

# 無電解 Ni めっきした WC 粉末を用いて作製した

## WC-Ni 系超合金の乾式摩耗特性

倉本英哲 隠岐貴史 松木一弘\* 柳沢 平\*

無電解 Ni(ニッケル)メッキを施した WC(炭化タングステン)粉末を用いて、Ni 相をバインダーとする WC-Ni 超合金を放電焼結法によって作製し、その乾式摩耗特性について調査を行った。なお、本研究ではめっき中の残存 P(リン)量を制御して、P の及ぼす影響についても調査を行った。2 種類の無電解 Ni めっき中の残存 P 量は約 5%と約 13%であり、それぞれ L.P タイプおよび H.P タイプと呼ぶこととした。結果は以下のように要約される。

焼結は、均質で高密度の試料を得るために液相での焼結を選択したが、L.P タイプで 1273K、H.P タイプで 1153K と非常に低温での焼結温度で真密度化することができた。得られた試料の比摩耗量は、一般に市販されている WC-7.8wt%Co 粉末を用いて作製した超合金と比較して優れるものであった。また、Ni バインダー相の P 量は大きくなるほど、比摩耗量が大きくなることが分かった。

キーワード：WC-Ni 系超合金、無電解ニッケルめっき、放電焼結、比摩耗量

### 1 緒言

周期表 IVa~V Ia 族に属する 9 種類の金属の炭化物粉末を鉄、コバルト、ニッケルなどの鉄族金属を用いて焼結結合した金属を総称して超合金という。超合金は常温において非常に高い硬さを示し、特に耐磨耗性に優れる。現在使用されている超合金の中で、有名なものとして WC-Co 系超合金がある。これは、結合相をコバルトとした炭化タングステン系の焼結体である。機械的性質をはじめとする、様々の性質について、Co が優れることは周知の事実であるが、価格や産出量が不安定などの理由によって、結合相を Ni や Fe などに代替する試みが多く、研究者によって行われている<sup>(1)~(8)</sup>。特に、WC-Ni 系超合金は耐食性や接合性が、WC-Co 超合金よりも優れるとの報告<sup>(9)</sup>もあり、Co の代替として期待されている。

超合金は、原料粉末を適当に混合し、これを真空焼結等によって焼結することで作製されるのが一般的である。例えば、WC-Ni 系超合金では、目指す組成に合わせて WC と Ni を秤量して混合し、これを真空焼結する。このとき、Ni 粉末の粒径や粉末の混合状態

によっては、WC 粒子同士の接触部において、埋められることのない空隙が存在する可能性が高くなる。この空隙は破壊の起点となり、靱性やその他の機械的性質を著しく減じることとなることが考えられる。そこで筆者らは、上述のような空隙の存在を少なくすることを第一の目的として、試料作製に供する WC 粉末に Ni めっきを施すことを提案する。これによれば、WC 粒子同士の接触はなくなり、粉末同士の接触部は必ず Ni となる。焼結法としては、低温短時間での焼結が可能<sup>(9)</sup>であり、また、セラミックスをはじめとする難焼結材料の焼結に実績の高い<sup>(6)~(8),(10)~(12)</sup>放電焼結法を用いることとした。放電焼結法は、通電焼結法であり、今回の Ni めっきした原料粉末を用いる手法は、圧粉体への通電性も期待することができる製造プロセスである。なお、本研究では、めっきに無電解 Ni めっきを用いた。これは、粉末すべてに均一にめっきを行なうことができ、膜厚等めっきに関わる特性の制御が比較的容易なためである。

本研究では、上述の手法によって WC-Ni 系超合金を作製して摩耗試験を行い、その製造プロセスおよ

\*広島大学大学院工学研究科

び摩耗特性について評価することとした。

## 2 実験方法

### 2.1 試料作製

WC 粉末は、アライドマテリアル製(WC60S)の純度 99.9%で平均粒径が 6.4 $\mu\text{m}$  のものを用いた。この粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)像を Fig. 1 に示す。

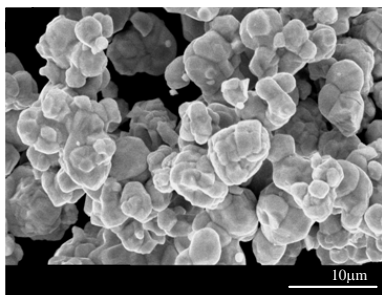


Fig. 1 SEM images of as-received WC powder.

