ペースト法によるTi及びTi合金のホウ化处理

渋谷佳男*, 磯部賢二*, 佐藤憲治*, 若林 太*

Boriding of Unalloyed Titanium and Its Alloy by Paste Method

Yoshio SHIBUYA*, Kenji ISOBE*, Kenji SATOH* and Futori WAKABAYASHI*

Paste-boriding of titanium and Ti-6 Al-4 V alloy was carried out in the air by using mixtures made up of B_4C and $Na_2B_4O_7$ as the main constituents, $NaBF_4$, NH_4Cl and $NaCl$ as the activators and $Ca(OH)_2$ as binder. The influence of paste compositions on boride formation, and the structure, hardness and wear behavior of the boride layers formed onto the metals were investigated. The results obtained are summarized as follows: The most suitable composition of boriding paste for titanium was 65% B_4C , 20% $Na_2B_4O_7$, 8.5% $NaBF_4$, 2.5%($NH_4Cl+NaCl$) and 4 % $Ca(OH)_2$, and that for Ti-6 Al-4 V was 75 % B_4C and 10 % $Na_2B_4O_7$, with the other materials in the same proportions as for titanium. Two phases of titanium boride were formed TiB_2 on the surface and TiB inside. The TiB_2 surface had a hardness of $H_K(0.196N)$ 3200-4500. Under identical conditions of formation, the boride layer formed on the titanium was slightly thicker than that on the Ti-6 Al-4 V alloy, but when the surface roughness of after boriding is taken into account, the Ti-6 Al-4 V alloy is superior to the titanium as a candidate for boriding. The wear behavior of paste-borided titanium and Ti-6 Al-4 V alloy was greatly improved over that of untreated specimens.

Key Words: Boriding, Titanium, Titanium Alloy

1. 結 言

チタン(Ti)及びTi-6 Al-4 V合金(以下Ti合金と記す)は高強度, 低比重, 耐食性等, 優れた性質があるが硬さは普通鋼程度で耐摩耗性材料とは言えない。一方, Tiホウ化物は極めて硬く耐摩耗性材料として優れているほか, 低電気抵抗率, 低熱膨張率も兼備している。Ti表面へのTiホウ化物皮膜形成法としてはTiが反応性に富むため一般的には非晶質ホウ素(B)を主成分とする粉末バック法で真空中あるいはAr中で行う場合が多い^{1)~5)}。他の方法としては同様にB粉末⁶⁾, B_4C ⁷⁾を主成分として大気中処理, あるいは熔融塩電解法⁸⁾, 浸せき法⁹⁾, CVD法¹⁰⁾等が行われている。処理操作の簡便性, 経済性を考慮すると浸せき法, 粉末バック法が優れている。しかし前者は塩浴剤の管理が煩雑, 後者はB粉末が高価, 試料にホウ化剤(薬剤)が固着する, 等の欠点がある。

本研究は簡便性, 経剤性に優れた大気中ペースト法により, 良好なTiホウ化物を生成させることを目的とした。すなわち, B_4C と $Na_2B_4O_7$ を主成分とする薬剤を被処理材に塗布した後, Al_2O_3 を主成分とする粉末中に埋没させ, 大気中加熱することにより, 前記の目的を満足する結果を得たので報告する。薬剤の主成分として B_4C と $Na_2B_4O_7$ を用いる試みは鉄鋼材料では一般的だが, 大気中でTi及びTi合金をペースト法によりホウ化

(以下ペーストホウ化と記す)した報告はないようである。本研究ではTiホウ化物生成に及ぼす薬剤の影響, 生成したホウ化物の組成, 厚さ, 硬さ等について調べた結果を示す。

