ワイヤは、ノズルから出て3.4~4.6 mmの所で加熱・溶融される。したがって、溶融部は、ワイヤに沿った流れによってスプレー化されることになる。実際のガス流は、その流量によっても状態が異なるが、ノズルから出ると、ノズル内での状態を維持できずに膨張し周囲に広がるが、外側ノズルを用いることによってその膨張を抑えようとして考案したのが、本研究で用いた二重ノズルである。

半円形のビームを用いて得たFig.2-17の結果から、ガスが窒素で、レーザー出力が2.0~4.0 kW及びワイヤ送給速度が2.0 m/minの場合、スプレー化限界となるビーム半径が0.8~1.3 mmであり、このときのエネルギー密度は、 $0.9\sim 1.2\times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>である。この場合、ノズル先端から溶融部先端までのワイヤの長さは、2.8~3.3 mmであり、この値を円形ビームに当てはめて、ノズル先端からレーザービームの中心線までの距離としても、安定なスプレーが得られるはずである。ところで、Fig.2-1に示した溶射法では、その距離を4 mmとしている。この値は、2.8~3.3 mmという数値と比較すると大きく、スプレー化領域から外れるように思える。しかし、Fig.2-1の場合、ビーム径が1.2 mmであり、レーザー出力が2.0~4.0 kWのとき、エネルギー密度が $1.8\sim 3.5\times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>と、半円形ビームの場合の2倍以上になっているため、2-3-5項で述べたように、安定したスプレーが得られることになる。

ガス流量に関しては、内側及び外側ノズルから噴出させるガス流量をそれぞれ0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minより多くすると、溶射効率は若干改善される。しかし、Fig.2-20及びFig.2-27の説明でも述べたように、ガスの消費量を考慮するとこの程度でよいといえる。

ワイヤ送給速度に関しては、Fig.2-11の結果から、ガスがアルゴンの場合、5.0

m/minが高速の上限であり、また、窒素の場合1.0 m/minが下限になっていることから、2.0~4.0 m/minの範囲が適している。アシストガスとしてアルゴンと窒素の混合ガスを用いた場合は、Fig.2-11の(a)と(b)の曲線の間に限界となる曲線を引くことができるため、この範囲のワイヤ送給速度が、ガスの組成を変えた場合でも安定なスプレーの得られる条件となる。

ただし、4.0 m/minの場合と2.0 m/minの場合とを比較すると、スプレー量は前者の方が2倍になるため、基材の移動速度が同じなら、成膜速度が2倍になる。同じ膜厚を得るなら、4 m/minの方が能率的である。しかし、1層で厚い膜を作成するよりも、薄い膜をなん層も重ねた方が、割れの少ない皮膜の得られることが経験的に知られている。そこで、基材の移動速度を増せば成膜速度を小さくすることが可能であるが、溶射を大気中で行い、スプレー及び皮膜を保護するために、スプレー保護筒を用いる場合に、基材の移動速度を増すのは不利である。それは、皮膜の温度が低下しないうちに大気にさらされることになるためである。更に、同じガス流量で、スプレー量が多くなると、第3章で述べるように、窒化反応率の低下する恐れがある。したがって、ワイヤ送給速度は、2.0 m/minの方がよいといえる。

## §2-6 結 論

開発した二重ノズルを用いたレーザー溶射法によって得られた結論をまとめると以下のとおりである。

(1)レーザーを熱源とし、チタンワイヤを溶射材とするレーザー溶射法で用いる溶射ノズルにおいて、アシストガスの噴出口をリング状の二重構造にし、外側ノズルを併用することにより、スプレーの発散角を小さくし、粒子が基材と衝突する角度を90度に近づけることができる。

(2)内側ノズルのガス流量を増加すると、熔融微粒子の平均粒径は小さくなるが、外側ノズルを併用し、外側ガス流量を増加させても同じ結果が得られ、特に、スプレーの周辺部に存在する粗大粒子を減少させる効果がある。

(3)内側ノズルのガス流量が増加すると、溶射効率は向上するが、外側ノズルを併用すると更に高くなる。

(4)内側ノズルのガスが、窒素のような活性なガスの場合、外側ノズルに使用するガスは、空気でも良い場合がある。

(5)内側及び外側ノズルから噴出させるガス流量を、それぞれ、0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minより多くすると、溶射効率及び表面あらさは若干改善されるが、ガスの消費量を考慮すると、これ以上ガス流量を増す必要はないといえる。

(6)内側及び外側ノズルから噴出させるアルゴン、窒素及びそれらの混合ガス流量を、それぞれ、0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minとし、レーザ出力を2.0～4.0 kWとすると、直径0.9 mmの工業用純チタンワイヤを溶射材としてレーザビームの焦点近傍に送給する場合、最適なワイヤ供給速度は2.0～4.0 m/minである。ただし、その速度は、2.0 m/minの方が有利である。

(7)スプレー化限界エネルギー密度 $E_L$ は、アルゴンの場合は、チタンワイヤをスプレー化可能な温度に昇温させる限界のエネルギー密度であり、窒素の場合は、スプレー化に必要な窒化反応熱を得る最低のエネルギー密度である。

## 第2章の引用文献

- 1.米田 理史、内海 明博、中川 清、松田 純、勝村 宗英、青木 正紘、角地 秀介、荒田 吉明、大森 明:高温学会誌 Vol.14 No.3 (1988) 142～149
- 2.松田 純、内海 明博、勝村 宗英、永田 重幸、菅坡 和彦:溶接学会全国大会講演概要第38集 (1986) 152～153
- 3.米田 理史、内海 明博、中川 清、松田 純、勝村 宗英、荒田 吉明、大森 明:高温学会誌 Vol.14 No.2 (1988) 66～75
- 4.益本 功、沓名 宗春、宮本 典孝:溶接学会全国大会講演概要第33集(1983) 12～13
- 5.松田 純、内海 明博、米田 理史、勝村 宗英:窯業協会中国四国・大阪・京都支部共催研究発表会講演要旨集(1987、10) 15～16
- 6.化学便覧基礎編II(1984) 305、丸善
- 7.日本金属学会編:金属便覧(1960) 2、丸善
- 8.窯業協会編:セラミック辞典(1986) 228、丸善
- 9.松田 純、内海 明博、勝村 宗英、永田 重幸、菅坡 和彦:四国工業技術試験所報告 Vol.17 No.3(1986) 90～94

## 第3章 チタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜の作成

### §3-1 緒言

純チタンは、融点が鉄よりも高く、耐食性に優れているため、火力又は原子力発電所の復水器のような高温腐食環境で使用されている。チタンの特性を更に改良したチタン合金は、軽いという特性を生かし、航空機に多用されている。化学装置にせよ、航空機にせよ、それらの使用環境は性能を高めるためにより厳しくなりつつあり、チタンの使用量は増大する傾向にある<sup>1)</sup>。しかし、チタン鉱石は、ロシア、オーストラリア、インド、マレーシアなど限られた地域にしか産出されないために、純チタン板の価格は、オーステナイト系ステンレス鋼板の10倍の価格で取り引きされている。したがって、チタンの使用は価格で制限され、チタンクラッド鋼のように、強度は鋼でもたせ、耐食性はチタンの表面層でもたせるような使い方が多く行われている。また、構造材の表面をチタンで被覆するのには溶射法も有効と思われるが、今のところ実用化はされていない。その理由は次のように考えられる。

(1)ガス式溶射法では、ガス溶射、爆発溶射を問わず、チタンの酸化を防ぐことができない。

(2)電気式溶射法では、熔融粒子や溶射皮膜を不活性ガスでシールドすれば、純チタンの溶射は可能である。

特に、線爆溶射法は、管の内面を溶射するのに適していると考えられるが、今の時点では、それに関する報告は見当たらない。アーク溶射法も、チタンの線材を用いて溶射可能と考えられるが、この方式自体あまり普及していないこともあって報告例はない。

プラズマ溶射法で純チタンを溶射した報告は、数件見られる。木村ら<sup>2)</sup>は、歯科用インプラント材の開発を目的として、チタン・ニッケル形状記憶合金及びチタンにアルゴンガス雰囲気中での純チタンのプラズマ溶射を試みている。この中で、生体適合性を考慮して、多孔質皮膜を形成させようとしていることは、プラズマ溶射法の弱点を利用する点で注目に値する。しかし、そのために基材と皮膜との密着度が悪くなり、これを改善するために真空中で熱処理する必要が生じている。気孔をできるだけ少なくする目的では、Lugscheiderら<sup>3)</sup>が溶射条件のパラメータと皮膜の特性の関係を調べ、最適条件を求めている。結果的には、球状チタン粉末を分級し

て、粒径63~90  $\mu\text{m}$ のものを用いた最適条件の場合に、0.6%という良好な気孔率を達成している。しかし、粒径が32  $\mu\text{m}$ 以下の場合には、0.9%とやや増加している。この原因についてLugscheiderらは、チタン粉末の粒径が小さいほど、粉末表面での酸素・窒素等の吸着量が増大し、粉体送給装置に減圧加熱機構を設けても、吸着ガスの影響を避けることができなかつたからだと述べている。また、ガス成分の影響は、気孔の生成だけではなく、チタン皮膜の硬度を増大させ、2層で形成した厚さ200  $\mu\text{m}$ の皮膜の機械的接合強度を調べた結果、層間に気孔(その周辺は、酸化物、窒化物が生成されていて、硬く脆い組織になっている)が発生し、これが亀裂の始点になっていることを明らかにしている。恒川ら<sup>4)</sup>は、プラズマガスとして $\text{N}_2$ あるいは $\text{Ar}+\text{H}_2$ を用いる減圧プラズマ溶射法によって、TiN/Ti複合皮膜の作成を試みている。彼らは、減圧チャンバを用いているために、純チタンの皮膜が得られている。TiN皮膜については、最高47 vol%のTiNを含有する皮膜であると報告している。

レーザービームを熱源に用いる溶射では、§1-3で述べたように、志村ら<sup>5)</sup>が、チタン粉末(粒径40  $\mu\text{m}$ )を溶射材とし、窒素又はアルゴンを搬送ガスとする減圧レーザー溶射法によって基板(SS400)上に窒化チタン又はチタンの皮膜を形成させている。しかし、窒素雰囲気にもかかわらず、得られた膜のX線回折パターンではTiのピークが多く<sup>5)</sup>、ビッカース硬さ $H_v$ を見ても、100~200程度の層が生じている<sup>6)</sup>。他方、アルゴン雰囲気を得た皮膜では、膜のビッカース硬さ $H_v$ が300~400程度になり<sup>6)</sup>、純チタンの膜が得られていないことを示している。この原因としては、チタン粉末が熔融温度にまで加熱されていないため、窒素との反応が起こらないとか、チタン粉末に吸着していたガスがそのまま皮膜に入ることなどが考えられるが、要するに、粉末の取扱が困難なことを如実に物語っている。

以上のような現状を踏まえ、本章では、純チタン、窒化チタン及びそれらの混合した皮膜を作成するための溶射条件を明らかにするとともに、得られた皮膜の組成について検討する。

### §3-2 実験方法

実験装置の概略をFig.3-1に示す。CO<sub>2</sub>レーザービームを焦点距離300 mmのZnSeレンズで絞り、焦点近傍の高エネルギー密度部に直径が0.9 mmの工業用純チタンワイヤ(純度99.8%)を2.0 m/minの速さで送給する。ワイヤは溶射ノズルの中央から送給され、

ビームの中心線からノズル先端までは4 mmとした。溶射ノズルは、第2章の Fig.2-4に示したものである。内側及び外側ノズルに加えるガス圧力は主として0.5 MPaとした。このとき、内側及び外側ノズルから噴出させるガス流量は、それぞれ0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minである。用いたガスは、アルゴン(純度99.9%)、窒素(純度99.99%)及びそれらの混合ガス(不純物0.01%以下)で、混合比は、アルゴンの含有率(vol%)で10、25、50及び75%である。溶射距離 $d_s$ (ビームの中心から基材の表面までの距離)は、60及び110 mmとし、飛行する粒子が大気中の酸素によって酸化されないように、保護筒を用いた。保護筒の内径は70 mmで、その先端と基材との隙間は約10 mmとした。基材は、X-Yテーブルに固定した。ただし、X線回折用の試験片を作成する場合は、軟鋼基材(10×10×2 mm)を回転する円板に両面テープで張り付け、回転と

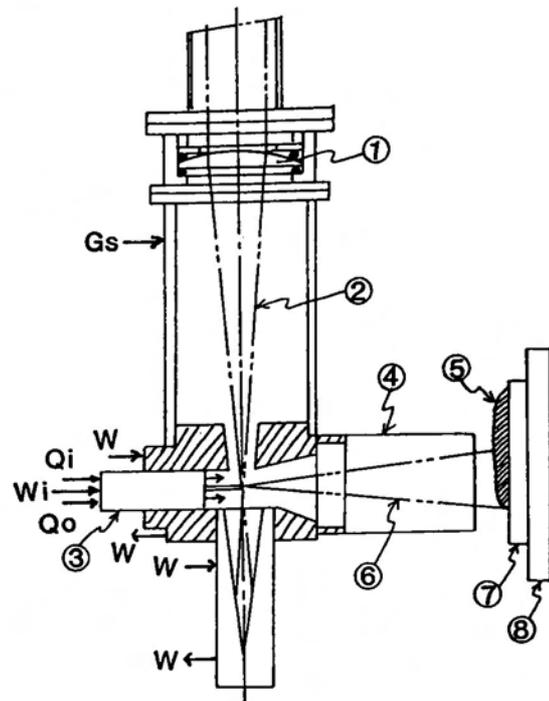


Fig.3-1 Laser spraying method for controlling chemical compositions of coating. (1) ZnSe lens (2) Laser beam (3) Spraying gun (4) Shielding pipe for spray (5) Sprayed layer (6) Spraying particles (7) Substrate (8) X-Y traveller Qi: Inner gas inlet, Qo: Outer gas inlet, Wi: Titanium wire inlet Gs: Shielding gas inlet W: Cooling water

X方向の駆動を併用した。化学分析用試料の場合は、静止したステンレス鋼板(20×60×1mm)に皮膜を積層させて作成した約10 gの積層物を用いた。レンズ保護ガスは内側ノズルから噴出させるガスと同じ成分で、流量は約0.01 m<sup>3</sup>/minである。X線回折(理学電機製RAD-A型を使用)は、40 kV、25 mAの条件でCuK $\alpha$ 1線(モノクロメータで単色化した)を用いた。溶射皮膜中の酸素及び窒素の化学分析は、それぞれ赤外線吸収法(LECO社製RO-116型を使用)及び湿式分析法で行った<sup>7)</sup>。皮膜の硬さは、マイクロビッカース硬度計(明石製作所製MVK-1型を使用、荷重0.098 N)で測定した。

### §3-3 皮膜の組織

Fig.3-2は、作成した組成の傾斜したレーザ溶射皮膜の断面写真の一例で、1層毎にガスの組成を変えて5層で構成されている。基材側の第1層はアルゴンガスを使用したチタンの皮膜であり、第2層から第4層までは、アルゴンと窒素の混合ガス(アルゴン含有率はそれぞれ75、50、25%)を使用したチタンと窒化チタンの混合した皮膜である。第5層は、窒素を用いて得た窒化チタンの皮膜であるが、後述するように、未反応のチタンを含んでいる。組織については、第5章で詳述する。

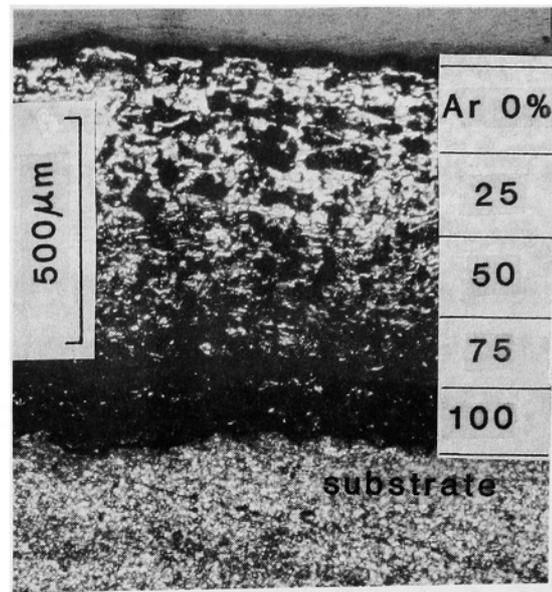


Fig.3-2 Example of transverse section of Ti-TiN sprayed coating.

### §3-4 皮膜の硬さ

Fig.3-3に、Fig.3-2の各層の断面部のビッカース硬さ $H_v$ (荷重 0.098 N)を示す。アルゴンを用いて得た比較的柔らかい第1層から、窒素を用いて得た硬い第5層まで、組成が傾斜した組織になっていることを示している。第1層の $H_v$ は、201~515の範囲に分布し、平均値は、 $H_v=323$ である。チタンワイヤのビッカース硬さ $H_v$ は $170 \pm 20$ であり、第1層の硬さがこれより上がっているが、これは、後述するように、大気の影響を受けたものである。

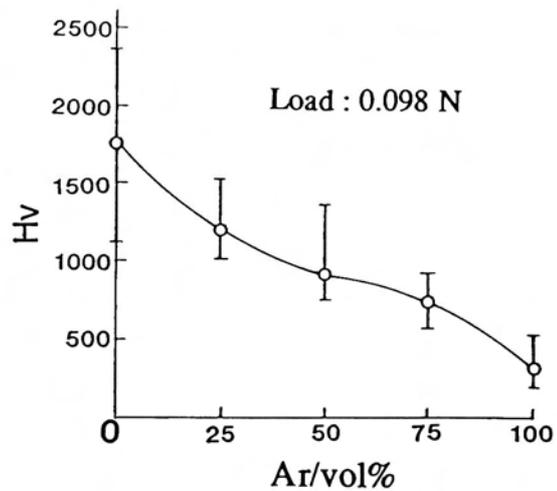


Fig.3-3 Relationship between Vickers hardness( $H_v$ ) and gas compositions. (Load:0.098 N)

第5層は、平均値が $H_v=1742$ であり、 $H_v=1103 \sim 2365$ の範囲に分布している。ただし、この硬さが、第5層全域でランダムに分布するのではなく、第4層に近い層では $H_v=1100$ に近い値を示し、皮膜表面付近では、 $H_v=2300$ 近辺の値を取る。したがって、同じ条件で溶射を行った第5層の中でも、硬さが傾斜している。これは、層を重ねるごとに、皮膜の温度が上昇することが原因と考えられる。皮膜の温度は、溶射

距離 $d_s$ によっても異なるが、 $d_s=100$  mmの場合、基材を動かさずに、基材表面に設置した熱電対の上に皮膜を積層させてゆくと、検出温度は徐々に上がり、525 Kで飽和する<sup>8)</sup>。チタンが、1073 Kで窒素と燃焼反応を起こすことを考えると、皮膜表面に現れる未反応のチタンが、雰囲気中の窒素と反応することにより硬さが増大してくると考えられる。

第2層から第4層の硬さは、第1層と第5層の間の値を示すが、第5層のように、皮膜表面に近いほど硬くなるという傾向はみられなかった。これは、未反応のチタンが、各皮膜の全域に分布していることが原因である。

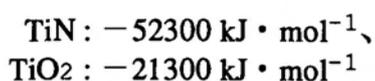
### §3-5 皮膜の組成

#### 3-5-1 皮膜のX線回折

Fig.3-4は、Fig.3-2の第1層、第3層及び第5層の溶射皮膜を作成する条件で得た試験片表面のX線回折結果を例示したものである。いずれの場合も、溶射条件は同じで、

用いたガスの組成だけが異なる。図の

(a)は、アルゴンを用いた場合で、得られた皮膜中に若干量の窒化チタンが含まれていることが分かる。これは、溶射雰囲気を、簡易な保護筒だけで制御しているために空気の混入が避けられないためと考えられる。この場合、酸化チタンの生成も当然考えられるが、X線回折結果では検出されなかった。これは、ギブズ自由エネルギーを、大気中の窒素と酸素の存在比を8:2とし、チタンの熔融温度を2100 Kとして計算すると、



となることから<sup>9)</sup>、窒化チタンが先に生成され、酸化チタンの生成が阻止さ

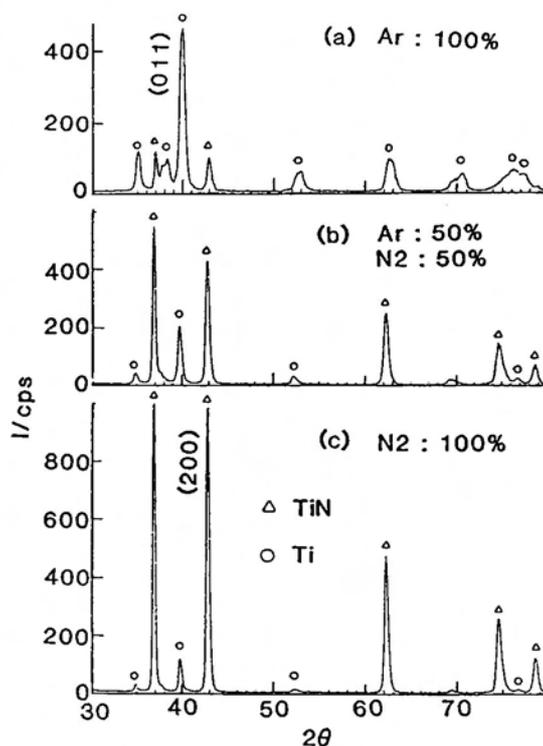


Fig.3-4 X-ray diffraction profiles of sprayed coating. (a)Ar=100%, (b)Ar=50%, N<sub>2</sub>=50%, (c)N<sub>2</sub>=100%

れるためである。かりに存在しているとしても微量であるため、固溶状態になっていて検出されなかったものと考えられる。図の(c)は窒素を用いた場合で、窒化チタンのピーク以外にチタンのピークが若干認められる。すなわち、この溶射条件では、チタンの窒化反応が完全ではなく、未反応のチタンが残存することを示している。図の(b)は、アルゴンに窒素を50%混合したガスを用いた場合で、チタンと窒化チタンとが混合した組成になっている。

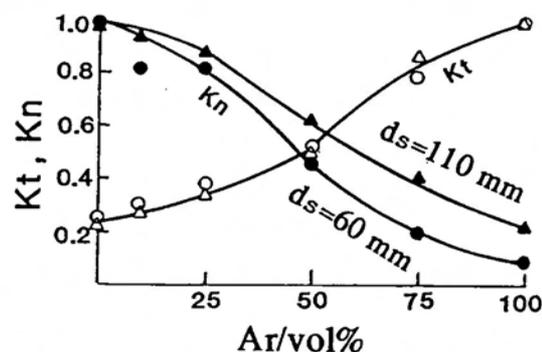


Fig.3-5 Changes in chemical compositions of sprayed coating as a function of gas mixing ratio.

$$K_t = \text{Ti}(011)/\text{Ti}(011)_{\text{Ar}100\%}$$

$$K_n = \text{TiN}(200)/\text{TiN}(200)_{\text{N}_2100\%}$$

Fig.3-5は、アルゴンと窒素の混合比を変えて作成した皮膜の組成変化を示す。図中の $K_t$ は、アルゴンが100%のときのTi(011)ピークのX線強度を基準とした、各皮膜の対応するピークのX線強度比を表す。同様に $K_n$ は、窒素が100%のときのTiN(200)の強度を基準にした場合の値である。基準のピークはそれぞれ、Fig.3-4の(a)及び(c)に示した。ここで、 $K_t$ 及び $K_n$ の値は、試験片3個の平均値である。図で、 $K_t=1$ 及び $K_n=1$ の点のX線強度は、溶射距離 $d_s$ が60及び110 mmの場合、ほぼ同じ値であった。図から、アルゴンの混合比が大きくなるに従って、チタンの比率が高くなり、窒化チタンの比率が低くなることが明らかである。

$d_s=110$  mmの場合の $K_n$ の値が60 mmの場合より大きいのは、前述したように、大気の影響と考えられる。溶射距離を変えた場合に、 $K_t$ は変わらず $K_n$ だけに変化が現れるのは、X線強度がTiN(200)の方がTi(011)と較べて2倍以上も大きく、組成変化に対して敏感であることが一因と考えられる。

### 3-5-2 皮膜中の窒素及び酸素の定量分析

前述したように、飛行する微粒子及び溶射皮膜を、大気中の酸素から保護するために用いる保護筒は、簡便ではあるが完全とはいえない。また、X線回折法では、定量分析を行わなかったし、酸化物も検出されなかった。そこで、皮膜中の窒素及び酸素の定量分析を行った。

Fig.3-6は、アルゴンと窒素の混合比を変えて得た皮膜中の窒素と酸素の含有量を

示す。図の(a)から、混合ガス中の窒素の割合が少なくなるに従って、皮膜中の窒素の含有量は減少する。図の(b)は、酸素の含有量を測定した結果である。ガスが窒素だけの場合、酸素の混入は少ないが、アルゴン100%の場合は、75%の場合と比べても急激に増大している。溶射距離が60 mmの場合は、110 mmの場合と比較すると約半分になっている。これは、酸素の混入がスプレーの飛行中に起こっていることを示す。アルゴンを用いて得た皮膜で、溶射距離が60 mmの場合でも、皮膜中に2.2 mass%のNが存在する。このNのすべてがTiNになったと仮定し、Ti及びNの原子量をそれぞれ48及び14として、皮膜中のTiN含有量X mass%を次式によって計算すると、

$$\text{TiN:N}=(48+14):14=X:2.2$$

$$X=9.8$$

となり、約9.8 mass%の窒化チタンが含まれている。実際には、固溶する窒素があるため、窒化チタンの比率はこれより少なくなる。しかし、Fig.3-3で示したように、チタンワイヤの硬さが $H_v=170$ 程度であるのに対して、アルゴンを用いて得た皮膜の硬さが400程度にまで上がっていることは、窒化又は酸化チタンの生成が原因であると考えられる。

Table 3-1<sup>10)</sup>は、チタンワイヤ及びアルゴン雰囲気チャンバ内で得た溶射皮膜を分析した結果を示したものである。この表から、工業用純チタンワイヤには若干のO及びNが固溶しており、また、アルゴンで置換した雰囲気チャンバ内にも若干の酸素及び窒素が残存していることが分かる。また、溶射距離や溶射速度(この場合は基材の移動速度)によってO及びNの含有量は多少異なる。しかし、Fig.3-6でアルゴンが100%の場合のO及びNの含有量が、この表の溶射皮膜の分析値と比較して増大してい

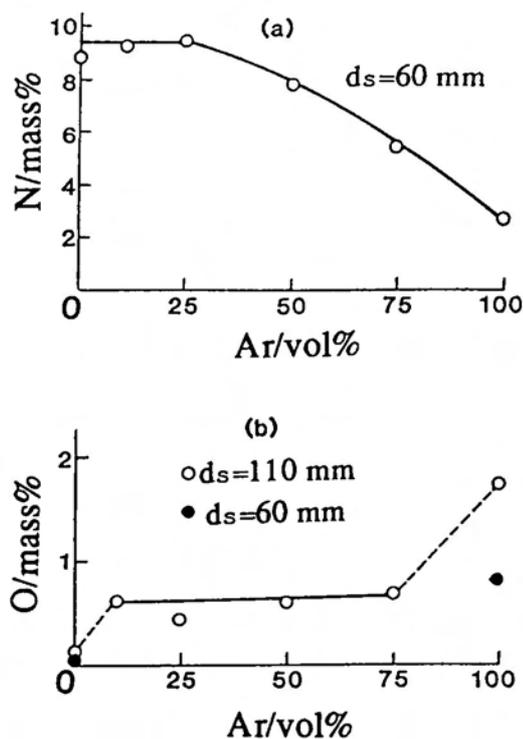


Fig.3-6 Content of nitrogen(N) and oxygen(O) in several sprayed coatings.

