

# 熱応力緩和型板状傾斜機能材料の 試作と評価 - I -

1998年 3月

動力炉・核燃料開発事業団  
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-chō, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-Ken, 311-13, Japan

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

## 熱応力緩和型板状傾斜機能材料の試作と評価 -I-

林 和範\*、加納 茂機\*、平川 康\*\*、吉田 英一\*\*

### 要旨

熱応力緩和を目的とした板状の傾斜機能材料の試作を行い、特性評価を行った。減圧プラズマ溶射法により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とSUS316L系または $\text{Y}_2\text{O}_3$ とSUS316L系において、SUS316Lを基板とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3$ の組成が0%から100%まで20%おきに変化するようにした6層構造の板状傾斜機能材料を形成した。皮膜断面の観察からクラックなどの欠陥は見られず、硬度は基板から表面に向かって連続的に上昇した。また、X線回折から、SUS316Lおよび $\text{Y}_2\text{O}_3$ は原料粉末と皮膜で構造変化は見られなかったが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は皮膜に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が見られた。この試作材について、823Kまたは923Kのナトリウムに3.6Ms (1000時間)の浸漬試験を実施したところ、傾斜機能皮膜に剥離やクラックが生じ、溶射粒子間の結合力に問題があることが明らかとなった。これを改善するために、溶射時の雰囲気圧力を変化させて皮膜を作成し、断面組織観察、硬度測定および構造解析を行った。その結果、圧力が高い溶射条件で形成した皮膜の方が、ち密になる傾向があったため、その条件で傾斜機能材料の試作を行った。

---

\*大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

\*\*大洗工学センター 安全工学部 機器構造安全工学室

## Formation and evaluation of functionally gradient material for thermal stress relaxation -I-

Kazunori Hayashi\*, Shigeki Kano\*, Yasushi Hirakawa\*\* , Eiichi Yoshida\*\*

### Abstract

Planar specimens of functionally gradient material (FGM) for thermal stress relaxation in fast reactor environment were formed and evaluated. FGMs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SUS316L system and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -SUS316L system were deposited on SUS316L substrates by low pressure plasma spraying. The deposited coatings with 6 layers in which the ratio of ceramics/SUS316FR changes from 0 to 100% by 20% were successfully formed. Cross-sectional observation of the coatings showed no cracks and the hardness in the coating increased continuously from the substrate to the surface. From the results of X-ray diffraction, there were no changes in the structure of SUS316L and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  between the powder and the coating. On the contrary, in the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase was detected in the coating formed from  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder. The specimens were exposed in liquid sodium at 823K or 923K for 3.6Ms(1000h). The coatings were damaged with many cracks in liquid sodium. It was revealed that the bonding strength between the sprayed particles were not sufficient. To improve the stability in liquid sodium, another specimens were formed with changing the chamber pressure during deposition. From the microstructural inspections of the specimens, the coating formed at higher chamber pressure showed less porosity.

---

\*Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC, PNC.

\*\*Structure Safety Engineering Section, Safety Engineering Division, OEC, PNC.

目次

|                      |   |
|----------------------|---|
| 1. はじめに              | 1 |
| 2. 試作および評価－その1       | 1 |
| 2-1. 実験方法            | 2 |
| 2-2. 実験結果            | 2 |
| 2-2-1. 試作材の金相試験      | 2 |
| 2-2-2. 試作材のナトリウム浸漬試験 | 3 |
| 3. 試作および評価－その2       | 4 |
| 3-1. 実験方法            | 4 |
| 3-2. 実験結果            | 4 |
| 4. まとめ               | 6 |
| 参考文献                 | 7 |

## 図表リスト

|   |    |
|---|----|
| 表1. 作成した溶射皮膜の構造.  | 8  |
| 表2. 溶射条件.   | 8  |
| 表3. 溶射皮膜のビッカース硬度.   | 8  |
| 図1. 減圧プラズマ溶射法の模式図.  | 9  |
| 図2. 試作した傾斜機能材料の構造を示す模式図.  | 10 |
| 図3. $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織の光顕写真.                             | 11 |
| 図4. $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面のビッカース硬度分布.                          | 12 |
| 図5. $Y_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面のビッカース硬度分布.                           | 13 |
| 図6. $Al_2O_3$ の原料粉末および溶射皮膜のX線回折結果.                              | 14 |
| 図7. $Y_2O_3$ の原料粉末および溶射皮膜のX線回折結果.                               | 15 |
| 図8. $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面のCMA観察.                              | 16 |
| 図9. $Y_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面のCMA観察.                               | 17 |
| 図10. ナトリウム浸漬前後の $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能材料の外観写真.                      | 18 |
| 図11. ナトリウム浸漬前後の $Y_2O_3$ /SUS傾斜機能材料の外観写真.                       | 19 |
| 図12. 823Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真. | 20 |
| 図13. 923Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真. | 21 |
| 図14. 823Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Y_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真.  | 22 |
| 図15. 923Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Y_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真.  | 23 |
| 図16. SUS316L溶射皮膜の断面組織の光顕写真.                                     | 24 |
| 図17. $Al_2O_3$ 溶射皮膜の断面組織の光顕写真.                                  | 26 |
| 図18. 20% $Al_2O_3$ -80%US316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.                  | 28 |
| 図19. 40% $Al_2O_3$ -60%SUS316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.                 | 30 |
| 図20. 60% $Al_2O_3$ -40%SUS316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.                 | 32 |
| 図21. 80% $Al_2O_3$ -20%SUS316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.                 | 34 |
| 図22. $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織の光顕写真.                            | 36 |
| 図23. $Al_2O_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面のビッカース硬度分布.                         | 37 |
| 図24. 20% $Al_2O_3$ -80%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.                 | 38 |
| 図25. 40% $Al_2O_3$ -60%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.                 | 41 |
| 図26. 60% $Al_2O_3$ -40%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.                 | 44 |

|   |     |
|---|-----|
| 図27. 80% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真. | 4 7 |
| 図28. $\text{Al}_2\text{O}_3$ /SUS傾斜機能皮膜の断面組織のSEM写真.           | 5 0 |
| 図29. SUS316Lの原料粉末のX線回折結果.                                     | 5 3 |
| 図30. SUS316Lの溶射皮膜のX線回折結果.                                     | 5 4 |
| 図31. $\text{Al}_2\text{O}_3$ の原料粉末のX線回折結果.                    | 5 5 |
| 図32. $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶射皮膜のX線回折結果.                    | 5 6 |

## 1. はじめに

高速炉容器内構造等のナトリウム中で、原子炉トリップ時等に急激な熱衝撃にさらされる熱的環境の厳しい部分では、耐熱特性に優れた材料が求められる。耐熱特性を向上させるため、金属材料表面にセラミックス被覆を施す方法があるが、温度勾配が大きく、また熱衝撃も加わる環境では、金属材料とセラミックス材料の熱膨張の差により、界面部に大きな熱応力が生じ、皮膜に亀裂が生じたり、剥離が起こる危険性がある。界面部で発生する熱応力を緩和する有効な手段として、表面のセラミックスから基材である金属へ連続的に組成・構造を変化させて表層組織を形成する、いわゆる傾斜構造皮膜を付与する手法が考えられ、これにより材料表層の種々の熱的物性（熱伝導率、熱膨張率等）を連続的に変化させることができ熱応力の緩和が期待される。

これまで、種々の目的で傾斜機能材料が形成されており、これを形成する方法としては、気相析出法、焼結法、スラリーディップ法等、様々な方法がある[1,2]が、本研究では減圧プラズマ溶射法を用いた。減圧プラズマ溶射法とは、減圧（代表的に20～200mbar）に真空排気したチャンバー内でプラズマ溶射を行うもので、通常の大気中での溶射法に比べ、

- ・緻密で密着性の高い皮膜を形成することができる、
- ・金属皮膜を形成するとき、酸化の影響を少なくすることができる、
- ・基板を加熱して溶射することで、厚膜が形成できる、

等の特徴をもつ。

このプロセスの概念を図1に示す。減圧雰囲気中で発生させたArガスやAr/H<sub>2</sub>混合ガスのプラズマジェット中に原料粉末を吹き込むと、粉末はプラズマジェット中で加熱・溶融される間に加速されて、基板上に堆積する。このとき、加速された溶融粒子は大きな運動量をもって基板にたたきつけられるため、偏平化し広がることで皮膜は緻密化する。プラズマジェット中に吹き込む粉末の組成を徐々に変化させると、厚み方向に、その組成変化に応じた皮膜が形成できることになる。

本研究では、耐ナトリウム腐食性および耐熱性に優れると考えられるセラミックスとSUS316Lの系において、減圧プラズマ溶射法を用いて膜厚方向に徐々に組成を変化させ、材料表面がセラミックス、基材部でSUS316Lとなるような耐ナトリウム腐食性および耐熱性に優れる板状傾斜機能材料を開発することを目的とした。

## 2. 試作および評価—その1

これまでの焼結セラミックスのナトリウムとの耐食性を調べた結果から、高純度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物はナトリウムとの共存性が良好であることが明らかになっている[3]。今回試作に用いるプラズマ溶射法は、材料の溶融・凝固プロセス



であることから、材料の融点が低く、さらに液相の温度範囲が広いものほど好ましい。そこで、今回は金属材料として、SUS316Lを、セラミックス材料として $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ を選択し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とSUS316Lの板状傾斜機能材料（以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ ）および $\text{Y}_2\text{O}_3$ とSUS316Lの板状傾斜機能材料（以下、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ ）の試作および評価を行った。

## 2-1. 実験方法

基板として直径25mm、高さ10mmのSUS316L製円柱状試料を用い、その底面に皮膜を形成した。基板は脱脂洗浄後、成膜面をサンドブラストにより粗面化し、溶射チャンバーにセットした。真空排気後、 $\text{Ar}/\text{H}_2$ 混合ガスのプラズマジェットを発生させ、逆極性移行型アークによる表面のクリーニングを行った後、粉末を吹き込み、傾斜機能皮膜を形成した。使用した溶射粉末は、SUS316Lは粒度が $45\mu\text{m}$ 以下のガスアトマイズ粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、純度が99.8%以上で平均粒径が $20.2\mu\text{m}$ の熔融粉碎粉、また $\text{Y}_2\text{O}_3$ は、純度が99.95%以上で平均粒径が $18.2\mu\text{m}$ の熔融粉碎粉であった。傾斜構造は図2に示す様に、SUS316Lが100%の層を第一層とし、それからSUS316Lとセラミックス（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）が20%ずつ変化するように組成を変化させ、最外層はセラミックス100%となるような6層構造とした。各層の厚みは $200\mu\text{m}$ を目標とした。試作材に対し、組織の断面観察、X線回折、断面の硬度分布測定および組成分析を行い、さらにナトリウムとの共存性を調べるために、ナトリウム浸漬試験を行った。ナトリウム浸漬条件は、ナトリウム温度が823Kおよび923K（550℃および650℃）で、浸漬時間は3.6Ms（1000時間）であった。ナトリウム浸漬後の試作材は、外観観察および断面組織観察を行った。

## 2-2. 実験結果

### 2-2-1. 試作材の金相試験

作成した試作材は、いずれも $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3$ の組成が0%から100%まで20%おきに変化するようにした6層構造の積層体である。図3に試作した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ 傾斜機能皮膜の断面組織の光顕写真を示す。同図において、白くみえる方が金属で、黒く見えるほうがセラミックスである。基板から、金属が100%の層から順次、層状にセラミックスの分量が増加する層が形成されている。溶射ままの試料の断面を光顕観察する限りにおいては、割れやクラックなどの欠陥は見られず、健全な傾斜機能構造が形成されている。これは $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ においても同様であった。

図4に断面の硬度分布を示す。個々の測定点には、ばらつきが見られるが、定性的に表面側から基材に向かって連続的に硬度は低下している。これは図3に示した組織と対応し、金属とセラミックスの比に応じて硬度は変化している。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ では、表面の硬度が約 $1200\text{kg}/\text{mm}^2$ と大きく、それから基材であるSUSの硬度（ $140\text{kg}/\text{mm}^2$ ）

に向かって徐々に低下した。図5に示すように、 $Y_2O_3/SUS$ でも硬度分布は $Al_2O_3/SUS$ と同様の傾向を示した。ただし、 $Y_2O_3/SUS$ では、表面の硬度が約 $550\text{kg/mm}^2$ であり、 $Al_2O_3/SUS$ の約半分であった。これは、 $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ の硬度差を反映したものと考えられる。

溶射前後の構造変化を調べる目的で、原料粉末および溶射皮膜のX線回折を行った。図6に $Al_2O_3$ の結果を示す。 $Al_2O_3$ では、原料粉末に、一部、六方晶 (hexagonal) が含まれているものの、菱面体晶 (rhombohedral;  $\alpha-Al_2O_3$ ) が主体であるのに対し、溶射皮膜では、菱面体晶を含む立方晶 (cubic;  $\gamma-Al_2O_3$ ) 主体の構造に大きく変化していた。 $Al_2O_3$ の場合、熱力学的に安定な相は $\alpha-Al_2O_3$ であるが、溶射時の熱履歴により、菱面体晶から準安定の立方晶に変化したものが急冷されたためと考えられる。一方、 $Y_2O_3$ では、原料粉末、溶射皮膜共に、立方晶の構造を示した。これを図7に示す。 $Y_2O_3$ の場合、立方晶が高温でも安定な相であるため、溶射皮膜でも立方晶であったと考えられる、ただし、X線回折強度は、原料粉末に比べ、溶射皮膜では大きく低下した。これは溶射皮膜では急冷されることから、十分に結晶化しなかったためと考えられる。

$Al_2O_3/SUS$ の断面のEPMA観察結果を図8に示す。ここでは、FeおよびAlの特性X線で撮影したマッピングを示し、それぞれを紺色および赤色で表示してある。図8に示した光顕写真でも見られたように、Fe (SUS316) およびAl ( $Al_2O_3$ ) の組成比率は段階的に変化しており、傾斜機能構造が形成されていることが確認できた。図9に $Y_2O_3/SUS$ のEPMA観察結果を示す。ここでも、 $Al_2O_3/SUS$ と同様、Fe (SUS316) およびY ( $Y_2O_3$ ) の組成比率は段階的に変化しており、傾斜機能構造が形成されていることが確認できた。

## 2-2-2. 試作材のナトリウム浸漬試験

試作した傾斜機能材料のナトリウムとの共存性を調べるために、液体ナトリウム浸漬試験を実施した。 $Al_2O_3/SUS$ および $Y_2O_3/SUS$ の823Kまたは923Kのナトリウムに3.6Ms浸漬した後の外観写真を、それぞれ図10および図11に示す。823Kのナトリウムに浸漬した $Al_2O_3/SUS$ では、傾斜機能皮膜が基板との界面で完全に剥離した。その他の浸漬試験片では、傾斜機能皮膜の剥離は起こらなかったが、フレーク状の層間剥離が多数観察された。図12および図13にナトリウム浸漬後の $Al_2O_3/SUS$ の断面組織の光顕写真およびルーペで観察した模式図を示す。823Kのナトリウム浸漬で剥離した皮膜においても、傾斜機能皮膜にはクラックや層間剥離がみられた。923Kのナトリウムに浸漬した $Al_2O_3/SUS$ では、皮膜の基板からの完全剥離は見られなかったものの、皮膜にクラックや層間剥離が見られた。図14および図15に $Y_2O_3/SUS$ の断面組織写真およびルーペで観察した模式図を示す。ここでも $Al_2O_3/SUS$ と同様、皮膜にクラックや層間剥離がみられ、ひどく損傷していた。特に、 $Y_2O_3$ の分量が高

い層ほど剥離が多い傾向が見られた。

今回試作したすべての板状傾斜機能材料において、ナトリウム浸漬試験により、クラックや層間剥離が観察された。傾斜機能皮膜は液体ナトリウムにより腐食されており、溶射粒子の結合力に問題があることが明らかとなった。

### 3. 試作および評価—その2

前章に示した様に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ 系および $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ 系の傾斜機能材料において、ナトリウム浸漬試験により、クラックや剥離が生じ、溶射粒子間の結合力に問題があることが明らかとなった。図12から図15に示した様に、層間剥離やクラックが観察された場所は、試験片の中央部や端部と様々で、各組成の層の性質に問題があるのか、傾斜機能構造に問題があるのかを判別できない。そこで、ここでは、材料系を $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ 系に絞り、各層単独の溶射皮膜（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜、SUS316L皮膜または種々の混合比率の $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SUS316L皮膜）を作成し、それぞれの単独皮膜での特性評価を行うこととした。この際、溶射条件を変化させることによって、種々の組成の $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SUS316L混合皮膜を溶射条件を変化させて形成し、形成された皮膜の特性およびナトリウム腐食特性を調べることにした。また、それぞれの組成の皮膜の断面観察から緻密度の高い皮膜が形成できる溶射条件を選択し、その溶射条件を用いて傾斜機能構造の皮膜を作成した。

#### 3-1. 実験方法

用いた基板は前章と同様、直径25mm、高さ10mmのSUS316L製円柱状試料であり、その底面に皮膜を形成した。基板は脱脂洗浄後、成膜面をサンドブラストにより粗面化し、溶射チャンバーにセットした。真空排気後、 $\text{Ar}/\text{H}_2$ 混合ガスのプラズマジェットを発生させ、逆極性移行型アークによる表面のクリーニングを行った後、粉末を吹き込み、傾斜機能皮膜を形成した。使用した溶射粉末は、SUS316Lは粒度が $45\mu\text{m}$ 以下のガスアトマイズ粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、純度が99.9%以上で平均粒径が $16\mu\text{m}$ の熔融粉碎粉であった。試作した皮膜の構造を表1に示す。これらの皮膜を形成する際に、溶射条件を変化させた。ここでは溶射装置の電源上の制約から、プラズマの出力（アーク電圧×アーク電流）を一定とし、溶射チャンバー圧力および溶射距離（プラズマガンから基板までの距離）を変化させた。ここで溶射距離も同時に変化させたのは、雰囲気圧力の増加に伴い、プラズマジェットが短くなるためである。溶射条件を表2に示す。以下、チャンバー圧力が高い方から、条件A、条件Bおよび条件Cと呼ぶ。作成した試験片は断面組織観察、ビッカース硬度測定および表面のX線回折を行った。

#### 3-2. 実験結果

試作した試験片を切断・樹脂埋め込み後に研磨し、皮膜組織の観察を行った。図16から図21に溶射皮膜の顕微鏡写真を示す。すべての種類の皮膜において、チャンバー圧力が大きい方が、気孔が少なくなる傾向がある。よって、傾斜機能構造の皮膜の作成条件として、条件A、すなわちチャンバー圧力が180mbarの条件とした。この条件で作成した傾斜機能構造の皮膜断面の顕微鏡写真を図22に示す。図において、白く見える方がSUS316L、暗く見える方が $\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、基板から表面に向かって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とSUS316Lの組成が変化した傾斜構造が形成されているのがわかる。

上記断面観察から、気孔が少ない溶射皮膜（条件Aで作成した皮膜）について、試作材のビッカース硬度を測定した結果を表3に示す。表には、10点測定したときの、最大値、最小値および平均値を示す。SUS316単体の皮膜では $200\text{kg/mm}^2$ 程度であるが、これに $\text{Al}_2\text{O}_3$ の分量が増加するにつれ、硬度が上昇し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単体の皮膜硬度は約 $1200\text{kg/mm}^2$ であった。傾斜構造皮膜の断面の硬度を表面から基板に向かって測定したものを図23に示す。表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ から基板のSUS316Lに向かって、硬度は徐々に低下し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の分量が大きい程、硬度は上昇していることが分かる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SUS316Lの混合皮膜について、SEMで観察した二次電子像およびFeとAlの特性X線でのマッピングを図24から図27に示す。顕微鏡観察でも明らかのように、Fe（SUS316L）とAl（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が偏平化し、層状になった様子が観察された。図28には傾斜機能構造の皮膜のSEMで観察した二次電子像およびFeとAlの特性X線でのマッピングを示す。特性X線像から、皮膜の組成が傾斜的に変化しているのがわかる。

図29にSUS316Lの溶射粉末および溶射皮膜のX線回折結果を示す。検出された回折ピークはすべてSUS316Lからのピークであり、溶射前後での構造の変化は見られなかった。図30に $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶射粉末および溶射皮膜のX線回折結果を示す。前章で示した試作と同様、溶射粉末では、ほとんどが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるのに対し、溶射皮膜では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が検出されている。これはプラズマ溶射に伴う熱履歴により、準安定の立方晶に変化したものが急冷されたためと考えられる。

#### 4. まとめ

熱応力緩和を目的とした板状の傾斜機能材料の試作を行い、特性評価を行った。減圧プラズマ溶射法により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とSUS316L系または $\text{Y}_2\text{O}_3$ とSUS316L系において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3$ の組成が0%から100%まで20%おきに変化するようにした6層構造の板状傾斜機能材料の試作を行った。皮膜の断面観察から、組成が段階的に変化しているのが確認され、また、組成に応じて硬度も変化した。X線回折から、SUS316Lおよび $\text{Y}_2\text{O}_3$ には溶射前後の構造変化は見られなかったが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ では、溶射皮膜に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が検出された。これらの試作材について、823Kまたは923Kのナトリウムに3.6Msの浸漬試験を実施したところ、傾斜機能皮膜に剥離やクラックが生じ、溶射粒子間の結合力に問題があることが明らかとなった。これを改善するために、溶射時の雰囲気圧力を変化させて種々の皮膜を作成し、断面組織、硬度、構造解析を行った。その結果、圧力の高い溶射条件で形成した皮膜の方がち密になる傾向があったため、その条件で傾斜機能材料を試作した。この試作材について、ナトリウム浸漬試験を実施する予定である。

参考文献

1. 傾斜機能材料研究会編、傾斜機能材料、工業調査会、1993年.
2. J.Birch Holt, M.Koizumi, T.Hirai, Z.A. Munir : Functionally Gradient Materials, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993.
3. 館義昭：セラミックス、Vol.30 (1995) 989.

表 1. 作成した溶射皮膜の構造.

| 番号 | 表層組成                                  | 皮膜組成   | 基材      | 溶射条件 |
|----|---------------------------------------|--|---------|------|
| 1  | SUS316L                               | SUS316L  | SUS316L | 3条件  |
| 2  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | SUS316L+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | SUS316L | 3条件  |
| 3  | 混合皮膜                                  | 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80%SUS316L  | SUS316L | 3条件  |
| 4  | 混合皮膜                                  | 40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60%SUS316L  | SUS316L | 3条件  |
| 5  | 混合皮膜                                  | 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40%SUS316L  | SUS316L | 3条件  |
| 6  | 混合皮膜                                  | 80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%SUS316L  | SUS316L | 3条件  |
| 7  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (傾斜構造) | SUS316L+3+4+5+6+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SUS316L | 1条件  |

表 2. 溶射条件.

| 条件 | 作動ガス              | プラズマ出力 | チャンバー圧力 | 溶射距離  |
|----|-------------------|--------|---------|-------|
| A  | Ar+H <sub>2</sub> | 42kW   | 180mbar | 250mm |
| B  | Ar+H <sub>2</sub> | 42kW   | 140mbar | 275mm |
| C  | Ar+H <sub>2</sub> | 42kW   | 100mbar | 300mm |

表 3. 溶射皮膜のビッカース硬度.

|     | 1-A                   | 2-A                    | 3-A                   | 4-A                    | 5-A                    | 6-A                    |
|-----|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 最大値 | 234kg/mm <sup>2</sup> | 1377kg/mm <sup>2</sup> | 860kg/mm <sup>2</sup> | 1104kg/mm <sup>2</sup> | 1203kg/mm <sup>2</sup> | 1184kg/mm <sup>2</sup> |
| 最小値 | 189kg/mm <sup>2</sup> | 944kg/mm <sup>2</sup>  | 515kg/mm <sup>2</sup> | 624kg/mm <sup>2</sup>  | 759kg/mm <sup>2</sup>  | 745kg/mm <sup>2</sup>  |
| 平均値 | 217kg/mm <sup>2</sup> | 1222kg/mm <sup>2</sup> | 644kg/mm <sup>2</sup> | 831kg/mm <sup>2</sup>  | 963kg/mm <sup>2</sup>  | 1016kg/mm <sup>2</sup> |

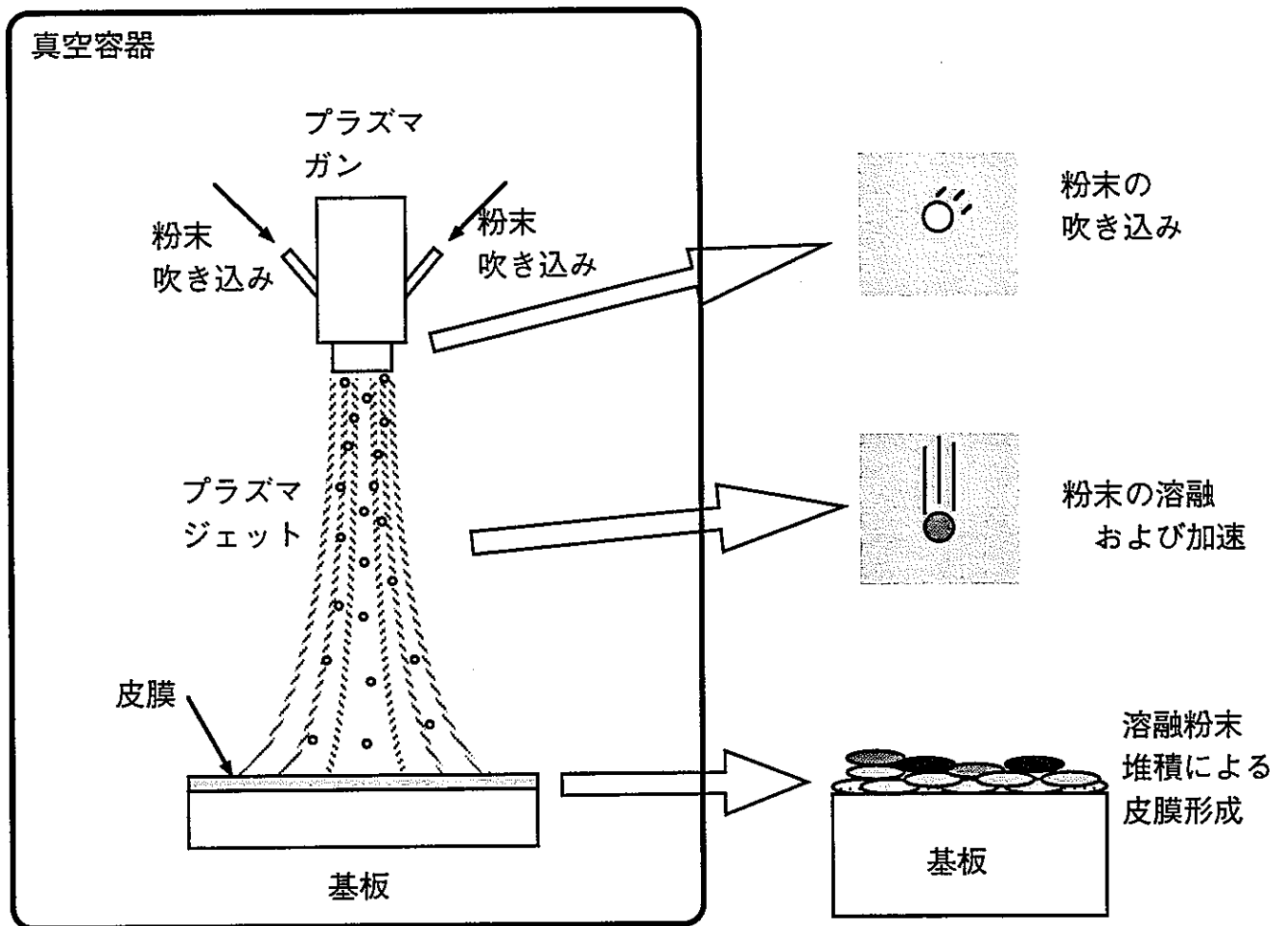


図1. 減圧プラズマ溶射法の模式図.



