種々の金属材料溶射粒子の平滑 SUS304 鋼 基材上での偏平・凝固挙動

福本昌宏 加藤信一郎[†]
大渡智喜[†] 黄 亜輝[†]

豊橋技術科学大学生産システム工学系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 11 (1995), pp. 1178-1184

Splatting and Solidification Behavior of Plasma Sprayed Metallic Powders Impinging on Flat SUS304 Substrate

Masahiro Fukumoto, Shinichiro Kato,
Motoyoshi Ohwatari and Yahui Huang

Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi

The effects of both substrate temperature and particle material on the splat behavior of the plasma sprayed powders impinging on the flat SUS304 steel substrate surface were fundamentally investigated.

The results obtained are summarized as follows:

(1) In the splatting of Ni, Cr, Cu and Mo powder on stainless steel substrate, typical splashing at the substrate temperature of 300 K and a drastic fraction change of the splat pattern, from the form with splashing to the one without splashing with the substrate temperature, were observed. On the other hand, those were not recognized in the case of Al and Ti. It seems that splatting strongly depends on the powder material.

(2) From the observation of the bottom surface of the splat and the comparison of the latent heats of the powder materials, initial rapid solidification of the splat just after the impingement seems to be one of the remarkable reasons for the splashing.

(3) It was revealed that the surface tension of the powder material was one of the dominating factors for the splashing from the relation between surface tension and transition temperature of the powder.

(4) The initial solidification rates of the powder impinged were estimated by the simple splat and solidification model, and the incident of the splashing corresponded well to the relation between solidification rate and surface tension of the powder material.

(5) As for the intervals between solidification and flattening, it seems that both occur simultaneously when the solidification tends to occur easier, while the flattening occurs preferentially followed by the solidification when the solidification rate is lower.

(Received April 3, 1995)

Keywords: *plasma spraying, splat behavior, splashing, transition temperature, latent heat, rapid solidification, surface tension*

I. 緒 言

溶射粒子の基材上での偏平・凝固は膜形成の基本的な素過程であり、そこには膜の形成を制御するために必要な情報が多数含まれている。ただし、個々の粒子の偏平・凝固は極めて短時間かつミクロな現象であり、その場観察は現計測技術では不可能に近い。その意味で、TrapagaとSzekely⁽¹⁾およびPasandideh-FardとMostaghimi⁽²⁾の粒子偏平挙動に関する数値解析は種々の貴重な知見を与えるが、これらの解析では、実験で取得困難な熱物性値に何らかの推定値を用いざるを得な

いなどの問題を残している。一方、基材上での偏平粒子の実験観察結果も報告されており、例えば丸尾ら⁽³⁾およびColling⁽⁴⁾は、それぞれ平面基材上での粒子の偏平・凝固挙動について種々検討している。

細部の議論は別として、これらの研究における主題の一つは、溶射粒子偏平挙動への関与因子の特定とその影響の解明であり、さらにもう一つは、偏平に対する凝固の時間的追従性および影響の解明に集約される。両者はいずれも溶射粒子偏平の本質に関わり、Madejskiの解析⁽⁵⁾に代表される従来の多くの研究において未だ十分に解明されていない点である。

著者らは、基材温度を変化させる際に生ずる溶射粒子の特徴的な偏平挙動変化に着目し、これまでの実験観察結果において、例えばNi粒子のSUS304平面基材上での偏平挙動には、基材温度の上昇に伴い偏平形態の遷移挙動が現れること、また

[†] 豊橋技術科学大学大学院生

同遷移挙動は基材表面形成酸化膜にはよらず温度に付随する他の因子の影響によることなどを示した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ただし、かかる偏平凝固現象の支配因子は未だ特定されず、またその影響も定かではない。

本研究ではこれまでの研究に引き続き、基材温度を変化させた場合の、より多種類の金属材料溶射粒子の平面基材上における偏平形態の変化を詳細かつ系統的に調査し、これにより上述の二つの問題に対する検討を試みた。

II. 供試材料および実験方法

溶射材料には、Table 1 に示す Al, Ti, Ni, Cr, Cu および Mo の各純金属粉末を用いた。純金属としたのは、材料に関する因子を少なくし現象を単純化するためである。予備試験として、市販粉末材料をふるい分けした Al および Ni 粉末について偏平形態の粉末粒径依存性を調査したところ、偏平形態の粒径依存性は極めて鈍感であったために、他の材料粉末はふるい分けをせずに市販のままの状態 で用いた。なお、偏平形態の観察に際しては、極端に粒径の小さな粒子は除外した。

