ハイス鋼上の鉄—タングステン合金めっき皮膜の付着性 および硬さ特性に及ぼす接合金属の影響

高野 孝和^{*a}, 蓮覚寺聖一, 池野 進, 中村 優子, 島崎長一郎

Influence of Binder Metals on the Adhesive Strength and the Surface Hardness in Fe-W Alloy Films Electrodeposited on the High-Speed Steel

Takakazu TAKANO,^{*a} Seichi RENGAKUJI, Susumu IKENO, Yuuko NAKAMURA,
and Choichiro SHIMASAKI

富山大学工学部物質工学科 (〒930-8555 富山市五幅 3190)

Department of System Engineering of Materials and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University (Gofuku, 3190, Toyama 930-8555, Japan)

^a現在: ㈱不二越 (〒930-8511 富山市不二越本町 1-1-1)

Present address: NACHI Fujikoshi corp., (Fujikoshihonmachi, 1-1-1, Toyama 930-8511, Japan)

Received August 3, 1998; Accepted November 16, 1998

In order to improve the cutting ability of drills or endmills, Fe-W alloy electroplating was used to increase the surface hardness of the machine tools. Furthermore, in order to increase the adhesive strength between the coated Fe-W alloy films and the high-speed steel substrate, Fe, Co and Cu were used as adhesives. Adhesive strength was measured by both scratch and indentation methods. After annealing at 550 °C, the critical load at which the films pull out was increased by the use of the adhesives. The order of increasing adhesive ability was Cu, Fe, Co and binder-less. On the other hand, the surface hardness measured by dynamic hardness tester showed Co to be best, followed by Fe, binder-less, then Cu. This suggests that Fe is thought to be the most suitable for the binder metal. Cross-sectional analysis by ESCA showed an extensive diffusion of Cu, Fe, and Co into the Fe-W alloy film and the high-speed steel.

Key Words: Electroplating, Fe-W Alloys, Adhesive Strength, Surface Hardness

1 緒 論

切削加工の分野では、良好な切削性、耐摩耗性、耐熱性および耐溶着性などが工具材料に望まれている。この中で工具性能を決定する最大因子は切削性であり、これを向上させるには表面硬度を高くする必要がある^{1,2)}。実際、TiC、TiN 硬質膜が工具に PVD によりコーティングされているが³⁾、PVD 技術は真空処理を必要とするためエネルギー消費が大きく、またバッチ方式のため生産性が低いという欠点がある。一方、電気めっき法は耐食部品や耐摩耗部品に適用されているが、工具への適用は特殊な場合⁴⁾を除いて見られない。しかし、電気めっき法は低エネルギーシステムで、大量生産性に優れているためその技術を切削工具へ適用することは魅力的である。近年、切削刃物へ鉄—タングステン (以後 Fe-W と記す) 合金めっきを適用した報告が見られる⁵⁾。

本研究では、高温まで硬度が低下しない Fe-W 合金⁶⁾に着目し、電気めっき法で Fe-W コーティングを試みた^{7,8)}。この際、めっき膜と下地のハイス鋼 (SKH59) との付着性が機械的強度の重要な要因であるので、組成の異なる二つの材料の接合金属にハイス鋼構成成分である Fe および Co や一般に異種金属の接合に用いられる Cu を用いて、これらの接合金

属がめっき膜の付着力や表面硬度に与える影響を調べた。

2 実験方法

2.1 試料の作成

試料の模式図を Fig. 1 に、試料作成手順を Fig. 2 に示す。また、皮膜付与のめっき条件を Table 2 に示す。Fig. 1 の素地はハイス鋼 (6 mm×6 mm×50 mm, NACHI corp.) でその組成を Table 1 に示す。接合金属や Fe-W 合金をめっきする際は、めっき面以外をブタジエンゴム (ターコ 59801-A, ニチュビルド社製) でマスキングした。ついで、1 μm アルミナ粉末 (メラー社製) で研磨し、超音波洗浄、メタノール洗浄後直ちにめっきした。接合金属として銅、鉄、コバルトをそれぞれ 0.1 μm の厚さになるようめっき後、水洗し、次いで Fe-W めっきを行った。このときの Fe-W 合金皮膜の厚さは、断面の SEM 観察およびカロテスト法により求め 2 μm の厚みとなるように通電量を調節した。組成は波長分散型 X 線分光器 (EPMA1500, ㈱島津製) で求め、タングステン含有率 23 wt % と一定になるよう Table 2 のめっき条件を選んだ。ついで、試料を下地ハイス鋼の硬度劣化を引き起こさない 550 °C で 1 時間、10⁻³ Pa の真空下で熱処

Fig. 1 Target structure of the specimen for improvement of the surface hardness and the adhesive strength in electrodeposited Fe-W alloy films on the high-speed steel(SKH59).

