

溶射およびプラズマ粉体肉盛溶接によるCo-Cr-Mo合金の複合化*

小野 元**、桑嶋孝幸**、齋藤貴**、飯村崇**、千葉晶彦***

フレイム溶射、高速フレイム (HVOF) 溶射、プラズマ溶射、プラズマ粉体肉盛溶接 (PTA) を用いて Co-Cr-Mo 合金と鉄鋼材料との複合化を検討した。材料は Co-Cr-Mo 造粒焼結粉末、基材はステンレス鋼丸棒と炭素鋼板材を使用した。HVOF 溶射とプラズマ溶射で硬さ 450HV を示す緻密な溶射皮膜が得られた。PTA 法では微細な CoFe 化合物を含む Fe-Co-Cr-Mo 合金を肉盛層に形成することができた。この合金は硬さ 520HV を示し、一般産業分野でも幅広い応用が期待できる。

キーワード：Co 基合金、溶射、プラズマ粉体肉盛溶接

Development of Composite Materials from Co-Cr-Mo alloy by Thermal Spraying and Plasma Transferred Arc Welding

ONO Tsukasa, KUWASHIMA Takayuki, SAITO Takashi, IIMURA Takashi, CHIBA Akihiko

Composite materials from Co-Cr-Mo alloy and steel were prepared by flame spraying, HVOF spraying, plasma spraying and plasma transferred arc welding (PTA). The Co-Cr-Mo granulated powder were used as materials and stainless steel round bars and carbon steel plates were used as substrates. Spray coatings by HVOF spraying and plasma spraying shows very close structures and it exhibits a hardness of about 450 HV. Fe-Co-Cr-Mo alloy including fine CoFe compound is formed in clad layer by PTA. The alloy shows a hardness of about 520 HV, therefore it is expected to be a wide range of industrial applications.

key words : Co-base alloy, thermal spraying, plasma transferred arc welding

1 緒 言

Co基合金は機械的特性と耐食性に優れることから1930年代に生体インプラント材料としての開発がはじまり¹⁾、現在、ASTMで铸造用合金 (F75) と鍛造用合金 (F90, F562) が規格化されている。これらCo基合金には最もアレルギーを起こしやすいとされるNiが、铸造用では1%以下の添加が許され、鍛造用では塑性加工性を高めるために9~37%と多量に添加されている。EUヨーロッパでは1994年にNiに関するEC指令が公示され、Niを含んだ製品の製造および輸入が規制されている²⁾。このことから岩手大学の千葉晶彦教授らは2000年頃からNiを添加しないCo-Cr-Mo合金 (以下、CCM合金) の塑性加工特性³⁾、摩擦摩耗特性⁴⁾、生体適合性⁵⁾ などに関する研究を精力的に行っている。それに伴い、製造プロセスも従来からある铸造法と鍛造法の改良に加え新たに回転水中紡糸法⁶⁾ や粉末冶金法⁷⁾ が試みられ、様々な特性を有する铸造材、展伸材、焼結材が開発されている。

このように今後も幅広い展開が期待されるCCM合金であるが、一般産業分野で使用されている金属材料と比べると、まだまだ原料コストが高く機械加工が難しい材料であることは否めない。これらの問題点を解決するため、筆者らは溶射法とプラズマ粉体肉盛溶接法 (以下、PTA)

によるCCM合金と鉄鋼材料との複合化を検討した。溶射法とは燃焼ガスやプラズマ等で溶射材料を加熱溶融し、それをガスの勢いで基材表面に吹きつけて数百ミクロン程度の皮膜を形成する技術である。一方、PTA法とはプラズマアークで基材表面を加熱溶融し、そこにPTA材料を投入溶解し肉盛することで数ミリ程度の肉盛層を形成する技術である。両者で使用した原料粉末には予めCCM合金を作製する必要がなく、原料粉末の組成を自由に設計できる特徴を有する造粒焼結粉末を用いた。これらの手法により原料・加工コストの削減が期待でき、CCM合金の医療機器分野のみならず一般産業分野への利用促進が期待できる。

溶射皮膜は溶射材料を加熱溶融する熱源 (粒子温度) と材料を基材に吹き飛ばす運動エネルギー (粒子速度) によってその皮膜性状が大きく異なる。そこで本研究ではフレイム溶射、高速フレイム (HVOF) 溶射、プラズマ溶射という3つの方法を用い、その皮膜性状を調査した。また、PTAは溶接電流によってPTA材料と基材との複合化を制御できることから、本研究ではCCM合金と鉄鋼材料との複合化に及ぼす溶接電流の影響を評価した。

* 都市エリア産学官連携促進事業 いわて県央・釜石エリア

** 岩手県工業技術センター

*** 岩手大学工学部 (現：東北大学金属材料研究所)

2 実験方法

2-1 供試材

溶射材料、PTA 材料には粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の Co、Cr、Mo 粉末に結合材を加え混合・焼結した Co-29wt%Cr-6wt%Mo 造粒焼結粉末(パウレックス(株)製)を用いた。粒径は溶射材料が $10\sim 45\mu\text{m}$ 、PTA 材料は $125\sim 250\mu\text{m}$ である。それぞれの SEM 写真を図 1 に示す。

