

プラズマ溶射における成分変化と加熱処理の皮膜組成への影響

Ingredient Change Due to Plasma Thermal Spray Coating and the Effect of Heat Treatment on Film Composition

齊藤利幸 T. SAITO 三尾巧美 T. MIO 保木井美和 M. HOKII 古橋資丈 M. FURUHASHI

Concerning the plasma thermal spray of Sn alloys, we have confirmed through EPMA analysis that the material ratio of the thermal spray coating differs from the material ratio of the thermal spray raw material. We have verified that this phenomenon is due to the high temperature of the plasma exceeding the evaporating temperature of the component elements. Therefore, by conducting thermal spray using thermal spray raw materials which are adjusted beforehand with consideration to changes in the component ratio, a thermal spray coating of the target component ratio was achieved. Furthermore, by conducting heat treatment that causes composition changes on the thermal spray coating after thermal spray, an adhesion power that exceeds shear strength was attained. The resulting thermal spray coating does not separate from the surface of the base material, as external forces cause breakage to occur within the coating. Therefore, a thermal spray coating with high reliability was achieved.

Key Words: thermal spraying, plasma spraying, adhesion, coating, white metal, heat treatment, EPMA

1. 緒言

溶射法は厚膜処理が可能な表面処理法として知られ¹⁾、処理対象の材料も幅広く汎用性も高い。溶射法としてワイヤーク法は簡便ではあるが、皮膜中に未溶融成分や空孔が含まれやすく²⁾、溶射膜の品質は芳しくない場合がある。未溶融成分を低減する処理方法としては、材料を高温の熔融状態とするプラズマ溶射法があり、ワイヤーク法と比べて皮膜の熔融状態などの品質が向上する^{3), 4)}。しかし、これまでの溶射中のプラズマによる高温の影響に関する研究では溶射材料の酸化⁵⁾についての検討が主であり、溶射皮膜の元素成分比の変化などに関しては検討の余地がある。

溶射法では処理可能な材料の種類は多いが、その種類としては耐摩耗性向上を目的とした硬質の溶射材料^{6), 7)}の使用例が多く、軟質材料での検討例は少ない。しかし、しゅう動部品へ適用の場合には、硬質膜の持つ耐摩耗性のみではなく、軟質膜の持つなじみ特性や耐焼付き性が求められることも多い。特に軟質膜は摩耗しやすいこともあり、高品質のプラズマ溶射法の特長を生かした厚膜処理の要望も高い。その軟質材料の代表例としては、Sn系合金が耐焼付き性も高い材料⁸⁾として知られる。

また、溶射では密着性の向上が実用化上の重要な課題である。基材の予熱により、溶射膜の密着性向上を検討した例^{9), 10)}がある。しかし、Sn系合金では低融点であるため基材を予熱すると、溶射膜の熔融だれなどにより皮膜厚さが均一になりにくい。そのため、低融点材料の溶射では密着性向上のために基材の予熱は採用し難い。

溶射皮膜の密着性向上の手法としては、例えば溶射後の皮膜をレーザ加熱する手法がある^{11), 12)}。しかし、レーザ加熱では円筒内面の処理が困難であるなど照射面が限定されるうえに、大掛かりな設備導入も必要となる。できれば溶射皮膜の熱処理においては、加熱処理炉を用いるなどの簡便な手法によって付帯設備費用を抑え、汎用性を高めたい。特に簡便な加熱処理によって、溶射皮膜中に含まれる未溶融粒子や空孔⁴⁾を低減できればさらに有効であろう。また、溶射皮膜の加熱処理においては密着力の向上のみならず、皮膜組成の変化などの効果も得られる可能性がある。その組成変化からは、さらに皮膜物性の変化も期待される。

