マンガン金属融体浸透による YSZ 溶射皮膜の ち密化機構

周 展¹ 白 沢 秀 則¹ 大 森 明²

¹財団法人 近畿高エネルギー加工技術研究所

²大阪大学接合科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 5 (2003), pp. 239–246

© 2003 The Japan Institute of Metals

Densification of a Plasma-Sprayed YSZ Coating by the Penetration of Liquid Manganese

Zhan Zhou¹, Hidenori Shirasawa¹ and Akira Ohmori²

¹Third Research Department, The Advanced Materials Processing Institute Kinki, Amagasaki 660-0083

²Environment Tolerative Surface Modification, Research Center for Cyclic Loop System for Processing and Maintenance, Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki 567-0047

The microstructural change of YSZ plasma sprayed coating in penetration of manganese liquid metal, under a vacuum atmosphere, was investigated and the densification mechanism was studied. During the process of penetration, it was found that the liquid Mn rapidly penetrated into the internal connected porosities of the coating, and dense coating was formed by liquid sintering of the stuffed Mn. With this treatment, the volume of YSZ solid phase increased to 99.3% from 85.0% of as sprayed coating. By analyses of the microstructure and mechanism of densification, the following three steps were found to be involved: ① quick densification associated with forming of partial dense areas, ② spheroidizing of particles by shape accommodation, and ③ coalescence of particles. Additionally, the diffusion of Mn from liquid Mn to YSZ particles and the solution of YSZ particles to liquid Mn were also involved. The quick densification of the coating during the early step of penetration was mainly due to the great capillary attractive force generated in filling of liquid Mn in fine porosities among lamellae particles which are characteristic with sprayed coating. The sintering densification in the middle and latter steps was considered to be achieved by solution-reprecipitation of YSZ solid phase in liquid Mn.

(Received January 6, 2003; Accepted March 18, 2003)

Keywords: plasma-spraying, zirconia coating, manganese, yttria stabilized zirconia, liquid-metal, penetration, heat-treatment, densification

1. 緒 言

機械的特性および化学的高温安定性が優れ、機械、鉄鋼等多くの分野で使われているジルコニア等のセラミック溶射皮膜には溶射による急熱急冷の成膜過程で生じた微細貫通気孔が多く存在する。このため、皮膜の機械的特性をはじめ、基材の防食性等が大幅に低下する問題がある¹⁾。これらの特性を改善するには樹脂等の有機物を皮膜気孔に充填し、封孔するち密化後処理が一般に行われている。しかし、樹脂充填による方法は皮膜強度向上への寄与度が小さく、また高温樹脂でも使用可能温度が 523 K までと限られているため、高温環境での使用ができないなどの不都合があり、機械的特性や耐熱性向上に繋がるより有効な処理技術が求められている。

このため、筆者らは Mn および Mn 系合金融体の浸透・焼結処理によるセラミック溶射皮膜のち密化技術の開発を試み、同処理によってジルコニアおよびアルミナ等の典型的なセラミック溶射皮膜が比較的短時間でち密化され、皮膜の硬さ、破壊靱性等の機械的特性および界面密着力が大幅に向上することを確認している²⁻⁷⁾。本技術は耐熱、高強度のセラ

ミック溶射皮膜後処理法の一つとして期待されている。

一方、本処理法の対象となる金属融体と酸化物セラミックスの作用系では、金属融体が一般的に酸化物セラミックスに濡れ性が非常に悪い等の理由から、溶射皮膜等の多孔体充填への適用例がなく、また金属系焼結助剤の観点からも酸化物セラミックス粉体の液相焼結による焼結体製造技術においても使用例が極めて少ないため、金属融体の浸透処理による皮膜ち密化の基本過程とち密皮膜形成機構についての理解は十分とは言えない。皮膜組織および特性を考慮したプロセスの適正化等の観点からこれらの基礎現象の解明は重要と考えられる。

金属融体による酸化物セラミック溶射皮膜の浸透・焼結処理における溶射皮膜のち密化は基本的に皮膜内部に浸透する金属融体の液相焼結により生じるものと考えられ、ち密化の挙動は皮膜に対する金属融体の浸透、ぬれ挙動および金属融体と酸化物皮膜粒子との間の相互作用に大きく影響されることが考えられる。また、溶射皮膜はバルク焼結体製作に一般的に用いられる球状圧粉体の構造とは異なる扁平溶射粒子の積層構造を有するため、その積層構造の形状因子による焼結挙動への影響も考えられる。

