高真空溶射技術－溶射／蒸着ハイブリッドプロセス

High Vacuum Thermal Spray Technology – Hybrid Process of Thermal Spray and Vapor Deposition

和田 哲義*

Tetsuyoshi WADA

Key Words: Thermal Spray, LPPS, PVD, CVD, Columnar Structure

1. はじめに

金属の表面処理法には目的に応じて種々の方法が利用されているが、近年、環境問題と高機能化の観点からドライプロセスが注目されており、実際に広く工業界で実用化されている。このドライプロセスの代表的なものが、溶射と蒸着である。溶射は、主として耐熱・耐摩耗・耐腐食目的に大型部材への厚膜・高速被覆が可能な方法として、航空機、産業用ガスタービン、製鉄、自動車などの分野で活用されており、蒸着は、主として薄膜の機能膜（光・電気／電子・機械的性質・装飾）被覆が可能な方法として、光学機器、電気／電子デバイス、工具、機械などの分野に応用されている。しかし、近年、生産性向上や機能性向上あるいはその両者の観点から、それぞれの表面処理法の高度化、多様化および複合化が進んでいる。本報では、新しい減圧溶射技術である高真空溶射技術を主体に、このような新しい表面処理技術の開発の現状、特に溶射と蒸着を複合化した新技術について解説する。

2. 溶射および蒸着技術

2.1 溶射

溶射は、1910年代初めにスイスのM.U.Schoopの発明した溶湯式溶射法が起源とされ、ほぼ同時に金属線を高温炎で溶融するガス溶線式溶射法も開発され、さらに1914年にはアーク溶射法が開発されている。1952年にはアメリカで爆発溶射法が開発され、1950年代後半にはプラズマ溶射がさらに、1973年に減圧プラズマ溶射法が開発され、航空機エンジン部品のような高い信頼性が要求される製品にも、溶射法が広く採用されるようになった。また、1980年代には高速フラーム溶射法が開発され、溶射の適用分野はさらに大きな広がりを見せている¹⁾。

溶射は、燃焼または電気エネルギーを利用して溶射材料

を加熱し、溶融または半溶融状態の粒子を基材表面に吹付けて皮膜を形成する方法であり、主として、耐熱性、耐摩耗性あるいは耐食性の改善を目的として広く利用されている。溶射の利点は、皮膜の形成速度が速く生産性が高いこと、金属、セラミックスなど広範な種類の溶射材料が利用できること、基材の種類や寸法に対する制限が少なく、大形製品への施工も可能であることなどである。一方、皮膜中に気孔や酸化物が残るなど皮膜性能面での課題もある。

2.2 蒸着

蒸着技術は、CVD（Chemical Vapor Deposition：化学的蒸着）とPVD（Physical Vapor Deposition：物理的蒸着）に大別される。CVDは原料が気体であり、これらを熱やプラズマで化学反応させ、その反応生成物を堆積被覆する方法であり、PVDは原料の固体材料を加熱やスパッタリングなどの物理的手段で蒸気にし、これを基材上に凝縮被覆する方法である。

CVDは、1880年に熱分解によるカーボン薄膜の形成に利用されたことが始まりであり、1890年にはNi薄膜の製作にCVD法が使用された。1969年に低温プロセスであるプラズマCVD法によるシリコン薄膜が作成され、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、酸化シリコン薄膜の開発へと展開され、今日、半導体産業分野を中心に広く利用されている²⁾。また、熱CVDによるTiN薄膜など機械・工具の分野においても広く活用されている。CVDの利点は密着力が高く、ガス原料であるため複雑形状部材や内面への付きまわりが良いことであるが、熱CVDのように反応のために処理温度が高温になり、基材の変形や変質などで精密部材への適用が困難であるという問題点がある。

PVDは大別すると、真空蒸着、スパッタリングおよびイオンプレーティングに分類される。

真空蒸着法は、1857年に研究が開始されたが、大きく普

* スルザーメテコジャパン株式会社（〒179-0084 東京都練馬区氷川台3丁目4番2号） Sulzer Metco (Japan) Ltd. (4-2 Hikawadai, 3-Chome, Nerima-ku, Tokyo 179-0084 Japan)

及したのは 1930 年代に開発された油拡散ポンプにより、容易に高真空が得られるようになってからであり、主に電子、光学素子用の薄膜形成を中心として発展してきた。1969 年には、超高真空技術を用いる分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 法が開発され、化合物半導体や人工超格子などの分野で活用されている²⁾。

