

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 年～2012 年

課題番号：22360354

研究課題名（和文） ガストンネル型プラズマ溶射を用いた航空・宇宙用超耐熱材料の開発

研究課題名（英文） **Development of High Heat Resistant Materials for Aero-Space Application by Means of Gas Tunnel Type Plasma Spraying**

研究代表者

小林 明 (KOBAYASHI AKIRA)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：70110773

研究成果の概要（和文）：ガストンネル型プラズマ溶射による複合機能膜の作製プロセスを解明するとともに、高機能・高密度窒化チタン-セラミックス複合膜の膜特性を評価した。セラミックス複合膜では、溶射回数増加により傾斜機能性を高めた。また、ガストンネル型プラズマ反応溶射により純度 95% 以上の TiN 皮膜が得られ、TiN の結晶粒径がナノサイズ（約 100nm）であることを確認した。さらに TiN 膜複合膜の耐食性の向上を果たした。

研究成果の概要（英文）：Gas tunnel type plasma spraying qualifies as one of the prospective methods to produce ceramic composite coatings with high functionality due to its most noteworthy feature of process controllability and operating conditions. Zirconia composite coating with graded functionality of microstructure was formed in a short time. By the plasma reactive spraying TiN coatings with more than 95% purity could be produced simply. The crystal size was 100nm and the corrosion resistance was enhanced.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2011 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2012 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：藤豪工学・航空宇宙工学

キーワード：ガストンネル型プラズマ溶射・ジルコニア複合膜・TiN・超耐熱材料

1. 研究開始当初の背景

原子力、航空宇宙等の先端分野における高温極限環境に耐えうる素材としてセラミックスが注目されてきたが、最近、高強度や高腐食抵抗などに優れた機能を持つ金属ガラスなども魅力的な先端材料の 1 つとして登場してきた。現在、多くの研究者が耐熱材料

の研究開発を行なっているが、プラズマ溶射法などによるコーティング、複合化（複合材料）による応用が簡便な方法として考えられている。

プラズマ溶射は広く使用されているが、セラミックス溶射では、皮膜中の気孔、クラック、界面での密着強度など従来技術で

は解決できない課題が存在する。プラズマ溶射法による高品質の金属ガラスの作製は困難である。そこで国内外で様々な改良研究が進められているが、解決に至っていない。これに対して、本研究で使用するガストンネル型プラズマ溶射は高エネルギー・高効率であり、従来のプラズマ溶射装置では作製されない高品質の非常に緻密で硬度の高いセラミックスコーティングが得られる。これは、プラズマ制御、粉末制御を精密に行うことにより、高品質、高機能膜の作製を可能とする日本独自の技術である。

研究代表者はこの高エネルギーのガストンネル型プラズマを用いた複合機能材料の創製に関する研究を世界に先駆けて行ってきた。これまで独自のガストンネルプラズマ溶射装置により、傾斜機能ジルコニアコーティングなど種々の複合機能材料を作製してその物理的特性を明らかにしてきた。

①. ガストンネル型プラズマ溶射: アルミナ、ジルコニアなど酸化物系セラミックスの複合機能皮膜の作製と、その高機能化(ビッカース硬度、気孔率、耐摩耗性、抵抗率、反射率など)

②. ガストンネル型プラズマによる Ti 材料の表面窒化: 表面硬度 $H_v=2000$ の TiN 膜を約 10 秒の短時間で作製する方法の確立

本研究では、こうした一連の研究成果と、日本独自技術であるガストンネル型プラズマ溶射を用いたセラミックス系の超耐熱材料の開発と航空宇宙の先端分野への適用が検討された。

2. 研究の目的

ガストンネル型プラズマ溶射によるプロセス特性を解明するとともに、高機能・高密度窒化チタン-セラミックス複合膜を作製し、その膜特性を評価する。また、得られた複合膜の耐環境機能性を高め、宇宙・航空機部品への実用化を検討する。

