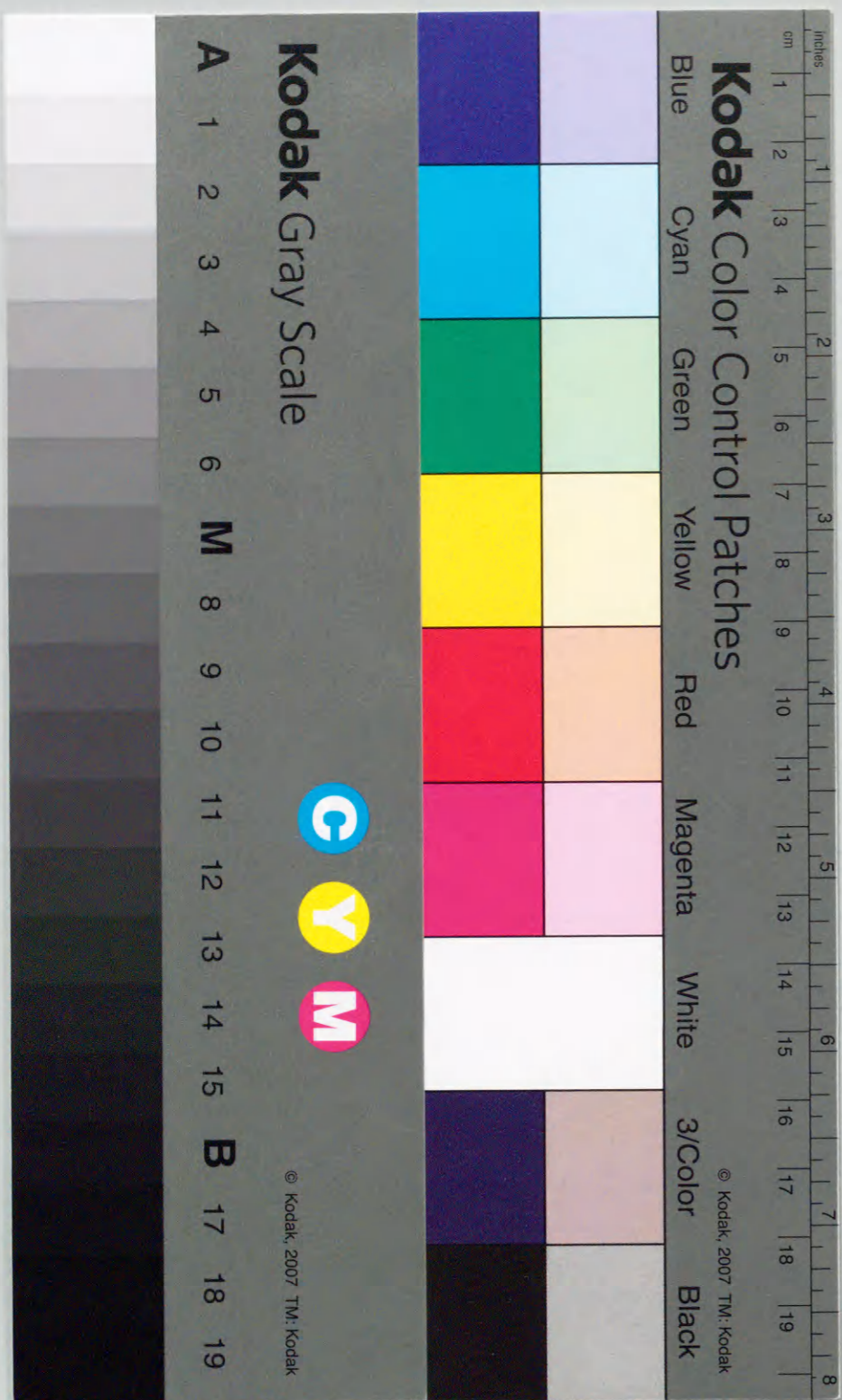


イットリアで安定化したジルコニア系溶射皮膜の組織的欠陥と
熱サイクル中におけるその挙動に関する研究

吉岡 寿 展

1996



第3章 溶射皮膜 5

3-1 緒言 5

3-2 実験方法 11

3-3 実験結果 11

イットリアで安定化したジルコニア系溶射皮膜の組織的欠陥と熱サイクル中におけるその挙動に関する研究

3-4 ア イットリアで安定化したジルコニア系溶射皮膜の組織的欠陥と熱サイクル中におけるその挙動に関する研究 11

(1) 溶射皮膜の組織的欠陥と熱サイクル中におけるその挙動に関する研究 11

(2) イットリアで安定化したジルコニア系溶射皮膜の組織的欠陥と熱サイクル中におけるその挙動に関する研究 11

3-5 結論 11

第4章 プラスチック成形されたポリプロピレンの熱変形に関する研究 11

4-1 緒言 11

4-2 実験方法 11

4-3 実験結果 11

4-4 結論 11

吉岡 寿扇

目 次

第1章 緒論

1-1. 緒言	1
1-2. 溶射法の概要	3
1-2-1. 溶射法の種類	3
1-2-2. 成膜現象	4
1-3. 従来の研究	5
1-3-1. 成膜のメカニズム	5
1-3-2. ポロシティーの生成	9
1-3-3. ジルコニアの一般的特性	13
1-4. 本論文の研究目的	20

第2章 溶射皮膜形成時に導入されるポロシティー

2-1. 緒言	22
2-2. 実験方法	22
2-3. 実験結果	25
2-4. 考察	31
2-4-1. 空隙率と粒子速度との関係	31
2-4-2. 皮膜断面硬度及び付着力	33
2-4-3. 他の溶射法との比較	35
2-5. 結論	39

第3章 微小亀裂

3-1. 緒言	41
3-2. 実験方法	41
3-3. 実験結果	43
3-4. 考察	55
3-4-1. 粒子及び皮膜の断面構造	55
3-4-2. 微小亀裂導入機構の推定	55
(1) 鋼基板と皮膜との熱膨張係数の相違に基づく応力	56
(2) 溶射粒子が凝固直後に基板あるいは表面皮膜の温度近傍まで急冷されることによって粒子と基板あるいは皮膜表面との間で生ずる応力	58
(3) 皮膜の変態に伴う体積変化により生ずる応力	59
3-4-3. ポロシティーとの関連	59
3-5. 結論	60

第4章 プラズマ溶射されたジルコニア皮膜の熱サイクル中における系相変化

4-1. 緒言	61
4-2. 実験方法	61
4-3. 実験結果	62
4-3-1. 同定上の判断基準	62
4-3-2. 溶射前の粉末のX線回折結果	66
4-3-3. 溶射後の皮膜のX線回折結果	67
4-3-4. 熱サイクルにおけるX線回折結果	71
4-4. 考察	76

4-4-1. 溶射前後での相の変化	76
4-4-2. 熱サイクル中の相の変化	84
4-5. 結論	88
第5章 熱サイクル中におけるジルコニア系溶射皮膜のアコースティック・エミッションと欠陥生成挙動	
5-1. 緒言	90
5-2. 実験方法	90
5-3. 実験結果	91
5-3-1. アコースティック・エミッションの発生挙動	91
5-3-2. 組織観察	97
(1) 断面組織観察	97
(2) 表面組織観察	98
5-4. 考察	98
5-4-1. 熱サイクルにおいて導入される欠陥と皮膜組成との関連	98
5-4-2. 熱サイクル中における欠陥導入の応力発生因子	106
(1) 変態による応力	106
(2) 皮膜と基板との熱拡散係数の違いにより皮膜内に生じる温度勾配による応力	106
(3) 皮膜と基板との熱膨張係数の相違に基づく応力	107
5-5. 結論	114

第6章 総括と今後の課題	
6-1. 総括	116
6-2. 今後の課題	118
参考文献	120
参考論文	126
謝辞	127

第1章 緒論

1-1. 緒言

近代技術の発展は材料の使用温度、圧力や速度の増加などにより、機械や装置の稼働条件の過酷化をもたらし、それに耐える材料開発が急務とされている。これらの要求を満たすためにはユニークな性質をもつ新材料の開発が必要である。

例えば、火力発電用ボイラーやガスタービン、自動車などのエンジン、航空機や産業用のガスタービン、石油化学工業を初めとする各種化学反応装置など高温で運転される機器の種類はしだいに増加し、運転条件も過酷化の一途をたどっている。中でも、航空機用ガスタービンの運転温度は離陸時には 1400°C にもなり、エンジンの心臓部はNiやCo基の耐熱材料が使用されて来たが、それでも耐えられない温度域に達している。

1957年スプートニクが打ち上げられて以来、宇宙への夢は現実のものになりつつある。そのため、スペースシャトル、スペースプレーンを中心とする宇宙輸送システムの研究開発が進められており、その本格的な運用は今世紀末には始まるといわれている。このような状況下で、 1000°C をはるかに越える高温を必要とする装置の需要が増加するものと予想される。

このように苛酷化する条件下での材料に対するニーズは多様化し、それに耐え得る材料の開発が求められている。そのひとつの方法が従来の構造材料に特殊な性質を持つ材料の皮膜を形成させるというものである。これには用途に応じて、耐熱性、耐摩耗性、耐酸化性などを付与するセラミック・コーティング技術があり、溶射法もそのひとつである。必要な機能としては、例えば以

下に示したようなものがあり、用いられる溶射材料は要求される機能によって選定される。

- a) 機械的機能：高硬度、耐摩耗性、潤滑性
- b) 電氣的機能：絶縁性、半導性、伝導性、超伝導
- c) 化学的機能：吸着、触媒、耐食、耐酸化性
- d) 熱的機能：耐熱、断熱
- e) 生体機能：適合性
- f) 磁氣的機能：強磁性、高透磁性

溶射材料としては、酸化物系セラミック、炭化物系セラミック等種々あるが、とりわけ酸化ジルコニウム（ジルコニア： ZrO_2 ）系材料は、耐熱、断熱性に優れ、ロケット・ブースターノズルやジェットエンジン用及び発電用のガスタービン燃焼部耐熱保護皮膜等に適用されている。これは、一般のジルコニア焼結体の数分の1から10分の1といわれる溶射皮膜の熱伝導率の低さ¹⁻¹⁾という特性が発揮されている。また、最近では、高温下での固体電解質特性を利用し、酸素の濃度勾配による発電用素子すなわち固体電解質型燃料電池の電解質膜としての研究がなされている^{1-2), 1-3)}。このように、溶射は、機能材料を利用する高付加価値表面改質技術の一つとして定着してきている。

1-2. 溶射法の概要

1-2-1. 溶射法の種類

一般に、溶射法は、用いられる熱源によって分類されることが多い。溶射法の種類と溶射材料の形態を¹⁻⁴⁾ Fig. 1-1に示す。これから分かるように、熱源は可燃性ガスと電気に大別される。前者は炭化水素と酸素の燃焼熱を利用し、後者は電気エネルギーをアーク、プラズマ・ジェットあるいはレーザーに変えて、その中に溶射材料を導入してこれに熱エネルギーと運動エネルギーとを付与して基板表面に吹き付けるのである。また、ごく最近、レールガンを用いた溶射¹⁻⁶⁾の報告もあり、溶射法の変遷・進歩は今後も続くものと見られる。

Heat source		Method	Type of material
Gas	Spraying method	Gas flame	Wire, Rod, Powder
		H. V. O. F. *)	Powder
		Detonation	Powder
Electricity	Spraying method	Arc	Wire
		Plasma	Powder
		Wire explosion	Wire
		Laser ¹⁻⁵⁾	Wire

*) H. V. O. F. : High Velocity Oxygen Fuel gas flame

Fig. 1-1 Variety of thermal spraying methods and materials to be sprayed. ¹⁻⁴⁾

1-2-2. 成膜現象

溶射成膜現象を模式化したものをFig. 1-2 ¹⁻⁷⁾に示す。熱源及び加速源によって加熱溶融そして加速された粒子が、高速度で飛行し、やがて基材表面に衝突することによって扁平化・積層し皮膜を形成する。従って、溶射材料としては金属、セラミックス、合成樹脂など安定した溶融現象を伴う物質であれば使用可能であるため、その選択領域が広い。ただ、溶射熱源の種類や条件によって溶射飛行粒子の温度、速度、滞留時間、雰囲気ガスとの接触時間、基材表面への衝突エネルギーなどが異なるため、溶射皮膜の物理的、化学的性質が大きく変化するであろう事は容易に想像できる。従って、溶射方法、溶射材料および溶射条件の選定は皮膜製作において重要な因子である。

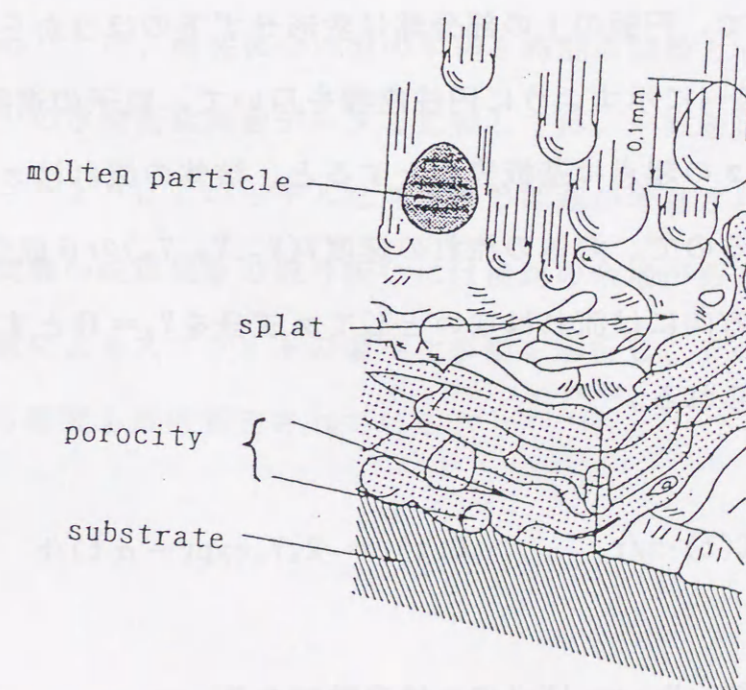


Fig. 1-2 Schematic coating mechanism. ¹⁻⁷⁾

1-3. 従来の研究

1-3-1. 成膜のメカニズム

スプラット(splat)の変形過程については、幾つかのモデルが検討されており¹⁻⁸⁻¹⁻¹²⁾、それらによるとスプラットの速度が大きく影響することが報告されている。

ここではFukanuma¹⁻⁹⁾に従って、Fig. 1-3のように溶融した球状の粒子が速度 V_0 で基板の上に衝突し、それが基板上で粘性流動して一定厚さを持つ円板になる場合を考える。粒子は粘性流体とし、凝固が始まる前に完全に平板になり、その溶体の密度や粘性は変化しないと仮定する。衝突前において直径 d の球体である溶融粒子は、Fig. 1-3(b)に示すように基板あるいは既に生成されている皮膜上に衝突すると、先ず半径 R_0 の半球状に広がったのち、さらに水平方向に広がるものとする。このとき円板部の厚み h は扁平の全過程を通して一定で、円板の上の部分球は変形せず下のほうから欠けていくものとする。Fig. 1-4に示すように円柱座標を用いて、粒子の進行方向の逆方向を z 軸にとり z の起点は基板表面とすると、溶体の流れは z 軸の周りで対称性をもっているので、溶体の流れの速度 $V(V_r, V_\theta, V_z)$ の θ 成分は $V_\theta = 0$ となる。また、 z 方向には流れはないとして z 成分を $V_z = 0$ とする。この場合、 V_r は次式で与えられる。¹⁻⁹⁾

$$V_r = C(t) \cdot z/r \quad C(t) = R_0 V_0 \exp(-\alpha t)/h \quad (1-1)$$

ここで、 t は時間、 $V_0 = |V_0|$ で α は定数である。

$R_0 \leq r \leq R$ の範囲に広がった溶体の量は $r \leq R_0$ の範囲から流れ出た溶

体の量に等しいので次式が成立する。

$$\begin{aligned} \pi(R^2 - R_0^2)h &= 2\pi R_0 \int_0^t \int_0^h V_r(R_0) dz dt \\ &= \pi R_0 V_0 h (1 - e^{-\alpha t}) / \alpha \end{aligned} \quad (1-2)$$

(1-2)式より、 $t = \infty$ のとき $R = R_m$ とすると α が求められる。すなわち、

$$\alpha = R_0 V_0 / (R_m^2 - R_0^2) \quad (1-3)$$

(1-3)式より水平方向への流速 V_r は次式で与えられる。

$$V_r = dR/dt = \alpha (R_m^2 - R^2) / 2R \quad (1-4)$$

Fukanuma¹⁻⁹⁾は、衝突後の円盤の半径を時間の関数として表し、それとEngel¹⁻¹³⁾の水滴衝突実験データと比較して良い一致を得ている。しかし、仮定にあったようにこのモデルは熱伝導の問題が考慮されておらず、急冷凝固を伴う実際の成膜現象の取り扱いには検討の余地があるということから、実際の溶射によるスプラットの扁平化挙動を解析し、その機構を明らかにしようとする研究も最近報告されている¹⁻¹⁴⁻¹⁻¹⁷⁾。

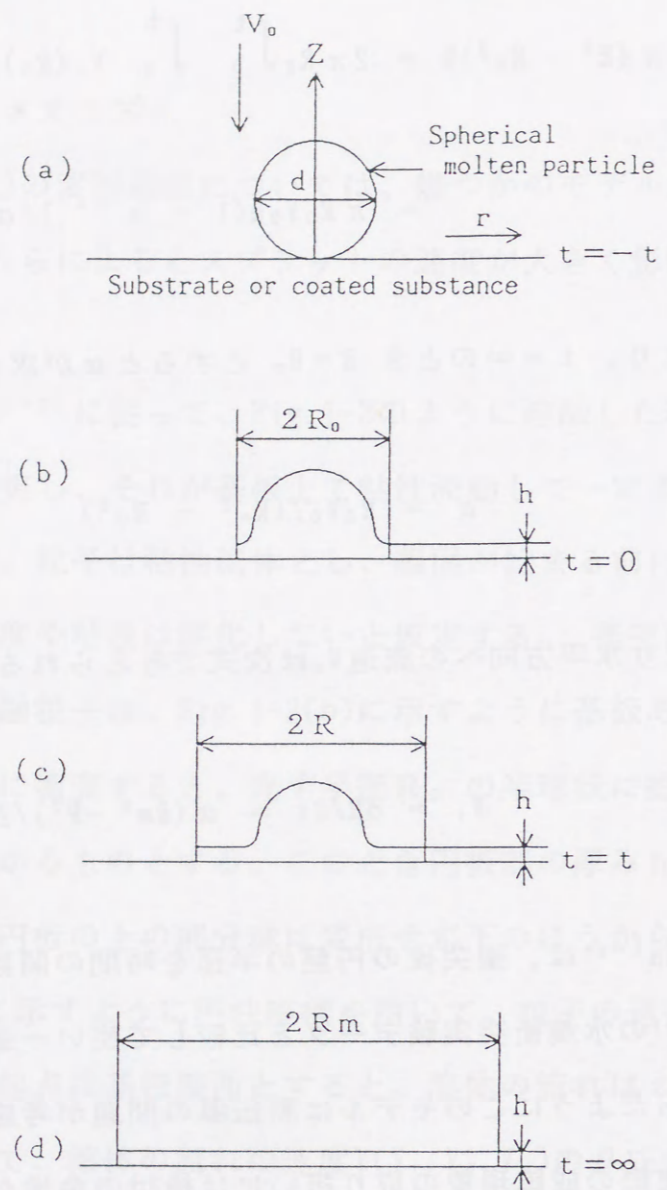


Fig. 1-3 Flattening process of a spherical molten particle.

- (a) at $t = -t$
- (b) at $t = 0$
- (c) at $t = t$
- (d) at $t = \infty$

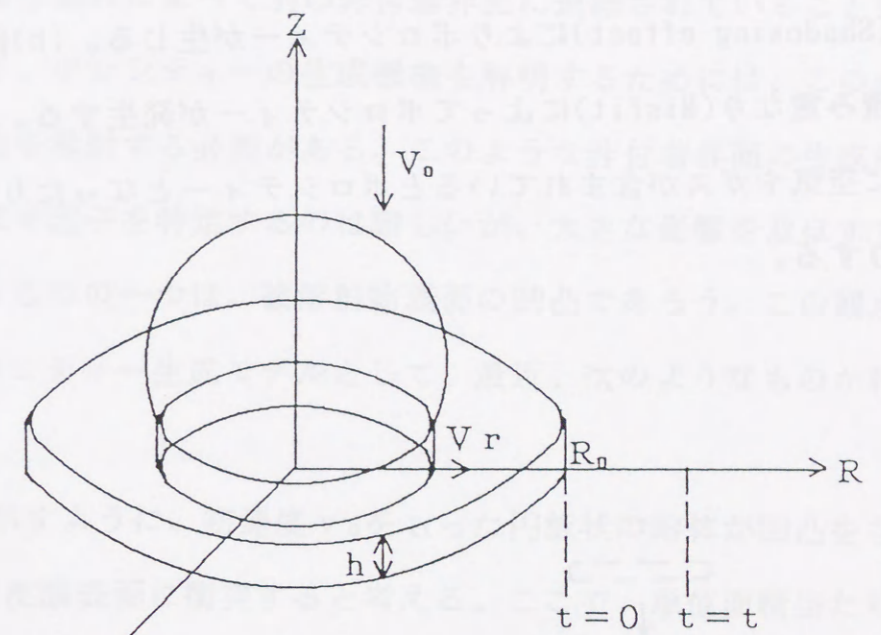


Fig. 1-4 Cylindrical coordinate.

1-3-2. ポロシティーの生成

溶射を実行すると多数のポロシティー (porosity) が発生しやすい事は周知の事実である。溶射層の生成時に発生するポロシティーの発生機構として Fig. 1-5 に示したようなものが想定されている¹⁻¹⁸⁾。すなわち、(a)各粒子が基板に達したときに平均として同じ方向に並び、その結果、陰影効果 (Shadowing effect)によりポロシティーが生じる。(b)偏平粒子の不完全な積み重なり (Misfit)によってポロシティーが発生する。(c)基板の凹部 (Hole) に空気やガスが含まれているとポロシティーとなったり密着不完全となったりする。

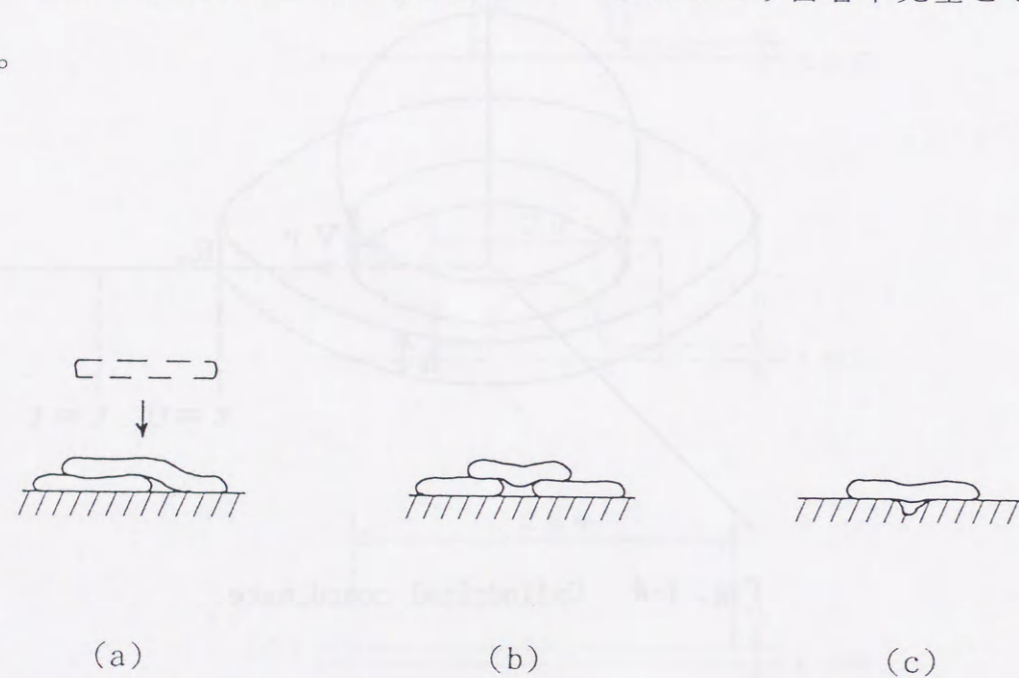


Fig. 1-5 Process of porosity formation.

- (a) Shadowing effect
- (b) Misfit
- (c) Hole

Arataら¹⁻¹⁹⁾は、電気メッキ法による銅の皮膜内析出法を用いて、アルミナのプラズマ溶射皮膜における偏平粒子間界面の形態を調査し、個々の偏平粒子間界面に付着界面 (bonded interface) と非付着界面 (nonbonded area) とが存在することを示した。同時に彼らは、この非付着界面の一部が個々の粒子内に発生した微小割れによって別の非付着界面に連結されていることも示した。したがって、ポロシティーの生成機構を解明するためには、この非付着界面の生成挙動を検討する必要がある。このような非付着界面の生成に支配的に影響を及ぼす因子を特定するのは難しいが、大きな影響を及ぼさずであろうと予測されるものの一つは、被溶射物表面の凹凸であろう。この観点から検討されるポロシティー生成モデルとして、最近、次のようなものが報告されている¹⁻⁹⁾。

今、Fig. 1-6に示すように、初速度 v_0 をもった円板状の溶体が凹凸をもった基板上もしくは皮膜表面に衝突すると考える。ここで、単位面積当たりのくぼみ (hole) の空間の総体積を V_0 とする。基板上の凹凸のため、この空間の体積が V_0 から V まで圧縮されるとすれば、その仕事量は次式で与えられる。

$$\int_{v_0}^v (-P) dv = \rho (V_0 - V) v_0^2 / 2 \quad (1-5)$$

ここで、 P は圧力、 ρ は溶体の比重そして v_0 は衝突時の速度である。

気体の体積と圧力の間に $PV^n = k$ (一定) の関係があるとすれば、(1-5)式左辺は

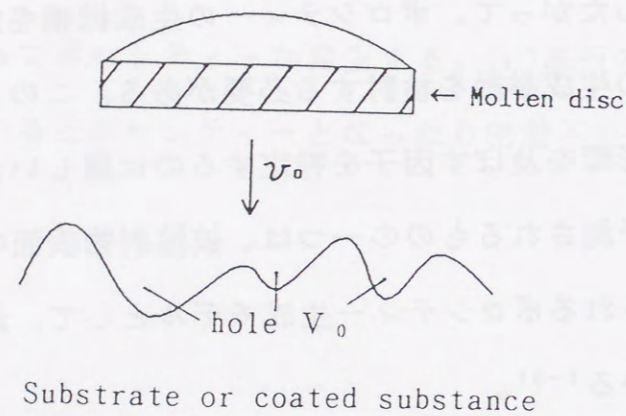


Fig.1-6 Rugged surface impinged by molten disc.

$$-k \int_{v_0}^v V^{-n} dv = \{(V/V_0)^{1-n} - 1\} / (n - 1)$$

となり、これを代入してくぼみの体積変化比 V/V_0 で整理すると(1-5)式は

$$\{(V/V_0)^{1-n} - 1\} / (1 - V/V_0) = (n - 1) \rho v_0^2 / 2 P_0 \quad (1-6)$$

となる。ここで、 P_0 は初期のガス圧力である。

$V/V_0 \ll 1$ のとき、(1-6)式は

$$(V/V_0)^{1-n} = (n - 1) \rho v_0^2 / 2 P_0 \quad (1-7)$$

となる。

(1-7)式はポロシティの体積が衝突時の速度、溶体の比重および初期のガス圧力 P_0 に依存する事を示している。ただし、(1-7)式では凝固時における溶体と固体との溶解度の差によるガスの放出が無視されているため、実際には(1-7)式で与えられる V よりも多くなるであろう。このようなモデルに対する実際の皮膜による検証はあまりなされておらず、本研究の後章において、これを試みた結果を示す。

また、初期のガス圧力 P_0 の寄与については、ごく最近の研究で大気圧下での溶射皮膜と減圧雰囲気下での溶射皮膜との比較からその寄与が考えられているものもある。^{1-20, 1-21)}

1-3-3. ジルコニアの一般的特性

(1) ジルコニアの結晶構造と相変化

純ジルコニア (ZrO_2) は3種類の結晶構造をもち、Fig. 1-7に示すように常圧において高温側から立方晶 (C相, 格子定数 $a = 0.507\text{nm}$)、正方晶 (T相, 格子定数 $a = 0.509\text{nm}$, $c = 0.513\text{nm}$) そして単斜晶 (M相, 格子定数 $a = 0.514\text{nm}$, $b = 0.521\text{nm}$, $c = 0.513\text{nm}$, $\beta = 99.3^\circ$) へと変態する¹⁻²²⁾。このとき、それぞれの変態時に+2.4%, +7.4%の体積変化を伴う¹⁻²²⁻¹⁻²⁴⁾。このうち、正方晶から単斜晶への変態はマルテンサイト変態^{1-22, 1-25-1-27)}であることが報告されている。この変態は1200K付近で起こり、体積膨張を伴うので高温からの冷却中に亀裂を生じ、場合によっては材料を破壊に至らしめる。したがって、緻密な純ジルコニアは変態点以上の高温下での構造用材料としては適さない。

Temperature	1443K	2643K
	Monoclinic ←	Tetragonal ← Cubic
Volume change	+7.4%	+2.4%

Fig. 1-7 Phase transformations and volume change of ZrO_2 .

ところが、Garvieら¹⁻²⁸⁾は、常温では不安定であった正方晶の準安定化に成功し、この変態を抑制している。ジルコニアにCaO, MgOあるいは Y_2O_3 等の金属酸化物を固溶させると、高温相であるT相やC相の安定領域が低温域まで広がる。これら金属酸化物は安定化材と称され、その添加量の

加減によって完全にあるいは部分的に変態を抑制したものが、安定化あるいは部分安定化ジルコニアである。この安定化のメカニズムは、 Zr^{4+} の一部がイオン半径の大きい Ca^{2+} , Mg^{2+} あるいは Y^{3+} 等に置換されることによって平均陽イオン半径が増大し、蛍石構造が低温まで安定になると言われている¹⁻²⁴⁾。また、高温相が低温域まで過冷されたものは準安定ジルコニアと呼ばれている。一般に安定化ジルコニアと言われているものは、この準安定ジルコニアと先述の安定化ジルコニアとを総称しているものである。

ジルコニアと各種安定化材との平衡状態図をFigs. 1-7 ~ 1-9^{1-29, 1-30)}に示す。Fig. 1-8は、Scott¹⁻³⁰⁾によって得られた $ZrO_2-Y_2O_3$ 系の状態図である。この系については、この他にも数人の研究者によって状態図が報告されているが、それらの間には特に低温で著しい相違が見られる¹⁻³¹⁾。この原因として低温域におけるジルコニアの陽イオンの拡散速度が極めて遅いことなどがあげられている¹⁻³²⁾。これらの状態図から分かるように、安定化材はいずれの状態図においても高温相を低温度まで安定に存在させる働きをもっている。

ジルコニア溶射膜においても、その機械的性質や温度変化時の挙動を調査するうえでこれら結晶構造や相変化についての知識が必要となる。

(2) ジルコニアの代表的物性

Table 1-1 に $ZrO_2-8\text{wt}\%Y_2O_3$ ジルコニアをはじめとする代表的な酸化物系セラミックスと基板金属としてよく用いられる炭素鋼及びステンレス鋼 (SUS304)の主に熱的な物性値¹⁻³³⁻¹⁻³⁷⁾を示す。この中で、ジルコニアは、他のセラミックスに比べて熱膨張係数が最も金属のそれに近くかつ熱伝導率が最も低い。ジルコニアの溶射皮膜が高温での耐熱及び断熱用途に重用

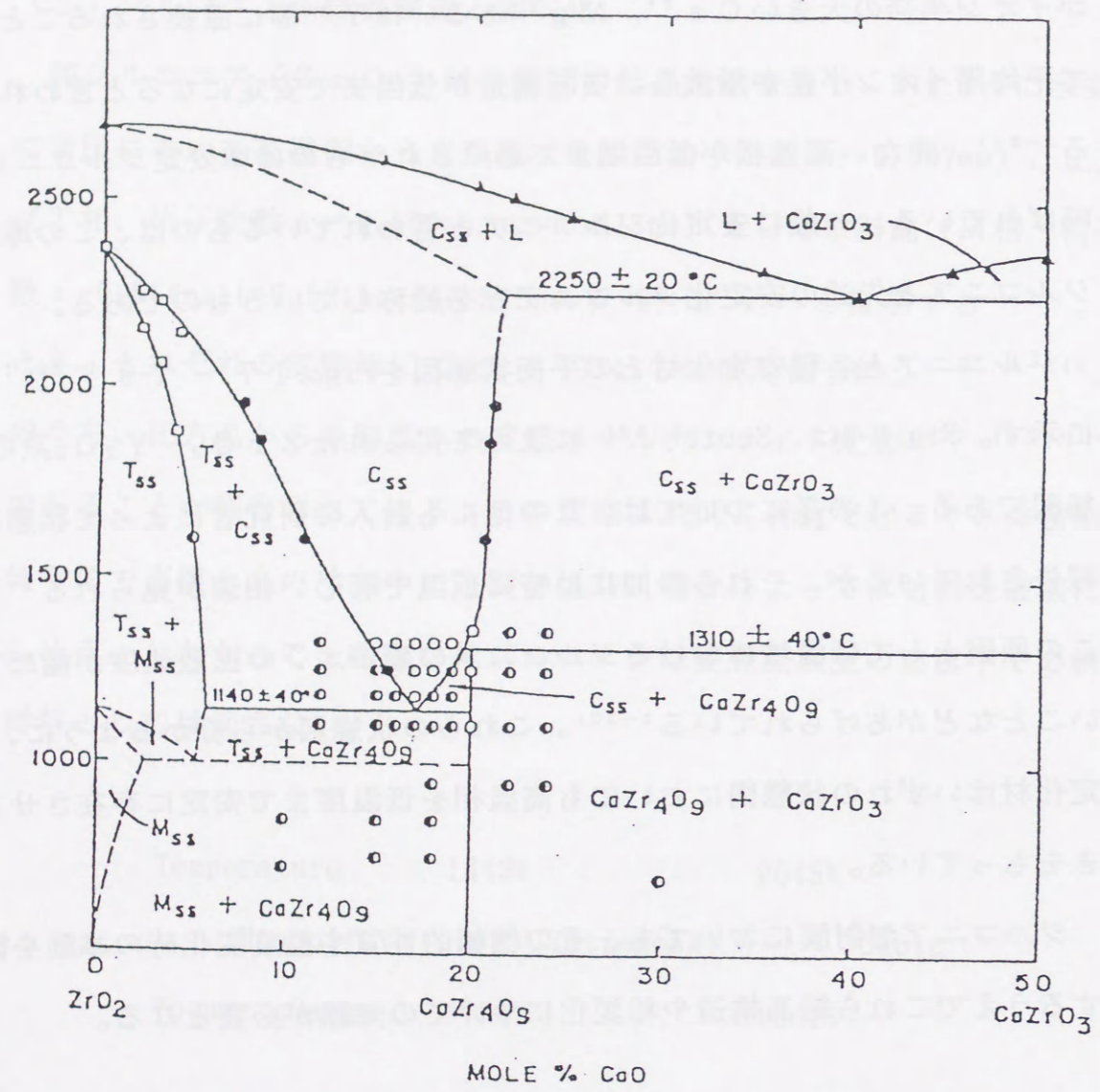


Fig. 1-8 Equilibrium phase diagram for ZrO_2 -CaO system.

