

ニッケル合金とジルコニアのプラズマ溶射過程及び  
その高温機能材開発への応用

松本 孝

①

# ニッケル合金とジルコニアのプラズマ溶射過程及び その高温機能材開発への応用

納 富 啓



# 目 次

第1章 序 論 .....	1
第2章 プラズマジェットの特性評価及び飛行粒子の速度計測 .....	7
2.0 概 要 .....	7
2.1 プラズマジェットの特性 .....	9
2.1.1 装置, 計測原理 .....	9
2.1.2 実験条件, 手順 .....	11
2.1.3 結 果 .....	12
2.1.4 考 察 .....	20
2.2 飛行粒子の速度 .....	23
2.2.1 装置, 計測原理 .....	23
2.2.2 実験条件, 手順 .....	26
2.2.3 結 果 .....	29
2.2.4 考 察 .....	40
2.3 ま と め .....	42
第3章 溶射皮膜の機械・熱的特性及びガス透過特性の評価法開発 .....	44
3.0 概 要 .....	44
3.1 密着, 界面特性 .....	45
3.2 機械的特性 .....	54
3.2.1 弾性率, 曲げ強さ .....	54
3.2.2 X線法による応力計測法 .....	57
3.3 熱的特性 .....	65
3.3.1 熱伝導率, 線膨張係数 .....	65
3.3.2 熱 応 力 .....	69
3.4 ガス透過特性 .....	72
3.5 ま と め .....	75
第4章 ニッケル合金とジルコニアのプラズマ溶射皮膜の形成と評価 .....	76
4.1 装 置 .....	76
4.2 実験条件, 手順 .....	77
4.3 結 果 .....	78
4.3.1 ニッケル合金 .....	78
4.3.2 ジルコニア .....	89
4.3.3 複合材料 .....	96
4.4 考 察 .....	103

第5章 高温機能材開発への応用 .....	105
5.0 概 要 .....	105
5.1 断熱ターボコンバウンドエンジン .....	106
5.1.1 背 景 .....	106
5.1.2 プラズマ溶射に求められる機能 .....	107
5.1.3 実機部品の試作 .....	111
5.1.4 実機試験と性能評価 .....	115
5.2 固体電解質型燃料電池 .....	118
5.2.1 背 景 .....	118
5.2.2 プラズマ溶射に求められる機能 .....	120
5.2.3 セルの試作 .....	122
5.2.4 発電試験と性能評価 .....	124
5.3 ま と め .....	126
第6章 総 括 .....	127
参考文献 .....	130



# 第1章 序 論

近年の世界的なエネルギー消費量の急激な伸びとエネルギー資源、有価物質資源の長期的生産の不透明性から、省エネルギー及び省資源が産業界で強く求められており、今後もこの傾向は強くなって行くと思われる。さらに、化石燃料等の大量消費に伴い、排出CO<sub>2</sub>による地球温暖化現象が大きな問題となってきており、その1つの対策としてエネルギー変換機器の高効率化によるCO<sub>2</sub>排出量の低減が益々必要となってくる。このように、産業界においては各種原動機、化学プラント、産業機器及び各種構造物は高性能、高品質化並びに高効率、省エネルギー化が従来よりも強く求められている。これに対応するためには、設計の改善、構造部材の機能向上或いは新しい機種の開発が必要であり、後2者については表面被覆・改質技術または高機能材料のプロセス技術の応用が重要となっている。

Fig. 1-1 は現在実用している表面被覆・改質技術をその処理厚さと処理材料によって分類したものである。表面被覆・改質層の厚さは所謂Åからcmオーダーまで非常に幅広く、そのプロセスも多い。この中で、溶射はその皮膜厚さがμmからmmオーダーであり肉盛溶接とCVD、イオンプレーティングなどの蒸着との間にほぼ位置し、処理材料も金属、非金属ともに可能である特徴を有している。

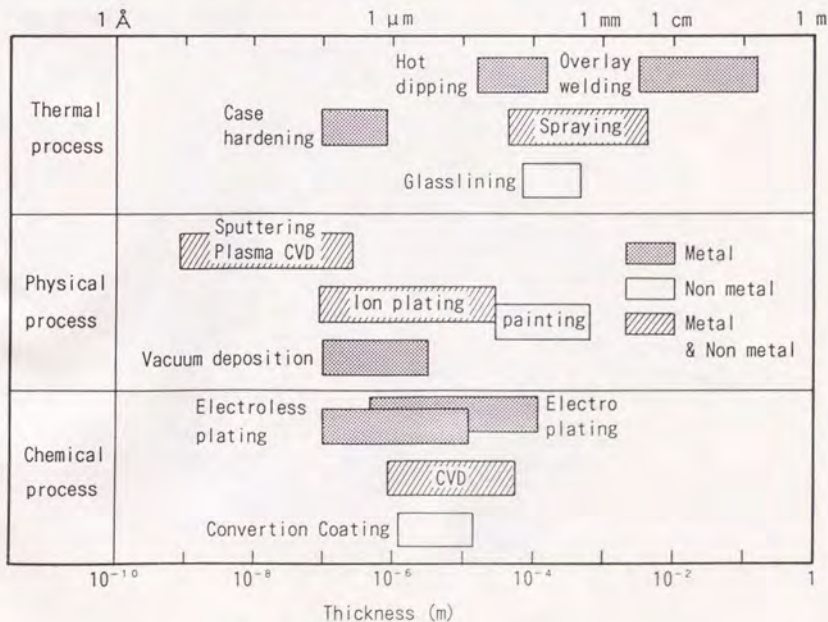


Fig.1-1 Surface coating and modification process

一方、熱加工技術は熱源としてプラズマを利用することにより溶接、切断を始めとして、近年その進歩は目覚ましいものがある<sup>1), 2)</sup>。Fig. 1-2は熱プラズマプロセスの応用分野とそれを支える基礎技術を示すものであり、熱プラズマが加熱、溶融、急冷、合成及び分解プロセス等で広く利用されていることが判る。熱プラズマ流の発生法としては、大別して電極間のアーク放電を利用する方法と高周波磁場を利用してガスを誘導的に加熱する方法がある。いずれもガスのジュール加熱を利用して電気エネルギーを熱エネルギーに変換する点については同じであるが、前者が電極を必要とするのに対して、後者は電極を必要としない点に特色がある。熱加工に用いる熱プラズマは前者のアーク放電を利用する場合がほとんどである。これはアーク放電プラズマの歴史が長く発生原理、装置が比較的簡単であり、容易に熱プラズマを発生させ得ることと、被加工材を一方の電極とすることにより効率の良い熱加工ができることによる。表面被覆に係わる肉盛溶接においても、このようなアークプラズマを熱源としたプロセスが進歩しており、広く利用されている<sup>3)</sup>。例えば、フラックス中で溶接ワイヤと母材間にアークプラズマを発生させるサブマージアーク溶接による肉盛によって、高炭素・高クロム系合金の耐摩耗材料を40mm以上被覆している石炭粉砕機<sup>4)</sup>や移行型プラズマ中に金属や炭化物等の粉体を供給して硬質層を形成する技術<sup>5), 6), 7)</sup>の開発もされており、ファンブレードの摩耗対策<sup>8)</sup>に実用された例がある。溶射においても、近年はその熱源にプラズマを用いる場合<sup>9)</sup>が多くなってきた。

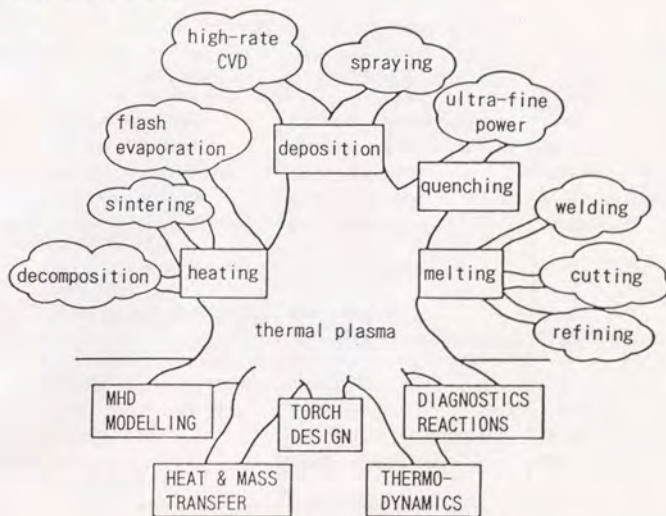


Fig.1-2 Thermal plasma processing



溶射は今世紀始めに発明された比較的古い技術であるが、燃焼ガス炎を熱源とした時代から熱プラズマを利用したプラズマ溶射が実用される今日になって、処理材料も金属、サーメット及びセラミックスと広範囲になり、表面被覆技術において部材表面の機能を向上させる手段としてのプラズマ溶射の位置付けは益々重要となっている<sup>10)</sup>。プラズマ溶射の基本プロセスは、高温の熱プラズマによって粉体粒子を溶融し、これを溶滴として加速し基材表面に衝突・凝固させて皮膜を形成させるものである。したがって、プラズマ溶射の特徴としては、

- ① 溶融が可能な材料のほとんどが溶射できる、
- ② 基材を加熱する必要がないため基材の材質変化がない、
- ③ 基材の大きさ、形状の制約が少ない、

等があげられる。このような特徴を持つプラズマ溶射はTable. 1-1に示すように産業への応用分野が広く、現在既に実用されているものも多い。また、今後の新しい応用も数多く試みられており、その傾向は使用環境が厳しい部材に対して表面被覆によって部材を保護したり、機器の熱効率を向上させる目的が多い。さらに、超電導膜やエネルギー変換素子の形成という機能材料のプロセッシング等の新しい方向への展開も進められている。したがって、今後はプラズマ溶射皮膜に求められる機能は益々高度になってくることは必至であり、このためにはプラズマ溶射過程の制御と皮膜の特性評価技術が重要となる。

Table 1-1 Application of plasma spraying

	Application	Functions of coating	Coating material
Present	Boiler water wall	Hot corrosion resistance	Ni-Cr
	Boiler burner parts	Heat resistance	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoNiCrAlY
	Gas turbine combustor	Heat resistance	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl
	Jet engine parts	Wear resistance	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /NiCr
	Rolls for iron & Steel manufacturing	Wear resistance	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /NiCr
	Rolls for pulu & paper machinery	Wear resistance	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC/Co
	Textile machinery parts	Wear resistance	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Heater	Far infrared rays emission	ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Future	Adiabatic diesel engine	Thermal barrier	ZrO <sub>2</sub>
	Solid oxide fuel cell	Solid ionix	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Turbine blade	Heat & wear resistance	Ceramics, Superalloy
	High temperature superconductor	Superconductivity	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
	Nuclear power plant	Thermal barrier	ZrO <sub>2</sub>
	Energy conversion device	Electrochemical & electronic properties	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeSi <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Si

Fig. 1-3は、プラズマ溶射過程を示した模式図である。プラズマ溶射過程は高温、高速の現象であり、プラズマ溶射の開発初期にはこれを定量的に理解することは困難であった。しかし、近年では理論的解析のアプローチや定量的計測・診断の試みもなされるようになり、いくつかのレビュー<sup>11), 12), 13)</sup>も出されている。Fig. 1-4は、プラズマ溶射過程の理論解析及び計測・診断の現状を示す。プラズマジェットの温度と速度は、ノズル出口近傍でそれぞれ 10000K, 600m/s と高温、高速であり、半径方向及び軸方向に急激な温度及び速度勾配が存在していることが判る。また、このようなプラズマジェットに供給された溶射粒子は 100~200m/s の速度で飛行し、粒子は溶融温度以上に加熱されている。溶射粒子が基材に衝突・凝固して皮膜を形成する過程は、粒子の偏平化、粒子と基材の熱伝達、プラズマジェットから基材及び既に形成された皮膜への熱伝達及び粒子の冷却時の収縮、組織変態など多くの要因が係わり複雑であるため、プラズマジェットや溶射粒子の飛行過程と比較するとその解析及び計測・診断は遅れている。プラズマ溶射によって形成された皮膜は上述のように、他の表面被覆法とは全く異なった過程によっているため、他のプロセスやバルク材などと異なった特性を示すことが予想される。Fig. 1-4に、 $ZrO_2$ -24wt%MgOのプラズマ溶射皮膜の機械的性質の一例を示しているが、バルク材よりも非常に低いヤング率を示し、塑性的挙動も認められる。これ以外にも溶射皮膜の特性評価のレビューによれば、組織構造、熱的特性、機械的特性及び腐食・摩耗性に関して特徴的な挙動を示すことが知られている<sup>10)</sup>。

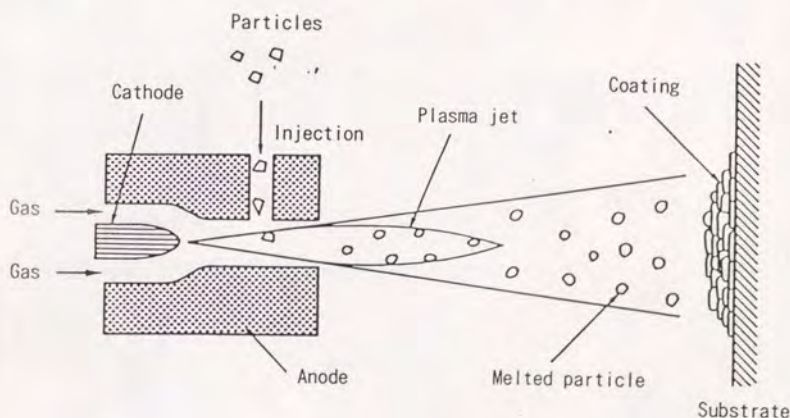


Fig.1-3 Concept of plasma spray process



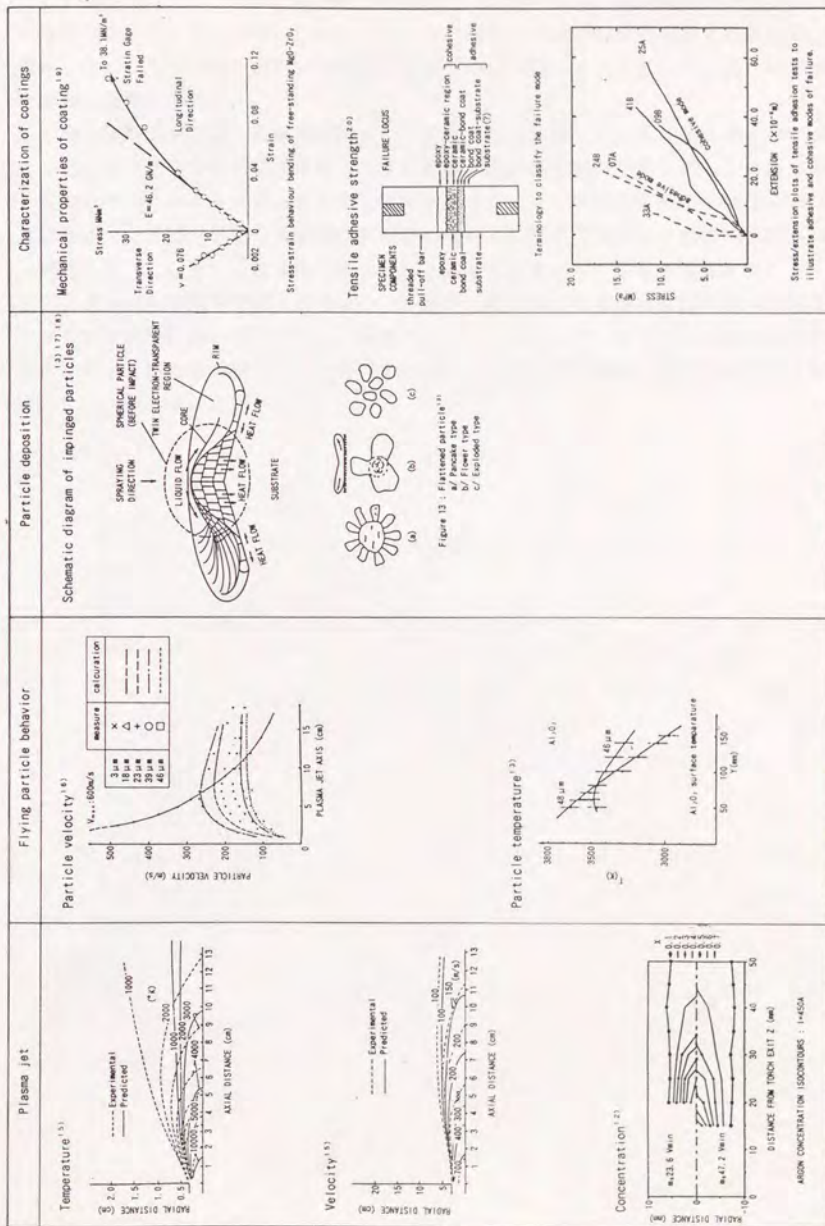


Fig.1-4 State of the art for the understanding of the plasma spray phenomena and coatings

このように、プラズマ溶射は理論、応用ともに進歩をとげ、表面被覆法の中でも重要な位置付けとなりつつある。しかし、さらに高機能な皮膜の形成や高度な応用を考えた場合には、プラズマ溶射過程の基礎的な理解と溶射皮膜についてもさらに新しい評価法の開発が必要である。

本論文は以上を背景に高温機能材として用途が広いニッケル合金とジルコニアについて、そのプラズマ溶射過程の計測・診断と溶射皮膜の評価法の開発と新しい応用展開についてとりまとめたもので、第2章ではプラズマジェットの特性評価及び飛行粒子の速度計測について述べ、第3章では溶射皮膜の機械・熱的特性及びガス透過特性の評価法の開発を述べた。また、第4章ではこれらの結果を適用してニッケル合金とジルコニアのプラズマ溶射皮膜の形成と評価について述べ、第5章では高温機能材開発への応用例として高効率原動機の開発を狙った断熱ターボコンパウンドエンジン及び直接発電システムの中でも特に効率が良く、排ガスがクリーンである固体電解質型燃料電池について詳述した。第6章は総括である。



## 第2章 プラズマジェットの特性評価及び飛行粒子の速度計測

### 2.0 概要

Fig. 2-1 は、プラズマ溶射の状況を示すものである。プラズマトーチから高輝度のプラズマジェットが噴出し、これから溶射粒子群があるパターンで飛行していることが判る。

プラズマ溶射プロセスは基本的に、

- ① プラズマジェットの生成
- ② プラズマジェットへの粒子の供給
- ③ 粒子の加熱、加速
- ④ 溶射粒子の基材への衝突、凝固、付着
- ⑤ 溶射粒子の堆積による皮膜形成

の過程に大別される。

プラズマジェットはプラズマトーチ内で直流アーク放電によって生成した超高温のプラズマを陽極ノズルから大気中に噴出させるもので、高温、高速溶射粒子の形成と同時に基材の加熱作用も無視できない場合もある。プラズマジェットの温度分布及び速度分布は、プラズマトーチの電極形状、投入電力、プラズマ作動ガスの種類と流量などに依存する。プラズマジェットへの粒子の供給過程は、このような高温、高速のプラズマ流中へ数十 $\mu\text{m}$ 径の常温の粒子をキャリアガスによって供給するもので、特に粒子の飛行軌跡に大きな影響を及ぼす<sup>21)</sup>。高温、高速溶射粒子の形成は、プラズマジェット中に供給された粒子がプラズマジェットから加速、加熱されて基材に向って数cm～数十cmの範囲を飛行する過程であり、溶射粒子の温度分布、流速分布はプラズマジェットの温度分布、流速分布と粒子の材料、形状に大きく依存する。溶射粒子の基材への衝突、付着過程において基材に付着した粒子の冷却速度は $10^6 \sim 10^7 \text{K/s}$ と考えられ、衝突粒子は瞬時に偏平化凝固する非常に高速の過程である<sup>17), 22)</sup>。溶射皮膜は、この過程を無数に繰り返して形成されるもので、その間に基材及び皮膜はプラズマジェットによる加熱作用を受ける。

このようなプラズマ溶射プロセスによって形成される溶射皮膜に目的の特性を与えるためには、プロセスを十分理解し、制御し、これを最適パラメータによって溶射を行う必要がある。そのためにはプロセスの数学的モデルの解析や計測・診断により定量的な理解を深めることが重要である。プロセスの計測・診断は、定量的に現象を把握することができ数学的モデルの解析と併用することによりプロセスの理解をさらに深めることができる。プラズマ溶射プロセスの計測・診断は、プラズマジェットと溶射粒子の挙動に関するものが主であり、プラズマジェットの温度は分光法、金属線または熱電対挿入法、流速は圧力プローブ法、レーザ流速計によって計測された例<sup>11), 23)</sup>がある。溶射粒子の温度は分光法、カロリーメータ法、流速は写真判定法、レーザ流速計によって計測された例<sup>11)</sup>がある。このような計測・

診断結果によってプラズマ溶射プロセスに関し多くの知見が得られており、溶射プロセスの計測・診断の重要性が再確認される。しかし、従来の溶射プロセスの計測・診断結果は溶射パラメータとの相関性の把握や、さらに詳細な計測について未だ検討すべき点があり、実際にプラズマ溶射を応用する条件下(プラズマトーチ、材料、溶射パラメータ)での計測・診断の例はほとんどないのが現状である。

そこで、本章では実際に応用するプラズマ溶射の装置及び溶射条件下における、プラズマジェット特性評価及び飛行粒子の速度計測について述べる。

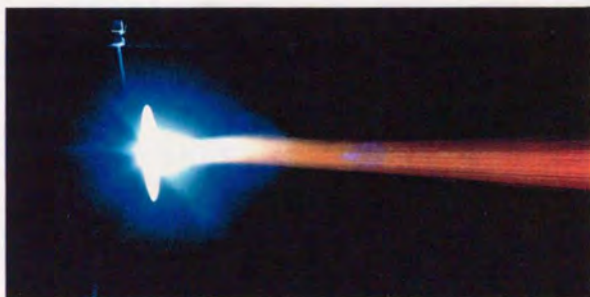


Fig. 2-1 Appearance of plasma spraying



## 2.1 プラズマジェットの特性

プラズマジェットの温度分布、流速分布は溶射粒子の挙動を支配する重要な因子である。また、プラズマジェットへの空気の混入はプラズマジェットの冷却や金属系溶射粒子の酸化などと同時にプラズマジェットの流速分布の計測やそのガス組成を決定する上でも重要である。

したがって、本節ではプラズマジェットへの空気の混入及びプラズマジェットの温度分布の計測を行い、これらの結果に基づいたプラズマジェットの流速分布の計測について述べる。さらに、プラズマジェットによる基材の加熱作用についても大気中プラズマジェットと低圧プラズマジェットの場合を比較検討する。

### 2.1.1 装置、計測原理

プラズマ溶射装置は、市販されている代表的なものの1つである Plasmadyne 社製の装置を用いた。Fig. 2-2 にそのプラズマトーチの構造を示す。なお、プラズマトーチの電極はその出力に応じてFig. 2-3 に示す3種類のアノード、カソードの組合せを用い、それぞれP1、P2、P3と呼ぶこととする。

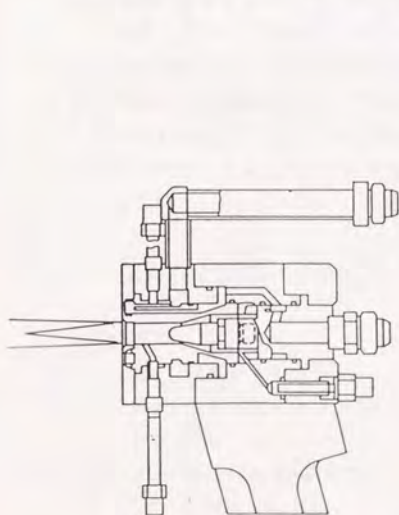


Fig. 2-2 Schematic diagram of plasma torch (Plasmadyne SG 100)

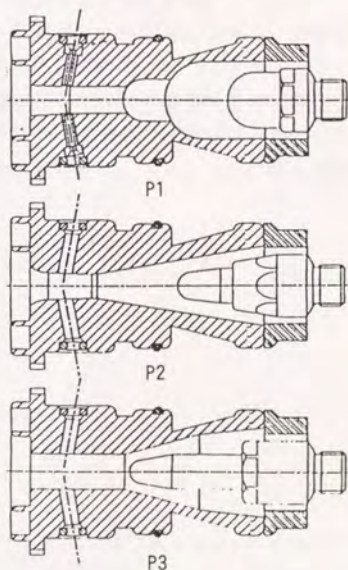


Fig. 2-3 Combinations of cathode and anode for plasma torch SG 100

プラズマトーチ或いは計測部品の固定または駆動は3次元マニピュレータを用いた。また、低圧プラズマ溶射の実験を行う場合には、雰囲気制御チャンバを用いた。チャンバは $\phi 1200 \times \phi 1200$ (mm)のSUS304製円筒容器であり、油回転ポンプとメカニカルブースタポンプによって初期排気を $10^{-2}$ Torrまで行い、その後の圧力調整は油回転ポンプとボールバルブを用いた。プラズマトーチ用のパワーケーブルは導入端子を介してチャンバ内のプラズマトーチに接続した。なお、これらの3次元マニピュレータ及び雰囲気制御チャンバは本実験用に試作したものである。

プラズマジェットへの空気の混入率の計測は、後述するプラズマジェットの流速の計測に用いるピトー管を利用し、この先端孔をプラズマジェットの所定の位置に固定し、サンプルバッグへポンプによってガスを採取した。プラズマジェットの作動ガスはAr+Heであるため、採取したガス中の $N_2$ をガスクロマトグラフによって定量し、これから空気の混入率を求めた。

プラズマジェットの温度の計測は、プラズマジェット中に熱電対(Pt-PtRh)を挿入する方法を用いた。ただし、この方法には輻射、熱伝導などによる誤差や流速の影響が含まれるが実用上は十分利用できるものである<sup>23)</sup>。

プラズマジェットの流速の計測はピトー管を用い、プラズマジェットの計測点の総圧を計測することにより流速が求められる。これは、プラズマジェットが陽極ノズル孔から50mm以上離れた位置では電離状態ではなく熱気流として取り扱って差し支えないことと、この気体が理想気体で可逆的断熱過程が行われているとの仮定が必要である。これらの仮定は実用上は問題なく、ジェットの流速は次式で求められる。

$$U_0 = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} \left[ \left( \frac{P_s}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]} \quad (2-1)$$

ここで、

$U_0$ : ジェットの流速

$P_s$ : ピトー管における総圧

$P_0$ : 静圧

$\rho_0$ : 気体の密度(温度 $T_0$ )

$\gamma$ : 比熱比  $C_p/C_v$

(2-1)式において直接計測できるものは $P_s$ と $P_0$ である。 $\rho_0$ と $\gamma$ はプラズマジェットへの空気の混入率によって決まるガス組成及びジェットの温度によって変化するため、各計測点におけるガス組成及び温度を求める必要があり、上述の計測結果を基に気体の物性値の文献から求められる。ピトー管は本実験用に製作したもので、高温のジェットで損傷を受けないように水冷されている。なお、静圧 $P_0$ は別途計測したところ全ての計測点で1atmであった。



### 2.1.2 実験条件, 手順

プラズマジェットの発生条件は, Fig. 2-2 に示したプラズマ溶射装置を用いる場合の一般的な条件を基本とした。Table. 2-1 に3種のアノード, カソードの組合せP1, P2, P3とした場合の基本的なプラズマジェットの発生条件を示す。P1はプラズマトーチへの投入電力が最も高くサメット材料に用いられ, P3は金属やセラミックスなど広い材料に対して用いる一般的な条件であり, P2はP3よりもプラズマトーチへの投入電力がやや高い条件である。Heは, その電離電圧が24.5VとArの15.7Vよりも高く, プラズマのエネルギーを増大させるために添加している。

プラズマジェットへの空気の混入率は, プラズマジェットの発生条件P3についてノズルからの距離を75mm~250mmの範囲で変化させ, プラズマジェットの軸中心部からガスを採取してN<sub>2</sub>を計測することによって求めた。

プラズマジェットの温度と流速の計測はそれぞれ熱電対(Pt-PtRh  $\phi$  1.2)挿入法及びピトー管を用い, プラズマジェットの発生条件及び計測位置は両者とも同一とし, Table. 2-1 に示した条件に加え, P3のアノード, カソードの組合せにおいてプラズマアーク電流を500A~1100Aの範囲で変化させ, プラズマアーク電流が900Aの場合についてプラズマガスのHeを添加した場合とそうでない場合とを比較した。

プラズマジェットによる基材の加熱特性は, 基材及び相対運動を一定とし, ノズルからの距離及び雰囲気パラメータとして基材の温度を計測した。基材は $\phi$  25× $\phi$  40mmの炭素鋼(SS41)とし, その円筒端面を試験面とし, その中心部の表面から5mm深さのところまで $\phi$  5mmの穴をあけ, CA熱電対を点溶接によって取付け, 基材の温度を計測した。この基材を3次元マニピュレータに取り付け, X軸方向(横方向)に2000mm/minの速度でプラズマトーチを中心に200mmの範囲を往復駆動させ, Y軸方向(上下方向)に30 mm/minの速度でプラズマトーチを中心に100mmの範囲を往復駆動させた。また, Y軸の上端または下端から他端までの駆動を1層と呼ぶこととした。プラズマ発生条件はP3とし, 雰囲気を大気中(チャンバーの扉を開放), Ar雰囲気760Torr及びAr雰囲気60Torrの低圧雰囲気の3種とした。

また, プラズマジェットの発生状態に及ぼす雰囲気の影響をみるために, 上記3種の雰囲気に加えN<sub>2</sub>及びHe雰囲気におけるプラズマジェットの観察を行った。

Table 2-1 Operating conditions of plasma jet

Electrode	Current (A)	Voltage (V)	Plasma gas (ℓ/min)	
			Ar	He
P 1	800	76	126	44
P 2	800	40	50	20
P 3	800	36	50	20

### 2.1.3 結果

Fig. 2-4<sup>24)</sup>はノズルからの距離とプラズマジェットへの空気の混入率の関係を示す。プラズマジェットへの空気の混入率はノズルからの距離が75mmでは80%を超え、150mmでは90%に達している。これはプラズマジェットがノズル孔から噴出して非常に短い距離で多量の空気を巻き込み、実際に溶射するときの距離(100mm~200mm)では雰囲気はほとんど空気と考えてよい。

Fig. 2-5<sup>24)</sup>はノズルからの距離とプラズマジェットの中心部の温度の関係を示す。プラズマジェットの発生条件P1, P2, 及びP3について比較すると、プラズマトーチへの投入電力の最も低いP3がプラズマジェットの温度が最も高くなっており、その次が投入電力の最も高いP1となっている。これはノズルからの距離が50mm~250mmの範囲でプラズマジェットの中心部の温度が必ずしもプラズマトーチへの投入電力のみにはよらないことを示すものである。また、何れの条件においてもプラズマジェットの温度はノズルからの距離に対して急激に減衰しており、ノズルからの距離が200mmを超えるとこの傾向が緩やかになってくる。そして、一般的に用いられる溶射距離つまりノズルからの距離が100mm~200mmの範囲のプラズマジェットの温度は通常の材料の融点以下であり、溶射粒子はこの距離に到達する前に加熱溶融されていることが判る。

Fig. 2-6<sup>24)</sup>はノズルからの距離とプラズマジェットの流速の関係を示す。プラズマトーチの投入電力及びプラズマガス流量が最も高いP1の条件が、他の条件よりも高い流速を示している。P2とP3の流速は大差がない。プラズマジェットの温度の場合と同様に、その流速はノズルからの距離に対して急激に減衰する傾向を示している。ただし、P2とP3の条件の場合はノズルからの距離が150mmを超えると流速の減衰は非常に緩やかとなり、一方P1はノズルからの距離が実験条件範囲の250mmまで急激な減衰が認められる。

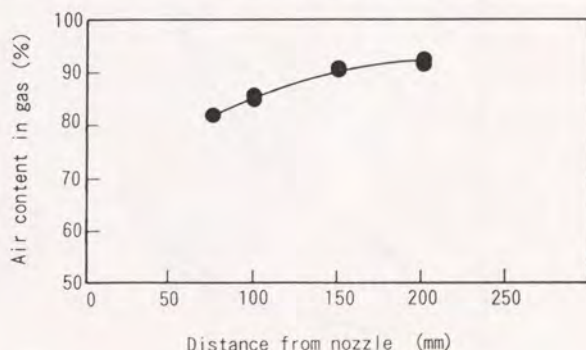


Fig. 2-4 Relation between distance from nozzle and air content in gas



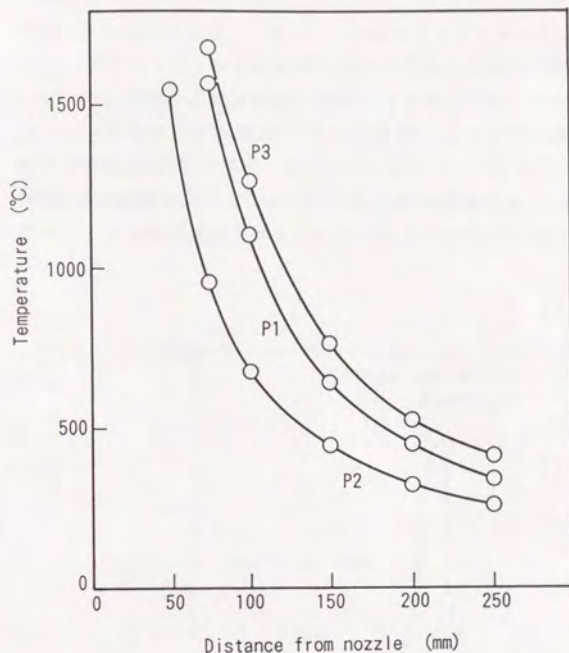


Fig.2-5 Relation between distance from nozzle and gas temperature

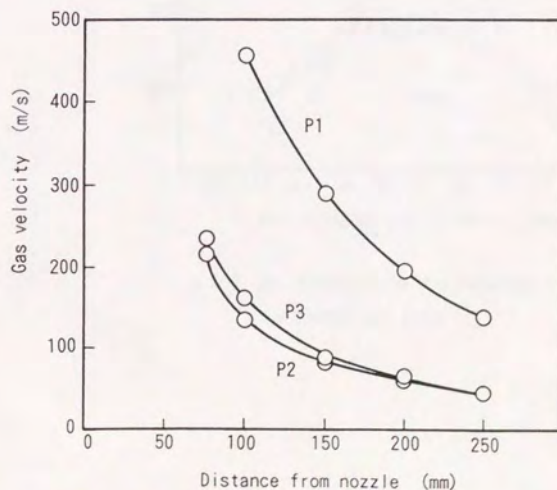


Fig.2-6 Relation between distance from nozzle and gas velocity

Fig. 2-7はP3のプラズマジェットの発生条件におけるプラズマジェットの半径方向の温度分布を、ノズルからの距離をパラメータとして示したものである。なお、プラズマジェットの半径方向の温度分布は垂直方向と水平方向について計測したが、両者ともほぼ同様の結果が得られたため、ここでは水平方向の結果を示す。ノズルからの距離が100mmでは非常にシャープな温度分布を示しており、それが200mm以降では平滑に近い分布となっている。特に、ノズルからの距離が100mmでの温度分布において1000℃を超える範囲は $\phi 5\text{mm}$ 以下と考えられ、プラズマジェットの高温部分はかなり狭い部分に限られていることが示される。

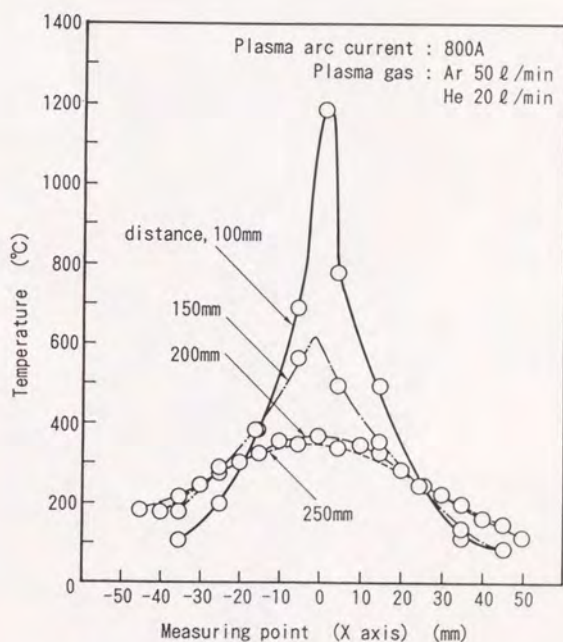


Fig. 2-7 Gas temperature distribution perpendicular to plasma jet axis



Fig. 2-7はP3のプラズマジェットの発生条件におけるプラズマジェットの半径方向の温度分布を、ノズルからの距離をパラメータとして示したものである。なお、プラズマジェットの半径方向の温度分布は垂直方向と水平方向について計測したが、両者ともほぼ同様の結果が得られたため、ここでは水平方向の結果を示す。ノズルからの距離が100mmでは非常にシャープな温度分布を示しており、それが200mm以降では平滑に近い分布となっている。特に、ノズルからの距離が100mmでの温度分布において1000℃を超える範囲は $\phi 5\text{mm}$ 以下と考えられ、プラズマジェットの高温部分はかなり狭い部分に限られていることが示される。

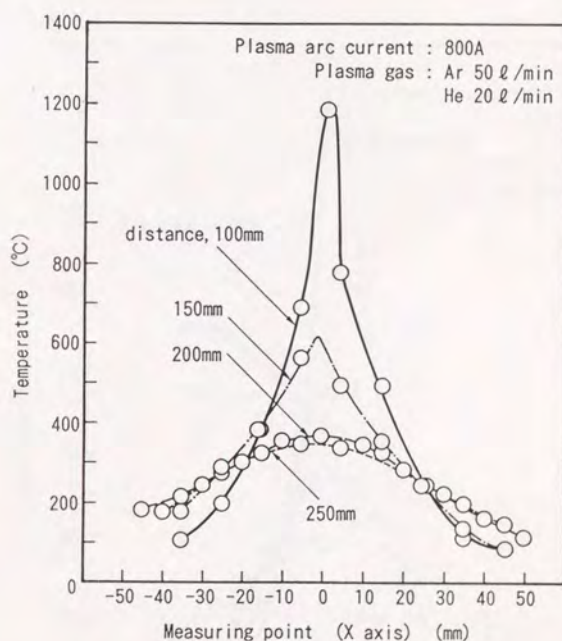


Fig. 2-7 Gas temperature distribution perpendicular to plasma jet axis

Fig. 2-8は同じくP3のプラズマジェットの発生条件におけるプラズマジェットの半径方向の流速分布を、ノズルからの距離をパラメータとして示したものである。この場合も温度分布の場合と同様、垂直方向と水平方向の流速分布はほぼ同様の結果を示したのでここでは水平方向の結果を示している。プラズマジェットの半径方向の流速分布は、Fig. 2-7の温度分布と似た傾向を示しており、ノズルからの距離が100mmでは非常にシャープな流速分布を示し、ノズルからの距離が大きくなるにつれ平滑な分布に近づいてくる。Fig. 2-7とFig. 2-8の結果から、プラズマジェットの高温高速の領域はノズル出口からかなり近い部分で、しかもその径は5mm以下と推定される。また、ノズルからの距離が100mmを超えるとシャープな温度、流速分布は急激になだらかな分布となる。

