

セラミック遮熱コーティングの内部応力に対する界面粗さの影響†

川村 昌志* 尾角 英毅*
西尾 光司* 鈴木 賢治**

Effect of Interface Roughness on Internal Stress of Ceramic Thermal Barrier Coating

by

Masashi KAWAMURA*, Hideki OKADO*, Koji NISHIO* and Kenji SUZUKI**

An investigation was carried out into the effect of the interface roughness between the metallic bond coat and the ceramic topcoat on internal stresses in a thermal sprayed ceramic thermal barrier coating (TBC). To evaluate the effect of the interface roughness on the residual stress in the top coat, the specimens with two kinds of roughness were prepared. The interface roughness on the bond coat was $R_a = 5.8\mu\text{m}$ for the rough type specimen, and $R_a = 3.5\mu\text{m}$ for the smooth type one. The in-plane stresses of the specimens were measured with laboratory X-rays. The in-plane stresses for the both of the rough and smooth specimens were about 60MPa and independent of the roughness of the bond coat. Using high energy X-ray, the stress of the rough specimen was compressive and the stress of smooth specimen was tensile. This tendency is different from the result measured by laboratory X-ray. This difference in the stress value is caused by the out-of-plane stress. These stresses in the topcoat were estimated by the hybrid method, that is to estimate out-of-plane stress using laboratory X-rays and high-energy synchrotron X-rays. As a result, the larger the roughness of the bond coat became the larger out-of-plane-stress become.

Key words: Residual stress, Thermal barrier coating, Synchrotron, Surface roughness

1 緒 言

ガスタービンの高温・高効率化にともない、燃焼器、タービン動・静翼といった高温部品に対する遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating; 以下 TBC) の適用は、エンジンの高効率化のための高温化設計に寄与する技術として、その長寿命化や信頼性に対する要求はますます高いものとなっている。

しかしながら TBC は、適用されるエンジン、部位、運用形態に応じて種々の仕様が存在し、また同時にその損傷形態も多岐にわたっている。TBC が施されるガスタービン高温部品は、構造部材である超合金基材に対して、MCrAlY (M = Ni and/or Co) 等の耐食性 (耐酸化性を含む) を有する金属下地コーティング層 (ボンドコート) の上に、代表的な低熱伝導性セラミックである部分安定化ジルコニアの遮熱コーティング層 (トップコート) が被覆される 2 層構造が採用される場合が多い。

MCrAlY 層は、その表層、すなわちセラミック層との境界部分において、構成成分であるクロム、アルミニウム等の酸化により、保護性の酸化スケール (Thermally Grown Oxide; 以下 TGO) が生じ、基材の腐食を抑制する役割を担っている。その一方で、この TGO の成長は、ボンドコート表面 (トップコートとの界面) の形状と相まって内部応力を発生させるため、トップコートのはく離をもたらす直接原因と考えられている。

したがって TBC の内部応力状態を把握することは、そ

の信頼性を向上させる上で非常に有効な手段となりうるが、その応力状態の評価・解析はその多くが有限要素法に行われており、著者らを含めて界面形状、TGO の有無による応力状態の変化に関する研究が進められている。^{1)~3)} ただしこの多くが界面形状を正弦波でモデル化しており、現実のコーティングに見られる複雑な界面形状までは再現していない。さらにセラミックトップコート層は気孔、微小き裂を含んだ凝固ラメラ組織に起因する複雑な挙動を示す^{4), 5)} ことから、これらの要因をすべて数値解析に取り込むことは現時点では非常に困難であり、解析精度の検証を行う意味でも TBC の内部応力を実測することは非常に重要である。

TBC の内部応力を計測する場合、従来の管球型 X 線源を利用した装置では、X 線侵入深さの点から、必要に応じて表面を研磨除去する手法を採る必要がある。しかし高輝度放射光の高エネルギー X 線は大きな X 線侵入深さを有するため、表面除去の工程なしに内部応力 (特に界面近傍) を直接測定できる可能性があり、実際にトップコートを介してボンドコートの応力を直接測定することも可能となっている。⁶⁾

そこで本研究では、TBC のボンドコート界面形状がジルコニアセラミック層内部応力に及ぼす影響を評価するため、放射光による高エネルギー X 線を用いた応力測定を行った結果について報告する。

