溶射の基礎

溶射皮膜の特性
— 機械的, 化学的, 物理的特性 —

清水 保雄*

Properties of Thermally Sprayed Coatings
— Mechanical, Chemical and Physical Properties —

Yasuo SHIMIZU*

Key Words : Thermally Sprayed Coatings, Mechanical Properties, Wear Resistance, Thermal Barrier, Electric Properties

溶射技術の主流を占めるプラズマ溶射を中心に, 皮膜の密着強さ, 硬さ, 引張り強さ, 耐摩耗特性等の機械的特性, 防錆・防食, 耐高温腐食などの化学的特性, さらに耐熱, 遮熱および電気的特性について概要を述べる。

1. はじめに

溶射は, 広範な種類の金属, 合金, セラミックス, プラスチック及びそれらの混合材を材料として選択でき, 対象物の形状や寸法による制約も少なく, 更に, 他の表面被覆法に比較してかなり速い成膜速度が得られる等の特長を有する^{1), 2)}。そして近年, 大気あるいは減圧プラズマ溶射装置の進歩³⁾, 爆発溶射装置の改良⁴⁾, 高速フレーム溶射装置の開発⁵⁾, ロボットの導入による自動化⁶⁾など溶射機器システムの高性能化が推進されるに伴い, 溶射技術の信頼性は一段と向上され, 高度な工業技術に成熟しつつある⁷⁾。

ところで, 溶射皮膜の特性は, 溶射工程中で再溶融処理を行う自溶合金溶射を除き, 一般に密着性や密着性に関して必ずしも十分とは言えない。このことは溶射に対する期待が大いにも拘わらず, その適用範囲が比較的狭く限られている主因である。しかも溶射に際し皮膜の品質を左右する因子は200以上の多数に及ぶと指摘する報告⁸⁾もある。各溶射システムにおいて所望の皮膜特性を得るための最適溶射条件を確立することが先ず重要である。しかし, 溶射に強い関心が寄せられ, 幅広くその適用が試みられている現在, 多様な溶射システム全般にわたって溶射条件と皮膜特性の関係を整理, 体系化し, 溶射皮膜の特性の概要を理解することも, 実用上求めら

れている。急速に発展しているこの技術の全般を掌握した解説は, 筆者の力を越えているが, 本小文では, 現在, 適用材料の幅が最も広く, 急速に普及しつつあるプラズマ溶射を中心に, 皮膜の機械的, 化学的並びに物理的特性の一端について述べることにする。

図1 溶射皮膜の形成のモデル

図2 ジルコニア溶射皮膜の断面SEM組織

* 信州大学工学部 (〒380 長野県長野市若里500)
Fac. of Eng., Shinshu Univ. (500, Wakasato, Nagano-shi,
Nagano 380)

2. 機械的特性

2. 1 溶射皮膜の密着強さ, 硬さおよび引張り強さ

溶射皮膜はその成膜機構に由来する特有な組織を持ち、
鋳鍛造材や焼結材料と性質を異にする。図1に溶射皮膜
の形成のモデルを、図2に層状構造をなす典型的な溶射
皮膜の断面組織写真の一例を載せた。プラズマジェット
中で加熱され、溶融された材料粒子は高速で基材表面に
衝突、偏平化されると同時に、急冷凝固され堆積層を形
成する。そして一般的な溶射組織として、層状に堆積さ
れたスプラット（偏平粒子）群から成る皮膜、それと基
材の界面並びにスプラット層の内部への雰囲気気の巻き込
み²⁾による気孔、あるいはスプラットの堆積の幾何学的
不連続性により生じた気孔、さらに材料粒子の酸化物や
一部に未溶融粒子を混入した組織が得られる。これらの
溶射組織の性格が、皮膜特性に反映されることになる。

