溶融パラフィンの滴下実験による液滴の凝固・密着プロセスでの変形破壊機構の解明

Deformation and fracture mechanism in a paraffin droplet during solidification and adhesion process

研究代表者　東京工業大学 工学院 准教授　阪口 基己
Motoki Sakaguchi

A model experiment using paraffin wax was carried out to simulate thermal spraying of thermal barrier coatings. In the experiment, a molten paraffin droplet was dropped onto a 430 stainless steel substrate, and the strain at the substrate back surface was measured by using a bi-axial strain gauge. During the solidification and cooling process of the paraffin splat, tensile quenching strain was developed at the substrate back surface. Effects of substrate pre-set temperature, drop height, and paraffin material on quenching strain were investigated. Various cracking, debonding, and delamination behaviors occurred depending on the experimental conditions. A finite element analysis was conducted to calculate splat stress and interfacial stresses as driving forces for cracking and debonding. The calculated splat stress provided a reasonable explanation for the cracking behaviors observed in splats. Based on the numerical investigation, the development of quenching strain and resultant fracture behavior were discussed considering the effects of experimental conditions and paraffin material properties, including melting points, Young's moduli, and thermal expansion coefficients. Findings from a series of experiments and analyses can provide important guidance for optimizing thermal spraying processes.

要旨

本研究では，溶射プロセスをモデル化した溶融パラフィンの滴下実験により，基材に衝突した液滴の凝固・密着過程での残留応力の発達挙動を可視化するとともに，液滴温度や衝突速度などの溶射パラメータがパラフィン皮膜の割れ・剥離挙動に与える影響を解明した．具体的には，実際の溶射プロセスにおいて重要となる溶射パラメータをモデル化して，液滴の材質，液滴の衝突速度，基材の予熱温度を実験変数とし，それぞれの実験変数が残留応力の発達過程と皮膜の割れ・剥離挙動に与える影響をモデル実験により個別に抽出した．その実験結果に基づき，凝固・密着プロセスでの変形破壊機構を熱構造連成有限要素解析により定量的に考察した．

1．　まえがき

発電用ガスタービンの高温部材の表面には，金属基材を高温ガスから保護するためセラミックス製の遮熱コーティング（TBC）が施され，その成膜には大気圧プラズマ溶射（Air-plasma-spray，APS）が広く用いられている[1, 2]．APS の原理は，粉末状の材料粒子をプラズマジェットで溶融もしくは半溶融状態まで加熱し，その粒子を施工面に吹き付けて衝突，急速冷却，凝固，堆積させるものである．ガスタービンの運用中には，この TBC に減肉，割れ，脱落等の損傷が生じるが，これらの損傷は溶射時に生じる皮膜の残留応力に左右されるため[3]，その残留応力の発達過程の解明が求められている．

溶射中に発生する応力の計測は様々な方法で試みられている．たとえば，Kuroda ら[4]や Sampath ら[5]は，平板基材上に溶射した際の基材裏面の反り変形をその場計測し，皮膜内応力を測定することで，成膜過程で引張，冷却過程で圧縮の皮膜内応力が発生することを報告している．この引張応力の発達は，単一の皮膜粒子で発生する引張急冷応力の積算の結果であると推測されている．ただし，溶融した単一粒子が基材に衝突して急冷凝固する過程での応力の発達挙動は，時間と寸法のスケールが小さすぎるため，計測例は報告されていない．

成膜時の溶射粒子の挙動を解明するため，溶射粒子を模擬した材料を用いて，液滴の衝突・凝固・密着を再現したモデル実験が行われている．たとえば，Ghafouri-Azar ら[6]は，溶融した Sn をステンレス平板に滴下し，衝突した液滴の形状と溶射粒子の形状

を比較した．福本ら[7]および西岡ら[8]は，Cu および Ni 液滴の自由落下実験を行い，粒子の偏平挙動や凝固挙動に関する知見を得た．さらに，金属基材上でのセラミック粒子の偏平挙動に影響を与える因子の検討も行った[9, 10, 11]．荒井ら[12]は，低融点金属（Sn 60 %-Pb 40 %）の自由落下試験を行い，液滴粒子の運動エネルギーや基材温度がスプラットの付着強度に与える影響を明らかにした．これらの研究では，単一粒子の衝突過程や凝固した後の皮膜の密着強度について重要な情報が得られているが，粒子の凝固・密着過程での急冷応力の測定は行われていない．

以上のように，溶射プロセスの応力発生メカニズムには未解明の部分が多い．本研究では，検討が比較的容易なろうを用いて溶射プロセスをモデル化した実験を行い，TBC の溶射時に単一粒子で起きている物理現象を明らかにすることを目的とした．溶融したろうを基材に滴下しながら，基材裏面に発生するひずみをひずみゲージで測定し，液滴の凝固・密着過程で発生する残留応力の発達過程を評価した．また，実際の凝固皮膜の形状を有限要素モデルで再現し，いくつかの仮定により液滴の衝突・凝固・密着プロセスを簡略化し， 測定した急冷ひずみを境界条件として皮膜中に発達する応力分布を計算した．滴下実験で観察された破壊挙動や実測したパラフィンの引張強度を介し，解析で得られた急冷応力と皮膜/基材界面での応力から，皮膜中の割れや剥離の駆動力を定量的に評価した[1]．

２．実験方法

２．１　滴下装置の作製

本研究では，遮熱コーティングのモデル材としてパラフィンを使用した．パラフィンは融点が低いため簡単に溶融させることができ，室温付近の温度域での液滴の凝固挙動を容易に再現することが可能である．また，パラフィン皮膜は破壊靭性が低いため，液滴の凝固・密着過程で発生する割れや剥離を再現することができる．

