傾斜機能材料の組成分布の熱応力緩和特性に及ぼす影響*

加藤真一郎^{*1}, 橋田俊之^{*2}, 高橋秀明^{*2}

Effect of Compositional Distribution Profile on the Thermal Stress Mitigating Properties in Functionally Gradient Materials

Shinichiro KATO, Toshiyuki HASHIDA and Hideaki TAKAHASHI

This paper presents some results of transient heat-transfer and thermal-stress analyses of functionally gradient materials (FGMs) subject to rapid heating. The objective of this study is to examine the effect of changing compositional distribution profiles in FGMs on the transient thermal stresses. Finite-element analysis are conducted on FGMs which possess different compositional gradients with varying mixture ratios of ZrO_2 and NiCrAlY deposited on a copper substrate. The thermal boundary conditions used for the analysis simulate the thermal load encountered in the thrust chamber of a rocket engine. A two-dimensional, axisymmetric model is used for the numerical computations, where the outer ZrO_2 surface is subject to a heat flux and the inner copper surface temperature is kept at $0^\circ C$. It is shown that the hoop and axial stress in the FGMs are compressive, and the maximum tensile stress in the radial direction is induced at the interface between the coating layer and substrate, regardless of the different compositional profiles. It is further demonstrated that the gradient composition can mitigate both the in-plane compressive stresses and interfacial radial tensile stress which are responsible for the cracking and delamination of the coating layers.

Key Words: Numerical Analysis, Finite-Element Method, Ceramics, Thermal Stress, Composite Material, Law of Mixture

1. 緒 言

傾斜機能材料の開発が、将来の宇宙航空機器への適用を目指して積極的に推進されている⁽¹⁾⁽²⁾。傾斜機能材料とは、セラミックス、金属などの複数の構成要素を用い、その空間的組成を連続的に変化、制御し、所要の性能を発現させようとするものである。

現在の研究開発のターゲットとされている適用部位は、ロケット燃焼器、スペースシャトル等のノーズコーンおよびリーディングエッジなどのいずれも高い耐熱防衛性の要求される部位であり、熱応力緩和形傾斜機能材料の開発に焦点を置く研究開発が実施されている。これらの超高温にさらされる部位では、単一の材料で所要の性能を有する部材を作成することが困難でありコーティング技術が多用されている。コーティング部材の健全性を確保するためには、まず高熱流束環境下により誘起される熱応力に耐えることが要求される。コーティング層に傾斜機能材料を適用し、発生する熱応力を緩和することができれば、従来の均質コーティング材料を超える耐熱部材を開発することができ

る。所定の部位に耐え得る傾斜機能材料を設計するためには、まず実際の熱的環境下において生じる熱応力を各部位に応じて評価しておかなければならない。

本研究では、ロケットエンジン・スラストチャンバにおける熱負荷を想定し、非定常熱応力解析を実施することにより傾斜機能材料の傾斜組成分布が熱応力緩和と機能に及ぼす影響を検討する。 ZrO_2 とNiCrAlYを構成要素とする数種の組成分布の傾斜材に対し有限要素法を用いた熱応力解析を実施し、傾斜化による熱応力緩和特性に関する検討を行う。

2. 計算方法

計算に用いたモデルは、図1のように曲率半径 R が 1 m の薄肉円筒状銅基板の外周部に ZrO_2 と NiCrAlY を構成要素とする傾斜相がコーティングされているものである。コーティング層の厚さは 0.2 mm 基盤厚さは 0.89 mm である。ロケットエンジン・スラストチャンバ部の熱的負荷を想定し、コーティング表面が $3227^\circ C$ (3500 K) の高温燃焼ガスにさらされ熱伝達により熱負荷が与えられるものとする。また、銅基板内周部は強制冷却により $0^\circ C$ (273 K) に保たれているものとする。コーティング材表面での相対熱伝達率は文献(3)を参考にして $5.0 \times 10^{-3} \text{ W/mm}^2 \cdot ^\circ C$ と

