

Snを添加した硬質微粒子投射材を用いた ショットピーニングによる表面改質

Surface Modification with Shot Peening by Using Sn Addition Fine Media with High Hardness.

澤田 俊之*

Toshiyuki SAWADA

Synopsis: In this study, in order to develop the shot peening process with both inducing compressive residual stress and soft Sn coating, the behavior of the peened surface modification by using hard media containing soft Sn phase was examined. Shot peening was carried out by Sn phase dispersed Fe-Cr-B-Sn alloy media with high hardness of 1150 HV in Vickers hardness. In the experiment, media particle diameter was under 45 μ m. Annealed JIS-SUJ2 steel was used as workpiece.

On the peened surface, compressive residual stress was 430MPa and Vickers hardness increased to 330 HV. Also, 17 mass% Sn was detected by SEM-EDX analysis and peaks of Sn and FeSn₂ by XRD were observed. Furthermore, according to the cross-sectional TEM observation near the peened surface, nano crystalline region was observed and Sn was detected at this region by TEM-EDX analysis. It was cleared that it was able to give the peened surface high compressive residual stress, at the same time, to coat the peened surface with Sn.

Key words: shot peening, micro shot peening, surface modification, residual stress, Sn coat, nano crystal grain

1. 緒言

ショットピーニングは、被処理材に投射材と呼ばれる微粒子を噴射、衝突させることにより、被処理材の表面に高い圧縮残留応力を付与し、疲労特性を改善する表面処理であり、自動車分野をはじめ様々な用途に適用されている。一般に、高硬度を有する投射材をショットピーニングに用いることで、被処理材の表面に大きな圧縮残留応力を付与できることが知られている^{1,2)}。また、粒径が0.2mm以下程度の投射材を用いる微粒子ショットピーニングは、被処理材の表面荒れが小さく抑えられるとともに、圧縮残留応力を処理表面の近傍に付与することができ、高い疲労強度改善効果が得られることが知られている³⁾。

微粒子ショットピーニングには、鋳鋼製や粉末ハイス製の投射材が広く用いられているが、その硬度の上限は900 HV程度である。また、これらより高硬度な投射材として、金属ガラス製⁴⁾や超硬製⁵⁾の投射材も開発されている。さらに、著者らが開発したFeCrB投射材⁶⁻⁸⁾は1200 HVの高硬度を有し、高強度部品や金型への微粒子ショットピーニングに適用されている。

一方、軟質微粒子を用いたショットピーニングにより、

この軟質微粒子を被処理材の表面に移着させる応用技術も研究、開発されており、Sn、Zn、Cu、Ni、Alなどの微粒子を用いることにより、被処理材表面にこれらの被膜が形成されることが知られている⁹⁻¹¹⁾。ここで、一般に相互溶解度の低い2固体の摩擦は、凝着摩耗が緩やかであることから¹²⁾、軸受鋼や構造用鋼の主元素であるFeとの相互溶解度が低いSnやCuは機械摩擦部品において潤滑作用の高い被膜となることが期待される¹¹⁾。しかしながら、上述のように、これら被膜を微粒子ショットピーニングにより生成するために過去に検討されてきた軟質微粒子投射材では、被処理材の表面に高い圧縮残留応力を付与することが困難である。

そこで本研究では、被処理材の表面に高い圧縮残留応力を付与すると同時に固体潤滑効果が期待されるSnを移着できる微粒子ショットピーニング技術の開発を目的としている。本報告では、高硬度を有するFeCrB合金にSnを添加した粉末をガスアトマイズ法により作製し、これを微粒子投射材としてショットピーニングした軸受鋼の表面改質挙動について報告する。

* 粉末事業部 粉末技術部 技術3グループ長、博士 (工学)

2. Snを含有する新規投射材の選定

2.1. 高い圧縮残留応力の付与とSnの移着を実現する 投射材の要件

まず、被処理材の表面に、高い圧縮残留応力を付与し、同時に固体潤滑効果の期待されるSnを移着させるための微粒子投射材を検討した。一般に、高い圧縮残留応力を付与するために必要な投射材の特性は高硬度であると考えられる^{1,2)}。一方、投射材を被処理材の表面に移着させるために必要な投射材の特性については、ショットピーニングと同様に被処理材の表面に微粒子を衝突させる工法で、その微粒子を固相のまま処理表面上に成膜するコールドスプレーやウォームスプレーの原理を参考にした。

コールドスプレーやウォームスプレーの分野において、固体粒子が処理表面に移着し成膜されるためには、衝突する粒子が臨界速度を超える必要があると一般に考えられている。粒子速度が、臨界速度より低い場合は衝突後に粒子は跳ね返り、臨界速度より高い場合は粒子が処理表面に移着し堆積すると考えられる¹³⁾。ここで、Assadiら¹⁴⁾が行なった有限要素法による粒子衝突の解析によると、臨界速度は式(1)で予測される。

$$v_{cr} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_i \dots\dots\dots (1)$$

v_{cr} は臨界速度 (m/s)、 ρ は粒子の密度 (Mg/m³)、 T_m は粒子の融点 (°C)、 σ_u は粒子の降伏応力 (MPa)、 T_i は衝突時の粒子の温度 (°C) である。

