

放射光高エネルギー X 線による遮熱コーティングの  
はく離応力の評価\*鈴木賢治\*<sup>1</sup>, 田中啓介\*<sup>2</sup>, 秋庭義明\*<sup>2</sup>  
川村昌志\*<sup>3</sup>, 西尾光司\*<sup>3</sup>, 尾角英毅\*<sup>3</sup>Estimation of Spalling Stress in Thermal Barrier Coating  
Using High Energy X-Rays from SynchrotronKenji SUZUKI\*<sup>4</sup>, Keisuke TANAKA, Yoshiaki AKINIWA,  
Masashi KAWAMURA, Koji NISHIO and Hideki OKADO\*<sup>4</sup> Faculty of Education and Human Sciences, Niigata University,  
Ikarashi-2-no-cho, Niigata-shi, Niigata, 950-2181 Japan

A new hybrid method is proposed to estimate the spalling stress normal to the interface in thermal barrier coating. As the X-ray energy becomes higher, the penetration depth gets deeper. The in-plane stress,  $\sigma_1$ , is measured by the conventional X-ray with the low energy, and the out-of-plane stress,  $\sigma_1 - \sigma_3$ , is measured by the synchrotron X-ray with high energy. The spalling stress,  $\sigma_3$ , can be estimated from two measurements obtained by the conventional and the synchrotron X-ray methods. The bond coating of NiCoCrAlY with a thickness of 0.2 mm was made by plasma spraying on a Ni super-alloy substrate, and the ZrO<sub>2</sub> top coating with a thickness of 0.2 mm was plasma sprayed on the bond coating. The distribution of the in-plane residual stresses,  $\sigma_1$ , in the top coating was measured with characteristic X-rays Cr-K $\alpha$  by repeating the measurements after successive removal of the surface layer. The residual stresses,  $\sigma_1 - \sigma_3$ , were measured by the synchrotron X-rays with 73 keV. The spalling stress was estimated from the stresses measured by the two methods. The spalling stress,  $\sigma_3$ , was small tensile beneath the surface of the top coat but increased to 75 MPa near the interface between the top and bond coatings. A high tensile stress near the interface may induce the delamination of coatings.

**Key Words:** Residual Stress, Delamination, Experimental Stress Analysis, Thermal Barrier Coating, Synchrotron

## 1. 緒 言

遮熱コーティング(TBC)は, 通常 Ni 基超合金の上にボンドコートとして MCrAlY をプラズマ溶射し, その上にトップコートとしてジルコニアをプラズマ溶射して成膜される. 高温と室温の熱サイクルを受ける TBC は, ボンドコートとトップコートの界面で熱膨張係数のミスマッチ, 酸化物の生成および界面の粗さを起因とする内部応力を生じ, これが TBC の信頼性を大きく支配している.

TBC の内部応力挙動を正確に測定することは, TBC の信頼性向上に不可欠である. 特に, トップコートとボンドコートの界面形状と残留応力の関係は, TBC のはく離特性と密接な関係にあり, 界面粗さがはく離の発生に大きく関与している<sup>(1)(2)</sup>. TBC のはく離応力の解析は, 大部分が有限要素解析により行わ

れており, 界面粗さとはく離応力に関する研究も進められている<sup>(3)(4)</sup>. しかし, トップコートとボンドコートの界面の形状は複雑であり, さらに TBC は凝固ラメラ組織の複雑な挙動を示す<sup>(5)</sup>. これらを数値計算に取り入れ, TBC のはく離応力を評価することは現状では困難であり, 実測が望まれる. X 線以外の手法を用いてはく離応力を評価する試みもあるが, 数 GPa を越える大きな残留応力を計測している<sup>(6)(7)</sup>. このような大きな応力を TBC が受け持つことは疑問であり, 測定の信頼性に乏しい.

一方, TBC の表面残留応力は研究室の X 線応力測定法により精度よく測定できる<sup>(8)</sup>. また, 高エネルギー X 線は非常に大きい X 線侵入深さを持つ特徴があり, 高エネルギー X 線を利用してトップコートを透過してボンドコートの内部応力を測定することも可能となっている<sup>(9)</sup>. これらの X 線的手法を TBC のはく離応力の測定に拡張することは, TBC の強度評価と性能改善に大きく貢献するものと期待できる.

本研究では, 研究室の低エネルギー X 線(以下ラボ X 線と称する)とシンクロトロン放射光の高エネルギー X 線を併用して, TBC のトップコート表面からボ

\* 原稿受付 2003年3月6日.

\*<sup>1</sup> 正員, 新潟大学教育人間科学部(〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050).\*<sup>2</sup> 正員, 名古屋大学大学院工学研究科.\*<sup>3</sup> 川崎重工業(株)技術研究所.

