HIP 処理によるセラミック溶射皮膜の緻密化と割れ発生挙動

石渡 裕・伊藤義康・柏谷英夫

(株)東芝重電技術研究所, 230 横浜市鶴見区末広町 2-4

Densification of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings by HIP Treatment and Their Cracking Behavior

Yutaka ISHIWATA, Yoshiyasu ITOH and Hideo KASHIWAYA

Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation, 2-4, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230

[Received February 18, 1991; Accepted May 23, 1991]

The hot isostatic pressing (HIP) treatment of plasma-sprayed ceramic coatings was studied in order to improve the coating characteristics, such as microstructure and bonding strength. Stabilized ZrO_2 , Al_2O_3 and Y_2O_3 were coated by plasma-spraying on two kinds of metal substrates (Nb and Type 304 stainless steel). HIP treatment was performed at from 1100° to 1300°C under fixed pressure (98.1 MPa) for 1 h. The porosity and bonding strength of ceramic coatings were measured. The residual stress analysis was carried out and compared with the cracking of ceramic coatings. The experimental results indicated that, for Nb substrate specimens, the porosity remarkably decreased and the bonding strength increased with increasing HIP temperature. But the cracks were observed at high HIP temperature. Such cracking behavior of HIP treated ceramic coatings was explained by the residual stress calculated by FEM analysis. On the other hand, no crack was observed in coatings on Type 304 substrate, because of the compressive residual stress in coatings induced by HIP treatment. But the bonding strength decreased with increasing HIP temperature.

Key-words : Ceramics coating, Residual stress, Cracking, Porosity, Densification, HIP, Plasma-spray, Solid state bonding

1. 緒 言

金属表面へのセラミックスコーティングは金属の耐熱性、耐食性及び耐摩耗性向上に有効であり、近年、さまざまな工業分野において利用されている。なかでもプラズマ溶射は PVD, CVD と異なり、比較的複雑な形状の大形部材でも厚膜のコーティングが可能であるという特徴を有している。しかしながら、プラズマ溶射皮膜は多数の気孔を内在しており^{1),2)}、遮熱コーティングとして有効であるが、高度の耐食性、耐摩耗性を要求される部材においては必ずしも有効ではなく、焼結セラミックス程度の緻密度とともに金属基材との高い密着強度を要求される場合がある。このようなプラズマ溶射で形成されたセラミックス皮膜の特性を改善する方法として、HIP 処理の有効性が報告されているが^{3)~6)}、これらの報告の多くは ZrO_2/Ni 基合金、 Al_2O_3/Fe 基合金など限定された材料の組み合わせ

であり、必ずしも広範囲な金属とセラミックスの組み合わせを想定したものではない。

一方、著者らは既に HIP 処理により金属基材上のセラミックス皮膜に生じる残留応力特性について解析的検討を加えている⁷⁾。これにより皮膜に作用する無次元化最大応力 $(\sigma_c(1-\mu_c))/[E_c(\alpha_c-\alpha_s)\Delta T]$ は基材と皮膜の厚さ比 (h_c/h_s) 及びヤング率比 $(E_c(1-\mu_s))/[E_s(1-\mu_c)]$ (ここで、 σ_c : 皮膜に生じる最大応力値、 μ_c : 皮膜のポアソン比、 μ_s : 基材のポアソン比、 E_c : 皮膜のヤング率、 E_s : 基材のヤング率、 $\alpha_c-\alpha_s$: 皮膜と基材の熱膨張係数差、 ΔT : 温度差) が大きくなるほど低下する傾向にあることを明らかにした。更に、皮膜に生じる残留応力値と皮膜材料の曲げ強さから皮膜に割れの発生しない限界加熱温度の推定を行った。本報ではこの残留応力解析結果と皮膜の割れに関する実験結果との比較を行いその有効性を確認する。更に、HIP 処理による溶射皮膜の特性改善効果について皮膜の気孔率、密着強度を測定し、適正 HIP 処理条件について検討を加える。

2. 実験方法

実験に使用した金属基材と溶射皮膜との組み合わせを表 1 に示す。皮膜は Al_2O_3 , Y_2O_3 , 8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 をプラズマ溶射することで金属基材上に形成した。金属基材はこれらのセラミックスよりも熱膨張係数が小さく、HIP 処理後に溶射皮膜に引張りの残留応力が生じる材料として Nb、逆に基材の熱膨張係数が皮膜より大きく皮膜に圧縮の残留応力が発生する基材として SUS304 を選択した。使用したセラミックス溶射粉末と金属基材の化学

Table 1. Constitution of specimens and thermal expansion coefficients.