パラフィンを溶融状態まで加熱・保持し，1 滴ずつ滴下する実験を行うために，図 1 に示す実験装置を作製した．パラフィンを A6063 製の容器に充填し，容器の周囲に巻いたシリコンラバーヒーター（八光電機，SBH2124）によって加熱した．容器底面の吐出口

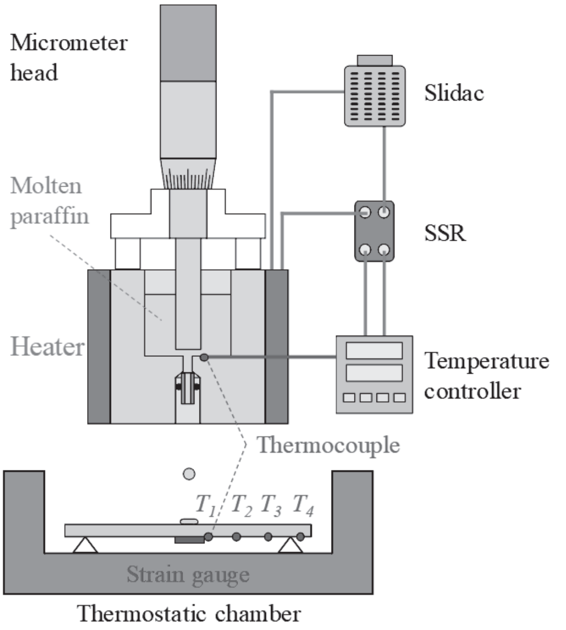


図１　滴下実験装置の模式図

の直上にマイクロメータヘッドを設置し，スピンドルを上下することで液滴 1 滴 1 滴の質量を精密に制御した．吐出口の内径は 3 mm であり，その直下に配置した直径 95 mm，厚さ 0.5 mm，表面粗さ Rq = 38 nm の SUS430 製円板基材の中央に溶融パラフィンを 1 滴ずつ滴下した．基材裏面中央に 2 軸直交ひずみゲージ（共和電業，KFGS-1-120-D16-11 L3M3S）を貼付し，パラフィン液滴の凝固・密着過程で発生するひずみを計測した．パラフィン加熱容器内の吐出口付近に熱電対（ミスミ，MSEN0.32）を固定し，温度調節器（神港テクノス，PC-600）で容器内のパラフィンの温度を 140 ℃に制御した．また，基材の温度変化及び温度分布を測定するために，基材裏面には中心から 2.6 mm，15 mm，30 mm，39.7 mm の位置に熱電対をスポット溶接した．それぞれの位置で測定される温度を T1，T2，T3，T4 とする．実験中の基材の温度を一定に保つために，真空断熱ジャケット付恒温水槽（スギヤマゲン，バスツール BT-100）内に基材を配置した．なお、ひずみと温度はデータロガー（日置電機，メモリハイロガーLR8431）を用いて計測した．

２．２　滴下実験の条件

本研究では，パラフィンの材質，滴下高さ，基材の予熱温度を実験変数にして滴下実験を行った．パラフィンの材質として，市販のろう（カメヤマ，15 号）と HNP-9（日本精蝋）の２種類を用いて実験を行った．

それぞれのパラフィンの物性値を表 1 に示す．融点と動粘度係数はメーカーから提供された数値である．縦弾性係数と引張強度は 4 点曲げ試験での測定値であり，その温度依存性をそれぞれ図2と図3に示す．線膨張係数は熱機械分析装置（TMA-8311, Rigaku）によって測定した結果である．滴下実験は，滴下高さを 50 mm，100 mm の 2 条件，基材設定温度を 20 ℃，15 ℃，10 ℃，5 ℃，0 ℃の 5 条件として行った．本研究では，所定の温度の基材に液滴を滴下し，基材温度が設定温度に戻るまで冷却を続ける滴下実験を行った．表 2 に本研究で行った滴下実験の実験条件をまとめた．

表1 パラフィンの物性値.

	candle wax	HNP-9
Melting point (°C)	60	75.8
Kinematic viscosity (mm^2/s)	-	7.041
Young's modulus	図2	
Tensile strength	図3	
Coefficient of thermal expansion (10^{-6}/K)	239	176

表2 滴下実験の条件.

Paraffin material	candle wax		HNP-9		
Drop height (mm)	50		100		
Substrate pre-set temperature (°C)	20	15	10	5	0

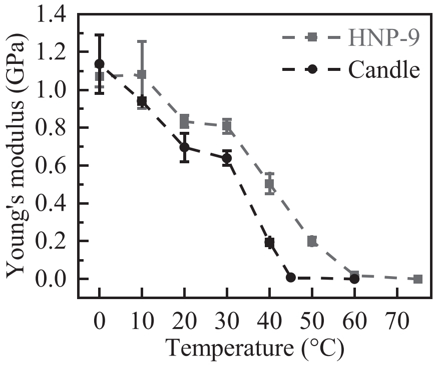


図2　パラフィンのヤング率.

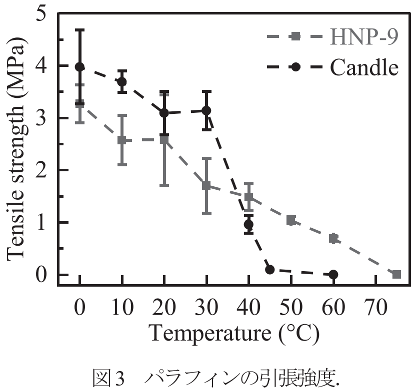


図3　パラフィンの引張強度.

