機械的特性試験方法 — 組合せ梁モデルによる TBC のヤング率評価 —

脇 裕 之^a

^a 岩手大学 工学部 (〒 020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

Testing Method for Mechanical Property : Evaluation of Young's Modulus of TBC by Composite Beam Model

Hiroyuki WAKI^a

^a Faculty of Engineering, Iwate University (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551)

Keywords : Young's Modulus, Mechanical Property, Thermal Barrier Coating, Bending, Standard

1. はじめに

翼, 燃焼器などガスタービンの高温部品にとって, 遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) や耐食・耐酸化コーティングは不可欠な技術となっており, ガスタービンの高効率化, 寿命延伸に大きく寄与している。TBC の開発は, 材料や添加物, プロセス (組織構造を含む) などの検討を経て, 発電用ガスタービンとしては, 大気プラズマ溶射によるイットリア安定化ジルコニア (YSZ : Yttria Stabilized Zirconia) が一般的に使用されている。起動停止による熱応力の繰返しが生じる損傷の主因となる航空機用エンジンでは, EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) によるイットリア安定化ジルコニアが実用化されており, その柱状組織構造によって熱応力を緩和し, 耐久性向上 (熱応力緩和) を図っている^{1), 2)}。遮熱コーティングと基材の間には, 熱応力の緩和や密着性の向上のため, ボンドコートとして MCrAlY (M は Co and/or Ni) コーティングが施工されている。また, MCrAlY は耐食・耐酸化コーティングも担っている。このボンドコートについては現在, 減圧プラズマ溶射や高速フレイム溶射で施工されるのが一般的である^{1)~3)}。

実機への適用という観点からは既に TBC の有効性は十分認識されているが, 信頼性に関しては十分とは言えないのも

現状である。TBC の耐久性は, 熱疲労, 熱衝撃, 高温酸化, 高温腐食などによって支配され, 航空機用か発電用か (運転モードの相違), また使用される部位などによってもその損傷の主因は変わり, 損傷機構は複雑である。損傷機構の解明とその機構に立脚した寿命診断技術の高度化は, 安全性向上と経済的観点から重要な課題である。TBC のさらなる高機能化, 高信頼性化, 寿命診断技術の高度化を図るためには, コーティング設計技術の開発が必須である。しかし, コーティング設計のためのデータベースに関して, バルク材に比べてコーティングは物性評価が困難であるため, 試験方法の規格化およびデータベース化が遅れており, ようやく整いつつあるのが現状である⁴⁾。本稿ではコーティング設計に不可欠で, 最も基本的な物性値の一つであるヤング率 (縦弾性係数) 評価法を解説する。これは, 熱応力, 残留応力, 界面破壊靱性などの材料力学パラメータの計算に不可欠な物性値である。なお, 他の機械的特性評価法については他報⁵⁾などを参照されたい。

TBC と MCrAlY のヤング率評価法は表 1 に示すように, 1) 機械的負荷法, 2) 共振 (共鳴) 法, 3) 超音波パルスエコー法に大別される。さらに皮膜のヤング率を評価する場合は, a) 基材と一体化したまま測定する場合と, b) 皮膜単独材に対する測定に分類される。機械的負荷法は, 負荷荷重と変形 (ひずみ)

表 1 TBC と MCrAlY のヤング率測定の例

Method	Specimen	Literature
1 Mechanical	Composite	Bending ^{6)~12)} Tension/Compression ¹³⁾
		Bending ^{14)~16)} , Tension/Compression ^{13), 17), 18)}
	Free-standing	Indentation ^{6), 19), 20)}
2 Resonance	Composite	21), 22)
	Free-standing	6), 20), 23), 24)
3 Ultrasound pulse-echo		6)

