

樹脂成形機部材用高強度高耐食性 Mo_2NiB_2 硼化物系硬質合金の開発

平田浩郎*・岩永健吾*²・小崎信也*³・山崎裕司*⁴

Development of Mo_2NiB_2 Boride Base Hard Alloys with High Strength and Excellent Corrosion Resistance for Plastic Molding Machine Parts

Kourou HIRATA, Kengo IWANAGA, Shinya OZAKI and Yuji YAMASAKI

Synopsis : Mo_2FeB_2 boride base hard alloys have been successfully applied to plastic injection molding machine parts. However, the corrosion resistance of the Mo_2FeB_2 boride base hard alloys is not enough for the injection molding of corrosive engineering plastics such as a fluorocarbon resin. Therefore, the applicability of Mo_2NiB_2 boride base hard alloys, having excellent corrosion and wear resistance, into plastic molding machine parts was investigated. In this paper, the effects of Cr and V contents on the mechanical properties and corrosion resistance were studied by using Ni-5.0 mass% B-51.0mass% Mo-(17.5-X)mass% Cr-Xmass% V model alloys with five levels of Cr and V contents from X=0 to 10.0. The high mechanical properties such as transverse rupture strength (TRS) and hardness were obtained at X=5.0, and this alloy showed excellent corrosion resistance for a molten fluorocarbon resin. Furthermore, the Mn containing Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn alloy exhibited high TRS over a wide range of sintering temperature and improved the sinterability.

Key Words : Mo_2NiB_2 boride base hard alloys ; mechanical properties ; corrosion resistance

1. 緒言

近年、著しい市場の拡大を見せている樹脂製品において、小型化、軽量化、薄肉化、さらには耐熱性、高強度化などの高性能化が図られ、スーパーエンジニアリングプラスチックの使用、ならびにガラス繊維、フェライト粒子、シリカ粒子などの各種フィラーの添加が増加する傾向にある¹⁾。そのため、樹脂製品の成形に用いられる射出成形機や押出成形機の部材には、各種フィラーに対する耐摩耗性および樹脂の熔融時に発生する分解ガスに対する耐食性が求められる。特に最近では、強腐食性ガスを発生するフッ素樹脂の使用が増加しており^{1~4)}、樹脂成形機部材へ適用されている Mo_2FeB_2 硼化物系硬質合金（以下、KH合金と略す）でも腐食が問題になってきている。そこで、これまでに開発したKH合金において、特に優れた耐食性を有する Mo_2NiB_2 硼化物系硬質合金（以下、Ni系KH合金と略す）

の樹脂成形機部材への適用を検討した。

Ni系KH合金はKH合金のFeをNiに置き換えた合金であり、 M_3B_2 （M：Metal）型複硼化物の硬質相とNi基の結合相で構成され、優れた耐食性、耐熱性、および高温強度を有する⁵⁾。これまでの研究において、Table 1 に示すように、Mo-Ni-B三元系合金にCrまたはVを添加することで、 M_3B_2 型複硼化物の結晶構造が斜方晶から正方晶へと変化し、硼化物粒子の球状化、微細化が発現することによって、機械的特性が向上することが確認されている⁶⁾。また、Crを添加したMo-Ni-Cr-B合金は優れた耐食性を示し⁷⁾、Vを添加したMo-Ni-V-B合金は超硬合金に匹敵する高強度を示す⁸⁾。

最近の研究において、Mo-Ni-Cr-B四元系合金のCr含有量を最適化することによって、フッ素樹脂に対してハステロイCと同等の優れた耐食性を示すこと⁹⁾が確認されたものの、機械的特性については従来の射出成形機部材であるKH-V52（抗折力：2.4GPa、硬度：86HRA）と比較す

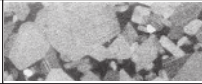
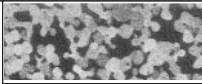
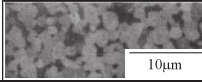
* 技術研究所

*² 技術研究所 副主事

*³ 鋼鋳工業(株) 硬質材料工場 KHM部長

*⁴ 技術研究所 主事

Table 1 Properties of Cr or V added Mo₂NiB₂ boride base hard alloys.