Table 3-1 Chemical compositions of titanium wire and sprayed coating.<sup>10)</sup> (mass%)

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C	H <sub>2</sub>	Fe	Remarks
Wire	0.118	0.007	0.006	0.0189	0.046	φ 0.9mm
Sprayed coating	0.186	0.024	0.011	N.D.	N.D.	v <sub>s</sub> =0.5, d <sub>s</sub> =100
	0.339	0.318	0.011	N.D.	N.D.	v <sub>s</sub> =1.0, d <sub>s</sub> =120

v<sub>s</sub> : Travelling speed of specimen(m/min), d<sub>s</sub> : Spraying distance(mm)

ることから、溶射雰囲気中に空気が混入したと考えられる。一方、窒素を用いた場合には、皮膜中にNが9 mass%程度しか検出されないことから、前述の式を用いてTiNの含有量を計算すると、X=40となり、約60 mass%の未反応チタンが存在していることになる。以上の結果から、二重ノズルを用い、かつ保護筒を設けても、完全に雰囲気を制御することは出来ないが、それらを用いる効果は、以下に述べる実験結果から明らかである。

Fig.3-7は、保護筒を用いなくて、かつ、外側ノズルから空気を噴出させた場合の皮膜中のN及びOの分析結果を示す。比較のために、外側ガスが、内側ガスと同じ場合のN及びOの含有量をY軸上に示す。

内側ガスが窒素の場合、皮膜中のNは、外側ガスが窒素でも (Fig.3-6(a)の▲)、また、流量を変えた空気でも (同△)ほとんど変化していない。しかるに、皮膜中のOは、空気の流量が増えると減少する傾向にあり (Fig.3-7(b)の△)、空気流量が1.0 m<sup>3</sup>/min程度に増えると、酸素量は、外側ガスとして窒素を用いた場合 (同▲)と同じレベルになる。内側ガスがアルゴンの場合、皮膜中のNは、外側ガスの流量に無関係で一定値を示し (Fig.3-7(a)の○)、外側ガスがアルゴンの場合 (同●)と比較

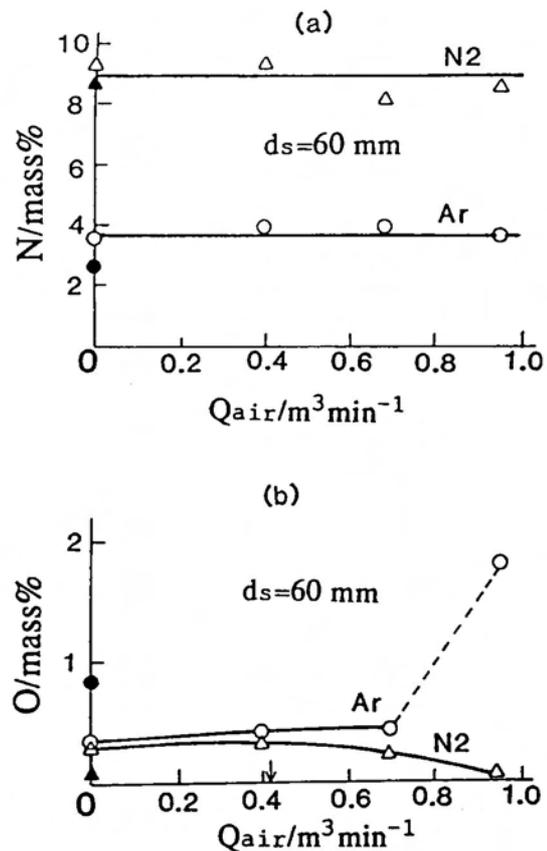


Fig.3-7 Content of N and O in sprayed coating using air as outer gas.

Q<sub>air</sub> : Air flow rate from outer gas nozzle(m<sup>3</sup>/min)

Inner gas : Ar (○) and N<sub>2</sub> (△)

Outer gas : Ar (●) and N<sub>2</sub> (▲)

すると1 mass%程度多くなっている。すなわち、二重ノズルで保護筒を併用すると、内側ノズルのみで保護筒を用いない場合よりも、大気の影響を受けにくくなっていることが分かる。他方、皮膜中のOは、空気の流量が $0.95 \text{ m}^3/\text{min}$ になると急激に増加する(同○)が、 $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ まではほとんど変化がみられない。これは窒素の場合は大気が混入しても、溶融微粒子の周囲がすでに窒化されているため酸化されないが、アルゴンの場合は、溶融微粒子はチタンであり、酸化または窒化され易いためと考えられる。したがってこの結果から、皮膜中の酸素量の少ない範囲、すなわち、Fig.3-6(b)において $Q_{\text{air}}$ が $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ 以下の範囲では、溶射中、皮膜に酸素が混入する量は雰囲気チャンバを使用した場合と同程度であり、あまり問題にならないと言える。問題にすべきは、同図(a)から明らかのように、内側ガスとしてアルゴンを用いた場合に、窒素の混入量が約2.2 mass%と多い点である。更に、ここで用いた二重ノズルは、内側ガスの流量が $0.45 \text{ m}^3/\text{min}$ の場合、外側ガスを $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ 以上に増やすのは不適當であることも分かる。外側ガスをを用いない場合の方が、外側ガスとしてアルゴンを用いた場合(同●)よりも酸素量が少ない点については、前述したように窒化が先行するためと考えられる。

Fig.3-7(b)で、2本の曲線に違いが出始めるのが、内側及び外側ガスの流速が同じ点(図中の↓)以降であることから、外側ガスの流速が内側ガスのそれより大きくなると、ワイヤの溶融部に空気の混入が起こり、皮膜中の酸素量が増えると推測される。X線回折では酸化物のピークが検出されなかったこと及び溶射後速やかにX線回折を行ったこと、一方、定量分析の場合には、溶射後、分析用サンプル作成までに粉碎等の工程が入ること等を考慮すると、酸素は、溶射後に混入した可能性も考えられる。したがって、溶射皮膜の第1層を作成後、ただちに第2層以下を溶射する場合には、酸素の影響は考慮しなくても良いといえる。

### 3-5-3 X線回折結果と湿式分析結果の比較

Fig.3-8は、ガスの混合比を変えて得た皮膜の、チタンに対する窒化チタンの割合の変化を示す。ここで、 $K_{\text{n/t}}$ は、X線回折法で得たTiN(200)とTi(011)のX線強度比を、 $L_{\text{n/t}}$ は、湿式分析法で得たNの値から計算したTiNとTiのmass%比を表す。2本の曲線の差は、混合ガス中の窒素の比率が高くなるに従って大きくなる。これは、X線回折法では試験片の表面層を測定するのに対し、湿式分析では皮膜の内部を含めた平均値となるためと考えられる。このように表面でTiNの比率が高くなるのは、次のような溶射皮膜の生成過程に起因すると考えられる。すなわち、溶融チタンが窒素

ガス流で微粒子化される際に、粒子の表面は窒化が進むが、粒子内部までは反応が進まず、未反応のチタンが残存する。この粒子が基材又は溶射皮膜に衝突して変形しても、皮膜の表面に存在する窒化チタンの比率が高くなる。そのため、前述のようにX線回折でTiNの比率が高くなったものと考えられる。

Fig.3-9は、溶射雰囲気中に大気が混入しても窒化反応が優先して起こることを証明するために、ガスとして空気を用いた場合の溶射皮膜のX線回折結果を示す。図は、未反応のチタンの(011)ピーク及びチタン酸化物として最も存在確立の高いTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(002)ピークを中心にして、皮膜の表面(a)及び皮膜を粉砕した試料(b)について調べたものである。内側及び外側ノズルから流す空気流量はそれぞれ0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minで、溶射距離は60 mmである。表面の分析結果からは酸化物の存在が明らかではないが、粉末試料を分析した結果では、Ti(011)及びTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(002)のピークが分離されてくる傾向が認められ、その存在する確率が高くなる。しかし、この結果からは、溶射雰囲気中に大気が混入しても窒化反応が優先して起こり、酸化物の生成量が少ないといえる。一方、Fig.3-7(a)又はFig.3-8は、ここで用いた溶射条件では、皮膜中の窒素の含有率が一定量に達するとこれ以上の窒化反応が起こらないことを示している。したがって、反応を進めるためには、内側ガスの流速を大きくするなどして生成する微粒子の平均直径を小さくすること等が必要になると考えられる<sup>11)</sup>。試みに、内

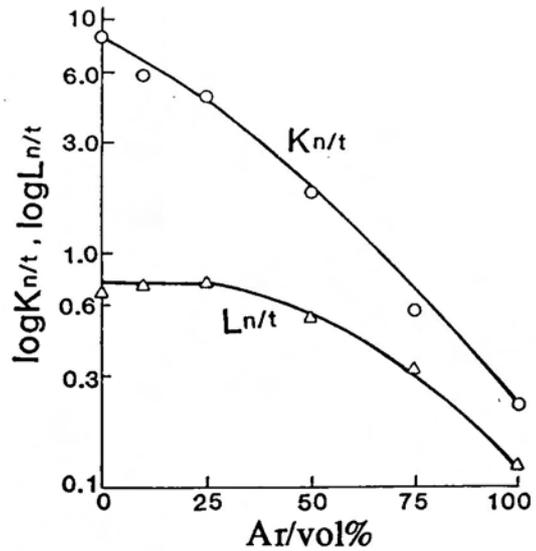


Fig.3-8 Ratio of TiN to Ti.  $K_n/t = \text{TiN}(200)/\text{Ti}(011)$  by X-ray diffraction method and  $L_n/t = \text{TiN}/\text{Ti}$  by chemical analysis.

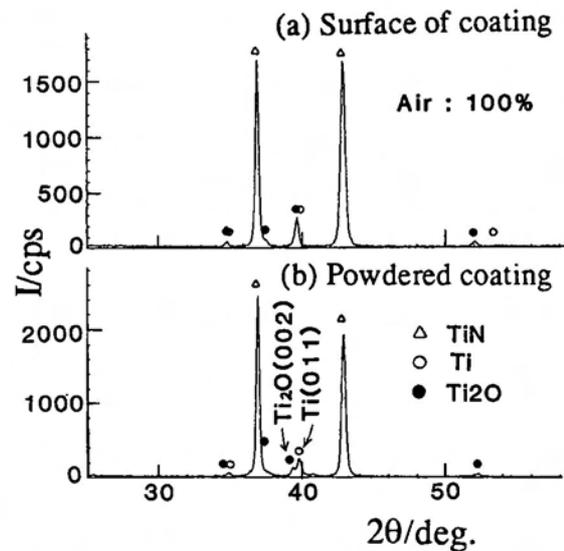


Fig.3-9 X-ray diffraction profiles of sprayed coating by use of air instead of nitrogen.

側及び外側ノズルから噴出させる窒素ガス流量を、それぞれ0.65及び0.85 m<sup>3</sup>/minに増やして得た溶射皮膜中のN及びOの量は、それぞれ10.1及び2.98 mass%であり、未反応チタン量を55 mass%程度にまで減らすことができた。しかし、飛行微粒子の平均直径が小さくなったために、酸素の混入量も増えている。

### §3-6 考察

Fig.3-1に示した溶射法では、スプレー保護筒と基材との隙間を約10 mm一定とした。これは、溶射距離を50及び100 mm、隙間を2、5及び10 mmと変えて作成した皮膜のX線回折結果を比較したところ、ほとんど違いが認められなかったためである。隙間が2 mmの場合、スプレー及び皮膜の保護に関しては問題ないが、保護筒内のガス圧力が高くなるために、スプレーの状態が変わる可能性がある。また、基材が一般的な平面であれば、一定の条件が保てるが、基材の周辺部を溶射する場合、保護筒が基材からはみ出した状態になり、隙間が変化する。そのために、保護筒内の圧力も変化し、一定の溶射条件が保たれなくなる。隙間を5~10 mmとすれば、保護筒と基材との間のガス流出部の面積が、内側及び外側ノズルの断面積の合計7.8 mm<sup>2</sup>(Fig.2-4参照)に対して140~280倍、保護筒の断面積に対しては0.3~0.6倍となり、保護筒内のガス圧力の変動は考慮しなくて良いと考えられる。

Fig.3-3は、Fig.3-2に示した各層の基材側から皮膜表面側の約200 µmの範囲で、無差別に10点を選び測定した結果である。アルゴンの混合比が50%以下では、チタンと窒化チタンが混在していて、ビッカース硬さH<sub>v</sub>のばらつきが大きくなっている。特に、アルゴンが0%、すなわち窒素が100%の場合にばらつきが著しい。更に、アルゴンが25%のときよりも、0%のときの方がH<sub>v</sub>が高くなっている。一方、Fig.3-6で、アルゴンが25%以下では、皮膜中の窒素の比率はほぼ同じで、酸素の比率は若干低下していることから、Fig.3-3とFig.3-6とは、アルゴンが25%以下の範囲で矛盾しているように見える。つまり、皮膜は含有する窒化物や酸化物の量が多いほど硬くなるはずで、窒化物の量がほぼ同じで、酸化物が若干減少するとなれば、硬度は当然下がることになる。一方、皮膜表面のX線回折結果では、Fig.3-8に示したように、アルゴンが25%の場合よりも0%の方が窒化チタンの生成量の多いことを示している。したがって、皮膜の表面で最も硬くなるのが当然と言える。この原因は、3-5-3項で一部触れたように、溶射皮膜の生成過程に起因すると思われる。すなわち、窒素ガス流中で、溶融微粒子の周囲が窒化されることから、皮膜の表面は、内部よりも窒化

が進んでいることが考えられる。更に、窒素を用いて作成する最終層は、一度に200  $\mu\text{m}$ にするのではなく、約30~40  $\mu\text{m}$ ずつ6~7回繰り返して溶射して作成する。試験片は冷却していないので、1回毎に皮膜の温度は上昇し、最後の皮膜を作成するときには、520~530 Kになる<sup>8)</sup>。この温度は、溶射距離を100 mmとした場合の値であるが、距離を50 mmにすると、750 Kを超える温度に達する。そのために、窒素の吹き付けられる皮膜表面に存在する未反応のチタンは窒化されやすくなり、表面に近い層ほど窒化チタンが多くなると考えられる。

Fig.3-3で示したアルゴンが0%の場合の皮膜硬さ $H_v$ は、1100~2400の範囲でばらついているが、これは約200  $\mu\text{m}$ の厚さの第5層全域にわたって硬度がばらつくのではなく、アルゴンが25%の場合の第4層に近い側では、 $H_v$ が1100に近い範囲で分布し、皮膜の表面付近では2400に近い側で分布する。すなわち、第5層の中でも硬度が傾斜分布している。Fig.3-6の分析結果を得るために用いた試料が、§3-2で述べたように、試験片を固定した状態で作成したものであり、Fig.3-2に示したような皮膜の一部を切り出したものではないことから、積層された皮膜表面での窒化反応が抑制されたものと考えられる。このことは、窒化反応が、チタンワイヤとその溶融部及びスプレー状に飛行する微粒子の表面だけで起こるのではなく、積層された皮膜の表面でも起こり、その反応率は皮膜温度が高いほど大きいため、連続して積層される皮膜の最終層で最も窒化反応の進むことを示している。したがって、アルゴンと窒素の混合比を変えて得た皮膜の硬さの変化のグラフは、Fig.3-8に示すように、窒素の湿式分析結果よりも、X線回折結果のグラフの方が的確に対応していることになる。

以上述べたことから、湿式分析結果を基にして計算した未反応チタン量は、実際に作成する溶射皮膜ではもっと少なくなることが予想される。恒川ら<sup>4)</sup>は、減圧プラズマ溶射法を用いて、窒化チタンの含有率が47 vol%(約49 mass%)の皮膜を得たと報告している。しかし、X線回折の結果を見ると、TiN(111)の強度よりも、Ti(011)の方が2倍程度も大きく、筆者の得た結果よりも劣っている。しかるに、窒化チタンの含有量が47 vol%という結果は、本研究で得た結果よりも若干優れている。これは、TiNの分析法として、検量線によるX線回折法を用いているためであると推定される。恒川らのX線回折結果を見ると、Ti(011)面の回折X線強度に対するTiN(200)面のそのX線回折強度比 $K_{n/t}$ が約0.3で、チタンの方がかなり多いように見える。それ

に対して、本研究の結果では、Fig.3-7に示すように、窒素が50%の場合で  $K_n/t=2.1$  と窒化チタンの方が多く、窒素100%の場合は  $K_n/t=88$  となっている。すなわち、X線回折結果から比較すると、恒川らの報告する窒化チタン皮膜よりも窒化チタン含有量の多い皮膜が得られている。したがって、窒素をアシストガスとするレーザー溶射法で作成した皮膜の表面は、若干の未反応チタンが存在する窒化チタン皮膜であると言える。

一般に窒化チタンは  $TiN_x$  の形で存在するが、X線回折結果からは、例えば、 $Ti_2N$  のものと考えられる回折ピークその他が検出されなかったことから、この方法で作成した窒化チタンは  $TiN$  である。ただし、皮膜の色がくすんだ黄色であることからみると、皮膜の密度等も考慮しなければならないが、窒素欠損型の窒化チタン<sup>12)</sup> である可能性が高い。

### §3-7 結 論

レーザー溶射法によるチタン-窒化チタン系の耐熱衝撃性組成傾斜皮膜の作成を試み、アシストガスであるアルゴンと窒素の混合比を変えて作成した皮膜の組成変化および硬さを調べた。本章で得られた結果は以下のとおりである。

(1)溶射雰囲気は、保護筒を設けて簡便に制御しただけであるが、皮膜中の酸素含有量に関しては、大気の影響をほとんど受けていなかったが、窒素含有量では影響を受けていた。

(2)アルゴン、窒素及びそれらの混合ガスを用い、 $CO_2$ レーザービームで熔融させた純チタンワイヤを微粒化し、ガスの混合比を変えながら順次基材に積層させることにより、チタンと窒化チタンの混合比の異なる溶射皮膜を作成することができた。

(3)アルゴンを用いた場合の皮膜からは窒素及び酸素が検出されたが、これは溶射雰囲気を厳密に制御することによりその混入を防止することが可能である。また、窒素を用いた場合の皮膜中に、湿式分析法で得た結果から計算すると未反応チタンが約60mass%残存していたが、これを減少させることが今後の課題である。

(4)窒素を用いて作成した皮膜の表面は、ビッカース硬さが最高2365に達する非常に硬い皮膜であることから、窒化チタン含有量の多い耐熱性及び耐摩耗性に優れた皮膜であることが期待される。

### 第3章の引用文献

- 1.金子 秀夫:金属 Vol.52 No.3 (1982) 17~20
- 2.木村 博、莊村 泰治:歯科材料・器械 Vol.6 No.5 (1987)  
672~678
- 3.E.Lugsheider, P.Lu, B.Hauser and D.Jager:  
Surf. Coat. Technol.32 (1987) 215~226
- 4.恒川好樹、平井秀敏、奥宮正洋、新美格:日本溶射協会誌 Vol.26  
No.3 (1989) 35~40
- 5.志村 洋文、榎本 祐嗣、大友 延明、田力 一:日本潤滑学会全国大会予稿集  
(1987) 25~28
- 6.大友 延明、田力 一、山口 哲也、志村 洋文、榎本 祐嗣:日本潤滑学会  
全国大会予稿集 (1988) 461~464
- 7.日本分析化学会編:分析化学便覧、(1981) 727~731、丸善
- 8.松田 純、内海 明博、米田 理史、矢野 哲夫、勝村 宗英:溶接学会  
全国大会講演概要 第43集 (1988) 306~307
- 9.日本化学会編:化学便覧基礎編II (1984) 305、丸善
- 10.米田 理史、内海 明博、中川 清、松田 純、勝村 宗英、青木 正紘、  
角地 秀介、荒田 吉明、大森 明:高温学会誌 Vol.14 No.3  
(1988) 143
- 11.松田 純、内海 明博、米田 理史、勝村 宗英:窯業協会中国四国・大阪・  
京都支部共催研究発表会講演要旨集 (1987、10) 15~16
- 12.日本化学会編:化学便覧応用編 (1980) 435、丸善

## 第4章 熱衝撃試験機の試作及び特性評価

### §4-1 緒言

1987年度から行われている、科学技術振興調整費による「熱応力緩和のための傾斜機能材料の基盤技術に関する研究」は、研究開始後5年余りを経て、研究成果が出始めている<sup>1)</sup>。開始当初は、材料の選定、皮膜の設計、作成方法の検討等に主力が置かれていたが、最近では、新しい耐熱衝撃特性評価用の試験機も開発され、それを用いた結果も報告されている。下田ら<sup>2)</sup>は、減圧プラズマ溶射法によって作成した $ZrO_2/8\%Y_2O_3-NiCrAlY$ 系傾斜機能膜(以下FGMと略す)について、ガスバーナー試験法で評価しているが、表面温度は、約730~1015 Kの範囲である。佐多ら<sup>3)</sup>は、自己発熱反応法による $TiB_2-Cu$ 系FGMについて、赤外線ヒータを用いて遮熱特性を調べているが、表面温度範囲は、約300~1100 Kである。橋田ら<sup>4)</sup>は、プラズマ溶射法による $ZrO_2/8\%Y_2O_3-NiCrAlY$ 系FGMを、熱源として $CO_2$ レーザを用い、試験片表面を約2070 Kに急速加熱し、耐熱衝撃性傾斜機能膜の評価を行っている。しかしレーザ出力が50 Wと小さいために、直径6 mmと試験片は小型である。佐々木らは、CVD法による $SiC-C$ 系FGMについて、出力50 W及び5 kWの $CO_2$ レーザを用いた耐熱衝撃試験<sup>5)</sup>、及び出力30 kWのキセノンアークランプを熱源とする高温度落差基礎評価試験装置を用いた試験<sup>6)</sup>を行っている。熊川ら<sup>7)</sup>も同じ高温度落差基礎評価試験装置を用い、大気圧プラズマ溶射法による $ZrO_2/8\%Y_2O_3-NiCoCrAlY$ 系FGMについて評価を行っている。この装置の性能は、最大 $500\text{ W/cm}^2$ のエネルギー密度で、直径30 mmの試験片を加熱することができることから、熊川らは、厚さが200  $\mu\text{m}$ の試験片表面の最高温度を、1000、1400及び1600 Kに、皮膜裏面温度を400 Kにそれぞれ設定し、熱サイクル試験を行い、FGMの熱疲労特性を評価している。しかし、この装置は雰囲気チャンバを設けた大規模なものである。

これらの方法の問題点を解決し、レーザ溶射法により作成した、チタン-窒化チタン系の耐熱衝撃性組成傾斜皮膜の熱衝撃特性を評価するために、直径30 mm以上の試験片表面を急速に加熱することのできる $CO_2$ レーザを熱源とする簡便な熱衝撃試験機を試作し、その特性をレーザ溶射法による窒化チタン皮膜を用いて調べた。その結果、試作機は耐熱衝撃試験に適していることが明らかになった。

$CO_2$ レーザビームを照射して試験片を加熱する場合、照射される物質の種類が異な

れば、試験片表面の温度上昇特性は異なる。更に、表面状態によってレーザービームの吸収率が異なり、温度上昇特性も異なる。試作した熱衝撃試験機の特性を評価するために用いる試験片皮膜の組成については、すでに第3章で明らかにしたので、表面状態を知る必要性が生じる。そこで、皮膜の温度上昇特性を調べる前に、溶射条件と皮膜の表面あらさの関係を明らかにすると共に、皮膜のうねりについて検討する。

本章では、溶射条件と皮膜の表面あらさの関係、及び、試作した熱衝撃試験機の性能を明らかにする。

## §4-2 実験方法

### 4-2-1 熱衝撃試験機の構造

試作した熱衝撃試験機の構造の概略をFig.4-1に示す。熱源は、高速軸流型マルチモードタイプのCO<sub>2</sub>レーザーで、最大出力は5 kWである。レーザー発振機から取り出す

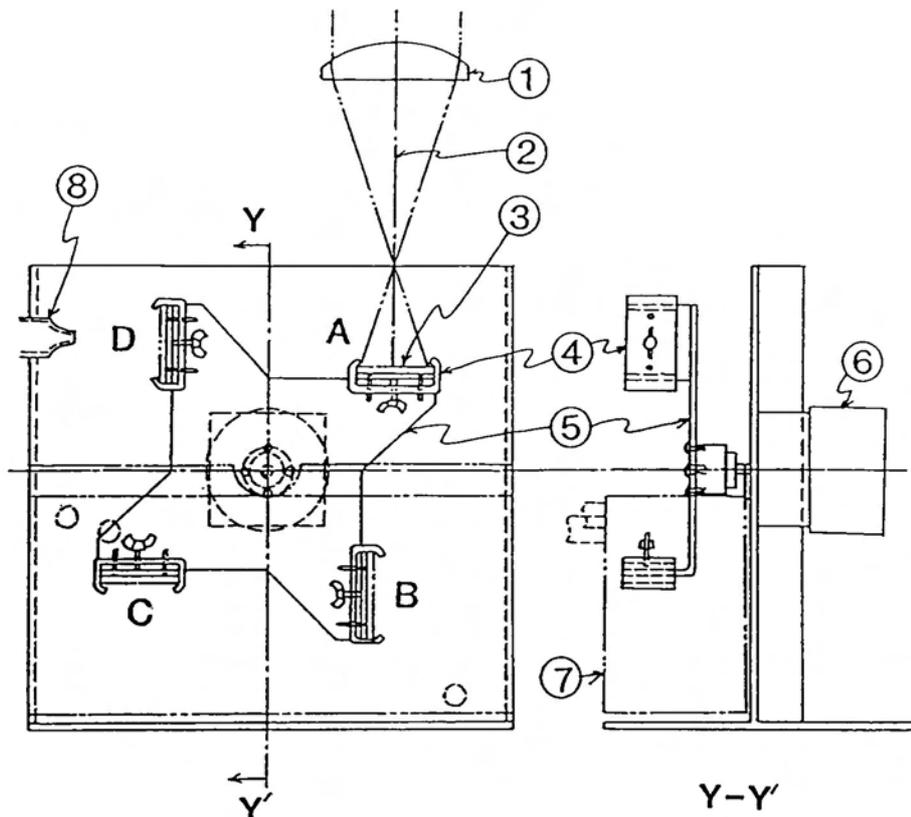


Fig.4-1 Construction of thermal shock testing apparatus.

