

熱遮へいジルコニアコーティングの X 線の弾性定数と残留応力分布*

鈴木賢治^{*1}, 町屋修太郎^{*2}
田中啓介^{*3}, 坂井田喜久^{*4}X-Ray Elastic Constants and Residual Stress Distributions
of Zirconia Thermal Barrier CoatingKenji SUZUKI^{*5}, Shutaro MACHIYA,
Keisuke TANAKA and Yoshihisa SAKAIDA^{*5} Dept. Technology and Living Sciences, Niigata University,
8050, Igarashi-2-no-cho, Niigata, Niigata, 950-2181 Japan

Accurate values of X-ray elastic constants are required for a reliable stress measurement of thermal barrier coating films (TBC films). In this paper, atmosphere and pressureless plasma sprayed TBC films were removed from substrates, then X-ray elastic constants of both TBC films were determined by using newly developed tensile jig. For the atmosphere plasma sprayed film, the value of the mechanical elastic constant was much smaller than the X-ray elastic constant owing to cracks or pores existing in the films. The X-ray elastic constant of the atmosphere plasma sprayed TBC film was nearly equal to that of the pressureless plasma sprayed film. This means that the X-ray elastic constants are little influenced by cracks or pores. Residual stress distributions in both films coated on the substrates were obtained. In the surface region with the depth up to 60 μm , residual stresses of both films showed a drastic variation. This variation of the residual stresses was built up during rapid quenching and solidifying of the molten droplet. In deeper regions, residual stresses were nearly constant. These constant values of residual stresses are caused by the thermal strain mismatch between the TBC film and the substrate.

Key Words: Experimental Stress Analysis, X-Ray Stress Measurement, Material Testing, Elastic Constant, Residual Stress, Ceramics, Thermal Barrier Coating

1. 緒 言

ジルコニアをプラズマ溶射する熱遮へいコーティング (TBC) は、ガスタービンの高温燃焼のための不可欠な技術として期待されている。その実現のためには、TBC 膜の強度評価を確立し、ガスタービンの信頼性を向上することが必要である。

TBC 膜には、基材、ボンドコート層および TBC 膜の熱ひずみに起因する残留応力に加えて、プラズマ溶射による溶着・凝固による TBC 膜内での残留応力も存在する。さらに、TBC 膜は溶着・凝固したジルコニアのラメラ組織に多数の気孔と微小き裂を含んでおり、TBC 膜自身も複雑な機械的性質を有している^{(1)~(3)}。

この TBC 膜の残留応力の有力な評価方法として X 線および中性子による応力測定が用いられている^{(4)~(6)}。しかし、TBC 膜の複雑な機械的性質を十分考慮した信頼性の高い X 線応力測定の研究は少ない。特に、X 線応力測定の根幹に関わる X 線の弾性定数を正確に測定した例は皆無で、機械的弾性定数を代用したり^{(7)~(9)}、単結晶の値から計算した値⁽¹⁰⁾を用いている。また、抵抗線ひずみゲージを TBC 膜に接着すると、TBC 膜の気孔やき裂がゲージセメントにより接着され、TBC 膜の真の機械的ひずみを測定できない問題も明らかになっている⁽³⁾。さらに、TBC 膜は気孔とき裂が多いので、TBC 膜の強度も小さく、大きな負荷応力をかけて X 線の弾性定数を測定できない。そのため、小さい負荷応力の範囲で X 線応力測定を行わなければならない。TBC 膜の X 線の弾性定数の測定そのものが重要な課題といえる。

本研究では、大気プラズマおよび減圧プラズマ溶射された TBC 膜を基材からはく離させ、TBC 膜単体に引張り応力を負荷して X 線の弾性定数を決定した。ま

* 原稿受付 2000年6月14日。

^{*1} 正員, 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8050)。^{*2} 新潟大学大学院。^{*3} 正員, 名古屋大学工学研究科(☎464-8603 名古屋市千種区不老町)。^{*4} 正員, (財)ファインセラミックスセンター試験研究所(☎456-5887 名古屋市熱田区六野2-4-1)。