２．３　ひずみの測定方法

本研究では，溶融パラフィンの凝固・密着過程で発生する急冷ひずみ（ε_q）の測定を目的としている．しかし，基材裏面で測定されるひずみ（ε_{total}）には，この急冷ひずみの他にひずみゲージと基材の線膨張係数差に起因する熱ひずみ（ε_a）と，基材内の温度分布に起因する熱ひずみ（ε_c）が含まれている．これらの関係は次式で表される，

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_q + \varepsilon_a + \varepsilon_c \tag{1}$$

まず，パラフィンを滴下していない基材を，温度分布が発生しないように加熱・冷却して ε_a を実測した．ε_c は基材に滴下されたパラフィンの熱が基材と皮膜の密着面を中心として基材内を伝導することで，温度の低い基材外周部が温度の高い基材中心部の熱膨張を拘束するために発生する．この ε_c を補正するため，基材中央部を局所的に加熱して実験時を模擬した温度勾配を作り出し，ε_c を抽出する実験を行った．パラフィンの凝固・密着に伴うひずみ ε_q が測定されないように基材中央部に薄い油膜を塗布し，その上に配置した厚さ 0.1 mm の SUS430 製平板にパラフィンを滴下した．このとき基材裏面で測定されるひずみは ε_a と ε_c の和である．測定されたひずみから ε_a を差し引いた結果，ε_c は基材裏面の温度 T_1，T_2，T_3，T_4 を用いて次式のように表されることが分かった，

$$\varepsilon_c = -\alpha_{sub} \begin{Bmatrix} 8.38\left(T_1 - T_4\right) - 14.4\left(T_2 - T_4\right) \\ +10.4\left(T_3 - T_4\right) \end{Bmatrix} \tag{2}$$

３．実験結果

３．１　皮膜形状の測定結果

基材上で凝固した皮膜の形状を 3 次元形状測定機（KEYENCE, VR-3100）で測定した．例として，HNP-9 を滴下高さ 50 mm，基材設定温度 20 ℃の条件で滴下

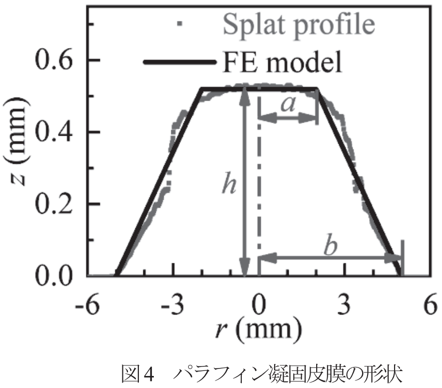


図4　パラフィン凝固皮膜の形状

表3　20種類の滴下条件で凝固した皮膜形状の測定結果.

Paraffin material		candle wax						HNP-9					
Drop height (mm)		50			100			50			100		
Size (mm)		a	b	h	a	b	h	a	b	h	a	b	h
Substrate pre-set temperature (℃)	20	2.1	5.5	0.53	1.6	5.9	0.43	2.0	5.0	0.52	1.8	5.3	0.46
	15	2.3	5.6	0.51	1.8	5.6	0.44	2.2	5.3	0.51	2.2	5.4	0.45
	10	2.2	4.8	0.53	1.8	5.6	0.44	2.2	5.1	0.55	2.1	5.2	0.47
	5	2.2	5.1	0.50	1.7	5.5	0.44	2.1	5.0	0.58	2.1	5.1	0.47
	0	2.2	5.2	0.51	1.8	5.1	0.43	2.1	5.0	0.58	2.1	5.3	0.48

したときの皮膜形状を図 4 に示す．図中の点線は測定結果，実線は皮膜形状を台形で近似したもので，4 章の有限要素モデルにはこの形状を用いる．また，これ以外の 20 個の滴下条件で計測した皮膜形状を表 3 にまとめた．

３．２　基材裏面の急冷ひずみの測定結果

３．２．１　急冷ひずみの発達挙動

滴下実験において，液滴を複数回滴下したときに基材裏面で測定された急冷ひずみ ε_q と温度 T_1 の時間変化の例として，HNP-9 を滴下高さ 100 mm，基材設定温度 0 ℃の条件で滴下したときの測定結果を図 5 に示す．図中の Ch. 1 と Ch. 2 は 2 軸直交ゲージで測定されたひずみである．両者はほとんど等しい値をとったため，皮膜と基材に働く半径方向と周方向の垂直ひずみは等価であることが分かる．1 滴目の液滴が基材に衝突した瞬間に基材温度が瞬間的に上昇し，その後基材設定温度である 0 ℃に漸近した．T_1 が基材予熱温度まで下がると，ひずみの値が 25 μst 程度に安定した．本研究ではこの定常状態での Ch. 1 と Ch. 2 の平均値を急冷ひずみ（ε_q）として議論する．その後の 2 滴目と 3 滴目のひずみの発達挙動は 1 滴目と同じ傾向を示し，3 滴目の液滴を滴下すると皮膜の 1 層目と 2 層目の間に層間剥離が生じ，ひずみの一部が解放された．なお，1 滴目，2 滴目，3 滴目のいずれの場合も滴下直後には圧縮のひずみが測定されたが，これは他の実験条件においても同様であった．この圧縮ひずみは基材内の温度分布に起因する圧縮ひずみを完全には補正できていないためである．本研究では滴下直後の過渡的なひずみについては議論せず，1 滴目の定常状態でのひずみに注目する．

