

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-1339

再生冷却式燃焼器用 ZrO_2/Ni 系遮熱コーティング材料の
NTO/MMH 燃焼ガス加熱場におけるレーザー改質効果

黒田 行郎 森谷 信一 只野 真 佐藤 政裕
毛呂 明夫 青木 由雄 須藤 孝幸 結城 正弘
下田 信之 張 清杰

1997 年 12 月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

第1章 はじめに.....	2
第2章 試料.....	3
2.1 製作方法	3
2.2 設 計	3
2.3 形状及び寸法	6
2.4 レーザー改質材	6
2.5 製作後の試料表面及び切断面の状況	9
第3章 試験装置.....	9
第4章 試験方式.....	10
第5章 損傷モード.....	11
第6章 試験結果.....	12
第7章 レーザー改質モデルの熱応力解析によるレーザー改質効果の検討.....	19
7.1 熱応力解析モデル	19
7.2 縦割れ及び剥離発生に対するレーザー改質の効果	21
7.3 縦割れと剥離の相互作用	23
7.4 レーザー改質の適用に関する考察	25
第8章 結 論.....	27
第9章 謝 辞.....	27
参考文献	27

再生冷却式燃焼器用 ZrO_2/Ni 系遮熱コ - ティング材料の NTO/MMH 燃焼ガス加熱場におけるレ - ザ - 改質効果 *

黒 田 行 郎^{*1}・森 谷 信 一^{*1}・只 野 真^{*1}
佐 藤 政 裕^{*1}・毛 呂 明 夫^{*1}・青 木 由 雄^{*2}
須 藤 孝 幸^{*3}・結 城 正 弘^{*4}・下 田 信 之^{*5}
張 清 杰^{*6}

Effect of Laser-Cracking Method of ZrO_2/Ni Thermal Barrier Coating for Regeneratively Cooled Thrust Chamber Evaluated by Combustion Gas of NTO/MMH Propellant.

Yukio KURODA^{*1} Shinichi MORIYA^{*1} Makoto TADANO^{*1} Masahiro SATO^{*1}
Akio MORO^{*1} Yoshio AOKI^{*2} Takayuki SUDOU^{*3} Masahiro YUUKI^{*4}
Nobuyuki SHIMODA^{*5} and Qing Jie ZHANG^{*6}

ABSTRACT

An evaluation test of laser cracking specimens applied to ZrO_2/Ni functionally graded materials (FGM) and non-FGM is described. In this test, 30 -mm disk specimens of these materials were exposed to the combustion gas of nitrogen tetroxide (NTO) and monomethyl hydrazine (MMH) propellant. Delamination and vertical crack formation of the ZrO_2 thermal barrier coating were observed during the heating test. It was found that the laser cracking method seemed to be effective at preventing delamination in the coating layer of the test specimens. The crack and the delamination formation mechanisms for ZrO_2/Ni FGM test specimens are also discussed with a thermal stress analysis by using a finite element method.

Keywords: Crack, Ceramics, Cracking, Finite Element Method, Rocket Engine.

概 要

推力 1200N 級の再生冷却式エンジンの燃焼器ノズルスロ - ト部周辺の熱負荷に対処するために、30 mm ディスク形状の ZrO_2/Ni 系傾斜機能材料及び無傾斜機能材料を設計・製作した。また、製作した試料は遮熱コ - ティングの内部熱応力を緩和させるため、試料表面をレ - ザ - 改質し、NTO / MMH 燃焼加熱場において評価試験に供した。また、レ - ザ - 改質による縦割れをモデル化し有限要素法による熱応力解析を行なって、レ - ザ - 改質の効果について検討した。

* 平成 9 年 6 月 9 日受付 (received 9 June 1997)
* 1 : 角田宇宙推進技術研究センター (Kakuda Research Center)
* 2 : 構造力学部 (Structural Mechanics Division)
* 3 : 宇宙開発事業団 (National Space Development Agency of Japan)
* 4 : 石川島播磨重工業(株) (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)
* 5 : 新日本製鐵(株) (Nippon Steel Corporation)
* 6 : 中国武漢工業大学 (Wuhan University of Technology)

記 号

a	: 縦割れの深さ
d	: リング形状の試料第1層の厚み (mm)
D_f	: 焦点距離 (mm)
F_c	: フィルム冷却率 (%)
I_{SPV}	: 真空比推力 (真空推力 / 推進薬の全質量流量) (S)
ΔI_{SPV}	: 真空比推力の変化 (S)
l	: 縦割れの間隔
L	: 加熱試験装置のエンジン出口から試料表面までの距離 (mm)
N_f	: 試験サイクル数
q_c	: 熱流束 (MW / m ²)
Q	: 透過熱流束 (MW / m ²)
r	: 試料半径
t	: 試料全体の厚み (mm)
t_1	: 30 mm ディスク形状の試料第1層の厚み (μ m)
t_2	: 30 mm ディスク形状の試料第2層の厚み (μ m)
T_1	: Ni 基板の上部温度 (K)
T_2	: Ni 基板の下部温度 (K)
T_b	: 試料の裏面温度 (K)
T_{b1}	: 燃焼器材料の表面第1層と第2層間の温度 (K)
T_{bs}	: 試料の遮熱コ-ティング層全体の裏面温度 (K)
T_s	: 試料表面温度 (K)
T_{sat}	: 冷却温度の飽和温度 (K)
T_{WC}	: 再生冷却の壁面温度 (K)
T_{W1}	: 冷却壁温度 (K)
T_{wgs}	: 燃焼器内壁面温度 (K)
ΔT_c	: 再生冷却液の温度上昇 (再生冷却出口温度 T_{COF} - 再生冷却入口温度 T_{CIF}) (K)
ΔT_{sat}	: 冷却面の過熱度 (K)
V_t	: レ-ザ-照射の移動速度 (mm / min.)
W_o	: レ-ザ-照射のオンレ-ト幅 (mm)
ξ_1	: 縦割れの間隔を表わすパラメ-タ
ξ_2	: 縦割れの深さを表わすパラメ-タ
ξ_3	: 剥離長さとは縦割れの深さの関係を表わすパラメ-タ
ξ_4	: 剥離長さとは試料半径との関係を表わすパラメ-タ
ϵ_p	: 塑性歪み
λ	: 有効熱伝導率 (W / mK)
σ	: 応力 (Pa)
σ_{rr}	: 試料の半径方向の応力成分
σ_y	: 降伏応力 (MPa)
σ_{zz}	: 試料の周方向の応力成分

第1章 はじめに

現在、開発が進められている H - ロケット打上げ型有翼回収機 (HOPE) および宇宙往還機等の軌道制御用エンジンには、高性能で耐久性に優れた再使用型二液式エンジンの使用が検討されている⁽¹⁾。高性能・再使用型エンジンを実現するには、燃焼器に用いる材料が従来の材料に比べてより高い耐熱性と耐久性が要求されており、新たな耐熱材料の開発が切望されている⁽²⁾。そのため、ロケットエンジンの燃焼性能及び耐久性向上の手段として燃焼器の高温部内壁面に ZrO₂/Ni 系の傾斜機能材料を用いることが検討され、同材料系を適用した燃焼器の確認試験が当研究室で行われている⁽³⁾。図1に、HOPE用軌道制御エンジンの一候補となった、推力 20000 N 級の再生冷却エンジンについて求めたエンジン性能 (真空比推力 I_{SPV}) の変化 ΔI_{SPV} と再生冷却液の温度上昇 ΔT_c のフィルム冷却率に対する関係を示す⁽⁴⁾。フィルム冷却率を少なくすることにより、真空比推力 I_{SPV} の低下を抑え、エンジンの高性能化が可能となるが、それに伴って再生冷却液温が上昇する。そこで、エンジンの高性能化のためには、再生冷却燃料への入熱を抑える必要がある。このような状況の下で、再生冷却燃料への入熱を抑えるには、燃焼器内壁面にセラミックスなどの遮熱材で構成された傾斜機能材料を適用することが有効な手段である。しかし、二液推進系の再生冷却式燃焼器に適用した ZrO₂/Ni 系の遮熱コ-ティングは、試験条件によっては燃焼の着火時及び停止に伴う冷却過程において剥離が生じ、エンジンの冷却能力が低下する場合がある⁽⁵⁾。そこで、これを抑えるため遮熱コ-ティングにレ-ザ-照射により予め縦亀裂を導入し、遮熱コ-ティングの内部熱応力を緩和させ剥離を抑えることを検討した。開発段階の試料の損傷を評価するには、燃焼器による実環境試験を行なう以前

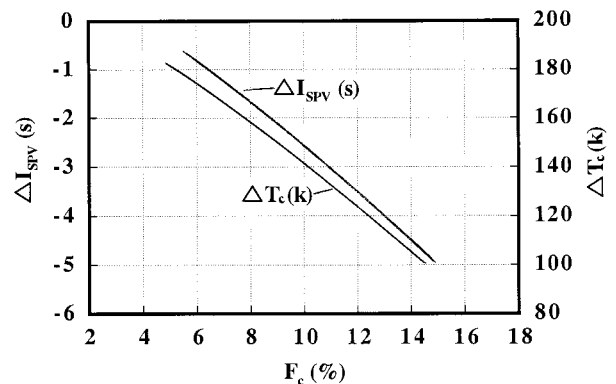


図1 エンジン性能低下と再生冷却液温度上昇のフィルム冷却率に対する関係 (Ni 製燃焼器, $P_c = 0.9$ MPa, 混合比 MR=1.64), ノズル開口面積比 $\epsilon = 60$

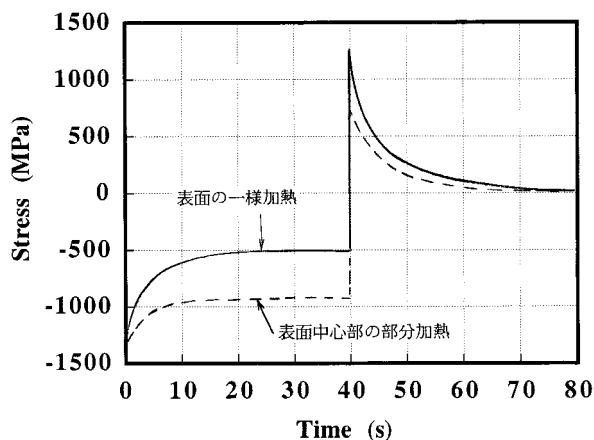


図2 熱応力の時間履歴 (ディスク形状の試料: 径 100 mm, FGM ($n = 1$), 厚み 10 mm, 加熱側 1300 K, 冷却側 300 K, 部分加熱の場合は中心部径 20 mm の加熱)

に, 小型サンプルを試作して実環境を模擬した試験条件で評価試験を行なうことが材料の設計及び製作条件を確立し材料開発を迅速に行なう上で不可欠である。再生冷却式燃焼器の遮熱コ - ティング材を評価するには, 燃焼器の各位置に対応する熱負荷の下での均一加熱が必要である。しかし, これまでに報告された評価試験の多くは試料表面での不均一な局部加熱のため⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 面内半径方向で応力分布が生じ, 燃焼器内部に相当する均一な加熱・冷却に伴った応力を正確にシミュレートした損傷の評価が出来ない場合がある⁽⁸⁾。図2に, ZrO_2/Ti 系傾斜機能材料に対して求めた加熱・冷却に伴う試料表面中心部の熱応力の時間履歴⁽⁹⁾の理論値を示す。実線で示す試料表面への一様加熱に比べて, 点線の部分加熱結果では, 冷却時の引張応力値が小さく, 冷却に伴う表面の亀裂は入り難いことが判る。燃焼器内部の状況は, 定常状態においては一様加熱であると推測される。そのため, 遮熱コーティング層の亀裂を正確に評価するには, 一様加熱での評価が重要と考えた。また, 燃焼器による耐久性試験では, 燃焼の停止に伴う冷却過程での熱衝撃の他に, 燃焼の着火や停止に伴う不完全な混合により生成される高酸化性ガスが原因と考えられる損傷が, 熱負荷の低い燃焼器平行部の噴流衝突点下流で観察された⁽¹⁰⁾。また, 超音速流における空力加熱場ではアークランプ加熱やバーナー加熱試験では見られない特有の損傷 (遮熱コーティング材表面のピンホール状の脱落: 図27に示す) がSiCコーティングを施したカーボン複合材の損傷試験⁽¹¹⁾や大気溶射により製作した ZrO_2/Ni 系試料の結果で観察された。この様な状況を考慮し, 評価試験の初期には燃焼器内部に試料を設置して評価試験を実施したが, 試料の設置の不具合から, 試験初期に試料が破壊する問題が生じた。そのため, 本試験では実機エンジンに適用される推進薬と同種の二液推進薬 [四酸化二窒素 (NTO) / モノメチ

ルヒドラジン (MMH)] 並びに実機エンジンと同噴射オリフィス形状を有する噴射器で生成された高速の燃焼ガスを, 燃焼器の材料系を模擬した 30 mm ディスク形状の小型サンプルに吹付けて評価する方法を適用した。2点衝突型の噴射器から噴射される推進薬は, 燃料と酸化剤の混合比により燃焼ガスの面内径方向の温度分布が比較的容易に変えられるため, 30 mm ディスク形状の試料表面への均一加熱が可能である。試料は, 燃焼器への適用性を評価するために, 燃焼器内部で最も熱負荷の高いノズルスロ - ト部周辺に合わせて設計・製作した。

報告では, ZrO_2/Ni 系傾斜機能材料および無傾斜機能材料を対象にレ - ザ - 改質を行ない, 定常加熱条件下におけるサイクル試験での耐久性と損傷の結果について述べる。また, レ - ザ - 改質を施した場合の縦割れ及び剥離の進展挙動に対する影響について, レ - ザ - 改質による縦割れをモデル化し有限要素法による熱応力解析を行なって, レ - ザ - 改質の効果について検討した。

第2章 試料

2.1 製作方法

試料の遮熱コ - ティング層は, 減圧プラズマ溶射法で製作した。原料の粉末は, 平均の粒径分布が $10 \mu m \sim 45 \mu m$ の $ZrO_2 - 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ (以降, 第1層と記す) 粉末と, 同粒径分布の Ni 粉末を用いた。Ni 基板の表面は, コ - ティング材との密着性を良くするために, 溶射前に SiC ショットブラストで粗面化の処理を施している。溶射ガスは, Ar に体積比で 8 mol % の H_2 を混合したガスを用い, 溶射の雰囲気圧力はセラミックスと金属それぞれの最適溶射圧力範囲である 20 KPa に設定した。プラズマ電流は, 1200 A でその時の電圧は 65 V である。

溶射材料は, 溶射ガンに設置された相直交する 4 つの供給孔から同一材料が向合うようにプラズマ中に Ar ガスで送給された。FGM 層を製作する場合には, Ni 基板 (第2.3節に示す) 上に Ni を所定の厚みに減圧プラズマ溶射した後に, ジルコニアを混合して段階的にその比率を増加させて製作した。また, 溶射時の温度によるコ - ティングへの影響を考慮して, 溶射時の基板温度は最高で 970 K 程度に設定した。そのため, 被膜が厚い場合には, 連続溶射をせずに冷却して基板温度が 970 K を超えないように留意した。

2.2 設計

評価に使用した 30 mm ディスク形状の試料は, 推力 1200 N の再生冷却型 ZrO_2/Ni 系 FGM 燃焼器⁽¹²⁾ のスロ - ト部に相当する中空円筒形状の設計条件に合わせて諸元を求めた。図3に燃焼器の長手方向に対する燃焼器材料の各

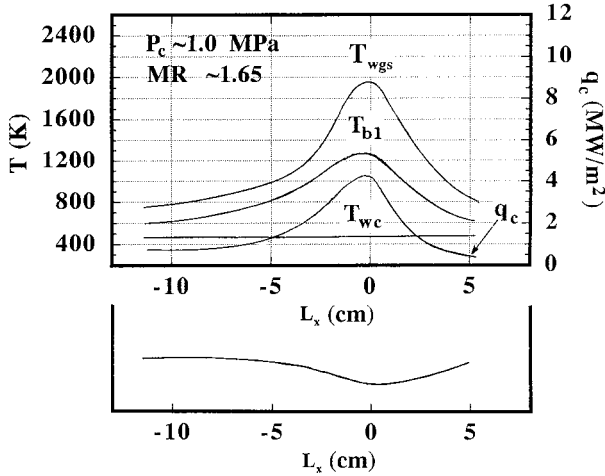


図3 燃焼器材料の各部の温度と熱流束 q_c の計算結果

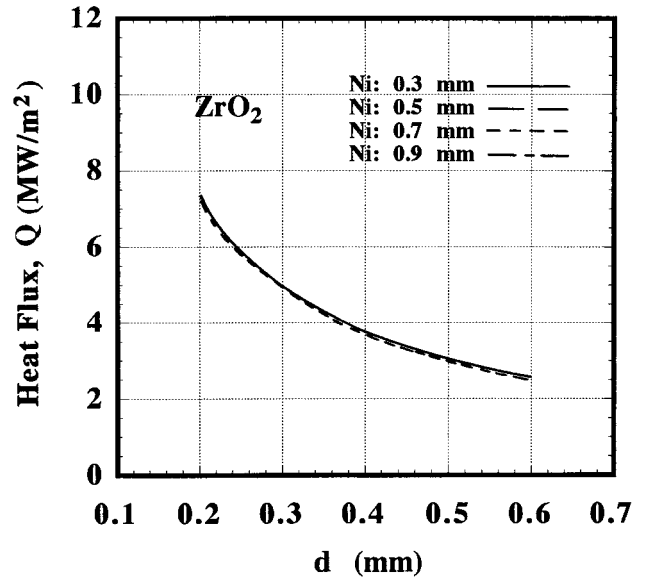


図5 第1層の厚みと透過熱流束の関係

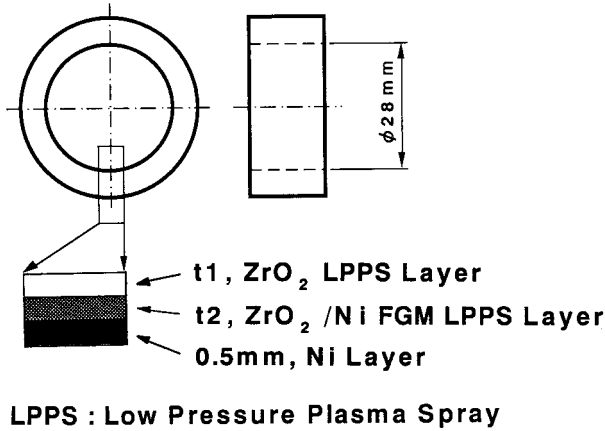


図4 試料(円筒形状)

