

Fe-Ni-W 合金めっき膜特性に及ぼすアスコルビン酸塩濃度の影響

石川 祥久^{a,b,*}, 吉原 佐知雄^a, 石橋 翔太^a, 秋葉 拓也^a, 及川 渉^b

宇都宮大学 大学院工学研究科(〒 321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)
日本プレーテック(株)(〒 329-2756 栃木県那須塩原市西三島 7-334)

Effect of Addition of Sodium Ascorbate on the Property of the Plated Fe-Ni-W Alloy-Film

Yoshifusa ISHIKAWA^{a,b,*}, Sachio YOSHIHARA^a, Shota ISHIBASHI^a,
Takuya AKIBA^a and Wataru OIKAWA^b

^a Graduate School of Engineering, Utsunomiya University(7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

^b Nippon Platec Co., Ltd.(7-334, Nishimishima, Nasushiobara-shi, Tochigi 329-2756)

The effect of adding sodium ascorbate into the plating bath used for Fe-Ni-W alloy has been investigated for its wear properties. Fe-Ni-W alloy film containing up to 31.1 at% tungsten can be prepared with the moderate addition of sodium ascorbate into the bath. Fe-Ni-W alloy film prepared under such conditions tends to include certain contents of hydrogen, which induce film embrittlement. However, results also suggest that moderate heat treatment of the embrittled film can improve its hardness and wear properties.

Keywords : Fe-Ni-W, Amorphous, Frictional wear, Embrittlement

1. 緒 言

軽量化の材料としては、アルミニウムは比強度が高いことから多用される傾向にある¹⁾。しかし、アルミニウム合金は表面硬さが低い難点があり、表面硬さの改善のためには表面に硬質皮膜を形成する必要がある。我々は以前よりFeを主体としためっき皮膜による耐摩耗性の改善を検討してきた²⁾。

Feを主体とする硬質皮膜の一つとして、電析によるWを含む皮膜の作製が知られている^{3)~5)}。Wは単独で水溶液から析出させることができず、Fe、Niなどの鉄族金属イオンを含む水溶液中でめっきすることにより、誘導共析し合金皮膜が得られるといわれている⁶⁾。得られた合金皮膜は、非晶質構造を形成しやすく、耐酸性^{4),7)}、耐摩耗性^{7)~8)}に優れていることが報告されており、高融点金属であるWを含む皮膜であるため、耐熱材料としての利用が期待できる。

Feめっきにおいては浴中のFe²⁺の酸化防止が不可欠であり、アスコルビン酸などの還元剤を用いて酸化防止を図る必要がある⁹⁾。アスコルビン酸は浴中でFe²⁺の酸化を防止するが、錯形成としても働き、これが合金めっきの析出に影響を及ぼす¹⁰⁾。このため、錯化剤が摩擦摩耗などの物性に影響を与えるが、これについては明確にされていない。

本論文では、Fe-Ni-W合金めっき膜特性に及ぼすアスコルビン酸塩濃度の影響に着目し、得られた皮膜の組成、結晶構造、硬さ、耐摩耗性を調べるとともに熱処理による影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

めっき基板には、アルミニウム合金板(A2017)を用いた。前処理としては、脱脂、酸洗い、アルカリエッチング、デスマット、ジンケート処理、硝酸剥離、2回目ジンケート処理(ダブルジンケート処理)を実施した後、Fe-Ni-W合金皮膜を電析させた。

