

熱遮へいコーティング膜の力学挙動の X 線的研究†

鈴木 賢治* 町 屋 修太郎**
田 中 啓 介*** 坂井田 喜 久****

X-Ray Study on Mechanical Behavior of Thermal Barrier Coated Film

by

Kenji SUZUKI *, Shutaro MACHIYA **, Keisuke TANAKA ***
and Yoshihisa SAKAIDA ****

Thermal barrier coating (TBC) of 8 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 was made by low-pressure plasma spraying. The coated film with 0.3 mm in thickness was removed from the substrate of Nimonic-263 by electropolishing. Tension and compression tests of removed films were conducted by using a specially designed gap jig. TBC films showed stress relaxation while keeping the displacement constant both tensile and compressive deformation.

The X-ray method was used to measure the stress in the TBC film under bending. The stress measured by the X-ray method changed proportionally to the bending stress up to the magnitude of about 10 MPa both in tension and compression. When the bending stress of about 20 MPa was applied to the films, the X-ray stress did not increase because of sliding of the lamella structure. The sliding stress between lamellae was determined from the residual curvature of films after bending. It was about 10 MPa, which agreed with limit stress measured by the X-ray method.

Key words: X-ray stress measurement, Thermal barrier coating, Plasma splay coating, Residual stress, Ceramics

1 緒 言

複合発電の効率化が期待されているが、その実現にはガスタービンの高温燃焼が必要となる。そのために、ガスタービンの高温部材は、熱遮へいコーティングにより、金属母材の表面温度の上昇を防いでいる。この熱遮へいコーティング膜 (TBC 膜) は、通常プラズマ溶射により ZrO_2 を基材にコーティングして製膜される場合が多い。その製膜方法、膜の熱特性、密着性、反応などについて多くの研究^{1)~5)}が行われ、TBC 膜の材料および製膜方法の向上により、TBC 膜は実用技術となりつつある。

TBC 膜の残留応力や熱応力評価の解析には、現実存在する気孔状のき裂によるひずみ吸収を取り入れていないために、FEM による熱応力解析結果は、X 線測定による応力値と比較すると、10 倍も高い値を与え⁶⁾FEM 解析の信頼性には問題があるとされてきた。さらに、X 線残留応力測定は製作された TBC 膜の実物の評価が行えるので、有望な技術といえる。

谷ら⁷⁾は、プラズマ溶射した Ni-Cr および ZrO_2 膜の曲げ試験を行い、いずれの溶射膜も比較的低い荷重で塑性変形を呈し、除荷後も変形が完全に回復しないことを報告している。また、Socie ら⁸⁾はセラミック溶射膜の挙動を圧密 (compaction)、すべりおよび弾性を結合し

たモデルで説明している。これらの研究は、TBC 膜はぜい性なセラミック膜であるが、単純な弾性挙動をする膜でないことを示唆している。

従来の研究においては、TBC 膜の弾性定数を複合はりとして測定したり⁹⁾膜を均一な弾性体と仮定して X 線弾性定数を測定^{10)~12)}しているために、精度と信頼性に問題が多い。また、TBC 膜のひずみを測定する場合、ひずみゲージを TBC 膜に貼る方法が採用されているが、ゲージセメントがラメラ組織およびき裂に侵入し接着する問題も予想される。また、TBC 膜として利用される 8 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 は、立方晶に近い正方晶であるために X 線回折の孤立ピークが少なく、X 線応力測定の条件も厳しい材料である。

以上のように、TBC 膜の強度評価のためには、その特有な力学挙動を明らかにすることが何よりも重要である。本研究では、TBC 膜の変形メカニズムを明らかにするために、TBC 膜を基材からはずして膜単体にして機械的性質を測定し、その結果に基づいて X 線応力測定を行った。また、TBC 膜にたわみを与え、TBC 膜を弾性とすべりの結合したモデルとして扱った結果と X 線応力測定の結果を比較検討した。併せて、走査電子顕微鏡 (SEM) による TBC 膜の観察も行った。

† 原稿受理 平成 10 年 10 月 5 日 Received Oct. 5, 1998

* 正 会 員 新潟大学教育人間科学部生活環境学科 〒950-2181 新潟市五十嵐, Dept. Technology and Living Science, Niigata Univ., Igarashi-2-no-cho, Niigata, 950-2181

** 学生会員 新潟大学大学院自然科学研究科 〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町, Graduate Student, Niigata Univ., Igarashi-2-no-cho, Niigata, 950-2181