無電解 Ni めっきは、電気めっきとは異なり、厚さの偏りが少なく、対象に均一にめっきすることが可能である。しかし、施しためっきには還元剤としての P が残存することが知られている。この残存した P が、作製した試料の諸特性に対して影響を及ぼすことが考えられ、この影響を明らかにするために、本研究では残存 P 量が異なる Ni めっきが可能な 2 種類のめっき浴を用意した。一つはめっき浴中の P 量が 1~2%に制御されたもの(株奥野製薬製 TOP NICORON LPH)で、もう一つは 12~13%に制御されたもの(株奥野製薬製 TOP NICORON SA-98)である。以降本報告では、これらのめっき浴でめっきした粉末とこの粉末を用いて作製した試料を、それぞれ L.P(低リン)および H.P(高リン)タイプと呼ぶこととする。めっき浴の建浴は毎処理ごとに行い、その濃度と粉末量を制御して、めっきは飽和するまで行うことで、そのめっきの再現性を確保することとした。なお、最終的にはめっきの膜厚を 0.2~0.3 $\mu\text{m}$  となるようにした。出来上がった粉末の蛍光 X 線分析を行った結果、そのめっき量としては約 20wt%となることが分かり、これは、粉末の粒径を考慮して、めっき膜厚から算出した Ni めっき量とほぼ一致することが分かった。理論的に WC 粒子径が一定として、最密構造をとったとして、その相対

密度は 0.74 である。このとき、20wt%の Ni 量であれば、理論上その体積比は約 50vol%にもなり、十分に空隙を埋めることができると考えられる。L.P および H.P タイプの Ni めっきを施した WC 粉末の断面の SEM 観察結果を Fig.2 に示す。

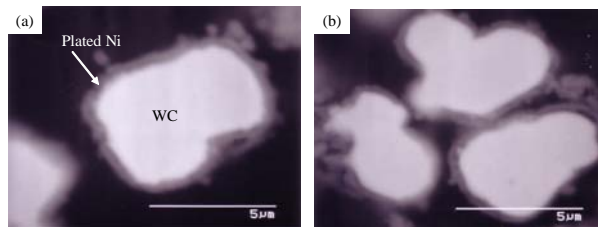


Fig. 2 SEM images of (a)H.P and (b)L.P type electroless Ni plated WC powder.

そのどちらも均質で 0.2~0.3 $\mu\text{m}$  のめっき相が形成されていることが確認される。なお、実際の Ni めっき中の残存 P 量は、蛍光 X 線分析を行った結果、それぞれ約 5%および 13%であった。

上述の 2 種類の L.P、H.P タイプの粉末および WC 粉末と 20wt%の Ni 粉末を混合したものをそれぞれ秤量し、放電焼結法によって円柱状( $\phi$  10mm $\times$ 20mm)の焼結体を作製し、その縦方向中心部で切断、研削を行い、この研削面を試験面とする試験片を作製した。放電焼結条件については、粉末粒子間の酸化膜の絶縁破壊などによる圧粉体比抵抗の減少を目的とした予備焼結として、焼結圧力が 15MPa、on/off 時間がそれぞれ 100ms、パルス電流が 100A の矩形波直流パルス通電を 900s 行い、その後、焼結圧力を 40MPa に上げて、連続パルス通電による緻密化を行った。連続パルス通電過程における制御については、温度で行うようにし、液相状態での焼結を行うこととした。例えば、純 Ni の融点は、1725K であり、この場合、加圧しながら温度を上げていき、1725K 直下で 600s 間温度保持するようにした。なお、比較対象として WC 粉末と 20wt%の純 Ni 粉末の混合粉も準備したが、これは P が 0%の場合を想定した。用いた Ni 粉末はその粒径が 0.8 $\mu\text{m}$  の微粉であり、この粉末を用いることで、試料作製時の組織の不均一性を少なくすることとした。以降、この混合粉を用いて作製した試料を Blend タイプと呼ぶ。

## 2.2 硬さおよび摩耗試験

試験は硬さ試験および摩耗試験を行った。

硬さ試験はJISに規定するロックウェル硬さ試験のAスケールで行った。

摩耗試験方法は、代表的なリングオンディスク方式の摩耗試験機である大越式摩耗試験機を用いて行った。大越式摩耗試験機は回転円盤(SUJ2 製)を平板試験片に押し付けて摩耗させる摩耗試験である。なお、回転円盤は焼き入れ焼き戻し処理を行ったものと熱処理を行わず、鋼棒より切り出したままのもの(焼きなまし材)の2種類を使用した。その硬度はそれぞれロックウェルCスケール硬さでHRC63 (HRA83 相当)およびHRC10 相当である。この摩耗試験機と試験方法の概略図をFig.3に示す。

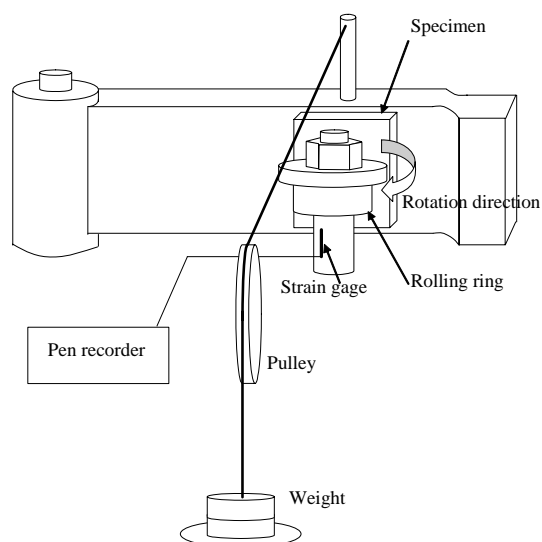


Fig.3 Schematic drawing of wear test method.