合金めっき皮膜の作製に使用した浴組成は、主成分として0.036 mol/dm³ FeSO₄ · 7H₂O, 0.084 mol/dm³ NiSO₄ · 6H₂O, 0.121 mol/dm³ Na₂WO₄ · 6H₂O, pH緩衝剤として0.162 mol/dm³ H₃BO₃, 錯化剤として0.024 mol/dm³ クエン酸一水和物および0.187 mol/dm³ クエン酸三ナトリウム二水和物を基本液として用いた。アスコルビン酸塩濃度の影響を調べるため、基本液にアスコルビン酸ナトリウム(以下、AsANaと称す)を0~0.5 mol/dm³の範囲で添加してめっき試験片を作製した。pHは無調整とし、7.2~7.4であった。電解条件としては、浴温75℃、電流密度50 mA/cm²とし、陽極にはステンレス板(SUS316)を用いた。陽極での液成分の酸化分解の影響を小さくするために、めっき試験片作製ごとに新液を用いた。電解時間は120分間とした。得られた合金めっき皮膜の厚さについては、樹脂に埋め込み研磨後の断面観察から求めた。硬さおよび耐摩耗性への熱処理による効果を調べるため、N₂雰囲気中で400℃、4時間、試験片の熱処理を行った。

皮膜の組成分析を目的とした薄膜試験片には、金蒸着された水晶基板を用いた。この基板に前処理なしで直接皮膜を電析した。膜中の脱水素を検討するため220℃で4時間熱処理を実施した。

* E-mail : yoshifusa_i@n-platec.com

2. 2 評価方法

合金めっき皮膜組成分析には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析(リガク社製 EDXL300)、および C 共析量の定量には、グロー放電発光表面分析装置(堀場製作所製 GD-PROFILER2)を用いた。結晶構造の解析には、X 線回折装置(リガク社製 RINT2100、以下 XRD と称す)を用いた。合金めっき皮膜の断面は、薄膜試験片を対象として透過型電子顕微鏡(日本電子社製 JEM-2100F、以下 TEM と称す)により観察した。合金皮膜中の水素の測定には、連続昇温装置として赤外線ゴールドイメージ炉(アルバック理工社製 RHL-E410P)を用いて Ar 雰囲気中で 400 °C まで、昇温速度 10 °C / min で加熱し、発生した水素量を大気圧イオン化質量分析装置(日本エーピーアイ社製 FLEX-MS400)を用いて定量した。

皮膜硬さは、微小硬さ試験機(アカシ社製 HM-102)を用いて荷重 0.245 N で測定した。耐摩耗性の評価は、ピンオンディスク方式で摩擦摩耗試験機(オリエンテック社製 EFM-III-F)を用いて行った。摩耗試験の際の回転試験片(以下、DISK : $\phi 60 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$)には、A2017 材に Fe-Ni-W 合金めっきを施したものを用い、固定試験片(以下、PIN)には S45C を調質して微細パーライト組織(平均硬さ 350 HV)としたものを用いた。摩擦試験は試験距離 1000 m とし、接触圧力 0.196 MPa 一定とし、滑り速度を 0.25 ~ 4.0 m/s で実施した。めっき試験片である DISK の摩耗量は、表面粗さ試験機(小坂研究所社製 SE-3500)を用いて摩耗痕断面形状を 4 方向から測定し、PIN については、それぞれの変化量を体積に換算し求めた。摩耗面の観察には、金属顕微鏡(ニコン社製 EPIPHOT200)を用いた。

3. 結果

3. 1 合金めっき皮膜組成および結晶構造

一般に、アブレッシブな摩耗では皮膜硬さは耐摩耗性と関係があり、皮膜硬さ値が高いほど耐摩耗性に優れる傾向にある¹¹⁾。Ni-W 合金などでは皮膜中の W 含有量が硬さ、摩擦、摩耗特性に影響を与える¹²⁾。本 Fe-Ni-W 合金めっきでは浴中のアスコルビン酸が Fe^{2+} の錯形成状態に変化を及ぼすと考えられる。そこで、浴中の AsANA 濃度と合金皮膜中の組成について調べた。

図 1 に AsANA 濃度による皮膜組成への影響を示す。合金めっき皮膜の W 含有量は AsANA 濃度の増加に伴い高くなっ

た。合金めっき皮膜中の Fe と Ni の含有量は AsANA 無添加浴では、電気化学的に卑な Fe が貴な Ni の電析を抑制する変則型共析の挙動を示している。AsANA を添加した浴では、AsANA 濃度 0.05 mol/dm³ 浴では変則性が緩和し皮膜中の Ni 量が増えるが、AsANA 濃度が増えるに従い濃度 0.3 mol/dm³ まで皮膜中の Fe 量が増加し、濃度 0.5 mol/dm³ では Fe 含有量は再び低下した。AsANA の分解による C 共析を検討するために、GD-OES 測定における皮膜厚さの半分位置での C の測定値を図 1 中の () 内に示した。C 共析量は AsANA 濃度の増加に伴い増加した。