† 原稿受理 平成 15 年 10 月 10 日 Received Oct. 10, 2003

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

** 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, Faculty of Education & Human Sci., Niigata Univ., Ikarashi, Niigata, 950-2181

2 高エネルギー X 線による応力測定

一般に X 線エネルギーが高くなるに従い X 線の波長は短くなり、かつ照射対象に対する有効 X 線侵入深さは深くなる。例えば Cr の管球を使用した場合、ジルコニアの有効 X 線侵入深さは数 μm 以下であり、測定できるのは表面極近傍の残留応力となる。一方シンクロトロン放射光による高エネルギー X 線の場合は、有効 X 線侵入深さは非常に大きくなり、例えば 72keV の高エネルギー X 線によりジルコニアの 333 回折を測定する場合、回折角 $2\theta_0$ は 10deg 付近であり、その有効 X 線侵入深さは約 $50\mu\text{m}$ となる⁶⁾ことから、測定される応力は、表面近傍の応力のみならず、内部の応力も含むことになる。

3 実験方法

3.1 試験片

50mm × 80mm × 2mm の Ni 基超合金基材に対して、ボンドコートとして NiCoCrAlY を減圧プラズマ溶射により約 0.15mm 施工した。ここでボンドコートの表面形態として、as-spray およびサンドブラスト処理により表面を平滑化した 2 種類を作製した。このときのボンドコートの表面粗さはそれぞれ $Ra = 5.8\mu\text{m}$ および $3.5\mu\text{m}$ である。さらにその上にトップコートとして部分安定化ジルコニアを大気プラズマ溶射により約 0.25mm 施工し、ボンドコート/トップコートの界面状態が異なるサンプルを準備した。その後真空中で後熱処理を実施した後、機械加工により 15mm × 60mm に切断した。さらに X 線侵入深さを考慮し、測定される残留応力の値に対して界面近傍の応力状態をより顕著に反映させるため、ジルコニア層をエメリー紙およびバフ研磨で表面研磨し、最終的に約 0.13mm および 0.08mm の 2 種類の厚さの試験片を準備した。ジルコニアトップコートに関して、0.25mm のコーティング厚さに施工した後、表面研磨でコーティング除去を実施したのは、施工段階では標準的な TBC の施工プロセスをそのまま採用するためである。作製した試験片のコーティング部分の断面観察結果を Fig. 1 に示す。

3.2 X 線応力測定方法

高エネルギー X 線 (放射光) による応力測定は、高輝度光科学研究センター (SPring-8) のビームライン BL19B2 の回折装置を利用して測定した。Table I に X

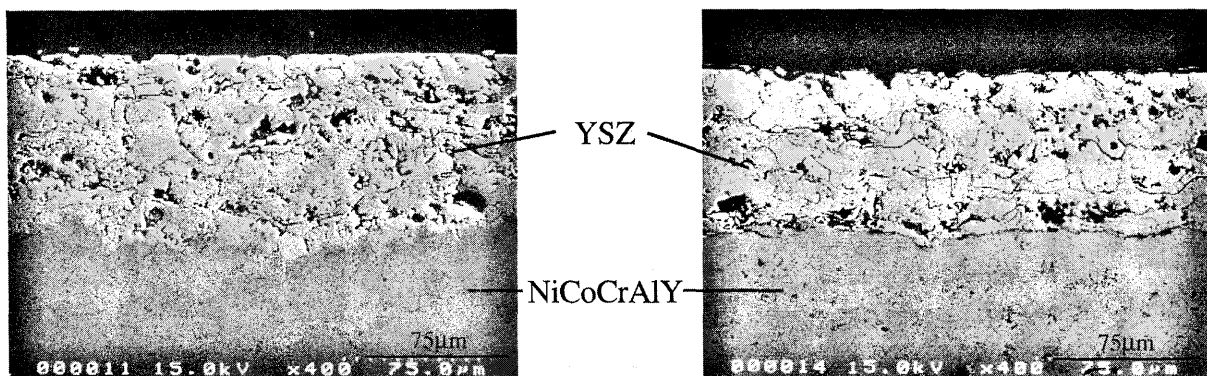
Table I. Conditions for stress measurement with synchrotron X-ray.

