コールドスプレーおよび減圧プラズマ溶射によりボンドコートを 施工した遮熱コーティングの熱成長酸化物成長挙動と そのインピーダンス特性[†]

小川 和洋* 中野 淳**

Thermally Grown Oxide Growth Behavior and Its Impedance Properties of Thermal Barrier Coatings with Cold Sprayed and Low Pressure Plasma Sprayed Bond Coatings

by

Kazuhiro OGAWA* and Atsushi NAKANO**

In this study, the influence of bond coating process for a thermal barrier coating (TBC) on thermally grown oxide (TGO) growth was investigated, which used in advanced gas turbine system. The bond coats (BCs) were sprayed by different spray techniques, namely the low pressure plasma spraying (LPPS) and the cold spraying (CS). Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) top coat was subsequently fabricated on the BC layer by air plasma spraying (APS). The coatings were oxidized isothermally at 1000°C for different time periods up to 1000h. The TGO growth was measured considering oxidation rate, k , and impedance measurement.

The results showed that the TGO growth of the TBC with CS-BC is less than that of the TBC with LPPS. In the case of the TBC with CS-BC, formation of mixed oxides is less than the LPPS one, which has harmful influence on delamination of the top coating. Resultantly, the CS-BC has much higher resistivity than the LPPS. We observed that the bond coating process affected the generation and growth behavior of the TGO, especially high temperature oxidation rate. The present study concluded that the CS-BC system is able to generate better quality TGO.

Key words : Cold spray, Low pressure plasma spray, Thermal barrier coating, Bond coating, Thermally grown oxide, Impedance spectroscopy, Oxidation rate constants

1 緒 言

先進ガスタービンプラントにおいては、高温保安部品である Ni 基超合金動翼を高温から保護するための遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) の適用が必要不可欠となっている。TBC はトップコート (Top Coat : TC) とボンドコート (Bond Coat : BC) の二層構造であり、主に TC にはイットリア安定化ジルコニア (YSZ)、BC には MCrAlY 合金が使用される。TBC の適用により高温保安金属部材の熱的な損傷は低減されるが、運転中の過酷な環境によって TBC のはく離・脱落の発生が懸念される。TBC のはく離は、TC/BC 界面に生成する熱成長酸化物 (Thermally Grown Oxide : TGO) が主な原因とされており、これは TGO の生成により、TC、TGO、BC および基材の各々の熱膨張率の違いからそれら層間に熱応力が発生することや TGO 自体がポーラスであるため層間強度を低下させること等が原因となっている。¹⁾TBC のはく離が発生した場合、母材に対する遮熱効果が失われ、動翼飛散などの損傷に繋がる可能性が考えられる。そのため、TGO 厚さの生成・成長挙動の検討が重要課題となっている。TGO 厚さに影響を与える因子として、BC の化学組成や施工プロセス等が挙げられる。従来の BC 施工プロセスは、減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma

Spraying : LPPS) 法であり、プラズマによって粉末を溶融させ皮膜を形成するため、溶射粉末の付着強度が良好である。しかし、LPPS では粉末を高温で溶融するため、粉末材料の組織変化や基材/皮膜間の残留応力発生といった熱影響を与えてしまうことや減圧チャンバーを使用することによるハンドリング面での短所を有する。近年、これらの短所を克服する新手法としてコールドスプレー (Cold Spraying : CS) 法が注目されている。^{2), 3)}CS 法は粉末粒子を溶融せず固相の状態では施工し、粉末および基材共に塑性変形を促し皮膜を形成する法である。本研究においては、BC を LPPS および CS により施工した TBC に関し、高温環境中における TGO の生成・成長挙動を評価し、さらに、インピーダンス・スペクトロスコピー法によるインピーダンス計測結果から、両プロセスで施工した BC を有する TBC の TGO に関し、比較を行った。

2 実験方法

2・1 供試材およびスプレー条件

基材には、多結晶 Ni 基超合金 IN738LC の平板を用いた。基材上へのボンドコート施工には、従来からの LPPS 法と新プロセスである CS 法を用い、ボンドコート材料には CoNiCrAlY (Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y) を用いた。LPPS 法による BC 施工条件は、真空度 6.7kPa, メインガス Ar

