

## EB-PVD遮熱コーティングの残留応力の解析

鈴木賢治<sup>1</sup> (新潟大学), 後藤聡史, 松本一秀 (東芝), 久保貴博,  
尾角英毅 (高輝度光科学研究センター), 広澤一郎, 大隅寛幸,  
田中啓介 (名古屋大), 秋庭義明, 町屋修太郎, 松本恵介

### 1 緒言

ガスタービンエンジンの遮熱コーティングとして電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD: electron beam-physical vapor deposition) 法が注目されている。EB-PVD 法は、基材にボンドコートを施し、ジルコニアインゴットに電子ビームを当て、遊離したジルコニアをボンドコート面に蒸着させる方法である。近年は、製膜速度の上昇もあり実用化、経済性も期待できる。EB-PVD 法によるジルコニア膜は、製膜方法をコントロールすることにより多様な結晶成長が可能であり、コーティング膜に様々な特性を付与することも期待されている [1]。これらのことから、EB-PVD ジルコニアはナノコーティング技術として開発に力を入れている [2]。

一方、EB-PVD 遮熱コーティングについては、プラズマ溶射コーティング法と比較して研究も少なく不明な点が多い。EB-PVD ジルコニア膜の残留応力を把握することは、強度、信頼性の評価に欠かせないが、EB-PVD ジルコニア膜の残留応力についての研究は少ない。Johnson らは各種コーティング膜のヤング率と残留応力およびせん断強度について研究し、残留応力とコーティング膜の機械的特性を明らかにしている [3]。しかし、彼らの研究においては膜厚方向の残留応力の分布については触れておらず、深さ方向への面内、面外応力の分布は不明である。

非破壊的方法でかつ膜厚方向への残留応力を測定する有力な方法は、シンクロトロン放射光の高エネルギー X 線を利用する方法である。高エネルギー X 線は、ジルコニアに対して大きな侵入深さを持ち、かつ高輝度であるために微小領域の材料深部の応力状態を測定できる唯一の方法として注目を浴びている [4]。これまで、 $\sin^2\psi$ 法を主とした方法により、遮熱コーティングの残留応力測定の研究が進められている [5, 6, 7]。従来の  $\sin^2\psi$ 法に比較し効率よく深部のひずみ測定が可能な方法として、ひずみスキニング法がある。しかし、その光学系や表面効果<sup>2</sup>など解決すべき問題がある。

<sup>1</sup>実験責任者

<sup>2</sup>試料表面の移動に伴いスリットで作られるゲージ体積の重心が変化するために回折角のシフトが生じる問題。詳細は付録にて述べる。

本研究では、

1. 高エネルギーX線によるひずみスキャンニング法による応力評価方法の確立
2. 配向性をもつEB-PVD 遮熱コーティング膜の残留応力の解析

の目的を達成することで、強度・信頼性の高いEB-PVD 遮熱コーティング開発の一助とする。

## 2 ひずみスキャンニング法

試験片のコート面を基準に、応力 $\sigma$ とひずみ $\varepsilon$ を図1のようにとり、3軸応力の関係は次式で与える。

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{1}{E}[\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E}[\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E}[\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)]\end{aligned}\quad (1)$$

いま、等二軸応力状態( $\sigma_1 = \sigma_2$ )とすると $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ となり、

$$\sigma_1 = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}(\varepsilon_1 + \nu\varepsilon_3) \quad (2)$$

$$\sigma_3 = \frac{2\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\left(\varepsilon_1 + \frac{1-\nu}{2\nu}\varepsilon_3\right) \quad (3)$$

