熱遮へいコーティングの界面はく離挙動に及ぼす熱時効処理の影響†

小野木 伯 薫* 主 森 哲 郎** 小 川 和 洋***
橋 田 俊 之** 庄 子 哲 雄*** 円 山 政 秀****
富 樫 博 之***** 鳥 越 泰 治*****

Influence of Thermal Aging on Interface Delamination of Thermal Barrier Coatings

by

Takamasa ONOKI*, Tetsuro TONOMORI**, Kazuhiro OGAWA***, Toshiyuki HASHIDA**,
Tetsuo SHOJI***, Masahide MARUYAMA****, Hiroyuki TOGASHI**** and Taiji TORIGOE*****

Knowledge of the degradation mode in thermal barrier coatings (TBCs) is a prerequisite for the prediction of their remaining life of gas turbine blades. This paper describes the effects of thermal aging on the microstructure in a YSZ-based thermal barrier coating system deposited on Ni based superalloy substrates. The heat treatment of the TBC specimens were conducted at 1373K for 100h, 500h and 1000h in air for thermal aging. The thermally aged coating system had thermally grown oxide (TGO) layer between the substrate and the TBC. TGO consisted of not only alumina but also other oxides. This oxide layer that named mixed oxides (MO) is composed of Ni, Co, Cr and O. Double cantilever beam (DCB) tests and 4 point bending tests were carried out in order to evaluate the TBC/substrate interface strength. The interface strength depended on the period of thermal aging in both type of tests. The interface strength increased initially up to the aging time of 100h, and then decreased drastically for the longer aging time. In DCB tests, crack propagated in the middle of YSZ layer for the thermally aged specimens, whereas delamination took place close to the YSZ-bondcoat interface in the unheated specimens. In 4 point bending tests, crack propagated along the interface between TBC and substrate. These results suggested that the interface strength depended on not only the formation of oxides but also the fracture properties of the top coatings.

Key words: Thermal barrier coating (TBC), Thermal aging, Thermally grown oxide (TGO), Double cantilever beam (DCB) test, 4point bending test, Interface strength

1 緒 言

環境問題への適切な対処が世界的課題となっている現在、地球温暖化抑制のためのCO₂削減の観点から、火力発電システム、特に発電用ガスタービンの作動ガス温度をより上昇させることにより高効率化を図ることが求められている。現在実用化が進められている1500℃級発電用ガスタービンは既に金属材料の耐熱限界を超えており、タービン翼等の高温機器部材を保護するための新しい材料技術として熱遮へいコーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) の適用が必要不可欠となっている。^{1)~3)} TBCのトップコートはイットリア安定化ジルコニアなどの遮熱特性に優れたセラミックス系材料が多用され、プラズマ溶射法などによってガスタービン翼にコーティングが施されている。

TBCは高温酸化損傷、クリープ損傷、移動停止による熱応力などにより様々な損傷を受ける可能性がある。な

かでもTBCの脱落は、金属基材が耐用温度を大きく超える高温ガスに曝されることになるため、タービン翼に深刻な損傷がもたらされる。そのため、TBCの最終的な脱落に至るまでのプロセス、すなわちTBCのはく離挙動の把握は極めて重要である。とりわけ余寿命評価法確立の観点からも損傷メカニズムについてはこれまでに様々な研究がなされているが、⁴⁾ガスタービン翼はその過酷な使用環境のため、損傷をin situでモニタリングすることは困難であり、未だ不明な点も多い。

TBCのはく離現象は、熱時効したTBC/基材界面に酸化皮膜が生成することや、気孔あるいは微小き裂の増加による応力集中源の発生による機械的特性の低下等がその原因として考えられている。^{5), 6)}そこで本研究では、熱時効のTBCのはく離挙動に及ぼす影響の基礎的検討を行うことを目的に、熱時効処理を施したTBC試験片を用いて室温にて界面強度試験を行った。

† 原稿受理 平成14年5月16日 Received May 16, 2002

* 東北大学大学院 日本学術振興会特別研究員 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Graduate Student, JSPS Res. Fellow, Fracture Res. Inst., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8579

** 東北大学大学院工学研究科附属破壊制御システム研究施設 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Fracture Res. Inst., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8579

*** 正 会 員 東北大学大学院工学研究科附属破壊制御システム研究施設 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Fracture Res. Inst., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8579

