

高周波数パルスデトネーション溶射による 酸化アルミニウム皮膜の特性

花房龍男, 大田耕平^{*1}, 松浦英次^{*2}, 鈴木忠彦^{*3}, 榎原均^{*4}, 遠藤琢磨^{*5}

Properties of aluminum oxide films by high-frequency pulse detonation thermal spraying

HANAFUSA Tatsuo, OOTA Kohei, MATSUURA Eiji, SUZUKI Tadahiko,
EHARA Hitoshi and ENDO Takuma

In this study, the properties of Aluminum oxide films coated by high-frequency pulse detonation thermal spraying were estimated. As a result, the coated films of aluminum oxide with a high melting point have produced with crystallinity of 50% and with low porosity of 1% or below.

高周波数パルスデトネーション燃焼器を用いて、溶融温度が高いセラミックスである酸化アルミニウムの溶射皮膜の形成を試み、その特性を調査した。溶射皮膜形成実験を行ったところ、結晶化度が50%で気孔率1%以下の溶射皮膜を作製することができた。

キーワード：溶射、デトネーション、高周波数、アルミナ

1. 緒 言

近年、環境・エネルギー問題に対応した高機能化・高寿命化製品の製造が求められており、少ない工程で必要な部分に必要なだけ（例：表面にだけ耐磨耗性を付与する等）の機能を持たせる技術は多くの分野で必要とされている。この中で、溶融またはそれに近い状態の粒子を物体表面に吹き付けて皮膜を形成する表面処理法である溶射施工は、石油精製プラントの耐食性皮膜や半導体関連製造装置における絶縁性耐食性皮膜といった多くの分野で利用されている。これらの分野では、高機能かつ高寿命化のために高融点材料の緻密な皮膜が必要とされており、溶射粒子を軟化させつつ、基材に高速で吹き付けることが求められている。

筆者らはこれまでに、適度な高温と高速の衝突スピードが得られるデトネーション（爆轟）に着目し、独自のパルスモードと呼ぶガス供給技術を用いて高回転周波数（20～250Hz）での運転が可能な高周波数デトネーション溶射装置（以下：PD 溶射装置）を開発した¹⁾。また、PD 溶射装置及び溶射方法について特許出願した²⁾。この溶射装置の理論的な特性は、Chapman-Jouguet デトネーション速度が1941m/sec、着火直後の燃焼ガス温度が3363℃、既燃ガス流速が876m/secと算出された。これは従来の溶射装置で用いられる燃焼火炎による溶射用熱源と比較して、

高温度でありかつ高速である³⁾。

そこで本研究では、溶融温度が高いセラミックスである酸化アルミニウム（以下：アルミナ）について溶射皮膜の形成を試み、その特性を調査した。なお、従来アルミナは、高融点材料であるため、プラズマを熱源とした溶射装置によって皮膜形成がされている。しかし、プラズマは熱源の温度が10000℃にもなることから、セラミックスの溶融が進み、冷却の際に凝固収縮が大きくなるため気孔率が数%以上の皮膜となる。一方、燃焼火炎を熱源として用いる溶射装置では、燃焼火炎温度が2000℃以下のためアルミナを軟化させることができず、溶射皮膜の形成が困難であった。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験で用いた溶射装置の概要を図1に示す。燃焼器には、内径10mm、長さ350mmの他端を閉じた円筒管を用いた。燃焼ガスにエチレンガス、酸化剤に酸素ガスを用い、水平対向噴流として供給し、既燃ガスパージ用にはアルゴンガスを燃焼器下側から45度傾けて閉端に向けて供給した。それぞれのガス供給部には内径調整部が接続されており、各ガスの供給量は、各々に対する供給圧と内径調整部とで制御した。点火には燃焼器閉端から34mmの位置と、

*1 西部工業技術センター生産技術アカデミー、

*2 マイメタリコン(株)、*3 鈴木精工(株)、

*4 関西テクノサポート、*5 広島大学

そこから 20 mm の位置に 2 本取り付けた自動車用スパークプラグを使用した。溶射粉体を供給するためのノズルは、閉端から 204mm の位置に設置した。また、燃焼器出口には長さ 100mm の延長バレルを取り付けられるようにした。バルブの開閉および点火のタイミングは、プログラマブルコントローラー（KEYENCE 社製：KV-3000）で制御した。

