

基板回転 EB-PVD 遮熱コーティングの微構造と残留応力†

鈴木賢治* 菖蒲敬久** 和田国彦***
松原秀彰**** 川村昌志*****

Microstructure and Residual Stress of EB-PVD TBCs Grown under Substrate Rotation

by

Kenji SUZUKI*, Takahisa SHOBU**, Kunihiko WADA***,
Hideaki MATSUBARA**** and Masashi KAWAMURA*****

CoNiCrAlY was pressureless plasma-sprayed on a substrate of nickel-base superalloy as a bond coating. Under the substrate rotation, zirconia with 4mol% yttria was coated as the top coating by the electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). The rotation speed of the substrate was 5, 10 and 20rpm. The top coating was made by the columnar structure which consisted of the core part and the peripheral part. The top of the core part had a pyramidal shape made by piling up the zirconia (111) planes. The peripheral part showed feather-like structure, which was made by growth of the zirconia (100) and <111> directions. For the specimen with 20rpm, the in-plane residual stress was small within the range from -20 to 30MPa, the out-of-plane residual stress was a very small compression. By the increase in the rotation speed, the column becomes thick and the inter-columnar space becomes large. The substrate rotation is useful for the reduction of the residual stresses in the EB-PVD thermal barrier coating.

Key words: Thermal barrier coating, EB-PVD, X-Ray stress measurement, Residual stress, Synchrotron, Zirconia

1 緒 言

遮熱コーティング (TBC) 技術は、ガスタービンの高温燃焼の実現に不可欠であり、耐熱サイクル性などの改善にジルコニアの電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD) に関する研究が進められている。EB-PVD TBC のトップコートには大きな圧縮残留応力が生じ、それがトップコートの破壊につながる。¹⁾ その解決法として、基板を回転させながら EB-PVD により成膜する基板回転法が注目されている。著者らは、基板回転法による EB-PVD TBC 表面の残留応力を X 線法で測定したところ、²⁾ 基板回転速度 5rpm, 10rpm および 20rpm の順で圧縮残留応力が小さくなった。EB-PVD TBC の膜厚さ方向の残留応力分布については、これまでレーザラマン分光法などによる測定が報告されている^{3)~5)} が、EB-PVD TBC の残留応力分布の研究は十分とは言えない。また、結晶弾性変形から直接格子ひずみを測定する X 線法は、応力評価から重要な手法であるが、その研究報告は少ない。⁶⁾

一方、EB-PVD 遮熱コーティングは、複雑な配向特性を持ち、ジルコニアの (111) 面が膜厚方向に堆積した柱状組織であり、その先端はピラミッドの形状で、^{7), 8)} 面内

の配向を持つ。このような複雑な形態を持つ回転基板 EB-PVD TBC の微構造の成長と残留応力との関係については、明らかにされていない。

本研究では、基板回転法にて EB-PVD 成膜されたジルコニア TBC を対象として、その微構造の成長について検討する。また、面内方向の残留応力を研磨除去による X 線応力測定法で測定し、面外方向ひずみを高エネルギー放射光 X 線を用いたひずみスキニング法で測定する。これらの結果から、コーティング厚さ方向の残留応力分布を求め、結晶形態と比較・検討する。

2 実験方法

2・1 コーティングおよび試験片

試験片の基材は板厚 2.8mm の Ni 基超耐熱合金 (IN 738LC) である。基材上に CoNiCrAlY を減圧プラズマ溶射してボンドコーティングとした。ボンドコーティング厚さは、約 0.18mm である。その上に、トップコーティングとして 4mol%Y₂O₃-ZrO₂ を EB-PVD にて成膜した。

EB-PVD 法については、電子ビーム出力 45kW で ZrO₂ インゴットから ZrO₂ を遊離させ、5rpm, 10rpm, 20rpm の回転速度で基材を回転させながらトップコーティング

† 原稿受理 平成 19 年 10 月 5 日 Received Oct. 5, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 新潟大学教育学部生活環境学科 〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町, Dept. of Tech. and Living Sci., Niigata Univ., Igarashi-2-no-cho, Niigata, 950-2181

** 正 会 員 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門放射光技術開発グループ 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町, Japan Atomic Energy Agency, Sayo-gun, Hyogo, 679-5148

*** (株)東芝電力・社会システム技術開発センター 〒235-8523 横浜市磯子区新杉田町, Power and Industrial Systems Res. and Dept. Center, Toshiba, Ltd., Isogo-ku, Yokohama, 235-8523

**** (財)ファインセラミックスセンター 〒456-8587 名古屋市熱田区六野, Japan Fine Ceramics Center, Atsuta-ku, Nagoya, 456-8587

***** 川崎重工工業技術研究所 〒673-8666 明石市川崎町, Technical Inst., Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kawasaki-cho, Akashi, 673-8666