本研究では、リングを平板試験片に押し付ける荷重を一定とした一定荷重条件での試験とし、このときの押し付け荷重(F)は196Nを選択した。この摩耗試験においては、試験終了後の摩耗痕幅(b)の測定を行うことで、摩耗量(W)を以下の幾何学的近似式によって算出することができる。摩耗速度は1.58m/sを選択し、試験片に関わらず一定とした。

$$W = \frac{Bb^3}{12r} \quad (1)$$

ここで、r および B は、それぞれ回転円盤の半径(mm) および回転円盤の厚さ(mm)である。本研究において、

r=15、B=3.0 である。

次に、摩擦係数( $\mu$ )に関しては、回転円盤の軸トルク(T)が分かれば、一般的な摩擦係数を求める以下の式によって表すことができる。

$$\mu = \frac{T}{Fr} \quad (2)$$

なお、試験はすべて乾式で行うこととした。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 焼結過程

Fig.4にL.PおよびH.Pタイプで焼結を行ったときの緻密化過程における温度と相対密度の関係を示す。

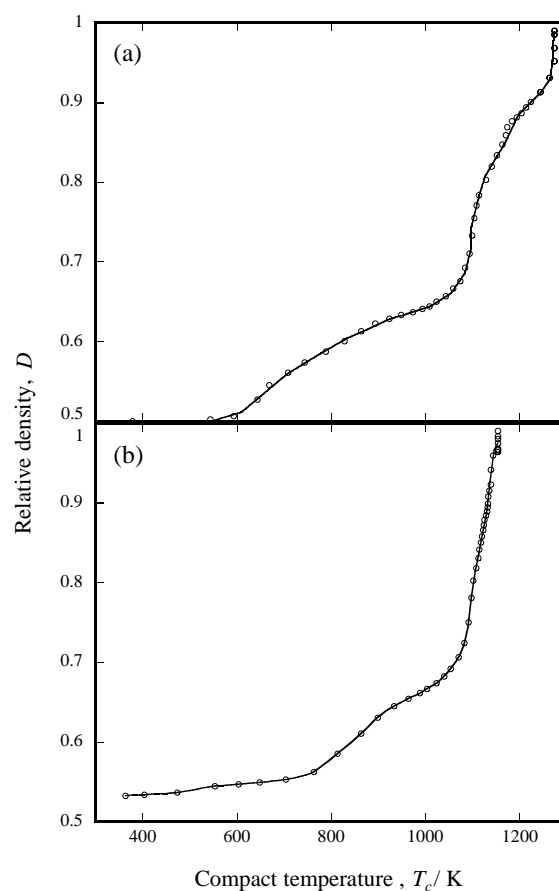
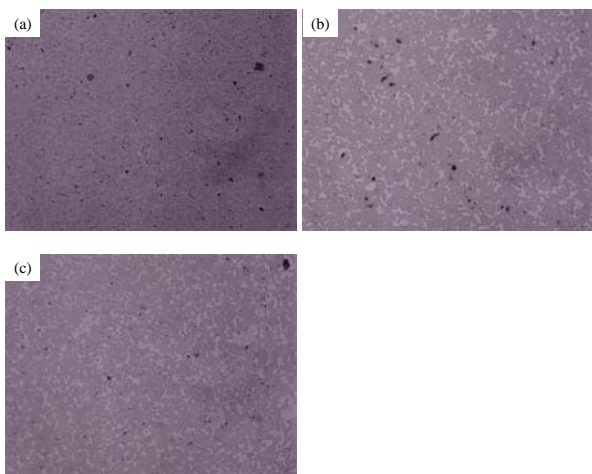


Fig.4 Relation between compact temperature and relative density during spark sintering by using (a)L.P and (b)H.P type electroless Ni plated powder.

本研究の試料作製における焼結は、その組織の安定性を目指して、液相での焼結を行うこととしたが、バインダーであるNiが液相になるとき、その焼結温度は

上昇しなくなり、相対密度は限りなく1に近づく。この現象の起こる温度が H.P タイプで 1153K、L.P タイプで 1273K であった。なお、純 Ni の融点は 1726K であり、実際 Blend タイプでは、液相焼結で真密度化するには、約 1673K~1723K の焼結温度が必要であった。また、WC - Co についても、Co の融点が 1768K であることを考慮して、その焼結温度は純 Ni 粉末を用いた場合とほぼ同様となることが想定される。今回、市販の WC - 7.8wt%Co 合金粉末を用いて試料を準備したが、その焼結温度は Blend タイプとほぼ同様であった(以降、この WC-7.8wt%Co 合金を Co 合金と呼ぶ)。Fig.5 に H.P、L.P および Blend タイプの組織観察結果を示す。

