Ni 基耐熱合金への拡散バリアコーティングの形成と サイクル酸化特性

齋藤 繁¹ 林 重成² 成田 拓郎³ 加藤 泰道³ 大塚 元博³
荒 真由美³ 成田 敏夫^{3,*}

¹北海道科学大学寒地先端材料研究所

²北海道大学大学院工学研究院

³株式会社ディー・ビー・シー・システム研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 10 (2019), pp. 372–377

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Formation of a Diffusion Barrier Coating on Ni-Based Alloy and Thermal Cycle Oxidation Property

Shigeru Saito¹, Shigenari Hayashi², Takuro Narita³, Yasumichi Kato³, Motohiro Ohtsuka³, Mayumi Ara³
and Toshio Narita^{3,*}

¹Laboratory of Advanced Materials for Cold Region, Hokkaido University of Science, Sapporo 006–8585

²Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–0808

³DBC System R and D Co., Ltd., Otaru 047–0261

A diffusion-barrier coating layer (DBC) was formed on a Ni-22Cr-19Fe-9Mo alloy by Al-pack cementation at 1000°C followed by heat treatment at 1100°C. The thermal cyclic oxidation behavior of the DBC system was then investigated. The thermal cycle oxidation tests were conducted at 1100°C in air for 45 min, each followed by 15 min at room temperature. Electron probe micro-analysis (EPMA) was performed to determine the microstructure and concentration profile of each element between the substrate and the coating layer.

The DBC system showed good thermal cycle oxidation property. The layer structure between the substrate and the coating layer after thermal oxidation cycling is discussed with respect to the composition paths plotted in the Ni-Cr-Fe and Ni-Cr-Al phase diagrams. The coating layer structure after 100 cycles of 45 min at 1100°C consisted of the γ - and α -phases of the Ni-Cr-Fe system and the β -phase of the Ni-Cr-Al system. The coating layer structure after 400 cycles of 45 min at 1100°C consisted of the γ -phase of the Ni-Cr-Fe system and the β -phase of the Ni-Cr-Al system. In contrast, the coating layer structure after 900 cycles of 45 min at 1100°C consisted of the γ -phase of the Ni-Cr-Fe system. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201906]

(Received May 17, 2019; Accepted June 21, 2019; Published August 9, 2019)

Keywords: diffusion barrier coating, aluminum -pack cementation, nickel -based alloy, phase diagram, coating layer structure, composition path

1. 緒 言

ガスタービンの熱効率向上を目的に、動翼の Ni 基単結晶超合金には Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂ (YSZ: Ytria-Stabilized Zirconia) 系トップコートと MCrAlY 系ボンドコートの複層構造を有する遮熱コーティング (TBC: Thermal Barrier Coating) が施されるとともに冷却構造を採用して基材の温度上昇を抑制している¹⁾。燃焼ガス温度の上昇とともに、YSZ 層とボンドコート層との界面に形成する酸化物層 (TGO: Thermally Grown Oxide) の成長や基材とボンドコート層との反応拡散は顕在化し、特に TGO の成長は YSZ 層の剥離を助長²⁾し、さらに Al の基材側への拡散と合金成分のボンドコート層側への拡散はボンドコート層の Al 濃度の低下と基材強度の低下を誘起する³⁾。

著者ら⁴⁾は、従来の耐酸化コーティングである Pt 改良型 γ' -Ni₃Al や MCrAlY (M = Co, Ni) を代替する拡散バリアコーティング (DBC: Diffusion Barrier Coating; Re-Cr-Ni 系 σ 相の拡散バリアと β -NiAl の複層構造) を提案し、DBC を施工した Ni 基単結晶超合金は耐酸化性とともクリープ強度の低下を抑制し、YSZ の耐剥離性も向上することを報告した。吉田ら⁵⁾は、Ni-40Cr 合金に Al 拡散浸透処理と熱処理によって Cr-rich (α -Cr 相) 層と β -NiAl の複層構造からなるコーティング皮膜を形成することができ、 α -Cr 系拡散バリアコーティング (α -Cr 系 DBC) と命名した。著者らは Al 拡散浸透処理と熱処理を組み合わせたコーティングプロセスを採用し、ガスタービンの燃焼器等に使用されている Ni 基耐熱合金に α -Cr (Mo) と β -NiAl の複層構造からなる α -Cr (Mo) 系 DBC システムを開発した。本報では、 α -Cr (Mo) 系 DBC を施工した Ni 基耐熱合金 (Ni-22Cr-19Fe-9Mo) の熱サイクル酸化特性と熱サイクル酸化におけるコーティング皮膜の組織・組成および層構造の変化について検討した。

