

氏名	まつばら まなぶ 松原 学
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 11 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料加工学専攻
学位論文題目	プラズマ溶射を用いた高機能皮膜の作製および評価
指導教官	東北大学教授 花田 修治
論文審査委員	主査 東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 川崎 亮 東北大学教授 粉川 博之

論 文 内 容 要 旨

Ni 基超合金に代わる次世代の高温構造材料として期待される Nb 基合金において、機械的性質の改善もさることながら、耐酸化性の改善も望まれている。機械的性質に関しては、 Nb_3Al に代表される金属間化合物および固溶体合金、さらにこれらをマトリックスとした複合材料の研究に大きな成果が見出されている。これに対し、耐酸化性改善に関する研究は遅れているのが現状で、実用化を目指し積極的な研究が望まれる。従来、構造材料の耐酸化性向上には、Al, Si および Cr 等、酸素との親和力が強く緻密な酸化物セラミックを合金表面上に形成させる第 3 元素添加による方法が採られてきた。Nb 基合金においても、第 3 元素添加により耐酸化性は向上するが、同時に優れた高温強度の低下を招いてしまう。Ni 基超合金の耐用温度を超える超高温域での実用を目指す Nb 基合金の開発では、機械的性質と耐酸化性の両方の改善を必要とするが、合金化のみの開発ではもはや困難であり、Nb 基合金により機械的特性を持たせ、表面改質により形成させたセラミック皮膜により耐酸化性を持たせる方法が有力であると考えられる。

多種多様ある表面改質法の中でプラズマ溶射は、熱源が高温度、高エネルギー密度であるため、セラミック等の難溶解材の皮膜形成に適している。また、Nb 基合金の使用が期待されるジェットエンジンやガスタービンのブレードには、比較的厚い耐酸化皮膜が必要とされているため、成膜速度が PVD や CVD 等他の改質法に比べ著しく速いプラズマ溶射法は、工業的にも優れた改質法である。さらに、減圧不活性ガス雰囲気で行うと欠陥の少ない皮膜の作製が可能であり、また、基材である Nb 基合金の酸化も抑えることが可能である。このため、Nb 基合金の高温耐酸化性の改善には、減圧プラズマ溶射を用いた耐酸化セラミック皮膜の作製が有効であると考えられる。

そこで本論文では、減圧プラズマ溶射を用い耐酸化セラミック皮膜を作製し、Nb 基合金の耐酸化性を改善することを目的とした。

第1章は緒論で、研究の背景、目的を述べ、Nb基合金の耐酸化性改善方法として取り上げたプラズマ溶射について触れ、さらに本研究で用いたプラズマ溶射コンポジット作製装置の特徴について説明した。

第2章は、プラズマ溶射を用いた Al_2O_3 皮膜の作製として、Nb基合金の耐酸化性改善皮膜に、高温での酸化特性と熱的安定性、Nbとの線膨張係数(α)の差から Al_2O_3 を選択し、プラズマ溶射により Al_2O_3 皮膜を作製した。プラズマ溶射した Al_2O_3 皮膜は多孔質で、as-sprayでは耐酸化皮膜として良好な皮膜は得られなかった。そこで、皮膜を緻密化するため、高温静水圧圧縮(HIP)処理およびレーザー処理を行ったが、皮膜中に生じる割れや基材界面での剥離を抑えられず、良好な皮膜を得るのは困難であった。ここでは、耐酸化性改善皮膜として良好な皮膜は得られなかったが、多孔質でさらに溶着粒子中および粒子間に微視的欠陥を多数有する Al_2O_3 皮膜の、応力緩和層としての有効性を提言した。

