流動層中でのニッケルのホウ化处理

上田順弘*, 曾根 匠*, 水越朋之*, 池永 明**, 川本 信**

Boriding of Nickel in Fluidized Bed

Nobuhiro UEDA*, Takumi SONE*, Tomoyuki MIZUKOSHI*,
Akira IKENAGA* and Makoto KAWAMOTO*

Boriding is useful in surface hardening nickel (Ni) in many surface treatments. Although Ni boronized by powder-pack boriding with amorphous boron and by gas boriding with BCl_3 has been reported, few reports cover boriding in a fluidized bed. We analyzed the treated layer using X-ray diffraction (XRD), glancing incidence X-ray diffraction, glow discharge emission spectrometry (GDS), and electron probe microanalyzer (EPMA). High-temperature microhardness and friction and wear characteristics of boronized Ni were studied, with the following results:

- (1) Boriding Ni at a high temperature over a long time in a fluidized bed showed flaking of the treated layer due to Ni siliconization.
- (2) The Knoop hardness was 1300 HK for the sample boronized 7.2 ks at 1073 K. The boride layer was about 25 μm thick and consisted mainly of Ni_2B and Ni_3B .
- (3) The high-temperature microhardness of boronized Ni is higher than that of untreated Ni below about 800 K.
- (4) Friction properties and wear resistance to SUJ2 and SUS304 were improved by Ni boriding.

Key Words: Boriding, Nickel, Fluidized Bed, Friction High-temperature Microhardness

1. 緒 言

ニッケル(Ni)は塩酸、硫酸などの酸、水酸化ナトリウムなどのアルカリおよび海水に対して優れた耐食性を有している。そのため、Ni合金は反応容器や貯蔵容器などとして化学工業をはじめとする多くの分野で用いられている。このようにNiやNi合金は優れた耐食性を有しているが、耐摩耗性においては必ずしも優れているとはいえない。

一般に、耐摩耗性の向上には表面硬化法がよく知られている。鉄鋼の表面硬化法としては、浸炭、窒化、ホウ化处理などが行われているが、Niは浸炭や窒化处理では表面硬化されない。一方、ホウ素(B)は多くの金属とホウ化物を生成し¹⁾、Niとも容易にホウ化物を形成するのでNiの表面硬化法としてホウ化处理は有効であると考えられる。

ホウ化处理の方法としては、ホウ素の供給源が固体からのパック法、ペースト法、流動層法、液体からの電解法、無電解法、さらに気体によるレトルト法などがある。これらの処理方法の中でも流動層法は、① 基板表面と

雰囲気との接触性が良いためホウ化速度が速い。② 物質移動、伝熱速度が大きく均熱性に優れている。③ 低ひずみ状態が確保される。④ ホウ化处理後の付着物が少なく、表面が他の処理法に比べて滑らかである、という特徴を有している²⁾。

Niのホウ化处理に関しては非晶質ボロンによるパック法³⁾や三塩化ホウ素による気体法⁴⁾が報告されているが、これらのホウ化剤はともに高価である上に、三塩化ホウ素については毒性も強い。流動層を用いたホウ化处理については上記の特徴から、鉄鋼材料については研究が行われており²⁾、Niについても同様の効果が期待できるが、ほとんど研究は行われていない。また、Niのホウ化層の組織や硬さ、また高温酸化についての報告⁵⁾はあるが、その摩擦・摩耗特性についてはほとんど知られていない。

そこで、本研究ではNiに流動層法を用いたホウ化处理を試み、処理後の表面層の解析を行うとともに、生成したホウ化層の高温硬さ、摩擦・摩耗特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 流動層ホウ化处理

試料としては、市販のNi板(純度99.9%)を使用した。試料の形状は20×50 mm、厚み3 mmで#240~1200までのエメリー紙で研磨した後、ホウ化处理前にアセトンで脱脂、洗浄を行った。ホウ化处理は前報⁶⁾の流動層炉

*大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Technology Research Inst. of Osaka Pref. (7-1, Ayumino 2-chome, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

**大阪府立大学 工学部 (〒599-8231 大阪府堺市学園町 1-1) College of Eng., Osaka Pref. Univ. (1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8231)

