ロケット・エンジン部品のセラミックコーティング

河 嶋 千 尋·村 田 順 弘

まえがき

ロケットおよびジェット・エンジンなど特に高熱に曝 される金属表面に耐熱琺瑯を施して高温での安定化を図 ろうとする Ceramic 'Coating の研究は,近年諸外国で急 速な発展をみせている.ロケット・エンジンの Chamber wall, Nozzle, ガスタービンの Roter blade, Guide⁻ Vein, Combustion chamber, After burner の部分など 高温高速ガスに接触する金属材料の選択とその耐用温度 の問題はエンジンの設計ならびに効率に関係するところ が多大で,今後の重要な研究課題とされているが現在の 耐熱合金では Rupture strength, Creep limit, Oxidation resistance などからその限界点に達しているものと 考えられる・

さらに、近い将来におけるロケット推進の急速な進歩 によって、ますます燃焼ガスの圧、温度および時間が増大 する傾向にあるのでその対策として、最近、米国では金 属、黒鉛などのロケットノズルの表面に高温蒸着法(Vapor plating)または焔熔射法(Flame fusion Spraying) で酸化物、炭化物、窒化物、硼化物、珪化物などの耐熱 材料あるいはサーメット(Cermet)の被覆が試みられて いる.

また、最近ではセラミックコーティングの耐熱、耐酸化 性のほかに高温の火焔に対する Radiation Emissivity の 効果が大きく評価されているが、先般実施されたRocket Engine の Test stand 試験において検討したのでその 概要について報告する.

ロケットエンジン燃焼室安全弁に対する Ceramic Coating の実験結果

この実験は第1図に示すエンジン略図の1,2,3,4,の 4 ヶ所に設けられた安全弁の内面,すなわち燃焼 flame



第 1 図 安全弁の位置とエンジンの概略

にじかに接触部分に Ceramic Coating を施し, 燃焼に ともなう Coating 面の剝離, 熔融, 酸化および侵蝕状 態を観察するとともに, その背面の温度上昇,最高温度, 試料の変形状態を実測して, Coating の熱遮断特性を考 察した.

(a) エンジンと燃焼条件

第1図は実験に使用されたエンジンの概略図である.

(b) 安全弁の材質と Ceramic Coating の組成

安全弁は SPS 軟鋼材で $66.5\phi \times 2.6$ mm の円板を用いたが各位置によって Coating の厚さおよび Back metal の有無が相違する. 第3表には Coating の厚さなら びに Back metal の有無を記載した. すなわちエンジン ・ノズルに近い安全弁3 および4 はそれぞれ鋼板 (66.5 $\phi \times 2.5$ mm) を裏面にあてがい高温高圧による破壊を防

第 1 表 Ceramic Coating の化学組成と焼付温度

化学成分	Frit A	Frit B
SiO ₂	40.9%	49. 2%
Al_2O_3	7.7	7.7
B_2O_3	17.5	17.4
CaO	8.4	2.9
K ₂ O	4. 5	4.5
Na ₂ O	15.3	15.2
\mathbf{F}_2	3.5	0.04
NiO	0.5	0. 7
CoO	0.6	0.6
MnO ₂	1.2	1.4

ミル添加物:Frit A; 50 Frit B; 50 に対し Al₂O₃25, 粘土 10, CoO 3, クエンサン 0.5, 水 50. 焼付温度:窒素(99.98%)気流中において 870°C, 5 分間

ぎ,温度の測定はその背面で行った ノズルに遠い所に 位置した安全弁1および2は Back metal なし で, Coating の厚さをそれぞれ 0.20, 0.05mm とした.

> 次にこの実験に用いた Coating の組成およ び焼付け温度は第1表に示す.