本報では、まずプラズマ溶射中の成分変化について検討する。次に密着性の向上を図るため、簡便な熱処理炉によって溶射皮膜の密着性改善を検討する。さらに、加

熱処理による溶射皮膜の組織変化についても着目し、熱処理による付加価値付与の可能性についても検討する。

2. 実験方法

2.1 試料

溶射法としては、原料粉末の熔融状態が良好で未熔融材料の混入が少ないプラズマ溶射ガン（スルザーメテコジャパン株式会社製）を用いた溶射法を採用した。溶射原料としては、Sn をベースとしてSb を7.5wt.%, Cu を3.5wt.% 含むSb-Cu-Sn 合金、通称ホワイトメタル⁸⁾を使用した。また、溶射処理する基材としては炭素鋼S45C (C : 0.42 ~ 0.48 %, Si : 0.15 ~ 0.35 %, Mn : 0.60 ~ 0.9%) で、30 × 30mm で厚さ5mm のプレートを用いた。基材表面は1.6 μ mRz (JIS) の研削仕上げ後に、試験片に垂直に ϕ 200 μ m の鋼球で、プラスト距離約300mm で10秒間のプラスト処理し、その基材表面にSb-Cu-Sn 合金を厚さ1mm にプラズマ溶射した。

さらに密着性改善の検討においては、溶射皮膜の熱処理についても検討した。溶射皮膜の加熱処理には加熱炉（型式PS-IIS, エスペック株式会社製）を使用した。溶射皮膜の密着性および皮膜強度測定用の試験片は、溶射後の基材から長さ6mm × 幅5mm × 厚さ1mm の試験片を図1の形状にワイヤーカットにより切り出して用いた。

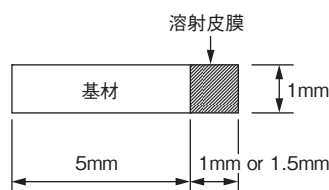


図1 試験片
Specimen

2.2 試験方法

溶射皮膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計（型式MVK-E, 株式会社明石製作所製）により測定した。皮膜硬度の測定荷重は50N, 荷重保持時間は30秒とした。密着性と皮膜強度の測定においては、せん断試験機¹³⁾を用いて評価した。また密着力と皮膜強度は、溶射膜と基材の界面にせん断力が作用する様に、せん断刃を介してアムスラー試験機で荷重を加えて測定した。そして、溶射皮膜が界面剥離する荷重を測定して密着力とした。

さらに、この試験機でせん断刃の位置を皮膜断面中央にして、同様のせん断試験を行うことで、皮膜内でせん断破壊させることができる。その皮膜が破断する降伏荷重を、皮膜強度として評価した。

溶射後の皮膜は、金属顕微鏡により組織観察を行い、電子線マイクロアナライザー（EPMA : Electron Probe Microanalyzer, 波長分散型WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer, 型式JXA-8800RL, 日本電子(株)製）により成分分析を行った。EPMAの加速電圧は15kV, プローブ電流は1 μ Aである。さらに皮膜組成の分析には、X線回折装置（XRD : X-ray diffractometer, 型式RINT-1500V, 株式会社リガク製）も使用した。

3. 実験結果

3.1 溶射皮膜の観察および分析

溶射では多孔質の皮膜が得られ、Sn系合金特有の延性のある皮膜特性が得られにくい。また、皮膜は基材表面に主としてアンカー効果により付着するため、高い密着力を得るのは困難である。そのため、まず溶射皮膜の断面観察により、溶射皮膜の成膜状態や付着状態を確認した。

図2に溶射皮膜断面の走査型電子顕微鏡（SEM : Scanning Electron Microscope）観察結果を示す。ホワイトメタルは、低融点で溶射粉末の熔融状態が良好である。さらにプラズマ溶射法の採用により、表面層を除けば空隙等が少ない緻密な皮膜となる。また、皮膜は比較的良好に基材表面に密着している。なお、図2の試作では中間層としてNi-Al溶射層も用いたが、Sn系溶射層の特性を中間層の影響がないように評価するために、以降の本報告では中間層は成膜していない。

次に、図3に示す溶射皮膜断面のEPMA分析結果からは、Sb, Snの分布はともに微細組織かつ均一な分散状態であることが分かる。この微細分散組織は、溶射皮膜特有の急冷組織¹⁴⁾とみなせる。