を成膜した。EB-PVD による成膜時の基材の予熱温度は 1223K、成膜時間は 1500s とした。本研究では、それらの試験片を基板回転数に対応してそれぞれ R5, R10, R20 と呼ぶ。測定されたトップコーティング厚さは、R5 = 122 μ m, R10 = 124 μ m, R20 = 124 μ m であった。

2・2 ラボ X 線応力測定方法

面内方向の残留応力の測定条件を Table 1 に示す。トップコーティング面内方向の応力 σ_1 は、既報と同様にラボ X 線による $\sin^2\psi$ 法により行った。²⁾EB-PVD による ZrO₂ トップコーティングの配向を考慮して、試験片を面内回転ステージに装着して応力測定を行った。R5 および R10 は、測定プロファイルを ZrO₂ の 133 回折と 331 回折に波形分離し、各ピークの平均から回折角 2θ を決定した。R20 は ZrO₂ の 133 回折が支配的だったので、133 回折によりピーク位置を決定した。波形分離にはガウス関数を用いた。応力定数は、既報で測定した機械的ヤング率 $E = 123\text{GPa}$ とポアソン比 $\nu = 0.3$ から決定した。¹⁾この弾性定数は、放射光による応力測定にも使用した。

面内方向の残留応力の深さ方向の分布は、ダイヤモンドスラリーでバフ研磨により表面除去しながら逐次 X 線応力測定を繰り返して求めた。コーティング厚さは約 100 μ m 程度と薄く、表面除去による残留応力の再分布はほぼ無視できるので、除去補正は行わなかった。

2・3 放射光応力測定方法

トップコーティングの面外方向ひずみ ε_3 の測定は、シンクロトロン放射光による高エネルギー X 線を用いたひずみスキャンニング法⁹⁾により測定した。本研究では、大型放射光施設 (SPring-8) のビームライン BL02B1 を利用した。

本研究のひずみスキャンニング法における X 線条件を、Table 2 に示す。試験片はスピナーで回転させ面外方向の回折強度が最も強く内部測定に適している回折格子面を探した結果、R5, R10 は ZrO₂ の 333 回折、R20 は ZrO₂ の 600 回折を利用した。

ひずみスキャンニング法では、ゲージ体積がトップコーティング表面またはトップコーティングとボンドコーティ

Table 2 Conditions for synchrotron X-rays.

Specimen number	R5	R10	R20
Wavelength	0.17316 Å (71.577 keV)		
Divergent slits, mm	Height = 0.2, width = 5.0		
Receiving slits, mm	Height = 0.2, width = 5.0		
O and RS1	610 mm		
RS1 and RS2	590 mm		
Diffraction	ZrO ₂ 333	ZrO ₂ 600	
$2\theta_0$, deg	10.004	11.601	

ングとの界面を横切るために公称ゲージ体積の幾何学的中心と実際のゲージ体積の光学重心が一致しない。¹⁰⁾この現象は表面効果と言われ、幾何学的補正方法が提案されている。¹¹⁾しかし、本試料のコーティングは配向があるので、同一の無ひずみ試料の角度変化から測定回折角を補正した。本研究では、高温では基材とトップコーティングの残留応力が解放されると仮定し、1273K の高温に試料を加熱して回折角の深さ z 方向の変化を測定して角度補正した。

3 実験結果および考察

3・1 トップコーティングの SEM 観察

R5, R10 および R20 の断面の走査電子顕微鏡写真 (SEM) を Fig. 1 に示す。写真の左側がボンドコーティングとの界面側、右側がトップコート表面側である。機械的切断により、柱状組織が折れている所および界面が変形している所もあるが、界面ではいずれも柱状組織の径が小さく、柱状組織の成長に伴いその径が大きくなる。また、界面から成長するに従い羽毛状の組織が発達する。Fig. 1 の R5 の写真に膜厚方向以外に成長する柱状組織があるが、それらは他の柱状組織とぶつかり成長を停止している。界面で核生成と成長する組織は、互いに競合し膜厚方向に優先成長する柱状組織となる。

Fig. 2 にトップコーティングの先端の SEM 観察結果を示す。基板回転法で成膜されたジルコニアは図のように独特の形態を持つ。基材から柱状組織が成長し、その先端は (111) で 4 面を構成したピラミッドの形をとり、面内方向に配向を持つ。²⁾柱状組織の断面は正方形に近く、その対角線と回転軸 AD (写真上の右方向) との方向が一致するので、回転軸は $\langle 100 \rangle$ に相当する。コーティング表面を逐次研磨して観察した結果では、対角線方向は回転軸 AD に対しやや傾きを持っており、回転数が速いほど対角線と回転軸との角度が大きくなる。また、Fig. 2 (a) ~ (c) を比較すると、回転数の速い R20 の方がより太い柱状組織になる。図に示されるように、R20 は柱状組織の断面形状が正方形から長方形に変化している。基板回転数が早くなると柱状組織の径が大きくなり、その断面形状は長方形になり、その結果、柱状組織間の空げきが大きくなる。この空げき (inter-columnar space) には、トップコートの圧縮の残留応力を軽減する役割が期待できる。

さて、回転基板 EB-PVD 法により成膜された柱状組織の微構造について検討する。基板回転成膜法で作成され

Table 1 X-Ray conditions for in-plane stress measurement.