すなわち Frit は A, Bの 2 種の各 50 parts に上記ミル添加物を加え,ボールミルで粉砕(回 転数 70rpm で 5 時間) し篩(Tyler 200 mesh) で 95% 通過程度の粒度に調整したものに前記 の安全弁を浸漬法で釉掛けしこれを乾燥した.焼付けは 窒素気流中で行った.それは安全弁が比較的肉厚で焼成 に時間がかかるため金属表面の酸化を防止するためであ る.一般に窒素ガス中の焼成では硝子質層と金属との接 着層の生成が微弱で従って接着強度が空気中の焼成に比 して弱く,前記の耐熱衝撃性が低いことが著者らの最近 の研究で判明しているので,特に CoO の添加量を多く して 3% (一般には 1%以下)とし接着性を良好ならし めた.第2図はその接着境界層の顕微鏡写真である.こ



(a) CoO 添加量 1%



 (b) CoO 添加量 3%
 第 2 図 Ceramic Coating の接着層の微構造 (倍率 430)

の写真に見られるようにミル添加した CoO の量が 1% の(a) 図より 3%を添加した(b) 図の方が釉層と金 属との反応が激しく行われていることに注意できる. こ のことは熱衝撃耐性を高め 急激な 温度上昇に 対し ても Coating 層が剝脱したりすることが極めて少ない. なお Coating 層の厚さの調節は Slip (泥漿)の粘性, すなわ ちこの場合には水分の量を変えることによって行った. 0.2mm 程度の比較的厚い施釉に対しては特に水量を減 少して浸し掛けを行った.

(c) Ceramic Coatiog を施した安全弁の熱遮断特性 第1図の装置で行った実験結果を第2表に示す.この 実験の目的は2つある.一つは Ceramic Coating を施 したものと無釉のものとの差異,他の一つは Ceramic Coating 層の厚さが熱遮断特性に及ぼす影響である.安 全弁 3,4 は前者の点について,1,2 は厚さが 0.20mm と 0.05mm であるから後者の点について考察したこと

安全弁 の番号	材 質	背面 板	コーティ ングの厚 さ (mm)	最高 温度 °C	最大変 形 量 (mm)
0	SPS軟鋼材	なし	0		5.75
1	"	なし	0.20	645	4, 67
2	"	なし	0.05		4.77
3	"	銅板	0	240	1.20
4	"	銅板	0.05	180	0.28

になる.まず,安全弁 3,4 については同背面中央部で 実測された最高温度はそれぞれ 240°C,180°C,さら にその時の最大変形量(第3表の図の hm の値)は1.21 mm と 0.28mm であった.温度および変形量が比較的 小さい理由は前記銅板を背面に当てたためである.この 結果から,Coating(0.05mm)を施した場合は 60°C(% にして 25%) の温度降下があり,変形量もそれに対応 して減少していることが判る.

つぎに、Coating の厚さの影響であるが、これはノズ ルに遠い所に位置した 1,2 の試料について比較した. 試料1は厚さ 0.2mm で厚い方、試料2は 0.05mm で 薄い方であるが、この場合には 銅板を 当て ていないの で、3、4の試料に比して指示温度は高く、かつ変形も著 るしい. 試料1について最高温度は645°Cと記録された が、2については都合で測定ができなかつた.しかし最 大変形量は 1,2 についてそれぞれ 4.68mm, 4.77mm で余り差はなく、厚い方が僅かに変形量が小と見られる わけで、従って温度上昇も僅かに低かったのではないか と判断される.

以上, Ceramic Coating の熱遮断性についてはいわゆ る Luminous flame の短時間の噴洗に対しては相当効果 があるとみなされるが, 釉層の厚さはそれほど顕著な影 響がないことが一応判った. それは結局, Coating 層の 表面状態, とくに熱輻射に対する emissivity の問題で あって, 後述するように Zirconium Oxide, Magnesium Oxide など, 極めて, Emissivity の低いものが有望であ る.

なお、第2表の0なる記号の安全弁は今回の実験で得 られた試料ではないが、実験装置ならびに実験条件は同 様であって、弁の位置は 1,2 に相当し、Coating をし ない時のものである.温度記録はないが最大変形量を測 定したところ 5.75mm で本実験の 1,2 の 4.68,4.77 mm に比してかなり大きく、従って温度上昇もそれ相当 にあったのではないかと推測できる.この結果からも、 Coating の効果があることは一応考えられよう.