部の温度と熱流束 q_c の計算結果を示す。図3の $L_x = 0$ は、燃焼器のスロート部に相当する。図3の熱流束 q_c は、(1)式により求めた。

$$q_c = 0.327 \Delta T_{\text{sat}}^{0.53} \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{sat}} = T_{\text{wl}} - T_{\text{sat}} \quad (2)$$

上式の冷却壁温度 T_{wl} が求めれば、一次元熱伝導式によりガス側壁温 T_{wgs} が求まり、更に Bartz の式⁽¹³⁾ を用いて求めたガス側熱伝達率と燃焼器の冷却条件を基に燃焼器のガス側壁温 T_{wgs} の軸方向分布が求まる。ここでは、スロート部のガス側熱伝達率は $4.18 (\text{kW}/\text{m}^2)$ である。この結果から、設計する模擬モデルの試料の加熱側と冷却側の材料表面温度は、それぞれ 1970 K と 480 K に、また透過熱流束は $4 \text{ MW}/\text{m}^2$ に設定した。加熱条件として、前述の理由により表面全体の一様加熱を設定した。設計では、溶接材については、温度依存性のデータは取得していなかったため、ここでは常温での値を用いた。図4に、設計に用いた円筒形状の模擬モデルを示す。図中の LPPS は、

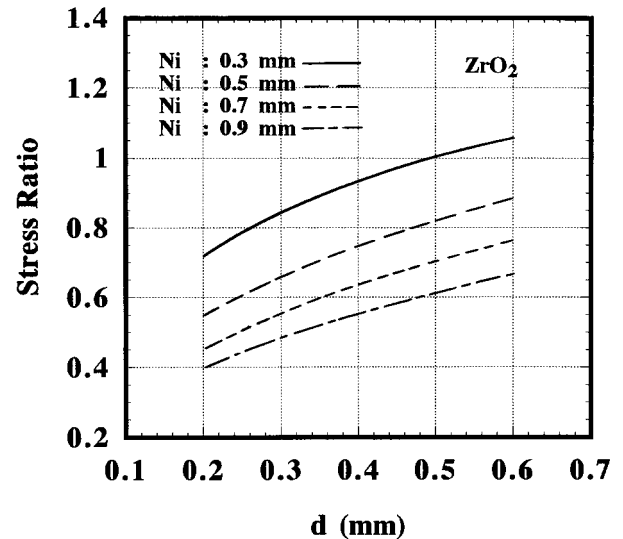


図6 第1層の厚みと最大比応力の関係

製作方法が減圧プラズマ溶射法であることを示す。図4の試料は、傾斜機能材料を示すが、無傾斜機能材料(N-FGM)の試料は図4の第2層(厚み t_2 で示す $\text{ZrO}_2/\text{Ni FGM}$ LPPS 層)が無い材料系である。図5に、Niの厚みをパラメータとして、N-FGM 試料の第1層の厚みと透過熱流束の関係を示す。Niの熱伝導率は、第1層の $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ mol} \% \text{ Y}_2\text{O}_3$ に比べて大きいので、Ni 溶射層の厚みを変えても遮熱性能はほとんど変化が無い。熱流束を $4 \text{ MW}/\text{m}^2$ にするには、第1層の厚みを $360 \mu\text{m}$ にする必要がある。そのため、試料 N-FGM に対しては第1層の厚みは $360 \mu\text{m}$ に設定した。

図6に、Niの厚みをパラメータとして、N-FGM 試料の第1層の厚みと最大比応力(材料の破壊応力に対する応力の比)の関係を示す。試料は、加熱試験時には加熱

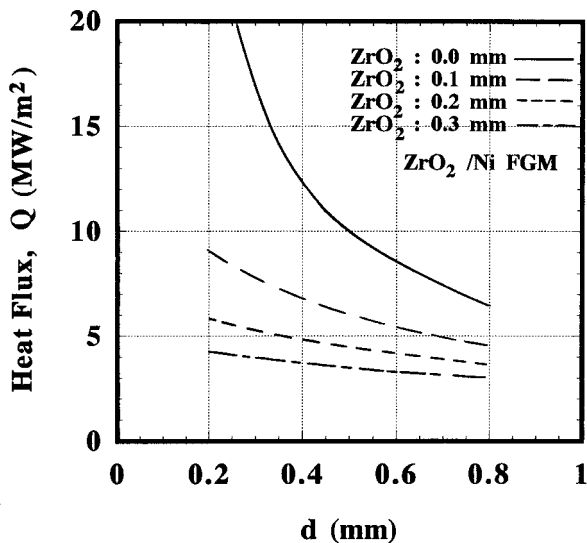


図7 FGMの厚みと透過熱流束の関係

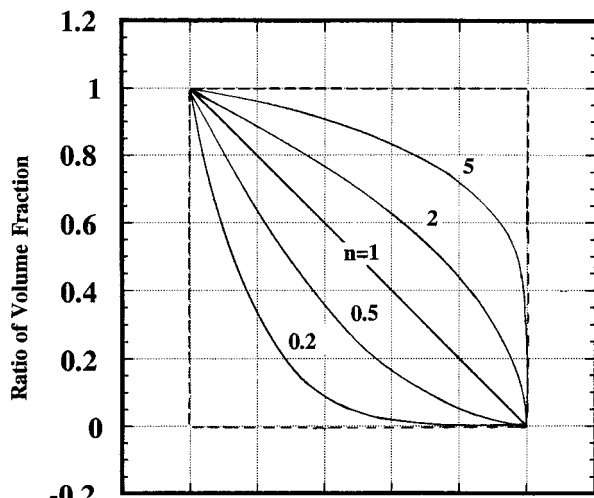


図8 傾斜機能材料の組成分布

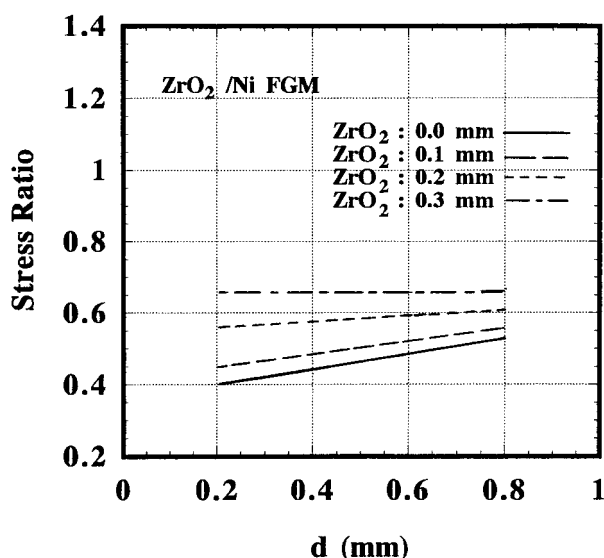


図9 FGMの厚みと最大比応力の関係

側で圧縮応力，冷却側で引張応力になるが，圧縮比応力が1以上の場合は，試料の破壊応力よりも大きな熱応力と成るため，設計では圧縮比応力を1以下にする必要がある。図6によると，応力的には第1層を薄くし，Ni層を厚くした方が耐久性を考慮した場合には安全な設計となる。ただし，Ni層を厚くするとNi層の加熱側温度を上昇させ，Niの耐熱性が劣化するが，図5で示した様にNiの厚み0.3 mm ~ 0.9 mmの範囲では問題は無いものと判断した。

FGM試料に対して，FGMの厚みと透過熱流束の関係を示したのが図7である。熱流束を4 MW/m²にするためには，第1層の厚みが300 μmと200 μmの場合には，FGM層の厚みはそれぞれ250 μmと600 μm程度である。ここでは，簡単のためFGMの形状指数n = 1に設定した。形状指数nを説明するために，FGMの組成分布関数の例を図8に示した。

FGMの組成分布関数は形状指数nを用いて(3)式で示される。

$$V_f/V_o = 1 - (x/t)^n \quad (3)$$

ここで， V_f 及び V_o はそれぞれ距離xおよび表面におけるZrO₂の組成，tは傾斜構造の厚みである。

図9にFGMの厚みと最大比応力の関係を示す。ここでも図7と同様に形状指数n = 1に設定した。図9からは，応力的には第1層を薄くした場合にはN - FGM試料と同様に安全な設計となる。そのため，FGM試料に対しては，第1層とFGMの厚みをそれぞれ200 μmと600 μmに設定した。また，試料を水冷却用Ni製ホルダ - (冷却治具：第3章に示す)に取付ける場合，冷却治具との取付け位置の対応から試料のNi基板の厚みは0.5 mm以上必要であったため，ホルダ - のNi部厚みは0.5 mmに設定した。

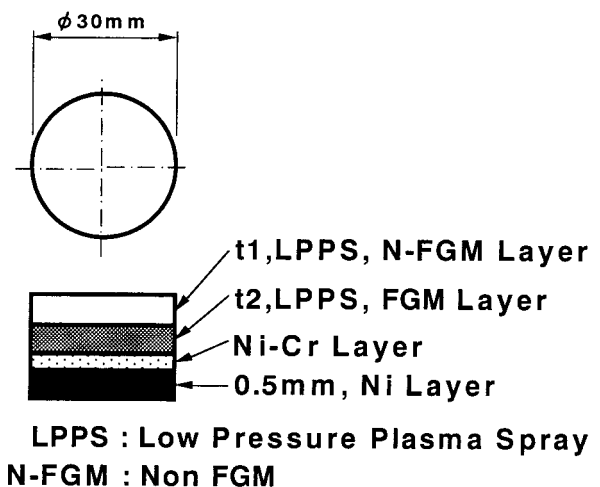


図10 試料の形状

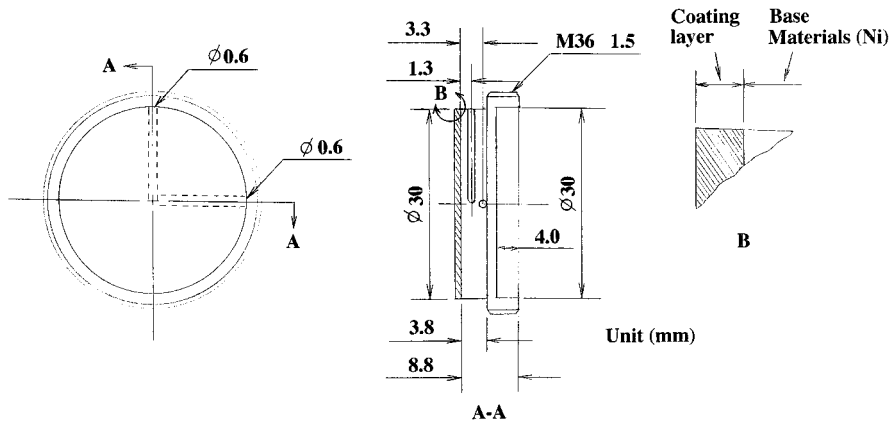


図 11 Ni 基板

表 1 製作した試料の寸法

Specimen No.	Thickness t_1 (μm)	Thickness t_2 (μm)	Compositional Profile, n	Fabrication Method	Non.Laser/Laser Cracking Sample	FGM/N-FGM
2-5	300	0	—	LPPS	Non.Laser	N-FGM
2-6	300	0	—	LPPS	Laser	N-FGM
4-1	50	700	1	LPPS	Non.Laser	FGM
4-2	50	700	1	LPPS	Non.Laser	FGM
4-6	50	700	1	LPPS	Laser	FGM

LPPS: Low Pressure Plasma Spray
N-FGM: Non-FGM

2.3 形状及び寸法

製作した試料の形状と寸法をそれぞれ図 10 と表 1 に示す。同図と表に示す LPPS は、減圧プラズマ溶射材を示す。図 10 に示す試料は、厚み 0.5 mm の Ni 溶射部と Ni - Cr ボンド層及びコ - ティング層 (図 10 の厚み t_1 , t_2 で示す層) から構成されている。コ - ティング層は、予め製作しておいたネジ付きの Ni 基板の上に直接に減圧プラズマ溶射によって表面より第 4 層目の Ni から第 1 層へと順次積層し製作した。

図 11 に Ni 基板を示す。Ni 基板に取付ける 2 本の熱電対は、中心部に挿入した。表 1 に示す寸法は、各試料に対する実測値である。製作した FGM 試料は、製作上の問題から表面の第 1 層が設計値より薄く製作された。試料 No. 2 - 5 と No. 2 - 6 は N - FGM で、No. 4 - 1, No. 4 - 2, No. 4 - 6 は FGM である。この内、No. 2 - 6 と No. 4 - 6 は、レ - ザ - により第 1 層の表面を改質した。ここで、FGM の形状指数 $n = 1$ である。

2.4 レ - ザ - 改質材

試料にレ - ザ - 照射を行った状況を図 12 に示す。CO₂ レ - ザ - 装置から発せられたレ - ザ - を 2 枚の鏡を経て、試料に垂直に照射した。レ - ザ - 照射の条件は、レーザー出力 680 (W), 照射の移動速度 $V_t = 500 \text{ mm / min.}$, 焦点距離 $D_f = 30 \text{ mm}$, パルスピッチ (パルスのピ - ク幅) は 2 mm, オンレ - ト幅 (パルス間の幅) $W_o = 5 \text{ mm}$ である。図 13 に、レ - ザ - 照射後の表面状況の模式図と検査

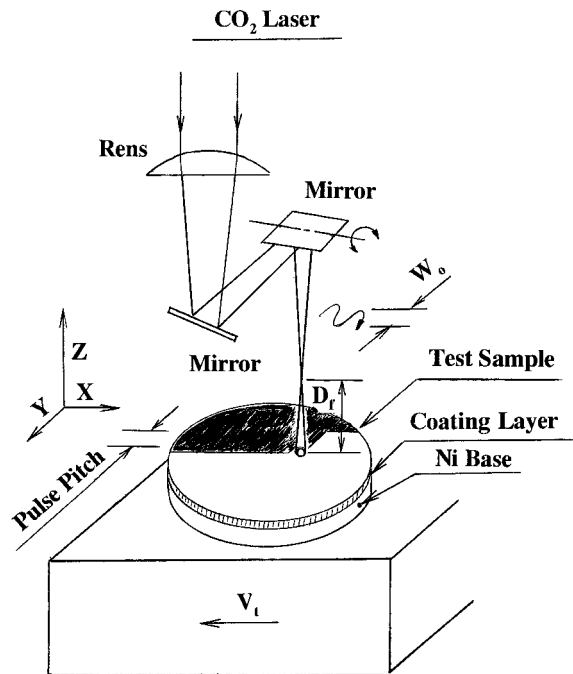


図 12 レーザー照射の状況

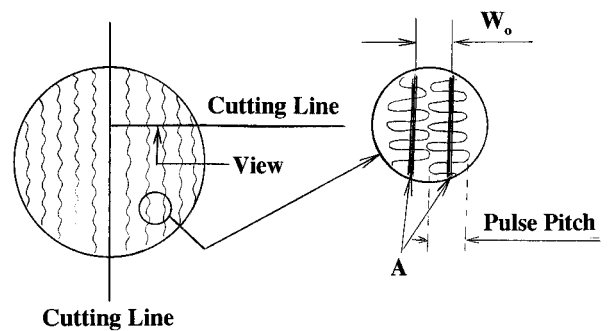


図 13 レーザー照射後の試料表面状況

に用いた切断面の位置を示す。図 13 の A で示す表面の筋状の様子は、オンレ - ト幅の両端でレ - ザ - 照射の速度が最低となったため、レーザー照射時に照射部において部分溶融が生じた跡である。部分溶融による溶融部溝深さの程度は切断検査の結果では、コ - ティング層全体の