スパッタリング現象は、1852 年に発見され、1877 年に薄膜の作成に応用されたが、工業的技術としてのスパッタリング法は、1964 年に集積回路の Ta 薄膜の形成に使用されたのが始まりであり、1966 年に RF (Radio Frequency; 高周波) スパッタリング法が開発されて絶縁物の薄膜形成が可能となった。さらに 1974 年には、高速・低温スパッタが可能となるプレーナマグネトロンカソードが発明された。この発明を機にスパッタ技術は大きく発展、普及して現在に至っている²⁾。

真空蒸着とプラズマが融合したイオンプレーティング法の原型は、1963 年に開発され、さらに 1972 年に、プラズマ化学反応を利用する活性化イオンプレーティング法 (ARE 法: Activated Reactive Evaporation) が開発され、多種の化合物の合成被覆が可能となった。さらに ARE 法を改良したアーク放電型イオンプレーティング法は、多様な硬質皮膜の形成や高速成膜が可能であり、耐摩耗性皮膜形成のための量産化技術として広く活用されている²⁾。

PVD 法の利点は、処理温度が 500℃ 以下であり、高速度鋼などの基材に対して焼戻し温度以下の基材温度でコーティングできる点が挙げられる。欠点としては、原理的に内面への皮膜のつきまわりが悪いことである。PVD 法で作製した化合物薄膜においては、非化学量論性が現れやすく、例えば TiC_x 皮膜では x の値が 2 近くまで大きくなるケースもあり、化学量論組成の TiC 膜に比べて非常に大きな硬度をもたせることができる。PVD 法は、新しい材料機能の実現を目指して新たな研究開発が重ねられており、最近では、イオンの持つ活性と運動制御性の良さを生かしたイオンビーム蒸着、イオン注入およびイオン注入と真空蒸着やスパッタリングを同時または交互に行うダイナミックミキシング法なども行われている。

2.3 溶射と蒸着技術の比較

溶射と蒸着プロセスの比較を表 1 に示す。

PVD が真空を必要とする主な理由は以下の通りである。

- ① 平均自由行程を長くして、基材に到達するまでの他の粒子との衝突を避ける。
- ② 残留ガスの入射頻度を減らし皮膜純度を高める。
- ③ 残留ガスとしての酸素や水蒸気の量を減らし、皮膜や基板の酸化を防止する。

ここで、平均自由行程 (mean free path) とは、気体中の分子が衝突と衝突との間に飛ぶ距離の平均値をいい、真空プロセスにおいて重要な値である。気体は多数の分子の集

表 1 溶射および蒸着 (CVD, PVD) プロセスの比較

プロセス	原料状態	プロセス圧	輸送状態	皮膜形成
溶射	固体	大気、低真空	液体 (溶融、半溶融粒子)	溶融粒子が凝固堆積
CVD	液体、気体 (蒸気)	大気、低真空	気体 (原子、分子)	原子・分子単位で堆積、反応性被覆
PVD	固体	高真空	原子、分子、プラズマ (原子、イオン)	原子・分子単位で堆積、反応性被覆

まりで、それぞれが自由に飛び回っており、分子どうしは衝突すると、それぞれが方向と速度を変え、また次の分子と衝突するといったことを繰り返している。

平均自由行程 λ [m]、圧力 P [Pa]、温度 T [K] および分子の直径 D [m] とすると、

$$\lambda = 3.11 \times 10^{-24} T / P D^2$$

と表され³⁾、25℃ の空気の場合、1 Pa で 7 mm、 10^{-2} Pa で 70 cm、 10^{-4} Pa で 70 m 程度となり、通常、真空蒸着は蒸発源から基材にいたるまでの衝突を出来るだけ避けるため、 10^{-4} Pa 以下の高真空領域で実施される。また、分子の飛行速度は Maxwell 分布に従って温度によって変わり、気体分子の質量を M 、Boltzmann 定数を k とすると、絶対温度 T において、気体の平均熱速度 $\langle v \rangle$ は次式で表される³⁾。

