

ガス・タービン被覆法の進歩



岩 本 信 也*

Development on Coatings for Gas Turbine

Nobuya IWAMOTO

1. 熱遮閉研究の流れ

金属が熱せられると、その温度に対応して、種々の波長の光を放射することは良く知られている。

航空機の動力系・排気管やコレクターリングを構成する金属も温度上昇に伴って放射するため、外敵から、放射可視光が直接キャッチされるとか、放射赤外光をセンサーで検知される欠点が指摘された。この問題の対策として、光の放射抑制の目的で、金属基板をセラミックスで被覆することが検討され始めた¹⁾。

その後、高速ミサイルの開発にあたって、構造体の空気との摩擦による昇温が問題となり、特に電子部品や構造体の制御集約機能を果たすレーダ・ラドームの昇温対策の必要性が指摘されてきた。Mach 10~14 に達する超音速飛行の場合、ミサイル本体の寿命は、放射効果の良否で左右されるため、希土類元素単体あるいは他の化合物に添加することによって、ラドームあるいはとう載する原子炉の高温熱交換器の被覆が真剣に討議された²⁾。

さらに、飛翔体の大気圏内外における外皮温度上昇を防ぐ目的で、外皮の放射あるいは反射特性をコントロールできるところの、化学的に不活性な物質の表面被覆が検討され、インコネル基板の低温酸化を防ぐことができるエナメル被覆材の開発が行われた³⁾。

引き続いて高温用の目的のため、その後火炎溶射による ZrO_2 や Cr_2O_3 での表面被覆が検討され始めた⁴⁾。

また、宇宙パワープラントの建設問題も重要となり、ラジエーターの効率向上と重量減の目的のため、セラミックス被覆により、熱放出効率を高めることが検討され、788~1204°C、 10^{-6} Torr の条件下での、60 種類もの物質の放射特性が調査研究された。この検討から、単一物質のみの使用では、宇宙目的のラジエーター被覆を満足させることができないと結論づけられた⁵⁾。

Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO 焼結体の放射特性の

測定⁶⁾、高温使用の目的での希土類酸化物の Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , ZrO_2 の放射測定も実施されてきた⁷⁾。

近年、宇宙シャトル・オービタの熱遮閉材として、 Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 布の使用も論じられている⁸⁾。

一方、航空機のタービン・エンジンにさらに高い温度に耐えさせることの要請や、高圧力下の作動能率の改善の目的で、超合金を使用するタービン・ブレードの開発が課題とされてきた。そのため、高温強度の優れた合金の開発、一方向凝固合金の応用が進捗した結果、タービン・ブレードの空冷使用が可能となってきたが、共晶合金の耐腐食性が小さいために、その上面の保護皮膜の検討が必要となってきた⁹⁾。

当初の NASA の計画として、低い延性を示すにすぎない Al 基板に対して、拡散浸透をバック・セメンテーションでもつて実施したにすぎなかつた¹⁰⁾¹¹⁾。その後、物理蒸着による $MCrAlY$ ($M: Ni, Co$) 被覆法が応用され始めたが、装置が高価な上に、組成のコントロールに対する融通性に欠けることが問題となってきた¹¹⁾。これらの理由にあわせて、熱遮閉の問題が重要であるから、その目的に叶うプラズマ溶射法の適用に注目が払われてきた。

2. 熱衝撃抵抗を有するセラミックの被覆

Pratt & Whitney 社は、エンジン作動中に、セラミックス皮膜が熱歪みから結果されるスポーリングにより損傷を受けること、さらに燃料として低質のものを使用する場合、含有される腐食媒によっても、スポーリングが促進されることを明らかにしてきた^{12)~15)}。その欠点を克服する手段として、急熱急冷により引き起こされる熱応力が緩和でき、あわせて酸性環境下での熱腐食に耐えることが可能となるセラミック被覆体の開発に着手した。

昭和 62 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1987) (依頼解説)

* 大阪大学溶接工学研究所教授 工博 (Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki 567)

Key words: gas turbine; thermal insulation; radiation; ceramic coating; aircraft; missile; flame spraying; plasma spraying; metal oxide; space craft; thermal barrier; non destructive inspection; corrosion.

セラミックス・バルク体の基礎研究から、高熱衝撃抵抗性と良好な熱絶縁特性をあわせもたせるための考えとして、破壊エネルギーを分散吸収することが可能となり、その結果、急激な破壊進行を防ぐ方法として、微少き裂を生じやすい、セラミックスの開発が提案されてきた¹⁴⁾。微少き裂をセラミックス中に導入するやり方として、母材と異なる熱膨張係数を持つ第2相をセラミックス中に包含させる手段が考えられてきた¹⁵⁾。すなわち、21 wt% MgO-ZrO₂ の適用、6 wt% Y₂O₃-ZrO₂ のような部分安定化ジルコニア (以下 PSZ と略す) を用いることによつて、立方晶-正方晶-単斜晶の変態の間の熱膨張係数の差から誘導される大きい容積変化を利用して、母材中に微少き裂を導入するものである。

被覆応用としては、特に 6 wt% Y₂O₃-ZrO₂ を用いることにより、被覆面に垂直な分節をもつ微構造を上述の原理に基づいて発生させることによつて、急熱急冷から結果される熱衝撃に対する抵抗性を高めることが可能となる。理由としては、被覆面での有効弾性係数をゼロに結果させ、発生する力の移行を長距離にわたつてなすことができるという特色をもつ点にある。さらに他の利点として、プラズマ溶射特有の皮膜気孔率増大の欠点を逆に、熱衝撃抵抗性を高めることに利用する特色をあわせもっている¹⁶⁾。

プラズマ溶射膜の場合、気孔率の制御が可能であることは、後述される。

基板と皮膜の熱膨張係数に著しい差異がある場合、加熱、冷却の間に熱応力が発生し、その結果として、皮膜が剥脱する危険性が当然考えられる。この問題の解決法として、一例として、下地合金溶射 (後述) と上部セラミックス被覆体との混合比を段階的に変化させたものを、被覆するやり方 (Graded coating) が推奨された。しかし、現実問題として、熱サイクル下の使用にさいして、き裂の発生、そしてスポーリングが生ずることが認められた。この理由として、段階被覆体中に包含された合金の内部酸化による容積増大が破壊の原因となつた点にある¹⁷⁾。この解決法として、Ni-Cr-Al-Zr 系のような下地合金種から、NiCrAlY 合金に変換することが提案された¹⁸⁾。しかしながら、大気溶射法を用いる場合、添加有効成分としての Y や Al が、プラズマ溶射中に酸化を起こすとか、吸蔵ガスの問題もあることなどから、低真空溶射法が注目を浴びるようになった。

2.1 バーナー (フレーム)・リグ試験

厳しい使用条件に類似する急熱急冷を行える試験方法が提案されてきたが、最も新しい方法について述べてみる²⁰⁾。Fig. 1 に示すように、試験片の内部をくり抜き、その中を冷却ガスが流せる強制冷却方式と上部から、バーナーでもつて火炎で試験片をあぶる方式とか、試験片に荷重を加えながら、バーナーを用いて火炎による温度上昇と降下を繰り返す方法などがある。

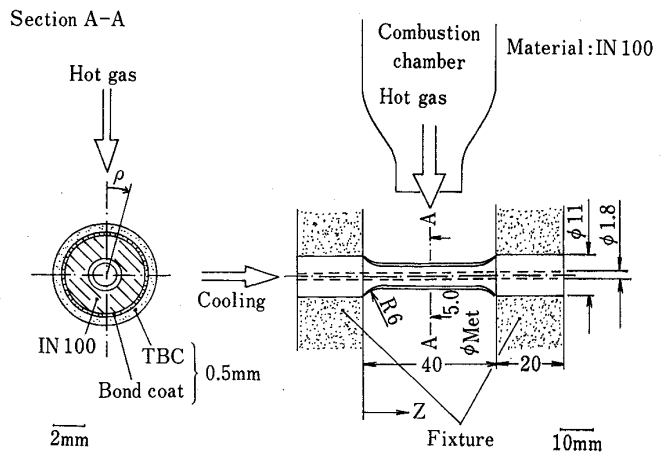


Fig. 1. Schematic setup for the thermal fatigue test.