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

ンドコートとの界面に至るはく離応力の分布を測定する方法を提案する。ついで、この方法による放射光施設 SPring-8 を用いてはく離応力の測定を行った。

2. はく離応力の X 線解析法

図1に X 線エネルギーと X 線侵入深さの関係を示す。図1は、ZrO<sub>2</sub> の 333 回折を各エネルギーの X 線を用いて、sin<sup>2</sup> Ψ 法の側傾法により測定した場合の X 線有効侵入深さを示している。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、かつ有効 X 線侵入深さは深くなる。例えば、Cr-Kα 線 (5.41 keV) による ZrO<sub>2</sub> の 133+331 回折の有効 X 線侵入深さは約 3 μm 以下であり、X 線により表面極近傍の残留応力が測定できる。つまり、低エネルギー X 線で測定される応力は平面応力となる。これに対して、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 線侵入深さが図1に示すように非常に大きくなる。例えば、72 keV の高エネルギー X 線により ZrO<sub>2</sub> の 511+333 回折を測定する場合、回折角 2θ<sub>0</sub> は 10 deg 付近となり、有効 X 線侵入深さは図1をみるとおよそ 50 μm に達する。このように高エネルギー X 線により測定される応力は、表面近傍の応力のみならず、深い内部の応力も含んでいる。

エネルギーによる有効 X 線侵入深さの変化を利用して、トップコートのはく離応力を解析する手法を検討する。図2のように主応力を σ<sub>1</sub>, σ<sub>2</sub>, σ<sub>3</sub> で、X 線測定応力を σ<sub>x</sub> で定義する。一般に X 線応力測定においては、図中の試料面法線の傾き角 Ψ を傾けながら回

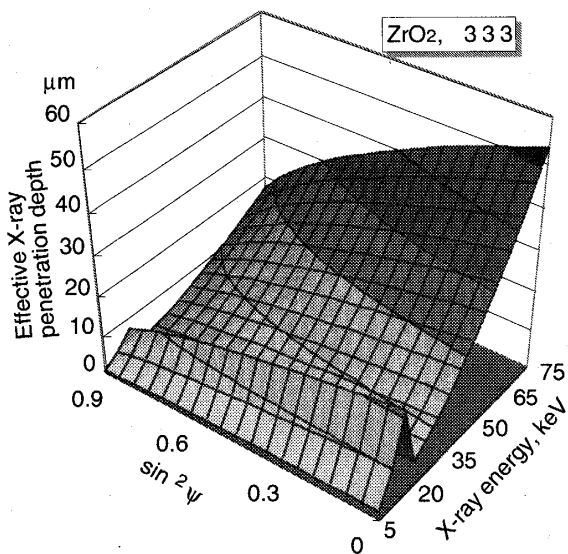


Fig. 1 X-ray penetration depth of TBC for high energy X-rays

折角 2θ を測定して X 線応力 σ<sub>x</sub> を求める。その関係は次式で表される<sup>(10)</sup>。

$$2\theta = 2\theta_0 - \frac{2(1+\nu_x)}{E_x} \tan \theta_0 (\sigma_x - \sigma_3) \sin^2 \Psi - \frac{2}{E_x} \tan \theta_0 \sigma_3 + \frac{2\nu_x}{E_x} \tan \theta_0 (\sigma_1 + \sigma_2) \dots (1)$$

ただし、2θ<sub>0</sub> は無ひずみの回折角、E<sub>x</sub> および ν<sub>x</sub> 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。実験に先立つラボ X 線測定による TBC の表面の残留応力は、長手方向 σ<sub>1</sub>=25 MPa および幅方向の残留応力 σ<sub>2</sub>=20 MPa ではほぼ等しかった。また、表面観察でも、溶射表面の微小き裂の形態は、等方的様相を呈していたので、本研究では、TBC の残留応力は等二軸応力状態 (σ<sub>1</sub>=σ<sub>2</sub>=σ<sub>x</sub>) として扱い、X 線による応力測定の式は次式とした。

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

低エネルギーラボ X 線においては、表面の応力を測定するので平面応力状態 (σ<sub>3</sub>=0) となり、上式を sin<sup>2</sup> Ψ で偏微分すると

$$\frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \Psi} = -\frac{2(1+\nu_x)}{E_x} \tan \theta_0 \sigma_1 \dots (3)$$

となり、2θ-sin<sup>2</sup> Ψ 線図の傾きから σ<sub>1</sub> を測定できる。つまり、低エネルギー X 線により測定される応力 σ<sub>x-ray</sub> は

$$\sigma_{x-ray} = \sigma_1 \dots (4)$$

となる。

一方、シンクロトロン放射光を利用して高エネルギー X 線により応力測定する場合は、トップコートの深部に X 線が達するので、σ<sub>3</sub>≠0 となる。ゆえに、シンクロトロン放射光の高エネルギー X 線を利用して測定した 2θ-sin<sup>2</sup> Ψ 線図の傾きは、次式となる。

$$\frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \Psi} = -\frac{2(1+\nu_x)}{E_x} \tan \theta_0 (\sigma_1 - \sigma_3) \dots (5)$$