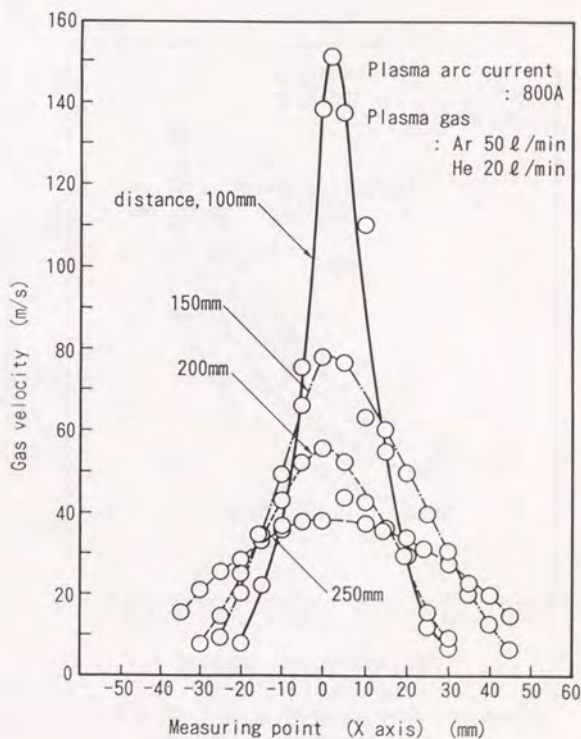


Fig. 2-8 Gas velocity distribution perpendicular to plasma jet axis



Fig. 2-9はプラズマジェットの中心部の温度に及ぼすプラズマアーク電流の影響を示す。プラズマトーチの電極はP3とし、プラズマアーク電流が900Aの場合にHeの添加の有無の影響も示している。プラズマジェットの温度減衰傾向は何れの条件においてもFig. 2-6の場合と同様である。実験条件範囲内において、プラズマジェットの温度はプラズマアーク電流に比例して上昇し、その傾向はノズルからの距離が短いほど、また、プラズマアーク電流の低い領域で顕著である。一方、プラズマアーク電流を900AとしプラズマガスをAr 50 l/minのみとした場合、その温度分布はプラズマガスをAr+He、プラズマアーク電流を700Aとした場合のそれと同様となっている。

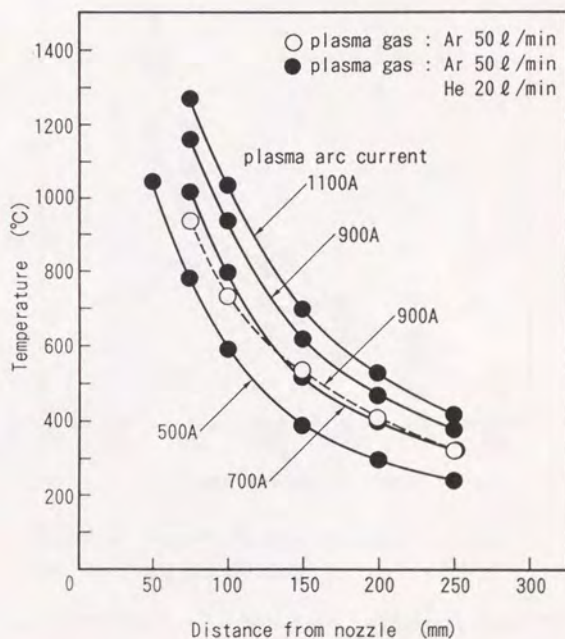


Fig. 2-9 Relation between distance from nozzle and gas temperature

Fig. 2-10はプラズマジェットの中心部の流速に及ぼすプラズマアーク電流の影響を示す。なお、プラズマジェットの発生条件はFig. 2-9の場合と同一である。プラズマジェットの流速分布に及ぼすプラズマアーク電流及びプラズマガス中のHeの有無の影響は、Fig. 2-9の温度分布の場合と非常に良く似た傾向を示している。これらの結果はプラズマトーチの電極形状が一定の場合、プラズマジェットの温度、流速分布はプラズマトーチへの投入電力に対して正比例的な挙動を示すものである。

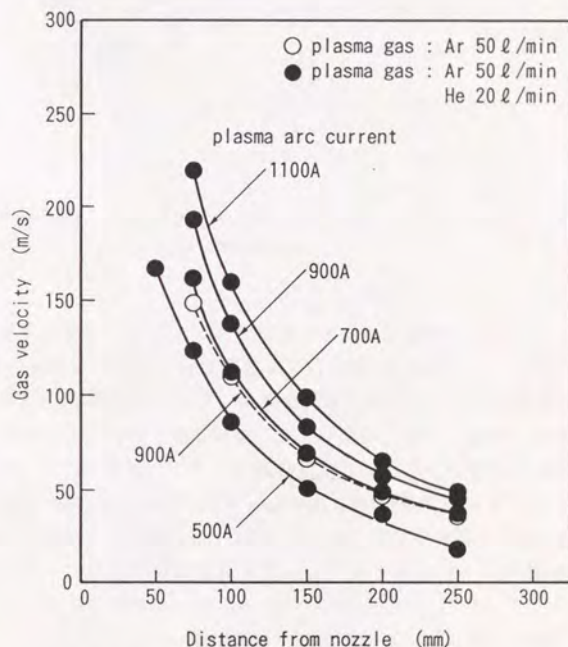


Fig. 2-10 Relation between distance from nozzle and gas velocity

Fig. 2-11はプラズマトーチと炭素鋼基材( $\phi 25 \times 40$ mm)の相対運動における層数(Y軸の片道分の動き)と基材の温度の関係を示すもので、雰囲気及びノズルからの距離をパラメータとしている。基材の温度は層数に対して何れの条件においても放物線的に上昇している。大気中でノズルからの距離が100mmの場合、1層で基材の温度は150℃まで上昇し、10層では約420℃まで達している。ノズルからの距離が長いと基材の温度上昇率は低くなる。一方、Ar雰囲気中では基材の温度の上昇は大気中のそれよりもかなり大きく、例えば同じノズルからの距離200



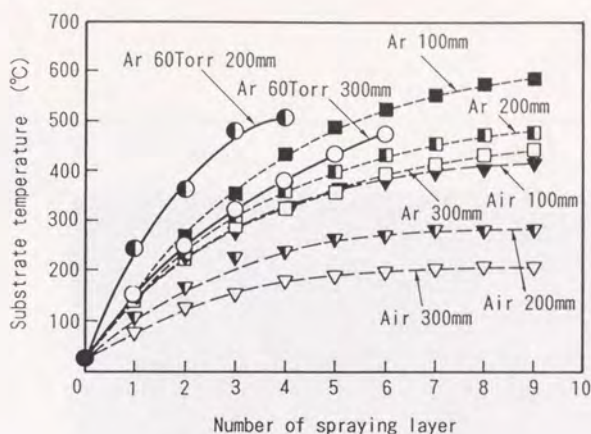


Fig. 2-11 Relation between number of spraying layer and substrate temperature

図11で比較すると、1層では大きな差はないが、4層では大気中での基材の温度が240℃であるのに対し、Ar雰囲気中では360℃まで上昇している。さらに、雰囲気気をArの低圧雰囲気にして同じ条件で比較すると、この時の基材の温度は520℃に達している。大気中での実際のプラズマ溶射の場合、基材の熱容量が本実験条件よりも一般的に大きく、さらに圧縮空気ジェットなどで基材を冷却することも多く、温度上昇150℃程度である。しかし、雰囲気制御チャンバーを用いたプラズマ溶射の場合は本実験結果から判るように、基材の加熱効果を無視できなくなる。

Fig. 2-12は各種雰囲気におけるプラズマジェットの外觀を示す。プラズマジェットの発生条件は、Table. 2-1に示したP3とした。大気中のプラズマジェットと比較して、Ar雰囲気中ではプラズマジェットの径、長さともに明らかに大きくなっている状況が認められる。一方、N<sub>2</sub>又はHe雰囲気におけるプラズマジェットは前者が大気中とほとんど同じであるのに対し、後者ではプラズマジェットの長さがやや伸長していることが認められる。雰囲気を低圧にすると、大気中におけるプラズマジェットとはその様相を異にし、プラズマジェットは著しく伸長し、ノズル近傍には膨張波と考えられる衝撃波が認められる。









Pressure Atmosphere	760 Torr	60 Torr
Air		
Ar		
N <sub>2</sub>		
He		

Fig. 2-12 Appearance of plasma jet in different atmospheres

Plasma torch : Plasmadyne SG 100, Plasma arc current : 700 A  
 Plasma arc voltage : 45 V  
 Plasma gas : Ar 50 ℓ/min + He 20 ℓ/min



## 2.1.4 考察

ガスが高温になると多原子分子ガスでは解離に必要なエネルギーを得て原子状に解離し、これに応じて粒子数も増す。さらに高温になると電離エネルギーを消費してイオン及び電子に分れ、粒子数も電子の数だけ増える。したがって、ガスの加熱に要するエネルギーの算定に当っては、その温度における解離度、電離度及びそれに伴う粒子数の増加を考慮した粒子の保有エネルギーを求めなければならない。このようなガスの物理定数はかなり整備されており、これを用いて各種ガスの保有エネルギーと温度の関係が求められる<sup>25)</sup>。Fig. 2-13は良く知られたプラズマガスとして用いられるガスのエンタルピーと温度の関係を示すものである。

これを用いて、Table. 2-2に示したプラズマ発生条件に関し、プラズマトーチへの投入した電力が均一にガスの加熱に用いられると仮定し、プラズマトーチへの投入電力とガスの温度の関係を概算し、3種のプラズマ発生条件を比較検討した。Fig. 2-14にその結果を示す。ガスの温度の絶対値は、いくつかの仮定が含まれており精度は良くないためあまり参考とならないが、プラズマトーチへの投入電力が最も高いP1ではガスの温度はP3よりも低く、Fig. 2-5の結果と対応している。これはP1ではプラズマガス流量が多く、単位質量当りの加熱に要するエネルギーが低くなったためと考えられる。ただし、これだけではプラズマトーチへの投入電力がほとんど等しいP2とP3の条件によるプラズマジェットの温度の相違は説明できない。そこで、Fig. 2-3に示したプラズマジェットのそれぞれの発生条件に用いた電極、つまりアノードとカソードの形状と相対位

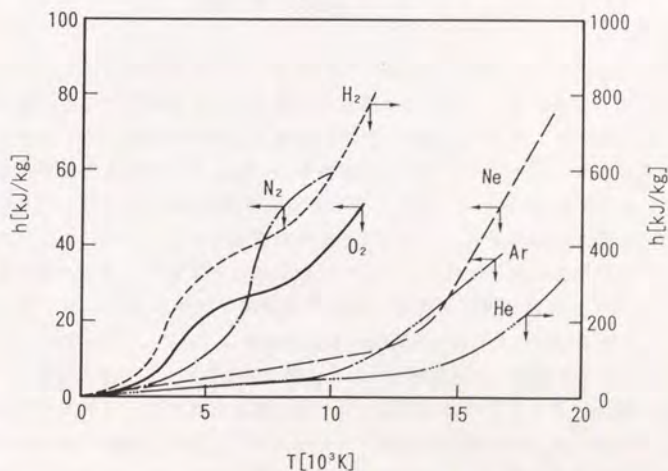


Fig. 2-13 Enthalpy of some monoatomic and diatomic gases

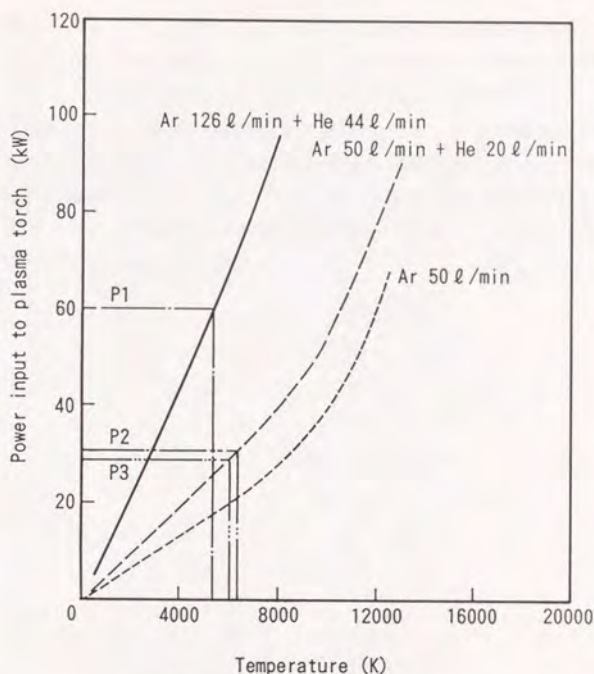


Fig. 2-14 Estimation of gas temperature on power input to plasma torch

置に注目すると、P3ではカソードがアノードの前方まで入っており、P1とP2では逆にカソードはアノードの後方に位置している。このことは、P3ではアノードとカソードの間で発生した高温のプラズマはアノードノズル孔に近く、ノズルから噴出するプラズマジェットは高温になりやすい。一方、P1とP2ではこの逆で、ノズルから噴出するプラズマジェットはアノードノズル内でエネルギーを損失し、プラズマジェットの温度が低下しやすい。定性的にはこのような傾向があると考えられ、P2とP3のプラズマジェットの温度の相違が理解される。また、P1では上記のガスの加熱エネルギーと電極形状と両者ともにプラズマジェットの温度については、これを上昇する要因にはなっていないと考えられる。

一方、プラズマジェットの流速に関してはP1が最も高い流速を示しているが、これはプラズマトーチへの投入電力及びガス流量が他の2つよりも上回っていることから理解される。また、P2とP3はほぼ同じ傾向を示しているが、これも両者のプラズマトーチへの投入電力、ガス流量がほとんど同じであることによるものと考えられる。このように、プラズマジェットの温度、速度はプラズマジェッ



トの発生条件とともにプラズマトーチの電極形状の影響が大きいことが判り、これはプラズマトーチの設計によってプラズマジェットの特性を制御できることを示している。プラズマジェットの温度の計測例は、過去からいくつかの計測例<sup>26), 27)</sup>があるが、5000K~20000Kまで範囲が広く、今後の精度良い計測が待たれる。しかし、本実験のようにノズルからある程度離れた部分の温度を計測することは比較的容易であり、これによって得られる知見はプラズマ発生条件の選定及びプラズマトーチの設計へ十分反映できるものであり、プラズマジェットのガス流速についても同様のことがいえる。

## 2.2 飛行粒子の速度

粒子の溶射過程は溶射皮膜の特性を直接左右する重要な部分である。粒子の溶射過程を大きく2つに分けると、プラズマジェットと粒子の相互作用による粒子の温度、速度履歴と基材表面への衝突・変形及び凝固、冷却である。したがって、本節では粒子の速度分布及び溶射材料、溶射条件と粒子の速度の関係について計測を行い、一部粒子の表面温度計測の検討結果について述べる。また、粒子の衝突過程は直接計測は困難であることから、粒子の衝突・凝固後の形状を観察し、間接的に粒子の衝突・変形及び凝固・冷却過程を推定検討する。

### 2.2.1 装置、計測原理

プラズマ溶射装置は前節で用いたPlasmadyne社製の装置に加え、plasmatechnik社製の装置も用いた。本装置も市販されている代表的な装置の1つであり、前者と異なりプラズマガスにAr+H<sub>2</sub>を用いている。Fig. 2-15にそのプラズマトーチの構造を示す。

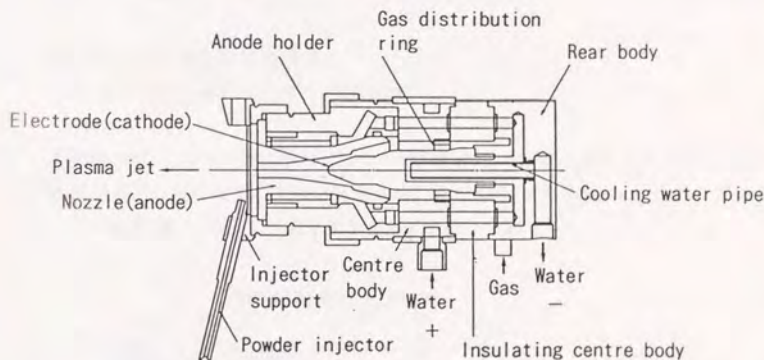


Fig. 2-15 Schematic diagram of plasma torch (Plasmatechnik F-4)



粒子の速度の計測にはレーザ流速計(Laser Doppler Velocimeter 以下LDV)を用いた。LDVの特徴は①計測位置分解能が高い、②校正の必要がない、③応答性が高い、④温度、圧力の影響を受けない等があげられ、溶射粒子の速度の計測に適した方法といえる<sup>28)</sup>。Fig. 2-16にLDVの原理を示す。LDVは2本のレーザ光を交差させ、その交差部に干渉縞を生じさせ、粒子が干渉縞の明部と暗部を通過するときの散乱光の強度変化を検出し、この信号(バースト信号)の周波数から粒子の速度を求めるものである。粒子の速度 $U_p$ は次式で表わされる。

$$U_p = D_F / T = D_F \cdot f_d \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

ここで、 $D_F$  : 干渉縞の間隔

$T$  :  $D_F$ を通過する時間

$f_d$  : バースト信号の周波数

干渉縞の間隔 $D_F$ は次式で表わされる。

$$D_F = \lambda / 2 \sin(\theta / 2) \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

ここで、 $\lambda$  : レーザ光の波長

$\theta$  : 2本のレーザ光の交差角

本実験では、レーザ光にアルゴンレーザのグリーン光を用いたので $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ であり、 $\theta = 3.49 \text{ deg}$ としたので(2-3)式より $D_F = 8.448 \mu\text{m}$ となる。したがって、 $f_d$ を計測すれば(2-2)式から $U_p$ が求められる。

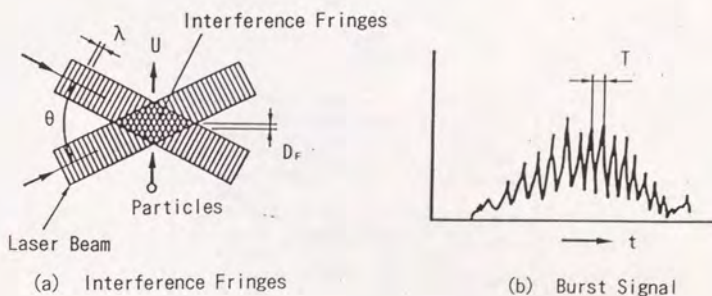
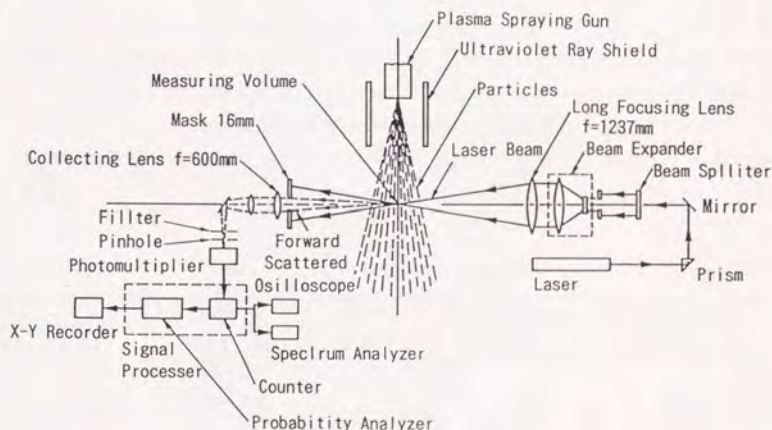


Fig. 2-16 Principle of LDV

Fig. 2-17に本実験に用いたLDVによる粒子の速度の計測システムを示す。計測は1計測点について1000~3000個の粒子の速度を計測し、このデータからその計測点における粒子の速度分布と平均速度を求めた。溶射粒子はそれ自体が高輝度であるため、バースト信号の中には粒子によるレーザ散乱光と共に粒子自身が発する光もノイズとして含まれる可能性がある。したがって、バースト信号のS/N比(レーザ散乱光強度/溶射粒子輝度)を高めるため、レーザ出力が比較的大きいアルゴンレーザを用い、散乱光の受光方式として前方散乱光方式を採用した。

溶射粒子の温度は、その輻射光の強度を計測することにより知ることが可能である。そこで、LDVで用いた光電増倍管で粒子の輻射光の強度を計測した。粒子の輻射光の積分強度( $I$ )と速度( $U_p$ )の間には $I \propto 1/U_p$ の関係がある。 $U_p$ はLDVによって計測されるので、 $I$ (無次元)が求められる。粒子の真の温度を求めるためには粒子の輻射率及び計測経路での輻射の透過率が必要であるが、これらの値は不明であり、本実験では相対値 $I_r$ を用いて評価した。



LDV Optical System Details	
(1) Focal Length	1237 mm
(2) Beam Intersection Angle	3.49 deg
(3) Fringe Spacing	8.448 $\mu$ m
(4) Length of Measuring Volume	3.90 mm
(5) Diameter of Measuring Volume	0.17 mm

Fig.2-17 Schematic diagram of measuring system of particle velocity by LDV



### 2.2.2 実験条件, 手順

本実験に供試した溶射材料をTable. 2-2に示す。粒子の速度は、その密度、直径及び形状にも大きく左右される。したがって、供試した溶射材料は、50wt%Ni-50wt%Cr(以下50Ni-50Cr)、80wt%Ni-20wt%Cr(以下80Ni-20Cr)及びZrO<sub>2</sub>-12wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下YSZ, Yttria Stabilized Zirconia)の3材質であり、粒度分布を変化させた。Fig. 2-18にSEMによるそれぞれの粒子の形態を示す。Ni-Cr系粒子は噴霧法で製造されており、比較的球状に近い形態を示している。YSZ粒子は粉碎法で製造されており角ばった形状をしている。なお、粒子の衝突、凝固後の形状の観察には、50Ni-50Cr及び80Ni-20Crを用いた。

Table. 2-3は、粒子の速度の計測実験に用いたプラズマ溶射条件を示す。Plasmadyne社の装置ではP3の条件を主として用いたが、プラズマアーク電流については金属系の溶射材料の場合が800A、セラミックス系を850Aとした。また、P1とP2は粒子の速度に及ぼすプラズマ発生条件の影響をみるために用いた。Plasmatechnik社の装置では電極の組合せは1種類のみであり、プラズマアーク電流を金属系の溶射材料の場合が500A、セラミックス系を550Aとし、プラズマガスへのH<sub>2</sub>の添加量を前者で7 l/min、後者で8.5 l/minとした。H<sub>2</sub>は前節でも触れたように、その解離エネルギーが4.4eVolt、電離電圧が13.53Vと高く、H<sub>2</sub>の少量の添加によりプラズマガスの保有エネルギーを著しく増大させることができる。

Table 2-2 Spraying materials used

Material	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Specific heat ( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ )	Melting Point (K)
50Ni-50Cr	53~105	$8.0 \times 10^3$	—	1622
	25~105			
	25~53			
	10~25			
80Ni-20Cr	44~105	$8.0 \times 10^3$	$0.80 \times 10^3$ (1073K)	1693
	34~73			
	10~44			
ZrO <sub>2</sub> -12Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33~53	$5.2 \times 10^3$	$0.80 \times 10^3$ (1073K)	2988
	10~44			
	10~33			
	15~25			

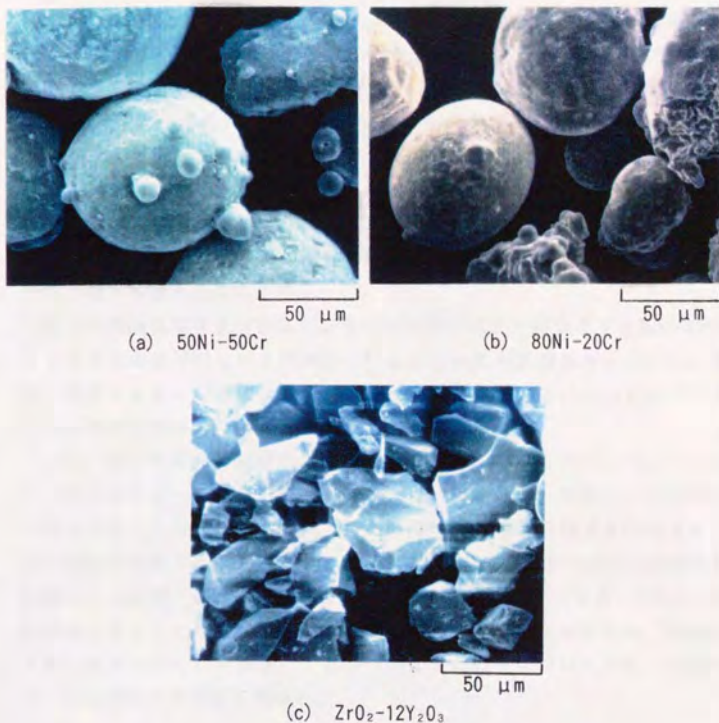


Fig. 2-18 Morphology of particles

Table 2-3 Plasma spraying conditions

Equipment	Material	Plasma gas		Carrier gas	Powder feed rate	Current
		Ar	He			
Plasmadyne SG-100	50Ni-50Cr	50 ℓ/min	20 ℓ/min	6 ℓ/min	30 g/min	800A
	$\text{ZrO}_2\text{-}12\text{Y}_2\text{O}_3$	50 ℓ/min	20 ℓ/min	12 ℓ/min	15 g/min	850A
Plasma- technik F-4	50Ni-50Cr	47 ℓ/min	7 ℓ/min ( $\text{H}_2$ )	3 ℓ/min	50 g/min	500A
	$\text{ZrO}_2\text{-}12\text{Y}_2\text{O}_3$	40 ℓ/min	8.5 ℓ/min ( $\text{H}_2$ )	3.5 ℓ/min	35 g/min	550A



以上の溶射材料及び溶射条件を用い、粒子の速度の計測を次の項目について行った<sup>29)</sup>。つまり、①粒子の速度の分布、②プラズマ発生条件の影響、③粉末供給条件の影響及び④溶射材料の粒度分布の影響であり、①については1計測点を通過する3000個の粒子の速度分布とプラズマジェットの半径方向について、水平方向(X軸)及び垂直方向(Y軸)の粒子の平均速度の分布を求めた。②については、プラズマアーク電流の変化及びプラズマガスへのHeの添加の有無の影響について評価した。③はPlasmadyne社のプラズマトーチのアノードの粉末供給角度をトーチ軸と直角方向に対し、後方へ0°、6°及び12°の3通りに変化させた場合の粒子の速度を評価した。④はTable. 2-2に示した3種の材質について粒度分布と粒子の速度の関係を評価した。

粒子の放射光強度を計測して、その相対的な温度を評価する実験には80Ni-20CrとYSZを溶射材料として供試し、Plasmadyne社の溶射装置を用いた。粒子の放射光強度に及ぼすプラズマアーク電流の影響及びYSZについてはプラズマガスへのHeの添加の有無の影響も評価した。

次に、粒子の衝突・凝固後の形状は、溶射材料に80Ni-20Crを用いPlasmadyne社の溶射装置によってP3の条件でプラズマ溶射を行い、所定のノズルからの距離で鏡面研磨した炭素鋼板に非常に短い時間でその表面に粒子を付着させ、これを光学顕微鏡観察することによって評価した。また、50Ni-50Crを用い粒子の飛行軌跡による衝突・凝固後の形状の変化をみるために、ノズルから100mmの位置に炭素鋼板を置き、これとプラズマトーチ軸との交差とそれから5mm、10mm及び15mm下部に直径5mmの穴を設け、ここから出てきた粒子について上記と同様の方法によって付着粒子の形状を観察した。

### 2.2.3 結果

Fig. 2-19は、50Ni-50Cr及びYSZ粒子の1計測点における速度分布の例を示す。粒子の速度は何れの材料もピーク値を中心に約 $\pm 50$  m/sに分布しており、正規分布に比較的近い傾向を示している。供試した溶射材料の粒度分布をFig. 2-20に示す。粒子の速度分布は概粒子の粒度分布に支配されと考えられるが、他の要因として例えば粒径による飛行軌跡の相違等の影響も考えられる。粒子の速度はこのような分布をもっているため、以下粒子の速度はその平均値を用いることとする。

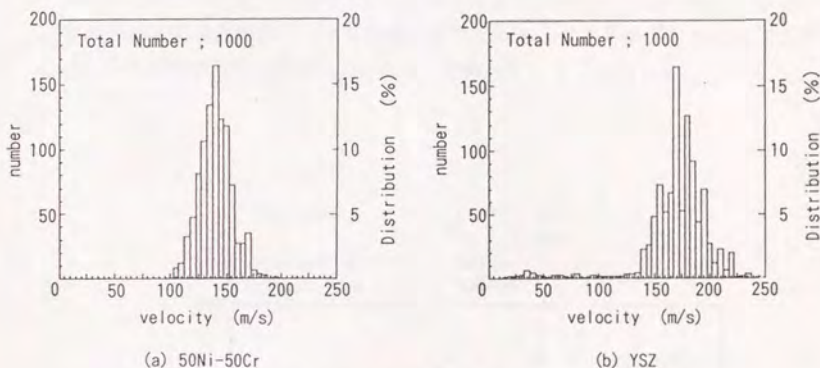


Fig. 2-19 Particle velocity distribution

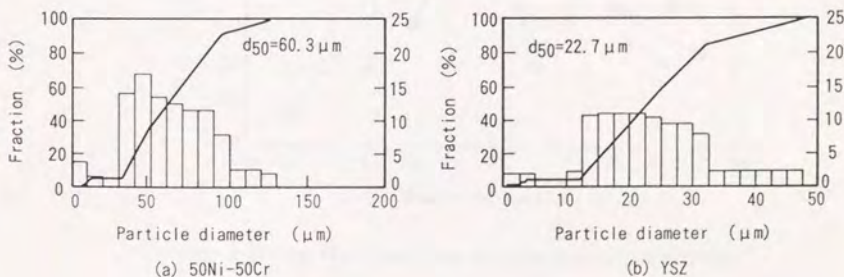


Fig. 2-20 Particle size distribution



Fig. 2-21はプラズマジェット軸と直角方向の粒子の速度分布を示す。プラズマトーチはPlasmadyne社のSG100としP3の溶射条件を用い、溶射材料に80Ni-20CrとYSZを用いた。2種の材料ともにY軸の分布についてそのピーク位置が下方にずれている。これは粉末をプラズマトーチの上方から供給しているために、粒子の飛行軌跡がプラズマジェットの軸より下方にずれたことによる。80Ni-20Crについてはピーク位置を中心に $\pm 10\text{mm}$ の範囲は比較的均一な粒子の速度を示しているが、YSZではそれが $\pm 5\text{mm}$ 程度となり前者よりも狭くなっている。供試したYSZ粒子は80Ni-20Crよりも密度も粒径も小さく、プラズマジェットの流速分布により影響を受けやすいため、このような傾向になったものと考えられる。このように粒子の速度はプラズマジェットの半径方向にもある分布をもっており、実際の粒子の速度挙動はかなり複雑なものである。以下の粒子の速度はプラズマジェットの半径方向の分布におけるピーク値を用いることにする。

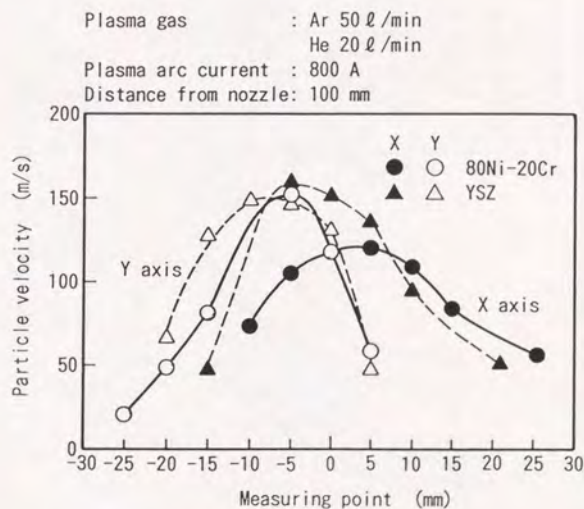


Fig. 2-21 Particle velocity distribution perpendicular to plasma jet axis

Fig. 2-22はプラズマトーチへの投入電力を変化させた場合の粒子の速度挙動を示す。プラズマ溶射条件はTable. 2-2に示したP1, P2及びP3とした。粒子の速度はプラズマ溶射条件P3, P2, P1の順に増大している。これを前節のFig. 2-6に示したプラズマジェットの高流速と比較すると、例えばノズルからの距離が100mmにおいて何れの条件も粒子の速度はガス流速よりも小さい。P1はガス流速も粒子の速度も最も大きい、P2とP3はガス流速は同等で粒子の速度がP3の方が低い結果となっている。これらのことは粒子の速度を決定しているプラズマジェットの部分は、よりノズルに近いところであることを示唆している。また、ノズルからの距離が約200mmまでは粒子の速度が急激に減衰している領域であり、それを超えると減衰率がかなり低下している傾向が認められる。

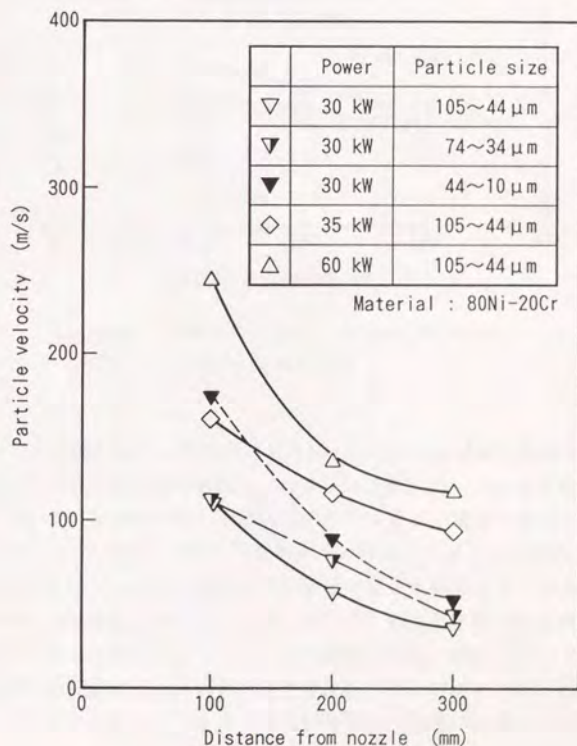


Fig. 2-22 Effect of plasma power and particle size on particle velocity

Fig. 2-23は同じく80Ni-20Crを用いP3の条件による粒子の速度に及ぼすプラズマアーク電流とプラズマガスへのHe添加の有無の影響を示す。粒子の速度はプラズマアーク電流に比例する傾向にあるが、それが1100 Aと900 Aではほぼ同様の値を示している。また、Heを添加しない場合の粒子の速度の低下も明瞭に認められる。この結果をFig. 2-10のプラズマジェットのスラスターと比較すると、プラズマアーク電流が1100 Aを除くと良い対応を示している。プラズマジェットのスラスターがほぼ同等であったAr-He, 700 Aの条件とAr, 900 Aの条件では粒子の速度もほぼ同等の結果となっている。

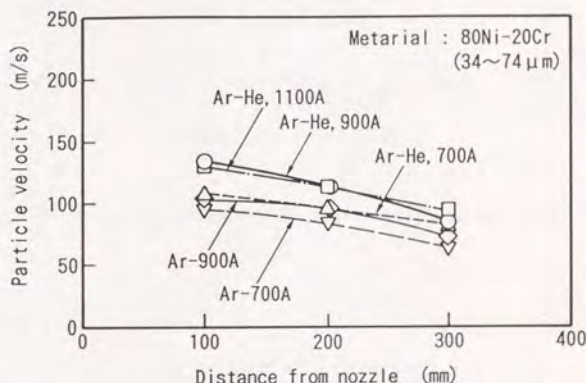


Fig. 2-23 Effect of plasma arc current and He on particle velocity

Fig. 2-24は80Ni-20Crの粉末供給量を10~50 g/minの範囲で変化させた場合の粒子の速度を示す。実験条件範囲内では粒子の速度に対して粉末供給量はほとんど影響を与えないと判断され、一般的な条件では粒子の加速に要するエネルギーはプラズマジェットのエネルギーに比較すると非常に小さいものである。

Fig. 2-25は粒子の速度に及ぼす粉末供給角度の影響を示す。粉末供給角度が大きいほど粒子の速度が増大しており、特に12°の場合に粒子の速度のノズルからの距離に対する減衰率が小さいことが特徴的である。同じプラズマジェットに対して粉末供給角度が小さいほど、粒子の速度が小さいことは粒子の加熱がより促進されることを示すものであり、粒子の溶融が十分進行することを示唆している。



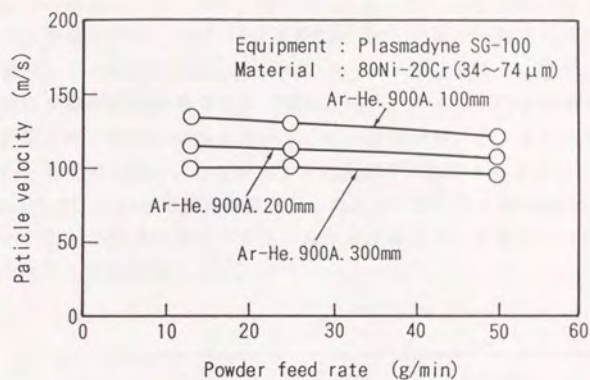


Fig. 2-24 Effect of powder feed rate on particle velocity

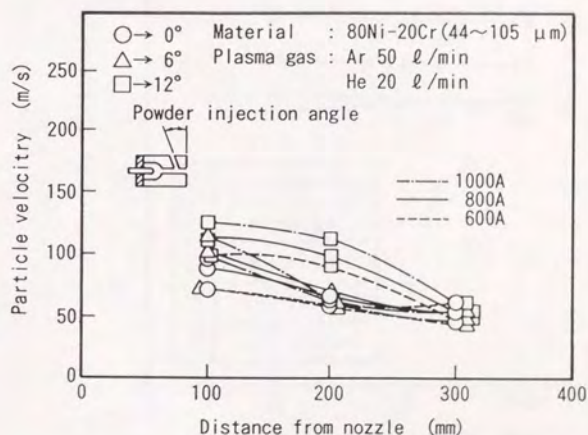


Fig. 2-25 Effect of powder injection angle on particle velocity

Fig. 2-26及びFig. 2-27はそれぞれ50Ni-50Cr及びY S Zの粒子の速度に及ぼす粒度の影響を示す。また、同じくFig. 2-22に80Ni-20Crの粒子の速度に及ぼす粒度の影響を示す。50Ni-50Cr及び80Ni-20Crではその粒子の速度は粒度に比例して増大している傾向を示している。一方、Y S Zの場合は必ずしも粒子の速度と粒度は実験条件範囲内では比例関係はない。これは、粒子の速度はノズルの近傍で決定されこの時には粒度の小さい方が速度が高いが、またノズルからの距離に対して減衰率も高い。したがって、実験条件におけるノズルからの距離が90mm～150mmでは、これらの関係が重畳してFig. 2-27に示す結果になったものと考えられる。以上が粒子の速度分布及び粒子の速度に及ぼす溶射条件ならびに粒度の影響に関する実験結果である。

