

学 位 論 文 題 名

イオンプレーテングおよび溶射により作製した
皮膜の耐摩耗・耐高温腐食特性に関する研究

学位論文内容の要旨

イオンプレーテングおよび溶射は耐摩耗および耐高温腐食特性に優れた皮膜を形成するプロセスとして、現在、各種材料への実用化が進められている。しかし、近年、使用環境がますます苛酷になるにつれて、皮膜の信頼性と寿命により一層の特性向上が求められている。すなわち、耐摩耗性皮膜では、摩耗量の低減とともに皮膜と基材の密着性の改善が課題となっている。また、耐熱コーティング皮膜では、高温の腐食環境との共存性、特に、硫黄または酸素による皮膜の劣化が問題となっている。

本論文では、イオンプレーテング法で作成した TiC 皮膜の密着性改善を提案し、工具試験により皮膜特性を実証し、一方、溶射法で作成したジルコニア皮膜の酸化、硫化腐食機構について詳細な検討を行って得られた成果をまとめたもので、全 10 章から構成されている。

第 1 章は緒言であり、各種イオンプレーテング法の進歩と発展および溶射法の特徴を述べ、皮膜特性に要求されている問題点を整理し、本研究の背景と目的を明らかにした。

第 2 章は、活性化反応性蒸着法 (ARE 法)、アーク放電法 (AIP 法) 及びホローカソード法 (HCD 法) により作製した TiN 皮膜の諸特性と成膜法の関係を明らかにした。その結果、ARE 法で作製した TiN 皮膜は(200)と(220)結晶配向を有し、色調は N/Ti 比の増大とともに淡い黄色から黒味がかかった青色へ変化し、その格子定数は文献値より稍大きい。AIP 法で作成した TiN 皮膜は(111)配向性を示し、膜厚の増加につれて(200)の回折ピークが強くなった。しかし、色調に対する N/Ti 比の影響は小さい。さらに、TiN 皮膜と下地の密着性は良好であり、 H_2SO_4 溶液中でも優れた耐腐食性を呈することが明らかとなった。これは、AIP 法は高いイオン化率を有することに起因する。HCD 法で成膜した TiN 皮膜の硬度は、窒素分圧に依存し、約 1.33Pa の窒素分圧で最大値にとる。

イットリウムを微量添加した Ti(Y)N 皮膜は、基材の界面に遷移組織を有し、優れた密着性を有することが明らかとなった。また、イットリウムの微量添加した TiN 皮膜は耐摩耗性と耐腐食性に優れていることが実証された。

第 3 章では、本研究で提案した定速引張り法を採用して、TiN、Ti(Y)および Ti(La)N 皮膜と基材の密着性を評価した。その結果、従来のスクラッチ法では測定が不可能であった、皮膜の表面形態と密着性の関係を明らかにすることができた。

第 4 章は TiN、TiC、c-BN 皮膜のトライボロジー特性について詳細な検討を行った。その結果、TiN 皮膜と TiC 皮膜の組み合わせは、大気・室温での摩擦係数が 0.14 であり、優れた耐磨耗性を有する。TiN 皮膜と TiC 皮膜の摩擦係数は、温度の上昇につれて低下し、623K 以上では逆に増大した。耐磨耗性は初期摺り条件に影響されることが明らかとなった。

TiN 皮膜と SUS304 の摩擦係数は、大気・室温で 0.6~1.0 と比較的大きな値となり、窒素ガス圧力の低下につれて低下したが、0.13Pa 以下では増加に転じた。c-BN 皮膜と TiC 皮膜の摩擦係数は室温で 0.06 を示し、 $1.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中；673K の高温下では、約 0.01 と非常に小さい。すなわち、c-BN 皮膜の耐磨耗性は非常に優れていることを明らかにした。

第 5 章は、TiN 皮膜と Ti(Y)N 皮膜の有効性を実証するため、皮膜を成膜した工具の切削性能に対する皮膜

の摩擦係数、耐凝着磨耗性、熱伝導性及び皮膜と基材の密着性などの影響について検討した。TiN 皮膜工具は耐凝着磨耗性と耐熱性を改善し、工具の使用寿命を延長するのみならず、被加工部品の品質も改善する効果があることが明らかとなった。さらに、TiN 皮膜工具は高速切削が可能であることから、加工率も大幅に向上した。イットリウムを微量添加すると、TiN 皮膜と基材の密着性が改善され、Ti(Y)N 皮膜工具の使用寿命は TiN 皮膜のものよりさらに約 30% 延長されることがわかる。高エネルギー加速器用のセラミックス窓口に対して成膜した約 1 μm の TiN 皮膜は、二次電子倍增効果を有効に制御できることが明らかになった。