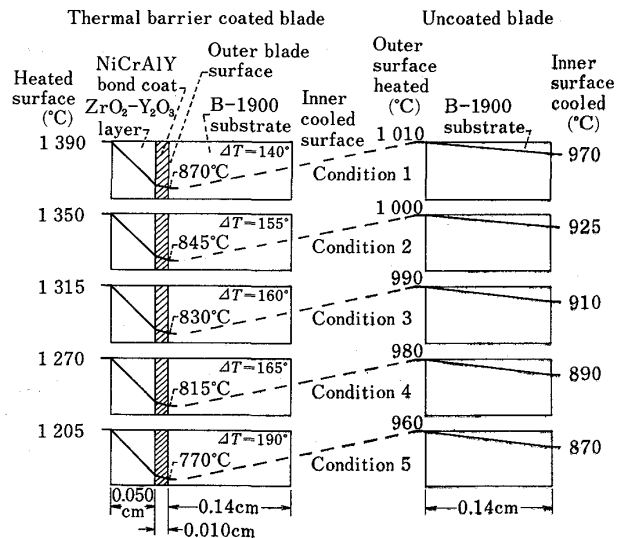


Fig. 2. Temperature gradients across thermal barrier coated and uncoated J-75 blades under various Mach 0.3 burner rig conditions.

初めの実験は NASA で実施されたが、ZrO₂ の結晶学的考察を考慮に入れないで、単に添加剤の種類と、熱サイクルの破断に達する回数の相関に注目するに留まつた²¹⁾。この実験としては、B-1900 基板上に NiCrAlY の下地溶射を行い、その上に ZrO₂ 系の溶射皮膜を被覆した場合、表面温度と中心温度の差は、ほぼ 400~500°C に達することが、Fig. 2 から理解される。Table 1 に、熱サイクル寿命を示しているが、ZrO₂-Y₂O₃ 系が好成績を示すのに反して、ZrO₂-CaO 系が最悪の結果を与えていることが理解できよう。この場合の条件として、Mach 0.3 の火炎速度を用いている。結果の解釈として、基板・下地合金溶射層・セラミック皮膜の熱膨張係数の差でもつては説明できなくて、単に ZrO₂-Y₂O₃ 系を用いた場合に、界面接合強度が大きくなったために

Table 1. Cyclic furnace evaluation of various zirconia thermal barrier coatings on Ni-16Cr-6Al-0.6Y bond coating to 975°C.

Alloy	Cycles* to failure* ²			
	ZrO ₂ -12Y ₂ O ₃	ZrO ₂ -3.4MgO	ZrO ₂ -5.4CaO-P* ³	ZrO ₂ -5.4CaO-T* ⁴
DS MAR-M-200+Hf	673* ⁵	460	255	78
MAR-M-200+Hf	650* ⁵	450	255	87
MAR-M-509	558* ⁵	450	196	76
B-1900+Hf	628* ⁵	438	226	

* Cycle=1h at temperature and 1h to cool to 280°C

*² First visible crack, spall, etc.*³ P=Partially stabilized zirconia derived from ZrO₂and CaCO₃ spray powders (cubic and monoclinic phases)*⁴ T= Totally stabilized zirconia derived from stabilized spray powder (cubic phase)*⁵ No failure observed

Table 2. Characteristics of various thermal barrier coatings.

TBC	Number of cycles to start off spalling	Material removal after spinning (g)
ZrO ₂ 5CaO	80	0.46-0.54 nearly completely spalled
ZrO ₂ 24MgO	2 000	0.14-0.19
ZrO ₂ 20Y ₂ O ₃	60	Not established because of poor thermal resistance
ZrO ₂ 7Y ₂ O ₃	4 700	0.0-0.02

熱サイクル試験にさいして、最良の結果が得られたであろうとの推論に留まつた。

最近の研究に従えば²⁰⁾、Table 2 に示すように、ZrO₂-7 wt% Y₂O₃ の被覆を行つたものが最良の熱サイクル寿命を与えている。光学顕微鏡観察から、この配合比の場合、熱サイクル負荷にさいして、皮膜に垂直な分節を有すき裂が進行することにより、急熱急冷から結果される熱応力の緩和に働いたことが好成績を示した原因と考えている。

さらに、ZrO₂-MgO 系の被覆の場合、溶射皮膜中に適当な気孔を発生することで、熱応力の緩和を行つたものと解釈しているが、フリーな MgO が溶射皮膜中に均一に分散しているかどうかで、結果が左右されるものと考察を下している。

ZrO₂-CaO 系の被覆の場合、最悪の熱サイクル寿命を示す原因として、緻密な溶射皮膜が形成されるために、熱サイクル加熱冷却にさいしてスポーリングを起こしやすかつたものと考えている。

この種の類似研究として、ZrO₂-9 wt% Y₂O₃ 被覆が、熱サイクル試験で悪い結果を示した原因として、下地 NiCrAlY 溶射膜が、大気溶射の間に酸化を受け、NiO が生成し外部に生長したことにより、セラミック皮膜に歪みを与え、崩壊をもたらしたものとしている¹⁸⁾。

2.2 ZrO₂ プラズマ溶射皮膜の放射率測定

NASA において、3 000 K に達する温度での ZrO₂ プラズマ溶射皮膜の放射率測定が実施された²²⁾。この研究で特記されなければならないのは、皮膜厚みと放射挙動の関連が調査された点にある。Fig. 3 に示すように、セラミック皮膜は、約 1~6 μm の波長に対して、厚みが 15~33 μm の場合、透明体として働く。一方、

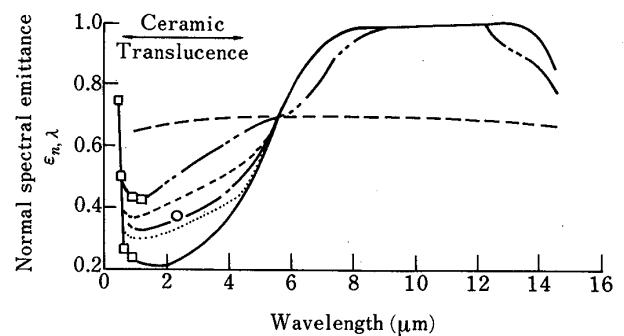
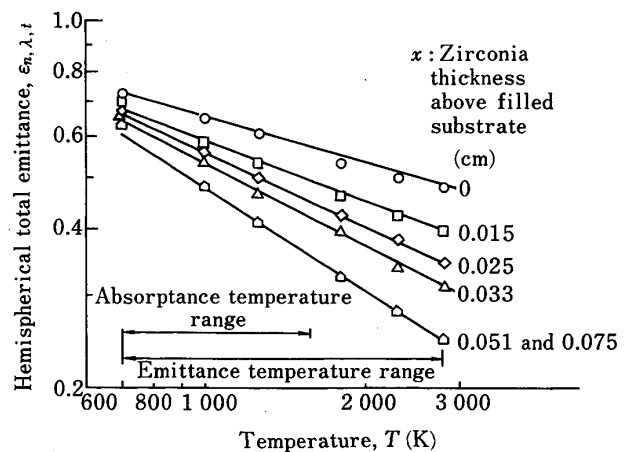


Fig. 3. The measured emittance of the NASA TBC (ϵ_{λ} is invariant over the temperature range 300-1 590 K measured) for various polished ceramic thicknesses measured above the filled bond coating surface.



