

© 1992 ISIJ

 論文
 溶融純亜鉛中における WC/Co サーメット
 溶射皮膜の耐久性

溶融純亜鉛中における WC/Co サーメット 溶射皮膜の耐久性

 富田 友樹*・高谷 泰之*²・小林 圭史*³
 原田 良夫*⁴・中平 宏*⁵

Durability of WC/Co Sprayed Coatings in Molten Pure Zinc

 Tomoki TOMITA, Yasuyuki TAKATANI, Yoshihumi KOBAYASHI,
 Yoshio HARADA and Hiroshi NAKAHIRA

Synopsis:

In order to develop protective coatings for sink rolls used in a continuous hot-dip galvanizing, sprayed cermet coatings were formed on a mild steel by High Velocity Flame Spraying system using two commercially produced WC-12 mass% Co powders and their durability in molten pure zinc (703~783 K) have been studied by SEM, XRD, EDX and hardness tester.

It was found that the durability of WC/Co sprayed coatings in molten pure zinc depended on the binding phases, which varied according to a powder-preparation process. Namely, the binding phase in WC/Co sprayed coatings made of powders prepared by a Spray-dried process (SD-coating) mainly consisted of β -Co phase, but that prepared by a Sintered & Crushed process (SC-coating) mainly consisted of η -phase ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ and $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$). In case of SD-coating, the binding phase, β -Co, dissolved into molten pure zinc so that the thickness has decreased in a short time. Though, in case of SC-coating, a Zn-rich and Co-poor layer was built up under the surface and the hardness dropped to HV 500~1000 just below the surface, no changes of the thickness and microstructures have been observed for a long time.

The apparent activation energy for the growth of Zn-invaded layer in SC-coating was 170 kJ/mol, which was nearly equal to that for dissolution of β -Co. It was suggested that a small amount of β -Co was also contained in SC-coating and such an excellent durability must have been obtained due to the different distribution manner of β -Co.

Key words: durability; continuous hot-dip galvanizing; sprayed cermet coatings; sink roll; High Velocity Flame Spraying; tungsten carbide; cobalt; molten zinc.

1. 緒 言

近年、自動車をはじめ建材、家電製品などに使用される部材の長寿命化要求の傾向にともない、電気めっきに比べ厚めっきが容易に得られ、高耐食性を長期間維持できる溶融亜鉛めっきの需要が再度増大しつつある^{1)~3)}。一般に連続式による溶融亜鉛めっき鋼板の製造においては、鋼との反応性に富んだめっき浴中で使用される浸漬ロールの平滑な表面状態の維持と延命化が、めっき鋼板の品質と生産性を高める上で一つの重要な課題とされている³⁾。

例えば従来から多用されているステンレス鋼製ロールは短期間で溶融亜鉛の侵食を受けて使用不能となり、また経験的に比較的使用期間が長いといわれるCo基自溶合金の溶射皮膜をロール表面に形成させても、十分な耐久性は得られていない⁴⁾。

一方、最近急速に発達した溶射技術の一つに高速ガス炎溶射法による炭化物サーメット材料の成膜技術がある⁵⁾。これによれば、ち密で密着力の高いWCサーメット皮膜を形成することができ^{6)~8)}、これまでも溶融亜鉛浴用皮膜としての適用が検討されてきた。しかし溶融亜鉛と鉄系材料との冶金反応に関する研究は比較的多く

平成元年9月本会講演大会にて発表 平成3年6月12日受付 (Received June 12, 1991)

- * 兵庫県立工業技術センター (Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 3-1-12 Yukihiro-cho Suma-ku Kobe 654)
- *² 兵庫県立工業技術センター 工博 (Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research)
- *³ トーカロ(株)溶射技術開発研究所 (Thermal Spraying Technology R & D Laboratories, TOCALO Co., Ltd.)
- *⁴ トーカロ(株)溶射技術開発研究所 工博 (Thermal Spraying Technology R & D Laboratories, TOCALO Co., Ltd.)
- *⁵ トーカロ(株) (TOCALO Co., Ltd.)

行われているもの^{9)~11)}, それ以外の材料, 特に溶射皮膜を対象とした研究はほとんど見あたらない¹²⁾¹³⁾.

そこで著者らは溶融亜鉛浴中の浸漬ロール用皮膜として有効な溶射皮膜を開発するために, 市販されている溶射材料の選定および溶融亜鉛浴中における溶射皮膜の挙動に関する調査実験を行い, その耐久性について検討したので報告する.

2. 実験方法

2.1 溶射粉末と試験片の作製

実験に使用した溶射粉末は, WC-12 mass% Co の組成を有する 2 種類の市販の WC サーメット皮膜用複合粉末である. 両粉末の化学組成はほとんど同じであるが (Table 1), 粉末の製法が異なるため, Photo. 1 に示すように粒子形態に大きな違いが見られる. すなわち Photo. 1(a) に示す数 μm 程度の 1 次粒子が凝集した粉末は噴霧・乾燥 (Spray-dried) 製法¹⁴⁾ によるものであり (以下, SD 粉末), Photo. 1(b) に示す角ばった形態の粒子からなる粉末は焼結・粉砕 (Sintered & Crushed) 製法¹⁵⁾ によるものである (以下, SC 粉末). どちらの粉末も粒径は $45 \mu\text{m}$ 以下であった.