E-mail: suzuki@ed.niigata-u.ac.jp

た、その結果に基づいて基材に溶射されたままの TBC 膜の残留応力分布を測定した。

2. 実験方法

2.1 コーティングおよび試験片 コーティングは 2 種類の方法で行った。まず第一種類は、ハステロイ X の基材にプラスト処理を施し、その面に NiCoCrAlY をプラズマ溶射により厚さ約 0.12mm のボンドコートを形成し、その上に 8wt% Y_2O_3 (9 mol% Y_2O_3) を含む安定化 ZrO_2 を大気プラズマ溶射した。TBC の厚さは約 0.37mm である。その後、電解研磨により TBC 膜を基材からはく離させ、 $1\mu m$ のダイヤモンドペーストで両面をバフ研磨にて残留応力を生じないように注意して仕上げた。最終的に、大気プラズマ TBC 膜試験片の形状は、幅 8mm、長さ 60mm、厚さ約 0.3mm とした。以下、これを APS 膜と称する。

一方、ナイモニック 263 を基材として減圧プラズマ溶射により厚さ約 0.12mm の NiCoCrAlY をボンドコートして、その上に 8wt% Y_2O_3 を含む ZrO_2 を減圧プラズマ溶射し、厚さ 0.37mm の TBC 膜を形成した。電解研磨により TBC 膜をはく離させ、大気プラズマ溶射試験片と同様に仕上げをし、幅 8mm、長さ 60mm、厚さ約 0.3mm の減圧プラズマ溶射 TBC 試験片を用意した。以下、これを LPS 膜と称する。

かさ密度は APS 膜では 5.20 g/cm^3 (気孔率 $f = 13.9\%$)、LPS 膜では 5.59 g/cm^3 (気孔率 $f = 7.5\%$) であった。なお、気孔率はかさ密度と理論密度 (6.04 g/cm^3) から計算した。

2.2 TBC 試験片の引張試験 TBC 膜は、溶滴が基材に衝撃的にたたきつけられ、急冷、凝固したラメラ組織であり、多数の気孔とき裂を含んでいる。このような膜に直接にひずみゲージを貼る方法では、ゲージセメントが、TBC 膜の気孔、き裂並びにラメラ組織の界面を接着するため、正しい応力-ひずみ関係を測定できない⁽³⁾。

X 線応力測定には機械的弾性定数が必要であり、そのため本研究では前報⁽³⁾と同様にして、TBC 膜に対して非接触でひずみを測定する引張り治具により TBC 膜の引張試験を行い、機械的ヤング率の測定を行った。図 1 (a) に示すように TBC 膜の両端に鋼板を接着し、下側の鋼板の隙間 (Gap) にあるひずみゲージにより標点間の変位を測定した。本方法により TBC 膜に非接触でひずみが測定できる。

この試験片をオートグラフにて引張り試験を行った。引張試験の変位速度は、 0.1 mm/min にした。なお引張試験に先立ち、本方法と同様にして鋼のヤング率測

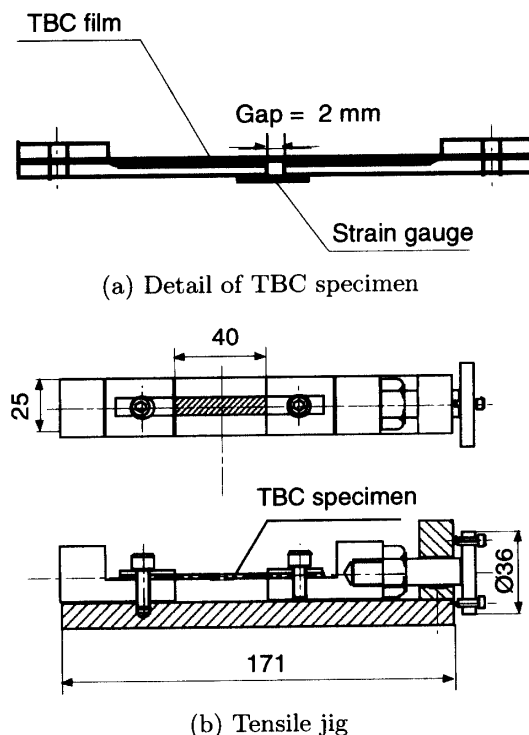


Fig. 1 Tensile jig for X-ray stress measurement

Table 1 X-Ray conditions for stress measurement

Films	APS	LPS
Characteristic X-ray	Cr-K α	
Diffraction	1 3 3 + 3 3 1	
Diffraction angle $2\theta_0$	153.82°	153.99°
$\sin^2 \psi$	0.0 ~ 0.6	
Scanning	0.1 deg/step	
Preset time	4 sec	
Tube voltage	40 kV	
Tube current	30 mA	
Filter	V	
Divergent angle	0.64°	
Irradiated area	$4 \times 8\text{ mm}^2$	

