

曲面上の遮熱コーティングの残留応力と変形特性†

鈴木賢治* 川村昌志** 菖蒲敬久***
田中啓介**** 秋庭義明****

Residual Stress and Deformation Characteristics of Thermal Barrier Coatings on Curved Substrate

by

Kenji SUZUKI*, Masashi KAWAMURA**, Takahisa SHOBU***,
Keisuke TANAKA**** and Yoshiaki AKINIWA****

Thermal barrier coatings (TBCs) were made on the round bar substrates of which radii were 5, 10 and 15mm. In addition to the round bar substrates, the TBC was made on a plate substrate. First, NiCoCrAlY was pressureless plasma-sprayed as bond coating, and then zirconia with 8 mol% yttria was air plasma-sprayed as top coating. The TBC specimens were exposed in air atmosphere at 1373K for 0h, 200h or 500h. The radial strain was first measured with the strain scanning method using high energy synchrotron X-rays. The hoop and axial stresses of the round bar specimens were measured using laboratory X-rays with successive removal of the surface by polishing. Using these measured stresses and strain, the distributions of the 3-dimensional components of the residual stress in the top coating were determined. The spalling stress became a maximum at about 50 μ m apart from the interface. This position corresponded to the location of initiation of the spalling cracks. The maximum of the measured spalling stress increased with the decrease in the radius of curvature. The difference of the measured distribution of the residual stress from the calculated distribution of the thermal residual stress was explained on the basis of the characteristic of the top coatings, such as the stress relaxation due to sliding between lamelli, a binding effect by the interface roughness and the spalling stress induced by the interface roughness.

Key words: Thermal barrier coating, Spalling stress, Synchrotron radiation, Thermally grown oxide, Residual stress, Curved substrate

1 緒 言

プラズマ溶射された遮熱コーティング (TBC) の残留応力および機械的挙動は、高温機器の性能に関わる重要な問題である。著者らは、TBCの機械的性質と弾性変形関係についての基礎的研究^{1), 2)}および放射光による残留応力分布解析^{3)~7)}について研究を進めてきた。その結果、TBCの残留応力の分布の変化は、溶射膜の変形特性をよく反映していることがわかってきた。

一方、TBCの研究においては平板試料が用いられることが多いが、実際のガスタービンでは曲面に溶射する方が多い。曲面に溶射されたTBCには温度変化により、はく離方向(曲率半径方向)の応力が生じる。このような曲面上のTBCの応力についての理論的研究^{8), 9)}はあるが、これまで実験的な応力評価についての詳細な研究は未着手である。

TBCの残留応力の発生には、Fig. 1に示すように3つの要因がある。1) 基材とコーティングの物性のミスマッチ

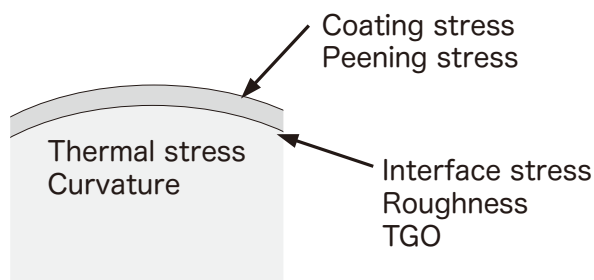


Fig. 1 Residual stress in coatings.

による応力であり、熱応力などがこれに相当する。2) コーティング過程などによりコーティング自身に発生する応力であり、コーティングの熱勾配やピーニング効果による応力などである。3) コーティングと基材との界面に起因する応力であり、熱生成酸化物(TGO: thermally grown oxide)や界面粗さによる応力である。これらの3つの応

† 原稿受理 平成17年10月6日 Received Oct. 6, 2005

* 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

** 川崎重工工業(株)技術研究所 〒673-8666 明石市川崎町, Tech. Inst., Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kawasaki-cho, Akashi, 673-8666

*** 正会員 スプリングエイトサービス(株) 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都, SPring-8 Service Co. Ltd., Koto, Sayo-gun, Hyogo, 679-5148 (日本原子力研究開発機構関西科学研究所放射光科学研究ユニット)

**** 正会員 名古屋大学工学研究科機械理工学専攻 〒464-8306 名古屋千種区不老町, Dept. of Mech. Sci. Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

力が重畳して実際の TBC の残留応力が形成される。1) の応力は解析的に予測できるが、2), 3) の応力を解析的に得ることは困難であり、詳細な実験が必要とされる。断熱性を付与する目的の TBC は、比較的厚いコーティング膜厚を必要とし、そのためボンドコーティング界面は深くなる。その界面の残留応力を測定するには、X 線侵入深さの深い高エネルギー放射光 X 線による評価が有用である。また、TBC の変形挙動には、ラメラ組織のすべり機構¹⁰⁾が影響する。そのすべり機構には、ボンドコーティングとトップコーティングとの界面粗さによる拘束も影響する。これらの TBC の残留応力の特性は、残留応力の解析結果と実測結果の比較検討から明らかにできる。

