

博士論文

**遮熱コーティングの弾性係数および残留応力評価法
の構築と高温曝露材への適用**

2020年9月

早瀬 知行

目次

第1章 序論

1-1	背景	1
1-2	三層板曲げに基づく遮熱コーティングのヤング率・ポアソン比の 評価法の提案	3
1-3	三層板曲げによる遮熱コーティングのヤング率・ポアソン比に及ぼす 高温曝露の影響評価	5
1-4	三層試験片の曲率に基づく遮熱コーティングシステムの残留応力評価法 の提案	6
1-5	曲率法を用いた遮熱コーティングの残留応力に及ぼす高温曝露の影響評価	8
1-6	本論文の構成	9
	参考文献	10

第2章 三層板曲げに基づく遮熱コーティングの

	ヤング率・ポアソン比の評価法の提案	17
2-1	緒言	17
2-2	三層板曲げによるヤング率・ポアソン比の評価法	18
2-2-1	積層板曲げ理論	18
2-2-2	三つの手法の定式化	23
2-2-2-1	手法(i), (ii)	23
2-2-2-2	手法(iii)	25
2-2-3	二層モデルおよび単層モデル	26
2-3	誤差感度解析	28
2-4	実験方法	31
2-4-1	試験片	31
2-4-2	荷重-ひずみ測定方法	33
2-5	実験結果	34
2-5-1	荷重-ひずみ線図	34
2-5-2	BCのヤング率・ポアソン比評価結果	37
2-5-3	TCのヤング率・ポアソン比評価結果	38

2-6	結言	38
	参考文献	39
第3章 三層板曲げによる遮熱コーティングの		
	ヤング率・ポアソン比に及ぼす高温曝露の影響評価	41
3-1	緒言	41
3-2	実験方法	42
3-2-1	試験片	42
3-2-2	評価方法	44
3-3	実験結果	45
3-3-1	荷重-ひずみ関係	45
3-3-2	CoNiCrAlY BC のヤング率とポアソン比に及ぼす高温曝露の影響	46
3-3-3	YSZ TC のヤング率とポアソン比に及ぼす高温曝露の影響	48
3-3-4	TC と BC のヤング率の曝露温度・時間依存の定量的評価	50
3-4	結言	52
	参考文献	53
第4章 三層試験片の曲率に基づく遮熱コーティングシステムの		
	残留応力評価法の提案	57
4-1	緒言	57
4-2	三層残留応力分布評価モデルの提案	58
4-3	成膜プロセス中応力履歴の評価法	64
4-4	実験方法	68
4-4-1	試験片	68
4-4-2	曲率の測定方法	68
4-5	残留応力評価結果	70
4-6	残留応力形成機構	73
4-7	結言	76
	参考文献	77

第5章 三層試験片の曲率を用いた遮熱コーティングの 残留応力に及ぼす高温曝露の影響評価	81
5-1 緒言	81
5-2 実験方法	82
5-2-1 試験片	82
5-2-2 評価方法	84
5-2-3 X線応力評価方法	85
5-2-4 FEA 条件	86
5-2-5 BCクリープ特性評価方法	88
5-3 結果および考察	89
5-3-1 たわみ曲線	89
5-3-2 高温曝露によるBC残留応力変化	90
5-3-3 BCクリープ特性評価	92
5-3-4 BC残留応力形成機構	93
5-3-5 高温曝露によるTC残留応力変化	97
5-3-6 TC残留応力形成機構	99
5-4 結言	103
参考文献	104
第6章 結論	107
関連発表論文	111
謝辞	113

第1章 序 論

1-1 背景

遮熱コーティング(thermal barrier coating : TBC)は、ガスタービンエンジンや航空機エンジンの高温部材に適用される。TBCは、その低熱伝導性により、高温ガス環境下で基材の温度上昇を抑え、運転温度の高い高効率なガスタービンエンジンの開発に貢献するキーテクノロジーである。TBCシステムは、超合金基材、MCrAlY (MはCo, Niを表す) ボンドコート (BC), イットリア安定化ジルコニア (yttria-stabilized zirconia : YSZ) トップコート (TC) の三層で構成される (Fig. 1-1)。BCは基材の耐酸化・耐腐食性を向上させ、TCは遮熱性を向上させる[1-1], [1-2]。

TBCのヤング率・ポアソン比は、TBCシステムの材料力学パラメータの計算に必要不可欠であり、重要な機械的特性である。また、TBCのプラズマ溶射プロセス中の皮膜粒子の急冷凝固や、その後の冷却中の各層の熱ひずみ差により発生する残留応力は、皮膜被覆後の試験片を変形させるほか、皮膜中のき裂やはく離の原因となるため重要である。これらのヤング率・ポアソン比や残留応力は、ガスタービンエンジン稼働中の高温曝露により変化することが知られている。したがって、ヤング率・ポアソン比の評価法の構築とその値の解明、残留応力の評価法の構築と成膜中・高温曝露中の残留応力形成機構の解明は、高機能TBCの設計・開発に必要不可欠である。

これらのAs-spray材、高温曝露材のヤング率・ポアソン比、および残留応力の先行研究の状況と本研究の目的、研究内容を以下の各節にまとめる。

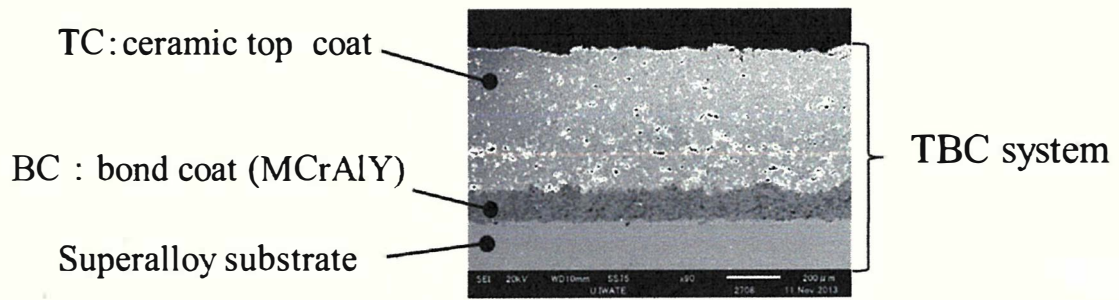


Fig. 1-1 典型的な TBC システムの構造

1-2 三層板曲げに基づく遮熱コーティングのヤング率・ポアソン比の評価法の提案

TBCのヤング率とポアソン比を評価する手法は、機械的負荷法[1-3]-[1-5]、共振法[1-6], [1-7]、超音波パルスエコー法[1-8], [1-9]に大別される。一般的に、TBCのヤング率とポアソン比は、TBCシステム材からTBC (TC) 自立膜を取り出して評価する。しかし、柱状構造[1-10], [1-11]や縦割れ構造[1-12], [1-13]などの特殊構造を持つTBCからTBC自立膜を取り出すのは困難である。したがって、TBCシステム材から直接TBCのヤング率とポアソン比を決定する手法の開発が必要とされていた。

先行研究では、二次元の積層板理論を曲げモデルに適用し、皮膜と基材の一体材から皮膜のヤング率とポアソン比を評価している。Rybickiら[1-14]は、基材の片側に皮膜を被覆した試験片を用いて、基材と皮膜両表面の二軸ひずみから皮膜のヤング率を評価する二層モデルを提案している。また、その手法を用いて数値解析的にその有効性を示している。Beghiniら[1-15], [1-16]は、基材の両面に皮膜を対称に被覆した試験片を用いた単純な三層モデル(基材, BC, TC)を提案し、その手法を用いてTC表面の二軸ひずみからTCのヤング率とポアソン比を評価している。

一方で、皮膜の片側のみに被覆した非対称試験片を用いた実用的な三層モデルは必要不可欠であるが、提案されていなかった。さらに、TBCのヤング率と膜厚は基材より約一桁低いため、基材一体材を用いる従来法から評価されたTBCのヤング率[1-15], [1-16]やポアソン比[1-14], [1-15]は実験的誤差に敏感である。以上のような背景から、非対称TBCシステム試験片を用いて、TBCのヤング率とポアソン比を高精度に評価する手法の開発は必要不可欠である。

本研究では、二次元の積層板曲げモデル[1-14]-[1-16]を片側のみに被覆した三層板に適用し (Fig. 1-2)、TBCのヤング率とポアソン比を評価する手法を構築する。ここで、溶射により成膜された皮膜は、皮膜粒子の堆積により生じる積層粒子構造のため、弾性異方性を示す[1-7], [1-8], [1-17], [1-18]が、本研究では、面内方向のヤング率とポアソン比を評価した。本研究では、基材一体材から評価する三層モデルとして、(i) 皮膜表面二軸ひずみ、(ii) 基材表面二軸ひずみ、(iii) 基材と皮膜両表面の二軸ひずみを用いて評価する手法を提案する。次に、提案する三つの手法について誤差感度解析を行い、三つの手法のうち、最も誤差に不敏感な手法を決定する。最後に、最も誤差に不敏感な手法を用いてTC, BCのヤング率とポアソン比

を実験的に評価し、提案した手法の有効性を示す。

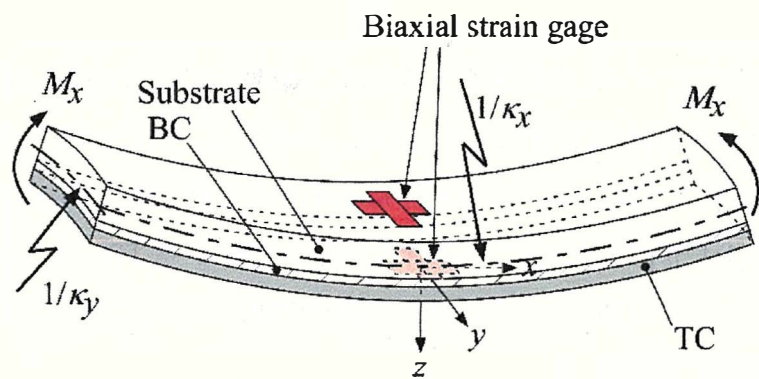


Fig. 1-2 三層板曲げモデル.

1-3 三層板曲げによる遮熱コーティングのヤング率・ポアソン比に及ぼす高温曝露の影響評価

溶射により成膜された MCrAlYBC[1-19]-[1-24], および YSZ TC [1-9], [1-25]-[1-29]のヤング率は, 高温曝露に伴う焼結により上昇する. またその上昇率は, 曝露温度, 時間に依存することが知られており, それらの依存性は, 指数関数[1-27]や Larson-Miller パラメーター[1-28], 時間依存を考慮した Arrhenius の式[1-29]により評価されている.

一方, MCrAlY, YSZ のポアソン比に関する研究は, ポアソン比の評価が困難であることから限定的である. 高温曝露した MCrAlY のポアソン比では, 四点曲げ[1-22], 共鳴超音波スペクトロスコピー法[1-23], [1-24]により評価された報告がある. YSZ のポアソン比についても, 超音波パルスエコー法により評価された報告[1-9]がある. しかし, 曝露温度依存や時間依存にも言及した系統的な研究は未だ行われていなかった.

本研究では, 第2章で提案する曲げモデルを用いて, 大気プラズマ溶射 (APS) で成膜された MCrAlY BC, YSZ TC のポアソン比に及ぼす高温曝露の影響を評価し, 得られた結果をヤング率への影響と比較する. 曝露温度と時間の影響を見るため, 600-1000 °C で高温曝露された皮膜の曝露時間依存ヤング率とポアソン比を評価する.

1-4 三層試験片の曲率に基づく遮熱コーティングシステムの残留応力評価法の提案

コーティングの残留応力を評価する方法は、大別すると X 線回折法[1-30], [1-31]-[1-35], 応力開放法[1-36]-[1-38], 曲率法[1-30], [1-33], [1-39]-[1-52]がある。X 線回折法は X 線弾性定数の評価が難しく、応力開放法では応力を開放するための減肉加工に困難を伴う。一方、曲率法は基材とコーティングの内力やモーメントのバランスに基づく試験片の反りから評価でき簡便である。曲率法は、薄膜に対しては Stoney の式[1-41]が提案されている。また、厚膜に対しても、修正 Stoney の式[1-42]などが提案されている。更に、溶射中に試験片の曲率の履歴を評価し、皮膜積層過程の急冷応力と、その後の常温までの冷却過程の熱応力を分離して、正確に残留応力を評価する方法[1-39]も提案されている。

本研究では、溶射中の曲率履歴を測定しない簡便な方法として、Fig. 1-3 に示すような残留応力評価法を提案する。すなわち、ブラストを施した基材（ブラスト試験片）の曲率、BC のみを被覆した 2 層試験片（BC システム試験片）の曲率、3 層の TBC システム試験片（TC も被覆）の曲率から、TBC システムの各層の残留応力分布を評価するものである。このため、3 層モデルの評価式が必要であり、まず、Tsui, Clyne の累積プロセスモデル[1-39]をベースに 3 層ブロックプロセスモデルを構築する。次に、上記の考えで残留応力分布を評価する。最後に、求めた残留応力を用いて皮膜形成過程で生じる急冷応力と、熱応力を評価し、残留応力の形成過程も検討する。

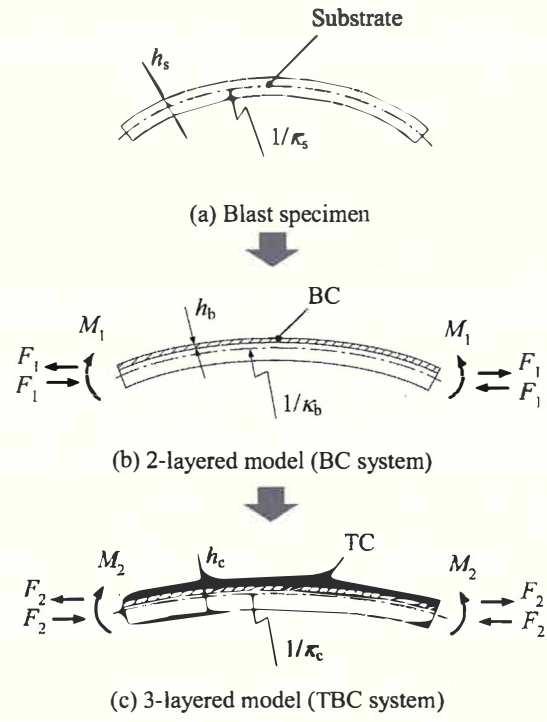


Fig. 1-3 それぞれの皮膜被覆による曲率変化.

1-5 曲率法を用いた進熱コーティングの残留応力に及ぼす高温曝露の影響評価

TBC の高温曝露中の残留応力形成メカニズムは、高機能 TBC の設計上重要である。高温曝露された TBC の残留応力評価では、主に応力解放法と X 線回折法が使われる。しかし、応力解放法は応力評価に破壊を伴うため、系統的な評価には多数の試験片が必要である。また、X 線回折法は、同一試験片から系統的な応力変化を評価することができるが、溶射皮膜では応力評価に必要な X 線弾性定数が不明である。曲率法は、as-spr ay 材の残留応力評価では幅広く用いられているが、高温曝露された TBC へ適用された報告はほとんどない[1-53]。その理由の一つとして、一般的に用いられる Stoney の式[1-41]や Br ønner, Senderoff の式[1-54]では基材の変形が近似されており、高精度な応力評価ができなかったことが挙げられる。また、各層の変形を厳密化した二層モデルも提案されている[1-39], [1-55]が、三層の TBC システムには適用できなかった。このように、TBC システムの残留応力を評価可能な三層モデルは提案されておらず、TBC の高温曝露温度・時間依存残留応力の系統的な報告はほとんどなかった。さらに、残留応力形成メカニズムも未解明であった。これは、高温曝露中の BC 層のクリープ特性の報告がこれまで2件[5-6], [5-10]しかなく、詳細なクリープ特性が不明であったためである。

本研究では、第4章で提案する三層曲率モデルを高温曝露された TBC に適用する。すなわち、TC の残留応力は、同一高温曝露を施した三層試験片と二層試験片の曲率差から評価する。BC の残留応力は、同様に同一高温曝露を施した二層試験片と基材単体の曲率差から評価する。このように、各層の残留応力を評価できる。この簡易的なモデルの意義は、高温曝露による複雑な応力変化を、温度依存物性（弾性係数、線膨張係数）を用いることなく常温の弾性係数のみを用いて評価できることである。曝露温度と時間の影響を見るため、600-1000℃で高温曝露した CoNiCrAlY BC (APS)と YSZ TC の曝露時間依存残留応力を曲率法により評価する。曲率法の信頼性を確認するため、TC, BC 表面応力を X 線回折法でも評価する。次に、高温曝露中の as-spr ay 材の複雑な応力形成機構を検討する。その際、高温曝露前後の常温の二層材曲率変化を用いて、高温曝露中の BC 薄膜のクリープ特性を評価するモデルを提案する。得られたクリープ特性を用いた FEA により、高温曝露中の残留応力履歴を評価する。

1-6 本論文の構成

本研究では、成膜後の As-sprayed TBC のヤング率・ポアソン比、および残留応力の評価法を提案する。さらに、それらの手法を用いて、高温曝露 TBC のヤング率・ポアソン比、および残留応力の評価を行う。第2章では三層板曲げに基づく遮熱コーティングのヤング率・ポアソン比の高精度評価法を提案する。第3章では、第2章で提案した手法を用いて、高温曝露が遮熱コーティングのヤング率・ポアソン比に及ぼす影響について述べる。第4章では三層板の曲率を用いた遮熱コーティングの残留応力評価法を提案する。第5章では、第4章で提案した手法を用いて、高温曝露が残留応力に及ぼす影響について述べる。最後に、第6章に本研究の内容を総括する。

参考文献

- [1-1] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, *Science*, 2002, **296**, p 280-284
- [1-2] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, and N. Hitchman, Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, **17**(2), p 199-213
- [1-3] S.R. Choi, D. Zhu, and R.A. Miller, Mechanical Properties/Database of Plasma-Sprayed ZrO₂-8wt% Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, **1**(4), p 330-342
- [1-4] W.Z. Wang, C.J. Li, and Y.Y. Wang, Effect of Spray Distance on the Mechanical Properties of Plasma Sprayed Ni-45Cr Coatings, *Mater. Trans.*, 2006, **47**(7), p 1643-1648
- [1-5] Y. Itoh, M. Saitoh, M. Miyazaki, and K. Honda, Mechanical Properties of Low-Pressure-Plasma Sprayed MCrAlY Coatings, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 1994, **43**(489), p 690-695 (in Japanese)
- [1-6] H. Waki, S. Kubo, H. Ogi, and A. Kobayashi, Measurement of Anisotropic Young's Modulus of Heat Resistant Coating by Resonance Ultrasound Spectroscopy, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2010, **76**(762), p 151-157 (in Japanese)
- [1-7] Y. Tan, A. Shyam, W.B. Choi, E. Laza-Curzio, and S. Sampath, Anisotropic Elastic Properties of Thermal Spray Coatings Determined via Resonant Ultrasound Spectroscopy, *Acta Mater.*, 2010, **58**, p 5305-5315
- [1-8] X.Q. Ma, Y. Mizutani, and M. Takemoto, Laser-Induced Surface Acoustic Waves for Evaluation of Elastic Stiffness of Plasma Sprayed Materials, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, p 5633-5641

- [1-9] Q. Wei, J. Zhu, and W. Chen, Anisotropic Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings at High Temperature Determined by Ultrasonic Method, *J. Therm. Spray Technol.*, 2016, **25**(3), p 605-612
- [1-10] U. Schulz, K. Fritscher, and M. Peters, EB-PVD Y₂O₃- and CeO₂/Y₂O₃-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings-Crystal Habit and Phase Composition, *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **82**, p 259-269
- [1-11] C.A. Johnson, J.A. Ruud, R. Bruce, and D. Wortman, Relationships between Residual Stresses, Microstructure and Mechanical Properties of Electron Beam-Physical Vapor Deposition Thermal Barrier Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **108-109**, p 80-85
- [1-12] H.B. Guo, R. Vaßen, and D. Stöver, Atmospheric Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings with High Segmentation Crack Density, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **186**, p 353-363
- [1-13] H.B. Guo, S. Kuroda, and H. Murakami, Segmented Thermal Barrier Coatings Produced by Atmospheric Plasma Spraying Hollow Powders, *Thin Solid Films*, 2006, **506-507**, p 136-139
- [1-14] E.F. Rybicki, J.R. Shadley, Y. Xiong, and D.J. Greving, A Cantilever Beam Method for Evaluating Young's modulus and Poisson's Ratio of Thermal Spray Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, **4**(4), p 377-383
- [1-15] M. Beghini, L. Bertini, and F. Frendo, Measurement of Coatings' Elastic Properties by Mechanical Methods: Part1. Consideration on Experimental Errors, *Exp. Mech.*, 2001, **41**(4), p 293-304
- [1-16] M. Beghini, G. Benamati, L. Bertini, and F. Frendo, Measurement of Coatings' Elastic Properties by Mechanical Methods: Part2. Application to Thermal Barrier Coatings, *Exp. Mech.*, 2001, **41**(4), p 305-311
- [1-17] S. Parthasarathi, B. R. Tittmann, K. Sampath, and E. J. Onesto, Ultrasonic Characterization of Elastic Anisotropy in Plasma-Sprayed Alumina Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, **4**(4), p 367-373

- [1-18] N. Margadant, J. Neuenschwander, S. Stauss, H. Kaps, A. Kulkarni, J. Matejcek, and G. Rössler, Impact of probing volume from different mechanical measurement methods on elastic properties of thermally sprayed Ni-based coatings on a mesoscopic scale, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, p 2805-2820
- [1-19] H. Waki, A. Oikawa, M. Kato, S. Takahashi, Y. Kojima, and F. Ono, Evaluation of the Accuracy of Young's moduli of Thermal Barrier Coatings Determined on the Basis of Composite Beam Theory, *J. Therm. Spray Technol.*, 2014, **23**(8), p 1291-1301
- [1-20] S. Saeidi, K. T. Voisey and D. G. McCartney, Mechanical properties and microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **20**(6), p 1231-1243 (2011).
- [1-21] G. D. Girolamo, M. Alfano, L. Pagnotta, A. Taurino, J. Zekonyte and R. J. K. Wood, On the early stage isothermal oxidation of APS CoNiCrAlY coatings, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2012, **21**(9), p 1989-1997.
- [1-22] Y. Itoh, M. Saitoh and M. Takahashi, Thermal and mechanical properties of high velocity oxygen-fuel sprayed MCrAlY coatings, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 1997, **46**(7), p 763-768.
- [1-23] H. Waki, S. Kubo, H. Ogi and A. Kobayashi, Measurement of anisotropic Young's modulus of heat resistant coating by resonance ultrasound spectroscopy, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2010, **76**(762), p 151-157.
- [1-24] K. Adachi and H. Waki, Anisotropic elasticity of APS and HVOF CoNiCrAlY coatings studied by resonant ultrasound spectroscopy with laser doppler interferometry, *J. Therm. Spray Technol.*, 2019, **28**(5), p 1017-1024.
- [1-25] J. A. Thompson and T.W. Clyne, The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs, *Acta Mater.*, 2001, **49**, p 1565-1575.
- [1-26] A. J. Allen, J. Ilavsky, G. G. Long, J. S. Wallace, C.C. Berndt and H. Herman, Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering, *Acta Mater.*, 2001, **49**, p 1661-1675.

- [1-27] M. Shinozaki and T. W. Clyne, A methodology, based on sintering-induced stiffening, for prediction of the spallation lifetime of plasma-sprayed coatings, *Acta Mater.*, 2013, **61**, p 579-588.
- [1-28] Y. Yamazaki, T. Kinebuchi, H. Fukanuma, N. Ohno and K. Kaise, Deformation and fracture behaviors in the freestanding APS-TBC – effects of process parameters and thermal exposure –, *Key Eng. Mater.*, 2007, **353-358**, p 1935-1938.
- [1-29] S. Kyaw, A. Jones and T. Hyde, Predicting failure within TBC system: finite element simulation of stress within TBC system as affected by sintering of APS TBC, geometry of substrate and creep of TGO, *Engineering Failure Analysis*, 2013, **27**, p 150-164.
- [1-30] J.A. Thompson, J. Matejcek and T.W. Clyne, Modelling and neutron diffraction measurement of stresses in sprayed TBCs, *Superalloys 2000*, Eds. T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman, K.A. Green, M. McLean, S. Oison, J.J. Schirra, 2000, TMS, p 639-647.
- [1-31] K. Suzuki, S. Machiya, K. Tanaka and Y. Sakaida, X-ray elastic constants and residual stress distributions of zirconia thermal barrier coating, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2001, **67**(655), p 417-423.
- [1-32] V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P.Buchkremer and D.Stöver, Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **120-121**, p 103-111.
- [1-33] O. Kesler, J. Matejcek, S. Sampath, S. Suresh, T. G. Herold, P.C. Brand and H.J. Prask, Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings, *Mater. Sci. Eng., A*, 1998, **257**, p 215-224.
- [1-34] C.M. Weyant, J. Almer and K.T. Faber, Through-thickness determination of phase composition and residual stresses in thermal barrier coatings using high-energy X-rays, *Acta Mater.*, 2010, **58**, p 943-951.

- [1-35] H. Waki and A. Kobayashi, Residual stress characteristics of plasma sprayed CoNiCrAlY coatings by X-ray diffraction, *Key Eng. Mater.*, 2007, **353-358**, p 495-498.
- [1-36] H. Waki, K. Ogura, I. Nishikawa and Y. Kashihara, Residual Stress Measurement of Plasma-Sprayed Coatings, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2002, **68**(673), p 98-104.
- [1-37] D.J. Greving, E.F. Rybicki and J.R. Shadley, Through-thickness residual stress evaluations for several industrial thermal spray coatings using a modified layer-removal method, *J. Therm. Spray Technol.*, 1994, **3**(4), p 379-388.
- [1-38] M. Arai, E. Wada and K. Kishimoto, Residual stress analysis of ceramic thermal barrier coatings based on thermal spray process, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, 2007, **1**(10), p 1251-1261.
- [1-39] Y. C. Tsui and T.W. Clyne, An Analytical Model for Predicting Residual Stresses in Progressively Deposited Coatings Part1: Planar Geometry, *Thin Solid Films*, 1997, **306**, p 23-33
- [1-40] J. Matejcek and S. Sampath, In Situ Measurement of Residual Stresses and Elastic Moduli in Thermal Sprayed Coatings Part 1: Apparatus and Analysis, *Acta Mater.*, 2003, **51**, p 863-872
- [1-41] G.G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proc. R. Soc. London, A*, 1909, **82**, p 172-175.
- [1-42] A. Mézin, Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, p 5259-5267.
- [1-43] Y. Itoh, M. Saitoh and M. Tamura, Residual stress characteristics of high-velocity oxygen-fuel coatings, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 1997, **63**(613), p 1979-1985.
- [1-44] S. Kuroda, Y. Tashiro and T. Fukushima, Modeling and measurement of stress evolution in FGM coatings during fabrication by thermal spray, *Functionally Graded Materials 1996*, Eds. I. Shiota, Y. Miyamoto, 1997, Elsevier, p 59-64.