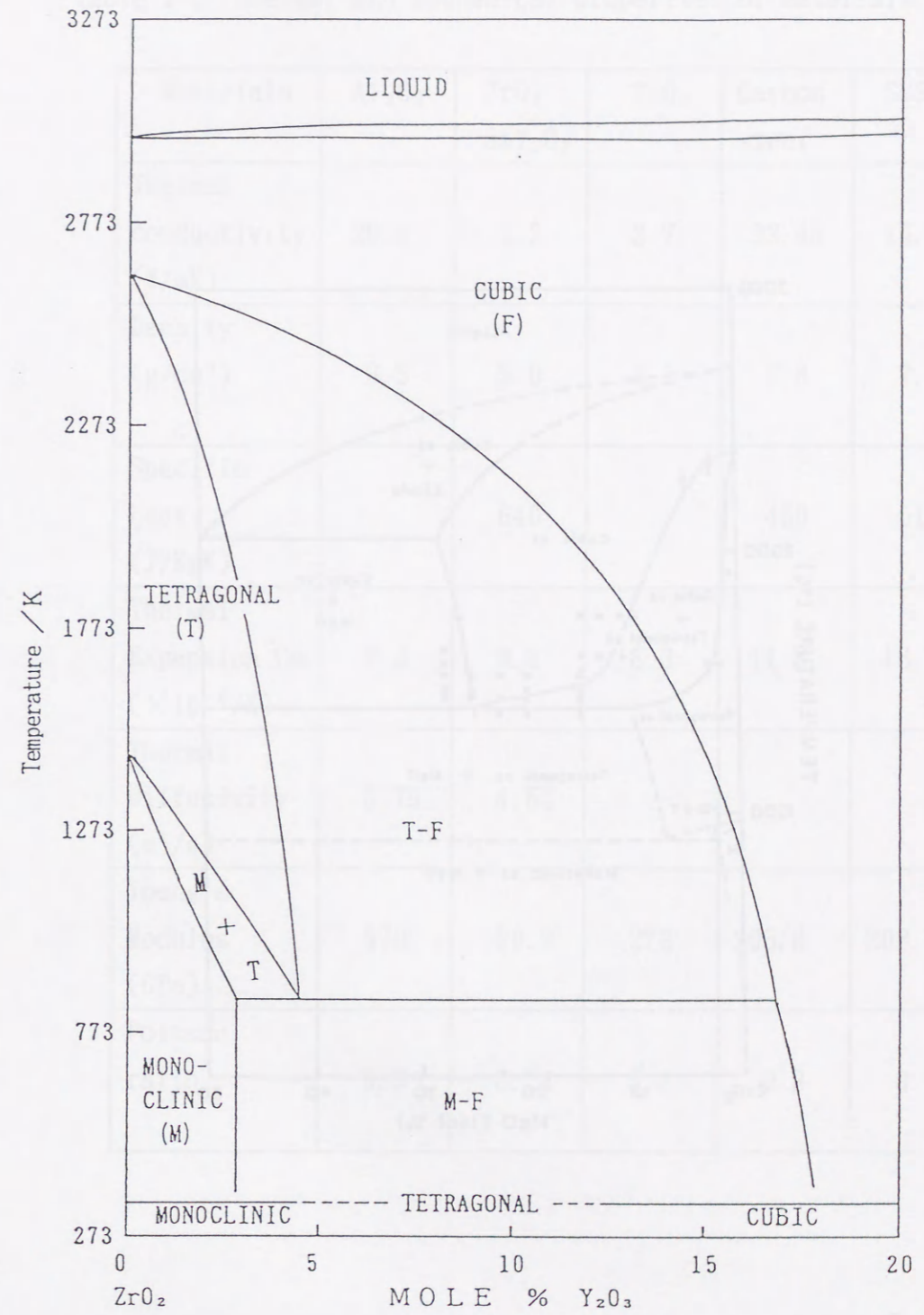


Fig. 1-9 Equilibrium phase diagram for ZrO_2 - Y_2O_3 system.

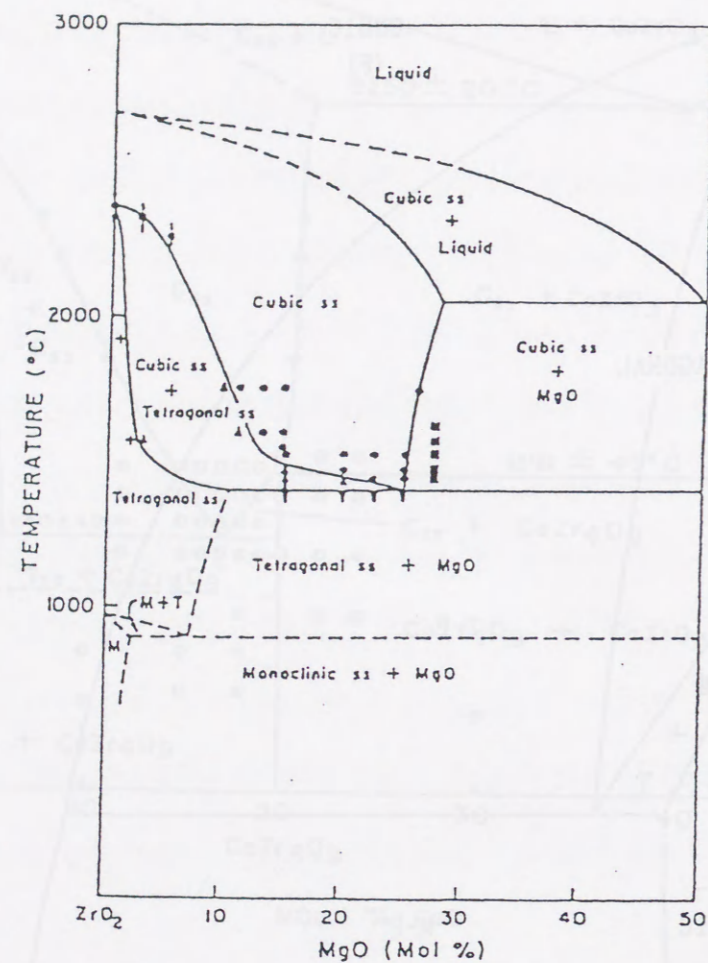


Fig. 1-10 Equilibrium phase diagram for ZrO_2 -MgO system.

Table 1-1 Thermal and mechanical properties of materials. (1-33-1-37)

Materials	Al_2O_3	ZrO_2 -8% Y_2O_3	TiO_2	Carbon steel	SUS304
Thermal conductivity (W/mK)	20.6	1.2	2.7	33.45	16.5
Density (g/cm ³)	3.5	5.0	4.1	7.8	7.9
Specific heat (J/KgK)		640		460	510
Thermal Expansion Co. ($\times 10^{-6}/K$)	7.4	9.5	8.3	11.8	16.4
Thermal Diffusivity (m ² /s)	3.79	4.51			
Young's Modulus (GPa)	370	30.9	273	205.8	208.5
Poisson ratio	0.3	0.24	0.3	0.3	0.29

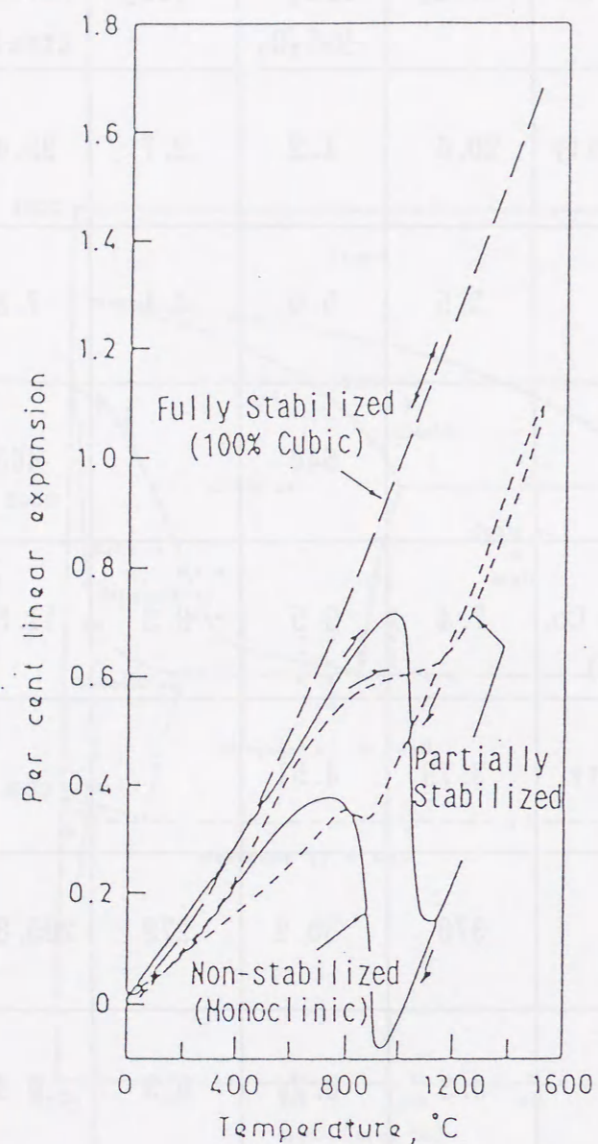


Fig.1-11 Linear thermal expansion of monoclinic, partially stabilized and fully stabilized ZrO_2 .

される所以である。以降、ここに記した材料の物性値は本表の数値を用いる。

Fig.1-10¹⁻³⁸⁾ に未安定化、部分安定化及び安定化ジルコニアの熱膨張曲線を示す。これに示されるように、安定化の高いものほど熱膨張係数は温度に対して直線的に変化し、逆に安定化の低いものほど変態時における熱膨張係数の変化が急激で大きい。

このような熱的物性は、ジルコニア溶射膜の温度変化時における挙動を調査するうえで必要不可欠のものである。

1-4. 本論文の研究目的

本論文の研究目的は、ジルコニア系セラミック溶射皮膜の欠陥導入の状況を調査し、その熱サイクル過程における欠陥導入の駆動因子とその機構を推定することである。

そのために、まず、溶射成膜時に導入される欠陥について、既に報告されている成膜モデル及びポロシティー生成モデルをもとに、実際にプラズマ溶射したジルコニア系皮膜を用いて検証する。その際の着眼点としては次の2点である。まず第1点は、溶射粒子の運動エネルギーである。第1章で紹介したポロシティー生成モデルから溶射粒子の速度とポロシティーとの関係が示唆されている。この両者の関係をジルコニア系皮膜を用いて調査する。第2点は、材料組成である。既に述べたように、ジルコニア系材料の場合、安定化元素の濃度によって組織の安定性や材料特性に変化が見られる。本研究においては、安定化元素としてイットリアを用いる。その理由は、イットリアは、状態図上、低温域まで安定化効果が高く、近年はこれを安定化元素として用いる趨勢にあるからである。さらに、溶射においては、材料はその成膜段階において急速加熱及び急速冷却という熱履歴にさらされる。したがっ

て、その組成や組織と欠陥の導入挙動との関連は、その後の熱負荷環境での皮膜の欠陥挙動を推定するうえで重要である。

次に、溶射というプロセス上このような欠陥の内包を余儀なくされる皮膜を用いて、熱サイクル中における相変化、組織変化をX線回折あるいは顕微鏡にて調査する。同時に、アコースティック・エミッション(Acoustic Emission: AE)を用いて、皮膜に発生する弾性波の発生時期とその発生量とから欠陥導入時期とその頻度とを調査する。そして、これらをもとに、熱サイクル中におけるジルコニア系溶射皮膜への欠陥導入の駆動因子とその機構を推定する。

第2章 溶射皮膜形成時に導入されるポロシティー

2-1. 緒言

第1章でも述べたように、溶射を実行すると多数のポロシティーが生成するが、その生成挙動について定量的に扱われた例は少ないようである。これについては、Arataら²⁻¹⁾が観察した粒子間の非付着界面の生成挙動を検討することが一つの有力な手掛かりとなる。ここでは、1-3-2項において述べたモデルをもとに、溶射粒子の速度とポロシティーとの関連について皮膜の断面組織といくつかの機械的性質をもとに検討することとする。

2-2. 実験方法

溶射材料は、Table2-1 に示した組成をもち、その粒径は10~45 μm (平均粒径26.7 μm) のものであった。基板には炭素鋼S S 400を用い、これに前処理として粒径180~300 μm (平均粒径250 μm) のアルミナ粒でブラスト処理した。このブラスト処理した面にTable2-2 に示す溶射条件にてTable2-1 に示したような Y_2O_3 を8wt%含む ZrO_2 を基板上にプラズマ溶射した。

ここで、飛行粒子の速度成分のうち基板に垂直な速度成分 v_z を変化させるために、溶射角度 α をFig. 2-1 に示すように定義し、これを30°、45°、60°及び90°と変化させ、各角度で形成された皮膜の断面での硬度測定、空隙率の測定そして皮膜付着強度測定を行った。

硬度測定および空隙率の測定用試料の基板材の形状は、厚さ3mm、一辺50mmの正方形で、その片面に Y_2O_3 を8wt%含む ZrO_2 を0.2mmの厚さに溶射成膜した。皮膜断面の空隙率測定法には光学顕微鏡による点算法(point counting method)²⁻²⁾を用い、1条件につき5点測定した。また、皮膜断

Table 2-1 Chemical composition of powder. (wt%)

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Bal.	8.63	0.11	0.23	0.11

Table 2-2 Spraying conditions.

Main gas	Ar 100psi 40ℓ/min
Auxiliary gas	H ₂ 50psi 7ℓ/min
Arc voltage	60V
Arc current	500A
Powder feed gas	Ar
Spraying distance	120mm

面硬度の測定にはビッカース微小硬度計を用い、その荷重及び荷重保持時間はそれぞれ300g及び30sとした。

皮膜付着強度測定用試料の基板の形状はFig. 2-2に示すように、直径25mm、長さ40mmで、その片端面に上記のジルコニアを0.35mmの厚みに溶射したものをを用いた。その試験方法はJ I S H 8 6 6 6 に準拠した。

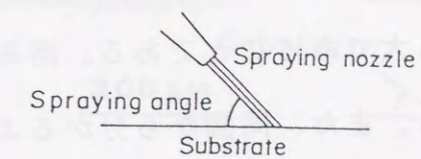


Fig. 2-1 Definition of spraying angle.

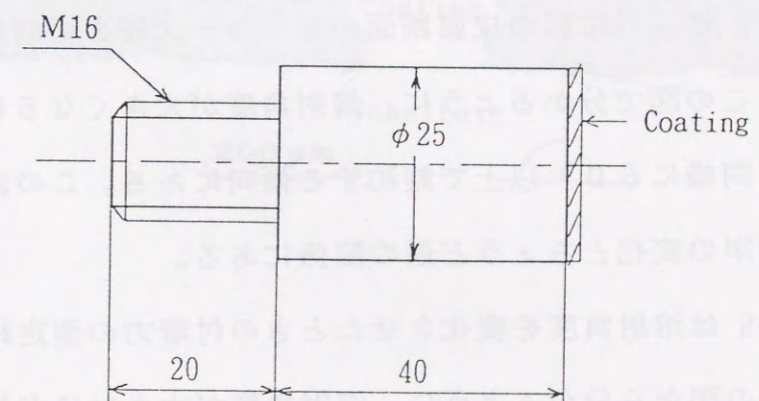


Fig. 2-2 Dimensions of a specimen for adhesive strength test.

2-3. 実験結果

まず、溶射角度が小さいほど1回の溶射パスで形成される皮膜の厚さが薄くなる。したがって、いずれの試料も概略同一厚さとするために、溶射角度が小さいほど溶射パスの回数は多くなっている。

Fig. 2-3 は溶射角度を 30° , 45° , 60° 及び 90° と変化させたときの $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の皮膜の断面を示したものである。この図から分かることは、溶射角度が小さいほど皮膜の厚さが不均一で波状となっており、かつその振幅も波長も大であることである。溶射角度が 90° のものは皮膜厚さはほぼ均一である。また、同図から分かるように皮膜断面には多くの空隙が認められる。この空隙の大きさは溶射角度が小さいほど大きくなる傾向が認められる。また、溶射角度が小さい場合、空隙の一部が溶射方向と平行に分布している傾向があるようである。Fig. 2-4 はこれらの空隙の面積比率を点算法を用いて求めた結果を示したものである。同図で分かるように、溶射角度が大きくなるにつれて空隙率は減少し、 60° 以上ではほぼ飽和する傾向にある。

Fig. 2-5 は、各試料の皮膜断面のビッカース硬さの測定結果を示したものである。この図で分かるように、溶射角度が大きくなるにつれて断面硬度は増加し、同様に 60° 以上で飽和する傾向にある。この変化はFig. 2-3 に示した空隙率の変化とちょうど逆の関係にある。

Fig. 2-6 は溶射角度を変化させたときの付着力の測定結果を示したものである。この図から分かるように、溶射角度が大きいくほど付着力が増加している。Fig. 2-7 は、この付着力テストによって得られた試料破断面である。図中、灰色に見える部分は基盤と皮膜との界面での破断を示し、白く島状に点在している部分は皮膜内破断を示している。この破断面から基盤と皮膜との

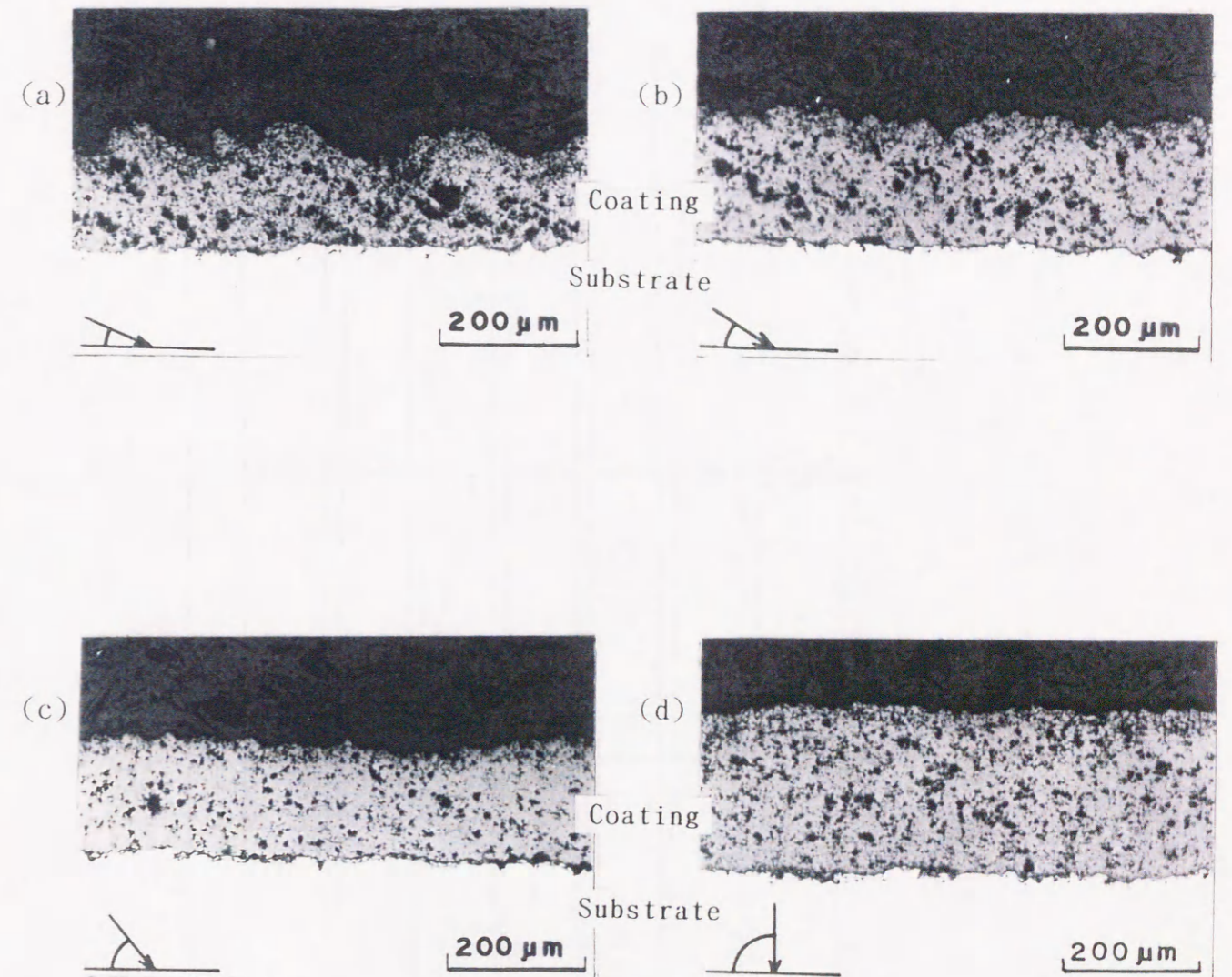


Fig. 2-3 Interfacial structures of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ plasma-sprayed at different angles onto steel substrate.

(a) 30° , (b) 45° , (c) 60° and (d) 90° .

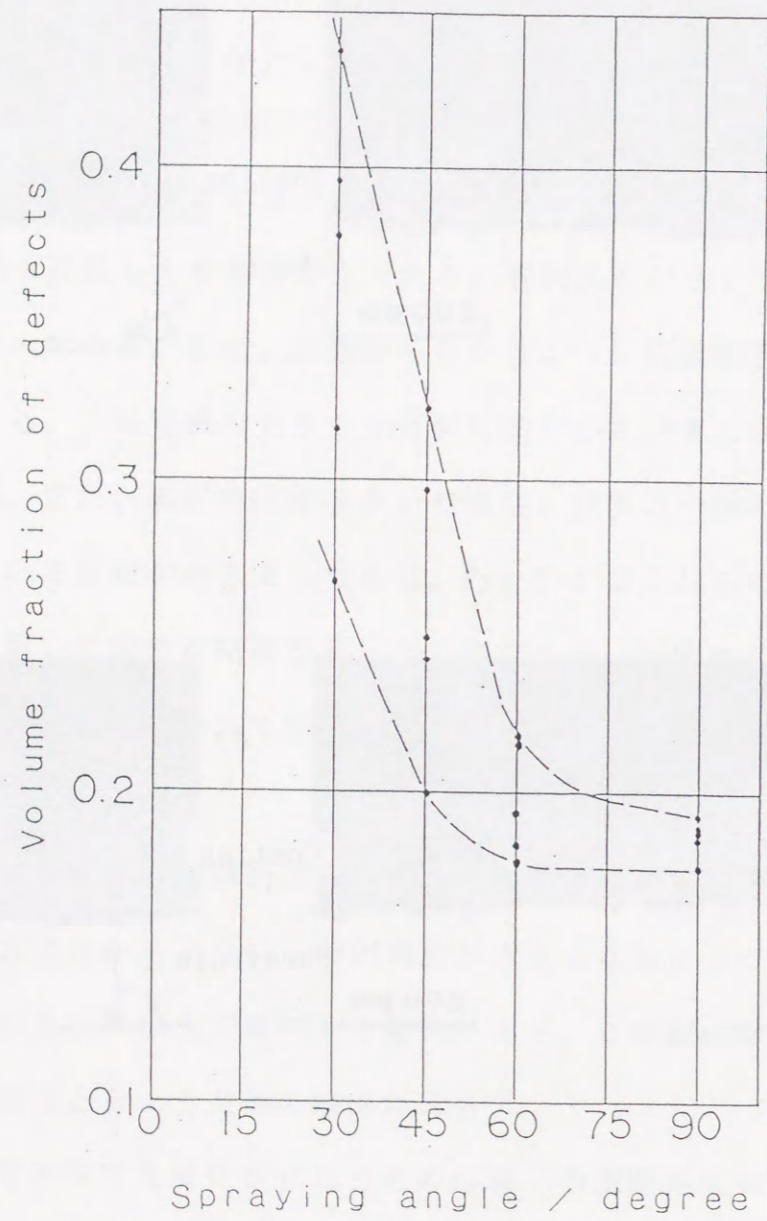


Fig. 2-4 Relationship between volume fraction of defects and spraying angle.

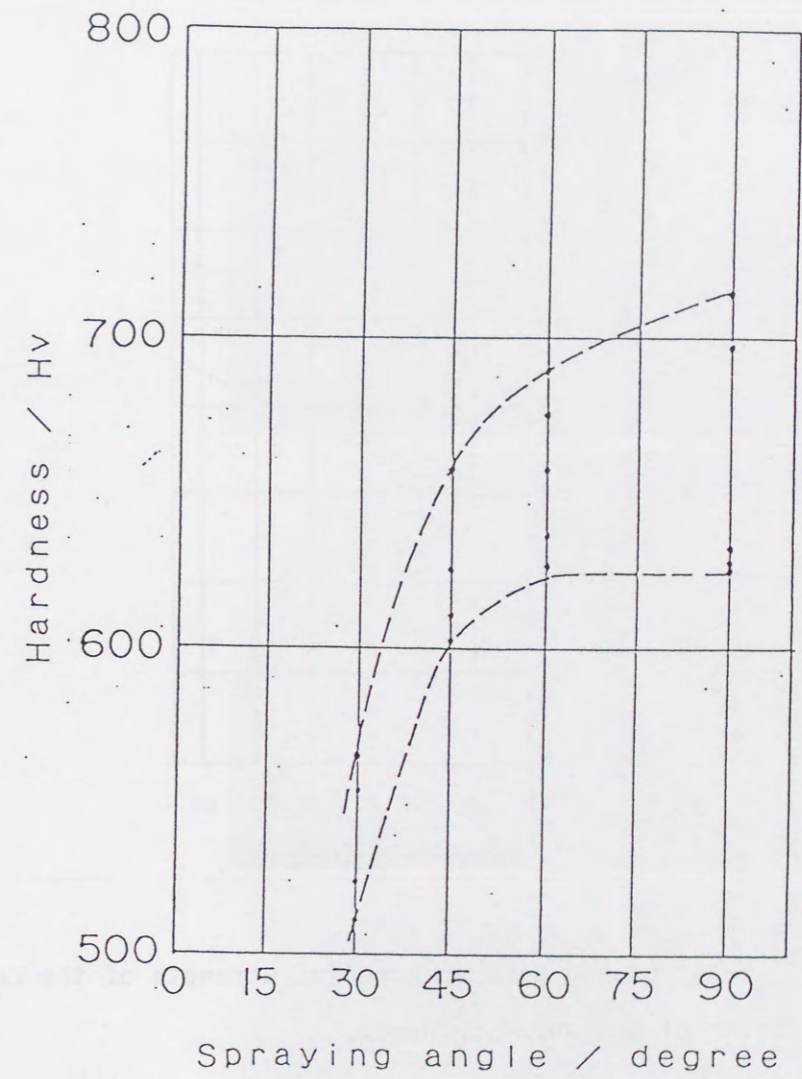


Fig. 2-5 Relationship between hardness and spraying angle.

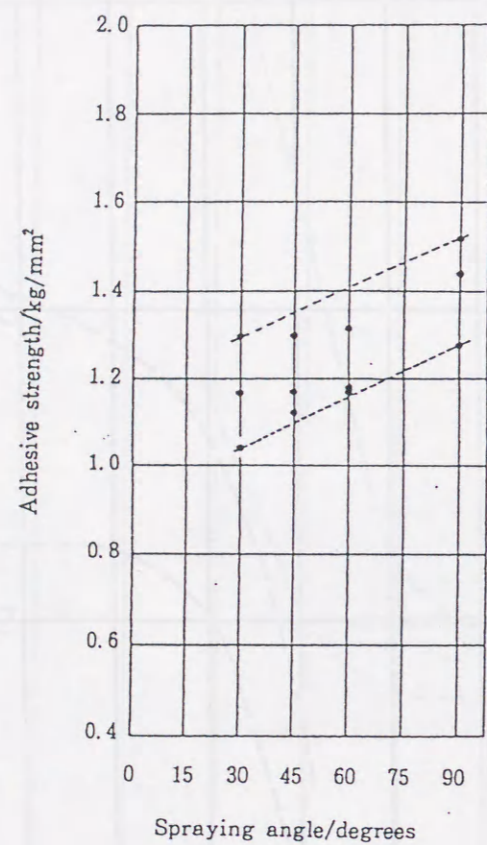


Fig.2-6 Relationship between adhesive strength of the coated material and spraying angle.

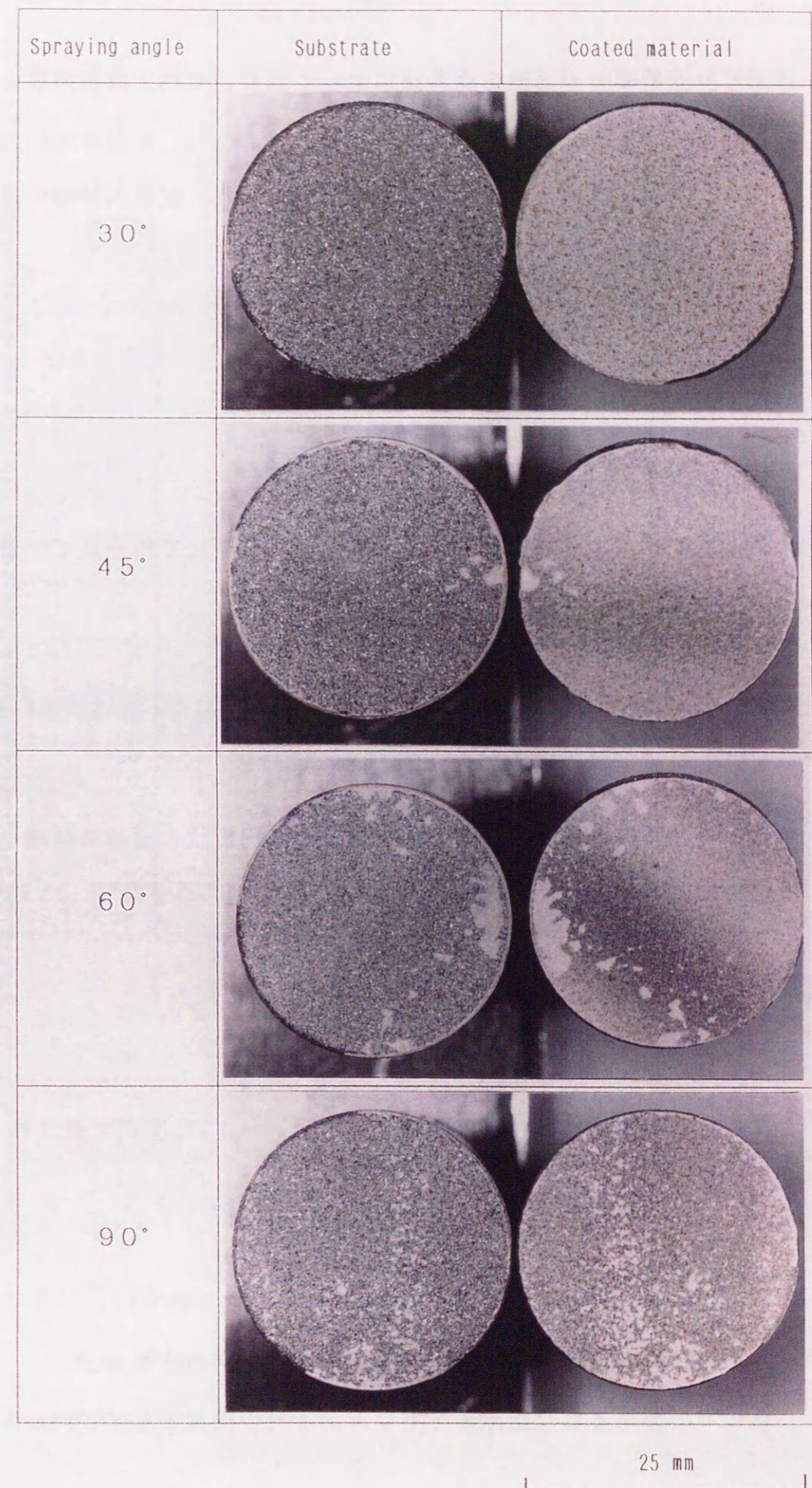


Fig.2-7 Interfacial appearance of the specimen after separation.

