「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 56, No. 7, pp. 588-593, July 2007
論　文

EB-PVD による遮熱コーティングの残留応力の X 線評価[†]

鈴 木 賢 治[*]　和 田 国 彦[**]　松 原 秀 彰[***]
菖 蒲 敬 久[****]　川 村 昌 志[*****]　田 中 啓 介[******]

Residual Stress in Zirconia Coating by EB-PVD Method

by

Kenji SUZUKI[*], Kunihiko WADA[**], Hideaki MATSUBARA[***]
Takahisa SHOBU[****], Masashi KAWAMURA[*****] and Keisuke TANAKA[******]

The Ni-based superalloy IN738LC was used as the substrate material, and CoNiCrAlY powder was pressureless plasma-sprayed on the substrate as the bond coating. Zirconia was coated as the top coating by the electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) method. In the EB-PVD process, the specimens were kept at 1223K and rotated with 5rpm, 10rpm and 20rpm. According to the microscopic observation and the result of the pole figures, the top coatings had a columnar structure, which was made by the piling up of (111) planes. The cross section of the column had a diamond shape, and its diagonal was parallel to the rotation axis. The residual stress on the surface of the top coatings was evaluated by the X-ray diffraction method. Each diffraction profile was separated into the 133 and the 331peak, and the residual stress was measured by the $\sin^2\psi$ method. The measured residual stresses were −76.7MPa for 5rpm, −63.0MPa for 10rpm and −25.1MPa for 20rpm.

Key words : Thermal barrier coating, Electron beam-physical vapor deposition, X-ray stress measurement, Residual stress, Zirconia

1　緒　　　言

遮熱コーティング (TBC) 方法の一つとして電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD) がある．EB-PVD によるジルコニアコーティングは，断熱性，耐熱サイクル性の優れているコーティングとして期待されており，EB-PVD の研究が進められている.[1), 2)]EB-PVD による TBC は，コーティングの条件により多様な組織形態をとる.[3)]最近では，ジルコニアの他にハフニアによる成膜も研究されている.[2)]

EB-PVD の強度評価については，高温酸化によるはく離等の損傷メカニズムに関する研究が主で,[4), 5)]残留応力に関する研究は少なく.[6), 7)]特に，X 線法により EB-PVD コーティングの残留応力を評価した研究は少ない.[8)]EB-PVD によるジルコニアの組織形態と残留応力との関係は不明な点も多く，残留応力の評価方法を確立することは，成膜方法の改善と EB-PVD によるジルコニア膜の信頼性向上に不可欠である．筆者らは，前報において基板を回転させずに EB-PVD により成膜した残留応力を測定した.[8)]非回転成膜によるジルコニアは，(111) 面を基板と平行とする柱状晶をなし，残留応力は大きな圧縮を示した．基板の成膜温度・回転などにより柱状晶や羽毛状などの組織形態をとり，複雑に変化するので,[3)]回転基板法による EB-PVD ジルコニアコーティングの成膜方法に対応した残留応力の評価方法を確立することが必要である．

本研究では，EB-PVD による成膜時の基板回転数を変えた場合の膜の結晶，組織特性とその残留応力を評価する方法について検討する．

2　実 験 方 法

2・1　材料およびコーティング

板厚 2.8mm の Ni 基超耐熱合金 (IN738LC) の基材上にボンドコーティングとして CoNiCrAlY を減圧プラズマ溶射した．ボンドコーティング厚さは，約 0.18mm である．その上に，トップコーティングとして 4mol%Y_2O_3-ZrO_2 を EB-PVD にて成膜した．

Fig. 1 に示すように，電子ビーム出力 45kW でジルコニアインゴットからジルコニアを遊離させ，基材を成膜中に毎分 5，10，20 回転させながらトップコーティングを成膜した．EB-PVD による成膜時の基材の予熱温度を 1223K，成膜時間を 1500s とした．本研究では，それら