[†] 原稿受理 平成 24 年 6 月 18 日 Received June 18, 2012 ©2013 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 東北大学大学院工学研究科 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Graduate School of Eng., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8579

** 東北大学大学院工学研究科 (現 三菱重工(株)) 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Graduate School of Eng., Tohoku Univ. (Present job : Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), Aoba-ku, Sendai, 980-8579

(45 l/min), サブガス He (20 l/min), 電流 750A, 電圧 36V, 溶射距離 160mm とした. CS 法による BC 施工条件は, ガス圧力 2.0MPa, ガス温度 780℃, スプレー距離 20mm とした. トップコートには 8wt% イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) を用い, BC 上に大気圧プラズマ溶射 (Air Plasma Spraying: APS) 法で施工した. この際の溶射条件は, メインガスに Ar (45 l/min), サブガスに He (20 l/min), 電流 850A, 電圧 36V, 溶射距離 100mm とし, 施工した. 本文中では, 以下, LPPS 法で施工した BC を有する TBC を LPPS-BC, CS 法で BC を施工したものを CS-BC と略称する.

2・2 高温酸化試験

得られた TBC に対し, 1000℃環境下において, 高温酸化試験を実施した. 高温酸化試験は, 高温電気炉 (ヤマト科学社製 FO401) を用い, 0 ~ 1000h までを行い, 試験後素早く高温電気炉から試験片を取り出し, 大気冷却を行なった.

高温酸化試験後のサンプルに対し, 切断・研磨後, SEM による断面観察を行った. 同試験片に対し, 各 3 箇所ずつ観察し, 得られた SEM 画像から, Fig. 1 に示す矢印のように, ランダムに 1 画像当たり 10 箇所計測し, 計 30 箇所の TGO 厚さ測定から平均値を求めた. このとき, TGO は主に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Co, Ni および Cr 等の混合酸化物から構成されている^{1), 4)}が, 混合酸化物は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の上部にランダムに生成し, 複雑に成長していたため, 本実験では TGO 厚さを $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみの厚さとし, 計測した.

2・3 インピーダンス計測

高温酸化試験を行った LPPS-BC および CS-BC 試験片に対し, インピーダンス・スペクトロスコピー法^{5)~7)}を用いて TGO 厚さ, および TGO 中の酸素欠損濃度や気孔といった緻密さに対して定性的に評価した. 仮に, TGO 厚さが同じであっても TGO 中の酸素欠損濃度や気孔等の量が異なれば, インピーダンス特性は大きく変化する. これを利用し, 高温酸化に対する TGO の特性, 特に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は緻密に生成することでボンドコート内部への酸化の侵入を防ぐバリア効果を有するため, インピーダンス計測から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のバリア効果の評価を行なった.

インピーダンス測定による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のバリア効果評価に関しては, インピーダンス計測による電流の流れ易さが, 酸素欠損濃度に相関があることから評価ができる. TBC の TC/BC 界面に生成・成長する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は, 不均一かつ多くの欠陥を含む構造をしている, すなわち, 多くの酸素

欠損⁸⁾を有する. この場合, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は酸素不足酸化物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-x}$ の構造を取る. 通常, 交流電流を流した際のインピーダンス特性は, イオンの移動に起因するが, 多くの酸素欠損を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-x}$ では, イオンの移動が容易となり, インピーダンス値は低くなる. 一方, 酸素欠損の少ない緻密な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成した場合には, イオンの移動が困難となり, インピーダンスは高くなる. すなわち, インピーダンス値を定量的に評価することで, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の緻密性, すなわち酸素イオンの移動 (酸化) に対するバリア効果を予測することが可能である. よって本研究では, TGO のインピーダンス計測に着目し, TGO, 特に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の緻密さ (耐高温酸化性) を評価した.

実験は, LPPS-BC および CS-BC の TBC に対し, 酸化時間 10, 100, 500 および 1000h の高温酸化試験を施した試験片を用い, インピーダンス測定を行った. Fig. 2 にインピーダンス計測実験の様子を示す.