本研究では、曲面上にプラズマ溶射された TBC を高温酸化処理した。これらの試験片の高温酸化処理によるき裂形態を検討した。次に、X 線管球を利用した応力測定（以下、ラボ X 線応力測定と称する）と高エネルギー放射光 X 線による応力測定によりトップコートの残留応力分布を求めた。さらに、高温酸化処理されたトップコートの高温から室温への冷却により生ずる熱応力分布と実測結果を比較し、TBC の残留応力の特性を検討したので報告する。

2 解析方法

2.1 応力・ひずみの解析

Fig. 2 のように座標系と応力をとると、応力とひずみの関係は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_\theta &= \frac{1}{E} [\sigma_\theta - \nu(\sigma_r + \sigma_a)] \\ \varepsilon_a &= \frac{1}{E} [\sigma_a - \nu(\sigma_r + \sigma_\theta)] \\ \varepsilon_r &= \frac{1}{E} [\sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_a)] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ただし、 E および ν はトップコーティングのヤング率およびポアソン比である。トップコート表面からの深さ z 方向への円周応力 $\sigma_\theta(z)$ および軸応力 $\sigma_a(z)$ の分布は、トップコーティングを研磨除去しながら逐次ラボ X 線応力測定により得ることができる。

一方、トップコーティングを研磨除去せずに高エネルギー放射光を利用したひずみスキャニング法により半径ひずみ ε_r の分布を実測する。そのとき、半径応力 $\sigma_r(z)$ は、次式により求めることができる。

$$\sigma_r(z) = E\varepsilon_r(z) + \nu[\sigma_\theta(z) + \sigma_a(z)] \quad (2)$$

なお、ひずみ ε_r を求める際に無ひずみの格子面間隔 d_0 が必要になる。本実験では、トップコーティング表面 ($z = 0$) で $\sigma_r = 0$ と仮定して、

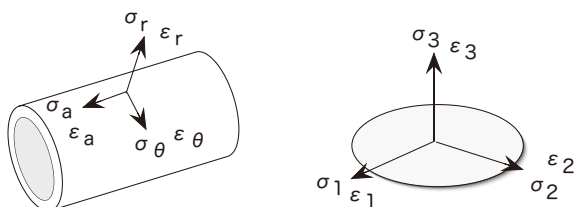


Fig. 2 Coordinate system.

$$\varepsilon_r(0) = \frac{d(0) - d_0}{d_0} = -\frac{\nu}{E} [\sigma_a(0) + \sigma_\theta(0)] \quad (3)$$

から次式のように d_0 が得られる。

$$d_0 = \frac{Ed(0)}{E - \nu[\sigma_a(0) + \sigma_\theta(0)]} \quad (4)$$

この d_0 を用いて、 $\varepsilon_r(z)$ を計算することができる。

以上の基礎式を用いてトップコーティングの 3 軸応力解析を行った。

2.2 丸棒上のコーティングの熱応力

典型的モデル例として、丸棒基材の表面にコーティングした試料が高温から室温に冷却される時に生じる熱応力を検討する。ここでは、ボンドコーティングと基材を含めて基材と仮定し、トップコーティングのみをコーティングとする。また、 σ_r 、 σ_θ の平面問題として簡便的に扱う。Fig. 3 (a) に示されるように高温 T_1 で無応力、かつ一体であると仮定する。その高温から中空円筒のトップコーティングおよび中実丸棒の基材がそれぞれ室温 T_2 までそれぞれ冷却される。その結果、Fig. 3 (b) のように室温状態でトップコーティングと基材の間に隙間 Δr が生まれる。トップコーティングおよび基材の間に半径方向引張の応力 σ_0 を作用させ、この隙間 Δr を解消する (Fig. 3 (c))。そして、これらに釣り合う円周応力 σ_θ も生ずる。なお、トップコーティング表面からの応力を考える場合は、深さ z が便利であるが、コーティングの熱応力を解析するには、丸棒中心からの半径 r で考える方が便利なので、本節では半径 r を用いる。

高温でのトップコーティング内半径および基材の外半径をともに r_s 、トップコーティング表面の半径を r_c とし、室温での基材の外半径を r_0 、トップコーティング内半径 r_1 、トップコーティング表面の半径を r_2 とすると、高温から室温へ冷却される過程で、基材外半径、トップコーティング内半径およびトップコーティング外半径は、以下のように変化する。

$$\left. \begin{aligned} r_s &\rightarrow r_s(1 + \alpha_s \Delta T) = r_0 \\ r_s &\rightarrow r_s(1 + \alpha_c \Delta T) = r_1 \\ r_c &\rightarrow r_c(1 + \alpha_c \Delta T) = r_2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ただし、 $\Delta T = T_2 - T_1$ である。また、 α は熱膨張係数であり、添字の s は基材、 c はトップコーティングを意味する。ゆえに、界面の隙間 Δr は

$$\Delta r = r_1 - r_0 = r_s \Delta T (\alpha_c - \alpha_s) \quad (6)$$

で表される。

さて、Fig. 3 (c) の状態を軸対称問題として定式化すると

- σ_0 による基材外周の変位 u_s (膨張)
- σ_0 によるコーティングの内周の変位 u_c (縮小)

