┫技術論文 ┣━

# SiC/SiCセラミックス複合材料向け 耐環境・耐熱コーティング材の損傷挙動評価

Damage Analysis of Environmental/Thermal Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramics Matrix Composites

根上将大 <sup>*1</sup>	久間 康平 <sup>*1</sup>	井上 暢 <sup>*1</sup>	高木 健 <sup>*1</sup>
NEGAMI Masahiro	KYUMA Kohei	INOUE Toru	TAKAGI Takeshi
下村 育生*1	東誠 <sup>*1</sup>	小田 剛生 <sup>*1</sup>	井頭 賢一郎 <sup>*1</sup>
SHIMOMURA Ikuo	AZUMA Makoto	ODA Takeo	IGASHIRA Kenichiroh

## ABSTRACT

SiC/SiC ceramics matrix composites (CMC) are considered to be promising materials for high temperature component in aero engines. Environmental/thermal barrier coatings (E/TBC) are used to prevent CMC from oxidation or recession. When sillous materials, which called CMAS (Calcium-Magnesium AluminoSilicate), are sucked into aero engines, it deposit on the surface of E/TBC and deteriorate E/TBC.

In this study, effects of CMAS on E/TBC at elevated temperature was investigated. Eight kinds of E/TBC samples including 8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 20 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were evaluated. For Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, protective layer was formed, which prevent further penetration of CMAS. Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> exhibited the highest resistance to CMAS attack.

**キーワード**: ガスタービン, ジェットエンジン, CMC, 耐環境コーティング, CMAS **Key words**: Gas Turbine, Jet Engine, Ceramics Matrix Composites, Environmental Barrier Coatings, CMAS

## 1. はじめに

航空エンジンに対しては近年一層の環境性能,燃費性 能の向上が求められており,キーパーツであるホットセ クションの高温材料への要求も厳しくなっている。そ の解決策として,従来のNi基耐熱合金に対して軽量か つ耐熱温度を大幅に向上可能な次世代の構造材料とし て,SiC/SiCセラミックス複合材料(Ceramics Matrix Composites; CMC)の開発が進められている<sup>(1)-(5)</sup>。

SiC/SiC-CMCは, 高流速の水蒸気環境においては 酸化減肉が発生するため, 燃焼雰囲気の水蒸気から SiC/SiC-CMCを保護するために耐環境コーティング (Environmental Barrier Coatings, EBC) や遮熱コー ティング (Thermal Barrier Coatings, TBC) が適用さ れる。これらコーティング材は実運用環境下で様々な要 因による損傷を受けるが, 近年特に問題となっている のが,吸入した無機不純物による損傷である<sup>(6)</sup>。無機不

```
原稿受付 2020年8月28日
查読完了 2021年4月8日
```

\* 1 川崎重工業㈱
 〒673-8666 明石市川崎町1-1
 E-mail: negami\_masahiro@khi.co.jp

純物は主としてCaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>などの土壌成分 を含み、これらを総称してCMAS (Calcium-Magnesium AlminoSilicate)と呼ばれている。CMASは1200℃前後 の融点であるため、エンジン内で溶融し、高温部材の コーティング表面に付着する。付着したCMASはコー ティングと反応したり、あるいはコーティング内に浸潤 し、種々の損傷を引き起こす。近年では、各種のEBC、 TBC材料のCMASとの反応挙動やそのメカニズムの報 告が多数なされており<sup>(7)-(4)</sup>、一部のEBC、TBC材料では CMASと添加希土類元素の反応で生じたアパタイトが 効果的にCMAS侵入を抑制することなどが報告されて いる<sup>(11),(14),(15),(17)</sup>。一方で、各種の材料を横断的に評価した 例は少ない。そこで本研究では各種EBC、TBC材料の CMAS損傷挙動について調査した結果を報告する。

