

放射光による遮熱コーティングの酸化損傷とはく離応力の解析[†]

鈴木 賢 治* 久 保 貴 博** 田 中 啓 介***
秋 庭 義 明*** 尾 角 英 毅****

Oxidization of Thermal Barrier Coatings and Spalling Stress Analyzed with Synchrotron X-Rays

by

Kenji SUZUKI*, Takahiro KUBO**, Keisuke TANAKA***,
Yoshiaki AKIYAMA*** and Hideki OKADO****

As the bond coating, NiCoCrAlY powder was atmospheric plasma-sprayed on the Ni based super-alloy (In738LC), and the thickness of the bond coating was 0.15mm. Zirconia powder with 8mass% yttria was atmospheric plasma-sprayed as the top coating, and the thickness was 0.3mm. To oxidize the specimen, the specimens were kept in air at 1373K for 0, 500, 1000 and 2000h. The cross section of each oxidized specimen was observed with a scanning electron microscope. The thermally grown oxide (TGO) consists of the alumina layer and the composite oxide layer. The thickness of alumina layer stopped to increase after 500h exposure, while the thickness of the composite oxide layer increased monotonically. The TGO grew at the convex part of the bond coating, and pushed up the top coating. As a result, the spalling crack was initiated near the convex part. The spalling stress for each oxidized specimen was estimated by the hybrid method using the stress data obtained by laboratory X-rays and high energy synchrotron X-rays. The top coating without the oxidization did not have the spalling stress. For the oxidized specimen, the spalling stress was small beneath the surface, and steeply increased near the interface between the top and the bond coating. The spalling stress near the interface was about 200MPa. The distribution of the spalling stress for the case of the 1000h exposure was similar to that for the case of 500h. The TGO promotes the spallation of the top coating, and the distribution of the spalling stress corresponds to the observed position of spalling cracks.

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

1 緒 言

遮熱コーティング技術は、ガスタービンエンジンをはじめ高温燃焼を実現する主要技術である。遮熱コーティングの信頼性は、高温酸化損傷によるはく離現象に大きく左右される。その高信頼性の実現には、熱サイクル疲労および高温酸化損傷をはじめ多くの課題を解決しなければならない。

Evans らはトップコートおよびボンドコートとの界面の粗さ、その界面に形成される高温酸化層が遮熱コーティングのはく離に影響することについて詳しく考察している¹⁾。また、トップコートとボンドコートの界面の粗さと高温酸化層 (TGO: thermally grown oxide) がはく離応力を誘起することに注目して、粗さと高温酸化層のはく離応力への影響について有限要素法により詳細に解析されている^{2), 3)}。これらのモデルでは、高温酸化層が一定の厚さで成長すると仮定されている。しかし実際の高温酸化

層の成長は一律でなく、複雑な特性を持つ遮熱コーティングの評価には、実験的にはく離応力を測定することが必要である。また、実物部材におけるはく離応力の経年変化を測定することも重要である。本研究で取り扱うはく離応力 (spalling stress) はトップコートのはく離の発生のもとになる界面に垂直な方向の応力成分 σ_3 を意味している。

はく離応力が問題になる位置は、トップコートとボンドコートの界面付近のジルコニア層であり、できる限り非破壊的な方法でジルコニアトップコートのはく離応力を評価しなければならない。一般には、X線のエネルギーが大きくなるに従いX線侵入深さが大きくなる。第3世代の放射光施設では、高エネルギーX線を取り出すことができ、コーティング内部界面の応力を評価することが可能である。著者らは、これまで高エネルギーX線を利用してボンドコートの内部応力測定が可能であることを示した⁴⁾。

[†] 原稿受理 平成 15 年 9 月 19 日 Received Sep. 19, 2003

* 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・電力産業システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power and Industrial System R & D Center, Toshiba Corporation, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

*** 正 会 員 名古屋大学工学研究科機械工学専攻 〒464-8303 名古屋市千種区不老町, Dept. of Mech. Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

**** (財) 高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都, Japan Synchrotron Radiation Res. Inst., Sayo-gun, Hyogo, 679-5198