ALLOY SYSTEM	BORIDE PHASE	CRYSTAL STRUCTURE	MICRO STRUCTURE	BORIDE PARTICLE	MECHANICAL PROPERTIES	
					HARDNESS /HRA	TRS* /GPa
Mo-Ni-B	M ₃ B ₂ (M: Metal) Mo ₂ NiB ₂	Orthorhombic		Rectangular 5μm	80~85	1.8~2.0
Mo-Ni-Cr-B	M ₃ B ₂ Mo ₂ (Ni,Cr)B ₂	Tetragonal		Spherical 1~2μm	80~88	2.3~2.8
Mo-Ni-V-B	M ₃ B ₂ Mo ₂ (Ni,V)B ₂				86~91	2.5~3.1

*TRS: Transverse rupture strength

るとまだ十分とはいえない。そこで本報では、Ni系KH合金にCrおよびVを複合添加することによって、ハステロイCと同レベルの高耐食性を維持したまま、従来材であるKH-V52と同等以上の機械的特性を有する材料の開発を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

供試材はTable 2に示すように、Mo-Ni-Cr-B四元系合金において、機械的特性およびフッ素樹脂に対する耐食性に優れるNi-5.0mass%B-51.0mass% Mo-17.5mass%Cr⁹⁾を基本組成として、Crと置換する形でVを0~10.0mass%添加した5種類の合金である。

試料の作製は、原料粉末を供試材組成になるように配合し、振動ボールミルを用いて平均粒径が約1μmになるまでアセトン中での湿式混合粉碎を行った。その後、粉末を乾燥し、油圧プレスにて圧粉体を成形した後、1513~1593Kの温度範囲にて、1.2ksの真空焼結を行った。なお、湿式混合粉碎後の平均粒径はサブシーブサイザーを用いて測定した。使用した原料粉末は、アトマイズ粉末 (Mo-Ni-Cr-B, 平均粒径71.94μm), CrB (99.5mass%, 平均粒径7.20μm), VB₂ (99.5mass%, 平均粒径4.80μm), MoB (99.6mass%, 平均粒径3.83μm), Mo (99.9mass%, 平均粒径3.10μm) である。

Table 2 Compositions of the Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys used.

B	Mo	Cr	V	Ni
5.0	51.0	17.5	0	bal.
〃	〃	15.0	2.5	〃
〃	〃	12.5	5.0	〃
〃	〃	10.0	7.5	〃
〃	〃	7.5	10.0	〃

(mass%)

得られた焼結体について、機械的特性として抗折力 (JIS 3点曲げ試験) および硬度 (ロックウエルAスケール) を測定した。フッ素樹脂に対する耐食性は、大気中で673Kに加熱して溶融したフッ素樹脂中に、抗折力測定後の試験片の1面を鏡面仕上げした試料を259.2ks (72hr) 浸漬した後、外観変化を目視にて5段階で評価した。なお、フッ素樹脂はダイキン工業製のネオフロンPFA (AP-210) を用いた。また、X線回折 (Rigaku, RINT-2000, Cu-Kα, 40kV, 200mA), 走査型電子顕微鏡SEM (JEOL, JSM-840A), オージェ分析AES (JEOL, JAMP-7800), 透過型電子顕微鏡TEM (JEOL, JEM-2010) によって組織調査を実施し、画像解析装置による組織の定量化を行った。

3. 実験結果

3.1 機械的特性

Fig. 1に、CrおよびV添加量を変化させた合金の最適焼結温度 (最も高い抗折力を示す焼結温度) における抗折

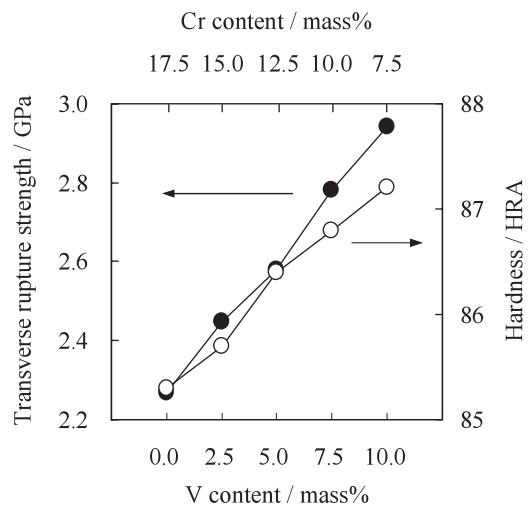


Fig. 1 Transverse rupture strength and hardness of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys as functions of Cr and V content.

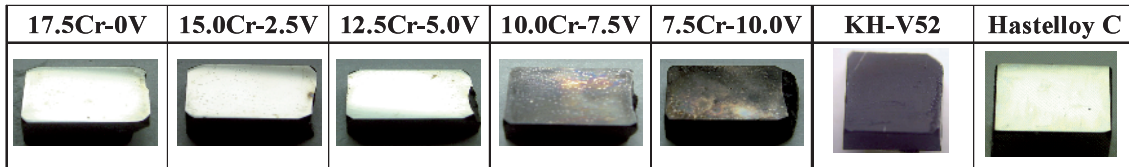


Fig. 2 Corrosion test result of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys with comparative materials after dipped in molten fluorocarbon resin at 673K for 259.2ks (72hr).