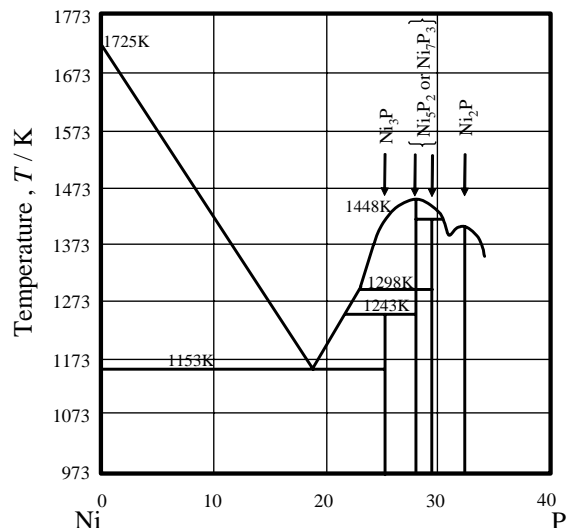


**Fig.5** Optical micrographs of spark sintered WC-Ni cemented carbide prepared from (a)H.P, (b)L.P and (c)Blend type WC-Ni powder.

図から、ほぼ同様の組織を示しており、その空隙も僅かであることが確認される。なお、バインダー相である Ni について、めっきおよび粉末のどちらの場合でもその添加量は 20wt%としたが、実際には焼結時に、ばりとして Ni がかなりの量しみ出しており、焼結後に蛍光 X 線分析によって調査したところ、どのタイプについても、Ni 量は約 12wt%(28vol%)になっていることを確認した。この量は、先にも述べた WC が等粒径で最密構造をとっている場合の空隙の量(0.26)は 0.26 で、良く一致しており、十分に真密度化できていると判断される値である。

以上より、WC 粉末に無電解 Ni めっきを施した粉末を用いたプロセスでは、非常に低温で液相焼結を行い、真密度化を可能とすることが分かった。

Fig.6 に Ni と P の二元系平衡状態図を示す。



**Fig.6** Equilibrium phase diagram of Ni and P.

図から Ni と P の共晶温度が 1153K であることが分かる。H.P タイプの焼結温度が、この温度と良く一致しており、つまり、焼結温度の低下は P の存在による融点の低下によるものと考えられる。H.P タイプでは、P の重量比が 13wt%、L.P タイプで 5wt%程度であるが、これが mol 比で、それぞれ 35%および 11%程度となる。このことから、H.P タイプでは、焼結温度が 1153K に到達した時点で完全に共晶反応を示していたものと考えられる。L.P タイプについては、焼結温度から考えるとその P 量は小さいが、1273K の焼結温度を考慮して、共晶反応と Ni の軟化が同時に起こることで、最終的に真密度化したのではないかと考えることができる。

Fig.4 に示した焼結挙動について、これは Ni 中の P 量に関係していると考えられる。阿部ら<sup>(13)</sup>は無電解 Ni めっきについて、P 量と熱処理との関係について、詳細な報告を行っている。無電解 Ni めっきがめっきのまま、非晶質構造であることは知られているが、P の量が 4~5%のとき、573K から 773K の間でニッケルに結晶化し、P の量が 9~10%と大きくなると、573K までで結晶化し、このときニッケルはもちろん

であるが、リン化ニッケル結晶を析出するようになると報告している。Pの量が大きくなるほど、リン化ニッケル結晶の析出量が増えているデータを示しており、本研究でのP量においては、比較して、多量のリン化ニッケルを析出しているものと考えることができる。

上記を参考にして、焼結挙動を考えてみると、まず、H.Pタイプでは、温度上昇に伴って、低温からNiめっき相の結晶化が進み、わずかに緻密化する。焼結温度が800~900Kになると軟化が起こり始めて、塑性変形、塑性流動によってその緻密化速度は大きくなっていき、最終的に1153Kに近づくと相全体での共晶反応で液相になって一気に緻密化が進行して、真密度化するものとする。L.Pタイプでは、約650Kで緻密化が進んでいる部分を確認されるが、ここで、結晶化が起こっているのではないかと考える。結晶化後は、やはり温度上昇に伴う軟化で塑性変形によって緻密化していき、1153Kで共晶反応とそれに伴う液相の発生で一気に緻密化する。しかし、L.Pタイプでは、そのP量が少ないために、バインダー相全体での液層化がおこらず、このため相対密度が0.9程度まで一度止まる。その後、共晶で使われなかった残存のP量で決まる液相化温度との兼ね合いはあるが、残った固相の更なる軟化と液相の流動で真密度化が完了するのではないかと考えた。

