減圧プラズマ溶射による NiCrAlY/NiAl 多層膜の生成[†]

滝澤 秀 一* 米 浜 敬 祐**
杉 本 公 一*** 小 林 光 征***

Formation of NiCrAlY/NiAl Multi-Layered Coating by Low Pressure Plasma Spraying

by

Hidekazu TAKIZAWA*, Keisuke YONEHAMA**, Koh-ichi SUGIMOTO***
and Mitsuyuki KOBAYASHI***

NiCrAlY/NiAl multi-layered coating was produced on SUS310S steel by means of mutual low pressure plasma spraying of NiCrAlY and Al powders which was accompanied with self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reaction of metal deposits. The NiAl layer contained Ni₃Al particles and Cr₂Al phase along the fine grain boundary. Also, Ni₃Al was detected in the NiCrAlY layer with a small amount of NiAl particles. As the result, high hardness was obtained in both the layers, i. e., 650HV in NiAl layer and 450HV in NiCrAlY one at 673K. The structure of the multi-layered coating changed hardly during annealing lower than 973K because enriched Cr at NiCrAlY/NiAl interface suppressed NiAl + Ni₃Al → Ni₅Al₃ peritectoid reaction. The SHS reaction time of an compressed Al droplet in diameter of 50 μm was calculated as 4.17×10^{-3} second.

Key words: Intermetallic compound, Low pressure plasma spraying, Self-propagating high-temperature synthesis reaction, β-NiAl, γ'-Ni₃Al

1 緒 言

高温材料としての応用が期待されている Ni-Al 系金属間化合物の中で、NiAl は Ni₃Al に比較して Al 量が多く、耐酸化性に優れ、軽量である。また、融点も高く (1911K)、熱伝導率が超合金と比較して 4~8 倍高く、局部的過熱による損傷が起こり難く、さらに冷却効率も高いため、Ni 基超合金を凌ぐ耐熱性、耐酸化性、軽量性を持つ高温材料として多くの研究がなされている。^{1)~5)} また、溶射は簡便な表面改質法として一般的であるが、現在までに減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spraying: LPPS) によって原料金属の混合粉や金属間化合物粉末を用いて NiAl を作成した研究^{6)~9)} および MCrAlY 合金皮膜についての研究¹⁰⁾ はあるが、純元素粉末を用いて NiAl をコーティング膜として作成した例はない。

著者らは減圧プラズマ溶射法の利点に注目して、この方法による金属間化合物の生成を研究してきた。そして、溶射粉末に Al と Ni の純元素粉末を使用したデュアルスプレーにより、Ni コーティング層上に比較的厚い β-NiAl 相を溶射時の SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) 反応によって緻密な層として得ることができた。^{11), 12)} しかしながら、これによって得られた多層膜はその境界に多くのボイドが生じ、実用上問題があることがわかった。そこで、Ni 粉末を NiCrAlY 合金粉末にかえて、同様の多層膜を形成させたと、ボイドの少

ない多層膜を得られた。本研究ではこの方法による NiCrAlY/NiAl 多層膜の作成法およびその金属間化合物皮膜生成の基本機構を明らかにし、さらに、断面の微細構造、焼なまし特性および高温硬さ特性を調査することによって、高温用コーティング技術としての可能性を検討した。

2 多層膜生成法

減圧プラズマ溶射に使用した Al 粉末と NiCrAlY 粉末の化学組成と粒径を Table I に示す。また、基材に使用する試験片には 1393K で固溶化熱処理された市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S の圧延材を用いた。この材料をフライス加工後、研削加工を行い 20 × 19 × 9mm に切断し、被溶射面を #150 のエメリーペーパーで研磨後、アセトンで超音波洗浄し、溶射試験片とした。溶射では投着効果を得るためにサンドブラスト処理を行うのが一般的であるが、ブラスト粒子の付着が予備実験で見られたためにあえて行わず、本研究では十分な予熱を行い密着性を高めることとした。これらの基材試験片表面に減圧プラズマ溶射装置 (プラズマテック社製 M1100CV.VPS1000) を用いて NiCrAlY/NiAl 金属間化合物多層膜を生成するために、Table II に示す条件で溶射を行った。積層数は NiCrAlY と Al を各 5 層、計 10 層とした。