2. 実験方法

被処理材は工業用純Ti ($\phi 15$) 及びTi-6 Al-4 V合金 ($\phi 13$) を厚さ2.5mmに切り, #800エメリーペーパー研磨→前処理→薬剤塗布→乾燥の後ホウ素(B)の拡散浸透を行った。前処理はアセトン超音波洗浄→3 %HF-10 % HNO_3 - H_2O 溶液で10s腐食→水洗→アセトン脱脂→乾燥の順序で行った。薬剤は B_4C , $Na_2B_4O_7$, $NaBF_4$, $NaCl$, NH_4Cl 及び $Ca(OH)_2$ の混合物であり, B_4C は1173Kで7.2ks空焼き, $Na_2B_4O_7$ は1193Kで熔融脱水した後, 粉末にして用いた。薬剤をエチルアルコールでペースト状にして, 被処理材表面に3 mm厚さに被覆, 373 Kで数時間乾燥を行った。その後, 被覆試料をNiるつば内の粉末(2 % B_4C 含有 Al_2O_3)中に埋没させ, 任意の温度, 時間で大気中ホウ化した後, 炉冷を行った。処理温度は1123~1283K, 処理時間は14.4~64.8ksの範囲である。ホウ化機構を検討するために生成自由エネルギー変化 ΔG_T の算出¹¹⁾を行った。なお ΔH_{298} , S_{298} , C_P の値は化学熱力学表^{12)~14)}より引用した。耐摩耗性の評価は, 潤滑下におけるpin-on-disk型摩耗試験でのホウ化材と未処理材との摩耗減量及び摩擦係数を比較することにより行った。pin ($\phi 7$) に試料, disk (回転半径40mm) にはS45C ($H_R C51$) を用いた。摩擦時間は3.6ksであり,

* 静岡県機械技術指導所 (〒435 静岡県浜松市小池町2444)
The Mechanical Res. Inst. of Shizuoka Pref. (2444, Koikecho, Hamamatsu-shi, Shizuoka 435)

Table 1 X-ray diffraction results observed from surface of titanium and Ti- 6 Al- 4 V alloy borided at various conditions.

Base metal	Paste composition, wt%	Boriding temp.	Detected compositions from surface of borided specimens							
			TiB ₂	TiB	TiBO ₃	Ti ₂ O	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	Base metal
Titanium	B ₄ C	55/20	A B	⊙ ⊙	△ △				△	
		65/20	A B	⊙ ⊙	△ △		● △			
		75/10	A B	⊙ ⊙	△ △			□	△	
		85/0	A B	○ ○	△ △	○ △	△ △	○ ○	△ △	
Ti-6Al-4V	Na ₂ B ₄ O ₇ content	55/20	A B	○ □	△ □		● ●		□ □	
		65/20	A B	□ △	□ △			● △	□ ○	
		75/10	A B	○ ⊙	□ ⊙		● ●		○ ⊙	
		85/0	A B	⊙ ⊙	□ △	△ △	△ ●	△ △	□ △	
Titanium	NaBF ₄ content	0	B B	△ △	□ □			●	○ ○	
		4.0	B B	△ △	△ △		△		○ ○	
		12.0	B B	○ □	□ □	△			● ○	
		17.9	B B					△	○ ⊙	
Titanium	Ca(OH) ₂ content	0	B B	⊙ ⊙	△ △		△ △	△	●	
		4.0	B B	○ □	□ □		● ●		○ ○	
		7.7	B B	○ □	□ □		● ●	●	○ ○	
		11.0	B B	○ ○	□ □		● ●	●	○ ○	

* A:1320K, 64 hrs; Borided. B:1200K, 64 hrs; Borided. X-ray intensity: ⊙ > ○ > △ > ●

※Al-1203K, 64.0Ks. Borided. 0-1203K, 64.0Ks. Borided. X-ray intensity, ●>○>△>●

未処理材については摩耗が激しいために、0.3ksとした。

3. 実験結果及び考察

3. 1 Tiホウ化物生成に及ぼす薬剤の影響

3. 1. 1 B₄C/Na₂B₄O₇比の影響

ペースト中のB₄CとNa₂B₄O₇の量の合計がペースト全体の85wt%になるように配合して、最適配合比を検討した。他の薬剤はすべて同じであり、8.5wt% NaBF₄, 1.3wt% NaCl, 1.2wt% NH₄Cl, 4.0wt% Ca(OH)₂をそれぞれ混合させた。表1は種々の条件でホウ化処理したTi及びTi合金表面のX線回折結果である。ペースト法による大気中処理により、B₄C/Na₂B₄O₇が55/30〜85/0 wt%のすべての範囲でホウ化物が生成した。しかし、Ti系酸化物もわずかに認められる。またすべての処理条件で1339K (A)と1203K (B)とでは検出された生成物に明確な差は認められない。本法によるTiの処理ではB₄C/Na₂B₄O₇量が65/20wt%で1203K処理の場合、表面はTiB₂が主体に生成し、最適な処理条件であった。一方、Na₂B₄O₇を含まない場合は、ホウ化物よりも酸化物が主体に生成して不適当である。Ti合金ではTiの場合と異なりNa₂B₄O₇を含まない、あるいは含有量が少ない75/10wt%の場合、1203K処理で良好な結果が得られた。

