プラズマ溶射による C/C 複合材への Y₂SiO₅ 超高温耐酸化コーティング

榊原 紀幸* 納 富 啓* 小 椋 謙**
近 藤 雅之** 藤 原 力*** 関 川 貴洋***
河内山治朗**** 三 保 和之****

*三菱重工業株式会社長崎研究所

**三菱重工業株式会社基盤技術研究所

***三菱重工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作所

****宇宙開発事業団

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 1 (1999), pp. 118-125
Special Issue on Recent Development of Thermal Plasma Materials Processing

Y₂SiO₅ High Temperature Oxidation Resistant Coating on C/C Composites by Plasma Spraying

Noriyuki Sakakibara*, Akira Notomi*, Yuzuru Ogura**,
Masayuki Kondo**, Chikara Fujiwara***, Takahiro Sekigawa***,
Jiro Kouchiyama**** and Kazuyuki Miho****

*Nagasaki Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagasaki 851-0392

**Advanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Yokohama 236-8515

***Nagoya Aerospace systems, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagoya 455-8515

****National Space Development Agency of Japan, Tokyo 182-8522

For high temperature oxidation resistant coating on C/C composites, multi layer system composed of a Y₂SiO₅ outer layer and a SiC inner layer is proposed. Atmospheric plasma spraying (APS) technology is employed to form Y₂SiO₅ coating. Influences of two spraying parameters, (1) particle size and (2) plasma secondary gas (H₂) flow rate, on microstructure and gas tightness of Y₂SiO₅ coating are investigated. To improve adhesion between Y₂SiO₅ layer and SiC layer, forming an interlayer is examined. High temperature oxidation resistance of the coating system is investigated. The results are summarized as follows:

(1) In a condition that median particle size is 14.51 μm and H₂ flow rate is 2SLPM, Y₂SiO₅ coating has low porosity and gas permeability of Y₂SiO₅ coating is $1.49 \times 10^{-13} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$.

(2) Y₂SiO₅ layer adheres to SiC layer by forming YSi₂ interlayer.

(3) The coating system in this study show high temperature oxidation resistance at 2073 K.

(Received August 14, 1998; In Final Form November 27, 1998)

Keywords: atmospheric plasma spraying, high temperature oxidation resistance, yttrium silicate, yttrium silicide, carbon-carbon composites, silicon carbide

I. 緒 言

炭素繊維強化炭素複合材料(以下, C/C 材)は, 1800 K 以上でも強度低下がなく軽量であることから, 宇宙往還機の熱防護材等への適用が検討されているが, 耐酸化性は 673 K までが限度であり, 高温用部材として適用するためには高温耐酸化コーティングの開発が必要である. 従来から SiC コーティングの適用(以下, この材料を SiC 被覆 C/C 材とする)が検討されているが, SiC は 2000 K 程度までの耐酸化性し

がなく⁽¹⁾⁽²⁾, さらなる耐酸化性向上による C/C 材適用範囲拡大が期待されている.

Y₂SiO₅ は線膨張係数が約 $4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (at 293~1623 K) と SiC のそれと近い値を示し, かつ, 高温での質量減少が小さく酸素透過性も低い特性を示すことから⁽³⁾⁽⁴⁾, C/C 材の耐酸化コーティング材には適している. そこで, SiC コーティングの上に Y₂SiO₅ をコーティングする Fig. 1 に示すような多層コーティングを考えた⁽⁵⁾. Y₂SiO₅ 皮膜を形成する手法としては実機への適用も考慮して, 大容量の部材に対しても適用が可能であり, ランニングコストも低い大気圧プ

ラズマ溶射法 (Atmospheric Plasma Spraying : 以下, APS) の適用を試み, 成膜が可能であることを確認している⁽⁶⁾.

