

高温曝露された EB-PVD 遮熱コーティングの残留応力と組織*

鈴木賢治*¹, 菖蒲敬久*²
和田国彦*³, 松原秀彰*⁴Residual Stresses and Structure of EB-PVD Thermal Barrier Coatings
Exposed at High TemperatureKenji SUZUKI*⁵, Takahisa SHOBU,
Kunihiko WADA and Hideaki MATSUBARA*⁵ Faculty of Education, Niigata University,
8050 Igarashi-2-no-cho, Nishi-ku, Niigata, 950-2181 Japan

The substrate material was nickel based superalloy (In738LC), CoNiCrAlY was pressureless plasma-sprayed on the substrate as the bond coating. As the top coating, zirconia with 4 mol% yttria was made by an electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) with a rotation. The thickness of the bond coating was about 0.18 mm, and the thickness of the top coating was about 0.12 mm. The rotation speeds of specimens in the EB-PVD process were 5 rpm, 10 rpm and 20 rpm. The specimens were exposed at 1273 K for 200 h. The in-plane residual stress was measured by a conventional X-ray method, and the out-of-plane residual strain was measured by a strain scanning method with hard synchrotron X-rays. For the specimens with 5 rpm and 10 rpm, the in-plane compressive residual stresses were released by the high temperature exposure. For the specimen with 20 rpm, the in-plane residual stress did not change by the high temperature exposure, because it was very small before the exposure. The in-plane residual stresses were large compression near the interface. For the specimens with 5 rpm and 10 rpm, the out-of-plane stresses were small from the coating surface but became a compression near the interface. Both in-plane and out-of-plane residual stresses of the specimen with 20 rpm were very small. In the effect of decreasing the residual stress, the rotation speed of 20 rpm was the excellent condition. According to the observation with a scanning electron microscope, the feather-like columnar structure decreased after the high temperature exposure. This volume decrease caused the release of the in-plane residual stresses.

Key Words: EB-PVD, Thermal Barrier Coating, Residual Stress, X-Ray Stress Measurement, Oxidation

1. 緒 言

遮熱コーティングはガスタービンエンジンの主要技術であり、特に電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD) によるジルコニアコーティングは、耐熱サイクル性能を向上させると期待されている。

著者らは、EB-PVD 遮熱コーティングの残留応力分布と柱状組織の特徴を明らかにしてきた^{(1)~(3)}。その結果、回転成膜法による EB-PVD 遮熱コーティングは、回転速度が速いほど圧縮の残留応力が少なく、耐熱サイクル性に優れている。また、面外方向の残留応力も少なく、耐はく離性も期待できる。しかし、高温酸化による熱生成酸化物 TGO (thermally grown oxide)

やコーティング組織の変化については研究が進められているが^{(4)~(8)}、まだ不明な点も多い。特に、高温酸化による大きな圧縮残留応力が報告されているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾、そのような大きな圧縮に膜が耐えるとは考えにくい面もある。

著者らは、プラズマ溶射ジルコニアを対象にして高エネルギー放射光 X 線とラボ X 線を組み合わせた残留応力の評価方法研究してきた。^{(9)~(11)}この手法を高温酸化した EB-PVD の遮熱コーティングに用いれば、高温酸化による残留応力の変化についても明らかにできる。

本研究では、試料を 1273K に加熱・保持して大気中で 200h の曝露を試験片に与え、残留応力分布を測定し、前報⁽³⁾で測定した非曝露試験片における残留応力分布と比較することにより、曝露による EB-PVD 遮熱コーティングの残留応力の変化を明らかにする。また、高温曝露されたコーティング組織の観察を行い、高温曝露による材料挙動を検討した。

* 原稿受付 2007年7月5日。

¹ 正員, 新潟大学教育学部(☎ 950-2181 新潟市西区五十嵐2の町 8050)。² 正員, 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科学ユニット(☎ 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1)。³ 正員, 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 8)。⁴ 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 2-4-1)。

E-mail: suzuki@ed.niigata-u.ac.jp

Table 1 X-ray conditions for in-plane stress measurement

Specimen	R5X	R10X	R20X
Rotation	5 rpm	10 rpm	20 rpm
Radiations	Cr-K α		
Tube voltage	30 kV		
Tube current	30 mA		
Filter	V		
Diffraction	133 + 331	133	
2 θ_0 , deg	154.17	153.06	
	153.06 (133)		
Scanning step	0.1 deg/step		
Scanning 2 θ	150~159 deg		
Preset time	4 sec		
ψ angle, deg	35~40	36~42	
	50~55	70~75	
Stress constant	-189 (133+331)	-198 (133)	
K, MPa/deg	-198 (133)		