めっき皮膜厚さは AsANA 濃度の増加に伴い低下し、電流効率が低下した。図 1 右軸に試験片の単位体積中の水素量に換算した値を示した。水素量は AsANA 濃度 0.1 mol/dm³ と 0.3 mol/dm³ ではほぼ同値であったが、高濃度の 0.5 mol/dm³ では著しく増加した。

めっき外観については、いずれの浴からも灰色の外観を持った皮膜が得られた。摩擦摩耗試験片である DISK において摺動面である $\phi 60 \text{ mm}$ の面では、いずれの試験片も皮膜の剥離はなかったが、AsANA 濃度が 0.1 mol/dm³ 以上になると、DISK 側面に一部皮膜の脱落が発生した。後述する摩擦摩耗試験には試験片全面で皮膜の剥離がなかった AsANA 濃度 0.05 mol/dm³ 浴から得られた合金めっき皮膜を用いることとした。

図 2 にそれぞれの皮膜を X 線回折により評価した結果を示す。回折線としては、基板の Al の回折ピーク以外には、Fe, Ni, W 金属に由来するピークは検出されず、Fe-Ni 合金 (110) に対応した位置にブロードなピークのみが検出されたことから、いずれの皮膜もアモルファス構造を形成していると考えられる。

参考として、ピーク半値幅よりシェラー式を用いて結晶子サイズを求めた。これは、AsANA 濃度 0.05 mol/dm³ で 1.71 nm と最も小さく、その濃度が高くなるにしたがってわずかに大きくなる傾向が見られた。

Ni-W 合金めっきでは、加熱によって結晶構造が大きく変化し、硬さが大きく変わる。摩擦挙動の検討に際しては、加熱による構造への影響を考慮する必要がある。

図 2. (e) は熱処理後の AsANA 濃度 0.05 mol/dm³ 浴で得られた合金めっき皮膜を熱処理したものの X 線回折パターン

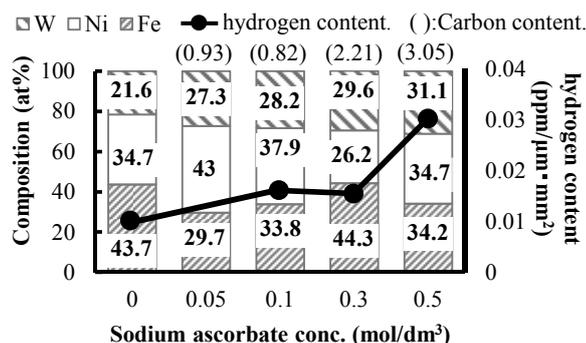


Fig. 1 Effect of sodium ascorbate concentration in the bath on film composition and hydrogen content.

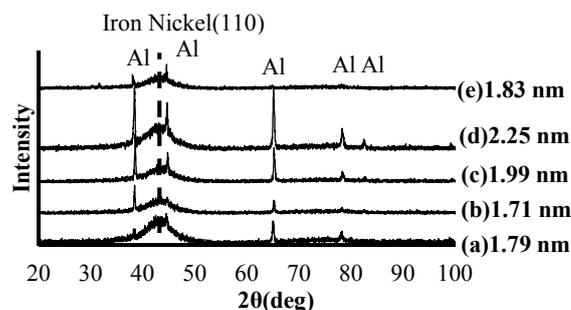


Fig. 2 XRD patterns and crystalline size of the Fe-Ni-W films obtained by various sodium ascorbate concentration, (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.1 (d) 0.3 mol/dm³, and (e) 0.05 mol/dm³ with heat treatment (400 °C, 4 hr).

