

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	溶射プロセスをモデル化したろうの滴下実験による急冷ひずみの測定
Title(English)	Measurement of quenching strain in paraffin drop test modelling thermal spray process
著者(和文)	天野歩, 阪口基己, 黒川悠, 岡嶋芳史, 井上裕嗣
Authors(English)	Ayumi Amano, Motoki Sakaguchi, Yu Kurokawa, Yoshifumi Okajima, Hirotsugu Inoue
出典(和文)	日本機械学会論文集, Vol. 83, No. 856, pp. 17-00377
Citation(English)	Transactions of the JSME (in Japanese), Vol. 83, No. 856, pp. 17-00377
発行日 / Pub. date	2017, 12

溶射プロセスをモデル化したろうの滴下実験による急冷ひずみの測定

天野 歩^{*1}, 阪口 基己^{*2}, 黒川 悠^{*2}, 岡嶋 芳史^{*3}, 井上 裕嗣^{*4}

Measurement of quenching strain in paraffin drop test modelling thermal spray process

Ayumi AMANO^{*1}, Motoki SAKAGUCHI^{*2}, Yu KUROKAWA^{*2},
Yoshifumi OKAJIMA^{*3} and Hirotsugu INOUE^{*4}

^{*1,*2,*4}Department of Mechanical Engineering, Tokyo Institute of Technology

2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

^{*3}Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

2-1-1 Shinhama, Arai-cho, Takasago-shi, Hyogo 676-8686, Japan

Received: XXXX; Revised: XXXX; Accepted: XXXX

Abstract

In order to investigate the fundamental process of residual stress development in thermal barrier coating during thermal spray, a model experiment was conducted using a paraffin wax. Melted paraffin wax was dropped onto a circular substrate of type 430 stainless steel, and strain and temperature were measured on the back surface of substrate. The model experiment revealed that tensile quenching strain was developed during solidification and adhesion process and it was increased with the number of droplets. Development of the quenching strain and failure of paraffin coating were significantly influenced by substrate temperature. The lower substrate temperature caused the larger quenching strain, and facilitated cracking, delamination and debonding of the coating. Findings in a series of the model experiments showed some similarities to actual phenomena during thermal spray, and will provide a helpful suggestion to optimize various process parameters in thermal spray.

Keywords : Thermal barrier coating, Model experiment, Paraffin wax, Residual strain, Quenching strain, Cracking, Debonding, Delamination

1. 結 言

発電用ガスタービンの高温部材の表面には、金属基材を高温ガスから保護するためセラミックス製の遮熱コーティング (TBC) が施され、その成膜には大気圧プラズマ溶射 (Air-plasma-spray, APS) が広く用いられている (Padture et al., 2002, Li et al., 2017)。APS の原理は、粉末状の材料粒子をプラズマジェットで溶融もしくは半溶融状態まで加熱し、その粒子を施工面に吹き付けて衝突、急速冷却、凝固、堆積させるものである。ガスタービンの運用中には、この TBC に減肉、割れ、脱落等の損傷が生じるが、これらの損傷は溶射時に生じる皮膜の残留応力に左右されるため (Kuroda et al., 1992)、その残留応力の発達過程の解明が求められている。

溶射皮膜中の残留応力は、溶射プロセスで発生するいくつかの応力の重ね合わせとして生じる (荒井他, 2006)。まず、基材上で凝固する溶射粒子は固相への相変化にともなう収縮が基材に拘束され、粒子内には引張りの急冷応力 (quenching stress) が発生する。個々の溶射粒子に生じる急冷応力が累積することにより、積層された皮膜内には堆積応力 (deposition stress) が発達する。溶射が終わると、基材と皮膜はともに室温まで自然冷却されるが、この過程では基材と皮膜の線膨張係数差による熱応力 (thermal stress) が生じる。最後に、堆積応力と熱応力の和が残留応力 (residual stress) として皮膜に残る。なお、これらの急冷応力、堆積応力、熱応力、残留応力は、いず

No.17-00377 [DOI: 10.1299/transjsme.17-00377]

^{*1} 学生員, 東京工業大学 工学院 機械系 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

^{*2} 正員, 東京工業大学 工学院 機械系

^{*3} 正員, 三菱重工業 (株) (〒676-8686 兵庫県高砂市荒井町新浜 2-1-1)

^{*4} 正員, フェロー, 東京工業大学 工学院 機械系

E-mail of corresponding author: sakaguchi@mep.titech.ac.jp

れも一般的に言われる残留応力であるが、本研究では溶射で慣習的に用いられているこれらの呼称に倣って区別する。

溶射中に発生する応力の計測は様々な方法で試みられている。たとえば、Kuroda ら (1995) や Sampath ら (2009) は、平板基材上に溶射した際の基材裏面の反り変形をその場計測し、皮膜内応力を測定することで、成膜過程で引張り、冷却過程で圧縮の皮膜内応力が発生することを報告している。この引張応力の発達は、単一の皮膜粒子で発生する引張急冷応力の積算の結果であると推測されている。単一粒子に発生する応力についても X 線回折法 (Matejcek and Sampath, 2001) やデジタル画像相関法 (Sebastiani et al., 2012) を用いた測定が行われているが、いずれも粒子の凝固後に残留した応力を測定したものである。溶融した単一粒子が基材に衝突して急冷凝固する過程での急冷応力の発達挙動は、時間と寸法のスケールが小さすぎるため、計測例は報告されていない。

成膜時の溶射粒子の挙動を解明するため、溶射粒子を模擬した材料を用いて、液滴の衝突・凝固・密着を再現したモデル実験が行われている。たとえば、Ghafouri-Azar ら (2003) は、溶融した Sn をステンレス平板に滴下し、衝突した液滴の形状と溶射粒子の形状を比較した。福本ら (1999) および西岡ら (2001) は、Cu および Ni 液滴の自由落下実験を行い、粒子の扁平挙動や凝固挙動に関する知見を得た。さらに、金属基材上でのセラミック粒子の扁平挙動に影響を与える因子の検討も行った (田中, 福本, 1999, 2000, 田中他, 2002)。荒井ら (2007) は、低融点金属 (Sn 60%-Pb 40%) の自由落下試験を行い、液滴粒子の運動エネルギーや基材温度がスプラットの付着強度に与える影響を明らかにした。これらの研究では、単一粒子の衝突過程や凝固した後の皮膜の密着強度について重要な情報が得られているが、粒子の凝固・密着過程での急冷応力の測定は行われていない。

以上のように、溶射プロセスの応力発生メカニズムには未解明の部分が多い。本研究では、検討が比較的容易なるようを用いて溶射プロセスをモデル化した実験を行い、TBC の溶射時に単一粒子で起きている物理現象を明らかにすることを目的とした。溶融したろうを基材に滴下しながら、基材裏面に発生するひずみをひずみゲージで測定し、液滴の凝固・密着過程で発生する急冷ひずみの発達過程を評価した。また、基材温度が急冷ひずみの発達過程や凝固時に発生する割れや剥離に与える影響を考察した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究では皮膜材としてろう (カメヤマ, 15 号) を用い、溶融したろうを金属基材に滴下することで溶射をモデル化した。ろうは融点が 60°C 程度であるため、簡単な加熱装置によって溶融でき、室温近傍での凝固過程を容易に再現できる。また、金属液滴と比較すると破壊じん性が低いため、凝固・密着過程での割れや剥離の再現が期待できる。