- [1-45] X.C. Zhang, B.S. Xu, H.D. Wang, Y.X. Wu and Y. Jiang, Underlying mechanisms of the stress generation in surface coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**, p 6715-6718.
- [1-46] C.A. Klein, How accurate are Stoney's equation and recent modifications, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(9), p 5487-5489.
- [1-47] M. Nakamura, K. Miura, T. Matsuoka and T. Hirayama, Effects of Deposition Conditions on Residual Stress in DLC Films Prepared by UBM Sputtering, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 2008, **57**(5), p 488-494.
- [1-48] Y. Song, X. Zhuan, T.J. Wang and X. Chen, Evolution of thermal stress in a coating/substrate system during the cooling process of fabrication, *Mech. Mater.*, 2014, **74**, p 26-40.
- [1-49] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, H. C. Back and J. Gibmeier, Investigations on the initial stress evolution during atmospheric plasma spraying of YSZ by in situ curvature measurement, *J. Therm. Spray Technol.*, 2016, **25**(4), p 672-683.
- [1-50] S. Kuroda, T. Dendo and S. Kitahara, Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, **4**(1), p 75-84.
- [1-51] X. Zhang, M. Watanabe and S. Kuroda, Effects of processing conditions on the mechanical properties and deformation behaviors of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Evaluation of residual stresses and mechanical properties of thermal barrier coatings on the basis of in situ curvature measurement under a wide range of spray parameters, *Acta Mater.*, 2013, **61**, p 1037-1047.
- [1-52] Y. Itoh, A. Tanaka, K. Saitoh and R. Takaku, Measurement method for inherent strain of coated member with high accuracy, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2004, **70**, No.698, p 1399-1404.
- [1-53] L. Yang, F. Yang, Y. Long, Y. Zhao, X.Xiong, X. Zhao, and P. Xiao, Evolution of Residual Stress in Air Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings after Isothermal Treatment, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **251**, p 98-105

第 1 章 序論

- [1-54] A. Brenner and S. Senderoff, Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1949, **42**, p 105-123
- [1-55] T. W. Clyne, Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effects on Interfacial Debonding, *Key Eng. Mater.*, 1996, **116-117**, p 307-330.

第2章

三層板曲げに基づく遮熱コーティングのヤング率・ ポアソン比の評価法の提案

2-1 緒言

TBCのヤング率・ポアソン比は、TBCシステムのマテリアル力学パラメータの計算に必要不可欠であり、高機能TBCの開発において重要な機械的特性である。一般的に、TBCのヤング率とポアソン比は、TBCシステム材からTBC(TC)自立膜を取り出して評価する。しかし、柱状構造[2-1], [2-2]や縦割れ構造[2-3], [2-4]などの特殊構造を持つTBCからTBC自立膜を取り出すのは困難である。TBCの実際の構造に即した、皮膜の片側のみに被覆した非対称試験片を用いた三層モデルは必要不可欠であるが、提案されていなかった。

本章では、二次元の積層板曲げモデルを基材片側のみに被覆した三層板に適用し、TBCのヤング率とポアソン比を評価する手法を構築する。ここで、溶射により成膜された皮膜は、皮膜粒子の堆積により生じる積層粒子構造のため、弾性異方性を示す[2-5]-[2-8]が、本研究では、面内方向のヤング率とポアソン比を評価した。基材一体材から評価する三層モデルとして、(i) 皮膜表面二軸ひずみ、(ii) 基材表面二軸ひずみ、(iii) 基材と皮膜両表面の二軸ひずみを用いて評価する手法を提案する。次に、提案する三つの手法について誤差感度解析を行い、三つの手法のうち、最も誤差に不敏感な手法を決定する。最後に、最も誤差に不敏感な手法を用いてTC, BCのヤング率とポアソン比を実験的に評価し、提案した手法の有効性を示す。

2-2 三層板曲げによるヤング率・ポアソン比の評価法

2-2-1 積層板曲げ理論

溶射皮膜は、その粒子堆積プロセスにより積層粒子構造となることが知られている。本研究では、このような皮膜を連続体として仮定し、皮膜の弾性特性は面内等方性を仮定している。また、TC, BC, 基材は各層の界面で完全に接合しており、 x 軸, y 軸方向のひずみ分布は界面で連続的であるものとする。評価するヤング率とポアソン比は、ひずみ測定範囲直下の平均的な値を導出している。TC の面内ヤング率とポアソン比は、積層板の曲げ理論に基づく面内方向の内力とモーメントのバランスから評価できる[2-9]-[2-11]。この際、本研究では、四点曲げを採用した (Fig. 2-1)。これは、内スパン内部では、試験片膜厚方向の応力分布が一様であり、ひずみの測定に適するためである。さらに、内スパンの範囲内ではせん断応力がゼロとなることも曲げモデルとして適している。

TC のヤング率とポアソン比を評価するモデルを Fig. 2-2 に示す。 x 軸, y 軸, z 軸は Fig. 2-2 に示すように定義し、BC/基材界面を $z=0$ と定義した。 x 軸, y 軸方向の内力 F , モーメント M のバランスを式(2-1)-(2-4)に示す。ここで、 σ は応力, b は幅, h は各層の厚さ, a は荷重点と支持点間の距離を示している (Fig. 2-1)。添え字 “s”, “b”, “c” はそれぞれ基材, BC, TC を示している。 P は負荷荷重である。Fig. 2-1 のように負荷する場合, P は正である。式(2-2)の右辺は P により生じたモーメントである。本研究では、 x 軸方向のより長さは y 軸方向長さより十分長いものとする。このとき、 z 軸で平面応力状態 ($\sigma_z=0$) を仮定できる。

$$F_x = b \left\{ \int_{-h_s}^0 \sigma_{xs} dz + \int_0^{h_b} \sigma_{xb} dz + \int_{h_b}^{h_b+h_c} \sigma_{xc} dz \right\} = 0 \quad (2-1)$$

$$M_x = b \left\{ \int_{-h_s}^0 \sigma_{xs} z dz + \int_0^{h_b} \sigma_{xb} z dz + \int_{h_b}^{h_b+h_c} \sigma_{xc} z dz \right\} = \frac{Pa}{2} \quad (2-2)$$

$$F_y = b \left\{ \int_{-h_s}^0 \sigma_{ys} dz + \int_0^{h_b} \sigma_{yb} dz + \int_{h_b}^{h_b+h_c} \sigma_{yc} dz \right\} = 0 \quad (2-3)$$

$$M_y = b \left\{ \int_{-h_s}^0 \sigma_{ys} z dz + \int_0^{h_b} \sigma_{yb} z dz + \int_{h_b}^{h_b+h_c} \sigma_{yc} z dz \right\} = 0 \quad (2-4)$$

積層板の板厚方向に線形的なひずみ分布を仮定する Kirchhoff-Love の仮定を満たすとすると、式(2-1)-(2-4)より式(2-5)-(2-8)が得られる。

$$F_x = b \left\{ (\sigma_{xs}|_{z=-h_s} + \sigma_{xs}|_{z=0}) \frac{h_s}{2} + (\sigma_{xb}|_{z=0} + \sigma_{xb}|_{z=h_b}) \frac{h_b}{2} + (\sigma_{xc}|_{z=h_b} + \sigma_{xc}|_{z=h_b+h_c}) \frac{h_c}{2} \right\} = 0 \quad (2-5)$$

$$M_x = b \left\{ - \left(\sigma_{xs}|_{z=-h_s} + \frac{\sigma_{xs}|_{z=0}}{2} \right) \frac{h_s^2}{3} + \left(\frac{\sigma_{xb}|_{z=0}}{2} + \sigma_{xb}|_{z=h_b} \right) \frac{h_b^2}{3} + \sigma_{xc}|_{z=h_b} \frac{h_c}{2} \left(h_b + \frac{h_c}{3} \right) + \sigma_{xc}|_{z=h_b+h_c} h_c \left(\frac{h_b}{2} + \frac{h_c}{3} \right) \right\} = \frac{Pa}{2} \quad (2-6)$$

$$F_y = b \left\{ (\sigma_{ys}|_{z=-h_s} + \sigma_{ys}|_{z=0}) \frac{h_s}{2} + (\sigma_{yb}|_{z=0} + \sigma_{yb}|_{z=h_b}) \frac{h_b}{2} + (\sigma_{yc}|_{z=h_b} + \sigma_{yc}|_{z=h_b+h_c}) \frac{h_c}{2} \right\} = 0 \quad (2-7)$$

$$M_y = b \left\{ - \left(\sigma_{ys}|_{z=-h_s} + \frac{\sigma_{ys}|_{z=0}}{2} \right) \frac{h_s^2}{3} + \left(\frac{\sigma_{yb}|_{z=0}}{2} + \sigma_{yb}|_{z=h_b} \right) \frac{h_b^2}{3} + \sigma_{yc}|_{z=h_b} \frac{h_c}{2} \left(h_b + \frac{h_c}{3} \right) + \sigma_{yc}|_{z=h_b+h_c} h_c \left(\frac{h_b}{2} + \frac{h_c}{3} \right) \right\} = 0 \quad (2-8)$$

z 軸座標に依存する応力 σ は、フックの法則により二軸ひずみを用いて表すことができる。 x 軸方向応力 $\sigma_x(z)$ は式(2-9)-(2-11)のように表すことができる。ここで、式(2-9)-(2-11)において添え字“ x ”と“ y ”を入れ替えることで、 y 軸方向応力 $\sigma_y(z)$ の式が得られる。本研究では、 z 軸方向応力について $\sigma_z = 0$ を仮定すると、 z 軸方向の弾性異方性は面内方向応力に関係ない。このことは、面内ヤング率とポアソン比の評価に適している。

$$\sigma_{xs}(z) = \frac{E_s}{1-\nu_s^2} (\varepsilon_x(z) + \nu_s \varepsilon_y(z)) \quad (2-9)$$

$$\sigma_{xb}(z) = \frac{E_b}{1-\nu_b^2} (\varepsilon_x(z) + \nu_b \varepsilon_y(z)) \quad (2-10)$$

$$\sigma_{xc}(z) = \frac{E_c}{1-\nu_c^2} (\varepsilon_x(z) + \nu_c \varepsilon_y(z)) \quad (2-11)$$

ここで、 E は面内方向のヤング率であり、 ν は面内方向のポアソン比である。 x 軸、 y 軸方向のひずみ分布 $\varepsilon_x(z)$ 、 $\varepsilon_y(z)$ は、 z 軸方向に線形的に分布しているものとする (Fig. 2-3)。

σ_x と σ_y を式(2-5)-(2-8)に代入すると、面内方向の力とモーメントのバランスは二軸ひずみ分布を用いて表すことができる。したがって、式(2-5)-(2-8)を満たすTCのヤング率とポアソン比は、二軸ひずみ分布を用いて得ることができる。

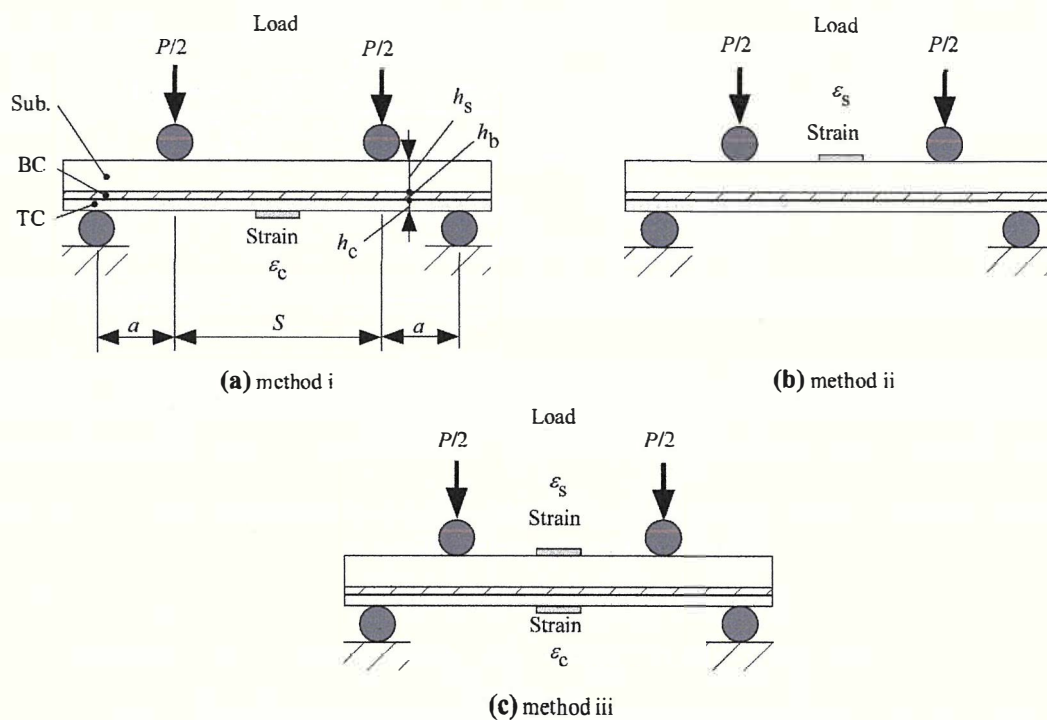


Fig.2-1 TCの面内ヤング率とポアソン比を評価する三つの手法. (a) 手法(i) (荷重とTC表面ひずみを利用). (b) 手法(ii) (荷重と基材表面ひずみを利用). (c) 手法(iii) (荷重とTC・基材両表面のひずみを使用).

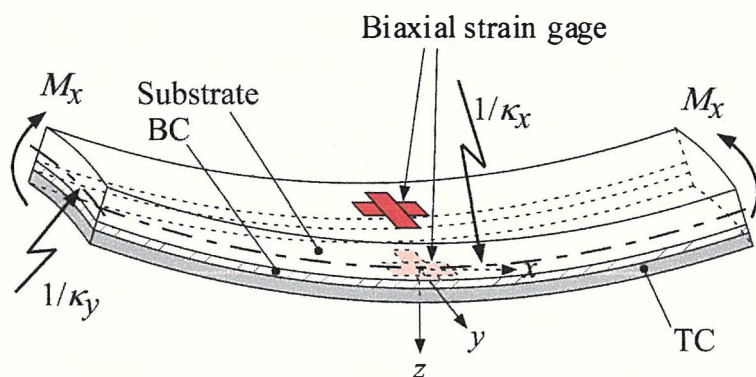


Fig.2-2 三層板曲げモデル (この場合, M_x および κ_x は正, κ_y は負)

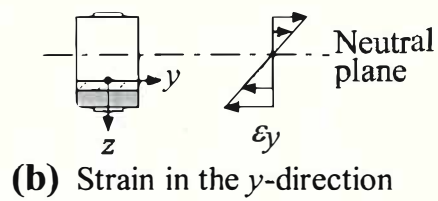
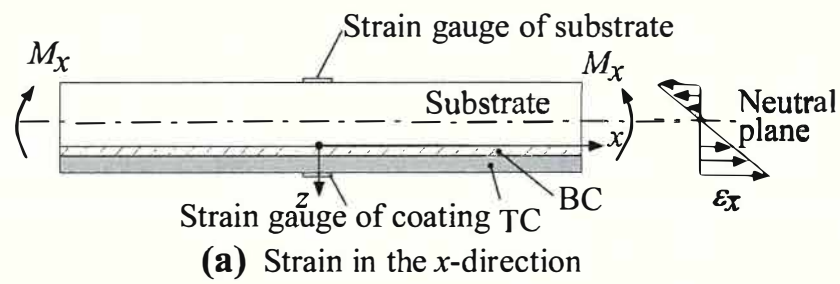


Fig. 2-3 モーメント M_x を与えた際の三層板の (a) x 軸方向ひずみ ϵ_x , (b) y 軸方向ひずみ ϵ_y 分布. ここで, ϵ_x は TC で正となる. また, 各ひずみ分布は線形的である.

2-2-2 三つの手法の定式化

TBCシステムからTCのヤング率とポアソン比を決定する手法として、二軸ひずみ分布の評価方法が異なる三つの手法が考えられる (Fig. 2-1). 各手法は、(i) 荷重とTC表面二軸ひずみ (P - ε 法), (ii) 荷重と基材表面二軸ひずみ (P - ε_s 法), (iii) 荷重と、TC・基材両表面の二軸ひずみ (P - ε - ε_s 法), をそれぞれ用いる.

2-2-2-1 手法(i), (ii)

曲げひずみ分布の傾きは曲率となる。したがって、手法(i), (ii)では、試験片の片側表面の二軸ひずみと z - x 方向, z - y 方向の曲率 κ_x , κ_y を用いてひずみ分布を表すことができる。手法(i), (ii)における x 軸方向ひずみ分布 $\varepsilon_x(z)$ は式(2-12), (2-13)を用いて得られる。 y 軸方向ひずみ分布 $\varepsilon_y(z)$ は式(2-12), (2-13)においてにおいて添え字“ x ”と“ y ”を入れ替えることで得られる。

手法 (i)

$$\varepsilon_x(z) = \varepsilon_x \Big|_{z=h_b+h_c} + \kappa_x (z - h_b - h_c) \quad (2-12)$$

手法 (ii)

$$\varepsilon_x(z) = \varepsilon_x \Big|_{z=-h_s} + \kappa_x (z + h_s) \quad (2-13)$$

曲率 κ_x , κ_y は、 ε_x と ε_y を式(2-9)-(2-11)で表される σ_x と σ_y に代入し、さらに σ_x と σ_y を式(2-5), (2-7)に代入することで得られる。すなわち、曲率 κ_x , κ_y を用いて表した式(2-5), (2-7)を、曲率について連立して解くことで得られる。その結果、手法(i), (ii)における κ_x は式(2-14), (2-15)のように表すことができ、 κ_y は式(2-14), (2-15)において、添え字“ x ”と“ y ”を入れ替えることで得られる。

手法 (i)

$$\kappa_x = \frac{(AC - BD)\varepsilon_x|_{z=h_b+h_c} + (BC - AD)\varepsilon_y|_{z=h_b+h_c}}{C^2 - D^2} \quad (2-14)$$

$$A = 2 \left(\frac{E_s h_s}{1 - \nu_s^2} + \frac{E_b h_b}{1 - \nu_b^2} + \frac{E_c h_c}{1 - \nu_c^2} \right)$$

$$B = 2 \left(\frac{E_s \nu_s h_s}{1 - \nu_s^2} + \frac{E_b \nu_b h_b}{1 - \nu_b^2} + \frac{E_c \nu_c h_c}{1 - \nu_c^2} \right)$$

$$C = \left\{ \frac{E_s h_s}{1 - \nu_s^2} (h_s + 2h_b + 2h_c) + \frac{E_b h_b}{1 - \nu_b^2} (h_b + 2h_c) + \frac{E_c h_c^2}{1 - \nu_c^2} \right\}$$

$$D = \left\{ \frac{E_s \nu_s h_s}{1 - \nu_s^2} (h_s + 2h_b + 2h_c) + \frac{E_b \nu_b h_b}{1 - \nu_b^2} (h_b + 2h_c) + \frac{E_c \nu_c h_c^2}{1 - \nu_c^2} \right\}$$

手法 (ii)

$$\kappa_x = \frac{(AC - BD)\varepsilon_x|_{z=-h_s} + (BC - AD)\varepsilon_y|_{z=-h_s}}{D^2 - C^2} \quad (2-15)$$

$$A = 2 \left(\frac{E_s h_s}{1 - \nu_s^2} + \frac{E_b h_b}{1 - \nu_b^2} + \frac{E_c h_c}{1 - \nu_c^2} \right)$$

$$B = 2 \left(\frac{E_s \nu_s h_s}{1 - \nu_s^2} + \frac{E_b \nu_b h_b}{1 - \nu_b^2} + \frac{E_c \nu_c h_c}{1 - \nu_c^2} \right)$$

$$C = \left\{ \frac{E_s h_s^2}{1 - \nu_s^2} + \frac{E_b h_b}{1 - \nu_b^2} (2h_s + h_b) + \frac{E_c h_c}{1 - \nu_c^2} (2h_s + 2h_b + h_c) \right\}$$

$$D = \left\{ \frac{E_s \nu_s h_s^2}{1 - \nu_s^2} + \frac{E_b \nu_b h_b}{1 - \nu_b^2} (2h_s + h_b) + \frac{E_c \nu_c h_c}{1 - \nu_c^2} (2h_s + 2h_b + h_c) \right\}$$

式(2-6), (2-8)は, 基材表面または TC 表面の二軸ひずみと, 式(2-5), (2-7)を満足する曲率 κ_x , κ_y を用いて表すことができる. その結果, 式(2-6), (2-8)を用いて, TC のヤング率とポアソン比を得られる. 式(2-6)と(2-8)の両辺を P で割ることで, 式(2-6)の右辺の P をキャンセルでき, 式(2-6), (2-8)の左辺の ε_x と ε_y は, 荷重-ひずみ線図の勾配 $\Delta P/\Delta \varepsilon_x$, $\Delta P/\Delta \varepsilon_y$ を用いてそれぞれ表す

ことができる。したがって、TCのヤング率とポアソン比は、 $P, \varepsilon_x, \varepsilon_y$ の絶対値を用いることなく、勾配 $\Delta P/\Delta \varepsilon_x, \Delta P/\Delta \varepsilon_y$ のみから決定できる。

式(2-6), (2-8)を満足するヤング率とポアソン比は、最小二乗法を用いて決定する[2-9]。すなわち、式(2-16)に表されるモーメントバランスの二乗の和を最小化するヤング率、ポアソン比の組み合わせを最適解として決定する。ここで、式(2-16)も勾配 $\Delta P/\Delta \varepsilon_x, \Delta P/\Delta \varepsilon_y$ を用いて表すことができる。

$$\Phi(E_c, \nu_c) = \left\{ M_x - \frac{Pa}{2} \right\}^2 + M_y^2 \quad (2-16)$$

2-2-2-2 手法(iii)

手法(iii)では、実測するTC・基材両表面の間のひずみ分布が線形であると仮定し、このひずみ分布を用いて、TCのヤング率とポアソン比を直接決定する。 x 軸方向のひずみ分布 $\varepsilon_x(z)$ は式(2-17)を用いて表すことができる。 y 軸方向のひずみ分布 $\varepsilon_y(z)$ は添え字“ x ”と“ y ”を入れ替えることで得られる。なお、三次元FEA(3D-FEA)を用いて、本研究で用いる試験片寸法とスパンでは、式(2-12), (2-13)を用いて得られた手法(i), (ii)のひずみ分布は、式(2-17)を用いて得られた手法(iii)のひずみ分布と一致することを数値解析的に確認している。

手法(iii)

$$\varepsilon_x(z) = \frac{\varepsilon_x|_{z=h_b+h_c} - \varepsilon_x|_{z=-h_s}}{h_s + h_b + h_c} (z + h_s) + \varepsilon_x|_{z=-h_s} \quad (2-17)$$

ε_x と ε_y を式(2-9)-(2-11)で表される α_x と σ_y に代入し、さらに α_x と σ_y を式(2-5)-(2-8)に代入することで、式(2-5)-(2-8)に表される力とモーメントのつりあいを、二軸ひずみを用いて表すことができる。その結果、これらの4つの式を用いてTCのヤング率とポアソン比を評価できる。

式(2-5)-(2-8)の両辺を P で割ることで、式(2-6)の右辺の P をキャンセルし、式(2-5)-(2-8)の左辺のひずみ ε_x と ε_y を、勾配 $\Delta P/\Delta \varepsilon_x$ と $\Delta P/\Delta \varepsilon_y$ で置き換えることができる。このように、TCのヤング率とポアソン比は、 $P, \varepsilon_x, \varepsilon_y$ の絶対値を用いることなく、勾配 $\Delta P/\Delta \varepsilon_x, \Delta P/\Delta \varepsilon_y$ のみから決定

できる。しかし、四つの式を二つの未知数（TC のヤング率，ポアソン比）について解くこととなる。そのため、これらの四つの式を満足するヤング率とポアソン比の組み合わせを最適解として決定する。この際、面内方向の力 F とモーメント M は、単位の次元が異なるため直接比較することはできない。そのため、Rybicki ら[2-9]と同様に、式(2-5)-(2-8)を応力の単位に変換し、式(2-18)に示される $\Phi(E_c, \nu_c)$ を最小化する TC のヤング率とポアソン比を最適解として決定する。ここで、式(2-18)も勾配 $\Delta P/\Delta \epsilon_x$ 、 $\Delta P/\Delta \epsilon_y$ を用いて表すことができる。

$$\Phi(E_c, \nu_c) = \frac{1}{A^2} (F_x^2 + F_y^2) + \frac{1}{Z^2} \left[\left\{ M_x - \frac{Pa}{2} \right\}^2 + M_y^2 \right] \quad (2-18)$$

ここで、 A は TBC システム全体の断面積、 Z は簡易的な TBC システム試験片厚さ $H=h_s+h_b+h_c$ と幅を用いた簡易的な断面係数である。

2-2-3 二層モデルおよび単層モデル

式(2-5)-(2-8)について $h_c = 0$ とすることで、BC、基材からなる BC システム材 (Fig. 2-4) を用いた二層モデルが得られる。さらに、式(2-6)において、 $h_c = h_b = 0$ とすることで皮膜を被覆していない基材単体を用いたヤング率の評価式が得られる。基材のポアソン比 ν_s は、基材の表面二軸ひずみの比から直接得られる。

TC 自立膜を用いない評価手順を以下に示す。(1) 基材のヤング率とポアソン比 (E_s, ν_s) を基材単体試験片を用いて決定する。次に、(2) BC のヤング率とポアソン比 (E_b, ν_b) を BC システム試験片を用いて決定する。この際、評価に必要な E_s, ν_s は既に手順(1)で求めている。最後に、(3) TC のヤング率とポアソン比 (E_c, ν_c) を TBC システム試験片を用いて決定する。ここで、評価に必要な E_s, ν_s, E_b, ν_b はすでに手順(1), (2)で得られている。このように、 E_c, ν_c を自立膜を用いることなく決定できる。

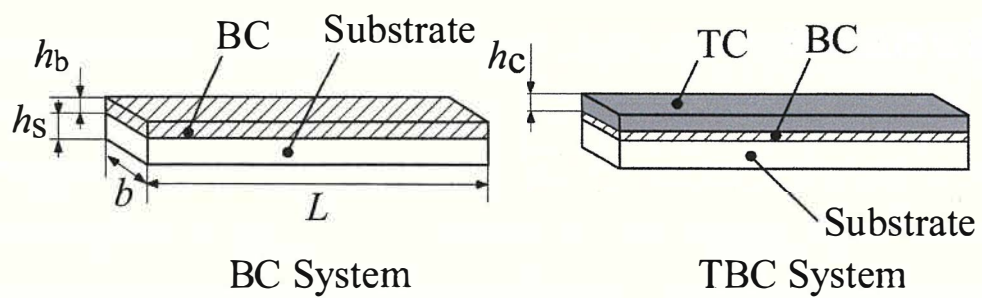


Fig. 2-4 試験片. BC システム試験片は基材, ボンドコート (BC) で構成される. TBC システム試験片は基材, BC, トップコート (TC) で構成される.

2-3 誤差感度解析

本手法は、基材を含む TBC システム材を用いて評価するため、入力値の誤差に敏感である。実験的誤差に最も不敏感な手法を決定するため、三つの手法の入力誤差への感度を解析した。ここで、典型的な TBC システム試験片の寸法を仮定し、 $h_s=2$ mm, $h_b=0.1$ mm, $h_c=0.3-0.7$ mm とした。荷重スパン a は 18 mm, 内スパン S は 48 mm, 試験片幅は 10 mm とした。ここで、内スパンと試験片幅の比 S/b が低い場合 ($S/b < 3.5$) は試験片の曲げ変形が円筒曲げとなる。この場合、 y 軸方向の変形が拘束され、 ϵ_y が小さくなるため、本モデルで評価されるポアソン比に大きなマイナスの誤差が生じる。また、試験片全厚さ $H = h_s + h_b + h_c$ と試験片幅の比 H/b が高い場合 ($H/b > 0.35$) は、試験片の y 軸方向のエッジ効果が顕著となる。この場合、 σ_y が小さくなるため、本モデルで評価されるポアソン比に大きな誤差が生じる。本研究で適用した内スパンと試験片幅で適切にポアソン比を評価できることを FEA で確認している[2-12]。なお、評価されるヤング率は、これらの寸法効果の影響をほとんど受けない。各層のヤング率とポアソン比は、 $E_s = 190$ GPa, $\nu_s = 0.31$, $E_b = 110$ GPa, $\nu_b = 0.19$, $E_c = 25$ GPa, $\nu_c = 0.09$ とした。

TC のヤング率とポアソン比 (E_c , ν_c) の誤差感度解析の一例として、入力荷重-ひずみ勾配に+1%の誤差を含むものと、真値の比を Fig. 2-5 に示す。この比が1に近い場合、その手法が誤差に不敏感であることを意味する。ここで、 x 軸方向の勾配 $|\Delta P / \Delta \epsilon_x|$ を Figs. 2-5 (a), (b), y 軸方向の勾配 $|\Delta P / \Delta \epsilon_y|$ の誤差の影響を Figs 2-5(c), (d)にそれぞれ示している。典型的な BC 厚さ ($h_b=0.2-0.5$ mm) を仮定した BC システム試験片から評価した BC のヤング率とポアソン比 (E_b , ν_b) の誤差感度も示している。スパンと試験片幅は TBC システムと同じ値を用いているが、BC システム試験片についても、スパンと試験片幅が適切であることを FEA で確認している[2-12]。Fig. 2-5 の横軸は、評価対象皮膜と下層の厚さ比である。

Fig. 2-5 より、 E_c と ν_c の評価において、手法(iii)が最も皮膜側 $\Delta P / \Delta \epsilon_x$ の誤差に不敏感である。しかし、手法(iii)は基材側 $\Delta P / \Delta \epsilon_x$ の誤差に著しく敏感である。したがって、手法(i)が最も不敏感であるといえる。 E_b と ν_b の評価においては、手法(i)と(iii)が誤差に不敏感であり、手法(ii)が敏感である。また、Fig. 2-5 (c)より E_c と E_b は y 軸方向の勾配 $\Delta P / \Delta \epsilon_y$ に対しては全手法で不敏感である。Fig. 2-5 (d)より、 ν_c と ν_b は $\Delta P / \Delta \epsilon_y$ の誤差に敏感であり、 $\Delta P / \Delta \epsilon_x$ の符号を反転させたものに対する誤差感度と近くなる。したがって、Figs. 2-5 (a)-(d)より、TC 評価では手法(i)が最も誤差に不敏感であり、BC 評価では手法(i), (iii)が誤差に不敏感である。これらの結果は、ほかの

入力値についても同様であった [2-12]. なお, 評価される皮膜のヤング率とポアソン比は, 入力する基材のヤング率・ポアソン比, および板厚の誤差に敏感であるが, 基材の物性と寸法は単体試験片を用いて高精度に測定可能であるため, その誤差の影響を抑えることができる.