溶射基材は、アセトンで脱脂した後、粒度 $840\mu\text{m}$ (#54) のアルミナグリッドによるブラスト処理にて表面を粗面化した SUS304 ステンレス鋼丸棒(長さ 120mm、直径 20mm)を用いた。PTA 基材は、機械加工により表面の酸化皮膜を除去した S20C 機械構造用炭素鋼板材($200\text{mm}\times 200\text{mm}\times 15\text{mm}$)を用いた。

2-2 溶射方法

溶射装置はすべてスルーザーメテコ製で、フレイム溶射はガス溶射装置 5PⅡ型、HVOF 溶射は高速ガス溶射装置 DJC 型、プラズマ溶射はプラズマ溶射装置 F4-MB 型を用いた。表 1 にそれぞれの溶射条件と特徴を示す。

溶射は、ターンテーブルに固定した基材を周速度 470mm/s で回転させ、そこにプログラム制御 6 軸多関節ロボットに取り付けた溶射ガンを 1500mm/min で垂直送りした。はじめに基材を 100°C 前後に予熱した後、皮膜厚さ $250\sim 300\mu\text{m}$ になるようパス数を調整して基材外周に溶射皮膜を作製した。それぞれの溶射の様子を図 2 に示す。

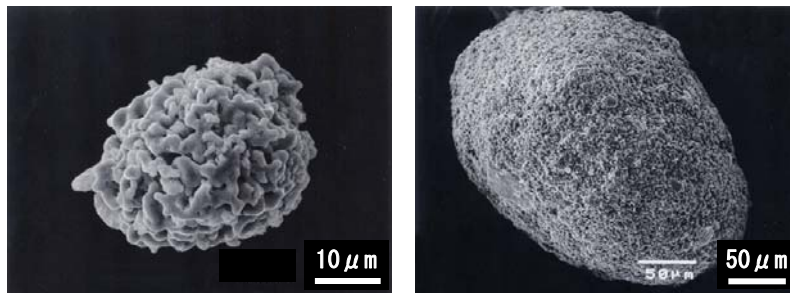


図 1 溶射材料および PTA 材料の SEM 写真

表 1 溶射条件と特徴

	フレイム	HVOF	プラズマ
ガス(圧力 MPa、流量 L/min)			
燃焼ガス	アセチレン(0.1、34) 酸素(0.2、35)	プロピレン(0.7、40) 酸素(1.0、44)	—
ガン冷却ガス	—	空気(0.5、48)	—
粉末供給ガス	—	窒素(1.0、13)	—
作動ガス	—	—	アルゴン(0.5、55) 水素(0.3、9.5)
電圧(V)、電流(A)	—	—	70~75、600
溶射距離(mm)	200	200	140
粒子温度($^\circ\text{C}$)	約 3,000	約 3,000	約 15,000
粒子速度(m/s)	約 150	約 500	約 200
溶射材料	金属	金属、サーメット	金属、サーメット、セラミックス



図 2 溶射の様子

2-3 PTA 方法

(株)日鉄溶接工業製 高品位溶接加工システム SWPS-1 を用いて PTA を行った。プログラム制御 6 軸多関節ロボットに取り付けた溶接トーチを基材との距離 9mm、送り速度 60mm/min、ウィビング周波数 1.0Hz、ウィビング振幅 12mm で動かした。パイロットガス(Ar)流量 1.5 L/min、シールドガス(Ar)流量 20L/min、粉末キャリアガス(Ar)流量 1.0L/min、粉末供給速度 15g/min とし、溶接電流を 65, 87, 103, 115, 130 A の 5 条件で行った。PTA の様子を図 3 に示す。



図 3 PTA の様子

2-4 評価方法

溶射試料は精密切断機で所定の大きさに切断し埋込樹脂に包埋後、自動研磨機で仕上げた皮膜断面をそれぞれ評価した。PTA 試料は精密切断機で所定の大きさに切断し、肉盛層の外観と断面形状を観察した後、埋込樹脂に包埋し自動研磨機で仕上げた肉盛層断面をそれぞれ評価した。

溶射皮膜と肉盛層の組織をライカ(株)製 金属用光学顕微鏡 DMC HC にて光学顕微鏡観察し、日本電子(株)製 X 線マイクロアナライザー(EPMA) JXA-8900M を用いて観察および分析を行った。分析条件は加速電圧 15kV、プローブ電流 5×10^{-8} A とし、プローブ径 100 μm での定性分析と 120 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ の領域をステージスキャンにて面分析した。また、120 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ 領域の組成像 5 カ所を撮影し、その画像解析からそれぞれの気孔率等を計算した。

肉盛層の化学成分を調べるため、エダックス(株)製 エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置 Eagle II にて定性・半定量分析を行った。分析条件は X 線源 Rh、管電圧 30kV、管電流 90 μA 、分析雰囲気 10Pa、分析径 300 μm である。

