

スマートプラズマプロセスによる高温耐食性に優れた熱遮蔽コーティングの開発

研究代表者 大阪大学接合科学研究所助教 小林 明
研究分担者 大阪大学接合科学研究所教授 黒田敏雄
北海道大学エネルギー変換マテリアル
研究センター教授 黒川一哉
カリフォルニア大学教授 N.Ghoniem

概要：高温・高エネルギー密度をもつ高精度に制御されたスマートプラズマプロセス（ガストネル型プラズマ溶射法）を用いて高温耐食性に優れた熱遮蔽コーティング（TBC）の開発研究を行った。

1. 緒言

省資源・省エネルギーを促進する環境材料として、鉄鋼材料など構造材料の性能向上のための熱遮蔽コーティング（TBC）が注目されている。プラズマ溶射により作製されたセラミックス皮膜は燃焼部品などの高温環境において構造材の熱遮蔽コーティング（TBC）として有用である。しかし、ガスタービン部品、ロケット燃焼部品など厳しい環境下での使用のためには、さらに断熱性の高い耐熱材料を開発する必要がある。しかし、従来の TBC では、クラック、膜の剥離など高温耐食性に問題点をかかえている。この高温耐食性の改善ができると発電タービン、エンジン、高温炉などの高温運転が可能となり、省資源・省エネルギー効果が非常に大きい。TBC 作製技術の一つとしてプラズマ溶射があるが、従来の方式では、その制御性において欠点があり、クラック、膜の剥離を完全に防止することが出来ない。たとえば、TBC 用のジルコニア (ZrO_2) 皮膜は、皮膜中の気孔が断熱性を高めるのに役立つ一方で、高温、腐食環境での使用において耐食性、剥離などの問題がある。

これに対して代表者が開発したガストネル型プラズマ溶射法は、従来のプラズマジェットと比較して、はるかに高温・高エネルギー密度をもつスマートプラズマプロセスであり、高機能性発現について有効である。たとえば、ガストネル型プラズマ溶射では、従来型プラズマ溶射と比べ高品質のセラミックス皮膜を得ることができる¹⁾。

これまでの研究においては、ガストネル型プラズマ溶射を用いて作製した高密度・高硬度セラミックス皮膜の性質、及びその皮膜構造等を調べてきた^{2,3,4,5)}。熱遮蔽コーティング用のジルコニア (ZrO_2) の溶射については、特に近距離溶射により非常に高密度・高硬度の皮膜を得ることができ、溶射距離 $L=30$ mm、 $P=33$ kW では、ビッカース硬さ $Hv=1200$ 以上の焼結体に匹敵する高密度ジルコニア皮膜が得られている⁶⁾。

また、ジルコニア粉末にアルミナ (Al_2O_3) を混合して熱衝撃、高温腐食などの高温特性を改善する研究を行っているが⁷⁾、TBC では皮膜品質と並んで皮膜剥離も重要な課題である。そこで本研究では、高精度に制御されたこのスマートプラズマプロセスを用いて高温耐食性に優れた熱遮蔽コーティングの開発の研究を推進する。

具体的には、独自方式のガストネル型プラズマ溶射により、アルミナ、ジルコニアなどの各種高融点セラミックスの混合粉末を用いて、ステンレス等鉄鋼材料基板上に傾斜機能をもつ超硬質セラミックス複合 ($ZrO_2+Al_2O_3$) 膜を形成する。得られた $ZrO_2+Al_2O_3$ 系複合膜の複合機能性 (高機能・高密度等) を解明する。超耐熱材料としてその膜特性を評価する。このとき、作製したセラミックス ($ZrO_2+Al_2O_3$) 複合膜の機械的特性 (硬度特性を中心に)、電気的特性等を各種物理的試験法によって測定することにより、本研究における傾斜機能セラミックス ($ZrO_2+Al_2O_3$) 複合膜の特徴、複合機能性を材料工学的見地から検討する。また、 $ZrO_2+Al_2O_3$ 膜の高温機能性として、耐酸化性、耐食性など化学的特性を明らかにするとともに、高温耐食性に優れた熱遮蔽コーティングとしての $ZrO_2+Al_2O_3$ 複合膜の品質及び機能性の向上を目指す。さらに、この高密度高密度セラミックス複合膜の熱伝導率を計算し、傾斜機能熱遮蔽コーティング膜 TBC としての $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合効果を検討した。