○, □, ◇, △, ▽: Calculated from experimental data

—: Correlation equations

 $\epsilon_{h,T} = 42.25 T^{-0.65} \quad x > 0.051 \text{ cm}$ $\epsilon_{h,T} = 4.52 e^{44x T^{-(7.25x+0.28)}} \quad 0.051 \text{ cm} = x > 0.00 \text{ cm}$

Fig. 4 Total hemispherical emittance of a NASA TBC as a function of temperature and thickness.

ZrO₂-12 wt% Y₂O₃ 皮膜の場合、50 μm 厚みに近くなるほど、1~6 μm の波長に対して、0.83 の全放射率を示す。また皮膜厚みが増加するに従い、放射率が減少する原因

Table 3. Phase composition and thermal diffusivity.

Chemical composition	Heat treatment	Phase composition(%)				Thermal diffusivity ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
		Cubic	<i>t</i> precipitate	<i>m</i> precipitate	Grain boundary <i>m</i> phase	Calculated	Measured	
							3 J	6 J
14%MgO-CSZ		100					0.49	0.48
14%MgO-CSZ	8h/1 100°C				100		1.29	1.28
10%MgO-PSZ	As-fired	60	30	<5	<5		0.83	0.81
	2h/1 420°C	65	25	10	<2	0.775	0.67	0.61
							0.70(G)	0.67(G)
	8h/1 420°C	70	<5	24	<2	0.675	0.76	0.66
							0.74(G)*	0.65(G)
	24h/1 100°C	55		27	18	0.77	0.77	0.75
	66h/1 100°C	35		25	40	0.93	0.93	0.91
	96h/1 100°C	20		25	55	1.07	1.05	1.02

* G is for ground specimen; All other specimens were polished

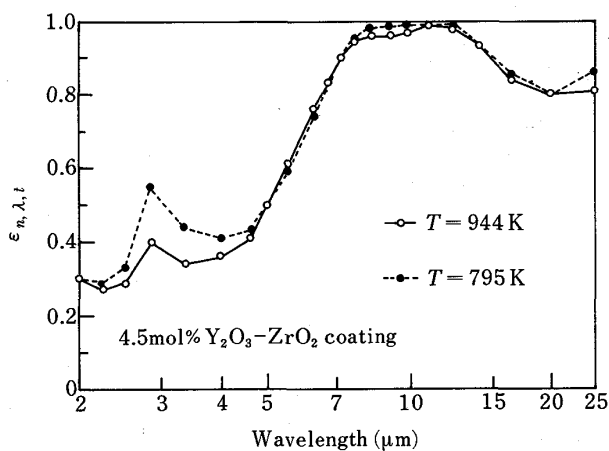


Fig. 5. Normal spectral emissivity of 4.5 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 coating at 795 K and 944 K.

としては、空孔の増加、散乱中心の数が増大するものと考えている。Fig. 4 から、2500 K において $2 \mu\text{m}$ 厚の皮膜を考えた場合、0.52~0.75 の全反射の値を示すものと考えられる。

さらに、それ以外の結果として、1) 温度を上昇させても、放射挙動の内、波長依存に関しては変化は無い。2) ZrO_2 への添加剤の放射挙動に対する効果は認められない。ことなどが提出されている²³⁾。

Fig. 5 に、私どもの研究室で実施した $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ プラズマ溶射皮膜の放射率測定結果を示すが²⁴⁾、Fig. 3 の結果と良く対応している。

2.3 熱拡散率

1973 年、NASA で CaO 安定化 ZrO_2 (CSE と略す) プラズマ溶射皮膜の熱拡散率測定が実施された²⁵⁾。得られた成果は次のようである。1) 真空中で 600 K 1 回焼鈍した場合、熱伝導率(計算値)は $0.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であつたが、4 回焼鈍を行つた場合、 $1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に増大した。2) 焼鈍時の雰囲気大きく依存し、1 atm Ar を用いた 600 K 焼鈍の場合、 $0.68 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示したが、1 atm He を用いた場合、 $0.82 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に、2 atm He の場合、 $0.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の値を得ている。

Table 4. Powders using for spraying and the process parameters.

Sample	Powder		Spraying parameters*	
	<i>d</i> (μm)	Manufacturer	<i>P</i> (kW)	<i>D</i> (cm)
CSZ 1	5-15	Hermann C. Starck, Berlin, FRG	26	90
CSZ 2	5-15		22	70
CSZ 3	35-125		42	120
YSZ 1	15-25	Magnesium Electron Ltd., Manchester, England	32	70
YSZ 2	15-25		15	70
YSZ 3, YSZ 3/1	15-25		28	150

* Constant gas flow rate: Ar; $75 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ H_2 ; $15 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (1 atm pressure)

Symbols: *d*; Particle size *P*; Power *D*; Spraying distance

1979 年、ロス・アラモス国立研究所で、 Al_2O_3 プラズマ溶射皮膜に関して、 $\gamma \rightarrow \alpha \text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶変態並びに気孔率と熱拡散率の相互について検討が加えられた²⁶⁾。

引き続き、1981 年に CSZ 溶射皮膜の熱拡散率測定が実施された²⁹⁾。得られた主な成果としては、1) 1600 K に焼鈍すると、熱拡散率は急激に増大した。原因としては、Ca の焼鈍時の揮散、これから結果される導電性表面層の形成、さらに表面からの酸素の逸出から結果される組成の非化学量論化、単斜晶量の増加などが挙げられている。2) 溶射皮膜厚みが大になると、焼鈍時間、温度を一定にした処理条件のもとでは、熱拡散率が小さくなる。などの結果が与えられた。

1984 年に、CSZ プラズマ溶射皮膜の熱拡散率が、同一物質焼結材のそれに較べて $1/4 \sim 1/5$ の小さい値を示す理由の解明が与えられた²⁸⁾。この原因として、プラズマ溶射皮膜の高い気孔率とあわせて、皮膜と基板の接触部が小さいことを挙げている。

同年、MgO 含有部分安定化 ZrO_2 (PSZ) と CSZ の相関係と熱拡散率の関連についての研究が実施された²⁹⁾。この研究の基本として、高熱伝導率を示す物質は、構造体の形成にさいしての温度急変から生ずる熱応力を緩和させる長所を持つということを考えに置いている。Table 3 に、種々の立方晶(%)を持つバルク材料に関する熱拡散率の値が対比されている。結論としては、正方晶析出物の熱拡散率は単斜晶析出物や立方晶のそれと比

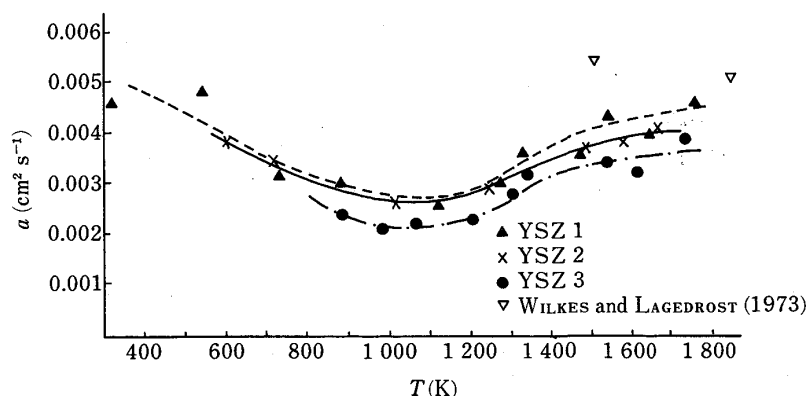


Fig. 6. Thermal diffusivity of plasma sprayed YSZ, heating part of thermal cycle.

