

Mo₂NiB₂硼化物系サーメットの溶射皮膜特性に及ぼす 粉末熱処理温度およびフュージング条件の影響

平田浩郎*¹・矢永裕記*²・劉華南*³・田代博文*⁴・稲沢弘志*⁵

Influence of Powder Heat-Treatment Temperature and Fusing Treatment Condition on the
Thermal Spray Coating Properties of Mo₂NiB₂ Base Cermets

Koro HIRATA, Hiroki YANAGA, Huanan LIU, Hirofumi TASHIRO, Hiroshi INAZAWA

Synopsis : Mo₂FeB₂ and Mo₂NiB₂ boride base cermets, which consist of the boride phase and Fe or Ni base binder phase, have had good mechanical properties, excellent corrosion and wear resistance and have been applied to plastic injection molding machine parts like cylinders and screws. At present, however, those product sizes are limited by their low machinability. Therefore, we have developed a new thermal spray coating method for these cermets, which makes possible to form the cermet layer easily on large-size and complicated-shaped substrates.

In this paper, in order to investigate the suitable conditions of granulated powder heat treatment and fusing treatment of thermal spray material, 3 levels of cermet powders, which were heat-treated at 1120 °C, 1140 °C and 1160 °C, respectively, were prepared as the specimens for spray-coating, and their hardnesses and microstructures were studied. The chemical composition of cermet powder was Ni-6%B-53%Mo-6%Fe-8%Cr-2%V-2%Si(wt%), and the powder was manufactured by the granulation-sintering method.

The microstructure of thermal spray coating layer became dense with increasing heat treatment temperature of granulated powders, it was considered that this phenomenon was influenced by denseness of thermal spray powders. In fusing process, the hardness increased with rising the fusing temperature and showed the highest values of about 1350 HV at 1210 °C or 1220 °C, and then decreased with rising the temperature. It was assumed that the densification of microstructure and a grain coarsening of boride and carbide resulted in this behavior. All microstructures of thermal spray coating layers using 3 level specimens consisted of tetragonal Mo₂NiB₂ type boride and Ni base alloy, although small amount of silicon oxide and carbide were observed.

Keywords : Mo₂NiB₂ boride base cermets ; thermal spray ; HVOF ; Self-fluxing alloy spraying

1. 緒言

Mo₂MB₂ (M : metal) 系サーメットは、FeまたはNiを主成分とする結合相中に、三元系硼化物 (Mo₂FeB₂またはMo₂NiB₂) が分散した、高硬さで、優れた耐摩耗性および耐食性を有する耐食耐摩耗材料であり、樹脂成形機部材をはじめとした各種用途へ適用されてきた^{1,2)}。しかしながら、硬質なサーメット層を後加工するため加工負荷が大きい上に、取り代も多く、生産性に課題を有しており、

これまでその用途は小型の機械部品に限定されてきた。そこで、さらなる用途拡大および新規展開を目的に、材料の表面コーティング技術である溶射技術に着目し、硼化物系サーメットへの適用検討を開始した。

溶射技術は、Fig.1に示すように、粉末や棒状の固体に熱を与え、溶融または半溶融の微粒子を基材表面に高速度(数十～数百m/sec)で衝突させ、扁平微粒子の積層により皮膜を形成し、材料表面の改質を行う技術である。めっき、物理蒸着法 (PVD)、化学蒸着法 (CVD) といった表面処理技術の中でも、溶射は大物や複雑形状品への適用が

*1 鋼鋳工業株式会社 硬質材料工場 製造部 焼結課

*2 技術研究所 研究部 薄板材料グループ 先端技術チーム 副主事

*3 技術研究所 研究部 成形材料グループ 成形技術チーム 副主事

*4 技術研究所 調査企画室 主事

*5 技術研究所 研究部 成形材料グループ 成形技術チーム チームリーダー

可能で、材料の自由度が高く、成膜速度も速い上、厚膜化も可能と、多くの特長を有する技術である³⁾。近年、半熔融の粒子を高速で吹き付ける速度重視型の溶射プロセスである“高速フレイム溶射 (HVOF; High Velocity Oxygen Fuel)”が開発され、WC-Coを始めとするサーメット材料の皮膜品質が大幅に向上し、工業化が急速に進んでいる⁴⁾。

硼化物系サーメット材である本材料についても、高速フレイム溶射の適用を試みてきた。焼結材料に近い硬さ、耐摩耗性、耐食性を有する溶射材が開発できたものの、実機適用試験中に皮膜剥離が発生するなど、皮膜密着力を起因とした課題を解決できず、実用化に至っていない。そのため、溶射後に皮膜と基材との熱拡散処理を行って基材密着力を確保する、自溶性合金溶射の考え方を取り入れ、硼化物系サーメットの自溶性溶射材の開発に着手した。Fig.2に示すように、一般的な自溶性溶射材の皮膜硬さは600～

1000HVであるため⁵⁾、今回の開発ターゲットは、1200HV以上の硬さを有する皮膜を開発目標とした。

Fig.3に、溶射材の製造フローを示す。一般的に、溶射材や焼結材と比べて溶射皮膜は多孔質で、粒子間結合度が低く、基材との密着力や耐摩耗性、耐食性等が十分でないことが知られている。この解決策として、溶射皮膜を再溶融処理 (フュージング処理) することによって、組織が緻密で基材との密着力に優れる合金皮膜が得られる。自溶性溶射材では、フュージング処理温度は1000～1200℃と高く、皮膜の緻密化にともなう体積収縮や基材の組織変化によって発生する熱ひずみ、応力等は製品性能に大きな影響を及ぼすことが知られている⁶⁾。そのため、フュージング処理時の加熱・冷却などの熱履歴は重要な制御パラメーターである。また、これまでの開発にて、溶射粉末の組成、製造方法および形態が皮膜特性に及ぼす影響を十分に把握しておくことが皮膜品質を管理する上で重要であることが分かっている⁷⁾。

そこで本報では、硼化物系サーメット自溶性溶射材において皮膜特性に及ぼす粉末熱処理温度およびフュージング処理温度の影響について検討した。

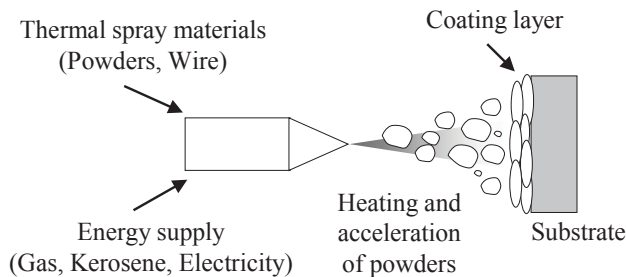


Fig.1 Schematic diagram of thermal spray.