界面での破断部分の面積を点算法によって求め、それと溶射角度との関係を示したのがFig. 2-8である。これから分かるように、溶射角度が大きくなるにつれて基板と皮膜との界面での破断面積が減り、皮膜内破断の占める割合が増えてくる。

2-4. 考察

2-4-1. 空隙率と粒子速度との関係

第1章で述べたポロシティーの生成モデル²⁻³⁾にて得られている式は次のとおりであった。

$$(V/V_0)^{1-n} = (n-1)\rho v_0^2 / 2P_0 \quad (1)$$

ここで、基盤の単位表面積で衝突固化した円板状の溶体の体積を V_s とし、近似的に $V_0 = V + V_s$ とすれば(1)式は、

$$\{V / (V + V_s)\}^{1-n} = (n-1)\rho v_0^2 / 2P_0 \quad (2)$$

となる。この領域における皮膜のポロシティー f_p は次式で表される。

$$f_p = V / (V + V_s) \quad (3)$$

ポロシティーと溶体の速度との間に指数関係が求められる。

ここで、測定された空隙率をポロシティーの指標として、Fig. 2-4の結果

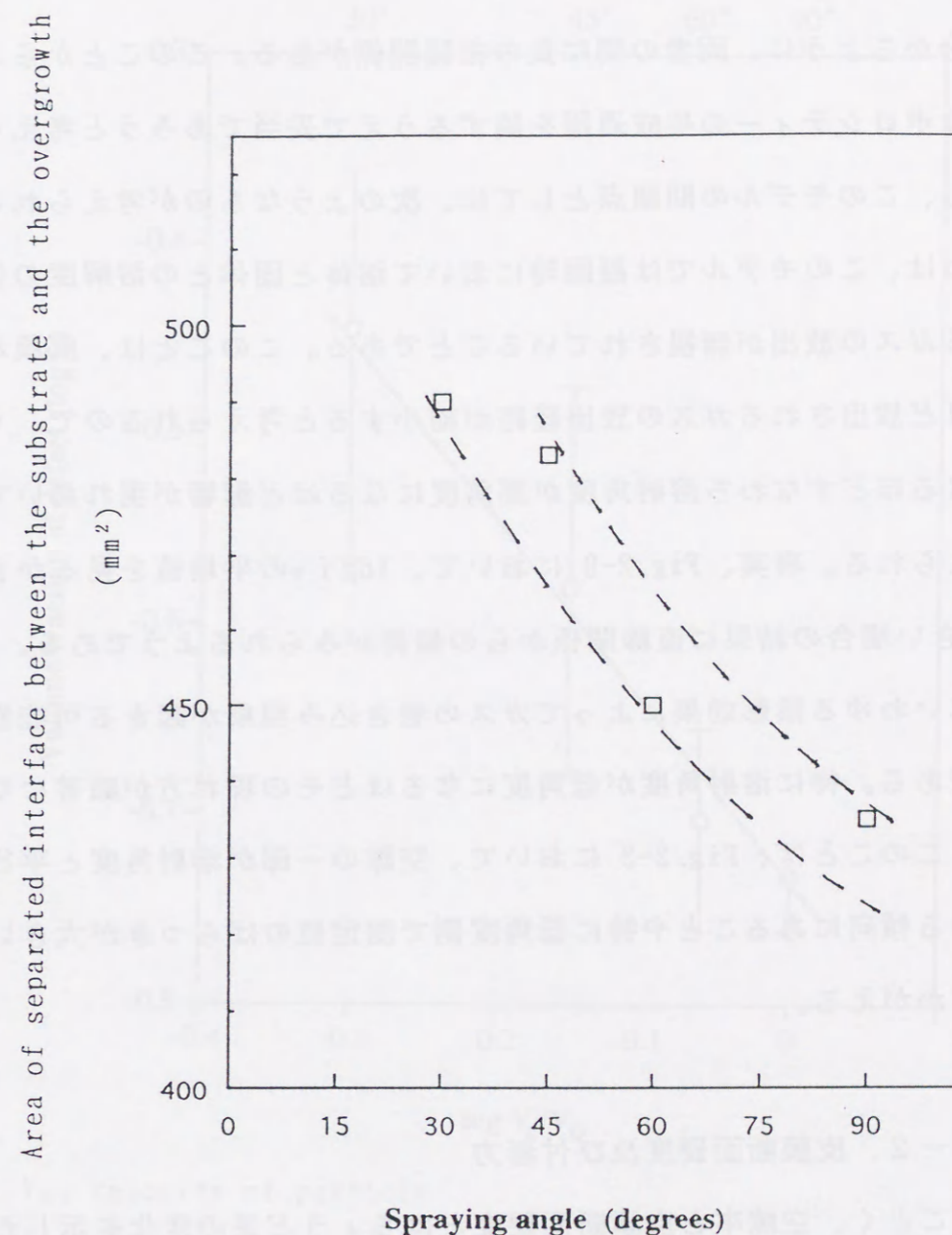


Fig. 2-8 Relationship between spraying angle and area which fracture takes place at the interface between the substrate and the overgrowth.

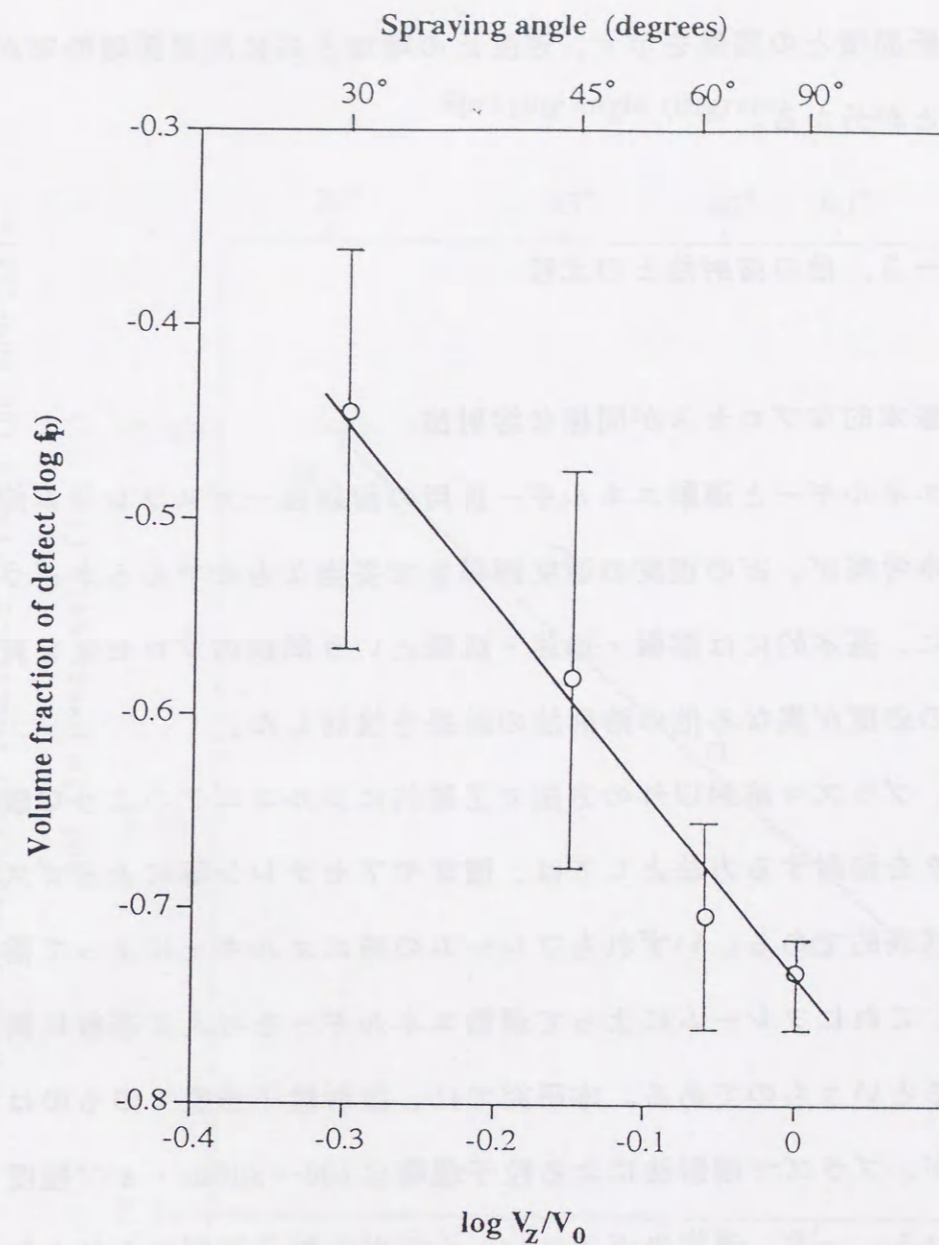
を基板に垂直な粒子速度成分 v_z と空隙率の関係としてそれぞれを対数表示にて表したものが Fig. 2-9 である。ここで、 $v_z = v_0 \sin \alpha$ とした。これから分かるように、両者の間に負の相関関係がある。このことから、このモデルはポロシティーの生成過程を論ずるうえで妥当であろうと考えられる。

しかし、このモデルの問題点としては、次のようなものが考えられる。そのひとつは、このモデルでは凝固時において溶体と固体との溶解度の差により生ずるガスの放出が無視されていることである。このことは、皮膜が緻密になるほど放出されるガスの放出経路が縮小すると考えられるので、 v_z が大きくなるほどすなわち溶射角度が高角度になるほど影響が現れ易いであろうと考えられる。事実、Fig. 2-9 において、 $\log f_p$ の平均値を見るかぎり、 v_z が大きい場合の結果に直線関係からの偏倚がみられるようである。次に、溶射時にいわゆる陰影効果によってガスの巻き込み現象が起きる可能性があることである。特に溶射角度が低角度になるほどその現れ方が顕著になるであろう。このことは、Fig. 2-3 において、空隙の一部が溶射角度と平行に分布している傾向にあることや特に低角度側で測定値のばらつきが大きいことからもうかがえる。

2-4-2. 皮膜断面硬度及び付着力

先述のごとく、空隙率と皮膜断面硬度とはちょうど逆の変化を示した。空隙率の減少は、充填率の増加を意味する。この場合、堆積した粒子間の付着面積が増加するため粒子間結合力が増加している。このことから、 v_z の増加とともに皮膜断面硬度が増加したのであろう。

また、付着力の変化の理由は、 v_z の増加によるポロシティーの減少と粒子個々の扁平度合の促進とにより皮膜の有効付着断面積が増したためである



V_0 : velocity of particle

V_z : particle velocity normal to the surface of the substrate

Fig. 2-9 Relationship between normal component of particle velocity and volume fraction of defect .

と考えられる。Fig. 2-10 に溶射粒子速度の基板垂直方向成分比と皮膜/基材界面破断面積との関係を示す。速度比の増加と共に同界面破断率が減少していることが分かる。

2-4-3. 他の溶射法との比較

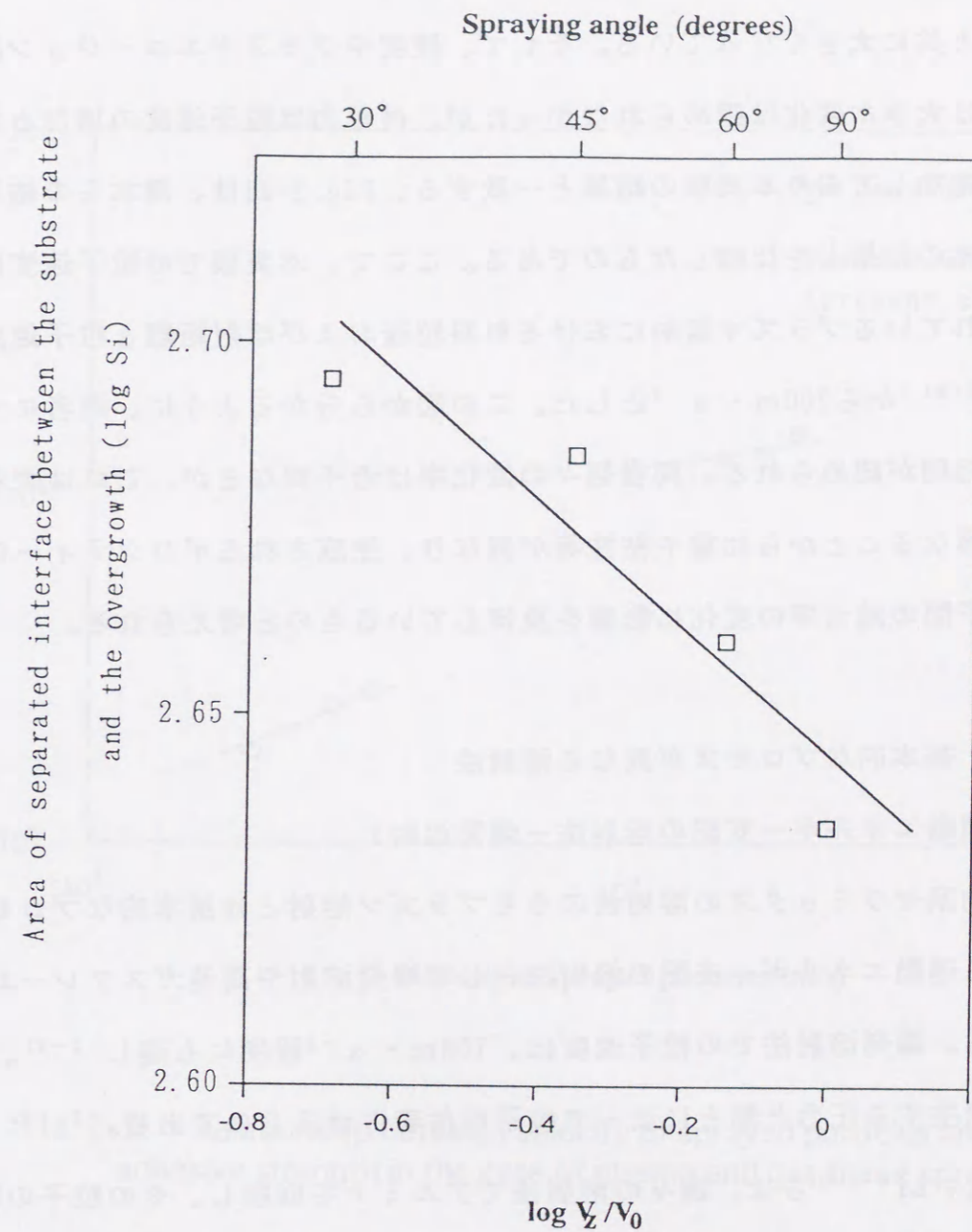
(1) 基本的なプロセスが同様な溶射法

(熱エネルギーと運動エネルギー併用の溶射法—ガスフレイム溶射)

まず、本考察が、どの程度の速度領域まで妥当なものであるかどうか検討するために、基本的には溶融・加速・成膜という同様のプロセスを有しかつ溶射粒子の速度が異なる他の溶射法の結果を検討した。

一般に、プラズマ溶射以外の方法で工業的にジルコニアのような酸化物系セラミックを溶射する方法としては、酸素やアセチレン等によるガスフレイム溶射が代表的である。いずれもフレイムの熱エネルギーによって溶射粒子を溶融し、これにフレイムによって運動エネルギーを与えて基板に衝突させ密着させるというものである。本研究では、溶射粒子速度そのものは測定していないが、プラズマ溶射法による粒子速度は $100\sim 300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度²⁻⁵⁾とされている。一方、通常のガスフレイム溶射の粒子速度はこれよりもかなり遅く、ジルコニア系材料の場合 $20\sim 40\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ という報告²⁻⁶⁾がある。この両者の違いの原因は、粒子に運動エネルギーを与えるフレイムそのものの速度とその質量にある。

清水ら^{2-6, 2-7)}は、酸素—アセチレン系ガスフレイム溶射法を用いて $ZrO_2-22\%MgO$ を溶射し、その溶射条件と皮膜の機械的特性との関係を調べている。それによると、溶射粒子の速度は $20\sim 40\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で、粒子の飛行領域



V_0 : velocity of particle

V_z : particle velocity normal to the surface of the substrate

Fig. 2-10 Relationship between normal component of particle velocity and area which fracture takes place at the interface between the substrate and the overgrowth.

のうち粒子が融点以上の温度にあると推定される領域は溶射ノズルからの距離が150mm程度迄と報告されている。この領域では、粒子速度は溶射距離の増加と共に大きくなっている。そして、硬度やブラストエロージョン試験結果では大きな変化は認められなかったが、付着力は粒子速度の増加と共に明瞭に増加しており本実験の結果と一致する。Fig. 2-11は、清水らの結果と本実験での結果とを比較したものである。ここで、本実験での粒子速度は、報告されているプラズマ溶射における材料粒径および溶射距離と粒子速度との関係²⁻⁸⁾ から $200\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。この図から分かるように、両者について正の相関が認められる。両者個々の変化率は若干異なるが、これは両者の組成が異なることから比重や粘性等が異なり、生成されるポロシティーの密度や粒子間の結合率の変化に影響を及ぼしているものと考えられる。

(2) 基本的なプロセスが異なる溶射法

(運動エネルギー支配の溶射法－爆発溶射)

酸化物系セラミックスの溶射法のうちプラズマ溶射とは基本的なプロセスが異なる運動エネルギー支配の溶射法として爆発溶射や高速ガスフレイム溶射がある。爆発溶射法での粒子速度は、 $700\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度にも達し²⁻⁹⁾、衝突時に発生する圧力と熱とによって粒子を付着させるものである。²⁻¹⁰⁾ごく最近、Li²⁻¹¹⁾らは、種々の溶射法でアルミナを成膜し、その粒子の積層構造を調べている。それによると粒子間結合率 (Mean bonding ratio) は、運動エネルギー支配の溶射法 (爆発溶射) よりも熱エネルギーと運動エネルギー併用の溶射法 (プラズマ溶射) の方が大きく、ここで検討したモデルには対応しない。このことから、運動エネルギー支配の溶射法のポロシティー生成モデルについては速度以外の因子例えば材料の粘性流動も考慮したもの

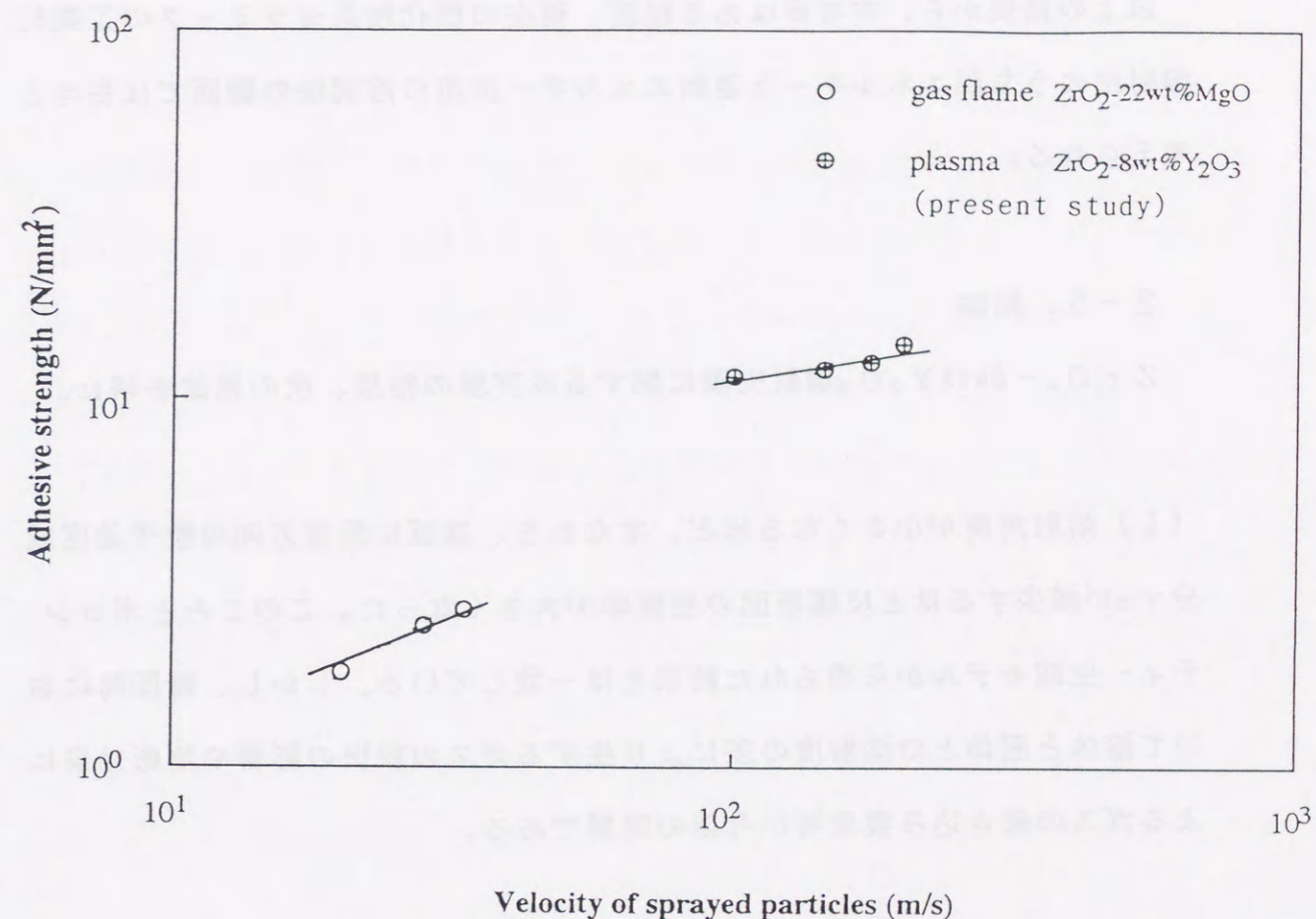


Fig. 2-11 Relationship between velocity of sprayed particles and adhesive strength in the case of plasma and gas flame spraying.

が必要と考えられる。谷ら²⁻¹²⁾は、WC-C_o粉末の高速ガスフレーム溶射におけるスプラットの变形挙動から、粒子の扁平の容易さが皮膜の緻密さにつながるとしている。

以上の結果から、本考察はある程度、現在の酸化物系セラミックの工業的溶射法のうち熱エネルギーと運動エネルギー併用の溶射法の範囲では妥当と考えられる。

2-5. 結論

ZrO₂-8wt%Y₂O₃溶射皮膜に関する本実験の結果、次の結論を得た。

(1) 溶射角度が小さくなるほど、すなわち、基板に垂直方向の粒子速度成分 v_z が減少するほど皮膜断面の空隙率が大きくなった。このこととポロシティー生成モデルから得られた結果とは一致している。しかし、凝固時において溶体と固体との溶解度の差により生ずるガスの放出の影響や陰影効果によるガスの巻き込み現象等が今後の課題である。

(2) 皮膜断面硬度の測定結果は、空隙率のそれとちょうど逆の変化を示した。その原因は、粒子間の付着面積の増加による粒子間結合力の増加に起因する。

(3) 付着力は、溶射角度が大きくなるほど増加した。その理由は、 v_z の増加による空隙率の減少とともに皮膜の有効付着断面積が増すことによる。

(4) 溶射速度とポロシティーとの関係にもとづく皮膜特性の変化は、他の

研究者による報告との比較検討から、現在の酸化物系セラミックの工業的溶射法のうち熱エネルギーと運動エネルギー併用の溶射法の範囲にはほぼ適用できると考えられる。

第3章 微小亀裂

3-1. 緒言

溶射皮膜形成時に導入される欠陥の代表的なものとして、先述の粒子間のポロシティがよく知られている。しかし、Arataら³⁻¹⁾は、アルミナ溶射皮膜の表面及び断面の観察結果から、その個々の粒子内に微小な縦亀裂が存在し、それらの一部は粒子間の非付着界面を連結していることを示した。このような微小亀裂もまた溶射時に導入される欠陥のひとつとみられる。そして、このような微小亀裂は、アルミナのみだけでなくジルコニアなどの他の酸化物系セラミック溶射皮膜においても存在することが知られている。³⁻²⁾

第2章においては、溶射皮膜断面から観察された空隙と皮膜の機械的な特性値とから粒子間に存在する欠陥を検討した。ここでは、溶射皮膜の積層途上の状況とその表面から観察し、そこにおいて認められる欠陥が溶射成膜時にどのように変化するかを調べ、その生成要因について検討する。同時に、面組織の観察結果と併せて、溶射直後の皮膜の欠陥構造を推察することとする。

3-2. 実験方法

Y_2O_3 を4, 8及び20wt%含む ZrO_2 を炭素鋼SS400上にプラズマ溶射した。溶射材料組成をTable 3-1に示す。炭素鋼基板は、粒径180 ~ 300 μm (平均粒径250 μm) のアルミナ粒でブラスト処理したものを使用した。プラズマ溶射条件をTable 3-2に示す。

Table 3-1 Chemical composition of powder for thermal spraying.

(wt%)

material	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	size range(μm)
ZrO ₂ - 4wt%Y ₂ O ₃	95.6	3.90	-	0.07	0.03	0.19	0.15	0.09	7~50
ZrO ₂ - 8wt%Y ₂ O ₃	90.6	8.63	0.11	-	-	-	0.23	0.11	10~45
ZrO ₂ - 20wt%Y ₂ O ₃	79.8	19.8	-	0.06	0.03	0.14	0.14	0.07	7~50

Table 3-2 Spraying conditions.

Main gas	Ar 100psi 40 ℓ /min
Auxiliary gas	H ₂ 50psi 7 ℓ /min
Arc voltage	60V
Arc current	500A
Powder feed gas	Ar
Spraying distance	120mm
Spraying angle	90°
Traverse speed	0.17m/sec

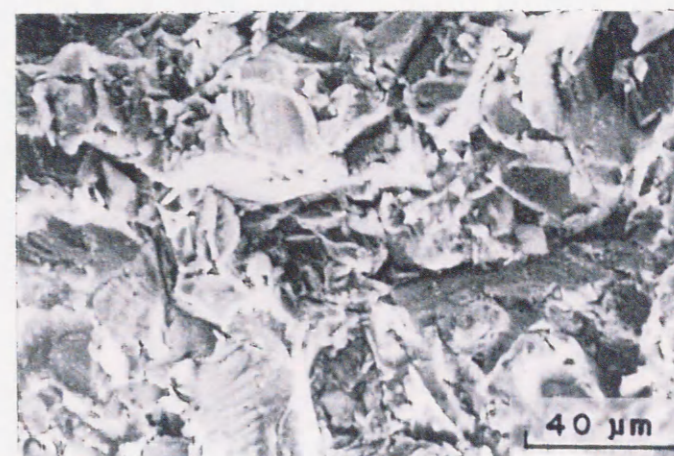
以上のような条件で、溶射回数（トラバース数）を1から20回まで変化したときの皮膜の成長過程を走査型電子顕微鏡にて観察した。そして、そこで観察された欠陥についてその存在頻度を求めた。その方法の詳細は、実験結果の中で述べる。

また、試料を切断し、皮膜断面の観察も行った。

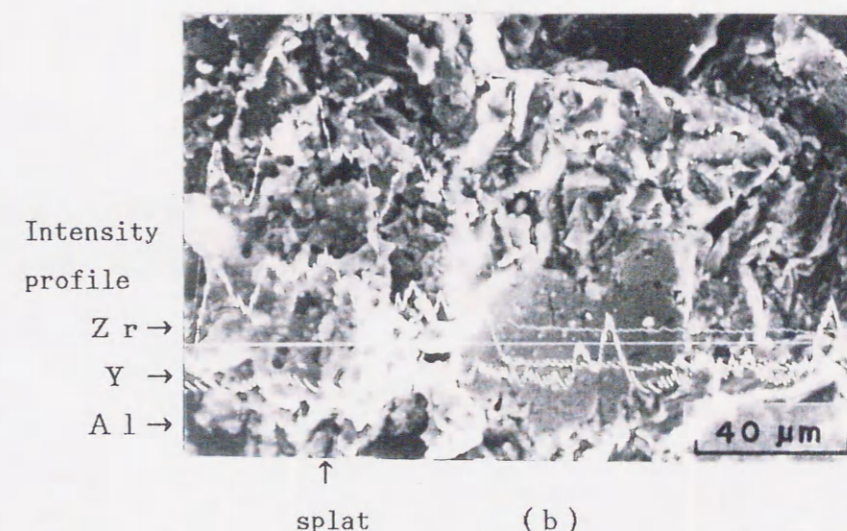
3-3. 実験結果

Fig. 3-1(a)に、溶射前の基板のプラスト面をそして同(b)に付着した1個のスプラット(Splat)の状況を示す。溶射前のプラスト面はアルミナグリットの切削により鋭く起伏に富んだ面を呈している。溶射後のスプラットは、同(b)中、左下方に認められる。この位置におけるEPMAによるZr, Y及びAlの線分析結果も併記した。明らかにZr及びYが認められこの付着物が溶射粒子であることが分かる。さて、スプラットの形状は、やや異形状の扁平体でその拡がり径は約80 μm 程度である。Fig. 3-2に、高倍率のものを示す。スプラットの表面には↑印で示したような微小な亀裂が認められる。亀裂は、曲折しながら任意の方向へ広がり、全体としてはいわゆる亀甲状を呈し、局在せずほぼ粒子全体に分布している。

Fig. 3-3は、各Y₂O₃%のZrO₂においてそれぞれ溶射回数を1, 5そして20回と変化させたときの表面状況のSEM写真である。多数のスプラットが折り重なって表面を形成している様子が認められる。スプラットの表面を見ると、↑印で例示したように、微小な亀裂が観察される。この亀裂は表面を構成するほとんどすべてのスプラットに認められ、表面から見る限りそのほとんどはスプラット粒子内もしくは粒子境界でその伝播を停止し、多くのものは各粒子内においていわゆる亀甲状を呈している。この亀裂密度の変



(a)



(b)

Fig.3-1 SEM observations.

(a) SEM micrograph in as-blasted steel.

(b) SEM micrograph and liner analysis in plasma-sprayed ZrO₂-20wt%Y₂O₃ coating close to as-blasted portion.



Fig.3-2 SEM micrograph of typical microcracks in a flattened particle.



Fig.3-3 SEM micrograph in plasma-sprayed $ZrO_2-Y_2O_3$ coatings after various traverse numbers.