*** 正 会 員 名古屋大学工学部機械工学科 〒464-0181 名古屋市中千種区不老町, Dept. of Mech. Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

**** 正 会 員 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

2 実験方法

2.1 材料および試験片

試験片は、減圧プラズマ溶射された ZrO_2 膜である。製膜工程は、板厚 3mm の Ni 基合金 (Nimonic-263) の基材を #24 のアルミナ研磨材でブラスト処理し、その上にボンドコート層として CoNiCrAlY をプラズマ溶射し、その厚さを 0.12mm とした。さらに、トップコート層として 8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (9.36mol% Y_2O_3) 粉末を減圧プラズマ溶射し、トップコート層の厚さは、約 $370\mu\text{m}$ である。この TBC 材を長さ 60mm、幅 8mm の形状に切り出して仕上げた。TBC 膜表面を #1000 のダイヤモンドシートにて $31\mu\text{m}$ 研磨除去し、さらに粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーでパフ研磨して $3\mu\text{m}$ 除去して仕上げた。

このようにして製膜された TBC 材は、過塩素酸とエタノールが 1 対 4 の電解研磨液を用いて、20V, 1.2A で約 2 時間の電解研磨にて基材とボンドコート層を除去し、TBC 膜 (トップコート層) をはく離させた。はく離面も TBC 膜表面と同様の研磨処理を施して、最終的には板厚 0.3mm、長さ 60mm、幅 8mm の TBC 膜の試験片を製作した。

2.2 引張・圧縮試験

TBC 膜は、気孔状のき裂があり大きい荷重を負荷できないので、測定される TBC 膜のひずみも小さな量となる。また、TBC 膜にゲージを直接に貼ることにより、ゲージセメントが TBC 膜に含浸して、TBC 膜の気孔状のき裂を含むラメラ組織を接着してしまい、すべりなどの挙動を正確に計測できない可能性がある。これを避けるためには、非接触のかつ高感度に TBC 膜試験片のひずみを測定することが必要となる。本研究においては、TBC 膜試験片の標点間距離の変化からひずみを測定した。このひずみはマクロひずみで、TBC 膜のラメラ組織のすべりによるひずみと ZrO_2 の結晶の弾性ひずみの和に対応する。

本研究に用いた TBC 膜試験片とそれに接着した引張・圧縮治具 (鋼製) の図を Fig. 1 に示す。図に示すように TBC 膜試験片の上下端の両面をシアノアクリレート接着剤で治具に接着し、治具の上下端の穴をボルトで締め、引張試験機のチャックに装着した。試験片と治具

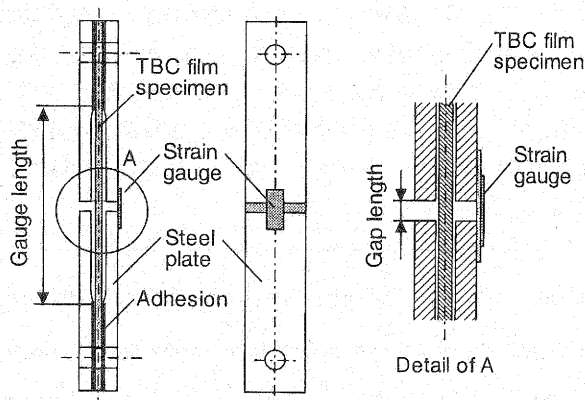


Fig. 1. Gap jig and specimen for tension test.

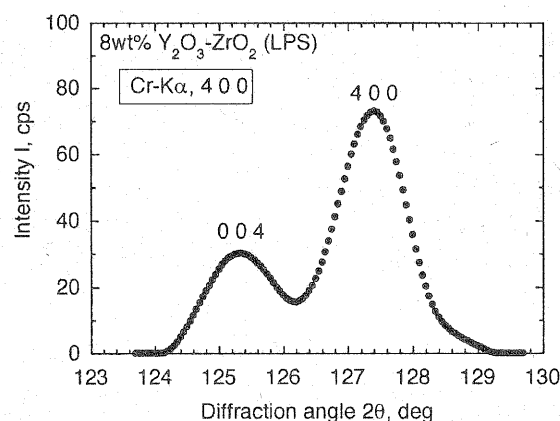


Fig. 2. Diffraction profile of TBC specimen.