2. 実験方法

2.1 コーティングおよび高温曝露 板厚 2.8 mm の Ni 基超耐熱合金 (IN738LC) の基材上に 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 0.18 mm 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。

電子ビーム出力 45 kW でジルコニアインゴットからジルコニアを遊離させ、基材を成膜中に毎分 5, 10, 20 回転させながらトップコーティングを成膜した。EB-PVD による成膜時の基材の予熱温度を 1223 K, 成膜時間を 1500 s とした。さらに、試験片を高温曝露させるために、電気炉にて 1273K の大気中で 200h の高温保持した。本研究では、それらの高温曝露処理した試験片を基板回転数に対応してそれぞれ R5X, R10X, R20X と呼ぶ。トップコーティング厚さは、R5X, R10X, R20X とも約 120 μ m である。

2.2 ラボ X 線応力測定 トップコーティング面内方向の応力 σ_1 は、既報⁽²⁾と同様にラボ X 線による $\sin^2\psi$ 法により測定した。EB-PVD によるジルコニアトップコーティングは配向が強いため、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。回折角の測定については、ZrO₂ の 133 回折と 331 回折に波形分離して、試験片 R5X および R10X は各回折ピークの平均から回折角を決定した。ただし、331 回折強度が低いところでは、133 回折ピークにより $\sin^2\psi$ 線図を

Table 2 Conditions for synchrotron X-ray

Specimen	R5X	R10X	R20X
Wavelength	0.17823 Å (69.54 keV)		
Divergent slits, mm	Height = 0.2, width = 5.0		
Receiving slits, mm	Height = 0.2, width = 5.0		
Diffraction	ZrO ₂ 422		
Diffraction angle 2 θ_0	9.726 deg		
Young's modulus E	123 GPa		
Poisson's ratio ν	0.3		

作成し、応力を求めた。一方、試験片 R20X は ZrO₂ の 133 回折強度が強かったため、133 回折により回折角を決定した。波形分離にはガウス関数を用いた。応力定数は、ナノインデンテーション法により測定した既報⁽¹⁾の機械的ヤング率 $E = 123$ GPa とポアソン比 $\nu = 0.3$ から決定した。測定条件の詳細を表 1 に示す。

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。なお、図 1 の表面 ($z = 0 \mu$ m) はダイヤモンドで除去していない面の残留応力であり、それより深い位置の残留応力はダイヤモンドでバフ研磨した面であり、その比較からバフ研磨による残留応力の影響はないことがわかる。コーティング厚さは約 120 μ m 程度と薄く、表面除去による応力の再分布は無視できるので、除去補正は行わなかった。

2.3 放射光 X 線応力測定 高エネルギー X 線を取り出せる大型放射光施設 (SPring-8) のビームライン BL02B1 において、トップコーティングの面外方向ひずみ ϵ_3 の分布をひずみスキニング法で測定した⁽¹²⁾。ひずみスキニング法では、試料ステージをトップコーティング深さ方向 z に走査することで、格子定数 d の深さ方向の変化を得ることができる。

ひずみスキニング法の X 線条件を表 2 に示す。試験片はスピナーで回転させ等 2 軸応力状態とした。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、R5X, R10X および R20X では ZrO₂ の 422 回折を利用した。高温曝露した試験片では、曝露処理前の試験片で得られる 333+511, 600 回折が消失し、コーティングままでは現れなかった 422 回折が得られた。この詳細は後述する。

回折角は、力学的因子および X 線光学的因子の影響を受けて変化する。この場合の力学的因子は残留応力である。X 線光学的因子は表面効果であり、表面から内部に向かい回折角がシフトする。ひずみスキニング法では、力学因子を測定するので、表面効果を補正する必要がある。著者らはすでに表面効果の解析的補

正方法を提案している⁽¹³⁾が、EB-PVDジルコニアは配向の複雑なコーティングであり、それを適用することは好ましくない。本研究では、まず試料を1273Kに加熱して基材とトップコーティングの残留応力を解放し、それを無ひずみ試料とした。その試料の回折角シフトをひずみスキャン法によりあらかじめ測定し、得られた回折角シフトだけ回折角度を補正した。