### 3.2 ロックウェル硬さ

Fig.7にロックウェル硬さ試験の結果を示す。

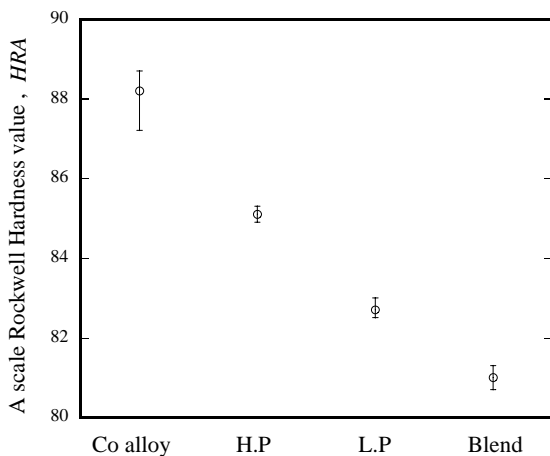


Fig.7 A scale Rockwell Hardness of spark sintered H.P, L.P, Blend type WC-Ni and WC-7.8wt% Co cemented carbide.

図から、本研究で作製した WC-Ni 合金の硬さは Co 合金のそれに及ばないことが分かる。ここで、WC-Ni 合金に限っては、H.Pタイプが最も硬く、Ni バインダー相のP量が小さくなるほど、硬さは小さくなることが分かる。

Fig.8にH.P、L.Pタイプの焼結体のX線回折結果を示す。

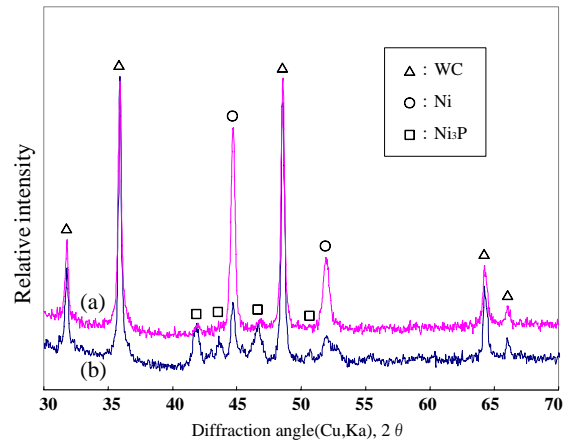


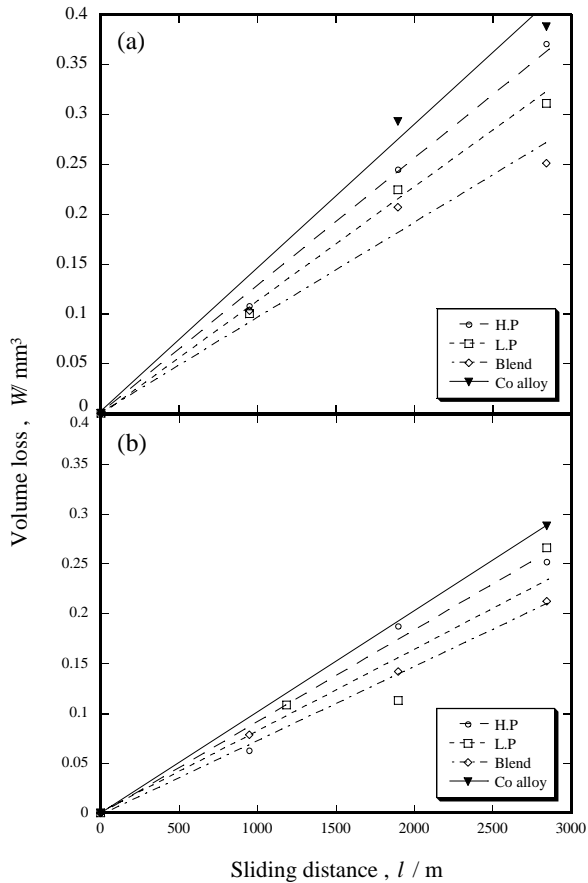
Fig.8 X-ray diffraction pattern of spark sintered (a)L.P and (b)H.P type WC-Ni cemented carbide compact.

図より、L.PタイプではWCとNiから構成されていることが分かり、また、H.PタイプではNiの存在は確認できるものの、主としてNi<sub>3</sub>PとWCから構成されていることが確認できる。Ni<sub>3</sub>Pはリン化物であり、その硬度は非常に高く、このため、H.Pタイプの焼結体全体としての硬さも大きくなったと考えることができる。また、L.Pタイプについては、状態図とも照らし合わせてもNi<sub>3</sub>Pが析出しなかったものと思われ、微量に存在するNi<sub>3</sub>Pは主として粒界生成物のような形で存在しているのではないかと考える。このことから、粒界強度が強くなるような強化機構で、純Niと比較して硬くなっているものと思われる。以上から、試料の硬さについては、そのバインダー相の特性が強い影響を与えることが確認された。

### 3.3 摩耗特性

#### 3.3.1 比摩耗量

Fig.9に摩耗距離(l)と摩耗減量(W)の関係を示す。試料の種類に関係なく摩耗距離と摩耗減量の間には比



**Fig.9** Relation between sliding distance and volume loss in case (a)temperless and (b)temper ring were used for wear test.

