

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3857307号
(P3857307)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.		F I		
C04B 41/87	(2006.01)	C04B 41/87		Q
C04B 41/89	(2006.01)	C04B 41/89		K
C23C 24/08	(2006.01)	C23C 24/08		C
C23C 30/00	(2006.01)	C23C 30/00		C

請求項の数 21 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-523276 (86) (22) 出願日 平成7年3月10日(1995.3.10) (65) 公表番号 特表平8-510439 (43) 公表日 平成8年11月5日(1996.11.5) (86) 国際出願番号 PCT/FR1995/000279 (87) 国際公開番号 W01995/024364 (87) 国際公開日 平成7年9月14日(1995.9.14) 審査請求日 平成14年3月8日(2002.3.8) (31) 優先権主張番号 94/008267 (32) 優先日 平成6年3月10日(1994.3.10) (33) 優先権主張国 ロシア(RU)</p>	<p>(73) 特許権者 ソシエテ・ナショナル・デテユード・エ・ドゥ・コンストラクション・ドゥ・モートル・ダヴィアシオン、“エス.エヌ.ウ.セ.エム.アー.” フランス国、75015・パリ、ブルバール・ドユ・ジエネラル・マルシアル・バラン・2 (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (74) 代理人 弁理士 石井 久夫</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化耐性材料の製品の保護方法およびその保護された製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも材料表面に形成された皮膜により酸化に対して保護されている耐火材料から成る耐火製品であって、

上記皮膜は、ヒーリング相が浸入した耐火相を備えており、

上記耐火相は、主に耐火性の混合二珪化物 $Ti_{(0.4-0.95)}Mo_{(0.6-0.05)}Si_2$ から形成され、骨格構造を形成する分岐した微細構造を有しており、ここで上記微細構造の内部には上記ヒーリング相が分散されており、

上記ヒーリング相が、主に非結合ケイ素と、混合二珪化物 $Ti_{(0.4-0.95)}Mo_{(0.6-0.05)}Si_2$ と、少なくとも二珪化物として $TiSi_2$ とから形成された共融混合物により構成されている耐火製品。

【請求項2】

上記ヒーリング相が $TiSi_2$ に加え、少なくとも1つの二珪化物として $MeSi_2$ (式中 Me は周期律第3ないし第8族の元素から運ばれる金属) をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の製品。

【請求項3】

上記皮膜が皮膜中のケイ素を酸化して得られるシリカからなる表面酸化物フィルムをさらに含むことを特徴とする請求項1または2記載の製品。

【請求項4】

上記 Me が Mn 、 Fe 、 Co および Ni から選ばれる金属であることを特徴とする請求項

10

20

2 に記載の製品。

【請求項 5】

上記皮膜が結合形態でボロン及びノ又はイットリウムをさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の製品。

【請求項 6】

上記皮膜が二珪化イットリウム $Y Si_2$ を含むことを特徴とする請求項 5 記載の製品。

【請求項 7】

上記皮膜がチタニウムホウ化物及びノ又はイットリウムホウ化物を含む請求項 5 又は 6 記載の製品。

【請求項 8】

上記耐火材料が、ニオブ系合金、タンタル系合金、モリブデン系合金、タングステン系合金、金属間化合物、および分散された酸化物相を含む合金から選ばれることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の製品。

【請求項 9】

上記耐火材料がアルミニウム、チタン、ニッケル及びそれらの合金、並びに $TiAl$ 、 Ti_3Al 、 $TiAl_3$ 、 $NiAl$ 、 Ni_3Al 型の金属間化合物から選ばれ、上記皮膜がその耐火材料に対して抗発火機能を果たすことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の製品。

【請求項 10】

上記耐火材料が炭素を含む複合材料であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の製品。

【請求項 11】

上記耐火材料が炭素 - 炭素および炭素 - SiC 複合材料から選ばれる複合材料である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の製品。

【請求項 12】

請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の酸化に対し保護された耐火材料から成る耐火製品を得る方法であって、

次の重量%による組成からなる粉末を含む混合物を用意する工程と、

Ti : 15% - 40%

Mo : 5.0% - 30%

Cr : 0 - 8%

Y : 0% - 1.5%

B : 0% - 2.5%

Me : 0% - 10% (但し、 Me は Ti 以外で、周期律第 3 ないし第 8 族の元素から選ばれる金属)