微粒子ショットピーニングの粒子速度は約200m/s⁹⁾、コールドスプレーおよびウォームスプレーの粒子速度は300~1200m/s¹³⁾とされており、微粒子ショットピーニングにより粒子を処理表面に堆積させるためには、コールドスプレーやウォームスプレーよりも臨界速度の低い条件で投射することが有効であると予想される。式(1)から、臨界速度を下げるための粒子条件として、高密度、低融点、低降伏応力すなわち低硬度が必要であることがわかる。したがって、投射材の硬さにおいては、高い圧縮残留応力を処理表面に付与するために必要な条件とは相反することとなる。

そこで、硬質な母相に、低融点、低硬度なSn相を生成する、新規投射材を検討することとした。

2.2. 硬質微粒子投射材 (FeCrB投射材⁶⁾) へのSn添加

前項の指針にしたがい、硬質な母相としてFeCrB投射材⁶⁾を選定し、これにSnを添加することとした。母相としてFeCrB投射材を選定した理由を以下に示す。FeCrB投射材のベース金属であるFeは、Snとの2元系の固相において、約17.7mass% (以下、%はmass%を示す) の固溶限を有し、また、数種のFe_xSn_y型の金属間化合物を生成する。

一方、液相においては、L₁ (Feリッチ液相) およびL₂ (Snリッチ液相) の2液相に分離する型の状態図を有する¹⁵⁾。Snを処理表面に効率よく移着させるためには、式(1)から、硬質、高融点であるFe固溶体や金属間化合物ではなく、軟質、低融点であるSn相を生成させるほうが有利であると考えられる。したがって、単純なFe-Sn系2元合金よりも、その他の元素により積極的に液相分離を促進し、よりSn濃度の高いL₂を生成、凝固させることにより、投射材粒子にSn相を生成させることを狙った。ここで、FeCrB投射材に含有されるCrおよびBは、Snとは金属間化合物を生成しない液相分離型の状態図^{16,17)}を有し、特にB-Sn系2元状態図は著しく高温の液相分離線を有することから、本合金系において2液相分離傾向を促進する元素であると予想された。

以上のように、高硬度を有するとともに、処理表面に移着しやすいことが予想される軟質、低融点のSn相を積極的な液相分離により生成させることを目的に、母相としてFeCrB投射材を選定した。また、このFeCrB投射材はガスアトマイズ法により作製されるため、溶解原料にSnを添加することで、容易に所定の成分の投射材が作製可能である。

2.3. FeCrB投射材の諸特性に及ぼすSn添加量の影響

次にSn添加量による投射材の構成相の変化について検討した。Sn添加量が少ない場合、SnリッチなL₂を生成しないと予想される。そこで、Sn添加量を変化させた投射材をガスアトマイズ法により作製し、諸特性を評価した。

窒素ガスアトマイズにより作製した投射材の化学成分をTable 1に示す。この投射材を45~125μmに分級し、外観SEM観察、X線回折、断面SEM観察、ピツカース硬さ測定 (試験荷重2.94N) を実施した。また、500μm以下に分級し、乾式密度測定を実施した。なお以降では、これら投射材の試料名をSn添加量にしたがい、「FCB-6Sn」のように示す。

Table 1 Chemical compositions of test media in mass%.

	Fe	Cr	B	Sn
FCB-0Sn	Bal.	8.22	6.44	-
FCB-2Sn	Bal.	7.76	6.30	2.38
FCB-6Sn	Bal.	7.41	5.99	6.23
FCB-12Sn	Bal.	6.99	5.99	12.17

2.3.1. 外観および構成相

Fig.1に投射材の外観SEM像を示すとおり、Sn添加量によらずガスアトマイズ粉末の特徴である球形状をして

いることがわかる。一方、FCB-12Snにおいては微粉末の凝集体も多く認められた。X線回折パターンをFig.2に示すように、FCB-0SnおよびFCB-2Snには、 α Feおよび硬質相である Fe_2B のみが認められ、FCB-2SnにSn添加による新たな構成相の明確な回折ピークは認められなかった。一方、FCB-6SnおよびFCB-12Snには α Feおよび Fe_2B の他に、Snとわずかな $FeSn_2$ のピークが認められた。

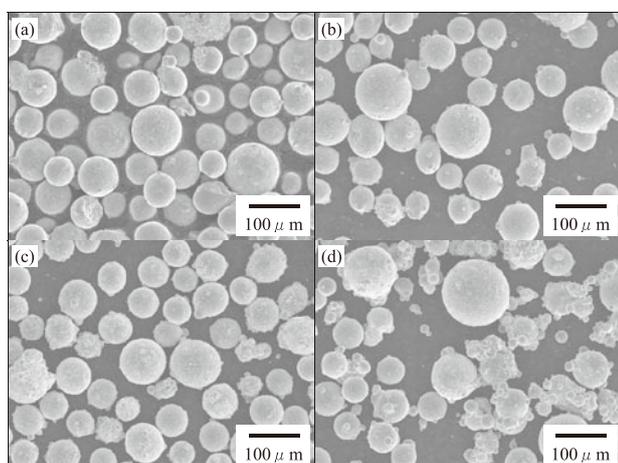


Fig.1 Appearance images of test media with and without Sn addition. (a), (b), (c) and (d) show those of FCB-0Sn, 2Sn, 6Sn and 12Sn, respectively.