表1に金属、合金、サーメット及びセラミックスの大
気中でのプラズマ溶射皮膜の密着強さ、硬さおよび密度
に関する標準的な値^{2), 9)~11)}を掲げる。

溶射皮膜の密着強さ、すなわち素地と溶射皮膜との結
合の強さは一般にかなり低い。溶射層が素地と結合して
いる機構については、溶射粒子の基材の凹凸への噛みつ
きによる投錨効果、皮膜と素材の境界における両者間の
局部的融合層や化合相の生成、あるいはファンデルワール
ス力が提案されている¹²⁾。そして、密着力が小さいこ
との原因は、これのほとんどが投錨効果によっており、
且つ皮膜内には多くの気孔や粒子間の未結合部が存在す
るためであると理解されている。平滑な基材表面は、通
常の溶射工程では前処理として、投錨効果を発揮させる
ためグリットブラスティングにより粗面化並びに清浄化
されるが、これの良否も密着強度に大きく影響する^{1), 13)}。
前述したように大気中での溶射では、気孔や酸化物の混
入は避けられず、これが密着強さを低下させる。減圧プ
ラズマ溶射では雰囲気ガスの巻き込みが避けられ、爆発
溶射や高速フレイム溶射では溶射粒子の飛行速度がより
高速化され、気孔が減少し、密着強さの改善や皮膜の密
度の向上に効果がある²⁾。また、減圧溶射では素材の酸
化が回避される利点を活かし、基材の予熱温度を400℃
以上に高め、溶射皮膜と基材間の原子の拡散反応による
結合の強化を促して密着強さを飛躍的に改善させた報告
もある¹⁴⁾。さらに、対象として選択できる材料は限られ
るが、自溶合金溶射においては粉末溶射後に再溶融処理
が施されるため、溶射皮膜は素地と合金化され著しく密
着強さを増す¹³⁾。

溶射皮膜の硬さについては以下の傾向が認められる。
すなわち、純金属の溶射皮膜の硬さは何れも焼鈍された
金属の標準値¹⁵⁾より大である。このことは溶射粒子が基
材に衝突した後、急速な偏平化による変形と急冷作用を

表1 各種材料のプラズマ溶射皮膜の密着強さ、硬さおよび密度⁹⁾

材 料	密着強さ (MPa)	硬 さ	密 度 (g/cm ³)
純金属			
アルミニウム	8.3	H _K 58 ¹⁰⁾	2.48
銅	21.4	H _K 142 ¹⁰⁾	7.20
モリブデン（微粉）	57.2	—	9.90
モリブデン（粗粉）	55.2	—	8.96
ニッケル	23.4	—	7.95
ニオブ	54.5	—	7.06
タンタル	46.9	H _K 1585 ¹⁰⁾	14.15
チタン	41.4	—	4.17
タングステン	40.0	H _K 700 ¹⁰⁾	16.90
合 金			
304 ステンレス鋼	17.6	—	7.22
306 ステンレス鋼	23.4	—	6.80
420 ステンレス鋼	22.1	—	7.10
431 ステンレス鋼	31.0	—	6.25
80Ni-20Cr（微粉）	31.0	—	7.48
80Ni-20Cr（粗粉）	29.0	—	7.19
40Ni-60Cu	24.1	—	7.89
35Ni- 5 In-60Cu	24.1	—	7.94
90Cu-10Al（微粉）	28.3	—	6.73
90Cu-10Al（粗粉）	22.1	—	6.30
ハステロイ 31（微粉）	41.4	—	7.65
ハステロイ 31（粗粉）	23.4	—	7.83
ハステロイ X	42.7	—	7.65
ハステロイ C	42.1	—	8.25
95Ni- 5 Al	68.3	—	7.51
80Ni-20Al	47.6	—	6.92
75Ni-19Cr- 6 Al	49.6	—	7.51
88Al-12Si	16.5	—	2.49
90Ni- 5 Al- 5 Mo	37.9	—	7.43
鋼（0.9%C）	33.8	—	7.05
鋼（0.2%C）	22.1	—	6.90
鋳鉄	35.9	—	7.00
Ti- 6 Al- 4 v	33.1	—	4.30
モネル	44.8	—	8.50
炭化物粉と混合材			
88WC-12Co（鑄造、微粉）	44.8	R _{15N} 88	13.75
88WC-12Co（鑄造、粗粉）	44.8	R _{15N} 81	12.41
88WC-12Co（焼結粉）	55.2	R _{15N} 85	14.55
83WC-17Co	68.9	R _{15N} 85	11.10
75Cr ₃ C ₂ -25(Ni-Cr)（微粉）	41.4	R _{15N} 84	6.41
75Cr ₃ C ₂ -25(Ni-Cr)（粗粉）	34.5	R _{15N} 80	6.23
85Cr ₃ C ₂ -15(Ni-Cr)	—	R _{15N} 80	5.80
酸化物セラミックス			
Zr ₂ O ₃ （仮焼粉）	44.8	R _{15N} 70	5.30
Cr ₂ O ₃	44.8	R _{15N} 90	4.80
TiO ₂	—	R _{15N} 87	4.10
Al ₂ O ₃	44.8	Hv 623	2.81
		~862 ¹¹⁾	~3.51 ¹¹⁾
80Zr ₂ O ₃ - 2 OY ₂ O ₃	15.2	R _{15N} 80	5.00
87Al ₂ O ₃ -13TiO ₂	15.5	R _{15N} 90	3.50
60Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	27.6	R _{15N} 90	3.50
50Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	—	R _{15N} 85	4.00
Alumina-Grey（微粉）	6.9	R _{15N} 87	3.30
Alumina-Grey（粗粉）	—	R _{15N} 85	3.30