力および硬度の測定結果を示す。なお、各合金の最適焼結温度は、V添加量が0および2.5mass%の合金では1533Kであるのに対して、V添加量が5.0~10.0mass%の合金では1553Kとなり、V添加量が多い合金では最適焼結温度の高温側へのシフトが認められた。抗折力および硬度ともにV添加量の増加とともに単調に増加し、V添加量が5.0mass%以上の合金ではKH-V52と同等以上の抗折力および硬度を示した。

3.2 耐食性

Fig. 2に、CrおよびV添加量を変化させた合金のフッ素樹脂に対する耐食性の評価結果を示す。なお、比較材として評価した代表的な高耐食性材料である Hastelloy C、および現行の射出成形機用部材である Mo₂FeB₂ 硼化物系硬質合金 KH-V52 の結果を併せて示す。試料表面が激しく変色した V52 に対して、V 添加量が 5.0mass% までは表面状態に変化が認められず、Hastelloy C と同等の優れた耐食性を示した。しかし、さらに V 添加量が増加すると、試料表面が変色し耐食性が低下する傾向が認められた。

3.3 X線回折

Fig. 3 に Cr および V 添加量を変化させた合金の X 線回折測定結果を示す。全ての合金において、硬質相である正方晶の M₃B₂ 型複硼化物と Ni 基結合相の回折ピークが認められた。また、V 添加量が 7.5mass% 以上の合金では、これら 2 相のピーク以外に、正方晶の M₅B₃ 型複硼化物^{10, 11)} の回折ピークも同定された。

3.4 組織観察

Fig. 4 に、Cr および V 添加量を変化させた合金の組織写真 (SEM の反射電子像) および各分析点におけるオージェ分析結果を示す。写真中の黒色の相が Ni 基の結合相であり、結合相中に分散している灰色の粒子が正方晶の M₃B₂ 型の複硼化物である。複硼化物粒子に着目すると、V 添加量の増加とともに微細化する傾向が認められた。また、V を添加した合金では、組織中に非常に微細な白色の第 3 相も観察された。

次に、オージェ分析によって各相の構成元素について調査した。V 無添加合金の硬質相 (Point 1) からは、Mo, Ni, Cr および B の各元素が検出され、(Mo, Ni, Cr)₃B₂ 型

の複硼化物であることが確認された。また、結合相 (Point 2) は Mo, Cr が固溶した Ni 基の合金であることがわかる。次に、V を添加した合金の M₃B₂ 型複硼化物 (Point 3, 6) では、Mo, Ni, Cr, B に加えて V が検出され、V 添加量の増加とともに V のピーク強度が大きくなる傾向が認められた。また、結合相 (Point 4, 7) においても、添加した V の固溶が認められ、V を添加した合金に観察される白色の第 3 相 (Point 5) からは、Mo, Ni, Cr, V および B が検出され、M₃B₂ 型複硼化物 (Point 3, 6) と比較して Ni 含有量が多い複硼化物であることが確認された。しかしながら、この第 3 相 (Point 5) は約 0.2μm と非常に微細な粒子であったため、オージェ分析よりも分析精度に優れた TEM を用いて 5.0mass% V 添加合金のさらに詳細な解析を行った。Fig. 5 は、5.0mass% V 添加合金の TEM による組織観察、各分析点の EDX 分析、および第 3 相の電子線回折の結果を示したものである。EDX 分析によると、添加した V は Ni 基結合相 (Point(a)) および M₃B₂ 型複硼化物 (Point(b)) の両相に固溶することが確認された。また、第 3 相 (Point(c)) については、上述のオージェ分析の結果と同様に、M₃B₂ 型の複硼化物よりも Ni を多く含有した複硼化物であり、電子線回折から正方晶 M₅B₃ 型の複硼化物と同定された。

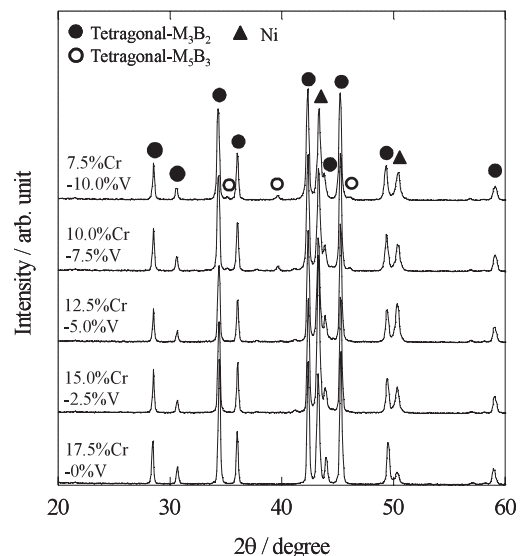


Fig. 3 Cu-K α X-ray diffraction patterns of Ni-5.0 mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys.