インピーダンスは, インピーダンスアナライザー (東陽テクニカ社製 SI 1260) を使用し, 大気中にて二端子法で計測した. 印加電圧は 10mV, 周波数は 10kHz ~ 1Hz によって測定した. また, TGO のようなセラミックス的な材料に関しては, 室温ではインピーダンス値が大きく, さらに温度変動の影響を大きく受けるため, 計測温度を 500℃に設定しインピーダンスを測定した. 丹野ら

Fig. 1 Typical SEM image of the TGO at the interface between top coat and bond coat.

a) Setup of impedance measurements

b) Schematic illustration of impedance measurement in the high temperature furnace

Fig. 2 Impedance measurements.

の研究⁹⁾によると2つの電極の面積の不一致によってインピーダンスの値に影響が生じるため、TC側と基材側における電極の面積を一致させた。電極材料は、銀ペーストとし、試験片のTC側の表面全体および裏面の基材に塗布した。銀ペーストを塗布した試験片は、高温電気炉によって500℃、30分間銀ペーストを乾燥させた。電極を取り付けた試験片を高温電気の中で専用の固定治具によって試験片、白金電線を固定させた (Fig. 2 b) 参照)。固定させた試験片の温度を計測するため、試験片表面に熱電対を設置した。

2・4 TGO インピーダンス解析方法

インピーダンスの計測・解析は、Solartron 社製インピーダンス計測ソフト Zplot およびインピーダンス解析ソフト Zview を用いた。今回使用した試験片は高温酸化試験後の試料であり、TC/BC 界面には TGO が生成・成長している。よって試験片は LPPS-BC および CS-BC 共に Fig. 3 に示す等価回路によって表現することができる。厳密には、皮膜内の気孔やき裂の存在によりそれら自身のインピーダンスを考慮する必要があるが、本研究では気孔やき裂に比べ、電極が十分に大きく、それらの平均値としてインピーダンスが得られるものとして、Fig. 3 に示す等価回路を用いた。YSZ および TGO はセラミックスであるため、抵抗と Constant Phase Element : CPE の並列回路で表すことができる。CPE とは後述の複素平面図上で容量性半円のひずみを表現するためのパラメータであり、CPE 定数 T と CPE 指数 p で構成される。

$$CPE = \frac{1}{(j\omega)^p T} \quad (1)$$

式 (1)において、容量性挙動では $p = -1$ の値をとる。ただし、 $p = 1$ の場合には容量性半円は真円となり、式 (1)において T はコンデンサーと等価になる。また、p の値が小さいほど容量性半円が潰れる構造を示す。このような半円のひずみは電極表面の不均一性や凹凸により説明されているが、その本質的な原因に関する議論は現在も続けられている。^{10), 11)}

また CoNiCrAlY, Ni 基超合金基材は導電性良好な金属材料であるため、それらのインピーダンスはセラミックスである YSZ, TGO に比べ非常に小さく、無視できる。このような等価回路を設定し、TGO のインピーダン

Fig. 3 Equivalent circuit.

スを求め、各試験片の面積、後述の 3・1 節で得られた TGO 厚さを用いて、抵抗率を計算し、各試験片の酸素欠損濃度を評価した。

3 結果と考察

3・1 TGO 厚さ

Fig. 4 に LPPS-BC および CS-BC の TBC に関する 1000℃、1000 時間高温酸化させた試験片の SEM 断面観察例を示す。

図から判るように、両試験片とも TC/BC 界面に TGO が生成していた。TGO は主として、 Al_2O_3 であるが、一部、SEM 画像中でグレーに見える Co, Ni, Cr の酸化物が混合した混合酸化物層の存在も認められた。この混合酸化層は、ポーラスであり、はく離等の起点となる可能性があり、望ましい層ではない。Fig. 4 の両図を比較してみると、CS-BC の方が LPPS-BC よりも混合酸化層の生成が少ないことがわかる。この理由は、後述するインピーダンス計測結果からも考察を加える。

また、Fig. 4 の結果から求めた高温酸化時間と TGO 厚さの関係を Fig. 5 に示す。両試験片とも高温酸化時間の増加に伴い、TGO 厚さも厚く成長していることがわかる。また、両試験片を比較してみると、CS-BC の方が酸化皮膜成長は LPPS-CS よりも遅いことがわかる。これらの試験片の酸化速度を比較する目的で、Fig. 5 の結果の近似式を求めた。縦軸に TGO 厚さ、横軸に時間の 1/2 乗および 1/4 乗をプロットしたものを Fig. 6 に示す。その結果、1/2 乗則よりも 1/4 乗則で両試験片とも良好な一致が得られた。特に、1/2 乗則では短時間側で近似値との差が大きくなった。また、1/2 乗則で近似した場合、

(a) LPPS-BC

(b) CS-BC

Fig. 4 Typical cross-sectional SEM images in the vicinity of the TGO.