第3表は各安全弁の外側面の変形量を実測したもので 直径上を 5mm 間隔に測定した. もちろん,変形は対称 でなく中央から燃焼方向,すなわち,ノズル側に僅かに ずれて最大値の部分がある. 第3表燃焼後の各安全弁の変形



安全弁の種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	-0.03	0.18	1. 58	2.55	4. 98	5.68	5.75	5. 33	4.36	2.14	1. 60	0.25	0
1	0.02	0.16	1.12	2.39	3.65	4.44	4.68	4.16	3.27	2 . 18	1.08	0.19	Ō
2	0.04	0. 17	1. 25	2.84	4.06	4.73	4.77	4.24	3.34	2.06	0.87	0.02	0
3	0	0.11	0. 33	0.65	1.03	0. 33	0.40	1 . 21	0.94	0.62	0. 38	0.15	0
5	-0.05	0.13	0. 23	0. 21	1. 11	0.08	0.16	0.28	0.28	0. 21	0. 13	0.06	0



(a)

(b)

弁

(c)

245



の表面状態



第3図は各安全弁が高速高温ガス噴洗に接触した表面 の外観写真である。各写真の円板の中央を横ぎる矢印の 直線は、この直線の方向に噴洗が洗れたものと考察され ると同時に、この直線を中心として表面状態および変形 量(第3表)が、対称となっていることに注意できる。

(d)

第 3

X

安 全

(a) は無釉の弁で表面の酸化状態は他の施釉した弁 より激しく表面温度が上昇したことを知ることができ る.(b) は釉層 0.20mm の場合の表面状態であるが, 釉層はいわゆる熱衝撃で剝脱してはいないが Luminous flame によって,表面は完全に熔融し斑点球状化してい る. その状態は厚さが厚いために判然としており上述の 噴洗線を中心に、左右対称的で焔が最も吹付けたと想像 される p 領域では、熔融硝子層は吹き飛ばされ局部的に 酸化が進行している. (c) は釉層 0.05mm の場合である が(b) のような顕著な模様は呈しないが、大体の傾向は 類似している. 噴洗線に垂直な q 領域で薄膜は吹き寄せ られいわゆる対称な Shivering line が観察される. こ の場合も(b) と同様剝離はなく、耐酸化性も一応良好と 判断できる. (d) は施釉しない時の第1図の位置3に相 当する安全弁であるが、酸化程度は全般的には (a) に比 してはげしくない. この点、恐らく最高温度は 1,2 の 安全弁より低かったのではないかと想像される. すなわ ち, (e) の 0.05mm に施釉した弁4の状態から想象する

生産研究

と温度上昇速度がこの場合には高かったものと考えられる. それは(e) では釉層が熔融する前に花型模様に剝落しているからで熱衝撃が激しかったことを示し、参考になる現象である.

Ceramic Coating の Emissivity に及ぼす各種 酸化物の影響¹⁾

ロケットには熱遮断特性の良好な Coating が必要で あるが、それは靴層の化学組成ならびに粒度に関係する. 各種酸化物並に耐火原料について測定した結果を第4図 に示す.これは18—8 不銹鋼の表面に 0.35mm の厚さ に施釉し、各温度での Emissivity を測定したもので、 不銹鋼を100としそれに対する比較値として表示してあ る.その結果、 ZrO_2 、MgO, Uverite などの酸化物なら びに耐火原料の遮断特性が最も良好であることが判る. 事実、最近、General Electric Co. の 8473-CI (U. S. Patent No. 2,564,497)は MgO を主体とする Vitreous Coating で高温遮断特性は極めて高く、その焼付け温度 は 1000°Cと報告されている.なお、第4図に記した番 号は次の材料名を示す.

ガスタービン燃焼管への Ceramic Coating の 応用

ガスタービンには燃焼管に Ceramic Coating が実用 され、その結果 Combustion chamber の内外面における 温度が下り、使用耐熱合金の選択にともなう経済上の問 題と機関の効率、寿命などに良好な結果を与えることが 報告されている.²⁾ 今回のロケットテストスタンドの報 告とも関係が深いのでその概要について記す、第4 表