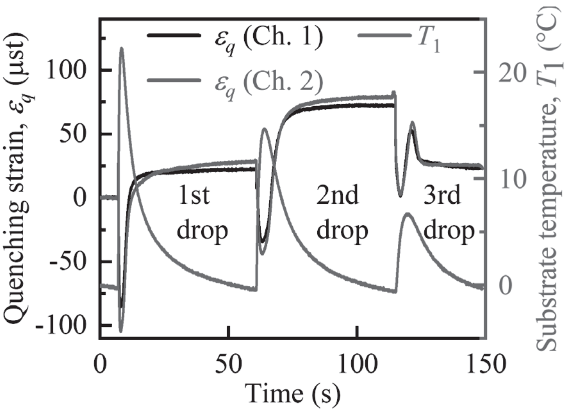


図 5　液滴が 3 滴連続して滴下した時の急冷ひずみ（ε_q）と基材温度（T_1）の測定結果．滴下高さは 100 mm，基材予熱温度は 0 ° C，材質は HNP-9 である．

３．２．２ 基材予熱温度の影響

HNP-9 とろうの液滴を基材に滴下したときに測定された急冷ひずみの値を基材予熱温度の関数で図 6 に示す．エラーバーは同じ条件で 5 回測定した結果の標準偏差を表す．図 6(a) より，HNP-9 では基材設定温度が低くなるほど大きなひずみが測定された．これは，基材設定温度の低下とともに皮膜内で発生する熱応力が増加するためと考えられる．この熱応力（σ_{th}）の大きさは次式で概算することができる[13]，

$$\sigma_{th} = \frac{E_{sp}}{1-\nu}\left(T_{sf} - T_{sub}\right)\alpha_{sp} \,. \tag{3}$$

ここで E_{sp}，α_{sp}，υ はそれぞれパラフィンの縦弾性係数，線膨張係数，ポアソン比であり，T_{sub} は基材設定温度，T_{sf} は凝固したパラフィン皮膜が固体としての挙動を示すようになる温度（ストレスフリー温度）である．この式から，皮膜内に発生する熱応力はストレスフリー温度からの温度変化量に比例して増加することが分かる．皮膜内で引張応力が発生すると基材と皮膜には曲げモーメントが生じ，基材側に凸となるような軸対称の曲げ変形が生じる．大きな皮膜内

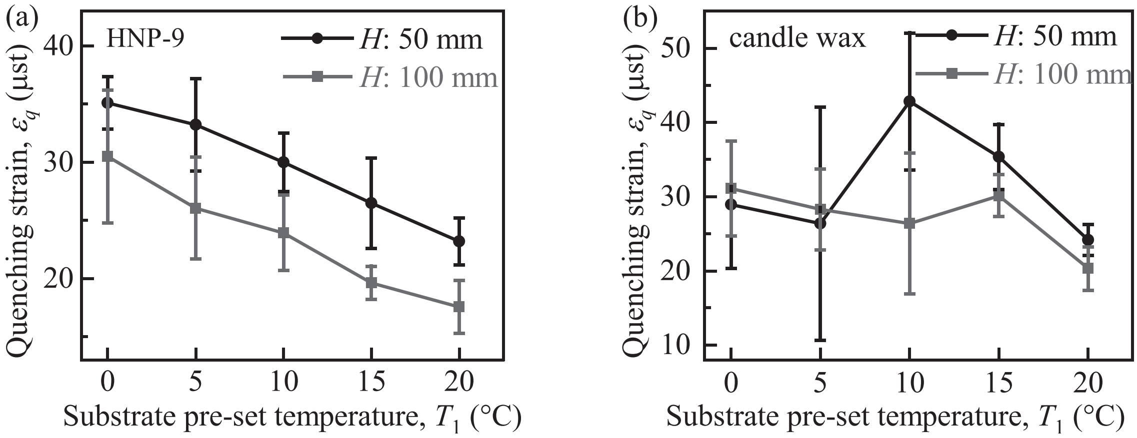


図6　(a) HNP-9と (b) ろうの滴下実験で測定した急冷ひずみの値を基材予熱温度の関数でプロットした結果.

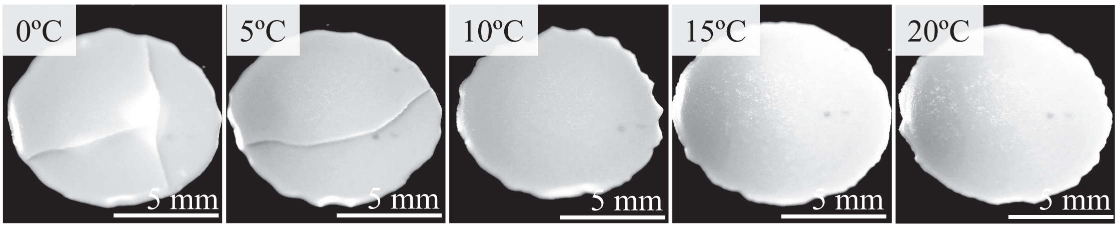


図 7 ろうの液滴を滴下した時の皮膜写真. 基材温度が 0 ℃と 5 ℃の場合は皮膜に割れが生じた.

応力によって基材の変形が大きくなり，基材裏面で測定されるひずみも大きくなったと考えられる.

ろうを使用した滴下実験（図 6(b)参照）では，基材設定温度が 15 ℃以上の条件では温度が低下するにつれひずみが大きくなった. 滴下高さ 100 mm の場合では 10 ℃, 50 mm の場合は 5 ℃になると皮膜に割れが発生し，ひずみが減少した. 図 7 に基材予熱温度を変えてろうを 50　mm から 1 滴滴下したときに観察された皮膜の様子を示す. 基材設定温度が 5 ℃と 0 ℃の条件で割れが発生し，割れの本数は基材設定温度が低くなるにつれて増加していることが分かる. これは，基材設定温度が 5 ℃以下の条件では皮膜内で発生する応力が皮膜の引張強度よりも大きくなり，割れによって応力が解放されたためと考えられる. 前述した通り，基材設定温度が低下するにつれて皮膜内で発生する応力は増加する. そのため，基材設定温度が低いほど引張強度に対する皮膜内応力の超過量が大きくなり，応力を解放するためにより多くの割れが発生したと考えられる.