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi M}}$$

すなわち、分子の種類によって異なるが、室温でも 500 ~ 1500 m/s 程度の高速度で飛び回っている。

PVD は、真空にすることで、高速・高エネルギーの被覆材料粒子をそのまま基板まで輸送し、高純度・高密着性の皮膜を生成するプロセスであり、さらに、プラズマによるイオンなどの高活性種を利用する反応性コーティングにより、高機能性皮膜を合成している。しかし、皮膜堆積単位は原子・分子レベルであり、しかも真空中でその輸送密度は低いと製膜速度は遅く、電子、光学分野の機能性薄膜分野には適しているが、厚膜が必要とされる分野においては、その非平衡性による内部応力の増大 (硬質膜などでは利点にもなるが) なども含め課題がある。最近では、イオンプレーティングによる耐摩耗性部材への応用など、厚膜の分野での実績も増加しており、他の表面改質技術との複合化による高性能化などの試みも進みつつあるが^{4,5)}、更なる生産性の向上が望まれている。

従来の CVD においては、輸送原料は気体であり堆積単位としては PVD と同じく原子・分子単位であるが、大気圧プロセスではその密度は高く、高密着性の平衡膜を高速で被覆可能であり、気体の流れは PVD の分子流とは異なり粘性流なので、基材へのつきまわりも良好である。ただし、高温プロセスであることが最大の課題であり、これを解消すべく開発されたのが、プラズマ CVD などの低真空・

低温プロセスであるが、これらのプロセスはPVDに近くPVDと同様の課題がある。

これらの蒸着技術に対して、溶射は、一般的には大気中で実施され、皮膜性能・純度などの面で課題はあるが、輸送・堆積粒子は、液体・固体の粒子であり、その飛行速度や活性（反応性）には劣るものの、蒸着に比べればその堆積単位は格段に大きく、大物部材へのコーティングも容易な、高速で厚膜が得られる生産性の高いプロセスであり、幅広い工業分野で実用化されている。しかし、最近の応用ニーズは高度化してきており、さらなる、高性能化・高生産性が要求され、特に機能性皮膜への応用ニーズが高くなっている。これらのニーズにたいし、HVOF、コールドスプレーあるいは反応性溶射などの分野で種々の試みが成されているが、最近では、溶射と蒸着を複合化した新しい試みも増えている。

3. 溶射/蒸着ハイブリッドプロセス

第2章で溶射と蒸着技術の概要について述べたが、最近、表面処理分野においては、各種のプロセスを複合化して、更なる高度化を目指す試みが増大しており、その中に、溶射と蒸着の複合化もある。主として、蒸着技術の生産性向上（製膜速度向上）、溶射技術の機能性向上を狙い、溶射側および蒸着側両サイドからのアプローチがあるが、本章では溶射側からのアプローチを主体に、溶射と蒸着のハイブリッド技術の概要について述べる。

3.1 高真空溶射技術

プラズマ溶射は、1950年代後半に開発された溶射技術であるが、殆んどあらゆる材料の溶射を可能にする画期的な溶射法として注目され、航空機産業分野への適用を皮切りに産業用ガスタービン、自動車部品さらに半導体デバイスおよびフラットパネルディスプレイ製造装置など、その後の溶射技術の適用拡大に大きく寄与している。

減圧プラズマ溶射（Low Pressure Plasma Spray；以下LPPSとする）は、主としてAr雰囲気下の減圧下（5-20 kPa）でプラズマ溶射を行うものであり、酸化のない、緻密で高い密着性を有する皮膜を提供する方法として、ガスタービンの耐熱コーティングや人工関節などのインプラント分野などでこれまで多く用いられている方法である。この方法は、1973年に皮膜の清浄化、緻密化、高密着化の観点から開発されたものであり、溶射皮膜の高信頼化の点で大きな貢献をしている。しかし、このプロセスは飛行粒子の速度向上、さらに溶射領域の拡大、熱負荷低減にも効果があり、これらの観点も含め、このLPPSをさらに発展させ、より低い圧力下（0.1-0.5 kPa）で高性能皮膜をコーティングする手法が開発されており、高性能皮膜を大面積に、均一に、より薄膜レベルまで制御可能な溶射プロセスとなっている⁹。以下本技術をLPPS-TF（TF; Thin Film）とする。

図1 LPPS-TF装置の外観

図2 各種溶射、蒸着プロセスの運転圧力と処理時間

LPPS-TF装置の外観を図1に、その運転圧力を他の方法と比較（含処理時間）したものを図2に示すが、溶射と蒸着の中間的な圧力であり、コーティング膜厚も通常5-200 μm程度で、溶射とPVD膜の中間的な位置付けとなっており、PVDやCVD相当の薄膜をより高速で製膜することが期待されている。