Table 1 Chemical composition of the high-speed steel.

/ wt%								
C	Mo	Co	Cr	W	V	Si	Mn	Fe
1.1	9.5	8.0	4.0	1.55	1.15	<0.5	<0.4	Bal.

Fig. 2 Procedure for preparation of specimens improved by electrodeposition of Fe-W alloy films on the high-speed steel with binder metals of Cu, Co or Fe.

理した⁹⁾.

2. 2 めっき厚さおよび組成

めっき皮膜の厚さは、カロテスト法（簡易精密測定機 CALOTEST, CSEM 社製）によって測定した。この方法は、ダイヤモンドパウダーを塗布した鋼球を試料面上で回転させ、皮膜を削り取った痕を顕微鏡で計測し、次式から皮膜厚さを算出する方法である。

$$h = (X - Y) \cdot (X + Y) \cdot 4D^{-1} \quad [1]$$

ここで、 D / mm はボールの外径、 Y / mm は素地痕の直径、 X / mm はめっき皮膜痕の直径、 h / mm はめっき厚さを表す。代表的測定例を Fig. 3 に示す。図から、明瞭に皮膜の厚さが計測でき、SEM 断面観察からの厚さと良く一致したのでこの方法によって皮膜厚さを測定した。

2. 3 ESCA 分析

接合金属あるいはめっき膜や素地金属が熱処理で拡散する様子を XPS 法 (ESCA-1000, 株式会社島津製作所) で調べた。測定条件は、 $MgK\alpha$ 線を用いて加速電圧 8.0 kV, エミッション電流 30 mA で深さ方向に分析した。この時のアルゴンイオンス

Table 2 Bath compositions and conditions of binder metals and Fe-W alloy electroplating.

Cu	
CuSO ₄	20.8 g/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.2 g/dm ³
*DETA	10 g/dm ³
Bath temperature	60 °C
Current density	3 A/dm ²
pH	8.0
Co	
Co(CH ₃ CO ₂) ₂	20 g/dm ³
NH ₄ CH ₃ CO ₂	30 g/dm ³
*DETA	10 g/dm ³
Bath temperature	25 °C
Current density	1 A/dm ²
pH	6.0
Fe	
FeSO ₄	202.5 g/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	105 g/dm ³
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	300 g/dm ³
Bath temperature	43 °C
Current density	2 A/dm ²
pH	4.5
Fe-W alloy	
FeSO ₄	0.2 mol/dm ³
Na(cit.)	0.4 mol/dm ³
Na ₂ WO ₄	0.2 mol/dm ³
Bath temperature	60 °C
Current density	2 A/dm ²
pH	3.5

*DETA : Diethylenetriamine

Fig. 3 Surface photographs of the specimens after CALOTEST. Specimen 1: With Cu binder metal, after annealing at 550 °C. Specimen 2: With Co binder metal, after annealing at 550 °C.

パターン速度は約 7×10^{-8} m · min⁻¹ で、2.5 min 毎に素地の成分元素および接合金属の濃度分布を測定した。この際、接合金属にハイス鋼とめっき皮膜の成分でない Cu を選び、接合境界が明瞭に現れる試料を選んだ。