- (1) ガストンネル型プラズマ溶射プロセス特性を実験的・理論的に解明し、厚さ $200 \mu m$ 以上の高機能ジルコニア複合 (TiN-セラミックス) 熱遮蔽膜の高速作製を目指す。その構造及び物理学的・化学的機能性を各種分析装置及び物理学的・化学的試験法を用いて測定する。
- (2) 耐熱セラミックス膜の課題を解決するため、また、プラズマプロセスを用いた加熱処理、複合化処理により TiN-セラミックス複合膜の高機能化(傾斜化)、高密度化を計り、耐熱衝撃性、高温耐食性などを高め、2000K 級の超耐熱材料として開発する。

3. 研究の方法

(1) ガストンネル型プラズマ溶射装置及び実験条件

ガストンネル型プラズマ溶射では、溶射材料を軸方向からプラズマ中心部に向かって供給することができる。Fig. 1 に、ガストンネル型プラズマ溶射装置の模式図を示す。溶射用粉末は、粉末供給器より A で示したプラズマトーチの陰極中心より送給するため、B のガストンネル型プラズマジェットを中心軸に添って飛行する。そこで、溶射用粉末を高温のプラズマ中で有効に加熱・溶融させることが可能である。

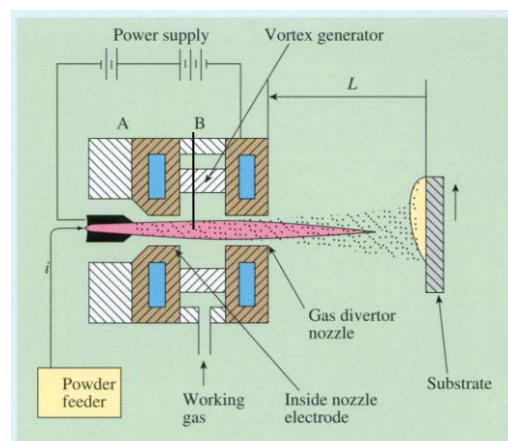


Fig. 1 Gas Tunnel Type Plasma Spraying Apparatus.
A : Conventional type plasma torch
B : Gas Tunnel Type plasma torch
(L=spraying distance)

Table 1 Spraying conditions.

Arc current	160, 200, 300, 400 A
Voltage	40-50V
Spraying distance	50 mm
Working gas Ar flow rate	130 l/min
Feed gas flow rate	10 l/min
Powder feed rate	12, 32 g/min
Traverse number	4, 16 times
Spraying time	30 s

ガストンネル型プラズマ溶射装置を用いて行った溶射実験条件を Table 1 に示す。表面にブラスト処理された SUS 304 基材を溶射距離 $L=50mm$ になるように試料駆動装置に取り付けた。冷却水と作動ガス (130 l/min) を流しながらガストンネル型プラズマジェットを発生させる。その後、中空のトーチ中心電極の穴から溶射粉末(セラミックス)をプラズマ中へ 12 g/min、または 32 g/min で供給する。この場合、4 トラバース、または、

16 トラバースでそれぞれ30秒間 溶射して金属ガラス膜を作製した。プラズマの電流値は $I=160, 200, 300, 400 \text{ A}$ と変化させた。

ガストンネル型プラズマ溶射装置により、ジルコニア、アルミナ混合粉末の粒径、供給量を調整して、膜組織を制御した耐熱性に優れたジルコニア-アルミナ複合膜を種々の条件において形成する。このとき、分光器などを用いてプラズマパラメータを測定し、ガストンネル型プラズマ溶射によるジルコニア複合膜の作製プロセスの効率化について検討する。

(2) ガストンネル型プラズマ反応溶射装置

現有のガストンネル型プラズマ反応溶射装置(下図)において、窒素ガス (N_2) を用いてプラズマジェットを発生させる。次に自動微粉末供給装置を用いてチタン (Ti) 微粉末を電極中心孔より N_2 プラズマ中に軸方向に供給する。 N_2 プラズマ中での窒化反応により、基板表面に厚さ $200 \mu\text{m}$ 以上の高品質窒化チタン (TiN) 厚膜を短時間(10 秒程度)で作製する。

反応溶射では、溶射粉末のプラズマガスとの反応が、一般的に複雑な溶射プロセスをより複雑なプロセスとしている。プラズマ溶射、反応溶射の各種パラメータを高分解能測定し、ガストンネル型プラズマ溶射におけるプロセス特性を解明する。本ガストンネル型プラズマ溶射、反応溶射法による超耐熱・高機能熱遮蔽 TiN-セラミックス複合膜の高速作製法を確立する。

