



Title	エネルギー構造材におけるセラミック被覆に関する基礎的研究
Author(s)	遠藤, 茂樹
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/369
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

エネルギー構造材における
セラミック被覆に関する基礎的研究

昭和60年11月

遠 藤 茂 樹

エネルギー構造材における
セラミック被覆に関する基礎的研究

昭和60年11月

遠 藤 茂 樹

目 次

緒 論	1
第一章 ラマン分光法によるジルコニア溶射被膜の構造解析	3
1-1 緒 言	3
1-2 実 験	4
1-3 結 果および考 察	6
1-3-1 X線回折	6
1-3-2 ラマン分光法	10
1-4 結 言	16
文 献	17
第二章 アルミナ-ジルコニア系溶射被膜の状態研究	19
2-1 緒 言	19
2-2 実 験	19
2-3 結 果および考 察	20
2-4 結 言	25
文 献	26
第三章 アルミナ-チタニア系溶射被膜の状態研究	27
3-1 緒 言	27
3-2 実 験	27
3-3 結 果および考 察	28
3-4 結 言	32
文 献	32
第四章 アルミナ溶射被膜の接合強度測定	34
4-1 緒 言	34
4-2 実 験	34
4-3 結 果および考 察	36
4-4 結 言	40
文 献	40
第五章 ウィスカー添加によるアルミナ溶射被膜の強化	42
5-1 緒 言	42
5-2 実 験	42
5-3 結 果および考 察	43
5-3-1 衝撃試験	43
5-3-2 状態研究	45
5-4 結 言	48
文 献	48

第六章	セラミック被膜のふく射特性測定	50
6-1	緒言	50
6-2	原理	50
6-3	実験	52
6-4	結果および考察	54
6-5	結言	58
	文献	58
第七章	セラミック被膜のエキソ電子放射	60
7-1	緒言	60
7-2	実験	60
7-3	結果および考察	60
7-4	結言	63
	文献	64
第八章	セラミック被膜のイオン照射効果	65
8-1	緒言	65
8-2	RBSの原理	65
8-3	実験	67
8-4	結果および考察	68
8-5	結言	71
	文献	71
結 論		73
本研究に関する発表論文		75
謝 辞		77

エネルギー問題は80年代の国家の安全を保障する最重要課題の一つとして認識され、世界的規模でその対策が検討されている。その具体策としては省エネルギーの推進と石油に替わる新エネルギーの開発に焦点がしばられており、省エネルギーは短期的には極めて効果的であると思われる。石油代替エネルギーの開発としては、短・中期的には石炭（ガス化・液化）エネルギーならびに更新性の自然エネルギー（太陽・地熱・海洋・風力エネルギー）の開発が、また長期的には核融合エネルギーの開発が重要課題であると考えられる。

省資源・省エネルギーの観点からは、材料の長寿命化を図るとともに燃料の低品質化に伴う高温腐食に対する耐食性を有する材料、またガスタービンの効率を高める耐熱材料の開発がすすめられている。一方、新エネルギーの開発においては材料に課せられる条件がますます苛酷になることが予想され、構成材料の性能の向上が求められている。例えば、核融合炉の構築に際しては高機能を有する炉材料の開発が不可欠であるが、とりわけセラミック材は表面被覆材料または構造材料として重要な役割を担うものと予想される。

プラズマ溶射法は、ノズルから噴出させたアルゴン・水素等のガスをアークによってプラズマ化し、得られた超高温・超音速のプラズマジェット中に溶射粉末を送給することにより粉末材料を熔融状態で母材に衝突させて被膜を形成する方法であり、他の表面被覆法と比較して被覆可能な材料の種類が多く、また厚膜の被覆が可能であることを特徴とする。特に、プラズマ溶射によるセラミック被覆法は、母材金属の耐熱性・耐食性・耐摩耗性等を改善する表面技術として開発されたものである。

本研究では、エネルギー構造材におけるセラミック被覆の適用の可能性に関する評価を目的として、セラミック溶射被膜についての構造研究、強度研究ならびにふく射特性・電子放射・荷電粒子照射に関する研究を取り扱っている。本論文は次の各章から構成されている。

第一章では、ジルコニア溶射被膜の構造をX線回折とラマン分光法により調査した内容を取り扱っている。さらに、顕微ラマンの手法による微細構造の解析について論じている。

第二章では、作製方法の異なるアルミナ-ジルコニア系粉末を用いてプラズマ溶射被膜を作製し、その構造の相違を解析した結果を述べている。

第三章では、アルミナ-チタニア系溶射被膜について、X線回折と電子スピン共鳴により状態分析を行い、議論している。

第四章では、アルミナ溶射被膜の接合強度を測定し、接合強度に影響を及ぼす因子について考察している。

第五章では、窒化珪素ウィスカーをアルミナ粉末に混合することにより作製した溶射被膜について、衝撃試験ならびに二次イオン質量分析、蛍光X線分析等の手法による状態分析を行い、繊維強化セラミックの表面被覆への応用について述べている。

第六章では、セラミック被膜の放射率を分光学的に測定し、さらに全放射率を算出した結果について検討を行っている。

第七章では、セラミック被膜からの熱刺激エキソ電子放射現象を観察し、表面状態との

関連について論じている。

第八章では、各種セラミック被膜の荷電粒子照射効果をラザフォード後方散乱，光電子分光法等の手法により調査した内容を取り扱っている。

なお、最後に本研究についての総括を行っている。

第一章 ラマン分光法によるジルコニア 溶射被膜の構造解析

1-1 緒言

ジルコニア・セラミックスは高強度、高破壊靱性、低熱伝導率、耐熱衝撃性、耐食性・耐薬品性、高温伝導性等の優れた物理的・化学的性質を有している。このために工業的には発熱体、高温劣化防止膜、熔融金属離型膜、摩耗防止膜、測定工具・治工具、イオン導電体、湿度センサー、バイオセラミックスや、このほかにもエネルギー開発部門における有力な候補材料となっている。¹⁾ 特に近年、ガスタービン・エンジンにおけるブレード、ノズル等の高温部品への応用が期待されている。この場合、プラズマ・ジェットを用いた溶射法により耐熱合金上にNiCrAlYアンダーコートを施し、さらにジルコニア・セラミックスをコーティングして母材表面の温度を下げる熱遮蔽コーティングが最も有力である。^{2)・3)} しかしながらジルコニアは結晶学的には複雑な挙動を示し、室温においては単斜晶構造をとるが1273~1373K近傍で正方晶構造をとるようになり、さらに約2640Kで立方晶構造となる。特に正方晶⇄単斜晶の相変態は温度変化以外に応力または歪によっても生じるマルテンサイト変態(熱誘起変態または応力誘起変態)であり、この変態に伴い約5%の容積変化が生じる。⁴⁾ その結果、熱サイクルが付加される環境下においては熱衝撃性が低下することが知られている。この容積変化に伴うジルコニアの熱衝撃性の低下を防ぐために、 Zr^{4+} イオンに類似のイオン半径を持つ2価または3価のカチオンからなる添加剤の検討が行なわれ、 $CaO^{5)・6)}$ 、 $MgO^{5)・11)}$ 、 $Y_2O_3^{12)・15)}$ 、 $CeO_2^{15)}$ 、 $Nd_2O_3^{17)}$ 、 $Er_2O_3^{18)}$ 、 $TiO_2^{19)}$ 等の添加が有効であることが判明している。実際の熱遮蔽コーティングには添加剤としてCaO、MgO、 Y_2O_3 が主として使用されているに過ぎないが、工業的利用を目的として熱サイクル試験^{20)・24)}および高温腐食試験^{21)・25)}が数多く行なわれている。その結果から、 Y_2O_3 で安定化したジルコニアが最も寿命が長く、一方CaOで安定化した場合はMgOで安定化した場合に較べて著しく劣ることが立証されたが、その理由についての考察はなされていない。

現在まで、ジルコニアの結晶形(単斜晶・正方晶・立方晶)の解析にはX線回折^{25)・29)}や電子顕微鏡による電子線回折^{8)・30)・31)}の手段が使用されてきた。しかしながら、X線回折を使用した場合、ジルコニアの正方晶と立方晶の反射強度が重なりこれら2相の識別が難しい。しかも、X線・電子線回折法はジルコニア中で起こるマルテンサイト変態(応力誘起変態)の始期過程における中距離構造(~5nm)に敏感でないという欠点を持っている。³²⁾一方、分子の振動を解析するラマン分光法はこの様な中距離構造や結晶自身の対称性に対して優れた情報を提供することができる。Phillippiら³³⁾は、3種類のジルコニア結晶形のラマン振動モードを測定している。また、Keramidasら³²⁾はジルコニア各結晶のファクター・グループ解析を、Ishigameら³⁴⁾は単斜晶ジルコニアのラマンスペクトルの偏光特性による帰属を行っている。最近、Bennerら³⁵⁾により、NiCrAlYアンダーコートを施したIN-738基板上にPVD法でコーティングしたジルコニア被膜についてのラマ

ン分光法による研究が報告されているが、工業上最も関心の高いプラズマ溶射により作製されたジルコニア被膜に対しては全く応用されていない。

本章では、プラズマ溶射により3種類のジルコニア被膜を作製し、これらのジルコニア被膜中の結晶形態をX線回折とラマン分光法で調査した結果を取り扱っている。また、ラマン分光法の優れた特徴を利用して、ジルコニア被膜表面に生じたビッカース圧痕部分に発生する応力誘起変態とレーザーを用いた熱処理の影響を調べた。さらに、レーザー・ラマン分光装置と顕微鏡とを組み合わせたレーザー・ラマン・マイクロプローブ（顕微ラマン）の手段により、ビッカース圧痕で発生したクラック近傍の微細構造の解析も試みた。

1-2 実験

プラズマ溶射によるジルコニア被膜を作製するための原料粉末は、表1-1に示す材料を使用した。また、これらのジルコニアをコーティングする基板にはSUS316ステンレス鋼を用いた。プラズマ溶射の前処理として、SUS316板の表面を加圧約6.5 kgf/cm²、噴出圧約0.5 kgf/cm²のアルミナ砂(METCOLITE)により平均粗さ2.7 μmのブラスト加工を行い、表1-2に示す条件でプラズマ溶射を実施した。図1-1にプラズマ溶射装置の概略図を示す。

表1-1 ジルコニア溶射粉末(*:昭和電工社製, **:METCO202)

Powder	Composition(%)				Size(μm)
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MgO	others	
ZrO ₂ - 4.5mol% Y ₂ O ₃ *	90.72	8.20	—	1.08	10 ~ 44
ZrO ₂ - 12mol% Y ₂ O ₃ **	77.9	19.5	—	2.6	10 ~ 88
ZrO ₂ - 8mol% MgO *	97.17	—	2.15	0.68	10 ~ 44

表1-2 プラズマ溶射条件

Equipment	METCO 7M Type
Arc gases	Primary : Ar (40 l/min) Secondary : H ₂ (7.5 l/min)
Voltage and current	65 ~ 70 V and 500 A
Powder carrier gas	Ar (37 l/min)
Spraying distance	100 mm
Thickness of coatings	300 μm

溶射後、3種類のジルコニア被膜の表面を機械的研磨し、20 kgの加重で1 mm² 当たり5点のビッカース圧痕（圧痕部の面積：約0.06 mm² /個）を作った。また、ZrO₂ - 12 mol% Y₂O₃ 被膜については表面を炭酸ガス・レーザー（出力：2 kW, ビーム径：5 mm, 移動速度：100 mm/s）により熱処理（再熔融・凝固）を施した。

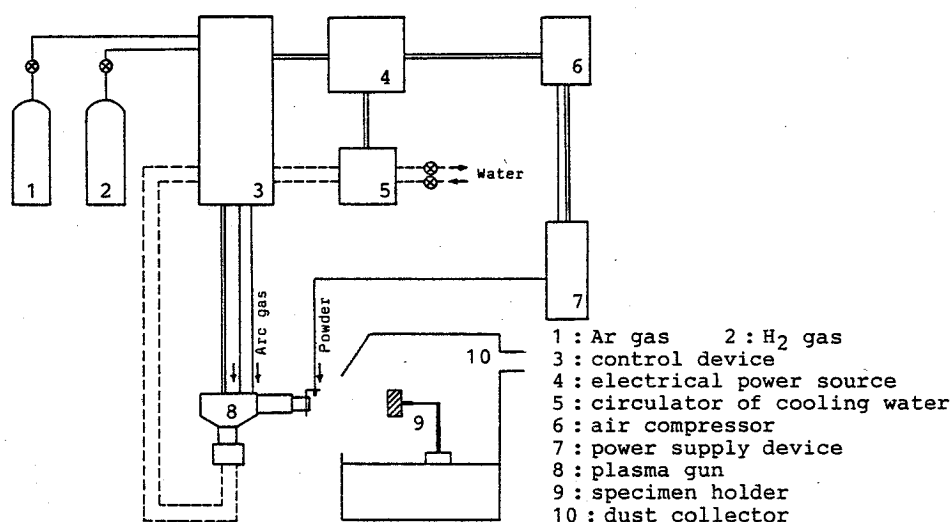


図1-1 プラズマ溶射装置の概略図

X線回折の測定には、理学電機製試料水平式 $\theta-\theta$ 型X線回折装置を使用し、湾曲グラファイト結晶により単色化したCuK α （出力：40kV $\times$ 20mA）を用いた。特にジルコニア被膜中の単斜晶・正方晶・立方晶ジルコニアの定量をX線回折により行うために、単斜晶（11 $\bar{1}$ ）面・（111）面と正方晶・立方晶（111）面に対して $27.5 \leq 2\theta \leq 32.0^\circ$ の散乱角で、また正方晶（400）面・（004）面と立方晶（400）面に対して $72.5^\circ \leq 2\theta \leq 76.0^\circ$ の散乱角で、 $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ のステップ走査を行った。

ラマン散乱スペクトルの測定には、ダブルモノクロメータの回折格子から構成されている日本分光工業製R-800型レーザー・ラマン分光装置を使用し、光源としてアルゴンイオン・レーザー（波長488nm，出力：300～500mW）を用いた。図1-2に、レーザー・ラマン分光装置の光学系を示す。

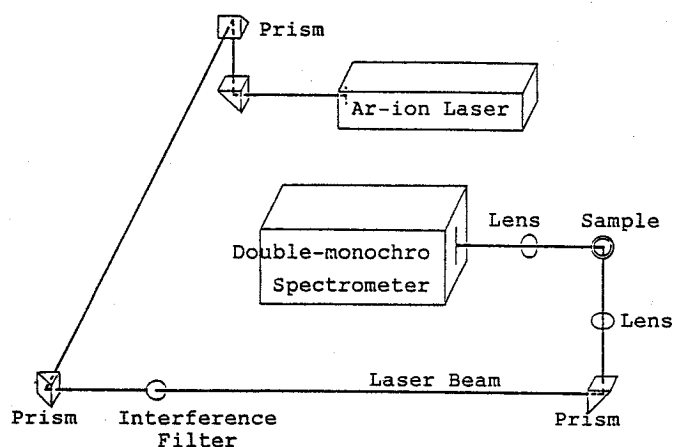


図1-2 レーザー・ラマン分光装置の光学系

ジルコニア粉末、ジルコニア被膜ならびにビッカース圧痕部のラマン散乱スペクトルの測定には、図1-2に示すように前方散乱法を採用した。ビッカース圧痕により生じたクラック部分の測定には、図1-3に示す光学系をもつ日本分光工業製R-MPS-01型顕微ラマン測定装置を使用し、約 $2.5\mu\text{m}$ に絞ったアルゴンイオン・レーザー光を図1-4に示すクラック中心から $5\mu\text{m}$ 間隔で4箇所を測定を実施した。

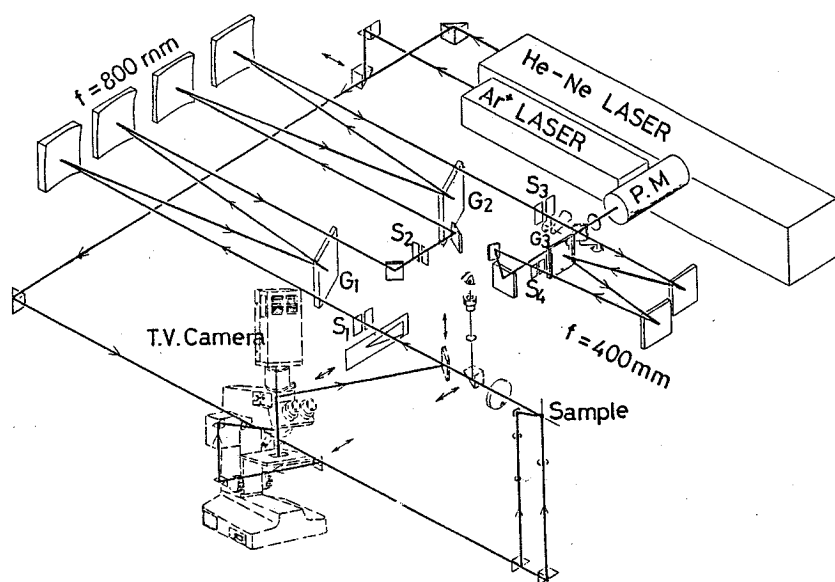


図1-3 顕微ラマン測定装置の光学系

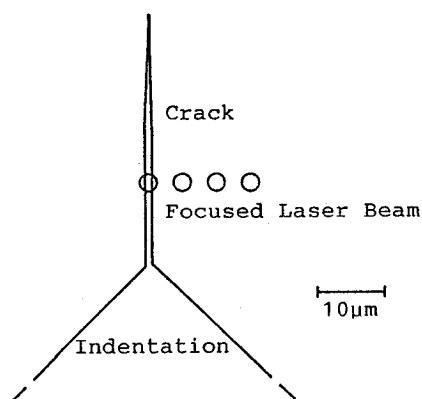


図1-4 圧痕より生じたクラック近傍の顕微ラマン測定

1-3 結果 および 考察

1-3-1 X線回折

各種ジルコニアのプラズマ溶射前後のX線回折図形を、図1-5から図1-7に示す。

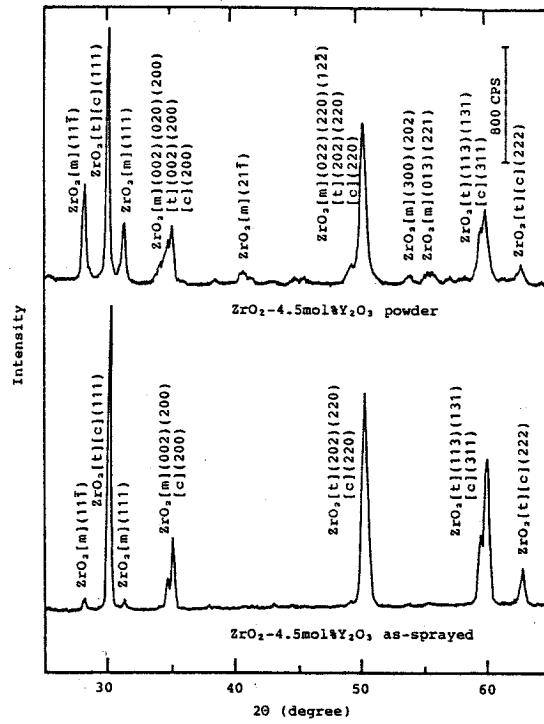


図1-5 $\text{ZrO}_2-4.5\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ のX線回折結果

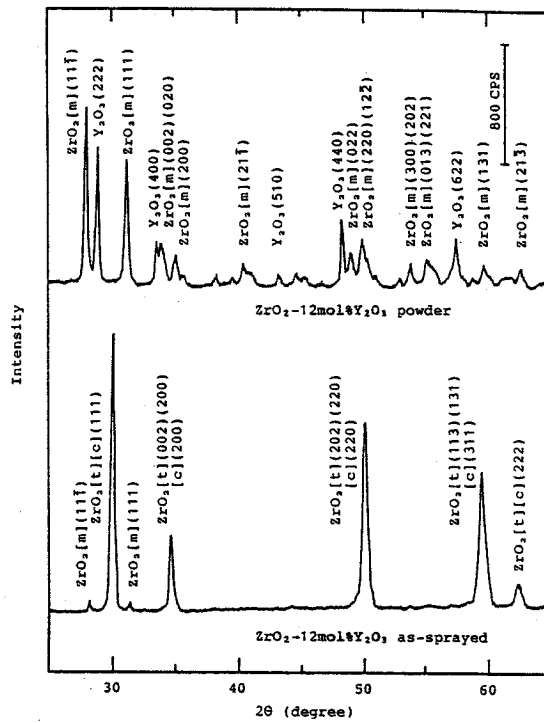


図1-6 $\text{ZrO}_2-12\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ のX線回折結果

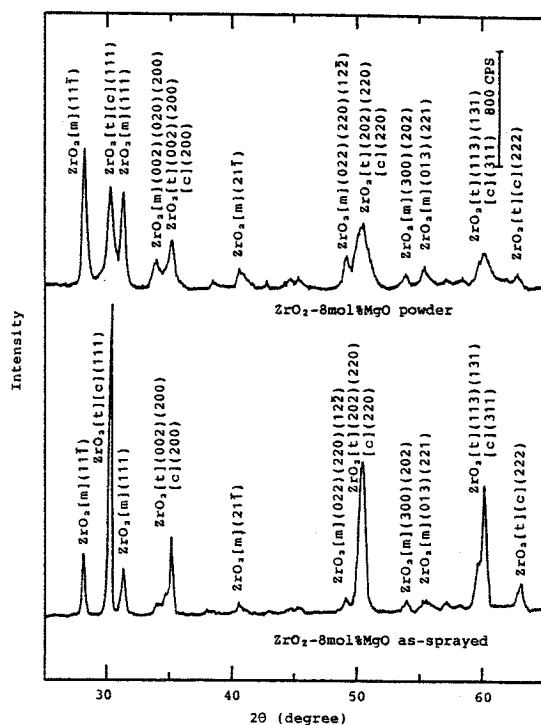


図1-7 $ZrO_2-8mol\%MgO$ のX線回折結果

これらの結果より、 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ および $ZrO_2-8mol\%MgO$ の溶射粉末は単斜晶と安定化ジルコニア（正方晶あるいは立方晶）の混合物であるが、 $ZrO_2-12mol\%Y_2O_3$ 粉末は単斜晶ジルコニアと Y_2O_3 の混合物であることがわかる。しかし、いずれの試料もプラズマ溶射によって安定化ジルコニアが得られることが判明した。

ジルコニア中の単斜晶・正方晶・立方晶の各相の分率は、Millerら³⁶⁾によって(1-1)式～(1-3)式に示すように定式化されている。

$$C_m = \frac{0.82[I_m(11\bar{1})+I_m(111)]}{0.82[I_m(11\bar{1})+I_m(111)] + I_{t,c}(111)} \quad (1-1)$$

$$C_t = (1-C_m) \times \frac{1.14[I_t(400)+I_t(004)]}{1.14[I_t(400)+I_t(004)] + I_c(400)} \quad (1-2)$$

$$C_c = 1 - (C_m+C_t) \quad (1-3)$$

これらの式は、相変態によっても単斜晶(11 $\bar{1}$)面・(111)面と正方晶・立方晶(111)面の反射強度の和は等しく³⁷⁾、また正方晶(400)面・(004)面と立方晶(400)面の反射強度の和は等しいという仮定に基づいている。ここで、 I_m 、 I_t 、 I_c は単斜晶、正方晶、立方晶の積分強度、また C_m 、 C_t 、 C_c は各相の分率を表す。

このとき、積分強度を求めるために使用したX線回折結果の一例として、図1-8と図1-9に $ZrO_2-8mol\%MgO$ プラズマ溶射被膜のステップ走査結果を示す。

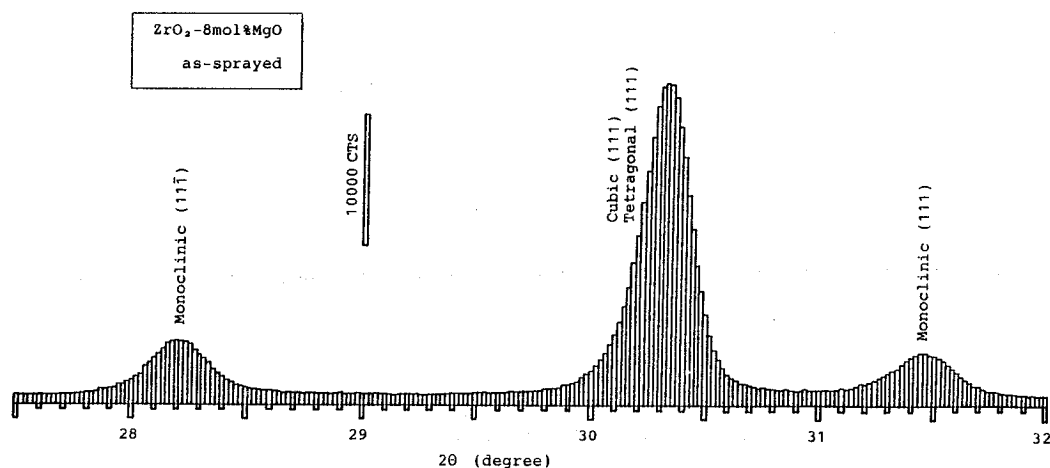


図1-8 $ZrO_2-8mol\%MgO$ 溶射被膜のX線回折ステップ走査結果
($27.5^\circ \leq 2\theta \leq 32.0^\circ$)

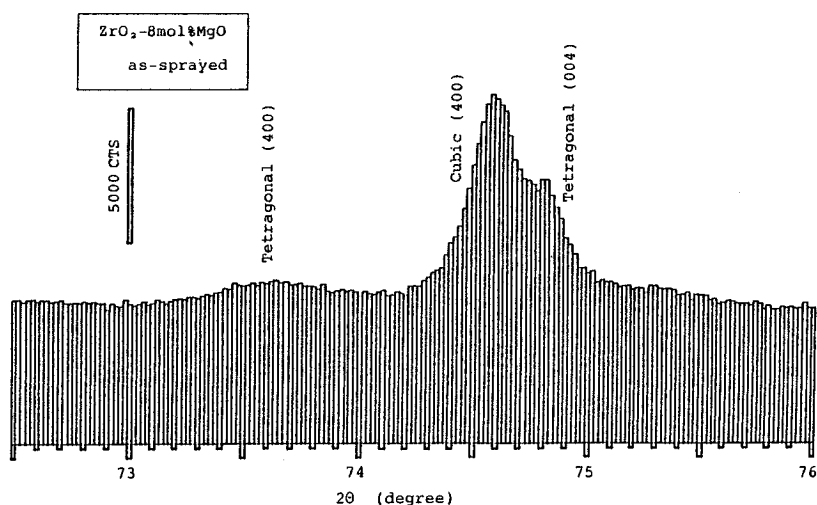


図1-9 $ZrO_2-8mol\%MgO$ 溶射被膜のX線回折ステップ走査結果
($72.5^\circ \leq 2\theta \leq 76.0^\circ$)

表1-3に、以上の方法で求めたプラズマ溶射前後のジルコニア中の各結晶相の分率を示す。 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系の状態図¹⁴⁾では Y_2O_3 の添加により正方晶・立方晶の領域が拡大され、 $10mol\%Y_2O_3$ を越えると立方晶が大部分を占めるように生成される。表1-3から判るように、プラズマ溶射後の $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ 被膜については正方晶と立方晶が、また $ZrO_2-12mol\%Y_2O_3$ 被膜については立方晶が多く存在し、状態図とよく対応している。しかしながら、プラズマ溶射後のこ

表 1-3 ジルコニアの X 線回折解析結果

sample	mole ratio		
	C _m	C _t	C _c
ZrO ₂ -4.5mol%Y ₂ O ₃ powder	0.36	0.36	0.28
ZrO ₂ -4.5mol%Y ₂ O ₃ as-sprayed	0.04	0.45	0.51
ZrO ₂ -12mol%Y ₂ O ₃ powder *	1.00	0	0
ZrO ₂ -12mol%Y ₂ O ₃ as-sprayed	0.05	0.22	0.73
ZrO ₂ -8mol%MgO powder	0.55	0.14	0.31
ZrO ₂ -8mol%MgO as-sprayed	0.23	0.25	0.52

* this powder also includes Y₂O₃.