これらの 2 種類の粉末を使用し, 代表的な高速ガス炎溶射法の一つである Jet Kote 法⁵⁾ により Table 2 に示す溶射条件で SS400 鋼上に厚さ約 $200 \mu\text{m}$ の溶射皮膜 (以下, SD および SC 皮膜と略記) を形成させ, Fig. 1 に示すような溶融亜鉛浸漬用丸棒試験片を作製した.

Table 1. Chemical compositions of thermal spray materials (mass%).

	W	Co	C	Fe	Preparation
SD-powder	80.6	12.1	6.8	0.5	Spray-dried
SC-powder	83.9	11.2	4.2	0.7	Sintered & Crushed

Table 2. Conditions of High Velocity Flame Spraying (Jet Kote method⁵⁾).

Oxygen gas pressure (MPa)	0.49~0.64
Fuel gas	$\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_3\text{H}_6$
Fuel gas pressure (MPa)	0.39~0.49
Powder carrier gas	N_2
Nozzle size (m)	0.15
Spray distance (m)	0.15

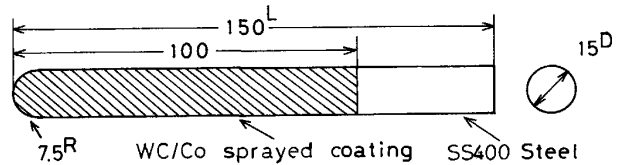


Fig. 1. Dimension of a specimen for immersion test.

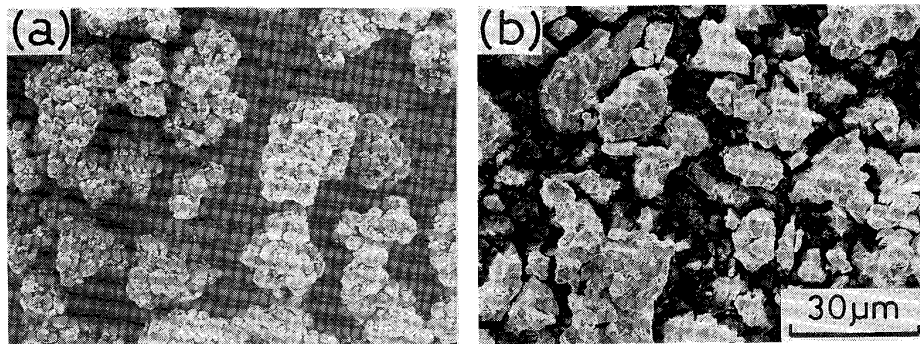
なお, X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA, モノクロメーター付) にはこれとは別に平板試験片 ($15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) を作製した.

2.2 金属組織観察ならびに硬さ測定

溶融亜鉛浸漬丸棒試験片の断面を切り出し, ダイヤモンドペースト ($3 \mu\text{m}$) を用いて研磨後, 溶射皮膜内に存在する気孔を倍率 400 倍の光学顕微鏡で観察し, 点算法¹⁶⁾ によって気孔率を測定した. また, 溶射皮膜の硬さはこの丸棒試験片においてマイクロビッカース硬度計 (荷重 1.47 N) を使用して測定した. 溶射皮膜の金属組織観察は, ダイヤモンドペーストで研磨後, さらにアルミナ粉 ($0.3 \mu\text{m}$) で研磨し, 光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った.

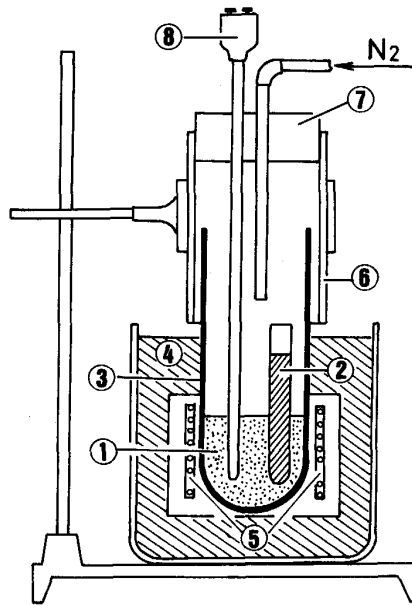
2.3 溶融亜鉛浴中における浸漬試験と耐久性の評価

溶融亜鉛浴中での浸漬試験は, Fig. 2 に示すような装置を使用し, N_2 雰囲気中, 703, 753 および 783 K の各温度に保持した純亜鉛浴 ($99.98 \text{ mass}\%$) 中で, 上記



(a) Powder prepared by Spray-dried process
(b) Powder prepared by Sintered & Crushed process

Photo. 1. Scanning electron micrographs of thermal spray materials.