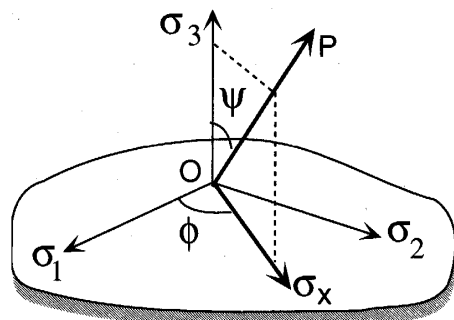


Fig. 2 Coordinate system for stress measurements

ゆえに、この式から得られる放射光による高エネルギー X 線応力によって測定される  $\sigma_{\text{syn}}$  は、

$$\sigma_{\text{syn}} = \sigma_1 - \sigma_3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

となる。式(4)と式(6)の関係から、

$$\sigma_3 = \sigma_{\text{X-ray}} - \sigma_{\text{syn}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

が導かれ、トップコートのはく離応力  $\sigma_3$  を得ることができる。

$\sigma_1$  を低エネルギー X 線により測定し、 $\sigma_1 - \sigma_3$  を高エネルギー X 線により測定し、これらを組合わせて  $\sigma_3$  を求める方法をここではハイブリッド X 線応力測定法と呼ぶ。なお、後述される  $\sin^2 \psi$  線図には、系統のかつ明確な非線形性が見られないことから、測定された応力分布には大きなこう配はないと考えられるので、X 線侵入深さによる重み付平均を考慮しないで検討した。

トップコートとボンドコートとの界面の粗さと熱膨張係数の差により、はく離応力が生じることが問題となる。特に、 $\sigma_3$  はトップコートのはく離に關与する垂直応力成分であり、TBC のはく離の評価に欠くことができない重要な応力成分である。

### 3. 実験方法

**3.1 試験片および機械的性質** 板厚 2 mm の Ni 基超合金を基材とし、その上にボンドコートとして NiCoCrAlY を減圧プラズマ溶射した。ボンドコートの厚さは約 0.2 mm とした。さらに、ボンドコートの上にトップコートとして 8 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> を大気プラズマ溶射し、膜厚約 0.2 mm の TBC 膜を製作した。その後、真空中で後熱処理し、機械加工により切り出し、幅 8 mm、長さ 60 mm の TBC 試験片を製作

した。

参考としてトップコートのヤング率測定をするために、TBC 試験片を電解研磨し、トップコートの基材からはく離させトップコート単体の試験片を用意した。トップコート単体の試験片の寸法は幅 8 mm、長さ 60 mm、膜厚 0.243 mm であった。この試験片によりトップコートの機械的性質を測定した結果、ヤング率は 87.0 GPa であった。ただし、トップコート単体試験片の両面は、溶射およびはく離したままの面であり、き裂や粗さがそのまま表面にある状態で引張試験を行った。トップコート単体試験片の引張試験は、既報<sup>(8)</sup>と同じようにトップコート単体の試験片の両端をチャックに固定し、試験片の両端の変位をひずみゲージで非接触的に測定する方法により求めた。

機械的および X 線の弾性定数を測定するためにボンドコート単体の試験片を用意した。TBC 試験片の製作と同様にボンドコートを施し、ボンドコート膜厚を厚く成膜した後、真空中にて後熱処理を施した。さらに、機械加工にて切り出し、基材を除去して、板厚 1 mm、幅 8 mm、長さ 60 mm の寸法のボンドコート単体の試験片を製作した。引張試験によりボンドコートの機械的弾性定数を測定した結果、ヤング率は 158 GPa、ポアソン比 0.27 を得た。

**3.2 X 線条件** トップコートおよびボンドコートの平面応力測定には、Cr-K $\alpha$  特性 X 線による高回折角のピークを利用した。トップコートの結晶は、立方晶に近い正方晶 ZrO<sub>2</sub> であり、ZrO<sub>2</sub> の 133+331 回折の二重線を残留応力測定に利用した。ボンドコートは Ni<sub>3</sub>Al 相と Cr 相の複合組織である。しかし、Ni<sub>3</sub>Al 相の強い X 線回折は得られるが、Cr 相からの回折はあまり見られなかった。そこで、本研究では、Ni<sub>3</sub>Al 相がボンドコートを代表するとして Ni<sub>3</sub>Al の 220 回折を利用してボンドコートの残留応力を測定した。

