機能性材料への応用

傾斜機能材料

斉藤 亨*, 北口三郎*, 下田信之*, 古賀正実知**, 滝川 浩***

Functionally Gradient Materials

— Application of Thermal Spraying with Functional Materials —

Tohru SAITO*, Saburou KITAGUCHI*, Nobuyuki SHIMODA*,
Masamichi KOGA** and Hiroshi TAKIGAWA*****Key Words** : Functionally Gradient Materials (FGM), Low Pressure Plasma Spraying (LPPS)

減圧プラズマ溶射において、一つのプラズマガンで金属とセラミックスの粉末を同時に溶射する方式で組成比率の制御を行った。これにより、超耐熱特性を目指した傾斜構造の皮膜を形成し熱負荷評価試験を実施した。

1. 緒 言

傾斜機能材料は組成分布、組織等を連続的に制御、変化した不均質材料の新しい概念である。これにより例えば、耐熱特性、熱応力緩和特性、機械的強度特性など複数の機能が高いレベルで同時に達成できるものと期待されている。1987年に発足した科学技術庁の振興調整費に基づくプロジェクト、「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」はこれの具体化に向けた最初の活動である。宇宙往還機用超耐熱材料の開発を目指し、開発目標を最高表面温度2000 K、温度落差1000 Kと設定している。材料の合成にあたっては各種の方法で試みがなされているが、筆者らは減圧プラズマ溶射法により製造の可能性を検討してきた。

減圧プラズマ溶射法は現在、航空機のジェットエンジン部品への超合金系材料の溶射に多用されているように金属系粉末材料を中心に実用化が進んでいる。制御した雰囲気下で溶射を行うために、大気中での溶射に比べ酸

化の度合いが低いこと、プラズマの拡がりが確保できることから広域にわたる均質皮膜形成が可能であることなどを特徴としている。

今回、超耐熱機能を指向する傾斜組成皮膜の作製を目指して、金属と高融点セラミックスを組み合わせて同時に溶射する減圧プラズマ溶射技術の開発に取り組んだ。これにあたっての溶射プロセス・装置の開発、得られた皮膜の構造、および現在進めている熱負荷評価試験の結果の概要を紹介する。

2. 傾斜構造成膜用溶射法の検討

傾斜構造成膜溶射の場合の基本的要請は、異種の粉末粒子の配列が面方向に対しては混合比率の均一性、厚さ方向に対しては変化率の安定な制御性にある。膜厚方向に金属とセラミックスの混合比率を変化させた傾斜構造成膜を作製するためには、各々の粉末材料の高温プラズマジェット中への投入比率を、成膜厚さに応じて変化させながら行う。

この二つの基本的要請を満足するため、また一方では工業的な実用性を配慮して、図1に示すように一つの溶射ガンから発生するプラズマジェット中に金属とセラミックスの粉末を同時に投入する方式について可能性を検討した。プラズマジェット中への粉末投入に関しては、後にふれる粉末の熔融の問題とともにいわゆる溶射パターンの問題がある。通常、プラズマジェット中に粉末を投入する場合は一つもしくは二つの粉末投入孔による。今回の異種の粉末粒子を同時に投入するにあたって前者の場合には、予め調整した混合粉末を送給して投入するか、あるいは異種の粉末粒子を別系統で送給し投入孔の直前で合流させるかのどちらかとなる。一方、二つの投入孔による後者の場合は、各々の投入孔から異種の粉末粒子を別個に投入するか、あるいは先述した一つの投入孔の

* 新日本製鐵鋼接合研究センター (〒229 神奈川県相模原市
淵野辺5-10-1)

Joining Tech. Lab., Nippon Steel Co. (10-1, Fuchinobe
5-chome, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229)

** 新日本製鐵機械・プラント事業部 (〒100-71 東京都千代
田区大手町2-6-3)

Plant & Machinery Div., Nippon Steel Co. (6-3,
Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-71)