本方法で、Al 粉末が SHS 反応により金属間化合物へ反応する際、どのような温度変化をしているか調べるた

[†] 原稿受理 平成 9 年 3 月 24 日 Received Mar. 24, 1997

* 正 会 員 長野県工業試験場 〒380 長野市若里, Industrial Res. Inst. of Nagano Pref., Wakasato, Nagano, 380

** 信州大学大学院 〒380 長野市若里, Graduate Student, Shinshu Univ., Wakasato, Nagano, 380

*** 正 会 員 信州大学工学部生産システム工学科 〒380 長野市若里, Dept. of Eng., Shinshu Univ., Wakasato, Nagano, 380

めに、基材表面の予熱回数による温度上昇の状況や、NiCrAlY と Al 粉末を溶射したときの基材表面近傍の温度変化を測定した。測定の模式図を Fig. 1 に示す。基材の背面側から表面直下 1mm までドリル穴を開けて熱電対を挿入した。この図中でプラズマガンは Z 軸を往復し、基材は X 軸を往復するため、平板基材上に均一に皮膜はコーティングされる。

多層膜生成のための温度条件を Fig. 2 に示す。減圧プラズマ溶射中での基材表面近傍の温度測定結果であるこの図をもとに、生成法について以下に述べる。まず、基材予熱のためにプラズマフレームが発生した状態で、プラズマガンを 3 回往復移動させた (A-C 点)。それによって基材は 850K 近くまで加熱された。さらに連続して、NiCrAlY 粉末をプラズマフレームに供給しながら 2 往復の溶射を行い 980K 以上にまで加熱した (D-E 点)。その後、180s プラズマを停止して、673K まで冷却した (F 点)。この冷却は基材の過熱とその後の安定した SHS 反応を得るために必要である。再び予熱を行った後 (F-H 点)、連続して Al 粉末の溶射を行い、990K まで加熱した (I 点)。Al の融点は 933.6K であるが、ほとんど瞬間的に β -NiAl 相に反応し凝固した。この反応の瞬間、衝突した Al 粒子が高輝度のプラズマフレーム中でさらに明るく発光する現象が観察された。通常の減圧プラズマ溶射や大気溶射ではこのような発光現象はなく、SHS 反応による瞬間的な発熱によるものである。本実験の温度測定法ではこの瞬間的な発熱温度の測定は困難であったので、放射温度計により測定したところ、この温度は約 1900K であった。海江田らの報告によると SHS 反応で NiAl が生成される時の断熱温度は 1911K である¹³⁾ので、本研究の減圧プラズマ溶射中に SHS 反応が起こっていることが明らかとなった。

Table I. Chemical composition of powder specification and characteristics. (at. %)

Elements	Al	Si	Fe	Cu	Mg	Ni	Cr	Y
Al powder	bal.	0.050	0.048	0.001	0.001	—	—	—
	particle size -125 μ m							
NiCrAlY powder	11.22	—	0.02	—	—	bal.	17.16	0.28
	particle size -45 μ m							

Table II. Experimental condition of LPPS.

Condition	Value
Current 1	550A (NiCrAlY)
Current 2	450A (Al)
Voltage	60V
Argon gas flow rate	5.0×10^{-2} m ³ /min
Hydrogen gas flow rate	9.0×10^{-3} m ³ /min
Chamber pressure (Ar gas)	1.07×10^{-4} Pa
Distance from gun to substrate	170 mm

Fig. 1. Schematic diagram of temperature measurement for sample.

Fig. 2. Temperature change at near substrate surface during LPPS processing.

3 多層膜の諸特性結果

3・1 断面構造

NiCrAlY 粉末と Al 粉末を交互に溶射して作成した多層膜の断面写真を Fig. 3 に示す。写真中でグレーの層が Al 粉末を溶射した時に生成された NiAl 層で、皮膜研磨面の X 線回折 (XRD) により確認されている。やや白い層は NiCrAlY 層である。また、NiCrAlY 層と NiAl 層の界面に中間層が観察される。各層の XRD による結果を Fig. 4 に示す。グレーの金属間化合物層は B2 型 β -NiAl 相であることが確認された。さらに、L1₂ 型 γ -Ni₃Al 相と僅かに Cr₂Al が検出された。NiCrAlY 層には Ni 固溶体と L1₂ 型 γ -Ni₃Al および、 β -NiAl も僅かに検出された。また、最表面の金属間化合物層は D5₁₃ 型 Ni₂Al₃ 相、 β -NiAl 相、Cr₂Al および僅かに Al₈₀Cr₂₀ が検出された。