* 北海道大学名誉教授 (Emeritus Professor, Hokkaido University)

2. 実験方法

基材として用いた Ni 基耐熱合金(商標 Alloy-X⁶⁾)は公称組成(mass%)Ni-22Cr-19Fe-9Mo-1Mn-1Si を有し、幅 10 mm、長さ 20 mm、厚さ 2 mm の板状であり、試験片表面をエメリー研磨紙(#600 まで)で湿式研磨した後、表面積を測定した。次に、試験片を混合粉末($\text{FeAl}+2\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Al}_2\text{O}_3$)に埋没し、Ar 雰囲気中で 1000°C -2 h の Al 拡散浸透処理を行い、続いて大気中で 1100°C -4 h の熱処理を行った。比較材として、コーティングを施さない未コーティング試験片を熱サイクル酸化試験に供した。

熱サイクル酸化試験は、大気中、 1100°C で 45 min 加熱保持した後、室温に 15 min 保持を 1 サイクルとし、加熱と冷却を繰り返し最大 1500 サイクルまで行った。熱サイクル酸化試験は酸化重量測定用と断面観察用に分けて行い、同一試験片を用いて酸化量の時間変化を求めた。一方、断面組織の観察と濃度分析には、同一の試験片から 100 サイクル、400 サイクルおよび 900 サイクルで一部を切断し、試料断面は多結晶ダイヤモンド研磨材($\phi 9\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ の順)により鏡面研磨した。断面組織の観察と各元素の濃度分布の測定は EPMA(日本電子(株)JXA-8230; 加速電圧 15 kV, 照射電流 $3.1 \times 10^{-8}\ \text{A}$)で行い、電子線の照射直径は約 $1\ \mu\text{m}$ である。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、Al 拡散浸透処理後における Ni 基耐熱合金試験片の断面組織と各元素の濃度分布を示す。濃度分布の結果より、コーティング層の Al 濃度は 52-78 at%Al であり、

Fig. 1 Cross sectional microstructure and concentration profile for each element across the coating layer on the substrate after Al-pack cementation at 1000°C .

Ni_2Al_3 と $\beta\text{-NiAl}$ からなるコーティング層が形成されている。この Ni_2Al_3 と $\beta\text{-NiAl}$ (50 at%Al 以上) は Al の内方拡散によって成長する⁷⁾ため、その結果コーティング層には合金元素(Ni, Cr, Fe, Mo)が含まれ、それらの割合は基材の合金組成とほぼ同じである。

Fig. 2 は、Al 拡散浸透処理後に熱処理した Ni 基耐熱合金試験片の断面組織と各元素の濃度分布を示す。断面組織では、Fig. 2 中の矢印で示すように基材側から A 層と B 層の複層構造からなるコーティング層が形成されている。濃度分布の結果より、A 層(薄灰色)は $5\ \mu\text{m}$ 程度の厚さであり、その組成は 37 at%Cr-24 at%Fe-17 at%Ni-13 at%Mo-5 at%Al-3 at%Si-0.5 at%Mn であった。一方、B 層(灰色を含む濃灰色)は $75\ \mu\text{m}$ 程度の厚さであり、濃灰色層の組成は (49-51) at%Al-(31-32) at%Ni-(11-12) at%Fe-(5-7) at%Cr-(0.4-0.9) at%Mo-(0.1-0.2) at%Si-(0.2-0.3) at%Mn および灰色相の組成は (40-41) at%Cr-(32-33) at%Al-(11-12) at%Mo-(11-12) at%Fe-(2-3) at%Ni-(0.4-0.6) at%Si-(0.6-0.7) at%Mn であった。高温で熱処理すると、基材と B 層(灰色)の間には相互拡散が進行するが、Ni-Al 系の拡散^{8,9)}では 50 at%Al 以下の $\beta\text{-NiAl}$ では Ni の拡散(D_{Ni})が Al のそれ(D_{Al})よりも大きい。したがって、基材の Ni が B 層(灰色)側に拡散侵入するが、Cr と Mo は $\beta\text{-NiAl}$ への固溶量が小さいため、基材表面側に濃縮する。その結果として、Cr と Mo が濃縮した A 層が形成されたものと考えられる。なお、本論文ではこの A 層の組成に相当する層を $\alpha\text{-Cr(Mo)}$ 系 DBC と呼び、Al 拡散浸透処理後に熱処理によって $\alpha\text{-Cr(Mo)}$ 系 DBC が形成したが、熱処理は必須ではなく、Al 拡散浸透処理後に酸化試験を行っても形成し、自己形成プロセスと呼んでいる。