これらの被膜中には 4~5% の単斜晶が存在している。この理由としては、原料粉末中に単斜晶として存在しているジルコニア（特に ZrO₂-12mol%Y₂O₃ ではジルコニアの 100% が単斜晶）が、プラズマ溶射過程を経た後にも完全には安定化せず一部が残留するためと考えられる。ZrO₂-8mol%MgO 被膜中には立方晶の他にほぼ同量の正方晶、単斜晶ジルコニアが認められ、ZrO₂-MgO 系状態図^{1,1)}と良い対応を示している。

1-3-2 ラマン分光法

特有のラマン散乱スペクトルを示すジルコニアの単斜晶・正方晶・立方晶の振動モードの帰属は判明しており、ラマン散乱スペクトルより 3 種類の結晶形態を明確に区別することが可能である。単斜晶の空間群は C_{2h}⁵ (P 2₁/c; Z=4) であるので 18 個の振動モード (Γ=9A_g+9B_g) がラマン活性となりうる。^{3,2), 3,4)} 正方晶ジルコニアの場合、空間群は D_{4h}¹⁵ (P 4₂/mmc; Z=2) であり 6 個の振動モード (Γ=A_{1g}+2B_{1g}+3E_g) がラマン活性となる。^{3,2)} 一方、立方晶の空間群は O_h⁵ (F_m3m; Z=1) であり単に 1 個の振動モード (Γ=T_{2g}) のみがラマン活性となる。^{3,2)} 表 1-4 に、3 種類のジルコニア結晶形についてラマン散乱スペクトルを測定して得られた振動モードを示す。この表から判るように、単斜晶では 14 個、正方晶では 6 個、そして立方晶では 1 個の振動モードが観測され、Phillippi ら、Ishigame らによる測定結果^{3,3), 3,4)} や空間群の解析^{3,2)} とよく一致している。

図 1-10, 図 1-11 および図 1-12 に、プラズマ溶射前後における ZrO₂-4.5mol%Y₂O₃, ZrO₂-12mol%Y₂O₃ および ZrO₂-8mol%MgO のラマン散乱スペクトルを示す。たとえば ZrO₂-4.5mol%Y₂O₃ の場合 (図 1-10), 原料粉末においては単斜晶と正方晶に起因する鋭いバンドが認められるが、溶射試料は単斜晶のバンドが著しく減少する一方、正方晶のバンドが強く出現し、X 線回折の結果とも良い対応を示している。図 1-10~図 1-12 に得られたラマン散乱スペクトルから、次の 2 点が明らかとなった。1) 単斜晶と正方晶のジルコニアについて観測されるラマン散乱バンドは特にシャープである。2) 30000cm⁻¹ 以上の

波数領域においては、高感度で検知可能となる単斜晶・正方晶に起因するラマン散乱バンドは重なるが、 10000 m^{-1} から 30000 m^{-1} の波数領域においては明確に分離している。(単斜晶: 18100 m^{-1} ・ 19200 m^{-1} , 正方晶: 14800 m^{-1} ・ 26100 m^{-1}) この2点の事実と、ラマン散乱スペクトルに現れるバンド強度が散乱種の濃度に比例するという関係から、ラマン散乱バンドの強度を測定することにより(1-4)

表1-4 ジルコニアの振動モード (m^{-1})

Monoclinic		Tetragonal		Cubic
63700	m	64100	s	62500 m,b
61800	m	47400	m	
56100	w	38300	w	
54000	w	33300	m	
50300	w	26100	s	
47700	s	14800	s	
38000	m			
34900	m			
33800	m			
31900	w			
22400	w			
19200	s			
18100	s			
10500	m			

w:weak, m:medium, s:strong and b:broad.

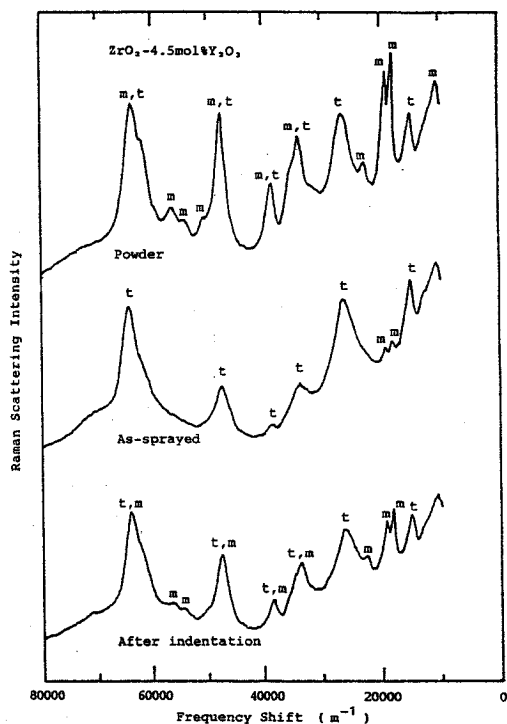


図1-10 $\text{ZrO}_2-4.5\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ のラマン散乱スペクトル (m: 単斜晶, t: 正方晶)

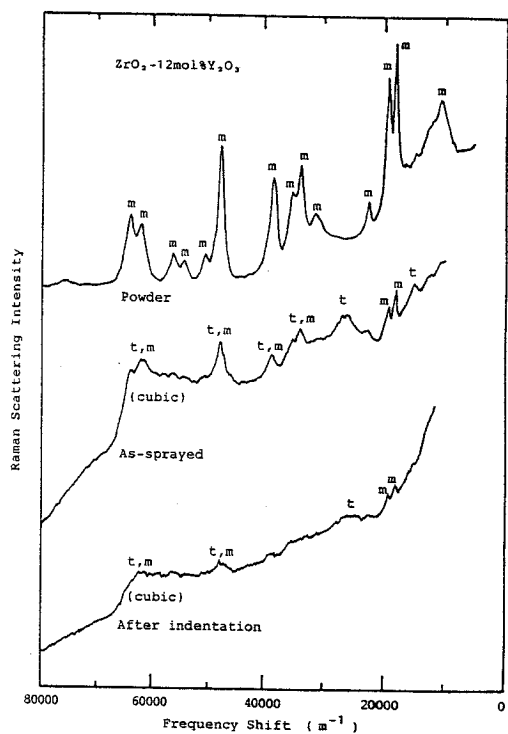


図1-11 $\text{ZrO}_2 - 12\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ のラマン散乱スペクトル

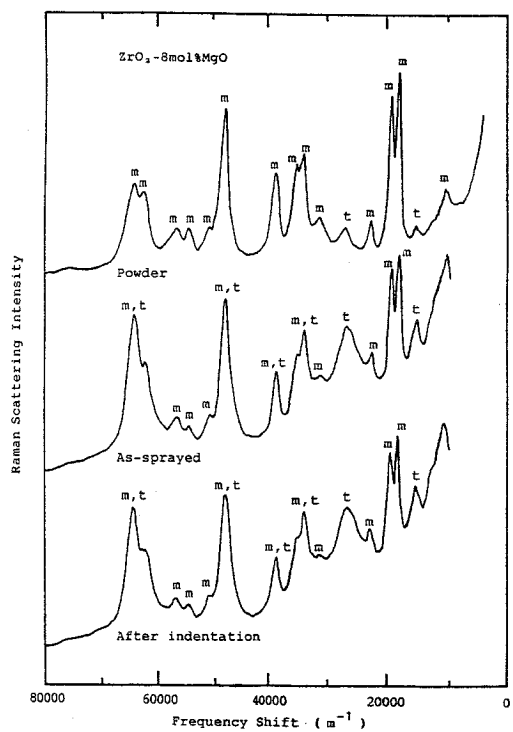


図1-12 $\text{ZrO}_2 - 8\text{mol}\% \text{MgO}$ のラマン散乱スペクトル

式からジルコニア中の単斜晶と正方晶の割合が求まる。

$$R(t/t+m) = \frac{T[I_t^{14800} + I_t^{26100}]}{T[I_t^{14800} + I_t^{26100}] + [I_m^{18100} + I_m^{19200}]} \quad (1-4)$$

ここで、 I_m と I_t は単斜晶と正方晶に起因するラマン散乱バンドの強度、そして T はX線回折とラマン散乱との換算因子である。Clark³⁸⁾も同様の方法でジルコニア焼結体中の単斜晶と正方晶を定量している。(1-4)式より得られた結果を表1-5に示す。

表1-5 ジルコニアのラマン分光解析結果

sample	$R(t/t+m)$	mole ratio	
		C_m	C_t
ZrO ₂ -4.5mol%Y ₂ O ₃ powder	0.48	0.37	0.35
ZrO ₂ -4.5mol%Y ₂ O ₃ as-sprayed	0.92	0.04	0.45
ZrO ₂ -4.5mol%Y ₂ O ₃ after indentation	0.61	0.19	0.30
ZrO ₂ -12mol%Y ₂ O ₃ powder *	—	1.00	0
ZrO ₂ -12mol%Y ₂ O ₃ as-sprayed	0.83	0.05	0.22
ZrO ₂ -12mol%Y ₂ O ₃ after indentation	0.78	0.06	0.21
ZrO ₂ -8mol%MgO powder	0.20	0.55	0.14
ZrO ₂ -8mol%MgO as-sprayed	0.53	0.23	0.25
ZrO ₂ -8mol%MgO after indentation	0.53	0.23	0.25
ZrO ₂ -8mol%MgO fractured surface	0.35	0.31	0.17

* this powder also includes Y₂O₃.

ジルコニアを変形すると、その加えられた応力・歪により正方晶から単斜晶への相変態（応力誘起変態）が誘起されることが知られており、高強度ジルコニアについて広く研究されている。³⁹⁻⁴²⁾ そのさいに観測される単斜晶と正方晶のラマン散乱バンドの強度変化を調べることにより、ジルコニア中の応力誘起変態の状況を追跡することが可能となる。³⁸⁾ 図1-10～図1-12には、3種類のジルコニア被膜のピッカース圧痕部からのラマン散乱スペクトルを示してある。たとえば 図1-10に示したように、ZrO₂-4.5mol%Y₂O₃被膜にピッカース圧痕を生じさせると正方晶のラマン散乱バンド強度が減少する一方、単斜晶のラマン散乱バンド強度が増加していることが明確に認められ、ピッカース圧痕により応力誘起変態が生じたことが判る。そこで、この相変態後のラマン散乱スペクトルのバンド強度についても(1-4)式を適用して、得られた結果を表1-5に併せて示す。表1-5から判るように、ピッカース圧痕により生じる応力誘起変態の割合はZrO₂-4.5mol%Y₂O₃被膜が最も大きく、以下ZrO₂-12mol%Y₂O₃、ZrO₂-8mol%MgO被膜の順となる。図1-13には、ZrO₂-8mol%MgO被膜の破断前後のラマン散乱スペクトルを対比して示す。

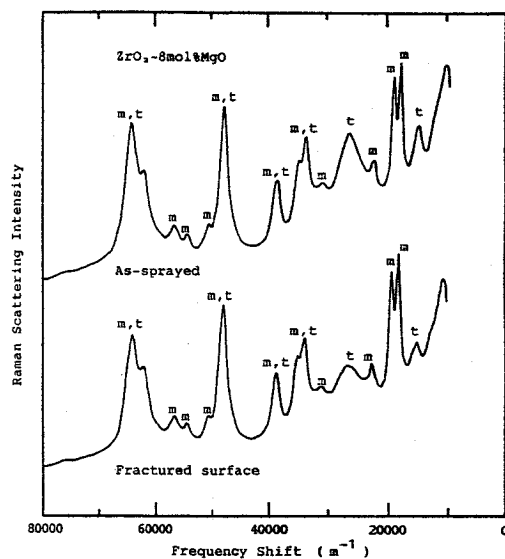


図1-13 $\text{ZrO}_2-8\text{mol}\%\text{MgO}$ 溶射被膜の破断前後のラマン散乱スペクトル

この場合にはビッカース圧痕の場合（図1-12）よりもラマン散乱バンドの強度変化が大きいことが判り、破断の際の応力がビッカース圧痕よりも大きいために応力誘起変態がより一層進行したことを示している。

図1-14には、 $\text{ZrO}_2-12\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 被膜における炭酸ガス・レーザー熱処理の実施前後のラマン散乱スペクトルを対比して示す。レーザー照射により再熔融された層の厚みは約 $120\mu\text{m}$ であり、熱処理前後とも表面からのラマン散乱を観測した。

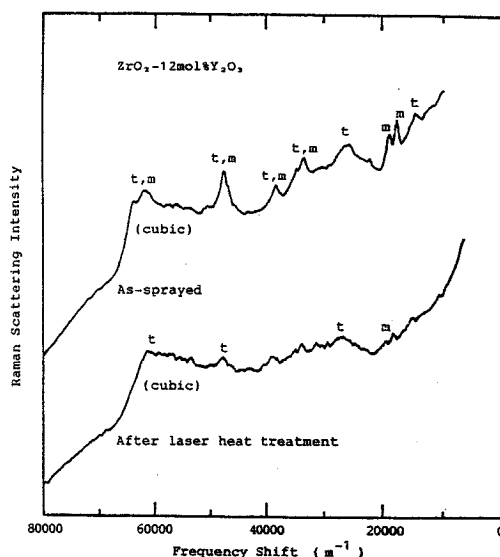


図1-14 $\text{ZrO}_2-12\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射被膜のレーザー熱処理前後のラマン散乱スペクトル

図1-14から判るように、レーザー熱処理を行うことにより単斜晶および正方晶のジルコニアに起因するラマン散乱バンドが著しく減少している。これは、炭酸ガス・レーザーによってジルコニア被膜の表面が再熔融したさいにジルコニア中のイットリウム濃度が均一化され、状態図的に予想される立方晶が形成されたためと考えられる。レーザー照射による表面改質については、 $M(Fe, Ni, Co)CrAlY$ を取り扱った報告^{43, 44)}がなされているが、セラミックスに対しても有効であることが示された。

最後に、 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ 被膜におけるビッカース圧痕より生じたクラック部分(図1-4)からの距離に対するラマン散乱スペクトル変化を図1-15に示す。

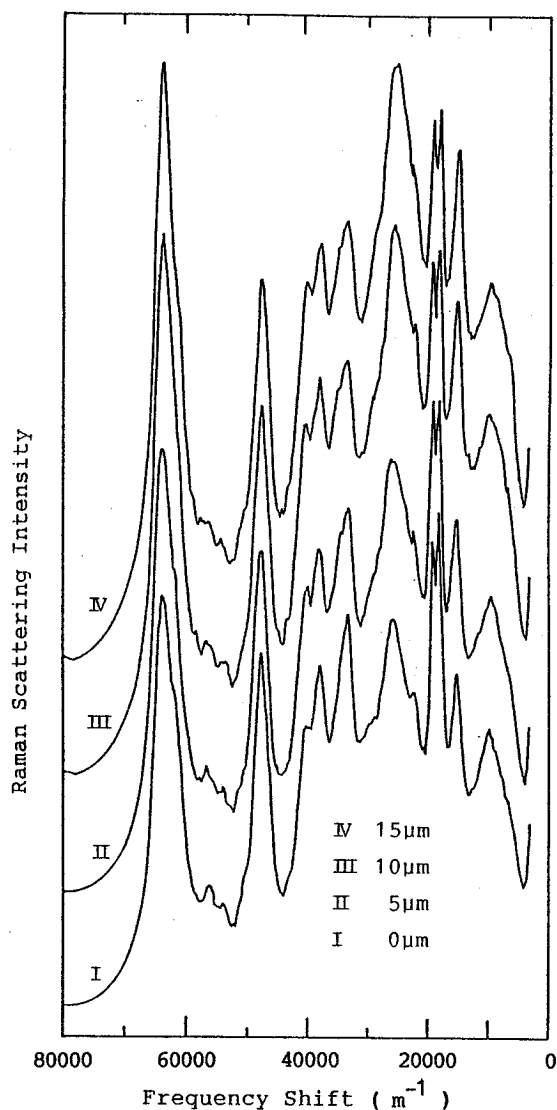


図1-15 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ 溶射被膜のクラックからの距離に対するラマン散乱スペクトル

これらのラマン散乱バンド強度から(1-4)式を用いて求めた単斜晶/正方晶の割合を図1-16に示す。

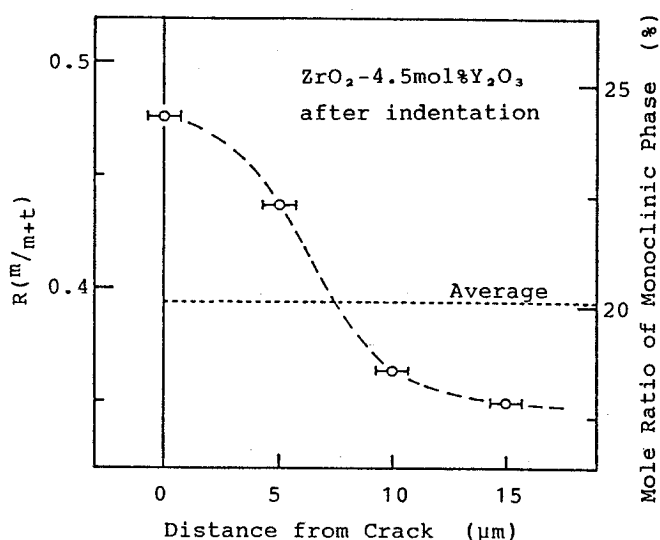


図1-16 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ 溶射被膜のクラックからの距離に対する単斜晶/正方晶の割合

この図から判るように、クラック中心から距離が増加するに従って単斜晶の割合が減少し、約 $12\mu m$ で一定値をとるようになった。これは、クラック近傍に生じる応力誘起変態の領域が $12\mu m$ 程度にまで及ぶことを示している。このように、顕微ラマンすなわちレーザー・ラマン・マイクロプローブの手段により、 $2\mu m$ 程度の分解能で微細構造中の結晶形態を調べることが可能であることが示された。

1-4 結 言

プラズマ溶射により、 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ 、 $ZrO_2-12mol\%Y_2O_3$ および $ZrO_2-8mol\%MgO$ の3種類のジルコニア被膜を作製して、X線回折とラマン分光法により調べ、以下の結論を得た。

(1) X線回折図形に現れる単斜晶・正方晶・立方晶の積分強度から、3種類のジルコニア粉末ならびにプラズマ溶射後の被膜中の各結晶相の分率を定量した。その結果、プラズマ溶射によるジルコニア被膜は溶射過程に安定化されることが判明した。

(2) 3種類のジルコニア粉末ならびにプラズマ溶射被膜のラマン散乱スペクトルを測定した結果、ラマン分光法ではジルコニア中の単斜晶と正方晶の識別が極めて容易であり、しかもこれら2種類の結晶相の定量が可能となることが示された。そのため、ジルコニアに対するラマン分光法のこの優れた特徴を利用して、ジルコニア中で起こる正方晶から単斜晶への応力誘起変態の解析に応用した。すなわち、プラズマ溶射後のジルコニア被膜表面に作ったビッカース圧痕部分のラマン散乱の測定により、 $ZrO_2-8mol\%MgO$ 、 $ZrO_2-12mol\%Y_2O_3$ 、 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ 被膜の順序で応力誘起変態の程度が大きくなることが判明した。さらに、ビッカース圧痕近傍の微

細構造をレーザー・ラマン・マイクロプローブの手段により調べ、変態領域がクラック中心から12 μ m程度にまで及ぶことを明らかにした。

文 献

- 1) ハイテクノロジーセラミックス 工業材料, 日刊工業新聞社, 31(1983) 73.
- 2) H.W.Grünling and K.Schneider, Thin Solid Films, 84(1981) 1.
- 3) G.Johner and K.K.Schweitzer, Thin Solid Films, 119(1984) 301.
- 4) E.C.Subbarao, H.S.Maiti and K.K.Srivastava, Phys.Stat.Sol. (a), 21(1974) 9.
- 5) A.Dietzel, Z.Elektrochem., 48(1942) 9.
- 6) V.S.Stubican and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 51(1968) 38.
- 7) V.S.Stubican and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 534.
- 8) J.R.Hellmann and V.S.Stubican, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 260.
- 9) P.Duwez, F.Odell and F.H.Brown Jr., J.Am.Ceram.Soc., 35(1952) 107.
- 10) C.E.Curtis, J.Am.Ceram.Soc., 30(1947) 180.
- 11) C.F.Grain, J.Am.Ceram.Soc., 50(1967) 288.
- 12) P.Duwez, F.H.Brown Jr. and F.Odell, J.Electrochem.Soc., 98(1951) 356.
- 13) H.G.Scott, J.Mater.Sci., 10(1975) 1527.
- 14) V.S.Stubican, R.C.Hink and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 61(1978) 17.
- 15) C.Pascual and P.Duran, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 23.
- 16) P.Duwez and F.Odell, J.Am.Ceram.Soc., 33(1950) 274.
- 17) F.H.Brown Jr. and P.Duwez, J.Am.Ceram.Soc., 38(1955) 95.
- 18) P.Duran, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 510.
- 19) B.C.Weber, H.J.Garrett, F.A.Mauer and M.A.Schwartz, J.Am.Ceram.Soc., 39(1956) 197.
- 20) R.A.Miller and C.C.Berndt, Thin Solid Films, 119(1984) 195.
- 21) S.Stecura, Am.Ceram.Soc.Bull., 56(1977) 1082.
- 22) B.J.Bratton, S.K.Lau and S.Y.Lee, Thin Solid Films, 73(1980) 429.
- 23) A.S.Grot and J.K.Martyn, Am.Ceram.Soc.Bull., 60(1981) 807.
- 24) R.Sivakumar and M.P.Srivastava, Oxid.Met., 20(1983) 67.
- 25) P.E.Hodge, R.A.Miller and M.A.Gedwill, Thin Solid Films, 73(1980) 447.
- 26) G.Teufer, Acta.Cryst., 15(1962) 1187.

- 27) K.S.Mazdiasni, C.T.Lynch and J.S.Smith , J.Am.Ceram.Soc., 50(1967) 532.
- 28) G.Katz, J.Am.Ceram.Soc., 54(1971) 531.
- 29) R.A.Miller, R.G.Garlick and J.L.Smialek, Am.Ceram.Soc.Bull., 62(1983) 1355.
- 30) G.K.Bansal and A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc., 58(1975) 235.
- 31) D.L.Porter and A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc., 62(1979) 298.
- 32) V.G.Keramidas and W.B.White, J.Am.Ceram.Soc., 57(1974) 22.
- 33) C.M.Phillippi and K.S.Mazdiasni, J.Am.Ceram.Soc., 54(1971) 254.
- 34) M.Ishigame and T.Sakurai, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 367.
- 35) R.E.Benner and A.S.Nagelberg, Thin Solid Films, 84(1981) 89.
- 36) R.A.Miller, J.L.Smialek and R.G.Garlick, "Advances in Ceramics, vol.3, Science and Technology of Zirconia", A.H.Heuer and L.W.Hobbs (ed.), Am.Ceram.Soc., (1981) 241.
- 37) R.C.Garvie and P.S Nicholson, J.Am.Ceram.Soc., 55(1972) 303.
- 38) D.R.Clarke and F.Adar, J.Am.Ceram.Soc., 65(1982) 284.
- 39) R.C.Garvie, R.R.Hughan and R.T.Pascoe, Nature, 258(1975) 703.
- 40) D.L Porter and A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 183.
- 41) N.Claussen, J.Steeb and R.F.Pabst, Am.Ceram.Soc.Bull., 56(1977) 559.
- 42) T.K.Gupta, F.F.Lange and J.H.Bechtold, J.Mater.Sci., 13(1978) 1464.
- 43) C.A.Liu, M.J.Humphries and R.C.Krutenat, Thin Solid Films, 107(1983) 269.
- 44) J.G.Smeggil, A.W.Funkenbusch and N.S.Bornstein, Thin Solid Films, 119(1984) 327.