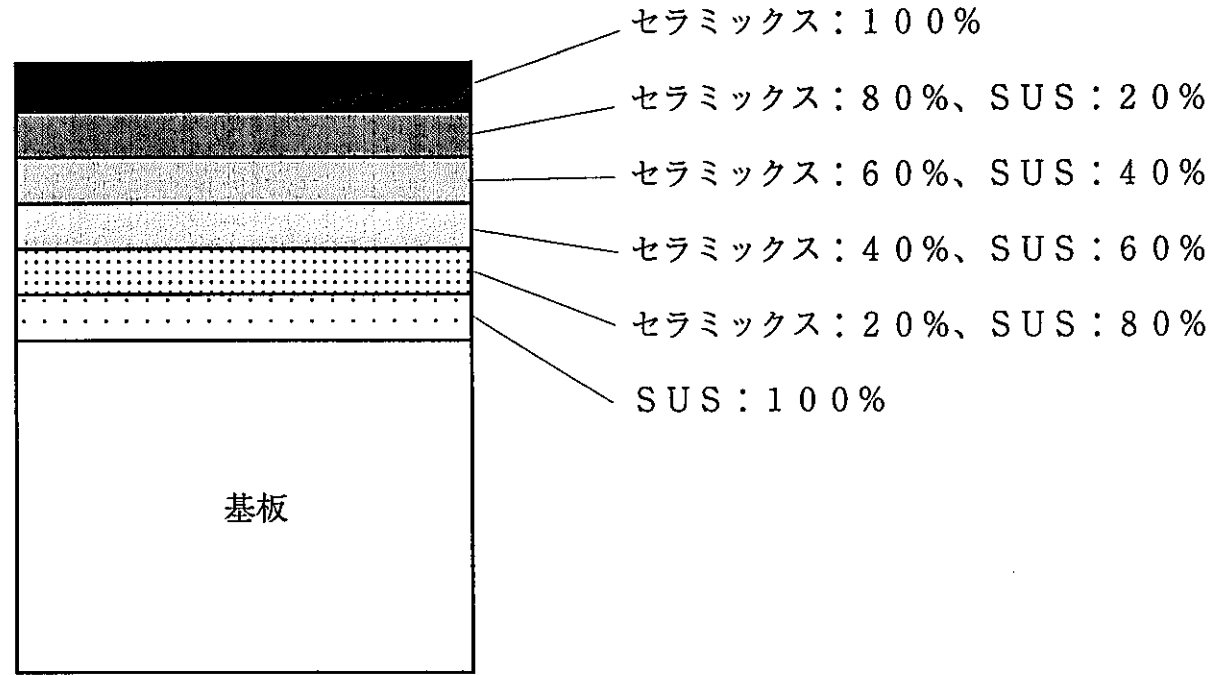


図2. 試作した傾斜機能材料の構造を示す模式図.

皮膜  
↑  
↓  
基板

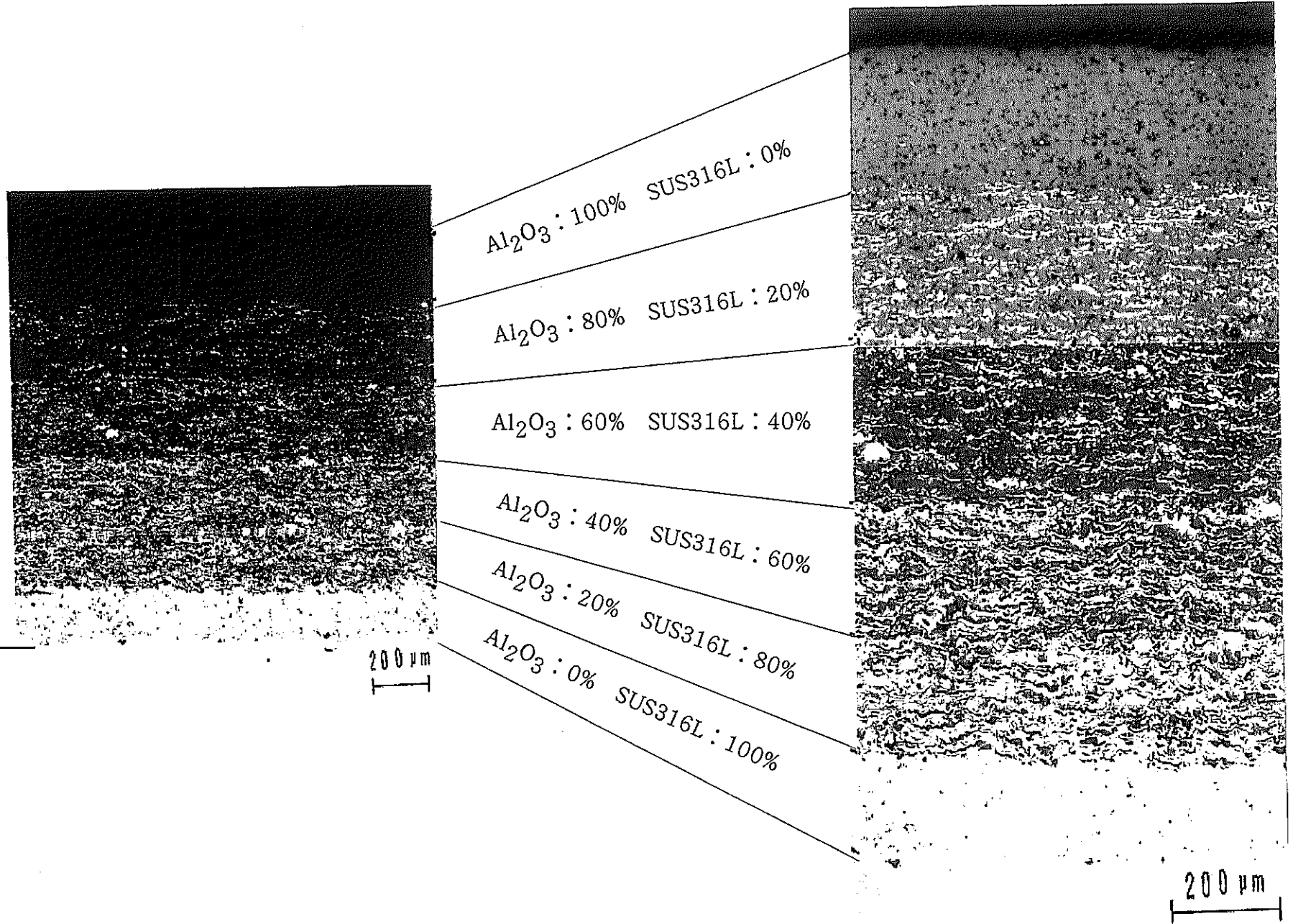


図3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS傾斜機能皮膜の断面組織の光顕写真.

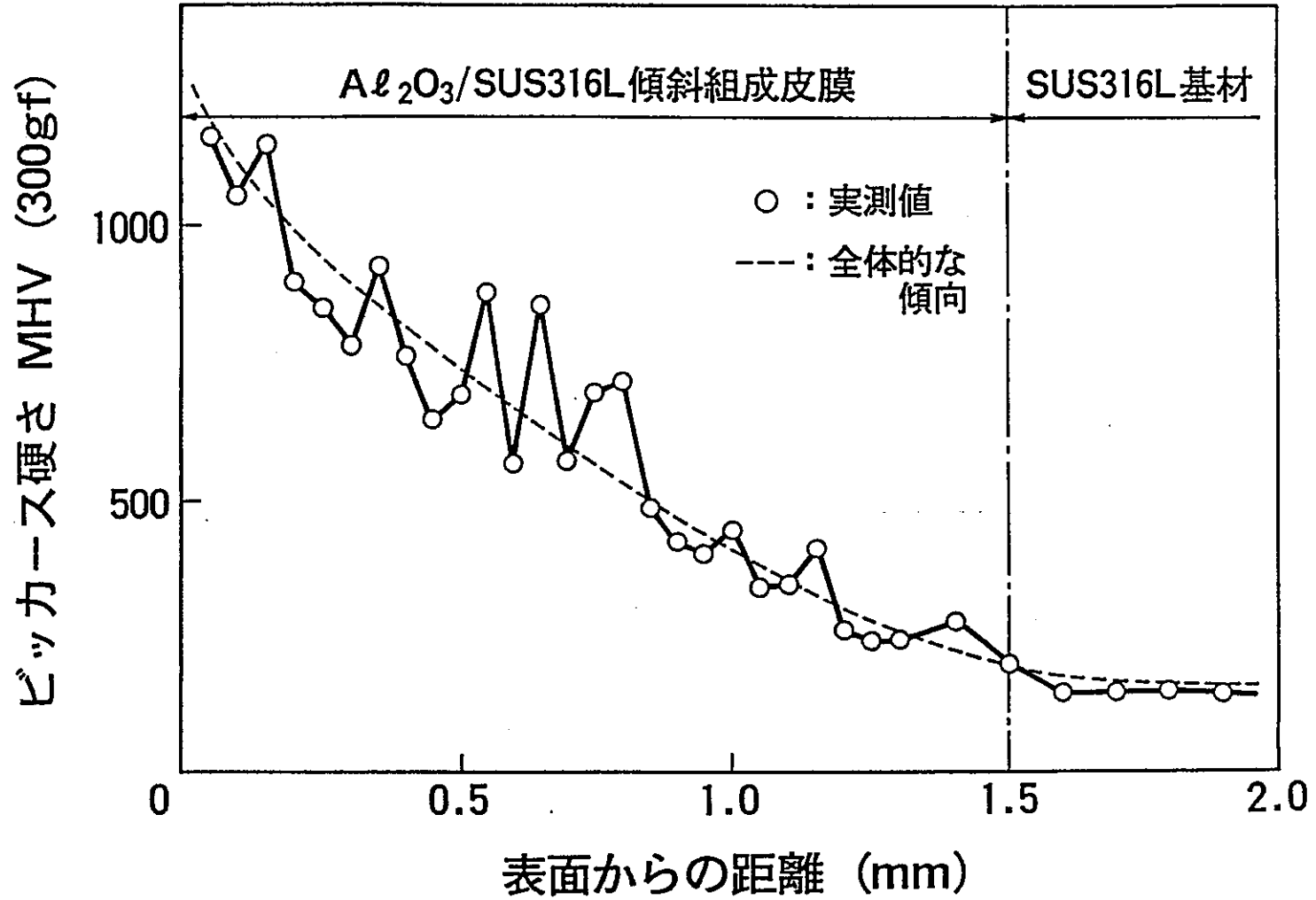


図4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS傾斜機能皮膜の断面のビッカース硬度分布.

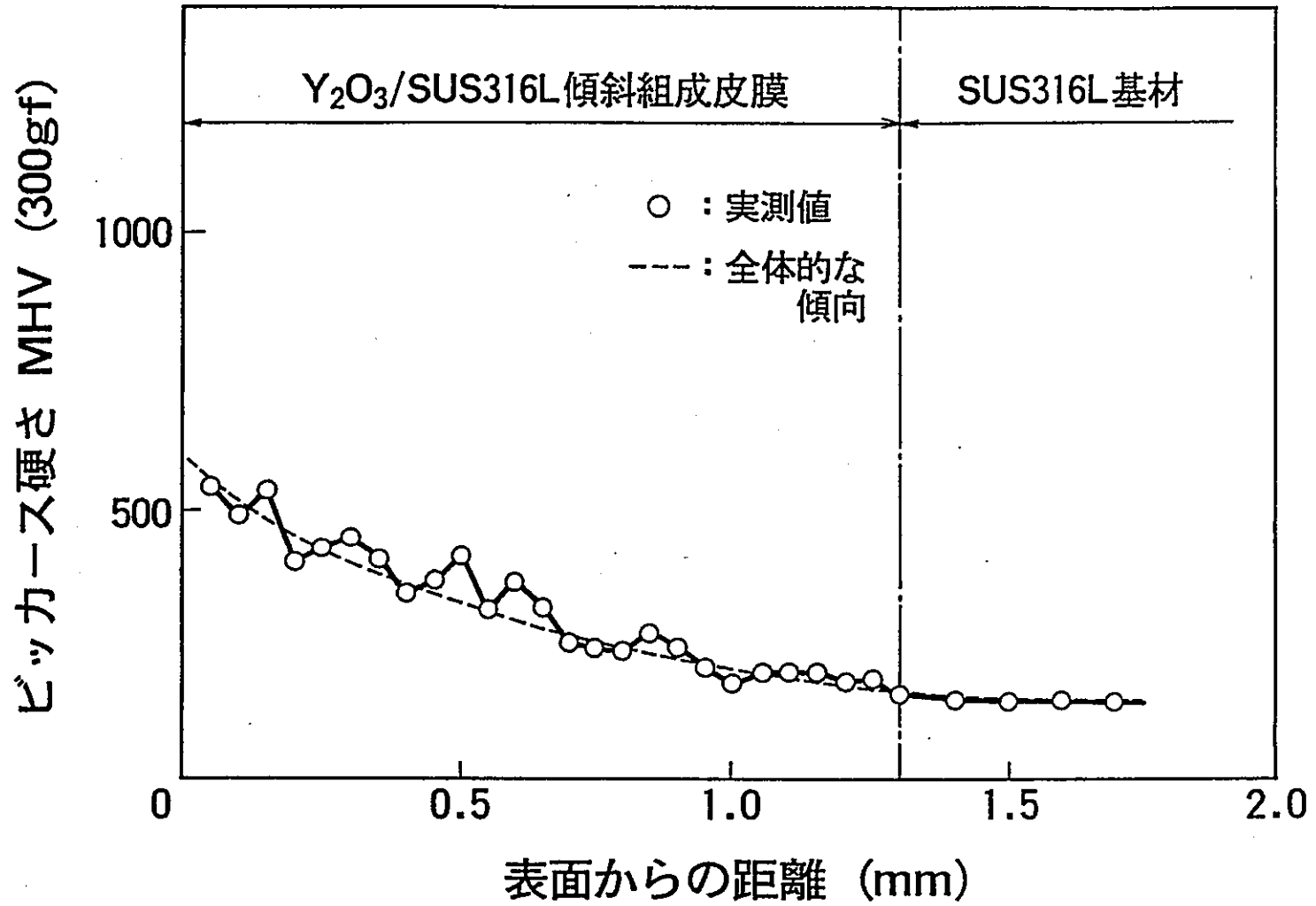
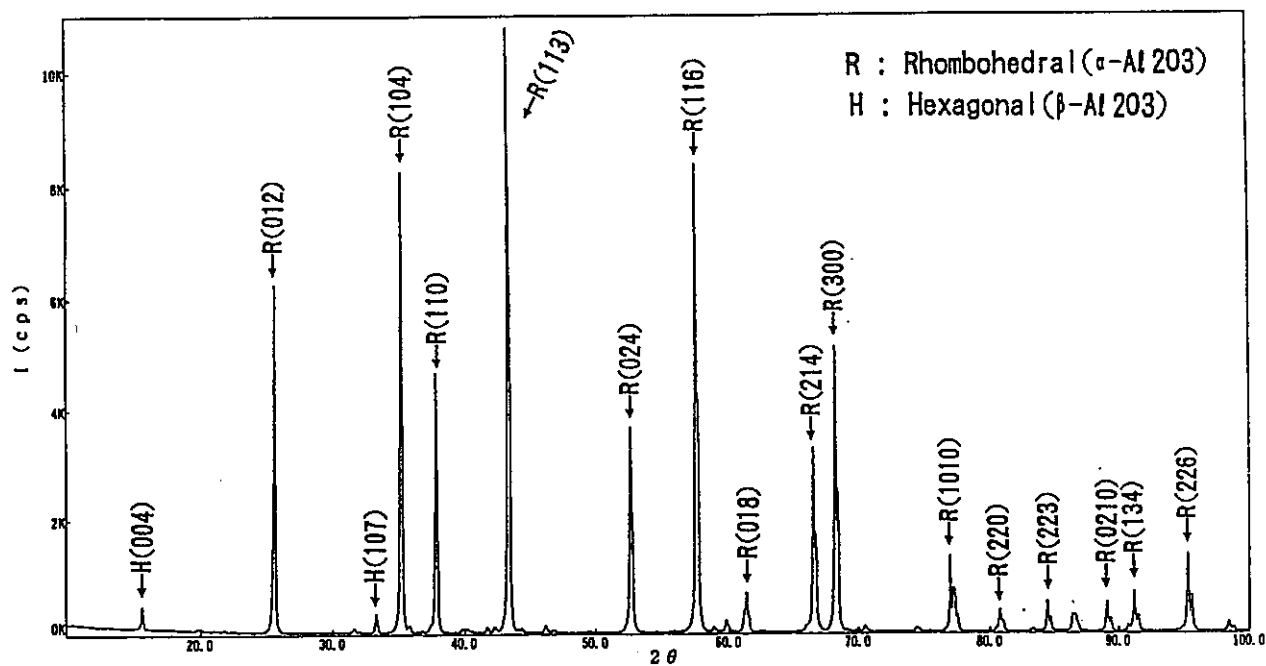
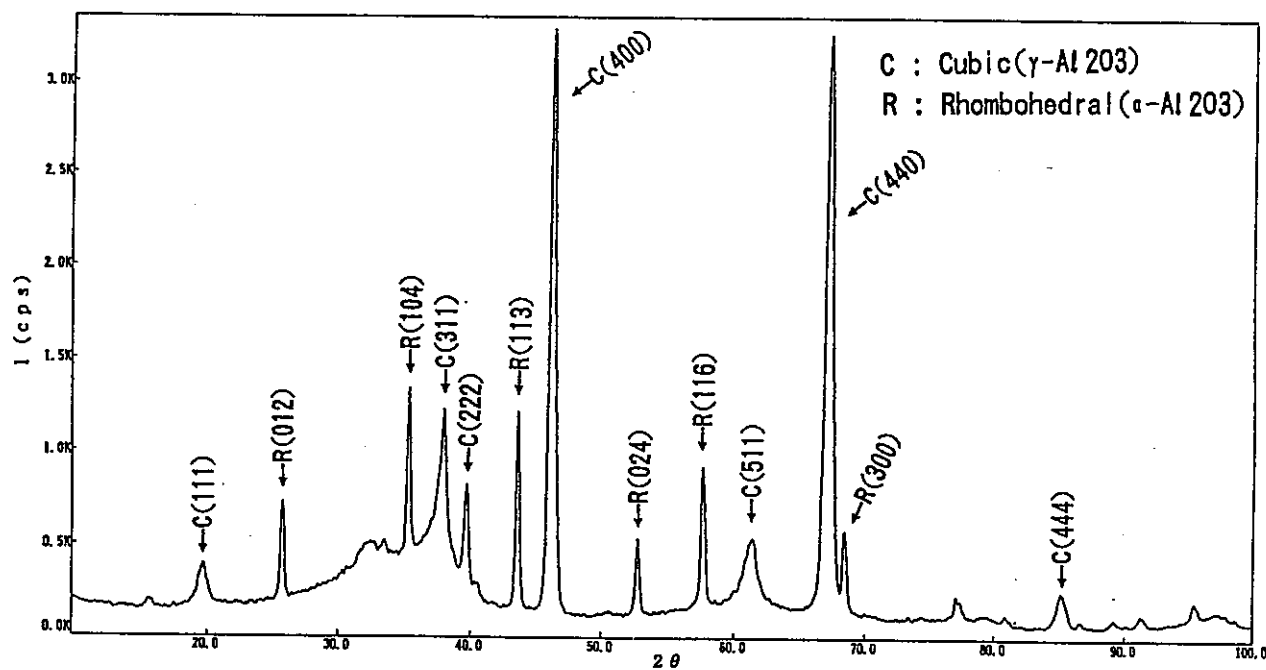


図5.  $Y_2O_3/SUS$ 傾斜機能皮膜の断面のビッカース硬度分布.

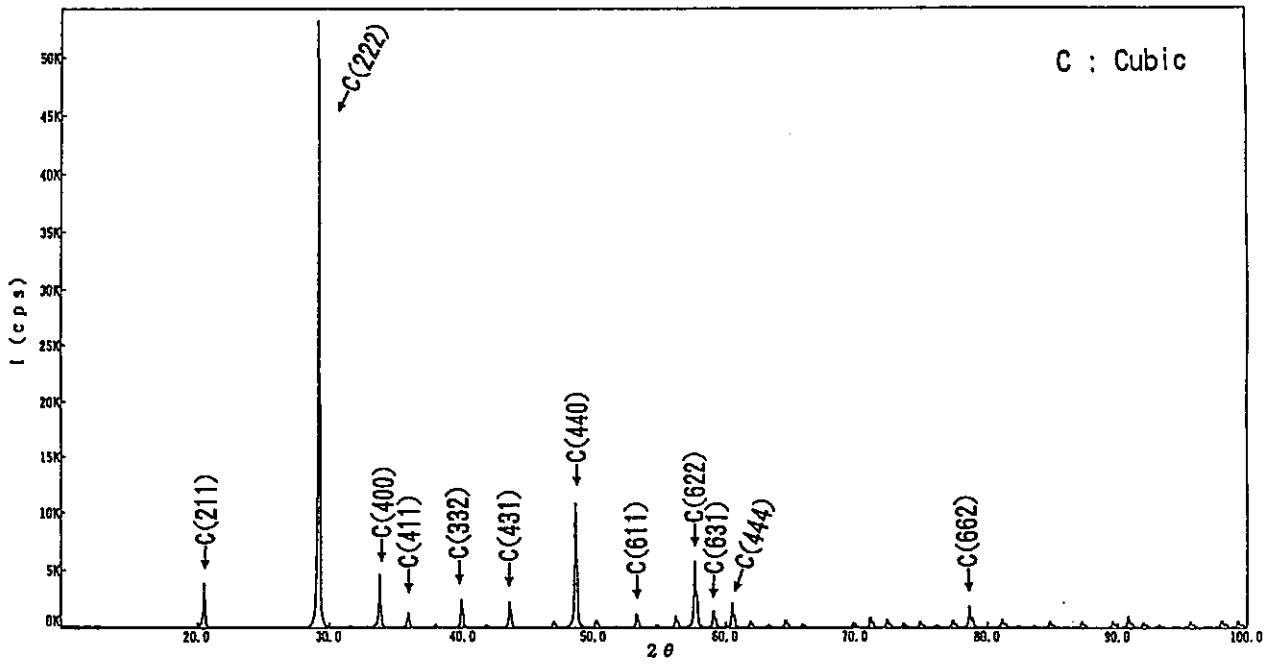


(a)  $Al_2O_3$  粉末

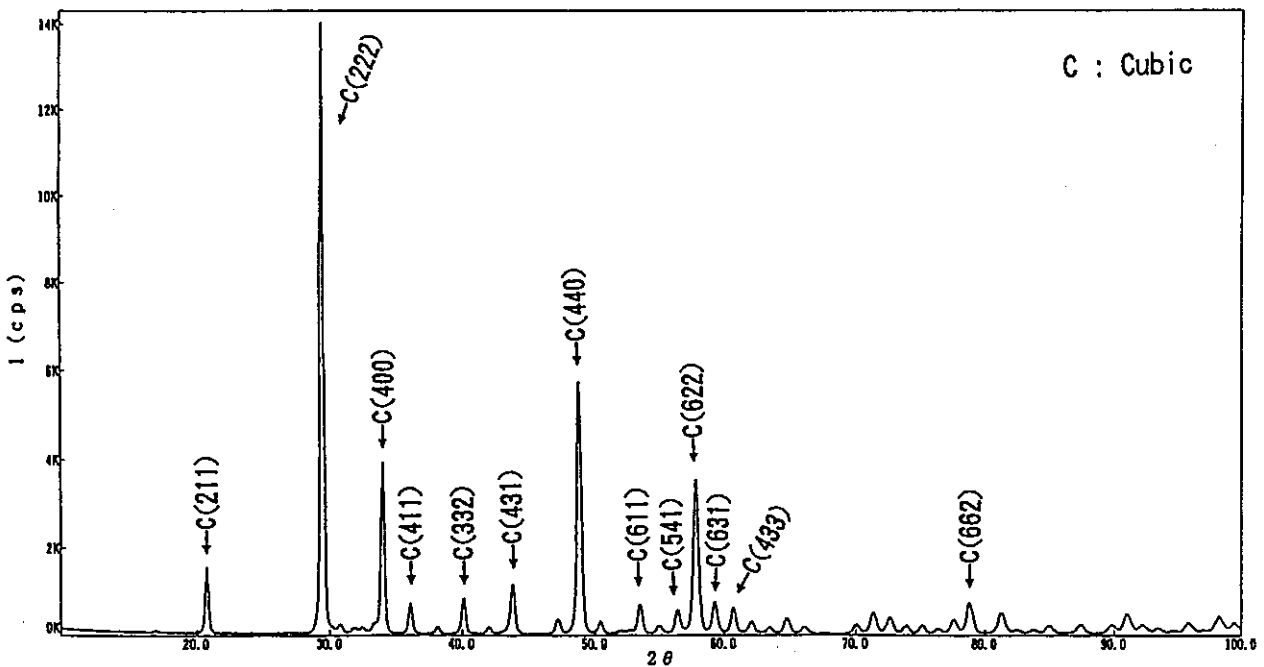


(b)  $Al_2O_3$  溶射皮膜

図6.  $Al_2O_3$ の原料粉末および溶射皮膜のX線回折結果。



(a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末



(b) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜

図7. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の原料粉末および溶射皮膜のX線回折結果.