また、高エネルギー X 線を利用してボンドコートとトップコートの粗さに起因するトップコートのはく離応力の深さ方向分布を評価するハイブリッド法を提案した。⁵⁾

本研究では、高温酸化による遮熱コーティングの酸化挙動を観察するとともに、酸化損傷による遮熱コーティングのはく離応力分布の変化をハイブリッド法により測定し、酸化損傷のはく離への影響を明らかにする。

2 実験方法

2.1 材料および試験片

本研究に用いた試験片は、厚さ 5mm の Ni 基超合金 (In-738LC) の基材の上に NiCoCrAlY 粉末を大気プラズマ溶射し、約 0.15mm 厚さのボンドコートを形成した。さらに、8mol%-Y₂O₃ を含む ZrO₂ 粉末をトップコートとして大気プラズマ溶射した。そのトップコート厚さは約 0.3 mm であった。これらの遮熱コーティング試料を製作した後、試験片として長さ 20mm、幅 8mm に機械加工により切り出して、遮熱コーティング試験片とした。

酸化損傷を模擬的に与える目的で、遮熱コーティング試験片を 1373K、大気中に 0 時間、500 時間、1000 時間および 2000 時間保持した。2000 時間保持した試料については高温保持中に遮熱コーティングはく離したものが多く、それ以外的高温保持時間の試験片においては、はく離を生じた試験片はなかった。

なお、電解研磨により基材からトップコートをはく離させ、トップコート単体の試験片を取り出して、かさ密度を測定したところ 4.24g/cm³ (理論密度 6.04g/cm³) であった。また、引張り試験により求めたヤング率は、27.2GPa であった。

2.2 ラボ X 線応力測定条件

各試験片は、トップコートの表面から界面まで、表面を粒径 1 μ m のダイヤモンドスラリーで研磨しながら、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 I に示す。2/5 価幅法に従い 133 回折と 331 回折を含めてピーク位置を決定し、 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の傾きより、応力値を算出した。一般には、プラズマ溶射されたトップコートの機械的弾性定数は、気孔やき裂などの影響を受けコーティング条件により異なる値を示す。しかし、X 線の弾性定数は、ジルコニアの結晶に負荷される弾性ひずみのみから得られ

るので、ラメラ組織界面の滑りやき裂の開口などによる機械的変位を含まない。ゆえに、X 線の弾性定数はコーティング条件に依存せず、ほぼ同一の値を示すことが知られている。本実験においては応力定数 K は、既報で測定した値を用いた。⁶⁾ ラボ X 線により測定される応力は、有効 X 線侵入深さが約 3 μ m 程度であり、表面の応力を測定しているので平面応力状態 ($\sigma_3 = 0$) となる。

2.3 放射光応力測定条件

放射光による応力測定については、播磨科学公園都市にある (財) 高輝度光科学研究センターのシンクロトン放射光施設 SPring-8 で行った。ボンドコート界面近くの深い X 線侵入深さの応力測定を行うために高エネルギー X 線が利用できるビームラインが必要なことから、産業用のビームライン BL19B2 を利用した。BL19B2 は応力測定用にシステムが構成されているので、X 線応力測定用に便利である。

放射光による高エネルギー X 線応力測定についての条件を Table II に示す。放射光エネルギーを大きくするに従い X 線の波長が短くなり X 線侵入深さが大きくなる。他方、回折角が低角になり回折角のひずみ感度が悪くなるので、高い測定精度が求められる。放射光は、回折線の広がり極めて少なく、かつ高輝度であり、応力測定には高精度回折装置を利用したので、精度のよい測定が実現できる。X 線の波長として 71.8607keV のエネルギーを利用した。また、回折角 2θ で 9deg を下回る測定はひずみ感度の低下により困難であり、およそ 72keV の X 線においては 15deg 以上の回折角では ZrO₂ の面指数が大きくなり回折が得られない。以上のことから、X 線侵入深さを大きくしながらも精度のよい残留応力測定を実現するには、約 72keV の X 線エネルギーで ZrO₂ の 511 + 333 回折を利用するのが最適である。なお、ZrO₂ の 422 回折は強い強度を示すが、ボンドコートの Ni₃Al の 222 回折が 422 回折の高角側に接するので、応力測定にはふさわしくない。