ラボ X 線応力測定条件を表 1 に示す。光学系は平行ビームスリットを用い、X 線応力測定は  $\sin^2 \psi$  法による並傾法で行った。機械的弾性定数の値は、き裂や気孔、溶射ラメラ組織に依存するが、X 線の弾性定数は結晶の弾性変形による値である。そのため、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製膜による条件にあまり左右されず、互いに近い値を示す<sup>(5)</sup>。このことから、ZrO<sub>2</sub> の 133+331 回折の応力定数は、表中に示す既報による値を用いた<sup>(8)</sup>。ボンドコートの Ni<sub>3</sub>Al の 220 回折の X 線の弾性定数は、ボンドコート単体の試験片から実測した値である<sup>(9)</sup>。トップコートとボンドコートの界面では、それぞれが粗さをもつために両コート材の成分

Table 1 Conditions for stress measurement in laboratory X-rays

	Top coating	Bond coating
Crystal	ZrO <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> Al
Diffraction	133+331	2 2 0
2 $\theta_0$	153.82 deg	129.35 deg
Radiations	Cr-K $\alpha$	Cr-K $\alpha$
Tube voltage	40 kV	40 kV
Tube current	30 mA	30 mA
Filter	V	V
Scanning	0.1°/step	0.05°/step
Divergent angle	0.64°	0.64°
Irradiated area	4 × 8 mm <sup>2</sup>	4 × 8 mm <sup>2</sup>
$\sin^2 \psi = 0 \sim 0.6$	0.05 step	0.1 step
K (MPa/deg)	-229	-728

が混合しているために、それぞれの回折強度が小さくなる。その場合にも、カウント数が低下して測定精度が下がらないように、ピーク高さが1000カウント以上になるように計数時間を変えた。

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BL02B1の回折装置を利用して測定した。TBC試料のプロファイル等については後述する。応力測定に際して、ゴニオメータのシンチレーションカウンタの前に長尺のソーラスリットを装着した。これにより、回折線幅が小さくなり、高エネルギー X 線による多数の回折線がきれいに分離できる。また、前述のように TBC の応力は等二軸応力とみなせるので、試料は面内回転させる試料台に乗せ、多数の結晶粒からの回折を測定できるようにした。

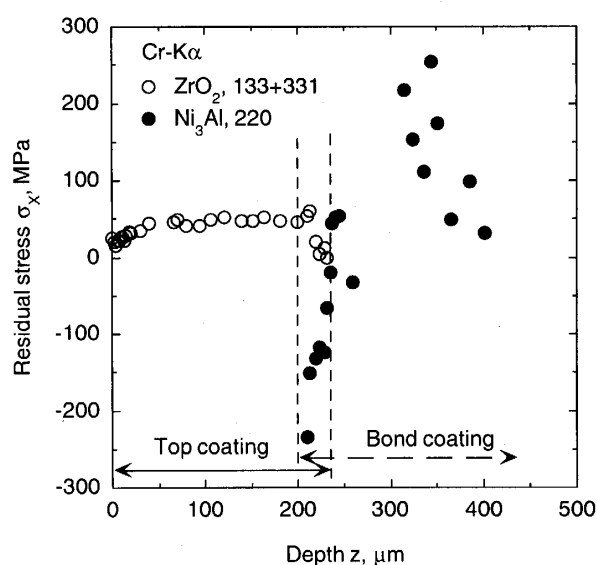
放射光の測定条件を表2に示す。X線侵入深さを大きくするために、高エネルギー X 線が必要とする。本実験では73.23 keVの波長を選択した。そのため、回折ピークは低回折角の位置にしか現れない。回折角が低角度であるために応力定数  $K$  が大きくなり、ひずみ感度が低下し、角度の精度が必要となるので、ビームラインBL02B1のHuber製高精度四軸回折装置を使用することで対応した。ジルコニアは急冷凝固組織を持つために  $\psi$  角を大きくすると回折強度が小さくなる。これらの問題を考慮して、ピーク高さが3000カウント以上になるように計数時間を各  $\psi$  ごとに設定した。ZrO<sub>2</sub>の511+333回折は低回折角側に115回折を伴うために4/5価幅中点法によりピークを測定した。Ni<sub>3</sub>Alの311回折については、半価幅中点法によりピークを決定した。なお、放射光により得られるトップおよびボンドコート回折曲線については後述する。