を用い、処理温度と処理時間をそれぞれ 1023~1173 K, 1.8~14.4 ks と変化させた。試料は流動層炉の上部から吊し、ホウ化処理後、空冷を行った。ホウ化剤は、主成分が B_4C で粒径調整用に SiC および反応促進用の KBF_4 が含まれている流動層用ホウ化剤を使用した。流動ガスには窒素を用い、ホウ化剤の酸化防止のために一部水素ガスを導入した。

Ni と鉄鋼材料の流動層におけるホウ化処理の反応の違いについて調べるために、市販の S15C についても流動層ホウ化処理を行った。試料の形状は 20×30 mm, 厚み 5 mm で #240~1200 までのエメリー紙で研磨した後、ホウ化処理前にアセトンで脱脂、洗浄を行った。1223 K, 3.6 ks でホウ化処理をし、処理後空冷を行った。

また、ホウ化処理の反応について調べるために、パック法を用いて検討を行った。パック法は 100ϕ mm, 高さ 100 mm のステンレス容器に SiC (純度 99.5%, 300 メッシュ) 粉体または、10% の KBF_4 粉体を混合した SiC 粉体、それぞれ 300 g を入れ、その粉体中に試料の Ni 板を埋め込んで Ar 雰囲気中にて 1173 K, 7.2 ks 保持した。

2. 2 表面層の解析

ホウ化処理後の表面層の解析には、X 線回折、薄膜 X 線回折、EPMA、グロー放電発光分析(GDS)を用いた。GDS は理学電機社製 System 3860 を使用し、アノード径 4ϕ mm, Ar 流量 200 cc/min, 高周波周波数 13.56 MHz で 40 W の定電力により深さ方向の測定を行った。薄膜 X 線回折は理学電機(株)製 RINT 1500 において薄膜アタッチメントを用いた。管球は Cu で管電圧 40 kV, 管電流 150 mA, モノクロメーターを使用し、X 線入射角度 α を 0.5 度から 5 度に変化させ、回折角度 2θ を 20 度から 90 度までについて測定を行った。

2. 3 高温硬さ

高温硬さ測定は試料表面から(株)ニコン製、高温マイクロピッカース硬度計 QM-2 型を使用して行った。測定条件は荷重 0.49 N, 昇温速度 20 K/min, 真空雰囲気とした。

2. 4 摩擦・摩耗試験

摩擦・摩耗特性の評価には、往復しゅう動式の Pin-on-Flat 型摩擦・摩耗試験機⁷⁾を用いた。試料台に取付けた平板試料(Flat)と摩擦相手材(Pin)の往復摩擦を行わせる。そのときの試料と摩擦相手材の間に働く摩擦力を検出し、摩擦係数を算出した。摩擦相手材としては、摩擦・摩耗試験によく使用される軸受鋼(SUJ 2)球と、SUS 304 球を使用した。なお、球の直径は 4.8 mm である。試料はアセトンで超音波洗浄した後、試験に供した。試験は荷重: 1.96 N, 摩擦速度: 20 mm/s, 摩擦ストローク: 5 mm, 摩擦時間: 7.2 ks, 相対湿度: 50~60%, 室温, 大気中の条件で行った。

Fig. 1 Surface conditions of Ni boronized in fluidized bed at various temperatures and times.

摩耗特性は、摩擦試験後の摩耗痕の断面形状を表面粗さ計で測定することによって求めた。また、相手材の摩耗は試験後の摩擦面について SEM 観察を行い、その大きさを未処理材との比較で評価した。

3. 実験結果および考察

3. 1 表面状態および組織

流動層による Ni のホウ化処理では、処理温度が高い場合、鉄鋼材料ではみられなかった²⁾ 生成層のはく離が観察された。このような生成層のはく離は、非晶質ボロンによるパック法³⁾ や三塩化ホウ素による気体法⁴⁾ においては報告されていない。図 1 にホウ化処理における温度と時間を変化させた場合のホウ化処理後の試料の表面状態を示す。生成層は、全くはく離の認められない試料、生成層の一部が膨れ上がりはく離がみられる試料、生成層を手で触れると全面的にシート状に簡単にはく離する試料の 3 つのグループに分けることができた。図 1 から明らかなようにホウ化処理温度が高いほど、また処理時間が長いほどはく離が進む傾向が認められたが、1073 K で処理時間が 7.2 ks までのホウ化処理条件では、はく離を起こさずホウ化層を得ることができるのがわかる。