実験装置の概要を図 1 に示す。この装置では、容量 5 mL のガラス製ピペットの外側にヒータを巻きつけ、加熱・溶融させたろうをピペット内に保持し、任意の高さから金属基材の中央に滴下する。基材には直径 95 mm、厚さ 0.5 mm、表面粗さ $Rq=38\text{ nm}$ の SUS430 製円板を用い、外周部を円環で単純支持した。実験中は基材温度を一定に保つため、真空断熱ジャケット付恒温水槽 (スギヤマゲン, バスツール BT-100) の中に基材を配置した。恒温槽の外壁に冷媒を流すことで槽内の空気を冷却した。ピペット上部には電子ピペットを接続し、定量の空気をピペットに送り込み、ろうを正確に 1 滴ずつ滴下できるようにした。ピペット下部の吐出口付近には素線径 0.32 mm の K 型熱電対 (MISUMI, MSEN0.32) を取り付けて滴下するろうの温度を制御した。基材裏面の中央部には 3 線式 2 軸ひずみゲージ (共和電業, KFG-1-120-D16-11 L3M3S) を貼付し、ろうの凝固・密着において基材裏面に生じるひずみを測定した。また、基材裏面の温度分布を測定するため、裏面中央から 2.6 mm, 15 mm, 30 mm, 39.7 mm の箇所に K 型熱電対をスポット溶接で取り付けた。それぞれの位置での計測温度を T_1, T_2, T_3, T_4 とする。基材設定温度は T_1 で計測される温度で制御した。なお、ひずみと温度はデータロガー (日置電機, メモリハイロガー LR8431) を用いて 0.01 s 間隔で測定した。この実験装置は、基材設定温度を変化させることで基材の予熱温度の影響を、液滴の滴下高さで液滴の衝突速度を、基材や液滴の材質を変化させることで基材と皮膜の材質の影響を検討することができる。

2・2 実験条件

本研究では、基材設定温度を 25 °C とし 15 s の一定間隔でろうを連続滴下した連続滴下実験と、滴下後の基材温度が設定温度に戻るまで待ってから次のろうを滴下した断続滴下実験の 2 種類を実施した (表 1 参照)。いずれの実験でも滴下高さは 200mm とし、滴下する液滴は 1 滴あたり 25.3 mg で、滴下時の液滴の温度は 100 °C とした。断続滴下実験での基材設定温度は 0 °C、5 °C、10 °C、15 °C の 4 条件とした。いずれの実験条件でも滴下したろうは厚さ 0.2mm のディスク状に広がった。実験中は皮膜の凝固・密着過程をその場観察し、皮膜の割れ・剥離挙動と急冷ひずみの関連について検討した。

2・3 ろうの凝固中に生じる熱ひずみの検出

本研究では、ろうの凝固過程で発生する急冷ひずみ (ϵ_q) を測定することを目的としている。しかし、基材裏面で測定されるひずみ (ϵ_{total}) には、基材とひずみゲージの線膨張係数差による熱ひずみ (ϵ_a) と基材内の温度分布に起因した熱ひずみ (ϵ_c) が含まれる。これらのひずみ間の関係は次式で表される。

$$\epsilon_{total} = \epsilon_q + \epsilon_a + \epsilon_c \quad (1)$$

まず、 ϵ_a を補正するため、ろうを滴下していない基材を加熱・冷却して、基材とひずみゲージの線膨張係数差を実測した。測定されたひずみを温度の関数として図 2 に示す。測定値を最小二乗近似した結果、20 °C 前後にピークをもつ上に凸の曲線になった。本実験では、最小二乗近似によって得られた ϵ_a を ϵ_{total} から差し引いた。

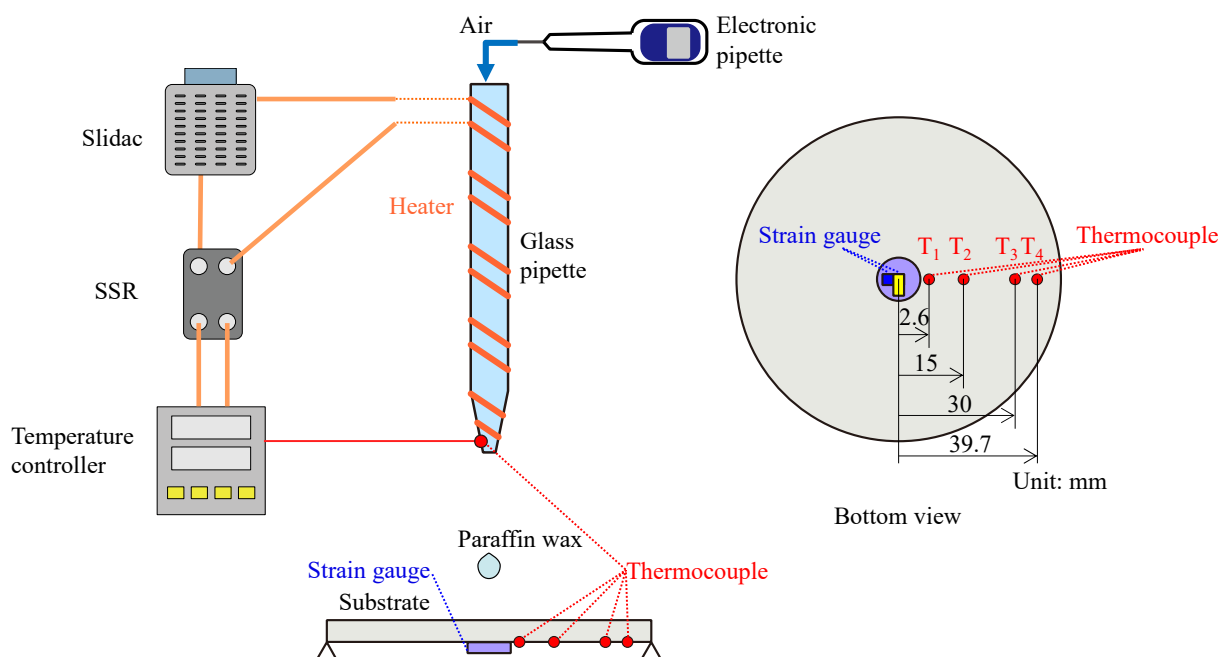


Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup.

Table 1 Experimental condition.

Experimental type	Continuous drop test	Discontinuous drop test
Interval time [s]	15	100-200*1
Substrate temperature [°C]	25	0, 5, 10, 15 (±0.2)
Number of droplets	4	2 or 3*2

*1 Until cooling down to the controlled temperature

*2 Until debonding or delamination

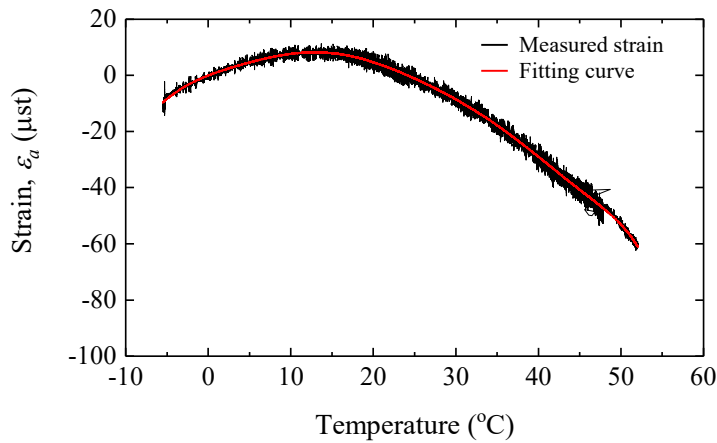


Fig. 2 Measured strain due to thermal expansion mismatch between the SUS substrate and strain gauge.

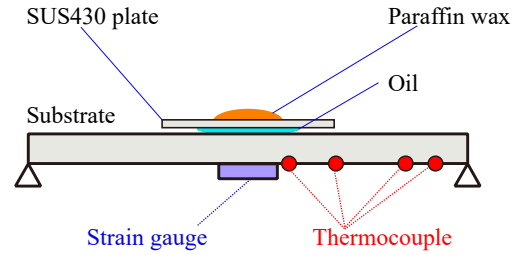


Fig. 3 Schematic illustration of experimental setup for compensation for ϵ_q . Oil film was inserted between the thin plate and the substrate in order to prevent a development of ϵ_q .