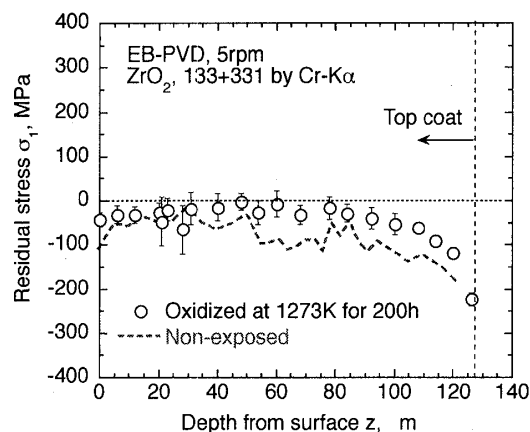
3. 実験結果および考察

3.1 面内残留応力分布 ダイヤモンドスラリーで逐次研磨しながらX線応力測定を繰り返して、曝露された試料の面内残留応力分布を求めた結果を図1に示す。各図中のエラーバーは68.3%信頼区間を示す。図には、既報で求めた高温曝露処理をする前の面内残留応力の分布⁽²⁾を破線で併せて示した。

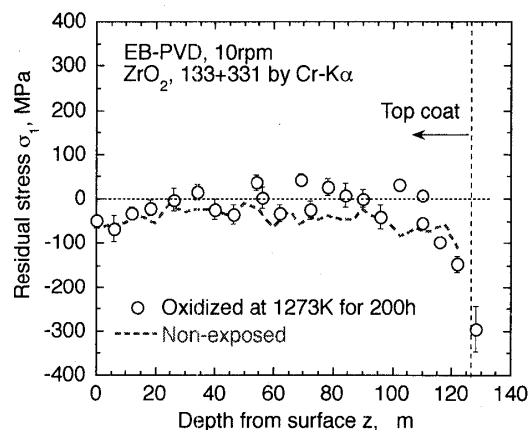
図1(a)のように、基板回転数5rpmの曝露されたトップコーティングR5Xの面内残留応力は、曝露していない試料と比較して圧縮の面内残留応力がやや低下している。これは、高温下で長時間保持により羽毛状の柱状組織が焼結され、体積が減少したためと考えられる。また、ボンドコーティングとの界面付近では、やや大きな圧縮残留応力が測定された。なお、回転軸ADと応力測定方位とのなす角を ϕ とし、コーティング面の上から見て時計周り方向を正とし、強い回折の現れる方位は、互いに直交する $\phi = 25^\circ$ と $\phi = 115^\circ$ の方位であり、それらを比較しても、残留応力の値はほぼ等しく、面内残留応力は等2軸応力状態に近い。

図1(b)は、基板回転数10rpmの曝露されたトップコーティングR10Xの面内残留応力である。トップコーティング表面部から界面に向かい133回折と331回折とに波形分離して応力を測定した。界面付近では331回折強度が弱くなったため、133回折から $2\theta \cdot \sin^2 \psi$ 線図を作成して残留応力を決定した。また、一部スピナーを使わずに回折の強い方位で応力値を求めたが、スピナーを使用して測定した残留応力分布と大きな差異は見られなかった。曝露されたR10Xにおいては、同図中の曝露していない試料と比較して圧縮の残留応力はほぼ同じで、界面付近の大きな圧縮はそのまま残っている。

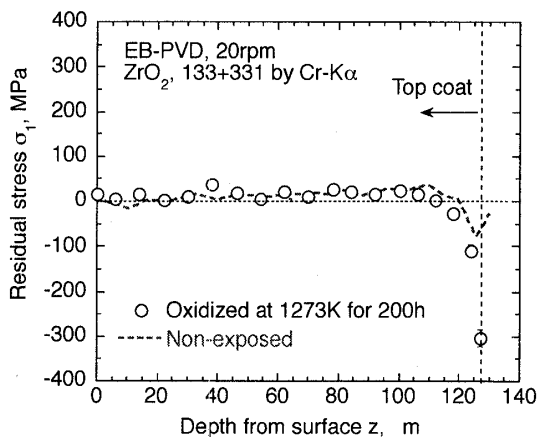
図1(c)は、基板回転数20rpmの曝露されたトップコーティングR20Xの面内残留応力の分布である。同図中に示す曝露していないトップコーティングの残留応力分布と同様に、曝露試験片R20Xのトップコーティングでは残留応力がほとんどない。ボンドコーティングとの界面付近には、圧縮残留応力が生じ、曝露していない試験片と比較すると大きな圧縮域が形成され、



