遮熱コーティングのボンドコート組織変化に着目した 温度推定手法およびアルミニウム含有量予測手法の検討†

岡田満利* 久松 暢** 北村隆行***

Temperature Estimation and Aluminum-Content Prediction Focusing on Microstructural Change of Bond Coat in Thermal Barrier Coating

by

Mitsutoshi OKADA*, Tohru HISAMATSU** and Takayuki KITAMURA***

In order to develop an estimation method of local temperature in thermal barrier coating (TBC), we observe the change in the microstructure of a CoNiCrAlY bond coat (BC) tested under oxidation in air at high temperatures. An oxide layer grows at the boundary between the BC and top coat (TC) while an Al-decreased layer appears underneath it. The thickness of the Al-decreased layer increases in proportion to the square root of the test time, and the growth rate can be described by the Arrhenius equation. The relationship among the layer thickness, time and temperature is formulated by the experimental results. Then, the temperature at the BC in a gas turbine component can be estimated by measuring the layer thickness on the basis of the relation. As the thickness of Al-decreased layer cannot exceed the BC thickness, there is the application limit. Moreover, the TC/BC boundary possesses eminent asperity, it brings about the error in the temperature estimation. The application limit and the fluctuation are assessed. The average Al-content in the BC is also measured by mean of an electron probe microanalyzer. The Al-content decreases in proportion to the thickness of Al-decreased layer. A prediction method of the Al-content is proposed on the basis of the relation.

Key words : Thermal barrier coating, Temperature, Microstructural change, Aluminum, Gas turbine

1 緒 言

我国では、コンバインドサイクル発電を目的として LNG 焚きガスタービン（以下、GT と称す）が多く導入されている。コンバインドサイクルの熱効率を向上させるためガスタービン入口温度（TIT）の高温化が図られており、現在では TIT が 1500℃に達するガスタービンが開発されている。¹⁾とくに、燃焼器、静翼、動翼などの GT 高温部品は、燃焼ガス流に曝されており、耐熱性の面から厳しい環境に置かれている。GT 高温部品の信頼性確保および保守コスト削減のためには、合理的な判断基準に基づいた寿命評価法の開発が重要である。

高温の燃焼ガスから基材を保護するため、GT 高温部品には部品内部の冷却とともに遮熱コーティング（TBC）が適用されており、GT の高温化・高効率化に伴って、TBC の重要性は一層高まっている。TBC は、Ni 基あるいは Co 基の超合金基材表面に合金層（ボンドコート）を施工し、その上に熱伝導率が小さいセラミック層（トップコート）を施工する構造である。

GT 高温部品の中でもタービン動翼については、その表面温度を測定することは困難であるため、寿命評価にとって正確な温度分布の推定が重要である。これまで基

材あるいはコーティングの組織変化を用いた温度推定手法が提案されてきた。タービン動翼には γ' 析出強化型 Ni 基超合金が広く用いられており、 γ' 粒径の成長によって温度を推定する手法^{2), 3)}が提案されている。しかし、隣接する γ' 粒との合体に伴う成長挙動の変化については検討されていない。また、 γ' 粒径のバラツキが推定精度に及ぼす影響について検討されていない。一方、コーティングの組織変化を用いた手法としては、耐食コーティングのみを施したものについては、その組織変化を用いた温度推定手法⁴⁾が提案されている。しかし、TBC 施工翼の場合、ボンドコートには耐食コーティングとほぼ同様の材質が用いられているが、その組織変化を用いた温度推定手法は開発されていない。TBC の組織変化を用いた手法としては、ボンドコートの酸化物（TGO）に着目した手法^{5), 6)}とトップコートの気孔率および熱伝導率を用いた手法⁷⁾がある。しかし、前者については、酸化物は Al_2O_3 層とこぶ状酸化物から成り立っているが、⁸⁾酸化物の構造を考慮した測定範囲および測定方法は明確にされていない。また、酸化層の厚さにはバラツキが存在するが、これが推定温度の精度に及ぼす影響については検討されていない。トップコートの組織変化を用いた手法に