グリットブラストした粗面（2.5~4.1 μm）への溶射の結果。
H_K, R_{15N}およびHvはそれぞれヌープ、スーパーフィシャル
ロックウェルおよびビッカース硬さ。

受け内部に歪を残留した状態で成膜される¹⁶⁾点が主に原因しているほか、混入が避けられない酸化物による分散硬化も加わった溶射特有の組織の性質を反映していると考えられる。WC-Co系溶射皮膜の硬度は焼結WC-Co系超硬合金^{17), 18)}のそれより若干低い¹⁹⁾が、これは、次に述べるセラミックスと同様、溶射皮膜中に混入される気孔の存在が影響していると考えられる。しかし、表1の汎用大気プラズマ溶射より高出力の200kW級超音速プラズマ溶射システムで得られたWC-12Co皮膜では、気孔はほとんど認められず、硬度もHv 1300に達し¹⁹⁾、焼結材と遜色ない結果が報告されている。同様に溶射粒子の高速化が可能な爆発溶射でもWC-15Coに関しHv 1050~1250の結果が得られている²⁰⁾。セラミック溶射皮膜においては、内在する気孔の影響のために、その密度と硬さの両者において全般に焼結セラミックス²¹⁾より劣る。

各溶射皮膜の密度はそれぞれバルク金属¹⁵⁾及び合金¹⁷⁾、焼結WC-Co系超硬合金¹⁸⁾並びに焼結セラミックス²¹⁾と比較してほとんど小さい値となっている。上述した減圧プラズマ溶射、超音速プラズマ溶射、高速フレイム溶射(HVOF)などの新システムの採用により皮膜のち密化も進んでいる。

次に溶射皮膜の引張り強さに関しフレイム溶射による結果を表2¹⁾に示す。表2の結果は何れもバルク材の性能¹⁷⁾と比較して、引張り強さが低く、延性は極めて劣る点で共通している。多数の気孔の混入、スプラットの積層界面での結合力の弱さなどに由来する溶射皮膜の脆弱な特性は、最近の新しい溶射システムにより改善が期待されるが、表2と対比されるプラズマ溶射材の引張り試験結果は、タングステン¹⁾に対してのみしか報告がない。その結果によれば、引張り強さはフレイム溶射材の約3倍強に達し、粒子速度の高速化の効果とタングステン溶射粒子の酸化の軽減による効果を証左している。