* 原稿受付 平成3年1月25日。

^{*1} 学生員, 東北大学大学院 (〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉)。^{*2} 正員, 東北大学工学部。

した。非定常熱応力解析は、汎用有限要素解析プログラム COSMOS/M を用いた。二次元軸対称要素を用い、図 2 に示すように要素分割した。コーティング層は半径方向に 32 分割してある。軸方向のモデルの長さ 0.23 mm を 10 分割してある。モデルの一端の軸方向変位を拘束して熱応力解析を実施した。

ZrO₂ と NiCrAlY からなるコーティング層の傾斜組成は次式の分布関数に従うものとする。

$$f(x) = (x/t_f)^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに $f(x)$ は NiCrAlY の体積分率であり、 x および t_f はそれぞれコーティング表面から半径方向の深さ、ならびにコーティング厚さである。 n が分布パラメータであり、これにより傾斜組成のこう配を表現する。実際の計算においては、図 3 に示すように 10 段階に組成比を変化させることにより近似した。図 3 に示した分布パラメータに加えて、ZrO₂ の均一コーティング層 ($n=\infty$) の場合の合計 6 通りの傾斜組成について計算を行った。計算に用いた ZrO₂, NiCrAlY ならびに銅の熱的および機械的物性値を表 1 に示す。ZrO₂

および NiCrAlY に関する数値はプラズマ溶射材に対するものであり文献 (3), (4), (5) を引用している。各混合組成層の物性は、球状分散層を含む多層材料に対するケルナー則⁽⁶⁾⁽⁷⁾を用い、表 1 の数値を基に推定した。なお、熱伝達率および熱膨張率についてはケルナー則を用いた推定がよい近似を与えることをプラズマ溶射材について確かめている。

3. 熱応力解析結果

前述の計算モデルを用いて求めた定常状態時のコーティング表面から深さ方向の温度分布を図 4 に示す。傾斜組成によらず、下地金属の温度上昇は小さい。ZrO₂ 均一コーティングの表面温度は約 1250°C に達し、コーティング内での温度落差はほぼ 2200°C である。組成分布パラメータ n の減少に従い、すなわち NiCrAlY のコーティング層内の総体積分率が增大するにつれてコーティング表面の到達温度ならびに温度落差が減少している。熱応力解析においては図 1 の軸方向固定端、自由端、および中央断面の各応力分布を計算した。周応力、軸応力、および半径応力は、中央と軸方向固定端で応力分布を示した。以下では、計算モ

図 1 計算に用いたモデル

図 2 計算に用いた要素分割

表 1 計算に用いた熱的および機械的物性値

	Thermal Conductivity ($\times 10^{-3}$ W/mmK)	Specific Heat (J/g $\cdot$ °C)	Density ($\times 10^{-3}$ g/mm ³)
ZrO ₂	10°C - 0.721 1079°C - 2.16 1487°C - 2.78	10°C - 0.481 1004°C - 0.870 1487°C - 0.787	5.67
NiCrAlY	10°C - 5.77 1079°C - 16.6 1487°C - 20.8	10°C - 0.410 1004°C - 0.713 1487°C - 0.794	6.98
Copper	381	0.398	8.92
	Young's Modulus (GPa)	Thermal Expansion Co. ($\times 10^{-4}$ /°C)	Poisson Ratio
ZrO ₂	$E = 45.06 - 0.0348T$; T in °C	100°C - 9.75 400°C - 10.7 800°C - 10.9 1000°C - 10.7	0.23
NiCrAlY	$E = 125.4 - 0.0148T$; T in °C	100°C - 12.5 400°C - 14.3 800°C - 15.7 1000°C - 16.6	0.23
Copper	120.0	20.0	0.343

