

超高速プラズマ照射とレーザー超急冷による表面改質

Surface Modification by Ultra High Speed Plasma Spraying and by Laser Rapid Quenching

井村 徹*, 広瀬 富佐雄**, 薄葉 州***
Toru Imura, Fusao Hirose, Shu Usuba

Abstract: Plasma spraying experiments were conducted by using a rail gun. By supplying a pulsed high current of more than 100kA. W plasma jet of 1.9 ~ 5.0 km/s in exit velocity and 200 atm in peak pressure was produced, Coating made by the plasma jet of W on a steel substrate was about 10 μ m in thickness. High speed spraying experiments were also conducted in the cases of W spraying to Al, Cu, PZS and Al₂O₃, Ti spraying to steel and Al, and AlTi spraying to steel and Cu. A nonequilibrium hard phase has been constructed in the surface layer of substrate. As another attempt, laser quenching method has been applied to prepare surface modification. Amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉ ribbon was soldered on a stainless steel shaft and laser beam scanned the surface, expecting to reform amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉ soft magnetic layer on the surface by rapid melting and quenching. Noncontact type torque sensor has been constructed by using this technique successfully.

1. はじめに

種々の超急冷法の発達により、非晶質相とか非平衡相が得られ、通常安定相とは異なったそれらの特性の利用が計られるようになってきた。事実、硬さや耐食性や耐摩耗性等の要求される材料表面の改質にも利用された例が見られる様になってきている。^{1) 2)} この報告では、著者らが行なった二つの超急冷技術、即ち、プラズマ・スプレイ法とレーザー急冷法を利用した表面改質に付いて述べることにする。両者共に瞬間加熱による表面層の溶融と超急冷が利用されており、非晶質相ないし非平衡相の出現が見られている。先ずプラズマ・スプレイ法では、鋼、Al、Cu、Al₂O₃ やPSZ等の基板へのWの溶射、鋼とAl基板へのTiの溶射、鋼とCu基板へのAlTiの溶射などが、基板表面の硬化や耐食性向上のために試みられた。また、レーザー急冷法としては、ステンレス鋼シャフト表面へのアモルファス磁性層生成のためにこの方法が利用された。即ち、シャフト表面に、先ずFe₇₈B₁₃Si₉のアモルファスリボンが蝟ずけられ、

次いでレーザービームでその表面を走査することによる瞬間溶融と超急冷で、アモルファス軟磁性層の再生を行ない、非接触型トルクセンサーの製作に利用する試みが行なわれた。

2. 実験装置と方法

2-1. 実験装置

プラズマ溶射実験に用いた通称レールガンの単純化した模式図を図1に示す³⁾。装置は、図に示す通り2本のレールと、電源及びレールにまたがる飛翔体(大電流が流れるとプラズマ化する電極)から成っている。レールに大電流(I)を流すと、この場合右回りにレール → 飛翔体 → レールと電流が流れるが、それにより発生する強い磁束密度(B)の磁場と電流(I)によって作られるローレンツ力(F)により飛翔体は超高速(秒速数キロメートル以上)で飛翔する⁴⁾。この飛翔体の運動エネルギー(数メガジュール)を利用して、難加工材粉末を成形したり、プラズマ化した飛翔体をターゲット材料の表面にぶつけたり、ダイヤモンドの合成などに使ったりする。本実験では、飛翔体(電極)のプラズマを発生させて、材料表面にぶつけてコーティング

* 愛知工業大学機械工学科(豊田市)
** 株式会社デンソー基礎研究所(日進市)
*** 物質工学工業技術研究所(つくば市)

を作るのに用いる。実験では、マッハ5~10程度のWやTi, AlTi などのプラズマが軟鋼, Al, Cu, PZS などの基板(ターゲット)に到達してコーティングがなされることになる。図2は、電磁加速装置の構成-模式図(a)と実物(b)を示したものである。

図3は、レーザー超急冷に用いたターンテーブルを模式的に示したもので、このテーブル上に載せられた磁性アモルファス試料は、テーブルの回転と並進運動により、その表面が隙間なくレーザー照射を受けるようになっている。