表面では平面応力状態が成り立ち、等二軸の場合は $\sigma_1 = \sigma_2$ ,  $\sigma_3 = 0$ より表面でのひずみ $\varepsilon_3$ は

$$\varepsilon_3 = -\frac{2\nu}{E}\sigma_1 \quad (4)$$

となる。また、面内応力 $\sigma_1$ の分布と深さ方向の面外ひずみ $\varepsilon_3$ が得られれば、はく離応力 $\sigma_3$ は、

$$\sigma_3 = E\varepsilon_3 + 2\nu\sigma_1 \quad (5)$$

で与えられる。

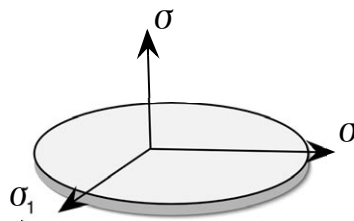


図 1: 応力-ひずみの座標

表 1: ラボ X 線条件

Characteristic X-rays	Cr-K $\alpha$
Tube voltage	30 kV
Tube current	20 mA
Filter	V
Diffractions	ZrO <sub>2</sub> 133 + 331
Diffraction angle $2\theta_0$	153.86 deg
Scanning angle $2\theta$	150~ 159 deg
Scanning step	0.1 deg/step
Preset time	4 sec
$\sin^2 \psi$	0 ~ 0.7, 0.05 step
Stress constant $K$	-285 MPa/deg

一方，格子面間隔  $d$  とひずみ  $\varepsilon$  の関係は

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (6)$$

であり， $d_0$  は無ひずみの格子面間隔である．格子面間隔  $d$  と回折角  $\theta$  は，以下のブラッグの条件で与えられる．

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

## 3 実験方法

### 3.1 コーティングおよび試験片

板厚 2mm の SUS304 の基材の上に NiCoCrAlY を減圧プラズマ溶射を施しボンドコートとした．ボンドコートの厚さは，約 0.14mm である．ボンドコートの上に，トップコートとして 8 mass% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> を EB-PVD 法により製膜した．EB-PVD による製膜時の基材温度は，1143 K とした．断面観察により測定したトップコートの厚さは，平均で 0.32mm であった．

### 3.2 ラボ X 線による面内応力の測定方法

面内応力の測定は， $2\theta$ - $\sin^2 \psi$  により行った．X 線応力測定条件を表 1 に示す．EB-PVD ジルコニア膜は配向を持ち，その優先方位もコーティング時の基材温度などの条件に依存するので，前もって各  $\psi$  でのプロファイルを測定し，ガウス曲線で 133 および 331 回折ピークの波形分離が可能かについて調べた．

電解研磨により基材を溶解しトップコート単体の膜を取り出して，機械的弾性定数を実測しようとしたが，電解研磨中にトップコートにき裂が生じて，トップコート単体の膜の

表 2: 放射光測定条件

Beam line	BL19B2, 4-circle goniometer, SPEC (fourc)
Wavelength	17.264 pm (71.793 keV)
Divergent slit (mm)	0.1 × 8 (hieght × width)
Receiving slit 1, 2 (mm)	0.1 × 8 (hieght × width)
Divergent angle of RS	0.0255 deg
Length between center and RS	500 mm
Analyzer	LiF (200)
Diffraction	ZrO <sub>2</sub> , 333
Diffraction angle $2\theta_0$	10.0389 deg
Peak determination method	Gauss function

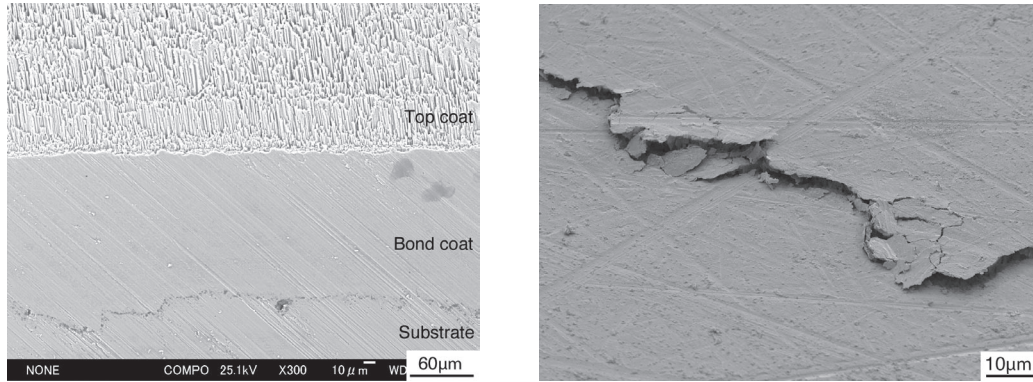
取り出しができなかった。そのため、表中に示す多結晶ジルコニアの実測したX線の弾性定数 [8] を応力測定に利用した。バルク材のジルコニアの弾性定数と異なり、EB-PVD ジルコニア膜の弾性定数は大きく変化する [3]。ただし、トップコートに圧縮の残留応力が作用するに従い弾性定数は大きくなり、バルク材に近づく。また、本試験片はコーティング厚さが大きく、緻密な様相を呈しているため、バルク材のものに近いと思われる。