定を行い、本方法にて正しく弾性定数が測定できることを確認した。

2.3 X 線応力測定 X 線の弾性定数を求めるために、図 1 (a) に示す試験片を図 1 (b) に示す治具に装着し、ゴニオメータの試料台の上に取り付け、引張り応力を負荷した。TBC 膜試験片は、図 1 (b) に示すようにチャックに固定され、図の両端の 2 本のねじにより引張り変位を与えられる。この方式により TBC 膜試験片を試料台からはずすことなく、連続して引張

り負荷を与えることができるので、試料設定誤差による負荷ごとの $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の回折角度 2θ の上下のシフト少ないので、精度の向上が期待できる。

本研究に用いた TBC 膜は立方晶に近い正方晶ジルコニアであり、Cr-K α 線による 400 回折を利用した孤立した回折ピークによる X 線応力測定と⁽³⁾、Cr-K α 線による 133 + 331 回折の二重線による X 線応力測定がある⁽¹⁾。両者の条件に基づき実際に応力測定して精度の比較検討をした結果、高回折角かつ回折強度の大きい Cr-K α 線による 133 + 331 回折が優れていた。よって本研究では、Cr-K α 線による 133 + 331 回折を利用することにした。応力測定は、 ψ 一定の並傾法による $\sin^2\psi$ 法に従った。精度を確保するために $\sin^2\psi$ は 0~0.6 までを 0.05 ステップで測定し、3 回測定の平均を用いて $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図を作成した。その他の X 線条件を表 1 に示す。

2.4 X 線弾性定数の測定 X 線応力測定における測定応力 σ と試料面法線を ψ 角度傾けたときの回折角 $2\theta_\psi$ の関係は、次式のようになる⁽¹¹⁾。

$$2\theta_\psi = -\frac{2(1+\nu_X)}{E_X} \tan\theta_0 \sigma \sin^2\psi + \frac{2\nu_X}{E_X} \tan\theta_0 \cdot \sigma + 2\theta_0 \quad (1)$$

この式を $\sin^2\psi$ により偏微分して応力 σ について整理すると、

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= K \cdot M \\ K &= -\frac{E_X}{2(1+\nu_X)} \cot\theta_0 \\ M &= \frac{\partial 2\theta_\psi}{\partial \sin^2\psi} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

となる。ここで、 E_X および ν_X は X 線のヤング率とポアソン比であり、これらの X 線の弾性定数は機械的

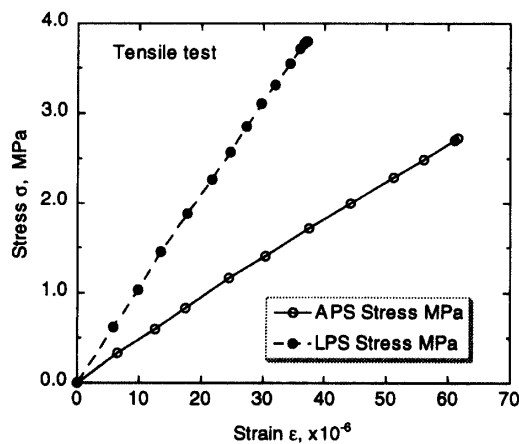


Fig. 2 Tensile test of of TBC films

応力に対する回折格子面のひずみと関係する。また、 K は応力定数であり、 M は $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きである。式 (2) から、

$$s_2 = \frac{1+\nu_X}{E_X} = -\frac{\cot\theta_0}{2} \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right) \quad (3)$$