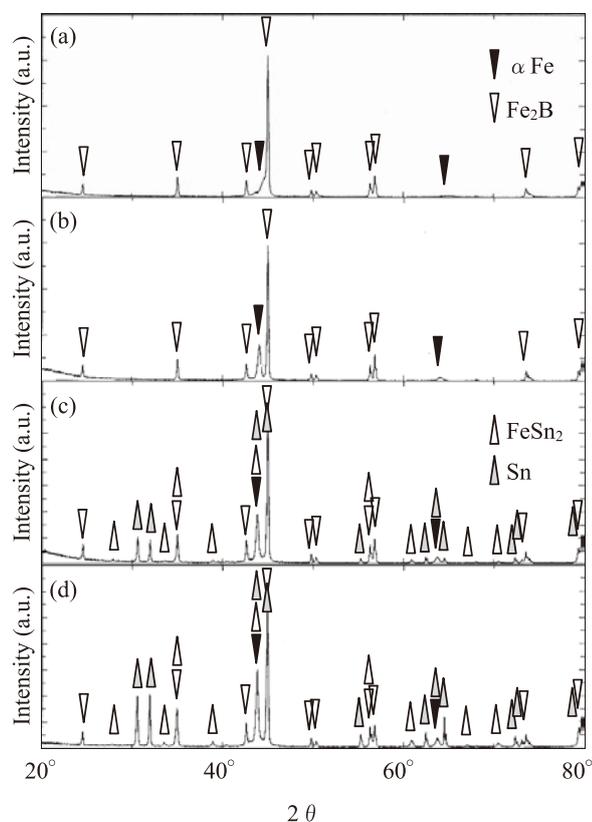


Fig.2 X-ray diffraction patterns of test media. (a), (b), (c) and (d) show those of FCB-0Sn, 2Sn, 6Sn and 12Sn, respectively.

2.3.2. 凝固形態

Fig.3 (a) ~ (d) に、投射材の埋め込み研磨試料による、低倍率の断面反射電子像を示す。FCB-0Snは、淡灰色の α Feおよび濃灰色の Fe_2B からなり、FCB-2Snも低倍率では明確な差異は認められない。したがって、FCB-2Snには明確な L_2 は生成していないと推測される。これに対し、FCB-6Snには、投射材の表面近傍に集中した微細な白色相とともに、ガスアトマイズ粉末内部に生成する構成相としては比較的粗大な $5\mu m$ 程度の球状白色相も認められた。また、Fig.3 (c) の左上の投射材粒子のように、表面に厚さ $1\mu m$ 程度の白色相の層が生成しているものも一部に認められた。EDXによる微小領域分析の結果、いずれの白色相からも高濃度のSnが検出されており、Fig.2のX線回折結果より、Snおよび $FeSn_2$ であると推定される。ただし、いずれの白色相も微細であることから、EDXにより明確な成分を特定することは困難であった。このような球状の粗大相や、粒子表面における層構造の形成は、液相分離合金をガスアトマイズ法により粉末化した場合に認められる特徴であり¹⁸⁾、白色相は本合金組成がガスアトマイズ工程で溶解され合金溶湯となっている間に分離、生成した L_2 (Snリッチ液相) が凝固したものであると考えられる。

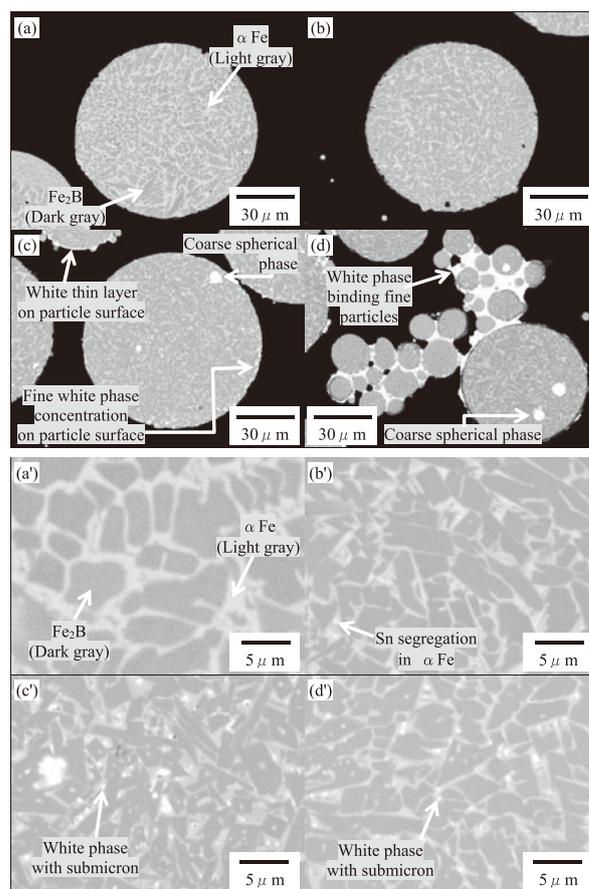


Fig.3 Cross-sectional back scattered electron images of (a)FCB-0Sn, (b)FCB-2Sn, (c)FCB-6Sn and (d)FCB-12Sn. (a'), (b'), (c') and (d') show those of (a), (b), (c) and (d) with high magnification, respectively.