図 2 にホウ化処理条件とホウ化層の厚みの関係を示す。ホウ化層の厚みは断面組織より求めた。1023 K ではホウ化層の厚みは処理時間が長くなるにつれて徐々に厚くなるのに対し、1073 K では処理時間とともにホウ化層が急激に厚くなり、ホウ化が進んでいる。その厚みは 1073 K, 7.2 ks の処理条件において約 $25 \mu\text{m}$ の値が得られた。それ以上処理時間が長くなると厚みは厚くなるが、はく離が認められた。Ni はホウ化処理において、Fe などの他の金属と比較して、ホウ化速度が速く、厚いホウ化層が得られることが知られている^{3),4)}。しかし、流動層によるホウ化処理では処理温度が高いと生成層のはく離が起こり、厚い Ni のホウ化層を得ることができ

Fig. 2 Relation between treatment time and layer thickness.

なかった。

図3にホウ化処理後の断面組織の一例として、(a) 1073 K, (b) 1173 K で 7.2 ks 処理した場合を示す。ホウ化処理温度 1073 K, (a) では、ホウ化層の母材との境界はほぼ平滑で、炭素鋼や低合金鋼に認められるくし歯状⁸⁾とは著しく異なっている。ホウ化層中には所々ボイドがみられ、ホウ化層に続く拡散層や、粒界層は認められなかった。一方、ホウ化処理温度 1173 K では生成層は全面的にはく離し、わずかに残った部分 (b) では、(a) の組織とはかなり異なっている。すなわち、ホウ化層の中には黒い大きな組織がみられ、また母材との境界近くにも多くの小さな粒状の組織が集まっているのが観察され、その付近からく離が生じた。

3. 2 表面分析

図4はホウ化処理温度 1073 K で 7.2 ks 処理したホウ化層の GDS による深さ方向における B, Si, Ni の濃度分布を示す。構成元素のスputtering速度に依存するが、横軸のスputtering時間が表面からの深さに対応する。まず、B に注目すると、ホウ化層中での B の濃度の違いが明確に観測された。すなわち、B 濃度は最表面において、わずかに濃度が低いとその後、一定値に達した後、濃度はほぼ段階的に減少し母材にかけて急激に低下した。最表面において B 濃度がわずかに低いのは、後述するように、B のかわりに Si が含まれるためと考えられる。次に Ni について見ると、深さ方向に対して増加し、母材に至る分布を示した。また、B や Ni のほかに最表面において Si が認められた。試料には Si は含まれていないので、この Si はホウ化剤からのものと考えられる。

GDS では試料を数百 Pa の真空中で吸引しながらランプに付着させて測定を行うため、はく離した試料の生成層の深さ方向の濃度分布をみることはできない。そこで、EPMA ではく離が生じなかった試料と生じた試料

Fig. 3 Cross section of surface layers
(a) 1073 K, 7.2 ks (b) 1173 K, 7.2 ks
(as polished)

Fig. 4 In-depth analysis of boronized Ni by GDS.
(1073 K, 7.2 ks)

について元素の分布を調べ比較を行った。ホウ化処理温度 1073 K の結果を図5、ホウ化処理温度 1173 K の結果を図6にそれぞれ示す、処理時間はいずれも 7.2 ks である。図5からホウ化処理温度 1073 K では、ホウ化層は主に Ni と B のホウ化物からなっていることがわかる。また、EPMA から GDS と同様に表面層の Si を検出することができた。一方、図6のホウ化処理温度 1173 K の試料では生成層は主に Ni と Si からなっており、B はほとんど検出されなかった。このことは、ホウ化処理温度が 1073 K では通常のホウ化が主に進んだのに対し、それより処理温度の高い 1173 K ではホウ化は起こらずシリコン化が生じていることを示している。したがって、非晶質ボロンによるバック法や三塩化ホウ素による気体

Fig. 5 Back-scattered electron image and X-ray images of the boride layer (1073 K, 7.2 ks) by EPMA.