Table 2 Conditions for stress measurement with synchrotron X-rays

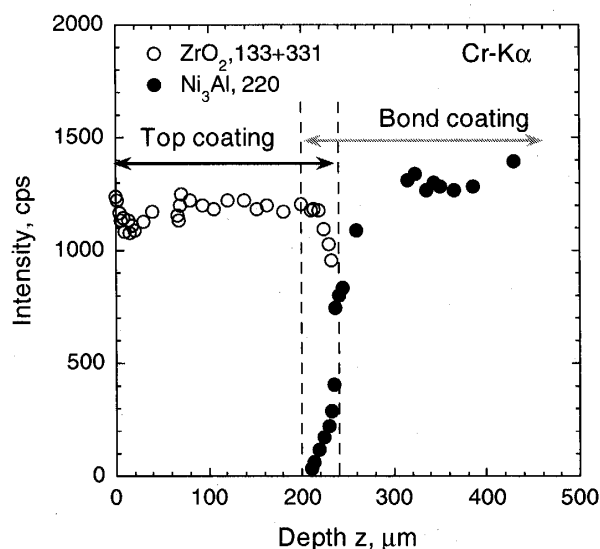
Wavelength	0.016932 nm (73.23 keV)	
Slit size, (w × h)	2 × 0.5 mm <sup>2</sup>	
Method	Side inclination method	
	Top coat	Bond coat
Crystal	ZrO <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> Al
Diffraction	511+333	311
2θ <sub>0</sub> (deg)	9.8090	9.0135
K (MPa/deg)	-11492	-19486
sin <sup>2</sup> ψ	0 ~ 0.7 (step 0.05)	

#### 4. 実験結果および考察

4.1 ラボ X 線による残留応力分布測定  
ダイヤモンドスラリーでバフ研磨して、逐次 X 線応力測定を繰返し、TBCの面内の残留応力の深さ方向の分布を測定した結果を図3(a)に示す。研磨加工時に誤ってバフ研磨面に残留応力が導入されないことを確認するために、X線応力測定に際して回折線幅を監視した。本実験では回折線幅の広がりはなく、研磨除去による残留応力の導入はなかった。また、表面除去による残留応力の再分布は、除去された部分の受持つ力とモーメントの釣合いから生じる。しかしながら、



(a) Residual stress distribution



(b) Intensity distribution

Fig. 3 Change in residual stress and X-ray intensity in the direction of depth

本実験の TBC のトップコートは、基材の剛性に対して薄いコート層、小さいヤング率、かつ面内応力  $\sigma_{in}$  も小さいことから、除去による残留応力への影響はないと考えられる。

図 3(b) には同様に回折強度の深さ方向の分布を示す。図 3(b) をみると、深さ約 200  $\mu\text{m}$  を過ぎるとボンドコートが現れはじめる。ZrO<sub>2</sub> の 133+331 の回折強度が低下しはじめ、同時に Ni<sub>3</sub>Al の 220 回折強度が大きくなる。やがて、深さ 240  $\mu\text{m}$  を過ぎると ZrO<sub>2</sub> の 133+331 の回折がなくなり、ボンドコート層だけになる。ゆえに、トップコートとボンドコートとの界面は約 40  $\mu\text{m}$  程度のうねりがある。

図 3(a) に示すように、トップコートの残留応力は表面ではやや小さい引張残留応力を示し、内部に向かい残留応力はやや大きくなる。これは、トップコート表面の粗さやき裂による残留応力の解放が一因といえる。トップコートの残留応力は、深さ 60  $\mu\text{m}$  を過ぎると 60 MPa 程度の一定値を示し、それがボンドコート界面まで続く。トップコートの残留応力は、ボンドコートとの界面近くから大きくなりはじめるが、やがて回折強度が低下しはじめると、応力値も低下する。Socie らの TBC 単体の実験では引張強さ 30 MPa の値を得ており<sup>(1)</sup>、トップコートの残留応力の値は、ジルコニアの溶射膜の強度を考えると、本実験で得られた引張残留応力の値は妥当と考えられる。

一方、ボンドコートの残留応力は、トップコートとの界面では大きな圧縮を示すが、トップコート層がなくなる深い領域では引張側に転じる。この引張残留応力は凝固したときの熱応力の影響であろう。

**4.2 放射光による応力測定** 放射光による TBC の回折線を図 4 に示す。図中には、トップコートした

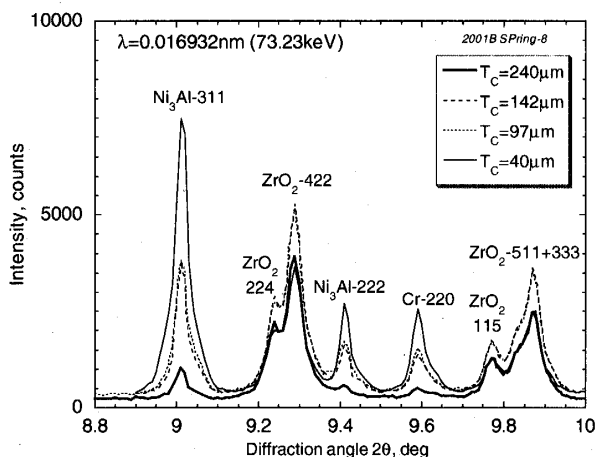


Fig. 4 Diffraction profiles for TBCs with several thicknesses obtained by synchrotron X-rays