次に, 誤差感度の厚さ比依存について議論する. Fig. 2-5 より, 厚さ比が高くなるにつれてすべての手法で誤差に不敏感となっている. また, TC, BC 評価のいずれの場合でも, ポアソン比はヤング率よりも誤差に敏感である. これは, TC の剛性が試験片全体の変形に及ぼす寄与度が, BC よりもはるかに低く, ポアソン比も同様に TC が BC より低いためである.

TC の評価においては, 手法(i)がそれぞれの入力値の誤差に不敏感であり, 最も誤差に不敏感である. また, BC 評価では, 手法(i), (iii)が不敏感である. 本研究では, 手法(i)により BC, TC のヤング率とポアソン比を評価することとした.

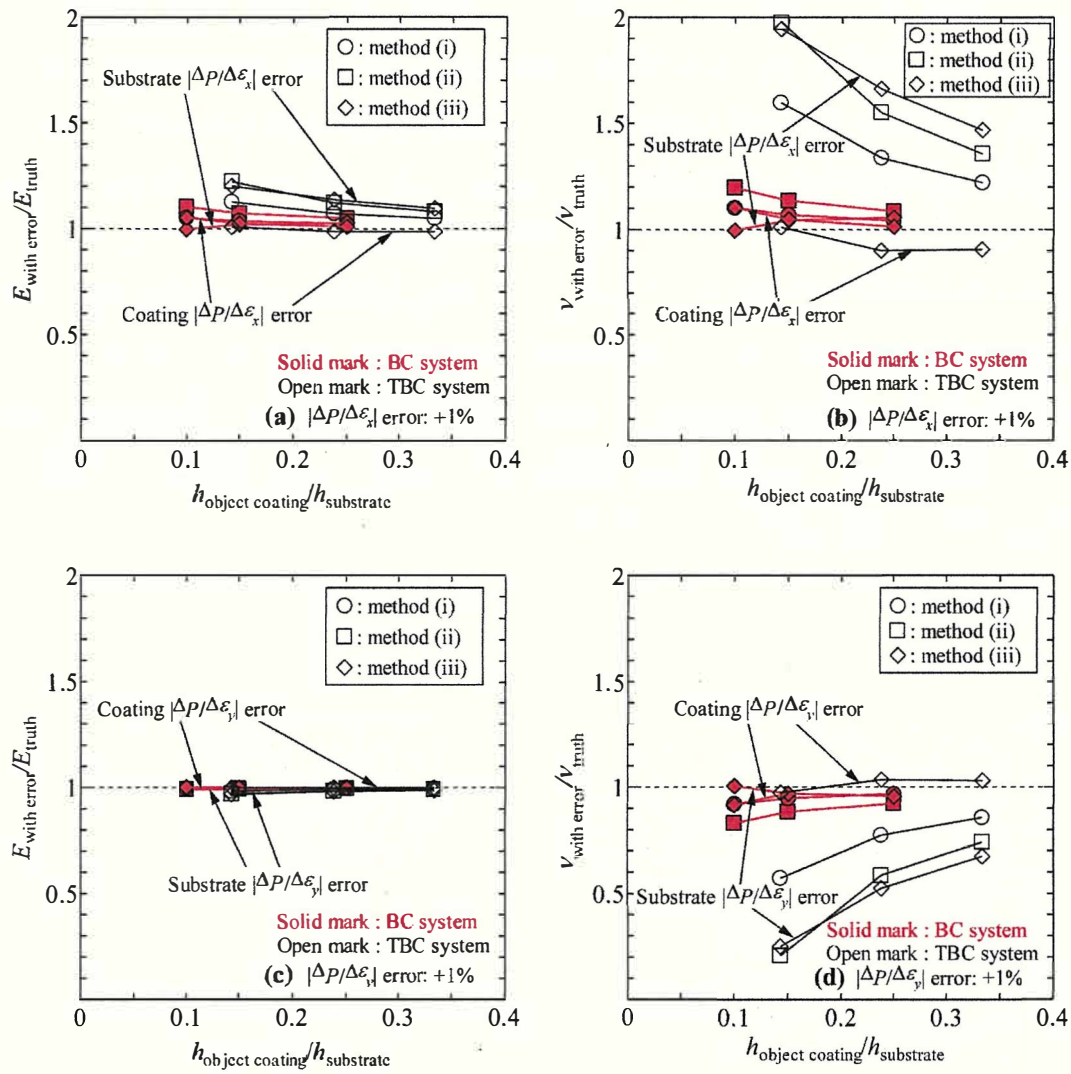


Fig. 2-5 荷重-ひずみ勾配 $|\Delta P/\Delta \epsilon_x|$, $|\Delta P/\Delta \epsilon_y|$ に誤差を与えて評価したヤング率 E ・ポアソン比 ν と真値の比 (誤差感度). 横軸は評価対象層と下層の厚さ比を示している. (a) $|\Delta P/\Delta \epsilon_x|$ に対する E の誤差感度. (b) $|\Delta P/\Delta \epsilon_x|$ に対する ν の誤差感度. (c) $|\Delta P/\Delta \epsilon_y|$ に対する E の誤差感度. (d) $|\Delta P/\Delta \epsilon_y|$ に対する ν の誤差感度.

2-4 実験方法

2-4-1 試験片

本章では、基材にNi基超合金(Hastelloy X)を使用した。基材長さ L は90 mm、幅 b は10 mm、基材厚さ h_s は2 mmとした。ブラスト後の基材に大気中プラズマ溶射(APS)によりBCとTCを被覆した。BCはCoNiCrAlY(Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y, AMDRY9954 powder)とし、TCはYSZ(yttria-stabilized zirconia; ZrO_2 -8wt.% Y_2O_3 , Metco204NS powder)とした。溶射条件をTable 2-1に示す。皮膜被覆後、試験片側面に付着した皮膜は研磨により除去した。試験片各層の膜厚をTable 2-2に示す。TC厚さが異なる3種類のTBCシステム試験片を各厚さ2本ずつ準備し、BCシステム試験片も2本準備した。2-3節と同様に、これらの試験片寸法は寸法効果を受けないことをFEAで確認している[2-12]。計算に必要な試験片の寸法は個別の試験片で測定した。基材の幅と厚さはマイクロメータで測定した。各層の厚さは、試験片断面の電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM, JEOL JSM-6510LA)画像を解析し測定した。典型的なSEM画像をFig. 2-6に示す。

基材のヤング率とポアソン比は、基材単体を用いて測定した。さらに、比較のため、BC自立膜、TC自立膜を用いて各層単体のヤング率とポアソン比も測定した。基材単体は、 L が100 mmのもの、90 mmのもの、BC単体では L が50 mmのもの、TC単体は L が62 mmのもの、42 mmのものをそれぞれ準備した。幅は各試験片で10 mmとした。各単体試験片の両表面にひずみゲージを貼付し、各面に引張、圧縮応力を負荷した。この際、基材単体のみゲージ貼付面を#400で研磨した。また、各単体試験片は2本ずつ準備し、それらの平均値を採用した。各単体試験片のポアソン比は測定した二軸ひずみの比から直接求め、引張と圧縮の平均値を採用した。各単体試験片のヤング率は、2-2-3節の単体モデルを用いて評価し、引張と圧縮の平均値を採用した。

Table 2-1 溶射条件.

	BC	TC
Equipment	Metco F4	
Powder	Amdry 9954	Metco 204B-NS
Power (kW)	38	45
Arc Ar (SLPM)	55	40
Arc H ₂ (SLPM)	11	14
Spray distance(mm)	130	120

Table 2-2 試験片各層の厚さ (mm).

	Substrate	BC	TC
BC System	2	0.3	—
TBC System	2	0.1	0.3
	2	0.1	0.5
	2	0.1	0.7

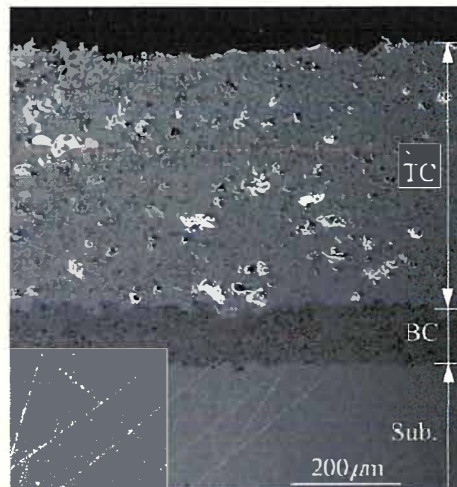


Fig.2-6 TBC システム試験片の断面の典型的な SEM 画像.

2-4-2 荷重-ひずみ測定方法

Fig. 2-1 に示す荷重スパン a , 内スパン S は, 基材単体および基材一体材の場合ではそれぞれ $a = 18 \text{ mm}$, $S = 48 \text{ mm}$ とした. 2-3 節と同様に, これらの試験条件では試験片の寸法効果を受けないことを FEA で確認している[2-12]. BC 自立膜では 2 本とも $a = 9 \text{ mm}$, $S = 28 \text{ mm}$ とした. TC 自立膜では, $L = 62 \text{ mm}$ の試験片は $a = 14 \text{ mm}$, $S = 28 \text{ mm}$, $L = 42 \text{ mm}$ の試験片は $a = 9 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm}$ とした. また, Fig. 2-1 の場合, 皮膜の ϵ_x は引張となる. 圧縮の皮膜 ϵ_x を得る際には, 試験片を上下反転させた. 油圧サーボ式疲労試験機 (島津製作所, EHF-FB2kN-10LA) を荷重の負荷に使用し, 荷重は許容荷重が 500N のロードセル (共和電業, LUX-A-500N) を用いて測定した. 負荷速度は 0.5 mm/min とした. 荷重・支持ロール直径は 3 mm とし, 自由に回転するようにした. ひずみは, 1 mm 長さのひずみゲージ (共和電業, KFGS-1-120-D16) を用いて測定した.

2-5 実験結果

2-5-1 荷重-ひずみ線図

皮膜側 ϵ_x が引張となる際の荷重-皮膜ひずみ線図を Fig. 2-7 に示す。ひずみと荷重は同時に測定し、皮膜側 ϵ_x が 50-200 $\mu\epsilon$ の範囲の荷重-ひずみ勾配を計算に使用した。Fig. 2-7 より、TBC システム材の荷重-皮膜ひずみ勾配は、 x 軸方向、 y 軸方向でともに線形となる。TC (YSZ) 自立膜では、TC 内の積層粒子が滑ることで荷重-ひずみ関係が強い非線形となることが知られている [2-13], [2-14]。TBC システム試験片で線形的な荷重-ひずみ関係が得られたのは、線形的な荷重-ひずみ関係を示す基材の剛性が BC, TC よりもはるかに大きく、試験片の変形に支配的であったためと考えられる。しかし、1 回目の負荷サイクルでは非線形性が強い。したがって、各試験片ごとに試験片に数回の負荷サイクルを加え、3 回目から 5 回目までの 3 回の負荷サイクル時に得られた平均の勾配を計算に使用した。各勾配は線形近似した。なお、BC システム試験片では、TBC と同様に 3 回目以降は線形な荷重-ひずみ関係を示した。なお、基材一体材の 1 回目の負荷サイクルで非線形な荷重-ひずみ勾配が得られたことの考察は 3-3-1 節で述べる。

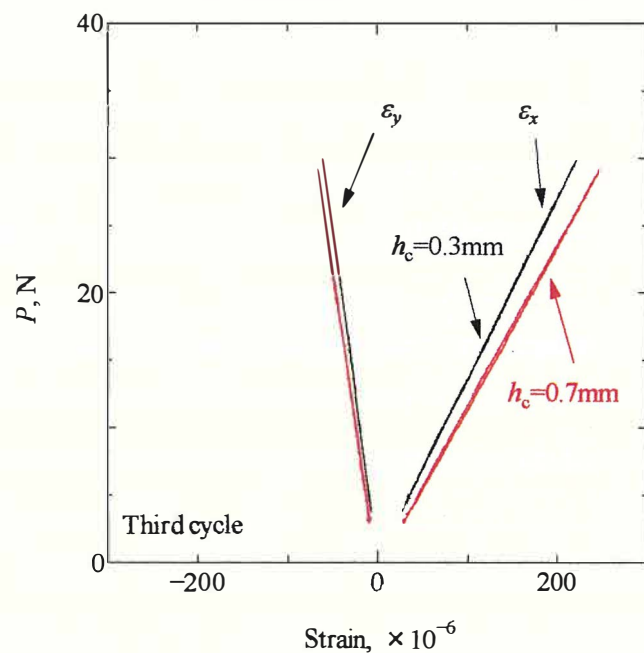


Fig. 2-7 TBC システム試験片の荷重-皮膜ひずみ線図. ここで, 皮膜 x 軸方向ひずみ ϵ_x は引張である. 負荷時および除荷時の荷重-ひずみ関係を示している. 皮膜側 ϵ_x が $50\text{-}200 \mu\epsilon$ の勾配を採用した.

2-5-2 BC のヤング率・ポアソン比評価結果

BC システム試験片を用いて、手法(i)により BC の面内ヤング率とポアソン比を測定した。その際、BC のヤング率・ポアソン比評価に必要な基材のヤング率とポアソン比を、基材単体を用いて測定した。本研究では、 $E_s=192.0$ GPa, $\nu_s=0.3095$ を採用した。Fig.2-8 には、皮膜の ϵ_x が引張および圧縮の場合で評価した BC のヤング率とポアソン比を示している。エラーバーはデータ範囲を示している。横軸は、BC と基材の厚さ比 h_b/h_s を示している。また、BC 自立膜から求めたヤング率とポアソン比も示している。

Fig.2-8 より、BC システム試験片から評価した BC ヤング率とポアソン比は、それぞれ自立膜と一致しており、高精度に評価できた。次に、皮膜の ϵ_x が引張および圧縮の場合の結果を比較する。Fig.2-8 より、引張の評価結果は圧縮の結果とエラーバーが重なっており、ヤング率・ポアソン比ともに引張圧縮の差はみられない。本研究で、BC システム試験片から評価した BC のヤング率、ポアソン比はそれぞれ $E_b=100.0$ GPa, $\nu_b=0.1890$ であった。これらの値を TC のヤング率・ポアソン比の計算に用いた。

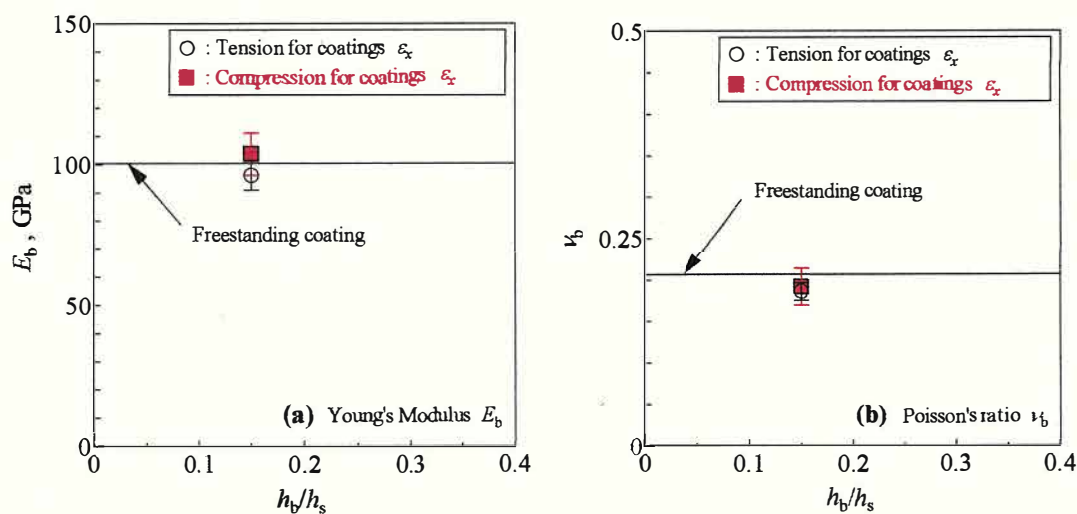


Fig. 2-8 本手法を用いた BC の(a) ヤング率, (b) ポアソン比の評価結果.

2-5-3 TC のヤング率・ポアソン比評価結果

TBC システム試験片を用いて、手法(i)により TC の面内ヤング率とポアソン比を評価した。基材, BC のヤング率とポアソン比は 2-5-2 節で示した値を用いた。皮膜の ϵ_x が引張および圧縮の場合で評価した TC のヤング率とポアソン比を Fig. 2-9 に示す。横軸は TC と下層（基材, BC）の厚さ比 $h_c/(h_s+h_b)$ を示している。エラーバーはデータ範囲を示している。また、TC 自立膜から求めたヤング率とポアソン比も示している。

Fig. 2-9 (a)より、TBC システム試験片から評価した TC のヤング率は、厚さ比によらず自立膜から評価した値と一致している。一方、Fig. 2-9 (b)より、TBC システム試験片から評価されたポアソン比の絶対誤差は、厚さ比が $h_c/(h_s+h_b) > 0.2$ の場合で約 0.04 以下となっており、ポアソン比としては許容できる誤差の範囲内となる。このように、 $h_c/(h_s+h_b) > 0.2$ の範囲で TC 自立膜の値と比較的一致した値を評価できる。本研究では各誤差要因の寄与度は不明であったが、高い膜厚比では誤差の影響を抑え高精度に評価できることを確認できた。このことは、2-3 節に示した誤差感度解析の結果と対応している。

次に、皮膜の ϵ_x が引張および圧縮の場合の結果を比較する。Fig. 2-9 より、 $h_c/(h_s+h_b) > 0.2$ の場合で、引張の評価結果は圧縮の結果とエラーバーが重なっており、ヤング率・ポアソン比ともに引張圧縮の差はみられない。

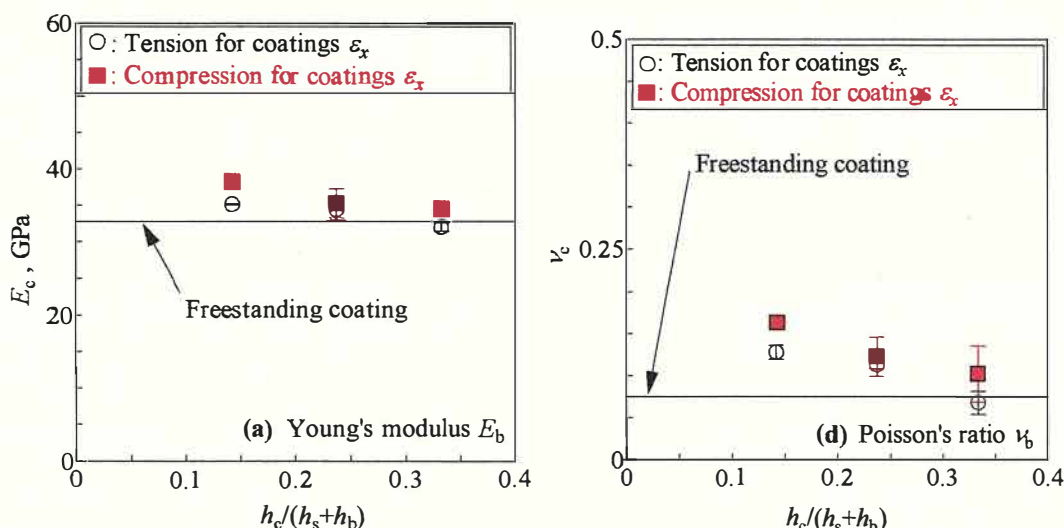


Fig. 2-9 本手法を用いた TC の(a) ヤング率, (b) ポアソン比の評価結果.

2-6 結言

TBCの面内ヤング率とポアソン比を高精度に評価するため、片側に被覆した三層モデルを構築した。積層板理論の曲げモデルを三層材料に適用し、(i) 荷重と皮膜表面二軸ひずみ、(ii) 荷重と基材表面二軸ひずみ、(iii) 荷重と皮膜、基材両表面二軸ひずみをそれぞれ用いる三つの評価法を提案した。はじめに、提案する三つの手法について誤差感度解析を行い、三つの手法のうち、最も誤差に不敏感な手法を決定した。最後に、提案した評価法によりTC、BCのヤング率とポアソン比を実験的に評価し、以下のように有効性を示した。

- (1) 誤差感度解析の結果、三層試験片を用いたTCのヤング率・ポアソン比評価において、手法(i)が最も誤差に不敏感であった。また、二層試験片を用いたBCのヤング率・ポアソン比評価では、手法(i)と(iii)がともに誤差に不敏感であった。
- (2) 手法(i)によりBCシステム材から評価したBCのヤング率とポアソン比は、ともにBC自立膜から評価したものと一致していた。
- (3) 手法(i)によりTBCシステム材から評価したTCのヤング率は、自立膜から評価した値と一致していた。TCのポアソン比は、基材と皮膜の厚さ比が高い（皮膜の膜厚が下層に対して比較的厚い）場合に自立膜から評価した結果と一致した。

参考文献

- [2-1] U. Schulz, K. Fritscher, and M. Peters, EB-PVD Y_2O_3 - and CeO_2/Y_2O_3 -Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings-Crystal Habit and Phase Composition, *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **82**, p 259-269
- [2-2] C.A. Johnson, J.A. Ruud, R. Bruce, and D. Wortman, Relationships between Residual Stresses, Microstructure and Mechanical Properties of Electron Beam-Physical Vapor Deposition Thermal Barrier Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **108-109**, p 80-85
- [2-3] H.B. Guo, R. Vaßen, and D. Stöver, Atmospheric Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings with High Segmentation Crack Density, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **186**, p 353-363
- [2-4] H.B. Guo, S. Kuroda, and H. Murakami, Segmented Thermal Barrier Coatings Produced by Atmospheric Plasma Spraying Hollow Powders, *Thin Solid Films*, 2006, **506-507**, p 136-139
- [2-5] Y. Tan, A. Shyam, W.B. Choi, E. Laza-Curzio, and S. Sampath, Anisotropic Elastic Properties of Thermal Spray Coatings Determined via Resonant Ultrasound Spectroscopy, *Acta Mater.*, 2010, **58**, p5305-5315
- [2-6] X.Q. Ma, Y. Mizutani, and M. Takemoto, Laser-Induced Surface Acoustic Waves for Evaluation of Elastic Stiffness of Plasma Sprayed Materials, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, p 5633-5641
- [2-7] S. Parthasarathi, B. R. Tittmann, K. Sampath, and E. J. Onesto, Ultrasonic Characterization of Elastic Anisotropy in Plasma-Sprayed Alumina Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, **4**(4), p 367-373
- [2-8] N. Margadant, J. Neuenschwander, S. Stauss, H. Kaps, A. Kulkarni, J. Matejicek, and G. Rössler, Impact of probing volume from different mechanical measurement methods on elastic properties of thermally sprayed Ni-based coatings on a mesoscopic scale, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, p 2805-2820

- [2-9] E.F. Rybicki, J.R. Shadley, Y. Xiong, and D.J. Greving, A Cantilever Beam Method for Evaluating Young's modulus and Poisson's Ratio of Thermal Spray Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, **4**(4), p 377-383
- [2-10] M. Beghini, L. Bertini, and F. Frendo, Measurement of Coatings' Elastic Properties by Mechanical Methods: Part1. Consideration on Experimental Errors, *Exp. Mech.*, 2001, **41**(4), p 293-304
- [2-11] M. Beghini, G. Benamati, L. Bertini, and F. Frendo, Measurement of Coatings' Elastic Properties by Mechanical Methods: Part2. Application to Thermal Barrier Coatings, *Exp. Mech.*, 2001, **41**(4), p 305-311
- [2-12] T. Hayase, H. Waki, Measurement of Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Based on Bending of Three-Layered Plate, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**(6), p 983-998 (2018).
- [2-13] S.R. Choi, D. Zhu, and R.A. Miller, Mechanical Properties/Database of Plasma-Sprayed ZrO₂-8wt% Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, **1**(4), p 330-342
- [2-14] H. Waki, H. Fujioka, Y. Harada, M. Okazaki, and A. Kawasaki, Young's Modulus of Thermal Barrier Coating and Oxidation Resistant Coating Bonded to Stainless Substrate by Four-Point Bending, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, 2010, **4**(2), p 274-285

第3章

三層板曲げによる遮熱コーティングのヤング率・ ポアソン比に及ぼす高温曝露の影響評価

3-1 緒言

TBC のヤング率・ポアソン比は、稼働中の高温曝露により上昇することが知られており、高温曝露された TC や BC のヤング率やポアソン比の変化機構の解明は、高機能 TBC の開発において重要となる。

溶射により成膜された MCrAlYBC[3-1]-[3-6]、および YSZ TC[3-7]-[3-12]のヤング率は、高温曝露に伴う焼結により上昇する。また、その上昇率は、曝露温度、時間に依存することが知られており、それらの依存性は指数関数[3-10]や Larson-Miller パラメータ[3-11]、時間依存を考慮した Arrhenius の式[3-12]により評価されている。

一方、MCrAlY、YSZ に及ぼすポアソン比に関する研究は、ポアソン比の評価が困難であることから限定的である。先行研究では、高温曝露した MCrAlY を四点曲げ[3-4]、共鳴超音波スペクトロスコピー法[3-5]、[3-6]により評価された報告がある。YSZ のポアソン比についても、超音波パルスエコー法により評価された報告[3-7]がある。しかし、曝露温度依存や時間依存にも言及した系統的な研究は未だ行われていなかった。

本章の目的は、CoNiCrAlYBC と YSZ TC に及ぼす高温曝露の影響を評価することである。そのために、第2章で提案した基材一体材の曲げモデルを用いて大気プラズマ溶射 (APS) で成膜された MCrAlYBC、YSZ TC のポアソン比に及ぼす高温曝露の影響を評価し、得られた結果をヤング率への影響と比較する。曝露温度と時間の影響を見るため、600-1000 °C で高温曝露された皮膜の曝露時間依存ヤング率とポアソン比を評価する。

3-2 実験方法

3-2-1 試験片

本章では、基材にNi基超合金 (Inconel alloy HX) を使用した。基材長さ L は70 mm, 幅 b は10 mm, 基材厚さ h_s は2 mmとした。ブラスト後の基材に, APSによりBCとTCを被覆した。BCはCoNiCrAlY (Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y, Amdry 9954 powder), TCはYSZ (ZrO_2 -8wt.% Y_2O_3 , Metco204B-NS powder)とした。溶射条件をTable 3-1に示す。皮膜被覆後, 試験片側面に付着した皮膜は研磨により除去した。試験片各層の膜厚をTable 3-2に示す。これらの基材と皮膜の厚さ比で, ポアソン比を高精度に評価できることは第2章で確認している。計算に必要な試験片の寸法は個別の試験片で測定した。基材幅と厚さはマイクロメータで測定した。各層の厚さは, 試験片断面の走査型電子顕微鏡 (field-emission SEM, JEOL JSM-7001F) 画像を解析し測定した。典型的なSEM画像をFig. 3-1(a)に示す。600, 800, 1000 °Cの高温曝露を電気炉で行った。昇温速度は8 °C/minとし, 最大温度で1-75 h保持した。その際, 指定した時間で保持を中断し, 常温まで炉冷した。その後, 各指定時間で保持した高温曝露材について, 曲げ試験を行った。この一連の手順を合計曝露時間が75 hに到達するまで実施した。各曝露温度毎に2本の試験片を準備した。As-spray, および高温曝露皮膜のSEM画像をFigs. 3-1(b)-(e)に示す。図より, 高温曝露によって皮膜内にき裂が生じていないことが確認できる。

評価に必要な基材のヤング率とポアソン比は, 基材単体を用いて測定した。基材単体は, L が100 mmのものと90 mmのものを1本ずつ準備した。幅は各試験片で10 mmとした。各単体試験片の両表面にひずみゲージを貼付し, 各面に引張, 圧縮応力を負荷した。この際, 基材単体のゲージ貼付面を#400で研磨した。また, 2本の基材単体の平均値を採用した。各単体試験片のポアソン比は測定した二軸ひずみの比から直接求め, 引張と圧縮の平均値を採用した。各単体試験片のヤング率は, 2-2-3節の単層ヤング率評価モデルを用いて評価し, 引張と圧縮の平均値を採用した。

Table 3-1 溶射条件.