Specimen Rotation	R5 5 rpm	R10 10 rpm	R20 20 rpm
Radiations	Cr-K α		
Tube voltage	30 kV		
Filter	V		
Tube current	20 mA	30 mA	
Diffraction	ZrO ₂ , 133 + 331	ZrO ₂ , 133	
$2\theta_0$, deg	154.17	153.06	
Scanning step	0.1 deg/step		
Scanning angle	150~159 deg		
Preset time	10 sec	4 sec	
ψ angle, deg	35 ~ 40, 50 ~ 55	36 ~ 42, 70 ~ 75	
Stress constant	-189MPa/deg	-198MPa/deg	

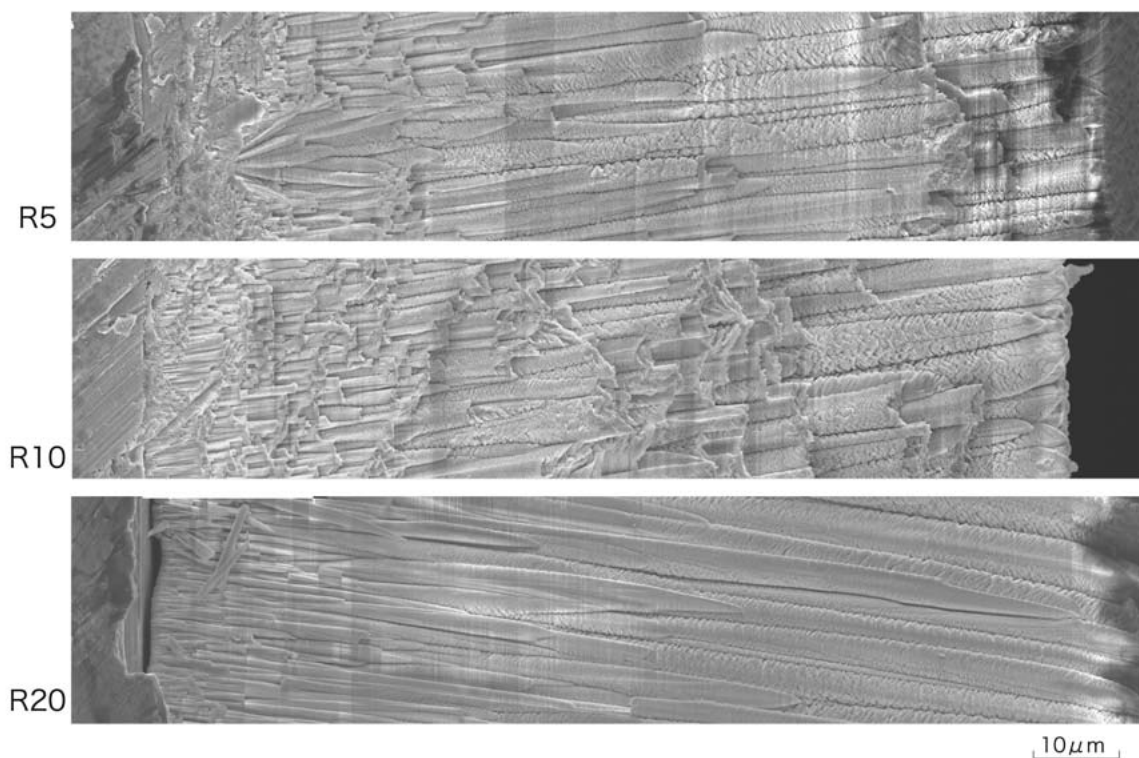


Fig. 1 Cross section of EB-PVD TBCs. Right side is surface of top coating and left side is interface.