Substrates	Nb			SUS 304	
	8.1%			19.0*	
Coatings	8% Y_2O_3 - ZrO_2	Al_2O_3	Y_2O_3	8% Y_2O_3 - ZrO_2	Al_2O_3
	10.7*	8.8*	8.6*	10.7*	8.8*

*: $\times 10^{-6}/^{\circ}C$, at 1000°C

Table 2. Chemical compositions of material used.

Materials	Substrates				Coatings					
	Nb		SUS304		8% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂		Al ₂ O ₃		Y ₂ O ₃	
Chemical compositions (Wt.%)	Ni	0.005	Ni	8.13	Y ₂ O ₃	13.78	SiO ₂	0.05	SiO ₂	12 ppm
	Cr	0.001	Cr	18.21	CaO	0.02	Fe ₂ O ₃	0.01	Fe ₂ O ₃	2.7 ppm
	W	0.01	Mn	1.31	Na ₂ O	0.014	Ne ₂ O	0.06	CaO	2 ppm
	Mo	0.003	Si	0.48	Al ₂ O ₃	0.27	HgO	0.09	ZrO ₂	<2 ppm
	Ta	0.02	C	0.06						

Table 3. Plasma-spraying condition.

Spray distance	100 mm
Feed rate	30 g/min.
Plasma gas	Ar: 18.9 l/min He: 5.7 l/min
Power	750 A, 49 V

成分を表 2 に示す。試験片は直径 25.4 mm、厚さ 5 mm の Nb 及び SUS304 基材の片面を #60 ホワイトアランダムでブラスト処理した後脱脂し、大気中でプラズマ溶射を行い作製した。用いたプラズマ溶射条件を表 3 に示す。なお、溶射試験片の製作においてはボンドコートを用いず金属基材上に直接セラミックスを溶射し、皮膜厚さは 250 μm で各材料とも一定とした。

プラズマ溶射後の試験片は窒化ホウ素の粉末とともに軟鋼製のカンに充填し、真空中で 1000°C、1 h のベーキングを行った後真空封入し HIP 処理を施した。HIP 処理は Ar ガスを圧力媒体とし、1100°、1200° 及び 1300°C の 3 種類の温度について実施した。なお、HIP 処理圧力は 98.1 MPa、保持時間は 1 h 一定とし、カンが完全に軟化する 800°C まで昇温先行で行い、それ以後は昇温・昇圧同時進行で行った。

HIP 処理後、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により試験片表面及び中央断面を観察し、HIP 処理による皮膜の割れの発生状況と剝離の有無を評価した。次に、プラズマ溶射皮膜の HIP 処理による特性改善効果を明らかにするため、as-sprayed 溶射皮膜と HIP 処理したセラミックス皮膜について皮膜表面の X 線回折及び画像解析装置 (NIRECO 製, LUZEX-IIIU) により皮膜の気孔率を測定した。気孔率は試験片の中央断面で 3 箇所測定し、その平均値より求めた。また、皮膜の密着強度は ASTM 規格⁸⁾に従い実施した。すなわち、皮膜の上面に引張り試験用治具を熱硬化性接着剤で固定した後引張り試験を行った。

3. 実験結果

3.1 HIP 処理したセラミック皮膜の割れ発生状況

HIP 処理圧力 98.1 MPa、保持時間 1 h の一定条件下で温度を 1100°~1300°C と変えて HIP 処理を施した試験片中央の膜厚方向断面組織を図 1 にまとめて示す。また、図中には比較のため as-sprayed 溶射皮膜の断面組織も示す。図から明らかなようにどの材料についても as-sprayed 溶射皮膜には数 μm 以下の小さな気孔に混じってプラズマ溶

Fig. 1. Cross sections of as-sprayed and HIP treated ceramic coatings.