(a) 5 rpm



(b) 10rpm



(c) 20rpm

Fig. 1 Distributions of in-plane residual stress

これは焼結に起因すると考えられる。

以上のように、1273Kの大気中で200h曝露させると、トップコーティングの表面から中程までは、面内の残留応力が解放される傾向がある。また、ボンドコーティングとの界面付近では、圧縮の残留応力は解放されず、圧縮が残るか、やや増大する。高温曝露処理に

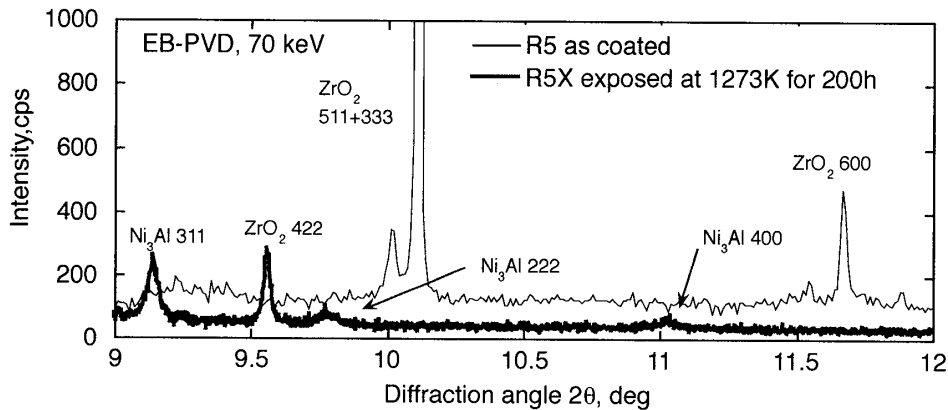


Fig. 2 Difference in diffraction profiles of EB-PVD coating with 5 rpm before and after exposure.

より圧縮の残留応力が解放されるメカニズムとしては、焼結が進むことによる体積減少が考えられる。界面付近の圧縮残留応力は、体積減少よりも熱膨張係数のミスマッチによるメカニズムが支配的であることを示唆している。

3.2 面外残留応力分布 図2に非曝露処理の試験片(図2中のR5)と1273K, 200hの曝露処理したR5Xの高エネルギー放射光による回折曲線を示す。コーティングしたままの試料R5では333回折が強く、600回折も測定された。しかし、高温曝露処理した試料R5Xの回折曲線を見るとR5で得られたピークは全く測定されず、代わりに422回折が測定された。これは高温曝露により柱状組織が変化することを示唆している。EB-PVD遮熱コーティングは面外方向に配向を持つ膜であり、曝露前の試験片R5の333回折は羽毛状組織から得られ、 $ZrO_2 \langle 100 \rangle$ がコーティング面に対して 36° の仰角で成長し、333回折が測定される⁽³⁾。後述するように、曝露後の羽毛組織は凝集し、羽毛状組織の仰角は小さくなる。333回折と422回折は約 19° の角度を持つので、凝集した羽毛状組織は曝露前よりも仰角が 19° ほど低いと考えられる。

ZrO_2 の422の回折角の表面効果を補正した 2θ 角から格子面間隔 d を計算した。無ひずみの格子面間隔 d_0 については、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次式により決定した。

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

面外方向のひずみ ϵ_3 については、格子面間隔 d と d_0 から計算した。面外ひずみ分布 $\epsilon_3(z)$ とX線測定によ

り得られた面内応力分布 $\sigma_1(z)$ から

$$\sigma_3(z) = E\epsilon_3(z) + 2\nu\sigma_1(z) \quad (2)$$

により、面外方向の応力分布 $\sigma_3(z)$ を求めた。その結果を図3に示す。図には比較のために、高温曝露させていない試料の面外残留応力の分布⁽²⁾も併せて示した。