３．２．３　滴下高さの影響

図 6 より，割れが発生しない場合は滴下高さが低くなるにつれて基材裏面で発生するひずみが大きくなっていることが分かる. これは，滴下高さによって皮膜の厚さが変化することが原因と考えられる. 滴下高さが低くなるほど膜厚は大きくなる. 滴下された液滴は凝固時の相変化に伴って収縮しようとし，また，基材よりも線膨張係数が大きいため凝固後の温度低下過程でも収縮しようとする. しかし，基材の縦弾性係数は皮膜と比較して著しく小さいため，これらの収縮は基材に拘束され，基材/皮膜界面には半径方向の力が働く. この力は膜厚の増加によって増大し，それによって皮膜と基材の曲率増加に寄与するため，結果的に基材裏面で発生するひずみが大きくなったと考えられる.

３．２．４　パラフィン材質の影響

図 6 の結果をパラフィン材質の影響を検討できるように再プロットした結果を図 8 に示す. 割れが発生しない条件ではろうのひずみは HNP-9 より大きくなることが分かる. これは，パラフィンのヤング率や融点，線膨張係数，皮膜の形状などが影響を与えた結果であり，基本的には，ヤング率や線膨張係数が大きいほど，融点が高いほど，皮膜が厚いほど，急冷ひずみは大きくなる. これらのパラメータの影響については第 4 章の FEM 解析によって詳しく考察する.

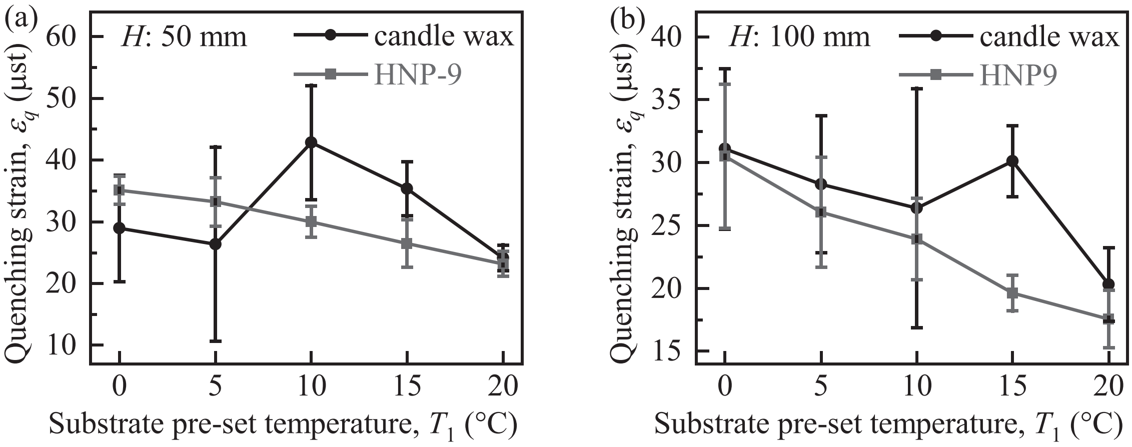


図8 測定された急冷ひずみをろうとHNP-9に比較した結果. (a)滴下高さ50 mm, (b)滴下高さ100 mm.

３．３　皮膜に生じるはく離挙動

ろうの滴下実験では図 7 に見られるように皮膜の割れが観察されたが，液滴を複数回滴下・堆積させると皮膜の剥離も観察された．本研究では，剥離の発生箇所と程度に応じて剥離の形態を分類した．皮膜の 1 層目と基材の界面での剥離を界面剥離（debonding），皮膜の 1 層目と 2 層目の界面での剥離を層間剥離（delamination）とし，剥離が生じた領域が皮膜の全領域に占める割合が 80%を上回るものを完全剥離，下回るものを部分剥離とした．

滴下実験で観察された皮膜の割れ・剥離挙動について，ろうの結果を図 9 に，HNP-9 の結果を図 10 にまとめて示す．それぞれの基材設定温度において 3 回以上実験を行い，液滴の滴下回数とその時に発生した割れ，剥離を記号で示している．図 9 の×は割れ，▲は部分界面剥離，●は完全界面剥離である．図 10 の▲は部分層間剥離，●は完全層間剥離がそれぞれの滴下回数で発生したことを示す．白い空白はその時に割れも剥離も発生しなかったことを，灰色の空白はその滴下回数において実験を行わなかったことを表す．

図 9 と図 10 より，ろうでも HNP-9 でも滴下高さが低くなるにつれて完全剥離が発生するまでの滴下数が少なくなっていることがわかる．また，基材設定温度が低くなるにつれて完全剥離に要する滴下数が少なくなっていることがわかる．これらのことから，滴下高さと基材設定温度が低いほど剥離が発生しやすくなっていると言える．これは，剥離の駆動力である剥離面の面外垂直応力（σ_{zz}）と面内せん断応力（τ_{rz}）が皮膜の厚さと基材設定温度の低下とともに大きくなるためと考えられる． また，液滴材質の影響に注目すると，ろうの滴下実験では複数回の滴下によって界面剥離が発生した一方で，HNP-9 では層間剥離が発生した．この剥離位置の相違は，パラフィンの物性値に起因すると考えられる．表 1 より，ろうの融点は HNP-9 より 15 ℃ほど低い．滴下実験では 2 滴目の液滴滴下時に，液滴からの熱伝導によって 1 層目の皮膜の表面が再溶融され，界面で 2 層目と混ざり合う．融点の高い HNP-9 の場合にはこの過程で凝固が比較的早く完了し，層間での混合が不十分なために層間の密着強度が低下したと考えられる．その結果，HNP-9 では層間の密着強度が低くなり，層間剥離が発生したと考えられる．