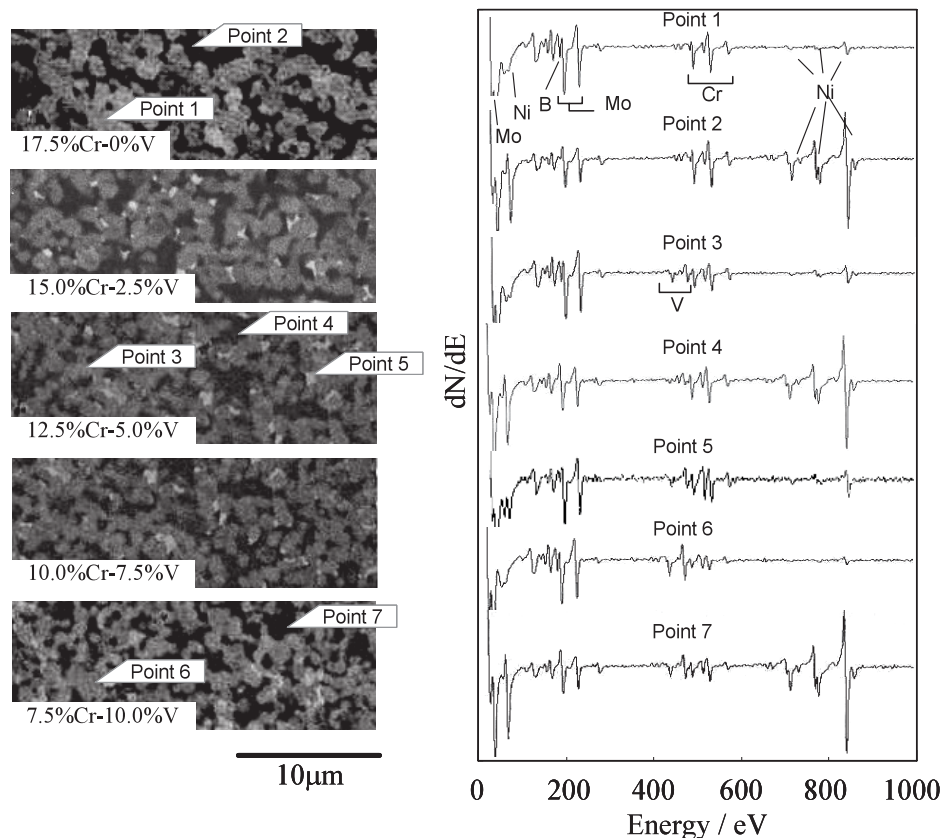


Fig. 4 Back scattered electron images of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys and Auger spectra at seven analysis points.

3.5 画像解析

Fig. 6 に、SEM写真を基に正方晶 M_3B_2 型複硼化物の平均粒径、およびcontiguityを測定した結果を示す。なお、contiguity¹²⁾は、粒子同士が接触している割合、つまり粒子の分散性を表す指標であり、この値が小さい程、粒子の接触率が少なく分散性に優れた組織となる。

M_3B_2 型複硼化物の平均粒径は、V添加量の増加とともに減少し、V無添加合金の $1.25\mu m$ に対し、 $10.0\text{mass}\%V$ 添加合金では $0.85\mu m$ を示した。一方contiguityは、Vを $2.5\text{mass}\%$ 添加することで 55% から 51% に若干減少し、その後はV添加量に関係なくほぼ一定の値を示した。

4. 考察

4.1 組織と機械的特性の関係

KH合金の機械的特性は、硬質相である複硼化物粒子の粒径および分散性等の組織と密接な関係を示す^{7,8)}。本研究においては、Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V合金のV添加量の増加とともに、抗折力および硬度が増加した。これは、V添加量の増加とともに、合金の硬質相である正方晶の M_3B_2 型複硼化物が分散性を損ねることなく微細化すること、およびVによるNi基結合相の固溶強化に起因すると考えられる。組織の微細化は、

M_5B_3 型複硼化物が M_3B_2 型複硼化物の粒子間に析出することで、 M_3B_2 型複硼化物の粒成長が抑制されたためと推察される。 M_5B_3 型複硼化物の生成機構については、今後更なる調査が必要と考えられる。

4.2 組織と耐フッ素樹脂性の関係

組織とフッ素樹脂に対する耐食性の関係を明らかにするため、耐食性試験後の試料をSEMによって観察したところ、表面に薄く残存する樹脂によってチャージアップを生じ、組織観察ができなかった。そこで、フッ素樹脂の分解ガスの大部分はフッ化水素酸 (HF) であることから、各試料を 313K 、 $10\text{mass}\%HF$ 水溶液中に 36ks (10hr) 浸漬した後の重量変化 (腐食減量) を測定することによって、耐食性と組織の関係を考察した。HF水溶液に対する耐食性は、Fig. 7 に示すように、V添加量の増加とともに腐食減量が増加する傾向を示し、Fig. 2 のフッ素樹脂に対する耐食性の結果と概ね同様の傾向を示した。Fig. 8 に示すように、腐食試験後の試料表面をSEMによって観察したところ、結合相が優先的に腐食され、凹状になっていることが確認された。これはHF水溶液中においては、Ni基結合相の電位が M_3B_2 型複硼化物よりも卑であるため、結合相部分が優先的に腐食されたものと考えられる⁷⁾。また、V添加量の増加とともに結合相中のCrの固溶量が減少するた