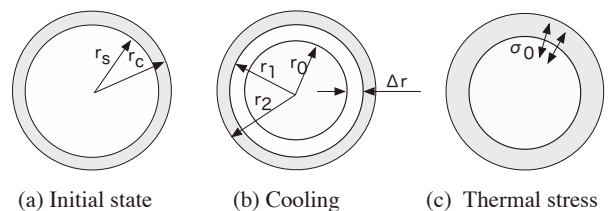


Fig. 3 Thermal stress in coating.

• これらの変位の和 $u_s - u_c$ が, 界面の隙間 Δr に等しいとなる. その結果, 基材の応力 σ_θ , σ_r および界面の変位 $u_s(r_0)$ については, 次のようになる.¹¹⁾

$$\sigma_\theta = \sigma_r = \sigma_0 \quad (7)$$

$$u_s(r_0) = \frac{1 - \nu_s}{E_s} \sigma_0 r_0 \quad (8)$$

コーティングの円周応力 σ_θ , 半径応力 σ_r および変位 $u_c(r)$ は次式で与えられる.

$$\sigma_\theta = \frac{r_1^2 \sigma_0}{r_1^2 - r_2^2} \left(1 + \frac{r_2^2}{r^2} \right) \quad (9)$$

$$\sigma_r = \frac{r_1^2 \sigma_0}{r_2^2 - r_1^2} \left(\frac{r_2^2}{r^2} - 1 \right) \quad (10)$$

$$u_c(r) = \frac{-\sigma_0 r_1^2 [(1 - \nu_c) r_1^2 + (1 + \nu_c) r_2^2]}{E_c (r_2^2 - r_1^2) r} \quad (11)$$

なお, σ_0 は次式となる.

$$\sigma_0 = \frac{\Delta r}{\frac{1 - \nu_s}{E_s} r_0 + \frac{(1 - \nu_c) r_1^2 + (1 + \nu_c) r_2^2}{E_c (r_2^2 - r_1^2)} r_1} \quad (12)$$

ただし, $\Delta r = u_s - u_c$ である. これらの式を利用してコーティングの熱応力分布を求める.

3 実験方法

3.1 試験片

試験片の基材は Ni 基耐熱超合金とし, 基材の曲率半径 r_0 は 5mm, 10mm および 15mm の中実丸棒である. また, 平板 (曲率半径 $r_0 = \infty$) の試験片も用意した. なお, 各丸棒試験片の長さは 20mm であり, 平板試験片は幅 10mm, 長さ 80mm とした.

ボンドコーティングとして NiCoCrAlY を基材の表面に減圧プラズマ溶射した. 断面観察にて測定したボンドコーティングの厚さは, 約 0.15mm であった. さらに, ボンドコーティングの上にトップコーティングとして 8mol%Y₂O₃-ZrO₂ を大気プラズマ溶射した. 溶射後に測定したトップコーティング厚さは, 0.25 ± 0.03mm であった.

その後, コーティング試験片は真空焼鈍され, 本研究ではこの試験片を非熱処理試験片という. また, 遮熱コーティング試験片に酸化損傷を与えるために 1373K の高温, 大気中にて 200 時間および 500 時間の高温酸化処理を施し, この試験片を高温酸化処理試験片と呼ぶ.

3.2 面内応力の測定

円周応力 σ_θ および軸応力 σ_a の深さ方向の残留応力分布は, Cr 管球によるラボ X 線応力測定にて行った. 各試験片は, トップコーティングの表面からボンドコーティング界面まで, 粒径 1 μ m のダイヤモンドスラリーで研磨除去しながら, $\sin^2\psi$ 法に従い逐次 X 線応力測定を行い, 深さ方向の残留応力分布を測定した. その X 線応力測定条件を Table 1 に示す. 本実験における応力定数 K は, 既報で測定した値²⁾を用いた. ラボ X 線測定された円周応力 σ_θ および軸応力 σ_a は, 表面除去による補正¹²⁾を行った. なお, 平板の試験片では表面の測定から等 2 軸応力を満たしたので, 1 方向の面内応力のみを測定した.

Table 1 Conditions for stress measurement using laboratory X-rays.

Radiations	Cr-K α
Tube voltage	30 kV
Tube current	30 mA
Filter	V
Divergent angle	0.64 deg
Diffraction	ZrO ₂ , 133+331
Diffraction angle 2 θ_0	153.82 deg
$\sin^2\psi$	0 ~ 0.6 (step 0.05)
Scanning	0.1 deg/step
Scanning angle	149 ~ 159 deg
Preset time	2 sec
Stress constant K	-229 MPa/deg

3.3 高エネルギー X 線測定

ひずみスキャンニング法による半径ひずみ ε_r は高輝度光科学研究センター (SPring-8) のビームライン BL02B1 で行った. 測定条件をまとめたものを Table 2 に示す.