溶射皮膜と肉盛層の合金相、化合物相を明らかにするため、(株)リガク製 X 線回折装置 RINT-2200 および同製微小部 X 線回折装置 RINT-2550V を用いて X 線回折を行った。肉盛層は集中法光学系、X 線源 Cu、管電圧 40kV、管電流 30mA で行い、溶射皮膜は平行ビーム法光学系、X 線源 Cr、管電圧 40kV、管電流 200mA、コリメーター径 100 μm で行った。

溶射皮膜と肉盛層の硬さを調べるため、(株)アカシ製

デジタル式微小硬度計 MVK-H100A2 にてビッカース硬さ試験を行った。試験条件は試験力 2.0~2.9N(200~300g)、保持時間 15sec で 10 点を測定しその平均を求めた。

3 実験結果および考察

3-1 溶射皮膜の外観、組織、気孔率

溶射試料の外観を図 4 に示す。フレーム溶射は黒色、HVOF 溶射は灰色、プラズマ溶射は緑色の外観を呈している。色の違いは溶射雰囲気、粒子温度、粒子速度に起因する。つまり、フレーム溶射は可燃性ガスによる燃焼炎雰囲気中を粒子が飛行する間に黒色の酸化物を生成させるが、HVOF 溶射はその粒子速度が著しく速いため酸化物がほとんど形成されない。そして、プラズマ溶射は粒子温度が高く Ar と H_2 ガスによる燃焼炎雰囲気であるため緑色の酸化物が形成され则认为られる。

溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織を図 5 に示す。フレーム皮膜は金属光沢がない灰色の基地に数 10 μm の金属光沢を示す粒子と大小様々な大きさの気孔(黒色)が多数観察される。HVOF 皮膜は金属光沢がある基地に 10 μm 弱の気孔が多数観察される。プラズマ皮膜は扁平粒子が積み重なって形成されるラメラ(層状)構造が明瞭に観察され、所々に 10 μm 以下の気孔が確認できる。

表 2 に溶射皮膜の気孔率、最大気孔断面積、標準偏差を示す。最大気孔断面積とは観察した領域内で最も大きい気孔の断面積である。フレーム皮膜は気孔率が 10%以上と非常に高く、断面積から推測すると直径 25 μm 相当の気孔があり、そのばらつきも多いことが分かる。一方、HVOF 皮膜は気孔率が 10%以下となり最大でも直径 10 μm 相当の気孔となり、プラズマ皮膜に至っては気孔率が 2%、最大直径 5 μm 相当であることが分かる。一般に緻密な溶射皮膜でもその気孔率は 2~3%といわれているので、緻密さの点でプラズマ溶射は十分な皮膜が得られることが分かった。



図 4 溶射試料の外観
(左からフレーム、HVOF、プラズマ)

表 2 溶射皮膜の気孔率

溶射皮膜	気孔率 (%)	最大気孔断面積 (μm^2)	標準偏差
フレーム	12	700	5
HVOF	7	100	1
プラズマ	2	25	1

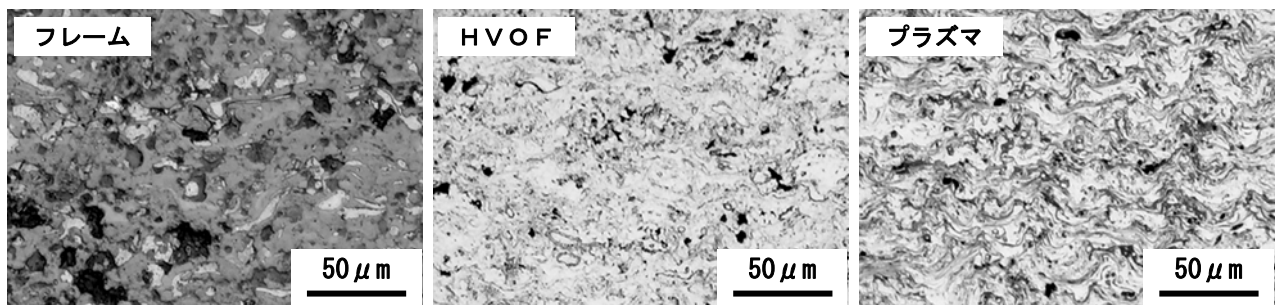


図5 溶射皮膜の光学顕微鏡組織

3-2 溶射皮膜のEPMA分析

溶射材料(粒子)に供給されるエネルギーは粒子温度と粒子速度から推測できる。供給エネルギーが低いと粒子は十分に軟化・溶融せず気孔の多い皮膜構造となり、燃焼雰囲気によっては酸化してしまう。一方、供給エネルギーが高いと緻密な皮膜が形成されると容易に想像できるが、溶射材料によっては粒子温度が高いと分解・蒸発する恐れがある。今回の溶射材料は造粒粉であることから、溶射皮膜が緻密であることはもちろんのこと、その組成分布が均一で合金化していることが望ましい。そこで、EPMAにて溶射皮膜の組成分布を調査した。