第 6 章では、遮熱コーティング/YSZ-CoNiCrAlY の 1173 と 1273K における耐酸化特性について検討した。ジルコニア層と合金層の界面に形成した酸化物層には Ni, Co と Cr を含むアルミナ層が厚く形成し、一方、合金層の表面に形成した Al_2O_3 には Y が濃縮し、他の元素は含まれていない。なお、界面に形成した Al_2O_3 層は表面のそれに比較して約 3 倍の速度で成長する。その結果、脱 Al 層 (β -NiAl 相の消失領域) の厚さは Al_2O_3 の暑さに対して、1173K では約 3 倍、1273K では約 4 倍であった。1173K で界面側に形成した脱 Al 層内の各元素は、Al と Ni が Al_2O_3 側に向かって減少し、Cr と Co は逆に増大する。一方、1273K では濃度変化は観測されなかった。これらの結果から、 $\text{ZrO}_2/\text{CoAlY}$ 界面には、緻密で保護的な Al_2O_3 層を形成し、各種欠陥 (亀裂、ボイド) と合金元素の混入を低減させる必要があることを提案した。

第 7 章では、 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ の混合ガス雰囲気中で、IN738LC と Tomilloy 基材上にコートした $\text{CoNiCrAlY}/\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜複合材料の高温硫化挙動とその機構について検討した。溶射皮膜の内部、皮膜と皮膜の界面及び皮膜と基材の界面に存在している微小亀裂とミクロ孔は皮膜材料の耐高温腐食性能を低下させる主な原因になることが明らかとなった。YSZ トップコート表層に網目状に形成した硫化物は、X 線回折と EPMA による元素分析から、 $\text{Zr}_3\text{Y}_{4.1}\text{S}_{3.5}\text{O}_{9.4}$ と同定された。この $\text{Zr}_3\text{Y}_{4.1}\text{S}_{3.5}\text{O}_{9.4}$ は $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ と同じ結晶構造を有し、硫黄と酸素の置換により、c-軸が膨張し、a 軸が収縮している。クロム硫化物は YSZ と CoNiCrAlY の界面に存在する Al-rich 酸化物層を介して両側に形成し、硫黄は YSZ および Al-rich 酸化物中の欠陥 (亀裂、空隙) をガス体として移動すると考えられる。

IN738LC 溶射皮膜試料については、 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射層の表面に網状の微小亀裂と穴が存在し、かつ $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射層と CoNiCrAlY 溶射層の界面には不連続な隙間が見られる。硫黄分圧 $10^{-5.5}\text{Pa}$ 、温度 873K で 49 時間の硫化から、硫黄は CoNiCrAlY 溶射層と $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射層の界面に存在する欠陥を通して、 H_2S などのガスとして界面の深部まで侵入し、そこで硫化物を形成したものと推定された。

第 8 章では、SUS304/Ni-50Cr 溶射皮膜材料の高温硫化挙動とその機構について検討した。Ni-50Cr 溶射皮膜は温度 873K、硫黄分圧 $10^{-5.4}\text{Pa}$ で 49 時間硫化した結果、皮膜と下地の界面および皮膜表面の両方にそれぞれ約 50 μm と 10 μm の厚さの硫化物が形成した。Ni-50Cr 皮膜表面硫化層は外層が Ni_3S_2 、内層は Cr_2S_3 であった。 Ni_3S_2 層中には約 2 wt% の Cr が含まれ、 Cr_2S_3 層中は約 6 wt% の Ni を含有している。硫黄は溶射皮膜の粒子界面に沿って内部に侵入して硫化物を形成する。

第 9 章では、PVD 法で作成した Al-Re 皮膜、蒸気拡散法で作成した Re 皮膜の高温酸化および高温硫化挙動について検討した。1473K、100 時間の大気酸化実験から、Al-Re/CMSX-4 皮膜試料には、Ta-Ti 濃縮層と α - Al_2O_3 層の間に Re-rich 合金層が形成しているのが確認された。この Re-rich 合金層は主に Cr, W, Ni, Co と Mo を含み、アルミニウムの内方拡散を抑制していることが分かる。

973K、硫黄分圧 10^{-2}Pa の $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気中で 100 時間の硫化腐食実験をした Al-Re/CMSX-4 皮膜試料は優れた耐硫化腐食性を呈する。これは、硫化腐食の進行とともに、W, Ta, Ti と Mo を含む Re-rich 合金層を形成したことに起因する。この合金層はアルミナ層と基材の間に存在し、基材内部の合金元素の外方拡散と皮膜中のアルミニウムの内方拡散を抑制する。Re/CMSX-4 皮膜試料は、973K、硫黄分圧 10^{-2}Pa の $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気中で優れた耐硫化腐食性を呈する。Re-Cr-W 合金層を形成して基材中の陽イオンの外方拡散を抑制し、Ta, Ti と Al を含む酸化物層を形成して硫黄の内方拡散が抑制されたものと結論した。