基材内の温度分布に起因した熱ひずみ (ϵ_c) は、ろうが滴下されて温度上昇した領域が周囲の低温度領域に拘束されることによって生じる。この圧縮の熱ひずみを補正するため、基材中央を局所的に加熱して基材内に温度分布を作り、そのときのひずみと温度を測定した。この測定では、厚さ 0.5 mm の基材の上に同じ SUS430 製の厚さ 0.1 mm の平板を設置し、ろうを滴下した際の ϵ_c を抽出した (図 3 参照)。このとき、基材と平板の間には薄い油膜を張り、基材裏面にろうの凝固収縮に起因する急冷ひずみ ϵ_q が発生しないようにした。そのため、この実験で測定されるひずみは ϵ_a と ϵ_c の和になる。測定されたひずみから図 2 で計測した ϵ_a を差し引いた結果、 ϵ_c は基材内温度分布の 1 次関数として次式で表されることがわかった。

$$\epsilon_c = -\alpha_s \{0.107(T_1 - T_2) + 0.245(T_1 - T_3) - 0.00441(T_1 - T_4)\} \quad (2)$$

ここで、 α_s は SUS430 製基材の線膨張係数であり、 $\alpha_s = 10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とした。本研究では、基材裏面のひずみゲージで測定されたひずみ (ϵ_{total}) から ϵ_a と ϵ_c を差し引き、急冷ひずみ (ϵ_q) を求めた。この ϵ_q は基材裏面でのひずみの測定値をもとに算出しているが、円板基材の上に縦弾性係数が極端に小さい皮膜が接着している場合には、基材裏面の引張ひずみは皮膜中の引張ひずみに対応し、両者の間には正の相関が成り立つ (Timoshenko, 1925)。本研究では、式 (1) から求まる ϵ_q を用いて、凝固・密着過程で皮膜中に生じる急冷ひずみを議論する。

3. 実験結果

3.1 連続滴下実験で発生する急冷ひずみ

実際の溶射と同様に一定間隔で基材に粒子が滴下された際に発生する ϵ_q を測定するため、25 °C の基材にろうを 15 s おきに 4 滴連続滴下した。この連続滴下実験で測定されたひずみ (ϵ_{total}) と基材温度 T_1 , T_2 , T_3 , T_4 の関係を図 4 に示す。2 軸直交ゲージの各軸の出力はほぼ等しかったため、一方のデータを示している。これは、溶射過程での単一プラット内の応力が等二軸状態であることを意味している。2.3 節の方法で急冷ひずみ (ϵ_q) を求めた結果を図 4 に青線で併せて示す。滴下直後に圧縮の急冷ひずみ (ϵ_q) が発生しているが、これは基材板厚方向の温度勾配に起因する過渡的な熱ひずみであるため本研究では議論しない。この過渡的な圧縮ひずみの緩和と同時に、基材裏面には引張ひずみが発生し、4 滴目の滴下後には引張ひずみは 20 μ_t 程度に発達している。Kuroda ら (1995) や Okajima ら (2013) は、ICP (In-situ Coating Property) と呼ばれる装置を用いて、溶射プロセスでの平板基材の反り変形をその場測定し、溶射パスにとまない基材裏面を凸とする変形が単調増加することを明らかにしている。ここで計測された基材裏面の引張変形は、図 4 で示した基材裏面で計測された引

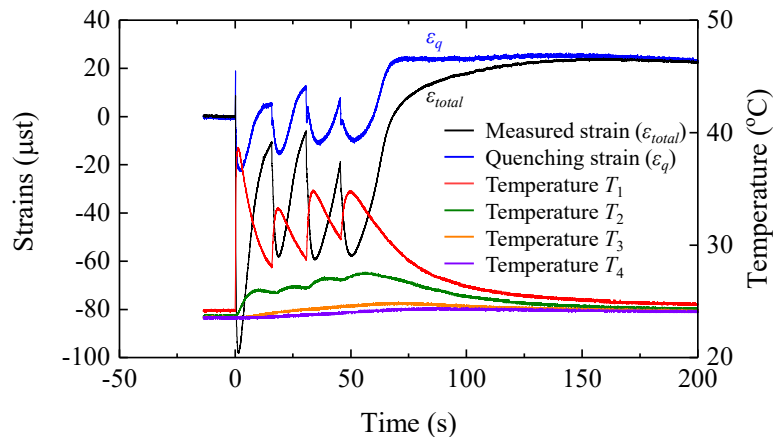


Fig. 4 Measured strain (ϵ_{total}) and quenching strain (ϵ_q) during the continuous drop test. ϵ_q is developed by every droplet. This result is similar to the deformation measured by in-situ curvature method by Okajima et al. (2013).

張ひずみと同様で、いずれも皮膜中の引張ひずみに対応する。すなわち、ろうの連続滴下により、溶射過程での単一スプラットに発生する急冷ひずみとスプラットの堆積による急冷ひずみの発達が再現できたとと言える。なお、この連続滴下実験では、4滴目の滴下後もろう皮膜の割れや剥離は観察されなかった。

3・2 断続滴下実験で発生する急冷ひずみと皮膜の割れ・剥離

連続滴下実験では15s間隔で滴下したが、この間隔は基材温度が設定温度まで低下するには十分ではなく、滴下後の基材温度が一定になる前に次の液滴が滴下される。そこで、単一液滴に発生する急冷ひずみの大きさを詳細に検討するため、基材温度が設定温度まで低下するのを待ち、基材中央部にろうを1滴ずつ断続的に滴下・堆積させた。

3・2・1 基材設定温度 15 °C の場合

基材設定温度 15 °C の断続滴下実験で基材裏面に発生した急冷ひずみ (ϵ_q) と温度 T_1 を時間の関数として図 5 に示す。1滴目の滴下後 5s 程度経過したのちに、基材裏面には 15 μst の引張ひずみが発生した。その後、基材設定温度が 15 °C に低下してから 2 滴目を滴下すると、1 滴目と同じように再び引張ひずみが発生し、その大きさは 1 滴目とほぼ同程度になった。また、3 滴目を滴下するとひずみは 0 になった。

これらのひずみの増減挙動は、ろうが堆積するたびに引張りの急冷ひずみが発達した連続滴下実験(図 4 参照)とは異なる。この差異は、断続滴下実験では、基材/皮膜界面で部分的に剥離が生じて皮膜内に蓄積されたひずみの一部が解放されたことに起因する。滴下後のろう表面を観察すると(図 5 上)、1 滴目の滴下後にはろうは基材に密着していたのに対し(図 5(a)参照)、2 滴目の滴下後には端部から部分的に剥離し、中央のひずみゲージ貼付け位置の直上に及んだ(図 5(b)参照)。また、3 滴目を滴下すると基材/皮膜界面でろうが完全に剥離していた(図 5(c)参照)。連続滴下実験でこのような剥離が観察されなかった理由は、基材温度が設定温度に低下する前に次の液滴が滴下されるため、剥離の発生を引き起こすのに十分なひずみが蓄積されなかったことに起因する。なお、この基材温度 15 °C の条件では界面と垂直な方向の縦割れは観察されなかった。

3・2・2 基材設定温度 10 °C の場合

基材設定温度 10 °C の条件で行った断続滴下実験での急冷ひずみ (ϵ_q) と基材温度 T_1 の測定結果を皮膜表面の観察結果と併せて図 6 に示す。1 滴目の滴下により 22 μst の引張りの急冷ひずみが発達し、滴下から約 30 s 後に 12 μst まで急激に減少した。これは、1 滴目の凝固・密着過程で皮膜に縦割れが発生したことに起因する(図 6(b)参照)。図 6(a)に示すように、滴下直後には縦割れは存在しなかったが、滴下から数十 s で図 6(b)に示すような長い縦割れが 1 本発生した。2 滴目を滴下すると、ろうは基材/皮膜界面の端部から部分的に剥離し(図 6(c))、3 滴目の滴下直後にろうは完全に剥離し(図 6(d))、ひずみは 0 になった。また、この温度条件では 1 滴目の凝固過程で縦割れが発生するものの、2, 3 滴目に堆積したろうには縦割れは発生しなかった(図 6(c), (d)参照)。