2.2 供試材

溶射用の基材として、50×50mm の軟鋼平板（SS400）を用い、表面を Ra=2.0~3.0 の表面粗さになるようにアルミナでブラスト処理した。また、本実験では、基材を揺動させず同一場所に溶射皮膜を成膜した。そのため、皮膜は底面が 25mm の凸状皮膜となった。

溶射材料はコーワ研磨材工業（株）製褐色酸化アルミニウム（ Al_2O_3 純度：95%以上、融点：2010℃、平均粒径：(1) 12.4 μm および(2) 8.4 μm ）を用い、アルゴンガスをキャリアガスとして粉体供給速度 10g/min で燃焼器内に供給した。使用したアルミナ溶射粉体を図 2(1)、(2)に示す。この図のように、粒径の分布は比較的揃っているが、鋭角な形状を有する破砕状形状となっている。

これらの装置を用いて、PD 燃焼器運転周波数：250Hz、溶射時間：20sec、溶射ガンと基材間距離：75mm で皮膜を作製し、評価を行った。

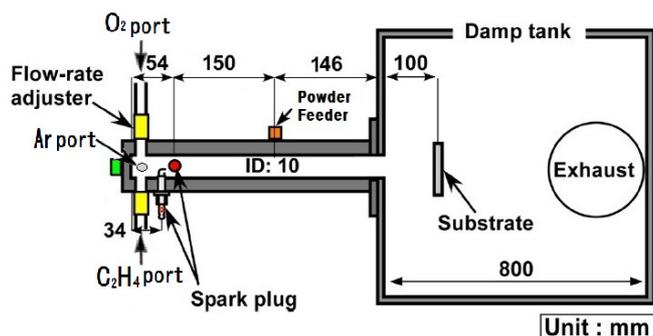


図1 パルスデトネーション溶射装置および実験装置概略図

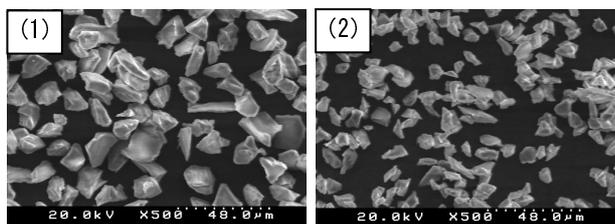


図2 溶射に用いたアルミナ粒子の形状

(1) 平均粒径 12.4 μm 、(2) 平均粒径 8.4 μm

2.3 皮膜の評価方法

皮膜の表面状態は、(株)日立製作所製静電界放出型走査型電子顕微鏡 S-4100 により観察した。

皮膜の断面組織は、基材中心部付近から基材とともに断面を切断し、採取した試料をエポキシ樹脂に埋めた後、エメリー紙およびアルミナにより研磨し、オリンパス（株）製倒立型金属顕微鏡 PMG 3 により観察した。

皮膜の気孔率は、断面観察を行った試料を用いて、前述の走査型電子顕微鏡により 500 倍で観察した画像を基に画像処理ソフト（WinRoof3.1）で 2 値化処理した後、気孔部位の面積率から算出した。

皮膜の組成については、(株)島津製作所製 X 線回折装置 XRD-7000s（Cu 管球）により測定した。測定条件は、測定出力：40mA×40 kV、測定範囲：10-140°、連続スキャン（2°/min）である。

3. 実験結果および考察

3.1 皮膜の表面状態および断面組織

皮膜の表面状態を図 3(1)、(2)に示す。溶射表面は原料粉末の形状を有しない滑らかな凸凹表面であることが分かった。

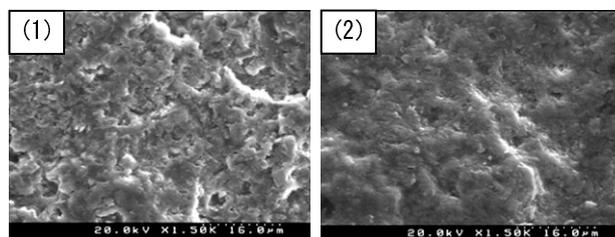


図3 アルミナ溶射皮膜の表面状態

(1) 平均粒径 12.4 μm 、(2) 平均粒径 8.4 μm

各試験片の断面状態を図 4(1)、(2)に示す。表面状態と同様に、原料粉末の形状は有しておらず、微細化した状態となっている。この時の気孔率は、平均粒径 12.4 μm のもので 0.4%、8.4 μm のもので 0.5%となっており、セラミックスにおいても緻密な皮膜を形成できることが分かった。