- ① Molten pure zinc ② Specimen ③ Alumina crucible
④ Insulator ⑤ Heater ⑥ Sealed tube
⑦ Stopper ⑧ Thermocouple

Fig. 2. Schematic illustration of the experimental apparatus.

の試験片を所定時間浸漬し、浴から取り出した後、空冷し、外観の観察を行った。その後、断面を切り出して研磨し、組織観察ならびに EDX 分析による元素分布の測定を行うとともに、マイクロビッカース硬度計（荷重 0.49~1.47 N）を使用して浸漬後の硬さ変化を調べ、耐久性を評価した。

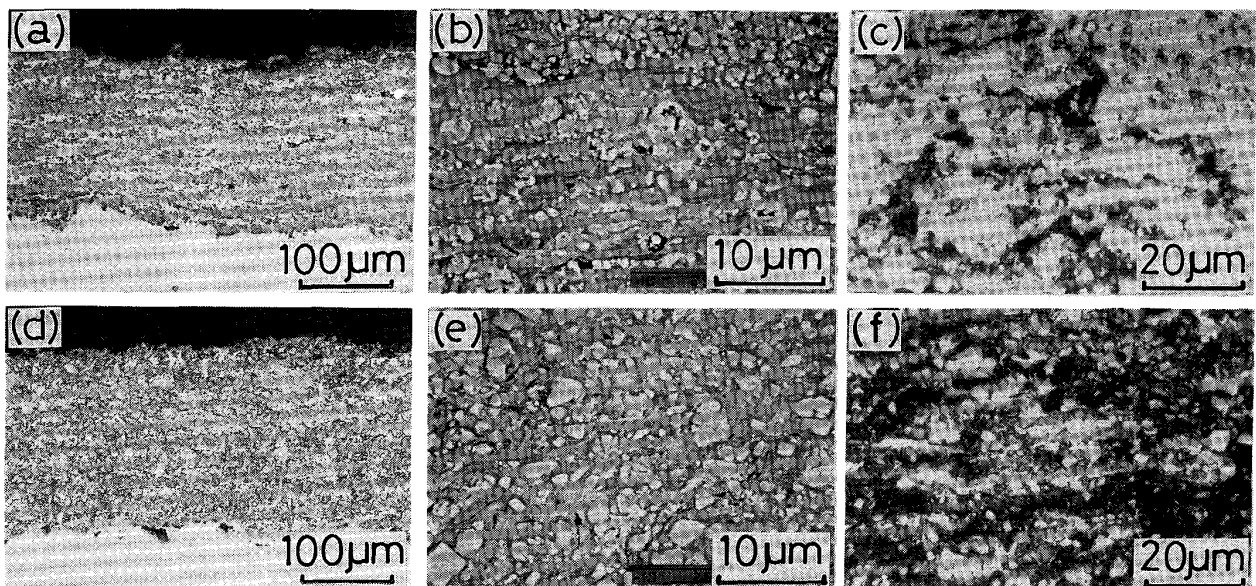
3. 実験結果および考察

3.1 溶射皮膜の断面組織と X 線回折図形

SD ならびに SC 皮膜の断面マクロ組織を Photo. 2 (a), (d) に、また両皮膜の SEM 像を Photo. 2 (b), (e) にそれぞれ示す。どちらも比較的ち密で（気孔率約 0.5%）、粒径が数 μm の WC 粒子がほぼ均一分散している。また、SD および SC 皮膜の硬さはそれぞれ HV 1200 と HV 1050 で大差がなかった。

SD ならびに SC 皮膜の X 線回折を行い、その結果を Fig. 3 (a), (b) に示す。比較のため出発材料として用いた SD ならびに SC 粉末の X 線回折図形も示している。どちらの粉末にも強度の強い WC のピークが認められるが、Co を含む相のピークは両粉末中で大きく異なっている。すなわち SD 粉末では強度の弱い $\beta\text{-Co}$ (JCPDS Card No. 15-806) のピークのみであった。しかし SC 粉末では η 相と呼ばれ、WC-Co 系超硬合金では有害相とされる $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ および $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (JCPDS Card No. 27-1125 および No. 22-0597) のピークが存在するが、 $\beta\text{-Co}$ のピークは検出されなかった。SD 粉末とは異なり、焼結過程を通して作製された SC 粉末では、WC が $\beta\text{-Co}$ と反応し、 η 相を生成したと考えられる。

一方、SD および SC 皮膜では SD および SC 粉末で認められた各ピーク以外に強度の弱い $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ のピークが現れた。WC 粒子は酸化されやすいため¹⁷⁾、溶射の



- (a) (d) Optical micrographs of SD-coating and SC-coating respectively (non-etched)
(b) (e) SEM of SD-coating and SC-coating respectively (non-etched)
(c) (f) Optical micrographs of SD-coating and SC-coating respectively (etched by MURAKAMI's etchant)

Photo. 2. Microstructures of the cross sections of WC/Co sprayed coating before the immersion test.