† 原稿受理　平成 18 年 10 月 10 日　Received Oct. 10, 2006
©2007 The Society of Materials Science, Japan
* 正 会 員　新潟大学教育人間科学部生活環境学科　〒950-2181　新潟市五十嵐 2 の町，Dept. of Tech. and Living Sci., Niigata Univ., Igarashi-2-no-cho, Niigata, 950-2181
** 東芝 電力・社会システム技術開発センター　〒235-8523　横浜市磯子区新杉田町，Power and Industrial Systems Res. and Development Center, Toshiba, Ltd., Isogo-ku, Yokohama, 235-8523
*** ファインセラミックスセンター　〒456-8587　名古屋市熱田区六野，Japan Fine Ceramics Center, Atsuta-ku, Nagoya, 456-8587
**** 日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット　〒 679-5148　兵庫県佐用郡佐用町光都，Synchrotron Radiation Research Unit, Japan Atomic Energy Agency, Sayo-gun, Hyogo, 679-5148.
***** 川崎重工業㈱技術研究所　〒673-8666　明石市川崎町，Technical Inst., Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kawasaki-cho, Akashi, 673-8666
****** 正 会 員　名古屋大学工学研究科機械理工学専攻　〒464-8306　名古屋市千種区不老町，Dept. of Mech. Sci. Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

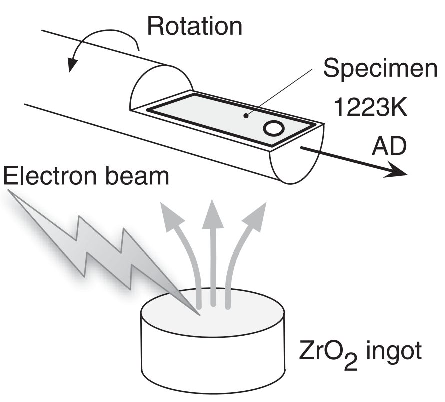


Fig. 1　Thermal barrier coating by EB-PVD method.

の試験片を基板回転数に対応してそれぞれ R5，R10，R20 と呼ぶ．断面観察により測定したトップコーティング厚さは，R5 で 105μm，R10 で 112μm，R20 で 126μm であった．

コーティングの組織については，走査電子顕微鏡 (SEM) および金属顕微鏡により観察した．また，結晶の方位などの特徴を検討するために極点図の作成も行った．

2・2　X 線応力測定

EB-PVD によるジルコニアトップコーティングは，後述するように面内方向および面外方向にも配向を持っている．そのため，一般の $\sin^2\psi$ 法をそのまま適用して応力を測定することは困難である．本研究では，面内方向で等 2 軸かつ平面応力状態を仮定し，回折ピークを測定できるようにスピーナーで試料を試料法線まわりに回転させた．また，試料台にスピナーを組み込んで試料をつけた様子を Fig. 2 に示す．広い ψ 角度を測定できる側傾法ゴニオメータを利用した．また，試料の前に照射域を制限するために Fig. 2 に示す高さ 2mm の制限スリットを設け，ψ 角を 72° まで傾けるられるようにした．

本研究のジルコニアは正方晶で，残留応力測定では Cr-Kα 特性 X 線により ZrO_2 の 133 + 331 回折を用いた．広範囲の ψ 角を利用するために側傾法による $\sin^2\psi$ 法を適用することにした．回折ピークは，任意の ψ 角で 133 + 331 の回折角が得られることはなく，主に 30° ～ 72° の範囲で十分な回折強度が得られた．回折が得られる付近で ψ 角を設定し，回折曲線を測定した．さらに，回折線はガウス関数で近似した後，133 回折と 331 回折に波形分離し 2θ-$\sin^2\psi$ 線図を作成した．具体的な X 線応力測定条件を Table 1 に示す．

EB-PVD 膜は厚さも小さく膜単体を取り出すことができないため，機械的弾性定数を測定することは困難であった．本研究では，ナノインデンテーション法により測定されたヤング率 E = 123GPa およびポアソン比 ν = 0.3 を便宜的に使用した.[8] ただし，ナノインデンテーションの寸法は大きいもので 1 辺 0.5μm 程度，X 線応力測定の照射域は 4 × 2mm^2 であり，これらの測定領域には差がある．