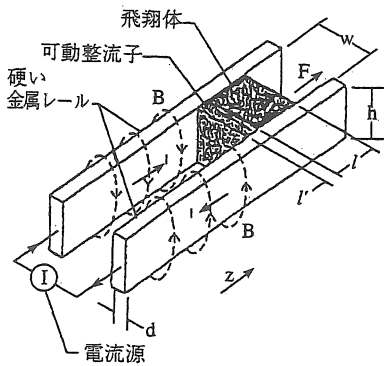


図1 電磁加速装置(レールガン)の動作原理を示す模式図

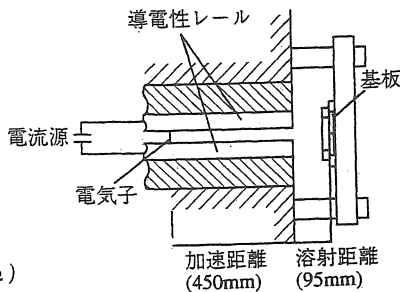


図2 実験に使用した小型電磁加速装置の横断面の模式図(a) 実物の写真(b)

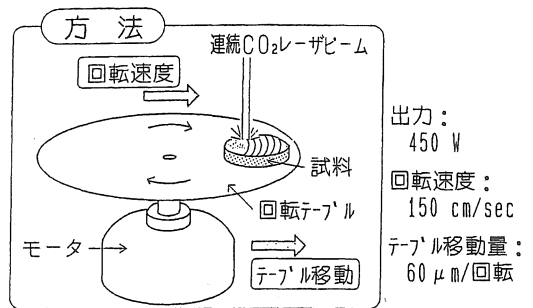


図3 板面に二次元的に非晶質層を作る方法の模式図

2-2. プラズマ溶射の実験方法

まず最初に、高純度の溶射材料を用意し、寸法が9mm x 13mm で厚さ 0.3mmの飛翔体となる板電極を作製する。この板の表面をエメリーペーパーで0.5のグレードまで研磨した上で洗浄しておく。次いで板の13mmのサイドの両端を「と」の形に曲げて、「」の形を作り、その上下辺をレールに接触するようにして飛翔体電極を作る。これに2.5~5kVで100kA 程度の電流を流すことによってプラズマを発生させショットを行なう。表1に溶射実験条件の例を示す。溶射を受けた部分の正四角形の部(基板)部分を、その中心を通り精密切断機で4つにカットする。4つの内、1つは溶射された表面が出るように、あとの3つは、断面が表面に出るように、樹脂を使って埋め込み、観察用試料を作る。まず、光学顕微鏡とSEMを使って溶射皮膜の付き方を調べる。断面の被膜-接合部-基板の硬度分布を調べ、またその順序でEPMAを使って線分析を行なう共に、断面の元素分布を調べる。次いで、マイクロビームX線で同様に線に沿って分析する。又、必要に応じて断面に沿ってフォーカスドイオンビーム(FIB)でTEM用箔試料を作り、接合部のTEM 観察を行なう。図4は、レールガンによる超高速溶射の概念を図にしたものである。レールガンから射出されたプラズマを基板表面に衝突させて、プラズマと基板の間に発生する大きな熱的、機械的相互作用により特徴ある表面層が出来ることを期待する。

2-3. レーザー超急冷の実験方法

最初に、Fe₇₈B₁₈Si₄非晶質磁性合金の薄帯が、銀鍍を用いてステンレス板上に蝟付けされる。この過程では、上記の非晶質合金薄帯は蝟付によって結晶化される。こうして出来た表面薄帯層は、先述の回転円板上に置かれ、連続的なCO₂ レーザービームの照射を受ける。この照射中に、急速回転をさせら