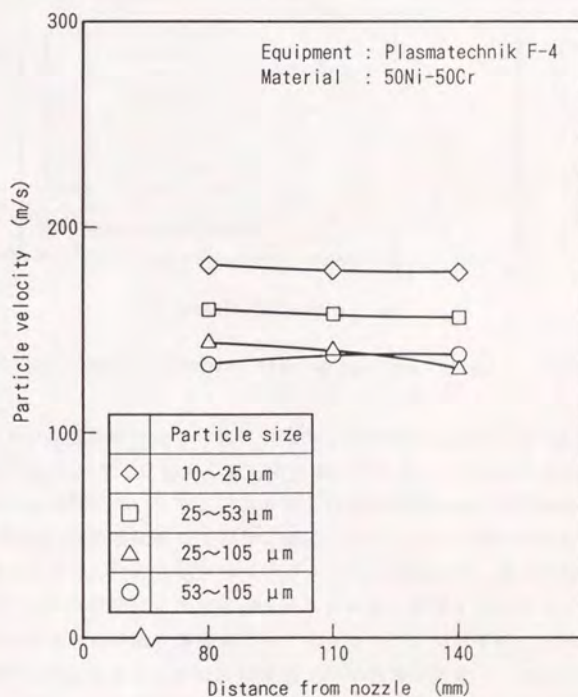


Fig. 2-26 Effect of particle size on particle velocity

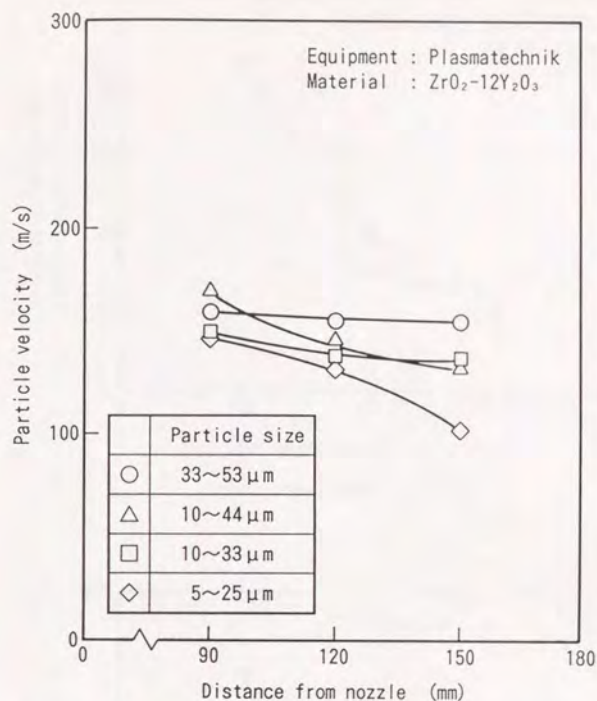
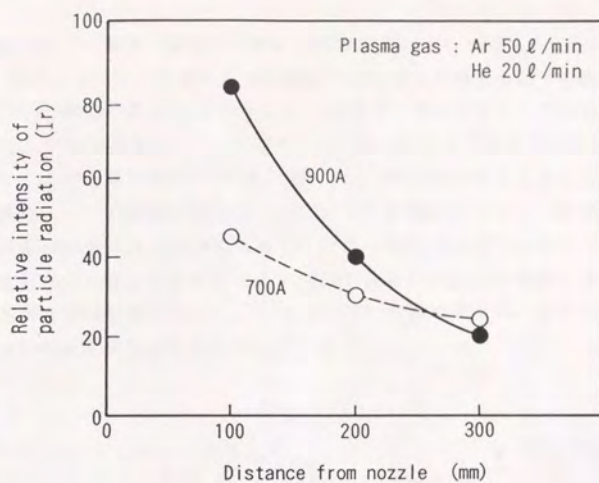


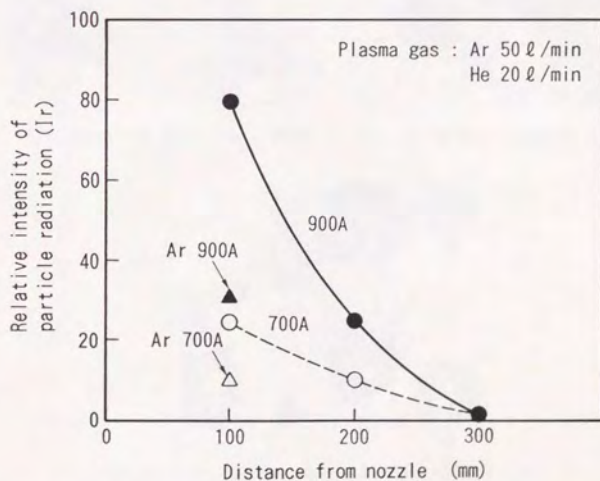
Fig. 2-27 Effect of particle size on particle velocity

次に粒子の表面温度を表わす輻射光強度の計測結果について述べる。Fig. 2-28は80Ni-20Cr及びYSZ粒子の輻射光強度の相対値とノズルからの距離の関係を示す。何れの材料においても、ノズルからの距離が100mmから300mmになるにつれて粒子の輻射光強度は低減しており、特にプラズマアーク電流が大きいほどその傾向が強い。YSZにおいてプラズマガスにHeを添加しない場合は粒子の輻射光強度は低く、この傾向はプラズマジェットの温度、流速とも対応している。粒子の輻射光強度はその温度を直接表わしてはいないが、溶射条件との相関を求めて粒子の相対的な温度を知るためには簡便でかつ有効な手段の1つと考えられる。ただし、LDVによる粒子の速度の計測のような精度はないためその利用範囲は限られ、概略の傾向を知るために用いるのが適当である。





(a) 80Ni-20Cr



(b) YSZ

Fig.2-28 Relationship between distance from nozzle and intensity of particle radiation

最後に粒子の衝突・凝固後の形状の観察結果について述べる。Fig. 2-29は80Ni-20Crについて、ノズルからの距離を変化させた場合の粒子の衝突・凝固後の形状(以下 衝突パターン)を示す。粒子の衝突パターンは、いくつかのモードに分類することができる。ここで、Fig. 2-29に示すように衝突パターンの形態によって、これを4つのモード(A, B, C, D)に分けることとした。Aは中心部が円状をし、その周囲に扁平化して広がった形態をしており、全体的に酸化が少ない。Bは形態はAと同様であるが、円状の中心部の周囲が酸化と考えられる黒色部を呈している。Cは同じくAと同様であるが中心部の周囲に酸化と考えられる黒色部が明瞭に認められる。DはA~Cと形態が異なり、扁平化した円状の周囲から針状の広がりが認められる。

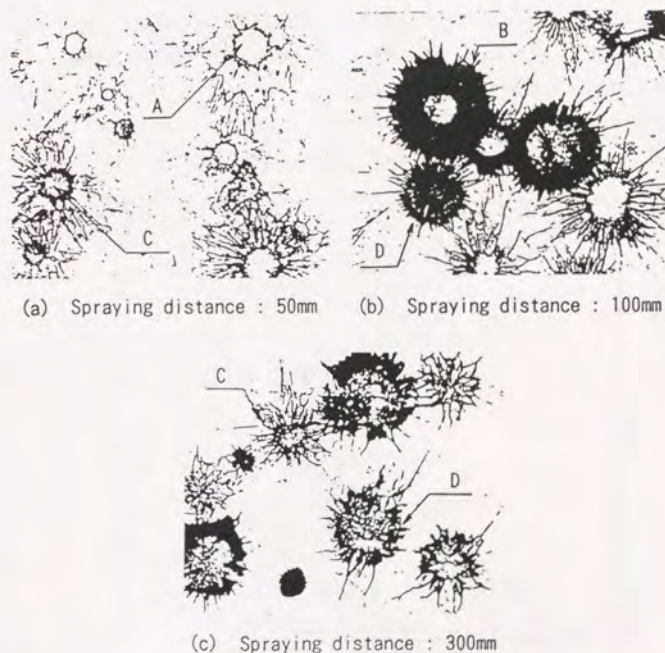


Fig. 2-29 Particle morphology after impinged to substrate

Material : 80Ni-20Cr

このようにして、それぞれのノズルからの距離において100～150個の衝突パターンを上記モードに分類し、その比率を計測した。Fig. 2-30にその結果を示す。衝突パターンのそれぞれのモードはノズルからの距離に対して異なった傾向を示している。モードAはノズルからの距離が100mm未満でその比率が高いが、100 mm以上では急激にその比率が低くなる。モードBは全体的に少なく、モードCはノズルからの距離が200mmでその比率が極大を示している。モードDはノズルからの距離に比例して単調に増加している。

Fig. 2-31は50Ni-50Crについてプラズマジェットに対してX軸方向の粒子の衝突パターンの変化をみたものである。中央とそれから5mmの位置までの衝突パターンは同一であるが、10mmから変化しており、15mmでは偏平化後の広がりが少ない形態となっている。Fig. 2-31に衝突パターンを採取した同一部から皮膜を形成した場合のその断面ミクロ組織を示す。粒子の衝突パターンが変化するX軸の位置が10mmと15mmでは皮膜の組織も気孔が多く、中央と5mmにおける皮膜と比較してその膜質が劣化していることが認められる。このように、衝突パターンはその粒子がプラズマジェットに供給され、基材表面に付着するまでの履歴を表わしており、これらのモードの変化と溶射皮膜の膜質の相関を定量的に把握すれば粒子の溶射過程の診断に有効でかつ簡便な手法となる。

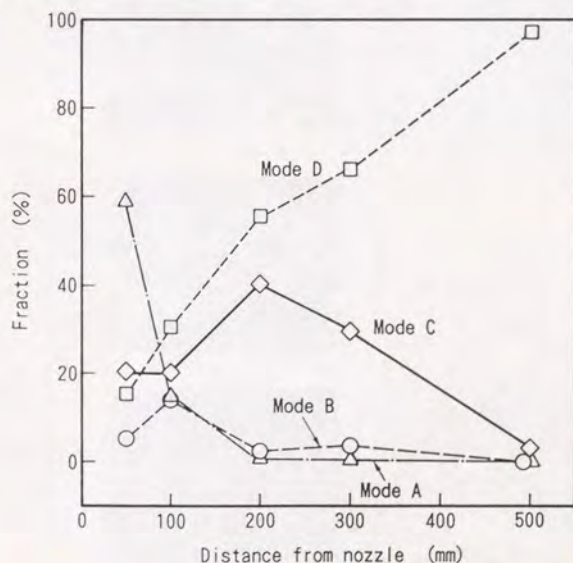


Fig. 2-30 Effect of distance from nozzle on particle morphology



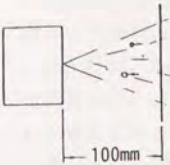
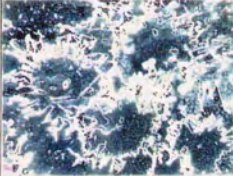
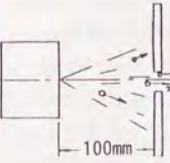
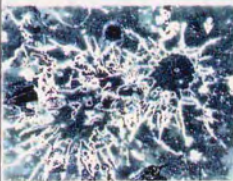
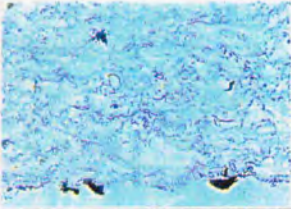
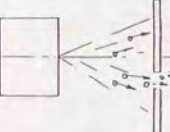
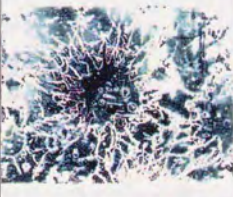
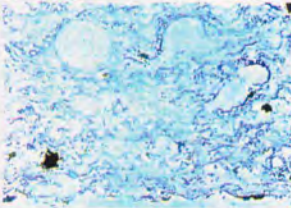
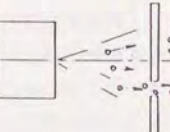
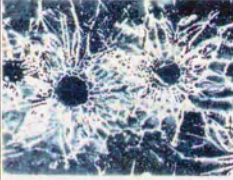
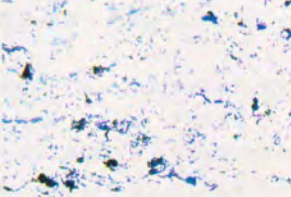
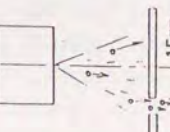
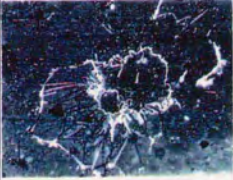
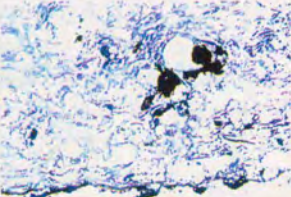
Measuring point	Particle morphology after impinged to substrate <div>200 <math>\mu</math>m</div>	Microstructure <div>200 <math>\mu</math>m</div>
		
		
		
		
		

Fig.2-31 Effect of radial distance from center of plasma jet on impinged particle morphology and microstructure

#### 2.2.4 考察

本実験で用いたP1, P2及びP3の電極の構造と溶射条件において, プラズマジェットの流れが高く粒子の速度も高い計測結果が得られているP1, はごく限られた溶射材料, つまり加熱しすぎると分解が生じるWC/Coサーメットなどに用いられるものであり, 金属, セラミックスに適用すると良質の皮膜が得られないばかりか, 皮膜の形成もできない場合がある。一方, P3はプラズマジェットの温度が高く, 粒子の速度は比較的低い条件であり, 粒子の溶融は十分進んでいると考えられる。これを裏付けるようにP3は金属, セラミックスの広い材料へ適用されている。この例のように粒子の溶射過程の計測結果と実際の溶射の現状が良い対応を示している。したがって, プラズマジェットとともに粒子の溶射過程の計測が現状の溶射を理解し, さらに改善を進めて行く上で不可欠である。

粒子の速度の計測結果より, ある計測点における速度は約 $\pm 50\text{m}$ の範囲に分布しており, これは粒子の粒度分布とほぼ対応している。粒子の速度を均質化することは皮膜の品質・性能の点から重要であるが, それには粒子の粒度分布をシャープに揃えることが効果的と考えられる。粒子の速度に及ぼす粒度分布の影響を示す結果をみても, 金属, セラミックスの何れも顕著に現われており, 上記の粒度分布の調整の有効性が認められる。一方, プラズマジェットの軸と直角方向の速度分布において, 均質な速度は中心の $\pm 5 \sim \pm 10\text{mm}$ の範囲であり, それを超えると急激に粒子の速度が低下している。Fig. 2-31の粒子の衝突パターンの計測結果においても中心から $10\text{mm}$ 以上離れるとその形態が変化し膜質にも影響している。このように, 粒子の均質な速度分布を得るためには粒度分布を揃えるのみではなく, 粒子の飛行軌跡を制御する必要がある。これは粒子の速度のみではなく温度の均質化についても同様であり, 溶射皮膜の品質・性能や粒子の基材への付着効率の向上に効果が期待される。

粒子の速度及び温度は, 実際に溶射する場合のノズルからの距離ではなくノズルにごく近い部分で決定されることも本計測から判っている。このことは, プラズマジェットの発生条件とともにプラズマトーチの構造つまりその設計が粒子の溶射過程を決定する大きな要素の1つといえる。前節のプラズマジェットの計測においても, プラズマトーチ特に電極の構造の重要性を指摘したが, 粒子の溶射過程ではさらに粒子の供給角度も重要な要因であることが判った。プラズマトーチの構造とプラズマジェット及び粒子の溶射過程の関係を定量的に予測することは不可能であるので, これらの計測によってプラズマトーチの構造や溶射条件の最適化を図って行くことが必要である。また, 先にも述べたように粒子の粒度分布もその溶射過程に大きな影響を示すので, 実際の溶射においては重要な位置付けとなる。



このような粒子の溶射過程の計測・診断について、その速度、温度の計測とともに粒子の衝突パターンの計測が有効である可能性を示した。粒子の衝突パターンは、粒子の速度、粒径(運動エネルギー)、温度(粘性)及び表面の酸化膜の厚さ(金属系粒子の場合)などに支配されるものであり、これによって衝突パターンにいくつか形態が生じるものと考えられる。つまり、Fig. 2-30においてモードAは速度が大きく、また表面の酸化も進んでいない粒子と考えられ、ノズルからの距離が200mmまでにその比率は激減しており、これは粒子の速度、温度(輻射光強度)の計測結果とも対応している。同様に、モードDは粒子の速度が低く表面の酸化も進み衝突後の偏平化率も低いものであり、ノズルからの距離に比例してその比率は増加している。ただし、粒子の衝突パターンの計測は金属系粒子の場合は有効であるが、セラミックス系粒子の場合はその衝突パターンに変化が認められず本法は適用できない。これはセラミックス粒子の場合、溶融が不十分であったり、速度が低い場合には鏡面研磨した基材に付着しにくいことや、金属系粒子の場合のように酸化膜のような顕著な形態変化がないことによると考えられる。



### 2.3 まとめ

溶射プロセスを理解し、その条件の最適化を実現するために、溶射プロセスの計測・診断は有効であり重要な要素である。本章は一般に実用されているプラズマ溶射装置と溶射材料を供試し、プラズマジェット及び粒子の溶射過程に関する計測・診断を行った。プラズマジェットの計測は、空気の混入率を計測点のガスをサンプリングしてガスクロマトグラフで $N_2$ 量を分析して求めた。また、プラズマジェットの温度は一般的な溶射距離の範囲で熱電対挿入法によって計測し、ガス流量は同じくヒトー管によって計測点の総圧を計測して求めた。粒子の溶射過程の計測については、粒子の速度をLDVによって求め、温度は粒子の輻射光強度から推定した。また、基材表面に衝突・凝固した粒子を顕微鏡で観察し、その形態から粒子の溶射過程を推定した。以上の計測・診断をプラズマ溶射条件を変化させて行い、次の結果を得た。

- 1) プラズマトーチのノズルからの距離が75mm以上ではプラズマジェットへの空気の混入率は80%を超えており、大気中で金属系の粒子を溶射する場合はその表面の酸化が生じ、これはノズルからの距離に比例して増大することが粒子の衝突形態からも確認された。
- 2) プラズマジェットの温度、流速はノズルからの距離が100mmにおいて、それぞれ約1000℃、約150m/sであり、プラズマアーク電流、プラズマトーチの構造によって変化する。これに対して粒子の速度もノズルからの距離に比例して減衰し、それが100mmでは100~150m/sでありプラズマジェットの流速よりも低く、このことはノズルにより近い部分で粒子が加速されていることを示し、粒子の温度についても同様である。また、プラズマジェットの温度、流速の半径方向の分布において均質な部分は約 $\phi$ 10mmの範囲であり、粒子の速度分布も同様である。この均質な部分から外れた粒子は、その衝突・凝固形態も均質部のそれと異なり、膜質を劣化させる傾向を示す。
- 3) 粒子の速度に大きな影響を及ぼす要因としては、プラズマジェットへの粉末供給角度と粒子の粒度分布である。例えば、供給角度をプラズマジェットに対して後方へ傾斜させると粒子の速度は増大する。また、50Ni-50Cr粒子の粒度が10~25 $\mu$ mと53~105 $\mu$ mでは粒子の速度はノズルからの距離が110mmにおいて、それぞれ180m/sと135m/sと後者の方が約25%低下する。
- 4) プラズマジェットはAr雰囲気でその長さ、径が増大し、60Torrの低圧雰囲気ではその長さは著しく伸長し、ノズル近傍には膨張波が認められ流速が高速化されている。また、プラズマジェットによる基材の加熱効果は大気中では比較的少ないが、チャンバー内で低圧雰囲気にするとそれは無視できなくなり、基材の温度上昇は短時間で500℃を超える。

以上の知見から皮膜の形成には粒子を均質に溶融し、一定の速度以上に加速することが必要であることが判る。現在、一般に用いられている溶射材料と溶射条件の選定がほぼ妥当であることを示唆している。しかし、実際の粒子の速度分布には大きな広がりがあり、これが膜質に影響することも明らかになった。したがって、皮膜の品質、機能をさらに制御するためにはプラズマトーチの設計、特に電極の構造の重要性和それに対応したプラズマジェットの発生条件の制御が必要である。このためには、本章で実施した溶射プロセスの計測・診断を有効に活用することにより、条件の適正化の指針が得られるものと考えられる。



### 第3章 溶射皮膜の機械・熱的特性及びガス透過特性の評価法開発

#### 3.0 概要

溶射皮膜の特性評価は、これまで実機への応用に際しその使用環境に応じて、腐食特性、摩耗特性或いは耐熱性などを試験することが多かった。しかし、このような試験は各機種によって使用環境が異なること、実際の使用環境と試験条件を一致させることが極めて困難などの理由により、他への応用が図れないなどの問題がある。これに対して、溶射皮膜の基本的な特性、つまり基材との密着性、組織及び機械的特性などは溶射皮膜を評価するために不可欠であり応用範囲が非常に広い。従来、溶射皮膜の基本的な特性に関する研究例は比較的少ないが、溶射皮膜の組織に関する研究によれば、それは溶射特有の組織を示すことが明らかにされており<sup>30)</sup>、機械的性質もバルク材のそれと異なった挙動を示すことが示されている<sup>19)</sup>。このように、溶射皮膜は第2章でも述べたように、溶射特有のプロセスによって形成されるものであり、バルク材やその他の皮膜形成法によるものとは異なった特性を示すことが予想される。また、溶射皮膜は基本的に基材の表面に被覆されて使用されるものであり、両者の密着性が実機への応用の際の重要な要素となる。したがって、溶射皮膜を実機へ応用するにはその基材との密着性及び溶射皮膜の特性を正確に評価し、その使用条件を明確化する必要がある。また、溶射皮膜の評価法を開発することにより、溶射皮膜の品質、機能を制御し新しい応用展開を図ることが可能となる。

本章では溶射皮膜の基本的な特性であり今後の応用展開に重要と考えられる①密着・界面特性、②機械的特性、③熱的特性及び④緻密特性に着目し、これらの評価法を開発を行うこととした。密着・界面特性は従来接着剤を用いた引張試験によって溶射皮膜と基材との密着性を評価する方法が一般的である<sup>31)</sup>。しかし、この試験法は接着剤を用いているため接着剤の強度以上の密着性の計測ができない、高温や各種雰囲気における計測ができない等の欠点がある。したがって本章では、このような問題点を解決する新しい評価法として、インプラント型引張試験による密着性の評価法と曲げ試験による密着性の評価法の開発について述べる。機械的性質は基材から溶射皮膜を取出し、3点曲げ試験によりヤング率及び曲げ強度を求めて評価するとともに、X線法による溶射皮膜の応力計測法の開発を行った。X線法による応力計測は基材表面に形成された溶射皮膜の応力状態、つまり残留応力や熱応力等を非破壊的に知ることができる優れた評価法である。熱的特性は基本的特性である線膨張係数と熱伝導率の評価と、溶射皮膜に温度サイクルを与えた場合の熱応力の状態をX線法によって評価することを検討した。緻密特性は溶射皮膜の気密性、水密性を示すもので溶射皮膜を機能性膜として応用する場合に特に必要となる基本的特性の1つである。本章ではガス透過試験による溶射皮膜の緻密特性の評価法の開発について述べる。



### 3.1 密着・界面特性

Fig. 3-1 は一般的に用いられている溶射皮膜の密着性の試験法であり、比較的簡便で利用しやすい評価法である。しかし、この方法は前述のように接着剤における破断、接着剤の溶射皮膜への浸透などの計測精度の問題と、高温で計測ができないという問題がある。このような問題を解消する接着剤を用いない密着性の評価法としてインプラント型引張試験が考えられる。Fig. 3-2 はその試験方法を示す。円筒状試験片の中央にピンを配置し、両者に同時に溶射皮膜を形成した後、このピンを引き抜いて密着性を評価するものである。このインプラント型引張試験は、接着剤よりも密着性が高い溶射皮膜が得られる場合に应用された例がある<sup>32)</sup>。しかし、インプラント型引張試験はFig. 3-1 に示した接着剤を用いた引張試験の場合と異なり、中央のピン端面に応力勾配が発生し、この影響を考慮する必要がある。Fig. 3-3 はインプラント型引張試験における溶射皮膜の端部近傍の応力分布をFEMによって計算して求める際のFEM要素分割図である。Fig. 3-4 にその結果を示すが、溶射皮膜の端部近傍において $\sigma_y$ (界面に垂直方向の応力)が無限大に近づく特性を有しており、応力勾配は膜厚、ピン直径によって変化している。このように、インプラント型引張試験によって得られる平均破断応力は必ずしも溶射皮膜の密着性を正確に表していることにはならない。Fig. 3-5 は80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜について、その膜厚とピンの直径を変化させた場合の破断時の平均応力( $\sigma_{\text{net}} \text{ cr}$ )を示す。このように実験的にもFig. 3-4 に示した効果が確認される。

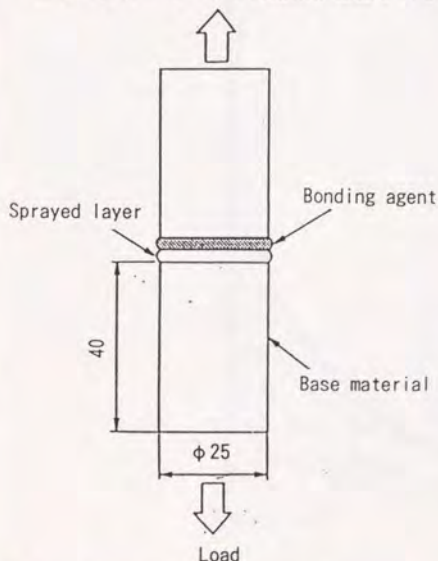


Fig. 3-1 Adhesive tensile test procedure

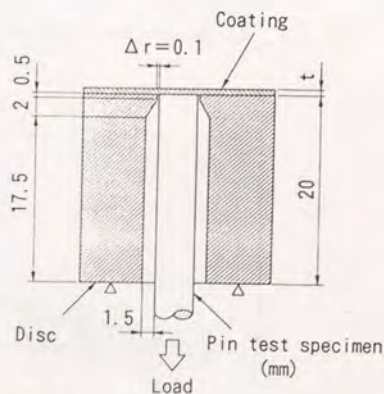


Fig. 3-2 Implant type tensile test procedure

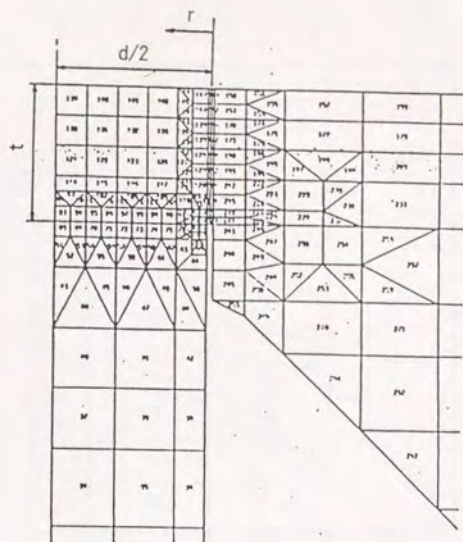


Fig.3-3 Mesh division in FEM analysis of implant type tensile test

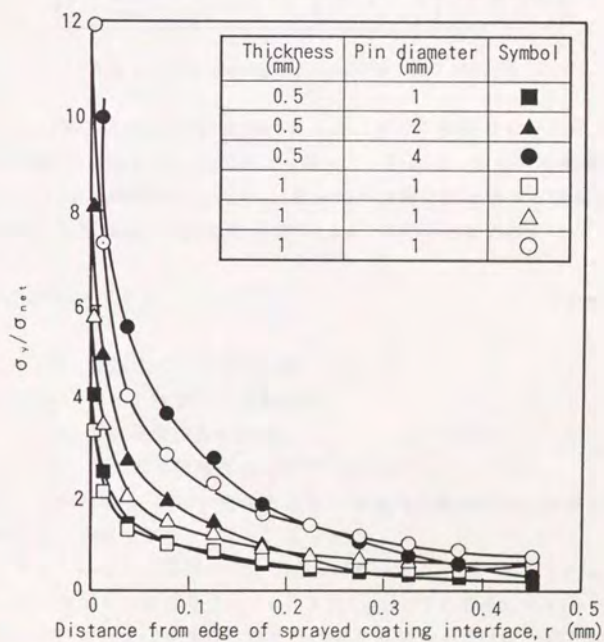


Fig.3-4 Stress distribution around edge of coating in implant type tensile test

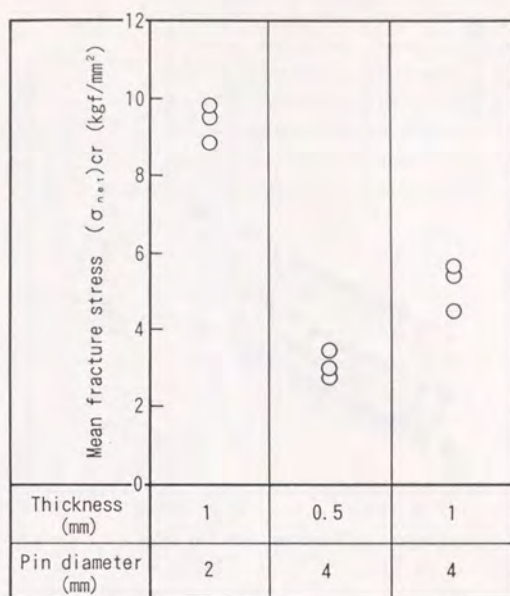


Fig.3-5 Implant type tensile test results

そこで、 $\sigma_y$ (界面に垂直方向の応力)/ $\sigma_{net}$ (ネット断面での平均応力)と $r$ (界面端部からの距離)の関係をFEM解析より求めた。Fig.3-6にその結果を示すが、 $0.01 < r < 0.1$ (mm)の範囲では $\sigma_y/\sigma_{net}$ は $r$ の平方根に反比例する特異性を有していることが判る。すなわち、上記の範囲では(3-1)式が成立する。

$$\sigma_y / \sigma_{net} = F / \sqrt{r} \quad (3-1)$$

ここで、 $\sigma_y$ : 界面に垂直方向の応力

$\sigma_{net}$ : ネット断面での平均応力

$r$ : 界面端部からの距離

$F$ : 応力場の特異性を示すパラメータ

すなわち、 $\Sigma = F \times \sigma_{net}$ は一定値となり、特異応力場の大きさを表わすパラメータとして考えることができる。

Fig.3-7はこの考えに基づき(3-1)式におけるパラメータ $F$ をFig.3-6から求め、Fig.3-5の実験結果を $\Sigma cr (= F \times (\sigma_{net})cr)$ で整理したものである。溶射皮膜の膜厚及びピンの直径を変化させた3つの条件の $\Sigma cr$ はほぼ一定となり、上記の考え方の有効性を示している。今後はさらに(3-1)式の成立つ条件を実験的に確認



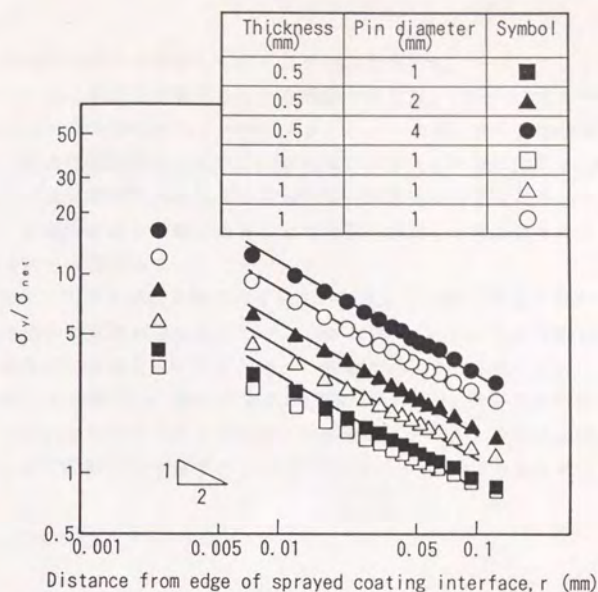


Fig.3-6 Relation between  $\sigma_y/\sigma_{net}$  and  $r$

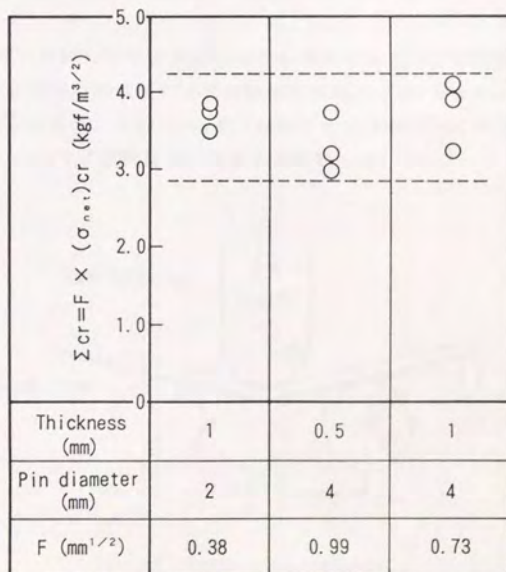


Fig.3-7 Rearrangement of implant type tensile test results by parameter  $F$

し、かつ実機との対応を検証して行くことが必要である。インプラント型引張試験は端部において応力勾配が存在するという問題があるが、(3-1)式の考え方を取り入れることにより平均破断応力を一般化することができる。また、接着剤の影響がなく高温やその他の各種雰囲気下でも評価が可能であるため今後の応用は広いと考えられる。インプラント型引張試験による溶射皮膜の密着性の評価はこのように優れた特徴があるが、試験片形状が複雑であることや結果の解析に時間を要することもあり簡便性の点からはやや難がある。

一方、非常に簡便な溶射皮膜の密着性の評価法として曲げ試験がある<sup>34)</sup>。Fig. 3-8は本章で用いた曲げ試験方法を示す。150<sup>l</sup>×25<sup>w</sup>×4<sup>t</sup>(mm)の炭素鋼(SS41)板を基材とし、その表面に溶射皮膜を形成させ、これを表として3点曲げを行うものである。パンチの押込み距離(以下 曲げ角度 $\theta$ )を増して行くと、溶射皮膜には割れや剝離が発生する。Fig. 3-9はこのときの割れや剝離のメカニズムを示す。曲げ角度を増して行くと、溶射皮膜には引張応力 $\sigma_T$ が発生する。 $\sigma_T$ は次式で表される。

$$\sigma_T = E_s \cdot \epsilon_s + \sigma_{res} \quad (3-2)$$

ここで、  $E_s$  : 溶射皮膜のヤング率

$\epsilon_s$  : 溶射皮膜のひずみ

$\sigma_{res}$  : 溶射皮膜の残留応力

$\sigma_T$ が溶射皮膜と基材の密着強さ $\sigma_{SA}$ よりも大きくなると溶射皮膜に割れが発生する。このとき溶射皮膜の割れ端部には剝離方向の応力 $\sigma_R$ が生じる。パンチの押込み距離をさらに増した場合、 $\sigma_{SA} > \sigma_R$ では試験片の曲率の増加に伴って割れの数を増す。また、 $\sigma_{SA} < \sigma_R$ では溶射皮膜は基材から剝離する。

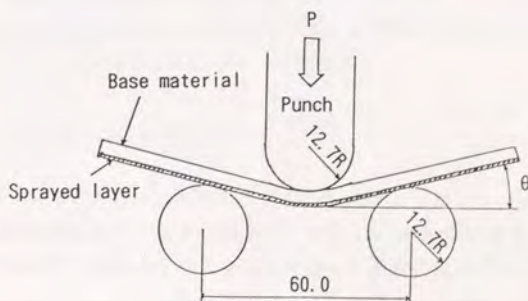


Fig. 3-8 Bending test procedure

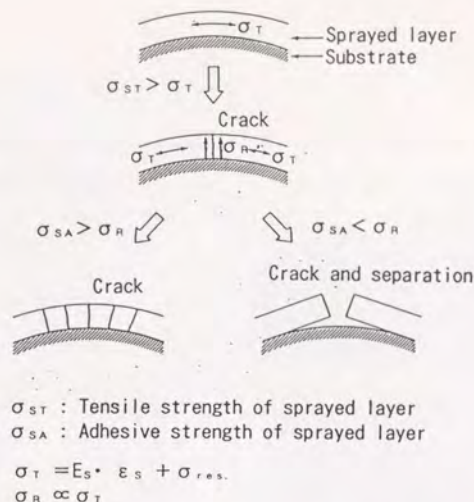


Fig. 3-9 Difference of mechanism between crack and separation of coating

一方、曲げ試験における曲げ角度によって、溶射皮膜に発生する割れまたは剝離の形態が変化し、これを利用して密着性を評価することができる。Fig. 3-10は80Ni-20Crを0.4mm厚さプラズマ溶射した試験片について、曲げ角度を変化させた場合の溶射皮膜の典型的な割れ及び剝離の形態を示す。この割れ及び剝離の形態を4つのモード、つまり①微小割れ、②割れ、③割れと一部剝離及び④割れ剝離に分類し、それぞれに割れ、剝離の程度に応じて便宜上単純増加させた数値 $a_i$ を与えた。

ある一定曲げ角度 $\theta_i$ における溶射皮膜の割れ、剝離の形態を表わす数値 $a_i$ を用い、溶射皮膜の密着性指数 $P_a$ を次式のように定義した。

$$P_a = 1 / \Sigma (a_i / \theta_i) \quad (3-3)$$

実際の曲げ試験においては $\theta$ を $7.5^\circ$ 、 $15^\circ$ 及び $30^\circ$ の3種とし、その時の溶射皮膜の割れ、剝離の形態を表わす数値 $a_i$ を求め、(3-3)式より $P_a$ を求めることとした。Fig. 3-11は80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜の密着性に及ぼすグリッドブラスト時間の影響を曲げ試験によって評価した例である。溶射皮膜の割れ、剝離の形態がグリッドブラスト時間に大きく依存していることが明らかである。