まま(厚さ  $T_c=240 \mu\text{m}$ )の試験片に加えて、バフ研磨により残留応力を生じないようにトップコートを研磨して除去した試験片の回折線もいっしょに示した。

図 4 に示されるように、トップコートを透過してボンドコートの Ni<sub>3</sub>Al の回折ピークが測定できた。トップコート厚さ  $T_c$  が 240  $\mu\text{m}$  と 40  $\mu\text{m}$  の場合では、ボンドコートからの回折強度に差があるので、応力測定に際しては、測定時間を十分考慮して測定することが必要である。この回折線のプロファイルから、Ni<sub>3</sub>Al の 311 回折は、回折強度が強く、トップコートの ZrO<sub>2</sub> の回折が近くにない孤立ピークがある。このことから、トップコートを介してボンドコートの残留応力を測定するには、Ni<sub>3</sub>Al の 311 回折が好適の条件である。X 線の侵入深さが大きく、かつ回折角  $2\theta$  が 9 deg を下回らないことを考えると、波長のエネルギー約 73 keV の値は適切な条件である。

一方、トップコートの回折ピークは図 4 に示されるように、ZrO<sub>2</sub> の 422 回折が強い回折強度を持っているが、Ni<sub>3</sub>Al の 222 回折ピークと重なるので、単独相のピークとして ZrO<sub>2</sub> の 511+333 二重線を利用して残留応力を測定した。なお、ZrO<sub>2</sub> の応力測定において、4/5 値値中点法を用いて回折角を決定したのは、図 4 に示されるように ZrO<sub>2</sub> の 511+333 二重線の低回折角側に ZrO<sub>2</sub> の 115 回折が現れるためである。また、低い  $2\theta$  において回折角のごくわずかに異なる ZrO<sub>2</sub> の 115, 511 および 333 回折が区別して測定できるのは、放射光ビームの持つ優れた平行性と高精度ゴニオメータに長尺平行スリットを装着しているためである。

シンクロトロン放射光による TBC の残留応力分布を逐次研磨して測定することはビームタイムの制約で困難であるので、研磨除去によりトップコート厚さ  $T_c$  が 240, 142, 97, 40 および 0  $\mu\text{m}$  の 5 種類の膜厚の試験片の残留応力を測定した。

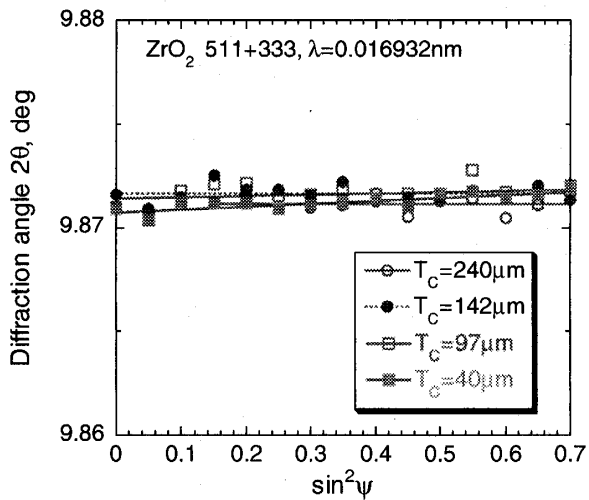
図 5 に測定したトップコートおよびボンドコートの  $2\theta\text{-sin}^2 \psi$  線図の例を示す。トップコートについては、各膜厚ともそれぞれうねりやばらつきがあるが、直線近似による応力の決定は可能である。低回折角度であっても、高精度の回折装置と長尺のソーラスリットを装着していることが、高精度の回折角度の決定に寄与している。直線関係は、トップコートの厚いものでは引張り、薄いものでは圧縮の残留応力を示した。ボンドコートでは、すべてのトップコート厚さに対して大きな引張残留応力が得られた。