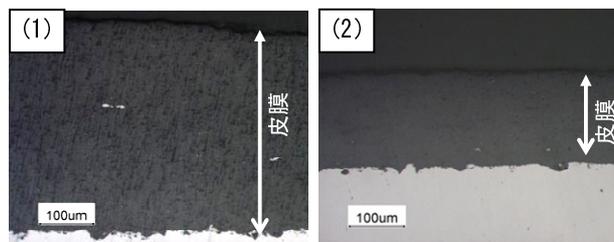


図4 アルミナ溶射皮膜の断面状態

(1) 平均粒径 12.4 μm 、(2) 平均粒径 8.4 μm

3.2 溶射皮膜の組成状態

使用した溶射粒子および成膜した溶射皮膜について、X 線回折分析により組成を求めた結果を図 5 に示す。平均粒径 12.4 μm 、8.4 μm ともその構成相は Al_2O_3 であることが分かる。しかし、溶射粒子と比較してアルミナのピークがブロードになっており、組織が微細結晶化又は非晶質化している。なお、結晶化度は、平均粒径 12.4 μm のもので 50.6%、平均粒径 8.4 μm のもので 50.5%となっていた。PD 溶射と同様に高速で基材に粒子を吹き付けるエアロゾルデポジション法では、高速で吹き付けられた粒子が常温衝撃固化現象により、粒子破砕によって微結晶化し、原料粒子よりも小さな結晶粒（数 nm~数 10 nm）をもつナノクリ

スタルとなるとされている⁴⁾。PD 溶射装置においても同様に基材に溶射粒子が高速に吹き付けられることから、組織が微細結晶化するとともに高温からの急冷により非晶質化したものと思われるが、メカニズムの解明は今後の課題である。

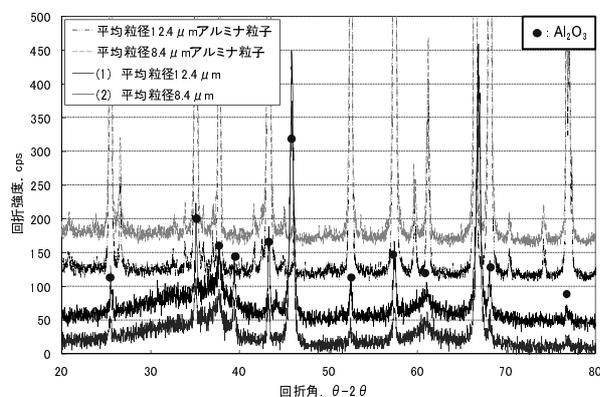


図5 アルミナ溶射皮膜の組成状態

4. 結 言

高周波数パルスデトネーション燃焼器を用いた溶射装置により、熔融温度が高いセラミックスである酸化アルミニウムの溶射皮膜形成を確認することができた。その皮膜は、結晶化度は約 50%であるが、気孔率が 1%以下の緻密な溶射皮膜である。

謝 辞

本研究の一部は、(独)科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム(ハイリスク挑戦タイプ)「超高周波数パルスデトネーション溶射装置の開発」(平成 23 年度)により実施したものである。ここに記し、深く謝意を表す。

文 献

- 1) 花房龍男ほか 11 名：広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告，24, 6-9, (2011)。
- 2) 遠藤琢磨ほか 6 名：“パルスデトネーション溶射装置及び溶射方法” 特願 2010-148692 (2010)。
- 3) 榊和彦：表面技術，59(8), 490, (2008)。
- 4) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構：「エアロゾルデポジション法(ADM)を活用した新製品製造システム普及促進に関する調査研究報告書」，2007, p. 15。