酸化物生成におけるΔ*G*_{1203K}の比較では(1), (2)式のようにAl₂O₃の値はTiO₂ (後述), VOのそれらに比べより負であった。従ってTi合金はX線回折図からは確認されていないが、ペーストホウ化の過程で表面に安定なAl₂O₃が生成して、BあるいはO₂の内部への拡散を抑制していることが考えられる。またTi合金ではNa₂B₄O₇の存在は表面のAlあるいはV酸化物と反応してホウ化

を抑制したことが推察される。一方、Tiの場合は逆に適量のNa₂B₄O₇を含む場合が良好であった。これはTi表面の生成物TiO₂はAl₂O₃ほど安定ではなく反応が生じやすいが、ガラス質のNa₂B₄O₇の存在は、外部からのO₂の侵入を抑制してホウ化を促進させたことが考えられる。しかしこれらは明確ではなく今後検討を要する。またTi合金ではすべての処理条件で素地が検出されたがこれはTiの場合に比べ生成したホウ化物皮膜厚さが薄いことに起因している。

3. 1. 2 NaBF₄の影響

鉄鋼の浸硼ではフッ化ホウ素酸塩の添加は良好である¹⁵⁾と言われている。ペーストホウ化したTi表面の生成物に及ぼす薬剤中のNaBF₄量 (0〜30.4wt%)の影響を検討した (表1)。NaBF₄が零でもホウ化物は生成するがX線回折ピーク強度は低い。8.5wt%含有させた場合良好なホウ化物が得られ、12wt%以上では表面部が脆化して、17.9及び30.4wt%ではく離した。すなわち8.5wt%含有の場合が最適であった。NaBF₄は熱力学的データが少ないため、その挙動は明確ではないが、高温において(3)式のようにNaFとBF₃に解離する¹⁶⁾と考えられる。次に生成したBF₃とTiが反応して直接ホウ化物が生成する(4)〜(6)式の反応はΔ*G*>0であることより生じにくい。一方、NaBF₄を添加することによりホウ化が促進した事実より生成したNaF, BF₃は促進剤の役目をしていると言える。

Δ*G*_{1203K} (kJ/mol)

3. 1. 3 Ca(OH)₂の影響

ペーストホウ化したTi表面の生成物に及ぼす薬剤中のCa(OH)₂量 (0〜11.0wt%)の影響を検討した。Ca(OH)₂を添加する目的は試料に被覆した薬剤が脱落しないよう粘結性を付与するためである。表1に示すようにCa(OH)₂量が11.0wt%以内では、すべてホウ化物が生成した。Ca(OH)₂が零の場合、薬剤が脱落しやすい欠点があり、7.7及び11.0wt%では薬剤が試料に保持され良好であった。しかしその場合、生成したTiB₂の(101)ピーク強度は4.0wt%の場合のそれに比べ約1/2であった。したがってCa(OH)₂量は4.0wt%の添加が最適である。

3. 2 ホウ化機構

薬剤としてB₄Cとアルカリ金属炭酸塩の混合を用いた鉄鋼材料のホウ化機構については種々の報告^{16)〜18)}がある。本法の反応も主反応はそれらと類似であると推察するが、

生成自由エネルギー変化 ΔG よりTiのホウ化機構を検討する。次式は種々の反応における ΔG_{1203K} である。 B_4C が主成分の場合、高温において B_4C と O_2 が反応して直接Bが生成する反応(7)~(9)式よりも、 B_2O_3 が生成する反応(10)~(12)式が優先すると考えられる。また生成した B_2O_3 はTi、TiOと反応してホウ化物が直接生成する(13)、(14)式ことは考えにくく、Tiで還元され(15)~(17)式、生成したBがTi中に拡散してホウ化物が生成する(18)~(21)式、と考えた方が妥当である。なお、(10)~(12)式の ΔG は1273K¹⁷⁾における値である。一方、薬剤として B_4C と $Na_2B_4O_7$ を用いる場合、一般に(22)式の反応が生じる¹⁸⁾と言われている。この反応は熱力学的には不可能と考えるが、上記薬剤による鋼のホウ化で、Feホウ化物が生成した多くの報告があることより、全反応としては(22)式は生じると考えられる。また薬剤中の NH_4Cl は熱解離、還元・置換反応が生じ¹⁶⁾、生成した BCl_3 及び H_2 とTiとの反応により表面にB及びTiB₂が析出していることが予想され、ホウ化に寄与していると考えられる。すなわち、これらの反応が平行あるいは複合してホウ化は進行すると推察される。