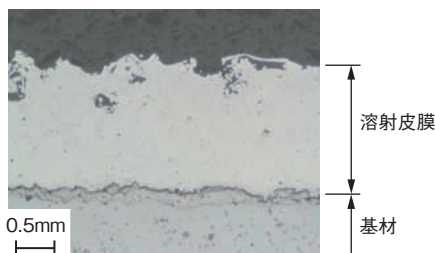


図2 溶射皮膜断面のSEM像

SEM image of thermal spray coating cross-section

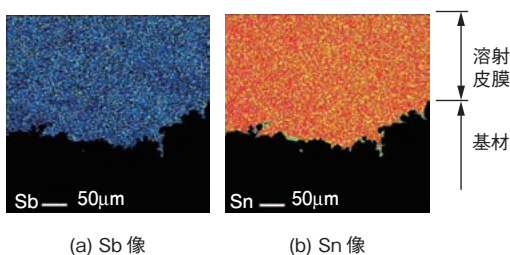


図3 溶射皮膜断面のEPMA分析

EPMA analysis of thermal spray coating cross-section

3.2 溶射皮膜の成分変化と成分比の調整

次に溶射皮膜のEPMAによる定量分析を行い、成分比について表1にMaterial Aとして示す。この皮膜成分の分析では、溶射皮膜の成分比の変化が認められた。プラズマ溶射後の皮膜中の各成分比は、Sb 4wt.%, Cu 11wt.%, Sn 85wt.%であった。表1に示す溶射前の原料の成分比から、皮膜中のSbが減率しCuが増率することが分かる。

表2に各元素の沸点、融点および蒸発温度を示す。各元素の蒸発温度は、溶射中の減圧も考慮した各元素の気化しやすさを比較するための参照値として、蒸気圧が 10^{-2} Torrになる時の温度を用いた。蒸発温度は $Cu > Sn > Sb$ となり、Sbの678°Cが最も低い。一方で、プラズマ溶射の粒子温度は、プラズマ溶射のノズル口から80mmの箇所でも1 500 ~ 2 300°Cとの測定値の報告¹⁵⁾がある。このことから、少なくともSbが十分に気化する高温にさらされていると推定される。これに類似した報告例¹⁶⁾としては、プラズマ反応を利用した合金の成分分離の試みがFe-Co-Ni合金にあり、プラズマ溶射においてもプラズマ反応の高温による影響により溶射原料の合金成分の変化があると考えられる。

表1 溶射原料および皮膜のEPMA分析結果

Results of EPMA analysis on thermal spray raw material and coating

		Sb	Cu	Sn
Material A	原料 (wt.%)	7.5	3.5	bal.
	溶射皮膜 (wt.%)	4	11	bal.
Material B	原料 (wt.%)	12	2	bal.
	溶射皮膜 (wt.%)	8	4	bal.

表2 各元素の特性温度

Characteristic temperature of each element

	Sb	Cu	Sn
沸点 (°C)	1 587	2 562	2 602
融点 (°C)	630.63	1 084.6	231.93
蒸発温度 (°C)	678	1 273	1 189

また融点についての考察からは、最も高温のCuでも融点は1 084.6°Cであり、溶射粒子が十分熔融する温度に加熱されている。つまり、高温のプラズマ溶射法では溶射原料の熔融は良好であるが、低蒸発温度の元素が気化し、減率することが分かる。

この成分比の変化は、溶射皮膜の物性に影響を与えると考えられる。ねらいどおりの物性値をもつ溶射皮膜を得るためには、皮膜中の成分比もねらいどおりであることが望ましい。そのための皮膜の成分比の調整には、成分比の変化をあらかじめ考慮して溶射原料の成分比の調整を行うことが有効と考えられる。

そこでSb 7.5wt.%, Cu 3.5wt.%, Sn 89wt.%の粉末溶射原料にSb粉末を加えることで、溶射材料の原料比を表1でSb 12wt.%, Cu 2wt.%, Sn 86wt.%とした原料Material Bで溶射した。成分比調整したMaterial Bを溶射した皮膜のEPMA分析結果から、Sb 8wt.%, Cu 4wt.%, Sn 88wt.%のほぼねらいどおりの成分比の溶射皮膜が得られることが確認できた。この原料中のSbを増率して溶射した結果から、低蒸発温度のSbの選択的損失により溶射皮膜の成分比の変化が起きるとする推定も裏付けられた。

前述のとおり成分比を調整した材料を用いて成膜し、その溶射皮膜断面の元素分布をEPMA分析した。EPMA分析から、溶射皮膜は微細組織から成り、皮膜中にSbも均一に分散し偏析は見られない。微細組織としては、溶射皮膜に見られる通常の急冷組織であり、この溶射皮膜の断面観察においては原料成分比の変更による顕著な変化は見当たらない。