表1 溶射実験条件の1例： E_J は投入ジュールエネルギー、 V_p は粒子速度

実験番号	溶射材料	基板材料	I_{max} /(kA)	E_J /(kJ)	V_p /(km/s)
1	Ti	軟鋼	104	2.96	2.2
2	Ti	軟鋼	50	1.17	1.1~1.2
3	Ti	Al	100	3.7	2.6~2.7
4	Ti	Al	49	1.14	1.0~1.1
○ 5	W	軟鋼	100	3.4	1.8~1.9
○ 6	W	軟鋼	52	1.22	-----
7	W	Al	103	3.14	1.9~2.0
○ 8	W	Al	51	1.22	1.0~1.1

れている円板は、図3に示した如く一方向に動かされている。これにより、ステンレス表面上に蝨付けされた非晶質薄帯は、レーザービームにより瞬間的に熔融し、その上瞬間的超急冷により非晶質状態を取り戻してステンレス板上に $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 非晶質合金層が出来ることになる。図5は、かくして出来た表面層の光学顕微鏡観察結果(a)と、表面層の断面観察結果(b)を示している。図5(b)上のAは、超急冷層(非晶質層)、Bは、レーザービームの重なりで出来た熱影響部(結晶化層)を示し、Cは銀蝨層、Dはステンレス板(基板)の断面を示している。かくして、非晶質軟磁性層が表面に出来たことになる。この磁性層の磁気特性は、次の結果と考察で述べる。

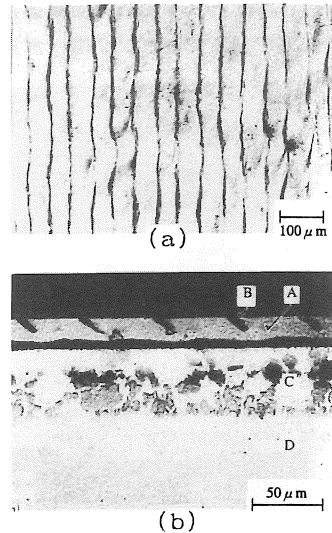


図5 レーザー超急冷法で出来た表面(a)と断面(b)の光学顕微鏡写真

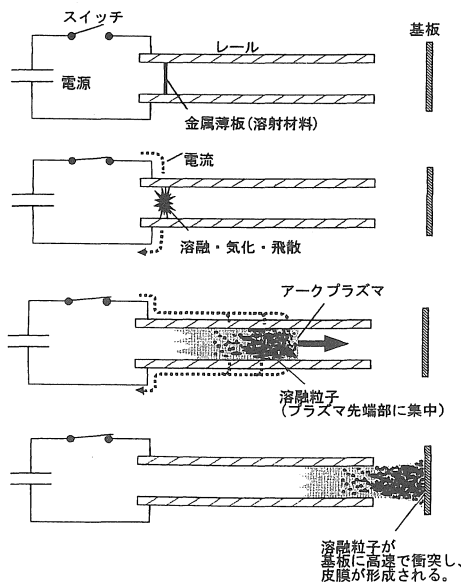


図4 電磁加速装置による超高速溶射の概念図

3. 結果と考察

3.1. プラズマ溶射の場合

プラズマ溶射実験に関しては、軟鋼基板へのWの溶射の場合(図6)、Al基板へのWの溶射の場合(図7)、軟鋼基板へのTiの溶射の場合(図8)、軟鋼基板へのAlTiの溶射の場合(図9)及び銅基板へのAlTiの溶射の場合(図10)を例示して、簡単に結果に付いて述べる⁵⁾。

図6の(A)は、W溶射被膜の断面SEM像、図上のSは基板領域を示しており、BとCは、EPM A元素マッピング像で、Bの白い不定形の粒子はWである。このW粒子は扁平化しておらず、粒子間はFe-W合金相によって緻密に充填されている。また、(B)はEPM A線分析を示す。図7は、Al1基板上にWを溶射した場合の断面のSEM像(上)と、