	BC	TC
Equipment	Metco F4	
Powder	Amdry 9954	Metco 204B-NS
Power (kW)	43	45
Arc Ar (SLPM)	55	40
Arc H ₂ (SLPM)	9	13
Spray distance(mm)	130	120

Table 3-2 試験片各層のみかけの厚さ (mm)

	Substrate	BC	TC
BC System	2	0.3	—
TBC System	2	0.15	0.5

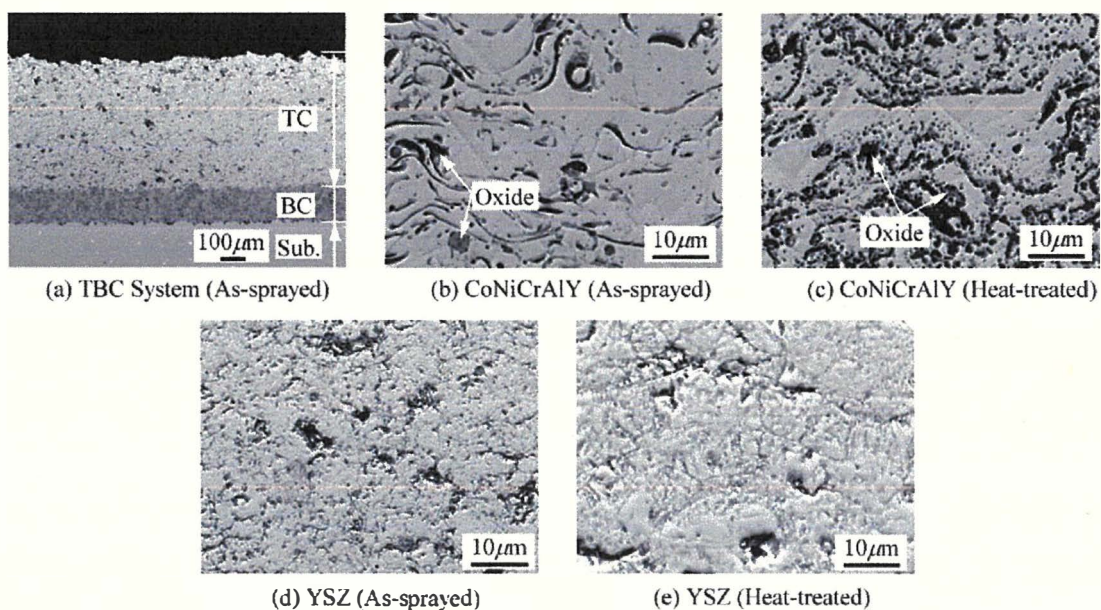


Fig. 3-1 試験片断面の SEM 画像. (a) as-sprayed TBC, (b) as-sprayed BC, (c) BC 1000 °C 75 h 曝露材, (d) as-sprayed TC, (e) TC 1000 °C 75 h 曝露材.

3-2-2 評価方法

第2章で提案した、三層試験片の二軸曲げひずみから TC の面内ヤング率とポアソン比を評価する手法を用いて評価した。本章では、最も実験誤差の影響の低い手法(i)を採用した。Fig. 2-1 に示す荷重スパン a ，内スパン S はそれぞれ 9 mm，48 mm とした。2-3 節と同様に、これらの内スパンと試験片幅が適切であることを FEA で確認している[3-13]。その他、使用した試験機，ロードセル，ひずみゲージは節 2-4-2 と同じものを使用した。

3-3 実験結果

3-3-1 荷重-ひずみ関係

Figure 3-2 に、皮膜 ϵ_x が引張の場合における TBC システム試験片、BC システム試験片の荷重-皮膜ひずみ関係を示す。2-5-1 節と同様、TBC システム試験片では、as-spray 材と高温曝露材とともに、 x 軸、 y 軸方向の荷重-皮膜ひずみ勾配が線形となる。なお、1 回目の負荷サイクルでは、比較的勾配の非線形性が強く、その後安定して線形的となった。これは、1 回目ではセラミックス溶射皮膜中の積層粒子間の滑りが顕著であるが、その滑りは1 回目除荷時にほとんど戻らず、その後の負荷サイクルでは粒子間の滑りが小さくなるためと考えられる。BC システム試験片でも、3 回目以降は線形的な荷重-ひずみ関係となる。

皮膜 ϵ_x が $200 \mu\epsilon$ までの範囲の x 軸、 y 軸方向の負荷サイクル時に得られた荷重-ひずみ勾配 $\Delta P/\Delta \epsilon_x$ 、 $\Delta P/\Delta \epsilon_y$ を計算に使用した。3 回目から 5 回目までの 3 回平均の勾配を計算に使用した。各勾配は線形近似した。

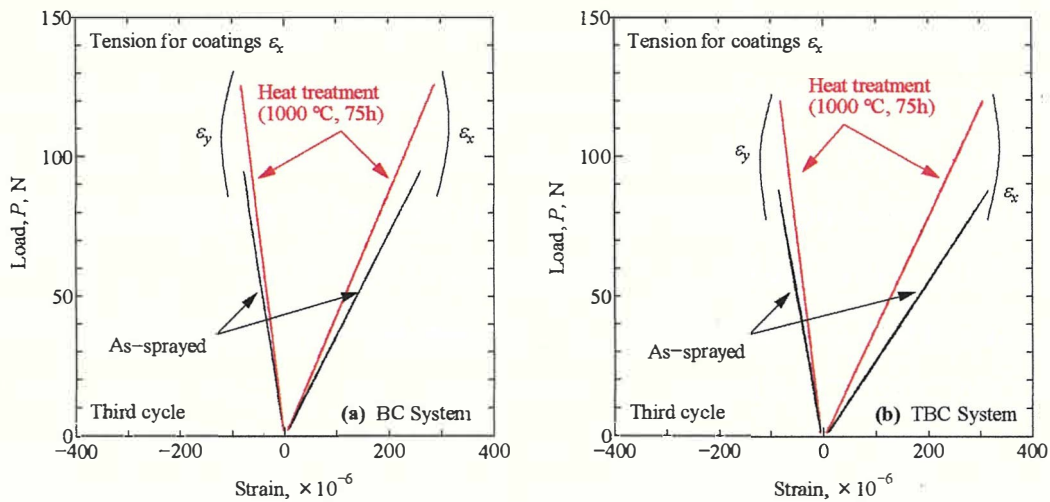


Fig. 3-2 (a) BC システム試験片、(b) TBC システム試験片の荷重-ひずみ線図。ここで、皮膜 x 軸方向ひずみ ϵ_x は引張である。負荷時および除荷時の荷重-ひずみ関係を示している。

3-3-2 CoNiCrAlY BC のヤング率とポアソン比に及ぼす高温曝露の影響

Figure 3-3 に皮膜引張、圧縮の場合で評価した BC のヤング率 E_b とポアソン比 ν_b を示す。この際、本研究では、 $E_s=191.5$ GPa, $\nu_s=0.3095$ を採用し、基材の物性は as-spray 材、高温曝露材で同一とした。なお、BC のヤング率・ポアソン比において残留応力の影響がほとんどないことは既に確認している[3-14]。BC as-spray 材では、6本の試験片の平均値と標準偏差を示しており、高温曝露材では、2本の試験片の平均値と標準偏差を示している。横軸は、合計保持時間の平方根を示している。Figure 3-3 より、BC では引張圧縮に差はないことがわかる。

はじめに、 E_b におよぼす高温曝露の影響を考察する。Figure 3-3(a)より、 E_b は高温曝露により上昇し、曝露温度が高いほど上昇率は高い。また、 E_b は最初の高温曝露 (1 h) で大きく上昇し、以降は上昇が緩やかになる。これらの結果は先行研究[3-2],[3-3], [3-15]と一致している。

E_b の高温曝露による上昇は BC の焼結で説明できる[3-2]-[3-5], [3-15]。Figures 3-1(b)に示す as-sprayed BC 断面の SEM 画像では、積層粒子間や粒子内部に欠陥が存在しており、粒子間の密着力が低い。そのため、as-sprayed BC ではヤング率が低くなっている。一方、高温曝露した BC では、Figures 3-1(c)に示すように高温曝露により部分的に積層粒子界面の欠陥が減少しており、この欠陥の減少によりヤング率が上昇している。さらに、溶射プロセス中に as-sprayed BC 内に生じた高剛性の Al_2O_3 酸化物が、高温曝露により BC 粒子と接着しており、これらの接着も E_b の上昇に寄与している[3-6]。

次に、 ν_b を考察する。Figure 3-3 (b)より、 ν_b も曝露温度に依存して上昇する。600 °C 曝露材では 800, 1000 °C 曝露材に比べて上昇率が低い。また、 ν_b は 1 h で大きく上昇し、以降は 600 °C 曝露材では緩やかに上昇し、800, 1000 °C では時間に依存せず一定となる。 ν_b の上昇は、 E_b と同様焼結により説明できる。すなわち、as-sprayed BC では、面内方向での粒子間の密着力が低く、見かけのポアソン効果も低くなっているが、焼結により粒子が結合すると、見かけのポアソン効果も高くなり、ポアソン比が上昇する。

最後に、 E_b と ν_b の上昇率を比較する。75 h 曝露材の E_b は、as-spray 材のものより 73% (600 °C)–102% (1000 °C)高い。一方、600-1000 °C, 75 h 曝露材の平均の ν_b は、as-spray 材より 27%高く、 E_b の上昇率より低い。 ν_b の上昇率が低くなったことは、バルク材と as-spray 材で ν の差が元々小さいことで説明できる。BC as-spray 材の E_b と ν_b は、組成の近い

CrCoNi バルク材 ($E_b=235$ GPa[3-16], $\nu_b=0.31$ [3-16]) のそれぞれ約46%, 66%である. また, E_b の上昇率が高くなる原因としては, CoNiCrAlY と Al_2O_3 酸化物のヤング率の差も挙げられる. すなわち, BC の高温曝露により BC 粒子と高剛性の Al_2O_3 酸化物(約 400 GPa[3-17])が接着するが, Al_2O_3 酸化物のポアソン比(約 0.24[3-17])は比較的 low, BC 高温曝露材と差がないため, ヤング率の上昇率のみが高くなったと考えられる.

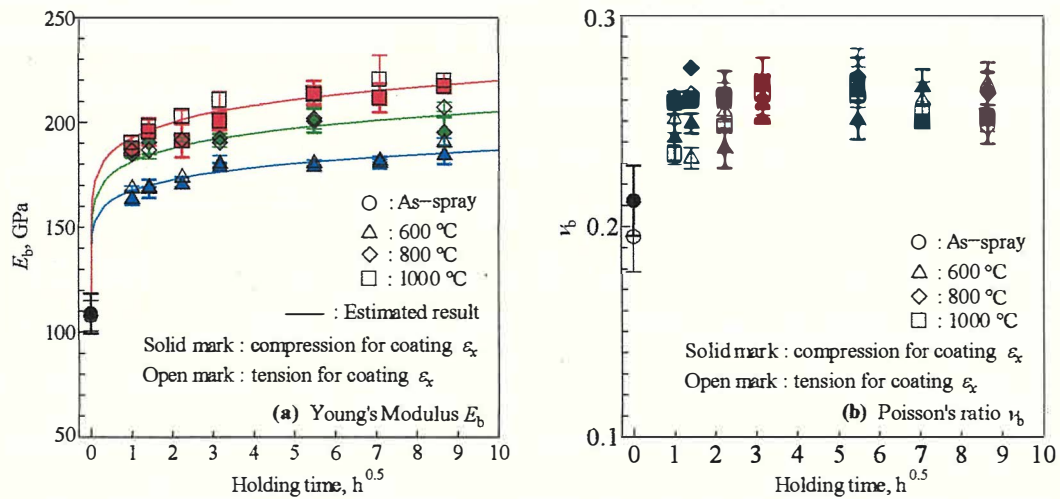


Fig. 3-3 (a) BC ヤング率, E_b , および (b) ポアソン比, ν_b , に及ぼす高温曝露の影響

3-3-3 YSZ TC のヤング率とポアソン比に及ぼす高温曝露の影響

TBC システム試験片を用いて、YSZ TC の E_c と ν_c を評価した。入力した E_s と ν_s は節 3-2-3 で示した値である。入力した BC as-spray 材、高温曝露材の E_b と ν_b は、Fig. 3-2 に示しており、各曝露温度・時間ごとにそれぞれ引張と圧縮の平均値を入力した。なお、TC のヤング率・ポアソン比において残留応力の影響がほとんどないことは既に確認している[3-14]。Fig. 3-4 に TC as-spray 材、高温曝露材の E_c と ν_c の平均値と標準偏差を示している。評価に用いた試験片本数は 3-3-2 節に示す BC の場合と同様である。横軸は合計保持時間の平方根を示している。Figure 3-4 より、TC でも BC と同様に引張圧縮に差はないことがわかる。

はじめに、 E_c におよぼす高温曝露の影響を考察する。Fig. 3-4(a)より、600 °C 曝露により E_c は変化しない。一方、800, 1000 °C の高温曝露では E_c が上昇しており、その上昇率は曝露温度が高いほど高くなる。また、 E_c は最初の高温曝露 (1 h) の上昇が顕著である。これらの曝露温度・時間依存は先行研究とよく対応している[3-7]-[3-12]。

E_c の上昇は主として TC の焼結により引き起こされると考えられる[3-7]-[3-10], [3-12]。先行研究では、819 °C 以上の高温曝露で YSZ as-spray 材の E_c が上昇することが報告されている[3-12]。Figure 3-1(d), (e)に示す TC 断面の SEM 画像より、高温曝露後の TC でマイクロクラックや気孔が減少しており、焼結が進行していることが確認できる。SEM 画像の二値化処理により測定した TC の気孔率は、as-spray 材で 10.3%、高温曝露材 (1000 °C, 75 h) で 8.5%であり、焼結の発生を支持している。

次に、 ν_c の評価結果をみると、Fig. 3-4(b)に示すように E_c と同様の曝露温度、時間依存がみられる。この結果は、YSZ as-spray 材に 1400 °C 曝露を行った報告[3-7]と一致している。高温曝露による ν_c の上昇も焼結が原因と考えられる[3-7]。

最後に、 E_c と ν_c の上昇率を比較する。800-1000 °C の 75 h 曝露材の E_c は、as-spray 材より 54%-155%高い。一方、800-1000 °C の 75 h 曝露材の ν_c は、as-spray 材より 23%-75%高い。 ν_c の上昇率が低くなったことは、バルク材と as-spray 材で ν の差が元々小さいことで説明できる。TC as-spray 材の E_c と ν_c は、YSZ のバルク材[3-18]のそれぞれ約 16%, 29% である。

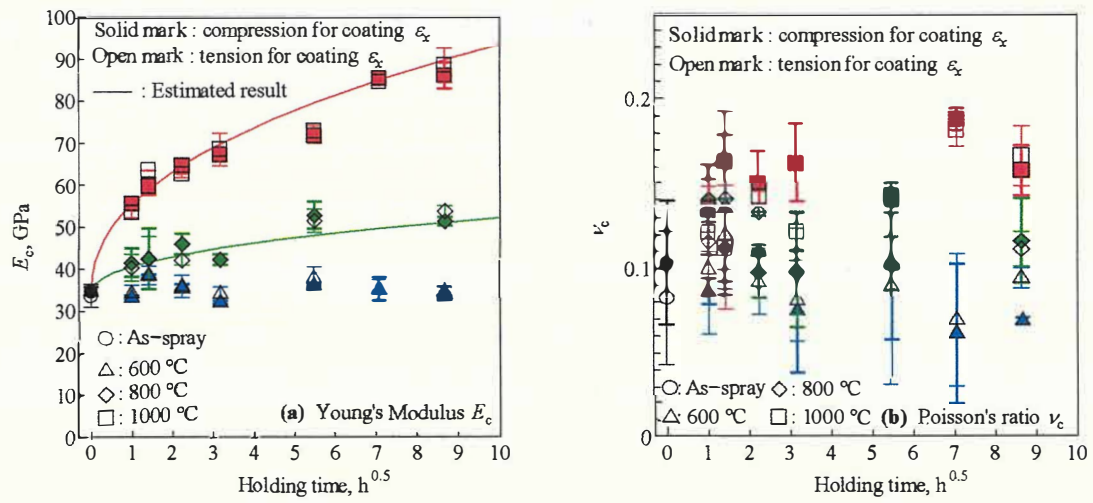


Fig. 3-4 (a) TC ヤング率, E_c , および (b) ポアソン比, ν_c , に及ぼす高温曝露の影響

3-3-4 TC と BC のヤング率の曝露温度・時間依存の定量的評価

E_b , E_c におよぼす高温曝露温度・時間依存を検討するため、評価結果を、曝露時間依存を考慮したアレニウスの式でフィッティングした。3-3-2 節, 3-3-3 節で述べたように、評価結果の引張圧縮の差がなかったことから、それらの差を考慮せずにフィッティングした。BC as-spray 材のヤング率 E_{b_As} と、高温曝露による上昇量の比 $\Delta E_b/E_{b_As}$ は、600-1000 °C の高温曝露で保持時間の n 乗に比例する。したがって、 $\Delta E_b/E_{b_As}$ は式(3-1)のように表される。

$$\frac{\Delta E}{E_{As}} = kt^n \quad (3-1)$$

ここで、 k は $\Delta E/E_{As}$ の各温度毎の速度定数であり、式(3-2)のように表される。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-2)$$

ここで、 k_0 は定数であり、 Q は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は保持温度である。式(3-1), (3-2)は 600 °C 曝露材を除く $\Delta E_c/E_{c_As}$ にも適用できる。Figure 3-3(a)および 3-4(a)には、フィッティングした結果を示している。図より、BC, TC ともにヤング率は、時間依存を考慮したアレニウスの式で推定できることがわかる。なお、ポアソン比はほぼ時間に依存しなかったため、式(3-1)は ν_b と ν_c に適用できなかった。

本研究で評価した高温曝露による各 as-spray 皮膜のヤング率上昇の Q と n を Table 3-3 に示す。 n の先行研究では、1500 °C で高温曝露した YSZ TC で 0.2[3-10]が報告されている。また、 Q については、約 1088-1349 °C で高温曝露した YSZ TC について 93.6 kJ/mol が報告されている[3-12]。これらの値は本研究の値と一致している。さらに TC では、焼結収縮量に対する Q (98 kJ/mol[3-19]) も本研究の値と対応している。これは、 E_c の上昇が焼結で起こることを支持している。

本研究で得た結果について、TC の n は BC よりも高い。これは、TC の保持時間依存が BC よりも強いことを意味する。 Q については、BC が TC よりも低くなっている。これは、TC の曝露温度依存が BC よりも弱いことを意味している。

Table 3-3 CoNiCrAlY BC, YSZ TC as-spray 材の高温曝露によるヤング率上昇の活性化エネルギー Q および指数 n の評価結果.

	Q , kJ/mol	n
BC	8.1	0.061
TC	67.7	0.222

3-4 結言

第2章で提案された三層板曲げモデルを用い、荷重と皮膜表面二軸ひずみから YSZ TC と CoNiCrAlY BC のポアソン比に及ぼす高温曝露の影響を検討した。また、その結果をヤング率の結果と比較した。得られた結果を以下に示す。

- (1) CoNiCrAlY BC のヤング率とポアソン比は、600-1000 °C の高温曝露により上昇した。曝露温度が高くなるにつれてヤング率の上昇率は高くなった。また、CoNiCrAlY の as-spray 材のヤング率とポアソン比は、最初の高温曝露 (1h) で大きく上昇し、その後の上昇量はほとんどなかった。ポアソン比とヤング率の上昇率を比較すると、ポアソン比の上昇率がヤング率より低かった。これは、BC の as-spray 材のポアソン比は、元々緻密なバルク材に対して差が小さかったためと考えられた。CoNiCrAlY BC のヤング率とポアソン比は、焼結によって上昇したと考えられた。
- (2) YSZ TC のヤング率とポアソン比は、800 °C 以上の高温曝露により上昇しており、CoNiCrAlY BC よりも高い高温曝露温度で上昇し始めることが分かった。YSZ のヤング率とポアソン比の温度・時間依存は CoNiCrAlY BC と同様であった。YSZ のヤング率とポアソン比を比較すると、CoNiCrAlY BC と同様に、バルク材と TC as-spray 材の差によりポアソン比の上昇率が低くなった。YSZ TC のヤング率とポアソン比は、焼結によって上昇したと考えられた。
- (3) YSZ と CoNiCrAlY のヤング率を、温度依存を考慮した Arrhenius の式を用いて推定した。高温曝露の影響の温度依存と時間依存を定量的に検討したところ、YSZ の時間依存は CoNiCrAlY より強かった。一方で、YSZ の温度依存は CoNiCrAlY よりも弱かった。

参考文献

- [3-1] H. Waki, A. Oikawa, M. Kato, S. Takahashi, Y. Kojima, and F. Ono, Evaluation of the Accuracy of Young's moduli of Thermal Barrier Coatings Determined on the Basis of Composite Beam Theory, *J. Therm. Spray Technol.*, 2014, **23**(8), p 1291-1301
- [3-2] S. Saeidi, K. T. Voisey and D. G. McCartney, Mechanical properties and microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011, **20**(6), p 1231-1243.
- [3-3] G. D. Girolamo, M. Alfano, L. Pagnotta, A. Taurino, J. Zekonyte and R. J. K. Wood, On the early stage isothermal oxidation of APS CoNiCrAlY coatings, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2012, **21**(9), p 1989-1997.
- [3-4] Y. Itoh, M. Saitoh and M. Takahashi, Thermal and mechanical properties of high velocity oxygen-fuel sprayed MCrAlY coatings, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 1997, **46**(7), p 763-768.
- [3-5] H. Waki, S. Kubo, H. Ogi and A. Kobayashi, Measurement of anisotropic Young's modulus of heat resistant coating by resonance ultrasound spectroscopy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, 2010, **76**(762), p 151-157.
- [3-6] K. Adachi and H. Waki, Anisotropic elasticity of APS and HVOF CoNiCrAlY coatings studied by resonant ultrasound spectroscopy with laser doppler interferometry, *J. Therm. Spray Technol.*, 2019, **28**(5), p 1017-1024.
- [3-7] Q. Wei, J. Zhu, and W. Chen, Anisotropic Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings at High Temperature Determined by Ultrasonic Method, *J. Therm. Spray Technol.*, 2016, **25**(3), p 605-612
- [3-8] J. A. Thompson and T.W. Clyne, The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs, *Acta Mater.*, 2001, **49**, p 1565-1575.

- [3-9] A. J. Allen, J. Ilavsky, G. G. Long, J. S. Wallace, C.C. Berndt and H. Herman, Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering, *Acta Mater.*, 2001, **49**, p 1661-1675.
- [3-10] M. Shinozaki and T. W. Clyne, A methodology, based on sintering-induced stiffening, for prediction of the spallation lifetime of plasma-sprayed coatings, *Acta Mater.*, 2013, **61**, p 579-588.
- [3-11] Y. Yamazaki, T. Kinebuchi, H. Fukanuma, N. Ohno and K. Kaise, Deformation and fracture behaviors in the freestanding APS-TBC – effects of process parameters and thermal exposure –, *Key Eng. Mater.*, 2007, **353-358**, p. 1935-1938.
- [3-12] S. Kyaw, A. Jones and T. Hyde, Predicting failure within TBC system: finite element simulation of stress within TBC system as affected by sintering of APS TBC, geometry of substrate and creep of TGO, *Engineering Failure Analysis*, 2013, **27**, p 150-164.
- [3-13] T. Hayase, H. Waki, Measurement of Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Based on Bending of Three-Layered Plate, *J. Therm. Spray Technol.*, 2018, **27**(6), p 983-998.
- [3-14] T. Hayase, H. Waki, K. Adachi, Effect of Heat Treatment on Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Studied by Bending of Three-Layered Specimen, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 2020, **69**(8), in press.
- [3-15] H. Waki, T. Kitamura and A. Kobayashi, Effect of thermal treatment on high-temperature mechanical properties enhancement in LPPS, HVOF, and APS CoNiCrAlY coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2009, **18**(4), p 500-509.
- [3-16] G. Laplanche, P. Gadaud, C. Bärsch, K. Demtröder, C. Reinhart, J. Schreuer and E.P. George, Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, 2018, **746**, p 244-255.

- [3-17] M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche and M. Ourak, Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, p. 1081-1086.
- [3-18] A. Selcuk and A. Atkinson, Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**, p 1523-1532.
- [3-19] Y. Itoh, T. Kameda, T. Okamura and K. Nagata, Sintering behavior of zirconia thermal barrier coating under gradient temperature, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 1999, **48**(7), p 740-745.