である。400℃、4時間の熱処理後においても、鉄ニッケル合金(110)領域のピークはブロードなままであり、アモルファス構造が保持されていることが分かった。

図3にAsANa濃度を変化させて作製しためっき皮膜の熱処理前後の硬さを示す。めっきままの皮膜ではAsANa濃度の影響は小さく、いずれも約600HVの値となった。熱処理後の皮膜は1000HV程度に硬化した。硬さの最大としては、合金めっき皮膜中のW含有量が28.2at%であるAsANa濃度0.1mol/dm³のもので1056HVであった。AsANa 0.3mol/dm³以上の濃度のものは約950HVと硬さはわずかに低下した。

合金めっき皮膜構造の微細構造を調べるために、TEM観察を行った。薄膜試験片としてはAsANa濃度0.05mol/dm³浴で得られたもので、めっきままと水素が脱離する220℃で4時間処理したものを検討した。その結果を図4に示す。いずれの皮膜でも明確な結晶構造は確認されず、アモルファス構造をなしていることが確認できた。ただし、いずれの皮膜も内部に約0.3nmほどの微細な空孔が多数確認された。

3.2 摩擦摩耗特性に及ぼすめっき浴へのAsANa濃度の影響

図5にAsANa濃度0.05mol/dm³浴から得られた合金めっきままの非潤滑下における摩擦摩耗試験結果を示す。DISKの比摩耗量は、滑り速度が増加すると大きくなり1.0m/sで最大値を示した後2.0m/sまでは低下し、それ以上ではおおむね一定となった。

PINの比摩耗量は、回転速度が低いと増加した(負の値)。この増加は、摩耗時における凝着によるめっき皮膜の移着と考えられる。移着による付着量は2.0m/sで最大を示し、3.0m/sではほぼゼロとなり、摩擦形態が速度によって変化するこ

を示唆した結果となった。

図6に試験後のDISKとPINの摩擦面を観察した結果の一例を示す。速度1.0m/sのDISKではアプレシブ摩耗に見られる回転方向に沿った条痕および掘り起こしが確認され、EDX分析の結果からPIN表面にめっき皮膜から移着したことを示すNiおよびWが検出された。

次に、皮膜の摩擦摩耗特性に及ぼす熱処理の影響について調査を行った。図7に熱処理前と比較するためにAsANa濃度0.05mol/dm³浴で得られた皮膜に熱処理を施した試験片の各滑り速度における比摩耗量を示す。DISKの比摩耗量は速度2.0m/sまではほぼ0となり、速度3.0m/sで最大を示した。PINの比摩耗量は速度2.0m/sまでは損耗は殆ど見られず、速度3.0m/s以上で損耗が見られた。

図8にPINの摩擦面の観察結果とEDXによる分析結果を

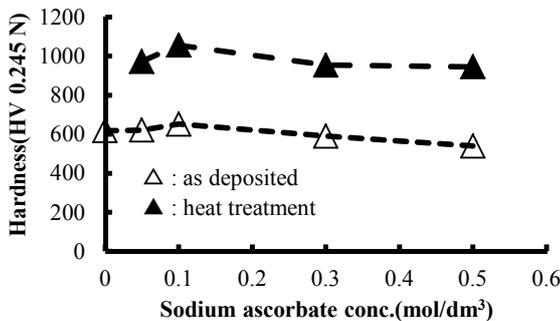


Fig. 3 Relationship between the hardness of Fe-Ni-W films and the AsANa concentration.

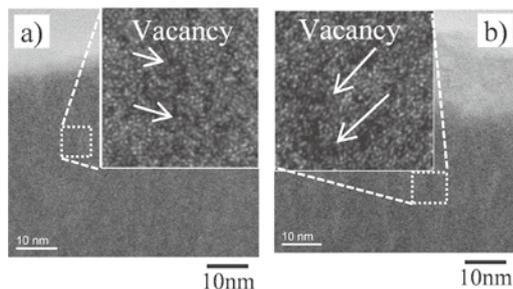


Fig. 4 TEM images of Fe-Ni-W films (a) as deposited and (b) with heat treatment (400℃, 4 hr).