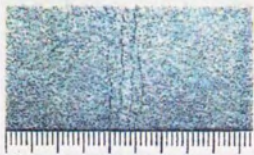
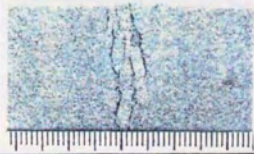
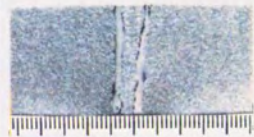
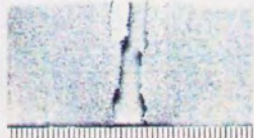
Mode of crack	a <sub>j</sub>	Appearance of crack
Microcrack	1	
Crack	2	
Crack and partial separation	4	
Crack and separation	6	

Fig.3-10 Typical mode of crack and separation of coating in bending test


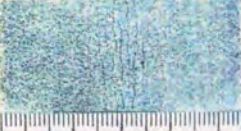
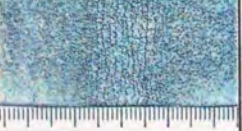

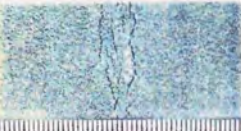
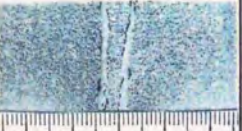
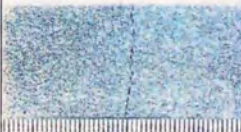
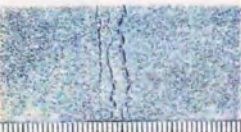

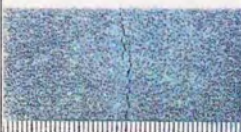

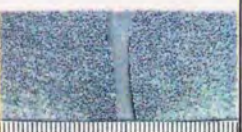


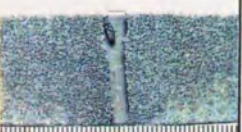
Blast time	Bending angle $\theta$ (deg)		
	7.5	15	30
38sec			
1min 16sec			
3min 49sec			
7min 58sec			
15min 16sec			

Fig.3-11 Evaluation of effect of blast time on adhesion of sprayed layer by bending test

Fig. 3-12はこれを(3-3)式を用いて整理した結果と同様の実験をFig. 3-1に示した接着剤を用いた引張試験によって評価した結果とを比較したものである。(3-3)式で提案した密着性指数 $P_a$ が溶射皮膜の密着性をより鋭敏に反映しており、単位面積当り5secのグリッドブラスト時間が適していることが判る。曲げ試験による溶射皮膜の密着性の評価は非常に簡便で、かつ密着性を鋭敏に反映させる方法であるが、現状では定量性に欠ける難点がある。しかし、Fig. 3-12に示したようにグリッドブラスト条件の最適化など前処理条件や環境条件が密着性に及ぼす影響を評価するには非常に有効である。

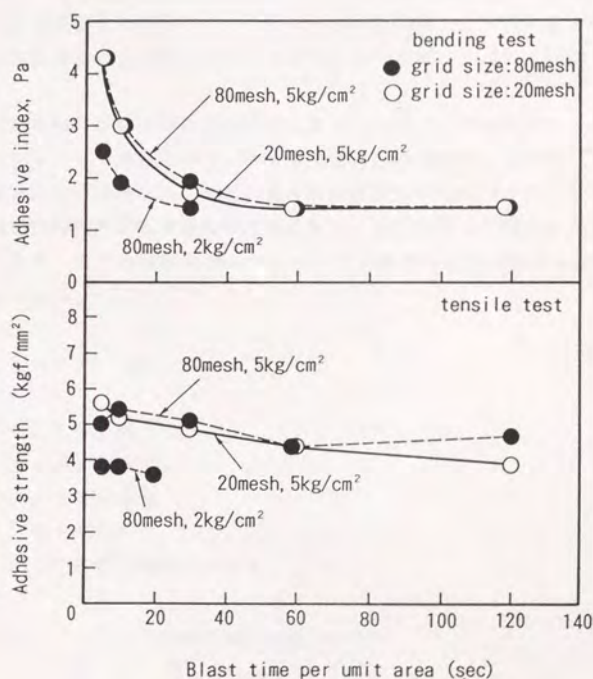


Fig. 3-12 Comparison of adhesion test results between bending test and tensile test



### 3.2 機械的特性

#### 3.2.1 弾性率，曲げ強さ

機械的特性の中で最も基本的なものが，弾性率と強度である。溶射皮膜の機械的特性を評価するためには，まず溶射皮膜を基材から分離することが必要である。溶射皮膜のみが採取できると，これを曲げ試験によって弾性率及び曲げ強度が計測できる。曲げ試験が適している理由は，採取した溶射皮膜には多少の曲がりやそりが存在するため引張試験には不向きであることによる。本項では溶射皮膜の採取とその曲げ試験による機械的特性の評価法の開発について述べる<sup>35)</sup>。

Fig. 3-13に溶射皮膜の採取方法を示す。100<sup>l</sup>×10<sup>w</sup>×5<sup>t</sup>(mm)の炭素鋼(SS41)板の表面に1mm厚さのはんだ層を形成させる。この表面をグリッドプラストレブラズマ溶射皮膜を形成する。その後この試験を加熱し，はんだ層を溶融させて溶射皮膜を採取した。なお，採取した溶射皮膜へのはんだの侵入は認められなかった。

Fig. 3-14は溶射皮膜の3点曲げ試験方法を示す。溶射皮膜をスパン長80mmのナイフエッジの支持台にのせ，その中央部に負荷を与え，その時のたわみ量を読み取り顕微鏡で計測した。また，曲げ試験は電気炉内で行うことが可能で溶射皮膜の機械的特性の温度依存性も評価できる。曲げ試験は荷重を0.098N(10gf)づつ与え，荷重-たわみ曲線を求め，これから弾性率Eと曲げ強さ $\sigma_M$ を次式によって算出した。

$$E = Pl^3 / 48 \delta I \quad (3-4)$$

ここで，E：弾性率

P：荷重

l：スパン長

$\delta$ ：たわみ

I：断面二次モーメント

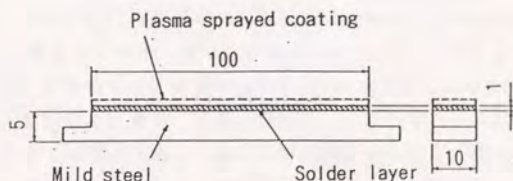


Fig. 3-13 Shape and dimensions of specimen and its pulling out procedure

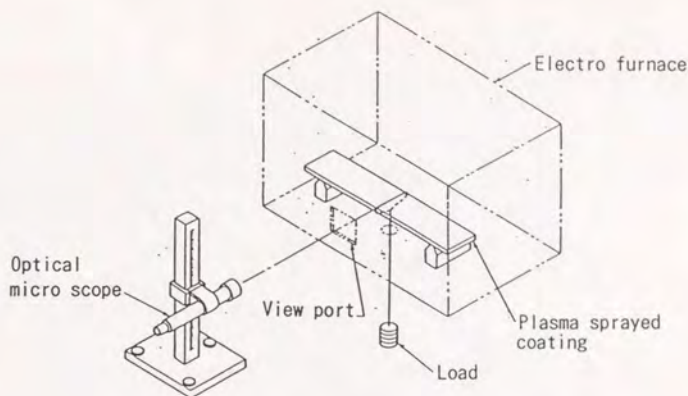


Fig. 3-14 Set-up for three point bending test

$$\sigma_M = M_n / Z$$

(3-5)

ここで、 $\sigma_M$ ：曲げ強さ

$M_n$ ：破断したときの曲げモーメント

$Z$ ：断面係数

Fig. 3-15は50Ni-50Cr及びY S Zのプラズマ溶射皮膜の荷重-たわみ曲線の例を示す。荷重の負荷、除荷を3回繰返し、最大荷重を順次増加させている。なお、50Ni-50Crについては試験温度が600℃の場合の結果であり、室温における結果を比較のため示している。50Ni-50Crのプラズマ溶射皮膜において、室温では0.98N負荷させても弾性的に回復し直線性を示すが、高温になると塑性的な挙動を示す。また、負荷、除荷を繰返した場合、除荷時に元に回復せずヒステリシスを示す。荷重-たわみ曲線において直線性の良好な範囲で溶射皮膜の弾性率を求めると、室温では47GPa、600℃では40GPaであった。Y S Zのプラズマ溶射皮膜において、直線性を示す荷重範囲は0.29Nまでであり、弾性率は18GPaが得られた。また、それ以上の負荷、除荷を繰返すとヒステリシスを示す。

このように、本項で実施した溶射皮膜の曲げ試験による機械的特性の評価は弾性率、曲げ強さ及びそれらの温度依存性など多くの知見が得られ、溶射皮膜の評価法として有効である。

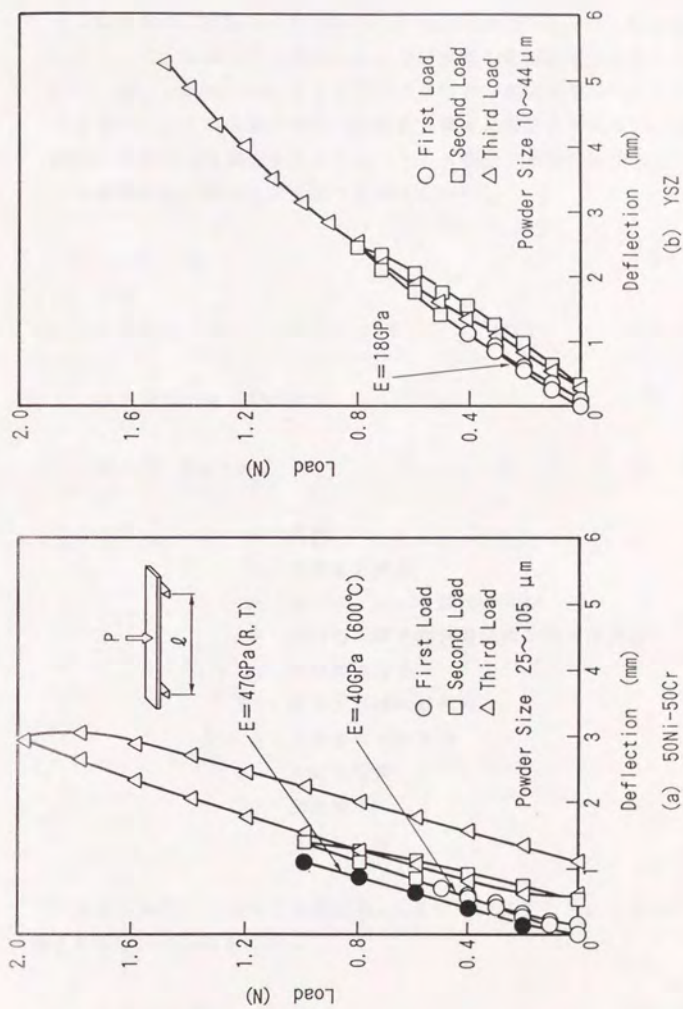


Fig. 3-15 Load-deflection characteristics of plasma sprayed coatings



### 3.2.2 X線法による応力計測法

X線応力計測法は溶射皮膜のごく表面層の応力を計測しているため、その計測値は溶射皮膜の表面状態に左右される。また、X線応力計測法では結晶格子面間隔の弾性ひずみを計測しているため、ひずみから応力に換算するときを用いる弾性率は、機械的に計測されたそれとは必ずしも一致しない場合がある。したがって、本項ではX線法による溶射皮膜の応力計測法を確立するために、50Ni-50Cr、80Ni-20Cr及びYSZのプラズマ溶射皮膜についてX線応力係数を計測し、これらの溶射皮膜の残留応力値をX線法と弛緩法(応力解放法)とで計測し両者を比較検討することにより、X線法の有効性を明らかにした<sup>36)</sup>。

X線法の応力算出式は次式で与えられる<sup>37)</sup>。

$$\sigma = K \cdot M \quad (3-6)$$

$$K = -E / \{2(1+\nu)\} \cdot \cot \theta_0 \cdot (\pi/180) \quad (3-7)$$

$$M = \partial^2 \theta \phi / \partial \sin^2 \phi \quad (3-8)$$

$$\phi = 90 - \theta_0 + \phi_0 \quad (3-9)$$

ここで、  
 $\sigma$  : 応力  
 $K$  : X線応力係数  
 $M$  :  $2\theta\phi - \sin^2\phi$  線図の勾配  
 $\phi$  : 試料面法線と回析面法線とのなす角度  
 $E/(1+\nu)$  : X線の弾性率  
 $\theta_0$  : 無ひずみ時の回析角  
 $2\theta\phi$  : 計測される回析角  
 $\phi_0$  : X線入射角  
 $E$  : 弾性率  
 $\nu$  : ポアソン比

X線応力係数 $K$ は既知の負荷応力 $\sigma_M$ を段階的に変化させ、そのときの $M$ を計測すれば(3-6)式を変形して、

$$K = \sigma_M / M \quad (3-10)$$

から求めることができる。 $\sigma_M$ はFig. 3-16に示す4点曲げ法により負荷し、次式により算出した。

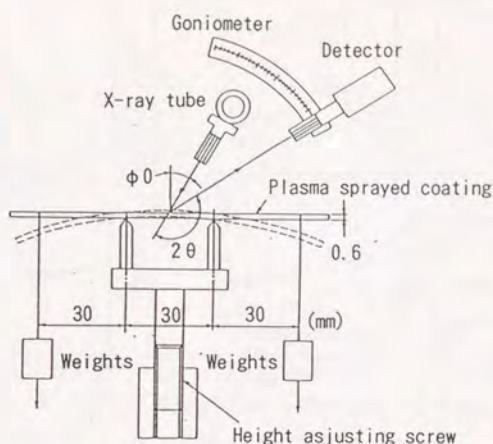


Fig. 3-16 Equipment for measurement of X-ray stress coefficient

$$\sigma_M = P l / Z \quad (3-11)$$

ここで、P：負荷荷重

l：支点・荷重点間距離(30mm)

Z：断面係数

X線法による応力の計測条件として重要な、特性X線と回折面の組合せを決定するために、X線源にCrターゲットを用い、 $2\theta = 120^\circ \sim 165^\circ$ の走査範囲におけるX線解折図形を調べた。その結果をFig. 3-17に示す。いずれの図も上段が溶射前の粉末試料、下段は溶射後の皮膜から得られた図形である。これらの図より、Ni-Cr系合金ではCrK $\beta$ 線による{311}面、YSZではCrK $\alpha$ 線による{331}面が応力計測に適していることが判る。溶射前後の回折線の形状を比較すると、溶射後では回折線の強度は低下し、その幅は広がっている。

Kの計測条件をTable. 3-1に示す。Kは(3-10)式で与えられるが、式中のMを定めるには(3-9)式に示す無ひずみ時の回折角 $\theta_0$ を求めておかねばならない。したがって、溶射前の粉末試料を用い $\phi_0 = 0^\circ \sim 40^\circ$ (6点)における $2\theta$ の平均値を $2\theta_0$ とした。 $2\theta_0$ の標準偏差は、いずれの材料とも $0.05^\circ$ 以下であり、この値は計測誤差とみなされ粉末材料は無ひずみ状態にあると判断した。Fig. 3-18にKの計測結果を示す。図(a)はNi-Cr系、図(b)はYSZ溶射皮膜の $\sigma_M$ -M線図であり、いずれもMと $\sigma_M$ はよい直線関係にあり、この線図の勾配の逆数からKが求まる。得られたKの値をFig. 3-18に示す。

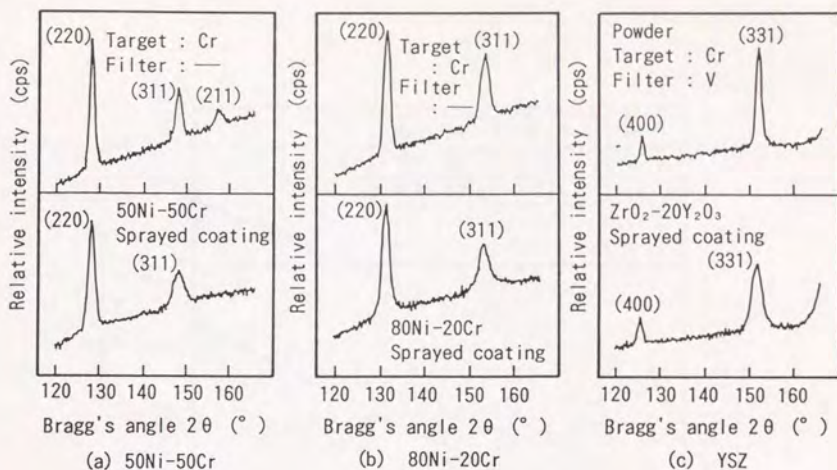
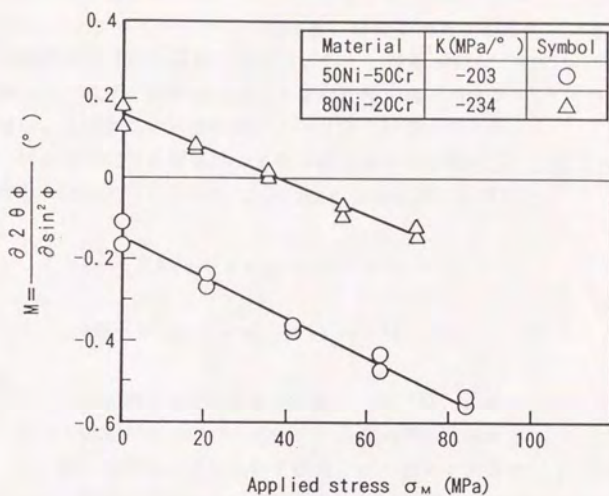


Fig. 3-17 X-ray diffraction profile

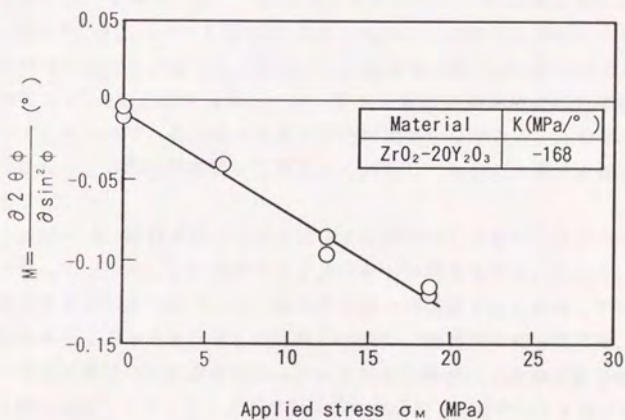
Table 3-1 Conditions of X-ray strain measurement

Apparatus	TOSHIBA MDP-112G		
Method	Parallel-beam, $\sin^2 \phi$ , Iso-inclination		
Material	50Ni-50Cr	80Ni-20Cr	$ZrO_2-20Y_2O_3$
Target	Cr		
Filter	—	—	V
Crystal structure	FCC	FCC	Cubic
Diffraction plane	(311)	(311)	(331)
Bragg's angle $2\theta_0$	$147.80^\circ$	$153.44^\circ$	$151.52^\circ$
Tube voltage	30 kVp		
Tube Current	8 mA		
Incident angle $\phi_0$	$0^\circ$ (twice), $15^\circ$ , $30^\circ$ , $40^\circ$ (twice)		
Irradiated area	$2 \times 10 \text{ mm}^2$		
Scanning speed	$2^\circ / \text{min}$		
Time constant	2 sec		





(a) Ni-Cr



(b) ZnO₂-20Y₂O₃

Fig. 3-18 M versus applied stress to plasma sprayed coating for measurement of X-ray stress coefficient (K)

次に、溶射皮膜の残留応力をX線法と弛緩法により計測し両者を比較した。残留応力の計測には、Fig. 3-19に示す円筒状試験片を用いた。母材は炭素鋼(STPG 35)とし、グリッドブラスト処理後、母材を回転させながら、その中央部の100mmの範囲にプラズマ溶射皮膜を形成した。溶射材料は、50Ni-50CrとY S Zを供試した。まず、X線法によって溶射皮膜の軸方向応力 $\sigma_L$ と円周方向応力 $\sigma_T$ を計測し、その後これを弛緩法によって応力計測を行った。

Fig. 3-20に弛緩法による残留応力の計測手順を示す。ひずみ変化量は、各段階(I~IV)ごとに計測し、次式により残留応力に換算した。

$$\sigma_L = -E(\epsilon_L + \nu \epsilon_T) / (1 - \nu^2) \quad (3-12)$$

$$\sigma_T = -E(\epsilon_T + \nu \epsilon_L) / (1 - \nu^2)$$

ここで弾性率Eは3.2.1項で計測した値を用い、ポアソン比 $\nu$ はバルク材に近いものと仮定して、50Ni-50Cr、Y S Zの両者とも0.3とした。

Fig. 3-21に各段階において解放された応力とX線法によって計測された応力を示す。弛緩法によるこれらの値は、その段階までのひずみ変化量の累積値から求めたものである。図より、50Ni-50Crの場合、段階Iでは軸方向の応力変化が大きいことが判る。また、段階IIからIIIにおいては(母材を溶射皮膜の界面まで取除く)、 $\sigma_L$ 、 $\sigma_T$ とも約50MPa大きくなることが判る。段階IVにおける溶射皮膜の残留応力値は円周方向で約180MPa、軸方向で約160MPaでX線法で計測した値より大きく、約1.3倍である。一方、Y S Z溶射皮膜の残留応力変化は各段階において認められず、応力値はX線法とほぼ同様に0である。このように、X線法と弛緩法による応力計測値は比較的良く対応しており、X線法の有効性が認められる。

50Ni-50Cr溶射皮膜のX線法による残留応力は弛緩法によるそれよりも低い値となっているが、この原因として次の2つが考えられる。つまり、①X線法は溶射皮膜表面の残留応力が低い微小な凸部の結晶格子歪も計測している、②X線法は結晶格子歪のみを計測しているのに対し、弛緩法は粒子間界面、気孔など全てを含んだ領域の全体歪を計測しているためX線法による残留応力値が弛緩法よりも低くなる。一方、Y S Zの溶射皮膜の場合は残留応力はほとんど認められなかったが、これは後述するようにY S Z粒子内に微細な割れが認められることから残留応力が解放されたものと考えられる。

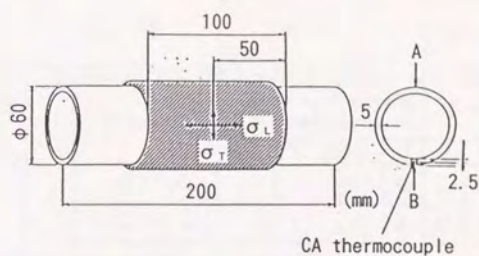


Fig. 3-19 Specimen for residual stress measurement

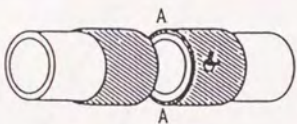
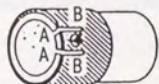
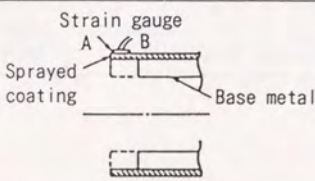
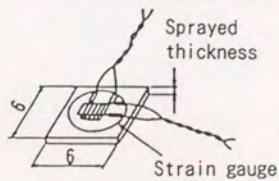
I		Section A-A cut off
II		Section A-B cut off
III		Scrape of base metal
IV		Sprayed coating after stress relief

Fig. 3-20 Process of stress relief of plasma sprayed coating



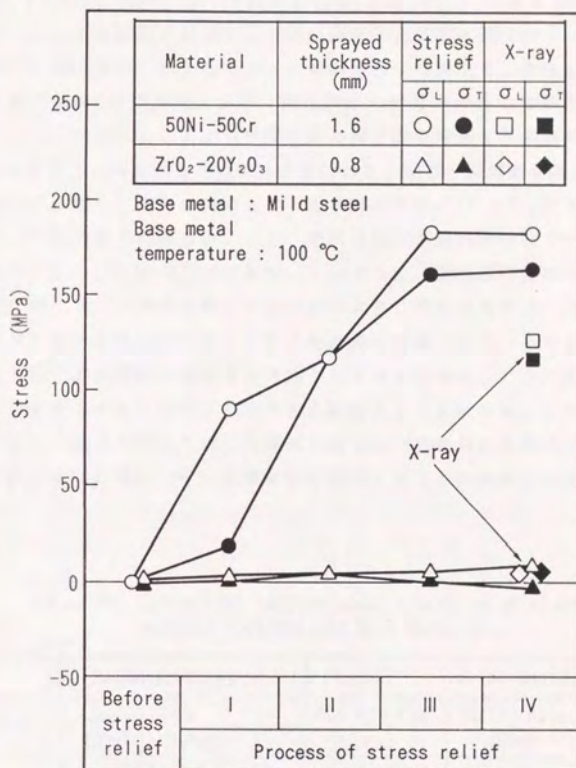


Fig. 3-21 Stress measured by stress relief method

溶射皮膜の機械的特性の大きな特徴として、その弾性率があげられることが本節の結果より判る。Table. 3-2は本節で得られた溶射皮膜の弾性率とバルク材のそれ<sup>38)~41)</sup>を比較したものである。ただし、X線法の場合、実測したKから(3-7)式及びTable. 3-1に示した $\theta_0$ を用いて $E/(1+\nu)$ で整理した。X線法による応力計測は前述のように結晶格子面間隔の弾性ひずみを計測しているため、計測に用いた結晶面によってその弾性率は異なる。等軸金属結晶では弾性率の最大値は $\langle 111 \rangle$ 方向にあり、例えばNiの弾性率のその結晶方位によって2倍以上の違いがあり、このような弾性率の異方性も考慮する必要があるが、本節では溶射皮膜とバルク材との比較を主眼におき、両者の実測値を基に比較検討した。機械的に計測した溶射皮膜のEはバルク材のその $1/4 \sim 1/8$ であり、特にYSZにおいてEの低下が著しい。一方、溶射皮膜のX線の弾性率 $E/(1-\nu)$ はバルク材のその $1/1.3 \sim 1/2.0$ である。このように、機械的弾性率(ヤング率)とX線の弾性率の違いが溶射皮膜とバルク材で大きく異なる理由は、上記の残留応力計測値がX線法と弛緩法によって異なる理由の後者と同様であると考えられる。このように、溶射皮膜の弾性率はバルク材よりも小さく、バルク材の弾性率を用いて応力を算出すると実際よりも大きく評価することになる。したがって、溶射皮膜の応力の計測に当っては、X線法と機械的方法の何れの場合も溶射皮膜の弾性率もあわせて計測し、その正確な値を把握することが必要である。

Table 3-2 Comparison between elastic modulus of plasma sprayed coatings and bulk materials

Material	Mechanical method			X ray method		
	$E_c$ (GPa)	$E_B$ (GPa)	$E_c$ $E_B$	$[E/(1+\nu)]_c$ (GPa)	$[E/(1+\nu)]_B$ (GPa)	$[E/(1+\nu)]_c$ $[E/(1+\nu)]_B$
50Ni-50Cr	48	200	1	80	149	1
			4.2			1.9
80Ni-20Cr	42	200	1	118	149	1
			4.2			1.3
ZrO <sub>2</sub> -20Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	180	1	76	154	1
			18			2.0

Subscript C : sprayed coating , B : bulk material

### 3.3 熱的特性

#### 3.3.1 熱伝導率，線膨張係数

溶射皮膜を熱的環境下で使用する場合，溶射皮膜と基材に生ずる温度分布や発生応力を評価して溶射皮膜の設計を行う必要があり，その時に溶射皮膜の熱伝導率と線膨張係数は不可欠の熱的特性値として把握しておかなければならない。

固体の熱伝導率の計測法には，定常状態で直接熱伝導率を計測する方法と非定常状態の計測から主として熱拡散率を求めるものがある。後者の場合，熱伝導率  $\lambda$  と熱拡散率  $k$  との間には

$$\lambda = k C_p \rho \quad (3-13)$$

の関係があり，密度  $\rho$  が既知であれば，その温度での比熱容量  $C_p$  と熱拡散率  $k$  の計測結果から  $\lambda$  を求めることができる。本項では溶射皮膜の熱伝導率の計測に非定常計測法の代表的なもの1つであるレーザフラッシュ法<sup>42)</sup>を用いることとした。計測装置は理学電機(株)LF/TCM-FA8510Bを用いた。

Fig. 3-22にレーザフラッシュ法による熱伝導率計測装置の概要を示す。

厚さ  $l$  の円板状試料を断熱状態に保ち，その表面に様なエネルギー密度をもつレーザ光を瞬間的に照射し，このときの試料背面の温度変化を熱電対を用いて計測する。このときの，試料背面の温度-時間曲線の例をFig. 3-23に示す。なお，図の横軸は， $t_0 = l^2 / \pi^2 k$  で定義される無次元化された特性時間である。

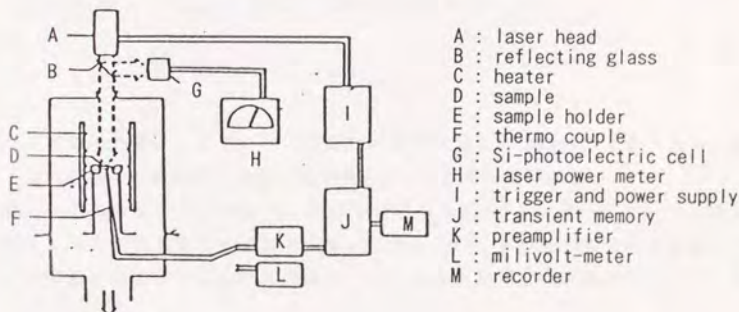


Fig. 3-22 Block diagram of experimental apparatus for laser-flash measurement



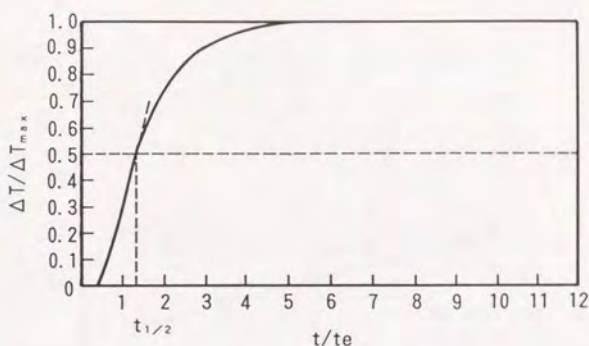


Fig.3-23 Rear-surface temperature history of the sample after laser irradiation

熱拡散率  $k$  は、この温度-時間曲線から求められ、温度上昇がその最大値  $\Delta T_{\max}$  の  $1/2$  に達するのに要する時間  $t_{1/2}$  から次式を用いて算出される。

$$k = 1.37 l^2 / \pi^2 t_{1/2} \quad (3-14)$$

比熱  $C_p$  はレーザ光から試料に照射された熱量を  $\Delta Q$  とすれば、

$$C_p = (\Delta Q / \Delta T) \cdot (1 / W) \quad (3-15)$$

から求められる。ここで、 $\Delta T$  は試料の温度上昇、 $W$  は試料の重量である。試料下面の温度は熱漏洩のため多少減衰するので、温度-時間曲線をレーザフラッシュ時まで外挿して  $\Delta T$  を求める。試料の形状は  $\phi 10 \times 1 \sim 2$  (mm) であり、溶射皮膜をこの形状に調整する必要がある。このために、 $\phi 12$  mm の炭素鋼棒端面に計測する溶射皮膜を  $2 \sim 3$  mm 厚さ形成し、これから上記形状に研削加工によって調整した。

Fig. 3-24 に 80Ni-20Cr 及び YSZ のプラズマ溶射皮膜の熱伝導率を室温から 800℃ の範囲で計測した結果を示す。80Ni-20Cr 溶射皮膜の熱伝導率は、Ni 基合金 (Inconel 713C) とほぼ同様の値を示し、YSZ 溶射皮膜の熱伝導率は YSZ の焼結体のそれよりもやや低い値を示している。

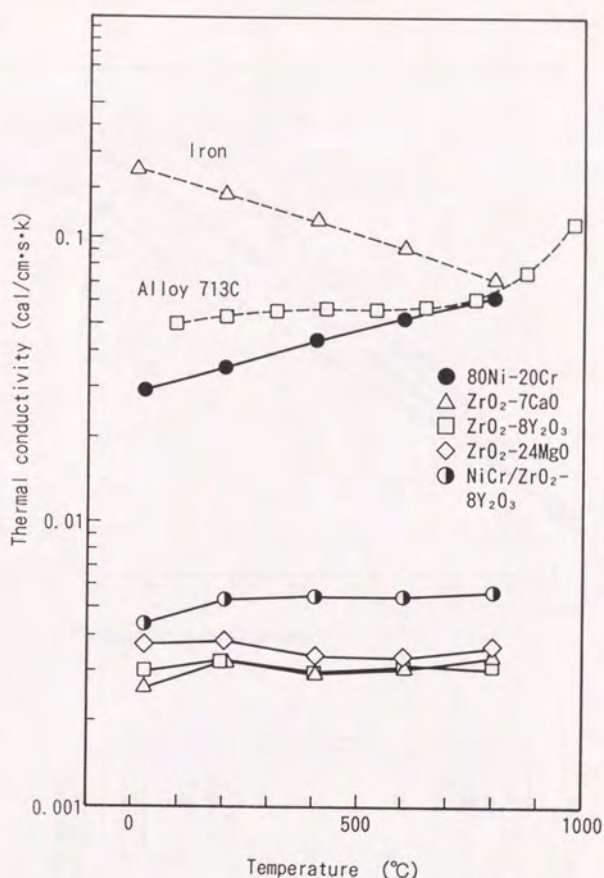


Fig. 3-24 Thermal conductivities of plasma sprayed coatings

線膨張係数はFig. 3-25に示す計測装置を用い、圧縮加重法によって標準試料をアルミナとし、これとの熱膨張の差(示差膨張)を差動トランスで検出し、線膨張率-温度曲線を求めた。この曲線の勾配から線膨張係数を求めた。線膨張係数を計測する試料の寸法・形状は $\phi 5 \times 10(\text{mm})$ の円柱状であり、溶射皮膜をこの形状に調整する必要がある。試料の調整要領は上記の熱伝導率の計測の試料の調整に準じた。Fig. 3-26に80Ni-20CrとY S Zのプラズマ溶射皮膜の線膨張率-温度曲線の計測結果を示す。この曲線から、80Ni-20Crの線膨張係数は約 $15 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1} (\text{RT} \sim 600^{\circ}\text{C})$ 、Y S Zのそれは約 $10 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1} (\text{RT} \sim 800^{\circ}\text{C})$ であるとの結果を得た。

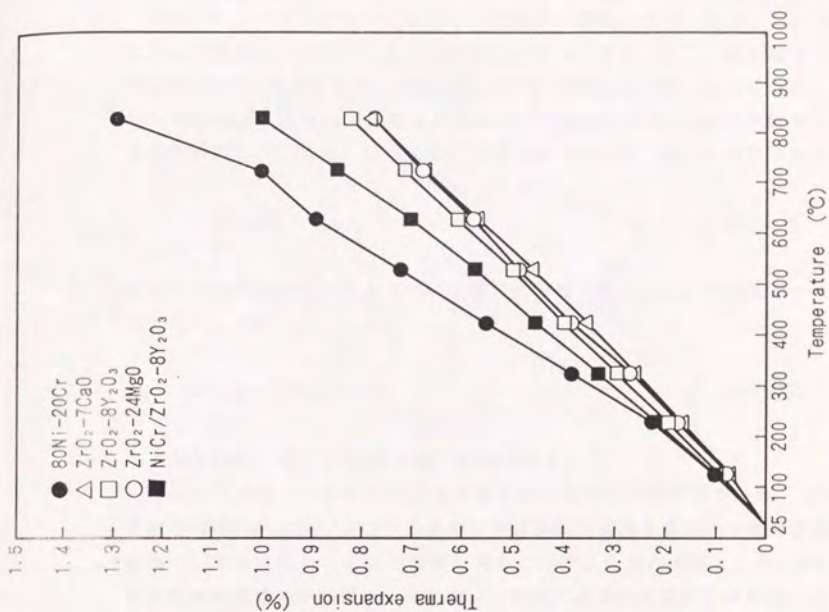


Fig. 3-26 Thermal expansions of plasma sprayed coatings

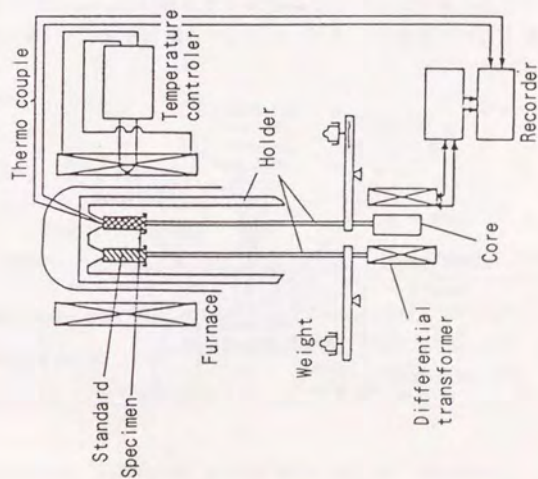


Fig. 3-25 Equipment for measurement of thermal expansion coefficient



### 3.3.2 熱応力

本項では、まずX線法による熱応力計測法の開発について検討した。X線法による応力計測法の開発は3.2.2項で詳しく述べたので、ここでは高温下における計測<sup>43)</sup>について説明する。高温下におけるX線応力計測の原理は常温のそれと変りはないが、X線応力係数 $K$ 及び無ひずみ時の回折角 $\theta_0$ の温度依存性を調べる必要がある。これらの材料定数に添字 $T$ をつけると、高温における応力 $\sigma$ は、

$$\sigma = [K]_T \cdot M \quad (3-16)$$

で与えられる。 $M$ は $2\theta\phi - \sin^2\phi$ 線図の勾配である。 $2\theta\phi$ は計測される回折角であり、 $\phi$ は

$$\phi = 90 - [\theta_0]_T + \phi_0 \quad (3-17)$$

で表わされる。なお、 $\phi_0$ はX線入射角である。

Fig. 3-27は、高温下におけるX線応力計測装置の概略図である。 $2\theta_0$ の温度依存性は80Ni-20Cr及びY S Zのプラズマ溶射皮膜を基材より剝離させたものを用い、各温度において応力計測の場合と同様に6点のX線入射角 $\phi_0$ における回折線角度位置の平均値から求めた。これを二次式に近似するとTable. 3-3に示す係数が得られた。なお、80Ni-20Crにおいて $\{220\}$ 面についても計測を行った理由は、Y S Zとの複合皮膜とした場合、80Ni-20CrのCrK $\beta$ 線(311)面の回折線はY S ZのCrK $\alpha$  (331)面のそれと重なるため、この時は多少計測精度は悪くなるがCrK $\alpha$ 線 $\{220\}$ 面で計測した。一方、 $[K]_T$ は室温における溶射皮膜のX線の