2. 実験方法

プラズマ溶射熱源として大気圧のガストネル型プラズマジェットを用いたガストネル型プラズマ溶射トーチの構造・特徴については、これまでの研究報告¹⁻⁵⁾に述べている。このガストネル型プラズマ溶射トーチは、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 のガストネル型プラズマジェットの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。

ここでは、高硬度ジルコニア複合皮膜の作製方法、及びその評価法について述べる。

Table 1 に本研究の溶射条件を示す。この場合、ガストネル型プラズマジェットのガスダイバーターノズルの直径は $d = 20\text{mm}$ を使用した。

作動ガスはアルゴンであり、その流量は $Q=180\text{ l/min}$ である。プラズマトーチへの入力、 $P=25\text{ kW}$ 程度であり、ガンへの入力、ガストネル型プラズマジェットの点火後に零とした。また、溶射距離はすべて $L=40\text{ mm}$ である。

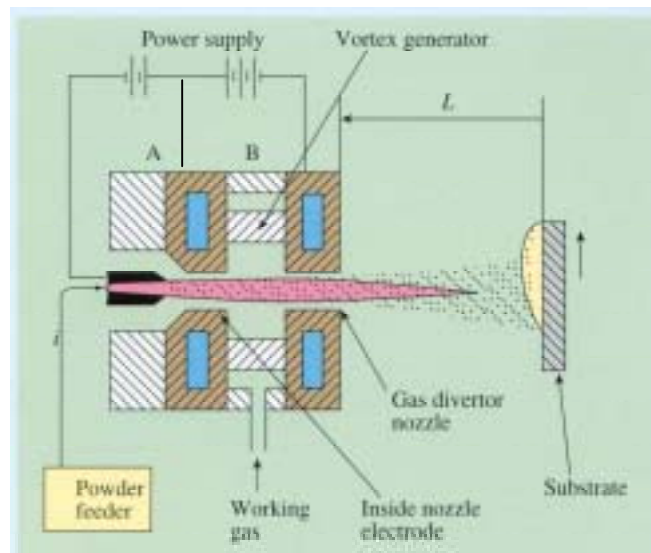


Fig.1 Schematic of gas tunnel type plasma spraying torch.

Table 1 Experimental conditions.

Powder:	$ZrO_2 + Al_2O_3$ mixture
Traverse number: N	1~30
Power input, P (kW):	25~28
Working gas	
flow rate, Q (l/min):	180
Powder feed gas, Q_{feed} (l/min):	10
Spraying distance, L (mm):	40
Traverse speed, v (cm/min):	25~1000
Powder feed rate: w (g/min):	20~35

Table 2 に使用した溶射用粉末の化学組成と粒度を示す。溶射用粉末は、ジルコニア粉末：8% Y₂O₃ の PSZ（市販品 Type:K-90）及びアルミナ粉末：市販品 Type:K-16T であり、混合粉末は、ジルコニア粉末とアルミナ粉末を等重量混合して用いた。

Table 2 Chemical composition and size of zirconia powder used.

	Composition (wt%)					Size (μm)
	ZrO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
	90.78	8.15	0.38	0.20	0.11	10-44
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		
	99.8	0.146	0.01	0.01		10-35

ジルコニア混合粉末の供給量は約 $w=20\text{-}35\text{g}/\text{min}$ で、溶射は $P=25\text{kW}$, $L=40\text{mm}$ で、トラバース速度 ($v=25\sim 1000\text{cm}/\text{min}$)、トラバース回数 (1-30 times) を変えて試料を作製した。ブラスト処理した SUS304 の基板 ($3.0\text{'}\times 25\text{'}\times 50\text{'}$) の上に、厚さの $50\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ のジルコニア複合皮膜を形成した。

ジルコニア複合皮膜の表面から厚さ方向のビッカース硬さを測定した。この時、試験荷重 100g、保持時間 25sec として、各位置において気孔を避けて、10 点以上のビッカース硬さを測定し平均硬度 H_{V100} を求めた。また、ジルコニア複合皮膜の断面組織は光学顕微鏡などにより観察した。