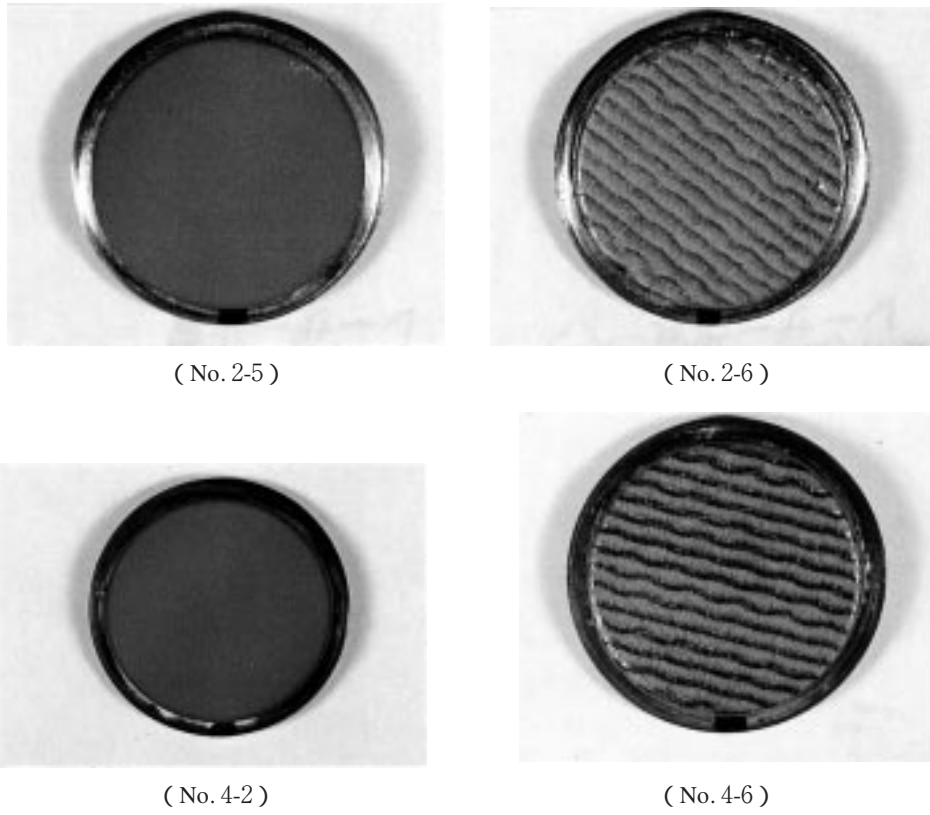


図 14 試料の表面状況 (試験前)

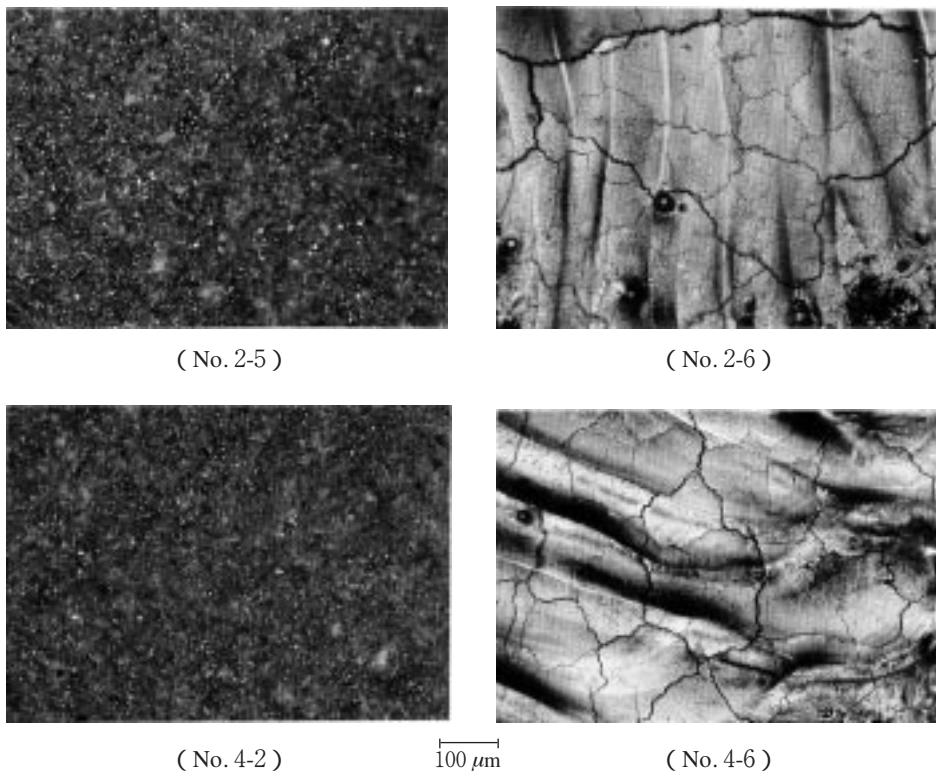
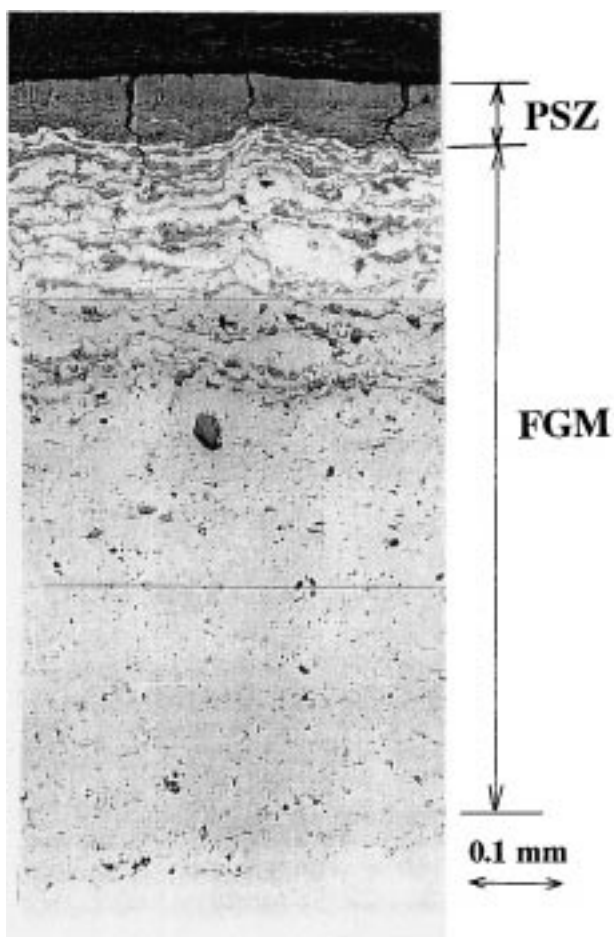
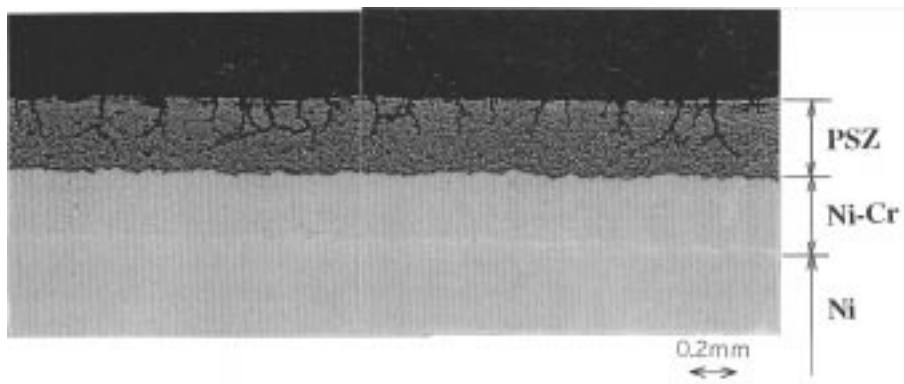


図 15 資料の表面状況 (試験前)



上 図

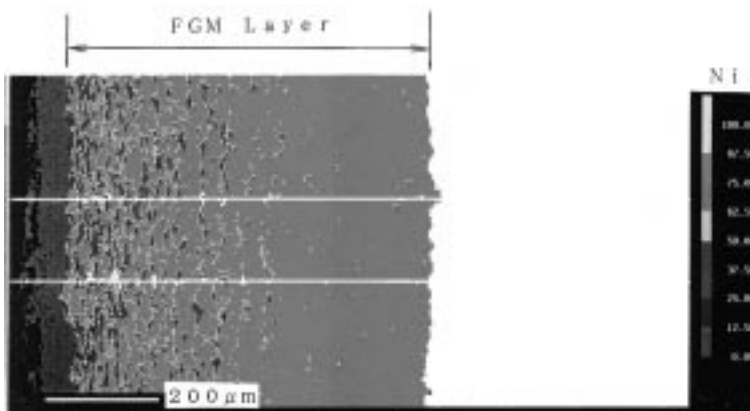
図 16 レーザー改質後の断面組成 (N-FGM, No.2)

中 図

図 17 レーザー改質後の断面組成 (FGM, No.4)

下 図

図 18 FGM の断面組成写真



厚みに対して無視出来る程度（切断検査の結果では、 $10\mu m$ 以下）であった。

第3章 試験装置

2.5 製作後の試料表面及び切断面の状況

各試料の表面の状況を図 14 と図 15 に示す。レ - ザ - 改質時の熔融部の筋状の模様 A が N - FGM 試料 No. 2 - 6 と FGM 試料 No. 4 - 6 で観察される。レ - ザ - 改質により表面の亀裂が進展している状況が図 15 の N - FGM 試料 No. 2 - 5 と FGM 試料 No. 4 - 2 の比較で認められる。改質材には表面の一部で熔融が認められたが、改質材の亀裂は表面全体に渡って均一に形成されている。図 16 および図 17 は、それぞれレ - ザ - 改質を施した N - FGM 試料 No. 2 と FGM 試料 No. 4 の断面写真で、亀裂の進展の様子が示されている。レ - ザ - 改質の出力は同一であったが、FGM 試料 No. 4（図 17）では、亀裂は表面から縦方向に伸びて FGM 層の界面で止まっている。一方、N - FGM 試料 No. 2（図 16）では、表面からの深さが $200\mu m$ 付近から亀裂が表面に対して平行に曲る亀裂の偏向が一部で観察された。試料 FGM の断面組成写真の一例を図 18 に示すが、FGM 層内での亀裂、剥離が無い健全な試料である。

試験に用いた加熱試験装置を図 19 に示す。二液推進系エンジンの燃焼ガス雰囲気と同一環境にするため、燃料にはモノメチルヒドラジン (MMH) を酸化剤には四酸化二窒素 (NTO) を用いた。試験では、燃焼ガスの成分を同一にするため、燃料と酸化剤の混合比 $MR = 1.65$ と燃焼圧 $P_c = 1.0\text{ MPa}$ を一定にし、試料までの距離を変えて熱負荷を制御した。試料の裏面は、水で強制的に冷却し、試料表面の温度 T_s を制御して評価した。この場合、冷却水の流量は冷却水流量計によって制御し、冷却条件を一定に保持した。

図 20 に、冷却治具を示す。試料の冷却治具への固定方法として、ハンダ付け、ロ - 付け等を検討したが、取付けに伴う試料への熱の影響が無視できなかったため、ここでは用いないことにした。そのため、試料は冷却治具へねじ込んで取付ける方法を用いた。試料の側面は、断熱剤で保護し、燃焼ガスが直接側面に当たるのを防ぐために、試料のコ - ティング面と高さ一致する水冷却遮熱板を取付けた。製作した水冷却遮熱板を図 21 に示す。試料の表面温度 T_s は、放射温度計により測定し求めた。

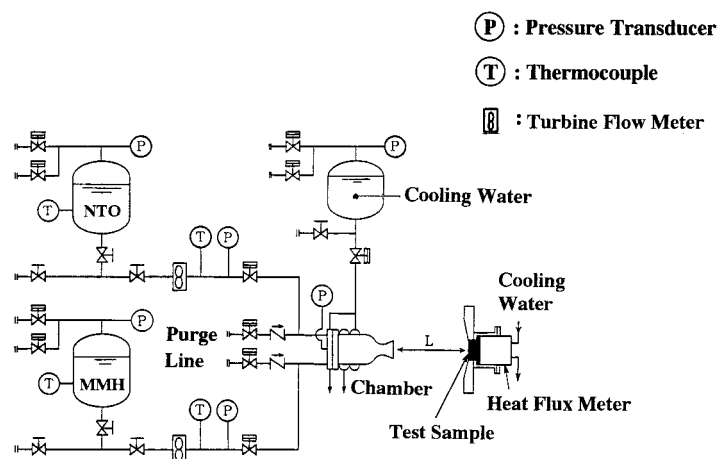


図 19 加熱試験装置

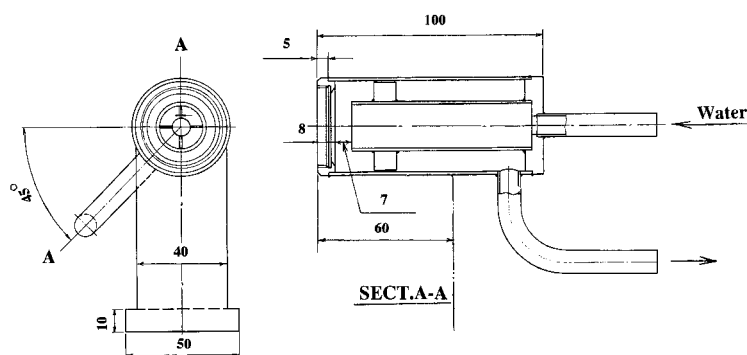


図 20 冷却治具

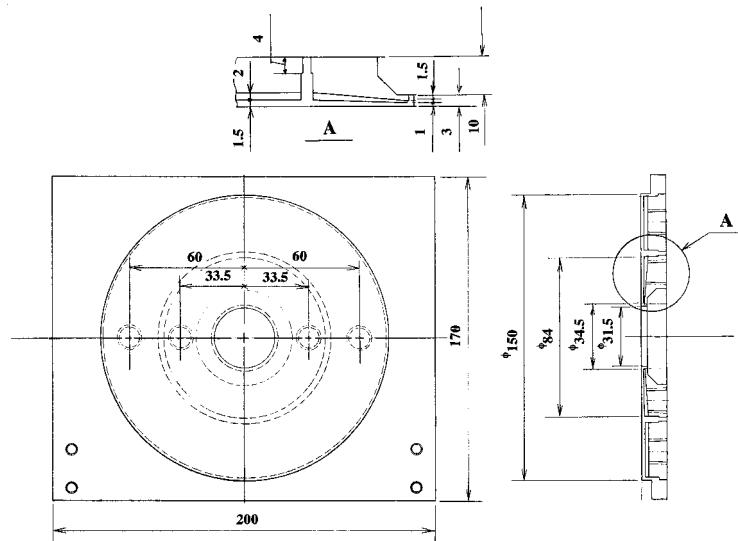


図 21 冷却遮熱板

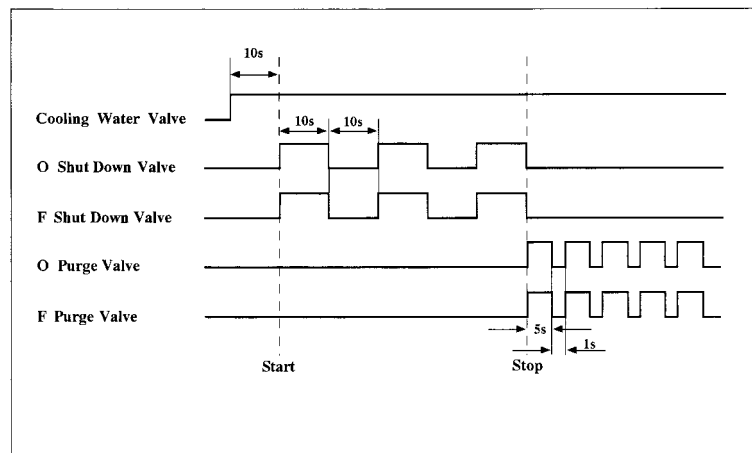


図 22 試験のシーケンス

また、定常時の熱流束は試料の Ni 基材に挿入した 2 本の熱電対の出力 (T_1, T_2) の差 ΔT と挿入した熱電対間の距離及び測定した温度に相当する Ni 基材の熱伝導率の値から求めた。ここでは、コ - ティング裏面の温度は、得られた温度差 ΔT の値から近似式により求めた。

試料表面の放射率は、試料表面に黒体を塗付し、放射率校正装置を用いて予め校正して求めた値である $\varepsilon = 0.84$ を用いた。

第 4 章 試験方法

試験のシ - ケンスを図 22 に、試験の手順を図 23 に示す。加熱及び停止時に試料表面の温度が急激に上昇するのを防ぐため、試料裏面の冷却は試験開始 10 秒前から行い、試験終了後は 30 秒間継続した。加熱時間は、試料に取付けた熱電対の温度出力値 T_1, T_2 がほぼ定常となる 10 秒に設定した。また、熱電対の出力値 (T_1, T_2) が試験前と同

程度に下がる 10 秒後に再び加熱し試験を繰返した。燃焼器による試験条件と合わせるため、連続 3 回の加熱試験後には、 GN_2 により試料の表面を強制的に冷却した。試験の状況を図 24 に示す。これらの一連の試験が終了した後に、試料を取外して検査を行い、試料表面を光学顕微鏡で観察して損傷を確認した。ただし、1 回の試験終了毎に高感度のファイバ - スコープを用いて試料表面と側面の損傷状況を観察した。試料の厚みと重量を測定し、試料の変形の無いことを確認した後に、同シ - ケンスで試験を継続した。一定の表面温度の下で繰返し試験を行い、新たに損傷モード (第 5 章で説明) が確認された場合は、表面温度 T_s を昇温し、同様に試験を繰返し継続した。図 25 に加熱試験のステップを示す。加熱冷却を繰返して損傷モード d (剥離) 又は e (剥離) に近い状況が観察された場合は、試験を終了する。

試験後は試料を切断し、切断面を高感度高速マッピングマイクロアナライザ - (Computer Aided Micro-Analyzer:

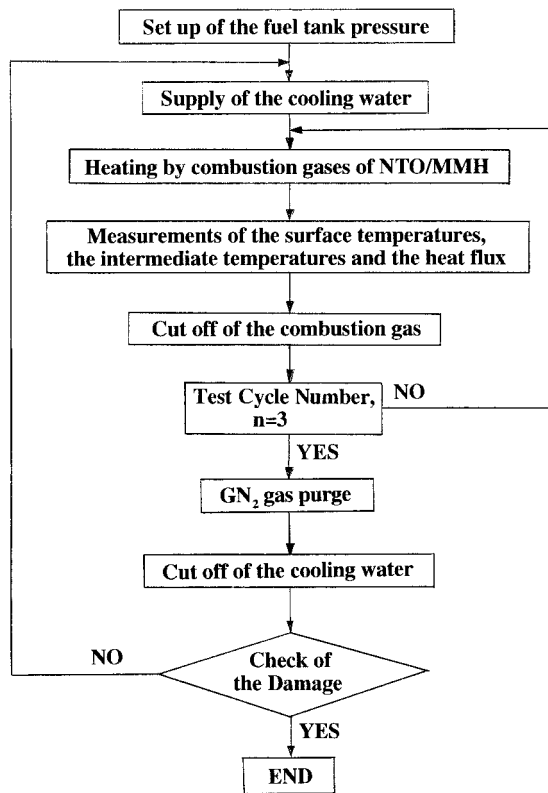


図 23 試験の手順

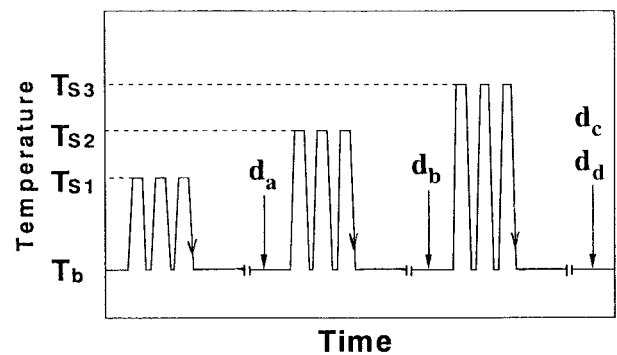


図 25 加熱試験のステップ

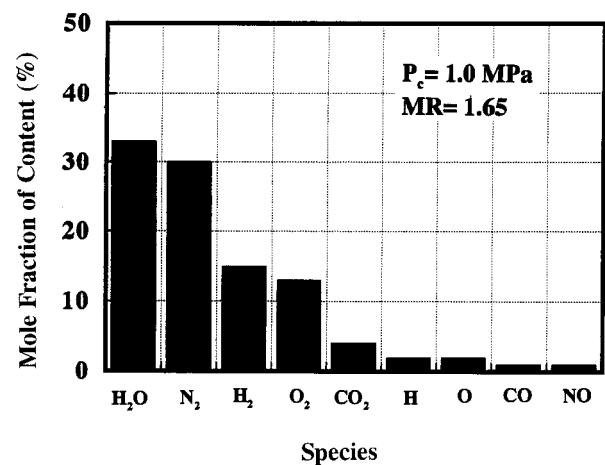
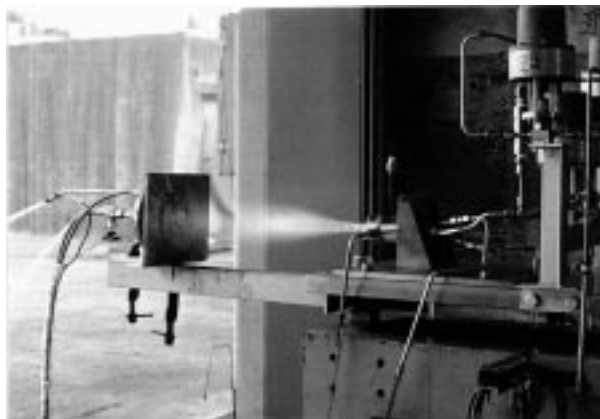


図 26 燃焼生成物の計算結果 (ODE)



試験中の状況

試験後の GN_2 パージの状況

図 24 試験状況

CMA) 装置を用いて観察し、遮熱コ - ティング層内の亀裂及び剥離の形態を観察した。図 26 に、試験条件と同一の条件に対して準一次元化学平衡流を想定して ODE (One Dimensional Equilibrium) プログラム⁽¹⁴⁾を用いて求めた燃焼生成物を示す。燃焼生成物の主な成分は、 H_2O , N_2 , H_2O_2 等である。本試験では、大気中で評価を行なっているため、空気中の O_2 , N_2 を取込み、より酸化性の有る試験環境と考えられる。しかし、燃焼器による実環境試験では、着火時には一時的に酸化雰囲気になる状況が分光計測結果から分析されており⁽¹⁵⁾、熱負荷の最も小さい噴射器下流の平行部で損傷が大きかった状況を考慮すると、燃焼器に同材料系を適用した実環境試験では、本試験条件よりも一時的に強い酸化雰囲気になることが推察される。

第 5 章 損傷モ - ド

図 27 に試料で想定された損傷モ - ドを示す。損傷モ - ドは大別して縦割れ (亀裂), 微細な窪み (局部脱落), 及び剥離に分けられる。図 27 の損傷モ - ド a は、第 1 層内に生じた縦亀裂, モ - ド b はコ - ティングの局部脱落, モ - ド c は b の局部脱落に比べて脱落の密度が 2 倍以上の状態を, モ - ド d は第 1 層と FGM 層の境界での剥離が生

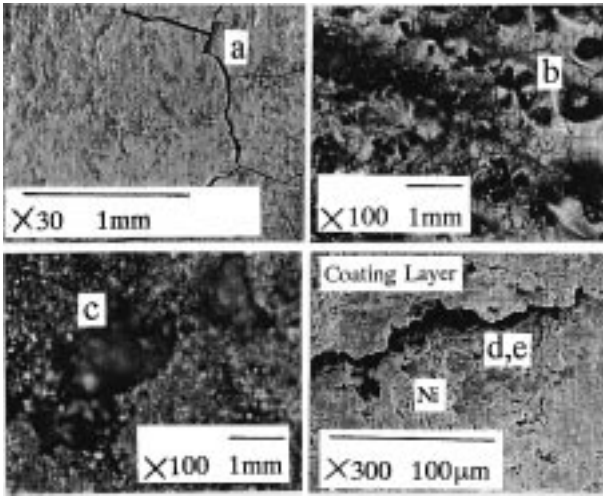


図 27 損傷モード

じた状況を、またモ - ド e は FGM と Ni 基板の間で剥離が進行した場合を示す。試料 N - FGM に対しては、剥離は d で代表した。

サイクル試験内での損傷モードを特定する場合は、損傷モード a, b, c に対しては試験後の表面観察から評価し、剥離の状況に対しては加熱試験直後の表面の温度分布から判断した。剥離が生じた場合は、剥離位置の表面温度が上昇するので、表面温度分布の不均一が ± 200 K 程度生じた場合を、剥離発生モード d 又は e と定義した。ただし、モード d と e の差異は、試験後の切断面から判断した。燃焼器に用いた遮熱コ - ティング層に剥離、脱落が生じると、燃焼器の冷却性能が著しく低下するため⁽¹⁶⁾、ここでは損傷モード d 又は e を試料の最終寿命とした。

第 6 章 試験結果

図 28 に、表面温度 T_s と Ni 基板温度 T_1, T_2 の試験時間に対する履歴の一例を示す。同図には、透過熱流束を示す。温度出力値は、10 秒間ではほぼ定常に達している。図 29 に、加熱試験停止直後の試料表面の温度分布を示す。表面の温度分布は、ほぼ均一で不均一領域の最大温度幅は 50 K 程度であるため、放射温度計の測定精度 10 K を考慮すると、試料表面の温度分布はほぼ均一と考えられる。

図 30 は、透過熱流束に対する試料の表面温度 T_s と裏面温度 T_{bs} の関係を示す。図中の表面温度 T_s は、表面位置 5 点 (図 29 に示す) の平均値で表した。試料の裏面は、冷却水により強制的に冷却しているので、 T_{bs} の変化量は T_s に比べて小さい。N - FGM 試料 No.2 - 5, 2 - 6 は、同一の熱流束に対して温度落差 $\Delta T (T_s - T_{bs})$ が大きく、平均熱流束の上昇に対して ΔT は急激に上昇しており、遮熱性が大きいことが認められる。一方、FGM 試料では遮熱性が小さいため、同一の試験でも透過熱流束は大きく表

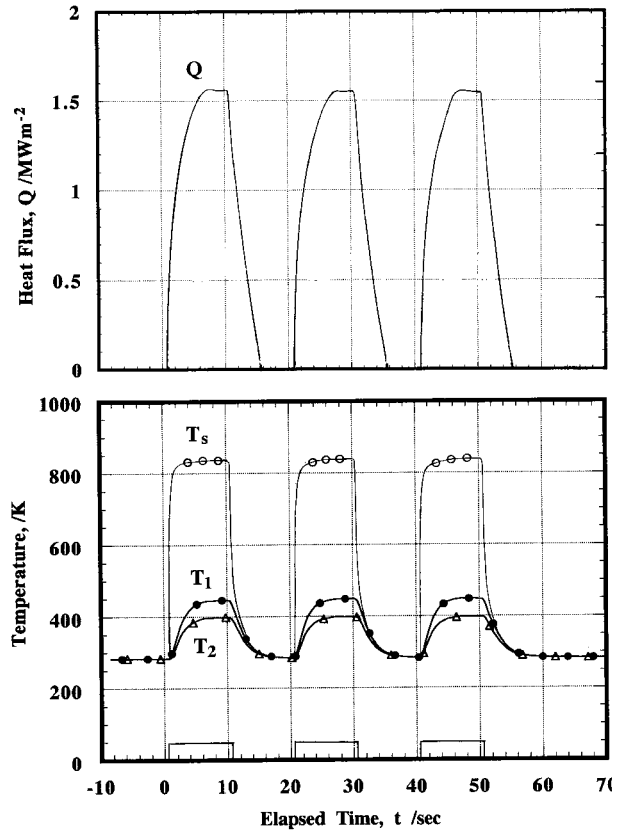


図 28 T_s, T_1, T_2 の試験時間に対する履歴

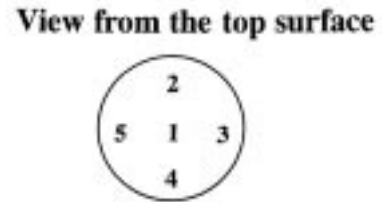


図 29 加熱試験停止後の試料表面の温度分布

面温度は低い。図 31 に、遮熱コ - ティング層の有効熱伝導率の変化を示す。ZrO₂ 材及び Ni 材の場合は、有効熱伝導率の温度依存性は試験した温度範囲内では比較的小さいことが知られているが、FGM 試料 No.4 でも N - FGM 試料 No.2 と同様に平均熱流束に対しては、ほぼ一定の値が示されている。図 30 で表面の温度が透過熱流束に対し

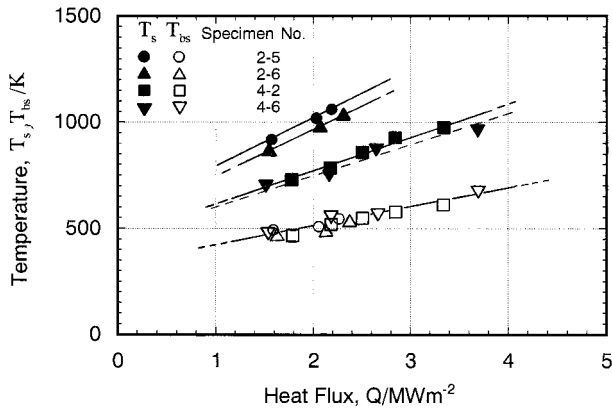


図 30 透過熱流束 Q に対する Ts, Tbs の関係

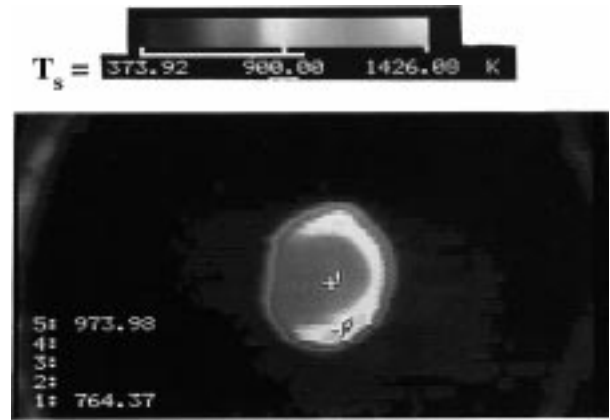


図 33 剥離進展後の表面温度分布

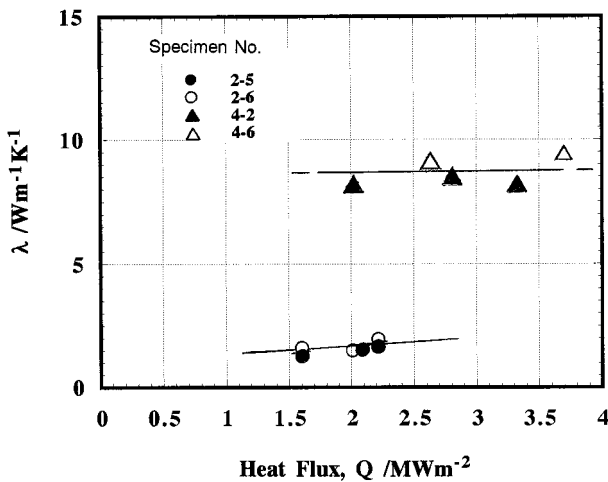


図 31 有効熱伝導率の変化

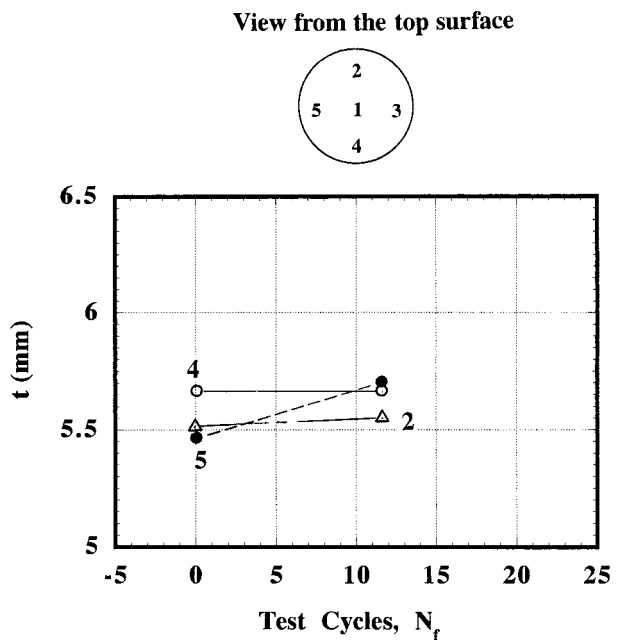


図 34 厚み測定結果 (No. 2-5)

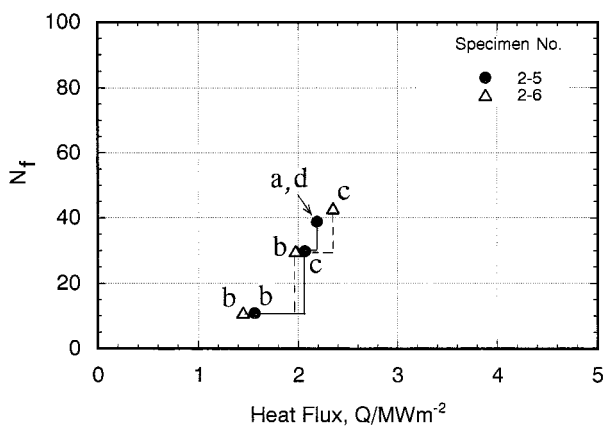


図 32 透過熱流束 Q と損傷モード及び試験のサイクル数 Nf の関係 (N-FGM)

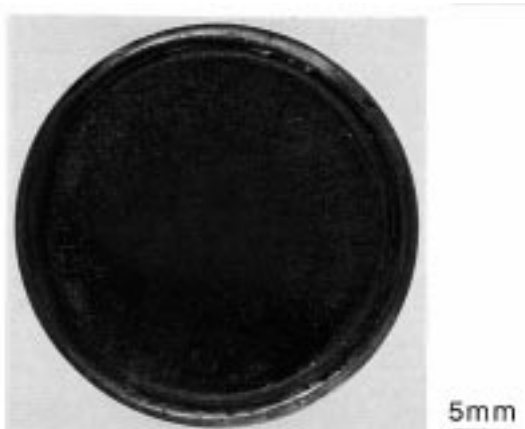
て直線的に上昇したのはこのためである。

図 32 に、N - FGM 試料に対する損傷が生じた時の透過熱流束 Q と損傷モードおよび試験サイクル数 Nf の関係を示す。N - FGM 非改質材 No.2 - 5 では、 $Q = 2.2 \text{ MW} / \text{m}^2$ 、 $N_f = 39$ 回で剥離発生と同時に表面に一筋の亀裂が観察された。図 33 に、コ - ティングに剥離が生じ