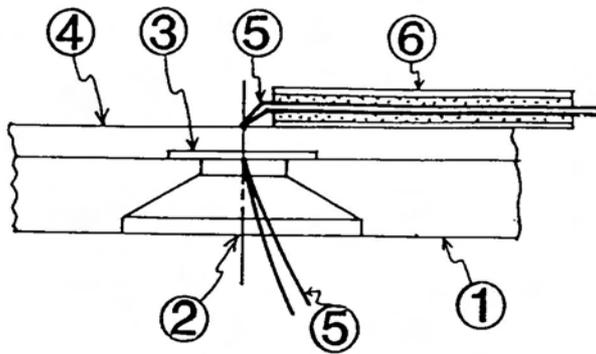
- (1) ZnSe Lens(Focal length:250 mm) (2) CO<sub>2</sub> Laser beam (3) Specimen (4) Specimen holder (5) Rotating disk (6) Stepping motor (7) Water tank (8) Gas nozzle  
(A : Heating-, B, C : Cooling-, D : Drying-position)

ビーム断面の形状は、直径が約42 mmの円形で、これを焦点距離が250 mmのZnSeレンズで集束させる。試験片表面を照射するビームのエネルギー密度は、レーザ出力、試験片の設置位置あるいは集光レンズの位置を変えることによって調節できる。レンズは、上下に200 mmだけ電動モータで駆動できる。試料ホルダは4個設けてあり、それぞれに60 mm×40~60 mmの大きさの試験片を取り付けられる。試験片の厚さは任意である。

試験片ホルダは、ステッピングモータ(AC 100 V)で回転するアルミニウム板に固定されている。これによる動作は、一定時間停止した後90度回転して止まり、停止・回転を1サイクルとして繰り返すことができ、回転速度は一定(90° /1.25 s)で、1サイクルの時間(1.3 s以上)をコントローラで任意に0.1 s単位で設定できる。停止・回転の第1サイクル(図中のAの状態)で一定時間レーザ照射した試験片を、続く第2及び第3サイクル(図中のB及びC)で水冷し(この間、別の2個の試験片が順次加熱されている)、第4サイクル(図中のD)でガスを吹き付けて乾燥させる方式を取っているため、1個の試験片の熱履歴は、試験機の停止・回転の4サイクルが加熱・冷却の1サイクルになる。試験機本体に付属するコントローラには回転数表示計が設けてあり、停止・回転のサイクル数が表示される。水槽の大きさは、360×110×160 mmである。

#### 4-2-2 試験片の作成方法及び温度測定方法

CO<sub>2</sub>レーザで試験片を加熱する場合、対象となる物質の種類及び表面状態によってレーザ光の吸収率が異なるため、あらかじめ表面温度を測定しておく必要がある。温度上昇特性を調べるための試験片は、60×60×4.5 mmの軟鋼板に、アシストガスとして窒素を用いて得た厚さが約50 μm~1 mmの窒化チタン皮膜を、溶射したままのものを用いた。この試験片に、白金・白金ロジウムの熱電対(JIS C 1602タイプR)を設置し、エネルギー密度を変えたレーザビームを照射して、皮膜表面の温度変化を測定した。Fig.4-2に、試験片の概略図を示す。熱電対及びアルミナの保護管が裸のままでは、それぞれがレーザ光を吸収して、正確な表面温度を測定できないため、厚さ約200 μmの窒化チタン保護膜を、熱電対のレーザを照射する側にレーザ溶射法により形成させた後、溶射皮膜の上にこれを設置した。熱衝撃試験機に試験片を設置して温度測定をする場合は、熱電対の先端部を試験片の表面に固定するために、アルミナの保護管の中にアルミナ粉末を充填し、レーザを照射してこれを溶融



- (1) Substrate(Mild steel plate, 60×60×4.5 mm)
- (2) Drilled hole (Diameter:10 and 3 mm)
- (3) Thin steel piece (5×5×0.1 mm)
- (4) Sprayed layer (TiN)
- (5) Thermocouple (Pt-PtRh)
- (6) Protecting tube (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Fig.4-2 Schematic sectional representation of specimen.

させ、熱電対と保護管とを固定した後、試験片の表面にワイヤで縛り付けた。

温度落差を論じるためには、試験片の表面と裏面との温度差が問題になるが、試験片の材質、厚さ、冷却方法等によって、試験片内部での温度勾配が異なる。そこで、膜の表面と裏面の温度をそれぞれ測定した。皮膜の裏面温度を測定するために、Fig.4-2に示すように軟鋼板の中央部に直径3 mmの穴をあけ、裏面側を直径10 mmのドリルで広げ熱電対を設置しやすくした。穴の表面側は、5×5×0.1 mmの軟鋼薄片をエポキシ樹脂系接着剤で固定してふさぎ、その上に膜厚を変えて溶射皮膜を形成させた後、この薄片の裏面側に熱電対を溶接した。

溶射方法としては、Fig.3-1に示したレーザ溶射法を用い、表面を中心線平均あらさRaが約10 μmになるようにアルミナグリッドでブラスト処理した後、アセトンで超音波洗浄をし、アシストガスとして窒素を用いて、各種膜厚の窒化チタン皮膜を作成した。溶射条件は、レーザ出力P<sub>L</sub>を

3.0 kW、ワイヤ送給速度 $v_w$ を2.0 m/min、溶射距離 $d_s$ を110 mm、内側及び外側ガス流量( $Q_i$ 及び $Q_o$ )をそれぞれ0.45及び0.70 m<sup>3</sup>/minとした。試験片の駆動操作は、X-Yテーブルを用い、Fig.4-3に示す動きをするようにプログラムを組んだ。X方向及びY方向の移動速度は、それぞれ46.6及び411 mm/sとした。同じ試験片を何個も作成する場合は、その個数分だけX方向を延長した。この操作で得られる皮膜の厚

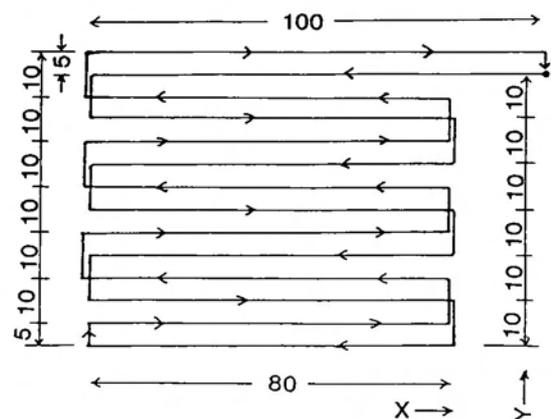


Fig.4-3 Driving method of specimen on X-Y driver.

さは、ガスの混合比によっても異なるが、平均30~40  $\mu\text{m}$ である。

#### 4-2-3 試作機の特徴試験

試験片の表面と裏面に、Fig.4-2に示したように、白金・白金ロジウム熱電対を設置し、試作機に取り付けた。この場合、裏面温度測定用の熱電対の保護管を押しつぶさないよう、また、試験片の裏面が直接試験片ホルダに接触するのを避け、かつ直接水冷されるように、厚さ3 mmのゴム板を間に挟んで、隙間を作った。

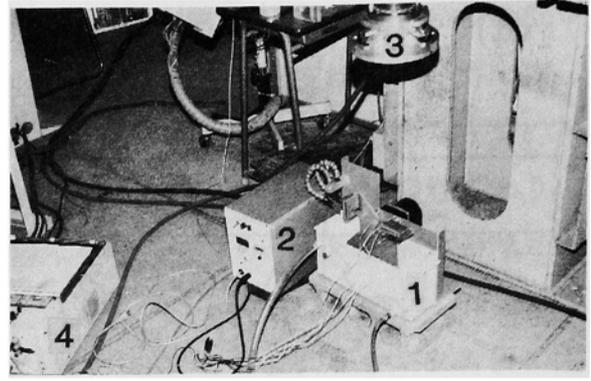


Fig.4-4 Arrangement of thermal shock testing apparatus.

- 1 : Thermal shock tester
- 2 : Controller
- 3 : Lens holder of CO<sub>2</sub> laser
- 4 : Pen recorder

照射するレーザービームの直径は42mmで、エネルギー密度は290 W/cm<sup>2</sup>(レーザー出力4.0 kW)とした。溶射皮膜の表面と裏面との温度落差を1000 Kにすることを目標にして、皮膜の加熱試験結果から適した条件を選定し、試験片の停止・回転サイクルを5.3 s(停止: 4.05 s、回転: 1.25 s)に設定した。したがって、加熱・冷却は、21.2 sに1回の割合で繰り返される。水冷には水道水を用い、流量は約10 l/minである。熱衝撃試験を実施しているときの状況をFig.4-4に示す。この写真では、温度を測定するための熱電対とリード線及び記録計が設置してあるが、第5章で述べる熱衝撃試験の場合には、これらは設置されない。

#### 4-2-4 表面あらさ及び平滑度

表面あらさは、接触式の表面あらさ形状測定機(東京精密製570A型)を用いて測定した。試験片は、ステンレス鋼板(SUS430、70×140×4 mm)を、長手方向、すなわち、X-YテーブルのX方向に730 mm/minの速さで往復移動させ、この表面に、窒素をアシストガスとして、6~10層積層(最大厚さ:100~300  $\mu\text{m}$ )させた溶射皮膜である。この場合には、基材の表面あらさの影響を避けるために、ブラスト処理は行っていないので、基材表面は平滑である。

皮膜の平滑度(うねり)については、Fig.4-3に示した方法によって作成した皮膜のY方向のあらさを、上記の接触式表面あらさ形状測定機を用いて調べた。

#### 4-2-5 線膨張係数

アルゴンと窒素の混合比を変えて作成した皮膜の線膨張係数の測定には、熱機械解

析装置(島津製作所製DT-40型)を用いた。直径2.4 mmのアルミニウム線に、200～300 mmの厚さの溶射皮膜を積層させ、これを長さが10 mmになるように切断した後、濃度が10 mass%、液温が323 KのNaOH水溶液に浸してアルミニウムを溶解させ、長さ10 mm、内径2.4 mm、外径2.8～3.0 mmの筒状の熱膨張率測定試験片を作成した。溶射条件は4-2-2項と同じで、アルミニウム線は50 rpmで回転させながら、線の軸方向に約50 mm/sの速度で往復移動させた。

#### §4-3 皮膜の表面あらさ及び平滑度

Fig.4-5 は表面あらさ試験片の外観写真の例である。共通の溶射条件は、レーザー出力 $P_L$ が3.0 kW、ワイヤ送給速度 $v_w$ が2.0 m/min、内側ガス流量 $Q_i$ が0.45 m<sup>3</sup>/min、溶射距離 $d_s$ が100 mm、アシストガスが窒素で、基材を、X-YテーブルのX方向に、12.8 mm/sの速度で往復移動させて作成した皮膜である。(a)は、内側ノズルだけを用いた場合で、試験片の上下方向にスプレーが広がっており、しかも粗大粒子の多いことが分かる。(b)は、(a)の条件でマスクを併用した場合(Fig.2-2参照)で、スプレー周辺部の粗大粒子が取り除かれている様子を示す。(c)は、内側及び外側ノズルを同時に使用した場合で、外側ガス流量 $Q_o$ は、0.70 m<sup>3</sup>/minである。マスクを併用しなくても、粗大粒子は存在せず、スプレー角も小さくなっている。

レーザー溶射において、得られる皮膜の表面あらさは、皮膜の組成が異なれば同じ

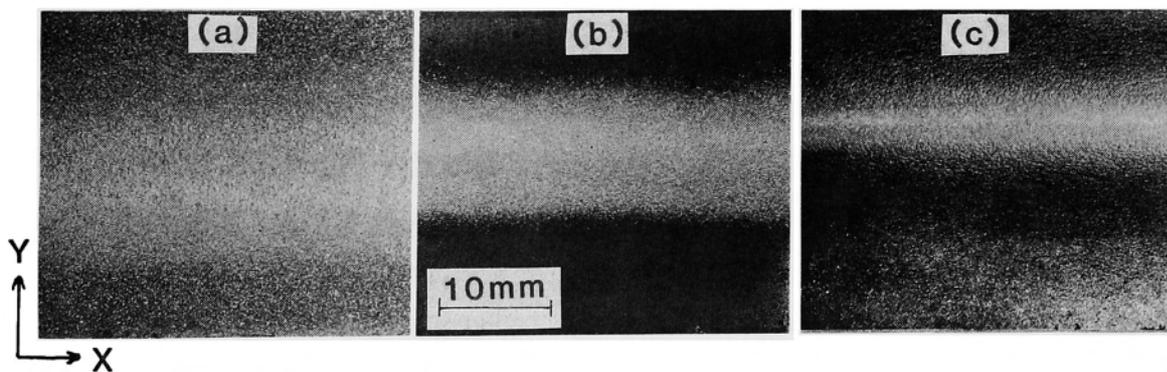


Fig.4-5 Appearance of specimen for measuring surface roughness varying with outer gas flow rate( $Q_o$ ).

Laser output( $P_L$ ):3.0 kW, Wire feeding rate( $v_w$ ): 2.0 m/min, Inner gas flow rate( $Q_i$ ): 0.45 m<sup>3</sup>/min, Spraying distance:100 mm, Gas:Ar, Outer gas flow rate( $Q_o$ ): 0 or 0.70 m<sup>3</sup>/min,  
 (a)  $Q_o=0$ , non masked, (b)  $Q_o=0$ , masked, (c)  $Q_o=0.70$  m<sup>3</sup>/min, non masked

条件で溶射しても異なる可能性がある。大気中で溶射する場合、特に内側ノズルだけを使用するときは、飛行する微粒子が酸化される恐れがある。そこで、第3章で詳述したようなスプレー保護筒を用いて実験した。保護筒の長さは、溶射距離に応じて変えるが、溶射距離100 mmの場合には、ビームの中心線から保護筒先端までを約100 mmとした。保護筒と基材との隙間を2~10 mmと変えても、皮膜の組成は、X線回折の結果ではほとんど変化がなかった。したがって、隙間がこの範囲なら、皮膜の組成に影響しないと言える。

溶射皮膜の組成と表面あらさとの関係を求める場合には、アルゴンと窒素の混合ガスを用いた。Table 4-1は、レーザー出力 $P_L$ を3.0 kW、ワイヤ送給速度 $v_w$ を2.0 m/min、基材の移動速度 $v_s$ を12.8 mm/s、内側ガス流量 $Q_i$ を0.45 m<sup>3</sup>/min、外側ガス流量 $Q_o$ を0.70 m<sup>3</sup>/min、溶射距離 $d_s$ を100 mm、保護筒と基材との隙間を2 mmとし、アルゴンと窒素の混合比を変えて作成した皮膜の中心線平均あらさ $R_a$ を求めた結果である。ガスの組成を変えると、同じ溶射条件で作成した皮膜でも、 $R_a$ が異なることを示している。あらさの測定は、Fig.4-5に示した皮膜の中央部を図の横方向、すなわち、X-YテーブルのX方向に行った。この結果から、アルゴンを用いて作成した皮膜の方があらくて、皮膜中の窒化チタンの割合が多くなるに従って表面は滑らかになってゆくことが分かる。しかし、マスクを併用するときには、スプレー保護筒は使用できない。それは、スプレー保護筒の中にマスクを設置すると、ガス流が変化し、全く別の条件で溶射をしていることになるからである。そこで、アシストガスとしてアルゴンを用いる場合よりも窒素の方が、大気中の酸素の影響を受けにくく、皮膜の組成は安定すると考え、窒素を用いることにした。試みに、内側ガスは窒素で、外側ガスを窒素とした場合と、空気にした場合とを比較してみたところ、皮膜のX線回折の結果はほぼ同じで、酸化チタン等のピークはみられなかった。

一方、ガスがアルゴンの場合には、雰囲気中に大気が混入すると皮膜に窒素が混

Table 4-1 Relationship between Ar/N<sub>2</sub> ratio and center-line-average roughness( $R_a$ ).

Ar /vol%	0	10	25	50	100
$R_a$ / $\mu$ m	7.0	7.8	8.4	8.4	17.8

Laser output( $P_L$ ): 3.0 kW, Wire feeding rate( $v_w$ ): 2.0 m/min, Spraying distance( $d_s$ ): 100 mm, Inner gas flow rate( $Q_i$ ):0.45 m<sup>3</sup>/min, Outer one( $Q_o$ ): 0.70 m<sup>3</sup>/min, Travelling speed of substrate( $v_s$ ): 12.8 mm/s,

入する。このことは、第3章で、溶射雰囲気と皮膜の組成の関係を論じたので、ここでは詳しい説明を省略するが、二重ノズルの外側ガスを、空気で代用できる場合のあることを示唆している。

以上の結果から、表面あらさ試験片の作成には、大気中で溶射しても皮膜の組成に影響の少ない窒素をアシストガスとして用いることとする。

Fig.4-6は、内側及び外側ガス流量をそれぞれ変化させた場合の溶射皮膜の断面形状を、表面あらさ形状測定装置を用いて測定した一例である。測定は、溶射時に基材の移動する方向と直交する方向、すなわち、X-YテーブルのY方向に行った。この図から、内側及び外側ノズルから噴出させるガス流量が増すに従ってスプレー角が小さくなり、スプレーの中央部に熔融微粒子が集中することを示している。さらに、波形の凹凸から、ガス流

が増大するに従い、表面あらさも小さくなっていることが分かる。ここで用いた基材は、表面をプラスト処理すると、皮膜の厚さが数十 $\mu\text{m}$ 程度までは、基材の表面あらさが、皮膜に影響を及ぼすので、表面の滑らかな SUS430を用いた。図(b)のあらさ曲線において、左端の部分に、スプレーを構成する微粒子が、SUS430基材の表面にまばらに付着している様子及び基材表面が滑らかであることが分かる。

Fig.4-7は、外側ガスを用いたときと用いないときに、マスクによって皮膜断面形状が変化する様子を示す一例で、ここでは、 $Q_i$ が $0.45\text{m}^3/\text{min}$ の場合のみを示した。外側ガスを0から $0.70\text{m}^3/\text{min}$ にすると、皮膜断面は、Fig.4-5の場合と同じように、(a)から(c)のように変わるが、(c)の状態のスプレーにマスクを用いてスプレー周辺部の微粒子群を除去しても、(d)のようになり、その形状及びピークの高さはほとんど

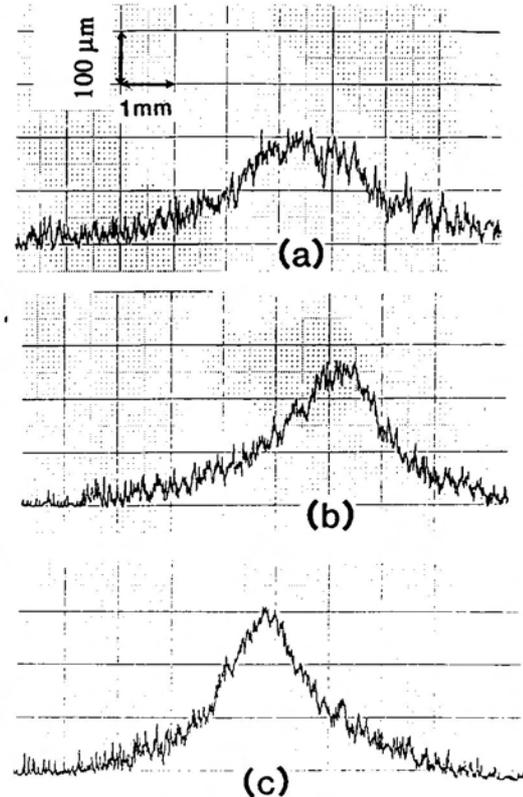


Fig.4-6 Effect of gas flow rate on sectional shape of sprayed coating.  
Gas:  $\text{N}_2$ ,  $d_s=100\text{ mm}$ ,  $v_s=12.8\text{ mm/s}$   
(a)  $Q_i=0.3\text{ m}^3/\text{min}$ ,  $Q_o=0.4\text{ m}^3/\text{min}$   
(b)  $Q_i=0.45\text{ m}^3/\text{min}$ ,  $Q_o=0.7\text{ m}^3/\text{min}$   
(c)  $Q_i=0.65\text{ m}^3/\text{min}$ ,  $Q_o=0.95\text{ m}^3/\text{min}$

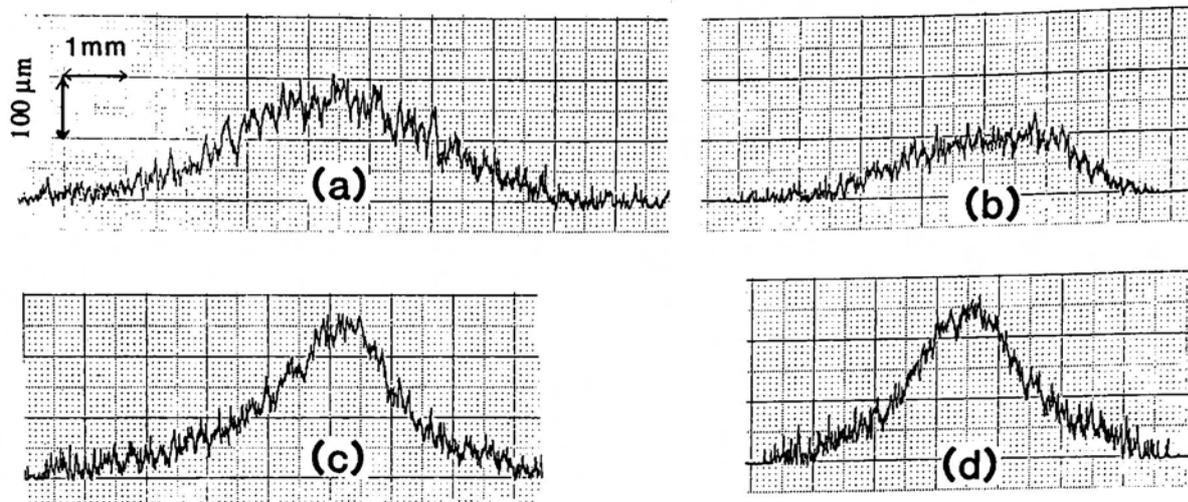


Fig.4-7 Effect of outer gas flow and mask on sectional shape of sprayed coating.

Gas:N<sub>2</sub>, Q<sub>i</sub>=0.45 m<sup>3</sup>/min, d<sub>s</sub>=100 mm, v<sub>s</sub>=12.8 mm/s

(a) Q<sub>o</sub>=0 m<sup>3</sup>/min, non masked, (b) Q<sub>o</sub>=0 m<sup>3</sup>/min, masked; 2θ ≤ 24° ,  
 (c) Q<sub>o</sub>=0.70 m<sup>3</sup>/min, non masked, (d) Q<sub>o</sub>=0.70 m<sup>3</sup>/min, masked; 2θ ≤ 24°

変化せず違いがない。ところが、(a)の状態のスプレーにマスクを用いると(b)のようになり、断面の形状も、ピークの高さも変わり、表面も滑らかになっている。これは、外側ガスを用いない場合は、2-3-1項で述べたように、スプレー角が大きく、スプレー自体もふらつくために、マスクの中心をワイヤ軸に合わせても、マスクを通過するスプレー量が少なくなるだけでなくその量も一定せず、ピーク高さが減少するためである。一方、このスプレー状態のときに外側ガスを用いると、スプレーが安定し、広がり角も小さくなる。そのために、マスクを用いても用いなくても皮膜形状はあまり変わらなくなると考えられる。

Fig.4-8は、外側ノズル及びマスクの効果を調べるために、皮膜のY方向に測定したFig.4-7のピーク部のあらさを、Fig.4-5で示したX方向に詳しく調べた結果である。内側ガス流量を0.45 m<sup>3</sup>/min一定にした場合、外側ガス流がなければ中心線平均あらさR<sub>a</sub>は8.9 μmで、(a)に示すような状態である。これを、マスクによってスプレー角が24°以上のスプレー周辺部を除去すると、R<sub>a</sub>は7.7 μmとなる(同図b)。しかしながら、マスクを用いない場合でも外側ガス流量を0.70 m<sup>3</sup>/minとするだけで(同図c)R<sub>a</sub>は7.8 μmとほぼ同じあらさになる。(d)は(c)の条件でマスクを併用したものであるが、R<sub>a</sub>は7.6 μmでありほとんど差が認められない。

内側及び外側ガス流量をそれぞれ0.75及び0.70 m<sup>3</sup>/minにするとR<sub>a</sub>は6.6 μmとなる

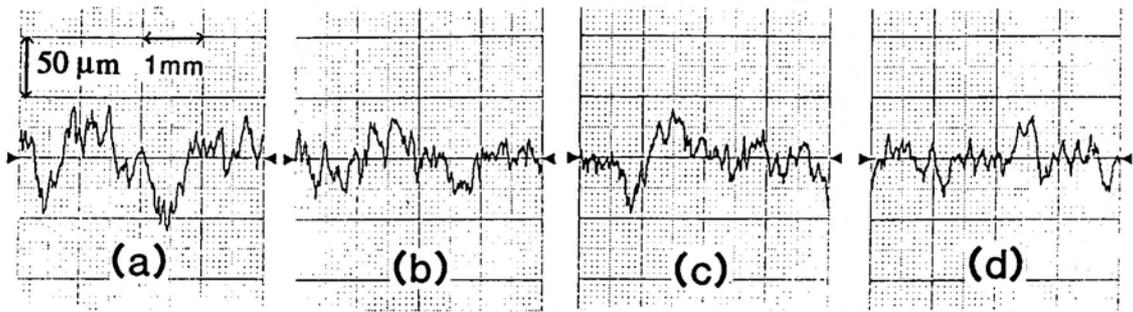


Fig.4-8 Effect of outer gas flow and mask on surface roughness.  
 (a),(b),(c) and (d) correspond to Fig.4-7, respectively.