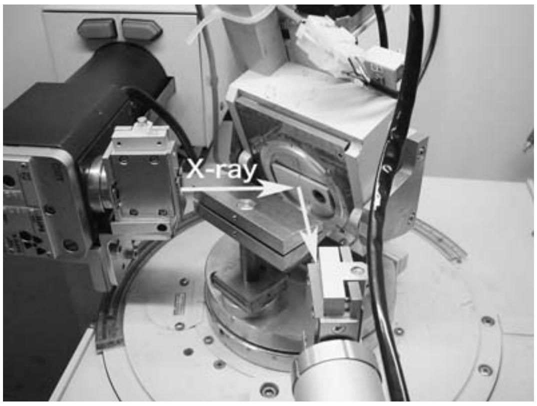


Fig. 2　Spinner mounted on ψ goniometer.

3　実験結果および考察

3・1　EB-PVD コーティングの観察

遮熱コーティングの断面様相の一例として，R5 の切断面の SEM 写真を Fig. 3 に示す．基材とボンドコーティングにも目立った欠陥はなく，ボンドコーティングの密着性を向上させるためにボンドコーティングと基材との界面には粗さがある．一方，ボンドコーティングと EB-PVD トップコーティングとの界面はほとんど粗さはなく，トップコーティングのジルコニアがボンドコーティング面

Table 1　X-Ray conditions for stress measurement.

Specimen	R5	R10	R20
Rotation, rpm	5	10	20
Tube voltage	30 kV		
Tube current	30 mA		
Filter	V		
Optics	Parallel beam		
Divergent angle	0.64 dcg		
Irradiated area	4×2 mm^2		
Scanning 2θ	150.5 ～ 158.5 deg		
Preset time	4 sec		
Scanning step	0.1 deg/step		
Young modulus	123 GPa		
Poisson's ratio	0.3		
Stress constant	−192 MPa/deg		

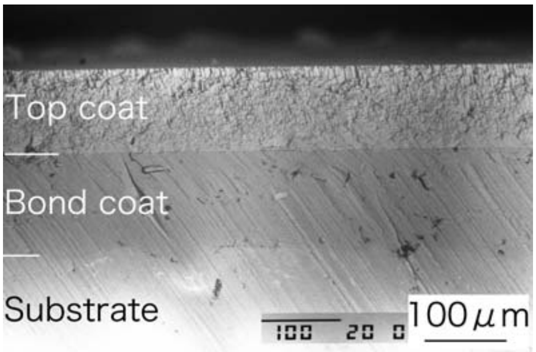


Fig. 3　Cross section of EB-PVD TBC (R5).

から柱状に結晶成長している．柱状晶の成長方向は，基材表面に対して完全な鉛直でなくやや傾斜している．

Fig. 4 に各試験片のトップコーティングとボンドコーティングとの界面の様子を示す．ボンドコーティングから成長する EB-PVD ジルコニアは小さい径の柱状組織である．基板回転数が速いほど柱状組織の径が小さい傾向が伺える．また，基板回転数が 5rpm と 10rpm の試料 R5，R10 は柱状組織がみられ．そのピッチを比較すると R5 の方が長いので，節のピッチは回転数に対応して形成されると考えられる．基板回転数が 20rpm の R20 の柱状組織には，もはや明瞭な節はみられない．

一方，各回転数による EB-PVD コーティングの表面部について SEM 観察した写真例を Fig. 5 (a)～(c) に示す．いずれのコーティングも柱状に成長した先端は，羽毛状の模様に見え，先端が尖った形態を持つ．また，Fig. 5 (b) をよく観察すると三角形をした片鱗が先端部で成長・積層している様子がわかり，他でも同様である．Fig. 5 (c) を見ると，それらの積層結晶が周りの柱状組織と競合している様子もわかる．羽毛状に見える模様は，片鱗上に成長した結晶の堆積により作られていることがわかる．このように基板を回転しながら作られた EB-PVD ジルコニアは，結晶が単純に柱状に成長したものでなく，微細な薄片状の結晶組織が配向を持ち堆積した複雑な組織である．