第二章 アルミナ-ジルコニア系 溶射被膜の状態研究

2-1 緒 言

セラミックスの靱性を向上させる一方法として、セラミックス中にジルコニアを分散させ、正方晶ジルコニアから単斜晶ジルコニアへの変態膨張を利用することが考えられる。この場合、ジルコニアの変態膨張に伴い発生する多数の微細亀裂によって亀裂伝播エネルギーが分散されるために、破壊靱性が向上すると考えられている。¹⁻³⁾ 一方、ジルコニア系複合材のプラズマ溶射用セラミック粉末としては、ジルコニア-ムライト、ジルコニア-シリカが市販されているが、種々の金属との濡れが少ないことを利用した熱遮蔽コーティングとして使用されているにすぎない。⁴⁾

本章では、混合法ならびに熔融法により作製したアルミナ-ジルコニア系粉末を用いてプラズマ溶射被膜を作製し、その構造の変化をX線回折およびラマン分光法により調べた。また、顕微ラマン（レーザー・ラマン・マイクロプローブ）の手法により、アルミナ-ジルコニア溶射被膜中のジルコニアの正方晶から単斜晶への変態挙動の追跡を行った。

2-2 実 験

プラズマ溶射に用いたアルミナ-ジルコニア系溶射粉末は、 Al_2O_3 -12mol% ZrO_2 (10vol% ZrO_2) の組成のものであり、混合法（アルミナ粉末とジルコニア粉末を混合，Blendedと表示）ならびに熔融法（熔融ののち粉末化，Fusedと表示）により作製した。その重量分率，粒径を表2-1に示す。SUS316ステンレス鋼を溶射母材としてサンドブラスト処理を施した後，表2-2に示す条件でプラズマ溶射を行った。

表2-1 アルミナ-ジルコニア系溶射粉末

Powder	Composition(%)				Size(μm)
	Al_2O_3	ZrO_2	Y_2O_3	others	
Al_2O_3 -12mol% ZrO_2 (Blended)	85.54	13.82	0.09	0.55	10~88
Al_2O_3 -12mol% ZrO_2 (Fused)	85.75	13.85	—	0.40	10~88

表2-2 プラズマ溶射条件

Equipment	METCO 7M Type
Arc gases	Primary : Ar (40 l/min) Secondary : H_2 (7.5 l/min)
Voltage and current	65~70 V and 500 A
Powder carrier gas	Ar (37 l/min)
Spraying distance	100 mm
Thickness of coatings	300 μm

X線回折の測定は、理学電機製X線回折装置によりCuK α を用いて行い、特に被膜中の単斜晶ジルコニアの定量を行うために $27.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 32.0^{\circ}$ の範囲で $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$ のステップ走査を行った。ラマン散乱スペクトルの測定は、波長488nmのアルゴンイオン・レーザーを用いて日本分光工業製R-800型レーザー・ラマン分光装置により行った。また、被膜中のジルコニアの変態挙動を調べるために、表面研磨のち20kg加重のビッカース圧痕を作製し、圧痕部およびクラック部分について顕微ラマン測定を行った。測定は図2-1に示す箇所について、日本分光工業製R-MPS-01型顕微ラマン測定装置により行った。

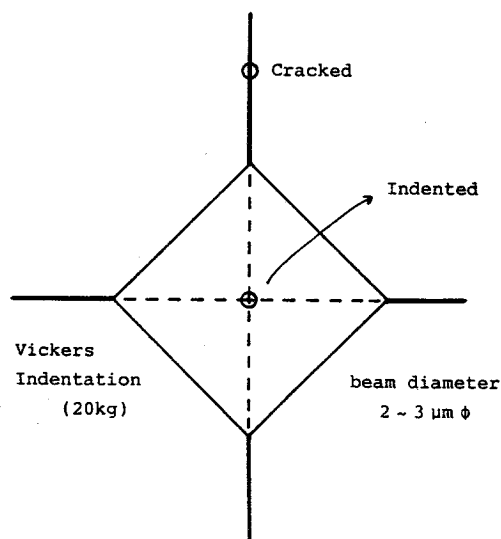


図2-1 圧痕部分の顕微ラマン測定

2-3 結果および考察

図2-2に、アルミナ-ジルコニア系混合材のX線回折図形を示す。溶射粉末は α - Al_2O_3 粉末（粒径：10～88 μm ）と0.4mol% Y_2O_3 - ZrO_2 粉末（同10～44 μm ）を混合したものであり、ジルコニア中には一部正方晶が含まれている。

プラズマ溶射後の被膜ではアルミナとして γ - Al_2O_3 が多く生成され、またジルコニアの大部分は正方晶構造をとることがわかる。アルミナ被膜を溶射により作製した場合には、 γ - Al_2O_3 の核生成の臨界自由エネルギーが α - Al_2O_3 よりも小さいために α - Al_2O_3 を原料とするにもかかわらず γ - Al_2O_3 が多く生成することが知られており⁵⁻⁸⁾、混合材の溶射被膜の γ 相の割合は平均的なアルミナ溶射被膜の値とほぼ等しい。 Y_2O_3 を0.4mol%含むジルコニアは状態図^{9,10)}からは単斜晶構造をとることが予想されるが、プラズマ溶射の過程において融体が急冷される際に高温相である正方晶構造を持ちきたす結果、正方晶ジルコニアからなる被膜が得られたものと考えられる。また、これと同様の結晶構造の変化は0.4mol% Y_2O_3 - ZrO_2 粉末単体をプラズマ溶射した場合にも観察されている。

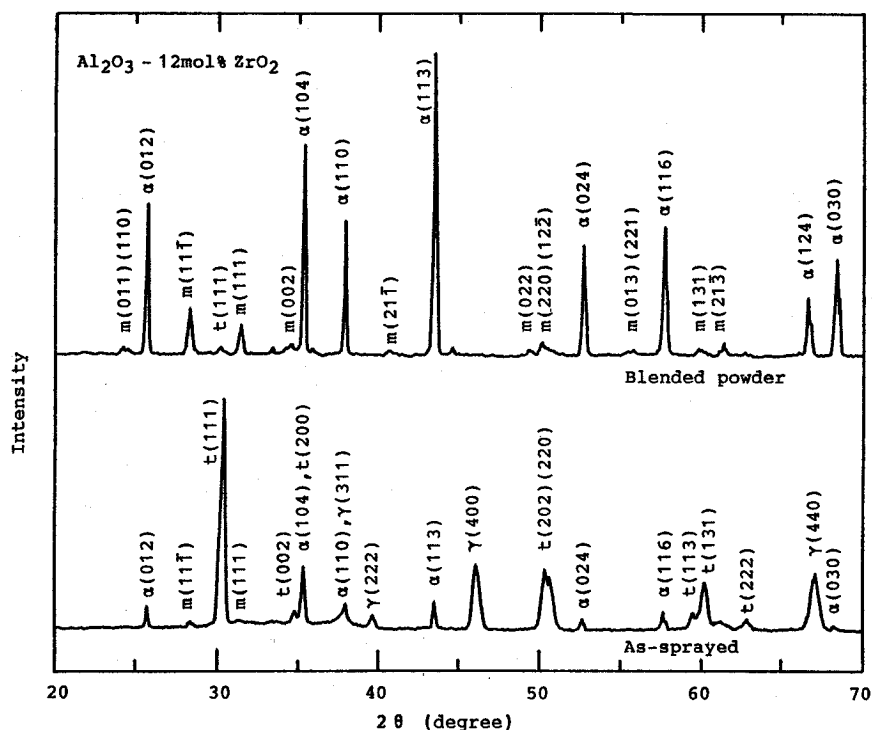


図2-2 アルミナ-ジルコニア系混合材のX線回折結果

(α: α-アルミナ, m: 単斜晶ジルコニア)

(γ: γ-アルミナ, t: 正方晶ジルコニア)

図2-3には、アルミナ-ジルコニア系溶融材のX線回折図形を示す。溶射粉末は α - Al_2O_3 と単斜晶ジルコニアから成っており、混合材と大きな相異はない。しかしながら、溶射被膜中には α - Al_2O_3 が混合材に比べて多く残留する一方、多量の単斜晶ジルコニアが形成されている。アルミナ溶射被膜中の α 相/γ相の割合に及ぼす因子には原料粉末の状態や溶射条件が考えられ、溶融粒子の冷却速度が速い程γ相が多く生成される。⁸⁾ 今回行った溶融材のプラズマ溶射条件は混合材と同一であるが、粉末の平均粒径が混合材よりもやや大きいために、未溶融コアが残留するかまたは母材上での冷却速度が減少することによりα相が多く現れたものと思われる。溶融材被膜中のジルコニアについては、原料粉末中に正方晶・立方晶領域を拡大する添加(不純物)元素^{1) 1-2)}が含まれていないことから単斜晶ジルコニアが得られやすいものと考えられる。

プラズマ溶射過程におけるジルコニアの結晶形の変化を定量的に調べるためにステップ走査によるX線回折を行い、次式からジルコニア中の単斜晶の分率を求めた。^{2) 2, 23)}

$$C_m = \frac{0.82[I_m(11\bar{1}) + I_m(111)]}{0.82[I_m(11\bar{1}) + I_m(111)] + I_{t,c}(111)} \quad (2-1)$$

(2-1)式を用いて算出した結果を、結晶粒径と併せて表2-3に示す。

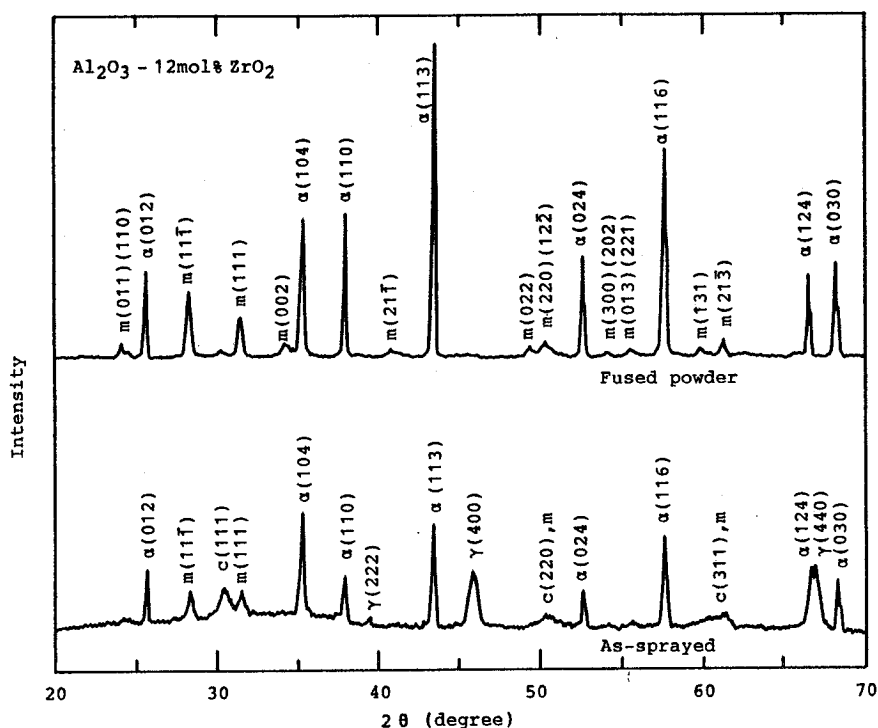


図2-3 アルミナ-ジルコニア系溶融材のX線回折結果
 (α: α-アルミナ, m: 単斜晶ジルコニア)
 (γ: γ-アルミナ, c: 立方晶ジルコニア)

表2-3 ジルコニアの単斜晶分率と結晶粒径

Specimen	c_m	Grain size
0.4mol%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Powder	0.87	> 1 μm
0.4mol%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , As-sprayed	0.06	< 1 μm
Al ₂ O ₃ -12mol%ZrO ₂ (Blended), As-sprayed	0.03	< 1 μm
Al ₂ O ₃ -12mol%ZrO ₂ (Fused), Powder	0.94	> 1 μm
Al ₂ O ₃ -12mol%ZrO ₂ (Fused), As-sprayed	0.51	> 1 μm

混合材の溶射被膜は大部分が正方晶構造をとり単斜晶分率はわずかであるが、原料ジルコニアの単一被膜に比べて単斜晶分率はさらに減少(6%→3%)している。(2-1)式を用いた場合の誤差は0.1%程度と見積もられるため、この分率の変化は有意なものであり、母材上で被膜を形成する際のアルミナ粒子からの拘束力により準安定な正方晶が残留しやすい状況が得られたためと考えられる。溶融材の溶射被膜中の単斜晶分率は51%であり、結晶粒径が1 μmを越えていることから正方晶ジルコニアは存在しにくいものと思われる。

Al₂O₃-12mol%ZrO₂の混合材と溶融材についてのラマン分光測定結果を図2-4、図2-5に示す。

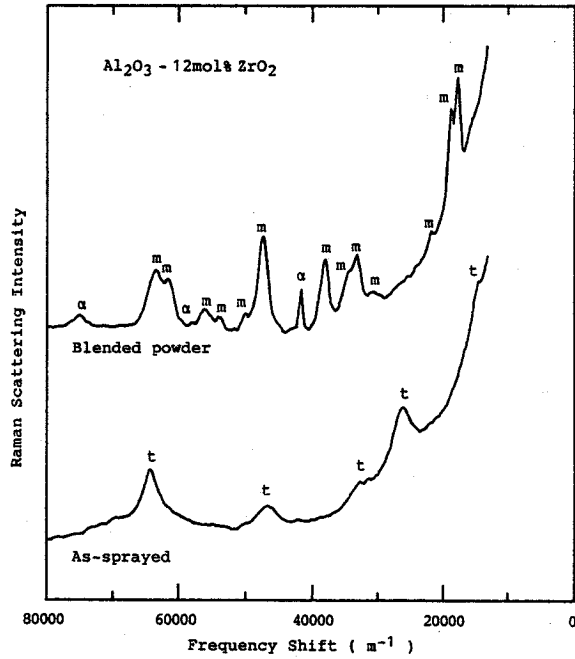


図2-4 混合材のラマン散乱スペクトル
(m : 単斜晶ジルコニア, α : α-アルミナ)
(t : 正方晶ジルコニア)

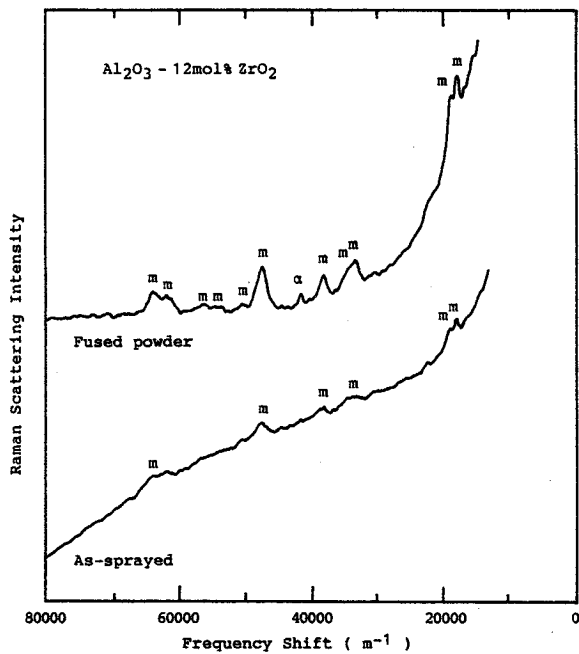


図2-5 熔融材のラマン散乱スペクトル
(m : 単斜晶ジルコニア, α : α-アルミナ)

図2-4の混合材粉末のラマン散乱スペクトルでは、単斜晶ジルコニアの鋭いピークの他に α - Al_2O_3 に起因する振動モード(420, 580, 750 cm^{-1})が観測されているが、アルミナはジルコニアに比べてラマン活性でないためバンド強度は小さい。溶射被膜のスペクトルには正方晶ジルコニアの散乱バンドのみが観察され、微量の単斜晶ジルコニアは検出されなかった。図2-5に示す溶融材粉末のラマン散乱スペクトルではわずかに420 cm^{-1} の α - Al_2O_3 のラマン散乱バンドが単斜晶ジルコニアの散乱バンドとともに観測されている。溶射被膜のスペクトルにはRayleigh散乱が強く現れているが、単斜晶ジルコニアのラマン散乱バンドが観測され、正方晶ジルコニアは検出されない。以上のラマン分光測定結果はX線回折によるジルコニアの構造解析の正当性を裏付けるものである。

特にラマン分光法は単斜晶と正方晶のジルコニアについて敏感であるため、アルミナ-ジルコニア系溶射被膜の微小部分における応力誘起変態(正方晶 $\rightarrow$ 単斜晶)の追跡を顕微ラマンの手法により試みた。すなわち、被膜表面を研磨のち20 kg加重のピッカース圧痕を作製し、図2-1に示す箇所について顕微ラマン測定を行い構造変化を調べた。混合材ならびに溶融材の溶射被膜についての測定結果を、図2-6、図2-7に示す。

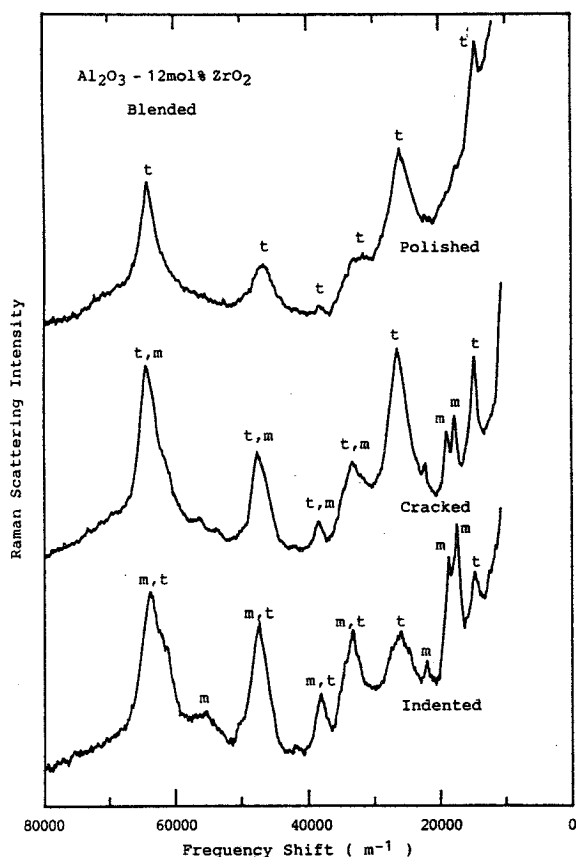


図2-6 混合材溶射被膜の顕微ラマンスペクトル
(m: 単斜晶ジルコニア, t: 正方晶ジルコニア)

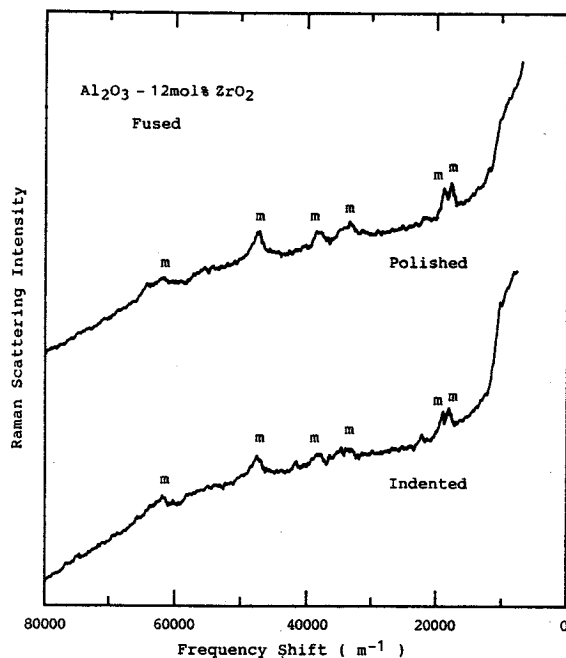


図2-7 溶融材溶射被膜の顕微ラマンスペクトル

図2-6の混合材被膜のラマン散乱スペクトルには、クラック部分、さらに圧痕部分で正方晶から単斜晶ジルコニアに変化し、付加応力が大きくなるに従い応力誘起変態が進行する様子が観察される。ここでの正方晶→単斜晶変態は部分安定化ジルコニア溶射被膜にみられる変化よりも顕著であり、混合材を溶射して得られた正方晶ジルコニアは不安定なものであり単斜晶ジルコニアに変態しやすいものであるといえる。溶融材被膜には正方晶ジルコニアは観測されず、研磨表面と圧痕部のラマン散乱スペクトルに変化はみられない。

2-4 結 言

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{mol}\% \text{ZrO}_2$ 溶射粉末を混合法ならびに溶融法により作製し、プラズマ溶射過程における構造の変化をX線回折、ラマン分光法により調べ、以下の結論を得た。

- (1) 混合材のプラズマ溶射過程における構造変化は、アルミナおよびジルコニアの単一被膜にみられる構造変化と同様である。
- (2) 混合材被膜中のジルコニアは大部分が正方晶構造をもつが、溶射による準安定相であるためクラックや圧痕部分で応力誘起変態を生じ、容易に単斜晶ジルコニアに変化する。
- (3) 溶融材被膜ではアルミナとして α 相が多く残留する一方、多量の単斜晶ジルコニアが生成しており、材料粉末の状態が異なる場合に被膜の構造が大きく変化することが示された。

文 献

- 1) N.Claussen, J.Am.Ceram.Soc., 59(1976) 49.
- 2) N.Claussen, Am.Ceram.Soc.Bull., 56(1977) 559.
- 3) D.J.Green, F.F.Lange and M.R.James, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 623.
- 4) J.Fairlie, Welding Eng., 47(1962) 41.
- 5) N.N.Ault, J.Am.Ceram.Soc., 40(1957) 69.
- 6) R.McPherson, J.Mater.Sci., 8(1973) 851.
- 7) G.F.Hurley and F.D.Gac, Am.Ceram.Soc.Bull., 58(1979) 509.
- 8) M.Vardelle and J.L.Besson, Ceramics International, 7(1981) 48.
- 9) V.S.Stubican, R.C.Hink and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 61(1978) 17.
- 10) C.Pascual and P.Duran, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 23.
- 11) A.Dietzel, Z.Elektrochem., 48(1942) 9.
- 12) V.S.Stubican and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 51(1968) 38.
- 13) V.S.Stubican and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 534.
- 14) J.R.Hellmann and V.S.Stubican, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 260.
- 15) P.Duwez, F.Odell and F.H.Brown Jr., J.Am.Ceram.Soc., 35(1952) 107.
- 16) C.E.Curtis, J.Am.Ceram.Soc., 30(1947) 180.
- 17) C.F.Grain, J.Am.Ceram.Soc., 50(1967) 288.
- 18) P.Duwez, F.H.Brown Jr. and F.Odell, J.Electrochem.Soc., 98(1951) 356.
- 19) H.G.Scott, J.Mater.Sci., 10(1975) 1527.
- 20) V.S.Stubican, R.C.Hink and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 61(1978) 17.
- 21) C.Pascual and P.Duran, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 23.
- 22) R.C.Garvie and P.S.Nicholson, J.Am.Ceram.Soc., 55(1972) 303.
- 23) R.A.Miller, J.L.Smialek and R.G.Garlick, "Advances in Ceramics, vol.3, Science and Technology of Zirconia", A.H.Heuer and L.W.Hobbs (ed.), Am.Ceram.Soc., (1981) 241.