溶射皮膜の組成像とCo、Cr、Mo、Oの面分析結果から得られたCo、Cr、Mo複合マップとCo、Cr、O複合マップを図6に示す。組成像の濃淡は試料を構成する元素の原子番号に依存し、原子番号が小さいところは暗く、大きいところは明るく表示されることから、組成分布の均一・不均一性を定性的に評価できる。また、複合マップは右のカラーバーに示されている元素の分布状態が分かる。フレーム皮膜の組成像は著しく不均一な組成分布を示し、複合マップから酸化した基地中(灰色)に未溶融Co(赤)とMo(青)、酸化Co(紫)とCr(水色)が粗大に偏析していることが分かる。HVOF皮膜の組成像は灰色基地中に白色、暗い灰色をした粒子が点在する組成分布を示し、複合マップからCCM合金相基地中に未溶融Mo(青)と酸化Cr(水色)が若干偏析していることが分かる。プラズマ皮膜の組成像は灰色基地中に白色と暗い灰色が層状を呈する組成分布を示し、複合マップからCCM合金相基地中に未溶融Cr(緑)、酸化Co(紫)とCr(水色)が確認できる。また、皮膜の酸化状態をO-K α のピーク強度で相対比較したところ、フレーム皮膜は約13,000cps、HVOF皮膜は約2,000cps、プラズマ皮膜は約4,000cpsであることが分かった。

これらの結果から、粒子温度と粒子速度による供給エネルギーが共に低いフレーム溶射は皮膜の合金化が不十分で、速度による供給エネルギーが高いHVOF溶射と温度による供給エネルギーが高いプラズマ溶射ではほぼ合金化した皮膜が得られることが分かった。しかし、プラズマ溶射皮膜は加熱溶融雰囲気がHVOFに比べ不活性であるものの粒子温度が高いことからやや酸化することが分かった。

3-3 溶射皮膜のX線回折

EPMA分析の結果から溶射皮膜は程度の差があるものの酸化していることが分かった。また、CCM合金は1000℃付近でマルテンサイト変態を起こし、1000℃以上では γ (fcc)相、それ以下では ϵ (hcp)相が平衡相として形成される⁸⁾。そこで、X線回折にて皮膜の合金相と化合物相を同定した。

図7は皮膜断面のX線回折パターンである。どの皮膜も γ 相(●印)と ϵ 相(■印)が確認され、それらのピーク強度比は溶射法によらずほぼ同じである。その他に、フレーム皮膜はCr酸化物(▲印)とCo酸化物(▼印)のピークが明瞭に同定され、HVOF皮膜は僅かにCr₂O₃(▲印)、フレーム皮膜も僅かにCoCr₂O₄(◆印)のピークが確認された。これらの結果はEPMAの面分析の結果と良い一致を示している。

3-4 溶射皮膜の硬さ

溶射皮膜および比較として従来のCCM鍛造合金のビッカース硬さを図8に示す。どの溶射皮膜でも平均450HV程度(HRC換算で45~46HRC)の値を示し、CCM鍛造合金より約100ポイント高い。測定値のばらつきではフレーム、HVOF、プラズマの順で小さくなることから、プラズマ皮膜がより均一な皮膜構造であることが分かる。

CCM合金において硬さの増加に寄与する組織は ϵ 相と σ 相(Cr、Moリッチ相)である⁹⁾。しかし、X線回折によると皮膜の ϵ 相はCCM鍛造合金に比べ多くはなく、 σ 相については定量的な評価ができなかった。また、圧縮残留応力も硬さの上昇に寄与するが、溶射条件によって残留応力が必ずしも圧縮に働くとは限らない。このことから、今回、可能性として提示できるのは皮膜中に存在する酸化物の寄与のみである。また、皮膜の中ではフレーム皮膜が最も硬さが高くばらつきが大きい。この原因として、1 μ m以下の微細な酸化物の分散による基地硬さの増加と数10 μ mの粗大な気孔と偏析物による皮膜構造のばらつきが考えられる。