Al - K  $\alpha$

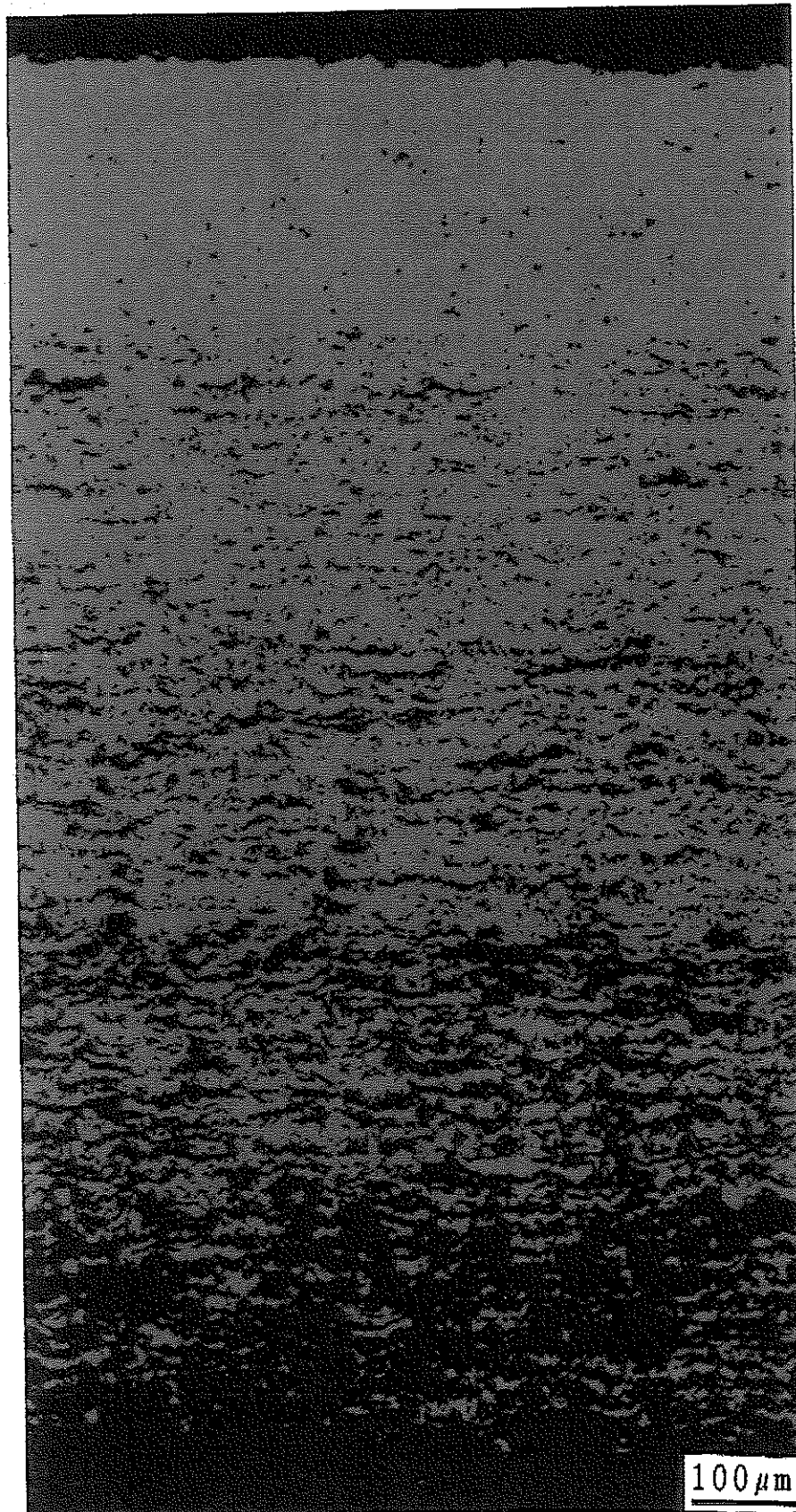


図8. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS傾斜機能皮膜の断面のCMA観察。  
(赤：Al、紺：Fe)

$\gamma - K \alpha$

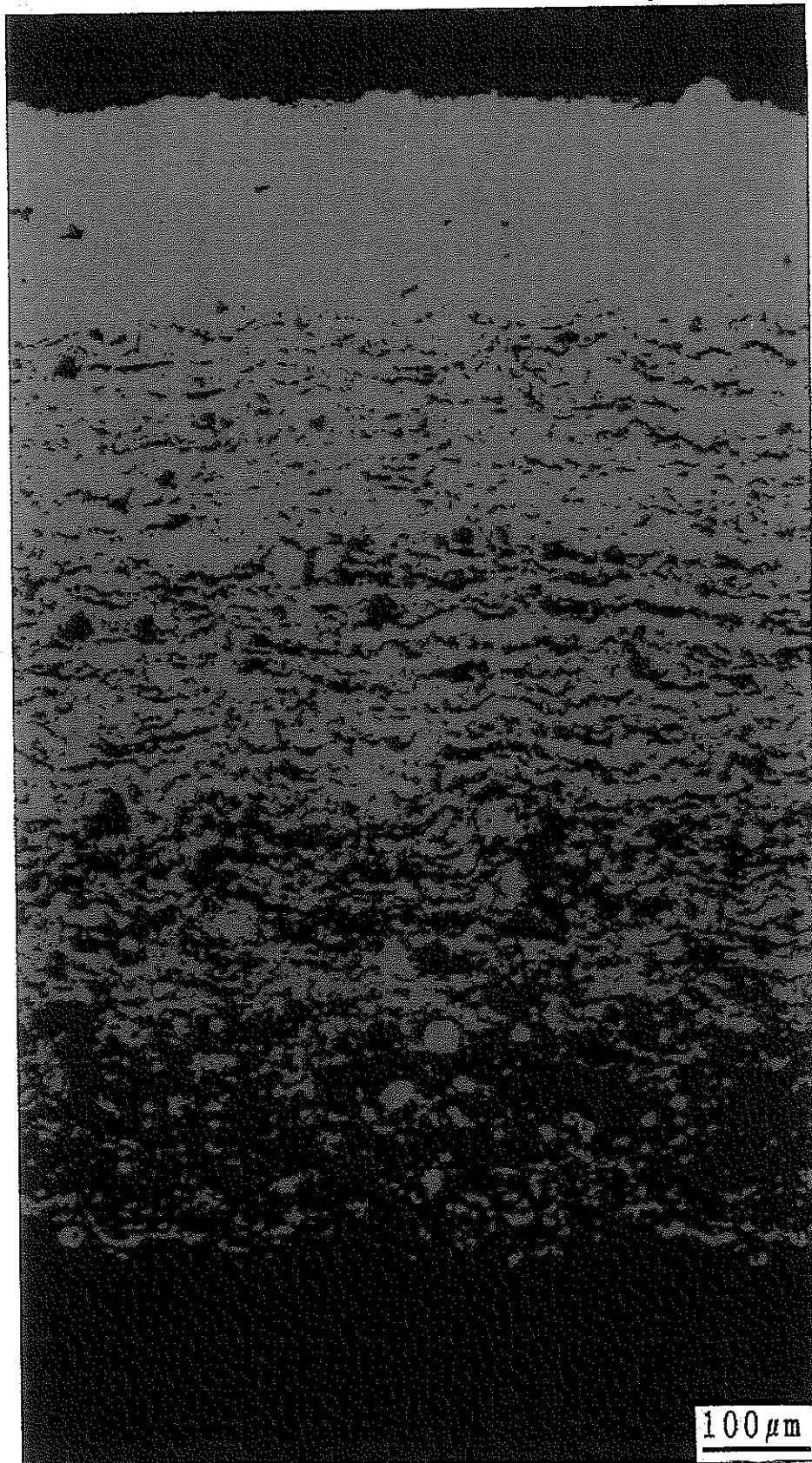


図9. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS傾斜機能皮膜の断面のCMA観察.  
(赤：Y、紺：Fe)





図10. ナトリウム浸漬前後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS傾斜機能材料の外観写真.

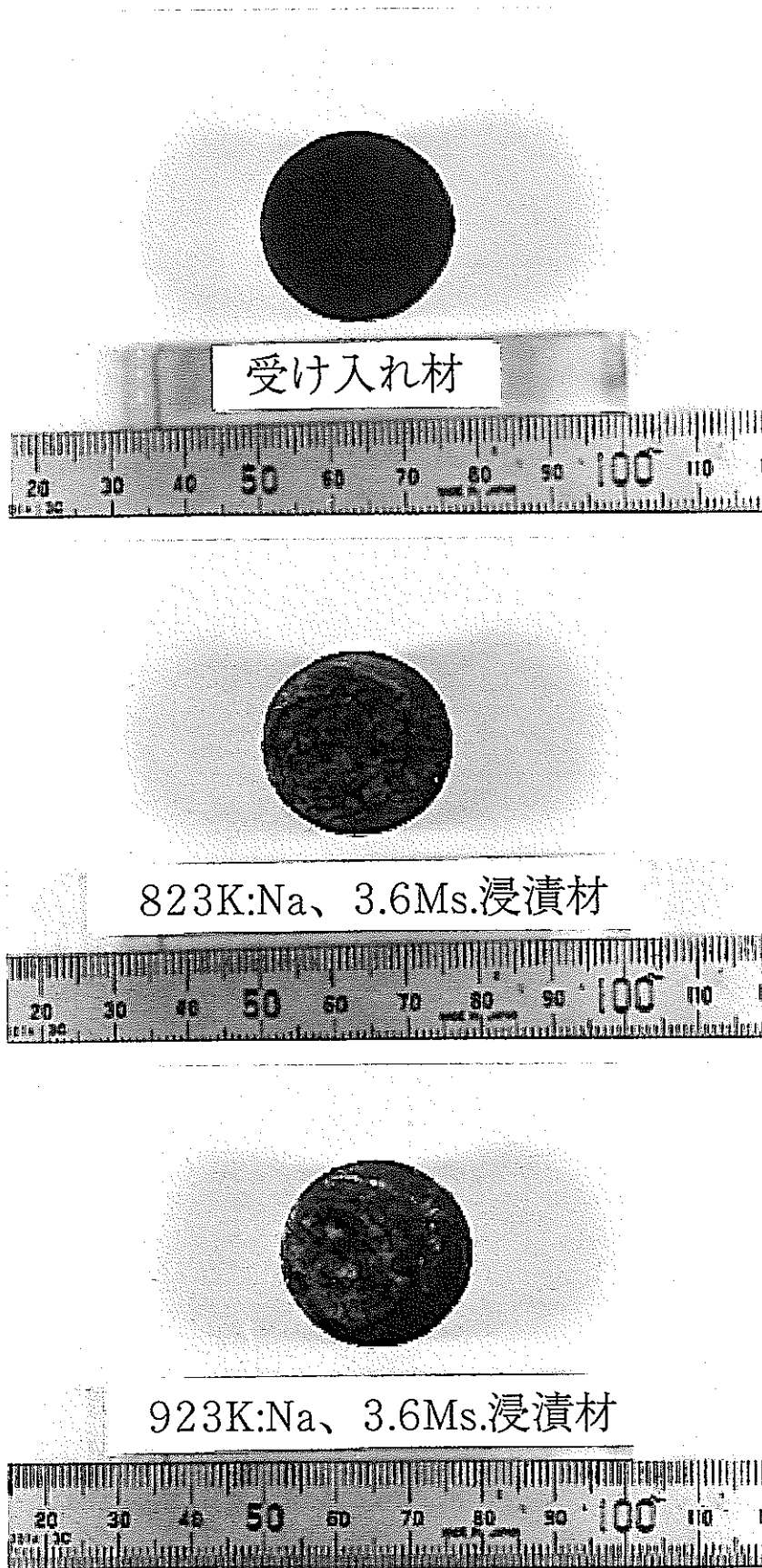


図1 1. ナトリウム浸漬前後の $Y_2O_3/SUS$ 傾斜機能材料の外観写真.

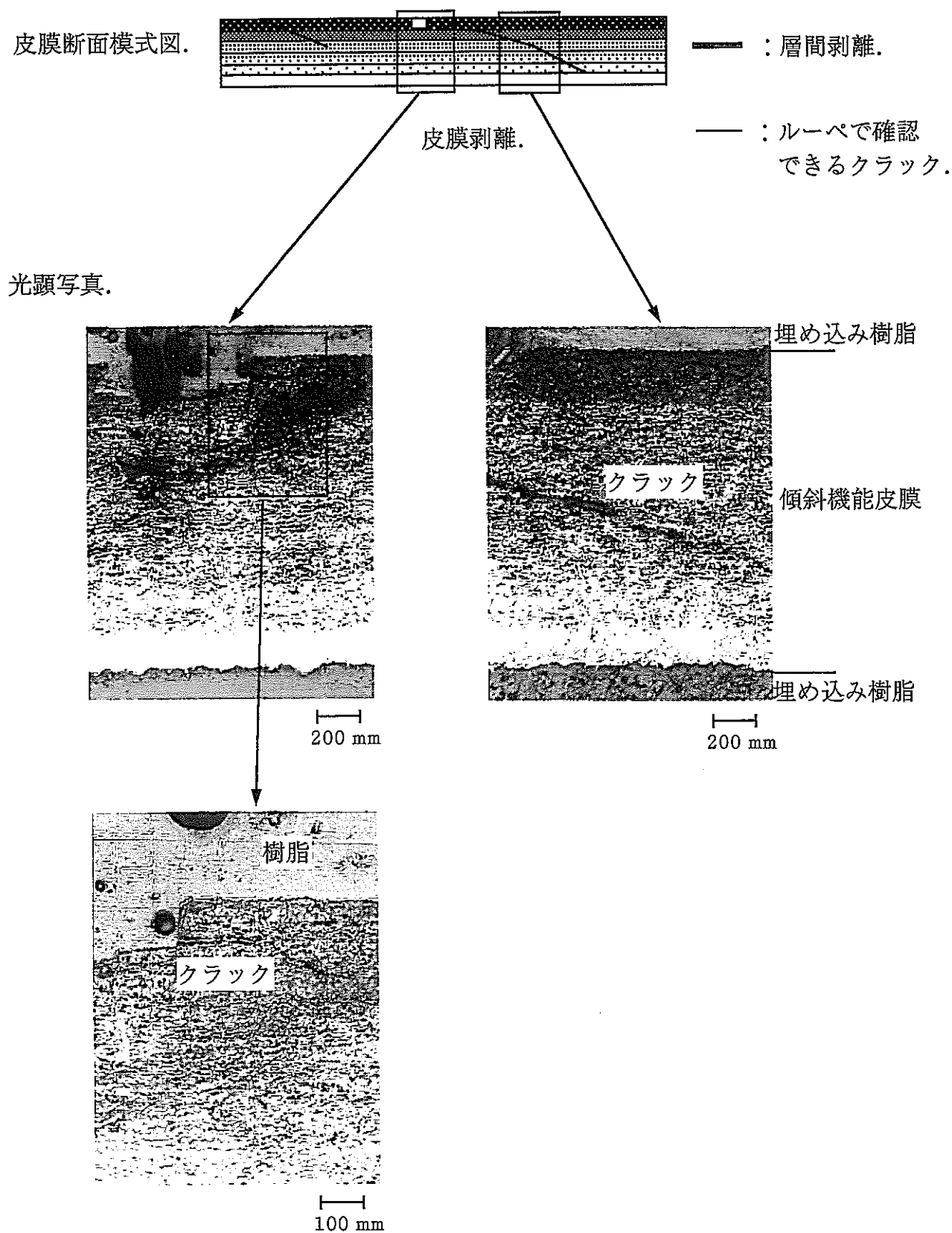
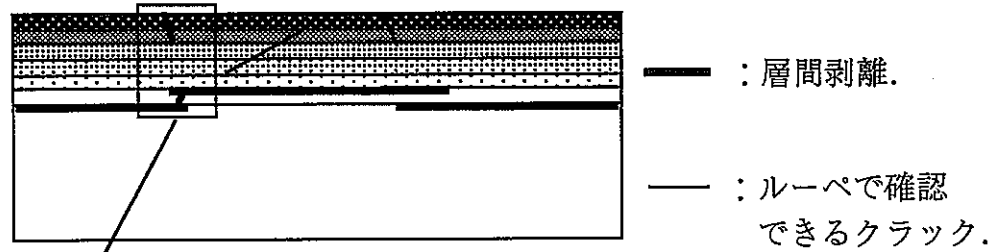


図 1 2 . 823Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真.

皮膜断面模式図.



光顕写真.

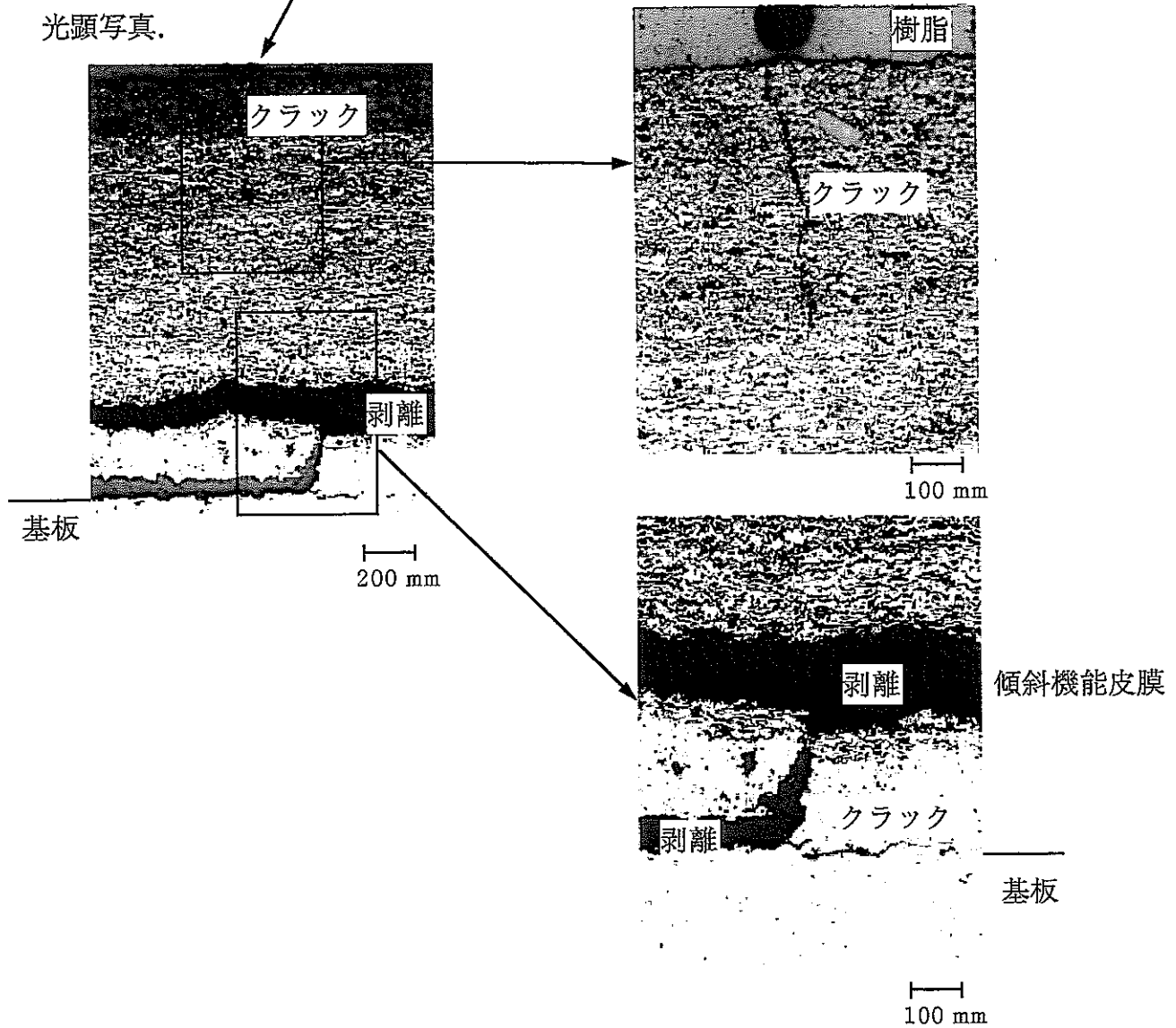
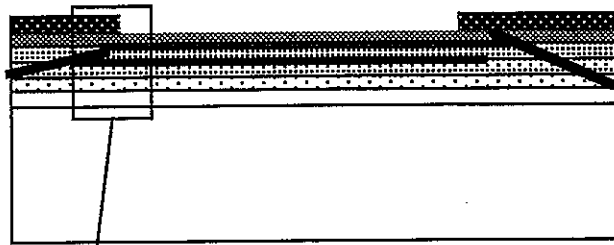


図13. 923Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Al_2O_3/SUS$ 傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真.

皮膜断面模式図.



— : 層間剥離.  
 — : ルーペで確認  
 できるクラック.

光顕写真.

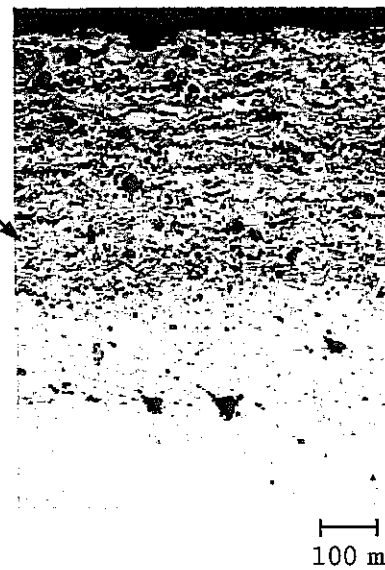
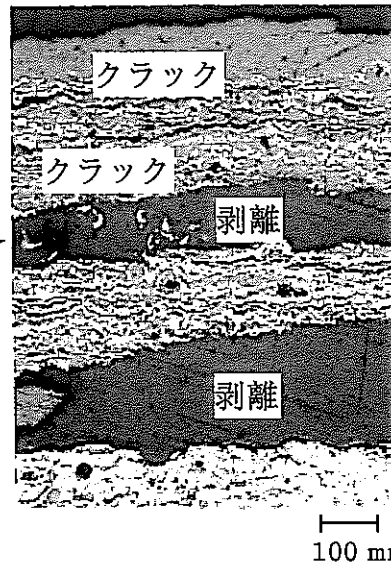
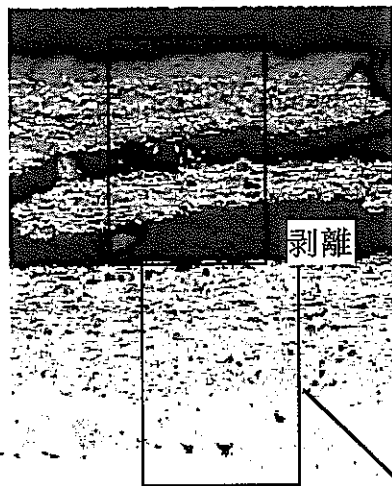
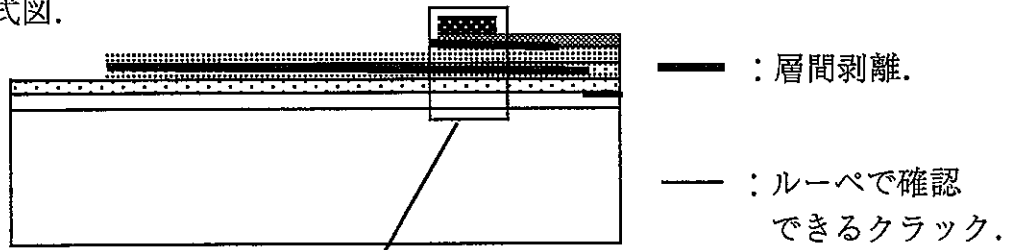


図14. 823Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Y_2O_3/SUS$ 傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真.

皮膜断面模式図.



光顕写真.

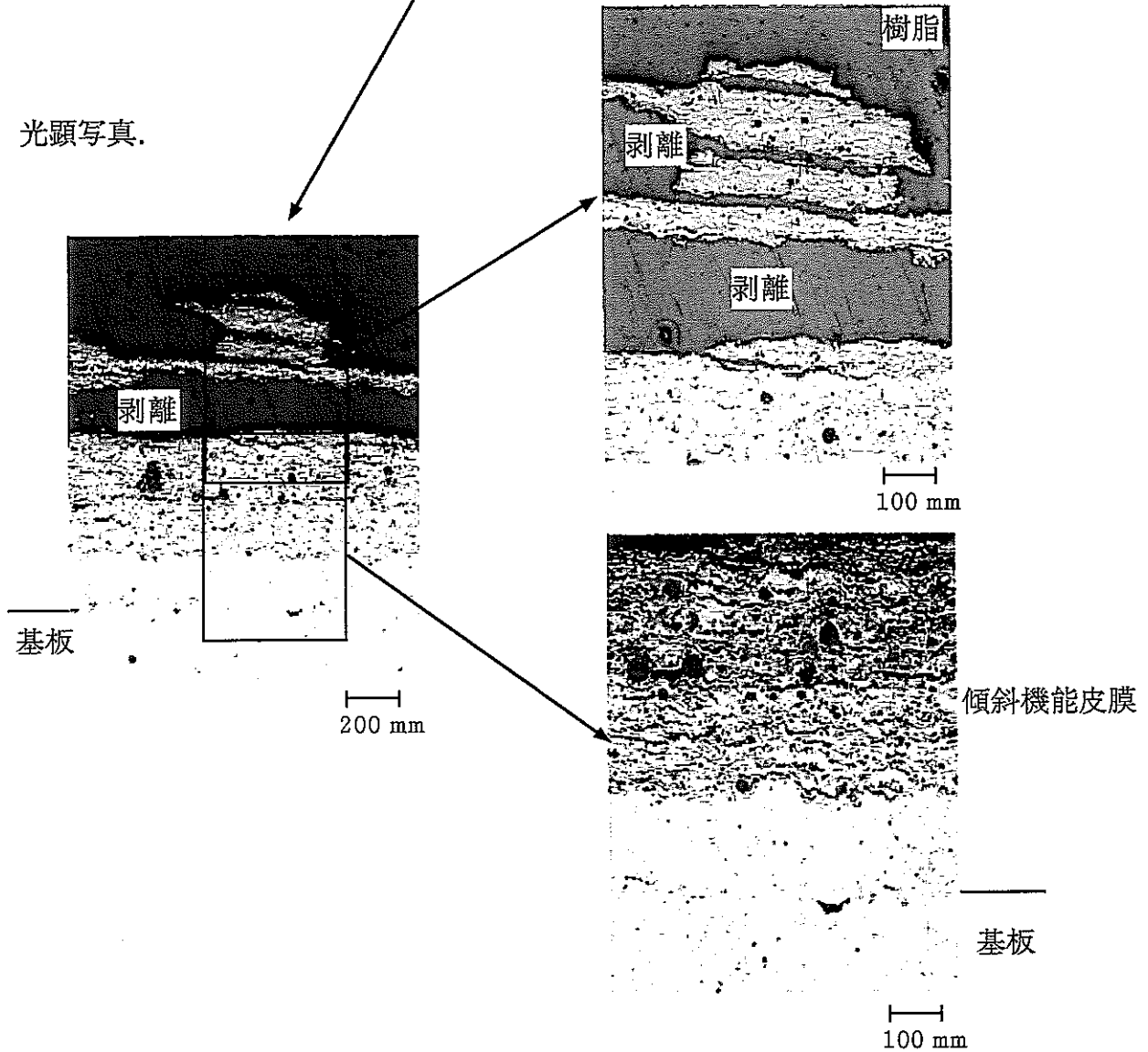


図15. 923Kのナトリウムに3.6Ms浸漬後の $Y_2O_3/SUS$ 傾斜機能皮膜の断面組織の模式図および光顕写真.