本報告では、プラズマ溶射法により作製したジルコニア溶射皮膜に対して加熱処理によって Mn 金属融体の浸透処理を行い、皮膜の微構造、組成等の変化挙動を調べ、金属融体の浸透・焼結による溶射皮膜の密化の過程を調査し、その主要機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

用いた溶射皮膜は市販の $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{ mass}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) 溶射粉末(K-90, 昭和電工製)を大気プラズマ溶射により SS400 鋼基材 ($l15\text{ mm} \times W15\text{ mm} \times t2\text{ mm}$) 表面に作製したものである。皮膜厚さは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。溶射条件を Table 1 に示す。浸透用金属は市販の Mn 金属板材 ($99.99\text{ mass}\% \text{Mn}$) を用いた。

2.2 金属融体の浸透処理方法

Mn 金属融体の浸透処理は YSZ 溶射した状態の皮膜 (As-coat) の表面上に Mn 金属板 (質量約 5 g) を乗せた組合せ試料を Fig. 1 の (a) に模式的に示す高温雰囲気炉内に設置し、 $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空雰囲気中で加熱処理して行った。熱処理は Mn 金属融点より 56 K 高い 1573 K まで加熱して一定

Table 1 Plasma spraying conditions.

Spray apparatus	Plasmadyne (Mach 1)
Plasma gas (Ar), Pa	6.86×10^5
Auxiliary gas (He), Pa	4.14×10^5
Spraying current, A	800
Spraying voltage V	35
Powder carrier gas (Ar), Pa	5.49×10^5
Hopper setting, m/s	0.105
Spray distance, m	0.1
Cooling air pressure, Pa	1.96×10^5

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus. (a) Heat-treatment furnace. (b) Heat cycle for heat treatment.

時間保持した後冷却した。熱処理に用いた基本的熱サイクルを同図の (b) に示す。

2.3 評価方法

溶射皮膜における YSZ 固相, Mn 金属融体相と気孔相の体積分率の評価は格子微分法を用いて皮膜断面に対する各相面積の分率測定により行った。所定の熱処理温度で短時間保持した皮膜においては Mn 金属融体相は黒色の気孔相に近い色を呈するため, EPMA による Mn 元素等の面分析結果に基づいて判定した。また, 皮膜気孔の貫通率測定では皮膜-鋼基材界面での電極溶解反応 ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$) を利用した電気化学的評価法⁸⁾により行った。

3. 実験結果

3.1 YSZ 溶射皮膜の基本構造

鋼基材表面に作製した YSZ 溶射皮膜の As-coat の断面, それを皮膜の深さ方向で引張り試験より破断させた皮膜の内部組織および皮膜構造の模式図を Fig. 2 に示す。同図の (a) に示す断面から YSZ 溶射皮膜は表面に平行する扁平状溶射粒子の積層により構成され, 扁平粒子間の未結合部による水平気孔と個々の扁平粒子中のき裂による垂直気孔が観察される。これらの気孔は相互に交錯しながら皮膜の表面から基材の界面まで貫通し, 皮膜粒子内部に存在する微小き裂をも貫いている。本実験条件で作製した溶射皮膜では, これらの水平および垂直気孔の平均隙間幅はそれぞれ約 $0.21\text{ }\mu\text{m}$ と $0.11\text{ }\mu\text{m}$ であった。また同図 (b) の皮膜粒子層間の結合状態を示す破断面には, 直径が $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の円形破断面が見られ, 扁平皮膜粒子の間はこれらの微小溶融部により結合されている。この場合の結合面積率は約 14% であった。これらの観察結果によると溶射皮膜内部の基本構造は同図 (c) に示す形態が考えられる。つまり, 溶射粒子の積層構造を呈する YSZ 溶射皮膜の内部においては, 扁平粒子を横切る垂直き

Fig. 2 Microstructure of as sprayed YSZ coating. (a) Cross section of coating. (b) Fracture surface of coating. (c) Schematic diagram of coating structure.