第4章

三層試験片の曲率に基づく遮熱コーティングシステムの 残留応力評価法の提案

4-1 緒言

TBCのプラズマ溶射プロセス中の皮膜粒子の急凝固や、その後の冷却中の各層の熱ひずみ差により発生する残留応力は、皮膜被覆後の試験片を変形させるほか、皮膜中のき裂や、はく離の原因となるため、重要である。

コーティングの残留応力を評価する方法は大別すると、X線回折法[4-1]-[4-6]、応力開放法[4-7]-[4-9]、曲率法[4-4]、[4-10]-[4-23]がある。X線回折法はX線弾性定数の評価が難しく、応力開放法では応力を開放するための減肉加工に困難を伴う。一方、曲率法は基材とコーティングの内力やモーメントのバランスに基づく試験片の反りから評価でき簡便である。曲率法は、薄膜に対してはStoneyの式[4-12]が提案されている。また、厚膜に対しても、修正Stoneyの式[4-13]なども挙げられる。更に、溶射中に試験片の曲率の履歴を評価し、皮膜積層過程の急冷応力と、その後の常温までの冷却過程の熱応力を分離して、正確に残留応力を評価する方法[4-10]も提案されている。

本章では、溶射中の曲率履歴を測定しない簡便な方法として、ブラストを施した基材（ブラスト試験片）の曲率、BCのみを被覆したBCシステム試験片の曲率、TCも被覆したTBCシステム試験片の曲率から、TBCシステムの各層の残留応力分布を評価する手法を提案する。提案した手法により、TBCシステム試験片の残留応力分布を評価し、その妥当性を確認する。最後に、成膜後冷却中の熱応力を理論的に評価し、残留応力と熱応力の差から、成膜中の急冷応力を評価する。これらの急冷応力と熱応力を用いて、皮膜積層中の残留応力形成機構を検討する。

4-2 三層残留応力分布評価モデルの提案

残留応力分布を導出するために用いたモデルを Figs. 4-1, 4-2 に示す。本研究では, Tsui, Clyne の累積プロセスモデル[4-10]をベースに, 3層ブロックプロセスモデルを構築する。コーティングシステムの残留応力は, 皮膜と基材のひずみ差に基づく内力やモーメントのバランスから評価できる[4-10]。まず2層モデルを考える。Fig. 4-2 (a) に示すように, 試験片に皮膜を積層する際, 溶射皮膜の急凝固や温度変化などにより, 試験片の各層にひずみ差が生じる。しかし, 実際には皮膜と基材の長さは一致しているため, 基材と BC に逆向きの内力 F_1 が生じる。この F_1 による偶力によってモーメントが生じるが, 実際には外モーメントはかかっておらず, 断面でのモーメントの合計がゼロである。したがって, 偶力 F_1 によって生じるモーメントを相殺するモーメントを M_1 とすると, 式(4-1)が成立する。

$$-M_1 - \int_{-h_s}^0 \frac{F_1}{bh_s} (y + \delta_1) b dy - \int_0^{h_b} \frac{F_1}{bh_s} (y + \delta_1) b dy = 0 \quad (4-1)$$

ここで, δ_1 は Fig. 4-3 に示すように2層モデルにおいて中立軸から界面までの距離である。式中の b は試験片の幅, h は各層の厚さ, 添え字 s, b はそれぞれ基材, BC を示す。また y 軸は基材と BC の界面を原点とし, 上向きを正とする。式(4-1)を M_1 について解くと, 式(4-2)のように表される。

$$M_1 = F_1 \left(\frac{h_s + h_b}{2} \right) \quad (4-2)$$

この M_1 によって試験片が反ることになる。モーメント M_1 と, 溶射前後の曲率 κ の変化との関係は式(4-3)で表される。

$$\kappa_b - \kappa_s = \frac{M_1}{\Sigma_1} \quad (4-3)$$

ここで, κ の正は皮膜側が凹になるように定義する。式中の Σ_1 は2層モデル (BC システム試験片) の曲げ剛性を表しており, 式(4-4)で表される。また, δ_1 は式(4-5)で表される。式(4-2), (4-3)より M_1 を消去すると, 内力 F_1 は曲率を用いて式(4-6)のように表される。

$$\Sigma_1 = b \left[E'_s h_s \left(\frac{h_s^2}{3} - h_s \delta_1 + \delta_1^2 \right) + E'_b h_b \left(\frac{h_b^2}{3} - h_b \delta_1 + \delta_1^2 \right) \right] \quad (4-4)$$

$$\delta_1 = \frac{E'_s h_s^2 - E'_b h_b^2}{2(E'_s h_s + E'_b h_b)} \quad (4-5)$$

$$F_1 = \frac{2(\kappa_b - \kappa_s) \Sigma_1}{(h_s + h_b)} \quad (4-6)$$

ここで、式中の E' は等二軸ヤング率 ($E' = E/(1-\nu)$) を示す。

同様に、3層モデルにおいては、Fig. 4-2(b)に示すように、基材とBCを一体材（等価基材）と考える。この等価基材とTCに内力 F_2 が生じていると考えると、モーメント M_2 と内力 F_2 の関係から、 F_2 は式(4-7)で表される。ここで、添え字 c はセラミックTCを示す。なお、内力 F_2 が等価基材にかかる際、Fig. 4-4に示すように、基材とBCにそれぞれ分力 F_{2s} 、 F_{2b} がかかると仮定する。

$$F_2 = \frac{(\kappa_c - \kappa_b) \Sigma_2}{\left(h_b + \frac{h_c}{2} + \delta_1 \right)} \quad (4-7)$$

式(4-7)において、 Σ_2 は3層モデル（TBCシステム試験片）の曲げ剛性を示し、式(4-8)で表される。また δ_2 は Fig. 4-5 に示すように中立軸から基材とBCの界面までの距離であり、式(4-9)で表される。

$$\Sigma_2 = b \left[E'_s h_s \left(\frac{h_s^2}{3} - h_s \delta_1 + \delta_1^2 \right) + E'_b h_b \left(\frac{h_b^2}{3} - h_b \delta_1 + \delta_1^2 \right) + E'_c h_c \left\{ h_b^2 + h_b h_c + \frac{h_c^2}{3} + (2h_b + h_c) \delta_2 + \delta_2^2 \right\} \right] \quad (4-8)$$

$$\delta_2 = \frac{E'_s h_s^2 - E'_b h_b^2 - E'_c h_c^2 (2h_b + h_c)}{2(E'_s h_s + E'_b h_b + E'_c h_c)} \quad (4-9)$$

各層が被覆される毎に、内力による垂直応力と、曲げ応力が生じる。すなわち BC 被覆により基材と BC には F_1 による垂直応力と M_1 による曲げ応力が生じる。次に TC 被覆により、TC には F_2 による垂直応力と M_2 による曲げ応力が生じ、BC には F_{2b} による垂直応力と M_2 による曲げ応力、基材には F_{2s} による垂直応力と M_2 による曲げ応力が生じる。TBC システムの残留応力は、BC 被覆と TC 被覆による両応力の和により得られる。Fig. 4-5 のように y 軸は基材と BC の界面を原点とし、上向きを正とすると、3 層モデルにおいて、基材、BC、TC 各層の残留応力分布 ($\sigma_{rs}, \sigma_{rb}, \sigma_{rc}$) は、式(4-10)~(4-12)で表される。なお、式(4-10)、(4-11)において、 $\kappa_c = \kappa_b$ とすることにより、2 層モデル (BC システム試験片) の残留応力の評価式となる。

評価の手順は Fig. 4-1 に示す通りである。すなわち、ブラスト試験片の曲率 (κ_s)、BC システム試験片の曲率 (κ_b)、TBC システム試験片の曲率 (κ_c) のみ測定することで、式(4-10)-(4-12)で各層の残留応力分布を評価する。その他必要な入力値は、各層の寸法と等二軸ヤング率である。

$$\sigma_{rs} = \frac{F_1}{bh_s} - E'_s(\kappa_b - \kappa_s)(y + \delta_1) - \frac{E'_s F_2}{b(E'_s h_s + E'_b h_b)} - E'_s(\kappa_c - \kappa_b)(y + \delta_2) \quad (4-10)$$

$$\sigma_{rb} = \frac{F_1}{bh_b} - E'_b(\kappa_b - \kappa_s)(y + \delta_1) - \frac{E'_b F_2}{b(E'_s h_s + E'_b h_b)} - E'_b(\kappa_c - \kappa_b)(y + \delta_2) \quad (4-11)$$

$$\sigma_{rc} = \frac{F_2}{bh_c} - E'_c(\kappa_c - \kappa_b)(y + \delta_2) \quad (4-12)$$

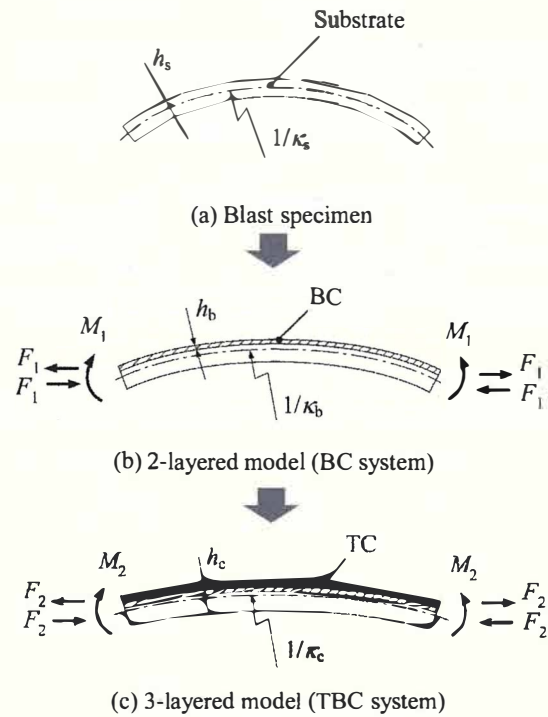
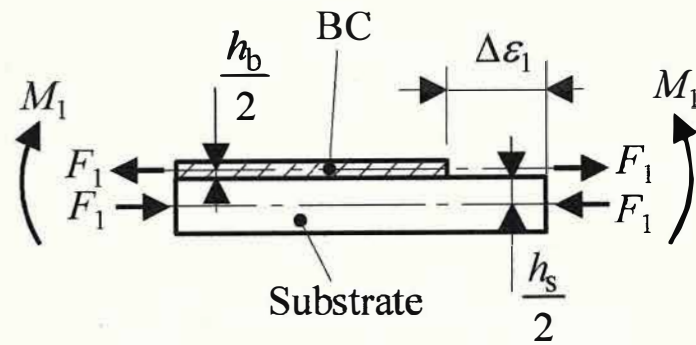
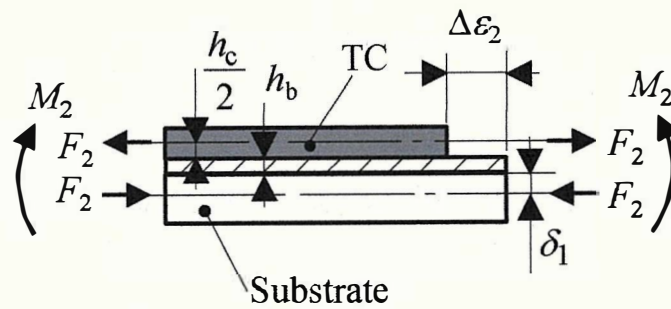


Fig. 4-1 モーメント M_1 と M_2 による各試験片の曲率変化（この場合、各試験片の κ の絶対値は負である。一方、各皮膜被覆による曲率変化 $\Delta\kappa$ は正である。）。



(a) 2層モデル(BCシステム試験片).



(b) 3層モデル(TBCシステム試験片).

Fig. 4-2 偶力とバランスするモーメントの発生.

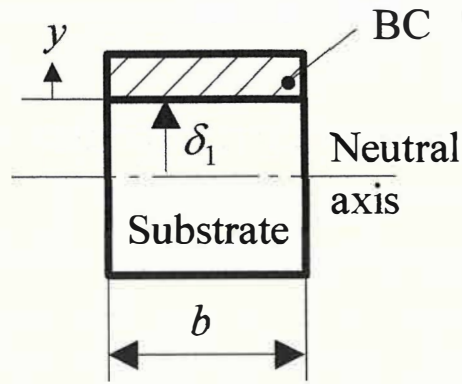


Fig. 4-3 2層モデル (BCシステム試験片) の断面図.

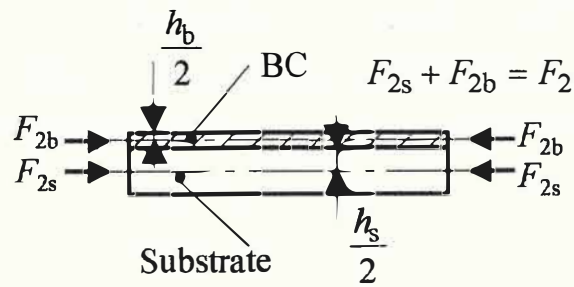


Fig. 4-4 等価基材にかかる内力.

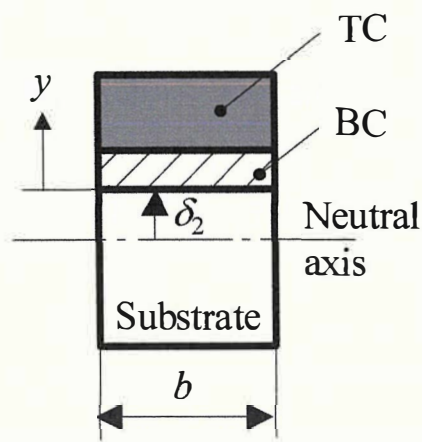


Fig. 4-5 3層モデル (TBCシステム試験片) の断面図.

4-3 成膜プロセス中応力履歴の評価法

残留応力の形成過程の概略図を Fig. 4-6 に示す。皮膜の残留応力は、積層時に粒子が基材に急冷されて生じる急冷応力と、皮膜被覆後に常温まで冷却するとき生じる熱応力の2つで構成される。本研究では、残留応力が評価可能となったので、熱応力を理論的に評価できれば、両者の差から急冷応力が評価可能となる。このように、熱応力と急冷応力の2つの応力を評価し、残留応力形成過程を検討する。

まず熱応力を理論的に検討する。熱応力分布の評価モデルを Fig. 4-7 に示す。線膨張係数の差と常温との温度差から、冷却中の曲率の変化、すなわち熱応力を評価できる。本研究では、熱応力の評価は Zhang ら[4-16]が提案している n 層モデルを採用し、3層モデルに適用した。皮膜積層完了直後からの試験片の冷却に伴い、各層が収縮する。このとき、Fig. 4-7 に示すように、線膨張係数の違いから各層でひずみ差が想定されるが、実際には皮膜と基材の長さ是一致しているため、内力 F が生じている。このとき、変形の適合条件より、式(4-13)、(4-14)が成立する。

$$\alpha_s \Delta T - \frac{F_s}{E_s' b h_s} = \alpha_b \Delta T - \frac{F_b}{E_b' b h_b} \quad (4-13)$$

$$\alpha_s \Delta T - \frac{F_s}{E_s' b h_s} = \alpha_c \Delta T - \frac{F_c}{E_c' b h_c} \quad (4-14)$$

ここで、 α は線膨張係数、 ΔT (冷却の場合マイナスの値) は積層直後から常温への温度差を表し、各層間の温度差はないと仮定する。なお、冷却中の各層の温度差が小さいことは別途実験で確認している。また、各層の内力は釣り合うので、各内力の関係は式(4-15)で表される。

$$-F_s + F_b + F_c = 0 \quad (4-15)$$

式(4-13)-(4-15)より、各層に生じる内力は、式(4-16)-(4-18)で表される。

$$F_s = \frac{bE_s' h_s [E_b' h_b (\alpha_s - \alpha_b) \Delta T + E_c' h_c (\alpha_s - \alpha_c) \Delta T]}{E_s' h_s + E_b' h_b + E_c' h_c} \quad (4-16)$$

$$F_b = \frac{bE_b' h_b [E_s' h_s (\alpha_s - \alpha_b) \Delta T + E_c' h_c (\alpha_c - \alpha_b) \Delta T]}{E_s' h_s + E_b' h_b + E_c' h_c} \quad (4-17)$$

$$F_c = \frac{bE_c' h_c [E_s' h_s (\alpha_s - \alpha_c) \Delta T + E_b' h_b (\alpha_b - \alpha_c) \Delta T]}{E_s' h_s + E_b' h_b + E_c' h_c} \quad (4-18)$$

このように ΔT によって内力を発生させたので、その内力によってモーメントが生じる。実際には外モーメントはかかっておらず、断面でのモーメントの合計がゼロである。したがって内力によって生じるモーメントを相殺するモーメントを M とすると、式(4-19)に示す関係が成り立つ。ここで y 軸はFig. 4-5と同様に定義する。 M によって試験片が反ることになる。 M は、曲率の変化 $\Delta\kappa$ との間に式(4-20)に示す関係が成り立つ。

$$-M - \int_{-h_s}^0 \frac{F_s}{bh_s} (y + \delta_2) b dy - \int_0^{h_b} \frac{F_b}{bh_b} (y + \delta_2) b dy + \int_0^{h_b+h_c} \frac{F_c}{bh_c} (y + \delta_2) b dy = 0 \quad (4-19)$$

$$\Delta\kappa = \frac{M}{\Sigma_2} \quad (4-20)$$

ここで Σ_2 , δ_2 はそれぞれ式(4-8), (4-9)と同一である。式(4-16)-(4-20)より、曲率の変化 $\Delta\kappa$ は、式(4-21)で表される。

$$\Delta\kappa = \frac{A}{B \times C} \quad (4-21)$$

$$A = 3E'_s h_s^2 \left[E'_b h_b (\alpha_s - \alpha_b) \Delta T + E'_c h_c (\alpha_s - \alpha_c) \Delta T \right] \\ + 3E'_b h_b^2 \left[E'_s h_s (\alpha_s - \alpha_b) \Delta T + E'_c h_c (\alpha_c - \alpha_b) \Delta T \right] \\ + 3E'_c h_c (2h_b + h_c) \left[E'_s h_s (\alpha_s - \alpha_c) \Delta T + E'_b h_b (\alpha_b - \alpha_c) \Delta T \right]$$

$$B = 2E'_s h_s \left[h_s^2 - 3h_s \delta_2 + 3\delta_2^2 \right] + 2E'_b h_b \left[h_b^2 + 3h_b \delta_2 + 3\delta_2^2 \right] \\ + 2E'_c h_c \left[3h_b^2 + 3h_b h_c + h_c^2 + 3(2h_b + h_c) \delta_2 + 3\delta_2^2 \right]$$

$$C = E'_s h_s + E'_b h_b + E'_c h_c$$

基材, BC, TC 各層の熱応力分布 (σ_{ts} , σ_{tb} , σ_{tc}) は, 各層にかかる曲げ応力と垂直応力の和で表され, 式 (4-22)-(4-24) で表される. F_s , F_b , F_c は式(4-16)-(4-18)で求まり, $\Delta\kappa$ は式(4-21)で求まっているため, 各層の熱応力を理論的に評価できる.

$$\sigma_{ts} = -\frac{F_s}{bh_s} - E'_s \Delta\kappa (y + \delta_2) \quad (4-22)$$

$$\sigma_{tb} = -\frac{F_b}{bh_b} - E'_b \Delta\kappa (y + \delta_2) \quad (4-23)$$

$$\sigma_{tc} = -\frac{F_c}{bh_c} - E'_c \Delta\kappa (y + \delta_2) \quad (4-24)$$

最後に、急冷応力は、式(4-25)に示すように、急冷応力 σ_q と熱応力 σ_t の和が残留応力 σ_r となる関係から算出する。

$$\sigma_q = \sigma_r - \sigma_t \quad (4-25)$$

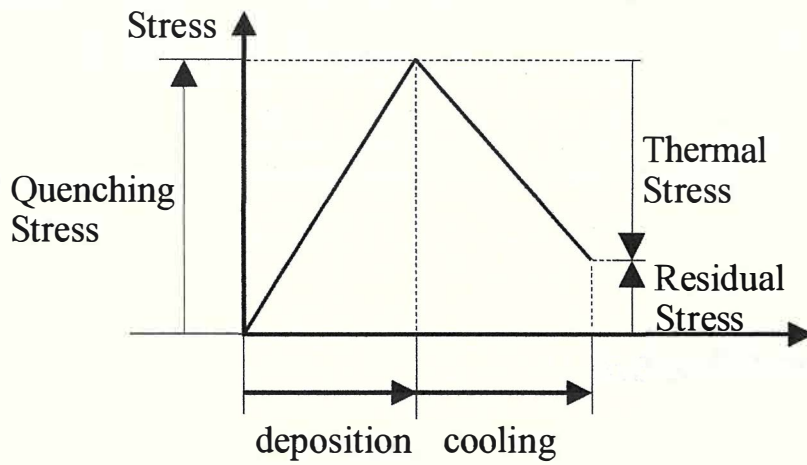


Fig. 4-6 応力履歴.

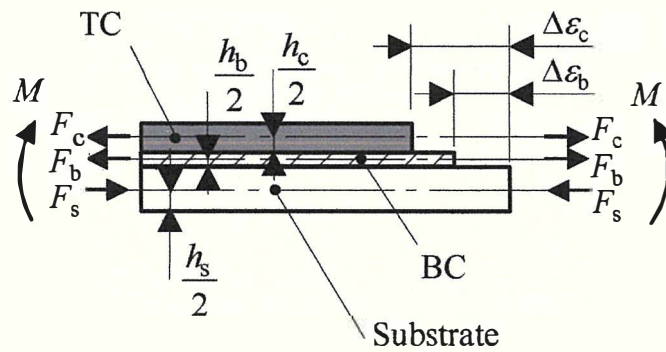


Fig. 4-7 加熱時に生じる熱応力の概略図.

4-4 実験方法

4-4-1 試験片

本章で用いた試験片を Fig. 4-8 に示す。基材は Ni 基超合金 (Hastelloy X) であり, $90 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ ($L \times b \times h_s$) とした。基材にはブラスト処理を施した。BC は APS CoNiCrAlY とし, 膜厚は 0.1 mm または 0.3 mm とした。TC は, $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt.\%Y}_2\text{O}_3$ とした。試験片の寸法を Table 4-1 に示す。膜厚は $0.3\text{-}0.7 \text{ mm}$ と変化させ, 各 2 本ずつ準備した。応力評価に用いた値も Table 4-1 に示している。ヤング率は, 曲げ法[4-24]により常温にて評価した値である。ポアソン比は常温, 線膨張係数 (CTE) は常温から $200 \text{ }^\circ\text{C}$ までの平均の値を採用し, いずれも文献値を使用した。

4-4-2 曲率の測定方法

触針式表面粗さ測定機を用いて, ブラスト試験片, BC システム試験片, TBC システム試験片のたわみ曲線を測定した。ここで各試験片は, 同一の基材について連続的に作製したのではなく, ブラスト試験片, BC システム試験片, TBC システム試験片として個別に準備したものである。次に, 式(4-26)に示すような, スパン L の場合の最大たわみ ψ と曲率 κ の関係[4-21], [4-30]を用い, 曲率 κ を算出した。

$$\kappa = \frac{8\psi}{L^2} \quad (4-26)$$

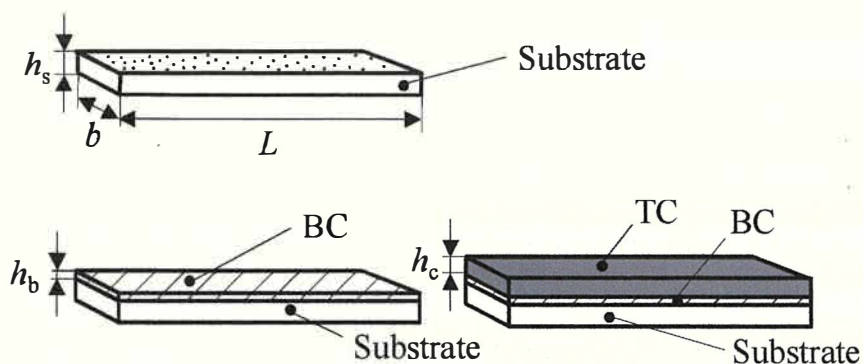


Fig. 4-8 試験片.

Table 4-1 各試験片の寸法と物性値.

	Substrate	BC	TC
	$h_s=2\text{ mm}$	$h_b=0.1\text{ mm}$	$h_c=0.3\sim 0.7\text{ mm}$
TBC system	$E_s=193.5\text{ GPa}$ [4-24]	$E_b=90\text{ GPa}$ [4-24]	$E_c=27\text{ GPa}$ [4-24]
	$\nu_s=0.32$ [4-25]	$\nu_b=0.23$ [4-26]	$\nu_c=0.17$ [4-28]
	$\alpha_s=13.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (RT-200 °C) [4-25]	$\alpha_b=13.7\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (RT-200 °C) [4-27]	$\alpha_c=11.0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (RT-200 °C) [4-29]
BC system	$h_s=2\text{ mm}$	$h_b=0.3\text{ mm}$	—
	$E_s=193.5\text{ GPa}$ [4-25]	$E_b=90\text{ GPa}$ [4-24]	
	$\nu_s=0.32$ [4-25]	$\nu_b=0.23$ [4-26]	
	$\alpha_s=13.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (RT-200 °C) [4-25]	$\alpha_b=13.7\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (RT-200 °C) [4-27]	
Blast specimen	$h_s=2\text{ mm}$	—	—
	$E_s=193.5\text{ GPa}$ [4-25]		
	$\nu_s=0.32$ [4-25]		
	$\alpha_s=13.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (RT-200 °C) [4-25]		

4-5 残留応力評価結果

TBC システム試験片の反りの測定結果の一例を Fig. 4-9 に示す。Fig. 4-9 より、ブラスト試験片の曲率の絶対値が高く、皮膜を被覆するにつれて、曲率の絶対値が低く、すなわち反りが緩くなっていることが分かる。

次に、4-4-2 節で示した方法で、ブラスト試験片と BC システム試験片の曲率から、BC システム試験片の各層の残留応力分布を評価した。また、ブラスト試験片、BC システム試験片および TBC システム試験片の曲率から、TBC システム試験片の残留応力の評価を行った。BC システム試験片の評価結果を Fig. 4-10 に、TBC システム試験片の評価結果を Fig. 4-11 に示す。この際、BC システム試験片の BC 膜厚は $h_b = 0.3 \text{ mm}$ としたため、TBC システム試験片の BC 膜厚 ($h_b = 0.1 \text{ mm}$) での曲率 κ_b は、両者の BC 層厚さ中央部で応力が一致するように換算した。

まず、本手法の精度について検討する。Fig. 4-10, 4-11 より、BC, TC とも引張の応力になっている。同様の材料の組合せで、BC では引張応力[4-1], [4-5], [4-6], [4-10], [4-14], TC ではゼロに近い場合や低い引張応力[4-1]-[4-4], [4-8]-[4-11], [4-15]が報告されており、妥当な結果であることが確認できた。次に、各試験片の応力分布について検討する。Fig. 4-10 に示す BC システム試験片の残留応力分布は、同様の材料の組合せで、同様の応力分布になることが X 線回折法[4-1]や曲率法[4-23]によって報告されており、妥当な結果であることが確認できた。ただし、本ブロックプロセスモデルは、Tsui, Clyne の正確な累積プロセスモデル[4-10]のような、BC 内でも表層の引張応力が高くなり、その下層の応力は表層の影響で低くなるというような厳密な応力分布は表現できない。次に、Fig. 4-11 に示す TBC システム試験片の残留応力分布においては、同様の材料の組合せで、同様の残留応力分布になることが X 線回折法[4-1]や応力開放法[4-8]により報告されており、簡便法として有益であることが確認できた。

次に、Stoney の薄膜応力[4-10]と比較する。基材と皮膜の厚さ比や、等二軸ヤング率比に応じて、差が生じることになるが、本研究の BC システム試験片 ($h_b = 0.3 \text{ mm}$) については、BC 層厚さ中央部の応力は、Stoney の式が約 15%高い応力になった。2 層モデルの厳密解と Stoney の式を比較した解析結果[4-16], [4-17]が既に報告されており、それらと一致している。次に、TBC システム試験片について検討する。Stoney の式は 2 層モデルであるが、3 層モデルに拡張し、中間層、トップ層の応力を求める手法も提案されている[4-31]。3 層モデルについて、3 層 Stoney の式のトップ層の応力は、最も厚い皮膜($h_c \approx 0.7 \text{ mm}$)で本手法の厳密解 (膜

厚中央部) より約35%高くなっていた[4-32]. このようにTBCのような厚膜に対しては, 本提案3層式は有益であることが確認できる.

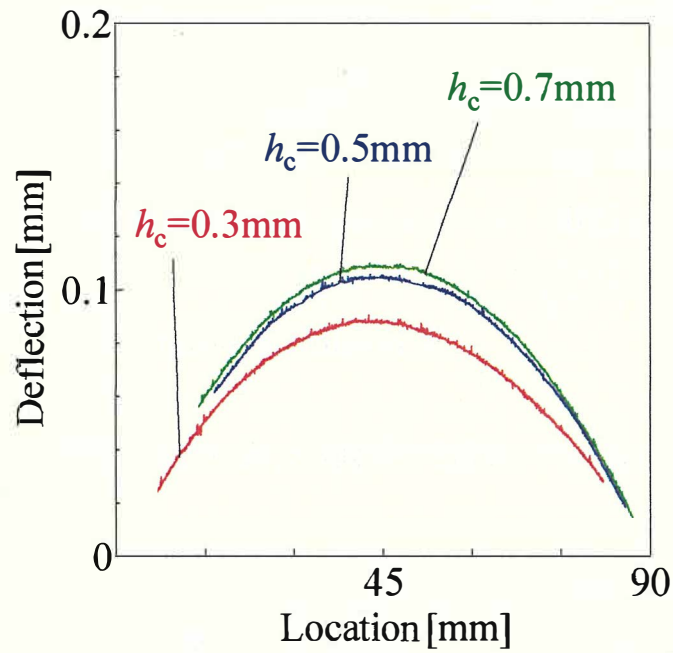


Fig. 4-9 TBC システム試験片のたわみ曲線.