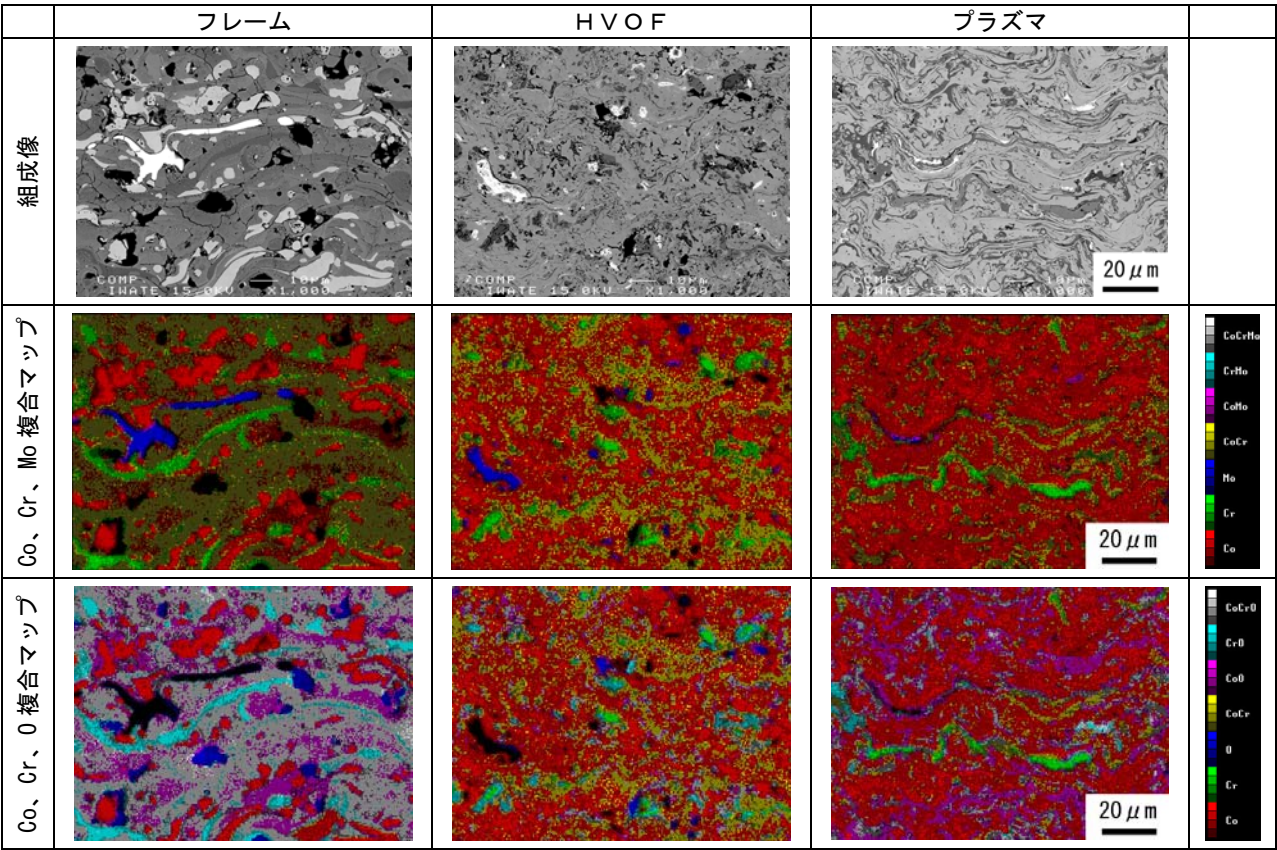


図 6 溶射皮膜の組成像と複合マップ

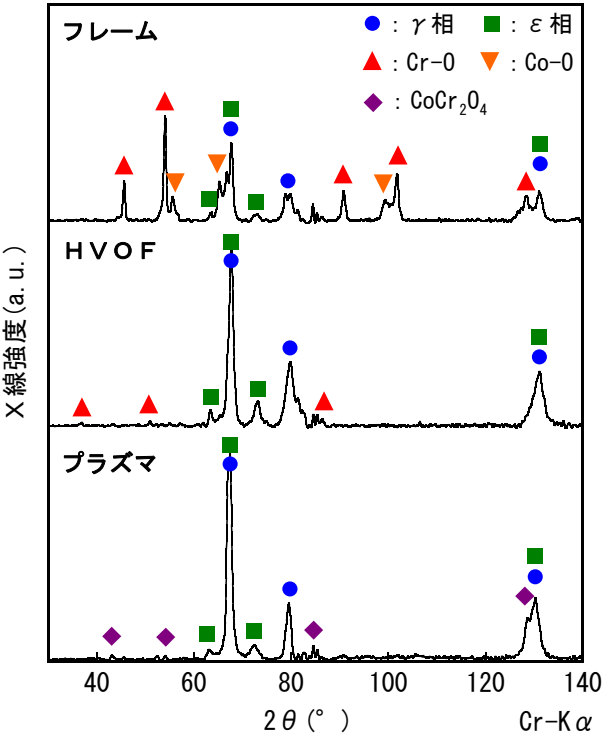


図 7 溶射皮膜の X 線回折パターン

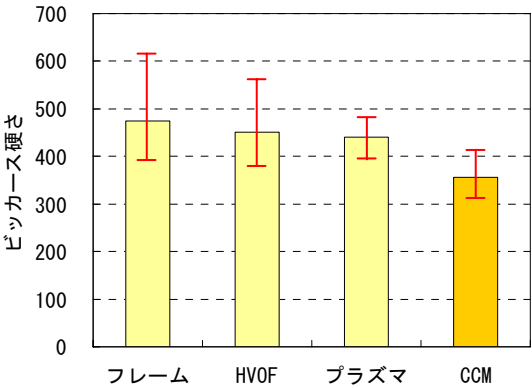


図 8 溶射皮膜の硬さ

3-5 肉盛層の外観と断面形状

溶接電流を変えて作製した肉盛層の外観と断面形状を図9に示す。溶接電流65AではPTA材料の溶融が不十分でかつ基材もほとんど溶融していないため、肉盛層は島状に形成されている。87Aでは、PTA材料は溶融しているが基材がほとんど溶融していないため、基材への溶け込みがほとんど確認できない肉盛層となっている。肉盛層の幅は約10mm、最大厚さは約1mmである。103Aになると基材も溶融するため、肉盛層は基材内部に溶け込んだ形状をしている。肉盛層の幅は約12mm、最大厚さは約2mmである。