過程で WC の一部が脱炭し、 W_2C に変化したと考えられる。また両皮膜とも各ピークがややブロードになり、特に SD 皮膜では 2θ が 40° から 45° にかけてブロード

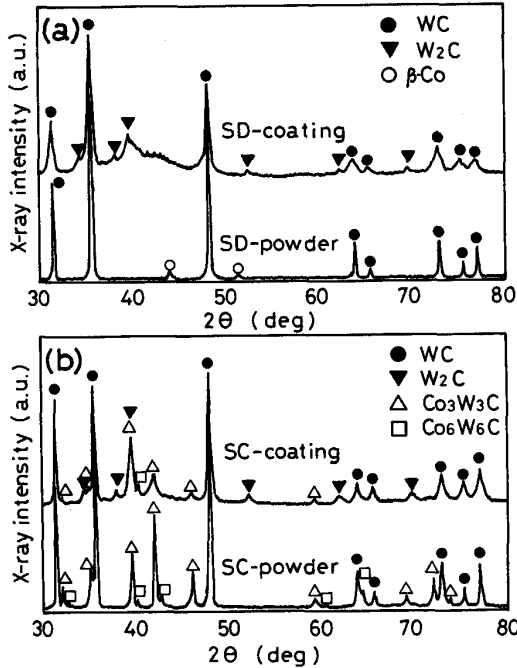
な回折線が現れるとともに明瞭な β -Co のピークが認められなくなった。そこで η 相に対して強い食刻作用があることで知られる村上試薬¹⁸⁾により SD 皮膜断面をエッチングし、金属組織観察を行ったところ (Photo. 2 (c)), 変色しない白色領域が大部分であるが、一部に黒変した領域が認められた。このため SD 皮膜では溶射過程で SD 粉末中の大部分の β -Co 相が未反応ままで存在するが、一部が WC 粒子と反応し、 η 相に変化したと推察される。一方、SC 皮膜では広い領域にわたって黒変するのが認められた (Photo. 2(f)).

以上のことから、両皮膜中における WC 粒子間の結合相の種類は、SD 皮膜では主として β -Co 相で、SC 皮膜では主として η 相であると考えられる。

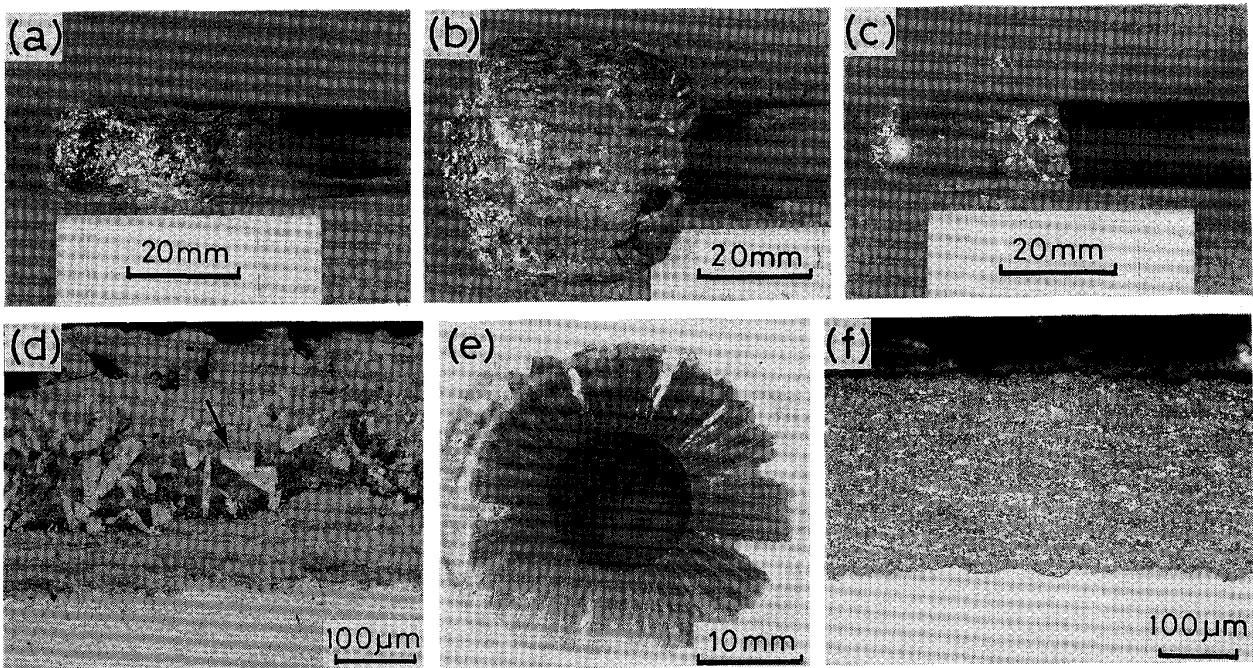
3.2 浸漬試験後の溶射皮膜の外観と断面マイクロ組織

753 K の熔融亜鉛中に所定時間浸漬した試験片の外観を Photo. 3(a), (b), (c) に示す。SD 皮膜表面には浸漬直後から熔融亜鉛が付着し、亜鉛付着量は浸漬時間とともに漸増した (Photo. 3(a)). さらに浸漬時間が 48 h を超えると亜鉛付着量が急増した (Photo. 3(b)). 一方、SC 皮膜では短時間浸漬の場合、熔融亜鉛はほとんど付着せず、96 h の浸漬でわずかに亜鉛が付着した (Photo. 3(c)).