第 10 省は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	成 田 敏 夫
副 査	教 授	瀬 尾 眞 浩
副 査	教 授	高 橋 英 明
副 査	教 授	大 塚 俊 明
副 査	教 授	大 貫 惣 明

学 位 論 文 題 名

イオンプレーテングおよび溶射により作製した 皮膜の耐摩耗・耐高温腐食特性に関する研究

近年、イオンプレーテングおよび溶射皮膜の使用環境がますます苛酷になっていることから、皮膜の信頼性と寿命には、より一層の特性向上が求められている。就中、耐摩耗性皮膜では摩耗量の低減とともに皮膜と基材の密着性の改善が課題であり、耐熱コーティング皮膜では、高温の腐食環境との共存性、特に、硫黄または酸素による皮膜の高温腐食が問題となっている。

本論文では、イオンプレーテング法で作成した TiC 皮膜の密着性改善を提案し、工具試験により皮膜特性を実証するとともに、溶射法で作成したジルコニア皮膜の硫化腐食機構について、それぞれ詳細な検討を行って得られた成果をまとめたもので、全 10 章から構成されている。

第 1 章では、各種イオンプレーテング法の進歩と発展および溶射法の特徴を述べ、皮膜特性に要求されている課題を整理するとともに本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章は、本論文で採用した各種コーティング法/活性化反応性蒸着法 (ARE 法) /アーク放電法 (AIP 法) /ホローカソード法 (HCD 法) /により作製した TiN 皮膜の諸特性と成膜法の関係を明らかにしている。すなわち、ARE 法で作製した TiN 皮膜は(200)と(220)結晶配向を有し、色調は N/Ti 比の増大とともに淡い黄色から黒味がかった青色へ変化するのに対して、AIP 法で作成した TiN 皮膜は(111)配向性を示し、膜厚の増加につれて(200)の回折ピークが強くなるが、色調に対する N/Ti 比の影響は小さいこと、一方、HCD 法で成膜した TiN 皮膜の硬度は窒素分圧に依存し、約 1.33Pa の窒素分圧で最大値をとる、ことを明らかにしている。

イットリウムを微量添加した Ti (Y)N 皮膜は基材の界面に遷移組織を有し、優れた密着性を有することを提案し、この Ti (Y)N 皮膜は耐摩耗性と耐腐食性に優れていることを実機の工具試験で実証している。

第 3 章では、本研究で提案した定速引張り法を採用して、TiN、Ti (Y)N および Ti (La)N 皮膜と基材の密着性を評価した。その結果、従来のスクラッチ法では測定が不可能であった、皮膜と基材の密着性に由来する特性、皮膜の割れと剥離、等々を評価できることを明らかにした。

第 4 章は TiN、TiC、c-BN 皮膜のトライボロジー特性について詳細な検討を行ったもので、TiN 皮膜と TiC 皮膜の組合は、大気・室温での摩擦係数が 0.14 であり、優れた耐摩耗性を有する。また、TiN 皮膜と TiC 皮膜の摩擦係数は温度の上昇につれて低下し、623K 以上では逆に増大し、耐摩耗性は初期摺り条件に影響されることを明らかにしている。TiN 皮膜と SUS304 の摩擦係数は、大気・室温で 0.6~1.0 と比較的大きな値となり、窒素ガス圧の低下につれて低下したが、0.13Pa 以下では増加に転じた。c-BN 皮膜と TiC 皮膜の摩擦係数は室温で 0.06 を示し、 1.7×10^{-3} Pa の真空中；673K の高温下では、約 0.01 と非常に小さい。すなわち、c-BN 皮膜の耐摩耗性は非常に優れていることを明らかにしている。

第5章では、TiN 皮膜と Ti (Y)N 皮膜の有効性を実証するため、皮膜を付着させた工具の切削性能に対する皮膜の摩擦係数、耐凝着磨耗性、熱伝導性および皮膜と基材の密着性などの影響について検討している。その結果、TiN 皮膜工具は耐凝着磨耗性と耐熱性を改善し、工具の使用寿命を延長するのみならず、被加工部品の品質も改善する効果があることを明らかにしている。さらに、TiN 皮膜工具は高速切削が可能であることから、加工率も大幅に向上し、イットリウムを微量添加した Ti (Y)N 皮膜は基材との密着性を改善することによって、工具の使用寿命は TiN 皮膜よりも約 30%改善されたことを述べている。高エネルギー加速器用のセラミックス窓口に対して成膜した約 1 μm の TiN 皮膜は、二次電子倍增効果を有効に制御できることを明らかにしている。