密着力の測定には、試作した引っ張り試験機及び市販のオートグラフを同時に使用した。ジルコニア複合皮膜の試験片は 10mm の正方形であり、皮膜表面と基板の両方にホルダーを接着剤で取り付け、引っ張り試験を行った。加重は 0~200kg まで可変である。時々接着剤の部分で破断するが、多くは皮膜と基板との界面で破断した。密着力の測定単位は、 kgf/cm^2 を使用した。皮膜の密着力に対する膜厚の影響、ジルコニア・アルミナの混合率の効果を調べた。

以上の実験結果から簡単な熱輸送モデルを考えた。この場合、ラミネート理論によりジルコニア・アルミナ複合膜の厚さ方向の熱伝導率を計算した。また、高温耐食性など TBC 性能を向上させるため、作製した TBC について環境材料としての有効性を総合的に評価する。

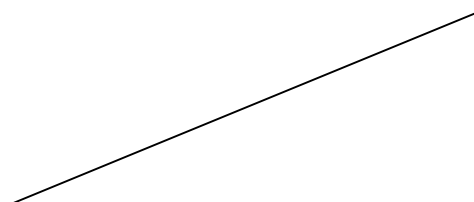
3 . 実験結果及び考察

3.1 ジルコニア複合皮膜の硬度分布とアルミナ混合効果

Fig.2 は、ガストンネル型プラズマ溶射で作製したジルコニア複合皮膜の高硬度層のビッカース硬さのアルミナ混合率に対する依存性を示している。

この場合、いずれも $P=25\text{kW}$, $L=40\text{mm}$ 、トラバース回数 2 回のガストンネル型プラズマ溶射で得られた皮膜で、皮膜厚さは約 $200\text{ }\mu\text{m}$ のものを使用した。

ビッカース硬さはアルミナ混合率の増加に伴い、上昇しているのがわかる。この時、皮膜硬度は、ジルコニア皮膜の $H_{V50} = 1070$ から 50%ジルコニア複合皮膜では $H_{V50} = 1250$ へと変化する。一方、気孔率はアルミナ混合率の増加に伴い、低



下する。

3.2 ジルコニア複合皮膜の傾斜機能性

ガストンネル型プラズマ溶射で作製したジルコニア複合皮膜は、皮膜厚さ方向に傾斜性を持ち、非常に高硬度である。この高硬度ジルコニア複合皮膜は、トラバース回数の増加に伴い高硬度層が表面側に移動し、その分布がより平滑になる。これは、トラバース回数が大きいと溶射中の皮膜表面の温度がより高温になるためである。

Fig.3 は、高速トラバースで 30 回の場合、ガストンネル型プラズマ溶射により $P=25\text{kW}$ 、 $L=40\text{mm}$ で作製したジルコニア複合皮膜断面の顕微鏡写真である。1000cm/min は、通常の場合の 10 倍である。この皮膜の厚さは約 $150\ \mu\text{m}$ であるが、写真のように灰色のアルミナに対して白色のジルコニアがスプラットとしてほぼ平行に積層しているのがわかる。

また、皮膜中の黒い部分が気孔であるが、皮膜の表面側は、基板の近くと比較して気孔が少なく高密度となっている。これは、皮膜表面側の緻密性、高硬度に対応している。

このジルコニア複合皮膜の硬度分布を Fig.4 に示す。この 30 回の高速トラバースにより得られた皮膜の場合も、基板を固定して得られた場合と同様に、ほぼ直線的傾斜性を持つ硬度分布が得られた。皮膜表面近くでは、ビッカース硬度 $Hv_{50} = 1275$ の高硬度となる。

以上のように、高速、多数回のトラバースにより得られた皮膜は、傾斜性が改善された。このことは、このプロセスが高性能 TBC の作製に対して有効であることを示している。