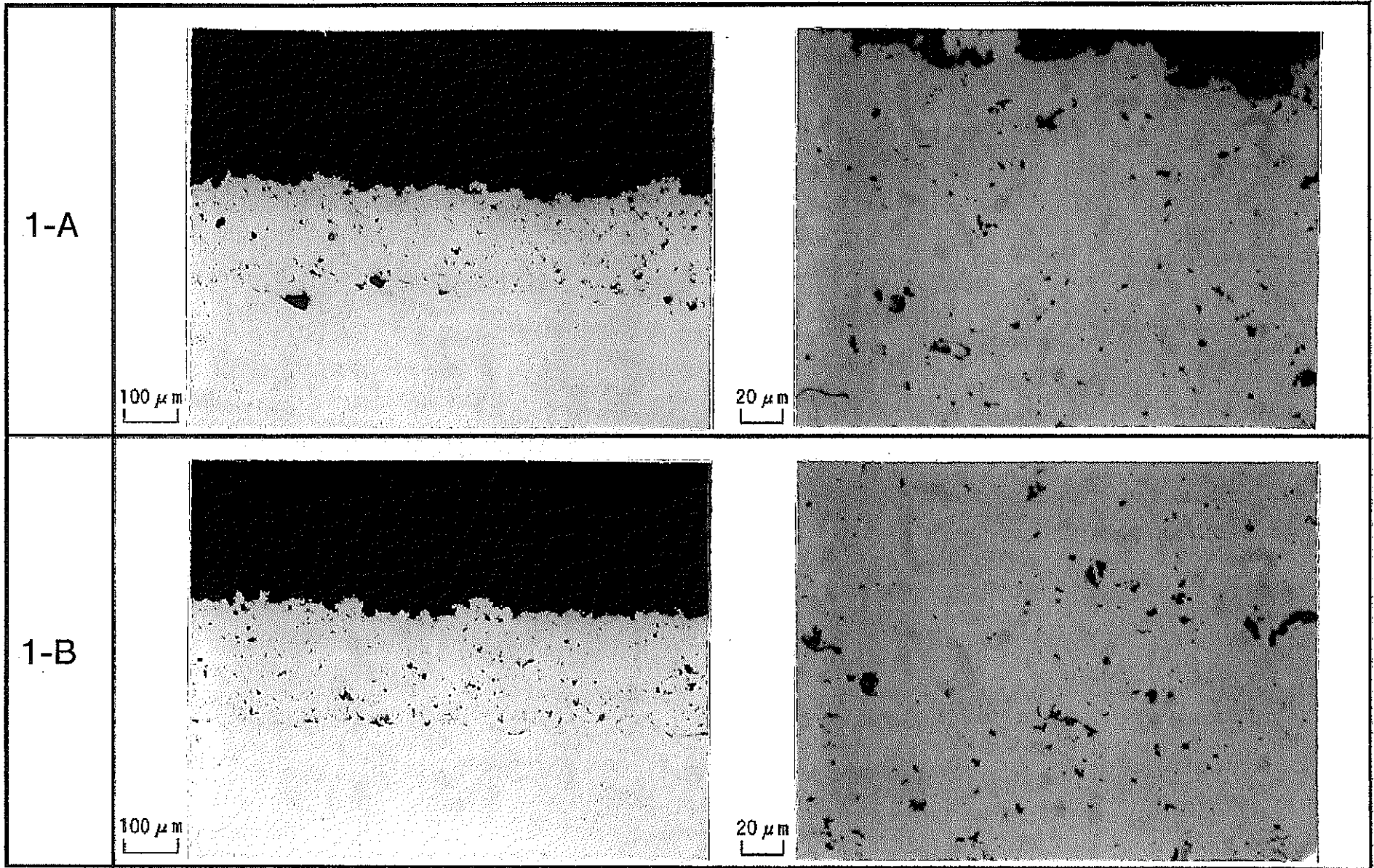


図16. SUS316L溶射皮膜の断面組織の光顕写真.

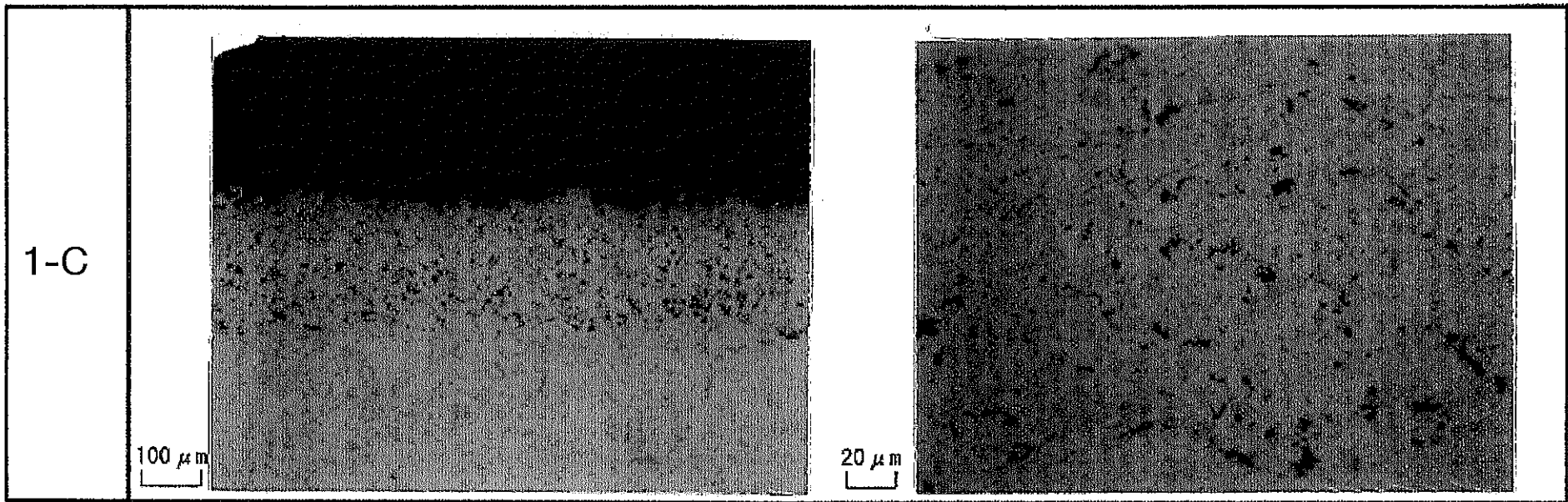


図16. cont.



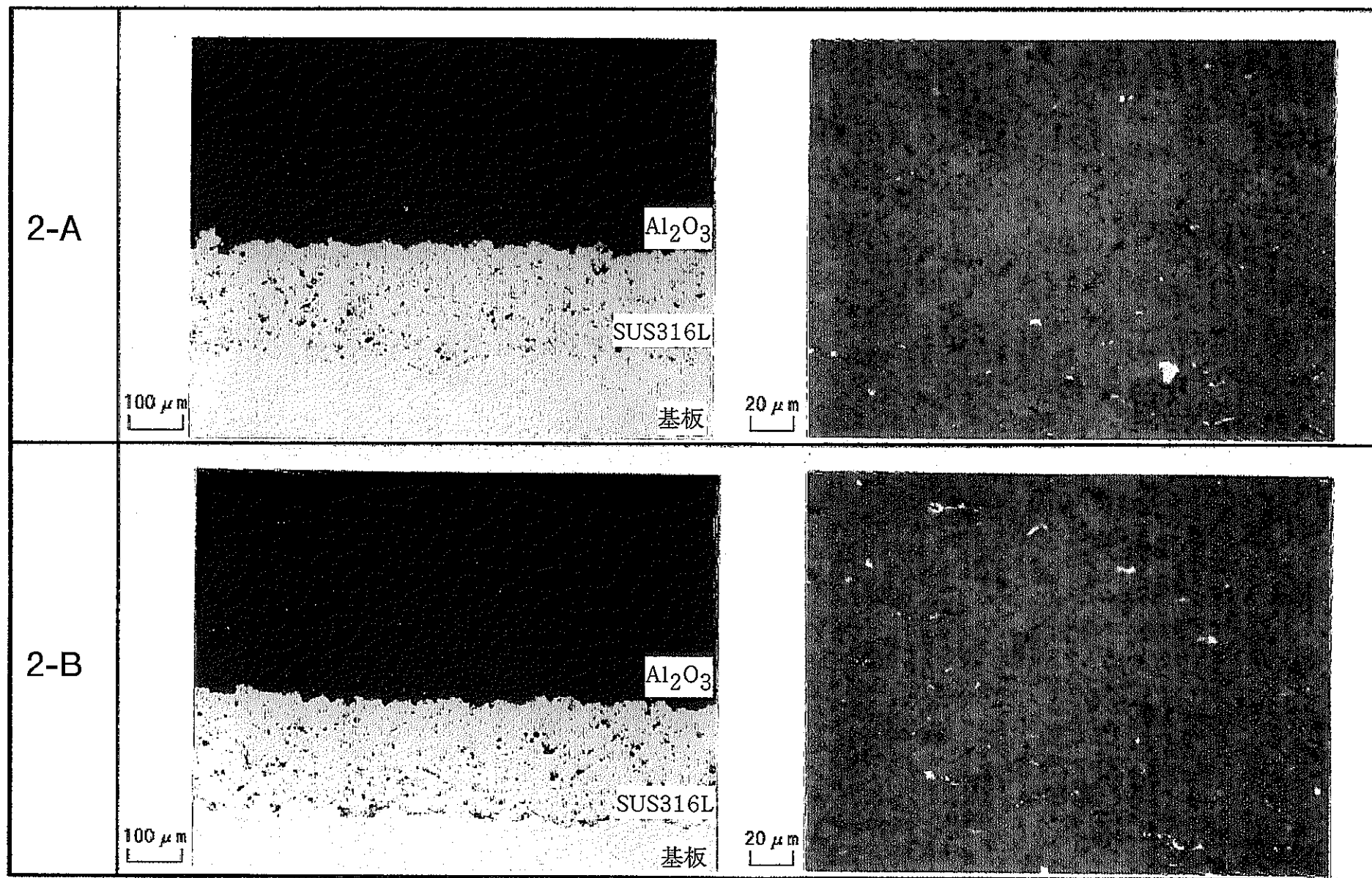


図 1 7. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の断面組織の光顕写真.  
(SUS316Lのアンダーコート有り)

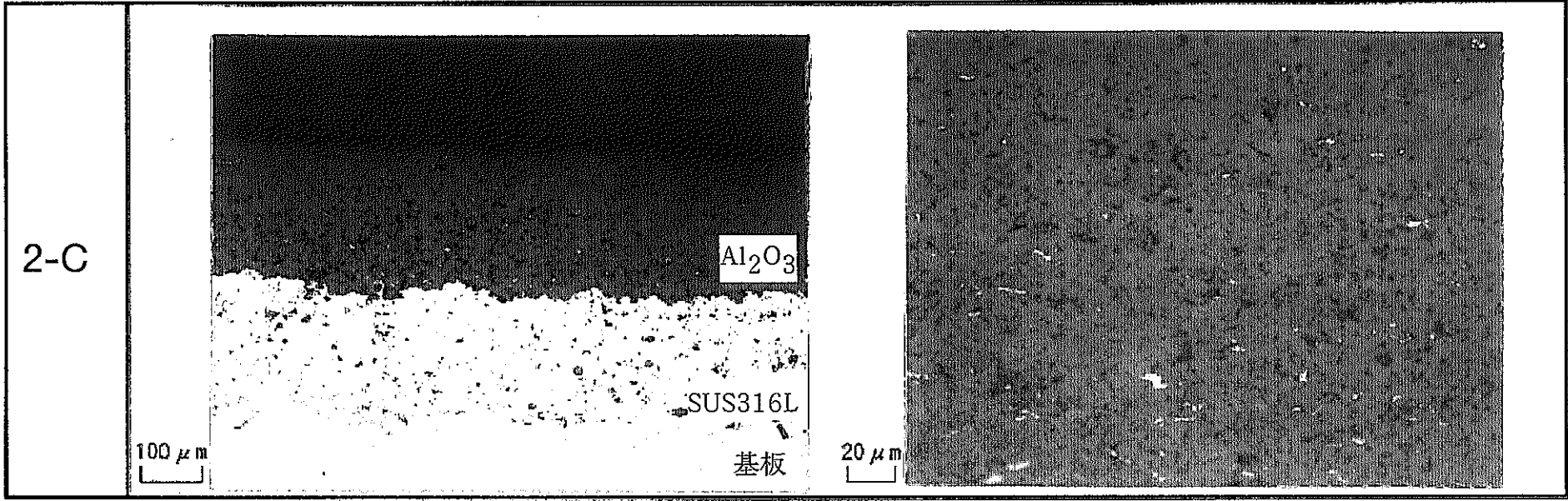


図 17. cont.

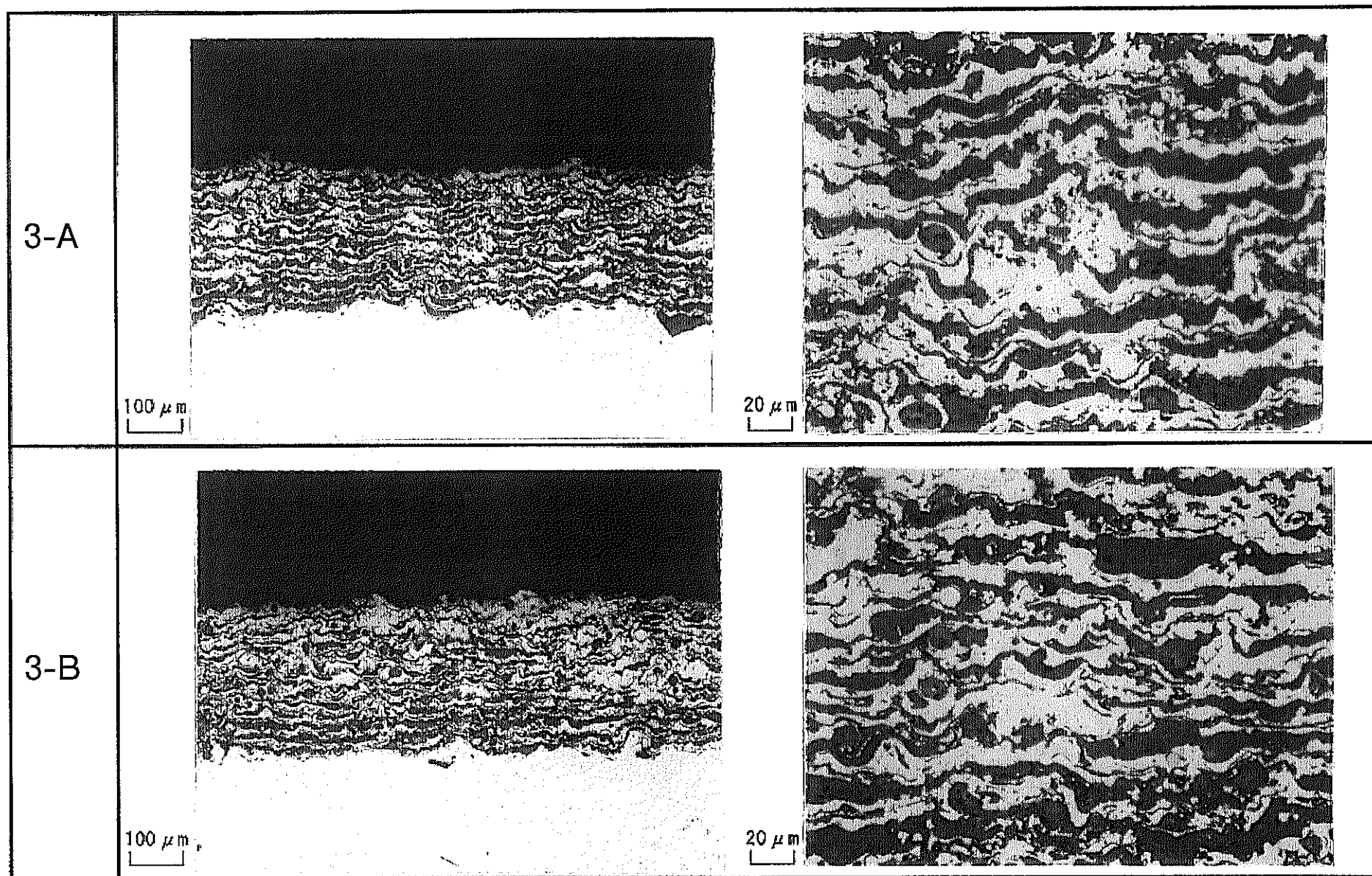


図18. 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%US316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.

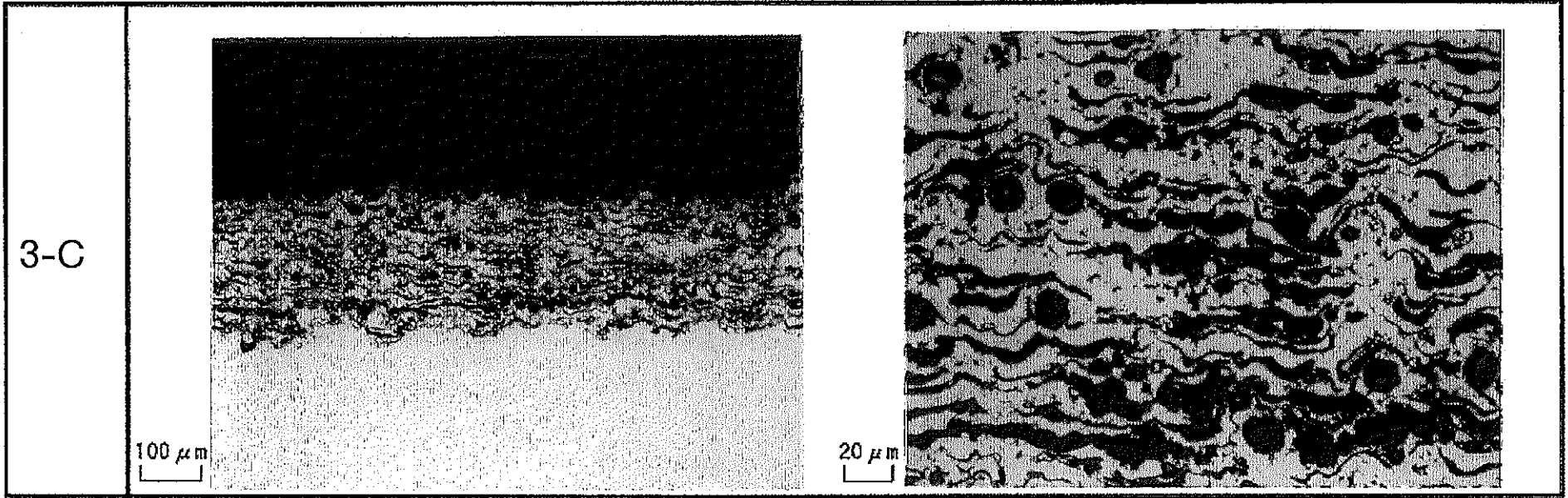


图 18. cont.

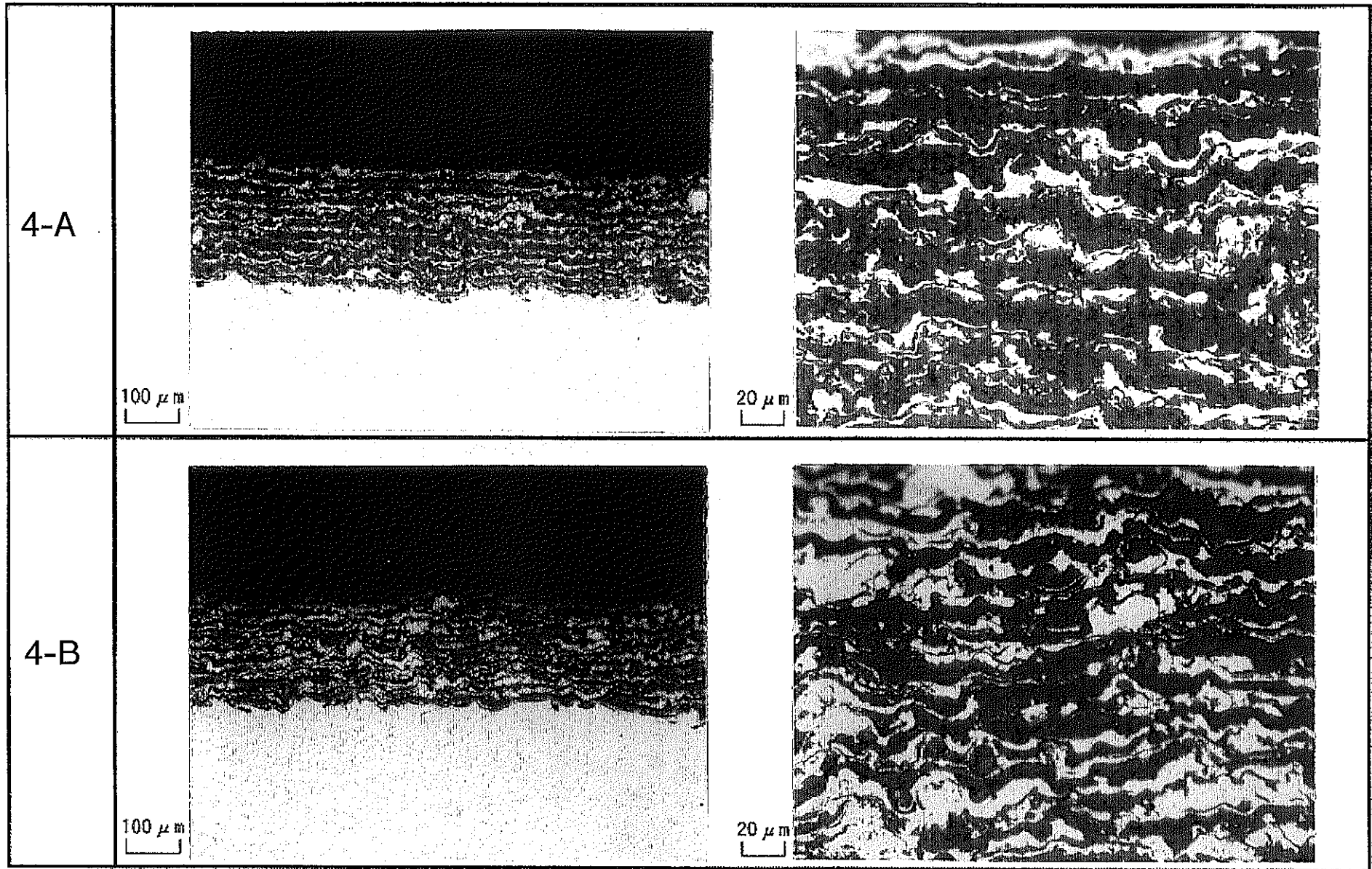


図19. 40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60%SUS316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.

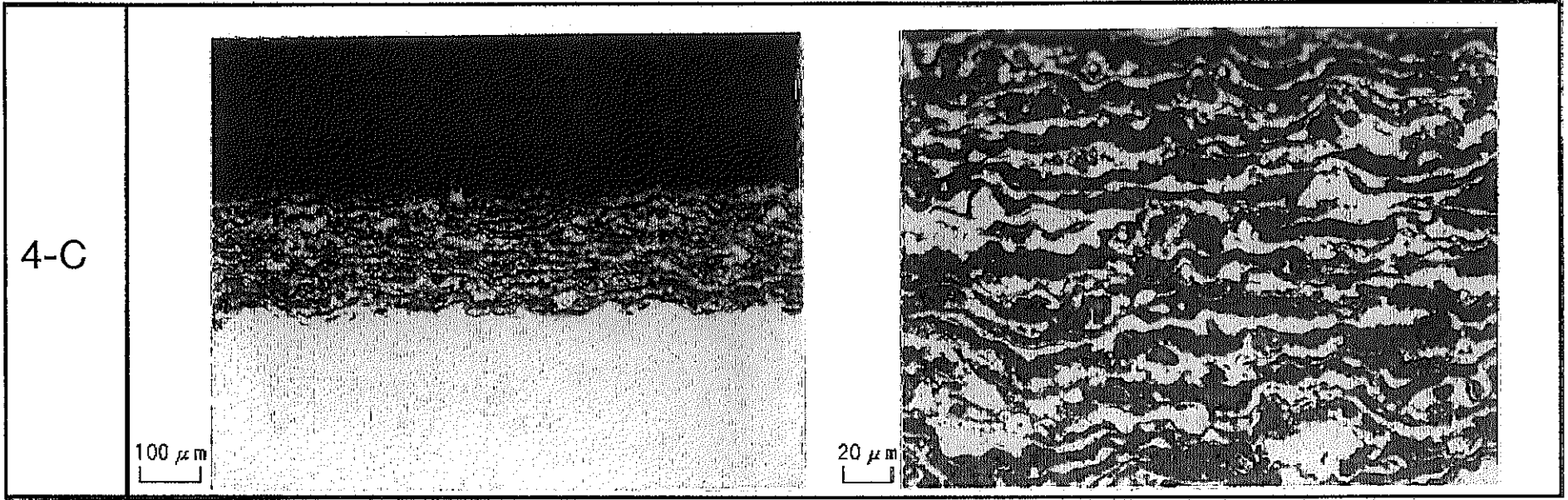


图 19. cont.

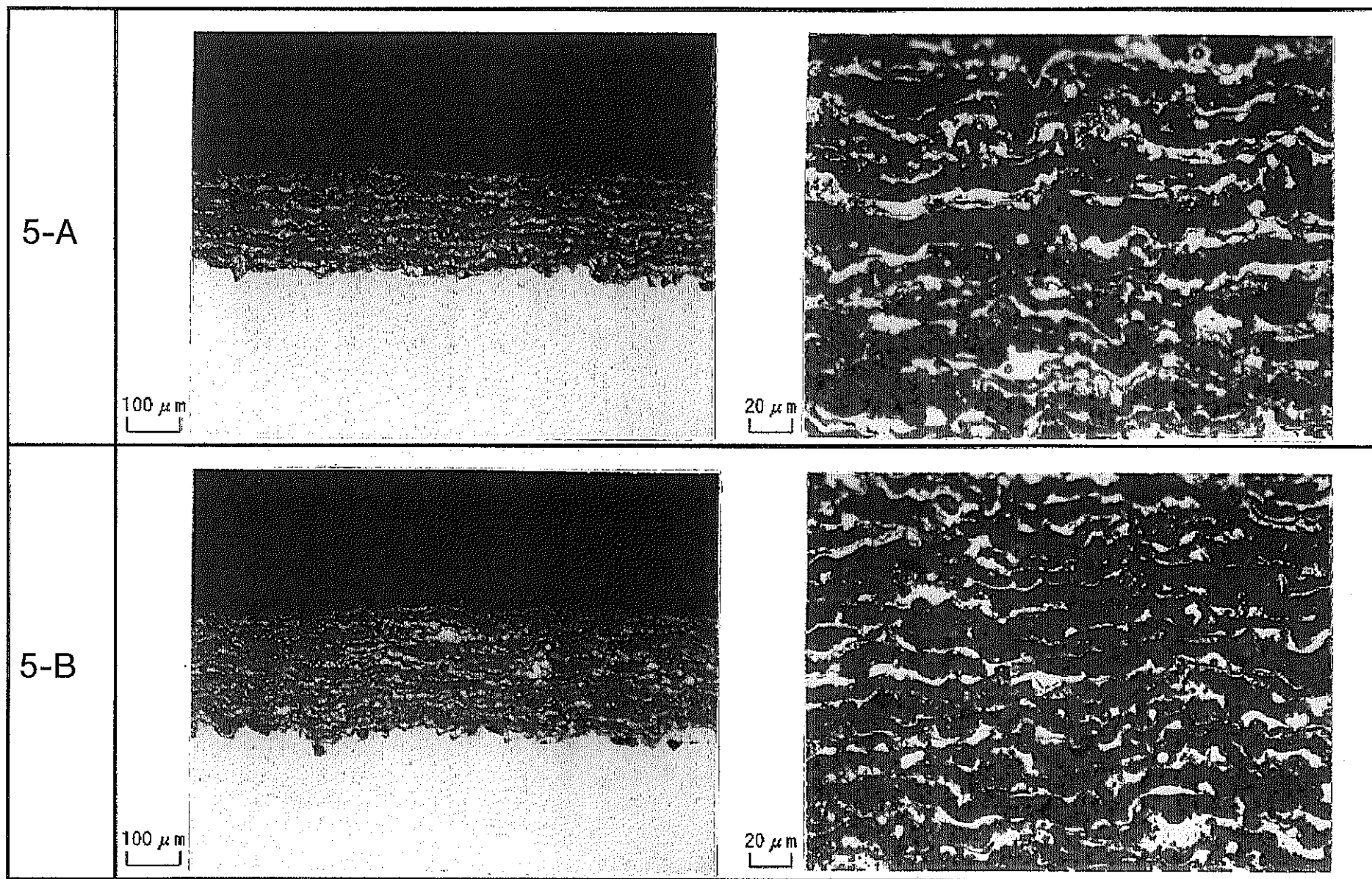


図 2 0 . 60%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40%SUS316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.