化の傾向を見るために、次のような点算法を用いた。すなわち、Fig. 3-3の各試料の観察視野(100×150μm)を一辺10μmの方眼に区切り、各方眼のうち亀裂の存在の認められる方眼の数を集計し、これを亀裂確認頻度として亀裂密度の指標とした。このようにして集計した結果をFig. 3-4に示す。これから分かるように、溶射回数が少ない段階ほど試料表面での亀裂確認頻度は高く、一方、溶射回数が多くなるにつれてその頻度が減少する傾向にある。

また、同図からY₂O₃%が増加するとともに亀裂確認頻度が減少する傾向にあることも分かる。

Fig. 3-5に、各Y₂O₃%のZrO₂の各皮膜断面組織を示す。これから明らかなように、多数の空隙が認められる。Fig. 3-6に測定された空隙率を示す。空隙は、Y₂O₃%が増加するほど多く観察される傾向にある。

Fig. 3-7 ~ 3-10は、種々の溶射回数のZrO₂-8wt%Y₂O₃皮膜を高倍率で観察したものである。Fig. 3-7(a), (b)は、溶射回数が1回のものである。(a)は、積層偏平粒子が1個ないし2個と見られる部分である。縦方向に亀裂が観察される。その一部は僅かに曲折し、ほとんどのものが粒子を貫通している。同(b)は、積層偏平粒子が複数個と見られる部分である。粒子境界は、必ずしもそのすべてが明瞭ではなく、写真のほぼ中央部にそれと見られる部分がある。この部分に注目すると、個々の粒子内には、(a)で観察されたのと同様な亀裂が見られる。亀裂は粒子界面と見られる部分で停止し、複数個の粒子を一気に貫通したと見られるものは見当たらない。Fig. 3-10は、積層を重ね溶射回数を20回としたものの断面を積層方向にしたがって示したものである。Fig. 3-9の低倍率断面にそれぞれの観察位置を表示した。Fig. 3-10から分かるように、任意の方向に広がる空隙が認められる。また、粒子間界面及び先述の亀裂とが混在していると見られる線状の組織が不連続性を

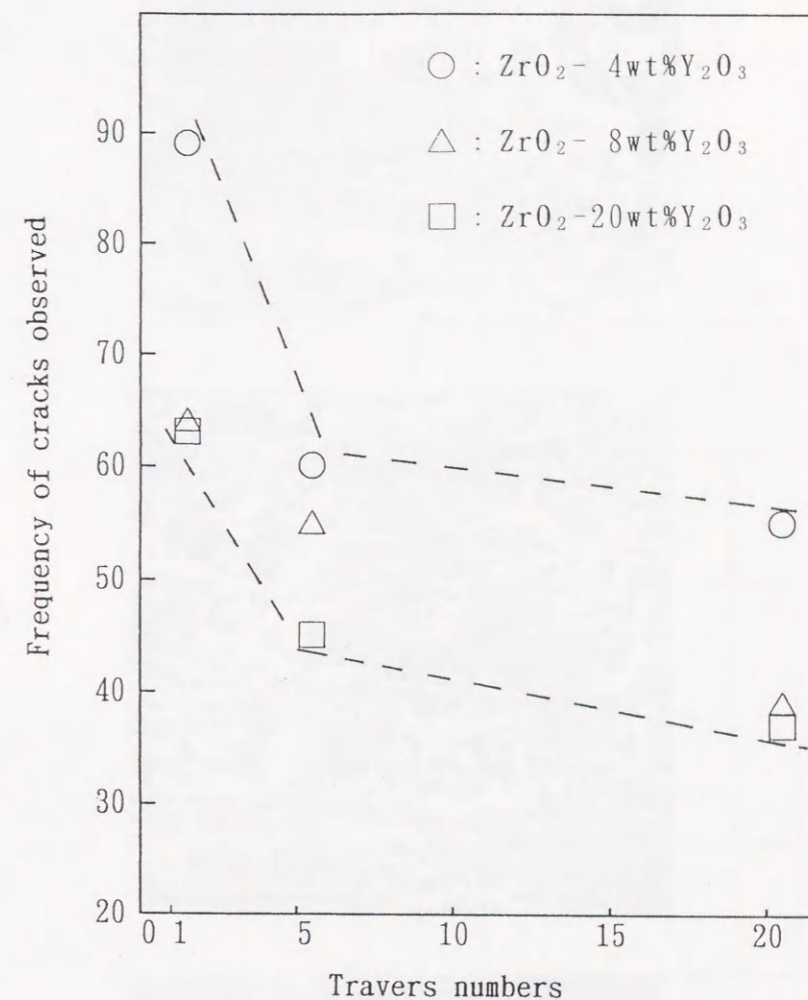
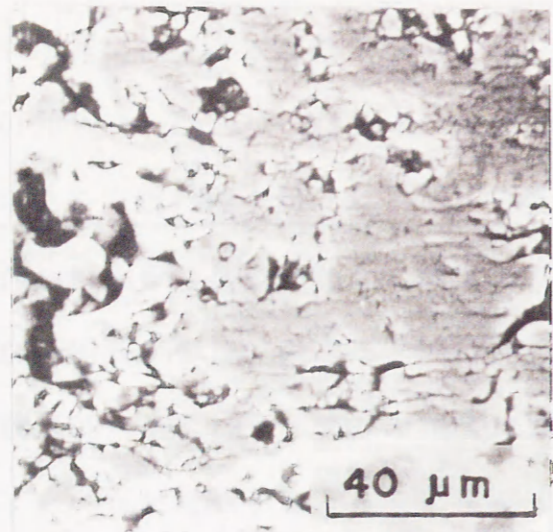
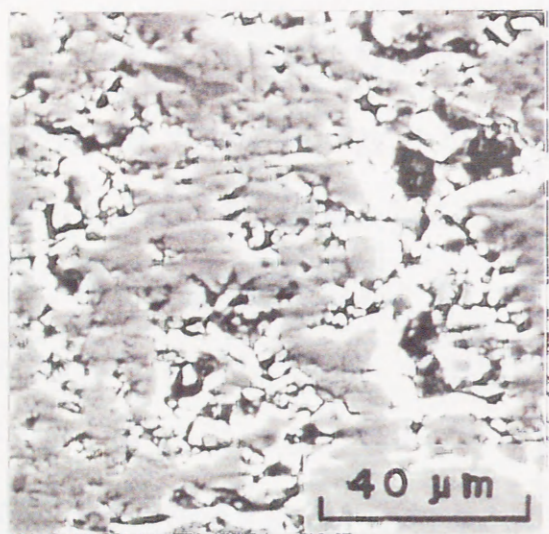


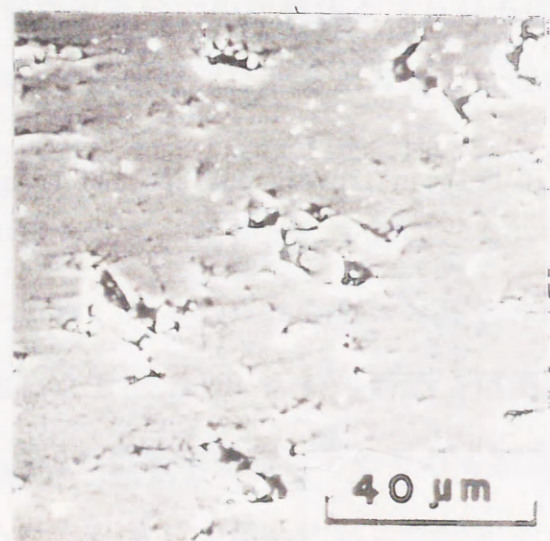
Fig. 3-4 Relationship between travers numbers and frequency of cracks observed.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-5 SEM micrograph in plasma-sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 coatings.
 (a) ZrO_2 -20wt% Y_2O_3 , (b) ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 and (c) ZrO_2 -4wt% Y_2O_3 .

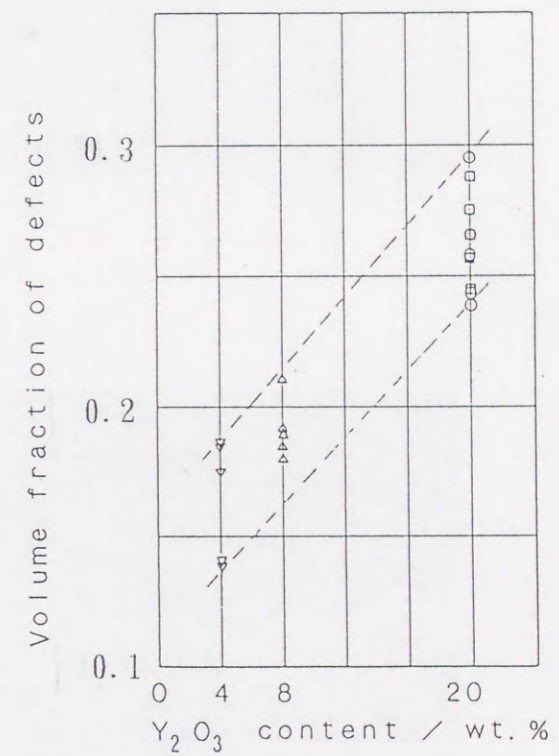
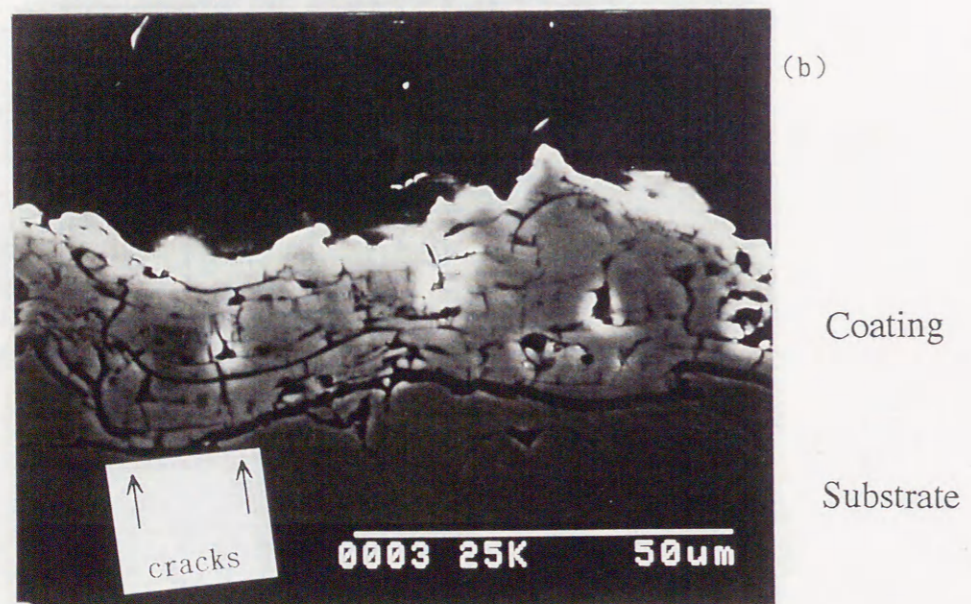


Fig. 3-6 Volume fraction of defects in plasma-sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 coatings
 as a function of Y_2O_3 content.



Coating

Substrate



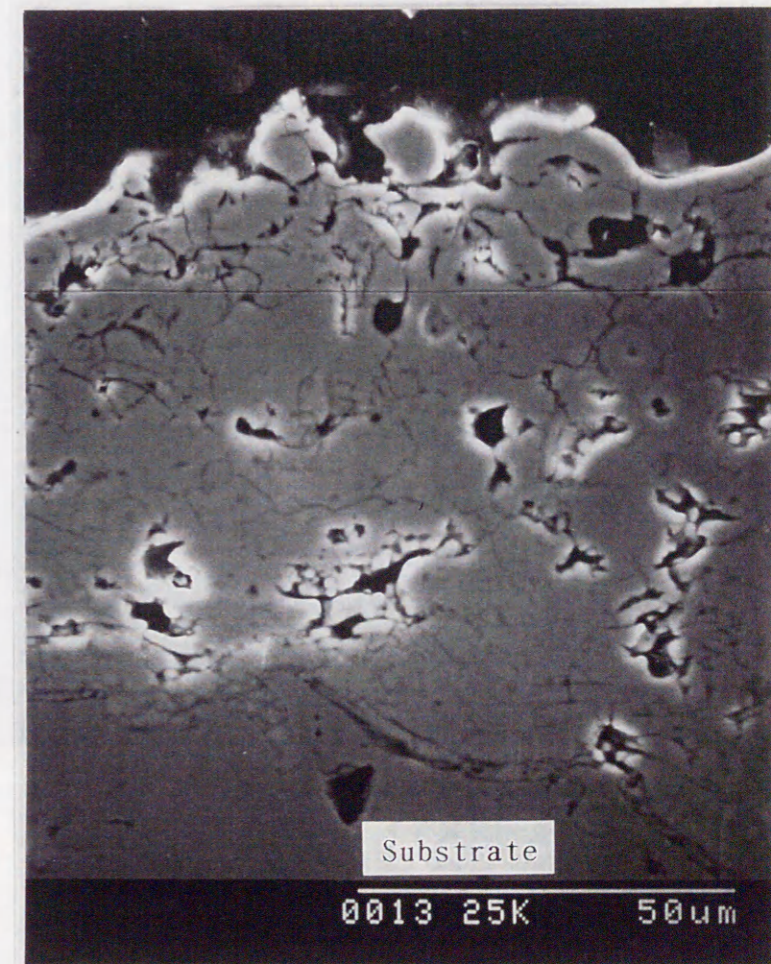
Coating

Substrate

Fig.3-7 Interfacial structure of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ plasma sprayed after 1 traverse.

(a) few layers

(b) several layers



Coating

Fig.3-8 Interfacial structure of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ plasma sprayed after 5 traverses.



Fig. 3-9 Interfacial structure of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ plasma sprayed after 20 traverses.

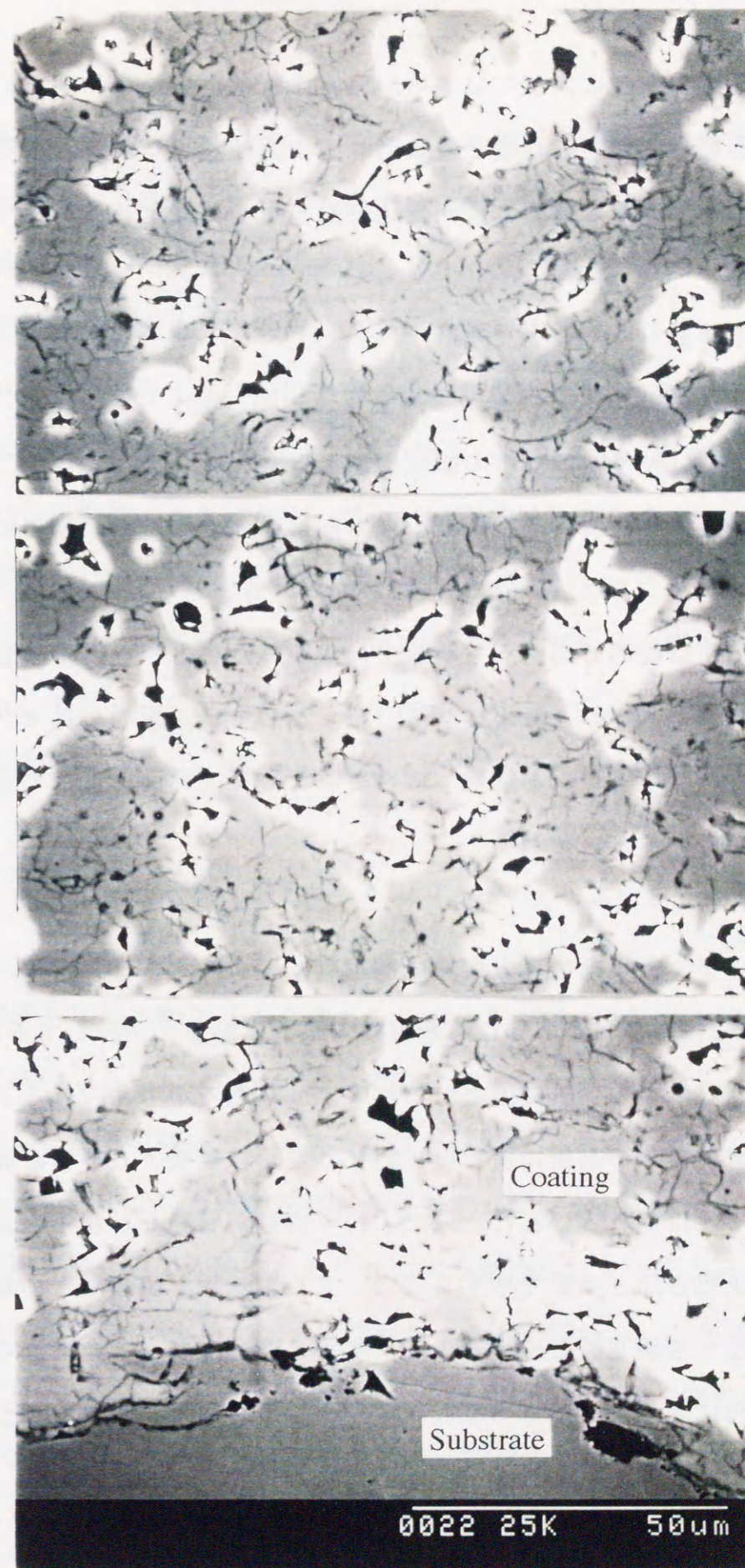


Fig. 3-10 Interfacial structure of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ plasma sprayed after 20 traverses (sight a, b and, c in Fig. 3-9)

もって任意の方向に伸びているのが観察される。しかし、基板近傍を除いて、これらを粒子間界面と亀裂とを識別することは難しく、断面組織観察からは、皮膜の厚み方向での亀裂の量的変化を抽出するには至らなかった。

3-4. 考察

3-4-1. 粒子及び皮膜の断面構造

観察結果から、個々の粒子は、縦方向に導入された微小亀裂により大小幾つかのセグメント(Segment)に分断されていると見ることができる。また、粒子境界が断続的で必ずしも明瞭ではなかったことから、粒子間の接合界面は、断続的であろうと考えられる。したがって、結果的に各セグメントによって構成された粒子は、不連続に接合された粒子間界面によってその積層構造を維持しているといえよう。

3-4-2. 微小亀裂導入機構の推定

Fig. 3-4に示されたような溶射回数と Y_2O_3 %とに依存してその量が変わるような亀裂の生成要因として次のようなものが考えられる。すなわち、

(1) 溶射粒子が基板に衝突後、固化しさらに基板あるいは表面皮膜の温度近傍まで急冷されることによって、粒子自身が収縮し、粒子と基板あるいは粒子と皮膜表面との間で生ずる応力 (2) 鋼基板と皮膜間との熱膨張係数の相違に基づき鋼基板と皮膜との間に生ずる応力及び (3) 皮膜の変態に伴う体積変化により生ずる応力などが考えられる。以下、これらについて考察する。

(1) 溶射粒子が基板に衝突後、固化しさらに基板あるいは表面皮膜の温度近傍まで急冷されることによって、粒子自身が収縮し、粒子と基板あるいは粒子と皮膜表面との間で生ずる応力

今、溶融粒子が基板あるいは皮膜表面に衝突して、これらの冷却効果によって冷却される過程を考える。凝固直後の粒子の温度を T_m (融点)そしてそのときの衝突面の温度を T_1 とする。この場合、衝突面側の熱容量は粒子のそれに比べて圧倒的に大きいから、粒子は凝固直後にその温度 T_m から衝突面の温度近傍 T_2 まで急冷される。同時に、衝突面も T_1 から T_2 へと温度上昇するが、粒子との熱容量差が大であるためその温度変化は粒子のそれと比べれば遥かに小さい。このとき、粒子の冷却時に、粒子と衝突面との間にその温度差 ΔT ($\Delta T = T_m - T_2$)に起因して発生する引張応力 σ

$$\sigma = \Delta T E \alpha \quad (3-1)$$

によって粒子に縦割れが生じると考えられる。ここで、 E 及び α はそれぞれジルコニアのヤング率及び熱膨張係数である。

当然ながら、この引張応力は衝突面温度が高くなるほど小さくなる。プラズマ溶射の場合、衝突面の温度上昇、言い換えれば基板側の温度上昇の支配的要因は溶射材料からの入熱である³⁻³⁾。本実験の溶射では、1回の溶射で成膜する厚みは約 $10\mu m$ であり、その成膜幅は約 $20mm$ である。溶射ガン移動速度は $0.17m \cdot s^{-1}$ であるから、1秒間に成膜されるジルコニアの体積は約 $34mm^3$ となる。仮に、ジルコニア皮膜が融点($2773K$)から常温($273K$)まで冷却されたとして、Table 1-1に示された $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ 及び炭素鋼の特性値を用いて、この皮膜が放出する熱量(体積・密度・比熱・温度差)

を算出すると272Jとなる。このとき、厚み3mmの同一面積の鋼基板がこの熱をすべて吸収したとすると、その温度上昇(熱量/(体積・密度・比熱))は鋼基板自体7.4Kとなる。20回の溶射では約150Kの温度上昇となる。これに基づいて1回目の溶射と20回目の溶射とに発生する応力 σ_1 , σ_{20} を(3-1)式にてそれぞれ計算すると次のようになる。

$$\sigma_1 = 734\text{MPa}$$

$$\sigma_{20} = 690\text{MPa}$$

これは、亀裂を発生させる応力になり得るであろう。また、1回目と20回目との応力差は56MPaで、今回のような溶射回数による亀裂密度の変化の要因となり得ることが理解されよう。

さらに、炭素鋼及び $ZrO_2-8\text{wt}\%Y_2O_3$ の熱拡散係数(熱伝導率/比熱/比重)を算出するとそれぞれ $9.3 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ および $3.5 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となり、両者間に約27倍の相違がある。ゆえに、溶射回数が増してセラミック層の厚みが増すとともに粒子の冷却速度が遅くなり、これは粒子が飛来して付着する表面の温度の上昇を更に助長する。

また、この計算はセラミック粒子の凝固潜熱を考慮していない。凝固潜熱の放出は皮膜の温度降下を遅らせるであろうから、これは溶射回数による応力差を拡大するほうに寄与することになる。したがって、溶射回数による亀裂密度の変化に寄与すると考えられる。そして、このような要因で発生する微小亀裂は、熱拡散率が低く³⁻⁴⁾かつ脆性材料である他の酸化物系セラミックスの溶射皮膜にも当然生成されるであろう。

溶射過程の応力変化については幾つかの報告がある^{3-5), 3-6)}。しかし、

溶射過程でのそれによる亀裂密度の変化を論じたものは少ない。

(2) 鋼基板と皮膜間との熱膨張係数の相違に基づき鋼基板と皮膜との間に生ずる応力

鋼の熱膨張係数は、 Y_2O_3 を8~20%含む安定化 ZrO_2 のそれよりも約25%大きい³⁻⁷⁾。したがって、プラズマ溶射終了後、常温まで冷却された状態では鋼側に引っ張り応力を、そして皮膜側に圧縮応力をもたらすはずである。この応力を試算すると次のようになる。

第4章において詳述するが、基板と皮膜間との熱膨張係数の相違に基づく応力 σ は、^{3-8), 3-9)}

$$\sigma = \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot E_c \cdot (1 - \mu)^{-1} \quad (3-2)$$

で与えられる。ここで、 $\Delta \alpha$ はジルコニアと基板との熱膨張係数差、 ΔT は溶射による温度上昇、 E_c はジルコニアのヤング率そして μ はジルコニアのポアソン比である。今、 ΔT を150Kとする。Table1-1に示したジルコニアと炭素鋼との各特性値を用いて、 $\Delta T = 150\text{K}$, $\Delta \alpha = 2.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $E_c = 30.9\text{GPa}$ 及び $\mu = 0.24$ として計算すると、 $\sigma = 140\text{kPa}$ となる。ジルコニア皮膜の圧壊強度は不明であるが、ここで計算された応力は大きなものではない。また、この応力の方向からみても皮膜に亀裂を導入する要因としては考えにくい。したがって、この熱膨張係数の相違が皮膜内の亀裂発生の要因とはなりがたい。

(3) 皮膜の変態に伴う体積変化により生ずる応力

変態に伴う体積変化が亀裂発生の原因になることは他の合金系においてもよく見かけられることである。状態図によれば^{3-10, 3-11)}、本研究に用いた $ZrO_2-Y_2O_3$ 系材料は立方晶あるいは正方晶から単斜晶が生成されることはあり得る。いずれの場合においても体積変化を伴うが、特に正方晶から単斜晶への変態は大きな体積変化を伴うマルテンサイト変態^{3-12~3-15)}であり、これがもし生成されれば亀裂発生 of 要因になり得る。

後述の第4章にて詳細は述べるが、溶射後の皮膜のX線回折から、各 Y_2O_3 %の溶射皮膜の組織について次のような結果が得られている。すなわち、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ においては単斜晶と正方晶との混在組織、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ においては正方晶と立方晶との混合組織そして $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ においては立方晶単相である。したがって、 Y_2O_3 %の増加とともに立方晶の安定域が520K程度まで拡大され^{3-10, 3-11)}、急速冷却の非平衡状態の下で立方晶から正方晶への変態量が減少したことが考えられる。このことは、 Y_2O_3 %が増加するにつれ亀裂が減少した要因のひとつになり得るものである。

3-4-3. ポロシティーとの関連

断面観察結果より、 Y_2O_3 %が増加するにつれ空隙が多くなり同時に微小亀裂が減少するという傾向にあった。両者を考え合わせるとポロシティーが亀裂発生応力を緩和して微小亀裂の生成を抑制する可能性のあることが推察される。しかし、断面観察からはこのような関係を立証できる結果は得られなかった。また、 Y_2O_3 %による空隙率の変化について、その理由を明確にすることもできなかった。

3-5. 結論

本実験より、次の結論を得ることができた。

(1) 溶射皮膜には、粒子内にて収束する微小な亀裂が存在する。

(2) この亀裂は、溶射回数が少ない成膜初期の段階では多数存在するが、溶射回数が増加するに伴い減少する。

(3) このように溶射回数に依存して密度が変化するような亀裂の発生要因は、溶射粒子が基板に衝突後、固化しさらに基板あるいは表面皮膜の温度近傍まで急冷されることによって、粒子自身が収縮し、粒子と基板あるいは粒子と皮膜表面との間で生ずる応力によると考えられる。

(4) Y_2O_3 %の増加とともに亀裂密度が減少する傾向が認められた。

第4章 プラズマ溶射したジルコニア皮膜の熱サイクル中における相変化

4-1. 緒言

相変態が欠陥導入の要因となるのはあり得ることである。第1章で述べたように、純 ZrO_2 は3種類の結晶構造をもち、常圧において高温側から立方晶、正方晶そして単斜晶と変態する。それぞれの変態時に+2.4%、+7.4%の体積変化を伴う^{4-1~4-3)}。このうち、正方晶から単斜晶への変態はマルテンサイト変態であることが知られている^{4-1, 4-4~4-6)}。このような体積変化を伴う変態は、弾性応力を発生させ、その解放のために欠陥が導入される可能性がある。さて、状態図^{4-7, 4-8)}によれば、 Y_2O_3 などの安定化元素の添加により高温安定相の安定領域が低温まで拡大される。しかし、報告されている状態図は、研究者によって相違があり特に低温域では顕著である⁴⁻⁹⁾。熱サイクル環境下での材料の欠陥挙動を調査するうえで、その温度変化による相の変化を見極めておくことは最重要課題のひとつと言えよう。

ここでは、種々の濃度の Y_2O_3 を添加した $ZrO_2-Y_2O_3$ 系材料を用い、その溶射前、溶射後そして熱サイクル中での相変化をX線回折によって追跡することとした。

4-2. 実験方法

Y_2O_3 を4、8及び20wt%含む ZrO_2 を一辺50mm、厚さ3mmのSUS304ステンレス鋼基板上にプラズマ溶射した。溶射材料組成をTable4-1に示す。基板には前処理として粒径180~300 μm 、平均粒径250 μm のアルミナ粒でブラスト処理されたものを使用した。これに、Table4-1の ZrO_2 系溶射材料を約1.5mmの厚さになるまでプラズマ溶射した。溶射条件をTable4-2に示す。

このようにして溶射した試料から低速切断機にて皮膜のみをFig. 4-1の形状に切り出しX線回折用試料とした。このようにして作成した試料を試料加熱装置に取り付け常温から1173Kまでの熱サイクル中の高温X線回折を行った。また、溶射前の粉末についてもX線回折を行いそれらの結晶構造を確認した。これらのX線回折測定条件をTable 4-3に示す。

4-3. 実験結果

4-3-1. 同定上の判断基準

X線回折ピークの同定については、下記のような基準にて判断した。

X線回折パターンの回折ピークの 2θ の値を用い、Braggの条件 $2d \sin \theta = \lambda$ より、各回折ピークにおける面間隔 d を求め、粉末回折標準共同委員会 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) の粉末回折ファイルと比較して、結晶を断定した。その際、判断基準とした項目は次のとおりである。尚、以降の表記において、Mは単斜晶をTは正方晶をそしてCは立方晶を示すものとする。

(1)立方晶の ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 との格子定数が近いこと、Table4-4に示すように各結晶構造の結晶面の回折ピークは近接した位置に認められる。したがって、両者の識別判断を次のように行った。

立方晶もしくは正方晶の単一相である場合、 $2\theta = 35^\circ$ 付近及び 60° 付近の各位置で認められる回折ピークの存在数に着目する。各位置での回折ピークの存在数が1つであれば、その回折ピークはそれぞれC(200)面とC(311)面のものとして、その相は立方晶と判断した。また、各位置での回折ピークの存在数が2つであれば、その回折ピークはそれぞれT(002)面

Table 4-1 Chemical composition of powder for thermal spraying. (wt%)

material	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	size range(μm)
ZrO ₂ - 4wt%Y ₂ O ₃	95.6	3.90	-	0.07	0.03	0.19	0.15	0.09	7~50
ZrO ₂ - 8wt%Y ₂ O ₃	90.6	8.63	0.11	-	-	-	0.23	0.11	10~45
ZrO ₂ - 20wt%Y ₂ O ₃	79.8	19.8	-	0.06	0.03	0.14	0.14	0.07	7~50

Table 4-2 Spraying conditions.

Main gas	Ar 100psi 40ℓ/min
Auxiliary gas	H ₂ 50psi 7ℓ/min
Arc voltage	60V
Arc current	500A
Powder feed gas	Ar
Spraying distance	120mm
Spraying angle	90°

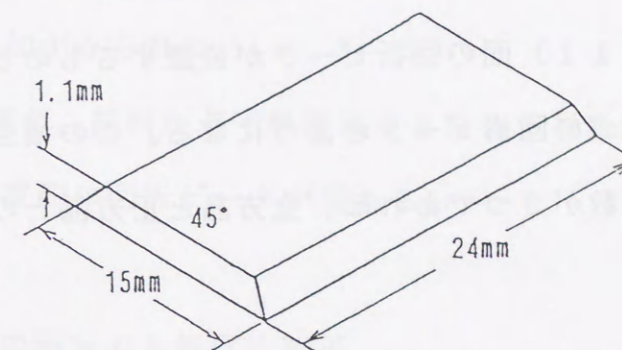


Fig.4-1 Dimension of a specimen for X-ray diffraction at an elevated temperature.

Table 4-3 Measurement conditions for X-ray diffraction.

Target	CuKα (Ni filtered)
Voltage and Current	35kV 15mA
Divergence Slit	1°
Receiving Slit	0.15°
SS Slit	1°
Scanning Speed	°/min
Time Constant	1sec

及びT(200)面とT(113)面及びT(311)面のものとして、その相は正方晶と判断した。

立方晶と正方晶との混在相である場合、 $2\theta=50^\circ$ 付近の回折ピークの形に着目する。この位置で認められる回折ピークは、もし混在相であるとした場合、正方晶のT(202)面及びT(220)面の2つの回折ピークの間立方晶のC(311)面の回折ピークが位置するものとなる。そして、その形はあたかも1つの回折ピークのようになる。この場合、 $2\theta=35^\circ$ 付近の回折ピークの存在数が2つであれば、立方晶と正方晶との混在相であると判断した。

Table 4-4 Diffraction peaks corresponding to various planes of cubic and tetragonal crystal structure in ZrO_2 .