$$\Delta G_{1203K} \text{ (kJ/mol)}$$

表1よりTiホウ化物と共にTi酸化物が認められた。 ΔG の比較では(15)~(21)式よりも(23)、(24)式の反応が優先すると考える。しかしTiホウ化物が優先的に生成した理由は B_4C 、 NH_4Cl 等の分解生成物 CO 、 H_2 、 N_2 等が試料表面を覆い、試料表面の O_2 濃度が低下したためと考えられる。

3.3 Tiホウ化物生成に及ぼす粉末中ペーストホウ化と大気中ペーストホウ化との比較

図1は薬剤を被覆したTiとTi合金を粉末(2% B_4C 含

Fig. 1 Comparison between paste-boriding submerged in Al_2O_3 powder with B_4C (I) and paste-boriding in air (II) on x-ray diffraction patterns observed from specimen surface.

有 Al_2O_3 中ペーストホウ化(I)、及び大気中ペーストホウ化(II)した場合の試料表面のX線回折結果である。処理温度は1203Kと1283Kで処理時間は各々64.8ksである。本法によるTiとTi合金の処理では検出されたピークはTiB₂が主であり、I、IIの方法ともにホウ化物が生成した。Tiの場合主ピークはTiB₂(101)でありTiBも認められる。またわずかに酸化物も認められた。IとIIの比較では1203K及び1283KともにTiB₂(101)ピーク強度はIの方がIIよりも大きい。この理由はIでは高温において試料に被覆した薬剤に接する粉末の部分が薬剤中の B_4C 等により固化したことより、外部からの O_2 の侵入を抑制した、すなわちホウ化が有効に行われたためと推察される。このことは薬剤にき裂が生じた試料ではホウ化物より酸化物が主に生成したことより理解できる。一方Ti合金では、ホウ化物生成に及ぼすIとIIの方法の違いは明確には認められない。この理由は前述したように高温において表面に安定な Al_2O_3 が生成するため母材と薬剤あるいは O_2 との反応性がTiに比べ劣ることが考えられる。これは処理後の試料表面がTiよりも平滑であったこと、生成したホウ化物厚さが薄かったことから推察される。すなわちTi合金では簡単なIIの方法でもTiホウ化物が得られることが明らかとなった。

3.4 Tiホウ化物皮膜の厚さ、X線回折及び断面組織

図2はTi及びTi合金を種々の温度、時間で粉末中ペーストホウ化した場合のホウ化物皮膜の平均厚さ(TiB₂+TiB)である。形成した皮膜厚さは数 μm のばらつきがあるが平均値は図のように処理時間に対しておおそ放物線状にしたがって増加した。Ti合金の場合、1203K

Fig. 2 Average thickness of titanium boride layers ($\text{TiB}_2 + \text{TiB}$) formed on titanium and Ti-6Al-4V alloy by paste-boriding.

で28.8ksの処理では約 $2.7\mu\text{m}$ 厚さのホウ化物が得られた。TiはTi合金に比べ同一処理条件ではわずかに厚い皮膜が得られ、ホウ化物が生成しやすいと言える。この理由は前述したようにTi合金は表面に生成した Al_2O_3 がBの内部への拡散を抑制しているためと考えられる。1123KではTi合金の方が皮膜厚さがわずかに厚いが、これは皮膜が極めて薄く明確な差とは断定できない。図3はペーストホウ化したTiとTi合金の種々の深さから観察されたX線回折図である。Tiの場合表面は TiB_2 が主であり、わずかにTiBも認められる。表面をわずかに研磨するとTiB₂強度が低下し、TiBと素地からの強度が増加した。さらに研磨するとTiB及びTiB₂ (101)ともに低下し、素地強度が増加する。Ti合金についてもTiの場合と同様であった。すなわちペーストホウ化により生成したホウ化物はTiB₂とTiBの2相であり、最表面にTiB₂、内側にTiBが存在する。最表面で2相が認められるのはTiB₂相が薄いためであろう。またTi合金では最表面でもわずかに素地が検出された。