例関係が成り立つことが確認される。また、相手材料としてのリングについて、焼き入れをして硬さが大きくしているものを用いた方がその摩耗減量が全体的に小さくなっていることが分かる。

W と l との間には、以下の関係が成り立つことが知られている<sup>(14)</sup>。

$$W = W_s Fl \quad (3)$$

ここで、 $W_s$  は比摩耗量である。 Fig.9 において、F は 198N で一定であり、 $W_s$  は直線の傾きになる。それぞれの得られた  $W_s$  を Table 1 に示す。

結果として、WC - Ni 合金の比摩耗量は Co 合金と比較して、ほぼ同等かむしろ良好な結果を示した。WC - Ni 合金のみに注目しても、H.P、L.P、Blend タイプの順に比摩耗量が小さくなっている。これは、硬さ試験の結果とは逆の結果となっており、また、相手材であるリングの種類(硬さ)によっても変わらな

った。つまり、バインダーである Ni 相の P 量が小さくほど、摩耗特性は良好になる。

**Table 1** Specific wear rate obtained from Fig.9. In case (a)temperless and (b)temper rings were used for wear test.

(a)	Specific wear rate (mm <sup>2</sup> /N)	HRA
H.P	$6.5 \times 10^{-10}$	85.1
L.P	$5.5 \times 10^{-10}$	82.7
Blend	$4.8 \times 10^{-10}$	81.0
Co alloy	$7.3 \times 10^{-10}$	88.2

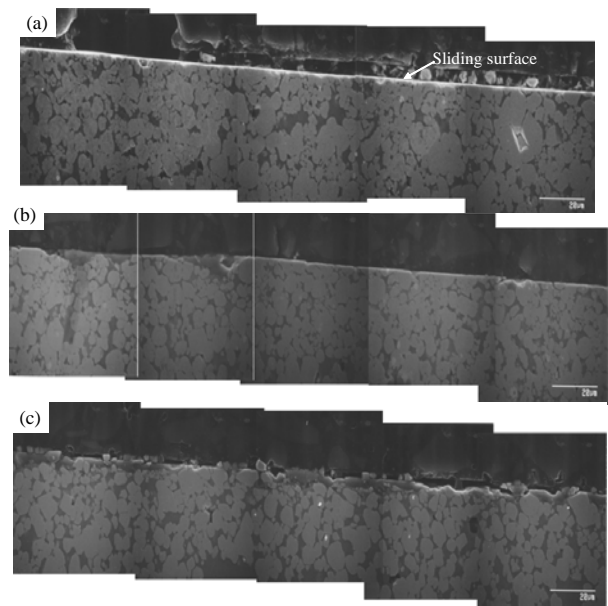
  

(b)	Specific wear rate (mm <sup>2</sup> /N)
H.P	$4.6 \times 10^{-10}$
L.P	$4.1 \times 10^{-10}$
Blend	$3.7 \times 10^{-10}$
Co alloy	$5.1 \times 10^{-10}$

### 3.3.2 摩耗形態

Fig.10 に H.P、L.P および Blend タイプの試験片で摩耗試験を行った後、その摩耗痕断面について SEM 観察を行った結果を示す。

WC 粒子については、どの試料についても同じもの

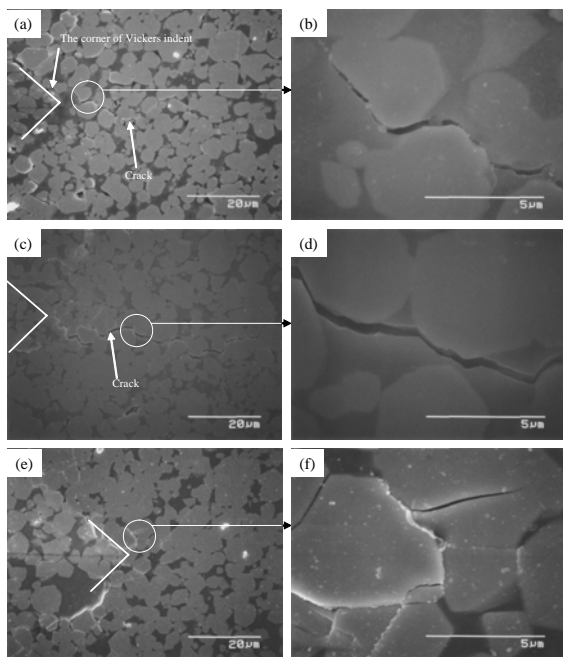


**Fig.10** SEM images of cross section at sliding surface of spark sintered (a)L.P, (b)H.P and (c)Blend type WC-Ni cemented carbide compact.