板の間は極わずかに隙間があり、両面の治具板により試験片が圧縮時に座屈しないようになっている。また本実験では、標点間距離で生じる $1\mu\text{m}$ 程度の伸びを感度よく測定する必要がある。そのために、試験片の標点間の変位は、治具を介して全て中央の隙間 (幅 = 2.01 mm) に集中する方法を採った。その隙間に貼ってあるひずみゲージからその変位を読みとることができる。

引張・圧縮試験は、196 N のロードセルをオートグラフにセットして行った。試験条件は、クロスヘッド変位速度 $16.7\mu\text{m}/\text{sec}$ とし、圧縮荷重 -5.9N 、引張荷重 9.8N の範囲で行った。また、最大荷重、最小荷重の折り返し点では、それぞれ 30 秒間クロスヘッドを停止してサイクル試験を行った。測定荷重には、ひずみゲージの弾性力も重なるので、あらかじめゲージ単体の引張試験を行い、そのバネ定数を測定した。そして、TBC 膜試験片の測定された荷重からひずみゲージの弾性力をキャンセルして補正した。

2.3 X線条件およびX線応力測定

ZrO_2 は、 Y_2O_3 の含有量が増えるに従い、正方晶から立方晶へと結晶系が変化する。本実験で用いた TBC 膜は、8wt% (9.3mol%) Y_2O_3 を含む ZrO_2 であるために、かなり立方晶に近い正方晶である。一般に正方晶 ZrO_2 の X 線応力測定には、 $\text{Cr-K}\alpha$ 特性 X 線による ZrO_2 の 1 3 3 回折が使用されている^{13), 14)} が、本研究の TBC 膜では 1 3 3 と 3 3 1 回折が二重線となる。回折の二重線ができるだけ離れ、分離して回折ピーク位置を決定できる回折条件は、 hkl 回折格子面の指数の h, k と l との差が大きい回折格子面である ZrO_2 の 4 0 0 回折が適当であることがわかった。

$\text{Cr-K}\alpha$ 特性 X 線による ZrO_2 の 4 0 0 回折の測定した回折曲線を Fig. 2 に示す。図からわかるように、4 0 0 回折曲線の低回折角側に 0 0 4 回折が現れているが、4 0 0 回折にピークトップ法を用いれば、頂点に近いところを利用して回折角を決定することができる。本実験の X 線条件を Table I に示す。X 線応力測定の精度を得るためには、回折強度曲線を十分なカウント数で測定することが重要なのでステップスキャンにより、計数時間を 10 sec とした。 $\sin^2\psi$ は 0.0 から 0.5 まで 0.05 ステップで測

Table I. X-ray conditions for stress measurement.

Characteristic X-ray	Cr-K α
Diffraction	4 0 0
Diffraction angle 2θ	127.02 deg
$\sin^2 \psi$	0.0 ~ 0.5 step 0.05
Tube voltage	40 kV
Tube current	30 mA
Filter	V
Divergent angle	0.64 deg
Preset time	10 sec
Scanning step	0.05 deg
Irradiated area	4 × 8 mm ²
Linear absorption factor	$1.48 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$

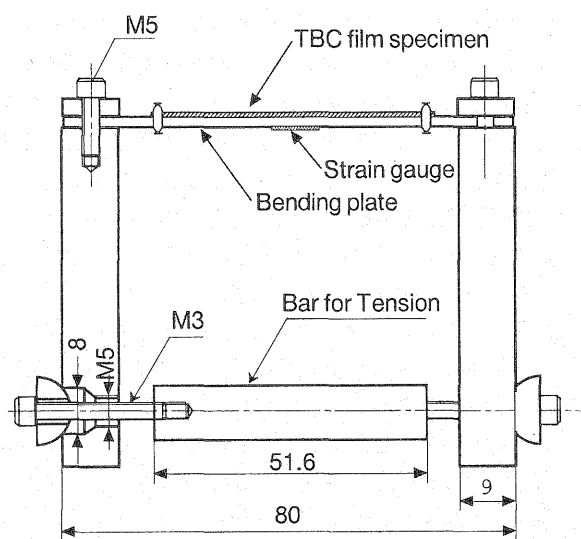


Fig. 3. Bending Jig for TBC specimen.