† 原稿受理 平成 18 年 12 月 27 日 Received Dec. 27, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 (財)電力中央研究所材料科学研究所 〒240-0196 横須賀市長坂, Materials Sci. Res. Lab., Central Res. Inst. of Electric Power Industry, Nagasaka, Yokosuka, 240-0196

** (財)電力中央研究所材料科学研究所 〒240-0196 横須賀市長坂, Materials Sci. Res. Lab., Central Res. Inst. of Electric Power Industry, Nagasaka, Yokosuka, 240-0196

*** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Mech. Eng. & Sci., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

については、トップコートの温度が 1273K 以下では推定精度に問題がある。したがって、TBC を施工した高温部品の温度分布を推定する手法は、適用範囲や推定精度の観点からの検討が十分行われておらず、確立されているとは言えない。

また、高温酸化雰囲気下で TBC を用いると、ボンドコート表面が酸化し、それがトップコートのはく離に影響を与えることが懸念されている。^{8)~11)}とくに、ボンドコートの外面酸化や基材との相互拡散によってボンドコート中のアルミニウム (Al) 含有量が低下し、ボンドコート外面に保護性の低い酸化物が形成されると、それがトップコートのはく離を促進する可能性がある。酸化に伴う Al の拡散によって生じる組織変化を観察した研究^{12)~14)}はあるものの、Al 含有量を予測する手法は開発されていない。

本論文では、TBC ボンドコートの組織の変化を把握するとともに、それを用いた温度推定手法を提案する。また、推定手法の適用範囲および推定精度について検討する。さらに、ボンドコートの組織変化と Al 含有量の関係に着目し、ボンドコート中の Al 含有量予測の可能性を明らかにする。

2 試験方法

2・1 試験片

基材は代表的な GT 動翼材料である Inconel738LC であり、その組成を Table 1 に示す。基材は、直径 10mm × 長さ 20mm の円筒形である。

ボンドコートは CoNiCrAlY (Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y (wt%)) であり、施工方法は減圧プラズマ溶射 (LPSP) とし、その厚さは約 100 μ m である。なお、ボンドコート施工後の熱処理条件は、真空中で 1393K × 2h および 1118K × 24h である。トップコートはイットリア部分安定化ジルコニア (YSZ, 8wt%Y₂O₃-ZrO₂) であり、施工方法は大気プラズマ溶射 (APS) とし、その厚さは約 200 μ m である。

Table 1 Chemical composition of Inconel738LC.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co
0.09	0.02	0.01	<0.005	0.001	Bal.	16.00	1.70	8.48
W	Al	Ti	Fe	Ta	Cu	Ag	Bi	
2.54	3.52	3.45	0.06	1.74	<0.01	<0.5 ppm	<0.1 ppm

Fig. 1 Microstructural change of bond coat in TBC specimens at 1273K in air.

ある。それぞれのコーティングの施工部位は、試験片の側面である。

2・2 酸化試験方法

試験に用いた装置は、横型管状電気炉（炉心管内径 ϕ 70mm）である。試験に先立って炉内の温度分布を測定した結果、試験片設置位置では測定温度の最大値と最小値の差が約 2 ~ 3K 程度であった。また、試験片表面温度と炉内雰囲気温度はほぼ平衡である。酸化雰囲気は大気とし、温度条件は 1173K, 1223K, 1273K, 1323K である。昇温速度は 200K/h とし、定格温度に到達後は等温で保持する。降温は 200K/h で 773K 程度まで下げ、その後は室温に至るまで炉冷する。

試験時間は、定格温度に保持した時間と定義し、最長 3000h である。試験片はある一定の試験時間ごとに取り出し、試験片を切断・研磨し、組織分析を行う。観察部分は、試験片長さの中心付近の断面である。組織分析には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いる。

3 ボンドコートの組織変化を用いた温度推定手法

3・1 ボンドコートの組織変化

Fig. 1 は、SEM で観察した大気中 1273K の酸化試験におけるボンドコートの組織変化の様相を示す。トップコートとボンドコートの界面には約 10 μ m の凹凸があり、その凹凸に沿って酸化物層が成長している。これは、ボンドコートが酸化によって成長する界面酸化物層 (TGO) である。また、試験時間の経過とともに界面酸化物層厚さは大きくなる。