基材には表面を鏡面仕上げした 25 mm×25 mm、厚さ 5 mm の SUS304 鋼を用いた。溶射はすべて大気中でのプラズマ溶射による。用いた溶射条件を Table 2 に示す。基材上での粒子捕集の詳細は前報⁽⁷⁾と同じである。基材温度を変化させるために、基材に対し種々の温度への加熱を行い、所定温度に到達後数 min 間保持し、温度が定常となった後に粒子の捕集に供した。

III. 実験結果および考察

1. 各種金属粒子における偏平形態観察結果

前報⁽⁶⁾⁽⁷⁾において、Ni 粒子の SUS304 平面基材上での偏平現象には、基材温度の上昇に伴い偏平形態の遷移挙動が現れること、一方 Al 粒子にはかかる遷移挙動のないことを明らかにした。このように溶射粒子の偏平挙動には粒子材質の影響が現

れることから、粒子偏平挙動の粒子材質依存性について系統的な調査が必要と考えられる。

そこで、基材温度を変化させた際の種々の金属材料粒子の偏平形態を観察した。Ti, Cr, Cu および Mo 粒子について、室温と 673 K に保持した基材上での捕集粒子観察結果を Fig. 1 に示す。これより、Ti 粒子には Al 粒子と同様にスプラッシュ発生は認められず、室温と 673 K での粒子偏平形態に大差は認められなかった。このような偏平挙動は粒子の溶融状態に強く影響されると考えられることから、同一の溶射距離に設置した容器内水中に溶射した Ti 粒子を回収し溶融状態を観察した結果、回収粒子はすべて球形であり、Ti 粒子は十分に溶融していたことがわかった。

一方 Cr, Cu および Mo 粒子には、Ni 粒子と同様に室温では明瞭なスプラッシュの発生が、また 673 K ではスプラッシュを伴わない円板状の偏平形態が認められた。これらの粒子について偏平形態遷移温度を求めた。偏平形態遷移温度とは、基材温度を上昇させた場合に、粒子偏平形態がスプラッシュを発生する形態から発生しなくなる形態へと遷移する分岐点を示す基材温度であり、前報⁽⁷⁾において定義・導入したものである。Cr, Cu および Mo 粒子について形態別発生頻度を調査し、基材温度との関係として整理した結果をまとめて Fig. 2 に示す。これより SUS304 鋼基材上での偏平形態遷移温度 T_f は、Cr, Cu および Mo で、それぞれ 387 K, 394 K および 474 K であった。

このように基材温度の変化に伴う溶射粒子の偏平現象には、

Table 1 Powder materials used.

Powder materials	Al	Ti	Cr	Cu	Mo	Ni
Diameter (μm)	63~74	63~88	~63	~74	~149	44~45

Table 2 Plasma spraying conditions.

Operating gas	Primary: N ₂ (l/min)	70.8
	Secondary: H ₂ (l/min)	4.72
Arc current (A)		600
Arc voltage (V)		80
Powder carrier gas: Ar (l/min)		5.0
Powder feed rate (rpm)		7.0
Spray distance (mm)		200

Fig. 1 Splat morphologies of each material on SUS304 substrate with different temperatures.

粒子材質によって扁平形態遷移挙動の有無が存在すること、また同じ遷移挙動を示すものでも遷移温度が異なることが明らかとなった。

Fig. 2 Fraction changes of each material's splat pattern with substrate temperature.
a) Cr, b) Cu and c) Mo

2. 扁平挙動関与因子

(1) 粒子組成の影響

粒子組成が扁平挙動に対する影響因子の一つであることがわかったことから、スプラッシュ発生状況の顕著に異なる Ni と Al の組合せからなる二元系材料粉末を用い、基材温度変化に伴う扁平形態変化の粒子組成依存性を調べた。

このために、まず市販の NiCrAlY (Ni-15Cr-5Al-0.7Y mass%) 合金粉末扁平形態の基材温度依存性を調査した。前述と同様に扁平挙動の形態別発生頻度と基材温度との関係を整理した結果を Fig. 3 に示す。これより、NiCrAlY 粒子には扁平形態の遷移挙動が認められ、また遷移温度 T_t は Ni 粒子の場合よりも低く約 550 K であった。遷移温度に対する合金中の Cr および Y 成分の影響の詳細は不明であるが、Ni に Al を加えることで T_t が低温側に移行するものと推察される。