定を行い、ピークトップ法で回折角を決定し、3回測定した平均から $\sin^2 \psi$ 線図を求めた。

引張・圧縮試験の場合と同様に、TBC 膜試験片に負荷ひずみを与えるときに、TBC 膜に直接ひずみゲージを貼るとゲージセメントの固着が問題になる。そのため本研究では、Fig. 3 に示すような治具を用意した。この治具は、平板 (SKD 材) に曲げモーメントを与え、任意の曲率を作ることができる。図に示したものは、下部の棒が引張負荷用になっているが、下部のネジと棒を圧縮負荷用にするれば、平板の圧縮も可能である。

平板の曲率は、平板の裏側に貼り付けたひずみゲージから読みとった。平板に所定の曲率を与えた後、平板上に TBC 膜試験片を固定することにより負荷ひずみを与え、X 線応力測定に供した。負荷応力は、 -20MPa から 20MPa までの範囲で、 5MPa 間隔に設定した。なお本研究においては、TBC 膜試験片の曲げ負荷ひずみによる応力は平板の円筒曲げとして扱い、曲率半径より求めた。

3 実験結果および考察

3.1 引張・圧縮特性

Fig. 4 は、TBC 膜の引張試験用の治具を利用して、鋼の引張試験を行った例である。本研究の治具により、鋼の典型的な弾性挙動が計測できる。試験片はシアノア

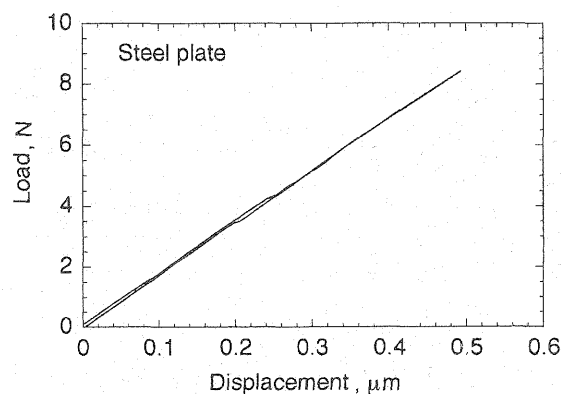


Fig. 4. Tension test of steel with gap jig.

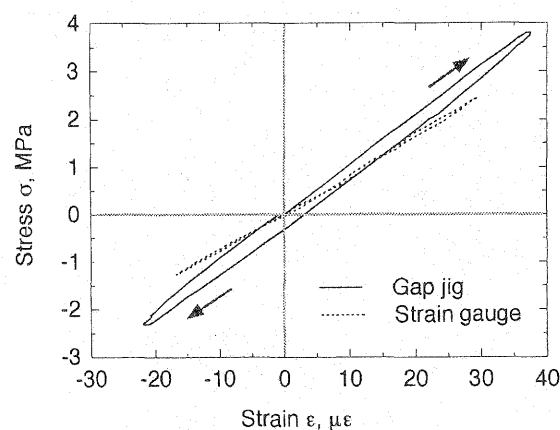


Fig. 5. Stress-strain diagram of TBC specimen.

クリレート接着剤により固定されているが、最大荷重点での 30 秒の保持の間も接着部のクリープは生じていない。ここに示していないが、熱可塑性樹脂で鋼の試験片の両端を固定した場合には、最大荷重で保持において、接着部のクリープ現象がみられた。このことから正確な応力-ひずみの関係を測定するために、TBC 膜試験片の引張・圧縮試験片の固定には、シアノアクリレート接着剤を用いることにした。

Gap 式治具を用いて測定した TBC 膜試験片の応力-ひずみ線図を Fig. 5 に示す。Fig. 5 には、ひずみゲージを TBC 膜試験片に直接貼ってひずみを測定した結果も合わせて示す。図から明らかなように、折り返し点で 30 秒保持する間に、TBC 膜試験片は少々の応力緩和を起こす。この応力緩和は、引張および圧縮の両方で生じている。ぜい性材料である ZrO_2 そのものが、応力緩和を起こすことはないと考えられるので、応力緩和のメカニズムは、プラズマ溶射された TBC 膜の気孔やき裂を含んだラメラ組織の特性に求めなければならない。この応力緩和は、小規模であり、かつ数時間後には収束した。ここでの引張・圧縮試験で加えたひずみ量は小さい範囲であるが、大きい曲げひずみを負荷した場合には、後述のように大きなすべりを生じる。

Fig. 5 の Gap 治具を用いて測定した応力-ひずみ線図の $0 \sim 30\mu\epsilon$ の範囲での負荷側の回帰直線からヤング率 103GPa を得た。TBC 膜の応力計算には、この値を用い