法のホウ化処理では生成層のはく離が生じず、流動層ホウ化処理で生成層のはく離が生じるのは、上述のシリコン化によるものと考えられる。これ以外にも生成層のはく離に影響する要因としてホウ化処理後の冷却速度が考えられるが、空冷よりも冷却速度が遅い炉中冷却を行った場合も、処理温度が高い場合には生成層のはく離が認められた。したがって、生成層のはく離には、シリコン化により母材との境界に生成した小さい粒形でポイド状の組織が影響していると考察される。

このようなシリコン化は、試料のNiにはSiは含まれていないのでホウ化剤に粒径調整剤として含まれているSiCとNiの反応によって生じたと考えざるを得ない。そこで、シリコン化の原因を詳しく検討するためにバック法を用いてNiとSiCの反応について調べた。その結果、粉体がSiCのみの場合、NiはSiと反応しなかった。しかし、ホウ化剤に反応促進剤として含まれるKBF₄をSiCに10%添加し、同様な処理を行った場合、厚みが約75 μmの生成層が認められた。また、この試料の一部においてははく離も観察された。この試料のGDSによる強度-時間のプロファイルを測定した結果、層中にSiが取り込まれ、シリコン化が起きていることがわかった。すなわち、SiCとKBF₄が存在するとSiCがNiと反応し、Niのシリコン化が生じることになる。

現在、流動層用ホウ化剤は1種類しかなくその成分は公表されていないが、主成分はB₄Cで粒径調整剤にSiC、反応促進剤にKBF₄を含んでいる。ホウ化剤が流動層で流動するように、粒径調整剤を用いて粒径220~350 μmに造粒されている。粒径調整剤には、ホウ素は高温で活性化されると酸素との親和性が高い⁹⁾ので、酸化物を用いることはできない。また、流動ガスの軽減から充填密度が小さいことが要求される。この場合、SiCの充填密度は0.95 g/cm³でアルミナ粒子の充填密度1.8 g/cm³と比べると小さい。以上の理由からSiCが粒

Fig. 6 Back-scattered electron image and X-ray images of the boride layer (1173 K, 7.2 ks) by EPMA.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of boronized Ni. (1073 K, 7.2 ks)

径調整剤として用いられており、粒径調整剤なしではホウ化剤を流動させることは難しい。流動層では、反応促進剤によって粒状ホウ化剤を覆うように反応ガス境界膜が生成し、この境界膜ガスと試料とが反応し、ホウ化が起これと考えられている²⁾。そのため、ホウ化剤には反応促進剤が必要である。このように流動層ホウ化処理では、ホウ化剤にはSiCの他に反応促進用のKBF₄が含まれていることから、バック法での実験と同様な反応が流動層用ホウ化剤を用いた場合も起こり、Niのシリコン化が生じたものと考えられる。

一方、鉄鋼材料においては、同じ流動層によるホウ化処理でも、このようなシリコン化は報告されていない²⁾。流動層でホウ化処理したS15CのGDSによる強度-時間のプロファイルを測定した結果、S15Cでは、Niの場合と異なり、シリコン化はみられなかった。

ハステロイBなどのNi含有量の多い合金をバック法でSiCや反応促進剤を含んだホウ化剤を用いて処理した場合、次のような反応が進み、シリコン化が起これことが報告されている¹⁰⁾。

Fig. 8 Glancing incidence X-ray diffraction patterns of boronized Ni.

流動層におけるホウ化処理においても、SiCや反応促進剤として KBF_4 を含んだホウ化剤を用いた場合、同様な反応によってNiのシリコン化が起きると考えられる。一方、NiとFeでシリコン化に差が生じたのは、Feの場合は上記の反応が起こらず、ホウ化が優先的に生じるためと推測される。

そこで、本実験では離が生じず、層の厚みが最も厚くなる処理温度1073 K、処理時間7.2 ksの試料を中心にホウ化層の特性を調べた。この条件でホウ化処理した試料のX線回折図形を図7に示す。ホウ化層は主に Ni_2B 、 Ni_3B からなっている。○印のピークについては同定は困難であったが、GDSやEPMAの結果からNi、Siの化合物と考えられる。