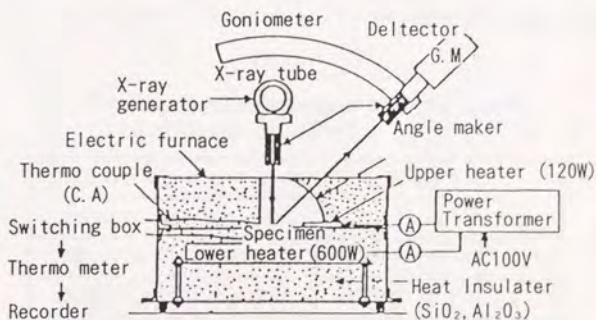


Fig. 3-27 Schematic illustration of testing device for high temperature X-ray stress measurement

Table 3-3 Temperature dependence of Bragg's angle,  
[ $2\theta_0$ ], (°)

[ $2\theta_0$ ], = $a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^{-7}T^2$ (R. T. ~900 °C)				
Material	Dif. plane	a	b	c
80Ni-20Cr	CrK $\beta$ {311}	153.44	-6.26	-10.4
80Ni-20Cr	CrK $\alpha$ {220}	132.29	-3.31	-9.2
ZrO <sub>2</sub> -8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrK $\alpha$ {331}	153.68	-4.71	-5.8

弾性係数の実測値  $[E/(1+\nu)]_{x\cdot ray}$  と弾性率の温度依存性 (機械的実測値,  $E/E_0$  で無次元化) を 3.2 節で計測しており, これを用いて次式より  $[K]_T$  を求めた。

$$[K]_T = -1/2 \cdot [E/(1+\nu)]_{x\cdot ray} \cdot [E/E_0]_T \cdot \cot[\theta_0]_T \cdot \pi/180 \quad (3-18)$$

$[K]_T$  を二次式で整理すると, Table. 3-4 に示す係数が得られた。以上のよう  
に, X 線応力係数  $K$  と無ひずみ時の回折角  $\theta_0$  を定量的に求めることにより,  
Fig. 3-27 に示した計測装置を用いて溶射皮膜の熱応力の計測が可能となった。

次に, 溶射皮膜に熱応力等によって発生する割れの検出について述べる。溶射  
皮膜に発生する割れの検出には Acoustic Emission 法 (以下 A E 法) が利用できる  
と考えられる。したがって, 本項では Y S Z のプラズマ溶射皮膜に圧縮の熱応  
力が発生するような熱サイクルを与え, その時に発生する割れの時期を計測し,

Table 3-4 Temperature dependence of X-ray stress  
coefficient,  $[K]$ , (MPa/°)

[ $K$ ], = $a + b \times T + c \times 10^{-4}T^2$ (R. T. ~650 °C)				
Material	Dif. plane	a	b	c
80Ni-20Cr	CrK $\beta$ {311}	-243	-0.14	3.1
80Ni-20Cr	CrK $\alpha$ {220}	-745	-0.27	8.7
ZrO <sub>2</sub> -8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrK $\alpha$ {331}	-158	0.17	-2.5



AE法の有効性を評価した<sup>44)</sup>。Fig. 3-28に実験装置の概略を示す。試料は均一加熱によってYSZ溶射皮膜に圧縮応力が発生するように、線膨張係数がYSZよりも低いアルミナ管を基材とし、その表面にYSZのプラズマ溶射皮膜を形成した。AEセンサの温度許容範囲が100℃以下であることから、アルミナ管の温度が40℃である位置(炉外へ210mm離れた位置)にAE変換子を取付けた。熱サイクルを室温から1000℃の範囲で与え、この時のAE信号を計測した。Fig. 3-29は試料の温度曲線とAE信号の発生状況を示すもので、熱サイクルの冷却過程の約600℃近傍からAE信号が発生していることが判る。熱サイクル後、染料浸透探傷法によりYSZ溶射皮膜に割れが発生していることを確認した。このことから、本実験条件下ではYSZ溶射皮膜に熱サイクル冷却過程(約600℃)に割れが発生することが明らかであり、AE法は溶射皮膜に発生する割れの検出法として有効であることが判った。

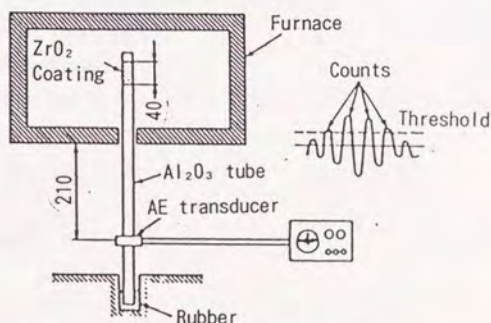


Fig. 3-28 Schematic illustration of equipment for measuring Acoustic emission

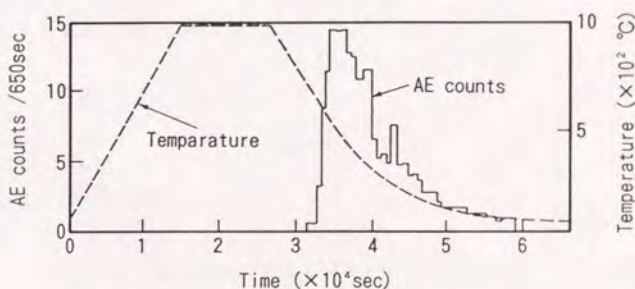


Fig. 3-29 Acoustic emission counts vs temperature for  $ZrO_2$  plasma sprayed coating



### 3.4 緻密特性

溶射皮膜の緻密特性の評価法としては、断面の顕微鏡組織によって気孔率を計測したり、水銀圧入法によって細孔径分布を計測する方法等がとられているが、いずれも誤差が大きい或いは緻密特性を直接的には評価できないなどの問題があった。そこで、本節ではガス透過試験による溶射皮膜の緻密特性の評価法の開発について述べる。

ある容器(容積 $V$ )の空間の一部(溶射皮膜)が通気性をもった場合、外部へ透過するガス量( $\Delta V$ )は容器の内部の差圧に比例するとすれば次式で表わせる。

$$\Delta V = K \cdot (A/l) \cdot (P - P_0) \Delta t \quad (3-19)$$

ここで、 $K$  : ガス透過係数  $\{(\text{cm}^3/\text{s}) \cdot (\text{cm})\} / \{(\text{cm}^2) \cdot (\text{kgf}/\text{cm}^2)\}$

$A$  : 通気部面積 ( $\text{cm}^2$ )

$l$  : 通気部厚さ(溶射皮膜の厚さ) ( $\text{cm}$ )

$P$  : 容器内圧力 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )

$P_0$  : 容器外圧力 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  : 微小時間 ( $\text{s}$ )

気体の状態方程式から、

$$PV = nRT \quad (3-20)$$

ここで、 $V$  : 比容積

$R$  : 気体定数

$T$  : 温度

$n$  : モル数

$T$  を一定とすると、(3-20)式は

$$\Delta P = -(P/V) \Delta V \quad (3-21)$$

となる。

(3-19)式と(3-21)式から

$$(dP/dt) = -K \cdot (PA/Vl) (P - P_0) \quad (3-22)$$

これを解くと、

$$(P-P_0)/(P_i-P_0) = \exp\{-K \cdot (P_i A / V Q) t\}$$

(3-23)

ここで、 $P_0$ : 容器内の初期圧力(kgf/cm<sup>2</sup>)

したがって、容器からのガスが外部へ透過する際の容器内圧変化と時間の関係からガス透過係数 $K$ が求められる。ただし、気体は理想気体で計測時の温度、容器外圧力が一定であるという条件が必要である。

Fig. 3-30にガス透過試験装置の概略を示す。試料は多孔質セラミックス管( $\phi 20 \times 13 \times 160$ mm)の表面に溶射皮膜を形成し、この試料の内圧と外圧(大気圧)との差圧を精密微差圧計で検出する。また、試料に内圧を与える加圧系とその間にバッファタンクを設けている。バッファタンクは計測容積 $V$ を大きくし、誤差を小さくするためのものである。計測に際しては、試料の溶射皮膜以外からガスの漏洩がないことを確認した。Fig. 3-31は、 $Al_2O_3$ のプラズマ溶射皮膜(厚さ $150 \mu m$ )についてガス透過試験を行い、 $\ln\{(P-P_0)/(P_i-P_0)\}$ と $t$ の関係を求めた結果である。両者の間には良い直線性があり、(3-23)式が成立していることを示している。さらに、Fig. 3-32に溶射皮膜の厚さを変化させてそれぞれのガス透過係数 $K$ を計測した結果を示す。 $K$ は溶射皮膜の厚さに関係なく一定であり、本法の有効性を示している。このように、本項で開発したガス透過試験法は溶射皮膜の緻密度を十分評価できるものである。

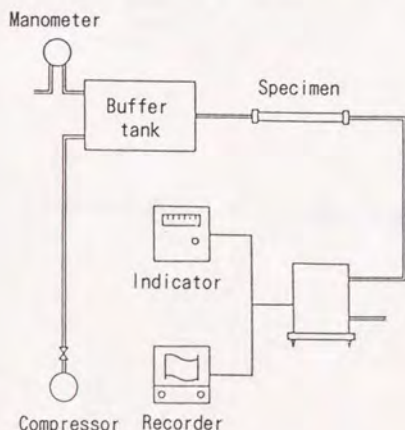


Fig. 3-30 Schematic illustration of equipment for gas permeability measurement

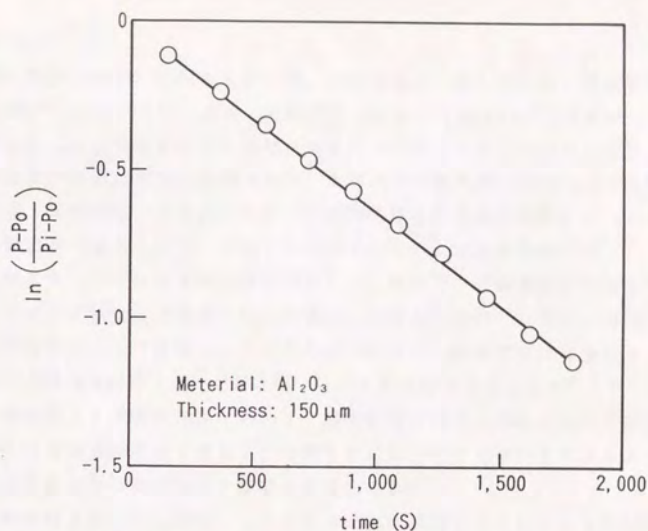


Fig.3-31 Relation between time and  $\ln\{(P-P_o)/(P_i-P_o)\}$   
on plasma sprayed coating of  $\text{Al}_2\text{O}_3$

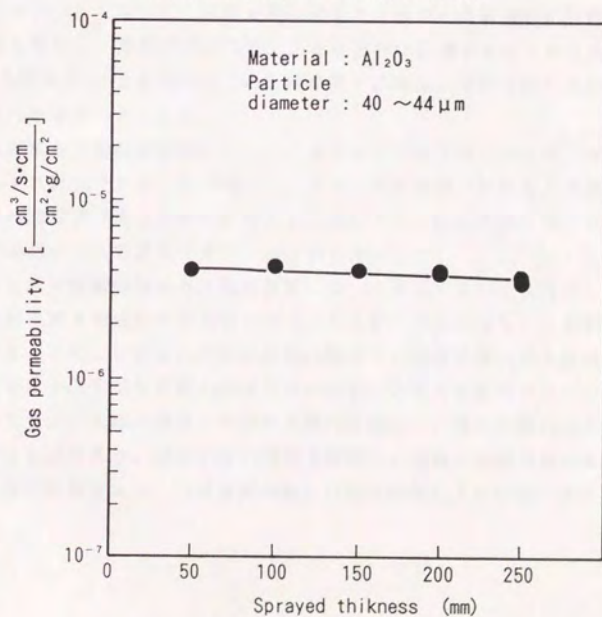


Fig.3-32 Relation between coating thickness and  
gas permeability



### 3.5 まとめ

溶射皮膜を実機へ応用する際には、その特性を正確に評価し、溶射皮膜の適用条件を把握する必要がある。また、溶射皮膜の品質、性能或いは機能を向上させたり制御するにも、その特性を評価し溶射プロセスへ反映させなければならない。このように溶射皮膜の評価は非常に重要であり、本章では溶射皮膜の特性の中でも特に基本的な①密着・界面特性、②機械的特性、③熱的特性及び④緻密特性の4つの項目に関し、その評価法の開発を行った。以下に本章で得られた知見を要約する。

- 1) 溶射皮膜と基材の密着性の評価法として、高温下での密着性の評価も可能なインプラント型引張試験法を提案した。本法は、試験片中央のピン端部に溶射皮膜の厚さ、ピンの直径によって影響される応力勾配が発生し、試験片形状に依らず一般化するためには破壊力学的パラメータ $F$ を用いることが有効であることを明らかにした。また、曲げ試験による密着性評価において、溶射皮膜の割れ、剝離の程度を数値化することにより密着性を指数化できることを明らかにし、これを用いてグリッドブラスト条件が溶射皮膜の密着性に及ぼす影響を定量化できた。
- 2) 溶射皮膜を基材から採取し、これを3点曲げ試験することにより溶射皮膜のヤング率、曲げ強度及びこれらの温度依存性の計測を可能とした。溶射皮膜の機械的特性の評価例から、それがバルク材の特性とは非常に異なっており溶射皮膜特有の挙動を示すことも判った。さらに、溶射皮膜に発生する応力を非破壊的に計測できるX線応力計測法を開発し、溶射皮膜の残留応力を定量的に計測することができた。また、弛緩法(応力解放法)による残留応力の計測結果と比較し、溶射皮膜のX線応力計測が有効であることを明らかにした。
- 3) 熱伝導率及び線膨張係数について、前者はレーザーフラッシュ法、後者は示差膨張計でそれぞれ評価できることが判った。また、溶射皮膜のX線応力係数と無ひずみ時の回折角の温度依存性を定量的に求めることにより、溶射皮膜に発生する熱応力をX線応力計測法によって評価できることを明らかにした。
- 4) 溶射皮膜の緻密特性をガス透過試験によって評価する方法を開発した。つまり、表面に溶射皮膜を形成した多孔質セラミックス管の内部を加圧し、溶射皮膜から透過して漏れることによる差圧の変化と時間の関係から溶射皮膜のガス透過係数 $K$ を求め、この $K$ 値によって溶射皮膜の緻密特性が評価できることを明らかにした。

このように、本章で開発した溶射皮膜の評価法は、溶射皮膜の基本的な特性、機能に関するものであり、溶射皮膜の特性を理解し、実機への適用条件を明らかにするために非常に有効であり、溶射皮膜の新しい応用展開に十分活用できる。

## 第4章 ニッケル合金とジルコニアのプラズマ溶射皮膜の形成と評価

### 4.1 装置

プラズマ溶射装置は、第2章で用いた市販されているPlasmadyne社とPlasmatechnik社の2つの装置を用いた。それぞれのプラズマ溶射トーチの構造はFig. 2-2 (P. 9)とFig. 2-15 (P. 23)に示している。なお、前者の場合の電極の組合せはFig. 2-3 (P. 9)に示すP3とした。低圧プラズマ溶射実験の場合は、雰囲気制御チャンバーを用い、プラズマ溶射装置としてはPlasmadyne社のものを用いた。また、円筒体試験片に対するプラズマ溶射の場合は、Fig. 4-1に示す回転トラバース装置を用いた。この装置は本実験のために試作したもので、円筒体試験片を固定して回転させ、プラズマ溶射トーチを円筒体軸方向に往復駆動(トラバース)させるもので、回転数は0~800 rpm、トラバース速度は0~20mm/minの範囲で制御できるようにした。円筒体試験片の低圧プラズマ溶射実験の場合も同様に、この回転トラバース装置を雰囲気制御チャンバーに組込んで用いた。板状試験片に対するプラズマ溶射の場合は、プラズマ溶射トーチをFig. 4-2に示す6軸マニピュレータに固定し、これによってプラズマ溶射トーチを面内駆動した。なお、マニピュレータは安川電機(株)Motoman-K6SBを用いた。

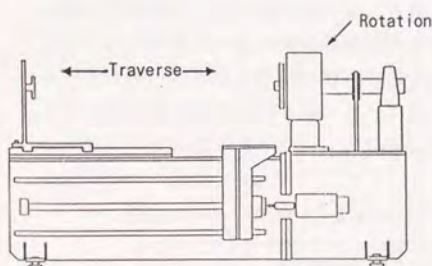


Fig. 4-1 Rotating and traverser

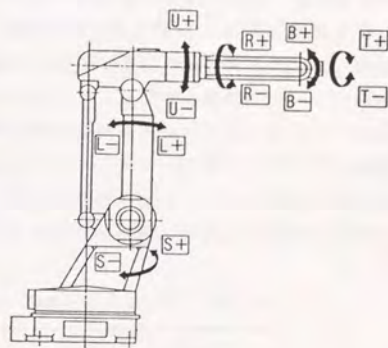


Fig. 4-2 Plasma torch manipulator of 6 axis



#### 4.2 実験条件, 手順

大気中におけるプラズマ溶射 (APS: Atmospheric Pressure Plasma Spraying) 実験は, 第2章で用いたTable. 2-3 (P.27) に示すプラズマジェットの発生条件を基準とした。低圧プラズマ溶射 (LPS: Low Pressure Plasma Spraying) 実験に用いるプラズマジェットの発生条件はAPSに用いた条件を基準とし, プラズマアーク電流, 雰囲気圧力を変化させた。また, いずれの場合もプラズマトーチのノズルと基材表面との距離 (溶射距離) をAPSの場合は100~500mm, LPSの場合は160~250mmの範囲で変化させ溶射皮膜を形成した。本実験に供試した溶射材料はTable. 2-2 (P.26) に示した 50Ni-50Cr, 80Ni-20Cr及びYSZの3種とし, 50Ni-50Cr及びYSZについては粒度分布を変化させた場合の溶射皮膜の評価も行った。YSZの低圧プラズマ溶射実験については, Table. 2-2に示した4種の粒度分布に加え, 粒度分布が3~15  $\mu\text{m}$  の材料も供試した。さらに, 80Ni-20CrとYSZによる複合溶射皮膜の形成実験を行った<sup>45)</sup>。この時のプラズマ溶射条件は上記のYSZのプラズマ溶射条件を用い, それぞれの溶射材料を別々の粉末供給装置によってプラズマトーチへ送給した。

このようにした得られたプラズマ溶射皮膜は第3章で開発した種々の評価法によってその特性を評価した。Table. 4-1 に溶射材料とその溶射皮膜の特性評価項目を示す。溶射皮膜の組織・構造は溶射皮膜の断面を光学顕微鏡及びその表面, 破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。溶射皮膜の密着性は金属溶射皮膜の場合に, その重要性が高いため, その評価は金属のプラズマ溶射の場合のみとした。溶射皮膜の機械的特性及び熱的特性は, 金属, セラミックス及び複合材料について評価を行った。溶射皮膜の緻密特性は後述する固体電解質燃料電池への応用においてYSZの溶射皮膜の緻密化が非常に重要であることから, YSZについてそのプラズマ溶射皮膜の緻密性の評価を行った。また, 低圧プラズマ溶射はYSZの溶射皮膜の緻密化の手段として有効と考えられ, 本実験においてその溶射皮膜の評価は組織構造と緻密特性について実施した。

Table 4-1 Items of plasma sprayed coating characterization

Material Item	Metal	Ceramic	Cermet
	50Ni-50Cr 80Ni-20Cr	YSZ	80Ni-20Cr /YSZ
Structure	○	○	○
Adhesion	○		
Mechanical properties			
Bending strength	○	○	○
Young's modulus	○	○	○
Residual stress	○	○	○
Thermal properties			
Thermal conductivity	○	○	○
Thermal expansion	○	○	○
Thermal stress			○
Gas permeability		○	



### 4.3 結果

#### 4.3.1 金属

Fig. 4-3は50Ni-50Crの大気中のプラズマ溶射皮膜の断面の顕微鏡組織を示す。プラズマ溶射は、Plasmadyne社の装置を用いTable. 2-3 (P.27)に示す条件を用い、溶射距離を100~300mmの範囲で変化させている。50Ni-50Cr溶射材料の粒度分布は25~105 $\mu\text{m}$ である。顕微鏡組織において白色部はNi-Crの合金相であり、灰色部は酸化物である。溶射皮膜は偏平化した粒子が堆積して形成されている様相が伺える。また、偏平化が不完全な粒子や未溶融の粒子の存在が認められる。溶射距離が大きくなると溶射皮膜中の酸化物量が増加しており、これはFig. 2-4 (P.12)に示したように大気中のプラズマジェットには多量の空気を巻込んでいるために溶射粒子の飛行距離が長くなると酸化が進むことによるものである。この傾向は80Ni-20Crについても同様であった。

Fig. 4-4は同じく80Ni-20Crの大気中のプラズマ溶射皮膜の表面と破面のSEMによる観察結果である。Fig. 4-3と同様に、溶射皮膜は偏平化した粒子が堆積して形成されていることが明らかである。また、偏平化した粒子の形状は円形円板状ではなく、その周囲の形状は凹凸が多く、長く伸びた状況もあり一部飛散した様相も呈している。破面の状況は複雑であるが、偏平化粒子が破断した面とそれらの粒子間が互いにすべって分離した様相を呈している。以上の溶射皮膜の表面及び破面のSEMによる観察は50Ni-50Crについても行い、その結果はFig. 4-4と同様であった。また、溶射材料の粒度分布を変化させても、その溶射皮膜の組織・構造は基本的に変化は認められなかった。Fig. 4-5は50Ni-50Crの粒度分布を25~53 $\mu\text{m}$ 及び53~105 $\mu\text{m}$ とした場合の大気中のプラズマ溶射皮膜の破面の構造の例であるが、両者の間に顕著な相違は認められない。

Fig. 4-6は炭素鋼(SS41)を基材とし、その表面をグリッドブラスト処理した後50Ni-50Cr及び80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜を形成させ、接着引張り試験によってその密着性を評価した結果である。プラズマ溶射条件はTable. 2-3 (P. 27)に示したPlasmadyne社の溶射装置による基準条件を用い、溶射距離を50Ni-50Cr(25~105 $\mu\text{m}$ )については100~300mm、80Ni-20Cr(44~105 $\mu\text{m}$ )については100~500mmの範囲で変化させた。50Ni-50Crでは溶射距離に比例して溶射皮膜と基材の密着強さが低下している。一方、80Ni-20Crでは溶射距離が約200mmで密着強さは極大値を示している。このように、Ni-Cr系のプラズマ溶射皮膜の溶射距離に対する密着強さの挙動はNi/Crの組成化によって大きく異なることが判る。Fig. 4-7は50Ni-50Cr及び80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜の密着強さに及ぼすプラズマアーク電流の影響を示す。プラズマアーク電流は700~900Aの範囲で変化させ、溶射距離は50Ni-50Crは100mm、80Ni-20Crは200mmとした。50Ni-50Crではプラズマアーク電流に比例して、その密着強さ増大するのに対し、80Ni-20Crの

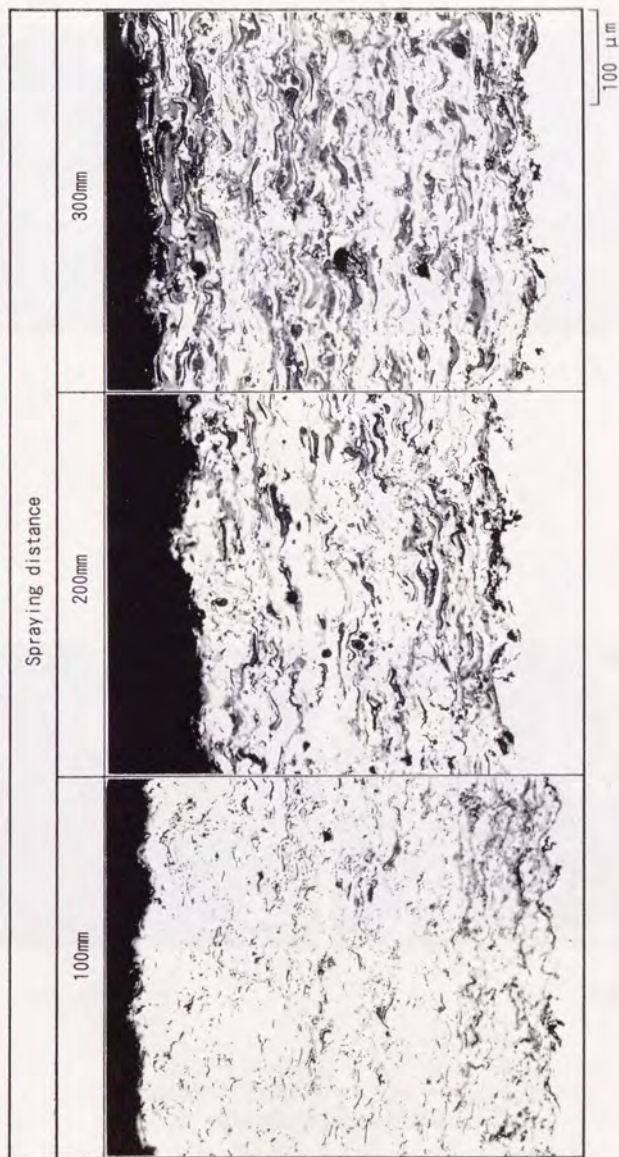


Fig 4-3 Microstructures of 50Ni-50Cr plasma sprayed coatings



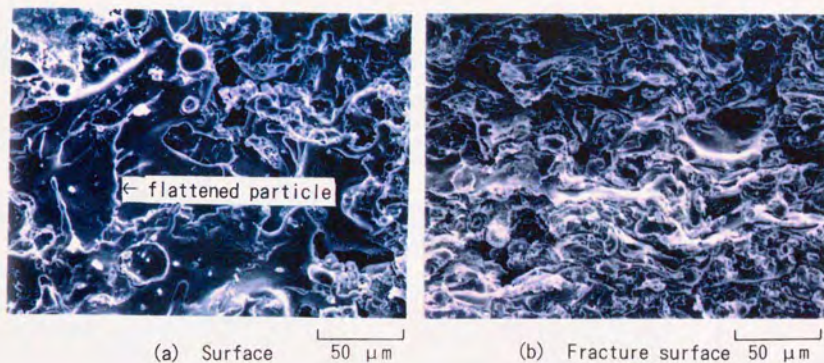


Fig. 4-4 SEM photographs of surface and fracture surface of 80Ni-20Cr plasma sprayed coating

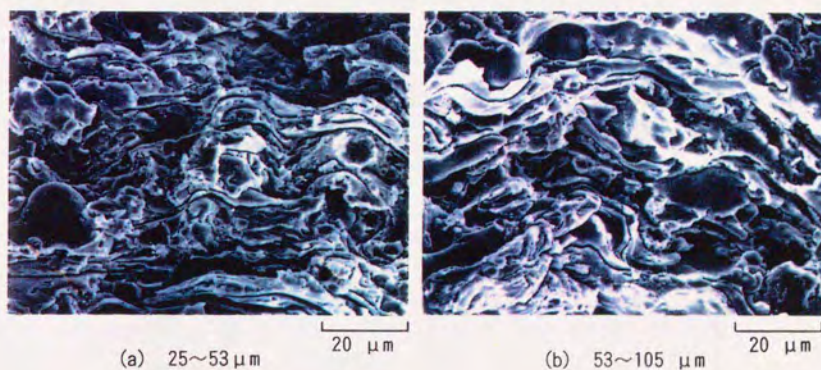


Fig. 4-5 SEM photographs of fracture surfaces of 50Ni-50Cr plasma sprayed coating



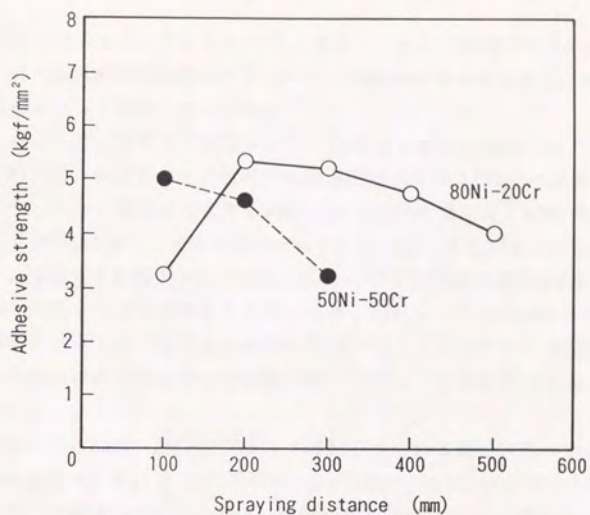


Fig. 4-6 Relation between spraying distance and adhesive strength of Ni-Cr plasma sprayed coating

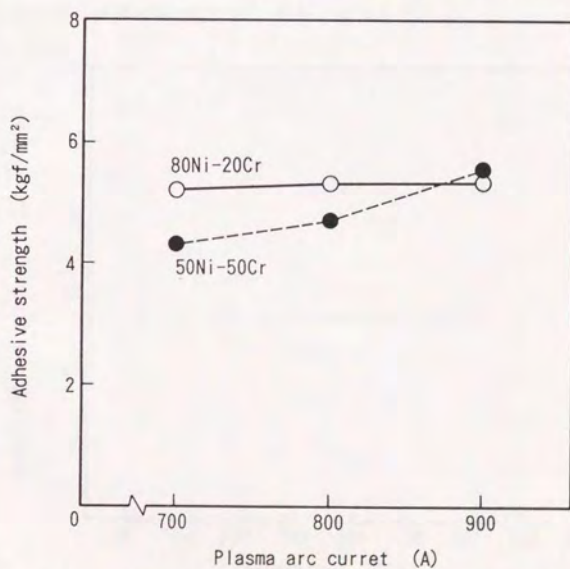


Fig. 4-7 Effect of plasma arc current on adhesive strength of Ni-Cr plasma sprayed coating

溶射皮膜の密着強さはプラズマアーク電流にほとんど影響されていない。このように、Ni-Cr系の溶射皮膜のプラズマアーク電流に対する密着強さの挙動もNi/Crの組成化によって異なることが判る。

Fig. 4-8は、第3章で開発したインプラント型引張試験(Fig. 3-2)によって、80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜の密着強さを室温と600℃の高温で評価した結果を示す。なお、基材は球状黒鉛鋳鉄(FCD40)を用いた。80Ni-20Crの溶射皮膜の密着強さは600℃と室温の場合においてほとんど変化がないことが判る。したがって、密着強さの観点からは80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜は600℃においても密着強さの低下はないと考えられる。なお、Fig. 4-8の結果における密着強さの絶対値については、第3章でも述べたように、インプラント型引張試験における応力勾配の存在から接着引張試験結果における密着強さの絶対値と直接対比はできない。

Fig. 4-9は80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜の3点曲げ試験における荷重-たわみ曲線を示す。Fig. 3-15(P.56)に示した50Ni-50Crのプラズマ溶射皮膜の場合と同様に除荷後のたわみは原点に復帰せずヒステリシスを描いている。また、600℃ではこのヒステリシスが、さらに顕著になっている。Fig. 4-10は、このようにして求めた80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜のヤング率の温度依存性を示す。溶射皮膜のヤング率は約600℃から大きく低下している。

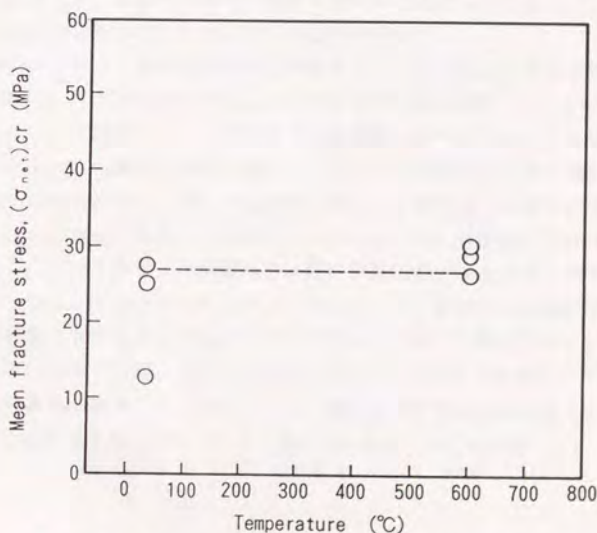


Fig. 4-8 Implant type tensile test results on 80Ni-20Cr plasma sprayed coatings at RT and 600°C



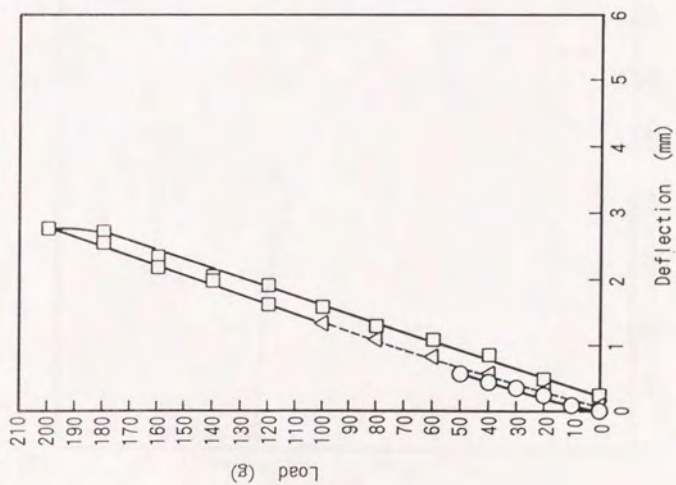
Fig. 4-11は粒度を変化させた50Ni-50Crのプラズマ溶射被膜のヤング率と温度の関係を示す。室温でのヤング率は粒度の大きい53~105  $\mu\text{m}$ の場合が約 $E=30\text{ GPa}$ と最も小さく、その他の粒度の場合は $E=45\sim70\text{ GPa}$ である。これはNi合金のそれよりも約1/4小さい値である。また、何れの粒度においても600℃を超えるとヤング率は急激に低下する傾向を示す。

Fig. 4-12は、50Ni-50Cr及び80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜表面の残留応力に及ぼす溶射皮膜の厚さの影響を示す。試験片の形状及びX線による残留応力計測法は第3章で述べた方法と同一である。ただし、基材に線膨張係数の異なる炭素鋼(SS41)とオーステナイトステンレス鋼(SS304)を用いた。両者の溶射皮膜には100~160 MPaの引張り残留応力が存在し、溶射皮膜の厚さに比例してわずかに減少する。この傾向は、本実験条件の範囲内で溶射材料や基材との組み合わせが異なっても変わらないことが判る。また、測定方向による残留応力値の差もほとんどない。Fig. 4-13は50Ni-50Crのプラズマ溶射皮膜の残留応力に及ぼす溶射時の基材の温度の影響を示す。溶射皮膜の残留応力は、基材の温度が100℃から500℃に上昇するにしたがって低下し、この傾向は基材がSUS304の場合に著しい。また、各温度における応力値は、SUS304の場合の方が炭素鋼の場合よりも低い。このように、金属系のプラズマ溶射皮膜には比較的大きな引張り残留応力が存在することが明らかであり、これらの溶射皮膜の応用に際しては十分留意する必要があるとともに、溶射時の基材の温度を高めることがこの残留応力を軽減させるため、これを必要に応じて利用すれば効果的である。

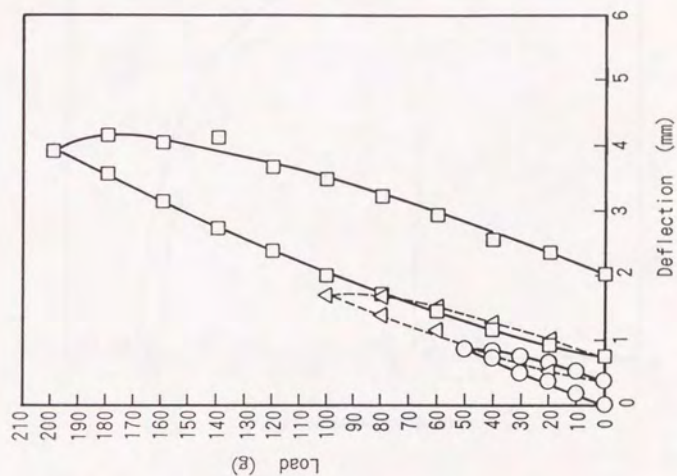
金属系のプラズマ溶射皮膜の熱的特性として、その熱伝導率及び線膨張係数はそれぞれFig. 3-24(P.67)とFig. 3-26(P.68)に計測結果を示している。

Fig. 4-14は80Ni-20Crのプラズマ溶射皮膜を炭素鋼(SS41)またはオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)を基材とし、これを室温から600℃の範囲で熱サイクルを与えた場合の80Ni-20Cr溶射皮膜に発生する熱応力を計測した結果である。基材がSS41の場合、第1回目の熱サイクルにおいて、溶射後の引張残留応力は加熱とともに減少するが、冷却過程では再び引張応力が増加する。第2回目の熱サイクルもこれと同様の挙動を示す。これに対して、基材がSUS304の場合、1回目の加熱過程で引張残留応力が減少するのはSS41の場合と同様であるが、それ以降においては室温で圧縮、600℃で引張りとなるような応力挙動を示す。このように、溶射部材に熱サイクルを与えると、溶射後の残留応力は解放され、溶射皮膜と基材の線膨張計数 $\alpha$ の差に基づく熱応力が発生することが判った。





(a) RT



(b) 600 °C

Fig. 4-9 Load-deflection curves of 80Ni-20Cr plasma sprayed coatings

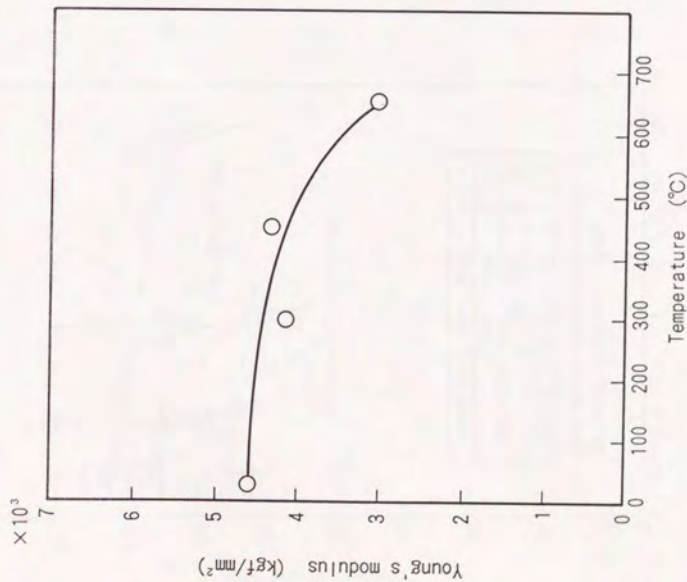


Fig. 4-10 Effect of temperature on Young's modulus of 80Ni-20Cr plasma sprayed coating