浸漬後の試験片を軸方向に対して直角に切断し、断面組織を観察した。その結果を Photo. 3(d), (e), (f) に



(a) SD-powder and SD-coating (b) SC-powder and SC-coating
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of thermal spray materials and WC/Co sprayed coatings (CuK α , 40 kV, 40 mA).



(a) (d) 24 h, SD-coating (b) (e) 48 h, SD-coating (c) (f) 96 h, SC-coating

Photo. 3. Appearance of the specimens after the immersion test in molten pure zinc (753 K) and their cross sections. An arrow mark in (d) shows intermetallic compounds.

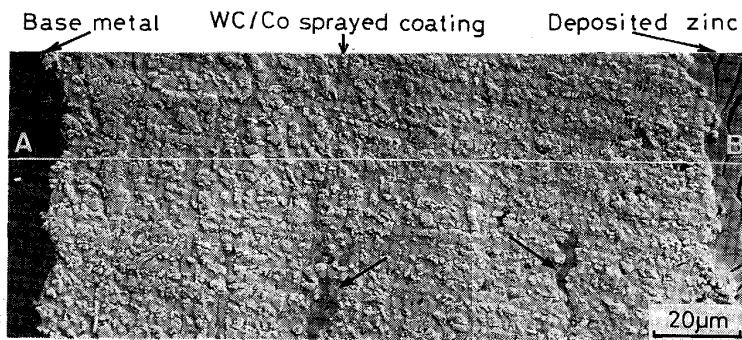


Photo. 4. SEM of the cross section of a SC-coating after the immersion test in molten pure zinc (753 K) for 96 h. Arrow marks shows pores penetrated by molten zinc.

示す。24 h 浸漬後の SD 皮膜では、皮膜厚さが 70~80 μm まで減少し、残存した溶射皮膜上には結晶物の生成が認められた (Photo. 3(d)中 \downarrow 印)。さらに 48 h 浸漬後では (Photo. 3(e))、溶射皮膜がほとんど消失し、粗大な針状の結晶物が晶出した。EDX 分析から前者は Co を含む Zn リッチ相であり、後者は Fe と Co を含む Zn リッチ相であることが分かった。Zn-Co 平衡状態図¹⁹⁾の Zn 側では Co 濃度の増加につれて、順次 γ_2 , γ_1 , γ などの金属間化合物が現れる。このため SD 皮膜では溶融亜鉛との接触界面において結合相である β -Co が溶出し、Zn-Co 系の金属間化合物が生成したと推察される。また、付着した亜鉛中には WC 粒子が点在することから、結合相の溶出にともない溶射皮膜中の WC 粒子が脱落し、その結果、皮膜厚さの減少を生じたと考えられる。このような溶射皮膜の侵食が母材部まで達すると、Zn との反応性に富む Fe の溶出が起これ、Zn-Fe 系の粗大な金属間化合物¹¹⁾が短時間で生成したと推察された。

一方、SC 皮膜では 96 h 浸漬後でも皮膜厚さの減少や結晶物の生成は認められなかった (Photo. 3(f))。この溶射皮膜断面を SEM 観察し、その結果を Photo. 4 に示す。溶射皮膜中に点在する気孔内には Zn が浸透しているものの (図中 \downarrow 印)、WC 粒子の分布状態や結合相の様子は浸漬前とほとんど変わらなかった。また、図には示していないが、浸漬時間が 240 h を超えると溶射皮膜内にき裂が発生する場合があります。このき裂を通じて溶融亜鉛と母材が直接反応するため、溶射皮膜の破壊が促進されるのが観察された。

3.3 溶融亜鉛浸漬による溶射皮膜の硬さ変化

SC 皮膜の硬さ変化を調べるため、溶融亜鉛 (753 K) 中、24, 72 および 120 h 浸漬後の断面硬さ分布を測定し、その結果を Fig. 4 に示す。浸漬前、SC 皮膜の硬さ (図中鎖線で示す) は HV 1200 で一定である。浸漬後、表面直下で硬さが HV 500~1000 まで低下するが、深さ方向に硬さが上昇し、内部で浸漬前の硬さより