本放射光実験については、各 $\sin^2\psi$ でピーク高さが 3000 カウントを超えるように計数時間を決定した。与えられたビームタイムの制約があり、 $\sin^2\psi$ のピッチを 0.1 とした。また、2000 時間の酸化損傷を与えた試料の測定

Table I. Conditions for stress measurements with 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 $2\theta_0$	153.82 deg
$\sin^2\psi$	0 ~ 0.6 (step 0.05)
Scanning	0.1 deg/sep
Scanning angle	149 ~ 159 deg
Preset time	2 sec
Stress constant K	-229 MPa/deg

Table II. Conditions for stress measurements with synchrotron X-rays.

Wavelength	71.8607 keV (17.246 pm)
Divergent slit (mm)	width=1.0, height=0.4
Receiving slit (mm)	width=5.0, height=3.0
Divergent angle	0.17 deg (soller slit)
Diffraction	ZrO ₂ , 511+333
Diffraction angle 2θ	10.029 deg
$E_X/(1+\nu_X)$	113 GPa
Stress constant K	-11274 MPa/deg
Method	Side inclination
Scanning angle	9.78 ~ 10.28 deg
2θ step	0.01 deg/step
$\sin^2\psi$	0.0 ~ 0.7 step 0.1
Fixed time	10 or 20 sec

はできなかった。便宜上、放射光に使用する X 線弾性定数としてラボ X 線による $133 + 331$ 回折の値を用い、それより放射光測定の実力定数を算出した。回折ピークの決定は、ピークの分離が見られるので、2/5 価幅中点法を採用した。また、X 線カウンターの前に長尺ソーラスリットを装着することでシャープな回折曲線の測定が可能となり、長尺ソーラスリットは高エネルギー X 線による低い回折角の X 線応力測定に有用である。本実験では、遮熱コーティング試料を面内回転させ $\sigma_1 = \sigma_2$ を実現させながら、応力測定を行った。

3 実験結果および考察

3・1 酸化損傷の観察

残留応力の評価に先立ち、酸化による遮熱コーティングの様子を走査電子顕微鏡の反射電子像により観察した。Fig. 1 にその一例を示す。Fig. 1 (a) に示す溶射したままの断面のトップとボンドコート界面には高温酸化層の生成はみられない。Fig. 1 (b) の 500 時間を経過したトップとボンドコート界面には、高温酸化層が生成している。高温酸化層にも黒い部分と灰色に見える部分に区別できる。他の研究でも高温酸化層は、黒く見えるアルミナ酸化層と灰色に見えるアルミナ以外の複合酸化層 (Ni, Cr, Co 等の酸化物) に識別できる^{8), 9)}部分的に複合酸化層が発達している所があり、高温酸化層の成長は不均一である。また、そのような不均一に高温酸化層が成長する所の近くには、気孔を多く含むボンドコートの溶射不良が見受けられた。また、Fig. 1 (b) でも明かなように、複合酸化層がよく発達するところは、ボンドコートの凸

部によく見られる。これは、凸部が周りからの酸素の供給が容易なことによるものと考えられる。500 時間および 1000 時間の高温酸化層では、ボンドコート側にアルミナ酸化層、またトップコート側に複合酸化層が形成される傾向がみられた。なお、500 時間の試験片の断面観察では、明確な離れ裂は見られなかった。

一方、Fig. 1 (c) に 2000 時間の酸化損傷を与えたコーティング断面を示す。2000 時間の酸化損傷では、高温酸化層は著しく成長し、ボンドコートの厚さ方向に全体が酸化している部分も見られた。はく離れ裂も発生しているところもあった。