射時のガスの巻き込みや⁵⁾粒子間結合力が弱いめ研磨時の脱落により生じたと思われる数十 μm 程度の大きな孔も多数観察される。一方、HIP 処理を施した後では気孔の数が著しく減少していることから、HIP 処理により溶射皮膜が緻密化したことがわかる。また、as-sprayed 溶射皮膜では基材表面のミクロな凹部までセラミック溶融粒子が充填されないため、基材と皮膜の界面には多数の空隙孔を生じ、溶射皮膜の低密着強度の要因となっているが、HIP 処理を施した後ではこのような界面の空隙はほとんど認められない。

as-sprayed 溶射皮膜には外観上大きな割れは認められないが、HIP 処理した Nb 基材上の安定化 ZrO₂ セラミック皮膜には大きく開口した直線状の割れが数本観察され、一方、Al₂O₃ 及び Y₂O₃ セラミック皮膜には HIP 処理温度の高い場合に蛇行したヘアークラックが認められる。ほとんどの割れは皮膜表面から基材に達する縦割れであり、この割れの方法は前報で示した引張り残留応力の最大応力方向に対し垂直であることから、HIP 処理の冷却時に生じる残留応力に起因した割れと考えられる。

図 1 の結果を基にセラミック皮膜の割れ発生状況を表 4 にまとめて示す。基材である Nb との熱膨張係数差が大きい安定化 ZrO₂ セラミック皮膜においては HIP 処理したすべての皮膜に顕著な割れが発生する。この割れの開口幅は HIP 処理温度が高いものほど大きくなる傾向があり、1300°C で HIP 処理したセラミック皮膜表面には目視でも

Table 4. Results of HIP treatment for ceramic coatings.

Substrates		Nb			SUS 304	
Coatings		8% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	8% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Al ₂ O ₃
As-sprayed		○	○	○	○	○
HIP Temp. (°C)	1100	×	△	○	○	○
	1200	×	△	△	○	○
	1300	×	×	×	—	○

○; No cracking, △; Micro cracking, ×; Cracking

割れが明瞭に観察される。また、安定化 ZrO_2 に比べ Nb との熱膨張係数差が小さい Al_2O_3 , Y_2O_3 溶射皮膜を $1100^\circ C$ で HIP 処理した場合には割れが認められないか、又は微小クラックであるが、 $1300^\circ C$ で HIP 処理した場合には両者とも顕著な割れが観察される。

一方、皮膜に比べ金属基材の熱膨張係数が大きい SUS304 基材上の安定化 ZrO_2 及び Al_2O_3 溶射皮膜においては $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$ の温度で HIP 処理しても皮膜に割れが発生せず、皮膜に圧縮の残留応力が発生するような基材と皮膜の組み合わせでは割れが発生しにくいことが明らかである。なお、HIP 処理した SUS304 基材試験片の接合界面端部においては皮膜と基材の界面に沿って深さ数百 μm の皮膜の剝離が観察された。これは皮膜に比べ金属基材の熱膨張係数が大きい材料の組み合わせにおいては、接合界面端部の接合界面近傍において引張り残留応力が発生するためと考えられる。しかし、この引張り残留応力は基材の大きさに依存せず端部表面から皮膜厚の 3~5 倍程度内部においてはほぼ零となることから⁷⁾、金属/セラミックス接合体の強度低下の原因とはなるが^{3), 4)}、今回のような薄膜のコーティング皮膜の場合には接合界面端部の仕上げ加工により除去できるため大きな問題ではない。

3.2 解析結果との比較

前報⁷⁾では片側コーティング材の残留応力特性については材料定数（ヤング率、熱膨張係数）と皮膜厚さが種々変化した場合の結果を FEM により解析している。更に、セラミック皮膜に発生した引張りの最大残留応力値が皮膜の破壊強度に達した時皮膜に割れが発生すると仮定して、割れが発生しないための限界加熱温度を求めた。図 2 には皮膜の破壊強度として安定化 ZrO_2 , Al_2O_3 及び Y_2O_3 焼結体の 4 点曲げ試験結果のワイブルプロットから破壊確率が 10%, 30%, 50%, 70%, 90% の値を用いて計算した限界加熱温度と表 4 の実験結果とを併せて示す。計算結果によればいずれの皮膜においても限界加熱温度は皮膜厚 (h_c/h_s) が増加するほど高くなる傾向を示している。曲げ強度は高いが Nb との熱膨張係数の差が大きい安定化 ZrO_2 (平均曲げ強度 432 MPa) の限界加熱温度は全体的に低