第三章 アルミナーチタニア系 溶射被膜の状態研究

3-1 緒 言

アルミナの初期焼結がチタニアの添加により促進される¹⁻⁴⁾ことから、アルミナーチタニア二元系は古くより窯業分野の研究対象とされ、アルミナへのチタニアの固溶限の決定⁵⁻⁸⁾、チタンイオンによるアルミナの欠陥構造の研究⁹⁻¹¹⁾、さらに化合物形成についての研究^{3, 12, 13)}が報告されている。工業的には、アルミナーチタニア系セラミックは耐食・耐酸化性のための膜生成やハニカムセラミック材料としての開発がすすめられている。¹⁴⁾ また、アルミナ溶射被膜の気孔率はチタニア添加により減少するため、耐食性あるいは母材との接合性が良好なアルミナーチタニア系溶射被膜が耐摩耗材料として実用化されている。^{15, 16)}

本章では、アークガスを変化させた異なる溶射条件の下でアルミナーチタニア系被膜を作製し、その結合状態をX線回折、電子スピン共鳴(E S R)により調べた。

3-2 実 験

プラズマ溶射に用いたアルミナーチタニア系溶射粉末は熔融法(電融ののち粉末化)により作製したものであり、そのモル分率、粒径を表3-1に示す。プラズマ溶射は表3-2に示す条件で行った。

表3-1 アルミナーチタニア系溶射粉末

Powder	Mole ratio(%)		Size(μm)
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	
Al ₂ O ₃ - 13%TiO ₂	84.0	16.0	5 ~ 25
Al ₂ O ₃ - 40%TiO ₂	54.0	46.0	5 ~ 25

表3-2 プラズマ溶射条件

Arc gases primary/secondary	Ar / H ₂	Ar / He
Plasma gun	Plasma Technic	Plasmadyne
Voltage and current	757 A x 68 V	950 A x 38 V
Substrate	SS-41	SUS304
Spraying distance	80 mm	80 mm
Thickness of coatings	40 μm	40 μm

X線回折の測定はCu K α 線(40 kV x 20 mA)を用いて行い、特に目的とする回折ピークについてはステップ走査を行った。また、E S Rスペクトルの測定は、Var i a n社製E-109型分光装置を用いて室温および77 Kにおいて行った。測定磁場

範囲は0～8000Gであり、9.5GHzのマイクロ波により共鳴吸収を起こすXバンド法を用いた。

3-3 結果および考察

アルゴン／水素をアークガスとして用いた場合のアルミナーチタニア系プラズマ溶射被膜のX線回折結果を図3-1に、またアルミナーチタニア系状態¹⁷⁾を図3-2に示す。

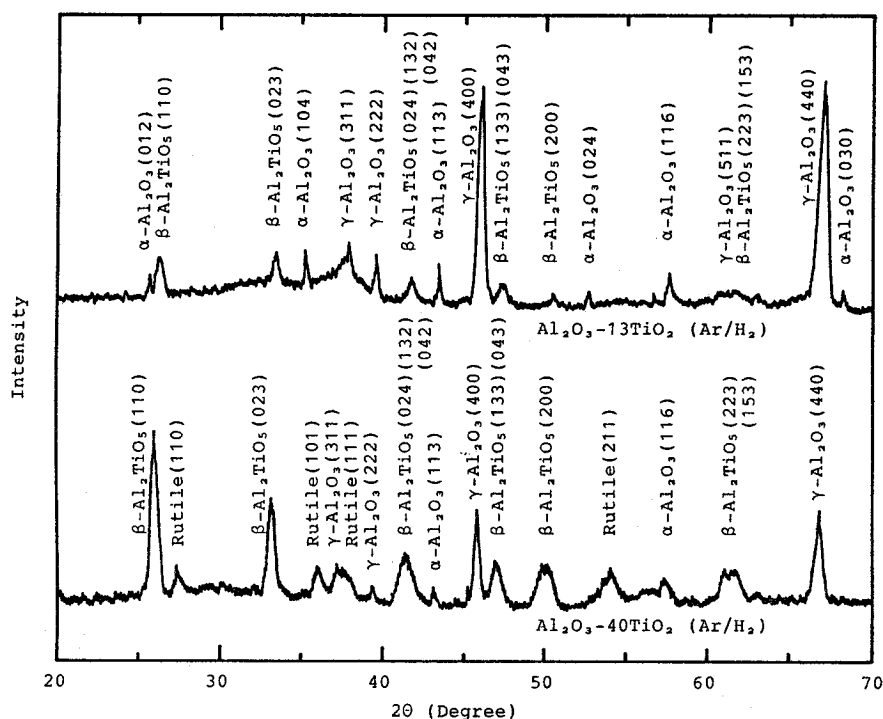


図3-1 アルミナーチタニア系溶射被膜のX線回折結果

Al₂O₃-13%TiO₂ 被膜は α -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃ および β -Al₂TiO₅ から成り、チタニア分率を高めたAl₂O₃-40%TiO₂ 被膜ではさらにルチル相TiO₂の生成が認められる。溶射アルミナの結晶形は、 γ -Al₂O₃の核生成が α 相よりも容易なことから γ -Al₂O₃が生成されやすいことが知られており¹⁸⁾アルミナーチタニア系溶射被膜においても多量の γ 相が形成されていることがわかる。アルミナーチタニア系超微粉を高周波プラズマを用いて作製した場合には、上記の各相に加えて3Al₂O₃・TiO₂の準安定相が生成するとの報告¹⁹⁾もなされているが、この3:1の化合物の存在は疑わしい。また、Ti-O系のX線回折研究におけるTiO₂の酸素欠損化合物についての詳しい報告²⁰⁾から多量の非化学量論組成比の化合物の生成が予想されるが、本研究の場合にはチタニアとしてはルチル相のみが形成されており欠損化合物は検出されていない。

アークガスとしてアルゴン／ヘリウムを用いた場合のX線回折図形は図3-1と同様の

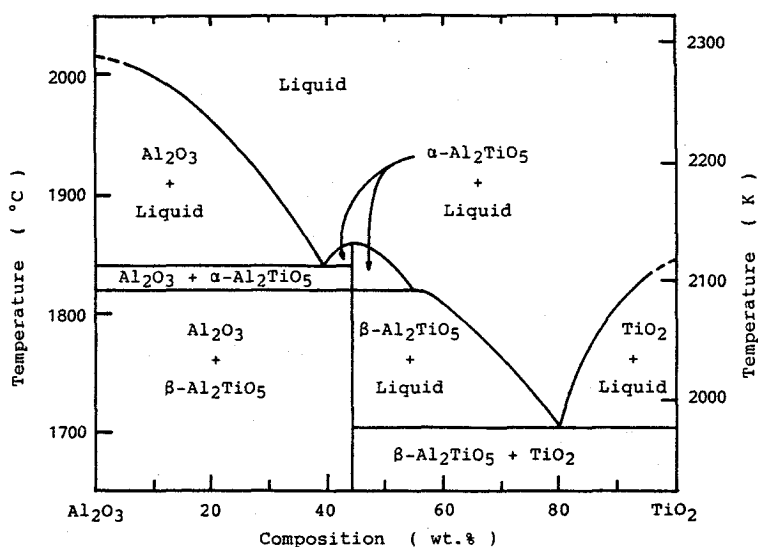


図 3-2 アルミナーチタニア系状態図

結果を示した。各化合物の主ピークについてd値と半価幅を測定して比較した結果を表3-3に示すが、主ピークの観察からは溶射条件の違いによる変化は認められなかったため、特に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (234) ピークについてのd値のシフトを詳細に調査した。既に TiO_2 を添加した場合の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (234) ピークのd値のシフト量とチタニアの固溶度の関係は与えられている⁷⁾ため、その結果と対応させて得られた値を図3-3に示している。図3-3に示すように、本実験のプラズマ溶射被膜における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へのチタンの推定固溶値を用いることにより、反応温度はアルゴン/水素の組み合わせを用いた場合は約1870 K、アルゴン/ヘリウムを用いた場合には約1820 Kと求まり、水素を2次ガスとして用いたプラズマでは溶射過程が高温で遂行されるものと

表 3-3 アルミナーチタニア系溶射被膜のX線回折ピークの分析結果

Sample	XRD peak	2 θ (deg)	d-value	Half value width(deg)
Al_2O_3 -13% TiO_2 (Ar/ H_2)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400)	45.86	1.978 ₇	0.40
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113)	43.32	2.088 ₆	0.22
	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (110)	26.25	3.394 ₉	0.40
Al_2O_3 -13% TiO_2 (Ar/He)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400)	45.85	1.979 ₁	0.41
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113)	43.32	2.088 ₆	0.23
	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (110)	26.23	3.397 ₄	0.41
Al_2O_3 -40% TiO_2 (Ar/ H_2)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400)	45.85	1.979 ₁	0.41
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113)	43.30	2.089 ₅	0.25
	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (110)	26.05	3.420 ₅	0.54
Al_2O_3 -40% TiO_2 (Ar/He)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400)	45.85	1.979 ₁	0.40
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113)	43.32	2.088 ₆	0.26
	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (110)	26.03	3.423 ₁	0.51

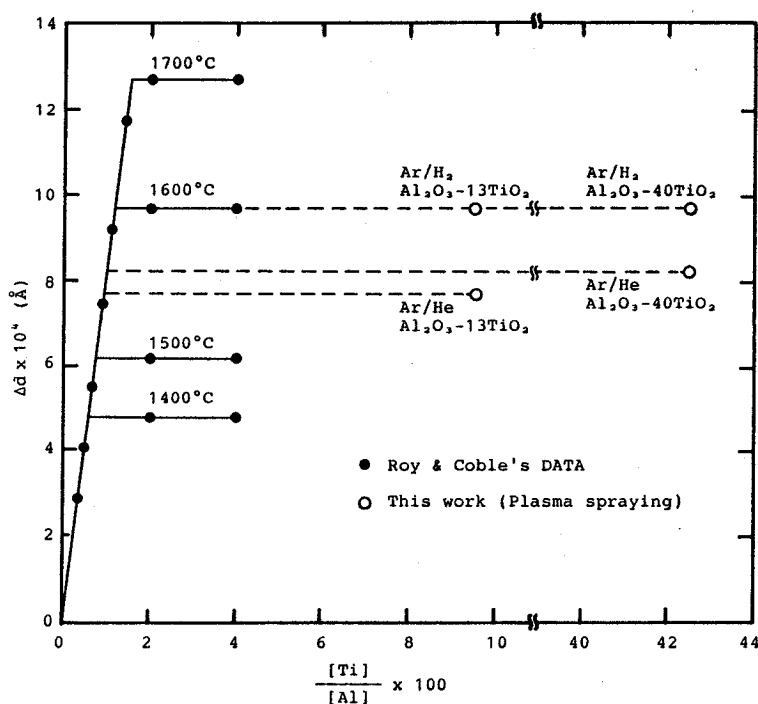


図3-3 α - Al_2O_3 (234) ピークのd値のシフト量とチタン分率の関係

解釈される。

アルミナーチタニア系被膜のESR測定結果を図3-4ならびに図3-5に示す。アークガスを変化させた場合にも被膜のESRスペクトルには変化がみられず、いずれのアルミナーチタニア系被膜においてもESR吸収は3280 G付近に観測され、g値は1.92~1.94と計算される。この吸収の原因としては、二次イオン質量分析により被膜中に存在が確認された金属のうち、 Ti^{3+} 、 V^{4+} 、 Fe^{3+} および Cu^{2+} の常磁性イオンが考えられ、磁場の作用により不対電子のエネルギー準位が分裂するために共鳴吸収が生じたものとする。これらのイオンのうち、 V^{4+} および Cu^{2+} イオンの場合には超微細構造を伴い、また Fe^{3+} イオンのg値は2および4.3である²¹⁾ことから、今回測定されたESR吸収は六配位八面体位置にある Ti^{3+} イオンによるものと考えられる。^{22), 23)}

チタンイオンがアルミナへ固溶する場合には、 Ti^{4+} が Al^{3+} サイトに入り電気的中性条件からAl空孔を形成する⁸⁾、もしくは Ti^{3+} が生成され Al^{3+} に置き換る⁹⁾ことが知られている。したがって、アルミナーチタニア系被膜のESR吸収は Al^{3+} に置換した Ti^{3+} に起因するものと考えることができる。 α - Al_2O_3 中の Ti^{3+} イオンのESR吸収については $g = 1.07$ との測定例があり²⁴⁾、さらに今回の試料は α 相の分率が小さいことから、被膜中の Ti^{3+} は γ - Al_2O_3 あるいは β - Al_2TiO_5 中に存在するものと思われる。 α - Al_2O_3 へのチタンの固溶限は1%程度であるが、準安定相である γ - Al_2O_3 は α 相よりも大きい固溶度を持つと考えられている^{24), 25)}ことから、 Ti^{3+} イオンが γ - Al_2O_3 中に存在する可能性

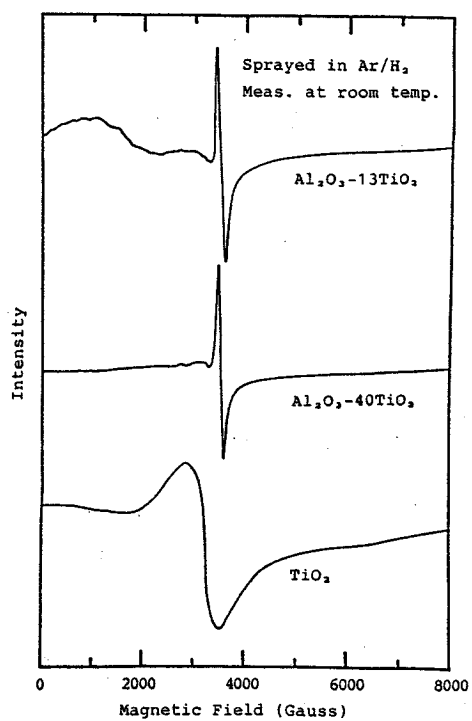


図3-4 アルミナーチタニア系溶射被膜のESRスペクトル（室温にて測定）

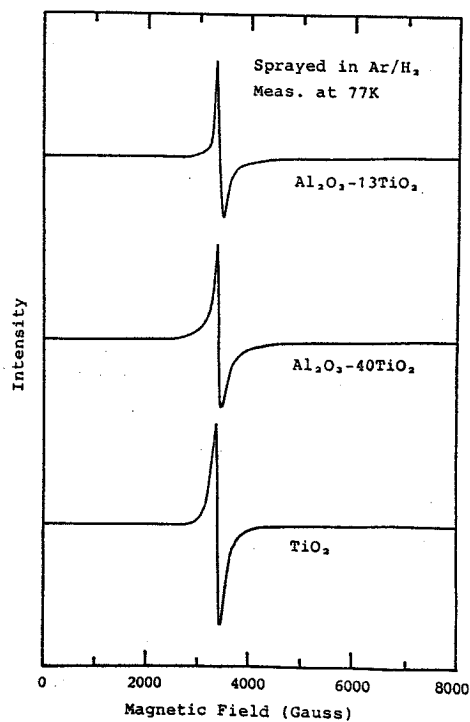


図3-5 アルミナーチタニア系溶射被膜のESRスペクトル（77Kにて測定）

は高い。

一方、 $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ については固溶度に関する報告例がなく、 Ti^{3+} イオンの生成は明らかでない。しかしながら、アルミナーチタニア系セラミックスの強度は Al_2TiO_5 相の出現により減少することが知られており^{1, 3)}、さらに Al_2TiO_5 は生成時に約10%の体積膨張を伴い^{2, 5)}、熱膨張率が非常に小さい($8 \times 10^{-7} / \text{K}$)ことから、熱サイクル下での使用に際しては注意を払う必要があると思われる。

3-4 結 言

アークガスを変化させたプラズマ溶射条件の下で $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\% \text{TiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\% \text{TiO}_2$ 被膜を作製し、その状態をX線回折、電子スピン共鳴 (ESR) により調べ、以下の結論を得た。

- (1) アルミナーチタニア系溶射被膜は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ルチル相 TiO_2 および $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ から構成されることが判明した。
- (2) アークガスとしてアルゴン/水素を用いた場合には、アルゴン/ヘリウムの場合に比べて約50K高い温度で溶射過程が遂行される。
- (3) アルミナーチタニア系溶射被膜のESR吸収は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ または $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 中の Al^{3+} に置換した Ti^{3+} に起因するものと考えられる。

文 献

- 1) W.J.Smothers and H.J.Reynolds, J.Am.Ceram.Soc., 37(1954) 588.
- 2) I.B.Cutler, C.Bradshaw, C.J.Christensen and E.P.Hyatt, J.Am.Ceram.Soc., 40(1957) 134.
- 3) J.T.Jones, P.K.Maitra and I.B.Cutler, J.Am.Ceram.Soc., 41(1958) 353.
- 4) B.D.Bagley, I.B.Cutler and D.L.Johnson, J.Am.Ceram.Soc., 53(1970) 136.
- 5) W.D.McKee, Jr. and E.Aleshin, J.Am.Ceram.Soc., 46(1963) 54.
- 6) E.R.Winkler and I.B.Cutler, Ceramic Microstructure, R.M.Fulrath and J.A.Pask (eds.), John Wiley, (1966) 267.
- 7) S.K.Roy and R.L.Coble, J.Am.Ceram.Soc., 51(1968) 1.
- 8) J.J.Rasmusson and W.D.Kingery, J.Am.Ceram.Soc., 53(1970) 436.
- 9) S.K.Mohapatra and F.A.Kröger, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 381.
- 10) F.A.Kröger, J.Am.Ceram.Soc., 66(1983) 730.
- 11) F.A.Kröger, J.Am.Ceram.Soc., 67(1984) 390.
- 12) S.M.Lang, C.L.Fillmore and L.H.Maxwell, J.Res.National Bureau of Standards, 48(1952) 298.

- 13) J.J.Rasmusson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 48(1965) 146.
- 14) ハイテクノロジーセラミックス 工業材料, 日刊工業新聞社, 31(1983) 73, 107.
- 15) G.Durmann and F.N.Longo, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 48(1969) 221.
- 16) D.Chuanxian, R.A.Zatorski, H.Herman and D.Ott, *Thin Solid Films*, 118(1984) 467.
- 17) S.M.Lang, C.L.Fillmore and L.H.Maxwell, *J.Res.Natl.Bur. Standards*, 48(1952) 301.
- 18) R.McPherson, *J.Mater.Sci.*, 8(1973) 851.
- 19) M.S.J.Gani and R.McPherson, *J.Mater.Sci.*, 15(1980) 1915.
- 20) S.Andersson, B.Collen, U.Kuylenstierna and A.Magneli, *Acta Chemica Scandinavica*, 11(1957) 1641.
- 21) W.Low and E.L.Offenbacher, *Solid State Physics*, Vol.17, F.Seitz and D.Turnbull (eds.), Academic Press, (1965) 135.
- 22) C.C.Berndt, R.Korlipara, R.A.Zatorski, H.Herman, A.Jonca, T.Templeton and R.K.MacCrone, *Materials Science Research*, 15(1983) 465.
- 23) N.Iwamoto, H.Hidaka and Y.Makino, *J.Non-Crystalline Solids*, 58(1983) 131..
- 24) M.S.Gani and R.McPherson, *J.Aust.Ceram.Soc.*, 8(1972) 65.
- 25) S.Safai and H.Herman, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol.20, H.Herman (ed.), Academic Press, (1981) 183.
- 26) J.T.Bailey and R.Russell, Jr., *Trans.Brit.Ceram.Soc.*, 68(1969) 159.

第四章 アルミナ溶射被膜の接合強度測定

4-1 緒言

アルミナ・セラミックスは硬く（モース硬度：9）耐摩耗性、耐食性に優れ、また電気絶縁性を有しているため、切削工具、電子材料をはじめとして、断熱材、触媒、生体材料等最も広く利用されているセラミック材料である。プラズマ溶射法によりアルミナ・コーティングを作製する場合、 α -アルミナを原料とするにもかかわらず準安定相である γ -アルミナが形成されることから、アルミナ溶射被膜に対する結晶学的研究は多く報告されている¹⁻⁵⁾が、工業的利用のために最も基礎となる接合強度の測定例は少ない。

そこで本章では、溶射被膜の接合強度測定法を検討のうえ、プラズマ溶射アルミナ被膜の接合強度を測定した。また、溶射母材に施す前処理を変化させ、接合強度に及ぼす影響を調べた。

4-2 実験

溶射被膜の接合強度測定法としては、表4-1に示すように多くの提案がなされているが、定量的な評価法は確立されていない。本章では、他の研究結果との比較を行ううえで最も優位にあるASTM試験法（ボンド試験）を採用した。その概略を図4-1に示す。

表4-1 溶射被膜の接合強度測定法

Testing method	References
Tensile test	6-12
Bond test	7-9, 13-15
Shear test	6-9, 16-18
Bending test	6, 15
Drop test	15
Needle-slip test	15
Fracture mechanics method	19, 20

溶射母材には25.4mm ϕ ×25.4mmのSUS316ステンレス鋼を用い、引張試験用のネジを切った後にプラズマ溶射を行った。プラズマ溶射を行う前段階の処理としては、表4-2に示すようにサンドブラスト、Mo下地溶射、HCl水溶液による酸洗、 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CrCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 等を含む水溶液による各種浸漬を実施した。プラズマ溶射は、溶射過程を同一に保つべく表4-3に示す条件で行った。ここで、ボンド試験の場合には接着剤が母材／被膜界面へ浸透するのを防ぐ必要があるため、アルミナ被膜の厚さを300～400 μm に定めてある。溶射後、エポキシ系接着剤（Master Bond, EP15）を用いて試料と同一の材料に一体化した引張試験片を作製し、溶射面に対して垂直に1mm/minの速度で引張強度試験を行った。

また、各種前処理を施した試料表面について表面粗さ測定、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、二次イオン質量分析（SIMS）を行い、接合強度に及ぼす前処理の影響を調べた。

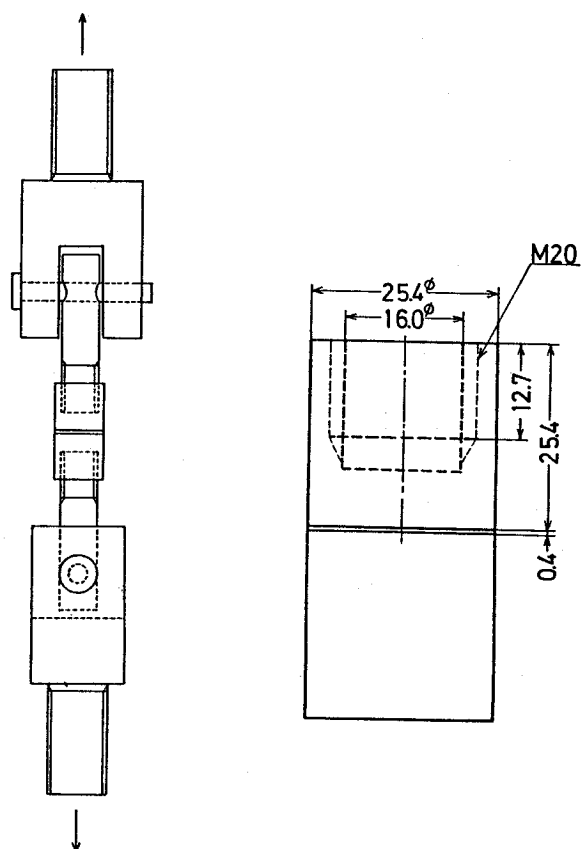


図4-1 溶射被膜の接合強度測定法 (ASTM C 633-69)

表4-2 溶射母材の前処理条件

Pretreatment	Conditions
Sand blasting	Sand : Al_2O_3 (METCOLITE) Air pressure : 7.5 kgf/cm ² Blasting time : 60 sec
Mo under coating	Powder : METCO 63NS (44 ~ 88 μm) Thickness : $\approx 100 \mu\text{m}$
Acid pickling	Acid : 50 wt%HCl solution Pickling temp. : 323 K Pickling time : 14 hrs
Dipping	Bath : 100ml aqueous solution Dipping temp. : 303 K Dipping time : 5 hrs (1) 30g- FeCl_3 and 1ml-HCl (2) 30g- FeCl_3 , 5g- CrCl_3 and 1ml-HCl (3) 30g- FeCl_3 and 10ml-HCl

表 4-3 プラズマ溶射条件

Equipment	METCO 7M Type
Arc gases	Primary : Ar (40 l/min) Secondary : H ₂ (7.5 l/min)
Voltage and current	65 ~ 75 V and 500 A
Powder	METCO 105NS (10 ~ 88 μ m)
Powder carrier gas	Ar (37 l/min)
Spraying distance	100 mm
Thickness of coatings	300 ~ 400 μ m

4-3 結 果 および 考 察

ボンド試験の場合、破断場所として

1. 母材／被膜界面（強度：被膜の接合力）
2. 被膜内部（強度：被膜の結合力）
3. 接着剤部分

が考えられる。今回使用したエポキシ系接着剤の引張強度は最大 75 MPa があるため、接着層の厚みと接着後の熱処理（443 K, 4 h）に注意すれば、接着剤部分での破断は避けられる。しかしながら、接着面から母材／被膜界面への接着剤の浸透を防ぐ意味から被膜厚さを厚く（300 ~ 400 μ m）定めたために、被膜内部で破断する例が多くみられた。そこで、データをまとめるうえで、母材／被膜界面での破断が面積比で全体の 50% を越える場合を被膜の接合強度として集計した。

図 4-2 に、各種前処理を施した試料について、アルミナ溶射被膜の接合強度を示す。

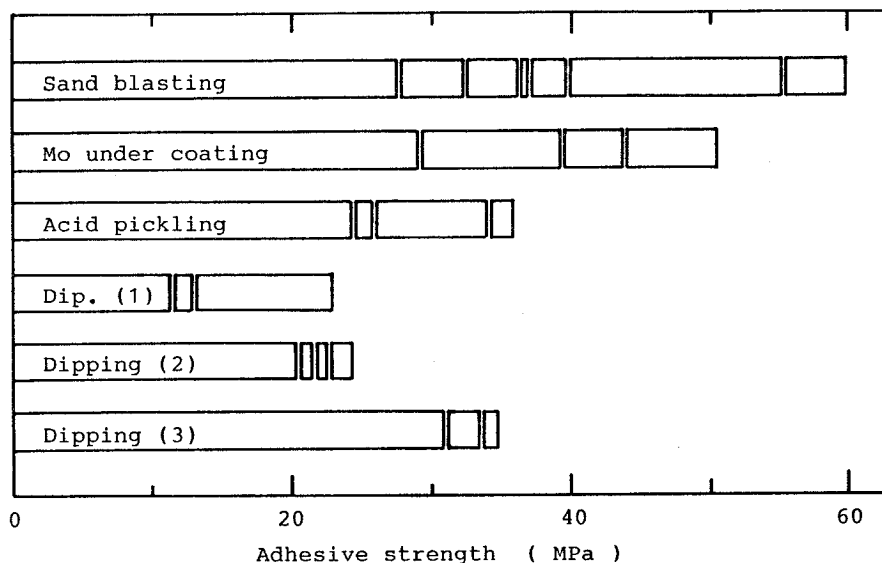


図 4-2 各前処理試料のアルミナ溶射被膜接合強度

データ数は サンドブラスト試料が7, 他は3または4である。 サンドブラストの場合最大60MPaの強度が得られており、これは溶射被膜の接合強度として最高値に匹敵するものである。²¹⁾ 各試料とも強度のばらつきは大きいものの、サンドブラストとMo下地溶射の場合には おおむね30MPa以上、平均約40MPaの強度が得られている。 サンドブラスト処理は溶射の前処理として広く用いられている手法であり、アルミナ砂の他にメタルグリッドやSiCも使用されている。 MoやNi-Cr系合金の下地溶射は、耐食性を向上させ、また母材とセラミック被膜との熱膨張の違いを緩和するために用いられるものである。 以上の処理に対して、酸洗および浸漬の場合には 10~35MPaの強度しか得られなかった。 その理由として、前処理試料表面の粗さおよび形状が大きな要因であると考え、表面粗さ計により表面のトレースを行った。 その結果を図4-3に示す。

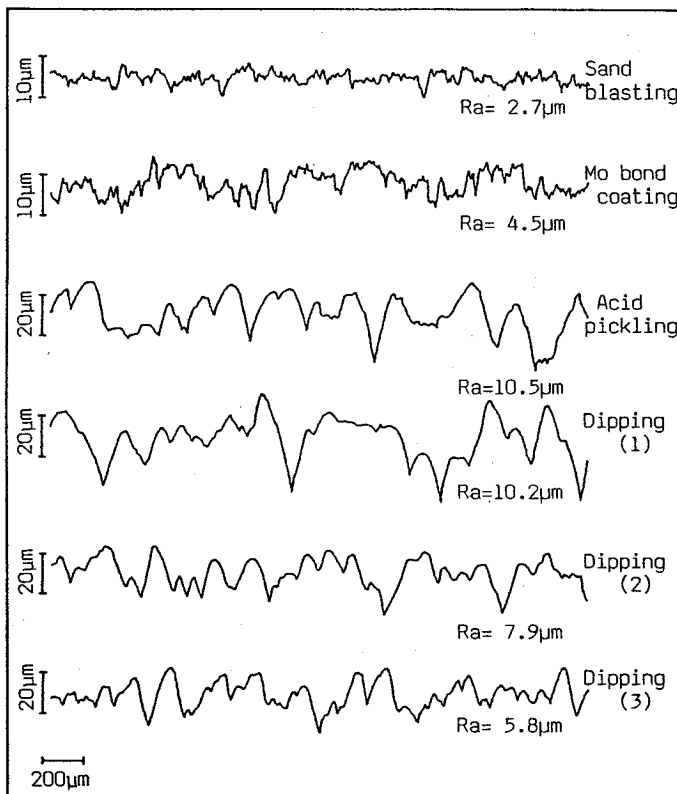


図4-3 各前処理試料の表面形状 (Ra : 平均表面粗さ)