寄与率 R^2 値 (1 に近づくほど近似値と一致) が CS-BC で 0.91, LPPS-BC で 0.88 となった。一方, 1/4 乗則の場合, 両試験片とも R^2 値は 0.97 以上を示し, この結果からも 1/4 乗則に従うものと考えられる。

このときの速度係数を次の式から求めた。

$$\text{TGO 厚さ} = (k \cdot \text{時間})^{1/4} \quad (2)$$

ここで, k は酸化速度定数であり, この酸化速度定数を比較することで TGO 成長速度を比較できる。Fig. 6 から, 各試験片の酸化速度係数は, LPPS-CS で 0.89, CS-BC で 0.83 と僅かではあるが, CS-BC の方が酸化速度は遅いことが定量的に評価できた。

また, 多くの高温酸化物は放物線則に従うケースが多い¹²⁾が, 本研究のケースでは 1/4 乗則となった。この理

Fig. 5 Relationship between the TGO thickness and high temperature exposure time.

a) Approximated curve by 1/2 power rule

b) Approximated curve by 1/4 power rule

Fig. 6 High temperature oxidation rate.

由としては, Al_2O_3 層の上部に混合酸化層が生成するため, この混合酸化層が酸素の侵入を抑制させるため, Al_2O_3 層は酸化速度が減じられ, 1/4 乗則に従ったものと考えられる。

3・2 TGO インピーダンス測定結果および考察

インピーダンスの評価は, 下記のパラメータから求めることができる。

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (3)$$

$$\phi = \tan^{-1}(\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)) \quad (4)$$

ここで, $|Z|$ はインピーダンスの絶対値, ϕ は位相角, $\text{Re}(Z)$, $\text{Im}(Z)$ は, それぞれインピーダンスの実成分, 虚成分を示す。これらパラメータの詳細ならびにインピーダンス計測の詳細は, 文献 5), 6) を参照頂きたい。

インピーダンスの評価には, 複素平面図と呼ばれる $\text{Re}(Z)$ および $\text{Im}(Z)$ をプロットした図や, インピーダンスの絶対値および位相角の周波数依存性を示す Bode 線図が利用される。

Fig. 7 に, 高温酸化時間を変化させた場合の LPPS-BC, CS-BC のインピーダンス測定結果を示す。複素平面図である Fig. 7 a), b) から, LPPS-BC および CS-BC どちらにおいても, TGO のインピーダンスが複素平面上に半円として現れていた。この半円は, 高温酸化時間の増加に伴い増加していることが確認できる。

また, YSZ は 1MHz 以上の高周波数領域に複素平面上に半円を描くことが知られており,¹³⁾ 本研究では周波数 100k-1Hz の範囲で実験を行なっている。そのため, YSZ のインピーダンスは複素平面上に現れていない。インピーダンスは複素平面上の原点からは現れず 200Ω 近傍から実験結果が得られた。これは計測器と試料をつなぐケーブルや電極等のインピーダンス値を示めしていると考えられる。また, 中域の周波数帯に複素平面上に半円状の TGO のインピーダンスが出現する。複素平面図上表れている半円は, TGO のインピーダンス (周波数 100k-300Hz 領域) と理解することができる。その半円は完全に半円を描くことはなく, ある周波数以下でインピーダンスは角度 45° 方向で直線状に急上昇する。これは Warburg インピーダンス^{14), 15)} と呼ばれるもので, 低周波数になると電子の振幅が大きくなり, YSZ の界面で $\text{O}_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$ の反応が起こることによって生じるインピーダンスである。本研究で対象としているインピーダンスは, TGO に対するものであり, Warburg インピーダンスが発生する周波数帯でのインピーダンスは無視するものとする。