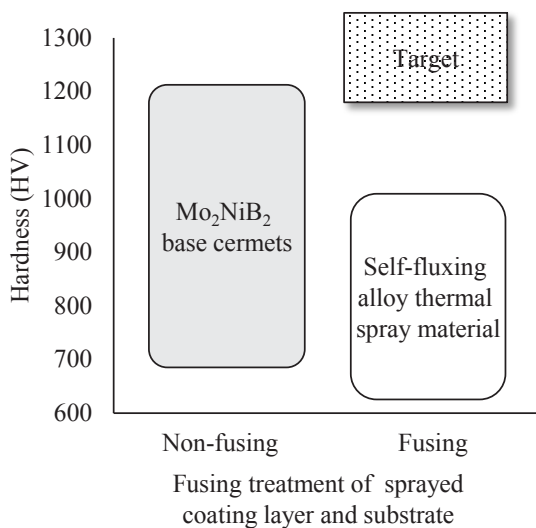


Fig.2 Target of development.

2. 実験方法

2.1 実験内容

Mo₂NiB₂系サーメット材において、造粒粉を各温度にて熱処理した溶射粉末を用いて溶射皮膜を形成し、溶射皮膜特性に及ぼす粉末熱処理温度およびフュージング温度の影響を調査した。

供試粉末として、Ni-6wt%B-53wt%Mo-6wt%Fe-8wt%Cr-2wt%V-2wt%Siの組成になるように各種硼化物粉や金属粉を配合した粉末を、振動ボールミルにて溶媒にアセトンを用いた22時間の湿式混合粉碎を行った。その後、スプレードライヤーにより造粒し、1120、1140、1160℃の各温度にて1時間の真空熱処理を実施した後、超音波振動篩い機を用いて分級を行い、粒度20～100μmの溶射粉末を得た。上記の3水準の溶射粉末を用いて、高速フレイム溶射 (HVOF, JP-5000) にて、灯油流量:6gph、酸素流量:1850scfh、溶射距離:380mmの条件で溶射施工を行い、各種試験片を作製した。なお、Table 1に示すように、

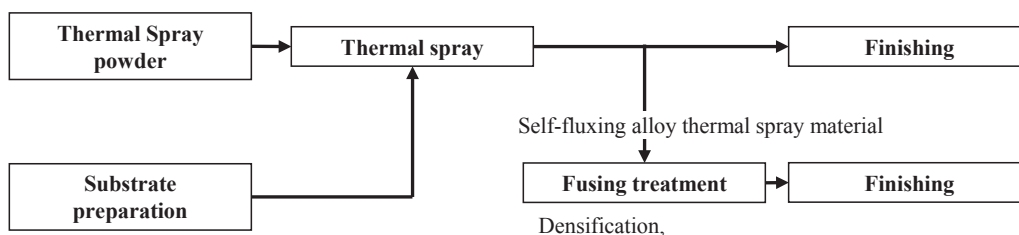


Fig.3 Manufacturing flow of the thermal spray material.

Table 1 Thermal spray powders and specimens.

Specimen	Powder heat treatment temperature (°C)	Thermal spray powder
Specimen A	1120	A
Specimen B	1140	B
Specimen C	1160	C

1120, 1140, 1160°Cの各温度にて熱処理した溶射粉末をそれぞれ溶射粉末A, B, Cとし、それらの粉末を用いて作製した溶射材をそれぞれ溶射材A, B, Cと記載する。

2.2 評価方法

2.2.1 溶射粉末の顆粒強度測定

溶射粉末の顆粒強度は、微小圧縮試験機（島津製作所製 MCT-510）を用いて、粒子径60μmの粉末を測定した。1つの試料につき5点測定を行って平均値を算出した。

2.2.2 溶射時の付着効率の評価

溶射時の付着効率は、基材のみの質量、溶射後の溶射材質量（基材+溶射層）および使用した粉末質量を測定し、次式を用いて付着効率を算出した。

$$\text{付着効率 (\%)} = (\text{溶射材質量} - \text{基材質量}) \times 100 / \text{使用した粉末質量}$$

2.2.3 溶射皮膜の熱膨張・収縮挙動の調査

TMA装置（Rigaku 製, Thermo plus TMA8310）を用いた圧縮荷重法により、室温から1250°Cまで（昇温速度：10°C/min.）の温度範囲にて溶射皮膜の熱膨張・収縮測定を行った。試料は、□20mm×100mm×1mmのSS400基材に溶射施工した後、皮膜のみを切り出し、□5mm×

5mm×1mmに加工して用いた。

2.2.4 硬さ測定

溶射皮膜硬さは、ビッカース硬さ計（明石製作所製 MVK-G2）を用いて溶射材断面の皮膜硬さを荷重：2Nの条件にて、1つの試料につき10点測定を行った。なお、試験片はフュージング処理後の試料を切断し、□20mm×10mm×5mmの形状に機械加工した後、断面を鏡面研磨加工して作製した。

2.2.5 組織観察および元素分析

溶射粉末および皮膜の組織観察は、光学顕微鏡（HIROX 製KH-8700）、走査電子顕微鏡（JEOL 製JUMP-9500Fに付帯、またはKEYENCE製VE-8800）を用いて行った。また、オージェ電子分光装置（JEOL 製, JUMP-9500F）により、分析点における元素分析を行った。試料は硬さ測定に使用したのと同じ試験片を用いた。

2.2.6 X線回折

X線回折測定装置（Rigaku 製SmartLab, ターゲット：Cu）を用いて、管電圧：40kV, 管電流：200mAの条件にて $\theta / 2\theta$ 測定を行い、溶射皮膜の形成相の同定を行った。試料は、フュージング処理後の試料を切断し、□10mm×10mm×5mmの形状に機械加工した後、皮膜表面を#2000のエメリー紙を用いて研磨加工した。

3. 実験結果

3.1 溶射粉末の特性および組織調査

Fig.4に、各溶射粉末の顆粒強度測定結果、SEMおよび光学顕微鏡写真を示す。粉末の熱処理温度の上昇とともに、溶射粉末の顆粒強度は高くなることが確認された。また、

