OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	プラズマ溶射皮膜の力学的特性解明と皮膜コーティング鋼の高温疲労強度に関する研究
Author(s)	脇, 裕之
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2248
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

工学 9303

プラズマ溶射皮膜の力学的特性解明と皮膜コーティング鋼の高温疲労強度に関する研究

２００３年　１月

脇　　裕之

プラズマ溶射皮膜の力学的特性解明と
皮膜コーティング鋼の高温疲労強度に関する研究

２００３年　１月

脇　　裕之

目次

第1章　緒　論 1
1.1　セラミックス溶射遮熱コーティング材の強度に関するこれまでの研究 4
1.1.1　プラズマ溶射皮膜の力学的特性・疲労特性 4
1.1.2　プラズマ溶射皮膜の残留応力 6
1.1.3　遮熱コーティングを施した金属の疲労強度 7
1.1.4　遮熱コーティングを施した金属の熱サイクルはく離強度 9
1.2　本研究の目的 11
1.3　本論文の構成と概要 12
参考文献 14

第2章　溶射材の作製方法およびひずみ計測方法 17
2.1　溶射材の作製方法 18
2.1.1　供試材および試験片 18
2.1.2　溶射粉末および溶射条件 18
2.2　レーザスペックルひずみ計測 21
2.2.1　スペックルの発生・ひずみ計測原理 21
2.2.2　き裂開口変位によるスペックル変位 23
2.2.3　スペックル移動量の解析法 24
2.2.4　ひずみ計測システムとそのひずみ精度 26
2.2.5　高温下における空気揺らぎ 28
参考文献 30

第3章　プラズマ溶射皮膜の力学的特性 31
3.1　緒　言 31
3.2　試験片および実験方法 32
3.2.1　皮膜単独試験片作製方法 32
3.2.2　実験方法 33
3.3　組織構造 34
3.4　引張強度 36

3.5　圧縮応力－ひずみ応答 37
3.6　変形機構 39
3.7　コンプライアンス 40
3.8　繰返しひずみ挙動 44
3.9　密着強度 47
3.9.1　密着強度測定方法 47
3.9.2　密着強度測定結果 48
3.10　結　言 49
参考文献 51

第４章　プラズマ溶射皮膜の残留応力 52
4.1　緒　言 52
4.2　試験片および残留応力測定方法 53
4.2.1　供試材および試験片 53
4.2.2　残留応力測定法 54
4.3　溶射皮膜の線膨張係数 55
4.4　残留応力測定結果 57
4.5　残留応力発生メカニズム 60
4.6　基材の残留応力 63
4.7　結　言 64
参考文献 65

第５章　セラミックス遮熱コーティングを施した SUS304 の高温疲労強度 66
5.1　緒　言 66
5.2　試験片および疲労試験方法 67
5.2.1　供試材および試験片 67
5.2.2　実験方法 70
5.3　ブラスト処理の疲労強度への影響 72
5.4　疲労破断寿命 75
5.5　表面き裂発生寿命 78
5.6　破面観察 80

5.7　縦断面観察 84
5.8　表面ひずみ挙動 89
5.8.1　コーティング材の表面ひずみのパターン分類 89
5.8.2　皮膜損傷過程の分類 103
5.9　基材界面はく離寿命 106
5.10　皮膜の強度と界面密着強度が寿命に与える影響 111
5.11　皮膜残留応力が寿命に与える影響 113
5.12　界面粗さが寿命に与える影響 114
5.13　溶射皮膜の非線形応力－ひずみ応答の影響 115
5.14　高温試験時の皮膜熱応力 115
5.15　結　言 118
参考文献 121

第6章　遮熱コーティングしたSUS304の熱サイクルはく離強度 122
6.1　緒　言 122
6.2　試験片および熱サイクル試験方法 123
6.2.1　供試材および試験片 123
6.2.2　熱サイクル試験方法 124
6.3　表面ひずみの理論値 125
6.4　熱サイクル損傷過程の観察 127
6.5　熱サイクルはく離寿命 132
6.6　結　言 135
参考文献 136

第7章　結　論 137

関連発表論文 141

謝辞 143

第1章　　緒　　論

今日，技術革新が急速に進展し，それに伴って機械構造材料の使用環境がますます厳しくなってきており，耐熱，耐腐食，耐摩耗など，より厳しい環境に耐えることのできる材料の開発が期待されている．機械構造物に供される材料は金属材料，セラミック材料，プラスチック材料に大きく分類され，各種分野に有効に使用されているが，使用環境の過酷化，使用分野の拡大などによって，それぞれの材料単独の使用ではその様な要求に応えることが難しくなっている．材料がより厳しい環境下に置かれたとき，外界と直接関わり，材料を支えているのはその表面である．この表面は内部と比較して活性であり，金属の場合，高温大気中では酸化される．この様に材料自身の使用環境下における強度は，材料表面と外界との接触による化学反応，表面変化（皮膜形成，変形）などによっているため，材料表面の性質が重要となる．そこで予め材料表面を人為的に制御，改質し，材料が本来持っている特性を生かしつつ新たな特性を材料に付与する表面被覆改質技術が注目されている．

溶射法は表面被覆改質技術の中心的役割をなしており，数十年の歴史を有する技術である．比較的複雑な形状の材料にも適用可能なこと，処理の容易さ，応用範囲の広さなどから，近年急速な発展を遂げ，ロケット，原子力機器，航空機，化学プラント，エレクトロニクス，橋梁などの各種構造物および製品などに導入され，その適用分野はますます拡大してきている[1]．特にセラミックス溶射は，セラミックスの加工成形の困難さ，低じん性，高コストという欠点を基材によってカバーしながら，その長所である耐熱性，耐摩耗性，耐腐食性，高機能性などの特質を材料表面に付与することができる極めて有効な手段である．

セラミックスは一般に金属に比べて高融点であり，通常用いられているガス炎溶射装置，爆発溶射装置，アーク溶射装置などにおいては，皮膜作製が困難である場合が多い．それに対してプラズマジェットを用いたプラズマ溶射はその高温・高エネルギー密度であるという優れた特徴によりセラミックスの溶射が容易であり，最近急速に進展し現在広く用いられている．このプラズマ溶射

は溶射材料にプラズマで熱を与え溶融し，溶射材料を液体微粒子として固体表面に対して高速度で衝突させ，積層して皮膜を形成する表面被覆技術である（図1-1）．

溶射法では，基材と皮膜の接合は主として機械的な噛み合いによっているため，基材表面と皮膜の密着性を高めるために基材表面には前処理が必要となってくる．この様な前処理の一般的な方法としてブラスト処理があり，基材を粗面化・活性化して皮膜との密着性を向上させている．セラミックス溶射はブラスト処理された基材表面に Co-Ni-Cr 等の耐熱合金を溶射したボンド層と，セラミックス層との二層の皮膜を組み合わせて用いるのが一般的である．ここで，ボンド層には基材とセラミックス層の熱膨張率の差に起因する熱応力の影響を緩和することに加え，基材とセラミックス層のはく離強度の改善，および基材の高温酸化からの保護などの役割がある．

セラミックコーティングが最も成果をあげているのはガスタービンやディーゼルエンジン等の極めて厳しい環境下におけるブレードやピストンクラウンの保護，およびそのシステムの高効率を目的としての遮熱・耐熱皮膜（ZrO_2-8Y_2O_3）である[2][3]．近年，実用化段階に入った改良型コンバインド・サイクル発電プラントでは，ガスタービンのタービン入口温度が 1773K に達しており，動静翼，燃焼器などの高温部品にとっては極めて過酷な使用環境にある[4]．この様なガスタービンの入口温度の向上は直接タービンの効率向上につながることから，発電効率の向上を目指しさらなる開発が進められている．次世代 1973K 級タービンにおいては燃焼筒，静翼のみならず動翼表面への遮熱コーティングも必須技術である[4]~[6]．しかしこれまでセラミックスコーティングは燃焼筒，静翼等の比較的負荷の小さな部材へ適用されていたのみで，大きな応力を被る構造部材への適用はほとんど進んでいない．この様な翼表面への遮熱コーティングの適用には高い信頼性が要求されており，高温疲労強度・熱サイクルはく離強度向上を主題とした研究開発が不可欠である．以下にこれまで行われてきたセラミックス溶射遮熱コーティング材の強度に関する研究状況について述べる．

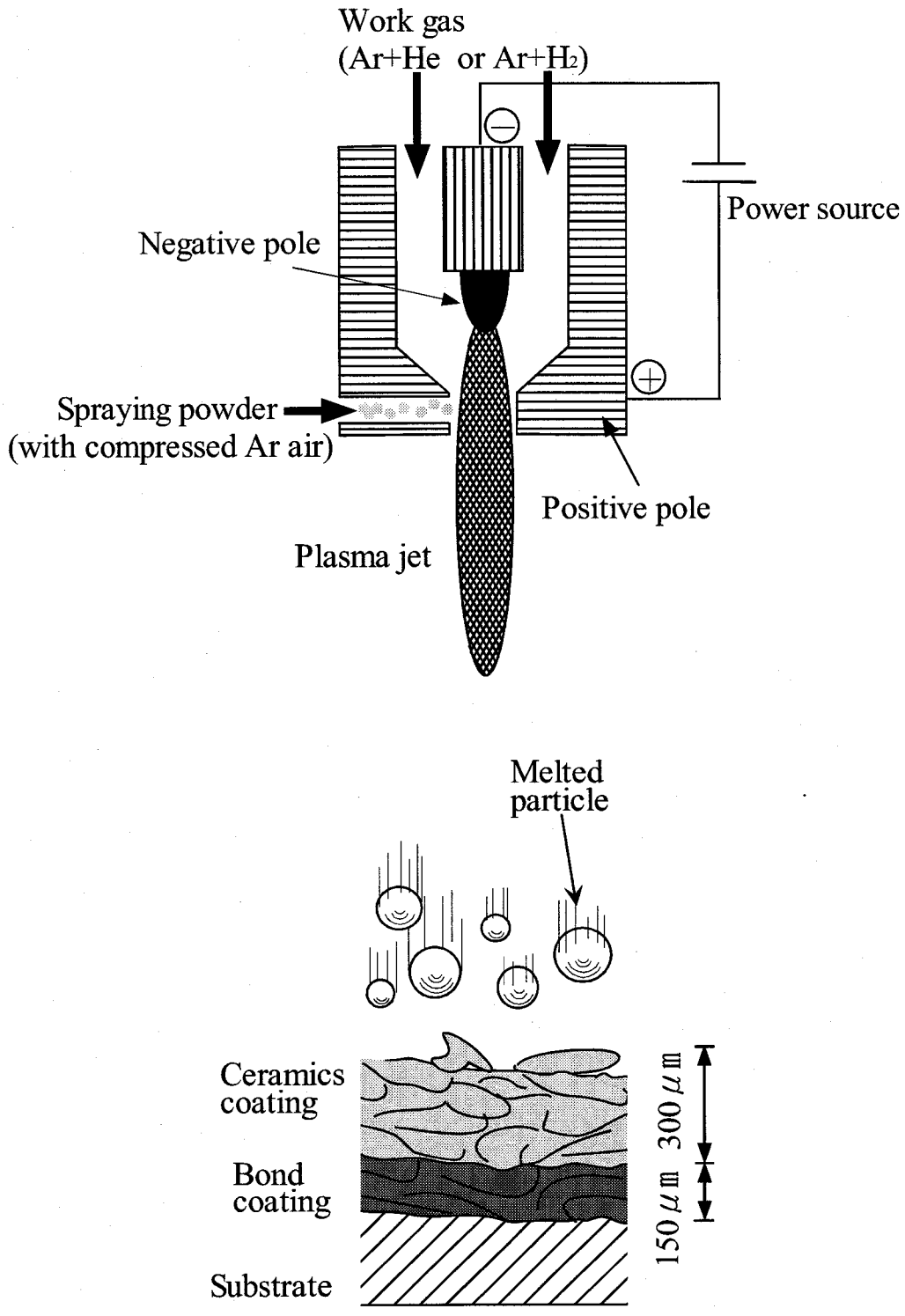


Fig.1-1 Schematic illustration of the manufacturing procedure of a plasma-sprayed coating

1.1 セラミックス溶射遮熱コーティング材の強度に関するこれまでの研究

ガスタービン等の遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating : TBC）を施された金属は，繰返し負荷や温度変動を被ることになる．これらの破壊機構を検討する際は，被覆を施した金属の強度はもちろんのこと，皮膜自身の力学的特性や疲労特性，残留応力等の機械的特性を把握することが必要不可欠である．以下ではこれまで行われてきた皮膜自身の機械的特性ならびにコーティングを施された金属の疲労強度・熱サイクルはく離強度に関する研究についてまとめる．

1.1.1 プラズマ溶射皮膜の力学的特性・疲労特性

ガスタービン等の遮熱コーティングは緻密で欠陥の比較的少ない皮膜を作製可能であることからプラズマ溶射により作製されるのが一般的である．プラズマによって半溶融状態になった粒子が高速で飛行し，基材あるいは既に積層された皮膜上に衝突して扁平化され，冷却，凝固，積層されて溶射皮膜が形成される．溶射皮膜はこの様な作製過程であるため，扁平粒子同士の結合性が悪く，マイクロクラックが多数存在している．このことによって低熱伝導率（高断熱性）で[7][8]，熱サイクル時の粒子抵抗が少ない（高熱衝撃抵抗）[9][10]という長所があるが，強度が低い[9][11]という欠点があることが知られている．この様に溶射皮膜は一般の焼結セラミックスや金属材料とは大きく異なる性質である．遮熱コーティングを施した金属材料の強度評価を行う際，溶射皮膜自身の力学的特性・疲労特性を明らかにしておくことは極めて重要である．しかし，これまでのセラミックス溶射材に関する研究は被覆した部材としての強度を測定，検討したものがほとんどであり，溶射皮膜自体の力学的特性・疲労特性に関する報告は数少ない．

それら数少ない溶射皮膜の力学的特性・疲労特性に関する研究としては下記の様なことが行われてきた．Shi ら[11]はフレーム溶射および大気雰囲気中プラズマ溶射(Atmospheric Plasma Spray : APS)により作製した膜厚 3.0mm の Al_2O_3 皮膜および ZrO_2 皮膜について曲げ試験を行い，それら溶射皮膜のヤング率は非常に小さく，空孔率が大きいほどヤング率が低下することを報告している．また，

納富ら[12]も膜厚 0.6mm の NiCr 合金皮膜（APS）および ZrO_2-20Y_2O_3 皮膜（APS）について曲げ試験によりヤング率を測定し，その値はそれぞれ一般合金や焼結セラミックスと比較して非常に小さい値であるという同様の結果を報告している．また，荒井ら[13]も基材に溶射コーティングされた ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜（APS）の固有振動数より，皮膜のヤング率を測定し同様の結果を得ている．また，伊藤ら[14][15]も膜厚 1.0mm の ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜（APS）の曲げ試験によりヤング率を測定し同様の結果を得ている．また彼らは減圧雰囲気中プラズマ溶射（Low Pressure Plasma Spray：LPPS）と高速フレーム溶射（High Velocity Oxygen-Fuel Spray : HVOF）で作製した膜厚 1.5mm の MCrAlY 合金皮膜（Mは Ni, Co あるいは両方）の曲げ試験を行い，そのヤング率はセラミックス系溶射皮膜より大きいが，一般合金と比較して小さく 150GPa 程度であり，拡散熱処理によって密度が上昇しヤング率が 10%程度上昇すること，また４点曲げ強度も同程度上昇することを報告している．

さらに，Socie[16]~[18]らは膜厚 1.25mm の ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜（APS）について引張圧縮試験を行い，比較的低応力で塑性変形を呈し，除荷後も変形が回復しない特徴的な応力ーひずみ応答を呈することを報告している．彼らはこれらの挙動を，圧密（Compaction），すべりおよび弾性を組み合わせたモデルで説明している．また，彼らはこの皮膜の引張圧縮疲労試験を行い，圧縮繰返し負荷を与えることによって，疲労寿命がむしろ向上することを報告している．また，Lutz[9][10]も膜厚 3.0mm の Al_2O_3 皮膜（APS）について破断ひずみを測定し，焼結セラミックスと比較して破断強度は小さいが破断ひずみは大きい同様の特徴的な応力ーひずみ応答を報告している．また，鈴木ら[19]も APS および LPPS にて膜厚 300μm の ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜を作製し，引張試験，曲げ試験を行いそれぞれのヤング率を測定し，引張と曲げでは変形メカニズムが異なり，ヤング率は引張より曲げの方が小さいことを報告している．

これらの研究から溶射皮膜の特徴的な機械的特性は徐々に明らかにされてきている．しかし，これらの研究は溶射皮膜を複合はりと仮定して基材と一体化したままヤング率を測定されたもの[13]，溶射皮膜を基材から分離した場合でもチャッキング，ひずみ計測等の問題のため比較的厚膜（約 0.6～3mm 厚）の曲げ試験[9]~[12][14][15] あるいは引張圧縮試験[16]~[18]によって測定されたもの等の限られた条件で得られたものであった．溶射皮膜の様に積層過程中の冷却速度によ

って組織構造が依存する材料では，その特性は膜厚に依存すると考えられている．実機で用いられている膜厚 300μm での力学的特性の測定は昨年報告[19]されたところであり，その独特の力学的特性等いまだ不明な点が数多く，さらなる研究が必要である．また，皮膜の疲労強度研究に関しては Socie[16]~[18]らが報告しているのみであり，疲労特性に関してはほとんどの皮膜について全く未知である．

1.1.2 プラズマ溶射皮膜の残留応力

遮熱コーティング材について多くの強度研究がなされ TBC は既に実用技術となっている．しかし，これらの疲労強度に大きな影響を与える残留応力の測定結果は極めて少ない．溶射皮膜の様な薄い層の残留応力を測定するには，非破壊的測定法である X 線応力測定法は有効であると言われており，これまでの TBC の残留応力に関する研究は X 線測定によるものが中心であった．以下にこれまで行われてきた残留応力測定に関する研究について記述する．

納富ら[12]は APS で作製した NiCr 皮膜および ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜について，X 線法および応力弛緩法（ZACHS 法[20]）により残留応力を測定し，NiCr 皮膜では 100MPa 程度の引張残留応力が生じており，基材温度が高いほどその値が小さくなること，また ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜ではゼロに近い値であることを報告している．Kuroda ら[21]も APS で作製した NiCr 皮膜と Al_2O_3 皮膜について，溶射中のたわみを測定し残留応力を計算し，同様に NiCr は引張の残留応力となり，Al_2O_3 皮膜についても納富ら[12]のセラミックス系 ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜と同様にゼロ応力に近い値であることを報告している．鈴木ら[22]も APS および LPPS で作製した ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜の残留応力分布を X 線により測定し，その値はいずれの深さにおいても 40MPa 以下の小さな値であることを報告している．

伊藤ら[23][24]は LPPS, APS および HVOF により作製した MCrAlY 皮膜について，X 線法および片持ち梁変位測定法により残留応力を測定し，拡散熱処理を行うことによって残留応力が軽減する傾向にあることを示している．

X 線法は溶射皮膜のごく表面層（侵入深さ数十μm）の応力を測定しており微視的な残留応力測定法として有用である．しかし，代表的な TBC である，ZrO_2-$8Y_2O_3$ は立方晶に近い正方晶であるために X 線回折の孤立ピークが少なく

[25]，X 線応力測定が難しい材料である．この様に X 線応力測定の根幹に関わる X 線弾性定数を正確に測定することが困難な溶射皮膜については機械的測定法に頼らざるを得ない．また，これまでの著者ら[26]，Socie ら[16]~[18]の研究により，ポーラスで多欠陥である溶射皮膜では扁平粒子内の微小変形より扁平粒子同士の相対的な変形が大きく，それが溶射皮膜の力学的特性を支配することが明らかになっている．このため X 線測定による微視的な残留応力のみならず，皮膜全体の巨視的（平均的）な残留応力の把握が重要であり，この様な残留応力の測定データの蓄積が望まれている．

1.1.3 遮熱コーティングを施した金属の疲労強度

これまでセラミックスコーティングはガスタービン燃焼筒などの大きな負荷のかからない部位へ適用されていている場合が多いが，今後，高温機器の高性能化・高効率化をはかるためには，より大きな外的負荷がかかる部分への適用が望まれている．従って，この様な使われ方をした場合，静的負荷に対するセラミックス溶射遮熱コーティング材の強度特性もさることながら，長時間の使用で必ず問題となる高温疲労特性の解明が不可欠となる．セラミックス溶射遮熱コーティング材に関する強度研究は，高温酸化，熱時効に関するものがほとんどであり，構造材料としての疲労強度研究は数少ない．以下にこれまで行われてきた研究について述べる．

武藤ら[27]は ZrO_2-7CaO 皮膜（APS）を被覆した構造用炭素鋼 S45C について 773K 下において引張圧縮疲労試験を，園家ら[28]は Cr_3C_2-20NiCr 皮膜（HVOF）を被覆した高温用鋼 STBA22 について 673K 下において引張圧縮疲労試験を行った．その結果，セラミックス層表面からき裂が発生し基材へと進展するため，セラミックスコーティングにより疲労寿命および疲労限の低下を引き起こすことを報告している．これらは金属とセラミックス間の変形特性の相違のため脆弱なセラミックス層にまずき裂が生じ，それが引き金となって部品の強度低下を招くといった現象を検証したものである．また，塩沢ら[29]は ZrO_2-6Y_2O_3 皮膜（APS）を被覆したステンレス鋼 SUS304 について 973K 下において引張圧縮疲労試験を行った．その結果，基材とボンド層の拡散処理による析出物が欠陥として作用してき裂の発生を早め，セラミックス遮熱コーティング材の疲労強度

は未処理材に比較して低下することを報告している．この様にセラミックスコーティング材は必ずしもその有効性を保証するものばかりではなく，むしろ部材としての疲労強度を低下させてしまうことが報告されている．

一方，黄ら[30]は Cr_2O_3-5SiO_2-3TiO 皮膜（APS）を被覆した構造用炭素鋼 S45C について常温回転曲げ疲労試験を行った．セラミックス層のき裂によって界面が容易にはく離し，セラミックス層のき裂は基材中に成長することはないことを報告している．鈴木ら[31]は Al_2O_3 皮膜（LPPS）を溶射した球状黒鉛鋳鉄 FCD80 材について 823K 下において片振り引張疲労試験を行い，アルミナ被覆が基材のき裂発生に及ぼす影響について調べている．アルミナを被覆させることにより，疲労き裂発生源である微小な鋳巣の位置は，表面から内部へと移動し，フィッシュアイが形成される．それに伴って高温疲労限度が改善することを報告している．これらの報告は前者とは異なり疲労強度が低下しない場合と，むしろ向上する場合の２つの事例である．

この様に高温疲労強度と破壊機構に関しては，それに及ぼす影響因子が極めて多い上，皮膜自身の機械的性質・疲労特性が十分把握されていないため様々な結果が報告されており系統的な結論が得られていないのが現状である．最近，西野ら[32]は ZrO_2-6Y_2O_3 皮膜（APS）を被覆した Ni 基超合金について常温から 1088K の４種類の温度条件下において引張圧縮疲労試験を行い，その結果，ボンド層(CoNiCrAlY)の延性の低い温度領域（ < 773K）で，未処理材と比較してコーティング材の寿命が低下することを報告している．これはボンド層の延性の低い温度域ではセラミックス層の割れを基点にき裂が早期に発生したのに対して，延性の高い高温域（ >973K）ではむしろ基材の酸化を抑制する効果により寿命が向上したためと述べている．この様にボンド層の影響が少しずつ明らかになりつつあるが，破断寿命に極めて大きな影響を及ぼすボンド層のはく離の発生時期を決定する場合，疲労試験を中断し切断面を観察する従来法では正確に把握することが困難である．ボンド層のはく離発生寿命を正確に特定し，それと破断寿命との関係を明らかにし疲労強度向上法に対して明快な指針を与える研究が望まれている．

1.1.4 遮熱コーティングを施した金属の熱サイクルはく離強度

ガスタービンの入口温度の向上は直接タービンの効率向上につながることから，燃焼器等の高温部品への遮熱コーティングの適用は不可欠な技術となっている．この様な部位では起動・定格運転・停止にともなって生じた温度変化により熱サイクル疲労が生じる．セラミックスは金属材料に比べて熱膨張率が低いため，大きな熱応力を生じ易く，温度変動によるセラミックス層のはく離損傷が遮熱コーティング材の破損の中心的な原因となっている[33]．信頼性評価のためにはこの様な熱サイクル条件下でのはく離過程を詳細に観察し，はく離発生機構を明らかにすることが重要である．

TBC のはく離機構に関しては以下の様にいくつかのモデルが提案されている．

1) Miller[34]の Oxidation-Based Model：ボンド層に生成・成長した酸化物（Thermally Growth Oxide：TGO）に起因した界面ひずみによるセラミックス層のはく離

2)Suo[35]の Wrinkle Model:セラミックス層／ボンド層の界面にボイドができ，そこに酸化物が形成されることによって，セラミックス層が折り曲げられることによるはく離

3) Evans A. G.ら[36]の Bucking Model：冷却時にセラミックス層に発生する圧縮応力によってセラミックス層が座屈することによるはく離

4)荒井ら[37] の半径方向応力モデル：冷却時にセラミックス層に作用する半径方向引張熱応力によるセラミックス層のはく離

5) Evans H.E.[38]の Through Thickness Shear Model：冷却時にセラミックス層に作用する圧縮応力によって，セラミックス層にせん断力が作用することによるセラミックス層のはく離

実際には，酸化による要因 1)2)と熱応力による要因 3)～5)が複雑に絡み合っており単一のモデルで説明できるほど簡単な現象ではない．酸化による要因はセラミックス層／ボンド層の界面に Al_2O_3 を主体とした酸化物（TGO）が形成され，これが成長してやがてセラミックス層がはく離するというものである[39]~[41]．この様な TGO の成長挙動に関してはモデル 1) 2)の Miller[34]や Suo[35]の研究以外に，かなりの数の研究が報告されている[41]~[48]．

熱応力による要因はいずれも高温で皮膜がクリープ変形するため発生する．

皮膜にクリープが生じない場合には，線膨張率の小さな皮膜は加熱時には基材から軸方向引張応力と半径方向圧縮応力を被り，冷却時にはその引張応力と圧縮応力が減少していきゼロ応力に戻る．実際には高温下で遮熱皮膜はほぼ Norton 則に従ってクリープ変形することが報告[49]されている．この場合，昇温中，高温保持中に皮膜の軸方向引張応力と半径方向圧縮応力が緩和され，冷却中には皮膜に軸方向圧縮応力と半径方向引張応力が働くことになる．冷却時に働くこの軸方向圧縮応力と半径方向引張応力がセラミックス層のはく離の駆動力となる．この様な熱応力による要因に重きを置いた研究は数少なく，次の様なものがある．

荒井ら[37]は ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜（APS）をコーティングしたステンレス鋼 SUS304 円柱について熱サイクル試験を行い，はく離駆動力として半径方向熱応力を提案し，その応力によってはく離寿命が整理できることを報告している．武藤ら[50][51]はボンド層の存在によってはく離寿命が延びることを明らかにしている．また ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜（APS）を基材 SUS316L に傾斜遮熱コーティングした場合，この傾斜化により，き裂発生数が減少することを報告している．

これらの熱サイクルはく離強度研究では，部材内部のはく離状態を把握するのは極めて困難であるため，皮膜が脱落する様な大規模なはく離に対する寿命を検討したもの[37]，あるいは疲労試験後に縦割り断面を観察する方法を用いた研究[50][51]がなされている．はく離発生機構を解明するためには，はく離過程の詳細な連続観察と正確なはく離寿命の把握が極めて重要であるが，皮膜がはく離するまで詳細にはく離過程を連続測定し，はく離寿命を決定している研究は見あたらない．はく離過程の連続観察によって，そのはく離機構を詳細に検討することが急務である．

1.2 本研究の目的

本研究では，まず溶射皮膜の力学的特性・疲労特性を高精度に評価するため，基材と独立して，しかも実機で使用される膜厚（300μm）での力学的特性を測定するための皮膜単独試験片を開発する．遮熱皮膜として最も頻繁に用いられるZrO_2-8Y_2O_3（大気プラズマ溶射：APS）皮膜以外に，線膨張率の小さな皮膜の代表例としてAl_2O_3皮膜（APS）についての力学的特性ならびに疲労特性の評価を行う．またこれらのボンド層として一般に使用されるCoNiCrAlY皮膜（APS）およびNiCr皮膜（APS）についてその特性を評価する．またCoNiCrAlY皮膜については減圧プラズマ溶射（LPPS）で作製されることが多いのでそれについても評価を行う．また，応力弛緩法により上記の各溶射皮膜の残留応力を測定し，残留応力の発生機構ならびに引張残留応力を生じさせないための溶射条件について検討する．

次に，これらの各種皮膜をコーティングしたステンレス鋼の高温疲労破壊機構を明らかにすることを目的とする．本研究ではレーザスペックルひずみゲージ（Speckle Strain / Displacement Gauge : SSDG）により表面ひずみをモニタリングすることにより部材内部のはく離の発生寿命を正確に把握し，はく離寿命と破断寿命の関係を明らかにし，はく離強度が破断寿命に与える影響について明らかにする．また各溶射処理が基材の寿命に及ぼす影響を詳細に検討するため，未処理の試験片およびブラスト処理のみ施した試験片，ZrO_2-8Y_2O_3被覆およびAl_2O_3被覆，APSボンド層およびLPPSボンド層，ボンド層の拡散熱処理の有無，それぞれの疲労試験を行い，これらの疲労強度，破壊過程を比較・検討し，疲労破壊機構の解明および疲労強度向上法に対して結論を導出する．

最後に，実機では機械的疲労だけではなく熱サイクルも重畳するので，遮熱コーティングを施したステンレス鋼の熱サイクル試験を行う．上記の高温疲労強度研究と同様に，表面皮膜のひずみを測定することによって，セラミックス層のはく離過程を連続的に観察し，はく離寿命と熱応力の関係を検討し，その破壊機構について考察する．

以上の様に皮膜の機械的特性（力学的特性，疲労特性，残留応力特性）を正確に評価した上で総合的に，これら皮膜をコーティングした材料の疲労強度，さらに熱サイクルはく離強度に対してその破壊機構を明らかにし，さらなる高

強度化のための皮膜作製方法（皮膜の機械的特性）の指針を与えることを目的とする.

1.3 本論文の構成と概要

本論文は７章よりなる．各章の概要は以下の通りであり，全体の流れ図を図1-2に示す.

第１章は緒論である．本研究に関するこれまでの研究状況ならびに本研究の目的について述べる.

第２章は実験方法について述べる．溶射材の作製方法およびレーザスペックルひずみ計測法について述べる.

第３章は溶射皮膜の力学的特性・疲労特性について述べる．溶射皮膜の力学的特性・疲労特性を高精度に解明するため，基材と独立して，しかも実機で使用される膜厚（300μm）での力学的特性を測定するための皮膜単独試験片を開発する．セラミックスコーティングとして用いられる ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3 溶射皮膜およびボンドコーティングとして用いられる CoNiCrAlY, NiCr 溶射皮膜について，引張強度，応力－ひずみ応答，コンプライアンス測定を行う．またこれらの皮膜の繰返し負荷試験を行い，そのコンプライアンスの挙動について評価する．また各皮膜の密着強度の測定についても行う.

第４章は溶射皮膜の残留応力について述べる．上記の皮膜について，溶射皮膜全体としての平均的（巨視的）な残留応力を機械的な測定法である SACHS 法[20]（応力解放法）により測定するとともに，残留応力発生メカニズムについて考察する.

第５章は遮熱コーティングを施したステンレス鋼の高温疲労強度について述べる．上記の皮膜をコーティングしたステンレス鋼の高温疲労試験を行う．疲労試験中，レーザスペックルひずみゲージ SSDG により表面ひずみをモニタリングし部材内部のはく離の発生寿命を正確に把握し，はく離寿命と破断寿命の関係を明らかにし，はく離強度が破断寿命に与える影響について明らかにする．また，各溶射処理が基材の寿命に及ぼす影響を詳細に検討するため，未処理の試験片およびブラスト処理のみ施した試験片，ZrO_2-8Y_2O_3 被覆および Al_2O_3 被覆，APS ボンド層および LPPS ボンド層，ボンド層の拡散熱処理の有無，それぞれの

疲労試験を行い，これらの疲労強度，破壊過程を比較・検討し，疲労破壊機構の解明および疲労強度向上法に対して結論を導出する．

第６章は遮熱コーティングを施したステンレス鋼の熱サイクルはく離強度について述べる．遮熱コーティングを施したステンレス鋼の熱サイクル試験を行う．上記の高温疲労強度研究と同様に，表面皮膜のひずみを測定することによって，セラミックス層のはく離過程を連続的に観察し，はく離寿命と熱応力の関係を検討し，その破壊機構について考察する．

第７章では，本研究で得られた全結論をまとめる．

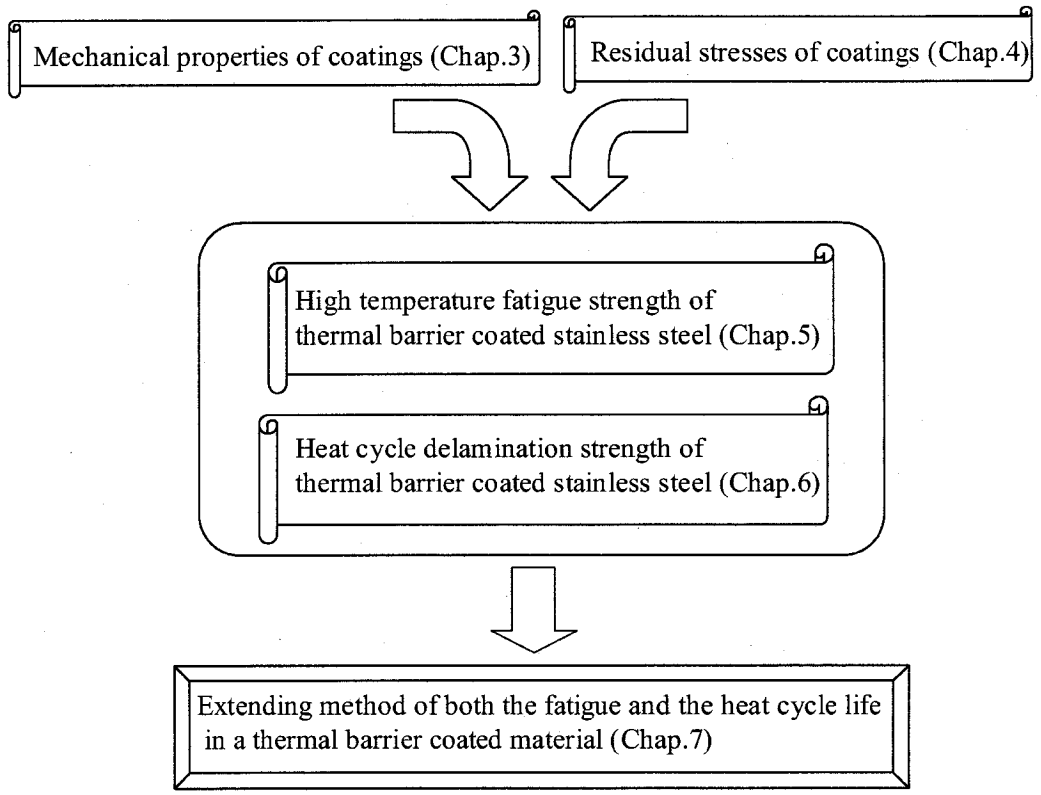


Fig.1-2　Flowchart of this study

参考文献

(1) 荒田吉明, セラミックス溶射とその応用, (1990), 日刊工業新聞社, 7.

(2) Miller, R. A. Surface Coating Technology, **30**(1987), 1-11.

(3) Levy, A. V. and MacAdam, S., ASME Paper, No.88-ICE-19(1988).

(4) 新田明人, 材料, **51**-5(2002), 587-593.

(5) 原田広史・岡崎正和, 材料, **51**-7(2002), 836-842.

(6) 梅村直・森昌彦・佃嘉章・秋田栄司・赤城弘一・岩城洋一, 三菱重工技報, **35**-1(1998), 2-5.

(7) Mcpherson, R., Thin Solid Films, **83** (1981), 297.

(8) Vardelle, M. and Besson, J. L., Ceramics Int., **7** (1981), 48.

(9) Lutz, E. H., J. Am. Ceram. Soc., **77**-5(1994), 1274-1280.

(10) Lutz, E. H., J. Am. Ceram. Soc., **78**-10(1995), 2700-2704.

(11) Shi, K., Qian, Z. and Zhuang, M., J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988), 924-929.

(12) 納富啓・児玉克・小野豊明・井上好章・川野正和・谷昇, 溶接学会論文集, **6**-3(1988), 341-347.

(13) 鹿島寛士・荒井正行・岩田宇一・佐久間俊雄・井上裕嗣・岸本喜久雄, 日本機械学会講演論文集, **01**-1(2001), 279-280.

(14) 伊藤義康・斉藤正弘・高橋雅士, 材料, **46**-7(1997), 763-768.

(15) 伊藤義康・亀田常治・岡村隆成・永田晃則, 材料, **48**-7(1999), 740-745.

(16) Wesling, K. F. and Socie D. F., J. Am. Ceram. Soc., **77**-7(1994), 1863-1868.

(17) Socie, D. F. and Rajda, E., Int. Conf. on Materials and Mechanics'97, (1997), 597-601.

(18) Rejda, E. F., Socie, D. F. and Beardsley, B., Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., **20**(1997), 1043-1050.

(19) 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, **67**-660, A(2001), 1325-1331.

(20) Sachs, G. Z., Metallk., **19**(1927), 352.

(21) Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Thin Solid Films, **164**(1988), 157-163.

(22) 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, **67**-655,

A(2001), 417-423.
(23) 伊藤義康・斎藤正弘・宮崎松生, 日本機械学会論文集, **61**-581, A(1995), 87-92.
(24) 伊藤義康・斎藤正弘・田村雅貴, 日本機械学会論文集, **63**-613, A(1997), 1979-1985.
(25) 鈴木賢治・町屋修太郎・田中啓介・坂井田喜久, 材料, **49**(2000), 117-122.
(26) 脇裕之・小倉敬二・西川出, 日本機械学会論文集, **68**-673, A(2002), 1375-1381.
(27) 武藤陸治・坂本　勲・佐藤　智, 日本機械学会論文集, **56**-523, A(1990), 507-512.
(28) 園家啓嗣・富沢幸雄・北川正樹・梶谷一郎, 材料, **42**-480(1993), 1077-1082.
(29) 塩沢和章・西野精一・横井信安・春野義夫, 日本機械学会論文集, **60**-575, A(1994), 1510-1516.
(30) 黄　貞雄・小川武史・戸梶恵郎, 日本機械学会論文集, **59**-563, A(1993), 1663-1668.
(31) 鈴木秀人・植木忠司・福本昌宏, 日本機械学会論文集, **57**-537, A(1991), 1062-1066.
(32) 西野精一・塩沢和章・横井信安・春野義夫, 伊井稔・中村友勝, 日本機械学会論文集, **66**-646, A(2000), 1178-1184.
(33) Wu, B. C., Chang, E., Chang, S. F. and Tu, D., J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 212.
(34) Miller, R. A., J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), 517.
(35) Suo, Z., J. Mech. Phys. Solids, **43**(1995), 829.
(36) Evans, A. G., Hutchinson, J. W. and He, M. Y., Acta mater., **47**(1999), 1513.
(37) 荒井正行・佐久間俊雄・岩田宇一・斎藤正弘, 材料, **50**(2001), 651-656.
(38) Evans, H. E., Mater. Sci. Eng. A, **120**(1989), 139.
(39) 荒井正行・岩田宇一・佐久間俊雄・斎藤正弘, 材料, **49**(2000), 912-918.
(40) 小川和洋・庄司哲雄・青木久彦・藤田範生・鳥越泰治, 日本機械学会論文集, **66**-647, A(2000), 1370-1376.
(41) Miller, R. A., and Lowell, C. E., Thin Solid Film, **95**(1982), 265.
(42) 高琳・加藤昌彦・中佐啓治郎・番匠映仁・西田秀高, 材料, **51**-1(2002), 95-100.
(43) 高琳・加藤昌彦・中佐啓治郎・番匠映仁・西田秀高, 材料, **51**-1(2002), 101-106.
(44) Wu, B. C., Chang, E, Chao, C. H. and Tsai, M. L., J. Material Science, **25**(1990),

1112.

(45) Wright, P. K. and Evans, A. G., Current Opinion in Solid State and Materials Science, **4**(1999), 255.

(46) Tawancy, H. M., Sridhar, N. and Abbas, N. M., J. Materials Science, **33**(1998), 681.

(47) Shillington, E. A. G. and Clarke, D. R., Acta Mater., **47**(1999), 1297.

(48) Newaz, G. M., Nusier, S. Q. and Chaudhury, Z. A., J. Eng. Mater. Tech., **120**(1998), 149.

(49) Cruse, T. A., Stewart, S. E. and Ortiz, M., J Eng. For Gas Turbine and Power, **110**(1988), 610.

(50) 武藤睦治・坂本勲・渡辺靖・西村高志, 溶接学会論文集, **7**(1989), 208-213.

(51) 大木基史・武藤睦治・東和田隆治・足立茂・高橋雅士, 材料, **46**(1997), 939-945.