その結果, 本研究における等価回路は, 単純に Fig. 8 のように示すことができる。

また, Fig. 7 c) に示す Bode 線図から, LPPS-BC のインピーダンスは, CS-BC のインピーダンスに比べ低くなる傾向を示すことがわかる。TGO 厚さは, Fig. 5 に示す通り, CS-BC の方が若干薄い。しかし, インピーダンスの値は, CS-BC の方が高くなる傾向を示した。

これは, TGO の酸素欠損濃度や気孔率による緻密さが異なるためと考えられ, CS-BC の TGO は緻密で酸素欠損濃度が低いことが考えられ, LPPS-BC に比べ酸化し難く, さらに混合酸化層の生成量にも違いが生じたことが考えられる。

a) Complex plane plot of the TBC with LPPS-BC

b) Complex plane plot of the TBC with CS-BC

c) Bode diagram (Impedance vs Frequency)

Fig. 7 Results of Impedance measurements.

また、LPPS-BC および CS-BC の抵抗率を、Fig. 7 の複素平面図および計測時の電極寸法、TGO 厚さから求めたところ、それぞれ $0.09\text{M}\Omega\text{m}$ 、 $0.21\text{M}\Omega\text{m}$ となった。Oijerholm¹⁶⁾ らによると、計測温度 600°C において単結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ パルク材の電気抵抗率は $1.6\text{M}\Omega\text{m}$ であり、この値は LPPS-BC および CS-BC の TGO の抵抗率よりも遥かに高い。このように高密度な単結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と比較すると、抵抗率には大きな差があり、TC/BC 界面に生成/成長する TGO には顕著な酸素欠損が生じていることが考えられる。しかし、CS-BC は、LPPS-BC の抵抗率と比較すると、数倍高い。これは CS-BC の方が、LPPS-BC に比べ、TC/BC 間に生成・成長する TGO の酸素欠損濃

Fig. 8 Equivalent circuit of high temperature exposed TBC.

度が非常に低く、緻密な TGO を生成しているためと考えられる。

LPPS と CS といった BC 施工プロセスによって、TGO の緻密さ等が異なる理由は、以前著者らによって検討された TGO のミクロ・ナノ組織の違い¹⁷⁾も可能性の一つと考えられる。Fig. 9 に EBSD 解析結果を示す。

LPPS の場合、粒子は溶融し付着していることから、付着時に結晶粒は存在しており、結晶粒成長のみが認められる。一方、CS の場合、粒子温度は融点より顕著に低いため、粒子は溶融せずに大きな塑性変形により皮膜を形成している。Fig. 9 の 1h あるいは 100h で見られる EBSD 像中の不明瞭かつ微細な結晶粒はナノ結晶あるいはアモルファスを表しており、このナノ結晶あるいはアモルファスは、高温酸化試験により、結晶粒の発生、回復、再結晶のプロセスを辿る。Al₂O₃ を形成する Al の拡散は、Al 中と Al₂O₃ 中では Al 中の方が容易であるため、CS の場合、Al の拡散が結晶粒の発生、回復、再結晶に費やされることで、Al₂O₃ の成長が遅れることが考えられる。現時点では、詳細は明らかではないが、この組織変化の違いが TGO の生成挙動ならびにインピーダンス値の差に繋がったものと考えられる。

a) LPPS-BC

b) CS-BC

Fig. 9 EBSD analyses of the high temperature exposed TBC.¹⁷⁾

4 結 言

本研究では、コールドスプレーならびに減圧プラズマ溶射によりボンドコートを施工した遮熱コーティングに関する高温酸化挙動の評価、さらにはインピーダンス計測による熱成長酸化物層のキャラクタリゼーションを実施した。得られた知見を以下にまとめる。

(1) LPPS-BC の TGO 成長速度は、CS-BS のそれに比べ速く、さらにはく離の原因になり得る Co, Ni あるいは Cr 等が混合した混合酸化層の生成量も多いことがわかった。

(2) (1)の理由として、TGO の緻密さが異なることが考えられ、インピーダンス計測の結果から、CS-BC のインピーダンスは LPPS-BC のそれに比べ高いことがわかった。すなわち、生成した TGO 厚さの違いは、TGO 内、とりわけ Al_2O_3 中の酸素欠損濃度の違いによるものと考えられ、酸素欠損濃度の高い LPPS-CS は TGO 厚さが厚くなり、さらに混合酸化層の生成も顕著になったものと考えられる。