このことを検証するために、より広範囲に粒子組成を変えてみた。ただし Ni/Al 系の任意の組成の合金粉末は市販されていないことから、実験室で比較的簡単に、しかも任意の組成の粉末材料が作成可能なメカニカルアロイ (以下 MA と称す) 法に着目した。同法により Ni/Al 元素配合比が 70/30 および 50/50 重量%の二種類の複合粉末を作製し、上述と同様の実験を行った。用いた MA 粉末はあくまで Ni と Al の両元素が機械的に絡み合った Ni と Al からなる複合粉末であり、また同材料系粉末は一般に溶射中の発熱反応により合金化することが知られている⁽⁸⁾。本研究では、基材上に捕集した粒子の合金化の度合いの詳細は未確認であるが、捕集粒子には両粉末ともに粒子扁平形態の遷移挙動が確認された。両粒子の遷移温度 T_t を求めた結果、それぞれ 500 K および 450 K であった。

以上の結果について、粒子組成中の Ni 含有率と T_t との関係を整理してみた。その結果を Fig. 4 に示す。これより、 T_t は Ni 組成の減少に伴いほぼ直線的に低下する、つまり粒子扁平形態遷移挙動は粒子組成に比例して線形的に変化する傾向を示すことがわかった。したがって、このような粒子扁平挙動に

Fig. 3 Fraction change of NiCrAlY splat pattern with substrate temperature.

Fig. 4 Relation between transition temperature and Ni content in the powder.

は、粒子材質に基づく何らかの物性因子が関与しているものと考えられる。

(2) 衝突直後の急速凝固の影響

そこで粒子偏平挙動に関わる粒子側因子を特定するために、これまでに用いた全材料について、偏平挙動と粒子諸物性値との照会を行った。各種データブック等⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾からの引用として各粒子の種々の物性値をまとめて **Table 3** に示す。固相での物性値である熱伝導率以外は、いずれも各材料の融点における物性値である。

各物性値について今回の粒子偏平挙動との関係性を種々検討したところ、スプラッシュを発生した粒子の潜熱は相対的に小さく、逆にスプラッシュを発生しなかった粒子の潜熱は大きい傾向が見いだされた。このことは、スプラッシュ発生には粒子の凝固特性が関与することを示唆している。

そこで、粒子の凝固挙動を調べるために、基材上に捕集した Ni 粒子裏面の SEM 観察を行った。初めに、スプラッシュ発生認められた基材温度が室温の場合の粒子観察結果を **Fig. 5** に示す。図中 a) は偏平粒子全体の表側観察例を、b) は a) の偏平粒子における中央部分の裏側の拡大を、さらに b) の粒子中央部から周辺部にかけてのさらなる拡大を c) に示す。c) 図より、偏平粒子裏面には、粒子が基材に接触した最初の部分と思われる中央部に多数の気孔を含む独特の組織構造が認められ、この部分は急速に凝固したものと思われる。またそれを起点とし周辺に向かう液相流れの部分にも随所に気孔の発生を伴う流れの形態が認められる。したがって、この場合の粒子は、

Fig. 5 SEM surface morphologies of Ni splats on the substrate temperature of 300 K.

a) top surface of the splat with splashing,
b) higher magnified bottom surface of the center part of a)
c) higher magnified of b)

Fig. 6 SEM surface morphologies of Ni splats on the substrate temperature of 673 K.

a) top surface of the splat without splashing,
b) bottom surface of a)
c) higher magnified of b)

基材に最初に衝突接触したある範囲が極めて急速に凝固し、この凝固部分がその上に存在する液滴のその後の運動に対し何らかの拘束作用を及ぼす結果、スプラッシュが発生したのではないかと推察される。

一方、基材温度が 673 K でスプラッシュを伴わない円板状の偏平粒子の裏面についての同様の拡大図を **Fig. 6** に示す。図 c) より、この場合には室温での粒子に見られたような気孔

Table 3 Physical properties of materials observed.

Powder materials	Al	Ti	Cr	Cu	Mo	Ni
Melting point (K)	933	1933	2173	1356.2	2892	1728
Latent heat (kJ/kg)	396.60	388.47	280.77	209.28	287.68	299.80
Surface tension (mN/m)	914	1650	1700	1285	2250	1778
Viscosity (mNs/m ²)	1.3	5.2	5.7	4.0	6.3	4.9
Density ($\times 10^3$ kg/m ³)	2.38	4.11	6.28	8.00	9.34	7.91
T_t (K)	—	—	387	394	474	610

Fig. 7 SEM bottom surface morphologies of each material.