EPMA元素マッピング図(下2枚)を示している。
 図8は、表1の実験1で、軟鋼基板上に形成された被膜断面のSEM写真Aと、そのEPMA線分析結果B(Aの横線に沿った)を示している。基板と被膜の接合状態は、この場合投入エネルギーの若干の相違や基板物質の違い等による顕著な影響がないことも調べられている。Tiの被膜と基板の界面には、厚さが数ミクロンのFe-Ti拡散領域が存在することが分かった。図9は、軟鋼基板へのAlTi金属間化合物の溶射の場合で、断面SEM観察(左)と横線に沿ったEPMA線分析の結果を示している。層界面に数ミクロン程度の界面相が見られる。また、図10は、Cu基板上へのAlTi系金属間化合物を溶射した場合のEPMAマッピング像(A)と、表面

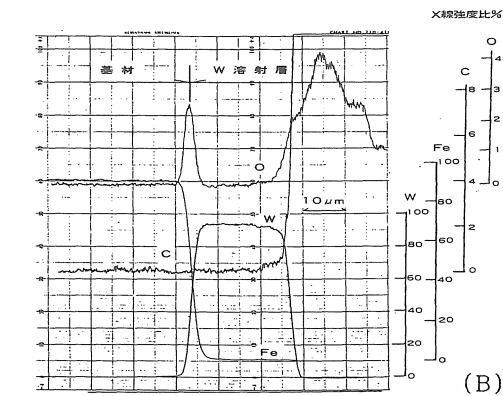
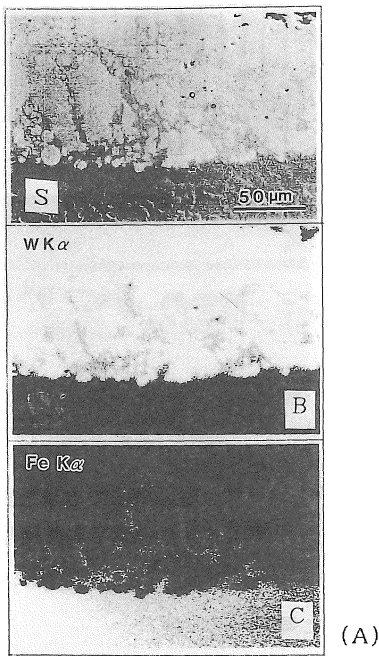


図6 軟鋼基板上的W溶射被膜の断面SEM像(A)とEPMA線分析結果(B)

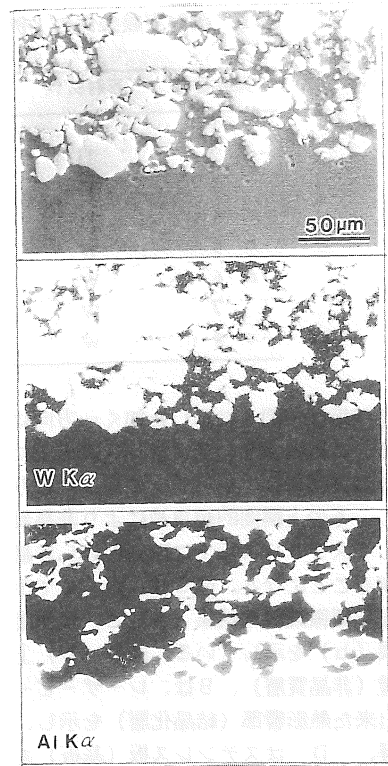


図7 Al基板上にWを溶射した場合のSEM像(上)とEPMA元素マッピング像(下2枚)

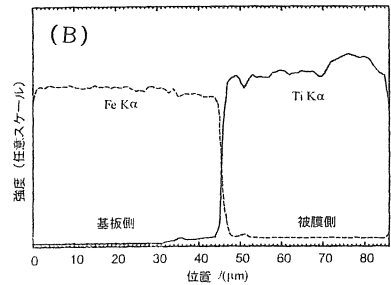
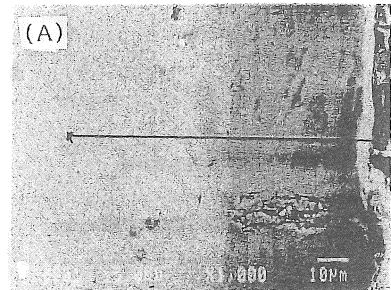