第2章　溶射材の作製方法および
ひずみ計測方法

本研究では溶射皮膜のひずみ応答や疲労試験中の動的な表面ひずみ，また熱サイクル中の表面ひずみを計測し，力学的特性の評価やはく離の検出などを行う．従来から汎用的に用いられてきた抵抗線ひずみゲージではその様な対象への適用は不可能であるので，レーザスペックルを利用したひずみ計測法を用いた．レーザスペックルゲージ SSDG(Speckle Strain / Displacement Gauge)は完全非接触で高精度にひずみが計測できる新しい計測法であり．計測原理は山口[(1) (2)]により提案され，西川・小倉ら[(3)~(5)]が材料強度分野へ適用可能なシステムを開発，応用してきたものである．本章ではそのひずみ計測原理，計測システムについて述べるとともに，本研究への適用のために高温下での空気揺らぎの抑制法について述べる．

本章では，まず始めに 2.1 節において，溶射材の作製方法について述べる．次に，2.2 節においてレーザスペックルひずみ計測法について述べる．

2.1 溶射材の作製方法

2.1.1 供試材および試験片

遮熱コーティング材の基材に用いた供試材はオーステナイト系ステンレス鋼SUS304である．その化学成分，機械的性質をそれぞれ表2-1, 2-2に示す．常温において降伏応力や引張強度が比較的大きい供試材であり，常温においては繰返し初期から軟化し，893Kの高温下においては繰返し初期に顕著に硬化する供試材である．溶射皮膜単独の力学的特性・疲労特性評価，残留応力測定，皮膜コーティング鋼の疲労試験ならびに熱サイクル試験に用いた試験片については後出の第３章から第６章において詳しく述べるのでここでは詳細を省くが，いずれの場合も軸対称の中空あるいは中実の丸棒状基材を機械加工により作製，次節の溶射方法により表面に皮膜を形成させた．ただし，密着強度試験のみは平板へ溶射した．

Table 2-1 Chemical compositions of the substrate (SUS304) used in this study (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.04	0.45	1.74	0.033	0.023	8.64	18.27

Table 2-2 Mechanical properties of SUS304 used in this study

Yielding stress σ_y (MPa)	Tensile strength σ_B (MPa)	Hardness H_B
325	688	177

2.1.2 溶射粉末および溶射条件

本研究で用いた溶射粉末は表 2-3 に示したセラミックス溶射皮膜（Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$），ボンド溶射皮膜（NiCr, CoNiCrAlY）の４種類である．溶射前処理として基材にアルミナグリッド(WA#24)によるブラスト処理を行った．いずれの皮膜も大気雰囲気中プラズマ溶射(APS)としたが，CoNiCrAlY皮膜は減圧雰囲気中プラズマ溶射(LPPS)についても行った．セラミックス溶射皮膜およびボンド溶射皮膜についてのAPS, LPPS条件を表2-4に示す．ボンド溶射にはプラズ

マ溶射装置（メテコ 9MB，図 2-1）を，セラミックス溶射にはプラズマ溶射装置（プラズマダイン，図 2-2）を用いた．なお，APS の場合は図 2-1,2-2 に示す様な回転バイスに試験片をチャッキングし，LPPS の場合は図 2-3 に示す真空チャンバーの中に設置した回転バイスに試験片をチャッキングし溶射を行った．

Table 2-3　Chemical compositions of the spraying powders used in this study

	Al_2O_3 (Metco 105NS)	ZrO_2-8Y_2O_3 (Metco 204B-NS)	NiCr (Metco 43C-NS)	CoNiCrAlY (AMDRY 9951)
Chemical composition (mass%)	Al_2O_3, 1%SiO_2	ZrO_2, 8%Y_2O_3	Ni, 20%Cr	Co, 32%Ni, 21%Cr, 8%Al, 0.5%Y
Grain size (μm)	45～15	75～45	106～45	37～5

Table 2-4　Plasma-spraying conditions

		APS Metal alloy coating	APS Ceramics coating	LPPS Metal alloy coating
Pressure (MPa)		0.1	0.1	0.013
Arc current (A)		500	850	500
Arc voltage (V)		60	35	60
Arc gas	Ar (MPa)	0.69	0.41	0.69
	He (MPa)	—	0.62	—
	H_2 (MPa)	0.41	—	0.48
Spraying distance (mm)		150	100	360

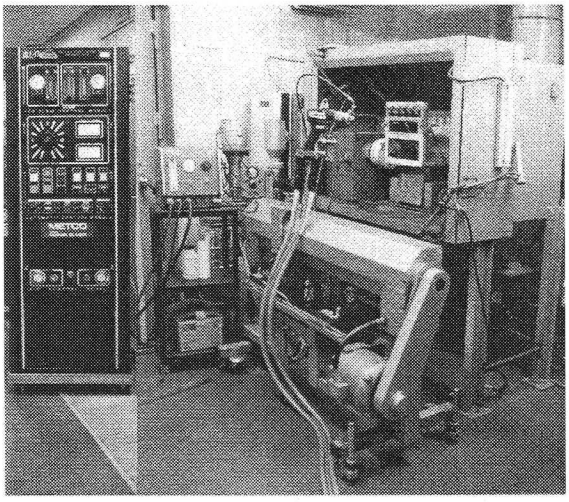


Fig.2-1 Bond coating spraying device (Metco 9MB)[6]

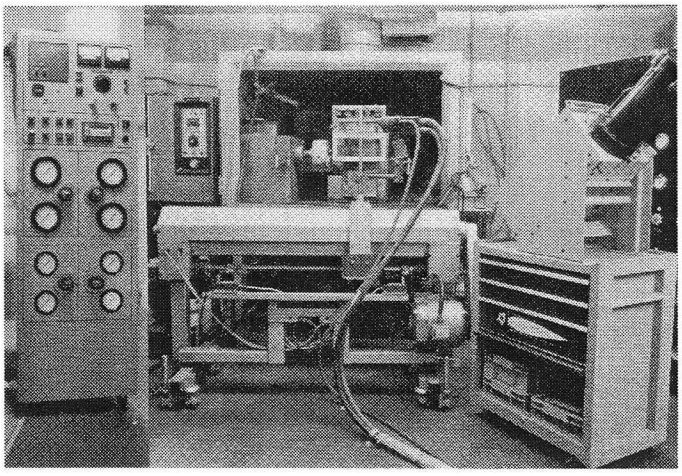


Fig.2-2 Ceramics coating spraying device (Plasma dyne)[6]

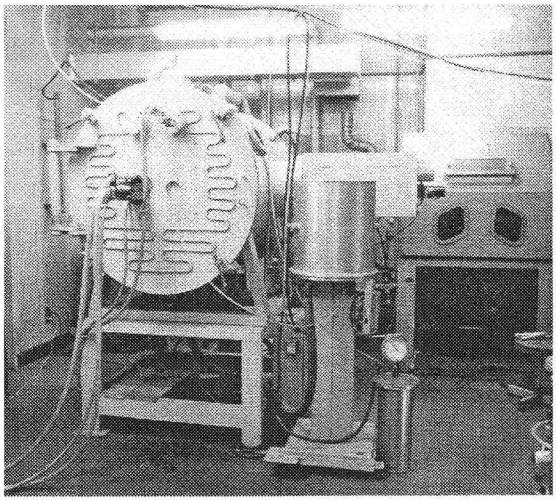


Fig.2-3 Vacuum chamber of the LPPS[6]

2.2　レーザスペックルひずみ計測

2.2.1　スペックルの発生・ひずみ計測原理

スペックルは，レーザ光を照射した粗面の各点からの散乱光が干渉しあうため，任意の観測位置において図 2-4 に示す様なランダムな斑点模様を呈する．

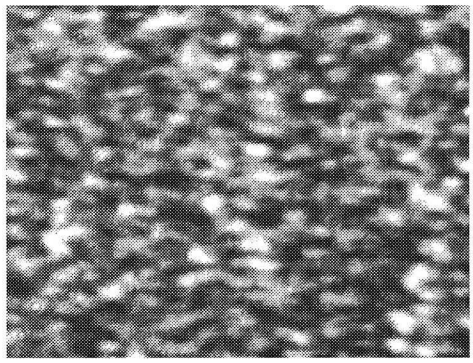


Fig.2-4　Speckle pattern

スペックルの主な性質を以下にまとめる．

1）表面の微小なひずみ／変位に高感度に反応する．

2）任意の位置で明瞭に観測可能である．

3）統計的な性質により物体表面の微視的な凹凸形状によらず，表面の巨視的なひずみ／変位に対応した移動を示す．

この様なスペックルが変形を起こす物体から発生しているときの物体表面のひずみ／変位とスペックル移動との関係を定量的に検討する．まず，図 2-5 に示す様に，計測対象表面に y, z 軸を含む座標系をとり，xy 平面内で x 軸に対し角度 θ_1，$-\theta_1$ の方向に観測面 1，xz 平面内で x 軸に対し角度 θ_2，$-\theta_2$ の方向に観測面 2 を設ける．また，２つの観測面において図 2-5 に示す様に Y, Z 軸をとる．ただし，θ_1, θ_2 は観測面と計測対象面の表面法線とのなす角であり，L_1, L_2 は計測部から各観測面までの距離である．各センサーにおけるスペックル移動量を A_1, A_2 とおく．また，3 つの軸方向への剛体並進を(η_x, η_y, η_z)，各軸まわりの剛体回転を右ネジの方向を正にして，それぞれ$(\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$とすると，物体表面に剛体変位（剛体並進，剛体回転）ならびにひずみが生じたときの観測面で観察される

スペックルの Y, Z 軸方向の移動($A_{1Y}, A_{1Z}, A_{2Y}, A_{2Z}$)について考える．図 2-5 の様な光学座標系では，観測面１の Z 軸方向のスペックル移動 A_{1Z} に寄与する物体側のパラメータには z 軸方向の並進，ひずみε_{yz}，y および x 軸周りの回転がある．また，Y 軸方向のスペックル移動 A_{1Y} に寄与する物体側のパラメータには y および x 軸方向の並進，ひずみε_{yy}，z 軸周りの回転がある．これらを定式化すると

$$A_{1Z}(\theta_1) = \eta_z+\Omega_y L_1 (1+\cos\theta_1) - \Omega_x L_1 \sin\theta_1 - \varepsilon_{zy} L_1 \sin\theta_1 \quad (2\text{-}1)$$

$$A_{1Y}(\theta_1) = -\eta_y \cos\theta_1 + \eta_x \sin\theta_1 + \Omega_z L_1 (1+1/\cos\theta_1) + \varepsilon_{yy} L_1 \tan\theta_1 \quad (2\text{-}2)$$

$$A_{1Z}(-\theta_1) = \eta_z+\Omega_y L_1 (1+\cos\theta_1) + \Omega_x L_1 \sin\theta_1 + \varepsilon_{zy} L_1 \sin\theta_1 \quad (2\text{-}3)$$

$$A_{1Y}(-\theta_1) = -\eta_y \cos\theta_1 - \eta_x \sin\theta_1 + \Omega_z L_1 (1+1/\cos\theta_1) - \varepsilon_{yy} L_1 \tan\theta_1 \quad (2\text{-}4)$$

同様に，観測面２についても

$$A_{2Z}(\theta_2) = \eta_z \cos\theta_2 - \eta_x \sin\theta_2 + \Omega_y L_2 (1+1/\cos\theta_2) - \varepsilon_{zz} L_2 \tan\theta_2 \quad (2\text{-}5)$$

$$A_{2Y}(\theta_2) = -\eta_y + \Omega_z L_2 (1+\cos\theta_2) - \Omega_x L_2 \sin\theta_2 + \varepsilon_{yz} L_2 \sin\theta_2 \quad (2\text{-}6)$$

$$A_{2Z}(-\theta_2) = \eta_z \cos\theta_2 + \eta_x \sin\theta_2 + \Omega_y L_2 (1+1/\cos\theta_2) + \varepsilon_{zz} L_2 \tan\theta_2 \quad (2\text{-}7)$$

$$A_{2Y}(-\theta_2) = -\eta_y + \Omega_z L_2 (1+\cos\theta_2) + \Omega_x L_2 \sin\theta_2 - \varepsilon_{yz} L_2 \sin\theta_2 \quad (2\text{-}8)$$

式(2-1)～(2-8)がスペックルの基本式である．以下にこれらの式に基づいて垂直ひずみε_{yy}の計測手法について述べる．

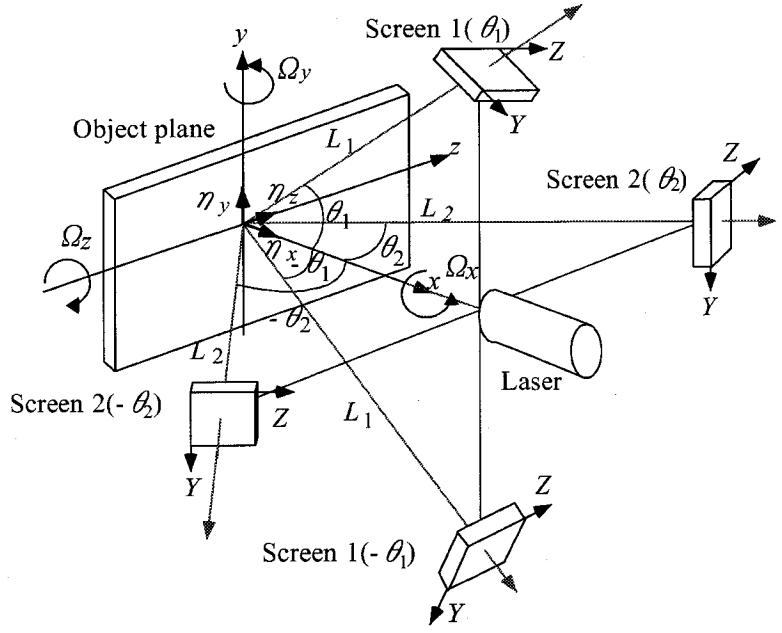


Fig.2-5　Coordinate system for the speckle measurement

式(2-1)～(2-8)より分かる様に，スペックル移動量は計測対象の平行移動，回転，ひずみの各成分に比例するが，それぞれの比例定数は異なる．しかし，相対する位置の２個のイメージセンサー（θ, $-\theta$方向）の，それぞれのスペックル移動の差分をとることにより，ひずみ成分を分離することができる．ひずみε_{yy}を計測する場合，図 2-5 のセンサー1 の，Y 軸方向のスペックル移動量 $A_{1Y}(\theta)$, $A_{1Y}(-\theta)$の差分をとることにより，他のひずみ等の影響を受けず独立に測定できる．

$$\Delta A_{1Y} = A_{1Y}(\theta_1) - A_{1Y}(-\theta_1) = 2\eta_x \sin\theta_1 + 2\varepsilon_{yy} L_1 \tan\theta_1 \tag{2-9}$$

ここで面外変位η_xが小さく，

$$|\eta_x| << |\varepsilon_{yy}| \frac{L_1}{\cos\theta_1} \tag{2-10}$$

が成り立つ場合，y 方向ひずみε_{yy}は次式で求められる．

$$|\varepsilon_{yy}| = \frac{|\Delta A_{1Y}|}{2L_1 \tan\theta_1} \tag{2-11}$$

ここで式(2-10)は L_1 が面外変位η_xに対して十分大きい場合成立する条件である．本論文第３章，５章の引張圧縮試験（ポアッソン比の影響）に対しては，面外変位 $|\eta_x|$ は $|\varepsilon_{yy}|L_1 / cos\theta_1$ の 2%以下の値となり，第６章の熱サイクル条件（熱膨張の影響）では，5%以下の小さな値である．

2.2.2 き裂開口変位によるスペックル変位

前述の様に物体表面に一様ひずみが生じる場合，無数に発生するスペックルもまた一様に移動・変形する．しかし，き裂が存在する場合，表面の変位はき裂をまたぐ 2 領域で異なる．そのため，スペックルは図 2-6 に示す様に，領域 A のみの反射光が干渉し生じるもの(a)，領域 B のみの反射光が干渉し生じるもの(b)，領域 A と領域 B からの反射光が干渉し生じるもの(c)の 3 種類が存在し，それらが重畳した形となっている．図 2-5 においてき裂面が xz 平面に存在する場合について考えると，モード I き裂開口量変位はひずみε_{yy}と同方向の変位であるから，式(2-2)に示される観測面１の Y 軸方向のスペックル変位 A_{1Y}に含まれることになる．ここで開口量をΔd, 標点間距離を d とおくと，A_{1Y}は次の様になる．

$$\begin{aligned} A_{1Y}(\theta_1) = \; & -\eta_y cos\theta_1 + \eta_x sin\theta_1 + \Omega_z L_1 (1+1/cos\theta_1) \\ & + \varepsilon_{yy} L_1 tan\theta_1 + (\Delta d/d) L_1 tan\theta_1 \end{aligned} \tag{2-12}$$

$$A_{1Y}(-\theta_1) = -\eta_y \cos\theta_1 - \eta_x \sin\theta_1 + \Omega_z L_1 (1+1/\cos\theta_1)$$
$$- \varepsilon_{yy} L_1 \tan\theta_1 - (\Delta d/d) L_1 \tan\theta_1 \qquad (2\text{-}13)$$

き裂によって分けられる 2 つのビーム照射領域（半円形）の代表点を各半円の重心とし，この 2 点を標点とする干渉であると仮定して考えると幾何学的関係より標点間距離（平均粗点間距離）d とビーム径 D の関係は次の様になる．

$$d = D\cos\alpha \qquad \text{ただし，} \alpha = \sin\alpha\cos\alpha + \pi/4$$
$$= 0.4244D \qquad (2\text{-}14)$$

式(2-12),(2-13)の差分をとると

$$\Delta A_{1Y} = A_{1Y}(\theta_1) - A_{1Y}(-\theta_1) = 2\eta_x \sin\theta_1 + 2\varepsilon_{yy} L_1 \tan\theta_1 + 2(\Delta d/d) L_1 \tan\theta_1 \qquad (2\text{-}15)$$

となる．ここで式(2-9)同様に η_x 項の影響は他項より小さいため，ひずみ ε_{yy} によるスペックル変位とき裂開口変位 Δd によるスペックル変位が観測面 1 で観測されることになる．通常 ε_{yy} より $\Delta d/d$ の方が大きいので，計測領域にき裂が発生した場合，スペックル変位量が急激に大きくなることになる．

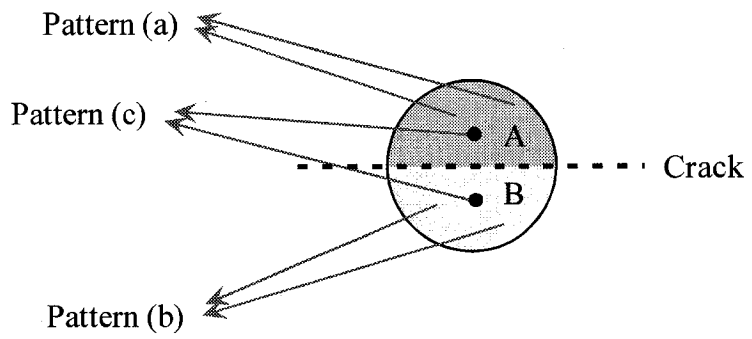


Fig.2-6　Laser spot on a crack

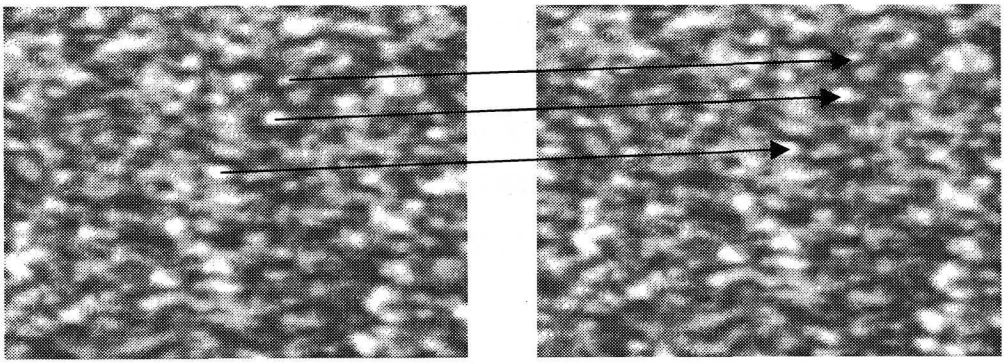
2.2.3　スペックル移動量の解析法

負荷を受けレーザ照射域がひずむと，これに対応してスペックルパターンも変位する．負荷前と負荷後の画像を画像ボードによりコンピューターにそれぞれ取り込んだ様子を図 2-7 に示す．この 2 つの画面間でのスペックル移動量をマッチング法を用いて求める．マッチング法は移動前後のスペックル画像（比較ウィンドウ）を少しずつずらしながら画像間の残差和を求め，それが最小になる位置からスペックル移動ベクトルを検出する方法である．すなわち，移動前後の画像中における比較ウィンドウ内のスペックル強度分布を $I_1(X, Y)$, $I_2(X, Y)$

として，次式の残差和 $D(u, v)$を最小とする(u, v)を求め，スペックルの移動量を評価する．

$$D(u,v)=\frac{1}{N}\sum_{X}\sum_{Y}\left|I_1(X,Y)-I_2(X+u,Y+v)\right| \tag{2-16}$$

N:　比較画素数



(a) Before loading　　(b) After loading

Fig.2-7　Speckle displacement

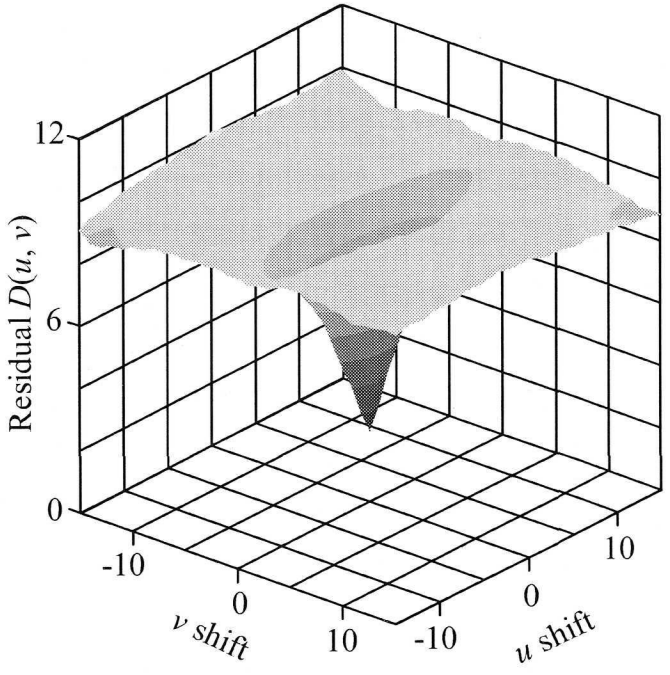


Fig.2-8　Relationship between the speckle displacement and the sum of residuals

この上下あるいは左右への(u, v)に対する残差和$D(u, v)$の変化，すなわち画像の一致の度合いを図2-8に示す．残差和が最小になったとき，移動前と移動後とのスペックル強度分布が最も一致したことになる．ただし，式(2-16)では，1画素間距離を最小単位として整数移動画素数(u, v)が計算される．さらに1画素以下のスペックル移動量を次の様に求めた．最小の残差和$D(u, v)$とその前後2画素の残差和$D(u, v-2)$, $D(u, v-1)$, $D(u, v+1)$, $D(u, v+2)$を通過する2次曲線および$D(u-2, v)$, $D(u-1, v)$, $D(u+1, v)$, $D(u+2, v)$を通過する2次曲線を求め，各々の頂点位置を非整数移動画素数(u_0, v_0)とした．

この様なスペックルパターンは大ひずみや大変形に対してはその様相を大きく変えるので，この様な同一パターン探索は適用できなくなる．そこで，ここでのスペックル変位計測は微小ひずみに対して行い，全ひずみはそれらの累積として求めた．

2.2.4 ひずみ計測システムとそのひずみ精度

前節までで述べたスペックル法によるひずみ計測手法を用い，パーソナルコンピュータをベースとするオンラインひずみ計測システムを構築した．照射レーザとしてはHe-Neレーザ（日本科学エンジニアリング，波長λ=632.8nm，出力5mW）を用いた．このレーザビームを試験片の計測面に対し垂直に照射し，スペックル画像を発生させた．スペックル画像はカラーCCDカメラ(東芝IK-SM40，撮像素子1/4インチ，水平768画素×垂直494画素）を用いて採取し，640画素×480画素×3のメモリを有する画像ボード（サイバーテック，CT-3001）を介しパソコンに取り込んだ．ただし，He-Neレーザは赤色単色であるので，計算に使用した画像はR（赤）成分のみである．荷重データの採取は，荷重出力端子から出力される信号をAD変換ボード（マイクロサイエンス（株），MFU-583PCI，12ビットADコンバータ）を用いてパソコンに取り込んだ．画像の採取，荷重信号の採取，スペックルの変位量解析のプログラムはC言語により作成した．

開発したシステムの有効性を調べるため純アルミ試験片の単軸引張負荷下における弾性ひずみ計測を行い，レーザスペックルひずみと箔ひずみゲージによるひずみを比較した．試験片の形状を図2-9に示す．レーザスポット径は1.0mmとした．試験片への負荷には電気・油圧サーボ疲労試験機（Servo Pulser，島津製

作所，容量 50kN）を用いた．スペックルひずみ計測の光学系の配置は図 2-10 に示す通りであり，計測面に対してレーザビームを垂直に入射し，CCD カメラを入射光に対して上下 30° 方向（θ=±30°），距離 L=163mm の位置に配置した．なお，式(2-11)の分子の最小識別可能単位が一画素の寸法に等しいとすると，本実験では画素寸法 5.7μm，計測角度θ_1=30°，計測距離 L_1=163mm であるので，ε_{yy} の分解能は 61×10^{-6} となる．

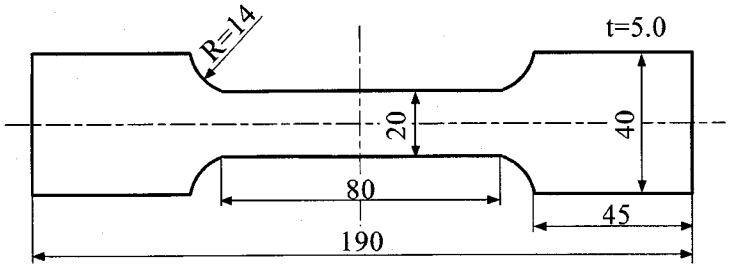


Fig.2-9　Shape and dimensions of the specimen used in this study

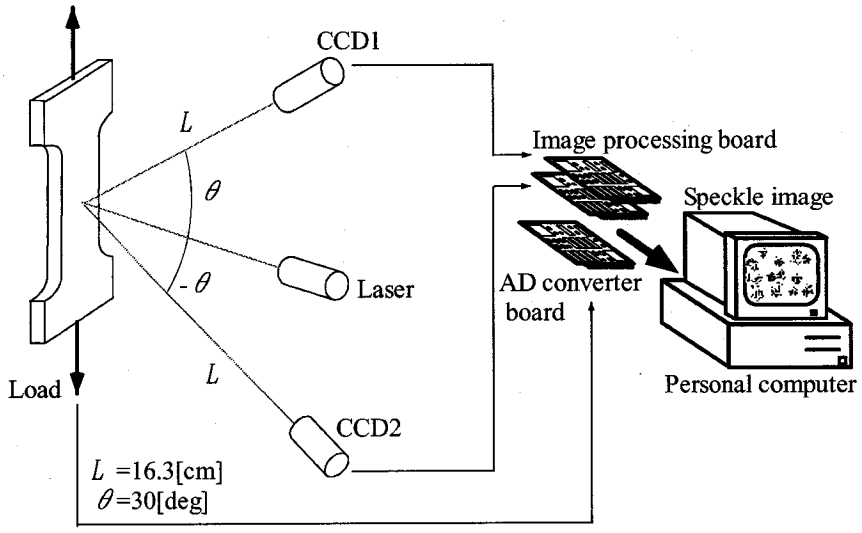


Fig.2-10　Speckle strain measurement system

弾性ひずみ計測の結果得られた応力ーひずみ曲線を図 2-11 に示す．図の様にレーザスペックルひずみと箔ひずみゲージによるひずみがほぼ一致していることが分かる．また，レーザスペックルにより得られたヤング率は E=68.5GPa であった．純アルミニウムのヤング率 E=70.5GPa[(7)]と比較するとその値に近いものであり，スペックルひずみ計測システムは十分な精度があることを確認できる．

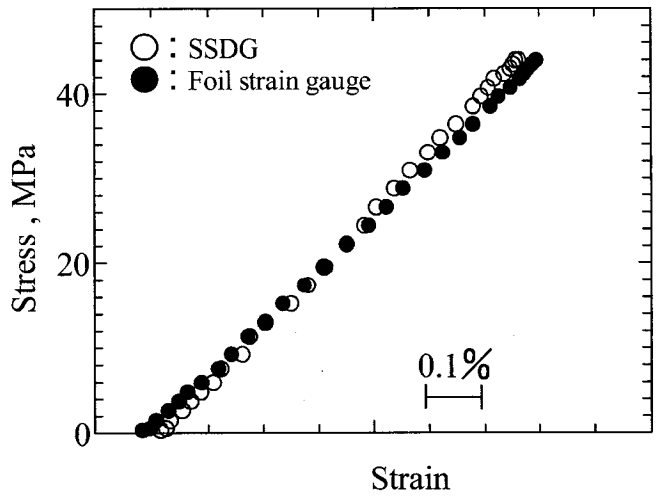


Fig.2-11　Elastic stress-strain relationship in an aluminum specimen

2.2.5　高温下における空気揺らぎ

高温下における計測では空気揺らぎがひずみ計測誤差となる．本実験では熱対流を抑制し空気揺らぎを減少させるため，試験片周囲を小さな箱で覆い前面のガラス窓越しに計測を行った．図 2-12 は 873K における各時刻におけるε_y計測時の空気揺らぎによるひずみ計測誤差量を示したものである．箱を導入することによって 873K においてのひずみ計測誤差は 100×10^{-6} 以下となっており精度良くひずみ計測が可能である様子が分かる．次に，さらに高温の 1473K 下における空気揺らぎを図 2-13 に示す．この温度においてその誤差は 200×10^{-6} 以下となっている様子が分かる．この様な超高温下においても精度良くひずみを計測できることが分かった．

最後に，表面処理について簡単に述べておく．セラミックス溶射皮膜（特に Al_2O_3 セラミックス）は光透過率が大きいためレーザが内部に透過する．内部からの乱反射によって発生したスペックルが計測誤差となるため，本研究ではセラミックス層表面に酸化マグネシウムを蒸着処理し，レーザの透過を防いだ．この処理はまたスペックル像のコントラスト向上のためにも有益なものであった．なお，酸化マグネシウム層の膜厚とヤング率は極めて小さいため負荷応力の負担などはゼロに等しい．

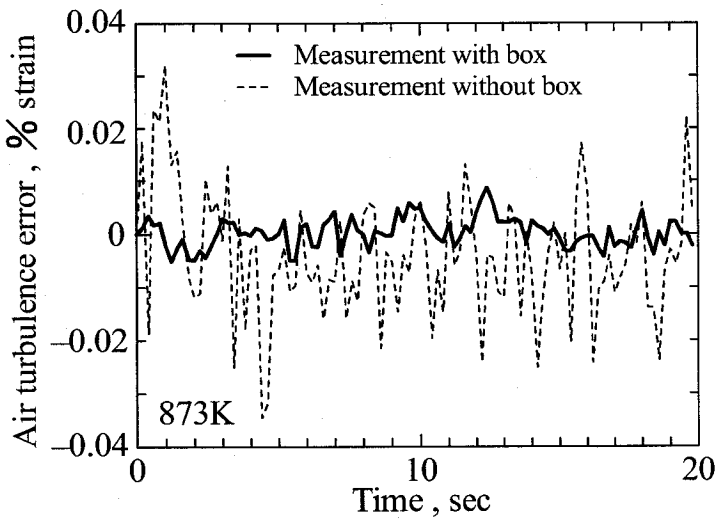


Fig.2-12 Air turbulence error in the strain measurement at 873K

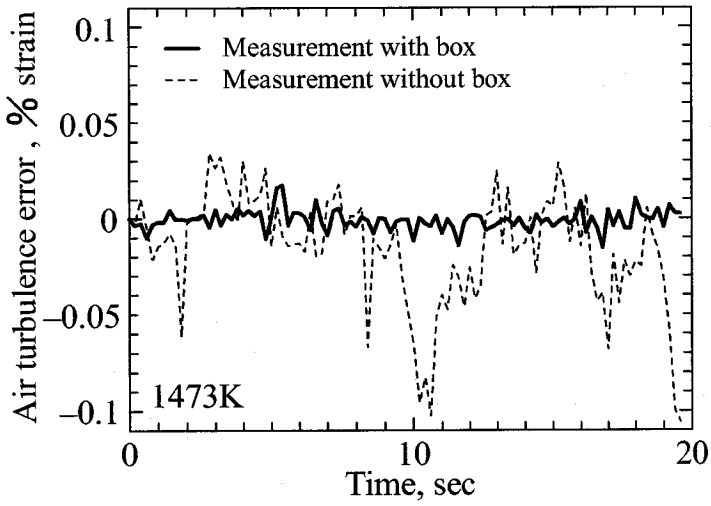


Fig.2-13 Air turbulence error in the strain measurement at 1473K

参考文献

(1) 山口一郎・町田孝久, 非破壊検査, **30**-8(1981), 564-570.

(2) Yamaguchi. I., Optical Eng., **21**-3(1982), 436-440.

(3) 西川　出・小倉敬二・山上正文・桑山健太郎, 材料, **43**-493(1994), 1290-1296.

(4) 小倉敬二・西川出, 機械の研究, **47**-10(1995), 1034-1039.

(5) Ogura, K., Nishikawa, I. and Waki, H., Proc. Int. Conf. Advanced Technology in Experimental Mechanics '99, (1999), 617-622.

(6) 高エネルギー溶射研究センター, 大阪大学溶接工学研究所, (1990), 26-27.

(7) 機械材料学, 日本材料学会, (1991), 278.

第３章　プラズマ溶射皮膜の力学的特性

3.1 緒　言

高温環境下で基材金属の温度を低下させる遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating : TBC)としてのセラミックス溶射皮膜処理は有効な方法である．この遮熱コーティングはプラズマ溶射により作製されるのが一般的である．プラズマ溶射皮膜はその特徴的な積層製膜過程のため，一般の焼結セラミックスや金属材料とは大きく異なる力学的特性となる．従って，遮熱コーティングを施した金属材料の強度評価を行う際，溶射皮膜自身の機械的特性を明らかにすることは極めて重要である．しかし，これまでのセラミックス溶射材に関する研究は被覆した部材としての強度を測定，検討したものがほとんどであり，溶射皮膜自体の機械的特性に関する報告[(1)~(7)]は数少ない．これらの研究では複合はりと仮定して基材と一体化したまま測定したもの，あるいは皮膜を基材から分離した場合でも厚膜（約 0.6～3mm 厚）に対して測定されたものであり，いずれも限られた条件で得られたものであった．溶射皮膜の様に積層過程中の冷却速度に組織構造が依存する材料では，実機で用いられている膜厚での力学的特性の把握が重要であるが，それについては昨年報告[(7)]されたところである．また，溶射皮膜の疲労強度研究に関しては，Socie[(5) (6)]らが厚膜（1.25mm）について報告しているのみである．この様に溶射皮膜のその独特の力学的特性や疲労特性はほとんどの皮膜について明らかになっていないのが現状である．

本章では，セラミックスコーティングとして用いられる ZrO_2-$8Y_2O_3$, Al_2O_3 溶射皮膜およびボンドコーティングとして用いられる CoNiCrAlY, NiCr 溶射皮膜についてその力学的特性・疲労特性を明らかにすることとした．基材と独立して，しかも実機で用いられているオーダーの膜厚（300μm）での特性を調べるため，ハイブリッド基材の標点部のみを部分溶融除去することにより作製する試験片を開発する．なお，遮熱コーティングを施された部材が加熱される際，遮熱コーティングは基材より高い温度に曝されており，皮膜は基材から圧縮の拘束力を被ることが知られていること[(6)]，ならびに実験の容易さもあり，本研究で

は主として圧縮負荷に対する機械的特性を調べることとした.

最後に，各溶射皮膜の密着強度についても測定した．密着強度測定法は様々提案[8]~[10]されているが，本研究では最も一般的な引張試験法[11][12]で行った.

3.2 試験片および実験方法

3.2.1 皮膜単独試験片作製方法

セラミックスコーティングとして用いられる ZrO_2-$8Y_2O_3$, Al_2O_3 溶射皮膜およびボンドコーティングとして用いられる NiCr, CoNiCrAlY 溶射皮膜それぞれの皮膜単独試験片を作製した．使用した溶射粉末および溶射条件は表 2-3, 2-4 に示した通りである．溶射は大気雰囲気中溶射(APS)としたが，CoNiCrAlY については減圧雰囲気中溶射(LPPS)も行った．試験片はネジエンドタイプで標点部が円筒状の単軸試験片とした．試験片の作製手順を図 3-1 に示す．まず，図 3-1(a)に示す様に軟鋼円筒の両端にネジを有するステンレス鋼円錐台中空治具を圧入して，試験片基礎部を作製する．次に，図 3-1(b)に示す様に，この試験片基礎部に，アルミナグリッド(WA#24)でブラスト処理後，皮膜を溶射する．最後に，化学研磨溶液（HNO_3:H_20=1:1）で軟鋼円筒のみを溶融除去することにより，図 3-1(c)

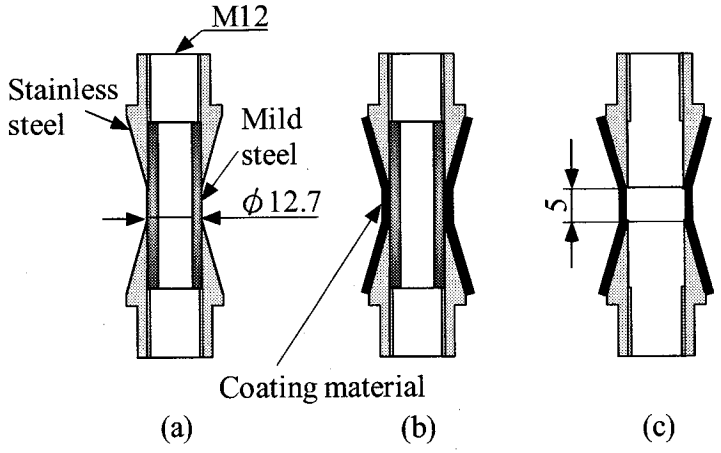


Fig.3-1 Manufacturing procedure of the coating specimen used in this study:
(a) mild steel tube with stainless steel ends before spraying,
(b) as sprayed, (c) after dissolving out the mild steel tube

に示す様なネジエンドを有する溶射皮膜試験片を得た．なお，酸化物系セラミックス（ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3）の場合，耐酸性が非常に強く，硝酸溶液温度は沸点でない限り反応しないので，常温にて溶融を行った．また Cr を含む金属（NiCr, CoNiCrAlY）の場合も不動態皮膜（1～3nm）の形成により耐酸性が非常に強いことは一般に知られており，これら皮膜は溶液と反応することはなかった．

溶射皮膜の膜厚は 300μm とした．なお，図 3-1(c)において皮膜平行部両端でステンレス治具と皮膜が一体になっているため，皮膜は半径方向への自由変形が拘束されているが，試験片平行部長さ 5mm に対して膜厚 0.3mm であり，ひずみ計測部（平行部中央）でのその影響は小さいと考えられる．また，この様な肉厚が薄く長い円筒を圧縮する場合座屈が懸念されるが，オイラーの公式より求めた座屈荷重は試験荷重より十分大きいことを確認している．

3.2.2 実験方法

溶射皮膜の単軸応力－ひずみ応答を調べるため単調圧縮負荷試験ならびに繰返し圧縮疲労試験を行った．なお，一部の皮膜については引張負荷試験も行った．試験片の負荷には電気・油圧サーボ疲労試験機(島津 Servo Pulser,±2kN)を用いた．単調負荷試験での負荷速度は 5MPa/sec とし，繰返し試験では片振り圧縮（応力比 R = - ∞），繰返し速度 10Hz，正弦波の荷重制御とした．試験温度は常

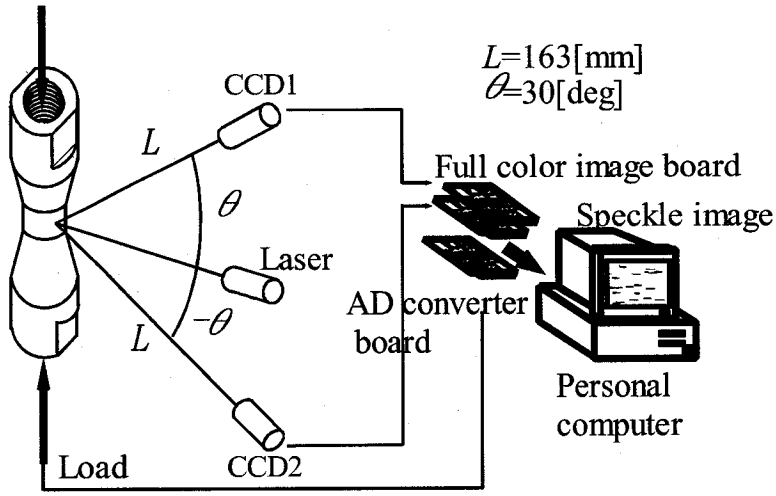


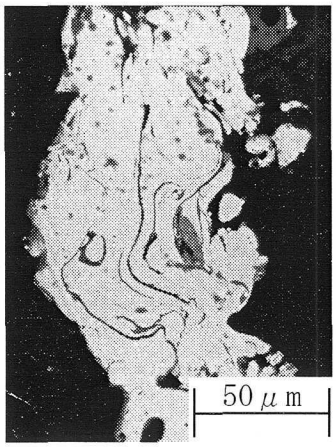
Fig.3-2 Schematic illustration of the SSDG system

温とした．試験片縦断面の観察には走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子JSM-5310LV)を用いた．試験中の表面ひずみ計測には非接触で高精度の微小ひずみ計測が可能であるレーザスペックルゲージ(SSDG, Speckle Strain / Displacement Gauge)を使用した．計測システム等は第２章で述べた通りであり，この際ひずみ計測の標点距離（レーザスポット径）は 1mm とした．実験装置の模式図を図 3-2 に示す．

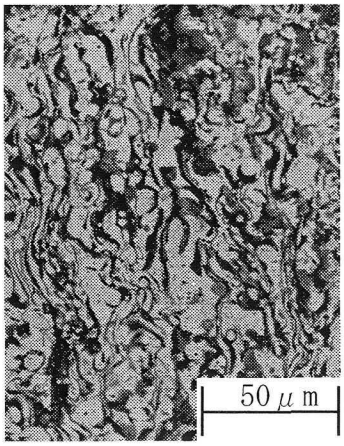
3.3 組織構造

組織構造を調べるため SEM により溶射皮膜の断面観察を行った．金属合金皮膜（CoNiCrAlY, NiCr）およびセラミックス溶射皮膜（ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3）の断面の様子をそれぞれ図 3-3, 図 3-4 に示す．なお，図中での皮膜積層方向は左右方向，負荷方向は上下方向である．まず，金属合金皮膜について見ると，大気中で溶射した CoNiCrAlY(APS), NiCr 皮膜は酸化物（図中で黒く見える部分）を巻き込んだ積層粒子構造となっている．一方，減圧雰囲気中で溶射した CoNiCrAlY(LPPS)皮膜は，酸化物がほとんど見られず，欠陥の少ない緻密な組織構造となっている．次に，セラミックス皮膜について見ると，ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜では大きな線状欠陥が認められるのに対して Al_2O_3 皮膜では比較的欠陥の少ない緻密な組織構造となっている．

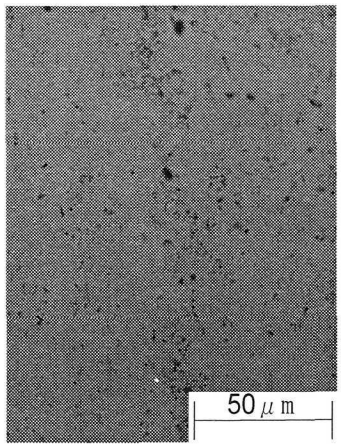
これら皮膜の空孔率と溶射粉末の平均粒径との関係を図 3-5 に示す．空孔率は吸水率を測定して求めたものである．ただし，ここで空孔と称するもののほとんどはき裂に似た粒界の隙間を意味している．図 3-5 を見ると例えば ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜の場合，空孔率は約 12%であり非常にポーラスであることが分かる．この値はこれまでに報告されている値[2]とも同程度である．また，同一材料については粉末粒径が大きくなるほど空孔率も大きくなることが報告されている[2]．粉末粒径が大きいほど扁平粒子同士の接触面積が小さくなるため，凝固時に雰囲気の巻き込みが多くなり，欠陥・空孔が増えることが原因と考えられる．また，図を見ると CoNiCrAlY(APS)皮膜より CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の方が空孔率が小さいことが分かる．このことから減圧溶射によって雰囲気の巻き込みが少なく欠陥の少ない緻密な膜が作製されたことが確認できる．これら溶射条件・溶射粉末粒径の相違により上述の様な組織構造の違いが生じたものと考えられる．



(a) NiCr

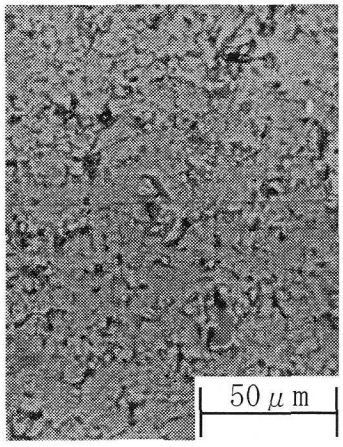


(b) CoNiCrAlY(APS)

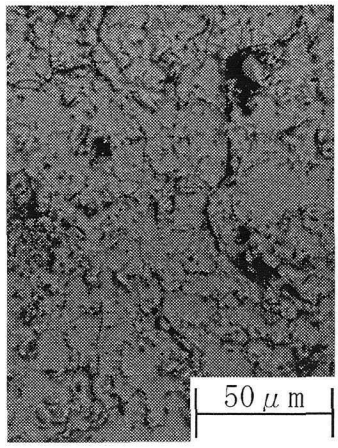


(c) CoNiCrAlY(LPPS)

Fig.3-3 Microscopic observations in the longitudinal-sections of metal alloy-sprayed coatings



(a) Al_2O_3



(b) ZrO_2-$8Y_2O_3$

Fig.3-4 Microscopic observations in the longitudinal-sections of ceramics-sprayed coatings

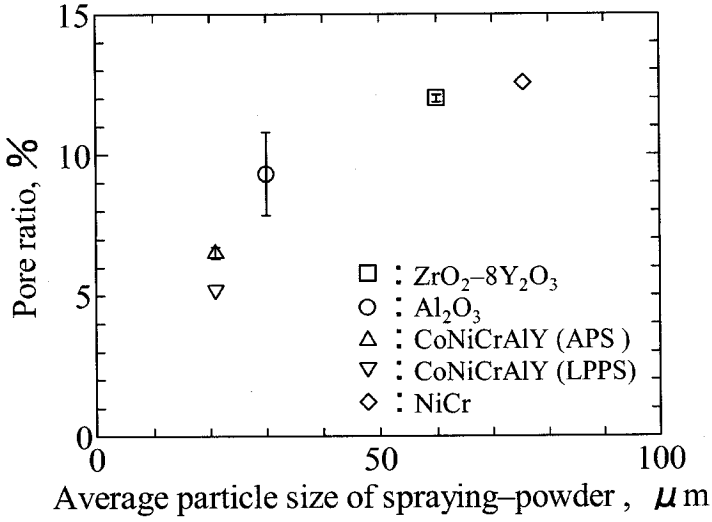


Fig.3-5 Relationship between the pore ratio and the average particle size of each spraying-powder