Si : 100% に達するに必要な残部

保護されるべき材料の表面に上記混合物を付着させる工程と、

ヒーリング相を形成する共融混合物の融点以上の温度において不活性雰囲気の下に少なくとも 1 回熱処理を行う工程とからなる方法。

【請求項 13】

上記 Me が Mn 、 Fe 、 Co および Ni から選ばれることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

さらに、上記熱処理が、上記皮膜の表面に酸化フィルムを形成するために酸化用媒体中で行う工程を含む請求項 12 または 13 に記載の方法。

【請求項 15】

上記皮膜の表面に形成された上記酸化フィルムの上に、さらに耐火性酸化物層を付着させる工程を含むことを特徴とする請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

上記皮膜の表面に形成された上記酸化フィルムの上に、さらに非酸化物セラミック層を付

10

20

30

40

50

着させる工程を含むことを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれかに記載の方法であって、
粉末の混合物組成が、重量%で

T i : 約 3 0 %

M o : 約 1 0 %

C r : 約 0 . 2 %

Y : 0 . 5 %

B : 約 2 %

M e : 約 7 %

S i : 1 0 0 % に達するに必要な残部
からなる方法。

【請求項 1 8】

上記 M e が鉄であることを特徴とする請求項 1 7 記載の方法。

【請求項 1 9】

上記粉末混合物を耐火材料の表面に付着させる目的の液中懸濁物となすことを特徴とする
請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 0】

上記粉末混合物を冷間超音波スプレー、爆発スプレーおよびプラズマスプレーから選ばれ
る方法により材料の表面に付着させる請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 1】

酸化に対して保護された多孔質耐火材料の耐火製品を得るための請求項 1 2 ないし 1 9 の
いずれかに記載の方法であって、

上記粉末混合物が、上記多孔質耐火材料の接近可能な気孔内にも挿入されることを特徴と
する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、酸化に対して耐性を有する材料から製造された製品の保護に関するものである。
ここで使用する耐性材料（耐火性または耐熱性材料）とは、特にニオブ系合金、または
モリブデン、タングステンおよび/またはタンタル系合金、あるいは炭素 - 炭素複合材料
またはセラミックマトリックスを有する複合材料、例えば炭素 - S i C（炭化ケイ素）複
合材料のような耐火性複合材料を指す。このような耐性材料は、特に航空または宇宙産業
において使用され、航空エンジンの部品またはエアロダイナミックフェアリング（スパー
スピークル）の構成部分のような高温で作動するところに用いられる部品を製造するため
に用いられる。

上述した耐性材料に共通する欠点は、中間的な温度の時でさえ、酸化に対する耐性が乏し
いことにある。これによって、静止状態下での、高温で酸化性媒体中で上記材料を使用す
ることがかなり制限される。また、酸化に対する保護がなされていないときは、エアロダ
イナミック条件下においてそのような使用をすることが困難である。酸化に対して耐性を
有する材料を保護する技術は豊富であり、特に炭素を含む複合材料が挙げられる。ここで
、炭素を含む複合材料とは、炭素が強化材、例えば炭素繊維の形態またはマトリックスと
して、あるいは強化材とマトリックスの間の中間層として存在している複合材料を言う。
一般に、保護皮膜は耐性材料の表面に形成される。この皮膜は酸化に耐え得るセラミック
の連続層からなり、周囲媒体の酸化に対するバリアーを構成する。使用されるセラミック
は、炭化物、窒化物、珪化物または酸化物であることができる。しかしながら、このよう
なセラミック層はクラッキングが避け難い。微小クラックが、課される機械的応力及び/
又は耐火材料と保護皮膜の熱膨張係数差によって、使用中に現れる。同様の欠陥がセラミ
ック層が形成されている場合でさえ出現する。このクラックは周囲媒体中の酸素を下層の
耐久材料に直接接近させる。

この問題を解決するために、皮膜を形成してヒーリング特性を有する外表面層を形成する
か、またはそのような層をセラミック層に加えるという技術を使用することがよく知られ

10

20

30

40

50

ている。この材料は現在使用されているが、熱および機械的応力の変化によってクラックの形状に変化を与え、特にそれらが端部から移動し、または互いに影響し合う。ここで、ヒーリング層とは、クラックの移動は伴うが、耐性材料の使用条件下でクラックを停止し、充填し、またはシールすることができる層を指す。これは、ヒーリング層が通常、ガラスを構成する物質から製造されることに基づく。または、酸化効果によってガラスを構成するに適する材料から製造されることに基づく。このガラス質は材料の作動温度において粘性挙動を示すように選ばれる。