以上の  $2\theta\text{-sin}^2 \psi$  線図の関係から得られた傾きと表 2 に示した応力定数を用いて計算した残留応力の値

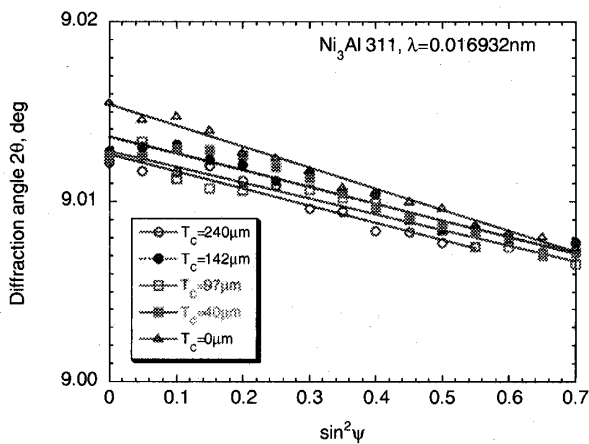
を表3にまとめた。表3に示されるように、高エネルギー X 線により測定されたトップコートの残留応力  $\sigma_1$  -  $\sigma_3$  は、界面に近づくに従い引張りから圧縮へと変化している。この残留応力分布の傾向は、図3(a)に示されるラボ X 線を用いて測定した残留応力  $\sigma_1$  の分布と異なり、トップコート界面近くにおけるはく離応力  $\sigma_3$  の存在を示唆している。他方、ボンドコートの残留応力は、トップコートの厚さにかかわらず引張残留応力が測定された。放射光の高エネルギー X 線により得られた応力  $\sigma_{syn}$  と研究室の X 線で得られた応力  $\sigma_x$  を用いてはく離応力を求めることについては、4.3節で考察する。

**4.3 トップコートのはく離応力** ハイブリット X 線応力測定法により TBC のはく離応力の解析を試みる。式(7)を用いてトップコートの  $\sigma_3$  を評価した結果を図6に示す。ラボ X 線測定により得られた応

力を  $\sigma_1$  とし、その応力の深さ方向の位置  $z$  は表面除去の深さにプロットした。一方、高エネルギー X 線による残留応力の値の深さ方向の位置は、X 線侵入深さを考慮する必要がある。73.23 keV の波長で  $\sin^2 \Psi$  が0から0.7までの平均有効 X 線侵入深さを求めると40  $\mu\text{m}$  となる。ゆえに本研究では、放射光測定により得た応力  $\sigma_{syn}$  の位置  $z$  をトップコート表面から深さ40  $\mu\text{m}$  としてプロットした。ただし、トップコート厚さが40  $\mu\text{m}$  の試料のプロット深さ  $z$  については、トップコートが、ボンドコートの界面粗さの範囲にあり、ボンドコートを半分ほど含んでいるので、トップコート厚さの平均値20  $\mu\text{m}$  として、 $\sigma_{syn}$  の位置  $z$  をトップコート表面から深さ20  $\mu\text{m}$  ( $z=220 \mu\text{m}$ ) にプロットした。同種の考えから、ボンドコートについては、各  $T_c$  を持つ試験片の放射光による測定値の平均値を  $\sigma_1$  -  $\sigma_3$  とし、ラボ X 線による残留応力分布の  $z=240 \sim 200 \mu\text{m}$  の平均値を  $\sigma_1$  とし、これらの値から  $\sigma_3$  を求め、その深さ位置はトップコートとボンドコートの界面の平均的位置として  $z=220 \mu\text{m}$  に



(a) Top coating



(b) Bond coating

Fig. 5  $2\theta$ - $\sin^2 \Psi$  diagrams of TBC obtained synchrotron X-rays

Table 3 Residual stresses measured by synchrotron

Thickness $T_c$ ( $\mu\text{m}$ )	Residual stress $\sigma_{syn}$ (MPa)	
	Top coat	Bond coat
240	5	185
142	2	183
97	-7	175
40	-16	178
0	—	222

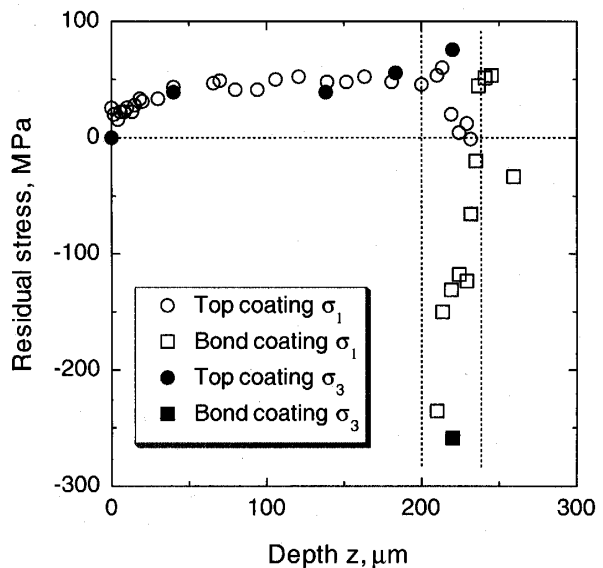


Fig. 6 Distribution of residual stress obtained by the hybrid method

プロットした。

図6に示されるように、トップコートの $\sigma_3$ はボンドコートとの界面付近につれて大きくなり、これはボンドコート界面付近ではく離が発生することをよく説明している。本実験の試験片は、溶射、後熱処理したままの状態であり、トップコートがはく離するほどの大きな $\sigma_3$ は生じていない。トップコートとボンドコートの界面近傍で、はく離応力 $\sigma_3$ は75 MPaの引張りの残留応力を示した。また、トップコートの引張りの $\sigma_3$ に対し、ボンドコートは圧縮の $\sigma_3$ を示した。このように界面で大きな $\sigma_3$ が生じる現象は、界面粗さに起因して $\sigma_3$ が生じるという予測と一致する<sup>(1)(2)</sup>。また、はく離応力は酸化物生成により増加する<sup>(12)(13)</sup>という報告もあり、今後、ハイブリット法による測定によりはく離応力の実測例を増やすことで、TBCのはく離メカニズムが解明されることが期待される。