LPPS-TFにおいては、DCアーク放電プラズマガンが用いられており、このプラズマジェットは、図3に示すように、減圧下では膨張して大きくなるが、LPPS-TFの領域になると、その大きさは、直径200-400mm、長さ2.5mのレベルになり、同時にプラズマジェットのスピードも上がる⁹。

通常のLPPSに比べ熱流速密度が小さくなり、より大面積への均一コーティングが可能になり、膜厚もより薄膜レベルまで制御可能となる。従来の溶射がいわゆるスプレーガンで、ガン若しくは基材を動かして、大面積被覆、均一化、基材への熱負荷低減を図っているのに対し、このプロセスは、溶射プルーム（溶射粒子流れ）を拡大することで大面積化、均一化を図っており、PVDのイメージに近くなって

図3 減圧下でのプラズマジェット形状の比較
(上から、大気プラズマ、LPPS および LPPS-TF)

図4 減圧プラズマ溶射プロセスにおける溶射粒子の温度と速度分布の計測結果 (A: 粒子速度、B: 粒子温度)

いる。

このプロセスにおいて実際に溶射している時の溶射プルーム中の飛行粒子の速度と温度の半径方向の分布を計測 (DPV-2000, TECNAR) した結果を図4に示す。図4は、Ar;50 SLPM, He; 110SLPM, 電流; 1500A でYSZ (Yttria Stabilized Zirconia; イットリア部分安定化ジルコニア) を溶射した例であり、運転圧力を変えて粒子温度と速度の半径方向の分布を測定している。測定位置は10kPa (100mbar) の時にガンから軸方向300mm, 0.15kPa (1.5mbar) の時

図5 LPPS-TFにおける溶射条件 (左: スプラット状組織) と蒸着条件 (右: 柱状晶状組織) における皮膜組織の比較

図6 EB-PVDによるYSZ皮膜とLPPS-TFによるYSZ皮膜の断面ミクロ組織の比較 (左: EB-PVD、右: LPPS-TF)

軸方向450mmの位置である。通常の減圧プラズマ条件 (100mbar) の時に比べ、LPPS-TF条件 (1.5mbar) では溶射プルームが広がっており、プルーム内の粒子温度および速度分布は共に半径方向に広がると共に、平滑な分布となっており、大面積への均一なコーティングが可能になることが分かる。

LPPS-TFプロセスは、DCアークプラズマガンを熱源としているが、溶射材料粉末の粒度や溶射条件を調整することで、材料を完全に熔融気化させて蒸気にすることも可能である。さらに、CVDプロセスのような反応前駆体となる液体や懸濁液を原料にすることも可能であり、図5に示すように、目的とする皮膜性能・構成に応じて、輸送状態を変化させ、溶射条件によるスプラット組織や蒸着条件による柱状晶組織にすることも可能である。

図6は、この方法によって製膜されたTBC (Thermal Barrier Coating; 熱遮蔽コーティング) 用のYSZ皮膜であり、蒸着条件の選定によって溶射皮膜の組織は、EB-PVD (Electron Beam PVD; 電子ビーム蒸着) と同様の柱状晶組織を見せている⁶⁾。勿論他の条件では通常の溶射皮膜組織にすることも可能であり、同じYSZ皮膜を異なる条件で溶射した場合の皮膜の組織を図7に示すが、緻密な皮膜、柱状晶皮膜およびその中間的な皮膜を作り分けることが出来る⁶⁾。

LPPS-TFのこのような特徴は、各種機能膜の生成に応用可能であり、例えば、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) などでは、モジュール化のために電極膜や電解質膜などから構成される複雑な多層膜構造のセルが必要になるが、各皮

図7 LPPS - TF における各種溶射条件による YSZ 皮膜の断面マイクロ組織 (a: 緻密、b: 中間、c: 柱状晶)

図8 SOFC セル構成と各皮膜層の断面マイクロ組織

膜層はそれぞれ異なった性質が要求され、それに応じた皮膜組織をとる必要がある。図8は、SOFC への応用例であり、セルの多層膜構造と各皮膜層の断面マイクロ組織を示す⁶⁾。LPPS-TF はこれらの各種皮膜層を一つのプロセスでカバーすることが出来、各種機能膜への応用が期待される。

LPPS-TF は、通常の LPPS に比べ、より低圧で運転するため、真空系の容量が大きくなるという課題はあるが、溶射と蒸着の両機能を有しており、溶射と蒸着の中間的な技術と位置付けることができ、大面積・高速製膜が可能な高性能・高機能膜開発という観点からも注目されるコーティング法である。