基板回転数5rpmの試料R5Xの面外応力は、表面から内部に向かいほぼ残留応力がない状態であり、界面に近くなると圧縮残留応力が増加する。曝露していない試料と比較すると、高温曝露の方が残留応力が零に近く、界面付近は同様に圧縮の傾向を示す。

基板回転数10rpmの試料R10Xの面外応力分布は、バラツキのあるもののR5Xと同様に面外応力は小さく、ややコーティングの途中で小さな引張を持ち、界面付近では圧縮の面外応力が増加する。面外応力のバラツキは、面内応力のバラツキの影響による。

基板回転数20rpmの試料R20Xの面外応力分布は、コーティング表面から界面までほぼ零に等しく、他の基板回転数の試料と比較しても面外残留応力が少ない特徴を持つ。また曝露前と比較してほとんど差異がない。

以上のように、面内残留応力は曝露により応力が解放される傾向を示すが、面外残留応力については曝露処理前も残留応力が小さいので、大きな応力の変化がない。また、界面付近での残留応力については、非曝露と曝露による差異はあまり見られなかった。トップコーティングは高温曝露を受けることにより焼結が進み、後述するように羽毛状組織の凝集が生じ、柱状組織間の隙間が広がり、圧縮残留応力が解放される。面外方向の残留応力については、成膜後の残留応力の大きさは小さいので、曝露による残留応力の変化は少ない。しかし、界面付近の面外および面内の残留応力は、

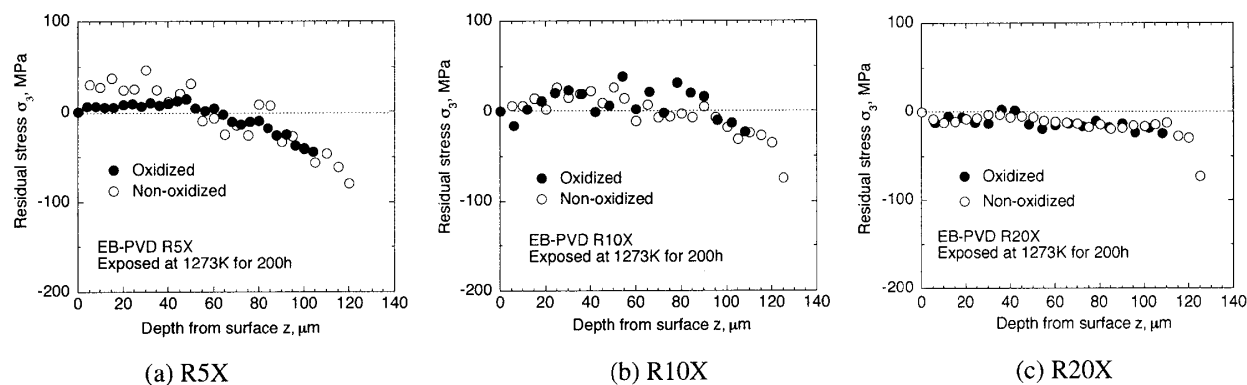


Fig. 3 Distributions of out-of-plane residual stresses of exposed EB-PVD coatings.

非曝露、曝露にかかわらず大きな圧縮を示し、残留応力の緩和がみられない。このことから、界面付近の残留応力は、基材・ボンドコーティングとトップコーティングとの熱膨張係数の差異に起因している。これに対して、表面から中間付近での残留応力には、トップコーティングの柱状組織の相互関係が影響している。

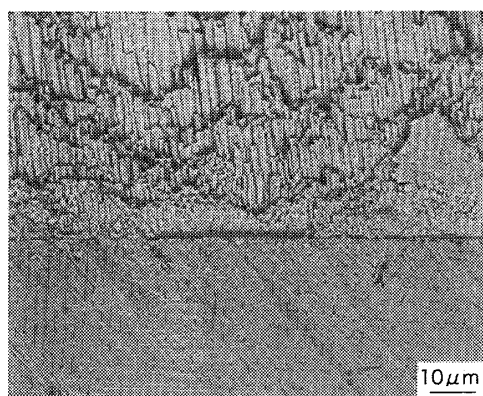
以上のことから、曝露による残留応力の変化は圧縮の残留応力が解放される方向に変化するので、室温に

