

## 高温大気暴露した遮熱コーティング材の 剥離応力評価

新潟大学 ○鈴木賢治 電力中央研究所 北澤留弥

### Spalling Stress Analysis of High Temperature Atmospheric Exposed Thermal Barrier Coatings

Kenji SUZUKI and Rumi KITAZAWA

#### 1 緒 言

長時間の高温暴露された遮熱コーティング材において、ボンドコート層とトップコート層の間に熱生成酸化物(TGO)が成長する。TGOの成長に伴うトップコートの剥離のしくみについては研究の途上であり、その実験的研究が必要である。特に、面外応力の評価手法の開発が重要であることから、本報告では高エネルギー放射光 X 線を用いて簡便に剥離応力を評価する方法について報告する。

#### 2 実験方法

**2.1 遮熱コーティング材** TBC 試験片の基材は耐熱超合金 In-738, 板厚 5 mm である。ボンドコートとして NiCoCrAlY を 0.15 mm 厚さで基材に溶射し、その上に部分安定化ジルコニアを 0.36 mm の厚さで大気プラズマ溶射(APS)した。その後、幅 8.0 mm, 長さ 60 mm に切り出して試験片とした。さらに、酸化を目的に 1373 K で 0, 500, 1000 時間の高温暴露させた。試験片記号 TBC は高温大気暴露 0 時間, OX5 は 500 時間, OX10 は 1000 時間である。なお、高温大気暴露 2000 時間の試験片(OX20)はトップコートがすべて剥離した。剥離面については X 線の回折プロファイルの測定に使用した。

その後、TBC, OX5, OX10 の基材を放電加工にて除去して、基材の厚さを 2 mm にして応力測定を行った。

**2.2 放射光 X 線応力測定** X 線応力測定は、大型放射光施設 SPring-8 の産業用専用ビームライン BL16XU にて実施した。回折プロファイルおよび応力測定の X 線

エネルギーは 70 keV である。X 線ビームの寸法は幅 0.4 mm, 高さ 0.5 mm とした。X 線回折計に 0 次元検出器を付けて回折プロファイルを測定した。ZrO<sub>2</sub> の回折は正方晶であるため、224 と 422 回折の二重線から回折角を決定した。

X 線応力測定は、側傾法による  $\sin^2\psi$  法にて行った。X 線弾性定数は、既報において実測して求めた  $E=143$  GPa,  $\nu=0.267$  の値を用いた。 $\sin^2\psi$  の値は 0~0.6 を 0.1 間隔に設定し、 $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図の傾き  $M$  から  $\sigma_1$ - $\sigma_3$  を求めた。

#### 3 実験結果および考察

**3.1 剥離面の回折プロファイル** 2000 h の高温大気暴露によりトップコートが剥離した試験片の剥離面のトップコート側とボンドコート側の回折プロファイルを測定した。その結果を Fig. 1 に示す。比較しやすいように、それぞれの回折プロファイルを重ねて示している。剥離面のトップコート側がジルコニアの回折のみで、ボンドコートや TGO 層の回折は含まれていない。

一方、剥離面のボンドコート側の回折プロファイルには、TGO を象徴するアルミナの回折ピークが現れている。基材の Ni<sub>3</sub>Al の回折も現れている。また、図中に○で示すジルコニアのピークも現れており、ボンドコート側に一定量のジルコニア、すなわちトップコートも残存している。

以上のことから、トップコートの剥離は、TGO の近傍のトップコート内で発生している。また、TGO には粗さがあり、TGO の成長(膨張)がトップコート内に面外応力