このようにして珪化物系の保護皮膜によって高温における酸化に対して保護が与えられることは知られている。なぜなら、表面フィルムは皮膜中に含まれるケイ素の酸化の結果としてのシリカによって形成されるからである。使用中において、十分な量の酸素が供給される限り、シリカ系のフィルムは連続的に再構成される。このシリカベースはヒーリング作用を有している。なぜならば、高温において粘性状態に変化するからである。しかしながら、高速度における高いエネルギー熱流の存在下では、例えば直進する空気流の超音速ジェットエンジンの燃焼室においては、シリカフィルムは十分迅速に再生されない。局在化した強い熱流によって、特に鋭利な端部における表面欠陥を有する地域では、また、衝撃波が起こる地域では、表面酸化物フィルムが急速に破壊され、耐火材料が燃焼することになり、この酸化反応が高い発熱反応であるときはこの燃焼が自己保持されることになる。

それに加え、ヒーリング表面層またはフィルムは一般にセラミック皮膜より耐食性に劣り、かつ粘性状態では除去される恐れがある。ある適用においては不幸にも、特に飛行機エンジンの部品については材料の表面が上記のような拭き取り効果を生み出す気流にさらされる。これは、保護皮膜の成分の酸化によってヒーリング表面層が形成される。または、セラミック皮膜上に追加の形態で付着することになる。

この困難を克服するために、EPA第550305号ではヒーリング相および炭化物、窒化物、珪化物、またはホウ化物のような耐火セラミック相を用い、相互に浸透し合う構成をとることにより、抗酸化性保護膜を形成することを提案している。この保護膜は微分割された耐火性セラミック、少なくとも一つの微分割された耐火性酸化物からなる混合物を付着させ、ガラス質を形成することによりヒーリング特性を与え、さらに耐火セラミックの前駆物質であるポリマーによって構成されるバインダーを用いる。セラミックに変化する前に架橋させることにより上記ポリマーは三次元配列となり、耐火セラミックの成分およびヒーリング相の酸化物成分の双方を保持することになる。この前駆物質であるポリマーがセラミックに変化すると、ヒーリング相の粒子を溶融または軟化させる温度より高い温度において熱処理することにより、ヒーリング相の充填材は互いに結合することになる。これによって、連続したヒーリング相が形成され、耐火セラミック相と浸透し合うことになる。このヒーリング相は摩耗に耐え、除去するのに好ましいものである。

しかしながら、高温で典型的には少なくとも1850 までの表面温度を有する材料として耐火性材料を用いることができる抗酸化性保護膜の性能を改善することが望まれており、本発明はこれを目的とする。また、本発明は形状または位置によって高速度の気流にまたは強い熱流にさらされる表面帯域においてさえ、ヒーリング作用が連続的に起こることを保証することを目的とするものである。

本発明によれば、この目的はヒーリング相が分配される骨格構造(アマチュア)を形成する分岐した微細構造が存在する耐火相を有する酸化に対する保護のための皮膜によって達成される。

上記骨格構造を形成する耐火相は、主として混合された耐火性の二珪化物 $Ti_{(0.4-0.95)}Mo_{(0.6-0.05)}Si_2$ から形成され、上記ヒーリング相は非結合ケイ素、混合二珪化物 $Ti_{(0.4-0.95)}Mo_{(0.6-0.05)}Si_2$ と少なくとも二珪化物 $TiSi_2$ から主として形成された共融混合物によって形成されている。

さらに、上記ヒーリング相は少なくとも一つの二珪化物 $MeSi_2$ (式中Meは周期律第3ないし第8族の元素から選ばれる金属(IUPAC基準))をさらに含むことができる。

上記保護皮膜は、さらに皮膜中に含まれるケイ素および珪化物を酸化することによって得られるシリカからなる表面酸化物フィルムを含む。また、この保護皮膜は、さらに外部耐火層を含むことができる。これは、シリカ、アルミナまたはジルコニアガラスのような少なくとも一つの酸化物からなる層、または、例えば化学蒸着によって得られる炭化ケイ素 (SiC) または窒化ケイ素 (Si_3N_4) のような非酸化物セラミックのような層であってよい。