*** 新日本製鐵機械・プラント事業部 (〒804 福岡県北九
州市戸畑区中原46-59)

Plant & Machinery Div., Nippon Steel Co. (46-59,
Nakahara, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 840)

図1 4ポートプラズマ溶射ガン

場合と同様に各投入孔から混合粉末を投入することになる。しかし各種の探索実験の結果、いずれの場合も得られる適正混合領域が狭く、面方向での均一性を維持することが難しい（とくに、異種粉末の幅広い混合比において難しい）こと、さらに粉末投入比率の制御性に難点があることが明らかになった。

こうした各種の探索実験の結果到達したものが今回の4ポート形式のガンで、4方向に粉末投入孔を設けて各々に粉末供給装置を直結させている。相対する投入孔からは同種の粉末を投入する。その狙いと特徴は、ガンの軸に対する粉末投入の対称性の向上、粉末送給ガス量の設定が異種粉末に対して独立に設定できること、混合粉末に比べて単独粉末の送給ではより問題が少ないこと、各々の投入孔に対する粉末の供給制御性を高めることなどにある。

この他、粉末送給装置としては幅広い混合比率（幅広い送給量制御）を達成するために切り出し量を精密に制御できる機構を有するものを使用した。また、これを含め電流、プラズマガス量、雰囲気圧力、送給ガス量、ワークの位置決めなどシステムの同調制御を設けて傾斜構造成膜溶射に向けての装置とした。

3. 傾斜構造溶射皮膜の作製

宇宙往還機の熱防御材を想定すれば、高温に接する面にはセラミックスを配して耐熱性を与え、液体水素等で冷却を行う面には金属材料を配し熱伝導性と機械的強度を与え、その間の組成配列分布、組織および気孔率等を制御し熱膨張率を整合させて熱応力を緩和させることを狙っている¹⁾。セラミックスに ZrO_2 -8% Y_2O_3 を、金属にはNi-20%Cr合金材料を傾斜溶射に供試したそれぞ

図2 セラミックス粉末： ZrO_2 -8% Y_2O_3

図3 金属粉末：Ni-20Cr合金

図4 混合皮膜の構造 (YSZ/Ni-Cr=50/50)

れの粉末の形状を図2および図3に示す。

まず、両粉末の溶融及び混合状況についてみる。一般的にはプラズマ温度に関係するファクターとしてチャンバー内の圧力設定は、金属粉末に対してはより低圧が、セラミックス粉末に対してはより高圧条件が適している。上記材料の混合溶射においては、一方でプラズマの拡がり確保しつつ、セラミックス側を主体にみた比較的高圧の条件に設定した。これにより図4に見られるように、良好な溶融及び合成膜を得ている。なお、プラズマガスにはアルゴンに水素ガス（約10%）を混入してプラズマ

図5 一定比率混合溶射皮膜内断面混合状況

温度の上昇を図った。

つぎに、面方向の均一性を調査した。基板をガンの真下に静止させておき、2種類の粉末材料を一定比率のもとに供給しながら溶射を行い、溶射領域内の混合組成の均一性について検討した。図5に示したように面方向4個所の位置から採取した試料について混合組成状態を観察した結果、いずれも混合組成に差が見られないことから、均一性が広域にわたって維持できていると見なすことができる。この均一性には粉末送給ガス量が影響し、チャンバー内の圧力とも関係して適正な設定が必要である。

傾斜組成のプロファイルはいくつか考えられるが、熱応力緩和の最適化設計に基づいたプロファイルでの組成変化

図6 八段階傾斜成膜構造体設定値

図7 溶射後の成膜断面EPMA分析値
(点線：設定値)

率制御が求められることから、傾斜機能材料の実現には粉末供給比率の設定値に対して実際に成膜した成膜組成の成分比率とが一致することおよびこの再現性が必要不可欠となる。