3.3 溶射皮膜の加熱処理

溶射皮膜の大きな課題として、皮膜の基材に対する密着力不足が挙げられる。この密着力向上策としては、通常は溶射時に基材を予熱する手法¹⁷⁾がある。しかし、低融点のSn系合金では溶射皮膜で予熱により溶融だれが起き、膜厚管理が困難なため、本報告では予熱を加えていない。

そこで、溶射皮膜の後処理として、皮膜と基材界面を短時間、溶融ないしは半溶融状態とする加熱処理を検討することとした。また、溶射皮膜は前述のとおり急冷微細組織であるが、溶射後の皮膜に対する加熱処理は、皮膜の膜質や組成などの密着力以外の膜質にも影響があると考えられる。そこで、溶射皮膜の密着性向上と組織改質をねらいとして、溶射後の皮膜の加熱処理を検討した。

加熱処理パターンは図4のとおりで、Sb-Cu-Sn合金の融点を超えるまで加熱し再溶融させた後に、炉内にて自然冷却する。最高加熱温度は395℃とし、その温度での保持時間は5分とすることで、皮膜の溶融により膜厚が変化しやすい高温での保持時間を短縮した。この溶射後の皮膜の熱処理では溶射材料の融点を超えるもの、見かけ上は皮膜が溶融した様子は観察されなかった。

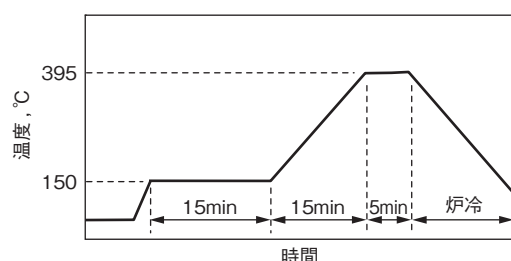


図4 加熱処理パターン
Heat treatment pattern

3.4 加熱処理後の溶射皮膜の組織分析

まず図5に成分比未調整の原料Material A (7.5% Sb-3.5% Cu-Sn)で成膜した溶射皮膜について、加熱処理後の皮膜の分析結果を示す。原料の成分比未調整原料による溶射皮膜においては、加熱処理後も溶射皮膜は溶射特有の微細組織を保ち、それ以外の組織的な特徴は認められない。

次に図6に成分比を調整した原料Material B (11% Sb-2% Cu-Sn)で成膜した溶射皮膜の加熱処理後の分

析結果を示す。成分調整原料で成膜した溶射皮膜を加熱処理した皮膜においては、組織に明確な変化が見られる。EPMA分析によりMaterial Bの加熱処理後の溶射皮膜では、Sbを含む角状の組織とCuを含む針状の組織の析出が確認される。また溶射原料の成分比によって、溶射皮膜の加熱処理による析出物の有無が異なることも分かる。両材料による溶射皮膜の比較から、この加熱処理後のSb系角状組織、Cu系針状組織は、特定の元素比率下での熱処理により生成すると考えられる。

図7にMaterial Bの溶射皮膜の加熱処理後のXRD分析結果を示す。加熱処理後の溶射皮膜のXRD分析では高い強度のピークから、SbSn、Cu₆Sn₅の生成が認められる。図7のXRD分析と図5、6のEPMA分析結果との対比から、加熱処理後に生成した前述の角状組織はSbSnであり、針状組織はCu₆Sn₅とみなすことができる。

SbSn、Cu₆Sn₅ともに母材のSnより高硬度との報告¹⁸⁾もあり、Material Bを溶射した皮膜の加熱処理後の組織は軟質な母材をやや硬度が高い析出物が補強する組織と考えられる。このような皮膜はトライボロジーの分野においては、低摩擦、耐摩耗性と耐焼付き性を両立するとされる。これらの溶射原料の成分比調整と溶射後の皮膜の加熱処理により、しゅう動用途のSn系合金皮膜として好ましい皮膜組織が得られた。

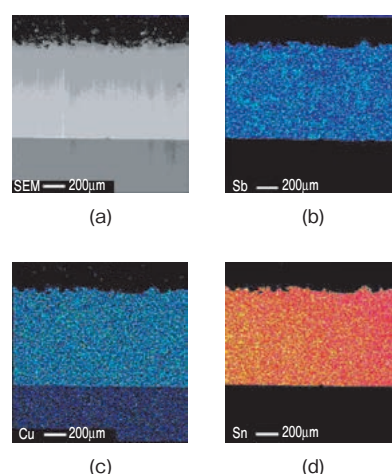


図5 溶射後に加熱処理したMaterial AのEPMA分析
(a) SEM像, (b) Sb像, (c) Cu像, (d) Sn像
EPMA analysis of Material A heat-treated after thermal spray