が、これ以上流量を増しても、表面あらさに変化は認められなかった。

外側ノズルを用いない場合の内側ガス流量 $Q_i$ に対する中心線平均あらさ $R_a$ の関係をグラフで表すと、Fig.4-9のようになる。マスク( $2r_M=18\text{ mm}$ 、 $l_M=42\text{ mm}$ 、 $2\theta=24^\circ$ )を使用した場合、 $R_a$ は $Q_i$ が変化してもほとんど変わらないが、マスクを用いずに $Q_i$ を増加させると $R_a$ は次第に減少し、 $0.75\text{ m}^3/\text{min}$ でマスクを用いた場合とほぼ同じあらさになる。このことは、内側ノズルだけでは、表面あらさを改善するのに限度があることを意味している。

Fig.4-10は、外側ノズルを併用した場合の、外側ガス流量 $Q_o$ と中心線平均あらさ $R_a$ との関係を示す。 $Q_i$ が $0.45\text{ m}^3/\text{min}$ でマスクを用いた場合、 $R_a$ はほとんど変化しないが、マスクを用いない場合には $Q_o$ の増加に従って $R_a$ は減少し、 $1.10\text{ m}^3/\text{min}$ まで増加すると、マスクを用いた場合と同じあらさになる。内側ガス流量を増加させて、

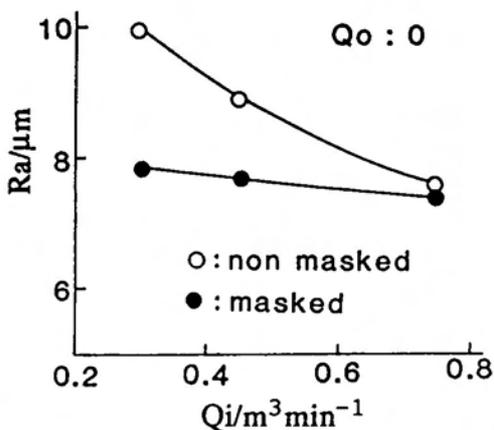


Fig.4-9 Effect of inner gas flow rate( $Q_i$ ) on center-line-average roughness( $R_a$ ).  
 Gas:  $N_2$ ,  
 Outer gas flow rate ( $Q_o$ ):  $0\text{ m}^3/\text{min}$

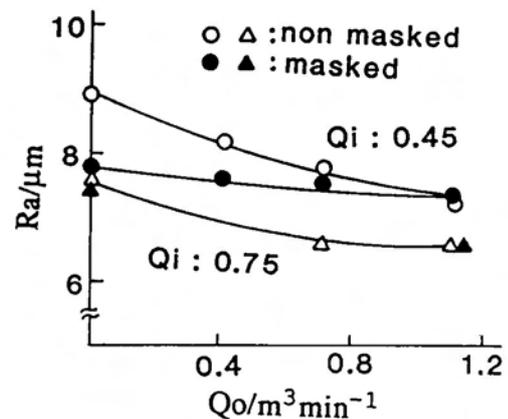


Fig.4-10 Effect of outer gas flow rate( $Q_o$ ) on center-line-average roughness( $R_a$ ).  
 Gas:  $N_2$ , Inner gas flow rate ( $Q_i$ ):  
 $0.45$  and  $0.75\text{ m}^3/\text{min}$

$Q_i$ を $0.75 \text{ m}^3/\text{min}$ にした場合には、マスクを用いても用いなくても $R_a$ は変わらず、 $Q_o$ の増加にともない漸減するが、 $Q_o$ が $0.70 \text{ m}^3/\text{min}$ 以上になると $R_a$ は、 $6.6 \mu\text{m}$ でほぼ一定になる。以上の結果から、マスクによってスプレー周辺部に分布する粗大粒子を除去すると溶射皮膜の表面は滑らかになるが、内側ガス流量を増加することによって同程度の表面あらさが得られ、外側ノズルを併用することによってさらにそれを改善できることが明らかになった。

Fig.4-7で例示した断面形状は、X-YテーブルをX方向に3回往復移動させて作成した皮膜について見たものである。実際に使用する皮膜は、ある程度の大きさの平板上に、できるだけ平滑に作成することが要求される。したがって、X方向だけの移動なら、Fig.4-7のような形状になる皮膜を、Y方向に順次移動させることによって、平面全体に溶射皮膜を作成する場合、Y方向のうねりを少なくとも、X方向の皮膜のあらさ程度にする必要がある。そのためには、最適な基材の移動速度や、Y方向の移動幅を決定しなければならない。しかしながら、試行錯誤の結果得られた皮膜の平滑度が、ある程度満足すべきものであったのでこれを用いることとした。

Fig.4-11は、Fig.4-3の方法で作成した試験片の表面あらさの測定例で、X方向にうねりが無いのは当然であるが(同図a)、Y方向にもそれらしき傾向は認められない(同図b)。4個の溶射試験片について測定した結果、中心線平均あらさ $R_a$ は、X方向及びY方向ではそれぞれ、 $7.55 (6.6\sim 8.4) \mu\text{m}$ 及び $6.80 (6.2\sim 7.4) \mu\text{m}$ であり、あらさの最大高さ $R_{\text{max}}$ はそれぞれ、 $76.9 (67.0\sim 87.0) \mu\text{m}$ 及び $77.2 (65.0\sim 94.8) \mu\text{m}$ であった。Y方向の $R_{\text{max}}$ のばらつきが若干大きくなっているが、平均値ではほぼ同じであり、表面

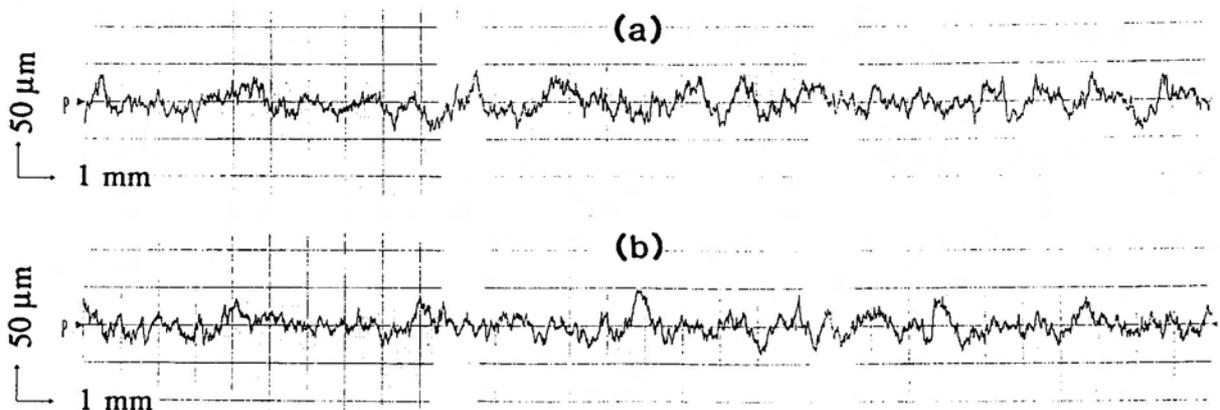


Fig.4-11 Surface roughness of TiN sprayed coating.  
(a) X-direction, (b) Y-direction

の平滑性では問題ないと言える。

#### §4-4 溶射皮膜の線膨張係数

線膨張係数測定用試験片の加熱温度と熱膨張率の関係を、Fig.4-12に示す。図には、アルゴンの混合比を、0、50及び100%とした場合を例示した。横軸は、試験片の加熱温度 $T$ で、縦軸は、試験片の常温での長さ $l_0$ (=10 mm)と加熱時の長さ $l_T$ から求まる熱膨張率である。ここで、加熱温度の最大値は1573 Kである。

図では、常温から1300 Kまでは、ガスの混合比が変わっても、各皮膜の熱膨張率の間にほとんど差がみられず、アルゴン100%の場合の方が、アルゴン0%すなわち窒素100%の場合よりも若干小さい程度である。1300 Kを超えると、アルゴン0%の場合には、ほぼ同じ傾向で上昇するカーブを描いているが、100%の場合には、カーブの勾配が急に大きくなっている。そして、アルゴン50%の場合には、二本のカーブの中間にきている。この結果から、ガスの混合比を変えて作成したチタン-窒化チタン系溶射皮膜の熱膨張率は、温度が1300 K以下ではほとんど差がないが、1300 Kを超えると差が出始め、1573 Kでは、アルゴン0%と100%の場合の皮膜の間には、約0.8%の差がでることが分かる。

Table 4-2に、アルゴンの混合比を、0、10、50、75及び100%と変えた場合の、

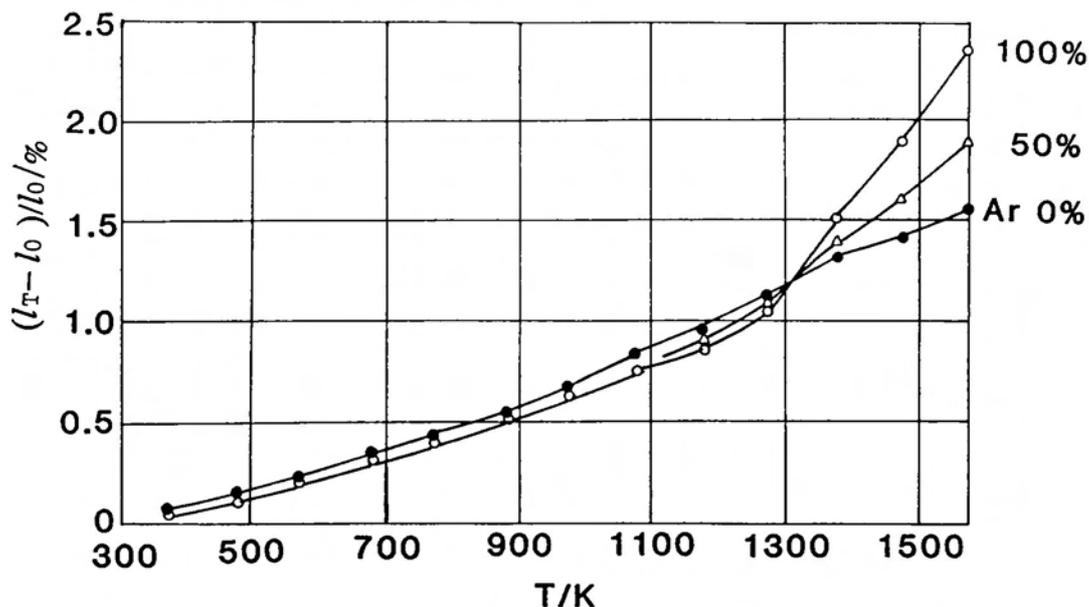


Fig.4-12 Relationship between temperature and thermal expansion of various sprayed coatings. (Assist Gas:Ar, Ar+N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

1573 Kにおける線膨張係数 $\alpha$ の値を示す。それぞれの数値は、2個の試験片で得た値の平均値である。文献によると、チタン及び窒化チタンの線膨張係数は、 $9\sim 10\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ の範囲にあり、窒化チタンの方が若干低い<sup>8)</sup>。この数値と比べると溶射皮膜の方が高めになっているが、アルゴン及び窒素を用いて得た皮膜の値が、各 $14.6\times 10^{-6}$ 及び $10.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であり、混合ガスを用いるとその中間の値を取ることから、チタン-窒化チタン系の組成が傾斜した皮膜は、線膨張係数も傾斜していることが確認された。

Table 4-2 Thermal expansion coefficient( $\alpha$ ) of sprayed layer at 1573 K.

Ar Gas mixed ratio(vol%)	0	10	50	75	100
Term. expan. coeff. $\alpha/10^{-6}\text{K}^{-1}$	10.8	10.8	12.1	13.4	14.6

Remarks<sup>8)</sup> Ti:  $9\sim 10\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  (293~1073 K)、TiN:  $9.3\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$

#### §4-5 試験片の温度上昇特性

##### 4-5-1 乾燥した試験片の温度上昇特性

レーザービームのエネルギー密度を、150、220、290  $\text{W}/\text{cm}^2$ (この値は、レンズを用い  
ないで、レーザー出力をそれぞれ2.0、3.0、4.0 kWに設定した場合に相当する)と変え  
て試験片表面を加熱したときの、時間と温度上昇とをペンレコーダに記録した。実  
験装置の配置は、すでに Fig.4-4に示し  
た。

加熱時間  $t$  と表面温度  $T_s$  との関係を、エ  
ネルギー密度をパラメータとして整理する  
と Fig.4-13 のようになる。この図から、  
150  $\text{W}/\text{cm}^2$  の場合は1500 Kで飽和し、220  
 $\text{W}/\text{cm}^2$  の場合は、飽和はしないものの、  
2000 Kを得るには、時間がかかる。した  
がって、直径約42 mm、厚さ1 mmでかつ  
水冷後の湿った状態の窒化チタンの溶射  
皮膜表面を2000 Kに加熱するには、レー  
ザ出力が3 kW以下では困難で、4 kW程度

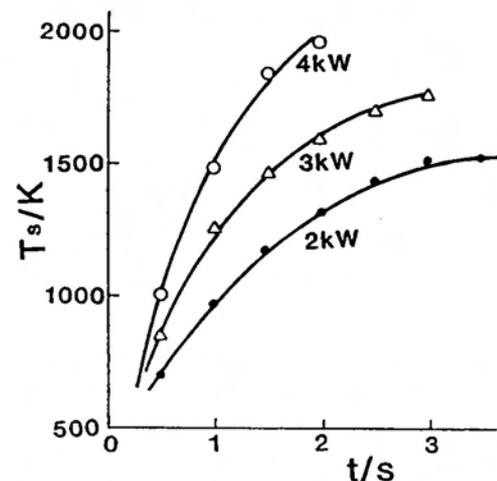


Fig.4-13 Relationship between heating time and temperature of surface of dry specimen.(2 kW : 150  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 3 kW : 220  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 4 kW : 290  $\text{W}/\text{cm}^2$ )

は必要であることが推察される。よって、以後の実験ではレーザー出力を4.0 kW一定とする。

Fig.4-14に、溶射皮膜の厚さ $X_L$ を変えた場合の試験片裏面温度 $T_b$ を、レーザー照射時間をパラメータとして表示した。

溶射皮膜の厚さ $X_L$ が0 mmのときの値は、Fig.4-13におけるレーザー出力が4.0 kWのときの値である。この図から、膜厚の異なる溶射皮膜の裏面温度を測定することによって表面温度を推定できることが分かると共に、4-2-2項で述べた方法による表面温度の測定結果の妥当性が証明される。

#### 4-5-2 湿った試験片の温度上昇特性

試験片を水冷した後、ガスを吹き付けて乾燥させようとしても、完全に水分を除去することは不可能である。そこで、試験片を水に漬け、窒素ガスで溶射皮膜表面の水分を吹き飛ばした後レーザーを照射した。この方法で測定した表面温度 $T_s$ 及び裏面温度 $T_b$ と皮膜厚さ $X_L$ との関係を、Fig.4-15及びFig.4-16に示す。Fig.4-15は、表面温度を示すグラフで、レーザー照射後1 sでは、乾燥したままの試験片を用いて得た結果(Fig.4-13)と比べて500 K程度低くなっている。更に、表面の湿り具合が異なるために、数値に若干のばらつきがみられる。2 s後には、溶射皮膜が薄い場合は、水分が除去されて高温が得られるが、膜の厚い場合は水分の影響がみられる。レーザー照射後4 sでは、

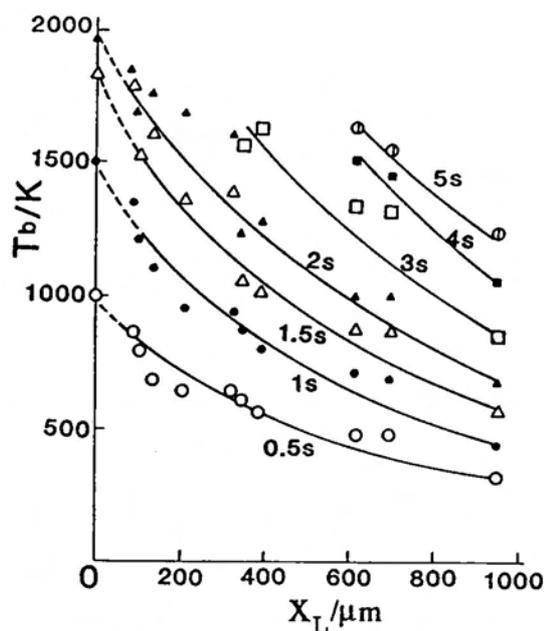


Fig.4-14 Effect of coating thickness ( $X_L$ ) on temperature( $T_b$ ) of coating-substrate interface of dry specimen. (Energy density of laser beam : 290 W/cm<sup>2</sup>)

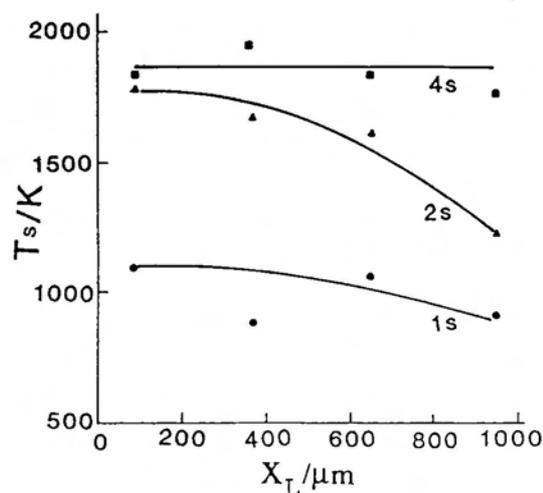


Fig.4-15 Effect of coating thickness ( $X_L$ ) on surface temperature( $T_s$ ) of wet specimen. (Energy density of laser beam : 290 W/cm<sup>2</sup>)

いずれの膜厚でも水分が除去されているように、ほぼ一定の温度になっている。4 s以後の温度は、白金の溶融温度(2040 K)を越えるため測定できない。

Fig.4-16は、裏面の温度を示すもので、レーザー照射後1 sの温度は水の蒸発温度を示している。2 s以後は、薄い膜ほど熱伝導によって早く水分が除去されるようすが分かる。Fig.4-15及び Fig.4-16から、皮膜の厚さが約1 mmの窒化チタンの場合、290 W/cm<sup>2</sup>のレーザービームを4 s間照射すると、表面温度はほぼ2000 Kになり、裏面との温度落差を1000 K程度にすることが可能であることが分かる。

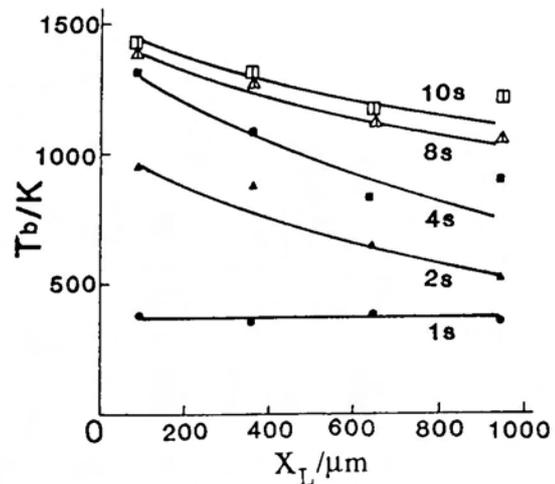


Fig.4-16 Effect of coating thickness ( $X_L$ ) on temperature ( $T_b$ ) of coating-substrate interface of wet specimen. (Energy density of laser beam : 290 W/cm<sup>2</sup>)

Fig.4-13で、照射するビームのエネルギー密度が150 W/cm<sup>2</sup>の場合、T<sub>s</sub>=1500 Kで飽和し、290 W/cm<sup>2</sup>の場合は2 sで2000 Kを超えることから、この間のエネルギー密度のビームで膜面を照射すると同時に基材を水冷すると、表面は2000 Kで裏面は常温の状態を実現できることを示唆している。

#### §4-6 繰り返し熱衝撃試験

Fig.4-17は、試験片を繰り返し加熱・冷却した場合の、時間と温度の関係を示すものである。図の(a)及び(b)は、それぞれ表面及び裏面の温度変化を示している。横軸は時間(s)を、縦軸は温度(K)を表す。図から表面及び裏面の最高温度がそれぞれ1800~1900 K及び820 Kになっていることが分かる。この値は、Fig.4-15及び Fig.4-16からみて妥当な結果である。ただし、温度の測定位置が試験片の中央部でかつレーザービームの中心の一点だけであるから、温度分布の問題は残る。また、Fig.4-17(b)は、膜厚が1 mmの場合の結果であるが、膜厚がこれより薄い場合は、Fig.4-16から膜の裏面温度を推定できる。

#### §4-7 考察

温度測定に白金-白金ロジウム製熱電対を用いたが、これだと、2000 K以上の温度を測定できないため、第2章で熔融部の温度測定に用いた赤外線放射温度計も併用した。すなわち、皮膜の厚さが1 mmの試験片に熱電対を設置し、873 K以上の温度の測定できる赤外線放射温度計を同時に用いて测温した。照射エネルギー密度は $250 \text{ W/cm}^2$ で、ビームの直径は42 mmである。その結果、1800 Kから2000 Kまでの間(レーザー照射後1.5 s~2 s)では、両者の指示値が一致したが、それ以下では一致しなかった。例えば、熱電対で1550 K(レーザー照射1 s後)を指示したのに対し、放射温度計では1250 Kと300 Kも低い値を示した。この原因の一つとして、温度計の放射率の設定値及び温度計の設置位置が適正でないことが考えられる。しかし、レーザービームの反射光が測定値

に影響しない限り、チタンワイヤの熔融部の温度測定に関しては、放射率の設定値(0.79)は、妥当な数値であった。また、設置位置についても、できる限り試験片の表面に垂直になるようにしたが、レーザービームが試験片に垂直に照射されるために、これに伴う制限も生じる。他の原因として、熱電対は一点の温度を測定するが、放射温度計はある程度の面積を有する部分からの輻射熱を検出するため、測定部分の面積の違いが考えられる。これが原因だとすると、照射後1sでは表面温度が均一でないために、熱電対で計測するビームの中央部が高温で、平均温度を表示する放射温度計の指示値はそれより低い値となるし、照射後1.5 sでは、放射温度計で測定する範囲の温度が均一になるために、熱電対と測定値が一致することが説明できる。しかし、

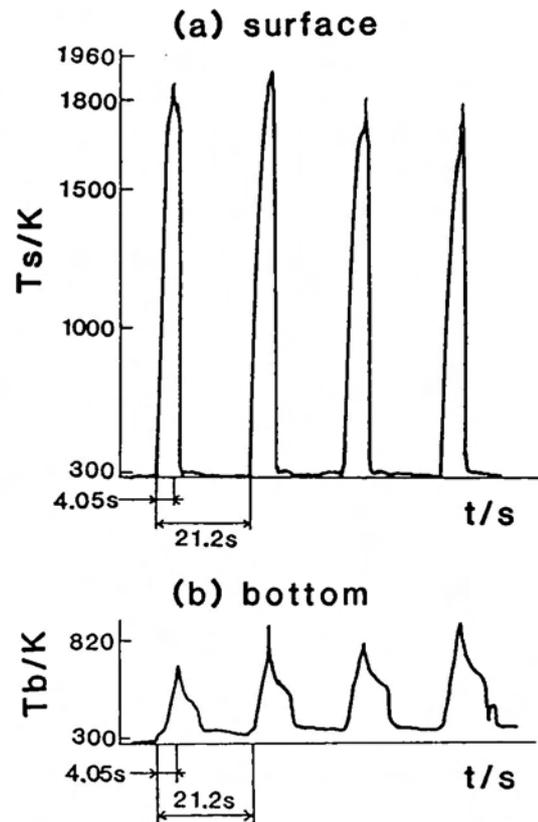


Fig.4-17 Example of repeated thermal shock test.