試験前のボンドコートは、比較的明るい組織に暗い組織が析出する 2 相組織である。試験後は、Fig. 1 (b) に示すようにボンドコートの外面（トップコートとの界面近傍）において 2 相組織が消失し、均一な層状の領域が観察される。さらに試験時間が経過すると、Fig. 1 (c) に示すようにボンドコート中から 2 相組織が消失し、ボンドコート全体が均一な組織となる。

Fig. 2 は、試験前および 1223K × 500h 後のトップコート／ボンドコート界面付近の EPMA 面分析結果を示す。試験前の分析結果は、(Co, Cr) 相に (Ni, Al) 相が析出していることを示している。すなわち、Fig. 1 における明るい組織は (Co, Cr) 相に対応し、暗い組織は (Ni, Al) 相

Fig. 2 Distribution of elements around the boundary between top coat and bond coat by means of EPMA.

に対応している。また、試験後のボンドコート外面には Al が顕著に検出されていることから、界面酸化物層は主に Al の酸化物である。界面酸化物層と 2 相組織との間に、Al 含有量の低下した層状の領域が観察される。この層は、Fig. 1 に示した試験後のボンドコート外面近傍で観察された均一な層状組織に対応している。この層状組織を「外面 Al 低下層」と称する。これは、界面酸化物層の形成のためにボンドコート中の Al がボンドコート外面に拡散し、Al が豊富な相が消失した結果であると考えられる。さらに酸化が進展すると、Fig. 1 (c) に示すように、ボンドコート中のすべての Al 富化相が消失する。なお、外面 Al 低下層の Al 含有量は約 4wt% である。また、試験後の Al 富化相の大きさに着目すると、試験前に比べて粗大化している。

一方、ボンドコートと基材との界面付近においても、Al 富化相の消失が観察される。これは、相互拡散によって Al が基材へ拡散するために生じると考えられる。しかし本試験の範囲においては、基材界面での Al 富化相の消失は、ボンドコート表面側に比べて顕著ではない。

Fig. 3 は、外面 Al 低下層厚さと試験時間との関係を示す。外面 Al 低下層厚さは、光学顕微鏡を用いて 200 倍で 4 視野撮影し、各視野について 3 点ずつ外面 Al 低下層厚さを測定した。すなわち、一つの試験片あたり 12 点ずつ測定した。この場合、各試験条件における厚さの平均の

Fig. 3 Relationship between thickness of Al-decreased outer layer and test time.

不偏分散の平方根は $10\mu\text{m}$ 以下である。図に示すように、試験時間の経過に伴い、外面 Al 低下層厚さは単調に増加する。また、試験温度が高いほど、外面 Al 低下層厚さの成長速度は大きい。しかし、 $1273\text{K} \times 500\text{h}$ 以降、および、 $1323\text{K} \times 200\text{h}$ 以降の試験片では、ボンドコート層内の 2 相組織が消失し、外面 Al 低下層は判別できなくなる。従って、ボンドコート全体が外面 Al 低下層になっているため、外面 Al 低下層厚さは図示しなかった。

ボンドコートの耐酸化性にとって重要な Al 含有量は、トップコート／ボンドコート界面方向への拡散、および、基材への拡散によって減少する。そこで、試験時間とボンドコート中の Al 含有量の関係について検討する。