試料を 4 軸回折装置の z 軸ステージ台の上に設置し, 表面 ($z = 0$ mm) からゲージ体積中心の深さ $z = 0.20$ mm までは 20 μ m ピッチで試料台を上方に移動させ, ゲージ体積中心の深さ $z = 0.20$ mm から 0.24mm の間は 10 μ m ピッチで試料台を移動した.

試料台を移動するたびに ZrO₂ 333+511 の回折角 2θ を測定して面外方向の面間隔 d を測定した. 回折角 2θ は, ZrO₂ 333 + 511 の回折曲線を両裾から直線によりバックグラウンドを処理した後, 4/5 価幅中点法で決定した. 応力の計算には既報の値²⁾ (ヤング率 $E = 143$ GPa およびポアソン比 $\nu = 0.267$) を用いた.

4 実験結果および考察

4.1 断面観察

各試験片の断面を研磨して, 金属顕微鏡で観察した. 本実験の観察によれば, 非酸化処理試験片は, 気孔および溶滴のラメラ組織が見られるが, 断面観察上の曲率半径による差異はない. いずれの曲率半径の試料にも, TGO は見られなかった. ただし, 小さな縦割れき裂がすでにトップコーティング表面から進展している例も見られるが, 曲率による明確な傾向は見あたらなかった. 縦割れき裂は, トップコーティングの表面粗さの切欠底部

Table 2 Conditions for strain scanning method.

Beam line	BL02B1
Wavelength	0.0171935 nm
Diffraction	ZrO ₂ 333+511
Diffraction angle 2 θ	10.03 deg
Optics	Double slits
Slit size (height \times width)	0.2 \times 5 mm ²

分から発生している例が多い。縦割れにより熱ひずみを解放させ、膜のはく離を積極的に防ぐことも提案されており¹³⁾その意味でトップコーティングの表面粗さをどのように考えるかは重要である。

丸棒試験片の軸方向垂直な断面、また平板試験片は長手方向垂直な断面を観察した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) は、曲率半径 $r_0 = 5\text{mm}$ 、200 時間の高温酸化処理試験片の断面である。縦割れき裂が進展し、そこから枝分かれしたようにラメラき裂が進展している。ボンドコーティングとの界面には TGO が生成し、写真では黒い層となっている。非酸化処理試験片のボンドコーティング層は、灰色 (Ni_3Al 相) と白色 (Cr-Co 相) の一様な 2 相組織になる。高温酸化処理したボンドコーティングでは、この 2 相組織がボンドコーティングの中間部に残っているだけで、Fig. 4 (b) の下側のように、トップコーティング界面付近は Ni_3Al が分解し、 Ni_3Al の析出相が消失している。

Fig. 4 (b) に示すように、TGO 界面からトップコーティング側に約 $50\mu\text{m}$ くらいの所に大きなはく離き裂がある。後述する半径応力分布とはく離き裂の発生箇所はよく対応している。

Fig. 5 に酸化時間の増加によるはく離き裂密度の変化を示す。はく離き裂密度は、試験片断面写真の界面の円周方向に 0.5mm の範囲をとり、その範囲にあるはく離き

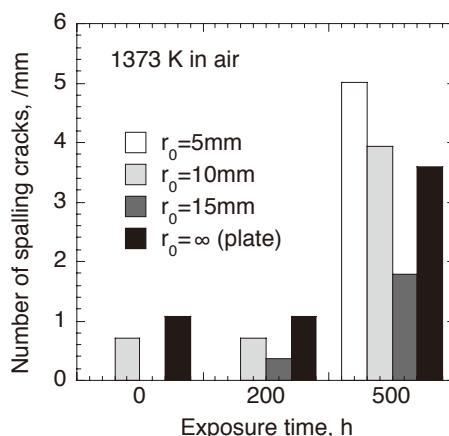


Fig. 5 Change in spalling crack density with increase in exposure time.

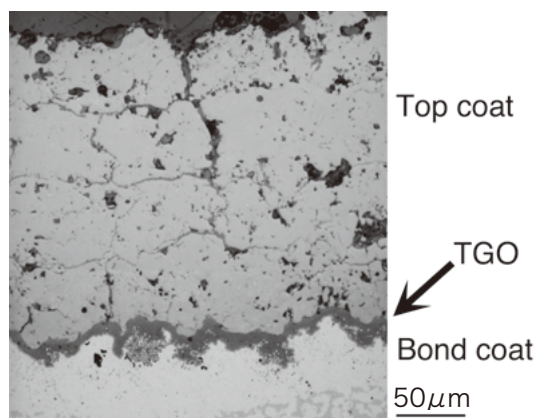
裂の個数を数えて測定した。暴露時間が長くなり TGO の成長に伴い、はく離き裂が多くなる傾向がみられる。500 時間の暴露結果を見ると曲率半径が小さいものほどはく離き裂が多く生じており、その結果から曲率半径が小さい曲面上のトップコーティングでは、はく離が促進されることが予測される。なお、丸棒試験片のコーティング端面は、軸方向のみで円周方向に存在しない。平板試験片のコーティング端面は長手方向 (軸方向) に加え、幅方向にもある。そのため、平板試験片では界面に沿って酸化が促進され、曲率半径が大きいにもかかわらず 500 時間の酸化において、き裂密度が大きくなっている。