(Thickness of layer: 1 mm, Diameter of laser beam: 42 mm, Energy density of the beam :  $490 \text{ W/cm}^2$ )

- (1)熱電対先端部は、 $1\text{ mm}^2$ 程度の断面を有し、この部分の皮膜表面にはレーザービームが照射されないこと、
  - (2)赤外線放射温度計で測定する範囲が標準の仕様では、対象物から $100\text{ mm}$ 離れた位置で測定して直径 $0.6\text{ mm}$ の円形部分であるが、もう少し平均的な温度を測定するために $300\text{ mm}$ 程度離れた位置から直径約 $2\text{ mm}$ の範囲を測定したこと、
  - (3)照射するレーザービームがマルチモードタイプで、直径 $45\text{ mm}$ の範囲では比較的均一なエネルギー密度を有すること
- などから、ほぼ同じ部分で $1\text{ s}$ 後の測定温度の間に $300\text{ K}$ もの差ができるとは考えにくい。したがって、レーザービームで加熱する部分の温度測定に赤外線放射温度計を用いることは、現段階では適当ではなく、その使用についてはさらに検討する必要がある。

他方、皮膜の裏面の測定に放射温度計を用いることは不可能であるが、測温範囲が $2000\text{ K}$ 以下であるため、熱電対による測定が可能である。ところが、窒化チタンに白金-白金ロジウムを直接溶接することが困難なことから、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の軟鋼箔片を介して溶接した。溶接機は、コンデンサ式のもので、電気容量 $500\text{ }\mu\text{F}$ 、充電電圧 $200\sim 300\text{ V}$ の溶接条件で、熱電対と軟鋼との間にスパークを発生させ、熱電対を軟鋼に押し付けて接合した。白金線及び白金ロジウム線の直径はいずれも $0.5\text{ mm}$ であり、このような方法で厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ の箔片に溶接するために、軟鋼箔片は、皮膜と熱電対との間にほとんど残らず、熱電対は皮膜に密着しているものと推察される。

温度測定に用いた試験片は、アシストガスとして窒素を用いて得た皮膜であることから、第5章で述べるような組成の傾斜した皮膜の場合に、本章で得た実験条件をそのまま採用できるかどうか疑問である。組成を傾斜させ、同時に、皮膜厚さを変えて試験片を作成することが困難であったため、単一組成の皮膜を実験に供したが、皮膜表面は、同じ成分で同じ表面あらさを有する皮膜であることから、レーザービームの吸収率等に違いは生じない。しかし、皮膜表面で吸収された熱が皮膜裏面に伝導される過程で、皮膜成分の違いによる熱伝導率の違いが、皮膜裏面の温度に影響する可能性がある。そこで、チタンと窒化チタンの熱伝導率を比較した。

文献<sup>8)</sup>では、金属チタンの熱伝導率は $21.9\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、窒化チタンの場合( $12.1\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )と比較するとかなりの差がある。このことは、傾斜皮膜の方が、窒化チタンの単一組成の皮膜よりも、裏面温度が高くなることを意味する。しかし、

窒化チタンの熱伝導率は1273 Kのときの値であり、723 Kのときには $6.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とかなり低い<sup>8)</sup>。したがって、1273 Kから2000 Kまでの熱伝導率は、チタンのそれに近づくことが推察される。更に、ここで用いる熱衝撃試験片は、窒化チタンの含有量の多い部分で高温であり、温度落差の大部分がここで生じると考えられることから、チタンの多い層での落差は小さく、熱伝導量も少なくなるはずである。また、第5章で用いる組成の傾斜した皮膜で、アルゴンだけで作成する部分は全体の20%程度であり、他の部分には、比率は異なるが、チタンと窒化チタンが混在することから、本章で用いた窒素で作成した皮膜と、第5章で用いる組成の傾斜した皮膜とを比較した場合、熱伝導率の差はあまり問題にならないと考えられる。

熊川らが用いた高温度落差基礎評価試験装置<sup>7)</sup>は、皮膜の表面を2000 Kに維持し、しかも雰囲気を制御することが可能であるため、酸化物系以外の皮膜の試験にも有利である。それに対して、筆者の試作した熱衝撃試験機は、試験片の裏面を水冷するように改造すれば、2000 Kの表面温度を維持することは可能であるが、大気中での試験であることから、窒化チタンが酸化されるという不利な条件がある。そこで、レーザービームで加熱している試験片に窒素ガスを吹き付けると、加熱中の酸化は防げるが、高温状態の皮膜を水で急冷するときに酸化されるという問題が残る。したがって、本試作機による試験は、高温酸化雰囲気での試験でもあり、非常に過酷な試験法であると言えることができる。しかし、組成を傾斜させることによって、熱応力を緩和させることができるため、皮膜表面の酸化という問題を除けば、この試作機による繰り返し熱衝撃試験に耐える皮膜の作成できることが期待される。このことは、§4-4で述べたように、線膨張係数 $\alpha$ が、高温側である皮膜表面及び低温側である基材に接した第1層で、 $10.8 \times 10^{-6}$ 及び $14.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であることから推察される。

熱衝撃を緩和するためには1 mm以上の膜厚が必要とされており<sup>1)</sup>、これは今後の問題である。しかし、短時間で耐熱衝撃性傾斜機能膜の評価試験を行うのに、本試作機は十分な能力を有することが分かった。本章では、出力4.0 kW、直径約42 mmのCO<sub>2</sub>レーザービームという条件を用いたが、前述したように科学技術振興調整費による研究で目標とする直径30 mmの小型試験片を対象にするならば、エネルギー密度を $600 \text{ W/cm}^2$ 以上にすることができると考えられるため、1分間当たりの繰り返し数を増やすことも可能である。

#### §4-8 結 論

本章では、直径30 mm、厚さ1~10 mmの耐熱衝撃性傾斜機能膜の表面及び裏面の温度をそれぞれ2000 K及び1000 Kにして皮膜の特性を評価する装置を作ることを目的に、CO<sub>2</sub>レーザービームを熱源とする熱衝撃試験機を試作し、その性能を評価した。また、皮膜のレーザー吸収率に影響を及ぼす表面あらさと溶射条件との関係を明らかにすると共に、皮膜の平滑性について検討した。その結果は、以下のとおりである。

(1) 直径が42 mmのレーザービームを用い、エネルギー密度が290 W/cm<sup>2</sup>、ビーム照射時間が4sの条件で、水で湿った状態の厚さが1 mmの窒化チタンのレーザー溶射皮膜の表面温度(レーザービームで照射される中心部の温度)を、2000 Kにまで急速加熱することができる。

(2) この条件のときに、皮膜裏面温度はほぼ1000 Kであり、皮膜の表面-裏面間に1000 Kの温度落差を生じさせることができる。

(3) この熱衝撃試験機を用いて、表面温度が2000 Kになった皮膜を水で急冷し、常温と2000 Kとの間の熱衝撃試験を、4個の試験片を同時に設置して、1分間にほぼ3回の割合で繰り返すことができる。

(4) 外側ノズルを併用した二重ノズルを使用すると、窒化チタンの溶射皮膜の中心線平均あらさを7 μm程度にまで改善することができる。

(5) 試験片のX及びY方向の中心線平均あらさRaは、6.2~8.4 μmの範囲にあり、うねりも観察されないことから皮膜の平滑性は問題とならない。

#### 第4章の引用文献

1. 新野 正之: 粉体および粉末冶金 Vol.37 No.2 (1990) 241~243
2. 下田 信之、濱谷 秀樹、北口 三郎、川崎 亮、日比野 敦、渡辺 龍三:  
日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要(1991) 160
3. 佐多 延博、真田 徳雄: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要  
(1991) 158
4. 橋田 俊之、高橋 秀明、宮脇 和彦: 粉体および粉末冶金  
Vol.37 No.2 (1990) 307~312
5. 佐々木 真、橋田 俊之、平井 俊雄、高橋 秀明: 日本金属学会秋期大会  
シンポジウム講演概要(1991) 159
6. 佐々木 真、王 雨叢、大久保 昭、平井 俊雄、橋田 俊之、高橋 秀明:  
粉体および粉末冶金 Vol.37 No.2 (1990) 271~274
7. 熊川 彰長、佐々木 正樹、前田 修平、足立 直人: 粉体および粉末冶金  
Vol.37 No.2 (1990) 313~316
8. 佐々木 真、平井 俊雄: 日本セラミックス協会学術論文集 Vol.99  
No.10 (1991) 1003

## 第5章 溶射皮膜の耐熱衝撃特性

### §5-1 緒言

第4章でも述べたように、科学技術庁の科学技術振興調整費による「熱応力緩和のための傾斜機能材料の基盤技術に関する研究」に参加しているグループが、各種の方法で作成した組成の傾斜した皮膜又は焼結材について、各種の試験方法で評価を試みている。それらは、各種熱源を用いて、(1)表面を急速加熱する、(2)表面と裏面との間に、一定時間温度落差を与える、あるいは、その後急冷する、(3)表面と裏面との間に温度落差を与え、急冷し、これを繰り返す等の試験を行うものである。本研究で用いる評価法は、第3番目の方法である。これに関する研究報告としては、佐々木ら<sup>1)</sup>、熊川ら<sup>2)</sup>及び福本ら<sup>3)</sup>のものが見られるだけである。佐々木らは、CVD法で厚さ5 mmの黒鉛上に厚さ0.4 mmのSiC-C系組成傾斜皮膜を作成し(作成時間9 ks)、30 kWのXeアークランプ(試験条件:熱流束0.7 MW/m<sup>2</sup>)による表面加熱と、液体窒素による裏面冷却とにより、皮膜に温度落差を与え、40回の繰り返し熱衝撃試験を行っている。加熱速度、冷却速度及び繰り返しの時間間隔等は明らかでないが、その結果、組成傾斜皮膜には、皮膜の表面温度 $T_s$ が1700 K、基材の裏面温度 $T_{wb}$ が1460 Kの条件でも皮膜に割れが認められなかったが、SiCのみの無傾斜皮膜の場合は、 $T_s$ が1600 K、 $T_{wb}$ が1500 Kの条件で割れが発生し、組成傾斜皮膜の熱衝撃特性が優れていることを証明している。熊川らは、プラズマ溶射法で、銅基板(直径30 mm、厚さ7 mm)に、NiCoCrAlY皮膜(厚さ30  $\mu$ m)を作成し、この上に8 mass%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化したZrO<sub>2</sub>とNiCoCrAlYとの混合比を変えた混合皮膜(厚さ170  $\mu$ m)を溶射した試験片を用いて、Xeアークランプを熱源とする低サイクル繰り返し熱衝撃試験を行っている。この場合の $T_{wb}$ は400 Kで一定とし、 $T_s$ をそれぞれ、1600、1400及び1000 Kと変え、10サイクル毎に試験片の熱伝導率を測定している。その結果、温度落差の大きいほど皮膜中の割れ等が原因となって、熱伝導率の低下が大きくなることから、熱伝導率のサイクル数依存性を調べることによって、皮膜の熱疲労特性が評価できると述べている。福本らは、プラズマ溶射法により、SUS304ステンレス基材(10×10×5 mm)上に、8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化したZrO<sub>2</sub>とNiCrAlYの組成が傾斜した皮膜を作成し、試作した赤外線加熱方式の温度落差熱衝撃試験装置を用いて、繰り返し試験を行っている。この装置は、赤外線の加熱出力が2 kW、水冷銅板を介した

冷却(水流量10 l/min)の条件のとき、30 sで、 $T_s$ 及び $T_{wb}$ がそれぞれ1700及び1100 Kに達し、試験片の表面と裏面との間に600 Kの温度落差を与えることができるとしている。熱衝撃試験の結果は、NiCrAlY層(厚さ100  $\mu\text{m}$ )とZrO<sub>2</sub>層(厚さ300  $\mu\text{m}$ )の2層の場合と、更に、その間に組成の傾斜した層(厚さ250  $\mu\text{m}$ )を挟んだ場合とを、繰り返し数50回で比較しても差がみられなかったが、ZrO<sub>2</sub>層及び傾斜層をそれぞれ400及び200  $\mu\text{m}$ にすると、無傾斜層が4回で破壊したのに対して、傾斜層を挟んだ試験片は15回で破壊し、ZrO<sub>2</sub>層が厚くなると発生する熱応力が大きくなるが、傾斜層の熱応力緩和機能が明らかになったとしている。

本研究で開発・試作した熱衝撃試験機は、第4章で述べたように、レーザー出力 $P_L$ 、レーザー照射時間 $t$ 及びレーザービームの直径 $r_L$ が、それぞれ4.0 kW、4.05 s及び42 mmのときに、アシストガスとして窒素を用いて作成した窒化チタンを主とする厚さが約1000  $\mu\text{m}$ のレーザー溶射皮膜の表面及び裏面の温度を、それぞれ、1800~1900 K及び820 Kにし、皮膜の表面と裏面との間に1000 Kの温度落差を与えることが可能である。更に、加熱された試験片表面を1000 K/s程度の冷却速度で急冷し、21.2 sに1回の割合で加熱・冷却を繰り返すことができる。

本章では、第2章及び第3章で詳述したレーザー溶射法によるチタン-窒化チタン系溶射皮膜について、繰り返し熱衝撃の回数と皮膜の損傷の関係、皮膜の金属学的組織変化について明らかにする。

## §5-2 実験方法

### 5-2-1 熱衝撃試験方法

実験に用いた熱衝撃試験機等は、第4章で述べた装置を使用した。熱衝撃試験条件は、厚さ1 mmの皮膜の表面-裏面間に1000 Kの温度落差を与え、かつ表面を2000 Kに昇温させる条件として、第4章で求めた条件をそのまま用いた。すなわち、ビーム径が42 mm、エネルギー密度が290 W/cm<sup>2</sup>のレーザービームを、4.05 s照射した後水冷し、これを繰り返した。このときに皮膜の受ける熱履歴は、Fig.4-17に示したとおりである。繰り返し回数は、3、25、50及び100回とした。

### 5-2-2 熱衝撃試験片の作成方法

第4章で述べたのと同じ方法で、大きさが60×40×4.5 mmの軟鋼板に、表面を中心線平均あらさ $R_a$ が約10  $\mu\text{m}$ になるようにアルミナグリッドでブラスト処理した後、ア

セトンで超音波洗浄をし、5層及び2層からなるチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜、あるいは窒化チタンを主とする単層皮膜を、Fig.3-1に示したレーザ溶射法で作成した。3種類の皮膜の断面については、後でFig.5-5に示す。5層以外の試験片は、比較のために用いたものである。溶射条件は、レーザ出力 $P_L=3.0$  kW、ワイヤ送給速度 $v_w=2.0$  m/min、溶射距離 $d_s=110$  mm、内側ガス流量 $Q_i$ 及び外側ガス流量 $Q_o$ をそれぞれ $0.45$ 及び $0.70$   $m^3/min$ とした。溶射皮膜の厚さは、いずれの場合も約 $1$  mmである。5層皮膜の場合は、各層をそれぞれ約 $200$   $\mu m$ とし、2層の場合は $500$   $\mu m$ とした。アシストガスは、第3章と同様のアルゴン、窒素及びそれらの混合ガス(アルゴン含有率:25、50、75 vol%)を用いた。

### 5-2-3 評価方法

繰り返し熱衝撃試験前後の試験片の表面及び断面各部の光学顕微鏡による観察によって、皮膜中の割れ及び組織変化を調べた。試験片の断面は、Fig.5-1に示すように、レーザビームが直接照射されない試験片の周辺部分(A)、ビームの周辺部分(B)及び最も高温に加熱されるビームの中心部分(C)を切り出して研磨し、腐食液(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:3:5)でチタンの組織が判別できるようにした。図中の円が、レーザビームの照射される部分である。A1、B2等の添字は、溶射を行うときの試験片の駆動方向をX、それと直角の方向をYとして、1がX方向に対して垂直な断面を、また、2がX方向に平行な断面を示す。試験片を切断するときには、皮膜が破壊されないように、あらかじめ、試料埋め込み樹脂で皮膜を覆って保護した。

## §5-3 熱衝撃試験

### 5-3-1 試験前の組織

熱衝撃試験前の皮膜の断面組織は、熱衝撃の繰り返し回数が25回のときのレーザビームの非照射部(A)の断面組織と同じであり、これは後でFig.5-6(a)に示す。これは、レーザ出力 $P_L=3.0$  kW、ワイヤ送給速度 $v_w=2.0$  m/min、内側ガス流量 $Q_i=0.45$   $m^3/min$ 、外側ガス流量 $Q_o=0.70$   $m^3/min$ 、溶

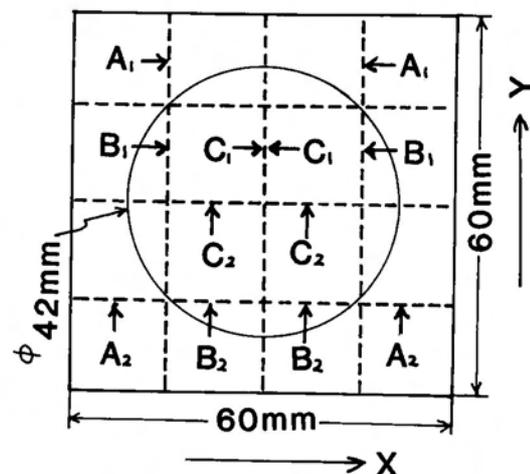


Fig.5-1 Cutting part of specimen for sectional structures.  
The center circle denotes laser beam.  
X: Driving derection of substrate.

射距離 $d_s=110$  mm、基材の移動速度 $v_s=46.6$  mm/sの溶射条件で、ガスの成分だけを変えて作成したものである。試験片を固定したX-Yテーブルは、Fig.4-3に示した方法によって駆動した。したがって、各試験片の表面あらさ及び皮膜表面の組成を示すX線回折パターンは、それぞれ、Fig.4-11及びFig.3-4(c)に示したとおりである。なお、試験片を切断する方向が異なっても、皮膜の組織の状態に差異が認められなかったため、今後は、これを区別しないで、非照射部(A)、照射周辺部(B)及び照射中心部(C)とすることにする。

Fig.5-2は、皮膜表面の光学顕微鏡写真で、微細な割れが観察される。これは、高融点の窒化チタンが凝固するときが発生するものと考えられ、一般に、高融点のセラミックスを溶射した場合には、このような微細な割れが発生し、現在のところでは、これを防ぐことはできない。ただし、溶射後の熱処理によって、この割れを減少させることは可能である<sup>4)</sup>。皮膜表面の状態は、Fig.5-3の写真に示す変色部以外の部分と全く変わりがないため省略するが、この実験で用いる試験片のすべてが、最終層を窒素を用いて作成するために、同じ状態であり、§3-6で述べたように、くすんだ黄色を呈する。

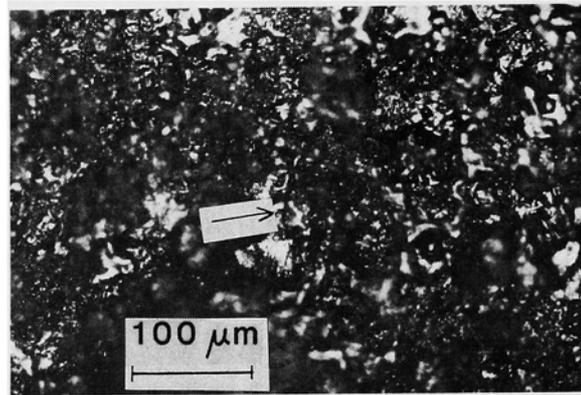


Fig.5-2 Macro photograph of surface of the specimen as sprayed. (before repeated thermal shock test)

### 5-3-2 試験後の組織

Fig.5-3は、熱衝撃を3回繰り返した皮膜の表面外観を示すもので、皮膜の色が部分的に、紫色と鮮やかな金色の混じった状態に変化し始める最初の状態である。変色部以外は、熱衝撃を受ける前と全く変わりがない。TiNの色は、組成が一定でも、焼き戻しを施して格子定数を変えると変化する<sup>5)</sup>。TiN<sub>x</sub>( $x=0.4\sim 1$ )の形で存在する窒化チタンは<sup>6)</sup>、 $x$ が異なると格子定数も変化し、色も変わる。したがって、

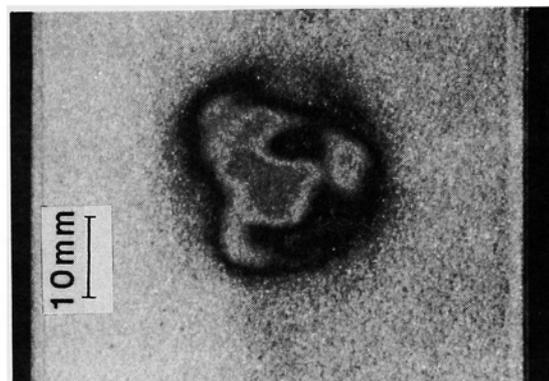


Fig.5-3 Surface of the specimen after 3-times-repeated thermal shock test.

くすんだ黄色から紫色または金色に変色しても、窒化チタンであって、組成が変わったわけではない。繰り返し数を増やしてゆくと、この変色部分が次第に大きくなり、レーザービームの照射部全体に広がり、最終的には白色の酸化物が生成され、皮膜表面から剝離することになる。

Fig.5-4は変色部の光学顕微鏡写真で、Fig.5-2との相違はほとんど認められない。皮膜の断面の状態も、レーザー照射前と全く変わりがなかった。

Fig.5-5は、3種類の皮膜に対して、それぞれ熱衝撃を25、50及び100回繰り返した後の皮膜表面の状態を示す写真である。25回繰り返し熱衝撃を与えた写真において、黒く見える部分が紫色に変色したところである。その中の白い部分は、表面のごく薄い部分が酸化されたと思われるところで、白く変色している。後述するように、これらの皮膜の断面は、照射前とほとんど差が認められない。熱衝撃を50回繰り返した場合に、窒素だけを用いて作成した皮膜と、ガスの組成を5段階に変えて作成した組成の傾斜した皮膜の中央部では、酸化されたと思われる部分がかなり広がっている。他方、第1層をアルゴンで、第2層を窒素で作成した2層の皮膜は、前2者ほどではない。この違いの現れる原因については今のところ不明である。窒素を用いて作成した1層だけの皮膜は、変色部の周辺に割れが観察される。他の2種類の皮膜では、まだそのような割れは、表面には現れていない。

熱衝撃を100回繰り返すと、いずれの試験片も、変色部が大きくなり、窒素で作成した1層だけの皮膜の表面に現れる割れの数が多くなる。アルゴンと窒素を用いて得た2層の皮膜の場合にも、わずかではあるが、割れと思われる箇所がみられるようになるが、5層の皮膜では、まだ認められない。

Fig.5-6は、1層、2層及び5層の3種類の皮膜について、それぞれ熱衝撃を25回、50回及び100回繰り返し与えた後の皮膜及び基材との界面の状態を示す光学顕微鏡写真である。(a)はレーザーの照射されなかった部分(A)、(b)は照射部周辺(B)及び(c)は照射部中心(C)を示す。(a)で、繰り返し数が25のときの組織は、前述したように、

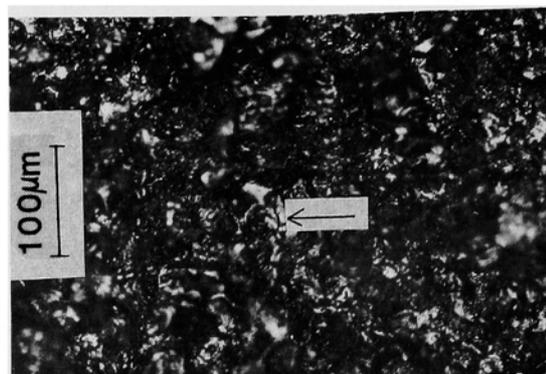


Fig.5-4 Macro photograph of surface of specimen after 3-times-repeated thermal shock test.

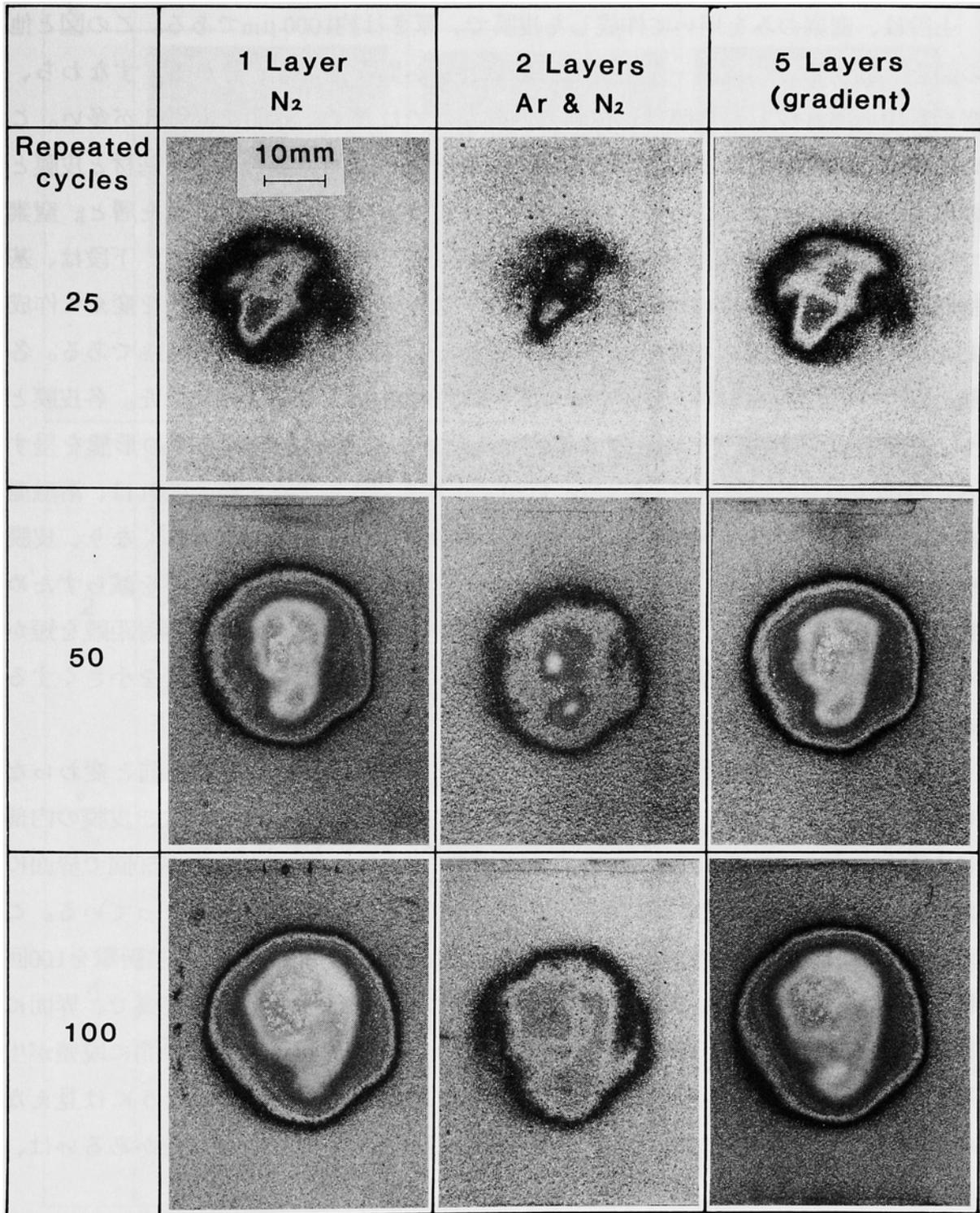


Fig.5-5 Appearance of specimen surfaces after repeated thermal shock test of 25, 50 and 100 cycles.