Fig. 3 は、酸化試験における各試験片の酸化量のサイクル

Fig. 2 Cross sectional microstructure and concentration profile for each element across the coating layer on the substrate after Al-pack cementation followed by heat treatment at 1100°C .

数依存性を示し、縦軸は酸化量(単位面積あたりの重量変化量)、上軸はサイクル数、下軸はサイクル数の平方根をそれぞれ表している。これらの結果より、未コーティング試験片は50サイクル付近から徐々に酸化量が減少し、その後は100サイクル付近から急激に減少する。その際、Crを含有する酸化皮膜の一部が剥離・飛散しているのが確認された。一方、コーティング試験片に形成する酸化皮膜は Al_2O_3 と Cr_2O_3 の複層構造であり、酸化皮膜の外層(Cr_2O_3)の一部が剥離を伴いながら75サイクル付近まで徐々に酸化量が減少した後、1100サイクルまで酸化と酸化皮膜の剥離を繰り返しながら、ほぼ一定の酸化量を維持している。その後、酸化量は減少傾向に転じ、未コーティング試験片と同様の急激な酸化量減少のサイクル数依存性を示している。また、コー

ティング施工の有無による耐酸化性を、酸化量が -10 mg/cm^2 に達した際のサイクル数で比較すると、未コーティング試験片では191サイクル数であるのに対して、コーティング試験片では1346サイクル数であり、本研究で提案する $\alpha\text{-Cr}(\text{Mo})$ と $\beta\text{-NiAl}$ の複層構造からなるコーティング皮膜は優れた耐熱サイクル酸化特性を示した。

Fig. 4は1100℃、大気中で100サイクル酸化させたコーティング試験片の断面組織と各元素の濃度分布を示す。Fig. 4中の破線は定量分析を行った場所を表し、基材からコーティング層表面に向かって各元素の濃度分布を測定した。断面組織では、Fig. 4中の矢印で示すように基材側から①-⑤層からなるコーティング層が観察される。濃度分布の結果より、Fig. 4中の破線で示した各層の元素と濃度(at%)をTable

Fig. 3 Mass gain as a function of the square root of the cycle number for the uncoated and coated specimens during thermal oxidation cycling at 1100℃.

Fig. 4 Cross sectional microstructure and concentration profiles of each element across the coating layer on the substrate after 100 cycles of 45 min at 1100℃.

1 に示し、各層は以下のような特徴になっている。①層は Cr-(Mo, Fe, Ni) からなり、低 Al 濃度 (1-2 at%) であり、②層は高 Cr-(Mo, Fe, Ni) からなる α -Cr(Mo) 相で、低 Al 濃度 (0.1-0.2 at%) である。③層は Ni-(23-24) at%Cr-(21-22) at%Fe-(4-5) at%Mo で基材の合金組成に近いが、(8-9) at% Al を含有する。④層は Ni-(29-30) at%Al からなる β -NiAl とみられる。さらに、③層の外側には (35-36) at%Cr-(21-22) at%Fe-(20-21) at%Ni-(18-19) at%Mo-(2-3) at%Al-(0.8-0.9) at%Si-(0.2-0.3) at%Mn の組成からなる低 Al 濃度の Cr 基合金相 (薄灰色) および (42-43) at%Ni-(22-23) at%Fe-(20-21) at%Cr-(8-9) at%Al-(4-5) at%Mo-(0.3-0.4) at%Si-(0.2-0.3) at%Mn の組成からなる③層の組成と類似した Ni 基合金相 (白色) がそれぞれ形成している。コーティング表面に形成した酸化皮膜は内外の複層構造であり、内層 (濃灰色層) は (2-6) at%Cr, (0.6-2) at%Fe, (0.5-2.0) at%Ni, (0.4-0.8) at%Mo および (0.1-0.4) at%Si を含有する Al_2O_3 、外層 (灰色) は 7 at%Al, 7 at%Fe, 6 at%Ni, 0.9 at%Mn および 0.2 at%Si を含有する Cr_2O_3 である。