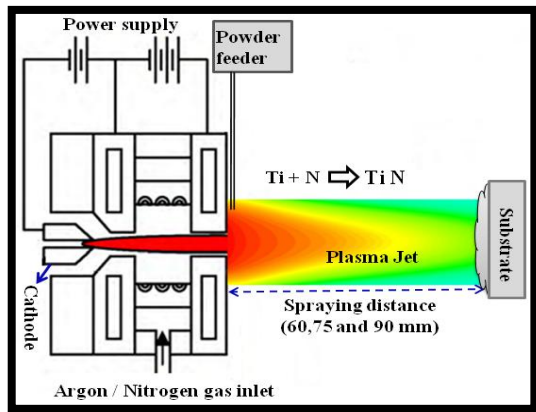


Fig. 2 Schematic of plasma reactive spraying in gas tunnel type plasma spraying torch.

(3) 皮膜評価方法

ガストンネル型プラズマ溶射、反応溶射により得たジルコニア複合膜、TiN-セラミックス複合膜の断面組織を現有の光学顕微鏡、SEM、画像解析システムなどで観察し、気孔(欠陥)、結晶粒径分布などを測定する。同

時に、TiN 複合膜の元素分析をEPMAにより行うとともに、その結晶構造をX線回析法により調べて、TiN-セラミックス複合皮膜の構造を明らかにする。

(4) 機械的機能性、耐食性などの解明

作製した TiN-セラミックス複合膜の性質について、その界面の密着強度を調べるための引張試験や、ビッカース硬度の測定などを行なう。

皮膜の硬さ測定には微小ビッカース硬度計を使用し、試験加重 50 g 、保持時間 20 s の条件で表面から厚さ方向に $20 \mu\text{m}$ ごとに5点の測定を行ない、その平均値を求めた。

金属ガラス皮膜のアブレーション摩耗特性の測定は、ISO 規格のスガ式アブレーション試験により行った。サンプルサイズは $50 \times 50 \text{ mm}^2$ で SiC エメリー紙を使用したホイールの加重は、 29.42 N である。アブレーション試験は、加重時間を変えて行った。

セラミックス複合膜の耐食性、高温耐食性など化学的機能性を測定すると共に、プラズマ溶射によるセラミックス複合化処理を行ない、高温耐食性を向上させるための TiN-セラミックス複合膜の高密度化を計る。また、作製した高密度 TiN-セラミックス複合膜の組織・構造を制御するための新プラズマプロセスを検討する。

(5) 溶射用粉末

溶射粉末は SEM 写真で観察した。溶射用粉末として使用した Ti 粉末の外観を Fig. 3 に示す。粉碎された不定形で Size は $10\text{--}40 \mu\text{m}$ である。

その他、ジルコニア、アルミナ粉末は市販の標準的なものを用いた。また、Fe 基金属ガラス溶射粉末も用いたが、プラズマ溶射において高温、徐冷の条件では、金属ガラスの分解結晶化が起きることが予想される。

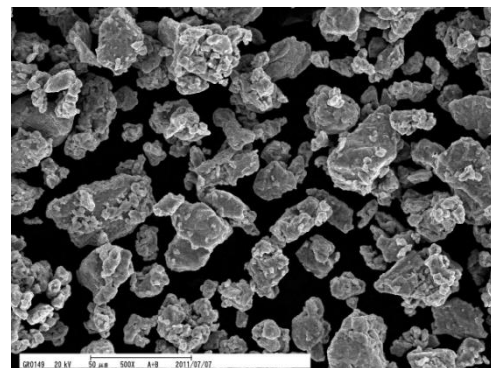


Fig. 3 SEM images of feedstock Ti powder.
Size: $10\text{--}40 \mu\text{m}$
Shape : Irregular

(6)まとめ

熱遮蔽性、熱衝撃特性を向上させ、2000K級超耐熱材料である高機能TiN-セラミックス複合膜の作製法としてのガストンネル型プラズマ溶射、反応溶射の有効性を総合的に評価する。

また、この超耐熱・熱遮蔽材料の応用については、航空宇宙用の各種耐熱材料（ジェットタービン翼、ロケットエンジン内壁、宇宙推進機耐熱部品など）としての適用を検討し、その実用化に向けての可能性を総合的に評価する。