また，Fig. 4 の柱状組織下部と Fig. 5 の先端部を比較すると，柱状組織の先端部は大きな直径を持ち，ボンドコーティング界面から成長する過程で，各柱状の組織が競合しながら成長し，表面部では結晶成長が早い組織が選択的に生き残っている．そのため，界面近くとコーティング表面で，柱状晶の径に大きな差が生じており，結晶の配向なども変化しているものと考えられる．

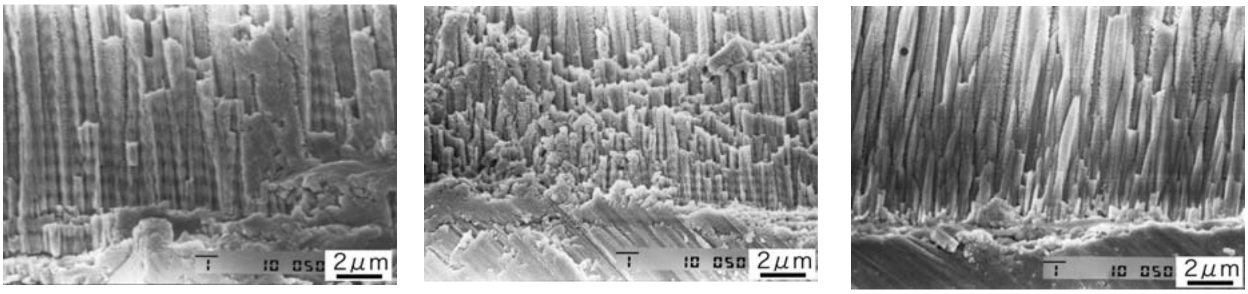
3・2 コーティングの配向特性

前述のコーティング断面方向の観察結果から膜の成長形態を明らかにすることができた．薄片状の堆積した組織の結晶の配向を調べるために，極点図による検討を行う．Fig. 6 に各回転数で成膜した試験片の Cu-Kα による ZrO_2 (111)の極点図を示す．図中の矢印の方向が回転軸 AD（Fig. 1 参照）の方向となる．各試験片により少々違いはあるものの，(111)が軸 AD に対して ±45° の方位を持っていることがわかる．

さらに，トップコーティング表面をダイヤモンドペーストでバフ研磨して，金属顕微鏡で観察した結果を Fig. 7 に示す．Fig. 7 (a) に示すように，コーティング面の一部に粗大粒の成長した領域が見られ，かつその近傍は微細な柱状組織が見られず，隙間が生じている．このような成膜の欠陥は回転数にかかわらず観察された．このような粗大粒の成長は，遮熱コーティングとしては改善する必要があり，この発生原因を明らかにするには，成長点付近の観察と分析が必要である．

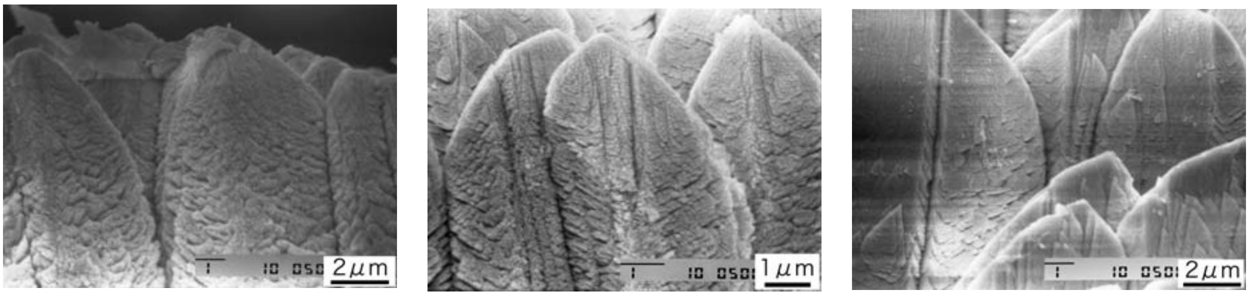
また，Fig. 7 (b)は表面から 5μm 研磨除去されたコーティング表面の顕微鏡写真である．よく観察すると，各柱状組織の軸方向垂直な断面の形状は菱形になっており，その対角線は回転軸 AD に平行にそろっている．先に示した ZrO_2 (1 1 1)の極点図の <1 1 1> 方位が AD 軸に対して ±45° 回転していることとを考えると，ZrO_2 の <1 0 0> 方位が回転軸 AD と一致する構造をしている．