Fig. 5 に NiCrAlY/NiAl 多層膜断面の EPMA ライン分析結果を示す。Cr が各層界面に濃縮していることがわかる。NiAl 層の Al の濃度分布は比較的均一である。一方 Ni は基材側 NiCrAlY 界面で減少し、一旦増加し減少している。また、表面側の NiCrAlY 層との界面近傍で再び増加している。Table III に多層膜の各領域での EPMA による定量分析結果を示す。このときの電子ビーム径は 1 μ m であり、ZAF1 補正計算をして求めた。ただ

Fig. 3. Optical micrograph of cross section of NiCrAlY/NiAl multi-layered coating as-sprayed.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of as sprayed NiCrAlY/NiAl multi-layered coating.

し、Y については微量であるため定量計算値からは除いた。この結果から、NiCrAlY/NiAl 界面には Cr が 20at.% 以上も濃縮していることがわかる。定量値から、基材側界面には Ni-Cr 固溶体と Ni_3Al が、表面側界面には Ni_2Al_3 と Ni-Cr 固溶体が存在すると考えられる。また、NiAl 層にも Cr が含まれていることがわかる。NiAl の常温延性の改善には Ni-Al-X (X = Fe, Co, Cr) 3 元系の合金が有効との研究報告があり、Cr 添加では Ni-20Al-20Cr の $\beta + \gamma$ 2 相合金で常温延性が改善されている。¹⁴⁾ 本研究の NiCrAlY/NiAl の界面の Cr 濃縮層はこの組成に近い。

さらに、NiAl 層の膜厚は Al 粉末の供給量で制御可能であり、様々な条件で溶射したところ、約 50 μm の厚さまで生成可能であった。

Fig. 6 に NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の微細組織の SEM 像と Cr-K α 像を示す。 β -NiAl 相の微細な結晶粒界に Cr-Al 系金属間化合物が分布している。XRD の結果から、この化合物は Cr_2Al であると同定された。また、 β -NiAl 相の結晶粒の大きさは、基材側で約 1 μm 、表面側で約 2 μm である。この粒径の差は SHS 反

Fig. 5. SEM micrograph and EPMA line analysis of cross section for NiCrAlY/NiAl multi-layered coating.

Table III. Chemical composition of NiAl layer of NiCrAlY/NiAl multi-layered coating. (at. %)

Analysis region	Ni	Al	Cr
NiCrAlY layer	73.6	9.1	17.3
Interface of NiCrAlY-NiAl at substrate side	65.6	14.2	20.2
Center of NiAl layer	45.8	49.7	4.5
Interface of NiCrAlY-NiAl at surface side	50.6	26.4	23.0

応開始温度が表面側で上昇すること、およびその後の NiCrAlY コーティング時の加熱に起因すると推察される。

3・2 多層膜の焼なまし特性

NiCrAlY/NiAl 多層膜の焼なまし特性を調査するために、Al の融点 (933.6K) 近傍の 933K とそれ以上の 973K、1 073K および 1 173K の各温度において、真空炉中 (1.1×10^{-3} Pa) で 1.8×10^4 s のアニーリング処理を行い、断面のビッカース硬さ (荷重 0.098N) 分布を調べた。ただし、この試験温度範囲では 1 173K での Cr の蒸気圧は 6.0×10^{-6} Pa¹⁵⁾ 程度であるため、Cr の蒸発の問題はないと思われる。

NiCrAlY/NiAl 多層膜のアニーリング後の硬さ分布を Fig. 7 に示す。Al の融点近傍の 933K、 1.8×10^4 s アニーリングした試料の硬さ分布は as-sprayed の状態と大きな変化は見られず、平均硬さでみると、NiAl 層では 975HV、NiCrAlY 層では 540HV である。また、Al の融点以上の 973K、 1.8×10^4 s アニーリングした試料でも硬さの低下は僅かである。さらに、1 073K 以上では NiAl 層の硬さは低下していたが、NiCrAlY 層の平均硬さは逆に上昇し、1 173K、 1.8×10^4 s アニーリング後では 610HV に上昇していた。

最表面層の金属間化合物層 (Ni_2Al_3 , NiAl) の硬さは各アニーリング条件において、内部の NiAl 層よりも高かった。

(a) SEM image

(b) Cr-K α image

Fig. 6. Microstructure of NiAl layer of NiCrAlY/NiAl multi-layered coating, in which white region represents Cr₂Al intermetallics in grain boundary.