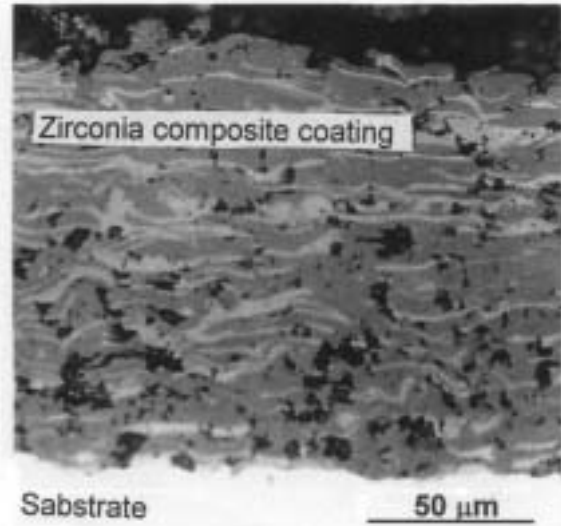


Fig.3 Cross section of zirconia composite coating sprayed by 30 times traverse at $P=25\text{kW}$, $L=40\ \text{mm}$.

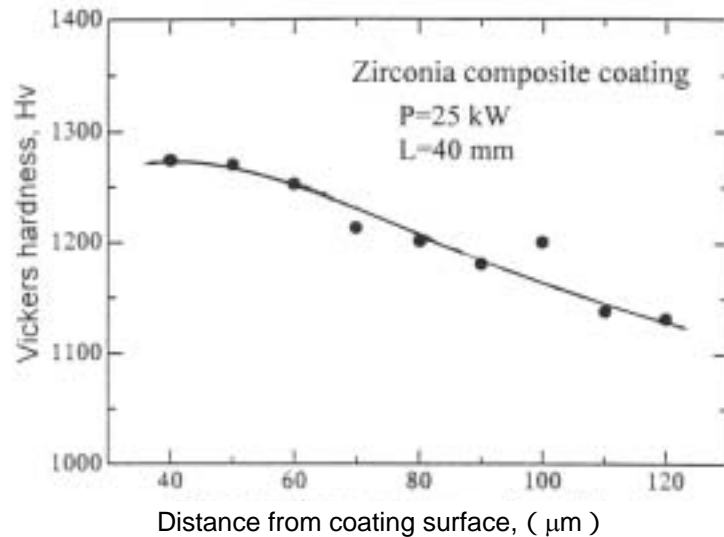
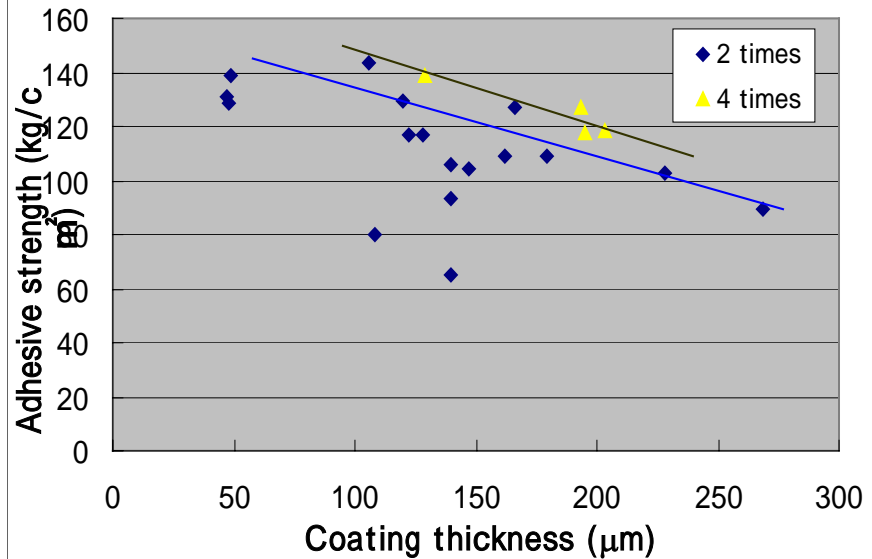


Fig.4 Distribution of Vickers hardness of zirconia composite coating sprayed by 30 times traverse at $P=25\text{kW}$, $L=40\ \text{mm}$.