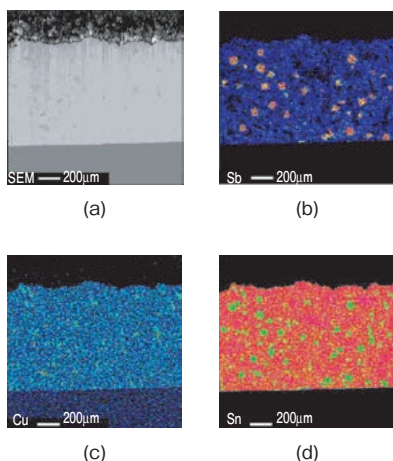


図6 溶射後に加熱処理した Material B の EPMA 分析
(a) SEM 像, (b) Sb 像, (c) Cu 像, (d) Sn 像
EPMA analysis of Material B heat-treated after thermal spray

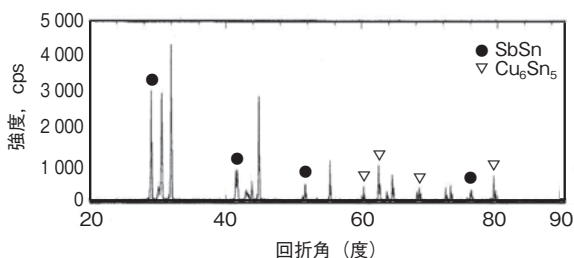


図7 溶射後加熱処理した皮膜の XRD 分析
XRD analysis of coating heat-treated after thermal spray

3.5 加熱処理による溶射皮膜の硬度とせん断力の変化

前述の加熱処理での組織変化にともなう、溶射皮膜の物性変化について検討する。まず、加熱処理後の溶射皮膜について、ビッカース硬度計によって皮膜硬度を、せん断試験機により溶射皮膜の密着力とせん断力を評価した。図8に溶射皮膜の硬度、密着力とせん断力の測定結果を示す。

まず、加熱処理前の溶射皮膜で、溶射原料の違いによる皮膜物性の比較について検討する。皮膜硬度に関しては、成分比調整した Material B は成分比未調整の Material A に比べて約 1.4 倍の硬度となる。また、せん断力に関しても、Material B は Material A より約 1.3 倍高い値を持つ。成分比調整の結果、皮膜の硬度とせん断力に同程度の差が認められ、原料の成分比調整により皮膜物性が変化することが確認された。

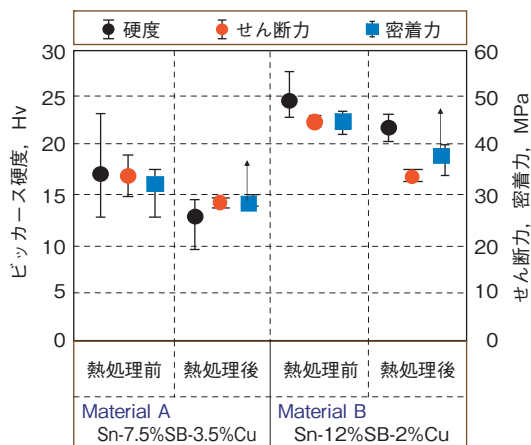


図8 Material A, B の加熱処理前後の硬度、せん断力、密着力

Hardness, shear force and adhesiveness of Material A and B before and after heat treatment

次に、加熱処理した溶射皮膜について検討する。加熱処理により、Material A 皮膜の硬度は約 25% 低下する。一方、Material B 皮膜の硬度低下は 10% 程度に留まる。また、せん断力は Material A 皮膜で約 15%、Material B 皮膜で約 25%、加熱処理により低下する。加熱処理による皮膜の物性変化は、硬度に関しては Material A 皮膜で大きく低下し、せん断力に関しては Material B 皮膜で低下が大きい。つまり、硬度、せん断力で材料間の傾向が逆転する。