3・3 高温硬さ

多層膜の高温特性を検討するために、ビッカース高温硬さ試験（荷重 0.49N）を 1.0×10^{-2} Pa の真空中で行った。NiCrAlY 層と NiAl 層の各温度での硬さを測定した結果を Fig. 8 に示す。比較のために Ni/NiAl 多層膜の結果¹²⁾も同図に示す。まず、Ni/NiAl 多層膜の場合をみると、NiAl 層の室温での平均硬さは 950HV である。この硬さは 573K 付近までは緩やかに低下し、673K 以上で急激に低下している。これは β -NiAl 相の高温強度が低いことと、この金属間化合物層が化学量論組成よりも Al リッチであるためと考えられ、Ni₃Al のように高温での強度増加¹⁶⁾は期待できない。逆に各層の厚さ比を制御して、高温で Ni₃Al 相を析出させることが可能であるならば、高温強度の改善が図れると考えられる。

NiCrAlY/NiAl 多層膜の温度と硬さの関係をみると、NiAl 層（比較のために Ni (Cr, Y) Al と記す）の硬さの変化は Ni 粉末を使用したときと同様であるが、全領域において硬さが向上している。また、当然のことながら NiCrAlY 層の硬さは Ni 層に比べはるかに高くなっている。すなわち Fig. 4 の NiCrAlY/NiAl 多層膜のそれぞれの層の X 線回折図からわかるように、NiCrAlY 層には Ni₃Al 相が多く析出しているためと考えられる。また、NiAl 層にも Ni₃Al 相が析出している。NiCrAlY 層の

Fig. 7. Hardness distribution of NiCrAlY/NiAl multi-layered coating which annealed at various temperatures for 1.8×10^4 second.

Fig. 8. High-temperature hardness of multi-layered coating.

300K での硬さが約 450HV であり、この硬さは 673K まで保持されている。このことから、Ni 粉末より NiCrAlY 粉末を用いた皮膜の方が、硬さを求める用途を考慮した場合、室温から 673K までの温度領域での使用に適している。

4 考 察

4・1 金属間化合物皮膜生成機構

本研究では減圧プラズマ溶射された Al 層が全て SHS 反応によって金属間化合物に変化した。そして金属（合金）/金属間化合物の多層膜が形成されたが、その機構を Fig. 9 のように考察した。まず、基材（SUS310S）をプラズマフレームにより 873K 以上まで予熱し（これは皮膜と基材との密着性を高めるためと反応を容易にするためである）、NiCrAlY 粉末を溶射する。基材の過熱を避けるために 180s の冷却により、673K 程度まで温度を下げる。再び予熱を行い Al 粉末の溶射を行う。溶射中の観察と温度測定結果から、Ni-Al の共晶温度（913.1K）あるいは Al の融点（933.6K）近傍まで基材が加熱され、

溶射された Al 液滴粒子は下地金属に衝突した瞬間に SHS 反応により NiAl 系金属間化合物が生成される。また、化学量論組成の NiAl になるように秤量された NiCrAlY + Al 混合粉末の Ar 雰囲気での示差熱分析 (DTA) の結果では反応のピーク温度は 918K であった。すなわち、NiCrAlY がコーティングされた基材が 913K ~ 918K 以上に加熱されると Al 液滴粒子の SHS 反応が得られると考えられる。

化学量論組成 NiAl の反応の 298K における生成エンタルピー ($\Delta_f H$) は $-71.56 \text{ kJ/mol}^{17)}$ であり、発熱反応である。この値は Ni-Al 系金属間化合物中で最も大きな値である。実際、高輝度の高温のプラズマフレーム中でも反応による発光が観察され、SHS 反応が生じていることがその場で確認できる。生成される金属間化合物は中間生成物として Ni_3Al , Ni_2Al_3 が瞬間的に生成されている可能性があるが、 NiAl が最も安定であり組成幅も広い。ため、NiAl が最も生成され易いと考えられる。その後は同じ繰り返しを続けることによって金属/金属間化合物の多層膜が得られる。本研究では総数で 10 層の報告であるが 100 層まで積層実験を行っている。