第 4 図 高温における各種酸化物の熱輻射係数 り

	Combustion chamber with high and gas velocity										Combutsion cha- mber with low air and gas velo- city	
Column No.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Bare n	netal	Cerami	ic lining	in flame	tube thic	ckness	ceram Ceramic Coatin Coating, 0.002i 0.002in thick, thick, on inside	ceramic Coating, 0.002in thick, on inside	2 3, 1 inside of 1 flame tube co- t-vered by a thin a-layer of c Carbon	Bare metal	0.030 in thick Ceramic lining inside flame tube
	throug	hout	0.00	2 in	0.010 in	0.020 in	0.030 in	and out- side of flame tube	side of both fla- me tube and air casing			
Flame temp., °C(assumed)	2,000	1,600	2,000	1, 600	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	1, 800	1,800
Inner surface of Ceramic lining in flame tube: temp., °C			814	664	820	828	838	853	853			1, 334
Inner surface of metal flame tube: temp., ^o C	890	716	811	662	807	803	800	850	850	960	1, 585	1, 312
Outer surface of metal flame tube: temp., °C	887	714	808	660	804	800	797	847	847	957	1, 572	1,302
Outer surface of Ceramic outer coat on flame tube: temp., °C								844	844		<u> </u>	
Mean temp. of secondary air, °C (assumed)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	450	450
Air casing temp., °C	283	240	261	230	260	259	258	221	221	291	1, 442	1, 125

第 4 表 ガスタービン燃焼室へ Ceramic Coating を施した時の実験結果²⁾

246





第 5 図 燃焼室の温度とコーテングの厚さの関係

はその結果であって, Column No. 2~11 は Flame tube の直径が 5.25inで高速ガスの場合に関する結果であり, 12~13 は Flame tube の直径が 20in で低速ガスの場 合に関するものである.火焔の温度は1600°C~2000°C と推定されているが、いま2000°Cの場合について Flame ube の内外面における温度上昇についてみると, Flame ube の内面のみを 0.030in に Coating した場合,約 800°C となり、しない時は約 890°C であって, その間 に約 90°C(すなわち10%)の温度の降下が認められて いる.また,火焔温度が 1600°Cの時は施釉しない時は 715°Cで,施釉した時は660°Cであるから約54°C, すな わち 7.5%の温度の降下が記録されている. この実験は 長時間連続運転の実例であろうから、ロケットのように 短時間燃焼の時ほどは温度降下は認められない。ただ、 この場合, Coating 層の厚さの影響であるが, 第5図に 示すように僅かな勾配をもって厚さが厚くなるにしたが い温度は降下することが判るが、それほど著るしいもの ではない、この点はロケットの安全弁の場合にその変形 量から推測した結果と同じような傾向がある.ゆえに, 0.05mm~0.65mm の厚さの範囲ではむしろ釉層の他の 高温特性および剝落などの点からして不必要に厚くする ことは適当でなく、むしろ Ceramic Coating には熱輻 射係数の小さな材料を薄く用いる方が好ましい場合が多 *٤*٠.

5. **焰**熔射による耐熱被覆³⁾

この新しい耐熱被覆は Flame spray ceramics と呼ば れている.米国, Illinois Inst. Techn. で始めて着手せ られ,その後 Norton Co.その他の民間会社でロケット, ジェット・エンジンの燃焼筒などへの応用研究が進めら れている.メタリコンと全く同様な方法で耐火材料,特 に Al₂O₃, ZrO₂ など粉末を Flame gun で金属の表面に 熔射して得られる極めて耐熱,耐蝕性のコーティングで あるが従来の Ceramic Coating の如く金属の予備加熱 を必要としない点が大きな特徴とされている.工具鋼よ りもさらに硬度の高い、Al₂O₃, ZrO₂ などの耐熱材料を 10mils(1mil=1/1000时)の厚さに,鋼や Al,特にロケ ットノズルに被覆して耐用温度を高めることに成功して いる.また Die-Cast 合金,軟鋼などの比較的軟かい金 属の表面に吹きつけて硬度を増す目的,例えばボンプ用 インペラ,タービン翼,キャピティション用パイピング など,さらに鋳型,その他電気絶縁材料,化学的耐蝕材 料,装飾用などにも応用せられているが,余りに被覆の 厚さが多すぎると内部歪によって急熱急冷による損傷の 原因となる.

 Al_2O_3 のコーティングは電気絶縁性にも優れた性能を 示し、高温用の機械部品、その他熔融金属の濡れ(Wettability)に対しても安全であるので Al の鋳型にも応用 されている. ZrO_2 のコーティングは Al_2O_3 よりも硬度 は若干低いが、耐熱性に優れて、ロケットの Flame duct, Burner 用部品、噴射孔の内張用、型材などに新しい用 途を見出している.