**** 東北電力(株) 〒980-0014 仙台市青葉区本町, Tohoku Electric Power Co., Inc., Aoba-ku, Sendai, 980-0014

***** 三菱重工業(株)高砂研究所 〒676-8686 高砂市荒井町新浜, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Arai-cho, Takasago, 676-8686

2 実験方法

2・1 供試材および試験片

供試材は Ni 基超合金基材 (Tomilloy: $90 \times 90 \times 5 \text{ mm}^3$) 平板上にボンドコート (CoNiCrAlY) を減圧プラズマ溶射 (LPPS), ならびにトップコート (8mass%Y₂O₃ 安定化 ZrO₂:YSZ) を大気圧プラズマ溶射 (APS) した. キャリアガス圧力など溶射条件を Table I に整理する. ボンドコートの膜厚は $90 \sim 110 \mu\text{m}$, 平均値 $100 \mu\text{m}$ であった. トップコートは $300 \sim 360 \mu\text{m}$ の範囲であり, 平均値は $330 \mu\text{m}$ であった. 熱時効処理は電気炉を用い大気中 1373K にて行った. 時効時間はそれぞれ 0h , 100h , 500h , 1000h とし, 所定の時間経過後, 電気炉から取り出し, 室温まで自然冷却させた. その後界面強度試験に供するために所定の大きさに切り出し, 試験片を作製した.

2・2 界面強度試験

セラミックスコーティング層と基材との界面はく離強度を測定する方法として, 引張試験と曲げ試験が代表的なものとして挙げられる. TBC のはく離挙動の検討を行うために, 引張についてはダブルカンチレバービーム (Double Cantilever Beam: DCB) 試験⁷⁾を室温中にて行った. Fig. 1 に DCB 試験片の概略図を示す. トップコートおよびボンドコートをダイヤモンドやすりを用いて片側のみ端面から初期き裂長さ分を削り落とし, 基材と同寸法・同材質の梁をエポキシ系接着剤 (CHIBA-GEIGY 社製 Araldite) を用いて TBC 上に貼付した. 接着剤硬化後, 余分な接着剤を除去して試験に供した. なお, 用いた接着剤は, TBC の気孔を介して広範に浸透することではなく, き裂進展経路に影響を及ぼしていないことを実験後の観察により確認している. 引張時においてはユニバーサルジョイントを用いることで, 試験片にかかるねじり等の効果を低減した. DCB 試験はコンプライアンス法による荷重負荷および除荷の繰り返しによってき裂を進展させ, 荷重 P と開口変位 δ を計測し, P - δ 曲線から式 (1) を用いて, き裂長さ a を算出した.

$$\delta = \frac{4P}{Et} \left(\frac{a}{h} + 0.64 \right)^3 \quad (1)$$

式 (1) 中の h (5mm), t (10mm) は Fig. 1 に同時に示したようにそれぞれ試験片の基材の厚さおよび幅を示す. 試験片の長手方向の長さは 100mm である. なお, 開口変位 δ はクリップゲージを用いて計測した. E' は荷重変位曲線からコンプライアンス法によって求めたみかけの有効縦弾性係数の値である. 開口変位速度は 0.002mm/s であった. DCB 試験において得られたき裂長さ a と P - δ 曲線からエネルギー解放率 G を算出し, その値で界面はく離強度を評価した.

曲げについては 4 点曲げ試験を室温にて行った. Fig. 2

Fig. 1. Schematic illustration of DCB test specimen.

Fig. 2. Schematic illustration of 4point bending test.

に概略図を示す. 4 点曲げ試験片は, トップコートならびにボンドコートを上部支点間距離 L (15mm) だけ残るようにダイヤモンドやすりで両端から削り落とした試験片を用意し, 曲げ試験に供した. TBC と基材との界面間に発生するひずみ ε は, 式 (2) により求めた. レーザ変位計により測定した試験片中央部の変位 d から試験片の上部支点間距離 L における局率半径を算出し, この値を基に簡単な幾何学的関係から導かれるものである.

$$\varepsilon = \frac{dt}{d^2 + (L/2)^2 + dt} \quad (2)$$

基材の厚み t および試験片幅はそれぞれ 5mm である. クロスヘッド速度は 0.002mm/s とした. 試験片中央部は変位計測のために先端に反射板を固定したアクリル棒をゴムバンドによって設置してある. 試験中上部支点間内において試験片長手方向と垂直に TBC 中に発生するき裂と長手方向と平行に TBC と基材との界面に発生するはく離長さを目視によって詳細に観察した.