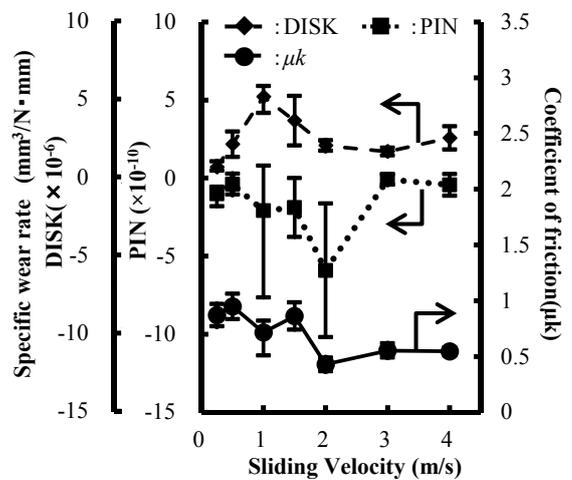


Fig. 5 Effect of sliding velocity on specific wear rate and coefficient of friction of the Fe-Ni-W film as deposited.

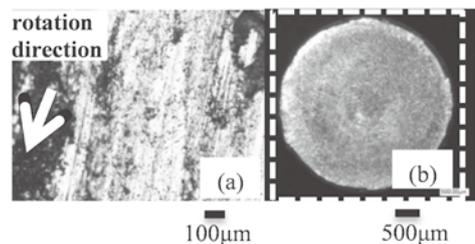


Fig. 6 Optical microscope images of the surface of (a) DISK and (b) PIN after friction test.

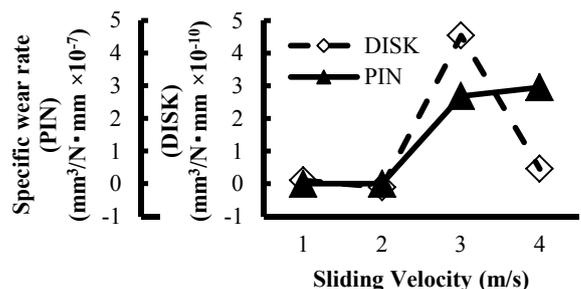


Fig. 7 Effect of sliding velocity on specific wear rate of the Fe-Ni-W film with heat treatment (400℃, 4 hr).

示す。図5と図7のPINの損耗状況を比較すると熱処理後の摩擦は大きく、PINへの移着による付着物が少ないことがわかる。PIN表面をEDX分析したところNi, W量は、めっきまでの図5と比較し小さい。なお、DISKの摩擦面には、アプレシブな摩擦は見られない。表面の摩擦粉は赤色および黒色を有していたことから、摩擦機構は酸化摩擦が生じていると推定される。

図9に、めっきままと熱処理後のDISKにおける滑り速度1.0 m/sでのAsANA濃度と比摩耗量の関係を示す。この速度は、めっきままでのDISKの比摩耗量が最大値に相当する。熱処理前後ともにAsANA濃度が増えるにしたがって比摩耗量は、0.3 mol/dm³までは極めて小さいが、高濃度の0.5 mol/dm³のものは著しく増加していた。

図10に各AsANA濃度で得られた皮膜の熱処理実施後の摩

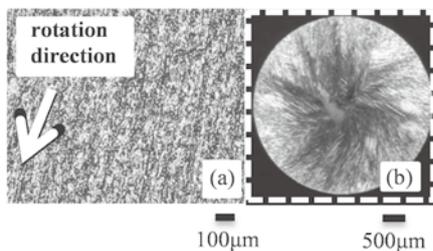


Fig. 8 Optical microscope images of the surface of (a) DISK (with heat treatment, 400 °C, 4hr) and (b) PIN after friction test.