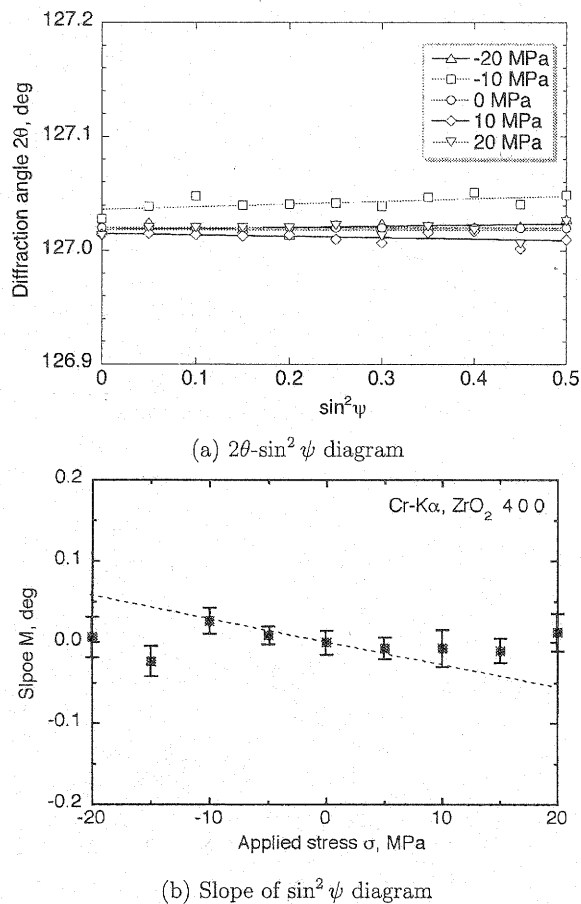


Fig. 6. X-ray stress measurement of TBC specimen.

た。なお、ポアソン比は便宜的に 0.3 を用いる。

Fig. 5 に示されるように、ひずみゲージを TBC 膜試験片に貼って測定した応力-ひずみの関係には、荷重保持において応力緩和がみられない。これは、ゲージセメントが TBC 膜の気孔状のき裂などに含浸して、溶射膜を強固に固着するために、溶射のラメラ組織のすべりが起こらないことによる。このことから、プラズマ溶射膜の機械的性質を測定する場合は、ゲージセメントを用いてひずみゲージを膜に直接貼る方法では、正確な測定はできないことがわかる。

3・2 X線測定した応力の挙動

Fig. 3 の曲げ治具を利用して、TBC 膜試験片に曲げひずみを負荷して、X 線応力測定を行った $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図を Fig. 6 (a) に示す。-20MPa から 20MPa まで 5MPa 間隔で応力を負荷したが、明確な傾きの変化はみられなかった。

Fig. 6 (a) の結果をもとに、 $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾き M と負荷応力の関係を Fig. 6 (b) に示す。Fig. 6 (b) のプロットは 3 回測定した平均から得られた傾き M を示した。なお、各 3 回ごとの測定のばらつきは少なく、信頼性のある X 線測定であるとみなせる。図には、平均から得られた傾き M の 68.3% 信頼区間も併せて示した。完全な弾性体であれば、傾き M と負荷応力 σ_A は次式で示す直線関係になる。

$$M = -\frac{2(1+\nu)}{E} \tan \theta_0 \cdot \sigma_A \left(\frac{180}{\pi} \right) \quad [\text{deg}] \quad (1)$$

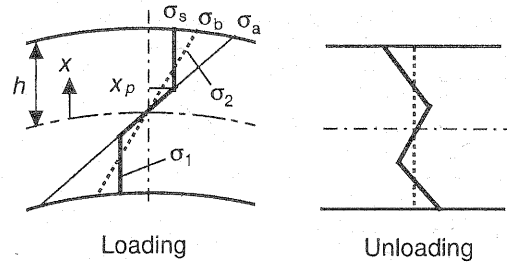


Fig. 7. Bending stress of TBC specimen.

前節のヤング率を用いて、この式から計算した M と負荷応力の関係を Fig. 6 (b) に破線で示した。

TBC 膜試験片による実験結果は、明確な直線関係を示さなかった。しかし、約 $\pm 10\text{MPa}$ の範囲では弾性的挙動を表す破線と良い関係が得られている。このことは、 $\pm 10\text{MPa}$ 程度の負荷応力に対しては弾性的挙動をするが、それを越えると弾性的挙動が成立しないことを示唆している。前節の引張・圧縮試験でも応力緩和現象が見られたことを考慮すると、 $\pm 10\text{MPa}$ の大きな負荷では、すべりが生ずる可能性もある。応力を設定して 1 点の X 線応力測定の完了するまで約 13 時間を要するので、その間に TBC 膜試験片の表面ですべりが生じるならば、負荷応力に比例した傾き M は現れないことも考えられる。X 線により測定されるのは、 ZrO_2 の結晶の弾性ひずみである。ゆえに、X 線で測定したひずみには TBC 膜のすべりによるひずみは含まれない。そのことから、X 線応力測定により現れた約 $\pm 10\text{MPa}$ を越えるひずみ領域では、すべりなどの弾性以外のメカニズムが起きているものと考えられる。