4. 研究成果

(1) セラミックス（アルミナ+ジルコニア）複合膜の高機能化

ガストンネル型プラズマ溶射を用いてセラミックス（アルミナ+ジルコニア）複合膜を作製し、アルミナ混合率の増加により緻密で硬いTBCが出来ることを確認した。また、この高エネルギープロセスにより、膜の表面から基板方向に向かって傾斜機能性を持つことが明らかになったが、溶射回数の増加により、より滑らかな傾斜機能性が実現できた。

熱遮蔽セラミックス複合膜について超耐熱・高機能の特徴を持つ複合コーティングを高速作製により得た。具体的にはジルコニアに対してアルミナ以外にLa2O3、CeO2を加えて数分レベルの短時間で作製した200ミクロンの膜に対して耐熱衝撃性、機械的機能性の向上を果たした。

また、電気炉による複合膜の表面加熱処理（800度）を行ない、高温耐食性を向上させるための検討を行なった。

以上で得られたセラミックス複合膜の耐熱性、耐熱衝撃性、化学的機能性などの評価とともに、宇宙・航空機部品、宇宙推進機などへの適用についての有効性を見いだした。

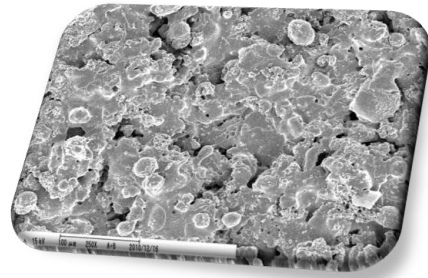
(2) 窒化チタン（TiN）膜の作製

ガストンネル型プラズマ溶射を用いた窒化チタン（TiN）膜の作製については、内部供給に加えて外部供給方式も行い、これまでと同様の結果を得た。

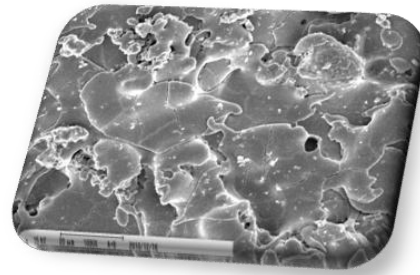
Fig. 4に得られたTiN膜の表面形状を示す。(a)は標準的な皮膜表面で、(b)は完全に溶解したTiN粒子による皮膜表面である。

また、Fig. 5は溶射距離が異なるときのTiN膜の表面からのXRDパターンを示し、この場合、溶射距離が長いほどTiN膜の表面のTiNピークの強度が高くなる。

この場合、作動ガス流量 N2 : 20 l/min, Ar : 180 l/min、プラズマ電流 400 A、L = 75 mmにおいて、95%以上の純度のTiN皮膜が得られた。



(a) Typical surface microstructure of coating



(b) Completely melted splats

Fig. 4 Surface microstructure of coating.

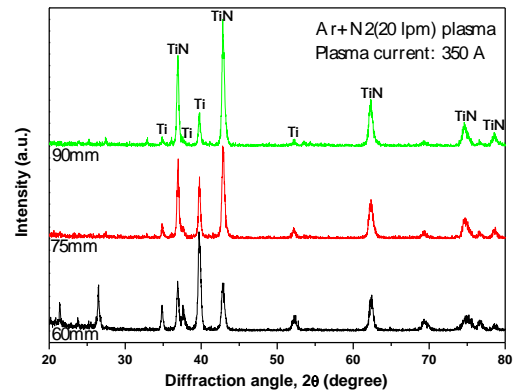


Fig. 5 XRD patterns of Plasma reactive sprayed TiN coatings. (Argon+20lpm N2 Plasma)

最適条件となるTiN皮膜の作製条件を以下に示す。

Table 2 Optimized condition for TiN coating.

