磁性はく・膜応力測定法-磁性はく・膜ひずみゲージ*

飯 野 豊^{*1}

Stress Measurement by Magnetic Foil and Film Method-Magnetic Foil and Film Strain Gage

Yutaka IINO

A technique to measure surface stress (strain) in non-magnetic material using the magnetos-
trictic effect of magnetic foil and film was developed. It is called the magnetic foil and film method.
The foil is adhered and the film is sputtered or electroplated. In the present experiment, Ni is used.
Apparent magnetic permeability μ_a of the foil and film is monitored by highly sensitive magnetic
permeability meter. The measured μ_a decreases monotonically with increasing stress σ . It is
concluded that the technique can be used for stress (strain) measurement in nonmagnetic materials.
A rotating bending fatigue test showed also that cyclic stress causes the decrease of μ_a of the foil.
The method could also be used for cyclic stress measurement.

Key Words: Experimental Stress Analysis, Magnetic Permeability, Non-magnetic Material,
Magnetic Foil and Film, Sputtering, Electroplating, Cyclic Stress, Fatigue

1. 結 言

強磁性体に力(変形)を与えるとその磁氣的性質が変化する現象——磁気ひずみ効果——を利用して磁性体の応力測定, 残留応力測定, 疲労度の測定などが行われている⁽¹⁾。この方法は非破壊的, 現場的で有用な方法であるが被測定材そのものの磁気ひずみ効果を使うために非磁性体には適用されていない。工業材料としては Al 合金, Ti 合金, オーステナイトステンレス鋼, プラスチック, セラミックス等, 非磁性材料も多数使用されるのでこの磁気を使う測定法が非磁性材料にも適用できれば非常に有効であろう。次に述べる実験結果から磁性材のはくや膜を使うことにより磁氣的方法による非磁性体の表面応力測定が可能であると考えられる。すなわち①溶体化状態では強磁性である準安定オーステナイトステンレス鋼 SUS 304 の切削加工面の磁性を高感度透磁率計で測定するとみかけの透磁率が增大している⁽²⁾。これは切削表面下, 数十 μm にひずみ誘起変態(α' マルテンサイト)が生じるためである。②ブリネル圧痕部のみかけの透磁率も圧痕荷重の増大と

ともに増大する⁽³⁾。同様に圧痕部に α' マルテンサイトが生じるためである。これらのことは透磁率が非常に大きな強磁性体でもその厚みが薄ければみかけの透磁率は小さな値になる(高感度透磁率計で測定できる)ことを示している。

そこで強磁性体の一つである Ni はくに張力を与えたところ測定される透磁率の値が変化することがわかった。Ni 膜についても同様に変化があった。磁性はくを非磁性材料に接着しはくの磁性変化を測定すれば応力やひずみの測定が可能となろう。磁性膜についても同様である。これを磁性はく・膜応力測定法と名付ける。すなわち非磁性体の表面張力(ひずみ)を磁氣的方法で測定するものである。

また別に, 磁性はく・膜に一定以上の繰返し応力を与えると転位の増殖やすべり線の発生など微視組織が変化し, その結果として磁氣的性質も変化すると考えられる。微視組織の変化は繰返し応力に依存するから はく・膜のみかけの透磁率も繰返し応力に依存すると予想される。従来の繰返し応力の測定方法として, 結晶成長や表面のはん点の観察による銅めっき応力測定法⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾, ニッケルめっき応力測定法⁽⁷⁾, めっきはくのすべり線の観察による方法⁽⁸⁾⁽⁹⁾ などがある。これらの方法は比較的高い繰返し応力を必要とするため実働荷

* 1994 年 10 月 14 日 材料力学講演会において講演, 原稿受付 1995 年 5 月 15 日。

^{*1} 正員, 豊田工業大学 (〒468 名古屋市天白区久方 2-12-1)。

重測定にはいまだ問題点がある。

本研究では上記磁性はく・膜応力測定法の基礎データを得るために強磁性体の一つである Ni をとりあげこの圧延はく(接着して使用)、スパッタ膜およびめっき膜を有する非磁性体試験片の応力とみかけの透磁率の関係を調べた。さらに回転曲げ試験片に接着した Ni はくの透磁率の変化を測定し繰返し応力測定の可能性も調べた。