Table 5. Results of porosity, density, and crystallographic measurements on plasma sprayed zirconia samples.

Sample	As-sprayed			After thermal diffusivity measurements	
	$V_p(\%)$	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$x_M(\text{mol}\%)$	$V_p(\%)$	$x_M(\text{mol}\%)$
CSZ 1	—	—	23*	—	37*
CSZ 2	9	5.23	14*	—	26*
CSZ 3	—	5.12	6-7*	—	8*
YSZ 1	8-9	5.56	<5*2	6	<5*2
YSZ 2	10	5.43	<5*2	7	<5*2
YSZ 3	14	5.19	<5*2	12	<5*2

* Balance cubic phase *2 Balance tetragonal phase

Symbols: V_p ; Total porosity ρ ; Density x_M ; Fraction of monoclinic phase

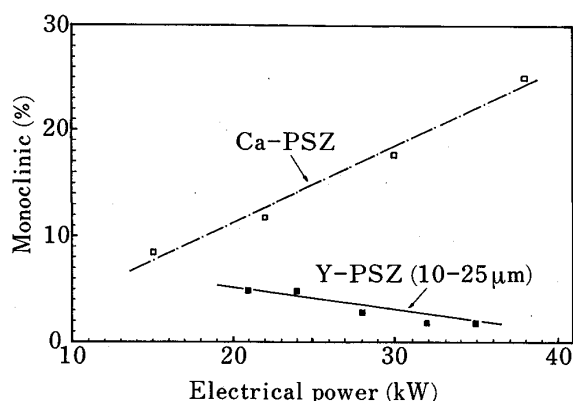


Fig. 7. Effect of power input on monoclinic content of CaO-ZrO_2 deposits.

較して約3倍大になることを示している。

フランスのグループから、プラズマ溶射皮膜に関する相比と熱拡散率の関係について報告された³⁰⁾。材料として、8 wt% CaO-ZrO_2 と ~12 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ が用いられた。Table 4 に示すように、皮膜中の結晶相比を変えるために、溶射粉末の粒度と、溶射条件に関してはプラズマ出力と溶射距離を変えている。

Table 5 に示すように、溶射距離が皮膜の気孔率に最も影響を与えることが理解される。しかしながら、両成分共に、微少組織には変化を与えないようである。

Fig. 6 に、異なる Y_2O_3 含有量を有する ZrO_2 皮膜を種々の温度に焼鈍した場合の熱拡散率の変化を示すが、皮膜の気孔率が小さいほど、熱拡散率の値が大きくなることが判明した。

Y_2O_3 含有 ZrO_2 の熱拡散率は、 CaO 含有 ZrO_2 のそれよりも小さい値を示すが、その理由として、前者の構成相が正方晶を主体とするのに対して、後者の場合には立方晶と単斜晶から構成される結果と考えている。

低い熱拡散率を有し、その結果として良好なる熱絶縁性を示す皮膜を得なければならない場合には、溶射距離を長くし、より多孔な皮膜を形成させる必要があるとしている。

2.4 溶射条件と後熱処理の効果

ガス・タービンの操作温度は高いため、 ZrO_2 溶射皮

膜としては、安定化 $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})$ の成分が用いられなければならないが、ディーゼル・エンジンの場合、操作温度が厳しくない状態に対応するため、PSZ の成分による皮膜形成が許容される。

本稿に直接関係はないが、Fig. 7 にプラズマ出力と PSZ 皮膜の単斜晶量の関係を示しておく³¹⁾。YSZ, CSZ 皮膜共に 900~1400°C の後熱処理を加えることにより、微少き裂が癒着させられ、皮膜の強度とヤング率が向上することも示されている³²⁾。

2.5 溶射粉末形状と皮膜性状の関連

20 wt% MgO-ZrO_2 と特に 8 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ の各種の製造法により作成された粉末を用いた場合の、溶射皮膜性状との関連も調査された³³⁾³⁴⁾。

3. 下地溶射合金

航空機エンジンに超合金を用いる場合に、次の規格を満足することが必要となつてきた³⁵⁾。

- 最高作動温度：合金 (1200°C)，ガス流 (1600°C)
- 施工箇所：ジェット・エンジン部分、翼部、ブレード、ノズル、コンプレッサーのブレード、燃焼器ライナー、接続部、エンジン・フレーム
- 合金表面腐食許容限界：広い温度域における酸化並びに腐食に対する抵抗、10 000 h 運転にさいしての 250 μm の腐食侵入限界

d)機械的性質の要請:低サイクル疲労抵抗,熱疲労抵抗,引張りに対する相当の延伸性を必要とする,破壊に対する高抵抗

この要請を満たす検討は,1930年代に始まり,1940年代の実用化の後,現在のような,Co基,Ni基,(Ni・Fe基も含む),Fe基による超合金の分類が設定された.施工箇所の詳しい解説,機械的要請に関しては,FAWLYの総説を参照されたい³⁶⁾.

航空機と船用エンジンにIN100を使用し,その上に各種被覆を施した場合の熱腐食試験における好成績の結果の検討を始めとして,多くの研究が実施されてきた³⁷⁾.

さらにMCoAlY(M:Ni,Co)合金皮膜を,タービン・ブレード上に,電子ビーム蒸着法やプラズマ溶射法によって,被覆するとか,稀少金属(Yなど)をイオン打込み法を用いて,母相に組み入れることにより,タービン・ブレードの高温酸化・高温腐食に対する抵抗性を高めることが方式化されてきた^{38)~43)}.

この経過に関しては,CZECHらの総説を参照されたい⁴⁴⁾.

3.1 合金系へのYの包含効果

耐酸化鋼の開発にさいしては,その含有成分の選定により,酸化膜が高温使用中に形成された場合,1)緻密であること,2)温度変化にさいして,十分可塑性を有すること,3)基板との密着性が良好であること.の条件が満足されなければならない.

古くから,Yを添加することによって,耐酸化抵抗が高められることが,実験的に立証され,多数の研究者により報告されてきた.現在,著者の目に触れる論文だけでも,Fe-Ni,Fe-Cr系鋼に関して29編,Ni-Cr系鋼に関して21編,Co-Cr,Co-Ni-Cr系鋼に関しても46編の多きを数える.

1978年までの論文に関しては,斉藤の解説がYの添加効果について良く総括している⁴⁵⁾.

1979年以降で,Yの添加効果を記述した論文としては,1)Fe-Cr,Ni-Cr系鋼において,生成酸化層の可塑性が増大する結果,熱応力に伴って発生する歪みが小さくなり,密着性が改善されるとするもの^{46)~48)}.2)Ni-Cr-Al系鋼において,Yの添加により Y_2S_3 が形成される結果,酸化膜-基板界面における硫黄の偏析が減少するため,膜の密着性が高められる一方,素材の粒界における硫黄偏析による脆化の阻止に働くとするもの⁴⁹⁾などが注目される.