3.3 ジルコニア複合皮膜の密着性に対する膜厚の効果

ジルコニア複合皮膜の密着性試験の結果を皮膜厚さ t_c (μm) でまとめて Fig.5 に示す。($P = 25 \text{ kW}$, $L = 40 \text{ mm}$)このとき、皮膜の密着力 F (kgf/cm^2)は、基板と皮膜間の密着力と関係し、皮膜厚さが大きくなるほど低下することがわかる。また、皮膜厚さが小さい場合の密着力 F は大きくなり、 $100 \mu\text{m}$ 以下では、 $140 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ を超える密着強さが得られる。一方、皮膜厚さが $200 \mu\text{m}$ 以上では、 $F = 100 \sim 120 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ となり、密着強さは減少するので、厚い膜には、剥離・破壊など課題が残る。

また、これらのジルコニア複合皮膜は、2、4回のトラバースにより作製されたものであるが、皮膜の密着性はトラバース回数が大きくなると、若干改善される傾向にある。



ルコニア膜とアルミナ膜の気孔率の違いも影響しているものと考えられる。腐食は主にステンレス基板の皮膜との界面で生じるからである。以上の結果より、ジルコニア複合膜の耐食性の改善には、十分な皮膜厚さを確保すると同時に、アルミナ混合率を上げる必要がある。

3.4 ジルコニア複合皮膜の組織の模式図と熱的性質

このように、ジルコニア複合皮膜の微細組織は、高密度の Al_2O_3 母体の中に薄い ZrO_2 splats が横たわるようになっている。 ZrO_2 は平たい縞となり、非等方の皮膜を形成し、 ZrO_2 と Al_2O_3 熱伝導率の大きな違いは、皮膜の熱的な性質に影響する。

Fig.7 は、ガストネル型プラズマ溶射で作製したジルコニア複合皮膜 (50/50-wt% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) の模式図である。 Al_2O_3 の面積はその質量が小さいため、 ZrO_2 の面積より大きくなる。また、酸化物の融点、沸点などの熱的性質が大きく異なるため、複合膜の熱的挙動(溶融、凝固過程)に影響を及ぼす。融点の低い Al_2O_3 粒子は、プラズマ中で溶融が進展するため、 ZrO_2 - Al_2O_3 複合膜では、 Al_2O_3 が高密度化により、

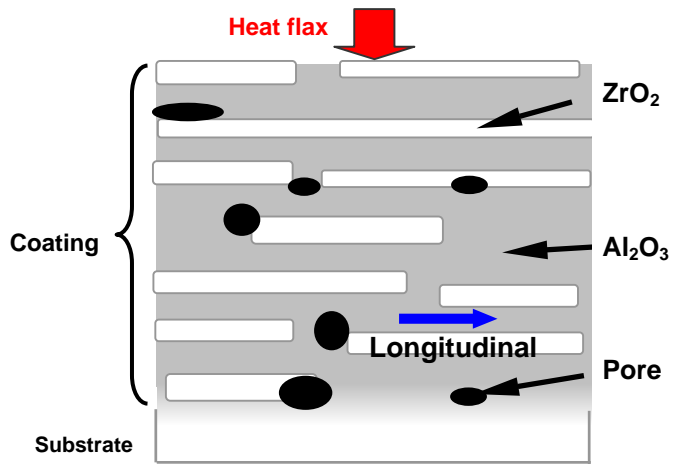


Fig.7 Schematic of zirconia composite coating.

TBC の性質を強化することになる。

また、この構造は、ラミネート構造に近い。このため、簡単なモデルを使ったラミネート理論⁸⁾により、この複合膜に対して縦方向、横方向の機械的、熱的性質を計算できる。ここで縦方向性質は、膜に平行方向である。これらのうちでTBCにとって熱伝導率が最も重要である。

ZrO_2 の熱伝導率はかなり低い値で、温度が変化してもほとんど変わらないが、 Al_2O_3 の熱伝導率は、室温から800℃に上昇すると、3.75分の1と減少する。

50%-50% ZrO_2 - Al_2O_3 の熱伝導率を計算すると、Fig.8のようになる。このとき、縦方向、横方向の熱伝導率の違い

は、室温において顕著である。縦方向の熱伝導率は、横方向熱伝導率の4.5倍である。このことは、 ZrO_2 と Al_2O_3 が複合化された場合に膜の横方向(厚さ方向)の熱伝導が縦方向と比べて抑