レーザを照射しない場合の組織と全く変わらない。各図とも、上段が1層、中段が2層及び下段が5層の皮膜である。

上段は、窒素のみを用いて作成した皮膜で、厚さは約1000  $\mu\text{m}$ である。この図と他の図を比較すると、皮膜-基材界面での気孔率が異なることが分かる。すなわち、窒素を用いて作成した皮膜は、皮膜の内部だけではなく、界面にも気孔が多い。このことは、第1層をアルゴンで作成すると、窒素で作成した場合よりも基材と皮膜との接合強度が増大することを意味する<sup>7)</sup>。中段は、アルゴンで作成した層と、窒素で作成した層の2層で構成される皮膜で、各層の厚さは約500  $\mu\text{m}$ である。下段は、基材側の第1層から表面側の第5層まで、順次、アルゴンと窒素の混合比を変えて作成した皮膜で、アルゴンの混合比は、それぞれ100、75、50、25及び0 vol%である。各層の厚さを約200  $\mu\text{m}$ とし、皮膜全体の厚さが約1000  $\mu\text{m}$ となるようにした。各皮膜とも、熔融微粒子が衝突したときに扁平になった、典型的な溶射皮膜の形態を呈する。皮膜中の気孔率が、第5層の側へ近づくほど多くなっているが、これは、熔融温度の高い窒化チタンが多くなると、飛行中の微粒子の表面張力が大きくなり、皮膜表面に衝突したときに変形しにくいことが一因と考えられる。気孔率を減らすためには、後述するように、衝突時の微粒子の温度を高くするために、溶射距離を短かくする、あるいは、衝突速度を大きくする、又は、微粒子の平均直径を小さくするためにガスの流速を大きくする必要がある。

Fig.5-6(a)で、1層だけで構成される皮膜は、衝撃回数25では、照射前と変わらない組織を示しているが、回数が50では、界面に剝離が生じ、100回では、皮膜の内部にも割れの発生がみられる。2層からなる皮膜の場合は、繰り返し数が50回で界面に割れが認められ、100回では皮膜の一部が基材側に残るような割れとなっている。これに対して、組成を傾斜させた5層皮膜の場合は、この部分(A)では、熱衝撃を100回繰り返しても、皮膜及び界面に割れが認められない。50回のときの写真で、界面に割れがあるように見えるが、これは、腐食によって、皮膜と基材との間に段差が生じているためで、100回のときの写真のように腐食させないとこのようには見えない。なお、繰り返し数25のときの1層及び2層の写真も、腐食させないかあるいは、腐食の程度を軽くして、誤解の生じないようにした。

Fig.5-6(b)は、レーザビームの周辺部が照射される皮膜の部分(B)を示す。各皮膜とも、繰り返し数が25の時には、割れが認められないが、50回及び100回では、1層

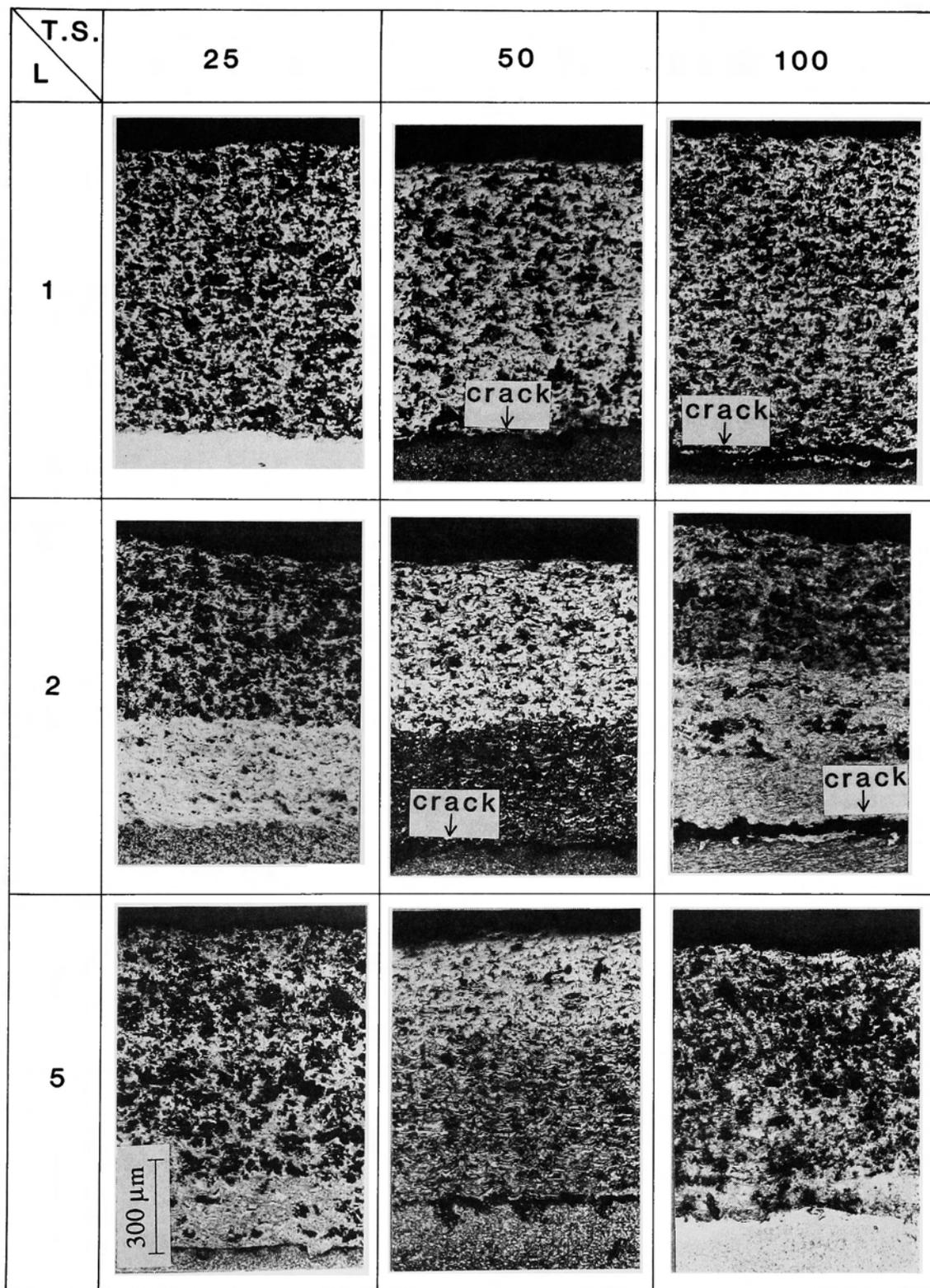


Fig.5-6(a) Transverse sections of sprayed coatings with 1, 2 and 5 layers after repeated thermal shock test of 25, 50 and 100 cycles.  
Cutting part : A, unirradiated with laser beam.  
T.S.:Number of repeated thermal shock test, L: Number of sprayed layers.

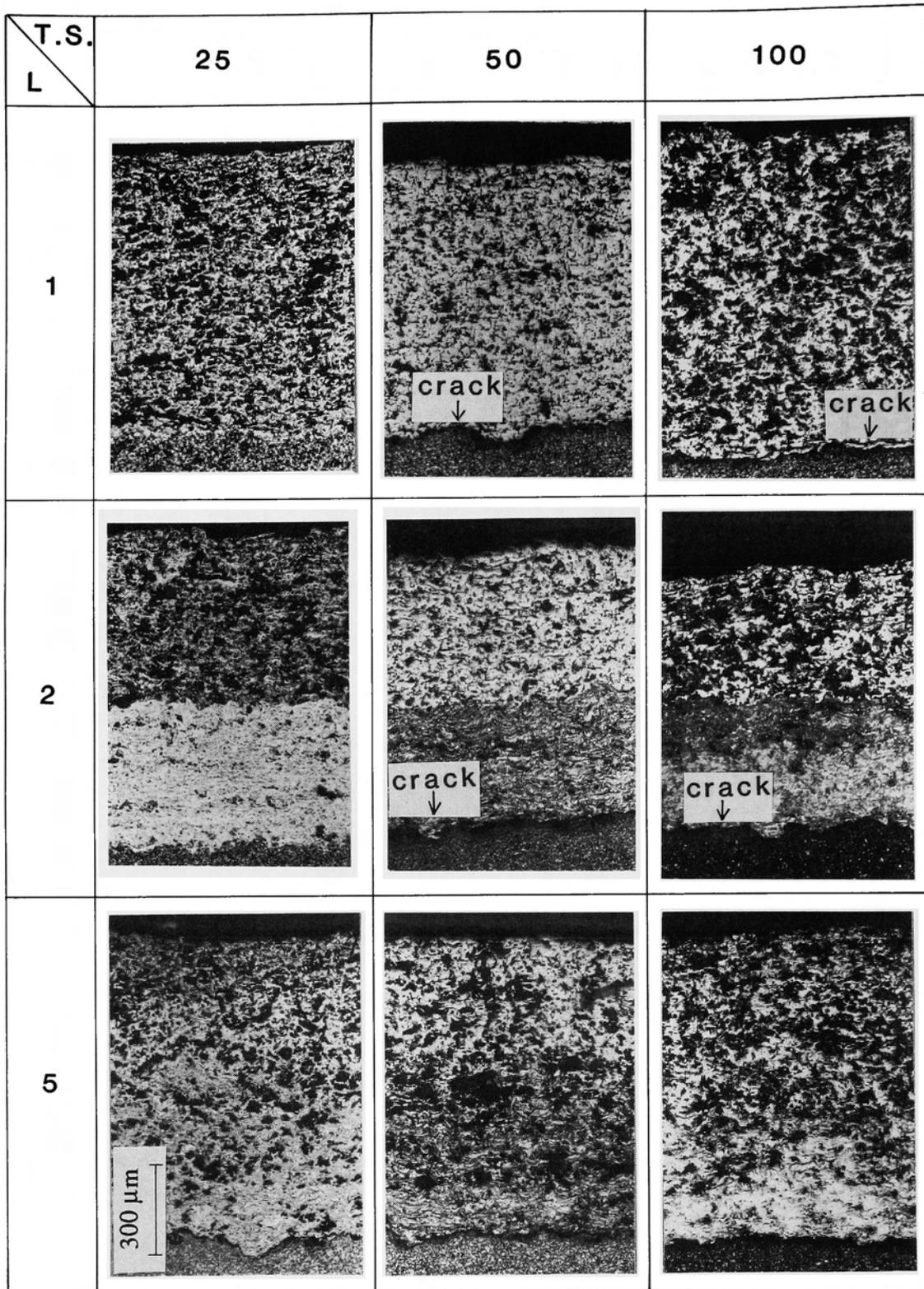


Fig.5-6(b) Transverse sections of sprayed coatings with 1, 2 and 5 layers after repeated thermal shock test of 25, 50 and 100 cycles.  
Cutting part : B, surrounding part of C-part.  
T.S.:Number of repeated thermal shock test, L: Number of sprayed layers.

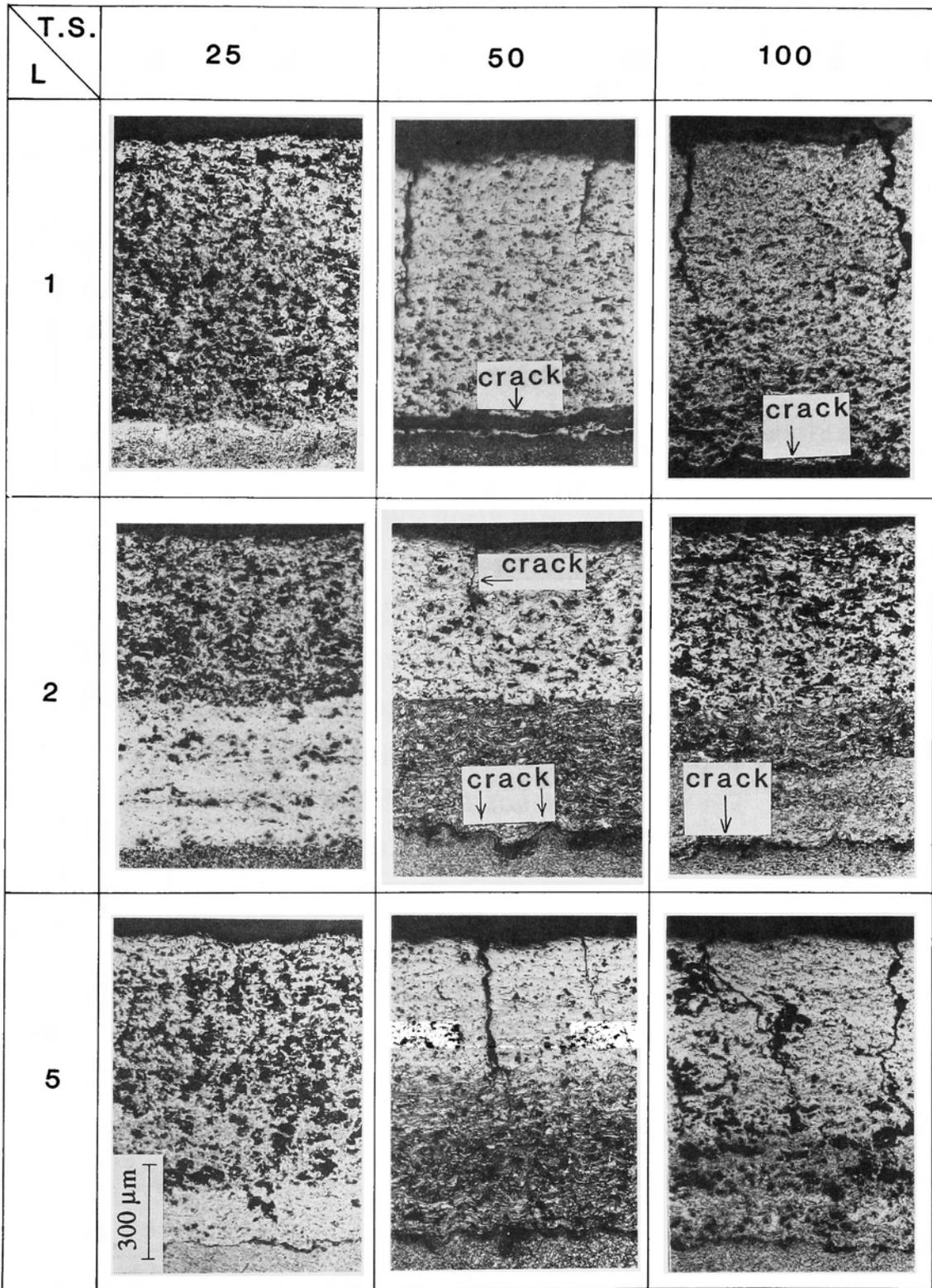


Fig.5-6(c) Transverse sections of sprayed coatings with 1, 2 and 5 layers after repeated thermal shock test of 25, 50 and 100 cycles.  
Cutting part : C, center of specimen irradiated with laser beam.  
T.S.:Number of repeated thermal shock test, L: Number of sprayed layers.

及び2層の皮膜の界面に割れが見られる。

Fig.5-6(c)は、レーザービームの中心部が照射される部分で、各皮膜とも、繰り返し熱衝撃の回数が25回では割れの発生が認められないが、50回以上になると、皮膜の表面から垂直に割れが発生するとともに界面でも部分的に割れが生じている。また、繰り返し数100のときの1層及び5層の皮膜表面には、酸化したと思われる組織がみられる。

## §5-4 考 察

### 5-4-1 プラズマ溶射皮膜との比較

レーザー溶射皮膜の耐熱衝撃特性を試験するに当たり、本章で行う実験条件に対して、プラズマ溶射皮膜の性能が問題になる。そこで、熱衝撃試験機にプラズマ溶射法で作成した試験片と、レーザー溶射法で作成した試験片とを設置し、同じ条件で試験した。試験に用いた皮膜の種類及び皮膜の厚さをTable 5-1に示す。プラズマ溶射試験片については、それぞれの溶射材に対して最適な溶射条件で作成したものであり、レーザー溶射試験片は、5-2-1項で述べた、ガスとして窒素を用いる方法で作成した单相皮膜である。プラズマ溶射法による窒化チタンの皮膜は入手できなかった。基材はいずれも軟鋼板で、大きさは60×60 mmとした。

熱衝撃条件は、レーザー溶射で作成した皮膜の表面及び裏面温度をそれぞれ約2000及び1000 Kとする条件である。プラズマ溶射皮膜については、CO<sub>2</sub>レーザーの吸収率が異なることから、表面の温度等は異なると考えられるため、同じエネルギー密度のレーザービームを照射した場合について比較した。実験中の皮膜表面の観察結果からは、ジルコニア、アルミナ、クロミアの順に温度が低くなると判断された。試験の結果、最も高温になると判断されたジルコニアの損傷が最も早く起こり、その後、アルミナ、クロミアの順に皮膜の剝離等が生じた。クロミアの場合でも、熱衝撃回数が8回で皮膜の損傷が認められる。これに対して、窒化チタンを主成分とするレー

Table 5-1 Spraying materials and sizes for repeated thermal shock test.

Spraying method	Laser	Plasma		
Spraying material	TiN	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Thickness of coating(μm)	1000	600	600	300
Thickness of substrate(mm)	6	3	5	3

ザ溶射皮膜の場合は、8回の繰り返しでは、表面の変色が認められるだけである。そこで、繰り返し数を約3倍の25回としてみたが、前述したように、5層の組成傾斜皮膜のみならず、2層及び1層の皮膜でも皮膜の剝離や割れ等の欠陥、及び変色部の金属組織学的変化も認められなかった。50回の繰り返し数では、レーザー溶射法で作成した3種類の試験片は、レーザー照射部の中央部表面に酸化物と推察される皮膜が形成し、皮膜中に割れが発生する。しかしながら、組成の傾斜した皮膜の場合は、基材との界面での割れは、100回の繰り返し数でもほとんど認められず、基材との界面に発生する熱応力が緩和されていることを示している。

レーザー溶射皮膜との比較に用いた3種類のプラズマ溶射皮膜の中で、アルミナ及びクロミア皮膜の熱衝撃に関する報告例は見当たらない。ジルコニアに関しては、§5-1で述べたように、福本ら<sup>3)</sup>が赤外線加熱方式で、 $T_b$ 及び $T_{wb}$ をそれぞれ1700及び1100 Kとする繰り返し熱衝撃試験を行っている。これによると、NiCrAlY層及びジルコニア層がそれぞれ100及び400  $\mu\text{m}$ の場合、繰り返し数が4回で破壊している。これに対して、本比較実験では、ジルコニア皮膜は3回で表面の剝離が生じた。これは、実験条件の違いによるものと考えられる。すなわち、本研究で採用した実験条件の方が、膜厚が約100  $\mu\text{m}$ 厚く、表面温度は約120 K高い。ただし、温度は窒化チタンを主成分とする皮膜で測定した値である。また、温度落差も400 K程度大きく、昇温速度も、彼等の約60 K/sに対し約450 K/sと異なっている。

更に、福本らの得た結果では、同じ試験条件でも、厚さが400  $\mu\text{m}$ の傾斜層を挿入すると、繰り返し数が4回でも破壊せず、15回で破壊している。これと比較すると、窒化チタンを主成分とする厚さが約1 mmの1層皮膜が、25回の繰り返し熱衝撃に耐えたことは、チタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜が優れた耐熱衝撃特性を有することを示している。

#### 5-4-2 薄い皮膜に対する検討

レーザー溶射皮膜とプラズマ溶射皮膜との比較では、レーザーの吸収率を別にする、福本らの報告<sup>3)</sup>にもあるように、皮膜の厚いレーザー溶射皮膜の方が不利である。しかし、5-4-1項で述べたように、本研究で得られる3種類の皮膜が、少なくとも25回の繰り返し熱衝撃に耐えることが判明した。皮膜厚さが薄い場合には、更に繰り返し数を増やしても、それに耐えられる皮膜が作成できると考えられる。そこで、皮膜厚さが約650  $\mu\text{m}$ の試験片を作成した。作成条件は、5-2-2項で述べたの

とほとんど同じであるが、皮膜中の気孔率を少なくする目的で、外側ガス流量 $Q_0$ を0.70から0.95 m<sup>3</sup>/minへ増やし、かつ溶射距離 $d_s$ を110から50 mmに近づけた。第1層～第5層の組成は同じであるが、各層の厚さは、第1層から順に9:4:3:2:1の割合にした。これは、セラミックス層の薄い方が熱衝撃には耐えるという福本らの報告<sup>3)</sup>を考慮したものである。

Fig.5-7は、50回の繰り返し熱衝撃試験後の皮膜断面の組織を示す写真である。皮膜が薄いことから、表面温度は約2000

Kではあっても、皮膜の裏面では、Fig.2-10から推察すると約1100 K程度であり、皮膜中の温度落差はやや少ないと考えられる。しかし、写真では、皮膜表面に酸化物と思われる皮膜が形成され、その中に微小な割れが観察されるが、第1層から第4層までには割れは認められない。また、基材と皮膜との界面にも割れ・剥離等は生じず、皮膜中の気孔も減少していることが分かる。

この結果は、レーザ溶射法によるチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜では、更に気孔を減少させることが可能であること、及び、皮膜の層数や各層の厚さを変えることによって、優れた耐熱衝撃特性の皮膜を作成できることを示している。

## §5-5 結 論

組成の傾斜した5層からなるチタン-窒化チタン系レーザ溶射皮膜の熱衝撃試験と、比較のために、アルゴン及び窒素で作成した2層皮膜及び窒素のみで作成した1層皮膜、更に、プラズマ溶射法によって作成したジルコニア、アルミナ及びクロミアの1層皮膜についても同じ条件の繰り返し熱衝撃試験を行った。熱衝撃試験は、レーザ溶射法で作成した厚さが約1 mmの皮膜の表面温度(レーザ照射部の中心部温度)を4.05 sで約1800~1900 Kにし、その後直ちに水で急冷し、この操作を21.2 sに1回の割合で繰り返した。このときの皮膜の裏面温度は約820 Kで、皮膜の表面-裏面間には約1000 Kの温度落差が生じている。

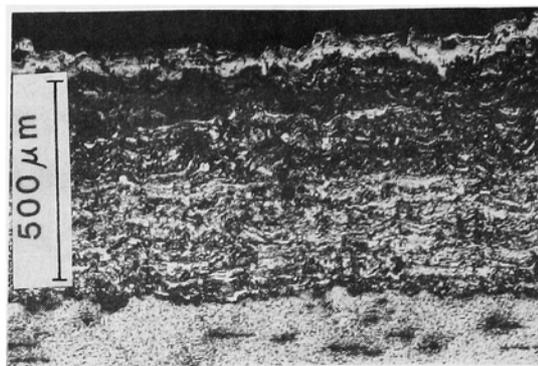


Fig.5-7 Sectional structure of sprayed 5-layers coating after repeated thermal shock test of 50 cycles. Cutting part:C, center of specimen irradiated with laser beam.

得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) プラズマ溶射皮膜では、繰り返し数が8回までで、すべての皮膜に割れが認められたが、3種類のレーザ溶射皮膜では、繰り返し数が少なくとも25回では割れ等が認められなかった。また、50回及び100回の繰り返し数の場合でも、組成の傾斜した5層の皮膜は、表面で生じた割れが、基材にまでは達しないこと、及び、基材との界面での剝離がほとんど認められないことから、1層及び2層の皮膜と比較すると、熱応力を緩和する機能を有することが明らかになった。

(2) 組成を傾斜させた厚さが約650  $\mu\text{m}$ の皮膜の場合には、最外表層部の酸化物と思われる組織の形成は阻止できず、この組織内には微小な割れが認められるものの、繰り返し熱衝撃回数が50回でも、割れ・剝離等の損傷が認められなかった。

(3) 組成の傾斜したチタン-窒化チタン系レーザ溶射皮膜は、熱衝撃に対して優れた特性を有する皮膜であることが判明した。

## 第5章の引用文献

1. 佐々木 真、王 雨叢、大久保 昭、平井 俊雄、橋田 俊之、高橋 秀明：  
粉体および粉末冶金 Vol.37 No.2 (1990) 271~274
2. 熊川 彰長、佐々木 正樹、前田 修平、足立 直人：粉体および粉末冶金  
Vol.37 No.2 (1990) 313~316
3. 福本 昌宏、山崎 隆典、溝部 研悟、梅本 実、岡根 功：溶接学会論文集  
Vol.9 No.4 (1991) 568~574
4. 三好 陽、荒木 孝雄、松田 純、米田 理史、勝村 宗英：  
愛媛大学工学紀要 Vol.12 No.3 (1992) 417~424
5. M.Georgson, C.G.Ribbing: J.Vac.Sci.Technol.A  
Vol.4 No.6 (1986) 2674~2677
6. 窯業協会編：セラミックス辞典、(1986) 288、丸善
7. E.Lugsheider, P.Lu, B.Hauser and D.Jager：  
Surf. Coat. Technol.32 (1987) 215~226

## 第6章 溶射皮膜の摩擦・摩耗特性

### §6-1 緒言

第1章でも述べたように、材料の使用環境が過酷になるにつれて、従来の材料の特性を生かしつつ、材料の表面のみを改質することによって、その材料に新たな機能を持たせ、過酷な要求に応えようとする研究が行われている。機械部品のトライボロジ特性に関してもその例外ではない。既存の材料を表面処理法で改善することにより、耐摩耗性が向上して耐用年数が延びる、あるいは、潤滑材の使用量が減るといった効果だけではなく、過酷な条件下でも使用できるとなれば、工業界のみならず、一般社会に与える影響は計り知れない。

トライボロジの立場から、表面改質法は、硬質基材の表面に軟質皮膜を形成させる軟質コーティングと、軟質基材の表面に硬質皮膜を形成させる硬質コーティングに分類される。前者は、荷重を硬質材で支え、摩擦をせん断抵抗の小さい軟質材で受け持つことによって摩擦係数の低減を目的とした表面改質法であり、表面あらさや摩耗による皮膜の喪失を無視すれば、皮膜厚さは薄い方が望ましい。これに関しては、例えば、セラミックス材同士の摩擦面では摩耗量が大きいのが、金属材料を介することによって、高温耐摩耗性を大幅に向上させることができたという報告が志村らによってなされている<sup>1)</sup>。一方後者は、軟質材の摩耗を硬質材で防止しようとする立場であって、皮膜は厚い方が望ましい。これに関しては、軟質材の代表とも言べきアルミニウム又はその合金の表面厚膜硬化技術について、松田が総括的な報告を行っている<sup>2)</sup>。この報告によると、アルミニウム等の表面硬化法として、最近の研究報告の中では、イオン注入法、窒化法及び溶射法に関するものが圧倒的に多い。イオン注入法及び窒化法では、窒化チタン、炭化チタンあるいは窒化アルミニウムを表面に形成させて摩耗を防ごうとしているが、改質層を厚くすることができないのが問題である。溶射法では、1 mm以下の膜厚であれば容易に得られることから、密着性の改善等が皮膜の組成を傾斜化することによって実現されれば、将来技術として有望であることが指摘されている。特に、モリブデンのような金属から、サーメットのような炭化物と金属の複合材料まで、広い範囲の材料が溶射材として利用できる減圧プラズマ溶射法に期待が持たれている。基材表面に硬い皮膜を作成する方法としては、PVD法やCVD法もあり、これによってTiNの皮膜も作成されてい