このように、溶接電流を制御することによって基材にほとんど溶け込まない肉盛層を形成したり、基材に十分に溶け込ませた肉盛層を形成することができる。また、溶接電流をより高くすると、溶け込み深さはより深くなることを確認している。

3-6 肉盛層の化学成分と硬さ

溶接電流によってPTA材料と基材との溶け込み量、つまり複合化を制御できるが、これはすなわち肉盛層の化学成分が変化することを意味する。また、それによって機械的特性が変化していることも考えられる。そこで、肉盛層の定性・半定量分析および硬さ試験を行った。

溶接電流(65, 87, 103, 115, 130 A)による肉盛層の組成比を図10に示す。87AまではPTA材料の化学成分とほぼ同じCo-29wt%Cr-6wt%Moの組成比を示しているが、基材への溶け込みが確認される103AからはFeが50wt%以上検出され、一方、Coは30wt%以下に低下する。次にビッカース硬さを図11に示す。65～87Aでは約400HVを示し、Feが溶け込むことで一度300HV以下に低下するが、さらに溶接電流が上がり130Aになると500HV以上に上昇する。

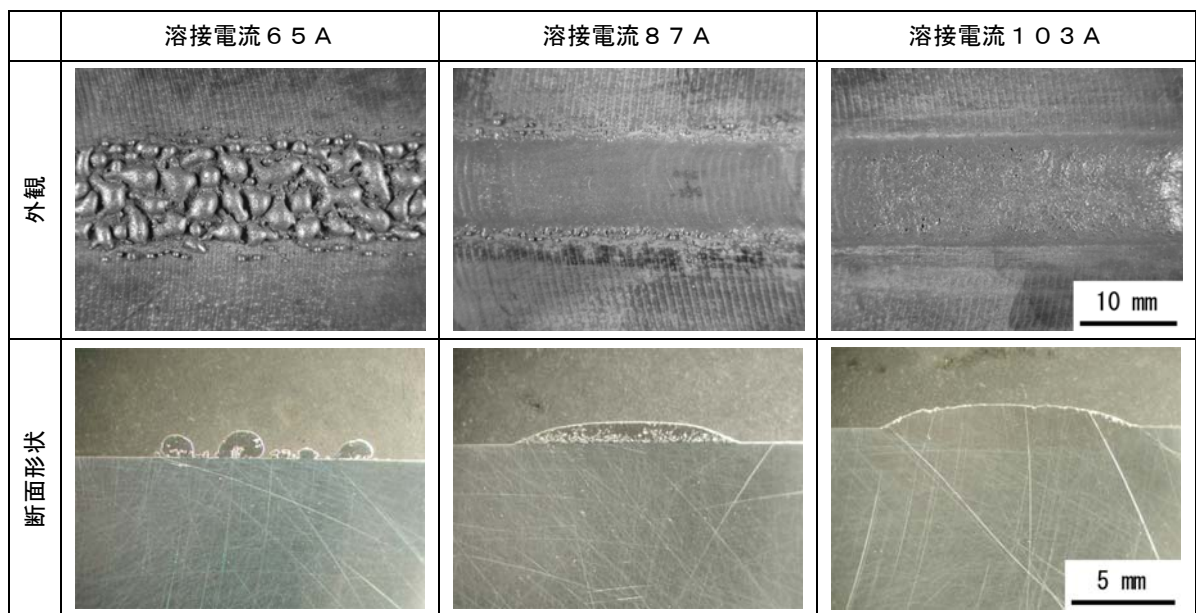


図9 溶接電流による肉盛層の外観と断面形状の違い

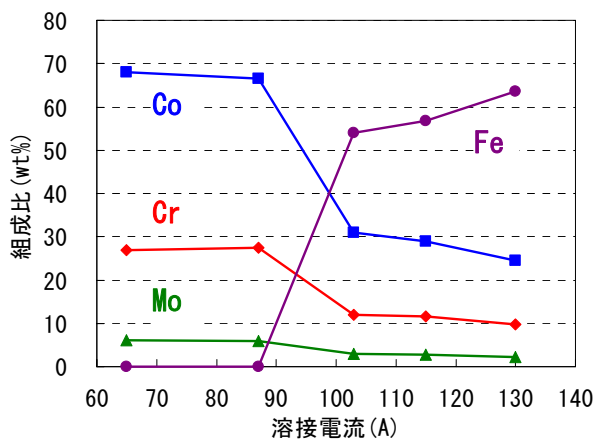


図10 肉盛層の化学成分

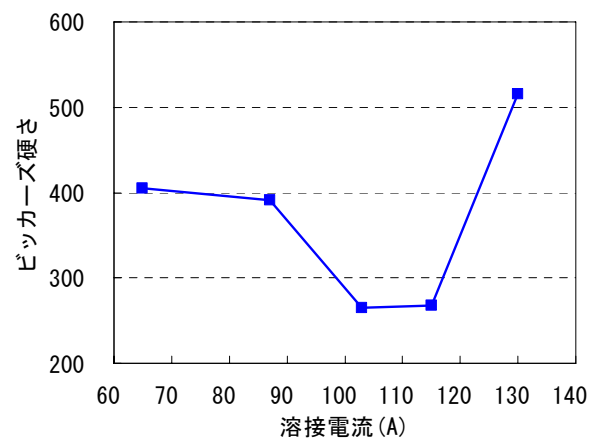


図11 肉盛層の硬さ

これらの結果から、87A 以下の肉盛層は CCM 肉盛合金が形成され、その硬さは従来の CCM 鍛造合金より約 50 ポイント高いことが分かった。また、103A 以上の肉盛層は Fe が主成分の Fe-CCM 肉盛合金が形成され、Fe の溶け込み量によって硬さが低下または増加することが分かった。