3・3 TBC 膜のすべり挙動

前述のように、引張・圧縮試験の結果において TBC 膜の応力緩和が見られた。また、曲げ負荷を与えた TBC 膜の X 線応力測定の結果では、大きな負荷応力に対しては弾性的挙動を示さず、すべりが生じていることが示唆された。このことを明確に把握するために、TBC 膜試験片に曲げ治具により既知の曲率を与え、X 線応力測定と同じ 13 時間保持した後、除荷した直後の曲率変化を調べた。まず、16.8MPa の曲率を与え、弾性回復時の曲率を測定し、その後 -20MPa の曲率を与え、同様に弾性回復した曲率を測定した。完全弾性体であれば元に戻るが、本実験における TBC 膜試験片は永久変形が残った。この永久変形は引張でも、圧縮でも同程度のものであるもので、圧縮および引張の時も同じメカニズムにより生じるものと考えられる。

TBC 膜試験片の曲げを与えたときの断面の応力状態を Fig. 7 のように仮定する。TBC 膜試験片の表面で曲げ応力 σ_a を与えた時、中立軸からの距離が x_p より大きいところで TBC 膜のラメラ組織がすべると仮定すると、曲げ負荷時の分布応力 σ_1 は、

$$\sigma_1 = \begin{cases} \sigma_a \frac{x}{h} & (0 \leq |x| \leq x_p) \\ \sigma_s & (x_p \leq |x| \leq h) \end{cases} \quad (2)$$

で与えられる。ただし、 h は板厚の半分である。そして

Table II. Sliding stress of TBC film.

Applied bending stress σ_a (MPa)	Recovered bending stress σ_b (MPa)	Sliding stress σ_s (MPa)
-20	-16.8	-13.0
16.8	12.3	9.1

除荷すると、すべりで生じた永久変形後に弾性回復する応力は図の σ_2 であるすると、

$$\sigma_2 = \sigma_b \frac{x}{h} \quad (3)$$

となる。式中の σ_b は、除荷時に解放される曲げ応力である。そのため、除荷後の応力分布は Fig. 7 右側の実線のようになり、曲げによる分布応力 σ_1 と弾性除荷応力 σ_2 の差が残留応力になる。残留応力は、モーメントの釣合いを満たすので、

$$\int_0^{x_p} (\sigma_1 - \sigma_2) x dx + \int_{x_p}^h (\sigma_1 - \sigma_2) x dx = 0 \quad (4)$$

の式が得られる。この式 (4) を解くことにより

$$\sigma_s^3 - 3\sigma_a^2\sigma_s + 2\sigma_a^2\sigma_b = 0 \quad (5)$$

が得られる。平板の曲げより各応力は、

$$\sigma_a = \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot \frac{h}{r_a} \quad (6)$$

$$\sigma_b = \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot \frac{h}{r_b} \quad (7)$$

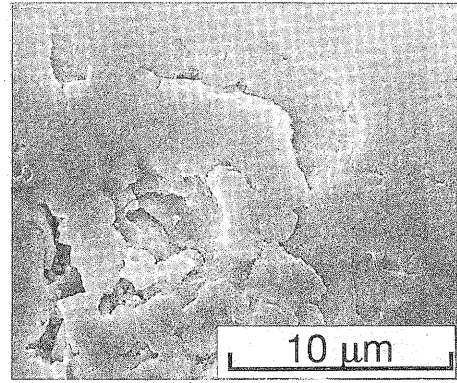
で表わされる。ここで r_a , r_b は曲げ負荷時と除荷時の曲率半径である。TBC 膜試験片の曲げ負荷応力から σ_a は既知であり、除荷時の曲率を測定することにより、 σ_b を得ることができる。