このような皮膜の例外的な特性は、保護皮膜の骨格構造およびこの骨格構造内に均一に分配された共融混合物の特定の組み合わせに由来するものであって、表面酸化物フィルムの形成と関連している。特に、これらの特性は、最も好ましくない使用条件および形状を有する部分に対して、少なくとも1850 という高温となる場合がある表面温度における酸化に対する保護を与える皮膜の能力を含む。性能は次の皮膜の自己ヒーリング能力によって強化される。

第1は、皮膜の他の成分によってドーパされた非晶質シリカにより本質的に構成される自己再生表面酸化物フィルムによって行われる。

第2は、皮膜の構造的要素の1つを構成し、骨格構造を形成する皮膜の他の構成成分に対し良好な接着性を示す共融混合物によって行われる。この接着力によって、非除去性能が増大することが偶然に発見された。というのは、上記骨格構造は温度がその融点を越えた時ですら効果的に共融混合物を保持することになるからである。

上記皮膜の珪化物系骨格構造は、幅広い温度範囲において均質性を保持し、またドーパント、特に下層の耐性材料が下記元素を含む合金であるときは、下層の耐久材料からニオブ、タングステンまたはタンタルを集積する能力を有している。

このヒーリング作用に加えて、特に酸化物フィルムの組成中に含まれるケイ素または他のドーパントの表面への移動を容易にすることによって、上記共融混合物は非晶質シリカ系の表面酸化物フィルムの形成および再生を加速することができる。このようなドーパントのうち、ボロンおよびイットリウムは改良された保護能力を有する均一な表面フィルムの形成を容易にする。ボロンおよびイットリウムは、 YSi_2 、ホウ化チタンおよび/またはホウ化イットリウムの形態で上記皮膜中に存在していてもよい。

本発明によって得られる抗酸化性保護の性能によって作動条件が非常に厳しい超音速ジェットエンジンおよびエアロスペースクラフトのような適用において、上記保護膜を有する耐性材料を使用することを可能とする。このように、複雑で、かつ高価な冷却システムを必要とすることなく、強力な局在した加熱現象の場所となる鋭利な端部を有する反応室表面部分および超音波ジェットエンジンの部品を製造することができる。さらに、また、特に強力な熱流にさらされる宇宙航空機にとってそのウイングまたはノーズ部分の先端のようなフェアリング構成部分を製造することを可能とする。

本発明の他の利点は、酸化に対し保護性能を有する皮膜が耐熱金属合金、特にニオブ系合金、モリブデン系合金、タングステン系合金またはタンタル系合金を保護するために使用することができる点にある。本発明はまた、分散した酸化物相を含む金属間化合物又は合金の保護のために使用することができる。もちろん、耐性複合材料、特に炭素-炭素または炭素-SiC複合物のような炭素を含む複合材料を保護するために使用することができる。さらに、アルミニウム、チタンまたはニッケルのような金属、およびその合金並びに、 TiAl 、 Ti_3Al 、 TiAl_3 、 NiAl 、 Ni_3Al 系の金属間化合物および合金に対し、発火耐性保護または酸素混和性 (compatibility) を与えるために使用することができる。

本発明の他の目的は、上述した抗酸化性保護皮膜を形成することを可能とする方法を提供することにある。

本発明によれば、このような方法は次の工程からなる。

次の組成からなる粉末を含む混合物を用意する工程と、

Ti : 15% - 40%

Mo : 5.0% - 30%

Cr : 0 - 8%

10

20

30

40

50

Y : 0 % - 1 . 5 %

B : 0 % - 2 . 5 %

Me : 0 % - 1 0 % (但し、Me はTi 以外で、周期律第 3 ないし第 8 族の元素から選ばれる金属)

Si : 1 0 0 % に達するに必要な残部

保護されるべき材料の表面に上記混合物を付着させる工程と、
上記皮膜の共融混合物の融点以上の温度において不活性雰囲気の下に少なくとも 1 回熱処理を行う工程からなる。

上記 Me は、Mn、Fe、Co および Ni から選ばれるのが好ましい。

上記熱処理は上記望ましい保護皮膜を形成することができ、保護される材料表面に上記皮膜を付着させる減圧の下で行われる第 1 工程と、上記皮膜の表面に酸化物フィルムを形成することができる酸化性媒体中で行われる第 2 工程とからなる。上記第 1 工程は、上記共融混合物の融点に等しいかまたはそれ以上の温度で行われ、一般に約 1 3 0 0 から約 1 6 0 0 の範囲にある。上記第 2 工程は、約 1 2 0 0 から 1 6 0 0 、好ましくは少なくとも 1 3 0 0 の温度で酸化性媒体中で行われる。予備酸化を行う場合は、上記材料が使用される前に第 2 工程を行う必要がない。なぜなら、第 2 工程は材料を作動状態におくことによって行われるからである。