3-7 肉盛層の組織

溶接電流によって肉盛層の化学成分が変化し、それに応じて硬さが増減することが分かった。その原因を明らかにするため、特徴的な硬さを示す 87A(400HV)、115A(270HV)、130A(520HV)の肉盛層について光学顕微鏡観察および EPMA 分析を行った。

図 12(上)はそれぞれの光学顕微鏡組織であり、鑄造材で典型的なデンドライト組織である点は共通しているが、デンドライト間に存在する生成物の形態に違いがみられる。87Aは基地に対して黒くみえる生成物が多数観察され、115Aはその数が著しく低下している。一方、130Aは基地

に対して白くみえる生成物が比較的広い面積で観察される。つぎにEPMAにて分析した組成像を図 12(下)に示す。87Aは基地中に白の生成物が多数観察され、所々に黒の生成物がある。定性分析および面分析の結果、白い生成物はCr、Moリッチであることから硬くて脆い σ 相(正方晶Co(Cr, Mo)化合物)¹⁰⁾、一方、黒い生成物はCr、Oリッチであることから凝固中に残留したCr酸化物であると考えられる。115AはCr酸化物がほとんどなくなり、 σ 相もわずかに確認できる程度である。一方、130Aは前の2つとは大きく異なり、デンドライト組織は1 μ m程度の非常に微細な組成分布を示している。

以上の結果から、肉盛層はすべてデンドライト組織を呈しているが、溶接電流によって σ 相の析出量や基地組織そのものが変化していることが分かった。硬さの増減はこの微細組織の変化が大きく影響していると考えられる。

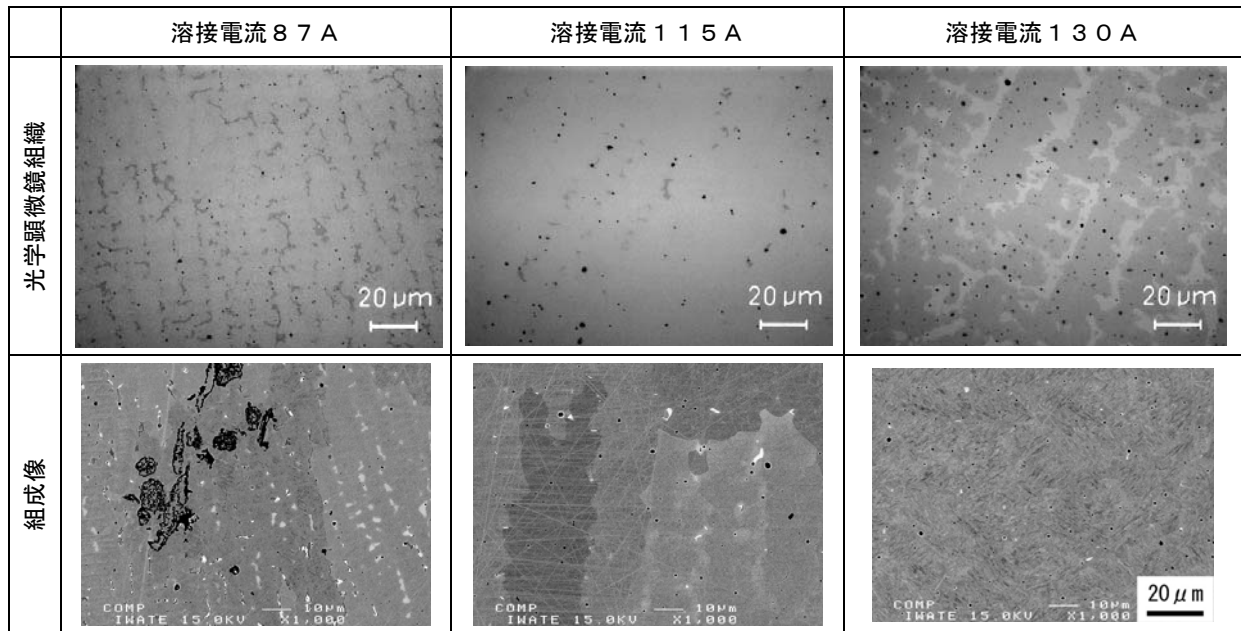


図 12 溶接電流による肉盛層の光学顕微鏡組織(上)と組成像(下)