図4-3から明らかなように、高強度が得られたサンドブラスト, Mo下地溶射の場合には表面全体に微細な凹凸が観察され、機械的な接合(アンカー効果)が良好になされていることが予想される。 Fauchaisら²²⁾によれば、平均粒径30μmのアルミナ粒子は溶射の衝撃により直径100~200μm, 厚さ1~2μmの板状に付着することから、酸洗あるいは浸漬の場合には表面の起伏が大きすぎ、規則的な層状組織が形成されにくいために接合強度が劣るものと考えられる。 各前処理試料の表面のSEM像か

らも、サンドブラスト、Mo下地溶射と酸洗、浸漬との相違が認められる。すなわち、前者ではミクロンオーダの凹凸がみられるのに対して、後者では10~50 μ mにおよぶ腐食面が観察され機械的な縫合はあまり期待できない。なお、浸漬の場合は平均表面粗さは酸洗試料よりも小さい(図4-3)が、部分的に100 μ mを越える孔食が観察されており、そのために接合強度は酸洗試料に及ばないものと思われる。

セラミック-金属接合においては拡散や反応を伴う化学的接合により高強度接合が期待されるが、その際に金属表面を改質することは接合力改善のために有効な方策である。ここでは前処理による金属表面の組成変化を調べるために、サンドブラスト、酸洗試料と表面研磨した試料について二次イオン質量分析(SIMS)を行った。図4-4から図4-6に、表面研磨、サンドブラストおよび酸洗試料の二次イオン強度の深さ分布を順に示す。研磨試料(図4-4)では各元素とも表面近傍で二次イオン強度が大きく現れており、研磨による活性化の影響がみられる。サンドブラスト試料(図4-5)では研磨試料の表面と同様の状態が深くまで続いており、表面積が著しく増大していることがわかる。それに対し、酸洗試料(図4-6)では深さ方向に二次イオンの強度変化はみられず、しかも研磨材料のバルクでの強度とほぼ等しいことから、選択的に特定元素を腐食しているとは考えられない。以上のように、今回の処理では金属の表面組成を変化させるには至らなかった訳であるが、SEM-EPMa観察では母材あるいは下地溶射層とアルミナ被膜の間には化学的な接合は観察されなかったことから、溶射被膜の接合強度は機械的接合の良否により決定されると考えられる。

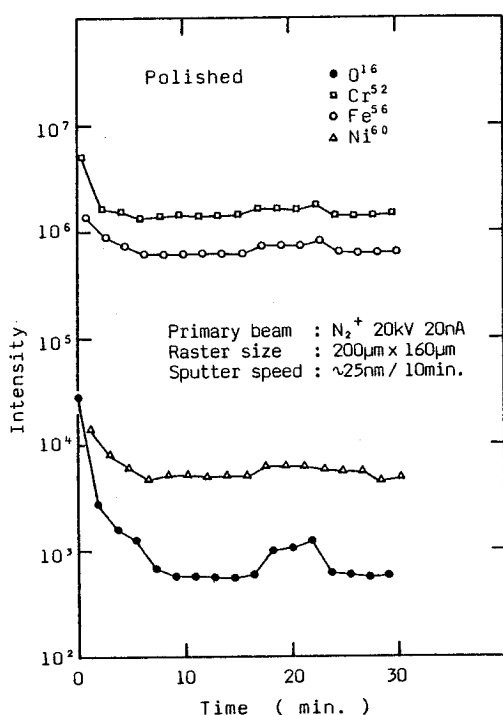


図4-4 研磨試料の二次イオン強度変化

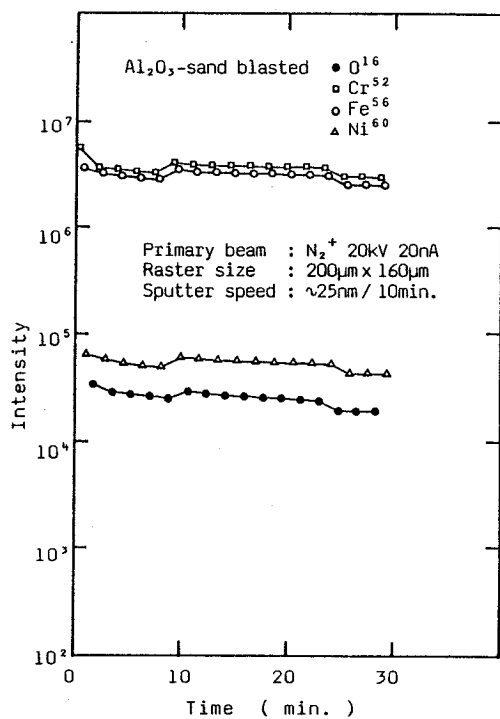


図4-5 サンドブラスト処理試料の二次イオン強度変化

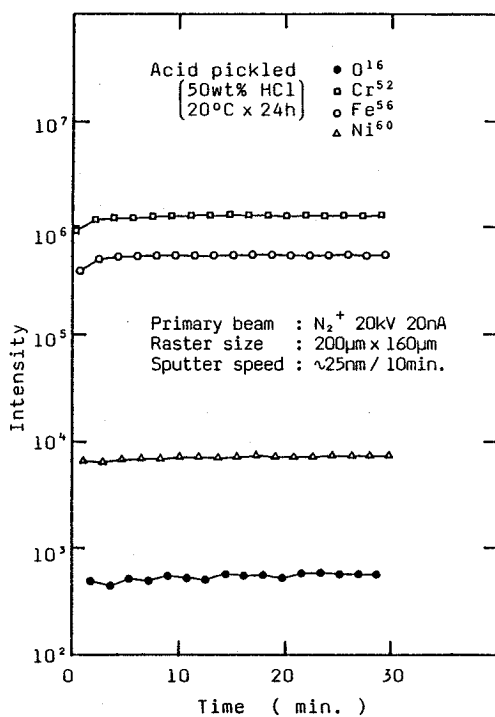


図4-6 酸洗処理試料の二次イオン強度変化

4-4 結 言

サンドブラスト，Mo下地溶射，酸洗ならびに浸漬の各種前処理を施したSUS316ステンレス鋼に対するアルミナ溶射被膜の接合強度をASTM試験法により求め、次の結論を得た。

- (1) サンドブラスト処理試料およびMo下地溶射試料では、平均約40MPaの良好な接合強度が得られた。
- (2) サンドブラスト処理に加えて金属下地溶射を施すことは、セラミック溶射被膜の常温における接合強度の改善には寄与しない。
- (3) 溶射被膜の接合強度は、同一溶射条件の下では母材表面の粗さおよび形状に依存し、その機構は機械的な縫合作用による。

文 献

- 1) N.N.Ault, J.Am.Ceram.Soc., 40(1957) 69.
- 2) R.McPherson, J.Mater.Sci., 8(1973) 851.
- 3) G.F.Hurley and F.D.Gac, Am.Ceram.Soc.Bull., 58(1979) 509.
- 4) M.Vardelle and J.L.Besson, Ceramics International, 7(1981) 48.
- 5) A.Vardelle, M.Vardelle and P.Fauchais, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2(1982) 255.
- 6) W.E.Ballard, "Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics", Charles Griffin, London, (1963) 374.
- 7) H.S.Ingham and A.P.Shepard, Flame Spray Handbook, Wire Process, Vol.1, METCO Inc., Westbury, N.Y., (1964) 45.
- 8) J.A.Catherall and K.E.Kortegas, Metal Construction and British Welding Journal, 4(1972) 11.
- 9) H.S.Ingham, Adhesion of Flame-Sprayed Coatings, ASTM special technical publication 640, K.L.Mittal (ed.), ASTM, Philadelphia, (1976) 285.
- 10) E.A.Ollard, Trans.Faraday Soc., 21(1925) 81.
- 11) S.Yu.Sharivker, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 54(1967) 483.
- 12) B.A.Lyashenko, V.V.Rishin, V.G.Zil'ververg and S.Yu.Sharivker, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 76(1969) 331.
- 13) Standard Method for Adhesion or Cohesion Strength of Flame-Sprayed Coatings, ASTM C633-69, (1959).
- 14) R.L.Apps, J.Vac.Sci.Technol., 11(1974) 741.
- 15) Testing Methods for Thermal Sprayed Coatings, Japanese Industrial Standards Committee, JIS H8661-6.

- 16) D.G.Moore, A.G.Eubanks, H.R.Thornton, W.D.Hayes, Jr., and A.W.Crigier, "Studies of the Particle-Impact Process for Applying Ceramic and Cermet Coatings", National Bureau of Standards, Washington, D.C., (1961).
- 17) S.J.Grisaffe, "Analysis of Shear Bond Strength of Plasma-Sprayed Coatings on Stainless Steel", NASA Technical Note TN D-3113, National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, Ohio, (1965).
- 18) J.D.Peterson, Materials Engineering, 69(1969) 80.
- 19) C.C.Berndt and R.McPherson, Proc.9th Intl.Conf.on Thermal Spraying, The Hague, (1980) 310.
- 20) C.C.Berndt and R.McPherson, Materials Science Research, 14(1981) 619.
- 21) F.N.Longo and H.Florant, Proc.8th Intl.Conf.on Thermal Spraying, Miami Beach, (1976) 319.
- 22) P.Fauchais, E.Bourdin, J.F.Coudert and R.McPherson, High Pressure Plasmas and their Application to Ceramic Technology, in Plasma Chemistry, Vol.3, M.Venugopalan and S.Veprek (ed.), Springer-Verlag, Berlin, (1982).

第五章 ウィスカー添加による アルミナ溶射被膜の強化

5-1 緒 言

プラズマ壁相互作用はトカマク型核融合炉構築における重要な因子であり、第一壁（リミタ、ダイバータ、ブランケット等）材料には耐照射損傷性に優れる低Zセラミック被覆材が有望視されている。^{1, 2)} 実験炉におけるセラミック被覆材としてはCVD法による炭化物・ホウ化物系セラミックの使用が試みられている³⁻⁵⁾が、厚膜の被覆が困難である欠点を有している。プラズマ溶射法では広い基板上に数百ミクロンのセラミック被覆を施すことは容易であり、さらに*in-situ*被覆も可能であることから、プラズマ溶射アルミナ被覆材料は核融合炉第一壁の有力な候補材と考えられている。

近年、材料特性の改善を目的とする複合材料の研究が盛んにすすめられており、繊維強化プラスチック（FRP）、繊維強化金属（FRM）の他、繊維強化セラミックス（FRC）としてアルミナやコーージェライトをSiCウィスカーで強化した材料についての報告がなされている。⁶⁻¹¹⁾ しかしながら、FRCをセラミック被覆に応用した前例はない。

本章では、SiCまたはSi₃N₄ウィスカーを添加したアルミナ粉末をプラズマ溶射することによりウィスカーで強化したアルミナ被膜を作製し、その評価を耐衝撃性試験により行った。さらに、良好な結果が得られたAl₂O₃-Si₃N₄ウィスカー溶射被膜について走査型電子顕微鏡（SEM-EPMA）、二次イオン質量分析（SIMS）、X線回折、蛍光X線分析により被膜中のSi₃N₄の状態を調べた。

5-2 実 験

プラズマ溶射に用いた原料粉末は、アルミナ粉末とSiCウィスカーまたはSi₃N₄ウィスカーとを混合したものであり、その材料の組成、組織等の特性を表5-1に示す。

表5-1 プラズマ溶射材料の諸特性

Material (size)	Chemical composition	Morphology
Alumina powder * (10~44μm)	Al ₂ O ₃ = 99.8% SiO ₂ = 0.03% Fe ₂ O ₃ = 0.02% Na ₂ O = 0.15%	α-Al ₂ O ₃
SiC whisker ** (0.05~0.2μm diameter) (10~40μm long)	SiC > 98% Mg < 0.25% Ca < 0.38% Al < 0.06% Fe < 0.001%	β-SiC > 95% α-SiC < 5%
Si ₃ N ₄ whisker ** (0.2~0.5μm diameter) (50~300μm long)	Si ₃ N ₄ > 99% Mg < 0.15% Ca < 0.20% Al < 0.12% Fe < 0.1%	α-Si ₃ N ₄ > 97% β-Si ₃ N ₄ < 3%

(* : 昭和電工社製, ** : タテホ化学工業社製)

作製した溶射用粉末は $\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{wt}\%\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-3.0\text{wt}\%\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{wt}\%\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3-3.0\text{wt}\%\text{Si}_3\text{N}_4$ および $\text{Al}_2\text{O}_3-5.0\text{wt}\%\text{Si}_3\text{N}_4$ であり、比較のために Al_2O_3 粉末も使用した。母材には炭素鋼板 (SS41, $50\times 50\times 6\text{mm}$) を使い、アルミナサンドでブラストした後プラズマ溶射を表5-2に示す条件で行った。

表5-2 プラズマ溶射条件

Equipment	Plasma Technic PT Allgas System
Arc gases	Primary : Ar (35 l/min) Secondary : H_2 (8 l/min)
Voltage and current	65 V and 750 A
Powder carrier gas	Ar (9 l/min)
Spraying distance	80 mm
Thickness of coatings	150 μm

溶射後、 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\%\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-3\%\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\%\text{Si}_3\text{N}_4$ および $\text{Al}_2\text{O}_3-3\%\text{Si}_3\text{N}_4$ の被膜について、熱衝撃試験と落下試験を行った。熱衝撃試験はプロパン-酸素火炎による加熱 (1373K, 60 sec) とスプレーによる水冷 (60 sec) とを繰り返すもので、剥離に至るまでのサイクル数を測定した。また、落下試験は110gの鋼球を825mmの高さより落下させ、被膜が剥離するまでの回数を数えた。

被膜の状態分析には、まずSEM-EPMA (日本電子, JSM-840) により像観察, 元素分析を行った。また、二次イオン質量分析装置 (日立, IMA-SS) を用いて10kV- Ar^+ イオンスパッタに対する二次イオン強度深さ変化を調べた。溶射粉末およびプラズマ溶射被膜のX線回折測定は、理学電機製試料水平式 $\theta-\theta$ 型X線回折装置により、 $\text{CuK}\alpha$ (出力: 40kV $\times$ 20mA) を用いて行った。さらに、プラズマ溶射前後のシリコンの量的変化ならびに結合状態の変化を蛍光X線分析により調べた。装置は理学電機製9578型蛍光X線分析装置 (ターゲット: Rh, 出力: 40kV $\times$ 40mA, 分光結晶: EDDTまたはLiF) を使用し、特にシリコンのケミカルシフトの測定には $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ の間隔で8~80秒間保持を行うステップ走査を行った。

5-3 結果および考察

5-3-1 衝撃試験

各溶射被膜の熱衝撃試験 (サーマル・サイクル・テスト) の結果を図5-1に示す。(測定試料数: 各3) これより、SiCまたは Si_3N_4 ウィスカー添加により耐熱衝撃性は20~60%改善され、また添加量を増やすことによりその効果も増大することがわかる。すなわち、ウィスカーを添加することによってサーマル・サイクルにおける母材/被膜間の熱膨張差に起因するクラックの伝播が妨げられ、耐熱衝撃性が向上したものと考えられる。

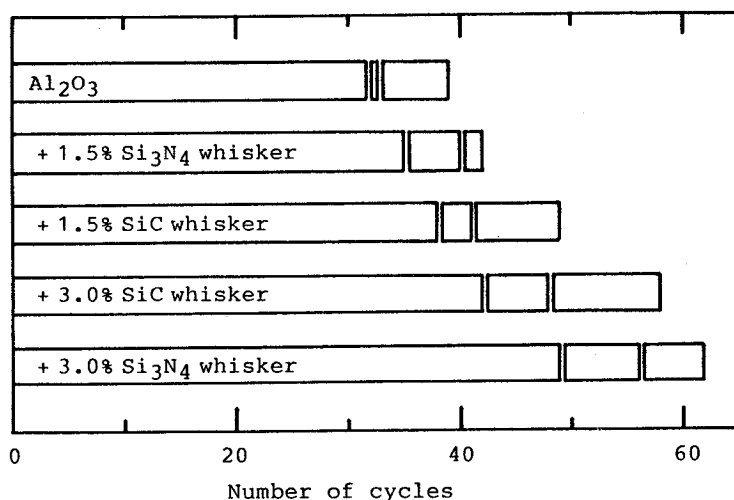


図5-1 溶射被膜の熱衝撃試験結果

図5-2には、機械的衝撃性試験としての落下試験の結果を示す。(測定試料数：各2) この場合には、ウィスカー添加により耐衝撃性が1.5～4.0倍にも増大しており、被膜の強化に対する効果が著しい。図5-2において、特に3% Si₃N₄ ウィスカー添加の場合には3% SiC ウィスカー添加の倍近い寿命が得られている。これは、原料の Si₃N₄ ウィスカーの形状が SiC よりも大きい(表5-1)ことに起因するものと思われる。

一般に、プラズマ溶射セラミック被膜は5～10%の気孔を有しており、その気孔がクラックの伝播を妨げる働きをするために熱衝撃性に優れる特徴を有している。また、Si₃N₄ は高温セラミックス中で最大の熱衝撃性を有し、^{1,2)} さらに Si₃N₄ とア

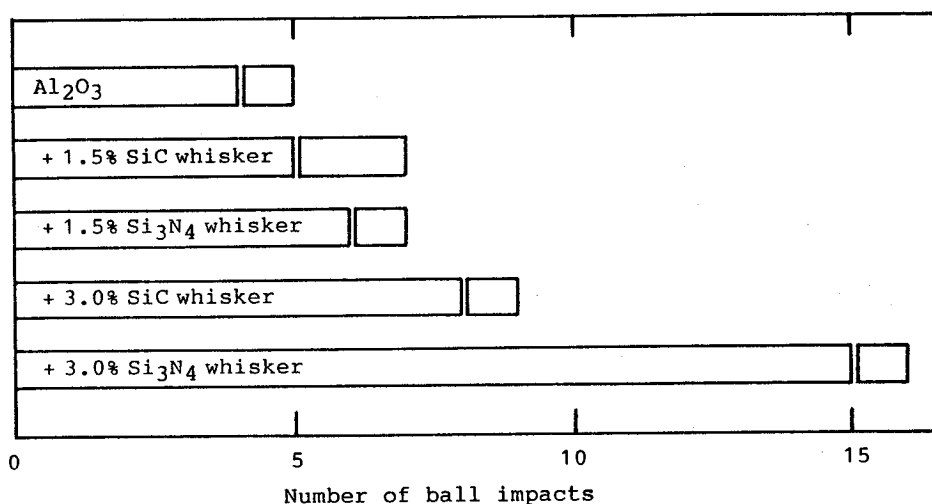


図5-2 溶射被膜の落下試験結果

ルミナの熱膨張率の相違 (Si_3N_4 : $2.5 \times 10^{-6} / \text{K}$, プラズマ溶射アルミナ被膜: $7.6 \times 10^{-6} / \text{K}$)^{13, 14} によりアルミナから Si_3N_4 へ圧縮応力が付加され、ファイバー／バルク・セラミック間の強固な接合が期待される。今回の試験では、ウィスカー添加による強化作用は特に被膜の機械的強度の改善に対して効果が大きいことが示された。

5-3-2 状態研究

衝撃試験の結果から、 Si_3N_4 ウィスカーを3%添加した溶射被膜が優れた耐衝撃性をもつことが判明した。そこで、ウィスカー添加量をさらに増やして Al_2O_3 -5% Si_3N_4 プラズマ溶射被膜を作製し、その状態研究を行った。

図5-3および図5-4に、 Al_2O_3 -5% Si_3N_4 溶射被膜表面のSEM像ならびにシリコン、アルミニウム特性X線による面分析結果を示す。図5-3(a)の被膜表面のSEM像には、アルミナ溶射被膜との差異は認められない。図5-3(b)の面分析結果において、シリコンの表面分布には著しい偏析がみられないことから、混合原料をプラズマ溶射することによっても、ほぼ均質な被膜が得られていると考えられる。図5-3(a)の中央部分について観測した結果が図5-4に示されているが、図5-4(a)より、 Si_3N_4 はウィスカー状のままアルミナ粒子に捕らえられ被膜を形成していることがわかる。そして、この状態で存在しているウィスカーが被膜の強化に寄与しているものと思われる。

SEM-EPMAによる面分析に対して、深さ方向の元素分布をSIMSにより調べた結果を図5-5に示す。測定は1次ビーム径を約500 μm に広げた静的な条件で行いアルミニウムに対する各元素の強度比の変化をスパット時間にプロットした。図5-5より、ナトリウムやカリウムが表面近傍に多く検出されるのに対して、シリコンは深さ方向に対してもほぼ均一に分布していることが判る。

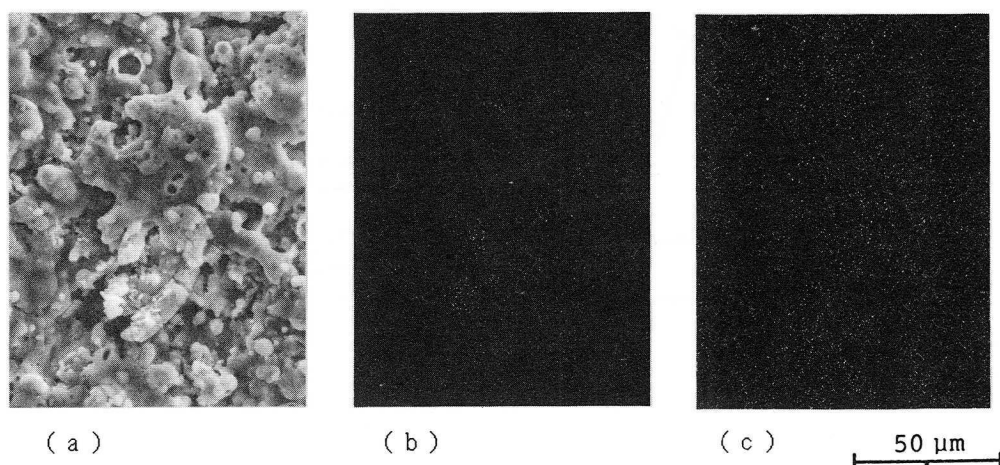


図5-3 Al_2O_3 -5% Si_3N_4 溶射被膜のSEM像(a)ならびにSi(b), Al(c)の面分析結果

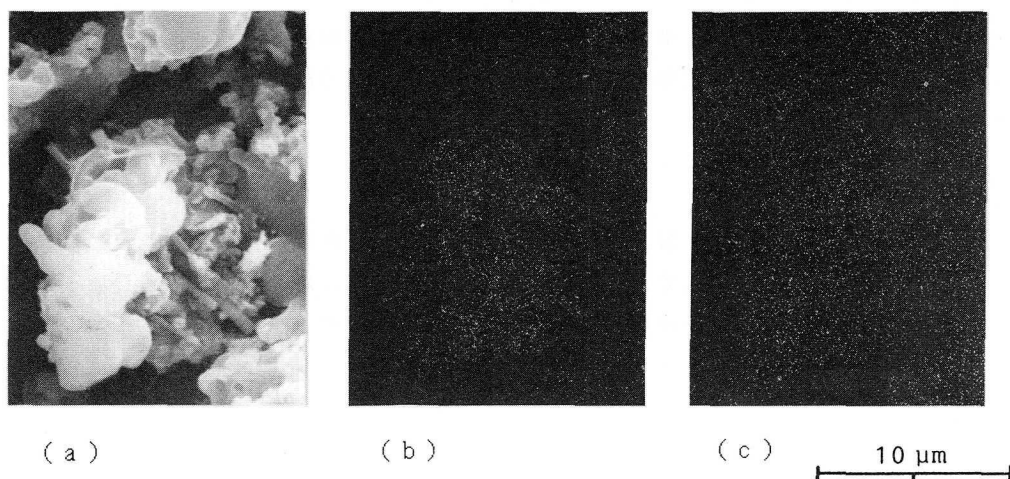


図5-4 Al_2O_3 -5% Si_3N_4 溶射被膜のSEM像 (a) ならびにSi (b), Al (c) の面分析結果

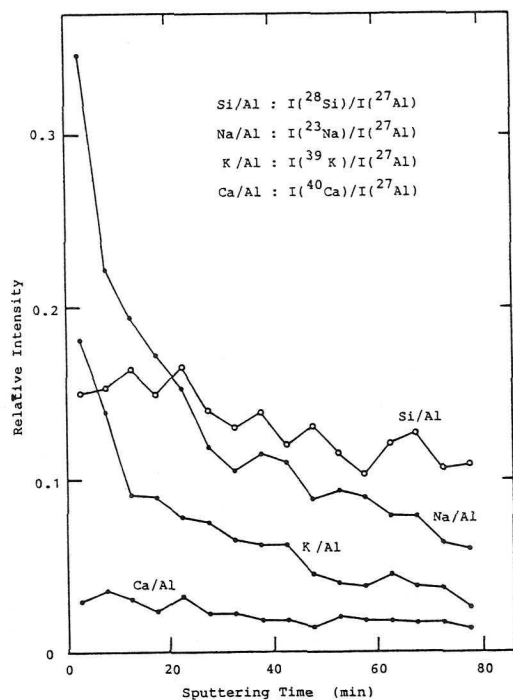


図5-5 Al_2O_3 -5% Si_3N_4 溶射被膜の二次イオン強度比

図5-6に、プラズマ溶射前後の Al_2O_3 -5% Si_3N_4 のX線回折図形を示す。 Si_3N_4 には2種の結晶形(六方晶 α 形, 六方晶 β 形)があり、 α - Si_3N_4 は1800K以上の熱処理により β - Si_3N_4 に変態し、^{15, 16)} さらに2200K付