2. 実験方法

2.1 みかけの透磁率 μ_a の測定 磁気的性質の測定量として透磁率を採用する。このため高感度透磁率計[愛知製鋼(製)]を使用した。検出プローブはボールペン状であり一つの磁芯の中央部に励磁コイルを配置しその両側に二次コイル(検出コイル)を取付けたものである。検出コイル部の磁芯の端を被測定物に軽く接触させその際に生じるコイルのインピーダンスの変化を測定する。真の透磁率 μ の測定のためには被測定物の大きさが厚さ 1 mm 以上、面積直径 3 mm の円以上であることが必要である。本研究では応力(ひずみ)測定のため磁性はくや膜をひずみゲージとして使用するので測定される透磁率は真の値ではない。ゆえにこれをみかけの透磁率 μ_a として測定しこれの変化を調べることにする。なお本測定器の μ の測定範囲は 2 レンジで一つは 1,000-1,200, もう一つは 1.0-3.0 である。測定器は $\mu=1.00, 1.2$ および 3.0 の 3 点で軟正用試料によって軟正されるので $\mu=6$ までは使用できる。

2.2 圧延はくの焼なまし 予備試験の結果 Ni 圧延はくは焼なましする必要があることがわかった。約 10 mm×20 mm の大きさに切った 99.9% の Ni はく(10, 5, 3 μ m 厚)を大気中電気炉および真空電気炉で 550°C-950°C, 数秒-24 時間の範囲で焼なましした。空気中熱処理はあらかじめ所定の温度に加熱してある電気炉中のレンガの上にはくを載せて所定時間後に取り出す方法であり、急速加熱冷却である。真空中熱処理はアルミナ炉心管中にはくを入れ $1-2 \times 10^{-3}$ Pa の真空下で加熱速度 250°C/h で加熱し所定時間後炉冷却後冷却後取り出す方法である。ゆえに真空熱処理は短時間のデータはとれない。一部 99.99% N₂ 中, 99.99% Ar 中の焼なましも行った。熱処理後はくをプラスチックケース上においた複写用白紙の上におき μ_a を測定した。

2.3 焼なましはくと引張りおよび圧縮試験片 焼なまし圧延はくを用いる場合の応力 σ と μ_a の関係を調べるためはくとして大気中 950°C で短時間(〜10

秒間)加熱したものと真空中 650°C で 24 時間加熱したものを使用する。はく厚は 10, 5 および 3 μ m である。これらのはくをシアノアクリレート系瞬間接着剤またはエポキシ系接着剤を用いて非磁性材料である安定オーステナイトステンレス鋼 SUS 310 S 試験片, および高強度アルミニウム合金 2024-T 3 試験片に接着した。引張試験片は板厚 6 mm のピン負荷形板状試験片でゲージ部は断面積 6 mm×6 mm ゲージ長さ 20 mm である。圧縮試験片は引張試験片のゲージ部を切り出したもの(6×6×20 mm)である。負荷はスクレイドライブ式引張圧縮試験機(容量 5 t)を用いた。試験片つかみ部も非磁性材料である。種々の応力 σ でクロスヘッドを停止しその状態でプローブ先端をはくに軽く垂直に当てて μ_a を測定した。

2.4 スパッタ膜と引張りおよび曲げ試験片 RF スパッタリング装置により 99.99% Ni ターゲットを用いて試験片ゲージ部の一面に Ni をスパッタした。試験片は 2.3 節と同じ SUS 310 S 引張試験片(Ni 膜厚さ〜5 μ m)および市販の 1 mm×26 mm×76 mm のスライドガラス(Ni 膜厚さ〜0.2 μ m)である。負荷は引張試験片は 2.3 節と同じ試験機を、スライドガラスは手製の四点曲げ試験装置(上部スパン 20 mm, 下部スパン 40 mm)を用いて行った。

2.5 めっき膜と曲げ試験片 ある実体顕微鏡の鏡筒を上下させるための Ni めっきされた黄銅製のラック(Ni であることは X 線回折により確認, めっき行程は不明)から幅 5 mm 高さ 4.3 mm, 長さ 55 mm の四点曲げ試験片を加工した。めっき面は 5×55 mm の面だけであり他の面は機械加工された黄銅面である。めっき膜の厚さは 6-8 μ m である。四点曲げ試験は 2.4 節と同じ装置を用いて行った。