以上のコーティングの観察および極点図の結果を合わせ，EB-PVD による成膜されたジルコニアの結晶成長メ



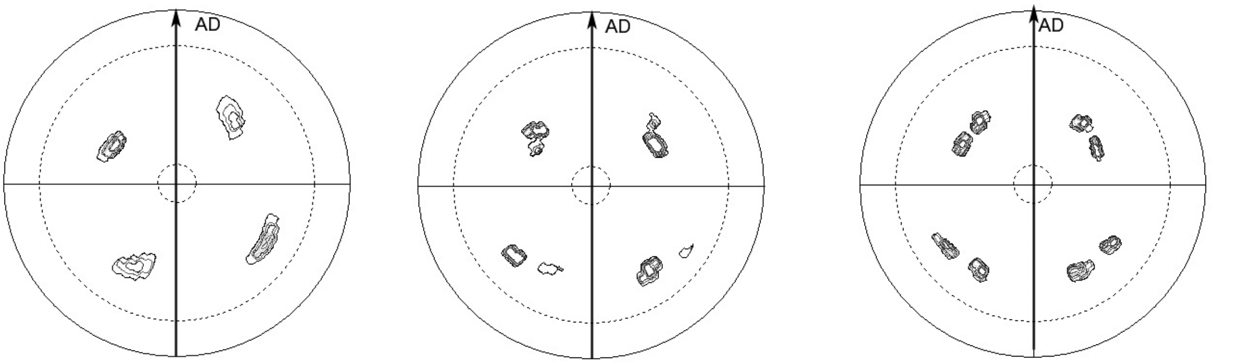
(a) 5rpm (b) 10rpm (c) 20rpm

Fig. 4 Photographs of EB-PVD zirconia near interface between top and bond coating.



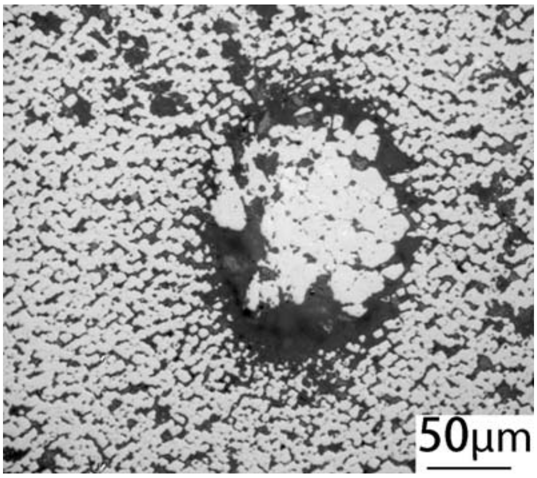
(a) 5rpm (b) 10rpm (c) 20rpm

Fig. 5 Photographs of EB-PVD zirconia near surface.

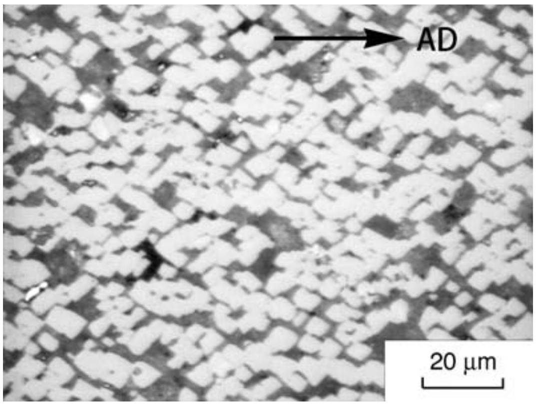


(a) 5rpm (b) 10rpm (c) 20rpm

Fig. 6 Pole figures of ZrO_2 (111) by Cr-Kα line.