第3章は、プラズマ溶射した Al_2O_3 - MoSi_2 皮膜の耐酸化性として、酸化物セラミック以外でNb基合金の耐酸化性改善が期待される皮膜材に MoSi_2 を選択した。 MoSi_2 は、酸化雰囲気中で表面に形成される SiO_2 スケールにより耐酸化性を発揮するが、 α の違いによるスケールの離脱、Nbと熱力学的に不安定であるため、界面で反応相が生成し、これが皮膜剥離の原因になる、等の問題を有する。これら問題を低減させる方法として、第2章において応力緩和層として有効と考えられ、またNbと熱力学的に安定な Al_2O_3 との複合化を試みた。そして、プラズマ溶射によりNb基材に対し Al_2O_3 - MoSi_2 皮膜(以下、複合皮膜)を作製し、大気中、1473 Kにおいて酸化試験を行った。比較のため、 Al_2O_3 および MoSi_2 単体皮膜も作製した。その結果、 Al_2O_3 溶射試料においては、1473 Kまでの昇温中にNbは酸化された。これは、皮膜中の欠陥を酸素が容易に透過し基材に至るためと思われる。 MoSi_2 溶射試料においては、1473 Kで数h形状に変化は見られなかったが、24h後にはNbは酸化され皮膜は剥離していた。これは、初期の数hは MoSi_2 表面上に形成した SiO_2 が酸素の透過を防いでいたが、時間の経過とともに基材界面で反応相が生じ、体積変化により亀裂が発生し、ここを酸素が透過し基材Nbが酸化されたものと思われる。これらに対し、複合皮膜を溶射した試料においては、100hの酸化試験後も形状に変化は見られず、良好な耐酸化性を示した。重量変化を測定した結果、これまで測定されたバルクのNb基合金より変化量は小さかった。これらは、 MoSi_2 表面に形成した緻密な SiO_2 が酸素の透過を抑制し、層状に堆積した Al_2O_3 層が皮膜中に生じる応力を緩和し、さらに基材界面における反応相生成による割れの発生、進展を防ぐためである。熱重量分析(TG)を用い、複合皮膜の重量増加を詳細に調べた結果、 MoSi_2 量が多いと重量増加が少ないことが明らかとなった。これは、 MoSi_2 量が多いと、気相に逃げる MoO_3 量が多くなるため、見かけ上重量増加が少ないものと考えられる。また、皮膜表面上に SiO_2 層が連続的に形成されないと、 Al_2O_3 層を容易に酸素が透過し、皮膜内部で MoSi_2 と酸素が反応することが明らかになった。

第4章は、プラズマ溶射した Al_2O_3 - MoSi_2 皮膜と基材Nb間の界面特性として、第3章において優れた耐酸化性を示した複合皮膜と基材Nbとの界面特性を、熱衝撃試験、熱サイクル試験および引張せん断試験によ

り調べた。ここでは、 MoSi_2 とNbの界面に形成する反応相の影響を調べるために、 Al_2O_3 をアンダーコートした試料においても同様に試験を行った。その結果、1473 Kからの水中急冷による熱衝撃試験、1473 Kと室温を繰り返す熱サイクル試験においては、 Al_2O_3 をアンダーコートした試料は両試験とも剥離は観察されず、アンダーコート無しの試料では剥離が観察された。剥離は界面に形成した反応相において生じていた。剥離の原因を詳細に調べた結果、Siの速い拡散によって生じるカーケンドールボイドの凝集によることが明らかとなった。これから、基材Nbと MoSi_2 の接触面を無くすことが必要で、それには Al_2O_3 が有効であることが明らかになった。せん断密着力試験の結果、 Al_2O_3 皮膜の密着強さ(F)は、7.5 MPaであった。今後、 Al_2O_3 アンダーコート層の密着力の向上が必要であり、改善策として皮膜の傾斜機能(以下、FGM)化などが考えられる。

第5章は、プラズマ溶射したセラミック皮膜の線膨張係数の測定として、プラズマ溶射により作製した Al_2O_3 、 Al_2O_3 -50% MoSi_2 (以下、50% MoSi_2)および MoSi_2 の α を測定した。その結果、 Al_2O_3 、50% MoSi_2 、 MoSi_2 ともに1300 K 辺りから収縮し、1600 Kでは初期寸法より小さくなった。これは、 γ - Al_2O_3 が α - Al_2O_3 に、 β - MoSi_2 が α - MoSi_2 にそれぞれ変態するときの体積収縮による。また、すべて α - Al_2O_3 に変態した溶射皮膜の α は、緻密なバルク材より大きく、すべて α - MoSi_2 に変態した溶射皮膜の α は、緻密なバルク材と同程度の大きさを有した。50% MoSi_2 溶射皮膜の α は、 Al_2O_3 と MoSi_2 溶射皮膜の中間的な挙動を示した。