図8 軟鋼基板上的Ti溶射被膜断面のSEM写真(A)とその横線に沿ったEPMA線分析結果(B)

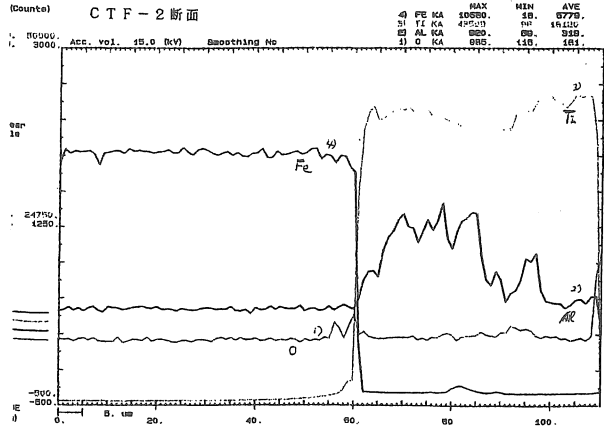
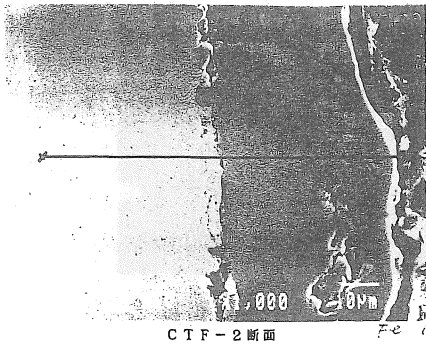


図9 軟鋼基板へのAlTi金属間化合物溶射被膜断面SEM写真(左)とEPMA線分析結果(右)

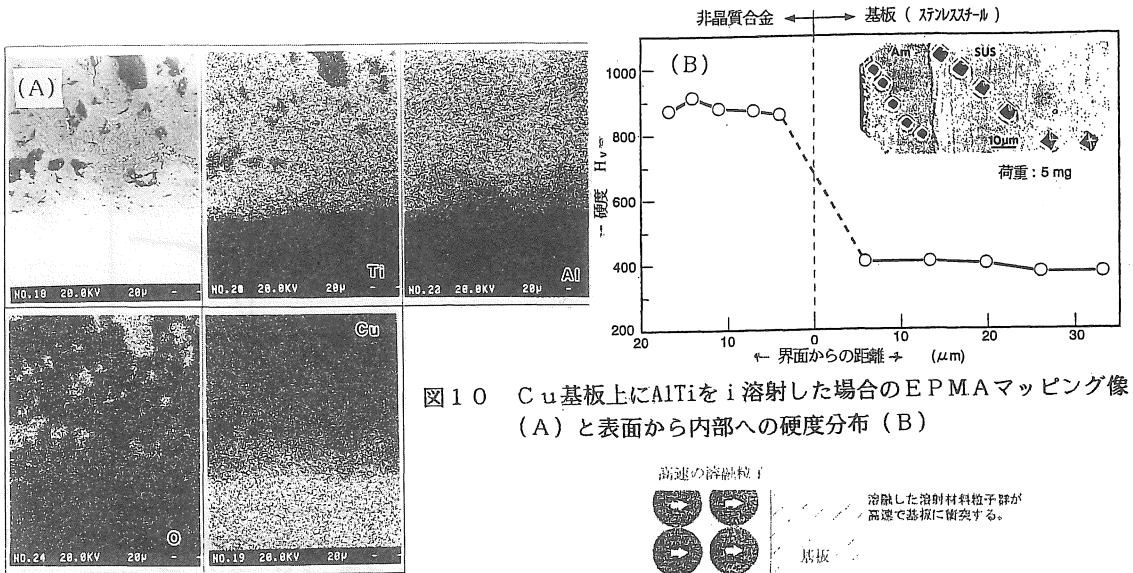


図10 Cu基板上にAlTiをi溶射した場合のEPMAマッピング像(A)と表面から内部への硬度分布(B)