いずれの試験法もロードセル, 変位計等からの出力信号はアンプなどを介してすべてパーソナルコンピュータへ取り込んだ.

2・3 光学・走査型電子顕微鏡による観察

熱時効のみ, およびはく離試験後のそれぞれの試験片について, 光学顕微鏡ないし走査型電子顕微鏡 (HITACHI 社製 FE-SEM S-4300) を用いて, 断面ならびにはく離面の観察を行った. さらにエネルギー分散 X 線分光器 (EDX) によりはく離界面近傍の元素を分析した. 熱時効前後の試験片について, トップコートとボンドコートとの界面を観察するため, それぞれ断面をダイヤモンドペーストでバフ研磨した後, カーボン蒸着させた. 観察は走査型

Table I. Conditions of plasma spraying.

	Deposition Method	Material	Current (A)	Stand off Distance (mm)	Gas Pressure: Ar (MPa)	Gas Pressure: He (MPa)	Carrier Gas Pressure: Ar (MPa)
Bond Coating	LPPS	CoNiCrAlY	800	140	0.34	0.34	0.14
Top Coating	APS	8mass%YSZ	900	140	0.34	0.34	0.14

電子顕微鏡 (SEM) を用いて行い、観察と同時に EDX による元素分析も行った。

3 実験結果・考察

3・1 熱時効材の断面 SEM 観察

SEM 観察の例として 0h と 1000h 熱時効材の断面像を Fig. 3 に示す。下側から基材、ボンドコート、トップコートの順である。トップコートは大気圧溶射により作製されているため、図中トップコート内ではき裂や気孔が形成されていることがわかる。未時効材においても気孔

が存在するが、熱時効が進むにつれ、気孔やき裂などの損傷が増大していることが各種熱時効材の断面の SEM 観察によりわかった。Fig. 3 (c) に例示したように比較的大きなき裂や気孔が観察される場所もあった。これは TBC と基材の熱膨張係数の差による熱応力等が複合的に作用して形成されたものと考えられる。

熱時効材においては、ボンドコートとトップコートとの界面に厚さ数 μm の反応層が生成していた。これは熱成長酸化物 (TGO) であり、その主な組成は従来知られているアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) であった。⁸⁾しかし、Fig. 4 に示した EDX 面分析から、本研究において解析した試験片について、その組成は均質なものではなく、部分的にアルミナ以外の物質も存在していることが判明した。他の研究者においては、その組成が Spinel や Yttrium aluminates であるとの報告もあるが⁹⁾、本報では EDX 解析から Cr をはじめとする複数の元素が同定されたため、多くの酸化物が混合した酸化物層も形成しているものと考えられる。

以降ではこの酸化物層を混合酸化物層 (Mixed Oxide : MO) と呼ぶことにする。MO 層は熱時効により生成したアルミナとトップコートとの界面に局所的に形成されていた。MO 層は微細な多孔質構造をとっているのに対し、アルミナ層には顕著な気孔は見られなかった。時効時間の増大に伴い、Fig. 4 (a) に見られるように TGO 中に気孔が形成されていた。SEM 観察の結果から、熱時効時間に伴う TGO 層の厚さを測定し、得られた結果を Fig. 5 に示す。図中の値は 100 ヶ所の平均値である。ここで黒四角で示してある TGO 厚さは、アルミナ層 (白

(a) 0h

(b) 1000h

(c) 1000h

Fig. 3. Typical SEM images of cross section of TBC.

(a) SEM

(b) Al

(c) Cr

(d) Co

(e) Ni

Fig. 4. EDX analysis results of 1000h aged specimen.

Fig. 5. Relationship between the aging time and the thickness of each layer.

丸)とMO層(白三角)の和である。さらに熱時効によるトップコート断面の硬さ変化をビッカース硬度計(フィッシャー・インストルメント社製)で計測した結果をFig. 6に示す。これらの計測結果は20ヶ所における計測結果の平均値である。試験荷重は0.98Nである。未時効材と比較して、100h熱時効材の硬度は増大している。これはプラズマ溶射されたトップコートが未焼結粒子を含むため、熱時効により焼結と推察される現象の進行によりもたらされたものと判断される。¹⁰⁾

一方、500h以上の時効材では硬度が低下する傾向が見られた。TBC断面に見られる気孔・き裂面積の相対比率をFig. 7に示している。トップコートであるYSZとMO層

Fig. 6. Aging time dependence of Vickers hardness.

Fig. 7. Time dependence of porosity ratio.