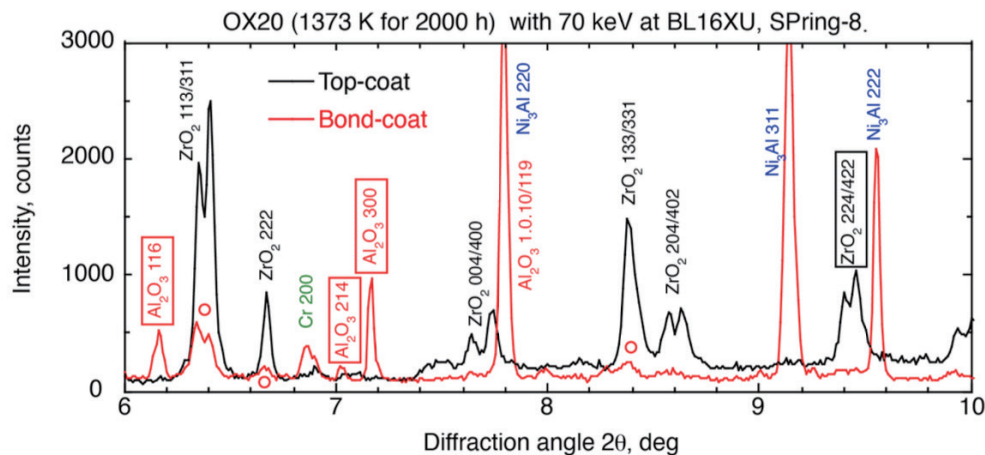


Fig. 1 Diffraction profiles from top-coat and bond-coat sides of spalled surface of TBC oxidized at 1373 K for 2000 h.

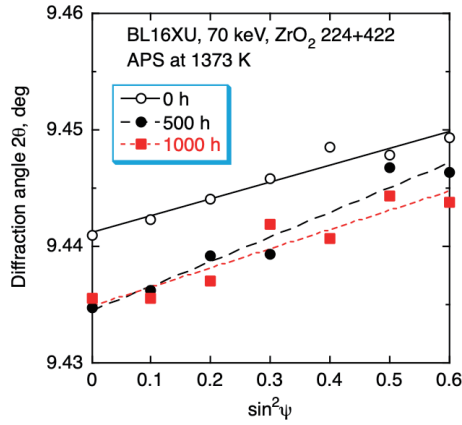


Fig. 2  $\sin^2\psi$ -diagram for top-coat of oxidized specimens.

$\sigma_3$ を発生させる要因であることを示唆している。

**3.2 剥離応力の解析** 本研究で測定した剥離面の回折プロファイルを図. 1 に示す。ZrO<sub>2</sub> の 224/422 回折二重線を利用して回折ピークを決定した。波形の処理としては、ピーク頂点を放物近似し、両裾を 3 次近似して 2/5 価幅中点法により、回折角度を決定した。なお、224 と 422 回折の強度比が、試料の傾斜角  $\psi$  により変化するので、一部の波形処理において 1/5 価幅中点を用いた。

得られた  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図を図. 2 に示す。図からわかるように、高温暴露時間 0 h, 500 h, 1000 h のいずれの試験片でも直線近似が可能であり、 $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図の傾き  $M$  から応力を決定することができる。注目すべき点は、500 h, 1000 h の高温大気暴露した試験片の直線関係がいずれも回折角  $2\theta$  が低角側にシフトしていることである。平面応力状態では、 $2\theta$  の挙動は主に傾きが変わるが、 $2\theta$  がシフトすることはない。また、残留応力に急勾配があるときは非線形を示すが、本実験結果では非線形は見られない。このように一様にシフトする原因については、面外応力  $\sigma_3$  の影響が考えられる。

$2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図から面内応力  $\sigma_1$  と剥離応力  $\sigma_3$  を分離して評価する手法について検討する。いま、 $\sigma_1 = \sigma_2$  の等二軸応力状態で面外応力  $\sigma_3$  が働いていると仮定すると、

$$2\theta = 2\theta_0 - \frac{2(1+\nu)}{E} \tan \theta_0 (\sigma_1 - \sigma_3) \frac{180}{\pi} \sin^2 \psi + \frac{2}{E} (2\nu \sigma_1 - \sigma_3) \frac{180}{\pi} \tan \theta_0 \quad (1)$$