また、金属のみならず非金属材料、例えば黒鉛の表面 に SiC の被膜を吹付けてロケット用ノズル、燃焼筒、ベ ーナー装置などの高温における耐酸化性、耐蝕性、耐摩 耗など改善に著るしい効果を挙げている.しかし、この 耐熱被膜は比較的脆い欠点があり、また 10~15% 程度 の気孔率を残存し、ガス渗透に対して十分でないので最 近では軟かい金属と一緒に熔射する方法、すなわち "So lution Ceramics"の新被覆法が研究せられている.この 種の耐熱被覆の試験には密着度、衝撃強さ、曲げ強さ、 対スポーリング(熱衝撃試験)などが行われる.

上記の焔熔射による耐熱被覆の方法は現在,米国 Noton Co. において次の商品名のものがすでに実用化さ れている・

Rokide A Al₂O₃ 98.5, 酸素アセチレン焰を用い 27 70°C で 0.127~2.54 mm の厚さに被覆する. 耐熱度 2030°C, 化学的不侵, 熱および電気の絶縁性, 超硬耐 摩性など優れた特性を有している.

Rokide C 黒鉛質,高温蒸着で純 SiC の耐熱被膜を 施したもの, ロケットノズル,エンジンの内壁用, ラム ジェットの排気ノズルなど,厚さ 0.05~0.025mm, ダ イヤモンド, B₄C などに匹敵する硬度を有している.

Rokide ZS Zircon 質, 性能は Rokide A と同様で あるが融点, 硬度, 通気度などが若干小さい. ZrSiO₄ →→ZrO₂+SiO₂. すなわち, SiO₂--ZrO₂ 系ガラス相の 中に ZrO₂ の微晶を析出させたもの.

Rokide Z Stabilized zirconia 質, すなわち, ZrO²の 結晶変態による亀裂発生を CaO の添加で防止している. この研究はごく最近に完成せられたが Zirconia の熱伝 導率が極めて低いことによって優れた断熱効果を示す.

これは Vapor plating, Vapor-phase deposition とも 呼ばれている. I. Campbel 等 (Trans Electrochem.

生産研究

第5表蒸着法における諸反応例の

蒸着の反応	蒸着温度(°C)	反応の 形 式	素着の反応	蒸着温度(°C)	反応の 形 式
$TiBr_4 + H_2 \longrightarrow Ti + HBr$	900~1400	1(a)	$BCl_3 + H_2 \longrightarrow B + HCl$	800~1100	1(a)
$TiI_4 \longrightarrow Ti + I_2$	1200-1400	2(a)	$SiCl_4 + BCl_3 + H_2 \longrightarrow Siboride + HCl$	1100~1309	1(b)
$ZrBr_4 + H_2 \longrightarrow Zr + HBr$	900-1400	1(a)	$TiCl_4 + BCl_3 + H_2 \longrightarrow Ti$ boride + HCl	1000~1300	1 (b)
$ZrI_4 \longrightarrow Zr + I_2$	1300~1800	2(a)	$ZrCl_4+BCl_3+H_2\longrightarrow Zr$ boride+HCl	1700~2500	1(b)
$PtCl_2+2CO \longrightarrow Pt+Cl_2+CO$	600	2(b)	$Cr+BCl_3+H_2 \longrightarrow Cr boride+HCl$	1200-1600	1 (a)
$BCl_3+H_2+C_xH_y \longrightarrow B_4C+HCl+(CH)$	1200~2000	1(b)	$Ti+SiCl_4+H_2 \longrightarrow Ti silicide+HCl$	1100~1500	1(a)
$SiCl_4 + H_2 + CxHy \longrightarrow \alpha SiC + HCl + (CH)$	1300~2000	1(b)	$Zr + SiCl_4 + H_2 \longrightarrow Zr$ silicide + HCl	1100~1500	1(a)
$SiCl_4+H_2+CxHy\longrightarrow BSiC+HCl+(CH)$	2000-2400	1 (b)	$Mo+SiCl_4+H_2 \longrightarrow Mo \ silicide+HCl$	1100~1800	1(a)
$TiCl_4 + H_2 + CxHy \longrightarrow TiC + HCl + (CH)$	1300-1700	1(b)	$W+SiCl_4+H_2\longrightarrow W$ silicide+HCl	1100~1800	1(a)
$Zrcl_4 + H_2 + CxHy \longrightarrow ZrC + HCl + (CH)$	1700~2400	1 (b)			
$MO+H_2+CH_4 \longrightarrow MOC+H_2+(CH)$	700	1(c)	$AlCl_3 + CO_2 + H_2 \longrightarrow Al_2O_3 + CO + HCl$	800~1000	1(b)
$W+H_2+BxHy\longrightarrow \alpha W_2C+H_2+(CH)$	2100-2400	1(c)	$SiCl_4 + CO_2 + H_2 \longrightarrow SiO_2 + CO + HCl$	600~1000	1 (b)
		 	$ZrCl_4 + CO_2 + H_2 \longrightarrow ZrO_2 + CO + HCl$	800~1000	1(b)
$BCl_3 + 3N_2 + 1H_2 \longrightarrow BN + HCl$	1200-2000	1(b)	$AlCl_3 + ZrCl_4 + CO_2 + H_2$	000 1005	
$TiCl_4 + 3N_2 + 1H_2 \longrightarrow BN + HCl$	1100-1700	1(b)	\longrightarrow Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +CO+HCl	800~1000	1(b)
$ZrCl_4 + 3N_2 + H_2 \longrightarrow ZrH + HCl$	1100~2700	1 (b)			1