Fig. 5 は 1100°C、大気中で 400 サイクル酸化させたコーティング試験片の断面組織と Fig. 5 中の破線で示した部分の定量分析を行った。断面組織では基材とコーティング層との界面が不明確となっており、Fig. 5 中の矢印で示すようにコーティング層は⑥層 (薄灰色相と黒色相を含む) と⑦層および⑧層から構成されている。各層の元素と濃度をまとめて Table 1 に示す。コーティング層の表面には、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 からなる複層構造の酸化皮膜が形成されている。濃度分布の結果より、Fig. 5 中に示した各層は以下のような特徴になっている。⑥層の組成は Ni-(19-23) at%Cr-(17-21) at%Fe-(3-5) at%Mo で基材の合金組成に類似しているが、(6-9) at%Al を含んでおり、 AlN 相 (黒色) と Cr 基合金相 (薄灰色) がそれぞれ残存している。⑦層は Ni-(28-29) at%Al からなる β -NiAl および⑧層は⑥層と類似した組成で (9-10) at%Al を含有している。酸化皮膜は複層構造であり、内側の濃灰色

層は (0.1-0.4) at%Cr, (0.1-0.2) at%Fe および (0.1-0.2) at%Ni を含有する Al_2O_3 であり、外側の灰色層は 14 at%Al, 6 at%Ni, 4 at%Fe, 2 at%Mn および 0.3 at%Si を含有する Cr_2O_3 である。

Fig. 6 は 1100°C、大気中で 900 サイクル酸化させたコーティング試験片の断面組織と各元素の濃度分布を示す。Fig. 6 中の破線は定量分析を行った場所を示す。断面組織では、基材とコーティング層との界面が 400 サイクル酸化後の結果と同様に不明確になっている。コーティング層内には薄灰色相と黒色相が確認でき、コーティング層の表面には濃灰色層と連続性を失っている灰色相を確認することができる。Fig. 6 中に示した⑨層の組成は、Table 1 に示したように Ni-(21-22) at%Cr-(17-19) at%Fe-(4-5) at%Mo で基材の合金組成に類似しているが、(4-5) at%Al を含んでおり、 AlN 相 (黒

Fig. 5 Cross sectional microstructure and concentration profiles of each element across the coating layer on the substrate after 400 cycles of 45 min at 1100°C.

Table 1 Element and concentration in the each layer comprising the coating layer (at%).

Layer	Ni	Cr	Fe	Al	Mo	Si	Mn
①	19~20	37~38	21~22	1~2	17~18	<1	<0.3
②	4~5	74~76	7~8	≤0.2	11~12	<0.2	<0.3
③	40~42	23~24	21~22	8~9	4~5	<0.5	<0.4
④	52~53	6~7	9~10	29~30	<0.7	<0.3	<0.5
⑤	42~43	20~21	23~24	8~10	4~5	<0.5	<0.4
⑥	44~49	19~23	17~21	6~9	3~5	<0.5	<0.5
⑦	54~56	6~7	7~8	28~29	<0.7	<0.4	<0.7
⑧	48~49	19~20	17~18	9~10	3~4	<0.5	<0.5
⑨	48~51	21~22	17~19	4~5	4~5	<0.6	<0.2

色)とCr基合金相(薄灰色)がそれぞれ残存している。酸化皮膜は複層構造を有し、内側の濃灰色層は(0.1-0.4) at%Ni, (0.1-0.3) at%Cr および(0.1-0.2) at%Fe を含有する Al_2O_3 で

ある。表面側の灰色相は 17 at%Al, 8 at%Cr, 6 at%Ni, 6 at%Mn, および 2 at%Fe を含有する Cr_2O_3 であり、最外層のさらに表面側には剥離した酸化皮膜が確認できる。