Fig. 2 に 2000 時間の高温酸化をさせたトップとボンドコート界面の様子を示した。図の左側に不均一に高温酸化層が成長した凸部があり、その右側にははく離れ裂がある。このように高温酸化層の凸部の近傍にははく離れ裂の発生がよく見られる。このことは、ボンドコート界面凸部の高温酸化層が成長してトップコートが持ち上げられ、はく離れを促進しているものと考えられる。Fig. 2 に示すように、ボンドコートの高温酸化層を見るとアルミナ酸化層と複合酸化層に区別される。ただし、2000 時間の酸化では圧倒的に複合酸化層が多い。

高温酸化に伴いアルミナ酸化層と複合酸化層の成長の違いを定量的に検討するために、アルミナ酸化層と複合酸化層の平均厚さの変化を調べた。Fig. 3 に高温酸化時間に対する複合酸化層とアルミナ酸化層の厚さの変化を示す。各高温酸化層の面積を界面の直線長さで割り平均厚さとした。500 時間の酸化では、アルミナ層も複合酸

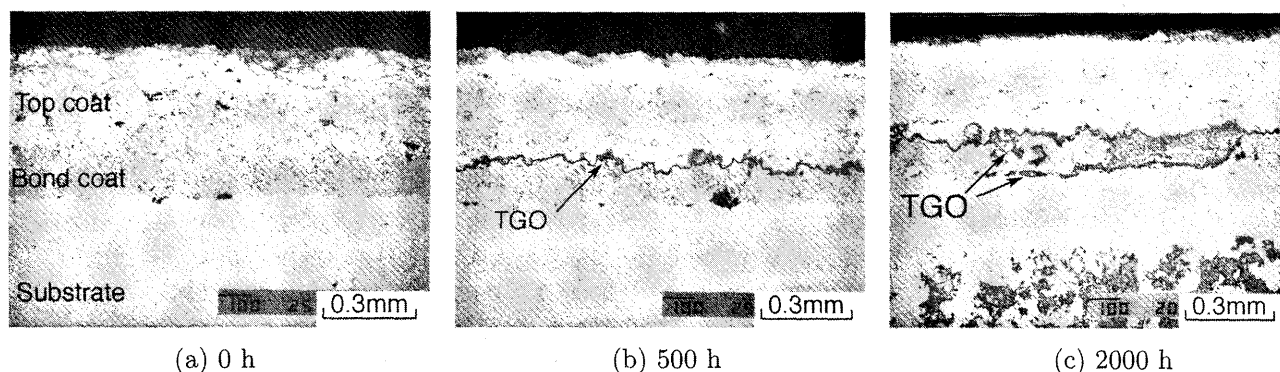


Fig. 1. Cross sections of oxidized thermal barrier coating at 1373K for each exposure time.

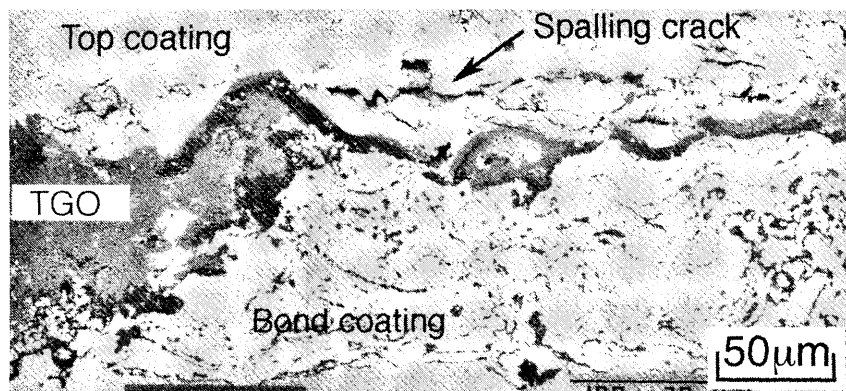


Fig. 2. Spalling crack of oxidized thermal barrier coating at 1373K for 2000h. TGO : thermally grown oxide.