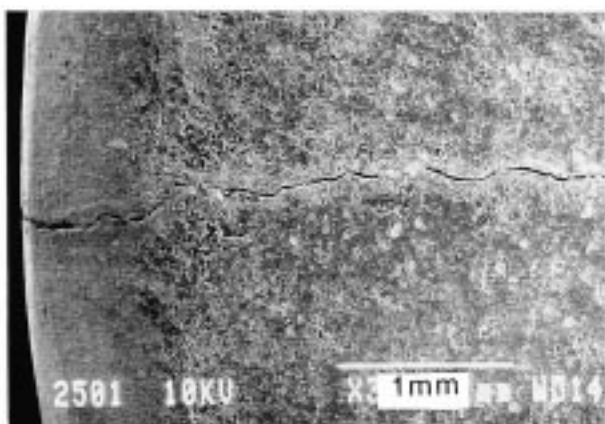
た時の加熱停止直後の表面温度分布を示す。剥離部の温度は上昇し、温度の不均一幅は 200 K を超えている。試料の厚み測定でも、この状況に合致した結果が得られた。剥離位置 No.5 では、0.25 mm 厚く測定されている結果が図 34 で示された。

N - FGM 試料 No.2 - 5 の試験後の表面観察結果を図 35 に示す。円周の一部側面から中央部に向かって亀裂が伸びている。亀裂は端面部から中心部に進展し、燃焼ガス生成物の衝突が原因と見られる微細な窪みが表面に点する。

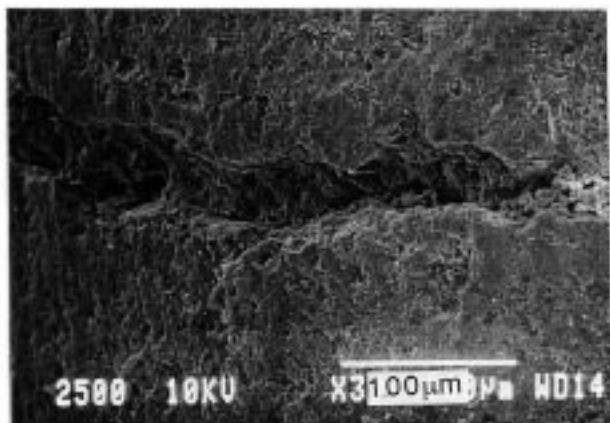
亀裂の中央部に直角に試料を切断し、観察した結果を図 36 に示す。縦割れは第 1 層から Ni - Cr 層 (内層) を貫通し、Ni 基板の表面まで伸びている。また、剥離は第 1 層と内層間および内層と Ni 基板間の境界にまで生じており、その先端は試料中心部に達している。剥離の総面積は、試料の表面積の 60 % 程度である。



試料表面の状況写真



亀裂部の状況写真



亀裂部の状況写真

図 35 表面観察の結果 (No. 2-5)

図 37 は、表面から Ni 基板間の Zr, O, Ni, Cr の組成変化を CMA により分析した結果である。分析は、 $1.5 \mu\text{m}$ 間隔に試料幅方向に 0.6 mm (データ点数 400 点)、試料表面から深さ方向に 1.2 mm (データ点数 800 点) の計 320000 点で行い、濃度別にそれぞれの元素を色別した。図 37 で示す亀裂内には、元素含有量 43.75% ~ 50% の酸素元素が付着しており、燃焼ガスの混入による酸化挙動が推察される。また、第 1 層の Zr 酸化物の表面に、Cr - Ni 固溶

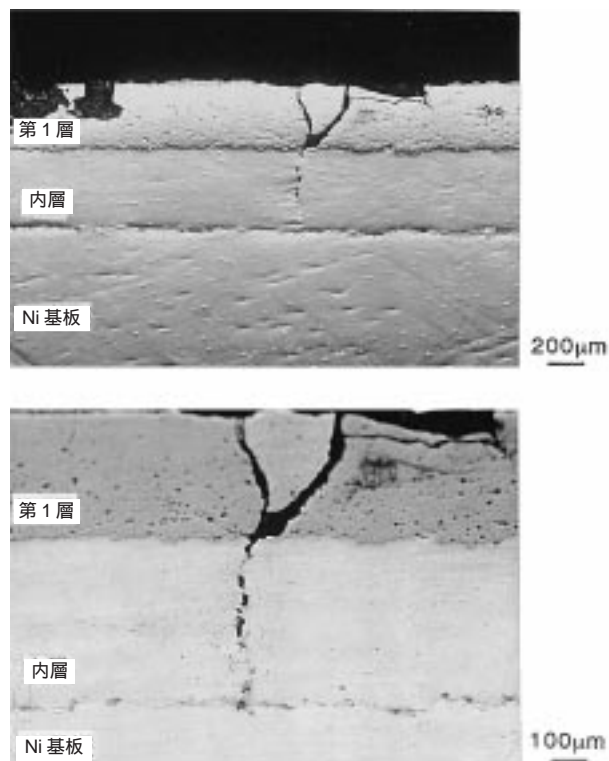


図 36 断面観察結果 (No. 2-5)

層から損傷部を介して拡散したと推察される Cr が厚み $35 \mu\text{m}$ の Cr 酸化物層として存在する。

レ - ザ - 改質した N - FGM 試料 No. 2 - 6 の表面観察結果を図 38 に示す。端面に脱落と見られる微細な窪みは有るが、N - FGM 試料 No. 2 - 5 で示された表面全体に渡るピンホール形状の脱落は減少している。この原因は、レ - ザ - 改質した表面の一部がサイクル試験により剥がれ、表面のコ - ティング層が薄肉化したためと考えられる。試験後の表面を観察すると、レ - ザ - 改質により生じた筋状の模様がほとんど無くなっており、この状況からコ - ティング層が薄肉化したことが判断出来る。一方、改質材試料である N - FGM No. 2 - 6 では、 $Q = 2.35 \text{ MW} / \text{m}^2$, $N_f = 42$ 回でも N - FGM 非改質材 No. 2 - 5 で見られた剥離は観察されていない。

図 39 に断面の状況を、図 40 に CMA による観察結果を示す。断面観察からは、一部で亀裂が横方向に進展し隣りの亀裂と繋がる亀裂の偏向が見られ、N - FGM 非改質材試料 No. 2 - 5 に見られた亀裂の内層への貫通及び剥離は観察されない。ジルコニアセラミックス系は、 1600 K 程度でも熱的に安定で破壊しないことが知られているが、二液推進系による燃焼ガス環境下では、比較的低い表面温度でその限界が存在することが分る。

図 41 に、FGM 試料の損傷が生じた時の透過熱流束 Q と損傷モード及び試験サイクル数 N_f の関係を示す。また、FGM 試料 No. 4 - 2 の表面及び断面の観察結果をそれぞれ図 42 と図 43 に、FGM 試料 No. 4 - 6 の表面と断面の観察

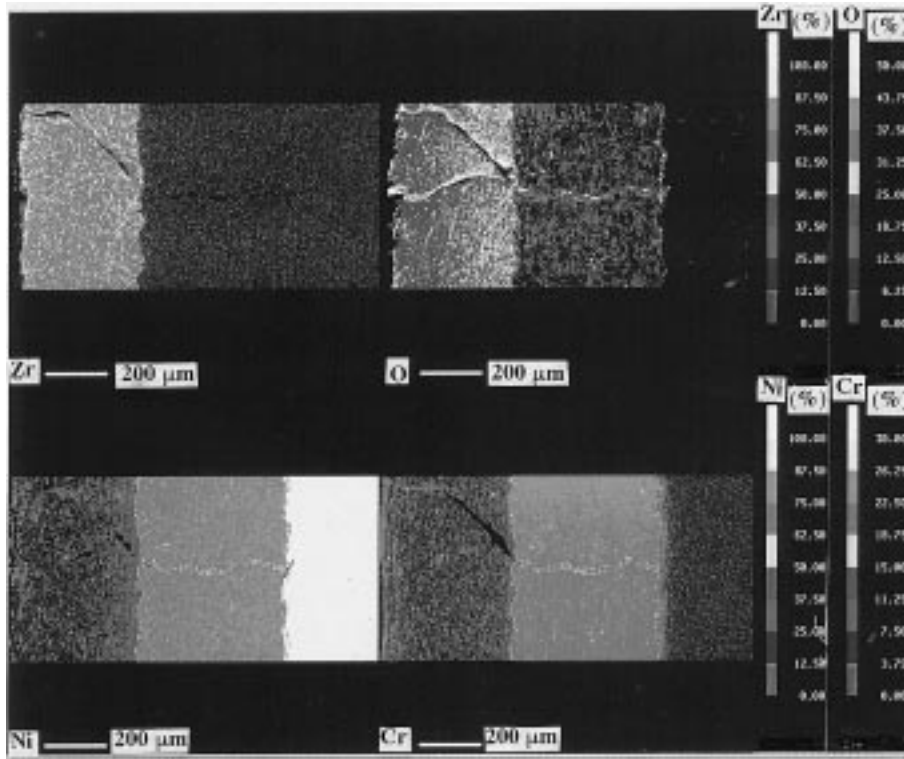
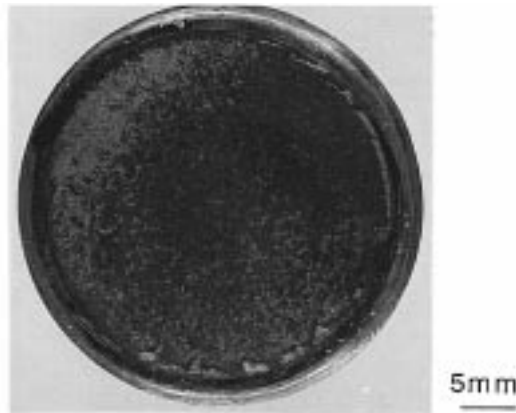
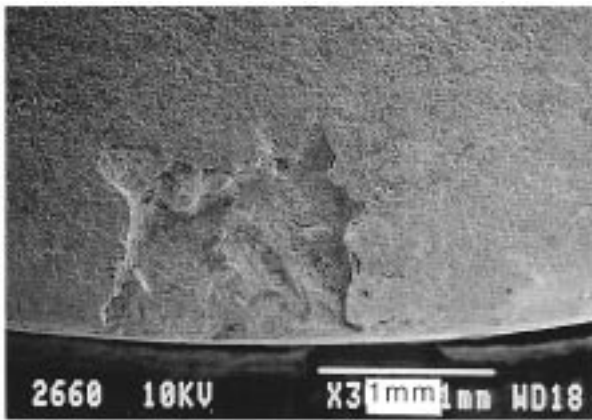


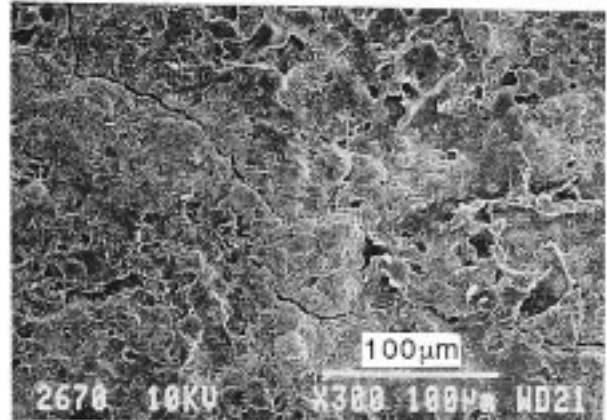
図 37 CMA による断面検査結果 (No. 2-5)



試料表面の状況写真



端面部の状況写真



中心部の状況写真

図 38 表面観察結果 (No. 2-6)

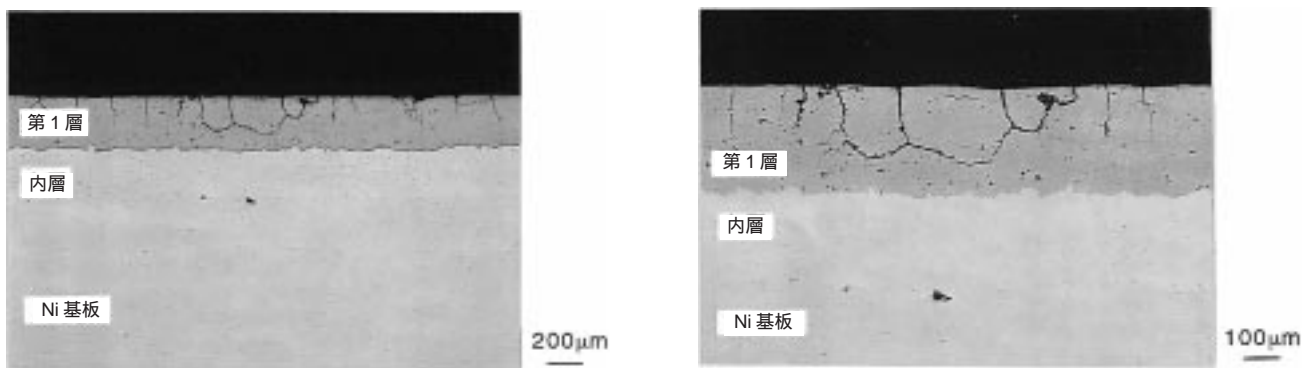


図 39 断面観察結果 (No. 2-6)

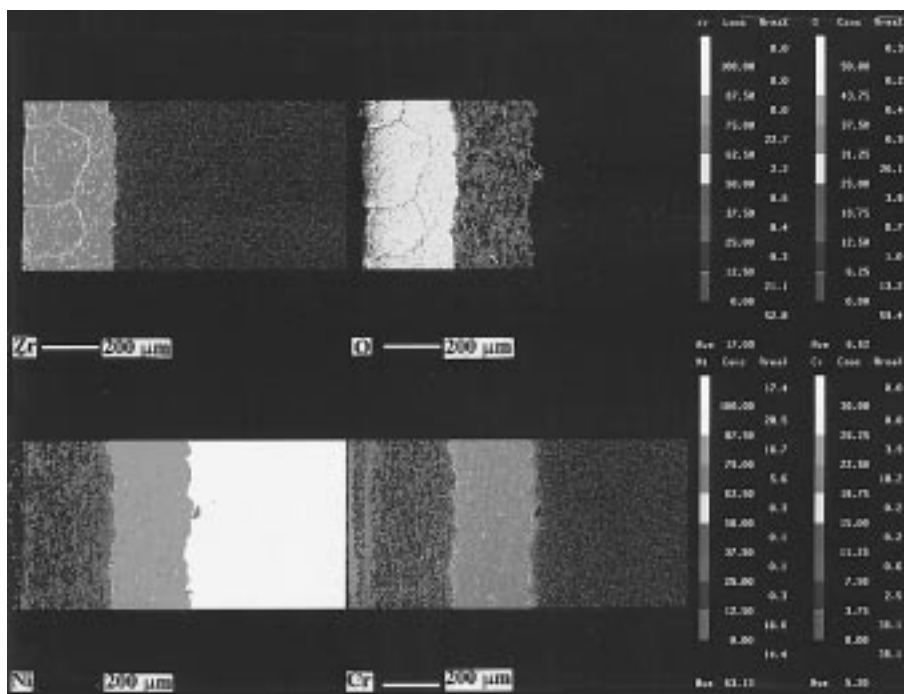


図 40 CMA による断面検査結果 (No. 2-6)

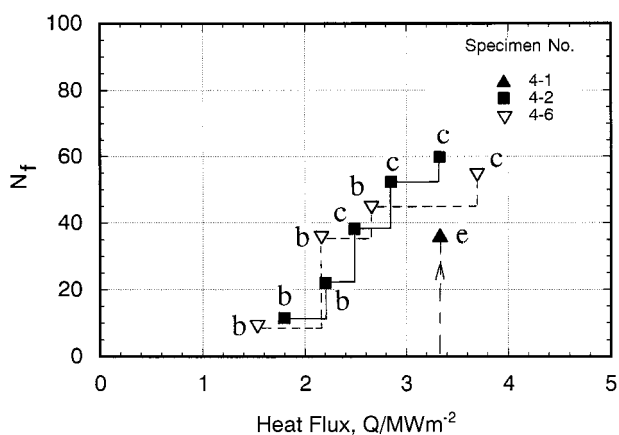


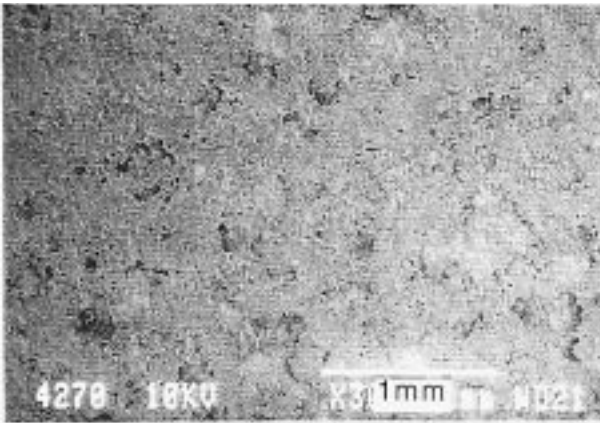
図 41 透過熱流束 Q と損傷モード及び試験サイクル数 N_f の関係

結果を、それぞれ図 44 と図 45 に示す。FGM 試料では、FGM 試料 No. 4 - 2, 4 - 6 共に N - FGM で剥離が生じた熱負荷より $1 \text{ MW} / \text{m}^2$ 程度高い条件でも剥離は起きていない。改質による効果は、N - FGM ほど顕著には表れなかったが、改質材では損傷モード C が表れた熱負荷は FGM 試料の非改質材に比べて $1.2 \text{ MW} / \text{m}^2$ 高い。