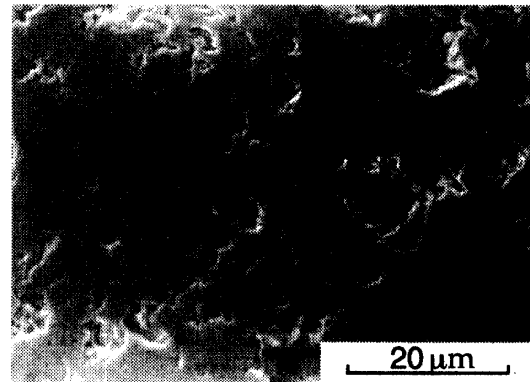
となるので、負荷応力 σ を変えながら $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾き M を測定することで、X 線の弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ を得ることができる。また、式 (1) の $\psi = 0$ における $2\theta_\psi$ の値 $2\theta_{\psi=0}$ と負荷応力 σ の関係から

$$-s_1 = \frac{\nu_X}{E_X} = \frac{\cot\theta_0}{2} \left(\frac{\partial 2\theta_{\psi=0}}{\partial \sigma} \right) \quad (4)$$

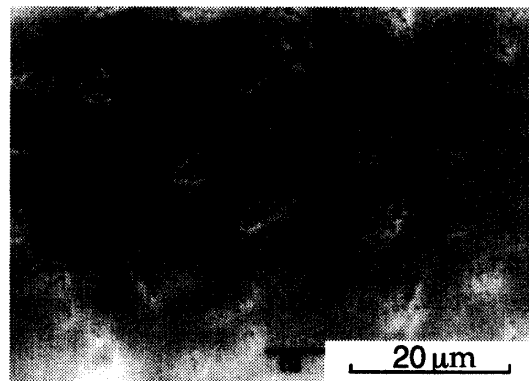
となるので、 $2\theta_{\psi=0}$ と負荷応力 σ の関係から X 線の弾性定数 E_X/ν_X が求められる。

