

第10章 皮膜の性質と試験方法

第10章 皮膜の性質と試験方法

10.1 基礎物性

10.1.1 皮膜の密度、気孔率、有孔度

溶射皮膜を構成する粒子は、皮膜上に堆積する際に急冷凝固するため、粒子が基材付着後に熔融状態で存在する時間はわずかであり、しかも熔融状態の間も粘性は急激に上昇する。そのため、堆積した粒子は皮膜の空隙を完全には充填することができないまま凝固し、溶射皮膜は通常1～8%の気孔率を有する。つまり、溶射皮膜は溶射粒子で構成される固体部分と気孔により構成されていると考えることができる。それゆえ、密度の定義も様々なものが存在するため、目的に応じて的確に使い分け、またどの定義によるものかを常に明確にしておく必要がある。

密度の定義としては、かさ密度、見かけ密度、粒子密度、真密度の4種類があり、粒子密度を除く3種類が皮膜に対して用いられる密度の定義であり、それぞれ下式で表すことができる¹⁾。

$$\text{かさ密度} = (\text{質量}) / (\text{かさ容積})$$

$$\text{見かけ密度} = (\text{質量}) / (\text{見かけ容積})$$

$$\text{真密度} = (\text{質量}) / (\text{真容積})$$

かさ容積、見かけ容積とは、いずれも気孔など空隙の体積も含めた容積のことをいい、しばしば同義で使われることもあるが、厳密には、かさ容積が開気孔（外部に通じている気孔）、閉気孔（固体内に閉じ込められている気孔）両方の体積を含んだ容積を、見かけ容積が開気孔の体積を含めた容積を示す。同様にして気孔率も、見かけ気孔率（開気孔容積／外形容積）、全気孔率（開気孔容積＋閉気孔容積）の2通りの定義が存在する。

10.1.2 溶射皮膜の皮膜強度、熱伝導率

溶射皮膜を形成する上で、熔融粒子は既に凝固を開始した偏平粒子上に堆積するため、粒子全てがバルク材と同様の結合（金属の場合は金属結合、セラミックの場合は共有結合、イオン結合など）で結合しているわけではなく、一部は分子結合（ファン・デル・ワールス結合）やアンカー効果で結合している。また、金属皮膜の場合には、成膜中に大気中の酸素や窒素と反応して粒子表面に化合物膜を形成するため、粒子はこれらの化合物を介して結合する部分もあり（但し、化合物膜の多くは偏平時に破壊され、熔融粒子内部から新生面が露出するため、化合物を介して結合するのは粒子の一部である。）従って、皮膜強度はバルク材に比べると低くなる傾向にある。

一方、溶射皮膜の熱伝導率は、いずれの材質においても同じ材質のバルク材に比べて1/5～1/10程度であり、熱伝導性が要求される金属材料の場合には溶射皮膜の適用は困難であるが、断熱被覆として用いられるセラミックの場合は、バルク材より優れた熱遮へい特性を示

表10.1-1 各種溶射皮膜およびバルク材の熱伝導率、曲げ強さ

材 料	熱伝導率 ($Wm^{-1}K^{-1}$)		材 料	曲げ強さ (MPa)	
	溶射皮膜*2)	バルク材		溶射皮膜*2)	バルク材
Al ₂ O ₃	3.64	36.0	Al ₂ O ₃	49-76	343
8YSZ*1)	0.7-1.1	1.676	8YSZ*1)	67.6	1372
Cu	58.5	398			
Mo	23.4	138			

*1) 8wt%Y₂O₃-ZrO₂, 気孔率15~17vol%

*2) プラズマ溶射による

すため、溶射は有用な手段といえる。表10.1-1に、各種材料のバルク材、溶射皮膜それぞれの熱伝導率、曲げ強さを示す^{2)~5)}。

10.1.3 貫通気孔と封孔処理

溶射皮膜には、多数の気孔が含まれており、それらの中には皮膜表面から底面までつながっているもの（貫通気孔）も存在する場合がある。貫通気孔が存在すると、基材（もしくは界面）は事実上、外部環境にさらされることになるため、耐腐食性・電気絶縁性の著しい低下を招く。そこで、このような耐腐食性・電気絶縁性の低下を防ぐために、溶射皮膜では封孔処理が行われる。封孔処理には、樹脂などの有機系封孔剤に試料を浸漬する方法が主に行われるが、セラミックス皮膜などの場合は、金属皮膜をセラミックス皮膜表面に溶射した後加熱し、金属を溶融合浸させる方法をとる場合もある。