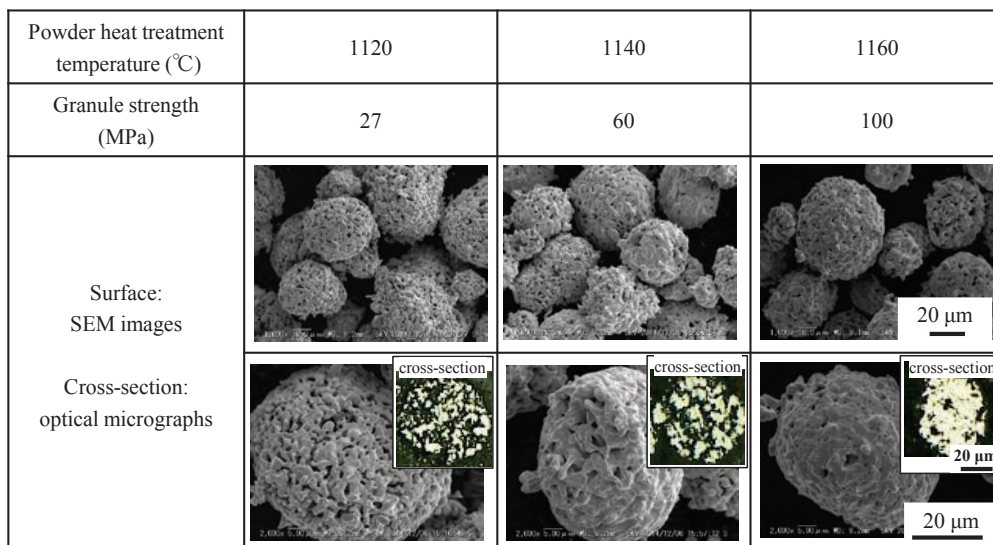


Fig.4 Granule strength, SEM images and optical micrographs of thermal spray powders.

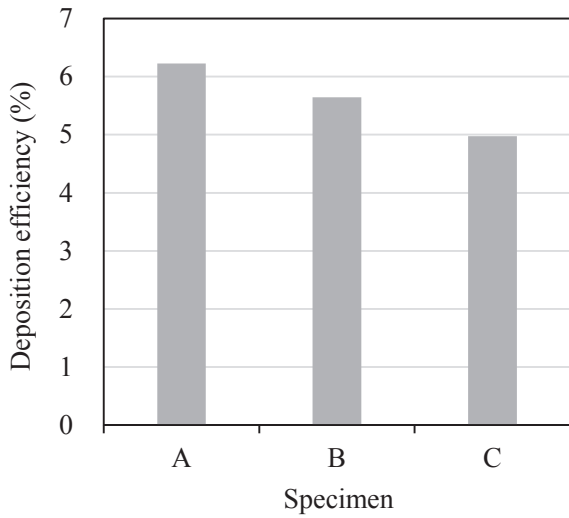


Fig.5 Deposition efficiency of thermal spray of specimen A, B and C.

溶射粉末の外観および断面観察から、熱処理温度の上昇とともに緻密になっていることが分かった。

3.2 溶射時の付着効率

Fig.5に、溶射時の付着効率を調査した結果を示す。溶射材A, B, Cの順で付着効率は低くなり、溶射材Cが最も溶射時に付着し難いことが分かった。

3.3 溶射皮膜のTMA測定

Fig.6に、溶射皮膜のTMA測定を行った結果を示す。いずれの試料も、室温から950°C付近まで単調に膨張した後、急激に収縮し、1200°C付近にて収縮が完了する挙動を示した。皮膜収縮完了時の収縮率は、溶射材A, B, Cそれぞれ3.7%, 2.4%, 1.8%で、粉末熱処理温度が高くなるとともに、皮膜の収縮率は小さくなる傾向が認められた。

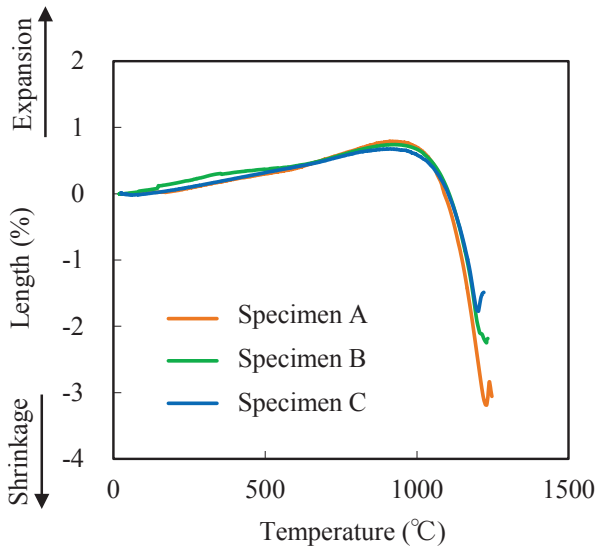


Fig.6 Dimensional change of sprayed coating layer of specimen A, B and C.

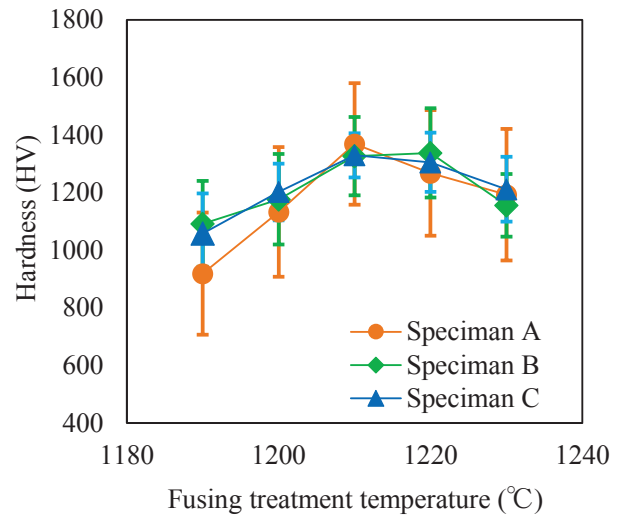


Fig.7 Relation between hardness of sprayed coating layer and fusing treatment temperatures.

Specimen	Before fusing treatment	Fusing treatment temperature (°C)				
		1190	1200	1210	1220	1230
A						
B						
C						

Coating

Substrate

200 μm

Fig.8 Cross-section optical micrographs of specimen A, B and C before fusing treatment and with fusing treatment at various temperatures.