図 3 NiCrAlY の体積分率

デルの自由端部効果のない中央断面部での応力分布を呈示する。本熱負荷条件下ではせん断応力の値は極めて小さく、考慮の対象外とする。

周方向応力の深さ方向分布の時間変化を $n=2.5$ の場合につき図5に示す。周方向応力分布は軸方向には変化がなくほぼ一様である。この図より周方向応力はコーティング層内で圧縮応力状態であり、引張応力が

図4 コーティング表面から深さ方向の温度分布

図5 $n=2.5$ の非定常熱応力分布(周方向応力)

図6 組成分布と周方向応力の関係

発生することはない。この傾向は他の n の場合についても同様であった。図6に数種の n 値に対する定常状態時における周方向の深さ方向分布を示す。この図より n の値によらずコーティング層内で圧縮であることが分かる。軸方向応力は、ほぼ周応力と同様の大きさおよび分布を有するものであった。

図7に半径方向応力の深さ方向分布の時間変化を $n=2.5$ の場合につき示し、図8に半径方向応力の定常状態時の分布を示す。コーティング表面から内部に向かうに従い引張応力となっている。引張応力のピーク値は組成分布パラメータ n によらずほぼコーティング層と下地金属材料との界面で生じている。なお、非定常状態においては引張応力のピーク位置は、時間とともに材料の板厚方向に移動し、定常時に界面となる。図8の引張応力のピーク値は n 値が小さくなるにつれて減少している。以上の計算結果から、コーティング層は面内で二軸の圧縮応力状態にあり、かつ下地金属との界面には引張りの半径方向応力が作用していることがわかる。

図7 $n=2.5$ の非定常熱応力分布(半径方向応力)

図8 組成分布と半径方向応力の関係

4. 傾斜化による熱応力緩和機能の検討

本章では、計算の熱応力分布に基づき、傾斜化による熱応力緩和機能について考察を加える。前述のように、ロケットスラストチャンバの熱的負荷条件ではコーティング層の面内は二軸の圧縮応力状態にある。一方、 ZrO_2 と NiCrAlY を構成要素とする傾斜コーティング材を用いたレーザー加熱熱衝撃試験⁽⁸⁾⁽⁹⁾により以下のような熱衝撃破壊に関する知見が得られている。基材はステンレス(SUS 304)であり、コーティングは厚み方向に対して ZrO_2 と NiCrAlY の混合比を線形的に変化させた層がプラズマ溶射により11層積層コーティングされており、 $n=1$ の傾斜層とみることができる。レーザー照射条件は1秒照射その後空冷である。熱応力解析によれば、レーザー加熱によりコーティングには面内の二軸の圧縮応力が誘起され、その分布は図6に示すものと近い。レーザー実験では、1秒加熱後の空冷時に ZrO_2 表面から垂直にき裂が進展することが示され、これは加熱時に発生する面内の高い圧縮応力により非弾性変形が生じ、空冷時に発生する引張応力により生じるものと解釈されている。したがって、加熱中に生じる圧縮応力の大きさが前述のき裂発生の駆動力の近似的尺度と考えることができる。本研究においては、このレーザー加熱実験でみられた熱衝撃破壊特性を参考にし、前章で示したコーティング表面で極めて高い圧縮状態となっている周方向応力の傾斜組成による熱応力緩和特性に関する検討を行う。 ZrO_2 コーティング表面の割れを防止する観点から、傾斜材においては表面での応力値の大きさに注目する。図9に n 値に対して ZrO_2 に発生する最大圧縮応力値がどのように変化するかを示す。図中の応力値は、加熱中に発生する最大の値を示している。同図には ZrO_2 均一材の値も加えてある。この図より最大圧縮応力値は