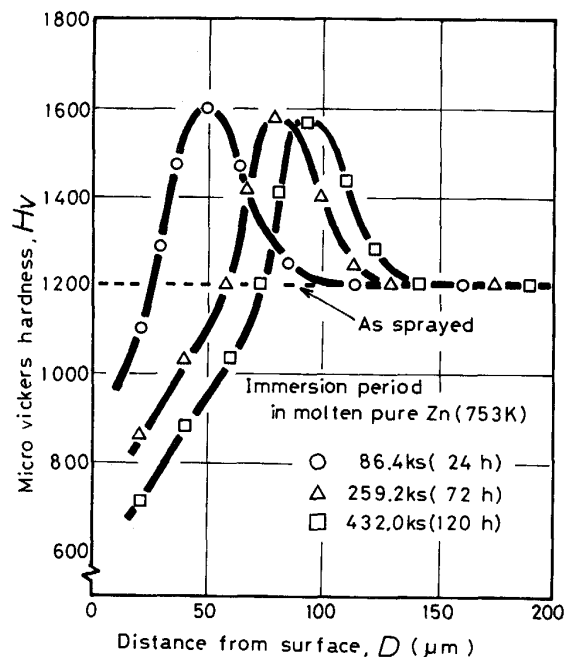


Fig. 4. Micro vickers hardness profiles of SC-coatings after the immersion test in molten pure zinc (753 K).

も高い極大値 (HV 1600) を示した後、元の硬さ (HV 1200) まで回復した。また、浸漬時間の増加につれて硬さ低下領域がさらに深部まで広がり、極大値も母材側に近い方に移行することが分かった。不活性雰囲気下における SC 皮膜の加熱実験より SC 皮膜は 753 K で硬さ変化を生じなかった。このため上記の硬さ変化は Zn 等の元素の拡散による可能性が示唆された。

3.4 溶射皮膜内における深さ方向への元素分布

溶融亜鉛浸漬後、断面の EDX 分析により SC 皮膜中に存在する W, Co, Zn および Fe の深さ方向への濃度分布を測定した。一例として 753 K, 96 h 浸漬後の SC 皮膜断面の線分析 (Photo. 4 中 A \rightarrow B) を行い、その結果を Fig. 5 に示す。W α 線強度は WC 粒子の分布に対応して大きく変動しているが、その平均強度は溶射皮膜内でほぼ一定であり、Fe $K\alpha$ 線強度と同様に浸漬前の

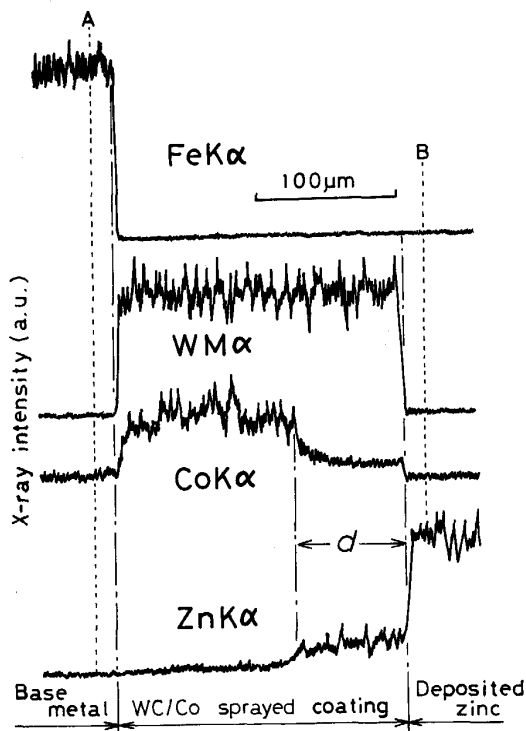


Fig. 5. X-ray line profiles (A→B in Photo. 4) of a SC-coating after the immersion test in molten pure zinc (753 K) for 96 h.

状態と変わらなかった。しかし CoKα 線強度は溶射皮膜の中央付近から表面側に向かって徐々に減少し、この変化に対応して ZnKα 線強度は逆に増加した。これより浸漬中 W と Fe はほとんど拡散しないが、溶射皮膜中の Co が溶融亜鉛中に溶出し、逆に Zn が溶射皮膜中に侵入したと考えられた。しかし Fig. 5 において Co 濃度はある一定の濃度までしか減少せず、表面直下においても決して零にはならなかった。また、図には示していないが、この Co 濃度は、さらに長時間浸漬後も一定であった。

Co 濃度が減少した領域の深さと、Zn 濃度が増加した領域の深さはほぼ等しい。この深さ (Fig. 5 中の d) を浸漬時間 (t) の平方根に対してプロットし、その結果を Fig. 6 に示す。 d は浸漬温度と浸漬時間の増加につれて大きくなり、いずれの浸漬温度においても直線関係が得られた。これより d と浸漬時間 t との間には放物線則が成立し、Co および Zn 濃度変化領域の成長速度は拡散律速であると推察される。

また、硬さ低下領域の深さは距離 d とほぼ同じである。このため SC 皮膜の硬さ低下は Co 濃度の減少と Zn 濃度の増加によって生じたと考えられる。また、それより深部で硬さの極大値が得られた原因は明らかではないが、おそらく EDX 分析の検出限界以下の微量の