3.4 引張強度

各皮膜の引張試験を行い，引張強度を測定した．なお，皮膜平行部（皮膜部分）で破壊した試験片のみをデータとして採用している．得られた引張強度 σ_B を表 3-1，図 3-6 に示す．表 3-1 中には参考までに焼結セラミックスの曲げ強度[13]も併せて示している．図 3-6 は前節で測定した空孔率との関係を示している．図より CoNiCrAlY(APS)皮膜より CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の方が引張強度が大きいことが分かる．これは前節で述べた通り LPPS により雰囲気の巻き込みが少なくなることによって空孔（欠陥）が少なくなったためと考えられる．また，APS で作製した合金皮膜（NiCr, CoNiCrAlY(APS)皮膜）に関しては，一般構造用鋼（500MPa 以上）と比較して小さな値となっている．また，セラミックス皮膜（Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜）の値を，それぞれ焼結セラミックスの曲げ強度と比

Table 3-1 Strengths of coating materials (MPa)

	ZrO_2-$8Y_2O_3$	Al_2O_3	CoNiCrAlY (APS)	CoNiCrAlY (LPPS)	NiCr
Sprayed coatings	<30	30	120	>200	30
Sintered materials	1000	500			

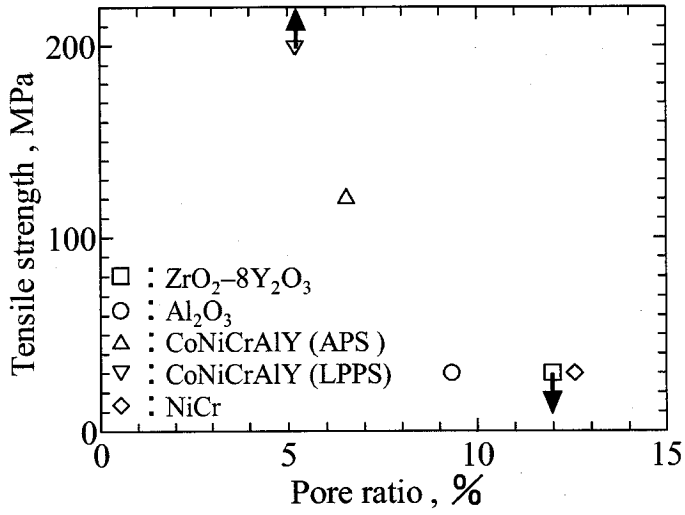
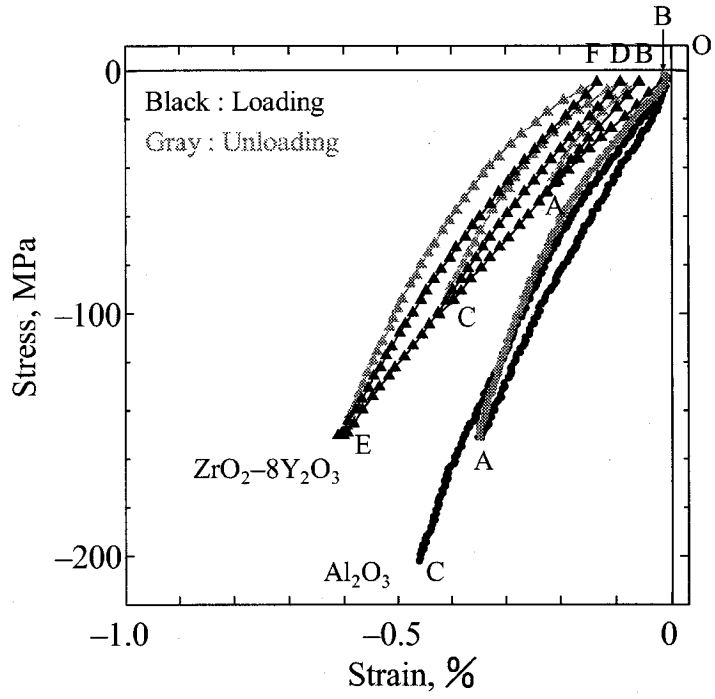


Fig. 3-6 Relationship between the pore ratio and the tensile strength of each spraying-powder

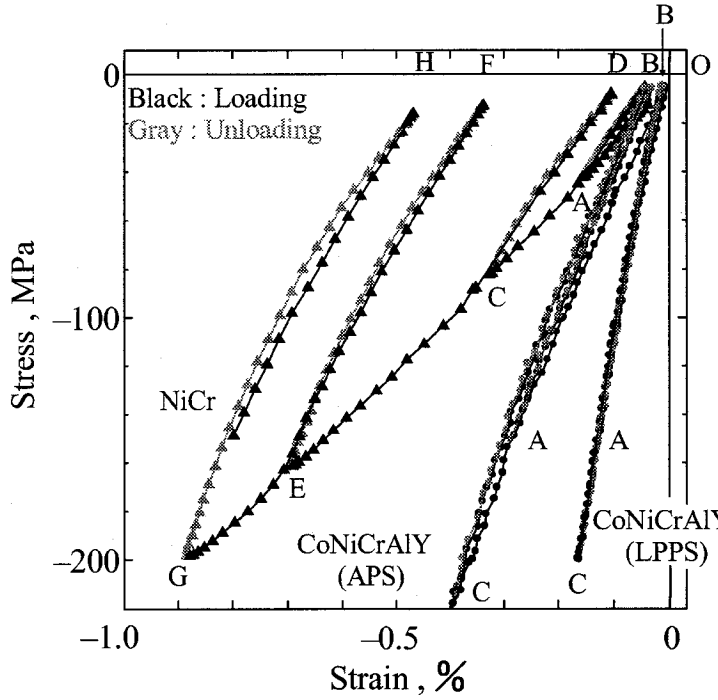
較すると，１桁以上小さな値であることが分かる．この様にセラミックス皮膜の強度が非常に小さく，ボンド皮膜では APS で作製したものはその強度が小さく，LPPS で作製したものは比較的高強度であることが分かった．

3.5 圧縮応力－ひずみ応答

ZrO_2-$8Y_2O_3$, Al_2O_3 皮膜および CoNiCrAlY, NiCr 皮膜試験片の常温下における圧縮変形挙動の典型例をそれぞれ図 3-7(a), (b)に示す．試験片の負荷方法は以下の通りである．まず，O から A まで圧縮荷重を負荷し，その後 B まで除荷した．その後 C まで圧縮荷重を負荷し，D まで除荷した．同様の操作を繰返し段階的に負荷を増加させた．ただし，図が煩雑になるのを避けるため，A 点の応力は非線形性が小さいと思われる皮膜(Al_2O_3, CoNiCrAlY)に対しては-150MPa とし，非線形性が大きいと思われる皮膜(ZrO_2-$8Y_2O_3$, NiCr)に対しては約-50MPa とした．その後の負荷応力（C, E, G 点での応力）は概ね-50MPa 刻みで増加させた．図より溶射粉末粒径の大きな NiCr, ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜の非線形性が大きく，粒径の小さな Al_2O_3, CoNiCrAlY(APS) 皮膜では非線形性も小さいことが分かる．また，CoNiCrAlY(LPPS)皮膜は，非線形性がほとんど無く，ほぼ弾性変形をするとともに弾性率も CoNiCrAlY(APS)皮膜より大きいことが分かる．



(a) Ceramics coatings



(b) Metal alloy coatings

Fig. 3-7 Compressive stress-strain responses of plasma-sprayed coatings at room temperature

ここで非線形性が大きいNiCrおよびZrO_2-8Y_2O_3皮膜について詳細に応力－ひずみ応答を調べてみる．未負荷応力域に初めて負荷を与えた場合の応力－ひずみ曲線を初期負荷線，ゼロ応力に向かって除荷する場合の応力－ひずみ曲線を除荷線，すでに負荷を被った応力域に再び負荷を与える場合の応力－ひずみ曲線を再負荷線と呼ぶことにする．図3-7(a)(b)のNiCrおよびZrO_2-8Y_2O_3皮膜の結果を見ると初期負荷時には初期負荷線 OA に示す様にほぼ線形な変形挙動を呈するが，除荷した際には同じ線上をたどるわけではなく，より勾配の大きな除荷線 AB 上をたどり永久ひずみを残す．除荷線 AB の勾配は除荷直後に大きく，除荷とともに小さくなる傾向にある．再負荷時には除荷線 AB 近傍の再負荷線 BC を通り，これまでに受けた最大圧縮応力を超えると初期負荷線 OA の延長上をたどり変形量が大きくなる．その後，段階的に負荷を増加させた際も同様の変形挙動を呈している．すなわち皮膜は応力履歴を記憶しており圧縮負荷を与えることによって永久ひずみが残留するとともに除荷・再負荷時の変形抵抗が増加している様子が分かる．これは Socie[5] [6]らが報告している単軸圧縮負荷に対する非線形応力－ひずみ応答と同様の変形挙動であった．

3.6 変形機構

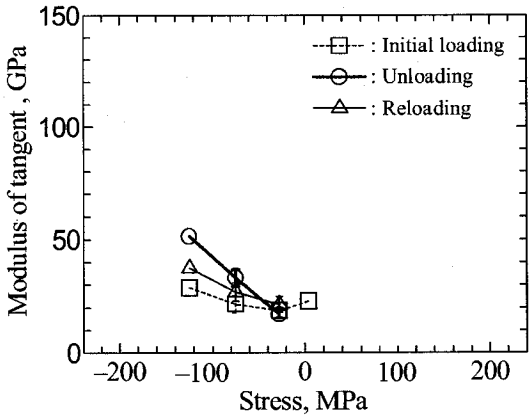
前節で述べた変形挙動は一見，弾塑性変形に似ているが初期負荷時において既に除荷時より変形抵抗が小さいこと，ならびに除荷・再負荷線が上に凸の曲線になることなどから，単純な弾性・塑性変形ではないことが分かる．3.3 節で述べた様に溶射皮膜は多欠陥で多空孔な扁平粒子の積層構造であった．また，後述するがゼロ応力付近での応力－ひずみ応答の勾配が焼結セラミックスや一般合金のヤング率と比較して非常に小さい（例えばZrO_2-8Y_2O_3，Al_2O_3皮膜の場合1桁小さい）ことから，これら溶射皮膜の応力－ひずみ挙動を支配するのは扁平粒子自体の変形ではなく，扁平粒子同士のすべりや扁平粒子間に存在する空孔の収縮が原因と考えられる．Socie[5] [6]らは扁平粒子同士のすべり，圧密によってこれらの変形挙動を説明している．すなわち(1)空孔の収縮により応力が増加するに従って変形抵抗が大きくなる挙動，(2)すべりにより応力が増加するに従って変形抵抗が小さくなる挙動，主にこの２つのメカニズムが組合わさり，皮膜の変形挙動が決定されたものと考えられる．初期負荷時には空孔の収縮と

粒子のすべりが重畳し，両者の非線形性が打ち消し合う様に働き，非線形性が小さくなったものと考えられる．除荷時には一度すべりを起こした粒子の逆方向へのすべり量が小さく，空孔の膨張による変形が支配的となり，上に凸の曲線となったと考えられる．再負荷時にも除荷時と同様に空孔の収縮が支配的であるが，これまでに被った最大圧縮応力を超えると再び粒子のすべり量が大きくなり，初期負荷線と連続したものと考えられる．溶射粉末の粒径が小さいほど，また，減圧溶射によって緻密な皮膜を作製するほど線状欠陥や空孔が少なくなるため，これら２つのメカニズムによる非線形性が小さくなったものと考えられる．

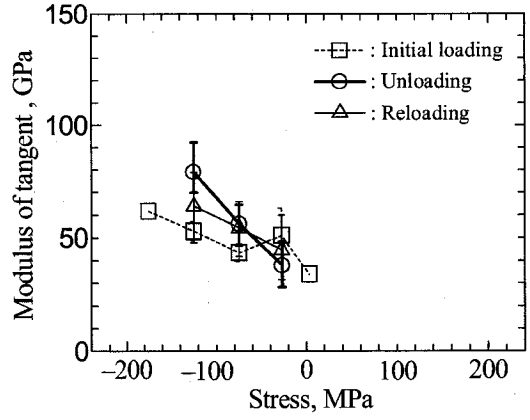
3.7 コンプライアンス

得られた応力－ひずみ曲線の傾きである接線係数あるいはその逆数であるコンプライアンスについて定量的に検討する．初期負荷，除荷，再負荷線の各応力における接線係数（$M=\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\varepsilon$）を図 3-8(a)～(e)に示す．なお，一部の図には引張負荷によって得られたものも併せて示している．まず，全体的な傾向として，NiCr 皮膜の初期負荷線を除いて，全ての材料で圧縮応力が増加すると M の値が増加，すなわちコンプライアンス（$C=1/M$）の値が低下している．これは応力－ひずみ曲線が上に凸の曲線となっていることを意味する．また，除荷線において M 値の応力に対する変化が大きく，初期負荷線において変化が少ないことから，3.5 節で述べた様に初期負荷線の非線形性は小さく，除荷線では上に凸な非線形性が顕著であることが確認できる．

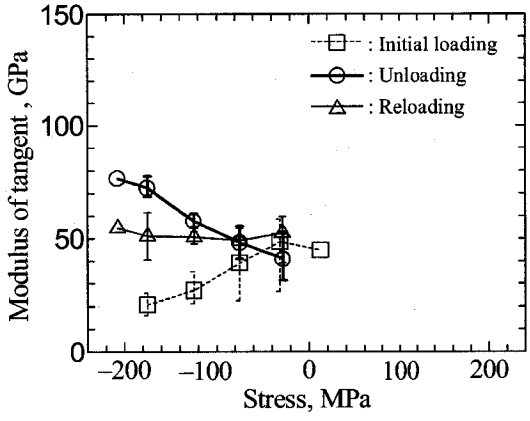
次に，NiCr 皮膜の初期負荷線のみ他と傾向が異なるので初期負荷線の測定結果を詳細に比較する．Al_2O_3, CoNiCrAlY 皮膜では圧縮応力が大きくなると M 値が増加（C 値が低下）し，ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜では M 値の変化は少なく，NiCr 皮膜では逆に M 値が減少（C 値が増加）していることが分かる．溶射粉末粒径が小さく比較的緻密な Al_2O_3, CoNiCrAlY 皮膜では，粒子のすべりが小さく空孔の収縮の方が支配的であり，応力－ひずみ応答が上に凸の曲線になったと考えられる．一方，溶射粉末粒径が大きく多欠陥な NiCr 皮膜では，粒子のすべりが大きく，下に凸の曲線になったと考えられる．ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜では溶射粉末粒径は NiCr 皮膜より小さく Al_2O_3, CoNiCrAlY 皮膜より大きいため，空孔の収縮，粒子



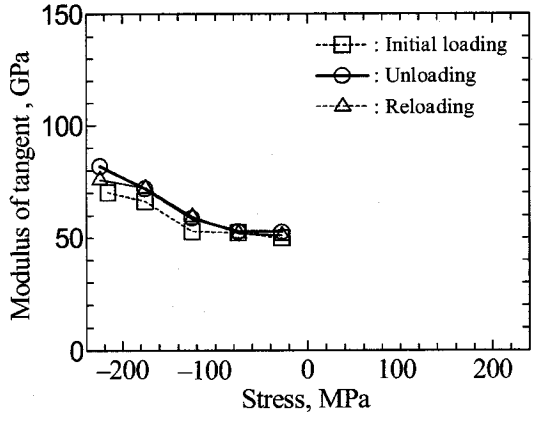
(a) ZrO_2-8Y_2O_3



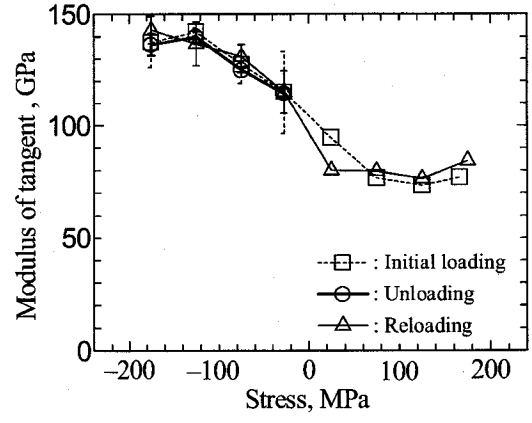
(b) Al_2O_3



(c) NiCr



(d) CoNiCrAlY(APS)



(e) CoNiCrAlY(LPPS)

Fig. 3-8 Moduli of tangents in stress-strain responses at various stress levels

のすべりによる非線形性が同程度となり，これらの非線形性が打ち消し合う様に働いたため非線形性が小さくなったものと考えられる．

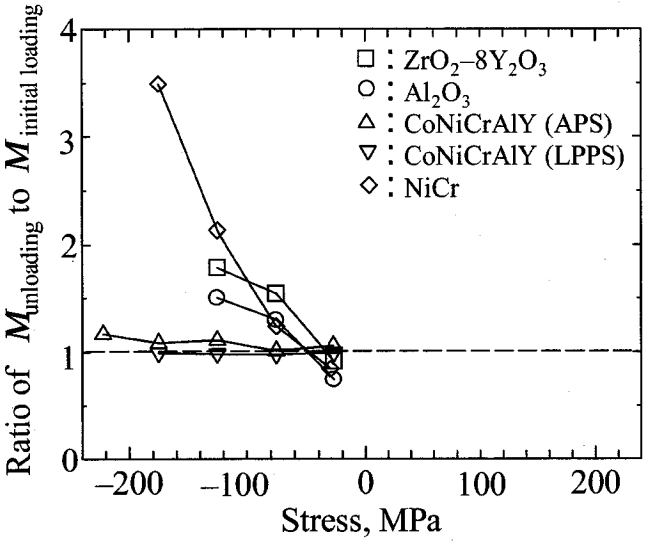
次に，引張応力での M 値を見る．ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3, NiCr 皮膜では引張強度が小さいため精度の良い M 値計測は困難であったが，その値は圧縮応力側のゼロ応力付近の値と同程度であることが分かる．CoNiCrAlY(LPPS)皮膜についても同様の特性であるが，引張に対しても高強度であったので高引張応力に対しての M 値が得られた．図 3-8(e)を見ると，引張の M 値は圧縮の値より小さくなっていることが分かる．これは前節で述べた空孔の圧縮による変形メカニズム(1)が引張では働かなくなり，扁平粒子のすべりによる変形メカニズム(2)が支配的となったためと考えられる．

次に，ゼロ応力付近の勾配（初期負荷，除荷，再負荷線の平均値）を表 3-2 に示す．比較のため表中には焼結セラミックスや組成の似ている一般合金のヤング率を併せて示している．それらの値と比較すると，ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3 皮膜の場合 10%程度，NiCr, CoNiCrAlY(APS)皮膜の場合 25%程度，CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の場合 50%程度の小さな値となっている．また，溶射粉末粒径，溶射条件，膜厚が異なるので厳密な比較はできないが，これまでの文献での値では，例えば ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜の場合 19～41GPa[1] [2] [4]，Al_2O_3 皮膜の場合 13～88GPa[2] [14]，NiCr 皮膜の場合 42GPa[3]の様な値が，いずれも厚膜（1～3mm）の曲げ試験によって報告されている．

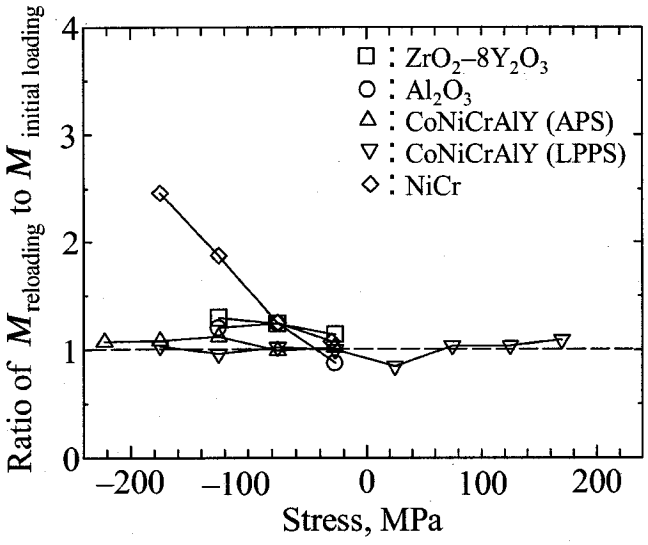
Table 3-2　Apparent elastic moduli, E, of plasma-sprayed coatings at R.T.

Material	E (GPa)	Ref. E (GPa)
Al_2O_3	40	400 (Sintered Al_2O_3 [13])
ZrO_2-8 Y_2O_3	20	200 (Sintered Y_2O_3-SZ [13])
CoNiCrAlY(APS)	50	210 (J-1570 [15])
CoNiCrAlY(LPPS)	100	210 (J-1570 [15])
NiCr	50	213 (Inconel X [15])

最後に，図 3-8 を見ると初期負荷線の M 値と除荷線や再負荷線の M 値が異なっていることから，圧縮負荷を与えることによって M 値が変化していることを確認できる．ここで初期負荷線と除荷線の M 値の比，初期負荷線と再負荷線の M 値の比をそれぞれ図 3-9(a),(b)に示す．図 3-9(a)を見ると初期負荷線と除荷線の M 値比は CoNiCrAlY(APS)， CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の場合，応力に依存せずほぼ



(a) Ratio of the modulus in unloading to that in initial loading



(b) Ratio of the modulus in reloading to that in initial loading

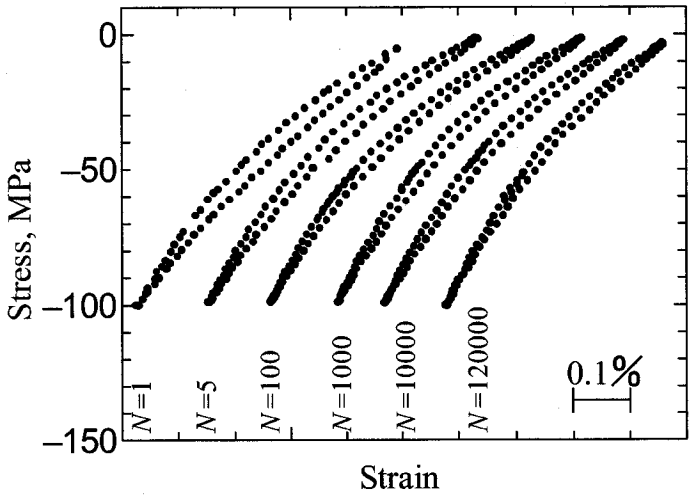
Fig. 3-9 Permanent changes in the moduli of tangents of stress-strain responses at various stress levels

1 に近い値であるが，NiCr, ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3 皮膜では 圧縮応力が増加するに従って大きな値となっている．特に NiCr 皮膜では大きな圧縮応力（-175MPa）が加わると M 値が約 3.5 倍にもなることが分かる．また，図より空孔率の大きい皮膜の方が M 値すなわちコンプライアンス C の変化が大きいことが確認できる．また，図 3-9(b)も同様の傾向であるが，図 3-9(a)と比較すると再負荷線と初期負荷線の M 値比は除荷線と初期負荷線のそれより小さな値であり，コンプライアンス C の変化が比較的小さいことが確認できる．

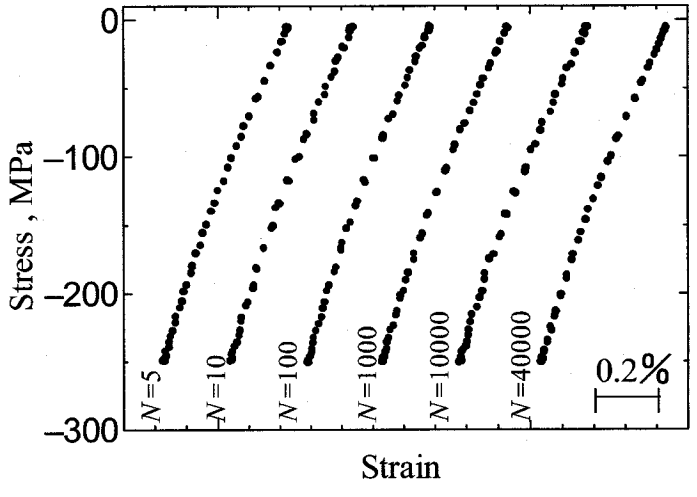
3.8 繰返しひずみ挙動

前節までの結果より，単調圧縮荷重の負荷によって溶射皮膜のコンプライアンスが低下することが分かった．溶射皮膜が繰返し負荷を受ける際には，繰返しとともにコンプライアンスがさらに低下することが予想される．そこで繰返し圧縮疲労試験を行い，応力－ひずみヒステリシス曲線の変化の様子について調べた．図 3-10 はコンプライアンスが変化する場合と変化しない場合の典型例として，ZrO_2-8Y_2O_3 および CoNiCrAlY(APS)皮膜の応力－ひずみヒステリシス曲線を繰返し数に対して並べたものを示している．ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜では繰返しが増加するに従って一定の応力幅$\Delta\sigma$の下における全ひずみ幅$\Delta\varepsilon$が減少し，コンプライアンス($C=\Delta\varepsilon/\Delta\sigma$)が減少している．一方，CoNiCrAlY(APS)皮膜では応力繰返しに伴うひずみ幅の変化はなく，コンプライアンス変化は認められない．

図 3-11 は各種溶射皮膜の全ひずみ幅と繰返し数の関係をまとめて示している．また，繰返し後期のひずみ幅を初期ひずみ幅で基準化したものを表 3-3 に示す．なお，表中には 3.5 節で測定した単調負荷実験において初期負荷時に発生するひずみと除荷・再負荷時に発生するひずみの比も併せて示している．最大圧縮応力が異なるので厳密な比較はできないが，表 3-3 より以下のことが言える．Al_2O_3, CoNiCrAlY(APS), CoNiCrAlY(LPPS)皮膜では繰返しに伴うひずみ幅の変化はほとんど無いが，ZrO_2-8Y_2O_3, NiCr 皮膜ではひずみ幅が約 20%も減少している．単調負荷に対しても Al_2O_3, CoNiCrAlY(APS), CoNiCrAlY(LPPS)皮膜ではひずみ変化が小さく，ZrO_2-8Y_2O_3, NiCr 皮膜ではひずみ変化が大きいという傾向は同様であった．この様に繰返し圧縮に対しても単調圧縮の場合と同様に，粒径が大きく多欠陥であるものほどひずみ変化（コンプライアンスの変化）が大きいよう



(a) ZrO_2-8Y_2O_3



(b) CoNiCrAlY(APS)

Fig. 3-10　Stress-strain responses at each number of cycles

である．この様な繰返し圧縮によるコンプライアンス低下は，単調ひずみ変化比減少の要因と同様に，繰返しの増加とともに扁平粒子同士のすべり変形が減少したため生じたと考えられる．ただし，単位サイクル当たりで比較すると，繰返しによるひずみ変化は単調負荷によるひずみ変化より数段小さいことから，粒子のすべりは初期の負荷でほぼ飽和したものと推測される．

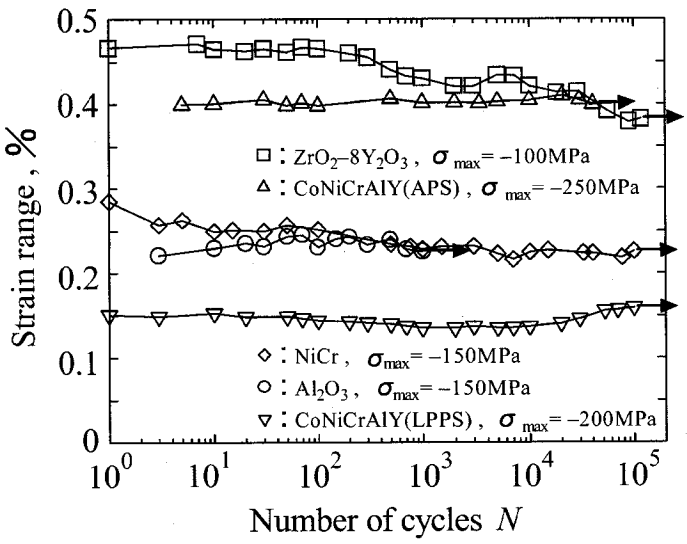


Fig. 3-11 Strain range plotted against the number of cycles

Table 3-3 Ratio of strain changes

	ZrO_2-$8Y_2O_3$	Al_2O_3	CoNiCrAlY (APS)	CoNiCrAlY (LPPS)	NiCr
Cyclic loading ($\times 10^{-5}$/ cycle)	0.82	1.02	1.00	1.06	0.79
Monotonic loading (/ cycle)	0.81	0.99	0.91	1.00	0.55

3.9 密着強度

3.9.1 密着強度測定方法

密着強度測定法は様々提案されているが[8]~[10]，本研究では最も一般的な引張試験法[11] [12]で行った．試験片（図 3-12 に示す）の作製方法は次の通りである．ブロック A の溶射面をブラスト処理後，皮膜を大気プラズマ溶射した．ブロック B の接着面をサンドペーパーにより粗面化した後に接着剤を塗布し，ブロック A の溶射面と接着した．ブロック A,B の材質は SUS304 とした．接着剤はエポキシ系接着剤（引張強度 70～80MPa）を用いた．試験片ネジ部にユニバーサルジョイントを固定し，電気・油圧サーボ疲労試験機で引張り，破断荷重を測定した．このとき破断面の状態が次の(1)または(2)である場合，もしくは(1)と(2)が混在する場合を測定値とし，これ以外の場合の測定値は除外した．

(1) ブロック A の基材またはボンド層と皮膜との界面における完全なはく離（以下，これを界面はく離と呼ぶ）

(2) 皮膜内の完全な層間分離（以下，これを層間分離と呼ぶ）

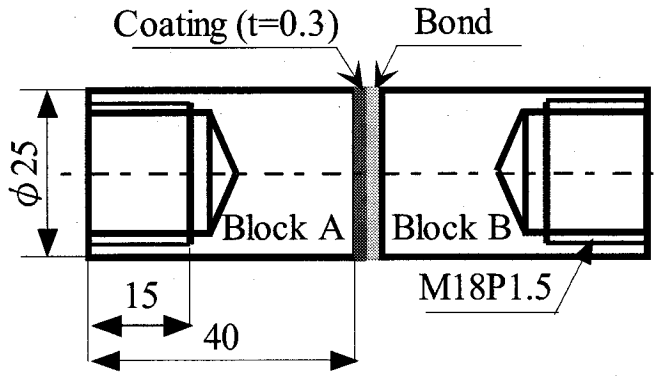


Fig.3-12 Shape and dimensions of the specimen used in this study

3.9.2 密着強度測定結果

密着強度の測定結果を図 3-13 に示す．なお，破断面の界面はく離率 ϕ も図中に示している．図よりセラミックス溶射皮膜の密着強度が金属合金皮膜に比べて小さく，NiCr と CoNiCrAlY 皮膜，Al_2O_3 と ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜が同程度の強度であることが分かる．また，図中の界面はく離率を見ると，溶射粉末粒径が大きい場合（NiCr, ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜）は界面はく離し，小さい場合（Al_2O_3, CoNiCrAlY 皮膜）は層間分離する傾向がある．従って，界面でのはく離強度に関しては ZrO_2-$8Y_2O_3$ より Al_2O_3 皮膜の方が大きく，また NiCr より CoNiCrAlY 皮膜の方が大きいことになる．

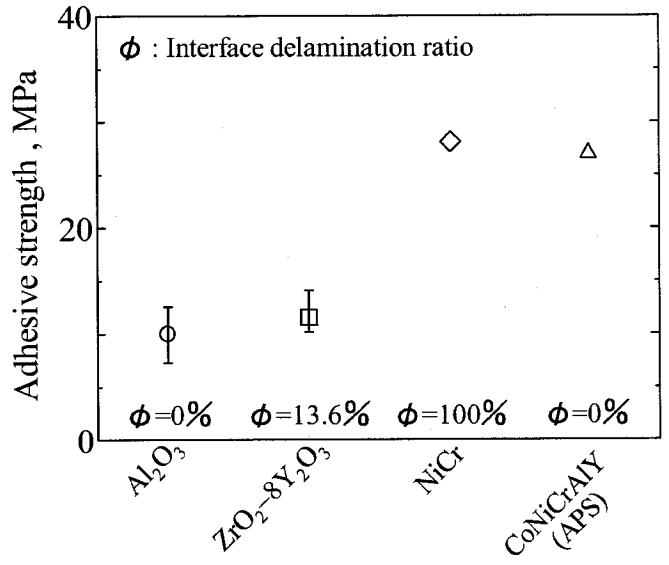


Fig.3-13　Adhesive strengths of plasma sprayed coatings

3.10 結　言

膜厚 300μm の単軸溶射皮膜試験片を作製して，ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3, CoNiCrAlY および NiCr 溶射皮膜の引張強度，密着強度，単調圧縮応力－ひずみ応答ならびに繰返し圧縮応力－ひずみ応答を測定した．得られた結果を以下にまとめる．

(1) 溶射粉末粒径が大きい皮膜では多欠陥で空孔の多い組織構造となり，粒径の小さな皮膜では比較的欠陥が少なく緻密な組織となった．減圧溶射した場合にはさらに酸化物や欠陥が少なく緻密な組織であることを確認した．

(2) 溶射粉末粒径が大きく比較的欠陥の多い皮膜では，圧縮応力－ひずみ応答が大きな非線形性を呈した．すなわち圧縮負荷を与えて除荷した際には同じ履歴をたどるわけではなく，より勾配の大きな曲線上をたどり永久ひずみが残留した．除荷線の勾配は除荷直後に大きく，除荷とともに小さくなった．再負荷時には除荷線近傍を通り，これまでに受けた最大圧縮応力を超えると初期負荷線の延長上をたどり変形量が大きくなった．

(3) 上記 (2)の皮膜では，繰返し圧縮負荷を与えることによってもコンプライアンスが低下することが分かった．ただし，単調負荷時のコンプライアンス低下と比較して影響は小さかった．

(4) 溶射粉末粒径が小さく比較的緻密な組織である皮膜では，応力－ひずみ応答の非線形性は小さかった．

(5) 上記(4)の皮膜では，繰返し圧縮にともなうコンプライアンスの変化はほとんど認められなかった．

(6) 減圧溶射の場合，大気溶射と比較して応力－ひずみ応答の非線形性が小さく，ほぼ弾性変形を呈するとともにその弾性係数も大気溶射のものと比較して大きかった．

(7) セラミックス溶射皮膜の引張強度は焼結セラミックスと比較して非常に小さかった．また APS ボンド皮膜に関しても強度は小さかった．LPPS ボンド皮膜は APS で作製したものより高強度であった．

(8) 溶射皮膜の見かけの弾性係数は焼結セラミックスや一般合金のヤング率と比較すると小さく，ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3 皮膜の場合 10%程度，NiCr, CoNiCrAlY(APS)皮膜の場合 25%程度，CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の場合 50%程度の値であった．

(9) セラミックス溶射皮膜の密着強度が金属合金皮膜に比べて小さく，NiCr と CoNiCrAlY 皮膜，Al_2O_3 と ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜が同程度の密着強度であることが分かった．ただし，界面での強度に関しては NiCr より CoNiCrAlY 皮膜，ZrO_2-$8Y_2O_3$ より Al_2O_3 皮膜の方が大きかった．

参考文献

(1) 鹿島寛士・荒井正行・岩田宇一・佐久間俊雄・井上裕嗣・岸本喜久雄, 日本機械学会講演論文集, **01**-1(2001), 279-280.

(2) Shi, K., Qian, Z. and Zhuang, M., J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988), 924-929.

(3) 納富啓・児玉克・小野豊明・井上好章・川野正和・谷昇, 溶接学会論文集, **6**-3(1988), 341-347.

(4) 伊藤義康・亀田常治・岡村隆成・永田晃則, 材料, **48**-7(1999), 740-745.

(5) Socie, D. F., Rajda, E., Int. Conf. on Materials and Mechanics'97, (1997), 597-601.

(6) Rejda, E. F., Socie, D. F. and Beardsley, B., Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., **20**(1997), 1043-1050.

(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, **67**-660, A(2001), 1325-1331.

(8) 井上好章・納富啓・豊田政男, 高温学会誌, **19**(1993), 309-314.

(9) 金子堅司, 機械の研究, **49**-4(1997), 450-457.

(10) 中佐啓治郎・加藤昌彦・張東伸・田坂圭一郎, 材料, **47**-4(1998), 413-419.

(11) 日本規格協会, JIS H 8666, (1994), 3-5.

(12) 荒田吉明, セラミックス溶射と応用, 日刊工業新聞社, (1990), 175-178.

(13) 機械材料学, 日本材料学会, (1991), 348.

(14) Lutz, E. H., J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 1274-1280.

(15) 今井勇之・河嶋千尋, 耐熱合金ハンドブック, 朝倉書店, (1965), 129, 143.

第４章　プラズマ溶射皮膜の残留応力

4.1 緒　言

ガスタービンの入口温度の向上は直接タービンの効率向上につながることから，燃焼器等の高温部品への遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating : TBC)の適用は不可欠な技術となっている．これら TBC 被覆材に関して多くの強度研究がなされ TBC は実用技術となっている．しかし，これらの疲労強度に大きな影響を与える残留応力の測定結果[(1)~(6)]は極めて少ない．

溶射皮膜の様な薄い層の残留応力を測定するには，非破壊的測定法である X 線応力測定法が有効であると言われており，これまでの TBC の残留応力に関する研究は X 線測定によるものがほとんどであった．これら X 線法は溶射皮膜のごく表面層（侵入深さ数十μm）の応力を測定しており微視的な残留応力測定法として有用である．一方，これまでの著者ら[(7)]，Socie ら[(8)]の研究により，ポーラスで多欠陥である溶射皮膜では扁平粒子内の微小変形より扁平粒子同士の相対的な変形が大きくそれが溶射皮膜の力学的特性を支配することが明らかになっている．このため X 線測定による微視的な残留応力のみならず，皮膜全体の巨視的（平均的）な残留応力の把握は重要である．また，代表的な TBC である，ZrO_2-8Y_2O_3 では立方晶に近い正方晶であるために X 線回折の孤立ピークが少なく[(9)]，X 線応力測定が難しい材料である．

これらの観点から本章では溶射皮膜全体としての平均的（巨視的）な残留応力を機械的な測定法である SACHS 法[(10)]（応力解放法）により測定するとともに，残留応力発生メカニズムおよび引張残留応力を生じないための溶射条件について考察することとした．本研究では第３章と同じボンドコーティングとして使用される NiCr, CoNiCrAlY 溶射皮膜，セラミックスコーティングとして使用される Al_2O_3, ZrO_2-8Y_2O_3 溶射皮膜について残留応力を測定した．

4.2 試験片および残留応力測定方法

4.2.1 供試材および試験片

セラミックス皮膜である Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$, 合金皮膜である NiCr, CoNiCrAlY について残留応力を測定するための試験片を作製した．使用した溶射粉末および溶射条件は第２章の表 2-3, 2-4 に示した通りである．溶射は大気雰囲気中溶射(APS)としたが，CoNiCrAlY については減圧雰囲気中溶射(LPPS)も行った．試験片の作製方法は次の通りである．まず，図 4-1 に示す様な丸棒の表面に皮膜を溶射する．基材の線膨張係数αの相違による残留応力への影響を調べるため，オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)および軟鋼(SS400)の２種類を基材とした．ブラスト処理(WA#24)後，基材の端部から 30mm の範囲に皮膜をプラズマ溶射した．膜厚は約 300μm とした．

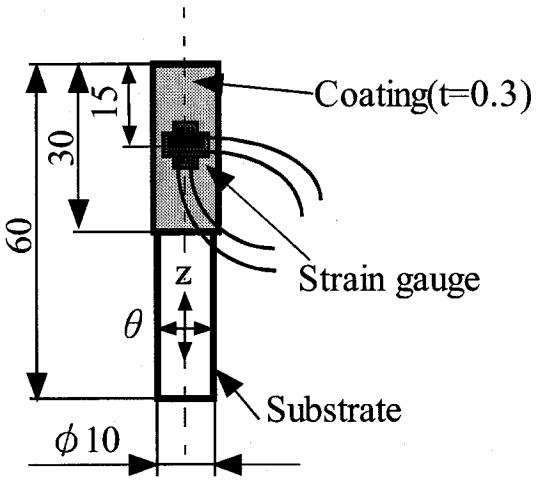


Fig.4-1 Shape and dimensions of the specimen used in this study

4.2.2 残留応力測定法

残留応力の測定は基材を除去したときに解放される表面ひずみから算出するSACHS法[10]により行った．解放されるひずみを計測するため，まず，図4-1に示す様に溶射皮膜中央部に２軸ひずみゲージを貼付した．これらはそれぞれ図中に示す軸方向 z と円周方向θのひずみを測定するものである．ゲージ長さは1mmとした．応力の解法手順は以下の通りである．軟鋼基材の場合は，まず，基材中心に直径6mmの穴を空けた後，残りの2mm厚の軟鋼円筒を化学研磨液(HNO_3:H_2O=1:1)で研磨除去した．SUS304基材の場合は，塩酸等の化学研磨液では箔ひずみゲージが損なわれるため，基材全てを旋盤とグラインダーで研削・研磨除去した．基材を完全除去したときの軸方向ひずみをε_z，円周方向ひずみをε_θとするとき，残留応力σ_θ，σ_zは次式[1][10]で算出できる．

$$\sigma_z = -E\frac{\varepsilon_z + \nu\varepsilon_\theta}{1-\nu^2}$$
$$\sigma_\theta = -E\frac{\varepsilon_\theta + \nu\varepsilon_z}{1-\nu^2} \qquad (4\text{-}1)$$

解放されたひずみと除去した基材の内径との関係の一例を図4-2に示す．直径6mmの研削まではひずみ変化がほとんど無く，その後基材の除去とともに徐々にひずみが解放されていく様子が分かる．

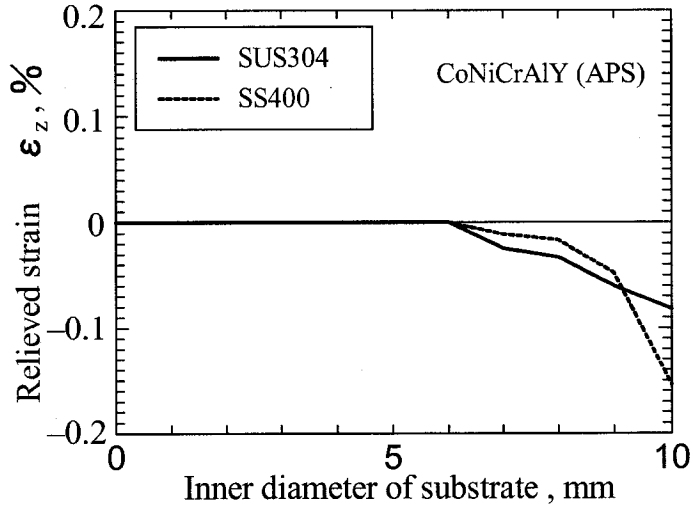


Fig.4-2 Relationship between a relieved strain and an inner diameter of the substrate

4.3 溶射皮膜の線膨張係数

残留応力の計算には，溶射皮膜の線膨張係数とヤング率が必要不可欠である．本節では溶射皮膜の線膨張係数を測定した．まず，皮膜単独試験片を作製した．試験片の作製手順を図 4-3(a)～(c)に示す．まず，図 4-3(a)に示す様な軟鋼円筒を準備する．次に，これを基材として アルミナグリッド(WA#24)でブラスト処理後，皮膜を溶射する（図 4-3(b)）．最後に，化学研磨溶液（HNO_3:H_20=1:1）で軟鋼円筒のみを溶融除去することにより，図 4-3(c)に示す様な円筒状の溶射皮膜試験片を得る．膜厚は 300μm とした．この様にして作製した溶射皮膜単独試験片を加熱し，レーザスペックル法 SSDG を用いて表面ひずみを計測し線膨張係数を測定した．加熱は高周波誘導加熱により行った．ただし，セラミックス皮膜を加熱する場合は皮膜円筒内部に直径 10mm のステンレス丸棒を挿入しそれを加熱することによって間接的に加熱した．温度計測はひずみ計測部近傍に黒体塗料(放射率 0.93)を塗布し，放射温度計により行った．得られた溶射皮膜の温度－ひずみ関係を図 4-4 に示す．なお，図には SUS304, SS400 の測定結果も併せて示している．基材(SUS304, SS400)の線膨張ひずみが最も大きく，セラミックス皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-8Y_2O_3)のそれが最も小さく，ボンド皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)がそれらの中間であることが分かる．これら皮膜の線膨張係数（573K～773K の平均値）をまとめて表 4-1 に示す．参考のため表中には焼結セラミックスや組成の似ている一般合金の値も併せて示しているが，測定値はこれらの値と同程度であることが分かる．