から内部への硬度 H_v 分布(B)を示す。上記例の何れの場合も、表面から内部に進むに従って硬度が基板の硬度に暫定的に低下して行く場合が多いことから、溶射層内の構造変化が伺われる。さて、これまでの解析結果から、今回の超高速金属プラズマの溶射で見られた特徴的な被膜構造とその形成機構を考えてみよう。まず、今回のWの溶射実験で得られたWと基板物質混合層の形成については、図11の形成過程が考えられる⁶⁾。このモデルでは、W粒子群が、基板上で相互に超高速衝突を起こすことによって、W粒子間の低インピーダンス領域、例えば粒子間を充填する基板物質や空隙から、Wジェットが噴出し基板内部に深く侵入する。基板物質は、W粒子やWジェットによって衝撃圧縮を受け、エントロピー増大による温度上昇が生じる。また、W粒子は

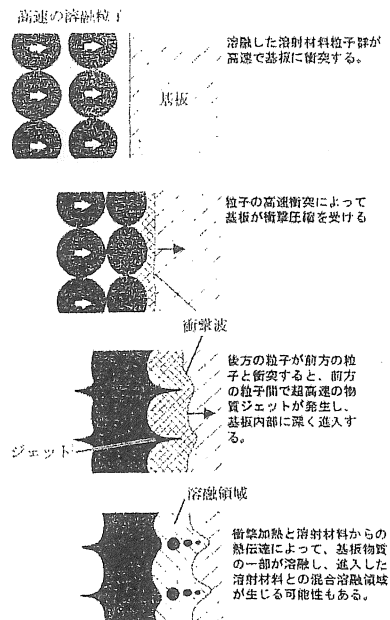


図11 W溶射被膜に見られるW粒子と基板物質の混合層の形成過程の説明図

高温の溶融状態であるから、熱伝達によって基板物質は更に加熱され、Wと基板物質の混合相が形成されることが考えられる。図11は、混合層の形成過程を説明するために提案されたものである。W溶射被膜に見られるW粒子と基板物質との顕著な混合組織は、W粒子の超高速衝突によるジェットが発生が関与している可能性があるものと考えられる。このモデルに従えば、溶射粒子の効果は、溶射材料の衝撃インピーダンスが大きいほど顕著化するから、Tiの場合に混合組織の発生がWに比べて著しくなかったことは、こういった見方と符合する。

3-2. レーザー超急冷の場合

先述のステンレス板の代わりに、丸棒のステンレス軸上に $Fe_{70}B_{10}Si_{20}$ 非晶質合金を鍍付けし、レーザー照射を行ない、軸表面にアモルファス磁性合金層を造り、非接触型トルクセンサーによって軸に働くトルクを計測する場合について簡単に述べる²⁾。軸上にアモルファス磁性合金層を作る方法は、板上に作る場合と全く同じであり、出来上がったものを図12に示す。軸上の多くの斜めの線は、レーザービームの走査方向に出来たアモルファス層に対応する。図13は、作成した非接触型トルクセンサーのセンシング部を模式的に示したものである。図14は、レーザー走査方向と測定磁場を平行にして測ったM-Hカーブである。また、図15は、この非接触型トルクセンサーの検出器ヘッドと静トルク出力特性を示したものであり、検出器ヘッドのレーザー走査方向に対する置き方の違いによる測定出力電圧の違いが示されている。