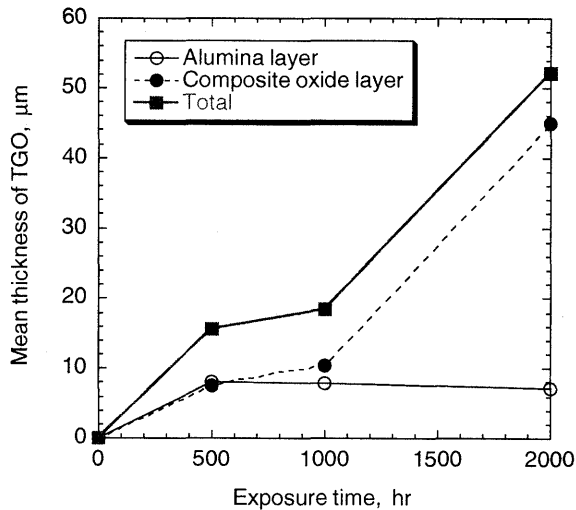


Fig. 3. Change in thickness for thermally grown oxide with increase in exposure time.

化層も共に増加するが、アルミナ酸化層はその後ほとんど変化しない。さらに2000時間の酸化の結果を見ると、複合酸化層のみが成長している。200時間以後はアルミナ酸化層が成長しない報告もあり、⁹⁾本実験結果はこの報告と一致する。ただし、本研究のボンドコートは大気プラズマ溶射法であり、高温酸化の不均一成長が生じやすい。減圧プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法によるボンドコートは、大気プラズマ溶射法に比較して緻密かつ製膜時の酸化が少ないので、本研究の酸化層の成長挙動と異なる。

高温酸化層の成長挙動を調べると、複合酸化層の抑制対策は長時間の高温酸化によるはく離を防止する面から重要である。ボンドコートをレーザーにより再加熱してアルミナ酸化層を形成し、複合酸化層の成長を抑制する報告もあり、^{10), 11)}アルミナ酸化層と複合酸化層の成長挙動およびはく離応力の発生の詳細な検討が必要である。

3・2 面内応力分布

大気中1373Kの温度で0時間、500時間、1000時間、2000時間の高温酸化させた試験片のジルコニアトップコートの面内残留応力 σ_1 の深さ方向の分布を測定した結果をFig. 4に示す。残留応力の測定は、ダイヤモンドスラリーにてパフ研磨したトップコート表面をラボX線により逐次測定した。図に示すように、細かく研磨して逐次X線応力測定を行った。図中の残留応力の値は、表面除去による応力の再分布を考慮して補正している。¹²⁾ただし、トップコートに比較して基材の剛性が大きいため、ほとんど値の変化はない。各一連のデータは、ばらつきも少なく精度よく測定され、信頼性が高いことがわかる。測定された各 $\sin^2\psi$ 線図はばらつきが少なく直線性もよく、応力の算出に問題はなかった。

ただし、トップコートとボンドコートとの界面には粗さがあり、それは深さ $z = 300\mu\text{m}$ から $360\mu\text{m}$ になる。Fig. 4中の破線の範囲ではトップコートとボンドコートが混在し、ジルコニアトップコートの回折を得ることができる。つまり、Fig. 4で示す応力分布は、ジルコニア

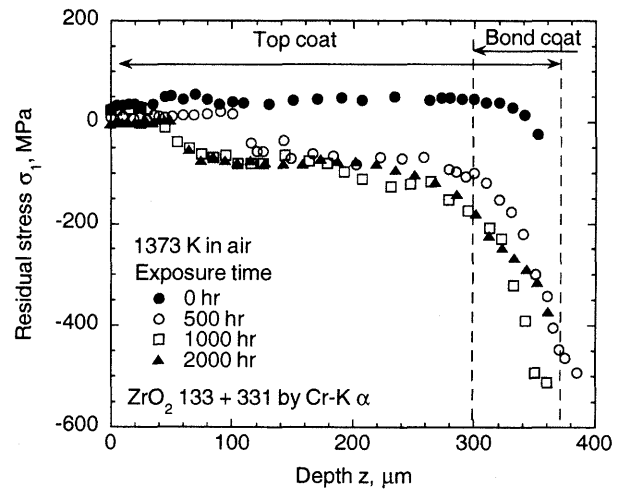


Fig. 4. Distributions of plane stress in top coatings.