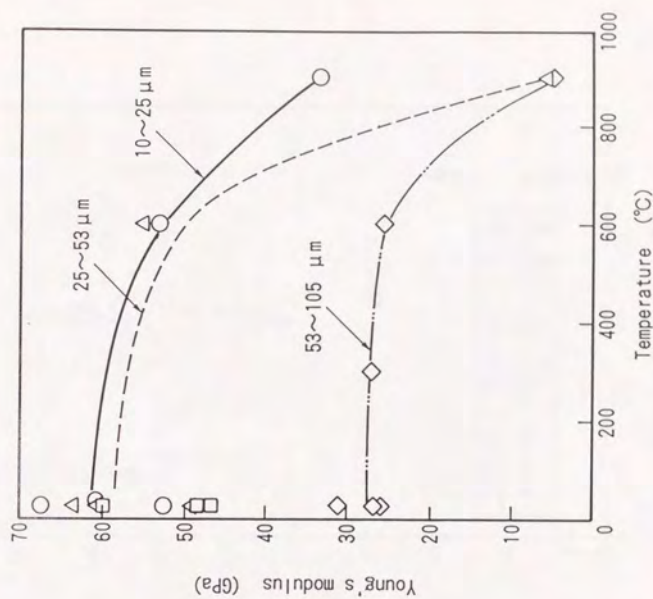


Fig. 4-11 Effect of temperature on Young's modulus of 50Ni-50Cr coating

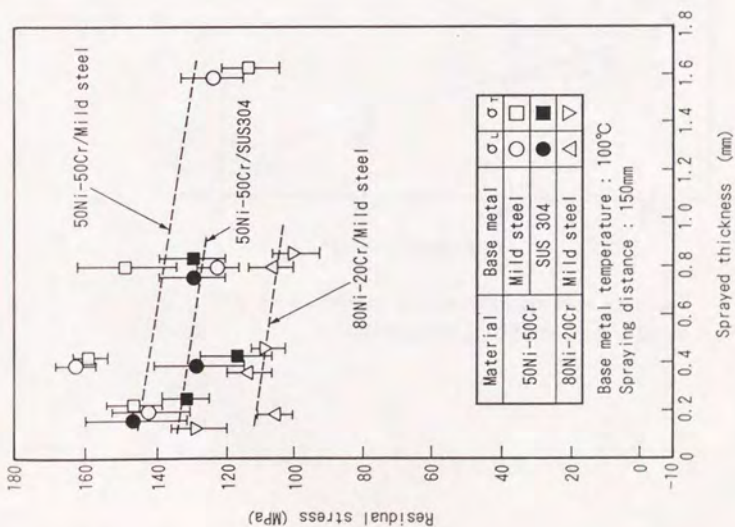


Fig.4-12 Effect of sprayed thickness on residual stress of Ni-Cr plasma sprayed coatings

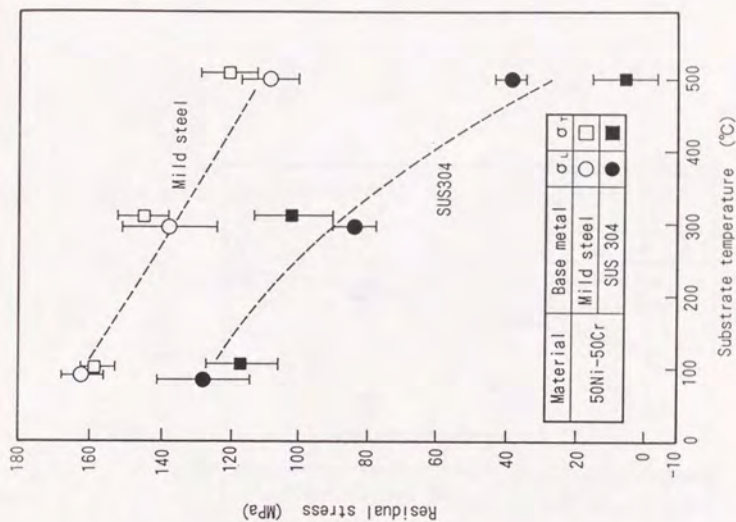


Fig.4-13 Effect of substrate temperature on residual stress of 50Ni-50Cr plasma sprayed coating



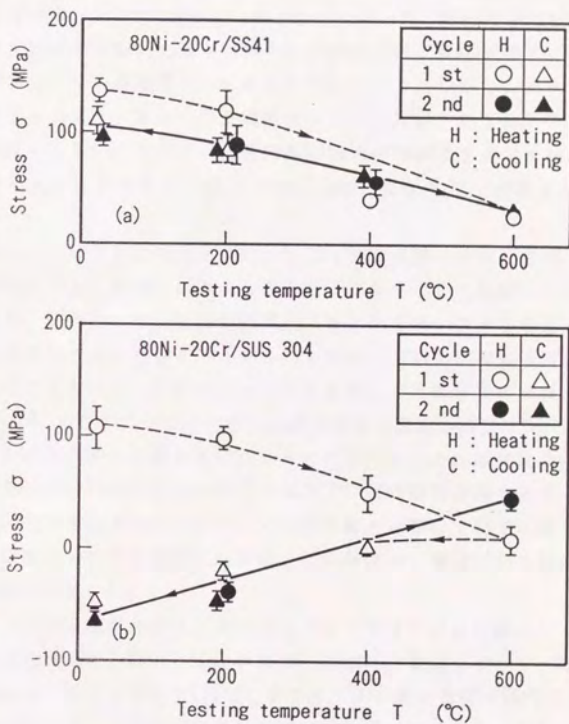


Fig. 4-14 Thermal stresses on sprayed coating  
(a) 80Ni-20Cr/SS41, (b) 80Ni-20Cr/SUS304

#### 4.3.2 セラミックス

Fig. 4-15はYSZの大気中及び低圧プラズマ溶射皮膜の断面の顕微鏡組織を示す。大気中のプラズマ溶射はPlasmatechnik社の装置を用い、Table. 2-3 (P. 27)に示す条件を用いた。低圧プラズマ溶射条件の詳細は後述するが、プラズマアーク電流850 A、溶射距離200mm、雰囲気圧力100Torrであり、溶射材料の粒度分布は3~15  $\mu\text{m}$ とし、YSZの溶射皮膜としては緻密度の高い条件である。基材は多孔質セラミックス管( $\phi 20 \times 3 \times 160\text{mm}$ )を用いた。Fig. 4-15において、YSZの溶射皮膜の中に黒色の斑点状のものが観察され、低圧プラズマ溶射皮膜の方がその数が少なく、緻密性が高い様相を呈している。しかし、セラミック溶射皮膜の組織をこのように断面の顕微鏡観察によって評価することでは多くの情報を得ることはできない。つまり、皮膜内部の構造が判断できず、また黒色の斑点状のものも気孔であるか試料の調整(切断、研磨)による粒子の脱落なのか不明である。

Fig. 4-16はYSZの大気中のプラズマ溶射皮膜の表面と破面のSEMによる観察結果である。表面の状況から溶射粒子が偏平化して堆積している様相が伺える。また、粒子内に微小割れが観察される。この微小割れは後述する溶射皮膜の機械的特性に大きな影響を与えるものである。破面の状況から溶射皮膜が偏平化した粒子の堆積によって形成されていること、また粒子内の破断面が多いことが判る。なお、YSZのプラズマ溶射皮膜の表面と破面の観察はTable. 2-2 (P. 26)に示した他の3種の粒度分布についても行ったが、その結果はFig. 4-16とほぼ同様であった。Fig. 4-17は同じく低圧プラズマ溶射皮膜の表面と破面のSEM観察結果である。大気中のプラズマ溶射皮膜と比較して粒子の偏平化の状況が表面及び破面においても明瞭ではない。この傾向は、溶射材料の粒度分布を変化させても同様であった。

Fig. 4-18は粒度を変化させたYSZのプラズマ溶射皮膜のヤング率及び曲げ強度の関係を示す。50Ni-50Crの場合と同様に、室温でのヤング率は粒度の大きい33-53  $\mu\text{m}$ の場合が約 $E=12\text{GPa}$ と小さく、その他の粒度の場合は $E=20\sim 25\text{GPa}$ である。これはYSZのバルク材の約1/10と低い値である。また、何れの粒度においても400℃では室温よりもヤング率が小さくなり、さらに800℃では室温よりわずかに大きくなる傾向を示す。このような傾向は曲げ強度についても同様である。この現象はバルク材では認められないが、溶射皮膜の場合は高温でYSZ粒子間の結合力が向上した可能性もある。YSZの曲げ強度は粒度が33~53  $\mu\text{m}$ の場合が $\sigma_M=30\text{MPa}$ であり、その他の粒度では $\sigma_M=40\sim 50\text{MPa}$ である。これはYSZのバルク材の約1/20の値である。このように、セラミックスの溶射皮膜の特性はバルク材のそれと大きく異なっていることが判る。これも、溶射皮膜の組織・構造がバルク材のそれとは異なっていることによるものであり、Fig. 4-16に示し



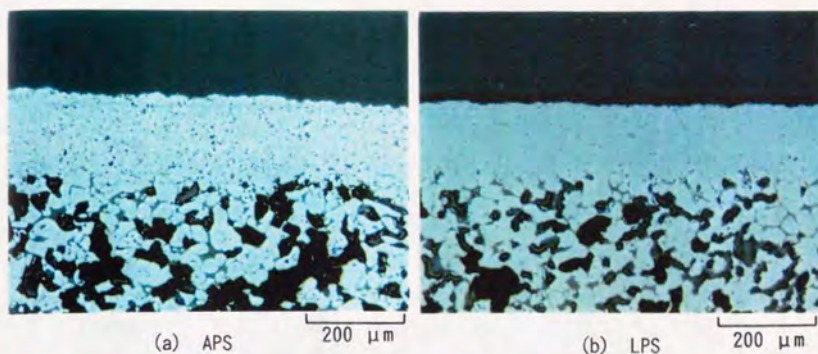


Fig. 4-15 Microstructures of plasma sprayed coatings of YSZ

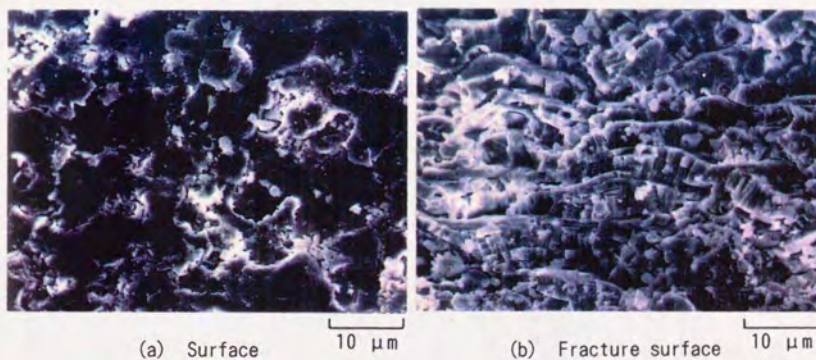


Fig. 4-16 SEM photographs of surface and fracture surface of YSZ coating (APS)

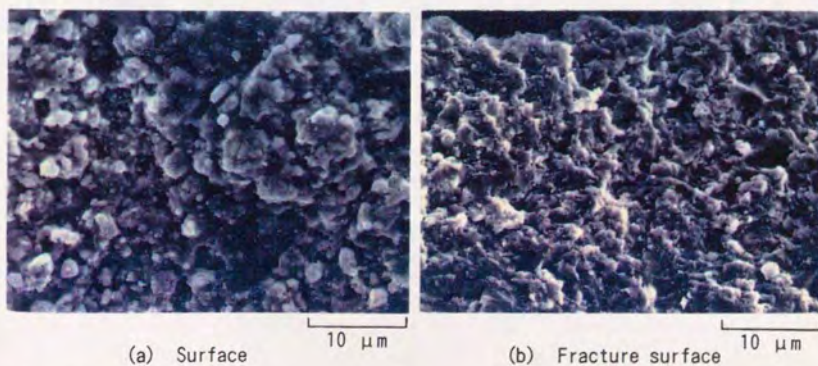
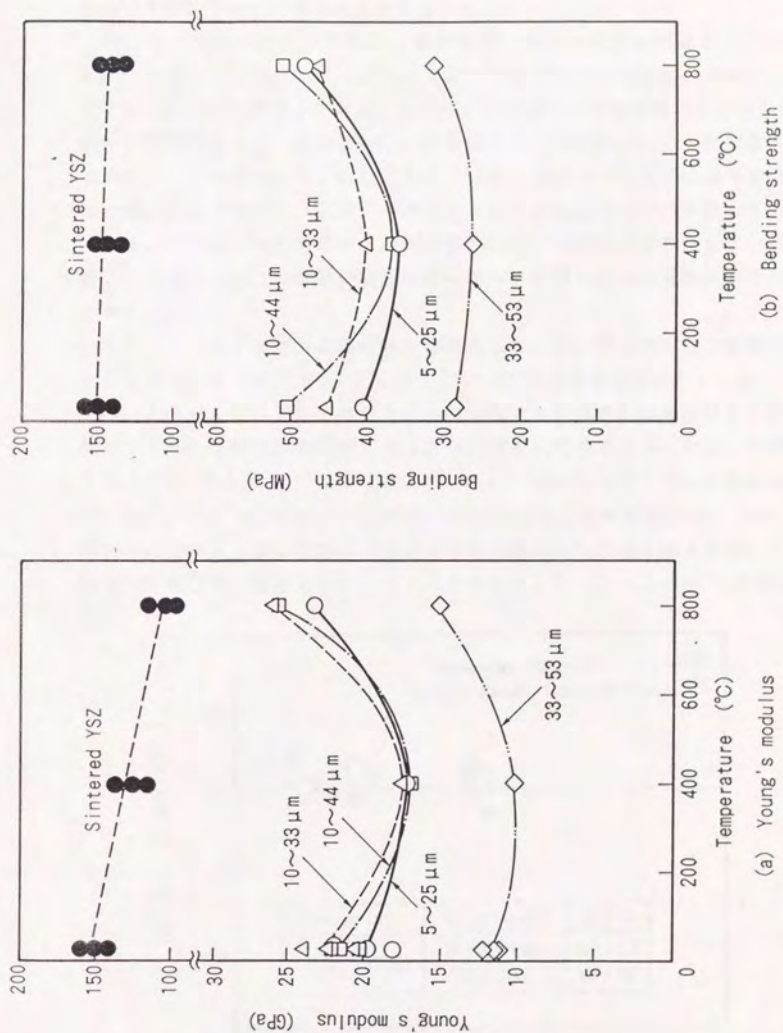


Fig. 4-17 SEM photographs of surface and fracture surface of YSZ coating (LPS)





たように偏平化した粒子内の微小割れの存在や粒子間の密着性の問題などが機械的特性を特徴づけているものと考えられる。

Fig. 4-19はYSZのプラズマ溶射皮膜の厚さと表面の残留応力の関係を示す。Fig. 3-21(P.63)でYSZのプラズマ溶射皮膜には残留応力が認められないことをX線法と弛緩法とで確認している。ここでも、溶射皮膜の厚さを0.2～0.8mmの範囲で変化させ、基材の材質を炭素鋼またはSUS304としても残留応力は認められない。これはFig. 4-16に示したようにYSZの溶射粒子は偏平化後その内部に微小割れが発生し、凝固、冷却過程で発生する応力を自ら解放していることによる。しかし、セラミックス溶射皮膜の全てが残留応力が存在しないとは言えず、セラミックスの材質や溶射条件によっては残留応力の発生は十分あり得ると思われる。

YSZのプラズマ溶射皮膜の熱的特性として、その熱伝導率及び線膨張係数はそれぞれFig. 3-24(P.67)とFig. 3-26(P.68)に計測結果を示している。

Fig. 4-20はYSZの大気中及び低圧プラズマ溶射皮膜の緻密特性を評価した結果であり、溶射材料の粒度とガス透過係数Kの関係で示している。大気中のプラズマ溶射はTable. 2-3(P.27)に示した2つの装置とそれぞれの基準条件を用い、低圧プラズマ溶射はプラズマアーク電流850A、溶射距離200mm、雰囲気圧力50Torrの条件とした。大気中プラズマ溶射皮膜のガス透過係数は使用した溶射装置及び溶射材料の粒度分布に、ほとんど関係なく $K = 2 \sim 3 \times 10^{-6}$ (単位省略)で

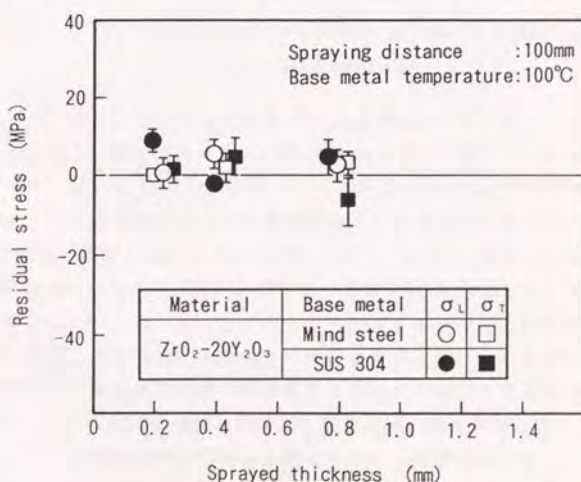


Fig. 4-19 Effect of sprayed thickness on residual stress of YSZ plasma sprayed coating

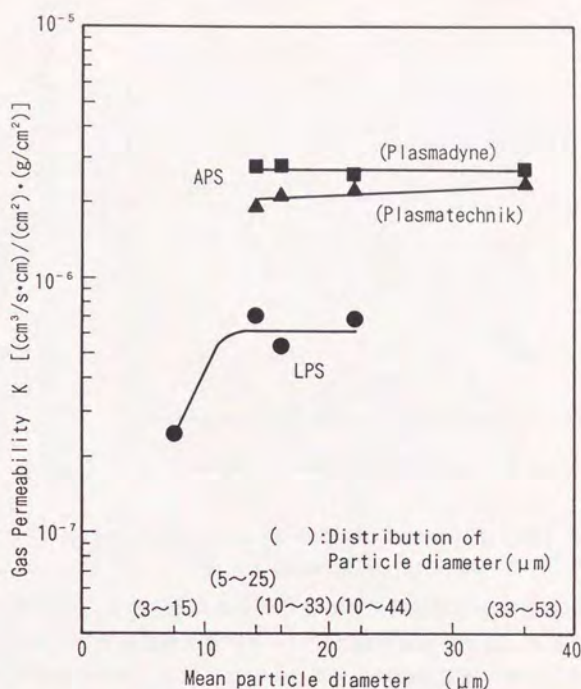


Fig. 4-20 Effect of particle diameter on gas permeability of YSZ plasma sprayed coating

ある。一方、低圧プラズマ溶射皮膜のガス透過係数は大気中プラズマ溶射皮膜のそれよりも低く、溶射材料の粒度が3~15 $\mu$ mでさらに低下している。なお、大気中プラズマ溶射では3~15 $\mu$ m粒度分布のYSZは溶射皮膜が形成されなかった。

Fig. 4-21は大気中プラズマ溶射皮膜のガス透過係数に及ぼす2次プラズマガス(H<sub>2</sub>)流量の影響を示す。H<sub>2</sub>の流量が2~14 l/minの範囲内ではガス透過係数の変化はほとんど認められない。プラズマガスにH<sub>2</sub>を添加するとプラズマアーク電圧が増し、プラズマジェットの出力量も増加するが、YSZ溶射皮膜の緻密特性については、この実験条件範囲内では影響を及ぼさないことが判る。Fig. 4-22は低圧プラズマ溶射皮膜のガス透過係数に及ぼす2次プラズマガス(He)流量の影響を示す。Fig. 4-21の場合と異なり、溶射皮膜のガス透過係数はHe流量に大きく影響され、He流量が約12 l/minを超えるとガス透過係数は著しく増加し、緻密特性が低下する。プラズマガスにHeを添加することはH<sub>2</sub>の場合と同様、プラズマジェットの出力量増大に寄与するが、この実験ではプラズマジェットの出力量増大によって溶射皮膜の緻密特性は低下する結果となっている。



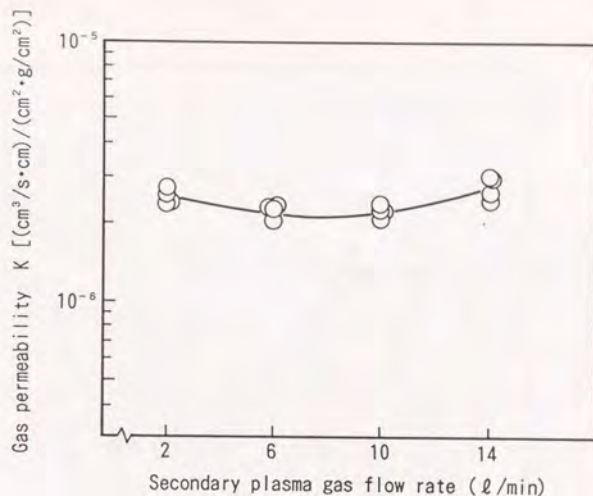


Fig. 4-21 Effect of secondary plasma gas ( $H_2$ ) rate on gas permeability (YSZ, APS)

したがって、この実験によって得られた溶射皮膜を染料浸透探傷検査を行った。その結果、ガス透過係数が $K=10^{-5}$ と緻密特性が著しく低下した溶射皮膜には割れが認められた。このようにセラミックス溶射皮膜の緻密特性は皮膜そのものの緻密性と同時に皮膜に発生する割れも考慮する必要がある。Fig. 4-22においてプラズマジェットの出力の増大によってYSZの溶射皮膜に割れが発生した原因としては、溶射中、溶射皮膜に発生する熱応力が増大したことが考えられる。

Fig. 4-23はYSZの低圧プラズマ溶射における溶射距離とガス透過係数の関係を示す。また、溶射中に基材表面にArガスを吹付けながら溶射した場合の結果も示している。溶射距離が短い場合は、溶射皮膜の緻密特性が低下しており、基材表面を冷却した方が、より短い溶射距離まで緻密度を保っている。例えば、溶射距離が180mmでは冷却ありの場合は $K=2 \times 10^{-7}$ であるのに対し、冷却なしの場合は $K=1.5 \times 10^{-6}$ と緻密特性が低くなっている。溶射距離が短くなるとプラズマジェットによる溶射皮膜への熱応力が増して、溶射皮膜に割れが発生するため、基材表面にガスを吹付け冷却することが割れ発生を抑止するのに効果的であることが判る。次に、溶射皮膜のそのものの緻密度を向上させるために、プラズマトーチの電極(アノード)を改造し粉末供給角度を変化させた実験を試みた。Fig. 4-24は低圧プラズマ溶射皮膜のガス透過係数と粉末供給角度の関係を示す。粉末供給角度が10degで $K=7 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$ となり、溶射皮膜の緻密特性の向上が得られている。

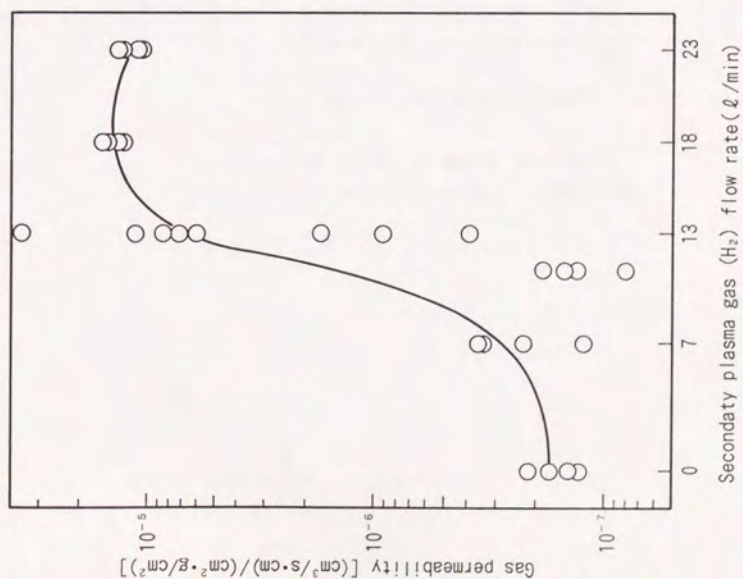


Fig. 4-22 Effect of secondary plasma gas (He) on gas permeability (YSZ, LPS)

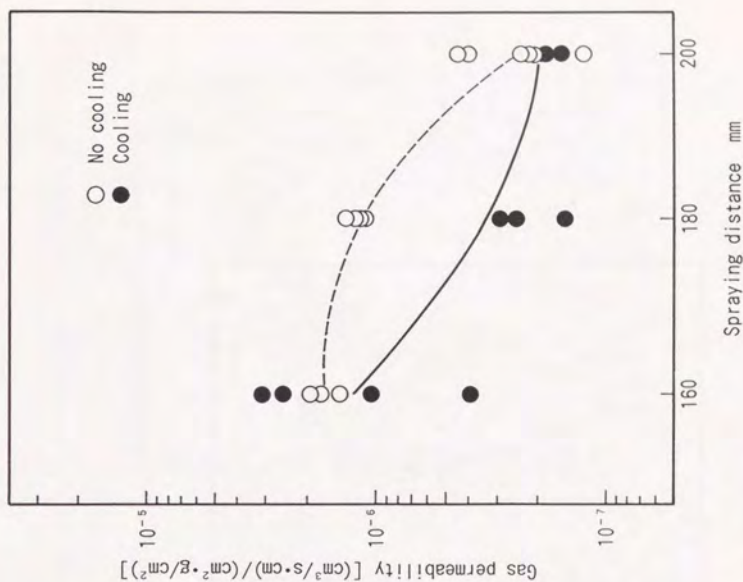


Fig. 4-23 Relation between spraying distance and gas permeability (YSZ, LPS)

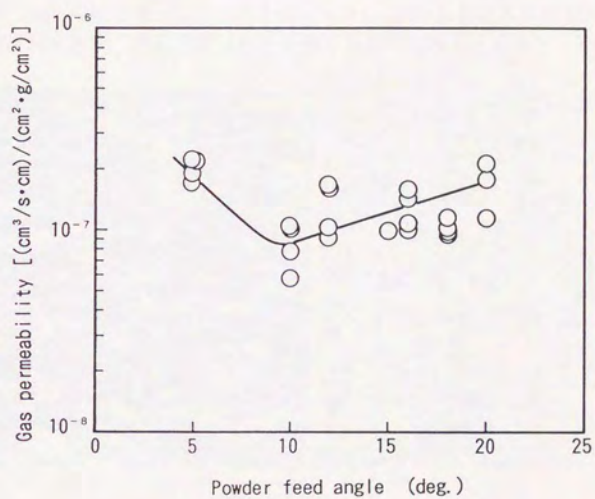


Fig. 4-24 Effect of powder feed angle  
on gas permeability (YSZ, LPS)



#### 4.3.3 複合材料

Fig. 4-25は、80Ni-20CrとYSZの大気中プラズマ溶射による複合溶射皮膜の断面の顕微鏡組織を示す。プラズマ溶射は、Plasmatechnik社の装置を用いTable. 2-3 (P.27)に示す条件を用い、溶射距離は120mmとした。また、溶射皮膜中の80Ni-20CrとYSZの比率は、それぞれの粉末供給量の比を変化させて制御した。溶射材料の粒度分布は、80Ni-20Crが44~105 $\mu\text{m}$ 、YSZが10~44 $\mu\text{m}$ である。顕微鏡組織において白色部はNi-Cr合金相であり、灰色部はYSZであり一部80Ni-20Crの酸化層が含まれている。80Ni-20CrとYSZは溶射皮膜中に均質に分散されており、それぞれの粒子が扁平化して堆積していることが判る。

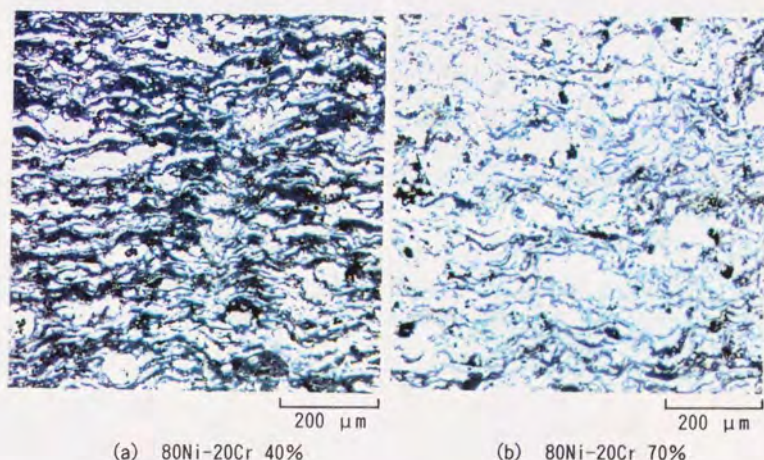
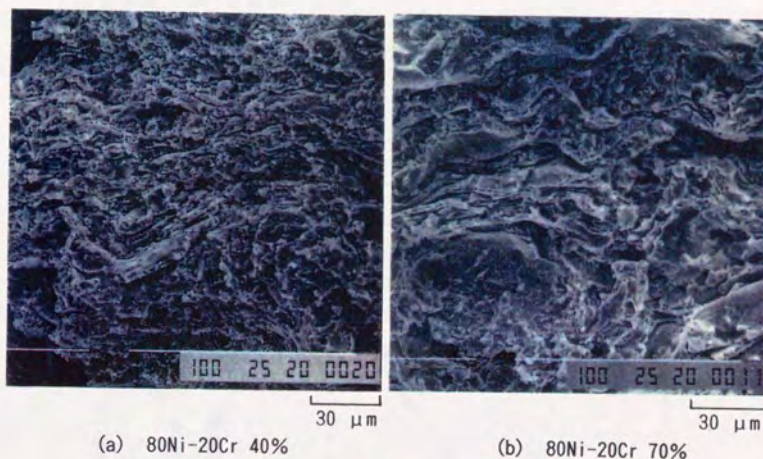


Fig. 4-25 Microstructures of plasma sprayed coatings mixed 80Ni-20Cr and YSZ

Fig. 4-26は、同じ溶射皮膜の破面のSEMによる観察結果である。金属(Ni-Cr)溶射皮膜の破面では粒子間がすべて分離した様相を呈した部分が多いが、複合溶射皮膜ではそれが比較的少ない。また、セラミックス(YSZ)溶射皮膜の破面では扁平化した粒子内の破断面が多いが、複合溶射皮膜では、そのような特徴的な形態も顕著ではない。このように、金属またはセラミックスの溶射皮膜では、その破面の形態が溶射皮膜の組織、構造を反映している状況を呈しているが、複合溶射皮膜では、それが必ずしも明瞭ではない傾向がある。

Fig. 4-27はプラズマトーチへの80Ni-20CrとYSZの供給比率と溶射皮膜中の80Ni-20Crと酸化物相(YSZとNiCr合金の酸化物)の比率の関係を示す。溶射

皮膜中の80Ni-20Crと酸化物相の比率は、上記の顕微鏡組織から酸化物相である灰色部を画像処理によってその面積比率から求めた。両者の間には直線関係はなく、むしろ双曲線的関係が存在する。これは、YSZの方が80Ni-20Crよりも付着効率が低いためと考えられる。



(a) 80Ni-20Cr 40% (b) 80Ni-20Cr 70%

Fig. 4-26 SEM photographs of fracture surface of plasma sprayed coating mixed 80Ni-20Cr and YSZ

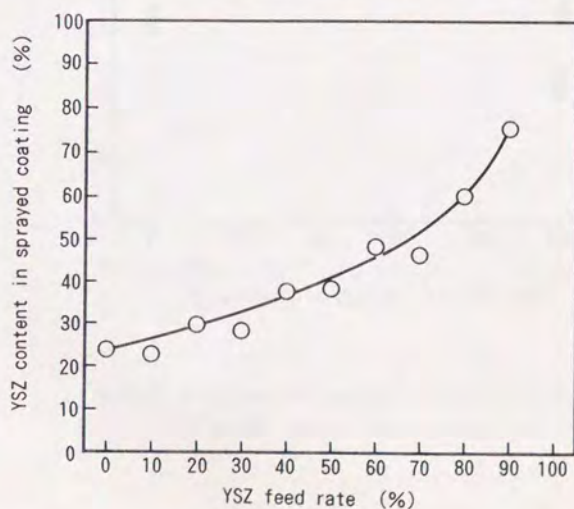


Fig. 4-27 Relation between YSZ feed rate and YSZ content in coating



Fig. 4-28は80Ni-20CrとYSZの複合溶射皮膜のヤング率を示す。データのばらつきは大きい、溶射皮膜のヤング率はYSZの比率に対して直線的に減少する傾向が認められる。Fig. 4-10及びFig. 4-18に示した80Ni-20Cr及びYSZの溶射皮膜のヤング率と対比すると、YSZの溶射皮膜のヤング率は20~25 GPaであり、Fig. 4-28の直線関係の延長線上にのるが、80Ni-20Crの溶射皮膜のヤング率は約45 GPaであり、その延長線になく低い値となっている。

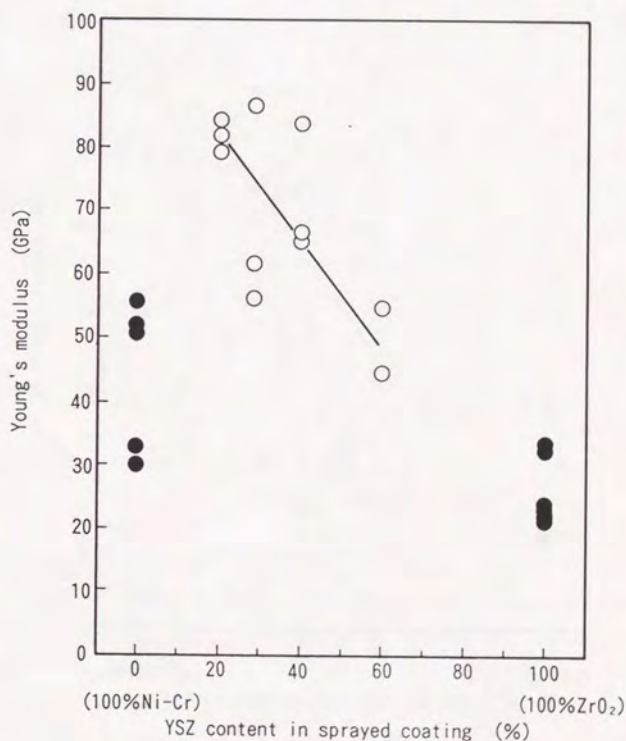


Fig. 4-28 Effect of YSZ content on Young's modulus of plasma sprayed coating mixed 80Ni-20Cr and YSZ



Fig. 4-29は同じく80Ni-20CrとYSZの複合溶射皮膜の曲げ強さとYSZの比率の関係を示す。溶射皮膜の曲げ強さはYSZの比率の増大にしたがって直線的に減少する傾向が認められ、上記のヤング率の計測結果と同様である。また、YSZの溶射皮膜の曲げ強度はFig. 4-29の直線関係の延長線上にあり、これもヤング率と同様の傾向である。

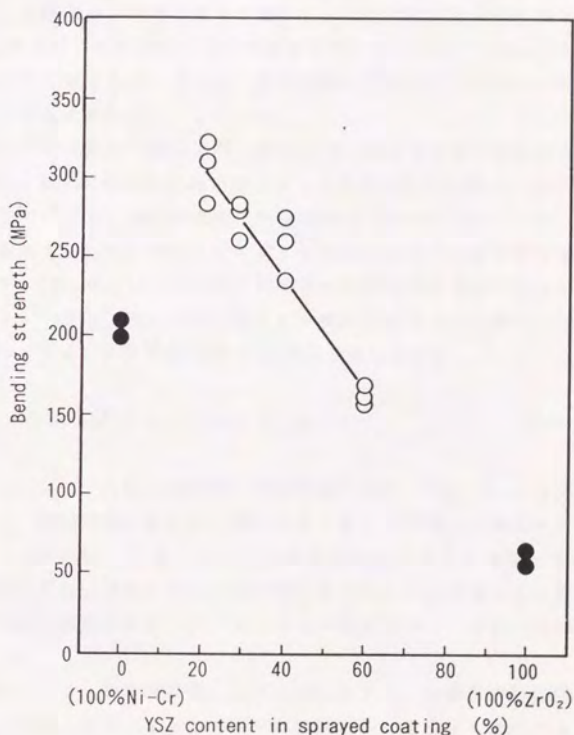


Fig. 4-29 Effect of YSZ content on bending strength of plasma sprayed coating mixed 80Ni-20Cr and YSZ

Fig. 4-30は上記の曲げ強さを計測する3点曲げ試験において破断した溶射皮膜の破断面近傍の断面組織を光学顕微鏡及びSEMによって観察した結果である。溶射皮膜の曲げによる破断面はYSZの比率が多い場合には比較的直線的であり、80Ni-20Crの比率が多くなると破断面に凹凸が認められてくる。これは前者ではYSZの粒子内破断が支配的であるのに対し、後者では80Ni-20Crの粒子間やYSZとの粒子間のすべりによる破断が現われてくるためと考えられる。

また、破断面から内部に向って偏平化した粒子間を通る割れ(または粒子間の剝離)が観察され、破断面から比較的離れた所にもこのような割れが独立して存在することが特徴的である。これは、溶射皮膜が変形を受ける場合に粒子間のすべりが生じている可能性を示すものである。

Fig. 4-31は溶射皮膜中の酸化物の比率と熱伝導率及び線膨張係数の関係を示す。溶射皮膜の熱伝導率は酸化物つまりYSZの比率を増すと急激に低下し、約50%以上ではYSZの溶射皮膜の熱伝導率の3倍以内の値となる。複合材料の熱伝導率を考える場合、平行平板モデルまたは球状粒子分数モデルを相定することが多いが、Fig. 4-31に示した熱伝導率の計算結果は平行平板モデルを用いたものである。つまり、熱伝導率の異なる平板を重ね合わせた場合に熱流が平板に垂直に流れる場合の複合熱伝導率 $\lambda_c$ は次式で表わされる。

$$1/\lambda_c = (V_1/\lambda_1) + (V_2/\lambda_2) \quad (4-1)$$

ここで、 $V_1$ 、 $V_2$ は各構成相の体積分率であり、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ は各構成相の熱伝導率である。溶射皮膜の場合は、偏平化した粒子が堆積して形成されているため、全体としては(4-1)式で表わされる平行平板モデルが成立つものと考えられる。線膨張係数は溶射皮膜中の酸化物つまりYSZの比率と直線関係にあり、複合溶射皮膜の線膨張係数 $\alpha$ は、それぞれの構成相の $\alpha$ とその比率が判れば容易に推定できる。