4・2 面内応力分布

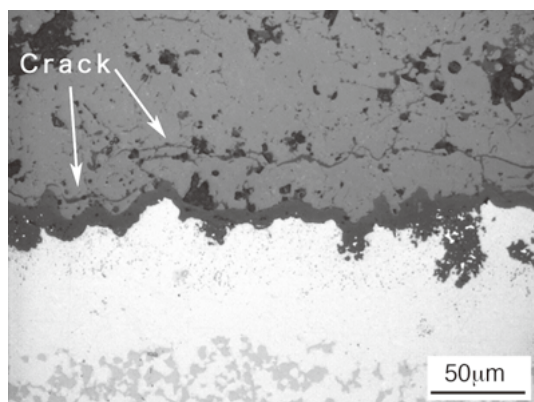
各曲率半径の試験片を研磨除去しながら逐次ラボ X 線応力測定して円周および軸方向の残留応力分布を求めた。X 線測定された応力は、表面除去による補正を施した。¹²⁾ 本研究では便宜的に、トップコーティング材の単相の中実丸棒と仮定し補正した。しかし、表面層の高々 $300\mu\text{m}$ の除去では残留応力による力の解法はわずかであり、補正前の測定応力分布と比較しても、補正によりほとんど変わることはなかった。

除去補正後の円周応力 σ_θ 、軸応力 σ_a の残留応力分布を Fig. 6 に示す。図中の深さ $z = 0\text{mm}$ が、コーティング表面になる。非酸化処理試験片の面内応力は、表面では極わずかの引張残留応力を示し、ボンドコーティング界面に向かい小さい引張応力が続き、コーティング界面近くでも大きな圧縮残留応力は見られない。すなわち、非酸化試料の界面の残留応力は、溶射時の成膜により生じた残留応力を示している。

これと対照的に、高温酸化処理された試料はボンドコーティング界面付近で大きな圧縮に変化する。高温での長時間保持により基材とトップコーティングの成膜時の残留応力は解放されるので、高温酸化処理試料の界面付近の大きな圧縮の面内応力は、高温から室温に冷却されたときに発生する熱残留応力である。界面付近はトップコーティングと基材の変形が界面粗さにより拘束され、大きな熱ひずみがあるまま残る。しかし、界面から離れたところでは、ラメラ間のすべり機構が発現され、熱ひずみ



(a) $r_0 = 5\text{mm}$, 200h.



(b) $r_0 = 10\text{mm}$, 500h.

Fig. 4 Cross sections of TBCs oxidized at 1373K.

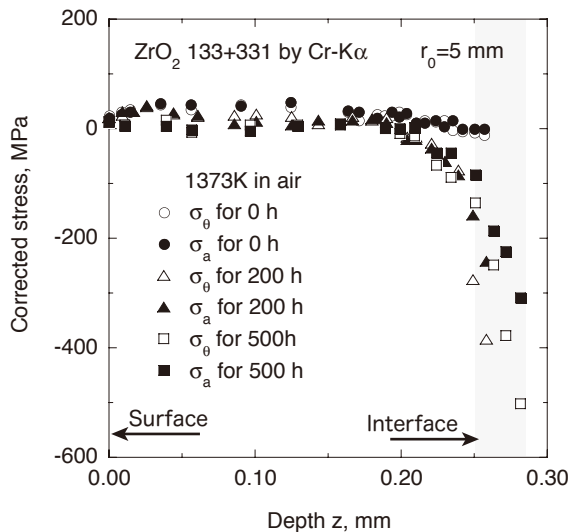


Fig. 6 Stress distributions of hoop and axial stress using laboratory X-rays.

が緩和される。そのために、界面付近の大きな圧縮残留応力はトップコーティング表面に向かい小さくなる。

曲率半径による面内応力分布の差は見られず、その他の試料においても $r_0 = 5\text{mm}$ と同様の面内残留応力分布であった。

4・3 半径応力分布

面外方向のひずみの測定は、 ZrO_2 の 333 + 511 回折を測定し、ひずみスキニング法により行った。測定された回折角度は、受光側ダブルスリットの発散と X 線の吸収の影響により理想のゲージ体積の中心と実際のゲージ体積の光学中心が異なり、測定回折角がずれる表面効果を示す。本研究では、表面効果を考慮して回折角 θ を解析的に補正した¹⁴⁾ 面外方向のひずみ ε_r を計算し、それと面内応力から式 (2) により半径応力 σ_r を求めた。