Ni 基耐熱合金に Al 拡散浸透処理と熱処理で形成した $\alpha\text{-Cr(Mo)}/\beta\text{-NiAl}$ 皮膜は、熱サイクル酸化試験によって各層は消長を経て基材に同化されることを示した。この各層の構造の変化は、状態図上に組成経路として記述することによって、以下のように説明することができる。なお、Ni 基耐熱合金とコーティングを構成する元素は少なくとも Ni-Cr-Fe-Mo に Al を含む 5 元系であるが、本報では基材の合金組成を Ni-Cr-Fe およびコーティングを Ni-Cr-Al3 元系状態図を用いて検討する。ここで、Ni-Cr-Al 系¹⁰⁾は 1150℃ および Ni-Cr-Fe 系¹¹⁾は 1100℃ の状態図をそれぞれ使用する。Fig. 7 は Table 1 に示した各層中の Ni, Cr, Fe および Al 濃度を Ni-Cr-Fe および Ni-Cr-Al3 元系状態図にプロットし、さらにそれらの組成経路を矢印で示した。100 サイクル酸化後には、Ni-Cr-Fe 系 γ 相(①層) $\rightarrow$ α 相(②層) $\rightarrow$ γ 相(③層) $\rightarrow$ Ni-Cr-Al 系 β 相(④層) $\rightarrow$ Ni-Cr-Fe 系 γ 相(⑤層)の拡散経路として示される。400 サイクル酸化後には、Ni-Cr-Fe 系 γ 相(⑥層) $\rightarrow$ Ni-Cr-Al 系 β 相(⑦層) $\rightarrow$ Ni-Cr-Fe 系 γ 相(⑧層)の拡散経路として示される。コーティングの構造は、100 サイクルから 400 サイクルに至る過程で基材と $\beta\text{-NiAl}$ の相互拡散が進行した結果、 $\gamma\text{-Ni(Cr, Al)}$ に変態することにより、 $\alpha\text{-Cr(Mo)}$ の Cr が γ 相に固溶して部分的に分解が進行したと考えられる。また、900 サイクル酸化後では基材と元コーティング層の同化がさらに進行し、Al を固溶した Ni-

Fig. 6 Cross sectional microstructure and concentration profiles of each element across the coating layer on the substrate after 900 cycles of 45 min at 1100°C.

Fig. 7 Composition path plotted in Ni-Cr-Fe and Ni-Cr-Al phase diagrams for the compositions of each layer formed by thermal cycle oxidation on Ni-based alloy.

Cr-Fe 系 γ 相(⑨層)に変化している。400 サイクル酸化後に残存していた β -NiAl 中の Al は基材内部側に拡散し、さらに合金元素が基材側からコーティング側に拡散し、 β -NiAl の分解が進行したと考えられる。

本実験で採用した Al 拡散浸透処理では、 Ni_2Al_3 と β -NiAl (50 at% Al 以上) からなる高 Al 濃度のコーティング皮膜が Al の基材側への拡散によって成長するため、コーティング皮膜には合金元素の Cr, Fe, Mo を含有している。続いて、熱処理を施すことにより、基材とコーティング間の相互拡散が進行し、50 at% Al の以下の β -NiAl では Ni が優先的に拡散する。さらに、この β -NiAl への Cr と Mo の固溶量が小さいため、Cr と Mo が基材表面側に濃縮して α -Cr(Mo) 層が形成される。従って、この α -Cr(Mo) 相への Al の固溶量は小さいことから、Al に対する拡散バリア特性を示す。100 サイクル酸化後では、Fig. 3 中に矢印で示したようにコーティング皮膜の α -Cr(Mo) 層側に Cr と Mo 等の析出物を含まない β -NiAl 層が成長している。400 サイクル酸化後、 α -Cr(Mo) 層の分解・消失が進行し、コーティング層の表面側では γ 相と β 相からなる 2 層構造が形成されている。 β -NiAl 相が γ -NiAl 相ではなく、 γ 相へ移行するのは Cr 濃度が高いことによる。900 サイクル酸化後では、 β -NiAl 層が完全に消失し γ 相に変化している。この γ 相は Al と合金元素の Cr, Fe, Mo を含有し、Fe と Mo は酸化皮膜 (Al_2O_3 と Cr_2O_3) にも含有されている。900 サイクル数の段階では、コーティング層に約 5 at% Al を含有しているため、 Al_2O_3 は耐酸化性を維持している。しかし、この Al 濃度では Al_2O_3 の再生能力が劣ることから、サイクル数が 1100 サイクルを超えると Al_2O_3 の保護性が失われ、Cr と Fe および Mo の酸化が進行すると考えられる。