Wavelength	0.017186 nm (72.15keV)
Method	Maintaining Probing Depth Method
Crystal	ZrO ₂
Diffraction	511+333
$2\theta_0$	9.809
K (MPa/deg)	-11492
$\sin^2\psi$	0.05 ~ 0.45 (step 0.05)

線応力測定条件を示す。X 線侵入深さを大きくするための高エネルギー X 線として、本実験では 72.15keV の波長を選択した。応力解析は $\sin^2\psi$ 法による侵入深さ一定法^{7, 8)}により実施した。応力測定に用いる回折ピークとして、ジルコニアの 511 + 333 回折を利用した。ピーク位置の決定に際しては、低回折角側に 115 回折を伴うため、4/5 価幅中点法を用いた。なお有効 X 線侵入深さは理論密度のジルコニアを対象とした場合に約 $30\mu\text{m}$ となるよう設定した。また X 線の弾性定数の値は、プラズマ溶射したジルコニアの X 線の弾性定数の値は機械的な値と異なり成膜条件にあまり左右されない⁴⁾ことから、表中に示す既報⁵⁾のデータを用いた。

4 実験結果

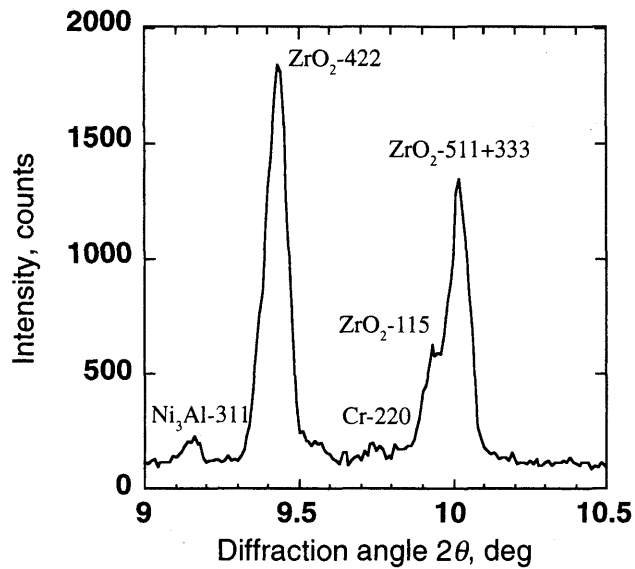
放射光による TBC の回折線の測定結果の一例について、ジルコニアトップコート厚さがそれぞれ 0.13mm, 0.08mm の場合について Fig. 2 に示す。今回の計測条件においては、理論密度のジルコニアに対する有効 X 線侵入深さは約 $30\mu\text{m}$ であるが、ジルコニア溶射皮膜が多孔質であることもあり、ジルコニアトップコートを通して、Ni₃Al および Cr など下地の NiCoCrAlY 合金層の回折ピークも検出されている。さらにジルコニアトップコートの厚さが小さいほど下地の回折ピーク強度も大きく、トップコートによる減衰の影響が小さいことが判る。したがって今回の計測で得られた残留応力の値は、X 線の減衰を考慮すれば、表面からの深さに依存した重み付き



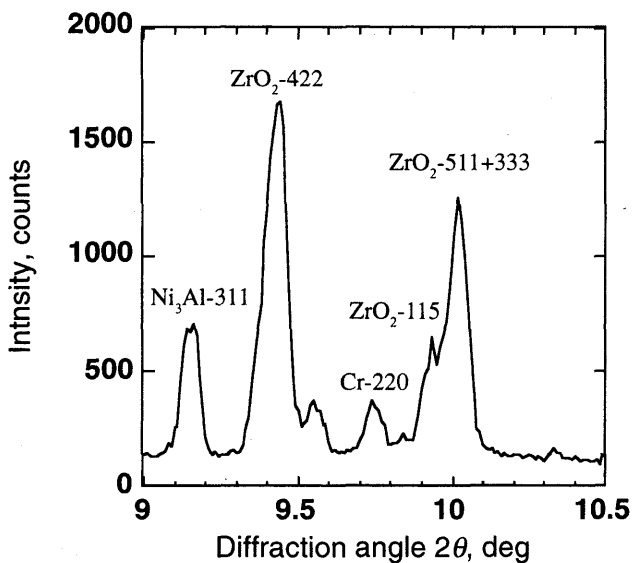
(a) rough interface

(b) smooth interface

Fig. 1. Cross sections of TBC.