#### 2. 実験方法

# 2.1 コーティング試験片

試験用の基材には30 mm×20 mm×3 mmの多孔質ア ルミナの板を用いた。この基材に対して、各種EBC, TBC 材料を大気プラズマ溶射(Atmospheric Plasma Spray, APS)法により施工した。施工膜厚は約0.2 ~ 0.3 mmと した。Table 1に,今回の試験に供したコーティング試 験片の一覧を示す。また,各試験片の溶射後の断面組織 をFig.1に示す。

Table 1 APS coating samples l
-------------------------------

Symbol	Chemical Composition	Remarks		
8YSZ	8 wt.%Y2O3-ZrO2			
20YSZ	20 wt.%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>			
20YSZ-P	20 wt.%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	High porosity		
GZO	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
GZO-P	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	High porosity		
YbDS	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
YbMS	Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>			
YDS	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			

# 2.2 CMAS

本試験では2種類の組成の異なるCMAS粉末を用いた。CMAS-Aは、33CaO-9MgO-13AlO<sub>1.5</sub>-45SiO<sub>2</sub> mol%の 組成のCMASであり、この組成は実際のターボシャフト エンジンから採取された試料の組成<sup>(7)</sup>をもとにしたもの である。CMAS-Aは前述の組成の原料を秤量、混合し たのち、1500℃で溶融し、粉砕して作製した。もう1つ のCMAS材としてはAFRL-03 (Powder Technology Inc. 製)を用いた。AFRL-03は、米国空軍研究所が沿海環境 におけるエンジン吸入物を想定して設計した粉末であり、 その成分はTable 2に示す通りである<sup>(8)</sup>。

Fig. 2に各CMAS粉末のSEM像(二次電子像)を示す。 2.3 CMAS反応試験

CMAS粉末をアセトンと混合してスラリー状にした 後、コーティング試験片表面に塗布量が約40mg/cm<sup>2</sup>と なるように均一に塗布した。

CMAS塗布後の試験片は大気雰囲気の電気炉にて, 1350℃で所定の時間の熱処理を行った。昇温,降温速度 は約9℃/minとした。

#### 2.4 反応後の評価

CMAS反応試験後,樹脂埋込後切断,研磨を行い,走 査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) による観察,及びEDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) による組成分析を行った。なおSEM観察 においては反射電子像を撮影した。

#### 実験結果と考察

コーティング試験片をCMAS-Aと1350℃/50 hの熱 処理により反応させた試料の断面組織SEM像をFig.3 に, AFRL-03と1350℃/50 h反応させた試験片の断面組



Fig. 1 Cross-sectional microstructure SEM images of APS coating samples, (a) 8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (b) 20 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (c) 20 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (high porosity), (d) Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (e) Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (high porosity), (f) Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (g) Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, (h) Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Table 2 Composition of AFRL-03 CMAS

Mineral	Chemical Composition	Amount [wt.%] 34		
Quartz	SiO <sub>2</sub>			
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	30		
Aplite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	17		
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14		
Salt NaCl		5		

織SEM像をFig. 4に示す。なお、CMAS-Aと反応させた YDS試験片,及びAFRL-03と反応させた20YSZ,GZO, YDS試験片においては皮膜の一部に剥離が生じたが、 Fig. 3, Fig. 4では未剥離部の断面組織を示している。ま た,未剥離の試験片に関しては試験片中心付近の断面組 織を評価した。以下では、材料種毎の反応の様相につい て述べる。

# 3.1 イットリア安定化ジルコニア

8YSZ, 20YSZ, 20YSZ-Pの試験片においては, 下記の ような変質が確認された。

8YSZでは、CMAS-A/AFRL-03のどちらのCMASと の反応後においても、皮膜全域が緻密化したほか、表層 部に膨れ上がるような気孔が見られた。また、基材に垂



Fig. 2 SEM images of CMAS powders, (a) CMAS-A (33CaO-9MgO-13AlO<sub>15</sub>-45SiO<sub>2</sub> mol%), (b) AFRL-03