図9 組成分布パラメータ n と最大圧縮応力値(周方向応力)および熱流束の関係

n がおよそ1.5以下で均一材よりも低い値となっており、熱応力緩和機能を示すことがわかる。

次に、コーティング層のはく離の原因となる半径方向応力の n 値依存性を検討する。図10に母材とコーティング層の界面での引張応力値と n 値の関係を示す。界面での半径方向引張応力は、 n 値が減少するに従い小さくなる傾向がみられ、傾斜化がコーティング層のはく離抑制に有効であることがわかる。図9には、定常時の熱流束を併記してある。 n が小さく、 NiCrAlY の体積率が增大するにつれて熱流束は増大する。すなわちこのことは式(1)に従う組成分布を有する傾斜材においては同一厚さの均一コーティング材に比して、遮熱性能が低下していることを示している。今後、傾斜化による熱応力緩和の効果と、熱遮蔽性能のバランスを考慮した傾斜機能材料の設計が要求されることになろう。

5. 結 言

傾斜機能材料にロケットエンジン・スラストチャンバを想定した熱負荷を与えた場合の熱応力状態を、円筒モデル(曲率半径=1 m)を用いて有限要素法による数値解析で評価した結果、以下に示す知見を得た。解析の対象とした傾斜材は、 ZrO_2 と NiCrAlY を構成要素とし、体積分率が位置のべき乗則に従う組成分布を有するコーティング材であり、基材は銅である。

(1) 発生する熱応力の状態は、コーティング層面内方向においては二軸の圧縮応力状態であり加熱中引張応力が誘起されることはない。半径方向応力は基材との界面近傍で最大の引張応力が発生する。

(2) 面内方向応力周応力および軸応力に関しては、組成分布パラメータ n が1.5より小さい場合に熱

図10 組成分布パラメータ n と最大引張応力値(半径方向応力)の関係

応力緩和の機能が顕著であり、 n が 1.5 以上では緩和機能は極めて小さい。ここに、 n は傾斜組成分布を表すべき乗則の指数である。

(3) 半径方向応力の最大引張応力は n 値によらずほぼ界面で発生し、その値は n が小さくなるにつれて減少する。

本研究の実施にあたり、東北大学院生、宮脇和彦君[現旭硝子(株)]には有益な討論ならびに熱心な協力を得た。ここに記して感謝申し上げる。本研究は科学技術振興調整費による「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」の一環をなすものであり、また、一部には文部省科学研究費試験研究(課題番号 01850024)ならびに奨励研究(課題番号 02855014)を用いたことを付記する。

文 献

- (1) Yamanouchi, M. Koizumi, M. Hirai, T. and Shiota, I. 編, *Proc. of the First Int. Sympo. on Functionally*

- Gradient Materials*, Sendai, Japan, FGM Forum, (1990).
- (2) 高橋, 傾斜機能材料の破壊強度評価法, 粉体および粉末冶金, 37-7 (1990), 957-961.
- (3) Batakis, A. P. and Vogen, J. W., Rocket Thrust Chamber Thermal Barrier Coatings, *NASA - CR - 175022*, (1984-10).
- (4) Wikes, K. E. and Lagedrost, J. F., Thermophysical Properties of Plasma Sprayed Coatings, *NASA CR-121144*, (1973).
- (5) Chung, B. T. F., Kermanl, M. M., Brafun, M. J., Padoran, J. and Hendricks, R. C., Heat Transfer in Thermal Barrier Coated Rods with Circumferential and Radial Temperature Gradient, *J. Eng. Gas Turbin Power*, 107 (1985), 135-141.
- (6) Kerner, E. H., The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Media, *Proc. Phys. Soc.*, 69 B (1956), 802-807.
- (7) Kerner, E. H., The Elastic Conductivity of Composite Media, 文献(6)の 808-813 ページ.
- (8) 橋田・若菜・高橋, プラズマ溶射耐熱コーティング材料のレーザ法による熱衝撃破壊評価, 機論, 56-529, A (1990), 1952-1956.
- (9) 橋田・高橋・宮脇, 傾斜機能材料の耐熱衝撃特性評価に関する研究, 粉体および粉末冶金, 37-2 (1990), 307-312.