3. 実験結果および考察

3.1 TBC 膜の引張試験 APS 膜および LPS 膜の引張試験の結果を図 2 に示す。両者の応力-ひずみ関係はほぼ直線的であり、弾性関係を示す。これらの直線関係を最小自乗近似して機械的ヤング率 E を求

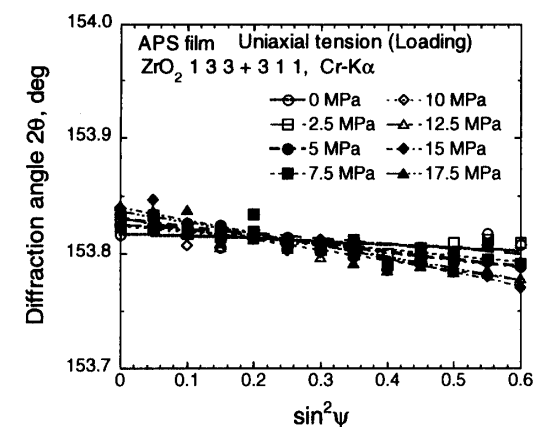


(a) APS film

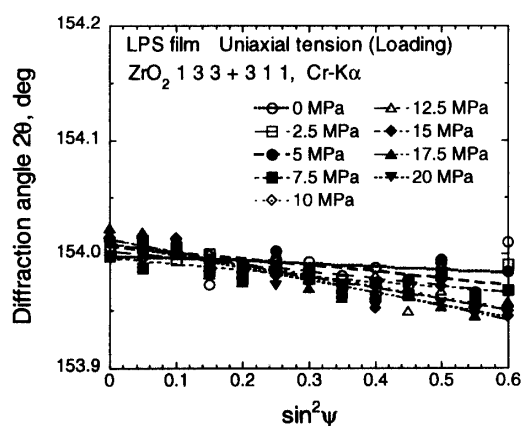


(b) LPS film

Fig. 3 Photomicrographs of polished surfaces of TBC films



(a) APS film



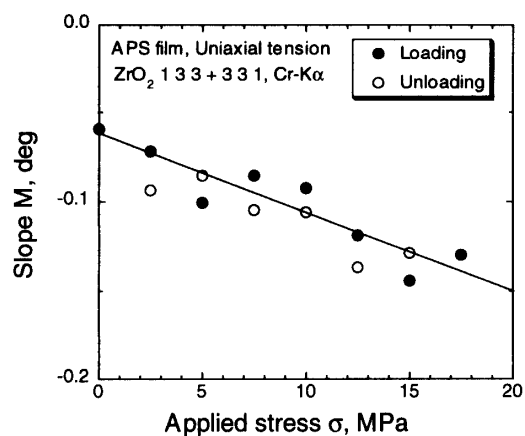
(b) LPS film

Fig. 4 2θ - $\sin^2\psi$ diagrams of TBC film

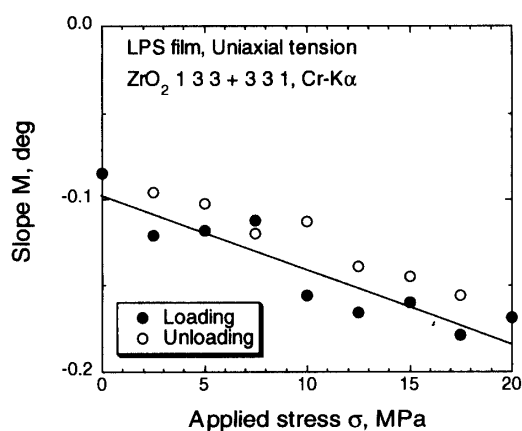
めた。APS 膜の E は 43.9 GPa であり、LPS 膜の E は 103 GPa であった。その他、最大の引張応力のところで、引張り変位を 12 時間保持したが、明確な応力緩和の現象は認められなかった。

APS 膜と LPS 膜で機械的ヤング率が大きく異なる原因を調べるために、TBC 試験片の研磨面を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。図 3 に TBC 膜の SEM 写真を示す。SEM 写真をみると、APS 膜の方がやや気孔が多いだけでなく、気孔の周りにき裂も認められ、気孔の形が丸みを帯びていないのは、溶滴の凝固界面が絡み合っているためである。一方、LPS 膜は滑らかな気孔がみられるが、APS 膜のように気孔が入り乱れておらず、また、き裂も明確にはみられなかった。このため、LPS 膜の機械的ヤング率が APS 膜よりも大きくなるものと考えられる。

3.2 X 線の弾性定数 X 線の弾性定数を測定するため、APS 膜については 0~17.5 MPa まで 2.5 MPa 間隔で引張り応力を負荷して 2θ - $\sin^2\psi$ 線図を測定し、除荷時も同様の間隔で $\sin^2\psi$ 線図を作成した。また、



(a) APS film



(b) LPS film

Fig. 5 Relation between slope and applied stress

LPS 膜については 0~20 MPa まで 2.5 MPa 間隔で引張り応力を負荷して APS 膜と同様にして $\sin^2\psi$ 線図を作成した。

図 4 に APS 膜および LPS 膜の $\sin^2\psi$ 線図を示す。図中には複雑になるので、除荷時のデータは省略した。各回折角 2θ のデータにばらつきはあるが、負荷に伴う傾き M の変化はよく現れており、X 線の弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ の測定には十分である。また図からわかるように、引張り治具を試料台に装着したまま TBC 膜に応力が負荷できるので、負荷に伴う試料の位置決め誤差がなく、各負荷の 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の回帰直線の 2θ の上下のシフトが少ない。

図 4 の結果から最小自乗法により各 $\sin^2\psi$ 線図の傾き M を求め、それらと負荷応力 σ との関係を図 5 に示す。それぞれの図中には、引張り負荷過程のデータを最小自乗法により近似した直線を示す。測定結果はよい直線関係を示し、APS 膜および LPS 膜とも十分正確と考えられる X 線の弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ を得