検証のための実施例では、図6に示すように基材上にNi-20%Cr単層溶射後にZrO₂-8%Y₂O₃を10%ずつ添加増量し最終層が100%(ZrO₂-8%Y₂O₃)になるように粉末供給比率を予め制御装置に設定し溶射を行った(膜厚の設定は1mmとした)。溶射後の皮膜断面について元素濃度分析をして得られた濃度勾配と予め設定した粉末供給比率設定値との関係を図7に示す。ここで図中の点線は設定値を示すが両者は良く一致していることが分かる。繰り返しの溶射でも再現性が確認されていることから、要求される機能特性に対して溶射被覆の構造制御特性を決めることが可能になったと言える。

なお、溶射粉末の歩留についてみると、各々の粉末において供給量(混合比率)の広い範囲において、ほぼ一定しているという結果が得られた。気孔率についてみると5%程度である。

4. 熱負荷特性評価結果

傾斜機能材料の熱負荷評価試験では高温燃焼ガスによる実環境試験をはじめ各種の方法で皮膜の構造の健全性に関する評価が行われることになっており、進行中である。ここでは最近実施した評価状況について若干ではあるが述べる。

CO₂レーザーを用いて皮膜表面を急速照射加熱する局所熱負荷での耐熱衝撃試験法は実験室における比較的簡便な方法として提案されている。ここでは、破壊特性がレーザー照射密度(W/mm²)で整理できるとされている²⁾。この試験法による結果としては、比較材として基

図8 傾斜溶射皮膜 (Zr組成配列分布)

材上にNi-20%Cr合金を下地溶射しその上に ZrO_2 -8% Y_2O_3 を溶射した2層からなる無傾斜型の皮膜と、同じ成分系にて組成変化率制御を与えた図8に示す傾斜溶射皮膜は、破壊に至るレーザー出力密度が無傾斜型に比べ2～3倍の値を示すという結果が得られている。

クセノンランプを熱源とし試料表面を集光加熱するとともに、裏面を液体水素等で強制冷却して大きな温度落差を与える大規模な高温度落差試験は遮熱性能を評価するとともに、熱応力緩和性能および低サイクル熱疲労特性の評価を目的としている³⁾。今回の材料については、最表面に ZrO_2 -8% Y_2O_3 を配したNi-20Cr合金との傾斜溶射皮膜(総膜厚1mm)は、表面温度1050Kで温度落差650Kを達成するとともに、80サイクルの試験に無損傷状態であることが確認された。この温度サイクル試験後の試料断面を図9に示す。

5. 結 言

溶射プロセスはパラメーターが多いこともあり必ずしも条件面で十分確立されたとは言いが、組成配列構造制御の面から傾斜構造の材料創製に適切な方法の一つと考えられる。試行中の耐熱皮膜については現段階で評価が進められつつあり、また、最適な機能発現を目指し溶射皮膜の各種物性・機械特性についてもデータの蓄積を課題として取り組んでいる。今後の研究開発で傾斜構

図9 高温度落差試験後の断面組織

造溶射皮膜の基本特性が少しずつ明らかになってくるものと思われる。

傾斜構造を持った耐熱皮膜の研究開発は今後、大面積化ならびに複雑形状による実用化探索を指向した方向へと進むことになっている。溶射法の利点は広い面積を速い成膜速度で被覆できる点にあり、この点に関しても特徴を生かせるものと考えている。

最後に、御指導いただいた東北大学工学部附属破壊力学応用研究施設の高橋教授、橋田講師(レーザー熱衝撃試験)、および御協力いただいた航空宇宙技術研究所角田支所の熊川主任研究官(高温度落差試験)に感謝いたします。なお本研究は、科学技術庁の科学技術振興調整費「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」の一環として行われたものであり、ここに謝意を表します。

(1990-9-3 受理)

文 献

- 1) 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三; 日本複合材料学会誌, 13, 265 (1987)
- 2) 橋田俊之, 高橋秀明, 宮脇和彦; 粉末および粉末冶金, 37, 307 (1990)
- 3) 熊川彰長, 佐々木正樹, 前田修平, 足立直人; 粉末および粉末冶金, 37, 313 (1990)
- 4) 小泉光恵, 多田保夫; 金属, 58, 2 (1988)