また、耐火性のある外部層が抗酸化皮膜を有する材料表面に形成されてもよい。この外部層はシリカ、アルミナまたはジルコニアガラスのような少なくとも一つの耐熱酸化物、または、例えば化学蒸着 (C V D) によって得られる Si C または Si 3 N 4 のような非酸化物セラミックによって形成することもできる。

上記粉末混合物の好ましい組成は、

Ti : 約 3 0 %

Mo : 約 1 0 %

Cr : 約 0 . 2 %

Y : 0 . 5 %

B : 約 2 %

Me : 約 7 %

Si : 1 0 0 % に達するに必要な残部からなり、上記組成中 Me は鉄であるのが好ましい。上記耐久材料の表面に粉末混合物を付着させるために種々の技術を使用することができる。

上記粉末混合物は、液中、例えば水中懸濁物の状態におくのが好ましく、分散湿潤剤および/またはセルローズニス、ポリビニルアルコール系のポリマーのような有機バインダーを含むことができ、それによって簡単かつ迅速でしかも安価であるという利点を有する浸漬、塗布または空中スプレーによって付着させることができる。

しかしながら、この粉末混合物を付着させるための他の方法も使用することができる。例えば、冷間 (cold) 超音波スプレー、爆発 (explosion) スプレーまたはサーマルスプレー、特にプラズマスプレーを使用することができる。

付着させた層厚は保護皮膜に要求される厚みの機能によって選択される。

一般に、この厚みは 1 0 μ m 以上、好ましくは材料の表面形状 (鋭利な端部または平面) によって少なくとも 6 0 μ m から 1 0 0 μ m の範囲で選ばれる。

多孔質材料へのこのタイプの保護を適用するには、幾何学的表面の保護に限定されるものでなく、その材料の接近可能な気孔に全体または部分的に浸漬して充填することを含む。これによって、例えば炭素 - 炭素複合材料のような複合材料および多孔質が残留するセラミックマトリックス複合材料および発泡または繊維状の多孔質金属への適用が可能である。

以下、本発明を非制限的な実施例によって説明する。

実施例 1

直径 2 0 mm、厚さ 1 . 5 mm のディスク形状のサンプルを以下のニオブ合金によって形成された耐性材料によって製造した。以下に組成 (重量 %) を示す。

10

20

30

40

50

Mo : 4 . 6 %

Zr : 1 . 4 %

C : 0 . 1 2 %

O₂ : 0 . 0 2 %

H₂ : 0 . 0 5 %

Nb : 1 0 0 % に達するに必要な残部

皮膜用組成物を微分割状態の粉末混合物の形態で調整した。その粉末粒子平均寸法は約 1 0 μm である。粉末混合物の重量%組成は次の通りである。

Ti : 3 0 %

Mo : 1 0 %

Cr : 0 . 2 %

Y : 0 . 5 %

B : 2 . 0 %

Fe : 7 %

Si : 1 0 0 % に達するに必要な残部

上記粉末混合物を水中懸濁物とした。懸濁物中の材料と水との重量比率は 1 / 1 であり、これをサンプルの表面に塗布した。空中で 4 分間乾燥した後、真空中 (約 0 . 6 5 Pa)、温度 1 4 2 0 で 8 分間熱処理に付した。この熱処理により、珪化物系の所望の皮膜が得られ、その厚みは実質的に均一で保護されるべき材料の表面に接合していた。皮膜の厚みはサンプルによって異なるが、9 0 μm から 1 1 0 μm であった。

その後、1 3 0 0 の温度で 3 0 分間空气中で酸化させ、酸化物の表面フィルムを形成した。

このようにして保護されたサンプルをサーマルショックを含むサーマルサイクルに付した。各サイクルは、5 秒間で 2 0 から 1 6 0 0 への温度増加と、3 0 秒にわたる 1 3 0 0 への冷却と、2 0 分間 1 3 0 0 に保持し、空气中で 1 3 0 0 から 2 0 に冷却する工程を含む。全てのサンプルを 5 0 サイクルに付した。

その後、サンプルをオープン中で 1 3 0 0 の温度で 1 0 0 時間自然対流のある空气中に置いた。各サンプルの重量損失を測定すると、酸化速度は $4 . 6 \times 1 0^{-2} \text{ kg} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