Fig. 4 は、ボンドコート中の Al の分布を示す。Fig. 4 (a) は試験前、Fig. 4 (b) は $1223\text{K} \times 500\text{h}$ 後の分析結果である。図は、ボンドコート外面付近から基材との界面付近までコーティング厚さ方向に電子ビーム（ビーム径 $1\mu\text{m}$ ）を $0.5\mu\text{m}$ 間隔で走査した結果得られた Al の検出強度と測定位置の関係を示す。酸化試験後は、界面酸化物層に対応するトップコートとボンドコート界面に Al 検出強度の大きい部位がある。ボンドコート中の Al の分布は一樣ではなく、とくに、界面酸化物層の直下の Al 検出強度が小さい領域は、外面 Al 低下層である。また、試験後にはボンドコート中の 2 相組織において、Al の検出量の変動が大きい。これは、Al 含有量の減少に伴い Al 富化相が減少するとともに、相が粗大化するためであると考えられる。ボンドコートの Al 含有量は、界面酸化物層を除くボンドコート外面から界面まで電子線を走査し、Al 検出強度の平均値より算出した。一つの試験片について 4 ヶ所測定を行い、その平均値を各試験片の Al 含有量とした。各試験片における Al 含有量の不偏分散の平方根は、平均で約 0.4wt% である。Fig. 5 は、ボンドコート中の Al 含有量変化を示す。いずれの温度条件においても、試験時間の経過とともに Al 含有量は減少する。また、温度が高いほど Al 含有量の減少速度は大きい。しかし、 1323K では、 500h 以降に Al 含有量が 4wt% 以下になり、減少が飽和する傾向を示す。これは、ボンドコート中の

Fig. 4 Aluminum distribution in bond coat.

Fig. 5 Relationship between Al-content in bond coat and test time.

Al 含有量が基材と同程度になるため基材方向の拡散が飽和することが原因の一つであると考えられる。また, Al 含有量の変化に伴い, 界面酸化物層の成長速度が変化した可能性が考えられる。しかし, 界面酸化物層の成長と Al 含有量の関係には不明な点が多く, 今後の検討課題である。

3・2 温度推定手法

Fig. 6 は, 外面 Al 低下層厚さと時間の平方根の関係を示す。外面 Al 低下層厚さは, 試験時間の平方根にほぼ比例する。すなわち, 外面 Al 低下層厚さを l (μm), 試験時間を t (h) とすると, 両者の関係は以下の式で表すことができる。

$$l = kt^{1/2} \quad (1)$$

ここで, k は外面 Al 低下層の成長速度定数である。Fig. 7 は, 外面 Al 低下層の成長速度定数のアレニウスプロットを示す。以下のようなアレニウスの関係が成立している。

$$k = 2.96 \times 10^6 \exp\left(-\frac{152 \times 10^3}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで, T は温度 (K), R はガス定数 ($8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) である。なお, 式 (1) および (2) を, 温度 T について書き直すと,

Fig. 6 Relationship between thickness of Al-decreased outer layer and square root of test time.

Fig. 7 Arrhenius plot of growth rate of Al-decreased outer layer.

$$T = \varphi(l, t) = -\frac{152 \times 10^3}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{l}{2.96 \times 10^6 t^{1/2}}} \quad (3)$$

となる。

式 (3) より, ボンドコート外面付近の温度を推定できる。すなわち, 実機で使用した高温部品を切り出し, 外面 Al 低下層厚さを測定することにより, 使用時間がわかれば, 温度を算出することができる。

これまで, 耐食コーティングについて, コーティングと基材の界面に成長する界面拡散層厚さをを用いた温度推定手法について検討を進めてきた。⁴⁾TBC については, ボンドコートと基材との界面における組織の変化よりも, ボンドコート外面に存在する外面 Al 低下層の成長の方が顕著であるので, これに着目した温度推定法がより有効である。

3・3 推定精度についての検討

3・3・1 本手法の適用範囲 本温度推定手法においては, 外面 Al 低下層厚さを測定する必要がある。しかし, 光学顕微鏡で外面 Al 低下層を測定する場合, その

Fig. 8 Applicable limits of the temperature estimation method.