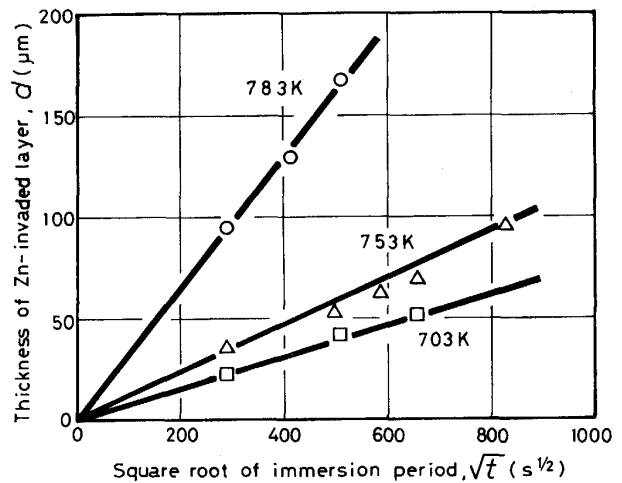


Fig. 6. Parabolic plot of the thickness of zinc-invaded layers in SC-coatings.

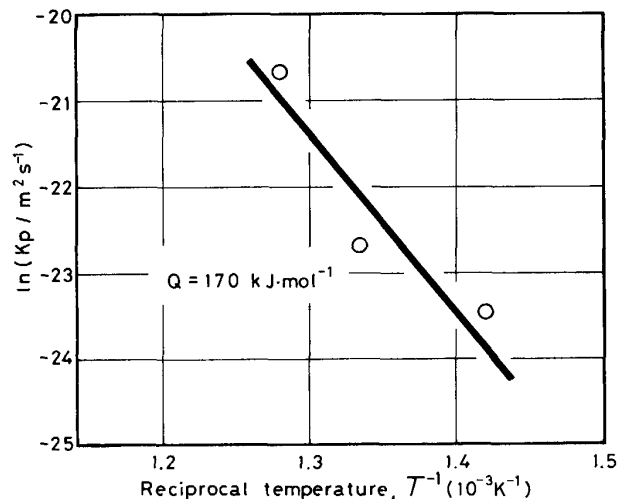


Fig. 7. Arrhenius plot of parabolic rate constants for the growth of zinc-invaded layers in SC-coatings.

Zn と Co の拡散が生じており、これが結合相の硬化に寄与したと推察される。

3.5 溶射皮膜中への亜鉛の侵入機構

η 相を主たる結合相とする SC 皮膜では溶融亜鉛浸漬中に Co 量が減少し、Zn 量が増加した領域が形成された。この領域の硬さは HV 500~1000 まで低下するものの、溶射皮膜全体の形態は長時間にわたって維持され、溶融亜鉛に対する SC 皮膜の耐久性は β -Co を主たる結合相とする SD 皮膜よりも優れていた。このような特性が得られた原因を明らかにするため、SC 皮膜中への Zn の侵入機構を考察した。

Fig. 6 に示した $d-t^{1/2}$ 線図の傾きをアレニウスプロットし (Fig. 7), 見掛けの活性化エネルギー (Q) を求めた。 Q は 170 kJ/mol であった。 η 相や WC に対す

る Zn の反応と拡散についてはこれまでほとんど研究されていない。しかし一般に炭化物は溶融亜鉛に対して安定であり¹²⁾、また炭化物中における金属元素の拡散の活性化エネルギーは極めて大きい (例えば、TiC 中の Ti では約 1000 kJ/mol)²⁰⁾。このため Q は η 相あるいは WC 中における Zn の拡散の活性化エネルギーではないと考えられる。

一方、矢島ら¹³⁾は β -Co を結合相とする WC-Co 系超硬合金の溶融亜鉛浸漬実験から、 β -Co の溶融亜鉛中への溶解の活性化エネルギーを 151 kJ/mol と見積もっており、Q はこの値に近い。ところで W-Co-C 系平衡状態図²¹⁾によれば WC-12 mass% Co 合金では、WC の化学量論組成よりもわずかに炭素量が減少すると η 相が生成し、WC や β -Co とともに 3 相で共存する。このため X 線回折では検出されなかったが、SC 皮膜中には β -Co 相もわずかに存在する可能性がある。以上のことから SC 皮膜中への Zn の侵入 (気孔中への浸透は除く) は、皮膜中に存在すると推察される β -Co の溶解による機構¹³⁾が考えられる。Fig. 5 において表面直下の Co 濃度が零まで減少しなかった現象は、この推論を支持している。すなわち β -Co 相中の Co は Zn と相互拡散し、溶融亜鉛中に溶出するが、 η 相中の Co は溶出しないため長時間浸漬後も表面付近の Co 濃度が零にならなかったと考えられる。