(a) Top coat thickness 0.13mm

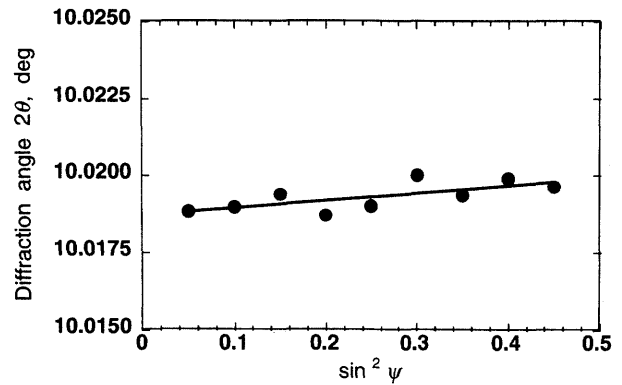


(b) Top coat thickness 0.08mm

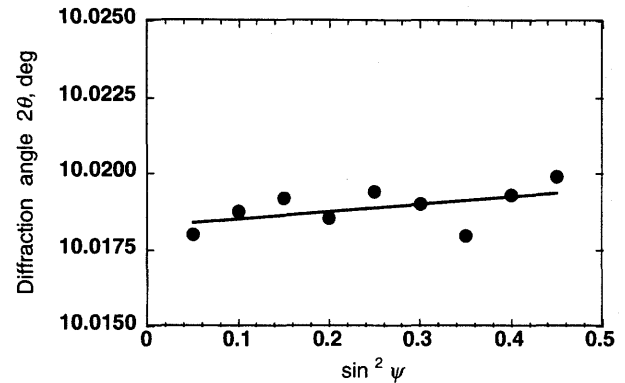
Fig. 2. Diffraction profile of TBC by synchrotron X-ray.

平均であるものの、金属下地層までの情報を含んだものとなる。

Fig. 3 および Fig. 4 にボンドコートの表面粗さが異なる 2 種類の TBC に関して、ジルコニアトップコートの厚さがそれぞれの 0.13mm および 0.08mm のときの 2θ - $\sin^2\psi$ 線図を示す。また Table II には、今回の測定で得られた 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の傾きと X 線の弾性係数を用いて計算した残留応力の値を示す。表中には測定された残留応力の値に関する誤差範囲を付記したが、これを考慮してもジルコニアトップコートの残留応力は、基本的にボンドコートの表面粗さが大きい場合は圧縮応力状態、粗さが小さい場合は引張応力状態となり、表面粗さに応じて異なる傾向を示した。ジルコニアトップコート層の厚さについては、厚さが小さいほうが残留応力の絶対値として大きくなる傾向を示したが、誤差範囲を考えれば必ずしも有意な差とは断定できないと考えられる。



(a) Top coat thickness 0.13mm



(b) Top coat thickness 0.08mm

Fig. 3. 2θ - $\sin^2\psi$ diagram of TBC by synchrotron X-ray. (rough interface)

Table II. Residual stresses measured by synchrotron.

Surface of Bondcoat	Residual Stress (MPa)	
	TC=0.13mm	TC=0.08mm
rough	-22 ± 7	-31 ± 17
smooth	10 ± 16	29 ± 13

TC : Top Coat

5 考 察

今回測定した 2 種類の試験片において、ボンドコート/トップコートの界面形状 (ボンドコートの表面粗さ) 以外の因子は同じである。したがって測定された残留応力はその影響を反映していると考えられる。しかし測定された結果自体は表面からの X 線侵入深さに応じた重み付き平均値であり、界面近傍の応力のみを取り出したものではないことに注意が必要である。これは測定された応力が厚さ方向に対して重み付き平均となるため、トップコート厚さが大きい場合は、界面の影響を反映しにくくなることを意味する。このことは Table II に示した結果において、トップコート厚さが 0.08mm の場合は明確に界面粗さの影響が認められたのに対し、0.13mm の場合は測定誤差を考慮すると必ずしも有意差があるとは断定できない理由と考えられる。したがって本測定条件に