## 5. 結 言

Ni基超合金の基材の上に厚さ約0.2 mmのボンドコート(NiCoCrAlY)および厚さ約0.2 mmジルコニアトップコートをプラズマ溶射して遮熱コーティング試験片を用意した。そのトップコートを逐次研磨しながら厚さ方向の面内残留応力の分布を研究室においてX線測定した。また、トップコート表面を研磨除去して、シンクロトロン放射光の高エネルギーX線を利用して残留応力測定をした。得られた結果をまとめると以下のごとくである。

(1) 研究室X線測定による面内残留応力はトップコート表面で小さい引張りであり、深さ60  $\mu\text{m}$ を過ぎる深さからほぼ60 MPa程度の残留応力を保ちながらトップコートとの界面に近づく。そして、界面に近付くと引張残留応力が大きくなる。トップコート界面に近いボンドコートの残留応力は圧縮を示すが、界面から離れるに従い引張残留応力に遷移した。

(2) シンクロトロン放射光の高エネルギーX線による深い透過力を用いて、トップコートを介してボンドコートの回折を得ることができ、ボンドコートの残留応力の非破壊測定ができた。この場合、73.23 keVのX線波長によるNi<sub>3</sub>Alの311回折は、回折度も高く、孤立ピークであり、応力測定に好適である。

同様に、ZrO<sub>2</sub>の511+333回折はトップコートの残留応力測定に適していた。

(3) 高エネルギーX線および研究室の低エネルギーX線を併用して研磨除去による遮熱コーティングのトップコートおよびボンドコートのはく離応力の分布を測定するハイブリットX線応力測定法を提案した。実際に、ハイブリットX線応力測定法によりトップコートのはく離応力を解析した。

その結果、はく離応力の測定は可能であり、得られたはく離応力の分布は、ボンドコートの界面に近付くと大きくなり、そのはく離応力の最大値は75 MPaであった。

最後に、本研究は、高輝度光科学研究センター共同利用研究(2001 B-0063-ND-np-TU, 2002 A-0116-ND 1-np, 2002 B 0158-NDI-np)および文部科学省研究費補助金(No. 13650078)の援助を受けた。また、SPring-8のBL 02 B 1ビーム担当の池田直博士および本学研究室の渡部義宣君に実験の援助をいただいた。ここに記して、感謝の意を表する。

## 文 献

- (1) Evans, A. G., Crumley, G. B. and Demaray, R. E., *Oxid. Met.*, **20** (1983), 193-216.
- (2) Bordeaux, F., Saint Jacques, R. G., Moreau, C., Dal-laure, S. and Lu, J., *Surf. Coat. Technol.*, **53** (1992), 49-56.
- (3) Ahrens, M., Vaßen, R. and Stöver, D., *Surf. Coat. Technol.*, **161** (2002), 26-35.
- (4) Hsueh, C. H. and Fuller, Jr. E. R., *Mater. Sci. Eng., A*, **283** (2000), 46-55.
- (5) 鈴木賢治・町屋修太郎・田中啓介・坂井田喜久, 機論, **67-660, A** (2001), 1325-1331.
- (6) Sohn, Y. H., Vaidyanathan, K., Ronski, M., Jordan, E. H. and Gell, M., *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001), 102-109.
- (7) Tolpygo, V. K., Clarke, D. R. and Murphy, K. S., *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001), 124-131.
- (8) 鈴木賢治・町屋修太郎・田中啓介・坂井田喜久, 機論, **67-655, A** (2001), 417-423.
- (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, 放射光, **15** (2002), 347-353.
- (10) X線応力測定標準—セラミックス編一, JSMS-SD 1-00 (2000), 30, 日本材料学会.
- (11) Socie, D. and Rejda, E., *Fatigue '99*, (1999), 1905-1912, Higher Education Press.
- (12) Caliez, M., Feyel, F., Kruch, S. and Chaboche, J.-L., *Surf. Coat. Technol.*, **157** (2002), 103-110.
- (13) Schlichting, K. W., Padture, N. P., Jordan, E. H. and Gell, M., *Mater. Sci. Eng., A-00* (2002), 1-11.