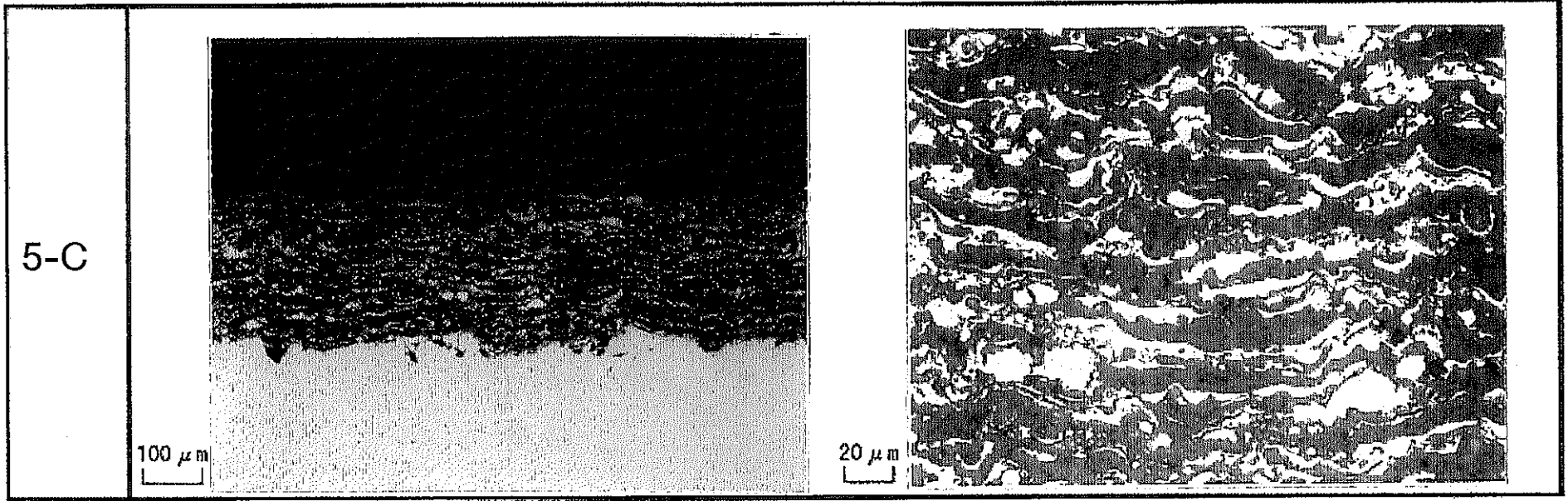


図 20. cont.



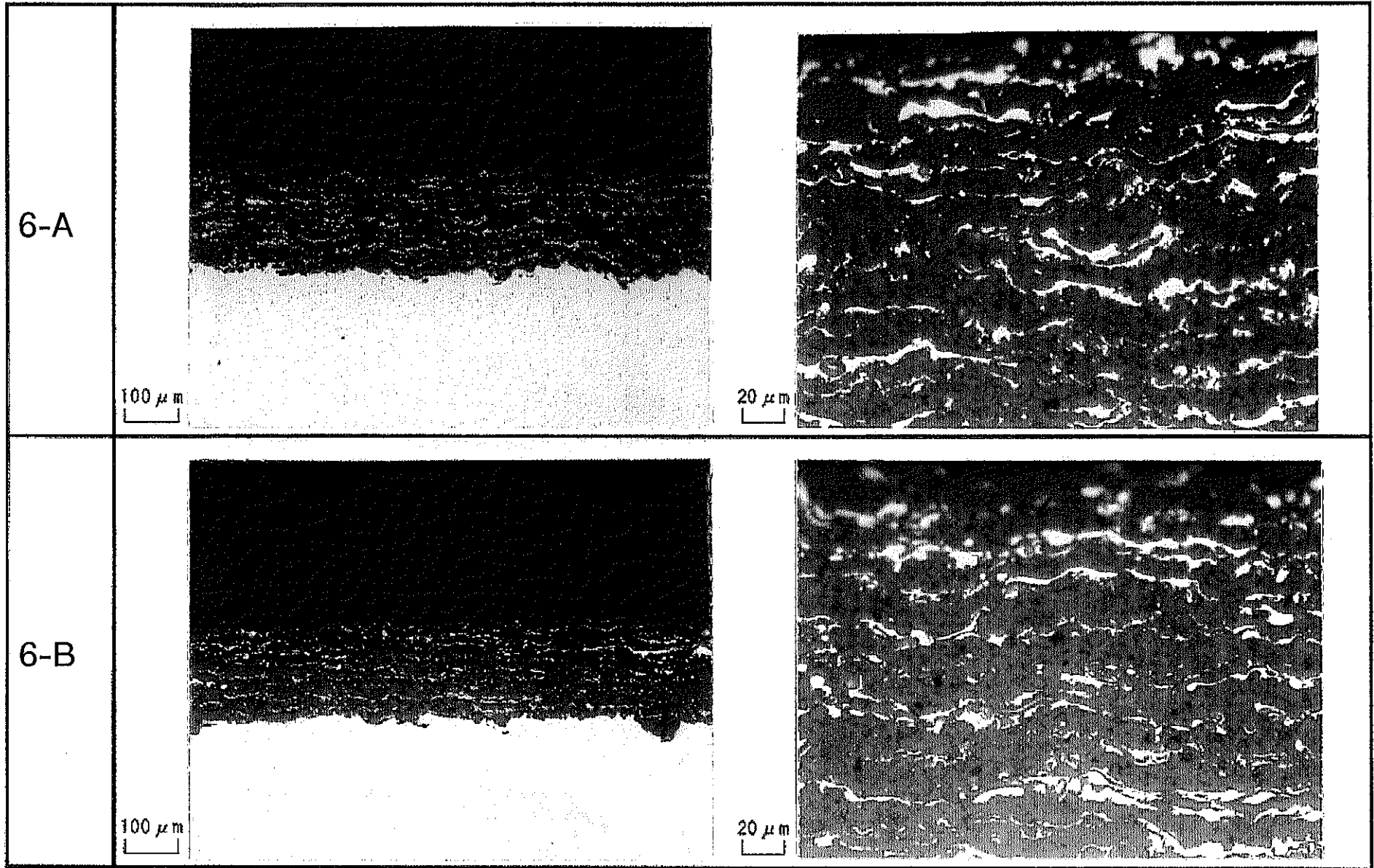


図 2 1. 80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%SUS316L混合溶射皮膜の断面組織の光顕写真.

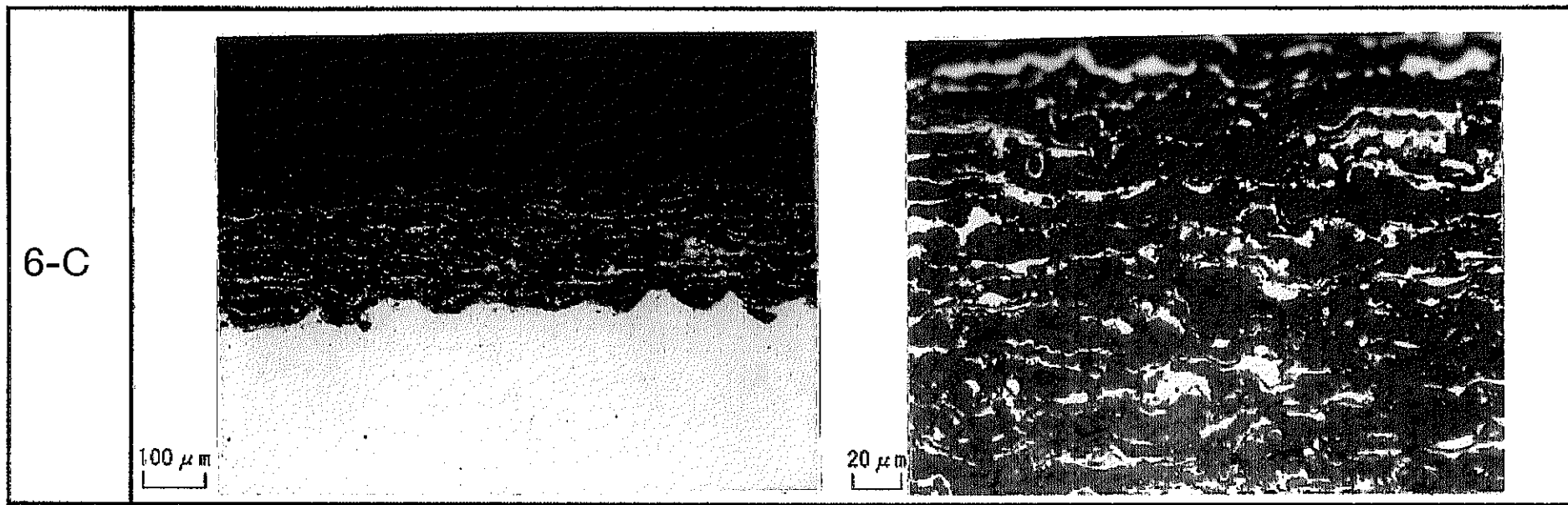


图 21. cont.

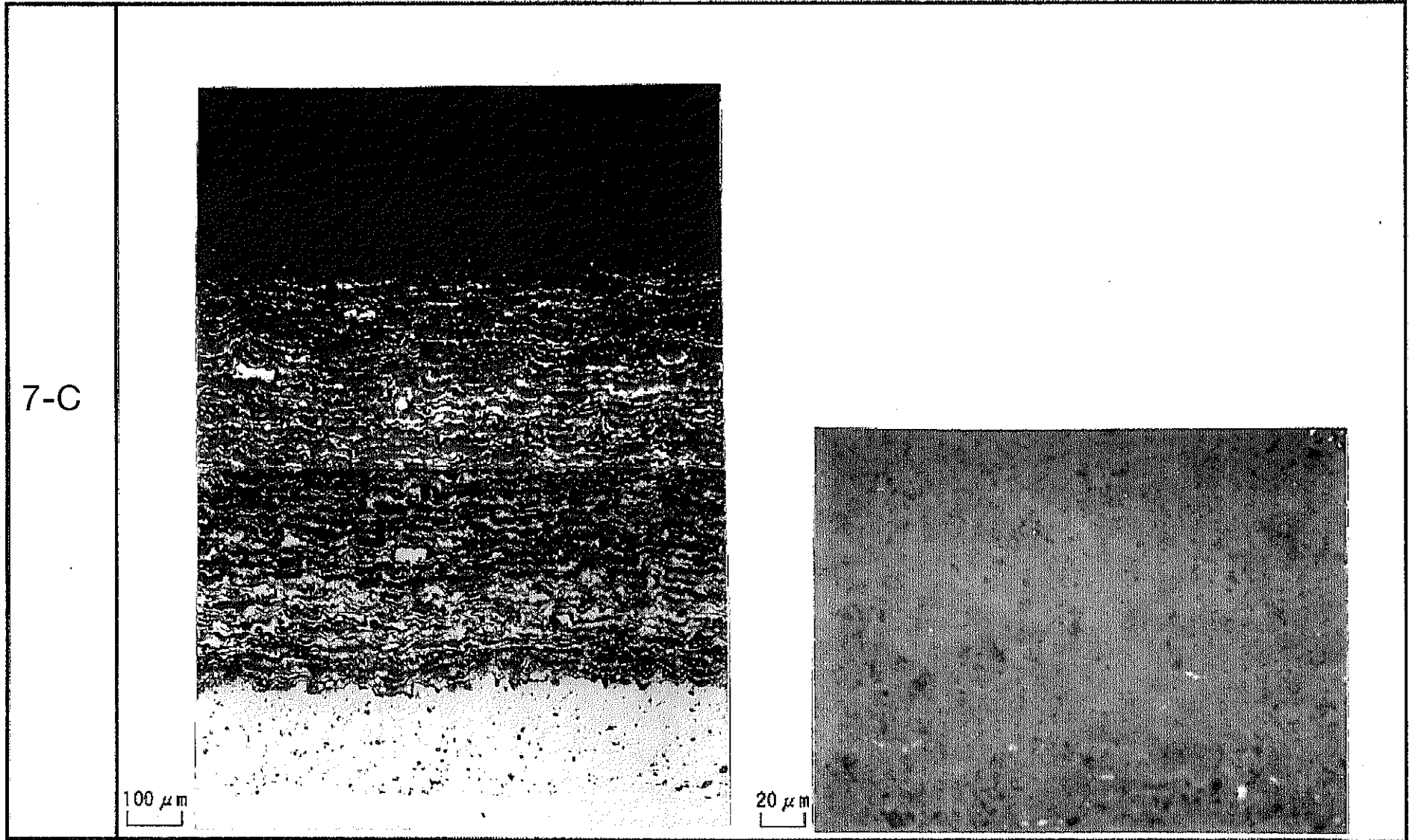


図 2 2 .  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ 傾斜機能皮膜の断面組織の光顕写真.  
(右の写真はトップコートの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組織)

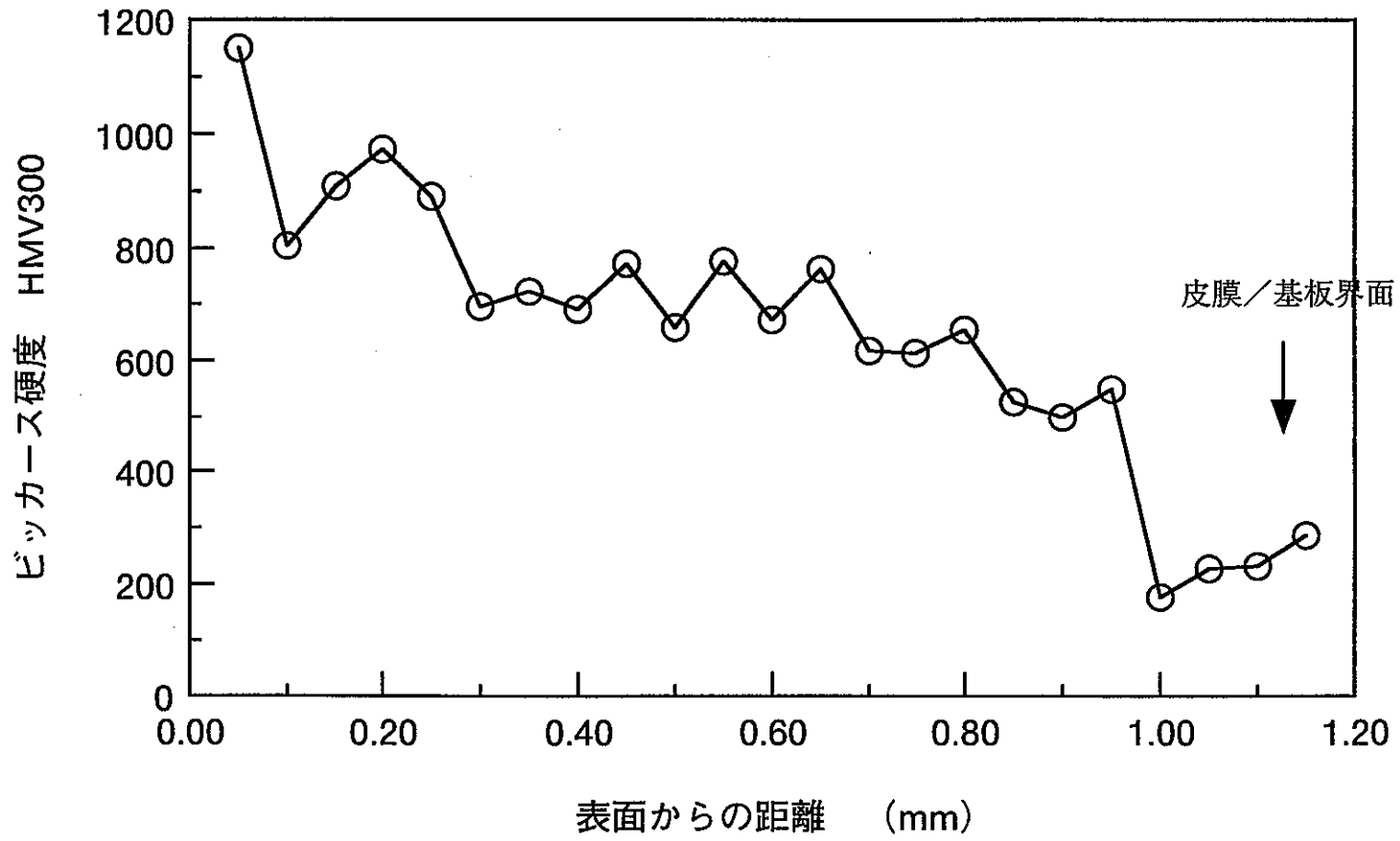


図 2 3 .  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ 傾斜機能皮膜の断面のビッカース硬度分布.

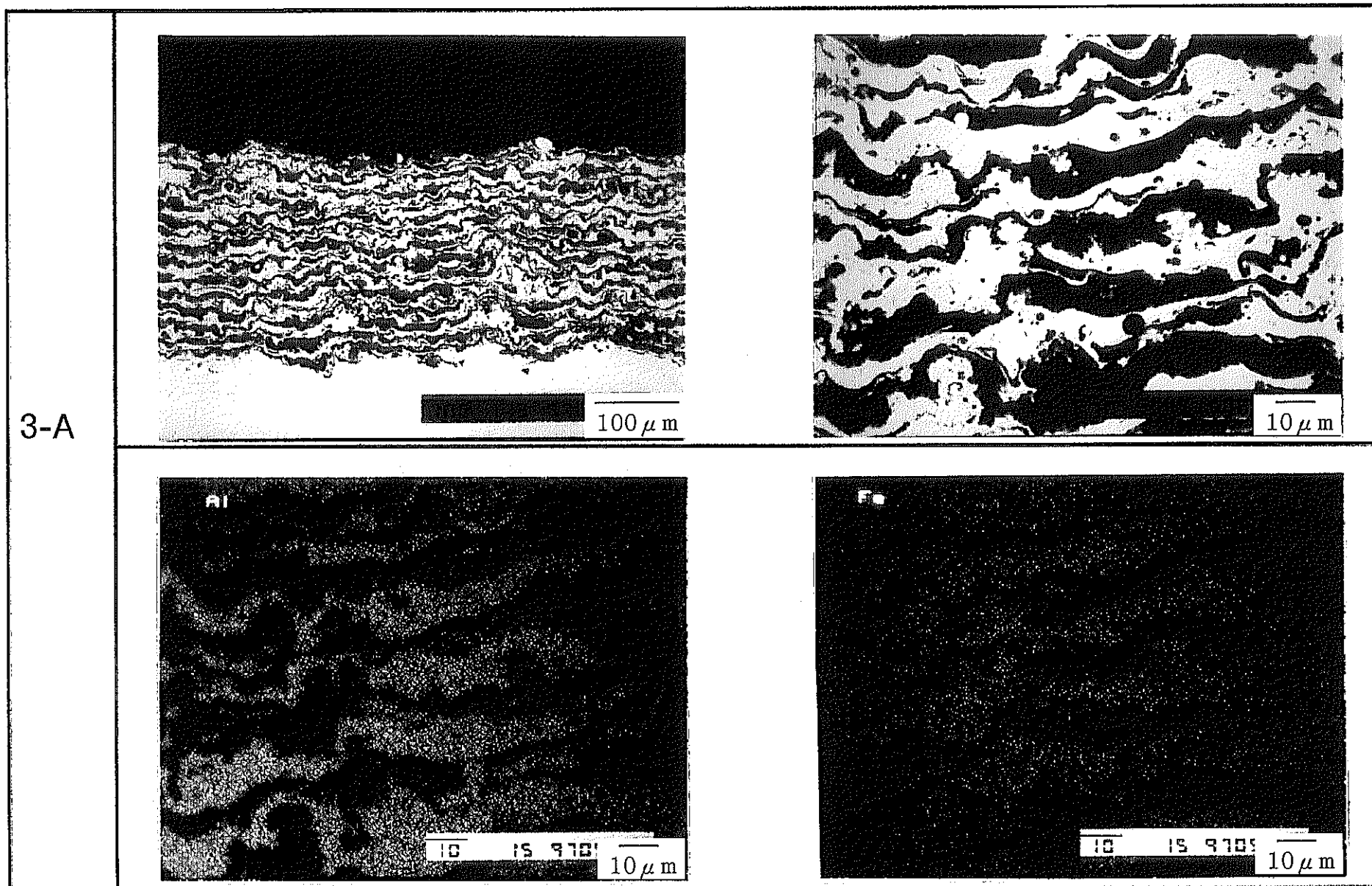


図24. 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.  
上段は二次電子像、下段は、AlまたはFeの特性X線像.

3-B

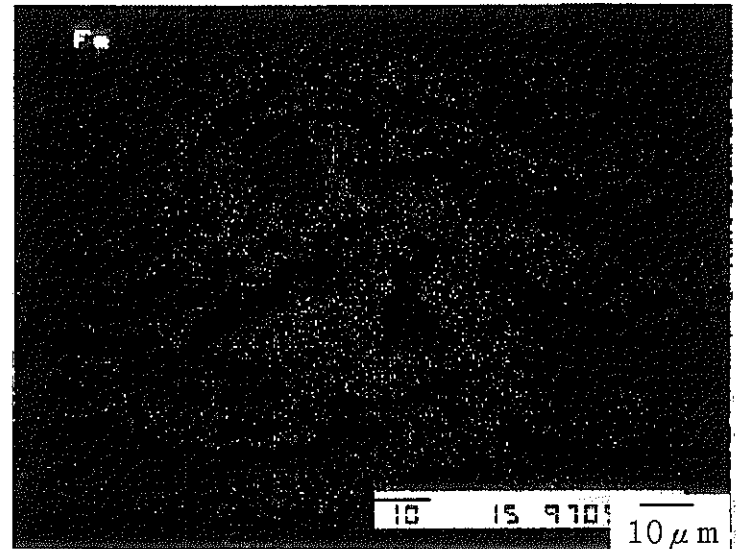
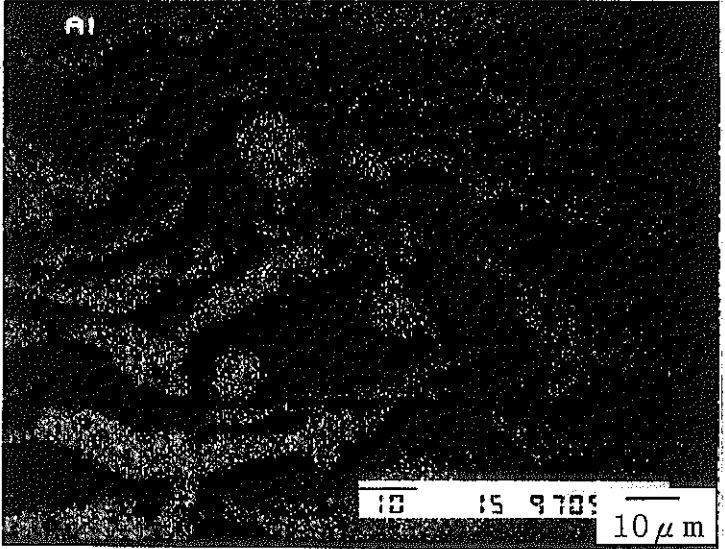
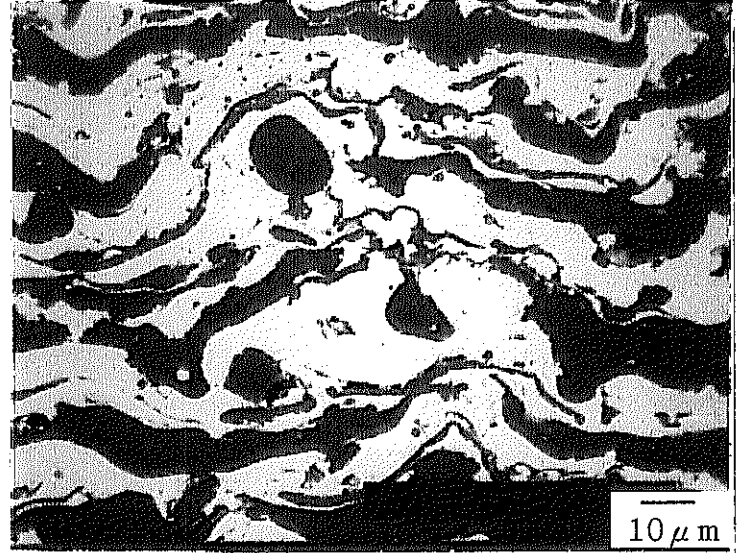
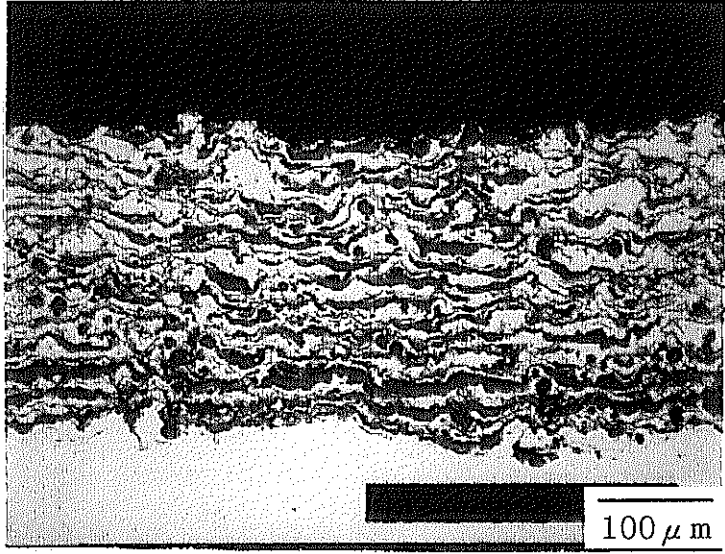


图 24. cont.