(a) R5 removed off 10μm from surfacce



(b) R10 removed off 5μm from surfacce

Fig. 7 Micro-photographs of removed surface.

カニズムについて検討した結果を Fig. 8 に示す．極点図およびコーティング研磨面の観察結果から，ジルコニアの柱状組織は，図に示すように三角形の形状の (111) 面が膜厚方向に四角すい面に積層しながら成長する形態をしている．このことは，Fig. 5 の SEM 写真の柱状組織先端の積層している薄片の様子からもわかる．また，三角形の形状の (111) 面が菱形の断面の形を作って成長している．ボンドコーティングとの界面から小さい柱状組織が成膜と共に拡大し，あるものは途中で成長が阻

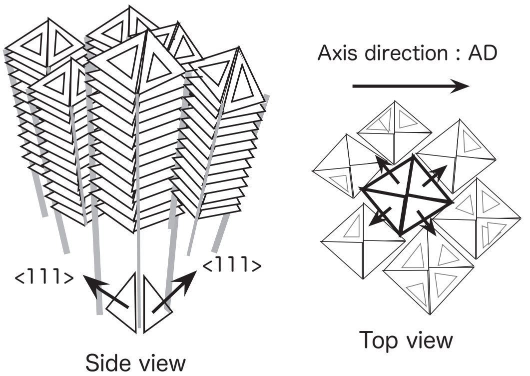


Fig. 8 Crystal growth mechanism of columnar structure of EB-PVD zirconia.

害され消えているものも多い．Fig. 4 (c)の界面近くには，成長を停止している柱状組織と太くなっている柱状組織がある．回転成膜すると ZrO_2 の (1 0 0) 面が回転軸と一致する結晶方位をとる理由については不明である．

3・3 コーティングの残留応力

前述のような配向特性を持つ EB-PVD によるジルコニアコーティングの残留応力をX線応力測定により測定するために，種々の ψ 角で Cr-Kα 線による ZrO_2 133 + 331 回折プロフィルを測定した．試験片はスピナーにより面内回転している状態で回折を測定している．その例として R10 試験片の結果を Fig. 9 に示す．図に示すように ψ 角の低いところでは 133 + 331 回折が得られないが，ψ 角が 30° を超えると回折が得られるようになり，$\sin^2\psi$ 法を適用できる可能性がある．本研究では，133 + 331 回折の他に，400 回折，222 回折，311 回折についても各試料の ψ 角に対する回折プロフィルの同様なマップを作成した．133 + 331 回折による応力測定は，113 + 311 回折による応力測定結果と比較して $\sin^2\psi$ の範囲が広く，精度が高い結論を得た．

(111) 面と (001) 面のなす角は 55° であるが，133 回折プロフィルのマップから測定して 001 回折格子面がコーティング面に対して ±25° ほど傾斜している場合，ψ 角と測定した 133 回折の強度関係がよく対応する．このことは，Fig. 4 の四角すいの傾き (111) 面が急勾配になっていることと合致する．

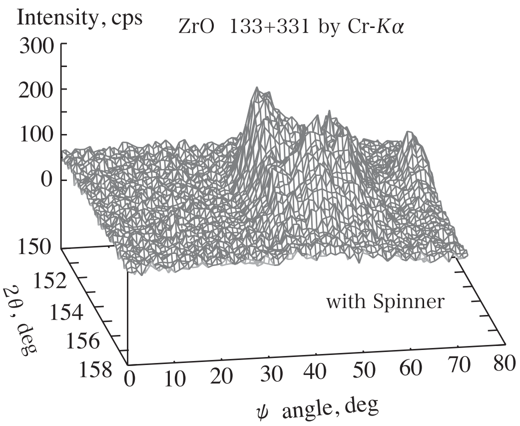


Fig. 9　Diffraction profile map of R10 for ZrO_2 133 + 331 by Cr-Kα.