中においては熱時効に伴って気孔・き裂が増加していることがわかる。よってトップコートの硬度は熱時効の初期段階では焼結によるものと推察される現象により一時的に増加するが、長時間の熱時効段階では気孔・き裂の増大の影響が支配的となり硬度が減少したものと考えられる。

3・2 DCB 試験

DCB 試験における P - δ 曲線を Fig. 8 に示す。なお試験片の幅 t で荷重 P を除することにより、単位幅あたりの荷重として評価を行った。図中矢印はその時点で試験片が急速に破断したことを表している。曲線により囲まれる面積は熱時効をうけることにより一旦増加することがわかる。この面積は、4種類の時効試験片のうち100h時効材が最大であり、時効が進むにつれて面積は漸減している。また破断時の開口変位量 δ についても同様に、熱時効初期では最大変位量が増加し、4種類のうち100h時効材が最大で、さらなる時効により減少する傾向を示した。熱時効に伴う P - δ 曲線における変化挙動から、TBCは熱時効をうけると一旦は引張に対する抵抗が未時効材と比較して増加するが、その後時効が進むにつれて低下していくことがわかった。

それぞれの熱時効材について、き裂長さや初期き裂長さの差であるき裂進展量 Δa とエネルギー解放率 G に基づいて整理したき裂進展抵抗曲線を Fig. 9 に示す。さらにき裂進展抵抗を所定のき裂位置で、熱時効時間に対して整理したものを Fig. 10 に示す。熱時効材については、熱時効を受けることによりトップコートのき裂進展抵抗は一旦上昇し、その後時効時間の増大に伴い低下することがわかる。すなわち熱時効の初期段階ではトップコート層の焼結と思われる現象によりその破壊特性が向上するが、¹⁰⁾その後強度は低下していくことがわかる。この破壊力学的パラメータに基づく結果は、上述した組織観察ならびに硬度測定結果と調和的である。

DCB 試験後の断面の SEM 写真を 0h および 1000h 熱時効材について Fig. 11 に示す。未時効材である 0h においては、き裂進展経路がトップコート中のボンドコートとの界面近傍であるのに対し、熱時効材である 1000h 時効材はき裂がトップコートのほぼ中央部を進展していることがわかる。また時効時間によらず、すべての熱時効材においてトップコート中央部をき裂が進展していることが観察された。つまり DCB 試験においては熱時効材と未時効材とはき裂進展経路が異なることがわかった。本研究で実施したトップコートの硬度測定結果に基づけば、熱時効初期においては硬度が増大しており、このことは界面近傍の破壊特性も少なくとも一時的に向上することが考えられる。また高らの研究によれば、¹¹⁾TGO であるアルミナ厚さが約 $2\mu\text{m}$ までは界面破壊靱性が TGO 厚さと共に増加することを報告している。これは硬度測定の結果と調和的であり、両者の結果は共に熱時効の初期には界面の破壊特性が改善されることを示唆している。従って 100h 時効材では界面の破壊特性が向上し、き裂が界面ではなくトップコート中をき裂が進展したものと考えられる。100h 以上の時効材については、熱時効によ

Fig. 8. Displacement-Load curve of DCB test.

Fig. 9. G-based resistance curve.

Fig. 10. Time dependence of energy release rate.

りトップコート内に形成された気孔・き裂の影響を反映して界面強度低下が予想されるものの、界面に対して垂直方向への引張に対する破壊特性に関しては、界面の劣化よりもトップコートの劣化の方が支配的となり、結果としてトップコート中をき裂が進展したものと推察される。すなわち DCB 試験においてはき裂端周辺の高い引張応力場の領域が比較的広く、熱時効によって強度的に脆弱になった部位がき裂の発生箇所になるものと考えられる。

TBC はガスタービンの種々の構成要素に適用され、発生する応力状態は構成要素毎に異なる。また運転条件にも依存する。従って TBC の信頼性確保のためには種々の応力状態における破壊挙動に関する知見の蓄積が要求される。DCB 試験で観察されたトップコート層内のき裂進展挙動は、トップコートにおける破壊特性の経年劣化に対する検討も重要であることを示唆している。TBC 中のき裂発生位置は材料的な劣化のみならず、残留応力の分布にも依存することが考えられる。本研究で観察された熱時効材におけるトップコート中央部でのき裂進展の定量的な解明については、残留応力の影響も含めて今後詳細に検討することが必要である。

3・3 4点曲げ試験

4点曲げ試験中 TBC が完全にはく離するまでの様子を目視によって詳細に観察した。試験片両側面を目視によ

(a) 0h

(b) 1000h

Fig. 11. Photographs of the specimens after DCB test.