面外応力の測定結果としての曲率半径 $r_0 = 5\text{mm}$ の半径応力 σ_r の分布を Fig. 7 に示す。半径応力は、界面に近づくに従い大きくなり最大を示した後、やや減少する。最

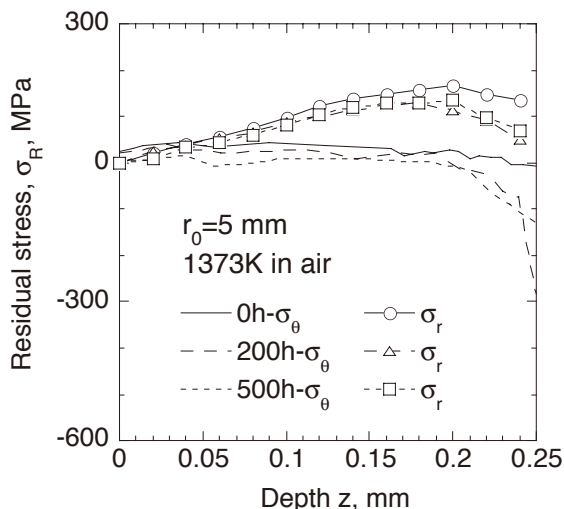


Fig. 7 Stress distributions of radial stress for specimen with $r_0 = 5\text{mm}$.

大を示す位置は、ボンドコートとの界面からトップコート側に約 $50\mu\text{m}$ の位置であり、Fig. 4 (b)のはく離き裂の発生位置とよく対応している。他の曲率半径の試料の測定においても最大の半径応力の位置は界面付近であった。また、半径応力の分布には、高温酸化処理によりやや低下がみられる。これは、はく離き裂の進展およびラメラき裂の進展により応力が解放されたことと関連する。

4・4 プラズマ溶射膜の特性

2・2 節で示したモデルに基づきコーティングの応力分布を計算した。用いた値は、トップコーティングのヤング率 E_c 、ポアソン比 ν_c については $E_c = 143\text{GPa}$ 、 $\nu_c = 0.27$ であり、X 線の弾性定数の物性値²⁾を採用した。また、トップコーティングの熱膨張係数は、 $\alpha_c = 12 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。基材のヤング率 $E_s = 200\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu_s = 0.3$ 、熱膨張係数 $\alpha_s = 15 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、その他、参考文献から得た物性値⁹⁾を利用した。温度条件は、高温試験温度 $T_1 = 1273\text{K}$ 、室温 $T_2 = 293\text{K}$ とした。基材半径 $r_1 = 5, 10, 15\text{mm}$ 、トップコーティング外半径 $r_2 = r_1 + t$ 、コーティング厚さ $t = 0.25\text{mm}$ について計算した。

計算した結果を Fig. 8 に示す。トップコート表面からの深さ z について応力を表示しているのので、 $z = 0.25\text{mm}$ がコーティングと基材との界面位置に相当する。モデル計算では、半径応力は表面で 0、ボンドコーティング界面に向かい大きくなり、界面で最大となる。また、円周応力は、基材の熱収縮によりいずれも大きな圧縮であり、表面で圧縮を持ち、ボンドコーティング界面に向かいより大きな圧縮になる。

これらの計算結果と実測した残留応力を比較することで、TBC の機械的特性について検討する。まず、Fig. 9 に円周応力の実測と理論計算との比較を示す。図では、ボンドコーティング界面からの距離 r で整理している。ボンドコーティング界面付近の円周応力値は理論と実測でほぼ等しい数値が得られ、高温から室温に冷却した熱応力計算で酸化された TBC の界面付近のトップコートの円周応力が評価できる。

計算されたトップコートの円周応力は界面から表面ま

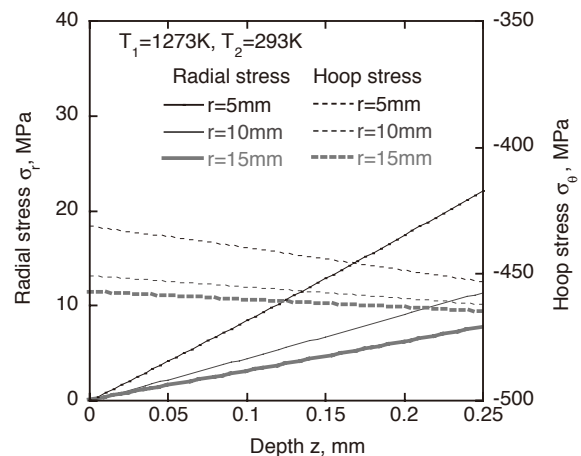


Fig. 8 Theoretical stress distribution of TBC on round bar substrate.