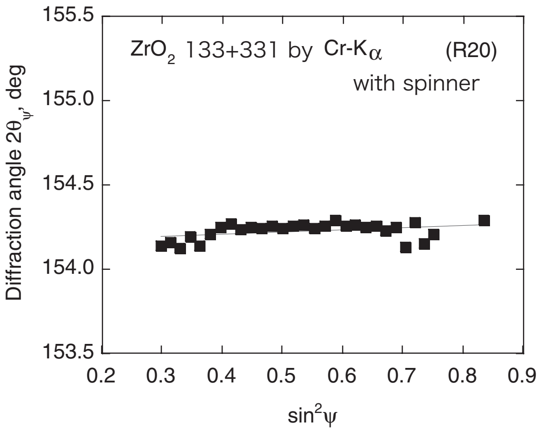


Fig. 11　2θ-$\sin^2\psi$ diagram of ZrO_2 133 + 331 by Cr-Kα for R20.

以上の測定結果に基づき，ZrO_2 133 + 331 回折が測定できる ψ 角で回折プロフィルを測定し，その回折二重線をガウス関数で近似して，Fig. 10 に示すように 133 と 331 回折に波形分離を施した．図のようにピーク分離の精度もよい．また，低い ψ 角の測定については，十分な回折強度が得られなかった．

本実験で得られた $\sin^2\psi$ に対して測定された各回折角 2θ は 133 の回折ピークと 331 回折ピークに分離し，波形分離の安定性を考慮して両回折の相加平均として，2θ-$\sin^2\psi$ 線図にまとめた．その一例として R20 の 2θ-$\sin^2\psi$ を Fig. 11 に示す．2θ-$\sin^2\psi$ 線図の直線性もよく，十分に面内残留応力の評価が可能である．他の R5 および R10 の 2θ-$\sin^2\psi$ 線図についても同様の結果が得られた．

2θ-$\sin^2\psi$ を直線近似して得られたコーティング表面の面内方向の残留応力 σ_R を Table 2 に示す．測定結果によれば，成膜回転数が大きいものほど圧縮の残留応力を軽減している．回転数が 0rpm では，表面で約–180MPa，内部で–400MPa の残留応力が導入され，トップコーティングの割れとはく離を促進する.[8] 熱サイクルによる圧縮残留応力を軽減できる回転成膜法は，遮熱コーティングの成膜方法として有効である．Ni 基超耐熱合金の熱膨張係数は，ジルコニアの膨張係数よりも大きい.[9] また，回転成膜法においては，回転速度が大きいと密度がやや小さくなる.[10] そのため，高温から基材が室温に冷却される過程でコーティングに圧縮が生じ，基材の回転数が大きい方が圧縮の残留応力が小さくなると考えられる．高温と室温の熱サイクルについて考えると，高温での基材の膨張によるトップコーティングの面内方向の引張ひずみはトップコーティングの柱状晶の隙間で吸収されるが，室温での基材の収縮によるトップコーティングの圧縮ひずみは柱状晶に圧縮として残留する．そのため，トップコーティングに大きい圧縮残留応力が存在すると熱ひずみのサイクルが大きくなる．圧縮残留応力の少ないものが耐熱サイクル性能が優れていると考えると，R20 > R10 > R5 の順になる．

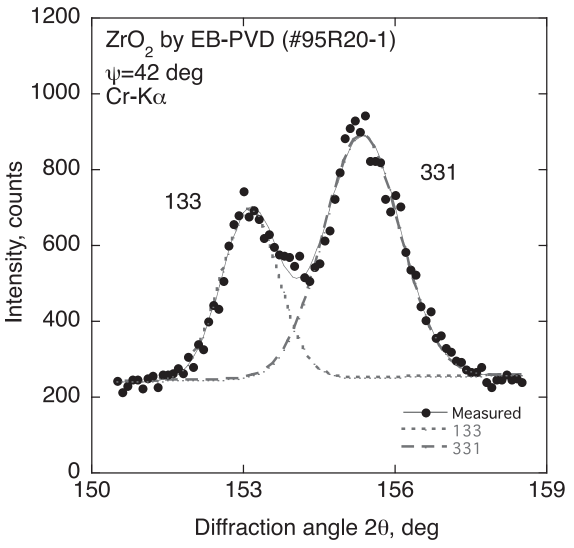


Fig. 10　Separation of ZrO_2 133 + 331 diffraction profiles by Cr-Kα for R20.