を測定し、変形抵抗を直接測定する最も基本的な評価法である。圧子を材料表面に押し込み、除荷時の荷重－変位勾配を利用する押し込み法（インデンテーション法）も機械的負荷法の1種と見なせる。共振法は、共振（共鳴）周波数が材料の弾性係数に依存することを利用するものである。超音波パルスエコー法は、材料を伝搬する音速がその材料の弾性係数に依存することを利用するものである。それぞれの測定方法で測定する領域（ゲージ長さ）や負荷方向が異なるので、その値は大きく異なることになる。MCrAlY のヤング率の測定手法依存や方向依存については、Margadant ら⁶⁾によって系統的に調べられている。合金コーティング MCrAlY の場合でも、同一の試験片に対して計測した場合でも、パルスエコー法、ナノインデント法、曲げ法、共振法でヤング率の値は2倍以上異なることが報告されている⁶⁾。また同一試験片、同一測定法でも、異方性の強い大気プラズマ溶射（Atmospheric Plasma Spray：APS）コーティングでは、皮膜面内方向か膜厚方向かによってもその値は、約3倍異なっている測定手法もある⁶⁾。一方、遮熱コーティングに関しても MCrAlY と同様に測定手法、測定方向依存がある。例えば EB-PVD YSZ のヤング率の文献値を調査すると計測原理や負荷モードに依存し、その値は1桁以上異なる値が散見される。このような状況で、ヤング率評価法の標準化は重要な課題であった。

我が国では、遮熱コーティングの特性評価技術に関する研究が継続的に行われてきた。また、その規格化・標準化に関しても世界に先駆けて行われてきた。本稿で取り上げる TBC のヤング率評価法は大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンターにおいて推し進められてきた TBC の特性試験方法の標準化の一環として JIS 規格化されたものであり、現在 ISO 規格化が推し進められているものである。

標準化された手法は以下の通りである。基材と一体化したまま遮熱コーティングのヤング率を評価できれば、試験片の作製や試験が簡便で、またコーティング単体を抜き出せないものに対しても有効である。組合せ梁理論に基づき、基材一

体のコーティングシステム試験片の曲げ試験からコーティングのヤング率を評価する手法が標準化されている（「JIS H 8454 遮熱コーティングの縦弾性係数試験方法（2010 年制定）」）。基材より1桁低いコーティングのヤング率を基材と一体化したまま測定する本方法は、実験誤差に敏感であるため^{7,9)}、種々の解析的検討や実験的検証による高精度化が図られてきたので解説する。

2. 組合せ梁モデル

2.1 測定の原理（組合せ梁理論）

基材一体試験片からコーティングのヤング率を評価する方法として、図1に示す4つの手法^{7,9)}が考えられる。 P , ε_c , ε_s , y_l はそれぞれ荷重、皮膜ひずみ、基材ひずみ、荷重点たわみを表す。なお、ここでは荷重点たわみを取り上げたが、最大たわみでも良い。それぞれの原理は以下の通りである。

手法(1), (2), (4)：組合せ梁理論より、試験片の曲率 ρ が曲げモーメントと皮膜のヤング率で決まるので、モーメント（荷重 P から評価）と曲率（皮膜ひずみ、基材ひずみ、たわみのいずれかから評価）を測定する。（図2(a)）

手法(3)：中立軸の位置 η が皮膜のヤング率で決まるので、中立軸の位置（皮膜ひずみと基材ひずみから評価）を測定する。（図2(b)）

2.2 評価式（ P - ε_c 法の場合）

図1に示した4つの手法について、基材、BC および TC

図2 測定の原理

図1 4種類の評価法

のヤング率の評価式(厳密解)を求めた。一例として、 $P-\varepsilon_c$ 法の場合の評価式を以下に示す。 b , h , a はそれぞれ幅, 厚さ, 曲げスパンを表す。添え字 c はセラミックストップコート, b はボンドコート, s は基材を意味する。各評価式とも右辺の $|\Delta P/\Delta \varepsilon_c|$ など勾配を実測し, その他の値は既知として与えることで, 左辺の E_c や E_b を得ることができる。基材の評価は基材単体試験片, BC の評価は基材に BC だけをコーティングした試験片(BC 試験片), TC の評価は BC 試験片に TC をコーティングした試験片(TC 試験片)から評価する。すなわち膜厚などの寸法を測定した後に, 基材, BC, TC の順にヤング率を測定してゆけば, 右辺の値はすべて既知となる。