このサンプルを 1 7 7 5 で 2 時間放置し、この温度における効果を確認した。サンプルの表面には何の酸化兆候も見られなかった。

また、このサンプルを燃料燃焼生成物を含むガス流中において試験した。流速はマッハ 2 . 5 でサンプルの表面速度は 1 6 7 5 であった。また、 h / C_p は約 $1 0 \text{ kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ であった。ここで、 h は熱移動係数で、 C_p は比熱である。このガス流をサンプルの表面に対して垂直に指向させると、5 0 0 秒たっても破壊的な効果は見られず、また上記ガス流をサンプルの端部に指向させると、6 0 秒後までは何の破壊的効果も見られなかった。比較のために、同一のニオブ合金であって保護皮膜を有しないサンプルを用いて試験を行うと、数秒後に破壊されることがわかった。

実施例 2

6 0 × 1 0 × 3 mm の平行六面体を強化材を有し、炭素繊維の重畳層および炭素マトリックスを有する炭素 - 炭素を複合材料のプレートから切り出した。このサンプルに例えば化学蒸着により炭化ケイ素 SiC の薄層を被覆した。

約 1 0 μm の平均粒径を有する微分割粉末の混合物を調整した。この組成の重量%は次の通りである。

Ti : 3 0 %

Mo : 1 0 %

Cr : 0 . 2 %

Y : 0 . 5 %

B : 2 . 0 %

Fe : 7 %

10

20

30

40

50

Si : 100%に達するに必要な残部

上記粉末混合物をエチルシリケート系バインダー懸濁物とした。懸濁物中の材料と液ビークルとの重量比率は1/1であり、これをサンプルの表面に塗布した。空中で1時間乾燥した後、真空中(約0.013 Pa)、温度1440 で5分間熱処理に付した。この熱処理により、複合材料の表面に密着した珪化物系の皮膜が得られ、その厚みは85 μmから115 μmであった。

その後、1300 の温度で30分間空气中で酸化させ、酸化物の表面フィルムを形成した。

このようにして保護されたサンプルを高周波誘導プラズマトーチ("Plasmatron")中で加熱された空気流の下、サーマルサイクル試験に付した。トーチ特性および試験条件は次の通りである。流速は1670 m/s、流れ温度2153、トーチパワー35 kW、流圧38 Paから90 Pa、衝撃波後の圧力0.2 MPa、マッハ数1.9、ノズルとサンプル間の距離105 mm、サンプル上の加熱帯域面積78.5 mm²、流れはサンプルの主要面に垂直とした。サーマルサイクルは、次の条件に従って、サーマルショックが伴うように行った。5秒間で室温から1700、10秒間休止、約125 から225 に冷却。全てのサンプルを50サイクルに付した後、いずれのサンプルも破壊されていなかった。試験全期間中における測定された皮膜の質量速度は、0.0009 kg/m²・sであった。

保護皮膜を備える他のサンプルを同一の加熱装置で加熱された加熱空気流の下で試験した。2回の連続した試験サイクルを次の条件で行った。空気流速が90 m/sと95 m/s、流れのエンタルピーは5900 kJと6200 kJ、停止点温度が3200 と3350、h/Cp比率0.62 kg/m²・sと0.66 kg/m²・s、ノズルとサンプルとの距離60 mmと75 mm、加熱壁上のヒートフラックス2420 kW/m²と2680 kg/m²、テストサイクル中のサンプル表面における加熱点の中心温度1780 と1710、休止1780 で53秒間と1710 で36秒間、テスト中サンプルの破壊は観測されなかった。比較のために、同様の試験をSiC皮膜を有する炭素-炭素複合材料の同様のサンプルであるが、本発明に係る保護皮膜を有しないものに対して行ったが、常にサンプルは破壊を伴った。

上記実施例1および2により、本発明によって提供される酸化に対する保護は顕著な効果があることがわかる。また、望ましくない形状部材(鋭利な端部)および非常に厳しい条件(高速での腐食性ガス流)に対して高温でこれが適用できることがわかる。