は存在せず、凝固組織も粒子裏面の全面にわたりほぼ均一であった。よって、この場合には、基材衝突後まず偏平が先行し、それがほぼ完了するに伴い徐々に凝固が起こったものと考えられる。

また、Fig. 7に室温基材上に捕集した各種粒子の裏面観察結果の一例を示す。これより、偏平形態の遷移を伴うCu粒子では、Ni粒子と同様の特徴的な凝固組織形態が認められたのに対し、Ti粒子のように偏平形態の遷移を伴わない粒子では、室温で捕集した粒子においても気孔等は認められず、凝固組織も粒子全体にわたりほぼ均一であった。

このことから、スプラッシュ発生には粒子の基材衝突直後の初期急速凝固挙動が強く関与していると考えられる。

ここで、スプラッシュを発生したNi粒子について、偏平粒子の中心に位置する初期急速凝固部分の、元の粒子体積に対する割合を調べてみた。このため、30個以上の粒子について中心急速凝固部の平均直径を求め、この平均直径を有する数個の粒子について表面粗さ計にて凝固部表面のプロファイルを実測した。実測結果の一例をFig. 8に示す。得られたプロファイルから断面積を求め、凝固部粒子の平均体積を算出した。その結果、元の粒子体積に対するスプラッシュ発生時の中心急速凝固部の割合は約25%程度であることがわかった。この値が仮に数%にも満たないものであるならば、先述したような急速凝固部の熔融金属の流れに対する影響は疑問であるが、およそ4分の1もの体積割合であることから、液相流れに対し何らか

Fig. 8 Surface profile of the center part of the splat with splashing.

Fig. 9 Relation between transition temperature and surface tension.

の影響を持つものと考えられる。

(3) 粒子表面張力の影響

次に、粒子偏平に対する材料側因子の中で関連性の強かった因子として、粒子表面張力の影響を調べた結果を示す。各材料の液相状態での表面張力と偏平形態遷移温度 T_t との関係をもとめた結果をFig. 9に示す。これより表面張力が大きいほど T_t も高くなる傾向が認められる。 T_t が高いほど粒子はスプラッシュしやすい傾向にあることから、本現象での表面張力はスプラッシュ発生を促進する効果を有すると判断される。本来表面張力は、その値の大きいものほど液体の表面積を小さくする作用が大きく、今回の結果とは一見矛盾する。そのメカニズムの解明は今後の検討を要するが、偏平における粒子液相の流れにおいて、先述の初期凝固部を伴わない場合に比べ、初期急速凝固部を伴う液相流れの場合には、凝固端部円周上での液相流動部の厚さが薄くなり、薄くなった液相は表面積が拡大し、これを復元する力として表面張力が作用する結果、一層スプラッシュ発生が促進されるのではないかと考えられる。

したがって、粒子偏平挙動とりわけスプラッシュ発生には表面張力の影響も関与しており、粒子の表面張力はスプラッシュ発生を促進する因子であると考えられる。

3. 粒子偏平現象に対する統一的解釈の試み

溶射粒子偏平挙動に対する主たる影響因子として、基材の熱伝導性はほとんど関与しないこと⁽⁷⁾、粒子組成および初期急速凝固および表面張力が関与していること等が明らかになった。以上の各種実験結果に基づき、粒子偏平現象に対する支配因子について統一的な解釈を試みた。

ここで、粒子の初期急速凝固について簡単なモデルを用いて考察した。Fig. 10に粒子の衝突直後の初期偏平および凝固のモデルを示す。基材上に飛来した粒子は、基材に接した部分が円柱状に変形し、この部分の潜熱が凝固層ごしに基材に伝導し、凝固すると考える。熔融状態の粒子温度は、現実には融点以上である場合も考えられるが、ここでは解析の利便さから、粒子温度は融点とした。したがって球状の融液部から円柱部への熱の流入は無視できるものとする。熱の伝導に関わる関係

Fig. 10 Possible schematic drawing of initial deformation and freezing of splat on flat substrate surface.