皮膜硬度の低下は、加熱処理による焼きなまし効果と捉えることができる。その際に Material B 皮膜で硬度低下が抑制されたのは、SbSn, Cu₆Sn₅ などの硬質な組織の析出による影響と推定される。それに対し、せん断力に関しては Material A, B 皮膜で傾向が逆転し Material B 皮膜で大きく低下する。これは Material B 皮膜での析出物の生成により、Sn 中の Sb や Cu の濃度が低下して、皮膜のせん断力としては低下したためと推定される。

3.6 加熱処理による溶射皮膜の密着力の変化

次に、加熱処理により期待される溶射皮膜の密着力の変化について検討する。原材料の比較では、加熱処理前の密着力は、Material B 皮膜の密着力は Material A 皮膜の約 1.4 倍となる。次に加熱処理後の密着力の変化は、Material A 皮膜で約 10%、Material B 皮膜で約 15% の低下となる。これは一見、密着力の低下に見えるが、この値をそのまま密着力とはみなせない。なぜならば、せん断法による密着力の測定では、皮膜/基材の

界面剥離に先行して皮膜内でせん断破断した場合には、密着力の測定値としては皮膜のせん断力を上回る値は得難いためである。この実験においても、加熱処理の密着力のせん断評価においては皮膜の基材界面での剥離はない。その点を考慮し、**図8**ではデータプロット部に外観上の剥離がない旨を示す矢印を付記した。

図8の測定結果において、加熱処理前には皮膜の密着力はせん断力以下となるが、加熱処理後の密着力は皮膜のせん断力を上回る。この溶射皮膜の密着力がせん断力を上回る傾向は加熱処理前にはない特徴で、溶射皮膜の基材の界面付近での熔融による密着力の向上と皮膜の組織変化の結果と推定される。

溶射皮膜について、せん断試験後の破断状態の再加熱処置の有無による違いの確認を行い、**図9**にせん断試験後の溶射皮膜の光学顕微鏡観察結果を示す。**図9**で加熱未処理の溶射皮膜 (a) は、最弱部位となる皮膜と基材の界面で破断する。それに対して加熱処理した溶射皮膜 (b) では最弱部位となる皮膜内部で破断し、皮膜と基材での界面からの破断はない。つまり、加熱処理後の溶射皮膜では皮膜と基材界面での剥離が生じ難いことが確認され、実際の加熱処理後の密着力は**図8**の値より高いことが裏付けられる。この加熱処理による密着性の向上は、溶射皮膜が再熔融し、基板との接触面積が増大することによるアンカー効果向上の結果と推定される。

密着力がせん断力より大きい皮膜においては、例えば溶射皮膜の加工などでせん断力が皮膜に作用した場合でも、皮膜内でのせん断破壊により加工が行われ、基材界面での皮膜の剥離が起き難いことが予想される。溶射後の皮膜表面が粗く、後仕上げ加工を要することが多い溶射皮膜にとって、皮膜の後加工を可能とする膜中破断は好ましい特性である。溶射後の加熱処理によりせん断力より大きい密着力を持つ溶射皮膜は、溶射皮膜の実用化をしていく上で十分な特性であることが確認された。

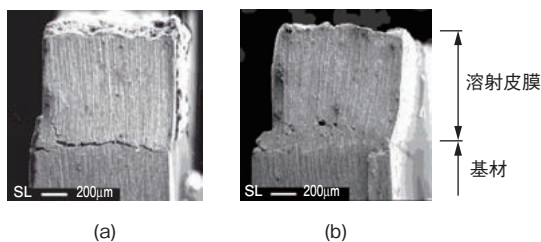


図9 密着力評価後の試験片
(a) 熱処理前, (b) 熱処理後
Specimen after adhesiveness evaluation

4. 結言

プラズマ溶射により、緻密で均一な組成のSn系合金の溶射皮膜を得ることができた。一方で、プラズマ溶射中の高温の影響による成分変化も認められ、これはプラズマ溶射法の課題と考えられた。この成分変化に関しては、プラズマ溶射によって起きる溶射皮膜の成分比の変化をあらかじめ考慮した原料調整により、溶射皮膜をねらいの成分比とすることができた。すなわち、プラズマ溶射では、目的の皮膜組成に対応した原料組成への配慮が必要なことが明らかとなった。