Fig. 3 Cross-sectional microstructure SEM images of APS coating samples reacted with CMAS-A (33CaO-9MgO-13AlO<sub>1.5</sub>-45SiO<sub>2</sub>) at 1350°C for 50 h, (a) 8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (b) 20 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (c) 20 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (high porosity), (d) Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (e) Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (high porosity), (f) Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (g) Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, (h) Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

直な方向のクラックも発生していた。20YSZ, 20YSZ-P では、CMAS-A/AFRL-03のどちらのCMASとの反応 後においても、皮膜全体に粗大な気孔が発生してお り、またその程度は20YSZのほうが著しい。Fig. 5 (a) は20YSZP/CMAS-A試験片の膜厚中央付近の拡大SEM 像(反射電子像)であり、図中に示した点の元素分析の 結果はTable 3に示している。EDXでの元素分析結果よ り、反射電子像で暗く見える領域(①)はCMAS相,明 るく見える領域(②)はZrO<sub>2</sub>相であると判断する。こ のような角のないZrO<sub>2</sub>粒とその隙間に存在するCMAS 相という組織は皮膜全体にわたって存在しており、アパ タイトなどの他の結晶性反応物が生成している様子は膜 のいずれの箇所でも確認されなかった。また、20YSZ/ CMAS-A、20YSZ-P/AFRL-03、20YSZ-P/AFRL-03でも同 様の組織が観察された。

まず,20YSZ,20YSZ-Pに生じた粗大な気孔の発生原 因について考察する。過去の研究において、イットリア 安定化ジルコニア多孔体に侵入したCMASは比較的径 の大きい気孔には充填しにくいことが実験的に示されて いる<sup>100</sup>。したがって、CMAS侵入後も一定量の気孔が未 充填で残る可能性がある。また、Fig. 5 (a) に示す通り CMASはほとんどのZrO<sub>2</sub>粒の間に入り込んでおり、試 験温度下では皮膜全体が軟化,あるいは半溶融のような 状態となっていた可能性がある。このような状態の皮膜 内で,残留気孔が表面エネルギーを下げるために合体し ていった結果,このような粗大な気孔が形成されたので はないかと考えている。

次に、 $Y_2O_3$ 安定化剤の添加量の影響について検討 する。8 wt.% $Y_2O_3$ -Zr $O_2$  (8YSZ) と20 wt.% $Y_2O_3$ -Zr $O_2$ (20YSZ, 20YSZ-P) と比較すると、8YSZでは皮膜表 層付近でのみポーラス化が進展しているが、20YSZ, 20YSZ-Pではともに皮膜全域にわたってポーラス化が生 じている。また、CMAS相が皮膜全体にわたって存在 しており、Zr $O_2$ がCMAS内に析出したような構造となっ ているなど、変質の程度が激しい。

 $ZrO_2$ への $Y_2O_3$ 安定化剤の添加量について、Krauseら は48wt.% $Y_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>が高いCMAS耐性を持つことを示し ており、その要因として $Ca_2Y_8$ (SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>アパタイト形成 によるCMAS侵入阻止効果を挙げている<sup>III</sup>。一方Costa らは8wt.% $Y_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>と12wt.% $Y_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>のCMAS耐性 を評価し、12wt.% $Y_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>のほうがCMAS侵入深さ が大きかったと報告し、その原因として、安定化剤によ る酸素空孔の増加を挙げている<sup>III</sup>。

以上の先行研究の結果を踏まえると、今回の試験で評



 $\begin{array}{l} \mbox{Fig. 4} & \mbox{Cross-sectional microstructure SEM images of APS coating samples reacted with AFRL-03 CMAS at 1350 \mbox{C} for 50 h \\ & (a) \mbox{8} wt.\% Y_2 O_3 \mbox{-} Zr O_2, (b) \mbox{20} wt.\% Y_2 O_3 \mbox{-} Zr O_2 \mbox{ (high porosity), (d) } Gd_2 Zr_2 O_7, (e) \mbox{G}d_2 Zr_2 O_7 \mbox{ (high porosity), (f) } Yb_2 Si_2 O_7, (g) \mbox{Y}b_2 Si_2 O_7 \mbox{(m) } Yb_2 Si_2 O_7 \mbox$ 