るが、厚膜が要求される硬質コーティング法としては、成膜速度の遅いことが問題である。

以上述べたような研究の動向と、第3章で詳述したように、レーザ溶射法によって、窒化チタンを主成分とする硬くて厚い皮膜で、しかも組成の傾斜した皮膜が作成できたことから、耐熱衝撃特性だけではなく、この皮膜の摩擦・摩耗特性の向上も期待される。溶射法によるTi-TiN系の組成が傾斜した皮膜の作成に関する研究は、恒川ら<sup>3)</sup>が減圧プラズマ溶射法で行っており、得られた皮膜の摺動特性についても研究している。これによると、アルミニウム合金(AC8A)上に作成したTi-TiN系皮膜でTiNを20 vol%以上含むものは、皮膜自体も摩耗せず、また、相手材(Al合金A390相当材)をも摩耗させない条件が存在することを明らかにしている。その他の類似の研究としては、志村ら<sup>4)</sup>がチタン粉末と窒素ガスを用いた減圧レーザ溶射法により、優れたトライボ特性を持つと期待されるTiN系皮膜の作成を試みているぐらいである。

組成の傾斜した皮膜をトライボ材料として用いることの利点は、軟質コーティングにせよ、また硬質コーティングにせよ、基材に接する皮膜の物性値が極端に変化することを避けるのが一つの目的であるため、温度変化や表面から受ける荷重が原因となって発生する基材と皮膜との界面での応力の緩和が図れることである。更に、物性値が似ていれば、基材と皮膜との接合強度の向上も期待される。しかし、摩擦・摩耗特性は、試験の条件にもよるが、皮膜の厚さと皮膜表面の特性で大きく左右されるため、まずこの点を解明しておく必要がある。

そこで、本章では、アルミニウム基材上に作成したTi及びTiNを含む溶射皮膜の厚さに着目してトライボ材料としての有効性を検討するとともに、Ti-TiN系組成傾斜皮膜の摩擦・摩耗特性について検討する。

## §6-2 実験方法

### 6-2-1 摩擦・摩耗試験法

摩擦・摩耗試験に用いた装置の概略をFig.6-1に示す。上部静止試験片としては、直径3/8インチの軸受け用鋼球(SUJ2)を用いた。鋼球は袋部の中心に穴を設けた袋ナットを利用して、支持棒に支えられたアームの端部に固定した。アームは支持棒を支点として2自由度の回転運動が可能である。下部回転試験片には、直径10 mmの

軸装着用孔を持つ直径74 mm、厚さ10 mmのアルミニウム円板(ビッカース硬さ  $H_v=31$ )表面上に、アルゴン及び窒素を用いて溶射皮膜を形成させたものを用いた。

荷重は、アームの他端部をばね秤で引き上げ、鋼球を回転円板試験片に押しつけることによって与えた。摩擦力は、摩擦によるアームの回転を止める働きをするプレートに貼付されたひずみゲージによって検出し、ペンレコーダ及びコンピュータに記録した。

鋼球試験片の摩耗量は、実験前後の重量を直視天秤で測定することによって求めた。円板試験片の摩耗量は、触針式表面あらさ計で実験後の試験片表面の断面形状を測定し、その断面積から算定した。摩擦・摩耗試験は、主として室温・無潤滑下で、荷重98 N、すべり速度0.4~4.0 m/sの範囲で実施したが、一部潤滑油として無添加タービン油(動粘度:313 Kで28 cSt、372 Kで5 cSt)を使用した。

### 6-2-2 円板試験片の作成法

溶射は、アシストガスとしてアルゴン及び窒素を用い、Fig.3-1に示した方法で行った。溶射条件をTable 6-1に示す。プラスト処理して中心線平均あらさを10  $\mu\text{m}$ 程度にした上記アルミニウム円板を回転させながら、X-YテーブルのX方向に往復移動させて作成した皮膜を、平均厚さが20~100  $\mu\text{m}$ になるように研削加工した。

Fig.6-2は、研削後の皮膜表面及び基材との界面の状況を示すTiK $\alpha$ 線像の例である。図の(a)及び(b)は、それぞれ、アルゴン及び窒素を用いて作成したものであり、その表面あらさを計測した断面曲線の一例を、Fig.6-3に示す。窒素で作成した皮膜の方の表面あらさが、アルゴンで作成したものの方よりあらいのは、皮膜に含まれ

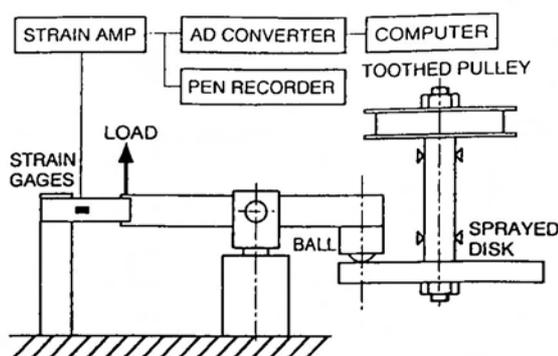


Fig.6-1 Schematic diagram of experimental apparatus for wear test.

Table 6-1 Conditions of laser spraying.

Laser output	3.0 kW
Wire feeding rate	2.0 m/min
Assist gas flow rate	
Inner gas	0.45~0.75 m <sup>3</sup> /min
Outer gas	0.70 m <sup>3</sup> /min
Spraying distance	50, 100 mm
Traveling speed of substrate	12.8 mm/s
Rotating speed of substrate	50 rpm

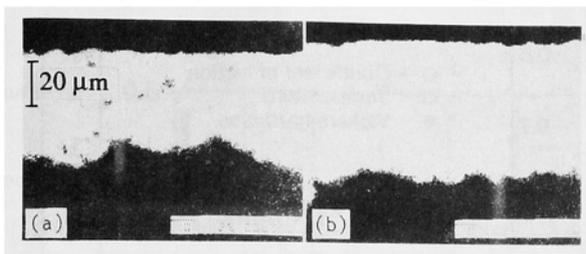


Fig.6-2 TiK $\alpha$  image of cross-sections of specimens. (a) Ti-Ar system, (b) Ti-N<sub>2</sub> system.

る気孔の多いことが一因と考えられるが、硬くて脆い皮膜であることから、研削加工中に皮膜表面の一部が剝離す

ることも考えられるため、この種の皮膜の研削方法が今後の問題として残される。

### §6-3 摩擦・摩耗特性

平均皮膜厚さを50~75  $\mu\text{m}$ に仕上げた試験片で実施した予備実験の結果、摩擦・摩耗量は、溶射距離及びガス流量によって影響されないことが判明した。これは、本溶射条件の下では、ガス流量が変化しても皮膜の状態及び基材との接合強度がほぼ均一であることを示すものであり、第2章で述べたように、溶射効率及び表面あらさがガス流量の増加に対して一定の値に近づくことから妥当な結果であるといえる。溶射距離に関しては、第5章でも述べたように、溶射距離が50~60 mmの場合と100~110 mmの場合とでは、皮膜の断面写真で比較しても、気孔率の差が明らかであったことから、皮膜の状態が均一であるとは言えないが、本摩擦・摩耗試験条件の範囲では影響されないものと考えられる。また、予備実験の結果では、皮膜の崩壊が起こらない限り、摩擦係数は摩擦時間の経過とともにほぼ一定の値に漸近した(例えば、Fig.6-6(b)参照)。

Fig.6-4は、アシストガスとして窒素を用いて作成した皮膜の場合に対する、すべり距離2 kmにおける摩擦係数とすべり速度の関係を示したものである。参考のために、実験終了時の円板試験片の側面温度も記している。すべり速度が増加すると摩擦係数は低下し、接触面温度は上昇している。実験終了時の鋼球試験片の硬さは、図中の●で示すように、すべり速度の増加とともに低下していた(例えば、すべり速

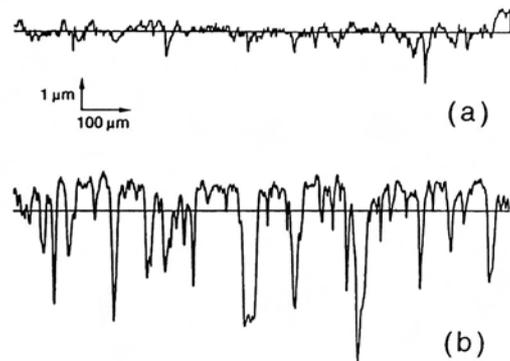


Fig.6-3 Surface roughness profiles of disks. (a) Ti-Ar system, (b) Ti-N<sub>2</sub> system.

度4 m/sのビッカース硬度は実験前が850で、実験後は750であった)。すなわち、摩擦係数の低下は試験片の軟化に起因するものと考えられる。

以下では、摩擦係数がすべり速度及びすべり距離にあまり影響されないと考えられる、すべり速度2.7 m/s、すべり距離2 km後(潤滑下では10 km後)の試験結果で、皮膜のトライボ特性を評価する。

### 6-3-1 摩擦特性

Fig.6-5は、摩擦係数と平均皮膜厚さの関係を示したものである。図中のアルファベットに対応する摩擦係数の経時変化を、Fig.6-6に示す。皮膜が厚くなると、摩擦係数は皮膜の組成で決まる特有の値に漸近する傾向にあり、その漸近値はアルゴンで得たチタンを主成分とする皮膜の方が、窒素で得た窒化チタンを主成分とする皮膜の場合よりも低くなっている。ただし、Fig.6-6(d)から分かるように、アルゴンで得た皮膜の場合、摩擦力は皮膜が厚くなっても不規則に変動しており、窒素を用いて得た皮膜の場合の、時間の経過とともに摩擦力の変動の様相とは相違している。なお、皮膜が薄くなると、アルゴンで得た皮膜の摩擦係数は上昇する傾向にあり、窒素で得た皮膜の場合には低下する傾向にある。

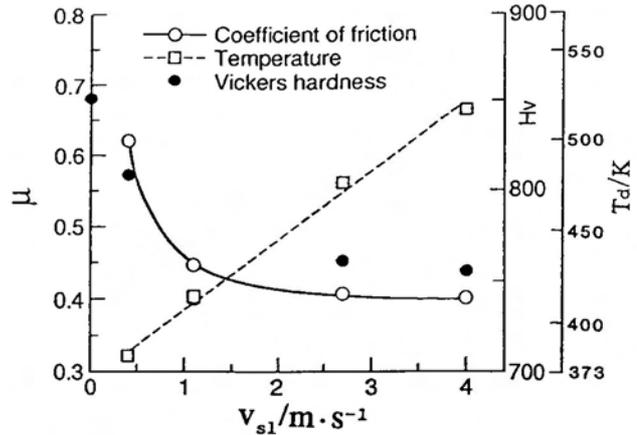


Fig.6-4 Effect of sliding speed( $v_{sl}$ ) on coefficient of friction( $\mu$ ).

Ti-N<sub>2</sub> system,  
Sliding distance=2 km, Load=98 N,  
Coating thickness=50~60  $\mu$ m.

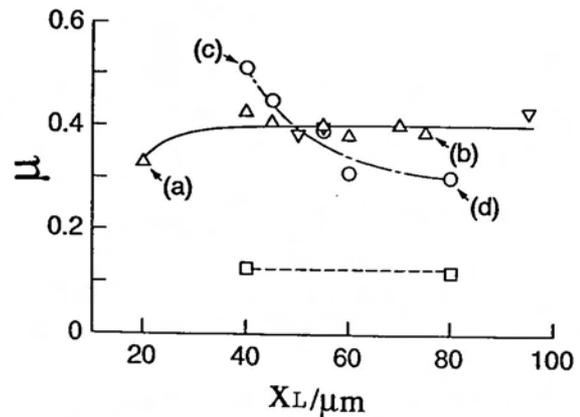


Fig.6-5 Effect of coating thickness ( $x_L$ ) on coefficient of friction( $\mu$ ).

Letters a, b, c and d on the graph identify experimental points corresponding to (a) to (d) in Fig.6-6, respectively.

- : load=98 N, Ti-Ar system,
  - △ : load=98 N, Ti-N<sub>2</sub> system,
  - ▽ : load=147 N, Ti-N<sub>2</sub> system,
  - : load=98 N in oil, Ti-N<sub>2</sub> system.
- (a):20  $\mu$ m thick coating, Ti-N<sub>2</sub> system,  
(b):75  $\mu$ m thick coating, Ti-N<sub>2</sub> system,  
(c):40  $\mu$ m thick coating, Ti-Ar system,  
(d):80  $\mu$ m thick coating, Ti-Ar system.

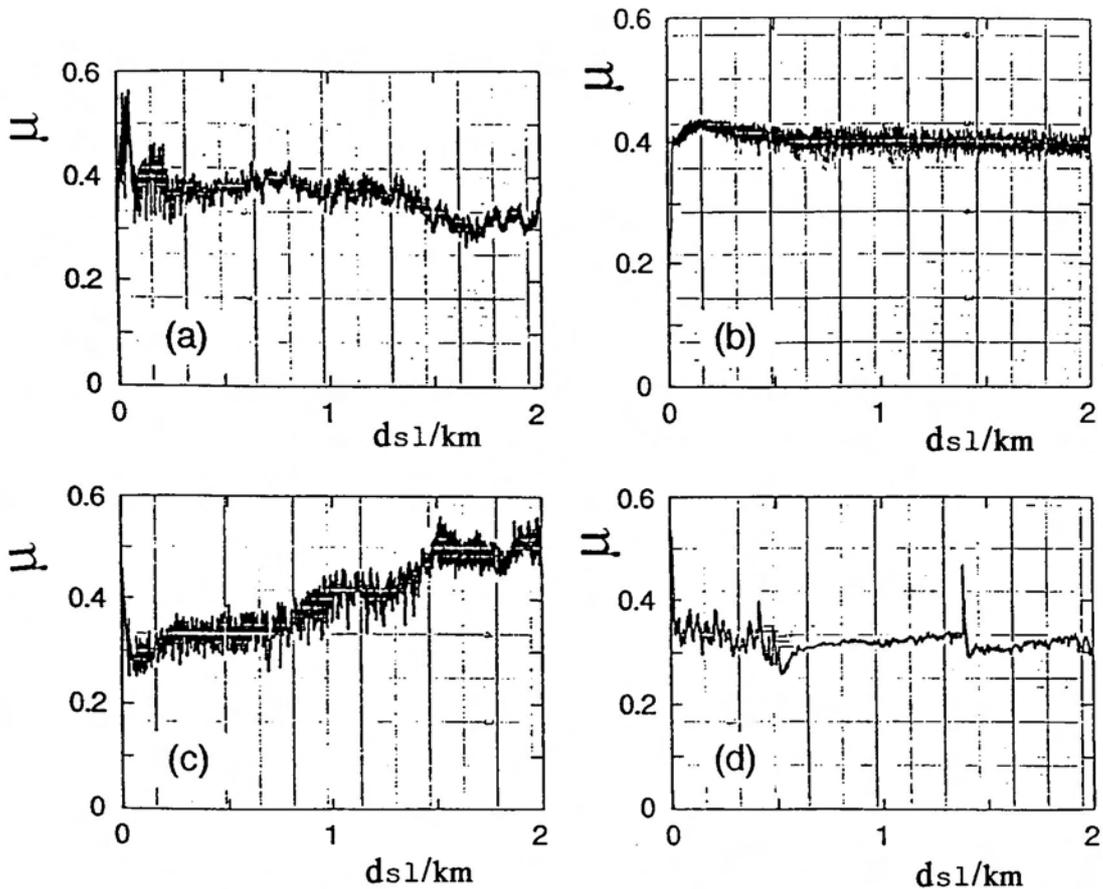


Fig.6-6 Variation of coefficient of friction( $\mu$ ) with time. Load=98 N; (a):20  $\mu\text{m}$  thick coating, Ti-N<sub>2</sub> system; (b):75  $\mu\text{m}$  thick coating, Ti-N<sub>2</sub> system; (c):40  $\mu\text{m}$  thick coating, Ti-Ar system; (d):80  $\mu\text{m}$  thick coating, Ti-Ar system.  $d_{s1}$ : Sliding distance(km).

Fig.6-6(c)は、アルゴンで得た皮膜で、膜厚の薄い場合のすべり距離 $d_{s1}$ と摩擦係数 $\mu$ の関係を示す。すべり距離の増大と共に摩擦係数は増加しているが、これは6-4-2項で述べるように、摩擦面に基材が露出し鋼球試験片にアルミニウムが移着するためである。Fig.6-6(d)は、アルゴンで得た皮膜で、膜厚の厚い場合のすべり距離 $d_{s1}$ と摩擦係数 $\mu$ の関係を示す。 $\mu$ はほぼ一定値を維持しているが、一時的に不規則変動を呈している。これは、6-3-2項で述べるように、鋼球試験片及び皮膜の比摩耗量が多い実験条件であることから、摩擦面に残存する摩耗粉あるいは鋼球試験片に局部的に移着した摩耗粉が影響しているものと考えられる。

Fig.6-5には、窒素を用いて得た皮膜を、荷重147 Nで試験した場合及び油中で試験した場合の結果も記した。実験範囲内では、荷重による摩擦係数の違いは認められない。

Fig.6-7は、皮膜厚さ  $x_L=70\ \mu\text{m}$  の場合の試験後の皮膜表面のSEM像、TiK $\alpha$ 線像及びFeK $\alpha$ 線像を示す。これからも、鋼球摩耗粉の皮膜への移着の様子が明瞭に観察できる。図(c)のFeK $\alpha$ 線像から、鋼球摩耗粉が移着している部分の大きさが直径数十 $\mu\text{m}$ 程度であることが分る。一方、Fig.6-3(b)から明らかなように、皮膜の表面には幅が数十 $\mu\text{m}$ のくぼみが存在する。

### 6-3-2 摩耗特性

Fig.6-8及びFig.6-9に、円板試験片と鋼

球試験片の比摩耗量  $w_r$  と平均皮膜厚さ  $x_L$  との関係を示す。図中の黒く塗りつぶした記号(▲、▼、●)は、負の比摩耗量を示し、相手面からの移着を意味する。また、アルファベットは、Fig.6-5及びFig.6-6のアルファベットに対応している。比摩耗量は、皮膜厚さが増加すると、円板試験片では減少し、鋼球試験片では増加する傾向にある。なお、平均皮膜厚さが40  $\mu\text{m}$ 以上の円板試験片の比摩耗量は、アルゴンで得た皮膜の場合の方が、窒素で得られた皮膜の場合よりも40倍程度高くなっている。これは、第3章のFig.3-3の結果からも分かるように、前者のビッカース硬さが300程度であるのに対して、後者は平均値で1700程度、最高では2300を超える硬さであることから、皮膜の硬さが影響したものと考えられる。また、本実験条件範囲では、窒素で得た皮膜の荷重147 Nでの摩耗特性は、98 Nの場合と同じであった。

Fig.6-10及びFig.6-11は、試験後の円板試験片の断面形状を例示したものである。皮膜の硬さの違いが、そのまま結果に現れているが、窒素を用いて得た皮膜でも、皮膜厚さが20  $\mu\text{m}$ と薄い場合には効果の無いことが分かる。

Fig.6-12は、アルゴンを用いて得た皮膜の実験終了後の摩擦面と非摩擦面との境界部の断面SEM像である。このように、皮膜が剝離し、基材との間に空洞が発生している。この部分は、Fig.6-10で  $x_L=55\ \mu\text{m}$  のときの皮膜表面が、塑性変形して盛上がった部分であるため、皮膜を破壊するくらい大きな力が作用したものと考えられる。Fig.6-10及びFig.6-11は試験後の断面形状であるから、摩耗があまり進展して

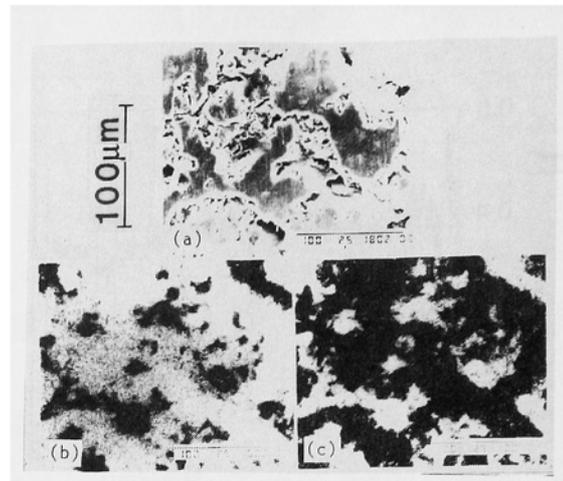


Fig.6-7 Appearance of worn disk surfaces. Coating thickness of 70  $\mu\text{m}$ , Ti-N<sub>2</sub> system: (a) SEM micrograph; (b) X-ray image of Ti; (c) X-ray image of Fe.

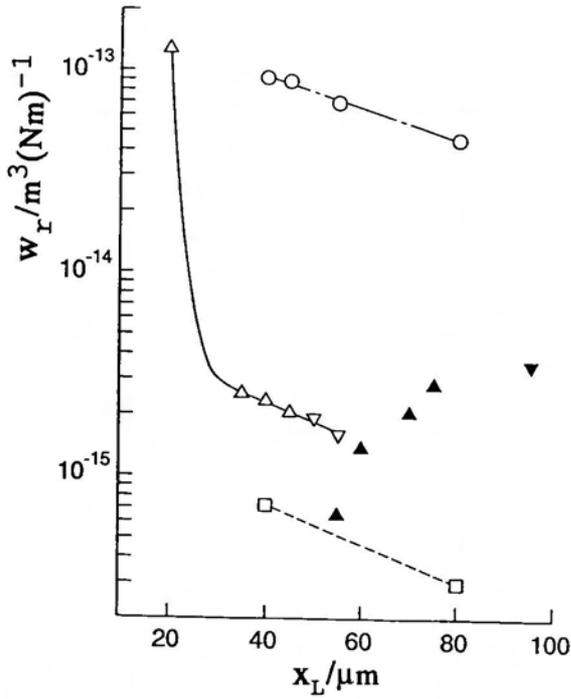


Fig.6-8 Effect of coating thickness( $x_L$ ) on specific wear rate( $w_r$ ) of disk specimen.

- : load=98 N, Ti-Ar system,
- △ : load=98 N, Ti-N<sub>2</sub> system,
- ▽ : load=147 N, Ti-N<sub>2</sub> system,
- : load=98 N, in oil, Ti-N<sub>2</sub> system.

Note: Solid symbol denotes negative value.

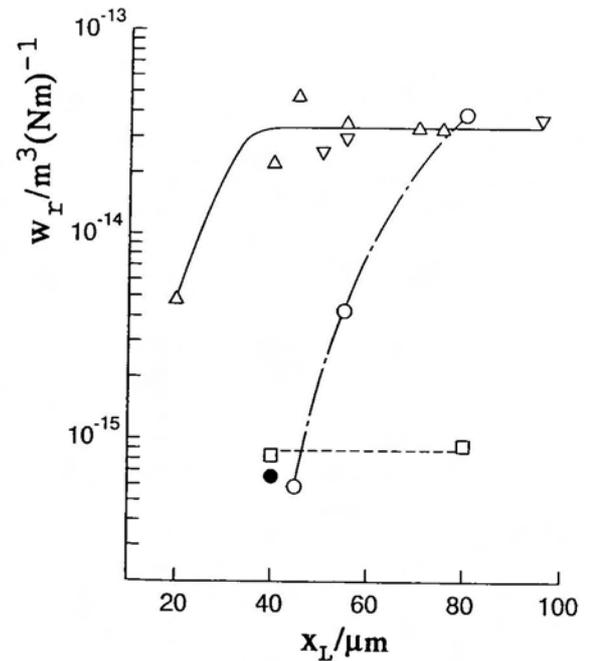


Fig.6-9 Effect of coating thickness ( $x_L$ ) on specific wear rate( $w_r$ ) of ball specimen.

- : load=98 N, Ti-Ar system,
- △ : load=98 N, Ti-N<sub>2</sub> system,
- ▽ : load=147 N, Ti-N<sub>2</sub> system,
- : load=98 N, in oil, Ti-N<sub>2</sub> system.

Note: Solid symbol denotes negative value.