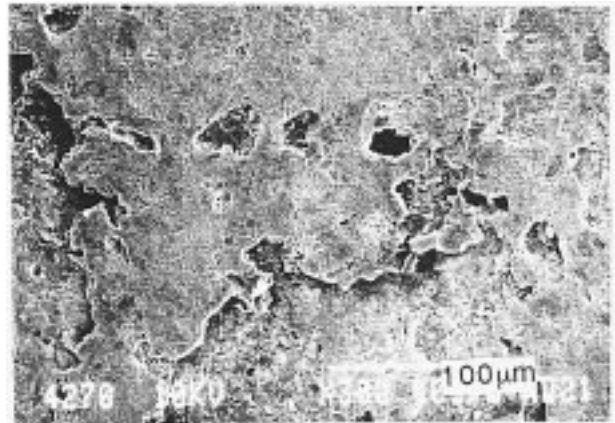
試験装置の制約から、熱発生源のエンジン出口部から試料までの近づけ得る最短距離は $L = 21 \text{ cm}$ (非改質材の場合は、 $Q = 3.4 \text{ MW} / \text{m}^2$) 程度であったので、同試験条件において FGM 試料 No. 4 - 1 (非改質材) を用いて損傷 d が生じるまで試験を繰返した。その結果を図 41 の印に付記した。剥離は試験回数 9 回後に生じたが、剥離を進行させて N - FGM と比較するために試験を 36 回まで繰返した。同試料の切断検査の結果では、剥離の総面



試料表面の状況写真



中心部の状況写真



中心部の状況写真

図 42 表面観察結果 (No. 4-2)

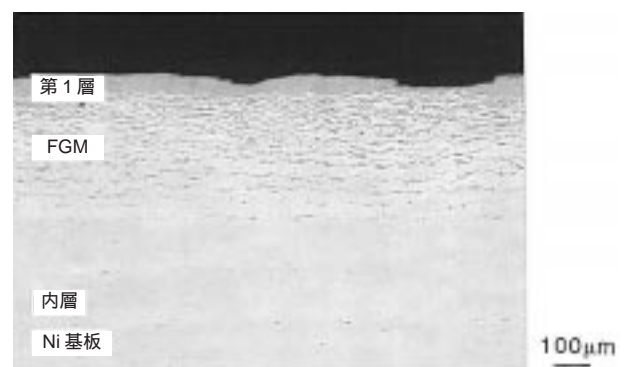
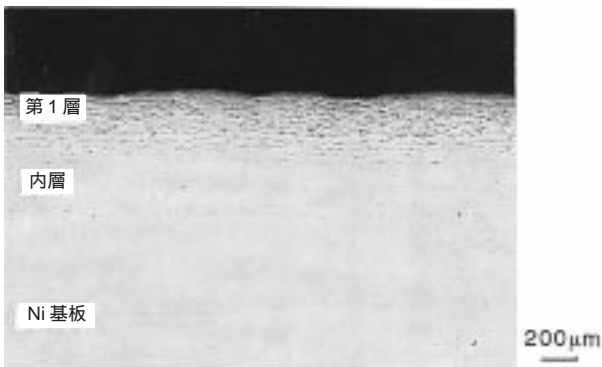
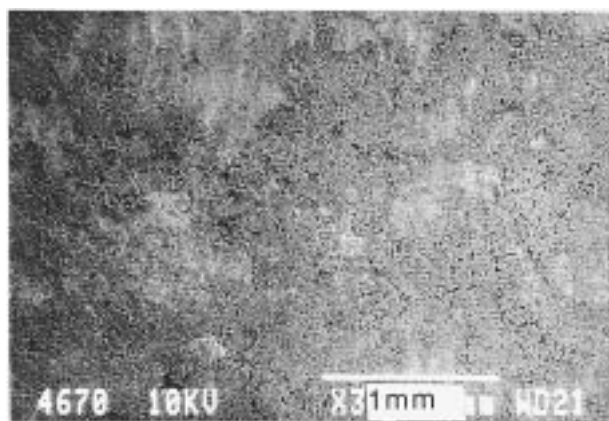


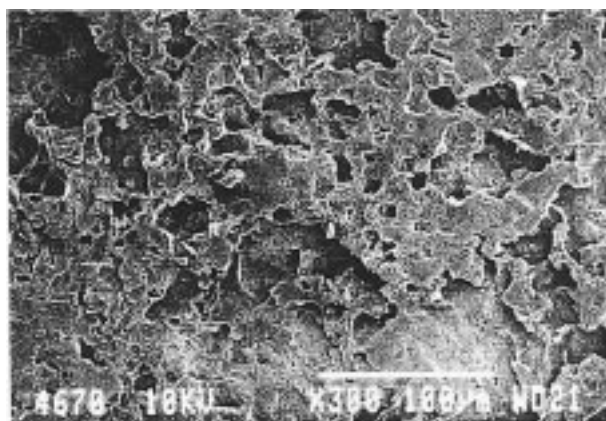
図 43 断面観察結果 (No. 4-2)



試料表面の状況写真



端面部の状況写真



中心部の状況写真

図 44 表面観察結果 (No. 4-6)

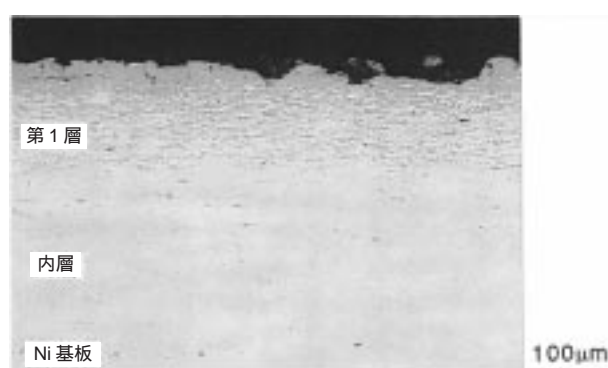
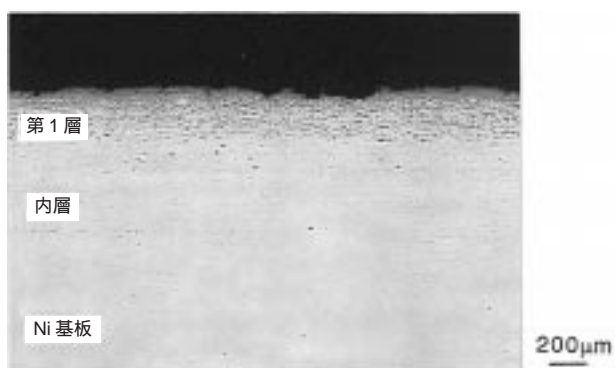


図 45 断面観察結果 (No. 4-6)

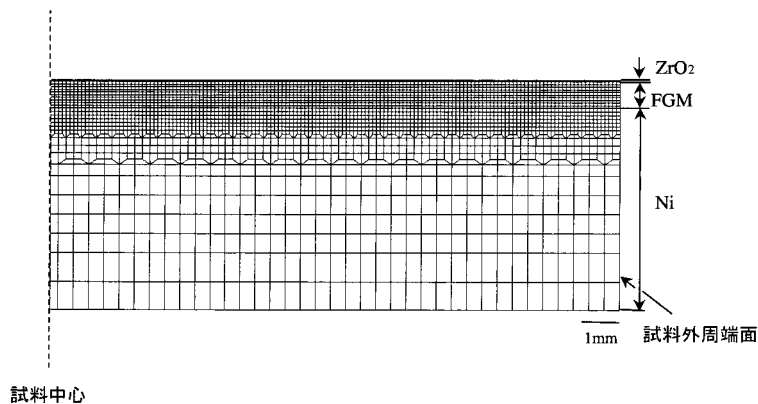


図 46 有限要素分割の様子

積は、表面積の 15% 程度で N - FGM (60%) より少ない。これは、

FGM による熱応力緩和の効果が表れたためと考えられる。遮熱コ - ティング層の厚みの異なる FGM に対しては、亀裂及び剥離発生の限界温度はほぼ一定の $T_s = 1200\text{ K} \sim 1300\text{ K}$ 程度と言われているが、本試験の環境条件では亀裂及び剥離の限界温度はそれより低く、またその限界温度は熱抵抗と共に上昇する傾向がある。これらの結果を考慮すると、損傷 C が生じる表面の限界温度は比較的低いことが考えられる。損傷 C が燃焼器遮熱コ - ティング材の使用限界では無いが、安全性を考慮すると、燃焼器にこれらの遮熱コ - ティングを適用する場合には、透過熱流束を大きくし表面温度を下げる必要があると考えられる。

第 7 章 レーザー改質モデルの熱応力解析による レーザー改質効果の検討

7.1 熱応力解析モデル

本章では、レーザー改質によって遮熱コーティング層に微小な縦割れを導入した場合、縦割れ、及び剥離の発生に対しどのような影響を及ぼすか、レーザー改質による縦割れをモデル化して有限要素法による熱応力解析を行い、検討を行った。さらに、試料に縦割れと剥離がある場合、その相互作用についても検討を行った。

汎用構造解析コード MARC を用い、ガスバーナー試験を模擬した 2 次元軸対称非定常熱応力解析を行った。解析の対象としたのは、No.4-2 及び 4-6 の FGM 試料と同じ組成傾斜分布を持つ試料である。図 46 に、解析に用いた有限要素分割の様子を示す。対称性から、試料断面の半分について解析を行った。図 47 に、熱応力解析で用いたモデルの境界条件と各応力成分の模式図を示す。同図に示すように、冷却側表面に位置する節点については、供試体が冷却構造体に接合されていることを考慮して、z 軸

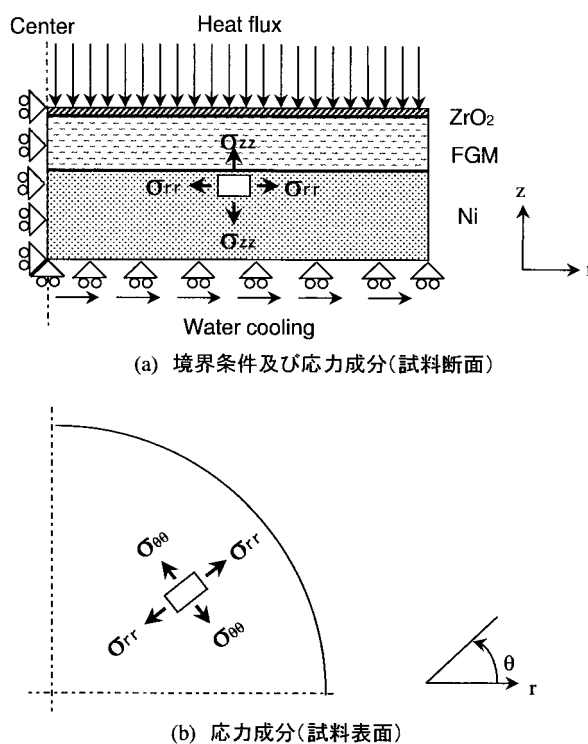


図 47 モデルの境界条件及び各応力成分

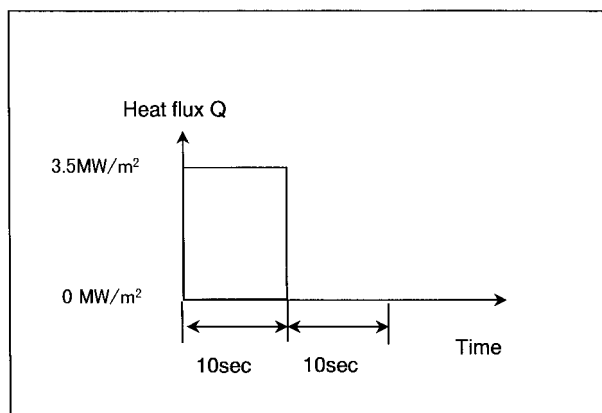


図 48 加熱条件

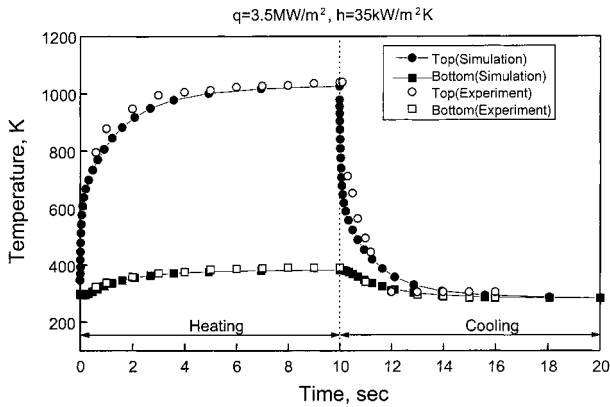


図 49 供試体表面及び裏面温度変化の実験結果と解析結果の比較

表 2 解析に用いた ZrO₂ 及び Ni の物性値

材料	熱伝導率 W/m·K	比熱 J/kg·K	密度 10 ³ kg/m ³	熱膨張率 10 ⁻⁶ /K	縦弾性率 Gpa	ポアソン比
ZrO ₂	300K - 3.10	455.5	5.754	9.93	186	0.337
	500K - 2.95					
	800K - 2.45					
	1200K - 2.25					
	1700K - 2.10					
Ni	300K - 90.5	439	8.9	300K - 13.7	207	0.32
	600K - 65.5			600K - 15.9		
	800K - 67.4			800K - 16.8		
	1000K - 71.8			1000K - 17.4		
	1200K - 76.1			1200K - 18.3		

方向の変位を拘束した。また、同図に半径方向応力成分 σ_{rr} 、周方向応 $\sigma_{\theta\theta}$ 、及び軸方向応力成分 σ_{zz} の方向をそれぞれ示す。次に、図 48 に、解析の加熱条件を示す。ガスバーナー試験における加熱条件に合わせるため、図に示すように、10 秒加熱した後、10 秒冷却とし、熱応力分布の経時変化を解析した。加熱側表面の入熱流束は、一様な分布とし、実験における測定結果を基に 3.5 MW/m² とした。また、端部を断熱とし、冷却側の境界条件については、試料断面の温度分布変化が、試験時の温度分布変化と同じになるように熱伝達率を 35 kW/m²K、冷却剤温度を 283 K として解析を行った。実験と解析における温度分布の時間変化の比較を図 49 に示す。同図に示すように、良い一致が得られている。

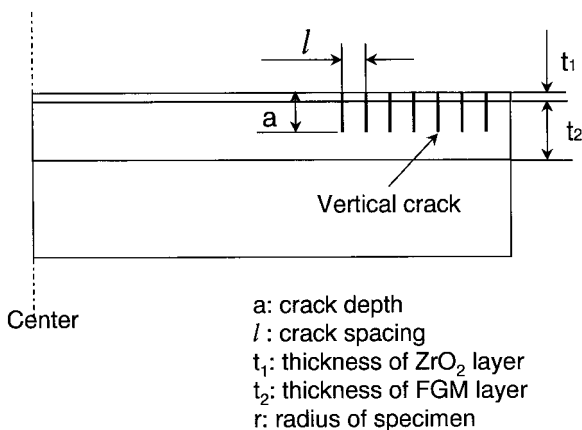
実験に用いた FGM 試料の FGM 層は、連続的な組成傾斜となっているが、解析では各層組成一定に 10 分割し、各層の ZrO₂ と Ni の組成比 (ZrO₂ / Ni %) をそれぞれ 95/5, 85/15, 75/25, 65/35, 55/45, 45/55, 35/65, 25/75, 15/85, 5/95 % として解析を行った。各層の物性値は、各層の ZrO₂ と Ni の組成比をもとに、線形複合則を用いて求めた。表 2 に、解析に用いた ZrO₂ と Ni の物性値をそれぞれ示す。また、Ni の応力 - ひずみ特性については、式に示す直線近似により、非弾性挙動を模擬した。

$$\sigma = \sigma_y + 6 \times 10^8 \varepsilon_p$$

ここで、 σ は応力 (Pa)、 σ_y は降伏応力 (= 100 MPa)、 ε_p は塑性ひずみを表す。

なお、実験に用いた供試体は、製造時の残留ひずみを有するが、ここでは簡略化のため、初期ひずみがないものとして解析を行った。

まず、遮熱コーティング層にレーザー改質による縦割れが導入されている場合をモデル化して解析を行った。図 50 に縦割れモデルの模式図を示す。縦割れは、解析モデルの外周と中心からの距離 8 mm の間に導入した。これは、コーティング層表面が加熱された後、冷却時に半径方向及び周方向応力が引張りに転じるのが、次節の図 52 に示すように主に円周側の半分であるためである。また、軸対称解析であることから、縦割れは、同心円状に導入されていることになる。解析では、縦割れの間隔 l 、及び深さ a をそれぞれ変えて比較を行った。ここで、縦割れの



$$\xi_1 = l / (r / 2)$$

$$\xi_2 = (a - t_1) / t_2$$

図 50 縦割れモデルの模式図

表 3 縦割れの解析モデルの条件

	case1	case2	case3	case4	case5
縦割れ数		7	7	7	14
l		1.0mm	1.0mm	1.0mm	0.5mm
a	縦割れなし	0.05mm	0.4mm	0.75mm	0.05mm
ξ_1		1.0/7.5	1.0/7.5	1.0/7.5	0.5/7.5
ξ_2		0.0	0.5	1.0	0.0