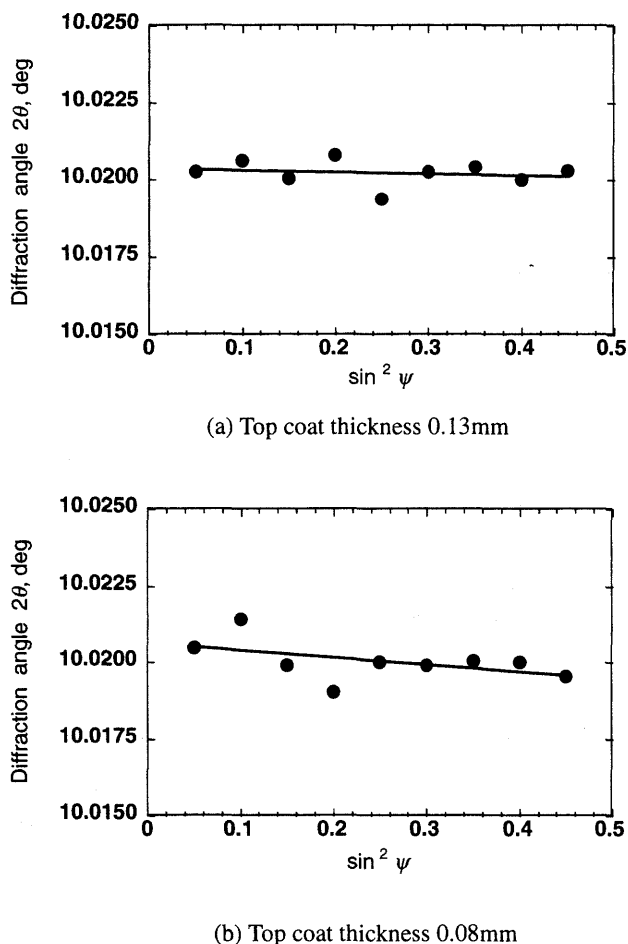


Fig. 4. 2θ - $\sin^2\psi$ diagram of TBC by synchrotron X-ray. (smooth interface)

においては、界面粗さの影響が残留応力に反映されるのは、トップコート厚さが0.1mm以下の場合と考えられる。

また本試験片に関して、TBC施工後に実施した高温プロセスは真空熱処理のみであり、ボンドコート界面にTGOは生成していない。よってジルコニアトップコートの残留応力発生機構として考えられるのは、溶射施工時のジルコニア粒子の急凝固に伴うもの、あるいは熱処理時のボンドコートおよびNi基超合金基材との熱膨張ミスマッチが挙げられる。Table IIにあるように、高エネルギーX線で測定したジルコニアトップコートの残留応力（以下シンクロトン応力）はボンドコートの表面粗さが大きい場合は圧縮を示し、表面粗さが小さい場合は引張残留応力を示した。他方でCr-K α によるラボX線による応力測定結果では、面内応力として約60MPaの引張応力が得られており⁹⁾シンクロトン放射光の結果と一致しない。

通常プラズマ溶射で作製したジルコニアトップコートに対する残留応力発生のメカニズムには、施工時の急凝固に伴う面内引張残留応力と、製造過程における高温から室温に至る冷却過程での基材との熱膨張率のミスマッチ（ジルコニアの熱膨張率：約 $10 \times 10^{-6}/K$ 、Ni基合金：約 $16 \times 10^{-6}/K$ ）に起因する面内圧縮応力が考えられる。最終的にコーティングの応力状態が引張と圧縮のどちらの形態をとるかについては、施工条件に依存する。しか

し今回比較している試験片の製造プロセスは、ボンドコートの表面粗さ以外に差がないことから、両試験片には急凝固および熱膨張ミスマッチの影響も差がないと考えられる。したがってTable IIに示すボンドコートの表面粗さによるシンクロトン応力の差を面内応力に影響する因子だけでは説明できないため、界面の凹凸に起因する面外応力（膜厚方向応力）の面から検討することが必要となる。

放射光による高エネルギーX線は侵入深さが大きいことから、シンクロトン応力は面外応力成分を含んでいる。X線エネルギーの違いによる侵入深さの違いを利用して面外成分を求める方法としてハイブリッド法⁹⁾がある。以下にボンドコートの表面粗さによるシンクロトン応力の差についてハイブリッド法を用いて検討する。