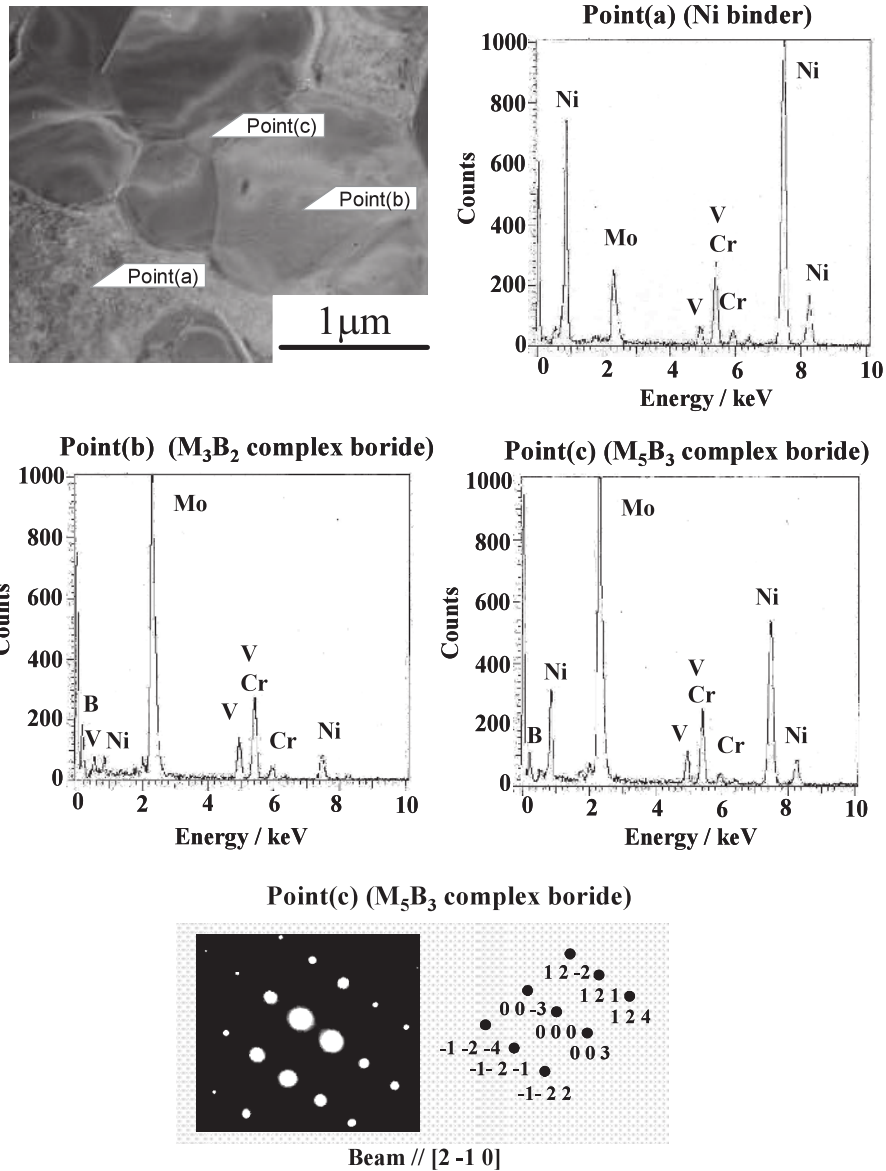


Fig. 5 TEM micrograph of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V alloy, EDS analysis results at the indicated points and electron diffraction result at point (c).

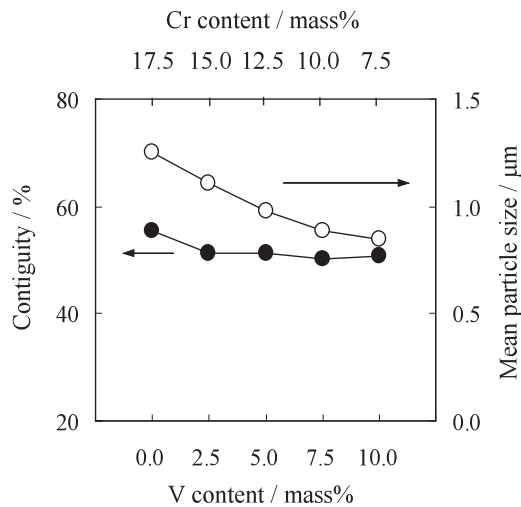


Fig. 6 Contiguity and mean particle size of boride particles of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys as functions of Cr and V content.