2.6 焼なましはくと回転曲げ試験片 真空中 650°C 24 時間焼なましした 10 μ m と 5 μ m 厚の Ni はく(大きさ 6 mm×25 mm)を SUS 310 S テーパ付回転曲げ試験片(最小直径 8 mm, テーパ 0.125 7, テーパ部長さ約 32 mm)にエポキシ系接着剤で接着した。小野式回転曲げ試験機で一定の繰返し数 N 後試験片をとりはずし無負荷状態で μ_a を測定した。

3. 結果

3.1 焼なましによる圧延はくの μ_a の変化 図 1 は 10 μ m 厚のはくの熱処理によるみかけの透磁率 μ_a の変化を示す。受入れ状態の $\mu_a=1.3$ である。熱処理温度が高いほど μ_a は短時間で急激に増加する。大気中の場合いずれの温度においても μ_a は最大値を持ち、それ以後減少していく。最大値は熱処理温度が低

くると小さくなる。このような変化は5 μm , 3 μm 厚のはくにおいても同様であった。ただし μ_a の値ははくが薄くなるほど小さい。例えば950°Cの場合 μ_a の最大値は10 μm 厚はくでは約15秒後で4.0, 5 μm 厚はくでは約10秒後で約2.6, 3 μm 厚はくでは約10秒後で約1.8であった。

一方真空中熱処理では μ_a は単調増加で下降しない。熱処理温度が高いほど μ_a の増加は速くその値も高いが, 24時間後ではこの温度範囲ではほぼ一致している。N₂ 中およびAr 中650°C24時間焼なまし後の μ_a は真空中650°C24時間焼なましのものとほとんど同じであった。

3・2 焼なましはく接着試験片の σ - μ_a 関係

3・2・1 空气中950°C短時間焼なましはく 空气中950°Cで μ_a が最大値になる時間まで焼なました3種類のはくをシアノアクリレート系瞬間接着剤で試験片に接着した。試験片の引張応力 σ (ひずみ ϵ) と μ_a の関係を図2に示す。接着後のはくの μ_a は焼なまし後の値(図中△印)より大きな値となった。これは後述のように接着剤の固化過程での収縮による圧縮応力によるものであると考える。最初の負荷(図中点線)により μ_a は減少していく。 $\sigma=100\text{ MPa}$ まで負荷後除荷すると μ_a は直線的に増加したが点線とはずれており $\sigma=0\text{ MPa}$ で初期の値より小さい値となった。この差は

はくが薄くなるほど減少した。その後の負荷と除荷の繰返しではほぼ一つの直線を形成した。5 μm 厚と3 μm 厚のはくではある応力値以上で μ_a が飽和し一定となった。10 μm 厚はくでは $\sigma=200\text{ MPa}$ まで直線的に変化するからこの3種の中では10 μm 厚はくが大きな応力まで測定できるといえる。

図3は圧縮試験の結果を示す。引張試験片と同様に接着により μ_a は増加した。ここでの増加量は引張試験片の場合より大きいこれは接着剤の量の多少により変わったものと思われる。最初の負荷(図中点線)では3 μm 厚はくを除いて圧縮に伴う μ_a の増加がみられなかった。 $\sigma=-125\text{ MPa}$ まで負荷後除荷するとやはりはじめの経路をとらず減少していく。2回め以降はほぼ一つの直線を形成した。

図2と図3から μ_a は圧縮応力から引張応力まで含めて応力の正側への増大とともに減少していくことがわかった。なお引張試験片を塑性域まで引張った結果真ひずみ $\epsilon=0.05$ で $\mu_a=2.2$ (10 μm 厚はく), 1.6 (5 μm 厚はく) となり, $\epsilon=0.135$ で $\mu_a=1.4$ (10 μm), 1.2 (5 μm) となった。したがって直線性はないが μ_a は塑性ひずみに対してもその依存性があるといえる。

3・2・2 真空中650°C24時間焼なましはく 真空中650°C24時間焼なまし後の10 μm 厚と5 μm 厚はくを固化過程で収縮の小さいエポキシ系接着剤で引張試

Fig. 1 Change of magnetic permeability μ_a of 10 μm thick Ni foil with annealing time t at annealing temperature of 950, 650 and 550°C
(○: anneal in air, △: anneal in vacuum of $1-2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)