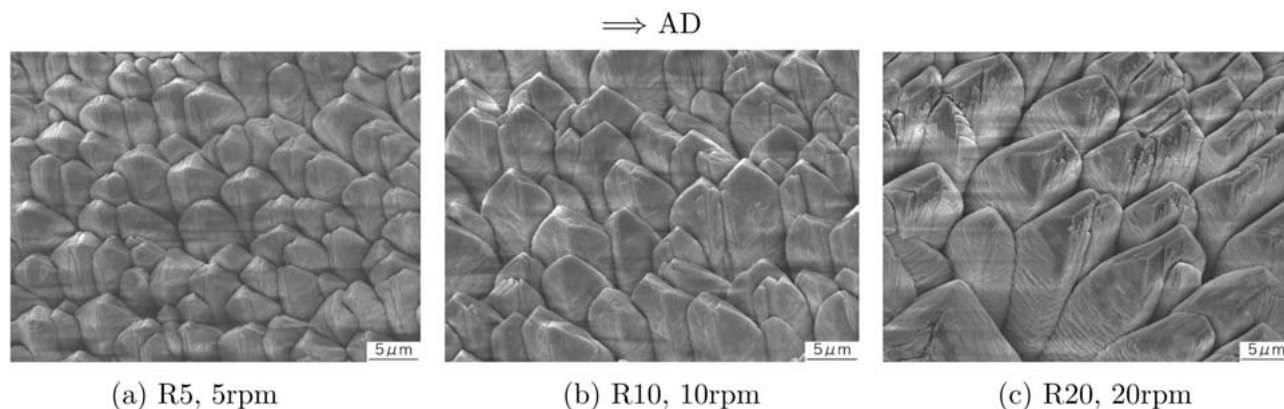


Fig. 2 Top views of EB-PVD TBCs. The arrow mark AD indicates the rotation axis.

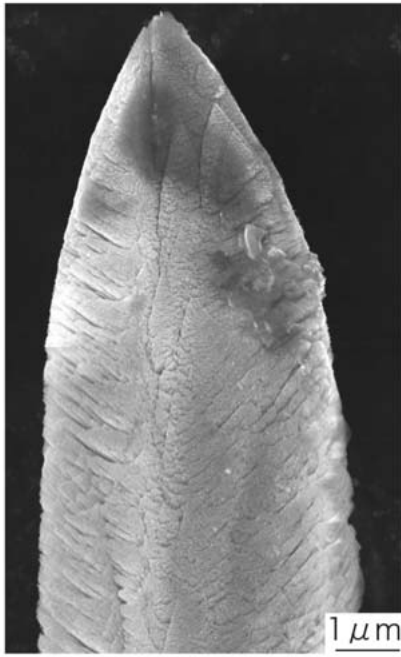
典型的な柱状組織の拡大写真を Fig. 3 (a) に示す。図は R20 を示しているが、R5 および R10 でも同様の形態を示している。柱状組織の先端は (111) 面が、堆積しながら成長し、柱状組織の密度の高い芯部 (core part) を形成している。これは、トップコーティング表面からのジルコニア蒸着に対応した成長組織である。一方、先端から下部の周辺部 (peripheral part) では先端の芯部と異なり、空けき (intra-column pore)¹²⁾ を含む微細組織が羽毛状に成長する。ラボ X 線によるトップコーティング表面の極点図では、主に先端部の (111) で構成されたピラミッドの面内配向が測定されるが、²⁾ トップコーティングの羽毛状組織 (feather-like structure) は内部にあり測定されにくいので、表面の極点図では羽毛状組織の集合組織は測定されない。

Fig. 3 (b) は、R20 の柱状組織の破断部を示す。前述

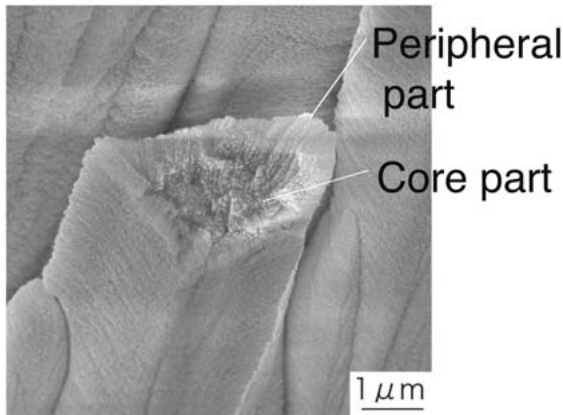
の芯部と周辺部の様子が、破断部によく現れている。破断部の中心は、(111) 面が堆積したピラミッドの基底となる (100) 面による正方形をしており、軸方向に対してほぼ垂直な断面を持つ。その周辺部には、細かく成長した羽毛状組織がみられ、その破面は羽毛状組織の成長方向の傾きを持つカップアンドコーンの破断面である。

3・2 柱状組織の構造と成長

さて、柱状組織の先端部および芯部は、 ZrO_2 の (111) がピラミッドの 4 面を構成し、それらが堆積・成長して形成され、極点図の結果は、この配向特性と対応している。²⁾ 本研究の残留応力測定では、高エネルギー放射光のひずみスキニングにおいてはジルコニアの 600 回折だけでなく、333 回折も強く回折している。高エネルギー X 線はトップコート内部にまで X 線が侵入することができるので、高エネルギー X 線の回折は柱状組織周辺部



(a) Top of columnar structure



(b) Broken columnar structure

Fig. 3 Columnar structure.