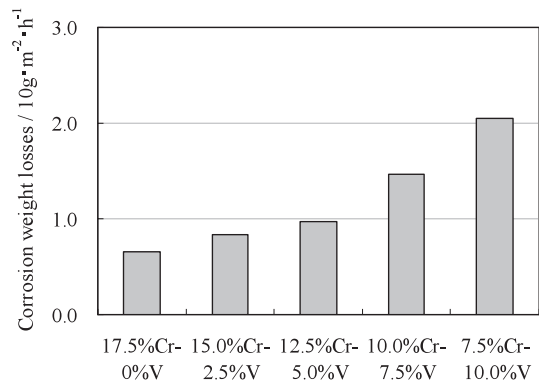


Fig. 7 Corrosion weight losses of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys after dipped in 10mass% hydrofluoric acid (HF) solution at 313K for 36ks.

め、フッ素樹脂に対する耐食性が低下したものと推察される。

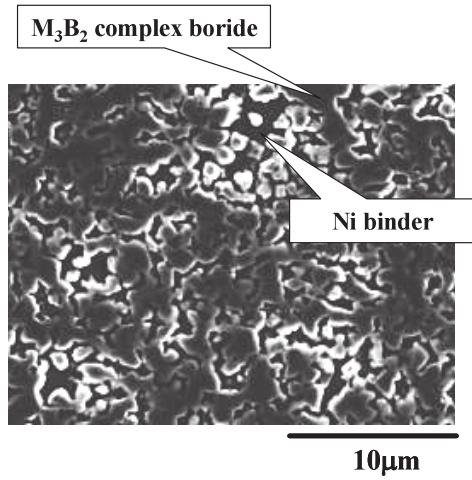


Fig. 8 SEM image of the corroded surface of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V alloy.

5. 実用化に向けての諸特性調査

ここでは、前章までに得られた、KH-V52と同等以上の高い機械的特性およびハステロイCと同等の優れたフッ素樹脂に対する耐食性を有するNi-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V合金をモデル合金として、樹脂成形機部材として実用化するために必要な諸特性を調査した結果について述べる。

KH合金のような2相合金では、組織の均一性が特性に強く影響する。このため、高品質の製品を安定的に製造する条件の1つとして、機械的特性の焼結温度依存性の小さい、すなわち高い特性を示す焼結温度範囲の広い材料が求められる。また、序章で述べたように、樹脂成形機部材にはフィラーに対する耐摩耗性が要求され、さらに、これらの部材の耐久性を向上させるため、韌性に優れた鋼材との複合化（接合）が必要となる⁵⁾。そこで、本系合金の焼結性の改善を目的として、以前の研究で¹³⁾、Mo-Ni-V-B四元系合金において焼結性の改善が確認されているMn添加の効果を検討した。また一部の合金について、大越摩耗試験

Table 3 Compositions of the Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-17.5mass%Cr-5.0mass%V-Xmass%Mn alloys used.

B	Mo	Cr	V	Mn	Ni
5.0	51.0	12.5	5.0	0	bal.
〃	〃	〃	〃	0.5	〃
〃	〃	〃	〃	1.0	〃
〃	〃	〃	〃	1.5	〃

(mass%)

¹⁴⁾による耐摩耗性、および鋼材との接合性を調査した。

5.1 実験方法

供試材はTable3に示すように、Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V合金を基本組成として、Mnを0~1.5mass%の範囲で添加した4種類の合金である。試料作製は2章と同様の手順で行い、得られた焼結体について抗折力を測定した後、フッ素樹脂に対する耐食性を評価した。大越摩耗試験は、相手材にSUS440Cを用い、すべり速度0.9, 2.3, 4.2m/s, 最終荷重19.8kg, すべり距離200mの条件で行った。接合性については、実用合金は強腐食性の樹脂の成形部材として使用することを目的とするため、鋼材の中でも耐食性および強度に優れたSUS403を用いて、焼結接合および拡散接合を実施し、接合界面の組織調査、ならびに剪断試験によって接合強度(JISクラッド鋼の剪断試験)を測定した。なお、焼結接合および拡散接合ともに1533Kの接合温度にて実施した。