・ 基材試験片

$$E_s = \frac{3a}{bh_s^2} \left| \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_s} \right| \dots\dots\dots (1)$$

・ BC 試験片

$$E_b = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \dots\dots\dots (2)$$

$$A = bh_b^4$$

$$B = 2bE_s h_b h_s (2h_b^2 + 3h_b h_s + 2h_s^2) - 3ah_b^2 \left| \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_b} \right|$$

$$C = E_s h_s \left\{ bE_s h_s^3 - 3a \left| \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_b} \right| (2h_b + h_s) \right\}$$

・ TC 試験片

$$E_c = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \dots\dots\dots (3)$$

$$A = bh_c^4$$

$$B = 2bE_b h_c h_b (2h_c^2 + 3h_c h_b + 2h_b^2)$$

$$+ 2bE_s h_c h_s \{ 2h_c^2 + 3h_c h_s + 2h_s^2 + 6h_b (h_c + h_b + h_s) \} - 3ah_c^2 \left| \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_c} \right|$$

$$C = b \{ E_b^2 h_b^4 + 2E_b E_s h_b h_s (2h_b^2 + 3h_b h_s + 2h_s^2) + E_s^2 h_s^4 \} - 3a \left| \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_c} \right| \{ E_b h_b (2h_c + h_b) + E_s h_s (2h_c + 2h_b + h_s) \}$$

3. 誤差感度計算

2章で評価式を示したとおり, 評価式の右辺の値を全て与え, 左辺を得ることになる。この右辺の入力値の誤差が評価結果の誤差を生むことになる。基材より一桁低いコーティングのヤング率を基材と一体化したまま測定する本方法は, 入力値の差に敏感である。図1に示す試験片に対して, 4種類の評価法の測定精度と誤差感度を検討した。実際の試験でどの誤差がどのぐらい重畳するかは不明であるが, 皮膜は凸凹しているの、コーティングの厚さ誤差は必ず重畳すると考えられる。また実験を行う限り, 測定勾配誤差も必ず重畳すると考えられる。

図3(a)は典型的なTBCシステム($E_s=190$ GPa, $E_b=110$ GPa, $E_c=40$ GPa)と本実験の寸法($h_s=2$ mm, $h_b=0.1$ mm, $a=28$ mm)を入力し, 計測する勾配(荷重-ひずみなどの勾配)に+1%の誤差が生じた場合に, 評価されるTCとBCのヤング率への影響度を示したものである。横軸は評価する皮膜の基材(TC試験片の場合BCを含む)に対する相対膜厚であり, 縦軸は誤差を与えて得られたヤング率と真のヤング率の比をとっている。縦軸の値が1に近いものほど, 誤差感度が低いことを意味する。4つの手法を比較すると, $P-\varepsilon_c$ 法が誤差に最も不敏感である様子が分かる。また相対膜厚が薄い場合に, 測定誤差の影響が大きくなる様子が分かる。BCとTCを比較するとTCの方が誤差に敏感であることが分かる。これは評価されるヤング率がTCの方が低いためである。このように評価されるヤング率が低いほど, 試験片の変形への寄与が小さくなり誤差に敏感になる。

次に膜厚誤差の影響を検討する。評価される皮膜の膜厚誤差が+0.03 mm生じたときの結果への影響度を図3(b)に示す。この場合も $P-\varepsilon_c$ 法が最も誤差に不敏感である。同様に各誤差要因に対して検討し, 総合的に最も誤差に不敏感な $P-\varepsilon_c$ 法が標準法(JIS)として採用されている。ただしこの手法でも試験片の変形をほとんど支配する基材の値 h_s , E_s の誤差に弱いので, これらの値に注意が必要である。