EB-PVD 遮熱コーティングの応力解析においては、 $\sigma_1$  の深さ方向の応力分布は、粒径  $1\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いてパフ研磨しにより表面除去した面を逐次X線応力測定して得た。

### 3.3 高エネルギーX線による面外応力測定方法

高エネルギー放射光X線による面外ひずみ  $\varepsilon_3$  測定は、高輝度放射光科学研究所の放射光施設 SPring-8 の産業用ビームライン BL19B2 で行った。その測定条件を表 2 に示す。ゲージ体積が試料表面に沈み込むときの表面効果を取り除くために、第一および第二受光スリットの間 LiF アナライザを設置したが、その効果は残念ながら得られなかった<sup>3</sup>。ひずみから応力を計算するのに、ラボX線同様に実測された多結晶ジルコニアのX線のヤング率  $E = 188 \text{ GPa}$  およびポアソン比  $\nu = 0.336$  を用いた [8]。格子定数は、8mass%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> の値として  $a = 5.1195 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1654 \text{ \AA}$  を用いた。

試料は、ゴニオメータの試料台に  $z$  軸ステージをセットし、試料を移動させて逐次回折を測定した。測定した回折曲線をガウス関数で近似して回折角を求めた。



(a) 断面

(b) 破壊したトップコート

図 2: EB-PVD 遮熱コーティングの SEM 写真

## 4 実験結果および考察

### 4.1 EB-PVDの走査電子顕微鏡による観察

試験片の切断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 2 (a) に示す。図に示されるように、ジルコニアトップコートはボンドコート面から厚さ方向に有向性を持ちながら結晶成長している。その柱状結晶の径は小さく、その方向はやや傾きを持っている。トップコートには、顕著なき裂、気孔および粒界の空隙はみられず、緻密な様相を呈している。

NiCoCrAlY ボンドコートは、SEM 写真に示されるように気孔などの欠陥はみられない。また、トップコートとボンドコートの界面は粗さがほとんどないが、ボンドコートと基材の界面はある程度粗さがある。トップコートとボンドコートの界面には、明瞭な TGO などの層は見あたらない。

一方、トップコート表面を研磨した後、トップコート単体を取り出すために電解研磨を施した。電解研磨中にトップコートにき裂が発生し、トップコートのはく離が次々と生じる。トップコート表面のき裂の SEM 写真を図 2 (b) に示す。一般に、面内応力が引張りであれば、き裂は開口する。図に示されるように、トップコートのき裂は開口せず、き裂面は圧縮を受けてせん断座屈している様相に近い。このことから、面内応力は圧縮であることが予測される。

### 4.2 ラボX線による面内応力分布

EB-PVD 法によるジルコニアトップコートは、前節の SEM 観察により配向膜であることがわかった。その配向特性を明確にするために、回折プロファイルを測定した。その結果、ジルコニアトップコートは [111] の優先方位が強く、その他 [110] 優先方位も弱いながら認められた。応力測定に使用する Cr-K $\alpha$  による 133+331 回折の各  $\psi$  におけるプロファイルを図 3 に示す。配向の影響で回折強度が変化しているが、各  $\psi$  で少なからず回折曲線が得られる。ただし、133 と 331 回折で強度が変化するので、回折二重線としてピーク決