り評価した TBC の平均的はく離長さ l と試験前の TBC の全長 L より TBC のはく離率 l/L を求め、曲げによるひずみとの関係を Fig. 12 に示している。それぞれの時効材について、はく離が 50% 進行した時点のひずみ $\varepsilon_{50\%}$ を Fig. 12 の結果より求め、 $\varepsilon_{50\%}$ と熱時効時間との関係を Fig. 13 に示している。これより TBC はく離強度をひずみ $\varepsilon_{50\%}$ で評価すると、100h 時効材は無時効材と比較して一旦上昇するが、その後はく離強度は低下していくことがわかった。4 点曲げ試験における詳細な観察ならび

Fig. 12. Relationship between delamination ratio and strain.

Fig. 13. Aging time dependence of delamination ratio.

に SEM 観察から、TBC のはく離・脱落は熱時効時間によらず全ての試験片で巨視的にはトップコート/ボンドコート界面の近傍で発生することがわかった。しかしながら、熱時効時間によって破壊過程の詳細は異なっている。TBC の曲げ負荷に伴うはく離挙動は、通常のセラミックス溶射材と同様に、曲げによりトップコートがコーティング面方向の引張を受け、トップコートを分割するようにマルチプルクラックが発生する。¹²⁾その後マルチプルクラックがトップコートを貫通し、TBC 界面近傍で屈曲することによりコーティング界面を進展するはく離き裂となって最終的に TBC の脱落に至る。未時効材、100h 時効材、1000h 時効材はそれぞれトップコートにマルチプルクラックが発生し、これがトップコート/ボンドコート界面近傍において屈曲することにより、はく離が発生して脱落に至った。特に熱時効材については TGO 層にはく離き裂が発生していた。Fig. 14 に試験中断材の写真を示す。トップコート表面にはく離挙動観察のためにインクで黒く着色してある。マルチプルクラックによって分割された TBC が一部はく離していることが観察される。

500h 時効材だけは曲げの初期段階から TGO 層およびその近傍にはく離き裂が発生し、トップコートにマルチプルクラックが生じることなく TBC 全体がはく離した。Fig. 15 に完全にはく離する前に試験を中断した 500h 時効材の写真を示す。これは TBC のトップコート面方向の引張に対する強度が比較的大きく、マルチプルクラック発生以前に TGO 生成などによる界面の劣化によって、先に TBC 界面にはく離き裂が生成し TBC 脱落に至ったものと考えられる。コーティング界面の劣化を TGO 生成量だけで評価するならば 1000h 時効材についても 500h 時効材と同様の挙動を示すものと考えられるが、1000h

Fig. 14. Photo of 4point bending specimen of 100h aging.

Fig. 15. Photo of 4point bending specimen of 500h aging.

時効材ではトップコートの劣化がさらに進みトップコートへのマルチブルクラック生成が先に発生して、その後界面はく離に至ったものと考えられる。

4点曲げ試験後、はく離したコーティングのはく離面について光学顕微鏡による観察を行った。未時効材、1000h 時効材のものを Fig. 16 に示す。下段が低倍率、上段が高倍率における写真である。未時効材の TBC はく離面はほとんどトップコートである YSZ であり、僅かに点在する黒い部分はボンドコートである CoNiCrAlY であると考えられる。一方、1000h 時効材のはく離面には、多量の青色の物質が存在していた。高倍率観察から、これらは青色の部分と黒色の 2 種類あることがわかった。このはく離面を SEM/EDX による面分析を行った結果 Al, Cr, Co, Ni, O の存在が示されたことから、熱時効材のはく離面に存在するこれらの物質は TGO であることがわかった。このはく離面に存在する物質は熱時効時間と共に増加していることから、TGO が TBC はく離き裂進展の優先的なサイトとなっていると考えられる。曲げ試験においては、DCB 試験片とは異なりコーティング面に垂直方向に発生する応力が小さく、面内応力が主たるものであるために熱時効材においてもトップコート内でき裂進展せず界面近傍ではく離が発生したものと考えられる。TGO 厚さすなわち TGO 生成量は熱時効に伴って増加しており、Fig. 13 に示した TBC はく離強度と比較すると TGO 生成量と TBC はく離強度との間には強い相関があると思われる。Rabiei らの研究によれば⁹⁾ TGO 厚さが一定値を超えた段階で TGO / ボンドコート界面近傍での極端な密着強度の低下が発生することを報告している。本研究においても同様の傾向が認められる。つまり 100h 時効材の TGO 厚さと 500h 時効材の TGO 厚さとの間にしきい値が存在しているものと思われる。Rabiei らの研究によれば⁹⁾ その値は $5.5 \sim 6 \mu\text{m}$ であると報告している。また高らの研究によれば¹¹⁾ $8 \sim 10 \mu\text{m}$ と報告している。Fig. 5 から本研究においてもこれに近い値であることがわかる。しかしながら 4 点曲げ試験において、前述したように熱時効時間に依存して異なるマルチブルクラック挙動ならびに TBC はく離挙動を示したことは、TGO 生成量のみによって TBC のはく離強度を定量的に