また、FCB-12Snには、Fig.3 (d) に示すようにFCB-6Snと同様の粗大な白色球状相の他に、複数の微粉末を白色相が結合している部位が多く認められた。FCB-12SnはFCB-6SnよりもSn添加量が多く、 L_2 の生成量も多いと考えられる。この L_2 は低融点元素であるSn（融点 505K）を主元素とした液相であり、Fe（融点 1811K）を主元素とした L_1 （Feリッチ液相であり、主に α Feと Fe_2B に凝固する母相）よりも凝固温度が低いことが予想される。したがって、ガスアトマイズ法による冷却過程において、FCB-6Snよりも多く生成した L_2 は、粒子表面に層構造を形成するとともに凝固が完了するまでの時間が L_1 より長く、その間に他の粒子が表面に衝突することによりFig.3 (d) のように複数の粒子が白色相（ L_2 ）により結合された凝集体になったと推察される。

2.3.3. ミクロ組織

Fig.3 (a') ~ (d') に、投射材の埋め込み研磨試料による、高倍率の断面反射電子像を示す。低倍率では確認できなかったが、FCB-2SnにはFCB-0Snと同様の α Feおよび Fe_2B が認められるとともに、 α Fe中に偏析したと考えられるSn濃化部もわずかに認められた。これに対し、FCB-6SnおよびFCB-12Snの内部には、サブミクロンサイズの白色相が α Fe中に分散したミクロ組織が認められた。

2.3.4. ビッカース硬さおよび密度

Fig.4にビッカース硬さを示す。いずれの投射材も1100HV前後の硬さを示し、微粒子投射材として十分な硬さを有している。なお、わずかな硬さの変化は、B量による硬質 Fe_2B の生成量の差異、Sn添加量による α Feの固溶強化とSn、 $FeSn_2$ の生成による複合的な要因によるものと考えられる。

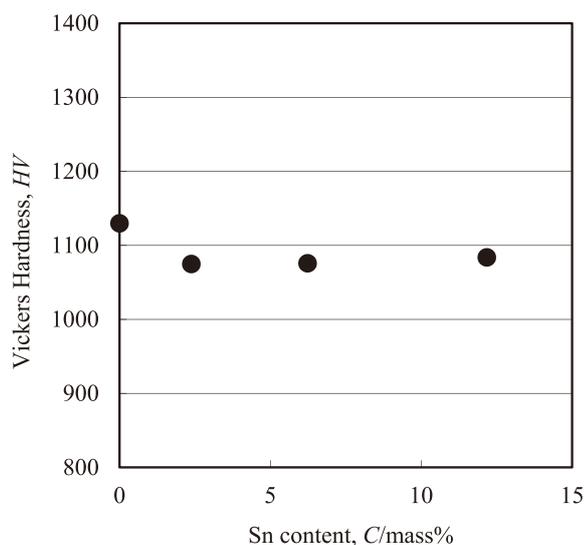


Fig.4 Variation in Vickers hardness of test media as a function of Sn content.

Fig.5に乾式密度測定の結果を示す。Sn添加量によらず密度は約7.4Mg/m³であった。これは、母相に選択したFeCrB投射材の密度⁶⁾が7.4Mg/m³であるのに対し、Snの密度が7.3Mg/m³と概ね同等であるためと考えられる。

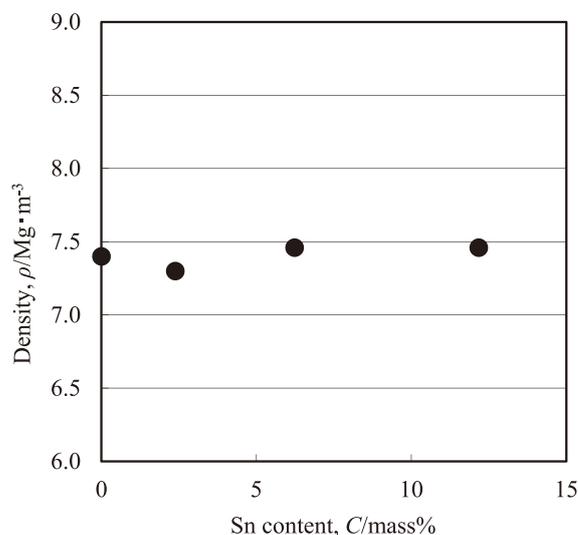


Fig.5 Variation in density of test media as a function of Sn content.