X線回折で確認できた、ホウ化層中の化合物の分布を調べるために薄膜X線回折によりX線入射角度を変化させて測定を行った。この場合、入射角度が低いほどX線の侵入深さが浅くなり、より表面層の構造解析を行うことができ、X線侵入深さは $\alpha = 0.5^\circ$ で約 $0.6 \mu\text{m}$ 、 5° で約 $5.5 \mu\text{m}$ となる。ホウ化処理温度1073 K、処理温度7.2 ksでホウ化処理した試料の薄膜X線回折図形を図8に示す。X線入射角度 α が小さい時はNi、Siの化合物がみられ、次に α が大きくなるにつれて Ni_2B のピーク強度が増し、さらに α が大きくなると Ni_3B のピークがみられることにより、最表面がNi、Siの化合物、次の層が Ni_2B 、さらに次の層が Ni_3B と考えられる。またこのことはGDSの強度-時間のプロファイルやEPMAの結果とも一致している。

3. 3 断面硬さおよび高温硬さ

図9はホウ化層の断面硬さ分布をヌーブ硬さ計の荷重0.098 Nで測定した結果を示す。ホウ化層部の硬さは約1300 HKの値を示し、その後硬さは約 $25 \mu\text{m}$ のところで急激に低下し、母材硬さに至る。この硬さの急激に低下する表面からの距離は、組織にみられるホウ化層の厚さと良い一致を示した。

流動層ホウ化処理の1073 K、7.2 ksでのホウ化層の

Fig. 9 Knoop hardness distribution from the surface of boronized Ni.

Fig. 10 High-temperature microhardness of boronized Ni.

厚みは約 $25 \mu\text{m}$ で、同じ処理温度でさらに処理時間の長い21.6 ksの反応条件における、非晶質ボロンを用いたバック法³⁾のホウ化層の厚み約 $10 \mu\text{m}$ より厚く、また硬さ値も約1100 HVが得られ、バック法の約200 HVより、かなり高い値を示している。これは、基板表面と雰囲気との接触性が良いためホウ化速度が速い流動層の特徴と考えられる。

ホウ化層最表面の硬さは試料表面から測定した場合、約1000 HKとホウ化層内部に比べると硬さ値が低くなっている。 NiSi や Ni_3Si の硬さ値は約400 HVであることが報告されている¹¹⁾。したがって、最表面部の硬さ値がホウ化層内部に比べて低くなっているのは、前述したように、ホウ化剤に含まれるSiが最表面に侵入し、Ni、Siの化合物層が生成したためと考えられる。

一般に、ホウ化処理は鋼の耐磨耗性や耐食性などの他に高温硬さ特性を向上させることが知られている³⁾。しかし、ホウ化処理したNiの高温硬さ特性については報告されていない。そこで、流動層でホウ化処理したNiの真空雰囲気での高温硬さ特性を測定した。ホウ化層の高温硬さを測定した結果を図10に示す。Niのホウ化層は加熱温度の上昇につれて硬さ値は低下するが、約800

Fig. 11 Variation of the friction coefficient of the specimen slid against SUJ 2 with sliding time.

Fig. 12 Variation of the friction coefficient of the specimen slid against SUS 304 with sliding time.

Kにおいても約 500 HV の硬さ値を有しており、ホウ化処理により Ni の高温硬さ特性の向上がみられた。

3. 4 摩擦・摩耗特性

図 11, 12 に SUJ 2, SUS 304 を相手材とした場合の未処理材およびホウ化処理材に対する摩擦係数の時間変化をそれぞれ示す。相手材が SUJ 2 の場合、未処理材とホウ化処理材では摩擦係数は未処理材が 0.66 なのに対してホウ化処理材では 0.55 となりホウ化処理により摩擦係数の低減がみられた。また、相手材が SUS 304 の場合も同様に摩擦係数は未処理材が 0.73 なのに対し、ホウ化処理材は 0.56 となりホウ化処理により摩擦係数の低減が認められた。

図 13 に、それぞれ相手材を SUJ 2, SUS 304 とした場合の摩擦試験後における摩耗痕の断面形状の比較を示す。相手材が SUJ 2 の場合、摩耗痕の深さは未処理材では約 $8\mu\text{m}$ 、ホウ化処理材では約 $14\mu\text{m}$ であり中心部での深さはホウ化処理材の方が深い、周辺部ではホウ化処理材の方が摩耗痕の深さは浅い。比摩耗量は未処理材で約 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ 、ホウ化処理材は約 $8.3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ であった。また、相手材が

Fig. 13 Surface profiles of the wear scars on the flat specimens slid against SUJ 2 and SUS 304.