3-C

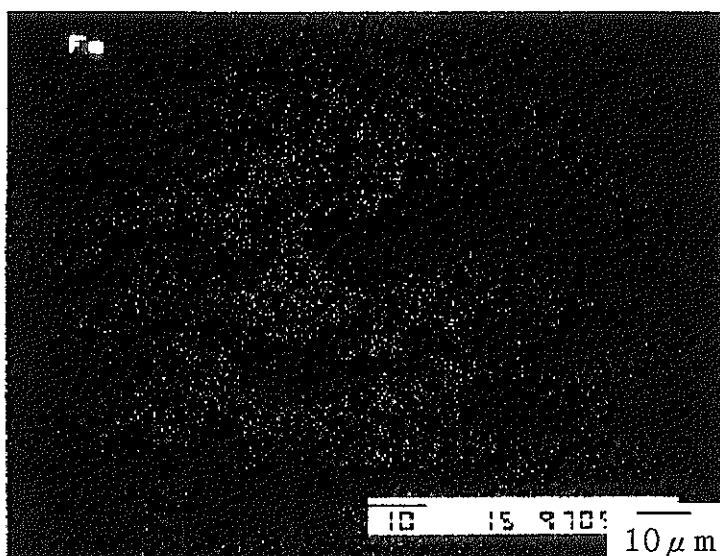
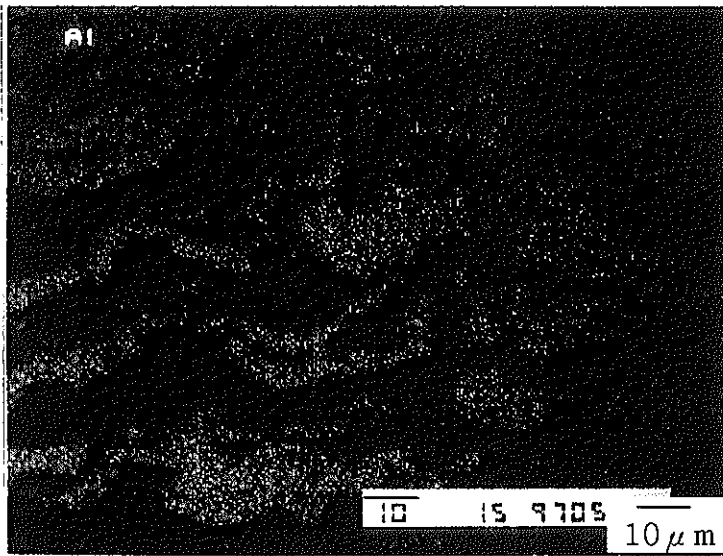
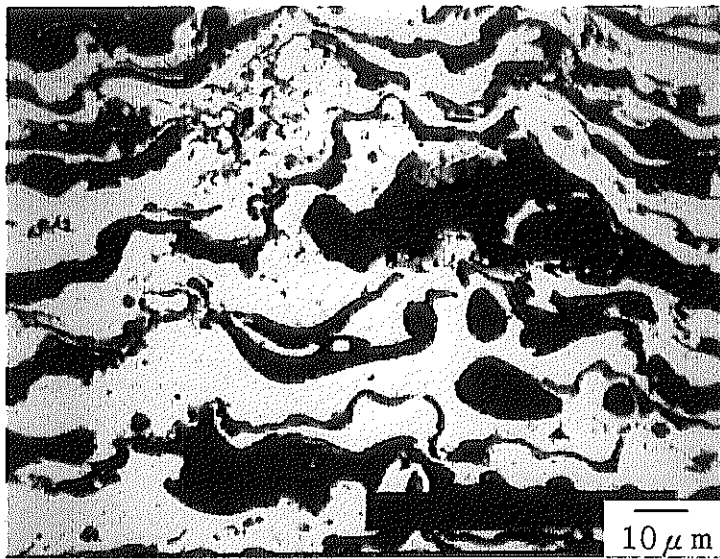
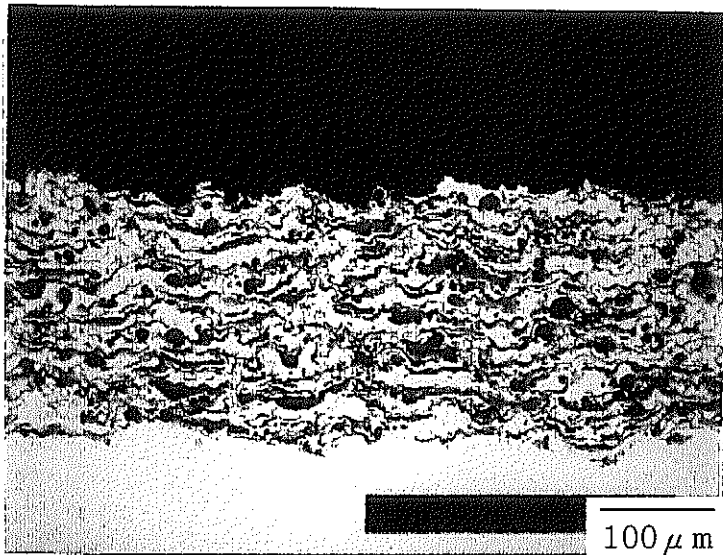


図 24. cont.

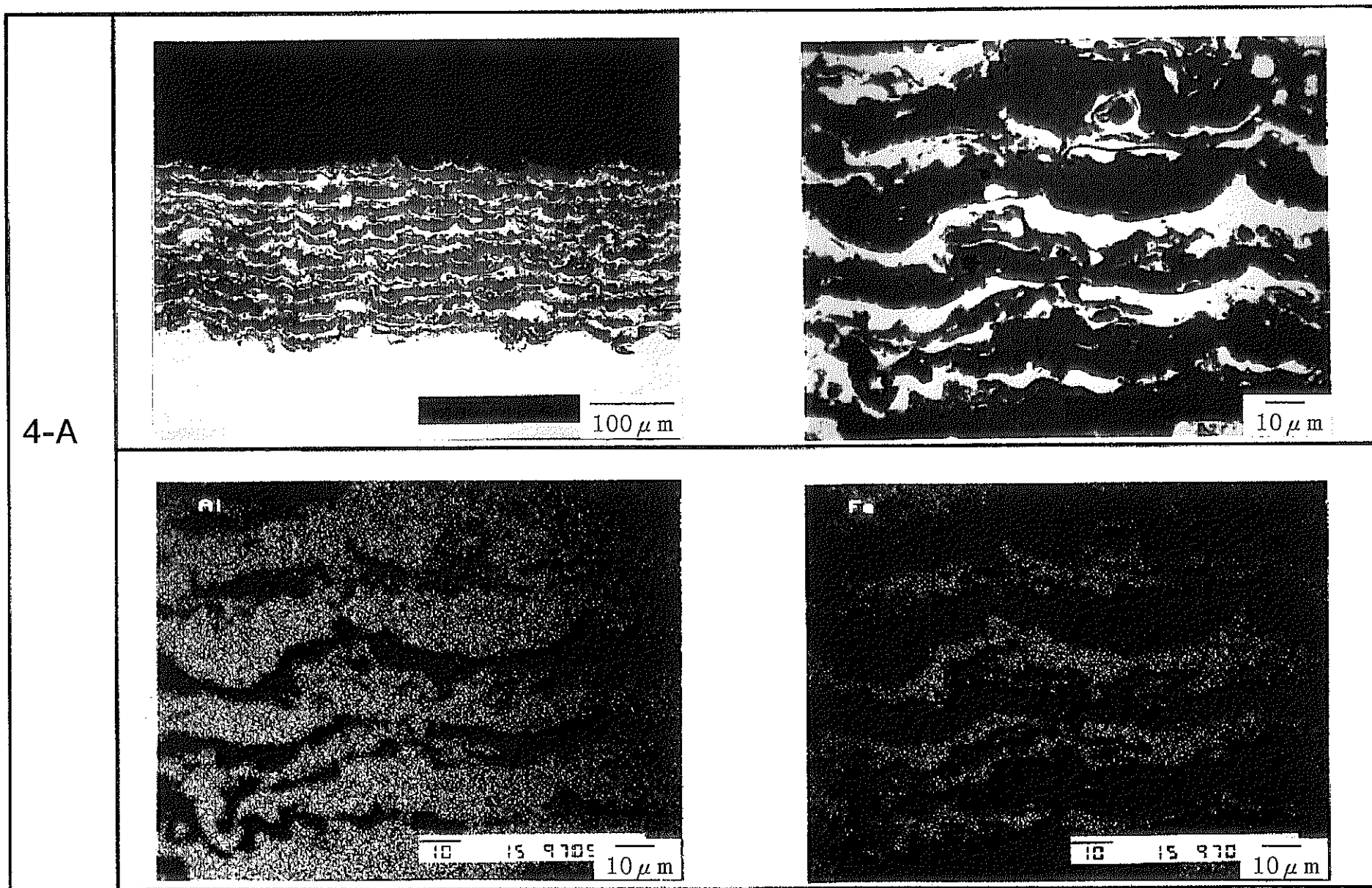


図 2 5. 40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.  
上段は二次電子像、下段は、AlまたはFeの特性X線像.



4-B

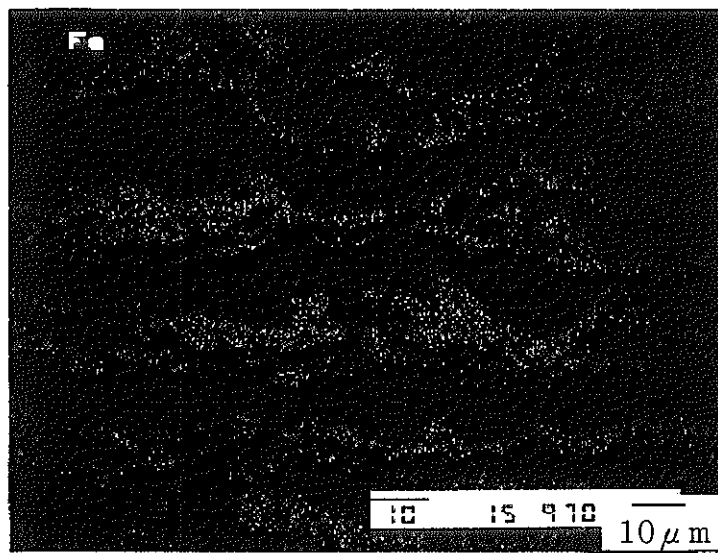
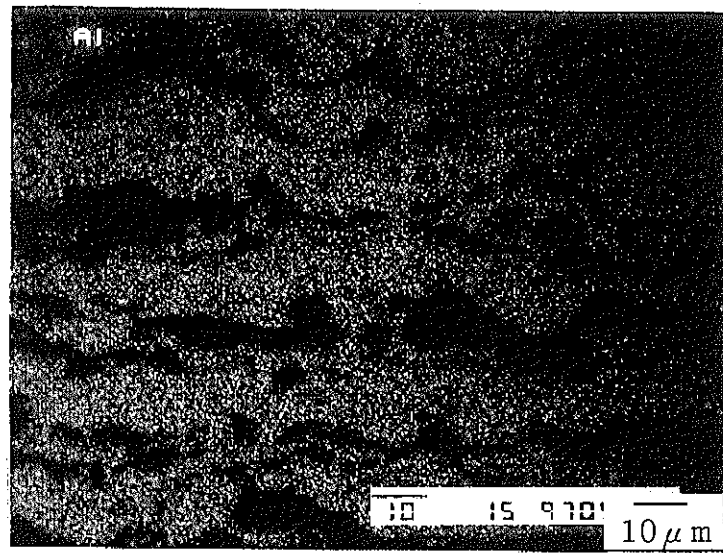
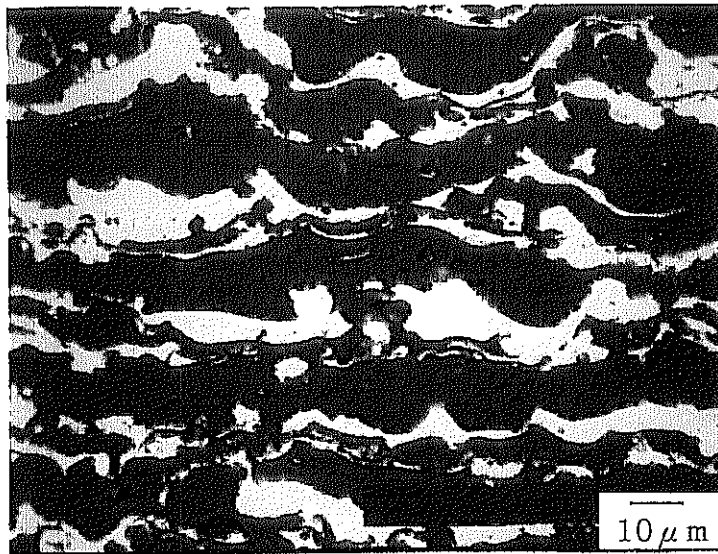
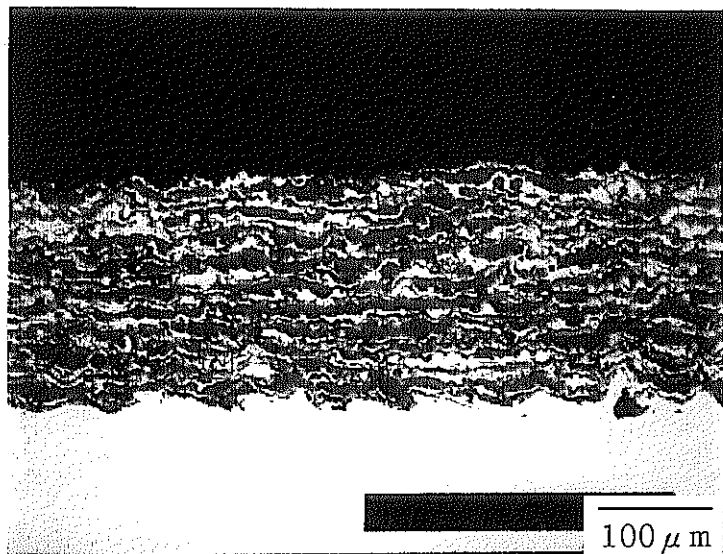


图 25. cont.

4-C

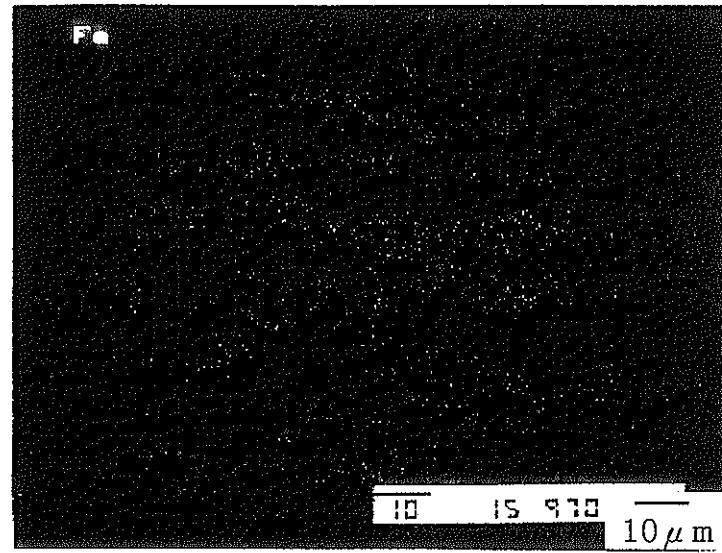
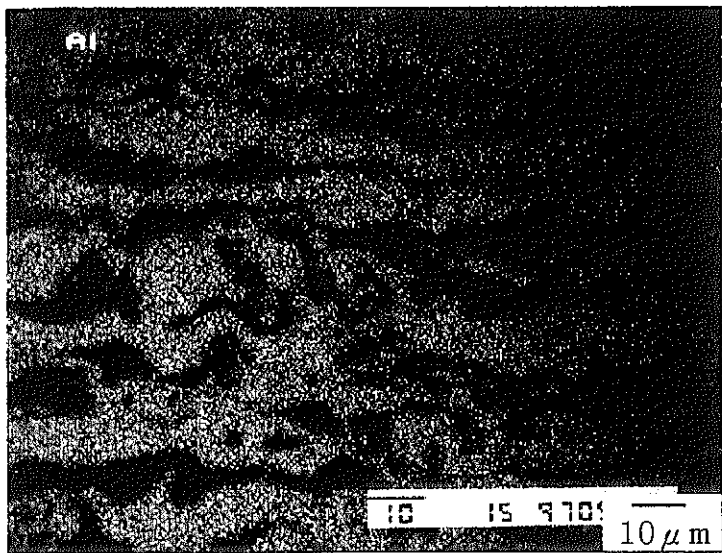
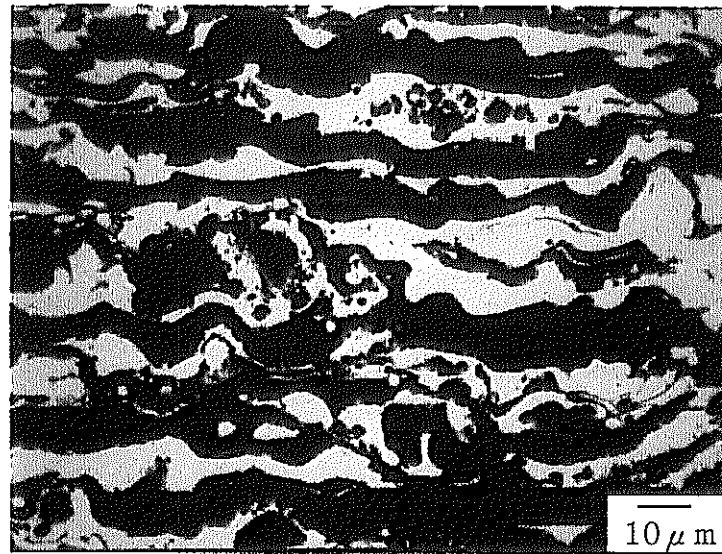
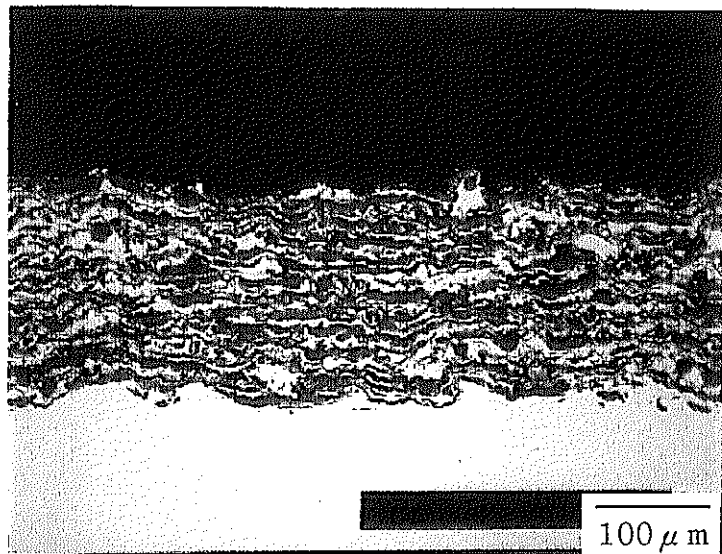


图 25. cont.

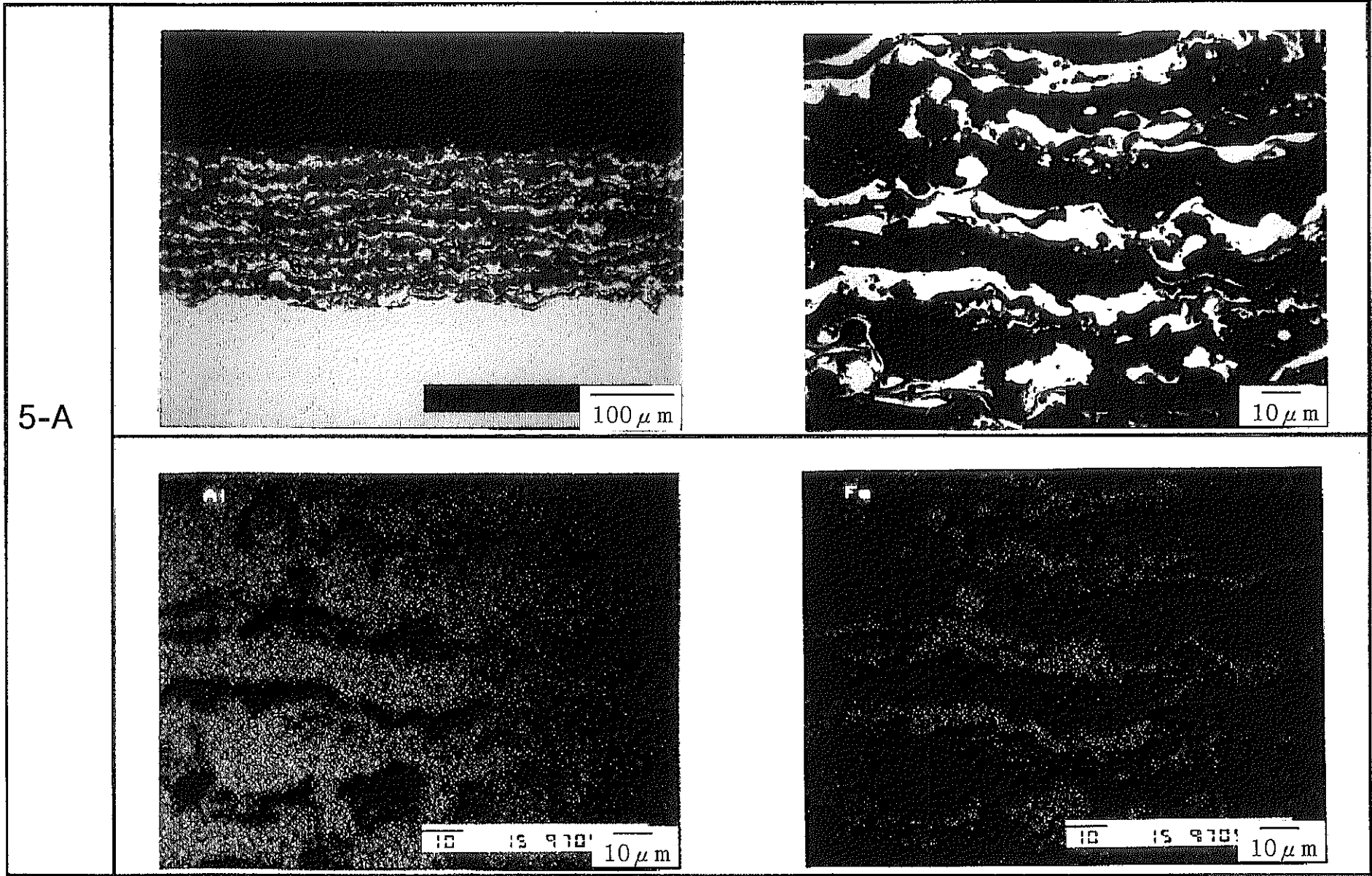


図 2 6 . 60%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.  
上段は二次電子像、下段は、AlまたはFeの特性X線像.

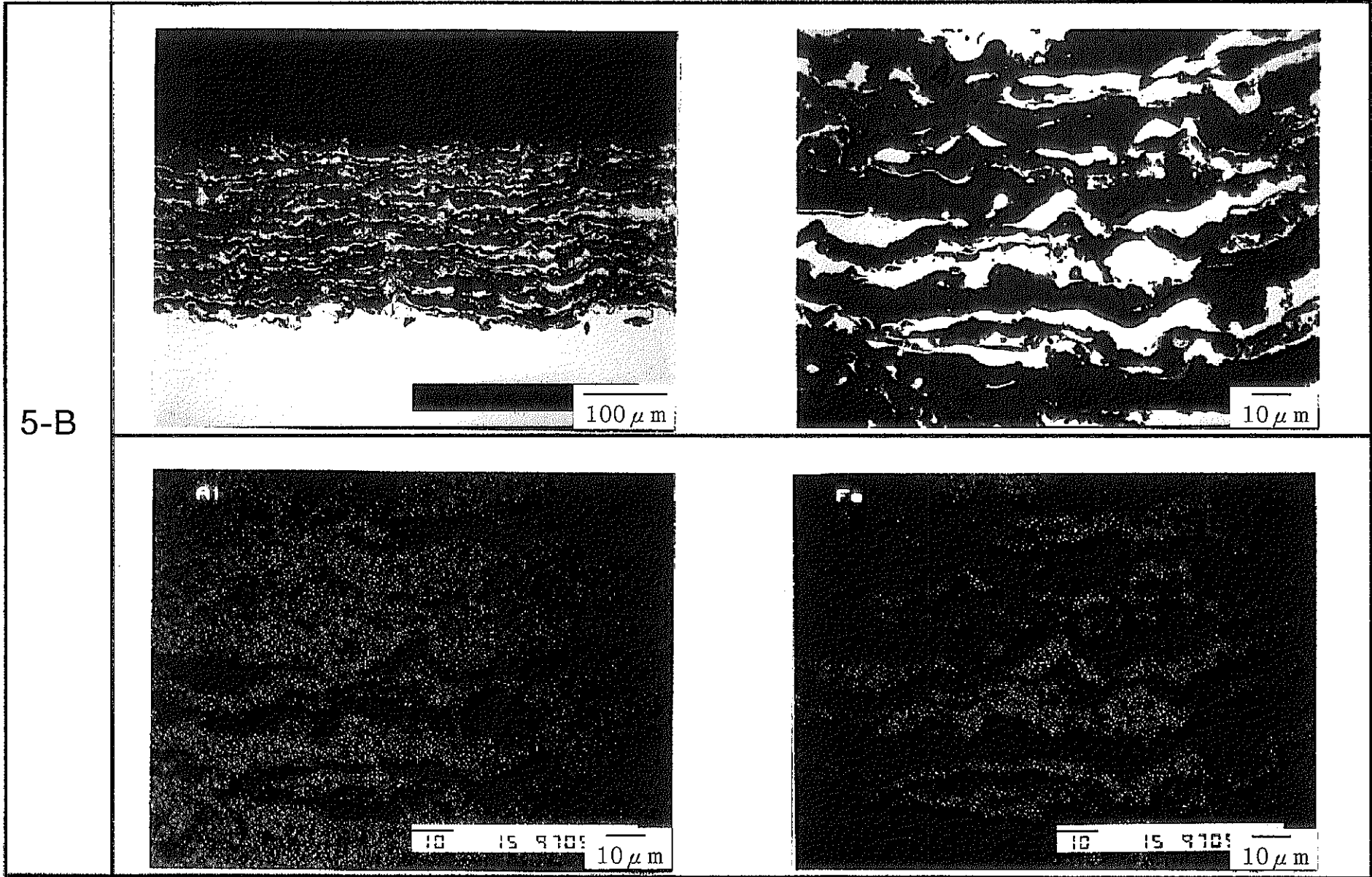


图 26. cont.