(a) 測定勾配誤差の影響

(b) 膜厚誤差の影響

図3 実験誤差に対する感度

4. 実験的検証

4. 1 試験方法と試験片

どの誤差がどの程度重畳するか不明であるため、測定精度を実験的に確認した。荷重はロードセル(容量 500 N)で測定し、ひずみは単軸ひずみゲージ(ゲージ長 1 mm)で測定し、荷重点たわみは油圧試験機のピストンの移動量から求め校正を行った。曲げスパンは $a=28$ mm とした。各種プロセス、各種材質の TBC の評価を行ったが、一例として、TC (APS YSZ) 試験片を表 2 に示す。試験片の幅 b は 10 mm とした。それぞれコーティング厚さを変えており、誤差感度の異なる試験片となる。

電子顕微鏡による断面の観察例を図 4 に示す。試験片施工过程中にマイクロメーターで各層の厚さを測定することが一般的であるが、この手法では膜厚誤差が生じる。すなわち試験片の変形に寄与する有効厚さ(断面観察厚さ)は、凹凸の最大点を測定するマイクロメーター厚さと異なる。試験片表面を研磨したとしても TC/BC 界面が凸凹している。また試験片は細長い反っており表面の研磨自体が難しい。このように皮膜の凹凸が原因で、皮膜厚さ誤差は必ず重畳するので、これに不敏感である必要がある。

4. 2 実験結果

4. 2. 1 荷重－ひずみ, 荷重－たわみ関係

得られた荷重－ひずみ, 荷重－たわみ関係の一例を図 5 に示す。非線形な皮膜と線形な基材の複合材料であるため、ひずみ法の場合でも若干ヒステリシスするがヒステリシスは小

図 4 試験片断面観察

(a) 荷重－ひずみ

(b) 荷重－たわみ

図 5 TC 試験片の実験勾配 ($h_c=0.3$, $h_s=2.0$ mm)

表 2 TC 試験片

基材 (mm)	BC 層 (mm)	TC 層 (mm)
Hastelloy X	APS CoNiCrAlY	APS YSZ
2.0	0.15	0.2
		0.3
		0.5
		0.7

さい。勾配の決定に際しては、ひずみ法、たわみ法とも負荷 1 回目はヒステリシスが比較的大きいため、 $N=3$ 以降の安定した 3 回分の平均を用いている。

4. 2. 2 4つの手法の比較

各種プロセス、各種材質の TBC の評価を行ったが、一例として表 2 に示した APS YSZ の評価結果を図 6 に示す。 $P-\epsilon_c$ 法がマイクロメーター厚さと断面観察厚さの差による結果の差が小さく、最も膜厚誤差に強いことが分かる。これは誤差感度解析で予想されたとおりである。ただし膜厚を断面観察法で測定した場合は、4つの手法の値が近づいており、その他の手法も断面観察法であれば使用可能であることが分かる。

次にデータのばらつきについて見ると、 $P-\epsilon_c$ 法が最もばらつきが小さいことが分かる。全手法とも膜厚比が大きい方が、データのばらつきや膜厚差による結果の差が小さいことが分かる。これらも誤差感度解析で予想されたとおりである。本皮膜よりさらにヤング率が低い他のプロセスの TBC では精度が落ちた。他のプロセス、材質の TBC の測定結果も考慮して、 $P-\epsilon_c$ 法の膜厚比の制限については、断面観察法を指定すれば、 $h_c/(h_b+h_s) \geq 0.10$ まで可能と考えられた。 $P-\epsilon_s$ 法と $P-y_l$ 法は断面観察法を指定した場合でも、 $h_c/(h_b+h_s) \geq 0.15$ が必要と考えられた。 $\epsilon_b-\epsilon_s$ 法は最も精度が悪かった。

このように JIS 法($P-\epsilon_c$ 法)以外に、精度は落ちるがコーティングへひずみゲージの接着が不要な基材ひずみ法($P-\epsilon_s$ 法)や高温測定へも適用可能なたわみ法($P-y_l$ 法)も有益な手法であり、これらも適切な膜厚比の制限を設け、ISO 規格の Annex に盛り込まれる計画である。

5. まとめ

遮熱コーティングのヤング率は、熱応力、残留応力、界面破壊靱性などの材料力学パラメータの計算に不可欠で、最も

図6 4種類の手法の精度比較(APS YSZ)