を式(1)に示す。

$$dE = \rho_1 (\pi D^2 / 4) L dx = k_s (\pi D^2 / 4) (T_{mp} - T_s) / x_s dt \quad (1)$$

ここに、 ρ_1 : 粒子密度、 D : 偏平粒子円柱部直径、 L : 粒子潜熱、 k_s : 固相粒子の熱伝導率、 T_{mp} : 粒子融点、 T_s : 基材温度、 x_s : 凝固層厚さ、である。球状粒子の円柱状への偏平には、いわゆる Madejski らの与える偏平式⁽⁵⁾が適用されるところである。その関係を式(2)に示す。

$$D/D_0 = AR e^{0.2} \quad (2)$$

ここに D_0 : 粒子原直径、 Re : 粒子レイノルズ数、である。式(1)を積分し、(2)を代入することにより、式(3)に示す円柱状部分の凝固時間 t_s が求められる。

$$t_s = B \eta^{0.8} D_0^{1.2} \rho_1^{0.2} v^{-0.8} L / k_s (T_{mp} - T_s) \quad (3)$$

ここに η : 粒子粘性係数、 v : 粒子速度、である。なお、溶射における粒子速度は各粒子材質ごとに異なるものと思われるが、今回用いた粒子において、溶射距離を 100~300 mm の範囲で変化させることで異なる速度を有する粒子の偏平形態の観察を行ったところ、粒子偏平形態そのものに顕著な変化は認められなかったことから、凝固時間算出に際し粒子速度の影響はさほど大きくないと判断し、一定値として与えた。これより凝固時間を決定する主因子には、粒子材料の粘性、粒径、潜熱、固相状態での熱伝導率および融点があげられる。式(3)より、各粒子の凝固に要する時間が推算され、その結果からおおよその急速凝固速度が見積もられる。

急速凝固しやすい粒子ほどスプラッシュしやすく、また上述の結果より表面張力の大きいものはスプラッシュしやすいと考えられることから、各粒子について表面張力と凝固時間推算結果との関係を整理してみた。その結果を Fig. 11 に示す。図では、表面張力が小さく凝固しにくい左上の領域ほどスプラッシュしにくく、また逆に表面張力が大きく凝固しやすい右下の領域ほどスプラッシュが発生しやすいことを示している。本実験で得た各材料の占める位置をスプラッシュ発生傾向と比較すると、凝固時間が短く表面張力が大きい Ni、Cr および Mo 粒子などはスプラッシュしやすい領域に、また逆に表面張力の小さい Al 粒子や凝固時間の大きな Ti 粒子はスプラッシュしにくい傾向に位置し、これらの間には定性的ではあるが強い相関性が存在する。したがって、スプラッシュの発生は、急速凝固

Fig. 11 Relation between solidification period estimated and surface tension of the particle.

Fig. 12 Cross-sections of Ni splats on SUS304 substrate at a) 300 K and b) 673 K.

しやすく、また表面張力の大きい場合に起こり、これらの関連因子に着目することで粒子の偏平形態の概略が推定可能と考えられる。

最後に、基材上での偏平粒子の断面観察結果を Fig. 12 に示す。同図 a) より、室温で捕集した粒子の初期凝固部では、粒子/基材界面に多くの未接合部が認められる。粒子裏面観察の際に、スプラッシュ発生粒子は比較的容易に基材から引きはがすことができたことから、この場合の粒子の基材への密着状態は必ずしも良好ではないと思われる。これに対し、図 b) に示す 673 K で捕集した粒子の基材界面には巨視的な未接合部は認められず、粒子/基材間の密着状態は良好であるといえる。このことは、スプラッシュを伴わない粒子の剝離が極めて困難であった事実にも対応する。したがって、基材温度が低くスプラッシュを伴う粒子に比べ基材温度が高くスプラッシュ発生を抑制する粒子偏平のほうが良好な密着強度を有する皮膜の作製に適していると推察される。成膜時基材温度と皮膜密着強度との関係は現時点では不明であり、その詳細を調査する必要があるが、皮膜作製の実用的観点からは、上述の各種関与因子に着目し、急速凝固速度推算値ならびに表面張力との関係から、おおよその粒子偏平形態が類推され、これにより皮膜密着特性等

が推察可能であると思われる。

近年、溶射粒子偏平挙動の支配因子の特定については最終偏平形態の予測を試みる理論解析あるいは数値解析研究が盛んである⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。これら研究の多くは、解析を容易にするために粒子偏平形態の単純化または理想化が行われる場合が多い。現実の溶射粒子が、例えば本研究での円板状粒子のように、これら解析のように理想的な偏平挙動に従う場合のあることも事実であるが、むしろ本研究で示したスプラッシュ発生を伴う偏平挙動の発生する割合も相当に高いことから、今後、溶射粒子の偏平現象の解明については形成皮膜の密着性等の改善・制御化を試みるには、むしろこのようなスプラッシュ発生ならびに遷移現象のような特徴的な変化を含む偏平現象の全容に対する理解が重要と考える。