5-C

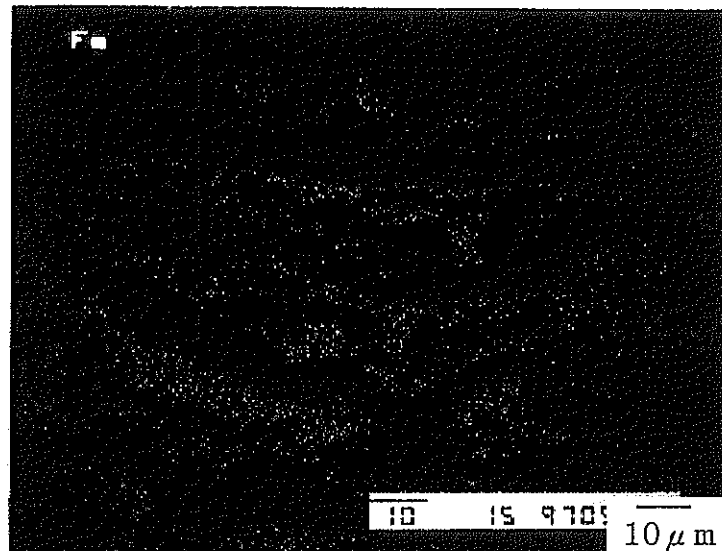
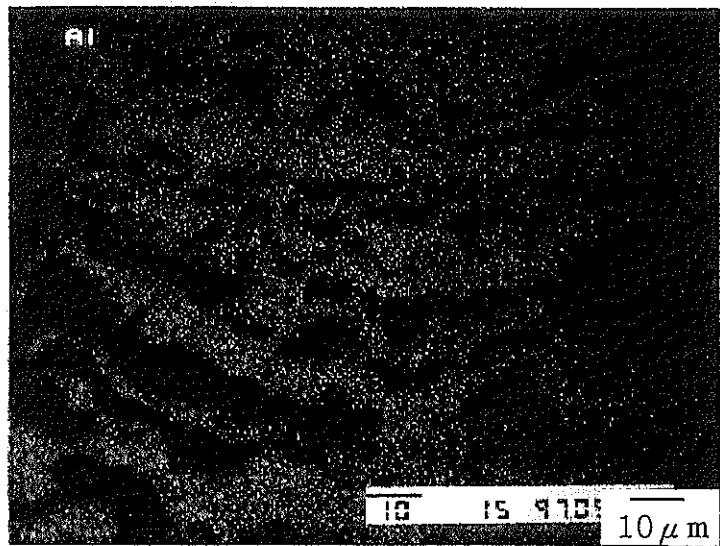
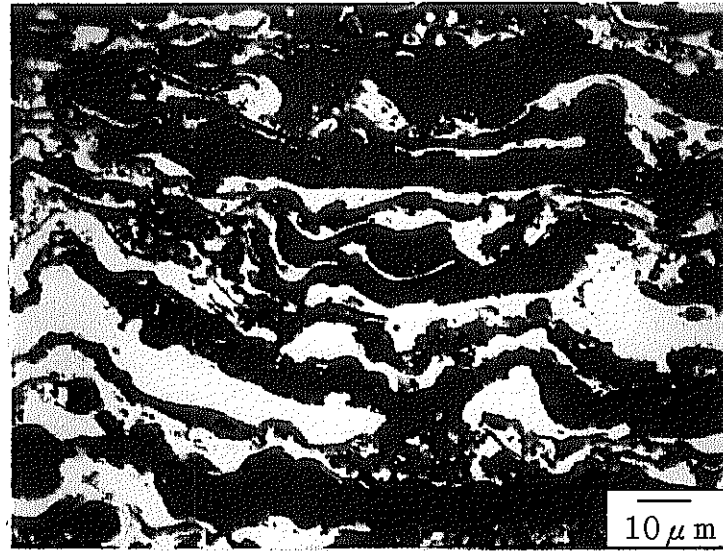
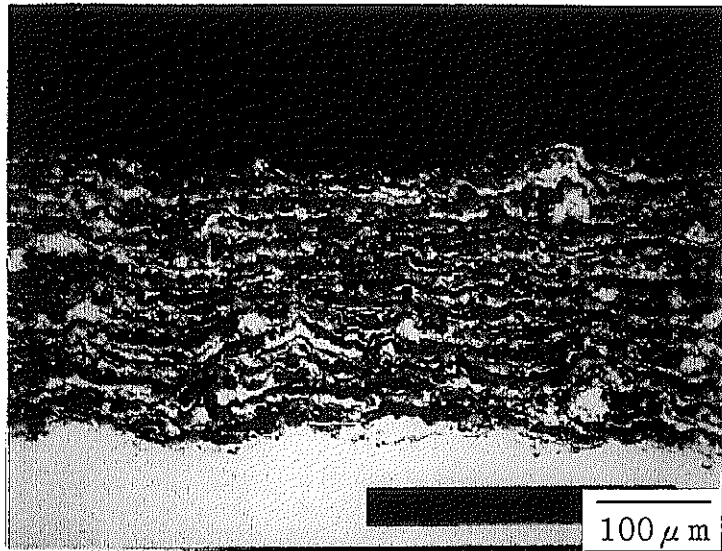


图 26. cont.

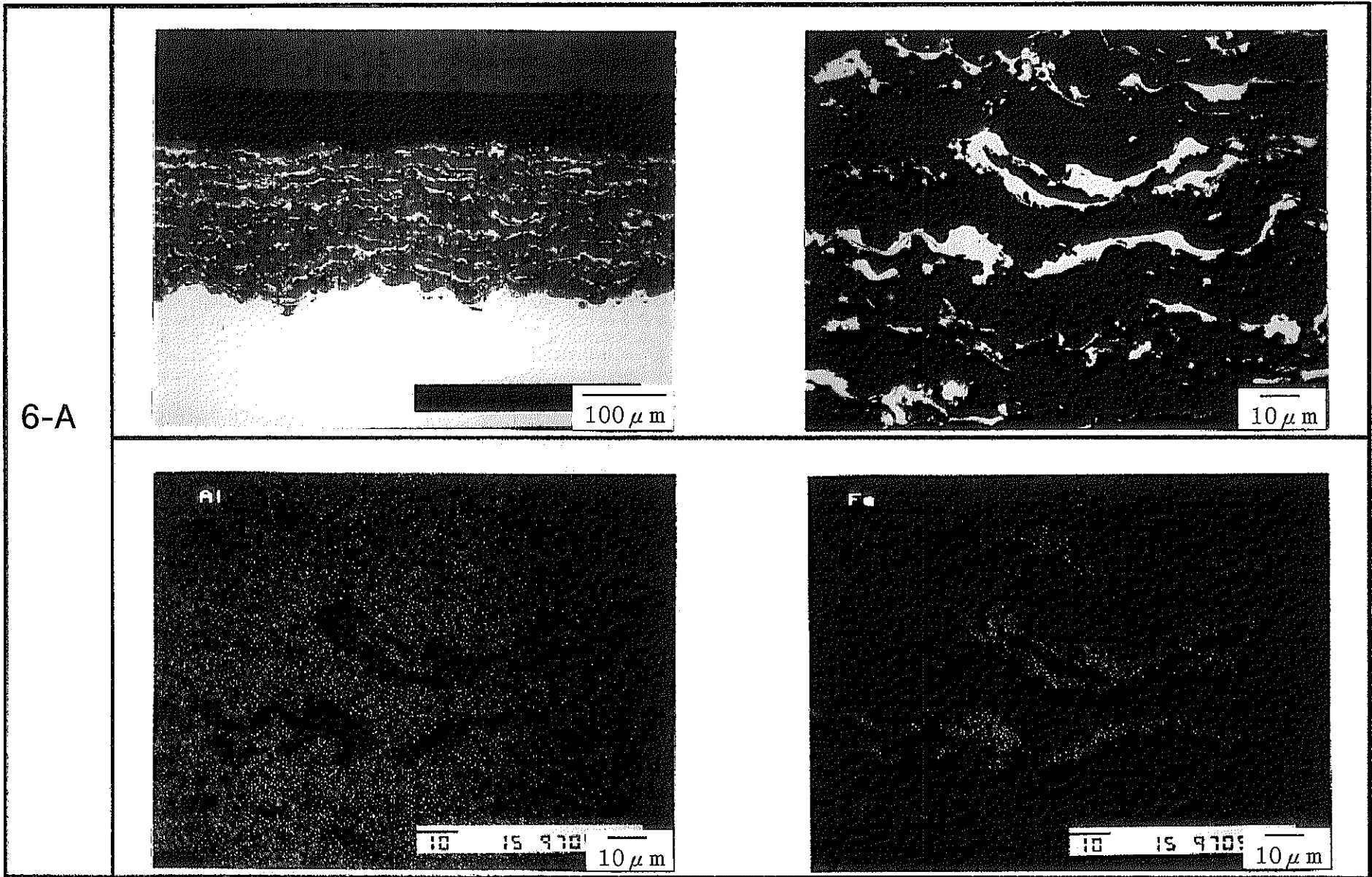


図 2 7. 80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%US316L混合溶射皮膜の断面組織のSEM写真.

上段は二次電子像、下段は、AlまたはFeの特性X線像.

6-B

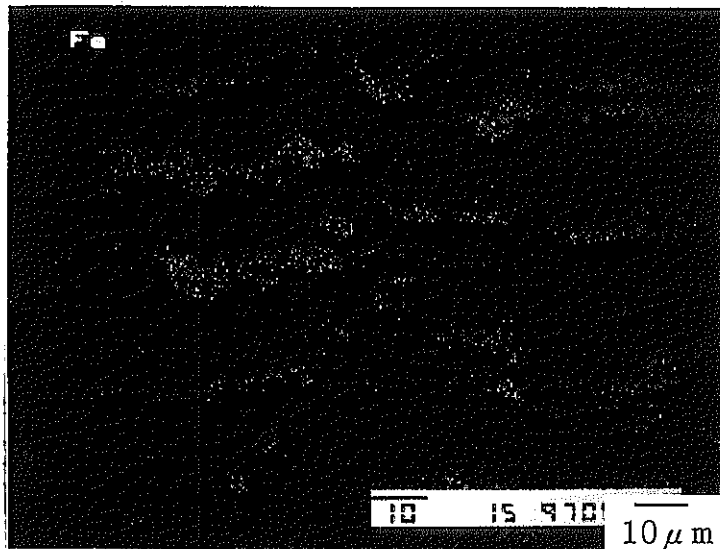
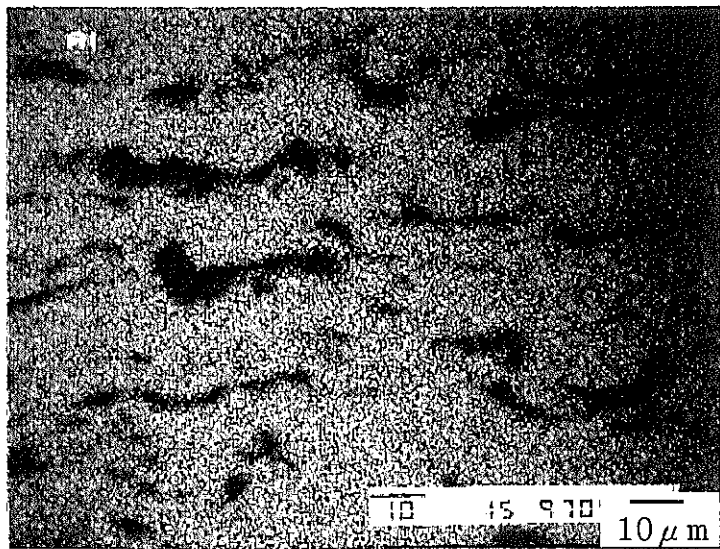
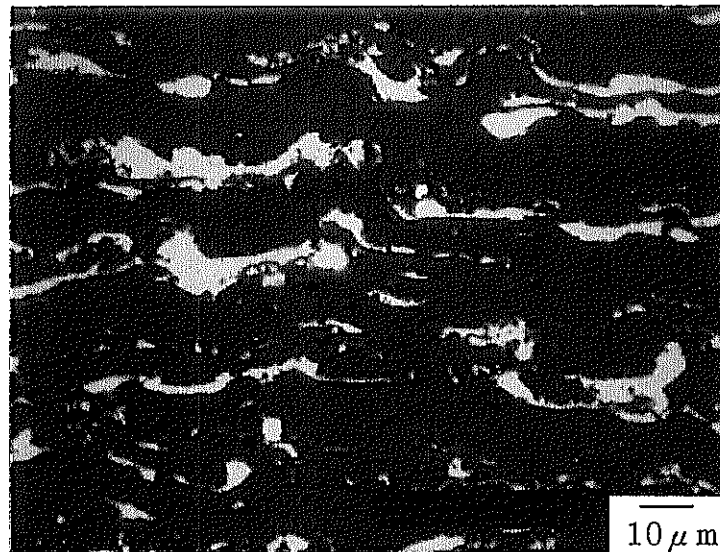
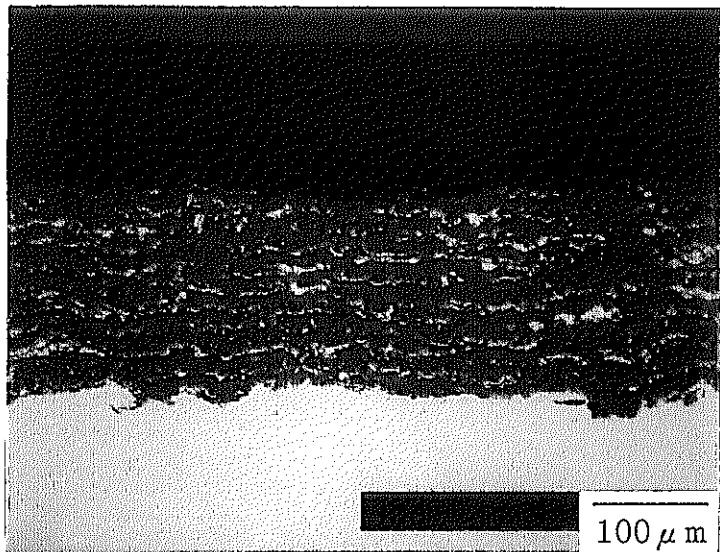


图 27. cont.

6-C

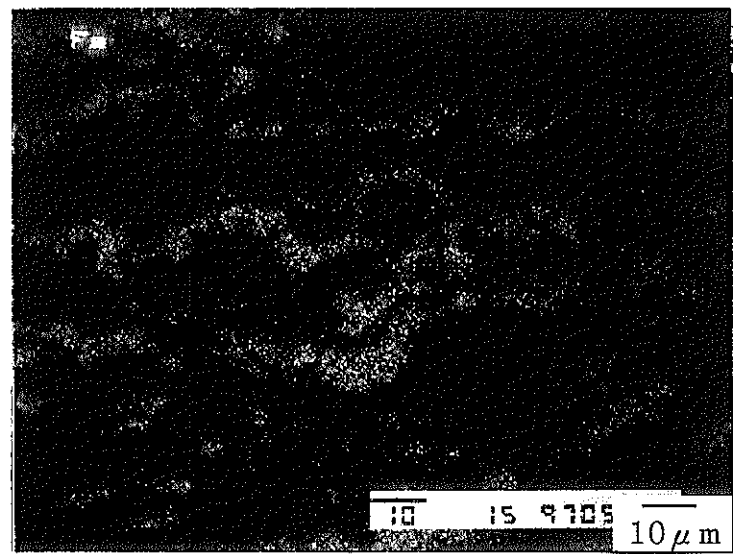
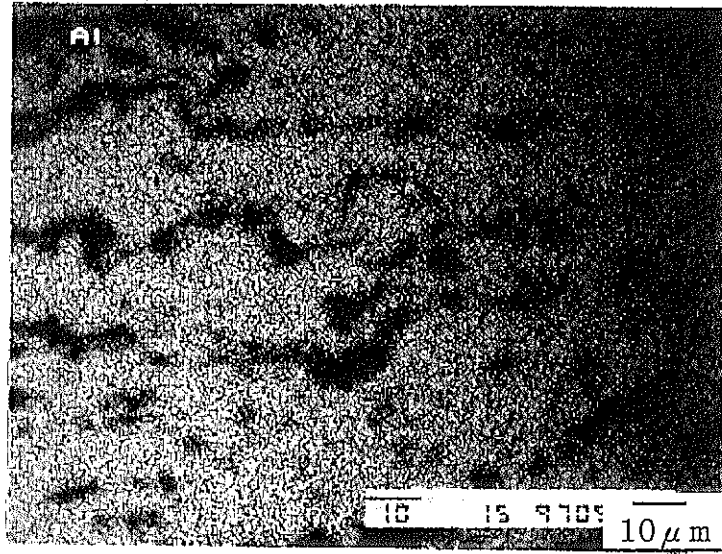
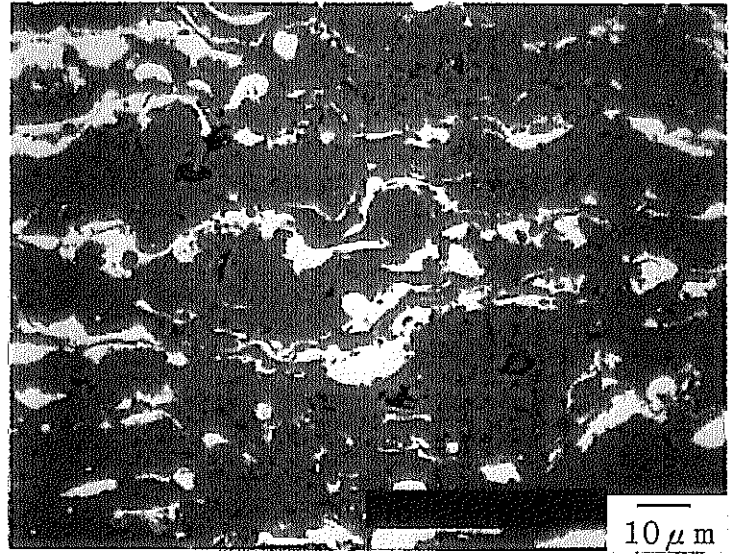
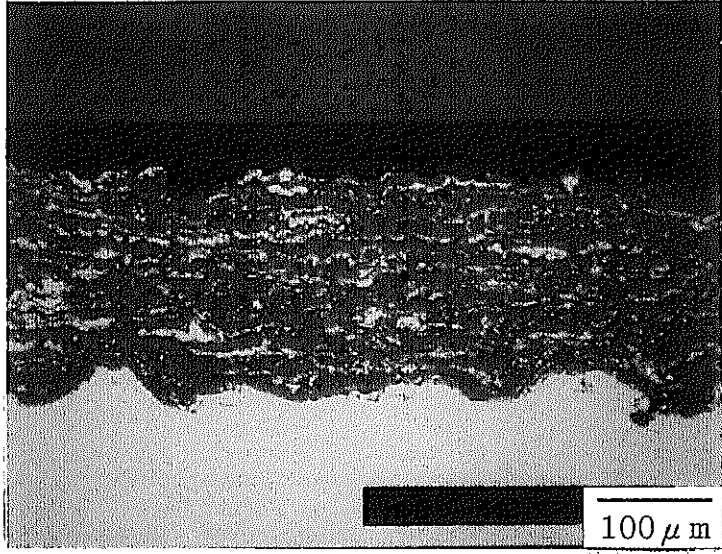
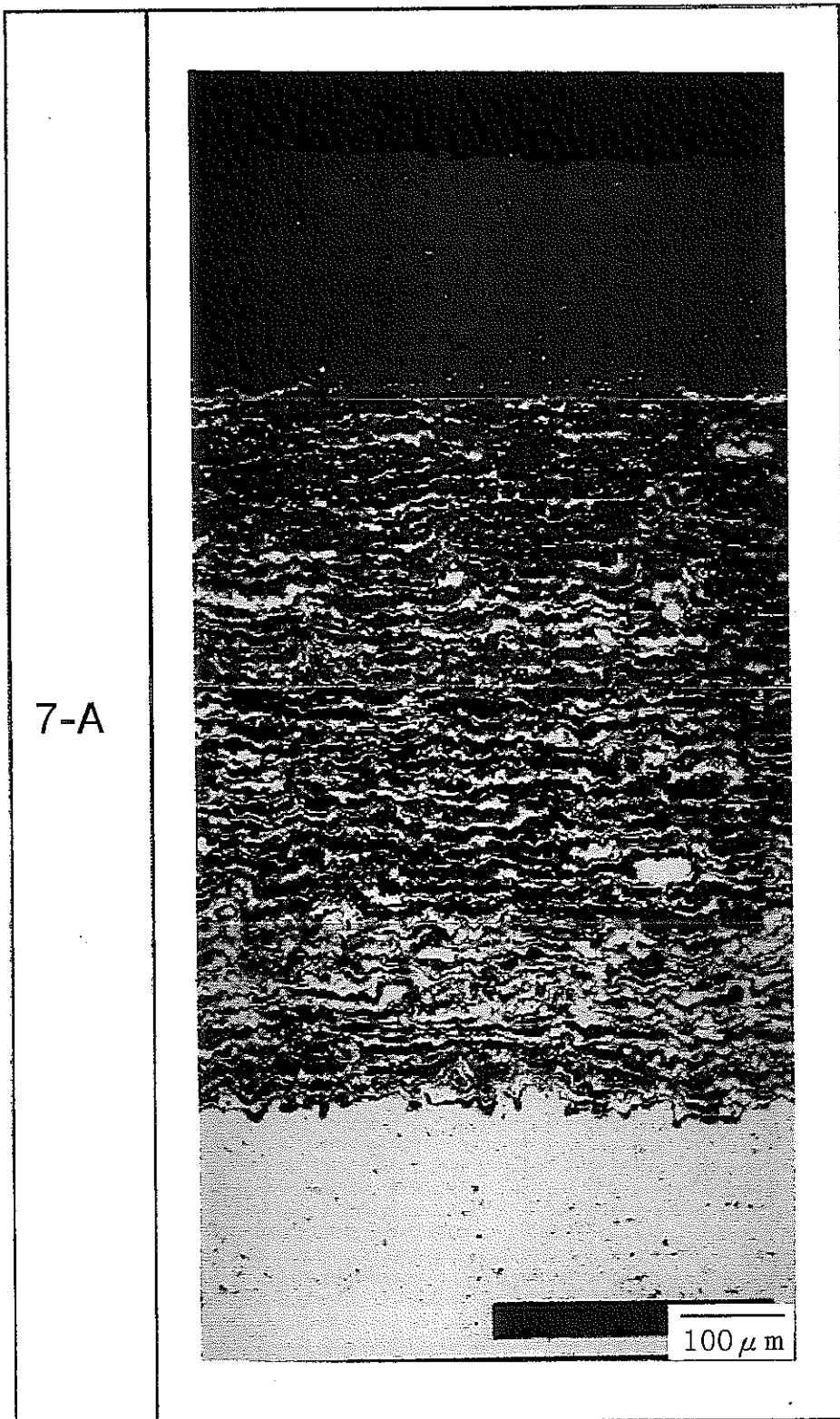


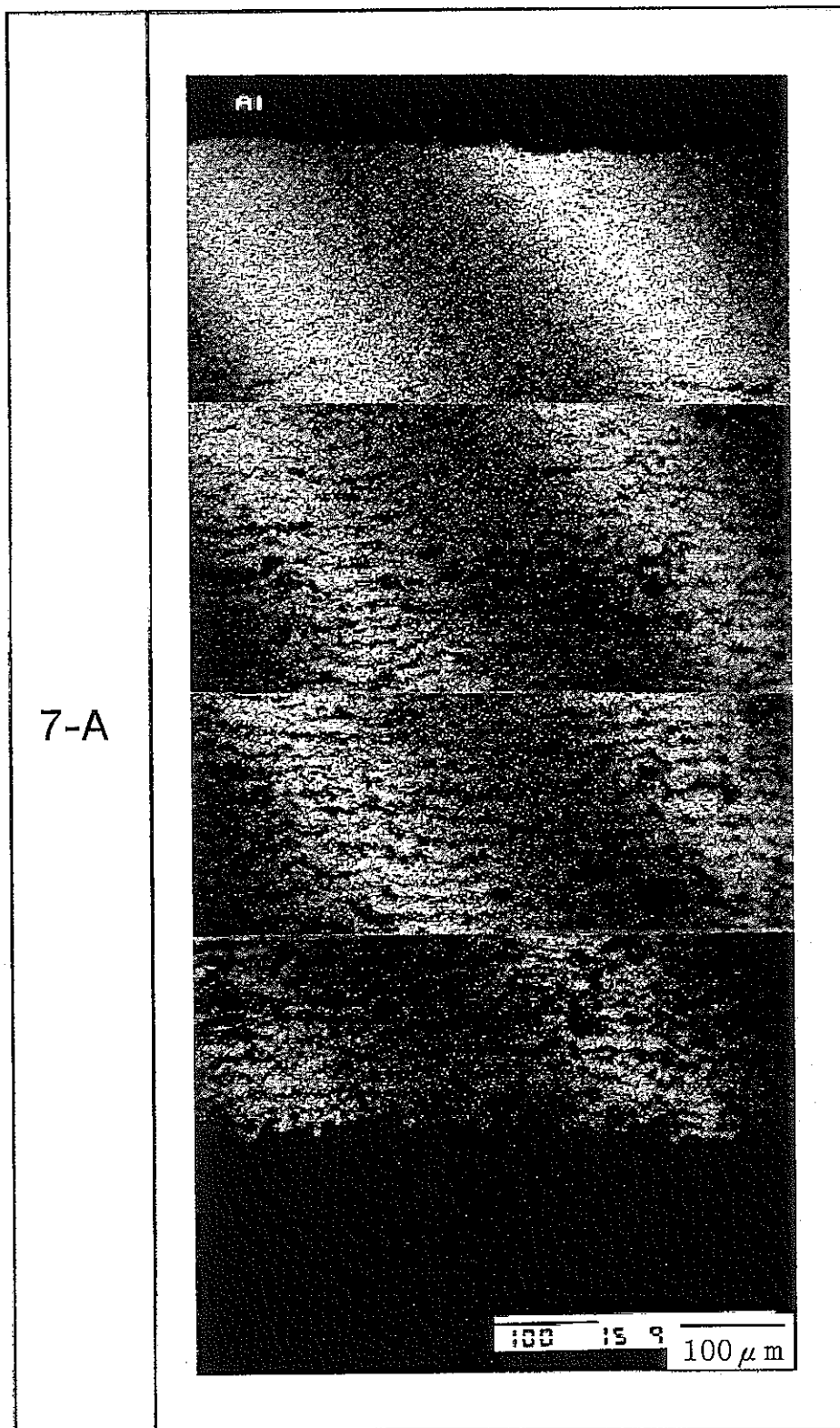
図 27. cont.





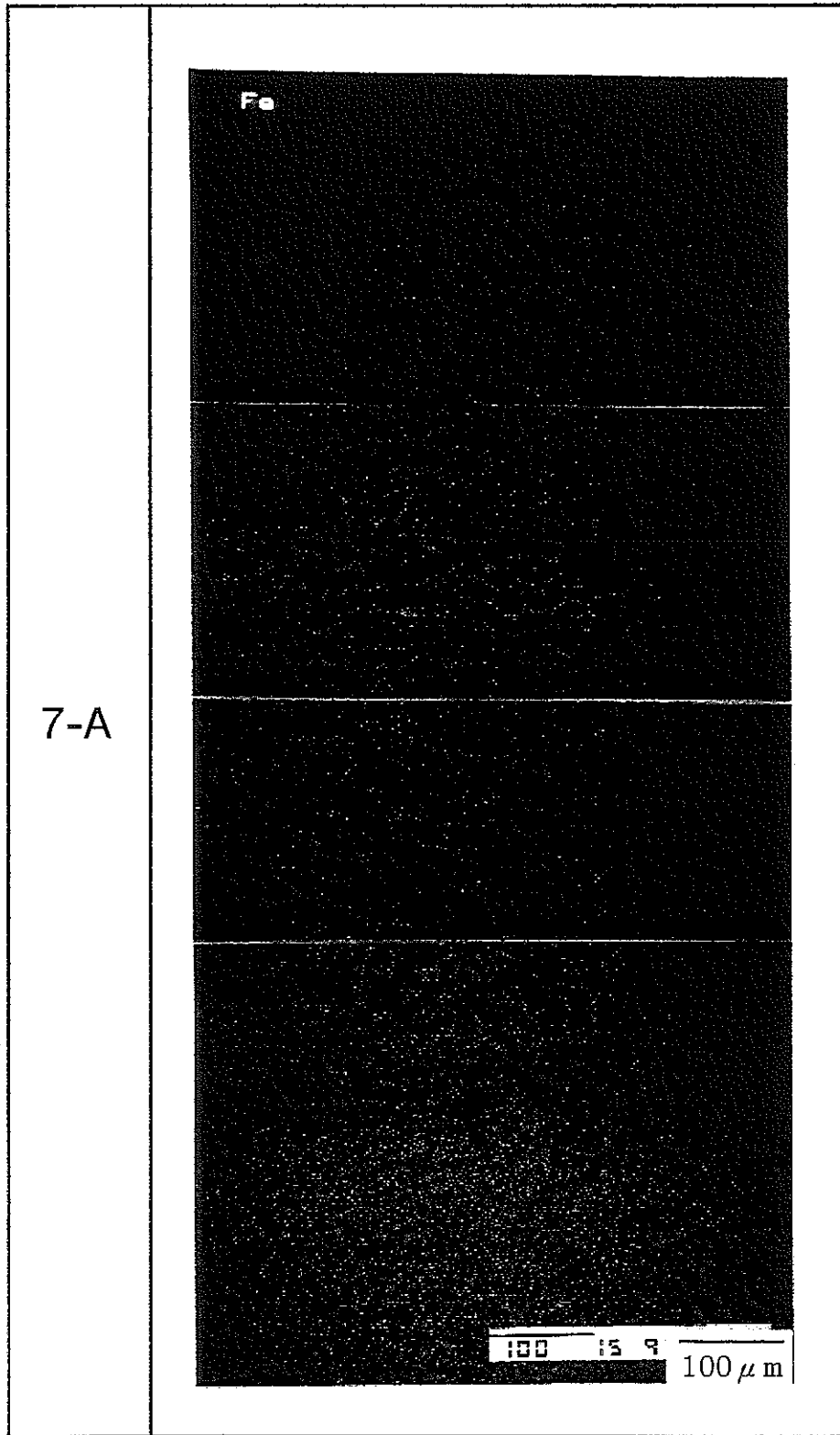
(a) 二次電子像.