冷却されるときにの圧縮残留応力が軽減され、遮熱コーティングとして優れた特性を持つ。また、圧縮の面内残留応力が界面付近で大きくなり、それに影響されて面外も圧縮が大きくなる。このことは、面外方向のひずみが何らかの影響で拘束され、応力・ひずみ関係が界面近傍では平面ひずみ状態に近い。

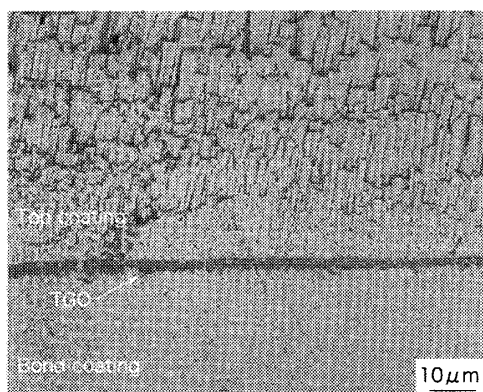
3.3 曝露された EB-PVD コーティングの観察
遮熱コーティングの高温曝露による影響を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。曝露処理前の断面の反射電子像の例として、基板回転数 10rpm の試験片の断面を図 4 (a) に示す。トップコーティングボンドコーティングの界面には、TGO がみられない。他の曝露処理前の基板回転数 5rpm および 20rpm の試験片についても TGO の存在はみられなかった。

一方、大気中で 1273K、200h で曝露をさせた試験片 R10X の断面を図 4 (b) に示す。図からわかるようにトップコーティングとボンドコーティングとの界面には、厚さ約 3 μm の濃い灰色の層が形成され、TGO がみられる。反射電子線像では Al などの軽元素は濃い色に見えるので、ボンドコーティングの Al の酸化物 Al_2O_3 が形成されると、TGO の領域が濃く写る。TGO の厚さは、SEM 写真で示すようにほぼ一様となる。他の基板回転数にて製作した R5X、R20X についても同様の TGO が形成され、TGO については基板回転数による差異は認められなかった。

図 5 (a) に曝露処理前の基板回転数 20rpm 試験片のトップコーティング断面の様子を示す。写真のように柱状組織の周辺部は、細かな羽毛状組織で覆われている。一方、1273K、200h の曝露処理後の試験片 R20X の様子を図 5 (b) に示す。本研究の曝露の特徴は、他の報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾とも一致しており、羽毛状組織は〈100〉が成長した組織であり、その結晶組織が焼結作用により凝集して表面積が小さくなり球状化する。その結果、高温曝露処理された組織は非曝露の羽毛状組織と大き

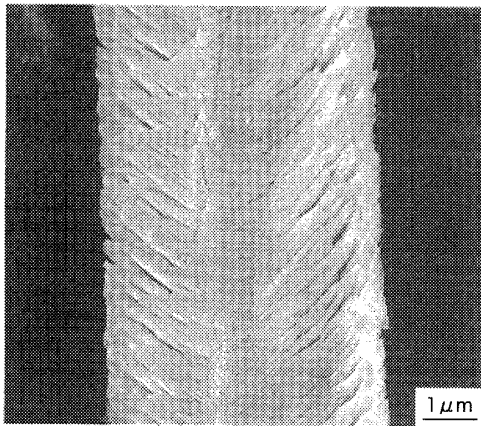


(a) Non-oxidized

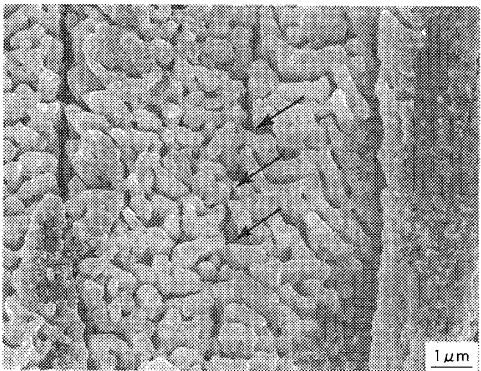


(b) Oxidized

Fig. 4 Cross section of EB-PVD coating with a rotation of 10rpm



(a) Non-oxidized



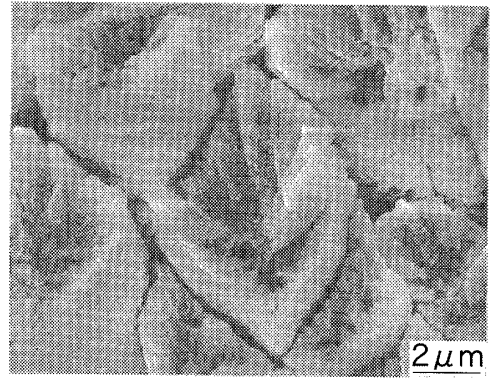
(b) Oxidized

Fig. 5 Feather-like columnar structure. Arrow marks indicate the position of necks between feather-like columns.