溶射皮膜の密着力向上をねらいとした加熱処理においては、皮膜/基材界面での剥離のない溶射皮膜を得ることができた。溶射皮膜の界面剥離防止のためには、皮膜の密着力がせん断力を上回ることも重要であった。加熱処理では皮膜の軟化によるせん断力の低下も起き、それがさらなる界面剥離防止にもつながった。特に低融点のSn系合金では、加熱処理は密着力向上の有効な手法である。加熱炉による加熱処理は、レーザー加熱などでは難しい円筒内面に処理した溶射皮膜などにも適用可能な簡便な手法として期待できる。

さらにSn系合金の溶射皮膜の加熱処理では、皮膜中に硬質の角状と針状組織が析出し、膜質の調整も可能なことが確認された。特にSn系合金においてこの組織変化は、熱処理による皮膜硬度の低下を抑制し、皮膜の密着力をせん断力より大きくする効果があった。溶射後の加熱処理は皮膜組成や膜質調整に有効な手法であり、溶射技術に新たな可能性を見出す有用な知見として期待される。

謝辞

せん断試験機を提供頂いた株式会社豊田中央研究所殿に深く感謝いたします。

本原稿は材料技術研究協会論文誌 (材料技術, 31 巻 3号, 2013年, p.57-63; 材料技術, 31 巻 4号, 2013年, p.85-93) に基づき作成した。

参考文献

- 1) 峪田宜明, 飛田守孝, 竹元嘉利, 榊原 精, 田尻登志朗, 日本金属学会誌, 66 巻, 12 号(2002)1304-1310.
- 2) 渡辺隆行, 薄井宗光, 日本金属学会誌, 63 巻, 1 号(1999) 98-102.
- 3) 黒田聖治, 村上秀之, 金属, 75 巻, 8 号(2005)741-745.
- 4) 園家啓嗣, 李 長久, 李 福海, 溶接学会論文集, 第 19 巻, 1 号(2001)27-36.
- 5) 石川量大, 関 雅雄, 工業材料, 41 巻, 11 号(1993) 42-47.
- 6) 久田 讓, 工業材料, 41 巻, 11 号(1993)59-63.
- 7) 豊蔵康司, 工業材料, 41 巻, 11 号(1993)48-53.
- 8) 諸星彰三, 小澤 豊, 高橋 定, トライボロジスト, 第 42 巻, 12 号(1997)925-957.
- 9) 本多啓三, 千田 格, 斉藤正弘, 伊藤義康, 杉山貞夫, 小林紘二郎, 溶接学会論文集, 第 12 巻, 3 号(1994) 379-385.
- 10) 福本昌宏, 扇谷一慶, 椎葉昌洋, 安井利明, 溶接学会論文集, 第 22 巻, 3 号(2004)398-402.
- 11) 西森修次, 若竹克則, 西田 稔, 荒木孝雄, 溶接学会論文集, 第 15 巻, 4 号(1997)650-656.
- 12) 松原 学, 花田修治, 日本金属学会誌, 63 巻, 1 号(1999) 112-117.
- 13) 中西和之, 太刀川英男, 日本溶射協会第 64 回全国講演大会講演論文集, (1996-10)55-56.
- 14) 堀江 讓, 工業材料, 41 巻, 11 号(1993)24-29.
- 15) 小満裕一, 高祖正志, 成清 徹, 溶射学会全国大会講演概要 第 45 集(89-9)224-225.
- 16) 竹内章浩, 渡辺隆行, 日本金属学会誌, 63 巻, 1 号(1999) 28-33.
- 17) 本多啓三, 千田 格, 斉藤正弘, 伊藤義康, 杉山貞夫, 小林紘二郎, 溶接学会論文集, 第 12 巻, 3 号(1994) 379-385.
- 18) 曾田範宗, 固体の摩擦と潤滑, 丸善株式会社, 1961 年, p.119.
- 19) 齊藤利幸, 吉崎浩二, 三尾巧美, 保木井美和, 古橋資丈, 材料技術, 31 巻, 3 号(2013)57-63.
- 20) 齊藤利幸, 吉崎浩二, 三尾巧美, 保木井美和, 古橋資丈, 材料技術, 31 巻, 4 号(2013)85-93.

筆者



齊藤利幸*
T. SAITO



三尾巧美**
T. MIO



保木井美和***
M. HOKII



古橋資丈**
M. FURUHASHI

* 研究開発本部 研究企画部 博士(工学)
 ** 研究開発本部 材料技術研究部
 *** 研究開発本部 先進機能基盤研究部