4. 結 言

本研究では、Ni 基耐熱合金 (Ni-22Cr-19Fe-9Mo) に α -Cr (Mo) と β -NiAl の複層構造からなる α -Cr 系拡散バリアコーティングを形成し、熱サイクル酸化試験 (1100℃ : 45 min ⇄ 室温 : 15 min, 大気中) を行い、コーティングの耐酸化性と組織および層構造の変化について検討した。得られた結果は、以下のように要約される。

(1) 酸化量を -10 mg/cm^2 で比較すると、未コーティング試験片の 191 サイクル数に対して、コーティング試験片で

は 1346 サイクル数に延長し、 α -Cr 系拡散バリアコーティングは良好な熱サイクル酸化特性を有した。

(2) 100 サイクル酸化後のコーティング層は基材側から Cr (Mo, Fe, Ni) 層と AlN 相を含む高 Cr (Mo) 系 α 層からなり、表面側の Cr と Mo を含有した析出物を包含する β -NiAl 層との間に Cr, Mo 等の析出物を含まない β -NiAl 相が新たに形成した。400 サイクル酸化後、 α -Cr (Mo) 相と AlN 相および β -NiAl 層が部分的に残存し、基材側のコーティング層全体が Al を固溶した Ni-Cr-Fe-Mo 合金に変化した。900 サイクル酸化後、コーティング層は Al を固溶した Ni-Cr-Fe-Mo 合金の単相に変化し、AlN が残存し、 α -Cr (Mo) 相と β -NiAl 層は消失した。これら層構造の変化挙動を状態図上の組成経路で適正に表現することができた。

(3) 酸化皮膜は内層の Al_2O_3 と外層の Cr_2O_3 の複層構造であり、900 サイクル酸化後では Fe と Mo も検出された。コーティング側の層構造が β -NiAl 相から合金元素を含有する低 Al 濃度の γ 相に変化することにより、高サイクルでは Al_2O_3 の再生能力が低下し酸化皮膜の構造を維持することができなくなる。

本研究は、戦略的基盤技術高度化支援事業 3010107002 の助成を受けて実施されたものである。

文 献

- 1) B. Gleeson: Journal of Propulsion and Power **22** (2006) 375-383.
- 2) M.Y. Ali, X. Chen and G.M. Newaz: J. Mater. Sci. **36** (2001) 4535-4542.
- 3) A. Sato, Y. Aoki, M. Arai and H. Harada: J. Japan Inst. Metals **71** (2007) 320-325.
- 4) T. Narita, T. Izumi, Y. Shibata and S. Hayashi: Journal of High Temperature Society **28** (2002) 102-108.
- 5) D. Yoshida, Y. Shibata, S. Hayashi and T. Narita: Oxid. MET **64** (2005) 119-130.
- 6) "Alloy X (Hastelloy X)". Osaka Stainless Co., Ltd. http://www.osakastainless.com/nickel_titanium/alloy_x.html#tokutyto, (accessed 2018-08-10).
- 7) K. Fujiwara and Z. Horita: Acta Mater. **50** (2002) 1571-1579.
- 8) M.M.P. Janssen and G.D. Rieck: Trans. Metall. AIME **239** (1967) 1372-1385.
- 9) R. Sivakumar and L.L. Seigle: Metall. Mater. Trans. A **7** (1976) 1073-1079.
- 10) Y. Kitajima, S. Hayashi and T. Narita: Mater. Sci. Forum **522-523** (2006) 103-110.
- 11) "Determination of the Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Mo Phase Diagrams at Intermediate Temperatures using a Novel Dual-Anneal Diffusion-Multiple Approach". Ohio Library and Information Network. https://etd.ohiolink.edu/pg_10?::NO:10:P10_ETD_SUBID:89095 (accessed 2018-08-10).