の回折を含んでいる。つまり、周辺部は (111) 面もコーティングに平行であることを示唆している。このことは、柱状組織の周辺部は (100) または (111) が、コーティング面法線方向に優先的に成長していることを示している。Fig. 4 左の柱状組織の写真の羽毛状の傾きを測定すると、おおよそ仰角 36° である。(100) と (111) のなす角は 54° であり、周辺部の組織がコーティング面に対して仰角 36° で成長すると、Fig. 4 の柱状組織の成長の模式図と方位関係の図のようになり、それぞれ 333 回折および 600 回折の反射がひずみスキャン法で測定される。もし、先端に芯部の (111) 面だけが堆積しているならば、高エネルギー放射光のひずみスキャン法において、 ZrO_2 の 600 回折が強く、333 回折は測定されることはない。Fig. 4 の成長モデルの示すように柱状組織の羽毛状組織が 36° の仰角で主に (100) が成長する結果、(111) がコーティング面垂直方向に配向し、333 回折が高エネルギー放射光のひずみスキャン法で強い回折を示す。また、R20 の羽毛状組織は (100) に加え、(111) も成長するために 600 回折が 333 回折よりも強くなると考えられる。

回転基板法による EB-PVD TBC の特徴をまとめると次のようになる。ボンドコートから成長する初期層は、細い柱状組織が互いに競合しながら成長しち密な層となる。また、結晶の集合組織も強くない領域である。やがて、柱状組織の競合で成長に優れた方位を持つ組織が成長するために、面内および面外の集合組織を持つ。その結果、中間層以降は基板に対して (100) 方位を持つ芯部が、(111) 面のピラミッド状の堆積により優先的に成長する。しかも、基板回転軸に対して (100) 方位が平行な面内配向を持つ集合組織となる。

一方、柱状組織のコーティング面内方向は、互いに柱状組織の間では羽毛状組織が成長する周辺部が作られる。羽毛状組織は、基材面に対して約 36° 方位に (100) また

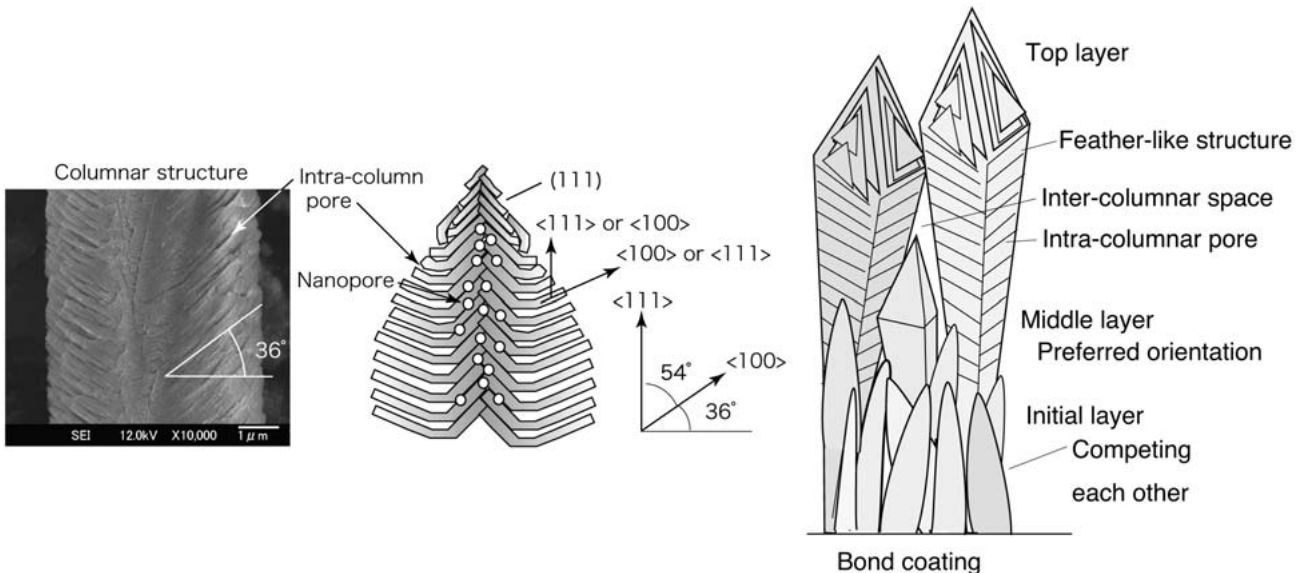
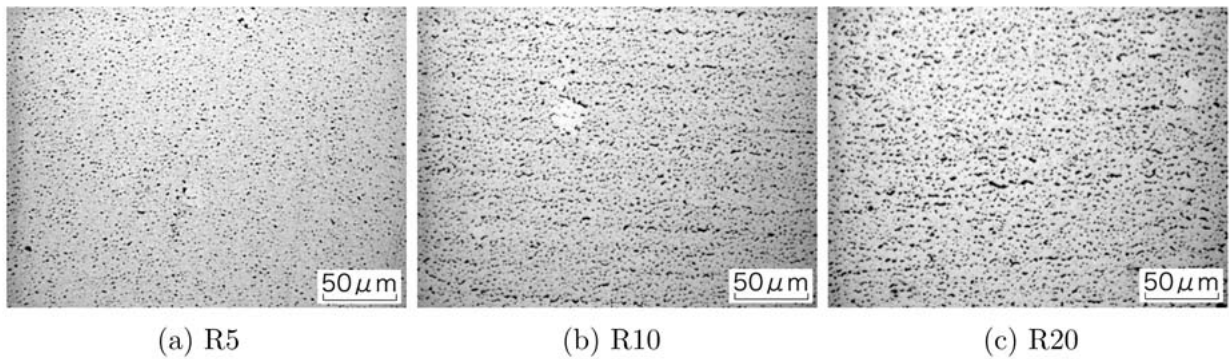


Fig. 4 Columnar structure made by EB-PVD under substrate rotation.