2. 4 付着力および表面硬度

2. 4. 1 スクラッチ試験による付着力測定 接合金属による Fe-W 皮膜と素地との付着力の評価は、スクラッチ試験 (REVETEST, CSEM 社製) で行った。付着力の評価方法は種々提案されているが¹⁰⁾、この方法は特に硬質膜に対して有効と思われ、その測定原理は、めっき皮膜上を移動する半球状のダイヤモンド先端でめっき膜を押込みながら変形させ、膜が素地の変形に追従できなくなるまで押込み荷重を連続的に増大させる。その結果、膜はフレーキングまたはチッピングを引き起こす。このときの荷重を臨界荷重と呼び、その時発生する音 (アコースティックエミッション) で検出される。この臨界荷重値が大きいほどめっき皮膜との付着力が大きいことになる。測定条件はダイヤモンド圧子の先端曲率半径 0.2 R、先端角度 120°、最大負荷荷重 20 N、負荷速度 20 N・min⁻¹、引っ掻き速度 10 mm・min⁻¹、引っ掻き距離 2 mm である。代表例を Fig. 4 に示す。横軸が負荷荷重、縦軸がアコースティックエミッションの強度を表している。めっき皮膜上を圧子が連続荷重下で移動させたとき、荷重 1.6 N で皮膜が破壊されている事がわかる。このスクラッチ試験により生じた皮膜の傷を観察したものを Fig. 5 に示す。Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、ダイヤモンド先端が押込まれた起点から皮膜が破壊された点までの距離が、Fig. 4 のアコースティックエミッションの強度の急激な立ち上がりの荷重値と対応し、付着力を評価する方法としての妥当性を与えていると考えられる。

Fig. 4 Scratch test patterns of the electrodeposited Fe-W alloy film with binder metal of Cu.

Fig. 5 SEM photograph of the specimen shown in Fig. 4.

2. 4. 2 押し込み硬さ試験による表面硬度 押し込み硬さ試験は、従来から用いられているマイクロビッカース硬度計 (微小硬度計) の原理を応用したものである。従来の微小硬度計は、ビッカース圧子を試料表面 (皮膜表面) に一定荷重で押し込んで保持し、荷重を除荷した後で、変形した圧痕の対角線を測定して硬さに換算する。この一定荷重を連続荷重に変換したものが押し込み硬さ試験機 (ダイナミック硬度計) と呼ばれるもので、圧痕の寸法を計測するのではなく、圧子の押し込んだ深さの変位を荷重の負荷時と除荷時に計測し、薄膜の剛性、硬さの評価に用いられる方法である。試験にはダイナミック微小硬さ試験機 (フィッシャー製) を用い、136° の対面角度のビッカース圧子で、最大 500 mN で測定した。すなわち、弾性領域内での材料表面の変形は荷重の開放とともに回復するが、材料表面が破壊されるか塑性変形を起こした時、変形は回復しない。めっき膜の場合でも、素地との付着力の程度によって変形の回復に差異が生じる。この差異を硬度およびヤング率の差異として求め、次式によってそれぞれ圧子によって生じた圧こんの深さおよび面積から膜の硬さとヤング率を求めた。しかし、これらの数値は下地 (SKH59) の影響を受ける。通常、ビッカース硬さは、次式で定義される。

$$H = 0.102 F \cdot S^{-1} \quad (\text{MPa}) \quad [2]$$

ここで、 H は硬度、 F/N は荷重、 S/mm^2 は圧こんの面積である。また、ヤング率も次式から求められる。

$$F \cdot S^{-1} = E \cdot \epsilon \quad [3]$$

ここで、 E はヤング率、 ϵ/mm は圧子の変位である。

3 結果と考察

種々の試料のめっき厚さは約 2 μm 程度と一定であるので、接合金属の違いが皮膜の硬さや付着力に及ぼす影響を比較評価できると考えられる。

3. 1 スクラッチ試験による付着力測定

Fig. 6 に接合金属の違いによるスクラッチ試験の結果を示す。圧子が移動する表面は、同じ条件で作成された Fe-W めっき膜なので表面の凸凹度も同程度と見なし、表面が圧子

Fig. 6 Relation between Critical loads and binder metals.