Fig. 2 Relation between tensile stress σ (strain ϵ) of 310S tensile specimen and magnetic permeability μ_a of 10, 5 and 3 μm thick annealed Ni foils adhered on the specimen with cyanoacrylate adhesive
(Anneal of Ni foil: in air at 950°C for 15s, Δ : μ_a before adhesilon, dotted line: the first loading and unloading, solid line: the second and the third loading and unloading)

Fig. 3 Relation between compressive stress σ (strain ϵ) of 310S compressive specimen and magnetic permeability μ_a of 10, 5 and 3 μm thick annealed Ni foils adhered on the specimen with cyanoacrylate adhesive
(Anneal of Ni foil: in air at 950°C for 15s, Δ : μ_a before adhesilon, dotted line: the first loading and unloading, solid line: the second and the third loading and unloading)

験片に接着した。接着による μ_a の増加は 0.1-0.2 となりシアノアクリレート系接着剤より減少した。図 4 は 310 S 試験片の引張応力 $\sigma(\epsilon)$ と μ_a の関係を示す。ここでは σ の増分を小さくとり 50 MPa の負荷と除荷を数回繰返した。 μ_a は直線的に増減ししかも除荷後も最初の値に戻った。その後 σ を大きくし 50 $\rightarrow$ 70 $\rightarrow$ 100 MPa とすると μ_a の減少のこう配は 0 $\rightarrow$ 50 MPa のそれから変化した。100 MPa から除荷するとこの変化したこう配をもつ直線上を $\sigma=0$ まで減少した。したがって $\sigma=0$ のときの μ_a は最初の値より小さくなった。

図 5 は 2024-T 3 引張試験片の $\sigma(\epsilon)$ と μ_a の関係を示す。接着後の値が 310 S と異なるのはこの材料が反磁性材料であることと接着剤の多少によるためであろう。小さな応力で μ_a は 310 S と同様に直線的に減少する。ここでは最大応力を 310 S の 50 MPa のひずみに相当するようにした。この範囲では除荷後も最初の値に戻る。

Fig. 4 Relation between tensile stress σ (strain ϵ) of 310S tensile specimen and magnetic permeability μ_a of 10 and 5 μm thick annealed Ni foils adhered on the specimen with epoxy resin adhesive
(Anneal of Ni foil: in vacuum at 650°C for 24h, Δ : μ_a before adhesilon, $\odot$: the first and the following few cycle of loading and unloading in range $0 \leq \sigma < 50$ MPa, $\circ$: after loading to 100 MPa)

3・3 スパッタ膜試験片の σ - μ_a 関係 図6はスパッタ膜310S引張試験片の $\sigma(\epsilon)$ と μ_a の関係を示す。膜厚が薄いため初期の μ_a が1.5-1.6と小さな値であるが σ の増加とともに μ_a は直線的に減少し再現性もよい($\mu \geq 1.2$ 以上では測定器の表示が小数点以下1けたであるので測定値がステップ状になる)。

図7はスパッタ膜スライドガラスの四点曲げ試験片の引張曲げ応力 $\sigma(\epsilon)$ と μ_a の関係を示す。膜が非常に薄いため($\sim 0.2 \mu\text{m}$) μ_a の初期値は1.07と非常に小さいが σ の増大とともに μ_a は直線的に減少し再現性もよい。しかし μ_a の減少が飽和する応力値も小さい。

3・4 めっき膜試験片の σ - μ_a 関係 図8はNiめっきされた黄銅四点曲げ試験片の引張曲げ応力 $\sigma(\epsilon)$ と μ_a の関係を示す。膜厚が6-8 μm あるのに μ_a が小さいためのはめっき膜が焼なましされていないためであろう。 σ の増大とともに μ_a は直線的に減少する。ただし測定値が小数点以下1けたのため図6と同様に測定値がステップ状になっている。

3・5 真空中650°C24時間焼なましはく接着回転曲げ試験片の σ - μ_a 関係 はじめ最小断面の公称応力 $\sigma_{\text{max}}=350 \text{ MPa}$ で繰返し数 $N=3.35 \times 10^6$ まで連続して疲労した後、5 μm 厚のはくの μ_a を測定すると μ_a の初期値からの変化量 $\Delta\mu_a$ はテーパ上の各点とも0.8-1.0であり μ_a の変化は顕著なものの応力依存性

Fig. 6 Relation between tensile stress σ (strain ϵ) of 310S tensile specimen and magnetic permeability μ_a of $\sim 5 \mu\text{m}$ thick Ni film sputtered on the specimen