2θ	Cubic ($a=0.507\text{nm}$)	Tetragonal ($a=0.509\text{nm}, c=0.513\text{nm}$)
30°	(111)	(111)
35°	(200)	(002), (200)
50°	(220)	(202), (220)
60°	(311)	(113), (311)

(2) 単斜晶 ZrO_2 の場合、回折強度の大きいM(111)面及びM(11 $\bar{1}$)面の回折ピークの有無によって、その存在を判断した。

(3) Y_2O_3 (立方晶) の場合、回折強度の大きいC(222)面及びC(440)面の回折ピークの有無によって、その存在を判断した。

(4) ZrO_2 と Y_2O_3 との化合物 $Zr_3Y_4O_{12}$ の場合、回折強度の大きい(0

03), (211), (121), (122) 及び(212)各面の回折ピークの有無によって、その存在を判断した。

(5) ZrO_2 - Y_2O_3 系溶射皮膜においては、安定化によって格子定数は、純 ZrO_2 のそれよりも若干大きめの値となり、回折ピークは純 ZrO_2 のそれよりも低角度側に現れる。本研究で用いた ZrO_2 -20wt% Y_2O_3 では、約2%程度の格子定数の増加がみられた。

(6) 高温X線回折の場合、試料が若干熱膨張するため、見掛けの格子定数が僅かに増加し、低角度側に回折ピークが現れる。

4-3-2. 溶射前の粉末のX線回折結果

ここでは、Table4-1に示した組成をもつ各溶射材料のX線回折結果について述べる。

まず、Fig. 4-2に ZrO_2 -4wt% Y_2O_3 の溶射前の粉末のX線回折結果を示す。これから分かるように、M(111)面及びM(11 $\bar{1}$)面の回折ピークをはじめ単斜晶の各面の回折ピークが明瞭に表れており、単斜晶が存在すると判断される。また、 $2\theta=35^\circ$ 付近及び 60° 付近での各回折ピークが双方とも明瞭にスプリットしていることから正方晶が存在していると判断される。この時、 $2\theta=50^\circ$ 付近の回折ピークは、その形が1つの回折ピークの形ではなく2つの回折ピークの合成された形となっており、したがって、立方晶の回折ピークは観察されない。以上の結果をまとめると、 ZrO_2 -4wt% Y_2O_3 の溶射材料粉末は単斜晶と正方晶との混在組織であることが分かる。

次に、Fig. 4-3に ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 の溶射前の粉末のX線回折結果を示す。これから分かるように、 $2\theta=35^\circ$ 付近の回折ピークが明瞭にスプリットしかつ $2\theta=50^\circ$ 付近の回折ピークの形があたかも1つの回折ピークの形を呈

している。このことから、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の溶射材料粉末は正方晶と立方晶との混在組織であることが分かる。

続いて、Fig. 4-4 に $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の溶射前の粉末のX線回折結果を示す。これから分かるように、 $2\theta=35^\circ$ 付近、 50° 付近及び 60° 付近での回折ピークが1つであり、立方晶単相であると判断される。このことから、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の溶射材料粉末は立方晶単相であることが分かる。

4-3-3. 溶射後の皮膜のX線回折結果

ここでは、前述の溶射材料を用いて溶射した溶射直後の各皮膜のX線回折結果について述べる。

まず、Fig. 4-5に $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の溶射直後の常温における溶射皮膜のX線回折結果を示す。これから分かるようにM(111)面及びM(11 $\bar{1}$)面の回折ピークが表れており単斜晶が存在すると判断される。また、 $2\theta=35^\circ$ 付近及び 60° 付近の各回折ピークが明瞭にスプリットしかつ $2\theta=50^\circ$ 付近の回折ピークの形が2つの回折ピークの合成された形となっていることから正方晶が存在していることが分かる。このことから、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の溶射皮膜は単斜晶と正方晶との混在組織であると判断される。このような回折ピークは先述の溶射前の粉末のものと同様である。しかし、溶射皮膜の回折ピークは、溶射前の粉末ものと比較して、ほとんどの単斜晶の回折ピークが消失又は回折強度を低下させておりM(111)面及びM(11 $\bar{1}$)面の回折ピークのみが残っている。一方、正方晶の回折強度は単斜晶の場合とは逆に増大している。

次に、Fig. 4-6に $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の溶射皮膜のX線回折結果を示す。これから分かるように、 $2\theta=35^\circ$ 付近の回折ピークにスプリットが認められ

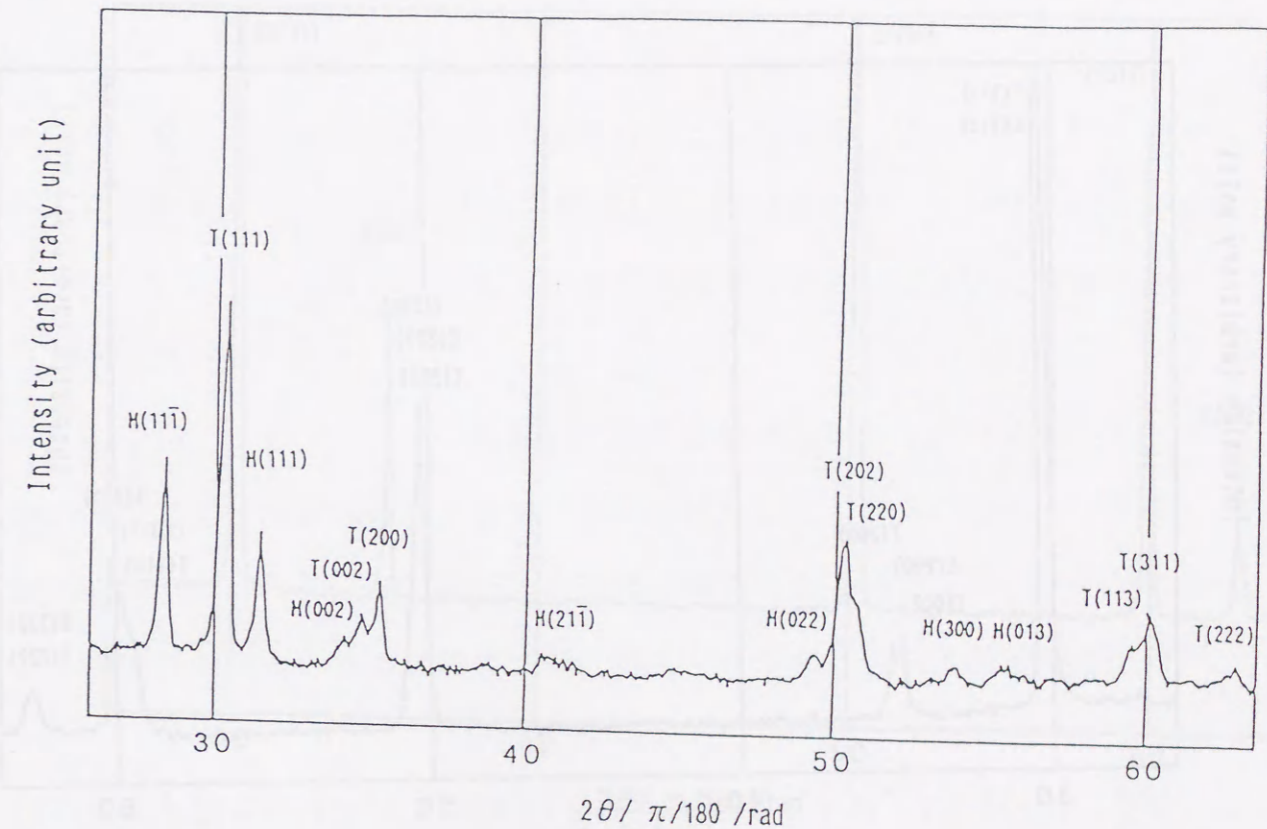


Fig. 4-2 X-ray peaks of $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ powder prior to spraying.

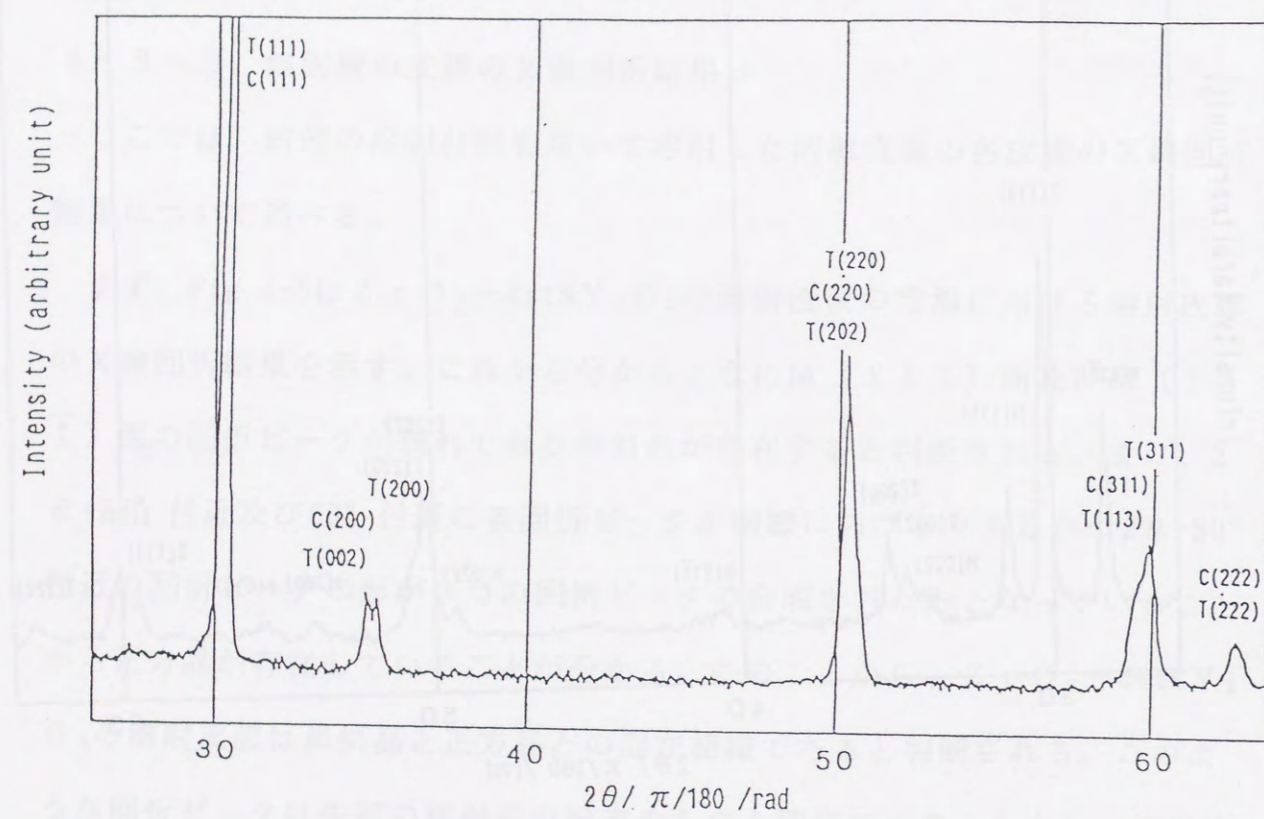


Fig. 4-3 X-ray peaks of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ powder prior to spraying.

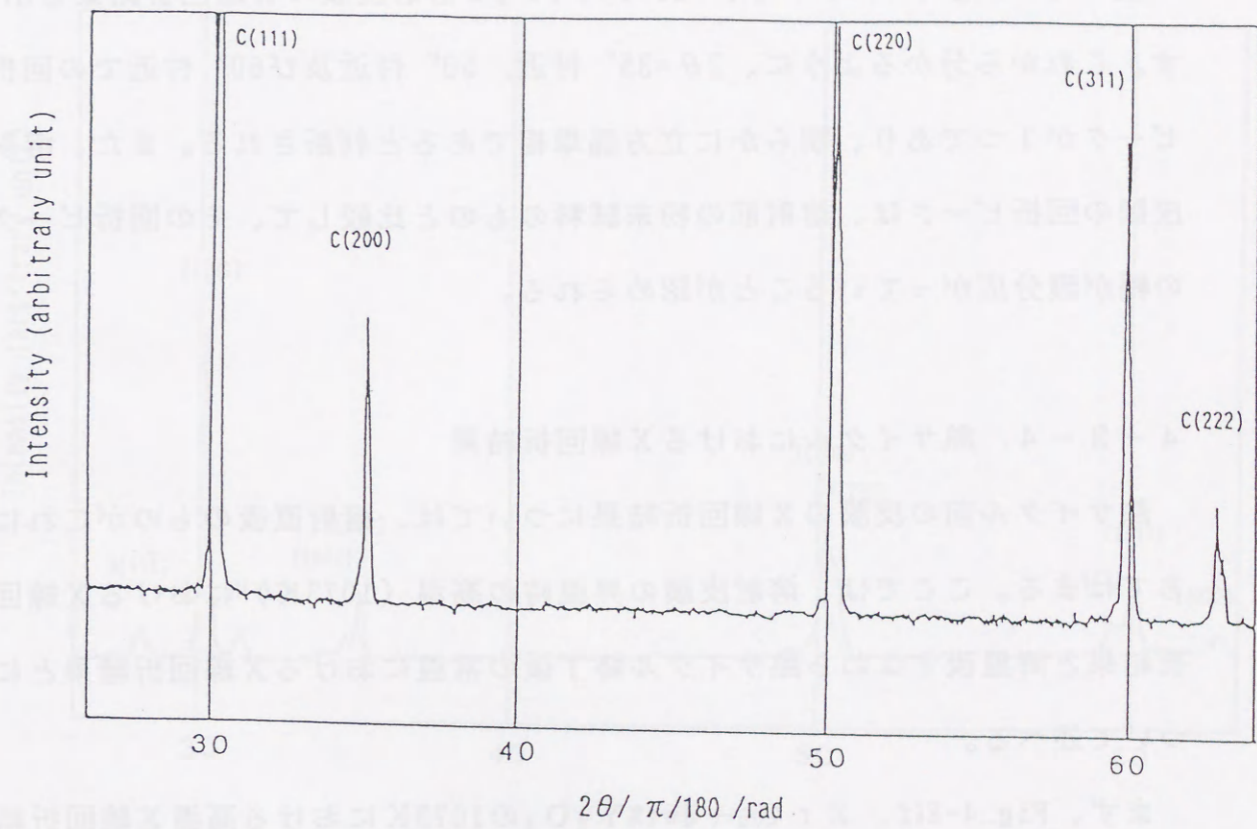


Fig. 4-4 X-ray peaks of $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ powder prior to spraying.

かつ $2\theta = 50^\circ$ 付近の回折ピークの形があたかも1つの回折ピークの形を呈している。このことから、この試料は正方晶と立方晶との混在組織であると判断される。溶射前の粉末ものと比較すると、溶射皮膜は、 $2\theta = 35^\circ$ 付近のC(200)面とT(002)面との回折強度が減少し、かつT(200)面の回折強度が増加し、さらに約 60° 付近でT(311)面の回折ピークが明確に現れているのが分かる。

続いて、Fig. 4-7に $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の溶射皮膜のX線回折結果を示す。これから分かるように、 $2\theta = 35^\circ$ 付近、 50° 付近及び 60° 付近での回折ピークが1つであり、明らかに立方晶単相であると判断される。また、溶射皮膜の回折ピークは、溶射前の粉末試料のものと比較して、その回折ピークの幅が幾分広がっていることが認められる。

4-3-4. 熱サイクルにおけるX線回折結果

熱サイクル前の皮膜のX線回折結果については、溶射直後のものがこれにあてはまる。ここでは、溶射皮膜の昇温時の高温(1073K)におけるX線回折結果と降温後すなわち熱サイクル終了後の常温におけるX線回折結果とについて述べる。

まず、Fig. 4-8は、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の1073Kにおける高温X線回折結果である。 $2\theta = 35^\circ$ 付近と 50° 付近そして 60° 付近とに明瞭な2つの回折ピークが認められ、明らかに正方晶が存在することが分かる。一方、熱サイクル前の常温において観察されたM(111)及びM(11 $\bar{1}$)のピークはここでは認められない。したがって、本皮膜は、正方晶単相であると判断される。また、熱サイクル前の常温における各回折ピークの位置と1073Kにおける各回折ピークの位置とを比較すると、後者の方が前者よりも僅かに低角度



Fig. 4-5 X-ray peaks of $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ coating as-sprayed.

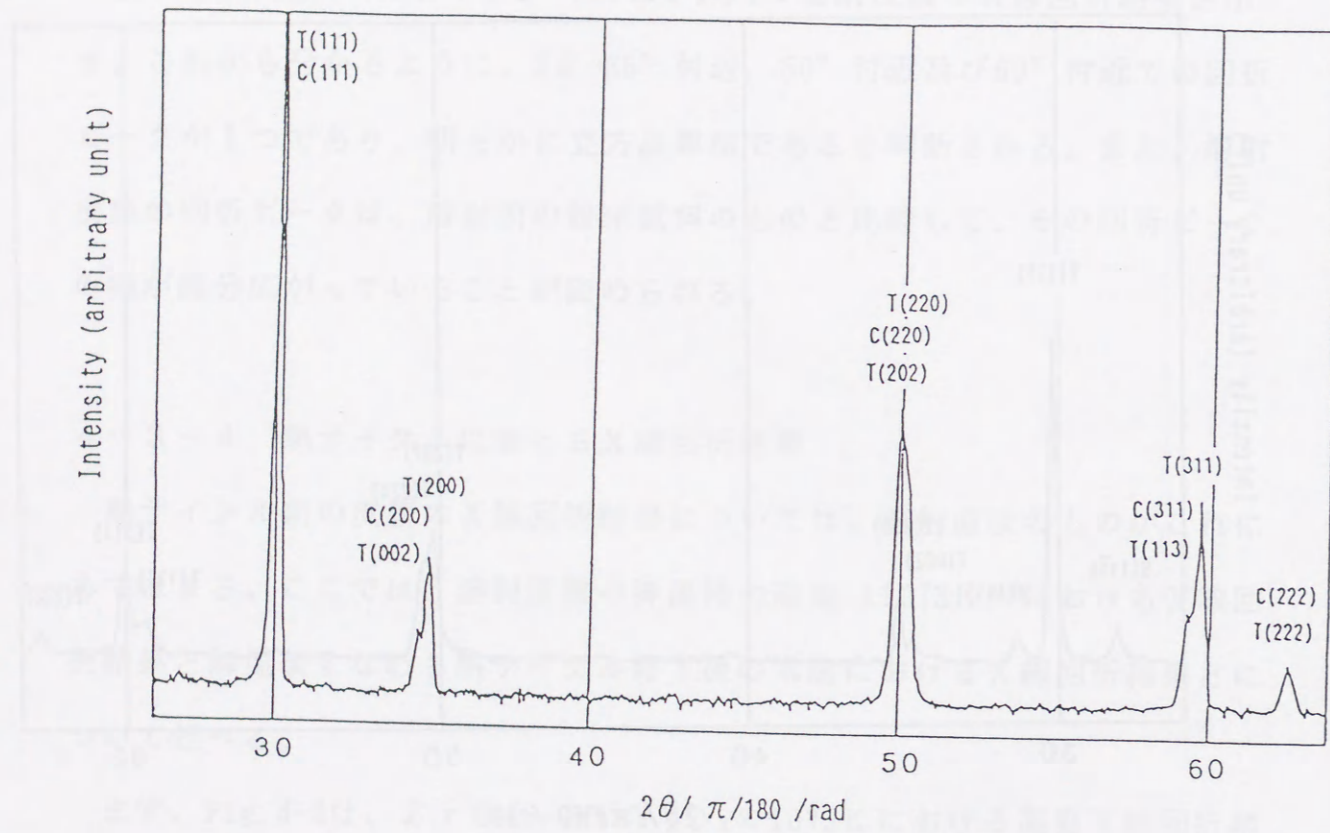


Fig. 4-6 X-ray peaks of ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 coating as-sprayed.

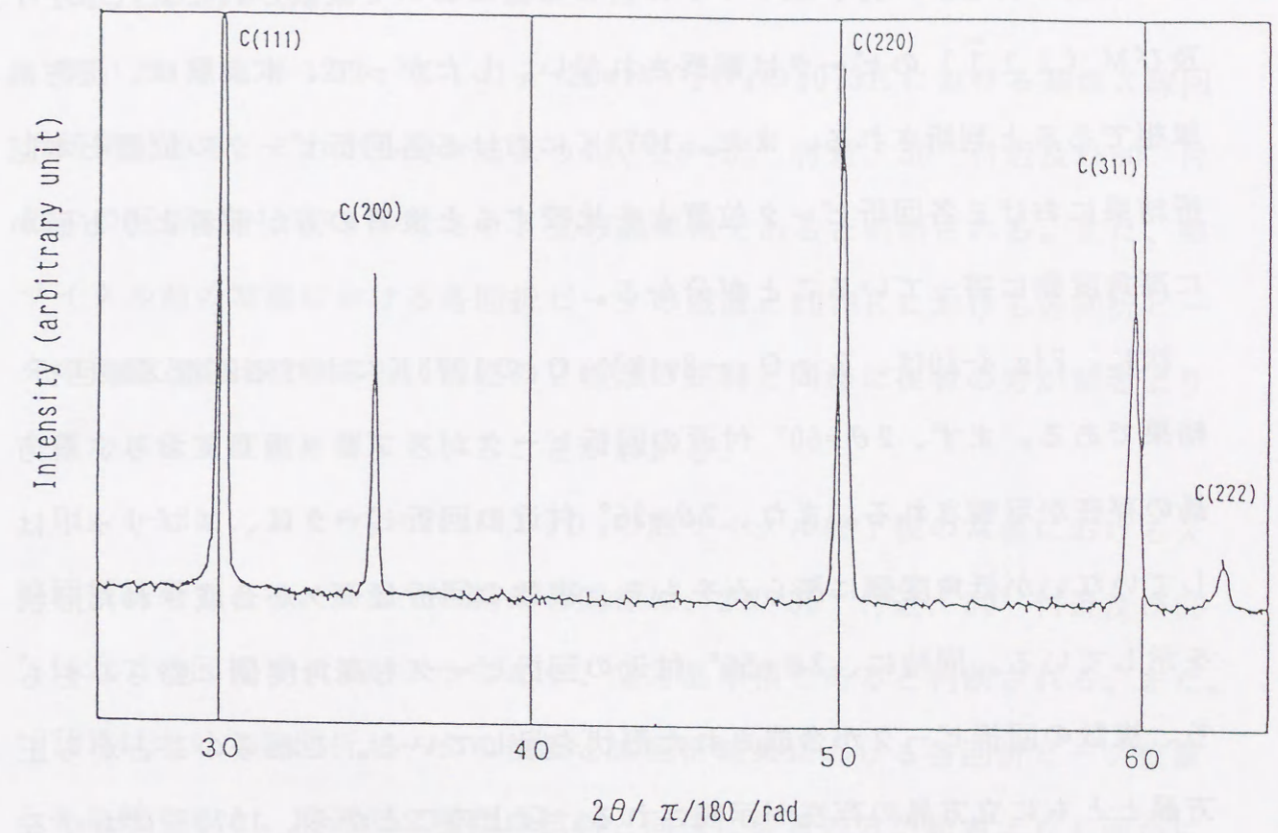


Fig. 4-7 X-ray peaks of ZrO_2 -20wt% Y_2O_3 coating as-sprayed.

側に寄っていることがわかる。

Fig. 4-9は、熱サイクル終了後の常温における $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の溶射皮膜の X 線回折結果である。高温での結果と同様に、 $2\theta=35^\circ$ 付近と 50° 付近そして 60° 付近とに明瞭な 2 つの回折ピークが認められ、正方晶が存在すると判断される。一方、熱サイクル前の常温において観察された $M(111)$ 及び $M(1\bar{1}\bar{1})$ のピークは観察されない。したがって、本皮膜は、正方晶単相であると判断される。また、 $1073K$ における各回折ピークの位置と本回折結果における各回折ピーク位置とを比較すると後者の方が前者よりも僅かに高角度側に寄っていることが分かる。

次に、Fig. 4-10は、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の $1073K$ における高温 X 線回折結果である。まず、 $2\theta=60^\circ$ 付近の回折ピークがスプリットしており、正方晶の存在が示唆される。また、 $2\theta=35^\circ$ 付近の回折ピークは、スプリットはしていないが低角度側に膨らみをもち、複数の回折ピークが合成された形状を示している。同時に、 $2\theta=50^\circ$ 付近の回折ピークも高角度側に膨らみをもち、複数の回折ピークが合成された形状を呈している。これらのことから正方晶とともに立方晶の存在が示唆される。以上のことから、 $1073K$ における本皮膜は正方晶と立方晶との混在組織であると判断される。また、熱サイクル前の常温における各回折ピークの位置と $1073K$ における各回折ピークの位置とを比較すると、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と同様に後者の方が前者よりも僅かに低角度側に寄っていることがわかる。

Fig. 4-11は、熱サイクル終了後の常温における $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の溶射皮膜の X 線回折結果である。高温での結果と同様に、 $2\theta=60^\circ$ 付近の回折ピークがスプリットしており、正方晶の存在が示唆される。また、 $2\theta=35^\circ$ 付近及び $2\theta=50^\circ$ 付近の回折ピークは双方とも複数の回折ピークが合成され

た形状を示している。このことから正方晶とともに立方晶の存在も示唆される。以上のことから、本皮膜は正方晶と立方晶との混在組織であると判断される。また、 $1073K$ における各回折ピークの位置と本回折結果における各回折ピーク位置とを比較すると後者の方が前者よりも僅かに高角度側に寄っていることが分かる。

続いて、Fig. 4-12は、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の $1073K$ における高温 X 線回折結果である。これから分かるように、 $2\theta=35^\circ$ 付近、 50° 付近及び 60° 付近での回折ピークが 1 つであり、立方晶単相であると判断される。また、熱サイクル前の常温における各回折ピークの位置と $1073K$ における各回折ピークの位置とを比較すると、前述の 2 種類の試料と同様に後者の方が前者よりも僅かに低角度側に寄っていることがわかる。

Fig. 4-13は、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の熱サイクル終了後の常温における X 線回折結果である。高温での結果と同様に、 $2\theta=35^\circ$ 付近、 50° 付近及び 60° 付近での回折ピークが 1 つであり、立方晶単相であると判断される。また、 $1073K$ における各回折ピークの位置と本回折結果における各回折ピーク位置とを比較すると、前述の 2 種類の試料と同様に後者の方が前者よりも僅かに高角度側に寄っていることが分かる。

4-4. 考察

4-4-1. 溶射前後での相の変化

溶射前の粉末と溶射直後の皮膜との各回折ピークを比較すると次のようなことが分かる。

$ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の試料においては、溶射前後とも試料は、単斜晶と

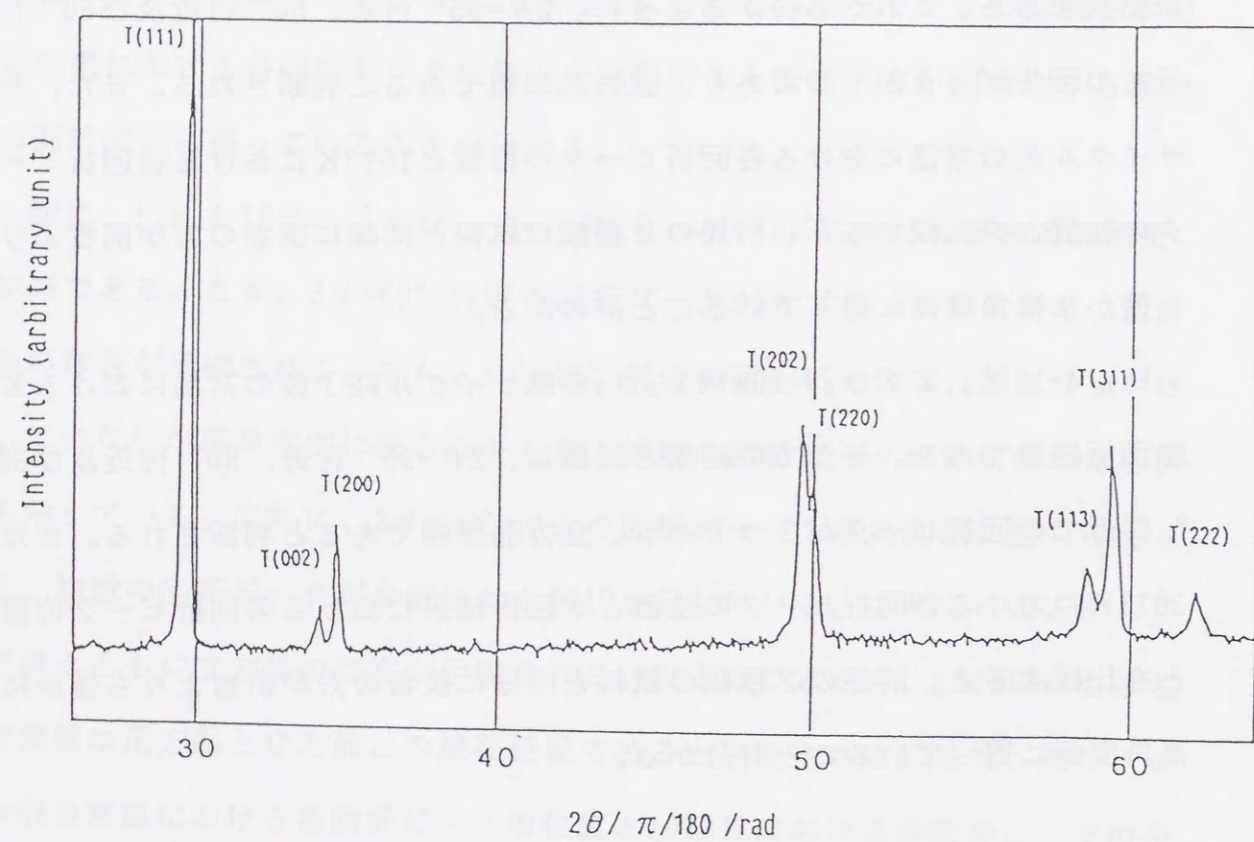


Fig. 4-8 X-ray peaks of $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ coating during thermal cycling at 1073K.

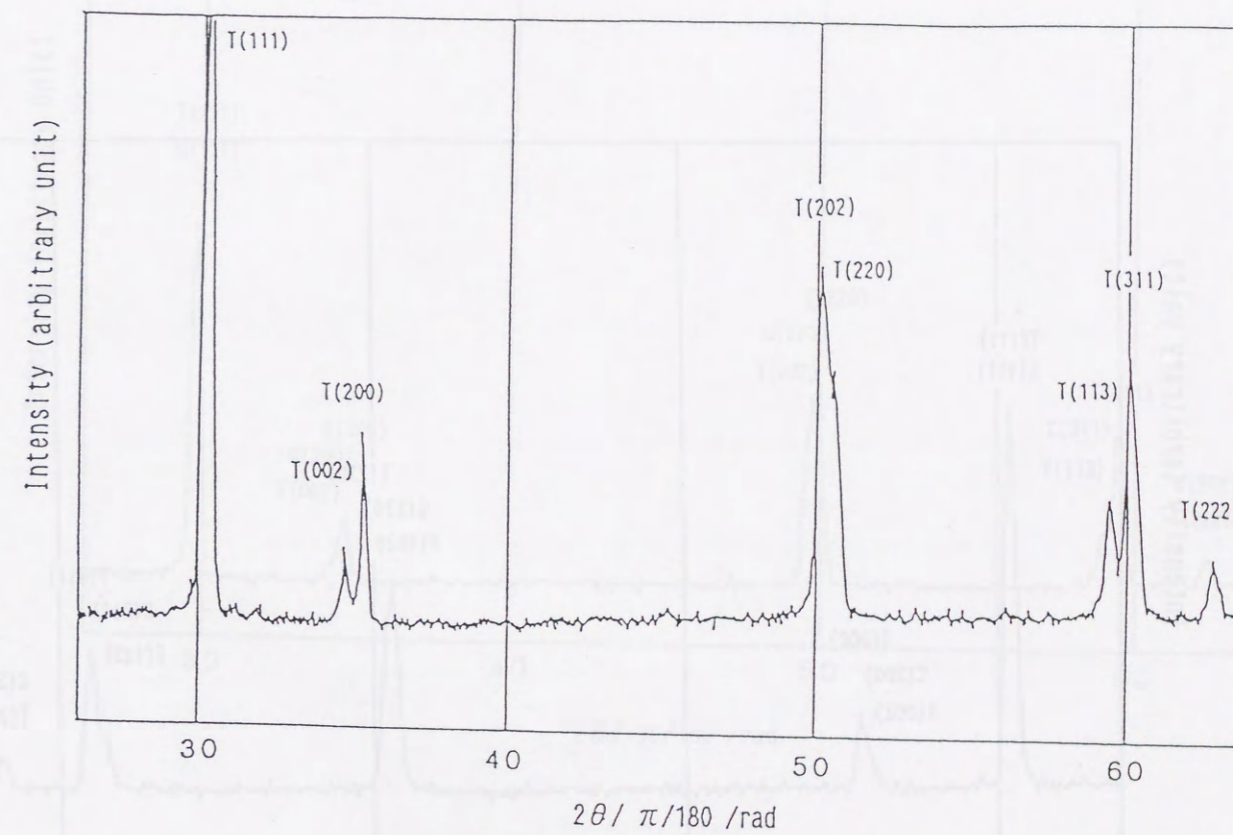


Fig. 4-9 X-ray peaks of $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ coating after thermal cycling.

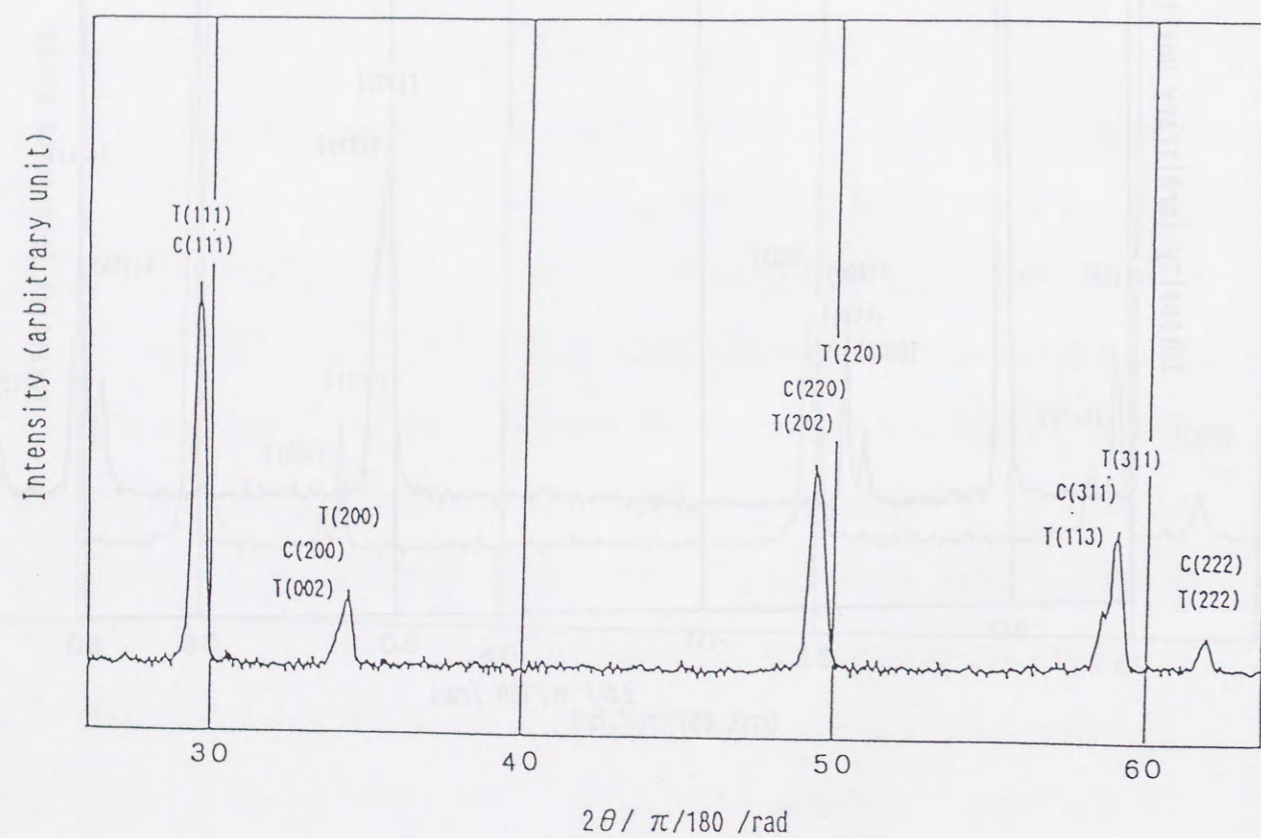


Fig. 4-10 X-ray peaks of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ coating during thermal cycling at 1073K.