Fig. 5 Higher magnification cross-sectional microstructure SEM images of APS coating samples reacted with CMAS-A at 1350°C for 50 h, (a) 20YSZ-P sample (Fig. 3 (c) 5-a), (b) YbMS sample (Fig. 3 (g) 5-b), (c) YDS samples (Fig. 3 (h) 5-c)

価した20wt.%程度のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加はアパタイト形成には 不十分であり、CMAS侵入抑制効果がないと推定され る。さらに安定化材の増加はCMAS拡散を促進し、より 急速なCMAS侵入を生じさせたと考えられる。

## 3.2 ガドリニウムジルコネート (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Fig. 3 (d), Fig. 4 (d) に示す通り, GZO試験片では CMASの侵入による緻密化、変質は初期の表面位置か ら140~180µmで止まっている。また, Fig. 3 (e), Fig. 4 (e) に示す通り, 高気孔率のGZO-P試験片では, 90~ 120µmと、より侵入深さは小さい。一般的なTBC材料 である8wt.%Y2O3-ZrO2では気孔率が低いほうがCMAS 侵入に対する耐性が高いと報告されている<sup>13</sup>が、異な る結果となった。この原因は、アパタイトの形成挙動 との関連が推測される。Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>はCMASとの反応に よりCa<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>アパタイトを形成し、この緻密質 のアパタイトによりCMAS侵入に対し高い耐性を持つ とされている<sup>14</sup>。気孔率の高いGZO-Pの試験片において は、CMASがより容易に皮膜内に侵入すると考えられる が、これにより急速にアパタイトを形成することにより、 CMAS侵入がかえって抑えられたのではないかと推測 される。

また、Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対するCMAS侵入性は、CMAS組 成のCa/Si比の影響を受けるとの報告がある。Dengらは、 本試験のCMAS-Aと同じ組成のCMAS材と、CaOを減 らしたCMAS材のGd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対するCMAS侵入性を比 較し、CaOを減らしたCMAS材のほうが侵入性が高いこ とを示している<sup>(15)</sup>。一方、今回の試験においてCMAS-A のCa/Siモル比は0.74に対し、AFRL-03のCa/Siモル比は 0.41であるが、侵入深さは小さくなっている。この差異 の原因であるが、この原因は、両者の融点の差に起因 すると推定される。すなわち、CMAS-Aの融点1240℃<sup>(14)</sup> に対し、AFRL-03の融点は1140℃<sup>(16)</sup>と低く、試験温度の 1350℃ではAFRL-03のほうがより粘度が低く容易に皮 膜気孔内に侵入することができ積極的にアパタイトを形 成したことにより、CMAS侵入が抑えられた可能性があ る。

Sample	Region	Са	Mg	AI	Si	Υ	Yb	Zr	Estimated phase
20YSZ-P	1	19	4	33	22	5	-	17	CMAS glass
	2	÷	-	28	5	16	-	52	ZrO <sub>2</sub>
YbMS	3	17	20	-	28	-	34	-	CMAS glass
	4	15	-	-	36	-	49	-	Yb-Ca-Si apatite
	5		-	-	9	-	91	-	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	-	-	-	28	-	72	-	Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
YDS	$\bigcirc$	6	3	25	50	16	-	-	CMAS glass
	8	8	3	11	39	39	α.	-	Y-Ca-Si apatite
	9	1	-	10	50	39	-	-	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

Table 3 Elemental composition analyzed by EDX (at.%), Region number corresponding to the number in Fig. 5

%EDX quantitative analysis values are corrected to that sum of all cations concentration should be 100 at.%.