基本的な物性の一つである。ヤング率評価法の標準化は、コーティング設計技術の開発に不可欠であり重要な課題であった。JIS H 8454 (2010 年)が制定された後も、国際競争力強化を目指し、産学官連携により国際標準(ISO)の制定が推し進められている。

技術的な問題点としては、基材より一桁低い遮熱コーティングのヤング率を、基材一体のまま測定する本手法は、わずかな誤差が大きな評価誤差につながる。理論的に誤差に不敏感な手法を検討し、実験的にその手法の有用性を確認し、標準化がなされてきた。特性評価方法の標準化が進み、物性のデータベース化、材料やプロセス開発、応力解析に基づいたコーティングシステムの設計技術の高度化、余寿命解析技術の高度化などが加速することが期待される。

謝 辞

本研究は、経済産業省の平成 23, 24 年度アジア基準認証推進事業の一環として行われたものであり、関係各位に謝意を表する。

(Received April 1, 2013)

文 献

- 1) 伊藤義康, 吉葉正行; 機械の研究, **57**, 864 (2005).
- 2) 児島慶享; 日本ガスタービン学会誌, **38**, 85 (2010).
- 3) A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman; *J. of Thermal Spray Technology*, **17**, 199 (2008).
- 4) 伊藤義康, 和田国彦; 表面技術, **59**, 501 (2008).
- 5) 脇 裕之; 日本ガスタービン学会誌, **40**, 158 (2012).
- 6) N. Margadant, J. Neuenschwander, S. Staus, H. Kaps, A. Kulkarni, J. Matejick, G. Rossler; *Surface & Coating Technology*, **200**, 2805 (2006).
- 7) M. Beghini, L. Bertini, F. Frenzo; *Experimental Mechanics*, **41**, 293 (2001).
- 8) M. Beghini, G. Benamati, L. Bertini, F. Frenzo; *Experimental Mechanics*, **41**, 305 (2001).
- 9) H. Waki, H. Fujioka, Y. Harada, M. Okazaki, A. Kawasaki; *J. of Solid Mechanics and Materials Engineering*, **4**, 274 (2010).
- 10) E. F. Rybicki, J. R. Shadley, Y. Xiong, D. J. Greving; *J. of Thermal Spray Technology*, **4**, 377 (1995).
- 11) A. Kucuk, C. C. Berndt, U. Senturk, R. A. Lima, C. R. C. Lima; *Materials Science & Engineering A*, **284**, 29 (2000).
- 12) X. Zhang, M. Watanabe, S. Kuroda; *Acta Materialia*, **61**, 1037 (2013).
- 13) T. A. Cruse, B. P. Johnsen, A. Nagy; *J. Thermal Spray Technology*, **6**, 57 (1997).
- 14) F. Tang, J. M. Schoenung; *Scripta Materialia*, **54**, 1587 (2006).
- 15) 荒井正行; 日本機械学会論文集A, **75**, 697 (2009).
- 16) H. Waki, T. Kitamura, A. Kobayashi; *J. of Thermal Spray Technology*, **18**, 500 (2009).
- 17) E. F. Rejda, D. F. Socie, T. Itoh; *Surface & Coating Technology*, **113**, 218 (1999).
- 18) H. Waki, K. Ogura, I. Nishikawa, A. Ohmori; *Materials Science & Engineering A*, **374**, 129 (2004).
- 19) M. Matsumoto, K. Wada, N. Yamaguchi, T. Kato, H. Matsubara; *Surface & Coating Technology*, **202**, 3507 (2008).
- 20) 岡崎正和; 材料, **57**, 1121 (2008).
- 21) S. Patsias, N. Tassini, K. Lambrinou; *Materials Science & Engineering A*, **442**, 504 (2006).
- 22) 荒井正行, 岸本喜久雄; 材料, **52**, 1135 (2003).
- 23) 脇 裕之, 久保智史, 荻 博次, 小林 明; 日本機械学会論文集A, **76**, 151 (2010).
- 24) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生; 日本機械学会論文集A, **60**, 2538 (1994).