トップコートの残留応力分布である。

酸化時間にかかわらず表面では、やや小さな引張り残留応力が存在する。溶射ままの試験片(0h)については、引張りの残留応力が深くなるに従いやや増加するが、ボンドコートの界面に近づくときと圧縮側に变化する。500時間以上高温酸化させた試験片のトップコートの残留応力は、表面から約 $50\mu\text{m}$ 以上深く入ったところで圧縮側に遷移し、さらにボンドコートとの界面に近づくとき大きな圧縮に急激に変化する。特に、500時間および1000時間の高温酸化させた試験片は -400MPa を越える大きな圧縮を示す。2000時間の高温酸化させた試験片については、ボンドコートとの界面近くでの圧縮残留応力は、500、1000時間よりもやや小さい値となった。これは、保持時間2000時間の試験片ではトップコートのはく離が生じ、残留応力が緩和したためと考えられる。トップコート表面からボンドコート界面近くまでの残留応力分布 σ_1 が、溶射ままの試験片と高温酸化させた試験片では、それぞれ引張りと圧縮になる傾向については、トップコートのラメラ組織の焼結に一因がある。つまり、冷却過程でボンドコートの収縮がトップコートに作用する。溶射したままのトップコートはラメラ組織間の滑りが働き、ボンドコートからのひずみが緩和する。⁷⁾他方、高温酸化により焼結が進み、トップコートのラメラ組織が癒着した場合は、ボンドコートからのひずみがトップコートに作用するものと考えられる。

3・3 はく離応力分布

トップコートのはく離応力を評価する方法としてハイブリッド法を用いた。⁵⁾一般にX線による応力測定は、試料面法線の傾き角を ψ とし、 ψ 角を傾けながら回折角 2θ を測定して応力を求める。面内の主応力を σ_1 、 σ_2 とし、面外方向の主応力を σ_3 とする。遮熱コーティング膜は等二軸応力($\sigma_1 = \sigma_2$)であるので、その関係は次式で表される。¹³⁾

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

ただし, $2\theta_0$ 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である. ラボ X 線においては, X 線侵入深さが小さく平面応力状態 ($\sigma_3 = 0$) が仮定できる. ゆえに, ラボ X 線による応力 $\sigma_{X\text{-ray}}$ は σ_1 に等しい.

一方, 高エネルギー放射光 X 線を用いた場合は, X 線侵入深さが大きいので, 平面応力状態と異なる. $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 法により決定した応力 σ_{syn} は, 式 (1) の関係から $\sigma_1 - \sigma_3$ となる. 以上の関係から, はく離応力 σ_3 は

$$\sigma_3 = \sigma_{X\text{-ray}} - \sigma_{\text{syn}} \quad (2)$$

で与えられる.

あらかじめトップコートをバフ研磨除去した試料を用意した. トップコート表面からの研磨除去した量を z として, 研磨除去しない $z = 0\mu\text{m}$ の試料からボンドコートとの界面近くの z が約 $300\mu\text{m}$ の試料まで, 各酸化時間に対してそれぞれ 6 種類を用意した. ただし, 2000 時間の酸化条件の実験については, 試料の準備とビームタイムが確保できず割愛した.

さて, 式 (2) の関係から研究室 X 線測定された σ_1 の分布と高エネルギー X 線により測定された $\sigma_1 - \sigma_3$ の結果より, はく離応力 σ_3 の分布を求めた結果を Fig. 5 に示す. 表面 ($z = 0$) については, 平面応力状態を仮定して $\sigma_3 = 0\text{MPa}$ としてプロットしてある. また, トップコートと波長により計算した平均の X 線侵入深さは, トップコートの表面から $40\mu\text{m}$ となるので, $\sigma_1 - \sigma_3$ の値は, 測定表面から深さ方向に約 $40\mu\text{m}$ の応力状態を代表しているものと考え, 研磨除去深さ z に $40\mu\text{m}$ を加えて z の値をプロットして Fig. 5 を作成した. ただし, $z = 300\mu\text{m}$ については, すでにボンドコートとの界面を含んでいるので, 研磨除去深さ z に $20\mu\text{m}$ を加えてプロットした.