第6章は、プラズマ溶射による傾斜機能皮膜の作製および評価として、 α の違いによる熱応力の低減や、界面の密着力等を向上させる方法として有効な、FGM皮膜の作製を試みた。FGM皮膜として、水素化脱水素処理法により作製したNb-AI粉末と Al_2O_3 粉末を用い、プラズマ溶射によりFGM皮膜を再現性良く作製するための溶射条件の詳細な検討を行った。さらに、作製したFGM皮膜を、マイクロピッカーによる剥離試験、レーザー照射による熱衝撃試験により評価した。その結果、FGM皮膜を再現性良く作製するには、予熱温度、溶射圧力雰囲気、溶射距離に大きく依存することが分かった。また、溶射材料によって基材への付着力が大きく異なるため、粉末送給も制御が必要であった。検討した溶射条件をもとにFGM皮膜を作製した結果、ほぼ設計した通りの組成で傾斜した良好なFGM皮膜を作製することに成功した。FGM皮膜に対し、マイクロピッカーによる剥離試験を行った結果、1 kgfのピッカー荷重には十分耐えられる界面強度を有していた。また、基材との界面に100%Nb-AI層を溶射したFGM皮膜においては、レーザー熱衝撃試験でも表面 Al_2O_3 層に縦割れが発生するだけで基材との界面で剥離を起こさなかった。この皮膜にさらに多数回レーザー照射を行い、皮膜表面層のクラックを皮膜内部まで進展させた場合、クラック先端はNb-AI層で止まっていた。これから、皮膜のFGM化は、セラミック皮膜の不安定破壊を抑制することも明らかとなった。

第7章は総括で、本研究によって得られた成果および課題についてまとめた。

審査結果の要旨

Ni 基超合金に代わる次世代の超高温構造材料として期待されている Nb 基合金において、高温耐酸化性の改善が望まれている。Nb 基合金の目指す 1500 K を越える超高温域では、機械的特性を劣化させることなく合金化によって耐酸化性を改善することは不可能であり、表面改質技術の確立が不可欠である。本論文では表面改質法にプラズマ溶射を取り上げ、耐酸化皮膜として Nb 基合金と線膨張係数が近い Al_2O_3 、 MoSi_2 および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2$ 複合材を作製し、耐酸化性、皮膜と基材間の界面特性を評価することを目的としたものであり、全編 7 章で構成されている。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景、目的等について述べている。

第 2 章では、プラズマ溶射により Al_2O_3 皮膜を作製し、HIP およびレーザー処理により緻密化を試み、 Al_2O_3 皮膜の応力緩和層としての有効性を見出している。

第 3 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2$ 複合皮膜の耐酸化性を調べ、皮膜表面に連続的に形成した SiO_2 が酸素の透過を防ぎ、層状に堆積した Al_2O_3 が皮膜中の応力を緩和することにより、優れた耐酸化性を示すことを明らかにしている。

第 4 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2$ 複合皮膜と基材 Nb 間の界面特性を調べている。その結果、 MoSi_2 と Nb の接触面において、カーケンドールポイドが生成して熱衝撃および熱サイクル特性が低下することを示し、これを抑制するためには Al_2O_3 のアンダーコートが有効であることを明らかにしている。

第 5 章では、プラズマ溶射により作製した Al_2O_3 、 MoSi_2 および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2$ の線膨張係数を測定し、異相を含む溶射皮膜の熱膨張特性は、緻密なバルク材とは異なることを明らかにしている。

第 6 章では、プラズマ溶射条件を検討することにより Nb-Al と Al_2O_3 の傾斜機能皮膜を設計通りに作製できることを示すとともに、作製した傾斜機能皮膜が高い界面強度を有すること、さらに皮膜の不安定破壊が抑制されることを明らかにしている。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、プラズマ溶射により作製した Al_2O_3 と MoSi_2 の複合皮膜が Nb 基合金の耐酸化性改善に有効であることを明らかにするとともに、さらに耐酸化性を向上させるうえでの問題点の指摘およびその解決法を提案したもので、材料加工学の発展に寄与するところは少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。