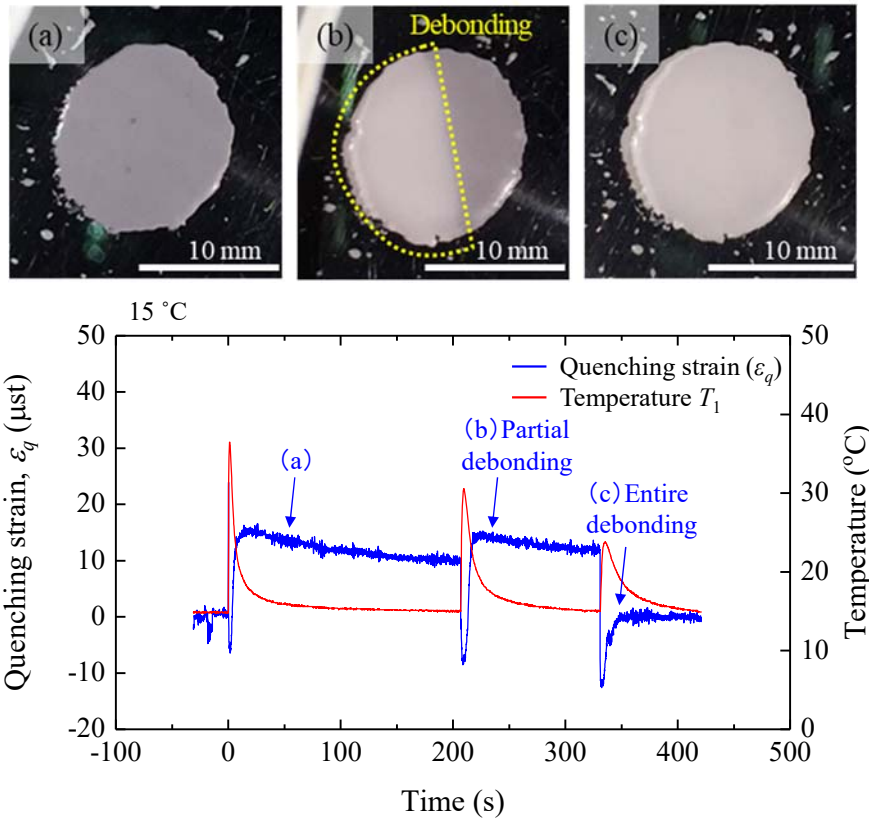


Fig. 5 Variation of the quenching strain (ϵ_q) during discontinuous drop test at 15 $^{\circ}\text{C}$. Developed ϵ_q after 1st droplet was about 15 μst . Partial debonding was observed after the 2nd droplet and entire debonding was taken place after 3rd droplet.

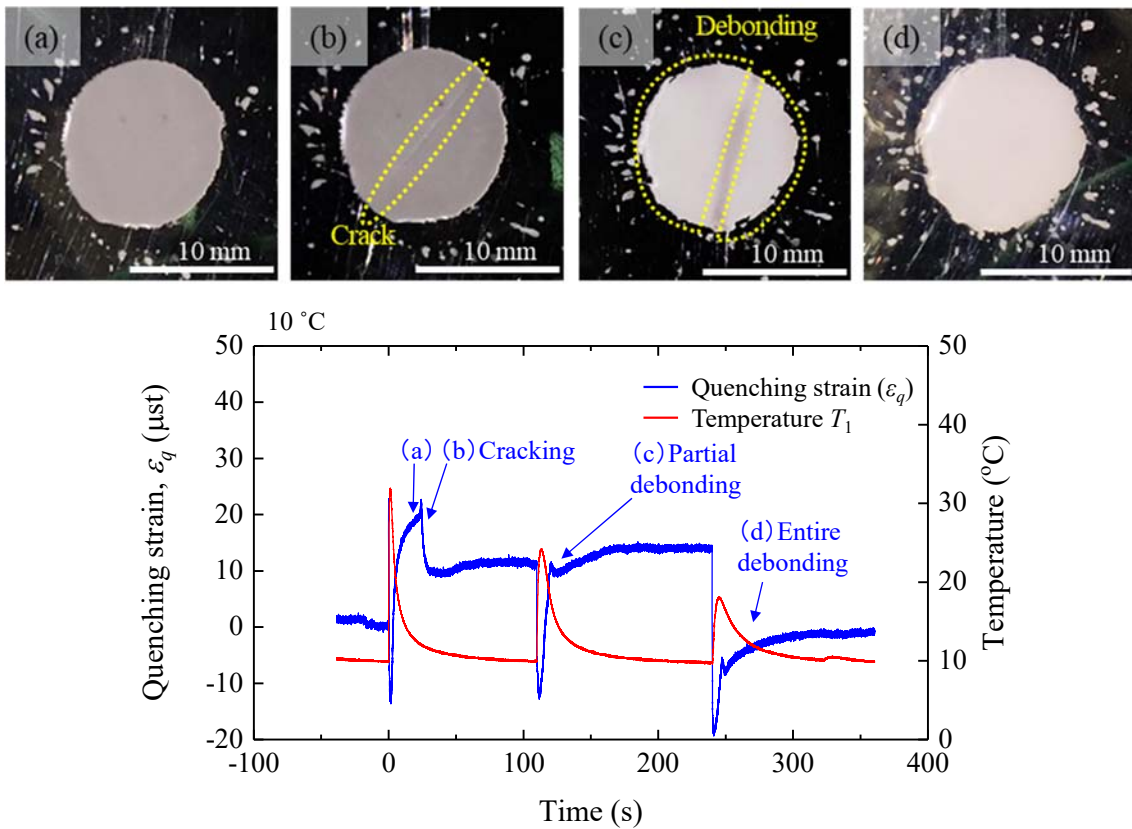


Fig. 6 Variation of ϵ_q during the discontinuous drop test at 10 $^{\circ}\text{C}$. ϵ_q was developed up to 22 μst after the 1st droplet, and rapidly decreased due to the cracking. Partial and entire debonding were taken place after the 2nd and 3rd droplet, respectively.

3・2・3 基材設定温度 5 °C の場合

基材設定温度 5 °C の条件で行った断続滴下実験の結果を図 7 に示す。1 滴目の滴下により 26 μst の引張りの急冷ひずみが発達し、滴下から約 15 s 後に 11 μst まで急激にひずみが減少した。これは、基材設定温度 10 °C の実験と同様に、1 滴目の凝固・密着過程で皮膜に縦割れが発生したことに起因する (図 7(a)参照)。2 滴目を滴下すると、ろうは基材/皮膜界面で完全に剥離し、ひずみは 0 になった。なお、図 7 から、1 滴目の滴下後に縦割れが 2 本発生し、2 滴目の滴下後にろうが基材からほぼ完全に剥離していることがわかる。1 滴目滴下後の割れ発生によるひずみの減少挙動を図 7 右上に拡大して示す。ひずみの減少が 2 回生じており、これは図 7(a)に見られる 2 本の割れが順に発生した結果と考えられる。

3・2・4 基材設定温度 0 °C の場合

基材設定温度 0 °C の条件で行った断続滴下実験の結果を図 8 に示す。1 滴目の滴下により 11 μst 程度の引張りの急冷ひずみが発達し、滴下から約 13 s 後に 6 μst 程度まで急激に減少した。これも、基材設定温度 10 °C や 5 °C の場合と同様に、滴下から数 s 後に皮膜に縦割れが発生したことに起因する。割れの発生によるひずみの減少を図 8 右上に拡大して示す。図 7 右上の拡大図と比較すると、ひずみの減少に要する時間が長くなっており、この温度条件では縦割れの発生とそれともなうひずみの減少が連続的に発生したことがわかる。実際にろう表面の観察結果を見ると、図 8(a)と(b)に示すように、1 滴目の滴下後に短い縦割れが徐々に発生し、滴下から十数 s 後に発生は止まった。このときの割れは 15 本であった。また、2 滴目を滴下すると皮膜の層間で完全に剥離し (図 8(c) 参照)、ひずみはほぼ 0 に減少した。