図 2 8 . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS 傾斜機能皮膜の断面組織のSEM写真.



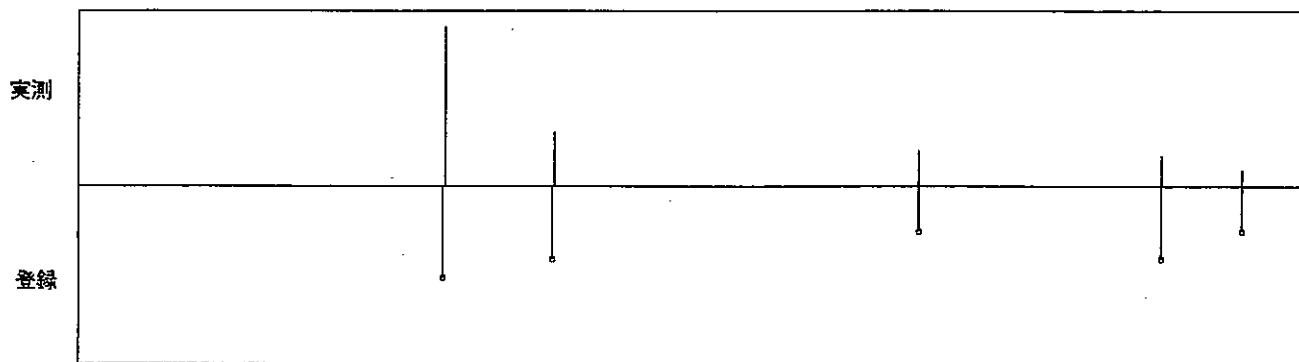
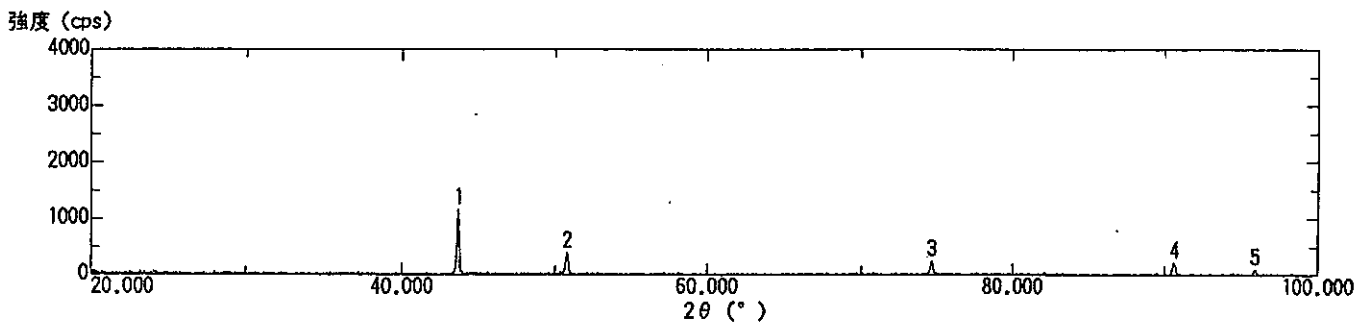
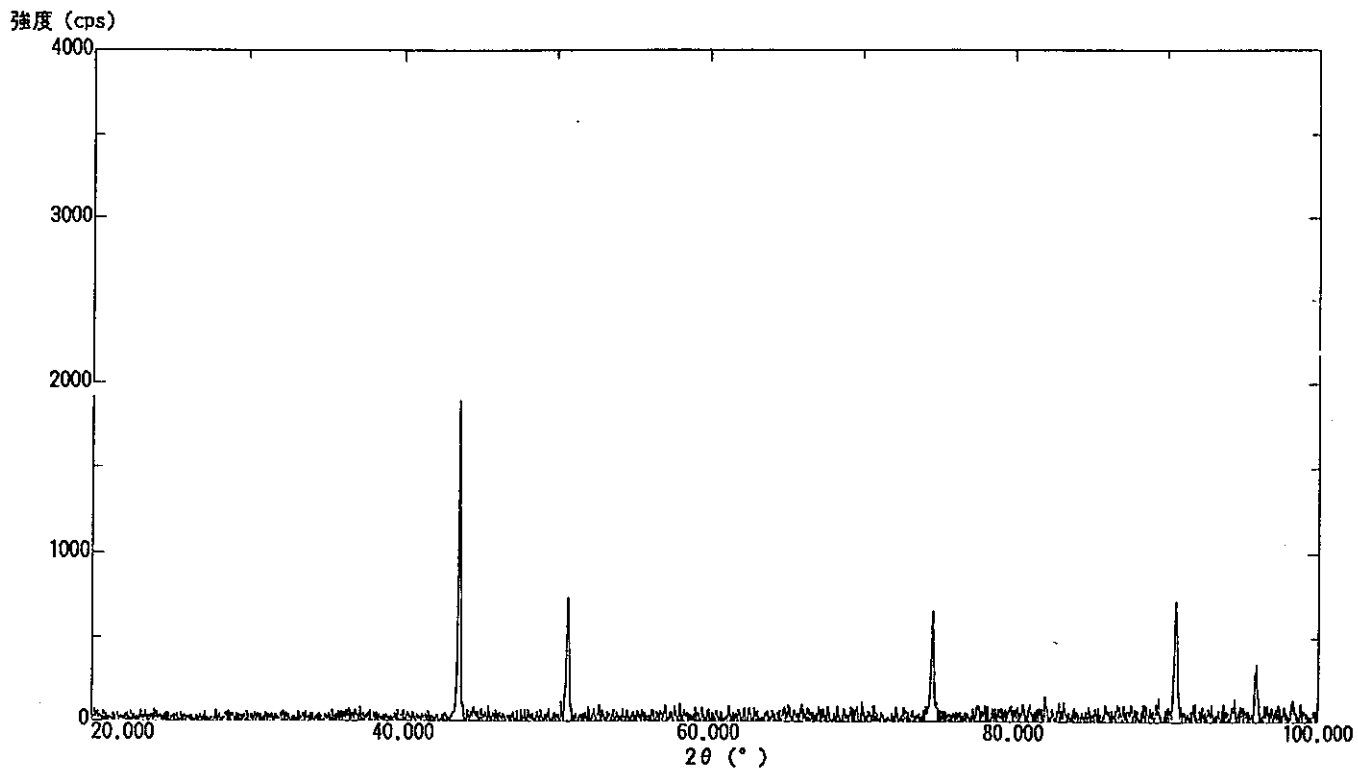
(b) Alの特性X線像.

図28. cont.



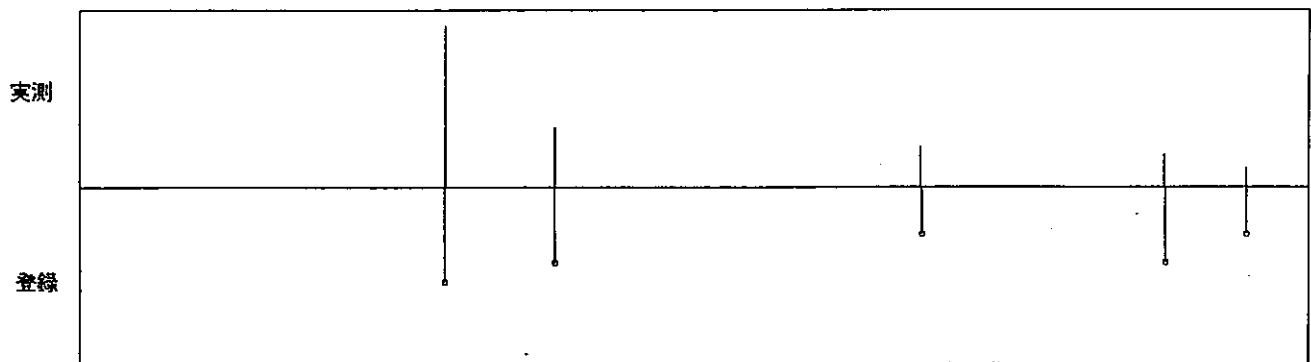
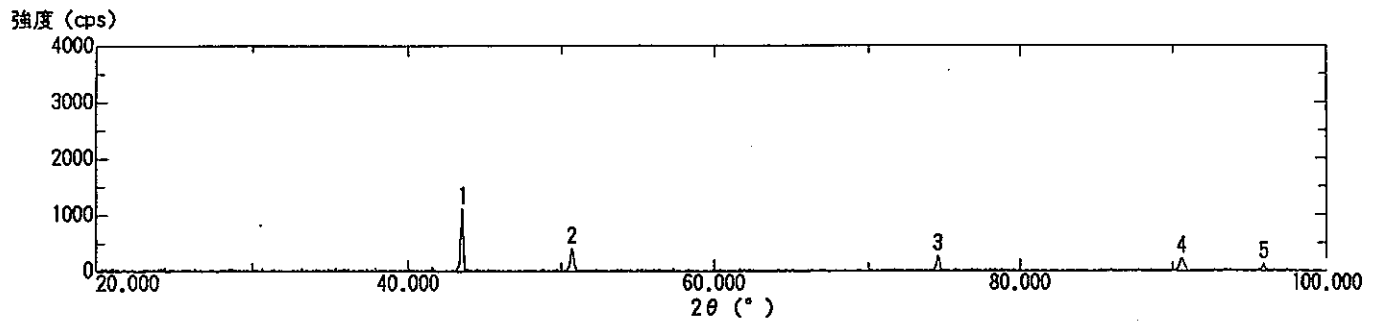
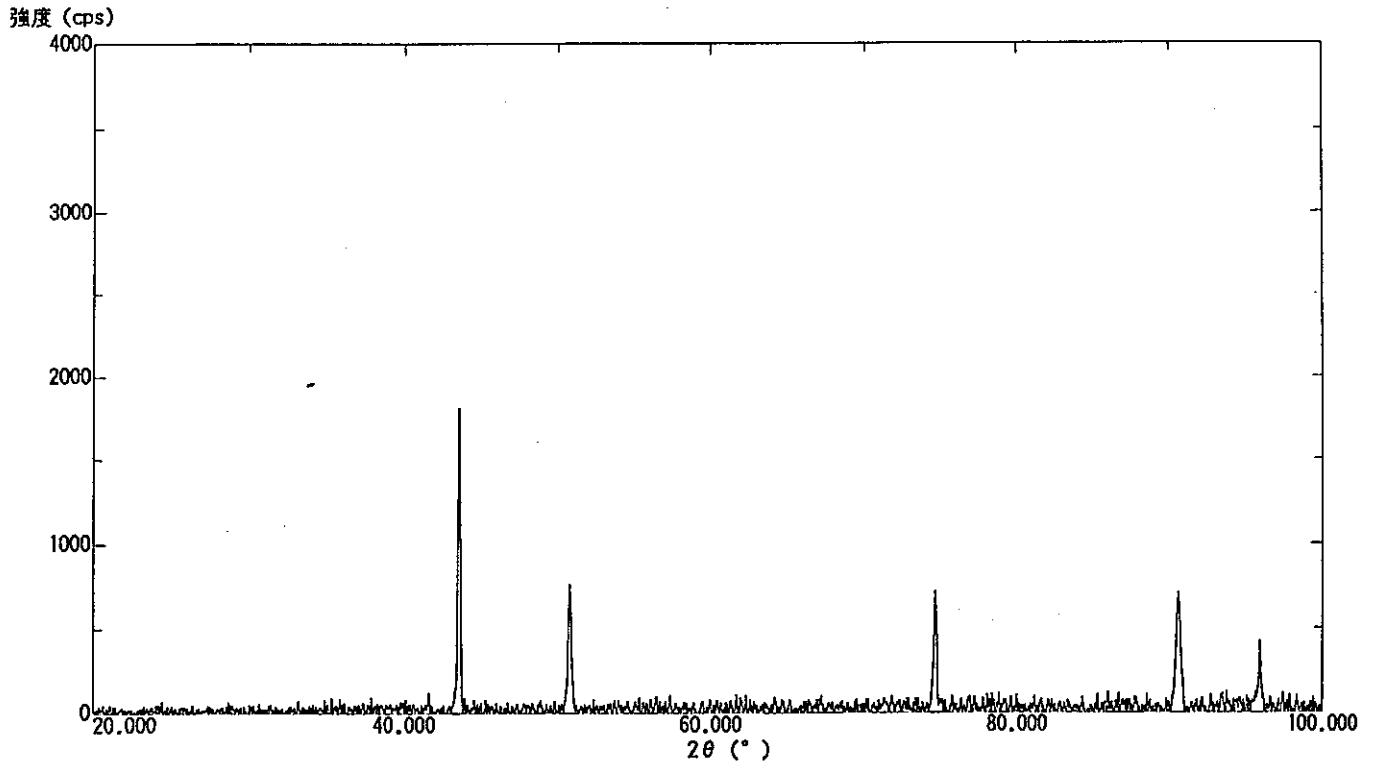
(c) Feの特性X線像.

図 2 8 . cont.



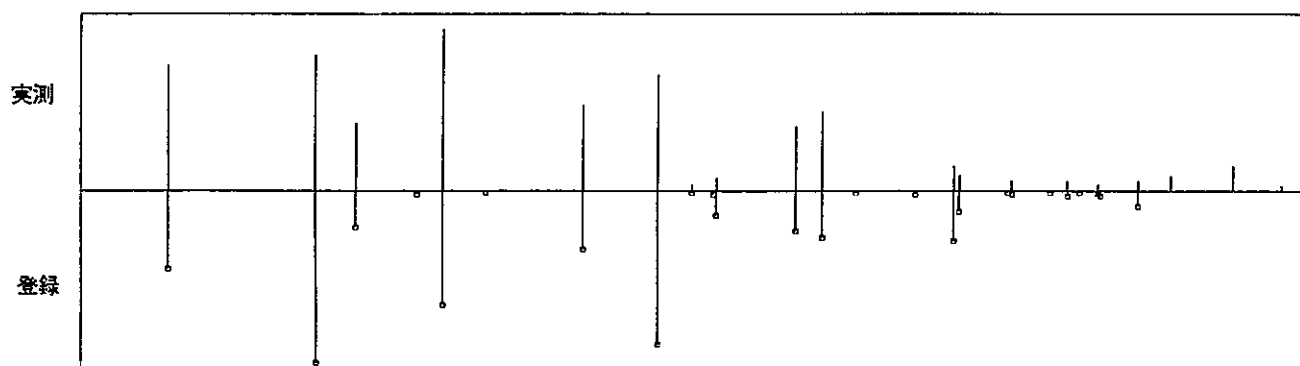
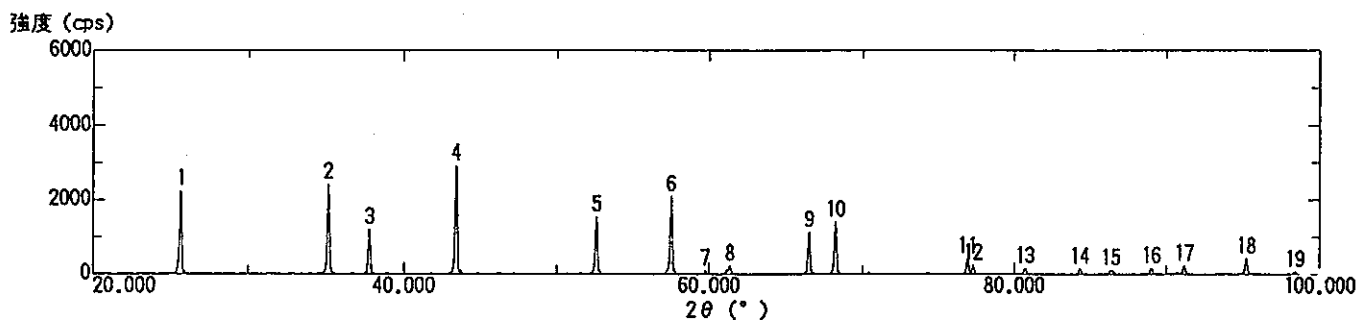
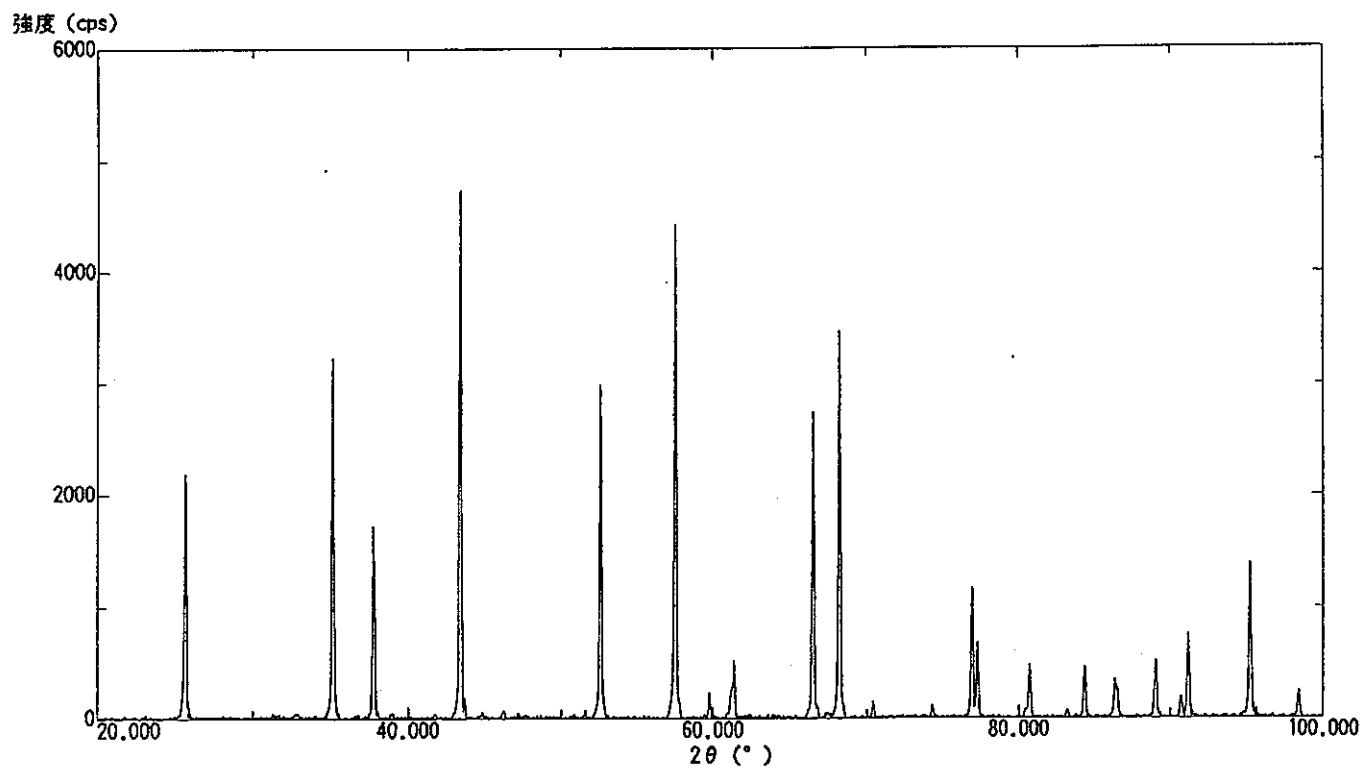
○ — 23-0297 ( Fe , Ni ) Taenite

図 2 9 . SUS316Lの原料粉末の X線回折結果.



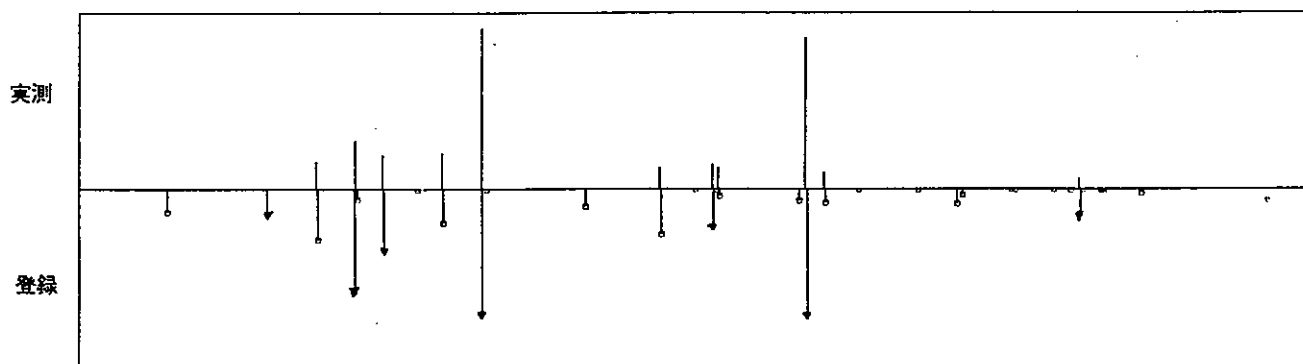
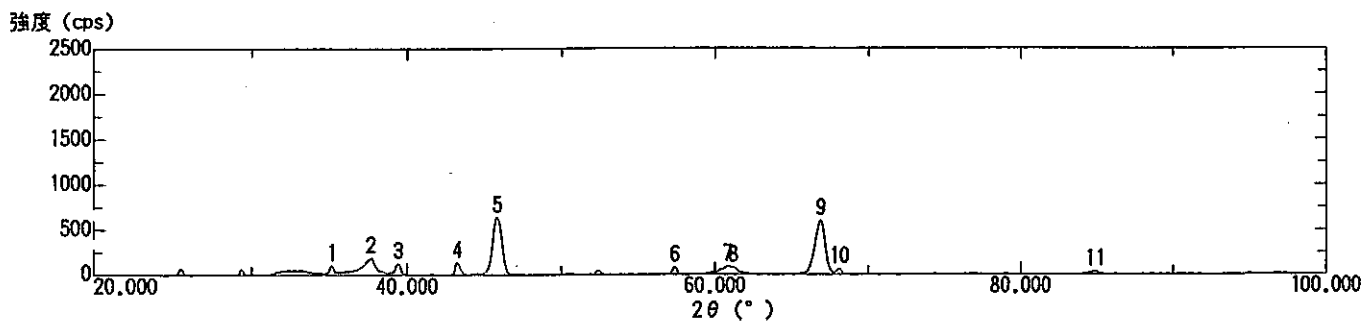
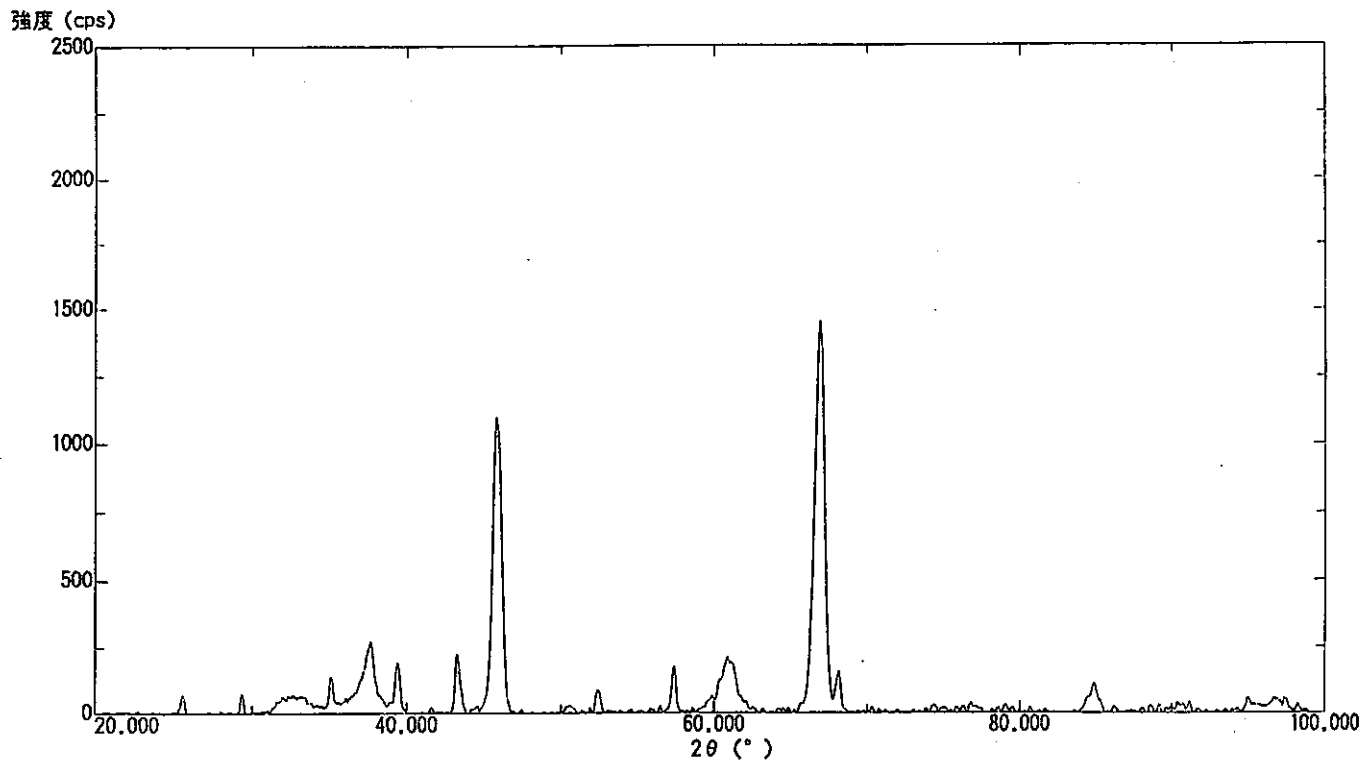
□ — 23-0297 ( Fe , Ni ) Taenite

図 3 0 . SUS316Lの溶射皮膜のX線回折結果.



○ — 46-1212 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Corundum, syn \*

図 3 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の原料粉末の X線回折結果.



○ 46-1212 A12 03      Corundum, syn      \*

▼ — 10-0425 A12 03      Aluminum Oxide

図 3 2 . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶射皮膜の X 線回折結果.