Fig. 3 Images of cross section of YSZ coating heat treated in a vacuum of 1.33×10^{-3} Pa. (a) at 1573 K for 10.8 ks. (b) at 1773 K for 10.8 ks.

裂とドーナツ状の粒子層間の未結合部が存在し、皮膜気孔の殆どが相互に貫通している。

3.2 固相熱処理下の皮膜組織

後述する Mn 金属融体による浸透処理のケースと比較するため、まず上記 YSZ 溶射皮膜を真空雰囲気中にて固相のままに熱処理を行った。1573 K と 1773 K の加熱温度で 10.8 ks 保持した皮膜の断面の一例を Fig. 3 に示す。1573 K の場合では同図の(a)に示すように皮膜気孔の減少が見られなかった。この場合、皮膜の YSZ 固相体積分率と気孔貫通率はそれぞれ 82.8% と 21.7% であった。これに比べて同図の(b)に示す 1773 K の場合では皮膜組織がある程度ち密化している。しかし、この場合においても皮膜の YSZ 固相体積分率と気孔貫通率はそれぞれ 92.1% と 18.4% であり、As-coat 相応の 85.0% と 23.8% に比べてある程度改善されたが、高度なち密化には至っていない。このような無添加の熱処理で YSZ 溶射皮膜の貫通気孔を無くすには文献^{9,10)}によれば 1973 K 以上の HIP 熱処理が必要とされている。

3.3 YSZ 溶射皮膜における Mn 金属融体の浸透挙動

Mn 金属融体による YSZ 溶射皮膜の浸透処理を 1573 K にて、0.3 ks 保持の条件で行った皮膜試料の断面組織および EPMA による Mn 元素分析結果を Fig. 4 に示す。同図において、皮膜表面近傍が若干のち密化現象しているものの、その内部では As-coat の組織に近い状態にある。また、Mn 元素が皮膜の表面から界面付近に渡って存在し、表面と界面の付近で濃度が増大している。Mn 元素の分布状態をより詳細に分析した結果、黒色の Mn 金属融体浸透相が殆どの皮膜気孔に充填しており、皮膜の貫通気孔率はほぼ 0% となることがわかった。

Mn 金属融体による YSZ 溶射皮膜内部への速やかな浸透過程は、筆者らの従来の研究結果³⁾によれば主に YSZ 溶射皮膜に対する Mn 金属融体の良好な濡れ性(濡れ角: ≤ 0.087 rad)に起因した毛细管浸透と考えられ、微細な溶射皮膜気孔の貫通状態と真空雰囲気が高密度充填を可能にした要因と考えられる。

3.4 ZrO₂ 皮膜微構造のち密化現象

3.4.1 皮膜組織のち密化挙動

1573 K の保持温度で保持時間を 0.3~10.8 ks の範囲で変化させて浸透処理を施した皮膜の断面組織の一例を As-coat

Fig. 4 Images and line analyses of Mn for cross section of YSZ heat treated with Mn at 1573 K for 0.3 ks in a vacuum of 1.33×10^{-3} Pa. (a) Microstructure. (b) Line analyses.

の場合と比較して Fig. 5 に示す。同図の(b)に示す 0.3 ks 保持した YSZ 溶射皮膜において、同図の(a)に示す As-coat の扁平粒子の数個分相当の局部的ち密化域と As-coat の粒子幅より小さい扁平粒子の集合域が交互に存在していることが観察される。微細粒子域の長細い粒子の形成はその粒子の配列方向が As-coat の場合に近いことや粒子同士間の隙間が非常に小さいことから As-coat の皮膜粒子がそのまま分離されたものと考えられる。同図の(c)に示す 1.8 ks 保持した場合、これら微細化粒子域の殆どが消失し、皮膜表面に平行する方向からややずれた配列を有するち密域、即ち比較的大きな長軸状粒子が形成されている。同図の(d)に示す 3.6 ks の場合では、長軸状皮膜粒子の鉅形輪郭が滑らかになり、不規則表面形状を有するより大きな近等軸状の粒子に変化した。また焼結体によく見られる小さな融体相ボイドが形成されている。(e)に示す 7.2 ks の場合では皮膜粒子表面の凹凸部が平滑になり、皮膜は直径が約 3~10 μm の相互に繋がった球形粒子の構造を呈する。そして、(f)に示す長時間の 10.8 ks の場合では球形粒子同士の接触界面が増加し、粒子間の合体が見られる。同図には 7.2 ks および 10.8 ks 保持皮膜断面の EDX 分析結果を合せて示す。10.8 ks 保持の場合、皮膜粒内と粒界での Mn, O, Zr と Y の各組成元素の濃度分布は均一化されていることがわかる。なお、同様な条件で保持時間を 21.6 ks にした皮膜を観察したが、皮膜粒径が僅かに増大したのみで、組織は 10.8 ks の場合と同様であった。従って、10.8 ks 保持の皮膜組織はち密化進行の最終段