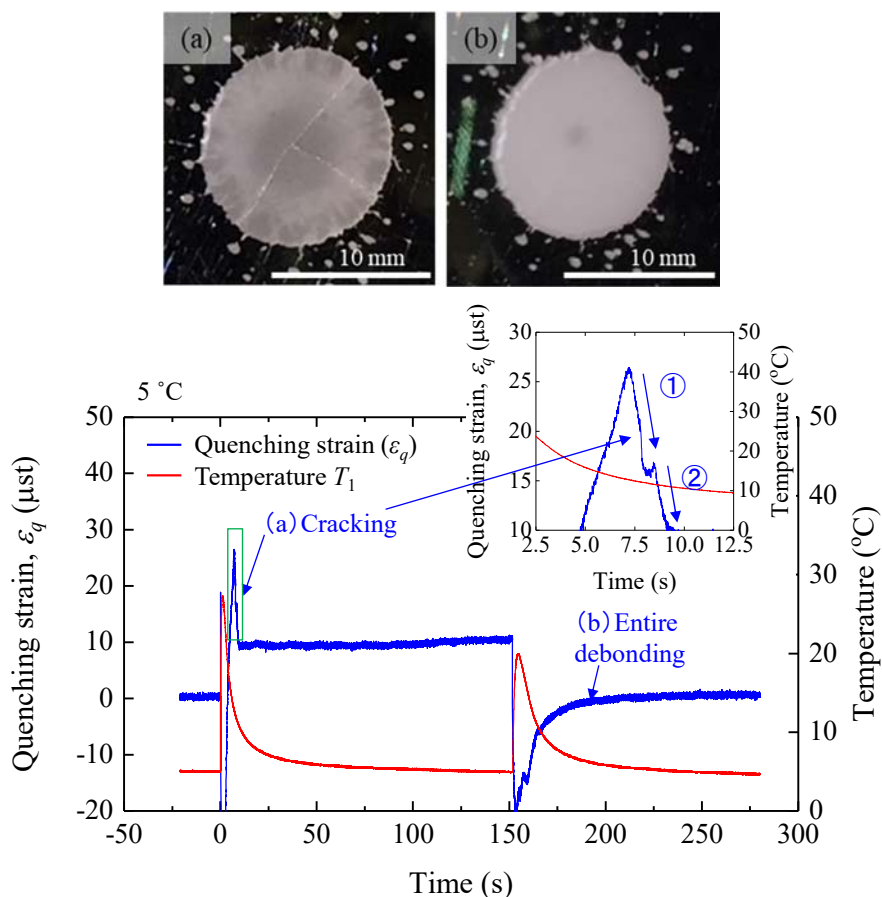


Fig. 7 Variation of ϵ_q during the discontinuous drop test at 5 °C. ϵ_q was developed up to 26 μst after the 1st droplet, and rapidly decreased due to the cracking. Entire debonding was taken place after the 2nd droplet.

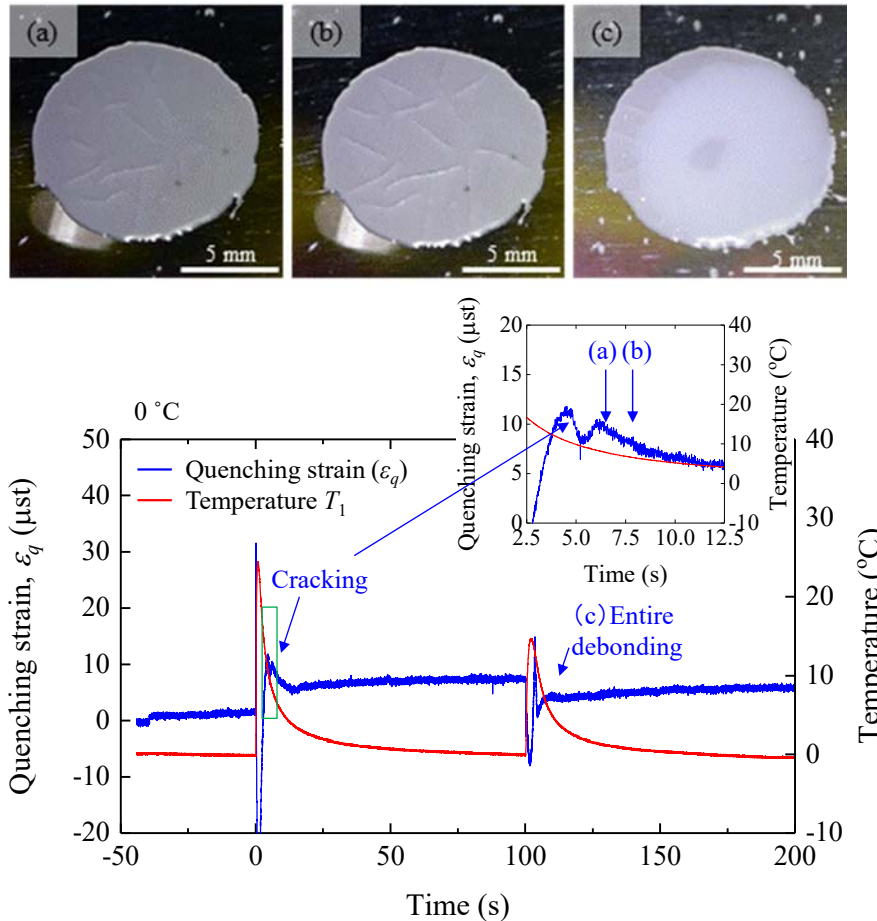


Fig. 8 Variation of ε_q during the discontinuous drop test at 0°C . ε_q was developed up to $11\ \mu\text{st}$ after the 1st droplet, and rapidly decreased due to the cracking. Entire debonding was taken place after the 2nd droplet.

4. 考 察

4・1 急冷ひずみに及ぼす基材設定温度の影響

3.2 節で述べたように、断続滴下実験で 1 滴目の滴下後に基材裏面に発生した急冷ひずみは、いずれの基材温度でも $15\sim 25\ \mu\text{st}$ 程度の引張ひずみであった。この急冷ひずみには、ろう液滴の固相への相変化による凝固収縮に起因する引張ひずみと、相変化後の冷却過程で基材・皮膜間の線膨張係数差に起因する引張熱ひずみの双方が含まれる。この 2 種のひずみを分離するには、凝固・密着過程でのろうの温度変化を正確に計測し、温度に依存したろうの物性値を把握する必要があるが、本論文ではこれらを切り分けずに議論する。

ろうを 1 滴滴下した際に発生する急冷ひずみのピーク値を基材設定温度 $0\sim 15^\circ\text{C}$ の 4 条件で比較した結果を図 9 に示す。急冷ひずみの大きさは基材設定温度に依存し、 15°C では $15\ \mu\text{st}$ 、 10°C では $22\ \mu\text{st}$ 、 5°C では $26\ \mu\text{st}$ 、 0°C では $11\ \mu\text{st}$ であり、急冷ひずみのピーク値は基材設定温度 5°C で最大となった。基材設定温度が 15°C 、 10°C 、 5°C と低下するにともなって急冷ひずみの値は増加しており、この原因は、基材設定温度が低いとろうが凝固・密着してからの温度低下量が大きくなり、ろうと基材の線膨張係数差によって発生する熱ひずみが大きくなったためと考えられる。一方、基材設定温度 0°C の場合は、ひずみのピーク値が基材設定温度 5°C の場合より小さくなった。この原因は、急冷ひずみが完全に発達する前に縦割れが発生し、皮膜内の引張応力が解放されたためと考えられる。

4・2 ろうの凝固・密着過程で生じる割れと剥離

本研究では、4 種の基材設定温度でそれぞれ 6~9 回の断続滴下実験を行ったが、いずれの実験でもろうの凝固・密着・堆積の過程で縦割れや剥離などの破壊現象が観察された。各温度で行ったすべての実験について、観

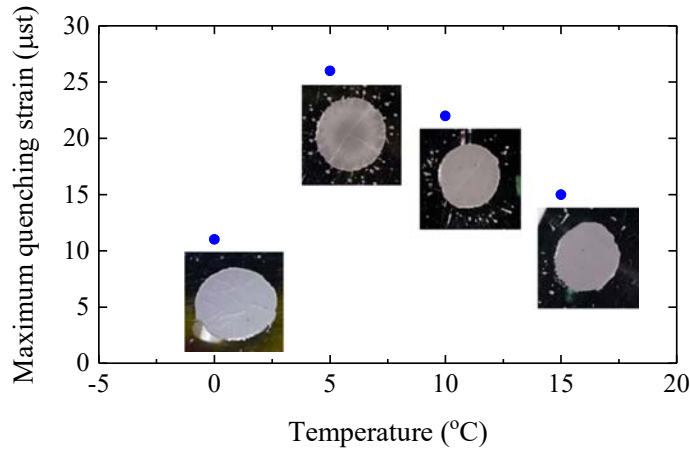


Fig. 9 Maximum quenching strain after the 1st droplet as a function of substrate temperature. The strain was increased with the reduction of substrate temperature. A small value at 0 °C was mainly due to the cracking during the cooling process.