3.3 希土類シリケート (Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) YbDS, YbMS, YDSの 3 種のサンプルのCMAS-Aと の50hr反応試験後の断面について, SEM-EDXによるSi, Caのマッピングを行った結果をFig. 6に示す。YbDSは 皮膜とアルミナ基材の界面にCaが濃化しており, 界面 部までCMASが浸透したと考えられる。一方, Caの侵 入深さから判断するとYDSのCMAS反応層厚さは約90 μmである。さらにYbMSの反応層厚さは約20μmであ り, 今回試験した試験片の中ではYbMSが最もCMASの 侵入深さが小さかった。

Turcerらは、焼結Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のCMAS侵入挙動 を評価し、Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>はY<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とは異なり、CMASとの 反応によるアパタイトをほとんど形成せず、CMASが Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>粒界を通して拡散すること、またCMASが侵入 したYb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>には膨張が生じ、'blister' 亀裂を生じる ことを示している<sup>107</sup>。今回の実験では 'blister' は確認 されなかったが、YbDS/CMAS-Aの試験片は試験後に 大きく湾曲しており、(Fig. 7)皮膜の膨張による圧縮応 力の発生によるものと推測できる。

YbMS, YDSの表面付近の拡大像をFig. 5 (b), (c) に,図中の各点のEDX元素分析結果をTable 3に示 す。元素分析の結果から、いずれの試験片においても Ca<sub>2</sub>RE<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(RE = Yb, Y)アパタイトが形成され ていると考えられる。一方でその様相は異なり、YbMS では皮膜表面に沿ってアパタイトが形成し、その上部に CMASが残っているのに対し、YDSではアパタイト粒 子がCMAS中に分散した様な構造となっている。これ は、モノシリケートであるYbMSのほうがCMASとの反 応でアパタイト形成した際に残留するSiが少ないためと 考えられる。形成したアパタイトのこのような形態の違 いが、CMASの侵入深さの違いの要因と考えられる。



Fig. 7 A Photograph of YbDS samples reacted with CMAS A



Fig. 6 EDX mapping results of Silicate coating samples reacted with CMAS-A (33CaO-9MgO-13AlO<sub>15</sub>-45SiO<sub>2</sub>) at 1350°C for 50 h.

## 4. まとめ

今回の実験結果から、CMASの侵入深さという観点 で各種EBC, TBC材料の耐CMAS性を評価した場合,耐 CMAS性が高いものから順に,

- 1 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>
- ② Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- ③ Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>
- (4) 20 wt.% $Y_2O_3$ -Zr $O_2$

という序列付けになると考えられる。①,②のグループ の材料ではアパタイト等の結晶性反応物の生成により CMASの侵入が抑えられていることが確認された。一方 で③,④のグループの材料では結晶性反応物がまったく 生成しないか,あるいはCMAS侵入を防ぐことができる だけの十分な量かつ連続的な結晶性反応物層が形成しな いために,皮膜内部までCMASが浸透する挙動が見られ た。

また、CMASの組成が皮膜への侵入挙動に与える影響 については複雑であり、アパタイト形成の有無によって も異なる挙動を示すと考えられる。本報ではその現象の 一部を考察するにとどめた。実際のCMASの組成につい てはある程度の変動が予想され、この影響については個 別の皮膜材料に対してより詳細に検討する必要があると 考えられる。

なお、今回は侵入性という観点からのみ耐CMAS性 を評価したが、CMAS侵入がEBC、TBCに与える損傷の 程度はCMASの侵入深さだけに依存するとは考え難く、 CMAS侵入が熱サイクルによる剥離特性にどのような 影響を与えるかを評価することが、今後の課題である。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産 業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られ たものであり、ここに記すとともに、謝意を表する。