に与える影響を同等とした。いずれの試料においても、熱処理後に付着力が大きくなる。これは、接合金属のない試料も熱処理後に付着力が大きくなっていることから、熱処理によって付着力が向上する事を示している。しかし、熱処理による付着力の増加は、接合金属種によって異なり、接合金属としてCuを用いた時付着力が最も大きくなった。次いでFe、Coの順で付着力が向上した。熱処理による付着力向上は、接合金属がめっき層や下地金属に熱拡散したため生じたと推定し、試料の深さ方向に接合金属が拡散しているかどうかをESCAで分析した。Fig. 7に深さ方向のESCAパターンを示す。横軸がスパッター時間、縦軸がピーク強度でそれぞれ試料表面からの深さと成分元素の濃度に対応する。Fig. 7(a)は熱処理前、Fig. 7(b)が熱処理後の試料の分析結果である。めっき皮膜とハイス鋼素地とCu下地との界面でのCuの濃度分布を比べると、熱処理後にはその分布が緩やかになり銅がFe-W膜の方向へ拡散している。一方、めっき皮膜構成成分のFeおよびWは、熱処理前後を比較してもFeおよびWの濃度に顕著な差が認められない。よって、FeとW元素は、拡散し難いと言える。実際、Wは熱拡散し難いことが知られており¹¹⁾、その検出位置を下地とめっき膜の境界面とした。Fig. 8にCu、Fe、Wの深さ方向のXPS測定結果を示す。Cuは試料面から深さ方向にスパッターが進行していくと、熱処理前よりも熱処理後に浅い位置から現れることから、熱処理によるCuの拡散を検証できる。金属間化合物の生成の有無については、熱処理後のFeは、金属である2p3/2の結合エネルギー値707.2 eV/divおよびFe2p1/2結合エネルギー値720.2 eV/div.のピーク準位にほとんど変化は認められず、また、サテライトピークも観測されなかった。熱処理後のWは、金属である4f7/2の結合エネルギー値31.0 eV/div.および4f5/2の結合エネルギー値33.0 eV/div.が認められ、酸化物の4f7/2の結合エネルギー値35.6 eV/div.および4f5/2の結合エネルギー値37.6 eV/div.の4個の分離したピークが存在する。これは、Wが酸素と結合しやすく、 10^{-3} Paの真空下でも熱処理によって酸化されたことを示している。従って、金属間化合物の生成は認められない。

Fig. 7 XPS depth profiles of Fe-W alloy films electrodeposited on a Cu plate.
a) as-electrodeposition, b) annealing at 550 °C.

ハイス鋼の成分は、Fe 74.7 wt%であるので、Fe-W合金膜と共通のFeを成分とする。従って、熱処理によってFeが相互拡散し、550 °Cの低温でもCuがハイス鋼主成分のFeへ拡散していると予想される。一方、めっき膜中へもこれらの接合金属が拡散することをESCAで確かめた (Fig. 7, 8) ので、CoおよびFe接合金属も同様に、ハイス鋼下地への熱拡散が起きると推定される。よって、接合金属を中間にめっきすることにより付着性が向上するのはその熱拡散の効果によると推定できる。また、Fig. 9にFeおよびCo金属素地上のFe-W合金膜のESCAパターンを示す。Fig. 9からFeまたはCo接合金属の場合もFe-W合金膜への拡散が認められ、物理的な拡散によってCuと同様に付着性が向上したと思われる。Fe-W合金の硬度をビッカース硬さで2000 Hvにするために必要な熱処理温度は、800 °C程度であることが知られているが、ハイス鋼の熱処理温度で決まる550 °Cの低い熱処理温度でも接合金属の熱拡散によって付着力の向上が期待できることが判った。

Fig. 8 XPS spectra of W4f, Fe2p3/2 and Cu2p3/2 levels for Fe-W alloy films electrodeposited on a Cu plate, a) as-electrodeposition, b) annealing at 550 °C.

Fig. 9 XPS depth profiles of Fe-W alloy films electrodeposited after annealing at 550 °C, a) on a Co plate, b) on a Fe plate.

Fig.10 Load-displacement curves obtained by the dynamic hardness tester, a) as-electrodeposition, b) annealing at 550°C, ×: Cu; ○: without; △: Fe; □: Co.

3. 2 押し込み硬さ試験による表面硬度

微小押し込み硬さ試験機により、荷重を最大 500 mN まで増加させた時のダイヤモンド圧子の侵入深さと最大荷重 500 mN から減少させる除荷時のダイヤモンド圧子の侵入深さを測定した結果を Fig. 10 に示す。荷重と変位が直線的にならないのは皮膜弾性の影響であり、除荷曲線が負荷曲線と重ならないのは塑性変形が起きているためである。負荷曲線は、皮膜の弾性変形と塑性変形との複合効果による変形を示すと考えられる。ところで、表面皮膜の硬さは深さ方向に押し込み過程の各点で荷重 F と圧子の深さ d から形式的に式[2]より計算される。圧子の接触面積 S は、正四角錐の対面角 136° より $S=26.43d^2$ より求められる。よって、Fig.10 を硬さ-変位線図に変換した結果を Fig.11 に示す。