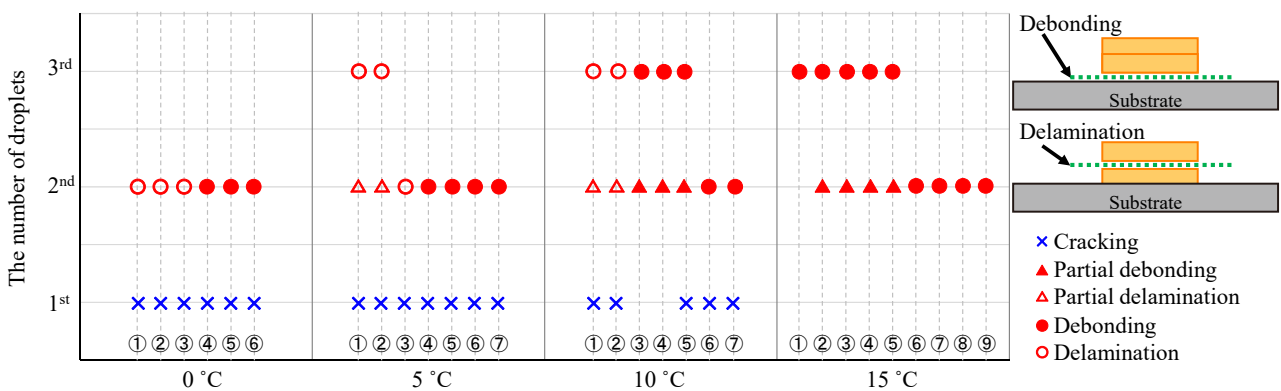


Fig. 10 Summary of debonding, delamination and cracking observed during the discontinuous drop tests. Cracking was introduced below 10 °C. Debonding and delamination were likely to occur at lower temperature.

察された破壊現象をまとめて図 10 に示す。図 10 の縦軸はろうの滴下数であり、図中の①～⑨は各温度での試験回数を表す。ここでは、観察された破壊現象を、皮膜表面に割れが発生した場合 (×)、基材/皮膜界面で部分的に剥離した場合 (▲)、基材/皮膜界面で完全に剥離した場合 (●)、皮膜の層間で部分的に剥離した場合 (△)、皮膜の層間で剥離した場合 (○) に分類して表記している。いずれも観察されなかった場合は無印としている。

4・2・1 ろう皮膜の割れ

図 9 に示すように、基材設定温度 10 °C 以下の断続滴下実験では、いずれの条件でも 1 滴目の滴下後に割れが発生したが、基材設定温度 15 °C では割れは観察されなかった。また、基材設定温度 10 °C 以下の条件で発生した割れは、いずれも温度 T_1 が 10~15 °C まで低下したときに発生した。これは、ろう液滴が基材に衝突して凝固・密着し、その後冷却されていく過程において、 T_1 が 10~15 °C に達した段階で皮膜内部の半径方向と円周方向の急冷応力がこの温度域でのろうの引張強度を超えたことを意味する。なお、各温度での割れの発生挙動を比較してみると (図 6, 7, 8 参照)、基材設定温度が低いほど割れの本数が増加し、割れが複数生じる場合には 5~10 s の時間スケールで段階的に割れが発生・進展したことがわかる。これは、基材設定温度が低い条件ほど皮膜内部に発生する引張急冷応力が大きくなり、この大きな応力を解放するために多数の割れの発生が必要であったためと考えられる。

TBC 溶射皮膜を扱ったこれまでの研究では、溶射粒子の溶融状態や基材予熱温度などの溶射パラメータと皮膜での縦割れ発生との関連についてもいくつかの検討が行われ、基材予熱温度が上昇すると縦割れが生じやすくなると考えられている (Guo et al., 2006, Karger et al., 2011)、また一方で基材温度が低下すると縦割れが生じやすくなるという結果も得られている (Bengtsson and Johannesson, 1995, Xing et al., 2008)。ただ、いずれの場合も縦割れを確認できるのは溶射粒子が積層されて多層構造になった段階のため、縦割れが発生するタイミングやその進展

挙動についての明確な情報は得られていない。最近では、AE法を用いて溶射成膜中の縦割れ発生に由来する信号を捉えることにも成功しているが (Ito et al., 2014), 溶射スプラットの凝固・密着過程と割れ発生メカニズムについては不明な点が多い。本研究では、溶射プロセスをろう液滴でモデル化した実験により、凝固・密着過程での割れ挙動が基材温度に強く依存すること、割れ発生により皮膜中の急冷ひずみが段階的に解放されることを実験的に明らかにした。これらの割れ挙動を正確に評価するには、ろう液滴が凝固して基材に密着する瞬間の温度を同定し、その後の冷却過程で時々刻々変化するろう皮膜の線膨張係数や変形抵抗を温度の関数として実測する必要があるが、今回の実験で明らかになった傾向は溶射パラメータと皮膜組織との関連についても重要な情報を与える。

4・2・2 ろう皮膜の剥離

断続滴下実験では、ろうを複数回滴下するといずれの条件でもろう皮膜/基材界面、あるいは、ろう皮膜の層間で剥離が発生した。これらの剥離は、界面全域で生じる場合と部分的に生じる場合に分類できるが、その剥離挙動をまとめた図10からは以下の特徴が挙げられる。

- 1) 剥離は2滴目滴下以降で発生する。
- 2) 基材設定温度が低いほど少ない滴下数で完全に剥離する。
- 3) 基材設定温度が低いほど層間剥離が発生しやすい。

まず、特徴1)について考察する。異材界面での応力状態についてはこれまでに多くの解析が行われており、線膨張係数の大きい皮膜が基材上に堆積した材料系の場合、系全体を均一に冷却すると界面には圧縮の面内せん断応力 τ_{rz} と引張りの面外垂直応力 σ_{zz} (界面を開口させる応力) が発生する (Suhir, 1989, 結城, 1993, Chiu and Liou, 1995)。このときの応力分布を模式的に図11に示すが、これらの応力成分は界面端で最大となりそこから離れるにつれ減少する。E. K. Buratynski (1998) は、3種類の異材平板で構成される積層材を Tri-Layer Model と呼ばれる軸対称モデルで再現し、界面で発生する τ_{rz} を解析的に求めている。その結果に基づくと、基材/皮膜界面に生じる τ_{rz} は、基材に1層の皮膜が密着している状態よりも2層の皮膜が積層している場合の方が大きくなる。本研究で観察された基材/皮膜界面での剥離は、界面に生じる τ_{rz} と σ_{zz} に由来したモードI+IIの混合型のき裂進展で生じたと考えられるが、1滴目の凝固・密着によって生じる応力は界面端からの剥離を誘起するほどは大きくなく、2滴目あるいは3滴目が凝固・密着した段階ではじめて基材/皮膜界面の剥離強度を上回ったと推察される。