Fig. 5 Removed surface in depth of 80 μ m.

は〈111〉が成長する。羽毛状組織ではジルコニアの供給が少ないので、成長速度はおそく、羽毛間に気孔を多く含む断熱性の高い組織である。

面内残留応力測定の前除去に併せて、研磨面の顕微鏡観察を行った。その例として、深さ 80 μ m 付近の各研磨面の写真を Fig. 5 に示す。表面付近の研磨面の観察では、R5, R10 および R20 でもそれぞれ粒径が大きく空げきがあるが、ボンドコート界面に近づくに従い柱状組織の径は小さくなり空げきも減少した。Fig. 5 (a)~(c)を比較すると、回転数の大きい R20 方が空げきの割合は多い。この柱状組織間の空げきは、基材とコーティングとの熱ひずみにより生じる圧縮や引張りの残留応力を吸収することができる。また、基板回転数が大きいほど、柱状組織間の空げきが大きい。

3・3 残留応力分布

前述のように、面内応力 σ_1 の分布は、逐次研磨除去しながら X 線測定を行い測定した。

一方、面外ひずみ ε_3 は、高エネルギー放射光 X 線を用いてひずみスキャニング法で測定した。各試験片について、表面効果補正された回折角 2θ からブラッグ条件により格子面間隔 d を求めた。各深さ z の格子面間隔 $d(z)$ から面外ひずみ ε_3 を求めるには、コーティング表面で等 2 軸平面応力状態 ($\sigma_1 = \sigma_2, \sigma_3 = 0$) を満足し、かつ測定した表面の面内残留応力 $\sigma_1(0)$ に一致する条件から、無ひずみの格子面間隔 d_0 を次式で決定した。

$$d_0 = \frac{E}{E - 2\nu\sigma_1(0)} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{z=0}} \quad (1)$$

面外ひずみの分布 $\varepsilon_3(z)$ は、

$$\varepsilon_3(z) = \frac{d(z) - d_0}{d_0} \quad (2)$$

から導いた。面内応力の分布 $\sigma_1(z)$ は研磨除去しながら逐次測定されているので、深さ方向の面外ひずみの分布 $\varepsilon_3(z)$ がひずみスキャニング法で得られるので、面外応力の分布 $\sigma_3(z)$ は、次式から得ることができる。

$$\sigma_3(z) = E\varepsilon_3(z) + 2\nu\sigma_1(z) \quad (3)$$

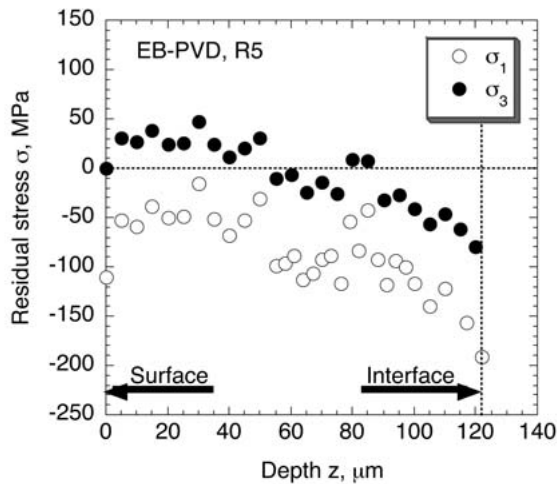
前述の方法で測定した面内方向の残留応力 σ_1 および面外残留応力 σ_3 の深さ方向分布を Fig. 6 (a)~(c) に示す。各図中の○印は面内方向の残留応力 σ_1 を示し、●印は面外方向の残留応力 σ_3 を示す。界面では、ZrO₂ の

133 の相対強度が減少し、ボンドコーティングの Ni₃Al の 220 回折の相対強度が増加するので、それらの強度比が逆転する深さを各図中に破線で示し、残留応力分布測定における界面とした。