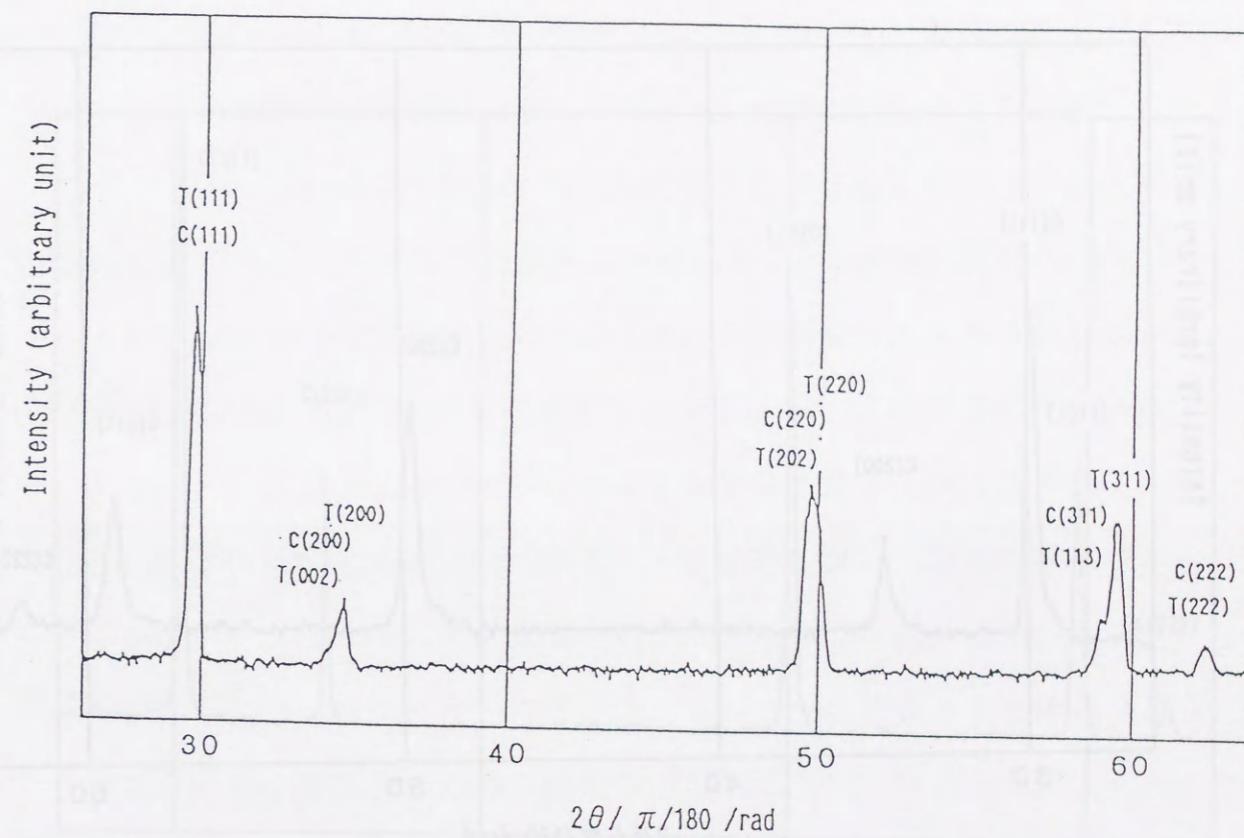


Fig. 4-11 X-ray peaks of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ coating after thermal cycling.



Fig. 4-12 X-ray peaks of $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ coating during thermal cycling at 1073K.

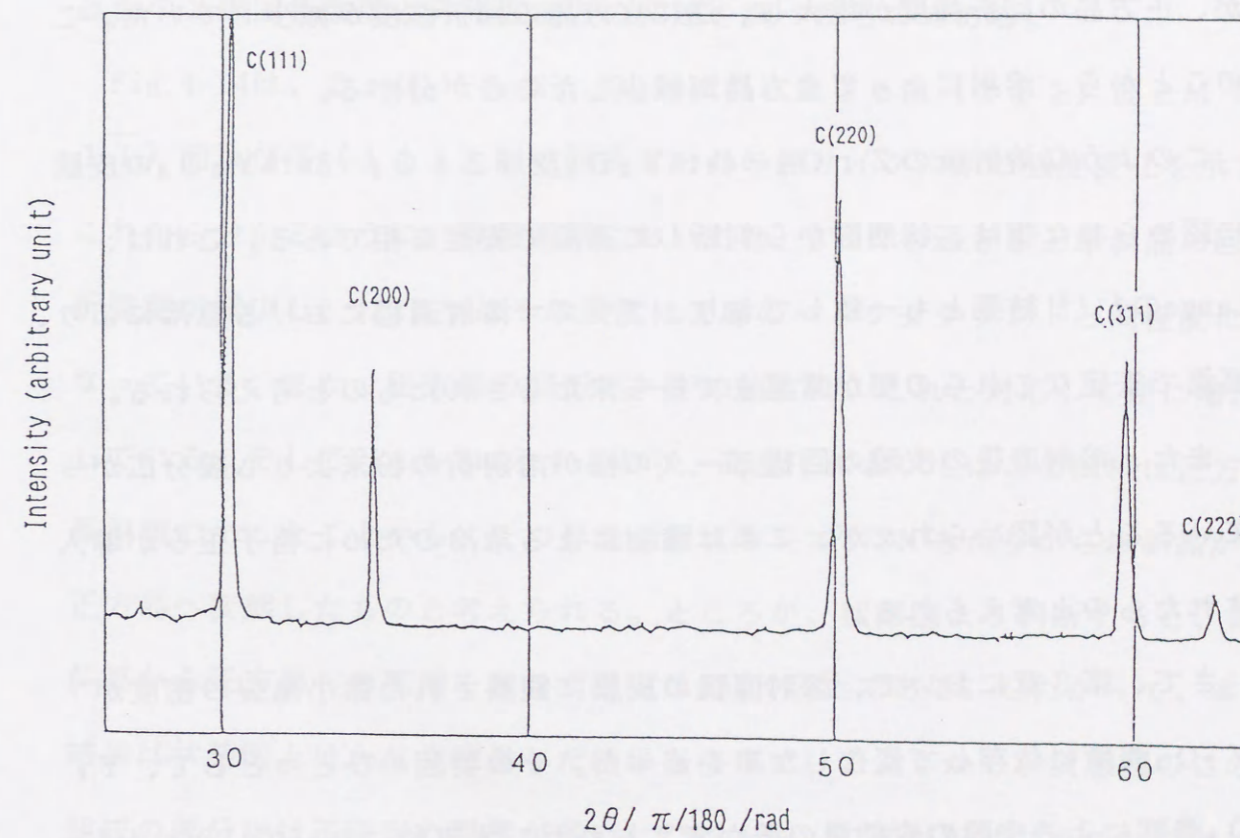


Fig. 4-13 X-ray peaks of $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ coating after thermal cycling.

正方晶との混在組織であった。しかし、溶射前の粉末よりも溶射後の皮膜の方が、単斜晶の回折ピークの回折強度が低下し、逆に正方晶の回折強度が増大していた。このことから、溶射によって単斜晶が減少し、反対に正方晶が増加したことが分かる。

また、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の試料においては、溶射前後とも正方晶と立方晶との混在組織であった。しかし、溶射前の粉末よりも溶射後の皮膜の方が、正方晶の回折強度が増大し、逆に立方晶の回折強度が減少していた。このことから、溶射によって立方晶が減少したことが分かる。

このような溶射後の $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ 及び $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の皮膜に認められた相は、状態図から判断して高温で安定な相である。これは、Langeの⁴⁻¹⁰⁾結果とも一致しており、プラズマ溶射過程における急冷により、高温で安定なこれらの相が常温まで持ち来たらされたものと考えられる。

また、溶射直後の皮膜の回折ピークの幅が溶射前の粉末よりも幾分広がっていることが認められたが、これは溶射による急冷のために格子歪みが導入されたものと考えられる。

さて、第3章において、溶射直後の皮膜に観察された微小亀裂の密度が Y_2O_3 濃度に依存して変化した事を述べた。その要因のひとつとして、 Y_2O_3 濃度による皮膜の変態量の差が考えられた。本実験において、Fig. 4-5~4-7に示したごとく、溶射直後の各皮膜の組織が、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ は単斜晶と正方晶との混在組織、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ は正方晶と立方晶との混在組織そして $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ は立方晶単相であった。このことから、 Y_2O_3 %の増加とともに立方晶の安定域が520Kまで拡大され、急速冷却の非平衡状態の下では立方晶から正方晶への変態量が減少したことが考えられる。このことは、第3章で述べたこの要因を支持するものである。

4-4-2. 熱サイクル中の相の変化

熱サイクル中のX線回折結果から、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の試料において高温下で正方晶のピークの消失が認められた。そこで、熱サイクル中における温度変化とこれに対応する各試料の相の変化を観察した。

Fig. 4-14 ~ 4-16は、各組成の溶射皮膜の熱サイクル中における特定の結晶面のX線回折強度と昇降温度との関連を調べたものである。

Fig. 4-14は、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の試料における $M(111)$ 面と $M(1\bar{1}1)$ 面及び $T(111)$ 面の回折ピークの熱サイクル中の強度変化を示す。これから分かるように、昇温過程においては、573Kを過ぎると単斜晶の回折強度が減少し、723Kではその強度はX線のバックグラウンドと同程度になっている。また、正方晶の回折ピークの強度は、これと対応して逆に増加している。そしてFig. 4-8に示すとおり、高温下においてはこの試料は正方晶単相であったことから、この昇温過程において573Kあたりから単斜晶が正方晶へ変態したものと考えられる。ところが、状態図より判断すると、単斜晶から正方晶への変態を起こす温度は834K以上である。したがって、本結果は状態図とはかなり相違した結果となっている。しかし、状態図のこの組成の部分には不確定の要素が多い⁴⁻⁹⁾ことや、この試料はプラズマ溶射によって急冷され非平衡状態と考えられること、そして、吉川ら⁴⁻¹¹⁾の結果を考慮すると、この試料では単斜晶-正方晶のマルテンサイト変態は平衡なものよりも低い温度で起こることが十分に考えられる。

一方、降温過程においては、正方晶の回折ピークが僅かに減少したほかはほとんど変化が認められない。Fig. 4-9に示したとおり降温後の常温においてこの試料は正方晶単相であった。したがって、降温過程においては変態は

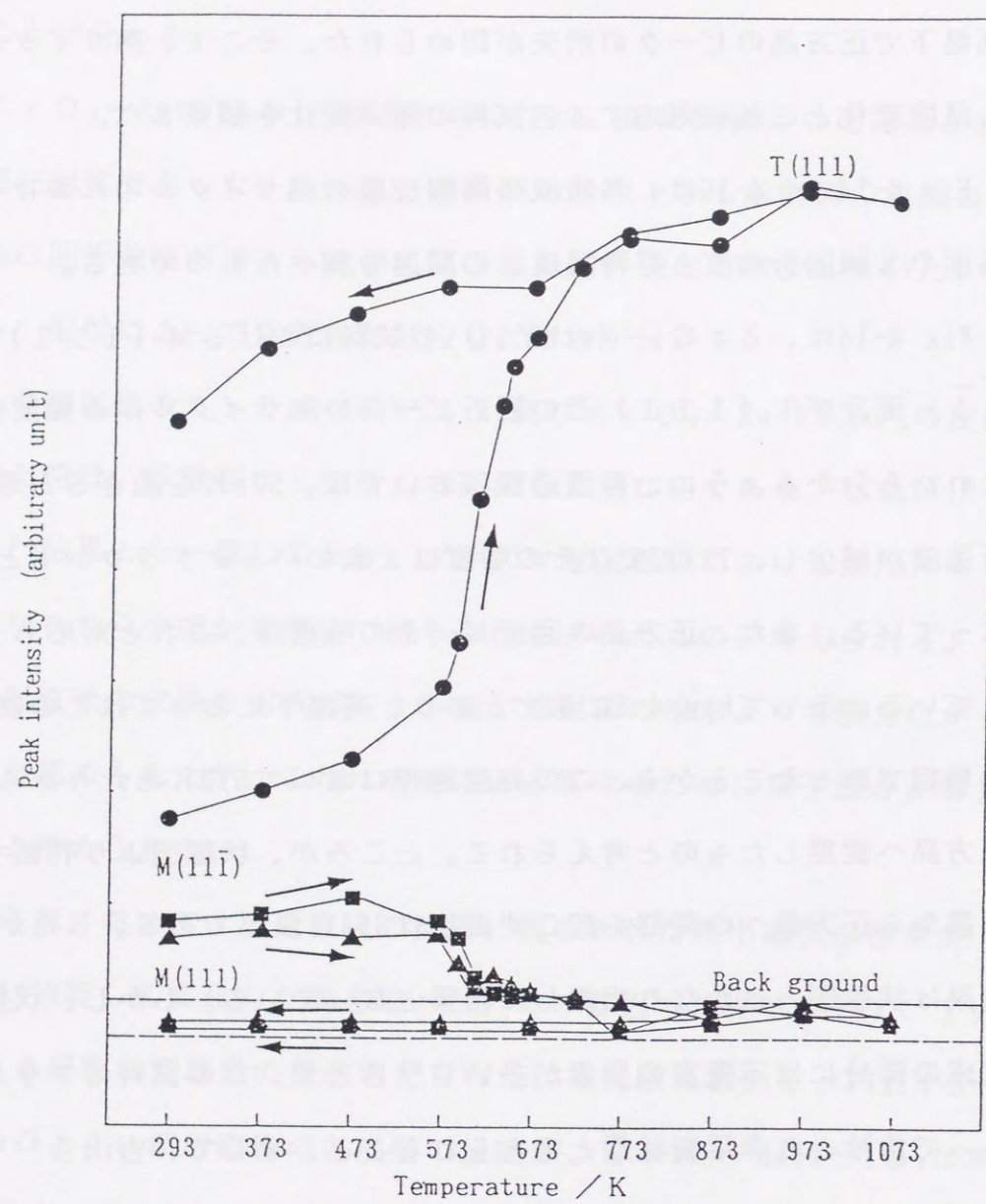


Fig. 4-14 Peak intensity vs. temperature in $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$.

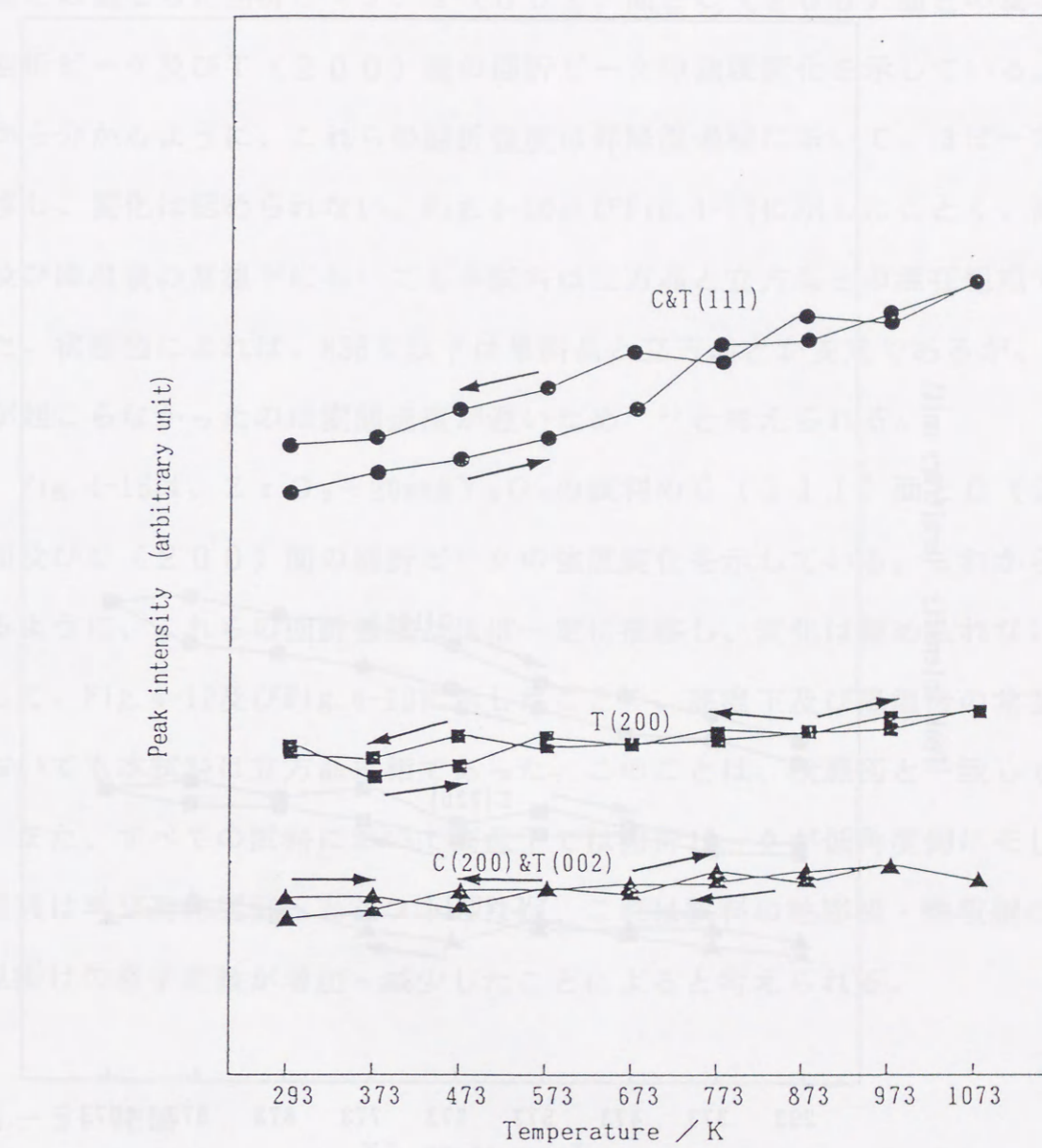


Fig. 4-15 Peak intensity vs. temperature in $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$.

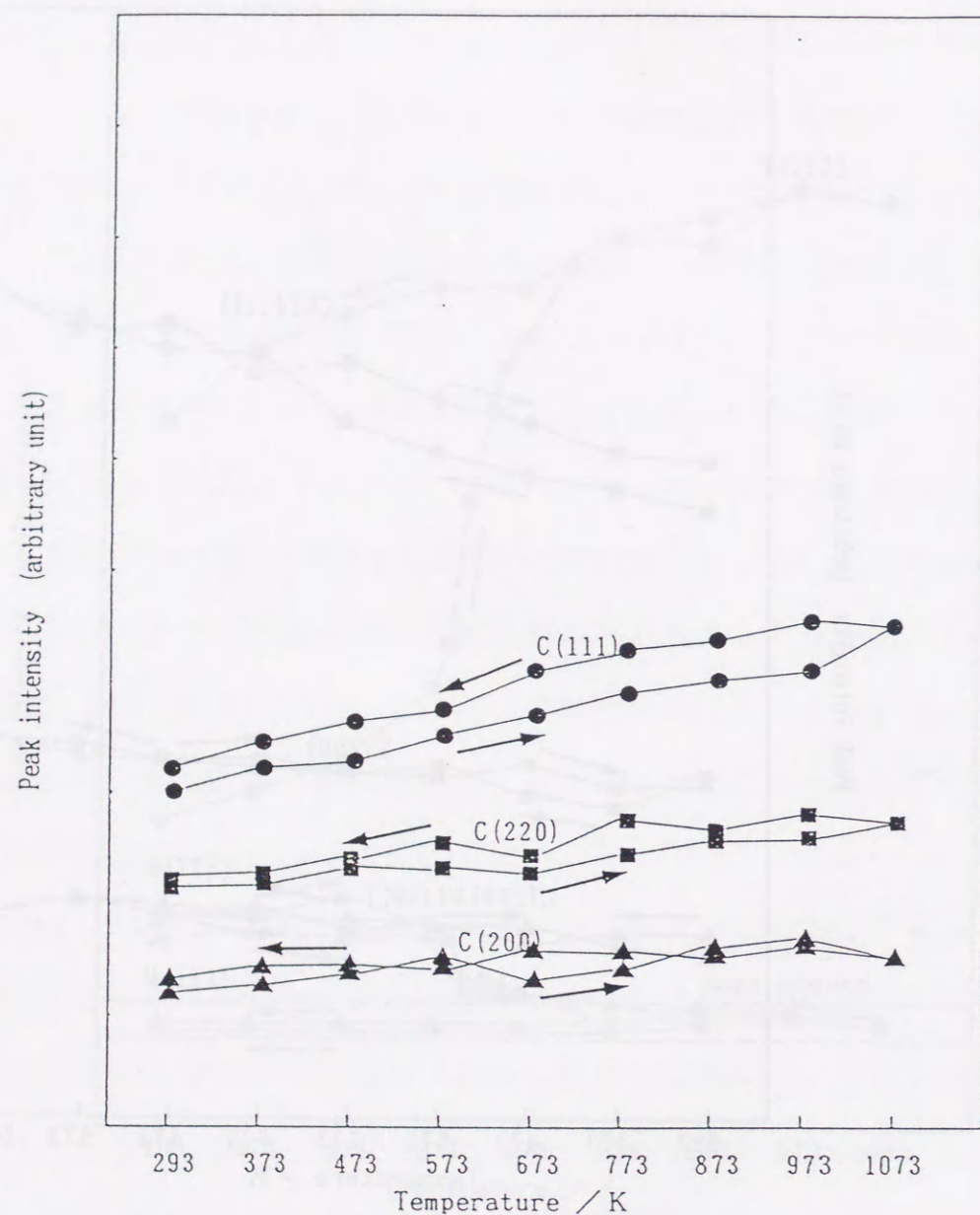


Fig. 4-16 Peak intensity vs. temperature in $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$.

生じていないことが分かる。

Fig. 4-15は、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の試料のT(111)面とC(111)面との重なった回折ピーク、T(002)面とC(200)面との重なった回折ピーク及びT(200)面の回折ピークの強度変化を示している。これから分かるように、これらの回折強度は昇降温過程において、ほぼ一定に推移し、変化は認められない。Fig. 4-10及びFig. 4-11に示したごとく、高温下及び降温後の常温下においても本試料は正方晶と立方晶との混在組織であった。状態図によれば、838K以下は単斜晶と立方晶とが安定であるが、変態が起こらなかったのは変態速度が遅いため⁴⁻⁹⁾と考えられる。

Fig. 4-16は、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の試料のC(111)面とC(220)面及びC(200)面の回折ピークの強度変化を示している。これから分かるように、これらの回折強度はほぼ一定に推移し、変化は認められない。そして、Fig. 4-12及びFig. 4-13に示したごとく、高温下及び降温後の常温下においても本試料は立方晶単相であった。このことは、状態図と一致している。

また、すべての試料において高温下では回折ピークが低角度側にそして降温後は再び高角度側へとシフトしたが、これは試料の熱膨張・熱収縮のため見掛けの格子定数が増加・減少したことによると考えられる。

4-5. 結論

本実験により、次の結論を得ることができた。

(1)溶射直後に認められた相は、状態図から判断して高温で安定な相であった。これは、プラズマ溶射過程における急冷により、高温で安定なこれらの相が常温まで持ち来たらされたものと考えられる。

(2)熱サイクル中における各試料の相変化は次のとおりであった。

まず、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の場合、皮膜は溶射直後の昇温過程において、573Kで単斜晶から正方晶への変態を開始し723Kでその変態を終了した。しかし、降温過程では正方晶単相組織が安定でいかなる変態も起こらなかった。

また、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の場合は、正方晶と立方晶との混在組織が昇降温過程を通じて安定であった。

さらに、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の場合は、立方晶単相組織が昇降温過程を通じて安定であった。

第5章 熱サイクル中におけるジルコニア系溶射皮膜のアコースティック・エミッションと組織

5-1. 緒言

前章迄に、溶射時に導入される欠陥としてポロシティと微小亀裂とが認められ、それぞれの導入機構が検討された。さらに、熱サイクル中における相変化を追跡しその挙動を明らかにした。ここでは、種々の Y_2O_3 濃度の ZrO_2 のうち、これらの欠陥の密度や相変化の挙動に相違が顕著であった $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ との2種類の材料を用いて、その溶射皮膜の熱サイクル中におけるアコースティック・エミッション (Acoustic Emission: 以下、AEと称す)を計測しさらに熱サイクル前後での組織観察などから、熱サイクル中の欠陥の挙動を比較検討し、両者の脆化機構を推察することとした。

5-2. 実験方法

本実験に用いた試料は、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ 及び $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の粉末を、長さ470mm、直径20mmのSUS304ステンレス鋼棒の一端面に0.3mmの厚さにプラズマ溶射したものである。この溶射条件や溶射材料及び付随する試料前処理など試料作成上の条件は、第2章から第4章におけるものと共通である。

AE計測装置の概略をFig. 5-1に示す。AEセンサーは、ステンレス鋼棒の溶射被覆されていない側の端面に装着した。まず、予備実験として $ZrO_2-Y_2O_3$ 皮膜を溶射していないステンレス鋼基材に熱サイクルを加えAEの挙動を調べた。これをFig. 5-2に示す。そして、これをノイズとして除

去できるようにA E測定条件を設定した。このようにして設定したA E計測条件とそのシステムをFig. 5-3に示す。

以上の条件のもとで、ZrO₂-4及び20wt%Y₂O₃を溶射した試料に大気中において常温から923Kまでの熱サイクルを加え、その過程で発生するA Eを計測した。尚、昇温及び降温速度はそれぞれ $2.7 \times 10^{-2} \text{K s}^{-1}$ 及び $1.4 \times 10^{-2} \text{K s}^{-1}$ であった。

また、ZrO₂-4及び20wt%Y₂O₃のそれぞれの試料について、熱サイクルを加える前後の組織を走査型電子顕微鏡及び光学顕微鏡にて観察した。

5-3. 実験結果

5-3-1. アコースティック・エミッション発生挙動

Fig. 5-4にZrO₂-4wt%Y₂O₃の試料の単位体積当たりの累積A E計数の熱サイクル中の変化を示す。図中の矢印は昇降温の向きを示している。

これから分かるようにA Eは昇温時及び降温時ともに発生している。各サイクルでの変化をみると、まず1回目のサイクルでは、昇温時において、A Eは400Kあたりから発生し始め以降923Kまで昇温とともに連続的に発生している。この過程でのA E発生数は比較的少ない。降温時においては、A Eは降温開始と共に発生し、約840Kまでの高温域でその発生頻度がやや高い。その後降温と共に緩やかになり、以降常温まで降温とともに連続的に発生している。この過程でのA E発生数は直前の昇温時と比較してやや多い。また、2回目のサイクル以降A Eは、1回目と同様に昇降温時ともに発生しており、各サイクル毎のA E発生数はサイクル数が増すとともに増加している。

Fig. 5-5にZrO₂-20wt%Y₂O₃の試料単位体積当たりの累積A E計数の

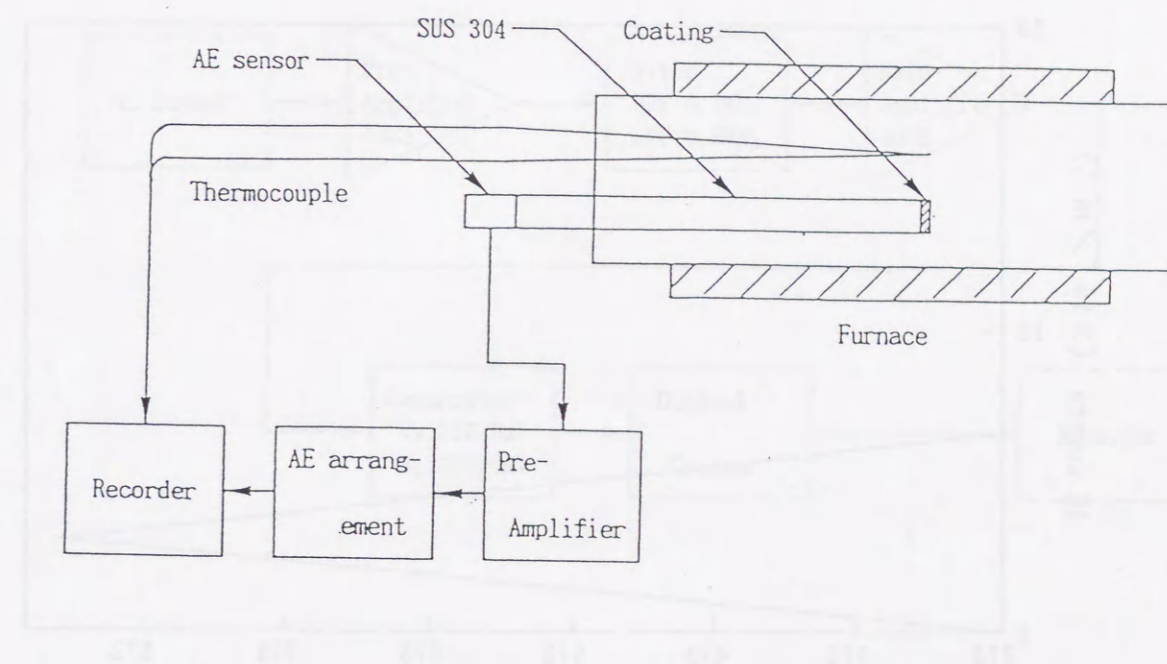


Fig. 5-1 Schematic of experimental arrangement for acoustic emission monitoring of plasma-sprayed ZrO₂-Y₂O₃ coating during thermal cycling.

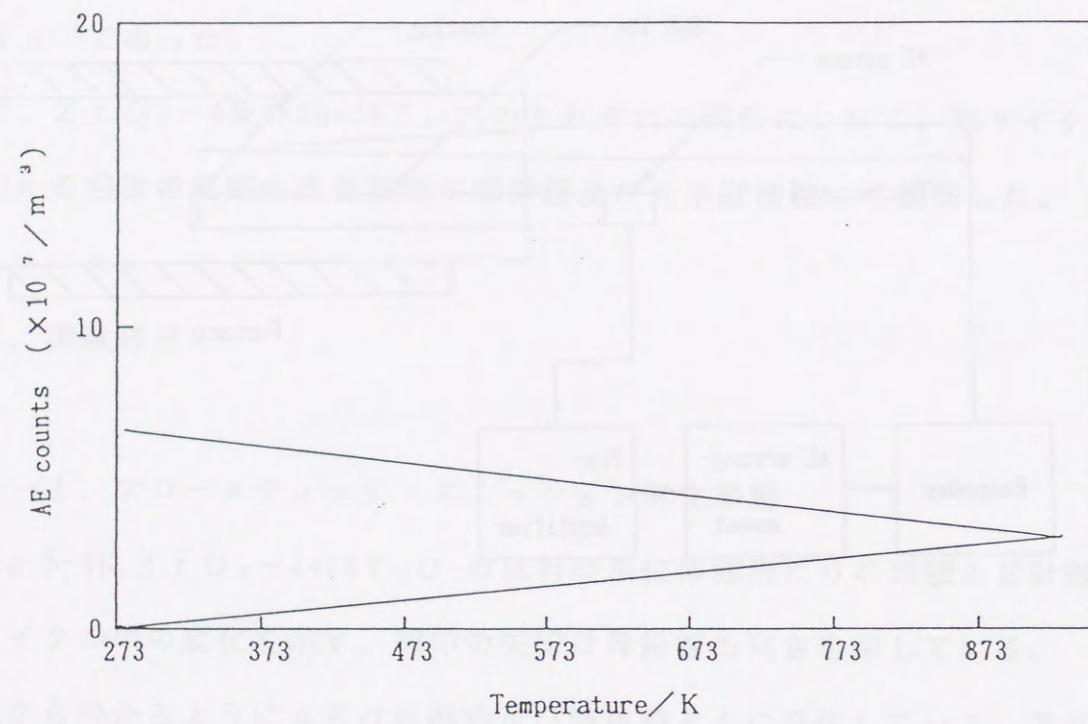


Fig.5-2 Acoustic emission count vs. temperature for substrate.