3.2 ハイブリッド溶射

LPPS - TF は DC アーク放電プラズマを利用しているのに対して、RF 放電プラズマを利用したハイブリッドプロセスも開発されている。RF 放電プラズマは、石英管などの絶縁材料でできた水冷トーチの外部に誘導コイルを設置し、トーチ内に導入されたプラズマガスを誘導加熱によりプラズマ化する誘導結合型プラズマであり、無電極放電の一種である。RF 放電プラズマはシステムの複雑さもあり、工業化は遅れているが、無電極放電であるため、反応性のガスが利用でき、プラズマ滞留時間も長いので、プラズマの持つ化学的特徴（イオン、ラジカル、原子の存在）を利用した反応性プラズマ溶射技術の開発が進められている⁸⁻¹⁰⁾。しかし、RF 放電プラズマは、流速が低く安定性に欠けるという問題点があり、これを解消すべく開発されたものが、DC プラズマと RF プラズマを重畳させたハイブリッドプラズマ（HYPS：Hybrid Plasma Spraying）溶射である。DC プラズマで溶射材料が加熱、加速され、HF プラズマで再加熱、溶融される形になり、RF プラズマに比べて高速にすること

図9 ツインハイブリッドスプレーシステムの概要

ができるため、気孔等の欠陥のより少ない緻密な皮膜を作製することができ、密着強さの向上も期待できる¹¹⁾。

このハイブリッドプラズマを利用して、溶射と蒸着機能を複合化させたプロセスが開発されている。すなわち、熱プラズマに投入する粉末材料の径を数 μm 以下と小さくし、粉末をプラズマ中で完全に蒸発させ、高温蒸気として基材上で反応・蒸着させる熱プラズマ PVD 法（TP-PVD；Thermal Plasma PVD）あるいは熱プラズマ CVD 法（TP-CVD；Thermal Plasma CVD）と呼ばれるコーティング技術があり、高速で PVD 皮膜と同様の柱状晶皮膜の形成が可能とされている¹²⁻¹⁴⁾。プラズマを利用した効果的な原料供給と、プラズマ／基材間に存在する大きな温度勾配（100K/mm）の境界層でのガス凝縮過程によりクラスターが生成され、これを利用した高速製膜が可能なが特徴といわれている。

図9¹⁵⁾は、DC-RF ハイブリッド型プラズマトーチを2個組み合わせたツインハイブリッドシステムであり、水冷式回転基板ホルダーにより、基板は個々のトーチに交互にさらされ製膜される。

このシステムを用い、主として次世代熱遮蔽コーティング（TBC）などを対象に、一方のトーチを溶射として他のトーチを熱プラズマ PVD/CVD とすることで、スプラットと柱状晶が複合した組織を有する新たなコーティング法の開発などが進められている。また、それぞれのトーチに異なった材料を組合せることにより、複合皮膜の生成にも応用可能であり、図10にその一例を示す¹⁵⁾。図10は、溶射用粉末に YSZ を、PVD 用粉末に Al_2O_3 を用いて製膜した複合組織皮膜である。

これらの手法はもはや単純な溶射とは言えず、反応チャンバーも必要になるなど設備的には PVD に近く、生産性や経済性の課題もあるが、プラズマの持つ物理的・化学的特徴を活かした手法であり、高性能皮膜生成、高機能性の付与の観点から注目される。

図 11 ツインハイブリッドシステムによって生成された YSZ-Al₂O₃ 複合組織

3.3 高速PVD

これまでに述べたハイブリッドプロセスは溶射側から出発し、熱プラズマを熱源として蒸気を作成し、蒸着機能を生み出している。これに対して、蒸着から出発し、溶射の要素を取り入れて、高速製膜を可能にするアプローチもある。その一つとして、スパッタリング法における輸送蒸気（皮膜前駆体となる原子、分子）を強制ガス流とすることで高速製膜を可能とする方法があり、HS-PVD (High Speed PVD) と呼ばれている¹⁶⁾。運転圧力は 1 kPa 程度と言われており、3.1 で述べた LPPS-TF の領域に近く、圧力が高くなることで、輸送蒸気の密度が上がり、高速製膜を可能にしているが、基板へのバイアス電圧印加による加速も可能と言われており、溶射と蒸着の間というより、基本的には蒸着に近い技術である。このプロセスによるガスタービン翼への MCrAlY および YSZ (TBC) コーティングの開発が進められている。本法は基本的にはスパッタリング法であり、複合ターゲットを用いることなどで皮膜組成の変更・制御が容易であり、各成分の蒸気圧の影響を受ける EB-PVD に比較して、原料組成の自由度が大であり、この特徴を活かした次世代 TBC コーティングの開発が進められている。また、図 11 に示すようなフィルム冷却翼対しても、その PVD としての特徴を活かし、高速製膜でありながら冷却孔を塞ぐことは勿論、冷却空気流れの方向を変えることなくコーティング可能であり、コーティング後の冷却孔の再加工は不要といわれている。