座標系としてFig. 5に示すように主応力 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 を定義する。残留応力が面内方向に対して等二軸状態を仮定すれば、 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_X$ となりX線による応力測定の基礎式は次式となる¹⁰⁾

$$2\theta = 2\theta_0 - \frac{2(1+\nu_X)}{E_X} \tan \theta_0 (\sigma_1 - \sigma_3) \sin^2 \psi - \frac{2}{E_X} \tan \theta_0 \sigma_3 + \frac{4\nu_X}{E_X} \tan \theta_0 \sigma_1 \quad (1)$$

ここで $2\theta_0$ は無ひずみの回折角、 E_X および ν_X は回折に利用する格子面のX線の弾性定数であり、それぞれヤング率およびポアソン比となる。ここで使用する通常のX線による測定であれば、X線の侵入深さは極表面のみに限られるため、計測される残留応力は平面応力であるため $\sigma_3 = 0$ と見なすことができる。したがって式(1)を $\sin^2\psi$ で偏微分することにより以下の式となる。

$$\frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi} = -\frac{2(1+\nu_X)}{E_X} \tan \theta_0 \sigma_1 \quad (2)$$

すなわち 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の傾きから得られる σ_X は

$$\sigma_X = \sigma_1 \quad (3)$$

となる。その一方で高エネルギーX線の場合は、X線侵入深さが大きく、本実験の場合は、Fig. 2に示したようにX線はトップコートを透過してボンドコートまで到達することから、 $\sigma_3 = 0$ の仮定は成立しない。そのため計測される残留応力は、式(4)となる。

$$\frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi} = -\frac{2(1+\nu_X)}{E_X} \tan \theta_0 (\sigma_1 - \sigma_3) \quad (4)$$

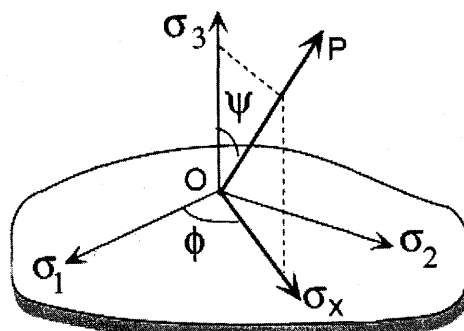


Fig. 5. Coordinate system.

したがって $\sin^2\psi$ を用いた高エネルギー X 線による測定応力は以下の関係式となる。

$$\sigma_{\text{syn}} = \sigma_1 - \sigma_3 \quad (5)$$

以上より低エネルギー X 線による残留応力測定結果と、高エネルギー X 線による残留応力測定結果から、膜厚方向の応力成分である σ_3 を求めることが可能となる。

今回測定した TBC 試験片と同様の手法にて作製した試験片に対する低エネルギー X 線による残留応力測定結果は、ジルコニアトップコート表面から深さ約 $60\mu\text{m}$ 以上の内部においては、 60MPa 程度とほぼ一定値を示す。⁹⁾ 今回計測した試験片もこれと同様と仮定して σ_3 を求めた結果を Table III に示す。なお σ_3 の計算は Table II の結果において、有意差が認めれたトップコート厚さが 0.08mm の場合について実施した。その結果、ジルコニアトップコートの膜厚方向応力 σ_3 はボンドコートの界面粗さの大小によらず引張応力状態であるが、界面粗さが大きい場合はコーティングの膜厚方向応力が大きくなる傾向が確認された。この結果は、トップコートとボンドコート界面が凹凸を有するため、機械的特性が異なるセラミック層と金属層が入り組んだ構造となり、例えば高温から室温への冷却過程による温度変化などにより膜厚方向応力である σ_3 が発生するという解析結果と一致する。^{11), 12)}