く、また、基材とほぼ同じ熱膨張係数を持つ Al_2O_3 と Y_2O_3 の比較では曲げ強度の高い Al_2O_3 の方が限界加熱温度は若干高くなる。一方、今回の実験において h_c/h_s の値は 0.05, HIP 処理温度は $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$ であり、安定化 ZrO_2 は限界加熱温度よりもはるかに高い温度で HIP 処理しているため、HIP 処理したすべての試験片には当然のごとく顕著な割れが認められている。また、 Y_2O_3 , Al_2O_3 は実験結果と解析結果がほぼ一致を示しているものと考えられる。以上のように皮膜の破壊強度として焼結体の曲げ強度を用い、皮膜の相変態や基材の塑性変形を考慮していないにもかかわらず、セラミック皮膜の割れ発生挙動が残留応力解析を行うことで概略、把握できることがわかる。

4. 考 察

前章の結果から、セラミック皮膜に割れが発生しないような HIP 処理温度の決定に残留応力解析からの検討が有効ことが明らかになった。しかし、HIP 処理温度が低すぎると皮膜の割れ発生防止の点では良いが、HIP 処理本来の目的である皮膜の緻密化や密着強度の向上が必ずしも十分に計れないという問題がある。そこで以下では溶射皮膜の特性改善の面から適正 HIP 処理条件について検討を加える。

ところで、プラズマ溶射ではセラミック粒子が熔融状態で基材に吹き付けられて急冷されるため、熱的に不安定な相が形成されていることが知られている⁹⁾。表 5 にはセラミック皮膜表面の X 線回折結果を示す。本実験では安定化 ZrO_2 溶射粉末は若干の monoclinic を含むが主として cubic と tetragonal の 2 相構造であり、この相組成は as-sprayed 溶射皮膜、HIP 処理したセラミック皮膜でもほとんど変化がない³⁾。また、 Y_2O_3 においても溶射粉末は cubic 単相であり、as-sprayed 溶射皮膜、HIP 処理したセラミック皮膜でも相組成は cubic 単相のままである。一方、 Al_2O_3 に関してはいくつかの相変態が認められる。すなわち、溶射粉末は $\alpha-Al_2O_3$ 単相であるが、as-sprayed 溶射皮膜では熔融状態から急冷されたため $\alpha-Al_2O_3$ に加え高温で安定な $\eta-Al_2O_3$ が形成されている^{9), 10)}。更に、 $1100^\circ C$ の HIP 処理を施した後では $\eta-Al_2O_3$ が変態し $\alpha-Al_2O_3$ と $\delta-Al_2O_3$ の 2 相になっており、 $1200^\circ C$ 以上で HIP 処理を施した後では熱的に不安定な $\delta-Al_2O_3$ が変態し、再び常温で安定な $\alpha-Al_2O_3$ 単相となっている。このような $\eta-Al_2O_3$ から $\alpha-Al_2O_3$ 及び $\delta-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ から $\alpha-Al_2O_3$ という HIP 処理における相変態においては、 Al_2O_3 が体積収縮を

Fig. 2. Critical heating temperature and cracking of HIP treated coatings.

Table 5. Crystalline phases determined by X-ray powder diffractometer.

	Starting powder	As-sprayed	HIP temperature ($^\circ C$)		
			1100	1200	1300
8% Y_2O_3 - ZrO_2	cubic tetragonal (monoclinic)	cubic tetragonal	cubic tetragonal	cubic tetragonal	cubic tetragonal
Al_2O_3	$\alpha-Al_2O_3$	$\eta-Al_2O_3$ ($\alpha-Al_2O_3$)	$\alpha-Al_2O_3$ ($\alpha-Al_2O_3$)	$\alpha-Al_2O_3$ ($\delta-Al_2O_3$)	$\alpha-Al_2O_3$
Y_2O_3	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic

起こすことが予想され、前章で示した残留応力解析によるセラミックス皮膜の限界加熱温度の決定においても、このような相変態の影響を考慮する必要がある。また、 Al_2O_3 のようにプラズマ溶射による熱的に不安定な皮膜が形成されるような材料については HIP 処理により皮膜の機械的特性の改善とともに相の安定化も可能であることがわかる。

図 3 には as-sprayed と $1100^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ で HIP 処理した Nb 基材上の安定化 ZrO_2 、 Al_2O_3 及び Y_2O_3 皮膜の気孔率を示す。図から明らかなように、いずれのセラミックス皮膜においても as-sprayed 状態では 10% 程度の気孔率を示しているが、HIP 処理後では著しく低減している。この HIP 処理によるセラミック皮膜の緻密化効果は HIP 処理温度が高いほど顕著であり、 1300°C 、98.1 MPa、1 h の HIP 処理を施した後ではいずれのセラミック皮膜の気孔率も 1% 以下まで低下している。しかし、安定化 ZrO_2 は Al_2O_3 、 Y_2O_3 に比べ焼結性が悪いので、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 と同じ程度まで緻密化させるためにはより高い HIP 処理温度が必要であることがわかる。本結果より溶射皮膜の気孔率を 1% 以下に低減させるために必要な HIP 処理温度は Al_2O_3 、 Y_2O_3 の場合は 1200°C 以上、安定化 ZrO_2 の場合は 1300°C 以上であり⁵⁾、処理温度が高くなるほど気孔率は低くなることが明らかとなった。これは皮膜に割れが生じないための限界加熱温度とは逆の傾向にあることがわかる。

Nb 基材上の安定化 ZrO_2 、 Al_2O_3 及び Y_2O_3 皮膜の密着強度を図 4(a) に、SUS304 基材上の安定化 ZrO_2 、 Al_2O_3 皮膜の密着強度を図 4(b) に示す。図中の矢印で示す実験値は接着材で破断したため、皮膜の密着強度がより高いと見なしたものである。いずれの材料についても as-sprayed 溶射皮膜の密着強度は 10~25 MPa で比較的ばらつきが大きい。また、破断位置が溶射皮膜と基材の界面であることから、同界面の接合強度が最も低いと考えられる。図 4(a) の結果から HIP 処理した Nb 基材上の安定化 ZrO_2 及

び Y_2O_3 セラミック皮膜の密着強度は HIP 処理温度が高くなるほど向上する傾向を示し、また、破断位置が皮膜内もしくは接着剤内であることから HIP 処理により皮膜と基材の接合強度が改善されたものと考えられる。なお、HIP 処理後の皮膜と基材の界面には EPMA で分析しても明瞭な反応相が認められなかったことから、HIP 処理による皮膜と基材の密着強度の向上は溶射施工時に同界面に形成された空隙が金属基材の塑性流動により低減したことによる皮膜のアンカー効果の向上と緻密化による皮膜自体の高強度化が大きな影響を及ぼしているものと考えられる³⁾。一方、Nb 基材上の Al_2O_3 皮膜については他のセラミック皮膜と傾向が異なり、 1100°C で HIP 処理した試験片において高い密着強度 (>60 MPa) を示したが、 1200° 、 1300°C で HIP 処理したものは逆に密着強度が低下する傾向を示した。これは表 5 に示したように、 Al_2O_3 皮膜は安定化 ZrO_2 や Y_2O_3 皮膜と異なり、HIP 処理により

Fig. 3. Porosity measured in as-sprayed and HIP treated ceramic coatings.

Fig. 4. Bonding strength of ceramic coatings measured by tension test with epoxy cement.
(a) Nb substrate specimens, (b) Type 304 substrate specimens.

相変態することから、高温で HIP 処理した Al_2O_3 溶射皮膜の密着強度の低下は相変態に起因する内部応力が大きな影響を及ぼすためと考えられる。図 4(b)には SUS304 基材上に形成した安定化 ZrO_2 及び Al_2O_3 皮膜の密着強度を示す。いずれのセラミック皮膜も HIP 処理により密着強度は向上するが、HIP 処理温度が高くなるにつれ、低下する傾向を示した。密着強度の高い 1100°C で HIP 処理した試験片の破断位置は皮膜内もしくは接着剤内であったが、 1300°C で HIP 処理した試験片の多くは皮膜と基材との界面から割れが発生し皮膜と接着剤の界面へと伝播していた。SUS304 基材上の安定化 ZrO_2 皮膜や Al_2O_3 皮膜の残留応力分布は皮膜内部では膜厚方向の圧縮応力を生じるが、接合端部では膜厚方向の高い引張り残留応力を生じることが著者らの研究⁷⁾により分かっている。したがって、高温で HIP 処理を施した SUS304 基材安定化 ZrO_2 及び Al_2O_3 皮膜においては、この接合端部での引張り残留応力の集中により見掛け上密着強度が低下するものと考えられる。