Fig. 14 SEM micrographs of the surface of pin.

SUS 304 の場合、摩耗痕の深さは未処理材では約 $34\mu\text{m}$ 、ホウ化処理材では約 $17\mu\text{m}$ であり、比摩耗量は未処理材で約 $4.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ 、ホウ化処理材は約 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ となり、いずれの相手材に対してもホウ化処理材の比摩耗量が未処理材より減少し、耐摩耗性の向上が認められた。

摩擦試験後における相手材 SUJ 2, SUS 304 の摩擦痕の SEM 観察結果を図 14 に示す。図から明らかなように、摩擦痕の大きさはホウ化処理材に対する方が未処理材に比較して、小さく観察されている。すなわち、ホウ化処理材では、未処理材より相手材の摩耗量が減少しており、ホウ化処理は相手材の摩耗量の低減にも効果を有することが確認できた。

4. 結 言

本研究の結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 流動層による Ni のホウ化処理において、処理温度が高い場合や、処理時間が長い場合には、生成層のはく離が認められ良好な生成層は得られなかった。その場合には、ホウ化よりもシリコン化が生じていた。したがって、はく離にはシリコン化が関与しており、そのシリコン化は流動層用ホウ化剤に含まれている SiC と KBF_4 の共存下における SiC と Ni の反応によるものと考えられた。
- (2) 生成層のはく離が生ぜず、ホウ化が主であるホウ化処理条件の 1073 K、7.2 ks で約 $25\text{ }\mu\text{m}$ のホウ化層が得られた。このホウ化層は 1300 HK の硬さを示し、主に Ni_2B 、 Ni_3B から構成されていることが確認できた。
- (3) 高温硬さにおいて、Ni のホウ化層は約 800 K においても約 500 HV の硬さ値を有し、未処理材と比較して大きな硬さ値を保っており、ホウ化処理により Ni の高温硬さ特性の向上が認められた。
- (4) 本実験条件において、ホウ化処理材の摩擦係数は SUJ 2、SUS 304 を相手材に用いた場合、ともに未処理材より低い値を示した。また、耐摩耗性についても、比摩耗量が未処理材より減少し、さらに、相手材の摩擦痕の大きさも小さくなることが認められた。したがって、ホウ化処理は Ni の摩擦係数の低減や耐摩耗性の向上、さらに相手材に対する攻撃性の低減に有効であることが確認できた。

最後に、摩擦・摩耗試験に関して貴重な御助言をいただいた当産業技術総合研究所の出水敬主任研究員、高温硬さ測定に協力していただいた同研究所の足立振一郎研究員ならびに資料を提供していただいたワッカーケミカルズイーストアジア(株)に対し深く感謝いたします。

(Received August 17, 1998; Accepted December 14, 1998)

文 献

- 1) F. Matsuda, K. Nakata, K. Tohmoto; *Trans. JWRI*, 13, 123 (1984)
- 2) 池永 明; 金属, 11, 12 (1990)
- 3) F. Matsuda, K. Nakata, Y. Nishio; *Trans. JWRI*, 16, 145 (1987)
- 4) 片桐敏夫, 藤井京子, 高木信次郎; 日本金属学会誌, 31, 904 (1967)
- 5) 千葉和茂, 片桐敏夫, 藤井京子, 嵯峨卓郎; 熱処理, 31, 273 (1991)
- 6) 上田順弘, 佐藤幸弘, 浦谷文博, 曾根 匠, 池永 明, 川本 信; 表面技術, 48, 343 (1997)
- 7) 出水 敬, 曾根 匠, 夏川一輝, 藤島征雄; 材料, 42, 997 (1993)
- 8) 池永 明, 川本 信, 曾根 匠, 福田 達; 鋳物, 63, 437 (1991)
- 9) ワッカーケミカルズイーストアジア(株) 資料 BORONIZING IN A FLUIDIZED BED, 3 (1986)
- 10) H. J. Hunger, G. Trute; *Mater. Sci. Forum*, 163-165, 341 (1994)
- 11) Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий; Тугоплавкие соединения: Справочник, 500с (Москва, Металлургия, 1976)