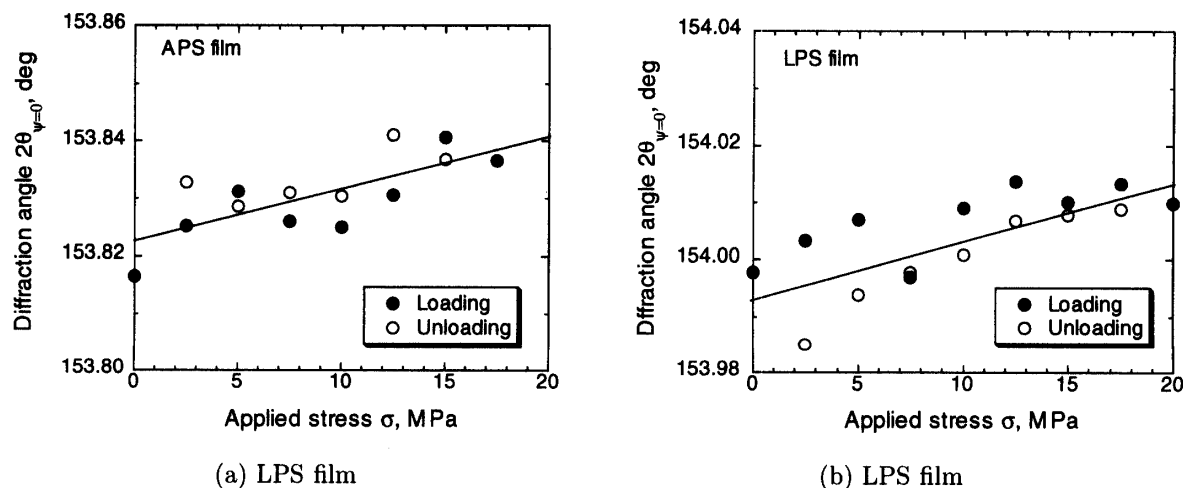
Fig. 6 Relation between $2\theta_{\psi=0}$ and applied stress

Table 2 Measured X-ray elastic constants and stress constant

	X-ray compliance		X-ray elastic constants				Stress constant
	$(1 + \nu_X)/E_X$ $10^{-3}/\text{GPa}$	ν_X/E_X $10^{-3}/\text{GPa}$	$E_X/(1 + \nu_X)$ GPa	E_X/ν_X GPa	E_X GPa	ν_X	K MPa/deg
APS	8.85 ± 1.67	1.87 ± 0.51	113	535	143	0.267	-229
LPS	8.71 ± 1.50	1.92 ± 0.50	115	521	148	0.284	-232

ることができた。

式(4)の関係からX線の弾性定数 E_X/ν_X を求めるために、 $\sin^2 \psi$ 線図の y 軸切片の値 $2\theta_{\psi=0}$ と負荷応力の関係をプロットしたものを図6に示す。負荷応力 σ に伴う $2\theta_{\psi=0}$ の値の変化は非常に小さく、傾き M に較べて精度は落ちるが、全データによる最小自乗法による近似直線を図中に示した。

図5および図6の直線結果から式(3)と(4)によりX線の弾性定数および応力定数を求めた結果を表2にまとめた。表中の±は、直線近似したときの68.3%信頼限界を示している。ここで、X線の弾性定数、特に応力定数の決定に必要な $E_X/(\nu_X + 1)$ の値が、APS膜とLPS膜の両者でほぼ等しい点は注目に値する。一方、X線のヤング率 E_X は引張り試験により求めた機械的ヤング率 E に比較して大きい。同様の差異は気孔を含む焼結アルミナにおいても報告されており⁽¹²⁾、これは、気孔およびき裂を含めたひずみから得られる機械的ヤング率 E に対し、X線のヤング率 E_X は負荷応力に対する結晶の回折格子面のひずみから求められることに起因する。APS膜とLPS膜のX線の弾性定数の値がほぼ等しいにも関わらず、APS膜の機械的ヤング率はLPS膜よりも小さくなるのは、APS膜はLPS膜に比較し、き裂や気孔が多く存在していることに加え、TBC膜の断面観察結果ではAPS膜のラメラ

組織は大きくうねりをもっており、引張方向垂直にラメラ界面が多く存在するため、ラメラ界面のすべりが生じやすいことも一因と考えられる。以上のことから、機械法によるひずみにはラメラ界面のすべり、き裂や気孔の存在が大きく影響するが、X線法による結晶の弾性ひずみには、これらの溶射組織はあまり影響しないことを意味する。以上のことは、TBC膜のラメラ組織およびき裂や気孔の存在程度が、応力負荷に対するX線法によるひずみと機械法によるひずみの違いで把握できることを示唆している。