通常金属基材に対するセラミック溶射施工においては、セラミック層の密着性を確保する上で、下地となるボンドコートの表面粗さは非常に重要である。これは、溶射はプラズマジェット等の各種熱源により加熱・加速された熔融状態の粒子が素地に衝突する際に、変形する同時に表面の凹凸に付着して成膜する方法であることから、特殊な溶射を除いて、皮膜と素地との密着性は機械的なものであり、素地は清浄かつ粗面化されることが皮膜の密着性の向上に必要である。¹³⁾ 今回の結果はボンドコート界面の凹凸に起因して、コーティングのはく離を引き起こす膜厚方向応力の発生が発生すること、さらにその大きさはボンドコートの表面粗さが大きい方がより大きくなる傾向を示した。したがって TBC の耐久性の観点からセラミック層の密着性の確保とはく離応力の抑制の両方を満足することを考慮した場合、例えば界面形状として数十 μm 程度のマクロ的な凹凸ではなく、セラミック粒子のアンカー効果を生ずるに十分なレベルの微細な凹凸のみを有する界面とすることなどが考えられる。す

Table III. Effect of surface roughness to out-of-plane residual stresses (σ_3).

Surface State of Bondcoat	Topcoat Thickness (mm)	σ_{syn} (MPa)	σ_1 (MPa)	σ_3 (MPa)
rough	0.13	-22	60	82
	0.08	-31	60	91
smooth	0.13	10	60	50
	0.08	29	60	31

なわちボンドコートの表面形状を最適化することにより、TBC の耐久性を向上させる可能性が唆される。

6 結 言

ボンドコート/トップコートの界面粗さ (ボンドコート表面粗さ) が異なる 2 種類の TBC 試験片に関して、放射光による高エネルギー X 線 (72keV) によりジルコニアトップコートの内部応力を測定した。

72keV のエネルギー X 線を用いた $\sin^2\psi$ 法による残留応力測定の場合、トップコート厚さが 0.1mm 以下の場合にボンドコート/トップコートの界面粗さの影響が認められる。

高エネルギー X 線により計測された内部残留応力は、ボンドコートの表面粗さが大きい場合は圧縮応力状態、表面粗さが小さい場合は引張応力状態となる結果が得られた。またジルコニアトップコートの厚さが小さいほど、残留応力の絶対値は大きくなる傾向を示した。

低エネルギー X 線による表面近傍の面内残留応力測定結果と組み合わせることにより、膜厚方向 (面外) 応力成分を求めたところ、ボンドコートの表面粗さによらず引張応力となった。さらに膜厚方向応力の大きさは、ボンドコートの表面粗さが大きい場合に、大きくなる傾向が示された。この結果は表面粗さの違いによるジルコニアトップコートの密着性の違いを反映しているものと推定される。

参 考 文 献

- 1) M. Ahren, R. Vassen and D. Stover, Surf. Coat. Technol., **161**, 26 (2002).
- 2) C. H. Hsueh and E.R. Fuller, Jr., Sci. and Eng., **A283**, 46 (2000).
- 3) M. Kawamura, Y. Matsuzaki and H. Hino, Proc. of HTCP 2000, Rusutsu, 363 (2000).
- 4) 鈴木賢治, 町屋修太郎, 田中啓介, 坂井田喜久, 日本機械学会論文集, **A-67**, 1325 (2001).
- 5) 鈴木賢治, 町屋修太郎, 田中啓介, 坂井田喜久, 日本機械学会論文集, **A-67**, 417 (2001).
- 6) 鈴木賢治, 田中啓介, 秋庭義明, 川村昌志, 西尾光司, 尾角英毅, 材料, **52**, 756 (2002).
- 7) E. Yanase, K. V. Zolotarev, K. Nishio, Y. Kusumi, K. Arai and S. Nakagawa, J. Neutron Research, **9**, 273 (2001).
- 8) 日本国特許, 特願 2002-300355.
- 9) 鈴木賢治, 田中啓介, 秋庭義明, 川村昌志, 西尾光司, 尾角英毅, 日本機械学会論文集, **A-70**, 693 (2004).
- 10) 日本材料学会, “X 線応力測定標準 (セラミックス編)”, p.25 (2000).
- 11) A. G. Evans, G. B. Crumly and R. E. Demaray, Oxidation of Metals, **20**, 193(1983).
- 12) F. Bordeaux, R. G. Saint-Jacques, C. Moreau, S. Dallaire and J. Lu, Surf. Coat. Technol., **53**, 49 (1992).
- 13) 日本溶射協会, “溶射技術ハンドブック”, p.249 (1998).