高温酸化層の形成されていない 0 時間酸化の試験片は, はく離応力 σ_3 が表面からボンドコート界面までほぼ 0MPa に近い値を示した. これに対して, 高温酸化層の形成された 500 時間および 1000 時間高温酸化された試料では, 表面下では小さな引張りのはく離応力であるが, ボンドコート界面では, 急激に 200MPa を越す大きな

はく離応力を示す. この結果から, ボンドコート界面近くのトップコートは大きなはく離応力が生じて, はく離き裂が発生することが伺える. 溶射膜単体の引張試験による引張り強さは, 一様応力下で評価されるので, 200MPa を超す大きな応力を示すことは考えにくい. しかし, ボンドコート界面粗さの中の局所領域下では, 200MPa を超す大きなはく離応力が生じる可能性はある. ただし, 微小な欠陥が合体しマクロなはく離が生じた場合には, もはや大きなはく離応力を保持することはできない.

高温酸化 0 時間の試験片のはく離応力は, トップおよびボンドコートとの界面粗さにより生じる. 本実験の試験片と溶射および試験片の製法は異なるが, 既報によれば界面近くでほぼ 80MPa 程度のはく離応力が得られている.⁵⁾ このはく離応力の大きさを考慮すると, 遮熱コーティングのはく離には界面粗さに加え, 高温酸化層の成長が大きい影響を及ぼしていることがわかる.

以上の結果は, 前述の高温酸化させた遮熱コーティングの断面観察とよく一致する. 実際の酸化損傷によるはく離は, ボンドコート界面に近いトップコート層で生じる. 今回測定した残留応力分布もボンドコート界面に近いところではく離を生じることが示された. 500 時間と 1000 時間の高温酸化によるはく離応力分布について大きな差異がない. しかし, Fig. 3 によると高温酸化層の成長は, 500 時間と 1000 時間の高温酸化された試験片では明白に異なる. これらのはく離応力分布に差異がないことは, 500 時間の高温酸化された遮熱コーティングのはく離応力がすでにほぼ限界に達しており, 1000 時間酸化された試験片のはく離応力の分布に差が現れなかったものとする.

2000 時間の高温酸化試験片の σ_{syn} を追加測定したところ $z = 290\mu\text{m}$ で, $\sigma_3 = -81\text{MPa}$ を得た σ_{syn} の精度も考慮しなければならないが, 2000 時間の酸化を受けた試験片では, 断面観察でも巨視的はく離き裂および微視的はく離き裂が確認されているので, はく離き裂が発生して残留応力が解放されているものと予想される.

本研究では, 実際のはく離応力をハイブリッド法により測定して, その深さ方向の分布を明確にすることができた. 今後, はく離応力の緩和方法の評価にハイブリッド法を応用することで, 遮熱コーティングの信頼性が大きく向上することを期待する.

4 結 言

大気プラズマ溶射による遮熱コーティングの高温酸化損傷とはく離応力の解析について検討した. 得られた結果を以下にまとめる.

(1) 大気中で高温酸化した遮熱コーティングは, NiCoCrAlY ボンドコートが酸化を起こす. 特に, ボンドコート側にアルミナ酸化層が形成され, トップコート側に複合酸化層が形成される. アルミナ酸化層は酸化初期の 500 時間に形成され, その後成長は見られない. 複合酸化層は酸化 500 時間後も成長し, 2000 時間酸化の断面にも成長が見られた.