Y_2SiO_5 皮膜が耐酸化コーティングとしての役割を十分に果たすためには, Y_2SiO_5 皮膜が外部からの酸素の侵入を妨げる必要があり, Y_2SiO_5 皮膜に緻密性が要求される. 溶射皮膜は一つ一つの粒子が付着・堆積して形成されている. したがって, 皮膜を緻密にするには付着粒子同士が密に接し合いながら堆積する必要がある, 溶射粒子が十分に熔融させることが重要となる. 溶射現象は種々の因子が絡み合っており, 計測や数値解析を通して溶射粒子の温度や速度, 粒子内の熱伝達などが解明されてきており⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾, 溶射条件と溶射現象や皮膜特性との関係が明らかになってきている. 溶射粒子の熔融に影響を与える因子としては, 溶射粒子の粒径・2 次プラズマ作動ガスとして用いられる水素の流量 (投入電力に影響を与える) が挙げられる⁽¹¹⁾.

また, Y_2SiO_5 皮膜を形成する上で重要となるのが SiC との密着である. SiC は高硬度な共有結合性化合物で, 高温でも非常に安定な物質であり他の元素を固溶しにくい性質を有する反面, 多くの金属元素と高温で反応し低融点のシリサドを形成するなど, 異物質と界面が必ずしも安定でないことから⁽¹²⁾, SiC と Y_2SiO_5 との密着にも中間層を導入するなどの十分な検討が必要である.

そこで, 本研究は, SiC 被覆 C/C 材に対する APS による

Y_2SiO_5 皮膜の形成に関して, (1) Y_2SiO_5 皮膜の緻密性に及ぼす溶射条件の影響の調査, (2) SiC と Y_2SiO_5 の密着性向上を考慮した中間層の検討を行い, また, 高温加熱試験により, 得られた皮膜の高温耐酸化性を評価した.

II. 実 験 方 法

1. Y_2SiO_5 皮膜の形成

溶射粒子粒径および 2 次プラズマ作動ガス (H_2) 流量が Y_2SiO_5 皮膜組織に与える影響を調べた. また, 皮膜の緻密性の指標であるガス透過係数を測定し, 緻密性を評価した. ガス透過係数の測定を考慮して, ここでは基材に $\phi 20 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm} \times l 60 \text{ mm}$ の多孔質ジルコニア管を用いた. 膜厚はいずれの条件においても $200 \mu\text{m}$ 前後とした. 用いた溶射トーチは Plasma-Technik (現: SULZER METCO) 社製の F4 タイプである.

(1) 溶射粒子粒径の皮膜組織への影響

4 種類の異なる粒径分布をもつ粉末について皮膜組織への影響を調査した. **Table 1** は用いた粉末の粒径分布を, **Table 2** は溶射条件を示す. 4 種類の粒径分布の差は平均粒径で調整した. 用いた Y_2SiO_5 粉末は, イットリウムアルコキンドとシリコンアルコキンドの混合溶液を加水分解により共沈させ作成した微粒の Y_2SiO_5 粒に, 熱処理を施して結晶粒成長と結晶粒の凝集を促し, さらに粉碎して分級して作成した.

Fig. 1 High temperature oxidation resistant coating system on C/C composites.

Table 1 Size distributions of Y_2SiO_5 particles.

Test No.	Particle size (μm)		
	10%	50%	90%
1	3.28	30.15	67.72
2	15.94	22.51	33.50
3	9.02	14.51	24.16
4	7.99	11.89	15.52

Table 2 Spraying parameters.

Material	Test No.	Plasma gas (Primary, Ar) (SLPM*)	Plasma gas (Secondary, H_2) (SLPM)	Current (A)	Voltage (V)	Carrier gas (SLPM)	Spray distance (mm)
Y_2SiO_5	1	45	2	600	57	8	120
	2						
	3						
	4						
	3-1		0		35		
	3-2		4		58		
	3-3		6		63		
	3-4		8		67		
YSi_x		45	8	600	72	3.4	120

* SLPM: Standard liter per minute.