表2 各種溶射皮膜の引張り強さ(フレイム溶射)¹⁾

材 料	引張強さ (MPa)	最大伸び (%)	硬 さ (ロックウェル)	比 重
アルミニウム	134.5	0.23	H72	2.41
黄銅 (65Cu-35Zn)	82.7	0.45	B22	7.54
青銅	79.3	0.42	B18	7.57
マンガン青銅	82.7	0.46	B27	7.26
リン青銅	124.1	0.35	B20	7.68
モリブデン	51.7	0.30	C38	8.86
モネル	144.8	0.26	B39	6.67
ニッケル	120.7	0.30	B49	7.55
18-8 ステンレス鋼	206.9	0.27	B78	6.93
高Crステンレス鋼	275.8	0.50	C29	7.46
鋼 (0.10%C)	206.9	0.30	B89	6.67
鋼 (0.25%C)	239.3	0.46	B90	6.78
鋼 (0.80%C)	189.6	0.42	C36	6.36
タングステン	48.3	—	A50	16.50
亜鉛	89.6	1.43	H46	6.36

2. 2 耐摩耗特性

超硬合金、サーメット、セラミックスなど硬質材の溶射皮膜は典型的な耐摩耗皮膜となる。更に、潤滑油の存在下では皮膜内に散在する気孔が含油機能を発揮する。このようなトライボロジーに関与した表面改質は、溶射の応用において最も多く見られる用途である¹²⁾。

金属材料が、高速、高荷重あるいは高温など苛酷な条件で摩擦される場合に生じる凝着摩耗、互いに押し付けられた2物体間に微小振幅振動が加えられて生じる接触部のフレッティング摩耗、接触面上の凹凸あるいは摩擦面間に介在する硬質粒子の切削作用によるアブレシブ摩耗、雰囲気気や潤滑剤等による腐食が促進する腐食摩耗など、多くの摩耗対策が必要となる。

表3²²⁾に耐摩耗、耐熱、耐食を目的とした溶射の代表例としてジェットエンジンに使用される典型的な溶射材料と特性を載せた。今日、溶射がジェットエンジンやガスタービンなど各種熱機関の高出力化、熱効率や寿命の向上に大きく貢献していることは周知の通りである。ガスタービンの被覆法の進展に関しては、竹田ら²³⁾、岩本²⁴⁾の詳細な解説がある。

上述の耐摩耗の発想を逆転させ、摩耗され易いが、皮膜自体が固体潤滑剤の役割を果たし、且つ、耐食性も有する複合機能皮膜を溶射することにより、巧みに間隙制

表3 航空エンジンに使用される代表的溶射材料と用途²²⁾

材 料	用 途
88WC-12Co 84WC-16Co 75CrC-25 (80Ni-20Cr)	耐摩耗
62Cu-38Ni 58.5Cu-36.5Ni- 5 In	耐フレッティング摩耗
酸化アルミニウム	耐アブレシブ摩耗
アルミニウム 75Ni-25黒鉛 50Ni-50黒鉛 60 (88Al-12Si)-40ポリエステル 窒化ほう素-インコロイ Ni-Cr-Al-ベントナイト	アブレイダブル
ZrO ₂ -21.5MgO ZrO ₂ - 8 Y ₂ O ₃ ZrO ₂ -20Y ₂ O ₃ 65(ZrO ₂ -MgO)-35(Ni-Al) 65(ZrO ₂ -MgO)-35(Ni-Cr)	遮熱被覆 中間層 中間層
Ni-22Cr-10Al- 1 Y Co-23Cr-13Al-0.65Y Ni-23Co-17Cr-12.5Al-0.45Y Co-32Ni-21Cr- 8 Al-0.5Y	耐酸化
95Ni- 5 Al 80Ni-20Al 80Ni-20Cr Co-25.5Cr-10.5Ni-7.5W モリブデン	修復、アブレイダブル修復

御を行う, いわゆるアブレイダブル皮膜溶射²⁴⁾も技術的に興味深い。遠心圧縮機のシールリングへこれを適用すると, アブレイダブル皮膜が優先的に摩滅され, ローターを摩擦破損させずにローターとシールリングの取付け間隔を数10 μ mまで減少でき, コンプレッサー効率の改善が計られたとする報告もなされている²³⁾。