## 参考文献

- (1)若井史博,水野賢一,吉田克己,北岡諭,エンジニアリング セラミックスの研究開発動向と将来展望,セラミックス, Vol. 51 (2016) pp. 826-829.
- (2) 井頭賢一郎, 松原剛, 今村亮, セラミック複合材料による 高温部部品の研究(2) 燃焼器ライナの試作研究, 日本ガ スタービン学会誌, Vol. 30 (2002) pp. 156-159.
- (3) 佐藤光彦,中山裕敏,関川貴洋,井頭賢一郎,中村武志, SiC/SiC複合材料の高効率ジェネレーターの展開に向け て,材料, Vol. 57, (2008) pp. 959-964.
- (4) 井頭賢一郎,西尾光司,日野春樹,岡崎章三,繊維/マト リックス界面にCVD-SiC層を有するSi-Ti-C-O繊維/SiC 複合材料の製作と強度特性,日本金属学会誌, Vol. 62, (1998), pp. 766-773.
- (5) 井頭賢一郎, 西尾光司, 日野春樹, 岡崎章三, Si-Ti-C-O Fiber/SiC複合材料の高温強度の耐久性とその劣化機構, 日本金属学会誌, Vol. 60, (1996), pp. 1229-1235.

- (6) Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Vidal-Sétif, M., Jonson, C. A., Environmental degrad ation of thermal barrier coatings by molten deposits, MRS Bulletin, Vol. 37 (2012), pp. 932-941.
- (7) Borom, P. M., Jonson, C. A., Peluso, L. A., Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coating, Surface and Coatings Technology, Vol. 86-87 (1996), pp. 116-126.
- (8) Leonov, B. S., Wu, Y., Limbach, C. M., Characterization of Mineral Aerosol Dusts by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, AIAA Aviation Meeting, (2019), pp. 2019-3247.
- (9) Shan, X., Zou, Z., Gu, L., Yang, L., Guo, F., Zhao, X., Xiao, P., Buckling failure in air-plasma splayed thermal barrier coatings induced by molten silicate attack, Scripta Materialia, Vol. 113 (2016), pp. 71-74.
- (10) Shan, X., Luo, L., Chen, W., Zou, Z., Gu, F., He, L., Zhang, A., Zhao, X., Xiao, P., Pore filling behavior of YSZ under CMAS attack: Implications for designing corrosion - resistant thermal barrier coatings, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 101 (2018), pp. 5756-5770.
- (11) Krause, A. K., Garces, H. F. Herrmann, C. E., Padture, N. P., Resistance of 2ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> top coat in thermal/ environmental barrier coatings to calcia-magneciaaluminosilicate attack at 1500 °C , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 100 (2017), pp. 3175-3187.
- (12) Costa, G. C. C., Zhu, D., Kulis, M. J., Acosta, W. A., Ghoshal, A., Reactivity between rare-earth oxides based thermal barrier coatings and a silicate melt, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 101 (2018), pp. 3674-3693.
- (13) 林勇貴, Lokachari, S., 山岸郷志, 岡崎正和, 深沼博隆, 大 気プラズマ溶射遮熱コーティングのCMAS損傷発達挙動 に及ぼすトップコート溶射条件の影響, 材料, Vol. 66, No. 2, (2017), pp. 80-85.
- (14) Kramer, S., Yang, J., Levi, C. G., Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadlinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91 (2008), pp. 576-583.
- (15) Deng, W., Fergus, J. W., Effect of CMAS Composition on Hot Corrosion Behavior of Gadlinium Zirconate Thermal Barrier Coating Materials, J. Electrochem. Soc., Vol. 164 (2017), pp. C526-531.
- (16) Ghoshal, A., Walock, M. J., Murugan, M., Mock, C., Bravo, L., Pepi, M., Governing Parameters Influencing CMAS Adhesion and Infiltration into Environmental / Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines, Proceedings of ASME Turbo Expo 2019, GT2019-92000.
- (17) Turcer, L. R., Krause, A. R., Garces, H. F., Zhang, L., Padture, N. P., Environmental barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calciamagnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, β -Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and β-Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 38 (2018), pp. 3914-3924.