(2) 2次プラズマ作動ガス(H₂)流量の皮膜組織への影響

前項で用いた4種類の粉末のうち、最も緻密な皮膜が得られる粒径の粉末に関して、2次プラズマ作動ガス(H₂)流量を変化させ皮膜組織に与える影響を調査した。Table 2はその条件を示す。H₂流量を0~8SLPM(Standard liter per minute: 273 K, 標準状態での流速)と変化させた。H₂流量を増やすことで電圧が上昇し、投入電力が増大していることがわかる。

(3) ガス透過係数の測定

緻密性の評価のため、ガス透過係数を測定した。ガス透過係数は、Y₂SiO₅を成膜した部分の多孔質ジルコニア管の内外にガスの差圧をかけ、Y₂SiO₅皮膜中のガス透過により変化した圧力の時間変化を測定し、式(1)を用いて求めた。

$$K = \frac{V \cdot t}{S \cdot P} \quad (1)$$

K : ガス透過係数[m²/(Pa·s)]

V : ガス流量(m³/s)

t : 膜厚(m)

S : 測定面積 (m²)

P : 差圧(Pa)

Fig. 2は本方法を用いて様々な膜厚のAl₂O₃皮膜に関してガス透過係数を測定した結果であるが、膜厚に関係なくガス透過係数はほぼ一定であることがわかる。このことから、本方法の有効性も確認できる。

2. 中間層の検討

SiCは異物質との界面が必ずしも安定ではない⁽¹²⁾。そこで、SiC層とY₂SiO₅層の間に中間層を設ける検討を行った。これまでの研究⁽⁵⁾により、YとSiの化合物(組成比が一定しないためYSi_xと記す)が中間層としての候補材料として挙げられている。しかし、その有効性はまだ十分に確認されてい

Fig. 2 Relation between coating thickness and gas permeability of Al₂O₃ coating.

ない。本研究では、SiC被覆C/C材に中間層としてYSi_xを、その上にY₂SiO₅を溶射した皮膜(YSi_x+Y₂SiO₅皮膜)とSiC被覆C/C材に直接Y₂SiO₅を溶射した皮膜(Y₂SiO₅皮膜)について、SiC被覆C/C材とY₂SiO₅皮膜の密着性を調査し、中間層の有効性を評価した。このときの溶射条件をTable 2に示す。

3. 高温加熱試験

本研究で検討した溶射皮膜の高温耐酸化性を確認するために、高温加熱試験を行った。試験片は30 mm×30 mm×4 mmのSiC被覆C/C材にYSi_xを厚さ10 μm溶射し、その上にY₂SiO₅を厚さ100 μm溶射したものをを用いた。加熱試験は2073 Kで180 s保持した後、室温まで冷却する熱サイクルをかける形で行った(加熱開始から冷却開始までの全加熱時間は360 sである)。試験片断面を試験前後で比較しその変化を調査した。

III. 実験結果

1. Y₂SiO₅皮膜の形成

(1) 溶射粒子粒径の皮膜組織および緻密性への影響

Fig. 3は溶射粒子粒径を変えて成膜したY₂SiO₅皮膜の断面ミクロ組織を示す。Fig. 3から平均粒径30.15 μm(No. 1)、22.51 μm(No. 2)および平均粒径11.89 μm(No. 4)の粉末で成膜した皮膜には多くの気孔やき裂が存在していることがわかる。平均粒径14.51 μm(No. 3)の粉末で成膜した皮膜には他と比較して気孔やき裂が少ない。また、未溶融あるいは半溶融の状態が付着したと推察される丸い粒子が、No. 4の皮膜には多く認められる。Table 3は各Y₂SiO₅皮膜のガス透過係数を示す。測定されたガス透過係数は平均粒径のいちばん大きいNo. 1の皮膜で $1.24 \times 10^{-12} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$ と大きい。平均粒径を小さくすると $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$ と1桁小さくなり、中でも平均粒径が14.51 μmのNo. 3が $1.49 \times 10^{-13} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$ とNo. 2およびNo. 4と比べてそれほど大きな差はないが、いちばん小さい値を示している。これらの結果からNo. 3の皮膜がいちばん緻密であると判断できる。