3-8 肉盛層の X 線回折

溶接電流によって肉盛層の基地組織が130Aで大きく変化することが分かった。そこで87A、115A、130Aの肉盛層について、X線回折を用いて合金相と化合物相の同定を行った結果を図13に示す。87Aは γ 相のピーク(●印)と僅かに ϵ 相のピーク(■印)が確認でき、115Aでは γ 相のみとなり ϵ 相は確認できない。そして、130Aになると γ 相の他にCoFe化合物のピーク(▲印)が同定された。これらの結果から、87Aの基地はCCM鑄造合金によくみられる γ 、 ϵ 二相共存組織、115Aの基地は γ 単相組織、130Aの基地は γ 相とCoFe化合物の混合微細組織であることが分かった。

純Coは420℃付近で γ 相と ϵ 相に相変態を起こす。そして、純Coに元素添加することでその相変態温度が変化し、温度が上昇すると ϵ 相がより安定化し、低下すると γ 相がより安定化することが報告されている^{11), 12)}。それによると、CrとMoは ϵ 相安定化元素であるのに対し、Feは γ 相安定化元素であることが分かっている。さらに、Feは γ 相Coに100at%固溶し、相変態温度の低下率は約50℃/at%とされ、 γ 相安定化の効果が非常に大きい元素であることが推測される。また、先にも述べたように γ 相は ϵ 相および ϵ 相と共に析出しやすい σ 相より硬さが低い。これらのことから、今回作製した115AのFe-CCM肉盛合金はFe添加によって基地が γ 単相となり、硬さが

400HVから270HVに低下するといえる。

一方、130AのFe-CCM肉盛合金は硬さが520HV(HRC換算で50~51HRC)と著しく上昇する。これは、鉄鋼材料でフェライト(α -Fe)とセメンタイト(Fe_3C)が層状微細組織になることで硬さが上昇するように、 γ 相とCoFe化合物の混合微細組織になるためと考えられる。また、Feが γ 相Coにすべて固溶せずCoFe化合物として析出するのは、Fe添加量の増加に加えて溶接熱や冷却速度などが影響していると考えられる。

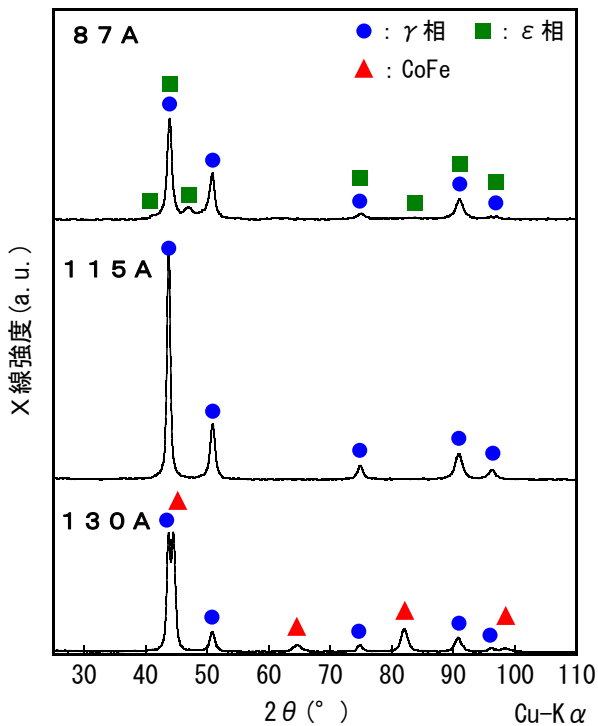


図13 肉盛層のX線回折パターン

4 結 言

溶射法によるCCM合金の複合化を検討した結果、緻密な皮膜を得るにはプラズマ溶射法、酸化を抑制するにはHVOF溶射法が適しており、それら溶射皮膜の硬さはCCM鍛造合金より優れていることが分かった。

PTA法によるCCM合金と基材との複合化を検討した結果、肉盛層に積極的にFeを溶け込ませることで硬さ500HV以上を有する γ 相とCoFe化合物の混合微細組織が得られることが分かった。

文 献

- 1) F.R.Morral, Cobalt alloys as implants in humans, J.Materials, 4, 384-421 (1968)
- 2) 新素材技術スタッフ, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 15, 57-61 (2005)
- 3) S.-H.Lee, E.Takahashi, N.Nomura, A.Chiba, Materials Transactions, 46, 1790-1793 (2005)
- 4) K.kumagai, N.Nomura, T.Ono, M.Hotta, A.Chiba, Materials Transactions, 46, 1578-1587 (2005)

- 5) 沼田泰子, 首藤文榮, 野村直之, 千葉晶彦, 日本金属学会, 70, 142-145 (2006)
- 6) A.Chiba, N.Nomura, Y.Ono, Acta Mater., 55, 2119-2128 (2007)
- 7) 野村直之, 宇津橋雅子, 阿部麻里子, 小野元, 千葉晶彦, 日本金属学会誌, 70, 281-286 (2006)
- 8) 千葉晶彦, まてりあ, 46, 194-197 (2007)
- 9) 佐藤嘉, 野村直之, 藤沼重雄, 千葉晶彦, 日本金属学会誌, 70, 275-280 (2006)
- 10) 李尚学, 高橋英児, 野村直之, 千葉晶彦, 日本金属学会誌, 70, 260-264 (2006)
- 11) 千葉晶彦, バイオマテリアル, 23, 107-113 (2005)
- 12) C.T.Sims, Superalloys II