(3) ボンドコート施工プロセスの違いにより、TGO の緻密さに違いが生じた理由に関しては、施工後のミクロ組織の違いによることが考えられる。LPPS の場合、粒子は溶融し付着していることから、付着時に結晶粒は存在しており、結晶粒成長のみが認められる。一方、CS による皮膜は大きな塑性変形により固相のまま接合しており一部ではナノ結晶化あるいはアモルファス化が生じていた。このナノ結晶あるいはアモルファスは、高温酸化試験により、結晶粒の発生、回復、再結晶のプロセスを辿る。このような高温環境中での結晶粒の変化挙動が異なる点も TGO の緻密さの違いに影響を与えている可能性が考えられる。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 平成 18 年度産業技術研究助成事業 (課題番号: 06A25501d) の支援を受け実施されたものである。ここに謝意を表する

参 考 文 献

- 1) K. Ogawa, T. Shoji, H. Aoki, N. Fujita and T. Torigoe, "Mechanistic understanding for degraded thermal barrier coatings", JSME international Journal, Vol.44, Series A, No.4, pp.507-513 (2001).
- 2) A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev and A. N. Papyrin, "A method of cold gas-dynamic deposition", Soviet Physics-Doklady Vol.35, pp.1047-1049 (1990).
- 3) K. Ogawa, K. Ito, K. Ichimura, Y. Ichikawa, S. Ohno and N. Onda, "Characterization of low-pressure cold-sprayed aluminum coatings", Journal of Thermal Spray Technology, Vol.17, pp.728-735 (2008).
- 4) T. Onoki, T. Tonomori, K. Ogawa, T. Hashida, T. Shoji, M. Maruyama, H. Togashi and T. Torigoe, "Influence of thermal aging on interface delamination of thermal barrier coatings", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.52, No.7, pp.807-814 (2003).
- 5) K. Ogawa, D. Minkov, T. Shoji, M. Sato and H. Hashimoto, "NDE of degradation of thermal barrier coating by means of impedance spectroscopy", NDT&E International, Vol.32, No.3, pp.177-185 (1999).
- 6) K. Ogawa, T. Shoji, I. Abe and H. Hashimoto, "In-situ NDE of degradation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy", Materials Evaluation, Vol.58, No.3, pp.476-481 (2000).
- 7) E. Barsoukov and J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy", 2nd ed., John Wiley & Sons (2005).
- 8) Y. Saito and K. Saito, "Kinzokusankabutsu no nonstoichiometry to denkidendou", pp.56-58, Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd. (1992).
- 9) M. Tanno, K. Ogawa and T. Shoji, "Influence of asymmetric electrode geometry on an impedance spectrum of a plasma-sprayed thermal barrier coating system", Surface & Coatings Technology, Vol.204, pp.2504-2509 (2010).
- 10) T. Pajkossy, "Impedance of rough capacitive electrodes" Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.364, pp.111-125 (1994).
- 11) P. Zoltowski, "On the electrical capacitance of interfaces revealing constant phase element behaviour", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.443, pp.149-154 (1998).
- 12) A. M. Huntz, "Parabolic laws during high temperature oxidation: relations with the grain size and thickness of the oxide", Journal of Materials Science Letters, Vol.18, pp.1981-1984 (1999).
- 13) T. Hilpert and E. Ivers-Tiffée, "Correlation of electrical and mechanical properties of zirconia based thermal barrier coatings", Solid State Ionics, Vol.175, pp.471-476 (2004).
- 14) S. P. Yoon, S. W. Nam, S. G. Kim, S. A. Hong and S. H. Hyun, "Characteristics of cathodic polarization at Pt/YSZ interface without the effect of electrode microstructure", Journal of Power Sources, Vol.115, pp.27-34 (2003).
- 15) J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.30, pp.2657-2670 (1969).
- 16) J. Oijerholm, J. Pan and C. Leygraf, "In-situ measurements by impedance spectroscopy of highly resistive α -alumina", Corrosion Science, Vol.48, pp.243-257 (2006).
- 17) A. Nakano and K. Ogawa, "Influence of specimen shape and bond coating process on thermally grown oxide growth at the thermal barrier coating/bond coating interface", Proceedings of the International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (ATEM'11), CD-ROM, The Japan Society of Mechanical Engineers (2011).