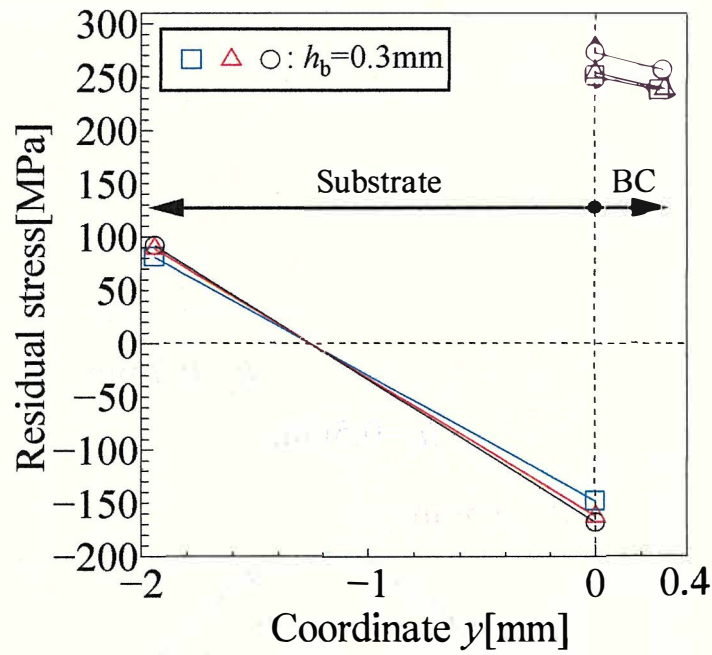


Fig. 4-10 提案法で評価した BC 残留応力分布.

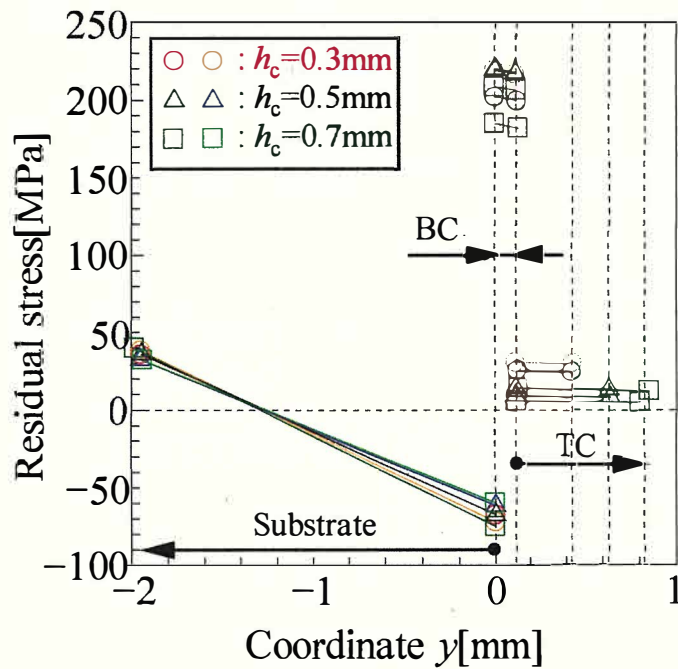


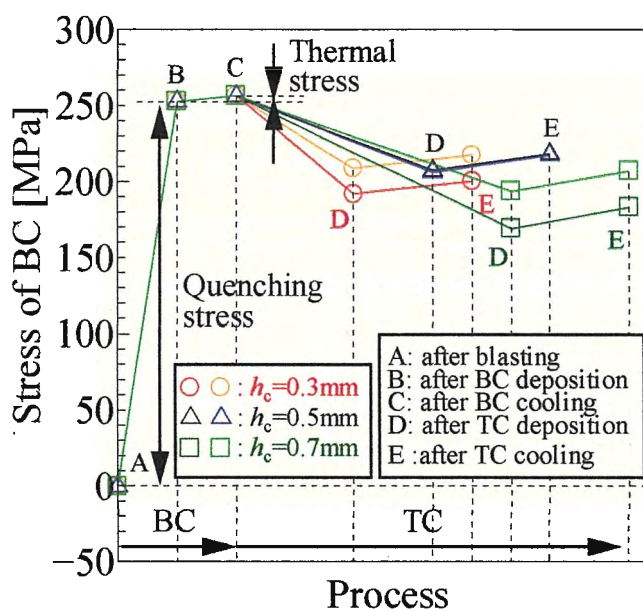
Fig. 4-11 提案法で評価した TBC 残留応力分布.

4-6 残留応力形成機構

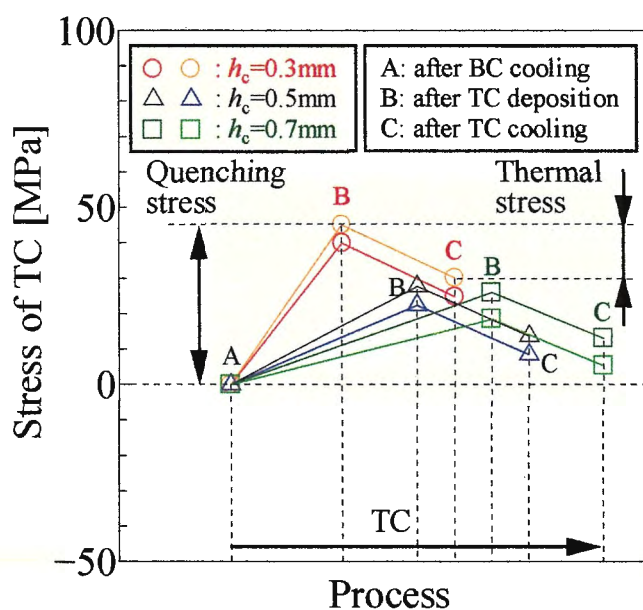
評価した残留応力分布から、TBC システム試験片の各層について熱応力と急冷応力を第3章の手法で評価した。BC 層厚さ中央部、TC 層厚さ中央部の応力の評価結果を Fig. 4-12 に示す。積層直後から常温までの温度差は、BC 層溶射時で $\Delta T = -150\text{K}$ 、TC 層溶射時で $\Delta T = -200\text{K}$ とおいた。これは別途測定した溶射直後の温度から推定し、仮定したものである。この際、試験片の各層の温度は同一であると仮定している。これは別途実験的に問題ないことを確認しており、また YSZ を APS で被覆した文献[4-33]とも矛盾無い。BC、TC ともに積層過程で発生する急冷応力は引張の応力となっている。各層溶射時に生じた急冷応力を比較すると、BC 層では高い引張応力となっているが、TC 層では低い引張応力となっている。これは、TC 積層時に TC 層にマイクロクラックが生じ、応力が緩和されたためと考えられる。次に、TC 層の急冷応力（膜厚中央部）の評価結果を Fig. 4-13 に示す。横軸には積層中の基材の温度を示している。Fig. 4-13 には、文献値も示している。文献値と比較して、概ね対応していることが分かる。

次に、熱応力について述べる。この際、本手法で評価した熱応力が、3次元 FEM 弾性数値解析を用いて評価した熱応力とほぼ一致しており、本解析モデルが妥当であることを確認している。Fig. 4-12(a)より、冷却過程で発生する熱応力は、BC ではほぼゼロである。これは、BC と基材の線膨張係数の差が小さいためである。一方、TC では圧縮の向きの応力となっているが、これは基材の線膨張係数が TC の線膨張係数より大きいことが主因である。また、Fig. 4-12(b)より、TC の熱応力の膜厚依存は小さいことが分かる。すなわち残留応力の膜厚依存は急冷応力の差で生じていることを意味する。

最後に、Fig. 4-12(b)に示す急冷応力と熱応力を比較すると、BC、TC ともに急冷応力で引張応力が生じ、TC は、その後熱応力が加わることで応力が緩和されていることが分かる。一方、BC は積層後の熱応力による応力の変化は小さいことが分かる。また、Fig. 4-12(a)に示すように、BC 被覆後でも TC 被覆中に BC の応力が変化していることが分かる。これは、TC 積層時、TC 急冷応力とつりあう圧縮応力が BC と基材に生じ、冷却時には TC や基材との線膨張係数の差から応力変化が生じたためである。



(a) BC 膜厚中央



(b) TC 膜厚中央

Fig. 4-12 成膜プロセス中の応力履歴.

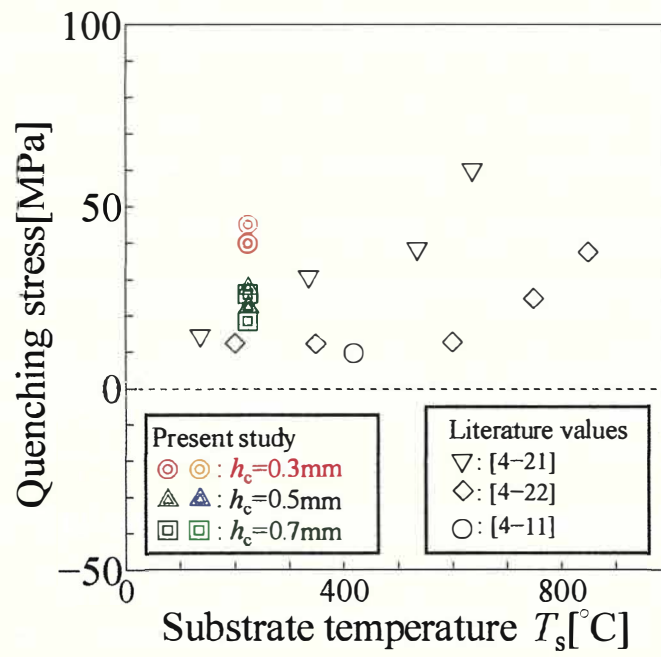


Fig. 4-13 提案法で評価した TC 中央の急冷応力.

4-7 結言

溶射中に試験片の曲率を測定しない簡便な方法として、Tsui, Clyne の累積プロセスモデルをベースに3層ブロックプロセスモデル式を構築し、ブラスト、BC 被覆、TC 被覆の各過程後の曲率の差から TBC システム試験片の各層の残留応力分布を評価する手法を提案した。さらに、積層後に常温まで冷却する時に生じる熱応力を解析的に評価するとともに、残留応力と熱応力の差で積層時の急冷応力を評価した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 提案した手法で各層の残留応力分布を評価したところ、BC 層では高い引張応力となっていた。一方、TC では低い引張応力となっていた。これらの結果は、Stoney の薄膜応力と比較して、本手法は厳密に評価できることを示し、文献値と比較して求めた残留応力が妥当であることも確認できた。
- (2) BC 積層過程では、皮膜粒子の収縮により高い引張応力が生じることが分かった。その後の冷却過程では線膨張係数の差により熱応力が生じたが、BC 熱応力はほとんどゼロとなった。すなわち、結果として生じる残留応力は急冷応力が支配的となって決定されることを明らかにした。
- (3) BC 残留応力は、TC 被覆中にも応力変化が生じた。これは、TC 急冷応力とつりあう圧縮応力が BC と基材に生じ、冷却時には TC や基材との線膨張係数の差から応力変化が生じたためである。本研究では TC 被覆により BC には圧縮向きの応力変化が生じた。
- (4) TC 積層過程では、引張応力が生じることが分かった。一方、その後の冷却過程では熱応力により引張応力が緩和された。結果として生じる残留応力は引張であり、TC 残留応力も急冷応力が支配的となって決定されることを明らかにした。
- (5) TC 積層中に生じる引張急冷応力は、マイクロクラック発生の結果として BC よりも低くなることが分かった。

参考文献

- [4-1] J.A. Thompson, J. Matejcek and T.W. Clyne, Modelling and neutron diffraction measurement of stresses in sprayed TBCs, *Superalloys 2000*, Eds. T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman, K.A. Green, M. McLean, S. Oison, J.J. Schirra, 2000, TMS, p 639-647.
- [4-2] K. Suzuki, S. Machiya, K. Tanaka and Y. Sakaida, X-ray elastic constants and residual stress distributions of zirconia thermal barrier coating, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2001, **67**(655), p 417-423.
- [4-3] V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer and D. Stöver, Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **120-121**, p 103-111.
- [4-4] O. Kesler, J. Matejcek, S. Sampath, S. Suresh, T. G. Herold, P.C. Brand and H.J. Prask, Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings, *Mater. Sci. Eng., A*, 1998, **257**, p 215-224.
- [4-5] C.M. Weyant, J. Almer and K.T. Faber, Through-thickness determination of phase composition and residual stresses in thermal barrier coatings using high-energy X-rays, *Acta Mater.*, 2010, **58**, p.943-951.
- [4-6] H. Waki and A. Kobayashi, Residual stress characteristics of plasma sprayed CoNiCrAlY coatings by X-ray diffraction, *Key Eng. Mater.*, 2007, **353-358**, p 495-498.
- [4-7] H. Waki, K. Ogura, I. Nishikawa and Y. Kashihara, Residual Stress Measurement of Plasma-Sprayed Coatings, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2002, **68**(673), p 98-104.
- [4-8] D.J. Greving, E.F. Rybicki and J.R. Shadley, Through-thickness residual stress evaluations for several industrial thermal spray coatings using a modified layer-removal method, *J. Therm. Spray Technol.*, 1994, **3**(4), p 379-388.

- [4-9] M. Arai, E. Wada and K. Kishimoto, Residual stress analysis of ceramic thermal barrier coatings based on thermal spray process, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, 2007, **1**(10), p 1251-1261.
- [4-10] Y. C. Tsui and T.W. Clyne, An Analytical Model for Predicting Residual Stresses in Progressively Deposited Coatings Part1: Planar Geometry, *Thin Solid Films*, 1997, **306**, p 23-33
- [4-11] J. Matejcek and S. Sampath, In Situ Measurement of Residual Stresses and Elastic Moduli in Thermal Sprayed Coatings Part 1: Apparatus and Analysis, *Acta Mater.*, 2003, **51**, p 863-872
- [4-12] G.G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proc. R. Soc. London, A*, 1909, **82**, p. 172-175.
- [4-13] A. Mézin, Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, p 5259-5267.
- [4-14] Y. Itoh, M. Saitoh and M. Tamura, Residual stress characteristics of high-velocity oxygen-fuel coatings, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 1997, **63**(613), p.1979-1985.
- [4-15] S. Kuroda, Y. Tashiro and T. Fukushima, Modeling and measurement of stress evolution in FGM coatings during fabrication by thermal spray, *Functionally Graded Materials 1996*, Eds. I. Shiota, Y. Miyamoto, 1997, Elsevier, p 59-64.
- [4-16] X.C. Zhang, B.S. Xu, H.D. Wang, Y.X. Wu and Y. Jiang, Underlying mechanisms of the stress generation in surface coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**, p 6715-6718.
- [4-17] C.A. Klein, How accurate are Stoney's equation and recent modifications, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(9), p 5487-5489.
- [4-18] M. Nakamura, K. Miura, T. Matsuoka and T. Hirayama, Effects of Deposition Conditions on Residual Stress in DLC Films Prepared by UBM Sputtering, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 2008, **57**(5), p 488-494.

- [4-19] Y. Song, X. Zhuan, T.J. Wang and X. Chen, Evolution of thermal stress in a coating/substrate system during the cooling process of fabrication, *Mech. Mater.*, 2014, **74**, p 26-40.
- [4-20] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, H. C. Back and J. Gibmeier, Investigations on the initial stress evolution during atmospheric plasma spraying of YSZ by in situ curvature measurement, *J. Therm. Spray Technol.*, 2016, **25**(4), p 672-683.
- [4-21] S. Kuroda, T. Dendo and S. Kitahara, Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, **4**(1), p 75-84.
- [4-22] X. Zhang, M. Watanabe and S. Kuroda, Effects of processing conditions on the mechanical properties and deformation behaviors of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Evaluation of residual stresses and mechanical properties of thermal barrier coatings on the basis of in situ curvature measurement under a wide range of spray parameters, *Acta Mater.*, 2013, **61**, p1037-1047.
- [4-23] Y. Itoh, A. Tanaka, K. Saitoh and R. Takaku, Measurement method for inherent strain of coated member with high accuracy, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2004, **70**(698), p 1399-1404.
- [4-24] H. Waki, A. Oikawa, M. Kato, S. Takahashi, Y. Kojima, and F. Ono, Evaluation of the Accuracy of Young's moduli of Thermal Barrier Coatings Determined on the Basis of Composite Beam Theory, *J. Therm. Spray Technol.*, 2014, **23**(8), p 1291-1301
- [4-25] Haynes International, Inc., HASTELLOY X ALLOY (1997), p 10.
- [4-26] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 耐熱コーティングの特性評価試験方法に関する標準化調査研究成果報告書, p 55
- [4-27] T.J., Patterson, Effects of international oxidation on thermo-mechanical properties of atmospheric plasma sprayed conical coatings, B.S. University of Central Florida (2005), Ph. D. thesis, p 37.

- [4-28] Q. H. Yu, Z. L. Zhu, Y. X. Guang, Measurement of Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coatings, *Chinese Journal of Aeronautics*, 2005, **18**(2), p 180-184
- [4-29] 財団法人電力中央研究所, ガスタービン用コーティング層の熱特性 (第1報), 1998, **W97017**, p 11
- [4-30] A. Brenner and S. Senderoff, Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1949, **42**, p 105-123
- [4-31] M. Nakamura, K. Miura, T. Matsuoka and T. Hirayama, Effects of Deposition Conditions on Residual Stress in DLC Films Prepared by UBM Sputtering, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 2008, **57**(5), p 488-494.
- [4-32] T. Hayase, H. Waki, and Y. Hasebe, Evaluation Method of the Residual Stresses in Thermal Barrier Coating System Based on the Curvature of the Three-Layered Specimen, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 2017, **66**(2), p 150-157.
- [4-33] K. Ito, H. Kuriki, M. Watanabe, S. Kuroda and M. Enoki, Detection of AE events due to cracks in TBC during spraying process, *Materials Transactions*, 2012, **53**(4), p 671-675.

第5章

曲率法を用いた遮熱コーティングの残留応力に及ぼす 高温曝露の影響評価

5-1 緒言

TBCの高温曝露中の残留応力形成メカニズムは、高機能TBCの設計上重要である。高温曝露されたTBCの残留応力評価では、主に応力解放法とX線回折法が使われる。しかし、応力解放法は応力評価に破壊を伴うため、残留応力に及ぼす高温曝露の影響の系統的な評価には多数の試験片が必要である。また、X線回折法は、同一試験片から系統的な応力変化を評価することができるが、溶射皮膜では応力評価に必要なX線弾性定数が不明である。曲率法は、as-spray材の残留応力評価では幅広く用いられているが、高温曝露されたTBCへ適用された報告はほとんどない[5-1]。その理由の一つとして、一般的に用いられるStoneyの式[5-2]やBrenner, Senderoffの式[5-3]では基材の変形が近似されており、高精度な応力評価ができなかったことが挙げられる。また、各層の変形を厳密化した二層モデルも提案されている[5-4], [5-5]が、三層のTBCシステムには適用できなかった。このように、TBCシステムの残留応力を評価可能な三層モデルは提案されておらず、TBCの高温曝露温度・時間の系統的な残留応力変化はほとんど報告されていなかった。さらに、残留応力形成メカニズムも未解明であった。これは、高温曝露中のBC層のクリープ特性の報告がこれまで2件[5-6], [5-10]しかなく、詳細なクリープ特性が不明であったためである。

本章の目的は、高温曝露時中の皮膜応力変化メカニズムを解明することである。そのために、第4章で提案したTBCの残留応力を曲率変化から評価する三層モデルを適用する。その手法を用いて、600-1000℃で高温曝露されたTCとBCの時間依存残留応力変化を評価する。次に、高温曝露前後の常温の二層材曲率変化からBCのクリープ特性を評価するモデルを提案する。そのモデルで得られたBCクリープ特性を用いたFEAにより、各皮膜内の残留応力形成メカニズムを評価する。

5-2 実験方法

5-2-1 試験片

本章では、基材にNi基超合金 (Inconel alloy HX) を使用した。幅 b は 10 mm, 基材厚さ h_s は 2 mm とし, 基材長さ L は 110 mm とした。ブラスト後, BC, TC を APS で被覆した。溶射材料, 成膜条件は Table 3-1 と同様である。皮膜被覆後, 試験片を長さ 70 mm となるように切断した。試験片側面に付着した皮膜は研磨により除去した。試験片各層の膜厚を Table 5-1 に示す。基材幅と厚さはマイクロメータで測定した。各層の厚さは, 試験片断面の走査型電子顕微鏡 (field-emission SEM, JEOL JSM-7001F) 画像を解析し測定した。

600, 800, 1000 °C の高温曝露を電気炉で行った。昇温速度は 8 °C/min とし, 最大温度で保持し, 1, 2, 5, 10, 30, 50, 75 h の各時間で保持を中断し, 常温まで炉冷した。その後, 曲率と X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 応力を常温で測定した。曲率は, 4-4-2 節と同様の手法で, 式(4-26)を用いて計測した。評価に必要な常温のヤング率とポアソン比は第3章で求めたものを使用した。代表的な常温の弾性係数を Table 5-2 に示す。Table 5-2 より, 高温曝露によりヤング率とポアソン比が上昇している。この際, Fig. 3-1 から, TC, BC で皮膜が高温曝露により損傷せず, 焼結のみが生じていることを確認できる。これらの弾性係数を本章の残留応力評価に用いた。したがって, これらの弾性係数を入力することにより, 焼結の影響が残留応力に反映される。

これらの高温曝露と常温における各パラメータ (曲率, 弾性係数, XRD 応力) の測定を, 合計の保持時間が 75 h に到達するまで, 7 サイクルで繰り返した。また, 比較のため, 1 サイクルで 75 h 保持する高温曝露を別途実施した。

Table 5-1 試験片各層のみかけの厚さ (mm)

	Substrate	BC	TC
BC System	2	0.15	—
TBC System	2	0.15	0.5

Table 5-2 FEA および曲率法の入力値.

	Temperature, °C	Substrate			BC				TC		
		E_s , GPa	ν_s	α_s , 10 ⁻⁶ /K	E_b , GPa	ν_b	α_b , 10 ⁻⁶ /K	σ_y , MPa [5-6]	E_c , GPa	ν_c	α_c , 10 ⁻⁶ /K
As-sprayed (heating)	30	192	0.31	14.3	108	0.21	14.0	450	34	0.09	10.8
	200	183	↓	15.6	102	↓	14.8	431	25	↓	11.1
	400	171		16.6	112		14.2	408	8		11.7
	600	157		19.2	131		8.7	385	11		11.8
	800	142		19.8	128		9.2	28	11		11.9
	1000	127		20.2	97		5.2	28	11		11.5
Exposed at 600 °C, 1 h (cooling)	30	↓	↓	↓	160	0.26	13.2	↓	↓	↓	10.6
	200				154	↓	14.6				11.1
	400				148		15.8				11.6
	600				131		18.0				11.7
Exposed at 800 °C, 1 h (cooling)	30	↓	↓	↓	179	↓	↓	↓	41	0.12	↓
	200				172				31	↓	
	400				165				19		
	600				146				15		
	800				128		22.7		11		12.0
Exposed at 800 °C, 10 h (cooling)	30	↓	↓	↓	185	↓	↓	↓	42	↓	↓
	200				178				32		
	300										
	400				170				20		
	600				151				15		
	800				132				12		
Exposed at 1000 °C, 1 h (cooling)	30	↓	↓	↓	190	↓	↓	↓	54	0.15	↓
	200				183				41	↓	
	400				175				26		
	600				155				20		
	800				135				15		
	1000				97		16.8		11		12.1

5-2-2 評価方法

第4章で提案した、as-spray 三層材の皮膜残留応力を評価する弾性モデルを高温曝露材に適用した。すなわち、同一曝露を施した三層材と二層材の曲率差から、TCの残留応力を評価する。本モデルでは、二層と三層材の曲率差 $\kappa_c - \kappa_b$ はTCおよびそのバランスにより下層（BC、基材）に生じる応力でのみ生じたと仮定する。また、評価対象のTCの応力は、下層の応力分布が二層材と同じ場合、二層材の曲率を引くことで評価可能である。同様に、BCの残留応力も二層材の曲率 κ_b から単体の曲率 κ_s を引くことで求められる。

なお、 κ_s 、 κ_b 、 κ_c は、各試験片の初期曲率が異なるため、直接比較できない。そのため、高温曝露後の各試験片の曲率は、as-spray材の曲率に別途用意した試験片の曲率を加えることで評価した。

5-2-3 X線応力評価法

XRD (cos α 法[5-7]) を用いて, TC, BC 表面の長手方向の残留応力を常温で測定した. この際, Cr-K α 管球を用い, パルステック工業, μ -X360 で測定した. 評価に用いた X 線弾性定数と測定条件を Table 5-3 に示す. 各試験片で異なる位置の 5 点の平均応力を測定した.

Table 5-3 XRD 法における X 線照射条件と X 線弾性定数.