前章の表 3-2 に示した通り溶射皮膜のヤング率は焼結セラミックスや一般合金と比較すると小さく，ZrO_2-8Y_2O_3，Al_2O_3 皮膜の場合 10%程度，NiCr, CoNiCrAlY(APS)皮膜の場合 25%程度，CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の場合 50%程度の

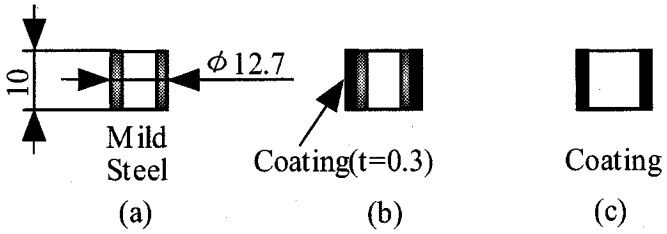


Fig.4-3 Procedure of the specimen manufacturing

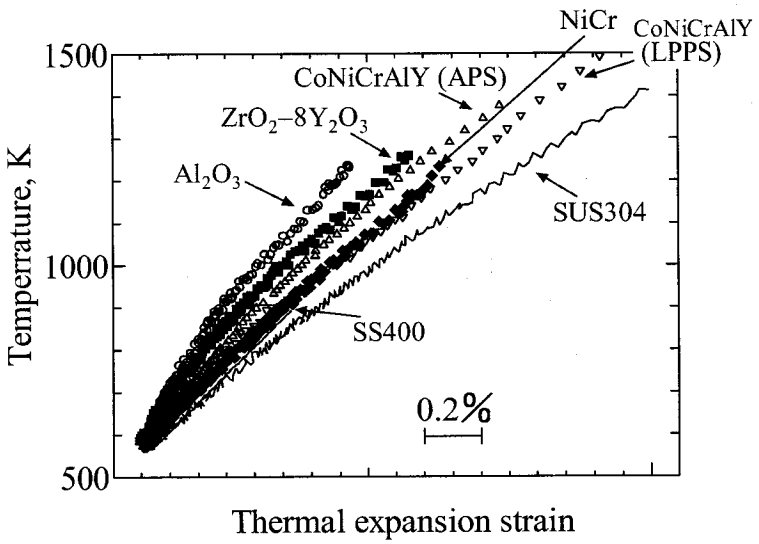


Fig.4-4 Relationship between a temperature and a thermal expansion strain

Table 4-1 Linear expansion coefficients, α (10^{-6}/K)

Material		α (573K～773K)	Ref. α
Substrate	Mild steel	14.9	
	SUS304	17.8	
Sprayed coatings	NiCr	14.0	14.1 (Inconel X:300K～811K[11])
	CoNiCrAlY(APS)	12.4	13.7 (J-1570:297K～366K[11])
	CoNiCrAlY(LPPS)	12.1	13.7 (J-1570:297K～366K[11])
	Al_2O_3	8.5	7.8 (Sintered Al_2O_3 :293K～1273K[12])
	ZrO_2-8 Y_2O_3	9.5	9.6 (Sintered Y_2O_3-SZ: 293K～1273K[12])

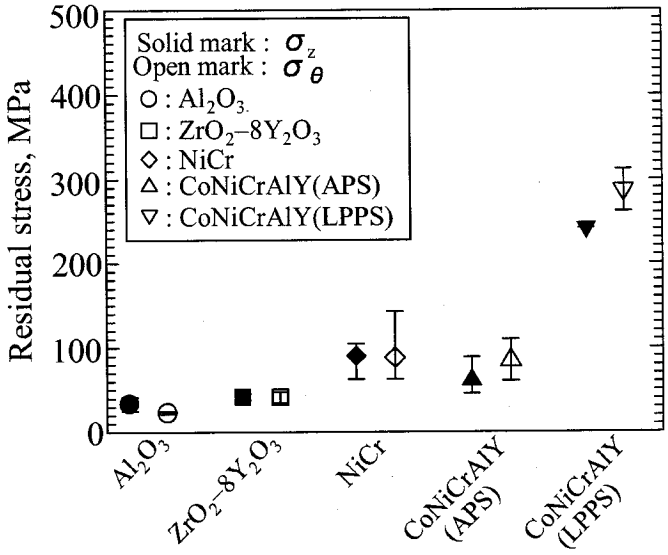
値であった．この様に線膨張係数は焼結セラミックスや一般合金と同程度の値であったが，ヤング率は非常に小さな値である．ヤング率等の力学的特性は組織構造に依存するためポーラスで積層粒子構造となっている溶射皮膜では小さいが，線膨張係数に関しては分子間ポテンシャルエネルギー分布の形状のみに依存するため溶射皮膜と焼結セラミックスや一般合金の値が同程度であったと考えられる．

4.4 残留応力測定結果

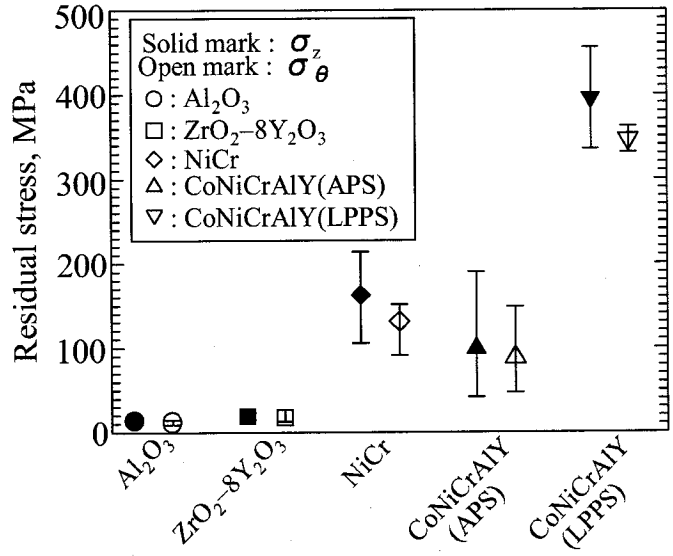
SUS304 基材と軟鋼基材について溶射皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$, NiCr, CoNiCrAlY)の残留応力を測定した．実際の溶射過程では半溶融状態の粒子が衝突し扁平粒子が徐々に堆積し皮膜が形成されるが，簡単のため本研究での残留応力の計算には表 3-2 および表 4-1 に示した皮膜全体としての平均的弾性係数 E および平均的線膨張係数αを用いた．ポアッソン比ν_C は 0.3 と仮定した．なお，これら物性値の異方性が懸念されるが，半溶融粒子が基材に衝突してパンケーキ状に積層して作製されるという製膜特性ため，軸方向と円周方向の異方性は小さいと推測される．ただし，半径方向（積層方向）は他方向と大きく異なると推測される．残留応力の測定結果を図 4-5(a)(b)に示す．測定値にばらつきは大きいが，各溶射皮膜について軸方向残留応力 σ_z と円周方向残留応力 σ_θの値はあまり変わらない．これは X 線応力測定法で NiCr, ZrO_2-20%Y_2O_3 について報告されている結果[1]と同じである．また図より，これら溶射皮膜の残留応力はいずれも引張応力であることが分かる．溶射粒子は半溶融状態で基材に衝突して付着し皮膜を形成するが，基材に熱を奪われ冷却される．この冷却によって生じる溶射皮膜の収縮は基材によって拘束されるため溶射皮膜に熱応力が生じこれが残留応力となる．表 4-1 に示した線膨張係数を見ると，溶射皮膜より基材の方が線膨張係数が大きい．基材と皮膜の温度変化幅が同じ場合，冷却時に基材の方が大きく収縮することになるので，これは圧縮応力形成の要因となる．しかし実際には，溶射皮膜は半溶融状態から冷却されるため，この熱応力が生じ始める皮膜の温度は基材の温度よりかなり高温であると推測される．このため溶射皮膜には引張の残留応力が生じたものと考えられる．

次に，図 4-5(a)(b)において SS400 基材と SUS304 基材の場合の残留応力を比較する．線膨張係数が大きいすなわち冷却時に大きく収縮する SUS304 基材の方が溶射皮膜の引張残留応力が小さくなると推測される．図 4-5 を見ると，予想通り合金皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)では SUS304 基材の方が SS400 基材より残留応力は小さい．一方，セラミックス皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$)では SUS304, SS400 基材とも 40MPa 以下の値となっており，その値は小さなものであるが，むしろ SS400 基材の方がその値は小さい．第３章の表 3-1 に示した通り，セラミックス皮膜は脆弱であるため，大きな引張熱応力が負荷される冷却・凝固時に多数のマイク

ロクラックが発生し，応力が解放されたことが考えられる．すなわち SUS304 基材では 30～40MPa 程度の残留応力が測定されていることから，SS400 基材ではこれ以上の応力が負荷されたことによりき裂が発生し応力が解放されたと考えられる．このことは Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜の引張強度が 30MPa 程度以下であ



(a) SUS304 substrate



(b) SS400 substrate

Fig.4-5 Measured residual stresses of plasma sprayed coatings

ったこと（表 3-1）とも対応している．また，軟鋼および SUS304 に Al_2O_3 および ZrO_2-20%Y_2O_3 を溶射した場合について，マイクロクラックの発生によって残留応力が 25MPa 以下の小さな値となる同様の結果が報告されている[(1) (5)]．

次に，図 4-5(a)(b)を見ると CoNiCrAlY(LPPS)の残留応力が CoNiCrAlY(APS)と比較して大きいことが分かる．伊藤ら[(2) (3)]は CoNiCrAlY 皮膜について X 線応力測定を行い，減圧溶射で作製した皮膜の残留応力が大気溶射のものと比較して 2 倍程度大きいことを報告している．詳細は後述するが表 3-2 に示した通り LPPS のヤング率が APS の約 2 倍となっており，ヤング率が大きいことが主な原因と考えられる．

最後に，これまでに報告されている X 線による残留応力測定結果と本研究で機械的に測定した結果を比較する．図 4-6 は文献[(1) (4) (5)]から引用した値と本研究の測定値を比較したものである．溶射条件が異なるので厳密な比較はできないが，機械的に測定した値が大きな値となる傾向がある．納富[(1)]らは Ni-50Cr，伊藤ら[(3)]は CoNiCrAlY(APS)について X 線を用いて測定した値と機械的に測定した値を比較し，機械的に測定した値の方が約 1.3 倍大きくなることを報告している．X 線法は表面から X 線侵入深さ（30～50μm）までの微視的な格子ひずみを測定しているのに対して，SACHS 法では巨視的な膜厚の平均ひずみを計測しており，主に測定領域の違いが原因と考えられる．

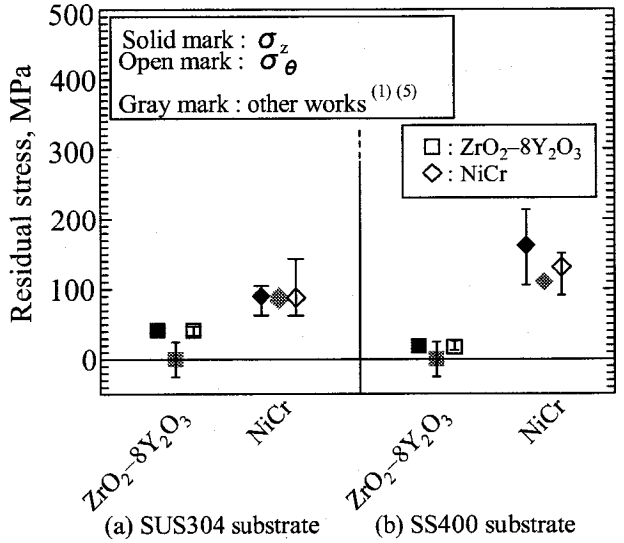


Fig.4-6 Comparisons between measured values by the SACHS method and reported values using the X-ray method

4.5 残留応力発生メカニズム

ここで残留応力発生のメカニズムを定量的に検討する．上述した様に溶射粒子は半溶融状態で基材に衝突・付着し，基材に熱を奪われ冷却される．この冷却によって生じる溶射皮膜の収縮は基材によって拘束されるため溶射皮膜に熱応力が生じこれが残留応力となる．この皮膜に熱応力が生じ始める温度を T_C とする．残留応力に及ぼす影響因子の解釈を簡単にするため，次の様に仮定する．

(1) 溶射皮膜と基材のヤング率および線膨張係数は，厳密には温度に依存するが，ここでは高温から常温 T_0 までの間一定とする．

(2) 溶射層は，溶射粒子の堆積によって形成されるが，ここでは皮膜全てが一度に堆積したものとする．

(3) 熱応力の計算には，円柱状の基材の円周上にコーティングされた皮膜を持つ円柱モデルを考え，軸対称で一般化平面ひずみ状態（軸方向合力=0，横断面内軸方向ひずみ=一定）を仮定する．

以上の仮定をおけば，円筒の端から十分離れたところでの残留応力 σ_R は軸方向と円周方向で等しく次式で表される[(1)(4)]．

$$\sigma_R = \frac{E_C E_S A_S}{(E_C A_C + E_S A_S)(1-\nu_C)}\{\alpha_C(T_C - T_0) - \alpha_S(T_S - T_0)\} \qquad (4\text{-}2)$$

ここで A は断面積，添字 C, S はそれぞれ皮膜および基材を表す．ただし，T_S は溶射皮膜が T_C になったときの基材の温度である．

式(4-2)を見ると，αおよび T の値によって σ_R は引張にも圧縮にもなりうる．本研究で用いた皮膜では表4-1 に示す通り $\alpha_S > \alpha_C$ であるので圧縮残留応力の要因となる．しかし，T_C は T_S よりかなり高温であると推測され，そのため皮膜には引張の残留応力が生じたと考えられる．溶射直後の基材の温度（試験片皮膜側端面）を測定したところ約 523K であった．T_S =523K と仮定すると，実測した σ_R, E, αより T_C が求まる．それらの値を表 4-2 に示す．ただし，冷却・凝固中に多数のマイクロクラックが発生し応力緩和していると思われる SS400 基材のセラミックス皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-8Y_2O_3)の値は除いた．表 4-2 において溶射条件の同じセラミックス皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-8Y_2O_3)同士，APS 合金皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)同士を比較すると，T_C が同程度であることが分かる．石田ら[(4)]は SUS304 平板に NiCr を溶射した場合について溶射中の基材と皮膜の温度測定を行っている．そ

れによると溶射粒子の温度は T_C =673±150K で，基材の温度は T_S =533K と報告している．皮膜の温度は溶融温度と比較して小さいが，これは体積の大きな基材に熱を吸収され急冷されたためである．溶射条件が異なるので厳密な比較はできないが，表 4-2 中の値（SUS304 基材に NiCr 皮膜を溶射した場合，T_C=676K, T_S =523K）と上記の実測値が同程度であるので，残留応力から算出した皮膜の温度は妥当であると思われる．

Table 4-2　Temperatures of coatings, T_C (K), at T_S =523K

	SUS304	SS400
Al_2O_3	829	-
ZrO_2-8Y_2O_3	874	-
NiCr	676	691
CoNiCrAlY (APS)	706	695
CoNiCrAlY (LPPS)	791	803

引張の残留応力は皮膜のき裂およびはく離の原因となる．そこで皮膜に引張残留応力が生じないための条件について考察する．その条件は式(4-2)右辺大括弧内が 0 より小さいという次式が成立することである．

$$\frac{\alpha_C}{\alpha_S}\cdot\frac{(T_C-T_0)}{(T_S-T_0)}\le 1 \tag{4-3}$$

ここで線膨張係数の比α_C/α_Sと温度差比$(T_C-T_0)/(T_S-T_0)$の関係を図 4-7 に示す．図中には表 4-2 に示した本研究で得られた値も併せて示している．図中，曲線の上部で引張残留応力，下部で圧縮残留応力が生じる条件である．本研究での溶射条件ではいずれも引張残留応力が生じる条件であることが確認できる．引張残留応力を軽減するためにはα_C/α_S, $(T_C-T_0)/(T_S-T_0)$を減少させることが有効であると考えられる．α_C/α_Sは物性値，T_Cは皮膜の熱応力発生温度であり，これらは制御困難であるので，引張残留応力を軽減するためには T_Sを大にする，すなわち基材に予熱を与えることが有効であると考えられる．ここで表 4-2 の T_Cを用いてσ_R=0 となる T_Sを求めた．その値を表 4-3 に示す．表 4-3 よりこれら皮膜の場合，基材に約 523K～約 723K の予熱を与えることによって残留応力が軽減すると推測される．

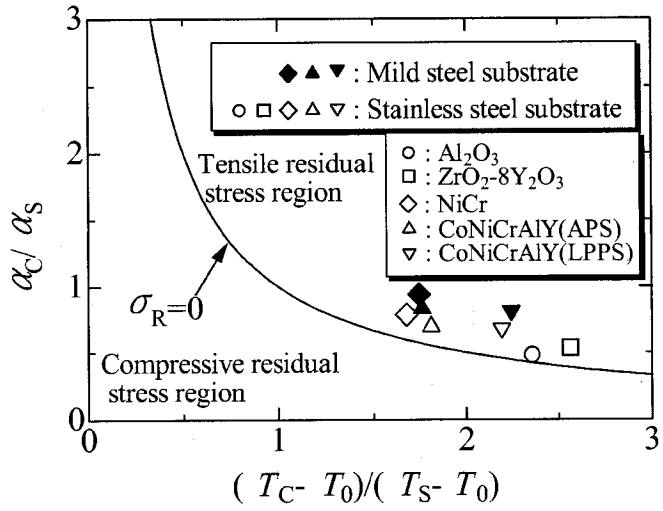


Fig.4-7 Relationship between α_C/α_S and $(T_C-T_0)/(T_S-T_0)$

Table 4-3 Pre-heating temperatures of substrates, T_S (K), at $\sigma_R=0$

	SUS304	SS400
Al_2O_3	552	-
ZrO_2-$8Y_2O_3$	606	-
NiCr	595	668
CoNiCrAlY (APS)	582	628
CoNiCrAlY (LPPS)	633	708

次に，基材の線膨張係数の影響について考察する．式(4-2)よりα_Sが大きいSUS304の方がSS400より引張残留応力は小さくなると考えられる．物理的には基材が大きく収縮するα_Sが大きい場合の方が引張残留応力が軽減されることを意味する．前節で述べた通りマイクロクラックの発生による応力緩和の影響が少ない合金皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)について，SUS304の方がSS400より引張残留応力は小さいことを確認できる．

次に，皮膜の線膨張係数α_Cの影響について検討する．式(4-2)よりα_Cが小さいほど引張残留応力は小さくなると考えられる．図4-5(a)(b)中の溶射条件が同じでヤング率も等しいAPS合金皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)同士を比較すると，SUS304基材，SS400基材とも線膨張係数の小さなCoNiCrAlY(APS)皮膜の方が残留応力が小さいことを確認できる．

最後に，ヤング率の影響について検討する．式(4-2)よりE_Cが小さいほど引張残留応力は小さくなると考えられる．図4-5(a)(b)を見るとCoNiCrAlY(APS)の残

留応力が CoNiCrAlY(LPPS)と比較して小さいことが分かる． LPPS と比較して APS のヤング率が 1/2 であることが両者の残留応力の相違の主な原因と考えられる．

4.6 基材の残留応力

ボンド層で測定された引張残留応力による合力と釣り合うように，基材には圧縮の応力が働くことになる．しかし，基材の断面積はボンド層と比較して大きいため，基材の圧縮応力は基材断面に均等に分布していると仮定した場合，最大となる CoNiCrAlY(LPPS)の場合でも高々-25MPa 程度の小さな圧縮応力となる．

次に，セラミックス層の溶射処理がボンド層の残留応力に与える影響について検討する．セラミックス層をボンド層上に溶射することによって，ボンド層には圧縮残留応力が発生することになる．しかし Fig.4-5 に示した通り，セラミックス層の引張残留応力はマイクロクラックの発生により緩和され，何れも 40MPa 以下であったので，ボンド層を含めた基材の残留応力へ与える影響は極めて小さい．ただし，セラミックス層溶射中の基材（ボンド層を含む）温度上昇により，基材（ボンド層を含む）の残留応力は幾分緩和されると考えられる．なお，後述する基材硬さ分布（Fig.5-6）で APAC 材（アルミナコーティング試験片）の基材表面の硬さが BS 材（ブラスト処理のみ施工した試験片）と比較して若干低下しているのみであるので，セラミックス溶射による基材温度上昇が与える影響は小さいことが伺える．

4.7 結　言

合金溶射皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)およびセラミックス溶射皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$)の残留応力を SACHS 法（応力解放法）により測定した．得られた結果を以下にまとめる．

(1) 熱応力が生じ始める皮膜の温度は基材の温度より高温であるため，皮膜の残留応力はいずれも引張であった．

(2) セラミックス溶射皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$)の残留応力は非常に小さく，いずれも 40MPa 程度以下であった．

(3) 合金皮膜(NiCr, CoNiCrAlY)の場合，線膨張係数の小さな軟鋼基材の方がステンレス鋼基材より引張残留応力は大きかった．

(4) 減圧溶射皮膜の残留応力は大気溶射皮膜より大きかった．

(5) 引張残留応力を軽減するためには基材に予熱を与えることが有効であり，そのための温度条件を示した．

(6) 溶射皮膜の線膨張係数は，セラミックス系皮膜の場合はセラミックス焼結材の値と，合金系皮膜の場合は一般合金の値とほぼ同じ値であった．

参考文献

(1) 納富啓・児玉克・小野豊明・井上好章・川野正和・谷昇, 溶接学会論文集, **6**(1988), 341-347.

(2) 伊藤義康･斎藤正弘･宮崎松生, 日本機械学会論文集, **61**-581, A(1995), 87-92.

(3) 伊藤義康・斎藤正弘・田村雅貴, 日本機械学会論文集, **63**-613, A(1997), 1979-1985.

(4) 石田毅･瀬戸口克哉･谷昇･平木邦弘, 日本機械学会講演論文集, **940**-30(1994), 187-189.

(5) Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Thin Solid Films, **164**(1988), 157-163.

(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, **67**-655, A(2001), 417-423.

(7) 脇裕之･小倉敬二･西川出, 日本機械学会論文集, **68**-673, A(2002), 1375-1381.

(8) Rejda, E. F., Socie, D. F. and Beardsley, B., Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., **20**(1997), 1043-1050.

(9) 鈴木賢治・町屋修太郎・田中啓介・坂井田喜久, 材料, **49**(2000), 117-122.

(10) Sachs, G. Z., Metallk., **19**(1927), 352.

(11) 今井勇之・河嶋千尋, 耐熱合金ハンドブック, 朝倉書店, (1965), 129, 143.

(12) 機械材料学, 日本材料学会, (1991), 348.

第5章　セラミックス遮熱コーティングを施したSUS304の高温疲労強度

5.1 緒　言

次世代産業用ガスタービンでは入口ガス温度が 1973K となり，負荷の比較的小さな燃焼筒等の高温機器のみならず，大きな負荷がかかる動翼表面へも TBC の適用は必要不可欠な技術となってきている[1] [2]．動翼表面への TBC の適用は高い信頼性が要求されており，TBC 被覆材の高温疲労強度研究がなされてきた[3]~[11]．しかし，破断寿命に極めて重要なボンド層のはく離寿命と破断寿命の関係を明らかにし，その疲労破壊機構の解明と疲労強度向上に明快な指針を与える様な研究は見あたらない．

本章では，遮熱コーティング（Al_2O_3 溶射および ZrO_2-$8Y_2O_3$ 溶射）を施したステンレス鋼 SUS304 について，893K 下および常温下において引張圧縮疲労試験を行い，その疲労破壊機構について検討した．特に本研究では，コーティングによる疲労強度向上の要因を分離して検討するため，未処理の試験片およびブラスト処理のみ施した試験片，大気溶射ボンド層および減圧溶射ボンド層，ボンド層拡散熱処理の有無，Al_2O_3 被覆および ZrO_2-$8Y_2O_3$ 被覆材，それぞれの試験片について疲労試験を行い，これらの疲労強度，破壊過程を比較・検討し，疲労破壊機構ついて考察した．さらに，疲労試験中の表面ひずみをレーザスペックル法 SSDG で連続計測し，表面ひずみとはく離損傷との対応関係を明らかにし，各溶射材のはく離損傷過程の比較を行うとともに，得られたはく離寿命と破断寿命の関係から疲労破壊機構と疲労強度向上の検討を行った．

5.2 試験片および疲労試験方法

5.2.1 供試材および試験片

基材には，その機械的特性に関するデータが豊富なオーステナイト系ステンレス鋼SUS304を使用した．その化学成分および機械的特性は第２章の表2-1, 2-2に示した通りである．この供試材を図5-1に示す形状に切削加工し，真空中1323Kで 30min 間保持した後空冷した．図中の斜線部に各種表面処理を施した．疲労強度に及ぼす各溶射処理の影響を分離して検討するために，以下に示す 6 種類の試験片を作製した．

AN 材：ブラストならびに溶射処理前の基材(SUS304)試験片（表面はサンドペーパ（#2000）仕上げ）．

BS 材：AN 材にブラスト処理のみを施した試験片

APAC 材：BS 材に NiCr のボンド層，Al_2O_3 のセラミックス層を大気プラズマ溶射(APS)した試験片

APZC 材：BS 材に CoNiCrAlY 合金のボンド層，ZrO_2-$8Y_2O_3$ のセラミックス層を大気プラズマ溶射した試験片

LPZC 材：APZC 材と同じ溶射粉末を使用するがボンド層を減圧溶射（LPPS）した試験片

LPZC-T 材：LPZC 材と同じであるが，ボンド層溶射後に拡散熱処理（1323K, 3hr.保持後，炉冷）を施した試験片

ブラスト処理，使用した溶射粉末および溶射条件は第２章の 2.1 節，表 2-3, 2-4 に示した通りである．なお，ボンド層とセラミックス層の厚さはいずれの場合もそれぞれ約 150μm，300μmとした．

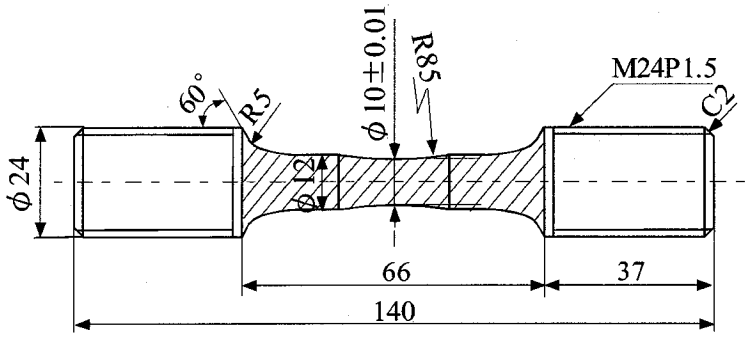
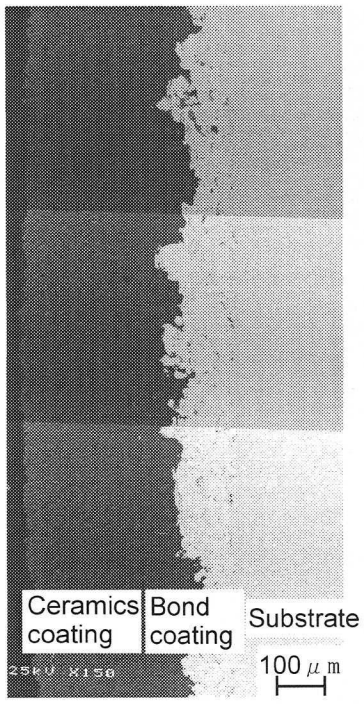
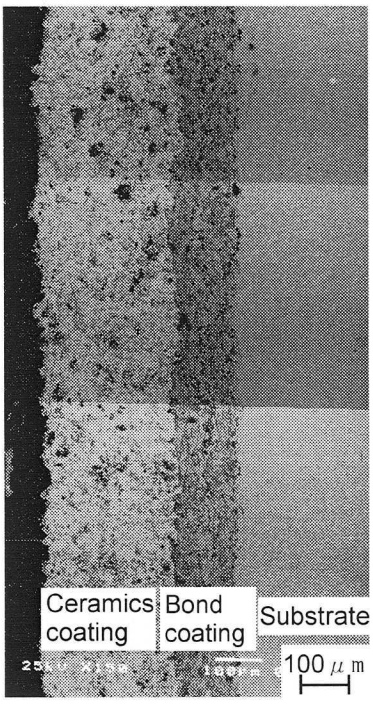


Fig.5-1 Shape and dimensions of the specimen used in this study

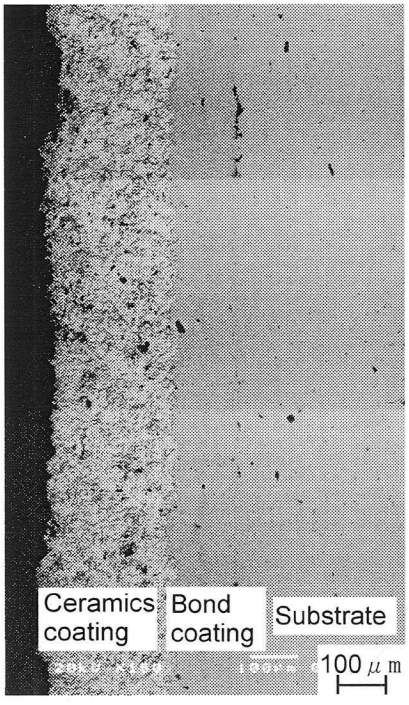
APAC, APZC, LPZC 材および LPZC-T 材の溶射層縦断面（試験片長手方向）の走査型電子顕微鏡 SEM による観察結果をそれぞれ図 5-2(a)～(d)，図 5-3(a)(b)に示す．Al_2O_3 層は欠陥の少ない緻密な組織であったが，ZrO_2-8Y_2O_3 層は軸方向に長さ 50μm 程度の比較的大きな線状欠陥が認められた．NiCr 層は酸化物を巻き込んだ長さ 100μm 程度の大きな線状欠陥が多数存在したが，CoNiCrAlY(APS)層は酸化物を巻き込んでいるものの欠陥の寸法は比較的小さかった．CoNiCrAlY(LPPS)層については酸化物をほとんど巻き込んでおらず，また欠陥もほとんど存在せず緻密な組織であった．拡散処理した場合には図 5-3(b)に示す様な基材界面近傍のボンド層側に反応層と見られる約 10μm の薄い層が確認され，また基材界面には黒い層が偏析している．反応層と見られたのは Al の欠乏層であり，界面に偏析していたものは Al であることを X 線質量分析により半定量的に確認した．同様の結果が報告[3]されており，界面に偏析しているものは酸化物（Al_2O_3）であることが報告されている．一方，拡散処理していない場合には図 5-3(a)に示す様にこれらの層は認められなかった．



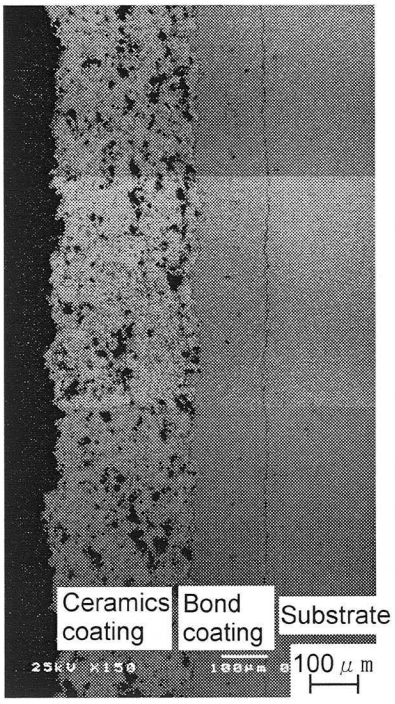
(a) APAC



(b)APZC

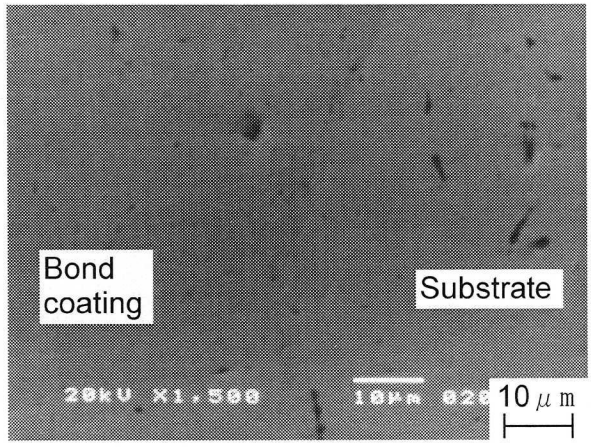


(c) LPZC

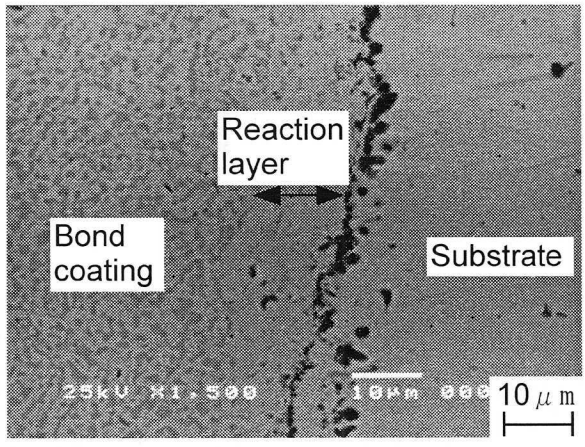


(d) LPZC-T

Fig.5-2 Microscopic observations in the longitudinal-sections of APAC, APZC, LPZC and LPZC-T specimens



(a) LPZC



(b) LPZC-T

Fig.5-3　Microscopic observations in the bond coat / substrate interfaces

5.2.2　実験方法

疲労試験は電気・油圧サーボ引張圧縮疲労試験機(Servo Pulser,±100kN)を用いて行った．試験温度は 893K および常温下とし，いずれの場合も応力比 R = - 1，繰返し速度 10Hz，正弦波の荷重制御とした．試験片の加熱には電気抵抗炉（外部加熱）および高周波誘導加熱（内部加熱）を用い，温度計測には放射温度計を用いた．なお，放射率を向上させるため試験片表面の温度計測部に黒体塗料（耐熱温度 1773K）を塗布した．熱電対による校正の結果，黒体塗料の放射率は 0.93 であった．高温試験時の基材の温度を検定するため，別途図 5-4 に示す様な試験片を作製し，図 5-4 中の部品②端部に熱電対をスポット溶接，部品①に

挿入し基材の温度を測定した．外部加熱および内部加熱した場合の表面温度および基材温度を表 5-1 に示す．なお，実機では皮膜の温度が基材より高く，本実験での外部加熱条件と同様である．一方，内部加熱の実験は，被覆材の寿命に及ぼすコーティングの影響のみを調べるために，TBC による基材の温度低下を防ぎ，被覆材の基材温度が基材単材と同じとなる様に実験を行ったものである．以降，内部加熱高温試験を基材温度 893K 条件，外部加熱高温試験を表面温度 893K 条件（または基材温度 833K 条件）と呼ぶ．なお，昇温は熱衝撃のかからぬよう約 30 分かけゆっくり行った．

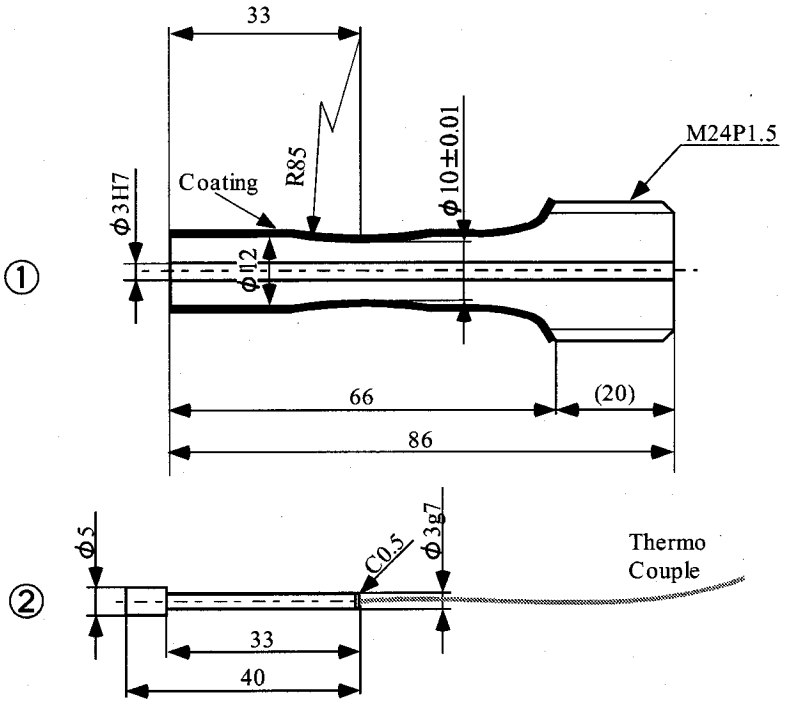


Fig.5-4　Specimen for the substrate temperature measurement

Table 5-1　Temperatures for each heating method

	Surface temperature (K)	Substrate temperature (K)
External heating	893	833
Internal heating	873	893

疲労試験中，試験片の表面をハイスコープカメラ（作動距離 150mm，倍率×75）を用いて連続観察し，400μm のき裂が発生した時点をき裂発生寿命とした．

試験片破面および縦断面の観察にはそれぞれ光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた．また，疲労試験中の表面ひずみ計測には，非接触で高精度の微小ひずみ計測が可能であるレーザスペックルゲージ(SSDG, Speckle Strain / Displacement Gauge)を使用した．計測システム等は第２章で述べた通りであり，その模式図を図 5-5 に示す．

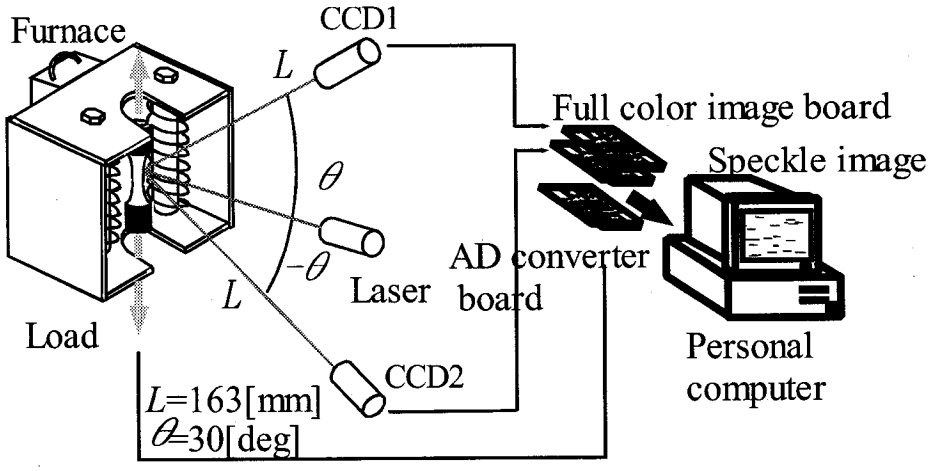


Fig.5-5　Schematic illustration of the speckle strain measurement system

5.3　ブラスト処理の疲労強度への影響

ここではブラスト処理が疲労強度に与える影響について検討する．まず，ビッカース硬さ試験を行い溶射処理とブラスト処理が硬さに与える影響について検討した．図 5-6 は基材(AN, BS 材)と被覆材(APAC, LPZC, LPZC-T 材)の基材表面から内部方向への硬さ分布を示したものである．AN 材の硬度 H_V は表面からの深さによらず約 200 で一定であるが，BS 材は表面から約 150μm の領域で硬化しており，ブラスト処理により表面硬化層が形成されるとともに，この結果として圧縮残留応力が生じていることが推測される．なお，この様なブラスト処理による圧縮残留応力は250±50MPa程度であることが報告[5]されている．また，APAC 材の硬度分布が BS 材と同様であることから，大気溶射処理によってブラスト後の基材の圧縮残留応力はあまり変化しないことが推測される．一方，LPZC 材の硬度分布は BS 材と同様であるがその最大値は若干小さなものである．減圧溶射処理中の昇温によって若干圧縮残留応力が緩和されたことが推測され

る．次に，LPZC-T 材の硬度分布は AN 材とほぼ同じ，H_V=200 程度でほぼ一定である．これらのことより LPZC-T 材では拡散処理の昇温によって基材表面が軟化し，圧縮残留応力も緩和されたことが考えられる．

図 5-7 は常温および 893K における基材(AN, BS 材)の疲労試験結果より得られた応力幅$\Delta\sigma_n$と破断までの繰返し数 N_fの関係を示したものである．なお，加熱は高周波誘導加熱により行った．高応力域においては常温，高温とも AN 材と

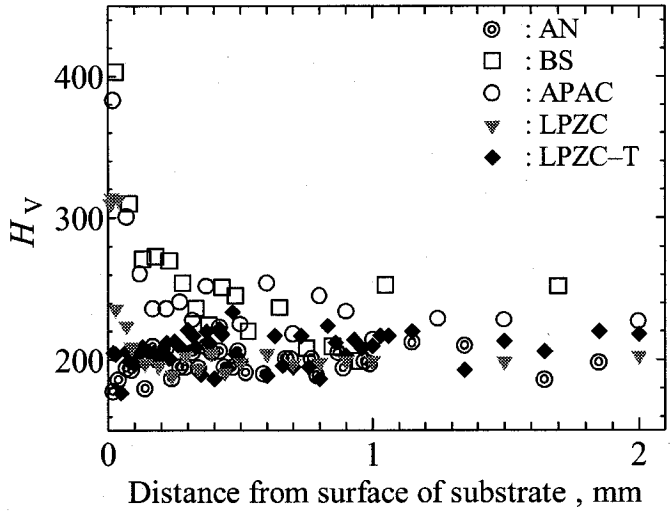


Fig.5-6 Comparison of the Vickers hardnesses of AN, BS, APAC, LPZC and LPZC-T specimens

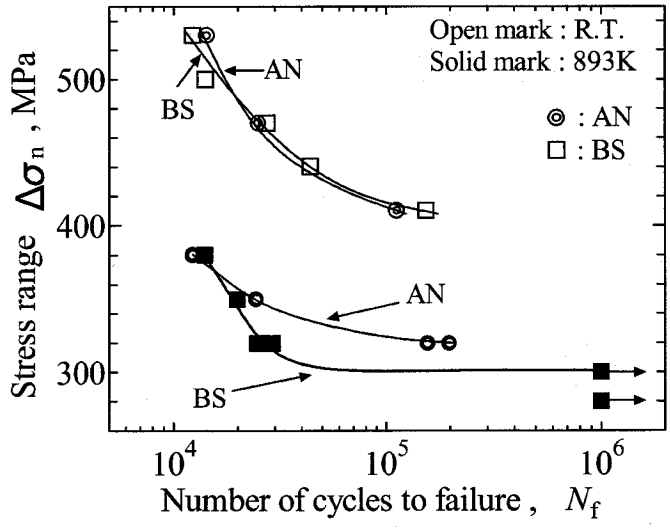


Fig.5-7 *S-N* curves of AN and BS specimens at room temperature and 893K

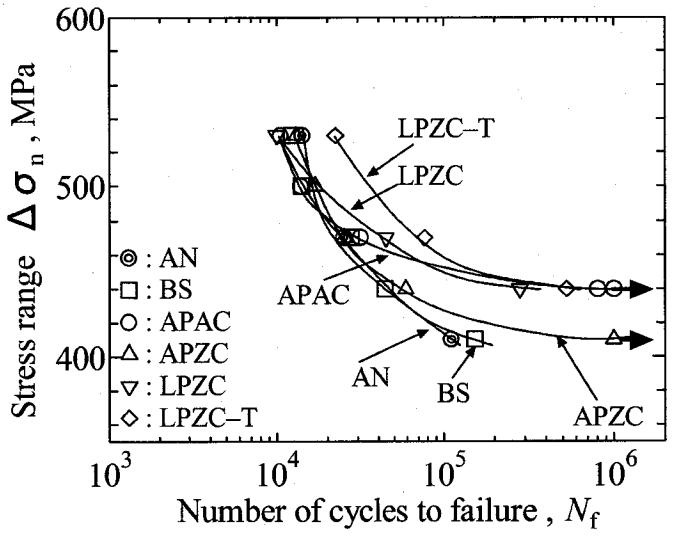
BS 材の破断寿命差は小さいことが分かる．一般に表面処理材において高応力域では残留応力や表面粗さ等表面処理の影響が現れにくく，表面処理材と未処理材の破断寿命の差は小さくなることが知られており，本研究の結果とも一致している．ここで，寿命差が顕著に現れる低応力域を見ると，常温においては AN, BS 材両者の寿命はほぼ同じであるが，高温では BS 材の寿命は低下している．BS 材ではブラスト処理により表面に加工硬化層とともに圧縮残留応力層を生じるが，同時に表面凹凸による切欠き効果も重畳する．常温ではそれらの効果が相殺し合うことによりブラスト処理は疲労強度にほとんど影響を与えなかったと考えられる．一方，高温では圧縮残留応力が幾分解放されるため，切欠き効果の影響が勝り BS 材の疲労寿命は低下したと推測される．以上のことからブラスト処理は常温下では疲労寿命にあまり影響を与えないが，高温下では比較的低応力域で疲労寿命を低下させることが明らかとなった．なお，圧縮残留応力が切欠き効果より勝った例として，より小さな粒でブラスト処理した場合には，常温下で BS 材の寿命が AN 材より大きくなることも報告されている[5]．ただし，この場合でも高温下では本研究と同様に BS 材の方が短寿命となっている．

BS 材にコーティングを施した場合には，切欠き効果の影響が軽減されるので BS 材の表面粗さが寿命に与える影響は小さいと考えられる．従って，ブラスト粒の大きさの違いによる BS 材の表面粗さの違いは，切欠き効果よりむしろ基材界面のはく離強度に与える影響が大きいと考えられる．従って，本研究の様に大きなブラスト粒を使用して界面密着強度を大きくすることが被覆材として有効と考えられる．以上の様に，BS 材にコーティングを施した場合には，切欠き効果の影響が軽減され，常温では圧縮残留応力の効果が支配的となり，高温ではそれらの効果はほとんど無いと考えられる．ただし，LPZC-T 材では拡散熱処理により常温でも圧縮残留応力の効果は無くなっていると考えられる．

5.4 疲労破断寿命

被覆材（APAC, APZC, LPZC, LPZC-T 材）についての常温および 893K における応力幅$\Delta\sigma_n$と破断寿命N_fの関係を図 5-8(a),(b),(c)に示す．これらの図中には比較のため前出の基材（AN, BS 材）の結果も併せて示してある．詳細は後述するが，ここでの高温疲労試験は被覆材表面の温度が 893K となるよう電気炉により外部加熱した場合（図 5-8(b)）と基材の温度が 893K となるよう高周波誘導により内部加熱した場合（図 5-8(c)）の２種類について行った．なお，基材と比較して皮膜のヤング率と断面積は小さく，最大（皮膜が全く損傷しないと仮定した場合）でも皮膜は 4%弱程度の応力を負担するのみであるので，応力幅は基材の断面積で除した公称応力幅とした．

まず，図 5-8(a)に示した常温での結果を見ると，LPZC-T 材が全応力域において他のいずれの材料（AN, BS, APAC, APZC, LPZC 材）より長寿命である．また，LPZC 材についても比較的高応力においても比較的長寿命である．破面観察の詳細は後述するが LPZC-T 材では特に基材のき裂発生数が少なかった．これらの減圧溶射ボンド層は緻密で強固であるためにボンド層にき裂発生し難く，基材表面を強く被覆しているため，基材表面（ブラスト表面）の凹部からのき裂発生を抑制し長寿命となったと考えられる．LPZC-T 材では拡散処理の昇温によっ



(a) R.T.