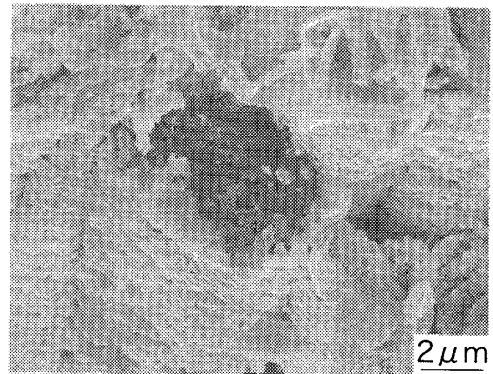
く異なる。このことが影響して図2の曝露処理前後の回折プロファイルについて述べたように、曝露処理前の試験片では強い333回折とやや弱い600回折が測定できた。しかし、曝露処理後には333回折および600回折は消え、曝露処理前では現れなかった422回折が現れた。つまり、 $\langle 100 \rangle$ 方位の仰角が小さくなり、333回折よりも420回折が現れる。

また、高温曝露処理後の柱状組織間は、図5(b)にみられるように隣り合う羽毛状組織が焼結により癒着しているところ(neck)も観察される。この結果、羽毛状組織が接触し、ネットワークを形成するので、高温曝露が過度に進むと、引張と圧縮の作用が起きやすくなり、応力の緩和が抑制されることも予想される。

曝露処理前後の柱状組織の破断部の様子を図6に示す。図6(a)は曝露処理前の破断部であり、破断面は微細な羽毛状組織の周辺部と芯部からなる。一方、曝露処理後の破断部の様子を図6(b)に示す。焼結が進んだ結果、非曝露断面にみられた羽毛状組織の周辺部は小さくなり、凝集している。また、芯部は平坦な断面



(a) Non-oxidized



(b) Oxidized

Fig. 6 Broken surface of columnar structure.

をなし、その中に小さな気孔(nano pore)を含んでいる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。ゆえに、断面観察からも羽毛状組織の柱状組織周辺のみならず、芯部においても焼結が進んでいる。このように焼結による羽毛状組織の凝集が、残留応力の緩和に影響する。そして、羽毛状組織の発達しないボンドコーティングの界面付近では、残留応力の緩和効果が現れない。高温曝露によりトップコーティングの焼結が進み、柱状晶の周辺部が失われる。このような結晶形態の変化が、曝露後に333回折がなくなり420回折が得られる現象と対応する。

4. 結 言

本研究では、回転基板法にて成膜したEB-PVDジルコニア遮熱コーティングを1273Kの大気中で200時間曝露し、高温曝露によるトップコーティングの残留応力分布の変化を明らかにした。また、高温曝露組織の観察をSEMにより行った。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) コーティング表面から中間層においては、面内残留応力の分布は曝露により圧縮の残留応力がやや解放される。同様の領域で、面外方向は初期の残留応力分布が小さいので、曝露による大きな面外残留応力の変

化は見られないが、回転数 5rpm においては、引張の面外残留応力が解放された。

(2) 表面から中間層にかけての残留応力の解放には、焼結による羽毛状組織の凝集が影響している。また、ボンドコーティングとの界面付近のトップコーティング初期層では、残留応力が解放されずに圧縮の面内残留応力が残る。このことから、界面付近の残留応力の発生には、ボンドコーティングと基材との熱膨張係数のミスマッチが影響している。

(3) 曝露された EB-PVD 遮熱コーティングの面外方向の残留応力は、コーティング表面から小さな値となるが、ボンドコーティングとの界面付近ではやや圧縮が増大する。界面近傍の応力・ひずみ関係は、平面ひずみ状態に近い。