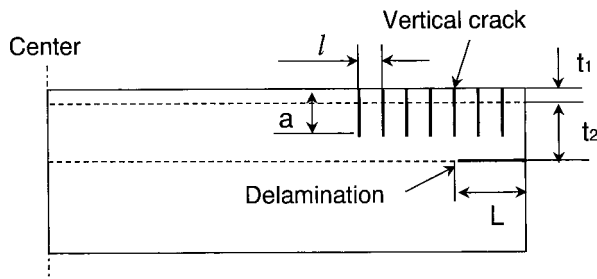
間隔及び深さを表すパラメータとして ξ_1, ξ_2 をそれぞれ次のように定める。

$$\xi_1 = l / (r/2)$$

$$\xi_2 = (a - t_1) / t_2$$

ここで、 r は試料の半径、 t_1 は ZrO₂ 層の厚さ (=0.05 mm)、 t_2 は FGM 層の厚さ (= 0.7 mm) である。解析は、縦割れのない場合、縦割れ間の距離と半径の長さの 1/2 の比 ξ_1 を $\xi_1 = 1.0/7.5$ として、縦割れの深さと FGM 層の厚さの比 ξ_2 を $\xi_2 = 0.0, 0.5, 1.0$ に変えた場合、及び縦割れの数を 2 倍にして $\xi_1 = 0.5/7.5, \xi_2 = 0.0$ とした場合について行った。縦割れの解析モデルの条件を表 3 に示す。

次に、コーティング層の縦割れと、FGM 層と Ni 界面の剥離の相互作用について検討するために、図 51 に示すような縦割れと剥離を有するモデルについて解析を行った。縦割れの間隔及び深さをそれぞれ 1 mm ($\xi_1 = 1.0/7.5$)、0.4 mm ($\xi_2 = 0.5$) に固定し、FGM 層と Ni 基材界面の剥離の長さを 0.15, 0.6, 1.5 mm に変えて解析を行った。ここで、剥離長さと縦割れの深さの関係、及び剥離長さと試料半径との関係を表すパラメータとして ξ_3, ξ_4 をそれぞれ次のように定める。



a: crack depth
l: crack spacing
L: delamination length
t₁: thickness of ZrO₂ layer
t₂: thickness of FGM layer
r: radius of specimen

$$\begin{aligned} \xi_1 &= l / (r/2) \\ \xi_2 &= (a - t_1) / t_2 \\ \xi_3 &= L / a \\ \xi_4 &= L / r \end{aligned}$$

図 51 剥離モデルの模式図

$$\xi_3 = L/a \quad (7)$$

$$\xi_4 = L/l \quad (8)$$

L は、剥離の長さを表す。剥離の解析モデルの条件を表 4 に示す。

7.2 縦割れ及び剥離発生に対するレーザー改質の効果

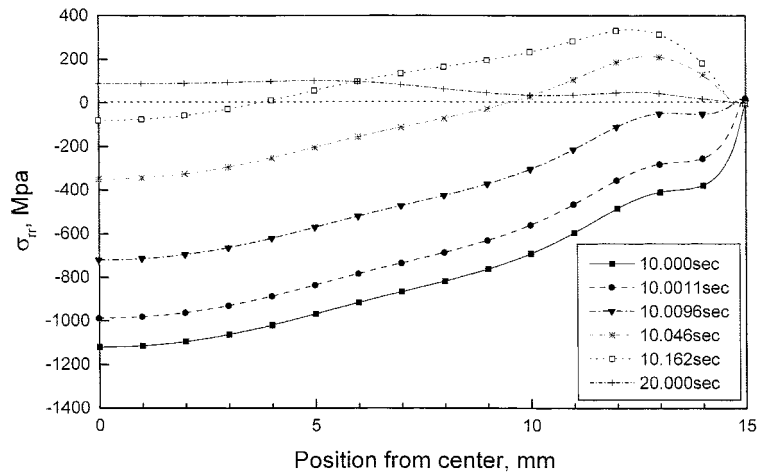
縦割れがない場合の、コーティング層表面における半径方向応力成分 σ_r と周方向応力成分 $\sigma_{\theta\theta}$ について、燃焼加熱後に冷却を開始して直後からの応力分布の経時変化の様子を図 52(a)及び(b)にそれぞれ示す。横軸は、試料中心からの距離を示している。同図に示した時間は、加熱時間 10 秒も含まれている。また、試料外周の端面に沿った軸方向応力 σ_{zz} の分布の経時変化の様子を同図(c)に示す。縦軸は、試料表面からの深さを示している。各応力成分とも、引張り応力が最大になるのは 10.16 秒後、すなわち加熱終了後 0.16 秒である。また、 σ_r 及び $\sigma_{\theta\theta}$ が最大になる箇所は、試料中心から約 12.5 mm の位置で外周に近い部分であり、 σ_{zz} が最大となるのは、FGM 層と Ni 基板の界面付近の FGM 層内であることが分かる。

次に、縦割れをモデル化した解析について、試料表面の引張り応力が最大となる 10.16 秒における半径方向応力成分 σ_r の分布を図 53 に示す。同図には比較のために、縦割れのない場合(case1)と、縦割れの深さと FGM 層の厚さの比 ξ_2 を $\xi_2 = 0.0, 0.5, 1.0$ に変えた場合(case 2, 3, 4)と、縦割れの数を 2 倍、すなわち密度を 2 倍にした場合(case 5)を一緒に示してある。まず、縦割れの深さを変えた場合について比較する。縦割れのない場合、中心からの距離 $x = 12.4$ mm において σ_r は最大値となり、その時 $\sigma_r = 334.7$ MPa である。縦割れが ZrO₂100 % 層のみ貫通している case2 ($\xi_2 = 0.0$) の場合は、 σ_r の最大値は $\sigma_r = 217.1$ MPa に減少し、さらに縦割れが FGM 層の 1/2 に達している case3 ($\xi_2 = 0.5$)、及び FGM 層を貫通している case4 ($\xi_2 = 1.0$) の場合には、縦割れが存在する試料中心から距離 $x = 8$ mm と外周 ($x = 15$ mm) との間で大きく減少している。同様な傾向が、周方向応力成分 $\sigma_{\theta\theta}$ の分布にも見られる。このことから、縦割れを FGM 層のある深さまで導入することにより、試料表面の半径方向応力成分 σ_r 、及び周方向応力成分 $\sigma_{\theta\theta}$ を減少させることが可能で、表面からの新たな縦割れの生成を防ぐことのできる事が分

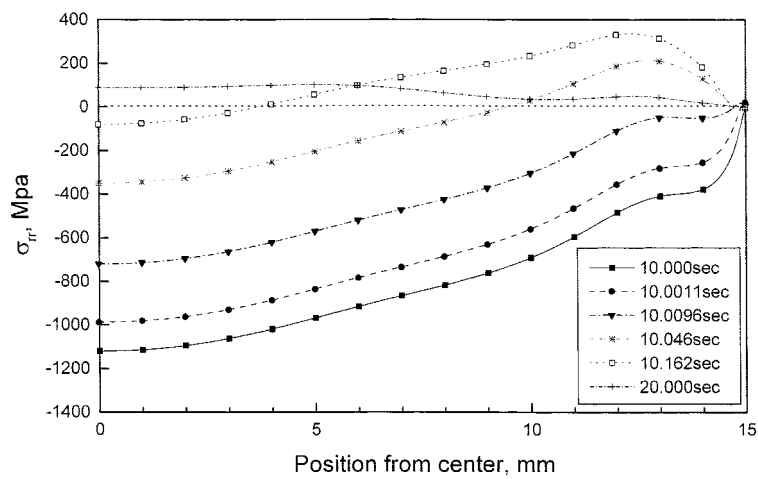
表 4 剥離の解析モデルの条件
($\xi_1 = 1.0/7.5, \xi_2 = 0.5$)

	case6	case7	case8	case9	case10
L	0mm	0.15mm	0.6mm	1.5mm	3.75mm
ξ_3	0.0	0.375	1.5	3.755	9.375
ξ_4	0.0	0.15	0.6	1.5	3.75

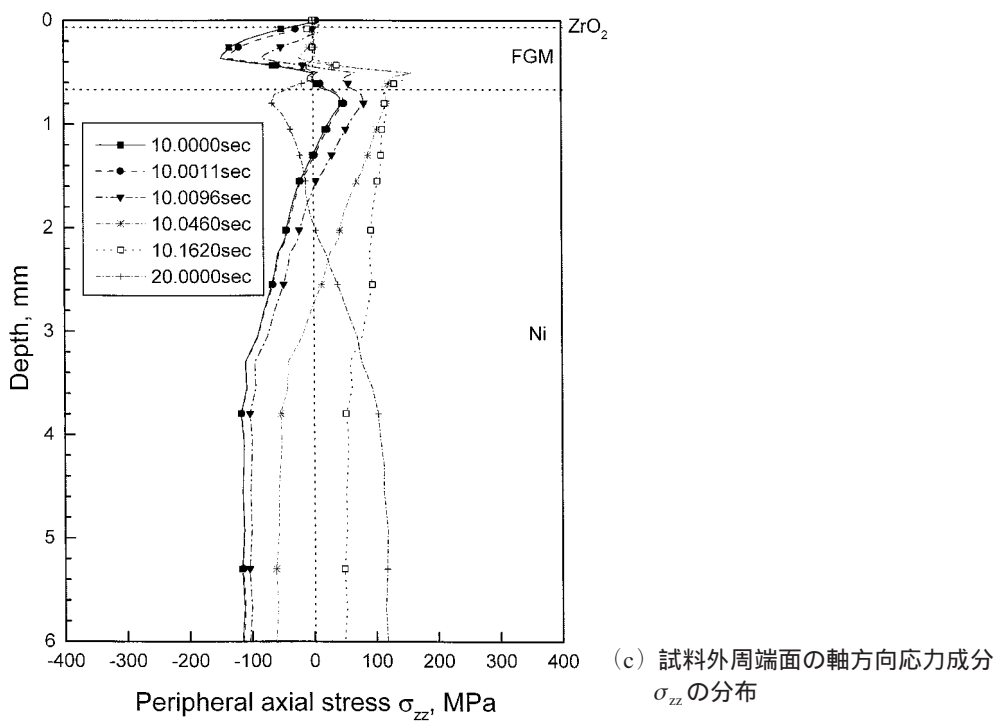
*case6 は、表 3case3 と同じ。



(a) 試料表面の半径方向応力成分 σ_{rr} の分布



(b) 試料表面の周方向応力成分 $\sigma_{\theta\theta}$ の分布



(c) 試料外周端面の軸方向応力成分 σ_{zz} の分布

図 52 縦割れのない場合の応力分布の経時変化

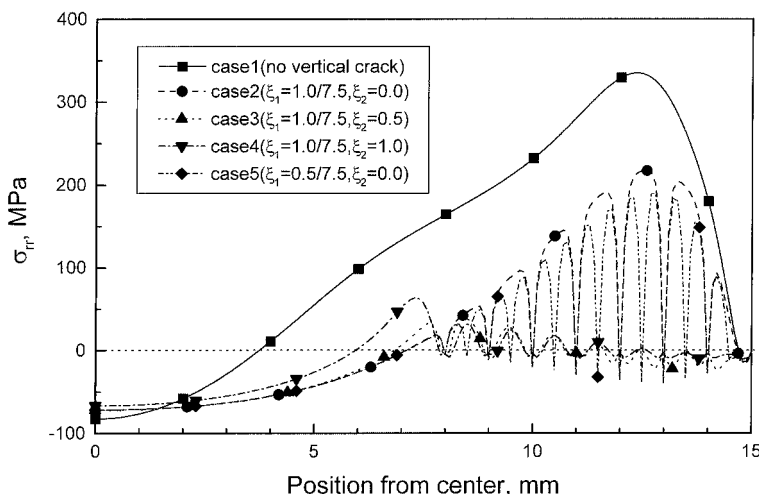


図 53 縦割れモデルの試料表面の半径方向応力成分 σ_{rr} の分布 ($t = 10.16$ 秒)

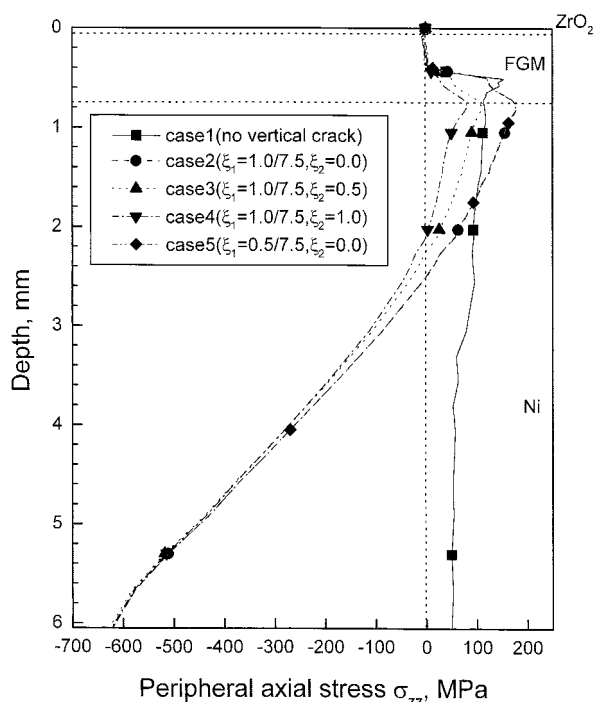


図 54 縦割れモデルの試料外周端面に沿った軸方向応力 σ_{zz} の分布 ($t = 10.16$ 秒)

かる。

縦割れの密度の影響について検討する。case 2 ($\xi_1 = 1.0/7.5$, $\xi_2 = 0.0$) と、縦割れの密度を 2 倍とした case 5 ($\xi_1 = 0.5/7.5$, $\xi_2 = 0.0$) を比較すると、縦割れの密度を 2 倍とした case 5 の場合の方が、最大値が小さくなっており、 $\sigma_{\theta\theta}$ も同様である。このことから、縦割れの密度を大きくすることにより、やはり試料表面の半径方向応力成分 σ_{rr} 、及び周方向応力成分 $\sigma_{\theta\theta}$ を減少させることができる。

次に、試料外周端面に沿った軸方向応力成分 σ_{zz} の分布を図 54 に示す。この σ_{zz} は、コーティング層の剥離を引

き起こす応力成分である。縦割れのない case 1 の場合、 σ_{zz} が最大となるのは、表面から深さ $d = 0.575$ mm の FGM 層の中で、最大値 $\sigma_{zz} = 145.5$ MPa であるが、縦割れを ZrO₂ 層にのみ導入した case 2 の場合、 σ_{zz} の最大となる箇所は、深さ $d = 0.8$ mm と FGM 層と Ni 基板の界面近傍に移動し、最大値は約 $\sigma_{zz} = 180$ MPa と大きくなるのが分かる。しかしながら、FGM 層に達する縦割れを導入した場合、 σ_{zz} が最大となる箇所は、同じく FGM 層と Ni 基板の界面であるが、FGM 層の 1/2 にまで縦割れを深くした case 3 では、 $\sigma_{zz} = 110.7$ MPa と縦割れのない場合よりも σ_{zz} が小さくなり、FGM 層を貫通させた case 4 では、 $\sigma_{zz} = 80.4$ MPa とさらに小さくなっており、縦割れの深さの影響が大きいことが分かる。一方、縦割れの密度の影響については、case 2 及び case 5 を比較すると、応力分布はほとんど一致しており、影響は非常に小さいといえる。これらの結果から、本組成分布条件の試料では、縦割れが生じていない状態では、FGM 層内で試料外周端面の軸方向応力 σ_{zz} が大きくなり、一旦縦割れが生じて試料内部に進展し、縦割れが ZrO₂ 層を貫通すると、FGM 層と Ni 基板界面での σ_{zz} が大きくなることが分かった。従って、レーザー改質等により、予め FGM 層に達する縦割れを導入しておけば、コーティング層と Ni 基板の剥離を引き起こすことができることが分かる。

7.3 縦割れと剥離の相互作用

本節では、縦割れと剥離が同時に試料に存在した場合、進展挙動に対してどのような影響を及ぼし合うか検討を行った。縦割れの個数・間隔・深さを固定し、FGM 層と Ni 基板の界面の剥離長さを表 4 に示すように、0, 0.15, 0.6, 1.5, 3.75 mm ($\xi_4 = 0.0, 0.15, 0.6, 1.5, 3.75$) に変えて解析を行った。

まず、試料に剥離が発生すると、剥離発生部表面の温

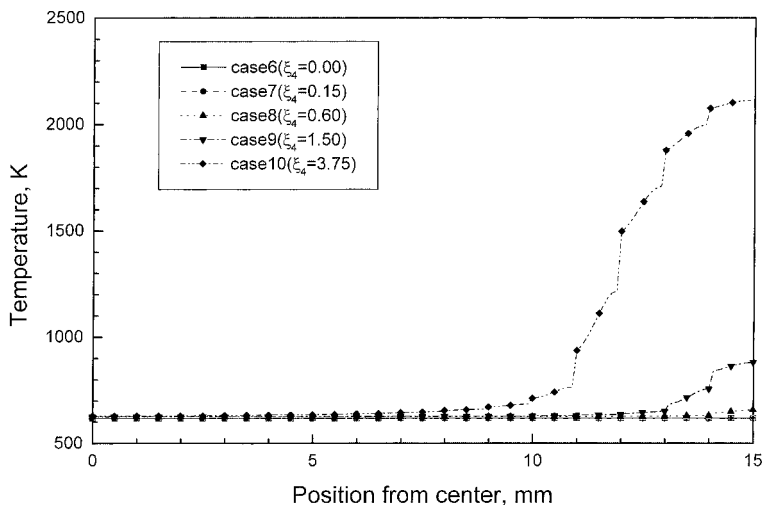


図 55 剥離長さを変えたときの試料表面の温度分布
($\xi_1 = 1.0/7.5$, $\xi_2 = 0.5$, $t = 10.16$ 秒)

