

研究論文

急速凝固による $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶皮膜の形成

† 上野俊吉*

Formation of $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ Eutectic Film by Rapid Solidification Process

by

† Shunkichi UENO*

(Received Feb. 6, 2024; Accepted Mar. 15, 2024)

Abstract

$\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic solidified films were prepared by light focusing method and laser irradiation method. Both methods are rapid solidification processes. The solidification rate of the laser irradiation method is 2000 to 25000 times faster than that of the light focusing method. The solidified film prepared by light focusing method provides a lamellar structure. However, due to the high thermal insulation of both CaZrO_3 and ZrO_2 phases, grains larger than 10 μm were also observed on the surface of the film. On the other hand, solidified films prepared by the laser irradiation method formed a columnar macrostructure. Three typical columnar macrostructures formed. The differences in the macrostructures are closely related to temperature gradient in the liquid phase during the solidification process.

Keywords: $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic film, Light focusing method, Laser irradiation method, Columnar macrostructures

1. 緒言

$\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ の 2 元状態図では、 CaZrO_3 相と CaO 安定化 ZrO_2 相との共晶が含まれる¹⁾。共晶温度は 2200°C であり、どちらの相も高温における耐食性が高く、また、断熱性に優れる^{2),3)}。 CaZrO_3 相の熱膨張係数は $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり⁴⁾、 ZrO_2 相もほぼ同じ熱膨張係数を示す⁵⁾。このことから、 $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶は、界面に大きな応力がない凝固材が得られると期待される。レーザアシストの浮遊帯域溶融法で得られる $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶組織は、微細なラメラ組織を示すことが報告されている⁶⁾。

著者らによる以前の報告では、 $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶組織は、凝固後の冷却過程で立方晶系の ZrO_2 相が CaZrO_3 相と三斜

晶系の ZrO_2 相に相分離し、三斜晶系の ZrO_2 相は CaO と反応して立方晶の ZrO_2 相へ変化するサイクリックな相分離を繰り返すことを示した^{7),8)}。状態図的にも、融液からの凝固を考えると、安定化ジルコニア相は、冷却過程で一旦消滅し、ジルコニアリッチの定比の相が晶出し、さらに冷却すると、単斜晶系の ZrO_2 相が晶出すると読み取ることができ、我々の実験結果を裏付けている。一方、 $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶凝固皮膜を SiC 基材上へ成膜した過去の実験では、 $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶組成融液中の ZrO_2 成分と SiC 基材が反応し、基材上に緻密な ZrC 層が形成する。 ZrO_2 成分が減少する分、固液界面前方での融液の組成が CaO リッチとなるため、 CaZrO_3 結晶粒が異常成長してクラックが生じ、 SiC 基材上に形成された ZrC 層から剥離するため、良好な $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶凝固皮膜は得られないことを示した⁹⁾。したがって、 $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶凝固皮膜の成膜においては、非酸化物基材と酸化物融液の化学反応の制御が必要であることが判った。

本研究では、急凝固により $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶凝固皮膜

令和 6 年 2 月 6 日受付

* 日本大学工学部：福島県郡山市田村町徳定字中河原 1
TEL 024-956-8806 FAX 024-956-8862
ueno.shunkichi@nihon-u.ac.jp
College of Engineering, Nihon University, Koriyama,
Fukushima 963-8642 Japan

† :連絡先/Corresponding author