3.4 溶射皮膜の硬さ測定

Fig.7に、溶射皮膜の硬さ測定結果を示す。なお、図中のエラーバーは標準偏差を示す。すべての試料において、フュージング処理の温度上昇とともに皮膜硬さが高くなり、1210°C~1220°Cにて最大値を示した後、1230°Cでは硬さが低下する傾向を示した。いずれの試料も目標の1200HV以上の皮膜硬さが得られた。また、溶射材Aが最も標準偏差が大きくバラツキが大きいことが分かった。溶射材BおよびCはほぼ同程度であった。

3.5 組織観察および各相のオージェ分析

Fig.8に、各溶射材断面の光学顕微鏡写真を示す。溶射後(フュージング処理前)では、溶射材Aは組織中に空孔(黒色部分)が多数認められ、粗密な組織を呈しており、粉末熱処理温度の上昇とともに溶射皮膜は緻密になる傾向が認められた。次に、フュージング処理後の組織は、溶射後の組織と比較すると緻密な組織を呈しており、粉末熱処理温度が高いほど組織が緻密化する傾向を示した。また、写真からは分かり難いが、溶射皮膜と基材の界面には拡散層が存在していることが確認された。次に、光学顕微鏡写真を基に画像解析から気孔率を求めた結果をFig.9に示す。1190°C~1230°Cのフュージング温度範囲では、溶射材Aの気孔率はほぼ一定で、溶射材BおよびCは温度上昇とともに

に僅かに気孔率が小さくなることが分かった。

Fig.10に、高い皮膜硬さが得られたフュージング温度：1210°Cでの各溶射材の組織写真および各分析点のオージェ分析結果を示す。溶射材Aの粒子(Point1)からは、B, Mo, CrおよびNiの元素が検出され、硼化物であることが

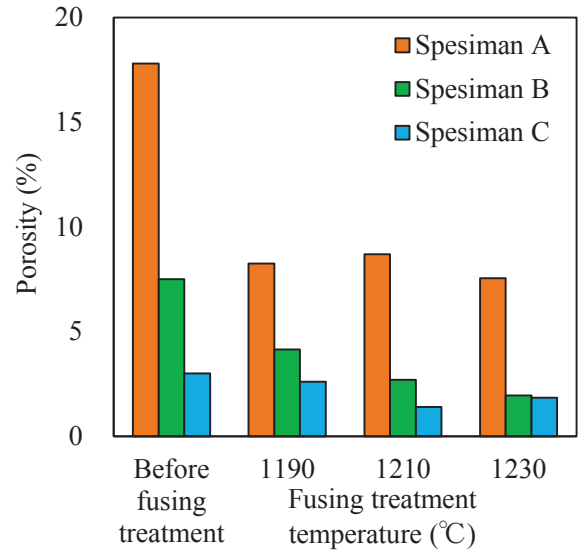


Fig.9 Porosity of specimen A, B and C before fusing treatment and with fusing treatment at 1190, 1210 and 1230°C.

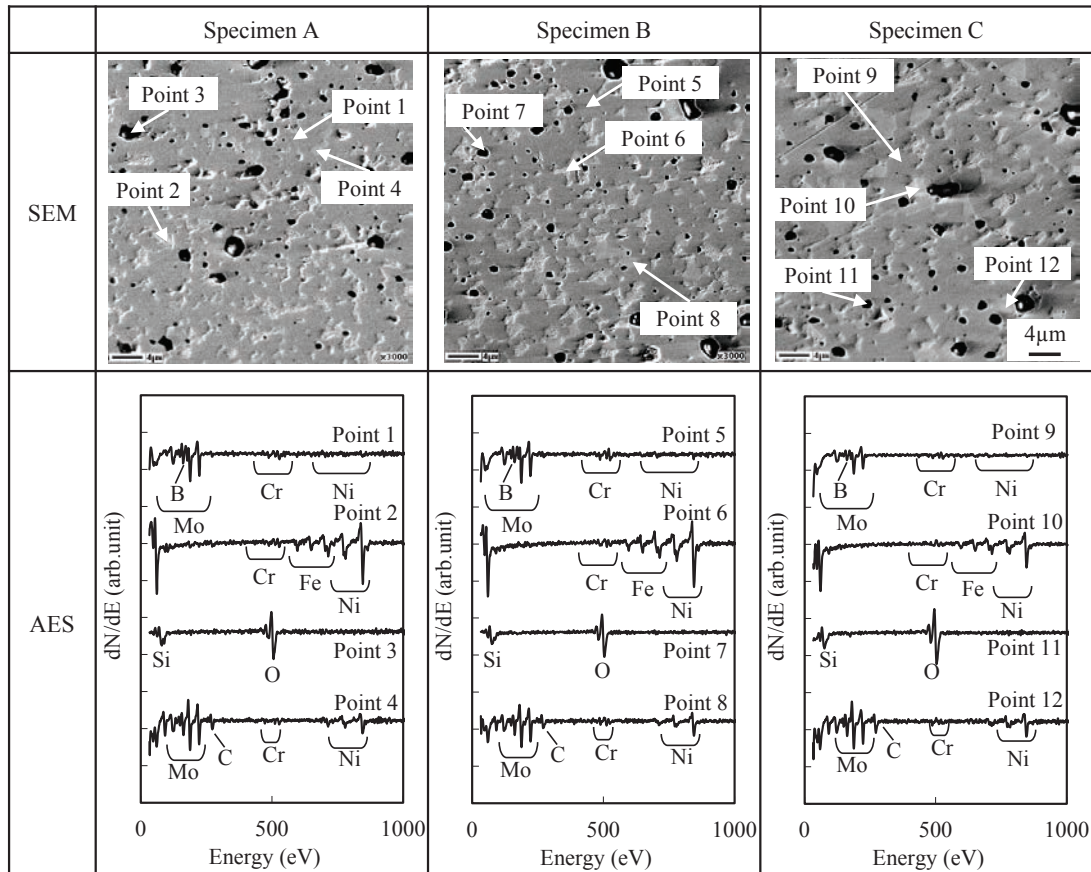


Fig.10 SEM images and Auger spectra at twelve analysis points of specimen A, B and C with fusing treatment at 1210°C.