Fig. 5 Relation between tensile stress σ (strain ϵ) of 2024-T3 tensile specimen and magnetic permeability μ_a of 10 and $5 \mu\text{m}$ thick annealed Ni foils adhered on the specimen with epoxy resin adhesive (Anneal of Ni foil: in vacuum at 650°C for 24h, Δ : μ_a before adhesion, $\odot$: in range $0 \leq \sigma < 20 \text{ MPa}$)

Fig. 7 Relation between tensile bending stress σ (strain ϵ) of glass bending specimen and magnetic permeability μ_a of $\sim 0.2 \mu\text{m}$ thick Ni film sputtered on the specimen

Fig. 8 Relation between tensile bending stress σ (strain ϵ) of brass bending specimen and magnetic permeability μ_a of 6-8 μm thick Ni film plated on the specimen

がみられなかった。光学顕微鏡ではくの表面を観察すると全面にマイクロクラックが多数みられる。これは応力が高すぎた N も多すぎたためと思われる。応力が 50 MPa を超すと σ - μ_a 関係が変化するという 3・2・2 項の結果をふまえて $\sigma_{\max}=63$ MPa にして N も少なくして μ_a を測定した。表 1 にこの結果を示す。表中の σ はテーパゲージ部の 3 点の公称曲げ応力である。繰返し応力が大きくなると μ_a の変化は大きくまた N の増大とともに μ_a は減少することがわかった。試験の起動、停止時に若干の振動があったためこの影響があると思われるが μ_a の変化の繰返し応力依存性はあるといえる。

4. 考 察

圧延はくの大気中焼なましでは μ_a がピークをもちその後減少した。O₂ の非常に少ない真空中焼なましや N₂ 中 Ar 中焼なましでは μ_a は単調に増加することから、大気中では O₂ のためにはくが両面から酸化し非磁性の NiO が次第に形成されていくためといえよう。0.1 気圧の O₂ 中での Ni 板の酸化試験⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ によれば 6 時間の酸化で NiO の厚さは 950°C で 4.107 μm , 650°C で 0.358 μm , 550°C で 0.192 μm である。本実験では酸素分圧はこれより高いから酸化はこれより進むとみてよい。大気中 950°C 6 時間後で $\mu_a=1.0$ となり (図 1) はくが非常に脆くなったのはこの酸化のためといえよう。

定量的な判断のためにはまだ測定例が少ないが Ni 磁性はく・膜のみかけの透磁率 μ_a は非磁性材料の応力 σ に依存することがわかった。より一般的には μ_a は材料のひずみを測定するものである。よって本応力測定法に用いるはく・膜を磁性はく-ひずみゲージと呼ぶことにする。

はくについて注意を要する点が二つある。一つは接着剤に敏感であること(このことは逆にいえば非常に

精度がよいことであるが)。シアノアクリレート系接着剤は固化過程で ~10% 収縮する。エポキシ系接着剤は 1-2% である。はくは薄いので接着剤の収縮の影響を受ける。シアノアクリレート系接着剤での接着後の μ_a の値が大きく増加したのはこのためであるといえよう。接着に時間がかかるがエポキシ系接着剤を用いるのが好ましい。二つめは応力 σ が 50 MPa 付近で μ_a の減少こう配が変化すること。原因はいまだ不明であるが Ni はくの降伏現象が考えられる。99.99% の焼なましされた Ni バルクの降伏応力は約 60 MPa である⁽¹²⁾。もしそうであるとする小さな応力測定に適する。もちろん較正を正しく行えばより大きな応力測定も可能であろう。

スパッタ膜は非常に薄いにもかかわらず μ_a は小さな応力で十分測定できるほど変化した。スパッタ膜やめっき膜が応力測定に使えることは非常に興味がある。第一にこのような膜を有する部材はそれ自身ひずみゲージを有する部材となりうる。第二に接着の影響がなく非常に薄いから被測定物への影響が小さい。これらのことは今後開発され実用化されていくであろうマイクロマシンの部材のように非常に薄い小さい部材にも本応力測定法が適用できる可能性を示している。例えばスパッタ膜厚が 1 μm 以下ならば数十 μm 程度の厚さの部材の応力(ひずみ)も大きな影響なく測定できよう。この場合もちろん測定器のプロープのマイクロ化も必要となる。本実験で使用したのはボールペン形のプロープであったがこれを小さくしていくことである。また別の測定方法の開発も考えられる。著者が引張塑性変形を受けた SUS 304 鋼中のマルテンサイトの量を永久磁石の吸引力で定性的に測定した方法⁽¹³⁾ である。永久磁石のサイズをマイクロ化し微小な吸引力を測定できるようにすれば非常に小さな領域(部材)の応力を測定できマイクロマシン部材へも適用できよう。さらに応力集中部の応力分布も精度よく測