3. 化学的特性

3. 1 防錆・防食特性

自然環境で用いられている鉄鋼構造物に亜鉛, アルミニウムおよび亜鉛・アルミニウム合金の溶射を適用する防錆・防食技術は, 溶射の技術の中では最も歴史のある重要な技術である²⁶⁾。巨大な鉄鋼構造物に対し, 建設現場で直接, 防錆・防食を施せる技術としても溶射の有用性は高い。亜鉛, 亜鉛・アルミニウム合金, アルミニウム溶射の3種類は, それぞれJIS H 8300, 8301, 8305で皮膜の品質が規定されている。これらは, 鉄鋼製品母材に対し陽極となり, 電気化学的に母材を防食する。ただし, JISには各々に対する環境, 使用目的についての指示が無いため, 不適切な選択による不良事例も生じるので, 適用環境に応じた適切な皮膜構成が設計されねばならない²⁷⁾。表4には自然環境よりも条件の苛酷な化学工業の分野での防錆・防食溶射事例²⁸⁾を示す。ここでは, 耐食性に優れるNi-Cr合金, ハステロイ, インコネル,

モネルなどが溶射され目的を果たしている。そして, 摩耗現象を伴う腐食環境下では, 上記の下地溶射の上にさらにセラミックを多層溶射する複合溶射が効果を発揮している。

3. 2 耐高温腐食・酸化特性

ガスタービンやジェットエンジンなど高温環境下で使用される耐熱合金において第一に要求される高温クリープ強度特性を満たすため, 現在, 微細な γ' 相の析出を主要強化機構とし, 多数の元素の添加による粒内固溶強化とさらに粒界析出強化などで複合的に強化したFe, NiあるいはCo基耐熱合金が開発されている²⁹⁾。これら耐熱合金を, 燃焼ガス中に含まれるV, S, Na, Cl等の腐食因子から保護するため, MCrAlX(M: Ni, Co; X: Y, Zr, Hf)合金が減圧プラズマ溶射され効果を上げている^{23), 24), 30)}。そしてこのMCrAlX合金溶射による耐食性の直接的向上に併せ, 次項で詳述するが, 熱伝導率の小さいセラミックスのオーバーコーティングを施す遮熱被覆(Thermal Barrier Coating: TBC)は, 基材に負荷される温度を低下させ, 耐熱合金を保護するために極めて役立っている。

この他, 高温, 高荷重, 腐食環境の厳しい条件で稼働される製鉄設備にもワイヤ溶射, 自溶合金溶射, セラミックス溶射が適用されている³¹⁾。筆者らは, 鋳造金型の空洞表面の保護皮膜としてZrO₂-22%MgOの溶射を試み,