Fig. 5 Microstructure of the cross section of YSZ coatings. (a) As-sprayed coating. (b), (c), (d), (e), (f) Coatings heat treated with Mn for 0.3, 1.8, 3.6, 7.2 and 10.8 ks respectively, at 1573 K in a vacuum 1.33×10^{-3} Pa.

階に近い状態にあると考えられる。

これらの皮膜組織の変化から、皮膜のち密化は同図の(a)～(c)に示した皮膜粒子の微細化と小さな密領域形成の初期段階、(c)～(e)に示した皮膜粒子の球形化転換の中期段階および(e)～(f)に示した球形粒子同士の粒界成長と合体の終期段階からなることがわかる。各段階において、融体相体積分率の減少と固相体積分率の増加で反映される皮膜ち密化の進行速度が異なる。即ち、Fig. 6に示すYSZ固相体積分率と保持時間の関係から、初期段階の1.8 ksまでは固相体積分率はAs-coatの約85.0%から約96.2%に急激に増加し、中期段階ではその程度は次第に低減し、7.2 ksまでに約98.6%まで増加している。そして、終期段階の10.8 ksでは約99.3%に達した。これはMnが介在しない場合の状況を3.2節に述べたように、同様の条件で熱処理した皮膜の約82.8%の固相体積分率に比べて皮膜ち密度の著しい向上が認められた。

3.4.2 組成元素の挙動

上述したFig. 5の(a)から(f)の各皮膜組織において、平

Fig. 6 Relationship between the heat treatment time and the volume quantity of YSZ solid phase in the coatings heat-treated with Mn.

均的粒径を有するYSZ溶射皮膜粒子の中心部をEDXにより分析したMn, Zr, Y, O各元素の濃度をTable 2に示す。Mnを含まないYSZ溶射皮膜のAs-coatに対し、浸透処理

した皮膜の Mn 濃度は保持時間の増加とともに増加し、10.8 ks では 4.35 at% に達する。また Zr と Y の濃度は As-coat の場合ではそれぞれ 30.66 at% と 3.20 at% であるが、10.8 ks 保持の浸透処理で濃度がそれぞれ 26.68 at% と 2.76 at% に減少する傾向が見られる。この結果より融体相の Mn が YSZ 皮膜粒子の内部に拡散したことがわかる。これらの皮膜内部に対して X-ray 回折の分析を行った結果、単斜晶 (1%) - 正方晶 (22%) - 立方晶 (77%) より構成される YSZ 溶射皮膜は浸透処理時間の増加により立方晶割合のより大きい構造に変化し、10.8 ks の保持ではほぼ 100% の立方晶構造となっていたことから、Mn 元素の固相粒子への拡散と YSZ 皮膜の結晶構造の安定化との対応が認められた。