4　結　　　言

本研究では，基板を 5rpm，10rpm および 20rpm で回転しながら EB-PVD により成膜したジルコニアコーティング膜の微視組織の観察と結晶配向を調べ，結晶組織の成長メカニズムを明らかにした．また，結晶配向を考慮して X 線法によりコーティング表面の残留応力を評価した．得られた結果をまとめると以下のようになる．

(1)　EB-PVD により成膜したジルコニアコーティングは柱状組織を持ち，ボンドコーティング界面付近では径が小さく，各柱状組織の競合を経ながらコーティングの厚さとともに径が大きくなる．

(2)　柱状組織の軸方向垂直断面の形は菱形であり，その対角線は <1 0 0> であり，対角線は基板回転軸と一致する．

(3)　柱状組織は ZrO_2 (1 1 1)が成長，堆積した構造を

Table 2　In-plane residual stresses measured.

Specimen	R5	R10	R20
Rotation, rpm	5	10	20
σ_R, MPa	−76.7	−63.0	−25.1

持ち，表面では，<100> 方位がコーティング面の法線方向と約 25° 傾いている．

(4)　試料を面内回転させながら ψ 角度がおおよそ 30°~70° の範囲で ZrO_2 の 133 + 331 回折を測定することができる．133 回折と 331 回折の波形分離により回折ピークを決定し，$\sin^2\psi$ 法により残留応力を評価できる．

(5)　測定されたコーティング表面の残留応力は，基板回転数が 20rpm，10rpm および 5rpm の順で圧縮の残留応力が大きくなる．

なお，本研究は文部科学省科学研究補助費基盤研究 C (No. 17560068) の援助を得た．ここに記して感謝の意を表す．

参　考　文　献

1) H. Matsubara, Y. Kagawa and T. Yoshida, “Outline of the Nanostructure Coating Project”, Ceramics, Vol.36, No.9, pp.646-651 (2001).

2) K. Matsumoto, Y. Itho and T. Kameda, “EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating”, Science and Technology of Advanced Materials, Vol.4, pp.153-158 (2003).

3) K. Wada, N. Yamaguchi and H. Matsubara, “Effect of substrate rotation on texture evolution in ZrO_2-4mol%Y_2O_3 layers fabricated by EB-PVD”, Surface & Coating Technology, Vol.191, pp.367-374 (2005).

4) Y. H. Shon, J. M. Kim, E. H. Jordan and M. Gell, “Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings : I, Microstructural development and spallation mechanisms”, Surface & Coating Technology, Vol.146-147, pp.70-78 (2001).

5) D. Monceau, F. Crabos, A. Malié and B. Pieraggi, “Effects of Bond-Coat Preoxidation and Surface Finish on Isothermal and Cyclic Oxidation, High Temperature Corrosion and Thermal Shock Resistance of TBC Systems”, Materials Science Forum, Vol.369-372, pp.607-614 (2001).

6) V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, “Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation”, Surface & Coating Technology, Vol.163-164, pp.81-86 (2003).

7) C. A. Johnson, J. A. Ruud, R. Bruce and D. Wortman, “Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam-physical vapor deposition thermal barrier coatings”, Surface & Coating Technology, Vol.108-109, pp.80-85 (1998).

8) K. Suzuki, K. Matsumoto, T. Kubo, S. Machiya, K. Tanaka and Y. Akiniwa, “Analysis on Residual Stress in Electron Beam-Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coating using Hard Synchrotron X-Rays”, Trans. of JSME, Ser. A, Vol.71, No.711, pp.1523-1529 (2005).

9) A. G. Evans, M. Y. He and J. W. Hutchinson, “Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings”, Progress in Materials Science, Vol.46, pp.249-271 (2001).

10) B. K. Jang and H. Matsubara, “Influence of rotation speed on microstructure and thermal conductivity of nano-porous zirconia layers fabricated by EB-PVD”, Scripta Materialia, Vol.52, No.7, pp.553-558 (2005).