の関係(deg)が成り立つ。ただし、 $2\theta_0$  は無ひずみの回折角である。このとき、 $y$  軸の切片( $\sin^2\psi = 0$ )の値を  $2\theta_y$  とすると、

$$2\theta_y = 2\theta_0 - L(\sigma_3 - 2\nu\sigma_1), \quad (2)$$

$$L = \frac{2 \tan \theta_0}{E} \frac{180}{\pi}$$

となる。式(2)に応力定数  $K$ 、 $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図の傾きを  $M$  として、 $\sigma_1 - \sigma_3 = KM$  を代入して整理すると、

$$2\theta_0 = 2\theta_y + L[(1-2\nu)\sigma_3 - 2\nu KM] \quad (3)$$

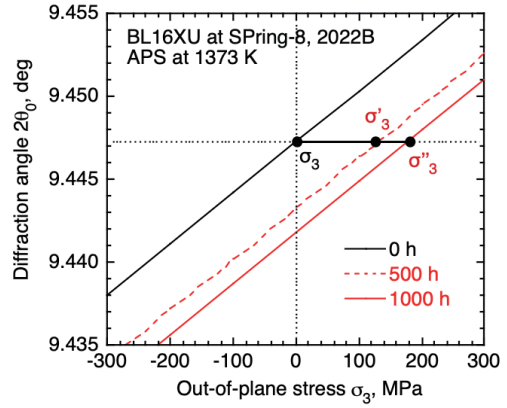


Fig. 3 Relationship between strain-free diffraction angle and spalling stress.

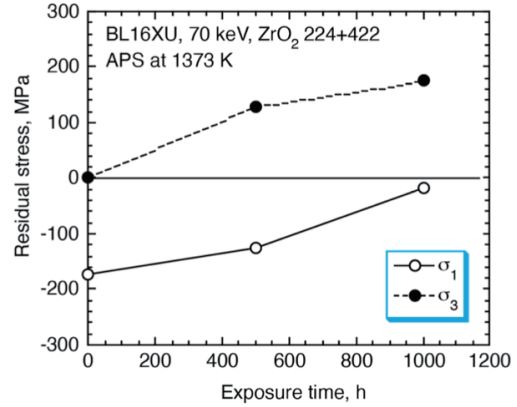


Fig. 4 Change in residual stress with increase in exposure time.

の関係が導かれる。式(3)は暴露時間 0h の関係であり、同様に 500 h, 1000 h の式を以下のように表す。

$$2\theta_0 = 2\theta'_y + L[(1-2\nu)\sigma'_3 - 2\nu KM'] \quad (4)$$

$$2\theta_0 = 2\theta''_y + L[(1-2\nu)\sigma''_3 - 2\nu KM''] \quad (5)$$

本実験から得られた傾き  $M, M', M''$  および各  $y$  軸切片の値  $2\theta_y, 2\theta'_y, 2\theta''_y$  の関係を図示すると Fig. 3 が得られる。実験結果から得られた式(3)~(5)の各直線において、無ひずみの  $2\theta_0$  は暴露時間に対して不変であり、0 h の剥離応力  $\sigma_3 = 0$  を仮定すると、Fig. 3 の図中示すプロットの関係が導かれ、各試験片の剥離応力  $\sigma_3$  を得ることができる。得られた剥離応力  $\sigma_3$  から面内応力  $\sigma_1$  を得ることができる。その結果が Fig. 4 であり、暴露時間とともに剥離応力が増しており、高温暴露により剥離が促進されていることがわかる。

#### 4 結 言 (省略)

放射光実験は大型放射光施設 SPring-8 産業用専用ビームライン BL16XU にて実施した(課題番号 2022B5051)。サンビーム共同体の支援に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献 (省略)