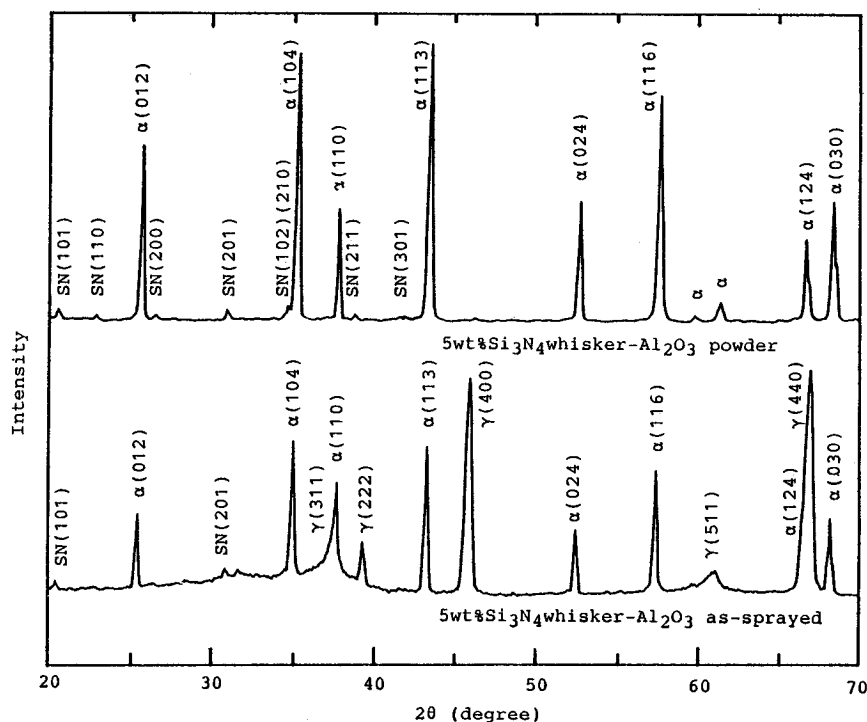


図5-6 Al₂O₃-5%Si₃N₄のX線回折結果
(α: α-Al₂O₃, γ: γ-Al₂O₃, SN: α-Si₃N₄)

近で熱分解することが知られている。¹⁷⁾ 図5-6に示した結果より、六方晶α形をもつSi₃N₄ whiskerは溶射被膜においてもα-Si₃N₄として存在し、α⇌β変態やアルミナとの反応はみられない。ただ、溶射後のα-Si₃N₄の回折ピークの数 は7→2へと減り、強度もまた減少している。以上の現象は、whiskerを含む混合粉末のプラズマ溶射過程を考えることにより説明される。すなわち、プラズマ・トーチに正常に供給されたSi₃N₄ whiskerの多くは熱分解のち蒸発してしまうが、whiskerはその形状のために超音速のプラズマ・ジェット中心部へは供給されにくいことが予想される。このとき、プラズマ・トーチ周辺の比較的低温の領域(中心軸から10mm離れた部分で約2000K)¹⁸⁾を飛行したwhiskerが母材上でアルミナと被膜を形成するものと考えられる。なお、アルミナについては、原料のα-Al₂O₃に対して溶射被膜ではγ-Al₂O₃が多く得られており、通常のアルミナ溶射の場合と同様、核生成の臨界自由エネルギーがγ-Al₂O₃の方が小さいためと考えられる。¹⁹⁻²²⁾

X線回折結果より、溶射過程においてSi₃N₄含有量が減少することが認められたため、シリコンの定量分析を蛍光X線分析により行った。表5-3に、アルミニウムKα線に対するシリコンKα線の溶射前後の強度比を示す。溶射被膜のSi/Al比は原料粉末の約1/4に減少しており、5%のSi₃N₄ whisker添加に対して、被膜中のSi₃N₄分率は約1.3%にすぎないことがわかる。続いて、被膜中のシリコンの結合状態を調べるために、シリコンKα線のケミカルシフトを測定した。

表5-3 Al_2O_3 -5% Si_3N_4 溶射被膜の蛍光X線ピーク強度

	AlK_α (CPS)	AlK_β (CPS)	SiK_α (CPS)	$\text{SiK}_\alpha/\text{AlK}_\alpha$ (%)
powder material	4870	87	265	5.44
sprayed coating	29800	552	411	1.38

表5-4に、シリカ、 Si_3N_4 ウィスカーおよび Si_3N_4 ウィスカー添加溶射被膜の金属シリコンに対する $\text{SiK}\beta$ のケミカルシフトを示す。

表5-4 蛍光X線分析による $\text{SiK}\beta$ のケミカルシフト

	$\Delta 2\theta$ [EDDT] (deg)	ΔE (eV)	$\Delta\lambda$ (10^{-3}nm)
SiO_2	0.205	2.73	100.7
Si_3N_4 whisker	0.113	1.50	55.2
Si_3N_4 whisker - Al_2O_3 coating	0.116	1.54	56.7

$$\Delta 2\theta = 2\theta(\text{specimen}) - 2\theta(\text{Si})$$

$$\Delta E = E(\text{Si}) - E(\text{specimen})$$

$$\Delta\lambda = \lambda(\text{specimen}) - \lambda(\text{Si})$$

Si_3N_4 ウィスカーを大気中、1523K、2時間保持すると表面に SiO_2 皮膜が形成される^{2,3)}が、溶射被膜中のシリコンの $\text{K}\beta$ ケミカルシフトは原料ウィスカーの値に極めて近く、プラズマ溶射によっても SiO_2 は生成されず、 Si_3N_4 の結合状態に変化はないものと考えられる。

5-4 結 言

SiC または Si_3N_4 ウィスカーを含むアルミナ混合粉末をプラズマ溶射することによりウィスカー強化アルミナ溶射被膜を作成して、衝撃試験ならびに状態分析を行い、以下の結論を得た。

- (1) ウィスカー添加によりアルミナ溶射被膜の耐熱衝撃性は20-60%改善され、一方耐機械的衝撃性は1.5-4.0倍にも増大し、被膜の強化に対する効果が著しい。
- (2) 溶射被膜中の Si_3N_4 分率は原料粉末の約1/4に減少するものの、プラズマ溶射後の Si_3N_4 ウィスカーには相変態や化学反応はみられず、ウィスカーで強化したアルミナ溶射被膜を作製することが可能である。

文 献

- 1) 核融合炉設計及び研究開発の現状と課題、『核融合炉物理・工学，燃料・材料』研究専門委員会，日本原子力学会，(1983)。
- 2) 核融合炉材料及びプラズマ-壁相互作用の研究，エネルギー特別研究(核融合)第一班『核融合炉材料及びプラズマ-壁相互作用』総括班報告書，(1985)。

- 3) J.B.Whitley, A.W.Mullendore and R.A.Langlry, Thin Solid Films, 73(1980) 81.
- 4) M.Ulrickson, J.Vac.Sci.Technol., 18(1981) 1037.
- 5) N.Fujimori, T.Yashiki, A.Do, T.Abe, Y.Murakami, T.Mizoguchi and Y.Ito, Thin Solid Films, 118(1984) 5.
- 6) K.M.Prewo and J.J.Brennan, J.Mater.Sci., 15(1980) 463.
- 7) K.M.Prewo and J.J.Brennan, J.Mater.Sci., 17(1982) 1201.
- 8) J.J.Brennan and K.M.Prewo, J.Mater.Sci., 17(1982) 2371.
- 9) P.F.Becher and G.C.Wei, J.Am.Ceram.Soc., 67(1984) C-267.
- 10) T.Mah, M.G.Mendiratta, A.P.Katz, R.Ruh and K.S.Mazdiyasni, J.Am.Ceram.Soc., 68(1985) C-27.
- 11) G.C.Wei and P.F.Becher, Am.Ceram.Soc.Bull., 64(1985) 298.
- 12) E.Glenny and T.A.Taylor, Powder Metallurgy, 1/2(1958) 189.
- 13) A.Rabenau, Ber.Dtsch.Keram.Ges., 40(1963) 6.
- 14) S.Rangaswamy, H.Herman and S.Safai, Thin Solid Films, 73(1980) 43.
- 15) E.T.Turkdogan, P.M.Bills and V.A.Tippet, J.Appl.Chem., 8(1958) 296.
- 16) W.A.Forgeng and B.F.Decker, Trans.AIME, 212(1958) 343.
- 17) J.W.Weeton, Machine Design, 20(1969) 142.
- 18) A.Vardelle, M.Vardelle and P.Fauchais, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2(1982) 255.
- 19) N.N.Ault, J.Am.Ceram.Soc., 40(1957) 69.
- 20) R.McPherson, J.Mater.Sci., 8(1973) 851.
- 21) G.F.Hurley and F.D.Gac, Am.Ceram.Soc.Bull., 58(1979) 509.
- 22) M.Vardelle and J.L.Besson, Ceramics International, 7(1981) 48.
- 23) J.F.Collins and R.W.Gerby, J.Metals, 7(1955) 612.

第六章 セラミック被膜のふく射特性測定

6-1 緒 言

新エネルギーの開発や省エネルギーの立場から耐熱材料の開発は重要な課題であるが、その場合、特に材料の高温強度と熱物性が問題になると考えられる。このうち、熱物性として熱伝導率や熱膨張率については多くの測定がなされているのに対して、熱ふく射特性に関しては計測方法も標準化されておらず、信頼できるデータの蓄積が望まれている。

そこで本章では、プラズマ溶射により作製した各種セラミック被膜について、熱ふく射の基本特性である放射率を分光学的に測定した。さらに、実効的な全放射率を算出して、比較、検討を行った。

6-2 原 理

熱ふく射の放射・吸収とは、温度上昇によって励起された分子が励起状態から安定な低いエネルギー状態への遷移の際に電磁波（または光子）の形でエネルギーを放出する、あるいは逆のかたちで吸収する現象をいう。特にふく射伝熱を取り扱う場合にしばしば用いられる物理量を表6-1に、ふく射特性を表6-2に一括して示す。¹⁻³⁾

表6-1 ふく射物理量とその定義

Quantity	Definition
Radiant Energy Q (J)	Energy in the form of electromagnetic waves or photons
Radiant Density $W=dQ/dv$ (J/m ³)	Radiant energy per unit volume
Radiant Flux $\Phi=dQ/dt$ (W)	Time Rate of flow of radiant energy
Radiant Intensity $I=d\Phi/d\omega$ (W/str)	Flux per unit solid angle from a source
Radiance $L=d^2\Phi/d\omega dA \cos\theta$ (W/m ² ·str)	Flux propagated in a given direction per unit solid angle and per unit area projected normal to the direction
Exitance $M=d\Phi/dA$ (W/m ²)	Flux per unit area leaving a surface
Irradiance $E=d\Phi/dA$ (W/m ²)	Flux per unit area incident on a surface

表6-1の諸量から表6-2の諸特性が導かれる訳であるが、入射熱流束と反射、吸収および透過の熱流束の和は等しく、

$$\Phi_i = \Phi_r + \Phi_a + \Phi_t \quad (6-1)$$

のように表せるため、

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad (6-2)$$

表 6-2 ふく射特性とその定義

Property	Definition
Reflectivity, ρ	The ratio of reflected flux to incident flux
Absorptivity, α	The ratio of absorbed flux to incident flux
Transmissivity, τ	The ratio of transmitted flux to incident flux
Emissivity, ϵ	The ratio of the radiant exitance of a body at a given temperature to that of a blackbody at the same temperature

という関係が成り立つ。さらに、実際に扱う材料が不透明体であれば $\tau = 0$ であるので、(6-2)式は

$$\rho + \alpha = 1 \quad (6-3)$$

となる。また、吸収率 α と放射率 ϵ の関係は、キルヒホッフの法則により次の関係式が得られている。

$$\alpha_{\lambda, \theta}(\lambda, \theta, \phi, T) = \epsilon_{\lambda, \theta}(\lambda, \theta, \phi, T) \quad (6-4)$$

ここで、添字 λ は単色波長、 θ は指向性を示し、 $\lambda, (\theta, \phi), T$ は順に波長、球座標上の方向、温度を示す。(6-4)式を拡張して用いるには種々の条件が必要であるが、波長および方向の依存性がない場合 $\alpha = \epsilon$ と考えることができる。このように、ふく射の諸特性間には簡単な関係式が成り立つため、例えば放射率測定から吸収率、反射率が導かれ、さらに完全非良導体の場合には屈折率も算出することができる。

放射率の最も基本的な式は、次のようである。

$$\epsilon(T) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda}(\lambda, T) \cdot M_b(\lambda, T) d\lambda}{M_b(T)} \quad (6-5)$$

ここで、 $\epsilon(T)$ は全半球放射率、 $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T)$ は分光学的半球放射率、 $M_b(\lambda, T)$ は黒体の分光学的エクシタンス、 $M_b(T)$ は黒体の全エクシタンスである。半球放射率は計測が煩雑であるため、工学的には垂直放射率が用いられることが多く、その場合、次式で定義される。

$$\epsilon_N(T) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_N(\lambda, T) \cdot M_b(\lambda, T) d\lambda}{M_b(T)} \quad (6-6)$$

ここで、 $\epsilon_N(T)$ は全垂直放射率、 $\epsilon_N(\lambda, T)$ は分光学的垂直放射率である。(6-5)式および(6-6)式において、黒体の全エクシタンスはステファン-ボルツマンの式として

$$M_b = \sigma \cdot T^4 \quad (6-7)$$

また、黒体の分光学的エクシタンスはプランクの式として

$$M_{\lambda,b} = c_1 \cdot \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1} \quad (6-8)$$

で与えられる。ただし、 σ はステファーン-ボルツマン定数 ($5.6696 \times 10^{-8} \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}^4$) であり、 c_1 は第一ふく射定数 ($2\pi h c_0^2 = 3.7418 \times 10^8 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^4 / \text{m}^2$)、 c_2 は第二ふく射定数 ($h c_0 / k = 1.4388 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$) である。⁴⁾ また、(6-7)、(6-8) 両式とも媒体の屈折率は1としている。したがって、分光学的放射率を測定したならば、(6-5) 式または(6-6) 式より全放射率を算出することが可能である。

以上述べた定義はすべて $\lambda = 0 \sim \infty$ の全波長域を対象としているが、実際には積分領域をある波長域に定めて算出せねばならない。すなわち、実効的な全垂直放射率は

$$\varepsilon_{N(T)}^{\text{eff}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_N(\lambda, T) \cdot M_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_b(\lambda, T) d\lambda} \quad (6-9)$$

となり、積分域 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ を有意に定めればよいことになる。本章では測定上の制約もあり、 λ_1 および λ_2 を次式により決定した。

$$\int_0^{\lambda_1} M_b(\lambda, T) d\lambda = 0.1 \times M_b(T) \quad (6-10)$$

$$\int_{\lambda_2}^{\infty} M_b(\lambda, T) d\lambda = 0.1 \times M_b(T) \quad (6-11)$$

この波長域を図示したものが、図6-1である。そこに示した領域は短波長側・長波長側それぞれ全エクシタンスの10%を除いたものであり、全エクシタンスの80%を含むエネルギー密度の高い領域の放射率をもって全放射率と近似した。

6-3 実験

放射率測定に供するセラミック被覆材は、SUS316ステンレス鋼に各種セラミック材料をプラズマ溶射することにより作製した。溶射粉末には表6-3に示した材料を用い、被膜厚さを約300 μm に定めてプラズマ溶射を行った後、25×33×3mmの大きさに切り出して測定試片とした。

放射率測定に用いた装置は図6-2に示すものであり、黒体炉、試料加熱炉および赤外分光光度計からなっている。黒体炉には、323~1273Kの範囲で0.99±1%の放射率をもつ米国BARNES社製11-210モデルを使用した。試料加熱炉は、抵抗加熱炉の炉心に挿入した鉄棒から試片裏面に熱を伝導させるもので、試料表面の実測温度で炉体温度を較正している。赤外分光光度計は日本分光工業社製A-320型を使用した。分光学的放射率の測定は、2~25 μm の波長域で795Kおよび944Kに

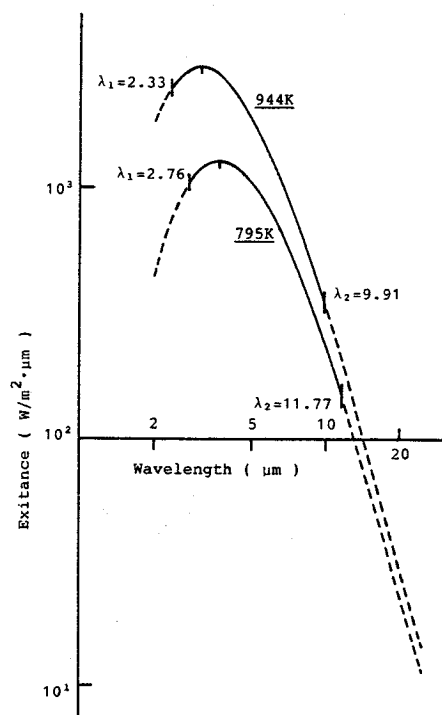


図6-1 黒体の全エクシタンスの80%領域

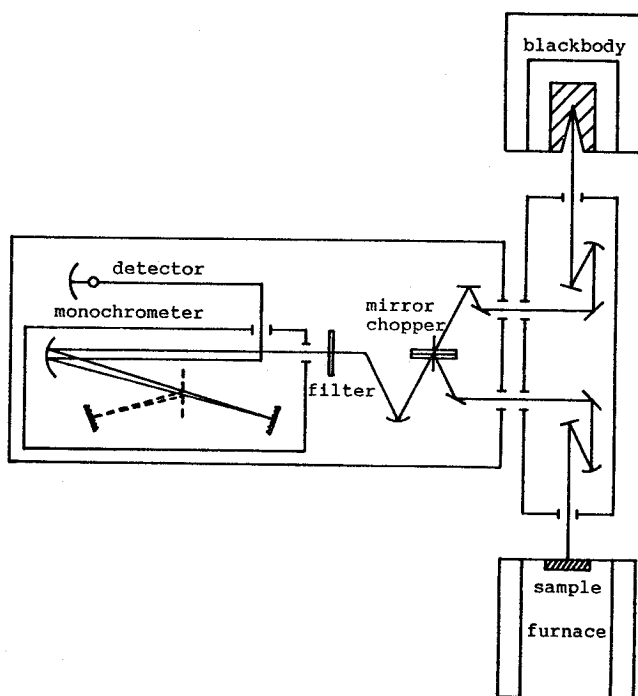


図6-2 放射率測定装置の概略

表 6-3 溶射粉末ならびに溶射システム

Specimen	Remarks	Spraying system
Alumina	METCO 105NS (10 ~ 88 μm)	METCO 7M Type
Titania	METCO 102 (10 ~ 53 μm)	METCO 7M Type
Zirconia (I)	4.5mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (10 ~ 44 μm)	METCO 7M Type
Zirconia (II)	0.4mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (10 ~ 44 μm)	METCO 7M Type
Alumina-Zirconia	19mol% ZrO_2 - Al_2O_3 (10 ~ 88 μm)	METCO 7M Type
Alumina- Si_3N_4	Alumina-5wt% Si_3N_4 whisker	Plasma Technic

おいて行った。

6-4 結 果および考 察

非金属被膜のふく射を扱う場合には、被膜を透過した母材のふく射が被膜表面からのふく射に影響することを避けるために、ある程度の膜厚が必要となる。本研究では、200 μm および300 μm の厚さをもつアルミナ・コーティングのふく射特性に差異がないことを確認したうえで、300 μm 厚のセラミック被膜について測定を行った。また、セラミック材のふく射特性に及ぼす表面粗さおよび空孔の影響については、表面が粗く空孔が多い程ふく射の吸収が大きくなり、見かけのふく射率は大きくなることが知られている。^{5, 5)} しかしながら、非金属材料の場合は入射したふく射の減衰が小さいためにふく射の浸透距離が大きく、表面粗さの影響は金属材料に比べて小さいものと考えられる。そのため、溶射被膜の実用的利用を考慮してas-sprayedの状態で放射率測定を行った。

図6-3には、アルミナ被膜の分光学的垂直放射率測定結果を示す。6~10 μm の波長域で0.95を越える放射率が観測され他の領域では0.6~0.8の値をとる結果が得られており、温度に対するスペクトルの変化は小さいことがわかる。

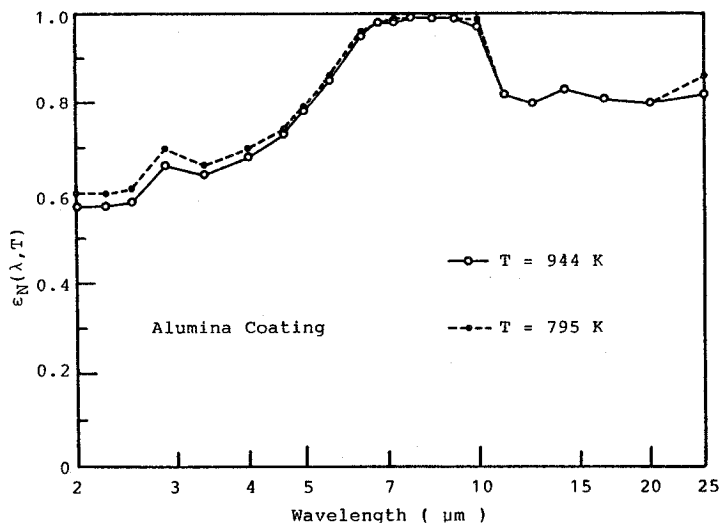


図 6-3 アルミナ被膜の分光学的垂直放射率

セラミック材料のふく射特性に関する文献は、太陽熱利用を目的として可視および近赤外領域（波長：0.3～2.0 μm ）を対象としたもの⁷⁻¹⁰の他は、米国を中心にした軍事関係のものが大半を占める。アルミナ被膜の測定例¹¹⁻¹⁴によると、5 μm 以下の波長域では0.4～0.7とばらつきがみられるが、5 μm 以上の領域ではすべてが10%の範囲に収まっている。今回の測定結果は海外の測定例の平均またはやや高い値になっている。

チタニア被膜ならびにジルコニア被膜の放射率測定結果を図6-4、図6-5に示す。チタニアの場合には全域で0.7～0.9の値をとり、温度に対するスペクトル変化は極めて小さい。それに対し、ジルコニアは波長に対する放射率変化が大きく、複雑なスペクトルを示す。

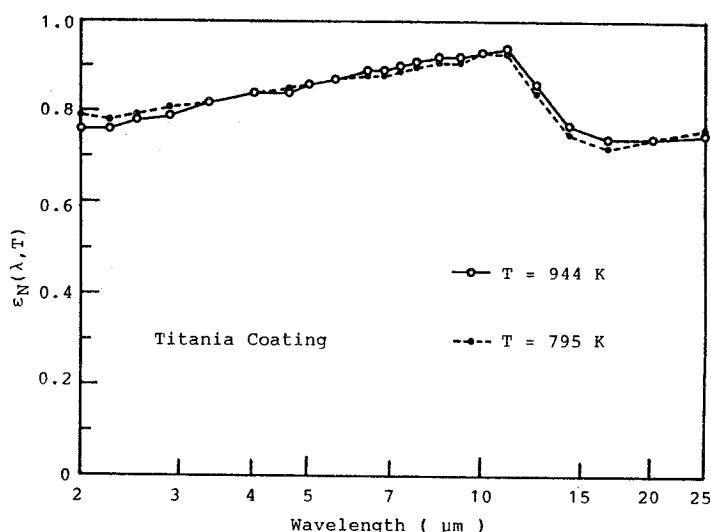


図6-4 チタニア被膜の分光学的垂直放射率

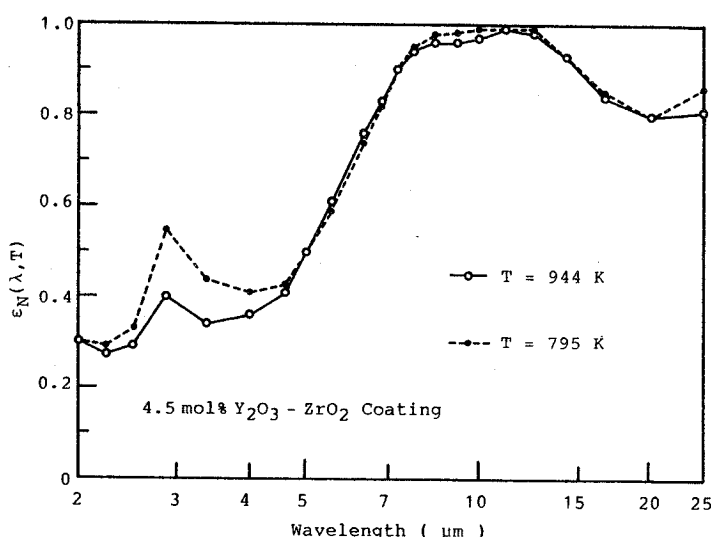


図6-5 ジルコニア被膜の分光学的垂直放射率

図6-5に示すように、ジルコニア被膜は6~13 μm の波長域では1に近い放射率が得られているが、低波長側では今回測定したセラミックス中で最小の放射率が観測された。13 μm (770 cm^{-1}) 付近の高い放射特性はジルコニア固有の赤外吸収¹⁵⁾に起因し、また低温(795 K)での3 μm 付近のピークは吸着した水によるものと考えられる。海外の測定例^{11, 16, 17)}では、チタニアについては同様のスペクトルが得られているのに対して、ジルコニアの放射率は全域に0.2~0.5の幅でばらついており、直接に相互の値を比較し考察することはむずかしい。

図6-6には、アルミナ-ジルコニア被膜の放射率測定結果を示す。溶射材料はアルミナ粉末とジルコニア(0.4 mol % Y_2O_3 - ZrO_2)粉末を混合して作製したものであり、955 Kにおける分光学的放射率をその成分と比較して図6-7に示す。

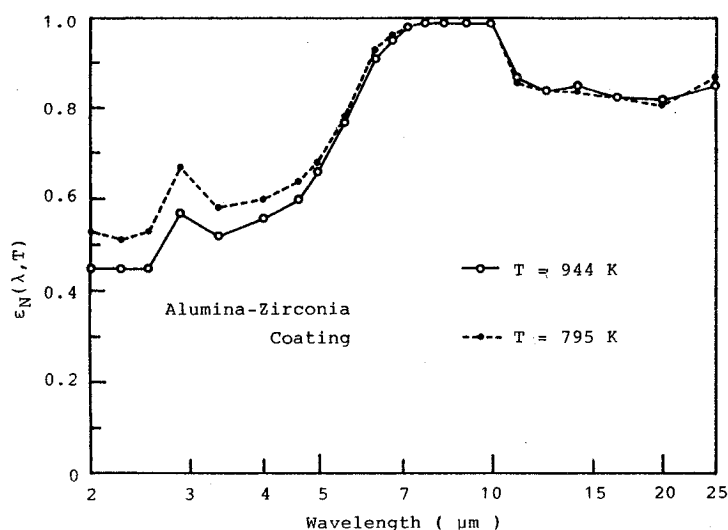


図6-6 アルミナ-ジルコニア被膜の分光学的垂直放射率

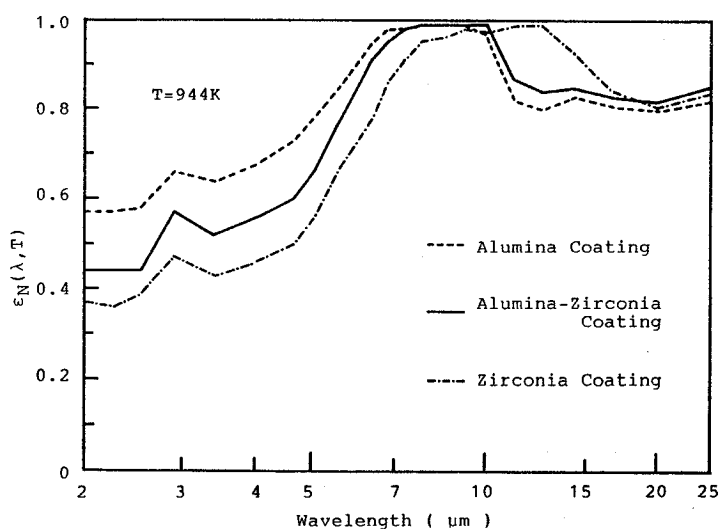


図6-7 アルミナ-ジルコニア系被膜の分光学的垂直放射率

アルミナ-ジルコニア複合被膜では、全波長域にわたってアルミナ被膜とジルコニア被膜の中間的な放射率を示しており、複合体のふく射特性はその成分により決定されることがわかる。