Fig.5-8 *S-N* curves of AN, BS, APAC, APZC, LPZC and LPZC-T specimens

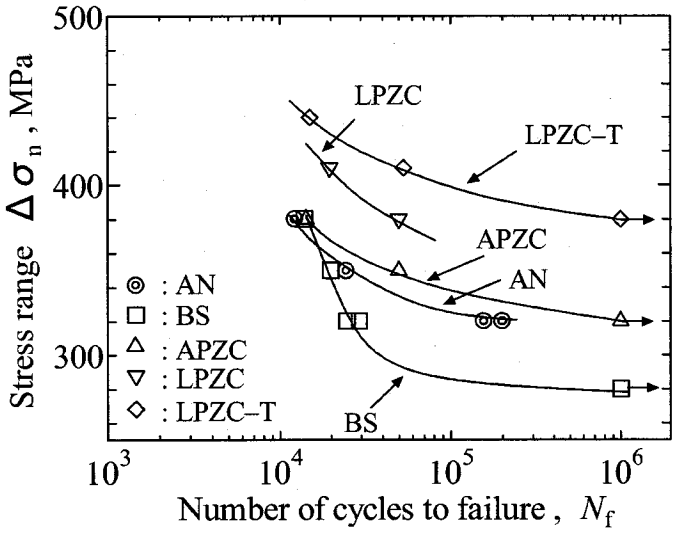
て基材界面の密着強度が向上しており，基材のき裂発生抑制効果が増すとともに，ボンド層の引張残留応力が軽減しておりボンド層にき裂発生し難くなっており[12]，さらに長寿命となったと考えられる．

一方，これらボンド層減圧溶射材以外の試験片（AN, BS, APAC, APZC 材）については 470MPa 以上の高応力域では寿命に顕著な差は無い．前節でも述べたが，一般に表面処理材の場合，高応力域（短寿命域）ではコーティングが寿命に及ぼす影響が小さいことが知られている．ここでは表面処理の影響が顕著に現れる低応力域で比較することにする．図 5-8(a)より APZC 材は APAC 材より短寿命であることが分かる．断面観察については後述するが，APZC 材ではセラミックス層に発生した多数の表面き裂がそのまま基材に進展したため，基材表面のき裂発生が比較的容易であったのに対して，APAC 材では基材界面はく離が発生し表面き裂がそのまま基材に進展しなかったため，基材にき裂発生し難かったことが原因と考えられる．ここでBS材とAPZC, APAC材の破断寿命を比較すると，被覆材（APZC, APAC 材）が若干長寿命となる傾向である．これは低応力では皮膜の損傷が小さいため基材の応力を皮膜が負担したこと，また被覆材ではブラストによる基材の圧縮残留応力が切欠き効果に勝ったことが要因と考えられる．

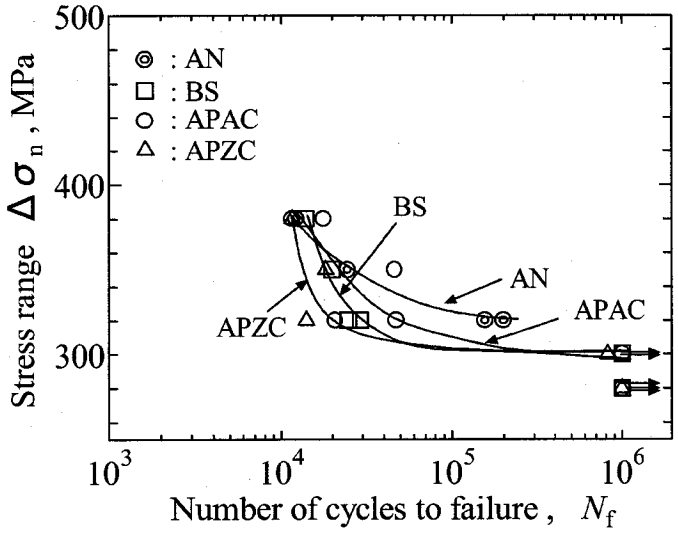
次に，高温下での寿命を検討する．図 5-8(b)に示したそれぞれの表面温度が 893K である基材（AN, BS 材）と被覆材（APZC, LPZC, LPZC-T 材）の寿命を比較する．実機での TBC 使用環境を模擬するため，高温疲労試験中に試験片ネジ部近傍を水冷し，基材の温度は皮膜の温度より低下させた．この時の APZC 材の基材温度は 833K であった．遮熱効果は主に熱伝導率λが基材の 1/20 以下である ZrO_2-8Y_2O_3（λ=2[W/mK][13]）が担っているので ZrO_2-8Y_2O_3 をセラミックス層とした図 5-8(b)に示す各被覆材（APZC, LPZC, LPZC-T 材）の基材温度に大きな差は無いと考えられる．ここで図 5-8 (b)を見ると BS 材より被覆材(APZC, LPZC, LPZC-T 材）の方が長寿命であることが分かる．被覆材（APZC, LPZC, LPZC-T 材）は TBC（Thermal Barrier Coating）効果により基材の温度が低下しているため BS 材より長寿命になったものと考えられる．しかし，AN 材と比較すると APZC 材は若干長寿命となる程度まで寿命が向上しているのみである．一方，LPZC, LPZC-T 材は AN 材より大幅に寿命が向上しており，特に LPZC-T 材で顕著であった．常温と同様に強固な皮膜を被覆した事による基材の塑性変形拘束効果，拡散処理による基材界面密着強度の増加ならびにボンド層の引張残留応

力軽減によるものと考えられる．また高温下では，CoNiCrAlY(LPPS)層の優れた高温耐食・耐酸化性による寿命向上も大きな要因と考えられる．

次に，被覆材の寿命に及ぼすコーティングの影響のみを調べるためにTBC皮膜による基材の温度低下を防ぎ，ボンド層大気溶射材（APZC, APAC材）の基材温度がBS材と同じ893Kとなる様に高周波誘導加熱した（図5-8 (c)）．この時のAPZC, APAC材の表面温度は873Kであった．BS材とボンド層大気溶射材（APZC, APAC材）の破断寿命を比較すると，APZC材が若干短寿命となる傾向にあるが，



(b) 893K at surface



(c) 893K at substrate

Fig.5-8　*S-N* curves of AN, BS, APAC, APZC, LPZC and LPZC-T specimens

3者の破断寿命は同程度であることが分かる．すなわちボンド層大気溶射材の場合，これらの皮膜をコーティングすることによる破断寿命への影響は小さいことが分かる．

以上の破断寿命に関する結果をボンド層大気溶射材とボンド層減圧溶射材について，特に寿命差が顕著に現れる低応力域における結果をまとめる．まず，大気溶射材（APAC, APZC 材）では，常温・高温下とも APAC 材の方が APZC 材より長寿命であった．また，常温においては両大気溶射材とも AN, BS 材より長寿命であった．一方，基材温度を同一にした高温下では大気溶射材の寿命は BS 材と同程度であった．従って，皮膜をコーティングすることによって寿命が顕著に低下することはなく，APAC 材ではむしろ寿命が向上することが分かった．ただし，大気溶射材の寿命は AN 材より低下したが，これは BS 材の寿命が圧縮残留応力解放により AN 材より低下するためであった．最後に，減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）については比較的高応力下においても，いずれも大気溶射材より長寿命であり，減圧溶射材同士を比較すると LPZC-T 材の方が長寿命であった．

5.5 表面き裂発生寿命

図 5-9 に常温下における応力幅と表面き裂発生寿命の関係を示す．なお，高温下においては未破断であった一つの条件（APAC 材，基材温度 893K, $\Delta\sigma$ =280MPa）を除いていずれでも繰返し直後にき裂発生した．なお，き裂発生寿命は表面層に 0.4mm のき裂が発生した繰返し数として定義した．また，き裂は高温下では 10 本程度観測されたのに対し，常温下では 1,2 本のみであった．高温実験では温度を 893K に昇温した時点で，図 5-10 の様な亀甲状の割れ模様が発生していた．詳細は 5.14 節で述べるが，高温試験ではセラミックス皮膜に大きな引張応力が働いておりき裂発生しやすかったと考えられる．この様な亀甲状の割れ模様ははっきりした開口をともなうき裂とはなっておらず，ハイスコープカメラによる高温での表面観察では観測できなかった．これらは常温における浸透探傷試験によってようやく確認することができた．また，縦断面観察の結果，この割れはボンド層には進展しておらず，セラミックス層内にとどまっていた．

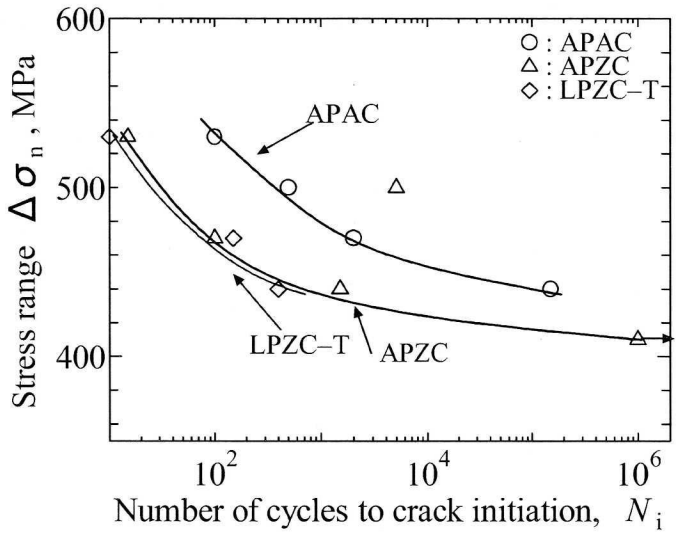


Fig.5-9 Relationship between the nominal stress and the number of cycles to crack initiation

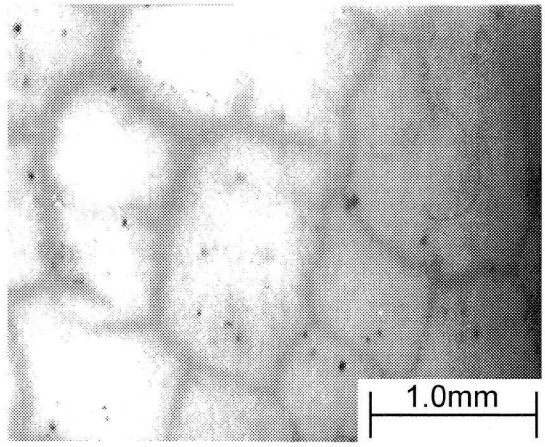


Fig.5-10 Microscopic photograph showing a turtleback pattern initiated at 893K (Photograph taken after the penetration test)

ここで常温でのき裂発生寿命（図 5-9）を見てみる．Al_2O_3 コーティング材のき裂発生寿命が ZrO_2-8Y_2O_3 コーティング材より長寿命となっている様子が分かる．これは表 3-1 に示したとおり Al_2O_3 皮膜が ZrO_2-8Y_2O_3 皮膜より低強度であったことが原因と考えられる．ここで破断寿命と表面き裂発生寿命の関係について検討する．ここでも表面処理の影響が顕著に表れる低応力域で比較することにする．まずボンド層大気溶射材同士を比較すると，APZC 材は APAC 材よりき裂発生寿命が短く，図 5-8(a)に示した破断寿命も APZC 材の方が短くなってい

る様子が分かる．一方，APAC 材と LPZC-T 材を比較すると，表面き裂発生寿命の短い LPZC-T 材の方が長破断寿命となっている．これらのことから，セラミックス層のき裂は破断寿命に大きな影響を与えないことが分かる．縦断面観察については 5.7 節で述べるが，APZC 材では表面き裂はそのまま基材へ進展したが，それ以外の試験片では表面き裂が基材へ進展しなかったのが原因と考えられる．一方，高温下においては何れの試験片も繰返し直後に表面層にき裂発生していながら，その破断寿命は大きく異なっていたので，常温同様に表面き裂は破断寿命に大きな影響を与えないことが分かる．

5.6 破面観察

各試験片の破面に形成されたラチェットマークを観察し，ブラスト処理および各皮膜が基材のき裂発生に及ぼす影響について考察する．ラチェットマークは隣接する位置で発生したき裂同士が合体して形成される破面の段差であるので，このマーク数が多いほど基材に発生したき裂の数が多いのに対して，少ない場合は限られた起点からき裂が発生し進展したと考えられる．常温下および高温下における各試験片（AN, BS, APAC, APZC, LPZC, LPZC-T 材）の疲労試験によって得られた破面の典型例を図 5-11 に示す．なお，各図は本実験の範囲内において最も低応力幅で破断したものを示しており，基材のき裂発生点はいずれも図の上部である．紙面の都合上写真は省略したが，いずれの材料も高応力域では低応力域と比較してラチェットマークが多数発生しており表面処理の相違による破面の様相の違いは顕著ではなかった．このことからも高応力域では表面処理の影響が現れ難いことが確認できた．

まず，基材（AN, BS 材）の破面について考察する．図 5-11 より常温・高温下とも同様の破面であることが分かるので，以下では常温・高温まとめてその考察を行う．AN 材では，ラチェットマークがほとんど観察されず平坦な破面となっている．これに対して BS 材ではラチェットマークが多数形成されている．このことからブラスト処理することにより，基材に発生するき裂の数が増加したことが伺える．これはブラストによる基材表面の切欠き効果によって多数の応力集中部が生じ，基材表面は比較的高応力となる領域が多くなり，平滑材（例えば AN 材）の高応力域での試験のごとく多数のき裂が発生したためと考えられ

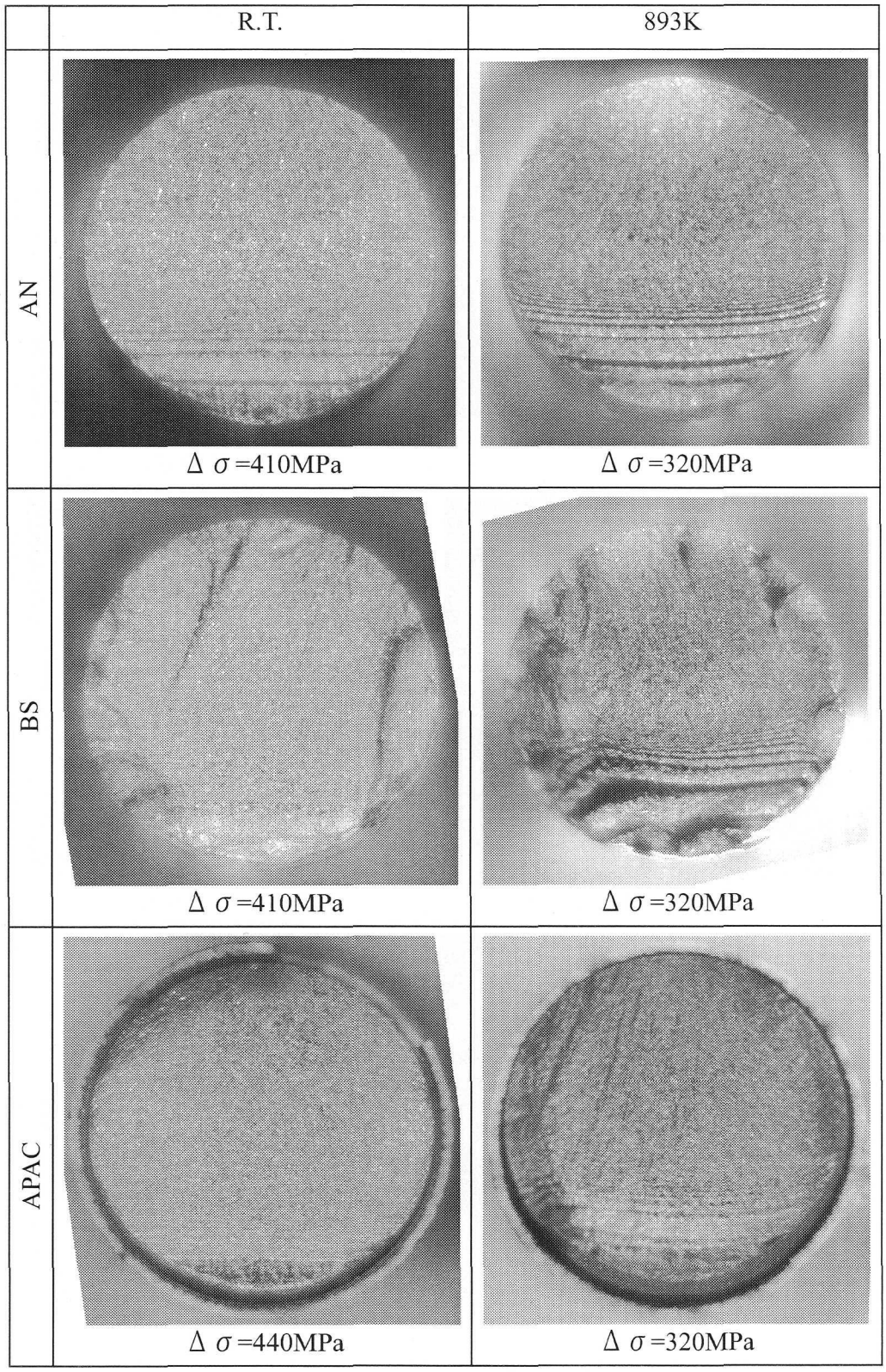


Fig.5-11 Macroscopic features of fatigue fracture surfaces

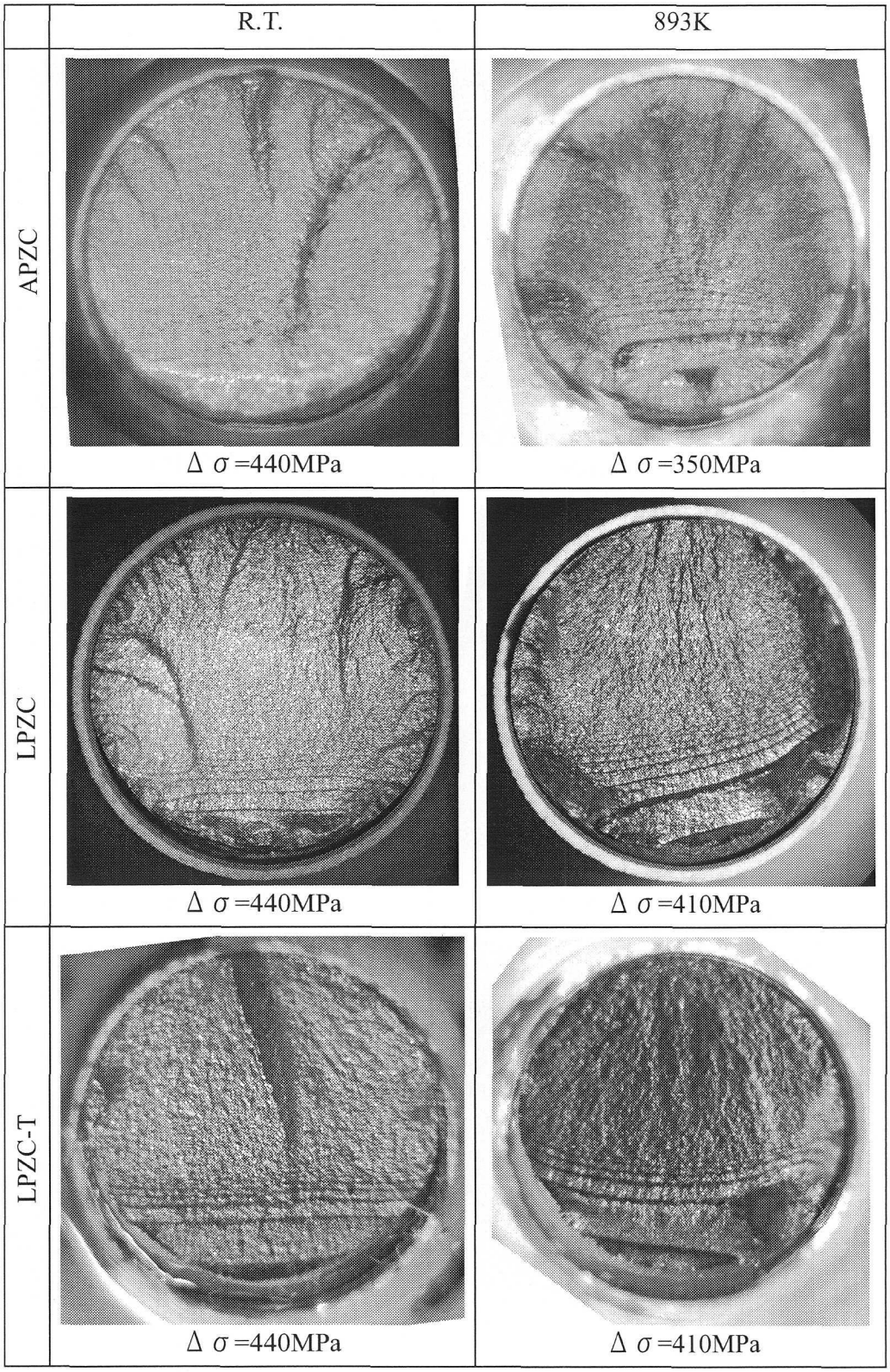


Fig.5-11 Macroscopic features of fatigue fracture surfaces

る.

次に，被覆材（APAC, APZC, LPZC, LPZC-T）の破面について考察する．被覆材ではいずれも基材のき裂発生点近傍から離れるに従って界面はく離が大きくなっていることが分かる．これは破断前に起こる基材のネッキングによって生したものと考えられる．まず，ボンド層大気溶射材（APAC, APZC 材）の破面について考察する．ラチェットマークが BS 材より少ない場合は被覆することによって基材に発生したき裂の数が減少しており，多い場合は逆に増加したことになる．図 5-11 より常温・高温下とも同様の破面であることが分かるので，以下では常温・高温まとめてその考察を行う．図を見ると APAC 材は AN 材に近い様相の破面でありラチェットマークがほとんど無く平坦な破面である．一方，APZC 材は BS 材に近い様相の破面であり，ラチェットマークが多数発生していることが分かる．この様な基材のき裂発生の違いにより APAC 材が APZC 材より長寿命になったと考えられる.

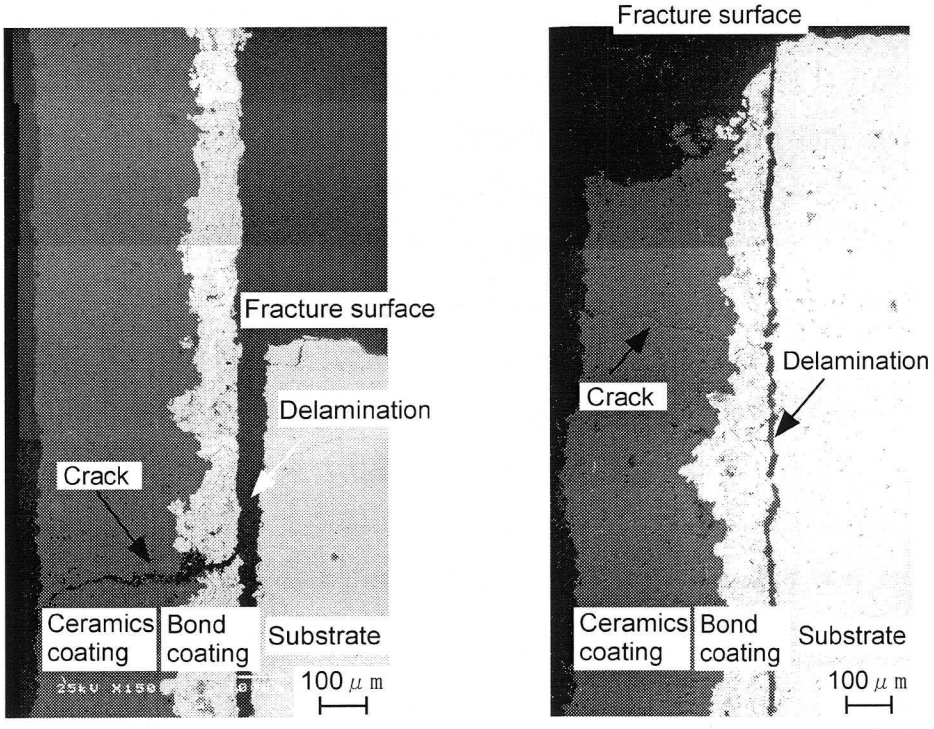
次に，ボンド層減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）の破面について考察する．LPZC-T 材では常温・高温両条件下においても比較的高応力にもかかわらずラチェットマークが少なく AN 材や APAC 材に近い様相を示している．一方，LPZC 材では常温下においてはラチェットマークが比較的多く BS 材や APZC 材に近い様相であり，高温下においてはそれが比較的少なく LPZC-T 材に近い様相の破面である．このことから LPZC 材では常温より高温下の方がき裂発生数が少なかったことが伺える．図 5-8 に示した破断寿命を見ると常温より高温下の方がより顕著に APZC 材より長破断寿命である様子が確認できる.

以上の様に AN 材の様な平坦な破面となった場合，寿命が向上することが分かった．この様な平坦な破面となるのは，ボンド層が基材の凹部を埋める切欠き鈍化効果により，基材表面の高応力となる箇所が減少し基材のき裂発生数が減少したためと考えられる．このボンド層による切欠き鈍化効果にはこの様なき裂発生数を抑制する効果の他に，き裂発生時期を抑制する効果があると考えられる．これは応力集中が減少したことによるき裂発生の遅延効果である．すなわちコーティングにより基材のき裂発生数が減少することは同時にこの効果により基材のき裂発生時期も遅延し長寿命化すると考えられる.

5.7 縦断面観察

(A) APAC 材

皮膜の損傷状態を調べるため，破面の縦断面観察（基材のき裂発生点で切断）を行った．図 5-12(a)(b)は常温および基材温度 893K 条件における APAC 材の破面の縦断面の典型例を示したものである．なお，本研究の範囲内では各応力域で破壊過程（はく離箇所，き裂の停留界面，破面の連続性）が同様であったのでその典型例を示している．図より常温・高温とも基材界面ではく離しており，これらの基材のき裂は皮膜のき裂とは独立したき裂であることが分かる．このことから基材のき裂は皮膜層から進展したき裂ではないことが分かる．皮膜にき裂が貫通し，基材界面はく離が発生し，基材のステンレス表面が自由表面になった後に，その表面に基材のき裂が発生・進展したものと考えられる．アルミナ層のき裂がそのまま基材へ進展しないという結果はアルミナ溶射炭素鋼[11]の場合も同じであった．同様の結果が黄ら[5]，塩沢ら[3]によっても報告されてい



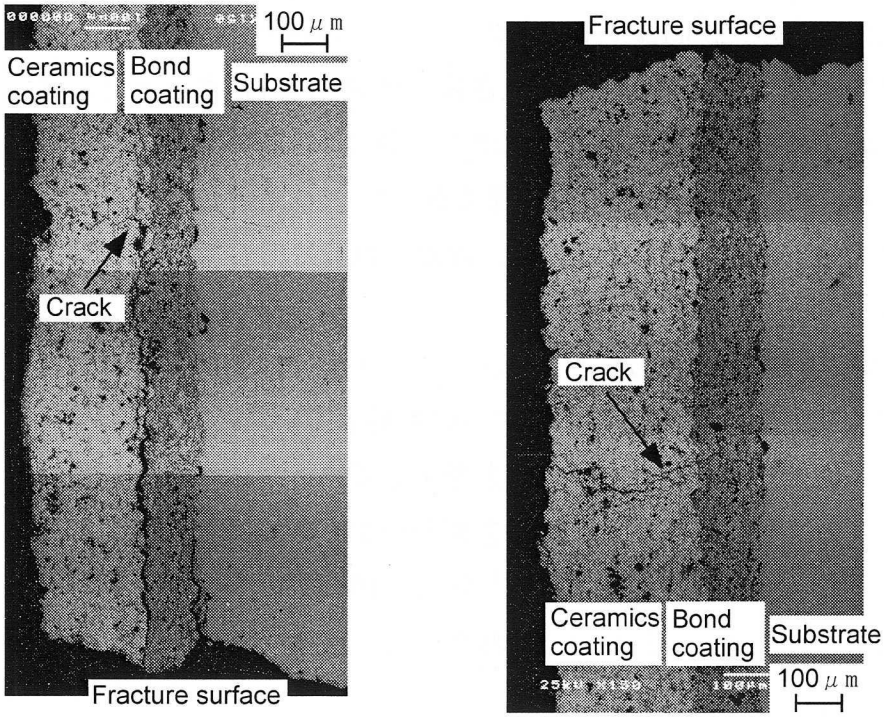
(a) $\Delta\sigma$ = 530MPa at R.T.　　(b) $\Delta\sigma$ = 380MPa at 893K

Fig.5-12　Microscopic observations in the longitudinal-sections of fracture surfaces of APAC specimens

る．なお，皮膜を密着強度良く被覆した場合にはセラミックス層で発生したき裂が基材中に連続的に成長し破断に至ることも報告されている[8][9]．APAC 材は皮膜のはく離強度が比較的弱い場合の典型的な結果と考えられる．

(B)　APZC 材

図 5-13(a)(b)は常温および表面温度 893K 条件における APZC 材の破面の縦断面（基材のき裂発生点で切断）の典型例を示したものである．なお，本試験片についても本研究の範囲内では各応力域で破壊過程（はく離箇所，き裂の停留界面，破面の連続性）が同様であったのでその典型例を示している．図 5-13 より常温・高温ともはく離はほとんど発生しておらず，破面の各層が連続的につながっている様子が分かる．このことからジルコニア層表面で発生したき裂がボンド層に進展しそのまま基材に進展したと考えられる．基材温度 893K 条件における APZC 材においても同様にはく離はほとんど発生しておらず，破面の各層が連続的につながっていた．この様な疲労破壊過程は本節(A)で示した APAC



(a) $\Delta\sigma$ =440MPa at R.T.　　(b) $\Delta\sigma$ =350MPa at 893K

Fig.5-13　Microscopic observations in the longitudinal-sections of fracture surfaces of APZC specimens

材の場合の基材界面はく離が発生し易く皮膜層のき裂が基材のき裂に成長することがないのと大きく異なっていた.

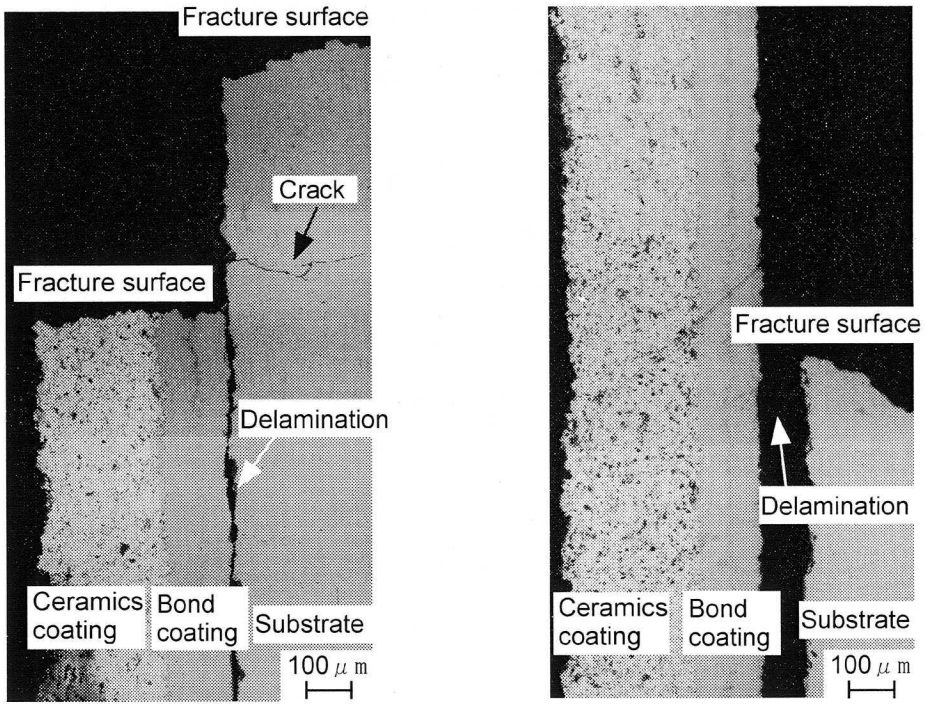
APZC 材ではこの様に極めて早期に発生したセラミックス層表面のき裂が基材のき裂に成長するにもかかわらず，5.4 節で述べた様に基材温度が同一のもの同士を比較すると破断寿命は BS 材と同程度であった．これはセラミックス層表面から発生したき裂が基材界面で停留し，基材のき裂発生寿命は BS 材のそれとほぼ同じとなったためと考えられる．表 3-2 に示した通り，ZrO_2-8Y_2O_3 溶射皮膜，CoNiCrAlY 溶射皮膜のヤング率がそれぞれ 20，50GPa 程度で基材のヤング率 200GPa と比較し小さいため，皮膜にき裂が入った際に切欠き効果が小さく，基材のき裂発生に及ぼす皮膜の影響が小さかったことが原因と考えられる.

(C) LPZC 材

図 5-14(a)(b)は常温および表面温度 893K 下における LPZC 材の破面の縦断面（基材のき裂発生点で切断）の典型例を示したものである．なお，本試験片についても本研究の範囲内では各応力域で破壊過程（はく離箇所，き裂の停留界面，破面の連続性）が同様であったのでその典型例を示している．ボンド層を大気溶射で作製した APZC 材では主き裂（破面）以外にボンド層にき裂が見られたが，図 5-14 に示す LPZC 材ではボンド層にはき裂は発生していない．これは後述する LPZC-T 材についても同様であった．このことから減圧溶射によるボンド層は大気溶射によるものと比べ，繰返し負荷に対しても高強度であることが分かる.

まず，図 5-14 に示す LPZC 材では，常温においては表面層のき裂はボンド層まで進展しているが，そのき裂が基材へは進展していない様子が分かる．また，基材のき裂は主き裂（破面）以外にも発生しているが，皮膜のき裂はその一箇所のみである．このことから皮膜にき裂が発生した後に基材界面がはく離し，自由表面となった時点で基材表面から新たに複数個の基材のき裂が発生し，そのうちの 1 つが進展し破断したと推測される．次に，高温下においても常温と同様に，基材の界面ではく離しており，皮膜のき裂と基材のき裂が連続しておらず，皮膜のき裂は基材には進展していない様子が分かる．詳細は次節で述べるが高温下においては繰返し直後にき裂が発生し同時にはく離も発生した．基材のき裂は自由表面となった基材表面から発生し進展したと推測される．この

様な破壊過程は基材界面がはく離し易い APAC 材（本節(A)）と同様である.



(a) $\Delta\sigma$ =470MPa at R.T.　　(b) $\Delta\sigma$ =380MPa at 893K

Fig.5-14　Microscopic observations in the longitudinal-sections of fracture surfaces of LPZC specimens

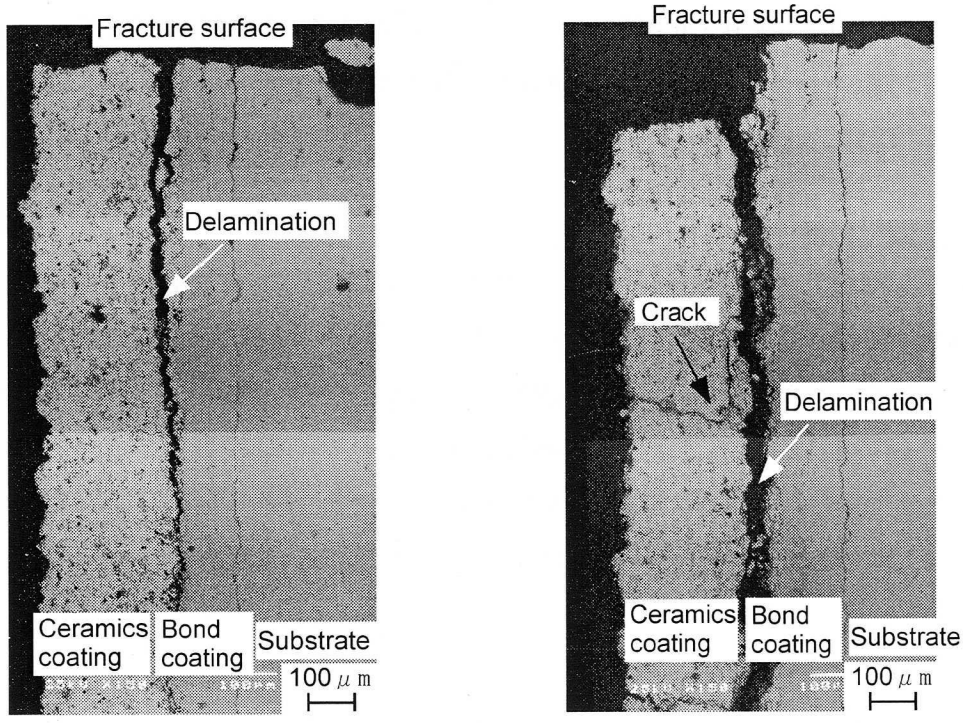
(d)　LPZC-T 材

次に，LPZC-T 材の疲労破壊過程を検討する．常温および表面温度 893K 下での破面の縦断面（基材のき裂発生点で切断）をそれぞれ図 5-15(a)(b)に示す．なお，本試験片についても本研究の範囲内では各応力域で破壊過程（はく離箇所，き裂の停留界面，破面の連続性）が同様であったのでその典型例を示している．まず，高温での結果を検討する．図 5-15(b)よりセラミックス層にき裂が発生し，セラミックス層／ボンド層界面（セラミックス界面と称する）がはく離している様子が分かる．また，破面はセラミックス層のき裂とボンド層・基材のき裂が連続していない．一方，未破断の試験ではセラミックス層にき裂が発生し，同時にその近傍のセラミックス界面がはく離していた．これらのことから疲労破壊過程を検討すると，まず，セラミックス層にき裂が発生し，セラミックス界面がはく離する．その後自由表面となったボンド層表面からセラミックス層

のき裂とは別の新たなき裂が発生し，そのき裂が基材に進展し破断したと考えられる．

次に，常温下における LPZC-T 材の疲労破壊過程を検討する．図 5-15(a)の縦断面の様子を見ると高温条件とは異なりはく離の規模が小さく，破面の各層が連続的につながっている様子が分かる．このことからセラミックス層表面で発生したき裂がボンド層に進展しそのまま基材まで進展したと考えられる．

本節(C)でも述べた様に，ボンド層大気溶射材（APZC 材）では主き裂（破面）以外にボンド層にもき裂が見られたが，ボンド層減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）ではボンド層にはき裂は発生していない．LPZC, LPZC-T 材では APZC 材と比較してボンド層に内部欠陥がほとんど無く緻密で強固であるため，基材表面の塑性変形を拘束し基材表面のき裂発生を抑制できたため長破断寿命となったと考えられる．NiCr を減圧溶射した鋳鉄について同様の結果が鈴木ら[7]によっても報告されており，この場合も皮膜層が疲労き裂の発生に必要な基材の塑性変形を拘束したためと考えられている．



(a) $\Delta\sigma$ =530MPa at R.T.　　(b) $\Delta\sigma$ =410MPa at 893K

Fig.5-15　Microscopic observations in the longitudinal-sections of fracture surfaces of LPZC-T specimens

ここでLPZC材とLPZC-T材を比較すると，LPZC材は基材界面ではく離しているのに対してLPZC-T材では基材界面でははく離していない様子が分かる．この基材界面はく離強度差が破断寿命に大きな影響を与えたと考えられる．

5.8 表面ひずみ挙動

界面はく離の発生・進展挙動を比較検討するため，レーザスペックルゲージSSDGにより試験片表面の応力－ひずみヒステリシスループの計測を行った．なお，本節ではひずみ計測の標点距離は1.0mmとし，表面き裂上から約1.0mm離れた場所でひずみ計測を行った．また，ひずみ計測点は試験片のほぼ中央部（破断部）であるが，基材のき裂発生起点とは5mm以上離れた場所での測定結果のみを示す．

まず，5.8.1節で各種溶射材の表面に現れるひずみの典型例を示し，皮膜のはく離状態と表面ひずみとの関係を述べ，全てのひずみ挙動を５種類のひずみパターンに分類する．次に，5.8.2節で各試験片について応力レベルと温度レベルごとに５つのひずみパターンに整理し，そのはく離過程を比較検討する．

5.8.1 コーティング材の表面ひずみのパターン分類

本節では各種溶射材の表面に現れるひずみの典型例を示し，皮膜のはく離状態と表面ひずみとの関係を述べ，全てのひずみ挙動を５種類のひずみパターンに分類する．

パターン(A)

まず，APAC材で基材温度893K内部加熱下の長寿命域（低応力域）で得られた結果を図5-16に示す．この条件下では試験終了まで表面き裂の発生は認められなかった．図より繰返しの増加とともにヒステリシスの幅が減少し，全ひずみ幅も減少している．この様なひずみ挙動をさらに詳しく検討するために，APAC材，(BS+B.C.)材(BS材にNiCrボンド層のみを溶射した試験片)，BS材に対して疲労試験を行った．その全ひずみ幅の比較結果を図5-17に示す．図より３種ともほぼ同じひずみ挙動を呈しており，図5-16に示した表面ひずみの繰返

し硬化挙動は基材の挙動が反映されたものであることが分かる．また，試験終了後の縦断面観察の結果，界面のはく離発生は認められなかった．すなわち，き裂やはく離が発生しない限り，表面ひずみには基材のひずみが反映されることが分かった．

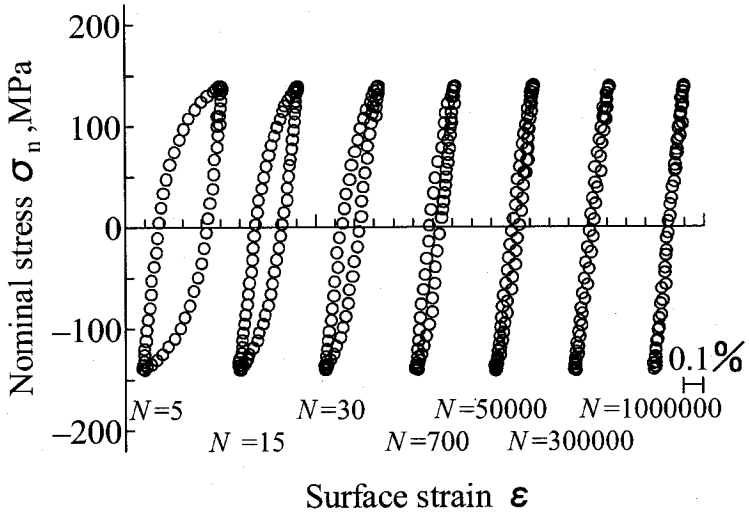


Fig.5-16　Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma_n$=280MPa at 893K in a substrate for an APAC specimen (N_f>1000000)

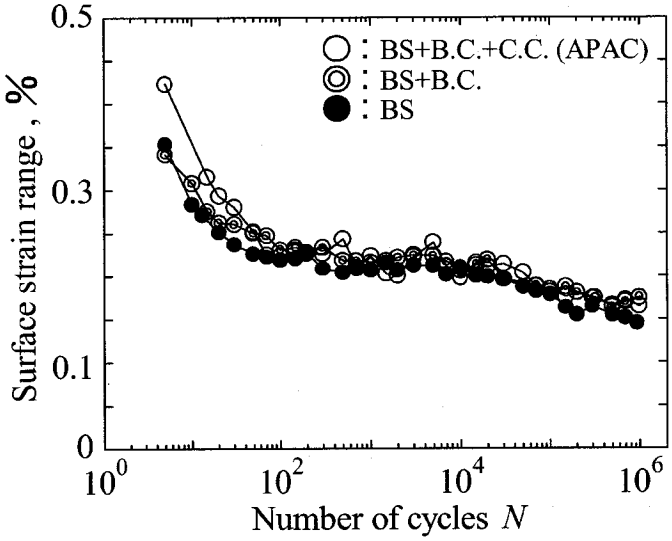


Fig.5-17　Comparison of the strain behaviors of APAC, BS+B.C. and BS specimens under $\Delta\sigma_n$=280MPa at 893K in a substrate (N_f>1000000)

上述した条件は基材が繰返し硬化する高温下でのひずみ挙動であるが，次に基材が繰返し軟化する常温下でのひずみ挙動の一例を図 5-18 に示す．図 5-18 は APZC 材で常温条件下において得られた典型例を示している．この条件では表面き裂が N=5000 で発生したが，き裂発生後も表面で計測されるひずみに大きな変化はなく，ひずみが徐々に増加している様子が分かる．図 5-19 は図 5-18 の表面

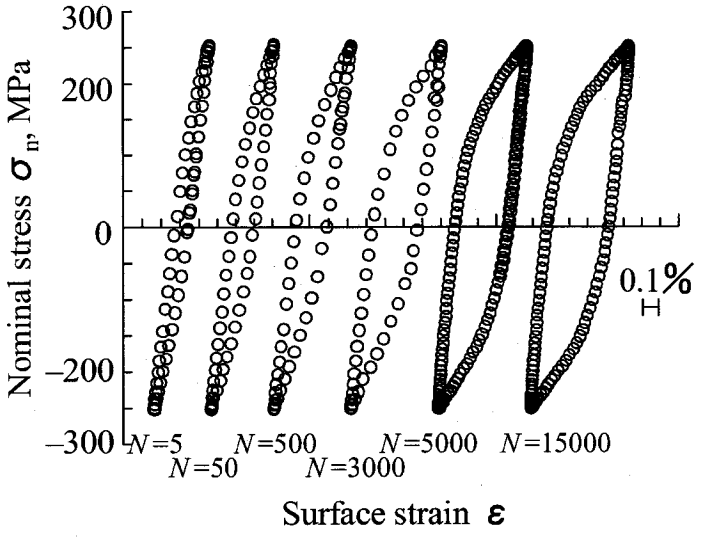


Fig.5-18 Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma_n$=500MPa at R.T for an APZC specimen (N_f=17000)

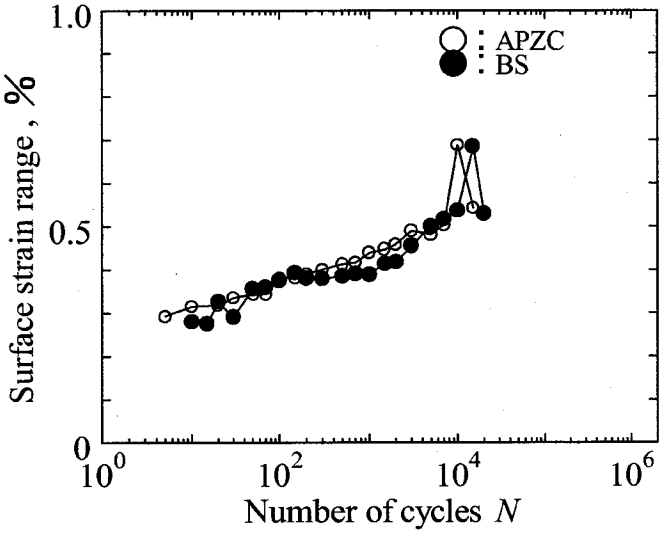


Fig.5-19 Comparison of the strain behaviors of BS and APZC specimens under $\Delta\sigma_n$=500MPa at R.T.