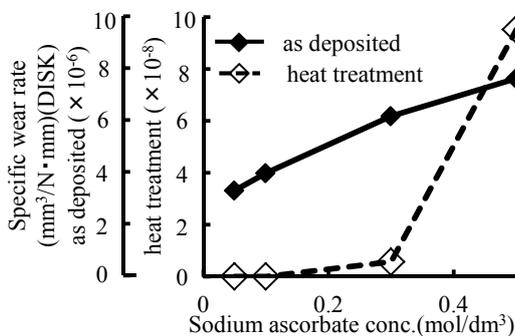


Fig. 9 The relationship between the specific wear rate of sodium ascorbate concentration and the Fe-Ni-W film before and after the heat treatment.

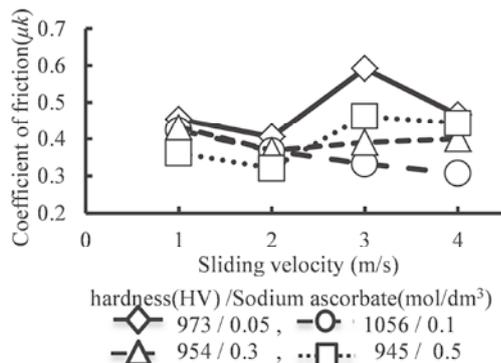


Fig. 10 Friction coefficient of the film after heat treatment.

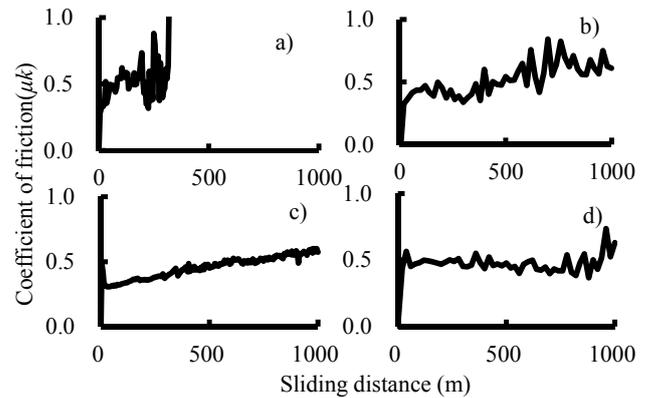


Fig. 11 Behavior of the dynamic friction coefficient of the film before and after heat treatment.

擦挙動を示す。摩擦係数はAsANA濃度が0.1 mol/dm³と0.3 mol/dm³において1.0 ~ 4.0 m/sの範囲で0.4となり、図5の熱処理前の皮膜と比較して、摩擦挙動の改善が認められた。AsANA濃度が0.05 mol/dm³と0.5 mol/dm³では摩擦係数が0.1及び0.3 mol/dm³と比較してやや高くなる傾向を示す。

図11に熱処理前にもっとも凝着が激しかった1.0 m/sと比較対象として4.0 m/sにおける熱処理前、熱処理後の摩擦係数の推移をまとめた。これによると、熱処理前の1.0 m/s (図11a)の場合、摩擦係数の変動が大きく凝着しやすいことがわかる。4.0 m/s (図11b)においては、摩擦係数の振れ幅は1.0 m/sの場合よりも少なくなっていた。熱処理後の試験片での1.0 m/s (図11c)においては、安定した摩擦係数をとっていた。4.0 m/s (図11d)では、800 m以降で摩擦係数の振れ幅が大きくなった。