2.4. ショットピーニング実験に用いる投射材の決定

前述したとおり、本実験の目的に合致する微粒子投射材は、高硬度を有するとともに、軟質で低融点のSnを生成するものであるため、6%以上のSn添加が好ましい。ただし、一般に、エア式の微粒子ショットピーニングにおいて、投射材はタンクからフィーダー内を流れ、ノズルからエア圧により噴射されるため、FCB-12Snに認められる凝集体 (Fig.1 (d)) は、フィーダー内の投射材の流れを不安定にする懸念がある。

以上のことから、液相分離を積極的に利用しSnを生成するとともに、過度な L_2 の生成による凝集体を避けたFCB-6Snを本実験目的に適する微粒子投射材と考えた。

3. 実験方法

3.1. 微粒子投射材、被処理材およびショットピーニング条件

FCB-6Sn投射材および比較としてFCB-0Sn投射材を45μm以下に分級し、微粒子ショットピーニングに用いた。なお、両投射材のビッカース硬さ（試験荷重0.245N）は1150と1320HVであった。被処理材は直径5mm、高さ12mmの円柱状のSUJ-2焼鈍材（86.5HRB）で、平面研磨した直径5mmの面にショットピーニングした。

投射装置として吸引型エア式ショットピーニング装置を用い、投射圧0.6MPaで処理した。なお、投射距離は50mm、投射時間は20sで実施した。

3.2. ショットピーニング処理面の評価

ショットピーニングした処理表面について、SEM観察、EDX分析およびX線回折法による残留応力測定を実施した。また、ピッカース硬さの深さ方向への分布を評価した。最表面のピッカース硬さの測定は、ショットピーニングした表面に試験荷重2.94Nで圧子を垂直に直打ちした。他の深さは断面の研磨試料により測定荷重0.25Nで測定した。ショットピーニング面の構成相はX線回折により評価した。X線入射角 θ は、式(2)より有効深さ x が約840nmとなる 10° で実施した。なお、 G_x (全回折強度における深さ x までの表面層からの回折強度の比)は0.90、線吸収係数 μ は被処理材を α Feと仮定し 2.38×10^5 (1/m)として算出した。

$$x = \frac{-\ln(1-G_x) \sin \theta}{2\mu} \dots\dots\dots (2)$$

さらに、ショットピーニングした表面近傍の断面ミクロ組織を評価するため、TEM観察を実施した。TEM観察にはショットピーニングした表面から収束イオンビーム(FIB)装置により切り出した薄膜を用いた。

なお、比較のためショットピーニング前の試験片についても上述した評価を実施した。

以下では、ショットピーニング前の試験片をNon-SP、FCB-6SnおよびFCB-0Sn投射材をショットピーニングした試験片をそれぞれ6Sn-SP、0Sn-SPと記す。

4. 実験結果および考察

4.1. 処理表面の残留応力およびピッカース硬さ分布

各種部品の高強度化を目的とした通常のショットピーニング効果として、被処理材の表面の残留応力および深さ方向のピッカース硬さ分布を評価した。Fig.6にショットピーニング処理面の残留応力を示す。Non-SPの表面残留応力は平面研磨による仕上げ面に対して測定を行なった結果 -180 MPaであったが、6Sn-SPおよび0Sn-SPの表面には -430 MPaの圧縮残留応力が付与されていることが確認された。ピッカース硬さ分布をFig.7に示す。ショットピーニングした試験片は、表面から深さ $15 \mu\text{m}$ 程度までに硬化が認められ、最表面の硬さはNon-SPの 240 HVと比較し、6Sn-SPが 330 HV、0Sn-SPが 490 HVに上昇していることがわかった。

このように、本実験で用いた6%Snを添加した硬質微粒子投射材によるショットピーニングを行なった場合にも、通常のショットピーニングを行なった場合と同様に圧縮残留応力の付与とピッカース硬さの増加が得られることが確認された。

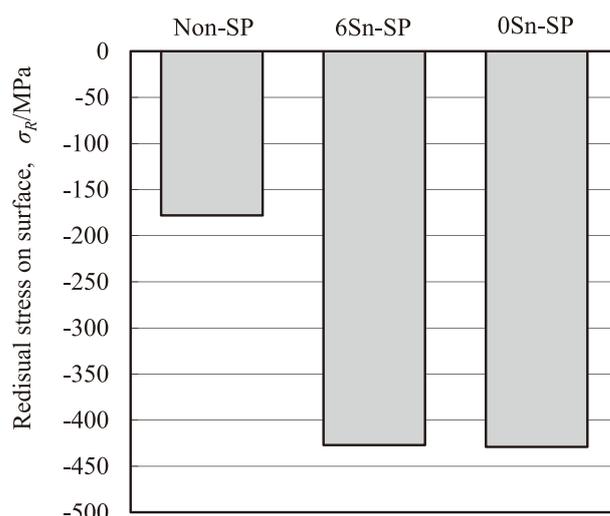


Fig.6 Residual stress on peened surface.