(2) 2次プラズマ作動ガス(H₂)流量の皮膜組織および緻密性への影響

前項での溶射粒子粒径の影響試験の結果より、平均粒径14.51 μmの粉末を用いて、2次プラズマ作動ガス(H₂)の流量の皮膜組織への影響を調査した。Fig. 4はH₂=0, 2, 8SLPMで成膜した皮膜の断面ミクロ組織である。Fig. 4からH₂=0SLPM(No. 3-1)、8SLPM(No. 3-4)では気孔が多く存在していることがわかる。それに対して、H₂=2SLPM(No. 3)では気孔が少ない。また、No. 3-1の皮膜には丸い粒子が多く存在している。Table 3は各Y₂SiO₅皮膜のガス透過係数を示す。ただし、No. 3-4はY₂SiO₅を成膜できたが、基材として用いた多孔質アルミナ管にき裂が生じたため測定

Fig. 3 Cross-sectional microstructures of Y_2SiO_5 coatings: median particle sizes are (a) 30.15 μm , (b) 22.51 μm , (c) 14.51 μm , and (d) 11.89 μm .

Table 3 Gas permeabilities of Y_2SiO_5 coatings.

Test No.	Gas permeability [$m^2/(Pa \cdot s)$]
1	1.24×10^{-12}
2	2.41×10^{-13}
3	1.49×10^{-13}
4	1.95×10^{-13}
3-1	7.35×10^{-13}
3-2	2.01×10^{-13}
3-3	4.08×10^{-13}
3-4	—

できなかった。これは、投入電力が 44 kW と高く、基材により大きな熱が伝えられたために、溶射後の冷却時の温度勾配が大きくなってき裂が生じたものと考えられる。ガス透過係数は $H_2=2SLPM$ のとき (No. 3) がいちばん小さい値を示している。これらのガス透過係数の結果は、 Y_2SiO_5 皮膜の断面組織と対応している。断面組織において、気孔やき裂が多く観察された皮膜はガス透過係数が大きく、気孔やき裂が少なかった皮膜はガス透過係数が小さかった。また、本研究で得られた皮膜のガス透過係数は他のセラミック溶射皮膜よりも低い値 (Y_2O_3 安定化 ZrO_2 皮膜で約 $3 \times 10^{-12} m^2/(Pa \cdot s)$ ⁽¹³⁾, Al_2O_3 皮膜で約 $4 \times 10^{-12} m^2/(Pa \cdot s)$ (Fig. 2 参照)) を

示しており、APS により緻密性の高い Y_2SiO_5 皮膜が得られることがわかる。これらの結果から、 $H_2=2SLPM$ の皮膜がいちばん緻密であると判断できる。

2. 中間層の検討

Fig. 5 は $YSi_x + Y_2SiO_5$ 皮膜および Y_2SiO_5 皮膜の断面マイクロ組織である。 $YSi_x + Y_2SiO_5$ 皮膜では SiC/YSi_x 界面および YSi_x/Y_2SiO_5 界面に隙間が観察されず、 YSi_x 層を介して Y_2SiO_5 が SiC 被覆 C/C 材に密着していることがわかる。それに対して、 Y_2SiO_5 皮膜では SiC/Y_2SiO_5 界面に隙間が観察され、 Y_2SiO_5 皮膜は SiC 被覆 C/C 材から剥離し十分に密着していないことがわかる。この結果より、 Y_2SiO_5 皮膜を SiC 上に形成させるためには中間層が必要であり、その材料として YSi_x が有効であることが明らかになった。

3. 高温酸化試験

Fig. 6 は 2073 K 高温酸化試験前後の Y_2SiO_5 被覆材の断面マイクロ組織である。加熱試験後の皮膜においては YSi_x 層が明瞭でなくなり、 SiC 層と Y_2SiO_5 層は密着していることがわかる。 YSi_x 層が不明瞭になったのは、 Y_2SiO_5 層を通過してきた酸素と反応したか、あるいは Y_2SiO_5 の SiO_2 成分を酸化剤として反応し、 Y_2SiO_5 になったからであると考えられる。また、Fig. 7 は加熱試験後の SiC/Y_2SiO_5 界面の拡大写真および各成分の元素分析結果を示すが、 SiC 層の酸化

Fig. 4 Cross-sectional microstructures of Y_2SiO_5 coatings: (a) $\text{H}_2=0\text{SLPM}$, (b) $\text{H}_2=2\text{SLPM}$, and (c) $\text{H}_2=8\text{SLPM}$.