	BC [5-8]	TC [5-9]
Radiation	Cr-K α	
Diffraction angle (°)	129.35	153.82
X-ray Young's modulus (GPa)	223	143
X-ray Poisson's ratio	0.267	0.267

5-2-4 FEA 条件

二次元 FEA (2D-FEA) を用いて BC 層のクリープ特性の評価、残留応力形成メカニズムの評価を行った。Table 5-2 に入力した as-spray 材、高温曝露材の時間・温度依存入力値を示している。基材の温度依存ヤング率は共振法により求めた値をもとに仮定した。BC のヤング率は as-spray 材、および 1000 °C 2h 曝露材から共振法により実測した値を用いて評価した。TC のヤング率は、熱サイクル中に実測した曲率変化を再現するように仮定した。As-spray 材と高温曝露材の弾性係数を区別して入力することにより、焼結の影響は応力に反映されていると考えられる。ここで、高温曝露中の応力は、等二軸応力状態であるため、等二軸ヤング率($E' = E/(1-\nu)$)を計算に入力した。BC は弾塑性変形を仮定した。BC の降伏応力は文献値[5-6]を用い、その値を Table 5-2 に示している。BC の接線係数は各温度のヤング率の十分の一を仮定した。BC クリープ特性は、5-2-5 節で評価したものを入力した。

計算に入力した瞬間の CTE も Table 5-2 に示している。基材の CTE は、1000 °C、2h 熱処理を施した基材単体の 1100 °C 熱サイクルから実測した値である。各皮膜の as-spray 材の CTE は 1100 °C までの熱サイクルのうち、1 回目の加熱中に測定した値であり、高温曝露材の値は 2 回目以降の 1100 °C 熱サイクルから測定したものである。Table 5-2 より、BC as-spray 材の CTE は 600 °C 以上で焼結により大きく低下している。したがって、弾性係数と同様に焼結の影響は CTE にも反映されている。なお、本章で得た TC の線膨張係数は高温曝露による変化は見られなかった。

2D-FEA は FEA ソフトウェア(ANSYS 12.0)を用いて行い、8 節点四角形要素を用いた。各層で、膜厚を四分割するように要素を分割した。長手方向の要素外罫線長さは 0.5 mm とした。また、モデルは簡単のため 1/2 モデルを作成した。また、1/2 モデルの長手方向長さを 5 mm (フルモデル換算で 10 mm) とした。この際、モデル長さを実際の試験片長さが異なることによる曲率・応力変化への影響がないことを確認している。また、入力値について、加熱・冷却中の物性が異なっているが、ANSYS では同一温度に複数の物性を入力できない。そのため、Fig. 5-1 に示すように、加熱過程を、温度変化を正負反転させた冷却過程として解析した。加熱過程では as-spray 材、保持・冷却過程では高温曝露材の物性を入力した。加熱過程では線膨張係数を正負反転させて入力した。応力履歴は時刻歴応答解析を用いて評価した。この際、実時間スケールでは ANSYS の計算時間が長くなるため、ANSYS 上で入力する時間を実際の時間スケールの $1/(3600 \times 10^{10})$ とし、入力するクリープ

特性は 3600×10^{10} 倍した。この時短したクリープ特性から得た応力-ひずみ関係を元の時間スケールに戻したものが、実時間スケールのクリープ特性から得た応力-ひずみ関係と一致することを、BC 単体材料を用いた FEA によって別途確認している。

TC, BC の応力履歴の評価手順は以下の通りである。まず、5-2-5 節に示す手法で BC クリープ特性を評価した。次に、得られたクリープ特性を用いて、600-1000 °C 熱サイクル中における、加熱中、保持中、冷却中の応力を評価した。

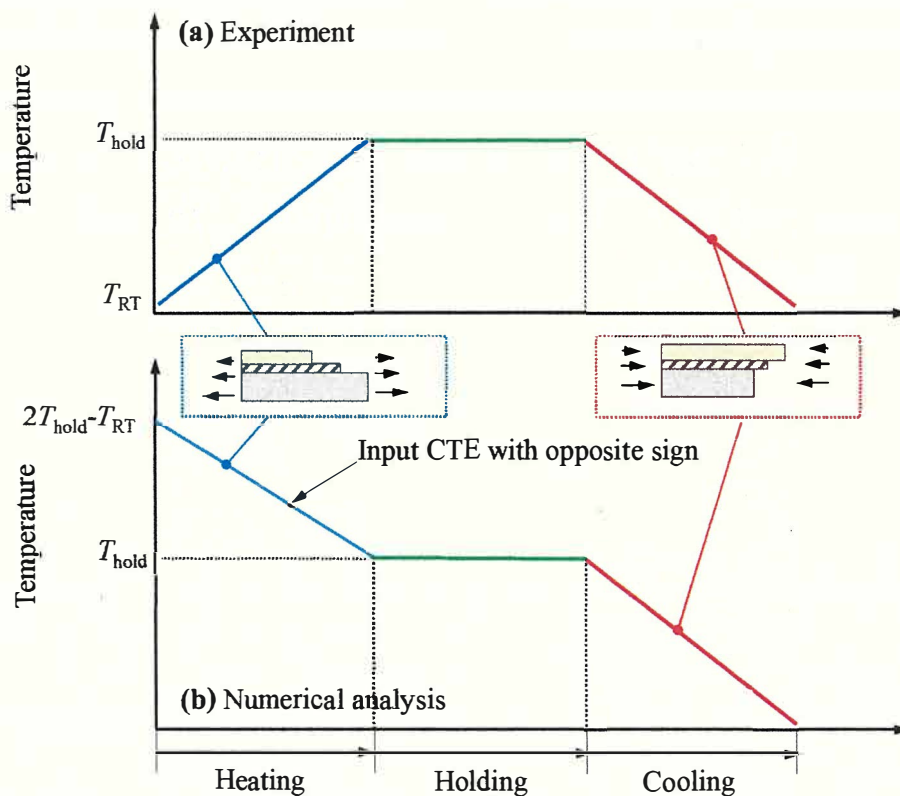


Fig. 5-1 数値解析の概略図。本研究の数値解析では、同一の温度に複数の物性値を入力できない。そのため、加熱過程を、温度変化を正負反転させた冷却過程として解析とした。この際、加熱過程では線膨張係数を正負反転させて入力した。

5-2-5 BC クリープ特性評価方法

BC のクリープはノートン則に基づいて定義し、クリープひずみは $\varepsilon = A\sigma^n$ として定義した。ここで、クリープ特性は温度依存を仮定した。さらに、クリープパラメータ A は 500°C 以上で生じると仮定し、BC システム試験片の常温の 1 h 熱サイクルによる曲率変化を再現するように評価した。BC システム試験片、TBC システム試験片の初期曲率は実験的に測定した各試験片の曲率を再現するように決定した。ここで、本研究の A は一次クリープを含む値であり、各熱処理温度別に評価を行った。すなわち、 $600, 800^\circ\text{C}$ の各熱サイクルの曲率変化から、 $600, 800^\circ\text{C}$ における A 値をそれぞれ求めた。各温度間のクリープ特性は線形補完した。 1000°C のクリープ特性は、5-3-3 節で後述するように求めることができなかったため、 $4.2 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-n}$ を仮定した。指数 n は文献値[5-10]を用い、7.9 を仮定した。このように、BC クリープ特性を求めた。

5-3 結果および考察

5-3-1 たわみ曲線

Figure 5-2 に常温で測定した典型的な TBC システム試験片, BC システム試験片, ブラスト基材の as-spray 材, 800 °C 2h 曝露材のたわみ曲線を示す. ここで, as-spray 材, 高温曝露材のいずれにおいても, ブラスト面および皮膜は凸面となっている. As-spray 材では, 基材のたわみは BC 被覆により緩くなっているが, TC 被覆による曲率変化はほとんどない. このことから, BC の残留応力は高い引張であり, TC の残留応力はほぼゼロであることを示唆している. 高温曝露材の場合は, 基材のたわみは高温曝露により小さくなる. また, BC システム材のたわみは基材よりも大きく, TBC システム材と BC システム材のたわみ差は小さい. このことは, BC の応力が低い圧縮であり, TC の応力がほぼゼロであることを示唆している.

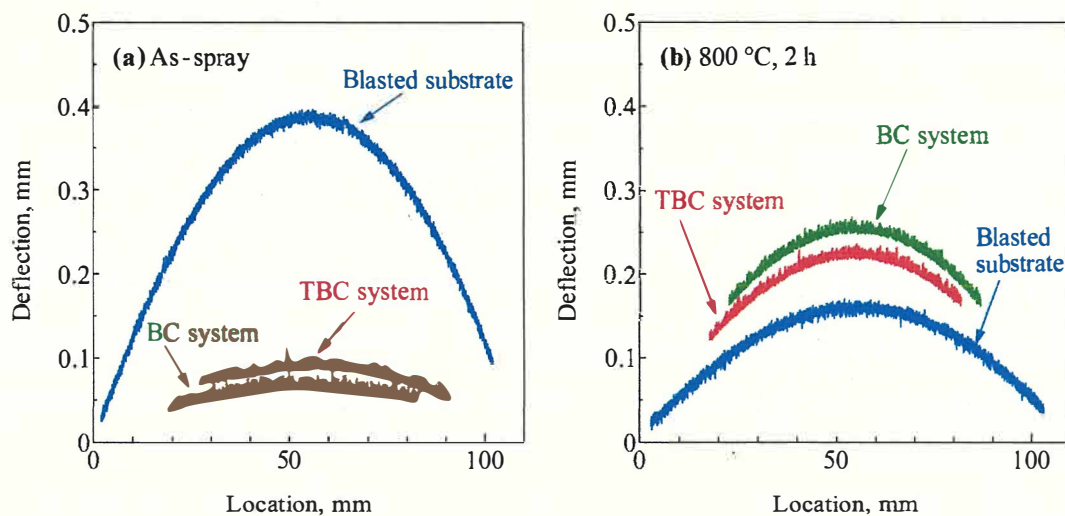


Fig. 5-2 (a) as-spray 材, および (b) 800 °C 2h 曝露材のたわみ曲線. As-spray 材, 高温曝露材とともにブラスト層, 皮膜は凸面である.

5-3-2 高温曝露による BC の残留応力変化

高温曝露によるブラスト材の曲率変化を Fig. 5-3 (a)に示す。縦軸は保持時間の平方根を示す。また、平方根をとる前の保持時間も示している。ブラスト材の曲率は高温曝露によりゼロに近づいており、より高い曝露温度になるほど曲率がゼロに近づいている。また、曲率変化は短時間 (1 h) の高温曝露で顕著であり、以降の変化は小さい。曲率変化はブラスト層のクリープにより説明できる[5-11]。

BC 応力による曲率変化、すなわち BC システム材の曲率(κ_b)とブラスト基材の曲率(κ_s)の差を実線で Fig. 5-3(b)に示す。BC システム試験片の曲率(κ_b)も破線で示している。高温曝露により BC システム試験片の曲率が低くなっている。一方、1000 °C 曝露材の κ_b 生データの変化は他の温度と異なっている。すなわち、保持時間の増加によって減少し続ける。この傾向は、1 サイクルおよび7 サイクルのいずれの場合でも得られる。5-3-4 節で後述するが、この場合、曲率法で BC 残留応力は評価できなかったため、本研究では 1000 °C の試験片を評価していない。そのため、600 °C、800 °C で高温曝露した BC システム試験片の曲率変化を議論する。600 °C、800 °C とも同様の変化を示し、曲率変化は最初の高温曝露で大きく下がり、以降の変化は小さい。より高い温度の高温曝露では、曲率変化 $\kappa_b - \kappa_s$ はより大きくなる。

Fig. 5-4 に、曲率法及び XRD 法により評価された常温の BC 残留応力履歴を示す。グラフの縦軸は保持時間の平方根、および平方根を取る前の時間を示している。残留応力は、高温曝露により引張から圧縮となる。より高い曝露時間で残留応力はより低くなる。残留応力は短時間 (1 h) の高温曝露で大きく下がり、より長い時間では変化は小さい。XRD の結果は曲率法と一致しており、曲率法の妥当性が確認できる。BC の応力が高温曝露により圧縮となる事は既に報告されている[5-12], [5-13]。このように、曲率法により BC の応力を適切に評価できることがわかる。

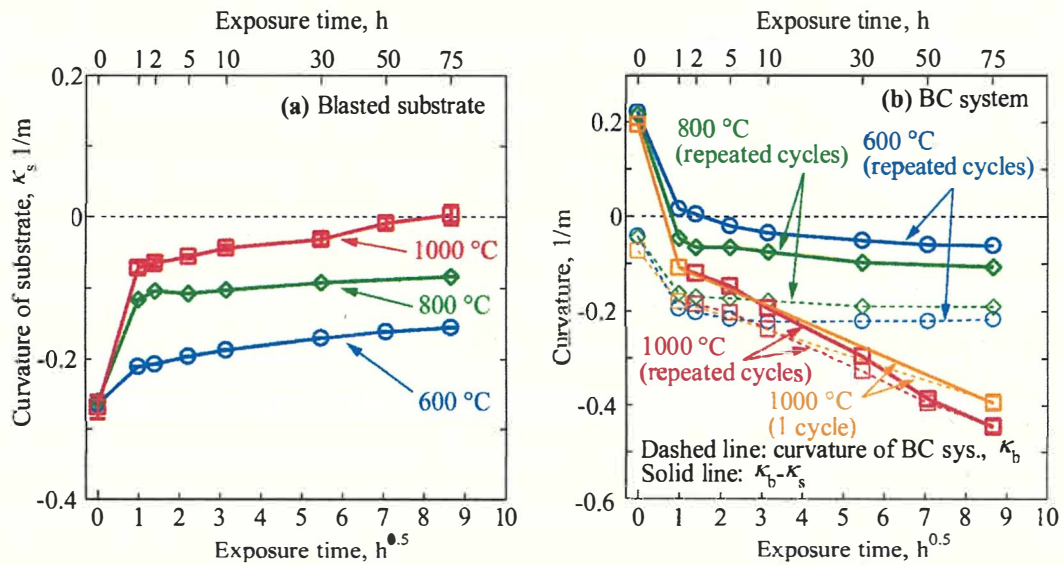


Fig. 5-3 (a) ブラスト基材, および(b) BCシステム試験片の温度・時間依存曲率履歴. ブラスト基材の曲率は高温曝露でゼロに近づく. 一方, BCシステム試験片の曲率は高温曝露で低下する.

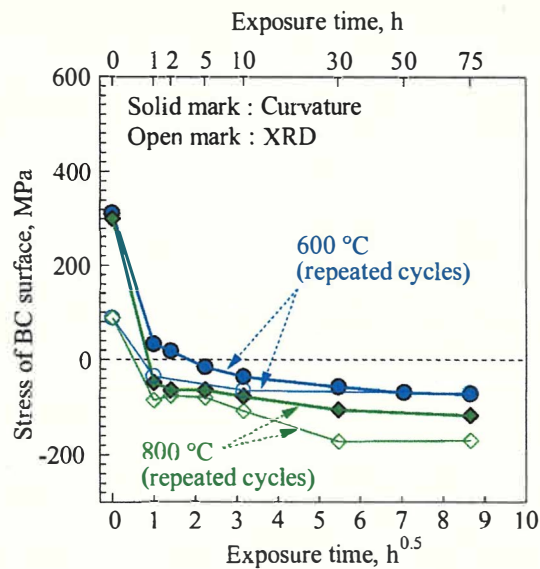


Fig. 5-4 曲率法と X 線法により常温で評価された BC 表面の曝露温度・時間依存残留応力. 残留応力は短時間(1 h)で引張から圧縮に変化し, その後の減少は小さい.

5-3-3 BCクリープ特性

二次元FEA (2D-FEA) を用いて、5-2-5節に示した手法でBC層のクリープ特性を評価した。評価したAPS as-sprayed BCのクリープ特性をTable 5-4に示す。HVOF CoNiCrAlY 1100 °C, 2h 曝露材の、750 °C 保持中の報告値[5-10]も示している。800 °C のクリープパラメータ A は600 °C より高くなっている。これは、高い温度でクリープひずみ速度が速くなることを意味しており、合理的な結果である。また、800 °C で評価した値は、750 °C の文献値とおおむね一致しており、妥当性が確認できる。さらに、このクリープ特性を用いたFEAによる800 °C 10h 曝露材の応力は、曲率法による実験結果と対応しており、時間依存も妥当な値を得ていることを確認した[5-14]。このように、温度・時間依存を含むクリープ特性を評価することができた。なお、1000 °C のクリープ特性は求めることができなかった。これは、1000 °C では本手法で考慮していない基材降伏による曲率変化を含んでおり、BCクリープの変化のみで曲率変化を再現することができなかったためである。そのため、1000 °C のクリープ特性は仮定値である。

Table 5-4 提案法により評価したBCクリープ特性

Temperature, °C	$A, s^{-1}MPa^{-n}$	n
600	1.7×10^{-24}	7.9
800	1.5×10^{-21}	↓
1000	4.2×10^{-16}	
750	6.0×10^{-20} [5-10]	7.9 [5-10]

5-3-4 BC 残留応力形成機構

FEA を用いて、BC の応力形成機構を評価した。Figure 5-5 に、1 h 曝露による as-sprayed BC システム試験片の BC 膜厚方向中央の応力を示している。常温で曲率法により評価した実験結果も示している。800 °C 以下における BC 応力の応力形成メカニズムは BC の応力解放で説明できる[5-13]。すなわち、加熱中に BC 応力がクリープと降伏により解放され、保持中にも BC 応力はクリープにより解放される。その後、冷却中に圧縮の残留応力が発生する。より高い曝露温度でより低い残留応力が発生する。最終的な残留応力の時間依存も小さかった[5-14]。この結果は、Fig. 5-4 に示す温度・時間依存と対応していた。これが BC の残留応力形成メカニズムである。

なお、1000 °C の FEA の結果は実験結果と異なっていた[5-14]。この差は圧延加工とブラスト処理で生じた基材残留応力のクリープによる解放のされ方が、ブラスト基材と BC システム試験片で異なることで説明できる。本研究で用いた基材は圧延材であり、両表面に圧縮残留応力が生じている。実際に、X 線法により、as-recieve 材の二つの基材表面でそれぞれ 304 MPa, -201 MPa, 高温曝露材では二つの基材表面でそれぞれ 197 MPa, -136 MPa の残留応力が生じていることを確認している (Fig. 5-6(a))。ブラスト試験片では、圧延時に生じた基材の反りを相殺するため圧縮応力が低い面にブラスト処理を施しており、ブラスト面の圧縮応力が未加工面の応力より大きくなると考えられる (Fig. 5-6(b))。As-recieve 材のブラスト面残留応力は結晶性の問題で評価できなかったが、未加工面で 359 MPa の X 線残留応力が生じており、ブラスト面で高い圧縮応力が生じていることが示唆される。さらに、高温曝露材ではブラスト面で約 245 MPa (ブラスト・圧延の影響含む)、未加工面で 173 MPa の X 線残留応力が生じ、ブラスト面の応力が高い事を確認している。このような応力分布を持つブラスト試験片について、熱サイクル中では、ブラスト面がクリープする。この際、ブラスト未加工面の応力は弾性的に減少するので、曲率が正の向きに塑性的に変化する。

一方、as-spray の BC システム試験片の基材では、ブラスト層で圧延加工、ブラスト処理、BC 被覆により生じた残留応力は皮膜積層中の熱で解放され、ブラスト層応力 (as-spray 材で 245 MPa) よりブラスト未加工面応力 (as-spray 材で 301 MPa, X 線法で実測) の方が大きくなる (Fig. 5-6(c))。ここで、BC システム試験片のブラスト層応力 (-245 MPa) について、as-spray 材の値は曝露したブラスト試験片のブラスト面の応力と同一と仮定したものである。溶射の熱が加わった後 (応力解放後) のブラスト層応力が未加工面より低くなることについて

では、溶射中は基材内に温度勾配が生じブラスト面側が高温となり、ブラスト面の応力解放量のみ大きくなったことが原因と考えられる。ただし、実際には曝露温度より溶射温度が低いためブラスト層応力は仮定値より少し大きくなると考えられる。熱サイクル中において、BCシステム試験片では熱応力が加わるが、FEAにより評価した熱応力分布はブラスト層で引張(+78 MPa)、ブラスト未加工面で圧縮(-41 MPa)となっており、熱応力が加わっても基材内の応力の大小関係は変化しない。そのため、高温でもブラスト未加工面の圧縮応力が大きく、ブラスト未加工面がクリープする。この際、ブラスト層の応力は弾性的に減少するので、曲率が負の向きに塑性的に変化する。

この傾向は、曝露材についても同様である。すなわち、曝露材についてもブラスト層応力(-140 MPa)よりブラスト未加工面応力(-186 MPa, X線法で測定)が大きくなっており(Fig. 5-6(c))、かつ熱応力も小さいため(ブラスト層で-26 MPa, 未加工面で+14 MPa, FEAで評価)、as-spray材と同様曲率が負の向きに変化する。ここで、曝露材のブラスト層残留応力はas-spray材の仮定値に、FEAで評価したブラスト層の1サイクル中の応力変化量を加算したものである。このブラスト層残留応力はas-spray材よりも小さくなっており、曝露材ではBCクリープでより圧縮応力が緩和されていることが分かる。以上のように、基材のクリープによるBCシステム材の曲率変化はブラスト試験片と異なる。この差は1000℃で顕著となるため、基材の変形は1000℃では κ_0 を引くことで相殺できないと考えられた。

次に、BCの応力を議論する。FEAでは、常温にてBCの弾性ひずみだけでなく塑性ひずみに基づいてひずみ差が発生する。Fig. 5-5に示すように、非弾性BCから弾性曲率モデルを用いて常温で評価した応力は非弾性FEAモデルの結果とよく一致している。Figure 5-7に、FEAにより数値解析的に評価した、800℃1h曝露材のBCシステム試験片の常温の残留応力分布を示す。曲率法により実験的に評価された結果も示している。ここで、基材応力はBC応力によってのみ生じており、ブラスト応力など、基材単独の応力変化を含んでいない。曲げ応力によるBC応力分布はほとんどない。BC応力と同様、得られたFEAの応力分布も実験結果と一致している。このことから、第4章で提案した曲率法により800℃以下の高温曝露材の残留応力を適切に評価できていることがわかる。

実際の基材は応力分布を持っており、弾性はりモデルは基材単独のクリープで反りが発生している場合は評価できないと考えられる。しかし、BCは常温で弾性的であり、かつ応力も比較的薄いBCの膜厚方向でほぼ均一に分布しているため、BCがクリープしてもBC単独では曲率変化はしない。以上のことから、本手法は基材が弾性的であり、BCが常温で弾性的であれば正確なBC応力を提供できると結論付けられる。このモデルでは、基材のブラ

スト層の非弾性的な変形は基材の曲率を引くことで相殺できる。基材の応力がブラスト試験片と同じ場合は減算は有効である。

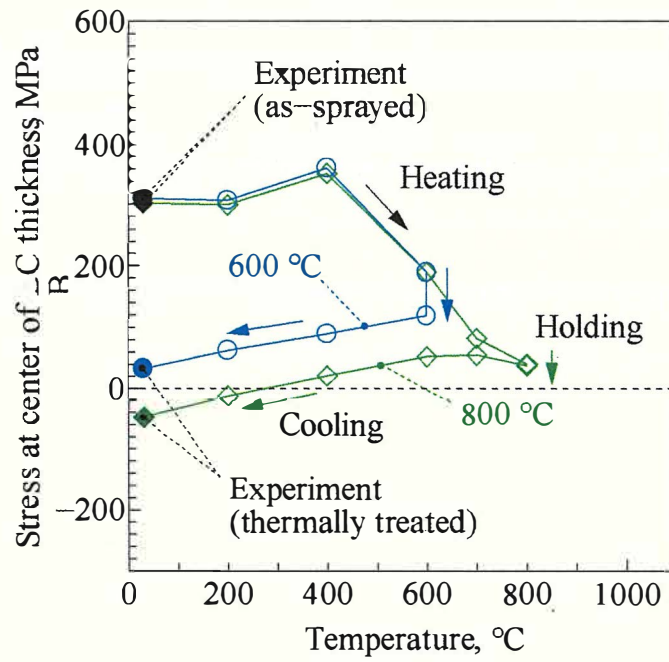


Fig. 5-5 FEA モデルで評価した 1 h 曝露 BC システム材の BC 応力変化。常温では曲率法の結果も示している。BC クリープパラメータが実測した曲率から求められる。曲率法の結果は曲率法とよく一致している。

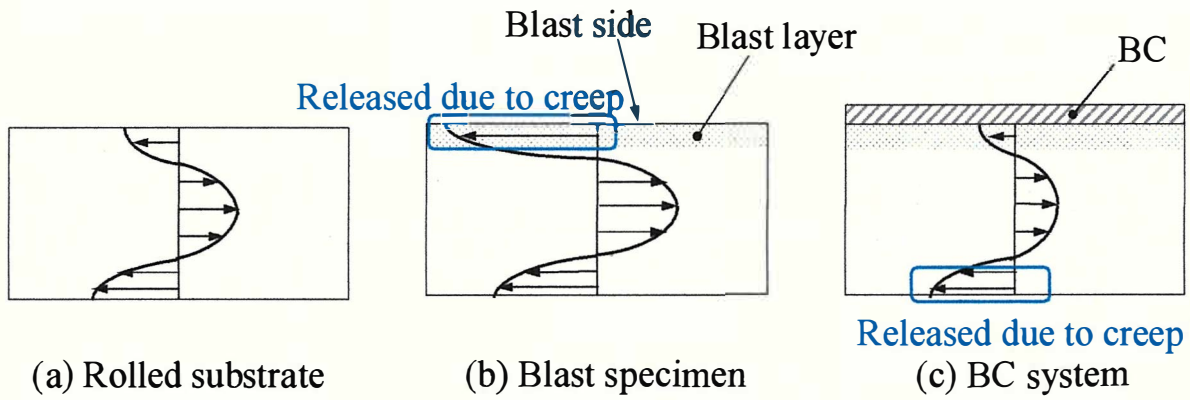


Fig. 5-6 (a)圧延基材, (b)ブラスト基材, および(c)BC システム試験片における熱サイクル前の基材内応力分布. 青線で囲んだ部分が熱サイクル中にクリープで解放される.

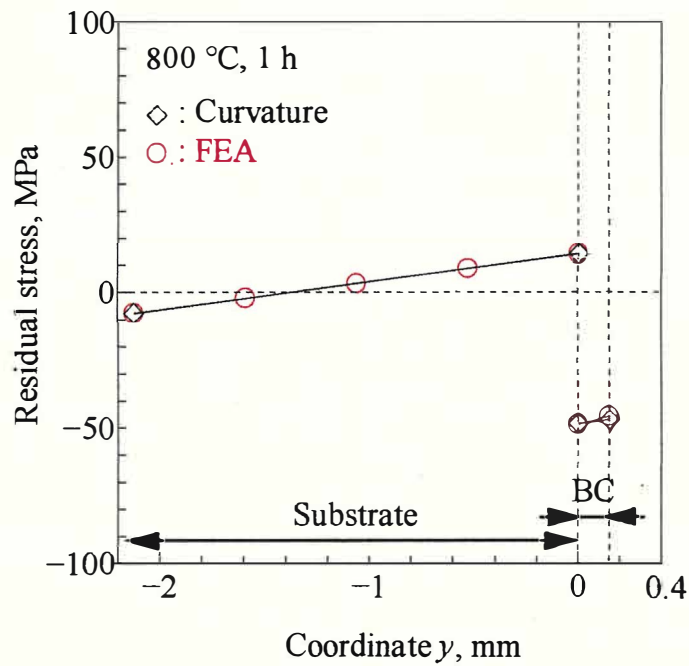


Fig. 5-7 曲率法で評価した 800 °C 1 h 曝露を施した BC システム試験片の常温の残留応力分布. FEA の結果も示している. 曲率法の結果は FEA と一致している.

5-3-5 高温曝露による TC 残留応力変化

TC 応力による曲率 κ_c - κ_b の変化を Fig. 5-8 に実線で示す。2 本の試験片と平均と標準偏差を示している。TBC システム試験片の生曲率(κ_c)も破線で示している。横軸は保持時間の平方根を示している。平方根を取らない時間も示している。1000 °C 曝露材の生 κ_c は保持時間の増加と共に下がる。一方でその後のサイクルで κ_c は上昇に転じる。この 1000 °C 複数サイクルの挙動は 5-3-6 節で議論する。本研究では、1000 °C の 1 サイクル試験片の TC 残留応力のみ評価した。次に、600, 800 °C の複数サイクル、1000 °C 1 サイクルについて議論する。曲率変化 κ_c - κ_b はほぼゼロであり、これは TC 応力がゼロであり、生曲率 κ_c は下層の応力により生じていることを示唆している。

Figure 5-9 に、曲率法及び XRD 法で評価された TC の as-spray 材、高温曝露材の表面残留応力を示す。2 本の試験片の平均値と標準偏差を示している。なお、1000 °C では 1 サイクルの結果を示している。曲率法で評価した TC 表面応力は低い引張となっており、高温曝露で変化しない。この結果は XRD 法で評価した結果と対応している。先行研究でも同様の平均応力変化が報告されている[5-13]。このように、本手法で評価対象の TC 層の応力を評価できることを示した。なお、800 °C 30 h 以降の高温曝露材では、節 5-3-6 に示す基材のクリープの影響が顕著で TC 応力が不正確となったので示していない。

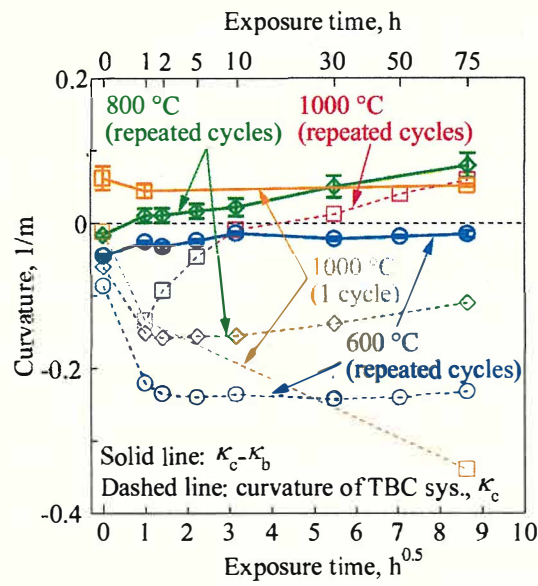


Fig. 5-8 TBC システム試験片の温度・時間依存曲率履歴. TC 内力による曲率変化 $\kappa_c - \kappa_b$ はほとんどない.