一方、この組成移動の方向と逆に YSZ 固相組成の Mn 金属融体相への移動が見られる。Fig. 7 は 1573 K で 1.8 ks と 7.2 ks 保持の条件で浸透処理を施した YSZ 溶射皮膜断面の融体相に対する Mn, Zr, Y と O 元素の EPMA による分析の結果を示す。ここで、分析ビームのスポット径 ($\phi 1 \mu\text{m}$) を考慮し、同図に示すような比較的大きな面積を有する融体相を選んで分析した。その結果、融体相の内部では Mn とともに Zr, Y, O 元素が検出され、1.8 ks と 7.2 ks の各場合では Zr, Y, O 元素の濃度はそれぞれ 1.19 at%, 0.11 at%, 3.80 at% と 1.85 at%, 0.20 at%, 7.88 at% を示す。これは YSZ 固相が融体相に溶解した結果と考えられる。また Zr と Y の濃度に基づいて融体相における YSZ (8 mass% Y_2O_3) 固相の溶解度を試算した結果、1.8 ks と 7.2 ks の場合での溶解度はそれぞれ 3.9 at% と 6.2 at% に達することがわかった。なお、これら元素分析の結果において融体相中の O 濃度は溶

解した YSZ の組成酸素量より多く、これは熱処理過程での真空雰囲気中の残留酸素による融体相への溶解等が考えられる。

これらの分析結果より、浸透処理過程での組成物質の相互移動、即ち融体相から YSZ 固相粒子内部への Mn 拡散と YSZ 固相の融体相への融解が同時に行われたことがわかる。

3.5 浸透処理初期における皮膜内部の毛細管圧力

濡れ性の良い Mn 金属融体が YSZ 溶射皮膜の微細な気孔に浸透する際に融体による毛細管引力が発生し、特に浸透初期段階においては皮膜組織のち密化に大きな影響を与えることが考えられる。この場合、皮膜気孔周辺の粒子壁面は Fig. 8 の模式図に示すように Mn 金属融体の毛細管引力により引き付けられる。皮膜気孔の隙間を D 、金属融体の表面エネルギーと皮膜に対する接触角をそれぞれ γ_{lv} と θ とする場合、融体による毛細管引力 ΔP はラプラスの式より次のように得られる。

$$\Delta P = (4\gamma_{lv} \cdot \cos \theta) / D \quad (1)$$

浸透初期の短時間において、Mn 金属融体の化学組成が大きく変化せず、即ち γ_{lv} と θ 値が変わらない場合では ΔP は主に皮膜気孔の隙間幅によって決められる。しかし、浸透の初期段階において、皮膜内部気孔の隙間幅は Mn 金属融体の浸透と毛細管引力の作用より実際には大きく変化する。Fig. 9 は上記と同様な熱処理条件で、Mn 金属融体の 1517 K より加熱する過程で同温度以下に急冷した YSZ 溶射皮膜

Fig. 8 Effect of capillary attraction of liquid metal at YSZ particles.

Table 2 Composition and concentration of YSZ particles (at%).

Keep time at 1573 K (ks)	Mn	Zr	Y	O
As-coat	0	30.66	3.20	66.14
0.3	0.65	30.12	3.09	66.15
1.8	0.86	30.03	2.90	66.22
3.6	0.94	29.95	3.00	66.12
7.2	2.73	28.29	2.78	66.20
10.8	4.35	26.68	2.76	66.21

	Mn	Zr	Y	O	YSZ
1	94.89	1.19	0.11	3.80	3.9
2	90.06	1.85	0.20	7.88	6.2

Fig. 7 Microstructure and microanalyses results at Mn liquid phase of cross section of YSZ coatings heat treated in 1.33×10^{-3} Pa at 1573 K. (a) 1.8 ks. (b) 7.2 ks.

Fig. 9 Change of width of porosity in YSZ coatings during heat-treatment stage.

の断面部水平気孔の隙間幅と加熱時間の関係を示す。浸透処理のない加熱の場合では YSZ 皮膜の水平気孔幅は熱処理時間によって大きく変化しないが、Mn 金属融体により浸透処理を施した皮膜においては気孔の幅が熱処理時間の増加とともに急速に減小したのが見られる。その減小速度は 1573 K の所定温度に達した後次第に低減する傾向が見られる。この気孔幅の低減は Mn 金属融体の毛細管引力による皮膜気孔幅の収縮と皮膜粒子内部に存在する極微の小さき裂が融体の浸入により顕在化した結果と考えられる。融体の濡れ角が一定と仮定して皮膜気孔の内部で発生する毛細管引力を式(1)より求めた結果を Table 3 に示す。Mn 金属融体の浸透初期において毛細管力は約 39 N/mm² から約 614 N/mm² に急増することがわかる。このような内部圧力は HIP 法によるセラミック圧粉体からの高ち密焼結体製造に用いられる約 200~500 N/mm² の外圧とほぼ同様なレベルに達し^{11,12)}、浸透処理初期での溶射皮膜の高速ち密化を引き起こす主要駆動力の一つと考えられる。