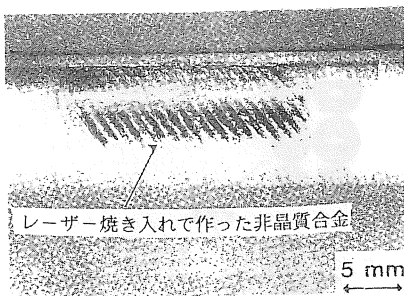


図12 ステンレス軸表面にレーザービームを走査して作った非晶質層

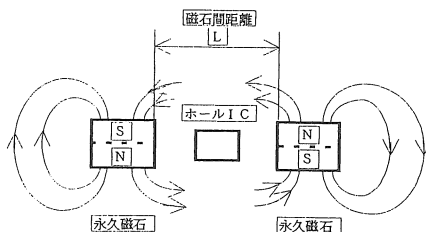
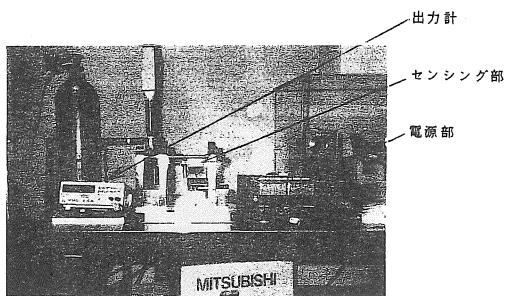


図13 作成した非接触型トルクセンサーのセンシング部の模式図

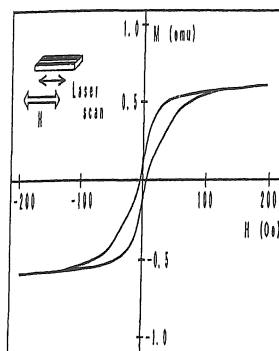


図14 レーザー走査方向と測定磁場を平行にして測ったM-Hカーブ

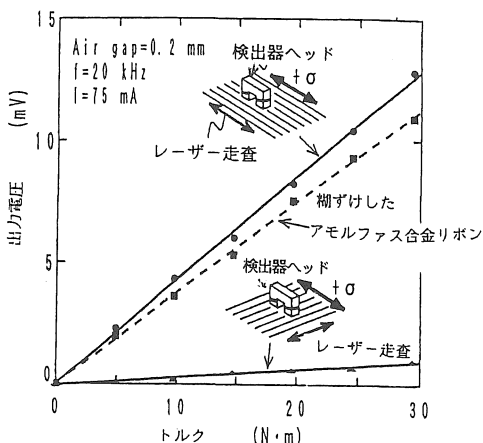


図15 検出ヘッドのレーザー走査方向に対する置き方の違いによる出力電圧の違い

4. 結び

プラズマ溶射による表面被膜形成の場合、今回試みた条件では、いずれも被膜と基板の間に強固な非平衡中間層の形成が見られており、表面改質法として有用な方法となることが示された。また、レーザー超急冷法においては、磁性非晶質層の形成例が示されたが、これは、耐摩耗性、耐食性、耐熱性などの改善にも利用され得ることを示すものであり、今後活用が試みられることを期待したい。

5. 参考文献

- 1) K. Takeda, M. Ito and S. Takeuchi, Formation of Metastable Microstructure by Plasma Spraying and its Application, *Advanced Inorganic Film and Coatings*, by Vincenzini, Techa Srl (1995) pp. 529-538
- 2) F. Hirose, H. Mori, M. Takagi and T. Imura, Characteristics of Amorphous Layer formed by Laser Quenching, *J. Magnetics Society of Japan*, 17 (1993) pp. 401-406
- 3) S. Usuba, Y. Kakudate et al. Development of Rail gun Accelerator at NCL, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. MAG-22, No. 6, (1986) pp. 1785-1789
- 4) S. Usuba, Y. Kakudate et al. Performance of the Discrete Electrode Railgun, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 27, NO. 1 (1991) pp. 611-616
- 5) S. Usuba, S. Fujiwara et al. Preliminary Experiment of a High-Velocity Thermal Spraying using a High-Current Ablation Arc Jet. *T. IEE Japan*, Vol. 114-A, No. 9, (1994) pp. 603-609
- 6) 薄葉州, 藤原修三, 井村徹, 篠原醸, 小出憲三, 生田一成, レールガン溶射における被膜形成機構, *電気学会研究資料 GID-96*, (1996) pp. 1-7

(受理 平成12年3月18日)