確認された。また、結合相 (Point2) はFeおよびCrを固溶したNi基の合金であることが分かった。組織中に認められる黒色部分 (Point3) には、SiおよびOが検出されることからSi酸化物、Point4の部分ではC、NiおよびMoが検出され、Ni、Moを含む複合炭化物と考えられる。次に、溶射材BおよびCについても同様に元素分析を行ったところ、いずれの試料についても同じ元素が検出された。

Fig.11に、各溶射材の硼化物、結合相および炭化物の各

相の主要元素について、オージェ分析から算出した化学成分を示す。なお、標準物質を用いた定量化ではないため、数値の絶対値というよりは、材料間での相対比較を主目的に化学組成の算出を行った。硼化物、結合相および炭化物いずれの相も材料間による顕著な差異は認められなかった。

次に、溶射材Cについてフュージング温度の違いによる組織調査を行った結果をFig.12に示す。いずれのフュージング温度においても、組織を構成する相は硼化物、結合相、

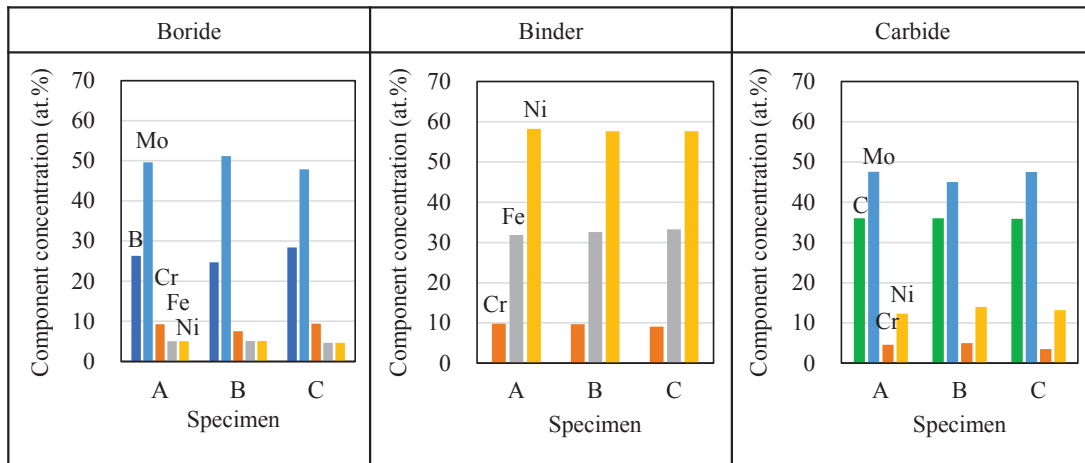


Fig.11 Chemical compositions estimated from Auger spectrum analyses of specimen A, B and C with fusing treatment at 1210°C .

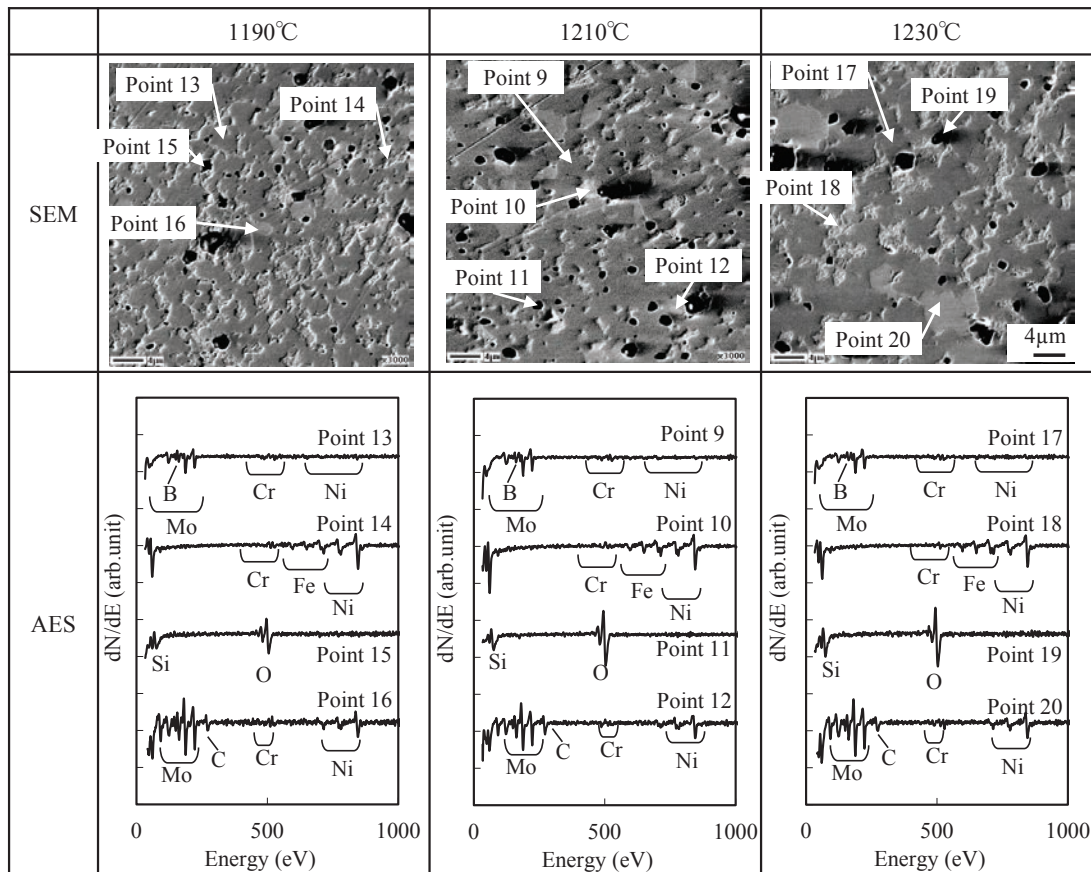


Fig.12 SEM images and Auger spectra at twelve analysis points of specimen C with fusing treatment at 1190, 1210 and 1230°C .