ひずみを BS 材のひずみと比較したものである．図より表面ひずみは基材のひずみを反映している様子が分かる．縦断面観察の結果，この条件では表面き裂は発生していたがはく離は発生していなかった．このためき裂がほとんど開口せず表面ひずみは基材の軟化ひずみ挙動を反映したものと考えられる．

以上の様にはく離が発生せず，表面ひずみが基材のひずみを反映する場合をパターン(A)と呼ぶことにする．また，その皮膜損傷モデルを図 5-20 に示す．

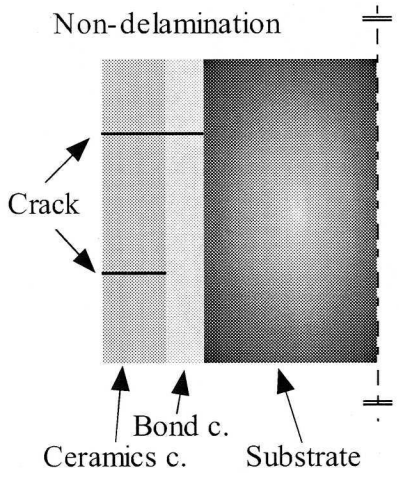


Fig.5-20　Delamination model of the strain pattern (A)

パターン(B)

APAC 材で常温下において得られたヒステリシスループの典型例を図 5-21 に示す．また，APAC 材と基材のひずみを比較したものを図 5-22 に示す．この条件では N=100 でアルミナ表面にき裂が発生した．図を見ると基材のひずみは大きく現れているにもかかわらず，APAC 材の表面ひずみは繰返し数の増加とともに徐々に引張負荷側においてひずみが発生しなくなり，破断直前では引張負荷側・圧縮負荷側の双方ともひずみが発生しなくなる様子が分かる．さらに詳細にヒステリシスループを観察すると，ひずみが現れなくなる引張応力が繰返しとともに小さくなっている．また，ひずみが発生し始める圧縮応力は繰返しとともに大きくなっている．引張負荷側でひずみが現れなくなっている時点(N=1500)で疲労試験を中断し，試験片の縦断面を観察したが，巨視的なはく離は観察されなかった．しかし，破断後の縦断面を観察したところ，図 5-12(a)に示した通り基材界面がはく離していた．ヒステリシスループが不連続になったの

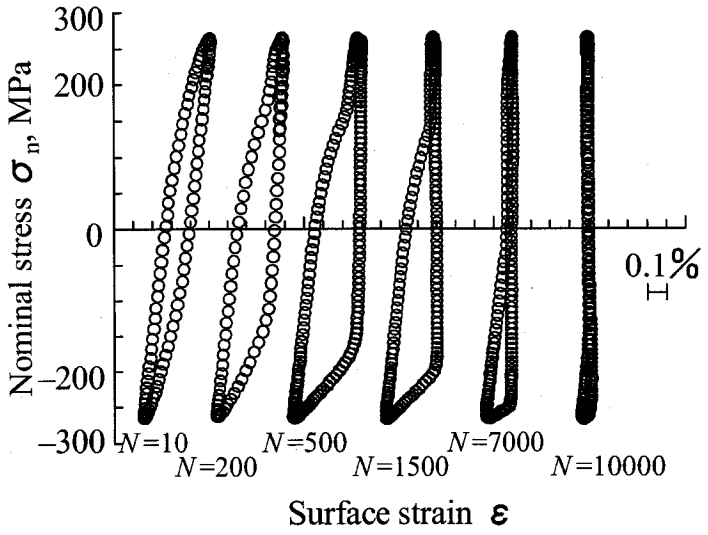


Fig.5-21 Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma$=530MPa at R.T. for an APAC specimen (N_f=10600)

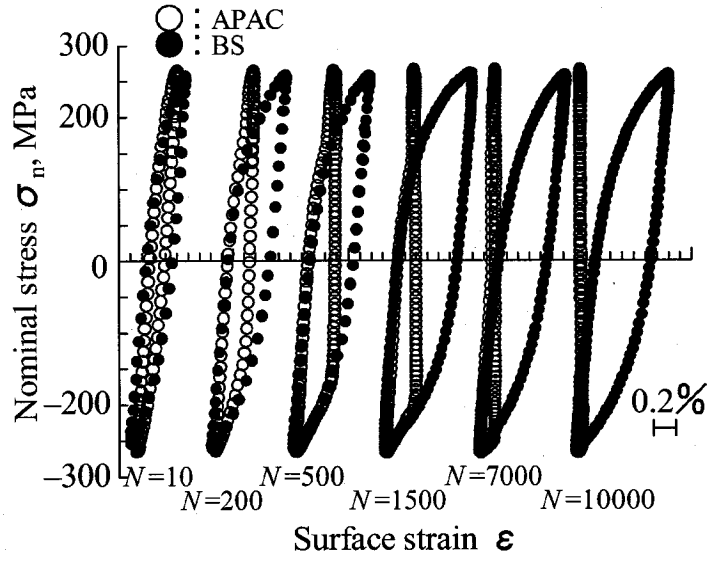


Fig.5-22 Comparison of the hysteresis loops of BS and APAC specimens under $\Delta\sigma_n$=530MPa at R.T.

はき裂直下にひずみ標点距離以下の小規模はく離が発生し，引張負荷によりき裂開口した後はひずみが発生せず，圧縮負荷によりき裂閉口した時点で皮膜同士の圧縮により再びひずみが発生し始めたためと考えられる．繰返しとともにひずみ消失・発生応力が変化したのは，無負荷状態でのき裂の開口量が徐々に

大きくなったため，き裂の開口点が早まる（開口引張荷重が低下）とともにき裂の閉口点が遅くなった（閉口圧縮荷重が増加）ためと考えられる．第３章で述べた通りプラズマ溶射皮膜単独材はポーラスな積層粒子構造のため大きな非線形ひずみ挙動を呈し，圧縮負荷により永久ひずみが残留する．無負荷状態におけるき裂の開口量が繰返しとともに増加したのは，基材の繰返し軟化のため皮膜に発生するひずみが徐々に大きくなり，き裂閉口による皮膜同士の圧縮ひずみが大きくなり圧縮による永久ひずみも増大したためと考えられる．また，基材が軟化しなくなった後も皮膜のき裂開口量が増加しているのは，はく離の規模が徐々に大きくなったことが原因と考えられる．この様な皮膜の損傷モデルを図 5-23 に示す．引張応力で表面ひずみが発生しなくなった N=7000 でのはく離の規模は，ひずみ標点距離程度（表面き裂から 1.5mm 程度）と考えられる．この様な皮膜の開閉口挙動が表面ひずみに反映されるのは，はく離の規模が比較的小さい場合であり，後述する数 mm 規模の大きなはく離が発生したパターンでは同時に皮膜のき裂が大規模に開口し，この様なひずみ挙動は見られなかった．

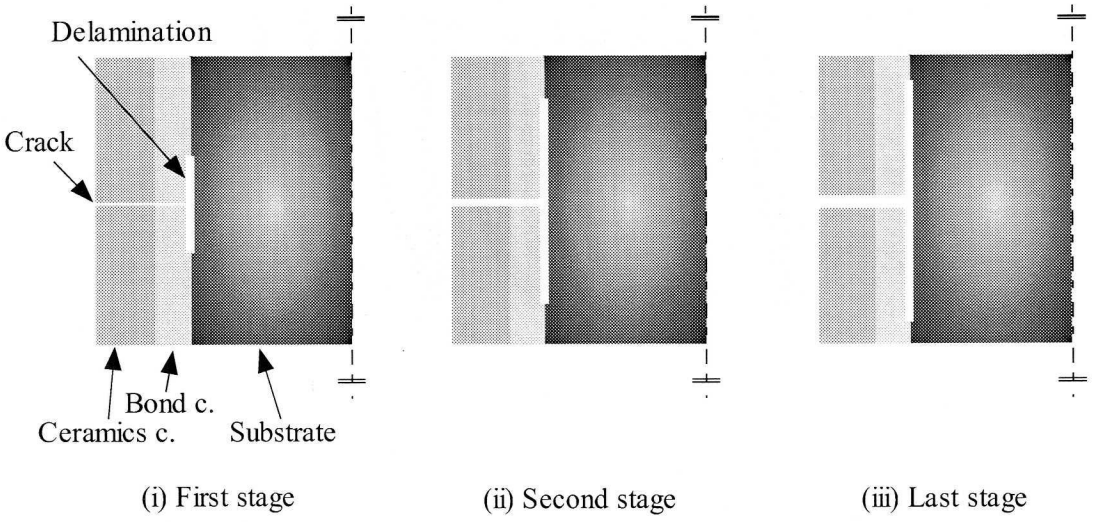


Fig.5-23　Delamination model of the strain pattern (B) at R.T.

上述した条件は基材が繰返し軟化する常温下でのひずみ挙動であるが，次に基材が繰返し硬化する高温下でのひずみ挙動を図 5-24 に示す．図 5-25 は図 5-24 に示した表面ひずみを BS 材のひずみと比較したものである．これらは LPZC-T

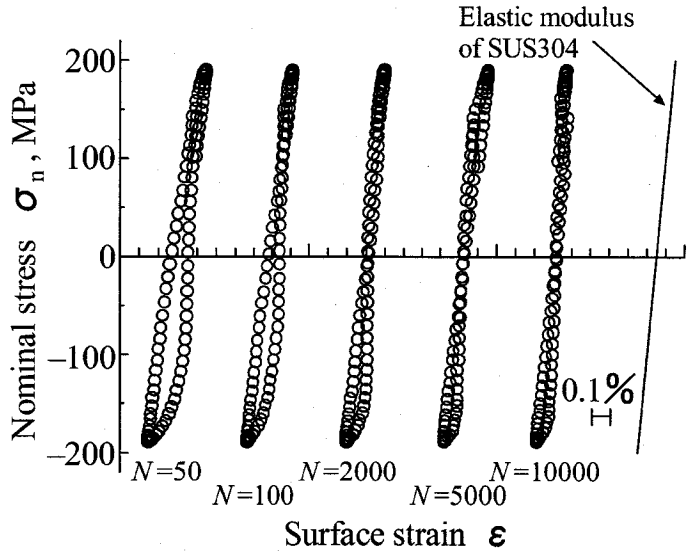


Fig.5-24 Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma_n$=380MPa at 893K on a surface for a LPZC-T specimen (N_f=22200)

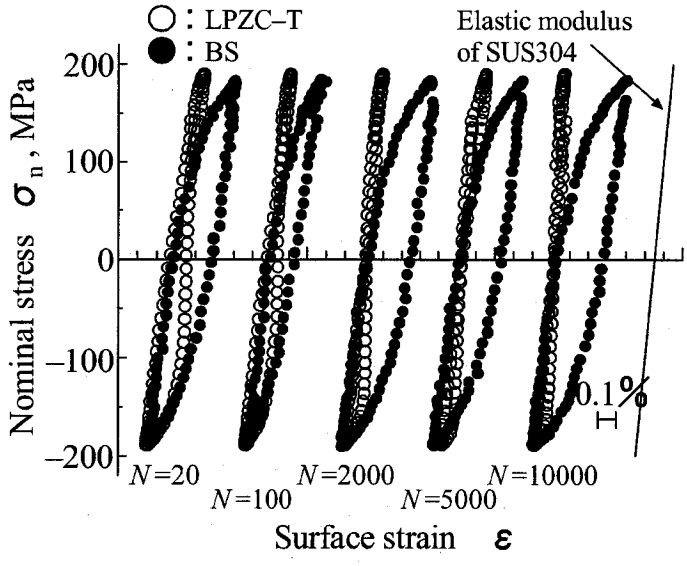


Fig.5-25 Comparison of the hysteresis loops of BS and LPZC-T specimens under $\Delta\sigma_n$=380MPa at 893K on a surface

材で表面温度 893K 外部加熱下において得られた結果を示している．この条件では表面き裂が繰返し直後に発生した．BS 材のひずみはわずかに硬化した後わずかに軟化しているが，LPZC-T 材の表面ひずみは引張側から徐々にひずみが発生

しなくなっていき，最終的には基材の弾性ひずみとほぼ等しくなっている様子が分かる．試験終了後の縦断面観察の結果，セラミックス界面ではく離しており基材界面でははく離していなかった．この様なひずみ挙動は繰返し軟化する図 5-21 の場合と同様に，表面き裂直下に存在するひずみ標点距離以下の小規模はく離と無負荷状態で開口したき裂が原因と考えられる．ただし，図 5-21 の常温の結果と異なるのは，繰返し硬化しているため基材の最大ひずみは繰返し直後に発生し，皮膜き裂の閉口による無負荷状態でのき裂開口量の増加は無いことである．ただし，高温試験中は熱応力により皮膜は基材から引張応力を被っており，皮膜のき裂は無負荷状態でも常温よりも開口し易い．最終的にはひずみは消失せず基材の弾性変形に近づいているので，この時点でのはく離規模は，表面き裂直下から長さ 1.5mm 以下の小規模なものと考えられる．この様な皮膜の損傷モデルを図 5-26 に示す．

以上の様に，小規模はく離と微小き裂開口により引張り側から徐々に表面ひずみが発生しなくなる場合をパターン(B)と呼ぶことにする．

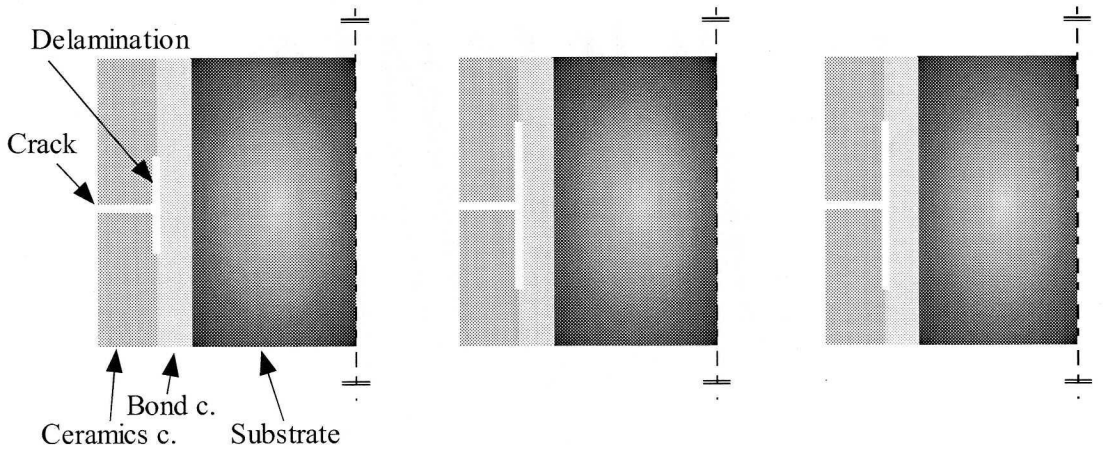


Fig.5-26　Delamination model of the strain pattern (B) at high temperature

パターン(C)

次に，APAC 材で基材温度 893K 内部加熱下における短寿命域（高応力域）で得られたヒステリシスループを図 5-27 に示す．この条件下では繰返し直後に表面層にき裂が発生した．図 5-27 を見ると繰返しの増加とともに表面ひずみが徐々に減少し，繰返し後期においては表面ひずみがほとんど発生していない様子が分かる．図 5-28 はこのひずみ挙動と BS 材のひずみ挙動を比較したものである．APAC 材の表面ひずみは繰返し初期には基材のひずみを反映し繰返し硬化しているが，その後基材の硬化が止まり軟化し始めているにもかかわらず減少し続けている．はく離の規模が徐々に大きくなり，最終的に表面ひずみが現れなくなったものと考えられる．表面ひずみが現れなくなった時点でのはく離規模は，表面き裂直下から長さ約 1.5mm と考えられる．パターン(B)の高温下での場合よりもはく離の規模が大きく，無負荷状態での皮膜のき裂開口量が大きかったためき裂の開閉口が現れなかったと考えられる．この様な表面ひずみ挙動をパターン(C)と呼ぶことにする．また，その皮膜損傷モデルを図 5-29 に示す．

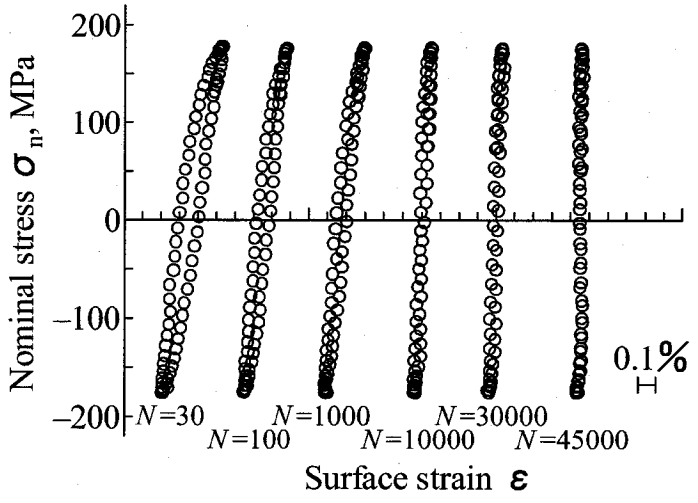


Fig.5-27 Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma_n$=350MPa at 893K in a substrate for an APAC specimen (N_f=46300)

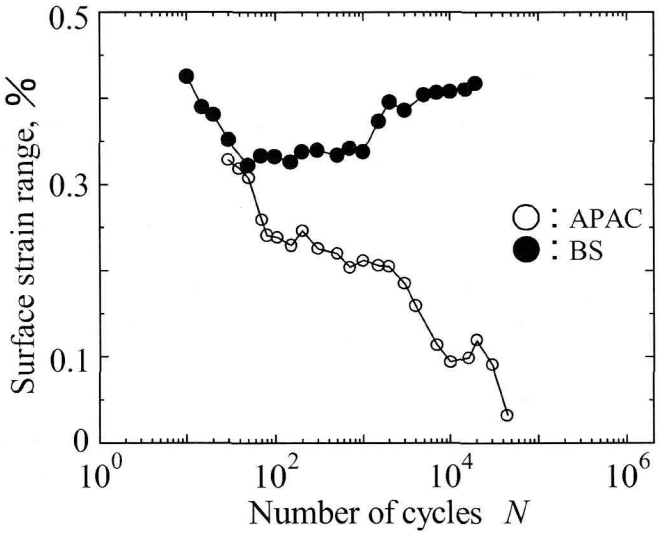
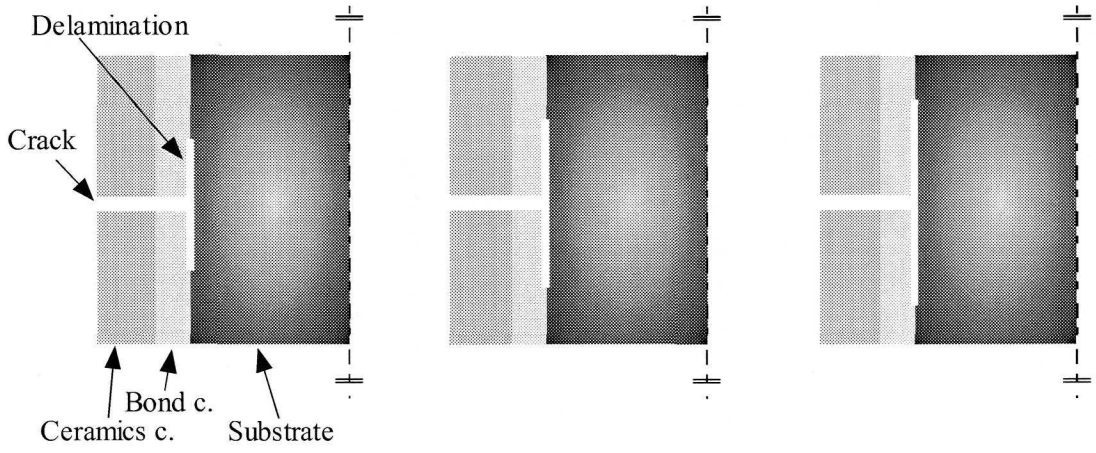


Fig.5-28 Comparison of the strain behaviors of BS and APAC specimens under $\Delta\sigma_n$=350MPa at 893K in a substrate



(i) First stage (ii) Second stage (iii) Last stage

Fig.5-29 Delamination model of the strain pattern (C)

パターン(D)

次に，LPZC 材で常温下において得られたヒステリシスループの典型例を図 5-30 に示す．この条件下では繰返し数 N=4500 でセラミックス層表面にき裂が発生した．図 5-30 を見ると繰返しの増加とともに表面ひずみが増加し，き裂発生後はほとんど表面ひずみは発生していない．図 5-31 はこのひずみ挙動と BS 材のひずみ挙動を比較したものである．基材のロットが異なるので絶対値は多少異なるが，LPZC 材の表面ひずみは繰返し初期には基材のひずみを反映し繰返し軟化しているが，き裂発生後急激に表面ひずみは減少しほぼゼロになっている．表面き裂発生後，その直下では長さ 1.5mm 以上の大規模なはく離が発生しひずみ発生しなくなったと考えられる．試験後に縦断面観察を行ったところ基材界面が数 mm 程度大規模にはく離していた．この様にき裂発生後大規模なはく離が発生し急激に表面ひずみが発生しなくなる挙動をパターン(D)と呼ぶことにする．また，その皮膜損傷モデルを図 5-32 に示す．

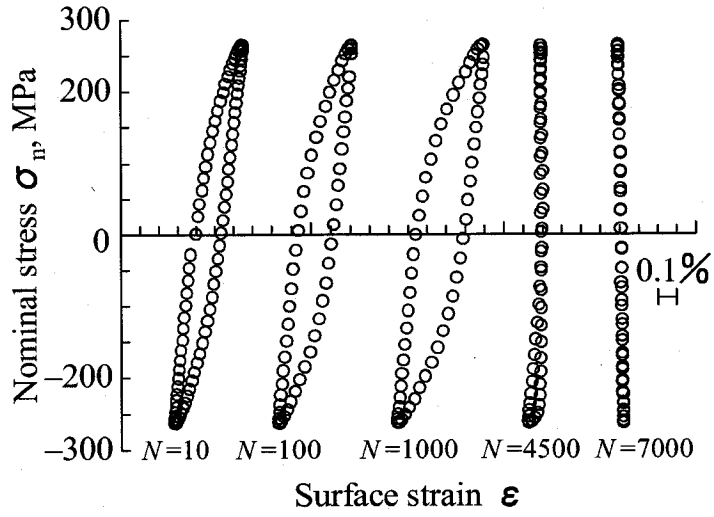


Fig.5-30 Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma_n$=530MPa at R.T. for a LPZC specimen (N_f=10000)

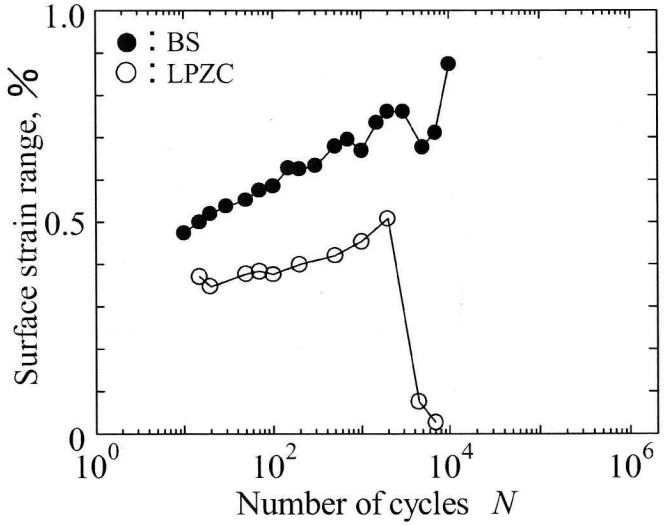
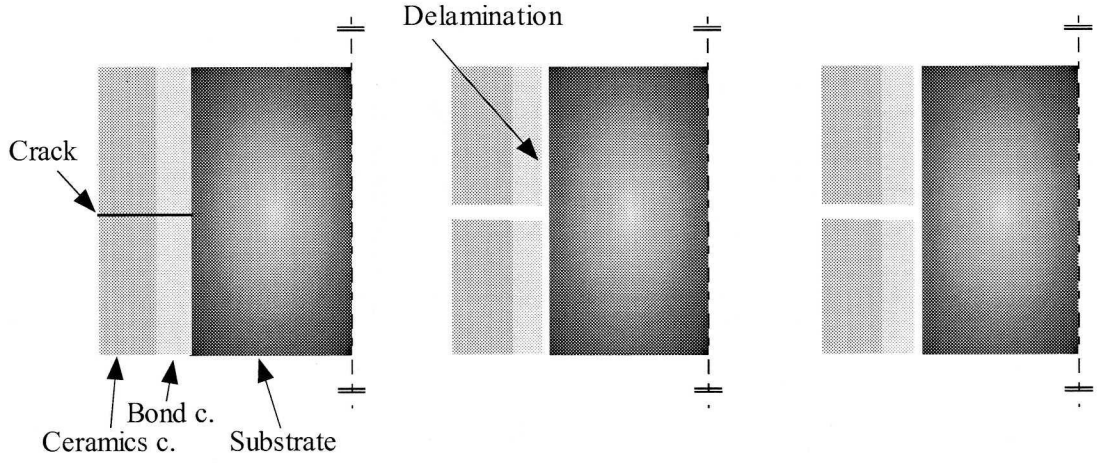


Fig.5-31 Comparison of the strain behaviors of BS and LPZC specimens under $\Delta\sigma_n$=530MPa at R.T.



(i) First stage (ii) Second stage (iii) Last stage

Fig.5-32 Delamination model of the strain pattern (D)

パターン(E)

次に，パターン(C)と同じく APAC 材で基材温度 893K 内部加熱下における短寿命域（高応力域）で得られた結果（図 5-33）を示す．図より繰返し数 N=20 の段階で，すでに引張負荷側・圧縮負荷側ともにひずみはほとんど現れていない．表面き裂直下から長さ約 1.5mm 以上のはく離が発生したと考えられる．繰返し直後に疲労試験を中断し，試験片の縦断面（試験片長手方向）を観察したところ，溶射皮膜（セラミックス層，ボンド層）にき裂が発生し，基材界面で数 mm 程度大規模にはく離が生じていた．従って，この様な表面ひずみの消失は，ひずみ計測の標点距離より大きな領域で基材界面はく離が繰返し直後に生じたことによるものと考えられる．図 5-34 はこの表面ひずみ挙動と BS 材のひずみ挙動を比較したものである．基材は硬化した後，徐々に軟化しているが，APAC 材の表面ひずみはほとんどゼロである．この様に繰返し直後から大規模にはく離し表面ひずみが発生していない場合をパターン(E)と呼ぶことにする．また，その皮膜損傷モデルを図 5-35 に示す．

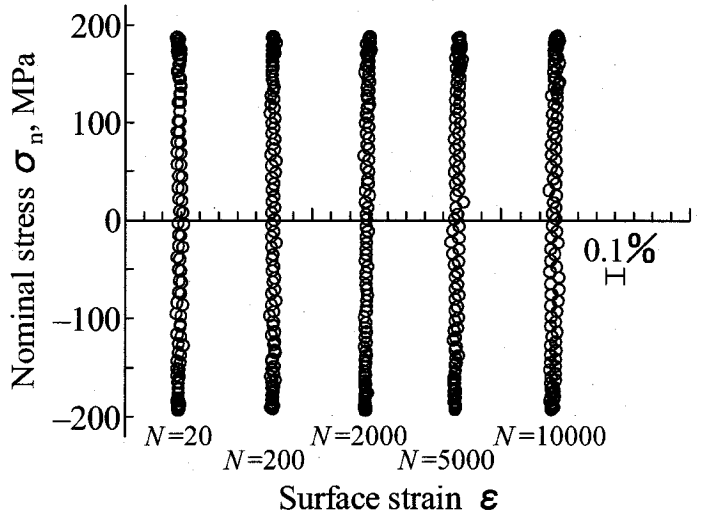


Fig.5-33　Stress-strain hysteresis loops under $\Delta\sigma_n$=380MPa at 893K in a substrate for an APAC specimen (N_f=11600)

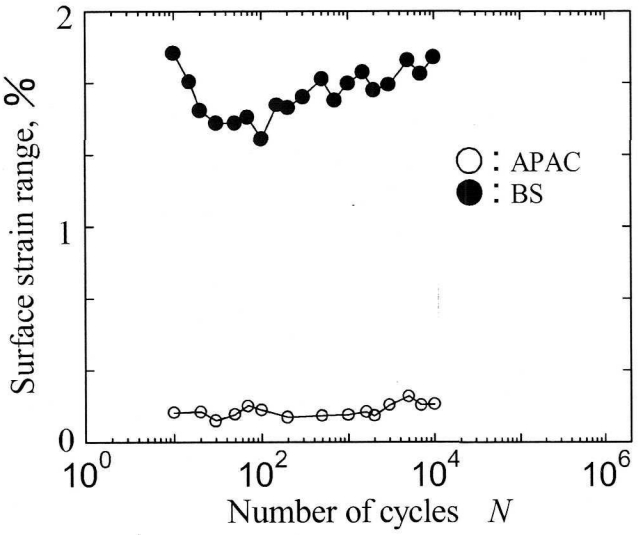
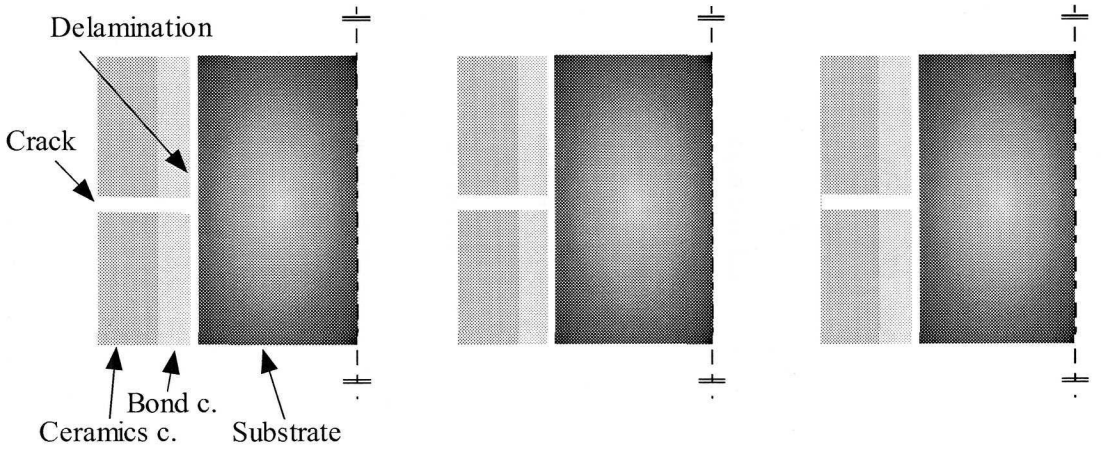


Fig.5-34 Comparison of the strain behaviors of BS and APAC specimens under $\Delta\sigma_n$=380MPa at 893K in a substrate

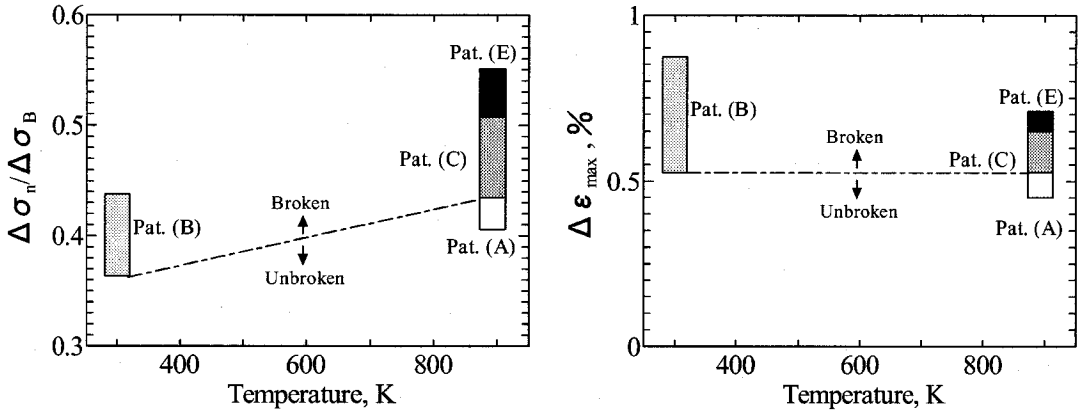


(i) First stage (ii) Second stage (iii) Last stage

Fig.5-35 Delamination model of the strain pattern (E)

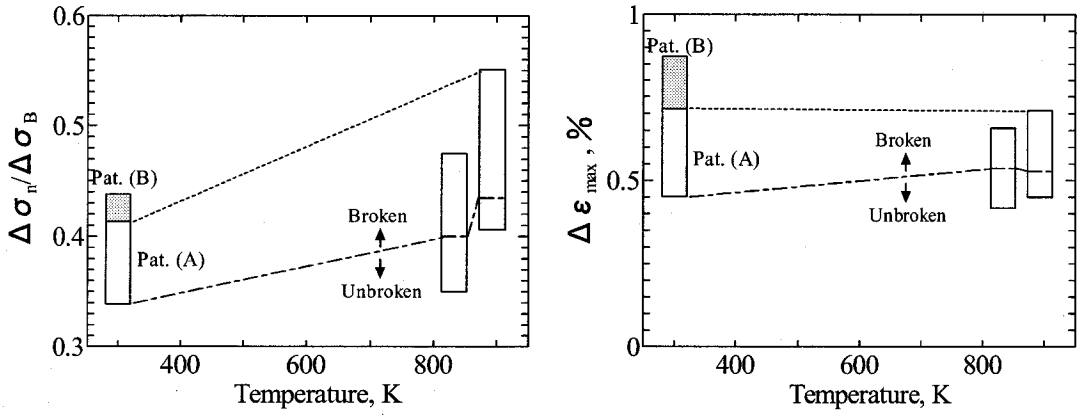
5.8.2 皮膜損傷過程の分類

本節では各試験片について応力レベル，ひずみレベルと温度レベルごとに5.8.1節に示した５つのひずみパターンで整理し，そのはく離過程を比較検討する．図5-36(i)は縦軸に無次元応力幅（公称応力幅を各温度での引張強さ幅（$\Delta\sigma_B^{(14)}=2\sigma_B$）で除したもの），横軸に基材温度を示しており，各試験片の皮膜損傷パターン（ひずみパターン）を分類したものである．図5-36(ii)は縦軸に基材の最大ひずみ幅（$\Delta\varepsilon_{Max}$），横軸に基材温度を示し，皮膜損傷パターンを分類したも



(i) Normalized stress of a substrate　　(ii) Maximum strain of a substrate

(a) APAC



(i) Normalized stress of a substrate　　(ii) Maximum strain of a substrate

(b) APZC

Fig.5-36　Coating damage patterns of each specimen

のである．なお，アルファベット順に色を濃くしており，色が濃いほど皮膜のはく離程度が大きいことを意味している．

まず，図 5-36(a)に示した APAC 材の結果を見る．高温下においてはき裂やはく離が生じ易く，高応力域（大ひずみ域）では繰返し直後に皮膜にき裂が発生し，ほぼ同時に大規模な基材界面はく離が発生し，表面ひずみ値は繰返し直後に減少しゼロとなった（パターン(E)）．繰返し直後に損傷が発生しなかった低応力域（小ひずみ域）においては，基材の繰返し硬化のため皮膜の損傷は試験終了まで認められず，表面ひずみには基材のひずみ挙動がそのまま現れた（パターン(A)）．また，両者の中間的な応力域（ひずみ域）では繰返しが増加するとともに徐々にひずみが減少して最終的にはひずみがゼロに近づいた（パターン(C)）．一方，常温下ではき裂やはく離は繰返し直後には発生せず，基材が繰返し軟化してひずみが増大した時点で発生した．この様なき裂開口や微小はく離の発生にともなって表面ひずみは引張側から徐々に減少した（パターン(B)）．同じ応力レベルで比較すると，高温よりむしろ常温の方がはく離し易いことが分かる．これは高温では基材が繰返し硬化したのに対して，常温では繰返し軟化によりひずみが増大したためと考えられる．同じひずみレベルで比較すると，常温より高温の方がはく離し易くなっていることを確認できる．これらのことから皮膜の損傷は，応力レベルではなくひずみレベルに支配されていることが分かった．

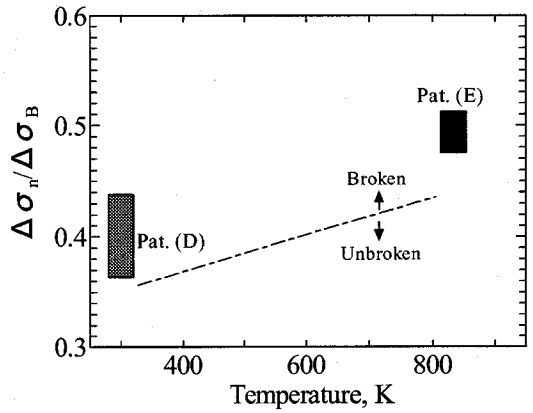
次に，図 5-36(b)に示した APZC 材の結果を見る．この試験片では高温下においても皮膜が損傷しないパターン(A)を示していることが分かる．むしろ基材が軟化してひずみが増大する常温の特に高応力下（大ひずみ下）において，微小はく離が起こるパターン(B)を示している．APAC 材と同様に，同じ応力レベルで比較すると常温の方がはく離し易いが，同ひずみレベルで比較するとそのような傾向は無い．

次に，図 5-36(c)に示した LPZC 材の結果を見る．この試験片では常温においてはき裂発生後大規模なはく離が起こるパターン(D)，高温においては繰返し直後大規模にはく離するパターン(E)を示している．また，ひずみレベルで比較すると常温より高温の方がはく離し易いことが確認できる．

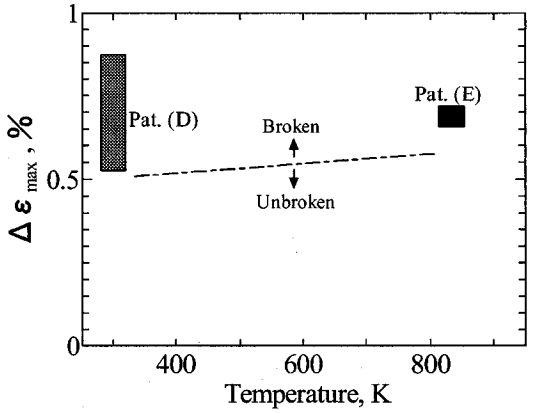
次に，図 5-36(d)に示した LPZC-T 材の結果を見る．この試験片では高温下においても皮膜が損傷し難いパターン(B)を示していることが分かる．常温下にお

いては高応力域でパターン(B)を示している．他の試験片と同様に，ひずみレベルで比較すると常温より高温の方がはく離し易いことが確認できる．なお，この試験片でのはく離は他の試験片とは異なりセラミックス界面で起こっており，基材界面では発生していなかった．

ここで各試験片の損傷パターンを比較する．まず，ボンド層大気プラズマ溶射材（APAC, APZC 材）同士を比較すると，APAC 材がはく離し易く，APZC 材がはく離し難いことが分かる．また，ボンド層の溶射方法，熱処理方法の違い（APZC, LPZC, LPZC-T 材）を見ると，LPZC 材が最もはく離し易く，APZC,

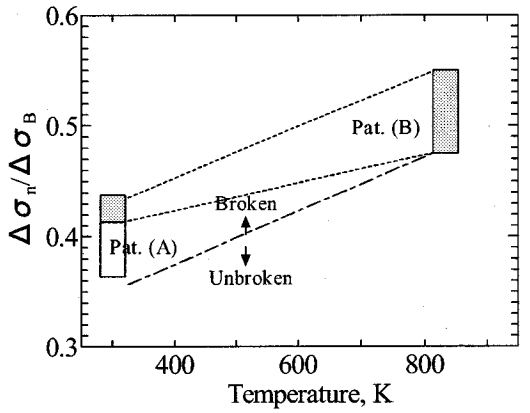


(i) Normalized stress of a substrate

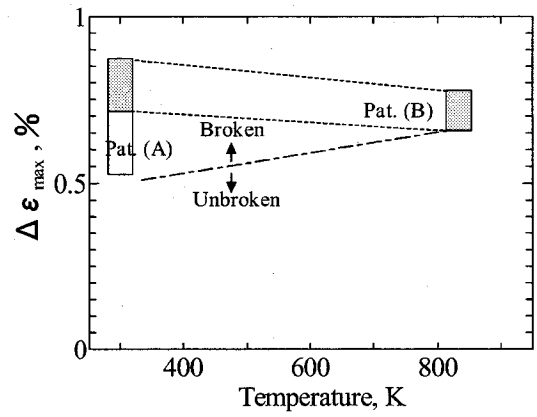


(ii) Maximum strain of a substrate

(c) LPZC



(i) Normalized stress of a substrate



(ii) Maximum strain of a substrate

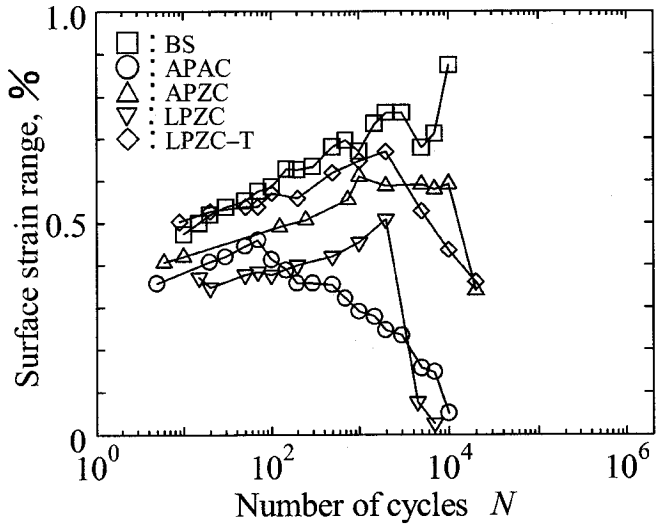
(d) LPZC-T

Fig.5-36　Coating damage patterns of each specimen

LPZC-T 材がはく離し難いことが分かる．ただし，基材界面に関しては LPZC-T 材では，はく離していなかったので APZC 材より長はく離寿命である．

5.9 基材界面はく離寿命

本節では基材界面はく離寿命が破断寿命に与える影響について考察する．まず，各試験片の全ひずみ幅を比較しながら皮膜のはく離過程を比較する．常温下および高温下における各試験片の表面ひずみと繰返し数の関係を図 5-37(a)～(c)に示す．なお，本研究の範囲内では各応力域でひずみ変化傾向（はく離の起こり易さ）が同様であったためその典型例としてある応力でのひずみ挙動を比較する．まず，常温の結果（図 5-37(a)）について見ることにする．基材は BS 材のひずみ挙動に示す通り，繰返し軟化している．基材のロットが異なるのでひずみの絶対値は多少異なるが，被覆材では繰返し初期に基材と同様に表面ひずみが増大している．その後ある繰返し数に達すると表面ひずみは減少し始めている様子が分かる．表面ひずみが減少し始めるのははく離が発生したためと考えられる．すなわち表面ひずみが減少し始めた繰返し数をはく離発生寿命と考えることができる．図より APZC 材が最も長はく離寿命であり破断直前まではく離せず，APAC 材が最も短はく離寿命であり繰返し初期から徐々にはく離し



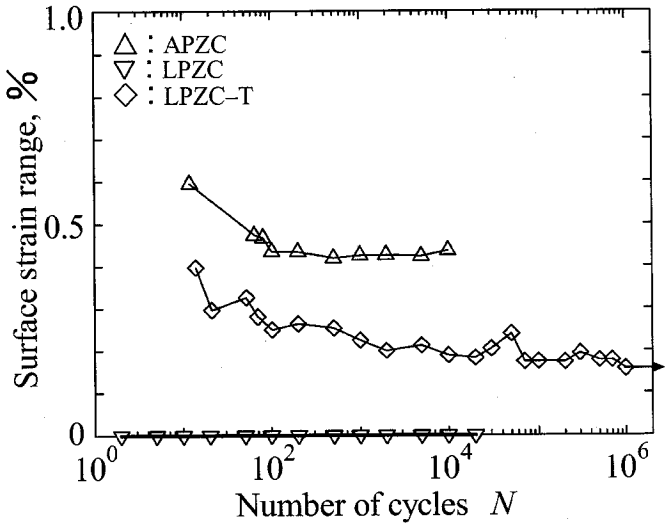
(a) $\Delta\sigma$=530MPa at R.T.