以上の関係式を利用して、測定した結果を Table II に示す。この結果、すべり応力 $\sigma_s = -13\text{MPa}$ から 9MPa の範囲内では、TBC 膜は弾性的挙動をするが、その範囲を超えた応力ではすべりが生ずる。この範囲は、Fig. 6 (b) の X 線応力測定弾性的挙動に対応する応力範囲とよく一致している。このことから TBC 膜試験片は、約 $\pm 10\text{MPa}$ を越える付近ですべりを生じていることがわかる。厳密には Fig. 5 の応力緩和から予想されるように $\pm 10\text{MPa}$ 以下でもわずかなすべりを生じているものと考えられるが、大きな曲げ変形で生ずるすべりに対してその規模は小さい。また、Fig. 7 においてラメラのすべり変形後の応力は σ_s 一定と仮定しているのに対して、Fig. 6 (b) の傾き M が $\sigma = \pm 20\text{MPa}$ で零近傍となっている。この点に関しては、X 線測定は極表面の測定（有効 X 線侵入深さ $3.0\mu\text{m}$ ）であり、曲げによるすべり変形後、極表面では応力が解放される可能性があり、今後の研究が必要である。

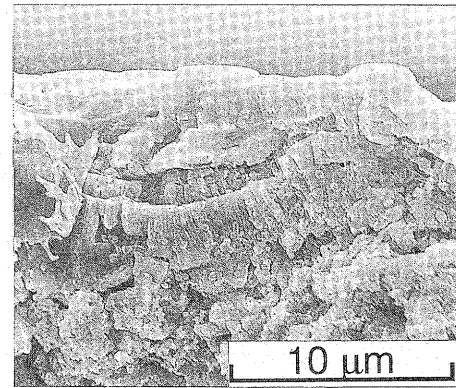
3・4 TBC 膜の SEM 観察

TBC 膜はセラミック膜であり、その ZrO_2 は常温下で塑性変形を示さない。TBC 膜のすべり挙動は、プラズマ溶射により溶着、積層した ZrO_2 の構造に起因するものであろう。

ZrO_2 は、Fig. 8 (a) に示すように気孔状のき裂を多く含んでいる。しかし、これらの気孔状のき裂の単なる開閉口だけでは、曲げによる永久変形は生じない。ゆえに、



(a) Polished surface



(b) Cross section

Fig. 8. SEM photograph of TBC specimen.

TBC 膜のき裂が直接の原因になるとは考えにくい。

Fig. 8 (b) は、TBC 膜の断面写真であるが、溶着、積層した ZrO_2 のラメラ組織が明確に示されている。このラメラ組織の界面ですべりが起こることにより、TBC 膜の応力緩和が生じる。つまり、ラメラ組織が互いにすべりを起こし、そのすべりにより気孔状のき裂が開・閉口して、ひずみを吸収して応力緩和が生じる。

Fig. 9 は、圧縮および引張りを受けたときの TBC 膜表面の一段レプリカ写真である。図中の矢印は応力負荷方向を表している。引張りにより気孔状のき裂がやや開口していることがわかる。

TBC 膜の役割は、気孔を含んで断熱性の高い熱遮へい効果を発揮することである。しかし、耐熱合金基材との大きな熱ひずみも吸収しなければならない。そのために、プラズマ溶射により形成される ZrO_2 のラメラ組織に大きな熱ひずみが生じた場合は、互いにすべりを生じ、熱残留応力を緩和するメカニズムが働いている。また、引張、圧縮のすべりを吸収するためには、ラメラ組織のすべりだけでなく、気孔状のき裂があらかじめ開閉口する余裕も必要である。

以上のように、TBC 膜のマクロのひずみは、ラメラ組織のすべりと、 ZrO_2 の弾性ひずみの両者によるものが重ね合わさっている。今後、マクロひずみをすべりによるひずみと弾性によるひずみに分離して、TBC 膜の挙動をより明確にしていくことが必要である。