表4 化学環境機器への溶射事例

条件 母材	形状 (m)	損 傷 環 境	溶 射 仕 様	経過 年数
SUS 316 反 応 塔	3 ϕ $\times$ 20H	TOP範囲200℃で塩酸環境露点腐食の防止	インコロイ系+TiO ₂ +Seal (150 μ m) (80 μ m)	10年
SUS 316 反 応 塔	2 ϕ $\times$ 8 H	硫酸製造150℃応力腐食と摩耗の防止	ハステロイ系+Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ +Seal (120 μ m) (80 μ m)	8年
SM-50B 反 応 塔	3.5 ϕ $\times$ 23H	尿素製造140℃炭酸腐食及びカ性脆化防止	インコネル系+TiO ₂ +Seal (150 μ m) (80 μ m)	6年
SUS 405, 316 廃水处理塔	1.2 ϕ $\times$ 20H	石油精製による廃水, 100℃応力腐食割れ防止	インコネル系+TiO ₂ +Seal (150 μ m) (100 μ m)	10年
SM-41B 吸 収 塔	1.5 ϕ $\times$ 25H	石油精製によるアミン環境130℃水素誘起割れ防止	インコロイ系+TiO ₂ (Al)+Seal (150 μ m) (60 μ m)	8年
SM-41 反 応 塔	1.8 ϕ $\times$ 18H	下水, し尿処理装置100℃腐食摩耗防止	インコネル系+TiO ₂ +Seal (120 μ m) (80 μ m)	10年
SUS 304 受 槽	2 ϕ $\times$ 6 L	塩ビ装置150℃塩酸による応力腐食割れ防止	インコロイ系+TiO ₂ +Seal (120 μ m) (80 μ m)	12年
SUS 310S 反 射 板	5 ϕ $\times$ 8 H	加熱炉800℃バナジウムアタック防止	インコロイ系+クロームアルミ+Seal (120 μ m) (100 μ m)	12年
SB 41B 吸 収 塔	1.5 ϕ $\times$ 18H	塩素, カ性塔150℃カ性塑性防止	インコネル系+ニッケル+インコネル+Seal (120 μ m) (80 μ m) (100 μ m)	12年
SUS 316 吸 収 塔	1.8 ϕ $\times$ 10H	アセトン, カ性, 水80℃応力腐食割れ防止	インコネル系+TiO ₂ +Seal (150 μ m) (80 μ m)	12年
SS 41 熱 交 類	1.2 ϕ $\times$ 3 L	海水120℃腐食防止	ニッケルクロム・アルミ系+Al+Seal (150 μ m) (60 μ m)	20年

図3 TBCの効果

その有効性を確認した³²⁾。

4. 物理的特性

4.1 遮熱、断熱特性

耐食性に優れ、熱伝導率の小さいセラミックスの特性がTBCに生かされてきた。図3はTBCの効果を示す説明図である。高温部からTBCの施された金属壁を通して低温部へ熱が移動する時、フーリエの法則³³⁾から、熱流 Q は等温面、すなわち金属壁に垂直な方向に関する温度勾配 $\Delta\theta$ に比例する。これを1次元熱伝導方程式で近似すると、

$$Q = -K \cdot \Delta\theta$$

ここで、比例定数 K が熱伝導率を与える。一定の熱量 Q を伝達する場合、 K の小さなセラミックス層内では、温度勾配 $\Delta\theta$ 、すなわち温度降下率は K の大きい金属の領域と比べ大となる。故に、セラミックTBCは基材金属に負荷される温度を低下させることができる。ちなみに、厚さ0.2~0.3mmのイットリア安定化ジルコニア ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) TBCで100~150℃の温度降下が期待できる²²⁾。

TBCに要求される特性として、①低熱伝導率、②耐熱疲労性、耐エロージョン性、③結晶構造の安定性、④基材金属と熱膨張率が近接していることなどが挙げられ、MCrAlY下地溶射と $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ のオーバーコートの併用が最も推奨されている²³⁾。

4.2 電気的特性

導電性物体の表面に電気抵抗、誘電率および破壊電圧の高い絶縁性を与えるセラミックス溶射皮膜、あるいは非導電性物体の表面に導電性を与える金属溶射皮膜に対する電気的特性に関し、気孔率、皮膜厚さあるいは溶射法の違いによる影響が研究されている。セラミックス皮膜の絶縁性はち密な組織ほど優れ、封孔処理も効果がある³⁴⁾。一方、金属溶射皮膜の比抵抗は、気孔や酸化物の混入が原因で、鑄造材のそれより劣ることは避けられない³⁴⁾。

ところで、最近、この分野でも高温超電導セラミックスの溶射に関心が向けられ研究がなされてきた。詳細は

本特集の北原の解説に譲るが、Hermanら³⁵⁾はY-Ba-Cu-O系のプラズマ溶射皮膜を集合組織成長させることにより、温度77K、1.11テスラの磁場中で臨界電流密度5200A/cm²に達する結果を報告している。このほか、高温固体電解質燃料電池へのイットリア安定化ジルコニア膜の適用がプラズマ溶射により進められている³⁶⁾。