5.2 実験結果

5.2.1 Mn添加の影響

Fig.9に、Mn添加量を変化させた合金について、種々の焼結温度における抗折力を測定した結果を示す。最適焼結温度はMn無添加合金が1553Kであるのに対して、Mnを添加した合金はいずれも1573Kを示し、Mn添加によって高温側へのシフトが認められた。また、Mn添加量の増加とともに高い抗折力を示す焼結温度の範囲が広くなり、1.5mass%Mn添加合金では、1533~1593Kの広い焼結温度範囲において2.6GPa以上の高い抗折力を示すばかりでなく、最大抗折力は無添加合金の2.58GPaから2.7GPaへと向上した。この1.5mass%Mn添加合金を用いて、フッ素樹脂に対する耐食性を評価した結果、Mn無添加合金と同様にハステロイCと同等の優れた耐食性を示すことが確認された。

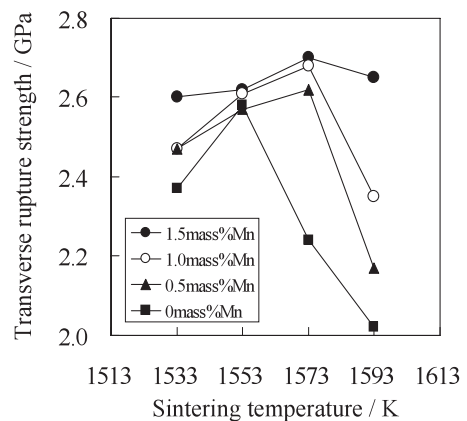


Fig. 9 Transverse rupture strength of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-Xmass%Mn (X=0-1.5) alloys as a function of sintering temperature.

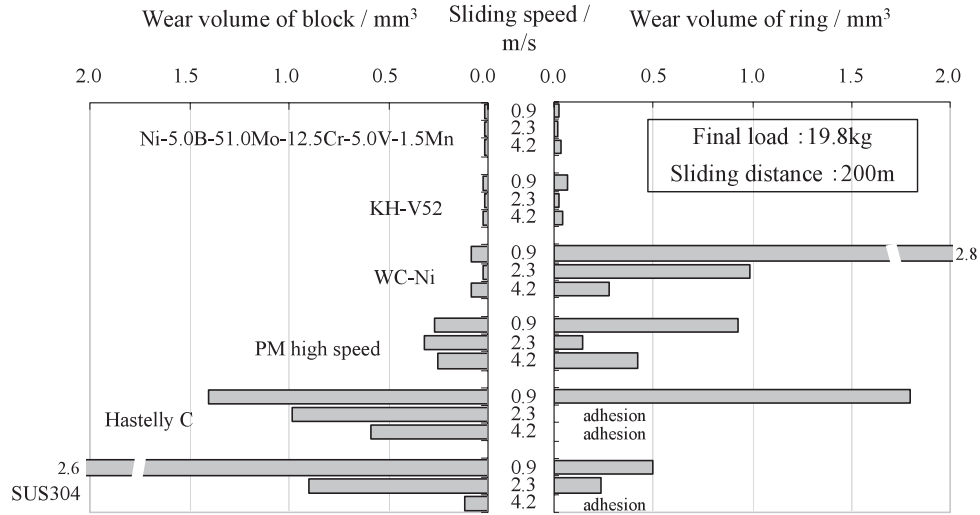


Fig. 10 Ogoshi wear test results of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn alloy and various comparative materials against SUS440C ring.

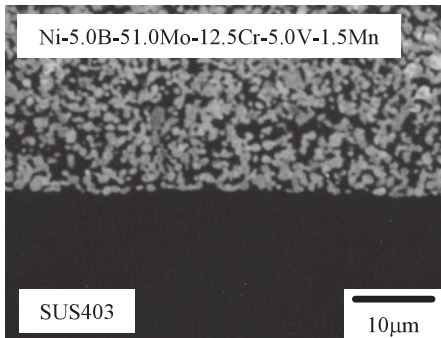


Fig. 11 Back scattered electron image of sinter-bonded interface between Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn alloy and SUS403.

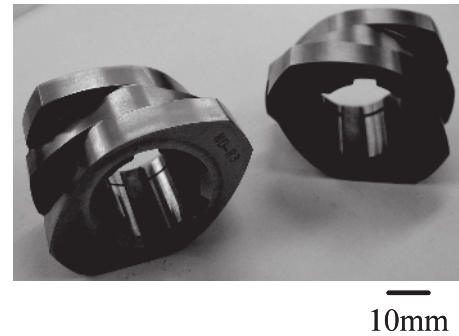


Fig. 12 Kneading disks made of Mo₂NiB₂ boride base hard alloy for resin extrusion molding machine.