プラズマフレーム中で溶融した Al 粒子が下地の NiCrAlY 層の Ni と SHS 反応をしながら堆積してゆくが、その最下層では Ni リッチの NiAl か Ni_3Al が存在し、次々に堆積してくる Al 液滴粒子とこれらの化合物が反応し、次第に Al リッチの NiAl の堆積が増加し、最後には NiAl の組成範囲をはずれ、 Ni_2Al_3 さらに、 NiAl_3 の反応堆積物となると考えられる。この上に NiCrAlY を溶射することによって、 Ni_2Al_3 および NiAl_3 は反応して NiAl となる。

本実験条件での Al を溶射する時間は 1 層当たり 200s 程度であるため、Ni 下地からの Ni の金属間化合物層への拡散は少なく、NiAl 層が得られる膜厚は制限される。そこで、NiAl 層を厚くするためには Al 粉末に Ni を添加した合金粉を使用するか、下地からの Ni の拡散を促進させる条件を選択する必要がある。

4・2 生成反応時間

つぎに微小な Al 液滴粒子の反応時間について考察してみる。Hardt と Phung¹⁹⁾ は原料粉末の幾何学的形状を簡単なモデルで仮定して、化学量論組成を考慮した拡散の方程式から式 (1) を導き、圧粉体の燃焼波の伝ば速度 v を計算した。

$$v^2 = \frac{2A}{d^2 c_p \rho S} \times D_0 \exp\left(\frac{-E^*}{RT_{ad}}\right) \quad (1)$$

ここで d : 原料粉末の代表直径, c_p : 生成物の比熱, ρ : 生成物の密度, S : 原料の化学量論組成比, D_0 : 拡散係数, A : 定数, E^* : 化学反応の活性化エネルギー, R : ガス定数, T_{ad} : 反応の結果最終生成物が達する断熱温度である。

定数 A を求めるために溶射で使った粉末を所定の組成比に混合し、圧粉体を作成、SHS 反応により値を求め、 $A = 3.742 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{J/mol} \cdot \text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$ と計算された。さ

Fig. 9. Schematic diagram of the formation of Ni/NiAl multi-layered coating by LPPS.

らに反応の伝ば速度は $v = 1.2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ と計算された。仮に Al 粉末の代表直径を $50 \mu\text{m}$ とすると溶融 Al 液滴粒子 1 個の反応時間は $4.17 \times 10^{-2} \text{ s}$ と計算される。これはあくまで Al 液滴粒子が静止した状態で SHS 反応した場合である。実際にはプラズマジェット流中にあるため、飛翔速度は 300~350m/s である。²⁰⁾ そこで、本研究の条件で Al 液滴粒子が基材に衝突して扁平状に変形するために要する時間を計算すると、飛翔速度 300m/s の場合、 $1.5 \times 10^{-7} \text{ s}$ となり、SHS 反応はほとんど扁平状になった状態の時点で進行していると考えられる。したがって、反応時間はさらに短時間になり、Al の扁平液滴の厚さを $5 \mu\text{m}$ とすると、反応時間は 1 桁低い $4.17 \times 10^{-3} \text{ s}$ となる。これらの結果から、Al 液滴粒子が SHS 反応によって非常に短時間で NiAl となるため、基材が Al の融点以上に加熱されているにもかかわらず、流れ落ちることなく急速凝固されることが説明される。

4・3 多層膜の相互拡散

Ni/NiAl 多層膜では Al の融点以上の温度では NiAl 層と Ni 層の相互拡散が進行し、 β -NiAl 相の規則構造が乱れ、本来の硬さが保持できない。¹²⁾ ところが、NiCrAlY/NiAl 多層膜では 973K での NiAl 層の平均硬さは前述のように 975HV 程度であり、反応拡散は Ni/NiAl 多層膜では進行していなかった。Ni-Al 平衡状態図から、973K で固相の NiAl + Ni_3Al が包析反応して $\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ となる¹⁷⁾ が、NiCrAlY/NiAl 多層膜の断面構造の結果から判断すると、NiCrAlY/NiAl 界面に濃縮している Cr 層が NiCrAlY/NiAl 層間の包析反応を低下させ、相互拡散の障壁として働いていると考えられる。また、最表面の Ni_2Al_3 , NiAl 層が内部の NiAl 層と比較して各条件で硬さが高い原因は Al リッチであることと、NiCrAlY 層とは片面でしか接しておらず、相互拡散が内部の NiAl 層より少ないためである。