検出限界は約 $10\mu\text{m}$ であると考えられる。また、3・1節で述べたように、厚さが約 $50\mu\text{m}$ 以上になると、外面 Al 低下層は判別できなくなり、本手法は適用できなくなる。そこで、外面 Al 低下層厚さ $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下を、本手法の適用範囲とした。外面 Al 低下層厚さが $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下となる酸化時間（使用時間）は、温度によって異なる。Fig. 8 は、式 (1) および (2) を用いて、各温度において外面 Al 低下層厚さが $10\mu\text{m}$ および $50\mu\text{m}$ に達する時間を示したものである。したがって、2つの線ではさまれた範囲が、本温度手法の適用可能な範囲である。例えば、ボンドコート外面付近の温度が 1123K とすると、本温度手法の適用範囲は使用時間約 2000h から約 40000h である。

3・3・2 外面 Al 低下層厚さの誤差が推定温度に与える影響 3・1節で示した外面 Al 低下層厚さは、各試験片の任意の 12 点の平均値である。これは標本平均であり、母平均ではないことに留意する必要がある。また、Fig. 1 に示すようにボンドコート外面には凹凸があり、外面 Al 低下層厚さにバラツキが生じる原因の一つとなっている。3・1節で述べたように、外面 Al 低下層厚さの不偏分散の平方根 u_l は、 $10\mu\text{m}$ 以下であった。このような外面 Al 低下層厚さのバラツキが、推定温度の誤差に及ぼす影響について検討する。

使用時間の誤差が無視できるとすると、温度の不偏分散 u_T^2 は以下のようにして求められる。¹⁵⁾

$$u_T^2 = \left(\frac{d\varphi}{dl} \right)_0^2 \frac{u_l^2}{n} \quad (4)$$

ここで、 $\left(\frac{d\varphi}{dl} \right)_0$ は、外面 Al 低下層厚さ l の微分係数であり、 n は測定回数である。式 (1) および (2) より、温度（これを推定温度の平均値 $\bar{T}$ と仮定する）と時間に対応する外面 Al 低下層厚さを求め、外面 Al 低下層厚さの不偏分散の平方根 u_l を $10\mu\text{m}$ 、温度推定部位での厚さ測定回数 n を 10 回として、温度の不偏分散の平方根 u_T を求める。この u_T より、99% の信頼区間での推定誤差を求めることができる。すなわち、温度の母平均 T_m が 99% の確率で含まれる領域 $(\bar{T} - \lambda u_T / \sqrt{n}, \bar{T} + \lambda u_T / \sqrt{n})$ を得ることができる。ここで、 t 分布表より信頼係数が 99% となる λ を求めると、 $\lambda = 3.2$ となる。

Fig. 9 は、推定温度 (1000K から 1200K) とその推定誤差 $\lambda u_T / \sqrt{n}$ (信頼係数 99%) の関係を示す。推定誤差は、時間によって異なるので、 10000h から 50000h まで 10000h ごとに算出する。また、式 (3) より求めた外面 Al 低下層厚さ $10\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ の温度および時間の範囲を示す。例えば、推定温度が 1073K の場合、使用時間 10000h では推定誤差約 17K 、使用時間 30000h では約 10K 、使用時間 50000h では約 8K である。図に示すように、検討したほとんど全ての領域で、推定誤差は 20K 以下である。

また、実機翼では内部冷却のため温度勾配が生じている。そこで、ボンドコート中で生じる温度勾配が温度推定に及ぼす影響について検討する。実機翼に生じる熱流

Fig. 9 Error of estimated temperature by means of Al-decreased outer layer (Confidence coordinate 99%).

束を $1\text{MW}/\text{m}^2$ と仮定し、¹⁶⁾ ボンドコートの熱伝導率を $20\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ とする。¹⁷⁾ 厚さ $100\mu\text{m}$ のボンドコートに生じる温度勾配は 5K となり、Fig. 9 に示した推定誤差に比べて小さいと考えられる。

本推定手法については、実機 TBC 施工翼を用いて、適用可能性を検討する必要がある。また、試験片と実機ではコーティングの化学的組成が異なると考えられるので、この相違が外面 Al 低下層厚さの成長に及ぼす影響を考慮する必要がある。さらに、実機翼では、コーティングを一度はがし、再度コーティングを施工して使用するリコーティングが行われる場合がある。リコーティングされた実機翼の温度推定を行う際には、前のコーティング組織が残存していないことを確認する必要がある。

4 ボンドコート中の Al 含有量予測手法の検討

Fig. 10 は、各試験条件における Al 含有量と外面 Al 低下層厚さをプロットしたものである。ただし、外面 Al 低下層が判別できなかった $1273\text{K} \times 500\text{h}$ 以降、および、

Fig. 10 Relationship between Al-content in bond coat and thickness of Al-decreased outer layer.