4. 皮膜のち密化過程に関する考察

4.1 局所ち密化の機構

浸透処理の初期においては、Mn 金属融体の浸透に伴う皮膜粒子の微細化と局所的ち密域の急速な形成が皮膜組織変化の特徴であった。この間の皮膜の微構造の形成は Fig. 10 に示すような基本的なプロセスが考えられる。まず、熱処理で溶射した Mn 液体金属は毛細管浸透現象により同図(b)に示すように As-coat の表面から続く比較的大きな皮膜気孔に浸透する。浸透初期では系の組成が非平衡であるため、Mn 金属融体はさらに溶射皮膜粒子の内部に存在する極微小さき裂および固相粒界に侵入し、溶射皮膜粒子を分離することによって微細化が生じる。この過程では溶射皮膜内部の残留応力、粒子間結合部の拘束および皮膜微構造の不均一性等の影響により皮膜の内部において局所的に複雑な応力場が存在し、結果的に粒子内部の欠陥を一層に拡大させ、粒子の微細

化を促進することが考えられる。一方、微細皮膜粒子同士では Mn 金属融体の毛細管引力により凝集し、大きな圧縮応力が発生する粒子間接触部において、YSZ 固相の融体相溶解と析出が速やかに行われ、皮膜粒子同士の結合を急速に生じる条件が整えられる。また、隙間が小さいほど毛細管力が大きいため、間隔の小さい粒子同士が選択的に結合し、(c)に示すような幾つかの局所的ち密化領域が形成される。なお、この過程で微細化粒子の形状異方性と相対的に少ない浸透液相量の制約により、短時間で配列方向が大きく変化できない微細粒子は積層状のままでち密化されると考えられる。ち密化領域の形成は皮膜組織の不均一性および融体浸透の時間差等の活性化条件の違いによって皮膜の内部で選択的に生じ、また皮膜表面付近で優先的に生じやすいことが考えられる。そして、取り残された微細粒子域は時間とともに同様なパターンによってち密化し、その結果、(d)に示すように相互に噛み合った長軸状の大粒子皮膜組織が形成される。

これらの過程では積層状配列の扁平皮膜粒子間の狭い隙間、大きな毛細管力および固-液相間の比較的大きな化学的ポテンシャルが局所的ち密化領域を迅速に形成させる主要素と考えられる。

4.2 皮膜微構造の形状緩和によるち密化

ち密化の初期段階を経た皮膜においては、YSZ 固相の溶解により Mn 金属融体相の組成濃度が平衡しつつ、毛細管引力が相対的に低下することが考えられる。このため、比較的大きな皮膜粒子同士の焼結は上記と同様な高速ち密化パターンによって進行するのは困難になり、ち密化速度の低減に繋がったと考えられる。しかし、熱力学的に皮膜系全体および個々の粒子表面では自由エネルギーが減少する方向に動くため、第1段階のち密化で形成された長軸状皮膜粒子は固-液相の表面積を減らすように形状緩和およびそれに伴う粒子間の再配列が生じ、球形粒子構造へ変化することが考えられる。

長軸状皮膜粒子の形状緩和は、前述した皮膜微構造の保持時間による変化および YSZ 固相が Mn 金属融体に溶解する事実から、皮膜粒子表面の大曲率部の溶解と小曲率部への析出によってなされることが考えられる。Mn 金属融体と接する皮膜粒子表面の任意の大曲率部 i の曲率半径を R_i とする場合、YSZ 固相の溶解度は平面部に比べて ΔS だけ多く、一般に次に示す Thomson-Freundlich の関係式により表現されている¹³⁾。

Table 3 Capillary pressure of Mn liquid in YSZ coatings.