Fig. 4-32は、Mo基材表面に80Ni-20CrとYSZの複合溶射皮膜を形成し、これを均一加熱、冷却によってそれぞれの構成相に発生する熱応力をX線法によって計測した結果である。YSZの応力は、加熱、冷却に拘らずほぼ0であり、溶射皮膜と基材の熱膨張率差による応力は主として80Ni-20Crが受け持っていることが示される。YSZのみの溶射皮膜は残留応力がほぼ0であることがFig. 4-19でも示されており、複合溶射皮膜になってもYSZには応力が発生しない。



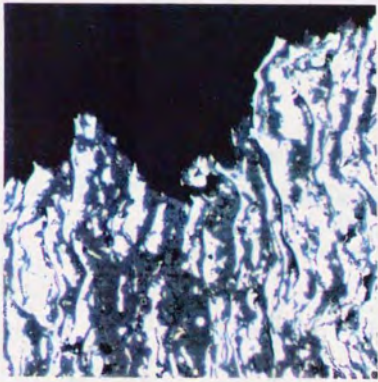
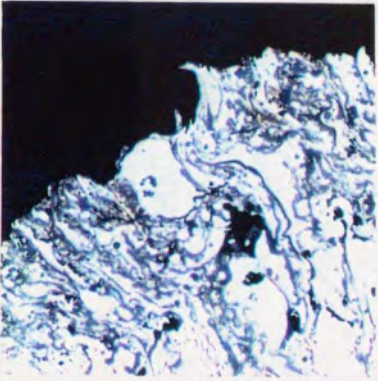
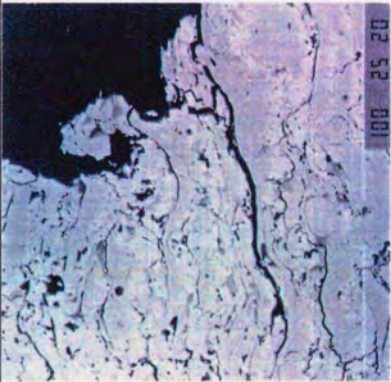
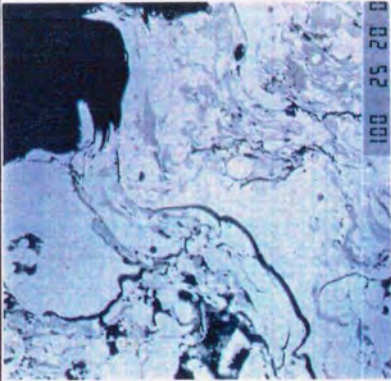
	80Ni-20Cr 40%	80Ni-20Cr 70%
Optical microscopy  ×200		
SEM  ×500		

Fig. 4-30 Sectional microstructures around fracture surfaces of plasma sprayed coatings mixed 80Ni-20Cr and YSZ



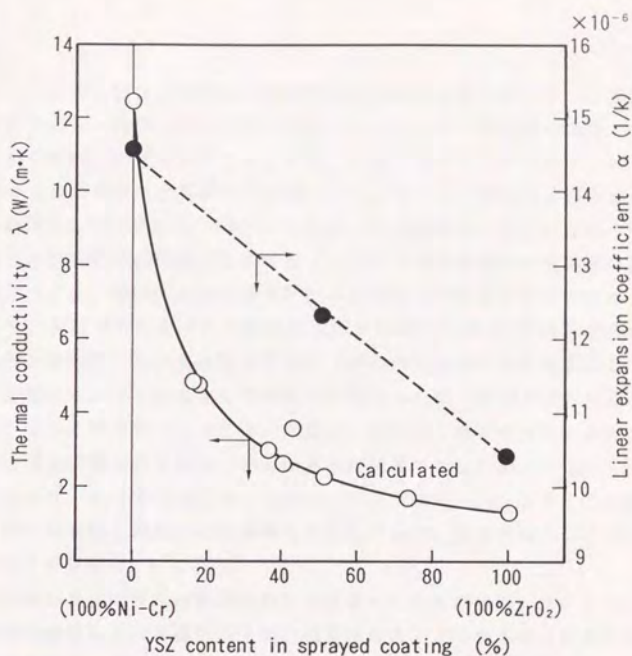


Fig. 4-31 Effect of YSZ content on thermal conductivity and coefficient on linear expansion coating

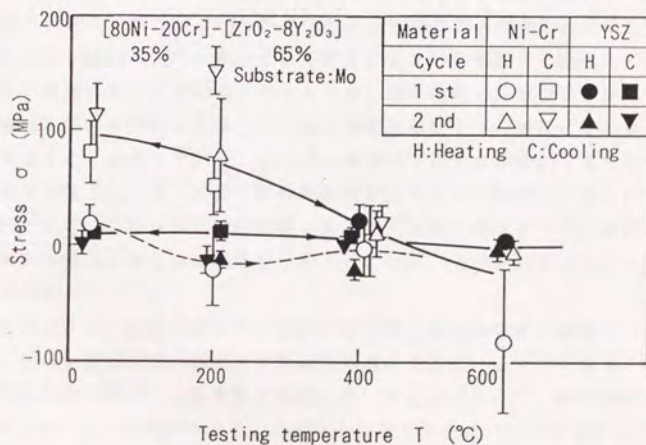


Fig. 4-32 Thermal stresses on sprayed coating mixed [80Ni-20Cr] 35% and [ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 65% (substrate : Mo)

#### 4.4 考察

プラズマ溶射皮膜は、溶融した溶射粒子が基材及び既に形成された皮膜の表面に衝突して偏平化し、堆積を重ねて形成されていることが溶射皮膜の組織、構造を観察することからも明らかである。このことは、金属、セラミックス及びそれらの複合溶射皮膜のいずれについても基本的に共通である。ただし、溶融が不完全であったり未溶融粒子が溶射皮膜中にかなり存在していることも事実である。したがって、溶射皮膜と基材との密着性や機械的特性の特徴は、このような皮膜の形成過程に起因することが多いといえる。衝突した溶射粒子は次の溶射粒子が衝突するまでには十分な冷却時間があり、基材や溶射途中の皮膜の温度は平均的には数100℃以下である。したがって、基材と溶射粒子及び溶射粒子間の接合がいわゆる融合や拡散接合という形態ではなく、運動エネルギーを有する溶融粒子が衝突した際に基材や溶射皮膜の表面に非常に接近してある種の分子間力によって密着していると考えられる。また、金属系の溶射皮膜の場合は溶射粒子の酸化物層の形成が無視できない要因となっている可能性がある。つまり、本実験結果において50Ni-50Crと80Ni-20Crとでは溶射距離に対する溶射皮膜の密着強さ挙動が異なる傾向を示しており、粒子の酸化による発熱や酸化物層厚さなどが影響している。

溶射皮膜の機械的特性の評価において荷重-たわみ曲線がヒステリシスを描くことや、破面の観察などから溶射粒子間の密着性の大小がこれらの挙動を支配する大きな因子とみられる。溶射皮膜の破面の観察からも溶射粒子が剥離している部分や完全に密着した状態のものが混在している。このことから、溶射皮膜を構成している全ての溶射粒子間が同様の密着性を有しているのではなく、ある分布をもっていることが示される。また、第2章で明らかにしたように溶射粒子の飛行速度はある計測点においてもかなり幅広い速度分布を示しており、各々の溶射粒子の衝突時の温度、速度の値は広い範囲にわたっていると考えられる。溶射材料の粒度分布を変化させて溶射皮膜の機械的特性を評価した場合に、ある粒度分布以上から急激にそのヤング率や速度が低下することが判っており、この時に溶射粒子の大半がそのエネルギー(温度、速度)が大きく低下し、多くの粒子間の密着性が低くなって機械的特性を低下させたものと判断される。溶射皮膜の緻密特性を評価した場合も低圧プラズマ溶射において粒度分布がある値以下から急に緻密度が向上しており、上記と同様の内容であることを示唆している。

このように、現状のプラズマ溶射皮膜は粒子間の密着性が幅広く分布した状態であり、これが溶射皮膜の密着性や機械的性質を律速している。つまり、溶射過程における溶射粒子の温度、速度挙動を制御し均一なものにすれば、溶射皮膜の特性は飛躍的に向上することが期待される。このことは緻密特性についても同様である。

したがって、プラズマジェットの状態、溶射材料の粒子の形態及びプラズマジェットへの粒子の導入が非常に重要であり、これを制御することが必要である。第2章で



説明した溶射プロセスの計測・診断はこのような意味からも重要であり、プラズマジェットと粒子の溶射過程に関する多くの知見から、溶射皮膜の形成とその特性を推定することができる。今後はさらにその精度を向上させることにより、プロセスを制御することが可能になる。例えば、高周波プラズマまたは直流アークプラズマと高周波プラズマも組合せたハイブリッドプラズマを用い、直流アークプラズマジェットではできなかった粒子速度の中低速域の制御を可能とし、溶射粒子を制御して皮膜の特性を向上させる試みもなされている<sup>46), 47)</sup>。

本実験結果において、金属系の溶射皮膜には引張りの残留応力が認められた。これは溶射粒子が溶融状態で基材に衝突して付着し、冷却される際の溶射皮膜の収縮が基材によって拘束されることによって熱応力が生じ、これが残留応力となる。この熱応力が生じはじめる温度を $T_e$ とし、残留応力に及ぼす影響因子の解釈を簡単にするため、次のように仮定する。

- ① 溶射皮膜の縦弾性係数及び線膨張係数は、 $T_e$ から室温 $T_0$ までの間一定として、それぞれ $E_c$ ,  $\alpha_c$ とする。
- ② 溶射皮膜は一度に形成されたものとする。
- ③ 熱応力は平面熱ひずみ問題で近似できる。

以上の仮定をおけば、円筒の端から十分離れた位置での残留応力 $\sigma_r$ は、軸方向と円周方向で等しく次式で表わされる。

$$\sigma_r = \{ (E_c E_M A_M) / (E_c A_c + E_M A_M) (1 - \nu) \} \{ \alpha_c (T_e - T_0) - \alpha (T_M - T_0) \} \quad (4-2)$$

ここで、 $T_M$ は溶射皮膜が $T_e$ になった時の基材の平均温度、 $E$ は縦弾性係数、 $\nu$ はポアソン比、 $\alpha$ は線膨張係数、 $A$ は断面積、添字 $C$ は溶射皮膜、 $M$ は基材を表わす。

Ni-Cr合金の $\alpha$ は基材(炭素鋼, SUS304)のそれよりもやや低い、 $T_e$ は $T_M$ よりもかなり高温と推察されることから、溶射皮膜には引張りの残留応力が生じたものである。また、Fig. 4-12に示すように溶射皮膜の厚さに比例して残留応力は僅かに低下する傾向にあるが、(4-2)式からもこの傾向になることがいえる。すなわち、 $T_M$ は本実験条件の範囲では変わらないと考え、 $A_c$ だけが変わるとすれば $A_c$ が大きくなるほど残留応力が小さくなることが判る。

溶射皮膜の熱的特性においてその熱伝導率がバルク材よりも低い値を示したが、これは溶射皮膜に存在する気孔の影響も考えられるが、粒子間の熱抵抗がバルク材の粒界と比較して大きいと推察されることから、溶射皮膜の形成過程に起因するところも大きい。このことは溶射皮膜の伝導率は溶射条件によっても変化する可能性があり、先に示したセラミックスと金属の混合比を変化させて熱伝導率を制御することに加え、溶射条件によってこれを制御できる可能性を示唆している。



## 第5章 高温機能材開発への応用

### 5.0 概要

プラズマ溶射の実機への適用は、従来そのほとんどがTable. 1-1 (P. 3)にも示したように、耐摩耗、耐熱及び耐食性を目的としたものであり、対象部材の形状も比較的単純なものが多い。また、使用温度も500℃以下が大半であり、これよりもさらに高温で使用する耐熱性を目的とする場合は静的な使用環境である。さらに、溶射皮膜に高度の緻密性が要求される低温腐食への使用は未だ例がない。このように、従来のプラズマ溶射の適用は使用環境が比較的緩やかであり、基礎的な溶射皮膜の特性とそれによる溶射プロセスと皮膜組織の最適化がなされていない場合が多かった。

一方、第1章で述べたように、近年の環境問題やエネルギー事情により各種機器には高性能化、省エネルギー化及び高機能化が強く求められている。したがって、これらの要求を実現するために、プラズマ溶射はさらに厳しい使用環境への適用や高機能膜形成法としての利用が今後の重要な課題となることは明らかである。前章までに、溶射プロセスの計測・診断と溶射皮膜の評価法開発により、溶射プロセスの定量的な理解が深まり、溶射皮膜の基礎的な特性評価が可能となった。さらに、低熱伝導率で電解質としての機能も有するYSZ及びアンダーコート材として多用される80Ni-20Crと、耐酸化性が優れる50Ni-50Crについて溶射実験を行い、それぞれの溶射皮膜の特性を明らかにするとともに、溶射プロセスを制御し、その特性の最適化も可能とした。

本章ではこれらの成果を踏まえ、プラズマ溶射の高温機能材開発への適用として、高効率原動機の開発を狙った断熱ターボコンパウンドエンジン及び直接発電システムの中でも高効率で排ガスがクリーンな固体電解質型燃料電池の開発例を述べる。断熱ターボコンパウンドエンジンへの適用は、燃焼室における冷却損失を低減するために燃焼室を構成する部品の触火面に低熱伝導率の溶射皮膜を形成することが目的である。冷却損失の低減効果を向上させるには熱伝導率が低く、厚膜の溶射皮膜の形成が必要であり、そのために溶射材料としてはYSZを用い、また80Ni-20Crとの混合層を設けることで厚膜化を可能としている。さらに、溶射皮膜には大きな温度勾配が生じ、これによる割れ、剝離に対する耐久性についてもその機械的、熱的特性から検討している。

固体電解質型燃料電池は、燃料である水素、メタンガスなどと空気との間にYSZ膜を配置し、両者の酸素分圧の差により起電力が生じることを利用したものであり、YSZ膜の両側にはそれぞれ燃料極及び空気極の電極膜が形成され、1つの電池を構成している。電解質膜は酸素イオン導電性が高いことと、ガスを透過をさせない緻密性が特に必要である。一方、燃料極や空気極はガスが拡散できるように多孔性が必要とされる。本章では、このような固体電解質型燃料電池をプラズマ溶射法によって形成し、その溶射条件の最適化によって優れた電池特性を実現している。

## 5.1 断熱ターボコンバウンドエンジン

### 5.1.1 背景

ディーゼルエンジンはシリンダ内に供給される燃料油の潜在熱エネルギーを高温、高压に圧縮された空気と混合、燃焼することによって取出し、シリンダ内ガスの圧力、温度を一層上昇して、その膨張仕事をピストンに与え軸の回転出力として取出すものである。ディーゼルエンジンの特徴としては、例えばガソリンエンジンと比較すると、圧縮比が高いため熱効率が高いことがあげられ、現在の熱機関の中では最も熱効率が高い。また、大型、大出力にできることや使用燃料の揮発性が低く安全であるという特徴もある。一方、短所としては重くて低速であることによる騒音や回転力変動が大きいなどがあげられる。ディーゼルエンジンは熱効率が高いことから、主として経済性が重視される分野、すなわち船用主機補機、トラック、バス、建設機械、農業機械、産業車両、軍用車両及び発電などで広く利用されている。

一方、ディーゼルエンジンの燃焼室を構成する壁面は1500～2000℃の高温ガスまたは火炎にさらされており、熱負荷が高く十分な耐熱構造、強度が要求されている。そのために、燃焼室まわりの壁は水或いは油によって冷却され、材料の所定の強度や耐酸化性を確保できる温度に保たれている。このことは同時に燃焼の熱エネルギーを燃焼室壁面を通して冷却水或いは冷却油に流出させることにつながり、これがディーゼルエンジンとしての大きな損失となっている。また、近年の環境問題及びエネルギー事情から、ディーゼルエンジンには排気ガスの浄化や低燃費率化が強く求められ、さらにコンパクト化、高出力や燃料多様化の対応なども同時に求められている。

このような要求に応える1つのディーゼルエンジンのタイプとして、断熱ターボコンバウンドエンジンがある<sup>48)</sup>。断熱ターボコンバウンドエンジンには、Fig. 5-1に示すように燃焼室を断熱化し冷却水損失熱を排気ガスに移し、排気タービンの出力を増し、ターボチャージャ性能を向上させ、同時に排気ガスエネルギーを動力に変換してクランクシャフトに動力として戻すものである。このようなシステムによって、熱効率を50%近くまで向上できるとされている。

ディーゼルエンジンの断熱化の手法としては、高温強度の高いセラミックスつまり $\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\text{SiC}$ などを部材とすることと、従来の金属材料部品の燃焼室壁面に熱伝導率の低い材料例えば $\text{ZrO}_2$ などのセラミックスをコーティングすることが考えられる<sup>45)</sup>。前者については、複雑な3次元構造へのセラミックスの加工技術、温度勾配による熱応力や熱ひずみへの対応及びセラミックスの信頼性評価など設計上の基本的な問題が解決されていない。一方、後者については、従来の部品への断熱コーティングという観点から設計上の問題は比較的少く、コーティングの断熱度、耐久性などの問題は課題として残すものの、実用性が高いと考えられてい



る<sup>49)</sup>。特にセラミックスのプラズマ溶射は、皮膜を比較的厚くできること、複雑な形状への対応が可能などの特徴から、実機適用への期待が大きいものである。

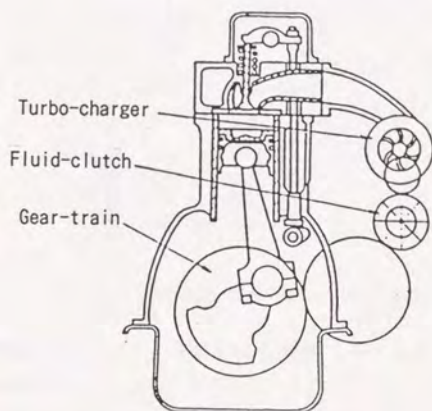


Fig.5-1 Schematic diagram of  
adiabatic turbocompound engine

#### 5.1.2 溶射皮膜に求められる機能

Fig.5-2は、ディーゼルエンジンの燃焼室の構造を示す。ディーゼルエンジンの断熱化は、この燃焼室を構成する部品の触火面からの熱の流入を極小にすることである。また、ディーゼルエンジン運転条件としては起動停止回数が多く、これにより部材は熱サイクルを受ける。また、燃焼ガス圧や部品を組立てるためのボルトの締付け力などの外的応力が付加されている。したがって、断熱ディーゼルエンジンに適用する溶射皮膜に求められる機能は高い断熱性と優れた耐久性である。

断熱性は、溶射皮膜の熱抵抗 $R$ で評価される。次式で表わされるように、溶射皮膜の熱伝導率が低く、膜厚が大きいほど $R$ は大きくなり断熱性が向上する。

$$R = t / \lambda \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

ここで、 $R$  = 熱抵抗

$t$  = 溶射皮膜の厚さ

$\lambda$  = 溶射皮膜の熱伝導率



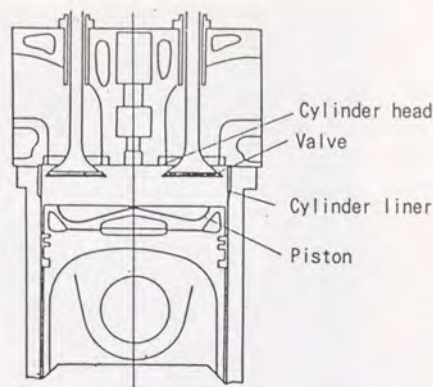


Fig.5-2 Combustion chamber of diesel engine

熱伝導率が低くて、かつ、資源的にも豊富で入手しやすい材料は $ZrO_2$ 系セラミックスである。Fig.3-24(P.67)にも示したように、YSZの熱伝導率は通常の金属材料の約 $1/10$ であり、断熱用途の溶射皮膜には $ZrO_2$ 系セラミックスが用いられる。なお、 $ZrO_2$ 単体では約 $1000^\circ C$ で立方晶と単斜晶の変態があり、これによる体積変化による割れを回避するために $Y_2O_3$ 、 $HgO$ または $CaO$ を添加して安定化させて使用される。特に、熱サイクルなどに対する耐久性は $Y_2O_3$ で安定化した $ZrO_2$ (YSZ)が性能が優れ、 $Y_2O_3$ の添加量は $6\sim 8\text{wt}\%$ が良いとされている<sup>50)</sup>。したがって、断熱ディーゼル用のYSZには $Y_2O_3$ の添加量は $8\text{wt}\%$ とした。

断熱性を向上させるためには皮膜の厚さを増すことが必要であるが、YSZ皮膜のみを厚くすると溶射時に割れや剝離が生じ、良好な皮膜は形成されない。したがって、金属材料との複合化による厚膜化が必要となる。Fig.4-31(P.102)に示したように $80Ni-20Cr$ にYSZを添加すると急激に熱伝導率は低下し、 $50\text{Vol}\%$ 以上を添加するとYSZとの熱伝導率の差は約2倍と非常に小さくなる。このことは、YSZと $80Ni-20Cr$ の複合化による厚膜化は皮膜の熱伝導率にそれほど影響を及ぼさないことを示すものである。セラミックス溶射皮膜の厚膜化の手段としては、基材表面側からセラミックスの含有率を順次増大させ、最外層を $100\%$ のセラミックス層とする積層コーティングが効果的である。つまり、セラミックスと基材の物性、つまり線膨張係数、熱伝導率や弾性率などの違いによるこれらの界面の不連続性を少なくすることにより、剝離を防止し厚膜化が可能になると考えられる。Fig.5-3は、このようにして形成したYSZと $80Ni-20Cr$ の厚さ $1.5\text{mm}$ の溶射皮膜の断面組織である。溶射皮膜中のYSZ含有率を画像解析によって求めたところ約 $50\text{vol}\%$ であった。また、この皮膜を均質組織とみなしてレーザーフラッシュ法によって熱伝導率 $\lambda_{app}$ (見掛けの熱伝導率)を計測したところ、 $\lambda_{app} \approx$

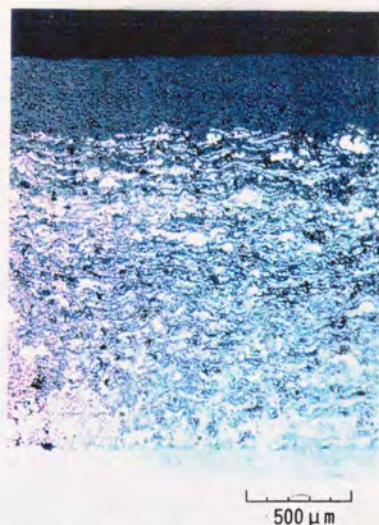
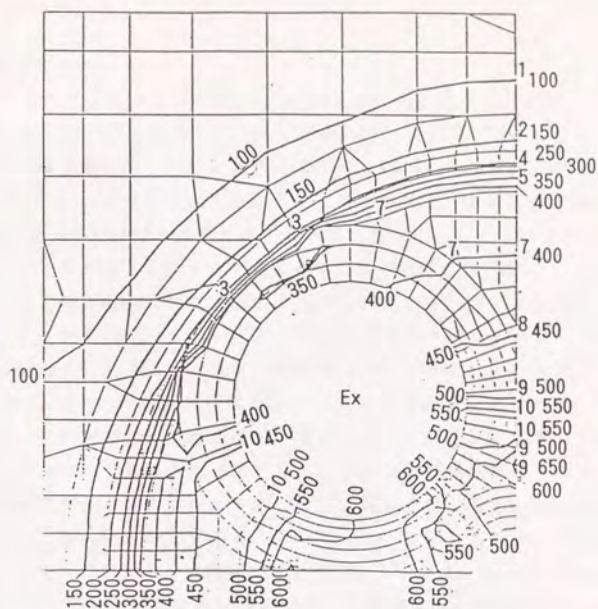


Fig. 5-3 Microstructure of graded sprayed coating of 80Ni-20Cr and YSZ

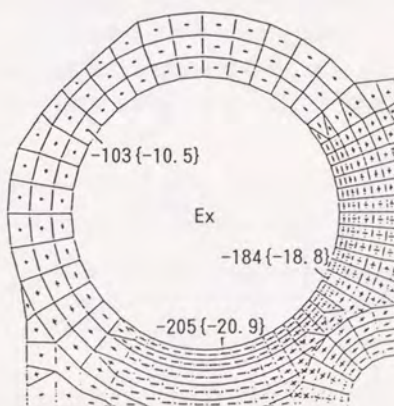
$2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、YSZの含有率が50vol%の溶射皮膜の熱伝導率とほぼ一致した。

次に、溶射皮膜の耐久性については実機の運転条件下の温度、応力の検討が必要である。Fig. 5-4はシリンダヘッドを例にその溶射皮膜の温度、応力を3次元FEMで計算した結果である。なお、溶射皮膜は80Ni-20Crに混合するYSZの比率を0から20%づつ増して100%までの8層で構成し膜厚を1.5mmとした。触火面の最高温度は615℃であり、排気ポートまわりの熱応力は $20 \text{ kgf/mm}^2$ の圧縮応力が発生している。触火面の温度は断熱性を高めればさらに上昇するが、実用的には約700℃が最大と考えられ、80Ni-20CrとYSZによる溶射皮膜を適用するに際して特に問題はないと考えられる。また、圧縮の熱応力については、圧縮応力のみでは皮膜の損傷に結びつかないが機関が停止し、冷却した後には引張りの残留応力となる可能性があり、これが溶射皮膜の割れや剝離を発生させる可能性がある。溶射皮膜の剝離は断熱性を損ねたり、その破片によってバルブシート面への噛込みやターボチャージャのタービン翼を損傷させたりするため、剝離を生じさせないような溶射皮膜の密着性が必要となる。しかし、現在、断熱ディーゼルエンジンに適用する溶射皮膜に必要な密着性の定量はできていないため、今後のこの分野の研究結果を待つとともに実機試験によって耐久性を確認、実証して行く必要がある。





(a) Temperature



(b) Thermal stress

Fig.5-4 FEM analysis of temperature and thermal stress for ceramic sprayed cylinder head



### 5.1.3 実機部品の試作

断熱ディーゼルエンジンの燃焼室の部品は、Fig. 5-2に示すようにピストン、シリンダヘッド、シリンダライナ、給気弁、排気弁である。それぞれの部品の溶射面つまり触火面の形状は異なっており、部品の形状に応じた溶射施工が必要となる。なお、試作の対象としたディーゼルエンジンはボア径150mm、ストローク160mmの水冷4サイクル機関である。溶射皮膜はFig. 5-3に示した厚さ1.5mmで80Ni-20CrとYSZの混合比を変化させた積層皮膜とした。

ピストンの触火面の形状は外周の平滑部と内部のキャビティに分かれており、キャビティは周囲のキャビティ側壁と底面の凸部から成っている。ピストンの触火面の溶射施工に先立って、先ず、溶射面加工を行った。これは溶射皮膜の厚さ1.5mmを母材(SCM435)表面から機械加工によって取除くことである。Fig. 5-5に、ピストンの溶射部の溶射面加工形状を示す。ピストンの外周の平滑部は全面溶射するのではなく最外周部は溶射せず、溶射皮膜の端部は45°の角度で連続的に溶射皮膜の厚さを薄くした。これによって、溶射皮膜の端部に働く剥離方向の応力を緩和し、耐久性を向上させることができる。次に、溶射面を十分脱脂洗浄し乾燥後、グリッドブラスト処理を行う。グリッドブラスト条件は、Fig. 3-12(P. 53)に示したブラスト時間と密着性の関係から最適時間を用いた。プラズマ溶射条件はTable. 2-3(P. 27)に示す条件を用い、80Ni-20CrとYSZの粒径はそれぞれ44~105 $\mu\text{m}$ 、10~44 $\mu\text{m}$ とした。ピストンの触火面の溶射は、キャビティ側壁とその他の溶射面を同時に溶射することができないため、それぞれ交互に実施した。ただし、キャビティ側壁をプラズマ溶射する際に、キャビティ底面がヒューム等によって汚染され密着性が低下するので、キャビティ底面を最初に溶射して、その後、キャビティ側壁を溶射することによって実用上問題のないことを確認

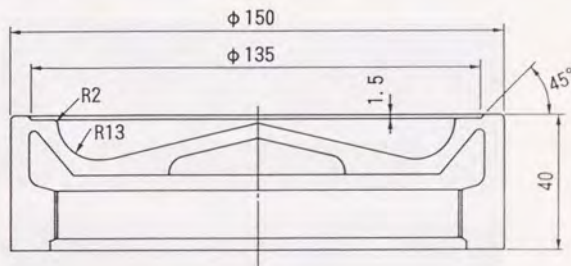
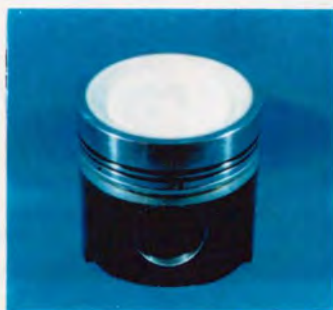


Fig. 5-5 Shape of sprayed surface of piston crown

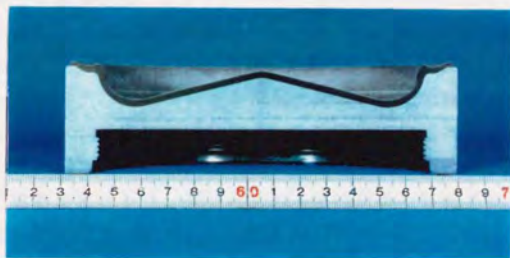
した<sup>51)</sup>。プラズマ溶射を完了後、外間の平滑部と溶射皮膜端部の盛上り部分を研削加工し、所定のピストン高さに仕上げた。Fig. 5-6に完成したセラミックス溶射ピストンと、ピストンクラウンモデルの断面組織による溶射皮膜の形成状況を示す。

シリンダヘッドの触火面は平面であるが、給気ポート、排気ポート及び燃料噴射ノズルの穴があり、この穴の周囲が溶射皮膜の端部となる。

したがって、溶射面加工は溶射皮膜の厚さ1.5mmを母材(FCD45)表面から機械加工によって取除くとともに、各種穴の周囲の端部は0.5R処理とし、触火面外周部はピストンの場合と同様45°の角度で連続的に溶射皮膜の厚さを薄くした。Fig. 5-7にシリンダヘッドの溶射部の溶射面加工形状を示す。グリッドブラスト条件及びプラズマ溶射条件はピストンの場合と同一であり、プラズマ溶射完了後、溶射面を研削加工によって所定の寸法に仕上げた。Fig. 5-8に完成したセラミックス溶射シリンダヘッドの外観を示す。



(a) Over view



(b) Cross section

Fig. 5-6 Appearance of ceramic sprayed piston



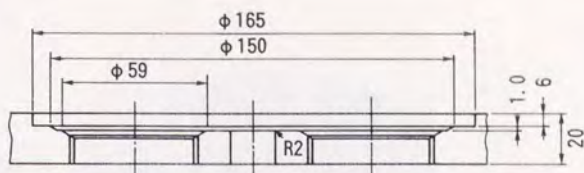


Fig. 5-7 Shape of Sprayed surface of cylinder head

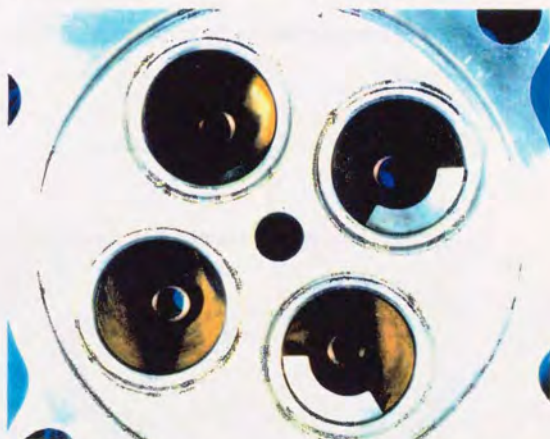


Fig. 5-8 Appearance of ceramic sprayed cylinder head

給気弁及び排気弁の触火面は弁の傘表部と呼ばれる平面部であり、そのプラズマ溶射施工は基本的にシリンダヘッドの場合と同一である。ただし、弁は高サイクルで弁座と衝撃的に開閉を繰返しているため、溶射皮膜の厚さを0.6mmとして耐衝撃性を高めた。Fig. 5-9に完成したセラミックス溶射弁の外観を示す。

シリンダライナの触火面は他の部品と異なり内筒内面である。また、ライナはピストンリングが接触して摺動するため、溶射面はピストンリングが接触しないライナ上部に限定した。Fig. 5-10にシリンダライナの溶射部の溶射面加工形状を示す。溶射皮膜はシリンダライナの上部端面まで形成することにより、研削加工時や運転時の応力に対する耐久性を向上させた<sup>52)</sup>。

グリッドプラスト条件はピストンの場合と同一であるが、プラズマ溶射は内面溶射となるため、プラズマトーチの軸と45°方向にプラズマジェットを発生させる内面溶射用プラズマトーチを用いた。プラズマ溶射条件はピストンの場合と同一である。プラズマ溶射完了後、溶射部を円筒研削盤によって所定の寸法に仕上げた。Fig. 5-11に完成したセラミックス溶射シリンダライナを示す。



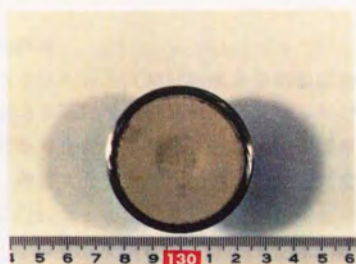


Fig.5-9 Appearance of ceramic sprayed valve

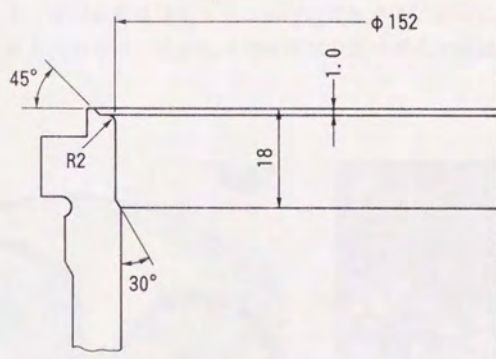


Fig.5-10 Shape of sprayed surface of cylinder liner



Fig.5-11 Appearance of ceramic sprayed cylinder liner

#### 5.1.4 実機試験と性能評価

前項で試作したセラミックス溶射部品を6気筒試験機関に組み込み、耐久性及び溶射皮膜の形成による断熱性の効果の評価を行った<sup>45)</sup>。機関の運転時間は約300時間で約20回の起動停止を行った。Fig. 5-12に試験後のシリンダヘッドの溶射面の外観を示す。剥離などの大きな損傷は認められないが、割れが多数発生していることが判る。Fig. 5-13は、このシリンダヘッドの給排気弁内部の断面マイクロ組織であるが、このような割れは溶射皮膜の最上層の100%YSZ層にのみ発生していることが示される。また、母材と溶射皮膜の界面やその他の溶射皮膜に特に変化は認められない。このようなYSZ層の割れは、Fig. 3-29(P.71)に示した実験結果からも示されるように圧縮の熱応力が冷却後、引張りの残留応力となることによって生じたと考えられる。また、この割れは機関の運転直後から認められ、その後の進展はほとんどなかったことから、さらに長時間の耐久性は十分あると考えられるが、その定量的評価は今後の研究と実績を待たなければならない。

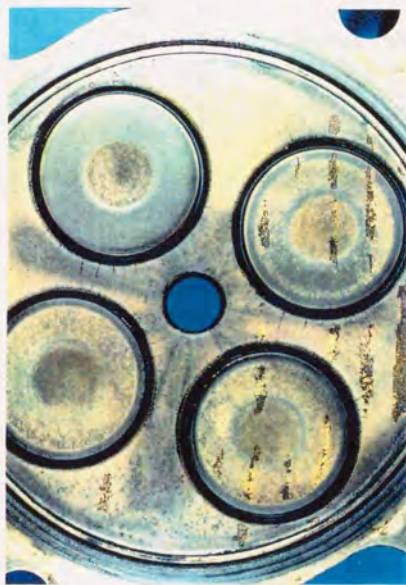


Fig. 5-12 Appearance of ceramic sprayed cylinder head after engine test



Fig. 5-13 Microstructure of graded sprayed coating of cylinder head after engine test



一方、断熱性については、Fig. 5-14に示すように排気温度の上昇と、Fig. 5-15に示すように母材温度の低下が明瞭に認められ、セラミックス溶射皮膜の効果が確認された。つまり、排気温度はセラミックス溶射により約30%上昇しており、溶射皮膜下部の母材温度は溶射皮膜がない場合と比較してピストンで30～60℃、シリンダヘッドで50～120℃低下している。また、これによって冷却損失は約30%低減されており、断熱ディーゼルエンジンの実現に向けて大きく前進したものと評価される。