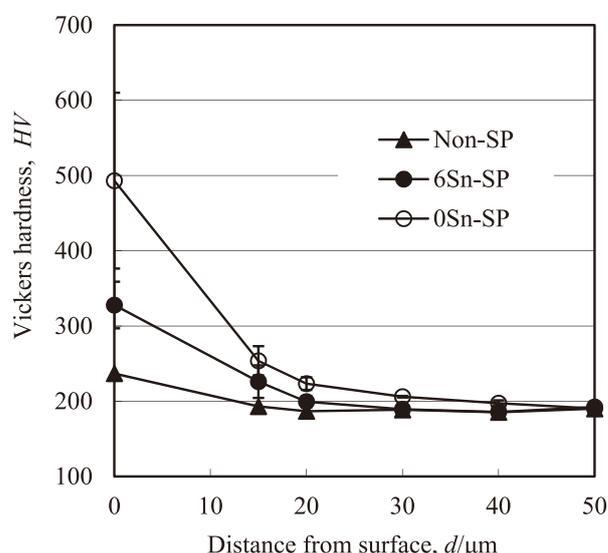


Fig.7 Vickers hardness distribution from peened surface.

4.2. 処理表面へのSnの移着

投射材に含まれるSnの移着挙動を評価するため、ショットピーニング前後の処理表面のSEM観察およびEDX分析を実施した。Fig.8 (a) ~ (c) に示したSEM像から、6Sn-SPおよび0Sn-SPの表面ともに投射材の衝突による $20 \mu\text{m}$ 以下程度のクレーターが多数観察された。Non-SPの表面に見られる直線状の疵は仕上げ平面研磨によるものである。試験片表面の算術平均粗さ R_a は、Non-SPが $0.6 \mu\text{m}$ 、6Sn-SPが $1.4 \mu\text{m}$ 、0Sn-SPが $2.0 \mu\text{m}$ であった。なお、Non-SPの R_a は平面研磨と直角方向で測定している。Fig.8 (d) ~ (f) にはFig.8 (a) ~ (c) と同じ部位の反射電子像を示す。Non-SPおよび0Sn-SPの表面には、それぞれ平面研磨と投射材の衝突による凹凸以外の明確なコントラストは認められない。これに対し、6Sn-SPの表面には投射材の衝突による凹凸の他に明確な白色部位

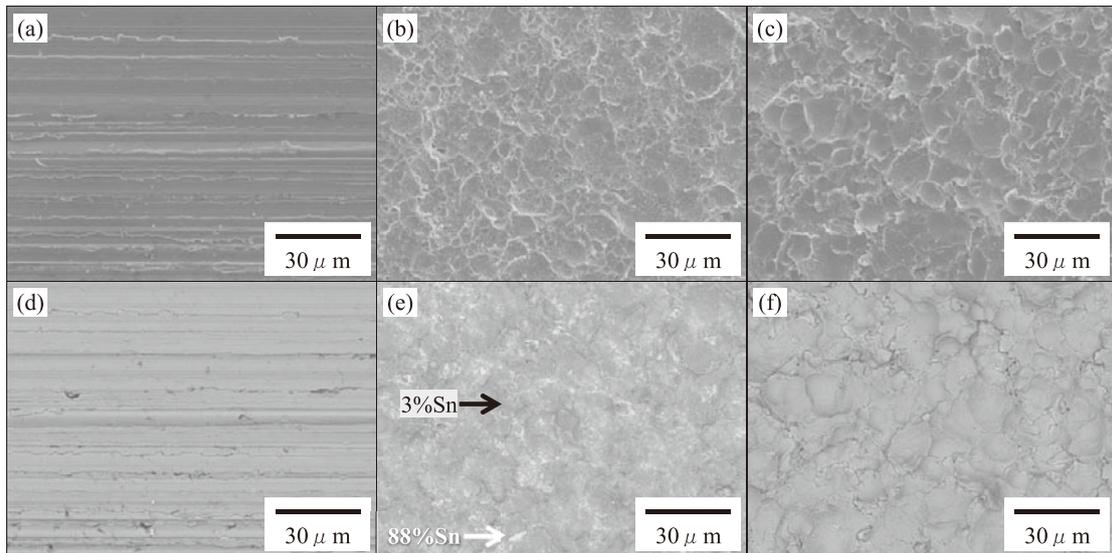


Fig.8 Surface observations of (a)Non-SP, (b)6Sn-SP and (c)0Sn-SP by SEM. (d), (e) and (f) show back scattered electron images at the same views as (a), (b) and (c), respectively.

が認められ、特に白色が顕著なFig.8 (e) の白色矢印部をEDX分析すると、88%のSnが検出された。一方、比較的黒色であるFig.8 (e) の黒色矢印部からは3%のSnが検出された。また、Fig.8 (d) ~ (f) の視野において、 $120 \times 75 \mu\text{m}$ 程度の面積で行ったEDX分析の結果をTable 2に示す。Non-SPおよび0Sn-SPの表面からは、被処理材の母材成分 (SUJ-2) であるFeおよびCrのみが検出された。これに対し6Sn-SPの表面からは17%のSnが検出された。

このように、本実験で用いた6%Snを添加した硬質微粒子投射材によるショットピーニングを行なった場合、部位による濃淡はあるものの、処理表面に高濃度のSnを移着させることが可能であった。

Table 2 EDX analysis on shot peened surface in mass%.