Soc., 1949, 96[11], 318) てによって始めて系統的に研究 せられたもので新しい様式の耐熱被覆として大いに注目 されている.

すでに米国では黒鉛質のロケットノズルの表面に次の ような化学反応によって耐熱金属および非金属耐熱材料 (炭化物,窒化物,珪化物,硼化物,酸化物)などの蒸着 が試みられている.それらの反応生成物ならびに蒸着反 応の実例は第5表に示す.

- (1) 材質の表面における化学的反応あるいは還元によるもの
 - (a) Halide の水素による還元
 - (b) Halide と C, N, B, Si およびOなどを含 むガスとの反応
 - (c) 材質とガス相との反応または置換
- (2) 材質の表面における熱分解によるもの
 - (a) Halide と酸素を含む成分との高温における
 反応
 - (b) Carbonyl または Halide との低温における
 反応
- 7. あとがき

本稿にはロケット・エンジンのテストスタンドにおける Ceramic Coating の実験結果を中心に記述した. Ceramic Coating は火焔の輻射熱伝達に有効に作用し, $0.05\sim0.20$ mm の薄膜層でも安全弁背面温度を下げる役 目をすることが判ったがその場合, Coating の材質なら びに表面状態が Emissivity に著るしく関係し,例えば MgO, ZrO₂ にあたっては不銹鋼表面の 0.78 に対し 0.18 あるいはそれ以下であること, ならびにロケット・ エンジンにはこの種の Coating を施すことが極めて効 果的であることなどを明らかにした.以上の実験結果を 要約すると次のようである.

- ロケット・エンジンの安全弁(66.5¢ 2.6mm)の内側片面に Coating したものはしないものより約 25 %の温度降下が認められた.
- (2) Coating の厚さの影響は安全弁の変形量から推 測するとさほど顕著ではない。
- (3) 高温高圧の火焔に対する Ceramic Coating の高 温強度ならびに熱衝撃抵抗性は窒素気流中で焼付し た試料にも拘わらず十分耐える。
- (4) Ceramic Coating を厚くすることは火焰による 釉表面の熔融, 飛散などがあり 0.1mm 以下におさ えることが適当と思われる。

終りに本実験に当って直接ご援助下された東京大学・ 糸川英夫,玉木章夫両教授ならびに富士精密工業KK・ 戸田康明博士始め関係の諸氏に厚くお礼申上ます.

(1956. 4. 22)

☆

5.7

献

文

- 1) ASTM Special Technical Publication No. 153
- 2) F. G. Code Holland; N. G. T. E. Memorandum. Feb., 1948
- 3) Ceramic Age, July. p. 14, 1955

5.2

≁≻

 I. Campbell, C. Powell, D. Nowicki and B. Gonser Trans. Electrochem. Soc. Vol. 96, 1949