(4) 高温曝露により柱状組織の周辺の焼結が進み、特に羽毛状組織が凝集する。芯部も焼結が進み、気孔を含んだ組織を呈する。その結果として、柱状組織の配向特性に変化が生じ、曝露処理の前後で高エネルギー X 線回折パターンに変化を生じる。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究補助金基盤研究 (C) 課題番号 17560068 の援助を得た。また、放射光実験については、高輝度光科学研究センター (No. 2005B0042, 2006A1752), 文部科学省大型施設戦略活用プログラム (No. 2005B0812) の援助による。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- (1) Suzuki, K., Matsumoto, K., Kubo, T., Machiya, S., Tanaka, K. and Akiniwa, Y., Analysis on residual stress in electron beam-physical vapor deposited thermal barrier coating using hard synchrotron X-rays, *Transactions of the Society of Mechanical Engineers, Ser. A*, Vol. 71, No. 711 (2005), pp. 1523-1529.
- (2) Suzuki, K., Wada, K., Matsubara, H., Shobu T., Kawamura, M. and Tanaka, K., Residual stress in zirconia coating by EB-PVD method, *Journal of the Society of Material Science, Japan*, Vol. 56, No. 7 (2007), pp. 588-593.
- (3) Suzuki, K., Shobu, T., Wada, K., Matsubara, H., Kawamura, M., Residual Stress Distribution in EB-PVD Thermal Barrier Coatings, *Proceedings of The 42nd Symposium on X-Ray Studies on Mechanical Behavior of Materials*, Japan Society of Material Science, (2007) pp. 144-149.
- (4) Tolpygo, V.K. and Clarke, D.R., Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 163-164 (2003), pp. 81-86.
- (5) Sridharan, S., Xie, L., Jordan, E.H. and Gell, M., Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 179 (2004), pp. 256-296.
- (6) He, M.Y., Mumm, D.R. and Evans, A.G., Criteria for the delamination of thermal barrier coatings: with application to thermal gradients, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 185 (2004), pp. 184-193.
- (7) Lughii, V. Tolpygo, V.K. and Clarke, D.R., Microstructural aspect of the sintering of thermal barrier coatings, *Materials Science & Engineering*, A368 (2004), pp. 212-221.
- (8) Zhao, X., Wang, X. and Xiao, P., Sintering and failure behaviour of EB-PVD thermal barrier coating after isothermal treatment, *Surface & Coating Technology*, Vol. 200 (2006), pp. 5946-5955.
- (9) Suzuki, K. and Tanaka, K., Applications on high-energy X-rays to stress measurements of thermal barrier coatings, *Textures and Microstructures*, Vol. 35, No.3/4 (2003), pp. 207-217.
- (10) Suzuki, K., Tanaka, K. and Akiniwa, Y., Estimation of spalling stress in thermal barrier coatings using hard synchrotron X-rays, *JSME International Journal, Ser. A*, Vol. 47, No. 3 (2004), pp. 318-323.
- (11) Suzuki, K., Kawamura, M., Tanaka, K. and Akiniwa, Y., Residual stress and deformation characteristics of thermal barrier coatings on curved substrate, *Journal of the Society of Material Science, Japan*, Vol. 55, No. 7 (2006), pp. 634-640.
- (12) Tanaka, K., Suzuki, K. and Akiniwa, Y., *Evaluation of Residual Stresses by X-ray Diffraction — Fundamentals and Applications*, (2006), p. 158, Yokendo, Tokyo.
- (13) Machiya, S., Akiniwa, Y., Suzuki, K., Tanaka, K., Kurimura, T. and Oguma, H., Measurement of residual stress distribution by strain scanning method using high energy X-rays from synchrotron source, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. A*, Vol. 71, No. 711 (2005), pp. 1530-1537.
- (14) Renteria, A.F. and Saruhan, B., Effect of ageing on microstructure changes in EB-PVD manufactured standard PYSZ top coat of thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26 (2006), pp. 2249-2255.
- (15) Jang, B.K. and Matsubara, H., Influence of rotation speed on microstructure and thermal conductivity of nanoporous zirconia layers fabrication by EB-PVD, *Scripta materialia*, Vol. 52 (2005), pp. 553-558.
- (16) Kulkarni, A., Goland, A.I., Herman, H., Allen, A.J., Dobbins, T., DeCarlo, F., Ilavsky, J., Long, G.G., Fang, S. and Lawton, P., Advanced neutron and X-ray techniques for insights into the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering*, Vol. A426 (2006), pp. 43-52.