<sup>3</sup>詳細は付録 B 参照。

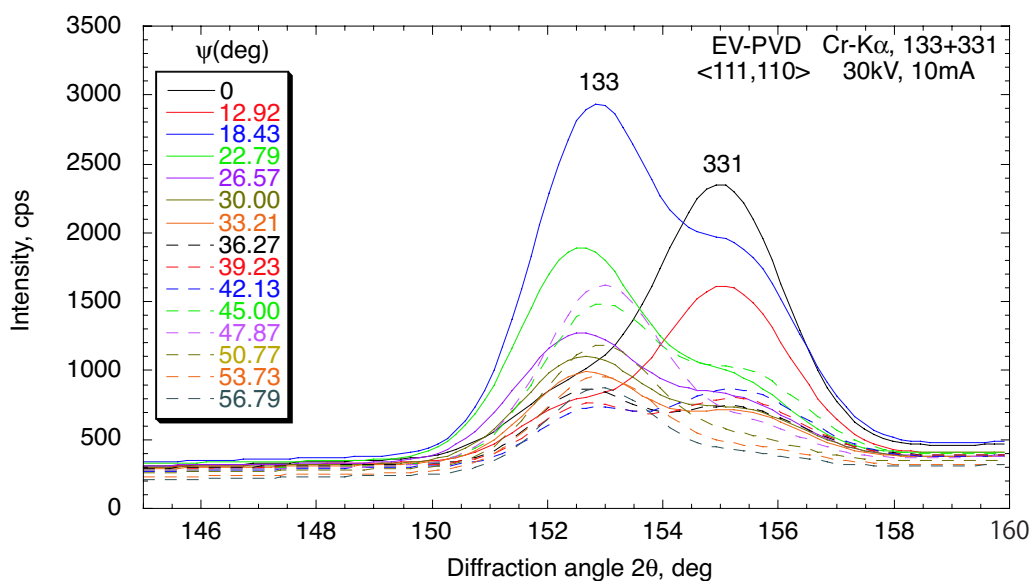


図 3: 各  $\psi$  における EB-PVD トップコートの回折曲線

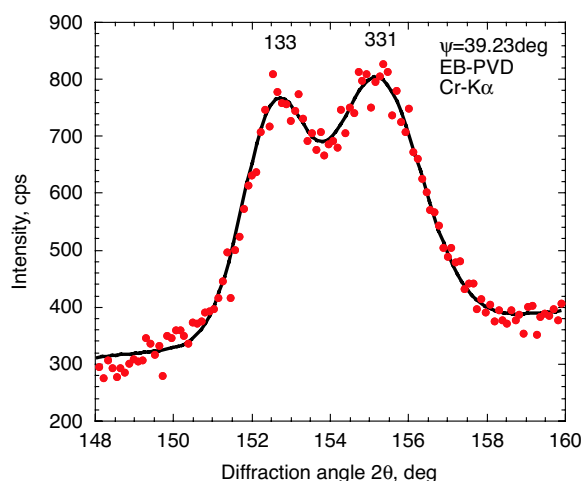


図 4: 回折曲線のガウス関数による波形分離例

定はできず、それぞれの回折ピークを波形分離する必要がある。

133 と 331 に回折ピークをガウス関数近似により波形分離した例を図 4 に示す。きれいに各回折ピークに分離されていることがわかる。各  $\psi$  についてもガウス関数近似により波形分離して  $2\theta\text{-}\sin^2\psi$  線図を作成した。

図 5 に EB-PVD トップコートの  $2\theta\text{-}\sin^2\psi$  線図を示す。133 回折および 331 回折についても同様の勾配を示しているので、面内応力の値  $\sigma_1$  は 133 回折および 331 回折のピーク角度の平均から計算した。なお、試験片の表面における  $\sigma_1$  および  $\sigma_2$  の値を測定したところそれぞれ  $-197\text{ MPa}$  および  $-176\text{ MPa}$  であり、等二軸応力状態が成り立つものとした。