４．有限要素解析による定量評価

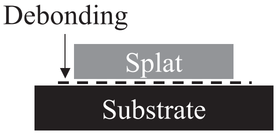
４．１　有限要素モデル

皮膜中の応力分布を計算し，割れ・はく離挙動を定量的に評価すること目的として有限要素解析を行った．実測した皮膜形状（表 3）を基に軸対称の有限要素モデルを作成した．例として，HNP-9 を滴下高さ 50 mm，基材予熱温度を 20 ℃の条件で滴下したときのモデルを図 11 に示す．滴下実験で用いた円板基材にパラフィンの皮膜が接着している状態を再現し，皮膜と基材は界面の節点を共有するように設定した．解析では，表 1 と図 2，図 3 に示した物性値を利用した．基材のヤング率とポアソン比はそれぞれ 200 GPa と 0.3[14]に設定した．

４．２　応力発達挙動の計算手法

皮膜内の応力分布を求めるため，実際の液滴の衝突・凝固・密着現象を簡略化し，以下の仮定に基づいて計算を行った：

× Cracking
▲ Partial debonding
● Full debonding

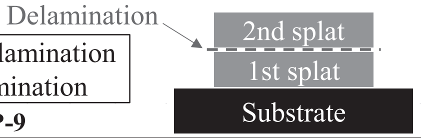


Material: candle wax

Substrate pre-set temperature (°C)		Drop height, H (mm): 100, 1st	100, 2nd	100, 3rd	50, 1st	50, 2nd	50, 3rd
20	①		▲	●		●	●
	②					▲	●
	③		▲	●		●	●
	④		●	●		●	●
	⑤		▲	●		●	●
15	①		▲	●		●	●
	②		▲	●		●	●
	③		●	●		▲	●
	④		▲	●		●	●
	⑤		▲	●		●	
10	①	×					
	②	×	●			●	●
	③	×	●	●		●	●
	④	×	▲	●	▲	●	●
	⑤	×	●	●		●	●
5	①	×	▲	●	×▲	●	
	②	×▲	●	●	×		
	③	×	●	●	×	●	●
	④	×	▲	●	×	●	●
	⑤	×	●	●	×▲	●	●
0	①	×	●	●	×		
	②	×▲	●	●	×	●	●
	③	×▲	●	●	×▲	●	●
	④	×▲	●	●	×▲	●	●
	⑤	×	●		×▲	●	

図9 ろうの液滴が 1 滴，2 滴，3 滴滴下した後に生じた割れと剥離挙動．剥離が生じた領域が皮膜の全領域に占める割合が 80%を下回るものを部分剥離，上回るものを完全剥離とした．

▲ Partial delamination
● Full delamination



Material: HNP-9

Substrate pre-set temperature (°C)		Drop height, H (mm): 100, 1st	100, 2nd	100, 3rd	50, 1st	50, 2nd	50, 3rd
20	①		▲	●		▲	▲
	②					▲	●
	③						
	④					▲	●
	⑤		▲	●			
15	①		▲			▲	●
	②		●	●		▲	▲
	③		▲				
	④		▲	●		▲	●
	⑤		▲	●		▲	●
10	①		▲	●		●	●
	②		▲	●		●	●
	③		▲	●		●	●
	④		▲	●		●	●
	⑤		▲	●		●	
5	①		▲	●		●	●
	②		▲	●		●	
	③		●	●		●	
	④		▲	●			
	⑤					▲	●
0	①		▲	●		●	●
	②		▲	●		●	●
	③		▲			●	●
	④					●	●
	⑤					●	●

図10 HNP-9 の液滴が 1 滴，2 滴，3 滴滴下した後に生じた剥離挙動．剥離が生じた領域が皮膜の全領域に占める割合が 80%を下回るものを部分剥離，上回るものを完全剥離とした．

1）基材の温度は常に設定温度に保たれると仮定した．実験では溶融したパラフィンからの熱伝導によって基材温度が一時的に上昇するが，この温度変化はすぐに収束するため，急冷ひずみに大きな影響は与えない．

2）皮膜の温度が T_{sf} まで冷却された時点から応力が発達し始めると仮定した．この T_{sf} は仮定 3）と仮定 4）によって求まる．

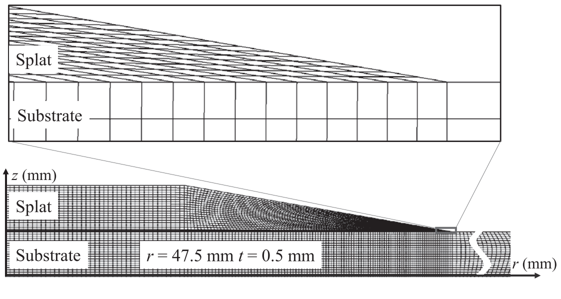


図 11 軸対称有限要素解析モデルの一例．

3）皮膜と基材の変形はすべて弾性変形と仮定した．また，皮膜中に発生する応力とひずみは皮膜の温度低下分（$\Delta T = T_{sf} - T_{sub}$）に比例し，基材裏面で発生する急冷ひずみ（$\varepsilon_q$）も次式のように皮膜の温度低下分に比例する：

$$\varepsilon_q\left(T\right) = k \cdot \Delta T = k \cdot \left(T_{sf} - T_{sub}\right) \quad . \qquad (4)$$

ここで，比例係数 k は皮膜の物性値と形状の関数であり，式(4) によると，k の値は基材温度が T_{sub} ＋1 ℃から T_{sub} まで冷却した時の急冷ひずみの計算値と一致する．なお，クリープによる粘性変形は考慮しない．

4）皮膜の温度が基材予熱温度 T_{sub} まで冷却された時点の急冷ひずみの計算値は，実験で計測された急冷ひずみに等しくなる．つまり，冷却途中の変形過程に関わらず，実験で測定された急冷ひずみが最終的な計算結果として求まるように仮定(2) での T_{sf} を設定すれば，実測した急冷ひずみに対応

する皮膜中の応力が求まる.