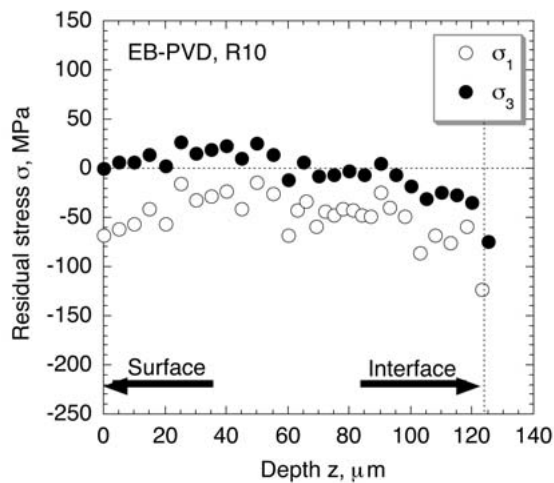
まず、面内方向の残留応力分布については Fig. 6 に示すように、基板回転数 5rpm の試験片 R5 の σ_1 は、表面で約 -100MPa の圧縮を示し、表面直下でやや圧縮が低下するが内部で -100MPa の圧縮を保ちながら、ボンドコーティングとの界面付近でさらに -200MPa の大きな圧縮になる。基板回転数 10rpm の試験片 R10 の面内残留応力は、R5 よりも小さな圧縮残留応力となり表面部で約 -60MPa、内部で -30MPa 前後の圧縮を保ち、深さ z が 60 μ m 付近から -50MPa になり界面付近では -100MPa の圧縮になる。基板回転数 20rpm の試験片 R20 の面内残留応力は、さらに圧縮の残留応力が小さくなり表面内部でほぼ零か小さな引張りとなり、界面付近でも残留応力がほぼない。

一方、面外方向の残留応力分布については Fig. 6 (a)~(c) に示すように、基板回転数が 5rpm の試験片 R5 では、表面付近では小さな引張りや界面に向かい少しずつ小さくなり、界面付近では圧縮となる。基板回転数が 10rpm の試験片 R10 では、R5 と同様な面外残留応力の分布傾向を示すが、その絶対値は小さくなる。そして、基板回転数が 20rpm の試験片 R20 では、面外の残留応力が表面から界面までほとんどない。プラズマ溶射コーティングは、トップコーティングの密着性を上げるために界面粗さを大きくするので、界面付近で面外残留応力は大きな引張残留応力を示す。¹³⁾これに対して、EB-PVD では界面粗さがほとんどないので、トップコーティングとボンドコーティングとの界面付近の面外応力は小さくなる。ゆえに、EB-PVD 遮熱コーティングはプラズマ溶射と比較して耐はく離に優れていることが、本研究の結果でも明らかである。

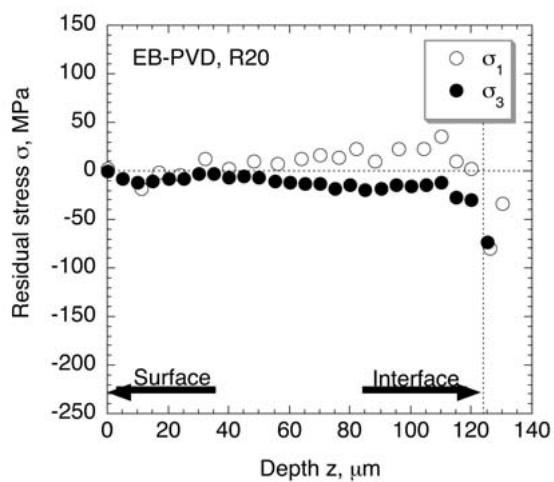
以上のように、基板回転法による EB-PVD のジルコニアトップコーティングの面内方向の残留応力は、基板回転数の増加に伴い圧縮の残留応力が小さくなる特徴を持ち、この結果は前報の表面残留応力測定の結果²⁾とも一致する。また、界面付近では圧縮残留応力が大きく、コーティング厚さが界面から 40 μ m を超す付近から圧縮残留応力が少し低下する。面外方向の残留応力は、界面付近で小さな圧縮を示す。



(a) R5, 5rpm



(b) R10, 10rpm



(c) R20, 20rpm

Fig. 6 Distributions of residual stresses.

基板回転成膜法によるトップコーティングの微構造と残留応力との関係について述べると、次のようになる。1) 初期層ではボンドコーティングとの界面から小さな径の柱状組織がち密に成長し、面内の優先方位は明瞭でなく、ボンドコーティングとの熱ひずみによる圧縮残留応

力が生じる。2) 中間層では細い柱状組織は競合しながら成長し、ピラミッド状の柱状組織が回転軸に対して面内配向を持ち始める。柱状組織の空げきが生じ、また周辺部に羽毛状組織も発達するので、圧縮残留応力は緩和される。3) 表面層でも中間層と同様な微構造と残留応力が生じる。特に、R20は柱状組織の径も大きく、その断面形状も正方形から長方形に変わり、柱状組織間の空げきも大きくなる。その結果、ひずみを許容するのに十分な空げきが生じ、それが面内および面外の圧縮ひずみを緩和する効果ある。