図6-8には、アルミナ-5wt% Si_3N_4 ウィスカーをプラズマ溶射して得られた被膜の放射率測定結果を示す。被膜中の Si_3N_4 分率は1%余りと考えられるが、放射スペクトルにはアルミナ被膜との差異は認められなかった。

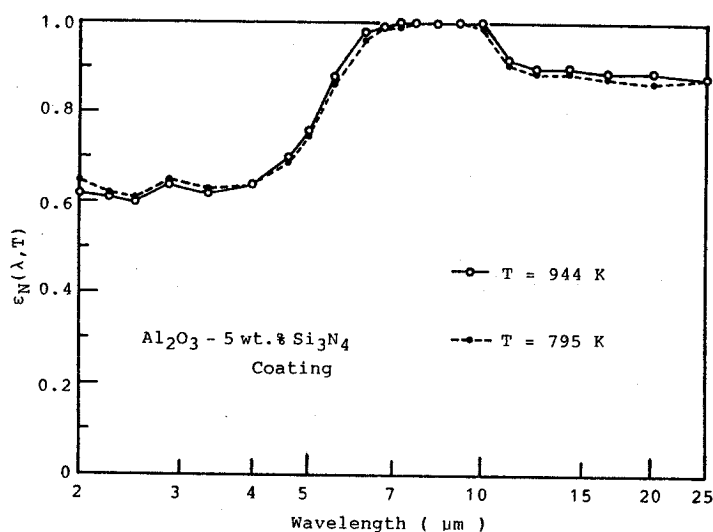


図6-8 アルミナ- Si_3N_4 被膜の分光学的垂直放射率

以上の垂直放射率に関する分光学的測定結果から、(6-9)式より全垂直放射率を算出することができる。また、材料を完全非良導体と仮定すると垂直放射率から屈折率が算出され、さらに電磁理論より指向性放射率の分布が得られるため、垂直放射率と半球放射率との関係が図示される。¹⁸⁾ その関係図を用いて垂直放射率から求めた全半球放射率を、全垂直放射率とともに表6-4に示す。

表6-4 各種セラミック被膜の全垂直放射率ならびに全半球放射率

Coating	$\epsilon_N(795\text{K})$	$\epsilon_N(944\text{K})$	$\epsilon(795\text{K})$	$\epsilon(944\text{K})$
Al_2O_3	0.796	0.733	0.76	0.71
TiO_2	0.866	0.845	0.81	0.79
4.5mol% Y_2O_3 - ZrO_2	0.640	0.521	0.63	0.53
0.4mol% Y_2O_3 - ZrO_2	0.688	0.579	0.67	0.58
Al_2O_3 - 19mol% ZrO_2	0.747	0.652	0.72	0.64
Al_2O_3 - 5wt% Si_3N_4	0.807	0.759	0.77	0.73

表6-4からわかるように、チタニア被膜の放射率が最も高く、以下アルミナ、アルミナ-ジルコニア、ジルコニアの各被膜の順に放射率は減少している。また、温度上昇に伴い全放射率はいずれの試料も減少する傾向がみられるが、特にチタニア被膜とは対照的に

ジルコニア被膜は変化が大きい。高温ではふく射エネルギーの高密度領域が短波長側へシフトするが、一般にセラミック材料は近赤外領域での反射が赤外領域に較べて大きく、その結果として温度上昇に伴い放射率は減少する。ここで、チタニア被膜の放射スペクトルは波長に対する変化が小さく、それに対してジルコニア被膜の放射率は波長依存性が大きいために温度依存性も大きく現れているものと考えられる。また、指向性ふく射は放射角が90度に近づくにつれて急激に減少するために、半球放射率は全垂直放射率よりも若干小さい値をとることとなる。

今回のセラミック被膜は同一条件のプラズマ溶射により作製したものであり、その放射率測定結果はいずれも過去に報告された結果^{15・19・27}のばらつきのほぼ中央に位置するものであった。とくにジルコニア被膜の放射率についてはばらつきが大きく、アルミナよりも高い放射率を観測した報告^{28・29}もなされているが、アルミナ溶射被膜の赤外放射はジルコニア溶射被膜よりも大きい結果となることが示された。

6-5 結 言

プラズマ溶射法により各種セラミック被膜を作製し、その分光学的垂直放射率を測定した結果、以下の結論を得た。

(1) 795Kおよび944Kにおける各種セラミック被膜の放射率を分光学的に測定したために未測定温度領域の放射率の推定も可能であることから、本章の結果は高温材料のふく射による放熱や赤外線放射発熱体への応用に関する基礎データとなる。

(2) 全放射率を材料間で比較すると、ジルコニア、アルミナ、チタニアの順に放射率が増大し、そのスペクトル形状に起因する温度依存性は同様の順で減少することが明らかになった。

(3) アルミナ-ジルコニア複合被膜の分光学的放射率は、アルミナ被膜とジルコニア被膜の中間的なスペクトルが観測され、複合体のふく射特性はその構成元素により決定されることが示された。

文 献

- 1) E.M.Sparrow and R.D.Cess, Radiation Heat Transfer, Books/Cole Publishing, (1966) 33.
- 2) R.Siegel and J.R.Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, McGraw-Hill, (1971) 600.
- 3) G.B.Heller (ed.), Electromagnetic Radiation Definitions, Progr.Astron.Aeron., Academic Press, 20(1967) 947.
- 4) National Bureau of Standards, General Physical Constants, NBS Special Publication, No.344, (1971).
- 5) R.E.Gannon and B.Linder, J.Am.Ceram.Soc., 47(1964) 592.
- 6) J.C.Richmond, J.Opt.Soc.Am., 56(1966) 253.
- 7) J.M.Davis and W.Zagieboylo, Applied Optics, 4(1965) 167.

- 8) M.Sikkens, A.M.T.Heereveld, E.Vogelzang and C.A.Boose, *Thin Solid Films*, 108(1983) 229.
- 9) L.E.Murr (ed.), *Solar Materials Science*, Academic Press, (1980).
- 10) O.P.Agnihotri and B.K.Gupta, *Solar Selective Surfaces*, John Wiley & Sons, (1981).
- 11) A.F.Grenis and A.P.Levitt, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 41(1965) 901.
- 12) B.W.Lewis, W.R.Wade, W.S.Slemp and D.J.Progar, *NASA-TM-X-59389* (1966) 16.
- 13) C.H.Liebert, *Progr.Astronaut.Aeronaut.*, 20(1967) 17.
- 14) C.H.Liebert and R.D.Thomas, *NASA-TN-D-4303* (1968) 25.
- 15) H.J.Garrett, *J.Am.Ceram.Soc.*, 47(1964) 622.
- 16) W.H.Ashwyth and R.J.Hayes, *Pratt & Whitney Aircraft Rept.*, PWA-2128 (1962) 96.
- 17) J.G.Adams, *NOR-61-189* (1962) 259.
- 18) Yasuo Kurosaki, *Kikai no Kenkyu* (in Japanese), 34(1982) 635, 733.
- 19) R.E.Klemm, *NA-57-707-1* (1958) 30.
- 20) O.H.Olson and J.C.Morris, *WADC-TR-56-222* (1958) 31.
- 21) O.H.Olson and J.C.Morris, *WADC-TR-56-222* (1959) 96.
- 22) W.R.Wade, *NASA MEMO 1-20-59L* (1959) 30.
- 23) G.A.Zhorov, A.I.Kovalev and E.V.Sivakova, *High Temp.USSR*, 4(1966) 603.
- 24) E.V.Smirnov and Yu.A.Kondrashov, *High Temp.USSR*, 5(1967) 37.
- 25) W.H.Ashwyth, R.J.Hayes and G.Mikk, *Am.Rocket Soc.*, Paper 2538-62 (1962) 26.
- 26) C.M.Cade, *IRE Trans.on Electron Devices*, ED-8 (1961) 56.
- 27) A.H.Sully, E.A.Brandes and R.B.Waterhouse, *Brit.J.Appl.Phys.* 3(1952) 97.
- 28) W.D.Wood, H.W.Deem and C.F.Lucks, *Thermal Radiative Properties of Selected Materials, Vol.2*, Defence Information Center, Battle Memorial Institute, Columbus, Ohio, (1962) 308.
- 29) W.D.Wood, H.W.Deen and C.F.Lucks, *Emittance of Ceramics and Graphites*, Defence Information Center, Battle Memorial Institute, Columbus, Ohio, (1962) 60.

第七章 セラミック被膜のエキソ電子放射

7-1 緒言

固体材料の表面からの電子放射は、機械的処理¹⁾、放射線照射²⁾、吸着・化学反応・相変態などによって起こることが知られており³⁾、エキソ電子放射 (Exo-Electron Emission) と総称されている。この電子放射現象は、X線照射量との関係を利用した線量計への応用⁴⁾や吸着に起因する触媒の活性化の評価⁵⁾に利用されており、また非破壊検査としての疲労破壊予知に用いる試みもなされている。⁶⁾一方、セラミック材料についての研究としてはアルミニウムの陽極酸化によるアルミナ・レイヤーを扱ったものが中心であり、引張変形時の割れに起因するエキソ電子放射現象を確認している。⁷⁻⁹⁾この場合の電子放射は機械的処理に伴い発生したものであり、アコースティック・エミッション現象¹⁰⁻¹⁴⁾と同様な効果と考えることができる。

本章では、X線照射を行ったジルコニア溶射被膜について熱的な励起手段によるエキソ電子放射を観測し、ラマン分光法による構造解析と併せて、その表面状態との関連を探ることを目的とした。

7-2 実験

測定に供するセラミック被膜は、各種ジルコニア粉末 ($ZrO_2 - 4.5mol\%Y_2O_3$, $ZrO_2 - 8mol\%MgO$, および $ZrO_2 - 12mol\%Y_2O_3$) をプラズマ溶射することにより作製した。さらに各被膜を $1773K$ 、空气中に2時間保持する熱処理を行い、構造が変化した時のエキソ電子放射現象の違いを調べた。エキソ電子放射の観測は、 $10 \times 10 \times 0.3mm$ の形状の試片にX線照射 ($25kV \times 5mA$, $15min$)を行った後、ハロゲンランプを用いて $3K/sec$ の速度で加熱し、その際の熱刺激エキソ電子放射 (Thermally Stimulated Exoelectron Emission) を測定することにより実施した。測定は、 $2 \times 10^{-3} Pa$ の真空下で、試料/陽極間に $2600V$ の高電圧を印加したエレクトロン・マルチプライアを用いて行った。

7-3 結果 および 考察

X線照射を行った $ZrO_2 - 4.5mol\%Y_2O_3$ 溶射被膜からの熱刺激エキソ電子放射 (TSEE) グロー曲線を図7-1に示す。TSEEグロー曲線のピークは $470K$ および $590K$ 付近に観測され、TSEE感度 (ピークの積分強度) はX線照射量に依存していることがわかる。図7-2には、 $ZrO_2 - 8mol\%MgO$ 溶射被膜からのTSEEグロー曲線を示す。グロー曲線の形状およびピーク位置は図7-1と同様であるが、TSEE感度は $ZrO_2 - 4.5mol\%Y_2O_3$ 溶射被膜の約 $1/4$ にすぎないことがわかる。このTSEE感度の相違は電子放射にあずかる被膜表面の状態の違いによるものと考え、その検定的手段としてラマン分光法を用いて調査を行った。

図7-3に、 $ZrO_2 - 4.5mol\%Y_2O_3$ および $ZrO_2 - 8mol\%MgO$ プラズマ溶射被膜のラマン散乱スペクトルを示す。ジルコニアはラマン活性な物質であり、

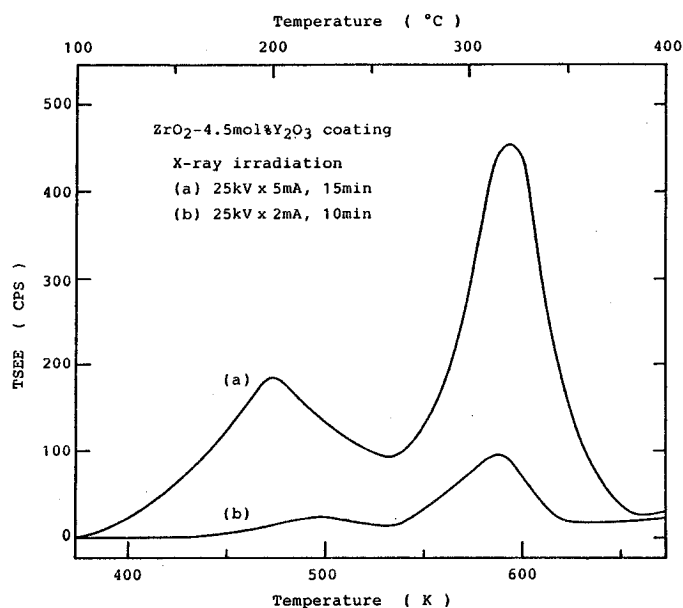


図7-1 ZrO₂-4.5mol%Y₂O₃ 溶射被膜のTSEEグロー曲線

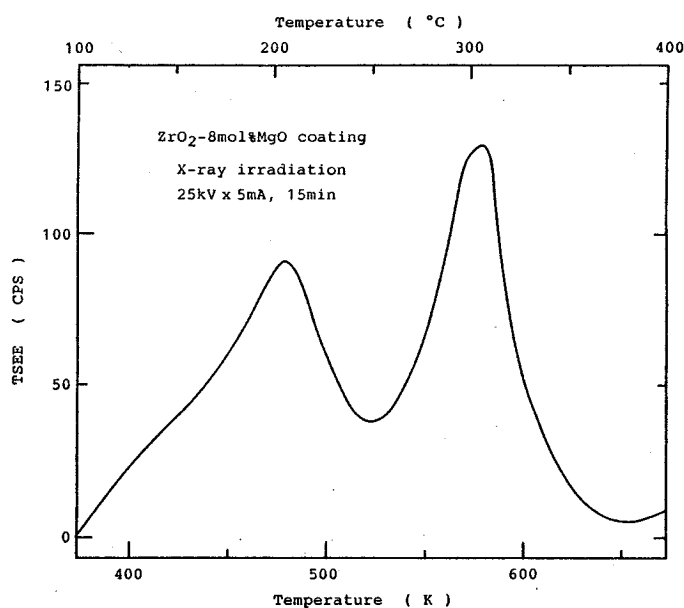


図7-2 ZrO₂-8mol%MgO 溶射被膜のTSEEグロー曲線

ラマン分光法を用いることにより3種の結晶形(単斜晶, 正方晶および立方晶ジルコニア)を同定することは容易である。¹⁵⁻¹⁸⁾ 溶射前の原料粉末は大部分が単斜晶構造をもつが、図7-3に示すようにプラズマ溶射により正方晶ジルコニアが形成され、特にZrO₂-4.5mol%Y₂O₃ 被膜には多くの正方晶相が存在している。この正方晶ジルコニアはプラズマ溶射の際に高温から持ちきたされた準安定な結晶相であり、ビッカ

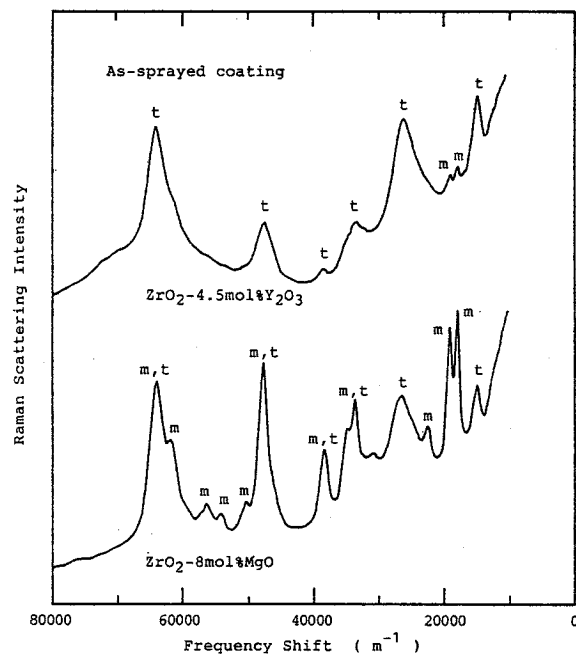


図7-3 ジルコニア溶射被膜のラマン散乱スペクトル (m: 単斜晶, t: 正方晶)

ース圧痕などの応力が付加される条件下では容易に単斜晶ジルコニアに変態することが知られている。¹⁸⁾ そして、この準安定な正方晶ジルコニアが欠陥あるいは吸着物質を伴い、エキソ電子放射に関与しているものと思われる。

図7-4には、 $ZrO_2-4.5mol\%Y_2O_3$ および $ZrO_2-8mol\%MgO$ 被膜の熱処理後のラマン散乱スペクトルを示す。

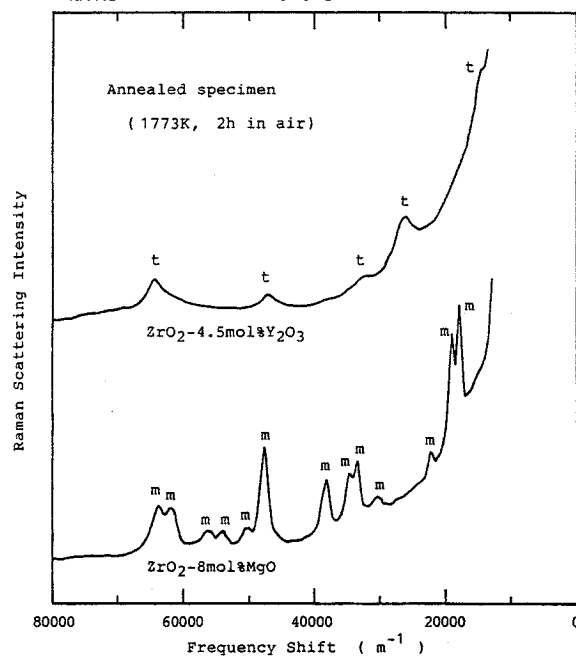


図7-4 ジルコニア溶射被膜の熱処理後のラマン散乱スペクトル

1773K, 2時間の熱処理により $ZrO_2 - 4.5mol\%Y_2O_3$ は安定な正方晶相に、また $ZrO_2 - 8mol\%MgO$ は単斜晶相に変態することがわかる。これらの熱処理後の試料はTSEE感度が極めて低く、グローピークは検出されなかった。

$ZrO_2 - 12mol\%Y_2O_3$ 溶射被膜の熱処理前後のラマン散乱スペクトルを図7-5に示す。

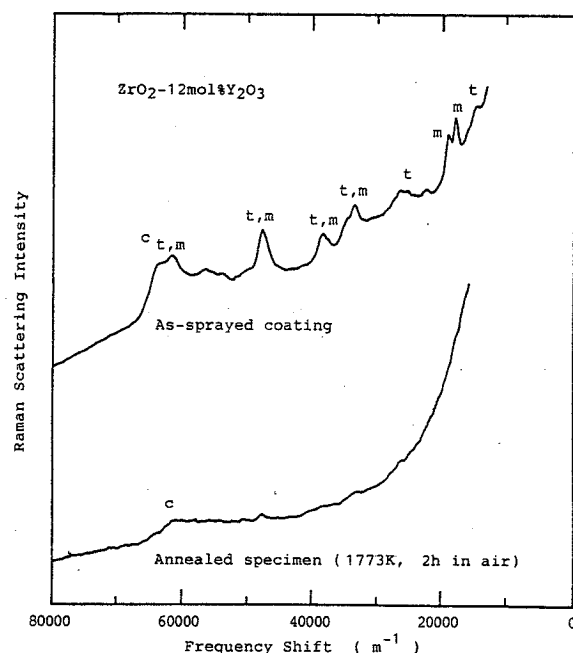


図7-5 $ZrO_2 - 12mol\%Y_2O_3$ 溶射被膜のラマン散乱スペクトル
(c : 立方晶)

溶射後の被膜は少量の正方晶相を含んでいるが、熱処理後は立方晶ジルコニアのみが観測される。 $ZrO_2 - 12mol\%Y_2O_3$ 被膜のTSEE感度は熱処理前後とも非常に低く、わずかに600K付近にグローピークが検出された。

ジルコニアのTSEEは、過去においてKrylovaにより測定されており、表面に吸着した水または水酸基に起因するとされている。¹⁹⁾ 今回測定されたジルコニアのTSEEグローピークはKrylovaによる結果と類似しており、特に溶射により得られる準安定な正方晶ジルコニアが高いTSEE感度をもつことが明らかとなった。

7-4 結 言

プラズマ溶射によるジルコニア被膜からの熱刺激エキソ電子放射(TSEE)を測定し、以下の結論を得た。

(1) ジルコニア溶射被膜のTSEEグローピークは470Kおよび590K付近に観測され、TSEE感度はX線照射量に依存することが示された。

(2) 溶射により得られる準安定な正方晶ジルコニアはTSEE感度が特に高く、構造欠陥あるいは表面の吸着物質が関与しているものと思われる。

文 献

- 1) J.Kramer, Z.Physik, 125(1949) 739.
- 2) J.Kramer, Z.Physik, 129(1951) 34.
- 3) A.Scharmann, Proc.4th Intl.Symp.on Exoelectron Emission and Dosimetry, Librice, (1973) 12.
- 4) J.Kramer, Acta Phys.Austri., 10(1957) 392.
- 5) H.Nassenstein and R.Menold, Acta Phys.Austri., 10(1957) 453.
- 6) W.J.Baxter, J.Appl.Phys., 44(1973) 608.
- 7) A.Gieroszynski and B.Sujak, Acta Phys.Pol., 26(1964) 1033.
- 8) D.R.Arnett and J.A.Ramsey, Surf.Sci., 28(1971) 1.
- 9) J.T.Dickinson, D.B.Snyder and E.E.Donaldson, Thin Solid Films, 72(1980) 223.
- 10) S.Safai and H.Herman, Am.Ceram.Soc.Bull., 58(1979) 624.
- 11) D.Almond, M.Moghisi and H.Reiter, Thin Solid Films, 108(1983) 439.
- 12) N.R.Shankar, C.C.Berndt and H.Herman, Materials Science Research, 15(1983) 473.
- 13) N.R.Shankar, C.C.Berndt, H.Herman and S.Rangaswamy, Am. Ceram.Soc.Bull., 62(1983) 614.
- 14) C.C.Berndt and H.Herman, Thin Solid Films, 108(1983) 427.
- 15) C.M.Phillippi and K.S.Mazdiyasni, J.Am.Ceram.Soc., 54(1971) 254.
- 16) V.G.Keramidas and W.B.White, J.Am.Ceram.Soc., 57(1974) 22.
- 17) M.Ishigame and T.Sakurai, J.Am.Ceram.Soc., 60(1977) 367.
- 18) N.Iwamoto, N.Umesaki and S.Endo, Thin Solid Films, 127(1985) 129.
- 19) I.V.Krylova, Phys.Stat.Sol.(a), 7(1971) 359.