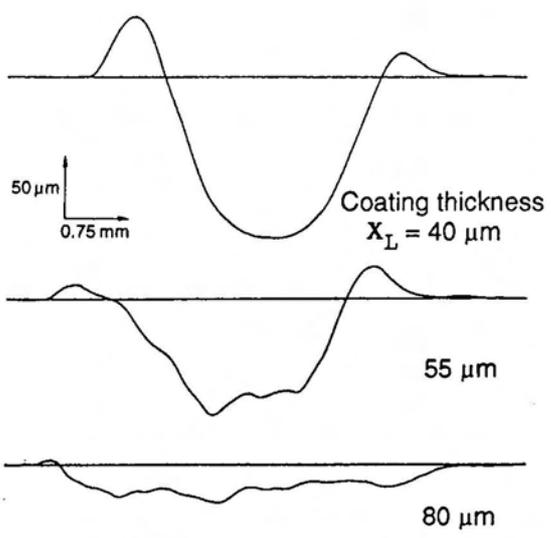


Fig.6-10 Cross-sectional profiles of worn disk surfaces. Ti-Ar system

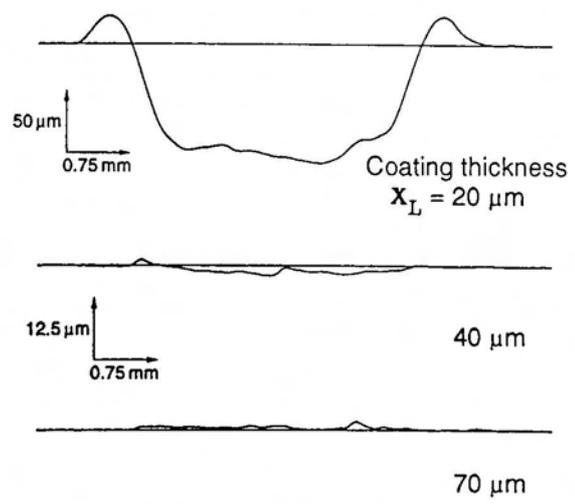


Fig.6-11 Cross-sectional profiles of worn disk surfaces. Ti-N<sub>2</sub> system

いない試験中にこのような剥離が生じると、ここから順次隔離が進展し、摩擦面に基材が露出する。その結果、円板試験片は摩耗しやすい状態になり、摩耗痕は深くなると共に、更にその周辺の皮膜を破壊することになる。

このような摩耗を防ぐためには、皮膜が硬い材料であることが必要である。また、硬い皮膜であっても、基材が軟質材の場合は、荷重によっては皮膜が変形して、前述のような摩耗現象が生じる。したがって、荷重によって変形しない程度

の皮膜厚さが必要となる。本実験条件の範囲では、窒化チタンを主成分とするレーザ溶射皮膜の厚さとして、少なくとも40  $\mu\text{m}$ は必要であることが本節の結果から分る。このことは、組成の傾斜した皮膜を作成する場合にも、最終層に一定の厚さが求められることを示唆している。

## §6-4 考察

### 6-4-1 試験片の研削法

溶射皮膜表面の研削加工では、各試験片について仕上がり厚さを指定し、できるだけ、基材裏面と平行に、また、平滑にすることを条件とした。用いた研削砥石(SDC)は、粒度が800、結合度N、集中度75のもので、結合剤はBW4である。切込み量は、一定の厚さになるまでは10  $\mu\text{m}$ とし、その後、5  $\mu\text{m}$ を2回、スパークアウトを5回行った。しかし、第5章で用いた皮膜の断面を観察する試料を研磨したときの結果から考えると、窒素を用いて作成した皮膜の仕上がりがアルゴンの場合と較べると非常に悪いことから、さらに良い条件が存在するものと思われる。つまり、試験片の断面を研磨する際に、同じ条件で作成した皮膜であるのに、回転式の研磨装置によって、1500番のエメリー紙で仕上げた後バフ研磨した試料と、同じエメリー紙であるが手で研磨した後バフ研磨した試料とでは、皮膜中の気孔率に違いがあるように見受けられた。すなわち、後者の方法で作成した試料の方には気孔と考えられ

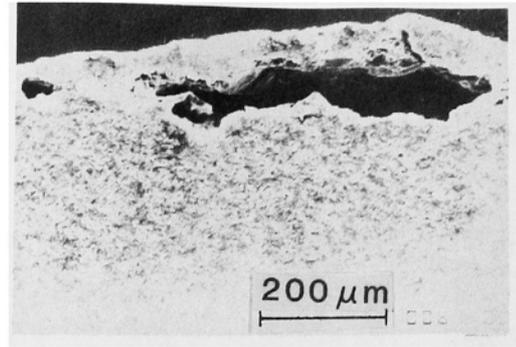


Fig.6-12 SEM micrograph of cross-section through boundary between contact and non-contact region of worn disk with coating thickness of 55  $\mu\text{m}$  showing detachment between coating and substrate. Ti-Ar system.

る部分が少なかった。このことから、窒素を用いて作成した皮膜の研削方法に、もっと良い条件のあることが推察されるが、今後の問題としたい。なお、第5章で用いた、皮膜の断面写真は、回転式の研磨装置を用いて研磨したものである。

#### 6-4-2 皮膜厚さの影響

Fig.6-13は、窒素を用いて作成した皮膜の実験終了時のSEM像である。皮膜厚さが $20\ \mu\text{m}$ の場合の結果は、 $40\ \mu\text{m}$ 以上の場合とは全く異なり、表層には顕著な組織流動が観察される。

Fig.6-14は、両者に対するEPMA線分析結果を示す。この図で、縦軸の矢印で示した数値は、Table 6-2に示す数値に対応している。皮膜厚さが $20\ \mu\text{m}$ の場合には、Ti及びNの濃度が減少し、接触域外では検出されないAlの濃度が増加している。これは、皮膜層が摩耗し、基材のアルミニウムが露出していることを意味するものであり、皮膜の厚さ以上の摩耗を示すFig.6-11の摩耗断面曲線に対応している。一方、 $40\ \mu\text{m}$ の場合には、円板試験片には存在しないFeが摩擦面に検出され、それに対応してTi及びNの濃度が減少しており、皮膜への鋼球摩耗粉の移着が発生している。

Table 6-2 は、窒素を用いて作成した試験後の表面のEPMAによるX線分析の結果である。皮膜厚さの増加とともにFeK $\alpha$ 線の強度が大きくなること及びFig.6-8の結果と合わせて考えると、皮膜厚さの増加とともに移着量の増大することが分かる。

さて、Fig.6-8から、円板試験片の摩耗量が、皮膜厚さが $20\ \mu\text{m}$ のときに異常に多く、 $55\ \mu\text{m}$ 以上の厚さでは、鋼球摩耗粉の円板への移着量が増大する傾向が認められる。これらの現象は、硬質コーティングの特性を反映している。すなわち、皮膜が薄い場合には、基材の変形に起因して皮膜層の崩壊が発生するが、皮膜が厚くなると、皮膜自身で荷重を支持するようになるため、硬質皮膜層の摩耗は減少し、硬質材への軟質材の移着が顕著になる。その結果、摩耗は鋼球と移着物間で発生するようになる。ただし、前述したように、皮膜表面に小さなくぼみが数多く存在する場合には、移着物がくぼみに入込むため、鋼球と皮膜との間で摩耗の発生することも考えられる。

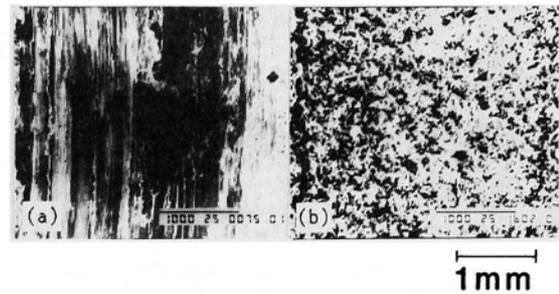


Fig.6-13 SEM micrographs of worn disk surfaces.

Coating thicknesses : (a)  $20\ \mu\text{m}$  ,  
(b)  $40\ \mu\text{m}$  , Ti-N<sub>2</sub> system.

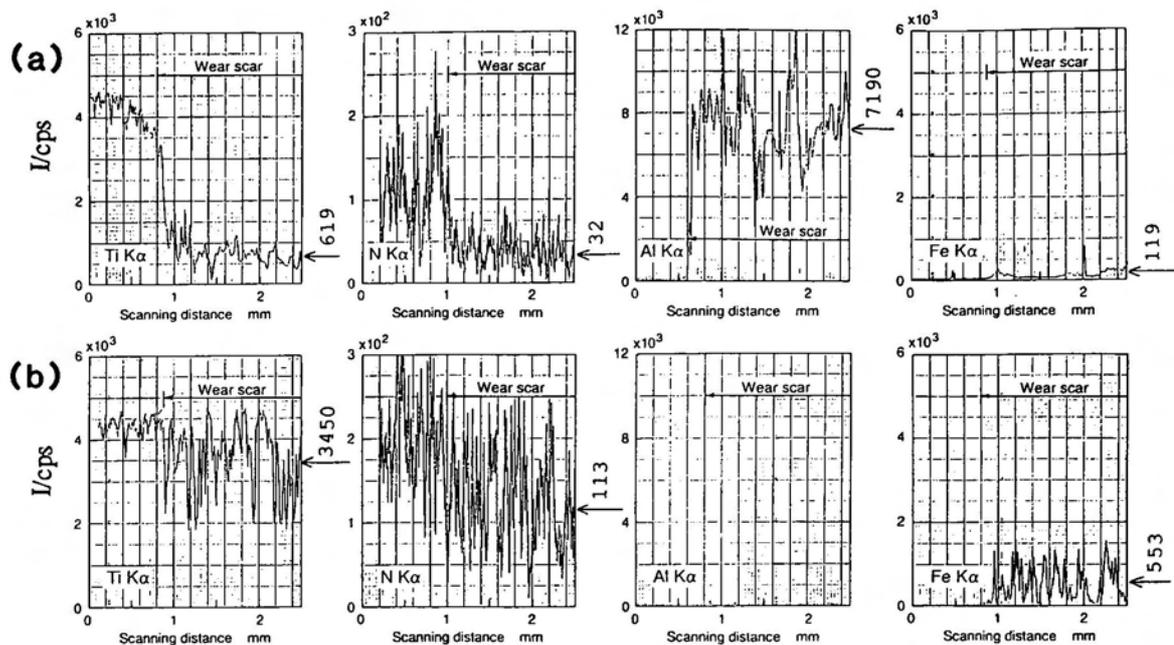


Fig.6-14 X-ray microanalyses of worn disk surfaces.  
Coating thicknesses : (a) 20  $\mu\text{m}$ , (b) 40  $\mu\text{m}$ , Ti-N<sub>2</sub> system.

Table 6-2 X-ray analysis of worn disk surface(Ti-N<sub>2</sub> system).  
(Load=98 N; Sliding speed: $v_{s1}=2.7$  m/s; Sliding distance: $x_{s1}=2$  km)

Coating thickness	20 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	70 $\mu\text{m}$
Ti	619 (4290)	3450 (4360)	2610 (4260)
N	32 ( 144)	113 ( 174)	91 ( 154)
Al	7190 ( 0)	0 ( 0)	0 ( 0)
Fe	119 ( 0)	553 ( 0)	1340 ( 0)
O	423 ( 158)	429 ( 158)	709 ( 158)

Unit=cps; The values in parentheses are results obtained at non-contact region.

アルゴンを用いて作成した皮膜の場合にも、厚さが増大すると、Fig.6-10から分るように、表面損傷の程度は減少するが、その表面の様相は皮膜厚さによらず、窒素で得た厚さが20  $\mu\text{m}$ の皮膜の場合の結果(Fig.6-11(a))と同じで、顕著な組織の流動が生じた。これは、窒素で作成した皮膜よりも硬度が低いため、皮膜が鋼球によって摩耗されたためである。その結果、窒素で作成した皮膜と比較すると、円板試験片の摩耗量は多く、鋼球試験片の摩耗量は少なくなっている。ただし、皮膜厚さが十分に厚くなり、摩擦が主として鋼球と皮膜間で起こる場合には、鋼球の摩耗量は、

窒素で得た皮膜と同等以上になっている(Fig.6-9参照)。この原因は現在のところ明確ではないが、第3章で述べたように、アルゴンを用いて作成した皮膜であっても、大気中で、保護筒を用いて簡易に雰囲気制御しただけであるため、窒素の混入が避けられず、その結果生成する窒化チタンが、鋼球に対する摩耗剤として作用したためであると考えられる。

Table 6-3は、アルゴンを用いて作成した皮膜の試験後の表面のEPMAによるX線分析結果である。皮膜の厚さの減少と、TiK $\alpha$ 線の強度の減少・AlK $\alpha$ 線強度の増加とが対応しており、鋼球による皮膜の摩耗が皮膜厚さの減少とともに顕著になることが分かる。皮膜厚さが40及び55  $\mu\text{m}$ の場合の結果は、窒素で作成した皮膜厚さが20  $\mu\text{m}$ の場合(Table 6-2)と傾向的には同じであって、損傷が基材にまで及んでいる。また、鋼球側に円板試験片基材のアルミニウムが移着しており、摩擦がアルミニウム-アルミニウム間で起こっていることが確認されている。摩擦係数の経時変化を示すFig.6-6(c)では、摩擦係数が時間とともに増大しているが、これも鋼球へのアルミニウムの移着量が増大することに起因すると考えられる。

Table 6-3 X-ray analysis of worn disk surface(Ti-Ar system).

(Load=98 N; Sliding speed: $v_{s1}=2.7$  m/s; Sliding distance: $x_{s1}=2$  km)

Coating thickness	40 $\mu\text{m}$	55 $\mu\text{m}$	80 $\mu\text{m}$
Ti	399 (4160)	1240 (4720)	3080 (4550)
N	23 ( 86)	36 ( 99)	69 ( 83)
Al	7810 ( 0)	3410 ( 0)	344 ( 0)
Fe	27 ( 0)	34 ( 0)	900 ( 0)
O	353 ( 156)	500 ( 158)	353 ( 157)

Unit=cps; The values in parentheses are results obtained at non-contact region.

これらを確認するために、鋼球と基材との摩擦試験を行った。

Fig.6-15は、すべり速度を2.7 m/sとしたときの、すべり距離 $d_{s1}$ と摩擦係数 $\mu$ の関係を示す。図から、すべり距離が約1.3kmで摩擦係数が1を超え、ひずみゲージは断線し、鋼球表面に顕著なアルミニウムの移着が認められた。つまり、アルゴンを用いて得られる皮膜の場合には、皮膜厚さが減少するときに、摩擦係数が増大し、皮膜の崩壊によって基材のアルミニウムの鋼球への移着量が増加する。これが、鋼球の比摩耗量が減少する原因と考えられる。

なお、窒素を用いて得られた皮膜の場合には、Fig.6-5及びFig.6-6(a)の結果から明

らかなように皮膜厚さが薄く、皮膜が崩壊しても摩擦係数は減少傾向にあった。これは、皮膜の基材への接合強度が大きいことに起因して皮膜が完全にははぎ取られずに残存すること、及び、それによる鋼球摩耗粉の円板試験片への移着が発生するため、アルミニウムの鋼球への移着が防止されるためであると考えられる。

油中での実験終了時における円板試験片の表面状況は、鋼球の主成分であるFeの円板試験片への移着程度が若干低いことを除けば、皮膜の厚い場合の無潤滑下での様相(Fig.6-8及び Fig.6-13(b)参照)とほぼ同じであり、Fig.6-5、Fig.6-8及びFig.6-9からも分かるように良好な特性を示した。

以上の考察より、アシストガスとして窒素を用いて作成した溶射皮膜は、皮膜の厚さがある程度以上あれば、優れた耐摩耗特性を示すことが判明した。また、アルゴンを用いて作成した皮膜は、皮膜が厚い場合には、窒素を用いて得た皮膜よりも摩擦係数が小さいため、摺動条件によっては良好な摩擦面として機能するものと期待される。これらの特性は、前述したように、窒素を用いて得た皮膜は、極めて硬いTiNを主成分とする硬質皮膜であり、アルゴンを用いて得た皮膜は、Tiを主成分とする比較的柔らかい皮膜であることに起因する。

## §6-5 結 論

軟質基材であるアルミニウム円板上に、チタンワイヤを用いたレーザ溶射法によって、皮膜を形成させた。アシストガスとしてアルゴンを用いて得られるチタンを主成分とする皮膜と、窒素を用いて得られる窒化チタンを主成分とする皮膜を作成し、それぞれの摩擦・摩耗特性について主として乾燥摩擦下で評価した。

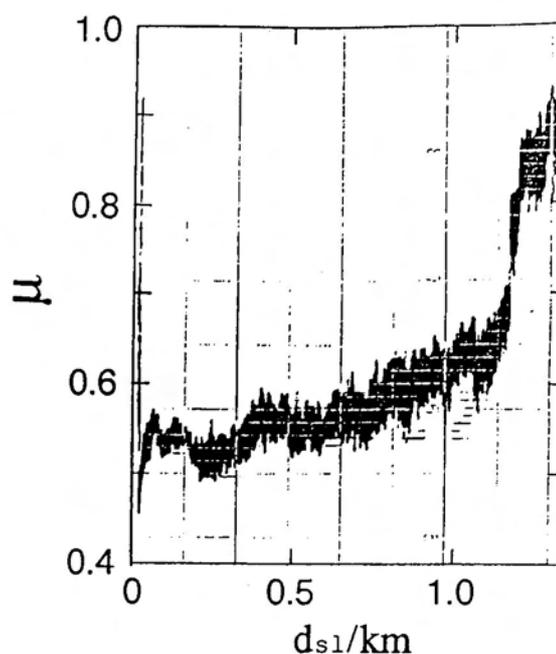


Fig.6-15 Variation of coefficient of friction( $\mu$ ) with sliding distance( $d_{sl}$ ) between pure aluminium disk and steel ball.

得られた結果をまとめると次ぎのとおりである。

(1)窒化チタンを主成分とする厚さが約40  $\mu\text{m}$ 以上の皮膜は、耐摩耗性の優れた材料として有望であることが判明した。また、チタンを主成分とする皮膜は、窒化チタンを主成分とする皮膜よりも摩擦係数が低く、摺動条件によっては良好な摩擦面としての利用が期待される。

(2)摩擦・摩耗特性について、最外表層部に対して基礎的に検討した結果、ここで実施した摩擦・摩耗試験の条件の範囲では、窒化チタンを主成分とする单相皮膜だけで、十分な基材への接合強度及び耐摩耗性を有することを明らかにした。

(3)もっと過酷な試験条件(例えば、高荷重あるいは高温雰囲気)での摩擦・摩耗特性に対しては、熱応力を含めた応力分布の解析も不可欠となる。しかし、ここで明らかにした熱衝撃特性及び摩擦・摩耗特性は、レーザ溶射法によるチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜の設計に有益な知見を与えるものである。

## 第6章の引用文献

1. 志村 好男、水谷 嘉之：日本潤滑学会全国大会予稿集(1987)  
325～328
2. 松田 福久：軽金属 Vol.40 No.10 (1990) 746～752
3. 恒川好樹、平井秀敏、奥宮正洋、新美格：日本溶射協会誌 Vol.26  
No.3 (1989) 35～40
4. 志村 洋文、榎本 祐嗣、大友 延明、田力 一：日本潤滑学会全国大会予稿集  
(1987) 25～28

## 第7章 総括

本研究は、チタンワイヤを溶射材とする、ガス・ワイヤ同軸方式のレーザー溶射法の確立と、ワイヤとアシストガスとの反応を利用して作成したチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜の熱衝撃特性及び摩擦・摩耗特性を明らかにすることを目的としたものである。レーザー溶射法の確立のために、新たに開発した溶射ノズルを用いてスプレー化現象について検討し、適正な溶射条件を明らかにした。また、熱衝撃特性の評価を行うために、繰り返し熱衝撃試験機を試作し、その性能が評価装置として優れていることを確認した上で、本試験機を用いてレーザー溶射皮膜の熱衝撃特性を明らかにした。さらに、窒素をアシストガスとして作成した皮膜の硬度に注目し、摩擦・摩耗特性についても検討した。

第1章は緒論であり、耐熱衝撃性傾斜機能膜の必要性とその作成法及び評価法の開発の現状について論じ、それを実現するための有力な手法と考えられている溶射法の問題点を指摘するとともに、この問題点を克服するための手法としてのレーザー溶射法の特徴について述べ、本研究の意義を明らかにしている。

第2章では、ガス・ワイヤ同軸方式のレーザー溶射法において、開発したレーザー溶射用ノズルである二重ノズルを用い、溶射条件とスプレー化領域及び溶射効率との関係を検討した。その結果、外側ノズルを併用することにより、スプレー化領域が広がるだけでなく、スプレーが安定すること、及び、外側ノズルによって、スプレーの発散角を小さくし、粒子が基材と衝突する角度を90度に近づけることができるため、溶射効率が向上することから、二重ノズルの有効性が明らかになった。更に、アシストガスとして窒素を用いる場合、窒化反応熱がワイヤの溶融に寄与するためスプレー化領域が広がることを示すと共に、ガスとして、窒素、アルゴン及びそれらの混合ガスを用いるときの適正な溶射条件を選定した。

第3章では、第2章で明示した適正溶射条件に基づいてレーザー溶射法によるチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜の作成を試みた。その結果、アシストガスとしてのアルゴンと窒素の混合比を変えることにより、窒化チタンの生成比が変えられることを明らかにした。また、大気中の酸素は、皮膜の組成に対しあまり影響せず、むしろ窒素の方が問題であるため、溶射雰囲気を制御する必要がある。更に、アシストガスとして窒素を用いて作成した皮膜の湿式分析結果では、皮膜中に窒素が9

mass%程度しか検出されないことから、計算上、約60 mass%の未反応のチタンが存在することになるが、ビッカース硬さが最高2365に達する硬い皮膜が得られ、本レーザー溶射法の有効性を示した。

第4章では、CO<sub>2</sub>レーザービームを熱源とする繰り返し熱衝撃試験機を開発・試作し、その特性を明らかにした。レーザービームのエネルギー密度が290 W/cm<sup>2</sup>(レーザー出力:4 kW、試験片照射部のレーザービームの直径:42 mm)のときに、水で湿った状態の厚さが約1 mmの窒化チタンを主成分とするレーザー溶射皮膜の温度(レーザービームの照射される中心部の温度)を、レーザー照射時間が約4秒で2000 Kにまで急速加熱することができる。この条件のときに、皮膜裏面温度はほぼ1000 Kであり、皮膜の表面-裏面間に1000 Kの温度落差を生じさせることができる。更に、表面が約2000 Kになった皮膜を水で急冷し、常温と2000 Kとの間の繰り返し熱衝撃試験を、4個の試験片を同時に設置し、1分間にほぼ3回の割合で繰り返すことができる。

第5章では、第4章で性能・特性を明らかにした試作機を用いて、組成の傾斜した5層からなるチタン-窒化チタン系レーザー溶射皮膜の熱衝撃試験と、比較のために、アルゴン及び窒素で作成した2層皮膜及び窒素のみで作成した1層皮膜、更に、プラズマ溶射法によって作成したジルコニア、アルミナ及びクロミアの1層皮膜についても同じ条件の繰り返し熱衝撃試験を行い、レーザー溶射皮膜、特に、組成の傾斜した皮膜が、熱衝撃に対して優れた特性を有することを明らかにした。

第6章では、第3章で明らかにしたように、窒素を用いて作成した皮膜が高硬度であることから、硬質コーティング用トライポ材料への応用に着目し、軟質基材であるアルミニウム円板上に、チタンワイヤを用いたレーザー溶射法によって皮膜を形成させ、アシストガスとして窒素を用いて得られる窒化チタンを主成分とする皮膜の摩擦・摩耗特性について主として乾燥摩擦下で評価した。また、組成傾斜皮膜の第1層が、アルゴンを用いて作成する皮膜であることから、荷重の影響が軟質基材に影響する場合を考慮し、この皮膜の特性についても検討した。その結果、窒化チタンを主成分とする厚さが約40 μm以上の皮膜は、耐摩耗性の優れた材料として有望であることが明らかになった。また、チタンを主成分とする皮膜は、窒化チタンを主成分とする皮膜よりも摩擦係数が低く、摺動条件によっては良好な摩擦面としての利用が期待される。更に、ここで採用した摩耗実験条件の範囲内では、窒化チタンを主成分とする単相皮膜だけで、十分な基材への接合強度及び耐摩耗性を有すること

が明らかになった。

本研究によって開発されたレーザー溶射法によるチタン-窒化チタン系組成傾斜皮膜が、優れた熱衝撃特性を有することから、宇宙往還機の外壁のような過酷な環境において使用できる可能性が見いだされた。更に、熱中性子吸収断面積が小さいことから、核融合炉の第1壁用材料としても期待される。また、本溶射法は、アシストガスとしてアルゴンを用いて作成した皮膜に気孔が少ないことから、化学工業や海洋開発関連事業において用いられる装置や機械部品の製造技術あるいは補修技術として応用可能である。一方、アシストガスとして窒素を用いて作成した皮膜が耐摩耗性材料として優れていること、及び、組成傾斜皮膜が熱衝撃に対して優れた特性を有することから、高温・高荷重下においても優れたトライポ材料であると期待される。

このように本論文で得られた種々の知見は、化学工業、海洋開発関連工業、航空・宇宙関連産業等の広い分野において、今後必要とされる材料の設計に有益な指針を与えるものである。

## 本論文に関連した発表論文

- (1) "Laser Thermal Spraying "  
Proceedings of the 3rd National Thermal Spray Conference,  
Long Beach (May,1990) 485
- (2) "二重ノズルによるチタン及び窒化チタンのレーザ溶射"  
日本機械学会論文集、Vol.57, No.541,C (1991)3037
- (3) "レーザ溶射に関する基礎的研究(第3報)ー二重ノズルの効果と  
スプレー化条件ー" 高温学会誌、Vol.17, Supplement (1991)397
- (4) "熱衝撃試験機の開発"  
日本機械学会論文集、Vol.57, No.544,C (1991)4029
- (5) "レーザ溶射法による傾斜機能膜の作成 ーチタン・窒化チタン系  
溶射皮膜の組成ー" 日本機械学会論文集、Vol.58, No.548,C (1992)1266
- (6) "Friction and Wear Properties of Titanium Films formed on  
Aluminium by Laser Thermal Spraying" WEAR掲載決定
- (7) "レーザ溶射法による組成傾斜皮膜の作成 ーチタン・窒化チタン系  
溶射皮膜の耐熱衝撃特性ー" 日本機械学会論文集投稿中

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、懇切なるご指導を賜りました九州工業大学工学部 坂本 正史教授、兼田 楨宏教授に衷心よりお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、幾多の貴重なご教示を賜りました九州工業大学工学部 加藤 光昭教授、岸武 勝彦教授及び村上 周太教授に深甚の謝意を表します。

本研究に着手するにあたりご鞭撻を賜りました九州工業大学前学長 井上 順吉博士、九州工業大学工学部 荒木 嘉昭教授、陣内 靖介教授及び山下 忠教授に厚くお礼申し上げます。

また、御多忙にもかかわらず幾たびか四国工業技術試験所に来ていただき、懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました日本溶射協会会長・いわき明星大学理工学部教授 蓮井 淳博士に厚くお礼申し上げます。

本研究は、工業技術院四国工業技術試験所におけるレーザ溶射法に関する研究の一環として行ったものです。

研究をまとめるに際して、ご指導とご援助を賜りました四国工業技術試験所元所長 故 菅坂 和彦博士及び同所元総務課長 松田 貢氏に衷心より感謝申し上げます。

研究の遂行と実験結果の検討に際しては、同所首席研究官 勝村 宗英博士、材料開発部加工技術研究室長 米田 理史博士及び同室主任研究官 内海 明博氏に絶大なご協力とご支援を賜りましたことに対し、心から感謝の意を表します。また、研究の遂行にあたりご支援を賜りました四国工業技術試験所の各位に深甚の謝意を表します。

実験及び分析にご協力を賜りました、石垣機工株式会社開発部 香川 征二郎氏、日本ステンレス株式会社直江津研究所 角地 秀介氏、愛媛大学工学部大学院生 三好 陽氏及び同大学工学部学生 鶴飼 百一氏に心から感謝いたします。