第6章では、遮熱コーティング/YSZ-CoNiCrAlY の 1173 と 1273K における耐酸化特性について検討している。その結果、ジルコニア層と合金層の界面に形成した酸化物層には Ni, Co と Cr を含むアルミナ層が厚く形成し、一方、合金層の表面に形成した Al_2O_3 には Y が濃縮し、他の元素は含まれておらず、界面に形成した Al_2O_3 層は表面のそれに比較して約 3 倍の速度で成長することを報告している。Al の選択酸化によって形成した脱 Al 層 (β -NiAl 相の消失領域) の厚さは Al_2O_3 の厚さに対して、1173K では約 3 倍、1273K では約 4 倍となることを示し、この際、1173K で界面側に形成した脱 Al 層内の各元素は、Al と Ni が Al_2O_3 側に向かって減少し、Cr と Co は逆に増大する。一方、1273K では濃度変化は観測されないことを明らかにしている。これらの結果から、 $\text{ZrO}_2/\text{CoNiCrAlY}$ 界面に形成する Al_2O_3 層には、各種欠陥 (亀裂、ポイド) の低減と合金元素の混入を低減させる必要があることを提案している。

第7章では、 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ の混合ガス雰囲気における IN738LC と Tomilloy 基材上にコートした CoNiCrAlY/ $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜複合材料の高温硫化挙動とその機構について検討したもので、溶射皮膜の内部、皮膜と皮膜の界面および皮膜と基材の界面に存在している微小亀裂とマイクロ孔は皮膜材料の耐高温腐食性能を低下させる主な原因になることを明らかにしている。YSZ トップコート表層に網目状に形成した硫化物は、X 線回折と EPMA による元素分析から、 $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{S}_{3.5}\text{O}_{9.4}$ と同定した。この $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{S}_{3.5}\text{O}_{9.4}$ は $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ と同じ結晶構造を有し、硫黄と酸素の置換により、c-軸が膨張し、a 軸が収縮していることを明らかにしている。クロム硫化物は YSZ と CoNiCrAlY の界面に存在する Al-rich 酸化物層を介して両側に形成し、硫黄は YSZ および Al-rich 酸化物中の欠陥 (亀裂、空隙) をガス体として移動する機構を提案している。IN738LC 溶射皮膜試料については、 $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射層の表面に網状の微小亀裂と穴が存在し、かつ $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射層と CoNiCrAlY 溶射層の界面には不連続な隙間が見られる。硫黄分圧 10^{-5}Pa 、温度 873K で 49 時間の硫化から、硫黄は CoNiCrAlY 溶射層と $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶射層の界面に存在する欠陥を通して、 H_2S などのガスとして界面の深部まで侵入し、そこで硫化物を形成したものと推定している。

第8章では、SUS304/Ni-50Cr 溶射皮膜材料の高温硫化挙動とその機構について検討した。Ni-50Cr 溶射皮膜は温度 873K、硫黄分圧 10^{-5}Pa で 49 時間硫化した結果、皮膜と下地の界面および皮膜表面の両方にそれぞれ約 50 μm と 10 μm の厚さの硫化物を形成した。Ni-50Cr 皮膜の表面硫化層は外層が Ni_3S_2 、内層は Cr_2S_3 であった。 Ni_3S_2 層中には約 2wt% の Cr が含まれ、 Cr_2S_3 層中は約 6wt% の Ni を含有している。硫黄は溶射皮膜の粒子界面に沿って内部に侵入して硫化物を形成する。

第9章では、PVD 法で作成した Al-Re 皮膜、蒸気拡散法で作成した Re 皮膜の高温酸化および高温硫化挙動について検討した。1473K、100 時間の大気酸化実験から、Al-Re/CMSX-4 皮膜試料には、Ta-Ti 濃縮層と α - Al_2O_3 層の間に Re-rich 合金層が形成しているのが確認している。この Re-rich 合金層は主に Cr, W, Ni, Co と Mo を含み、アルミニウムの内方拡散を抑制していることが分かる。973K、硫黄分圧 10^{-2}Pa の $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気中で 100 時間の硫化腐食した Al-Re/CMSX-4 皮膜試料は優れた耐硫化腐食性を呈する。これは、硫化腐食の進行とともに、W, Ta, Ti と Mo を含む Re-rich 合金層を形成したこと起因する。この合金層はアルミナ層と基材の間に存在し、基材内部の合金元素の外方拡散と皮膜中のアルミニウムの内方拡散を抑制する。Re/CMSX-4 皮膜試料は、973K、硫黄分圧 10^{-2}Pa の $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気中で優れた耐硫化腐食性を呈する。Re-Cr-W 合金層を形成して基材中の陽イオンの外方拡散を抑制し、Ta, Ti と Al を含む酸化物層を形成して硫黄の内方拡散が抑制されたものと結論した。

これを要するに、著者はイオンプレATING法と溶射法で作成した皮膜の摩耗特性と高温腐食挙動を実験的に詳細に調査し、その機構を明らかにするとともに、皮膜特性の向上に関する指針を提供したものであり、界面制御工学と材料工学の分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。