ところで前述の SD 皮膜の浸漬試験結果から β -Co 相中への Zn の侵入速度はかなり大きいと推定される。このため SC 皮膜中への Zn の侵入が SD 皮膜と同じ β -Co 相の溶解によるとは考えにくい。すなわち Zn が β -Co 相中を通して表面からある一定深さまで拡散するのに要する拡散経路の長さは SC 皮膜の方が SD 皮膜よりもかなり長いのではないかと推察される。例えば WC 粒子や η 相から構成される積層粒子間に β -Co 相が選択的に分布するならば、SC 皮膜中の拡散経路は SD 皮膜よりも数倍～数 10 倍長くなる可能性がある。このため SC 皮膜では Zn の見掛けの侵入速度が小さくなるとともに、溶融亜鉛侵入後も η 相が結合相として存在するため、WC 粒子が脱落せず長時間にわたって溶射皮膜の形態を維持できたと考えられる。

4. 結 言

粉末製法の異なる 2 種の市販複合粉末を用いて高速ガス炎溶射法により軟鋼母材上に WC-12 mass% Co サーメット皮膜を形成し、溶融純亜鉛 (703~783 K) 中における耐久性を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 溶射皮膜中の結合相の種類は粉末製法の違いによって異なっていた。すなわち、噴霧・乾燥製法粉末による溶射皮膜 (以下、SD 皮膜) では、結合相は主として β -Co 相であるが、焼結・粉碎製法粉末による溶射皮膜 (以下、SC 皮膜) では主として η 相であり、それ以外に β -Co 相もわずかに存在すると推察された。

(2) SD 皮膜では β -Co 相が溶融亜鉛中に溶出し、短時間で溶射皮膜厚さが減少した。一方、SC 皮膜では表面直下で Co 量が減少し、Zn 量が増加した領域が形成された。この領域の硬さは HV 500~1000 まで低下するものの、溶射皮膜全体の形態が長時間にわたって維持され、溶融亜鉛に対する耐久性は SD 皮膜よりも優れていた。

(3) SC 皮膜中の Zn の見掛けの侵入速度から求めた活性化エネルギーは 170 kJ/mol であり、この値は β -Co 相の溶融亜鉛中への溶解の活性化エネルギーに近い。このため SC 皮膜中への Zn の侵入は SD 皮膜と同様に β -Co 相中の拡散によるものと推察されるが、両皮膜中での β -Co 相の分布状態の違いによって SC 皮膜では Zn の拡散経路が SD 皮膜より長くなり、見掛けの侵入速度が小さくなったと考えられた。

最後に、本研究は中小企業庁補助金による昭和 63 年度兵庫県技術パイオニア養成事業の一環として実施されたものであり、御指導をいただいた兵庫県立工業技術センター参事橋詰源蔵博士ならびに大阪府立大学山川宏二教授に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 市田敏郎: 防食技術セミナー, IV (1990), p. 1 [鉄鋼倶楽部]
- 2) 祖式愛和, 鬼沢浩二, 飯田明穂, 金丸辰也, 森田順一: 自動車技術, **42** (1988), p. 767
- 3) 金丸辰也: 表面技術, **42** (1991), p. 152
- 4) 外崎千代司: 溶接技術, **36** (1988) 4, p. 80
- 5) 例えば H. KREYE, P. HEINRICH and G. LOEWE: Proc. ATTAC' 88, Osaka (1988), p. 73
- 6) D. S. PLATT: Dartmouth College Report (1981) July, p. 21
- 7) H. NAKAHIRA, Y. HARADA and K. TANI: Proc. ATTAC' 88, Osaka (1988), p. 79
- 8) 中平 宏, 原田良夫, 土井哲也, 高谷泰之, 富田友樹: 高温学会誌, **16** (1990), p. 317
- 9) D. HORSTMANN: Proc. 6th Inter Conf. on H. D. G. (1962), p. 319
- 10) D. HORSTMANN and F. PETERS: Proc. 9th Inter Conf. on H. D. G. (1971), p. 75
- 11) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 136
- 12) 清水恭治, 二川和正, 山崎良夫: 日本金属学会誌, **17** (1953), p. 569
- 13) 矢島弘一, 山口 喬: 粉体および粉末冶金, **27** (1980), p. 112

- 14) 板橋 徹: 造粒便覧 (日本粉体工業協会編) (1975), p. 199 [オーム社]
- 15) 東畑平一郎: 造粒便覧 (日本粉体工業協会編) (1975), p. 8 [オーム社]
- 16) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会報, 10 (1971), p. 279
- 17) Г. B. サムソフ: 高融点化合物便覧 (改訂2版) (1976), p. 388 [日ソ通信社]
- 18) 鈴木 壽: 超合金と焼結硬質材料 (1986), p. 66 [丸善]
- 19) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 520 [McGraw-Hill]
- 20) Г. B. サムソフ: 高融点化合物便覧 (改訂2版) (1976), p. 231 [日ソ通信社]
- 21) L. AKERSON: Science of Hard Metals (1983), p. 71 [Plum Press, N. Y.]