Fig. 5 Cross-sectional microstructures of (a) $\text{YSi}_x + \text{Y}_2\text{SiO}_5$ and (b) Y_2SiO_5 coatings.

Fig. 6 Cross-sectional microstructures of the coating system (a) before and (b) after heat treatment at 2073 K.

は認められない。したがって、 Y_2SiO_5 をコーティングすることにより、2000 K 以上の耐酸化性を付与させることができたといえる。

IV. 考 察

1. Y_2SiO_5 皮膜の形成

本研究では、緻密な Y_2SiO_5 溶射皮膜を得るために、緻密性に影響を及ぼすと考えられる因子である(1)溶射粒子の粒径、(2)2次プラズマ作動(H_2)流量を変化させ、皮膜組織や

ガス透過係数から緻密性を評価した。その結果、両因子ともに緻密性に影響を与えていることがわかった。ここでは、これら因子と皮膜の緻密性との因果関係について考察する。

(1) 溶射粒子粒径の皮膜組織および緻密性に及ぼす影響

溶射粒子の平均粒径を $30.15 \mu\text{m}$ から $14.51 \mu\text{m}$ と小さくすると、 Y_2SiO_5 皮膜中の気孔が少なくなり緻密性が増した。本研究では溶射粒子をプラズマジェットに垂直に供給する方法をとっており、この供給法の場合、質量の小さい小粒径の粒子は高速のプラズマジェットにすぐ流され、供給口に近いプラズマジェット周辺部を飛行することになる。それに対し

Fig. 7 Cross-sectional microstructure and X-ray dot maps of SiC/ Y_2SiO_5 boundary after heat treatment.

て、質量の大きい大粒径の粒子はプラズマジェットの中まで入り込むことができる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。プラズマジェットには温度分布が生じており、中央部で温度が高く、周辺部で低い⁽⁷⁾。そのため、周辺部を飛行した粒子は低温域を通ることになり、中には十分に溶融しない粒子も存在すると推測できる。逆にプラズマジェット中央部を飛行した粒子は高温域を通ることになり、十分に溶融し基材に付着すると考えられる。しかし、APSにおける溶射粒子の飛行速度は100~300 m/s⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾であるため、基材に付着するまでの飛行時間はだいたい 10^{-3} sオーダーである。したがって、大粒径の粒子は滞空時間内に粒子内部まで溶融せずに基材に付着する可能性が高い。このため、大粒径の粒子を比較的多く含む粉末を用いたNo. 1の皮膜には未溶融あるいは半溶融状態で付着したと推察できる丸い粒子が多く含まれ、粒子間の隙間も多く存在し、緻密性に劣っているものといえる。逆に粒径分布を小さくしていくと、プラズマジェット中の粒子の飛行軌跡が集中

し、より溶融させることができたため、得られた皮膜は緻密なものになったといえる。しかし、平均粒径が11.89 μm の粉末を用いたNo. 4の場合、プラズマジェット周辺部を飛行する小さい粒子が比較的多く存在するため、未溶融あるいは半溶融粒子が皮膜中に含まれ、緻密性がやや低下したと考えられる。