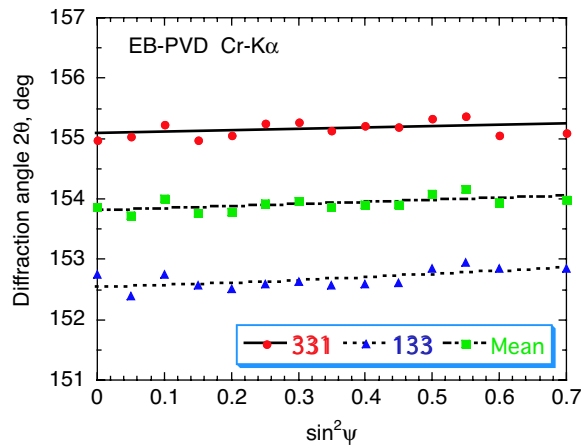


図 5:  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図

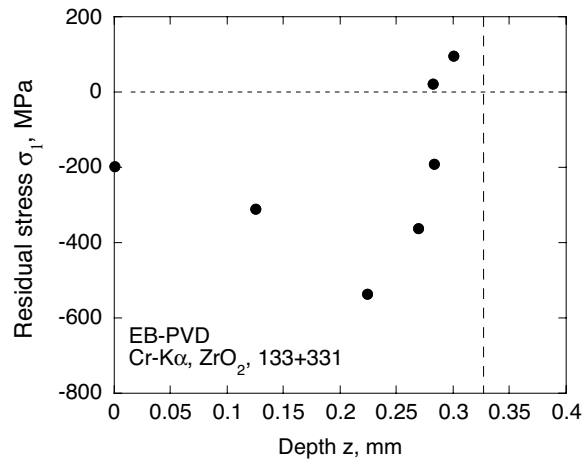


図 6: トップコートの面内応力分布

以上の方法により深さ方向の面内残留応力の分布を測定した結果を図6に示す。表面で大きな圧縮の残留応力があり、内部に向かってさらに大きな圧縮応力となる。しかし、深さ $z$ がおよそ0.2mmを過ぎる付近からボンドコートとの界面に向かい引張り側に急激に変化する。この面内応力分布が圧縮側にあることと、前節のトップコートに発生するき裂が座屈している様相はよく対応している。また、製膜時の高温から冷却される過程で基材より熱膨張係数の小さいジルコニアトップコートに圧縮の残留応力が生じることから、測定された残留応力分布も妥当である。ボンドコート界面付近で面内応力 $\sigma_1$ が引張り側に急激に変化することについては、さらに検討が必要である。