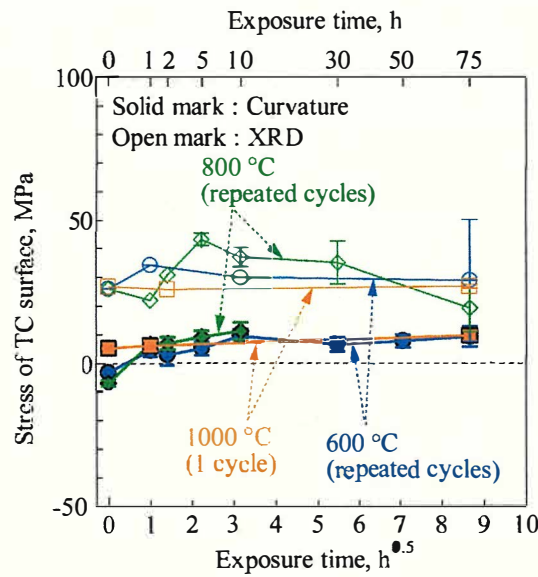


Fig. 5-9 曲率法および X 線法で評価された常温における TC 表面の曝露温度・時間依存残留応力. TC 応力は曝露によりほとんど変化しない.

5-3-6 TC 残留応力形成機構

FEA を用いて TC 残留応力の変化履歴を議論する。Figure 5-10 に、FEA により評価した熱サイクル中の TC 膜厚方向中央の応力変化を示す。また、常温で実測した応力も示している。弾性曲率法で実験的に評価した常温の評価対象の TC 応力は、Fig. 5-10 に示す FEA の結果とよく一致している。TC 応力は、加熱中に変曲しながら増加し、保持中はほとんど変化せず、冷却中に連続的に下がる。結果として、TC 応力は高温曝露の影響を受けず、温度依存も受けない。これが TC 残留応力の形成メカニズムである。

次に、TC の応力分布を議論する。Figure 5-11 に、FEA で評価した、800 °C 1h 曝露を施した典型的な TBC システム試験片の常温の残留応力分布を示す。曲率法により実験的に評価した結果も示している。ここで、基材応力はブラスト層などの基材単独の応力変化を含んでいない。TC 応力は低い引張で膜厚方向にほぼ均一に分布している。TC 応力は FEA の結果とほぼ一致している。すなわち、曲率変化 $\kappa_c - \kappa_b$ から合理的に TC 応力が評価できることを意味している。なお、下層の応力は FEA の結果と異なる。これは、TC 内力の下層への再分配が、BC が非弾性変形する FEA モデルと異なるためである。このように、本三層モデルで評価対象の TC 応力を合理的に評価できるが、下層の応力は評価できなかった。

曲率法で評価された TC 応力の評価精度について考察する。もし基材のクリープによる基材自身の曲率変化が生じていた場合、基材がひずみ分布を持っているためはりモデルでは応力評価ができない。すなわち、熱サイクル中に基材が弾性的であれば TC 応力を評価できる。このモデルでは、下層の非弾性変形は二層材の曲率を引くことで相殺できる。すなわち、下層応力が二層試験片と同じであれば有効である。TBC システム材の 1000 °C の実験結果は、FEA の結果と一致しており、正確に応力を評価できている。これは、基材残留応力のクリープによる解放のされ方が、TBC システム試験片と BC システム試験片で同一であることで説明できる。Fig. 5-12(a)に示す三層 as-spray 材のブラスト層、ブラスト未加工面の残留応力（それぞれ-245 MPa, -274 MPa）は、Fig. 5-6(c)に示す二層材のもの（それぞれ-245 MPa, -301 MPa）とほぼ対応している。ここで、未加工面の応力（-274 MPa）は X 線法による実測値である。また、三層材のブラスト層の応力（-245 MPa）は BC システム試験片と同様に曝露したブラスト試験片のブラスト面と同一の応力と仮定したものである。Fig. 5-12(a)に示すように、FEA で評価した熱サイクル中の熱応力も、加熱中の物性(as-spray 材の物性)が低く、さらに 1 サイクル目の顕著な BC クリープで応力が解放されるためほとんどゼロとなり（ブラ

スト層、未加工面とも+4 MPa)、基材内の応力の大小関係は熱サイクル中でも変化しない。このような場合、5-3-4節で述べたBCシステム試験片と同様に、曲率が負の向きに塑性的に変化する。すなわち、 κ_b を引くことで1サイクルによる非弾性変形をキャンセルできる。

一方で、Fig. 5-8に破線で示す1サイクル後の1000℃曝露材の κ_c の増加は、曝露後の高剛性皮膜を伴う一体材の変形で基材に生じる高い熱応力で説明できる。すなわち、2サイクル目以降の熱サイクル中では、Fig. 5-12(b)に示すように、BC/基材界面付近の高い圧縮の熱応力(約-56 MPa, FEAで評価)とBC/基材界面の残留応力(約-185 MPa)の和がブラスト未加工面(熱応力+46 MPa (FEAで評価), 残留応力-201 MPa (X線法で実測))より大きくなる。ここで、三層曝露材のブラスト層の残留応力はBCシステム試験片と同様にas-spray材の仮定値にFEAで評価した1サイクル中のブラスト層の応力変化量を加算したものである。曝露材のブラスト層応力はas-spray材より低下しており、TBCシステム材でもBCクリープによりブラスト層の圧縮応力が緩和していることが分かる。この場合、BC/基材界面付近の高い圧縮応力が1000℃付近でクリープにより解放される。この際、ブラスト未加工面の応力は弾性的に減少するので、TBCシステム材の曲率が正に変化する。この熱サイクルTBCシステム材の非線形的な変形は、二層材と三層材の熱応力が異なるために相殺できない。このため、1000℃熱サイクル材に曲率法は適用できない。しかし、この問題は、熱サイクル中の基材熱応力を低減する厚い基材を用いることで解消できる。

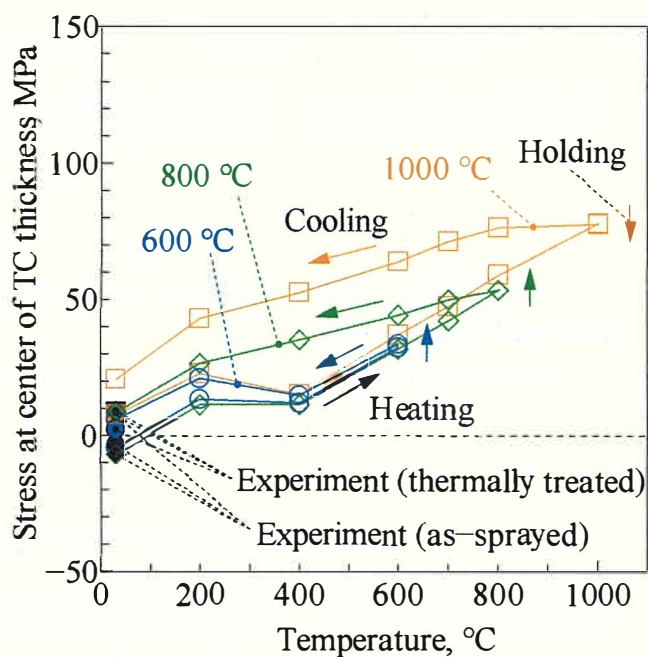


Fig. 5-10 FEA モデルで評価した典型的な TBC システム試験片における 1 h 曝露中の TC 応力変化. 曲率法で評価した常温の応力は FEA と一致している.

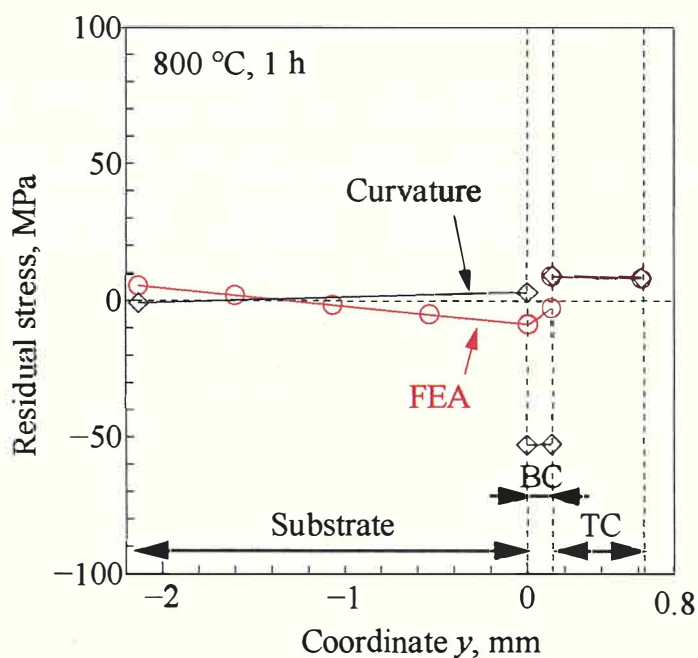


Fig. 5-11 曲率法で 800 °C 1 h 曝露を施した典型的な TBC システム試験片の常温における残留応力分布. FEA の結果も示している. TC 応力は FEA とよく一致している. 一方で下層 (BC, 基材) は BC の非弾性変形を原因として不正確である.

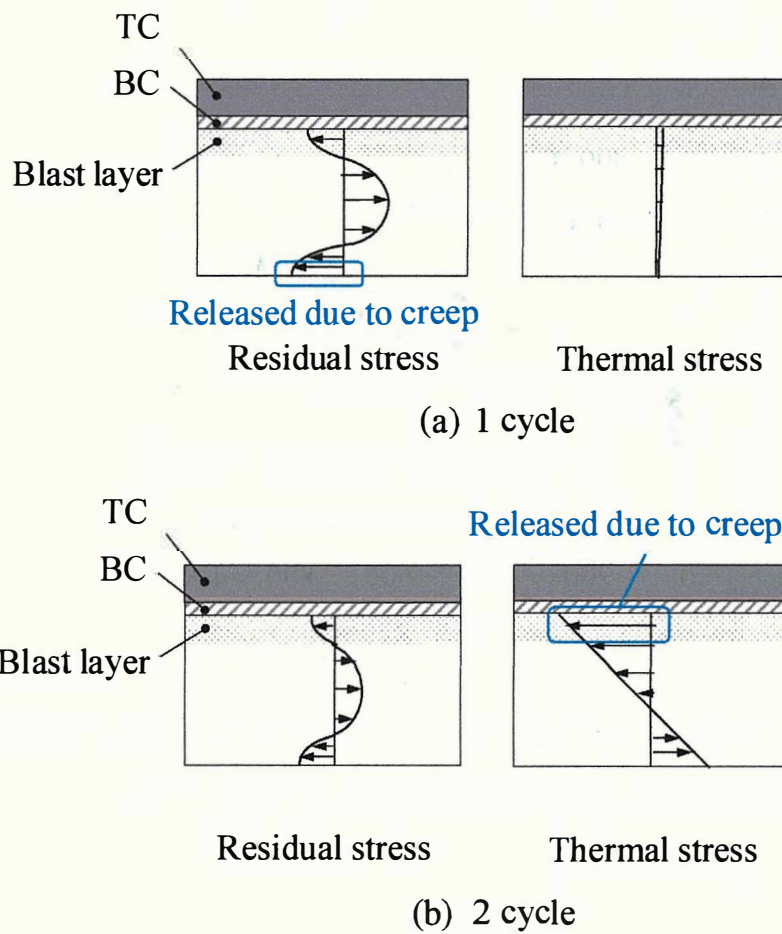


Fig. 5-12 高温中のTBCシステム試験片基材内応力分布. (a)1サイクル目の前における残留応力, およびサイクル中における熱応力. (b)2サイクル目の前における残留応力, およびサイクル中における熱応力. 青線で囲んだ部分が熱サイクル中にクリープで解放される.

5-4 結言

第 4 章で提案した曲率法を用いて、YSZ TC と CoNiCrAlY BC の残留応力に及ぼす 600-1000 °C 高温曝露の影響を検討した。さらに、BC、基材二層材の高温曝露前後の曲率変化を用いて BC のクリープ特性を評価するモデルを提案し、そのモデルにより得られた BC クリープ特性を用いた FEA により、各皮膜の残留応力形成機構を評価した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 第 4 章で提案した三層曲率モデルにより、高温曝露による複雑な残留応力変化を、温度依存物性（弾性係数、線膨張係数）を用いずに、常温の弾性係数だけで評価できた。TC の応力は下層の変形が高温曝露中に弾性的であれば評価できる。すなわち、基材の非弾性的な変形は下層の曲率を引くことで相殺できる。同様に、BC が常温で弾性的であれば、BC 応力を高精度に評価できる。
- (2) 高温曝露前後の常温の二層材曲率変化を用いて、高温中の各温度の BC のクリープ特性を逆計算で決定するモデルを構築した。そのモデルにより、温度・時間依存を含む詳細な BC 層のクリープ特性を簡便に評価できた。
- (3) 本手法で評価した BC クリープ特性を用いた FEA モデルにより、熱サイクルによる as-spray 材の複雑な応力変化を明らかにした。
- (4) BC の as-spray 材の残留応力は、高温曝露によるクリープで、引張から圧縮に変化した。また、曝露温度が高いほど高温曝露材の残留応力は低くなった。残留応力の低下は短時間（1 h）で顕著であり、以降の低下率は低かった。
- (5) 本研究では TC as-spray 材の残留応力は高温曝露により変化しなかった。この応力変化は、三層試験片と二層試験片の曲率差で合理的に説明できた。すなわち、TBC システム試験片の曲率変化は、主に下層の応力変化により生じていた。

参考文献

- [5-1] L. Yang, F. Yang, Y. Long, Y. Zhao, X. Xiong, X. Zhao, and P. Xiao, Evolution of Residual Stress in Air Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings after Isothermal Treatment, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **251**, p 98-105
- [5-2] G.G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis”, *Proc. R. Soc. London, A*, **82**, p. 172-175 (1909).
- [5-3] A. Brenner and S. Senderoff, Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1949, **42**, p 105-123
- [5-4] Y. C. Tsui and T.W. Clyne, An Analytical Model for Predicting Residual Stresses in Progressively Deposited Coatings Part1: Planar Geometry, *Thin Solid Films*, 1997, **306**, p 23-33
- [5-5] T. W. Clyne, Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effects on Interfacial Debonding, *Key Eng. Mater.*, 1996, **116-117**, p 307-330.
- [5-6] A. A. Wareszczak, J. G. Hemrick, T. P. Kirkland, and J.A. Haynes, Stress Relaxation of MCrAlY Bond Coat alloys as a Function of Temperature and Strain, *The International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, June 2-5, 1998 (Stockholm), 98-GT-403
- [5-7] K. Tanaka, X-Ray Stress Measurement by the Cos α Method Using Two-Dimensional Detector Part 1: Fundamentals of Measurements, *J. Soc. Mat. Sci., Jpn.*, 2017, **66** (7), p 470-478 (in Japanese)
- [5-8] K. Suzuki, K. Tanaka, Y. Akiniwa, M. Kawamura, K. Nishio, and H. Okado, In-Situ Stress Measurement of Bond Coatings at High Temperature by High-Energy Synchrotron X-Rays, *J. Soc. Mat. Sci., Jpn*, 2003, **52**(7), p 756-763 (in Japanese)

- [5-9] K. Suzuki, S. Machiya, K. Tanaka, and Y. Sakaida, X-Ray Study on Deformation Characteristics of Thermal Barrier Coating Films, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 2001, **67**(660), p 1325-1331 (in Japanese)
- [5-10] H. Chen, T.H. Hyde, K. T. Voisey, and D. G. McCartney, Application of Small Punch Creep Testing to a Thermally Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat, *Mater. Sci. Eng. A*, 2013, **585**, p 205-213
- [5-11] R. John, D. J. Buchanan, M. J. Caton, and S. K. Jha, Stability of Shot Peen Residual Stresses in IN 100 Subjected to Creep and Fatigue Loading, *Procedia Eng.*, 2010, **2**, p 1887-1893
- [5-12] Y. Itoh, M. Saitoh, and M. Miyazaki, Microstructure and Residual Stress of Low-Pressure Plasma-Sprayed MCrAlY Coatings, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 1995, **61**(581), p 87-92 (in Japanese)
- [5-13] C.M. Weyant, J. Almer and K.T. Faber, Through-thickness determination of phase composition and residual stresses in thermal barrier coatings using high-energy X-rays, *Acta Mater.*, **58**, p.943-951 (2010).
- [5-14] T. Hayase, H. Waki, K. Adachi, Effect of Heat Treatment on Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Studied by Bending of Three-Layered Specimen, *J. Soc. Mat. Sci., Jpn*, 2020, **69**(8), in press.

第6章 結 論

本論文では、ガスタービン用遮熱コーティング (TBC) について、TBC の様々な材料力学パラメータの評価に必要な不可欠な TBC のヤング率・ポアソン比に着目し、三層板曲げひずみに基づく TBC のヤング率・ポアソン比の高精度評価法を提案し、その手法により高温曝露が TBC のヤング率・ポアソン比に及ぼす影響を評価した。さらに、はく離やき裂の原因となり重要な材料力学パラメータである残留応力に着目し、三層板の曲率を用いた TBC の残留応力評価法を提案し、その手法により高温曝露が残留応力に及ぼす影響を評価した。得られた知見を以下のように総括する。

第2章

TBC の面内ヤング率とポアソン比を高精度に評価するため、片側に被覆した三層モデルを構築した。積層板理論の曲げモデルを三層材料に適用し、(i) 荷重と皮膜表面二軸ひずみ、(ii) 荷重と基材表面二軸ひずみ、(iii) 荷重と皮膜、基材両表面二軸ひずみをそれぞれ用いる三つの評価法を提案した。はじめに、提案する三つの手法について誤差感度解析を行い、三つの手法のうち、最も誤差に不敏感な手法を決定した。最後に、提案した評価法により TC, BC のヤング率とポアソン比を実験的に評価した。

誤差感度解析の結果、三層試験片を用いた TC のヤング率・ポアソン比評価において、手法 (i) が最も誤差に不敏感であった。また、二層試験片を用いた BC のヤング率・ポアソン比評価では、手法 (i) と (iii) がともに誤差に不敏感であった。次に、手法 (i) により実験的に評価を行った結果では、BC システム材から評価した BC のヤング率とポアソン比は、ともに BC 自立膜から評価したものとそれぞれ一致していた。TBC システム材から評価した TC のヤング率は自立膜から評価した値と一致していた。TC のポアソン比は、基材と皮膜の厚さ比が高い (皮膜の膜厚が下層に対して比較的厚い) 場合に自立膜から評価した結果と一致した。以上のように、本手法に有効性を示した。

第3章

第2章で提案された三層板曲げモデルを用い、荷重と皮膜表面二軸ひずみを用いて YSZ TC と CoNiCrAlY BC のポアソン比に及ぼす高温曝露の影響を検討した。また、その結果をヤング率の結果と比較した。

CoNiCrAlYBC のヤング率とポアソン比は 600-1000 °C の高温曝露により上昇した。曝露温度が高くなるにつれてヤング率の上昇率は高くなった。また、CoNiCrAlY の as-spray 材のヤング率とポアソン比は、最初の高温曝露 (1h) で大きく上昇し、その後の上昇量はほとんどなかった。ポアソン比とヤング率の上昇率を比較した際、ポアソン比の上昇率がヤング率より低かった。これは、BC の as-spray 材のポアソン比は元々緻密なバルク材に対して差が小さかったためと考えられた。CoNiCrAlY BC のヤング率とポアソン比は、焼結によって上昇したと考えられた。

YSZ TC のヤング率とポアソン比は 800 °C 以上の高温曝露により上昇しており、CoNiCrAlY BC よりも高い曝露温度でヤング率とポアソン比が上昇し始めることが分かった。YSZ のヤング率とポアソン比の温度依存・時間依存は CoNiCrAlYBC と同様であった。YSZ のヤング率とポアソン比を比較した結果は、CoNiCrAlYBC と同様に、バルク材と TC as-spray 材の差によりポアソン比の上昇率が低くなった。YSZ TC のヤング率とポアソン比は、焼結によって上昇したと考えられた。

最後に、YSZ と CoNiCrAlY のヤング率を、温度依存を考慮した Arrhenius の式を用いて推定した。高温曝露の影響の温度依存と時間依存を定量的に検討したところ、YSZ の時間依存は CoNiCrAlY より強かった。一方で、YSZ の温度依存は CoNiCrAlY よりも弱かった。

第4章

溶射中に試験片の曲率を測定しない簡便な方法として、Tsui, Clyne の累積プロセスモデルをベースに3層ブロックプロセスモデル式を構築し、ブラスト、BC 被覆、TC 被覆の各過程後の曲率の差から TBC システム試験片の各層の残留応力分布を評価する手法を提案した。

BC 層では高い引張応力となっていた。一方、TC では低い引張応力となっていた。これらの結果は、Stoney の薄膜応力と比較して、本手法は厳密に評価できることを示し、文献値と比較して求めた残留応力が妥当であることも確認できた。

また、積層後に常温まで冷却する時に生じる熱応力を解析的に評価するとともに、残留応力と熱応力の差で積層時の急冷応力を評価した。その結果、積層過程では、BC、TC とともに皮膜

粒子の収縮による急冷応力で引張応力が生じることを明らかにした。BC層の急冷応力は高かったが、TCの急冷応力はマイクロクラック発生の結果として低いことが分かった。冷却過程では温度差による熱応力が生じ、線膨張係数の差により、BC層ではほとんど変化がなく、TC層では圧縮方向の応力が生じることが分かった。結果として生じる残留応力は、BC、TCとも急冷応力が支配的となり決定されることが分かった。

第5章

第4章で提案した曲率法を用いて、YSZ TCとCoNiCrAlY BCの残留応力に及ぼす600-1000℃高温曝露の影響を検討したところ、高温曝露による複雑な残留応力変化を、温度依存物性（弾性係数、線膨張係数）を用いずに、常温の弾性係数だけで評価できた。TCの応力は下層の変形が高温曝露中に弾性的であれば評価できる。すなわち、基材の非弾性的な変形は下層の曲率を引くことで相殺できる。同様に、BCが常温で弾性的であれば、BC応力を高精度に評価できる。

次に、高温曝露前後の常温の二層材曲率変化を用いて、高温中の各温度のBCのクリープ特性を逆計算で決定するモデルを構築した。そのモデルにより、温度・時間依存を含む詳細なBC層のクリープ特性を簡便に評価できた。さらに、得られたBCクリープ特性を用いてFEAにより、残留応力の形成機構を検討した。構築したFEAモデルで、熱サイクルによるas-spray材の複雑な応力変化を明らかにした。BCのas-spray材の残留応力は、高温曝露によるクリープで、引張から圧縮に変化した。また、曝露温度が高いほど高温曝露材の残留応力は低くなった。残留応力の低下は短時間（1h）で顕著であり、以降の低下率は低かった。一方、本研究ではTC as-spray材の残留応力は高温曝露により変化しなかった。この応力変化は三層試験片と二層試験片の曲率差で合理的に説明できた。すなわち、TBCシステム試験片の曲率変化は、主に下層の応力変化により生じていた。

以上のように、ガスタービン用TBCについて、その様々な材料力学パラメータの評価に重要なTBCのヤング率・ポアソン比を三層板の曲げから高精度に評価する手法（第2章）、およびはく離やき裂の原因となり重要な材料力学パラメータである残留応力を三層材料の曲率から厳密に評価する評価法（第4章）をそれぞれ提案した。また、高温中の応力評価に必要なBCクリープ特性を高温曝露前後の二層材曲率変化から評価する手法を提案した。それ

第6章 結言

らの手法を用いて高温曝露 TBC のヤング率やポアソン比，残留応力に及ぼす影響を評価した（第3章，第5章）．これらの成果は，TBC 成膜時の残留応力形成機構，TBC の残留応力やヤング率・ポアソン比に及ぼす高温曝露の影響を理解するうえで重要な知見となる．さらに，提案したヤング率・ポアソン比の評価法，および応力形成機構の評価法は，セラミック被覆材一般に適用できるものであり，高機能な新しい皮膜・プロセス開発に貢献できる．

関連発表論文

学術雑誌論文（査読有）

1. 早瀬知行, 脇 裕之, 長谷部侑亮, 三層試験片の曲率に基づく遮熱コーティングシステムの残留応力評価法, 材料, Vol. 66, No. 2, pp. 150-157, (2017).
2. T. Hayase, H. Waki, Measurement of Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Based on Bending of Three-Layered Plate, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 27, issue 6, pp. 983-998 (2018).
3. T. Hayase, H. Waki, K. Adachi, Effect of Heat Treatment on Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Studied by Bending of Three-Layered Specimen, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 69, No. 8, in press (2020).
4. T. Hayase, H. Waki, K. Adachi, Residual Stress Change in Thermal Barrier Coating Due to Thermal Exposure Evaluated by Curvature Method, Journal of Thermal Spray Technology, doi:10.1007/s11666-020-01032-7, in press (2020).

国際会議論文

1. T. Hayase, H. Waki, Effect of Heat Treatment on Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thermal Barrier Coating Evaluated by Bending of Three-Layered Specimen, Proceedings of the 15th International Symposium on Functionally Graded Materials, O-71, (2018-8). (査読有)
2. T. Hayase, H. Waki, K. Adachi, T. Kuwashima, Effect of High Temperature Exposure on Residual Stress in Thermal Barrier Coating, Int. Conf. on Advanced Technology of Experimental Mechanics 2019, No.19-402, Niigata, Japan, (2019-10). (査読無)

5 国内会議発表

1. 早瀬知行, 脇 裕之, 長谷部侑亮: 試験片の曲率に基づく遮熱コーティングの残留応力形成機構の検討, 日本機械学会 2016 年度年次大会講演論文集, No. 16-1, J0470201, (2016-9).
2. 早瀬知行, 脇裕之: 三層板曲げモデルによる遮熱コーティングのヤング率およびポアソン比評価法, 日本材料学会第 66 期学術講演会論文集, pp. 55-56, (2017-5).
3. 早瀬知行, 脇裕之: 三層板曲げによる遮熱コーティングのヤング率およびポアソン比の高精度評価, 日本機械学会 2017 年度年次大会講演論文集, No.17-1, J0460205, (2017-9).
4. 船崎直人, 脇 裕之, 早瀬知行, 桑嶋孝幸: 熱サイクル中の曲率を用いた遮熱コーティングの温度依存ヤング率評価, 日本機械学会 2018 年度年次大会講演論文集, No.18-1, J0470302, (2018-9).
5. 早瀬知行, 脇 裕之, 足立寛太, 桑嶋孝幸: 遮熱コーティングの弾性および非弾性挙動に及ぼす高温曝露の影響, 日本機械学会 2019 年度年次大会講演論文集, No.19-1, J04104, (2019-9).

謝辞

本研究を遂行し、博士論文としてまとめるにあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました岩手大学 脇 裕之 教授に心より感謝申し上げます。脇先生には、5年半の長きに渡り、研究についてはもとより、学生生活に至るまで惜しみなく多くの御指導をいただきました。本研究の遂行や本論文の作成にあたり、いつも快く相談を引き受けていただき、多くのご指導、ご助言を賜りました岩手大学 足立寛太 助教に心より感謝申し上げます。また、お忙しい中、本論文の審査を引き受けていただき、有益なご助言を賜りました岩手大学 西村文仁 教授、花原和之 教授、水野雅裕 教授に心より感謝申し上げます。

試験片をご提供いただきました首都大学東京 高橋 智 准教授に心より感謝申し上げます。また、試験片の作製や本研究の実験の遂行にあたり、岩手県工業技術センター 桑嶋孝幸 博士をはじめ、同技術センターの皆様方に多くのご協力・ご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

実験装置ならびに試験片の作製にあたり、岩手大学高度試作加工センターの皆様方に多くのご協力・ご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。また、電子顕微鏡を提供していただき、多くのご協力とご助言をいただきました岩手大学研究推進機構電子顕微鏡室 佐々木邦明様に心より感謝申し上げます。

X線応力測定装置をご提供いただきましたパルステック工業様に心より感謝申し上げます。

研究全般にわたりご協力いただき、公私にわたりご助言をいただきました脇・足立研究室の長谷部侑亮様、増戸達郎君、船崎直人君、森田侑輝君、渡辺 稜君、石川春樹君、小野大輔君、野呂和貴君、ならびに先輩諸氏、同輩諸氏、後輩諸氏に心から感謝いたします。

最後に、これまで常に私を励まし、支え続けてくれた父、母、兄、そして友人たちに謝意を記し、謝辞といたします。

2020年9月

早瀬知行