MCoAlYに関しては,霜鳥により良く総括されているので参照されたい⁵⁰⁾,Yの添加と延性,熱膨張係数,酸化性に対する相関性について触れておきたい.

3.1.1 延性-脆性遷移温度(DBTT)挙動

被覆材の選定にさいして,その機械的性質の内,最も重要となる項目としては,1)引張強度要求値を満足する

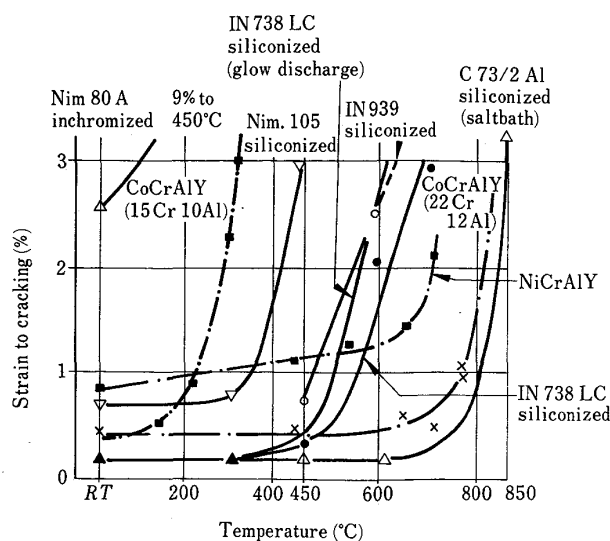


Fig. 8. The ductile-brittle transition temperatures of various coatings.

こと,2)瞬間的に加わる熱衝撃に耐え得る十分な延性をもつこと,が挙げられる.

もちろん,これらの性質は,被覆材単独のものでなく,基板との相関において論ぜられるべきものである.

DBTT に関して,多数の要因が関与することは広く知られているが,今一例として,各種基板上に珪化処理を与えたものと,CoCrAlY被覆をしたもの(ただし,このさいに用いた基板の種類は不明)のDBTTを比較した結果を,Fig. 8に示す⁵¹⁾.この結果から,1)珪化処理したもののDBTTは,基板の種類によりその値を変動する,2)CoCrAlYのAl含有量を低下させると,一例としてDBTTは750°Cから150°Cに低下することが明らかになった.もちろん,この解釈にさいして,被覆層の厚みを減少するほど,延性が高くなることも考慮に入れる必要がある⁵²⁾.

3.1.2 熱膨張係数(α_c)

被覆層と基板の熱膨張係数に大きい差異が認められる場合,高温から冷却を受けたさいに,大きい熱応力が発生し,その結果として,被覆層が剥落しやすくなる.

MCoAlYを一方凝固Ni-Nb-Cr-Al共晶材上に電子ビーム蒸着した場合の耐酸化抵抗性とMCoAlYの熱膨張係数の関係を論じた報告がただ一例認められる⁵³⁾.

さらにNiCrAlにCoあるいはPtを添加した場合のAl含有量と熱膨張係数の関係も研究されてきた.この結果から,NiCrAlでは,Alの増加と共に α_c は低下を示すが,Coは逆に増加させる.一方,Ptは大きく α_c を低下させるのに効果を有するが,NiCoCrAlの系では,Ptの添加による減少効果は顕著でないとしている.

3.1.3 酸化抵抗性

Fig. 9に,前述の組合せのもの⁵³⁾を1366Kに繰り返し酸化を与えた場合の酸化抵抗性を,被覆したものとししないものについて対比して示している.この図中で,

NiCrAlY + Pt と CoNiCrAlY は電子ビーム蒸着、CoCrAlTaY と NiCrAlSiY は、プラズマ溶射されたものであり、前者の方が後者よりも耐酸化性に優れているとしている。

FeNiAl 系における Y の添加効果を、 ^{51}Cr と ^{63}Ni のトレーサーを用いることにより、これら元素の拡散挙動を明らかにし、特に Y の添加が Cr の拡散を遅らすことを認めている⁵⁴⁾。FeCrAlTi + Y_2O_3 系に関しても、Y の Al_2O_3 皮膜中への溶解による Schottky 欠陥平衡の結果、酸素空孔量が増大する一方、Al 空孔量が減少し、Al の拡散が抑制されることに効果あることを認めている⁵⁵⁾⁵⁶⁾。

3.1.4 MCrAlY における各種構成元素の役割

MCrAlY における Cr の役割としては、 Al_2O_3 酸化皮膜の形成促進に必要とする Al 添加量を最少に留めることに有効であり、かつ耐酸化性を向上させるものとしている。この働きは、多量の Al 添加は、1) 合金を脆化しやすくするとか、2) DBTT を高める⁵⁷⁾の悪影響を与える。さらに MCrAlY に Ni が含有される場合、 β -NiAl の生成が容易となり、その結果として、Al の欠乏部が合金中に生じ、酸化が進行しやすくなる⁵⁸⁾などの好ましくない性質が付加されるので、5~10% の Al の添加に留められるべきである⁵⁷⁾。

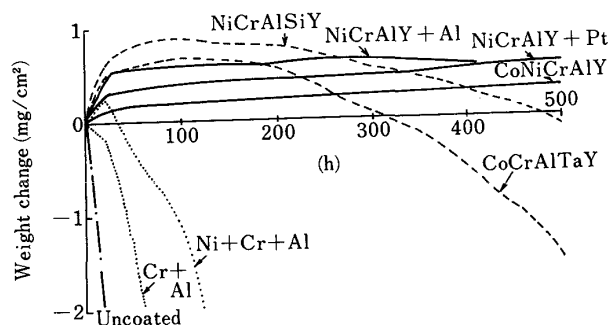


Fig. 9. Cyclic oxidation behavior at 1366 K of coated and uncoated γ/γ' - δ eutectic alloy coupons.

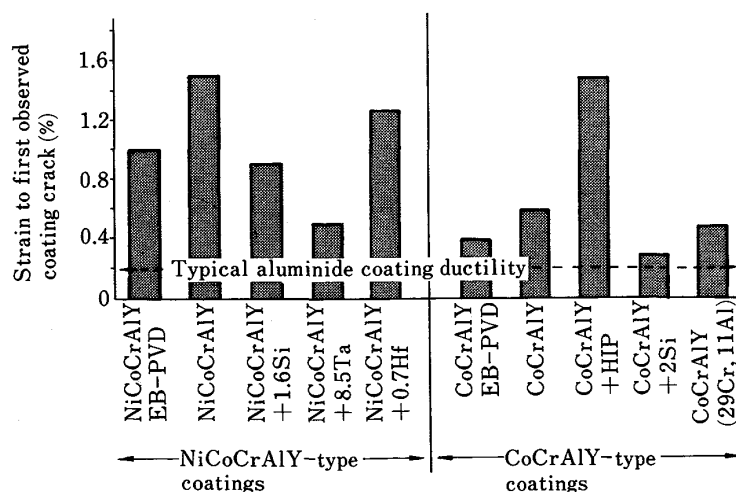


Fig. 10. Average cracking strains of VPS coatings on B1900-Hf at 315°C.