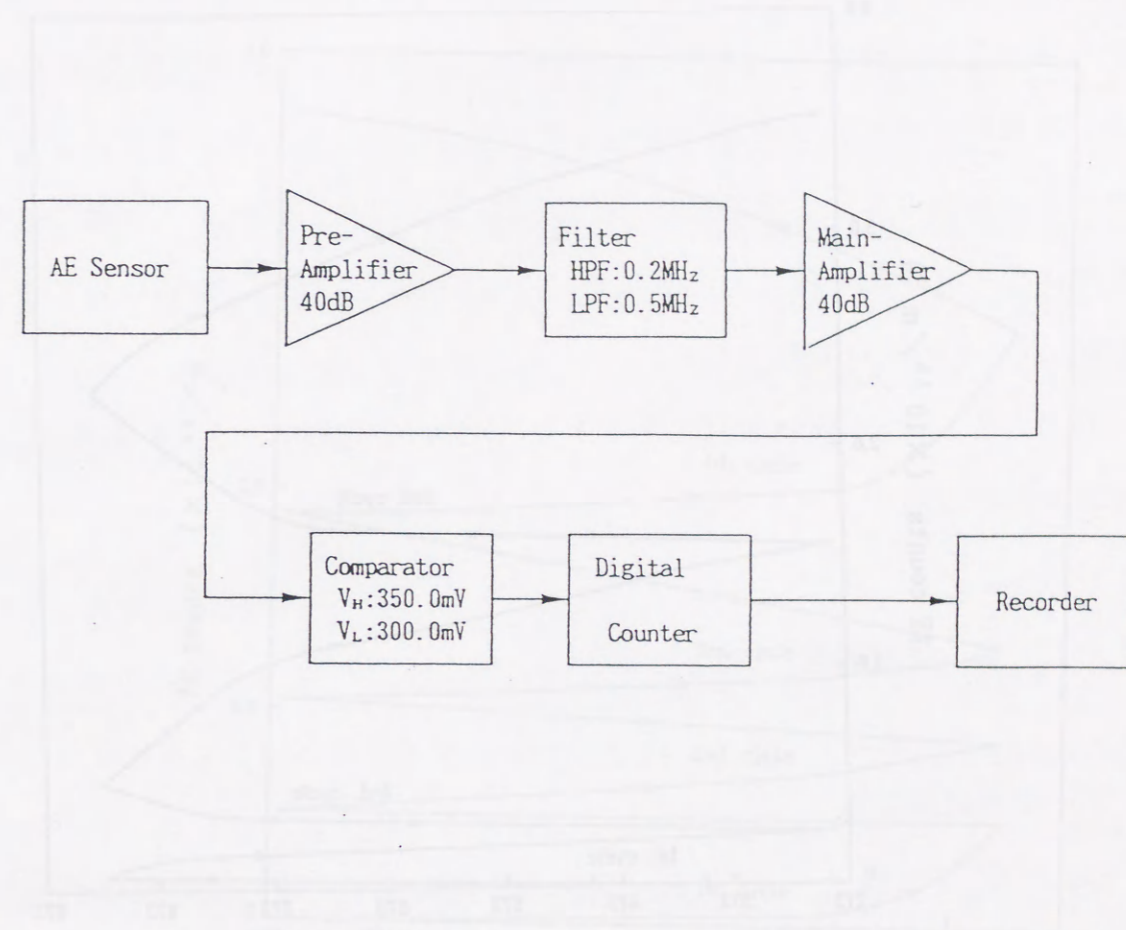


Fig.5-3 Flow chart of AE signal formation.

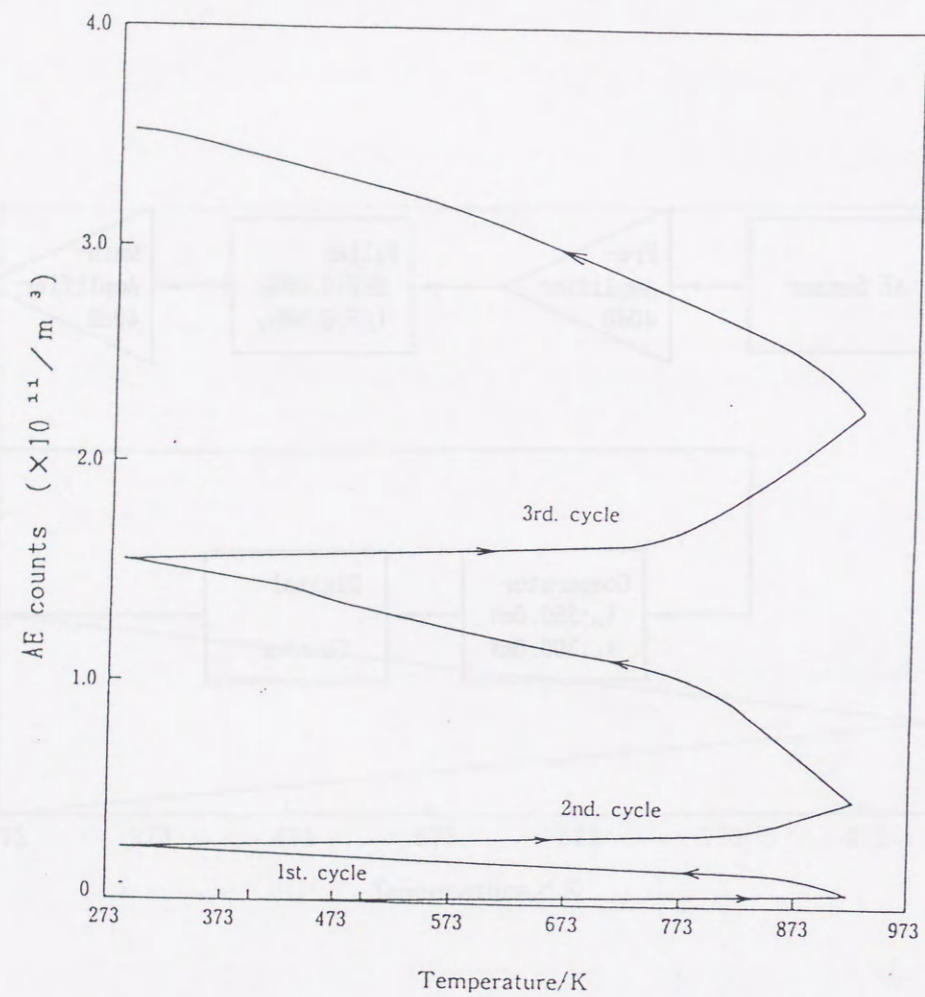


Fig.5-4 Acoustic emission count vs. temperature for Plasma-sprayed $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ coating during thermal cycling.

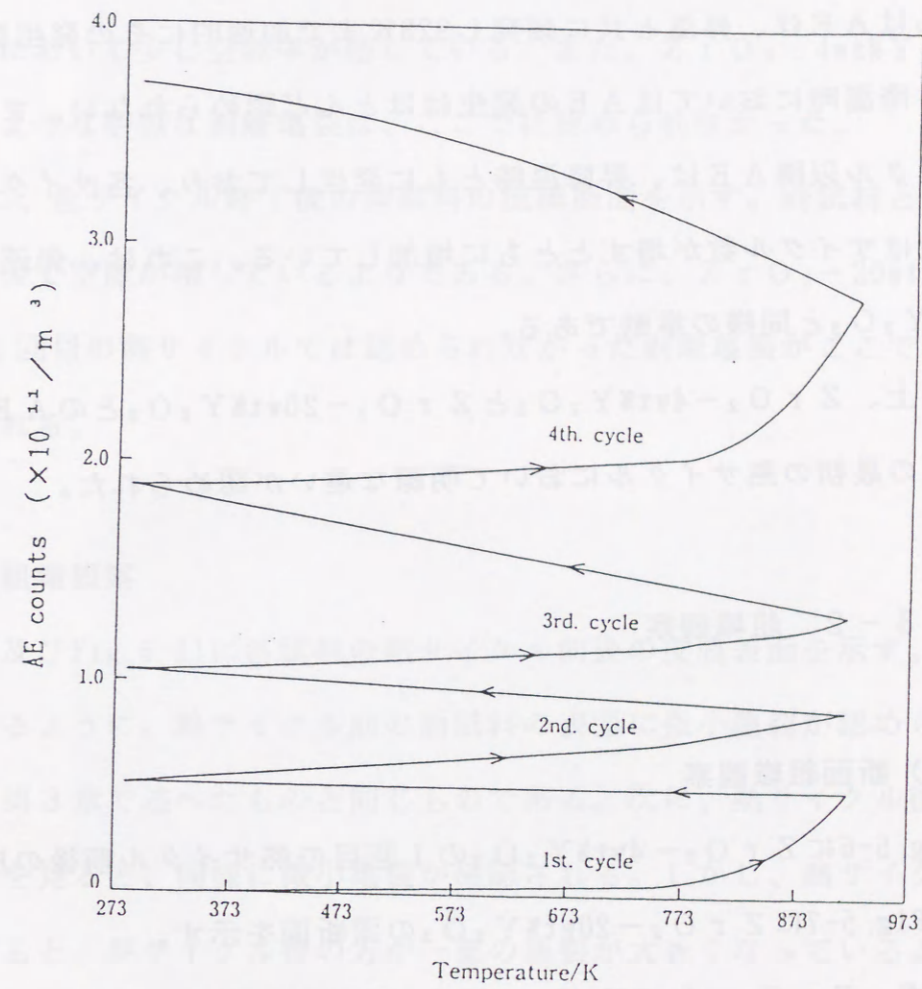


Fig.5-5 Acoustic emission count vs. temperature for Plasma-sprayed $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ coating during thermal cycling.

熱サイクル中の変化を示す。各サイクルでの変化をみると、まず1回目のサイクルでは、昇温時においてA Eは、360Kあたりから発生し始め以降740Kまで昇温とともに温度変化に対して連続的に比例的に発生している。740KからはA Eは、昇温と共に頻発し923Kまで加速的にその発生数を増す。一方、降温時においてはA Eの発生はほとんど認められない。また、2回目のサイクル以降A Eは、昇降温時ともに発生しており、各サイクル毎のA E発生数はサイクル数が増すとともに増加している。これは、先述の $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と同様の挙動である。

以上、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ とのA E挙動は、溶射後の最初の熱サイクルにおいて明瞭な違いが認められた。

5-3-2. 組織観察

(1) 断面組織観察

Fig. 5-6に $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の1回目の熱サイクル前後の皮膜断面をそしてFig. 5-7に $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の同断面を示す。

まず、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の場合、1回目の熱サイクル前後で比較すると、熱サイクル後において皮膜と基板との界面近傍の一部において明瞭な剥離亀裂が認められた。写真中、同界面近傍で横方向に細長く伸びる部分がそれである。これは基材との界面近傍にのみ集中し、皮膜内や表面近傍などでは見当たらなかった。その他、空隙の状況などには特に変化は認められなかった。

次に、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の場合、熱サイクル前と比較して熱サイクル後の試料の方がやや多くの空隙が認められる傾向にある。これは、先程の

$ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の場合よりも明瞭である。Fig. 5-8は、1回目の熱サイクルについて、皮膜断面から点算法によって得られた空隙率の熱サイクル前後での変化を示したものである。これから分かるように、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ のものにはほとんど変化はないが、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ のものには熱サイクル後において少し空隙率が増している。また、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ に見られたような明瞭な剥離亀裂は、ここでは認められなかった。

Fig. 5-9に、全サイクル終了後の両試料の皮膜断面を示す。両試料ともサイクル終了後で空隙が増しているようである。さらに、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ には、1回目の熱サイクルでは認められなかった剥離亀裂がここでは明瞭に認められる。

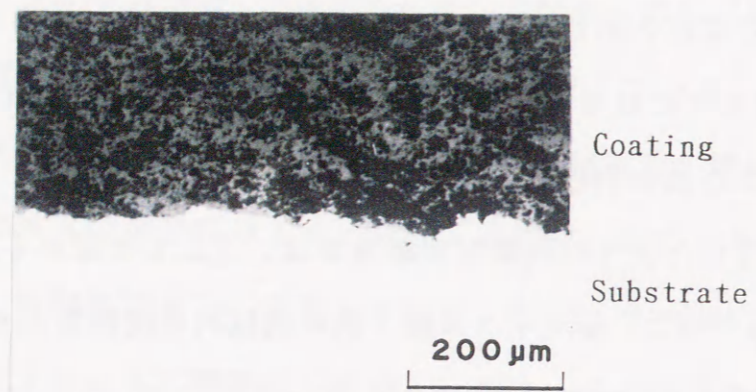
(2) 表面組織観察

Fig. 5-10及びFig. 5-11に各試料の熱サイクル前後の皮膜表面を示す。これらから分かるように、熱サイクル前の両試料の表面に微小亀裂が認められる。これらは、第3章で述べたものと同じものである。次に、熱サイクル後の両試料の表面を見ると、同様に微小亀裂が確認される。しかし、熱サイクル前後で比較すると、熱サイクル後の方が一部の亀裂が大きくなっているようである。また、場所によってはその密度が増加しているようである。

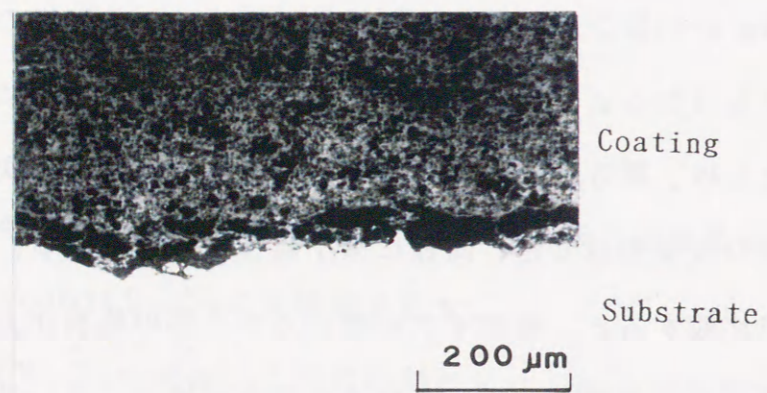
5-4. 考察

5-4-1. 熱サイクルにおいて導入される欠陥と皮膜組成との関連

溶射直後の1回目の熱サイクルにおいて、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ との間でその欠陥導入に相違が認められた。すなわち、Zr



(a)

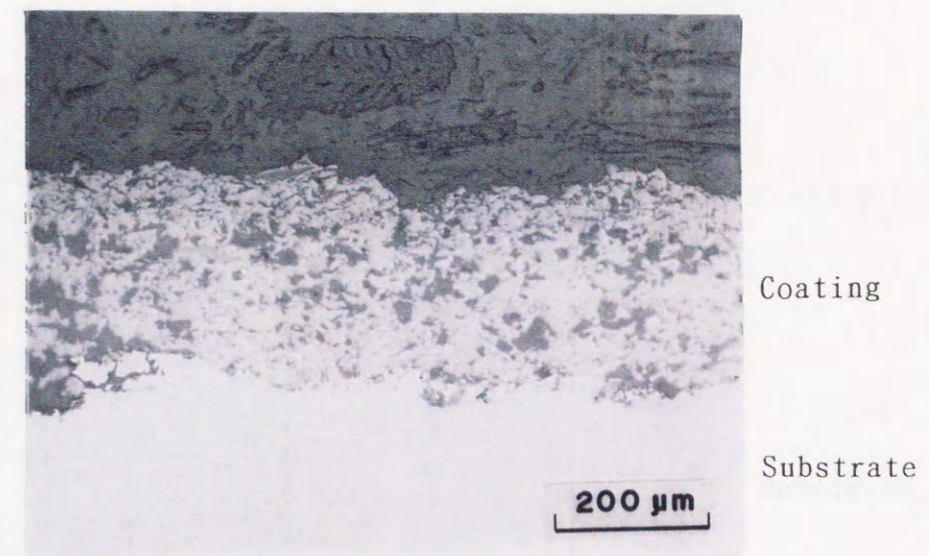


(b)

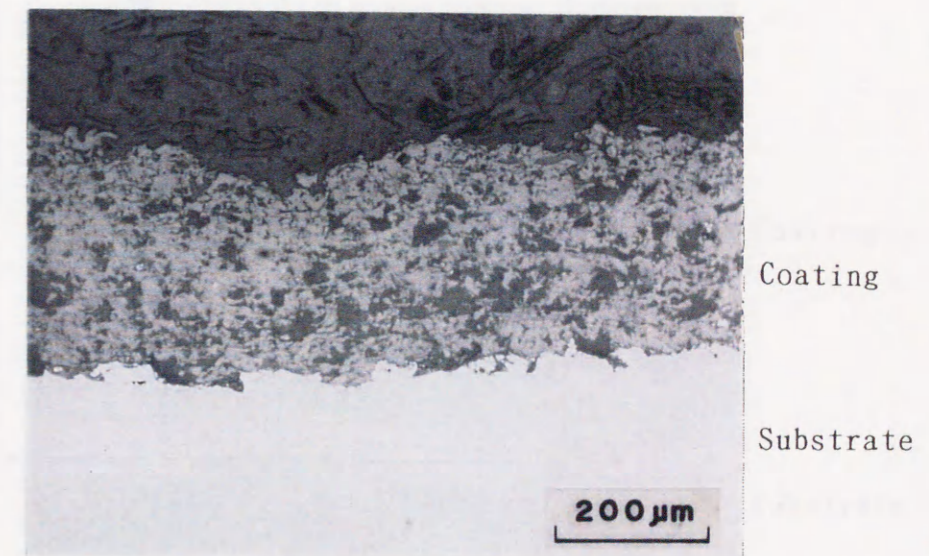
Fig. 5-6 Optical micrographs of polished cross-section of plasma sprayed $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ coating.

(a) Before thermal cycling.

(b) After first thermal cycling.



(a)



(b)

Fig. 5-7 Optical micrographs of polished cross-section of plasma sprayed $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ coating.

(a) Before thermal cycling.

(b) After first thermal cycling.

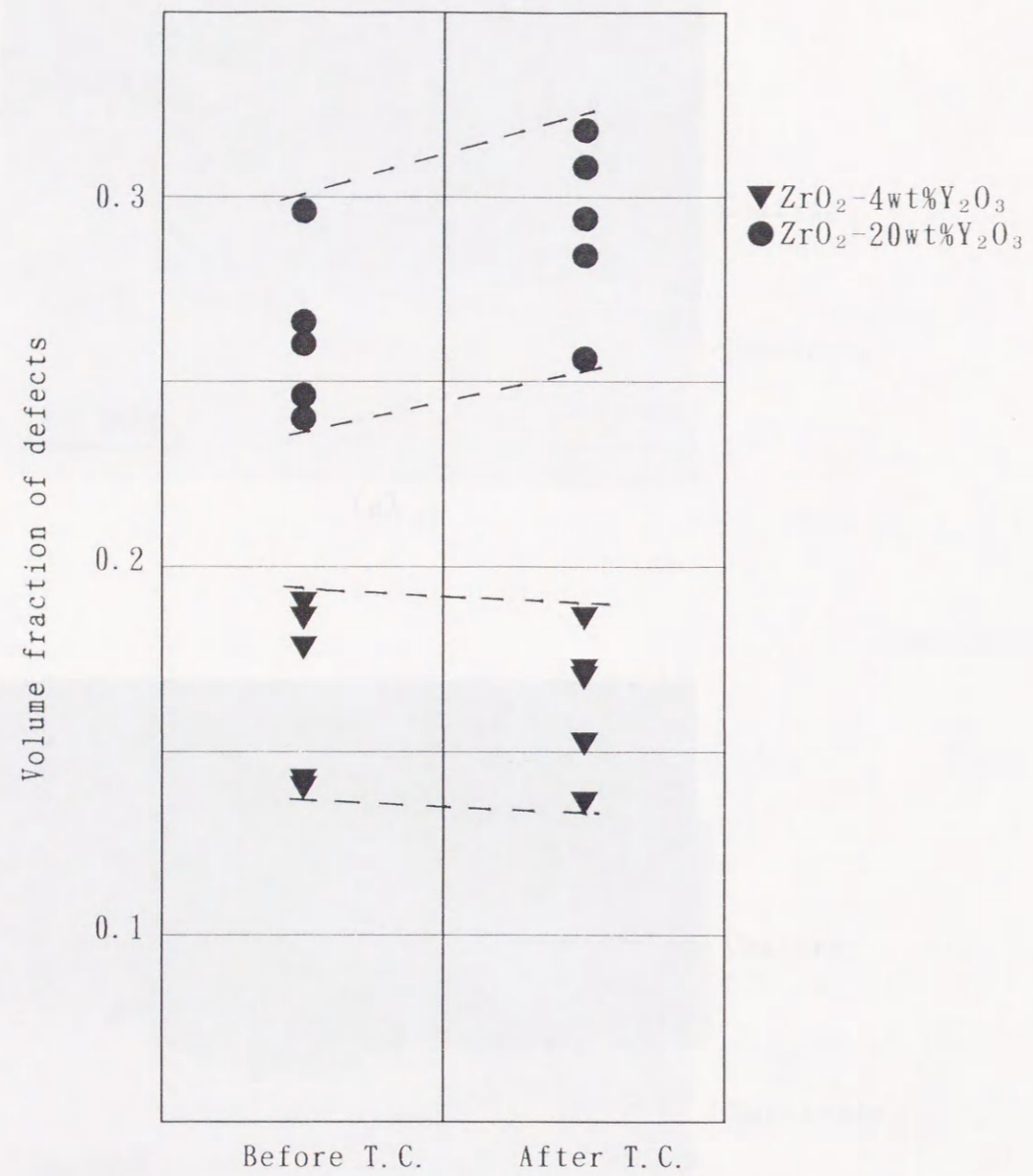


Fig.5-8 Volume fraction of defects in plasma-sprayed $ZrO_2-Y_2O_3$ coating before and after first thermal cycling.

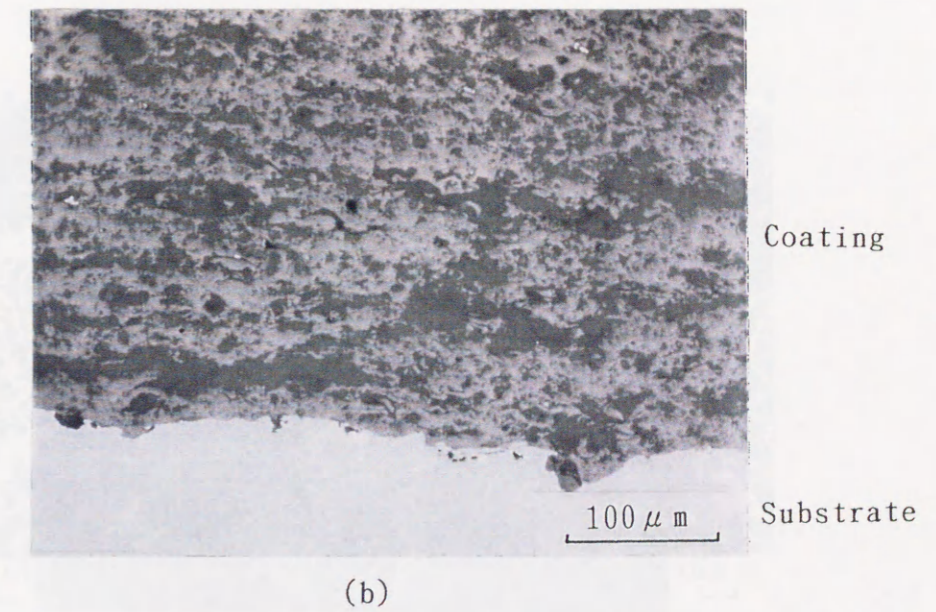
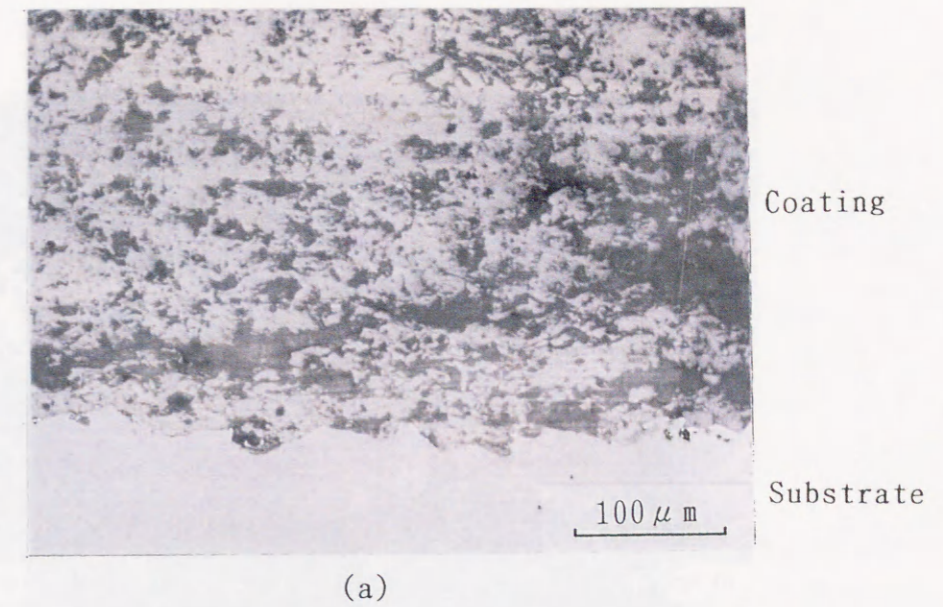
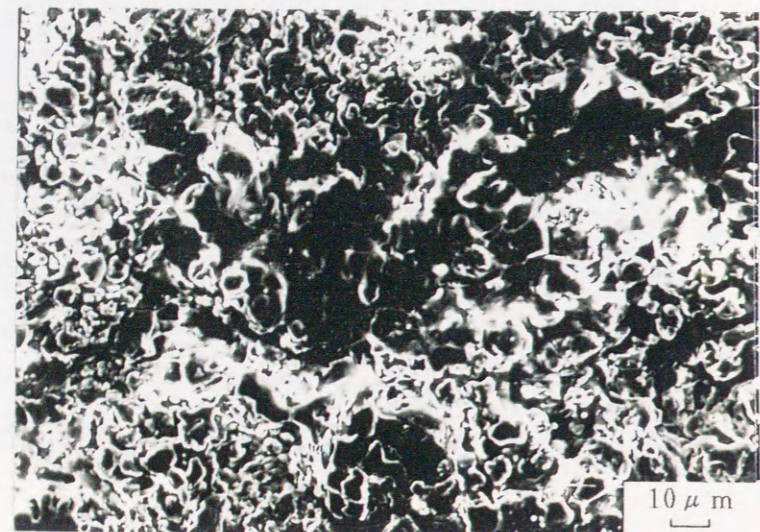


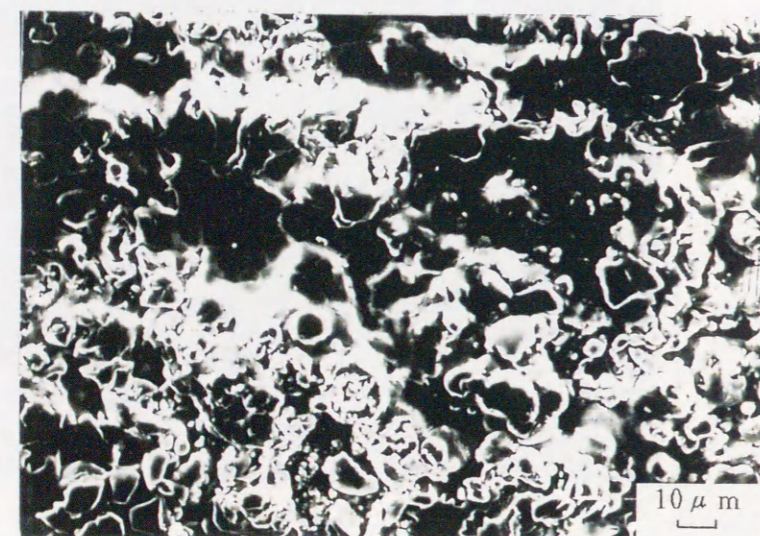
Fig.5-9 Optical micrographs of polished cross-section of plasma sprayed $ZrO_2-Y_2O_3$ coating after thermal cyclings.

(a) $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$

(b) $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$



(a)

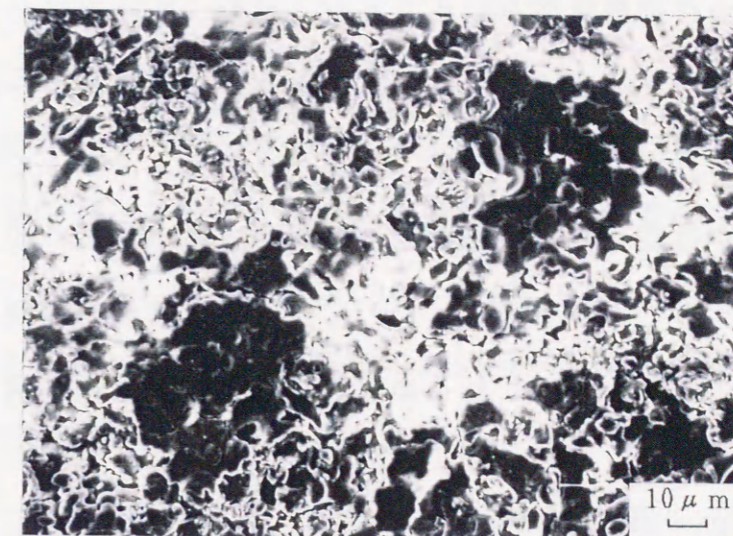


(b)

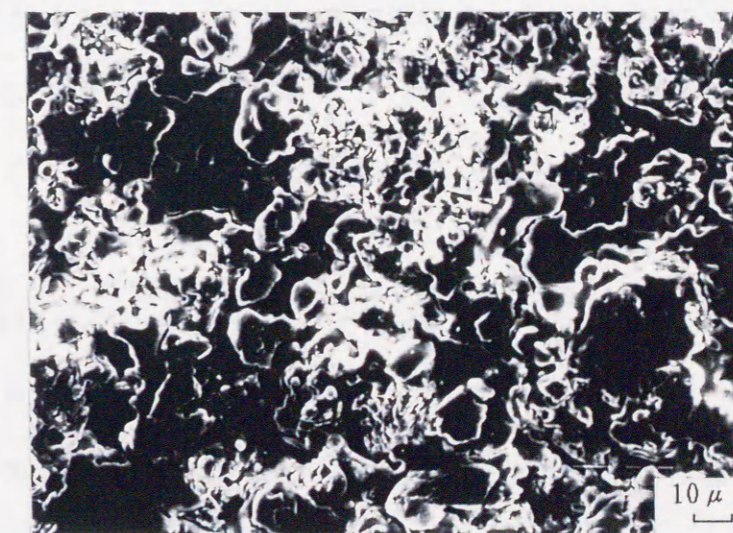
Fig. 5-10 SEM micrographs of plasma sprayed $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ coating.

(a) Before thermal cycling.

(b) After thermal cycling.



(a)



(b)

Fig. 5-11 SEM micrographs of plasma sprayed $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ coating.

(a) Before thermal cycling.

(b) After thermal cycling.

$ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の方には、その断面観察から基板と皮膜との界面又はその近傍の層間での剥離亀裂が認められた。また、断面観察からは粒子個々に導入されるような欠陥は確認できなかったが、表面観察から微小亀裂の増加の傾向も認められた。したがって、熱サイクルによって $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ にその導入が確認された欠陥は、剥離亀裂と微小亀裂の成長若しくは増加との2種類ということができる。そして、A E は昇温過程及び降温過程双方で発生していることから、これらの欠陥の導入が両過程を通じて進行したものと考えられる。

これに対し、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の方に認められたものは、断面観察における空隙率の少しの増加と表面観察における微小亀裂の増加であった。熱サイクルによる皮膜断面空隙率の増加の要因として考えられるものは、粒子間での微小な剥離や割れの導入等が考えられる。いずれも粒子個々に導入されるレベルでの脆化である。そして、A E は昇温過程でのみ発生しているのでこのような微小亀裂欠陥の導入時期は昇温過程であろうと考えられる。

さて、第3章で述べたように $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ とでは溶射時に導入される欠陥のうち粒子内微小縦亀裂の密度が前者の方が多かった。したがって、熱サイクル前に既に、このような欠陥に関わる微細構造の相違が両者の間に存在していたはずである。このような、いわゆる潜在欠陥の密度や分布の違う材料が、溶射後で最初に負荷のかかる1回目の熱サイクルでそれぞれの脆化機構の特徴を最も表し易いであろうことは十分に考えられる。したがって、以下では、主に第1回目の熱サイクルでの結果を主体に検討することとする。

5-4-2. 熱サイクル中における欠陥導入の応力発生因子

(1) 変態による応力

相変化による体積変化や相界面での不整合等を起因として生ずる応力が材料の欠陥導入の駆動力となることは、多くの材料系で見受けられることである。第4章で述べたように、本材料系においても、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ が、溶射後の1回目の熱サイクルの昇温過程の573Kから723Kまでの温度域においてマルテンサイト変態とみられる単斜晶から正方晶への変態を示した。このときの回折ピークの変化とA Eの挙動とを対応させて見てみると両者の間に相関性は認められない。すなわち、単斜晶から正方晶への変態が見られた温度レベルではこれに対応するようなA Eの変化はなく、むしろ、変態終了後の降温過程においてA Eはより多く発生していることが分かる。

したがって、この要因が直接的に欠陥導入に寄与した可能性は小さいと考えられる。

(2) 皮膜と基板との熱拡散係数の違いにより皮膜内に生じる温度勾配による応力

Table1-1からステンレス鋼基板およびジルコニア各々の熱拡散係数(熱伝導率/比熱/比重)を算出すると、SUS304及びジルコニアに対する値はそれぞれ $4.5 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$ 及び $4.0 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$ となり、両者間に約10倍の相違がある。このことから、もし外部からの加熱・冷却に対し皮膜内あるいは溶射粒子内での温度勾配が大きくなればこれによって皮膜内に発生する応力によって欠陥が導入されることもあり得る。しかし本実験のように皮膜表面と基板との間での温度差が極めて小さいと考えられる環境下では、この要因からの寄与は少ないものと考えられる。

(3) 皮膜と基板との熱膨張係数の相違に基づく応力

1) 溶射皮膜と基板界面の間にはたらく熱応力

今、Fig. 5-12に示したように、十分な厚み t_s の基板上に厚み t_c の溶射層を有する材料が、温度 T_1 から T_2 へ変化する場合を考える。皮膜及び基板の熱膨張係数を α_c 、 α_s 、皮膜及び基板の歪み量を ϵ_c 、 ϵ_s 、材料における皮膜の体積含有率を V_c ($= t_c / (t_c + t_s)$)、そして皮膜及び基板の弾性率を E_c 、 E_s とする。Kossら⁵⁻¹⁾に従って、溶射膜を有する材料を積層構造の複合材料として考えると皮膜に生ずる応力 σ_c は、

$$\sigma_c = \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot M_s \cdot M_c \cdot (1 - V_c) / \{M_c \cdot V_c + M_s \cdot (1 - V_c)\} \quad (5-1)$$

と表される。ここで、

$$\Delta\alpha = \alpha_c - \alpha_s, \quad \Delta T = T_2 - T_1$$

$$M_s = E_s / (1 - \nu_s), \quad M_c = E_c / (1 - \nu_c)$$

であり、 ν_c 及び ν_s は溶射膜及び基材のポアソン比である。

(5-1)式において、 $\nu_c = \nu_s = \nu$ とすると

$$\sigma_c = \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_c \cdot E_s \cdot (1 - V_c) / [(1 - \nu) \cdot \{E_c \cdot V_c + E_s \cdot (1 - V_c)\}] \quad (5-2)$$

となる。 $V_c = t_c / (t_c + t_s)$ であるから、 $t_s \gg t_c$ のとき $V_c \rightarrow 0$ とし

て(5-2)式は

$$\sigma_c = \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_c / (1 - \nu) \quad (5-3)$$

となる。これは、他の研究者ら⁵⁻²⁾の結果と一致する。

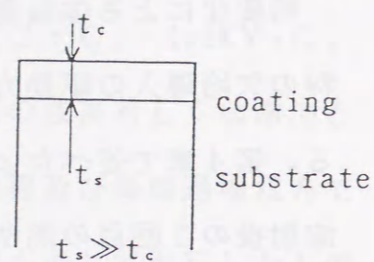
2) 欠陥導入への寄与

Table1-1に示したジルコニアとSUS304の各特性値を用いて $\Delta T = 650K$ 、 $\Delta\alpha = 6.9 \times 10^{-6}/K$ 、 $E_c = 3.09 \times 10^4 MPa$ および $\nu = 0.24$ として⁵⁻³⁾、⁵⁻⁴⁾、(5-3)式より溶射膜と基板との間の熱膨張係数の差によって生じる熱応力を算出すると

$$\sigma_c = 182.3 MPa$$

となる。これは、皮膜には引張応力として、基材には圧縮応力としてはたらくであろう。ジルコニア皮膜の破断応力 $14 MPa$ ⁵⁻³⁾ (室温) をもとに考えれば、明らかにこの引張応力は引張方向すなわち皮膜面方向 (断面写真では縦方向の亀裂を生ずる) での皮膜完全破断を発生させるのに十分な応力である。しかし、1回目の熱サイクルで確認された欠陥は、そのような皮膜破断ではなく、微小亀裂等によるとみられる皮膜の脆化と界面又は層間での剥離亀裂であった。このような応力下で、実際に確認された上記の2つの欠陥が、実験で測定されたようなAEを発しながら、それぞれの皮膜に導入されるのはどのような過程が考えられるかを検討する。

本熱サイクルにおいては、皮膜へ加わるこのような熱応力は、昇降温と共



Temp. : $T_1 \rightarrow T_2$

Fig. 5-12

に徐々にその大きさが変化する。

まず、昇温過程においては、皮膜には(5-3)式に示したような引張応力が加わる。溶射時に既に生成されていた微小縦亀裂やポロシティーとりわけ基板と皮膜との界面近傍の微小縦亀裂は、ある程度の温度までこの昇温時の熱膨張差による変位を吸収し応力を吸収するであろう。従って、比較的縦微小亀裂密度の多い試料と比較的その少ない試料とを比較すると、前者のほうが界面近傍にて発生する応力は、同一温度においては、小さいであろう。しかし、温度の上昇と共にその限界を超え、応力がある程度大きくなったとき、溶射時に導入されていた微小亀裂の成長が始まるであろう。このような微小亀裂は、材料の不連続面すなわち粒子間の開口面（非結合面）で停止するであろう。この場合、亀裂先端から粒子境界までの距離が短く、従ってその伝播距離も短い。従って、個々の亀裂で解放されるエネルギーは比較的小さいと考えられる。しかし、大量の亀裂成長があればエネルギーの解放に十分寄与するであろう。

微小亀裂の成長が開始される応力については断定し難いが、そのひとつとして、例えばよく知られているOrwanの脆性破壊応力 $\sigma_{BF}^{5-5)}$ が考えられる。

$$\sigma_{BF} = (\gamma E_c \rho / 4 c r_0)^{1/2} \quad (5-4)$$

ここで、 γ はジルコニアの単位面積当たりの表面自由エネルギー、 E_c はジルコニアの縦弾性係数、 ρ は微小亀裂長軸端の曲率半径、 c は微小亀裂の長さそして r_0 はジルコニアの面間隔である。

さて、比較的亀裂密度の小さかった $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ も、最初は既存の微小亀裂の伝播で応力が解放されるが、更に昇温して発生する応力が大き

くなると既存亀裂の伝播では間に合わず、新しく微小亀裂が導入され更に大きく応力が解放される。これは、先述の既存のものと比較してその伝播距離が長いと考えられるので導入によって解放されるエネルギーも大きいであろう。この亀裂も先述の既存の亀裂と同様に粒子間の開口部で停止するとすれば、結果的には粒子サイズの縦亀裂が昇温と共に次々と頻発して導入されていくことになる。いきなり多数の粒子を貫き又は粒子間を飛び越えて皮膜の破断に至るような大きな亀裂は生じ難いと考えられる。 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の昇温過程において、740KからのAEの加速度的な発生は、このような欠陥の導入に対応していたのではないかと考えられる。このような微小亀裂の集積が断面組織観察に見られた皮膜の脆化の原因であろうと考えられる。

これらを裏付ける事実としては、先述のAEの結果の中で、両試料とも昇温過程において、比較的亀裂密度の小さかった $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ においてそのAE発生温度が微小亀裂の多かった $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ よりも約40K低く現れたこと、AE発生後温度の上昇と共に比例的に累積AE係数が増していったこと、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の昇温過程においてAEは740Kから加速度的に発生したことそしてそのAEのほとんどが昇温過程に発生した $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の降温後の試料には主に微小亀裂によるとみられる粒子レベルでの皮膜の脆化が認められたことなどが挙げられる。

次に、1回目の熱サイクルにおいて $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ に導入された欠陥と $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ に導入された欠陥との決定的な相違は、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ にのみ剥離亀裂が認められたということである。そして、そのときの両者のAE挙動の決定的な違いは、降温過程におけるその発生の有無である。このような事実から、1回目の熱サイクルにおいて $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ にのみ認められた剥離亀裂の導入過程について考察する。尚、複数

回の熱サイクル終了後には $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ においても剥離亀裂が認められている。このとき A E は、降温過程においても発生している。

石川ら⁵⁻⁶⁾は、Ni合金 (Ni-Cr-Al-Y) を中間層とするジルコニア溶射膜の皮膜表面と基板との温度差がその熱衝撃による損傷形態にどのような影響を及ぼすかを調査し、Fig. 5-13⁵⁻⁶⁾に示すような損傷マップを作成している。ただし、このときの損傷は、外観目視にて明らかに分かるレベルのものを対象としている。それによると本実験のような基板温度と皮膜温度とがほぼ同一の熱サイクル環境下では剥離亀裂による損傷が支配的であるとしている (図中↑印)。それは、皮膜が高い圧縮応力を受けることにより座屈し脱落破壊に至るといふ脱落破壊機構の研究⁵⁻⁷⁾を基に、昇温時に高温下で高い引張応力により非弾性変形が生じ、降温過程で基板の収縮による圧縮付加を受け、これで誘起される圧縮応力により生じたものと推察している。本実験においても1サイクル目の降温過程で A E 発生の認められた $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の試料においてこの熱サイクル後に同様に剥離亀裂が確認された。

彼らが亀裂剥離を確認した試料の高温保持温度は約 973 K で、本実験の 923 K よりも少し高温である。しかし、彼らは、NiCrAlY を中間層として用いており、これによる熱応力緩衝効果を考慮すれば、この結果は十分に納得のいくものである。以上のことから、剥離亀裂は昇温時に高温下で高い引張応力により非弾性変形が生じ、降温過程で基板の収縮による圧縮付加を受け、これで誘起される圧縮応力により生じたものと推察される。このときの剥離亀裂の起点として考えられるものとしては基板と皮膜との界面での非結合部すなわち第2章で述べたポロシティーに相当する部分などが考えられる。

$ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ には剥離亀裂が認められ、一方の $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ には認められなかったことについては、A E の挙動の違いから次のよう

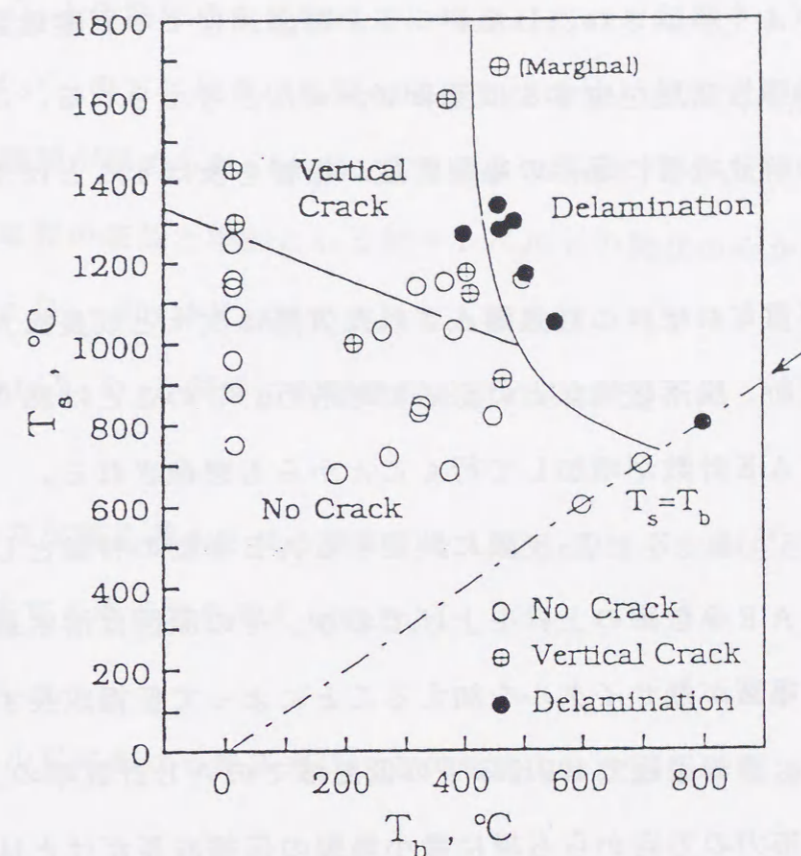


Fig. 5-13 Map of fracture damage in thermal shock test.⁵⁻⁶⁾

(Ts = surface temp., Tb = back-surface temp.)

に考えられる。すなわち、降温直前にあたる昇温過程での高温域において、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ には加速度的なAEの発生が認められた。そして、このとき想定される導入欠陥は既存亀裂の成長よりもやや大きなエネルギーを解放できる新しい微小亀裂の導入の頻発であった。これによって高温域での高い引張応力がよく解放され、したがって、降温過程での剥離亀裂を誘起するのに十分な非弾性変形が生ずるに至らなかったと考えられる。このような高温域での応力解放機構に既存の亀裂密度が影響を及ぼすことは十分予想されるものである。

サイクルが重なれば、これら導入された欠陥は次々と成長拡大を続け、やがては皮膜破断、脱落破壊などに至るであろう。このことは熱サイクルを重ねるに連れてAE計数が増加して行くことから想像される。

Shankerら⁵⁻⁸⁾は、 ZrO_2 皮膜に共通するAE挙動の特徴として約753K以上におけるAE係数率の上昇を上げており、その原因は溶射過程において潜在する微小亀裂が熱サイクルを加えることによって伝播成長する為としている。しかし、冷却過程で400K以下の低温域でのAE計数率の上昇の報告もあり⁵⁻⁹⁾、応力の方向からも単に微小亀裂の伝播成長だけでは言い難い。今回の実験からも微小亀裂の伝播成長と剥離亀裂の導入は明らかである。

他の材料系の溶射皮膜においても熱サイクル中でのこのような脆化が認められる^{5-10), 5-11)}。例えば、Tiに溶射されたアルミナ系溶射皮膜においても、低温域での計数率の上昇と熱サイクル後の付着力の低下が報告されており⁵⁻¹⁰⁾、また、超伝導材料であるYBaCuO系溶射皮膜の後熱処理後の皮膜に観察される亀裂や剥離⁵⁻¹¹⁾もこのような要因によるものと推察される。

5-5. 結論

本実験の結果、次の結論が得られた。

(1)溶射直後の最初の熱サイクルにおいて、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ との間でその欠陥導入に相違が認められた。すなわち、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の方には微小亀裂の成長及び増加と界面又は層間での剥離亀裂との2種類が認められ、一方、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の方には空隙率の増加と微小亀裂の成長と増加という粒子レベルでの脆化のみが認められた。しかし、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ においても複数回の熱サイクル終了後には $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と同様に剥離亀裂も認められた。

(2)このような欠陥を導入させる駆動力として、基板と皮膜との熱膨張係数差により発生する熱応力が考えられる。

(3)1サイクル目における熱応力による欠陥導入は次のような過程によるものであろう。

まず、昇温過程においては皮膜に加わる引張応力により、溶射過程において既に導入されていた微小亀裂の成長と新たな微小亀裂の導入とが考えられる。 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ には主に前者の欠陥が導入され、一方 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ には双方の欠陥が導入されたとみられる。

また、降温過程においては、剥離亀裂が発生したものと考えられる。剥離亀裂は昇温時に高温下で高い引張応力により非弾性変形が生じ、降温過程で基板の収縮による圧縮付加を受け、これで誘起される圧縮応力により生じたものであろう。

これらの熱サイクル中での導入欠陥と材料組成との関連は、溶射時に導入される欠陥の組成への依存性による所が大きいと考えられる。

第6章 総括と今後の課題

6-1. 総括

本研究をまとめると次のようになる。

ZrO₂-Y₂O₃系溶射皮膜の組織的欠陥と熱サイクル中におけるその挙動を調査した。

溶射時に導入される欠陥としてよく知られているポロシティーの生成状況を調べるために、Fukanumaのモデルにより粒子の速度との関連を調べた。その結果、粒子の基板垂直方向の速度成分V_zが減少するほど皮膜断面の空隙率の増加が認められ、上記モデルから得られた結果と一応の対応が認められた。同時に調査した皮膜断面硬度や付着力は、V_zの増加と共に増加した。これは、ポロシティーの減少とともに粒子間の付着面積が増加し、これによる粒子間結合力の増加や有効付着断面積の増加によるものと考えられた。また、粒子速度の異なる他の溶射法による報告との比較から、これらを支持する結果が得られた。

溶射直後の皮膜の組織観察結果から、スプラット内にて収束する微小亀裂の存在を確認した。この微小亀裂は、溶射時に導入されたもので、成膜初期の溶射回数が少ない段階では多数確認され、溶射回数の増加と共にその数の減少が認められた。また、同時にY₂O₃%が増加すると共にこの亀裂密度が減少する傾向も認められた。熱サイクル中におけるZrO₂-Y₂O₃系溶射皮膜の挙動を調査するために、その相変化を溶射前後から熱サイクル中そして熱サイクル終了まで追跡した。その結果、次のことが分かった。まず、溶射直後に認められた相は、状態図から判断して高温で安定な相であった。これは、プラズマ溶射過程における急冷により、これらの相が常温にまでもち

来たらされたものと考えられる。熱サイクル中においては、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ の場合、溶射直後の昇温過程において皮膜は573Kで単斜晶から正方晶への変態を開始し723Kでその変態を終了した。しかし、その降温過程では正方晶単相組織が安定でいかなる変態も起こらなかった。また、 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ の場合は、正方晶と立方晶との混在組織が昇降温過程を通じて安定であった。さらに、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の場合は、立方晶単相組織が昇降温過程を通じて安定であった。

以上のような溶射皮膜に熱サイクルを加え、その時のAEを計測することによって、その欠陥導入挙動を調査した。その結果、溶射直後の最初の熱サイクルにおいて、 Y_2O_3 濃度によりその欠陥導入に相違が認められた。すなわち、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ においては微小亀裂の成長及び増加と界面又は層間での剥離亀裂との2種類が認められ、一方、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ の方には空隙率の増加と微小亀裂の成長と増加という粒子レベルでの脆化のみが認められた。しかし、 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ においても複数回の熱サイクル終了後には $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ と同様に剥離亀裂も認められた。

このような欠陥を皮膜に導入させる駆動力として、基板と皮膜との熱膨張係数差により発生する熱応力を考えた。溶射直後の最初の熱サイクルにおけるこの熱応力による欠陥導入は、次のような過程によるものと推察する。すなわち、昇温過程においては、皮膜に加わる引張応力により、溶射過程において既に導入されていた微小亀裂が成長し、また、新たな微小亀裂も導入されたと考えられる。 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ には主に前者の欠陥が導入され、一方 $ZrO_2-20wt\%Y_2O_3$ には双方の欠陥が導入されたとみられる。また、最初の熱サイクルにおける剥離亀裂は、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ にのみ観察され、これは降温過程において発生したものと考えられる。この剥離亀裂は、

皮膜が昇温時に高温下で高い引張応力を受けることによりこれに非弾性変形が生じ、降温過程で基板の収縮による圧縮付加を受け、これで誘起される圧縮応力により生じたものであろう。

また、 $ZrO_2-4wt\%Y_2O_3$ に認められた単斜晶から正方晶への相変化は、以上述べたような欠陥の導入に対しての直接的な寄与は認められなかった。

これらの熱サイクル中での導入欠陥と材料組成との関連は、先述の溶射時に導入される欠陥の材料組成への依存性による所が大きいと考えられる。

以上、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 溶射膜における欠陥の導入挙動について次のようなことが明らかとなった。

溶射時に導入される欠陥には、粒子間に生成されるポロシティーと粒子内に生成される微小亀裂とがある。このうちポロシティーは、粒子速度の増加と共に減少する。一方、微小亀裂は、溶射粒子が急冷されることにより発生する応力によって導入され、その密度は、成膜の進行と Y_2O_3 濃度の増加と共に減少する。

熱サイクル中においては、基板と皮膜との熱膨張差に起因して発生する応力により、皮膜に微小亀裂の生成・成長と剥離亀裂とが導入される。このうち前者は主に昇温時に、後者は主に降温時に導入され、両者とも熱サイクル数の増加と共に成長・拡大する。当初の熱サイクル中におけるそれらの挙動は、 Y_2O_3 濃度により異なるが、これは先述の溶射時に導入される欠陥密度の Y_2O_3 濃度依存性に負うところが大きく、単斜晶-正方晶変態による直接的寄与はない。

6-2. 今後の課題

ポロシティー生成モデルにおいては、凝固時の固体-液体のガス溶解量の

差によって放出されるであろうガスの影響や溶射時のガスの巻き込み現象等は考慮されておらず、その検討が今後の課題として残された。また、粒子間に生成されるポロシティーが、微小亀裂の生成に及ぼす影響はどのようなものであるかについても明らかな結果は得られず、今後の課題とされる。

本研究で得られたこれらのことは、第1章でも述べたように材料に対する要求が苛酷化する中で、今後益々、熱環境下で需要を拡大するであろうジルコニア系溶射皮膜の応力解放機構や脆化機構の研究そして実使用におけるその信頼性例えば寿命予測等を検討する上で役立つであろう。

参考文献

第1章

- 1- 1)L.Pawlowski and P.Fauchais : Int. Mater. Rev., vol.37, no.6(1992)271.
- 1- 2)F.Uchiyama, K.Tsukamoto, Y.Kaga, T.Okuo, Y.Ohno, S.Yamaoka, Y.Takahagi and T.Kamashida : Proc. of ITSC' 92, Orland, Florida(1992) 105-110.
- 1- 3)T.N.McKechnie, Y.K.Liaw, F.R.Zimmerman and R.M.Poorman : Proc. of ITSC '92, Orland, Florida(1992)839-845.
- 1- 4)蓮井 : 溶射技術, vol.9, no.3(1989)36-42.
- 1- 5)M.Yoneda, A.Utsumi, K.Nakagawa, J.Matsuda, M.Katsumura, Y.Arata and A.Ohmori : Proc. of ATTAC' 88, Osaka(1988)137-142.
- 1- 6)薄葉州, 藤原修三 : 溶射技術, vol.14, no.1(1995)26-30.
- 1- 7)豊田政男 : 溶接学会 溶接構造研究委員会資料「異材接合界面の力学」(1991) 79.
- 1- 8)J.Madejski : Int. J. Heat Mass Transfer, vol.19(1976)1009-1013.
- 1- 9)H.Fukanuma : Proc. of ITSC' 92, Orland, Florida(1992)767-772.
- 1-10)H.Jones : J. Journal of Applied Physics, 4(1971)1657-1660.
- 1-11)C.A.Williams and H.Jones : Materials Science and Engineering, vol.19 (1975)293-297.
- 1-12)H.Maruo, Y.Hirata and Y.Matsumoto:Proc. of ITSC' 95, Kobe(1995)341-346.
- 1-13)O.G.Engel : Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 54, no. 5(1955)281-298.

- 1-14) M. Fukumoto, S. Katoh and I. Okane : Proc. of ITSC' 95, Kobe(1995)353-358.
- 1-15) O. P. Solonenco, A. Ohmori, S. Matsuno and A. V. Smirnov : Proc. of ITSC' 95, Kobe(1995)359-364.
- 1-16) H. Fukanuma and A. Ohmori : Proc. of 7th. NTSC, Boston(1994)563.
- 1-17) 福本昌宏, 加藤信一郎, 岡根功 : 日本金属学会誌, vol. 58(1994)1191.
- 1-18) 日本溶射協会編集: 溶射ハンドブック, 新技術開発センター, 東京(1983)27.
- 1-19) Y. Arata, A. Ohmori and C. J. Li : Proc. of ATTAC' 88, Osaka(1988)205-210.
- 1-20) H. Yajima, Y. Kimura and T. Yoshioka : Proc. of ITSC' 95, Kobe(1995)621-626.
- 1-21) 袖岡賢, 上野和夫, 井上貴博 : 溶射, vol. 31, no. 2(1994)72-78.
- 1-22) E. C. Subbarao : in "Science and Technology of Zirconia", ed. by A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio(1981)1~24.
- 1-23) 柳田博明編 : ファインセラミックス, オーム社, 東京(1983)44~45.
- 1-24) 作花濟夫編 : セラミックスを知る事典, アグネ社, 東京(1982)143~147.
- 1-25) G. M. Wolten : J. Am. Ceram. Soc., vol. 46(1983)418.
- 1-26) G. K. Bansal and A. H. Heuer : Acta Met., 20, Nov.(1972)1281~1289.
- 1-27) G. K. Bansal and A. H. Heuer : Acta Met., 22, Apr.(1974)409~417.
- 1-28) R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe : Nature, vol. 258(1975)703.
- 1-29) V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray : J. Am. Ceram. Soc., 61, Jan.-Feb.(1978)17~21.
- 1-30) H. G. Scott : J. Mater. Sci., vol. 10(1975)1527.
- 1-31) 八島正知, 吉村昌弘 : 日本金属学会報, vol. 34, no. 4(1995)448-454.
- 1-32) 八島正知, 垣花真人, 吉村昌弘 : 耐火物, vol. 46(1994)91.

- 1-33) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann; 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉佑介, 北澤宏一, 植松敬三 訳 : "Introduction to Ceramics (Second Edition)", 内田老鶴圃, 東京(1981)577, 620.
- 1-34) 橋田俊之, 高橋秀明, 宮脇和彦 : 粉体及び粉末冶金, vol. 37, no. 2(1990)307-312.
- 1-35) 中沢, 小泉 : 固体の力学, 養賢堂, 東京(1975)9.
- 1-36) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一 : 機械・金属材料, 丸善, 東京(1982)324.
- 1-37) K. Inoue, E. Ohmura and H. Horiuchi : Transaction of JWRI, vol. 18, no. 2(1989)73-77.
- 1-38) O. J. Whittemore, Jr. and N. N. Ault : J. Am. Ceram. Soc., vol. 39(1956)443.
- 第2章
- 2- 1) H. Fukanuma and A. Ohmori : Proc. of 7th. NTSC, Boston(1994)563.
- 2- 2) 岡本正三 : 鉄鋼材料, コロナ社, 東京(1975)341.
- 2- 3) J. Madejski : Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 19(1976)1009-1013.
- 2- 4) H. S. Ingham and A. P. Shepard : Flame Spray Handbook, Metco Inc., N. Y. (1964)69.
- 2- 5) 蓮井 : 溶射技術, vol. 9, no. 3(1989)36-42.
- 2- 6) 清水, 佐藤, 池田, 関原 : 日本溶射協会誌, vol. 26, no. 3(1989)9-24.
- 2- 7) Y. Shimizu, M. Sato, M. Kobayashi and T. Ikeda : Proc. of NTSC' 90, Long Beach, California(1990)521-526.
- 2- 8) D. Apelian, M. Paliwai, R. W. Smith and W. F. Schilling : International Metals Reviews, vol. 28, no. 5(1983)271-294.

2- 9)R. Kawase, H. Nakajima, K. Maehara, M. Koyama and H. Abe : Proc. of ATTAC '88, Osaka(19 88)55-60.

2-10)蓮井淳 : 溶射工学, 養賢堂, 東京(1969)13.

2-11)C. Li, A. Ohmori and Y. Arata : Proceeding of ITSC' 95, Kobe(1995)501-506.

2-12)谷和美, 原田良夫, 李長久 : 日本金属学会誌, vol. 59, no. 11(1995)1130-1135.

第3章

3- 1)H. Fukanuma and A. Ohmori : Proc. of 7th. NTSC, Boston(1994)563.

3- 2)日本溶射協会編集:溶射ハンドブック, 新技術開発センター, 東京(1983)27.

3- 3)福田利勝, 金子英樹, 秋山哲也, 寺崎俊夫 : 日本溶射協会第52回日本溶射協会講演大会論文集, 名古屋(1990)7-12.

3- 4)K. Inoue, E. Ohmura and H. Horiuchi : Transaction of JWRI, vol. 18, no. 2 (1989)73-77.

3- 5)Kuroda S., Clyne T. W. : Proc. of 2nd. Plasma-Technik-Symposium, vol. 3, Lucerne, Switzerland(1991)273-283.

3- 6)Gill S. C., Clyne T. W. : Proc. of 2nd. Plasma-Technik-Symposium, vol. 3, Lucerne, Switzerland(1991)227-237.

3- 7)矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一 : 機械・金属材料, 丸善 (1983) 324.

3- 8)Koss, D. A. and S. M. Copley : Met. Trans., vol. 2(1971)1557.

3- 9)G. Johner, V. Wilms, K. K. Schweitzer and P. Adam : Proc. of NTSC, Orland, Florida(1987)155-166.

3-10)V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray : J. Am. Ceram. Soc., 61, Jan.-Feb. (1978)17~21.

3-11)H. G. Scott : J. Mater. Sci., vol. 10(1975)1527.

3-12)E. C. Subbarao : in "Science and Technology of Zirconia", ed. by A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio(1981)1~24.

3-13)G. M. Wolten : J. Am. Ceram. Soc., vol. 46(1983)418.

3-14)G. K. Bansal and A. H. Heuer : Acta Met., 20, Nov. (1972)1281~1289.

3-15)G. K. Bansal and A. H. Heuer : Acta Met., 22, Apr. (1974)409~417.

第4章

4- 1)E. C. Subbarao : in "Science and Technology of Zirconia", ed. by A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio(1981)1~24.

4- 2)柳田博明編 : ファインセラミックス, オーム社, 東京(1983)44~45.

4- 3)作花濟夫編 : セラミックスを知る事典, アグネ社, 東京(1982)143~147.

4- 4)G. M. Wolten : J. Am. Ceram. Soc., vol. 46(1983)418.

4- 5)G. K. Bansal and A. H. Heuer : Acta Met., 20, Nov. (1972)1281~1289.

4- 6)G. K. Bansal and A. H. Heuer : Acta Met., 22, Apr. (1974)409~417.

4- 7)V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray : J. Am. Ceram. Soc., 61, Jan.-Feb. (1978)17~21.

4- 8)H. G. Scott : J. Mater. Sci., vol. 10(1975)1527.

4- 9)八島正知, 吉村昌弘 : 日本金属学会報, vol. 34, no. 4(1995)448-454.

4-10)F. F. Lange : J. Mater. Sci., vol. 17(1982)225.

4-11)吉川, 須藤 : 日本金属学会誌, vol. 50(1986)108.

第5章

5- 1)Koss, D. A. and S. M. Copley : Met. Trans., vol. 2(1971)1557.

- 5- 2)G. Johner, V. Wilms, K. K. Schweitzer and P. Adam : Proc. of NTSC, Orland, Florida(1987)155-166.
- 5- 3)橋田俊之, 高橋秀明, 宮脇和彦 : 粉体及び粉末冶金, vol.37, no.2(1990)307-312.
- 5- 4)C. A. Anderson : Fracture Mechanics of Ceramics, vol.6(1983)497-509.
- 5- 5)黒木, 大森 : 金属の強度と破壊, 森北出版, 東京(1977)15.
- 5- 6)石川, 戸邊, 橋田, 高橋, 金澤, 吉岡, 藤井 : 溶射, vol.28, no.4(1991)190-25.
- 5- 7)A. G. Evans and J. W. Hutchinson : Int. J. Solid Structures, vol.20, no.5 (1984)455-466.
- 5- 8)N. R. Shanker, C. C. Berndt, H. Herman and S. Rangaswamy : Am. Ceram. Soc., vol.62(1983)614.
- 5- 9)C. C. Berndt and H. Herman : Thin Solid Films, vol.108(1983)427-437.
- 5-10)K. Shinohara, T. Yoshioka : Proc. of NTSC' 90, Long Beach, California (1990)259.
- 5-11)K. Shinohara, T. Seo, T. Yoshioka and K. Kadoya : Proc. of ITSC' 92, Orland, Florida(1992)297.

参考論文

1. 吉岡寿扇, 篠原和充, 佐々木良次
「プラズマ溶射した $ZrO_2-Y_2O_3$ 皮膜の組織的欠陥」
日本溶射協会誌, vol.25, no.1(1988)12-19.
2. Toshio Yoshioka, Kazumitsu Shinohara and Ryoji Sasaki
" Acoustic emission and microstructural variations of plasma-sprayed $ZrO_2-Y_2O_3$ coatings during thermal cyclings."
Proceeding of The 9th International Acoustic Emission Symposium, Kobe (1988)605-614.
3. 吉岡寿扇, 篠原和充, 佐々木良次, 堀内秀雄
「鋼に溶射した Y_2O_3 安定化 ZrO_2 皮膜の熱サイクル中における A E」
日本溶射協会誌, vol.26, no.1(1989)16-22.

謝 辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導、ご鞭撻をいただきました磯村滋宏教授、大森靖也教授、篠原和充教授そして八木秀次助教授に深く敬意と感謝の意を表します。また、研究・実験に際しまして快く便宜を図っていただきました猶原隆講師および瀬尾俊弘教務職員に深く感謝の意を表します。さらに、実験の実行にあたってご協力をいただきました材料工学科の教官教職員の皆様そして学生諸君に感謝の意を表します。