1323K × 200h 以降の試験条件は除いた。図より、ボンドコート中の Al 含有量は、初期値 (8wt%) からその半分 (4wt%) の範囲で、外面 Al 低下層厚さの増加に伴い直線的に減少する傾向がある。このボンドコート中の Al 含有量と外面 Al 低下層厚さの関係をを用いた Al 含有量予測手法について検討する。

Fig. 11 は、Al 含有量予測手法の概略を示す。まず、実機部品の外面 Al 低下層厚さを測定し、3・2 節の手法に基づき測定部位の温度を推定する。Fig. 10 より任意の Al 含有量 c_a に対応する外面 Al 低下層 l_a を読み取る。式 (1)、式 (2) および推定温度より、その外面 Al 低下層に達するまでの時間を求めることができる。ただし、本手法が、適用可能であるのは、ボンドコート中の Al 含有量が初期値の約半分になるまでの範囲である。

EPMA による分析では、ボンドコート中の Al 含有量が初期値の約半分 (4wt%) であっても、外面には安定な Al 酸化物層が形成されていた。しかし、Al 含有量が初期値の約半分以下になると、ボンドコート中に Al 富化相が消失し、外面 Al 低下層は判別できなくなる。また、ボンドコート中の Al 含有量は、基材とほぼ同程度になり、耐酸化性の低下が懸念される。Fig. 12 は、ボンドコート中の Al 含有量の低下時間を予測した結果を示す。各温度において、ボンドコート中の Al 含有量が初期値の約半分 (4wt%) になるまでの時間を示している。図より、ボンドコート外面付近の温度が 1123K とすると、約 4 万時間で Al 含有量は初期値の約半分になると推定される。

5 結 言

本論文では、高温酸化試験により TBC ボンドコートの組織の変化を把握した。そして、それをを用いた温度推

Fig. 11 Process of temperature estimation and Al-content by means of microstructural change of TBC bond coat.

Fig. 12 Prediction of time for the decrease of Al-content in bond coat. (The time when Al-content decreases to 4wt% is predicted.)

定手法を提案し、本推定手法の適用範囲および推定精度について検討した。さらに、ボンドコートの組織片と Al 含有量の関係に着目し、ボンドコート中の Al 含有量予測手法の可能性を検討した。得られた主な結果は以下のとおりである。

(1) 酸化試験後には、ボンドコート外面に酸化層が成長し、外面近傍において Al 富化相が消失した層 (外面 Al 低下層) が観察された。これは、ボンドコートの酸化に伴い、Al が外面へ拡散したことが原因である。この外面 Al 低下層厚さは、試験時間の平方根に比例する放物線則に従って成長し、外面 Al 低下層厚さと試験時間および温度の関係式を得ることができた。ただし、ボンドコートの酸化がさらに進展すると、Al の外面および基材への拡散によって、Al 富化相はボンドコート全体から消失し、外面 Al 低下層は判別できなくなる。

(2) TBC 施工実機部品の外面 Al 低下層厚さを測定することにより、上記の式を用いてボンドコート外面近傍の温度を推定できる。しかし、外面 Al 低下層厚さの検出限界 (約 $10\mu\text{m}$) と判別限界 (約 $50\mu\text{m}$) のため、本手法の適用が可能な時間範囲がある。本試験結果では、例えば使用温度が 1123K とすると、約 2000h から約 40000h である。

(3) ボンドコート表面の凹凸によって生じる外面 Al 低下層厚さのバラツキが、推定温度の誤差に与える影響について検討した。外面 Al 低下層厚さの不偏分散の平方根を $10\mu\text{m}$ 、推定部位での厚さの測定回数を 10 回とすると、本推定手法の適用範囲における推定誤差は、信頼係数 99% の場合、20K 以下である。