3.3 残留応力分布 基材からはく離させたTBC膜単体を用いて正確なX線の弾性定数を測定した。この結果に基づく応力定数 K を用いて、基材にコーティングされたままのTBC膜の残留応力分布を測定した。APS材およびLPS材とも表面をダイヤモンドペーストによりパフ研磨しコーティング層を除去して、逐次X線応力測定を行った。測定された残留応力値は、表面除去による応力の再分布を考慮して補正した⁽¹³⁾。

以上により得られたAPS材およびLPS材の残留応力分布を図7に示す。両者の残留応力分布の形態を見ると、コーティング表面から約60 μm の深さまで残留応力が減少し、それより深いところでは残留応力は一定になる。LPS膜の内部には圧縮の残留応力があるが、引張と圧縮で弾性定数が変わらないことは、前報

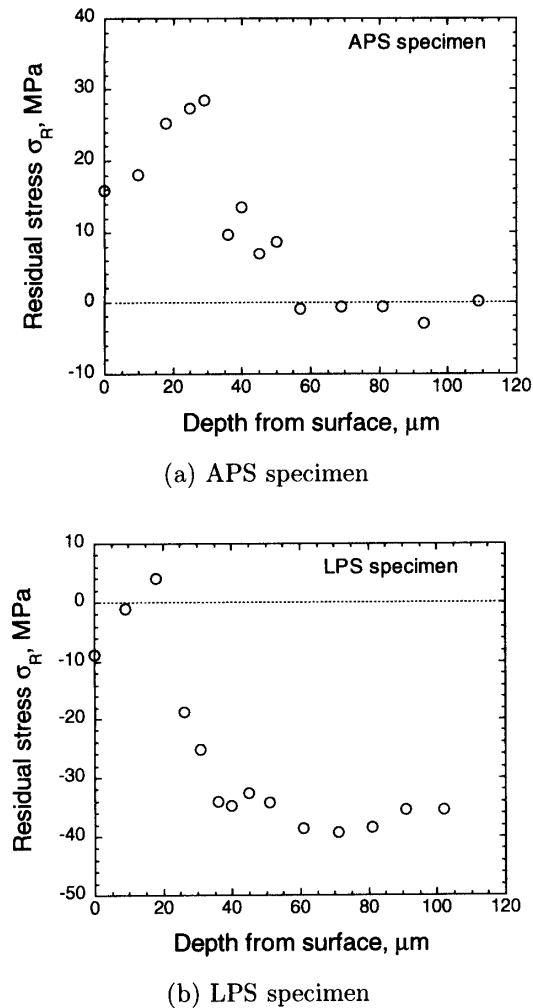


Fig. 7 Residual stress distribution of TBC

で確認している⁽³⁾。

TBC 膜には基材との熱ひずみの違いによる残留応力およびプラズマ溶射されたジルコニアの急冷、凝固による熱残留応力が重畳していると考えられる。図 7 においては、表面から 60 μm の残留応力の減少が、ジルコニアの急冷、凝固による熱残留応力に相当し、それより深い領域が基材との熱ひずみによる残留応力に対応するものと考えられる。他の TBC の残留応力分布⁽⁸⁾を見ると、表面が約 50 μm 内で急激な残留応力の変化が確認されており、図 7 の結果もこれと一致している。また、60 μm より深いところでの残留応力レベルが、APS 材と LPS 材で異なることについては、基材の温度管理などコーティング条件の違いによるものと思われる。APS 材が引張りの残留応力分布が生じていることは、APS 材の方にき裂が多く発生していることと対応している。

Socie らの報告によると、ジルコニア溶射膜の引張り強さは 25 MPa、圧縮強さは -500 MPa である⁽²⁾。

図 7 (a) の残留応力分布での最大の引張り残留応力の大きさを見るとおおよそ 30 MPa 程度であり、Socie らの結果とよく対応している。Scardi らの TBC 膜の残留応力分布の解析⁽⁹⁾では表面近傍で -250 MPa の大きな残留応力が生じているが、本測定においてはコーティング内部で、そのような大きな圧縮残留応力は認められなかった。これは、コーティング時の熱的条件の差に起因するものであろう。

4. 結 言

大気プラズマ溶射および減圧プラズマ溶射されたジルコニア TBC 膜の X 線の弾性定数測定と TBC 膜の残留応力分布を測定した。得られた結果は、以下のごとくである。