Ni は Co と比較して、MCrAlY の延性を高める効果を有することが、Fig. 10 に示される⁵¹⁾。

3.2 Y 以外の活性元素の添加効果

Fig. 9 に示されるように、添加元素として、Y 以外に Pt, Ta, Si の耐酸化抵抗に対する効果が与えられている⁵³⁾。

著者の目に触れる論文として、種々の元素の添加効果を言及するものは 40 編に達し、添加元素としては、Ti, V, Mn, Mo, Zr, Ru, La, Ce, Hf, W などが検討されている。

酸化皮膜の基板との密着性を高める一方法として、楔どめ (Pegging) 効果が、添加元素の選択によつておきかどうかは興味深い。Y の添加が、この効果を有するとの報告が、以前に提出されたが、現在ではこの効果がないとされている。Ti, Hf の添加の場合、この効果が認められているが、Si, Zr には、この効果がないものとされている^{59)~61)}。

一方、Ce, La の添加は、多量であると高温延性が低下するといわれている⁶²⁾。

CoCrAlY に Ti を添加すると、酸化が著しく進行するのに対し、Si の添加は、無添加に比べて僅かであるが酸化抵抗が上昇するとされている⁶³⁾。

また、NiCrAl 系にて、Fe, Mn, Zr の添加は、Al の活量を増大するが、Co を添加する場合、Al の活量に変化を与えないで、Cr の活量減少に効くとしている。Fe, Zr の添加は Cr の活量を減少するとしている⁶³⁾。

NiCrAl 系に添加された Zr の役割を解明するために、 ^{18}O トレーサーを用いた研究⁶⁴⁾とオージェ分析を用いた研究⁶⁵⁾が興味深い。

4. 合金被覆層の熱腐食テスト

航空機・船用のガス・タービンは、高温・高圧、かつ重油に含まれる硫黄、海上航行のさいに特に問題となる Na 成分による高腐食環境にさらされるため、材料設計の基礎として、これら環境の模擬条件下における腐食テ

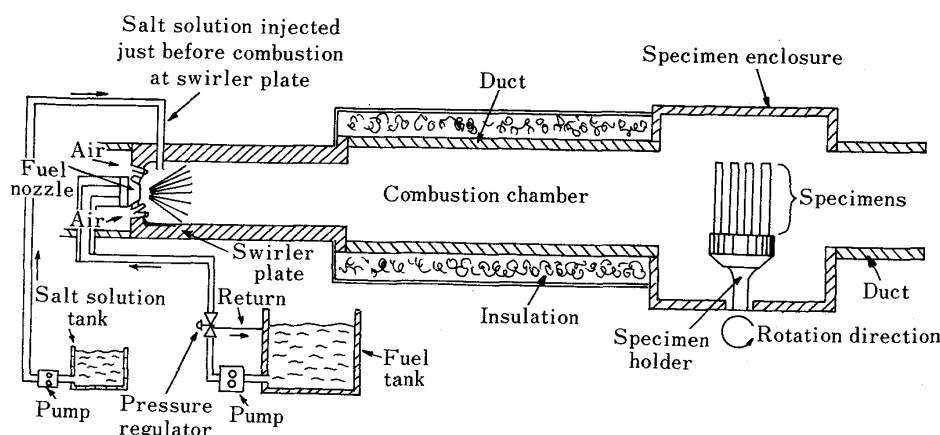


Fig. 11. Schematic diagram of the ducted combustor rig used for hot corrosion evaluation. Important features include enclosure of specimens within the flame duct and the capability of using sulfur fuel additives or of adding SO_2 to the combustion air.

ストが必要となる。

Fig. 11 に、その試験装置の一例が示される^{66)~69)}。この場合、バーナー中に合成海塩と SO_2 が吹き込まれる方法も採用されている⁶⁸⁾。Cl + SO_2 を加えている試験⁷⁰⁾、海塩と S を混入する試験⁷¹⁾、 Na_2SO_4 を被覆する試験^{72)~75)}、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ を被覆する試験⁷⁶⁾、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ を被覆する試験⁷⁷⁾、がおのおの実施されている。試験法を総括したもの⁷⁸⁾を参照されたい。論文になっていないが、アメリカで、腐食プロジェクトとして、厳しい腐食条件にあるガラス窯への挿入試験をレインボーテストと呼称している⁷⁹⁾。

熱腐食試験の結果から、1) 0.4% Hf 添加により好成績が得られたが、1.5% Hf 添加は、逆に悪い結果を示している。2) 1.6% Si の添加は好成績を与えている。3) Zr の添加量を増すと有害となる。4) Ti の添加は好ましくない。などが示された⁶⁶⁾。さらに 5) CoCrAlHfPt 系は CoCrAlY 系に比べて、2 倍の寿命を有することも示されている⁶⁸⁾。

基礎試験として、NiCr 系あるいは CoCr 系に Al や Hf を加えて、熱腐食試験を実施した報告もある⁸⁰⁾。

5. ZrO_2 十下地溶射被覆体の熱腐食テスト

種々の試験熱腐食媒として、1) $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ ガス、2) Na_2SO_4 噴射、3) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4$ 噴射、4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{VO}_3$ 噴射を用いた報告が提出された⁸¹⁾。この結果から、特に V を腐食媒に含有させると、 ZrO_2 中の Y_2O_3 が欠乏し、早期にき裂とスポーリングが起こることが判明した。この防御対策として、溶射に用いる ZrO_2 粉末を細かくして、皮膜の気孔率を低下させるとか、添加 Y_2O_3 量を増加することが提唱された。

一方、応力を緩和されるような ZrO_2 皮膜を得ることができる溶射条件を採用することによつて、熱腐食抵抗性を高め得るとしている⁸²⁾。

ZrO_2 に含有されている Y_2O_3 の熱腐食媒による反応を取り扱っている論文も提出されている^{83)~85)}。

6. 非破壊検査

下地の MCrAlY 皮膜と上層 ZrO_2 皮膜間の接合強度の大小に従つて、引張試験にさいしての破壊モードとして、接合界面また ZrO_2 皮膜中で破断が起こることになる。負荷荷重と発生する総合アコースティック・エミッション (AE) の関係から、接合界面で剝離が起こる場合、凹状の形を、 ZrO_2 皮膜中にき裂が生じる場合、凸状の形を示すことが確認された。一方、界面接合強度が大きい場合、き裂発生のためには、大きい力を必要とし、その結果として、総合 AE シグナル量が大きくなることを示している。また熱処理を加えることにより、界面接合強度が増大することも示している⁸⁶⁾。

熱サイクル試験中に発生する AE を測定することにより、 ZrO_2 皮膜の場合、高密度の微少き裂を発生することから、下地と ZrO_2 皮膜の間の熱膨張係数の差により生ずる熱応力を吸収緩和することを確認している。この場合の AE シグナルが小さいことは、熱サイクルに対して、この被覆の組合せが好ましいことを意味している⁸⁷⁾⁸⁸⁾。

一方、熱サイクル試験の温度降下速度がき裂発生に重大な影響を与えることから、発生する AE シグナルにも反映するため、*in situ* 測定実施上の問題点を与えている⁸⁹⁾。

7. ZrO_2 相変態の確認

ZrO_2 に対する添加剤の種類・量の違いにより、立方晶、正方晶、単斜晶が単一あるいは混在して出現する。通常の X 線回折法により相解析を行つた場合、最強線の正方晶と単斜晶の回折角が接近するために、分離定量が困難となる。

赤外線吸収法を用いることにより、正方晶と単斜晶の相分離が容易となるとの報告が提出されてきたが、N-S比の小さいことが問題となつてきた⁹⁰⁾。近年、強力なレーザー源の開発が可能となつたため、レーザー・ラマン分光法を用いた相解析が、バルク ZrO_2 について実施された⁹¹⁾。