5. おわりに

溶射装置や溶射条件に関するハード、ソフトの両面からの研究・開発の進展には著しいものがあるが、溶射設計の基礎となる皮膜特性についてのデータの報告は不足している。本稿では最新の結果を記したいと意図したが、それは十分達せられなかった。今後、皮膜の密着強度の測定における技術的制約、非破壊検査技術の未確立などの問題を克服し、豊富なデータベースの構築に向けての一層の研究の発展を期待したい。

(1990-8-14 受理)

文 献

- 1) 金属表面技術協会編；金属表面技術便覧，p.959（日刊工業新聞社，1979）
- 2) 蓮井 淳；溶射技術，9，(3)，36（1990）
- 3) 日本溶射協会編；溶射ハンドブック，p.154（新技術開発センター，1986）
- 4) 本田恒夫；溶射技術，9，(1)，87（1989）
- 5) 原田良夫；溶射技術，9，(3)，98（1990）
- 6) G. L. Kutner；The 3rd National Thermal Spray Conference Proceedings，(1990)，発行予定
- 7) 諸住正太郎；日本溶射協会誌，26，(1)，37（1989）
- 8) E. C. Oswecki；The 3rd National Thermal Spray Conference Proceedings，(1990)，発行予定
- 9) 蓮井 淳；溶射技術読本，p.41（産報出版，1987）
- 10) 日本溶射協会編；溶射ハンドブック，p.69（新技術開発センター，1986）
- 11) 蒲地一嘉，合田 進，沖 幸男，馬込正勝，上野和夫，袖岡 賢，植野軍二，吉岡寿男；溶射技術，9，(1)，66（1989）
- 12) 蓮井 淳；溶接学会誌，58，(2)，106（1989）
- 13) 日本溶射協会；溶射技術便覧，p.825（日刊工業新聞社，1964）
- 14) 岩本信也；鉄と鋼，73，2187（1987）
- 15) 日本金属学会編；金属データブック，p.155（丸善，1984）
- 16) 長坂秀雄；溶射技術読本，p.36（産報出版，1987）
- 17) 幡野佐一；工業材料便覧，p.600（日刊工業新聞社，1981）
- 18) 田中良平 監修；新金属と最新製造・加工技術，p.353（総合技術出版，1988）
- 19) 森下 徹；溶射技術，9，(2)，108（1989）
- 20) 竹田博光；セラミックコーティング，p.132（日刊工業新聞社，1988）
- 21) 今中 治，鳴瀧則彦 編集；ファインセラミックス利用技術集成，p.40（サイエンスフォーラム，1982）
- 22) 大村秀樹；溶射技術，9，(2)，42（1989）
- 23) 竹田博光，鈴木隆夫，伊藤昌行，高橋由和；金属表面技術，38，585（1987）
- 24) 岩本信也；鉄と鋼，73，(16)，2187（1987）
- 25) J. Wen；1990 National Thermal Spray Conference Proceedings，(1990) 発行予定

- 26) W. E. Ballard ; Metal Spraying and The Flame Deposition of Ceramics and Plastics , p.94 (GRIFFIN , LONDON, 1962)
- 27) 上野軍二, 溶射技術, 8, (1), 50 (1989)
- 28) 蒲地一嘉, 日本溶射協会誌, 25, (4), 36 (1989)
- 29) 日本金属学会編; 金属便覧, p 840 (丸善, 1982)
- 30) G W Goward ; *Material Science and Technology*, 2, 194 (1986)
- 31) 山本豊樹, 溶射技術, 9, (2), 62 (1989)
- 32) 清水保雄, 佐藤元太郎, 池田達彦, 関原康仁, 日本溶射協会誌, 26, (3), 1 (1989)
- 33) 玉虫文一ほか7名 編, 理化学辞典, p.1001 (岩波書店, 1971)
- 34) 日本溶射協会編, 溶射ハンドブック, p 82 (新技術開発センター, 1986)
- 35) H. Herman, H. Wang, M. Suenaga, D O. Welch ; 1990, National Thermal Spray Conference Proceedings (1990) 発行予定
- 36) 大野吉弘, 加賀保男, 溶射技術, 9, (2), 78 (1989)