4. 考 察

4. 1 合金めっき皮膜中のC, W, 水素の影響

Fe-Ni-W合金めっき皮膜の硬さを決める要因として、皮膜中のC, W, 水素に着目し考察した。図1のC共析量から、一般的に鉄鋼の場合、C含有量の増加に伴い皮膜硬さが増加するが、Fe-Ni-W合金めっき皮膜ではその傾向が見られていない。また、W含有量によらず皮膜硬さはほぼ同等であった。AsANA添加に伴い、浴中のFeイオンの電析に影響し、電着効率の低下に伴い電解による水素発生量が増え、めっきままでの皮膜に含まれる単位体積中の水素が増えている。図4に示したようにFe-Ni-W合金めっき皮膜には、その内部に微細な空孔が存在する。この空孔は電解に伴い皮膜が成長する際に、表面に吸着した水素が脱離せずにそのまま皮膜に内包されることにより形成されたと考えられる。微細な空孔は熱処理後に皮膜内部にも確認された。このような、結晶欠陥などに水素が存在する場合、元素の結合力を阻害し、機械的強度を低下させる要因となることが報告されている¹¹⁾。さらに、Fe-Ni-W合金の場合はW-W結合部などに水素が侵入すると著しく脆化し、熱処理による脱水素で脆化が改善されることが溶射皮膜で検討され報告されている¹²⁾。

4. 2 摩擦摩耗特性に及ぼすめっき浴へのAsANA濃度の影響

図5より熱処理前の皮膜の摩擦摩耗特性では、DISKの比

摩耗量の傾向およびPINの移着から、0.5 m/s以下では酸化摩耗と凝着摩耗が混在していると考えられ、1.0～2.0 m/sでは凝着摩耗が主の摩耗形態をとっていると判断できる。3.0 m/s以上では比摩耗量の改善がなされており、摩擦熱により摩擦面に生じた酸化物により凝着が抑制され、摩擦形態としては凝着摩耗と高温酸化摩耗が混在しているとみることができる。

熱処理前の皮膜の摩擦係数は、滑り速度1.5 m/s以下では0.5～1.0の値を示し2.0 m/s以上の速度と比較すると高い。これは、摩擦熱による摩擦面の表面酸化の影響と考えられ、1.5 m/s以下では発生した摩擦熱が小さく、摩擦面において酸化物が形成されにくく凝着抑制がなされず、摩擦に伴いPIN側に移着後凝着するため摩擦係数が高くなる傾向を示す。2.0 m/s以上では摩擦熱の影響により、1.5 m/s以下と比較して摩擦面に速やかに酸化物を生じ、凝着が抑制されたために摩擦係数が低くなったと考えられる。

速度1.0 m/sから2.0 m/sにおける摩耗挙動は、Fe-Ni-W合金めっき皮膜が摩耗環境下において脱落し、摩耗粉がS45CからなるPINに移着し、結果的にFe-Ni-W合金同士の摩擦となって、凝着が進行したと判断される。その際、一部の移着しなかったFe-Ni-W合金粒子が摩耗粉末として摩擦面間に介在し、アブレシブ摩耗を引き起こしており、酸化物層を形成する間もなく皮膜が脱落し、比摩耗量を大きくしていると判断できる。

図7に示した熱処理後の皮膜の摩耗の形態としては本実験における速度領域において、酸化鉄などで見られる赤色や黒色を呈していたことから、酸化摩耗であったと判断でき、先に述べた脆化および硬質化による耐摩耗性の改善に加え、めっき皮膜表面に形成されたFeを主体とする酸化物皮膜による凝着抑制効果が、熱処理前と比較して耐摩耗性が改善された要因の一つと考えられる。

図10に示したように、熱処理後の皮膜の摩擦係数が熱処理前と比較して減少した要因としては、表面に生成した酸化物層により凝着が抑制されたことが挙げられる。AsANA濃度による摩擦係数の差異は、皮膜に含まれるWの量や硬さ値でみると、AsANA濃度0.1 mol/dm³ (28.2 at%W, 1050 HV)で摩擦係数は最も低くなったが、濃度0.5 mol/dm³ (31.1 at%W, 950 HV)においては摩擦係数が高くなる傾向を示した。これは、酸化物層での摩耗においては、摩擦係数の平均値は低く抑えられているが、3.0 m/s以上では酸化物層の下地であるFe-Ni-W合金めっき皮膜の硬さが影響し、もっとも硬い0.1 mol/dm³浴から得られた皮膜では強化作用により摩擦係数が低下したと考えられる。