5.2.2 耐摩耗性

Fig. 10に1.5mass%Mn添加合金の大越式摩耗試験結果を示す。図中の左側は試験片自身の摩耗量、右側は相手材であるSUS440C製の回転試験片の摩耗量を示している。なお、比較材として評価したKH-V52、耐食超硬合金(WC-Ni)、粉末ハイス、ハステロイC、SUS304の結果を併せて示す。1.5mass%Mn添加合金の耐摩耗性は、粉末ハイス、ハステロイC、SUS304と比較して遙かに優れ、代表的な耐摩耗材料である超硬合金やKH-V52と同等かそれ以上の耐摩耗性を示した。また、1.5mass%Mn添加合金はKH-V52と同様に、相手材の摩耗量が非常に少なく、相手材攻撃性が少ないという優れた特徴を有することが確認された。これは、KH合金の摩耗挙動で報告されているように¹⁴⁾、1.5mass%Mn添加合金も摩耗時の摩擦熱によって摩擦界面にMo、Cr、V、Bの潤滑性に優れる複酸化物が形成されたためと考えられる。

5.2.3 接合性

Fig. 11に、1.5mass%Mn添加合金とSUS403の焼結接合による接合界面のSEM写真を示す。接合界面にはポアや明確な反応層は確認されず、良好な接合状態を呈していた。また、拡散接合についても、良好な接合材が得られ、Niロウ付けによる複合材よりも高い約700MPaの接合強度を示した。

以上の結果から、Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn合金は機械的特性、フッ素樹脂に対する耐食性だけでなく、焼結性、耐摩耗性、接合性についても、従来材のKH-V52と同等かそれ以上の優れた性能を有することが確認された。現在、この合金をベースに開発した合金を実用化し、Fig. 12に示すようなフッ素樹脂の押出機に使用されるニーディングディスクにて実機試験を行い、非常に高い評価を得ている。今後は、耐食性が要求される樹脂成形用途の拡販、および耐食・耐摩耗材として新規用途への展開を図る予定である。

6. まとめ

CrおよびVを複合添加した Mo_2NiB_2 硼化物系硬質合金(Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V (X=0~10.0))の組織, 機械的特性, および耐食性について調べ, 実用化のために必要な諸特性を調査した結果, 以下の結論を得た.

- (1) CrおよびVを複合添加した合金は, 硬質相とする正方晶の M_3B_2 型複硼化物とNi基の結合相を主体とし, V含有量の増加とともに M_3B_2 型複硼化物粒子は微細化する傾向が認められた. また, Vを含有した合金では第3相の出現が確認され, 正方晶の M_5B_3 型複硼化物と同定された.
- (2) V添加量の増加とともに, 抗折力および硬度は概ね単調に増加し, 10.0mass%V (X=10.0)の時, 抗折力は2.94GPa, 硬度は87.2HRAを示した.
- (3) 5.0mass%V (X=5.0) 添加まではフッ素樹脂に対してハステロイCと同等の優れた耐食性を示し, さらにVを添加すると耐食性は低下した.
- (4) 5.0mass%V (X=5.0) 添加合金は, KH-V52と同等以上の高い機械的特性およびフッ素樹脂に対して優れた耐食性を示した.
- (5) 5.0mass%V (X=5.0) 添加合金にMnを1.5mass%添加した合金は, 耐フッ素樹脂性を低下させることなく, 1553~1593 Kの広い焼結温度範囲において2.6GPa以上の抗折力を示し, 焼結性が改善された.
- (6) Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn合金は, Mo_2FeB_2 系硬質合金KH-V52と同等かそれ以上の耐摩耗性を示した. また, この合金は, 焼結接合および拡散接合によって, SUS403との強固な接合材が得られた.

引用文献

- 1) 平野陽三: 実用プラスチック事典 材料編, 産業調査会事典出版センター, (1993)
- 2) 里川孝臣: フッ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, (1990)
- 3) <http://www.daikin.co.jp/chm/pro/fluoro/caution.html>
- 4) <http://www.md-fluoro.co.jp/>
- 5) 山崎裕司, 高木研一: 熱処理, **39** (1999), 185
- 6) K.Takagi, Y.Yamasaki, and M.Komai: J.of Solid State Chemistry, **133** (1997), 243
- 7) 駒井正雄, 山崎裕司, 高木研一: 日本金属学会誌, **57** (1993), 813
- 8) 山崎裕司, 中野和則, 岡田光治, 高木研一: 粉体および粉末冶金, **42** (1995), 438
- 9) 岩永健吾, 平田浩郎, 山崎裕司, 井上 勝, 高木研一: 粉

体および粉末冶金, 投稿中

- 10) 山崎裕司, 西 麻里, 高木研一: セラミックス, **37** (2002), 283
- 11) Yu.B.Kuz'ma, V.S.Telegus and D.A.Kovalyk: Poroshkovaya Metallurgiya, **77** (1969), 79
- 12) R. M. German: Liquid Phase Sintering, (1985), 79
- 13) 山崎裕司, 西 麻里, 小崎信也, 高木研一: 東洋鋼鋳, **33** (2002), 53
- 14) K. Takagi, M. Komai, H. Okayama, and T. Watanabe: Proceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Part 2, ed. by Y. Band and K. Kosuge (1993), 1201