液滴の凝固・密着プロセスを正確に評価するためには，仮定2）の T_{sf} と仮定3）で無視したクリープ変形を厳密に考慮する必要がある．しかし，皮膜中に発達する応力と基材裏面の急冷ひずみは比例関係にあるため，計測された急冷ひずみを用いれば皮膜中に発達した応力を近似的に求めることができる.

４．３　割れの定量評価

割れの駆動力は皮膜中の面内方向の垂直応力（急冷応力）であるため，皮膜中央の基材近傍部の計算結果により割れ挙動を評価した．急冷応力の計算結果を基材予熱温度の関数としてプロットした結果を図12に示す．材質がろうの場合が（a），HNP-9の場合が（b）であり，それぞれ滴下高さが50 mmと100 mmの場合の計算結果を4点曲げ試験で計測した引張強度と比較してプロットしている．図12（a）より，ろうの場合は，基材温度が20 ℃から15 ℃まで低下すると急冷応力が急激に増加した．滴下高さが100 mmの場合は基材温度が 10 ℃まで低下すると急冷応力が引張強度を上回り，滴下高さが 50 mmの場合は基材温度が5 ℃になると引張強度を上回ると予測できる．実際，滴下高さが100 mmの場合は基材温度が10 ℃以下になると皮膜中に割れが発生し，滴下高さが50mmの場合は基材温度が5 ℃以下の条件で割れが発生した(図7参照).HNP-9の計算結果では(図12(b))，基材予熱温度が低くなるほど急冷応力が大きくなるのはろうの場合と同様だったが，その値は常に引張強度より小さく，実際に，HNP-9では割れは観察されなかった.

４．４　剥離の定量評価

界面剥離の駆動力は皮膜/基材界面に働く剥離応力とせん断応力だと考えられる．滴下高さを50 mm,

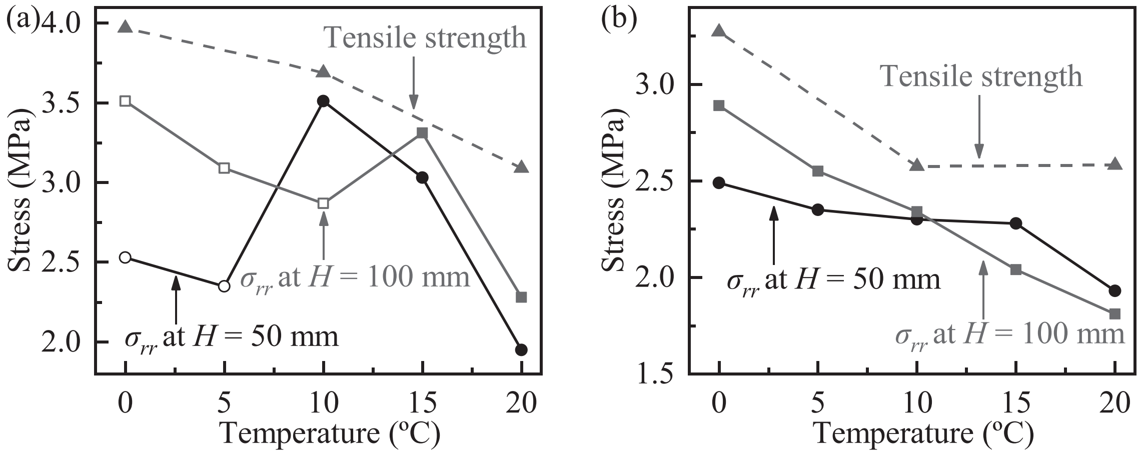


図12 皮膜内の面内垂直応力の計算結果．（a）ろうと（b）HNP-9の場合の計算結果を基材予熱温度の関数でプロットしている.

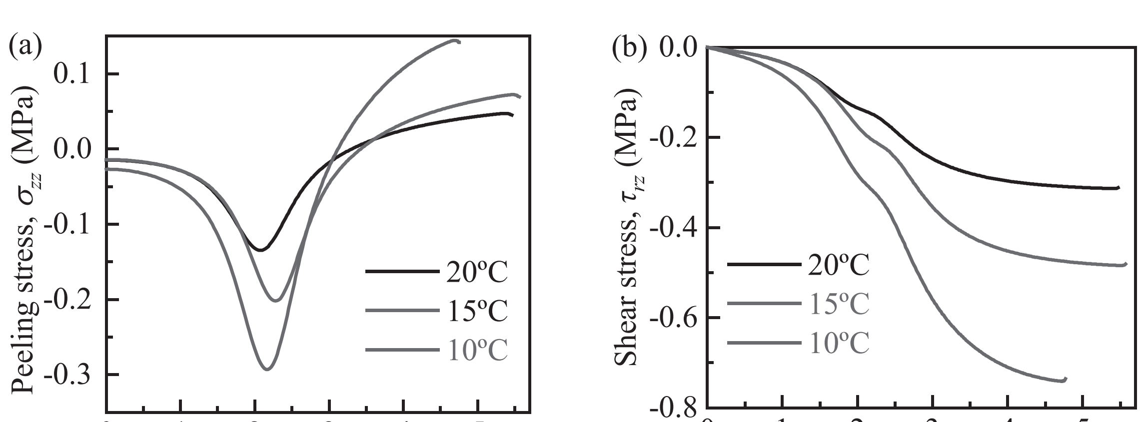


図13 界面剥離の駆動力となる（a）剥離応力と（b）せん断応力の計算結果．ろうを滴下高さ50mmから滴下した場合の応力の計算結果を皮膜中心からの距離の関数でプロットしている.