5. 結 論

プラズマ溶射と HIP 処理の複合化によるセラミックコーティングにおいて、セラミック皮膜に割れが発生しないような適正 HIP 処理条件に関し、主として残留応力に注目した実験的検討を加えた。得られた結果を以下に示す。

(1) Nb 基材表面に形成した安定化 ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 皮膜においては、いずれも HIP 処理温度が高くなるほど皮膜に顕著な亀甲状の割れを生じる傾向が認められた。これは基材に比べ皮膜の熱膨張係数が大きく、HIP 処理によりセラミック皮膜に引張りの残留応力が生じるためと考えられる。この皮膜に割れが発生しない限界加熱温度は残留応力解析結果よりほぼ推定できた。

(2) SUS304 基材上表面に形成した安定化 ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 皮膜においては、HIP 処理による皮膜の割れは認められなかった。これは基材に比べ皮膜の熱膨張係数が小さく皮膜に圧縮の残留応力が生じるためと考えられる。しかし、接合界面端部には引張り残留応力が生じるため接合体

周囲には皮膜の剥離が観察された。

(3) 安定化 ZrO_2 及び Y_2O_3 皮膜の結晶構造は HIP 処理後でも as-sprayed 溶射皮膜とほとんど同じであったが、 Al_2O_3 皮膜は as-sprayed 溶射皮膜の $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から HIP 処理温度が高くなるにつれ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと変態した。

(4) 溶射皮膜中には as-sprayed 状態で 10% 程度の気孔を内在していたが、 1300°C , 1 h の HIP 処理によりいずれの皮膜の気孔率も 1% 以下に低下した。このセラミック皮膜の気孔率は HIP 処理温度が高いほど低下する傾向を示し、かつ、 Al_2O_3 , Y_2O_3 皮膜は安定化 ZrO_2 皮膜に比べ低い HIP 処理温度で緻密化した。

(5) Nb 基材上に形成した安定化 ZrO_2 及び Y_2O_3 皮膜の密着強度は HIP 処理温度が高いほど向上したが、Nb 基材上の Al_2O_3 皮膜及び SUS304 基材上の安定化 ZrO_2 皮膜、 Al_2O_3 皮膜の密着強度は HIP 処理温度が高くなるほど低下する傾向を示した。

文 献

- 1) 千田哲也, 天田重康, 植松 進, 佐藤誠四郎, 日本溶接学会誌, **40**, 8-12 (1988).
- 2) 伊藤義康, 石渡 裕, 柏谷英夫, セラミックス論文誌, **98**, 561-66 (1990).
- 3) H. Kuribayashi, K. Suganuma, Y. Miyamoto and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 1306-10 (1986).
- 4) K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada and M. Koizumi, *High Temp. Science*, **20**, 127-39 (1985).
- 5) H. Kuribayashi, K. Suganuma, Y. Miyamoto and M. Koizumi, *Proc. of 3rd Int. Conf. of Isostatic Pressing*, Vol. 1 (1986) Paper 30.
- 6) 石渡 裕, 伊藤義康, 柏谷英夫, 日本金属学会講演概要, 358 (1988. 4); 523 (1988. 10).
- 7) 伊藤義康, 石渡 裕, 柏谷英夫, セラミックス論文誌, **97**, 747-52 (1989).
- 8) An American National Standard, "Adhesion or Cohesive Strength of Frame-Sprayed Coatings", ASTM C633-79, 799-805 (1979).
- 9) G. F. Hurley and F. D. Gac, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **58**, 509-11 (1979).
- 10) B. C. Lippens and J. H. Boer, *Acta Cryst.*, **17**, 1312-21 (1964).