Si酸化物および炭化物の4つの相であり、温度の違いによって検出される元素に差異は認められなかった。Fig.11と同様にオーグեսペクトルから化学組成の定量化を行ったところ、Fig.13に示すように、いずれの試料も硼化物および炭化物はほぼ同じ成分濃度である一方、結合相はフュージング温度の上昇に伴いFeの割合が増加し、Ni量が少なくなっていることが分かった。これは、フュージング処理によって基材からのFeが拡散したためと考えられる。

硼化物粒子に着目すると、Fig.12より、フュージング温度の上昇とともに硼化物の粒子が大きくなっていることが分かる。また、基材からのFeの拡散による結合相量の変化を確認するため、結合相の面積率を画像解析にて求めたところ、1190℃：24%、1210℃：26%、1230℃：26%で大きな差異は認められなかった。

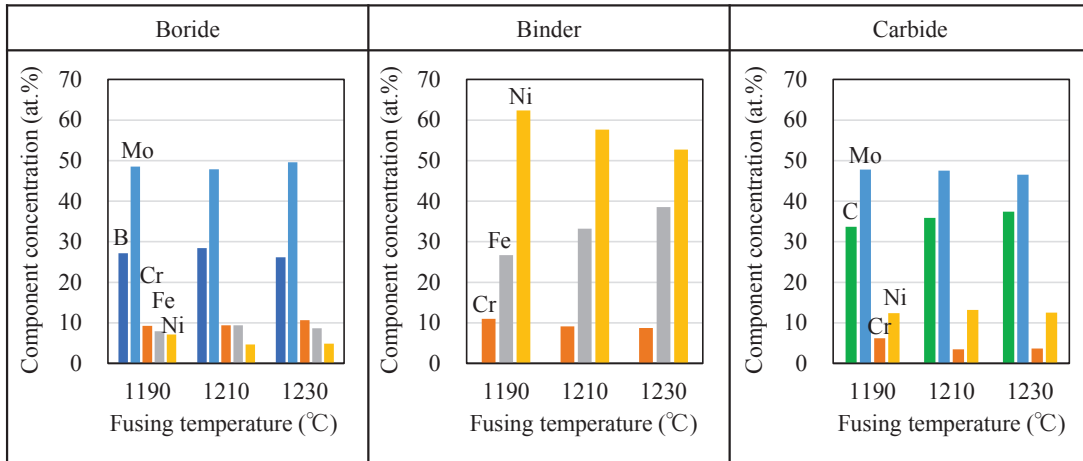


Fig.13 Chemical compositions estimated from Auger spectrum analyses of specimen C with fusing treatment at 1190, 1210 and 1230°C .

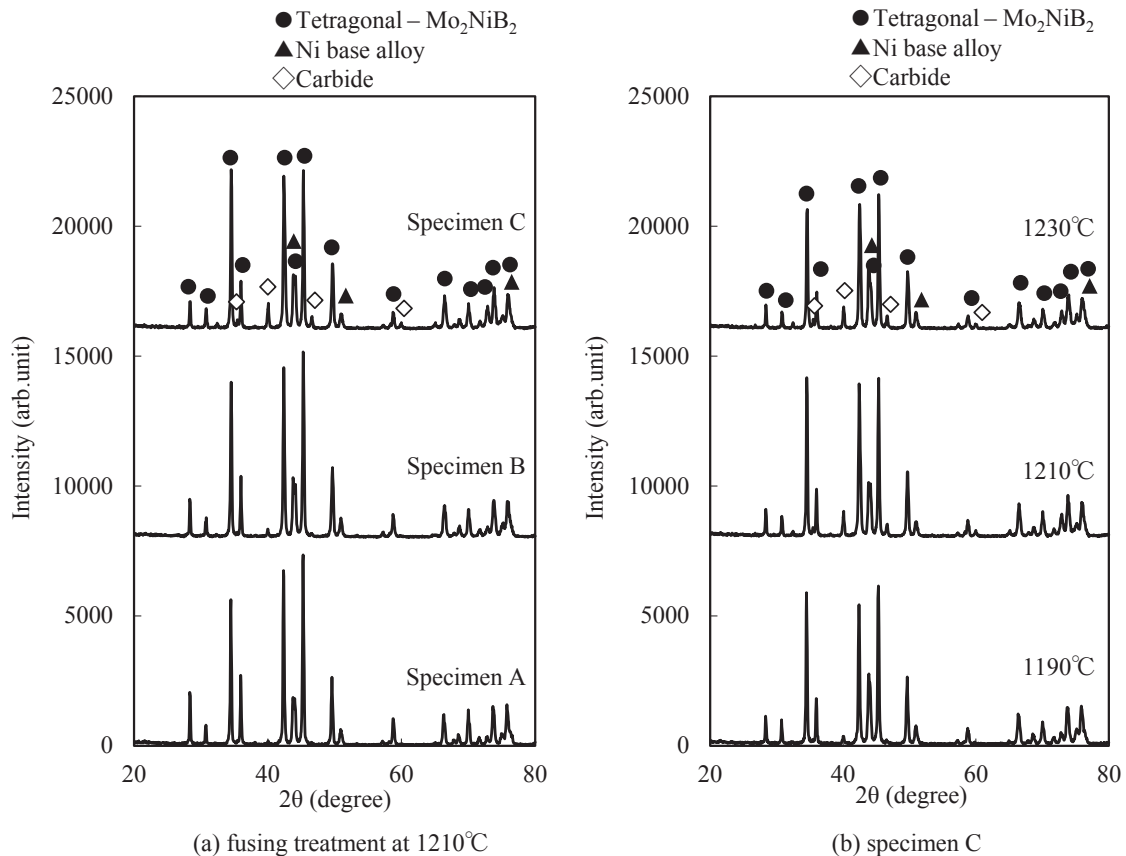


Fig.14 X-ray diffraction patterns of (a) specimen A, B and C with fusing treatment at 1210°C and (b) specimen C with fusing treatment at 1190, 1210 and 1230°C .