基材予熱温度を10 ℃, 15 ℃, 20 ℃とした時に皮膜/基材界面で発達するこれらの応力の計算結果を皮膜中央からの距離の関数としてプロットした結果を図13に示す．この結果から，剥離応力も界面応力も界面端で最大となること，また，基材予熱温度が低くなるほど界面端での応力が大きくなることが分かる．実験では，基材予熱温度が20 ℃と15 ℃の場合には剥離は発生せず，10 ℃まで下がると界面で剥離が発生した（図7参照）．したがって，界面の剥離強度は10 ℃と15 ℃での計算値の間にあると考えられ，剥離応力は0.07 MPaから0.15 MPaの間，せん断応力は0.5 MPaから0.7 MPaの間であると推測できる．

５．結論

本研究では，溶融パラフィンの滴下実験を行い，液滴の凝固・密着過程での急冷ひずみを計測し，皮膜の割れ・剥離挙動を観察した．また，応力の発達過程を簡略化した有限要素弾性解析を行い，皮膜内の応力分布を計算した．測定したパラフィンの引張強度と観察した皮膜の破壊挙動，そして計算で得られた急冷応力と界面応力から，基材上で凝固・密着したパラフィン皮膜の割れ・剥離挙動を定量的に評価した．その結果，以下のことが明らかとなった．

- ✓ パラフィン皮膜の凝固・密着プロセスでは，基材裏面に引張の急冷ひずみが発達した．
- ✓ 滴下高さが低いほど，また，基材予熱温度が低いほど急冷ひずみが大きくなった．
- ✓ 割れが発生しなかった場合は，パラフィンの物性値と皮膜形状の差に起因して，ろうの滴下実験ではHNP-9より大きな急冷ひずみが測定された．
- ✓ ろうの融点がHNP-9より低いことにより，ろうの実験では界面剥離，HNP-9の実験では層間剥離が発生した．
- ✓ 有限要素解析を行って，基材予熱温度が低くなると急冷応力と界面応力が増加し,割れと界面はく離が発生しやすくなった．

発表論文

[1] C. Kang, M. Sakaguchi, A. Amano, Y. Kurokawa, H. Inoue, Quenching stress and fracture of paraffin droplet during solidification and adhesion on metallic substrate, Surf. Coat. Technol., 374 (2019) 868-877.

[2] C. Kang, M. Sakaguchi, H. Inoue, Contribution of creep to strain evolution in a paraffin droplet during and after rapid solidification on a metal substrate, Surf. Coat. Technol., 399 (2020) 126145.

参考文献

（1） N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, Science 296 (2002) 280-284.

（2） C. Li, X. Zhang, Y. Chen, J. Carr, S. Jacques, J. Behnsen, M. di Michiel, P. Xiao, R. Cernik, Understanding the residual stress distribution through the thickness of atmosphere plasma sprayed (APS) thermal barrier coatings (TBCs) by high energy synchrotron XRD; digital image correlation (DIC) and image based modelling, Acta Mater. 132 (2017) 1-12.

（3） S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara, Significance of quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, J. Therm. Spray Technol. 1 (1992) 325-332.

（4） S. Kuroda, T. Dendo, S. Kitahara, Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, J. Therm. Spray Technol. 4 (1995) 75-84.

（5） S. Sampath, V. Srinivasan, A. Valarezo, A. Vaidya, T. Streibl, Sensing, control, and in situ measurement of coating properties: An integrated approach toward establishing process-property correlations, J. Therm. Spray Technol. 18 (2009) 243-255.

（6） R. Ghafouri-Azar, S. Shakeri, S. Chandra, J. Mostaghimi, Interactions between molten metal droplets impinging on a solid surface, Int. J. Heat Mass Transf. 46 (2003) 1395-1407.

（7） 福本昌宏，西岡映二，松原俊和，自由落下金属液滴の偏平・凝固に及ぼす基材温度の影響，溶接学会論文集，Vol.17, No.2 (1999), pp.243-250.

（8） 西岡映二，松原俊和，福本昌宏，自由落下金属液滴の動的ぬれ性に及ぼす基材温度の影響，溶接学会論文集,Vol.19, No.2 (2001), pp.259-262.

（9） 田中康徳，福本昌宏，セラミックス溶射粒子の偏平挙動における支配因子の特定，溶接学会論文集，Vol.17, No.2(1999), pp.259-265.

（１０）田中康徳，福本昌宏，セラミックス溶射粒子の偏平挙動に及ぼす凝固およびぬれの影響，溶接学会論文集，Vol.18,No.1 (2000), pp.26-32.

（１１）田中康徳，中島政也，福本昌宏，基材温度上昇に伴う基材表面状態変化と溶射粒子偏平挙動に対する影響，溶接学会論文集，Vol.20, No.2 (2002), pp.317-321.

（１２）荒井正行，遠山寛匡，越智保雄，高温基材上に衝突した液滴金属粒子の偏平挙動と付着強度，日本機械学会論文集A編，Vol.73, No.734 (2007), pp.1157-1163.

（１３）T.W. Clyne, S.C. Gill, Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work, J. Therm. Spray Technol. 5 (1996) 401-418.

（１４）Metals Handbook, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, USA, 1948