Plasma current	: 400 A
Argon flow rate	: 180 lpm
N2 Flow rate	: 20 lpm
Spray distance	: 90 mm
Powder feed rate	: 10 gpm
Carrier gas flow rate	: 7 lpm

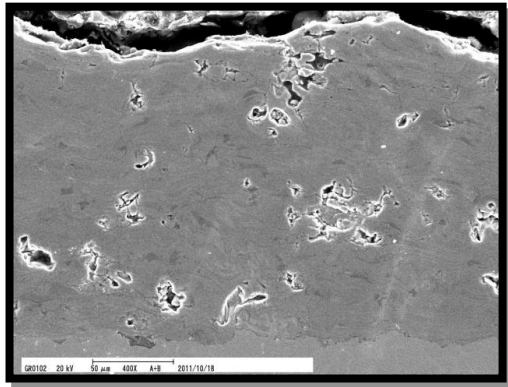


Fig. 6 SEM micrograph of the cross section of the TiN sprayed at plasma current:400 A, spray distance: 90 mm.

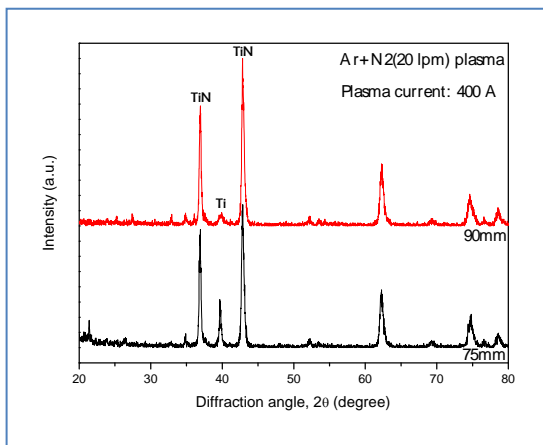


Fig. 7 XRD patterns of Plasma reactive sprayed TiN coatings. (Argon+20lpm N2Plasma)

XRD 分析の結果では、Fig. 7 に示すように TiN 生成効率 は 90 % 以上であることがわかって いる。

また、TEM 分析の結果、TiN の結晶粒 径はナノサイズ (約 100nm) であることを確 認した。(Fig. 8 の左下図)

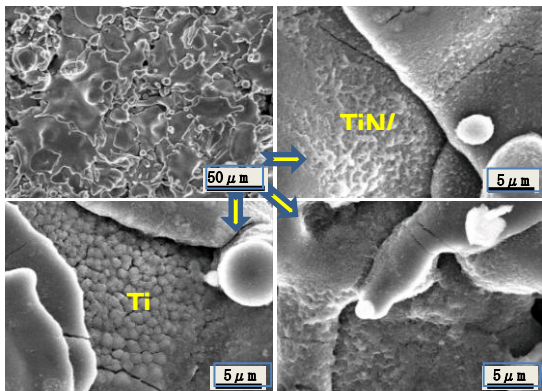


Fig. 8 XRD patterns of Plasma reactive sprayed TiN coatings. (Argon+20lpm N2 Plasma

Fig. 9 は、TiN 膜について断面の硬度分布 を測定した結果である。ビッカース硬さは、 $H_v=1000-1300$ であり、断面中でほぼ一様な硬 さとなっている。このビッカース硬さは、TiN の硬度 $H_v=2000$ より低く、溶射膜の気孔の存 在が原因である。また、TiN 膜の厚さによリ 硬度が低下するが、これは TiN 生成効率、膜 の緻密さなどが原因となっている。

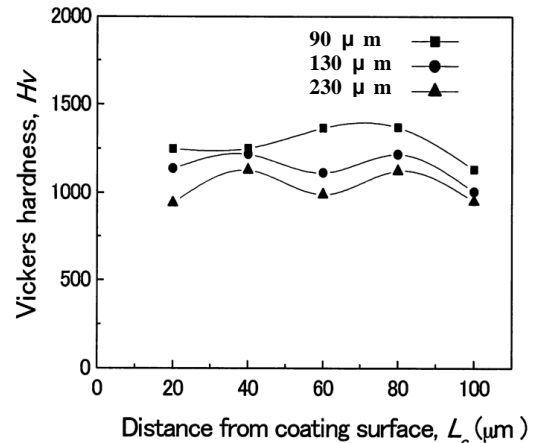


Fig. 9 Relation of Vickers hardness of the coating and distance from surface of the coating.