実施例3

直径25 mmおよび厚み3 mmのディスク形状のC-SiC複合材料のサンプルを炭素繊維系強化材と化学蒸着によって得られるSiCマトリックスを使用して調整した。

このサンプルの全表面に実施例2で記載した懸濁物を塗布し、1440 で5分間同じプロトコールを使用して熱処理した。

得られる皮膜の厚みは約100 μmであった。

このサンプルは次の作動特性を有する空気プラズマトーチからのガス流に垂直に配置した。

ガス速度: マッハ4.5 ~ 5

温度: 7000 K

解離度: 0.8%

イオン化度: 0.1%

保護されたサンプルを連続試験中70分間ガス流中に挿入した。このテストにおいて、トーチと試験片の距離はサンプルの表面温度が変化するように調整した。各試験後、サンプル質量の相対変化 m/mを測定した(負の値は酸化されている炭素に対応する)。それによって、保護度合いを測定した。

種々のサンプル表面温度Tおよび圧力Pに対して次の結果が得られた。

T = 1100 で P = 67 kPa : m/m = +0.06%

T = 1440 で P = 160 kPa : m/m = +0.27%

$T = 1500$ で $P = 240 \text{ kPa}$: $m/m = -1.12\%$

この結果は、高速におけるガス流で高温に付したときの保護の効率を示す。比較のために、保護のない同一材料を用いると、70分のサイクルの周期に至るまでに破壊された。

同一条件におかれたときのこの皮膜の特有の性質の一つは、1200 までは 2 m/s に等しい。非常に低い触媒能 K_w を有しているが、1600 では 6 m/s を越えない。高輻射率 (1100 で 0.85) の関係では、これによって碎成形の再形成を保護するのに特に有益な抗酸化性保護膜を与える。

実施例 4

長さ 220 mm 、かつ作用部分 $20 \times 3.6 \text{ mm}$ を有するけん引試験片を $C-SiC$ 複合材料で調整し、実施例 3 と同様に保護を行った。

実施例 3 に記載する空気プラズマトーチ内に試験片を配置して、 80 MPa の応力に対応するけん引力を試験片に与えながら試験片本体を均一に加熱した。 1300 において応力を付加し、かつ圧力 $P = 160 \text{ kPa}$ の 5 回の 20 分間テスト (すなわち 100 分間) 後、試験片は破壊されず、質量変化も無視できるものであった。 1500 でかつ圧力 $P = 386 \text{ kPa}$ では、1 時間の応力下後において依然テスト片は破壊されていなかった。これは、熱および高い機械応力に付される耐性材料を保護するための抗酸化保護特性を示すことがわかる。

実施例 5

直径 20 mm 、厚さ 1.5 mm のディスク形状のサンプルを次の組成を有するニオブ合金によって形成された耐性材料によって製造した。以下に組成 (重量%) を示す。

Mo : 4.6%

Zr : 1.4%

C : 0.12%

O_2 : 0.02%

H_2 : 0.05%

Nb : 100% に達するに必要な残部

皮膜用組成物を微分割状態の粉末混合物の形態で調整した。その粉末粒子平均寸法は約 $10 \mu\text{m}$ である。粉末混合物の重量%組成は次の通りである。

Ti : 30%

Mo : 10%

Yb : 1%

B : 2.0%

Si : 100% に達するに必要な残部

上記粉末混合物をサンプル表面に塗布できるように水中懸濁物とした。空中で 40 分間乾燥した後、真空中 (約 0.65 Pa) 温度 1420 で 8 分間熱処理に付した。皮膜の厚みはサンプルによって異なるが、 $90 \mu\text{m}$ から $110 \mu\text{m}$ であった。

その後、 1300 の温度で 30 分間空気中で酸化させ、酸化物の表面フィルムを形成した。

拡散アニール処理工程をアルゴン中 1450 で 1 時間および 2.5 時間行った。アニール処理の前後において付着物を形成する層の試験によって皮膜は非常に安定していることがわかった。

この拡散アニール処理は、処理時間の長さに関係なく種々の皮膜の組成にほとんど影響を与えない。同一のサンプルに対し 1450 で等温酸化テストを行った。

熱重量分析によって、このタイプの皮膜は公知の皮膜より良好な挙動を示すことがわかった。

酸化はゆっくりと行われ、かつ条件は迅速に直線的に変化させた。このようにして 10 時間後、質量変化は 1 mg/cm^2 よりわずかに下であった。

このようにして保護されたサンプルをサーマルショックを含むサーマルサイクルに付した。各サイクルは、5 秒間で 20 から 1600 への温度増加と、30 秒にわたる 1300 への冷却と、20 分間 1300 に保持し空気中で 1300 から 20 に冷却する