図11に示したように、熱処理前の1.0 m/s (図11a)では前述のように付着-滑り現象のため摩擦係数の変動が大きい。試験距離内の摩擦において、摩擦面に摩擦熱による酸化物層が形成するより早く皮膜の損失が起きているものと判断される。4.0 m/s (図11b)においては、摩擦熱で生じた酸化物皮膜の影響で凝着が抑制されていることもあり、摩擦係数の振れ幅は1.0 m/sの時よりも少なくなっている。

熱処理後の1.0 m/sにおける摩擦係数の推移 (図11c)をみると、安定した摩擦係数をとっていることから、脆化の改善

にともない皮膜の脱離が生じず、アブレシブ摩耗が抑制されていると判断できる。より詳細にみると、摩擦形態が徐々に変化している。摩擦初期では熱処理による皮膜表面に形成されていた緻密な酸化物層の影響で変動が小さく、当初存在した酸化物層が損失した後も、摩擦熱により酸化物層を再形成するが、熱処理による酸化物層よりも薄いため摩擦により損失しやすく、脱落-再形成を繰り返すことで摩擦係数の振れ幅が増大し、摩擦係数を緩やかに上昇させていると判断できる。4.0 m/sにおける推移 (図11d)では、試験開始直後に熱処理による酸化物層が除去されたため、摩擦係数の振れ幅が大きくなっていると推測できる。

図9よりAsANA濃度0.5 mol/dm³において作製されためっき膜がAsANA濃度0.3 mol/dm³において作製された膜と異なり、損耗が急激に増加した理由については、水素吸蔵による構造変化によると考えられる。

5. 結 言

熱処理前後におけるFe-Ni-W合金めっき皮膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼすめっき浴中のAsANA濃度および膜の熱処理による変化について調べ、以下のことが明らかになった。

- (1) Fe-Ni-W合金めっき皮膜において、浴にAsANAを添加することでW含有量を最大31.1 at%まで増加することができた。
- (2) AsANA無添加浴では0.01 ppm/μm²であった水素量が、AsANA添加量が増加すると、皮膜中の水素量が増え、濃度0.5 mol/dm³のものでは約3倍に増えた。
- (3) 熱処理によりFe-Ni-W合金めっき皮膜の硬さ、耐摩耗性が向上した。表面に形成された酸化物層は、めっきままと比較して摩擦係数を半減させ、摩耗時の凝着抑制効果があると考えられた。
- (4) AsANA濃度の高い0.5 mol/dm³のものは、比摩耗量が大きく、熱処理の効果もほとんど見られなかった。

(Received July 1, 2014; Accepted July 15, 2015)

文 献

- 1) 高 行男;アルミVS鉄ボデイ, p.8 (山海堂, 2002).
- 2) W. Oikawa, E. Takeuchi, A. Takumi, T. Zenbayashi, Y. Ishikawa, F. Komuro, H. Kabasawa; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 643 (2006).
- 3) C. G. Fink, M. L. Holt; *Trans. Electrochem. Soc.*, **57**, 461 (1931).
- 4) T. Kudo, K. Mizuno; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **13**, 162 (1962).
- 5) Z. Liqun, T. Watanabe; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **56**, 664 (1992).
- 6) T. Omi, H. Yamamoto; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **24**, 428 (1973).
- 7) T. Misashige, R. Suzuki; *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **22**, 216 (1971).
- 8) E. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky, J. Zahavi; *Plat. Surf. Finish.*, **85**, 79 (1998).
- 9) 表面技術協会 (編); 表面技術便覧, p.231 (日刊工業新聞社, 1998).
- 10) M. Izaki, H. Enomoto, T. Omi; *Hyomen Gijutsu*, **40**, 1304 (1989).
- 11) 竹内栄一; 材料技術者のためのトライボロジー, p.13 (槇書店, 2002).
- 12) 松田喜樹, 野口裕臣; 愛知県産業技術研究所研究報告, 7594 (2007).
- 13) 南雲道彦; 水素脆性の基礎, p.193 (内田老観圃, 2008).
- 14) T. Kaneko, Y. Amano; *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **35**, (6), 92 (1988).