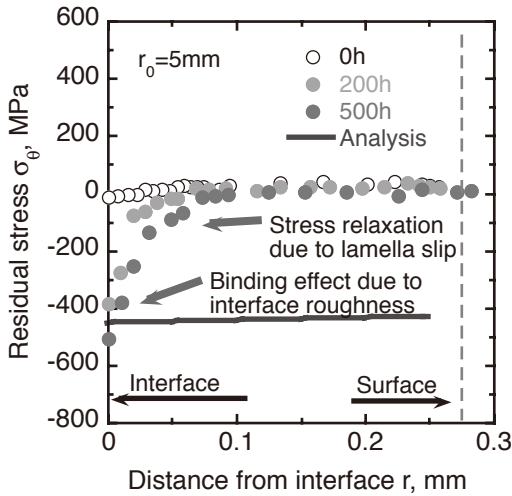


Fig. 9 Comparison between theory and experiment on hoop stress distribution.

で圧縮であるが、これまでの実測^{2), 4), 6)}においてもトップコーティング表面に大きな圧縮残留応力は生じていない。本研究でも、ボンドコーティング界面からトップコート側に進むに従い、急激に円周応力が解放されており、理論計算から大きくはずれる。このことは、ボンドコート付近では界面粗さによりラメラ組織のすべりが拘束され、熱ひずみが解放されないが、ボンドコーティング界面から離れた所ではトップコーティングのラメラ組織のすべりが生じやすく、熱ひずみが解放されることを示唆している。曲げの実験でもラメラすべり特性が働いている²⁾ことが考察されている。このラメラすべり機構は、トップコーティングの熱ひずみ緩和に優れた効果を発現し、コーティング特性として重要である。

非酸化処理のTBCの円周応力が界面で大きな圧縮を示さないのは、高温で十分に応力緩和されず、基材およびトップコートに成膜時の残留応力が残存しているためである。

一方、半径応力の最大値についての実測と理論計算の比較をFig. 10に示す。便宜的に平板試験片の測定され

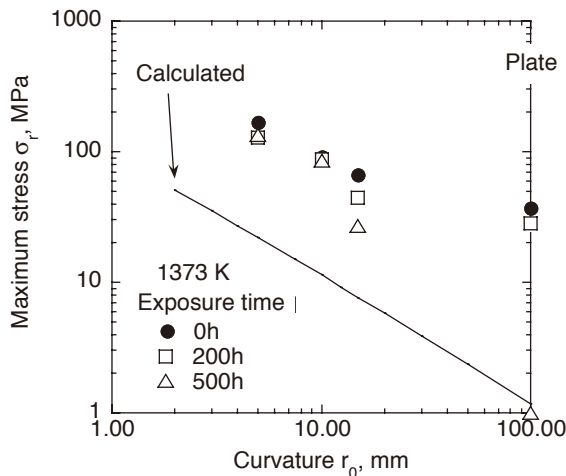


Fig. 10 Comparison between theory and experiment on maximum radial stress.

た半径応力を曲率半径 $r_0 = 100\text{mm}$ の位置にプロットした。図に示すように、曲率半径が大きくなるに従い半径応力は小さくなり、理論計算の傾向と測定の傾向はよく一致している。しかし、半径応力の実測値は、理論計算の値に比較してかなり大きい。これは、半径応力が界面粗さにより大きくなること^{5), 8)}が原因である。図中の高温酸化処理の有無を比較すると、TGOが成長しても半径応力を増大させていないことから、TGOの成長によりトップコーティングのはく離が生じ、半径応力は解放されていると考えられる。その他、ラメラ組織の構造を考慮すると半径方向の弾性定数が面内方向よりも小さい可能性も考えられる。

以上の研究結果からTBCの特性をまとめたものをFig. 11に示す。高温酸化処理されたTBCは、縦割れき裂が界面方向に進展し、その途中から枝分かれしたラメラき裂が円周方向に進展することを特徴とする。また、ラメラ間のすべりにより円周方向の熱ひずみは緩和されるが、界面近傍では界面粗さによりすべりが拘束され、熱ひずみは緩和されず大きな圧縮残留応力が生じる。そのため、界面の円周応力は、トップコート成膜時の残留応力を保持し、高温で長時間酸化されると基材とコーティングのミスマッチ応力に近い値を持つ。半径応力は、界面粗さによるはく離応力の誘起効果で界面近傍で大きくなる。さらに、半径応力は高温酸化されると、TGOの成長とはく離き裂の進展により緩和される。

他方、ボンドコーティング内の γ' 相(Ni_3Al)は高温酸化で分解し、ボンドコート界面ではTGOを形成する。

5 結 言

中実丸棒の基材にジルコニアをプラズマ溶射し、さらに高温酸化処理をした遮熱コーティング試験片の表面からの深さ方向の残留応力分布測定を試みた。得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) 高エネルギー放射光によるひずみスキャンニング法とラボX線による応力測定を併用することで、曲面上のジルコニア遮熱コーティングの残留応力分布が測定できた。測定された半径応力の最大値の位置は、はく離き裂の発生箇所と対応した。