Fig.5-37 Comparison of surface strain behaviors

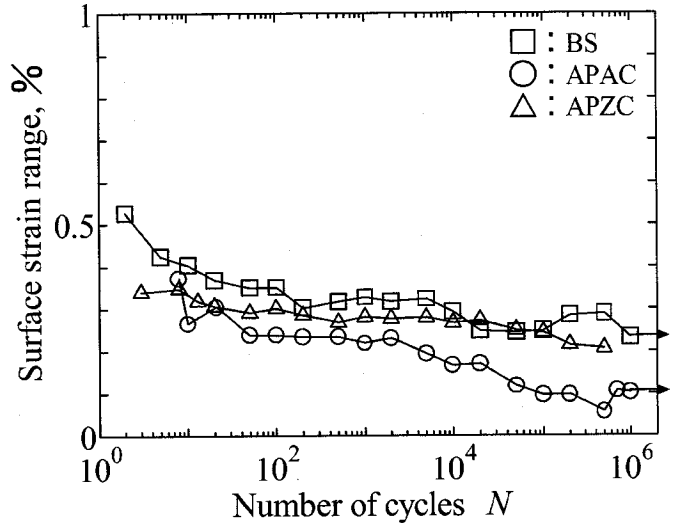
てゆく様子が分かる．また，ボンド層減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）のはく離寿命は前者の中間であることが分かる. LPZC 材と LPZC-T 材を比較すると LPZC 材でははく離発生後急激に表面ひずみが減少しほとんどゼロになっているのに対して LPZC-T 材では緩やかに減少している. はく離が急激に大きくなるタイプ（LPZC）と徐々に大きくなっていくタイプ（LPZC-T）の差異が表面ひずみに現れたと考えられる．5.6 節の破面観察で述べた通り，いずれの試験片も基材のき裂発生点から離れるに従って基材界面はく離の規模は大きくなっており，これは基材のネッキングによって破断前にはく離したものと考えられた．また 5.7 節で述べた通り，基材のき裂発点での縦断面観察結果によって，APZC 材でははく離しておらず，LPZC-T 材ではセラミックス界面がはく離し基材界面ははく離していなかったことが分かっている．その他の試験片（APAC, LPZC 材）ではいずれも基材界面がはく離していた．すなわち表面ひずみ挙動と観察結果から，基材界面はく離寿命は APZC, LPZC-T 材が長く，LPZC 材が短く，APAC 材が最も短いことが分かった.

次に，高温下（表面温度 893K 外部加熱）での表面ひずみ挙動（図 5-37(b)）について比較する．高温下において基材は繰返し硬化し，はく離が発生していない場合には表面ひずみは徐々に減少していくことが明らかとなっている．APZC 材，LPZC-T 材は表面ひずみが徐々に減少する基材の繰返し硬化を反映しているが，LPZC 材では繰返し直後から表面ひずみがほとんど発生していない様子が分かる．LPZC 材では繰返し直後にはく離したと考えられる．また，LPZC-T 材では APZC 材より表面に現れるひずみの値が小さく試験終了の N=10^6 では 0.15%程度のひずみが現れているのみである．この値は基材の弾性ひずみより小さなものである．LPZC-T 材でははく離発生により表面ひずみの絶対値が基材に発生するひずみより減少したものと考えられる．5.7 節で述べた通り，縦断面観察結果によって，APZC 材でははく離しておらず，LPZC-T 材ではセラミックス界面ではく離し基材界面でははく離していなかったことが分かっている．また，LPZC 材では基材界面ではく離していた．以上の様に高温下においても常温と同様に基材界面は APZC, LPZC-T 材がはく離し難く，LPZC 材がはく離し易い傾向であった.

次に，高温下（基材温度 893K 内部加熱）での表面ひずみ挙動（図 5-37(c)）について見る．BS 材のひずみは徐々に減少する硬化挙動を示しており，APAC,



(b) $\Delta\sigma$=380MPa at 893K on a surface



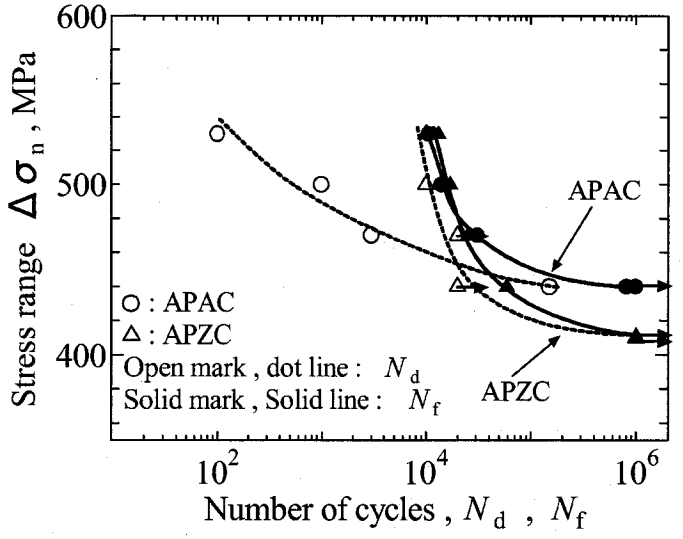
(c) $\Delta\sigma$=300MPa at 893K in a substrate

Fig.5-37　Comparisons of surface strain behaviors

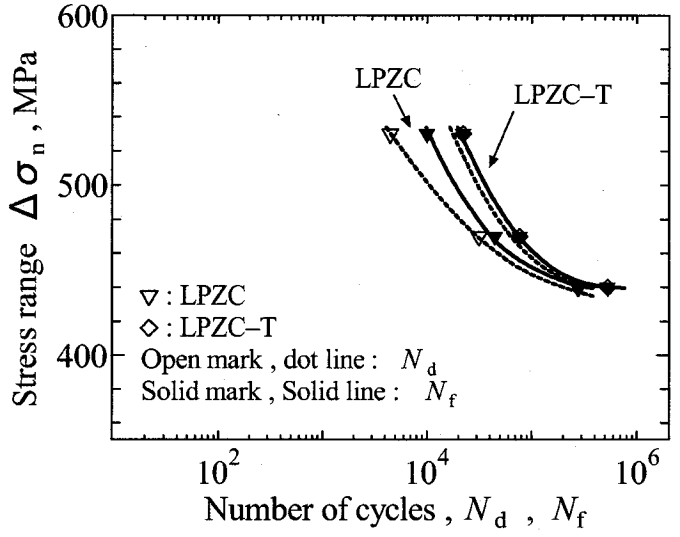
APZC 材両材とも表面ひずみが徐々に減少している．ただし，APAC 材ではひずみが減り続け繰返し後期でひずみがほとんど発生していない．APAC 材でははく離が徐々に大きくなっていき最終的に標点距離（表面き裂直下から 1.5mm）程度のはく離になったと考えられる．一方，APZC 材でははく離していなかったと考えられる．縦断面観察結果より，APZC 材でははく離しておらず，APAC 材では基材界面はく離していたことが分かっている．以上の様に高温下においても

常温と同様に基材界面は APZC 材がはく離し難く，APAC 材がはく離し易い傾向であった．

この様にしてひずみ挙動からボンド層のはく離寿命を決定し，破断寿命に与える影響について検討した．図 5-38(a)～(d)はそれぞれ常温（ボンド層大気溶射材，ボンド層減圧溶射材）および高温（基材温度 833K 外部加熱，基材温度 893K



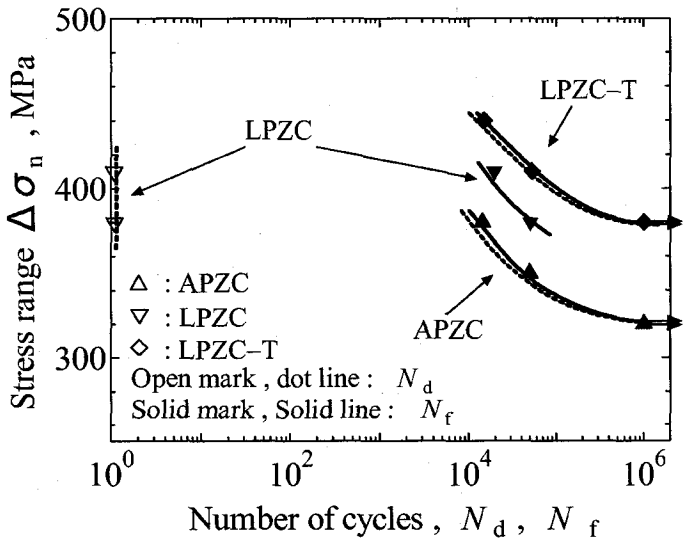
(a) APAC, APZC specimens at R.T.



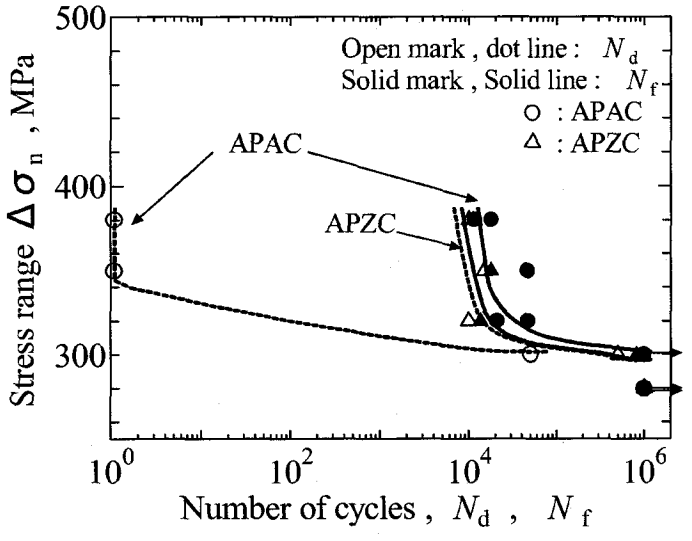
(b) LPZC, LPZC-T specimens at R.T.

Fig.5-38 Relationship between the stress range, $\Delta\sigma_n$, and the number of cycles to delamination of a bond coating, N_d

内部加熱）におけるはく離寿命 N_d を示している．なお，図中には破断寿命 N_f も併せて示しており，試験終了まで未はく離であったものに対しては破断寿命とほぼ重ねて描いている．まず，図 5-38(a)に示した常温下におけるボンド層大気溶射材（APAC, APZC 材）の結果について見る．APAC 材が APZC 材より短は



(c) 833K at a substrate



(d) 893K at a substrate

Fig.5-38 Relationships between the stress range, $\Delta\sigma_n$, and the number of cycles to delamination of a bond coating, N_d

く離寿命となる傾向があり，APAC 材の方が長破断寿命となる傾向がある．ボンド層にき裂が発生し易いボンド層大気溶射材の場合，基材界面がはく離し易い方が長破断寿命となることが分かった．次に，図 5-38(b)の常温下におけるボンド層減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）の結果について見る．LPZC 材より LPZC-T 材の方が長はく離寿命で破断寿命も長寿命であることが分かる．ボンド層にき裂が発生し難いボンド層減圧溶射材の場合，基材界面はく離強度が大きい方が長破断寿命となることが分かった．次に，図 5-38(c)に示した基材温度 833K の外部加熱下においても常温と同様の傾向であり，長はく離寿命となる LPZC-T 材の破断寿命が繰返し直後にはく離する LPZC 材より長寿命となっている．また，長はく離寿命となる APZC 材が最も短はく離寿命である．次に，図 5-38(d)に示した基材温度 893K の内部加熱下においても常温と同様の傾向であり，比較的はく離し易い APAC 材が APZC 材より長破断寿命となる傾向がある．これらのことから，LPZC-T 材の様に減圧溶射で作製した高強度のボンド層を長はく離寿命で被覆することが疲労破断寿命向上には有効であることが分かる．

5.10 皮膜の強度と界面密着強度が寿命に与える影響

前節では基材界面の繰返しはく離寿命が基材の破断寿命に与える影響について検討した．本節ではそのはく離寿命に大きな影響を与える，静的な強度と密着強度の影響について検討する．

まず，静的な密着強度について再度まとめる．第３章の図 3-13 に示した通りセラミックス層（Al_2O_3, ZrO_2-$8Y_2O_3$）の引張密着強度に大きな差は無い．また，大気溶射ボンド層（NiCr, CoNiCrAlY）の密着強度に大きな差は無かったが，CoNiCrAlY 皮膜では層間分離しており，本章で検討している基材界面でのはく離強度は CoNiCrAlY の方が大であった．CoNiCrAlY(LPPS)層では溶射直後にはく離が起こり，上記のボンド層より低密着強度であった．これは４章で述べた通り CoNiCrAlY(LPPS)の残留応力が大きいためと考えられる．拡散熱処理した場合，残留応力が軽減されると同時に拡散によって密着強度が上昇する[12]．これらの皮膜の密着強度 σ_{IF} を表 5-2 にまとめる．

次に，皮膜の静的強度について再度まとめ，第３章の図 3-6 に示した強度を表 5-2 に併せて示す．

Table 5-2　Strengths and adhesive strengths of each coating (MPa)

	Symbol	Ceramics C.		Bond C.	
		σ_B	σ_{IF}	σ_B	σ_{IF}
APS Bond C.	APAC	30	10	30	30
	APZC	<30	10	120	>30
LPPS Bond C.	LPZC	<30	10	>200	<30
	LPZC-T	<30	10	>200	>30

繰返しはく離強度は，皮膜強度と界面密着強度に密接な関係があると考えられる．同じ溶射粉末を使用した ZrO_2-8Y_2O_3 被覆材（APZC, LPZC, LPZC-T 材）同士のボンド層はく離寿命を比較すると，LPZC 材が最も短かった．ただし常温の低応力域では，LPZC 材は APZC 材と比較して長はく離寿命となっているが，これは APZC 材の破断寿命自体が短かったためである．LPZC 材が短はく離寿命で LPZC-T 材が長はく離寿命となったのは，ボンド層の密着強度に大きく依存しているためと考えられる．次に，ボンド層大気溶射皮膜同士（APAC, APZC 材）を比較すると，APZC 材の方が長はく離寿命であった．これはボンド層の密着強度が APZC 材の方が大きかったこと，またボンド層の強度が APZC 材の方が大きくボンド層にき裂発生しにくかったこと，またセラミックス層の強度が小さい APZC 材では早い段階で微小なき裂が多数発生しており，き裂先端（ボンド層表面）の応力拡大係数が比較的小さくなり，比較的ボンド層にき裂発生し難かったことが原因と考えられる．

以上のことから，基材界面はく離寿命を向上させるためには，ボンド層の密着強度と強度を向上させることが有効であることが分かった．また，セラミックス層の強度は小さい方が望ましいと考えられる．

5.11 皮膜残留応力が寿命に与える影響

第４章の図 4-5(a)に示した通り各皮膜には引張の残留応力が発生している．ただし，セラミックス層は脆弱であるため溶射後の冷却によってマイクロクラックが多数発生しており引張の残留応力が解放された結果のものと考えられる．この様に一般にセラミックス層の残留応力は非常に小さいので，ここではボンド層の残留応力が寿命に及ぼす影響について考察する．5.4 節でも述べた通り皮膜は基材と比較してヤング率と断面積が小さいため，高々４%程度の応力を負担するのみであった．残留応力はこの小さな応力へプラスする平均応力として考えることができるので，皮膜に働く応力の大部分は残留応力による平均応力である．図 4-5(a)より NiCr と CoNiCrAlY(APS)の残留応力に大きな差はなく 90MPa 程度であることが分かる．また，CoNiCrAlY(LPPS)の残留応力は大きく 260MPa 程度である．この残留応力がボンド層のき裂発生寿命とはく離寿命に大きな影響を与えたと考えられる．ただし，CoNiCrAlY(LPPS)では残留応力は大きいが皮膜の強度自体も大きいので LPZC，LPZC-T 材のボンド層き裂発生寿命は大きい．また，LPZC-T 材のボンド層（CoNiCrAlY(LPPS)）は拡散処理の昇温によって引張残留応力はかなり軽減されていると推測され[12]，このため LPZC-T 材では特に長寿命となったと考えられる．この様に，疲労破断寿命向上にはボンド層の引張残留応力軽減が重要である．

5.12 界面粗さが寿命に与える影響

基材界面粗さはほとんどブラスト処理条件によってのみ決まり，本研究ではブラスト条件は一定であるのでいずれの試験片も界面粗さはほぼ同一である．この界面粗さが寿命に与える影響は 5.3 節で述べた通りであり，基材への圧縮残留応力の付与と切欠き効果である．

一方，セラミックス界面粗さに決定的な影響を与える因子としてはボンド層溶射条件（主に溶射粉末粒径）である．各試験片の算術平均粗さを測定した結果を表 5-3 に示す．粉末粒径が大きい NiCr を溶射した APAC 材では粗さが大きく，粒径が小さい CoNiCrAlY を溶射した APZC, LPZC, LPZC-T の粗さは小さくなっている．セラミックス界面粗さが大きい場合，切欠き効果によってボンド層にき裂が発生し易いが，セラミックス層ははく離し難いと考えられる．ボンド層にき裂発生すると破断寿命に決定的な影響を与える基材界面はく離や基材へのき裂進展を招くことになるので，ボンド層にき裂を発生させないことが重要である．セラミックス層のはく離は破断寿命へはあまり大きな影響を与えないことは明らかとなったので，破断破断寿命向上にはセラミックス界面粗さが小さい方が良いと考えられる．

Table 5-3 Average roughnesses (μm)

	APAC	APZC	LPZC, LPZC-T
Ceramics interface	20.4	8.01	5.76
Substrate interface	5.07	5.07	5.07

5.13 溶射皮膜の非線形応力－ひずみ応答の影響

溶射皮膜が非線形応力－ひずみ挙動を呈し永久ひずみを残留すると，5.8.1 節ひずみパターン(B)の様に無負荷状態でき裂開口することになる．これは燃焼ガス等の雰囲気が直接ボンド層や基材に触れることになるので疲労寿命に悪影響を与えると考えられる．ただし，溶射皮膜の優れた断熱性はポーラスである（同時に非線形性が大きい）が故得られる性質であるのでセラミックス層の非線形性を極力小さくすることは適切ではない．ガスタービン翼等実機で使用されるセラミックス皮膜では，はく離した場合補修するとの考えで非線形性による悪影響は重視していないようである．寿命向上の観点からは使用する目的によって，雰囲気が寿命に大きな影響を及ぼす場合断熱効果を少し犠牲にし空孔率を下げるなど，適切な空孔率（非線形度，熱伝導率）を決定することが重要であると考えられる．

5.14 高温試験時の皮膜熱応力

最後に，高温試験時の昇温による熱応力が皮膜のはく離寿命へ与える影響について検討する．次章で熱サイクル（熱応力の繰返し）によるはく離寿命について検討するが，ここでは昇温しその温度で保持したときの影響について検討する．ただし，ここでは残留応力は考慮しないが，その影響については 5.11 節で述べた通りである．高温試験での熱応力計算には，溶射皮膜の線膨張係数αとヤング率 E が必要不可欠である．これらの値は皮膜の力学的特性に関する第３章と残留応力測定に関する第４章で測定した値を用いた．αと E の値をまとめて表5-4に示す．なお，αは573K～873Kの平均値を用いた．ただし，CoNiCrAlY(LPPS, Thermal aging)は測定していないが CoNiCrAlY(LPPS)と概ね同じであるという報告[15]があるので，CoNiCrAlY(LPPS)の値を用いた．APAC, APZC, LPZC, LPZC-T材いずれも基材の線膨張係数が最も大きく，セラミックス層のそれが最も小さく，ボンド層のそれがそれらの中間であることが分かる．溶射皮膜のヤング率は焼結セラミックスや一般合金のヤング率と比較すると小さく，ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3 皮膜の場合 10%程度，NiCr, CoNiCrAlY(APS)皮膜の場合 25%程度，CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の場合 50%程度の値であった．

Table 5-4　Linear expansion coefficients and elastic moduli

Material		α: 573K～873K (10^{-6}/K)	E (GPa)
Substrate	SUS304	18.32	200
Sprayed coatings	NiCr	14.94	50
	CoNiCrAlY(APS)	12.74	50
	CoNiCrAlY(LPPS)	13.92	100
	Al_2O_3	9.14	40
	ZrO_2-8Y_2O_3	10.46	20

各皮膜の熱応力の計算は，以下の様な仮定を行った．

(1) 溶射皮膜のヤング率および線膨張係数は，温度に依存するが，T_{min} から T_{max} までの間一定として，それぞれ E, αとする．

(2) 温度は各層内で均一とし，ボンド層の温度差と基材の温度差は同一であるとする．

(3) 熱応力の計算には，界面は接合されておらず両端部のみで変形拘束される３円筒モデルを仮定する．

以上の仮定をおけば，ΔT 温度変化したときのセラミックス層軸方向熱応力幅$\Delta\sigma_{ZC}$，ボンド層軸方向熱応力幅$\Delta\sigma_{ZB}$，基材軸方向熱応力幅$\Delta\sigma_{ZS}$は次式の様に求まる．

$$\Delta\sigma_{ZS}=\frac{E_BA_B(\alpha_B\Delta T_S-\alpha_S\Delta T_S)+E_CA_C(\alpha_C\Delta T_C-\alpha_S\Delta T_S)}{E_SA_S+E_BA_B+E_CA_C}\cdot E_S \tag{5-1}$$

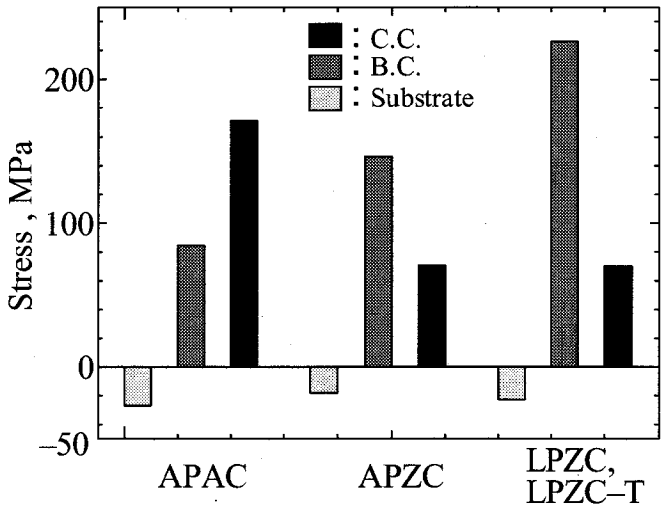
$$\Delta\sigma_{ZB}=\frac{E_SA_S(\alpha_S\Delta T_S-\alpha_B\Delta T_S)+E_CA_C(\alpha_C\Delta T_C-\alpha_B\Delta T_S)}{E_SA_S+E_BA_B+E_CA_C}\cdot E_B \tag{5-2}$$

$$\Delta\sigma_{ZC}=\frac{E_SA_S(\alpha_S\Delta T_S-\alpha_C\Delta T_C)+E_BA_B(\alpha_B\Delta T_S-\alpha_C\Delta T_C)}{E_SA_S+E_BA_B+E_CA_C}\cdot E_C \tag{5-3}$$

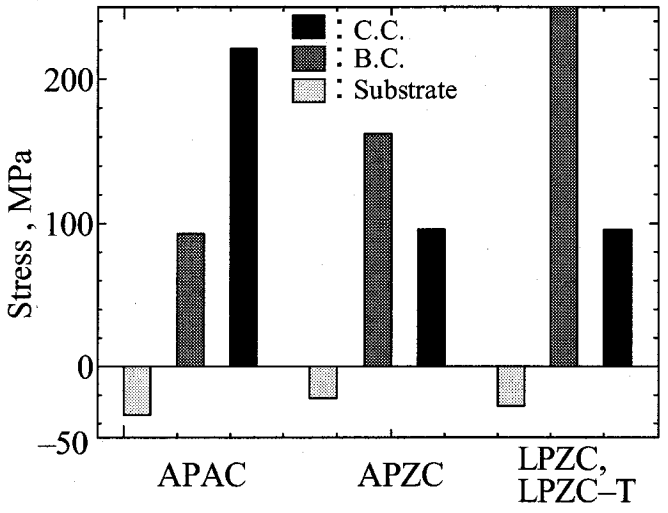
ここで A は断面積，ΔT= T_{max}-T_{min} であり，各添字 C, B, S はそれぞれセラミックス層，ボンド層，基材を意味する．なお，上記(2)の仮定であるが，ボンド層と基材の熱伝導率や透磁率に大差はないため，ボンド層の温度差と基材の温度差は同一であると見なすことは妥当な仮定と考えられる．

表面温度 893K（基材温度 833K）外部加熱下および基材温度 893K 内部加熱下における熱応力をそれぞれ図 5-39(a), (b)に示す．なお，この温度条件での各層の温度は表 5-1 に示した通りである．皮膜のヤング率と断面積が基材のそれらと比

較して非常に小さいため，いずれの試験片も基材の応力は小さい様子が分かる．また，表5-4に示す通りLPZC, LPZC-T材ではボンド層のヤング率がAPAC, APZC材と比較して２倍大きいため，ボンド層の熱応力が大きい．ただし，ボンド層の熱応力は，ボンド層自身が893Kという中高温でもクリープすることが予想されるため，実際には応力はかなり緩和されていると考えられる．なお，高々893K



(a) 833K at a substrate



(b) 893K at a substrate

Fig.5-39 Thermal stresses of a ceramics coating, a bond boating and a substrate for each specimen

程度ではセラミックス層のはく離に大きな影響を及ぼす酸化物（Thermally Growth Oxide :TGO）層の生成は認められないことが報告[16]されている．また，Al_2O_3 は ZrO_2-8Y_2O_3 と比較してヤング率が２倍大きいので APAC 材のセラミックス層の熱応力は APZC, LPZC, LPZC-T 材の熱応力より大きい．

LPZC や APAC で高温・高応力下では，繰返し直後にはく離していることからこれらの熱応力が影響していると考えられる．LPZC-T 材では LPZC 材同様にボンド層の熱応力が大きいが，密着強度の向上と残留応力の低減により LPZC 材より長はく離寿命となったと考えられる．この様な熱応力を軽減することがはく離寿命向上には有効であるが，式(5-1)～(5-3)より各層の線膨張係数差が小さいこと，ならびにヤング率が小さいことが有効であることが分かる．

5.15 結　言

893K および常温において遮熱コーティングを施した SUS304 につき疲労試験を行った．各溶射処理が基材の寿命に及ぼす影響を詳細に検討するため，未処理の試験片およびブラスト処理のみ施した試験片，ZrO_2-8Y_2O_3 被覆および Al_2O_3 被覆，APS ボンド層および LPPS ボンド層，ボンド層の拡散熱処理の有無，それぞれの疲労試験を行い，これらの疲労強度，破壊過程を比較・検討し，疲労破壊機構の検討を行った．特に疲労試験中の表面ひずみをレーザスペックル法で連続計測し，表面ひずみとはく離損傷との対応関係を明らかにし，各溶射材のはく離損傷過程の比較を行い，はく離強度が破断寿命に及ぼす影響について検討した．本研究から以下のことが明らかとなった．

(1) ブラスト処理は，表面層に加工硬化による圧縮残留応力という正の効果を生じさせるが，同時に表面の凹凸（切欠き）による負の効果も存在する．常温ではそれらの効果が打ち消し合うことにより疲労強度にほとんど影響を与えなかったが，高温では温度上昇により圧縮残留応力が幾分解放されるため BS 材の疲労寿命は低下した．コーティングを施した材料の場合には切欠き効果の影響が軽減され，常温では圧縮残留応力による正の効果が主となり，高温ではそれら効果は無くなり寿命にほとんど影響を与えないと考えられた．ただし試験片作製時に拡散熱処理を施した場合には圧縮残留応力の効果は無くなっていた．

(2) セラミックス層のき裂は破断寿命に大きな影響を与えないことが分かった．すなわち，破断寿命にはボンド層のき裂が支配的であることが分かった．

(3) ボンド層大気溶射材（APAC, APZC 材）ではボンド層に疲労き裂が発生し易いため，ボンド層強度がより小さく基材界面がはく離し易い APAC 材の方が APZC 材より長破断寿命であった．これはボンド層にき裂が発生し，はく離が発生せずそのまま基材に進展する場合（APZC 材）と，ボンド層にき裂発生後，はく離によってき裂が停留する場合（APAC 材）の破壊過程の相違が原因であった．

(4) 皮膜のき裂が基材にそのまま進展し比較的短寿命となった上記の APZC 材の場合，常温では基材（BS 材）より長寿命となり，高温では BS 材と同程度となった．これは大気溶射により作製した皮膜のヤング率が低く，切欠き効果が小さいためであり，大気溶射の場合被覆することによって寿命が顕著に低下することは無かった．

(5) ボンド層減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）ではボンド層に疲労き裂が発生し難いため，基材界面がはく離し難い LPZC-T 材の方が長破断寿命であった．ボンド層減圧溶射材で破断寿命が向上するのは，ボンド層が基材のき裂発生を抑制したためであった．

(6) ボンド層大気溶射材よりボンド層減圧溶射材の方が長破断寿命であったので，寿命を向上させるには強固なボンド層を長はく離寿命で基材に被覆することが有効であることが分かった．

(7) ボンド層のはく離寿命を向上させるには，ボンド層の密着強度と強度を向上させることが有効であることが分かった．また，セラミックス層の強度は低下させることが有効と考えられた．

(8) 疲労破断寿命向上にはボンド層の引張残留応力軽減が重要であることが分かった．

(9) セラミックス層のはく離に大きな影響を与える皮膜の熱応力を軽減するためには，各層の線膨張係数差が小さいこと，ならびにヤング率が小さいことが有効である．

(10) 基材が軟化ならびに硬化する場合について，表面層の５つのひずみパターンとはく離状態との対応関係を明らかにした．これにより溶射材に限らず広くコーティング材のはく離状態を非破壊・非接触で連続モニタリングするこ

とが可能となった.

参考文献

(1) 新田明人, 材料, **51**-5(2002), 587-593.

(2) 原田広史・岡崎正和, 材料, **51**-7(2002), 836-842.

(3) 塩沢和章・西野精一・横井信安・春野義夫, 日本機械学会論文集, **60**-575, A(1994), 1510-1516.

(4) 西野精一・塩沢和章・横井信安・春山義夫・伊井稔・中村友勝, 日本機械学会論文集, **66**-646, A(2000), 1178-1184.

(5) 黄貞雄・小川武史・戸梶恵郎・日本機械学会論文集, **59**-563, A(1993), 1663-1668.

(6) 曲田淳・片平和俊・池正根・鈴木秀人・池永勝, 日本機械学会論文集, **66**, A(2000), 304.

(7) 鈴木秀人・植木忠司・福本昌宏, 日本機械学会論文集, **57**-537, A(1991), 1062-1066.

(8) 武藤睦治・坂本勲・佐藤智, 日本機械学会論文集, **56**-523, A (1990), 507-512.

(9) 園家啓嗣・富沢幸雄・北川正樹・梶谷一郎, 材料, **42**-480(1993), 1077-1082.

(10) Itoh, Y., Saitoh, M. and Ishikawa, Y., J. Materials Science, **34**(1999), 3957-3966.

(11) Ogura, K. and Nishikawa, I., Proc. APCFS'96, (1996), 749-754.

(12) 伊藤義康・斎藤正弘・宮崎松生, 日本機械学会論文集, **61**-581, A(1995), 87-92.

(13) Lutz, E. H., J. American Ceramics Soc., **78**-10(1995), 2700-2704.

(14) ステンレスの初歩, ステンレス協会, (1991), 65.

(15) 伊藤義康・斉藤正弘・高橋雅士, 材料, **46**-7(1997), 763-768.

(16) 荒井正行・岩田宇一・佐久間俊雄・斎藤正弘, 材料, **49**(2000), 912-918.

第６章　遮熱コーティングした SUS304 の熱サイクルはく離強度

6.1　緒　言

ガスタービンの燃焼器等の高温部品へ遮熱コーティングを用いる場合，この様な部位では起動・定格運転・停止にともなって生じた温度変化により熱サイクル疲労が生じ，これによってはく離損傷が発生することが報告されている[1]．はく離発生機構を解明するためには，はく離過程の詳細な連続観察と正確なはく離寿命の把握が極めて重要である．これまでにもコーティング材の熱サイクルはく離強度に関する研究[2]~[5]はなされているが，部材内部のはく離状態を把握するのは極めて困難であるため，皮膜が脱落する様な大規模なはく離に対する寿命を検討したもの，あるいは疲労試験後に縦割り断面を観察する方法を用いた研究がほとんどである．皮膜がはく離するまでの詳細なはく離過程を連続的に測定し，はく離寿命を決定している研究は見あたらない．

本章ではセラミックス層を Al_2O_3 および ZrO_2-$8Y_2O_3$，ボンド層を NiCr および CoNiCrAlY とした遮熱コーティングについて熱サイクル試験を行った．なお，Al_2O_3 コーティングは，はく離発生し易い皮膜の代表例として試験を行い，ZrO_2-$8Y_2O_3$ コーティングのはく離寿命特性や損傷過程と比較検討することにより，遮熱コーティングのはく離発生機構について考察することとした．特に，本研究では第２章で述べたレーザスペックルゲージ SSDG を用いて表面皮膜のひずみ計測を実施し，表面ひずみと皮膜の損傷との対応関係を明らかにし，はく離損傷過程を連続的に観察するとともに，はく離寿命と熱応力との関係を検討し，その破壊機構について考察した．

6.2 試験片および熱サイクル試験方法

6.2.1 供試材および試験片

供試材および試験片は前章の高温疲労強度に関する研究と同一であるので本節では簡単に述べることにする．本研究では基材には，その機械的特性に関するデータが豊富なオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を使用した．オーステナイト系ステンレス鋼はガスタービンブレードに使用される超合金と比較して線膨張係数が大きいため，本実験条件は加速試験に相当すると考えられる．この場合，基材の酸化の影響が懸念されるが，後述する通り本研究でははく離はいずれもセラミックス層／ボンド層界面(セラミックス界面と称する)のみで発生し，ボンド層／基材界面ははく離しなかったので，セラミックス界面はく離寿命に及ぼすその影響はほとんど無いと考えられる．この供試材を図 6-1 に示す形状に切削加工し，真空中 1323K で 30min 間保持した後空冷した．次に試験部をブラスト処理後，以下に示す３種類の試験片を作製した．

APAC 材：基材に NiCr のボンド層，Al_2O_3 のセラミックス層を大気プラズマ溶射(APS)した試験片

APZC 材：基材に CoNiCrAlY 合金のボンド層，ZrO_2-$8Y_2O_3$ のセラミックス層を大気プラズマ溶射した試験片

LPZC-T 材：基材に CoNiCrAlY 合金のボンド層を減圧プラズマ溶射(LPPS)，拡散処理した後，ZrO_2-$8Y_2O_3$ のセラミック層を大気プラズマ溶射した試験片

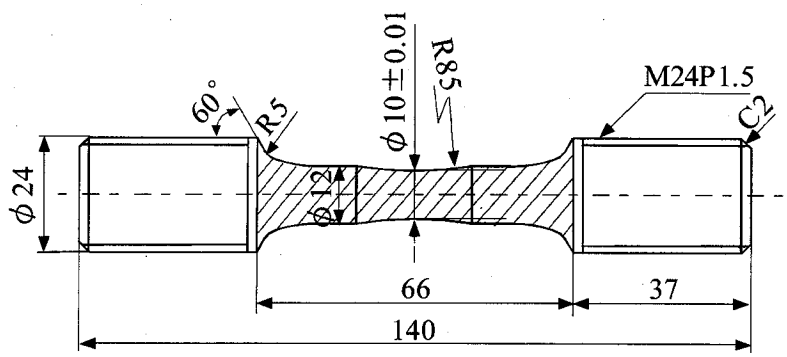


Fig.6-1 Shape and dimensions of the specimen used in this study

ブラスト条件，使用した溶射粉末および溶射条件は 2.1 節に示した通りである．拡散処理は 1323K で 3 時間保持した後炉冷することにより行った．ボンド層とセラミックス層の厚さはそれぞれ約 150μm，300μmとした．

6.2.2 熱サイクル試験方法

熱サイクル試験に用いた試験装置の構成を図 6-2 に示す．熱サイクル試験は大気中で行い，加熱速度 100K/min で高周波誘導加熱し，冷却は自然冷却とした．温度制御は放射温度計で表面温度を測定し，PID 制御方式により行った．最低温度 T_{min} は 573K とし，最高温度 T_{max} は 1073K～1423K の 6 種類とした．最高温度にて一定温度保持時間 t_h=0 または t_h=10 min の温度保持を行った．温度履歴の一例として T_{max}=1473K, t_h=10 min 条件のものを図 6-3 に示す．

熱サイクル試験中にハイスコープカメラ（作動距離 150mm，倍率×75）で表面き裂を観察すると同時に，表面ひずみの計測を行った．表面ひずみ計測には非接触で高精度の微小ひずみ計測が可能であるレーザスペックルゲージ(SSDG, Speckle Strain/Displacement Gauge)を用いた．なお，計測システム等は第２章で述べた通りであり，ひずみ計測の標点距離を約 1mm とした．

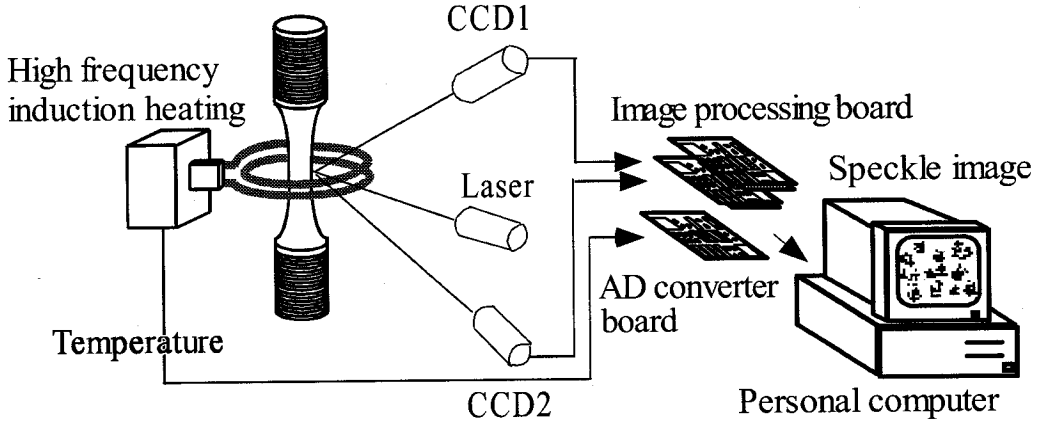


Fig.6-2 Experimental setup of the thermal cycle strain measurement

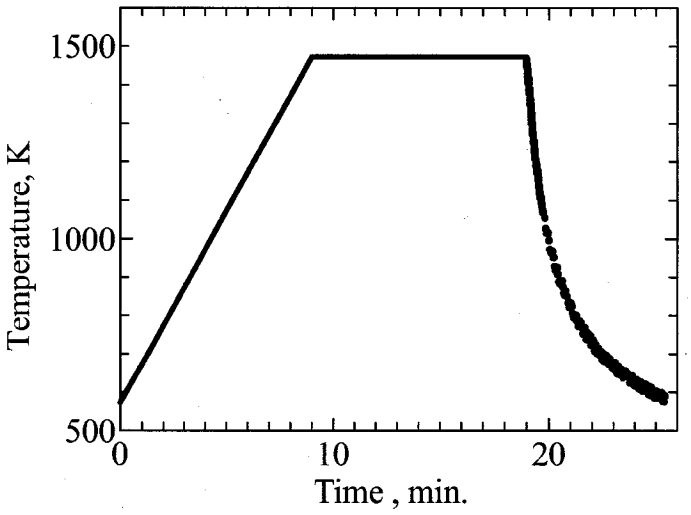


Fig.6-3　Temperature history of a thermal cycle test

6.3　表面ひずみの理論値

実験で計測する表面ひずみ値との比較のため，ここでは表面ひずみの理論値を求めておく．熱サイクル中に発生する表面ひずみの理論値算定には，溶射皮膜の線膨張係数αとヤング率Eが必要不可欠である．これらの値は皮膜の力学的特性に関する第３章と残留応力測定に関する第４章で測定した値を用いた．αとEの値を表 6-1 に示す．なおαは一例として 573K～1173K の平均値を示す．