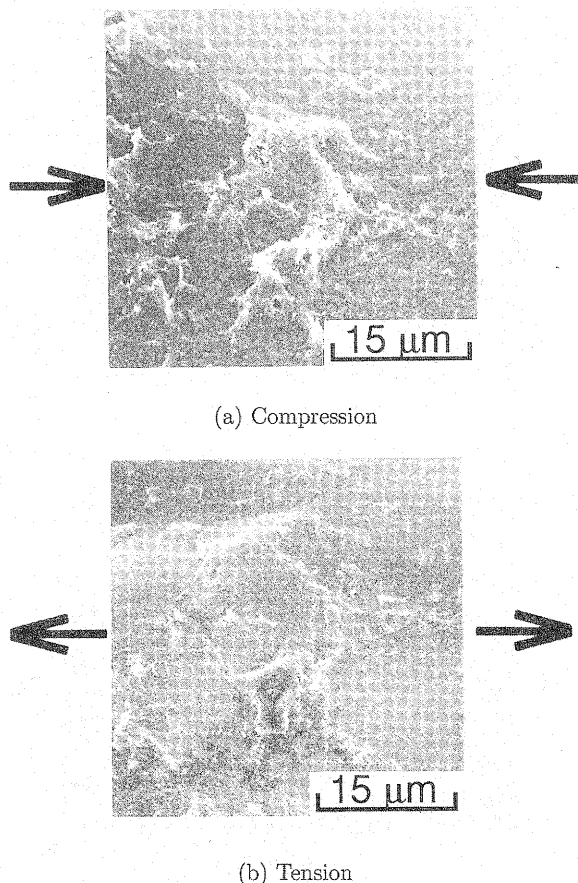


Fig. 9. SEM photograph of replica of surface of bent TBC.

4 結 言

本研究では、減圧プラズマ溶射された 8wt%Y₂O₃-ZrO₂ 膜を基材から電解研磨によりはく離させ、TBC 膜単体の引張・圧縮試験を行った。さらに、曲げ負荷を与え X 線応力測定を行うと共に、曲げによる永久変形の測定も行った。これらの結果をもとに、TBC 膜の機械的特性をすべりモデルで説明することができた。得られた結果をまとめると以下のごとくである。

(1) 本研究により作製された治具により、TBC 膜の正確な引張・圧縮試験が行える。その結果、TBC 膜の引張・圧縮の両方で荷重保持において、応力緩和現象が明らかになった。TBC 膜に直接ひずみゲージを貼る方法では、TBC 膜の気孔状き裂およびラメラ組織などのゲージセメントによる固着が生じ、TBC 膜の正確な特性評価ができない。

(2) TBC 膜に曲げ負荷を与え、X 線応力測定を行っ

たところ、約 ± 10 MPa の範囲内では、TBC 膜の弾性的挙動が見られたが、その範囲を超えると弾性的挙動を示さない。曲げひずみ負荷後に生じる永久ひずみを測定し、すべり応力を求めた。その結果と X 線応力測定の弾性的挙動の範囲がよく一致した。

(3) ラメラ組織がすべりを起こし、それが気孔状き裂の開閉口に吸収されることが、プラズマ溶射セラミックス膜の応力緩和メカニズムである。TBC 膜はラメラ組織のすべりにより基材に生じる弾性応力を緩和する機構があるために、大きな熱応力を消失させることができる。

参 考 文 献

- 1) 鈴木隆夫, 竹田博光, 伊藤昌行, 高橋由和, 窯業協会誌, **94**, 66 (1986).
- 2) S. Stecura, Thin Solid Films, **182**, 121 (1989).
- 3) 伊藤義康, 石渡 裕, 粕谷英夫, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 561 (1990).
- 4) P. Diaz, M.J. Edirisinghe and B. Ralph, J. Mater. Sci. Let., **13**, 1595 (1994).
- 5) P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K. B. R. Varma and K. J. Rao, J. Mater. Sci., **31**, 6325 (1996).
- 6) 斉藤正弘, 高橋雅士, 伊藤義康, 村上俊明, 高原健司, 日本材料学会第 32 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, p.102 (1996).
- 7) 谷 昇, 石田 毅, 川野正和, 納富 啓, 井上好章, 日本材料学会第 26 回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, p.59 (1989).
- 8) D. Socie and E. Rajda, Inter. Con. on Mater. and Mech. **97**, p.597 (1997).
- 9) 荒井正行, 水谷朋史, 佐久間俊雄, 井上裕嗣, 岸本喜久雄, 日本機械学会第 74 期通常総会講演会論文集, II, p.35 (1997).
- 10) D. W. Jordan and K. T. Faber, Thin Solid Film, **235**, 137 (1993).
- 11) A. H. Bartlett and R. D. Maschio, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 1018 (1995).
- 12) P. Scardi, M. Leoni, L. Bertini and L. Bertamini, Surf. Coat. Technol., **94-95**, 82 (1997).
- 13) 田中啓介, 栗村隆之, 秋庭義明, 鈴木賢治, 中川平三郎, 日本機械学会論文集, **A-55**, 318 (1989).
- 14) 鈴木賢治, 田中啓介, 坂井田喜久, 材料, **43**, 779 (1994).