Ⅳ. 結 言

溶射粒子の基材上での偏平挙動、特に基材温度変化における粒子偏平挙動変化の主たる関与因子の解明および粒子凝固の偏平に対する追従性ならびに影響度合い等について種々検討を行った結果、以下のことを明らかにした。

(1) SUS304 鋼基材の温度変化に伴う各種材料粒子偏平挙動の変化を調べた結果、Cr, Cu および Mo 粒子には Ni 粒子と同様のスプラッシュ発生および粒子偏平形態の遷移現象が認められたのに対し、Ti 粒子には Al 粒子と同様にスプラッシュ発生が認められなかったことから、粒子偏平現象は粒子組成に強く依存することがわかった。

(2) Ni/Al 系粒子の偏平挙動において、偏平形態遷移温度 T_l は Ni 含有量の減少に伴い直線的に低下する傾向を示した。したがって、粒子偏平現象は、粒子組成に比例した線形的な変化を呈することがわかった。

(3) 各粒子の潜熱の比較および粒子裏面観察結果より、スプラッシュの発生には粒子の基材衝突直後の初期凝固挙動が強く関与していることがわかった。

(4) 基材側因子では、基材温度が粒子偏平挙動の支配因子である。基材温度は粒子偏平中の凝固挙動に関与し、基材温度が低く粒子が凝固しやすい状態ではスプラッシュ発生を伴い、また基材温度が高く凝固しにくい状態ではスプラッシュを発生せず、円板状の偏平形態になることが確認された。

(5) 粒子の表面張力と T_l との関係から、表面張力が大きい

ほど T_l も高くなる、つまりスプラッシュしやすくなる傾向が認められたために、表面張力はスプラッシュ発生に強く関与していることがわかった。したがって、粒子側因子では凝固関連因子および表面張力が偏平挙動の支配因子であることがわかった。

(6) 粒子の初期偏平・凝固モデルを提案し、粒子偏平形態遷移現象について考察した結果、粒子の初期急速凝固と表面張力との関係でスプラッシュ発生の難易の傾向がうまく説明された。

(7) 粒子偏平挙動に対する凝固の時間的追従性は、凝固が起こりやすい状況下では偏平と凝固は同時に起こり、一方、凝固の起こりにくい状況では、まず偏平が先行し、その後に凝固が始まる、と考えられる。したがって、溶射粒子の偏平現象の解明には、スプラッシュ発生ならびに遷移現象のような粒子偏平の特徴を含む偏平現象の全容に対する理解が重要と考える。

本研究は、文部省科学研究費一般研究(C)の援助によった。記してここに謝意を表する。

文 献

- (1) G. Trapaga and J. Szekely: Met. Trans., **22B**(1991), 901.
- (2) M. Pasandideh-Fard and J. Mostaghimi: 1994 *Thermal Spray Industrial Applications*, Ed. by C. C. Berndt and S. Sampath, ASM International, U.S.A., (1994), 405.
- (3) 丸尾 大, 平田好則, 紀之定邦夫, 松本泰一: 日本溶射協会第55回学術講演大会講演論文集, (1992), 76.
- (4) E. W. Colling: J. Materials and Science, **25**(1990), 3677.
- (5) J. Madejski: Int. J. Heat Mass Transfer, **19**(1976), 1009.
- (6) 福本昌宏, 加藤信一郎, 岡根 功: 溶射, **31-3**(1994), 123.
- (7) 福本昌宏, 加藤信一郎, 岡根 功: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1191.
- (8) 日本溶射協会編: 溶射ハンドブック, 新技術開発センター, (1986), 196.
- (9) 日本化学会編: 化学便覧基礎編Ⅱ, 丸善, (1975), 266.
- (10) 日本機械学会編: 技術資料流体の熱物性値集, 日本機械学会, (1983), 10.
- (11) L. Battezzati and A. L. Greer: Acta Metall., **37**(1989), 1791.
- (12) 飯田孝道: 溶接学会誌, **63-2**(1994), 70.
- (13) G. Trapaga, E. F. Matthys, J. J. Valencia and J. Szekely: Met. Trans., **23B**(1992), 701.
- (14) H. Liu, E. J. Lavernia, R. H. Rangel: J. Phys. D: Appl. Phys., **26**(1993), 1900.