第八章 セラミック被膜のイオン照射効果

8-1 緒言

核融合炉の構築にあたり、高温プラズマの閉じ込め方式としては磁気閉じ込めと慣性閉じ込めが並行して研究されており、磁気閉じ込め方式ではトカマク型が研究開発の主流を占めている。反応過程としては、反応断面積の大きい重水素・三重水素反応を第一段階の目標と定め、臨界プラズマ条件を目指したTFTR（米国）、JET（欧州）、JT-60（日本）、T-15（ソ連）、さらに自己点火条件を目指したINTOR（国際原子力機関）の検討が行なわれている。¹⁾

核融合炉に使用される構造材料に要求されている条件は、照射損傷、熱応力による疲労、照射下クリープ・体積膨張など、厳しいものである。²⁾ 特に、第一壁に入射するイオンや中性子は壁材料をスパッタリングによりたたき出し、主プラズマに侵入して不純物イオンとなる。これらの不純物イオンはプラズマ電子の衝突を通して線放射を生じ、その結果としてプラズマを冷却してしまう。³⁾ そこで、このプラズマの冷却率の小さい低Z炉壁材の開発がすすめられている。⁴⁾

本章では、低Zセラミック材としてアルミナおよびスピネル被膜を、また熱遮蔽材としてジルコニア被膜をプラズマ溶射により作製し、荷電粒子（ Ar^+ イオン）照射の際の状態の変化をラザフォード後方散乱（RBS）、SEM観察、光電子分光法（XPS）、およびラマン分光法により調査した。

8-2 RBSの原理

固体中に入射した荷電粒子は、主として非弾性衝突によってエネルギーを失いつつ、他方弾性衝突によってその進路を変える。表面散乱される粒子は、高エネルギーでは弾性衝突の断面積が小さいため多重散乱に対して一回の弾性衝突による表面散乱が支配的であり、しかも散乱角が大きい場合には核のクーロン場によるラザフォード後方散乱（Rutherford Back Scattering, RBS）で記述できる。^{5), 6)}

いま、図8-1に示すように、固体の表面A点から入射角 ϕ_1 、エネルギー E_0 で粒子が入射し、B点で $\pi - (\phi_1 + \phi_2)$ だけ散乱された後、C点から放出されたものとする。B点における衝突直前のエネルギーは

$$E_b = E_0 - S\sigma \frac{z}{\cos\phi_1} \quad (8-1)$$

である。ただし、 z は衝突が起こった点の深さ、 $S\sigma$ は入射粒子のエネルギー $E_0 \sim E_b$ 間の平均阻止断面積（原子1個あたりの阻止能）である。B点で弾性衝突によって散乱されると、エネルギーは（8-2）式に示す因子 k （ $k < 1$ ）だけ減少する。

$$k = \left[\frac{m_1 \cos(\phi_1 + \phi_2) + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2(\phi_1 + \phi_2)}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (8-2)$$

ただし、 m_1 は入射粒子の質量、 m_2 は静止原子の質量である。

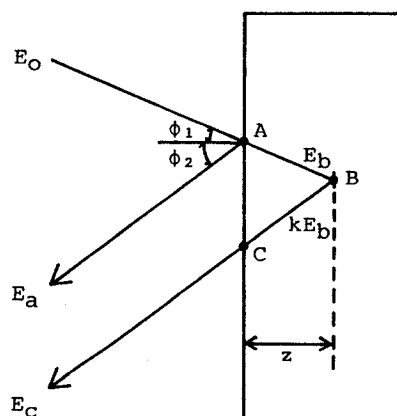


図8-1 RBSの概略図

したがって、一回衝突によって後方散乱されて試料の表面C点から放出される粒子のもつエネルギー E_c は

$$\begin{aligned} E_c &= k \cdot E_b - S_{\sigma'} \frac{z}{\cos \phi_2} \\ &= k \left(E_O - S_{\sigma} \frac{z}{\cos \phi_1} \right) - S_{\sigma'} \frac{z}{\cos \phi_2} \end{aligned} \quad (8-3)$$

となる。 $S_{\sigma'}$ は粒子のBC間の平均阻止断面積である。(8-2)式および(8-3)式から明らかなように、後方散乱粒子のエネルギーは、衝突の起こった深さと標的原子の質量に依存する。一方、表面A点に存在する原子によって散乱された場合には、エネルギーは

$$E_a = k \cdot E_O \quad (8-4)$$

となる。つまり、表面で散乱した粒子と深さ z で散乱した粒子との間のエネルギー差 ΔE は

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_a - E_c \\ &= z \left(\frac{k \cdot S_{\sigma}}{\cos \phi_1} + \frac{S_{\sigma'}}{\cos \phi_2} \right) \end{aligned} \quad (8-5)$$

で与えられる。ここで、後方散乱の深さ因子 $[S]$ を

$$[S] = \frac{k \cdot S_{\sigma}}{\cos \phi_1} + \frac{S_{\sigma'}}{\cos \phi_2} \quad (8-6)$$

と定義すると、(8-5)式は

$$\Delta E = [S] \cdot z \quad (8-7)$$

と表され、エネルギーと深さの関係を直接与えることができる。

次に、後方散乱のエネルギー・スペクトルを定量的に考察するために、後方散乱の収率に

ついて述べる。 収率Yは

$$Y = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot z \quad (8-8)$$

で与えられる。ただし、Qは入射粒子の数、 Ω は検出器が標的をみる立体角、 σ は一回衝突を起こすエネルギーにおける断面積、Nは標的原子の密度である。いま具体例として、 Ar^+ イオン照射後の $MgAl_2O_4$ について、AlとArの収率の比をとると

$$\frac{Y_{Al}}{Y_{Ar}} = \frac{Q \cdot \Omega \cdot \sigma_{Al} \cdot (N \cdot z)_{Al}}{Q \cdot \Omega \cdot \sigma_{Ar} \cdot (N \cdot z)_{Ar}} = \frac{\sigma_{Al} \cdot (N \cdot z)_{Al}}{\sigma_{Ar} \cdot (N \cdot z)_{Ar}} \quad (8-9)$$

となる。ここで、断面積比を原子番号Zを用いて

$$\frac{\sigma_{Al}}{\sigma_{Ar}} \approx \left(\frac{Z_{Al}}{Z_{Ar}} \right)^2 \quad (8-10)$$

と近似すると、(8-9)式より次式が導かれる。

$$(N \cdot z)_{Ar} = \left(\frac{Z_{Al}}{Z_{Ar}} \right)^2 \cdot \frac{Y_{Ar}}{Y_{Al}} \cdot (N \cdot z)_{Al} \quad (8-11)$$

(8-11)式において、 $(N \cdot z)_{Al}$ はAlの深さ因子 $[S]_{Al}$ より求まるため、収率の比をとることにより、 $(N \cdot z)_{Ar}$ すなわちArの注入量を求めることができる。さらに、Arの深さ因子 $[S]_{Ar}$ を用いて、Arの深さ分布が得られる。

8-3 実験

アルミナ、スピネル、ならびにジルコニアのプラズマ溶射被膜は表8-1に示す条件で作製し、10mm×10mmの大きさに切り出してイオン照射試片とした。

表8-1 プラズマ溶射条件

Equipment	METCO 7M Type
Arc gases	Primary: Ar (40 l/min) Secondary: H ₂ (7.5 l/min)
Voltage and current	65 ~ 70 V x 500 A
Ceramic powders	Alumina* (10 ~ 88 μm) Spinel** (10 ~ 44 μm) Zirconia** (10 ~ 44 μm)
Powder carrier gas	Ar (37 l/min)
Substrate	Mo (25 x 100 x 1 mm)
Spraying distance	100 mm
Thickness of coatings	300 μm

(* : METCO105NS, ** : 昭和電工社製)

溶射被膜への Ar^+ イオン照射は、日新電機社製イオン注入用加速器を用いて、 5×10^{-4} Paの真空下で 10^{15} 、 10^{16} 、および $10^{17} / \text{cm}^2$ の3段階について行っ

た。加速電圧は100 kVに固定し、単位時間当たりの照射量は $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2 / \text{min}$ であった。

Ar⁺ イオン照射後、スピネル被膜についてはバン・デ・グラフ実験装置を用いて、1.5 MeVのHe⁺ イオンを入射した際の後方散乱スペクトルを観測した。測定は入射ビーム径を1 mmとし、 5×10^{-5} Paの高真空中で160°の散乱角($\phi_1 = 0^\circ$, $\phi_2 = 20^\circ$)について行った。アルミナ被膜については、VG社製ESCA-Lab 5型光電子分光装置を用いて、 1.5×10^{-7} Paの超高真空中でXPSスペクトルの観測を行った。励起源としてMg K α 線(10 kV $\times$ 20 mA)を使用し、C_{1s}ピーク値を用いて帯電効果の補正を行い、Heイオン・スパッタリングと合わせて測定を行った。ジルコニア被膜に対しては、ラマン分光法により構造の変化を調べた。

8-4 結 果および考 察

$10^{17} / \text{cm}^2$ のAr⁺ イオン照射スピネル被膜からのRBSスペクトルを図8-2に示す。

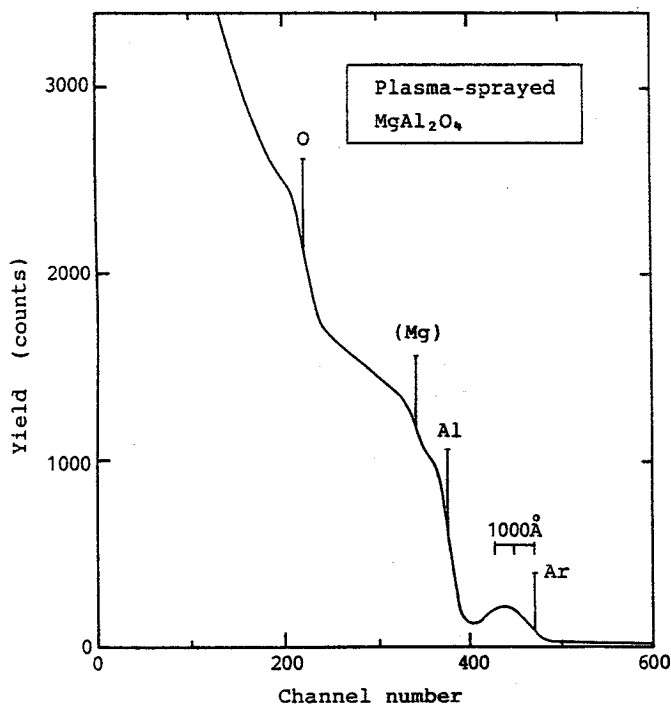


図8-2 Ar⁺ イオン照射スピネル溶射被膜のRBSスペクトル

AlならびにArの深さ因子は、(8-6)式より $5.504 \times 10^{-13} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{atom}$, $5.747 \times 10^{-13} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{atom}$ と求まる。^{7・8)} さらに(8-11)式を用いて、RBSスペクトルにあらわれたArの注入量は $4.4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ と計算される。この結果はイオン照射の際のばらつきと測定誤差を考えた場合、妥当な値と思われる。また、1チャンネル当たりのエネルギーを計算することにより、注入されたArのピーク深さならびに最大深さは、78 nm, 119 nmであること

がわかる。以上の結果は、セラミック材のイオン照射効果の典型的な一例になるものと思われる。

図8-3および図8-4には、 Ar^+ イオン照射アルミナ被膜ならびにスピネル被膜の表面SEM像を、非照射試料と併せて示す。

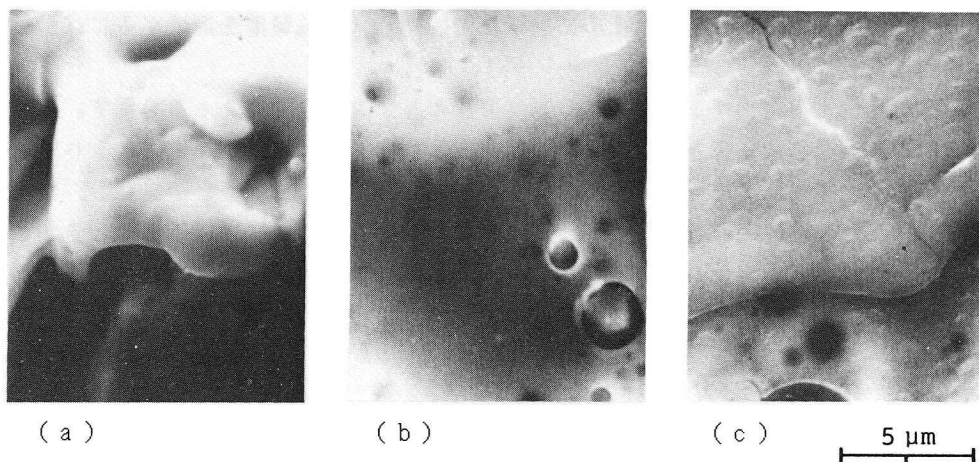


図8-3 Ar^+ イオン照射アルミナ被膜のSEM像 (a) : 非照射試料
(b) : $10^{15} / \text{cm}^2$ 照射, (c) : $10^{17} / \text{cm}^2$ 照射

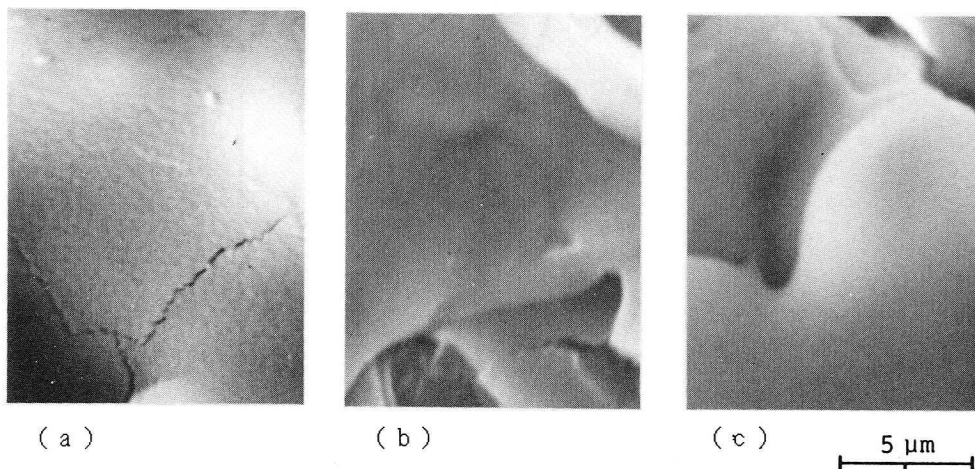


図8-4 Ar^+ イオン照射スピネル被膜のSEM像 (a) : 非照射試料
(b) : $10^{15} / \text{cm}^2$ 照射, (c) : $10^{17} / \text{cm}^2$ 照射

これより、特にアルミナ被膜ではイオン照射によりボイドの生成と思われる欠陥が表面に多く生じている様子がわかる。一般に、高エネルギー粒子がセラミック材料に入射した場合にはフレンケル欠陥が生じ⁹⁾、その時に生成される空孔が凝集してボイドとなり、さ

らにスウェリングが誘発されるものと考えられている。そこで、ボイドの生成に際しての微構造の変化を光電子分光法により調べた。イオン照射アルミナのXPSスペクトルに観察される O_{1s} の結合エネルギーには2本のピークがみとめられ、低エネルギー側の O_{1s} 結合エネルギーは非照射アルミナから得られた値に近いことから通常の格子位置に存在する酸素イオンによるものと考えられる。一方、高エネルギー側の O_{1s} ピークは4~5 eV高いエネルギー状態にあることから格子間位置にある酸素イオンに起因するものと考えられ、今回のイオン照射実験ではアルミナはその結晶構造を維持し、非晶質層を形成するには至っていないことがわかる。

図8-5には、 Ar^+ イオン照射ジルコニア被膜のラマン散乱スペクトルを示す。プラズマ溶射により得られる正方晶ジルコニアは準安定相であるが、イオン照射により単斜晶ジルコニアが生成され、その変態量は照射量に依存していることがわかる。 $3.5 \times 10^{21} / \text{cm}^2$ の中性子照射によるジルコニアのスウェリングは2%以下との報告がなされている¹⁰⁾が、ジルコニアの正方晶→単斜晶変態には容積変化が伴うため、炉材料としての使用に際しては構造についての検討が必要であると思われる。

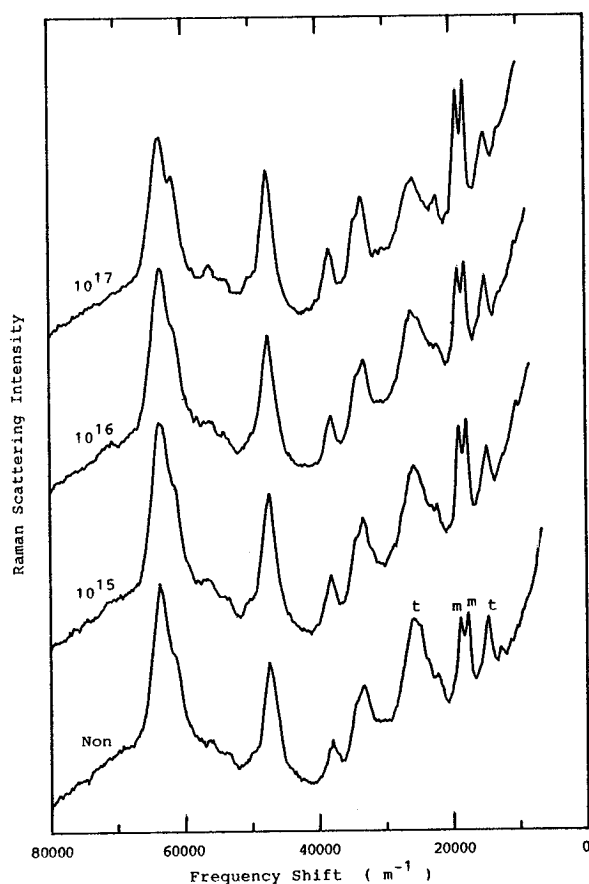


図8-5 Ar^+ イオン照射ジルコニア溶射被膜のラマン散乱スペクトル
(m: 単斜晶, t: 正方晶)

核融合炉の設計にあたっては、重水素・三重水素反応により生成する中性子は14.1 MeVのエネルギーを持ち、第一壁炉材は $1 \sim 5 \times 10^{23} / \text{cm}^2$ のフルエンスを受けることが予想される。現在まで、0.1~0.2 MeVの核分裂中性子を用いて $2 \sim 5 \times 10^{22} / \text{cm}^2$ 照射したセラミック材の硬度変化、スウェリングが研究されており^{1, 11-15)}、なかでもスピネルのスウェリングが小さいことが注目される。その理由としては、スピネルは積層欠陥をもち構造的な空孔を多く有している¹⁷⁾ためにボイドができにくいことが考えられる。しかしながら、セラミック材の照射研究は金属に比べて遅れており、データベースの整備と照射損傷研究の進展が望まれる。

8-5 結 言

プラズマ溶射法により各種セラミック被膜を作製し、荷電粒子照射による状態変化を調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) ラザフォード後方散乱によるイオン照射効果の検定はセラミック材に対しても有効であることが示された。
- (2) イオン照射によりアルミナ溶射被膜の表面にはボイドが生成されるが、 $10^{17} / \text{cm}^2$ の照射量では非晶質層は形成されない。
- (3) ジルコニア溶射被膜では、イオン照射量に依存して正方晶から単斜晶への変態が生じることが明らかになった。

文 献

- 1) 核融合研究開発の現状, 日本原子力研究所, (1980) 21.
- 2) R.Bullough, B.L.Eyre and G.L.Kulcinski, J.Nucl.Mater., 68(1977) 168.
- 3) R.V.Jensen, D.E.Post, W.H.Grasberger, C.B.Tarter and W.A.Lokke, Nucl.Fusion, 17(1977) 1187.
- 4) 核融合炉設計及び研究開発の現状と課題, 日本原子力学会, (1983) 689.
- 5) 伊藤憲昭, 放射線物性 1, 最新応用物理学シリーズ 4, 森北出版, (1981) 297.
- 6) J.W.Mayer, Ion Beam Handbook for Material Analysis, Academic Press, (1977).
- 7) J.F.Ziegler, Helium Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter, The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Vol.4, Pergamon Press, (1977).
- 8) W.K.Chu, J.W.Mayer and M.A.Nicolet, Back Scattering Spectrometry, Academic Press, (1978).
- 9) T.F.Luera, J.A.Borders and G.W.Arnold, Proc.Fifth Intl.Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, F.Chernov, J.A.Borders and D.K.Brice (eds.), Plenum Press (1977).

- 10) F.W.Clinard, Jr., D.L.Rohr and W.A.Ranken, J.Am.Ceram.Soc., 60 (1977) 287.
- 11) D.J.Barber and N.J.Tighe, J.Am.Ceram.Soc., 51 (1968) 611.
- 12) F.W.Clinard, Jr., J.Nucl.Mater., 85&86 (1979) 393.
- 13) G.F.Hurley and J.M.Bunch, Am.Ceram.Soc.Bull., 59 (1980) 456.
- 14) G.F.Hurley, J.C.Kennedy, F.W.Clinard, Jr., R.A.Youngman and W.R.McDonell, J.Nucl.Mater., 103&104 (1981) 761.
- 15) F.W.Clinard, Jr., G.F.Hurley and L.W.Hobbs, J.Nucl.Mater., 108&109 (1982) 655.
- 16) F.W.Clinard, Jr., G.F.Hurley, L.W.Hobbs, D.L.Rohr and R.A.Youngman, J.Nucl.Mater., 122&123 (1984) 1386.
- 17) J.Hornstra, J.Phys.Chem.Solids, 15 (1960) 311.

本研究では、エネルギー構造材へのセラミック被覆の適用の可能性の評価を検討するためとくにプラズマ溶射セラミック被膜の構造ならびに特性についての研究を実施した。本論文の総括は以下のように示される。

第一章では、各種ジルコニア溶射被膜の結晶形（単斜晶・正方晶および立方晶）の解析法としてラマン分光法を用いると単斜晶と正方晶の識別が極めて容易となり、しかもこれらの2種類の結晶相の定量が可能となることを示した。このようなジルコニアに対するラマン分光法の優れた特徴を利用して、ジルコニア被膜中で起こる正方晶から単斜晶への応力誘起変態の解析に応用した。さらにピッカース圧痕近傍の微細構造を顕微ラマンの手法により調べ、20 kgの荷重を加えた場合に変態領域がクラック中心から12 μm 程度にまで及ぶことを明らかにした。

第二章では、混合法ならびに熔融法により作製したアルミナ-ジルコニア系粉末を用いてプラズマ溶射被膜を作製し、その構造の変化を調べた結果、材料粉末の製造条件が異なる場合には溶射被膜の構造が大きく変化することが明らかにされた。また、混合材を用いて作製したプラズマ溶射被膜の場合ジルコニアは正方晶構造をとるが、クラックや圧痕部分で容易に単斜晶ジルコニアに変態することを明らかにした。

第三章では、異なるアークガスを用いたプラズマ溶射によりアルミナ-チタニア系被膜を作製した場合、その結合状態に関して次の結論を得た。アルミナ-チタニア系溶射被膜は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ルチル相 TiO_2 および $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ から構成され、電子スピン共鳴にみられる共鳴吸収は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ または $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 中の Al^{3+} に置換した Ti^{3+} に起因するものと考えている。

第四章では、各種前処理を施したSUS316鋼に対するアルミナ溶射被膜の接合強度を求めた結果、サンドブラスト処理試料およびモリブデン下地溶射試料については約40 MPaの良好な接合強度を得た。また、溶射被膜の接合強度は同一溶射条件の下では母材表面の粗さおよび形状に依存し、その機構は機械的な縫合作用によることを示した。

第五章では、窒化珪素ウィスカーをアルミナ粉末に混合することにより作製した溶射被膜について衝撃試験を行った結果、ウィスカー添加によりアルミナ溶射被膜の耐熱衝撃性は20~60%改善され、耐機械的衝撃性は1.5~4.0倍にも増大することを明らかにした。さらに被膜の状態分析より、溶射後の窒化珪素には相変態や化学反応はみられず、ウィスカーで強化したセラミック被膜を作製することが可能であることを示した。

第六章では、プラズマ溶射による各種セラミック被膜の垂直放射率を測定した結果、ジルコニア、アルミナ、チタニアの順に放射率が増大し、そのスペクトル形状に関与する温度依存性は同様の順で減少することを明らかにした。また、アルミナ-ジルコニア複合被膜ではアルミナ被膜とジルコニア被膜の中間的な放射スペクトルが観察され、複合体のふく射特性はその構成元素により決定されることを示した。

第七章では、ジルコニア溶射被膜からの熱刺激エキソ電子放射(TSEE)を測定した結果、TSEEグローピークは470 Kおよび590 K付近に観測され、TSEE感度はX線照射量に依存することを示した。また、溶射により得られる準安定・正方晶ジルコ

ニアのTSEE感度はとくに高く、構造欠陥あるいは表面の吸着物質が関与している可能性を示した。

第八章では、各種セラミック溶射被膜に対する荷電粒子照射の影響を調べた結果、アルミナ被膜の表面にはボイドが生成されるが非晶質層は形成されないことを示した。またジルコニア被膜では荷電粒子照射量に依存して正方晶から単斜晶への変態が生じることを明らかにした。

本研究に関する発表論文

- 1) Characterization of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy
N.Iwamoto, N.Umesaki and S.Endo
Thin Solid Films, 127(1985) 129.
- 2) ラマン分光法によるジルコニア溶射被膜の構造研究
岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹
窯業協会誌, 93(1985), 281.
- 3) ジルコニアセラミックスのキャラクタリゼーション研究へのレーザーラマン分光法の応用
岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹
日本金属学会会報, 24(1985), 503.
- 4) Characterization of Plasma-Sprayed Alumina-Zirconia Composite Coatings
N.Iwamoto, N.Umesaki, M.Kamai, S.Endo and T.Morimura
The Seventh International Symposium on Plasma Chemistry
July 1-5, 1985, Eindhoven, The Netherlands.
- 5) Characterization of Plasma-Sprayed Titanium Aluminates by Electron Spin Resonance Spectroscopy
N.Iwamoto, Y.Makino, S.Endo and T.Morimura
Thin Solid Films, in press.
- 6) The Effect of Pretreatments of Metals on Bond Adhesion
N.Iwamoto, Y.Makino, N.Umesaki, S.Endo and H.Kobayashi
The Tenth International Thermal Spraying Conference
May 2-6, 1983, Essen, F.R.G.
- 7) Characterization of Plasma-Sprayed and Whisker-Reinforced Alumina Coatings
N.Iwamoto, Y.Makino, N.Umesaki, S.Endo, T.Morimura and K.Niwano
International Conference on Metallurgical Coatings
April 15-19, 1985, Los Angeles, CA, U.S.A.
The Journal of Vacuum Science and Technology, contributing.

- 8) Thermally Stimulated Exoelectron Emission of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings
N.Iwamoto, Y.Makino and S.Endo
The Eighth International Symposium on Exoelectron Emission and Applications
August 25-30, 1985, Osaka, Japan.
Japanese Journal of Applied Physics, contributing.
- 9) Characterization of Ar⁺ ion Irradiated Alumina Coatings
N.Iwamoto, Y.Makino, S.Endo, N.Itoh and N.Matsunami
The First International Conference on Fusion Reactor Materials
December 3-6, 1984, Tokyo, Japan.
Journal of Nuclear Materials, 133&134 (1985) 736.

その他の発表論文

- 1) S-character of Cd⁺ Centre in γ -irradiated Alkali-Silicate Glasses
N.Iwamoto, Y.Makino and S.Endo
Journal of Materials Science, 20 (1985) 2215.
- 2) Effect of Manganese Substitution for Nickel on Neutron Irradiated Weldments of Austenitic Stainless Steel
N.Iwamoto, Y.Makino, N.Abe, Y.Arata, S.Endo, Y.Higashiguchi, T.Yamase, Y.Fukase and T.Oda
Journal of Materials Science Letters, 4 (1985) 113.

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、直接の御指導を賜りました大阪大学溶接工学研究所教授岩本信也先生に厚く御礼申し上げます。

本論文の作成に際して、御指導を賜りました大阪大学工学部教授幸塚善作先生，藤田広志先生に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、御指導をいただきました名古屋大学理学部教授伊藤憲昭先生，同助手松波紀明先生，大阪大学産業科学研究所教授川西政治先生，鉄鋼短期大学助教授小林弘旺先生，科学技術庁金属材料技術研究所室長北原繁先生に感謝いたします。

また、本研究に対して御指導と御協力をいただきました大阪大学溶接工学研究所巻野勇喜雄先生，梅咲則正先生，釜井正善様ならびに岩本研究室の皆様にご御礼申し上げます。