Width of porosity (μm)	ΔP (N/mm ²)	γ_{lv} (J/m ²)	θ (rad)
0.11 (1527 K, 0 s)	39	1.088	0.087
0.012 (1573 K, 0 s)	358	1.079	0.087
0.007 (1573 K, 30 s)	614	1.079	0.087

Fig. 10 Change of the microstructure in YSZ coating penetrated with Mn liquid during initial densification step. (a) As-sprayed coating. (b) Penetration and separation. (c) Form of large particle. (d) Local densification.

Fig. 11 Process of shape accommodation on YSZ particles. (a) Long axis particles. (b) Smoothness of corner of particles ($R_2 > R_1$). (c) Forming of spherical particles.

$$\Delta S = 2VS_0\gamma_{ls}/kTR_i \quad (2)$$

ここで、 S_0 は融体相に対する平面固相の溶解度、 γ_{ls} は固-液相間の界面張力、 V は分子容積、 k はガス定数、 T は温度である。この溶解度の差に基づく皮膜微構造の基本的変化過程は Fig. 11 の模式図に示すプロセスが考えられる。即ち、同図の(a)に示すように YSZ 長軸状皮膜粒子の端部等の溶解度が比較的大きい大曲率部分(半径 R_1)においては、固相組成は矢印に示すように Mn 金属融体を通じて周辺付近の小曲率又は平滑面を有する粒子の表面に移動、析出し、曲率の小さい円滑端部(半径 R_2)になる。この反応がそれぞれの端部で起こることにより皮膜粒子は同図(b)に示すような不規則の凹凸表面を有する近等軸状の粒子に変化する。さらに、凹凸表面を有する不規則形状の皮膜粒子は同様な理由により突起部が小曲率および負曲率の凹面部に移動し、融体による再配列とともに(c)に示す相互に接触した球形粒子の皮膜構造に変化する。また(b)から(c)に変化する過程においては粒子中のボイドは原子空孔の粒界自体への移動および粒界の移動等によって消滅することが考えられる。

4.3 皮膜粒子間の合体機構について

前述した実験結果より、形状緩和過程を経た YSZ 溶射皮膜の微構造においては熱処理時間の増加とともに互いに接する球形粒子同士の粒界でネックの成長が認められた。この過程は一般的に液相焼結系に関して、隣接する大粒子から小粒子方向への粒界移動説等の機構が考えられている。しかし、本研究における Mn 金属融体による YSZ 溶射皮膜の焼結系においてはそのような粒界移動の痕跡が見られなかった。これは系における Mn 金属融体相の両面角が比較的小さいことに関連するものと考えられる。Fig. 5 の(e)と(f)に示した 1573 K、7.2 ks と 10.8 ks 保持の YSZ 皮膜のち密化最終段階において、Mn 相の両面角平均値が Table 4 に示しているようにそれぞれ約 0.262 rad と 0.611 rad となり、形状平衡の点から曲率半径の大きな粒界が形成されやすく、両粒子間のエネルギー差によって生じる界面の移動は比較的困難と考えられる。

一方、このような小さい両面角を有する系においては、固相の溶解濃度の差による粒子凸部からネックの負曲率鞍部への YSZ 固相組成の移動によるネック成長が考えられる。半径が同じ又は異なる両粒子間のネックにおいては、粒子半径より遥かに小さい曲率半径を有するネックの鞍部と粒子凸部の間では曲率に依存する両者の融体相に対する溶解度の差が

Table 4 Change of dihedral angles of Mn liquid in YSZ coating heat treated at 1573 K for keep time.

Keep time (ks)	1.8	3.6	7.2	10.8
Dihedral angle (rad)	0.052	0.140	0.262	0.611

存在する。このため、ネック鞍部付近での溶解度のより大きい粒子の凸面から YSZ 固相溶質が濃度拡散によって溶解度の小さいネック鞍部に移動、析出し、粒界ネックを成長させることが考えられる。そして、この過程で成長したネック鞍部の曲率半径が次第に大きくなり、溶解濃度差の減少によってネック成長速度が低下する。このような変化は本実験で観察された皮膜の微構造挙動とはほぼ一致している。

粒界ネック成長の結果、粒子間における残存融体相の非常に少ないち密な皮膜組織が形成され、融体相と粒子固相間の界面エネルギーが平衡状態に近づくとともに粒内、粒界での組成濃度の分布が均一化される。