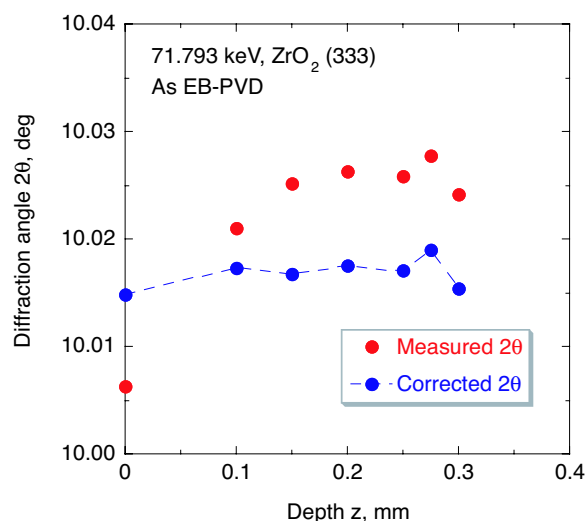


図 7: ひずみスキャンニング法による回折角の深さ方向変化および表面効果の補正

### 4.3 高エネルギー X 線による面外応力分布

高エネルギー X 線により測定した  $\text{ZrO}_2$  333 回折の回折角  $2\theta$  とゲージ体積の深さ  $z$  の関係を測定した結果を図 7 に示す。  $\text{ZrO}_2$  の [111] 配向をうまく利用することで、ひずみスキャンニングが可能となる。つまり  $\text{ZrO}_2$  の 333 回折は、[111] 配向から強い回折強度が得られる。そのため、ゲージ体積が試料表面下から深くでも測定が可能であった。また、[111] 配向により 511, 115 回折のピークが現れないので、単一のガウス関数できれいに近似できる利点もある。

図 7 に示すように、回折角  $2\theta$  が表面から内部に向かい大きく変化している。これは、受光スリットの発散およびゲージ体積中の X 線侵入深さによる回折強度の影響により、ゴニオメータの回転中心とゲージ体積の実際の回折強度の重心位置が異なるために生じる誤差である。この誤差を解析的に補正する方法については、付録 B に詳細に述べた。アナライザーを利用して補正する方法についての報告 [9] もあるが、結晶性が強い Ge (111) 結晶では回折が得られず、LiF (200) では表面効果を補正できなかった。アナライザ、ダブルスリットおよびソーラスリットにより表面効果の補正について実験的に調べた結果を付録 A に記してある。結果として装置により補正することは困難であり、解析的に補正する方法がもっともよい結果が得られた。付録 B に述べた解析的に補正した結果を図 7 に併せて示した。

以上の結果をもとに面外ひずみ  $\varepsilon_3$  を式 (6) より計算した結果を図 8 に示す。試料表面 ( $z = 0$ ) では平面応力状態になるので、面外応力  $\sigma_3$  が 0 になる。本研究では、格子定数から求めた無ひずみの格子面間隔  $d_0$  を用いて、表面で  $\sigma_3 = 0$  になるように表面の回折角  $2\theta$  の値を計算し、表面の測定回折角  $2\theta$  がそれに一致するように回折角  $2\theta$  をすべて移動させ、その回折角度から面外ひずみ  $\varepsilon_3$  を求めた。

図 6 で測定された面内応力  $\sigma_1$  および図 8 で得られた面外ひずみ  $\varepsilon_3$  をもとに式 (5) から面外応力  $\sigma_3$  を計算した。その結果を図 9 に示す。面外応力成分  $\sigma_3$  の深さ  $z$  方向の分布をみると内部に向かい大きな圧縮を示した後、ボンドコート界面近くで引張り側に変化する