Fig. 16. Photographs of delaminated top coat layer.

評価できないことを示唆している。曲げ試験における TBC のはく離強度は TGO 生成などの界面自体の劣化だけでなく、気孔・き裂等の形成によるトップコートの劣化が複合的に TBC はく離強度に影響を及ぼしているものと考えらる必要がある。

4 結 言

本報では、発電用ガスタービン翼材料に用いられる熱遮へいコーティング (TBC) のはく離挙動に対する熱時効の影響について調査・検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 熱時効によりトップコート/ボンドコート界面に生成する TGO は、アルミナだけではなく、多くの酸化物が存在し、混合酸化物 (MO) 層も確認された。さらに MO 層中には気孔が多数形成されていることも確認された。TBC のはく離はアルミナの生成量だけでなく、MO の存在も、はく離挙動の変化に関与している。

(2) 引張試験である DCB 試験においては、未時効材はトップコート中のボンドコート界面近傍にはく離が進展し、熱時効材はトップコート中央部がはく離き裂進展の経路であった。時効材のき裂進展の経路がトップコートあることから、熱時効によるトップコート自体の劣化が界面の劣化よりも支配的であることが示唆される。時効に伴って、TBC はく離強度は未時効材と比較して一時的に上昇するが、次第に低下する。

(3) 4 点曲げ試験においても、熱時効に伴い TBC はく離強度は未時効材と比較して一時的に上昇するが次第に低下する。曲げによる TBC はく離はトップコート中にマルチプルクラックが発生し、それらがコーティング界面を進展することで誘起される。曲げ試験においては、熱時効により界面近傍に生成する TGO がはく離き裂進展の優先サイトとなる。熱時効による TBC はく離強度

低下は TGO 層の厚さだけでなく、トップコートの機械的特性の変化と合わせて複合的に影響している。

本研究は東北電力(株)との共同研究「ガスタービン用耐熱材料の寿命予測に関する研究」および文部科学省科学研究補助金特別推進研究 (COE) (2) (課題番号 11CE 2003) の一環として実施されたものである。関係者各位に謝意を表す。本研究の実験に御協力戴いた東北大学大学院生吉田晃君に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 霜鳥一三, 鈴木隆夫, セラミックス, **16**, 163 (1981).
- 2) 大木基史, 武藤睦治, 大原 稔, 高橋雅士, 石橋達弥, 溶接学会論文集, **16**, 395 (1998).
- 3) G. W. Goward, Materials Science and Technology, **2**, 194 (1986).
- 4) K. Ogawa, T. Shoji, H. Aoki, N. Fujita and T. Torigoe, JSME International Journal A, **44**, 507 (2001).
- 5) A. H. Bartlett and R. D. Maschio, J. American Ceram. Soc., **78**, 1018 (1995).
- 6) G. M. Newaz and S. Q. Nusier, J. Engineering Materials and Technology, **120**, 149 (1998).
- 7) M. F. Kanninen, Int. Journ. of Fracture, **9**, 83 (1973).
- 8) R. A. Miller, J. American Ceram. Soc., **67**, 517 (1984).
- 9) A. Rabiei and A. G. Evans, Acta mater., **48**, 3963 (2000).
- 10) 中山真人, 和田克夫, 橋本英雄, 下村慶一, 日本機械学会 第 5 回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, **5**, 159 (1977).
- 11) 高 琳, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 番匠映仁, 西田秀高, 材料, **51**, 101 (2002).
- 12) D. Zhang, M. Kato and K. Nakasa, J Soc. Mat. Sci., Japan, **48**, 636 (1999).