この成果をもとに、今後はさらに多気筒機関の試作に進むこととなり、断熱ターボコンパウンドエンジンのシステムの開発と併せ実用化は近いものと考えられる。

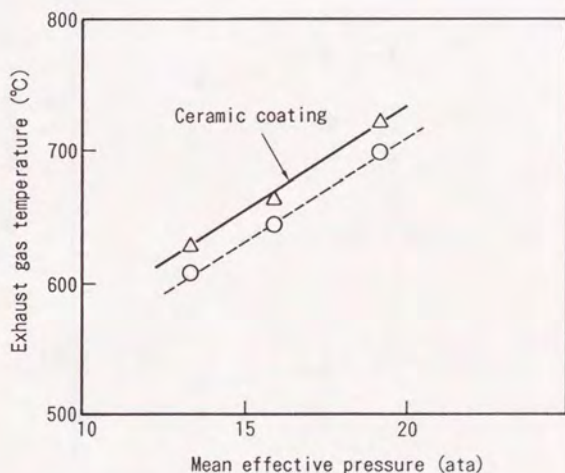


Fig. 5-14 Effect of ceramic sprayed coating on exhaust gas temperature



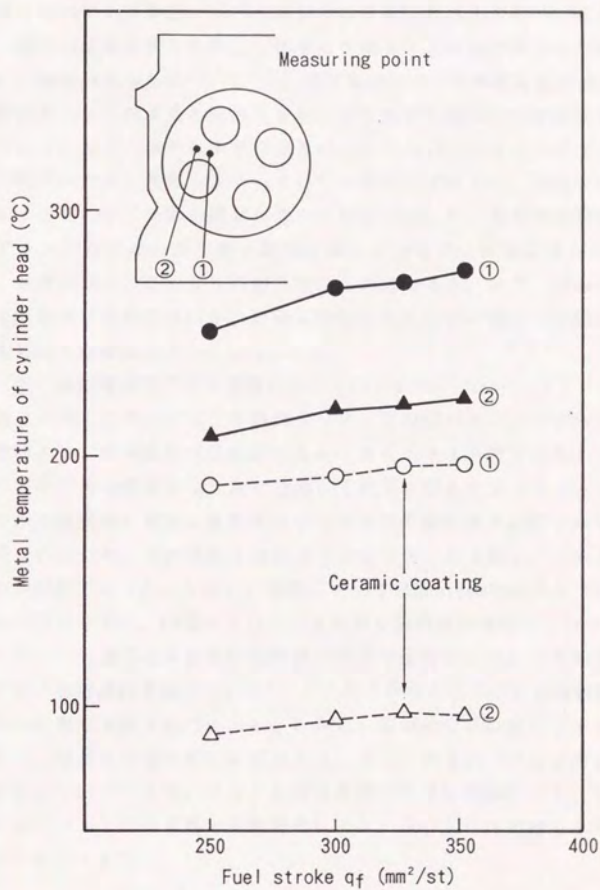


Fig. 5-15 Effect of ceramic sprayed coating on metal temperature of cylinder head

## 5.2 固体電解質型燃料電池

### 5.2.1 背景

燃料電池は、石炭や石油などの燃料がもっている化学エネルギー、すなわち、燃焼エネルギーを等温のもとで連続的に直接電気エネルギーに変換する装置であり、従来の発電方式と比較して効率及び環境などの点で非常に優れることが期待され、開発が進められている<sup>53)</sup>。燃料電池の中でも作動温度が低く、かせいかりを電解液とし、純水素と純酸素を用いる水素燃料電池は宇宙開発用として既に実用されているが、出力は数百W程度の小さなものである。これからの燃料電池は出力規模の大きな発電システムとしての開発が求められ、現在主にTable. 5-1に示す3つのシステムの開発が進められている。りん酸型燃料電池は既にMW級発電プラントの実績もあり最も開発が進んでいるが、作動温度が150~200℃と低く、熱効率がやや低くセルの耐久性にも問題がある。また、溶融炭酸塩型燃料電池は熱効率は比較的高いが、溶融炭酸塩による材料の腐食の問題が大きく実用化を阻む大きな要因の1つとなっている。

一方、固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 以下SOFC)は、作動温度が高くガスタービンや蒸気タービンとの組合せにより50%を超える熱効率が期待され、使用燃料が広範囲であることも大きな特徴である。このように、SOFCは従来の発電システムと比較して非常に優れたシステムであるが、高温作動でかつ電解質や電極に機能性セラミックスの膜形成が必要であり高度の技術が要求されるため、その開発は他の2つのシステムと比較して、あまり進んでいないのが現状であった。しかし、米国においてはWestinghouse社がCVDによるセル形成技術を用い、KW級のSOFCを試作し発電試験を行っている<sup>54)</sup>。また、我国においても電子技術総合研究所がプラズマ溶射法によるセル形成技術を用いSOFCの発電試験を試みている<sup>55)</sup>。このようなSOFCの発電試験により、その優れた特徴が実証されつつある。しかし、前者のCVD法によるセル形成は複雑であり、経済性や量産性に問題がある。また、後者のプラズマ溶射法は比較的単純な生産手段であるが、得られる溶射皮膜の性能に問題がある。したがって、本節ではプラズマ溶射皮膜の高性能化により、SOFCへの適用を可能としたことについて述べる<sup>56)</sup>。

Table 5-1 Comparison of fuel cell types

	Phosphoric acid fuel cell	Molten carbonate fuel cell	Solid oxide fuel cell
Conducting ions	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Operating temperature	150~200 °C	650 °C	800~1000°C
Efficiency (combined cycle)	40 %	45~50%	50~65%
Fuel required	High purity H <sub>2</sub> is required	CO <sub>2</sub> is required both in fuel and oxidant side	Any fuel applicable
Applicable fuel	LNG, Methanol	Oil, Coal, LNG, Methanol	Oil, Coal, LNG, Methanol
Bottoming cycle	Heat cugeneration	Steam turbine, Gas turbine	Steam turbine, Gas turbine
Structure	Plate type	Plate type	Tube type, Plate type



### 5.2.2 溶射皮膜に求められる機能

SOF Cの発電原理をFig. 5-16に示す。表面に多孔性電極膜が取付けられた電解質膜によって分けられている燃料(例えば $H_2$ )と、酸化剤( $O_2$ , 空気など)の両者の $H_2$ 濃度差によって電解質の両端面間に起電力が生じ、これに負荷を与えると電解質中を酸素イオンが空気極側から燃料極側に通過し電流が流れる。このSOF Cを構成する電解質、電極膜は溶射によって形成されている。

電解質は、このように酸素イオンの導電性を示す物質であり、現在YSZが用いられる。 $ZrO_2$ は1000℃においても $10^7 \Omega \text{cm}$ の比抵抗を有する絶縁体であるが、これに3価の金属酸化物を固溶させると $ZrO_2$ 中の4価の $Zr^{4+}$ の位置を低原子価の $Y^{3+}$ で置換し、その結果、結晶中の電気的中性条件を保つために、 $O^{2-}$ の空格子点を形成し、これが酸素イオンの導電性を表わす理由となっている。最も高い酸素イオン導電性を示す $Y_2O_3$ の添加量は約8mol%であり、その導電率は1000℃で約 $0.16 \text{Scm}^{-1}$ である<sup>57)</sup>。電解質であるYSZは高温で導電性を示すが、他の電極などSOF Cを構成する材料の中では導電率が最も低く、これがセル(電池素子)の内部抵抗を支配している。このように、YSZは薄い膜として利用し、できるだけ抵抗を低くする必要があり、さらに、燃料や酸化剤のガスを通過させてはならないので、緻密性が要求される。したがって、電解質であるYSZ膜はFig. 4-20(P.99)に示した微粒YSZを用いた低圧プラズマ溶射皮膜を適用した。また、 $Y_2O_3$ の添加量は約7mol%(12wt%)であり、上記の導電性とほぼ同様の値が得られる。

電極は、いわゆる燃料極(燃料側)と空気極(酸化剤側)の2種類であり、燃料極にはNi、空気極にはLa系ペロブスカイト型酸化物は用いられる。それぞれの電極では次の反応が生じている。

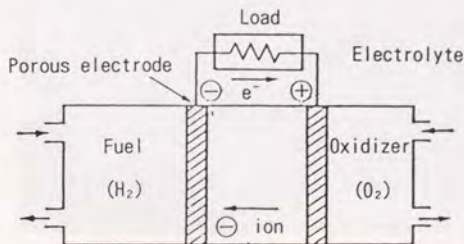
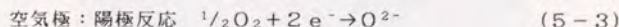
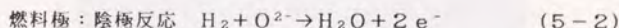


Fig. 5-16 Principle of SOFC

燃料極では電解質を通過してきた $O^{2-}$ と $H_2$ を結合させ $H_2O$ を生成する機能を持ち、これにNi膜を用い(5-2)の反応を促進する触媒作用を利用している。また、燃料極には $H_2$ ガス及び生成された $H_2O$ ガスが拡散するために、燃料極であるNi膜には多孔性が要求され、高い電子導電性も必要である。Ni膜の電子導電性については雰囲気還元性であることから金属の高い導電率が利用できるため問題となることはない。Ni膜をセルに適用する場合は、NiOの溶射皮膜を形成し、発電時にこれが還元され多孔質のNi膜となることを利用した。空気極では酸素分子をイオン化し電解質中に供給する機能を持ち、本章では $LaCoO_3$ 膜を用い(5-3)式の反応を促進する触媒作用を利用している。空気極である $LaCoO_3$ には $O_2$ ガスが拡散して侵入するため多孔性が必要であり、高温酸化雰囲気で安定かつ高い導電性を示すことが必要である。 $LaCoO_3$ 膜をセルに適用する場合は、エネルギーの低いガス炎溶射を用いた。また、得られた皮膜はFig. 5-17に示すように偏平化粒子内に多くの割れが認められ、これが多孔性にも寄与していると考えられる。

また、Fig. 5-16には示していないが、セルを電気的につなぐインタコネクタには高温で安定かつ高い導電性と緻密であることが要求され、Ni-AlやNi-Cr系の金属膜が利用される。しかし、電解質などのセラミックスと同時にセルを構成するために線膨張係数の差による熱応力の発生が原因となる割れや剥離を防止するため、インタコネクタ膜は線膨張係数を制御し、他の膜と適合させる必要がある。そのために、Fig. 4-31(P.102)に示したように金属とセラミックスの複合溶射皮膜の形成が有効であり、インタコネクタ膜にはNi-Al及びNi-Crと $Al_2O_3$ の複合溶射皮膜を適用した。

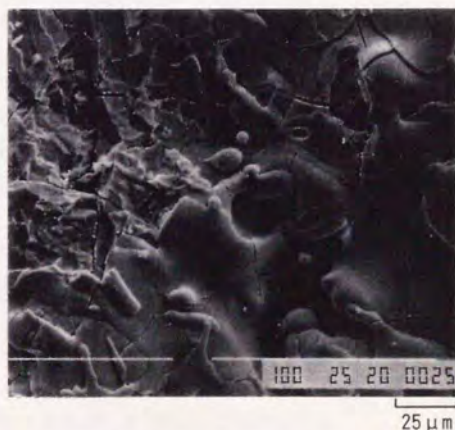


Fig. 5-17 Surface structure of  $LaCoO_3$  sprayed coating



### 5.2.3 セルの試作

Fig. 5-18にセルの断面構造を示す。S O F Cの基本構造は燃料極、電解質及び空気極の3層構造であるが、試作するセルはこれらの構成要素の他に各構成膜を支持する多孔質セラミックス基体管、各素子を接続するインタコネクタ膜、集電のためのリード膜、これらを酸化から保護する膜及び各素子を分割し、緻密性を与える気密膜で構成されている。また、リード膜の導電端部にはリード線とのはんだ付けができるように銅溶射皮膜を形成している。このように、基体管の表面に機能の異なった複数の膜が積層されて1本のセルチューブを構成している。なお、本節では1つのセルに12個の素子を形成した。

多孔質セラミックス基体管はカルシア安定化ジルコニアで製造し、その寸法は長さ710mm、外径21mm、肉厚3mmとした。セルチューブは発電試験装置との関係から基体管の中央部約300mmの範囲に12個の素子を直列に接続して1つのセルとした。セルの試作は基体管をFig. 4-1 (P.76)に示した回転トラバース装置にセットし、各構成膜を下層から順次プラズマ溶射によって所定の膜厚に形成した。セルの試作において最も重要な点は各構成膜の寸法精度(膜厚、幅)と膜質(緻密度)の制御である。

前者の各構成膜の寸法については、マスキングによってその精度を確保した。マスキングは溶射皮膜を形成しない部分に溶射粒子が付着しないことと、その部分にヒュームや飛散微粒子による汚染を防ぐものであり、プラズマトーチと基体管の間にその溶射皮膜の寸法構成に応じた窓枠(マスキング板)を設置するとともに、構成に応じた幅の銅箔を基体管に巻き付ける2種の方法を併用した。これによって各構成膜の寸法は正確に形成されることが可能となった。膜質の制御は特に電解等の緻密度が重要であり、電解質膜は前述の微粒YSZを用いた低圧プラズマ溶射によって形成した。その他の膜は基本的に大気圧プラズマ溶射によって形成した。主な構成膜の材質と厚さは下記の通りとした。

燃料極	: NiO ,	80~100 $\mu$ m
電解質	: $ZrO_2$ -12Y $_2$ O $_3$ ,	110~150 $\mu$ m
空気極	: LaCoO $_3$ ,	150~200 $\mu$ m
インタコネクタ	: 80Ni-20Al/Al $_2$ O $_3$ ,	200~250 $\mu$ m
保護膜	: Al $_2$ O $_3$ ,	200~250 $\mu$ m

なお、各構成膜の厚さはあらかじめトラバース回数と形成される皮膜の厚さの関係求めておき、これによって所定の膜厚を得ることができた。

Fig. 5-19に試作したセルチューブの外観を示す。Fig. 5-20は同じく試作したセルチューブの素子部の断面構造を示す。各構成膜が互いに良好に密着しており、正確に素子を形成していることが示される。



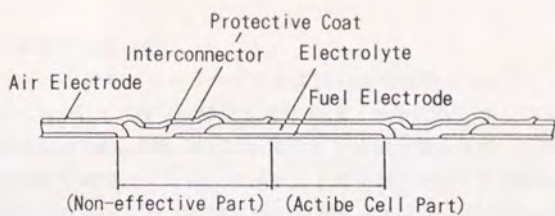


Fig. 5-18 Cell configuration

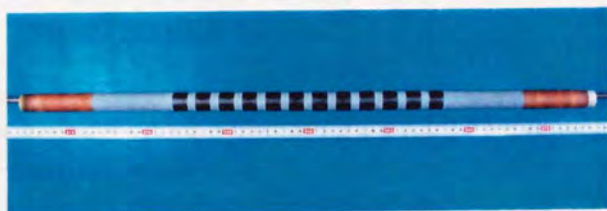
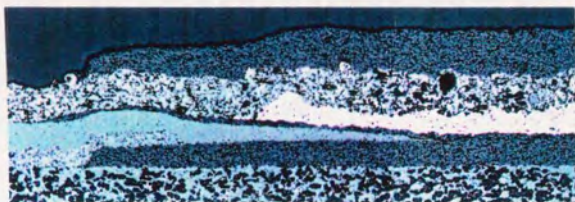


Fig. 5-19 Appearance of multi-cell SOFC



(a) Active cell part



(b) Interconnective part

Fig. 5-20 Cross sectional microstructure of cell

#### 5.2.4 発電試験と性能評価

前項で試作したセルチューブを内径30mmの管状電気炉に押し入し、セルチューブの内部に $H_2$ を1 l/min, 外部に空気を18 l/min流し、セル部を約900℃に加熱し発電試験を行った。Fig. 5-21に得られた電流・電圧特性(以下 I-V 曲線)を示す。開路電圧は12.5Vを示しており、1素子当り約1.0Vと理論値にほぼ等しい値が得られ、セルチューブの緻密性が良好であることを示している。その他のセルチューブの性能を下記に示す。

最大出力 : 35W

セル電圧 : 0.78V (於 200 mA/cm<sup>2</sup>)

燃料利用率 : 58% (於 200 mA/cm<sup>2</sup>)

このように、セルとしての性能は従来報告されたものと比較してかなり高いものが得られている。しかし、さらに実用性を向上させるためには、セルの内部抵抗の低減と緻密性の向上により燃料利用率を高めることが必要である。

Fig. 5-22は4600hの長時間発電試験結果を示す。出力の低下率は約3%/1000hであり、また、20回の200-900℃の熱サイクルによる出力低下率は6.8%であった。セルチューブはこのように良好な耐久性を示すが、実用性をさらに向上させるためには、長時間発電やヒートサイクルによる出力低下率をさらに低減する必要がある。

Fig. 5-23は長時間発電試験後のセル部の軸方向の断面組織を示す。燃料極、電解質及び空気極は組織的にはそれぞれ健全であり、剝離や割れなどの損傷は認められない。ただし、インタコネクタ膜はやや酸化が進んだ様相を呈しており、特に端部は明らかに酸化が進んでいる。また、空気極膜のX線回折を行った結果、 $LaCoO_3$ の回折線とともに1部弱い $LaO$ の回折線が認められ、 $LaCoO_3$ の1部が分解している可能性がある。 $LaCoO_3$ は、低酸素分圧領域での安定性に欠け、セル部の局所的な $H_2$ の漏洩により、その部分の酸素分圧が低下し $LaCoO_3$ が分解したと考えられる。一方、 $LaMnO_3$ 系複合酸化物は $LaCoO_3$ よりも安定であるとされており、今後は $LaMnO_3$ 系複合酸化物の利用も検討する必要がある。

試作したセルチューブはまだ改良の余地はあるものの、その性能、耐久性は十分実用性があることを示している。今後は上記のような改善を進めるとともに、セルチューブを約45本組合せた出力1kWモジュールの開発にも着手しており、近い将来プラズマ溶射によって製造されたSOFCが実用されるものと考えられる。



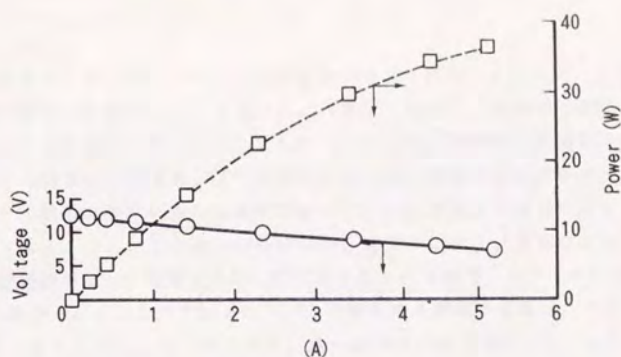


Fig. 5-21 I-V characteristic of multi-cell SOFC

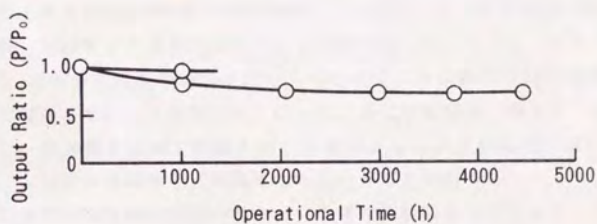


Fig. 5-22 Endurance test result of multi-cell SOFC

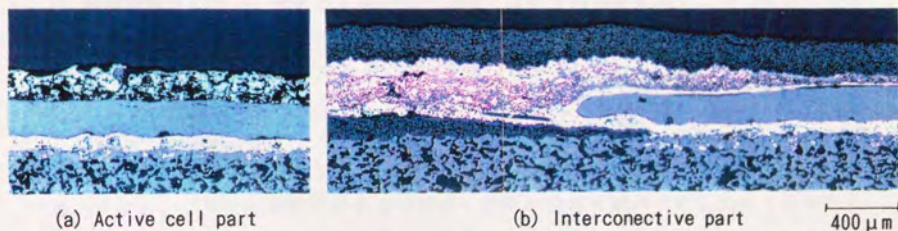


Fig. 5-23 Cross sectional microstructure of cell after endurance test



### 5.3 まとめ

前章までに得られたプラズマ溶射に関する種々の知見を踏まえ、本章ではプラズマ溶射の実機への適用について述べた。対象とした実機は高効率原動機として重要性を増してくる断熱ターボコンバウンドエンジンと固体電解質型燃料電池の2種とした。これらの機種は使用環境、溶射皮膜に求められる機能及び部材形状などが従来の適用機種と比較して非常に厳しく複雑になっており、プラズマ溶射に対して高度の技術が要求される。また、この2つの機種は現在開発中であり、本章の実機適用に関する試験・評価結果がこの開発を大きく前進させたものであり、以下その結果を要約する。

- 1) 断熱ターボコンバウンドエンジンの燃焼室を構成する部品、つまりピストン、シリンダヘッド、シリンダライナ、給・排気弁の触火面に $80\text{Ni}-20\text{Cr}$ と $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$ の積層法による厚さ $1.5\text{mm}$ のプラズマ溶射皮膜を形成する施工条件を見出し、部品の試作を行った。ただし、給・排気弁はその使用環境から皮膜の厚さを $0.6\text{mm}$ とした。これらの部品を6気筒試験機関に組み込み、運転試験を行い断熱度を評価した結果、排気温度は約 $30^\circ\text{C}$ 上昇し、皮膜下部の母材温度はピストンで $30\sim 60^\circ\text{C}$ 、シリンダヘッドで $50\sim 120^\circ\text{C}$ 低下し、これにより冷却損失は約30%低減された。20回の起動停止を含む約300時間の運転試験によってプラズマ溶射皮膜の耐久性を評価した結果、剥離などの大きな損傷はなく健全であった。ただし、皮膜の最上層であるYSZ100%層には微小割れが認められたが、これは機関の運転直後に発生し、その後の進展はないことが明らかとなった。以上の結果は、断熱ターボコンバウンドエンジンの実現を大きく前進させ、今後はさらに多気筒機関の試作へ進むこととなり、システムの開発と併せ実用化は近いと考えられる。
- 2) 固体電解質型燃料電池の試作をプラズマ溶射によって行った。多孔質セラミックス基体管上に燃料極(NiO)、電解質(YSZ)及び空気極( $\text{LaCoO}_3$ )の基本構成膜とこれらの素子を直列に接続するインタコネクタ膜、集電のためのリード膜( $\text{NiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )の他、気密膜、保護膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )など複雑な膜の構成を正確に形成する方法を開発し、12個の素子を直列に配置したセルチューブを試作した。このセルチューブの発電試験を行い、その性能、耐久性を評価した結果、出力は $35\text{W}$ 、燃料利用率は58%で、出力低下率3%/1000hと良好な特性を実現し、まだ改善の余地はあるものの、十分実用性があることが実証できた。今後はさらにセルチューブを約45本組合せた出力 $1\text{kW}$ モジュールの開発にも着手しており、近い将来プラズマ溶射によって製造されたSOFCが実用されるものと考えられる。

このように本章で行ったプラズマ溶射の実機への適用は、これまでにない高度の機能や厳しい環境での使用に対して十分実用の可能性があることを実証したものである。今後も、プラズマ溶射プロセスの計測・診断や溶射皮膜の評価法開発を基礎として、新しい機種、分野への適用が広がって行くものと考えられる。

## 第6章 総括

各種機器の高効率、高性能及び高品質化のためには、表面被覆による部材の機能向上が非常に有力な手段であり、中でもプラズマ溶射は金属からセラミックスまで広範囲の材料のコーティングが可能で、基材の材質変化がなくその形状の制約も少ないという優れた特徴を有する表面被覆技術である。このプラズマ溶射に関して、さらに高機能な皮膜の形成や高度な応用を可能とするため、高温機能材として用途が広いニッケル合金とジルコニアのプラズマ溶射過程の計測・診断と溶射皮膜の評価法を開発し、これらの結果を基に新しい実機への応用展開を行った。

各章で得られた成果を取りまとめると次の通りである。

第2章は、プラズマジェットの特性評価及び飛行粒子の速度計測について述べた。

第2章 第1節ではプラズマジェットへの空気の混入と温度、流速分布の計測を行い、溶射条件との対応を求めた。大気中のプラズマジェットは通常の溶射距離では空気の混入率が80%を超えており、金属系の粒子を溶射する場合は酸化の影響を考慮する必要があることを確認した。また、プラズマジェットはノズルの軸方向と半径方向に対して、その温度、流速は急激な分布を有している。実際に使用する溶射距離におけるプラズマジェットの中心部の温度は約1000℃、流速は150 m/sであり、これらの値はプラズマトーチへの投入電力やプラズマトーチの形状によって影響されることを明らかにした。

第2章 第2節では粒子の溶射過程の中でも重要な要因の1つである粒子の速度分布の計測を行い、溶射条件との対応を求めた。粒子はプラズマジェットと同様にノズルの軸方向と半径方向に対して急激な速度分布を有しており、均質な速度分布を示す部分は約φ10mmの範囲である。この範囲外の粒子の速度は急激に低下し、基材表面への衝突パターンも変化しており、膜質劣化の原因となっている。粒子の速度分布にはプラズマトーチへの投入電力とともにノズルへの供給角度が大きく影響を及ぼし、さらに粒子の粒度と速度の関係を定量的に把握した。

第3章は、溶射皮膜の評価法開発について述べた。溶射皮膜の基本的な特性として不可欠な密着・界面特性、機械的特性、熱的特性及びガス透過特性について、それぞれ評価法を開発した。溶射皮膜と基材の密着性の評価法として、インプラント型引張試験法と曲げ試験による密着性評価法を提案し、それぞれの特徴と問題点を明らかにした。インプラント型引張試験法は、従来のように接着剤を用いる必要がなく高温下での評価が可能であるが、溶射皮膜端部に応力勾配が発生するため力学的パラメータを導入することにより、その評価を一般化できることを確認した。曲げ試験による密着性評価法は、曲げ試験による溶射皮膜の割れの形態によってその密着性を評価するものであり、これをグリッドブラスト条件と溶射皮膜の密着性の関係の定量化に用い、本法が簡便で精度の高い密着性評価法であることを確認した。溶射皮膜の機械的性質については、3点曲げ試験によって弾性



率と曲げ強度を求め、その温度依存性と粒子の粒度の影響について定量的に求め、バルク材の性質と大きく異なった挙動を示すことを明らかにした。また、溶射皮膜に発生する残留応力のX線法による計測法を確立し、これにより残留応力を比較的容易に、かつ、定量的に計測することを可能とした。熱的特性は、その基本的物性値である熱伝導率と線膨張係数を、前者はレーザーフラッシュ法、後者は示差膨張計で計測した。また、溶射皮膜に発生する熱応力の評価にX線応力計測法が有効であることを確認し、均一加熱冷却時の溶射皮膜の熱応力特性を明らかにした。溶射皮膜のガス透過試験法を考案し、溶射皮膜の緻密特性を非破壊的に、かつ定量的に評価することを可能とし、これにより溶射皮膜のガス透過特性に及ぼす溶射条件や粒子の粒度の影響を定量化することができた。

第4章は、溶射材料をNi-Cr合金、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系セラミックス及びこれらを複合化した場合の溶射皮膜の形成と評価について述べた。Ni-Cr合金に関して溶射皮膜の組織、構造を観察し、バルク材との相違を明らかにした。また、基材との密着性に及ぼす溶射条件の影響を定量的に求め、インプラント型引張試験により600℃での密着性の評価を行い、室温でのそれと大差ないことを明らかにした。溶射皮膜の残留応力をX線法で計測し、それが溶射皮膜の厚さの影響は少なく、溶射時の基材温度を高めると低下することを確認した。 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系セラミックスに関して溶射皮膜の組織、構造を観察し、バルク材との相違を明らかにするとともに、大気圧プラズマ溶射と低圧プラズマ溶射による皮膜の組織に相違のあることを確認した。また、このセラミックスの大気圧プラズマ溶射皮膜には残留応力が発生していないことをX線法及び弛緩法によって確認し、この原因は皮膜を形成している付着した扁平化粒子内に存在する微小割れによる応力緩和であると判断した。溶射皮膜の緻密特性をガス透過試験法によって定量的に評価し、低圧プラズマ溶射により粒子の粒度を3~15 $\mu m$ とすることにより、大気圧プラズマ溶射皮膜よりも1桁低いガス透過係数を有する溶射皮膜の形成を実現した。Ni-Cr合金と $ZrO_2-Y_2O_3$ 系セラミックスを複合化した溶射実験においては、その溶射皮膜の組織、構造を観察し、両者は均質に混合されていることを確認した。また、それぞれの粒子のプラズマトーチへの供給量の比率と形成された溶射皮膜中での比率の関係を求めるとともに、溶射皮膜中の $ZrO_2-Y_2O_3$ 系セラミックスの量と弾性率、曲げ強度の関係を定量的に求め、両者の間に直線関係のあることを確認した。また、溶射皮膜中の $ZrO_2-Y_2O_3$ 系セラミックスの量と熱伝導率、線膨張係数との間には前者が双曲線、後者が直線関係が存在することを明らかにした。

第5章では、これまでの成果を基に高温機能材開発への応用について述べた。対象とした実機は高効率原動機として益々その重要性を増してくる断熱ターボコンパウンドエンジンと固体電解質型燃料電池とした。断熱ターボコンパウンドエンジンは、燃焼室の断熱化により冷却損失の低減と冷却系のコンパクト化を狙ったものであり、燃焼室の構成部品の触火面に80Ni-20Crと $ZrO_2-8Y_2O_3$ の積層プラズマ溶射皮膜を適用した。溶射皮膜には高い熱抵抗と耐久性が求められ、 $ZrO_2-8Y_2O_3$ の低熱伝導率と80Ni-20Crとの積層化による厚膜化を可能とし、さらに各部品の形状に応じたプラズマ溶射施工を開発し、厚さ1.5mmのブ



ラズマ溶射皮膜を形成した。これらの部品を6気筒試験機関に組込んで運転試験を行い、プラズマ溶射皮膜の形成による約30%の冷却損失の低減と、起動停止20回を含む300hの耐久性を確認し、断熱ターボコンパウンドエンジンの実現を大きく前進させた。固体電解質型燃料電池は、 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系セラミックスの高温における酸素イオン導電性を利用し、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する高効率でクリーンな発電システムであり、その素子の形成にプラズマ溶射を適用した。多孔質セラミックス基体管上に燃料極、電解質、空気極及びインタコネクタなど多くの構成膜を形成し、12個の素子を直列に接続したセルチューブの開発、試作を行った。特に、電解質である $ZrO_2$ - $12Y_2O_3$ は高い導電率と緻密特性がセルチューブの性能を左右するため、緻密特性についてはこれまでの成果を基に、低圧プラズマ溶射による電解質膜の形成を行った。これにより出力35W、燃料利用率58%及び出力低下率3%/1000hと良好な性能を示し、十分実用性のあることを実証した。

以上述べたように、本研究では高温機能材であるNi-Cr合金と $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系セラミックスのプラズマ溶射過程としてプラズマジェットの特性評価と飛行粒子の計測を行い、溶射皮膜の機械・熱的特性及びガス透過特性の評価法を開発し、これを基に溶射皮膜の形成と評価を行った。さらに現在、開発が進められている高効率原動機である断熱ターボコンパウンドエンジンと固体電解質型燃料電池への適用を行いプラズマ溶射の高度な応用が可能であることを実証した。しかし、プラズマ溶射をさらに精度良く制御し、目的に応じた溶射皮膜を得るためには、プラズマ工学、電磁熱流体工学、粉体工学、機械工学、電気工学、化学工学及び材料科学など広い分野の今後の研究成果とそれらの融合が必要である。現在、エネルギーや環境問題は地球規模でとらえる必要があり、これらの問題に対応して行くためには、あらゆる努力が傾注されなければならないが、プラズマ溶射技術も、その一端を任うものであり、本論文がこの技術の発展に多少なりとも貢献できたものと信ずる次第である。

## 参 考 文 献

- 1) 最新接合技術総覧編集委員会編；最新接合技術総覧 昭和59年4月  
(株)産業技術サービスセンタ
- 2) 最新切断技術総覧編集委員会編；最新切断技術総覧 昭和60年3月  
(株)産業技術サービスセンタ
- 3) 納富 啓；溶接・接合便覧，Ⅲ肉盛溶接法，丸善(株)平成2年9月刊行予定
- 4) H.Fujimura, A.Notomi, M.Kinoshita；IIW DOC.XII-1071-88, July, 1988
- 5) 中島正樹，上田正人，納富 啓；溶接学会誌 vol.50, No.5 (1981) P.471
- 6) 中島正樹，上田正人，納富 啓；溶接学会誌 vol.50, No.10 (1981) P.959
- 7) 中島正樹，納富 啓，草野豊昭；溶接学会誌 vol.51, No.2 (1982) P.161
- 8) H.Sugano, A.Notomi；COAL TECHNOLOGY'81 4TH INTERNATIONAL COAL UTILIZATION  
G.P.Hammer EXHIBITION & CONFERENCE HOUSTON TX (1981)
- 9) 堺 英輔，納富 啓；溶接学会誌 vol.54, No.3 (1985) P.164
- 10) 納富 啓；ファイナセラミックス成形・加工と接合技術，第12章，  
(株)工業調査会 1989, P.267
- 11) D.Apelian, M.Paliwal, R.W.Smith；International Metals Review vol.28, No.5  
W.F.Schilling (1983) P.271
- 12) E.Pfender；Proceedings of the National Thermal Spray Conference, ASM  
Sep. (1987) P.1
- 13) P.Fauchais, J.F.Coudert, M.Vardelle；Proceedings of the National Thermal  
A.Grimaud, P.Roumihac Spray Conference,ASM, Sep. (1987) P.11
- 14) J.Szekly, N.EL-Kaddah；8th ICVM Pap Coat Sess 1985, P.240
- 15) N.EL-Kaddah, J.Mskelligt；Metallurgical Transactions Vol.15B  
J.Szekely March (1984) P.59
- 16) M.Vardelle, A.Vardelle, P.Fauchais；DVS Ber(Dtsch Verlag Schweisstech)  
Vol.80(1983) P.88
- 17) P.McPherson；Thin Solid Films. 83(1981), P.297
- 18) S.Safai, H.Harman；Thin Solid Films, 245(1977), P.295
- 19) P.A.Siemers, R.L.Mehan；Ceramic Eng.Sci.Proc.Vol.14 No.9-10(1983), P.828
- 20) C.C.Berndt；Proc. of the 11th ITSC Sep.8-12. (1986), P.149
- 21) B.Champagne, S.Dallaive；Proc of the National Thermal Spray Conference ASM  
14-19 Sep (1987), P.25
- 22) P.Fauchais, A.Vardelle M.Vardelle；Thin Solid Films, 121 (1984), P.303  
J.F.Coudert, J.Lesinski
- 23) 蓮井 淳，北原 繁，福島 孟；溶接学会誌，Vol.36, No.5 (1967), P.571



- 24) 堺 英輔, 納富 啓, 武田 恭之, 野田 松平; 溶接学会九州支部研究発表概要集  
(1986), P.1
- 25) 西口 公之; 溶接学会誌, Vol.35, No.3 (1966), P.215
- 26) 岡田 実; 超高温研究, Vol.1, No.1 (1964), P.26
- 27) 蓮井 淳, 笹原 英司, 江森 康文; 金属材料技術研究所研究報告  
飯吉 厚夫 Vol.8, No.1, (1965) P.54
- 28) 堺 英輔, 納富 啓, 野田 松平, 武田 恭之; 溶接学会全国大会概要 第35集  
(1984) P.44
- 29) 納富 啓, 武田 恭之, 野田 松平; 溶接学会 溶接冶金研究委員会, WM-1276-89 (1989)
- 30) S.Safai, H.Herman; 1st Conference of Advanced Surface Coating Technology  
1, (1978)
- 31) 日本規格協会; 肉盛溶射(鋼)製品試験方法 JIS H8664
- 32) H.Kreye, D.Fandrich, H.H.Muller; Proc of 11th ITSC Sep.8-12 (1986), P.121  
G.Reiners
- 33) 井上 好章, 小野 豊明, 納富 啓; 溶接学会全国大会講演概要, 第46集(1990)P.10  
豊田 政男, 谷 昇
- 34) 納富 啓, 武田 恭之; 溶接学会九州支部研究発表概要集(1984), P.31
- 35) 納富 啓, 武田 恭之, 児玉 克, 北原 繁; 溶接学会全国大会講演概要 第43集  
(1988), P.314
- 36) 納富 啓, 児玉 克, 小野 豊昭; 溶接学会論文集 (1988), Vol.6, No.3, P.341  
井上 好章, 川野 正和, 谷 昇
- 37) 日本材料学会編; X線応力測定法, 養賢堂 (1981), P.54~83
- 38) 日本材料学会編; X線応力測定法標準 (1982)
- 39) Samuel, L.Hyyt; Metals and Alloys Data Book, Reinhold Publishing Co (1952)  
P.428
- 40) 窯業協会編; セラミックスの機械的性質, 技報堂 (1984), P.25
- 41) 田中 啓介, 栗村 隆之, 秋庭 義明; 日本材料学会 第24回 X線材料強度に関する  
シンポジウム講演論文集, (1987), P.214
- 42) 高橋 洋一; 応用物理 Vol.52, No.6, (1983), P.499
- 43) 谷 昇, 石田 毅, 川野 正和; 溶接学会全国大会講演概要, 第45集, (1989), P.228  
納富 啓, 井上 好章
- 44) 納富 啓, 小野 豊昭, 井上 好章; 溶接学会全国大会講演 概要 第45集 (1989),  
黒田 雅博, 久留 長生 P.238
- 45) A.Notomi, M.Kodoma, Y.Takeda; The 5th International Symposium of the Japan  
Y.Inoue, Y.Tosa, Y.Yasuda Welding Society April (1990) P.387
- 46) S.Takeuchi, T.Okada, T.Yoshida, K.Akashi; 8th ISPC Vol.4 (1987) P.928

- 47) 納富 啓, 武田 恭之; 溶接学会全国大会講演概要 第44集, (1989), P.106  
児玉 克, 吉田 豊信
- 48) 河村 英男; 機械の研究, Vol.35, No.11, (1983), P.1209
- 49) F.Gitzhofer, A.Tronche, B.Cantini; Forum Proc. Monte - Carlo  
J.Guyonnet, C.Martin, P.Fauchais Autotechnologies (1987), P.167
- 50) S.R.Levine, R.A.Miller, P.E.Hodge; SAMPE Quaterly Oct.(1980), P.20
- 51) 納富 啓, 武田 恭之; 特願昭59-249130号
- 52) 納富 啓, 武田 恭之; 特願昭58-134268号
- 53) 高橋 武彦; 燃料電池, 共立出版, 昭和59年, P.41
- 54) Stephen E.Veyo; Fuell Cell Seminar by National Fuell Cell Coodinating Group  
Program and Abstracts (1988), P.13
- 55) 永田 進, 大野 吉弘, 佐藤 弘之; 高温学会誌, Vol.7, No.5, (1981), P.217
- 56) F.Uemura, H.Ota, K.Amano, S.Kaneko, T.Gengo; Proc of International Symposium  
S.Uchida, N.Murakami, A.Notomi on SOFC, Japan Fine Ceramic  
Center, (1989), P.15
- 57) O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno; J. of Material Science Letters Vol.8, (1989)  
K.Kohno, T.Kamihara P.198



## 謝

## 舌辛

本論文は、東京大学教授 吉田豊信博士，同大学教授 佐野信雄博士，同大学教授 木原諄二博士，同大学教授 梅田高照博士，同大学教授 牧島亮男博士の多大なる御指導を賜わってまとめたものである。

ここに謹んで深甚なる謝意を表する。

また，本研究の遂行にあたり，終始御支援を戴いた三菱重工業（株）長崎研究所 所長 朝鍋定生博士，同次長 瀬戸口克哉博士，同材料・溶接研究室 竹田頼正室長，武田恭之氏，同第一実験課 草野豊昭氏，下道正義氏，高比良武文氏に厚く御礼申し上げる次第である。また，本論文をとりまとめるにあたり終始激励して戴いた三菱重工業（株）名古屋研究所 材料・化学研究室室長 藤村浩史博士に心から感謝と敬意を表する。