Table 1 Change of magnetic permeability μ_a of 10 and 5 μm thick Ni foils (annealed in vacuum at 650°C for 24 h) adhered on 310 S tapered rotating bending specimen (epoxy resin adhesive) at three points of 33, 40 and 56 MPa nominal cyclic stress with number of cycles N

Foil	Cyclic stress σ MPa	Magnetic permeability μ_a		
		initial	N=10 ⁴	N=10 ⁵
10 μm	33	5.0-5.1	5.0	4.9
	40	5.0-5.1	4.8	4.3-4.4
	56	4.9-5.0	4.2	3.8-3.9
5 μm	33	3.7	3.6-3.7	3.5
	40	3.5-3.6	3.3	3.2
	56	3.7	2.9	2.8

N: Number of fatigue cycles

定できるようになると考える。

応力測定においてはその応力状態(二軸状態)も重要である。本実験では一軸応力(引張り, 圧縮, 曲げ)のみを扱ったが二軸応力状態での検討も必要である。

最後に比較的小さな繰返し応力により μ_a が変化し, しかも応力に依存することは本方法が疲労における繰返し応力の測定もできることを示している。この場合測定は負荷中でなく除荷後に行うので実働の部材にも適用できよう。今後実験を続けていく予定である。

5. 結 論

磁性はく・膜ひずみゲージを用いた非磁性材料の表面応力測定法を提案していくつかの実験例を示した。みかけの透磁率 μ_a の変化は応力(ひずみ)に非常に敏感であるので小さな応力の測定に使用できる。適当な補正を許せばさらに大きな応力の測定も可能である。はくの場合には接着剤の収縮により初期値が変化するので注意を必要を要する。非常に薄いスパッタ膜やめっき膜も μ_a は応力によって十分変化する。また比較的小さな繰返し応力によっても μ_a は変化しその変化量は繰返し応力に依存する。よって本方法は疲労における繰返し応力の測定にも適用できよう。

透磁率についていろいろご教示いただき, また討論していただいた本学制御情報工学科・土田達夫教授に,

接着剤について貴重なアドバイスをいただいた機械システム工学科・永澤満教授に, スパッタリングについていろいろお教えいただいた制御情報工学科・本多文洋教授に, Ni スパッタリングでお世話になった制御情報工学科・今田康夫助手に, およびめっき膜の X 線回析でお世話になった機械システム工学科・奥宮正洋講師に深く感謝の意を表す。

文 献

- (1) 日本非破壊検査協会編, 新非破壊検程便覧, (1992), 713-722, 日刊工業新聞社, 東京.
- (2) 飯野豊, 機講論, No. 930-75 (1993-11), 357-358.
- (3) 飯野豊, 機講論, No. 943-2 (1994-7), 193-194.
- (4) 大久保肇, 銅めっき応力測定法, (1965), 朝倉書店.
- (5) Suzuki, M. and Iino, Y., Proc. JSME 1967 Semi-Int. Symp., *Exp. Mech.*, 1 (1967), 163-168.
- (6) 清家政一郎・ほか 3 名, 機論, 48-427, A (1982), 291-300.
- (7) 清家政一郎・ほか 3 名, 機論, 41-352, (1975), 3410-3415.
- (8) 清家政一郎・ほか 3 名, 機論, 48-434, A (1982), 1359-1366.
- (9) 北岡征一郎・大嶋和彦, 機論, 53-493, A (1987), 1819-1825.
- (10) Gulburnsen, E. A. and Andrew, K. F. J., *J. Electrochem. Soc.*, **101** (1954), 128-140.
- (11) Gulbaransen, E. A. and Andrew, K. F. J., *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957), 451-454.
- (12) Volk, K. E., *Nickel and Nickel-legierungen*, (1970), 211, Springer-Verlag, Berlin.
- (13) 飯野豊, 機論, 51-466, A (1985), 1642-1648.