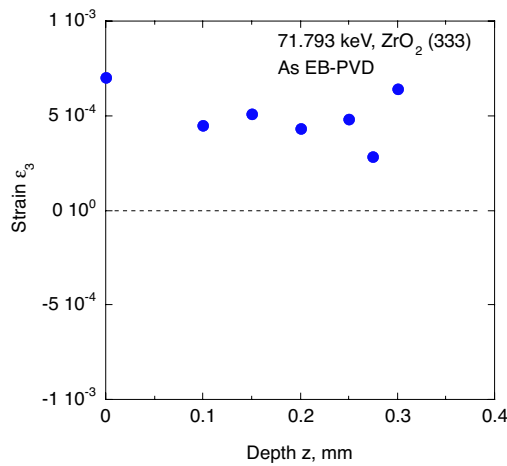


図 8: 面外ひずみの深さ方向分布

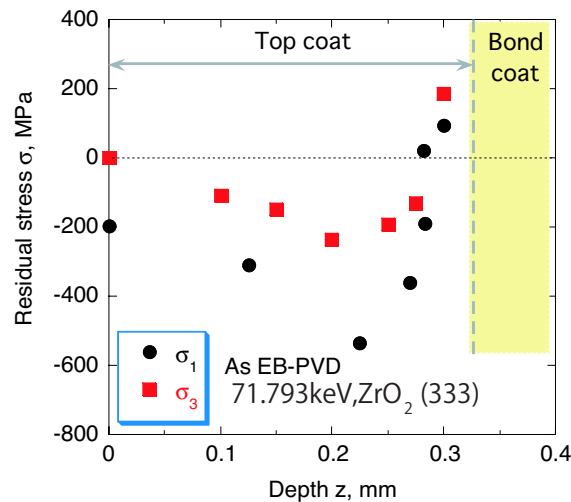


図 9: 各残留応力の深さ方向分布

る。特に、界面近くの応力  $\sigma_3$  は、面内応力成分  $\sigma_1$  よりも大きくなり、トップコーティングのはく離に大きく影響する。

ボンドコート界面近くよりもトップコートがある程度厚くなったところではトップコートも緻密になり、大きい圧縮残留応力が冷却過程で生じる。また、せん断き裂を導入した報告では、トップコートとボンドコートの界面に沿ってき裂が成長しはく離が生じる [3]。本研究の  $\sigma_3$  の分布を見ると Johnson らの実験結果とよく一致する。製膜方法の改善により柱状結晶間の空隙を増せば、ジルコニアトップコートの大きな圧縮を低減でき、基材冷却過程によるトップコートのせん断座屈のはく離モードの低減ができるものと考えられる。

## 5 結論

ラボX線および高エネルギー放射光X線を組み合わせ、EB-PVDによる遮熱コーティングの残留応力を解析した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

1. 解析的方法でひずみスキニング法の表面効果の補正を行い、EB-PVD遮熱コーティングの面外方向のひずみ分布が測定できた。
2. EB-PVDによるジルコニアトップコーティングは [111] 配向が支配的であり、その他 [110] 配向も少し見られた。面内応力分布は、Cr-K $\alpha$  線による 133+331 回折を波形分離して、 $\sin^2\psi$  法にて測定できる。
3. 面外応力分布は [111] 配向による強い回折を逆に利用して、333 回折によるひずみスキニングを行った。
4. 面内応力は表面から内部に向かい大きな圧縮を示し、ボンドコート界面近くで引張りに変化する。また、SEM 観察では、トップコートに生じるき裂は開口せず、せん断座屈のようにせり上がりが見られた。
5. 面外応力分布は内部で圧縮を示すが、ボンドコート界面近くで大きな引張りに変化した。

最後に、本研究を遂行するに当たり本トリアルユース (2003B0947-RI-np-TU) をはじめ放射光共同研究 (2003B0217-NM-np, 2003A0161-NMD1-np, 2002B0158-NDI-np) の援助をいただいた。また、文部科学省科学研究補助金基盤研究 (C) (No. 13650078) の援助を受けた。ここに記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] N.Yamaguchi, K. Wada, K. Kimura and H. Matsubara, J. Ceramic Soc. Japan, **111**, pp.883-889 (2003).
- [2] 松原秀彰, 香川豊, 吉田豊信, セラミックス, **36**, pp.646-651 (2001).
- [3] C.A. Johnson, J.A. Ruud, R. Bruce and D. Wortman, Surface and Coating Technology, 108-109, pp.80-85 (1998).
- [4] 鈴木賢治, SPring-8 利用者情報, **8**, 4, pp.233-237 (2003), 高輝度光科学研究センター.
- [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, 材料, **52**, 7, pp. 756-763 (2003).
- [6] 鈴木賢治, 機械の研究, **56**, 3, pp.340-346 (2004), 養賢堂.
- [7] K. Suzuki and K. Tanaka, Applications on High-Energy X-rays to Stress Measurements of Thermal Barrier Coatings, Textures and Microstructures, **35**, 3/4, pp. 207-217 (2003).

- [8] 鈴木賢治, 田中啓介, 坂井田喜久, 小島学, 日本機械学会論文集, A 編, **59**, 561, pp.1353-1359, (1993).
- [9] P.J. Withers, M.Rreuss, P.J. Webster, D.J. Hughes and A.M. Korsunsky, Material Sci. Forum, 404-407, pp.1-12 (2002).