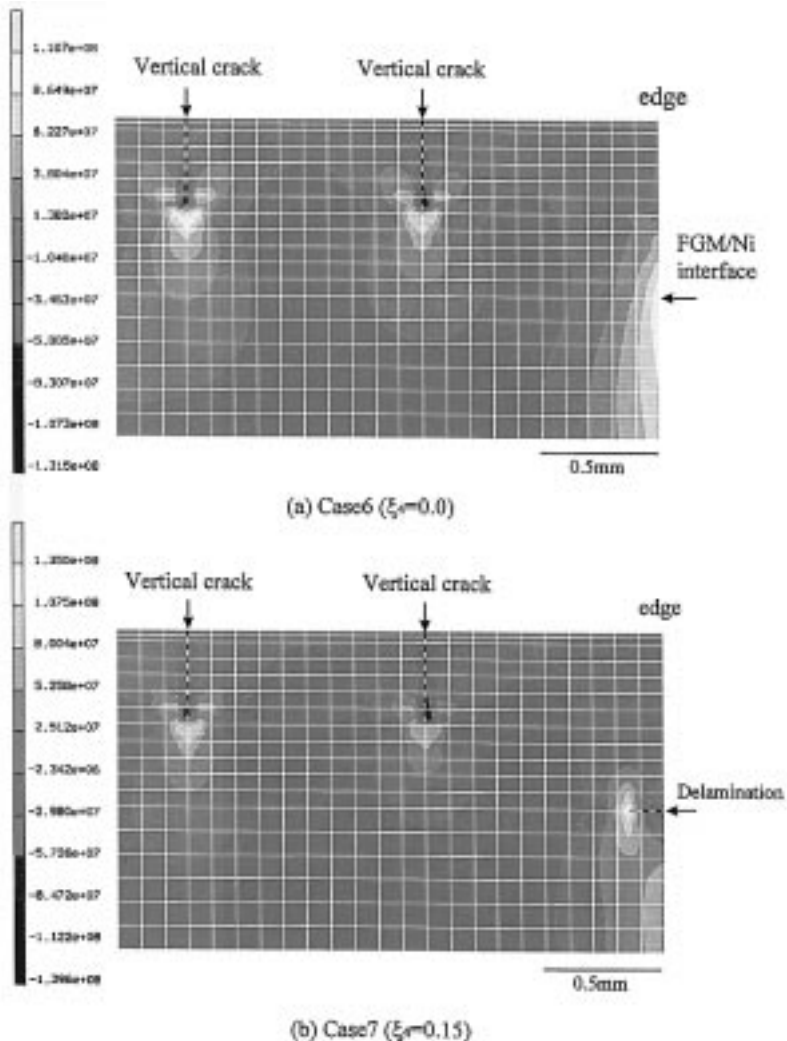
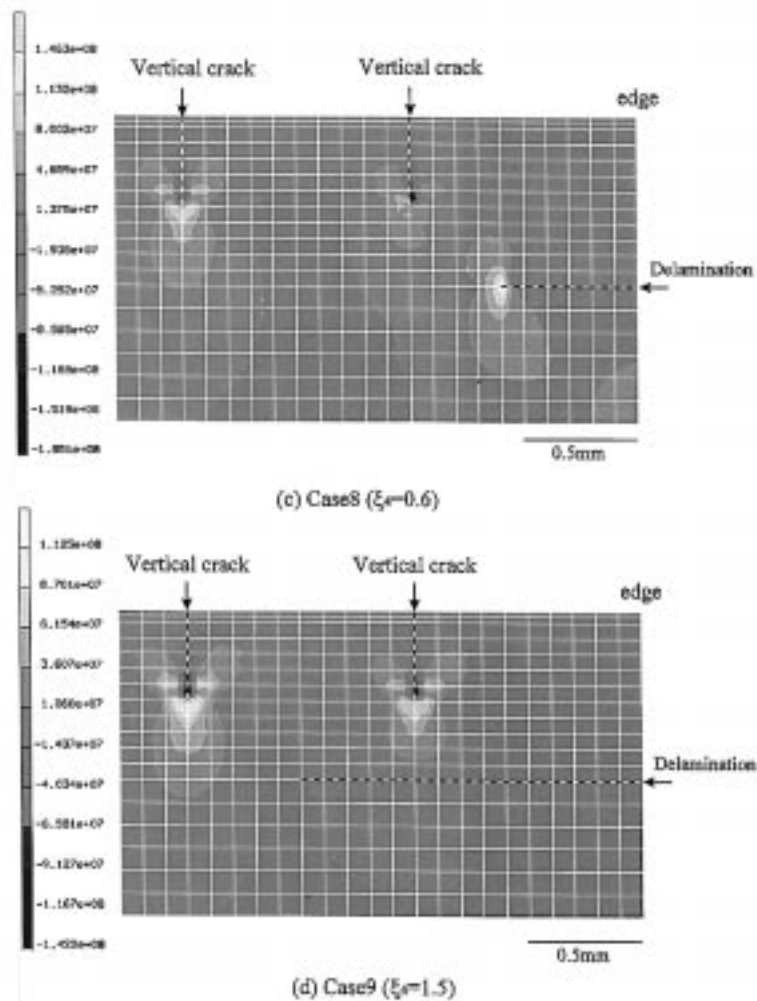


図 56 剥離モデルにおける軸方向応力 σ_{zz} の分布の様子

図 56 剥離モデルにおける軸方向応力 σ_{zz} の分布の様子

度が上昇し、試料表面における温度分布に変化が現れることが実験により確認されている。そこで、剥離の長さを変えた時の表面温度分布の様子を示したのが図 55 である。同図に示したのは、試料外周の軸方向応力 σ_{zz} が最大となる $t = 10.16$ 秒における温度分布である。同図より明らかのように、試料表面の温度分布は、剥離長さに影響されることが分かる。剥離長さ L が、 $L = 0.6$ mm 以上になると剥離表面の温度が他の場所に比べて高くなり、 L が大きくなるにつれて表面温度も高くなっていく。このことから、剥離が存在すると、コーティング層表面の温度分布が変わるため、コーティング内の応力分布も変わってくると考えられる。また、実験において冷却時の表面温度分布より、剥離領域を推定することが可能であると考えられる。

次に、試料外周付近の軸方向応力 σ_{zz} の分布を図 56 に、同様に半径方向応力 σ_{rr} の分布を図 57 に示す。 $\xi_4 < 1.0$ の場合、すなわち、剥離先端が試料外周に最も近い縦割れに近づいていく場合、剥離長さが大きくなるにつれて、剥離先端近傍における σ_{zz} が大きくなること分かる（図

56(a),(b),(c)）。一方、剥離が試料外周に最も近い縦割れに近づいていくにつれ、その縦割れ先端近傍の σ_{rr} が減少していくことが分かる（図 57(a),(b),(c)）。一方、剥離先端が、縦割れを越えた $\xi_4 = 1.5$ の場合、剥離先端近傍の σ_{zz} (図 56(d)) をみると、応力集中が不明瞭となり、剥離が進展しにくい状態になっていることが分かる。しかしながら、図 57(d) より、剥離先端前方にある縦割れの先端近傍の σ_{rr} が増加しており、逆に縦割れが進展し易くなっていることが分かる。

以上から、一旦剥離が生ずると、剥離先端の σ_{zz} は、剥離の進展に伴って増加して進展し易くなる。一方、縦割れ先端の σ_{rr} は減少していく。しかしながら、剥離が進展して縦割れを越えると、剥離先端の σ_{zz} が減少して進展し難くなるが、今度は逆に縦割れ先端の σ_{rr} が増加し、縦割れが進展し易くなることが分かる。

7.4 レーザー改質の適用に関する考察

レーザー改質により、縦割れをコーティング層に導入する場合、縦割れの深さを適切にすることにより、熱衝

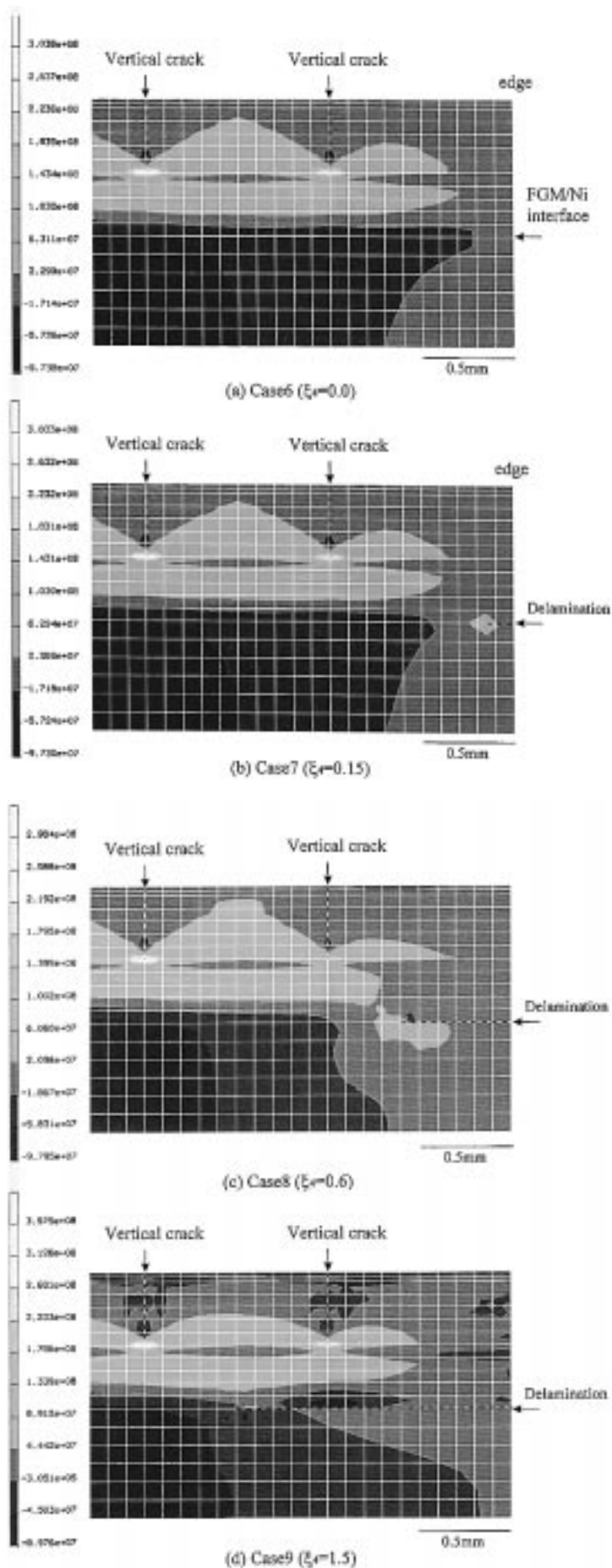


図 57 剥離モデルにおける半径方向応力 σ_{rr} の分布の様子

撃による表面での新たな縦割れ, 及び FGM 層と Ni 基板界面の剥離の生成を起き難くすることができる。しかしながら, 熱衝撃負荷を繰り返し与えることにより, その熱疲労効果により剥離が生ずる場合も考えられる。一旦剥離が生ずると, 縦割れと剥離のモデルの解析結果から, 剥離先端の軸方向応力 σ_{zz} が増加し, 剥離は中心方向へ進展し易くなる。そして, 剥離が進展し, 縦割れを越えると, σ_{zz} は減少するが, 逆に縦割れ先端の σ_{rr} が増加して縦割れが進展し易くなる。従って, レーザ改質により材料の耐繰り返し熱衝撃特性を向上させるためには, 縦割れを導入する位置, 深さ, 及び間隔をコーティング層の厚さや組成傾斜分布に対し, 適切に行う必要があると考えられる。また, レーザ改質により導入された縦割れ自身の成長挙動についても, 今後検討する必要がある。

第8章 結論

推力 1200 N 級の再生冷却式エンジンのノズルスロ - ト部周辺の熱負荷に対応する 30 mm ディスク形状の ZrO_2/Ni 系試料を設計・製作し, 試料表面をレ - ザ - 改質して NTO / MMH 推進薬による燃焼ガス加熱場において評価試験を行ない, 以下の結論を得た。

- (1) 本試験の条件では, レ - ザ - 改質材は, 表面コーティング層の一部で薄肉化が進行するが, 剥離を抑制するには有効であることが認められた。この傾向は, 無傾斜機能材料に顕著に表れた。
- (2) 試料の表面には, 燃焼ガス生成物の衝突が原因と見られる微細な窪みが観察された。この様な試験条件では, 損傷は比較的早く進行し, 表面温度が 1000 K ~ 1100 K の範囲内で亀裂及び剥離が試料端面部から中心部に向かって同時期に進行する状況が認められた。
- (3) 本試験で用いた試験装置は, 燃焼器内部の平行部からノズルスロ - ト部周辺の範囲の熱負荷に対して均一な加熱による評価が可能であり, 燃焼器遮熱コ - ティング材料の評価を行なうには適している。
- (4) レ - ザ - 改質をモデル化した 2 次元軸対称熱応力解析を行なった結果, レ - ザ - 改質により縦割れをコーティング層に導入する場合, 縦割れの深さを適切にすることにより, コ - ティング層表面における半径方向応力及び周方向応力と, FGM 層と Ni 基板の界面の試料外周端面における軸方向応力を大幅に減少させることが出来る。従って, 表面における新たな縦割れの発生及び FGM 層と Ni 基板の界面の剥離発生を抑制するには, レ - ザ - 改質は有効である。
- (5) 縦割れと剥離の熱応力に対する相互作用について検討するため, 縦割れと剥離をモデル化した 2 次元軸

対称熱応力解析を行なった。その結果, 縦割れと剥離はその相対的な位置関係により, それぞれの亀裂先端における応力場が大きく変化することが分かった。本解析モデルは, 一旦剥離が生じると, 剥離先端の軸方向応力 σ_{zz} が増加し, 剥離は中心方向へ進展し易くなる。そして, 剥離が進展し縦割れを越えると σ_{zz} は減少するが, 逆に縦割れ先端の σ_{rr} が増加して縦割れが進展し易くなる。

第9章 謝辞

本研究の遂行に際して, 東北大学工学研究科・破壊学応用研究施設の庄子哲雄教授に有益な御教示を承りました。また, 試料の切断検査には, 日鉄テクノロジー(株)の榊原端夫氏に御協力を頂きました。ここに, 感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 科学技術庁・航空宇宙技術研究所・研究委員会, 長期研究構想 (1995年9月)
- 2) 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, 遮熱性能評価技術に関する研究 (1989年6月)
- 3) 黒田行郎, 他; 軌道変換用 OMS サブスケ - ルエンジンの耐久性試験, 航空宇宙技術研究所報告, NAL-TR-1294, 1996年6月
- 4) 只野 真, 他; OMS サブスケ - ルスラストの耐久性試験 (ZrO_2/Ni 電鍍燃焼器), 日本航空宇宙学会北部支部講演会, 1995年, pp 52 - 55
- 5) A.P.Batakis; Rocket Thrust Chamber Thermal Barrier Coatings, NASA CR-175022, July 1985.
- 6) A, Kumakawa; Thermal Fatigue of Functionally Gradient Materials Under High Heat Fluxes. Ceramic Transactions, Functionally Gradient Materials, Volume 34, pp 213-220.
- 7) 川崎 亮: 熱応力緩和型傾斜機能材料の H_2 / O_2 燃焼ガスによる遮熱, 耐熱特性評価, 日本機械学会誌, 第 56 巻, 第 4 号 (1992), pp 472-480
- 8) 淵山 隆: き裂を有する傾斜機能平板の非定常熱応力, 第 5 回傾斜機能材料シンポジウム講演集 (1992), pp 79-86
- 9) 淵山 隆, 他; き裂を有する傾斜機能材料平板の非定常熱応力, 第 5 回傾斜機能材料シンポジウム講演集, pp 79-86, 1992年
- 10) 黒田行郎, 他; 宇宙往還機用 OMS サブスケ - ルスラストの耐久性及び性能評価試験 (第 1 報), 第 39 回宇宙科学技術連合講演会, 1995年, pp 69-70.

- 11) Y. Kuroda; Evaluation Tests of C/C Composites for RCS Engine Applications, The 18 th ISTS, pp 87–94, (1992)
- 12) Y. Kuroda; Evaluation Tests of ZrO₂/Ni Functionally Gradient Materials for Regeneratively Cooled Thrust Engine Applications. Ceramic Transactions, Functionally Gradient Materials, pp 289–296, (1992)
- 13) D. R. Bartz, et al; Survey of the Relationship Between Theory and Experiment for Convective Heat Transfer from Rocket Combustion Gases, TR-32-387, JPL, Pasadena, California (1963)
- 14) 中橋和博, 他; ロケットノズルの性能予測計算法, 航空宇宙技術研究所報告, NAL-TR-771, (1983年7月)
- 15) 黒田行郎, 他; 熱応力緩和型 ZrO₂/Ni 系完全 FGM 燃焼器の低サイクル耐久性試験及び損傷検査結果, 航空宇宙技術研究所報告, 1997年
- 16) Y. Kuroda; Durability and High Altitude Performance Tests of Regeneratively Cooled Thrust Engine Made of ZrO₂/Ni Functionally Graded Materials. 4 th International Symposium on Functionally Graded Materials, (October, 1996)

航空宇宙技術研究所報告 1339号

平成9年12月発行

発行所 科学技術庁航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1
電話(0422)47-5911 ㊦182
印刷所 株式会社 東京プレス
東京都板橋区桜川2-27-12

© 禁無断複写転載

本書(誌)からの複写, 転載を希望される場合は, 企画室調査普及係にご連絡ください。

Printed in Japan