(2) 2次プラズマ作動ガス(H_2)流量の皮膜組織および緻密性に及ぼす影響

2次プラズマ作動ガスに H_2 を混合した場合は混合しなかった場合に比べ、皮膜中の気孔も少なく、ガス透過係数も小さく緻密性に優れている。 H_2 はArと比べて熱伝導率と比熱が高く、粒子への熱伝達係数も大きい⁽¹¹⁾。また、 H_2 をプラズマガスに混合した場合、プラズマ電圧が高くなりプラズマジェットのエネルギーが高くなる。このため、 H_2 を混合した場合は混合しなかった場合に比べ、より粒子を溶融でき緻密な皮膜が得られると考えられる。しかし、 $H_2=8\text{SLPM}$

のときは $H_2=2SLPM$ のときと比べて、皮膜中の気孔も多く、ガス透過係数も高い値を示し、緻密性はやや劣っている。 H_2 流量を増やすとプラズマジェット内の速度は上昇し、溶射粒子の速度も上昇する。飛行中に溶融したセラミック粒子は室温基材に付着するとき扁平凝固するが、Fig. 8 に示すようにその端部が飛散した形態となる^{(16)–(18)}。この付着粒子の中心部は基材とよく密着しているが、端部は基材から浮いている。この浮いている部分が皮膜中に気孔として残されることが考えられる。また、基材に衝突するときの速度が大きいと衝撃エネルギーが大きくなるので、より飛散しやすくなり基材から浮く部分が増えてしまうため、気孔が多くなると推察できる。 H_2 流量を $8SLPM$ に増やすことで緻密性が低下したのはこうした理由からであると考えられる。しかし、付着形態についての報告のほとんどが基材に対するものであり、先に付着した溶射粒子上への付着形態がどのようになっているのかは不明な点があり、今後の研究が待たれる。

2. 中間層 YSi_x の有効性

Y_2SiO_5 は SiC と線膨張係数が近いものの、 Y_2SiO_5 皮膜は SiC 被覆 C/C 材に密着せず、 YSi_x を介することで密着した。一般的に、溶射皮膜は投錨効果という機械的結合によって基材に密着していると考えられている。しかし、本研究での結果は、溶射皮膜の基材との結合力は単に投錨効果だけではないことを示している。投錨効果だけでなく化学的結合も寄与していると考え、以下の考察をした。

Y_2SiO_5 は Y_2O_3 と SiO_2 の複合酸化物であるが、 Y_2O_3 は SiC との化学反応性に乏しい物質であり、 Y_2SiO_5 も SiC とは化学反応性に乏しいと考えられる⁽¹⁹⁾。したがって、 Y_2SiO_5 を直接 SiC 上に密着させることができなかったと考えられる。他方、金属と酸化物系セラミックの結合に関しては、金属表面の金属自身の酸化物とセラミックが一種の複合酸化物(ガラス状)を形成したり、あるいは、セラミックの酸

Fig. 8 Splat morphology of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 plasma sprayed particle.

素成分と反応した酸化物を介して結合しているといわれる⁽²⁰⁾。本研究の場合、 YSi_x 層は APS によって形成しており、 YSi_x 粒子は大気中で高温のプラズマジェット内を飛行し基材に付着する。そのため、粒子全体は酸化しなくとも粒子表面は飛行中に酸化し、 YSi_x 層表面にも酸化物層が残る可能性がある。また、 YSi_x は酸化すると Y_2SiO_5 になることが確認されており⁽⁵⁾、 YSi_x 層表面の酸化物層を介して Y_2SiO_5 と YSi_x を密着させることができたと考えられる。

事実、 YSi_x 溶滴と SiC 基材の接触角を目視で測定したところ 45° 以下と小さかったので、 YSi_x の SiC に対する結合性は高いといえる。

以上のように各層間の結合性について考察したが実証されていない。各層の界面構造をより詳しく調べる必要がある。また、界面についての研究が各方面でなされてきているが、特に溶射皮膜と基材の界面についてはまだ不明な点が多く、今後の研究成果が待たれる。

V. 結 言

本研究では、 SiC 被覆 C/C 材のさらなる耐高温酸化性向上を目的とし、大気圧プラズマ溶射法により緻密な Y_2SiO_5 皮膜の形成を検討したところ、以下の結果を得た。