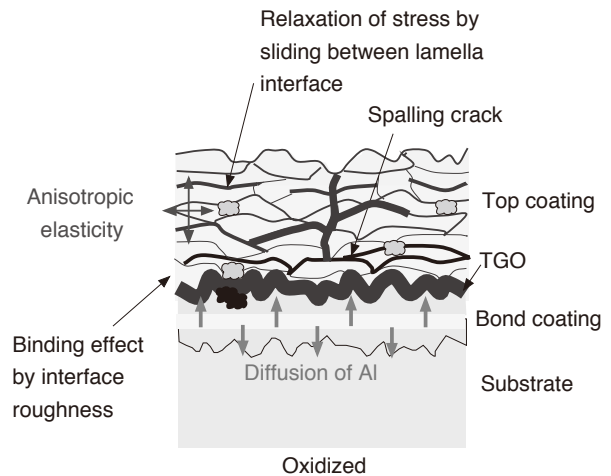


Fig. 11 Characteristic of oxidized TBC.

(2) 曲率半径が小さくなるに従い測定された半径応力は大きくなり, この傾向は解析結果と一致した. また, 測定された各曲率半径の試験片における半径応力の最大値は, 界面の粗さによる面外方向応力の誘起効果により解析結果よりも大きくなった.

(3) 半径応力の最大値とはく離き裂密度との比較から, はく離き裂の発生は曲率半径の減少により促進される結果が得られた.

(4) 高温酸化処理されたトップコートの測定された円周応力測定したところ, 界面付近の円周応力は基材とトップコートとの熱膨張係数差により解析された応力値に等しい. しかし, その圧縮応力は界面から離れるに従い, ラメラ組織のすべり機構により緩和される. ただし, コーティング界面付近では, ラメラ組織のすべり機構は界面粗さによって抑制される.

なお, 本研究は(財)高輝度放射光科学研究センターのSPRING-8 利用研究 2003B0217-NM-np, 2004A2217-CM-np の援助を得た. 本実験に際して高輝度放射光科学研究センターの大隅寛幸博士に援助いただいた. 本研究は, 笹村工学奨励会助成金および文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)の援助を得た. ここに記して感謝の意を表す.

参 考 文 献

- 1) K. Suzuki, S. Machiya, K. Tanaka and Y. Sakaida, "X-Ray elastic constants and residual stress distributions of zirconia thermal barrier coating", Journal of Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A, Vol.67, No.655, pp.417-423 (2001).
- 2) K. Suzuki, S. Machiya, K. Tanaka and Y. Sakaida, "X-Ray study on deformation characteristics of thermal barrier coating films", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A, Vol.67, No.660, pp.1325-1331 (2001).
- 3) K. Suzuki, K. Tanaka, Y. Akiniwa, M. Kawamura, K. Nishio and H. Okado, "In-situ stress measurement of bond coatings at high temperature by high-energy synchrotron X-Rays", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.52, No.7, pp.756-763 (2003).
- 4) K. Suzuki, K. Tanaka, Y. Akiniwa, M. Kawamura, K. Nishio and H. Okado, "Estimation of spalling stress in thermal barrier coating using high energy X-rays from synchrotron", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A, Vol.70, No.693, pp.724-730 (2004).
- 5) M. Kawamura, H. Okado, K. Nishio and K. Suzuki, "Effect of interface roughness on internal stress of ceramic thermal barrier coating", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.53, No.9, pp.1019-1023 (2004).
- 6) K. Suzuki, T. Kubo, K. Tanaka, Y. Akiniwa and H. Okado, "Oxidization of thermal barrier coatings and spalling stress analyzed with X-rays", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.53, No.7, pp.734-739 (2004).
- 7) K. Suzuki, T. Kubo, K. Tanaka and Y. Akiniwa, "Analysis on residual stress distribution in oxidized thermal barrier coatings", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.54, pp.679-684 (2005).
- 8) A. G. Evans, G. B. Crumley and R. E. Demaray, "On the mechanical behavior of brittle coatings and layers", Oxidation of Metals, Vol.20, Nos. 5/6, pp.193-216 (1983).
- 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) D. Socie and E. Rajda, "Cyclic deformation and fatigue of plasma sprayed thermal coatings", Fatigue'99, Vol.3, Higher Education Press, pp.1905-1912 (1999).
- 11) T. Utoguchi, Y. Kawada and M. Nishikura, "Strength of materials", pp.379-387 (1977) Shokabo Publishing, Tokyo.
- 12) SAE J784a, "Residual stress measurement by X-ray diffraction", pp.62-65 (1971) Soc. of Automotive Engineers.
- 13) M. Gell, L. Xie, E. H. Jordan and N. Padture, "Mechanisms of spallation of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings", Surface & Coating Tech., Vol.188-189, pp.101-106 (2004).
- 14) S. Machiya, Y. Akiniwa, K. Suzuki, K. Tanaka, T. Kurimura and H. Oguma, "Measurement of residual stress distribution by strain scanning method using high energy X-rays from synchrotron source", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A, Vol.71, No.711, pp.1530-1537 (2005).