	Fe	Cr	Sn
Non-SP	98	2	-
6Sn-SP	81	2	17
0Sn-SP	98	2	-

4.3. 移着したSnの形態

6Sn-SPの表面に移着したSnの形態を評価するため、X線回折による構造解析を実施した。式 (2) による有効深さは約840nmである。Fig.9に処理表面からのX線回折パターンを示す。Non-SPおよび0Sn-SPには、母材のSUJ-2焼鈍材の構成相である αFe および Fe_3C のみが確認され、一方、6Sn-SPには移着したSnに起因したSnおよび FeSn_2 のピークも認められた。

さらに詳細を検討するため、Non-SPおよび6Sn-SPの

最表面からFIBで採取した薄膜によるTEM観察を実施した。TEMによる明視野像をFig.10に示す。ここで、6Sn-SPの最表面から明確なSnの層が認められなかったことから、今回評価した6Sn-SPの薄膜はFig.8 (e) で例示した濃淡における、比較的Sn濃度の低い部位における試料であると考えられる。

明視野像による観察から、Non-SPの表層は数百nmの結晶粒からなることが確認される (Fig.10 (a))。これに対し、6Sn-SPには表層からわずかに内部に、著しく結晶粒が微細な領域が認められた (Fig.10 (b) の点線の領域)。Fig.10 (a) および (b) にはそれぞれ電子線回折像 (絞り径700nm) を示しているとおり、Non-SPがスポットであるのに対し、6Sn-SPはリングパターンが観察され、この部位においてナノ結晶粒が生成していることがわかる。なおFig.10 (b') に、この領域の高倍率の明視野像を示すように結晶粒サイズは10~20nm程度であった。

Takagiらの報告¹⁹⁾によると、軟質な被処理材に高硬度な微粒子をショットピーニングすると、処理表面に形成される凹凸が折り畳まれて材料内部に侵入し、不連続なナノ結晶組織が形成されると考えられている。したがって、本実験における6Sn-SPのTEM試料はTakagiらに指摘されている材料内部にナノ結晶組織が折り込まれた部位であったと推測される。

Fig.11に6Sn-SP表層のナノ結晶粒領域におけるTEM-EDX分析スペクトルを示す。なお、スペクトル中のNiピークは薄膜試料を作製するためのNiメッシュから検出されたものである。Fig.11のスペクトルは、Fig.10 (b) の矢印A部 (ナノ結晶粒の領域) で分析したものであり、この領域からSnが検出されている。したがって、移着したSnにはショットピーニングにより大きな加工ひずみを与えら

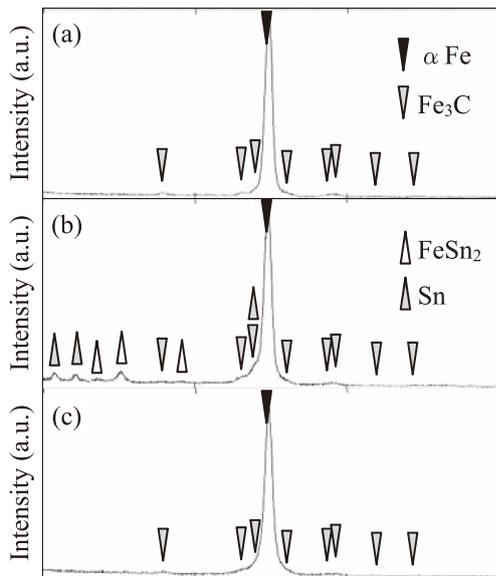


Fig.9 X-ray diffraction patterns on peened surface of (a)Non-SP, (b)6Sn-SP and (c)0Sn-SP.

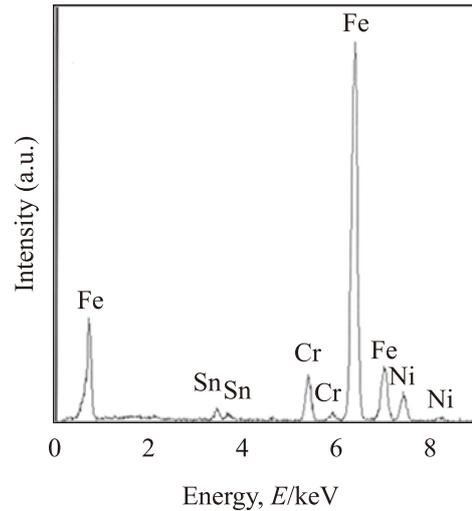


Fig.11 EDX spectrum at the point A in Fig.10(b) by TEM.