であり、粒子単体で考えた場合の磨耗量は同じと考えるしかない。各試験片間での磨耗量の差を考えるには、粒子の剥離、離脱の起こりやすさが、その磨耗量に影響を及ぼしたのではないかと考えるのが妥当であろう。つまり、図からは定量的には判断することはできないが、恐らく特に H.P と L.P タイプを比較した場合、H.P タイプの方で粒子の剥離、離脱が起こりやすかったのではないかと考える。実際、相手材料であるリングの材質について、硬質の方が磨耗量が小さくなっていたが、これは柔らかい材質の場合、延性が高く、変形と凝着によって WC 粒子を引きずるようになって、剥離と離脱を促進するためではないかと考える。しかし、Blend タイプについては、むしろ粒子の剥離が起こりやすかったのではないとも考えられる観察結果を示している。

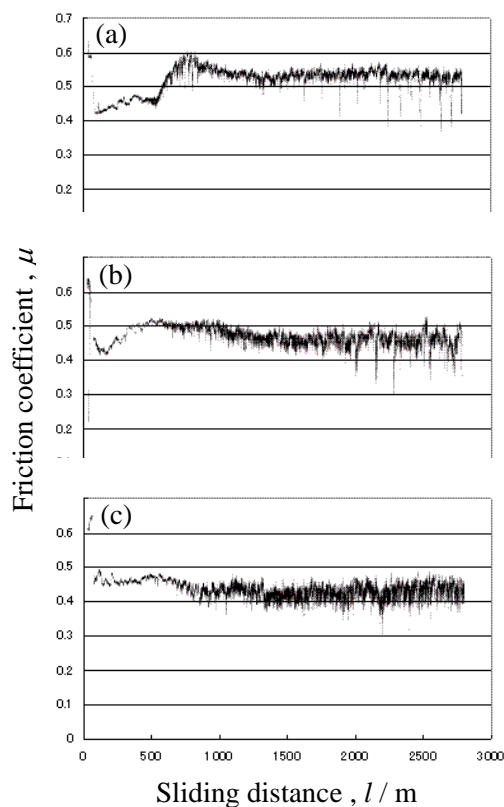
ここで、バインダー相の特性について考えてみる。Fig.11 に試験片表面にビッカース圧子を打ち込んだときのひし形圧痕頂点近傍の SEM 観察結果を示す。



**Fig.11** SEM images of cracks from the corner of indent emanated by Vickers hardness test of spark sintered (a),(b)L.P, (c),(d)H.P and (e),(f)Blend type WC-Ni cemented carbide compact.

発生したクラックの長さを比較してみると、Blend、L.P、H.P タイプの順で長くなる。クラック長さからその破壊靱性を求めることができるが、このときクラック長さの-1.5 乗に比例することが知られている<sup>10</sup>。L.P タイプに比較して H.P タイプのクラック長さは倍以上もあり、その破壊靱性値が非常に小さくなっていることが考えられる。クラックの進行については、L.P タイプは主としてバインダーと粒子の界面で進行しているのに対して、H.P タイプはバインダー相と粒子の界面はもちろん、バインダー相内も積極的に進行していることが確認される。これより、バインダー相自体の靱性が非常に劣ることが分かる。これは、特に硬質である Ni<sub>3</sub>P でバインダー相が形成されていることとも関係していると思われる。Blend タイプについては、バインダーは純 Ni であり、クラックの発生は確認されるものの、バインダー相には見られず、WC 粒子に発生していることが確認された。これはつまり、磨耗試験に置き換えた場合、粒子が割れるような状況であっても、バインダー相は靱性を保ち、粒子剥離を抑えるように働くのではないと思われる。L.P タイプについては、Ni<sub>3</sub>P の存在はほとんどないが、Blend タイプと比較した場合、バインダー相へのクラックが発生していたことを考慮して、やはり靱性は劣ると評価せざるを得ない。つまり、P の存在は、バインダー相の硬度を上げることに寄与するかもしれないが、その靱性低下を引き起こしていると考えられる。

ここで、Fig.10 における観察結果において、Blend タイプでは、粒子剥離がむしろ積極的に起こっていたように見られるが、これはバインダー相がリングの回転によって磨耗面に引張られるように供給されて、WC 粒子が僅かに浮き出るような形態を取っており、このとき、バインダー相の靱性が高いために WC 粒子は剥離、離脱が起こりにくく、さらに浮き出した形での WC 粒子のみで接触するような形で、抵抗、つまり摩擦係数( $\mu$ )を小さくするように作用したのではないかと考える。さらに、Ni で WC 粒子をコーティングするような働きもあり、WC 粒子自体の磨耗量も小さくなったとも考えられる。実際、その摩擦係数について、Fig.12 に示すように、特に定常磨耗状態のときを確認すると、H.P タイプで 0.54、L.P タイプで 0.47、