5. 結 論

Mn 金属融体の YSZ 溶射皮膜の浸透処理による皮膜ち密化の基本過程とち密化の機構について検討し、以下の結果が得られた。

(1) 通常の固相熱処理条件に比べて数百 K 以上低い保持温度(1573 K)にて、0.3 ks 以上保持する熱処理条件で Mn 金属融体により浸透処理することによって YSZ 溶射皮膜の貫通気孔は消失し、10.8 ks までの保持時間の増加とともに皮膜の YSZ 固相体積分率は溶射皮膜のみの 85.0% から 99.3% に増加した。

(2) YSZ 溶射皮膜の貫通気孔に毛細管現象により浸透した Mn 金属融体による毛細管引力は熱処理時間の増加とともに急増し、1573 K、30 s 保持の時点では 600 N/mm² のオーダーに達すると推定される。

(3) 浸透処理過程で Mn 元素の YSZ 固相粒子への拡散が認められ、0.3 ks から 10.8 ks への保持時間の増加により YSZ 皮膜粒子内部での Mn 元素濃度は 0.65 at% から 4.35 at% に増加した。また、1.8 ks と 7.2 ks 保持した場合には YSZ 固相の Mn 金属融体への溶解が認められ、融体相中の YSZ 固相の溶解度がそれぞれ 3.9% と 6.2% に達した。

(4) YSZ 固相体積分率増加と微構造変化挙動によると、浸透処理による溶射皮膜のち密化は時系列的に①局所ち密領

域の形成に伴う高速ち密化, ②球形皮膜粒子への形状緩和および③皮膜粒子同士の合体の3段階に分けられる.

(5) 初期の高速ち密化過程においては, 組成非平衡の Mn 金属融体のき裂浸入による皮膜粒子の微細化と大きな再配列を伴わない長軸大粒子への形成が急速に行われる. これは扁平粒子より構成される溶射皮膜の積層構造が皮膜内部における毛細管圧力の急増に起因するものと考えられる.

(6) 中期段階での長軸皮膜粒子から球形粒子への形状緩和によるち密化は YSZ 固相の融体相を通じた溶解-析出の機構によりなされたと考えられる. またち密化最終段階での皮膜粒子間の合体はネック鞍部への YSZ 固相物質の移動によるネック成長によるものと考えられる.

文 献

- 1) Japan Spraying Society: *Spray Technology Handbook*, (New technology development center, Tokyo, 1998) pp. 344-347.
- 2) A. Ohmori, Z. Zhou, K. Murakami and T. Sasaki: *J. Thermal Spray Technology* **5-2** (1996) 134-138.
- 3) A. Ohmori, Z. Zhou and K. Inoue: *Thin Solid Films* **251** (1994) 141-146.
- 4) Z. Zhou, A. Ohmori and K. Inoue: *J. High. Temp. Soc. Jpn.* **20-Supplement** (1994) 301-309.
- 5) A. Ohmori, Z. Zhou and K. Inoue: *J. High. Temp. Soc. Jpn.* **23-Supplement** (1997) 230-234.
- 6) Z. Zhou, H. Shirasawa and A. Ohmori: *J. High. Temp. Soc. Jpn.* **27-Supplement** (2001) 256-263.
- 7) A. Ohmori, Z. Zhou and K. Inoue: *ISIJ Int.* **33-9** (1993) 989-995.
- 8) A. Ohmori, C. J. Li and Y. Arata: *Thin Solid Films* **156** (1988) 315-325.
- 9) Y. Ishiwata: *Bulletin of the Ceramic Society of Japan.* **99-8** (1991) 681-685.
- 10) K. Arai: *J. Japan Thermal Spraying Society* **29-2** (1992) 21-27.
- 11) Ceramics processing Handbook editorial committee: *Ceramics processing Handbook*, (building industry investigation Co., Tokyo, 1987) pp. 135-136.
- 12) New Glass editorial committee: *Process Technology of Ceramics*, (Kakukenn, Tokyo, 1988) pp. 85-91.
- 13) H. Suzuki: *Cement and sintering Hart material*, (Maruzenn, Tokyo, 1991) pp. 46-47.

1) Japan Spraying Society: *Spray Technology Handbook*, (New tech-