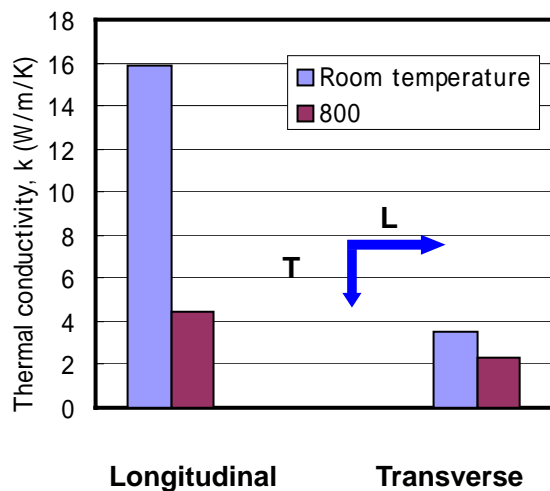


Fig.8 The thermal conductivities for 50%-50% ZrO_2 - Al_2O_3 composite coatings calculated by the classical laminate theory.

制されていることを示す。また、温度が上昇しても横方向の熱伝導率がなお小さいことがわかる。このことは、熱伝導率が低いことが望まれる TBC にとって好都合である。

4 . 結言

本研究では、ガストネル型プラズマ溶射により作製した高硬度・高耐食性 $ZrO_2 - Al_2O_3$ 複合膜において、皮膜の組織、硬度の傾斜機能性、皮膜強度、耐食性などについて膜厚の影響、アルミナの混合率の効果などを解明し、以下の研究結果を得た。

- 1) ジルコニア複合皮膜のビッカース硬さはアルミナ混合率の増加に伴い上昇し、硬度における傾斜性が向上した。
- 2) 高速多数回トラバースにより得られたジルコニア複合皮膜は、膜断面において表面側の気孔が少なく緻密であり、基板に近づくほど気孔が大きくなる。この膜表面側組織の緻密化は、耐食性の向上に寄与するものと考えられる。
- 3) そのジルコニア複合皮膜の硬度分布は直線状であり、滑らかな硬度の傾斜性が得られた。粉場合、表面高硬度層のビッカース硬さ Hv_{50} は 1275 の高硬度となった。このように、高速多数回トラバースによる熱プロセスを利用して皮膜を形成すると、皮膜の傾斜機能性を改善・強化することができる。
- 4) ジルコニア複合膜の密着力は皮膜厚さが $100 \mu m$ 以上ではやや低下するが、 $F = 60 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2$ であった。また、皮膜厚さが小さい場合に密着力は大きくなり、 $50 \mu m$ 以下では、 100 kgf/cm^2 を超える密着強さが得られている。
- 5) 皮膜厚さが大きくなるほど腐食電位が増大する。また、ジルコニア膜より、アルミナ膜のほうが、腐食電位が大きく、ジルコニア複合膜の耐食性の改善には、十分な皮膜厚さを確保すると同時に、アルミナ混合率を上げる必要がある。
- 6) 高硬度 $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合皮膜は、アルミナとジルコニアが交互に積層しており、膜の横方向（厚さ方向）の熱伝導が縦方向と比べて抑制される。このことは、熱伝導率が低いことが望まれる TBC にとって好都合である。

参考文献

- 1) Y. Arata, A. Kobayashi, Y. Habara and S. Jing; Gas Tunnel Type Plasma Spraying, *Trans. of JWRI*, Vol.15-2 (1986) pp227-231.
- 2) Y. Arata, A. Kobayashi, and Y. Habara: *J. Applied Physics*, **62**(1987) pp.4884-4889.
- 3) Y. Arata, A. Kobayashi, and Y. Habara: *High Temperature Tech.*, **6**-1(1988) pp.9-15.
- 4) 小林, 栗原, 羽原, 荒田: 溶接学会誌, **Vol.8** (1990) pp.457-463.
- 5) A. Kobayashi; Property of an Alumina Coating Sprayed with a Gas Tunnel Plasma Spraying, *Proc. of ITSC* (1992) pp.57-62.
- 6) A. Kobayashi; Formation of High Hardness Zirconia Coatings by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, *Surface and Coating Technology*, Vol.90, (1990) pp.197-202.
- 7) 小林, S. Sharafat, Y. Chen and N.M. Ghoniem: *プラズマ応用科学*, **Vol.9** (2001) pp.113-119.
- 8) Z. Hashin, *Appl. Mech. Rev.* 17 (1964) pp.1-9.