3.6 X線回折測定

Fig.14に、各溶射材のX線回折測定結果を示す。測定はオージェ分析に用いた溶射材と同じ試料を用いて行った。全ての溶射材において、正方晶の Mo_2NiB_2 型硼化物、Ni基合金が認められ、僅かに $\text{Mo}_3\text{Ni}_3\text{C}$ 型と考えられる炭化物の回折パターンが確認された。炭化物はSEM観察およびAES分析で確認されたものに一致し、Si酸化物については結晶性が低いためX線回折では検出されなかったと考えられる。粉末熱処理温度およびフュージング温度の違いによる顕著な差異は認められなかった。

4. 考察

4.1 溶射材特性に及ぼす粉末熱処理温度の関係

まず、溶射材の特性および組織と粉末熱処理温度の関係について考察する。造粒粉末の熱処理温度が高くなるとともに、溶射粉末自体の緻密化、顆粒強度の上昇、溶射皮膜の緻密化が認められた一方、溶射時の付着効率は低下する傾向を示した。皮膜硬さは1210~1220°Cのフュージング温度にて最高値を取り、約1350HVを示した。また、粉末熱処理温度が高いほどフュージング処理での溶射皮膜の収縮率が小さくなることが分かった。皮膜組織は、 Mo_2NiB_2 型硼化物とNi基合金の2相を主体にSi酸化物と若干の炭化物が存在する組織を呈しており、粉末熱処理温度による顕著な違いは認められなかった。

溶射粉末は、粉末の熱処理温度が上昇するとともに、1次粒子間の反応が進むことで緻密化が進行し、粒子間結合も強くなることによって顆粒強度が高くなる傾向を示したと考えられる。溶射粉末の断面写真からも分かるように、熱処理温度が低い粉末は顆粒内部に空孔を多く有しており、これが溶射時の皮膜形成の際に残存して皮膜の気孔率が高くなったと考えられる。YSZ（イットリア安定化ジルコニア）粉末においても、中空粉末を用いて成膜した溶射皮膜は中実粉末の皮膜よりも気孔率が高くなることが知られており⁸⁾、この結果とも一致する。

溶射時の付着効率については、溶射時に粉末が溶融し易い方が付着効率は高くなることが知られている⁹⁾。粉末の熱処理温度が低い場合、溶射粉末内部には多くの空隙が存在することから、溶射時に燃焼フレームと接触する面積が大きくなり、温度が上がり易く溶融し易くなる。一方で、熱処理温度が高いと溶射粉末内部が緻密になり、溶射時に温度は上がり難くなると考えられる。このことから、粉末熱処理温度の違いによって溶射時の付着効率に差異を生じたものと推察される。

フュージング処理後の組織については、溶射材BおよびCはフュージング処理によって皮膜は緻密化しているのに対して、溶射材Aは気孔が皮膜に残存したままで緻密化が進行していないことが分かった。これは、溶射皮膜が基材

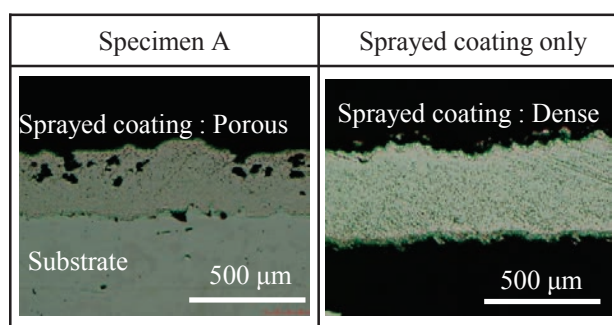


Fig.15 Cross-section optical micrographs of specimen A and sprayed coating only after fusing treatment at 1210°C.

界面で拘束され、溶射後の皮膜に気孔が多い場合は、皮膜の緻密化に限界があるためと考えられる。実際に、Fig.15に示すように、溶射材Aを用いてフュージング前に予め基材から皮膜のみを取り出してフュージング処理を行うと皮膜は緻密化するのに対して、基材と一緒に場合は皮膜に気孔の残存が認められた。Fig.6の溶射皮膜のTMA測定結果から皮膜収縮が開始される1000°C付近では、Fig.16に示すように既に皮膜と基材との間に拡散層が存在し、EDX分析から鋼材のFeと溶射皮膜のNiが相互拡散していることが分かる。このことから、皮膜の収縮が始まる1000°C以上では皮膜は基材に拘束され、面内方向の収縮は制限されると考えられる。従って、溶射皮膜のみを取り出して収縮率を評価したTMA測定では、基材の拘束を受けないため、粉末の熱処理温度が高いほど溶射後の皮膜が緻密であるため、収縮率が小さくなったと考えられる。

以上のことから、フュージング処理にて緻密な皮膜を得るためには、溶射後の皮膜を緻密化することが重要で、そのためには溶射粉末の熱処理温度を高くする必要がある。しかしながら、粉末熱処理温度を高くすると溶射時の付着効率は低下するため、皮膜品質面と効率面を考慮した適切な温度条件での粉末熱処理が重要となる。

4.2 溶射材特性とフュージング温度の関係

次に、フュージング温度の違いによる詳細な組織調査を行った溶射材Cについて、溶射材特性とフュージング温度の関係を考察する。Fig.17に、溶射材特性に及ぼすフュージング温度の影響についてまとめた模式図を示す。フュージング温度の上昇とともに皮膜硬さは上昇し、1210°Cにて最大値を示した後、硬さが低下する傾向を示した。皮膜組織の光学顕微鏡観察ではフュージング温度の上昇により緻密になる傾向を示し、1210°C以上ではほぼ緻密化が完了し、ミクロ観察では硼化物の粗大化が認められた。また、面積率の測定から結合相の割合はほぼ一定であることが分かった。各相の成分分析では、硼化物はフュージング温度の上昇による成分変化は認められなかったのに対して、結合相はFeの割合が増加した。結合相の成分割合変化は、フュージング処理による基材からのFeの拡散によるもの