さらに、本研究による金属/金属間化合物多層膜は、高融点の金属間化合物粉末を使用しなくても形成される利点がある。また、NiCrAlY/NiAl 多層膜は高温材料の耐酸化性のための保護コーティングとしての利用が考えられるが、その高温酸化特性の評価は今後の課題である。

5 結 言

NiCrAlY 合金粉末と Al 純元素粉末を使用した減圧プラズマ溶射法により NiCrAlY/NiAl 多層膜を生成するとともに、その生成機構、構造、加熱後の多層膜の硬さ変化および皮膜の高温硬さを検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) NiAl 金属間化合物層が生成される機構は、SHS 反応によることが温度測定と反応による液滴粒子の発光現象から確認された。条件として NiCrAlY/NiAl 系多層膜を生成させるためには下地の NiCrAlY 層を Ni-Al の共晶温度 913K 以上に加熱することが必要であることを明らかにした。

(2) このとき、液滴粒子の飛翔速度と下地へ衝突した瞬間の扁平拳動を考慮したとき、Al 液滴粒子の反応時間は非常に短時間であった。

(3) NiAl 層の NiCrAlY/NiAl 界面において 20~23at.% の Cr リッチ層が存在した。この Cr リッチ層は加熱後の NiCrAlY/NiAl 界面での相互拡散の障壁となり、組織を 973K まで安定化させた。

(4) NiCrAlY/NiAl 多層膜の NiAl 層の高温硬さは Cr₂Al 金属間化合物の粒界析出と Ni₃Al の存在のために 300K から 700K の温度範囲で 600HV 以上の硬さ値を示した。

参 考 文 献

- 1) R. Darolia, "Structural Intermetallics", p.495 (1993) The Minerals, Metals & Materials Society.
- 2) R. D. Noebe, R. R. Bowman and M. V. Nathal, "Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds", p.212 (1996) Chapman & Hall.
- 3) B. A. Lerch and R. D. Noebe, Metall. Trans. A, **25A**, 309 (1994).
- 4) I. Baker and E. M. Schulson, Metall. Trans. A, **15A**, 1129 (1984).
- 5) R. D. Noebe and M. K. Behbehani, Scripta. Metall. Mater., **27**, 1795 (1992).
- 6) J. Z. Chen, H. Herman and S. Safai, Journal of Thermal Spray Technology, **2-4**, 357 (1993).
- 7) S. Sampath, B. Gudmundsson, R. Tiwari and H. Herman, Thermal Spray Research and Applications, p.357 (1991).
- 8) S. Sampath, T. Tiwari, B. Gudmundsson and H. Herman, Scripta. Metall. Mater., **25**, 1425 (1991).
- 9) S. Sampath, R. Tiwari and H. Herman, "Microstructure Design by Solidification Processing", p.151 (1992) The Minerals, Metals & Materials Society.
- 10) 伊藤義康, 齊藤正弘, 原田良夫, 竹内純一, 材料, **44**, 1361 (1995).
- 11) 滝澤秀一, 米浜敬祐, 今津裕紀, 後藤善昭, 小板橋竜雄, 長野県工業試験場研究報告, **15**, 28 (1996).
- 12) 滝澤秀一, 米浜敬祐, 杉本公一, 小林光征, 日本機械学会材料力学部門講演論文集, No.96-10B, 307 (1996).
- 13) 海江田義也, 太田口 稔, 小黒信高, 金属材料研究所研究報告集, p.225 (1994).
- 14) 石田清仁, 中山 豊, 西沢泰二, 日本金属学会報, **32**, 143 (1993).
- 15) 日本金属学会編, "金属データブック・改訂 3 版", p.387 (1993) 丸善.
- 16) 山口正治, 馬越祐吉, "金属間化合物", p.32 (1984) 日刊工業新聞社.
- 17) P. Nash, "Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys", p.3 (1991) ASM International.
- 18) 日比野 敦, 日本金属学会誌, **58**, 899 (1994).
- 19) A. P. Hardt and P. V. Phung, Combustion and Flame, **21**, 77 (1973).
- 20) 荒田吉明, "セラミックス溶射と応用", p.52 (1990) 日刊工業新聞社.