プラズマ溶射皮膜に関して、現在4件の報告が与えられてきた^{92)~95)}。三次元解析も可能となつている⁹⁶⁾。

8. 低真空溶射法

前述したように、MCrAlY に包含される酸素に活性な Al や Y は、通常の大気溶射法を用いると、溶射時の溶滴飛行中に酸化を受ける結果、耐酸化抵抗性を失うこと、ガス吸蔵が起こること、さらに基板のサンドブラストによる前処理⁹⁷⁾を必要とすることなど問題点がある。これに反して、低真空溶射法を用いた場合、逆極性を用いることにより、基板上に生成された酸化層を飛散させることが可能であるため、サンドブラストによる前処理を不必要とする以外にプラズマ炎が長く太くなることから、溶滴凝固時間が長くなり、結果として皮膜の接合強度が高くなる利点もあり、現在広く用いられている⁹⁸⁾。しかしながら、粒子の飛行速度が、大気溶射法のそれと比べて遅くなるとか、良質の皮膜を形成するための最適条件を見出すことは容易でないなどの欠点を有している⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾。

9. ま と め

ガス・タービンの高効率化を目指して、特にアメリカの NASA を初めとして、各航空機会社の被覆技術の集大成が行われ、現在の航空機の信頼ある安全飛行が可能となつてきた。3~40年にわたる基礎研究が必要であつたことが、拙文にてご理解いただければよい。レーザーを用いた皮膜表面処理など、記載すべき新しい進歩もあつたが、紙面に限りあり割愛した。お許しを乞う。

文 献

- 1) D. B. BENNETT: J. Am. Ceram. Soc., **30** (1947), p. 297
- 2) G. R. BLAIR: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960), p. 197
- 3) D. G. BURGESS, J. R. JASPERSE and E. P. FLINT: J. Am. Ceram. Soc., **44** (1961), p. 446
- 4) A. F. GRENIS and A. P. LEVITT: Am. Ceram. Soc. Bull., **44** (1965), p. 901
- 5) R. J. HAYES and W. H. ATKINSON: Am. Ceram. Soc. Bull., **43** (1964), p. 616
- 6) E. A. SCHATZ: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), p. 287
- 7) W. R. McMAHON and D. R. WILDER: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), p. 187
- 8) L. J. KORB, C. A. MORANT, R. M. CALLAND and C. S. THATCHER: Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981), p. 1188
- 9) R. D. MAIER, C. M. SCHEUERMANN and C. W. ANDREWS: Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981), p. 555
- 10) G. W. MEETHAM: J. Vac. Sci. Technol., **3A** (1985), p. 2509
- 11) J. P. MERUTKA: Ceram. Eng. Sci. Proc., **2** (1981), p. 604
- 12) C. H. LIEBERT, R. E. JACOBS, S. STECURA and C. R. MORSE: NASA Tech. Rept. No. TMX-3140 (1976)
- 13) S. STECURA: NASA Tech. Rept. No. TMX-3425 (1976)
- 14) R. J. BRATTEN, S. K. LAW and S. Y. LEE: 5th Quarterly Report, NASA Contract No. NAS3-21377 (1982)
- 15) P. E. HODGE, S. STECURA, M. A. GEDWILL, I. ZOPLATYNSKY and S. R. LEVINE: NASA Tech. Rept. No. TM-79005 (1978)
- 16) D. P. H. HASSELMAN: Ceramics in Severe Environments, ed. by W. W. KRIEGL and H. PALMOUR III, Plenum Press, N. Y. (1971), p. 89
- 17) R. C. ROSSI and D. P. H. HASSELMAN: Air Force Rept. No. SAMSO-TR-72-64 (1972)
- 18) R. A. MILLER and C. E. LOWELL: Thin Solid Films, **95** (1982), p. 265
- 19) R. MCPHERSON: Thin Solid Films, **83** (1981), p. 297
- 20) G. JOHNER and K. K. SCHWEITZER: J. Vac. Sci. Technol., **3A** (1985), p. 2516
- 21) S. STECURA: Am. Ceram. Soc. Bull., **56** (1977), p. 1082
- 22) C. H. LIEBERT: Thin Solid Films, **53** (1978), p. 235
- 23) C. H. LIEBERT: NASA Tech. Rept. No. N78-26143 (1978)
- 24) 遠藤茂樹: 大阪大学学位論文 (1985年11月)
- 25) K. E. WILKES and J. F. LAGEDORST: NASA Tech. Rept. No. CR-121144 (1973)
- 26) G. F. HURLEY and F. D. GAC: Am. Ceram. Soc. Bull., **58** (1979), p. 509
- 27) I. ZAPLATYNSKY: Thin Solid Films, **95** (1982), p. 275
- 28) R. MCPHERSON: Thin Solid Films, **112** (1984), p. 89
- 29) W. J. BUYKX and M. V. SWAIN: Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. CLAUSSEN, M. RÜHLE and A. HEUER, Am. Ceram. Soc., Columbus (1983), p. 518
- 30) L. PAWLOWSKI, D. LOMBARD, A. MAHLIA, C. MARTIN and P. FAUCHAIS: High Temp. High Pres., **16** (1984), p. 347
- 31) P. BOCH, P. FAUCHAIS, D. LOMBARD, B. ROGEAUX and A. & M. VARDELLE: Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. CLAUSSEN, M. RÜHLE and A. HEUER, Am. Ceram. Soc., Columbus (1983), p. 488
- 32) F. GITZHOFFER, D. LOMBARD, A. & M. VARDELLE, C. MARTIN and P. FAUCHAIS: Advances in Thermal Spraying (1986), p. 269 [Pergamon Press, Canada]
- 33) G. SCHWIER: 同上, p. 277
- 34) E. LUGSCHEIDER, H. ESHNAUER, B. HÄUSER and R. AGETHEN: 同上, p. 261
- 35) C. T. SMITH: High Temperature Alloys for Gas Turbines, ed. by D. COUTSOURADIS, P. FELIX, H. FISCHMEISTER, L. HABRAKEN, Y. LINDBLOM and M. O. SPEIDEL, Applied. Sci. Publ., London (1978), p. 13
- 36) R. W. FAWLY: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, John Wiley & Sons, N. Y. (1972), p. 3
- 37) 例えば W. BETZ: Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, ed. by D. R. HOLMES and A. RAHMEL, Applied. Sci. Publ., London (1978), p. 185
- 38) Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, ed. by I. KIRMAN, J. B. MARRIOTT, M. MERZ, P. R. SAHM and D. P. WHITTLE, The Met. Soc., London (1980)
- 39) High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982, ed. by R. BRUNETAUD, D. COUTSOURADIS, T. B. GIBBONS, Y. LINDBLOM, D. B. MEADOWCROFT and R. STICKLER, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht (1982)
- 40) Materials and Coatings to Resist High Temperature