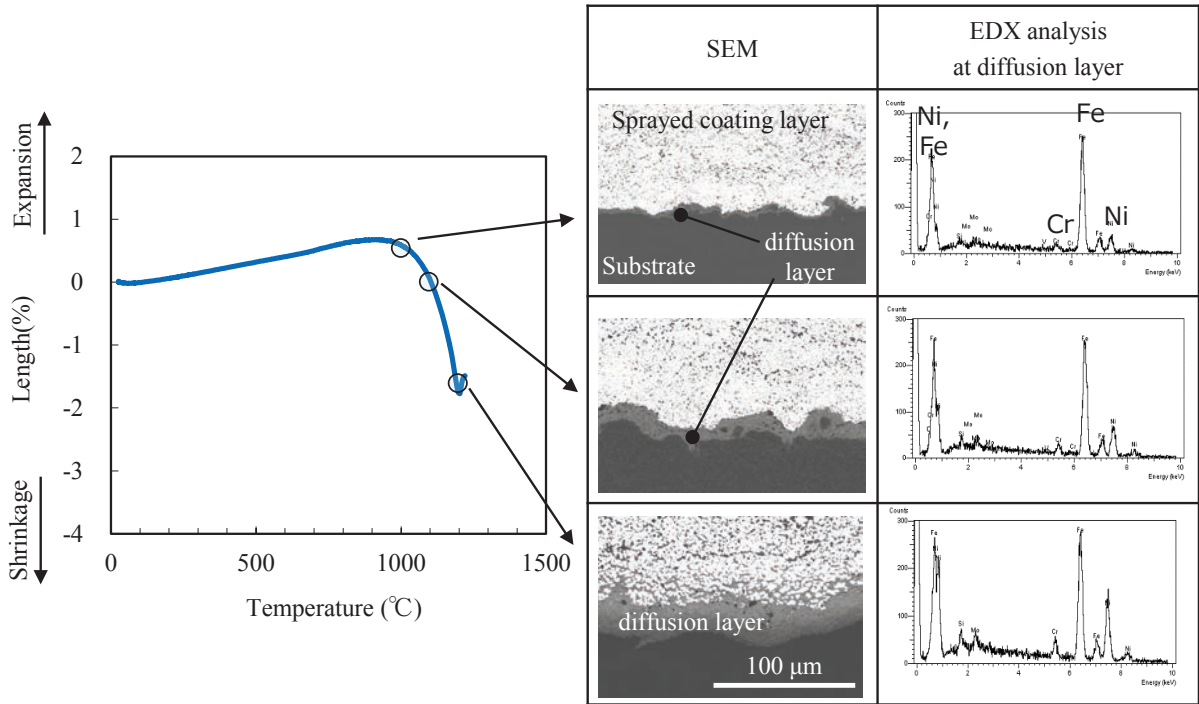


Fig.16 Back scattered electron images of interface between sprayed coating and substrate, and EDX analysis results at diffusion layer of specimen C .

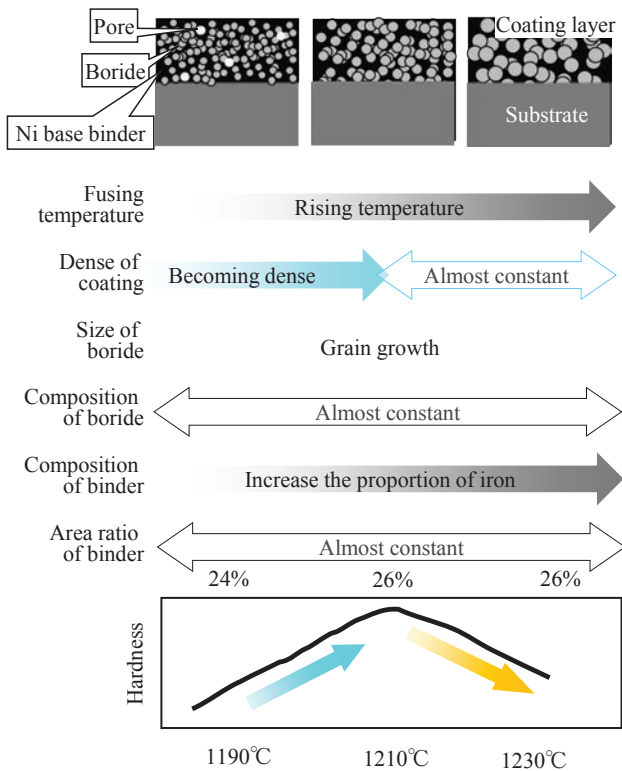


Fig.17 Schematic diagram of relationship between the hardness and the organization.

と考えられるが、これにともなう結晶構造の変化はXRD測定では認められなかった。本材料系にて結合相中のNiとFeの割合と材料特性の関係について系統的に調査した文献は無いが、WC-10% (Ni-Fe) 超硬合金では、結合相中のFeの割合の増加とともに材料の硬さが高くなるとい

う結果が報告されている¹⁰⁾。よって、材料系は異なるものの、結合相中のFeの割合増加によって皮膜硬さが低下した可能性は低いと考えられる。

以上の結果から、皮膜硬さ変化の挙動は、皮膜の緻密化による気孔の減少と硼化物の粗大化によって生じたもので、1210°Cまでの硬さ上昇は皮膜の緻密化が、1210°Cより高温での硬さ低下は硼化物の粗大化が起因していると推察される。

5. 結言

溶射技術を用いた硼化物系サーメットの開発を目的に、皮膜特性に及ぼす粉末熱処理温度およびフュージング処理温度の影響について検討した結果、下記の結論を得た。

- (1)粉末熱処理温度が高くなるとともに、溶射粉末自体の緻密化、顆粒強度の上昇、溶射皮膜の緻密化が認められ、フュージング処理での溶射皮膜の収縮率も小さくなること分かった。皮膜組織は、Mo₂NiB₂型硼化物とNi基合金の2相を主体とした組織を呈しており、Si酸化物と若干の炭化物の存在が認められ、粉末熱処理温度による相構成の顕著な違いは認められなかった。
- (2)粉末熱処理温度を高くすることで皮膜の緻密化、皮膜硬さの安定化が図れる一方、溶射時の付着効率は低下する傾向が認められた。付着効率の低下はコストに直結するため、製品化には皮膜品質面とコスト面を考慮した粉末設計が必要となる。
- (3)フュージング工程では、処理温度が高くなるとともに、

皮膜硬さは上昇し、1210～1220°Cの温度範囲にて最高値（約1350HV）を示した後、低下することが分かった。この挙動は、溶射皮膜の緻密化、硼化物の粗大化によるものと考えられる。

引用文献

- 1) 駒井正雄, 高木研一, 渡辺忠雄: 日本金属学会誌, **56** (1992), 670.
- 2) Mari Yonetsu, Yuji Yamasaki, and Ken-ichi Takagi: Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000), 1277.
- 3) 沖幸男: 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 1-5.
- 4) 原田良夫: セラミックス, **43** (2008), 396.
- 5) 自溶合金溶射ロール・第一高周波工業株式会社, <http://www.dhf.co.jp/products/surface/pdf/roll04.pdf>
- 6) 沖幸男, 上野和夫: 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010), 413.
- 7) 平田浩郎, 矢永裕記, 田代博文: 東洋鋼鋳, **38** (2015), 41.
- 8) 沖幸男, 上野和夫: 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010), 598-599.
- 9) 沖幸男, 上野和夫: 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010), 101-102.
- 10) 鈴木寿, 山本孝春, 中条宣義: 粉体および粉末冶金, **14** (1967), 26.