(1) 溶射粒子の粒径および2次プラズマ作動ガス(H_2)流量を変化させ、その皮膜組織や緻密性に与える影響を調べたところ、各因子とも影響があり、平均粒径 $14.51 \mu m$ 、 H_2 流量 $2SLPM$ のとき、皮膜中の気孔、未溶融粒子の付着が少なく、ガス透過係数も $1.49 \times 10^{-13} m^2/(Pa \cdot s)$ といちばん緻密性に優れた皮膜が得られる。

(2) Y_2SiO_5 皮膜は SiC に直接密着はせず、 YSi_x 皮膜を介することで SiC に密着する。

(3) 本研究で成膜した Y_2SiO_5 被覆材は $2073 K$ においても優れた耐酸化性を示す。

本研究で大気圧プラズマ溶射法による Y_2SiO_5 高温耐酸化皮膜の形成が可能であることが確認されたことにより、大型構造物への適用も可能であることがわかった。また、本研究で検討した耐酸化皮膜は、 SiC のみならず、 Si_3N_4 のような硬質で異物質界面が不安定になりやすい材料への高温耐酸化被覆にも応用できると考えられる。

今後、本研究の成果を、HOPE-X 等の宇宙往還機へと応用させていく予定である。

文 献

- (1) J. R. Strife and J. E. Sheehan: Ceramic Bulletin, **67**(1988), 369.
- (2) G. H. Schiroky, R. J. Price and J. E. Sheehan: GA Technologies Report, GA-A18696, (1986).
- (3) Y. Ogura, M. Kondo and T. Morimoto: Proc. 10 th Int. Conf. on Composite Mat., Whistler, (1995), 767.
- (4) T. Morimoto, Y. Ogura, M. Kondo and T. Ueda: Carbon, **33**(1995), 351.

- (5) 近藤雅之, 小椋 謙, 森本立男: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (6) 納富 啓, 武田恭之, 森本立男, 小椋 謙, 近藤雅之: 溶接学会全国大会講演概要, **58**(1996), 264.
- (7) M. Vardelle, A. Vardelle and P. Fauchais: DVS Ber., **80**(1983), 88.
- (8) M. D. Demetriou, A. S. Lavine and N. M. Ghoniem: Proc. 1st Int. Sympo. on. Applied Plasma Science, Institute of Applied Plasma Science, Los Angeles, (1997), 75.
- (9) 黒田聖治, 福島 孟, 北原 繁, 藤森秀木: 溶射技術の現状と将来の動向, 未踏科学技術協会, (1990), 83.
- (10) 天田重庚: 溶射, **29**(1992), 69.
- (11) 深沼博隆: 溶射技術の現状と将来の動向, 未踏科学技術協会, (1990), 46.
- (12) 黒川一哉: 日本金属学会会報, **29**(1990), 931.
- (13) A. Notomi and N. Hisatome: Pure & Appl. Chem., **68**(1996), 1101.
- (14) J. R. Fincke and W. D. Swank: Proc. 3rd National Thermal Spray Conference, Long Beach, (1990), 39.
- (15) A. Notomi, M. Noda, Y. Takeda and S. Mizuta: Proc. the Int. Thermal Spray Conf. & Expo., Orlando, (1992), 349.
- (16) L. Bianchi, P. Lucchese, A. Denoirjean and P. Fauchais: Proc. 8th National Thermal Spray Conf., Houston, (1995), 261.
- (17) 田中康德, 福本昌宏: 第66回溶射協会全国講演大会論文集, (1997), 5.
- (18) 榊原紀幸, 納富 啓, 佃 洋, 武田恭之: 日本金属学会九州支部-日本鉄鋼協会九州支部合同学術講演会講演概要集, (1998), 27.
- (19) R. L. Mehan, M. R. Jackson and M. D. McConnel: J. Mater. Sci., **18**(1983), 3195.
- (20) 例えば, 大内二三夫: 日本金属学会会報, **29**(1990), 902.