本研究では1283Kで64.8ks、ペーストホウ化したTi表面に生成したTiB₂結晶の格子定数は $a=3.029\text{\AA}$ 、 $c=3.231\text{\AA}$ 、 $c/a=1.067$ であった。この値はJCPDS値 (No. 35-0741) 及び測定した市販TiB₂粉 ($4.2\mu\text{m}$ 径) のそれらと類似の値を示した。図4は1123, 1203, 1283Kの各温度で各々14.4及び64.8ks、ペーストホウ化したTi合金及びTiの断面組織である。Ti合金では α/β 変態点以下の1123Kで14.4ksの処理でもホウ化物生成が認められた。そして表面は1283Kの高温処理でも平滑であり、処理に起因する表面部のはく離は認められない。一方、Tiの場合はTi合金に比べ表面の粗れが激しく、特に1283Kの処理では著しい。また処理や研磨による表面部

Fig. 3 X-ray diffraction patterns observed from surfaces in various depth of titanium and Ti-6Al-4V alloy borided at 1283K for 64.8ks.

Fig. 4 Cross-sectional microstructures of Ti-6Al-4V alloy and titanium borided at various temperatures and times. A : Ti-6Al-4V, B : Ti, Boriding temp. ; 1 : 1123K, 2 : 1203K, 3 : 1283K, Boriding time ; a : 14.4 ks, b : 64.4ks.

のはく離が、表面より $40\sim 50\mu\text{m}$ 内部の結晶粒界で生じやすい傾向が認められた。しかしホウ化物/素地の界面ではそれはほとんど認められない。生成したホウ化物の断面観察からもTi合金の方がTiよりもホウ化材料として優れていると言える。

3. 5 Tiホウ化物皮膜の硬さ及び耐摩耗性

図5は1283Kで64.8ks、ペーストホウ化したTi及びTi合金断面の硬さ分布である。試料を約15度傾斜させ鏡面研磨して測定した。Ti及びTi合金ともにホウ化物の表面硬さは $H_K 3200\sim 4500$ であり、鉄ホウ化物⁽⁶⁾に比べ著しく硬い値であった。また表面から内部に確さ勾配が認められた。TiBはTiB₂よりも硬さが低い⁽⁶⁾ことより、生成したホウ化物は表面がTiB₂、内部がTiBであると言える。硬さ値にばらつきがあるが、これは極めて硬いために圧痕の測定誤差が主原因であろう。素地部の硬さはTiの場合ホウ化物直下から内部へ硬さ勾配が認めら

Fig. 5 Microhardness change of cross-section of borided titanium and Ti-6 Al-4 V alloy.

れたがTi合金では一定であった。TiはN, O, C等の不純物が混入すると硬さは増す¹⁹⁾，と言われ，Bについても同様なことが予想されるが明確ではなく，今後の検討課題である。

表2はTi及びTi合金の耐摩耗性に及ぼすペーストホウ化の影響である。ともにホウ化することにより摩耗減量は著しく減少した。また摩擦係数も未処理材に比べ半分以下である。すなわちTi及びTi合金にペーストホウ化することにより耐摩耗性は著しく向上することが明らかとなった。一部のホウ化材で試験後重量がわずかに増加したが，これは試料表面のわずかな凹凸に相手材が転移したためと思われる。pin摩擦面はマクロ的には試験前とほとんど変化がなく，disk上の摩耗痕も極めて少ない。一方未処理材では金属粉が生成して，摩耗面状態より摩耗機構を分類すると輝面摩耗であった。試験中の摩擦トルクの変動はホウ化材の場合は，極めて少なく安定した摩擦だが，未処理材では激しい。これは相手材との凝着や摩耗粉の相手材への転移あるいは再転移が生じて，試験片に衝撃的な負荷が連続してかかったためと考えられる。

4. 結 言

B₄CとNa₂B₄O₇を主成分，NaBF₄，NH₄Cl，NaClを

Table 2 Influence of paste-boriding on wear resistance of titanium and Ti-6 Al-4 V alloy.

specimen	Load (N)	Wear loss (mg)	μ
Borided Ti	64.7	0.6	0.19
	171.6	+0.6	0.17
Borided Ti6Al4V	64.7	+0.3	0.20
	171.6	+0.2	0.19
Unborided Ti	64.7	5.3*	0.49
Unborided Ti6Al4V	64.7	2.1*	0.47

Pin-on-disk type test, μ: Coefficient of friction, Wear time: 3.6 ks or 0.3 ks*, Lubricant: Turbine oil, 323K, 50mL/min, Disk: S45C(HRC51), Revolution: 100rpm, Boriding specimenes were borided at 1283K for 64.8 ks.