Fig.10 は、圧子の侵入深さが小さいと皮膜の変形が小さく、侵入深さが大きいと皮膜の変形が大きいため、同一荷重において接合金属の違いによるめっき皮膜の変形の比較ができる。熱処理前では、浸入深さは接合金属を Cu, Co, Fe と変えた時 $Fe > Co > Cu$ の順に小さくなった。一方熱処理後では、浸入深さは $Cu \gg Fe > Co$ の順に小さくなる傾向を示すが、Cu は極端に浸入深さが大きい。Fe, Co では、接合金属のない場合よりも浸入深さが小さくなるが Cu は熱処理と無関係に大きい。これは、接合金属が表面のめっき皮膜の圧子による変形に影響を与えていることを示している。図の除荷初期の弾性変形中において、荷重と圧子の侵入深さの関係が直散的になっていることから、接合金属と Fe-W めっき膜およびハイス鋼素地が付着性が良く連続的な材料になっていると言える。

Fig.11 は、熱処理により何れの接合金属を用いても硬さが小さくなることを示している。熱処理の前後で硬さを比較すると、接合金属なしのめっき皮膜は、硬さは同程度に小さくなっている。Fe と Co は熱処理後において、押し込み深さが小さい場合に比べて押し込み深さが大きくなると、硬さが小さく

なる。Cu は逆に押し込み深さが浅い場合に硬さの小さくなる程度が小さいが押し込み深さが深くなると、硬さが小さくなる程度が大きい。これは、Fe と Co はめっき皮膜を硬くするが、Cu はめっき皮膜を柔らかくすることを示している。圧子の深さが膜厚の $1/10 \sim 1/5$ 以下であれば素地の影響は無視される¹²⁾。実際、素地よりも柔らかい Cu でも素地の影響は認められない。硬さは押し込み深さの増加に伴い減少する傾向を示し、めっき皮膜表面が皮膜内部よりも硬いことが判る。ごく表面では硬度以外の要因の影響で硬度が高くなっているように見える。これは、鈴木ら¹³⁾によれば圧子先端の形状、表面の凸凹、酸化皮膜等の影響であり押し込み深さが表面から 50 nm まで影響するとしても、めっき皮膜の表面がめっき内部よりも硬いことは明らかである。最大荷重 500 mN 時の硬さ、下地および表面の影響を受けない皮膜自体の硬さを示すと考えられる荷重 200 mN 時の硬さ、通常の硬さ測定に用いられる除荷後の圧こん寸法から求めた硬度(塑性硬さ)、そして弾性定数を Table 3 に示す。また、皮膜のヤング率は、[3]式から求めた。この際、Fig.10 に示す荷重-変位線図の除荷初期の変形が弾性変形として、荷重 500 mN から 460 mN に除荷した差を F 、そのときの圧子の変位を ϵ および圧子の接触面積を S として計算した。また、圧子の押し込み寸法は除荷後の圧こん寸法よりも大きくなるために、計算されたピッカース硬さが小さくなる。この小さくなる度合いを弾性変形

Fig.11 Relationship between hardness and indent displacement obtained by the dynamic hardness tester, ●: before annealing; △: after annealing at 550°C.

Table 3 Changes of surface characters by heat treatment.

Binder metal	Without		Cu		Co		Fe	
Annealing at 550 °C	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
Plastic Hardness / MPa	1739	1237	1755	925	1801	1360	1668	1264
Hardness at 200 mN / MPa	910	686	767	522	832	758	765	731
Hardness at 500 mN / MPa	866	666	741	503	795	738	755	685
Young's modulus	231	228	179	137	207	227	199	207
Elastic recovery (%)	50.2	46.2	57.8	45.6	55.9	45.7	54.8	45.8

回復率として次式から計算し、Table 3 に示す。

$$R = (H_p - H_i) / H_p \times 100 \quad (\%) \quad [4]$$

ここで、 H_p は除荷後の圧こんから求めた硬さ、 H_i は最大荷重時の圧子の侵入深さから求めた硬さを示す。Table 3 から、押し込み硬さは最大荷重 500 mN で、 $\text{Co} > \text{Fe} > \text{接合金属無} > \text{Cu}$ の順に硬さに差異を生じた。200 mN では $\text{Co} > \text{Fe} > \text{接合金属無} > \text{Cu}$ の順であり、最大荷重 500 mN と同じ傾向を示し、荷重の差による押し込み硬さの差も 200 MPa 程度で同じである。いずれの接合金属でも表面に近い程押し込み硬さが大きくなる。これは、めっき皮膜の弾性変形に依る影響と推定される。弾性変形回復比率は、熱処理前では接合金属の種類により異なるが熱処理後ではその差がみられない (Table 3)。熱処理後の押し込み硬さの違いは、主として接合金属の硬さに依ると思われる。