Fig. 10 は、TiN 膜のスライディング摩耗 テスト後の表面写真である。この結果は Fig. 10 に示したが、10N のロードのとき 70% 、 90% TiN のとき良い値を示した。(Fig. 11)

また、TiN 膜の摩耗量を比較すると、SUS304 の 5 分の 1、Ti の半分以下であった。

さらに TiN 膜複合膜の耐食性について も測定し、良好な結果を得ている。

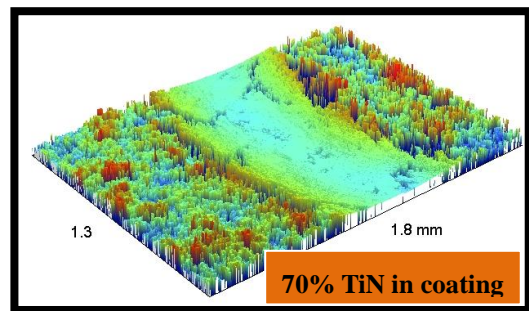


Fig. 10 Wear behavior of TiN coating. (TiN70%)

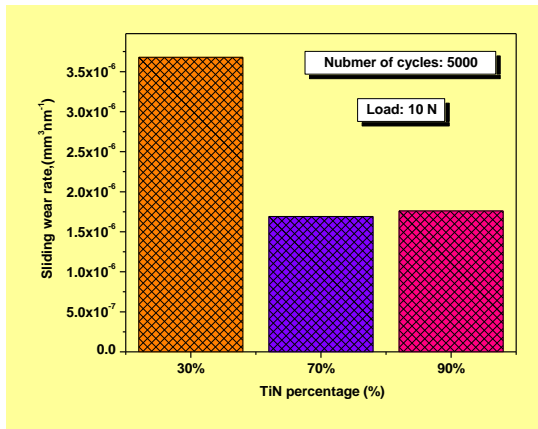


Fig. 11 Sliding Wear rate and TiN percentage.

(3) TiN+ZrO₂複合膜の作製

ガストネル型プラズマ溶射装置において、内部からZrO₂、外部からTi粒子を供給し、TiN+ZrO₂複合膜を作製した。ZrO₂の増加に対して、複合膜の硬度及び接着結合力が増加した。この多層のTiN+ZrO₂の膜においては、500μmを超える密着硬度の高い膜が得られた。

(4) その複合膜の耐食性の向上のため、金属ガラス膜の作製を行い、品質の良い400μmを金属ガラス膜が作製でき、複合膜設計の指針ができた

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- 1) Characterization of gas tunnel type plasma sprayed TiN reinforced Fe-based metallic glass coatings, S. Yugeswaran and A. Kobayashi, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 pp.168-175 (2013)
- 2) Effect of over Aluminizing on Hot Corrosion Behavior and Microstructural Changes of CoNiCrAlYSi Coatings, Produced by HVOF and Diffusional Process, Majid MOHAMMADI, Sirus JAVADPOUR, Ahmad Jenabali JAHROMI and Akira KOBAYASHI, *Frontier of Applied Plasma Technology*, 6 pp.25-31 (2013)

- 3) Sensitivity to experimental errors in evaluating the thermal expansion coefficient of a thermal barrier coating by the coating system specimen, H. Waki, I. Nishikawa, A. Kobayashi, and N. Nishi, *Vacuum*, 88 pp. 93-97. (2012)

[学会発表] (計2件)

- 1) Properties of Gas Tunnel Type Plasma Sprayed Nano Structured Metallic Composite Coatings, Akira Kobayashi, APCPST2012, 2012.12.25, (Kyoto)
- 2) Effect of Processing Parameters of TiN Coating by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, Akira Kobayashi, ITSC2012, 2012.5.22 (Houston, USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 明 (KOBAYASHI AKIRA)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号：70110773

(2) 研究分担者

脇 裕之 (WAKI HIROYUKI)
岩手大学・工学部・准教授
研究者番号：30324825

安藤 康高 (ANDO YASUTAKA)
足利工業大学・工学部・教授
研究者番号：60306107

小紫 公也 (KOMURAESAKI KIMIYA)
東京大学・新領域創成科学研究科・教授
研究者番号：90242825

(3) 連携研究者

宮坂 武志 (MIYASAKA TAKESHI)
岐阜大学・工学部・准教授
研究者番号：60303666