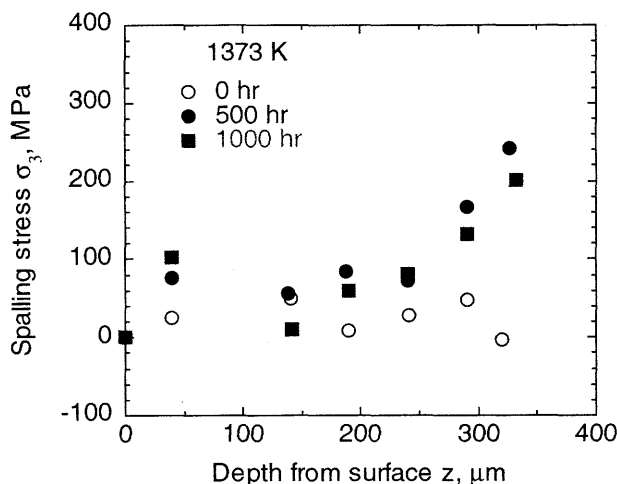


Fig. 5. Distribution of spalling stress.

(2) 高温酸化層はボンドコートの凸部によく成長する。高温酸化した凸部がトップコートを押し上げるために、高温酸化した凸部の近くにはく離き裂の発生が見られた。

(3) 表面研磨除去を繰り返し、逐次研究室 X 線により面内残留応力分布を測定した結果、高温酸化損傷を与えないトップコートは、表面では小さな引張りを示し、ボンドコート界面近くまで引張り残留応力を保ち、界面近くで圧縮側に転じる。一方、高温酸化損傷を受けたトップコートの残留応力は、表面部で小さな引張り残留応力を示すが深さ約 50 μm を過ぎると圧縮の残留応力に変化した後一定を保つ、そしてボンドコートの界面に近づく急激に大きな圧縮に変化する。高温酸化したトップコートの面内残留応力が圧縮になるのは、溶射ラメラ組織の癒着によるものである。

(4) 放射光による高エネルギー X 線を用いてハイブリッド法により評価されたはく離応力は、表面部では小さな引張りを示し、ボンドコートとの界面に近づく急激に大きくなり、200MPa を越える引張応力となる。この分布は、ボンドコート界面近くではく離き裂が生じる現象と一致する。高温酸化を受けない試料では、表面からボンドコート界面まではく離応力は生じなかった。また、2000 時間の酸化を受けた試料では、はく離き裂の発生により、はく離応力が解放されていた。

本研究は、(財)高輝度光科学研究センターの SPring-8 利用研究および科学研究費補助金基盤研究 (C) (No. 13650078) の援助を受けた。シンクロトン放射光実験に際して、ビームライン BL19B2 担当の佐藤真直博士、廣沢一郎博士にご協力いただいた。また、本実験において卒業研究生の渡部義宣君の多大な協力を得た。ここに記して心より感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. G. Evans, M. Y. He and J. W. Hutchinson, Progress in Materials Science, **46**, 249 (2001).
- 2) C.-H. Hsueh and E.R. Fuller, Jr., Mater. Sci. Eng., **A234**, 46 (2000).
- 3) M. Ahrens, R. Vaßen and D. Stöver, Surf. Coat. Technol., **161**, 26 (2002).
- 4) 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 (2003).
- 5) 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 (2004) 掲載予定.
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 小野木伯薫, 主森哲郎, 小川和洋, 橋田俊之, 庄司哲雄, 円山政秀, 富樫博之, 鳥越泰治, 材料, **52**, 807 (2003).
- 9) 荒井正行, 岩田宇一, 佐藤 仁, 岸本喜久雄, 日本機械学会論文集, A-69, 245 (2003).
- 10) Y. N. Wu, G. Zhang, Z. C. Feng, B. C. Zhang, Y. Liang and F. J. Liu, Surface and Coating Technology, **138**, 56 (2001).
- 11) 丹野昌利, 小川和洋, 庄司哲雄, 左 相玉, 大森 明, 日本機械学会材料力学部門講演会論文集, 529 (2002).
- 12) 田中啓介, 峰 典明, 鈴木賢治, 川瀬良一, 材料, **40**, 96 (2003).
- 13) 日本材料学会, “X 線応力測定標準 —セラミックス編—”, JSMS-SD1-00, p.30 (2000).