- Corrosion, ed. by D. R. HOLMES and A. RAHMEL, Applied Sci. Publ., London (1978)
- 41) Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures, ed. by V. GUTTMANN and M. MERZ, Applied Sci. Publ., London (1981)
 - 42) High Temperature Protective Coatings, ed. by S. C. SINGHAL, AIME, Warrendale (1982)
 - 43) Coatings For High Temperature Applications, ed. by E. LANG, Applied. Sci. Publ., London (1983)
 - 44) N. CZECH, W. ESSER and F. SCHMITZ: Mater. Sci. Technol., **2** (1986), p. 244
 - 45) 齊藤安俊: 鉄と銅, **65** (1979), p. 747
 - 46) D. DELANNAY, A. M. HUNTZ and P. LACOMBE: Corros. Sci., **20** (1980), p. 1109
 - 47) D. DELANNAY and A. M. HUNTZ: J. Mater. Sci., **17** (1982), p. 2027
 - 48) J. NOWOK: Oxid. Met., **18** (1982), p. 1
 - 49) A. W. FUNKENBUSCH, J. G. SMEGGIL and N. S. BORNSTEIN: Metall. Trans. A, **16** (1985), p. 1164
 - 50) 霜鳥一三, 逢坂達吉: 鉄と銅, **69** (1983), p. 1229
 - 51) A. R. NICOLL, G. WAHL and U. W. HILDERBRAND: Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, ed. by D. R. HOLMES and A. RAHMEL, Applied. Sci. Publ., London (1978), p. 233
 - 52) W. BETZ, H. HUFF and W. TRUCK: Z. Werkstofftech., **7** (1976), p. 161
 - 53) T. E. STRANGMAN: Am. Ceram. Soc. Bull., **56** (1977), p. 700
 - 54) P. LACOMBE: Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, ed. by I. KIRMAN, J. B. MARRIOTT, M. MERZ, P. R. SAHM and D. P. WHITTLE, The Met. Soc., London (1980), p. 173
 - 55) T. A. RAMANARAYANAN, M. RAGHAVAN and R. PEKOVIC-LUTON: J. Electrochem. Soc., **131** (1984), p. 923
 - 56) M. H. LAGRANGE, A. M. HUNTZ and J. H. DAVIDSON: Corros. Sci., **24** (1984), p. 613
 - 57) R. J. HILL and D. H. BOONE: Proc. 7th ICVH, Tokyo (1982), p. 338
 - 58) S. R. LEVINE: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 1237
 - 59) D. P. WHITTLE, D. H. BOONE and I. M. ALLAM: Thin Solid Films, **73** (1980), p. 359
 - 60) D. P. WHITTLE and D. H. BOONE: Sciences and Interfaces in Ceramics and Ceramic-Metal Systems ed. by J. PASK and A. EVANS, Plenum Press, N. Y. (1981), p. 487
 - 61) S. J. SHAFFER, D. H. BOONE and R. T. LAMBERTSON: Thin Solid Films, **107** (1982), p. 463
 - 62) J. H. DAVIDSON, P. LACOMBE, A. M. HUNTZ, C. ROQUES-CARMES, J. C. PIVIN and D. DELANNAY: Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, ed. by I. KIRMAN, J. B. MARRIOTT, M. MERZ, P. R. SAHM, and D. P. WHITTLE, The Met. Soc., London (1980), p. 209
 - 63) A. R. NICOLL and G. WAHL: Thin Solid Films, **95** (1982), p. 21
 - 64) K. P. R. REDDY, J. L. SMIALEK and A. R. COOPER: Oxid. Met., **17** (1982), p. 429
 - 65) L. A. LARSON, M. PRUTTON and H. POPPA: J. Vac. Sci. Technol., **20** (1982), p. 1403
 - 66) J. R. VARGES, N. E. ULION and J. A. GOEBEL: Thin Solid Films, **73** (1980), p. 407
 - 67) P. STEINMETZ, C. DURET and R. MORBIOLI: Mater. Sci. Technol., **2** (1986), p. 262
 - 68) J. J. GRISIK, R. G. MINER and D. J. WORTMAN: Thin Solid Films, **73** (1980), p. 397
 - 69) S. R. J. SAUNDERS and J. R. NICOLAS: Thin Solid Films, **119** (1984), p. 247
 - 70) K. SCHNEIDER, R. BAUER and H. W. GRÜNLING: Thin Solid Films, **54** (1978), p. 359
 - 71) E. V. EPPINGER, W. K. HALNAN and D. H. BOONE: Thin Solid Films, **73** (1980), p. 415
 - 72) H. W. GRÜNLING and R. BAUER: Thin Solid Films, **95** (1982), p. 3
 - 73) K. L. LUTHRA: Metall. Trans. A, **13** (1982), p. 1843
 - 74) V. PROVENZANO, G. R. JOHNSON and J. A. SPRAGUE: Thin Solid Films, **107** (1983), p. 277
 - 75) M. FRANCES, P. STEINMETZ and J. STEINMETZ: J. Vac. Sci. Technol., **3A** (1985), p. 2537
 - 76) R. LOWRIE and D. H. BOONE: Thin Solid Films, **45** (1977), p. 491
 - 77) J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: Metall. Trans., **4** (1973), p. 261
 - 78) G. C. BOOTH and R. L. CLARKE: Mater. Sci. Technol., **2** (1986), p. 272
 - 79) R. C. TUCKER, Jr. and A. R. NICOLL: Plenary Session at Intl. Conf. on Metallurgical Coating, San Diego (1984 年 4 月)
 - 80) M. G. HOCKING and V. VASANTASREE: Mater. Sci. Technol., **2** (1986), p. 318
 - 81) D. W. MCKEE and P. A. SIEMERS: Thin Solid Films, **73** (1980), p. 439
 - 82) A. S. GROT and J. K. MARTYN: Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981), p. 807
 - 83) R. L. JONES, D. B. NORDMAN and S. T. GADOMSKI: Metall. Trans. A, **16** (1985), p. 303
 - 84) A. S. NAGELBERG: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), p. 2502
 - 85) R. L. JONES, S. R. JONES and C. E. WILLIAMS: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), p. 1498
 - 86) N. R. SHANKER, C. C. BERNDT and H. HERMAN: Advances in Materials Characterization Conference, ed. by D. R. ROSSINGTON, R. A. CONDRADE and R. L. SNYDER, Plenum Press, N. Y. (1983), p. 473
 - 87) N. R. SHANKER, C. C. BERNDT, H. HERMAN and S. RANGESWAMY: Am. Ceram. Soc. Bull., **62** (1983), p. 614
 - 88) C. C. BERNDT and H. HERMAN: Thin Solid Films, **108** (1983), p. 427
 - 89) C. C. BERNDT and R. A. MILLER: Thin Solid Films, **119** (1984), p. 173
 - 90) N. T. MCDOVITT and W. L. BAUN: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), p. 622
 - 91) R. E. BENNER and A. S. NAGELBERG: Thin Solid Films, **84** (1981), p. 89
 - 92) R. A. MILLER, R. G. GARLICK and J. L. SMIALEK: Am. Ceram. Soc. Bull., **62** (1983), p. 1355
 - 93) N. IWAMOTO, S. ENDO and N. UMESAKI: Thin Solid Films, **127** (1985), p. 129
 - 94) 岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹: 窯協誌, **93** (1985), p. 281
 - 95) 岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹, 池田照樹, 湯本政昭: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 503
 - 96) 荒堀忠久, 岩本信也, 梅咲則正: 窯協誌, **94** (1986), p. 742
 - 97) 例えば, 岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹, 小林弘旺: 高温学会誌, **12** (1986), p. 130
 - 98) P. C. WOLF: Proc. 9th Intl. Conf. on Thermal Spraying, The Haag (1980 年 5 月), p. 187
 - 99) P. FAUCHAIS: Advanced Course on Thermal Plasma Technology and Applications, Eindhoven (1985 年 6 月), p. 6.1
 - 100) N. IWAMOTO, Y. MAKINO, C. J. HONG and T. Z. LIN: Trans. JWRI, **14** (1985), p. 75