ホウ化促進剤，Ca(OH)₂を粘結剤として，これらの混合物をエチルアルコールでペースト状にしてTiとTi-6 Al-4 V合金に塗布し，大気中加熱することにより表面にTiホウ化物を生成させることができた。薬剤の最適配合比はTiでは65wt%B₄C，20wt%Na₂B₄O₇，8.5 wt%NaBF₄，2.5wt% (NH₄Cl+NaCl)，4.0wt% Ca(OH)₂であり，Ti-6 Al-4 V合金では75wt%B₄C，10wt%Na₂B₄O₇，他はTiの場合と同様であった。生成したTiホウ化物は表面側にTiB₂，内部にTiBの2相であり，その表面硬さはH_K(0.196N) 3200~4500であった。また表面から内部に入るにしたがい，ホウ化物に硬さ勾配が認められた。Tiでは粉末中ペーストホウ化(Al₂O₃が主成分)の方が大気中ペーストホウ化よりもホウ化物が生成しやすい。しかしTi-6 Al-4 V合金では両者に明確な差は認められない。生成したホウ化物皮膜の平均厚さは同一処理条件ではTiの方がTi-6 Al-4 V合金よりもわずかに厚い。Ti表面に生成したTiB₂結晶の格子定数はa: 3.029 Å，c: 3.231 Å，c/a: 1.067であり，JCPDS値と類似していた。ホウ化処理材料としてはTi-6 Al-4 V合金の方がTiよりも処理後の表面粗さの観点より優れている。Ti及びTi-6 Al-4 V合金にペーストホウ化することにより耐摩耗性は著しく向上する。

(1989-8-9 受理)

文 献

- 1) H. Kunst ; *J. Less Common Met.*, **43**, 307 (1975)
- 2) R. Chatterjee-Fischer, O. Schaafer ; " Heat-treatment '76 ", p.27 (1976)
- 3) M. Kornmann, R. Funk ; *Aluminium*, **53**, 249 (1977)
- 4) 塚越庸弘，当摩照夫，木村政美；日本音響学会誌，**36**，343 (1980)
- 5) 中野 理，笹野久興，鈴木敏之；日本熱処理技術協会第13回講演大会予稿集，p.17 (1981)
- 6) S. C. Singhal ; *Thin Solid Films*, **53**, 375 (1978)
- 7) 斎藤 茂，井筒 昇，米田 登；金属表面技術協会第51回講演大会講演要旨集，p.132 (1975)
- 8) 河上 護，百瀬 治，梶山佳孝；金属表面技術，**38**，540 (1987)
- 9) 田村久義，平井敏洋，木村啓造；日本熱処理技術協会第18回講演大会予稿集，p.64 (1984)
- 10) H. Pierson, E. Randich ; *Thin Solid Films*, **54**, 119 (1978)
- 11) O. Kubaschewski, C. B. Alcock ; *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed, p.19 (Pergamon, 1979)
- 12) O. Kubaschewski, C. B. Alcock ; *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed, p.267 (Pergamon, 1979)
- 13) JANAF Thermochemical Tables (NBS, Washington, DC. 3th ed, June 1985)
- 14) 横川晴美；化学技術研究所報告，**83**，27 (1988)
- 15) 小松 登，大林幹男，遠藤淳二；日本金属学会誌，**38**，481 (1974)
- 16) ヴェ・ベ・グルホフ；鉄と鋼のボロナイジング（日ソ通信社，1970）
- 17) 米田 登，小浦延幸，本田晴彦；金属表面技術，**24**，517 (1973)
- 18) 細川一夫；日本金属学会誌，**40**，57 (1976)
- 19) 木村啓造；軽金属，**18**，347 (1968)