(1) 基材から TBC 膜をはく離させ APS 膜および LPS 膜単体の試験片を用意し、本研究で製作した治具を用いた引張り応力の負荷により X 線の弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ を測定した結果、APS 膜では 113 GPa、LPS 膜では 117 GPa でほぼ等しい。

(2) APS 膜および LPS 膜の X 線のヤング率は、それぞれの機械的ヤング率よりも大きな値を示す。特に、APS 膜の機械的ヤング率はき裂の影響を受けて低下するが、両者の X 線のヤング率はき裂の影響を余り受けなためほぼ等しい値を示した。

(3) 基材にコーティングしたままの TBC 膜の残留応力分布を測定した。プラズマ溶射された溶滴の急冷、凝固による残留応力層の深さは、表面から残留応力の減少する約 60 μm の範囲である。それより深いところでは、基材と TBC の熱ひずみの差違に基づく残留応力領域となり、残留応力はほぼ一定であった。

謝 辞

本研究は、(財)新潟鉄工百年記念工業技術振興財団の援助を受けた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 谷昇, 石田毅, 川野正和, 納富啓, 井上好章, "プラズマ溶射皮膜の残留応力評価", 第 26 回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, 日本材料学会, (1989), p. 59.
- (2) Socie, D. and Rejda, E., "Cyclic Deformation and Fatigue of Plasma Sprayed Thermal Coatings", *Fatigue '99*, Higher Education Press, (1999), p. 1905.
- (3) 鈴木賢治, 町屋修太郎, 田中啓介, 坂井田喜久, "熱遮へいコーティング膜の力学挙動の X 線的研究", 材料, **49-1**, (2000-1), pp. 117-122.
- (4) Bartlett, A. H. and Maschio, R. D., "Failure Mechanisms of Zirconia-8 wt% Yttria Thermal

- Barrier Coating", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78-4**, (1995), pp. 1018-1024.
- (5) Scardi, P., Leoni, M., Bertini, L., Bertamini, L. and Cernuschi, F., "Strain Gradients in Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings", *Surface and Coatings Technology*, **108-109**, (1998), pp. 93-98.
- (6) Reimers, W., Broda, M., Dantz, D., Liss, K.-D., Pyzalla, A., Schmackers, T. and Tschentscher, T., "Evaluation of Residual Stresses in the Bulk of Materials by High Energy Synchrotron Diffraction", *J. Nondestr. Eval.*, **17-3**, (1998), pp. 129-140.
- (7) 齊藤正弘, 高橋雅士, 伊藤義康, 村上俊明, "高温 X 線装置による遮熱コーティング部材の損傷評価", 第 32 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, 日本材料学会, (1996), p. 102.
- (8) Matejcek, J., Sampath, S. Brand, P.C. and Prask, H.J., "Quenching, Thermal and Residual Stress in Plasma Sprayed Deposits: NiCrAlY and YSZ Coatings", *Acta Mater.*, **47-2**, (1999), pp. 607-617.
- (9) Scardi, P., Leoni, M., Bertini, L. and Bertamini, L., "Residual Stress in Partially-Stabilized-Zirconia TBCs: Experimental Measurement and Modeling", *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, (1997), pp. 82-88.
- (10) Kesler, O., Matejcek, J., Sampath, S., Gnaeupel-Herold, T. Brand P.C. and Prask, H.J. "Measurement of Residual Stress in Plasma-Sprayed Metallic, Ceramic and Composite Coatings", *Mater. Sci. and Eng.*, **A257**, (1998) pp. 215-224.
- (11) X 線材料強度部門委員会, "X 線応力測定標準—セラミックス編—", 日本材料学会, (2000), p. 77.
- (12) 田中啓介, 秋庭義明, 伊藤登史政, "焼結アルミナの X 線の弾性定数に及ぼす気孔の影響に関するマイクロメカニクスによる解析", *材料*, **48-12**, (1999-12), pp. 1352-1359.
- (13) 田中啓介, 峰典明, 鈴木賢治, 川瀬良一, "爆発溶射アルミナ被膜の X 線残留応力測定", *材料*, **40-448**, (1991-1), pp. 96-101.