10

20

30

40

50

工程を含む。全てのサンプルを50サイクルに付した。

その後、サンプルをオープン中で1300の温度で100時間自然滞留のある空気中に置いた。各サンプルの重量損失を測定すると、酸化速度は $4.6 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

このサンプルを1775で2時間放置し、この温度における効果を確認した。サンプルの表面には何の酸化の兆候も見られなかった。

また、このサンプルを燃料燃焼生成物を含むガス流中において試験した。流速はマッハ2.5でサンプルの表面温度は1675であった。また、 h/C_p は約 $10 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ であった。ここで、 h は熱移動係数で C_p は比熱である。このガス流をサンプルの表面に対して垂直に指向させると、500秒たっても破壊的な効果は見られず、また上記ガス流をサンプルの端部に指向させると、60秒後までは何の破壊的な効果も見られなかった。比較のために、同一のニオブ合金であって保護皮膜を有しないサンプルを用いて試験を行うと、数秒後に破壊されることがわかった。

10

実施例6

低発火温度及び高い燃焼熱のために自己発火特性を有する2種類の合金を試験した。この目的のためにサンプルはまずニオブ系合金から製造され、もう一つはチタン系合金から製造された。

ニオブ系合金のサンプルは実施例1と同一の組成を有し、厚さ80 μm の皮膜層が同様に形成された。すなわち塗布後熱処理に付された。

チタン系合金のサンプルは、TA6Vで知られる合金が使用され、次の組成を有する層が被覆された。

20

Ti : 30%

Mo : 10%

Y : 0.3%

B : 2.0%

Cr : 4%

Si : 100%に達するに必要な残部

しかしながら、この組成は2つの異なった方法によって付着させた。

デトネーションスプレーによる付着により、厚さ40 μm から60 μm を有する皮膜を与えた。

30

冷間超音波スプレーによる付着により、約10 μm の厚みの皮膜を与えた。

続いて、熱処理は行わなかった。

すべての場合においてサンプルは直径13ミリ、厚さ6ミリのディスク形状を成し、その一面が被覆された。

使用される混和性試験は基準NF E 29 - 690の適用において、高压化酸素の存在の下に行われた圧縮試験である。

一般的条件は次の通りであった。

初期O₂温度 : 60

最大O₂圧力 : 30 MPa

サイクル数 : 20

40

ニオブ系合金サンプル及びチタン系合金のサンプルの双方において、燃焼は観測されなかった。ガス状酸素の急速な圧縮によって試験片は非常に加熱され、例えば30 MPaの最終圧力において1420となる。

高酸素圧における保護されていないチタン合金の発火温度は通常600以下である。

それゆえ、この皮膜は自己発火の危険があるものに対する保護として全く有効なものである。

実施例7

次の組成(重量%)を有する粉末混合物によって水性懸濁液を調整した。

Ti : 30%

Mo : 10%

50

Cr : 0 . 2 %

Y : 0 . 5 %

B : 2 . 0 %

Fe : 7 %

Si : 85 % に達するに必要な残部

したがって、この混合物はケイ素 15 % が不足している。

C - SiC (炭素繊維強化材及び SiC マトリックス) で製造され、約 10 % の気孔率を有する複合材料試験片を使用した。減圧下に浸漬して気孔を上記組成物で充填するとともに、その材料の表面を同時に被覆することにより浸透させた。120 で半時間焼成し、水分を除去した。

減圧炉において、原子状のケイ素を坩堝内で 1440 に加熱し、ケイ素を液状と成す。上述のようにして調整された試験片を上記液状シリコン内に浸漬し、液状シリコンを気孔内に浸透させ、最終的に存在する粉末と反応させて、100 % に初期の組成物を製造する。

複合材料は実施例 2 に記載の一般的な組成物によって表面及び全体を保護することによって製造することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 テレンティーヴァ、ヴァレンティナ・セルギーブナ
ロシア125512モスクワ、ラボックキーナ・ストリート54 2 211番
- (72)発明者 ボガックコーバ、オルガ・ペトロブナ
ロシア125353モスクワ、ペロベグスカージャ・ストリート 25 54番
- (72)発明者 ゴリアツェバ、エレナ・ヴァレンティノーブナ
ロシア125047モスクワ、オルジェイニー・バイ ストリート 25 167番

審査官 三崎 仁

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C04B 41/80 - 41/91

C23C 24/00 - 24/10

C23C 30/00