以上のR5, R10およびR20の結果から、基板回転数20rpmの試料R20は、面内および面外方向の残留応力の大きさが小さく、耐はく離性が期待できる。

4 結 言

本研究では、基板回転 EB-PVD により成膜した遮熱コーティング膜の微構造について、走査電子顕微鏡観察およびX線回折から検討した。また、逐次研磨除去による面内残留応力測定と高エネルギー放射光X線によるひずみスキニング法による面外ひずみ分布測定から基板回転数5rpm, 10rpmおよび20rpmのトップコーティング表面からボンドコーティングとの界面までの残留応力分布を求め、残留応力と微構造の関係について明らかにした。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) ジルコニアの柱状組織は芯部と周辺部からなるが、ボンドコートから成長したばかりの初期層は細い芯部が支配的であり、面内配向も強くなく、柱状組織が競合するち密で圧縮残留応力のやや大きい組織となる。

(2) 中間層からは柱状組織が競合し、成長に有利な面内配向を持つ組織が優先的に成長する。その結果、芯部と周辺部が成長し、柱状組織の径が大きくなる。芯部は、ピラミッド状の4面に(111)面が堆積しながら膜厚さ方向に成長するので、 $\langle 100 \rangle$ 方位が優先的に成長する。面内方向にも優先配向を持ち、 $\langle 100 \rangle$ が回転軸に平行または垂直となり、柱状組織先端が(111)面により四面を構成するピラミッドの形をした4面对称となる。

(3) ジルコニアの柱状組織の周辺部は羽毛状組織を持ち、 $\langle 100 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 方位が約 36° の仰角で成長した組織である。

(4) 基板回転数が速くなるに従い、柱状組織の径は大きく、断面形状も正方形から長方形へと変化する。また、基板回転数が大きくなると柱状組織間の空げきが大きくなり、残留応力の低減に役立つ。

(5) 面内残留応力の分布は、基板回転数5rpm, 10rpmについては表面圧縮で界面でさらに圧縮応力が大きくなる。基板回転数20rpmはほとんど残留応力がなく界面付近で小さな引張りから圧縮に変化する。

最後に、本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)課題番号17560068および高輝度光科学研究センター(課題番号2005B0042, 2006A1752)より援助を得た。ここに記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) K. Suzuki, K. Matsumoto, T. Kubo, S. Machiya, K. Tanaka and Y. Akiniwa, "Analysis on residual stress in electron beam-physical vapor deposited thermal barrier coating using hard synchrotron X-rays", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A, Vol.71, No.711*, pp.1523-1529 (2005).
- 2) K. Suzuki, K. Wada, H. Matsubara, T. Shobu, M. Kawamura and K. Tanaka, "Residual Stress in Zirconia Coating by EB-PVD Method", *Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.56, No.7*, pp.588-593 (2007).
- 3) X. Zhao, X. Wang and P. Xiao, "Sintering and failure behaviour of EB-PVD thermal barrier coating after isothermal treatment", *Surface & Coating Technology, Vol.200*, pp.5946-5955 (2006).
- 4) S. Sridharan, L. Xie, E. H. Jordan and M. Gell, "Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating", *Surface & Coatings Technology, Vol.179*, pp.256-296 (2004).
- 5) V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation", *Surface & Coatings Technology, Vol.163-164*, pp.81-86 (2003).
- 6) K. Suzuki, K. Tanaka and T. Shobu, "Residual stress in EB-PVD thermal barrier coatings", *Materials Science Forum, Vol.524-525*, pp.879-884 (2006-9).
- 7) U. Schulz and M. Schmücker, "Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coatings applied by EB-PVD", *Material Science and Engineering, Vol.A276*, pp.1-8 (2000).
- 8) U. Schulz, S. G. Terry and C. G. Levi, "Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation models", *Materials Science and Engineering, Vol.A360*, pp.319-329 (2003).
- 9) K. Tanaka, K. Suzuki and Y. Akiniwa, "Evaluation of residual stresses by X-ray diffraction – fundamentals and applications", p.158 (2006) Yokendo, Tokyo.
- 10) P. J. Withers, M. Rreuss, P. J. Webster, D. J. Hughes, and A. M. Korsunsky, "Residual strain measurement by synchrotron diffraction", *Materials Science Forum, Vols. 404-407*, pp.1-12 (2002).
- 11) S. Machiya, Y. Akiniwa, K. Suzuki, K. Tanaka, T. Kurimura and H. Oguma, "Measurement of residual stress distribution by strain scanning method using high energy X-rays from synchrotron source", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A, Vol.71, No.711*, pp.1530-1537 (2005).
- 12) X. Zhao, X. Wang and P. Xiao, "Sintering and failure behaviour of EB-PVD thermal barrier coating after isothermal treatment", *Surface & Coating Technology, Vol.200*, pp.5946-5955 (2006).
- 13) K. Suzuki, K. Tanaka and Y. Akiniwa, "Estimation of Spalling Stress in Thermal Barrier Coatings Using Hard Synchrotron X-Rays", *JSME International Journal, Ser. A, Vol.47, No.3*, pp.318-323 (2004).