エネルギー的な観点から、付着力はひずみエネルギーと関係することが知られている。すなわち、強く素地と結合すれば、界面で皮膜にひずみを生じ、ひずみエネルギーは大きくなる。ひずみエネルギー、 u は皮膜面に垂直に応力が加えられた場合には、次式で与えられる⁽⁴⁾。

$$u = p^2 \cdot (2E)^{-1} \quad [5]$$

ここで、 E は皮膜のヤング率、 p は加えられた応力である。このように、ヤング率の逆数が大きくなればひずみエネルギーが大きくなり、付着力を評価できる。硬さ測定における荷重-変位線図から求めたヤング率 (Table 3) とスクラッチ試験で得られる臨界荷重の関係を、縦軸にヤング率の逆数を取って Fig.12 に示す。Cu が付着性に寄与している効果が他より大きいことがわかる。Fig.13 は、500 mN 荷重時の硬さ (Table 3) と臨界荷重との関係を示す。硬さは、 $\text{Co} > \text{Fe} > \text{接合金属無} > \text{Cu}$ の順にであることから、これは、これらの金属の硬さが影響していることを示している。表面硬度を高くする場合、接合金属の硬度を高くする必要があることがわかる。硬さと付着性を考慮したとき Fe が接合金属として最適である。Cu は付着性向上に良いが表面硬さを低下させる。

4 結 論

ハイス鋼上の Fe-W 合金めっき皮膜の付着性向上のために中間に Cu, Co, Fe の接合金属膜を形成し、その効果を検討した結果を示す。

(1) 付着力評価としての臨界荷重値は、接合金属膜によって異なり、その付着性は熱処理後で Cu, Fe, Co, 接合金属無の順であった。

Fig.12 Relation between the critical load and the reciprocal of Young's modulus in electrodeposited Fe-W alloy films after annealing at 550 °C.

Fig.13 Correlation between the critical load and the hardness in electrodeposited Fe-W alloy films after annealing at 550 °C.

- (2) 表面皮膜硬度は、接合金属によって影響され、 $\text{Co} > \text{Fe} > \text{接合金属無} > \text{Cu}$ の順であった。(1)の結論と合わせて、接合金属が皮膜の硬さと付着性に影響を与える。また、ESCA測定から Cu, Co および Fe 接合金属のいずれも Fe-W 合金膜またはハイス鋼下地へ熱拡散する様子を確認した。
- (3) 工具への適用に際して、硬さと付着性の両面から接合金属を評価すると、Fe が最適である。

文 献

- 1) 切削加工技術便覧, 日刊工業新聞社, 147 (1970).

- 2) 松永正久, 金属表面技術, **35**, 125 (1984).
- 3) C. Subramanian and A. N. S trafford, *Wear*, **165**, 85 (1993).
- 4) 精密工学会, 表面改質に関する調査研究分科会編, 表面改質技術—ドラスプロセスとその応用—, 日刊工業新聞社, p.277 (1988).
- 5) 渡辺 徹, 渡辺将志, 表面技術, **48**, 549 (1997).
- 6) 渡辺 徹, 掛川正幸, 金属, **63** (7), 71 (1993).
- 7) 平田貴之, 蓮覚寺聖一, 中村優子, 平成7年電気学会協会北陸支部秋期大会講演要旨集, 31 (1995).
- 8) 蓮覚寺聖, 中村優子, 平田貴之, 技術・教育研究論文誌, **5** (1), 27 (1995).
- 9) JIS G4403-1983, 高速度工具鋼鋼材, 日本規格協会, 解 17 (1983).
- 10) 薄膜の密着性測定法調査委員会報告「セラミックス系新素材の性能評価に関する調査研究」, (社)ニューガラスフォーラム, 平成6年3月.
- 11) 中村勝吾, 表面の物理, 共立出版社, 136 (1970).
- 12) F. Frohlich, P. Grau, and W. Grellmann, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **42**, 79 (1979).
- 13) 鈴木敬愛, 大村孝仁, トライポロジスト, **40** (3), 207 (1995).
- 14) 岡村弘之, 線形破壊力学入門, 培風館, 59 (1981).