次に、2)について考察する。第3章の実験結果でも明らかのように、凝固・密着過程で発生する引張急冷ひずみは基材温度が低いほど大きくなる。この引張急冷ひずみは、皮膜中の σ_{rr} に対応するが、この σ_{rr} が増加すると τ_{rz} と σ_{zz} も増加し (Chiu and Liou, 1995), 剥離を引き起こす駆動力の増加につながる。すなわち、基材温度が低い条件では、凝固・密着過程で発生する大きな急冷応力により皮膜内の縦割れが誘発され、同時に基材/皮膜界面での剥離も発生しやすくなったと考えられる。

最後に、3)について考察する。図10から、皮膜内での層間剥離は基材設定温度が10°C以下の条件で発生し、基材が低温で保持されている場合ほど発生する頻度が高いことがわかる。ろう液滴がすでに堆積しているろう表

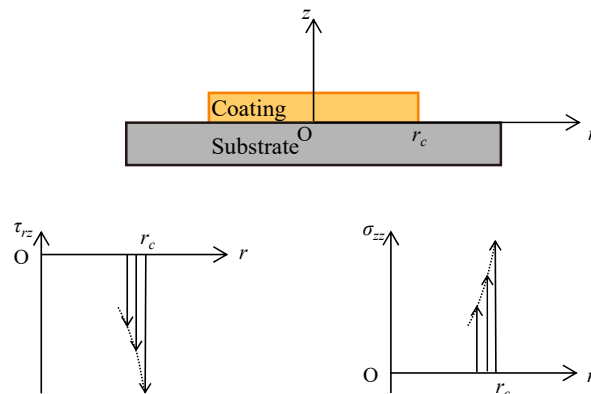


Fig. 11 Distribution of in-plane shear stress (τ_{rz}) and peeling stress (σ_{zz}) in coating along the coating/substrate interface. Both stresses are the largest at the free end of coating.

面に衝突した際には、すでに堆積しているろうの表面を一部溶融させ、ろうが一体化すると考えられる。しかし、基材が低温に保持されている場合には、滴下したろうから与えられる熱量は堆積しているろう表面の溶融に十分でなく、ろうの層間で十分な密着強度が得られず、堆積したろうの凝固収縮にともなう急冷応力によってろうの層間で剥離すると考えられる。

本論文で観察された剥離現象は、液滴1滴が凝固した皮膜の直上に1滴ずつ滴下を繰り返した結果として生じたものであり、横方向にスプラットが連なる実際の溶射皮膜とは異なる。しかしながら、ろう皮膜の層間で観察された剥離は、溶射過程で発生する横割れ組織に対応すると考えられる。実際のTBCに発生する横割れに関する研究では、溶射時の基材予熱温度や冷却速度、溶射粒子の温度や堆積速度が横割れに影響を与えると考えられている (Chi et al., 2008)。たとえば、基材予熱温度が低いほど (Kuroda et al., 1995, Widjaja et al., 2003)、また、溶射後の冷却速度が速いほど (Widjaja et al., 2003) 横割れが発生しやすいという傾向が得られている。この傾向は、基材設定温度が低い条件ほど剥離が発生しやすくなった本研究での実験結果とも一致する。TBC皮膜の横割れは、遮熱性の向上が期待される一方で皮膜の剥離耐久性を低下させるため、遮熱性と耐久性のバランスを考慮した皮膜設計が求められている。今後、本研究でのモデル実験を進展させ、凝固・密着過程での応力の発達挙動や皮膜の破損挙動におよぼす液滴の滴下速度や基材粗さ、基材材質や皮膜材質が与える影響についての基礎的な知見を積み上げれば、機能性の高いTBC開発への基本指針が得られると期待できる。

5. 結 言

本研究では、溶射プロセスをモデル化したろうの滴下実験を行い、液滴の凝固・密着過程で発生する急冷ひずみを計測した。具体的には、一定間隔でろうを連続滴下する連続滴下実験と滴下後の基材温度が設定温度に戻るまで待ってから次の滴下を行う断続滴下実験を行い、それぞれでの急冷ひずみの発達挙動と皮膜の割れ・剥離現象を考察した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ 連続滴下実験により、溶射過程での単一スプラットにおける急冷ひずみの発生と発達挙動を再現することができた。
- ・ 断続滴下実験では、基材設定温度が低下するほど皮膜に発生する急冷ひずみが増大した。これは、皮膜と基材の線膨張係数差に起因する熱ひずみの増大に起因すると考えられる。
- ・ 断続滴下実験では、基材設定温度が一定温度以下の場合、1滴目の滴下後にろう皮膜に割れが生じた。また、基材設定温度が低い条件ほど多数の割れが発生した。これは、基材設定温度が低い条件ほど皮膜内部に発生する引張急冷応力が大きくなり、この大きな応力を解放するために多数の割れの発生が必要であったためと考えられる。
- ・ 断続滴下実験では、基材/皮膜界面での剥離が2滴目の滴下以降に発生し、基材設定温度が低いほど少ない滴下数で完全に剥離した。これは、滴下数が多く、基材設定温度が低いほど発生する急冷応力が大きくなり、基材/皮膜界面端で剥離を引き起こす駆動力も大きくなるためであると考えられる。また、基材設定温度が低いとろう皮膜の層間の密着強度が低下し、層間剥離が発生しやすくなった。

文 献

- 荒井正行, 遠山寛匡, 越智保雄, 高温基材上に衝突した液滴金属粒子の偏平挙動と付着強度, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.73, No.734 (2007), pp.1157-1163.
- 荒井正行, 和田英志, 岸本喜久雄, 溶射プロセスに基づくセラミック溶射コーティングの残留応力解析, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.72, No.717 (2006), pp.676-682.
- Bengtsson, P. and Johannesson, T., Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.4, No.3 (1995), pp.245-251.
- Buratynski, E. K., Analysis of bending and shearing of tri-layer laminations for solder joint reliability, *Transactions of the ASME, Journal of Electronic Packaging*, Vol.120 (1998), pp.221-228.
- Chi, W., Sampath, S. and Wang, H., Microstructure-thermal conductivity relationships for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.91, No.8 (2008), pp.2636-2645.
- Chiu, C-C. and Liou, Y., Residual stresses and stress-induced cracks in coated components, *Thin Solid Films*, Vol.268, No.1-2 (1995), pp.91-97.
- 福本昌宏, 西岡映二, 松原俊和, 自由落下金属液滴の偏平・凝固に及ぼす基材温度の影響, 溶接学会論文集, Vol.17,

No.2 (1999), pp.243-250.