(4) ボンドコート中の平均 Al 含有量は、外面 Al 低下層厚さの増加に伴い直線的に減少する。この関係を用いて Al 含有量の低下を予測できる。ただし、Al 含有量の低下は初期含有量の約半分 (4wt%) で飽和し、この関係は成立しなくなる。

参考文献

- 1) T. Okubo, "1500°C class steam cooled gas turbine combined cycle technology", *Journal of the Gas Turbine Society of Japan*, Vol.31, No.3, pp.161-166 (2003).
- 2) Y. Yomei, N. Okabe, D. Saito, K. Fujiyama and T. Okamura, "Service temperature estimation for gas turbine buckets based on microstructural change", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.45, No.6, pp.699-704 (1996).
- 3) A. Nomoto, M. Yaguchi and T. Ogata, "Evaluation of creep properties of directionally solidified nickel base superalloy for gas turbine blades based on microstructures", *Central Research Institute of Electric Power Industry Report*, T99094 (2000).
- 4) M. Okada, Y. Etori, T. Hisamatsu and T. Takahashi, "Temperature estimation and prediction of aluminum-content by means of microstructural change in gas turbine coatings", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.54, No.3, pp.257-264 (2005).
- 5) M. Arai and U. Iwata, "Temperature estimation of gas turbine combustor based on thermally grown oxidation measurement in thermal barrier coating", *The Thermal and Nuclear Power*, Vol.54, No.9, pp.1064-1069 (2003).
- 6) T. Torigoe, S. Aoki, I. Okada and H. Koguma, "Metal temperature estimation of high temperature components", *JP.2003-4548* (2003).
- 7) T. Fujii and T. Takahashi, "Development of operating temperature prediction method using thermophysical properties change of thermal barrier coatings", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol.126, No.1, pp.102-106 (2004).
- 8) S. Takahashi, M. Yoshioka and Y. Harada, "Nano-characterization of ceramic top-coat/metallic bond-coat interface for thermal barrier coating systems by plasma spraying", *Materials Transactions*, Vol.44, No.6, pp.1181-1189 (2003).
- 9) R. A. Miller, "Oxidation-based model for thermal barrier coating life", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.67, No.8, pp.517-521 (1984).
- 10) S. Bose and J. DeMasi-Marcin, "Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.6, No.1, pp.99-104 (1997).
- 11) A. Rabiei and G. Evans, "Failure mechanism associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Acta materialia*, Vol.48, pp.3963-3976 (2000).
- 12) E. Berghof-Hasselächer, H. Echsler, P. Gawenda, M. Schorr and M. Schütze, "Time and temperature dependent development of physical defects in thermal barrier coating systems", *Praktische Metallographie*, Vol.40, No.5, pp.219-231 (2003).
- 13) H. Echsler, D. Renusch and M. Schütze, "Bond coat oxidation and its significance for life expectancy of thermal barrier coating systems", *Materials Science and Technology*, Vol.20, No.3, pp.307-318 (2004).
- 14) M. Hasegawa and Y. Kagawa, "Microstructural and mechanical properties changes of a NiCoCrAlY bond coat with heat exposure time in air plasma-sprayed Y_2O_3 - ZrO_2 TBC systems", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol.3, No.4, pp.293-301 (2006).
- 15) Y. Yoshizawa, "New theory of error", pp.157-161 (1989) Kyoritsu-shuppan.
- 16) T. Takahashi, T. Sakai, T. Takahashi and K. Watanabe, "Numerical analysis of heat transfer for gas turbine hot-gas-path parts -5th report, Three dimensional conjugate analysis for 1300°C class first-stage rotor blade temperature-", *Central Research Institute of Electric Power Industry Report*, W03011 (2004).
- 17) T. Fuji and T. Takahashi, "Estimation of thermophysical properties of coating layers for gas turbine hot parts -Part I: Measurement of thermophysical properties of coating layers and superalloy, and comparison between virgin and aged material-", *Central Research Institute of Electric Power Industry Report*, W97017 (1998).