Table 6-1　Linear expansion coefficients and elastic moduli

Material		α: 573K～1173K (10^{-6}/K)	E (GPa)
Substrate	SUS304	19.6	200
Sprayed coatings	NiCr	16.2	50
	CoNiCrAlY(APS)	14.4	50
	CoNiCrAlY(LPPS)	17.7	100
	Al_2O_3	10.5	40
	ZrO_2-$8Y_2O_3$	13.5	20

次に，表面ひずみとはく離損傷との対応関係を調べるため，界面はく離した場合と全くはく離しなかった場合について，表面皮膜に現れる軸方向ひずみを計算する．後述するが界面はく離はセラミックス界面のみで発生したので，セ

ラミックス界面がはく離した場合についてのみ計算した．ただし，ここではこれらの表面ひずみの計算に，5.14 節と同様に以下の様な仮定をし計算する．

(1) 溶射皮膜のヤング率および線膨張係数は，温度に依存するが，T_{min} から T_{max} までの間一定として，それぞれ E, αとする．

(2) 温度は各層内で均一とする．

(3) 熱応力の計算には，界面は接合されておらず両端部のみで変形拘束される３円筒モデルを仮定する．

以上の仮定をおけば，ΔT 温度変化したときのセラミックス層軸方向ひずみ幅 $\Delta\varepsilon_{ZC}$ とセラミックス層軸方向応力幅$\Delta\sigma_{ZC}$ は次式の様に求まる．

$$\Delta\varepsilon_{ZC}=\left\{\frac{E_S A_S\alpha_S+E_B A_B\alpha_B+E_C A_C\alpha_C}{E_S A_S+E_B A_B+E_C A_C}\right\}\Delta T \tag{6-1}$$

$$\Delta\sigma_{ZC}=\frac{E_S A_S(\alpha_S-\alpha_C)+E_B A_B(\alpha_B-\alpha_C)}{E_S A_S+E_B A_B+E_C A_C}\cdot E_c\Delta T \tag{6-2}$$

ここで A は断面積，ΔT= T_{max}-T_{min} であり，各添字 C, B, S はそれぞれセラミックス層，ボンド層，基材を意味する．界面はく離が発生していないときには式(6-1)をそのまま用いるが，セラミックス界面がはく離した場合には，セラミックス層の単層モデルとして E_S=0, E_B=0 として皮膜の線膨張係数α_C のみから表面ひずみを計算した．皮膜のヤング率と断面積が基材のそれらと比較して非常に小さいため，はく離が発生しなかった場合に発生する表面ひずみは，基材の線膨張ひずみ$\alpha_S\Delta T$ に極めて近い値であることが分かった．次節では実測したひずみや断面観察結果とこの様にして算定したひずみ値との対応関係を述べる．なお，本研究の様な皮膜による基材の変形拘束が小さい条件下では，上記の仮定は十分妥当と考えられ，また事実，計測したひずみ値は無はく離条件下での計算値と良く一致した．

6.4 熱サイクル損傷過程の観察

セラミックス遮熱コーティング材（APAC, APZC, LPZC-T 材）の熱サイクル試験を行った．全ての温度条件で，熱サイクル直後にセラミックス層表面に図 5-10（図 6-4 に再掲する）に示す様な亀甲状のき裂が発生した．このき裂は断面観察の結果，ボンド層まで進展しておらずセラミックス層内で停まっていた．後に図 6-6 に縦断面の観察結果を示すが，このき裂は繰返しによってもボンド層へは進展せずセラミックス界面近傍で停留し，その後界面近傍のセラミックス層側で界面に平行に進展しセラミックス層のはく離を起こすことが分かった．そこで熱サイクル試験中に亀甲状のセルの軸方向表面ひずみを連続計測し，はく離の状態を連続的にモニターした．得られた表面ひずみと熱サイクル数 N との関係を図 6-5(a)～(c)に示す．図の縦軸は表面ひずみの測定値$\Delta\varepsilon_{surface}$を基材の線膨張ひずみ($\Delta\varepsilon_{substrate}=\alpha_S\Delta T$)で基準化したものである．図中には前節で求めたセラミックス界面はく離が発生した場合と，全くはく離が発生しなかった場合の 2 種類について，表面に現れる軸方向ひずみの概算値を水平線で示している．以降ではこれらの表面ひずみ概算値をそれぞれセラミックス界面はく離ひずみ，無はく離ひずみと呼ぶことにする．以下に表面ひずみ挙動について考察する．

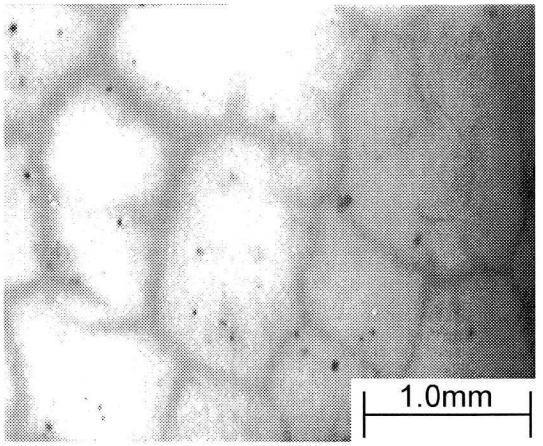
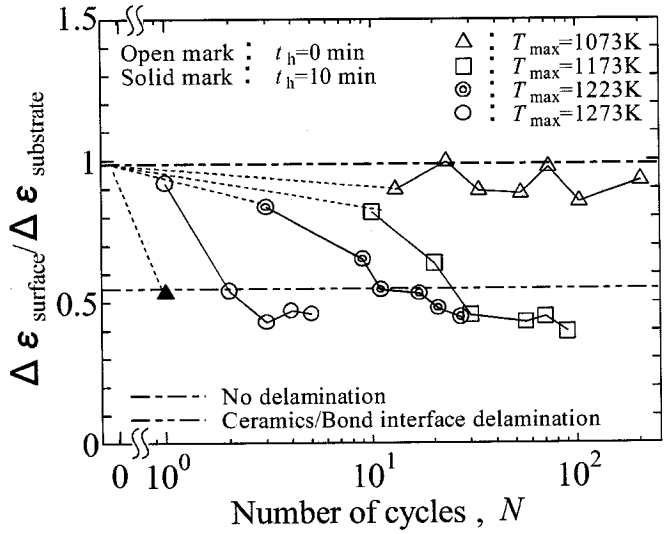
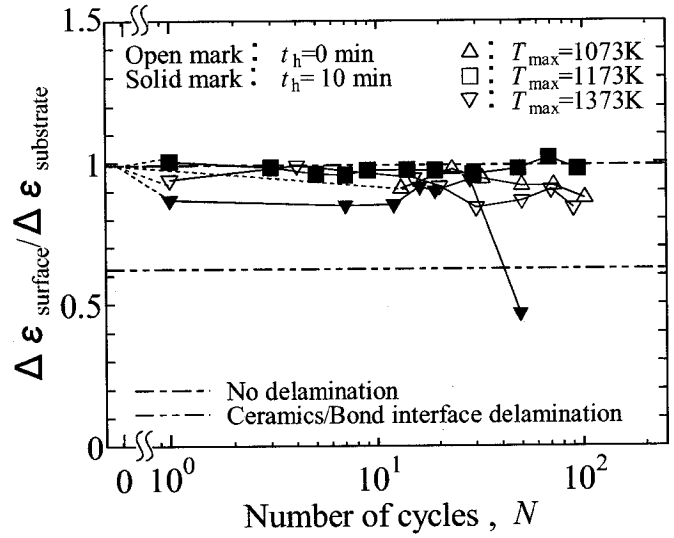


Fig.6-4 Microscopic photograph showing a turtleback pattern initiated at 873K (Photograph taken after the penetration test)



(a) APAC specimen



(b) APZC specimen

Fig.6-5　Surface strain behaviors plotted against the number of cycles

まず図 6-5(a)に示した APAC 材の結果を見る. 保持時間 t_h=0 条件においては, T_{max}=1073K の比較的低温条件では繰返しによる表面ひずみの変化はほとんど無く, 無はく離ひずみにほぼ近い値で一定となっている. T_{max}≧1173K の比較的高温条件においては, 表面ひずみは徐々に減少しセラミックス界面はく離ひずみに近づき, その後のひずみ変化がほとんど無くなっている. これらの条件ではセラミックス界面が徐々にはく離し, T_{max}=1173K では N=50, T_{max}=1223K では

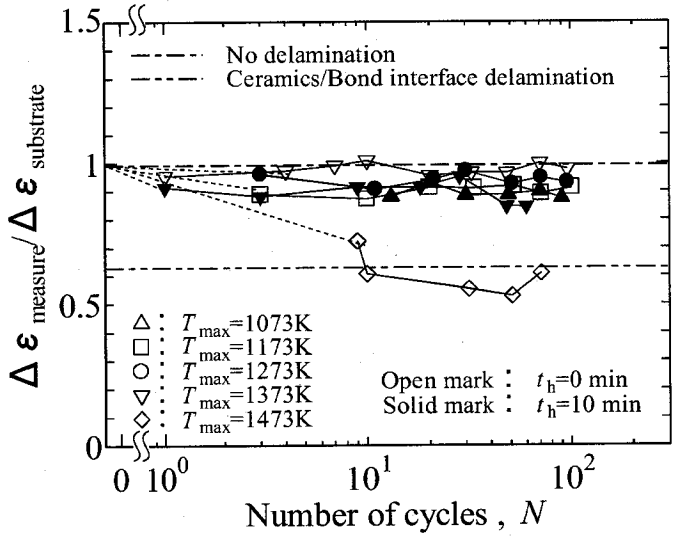
N=30, T_{max}=1273K では N=3 ではほぼ完全にはく離したと推測される．一方 t_h=10min 条件では，T_{max}=1073K の比較的低温条件でも繰返し直後に表面ひずみがセラミックス界面はく離ひずみに近い小さな値となっていることから，繰返し直後にセラミックス界面がはく離したと推測される．一例として T_{max}=1223K, t_h=0 条件の試験後の縦断面観察結果を図 6-6(a)に示す．推定通りセラミックス界面がはく離していることが分かる．他のいずれの温度条件においても推測通りのはく離状態であることを縦断面観察結果より確認した．

次に図 6-5(b)に示した APZC 材の結果を見る．まず t_h=0 条件に関しては，T_{max}=1073K の比較的低温条件では繰返しによる表面ひずみの変化は無く，無はく離ひずみに近い値でほぼ一定となっている．T_{max}=1373K の比較的高温条件においては，繰返し初期においては無はく離ひずみに近い値となっているがその後減少していき，N=30 以降のひずみ変化がほとんど無い．計測している皮膜セルが完全にはく離し独立しておれば，セラミックス界面はく離ひずみに近い値になると考えられるが，完全には独立していない場合には，その値よりひずみ値が大きくなると考えられる．試験後の縦断面観察より，計測部直下近傍ははく離していたが，セラミックス層のき裂は完全には開口しておらず他のセルと連結していることが分かった（図 6-6(b)）．このためセラミックス界面はく離ひずみより大きな表面ひずみが発生したものと考えられる．一方 t_h=10min 条件について見ると，T_{max}=1073K の比較的低温条件では繰返しによる表面ひずみの変化は無く，無はく離ひずみに近い値でほぼ一定となっている．T_{max}=1373K の比較的高温条件においては，繰返し直後から比較的小さな表面ひずみとなっており，N=50 でセラミックス界面はく離ひずみに近い小さな値となっている．繰返し直後にはく離は発生したと考えられるが，セラミックス層のき裂は完全には開口しておらず他のセルから完全には独立していなかったと推測される．完全に独立したのはひずみが大きく減少する N=50 であったと推測される．試験後(N=50)の縦断面観察で皮膜は完全に独立しはく離していることを確認した．

最後に図 6-5(c)に示した LPZC-T 材の結果を見る．T_{max}≦1373K 条件では，t_h=0min, 10minいずれの条件においても繰返しによる表面ひずみの変化はほとんど無く，無はく離ひずみ値近傍でほぼ一定となっている．T_{max}=1423K の比較的高温条件においては，表面ひずみは徐々に減少し N=10 でセラミックス界面はく離ひずみに近い値となり，その後のひずみ変化はほとんど無くなっている．こ

のことからセラミックス界面が徐々にはく離し N=10 ではほぼ完全にはく離したと推測される．試験後の縦断面観察（図 6-6(c)）でセラミックス層がはく離していることを確認した．また他のいずれの条件でも，推定通りのはく離状態であることを確認した．

ここで図 6-6 の界面はく離箇所近傍を詳細に見ると，これらセラミックス界面のはく離はいずれも厳密に界面に沿っているわけではなく，試験片軸方向にほぼ平行にセラミックス層側で発生している様子が分かる．これはき裂が凹凸の大きな界面に沿って進展するより，セラミックス層内を進展した方が進展抵抗が小さかったためと考えられる．特に APAC 材では表 5-3（表 6-2 に再掲）に示す様にセラミックス界面粗さ（算術平均粗さ）が他と比較して大きいので，ボンド層表面の凹凸を埋める様にセラミックスを残したままセラミックス層内を進展している様子が分かる．セラミックス層内のき裂（はく離）発生場所については，セラミックス界面のセラミックス層谷底部から発生することが応力解析により指摘されている[6)~8)]．観察結果はこのこととも一致している．

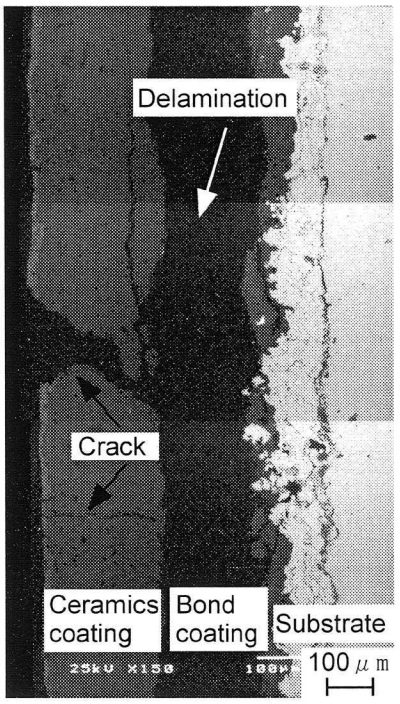


(c) LPZC-T specimen

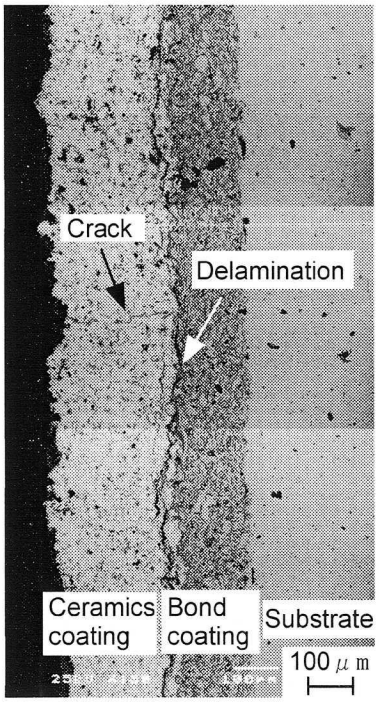
Fig.6-5　Surface strain behaviors plotted against the number of cycles

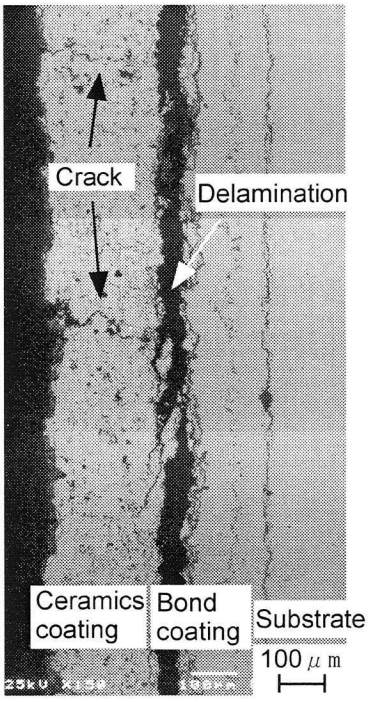
Table 6-2　Average roughnesses (μm)

	APAC	APZC	LPZC-T
Ceramics interface	20.4	8.01	5.76
Substrate interface	5.07	5.07	5.07



(a) APAC specimen (T_{max}=1223K)





(b) APZC specimen (T_{max}=1373K)　　(c) LPZC-T specimen (T_{max}=1473K)

Fig.6-6　Microscopic observations in the longitudinal-sections (t_h=0min)

6.5 熱サイクルはく離寿命

次に表面ひずみ計測結果および断面観察結果から判明したはく離発生繰返し数 N_d（はく離寿命）について考察する．まず最高温度 T_{max} とはく離発生繰返し数 N_d との関係を図 6-7 に示す．なお，図中の数字は未はく離であったものの本数を示している．同一材料について，T_{max} が大きいほど短寿命となっている様子が分かる．また同一材料では t_h=10 min の方が t_h=0 min より短寿命になる様子が分かる．

TBC のはく離機構に関しては以下の様にいくつかのメカニズムが提案されている．

1) ボンド層の酸化物（Thermally Growth Oxide : TGO）成長に起因する界面ひずみによるセラミックス層のはく離[9]

2) 冷却時にセラミックス層に発生する圧縮応力によってセラミックス層が座屈してはく離[6]

3)冷却時にセラミックス層に作用する半径方向引張熱応力によるセラミックス層のはく離[2]

実際には，酸化による要因 1)と熱応力による要因 2) 3)が複雑に絡み合っており詳細は明らかではない．酸化による要因はセラミックス界面に Al_2O_3 を主体とした酸化物が形成され，これが成長してやがてセラミックス層がはく離するというものである[9]~[11]．熱応力による要因はいずれも高温で皮膜がクリープするため発生する要因である．皮膜にクリープが生じない場合には，線膨張率の小さな皮膜は加熱時には基材から軸方向引張応力と半径方向圧縮応力を被り，冷却時にはその引張応力と圧縮応力が減少していきゼロ応力に戻る．実際には高温下で遮熱皮膜は通常の金属材料のクリープ変形同様に，ほぼ Norton 則に従ってクリープ変形することが報告[12]されている．従って，昇温・高温保持中に皮膜の軸方向引張応力と半径方向圧縮応力が緩和され，冷却中には皮膜に軸方向圧縮応力と半径方向引張応力が働くことになる．冷却時に働くこの軸方向圧縮応力と半径方向引張応力がセラミックス層のはく離の駆動力となる．本実験でも皮膜がはく離脱落したのはいずれも冷却過程中であった．図 6-7 で t_h=10 min の方が t_h=0 min より短寿命になるのは，t_h=10 min の方が皮膜のクリープが大きく，冷却時に皮膜に発生する軸方向圧縮応力と半径方向引張応力が大きいことおよ

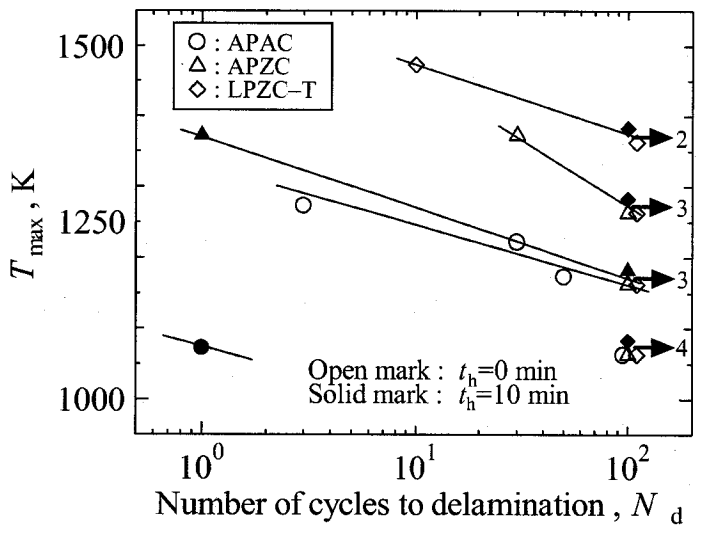


Fig.6-7 Relationship between the maximum temperature, T_{max}, and the delamination life, N_d

び TGO 層の成長が大きいためと推測される．ただし，例えば T_{max} =1173K, t_h=60 min 条件での TGO 成長によるはく離強度低下は 1%程度であり[10]，本研究での t_h=10 min 条件では TGO 層成長による影響はほとんど無いと考えられる．また，いずれの試験片も試験後の断面観察から，TGO 層の成長は認められなかったことを確認している．本研究の実験条件では熱応力がはく離寿命に支配的であったと考えられる．

次に図 6-7 より APAC 材では T_{max} =1073K の比較的低温条件においても，t_h=10 min の場合にははく離が発生しており，LPZC-T, APZC 材と比較して高温保持による寿命低下が顕著であることが分かる．これは Al_2O_3 と ZrO_2-8Y_2O_3 のクリープ速度差に起因していると推測され，クリープ速度の速い Al_2O_3 被覆の場合には，皮膜に発生する軸方向圧縮応力と半径方向引張応力も大きかったと考えられる．また同一 T_{max}, t_h について見ると，LPZC-T 材, APZC 材が比較的長寿命となり，APAC 材が比較的短寿命となっている．また，APZC 材と LPZC 材の寿命に顕著な差がない様子が分かる．これは本研究の様に酸化の影響が小さく熱応力が支配的な条件での特徴と考えられる．

次に，皮膜に働く応力について検討する．ここでは第１次近似としてセラミックス層に働く軸方向応力の変動幅$\Delta\sigma_{ZC}$を３円筒モデルとして式(6-2)より，半径方向応力の変動幅$\Delta\sigma_{rC}$は焼きばめ応力として求めることにする．ただし皮膜

のヤング率と断面積が基材のそれらと比較して小さいので，近似的に半径方向引張応力幅$\Delta\sigma_{rC}$は次式で求まる．

$$\Delta\sigma_{rC} = -\frac{2t_C}{d}\Delta\sigma_{ZC} \tag{6-3}$$

ここでd, t_Cはそれぞれ基材の直径，およびセラミックス層の肉厚である．この様に半径方向応力幅は軸方向圧縮応力幅に比例するので，ここでは軸方向圧縮応力幅のみ調べることとする．軸方向圧縮応力幅は第1次近似として，高温で皮膜の引張応力が全て緩和された場合にT_{min}で発生しうる最大圧縮応力幅とした．図6-8には$\Delta\sigma_{ZC}$とはく離寿命N_dの関係を示している．ただし図中のデータにはt_h=0 minの場合のみ示している．図6-8を見るとAPAC材が他と比較して高い応力が働いていることが分かる．また高い$\Delta\sigma_{ZC}$に対してAPAC材は長寿命となっている．これはAPAC材ではセラミックス界面粗さ(表6-2)がAPZC, LPZC-T材と比較して3倍近く大きかったため，界面近傍でのき裂進展抵抗が大きかったことが一因と考えられる．各材で進展抵抗が類似であった場合には，図6-7のAPAC材の寿命はさらに短寿命になるものと推測される．

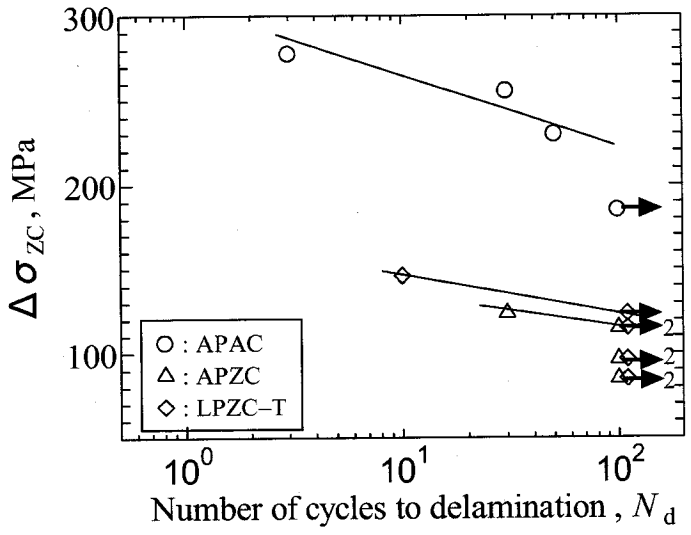


Fig.6-8 Relationship between the stress, $\Delta\sigma_{ZC}$, and the delamination life, N_d(t_h=0min)

6.6 結　言

セラミックス層をAl_2O_3およびZrO_2-$8Y_2O_3$, ボンド層をNiCrおよびCoNiCrAlYとした遮熱コーティングについて熱サイクル試験を行い，はく離寿命特性とその損傷過程を比較検討し，はく離発生機構について考察した．特に，熱サイクル試験中，レーザスペックルゲージにより表面ひずみの連続モニタリングを行い，表面ひずみの変化と皮膜の損傷との対応関係を調べ，はく離損傷過程の連続モニタリングを行った．得られた結果を以下にまとめる．

(1) はく離が発生した場合，表面ひずみが減少しセラミックス層の線膨張ひずみに近い値となった．ただし，はく離が発生している場合でもセラミックス層き裂が完全には開口していない場合には，セラミックス層の線膨張ひずみより大きな表面ひずみとなったが，はく離無しひずみより小さな値となった．この様に表面ひずみは部材内部のはく離状態に敏感に反応するため，熱サイクル試験中の表面ひずみをその場計測することにより，はく離損傷過程を連続的に観察することができた．

(2) 皮膜の損傷過程は次の通りである．まずセラミックス層にき裂が発生し，そのき裂がセラミックス界面近傍で停留し，その後界面近傍のセラミックス層側で界面に平行に進展しセラミックス層のはく離が起こった．

(3) 最高温度T_{max}ならびに最高温度での保持時間t_hが大きいほど，はく離発生寿命が短くなった．昇温ならびに温度保持中にセラミックス層がクリープ変形し，冷却過程中にセラミックス層が被る圧縮応力によりはく離したものと考えられた．

(4) ボンド層を減圧溶射で作製し，緻密で酸化の少ない皮膜にすることが熱サイクルはく離寿命の向上にも有効であることが分かった．

(5) ボンド層の表面粗さ（セラミックス界面粗さ）が大きいほど，界面に平行なき裂進展的抵抗が大きく，高い熱応力に対して長寿命となることが分かった．

参考文献

(1) Wu, B. C., Chang, E., Chang, S. F. and Tu, D., J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 212.

(2) 荒井正行・佐久間俊雄・岩田宇一・斎藤正弘, 材料, **50**(2001), 651-656.

(3) 武藤睦治・坂本勲・渡辺靖・西村高志, 溶接学会論文集, **7**(1989), 208-213.

(4) 加藤昌彦・中佐啓治郎・江河史晃・浦田政信・原信彦, 材料, **46**(1997), 315-321.

(5) 大木基史・武藤睦治・東和田隆治・足立茂・高橋雅士, 材料, **46**(1997), 939-945.

(6) Evans, A. G., Hutchinson, J. W. and He, M. Y., Acta mater., **47**(1999), 1513.

(7) Evans, H. E., Mater. Sci. Eng. A, **120**(1989), 139.

(8) Suo, Z., J. Mech. Phys. Solids, **43**(1995), 829.

(9) Miller, R. A., J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), 517.

(10) 荒井正行・岩田宇一・佐久間俊雄・斎藤正弘, 材料, **49**(2000), 912-918.

(11) 小川和洋・庄司哲雄・青木久彦・藤田範生・鳥越泰治, 日本機械学会論文集, **66**-647, A(2000), 1370-1376.

(12) Cruse, T. A., Stewart, S. E. and Ortiz, M., J Eng. For Gas Turbine and Power, **110**(1988), 610.

第7章　　結　　論

本研究では，まずセラミックスコーティングとして用いられる Al_2O_3 皮膜（APS），ZrO_2-$8Y_2O_3$ 皮膜（APS），ボンドコーティングとして用いられるCoNiCrAlY 皮膜（APS および LPPS），NiCr 皮膜（APS）について，その力学的特性・疲労特性を，基材と独立した膜厚 300μm の皮膜単独試験片を開発することによって評価した．また，上記の各溶射皮膜の残留応力を応力弛緩法により測定し，残留応力の発生機構ならびに引張残留応力を生じさせないための溶射条件について検討した．さらにこれらの各種皮膜をコーティングしたステンレス鋼の高温疲労試験を行った．疲労試験中，レーザスペックルひずみゲージ SSDG により表面ひずみを連続モニタリングし部材内部のはく離発生寿命を正確に把握し，はく離寿命と破断寿命の関係を明らかにし，はく離強度が破断寿命に与える影響について検討した．また，各溶射処理が基材の寿命に及ぼす影響を詳細に検討するため，未処理の試験片およびブラスト処理のみ施した試験片，ZrO_2-$8Y_2O_3$ 被覆および Al_2O_3 被覆，APS ボンド層および LPPS ボンド層，ボンド層の拡散熱処理の有無，それぞれの試験片について疲労試験を行い，これらの疲労強度，破壊過程を比較・検討し，疲労破壊機構について検討した．最後に，遮熱コーティングを施したステンレス鋼の熱サイクル試験を行った．上記の高温疲労強度研究と同様に，表面皮膜のひずみを測定することによって，セラミックス層のはく離過程を連続的に観察し，はく離寿命と熱応力の関係を明らかにし，その破壊機構について考察した．

得られた結論は各章ごとに示しているが，ここではそれらの結果を要約して以下に示す．

まず，溶射皮膜の機械的特性について要約する．溶射粉末粒径が大きい皮膜では多欠陥で空孔の多い組織構造となり，応力－ひずみ応答が大きな非線形性を呈し，圧縮負荷を与えることによって永久ひずみが残留するとともに，コンプライアンスが低下した．さらに，繰返し圧縮負荷を与えることによってもコンプライアンスが低下することが分かった．一方，粒径の小さな皮膜では比較的欠陥が少なく緻密な組織となり，応力－ひずみ応答の非線形性は小さかった．

また，繰返し圧縮にともなうコンプライアンスの変化はほとんど認められなかった．また，減圧溶射した場合には大気溶射と比較して，酸化物や欠陥が少なく緻密な組織であり，ほぼ弾性変形を呈するとともにその弾性係数も大気溶射と比較して大きかった．ただし，CoNiCrAlY(LPPS)皮膜の場合でも，ヤング率は一般合金と比較すると 50%程度の小さな値であった．ZrO_2-8Y_2O_3, Al_2O_3 皮膜の場合，焼結セラミックスと比較すると 10%程度，NiCr, CoNiCrAlY(APS)皮膜の場合，一般合金と比較すると 25%程度の非常に小さな値であった．引張強度に関しても，緻密な皮膜の方が高強度となった．

これらの皮膜の残留応力はいずれも引張であったが，セラミックス溶射皮膜(Al_2O_3, ZrO_2-8Y_2O_3)の残留応力は溶射直後の冷却時に発生するマイクロクラックによって解放され非常に小さな値であり，いずれも 40MPa 程度以下であった．一方，ボンド皮膜（APS）の残留応力はいずれも 90MPa 程度の大きな値であり，LPPS 皮膜ではその３倍程度の大きな値であった．ただし拡散熱処理をすることによって，その値は減少することが知られている．また，引張残留応力を軽減するためには基材に予熱を与えることが有効であり，その温度条件を示した．

次に，これら皮膜をコーティングしたステンレス鋼の疲労強度についてまとめる．ボンド層大気溶射材（APAC, APZC 材）ではボンド層に疲労き裂が発生し易い．この場合，ボンド層強度がより小さく基材界面がはく離し易い APAC 材の方が APZC 材より長破断寿命であった．これはボンド層にき裂が発生し，はく離が発生せずそのまま基材に進展する場合（APZC 材）と，ボンド層にき裂発生後，はく離によってき裂が停留する場合（APAC 材）という破壊過程の相違が原因であった．皮膜のき裂が基材にそのまま進展し比較的短寿命となった上記の APZC 材の場合でも，常温に置いては基材（BS 材）より長寿命となり，高温においては BS 材と同程度となった．これは大気溶射により作製した皮膜のヤング率が低く切欠き効果が小さいためであり，大気溶射の場合被覆することによって寿命が顕著に低下することは無かった．一方，ボンド層減圧溶射材（LPZC, LPZC-T 材）ではボンド層に疲労き裂が発生し難いため，基材界面がはく離し難い LPZC-T 材の方が長破断寿命であった．ボンド層減圧溶射材で破断寿命が向上するのは，ボンド層が基材のき裂発生を抑制したためであった．ここで，ボンド層減圧溶射材とボンド層大気溶射材を比較するとボンド層減圧溶射材の方が長破断寿命であったので，寿命を向上させるには強固なボンド層を密着強度良

く基材に被覆することが有効であるという結論を導出した．一方，セラミックス層のき裂発生は疲労破断強度には大きな影響を与えないことが分かった．

最後に，遮熱コーティングを施したステンレスの熱サイクル試験に関する結果をまとめる．ボンド層の酸化防止の観点から，ボンド層を減圧溶射で作製し，緻密で酸化の少ない皮膜にすることが熱サイクルはく離寿命の向上にも有効であることが分かった．また，このボンド層の表面粗さ（セラミックス界面粗さ）が大きい方が，界面に平行なき裂進展的抵抗が大きく，同じ熱応力に対して長寿命となり耐熱サイクルはく離に有効であることが分かった．

以上のことを総合すると，皮膜コーティング鋼の疲労強度向上には粒径が小さい粉末を用い，緻密で高強度のボンド層を高密着強度で基材に被覆することが有効である．また，ボンド層の疲労き裂発生やはく離発生を早めるボンド層の引張残留応力の影響は大きく，それを小さくすることが寿命向上には有効である．また，セラミックス層の機械的強度が高いことと遮熱効果が大きいことはトレードオフの関係となるが，その機械的強度が小さいことはボンド層のはく離寿命やき裂発生寿命を低下させないことが分かった．このことからセラミックス皮膜は，はく離脱落が起こらない機械的強度を確保し，粒径の大きな粉末で空孔や欠陥を多く含む遮熱効果の大きな皮膜を被覆することが有効であると考えられる．これらの疲労強度向上法の模式図を図 7-1 示す．

次に，セラミックス層の熱サイクルはく離強度向上には，粒径の大きな粉末で表面粗さが大きいボンド層を酸化物少なく緻密に作製することが有効と考えられる．ただし，この様にボンド層表面粗さが大きい場合，疲労負荷に対してき裂が発生し易いため，疲労強度は低下する．この様に，疲労強度・熱サイクルはく離強度に関して，ボンド層を高密着強度で基材に被覆することは共通して有効であるが，ボンド層の表面粗さに関してはトレードオフの関係となっている．大きな荷重が負荷される条件では疲労強度を重視し，大きな熱サイクルが数多く負荷される環境では熱サイクルはく離強度を重視し溶射皮膜の設計を行うことが重要である．次に，セラミックス層の熱応力緩和のためにはセラミックス層と基材の線膨張係数の差が小さいことはもちろんであるが，セラミックス層のヤング率が小さいことも望まれる．従って，疲労強度向上に関する条件と同様に，粒径の大きな粉末で極力空孔や欠陥を多く含むヤング率の小さなセラミックス皮膜を被覆することが有効であると考えられる．これらの熱サイ

クルはく離強度向上法の模式図を図 7-2 示す.

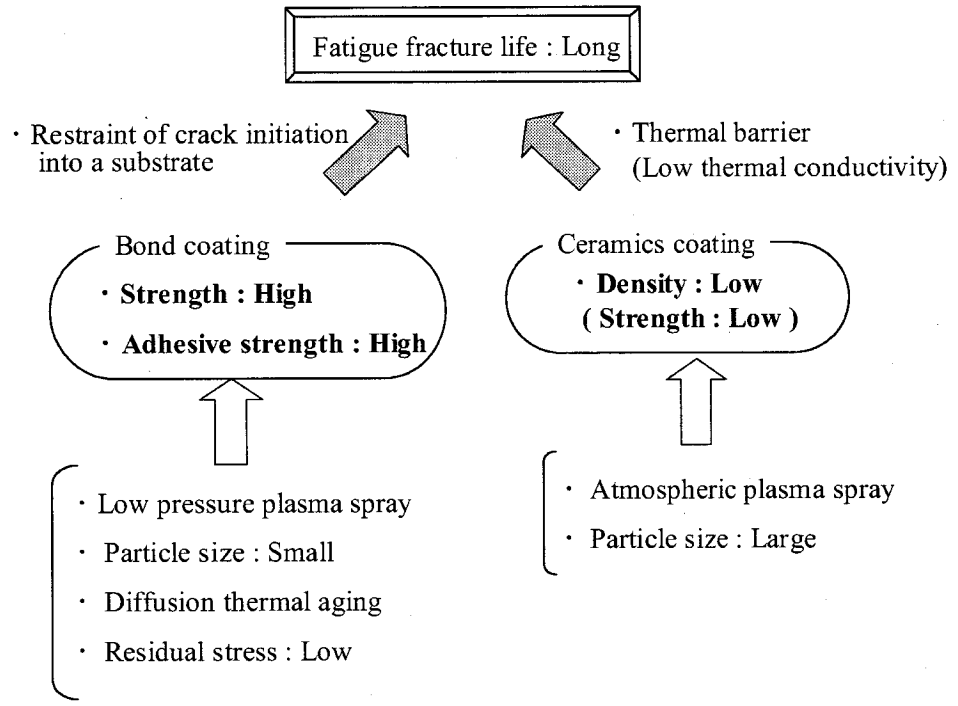


Fig.7-1 Extending method of a fatigue fracture life

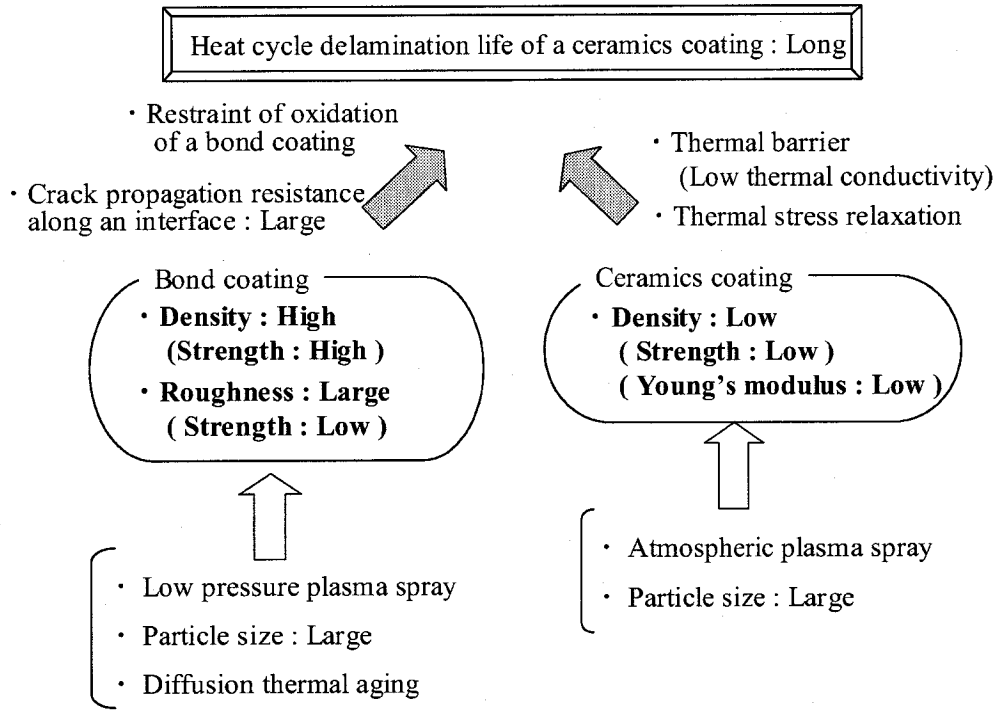


Fig.7-2 Extending method of a heat cycle delamination life of a ceramics coating

関連発表論文

学術雑誌発表論文

(1) 脇裕之・小倉敬二・西川出, レーザスペックルゲージ SSDG による高温下 SUS304 鋼の切欠底二軸繰返しひずみ挙動の検討, 日本機械学会論文集, **66**-645, A(2000-5), 923-930.

Waki, H., Ogura, K. and Nishikawa, I., Notch Root Biaxial Cyclic Strain Behavior of Type 304 Stainless Steel at Elevated Temperature Using Laser Speckle Strain / Displacement Gauge, JSME International Journal, Series A, **44**-3(2001-7), 374-382. (第２章)

(2) 脇裕之・小倉敬二・西川出, 単軸圧縮負荷下におけるプラズマ溶射遮熱皮膜の応力–ひずみ応答, 日本機械学会論文集, **68**-673, A(2002-9), 1375-1381. (第３章)

(3) 脇裕之・小倉敬二・西川出・柏原良彦, プラズマ溶射皮膜の残留応力測定, 日本機械学会論文集, **68**-673, A(2002-9), 1382-1388. (第４章)

(4) 脇裕之・西井雅宏・小倉敬二・西川出, 皮膜ひずみ計測によるアルミナ被覆 SUS304 鋼の高温疲労過程の観察, 日本機械学会論文集, **66**-648, A(2000-8), 1520-1525. (第５章)

(5) 脇裕之・小倉敬二・西川出・長沼博貴, 西井雅宏, ジルコニア溶射被覆 SUS304 鋼の高温疲労過程と表面ひずみ挙動, 日本機械学会論文集, **67**-659, A(2001-7), 1148-1154. (第５章)

(6) 脇裕之・小倉敬二・西川出・長沼博貴, セラミックス遮熱コーティング SUS304 の高温疲労破壊強度に及ぼすはく離損傷の影響, 材料, 採択済. (第５章)

(7) 脇裕之・小倉敬二・西川出・長沼博貴, 表面ひずみモニタリングによる遮熱コーティング SUS304 の熱サイクルはく離損傷過程の観察, 日本機械学会論文集, **68**-675, A(2002-11), 1643-1649. (第６章)

国際会議発表論文

(1) Ogura, K., Nishikawa, I. and Waki, H., Measurement of Biaxial Notch Root Strain under Cyclic Loading Using Laser Speckle Strain/Displacement Gauge, Proc. of the Asian Pacific Conference for Fracture and Strength '99, (1999-6), SM19.

(第2章)

(2) Ogura, K., Nishikawa, I. and Waki, H., Development of Laser Speckle Biaxial Strain Gauge and its Application to Notch Root Strain Measurement, Proc. Int. Conf. Advanced Technology in Experimental Mechanics '99, (1999-7), 617-622.

(第2章)

謝辞

本論文をまとめるにあたり，終始懇切なるご指導を賜った大阪大学大学院基礎工学研究科 小倉敬二教授，西川　出助教授に心から感謝の意を表します．

貴重なるご教示，ご指導を賜った大阪大学大学院基礎工学研究科 小坂田宏造教授，平尾雅彦教授に深く感謝の意を表します．また，試験片の溶射で多大なご協力を賜った大阪大学接合科学研究所 大森　明教授，元大阪大学 永山力人氏，大阪大学 堀之内力技官に心から感謝の意を表します．

本研究の共同研究者として，ともに研究をおこなって頂いた大阪大学小倉研究室卒業生 長沼博貴，西井雅宏，柏原良彦，藪内愛智，熊谷知久，大野健一，山本憲隆，大崎吉大各氏に心より感謝いたします．さらに様々な形でご協力頂いた大阪大学 木田勝之助手，元大阪大学 井口修技官ならびに小倉研究室の諸兄に対し感謝いたします．

最後に，暖かく見守っていただいた家族に心より感謝いたします．