- Ghafouri-Azar, R., Shakeri, S., Chandra, S. and Mostaghimi, J., Interactions between molten metal droplets impinging on a solid surface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.46, No.8 (2003), pp.1395-1407.
- Guo, H., Kuroda, S. and Murakami, H., Microstructures and properties of plasma-sprayed segmented thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.89, No.4 (2006), pp.1432-1439.
- Ito, K., Kuriki, H., Araki, H., Kuroda, S. and Enoki, M., Detection of segmentation cracks in top coat of thermal barrier coatings during plasma spraying by non-contact acoustic emission method, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.15, No.3 (2014), pp.1-11.
- Karger, M., Vaßen, R. and Stöver, D., Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior, *Surface and Coatings Technology*, Vol.206, No.1 (2011), pp.16-23.
- Kuroda, S., Dendo, T. and Kitahara, S., Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.4, No.1 (1995), pp.75-84.
- Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Significance of quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.1, No.4 (1992), pp.325-332.
- Li, C., Zhang, X., Chen, Y., Carr, J., Jacques, S., Behnsen, J., Di Michiel, M., Xiao, P. and Cernik, R., Understanding the residual stress distribution through the thickness of atmosphere plasma sprayed (APS) thermal barrier coatings (TBCs) by high energy synchrotron XRD; digital image correlation (DIC) and image based modelling, *Acta Materialia*, Vol.132 (2017), pp.1-12.
- Matejicek, J. and Sampath, S., Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes, *Acta Materialia*, Vol.49, No.11 (2001), pp.1993-1999.
- 西岡映二, 松原俊和, 福本昌宏, 自由落下金属液滴の動的ぬれ性に及ぼす基材温度の影響, *溶接学会論文集*, Vol.19, No.2 (2001), pp.259-262.
- Okajima, Y., Nakamura, T. and Sampath, S., Effect of powder injection on the interfacial fracture toughness of plasma-sprayed zirconia, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.22, No.2-3 (2013), pp.166-174.
- Padture, N. P., Gell, M. and Jordan, E. H., Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science*, Vol.296, No.5566 (2002), pp.280-284.
- Sampath, S., Srinivasan, V., Valarezo, A., Vaidya, A. and Streibl, T., Sensing, control, and in situ measurement of coating properties: An integrated approach toward establishing process-property correlations, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.18, No.2 (2009), pp.243-255.
- Sebastiani, M., Bolelli, G., Lusvardi, L., Bandyopadhyay, P. P. and Bemporad, E., High resolution residual stress measurement on amorphous and crystalline plasma-sprayed single-splats, *Surfaces and Coatings Technology*, Vol.206, No.23 (2012), pp.4872-4880.
- Suhir, E., Interfacial stresses in bimetal thermostats, *Transactions of the ASME, Journal of Applied Mechanics*, Vol.56, No.3 (1989), pp.595-600.
- 田中康徳, 福本昌宏, セラミックス溶射粒子の偏平挙動における支配因子の特定, *溶接学会論文集*, Vol.17, No.2 (1999), pp.259-265.
- 田中康徳, 福本昌宏, セラミックス溶射粒子の偏平挙動に及ぼす凝固およびぬれの影響, *溶接学会論文集*, Vol.18, No.1 (2000), pp.26-32.
- 田中康徳, 中島政也, 福本昌宏, 基材温度上昇に伴う基材表面状態変化と溶射粒子偏平挙動に対する影響, *溶接学会論文集*, Vol.20, No.2 (2002), pp.317-321.
- Timoshenko, S., Analysis of bi-metal thermostats, *Journal of the Optical Society of America*, Vol.11, No.3 (1925), pp.233-255.
- Widjaja, S., Limarga, A. M. and Yip, T. H., Modeling of residual stresses in a plasma-sprayed zirconia/alumina functionally graded-thermal barrier coating, *Thin Solid Films*, Vol.434, No.1-2 (2003), pp.216-227.
- Xing, Y. Z., Li, Y., Li, C. J., Li, C. X. and Yang, G. J., Influence of substrate temperature on microcracks formation in plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia splats, *Key Engineering Materials*, Vol.373-374 (2008), pp.69-72.
- 結城良治編著, *界面の力学* (1993), pp.58-59.

References

Arai, M., Tohyama, H. and Ochi, Y., Flattening behaviour and cohesion strength of molten metal particle impacted onto high-

- temperature substrate, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.73, No.734 (2007), pp.1157-1163 (in Japanese).
- Arai, M., Wada, E. and Kishimoto, K., Residual stress analysis of ceramic spraying coating based on thermal spray process, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.72, No.717 (2006), pp.676-682 (in Japanese).
- Bengtsson, P. and Johannesson, T., Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.4, No.3 (1995), pp.245-251.
- Buratynski, E. K., Analysis of bending and shearing of tri-layer laminations for solder joint reliability, *Transactions of the ASME, Journal of Electronic Packaging*, Vol.120 (1998), pp.221-228.
- Chi, W., Sampath, S. and Wang, H., Microstructure-thermal conductivity relationships for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.91, No.8 (2008), pp.2636-2645.
- Chiu, C-C. and Liou, Y., Residual stresses and stress-induced cracks in coated components, *Thin Solid Films*, Vol.268, No.1-2 (1995), pp.91-97.
- Fukumoto, M., Nishioka, E. and Matsubara, T., Effect of substrate temperature on flattening and solidification of freely fallen metal droplet, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, Vol.17, No.2 (1999), pp.243-250 (in Japanese).
- Ghafouri-Azar, R., Shakeri, S., Chandra, S. and Mostaghimi, J., Interactions between molten metal droplets impinging on a solid surface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.46, No.8 (2003), pp.1395-1407.
- Guo, H., Kuroda, S. and Murakami, H., Microstructures and properties of plasma-sprayed segmented thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.89, No.4 (2006), pp.1432-1439.
- Ito, K., Kuriki, H., Araki, H., Kuroda, S. and Enoki, M., Detection of segmentation cracks in top coat of thermal barrier coatings during plasma spraying by non-contact acoustic emission method, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.15, No.3 (2014), pp.1-11.
- Karger, M., Vaßen, R. and Stöver, D., Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior, *Surface and Coatings Technology*, Vol.206, No.1 (2011), pp.16-23.
- Kuroda, S., Dendo, T. and Kitahara, S., Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.4, No.1 (1995), pp.75-84.
- Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Significance of quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.1, No.4 (1992), pp.325-332.
- Li, C., Zhang, X., Chen, Y., Carr, J., Jacques, S., Behnsen, J., Di Michiel, M., Xiao, P. and Cernik, R., Understanding the residual stress distribution through the thickness of atmosphere plasma sprayed (APS) thermal barrier coatings (TBCs) by high energy synchrotron XRD; digital image correlation (DIC) and image based modelling, *Acta Materialia*, Vol.132 (2017), pp.1-12.
- Matejicek, J. and Sampath, S., Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes, *Acta Materialia*, Vol.49, No.11 (2001), pp.1993-1999.
- Nishioka, E., Matsubara, T. and Fukumoto, M., Influence of substrate temperature on dynamic wetting by freely fallen droplet, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, Vol.19, No.2 (2001), pp.259-262 (in Japanese).
- Okajima, Y., Nakamura, T. and Sampath, S., Effect of powder injection on the interfacial fracture toughness of plasma-sprayed zirconia, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.22, No.2-3 (2013), pp.166-174.
- Padture, N. P., Gell, M. and Jordan, E. H., Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science*, Vol.296, No.5566 (2002), pp.280-284.
- Sampath, S., Srinivasan, V., Valarezo, A., Vaidya, A. and Streibl, T., Sensing, control, and in situ measurement of coating properties: An integrated approach toward establishing process-property correlations, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.18, No.2 (2009), pp.243-255.
- Sebastiani, M., Bolelli, G., Lusvardi, L., Bandyopadhyay, P. P. and Bemporad, E., High resolution residual stress measurement on amorphous and crystalline plasma-sprayed single-splats, *Surfaces and Coatings Technology*, Vol.206 (2012), pp.4872-4880.
- Suhir, E., Interfacial stresses in bimetal thermostats, *Transactions of the ASME, Journal of Applied Mechanics*, Vol.56, No.3 (1989), pp.595-600.
- Tanaka, Y. and Fukumoto, M., Determination of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, Vol.17, No.2 (1999), pp.259-265 (in Japanese).
- Tanaka, Y. and Fukumoto, M., Effects of solidification and wetting on flattening behavior of thermal sprayed ceramic particles,

- Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol.18, No.1 (2000), pp.26-32 (in Japanese).
- Tanaka, Y., Nakashima, M. and Fukumoto, M., Effect of substrate surface condition on flattening behavior of thermal sprayed ceramic particles, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol.20, No.2 (2002), pp.317-321 (in Japanese).
- Timoshenko, S., Analysis of bi-metal thermostats, Journal of the Optical Society of America, Vol.11, No.3 (1925), pp.233-255.
- Widjaja, S., Limarga, A. M. and Yip, T. H., Modeling of residual stresses in a plasma-sprayed zirconia/alumina functionally graded-thermal barrier coating, Thin Solid Films, Vol.434, No.1-2 (2003), pp.216-227.
- Xing, Y. Z., Li, Y., Li, C. J., Li, C. X. and Yang, G. J., Influence of substrate temperature on microcracks formation in plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia splats, Key Engineering Materials, Vol.373-374 (2008), pp.69-72.
- Yuuki, R., Mechanics of interface (1993), pp.58-59 (in Japanese).