4. おわりに

以上、溶射と蒸着技術の比較ならびに高真空溶射技術を主体に、溶射と蒸着のハイブリッド技術の概要について述べた。溶射と蒸着は、それぞれ、原料、輸送粒子の形態、輸送方法、環境、製膜メカニズムが異なっている。液体の粒子を基材上で凝固させて堆積させる溶射は、生産性に優れており、主として大型部材、高速製膜・厚膜分野に適している。これに対して、気体やプラズマ（原子・分子・イオン）を高速で輸送し基材上に堆積させる蒸着技術は、皮

図 11 フィルム冷却翼の概観

膜性能・純度の面で優れており、主として、光学あるいは電子機能膜など構造敏感な機能性薄膜分野に適している。しかし、それぞれの技術は、プラズマや真空技術を駆使して、さらに高性能化を図っており、溶射は、蒸着機能を取りこむことで、機能膜の分野へ展開しており、蒸着も高速性を取りこむことで、生産性向上や厚膜の分野への展開が図られている。

ここでは詳しく取り上げなかったが、プラズマの持つ化学的特徴を活かした反応性コーティングの面でも活発な開発が進んでおり、さらに、プラズマ窒化などのプラズマ熱処理技術あるいはイオン注入技術などの表面改質技術も大きな進展を見せている。特に、プラズマ熱処理は、自動車などの量産部品での実用例も増大しており、これらの表面改質技術と蒸着技術とを組合わせた複合化技術も開発されている。

今後、溶射、PVD、CVD あるいは反応性コーティングや表面改質技術などを組合せ、それぞれの特徴を有効に使った新たなコーティング技術の開発が期待される。中でも、溶射は、その製膜機構からして高い生産性をベースとしており、これに、新たな製膜機構を付加することにより高度化、付加価値向上を図りつつあり、これまでになく新たな応用分野への展開が期待される。

引用文献

- 1) Sulzer Metco Technical document; Thermal Spray (2004)
- 2) 独立行政法人 工業所有権情報・研修館、特許流通支援チャート「金属表面の硬質皮膜形成技術(PVD・CVD・溶射法)」
- 3) 熊谷寛夫、富永五郎:「真空の物理と応用」裳華房.
- 4) Th. Lampe, S. Eisenberg, E. Rodriguez Cameo: Surf. Coat. Technol., 174-175(2003)1
- 5) 川名淳雄: 高温学会誌、Vol.31, No.6(2005)333
- 6) M. Cindrat, A. Refke and H. M. Hoehle: XIII Workshop Plasmatechnik 22. June 2006
- 7) A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindraft and Ch. Hollenstein: ITSC 2003, (2003)628
- 8) M. Yamada, T. Inamoto, M. Fukumoto and T. Yasui: Materials Transactions, 45 (2004)3304-3308
- 9) 山田基宏, 中村元, 福本昌宏, 安井利明, 高橋小弥太: 溶接学会論文集, 23(2005)143-149
- 10) Y. Tsunekawa, M. Hiromura and M. Okumiyu: Journal of Thermal Spray Technology, 9(2000)83-89

- 11) 浜谷秀雄, ハイブリッドプラズマ溶射法, 溶射技術, 21(3) (2002) 39-42.
- 12) X. H. Wang, K. Eguchi, C. Iwamoto and T. Yoshida: Sci. Tech. Adv. Mat. 3(2002)313-317
- 13) X. H. Wang, K. Eguchi, C. Iwamoto and T. Yoshida: Sci. Tech. Adv. Mat. 4(2003)159-165
- 14) M. Murakami, T. Yoshida and K. Akashi: Adv. Ceram. Mater.3[4](1988)423-426
- 15) 江口敬祐, 黄河激, 神原 淳, 吉田豊信; 日本金属学会誌、Vol.69, No.1(2005)17-22
- 16) W. Beele, G. Eschendorff and A. Refke: EUROMAT 2005, Prague, 6. Sept. (2005)