10.1.4 気孔率の制御

上記のように、気孔は、破壊の基点となり皮膜強度を低下させる要因の一つであり、腐食物質を母材に到達させ耐食性を低下させることから、長い間気孔率の高さは溶射皮膜の短所と見なされてきた。しかし、近年では多孔質皮膜がクラックの進展を停止させ皮膜の靱性を向上させる「マイクロクラックタフニング」効果を持つことが明らかになり、優れた含油性や熱遮へい性という従来からの利点との両立も可能となったため、オイルレス金属皮膜（耐摩耗性皮膜）、ガスタービン用熱遮へいコーティング（Thermal Barrier Coating：TBC）のトップコート層などにも、多孔質皮膜の応用が期待されている。

そこで近年では、気孔率を人為的に制御する技術の開発が各研究機関で進められているが、現在気孔率を制御する方法として実用化が進められているものとしては、

- ①溶射距離を変化させ気孔率を制御する方法
- ②中空の溶射粉末を利用し気孔率を上昇させる方法

などが挙げられる。以下に、それぞれの事例を示す。

図10.1-1は、PTFE-Mo複合皮膜の母材となる多孔質Mo溶射皮膜の光学顕微鏡による断面観察結果である⁶⁾。この皮膜は、皮膜下層が溶射距離100mm、皮膜上層が溶射距離

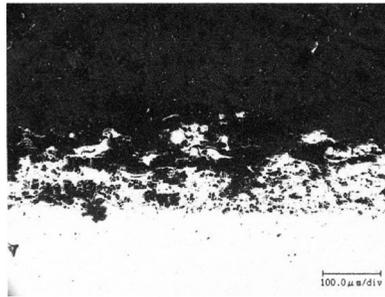
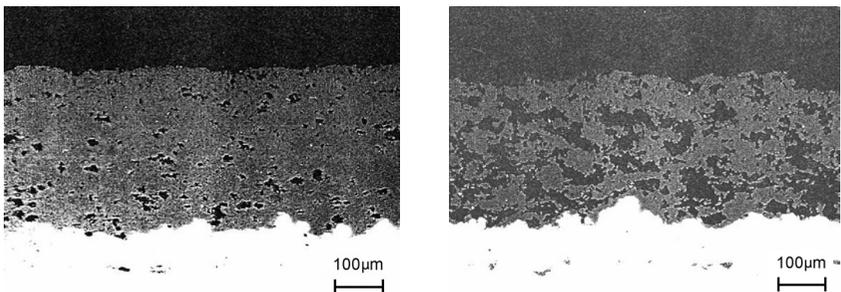


図10.1-1 多孔質Mo溶射皮膜の光学顕微鏡による断面観察結果

200mmで成膜されている。この図からわかるように、溶射距離を離すにしたがって皮膜の気孔率は上昇しており、画像解析で求めた気孔率は溶射距離100mmの場合が10%であるのに対し、溶射距離200mmの場合は30%にまで上昇した。このケースでは、上層の多孔質層にPTFEを含浸させて耐摩耗性向上を図っており、定常摩耗状態での摩耗量（摩耗距離6000m）がMo皮膜のみの場合には4.0mgであったのに対し、PTFEを含浸させたMo多孔質膜は2.6mgと著しく摩耗量が減少しており、多孔質皮膜が耐摩耗性含油皮膜として有用であることがこのデータからも確認することができる。

図10.1-2に、通常の中実粒子を用いて成膜したYSZ皮膜、中空粒子を用いて成膜したYSZ皮膜それぞれの断面観察結果を示す。

発電ガスタービンやジェットエンジンの燃焼室構成部材に施される、熱遮へい用コーティングは、優れた熱遮へい性に加え、優れた耐熱性、高温強度も有する必要がある。皮膜にこれらの特性を具有させる手段としては、低熱伝導率の高強度材料原料に用い緻密な溶射皮膜を形成するという方法が有効である。しかし、コスト的な面も加味すれば最良のスペックを持つ安定化ジルコニア（代表的なものとしてYSZ）を用いた場合でも熱伝導率（ $3\text{W/m}\cdot\text{k}$ ）



a) 中実粒子を使用したYSZ皮膜

b) 中空粒子を使用したYSZ皮膜

図10.1-2 中実粒子および中空粒子を用いて成膜したYSZ皮膜の光学顕微鏡観察結果