**Fig.12** Friction coefficient during wear test of (a)H.P, (b)L.P and (c)Blend type WC-Ni cemented carbide compact.

Blend タイプでは0.43程度となって、Blend タイプが靱性、延性があり、凝着摩耗が起りやすく摩擦係数が大きくなると思われるにもかかわらず、最も小さな値となった。なお、Co合金については、0.61程度と今回行った試験対象の中では最も大きな値を示していた。

#### 4 結言

WC粉末に無電解Niめっきを施し、この粉末を用いて放電焼結法によってWC-Ni合金を作製し、乾式での摩耗試験を行い、この特性について評価した。なお、無電解Niめっきは、めっき中の残存P量の異なる2種類を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 2種類のNiめっきについて、めっき中の残存P量は、約5および15%であった。本研究では、それぞれL.PおよびH.Pと呼び、この粉末を用いて、放電焼結を行った場合、その焼結温度はL.Pタイプで1273K、H.Pタイプで1153KとNiの融点1725Kから考えて

非常に低温での焼結が可能であった。これは、残存するPに関して、その共晶反応が寄与していたためと考えることができた。なお、焼結は液相で行った。

(2) 作製したWC-Ni合金の硬度は、市販の粉末を用いて作製したWC-7.8wt%Co(Co合金)と比較して、低い値を示した。Pの影響については、そのP量が大きくなるほど、試料硬度は大きくなった。これは、特にH.Pにおいて、析出するリン化ニッケル(Ni<sub>3</sub>P)が影響しているものと考えられた。L.PタイプではNi<sub>3</sub>Pの析出はほとんど認められなかったが、やはり、PがNi中に固溶することで、その硬度を高める効果があったと考えられた。

(3) 作製したWC-Ni合金の比摩耗量は、Co合金とも比較して、むしろ優れた摩耗特性を示した。めっき中のP量の影響については、P量が大きくなるほど、比摩耗量も大きくなった。硬さ試験と逆の結果となったが、これは、バインダー相の靱性が大きく影響しているものと考えられた。摩耗の形態としては、どの試験片においても、主としてWC粒子の摩耗が起っており、この部分についてはほとんど差がなく、比摩耗量の差異は、WC粒子の剥離と離脱の起りやすさによって決定されると考えられた。つまり、バインダー相の靱性が低く、粒子の保持力が弱い場合には、WC粒子が剥離と離脱を起しやすくなり、これによって摩耗量は大きくなると考えた。

おわりに本研究を実施するに際して、摩耗リングの加工等に使用したNC旋盤および試料調整に用いた遊星型ボールミルは、日本自転車振興会競輪機械工業資金補助により整備したものであり、また、試料作製に用いた放電焼結機は、経済産業省地域産業集積活性化対策補助により整備したものであることを記し、関係各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- (1) H.Kim, I. Shon, J.Yoon, J.Doh and Z.Munir : Int. J. Refract Met & Hard Mater **24**(2006) p.427-431.
- (2) S.Kursawa, P.Pott, H.G.Sockel W.Heinrich and M.Wolf : Int. J. Refract Met & Hard Mater **19**(2001) p.335-340.



- (3) 藤崎和弘, 落合 宏, 高田寿明, 鶴飼隆好, 但野茂 : 日本機会学会北海道支部講演会概要集 **41**(2001) p.2-3.
- (4) 福永 稔, 町田正弘, 小林慶三, 尾崎公洋: 粉体および粉末冶金 **48**(2001) p.616-620.
- (5) 坂村 勝, 兼広二郎, 鈴木 寛, 藤井敬二, 水成重順, 矢田貝稔 : 広島県立東部工業技術センター研究報告 **13**(2000) p.29-33.
- (6) 宮崎邦彰, 伊藤 滋, 小浦延幸, 米田 登, 浅香一夫 : 粉体および粉末冶金 **37**(1990) p.219-224.
- (7) H.Sheinberg : Int. J. Refract Met & Hard Mater **2**(1983)17-26.
- (8) 貞廣孟史, 満田哲也, 高津宗吉 : 粉体および粉末冶金 **29**(1982) p.222-226.
- (9) 松木一弘, 畑山東明, 柳沢 平 : 日本金属学会誌 **59**(1995) p.740-745.
- (10) 大森 守, 垣田 健, 平井敏雄 : 日本金属学会誌 **62**(1998) p.986-991.
- (11) 松木一弘, 大澤真司, 畑山東明, 柳沢 平: 日本金属学会誌 **61**(1997) p.519-527.
- (12) 木村 博, 小林信一 : 日本金属学会誌 **57**(1993) p.1346-1351.
- (13) 阿部芳彦, 赤沼正信, 千葉国雄, 中尾英弘, 岩沢裕之, 川島 敏 : 北海道立工業試験場報告 (1992) p.43-55.
- (14) 山本雄二, 兼田楨宏 : トライボロジー、理工学社、p.189.