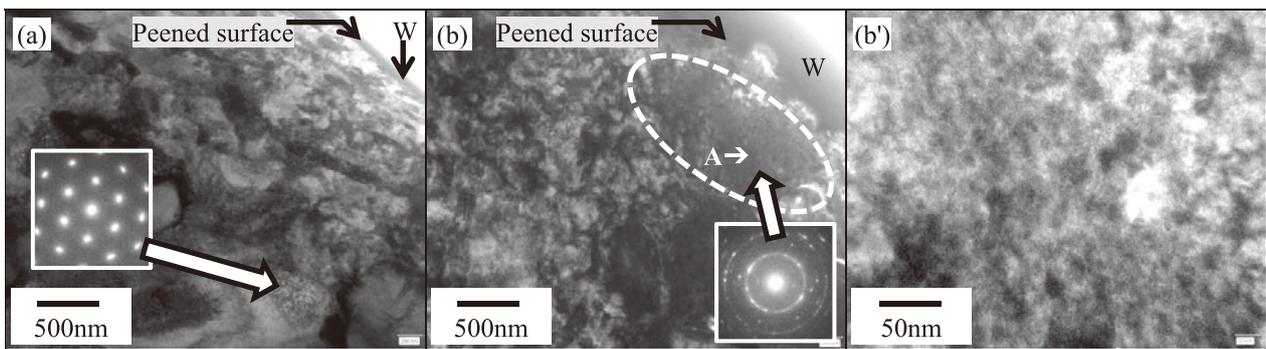


Fig.10 Cross-sectional observation near peened surface by TEM. (a) and (b) show bright field images of Non-SP and 6Sn-SP. (b') shows that with high magnification at nano crystal grain region surrounded by white dashed line in (b)6Sn-SP. Electron diffractions were carried out with approximately 700 nm in the beam diameter. W on the peened surface is tungsten layer for the surface protection during FIB process.

れ、ナノ結晶粒化した母相と合金化しているものと推測される。

5. 結言

高い圧縮残留応力の付与と、固体潤滑剤としての効果が期待されるSnの移着を同時に実現する微粒子ショットピーニング技術の開発を目的とし、FeCrB合金にSnを添加した新規微粒子投射材を作製し、SUJ-2製被処理材にショットピーニングした。その処理表面を評価した結果、以下の知見が得られた。

(1) FeCrBに6%Snを添加し、積極的に液相分離を利用することで、高硬度なFeCrB合金の母相に、軟質で融点の低いSnを含む微粒子投射材を実現した。

- (2) この微粒子投射材をショットピーニングに用いることにより、処理表面において、高い圧縮残留応力付与と高い加工硬化が認められると同時に、高濃度のSnが検出された。
- (3) 被処理材の表面に移着したSnは、Sn、FeSn₂として存在するとともに、一部はショットピーニングにより大きなひずみを受け、表面直下に折りたたまれたナノ結晶粒領域で母相と合金化し存在しているものと推察された。

以上の結果から、本実験に用いた新たなFCB-6Sn投射材により、通常のショットピーニング効果とSnの移着が同時に実現できることが確認された。これら現象が部材の高強度化と潤滑性改善に与える影響について検討することが今後の課題である。

参考文献

- 1) 内山道良, 上正原和典:鉄と鋼, 42 (1956) 7, 569-573.
- 2) 浜坂直治:熱処理, 39 (1999) 5, 264-270.
- 3) 原田泰典, 上杉秀人, 森謙一郎, 梅村貢, 土田紀之, 深浦健三:塑性と加工, 47 (2006) 3, 216-220.
- 4) 奥村潔:機能材料, 29 (2009) 8, 16-24.
- 5) 伊藤俊郎, 長島悦一, 石川裕二, 伊沢佳伸:ばね論文集, 43 (1998) , 23-30.
- 6) 澤田俊之, 柳谷彰彦:山陽特殊製鋼技報, 15 (2008) 1, 36-42.
- 7) 澤田俊之, 柳谷彰彦:日本金属学会誌, 73 (2009) 5, 401-406.
- 8) 澤田俊之, 柳谷彰彦:日本金属学会誌, 75 (2011) 4, 274-281.
- 9) 加賀谷忠治, 江上登:電気製鋼, 71 (2000) 1, 51-58.
- 10) 加藤修, 中塚友幸, 久保田普堪:型技術, 26 (2011) 12, 100-101.
- 11) 内田啓之, 藤田慎治, 齋藤剛:日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (2007-5) ,123-124.
- 12) 笹田直, 野呂瀬進, 三科博司:潤滑, 22 (1977) 3, 169-176.
- 13) 渡邊誠, 黒田聖治, KeeHyun Kim:溶射, 48 (2011) 1, 11-17.
- 14) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff and H. Kreye :Acta Materialia, 51 (2003) 15, 4379-4394.
- 15) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition, ASM international, (1990) 2, 1774-1776.
- 16) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition, ASM international, (1990) 2, 1335-1338.
- 17) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition, ASM international, (1990) 1, 538-539.
- 18) 王翠萍, 劉興軍, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁:電気製鋼, 74 (2003) 4, 221-226.
- 19) 高木眞一, 熊谷正夫, 伊藤裕子, 小沼誠司, 下平英二:鉄と鋼, 92 (2006) 5, 318-326.

■ 著者



澤田 俊之