

粒子強化型P/M Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB 複合材料の製造と特性評価

萩原 益夫*・江村 聡*・河部 義邦*²

Synthesis and Property Evaluation of P/M Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB Particulate Composites

Masuo HAGIWARA, Satoshi EMURA and Yoshikuni KAWABE

Synopsis : Conventional titanium alloys such as Ti-6Al-4V show lower stiffness, poorer abrasion-related properties and poorer high temperature properties than nickel-based alloys. In order to overcome these drawbacks, an attempt was made to produce titanium-based particulate composites using the blended elemental powder metallurgy method. Firstly, the effect of titanium powder size on the sintered density and how to disperse the reinforcing ceramic particulates uniformly in the matrix were investigated in detail to optimize processing conditions. It was shown that the size of titanium powder needs to be smaller than $45\mu\text{m}$ (-325mesh) to raise the sintered density to a critical value of 95%. The uniform distribution of the particulates was accomplished by a forced mixing technique with a mechanofusion apparatus. Secondly, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB composites were produced using the above processing conditions. The composites showed superior tensile properties, Young's modulus and high cycle fatigue strength compared with those for the matrix alloy. For example, high cycle fatigue strength at 10^7 cycles was increased to 490MPa from 333MPa for the matrix alloy by the dispersion of 10% TiB. The tensile and Young's modulus data were compared with those predicted by the existing models, and three main factors such as the increase in tensile strength, increase in Young's modulus and matrix microstructure refinement were found to contribute to the increase in high cycle fatigue strength.

Key words : powder metallurgy ; composite materials ; titanium base alloy ; tensile strength ; Young's modulus ; high cycle fatigue strength.

1. 緒言

チタン合金は軽い、強い、錆びにくい、という優れた特性を持つが、反面、機械的性質において、(1)使用温度は 600°C が限界でありニッケル合金の $1,000^\circ\text{C}$ と比較して大幅に低い、(2)剛性が鉄合金の約半分である、(3)耐摩耗特性に劣るため摺動関連部材への適用が難しい、などの欠点を持つ。チタン合金のこのような欠点を人為的に改善することを目的として、近年、チタン合金中にセラミック粒子を分散させて複合化するという粒子強化型のチタン基複合材料の製造が注目されている¹⁻⁴⁾。

著者らも、従来より、素粉末混合法により粒子強化型複合材料を製造しその特性評価を試みてきた。素粉末混合法を採用したのは基質合金とセラミック粒子との組み合わせが任意に選べること、ニアネットシェイプ成型によりコスト低減が可能であること、などのメリットが期待されたからである。今までにTi-5Al-2.5Fe/TiB, Ti-5Al-(9~13)Cr/TiC, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiBなどを製造し、確かにセラミック粒子を複合化することは特性の改善に効果的であ

ることを確認してきた^{3,5)}。

しかしながら通常のチタン合金を対象とした場合とは異なり⁶⁻⁹⁾、このような複合材料を製造するに際して著者らは次のような二つの大きな問題に直面した。一つはセラミック粉末を混合したことにより焼結性が著しく低下したことである。そのため真空焼結後の密度の向上には冷間プレス圧力や真空焼結温度を上昇させ、更に焼結時間を延ばすなどの配慮が必要であった。もう一つは著者らが製造した複合材料ではセラミック粒子の分布が不均一という欠陥を抱えていた。すなわち粒子の分布が疎な領域が存在し、このような領域の基質部の金属組織は大きなコロニー組織を呈していた⁵⁾。また、セラミック原料粉末が混じり合わずに凝集体のまま存在しているような領域も認められた。その結果、剛性やクリープ特性は向上するものの、特に、高サイクル疲労強度の改善の程度は極めて僅かであった⁵⁾。

本研究では最初に各工程の製造条件を再検討し、上記の製造上の二つの問題点を解決することを試みた。まず、焼結性の低下の問題に関しては、出発原料としてより細かな粉末を用いてみた。また、セラミック粒子の均一分散の間

平成9年5月13日受付 平成9年8月13日受理 (Received on May 13, 1997; Accepted on Aug. 13, 1997)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305)

* 2 金属材料技術研究所 (現:千葉工業大学) (National Research Institute for Metals, now Chiba Institute of Technology)

題については、混合工程にメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を採用してみた。

このように製造手法を改良してTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/5~20vol%TiB複合材料を製造したところ焼結性も向上し、また、複合材料中のTiBの分散状態も極めて均質であることが確認された。これより製造条件の最適化は概ね確立されたので、これらの複合材料について室温及び高温引張り強さ、ヤング率、高サイクル疲労特性を評価した。また得られた結果を未強化の基質合金のデータやモデル式と比較検討するとともに特に疲労特性の向上に寄与する因子について考察した。

2. 実験方法

原料粉末の混合、圧縮成型、真空焼結、熱間静水圧プレス(HIP)の工程を用いてTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/0~20vol%TiB複合材料を製造した。具体的な製造手順は次のとおりである。

原料チタン粉末として水素化、粉碎、脱水素化法により製造した極低塩素粉末(塩素量は0.002重量%以下)を用いた。チタンの粉末冶金では、通常、-100mesh(粒径は150 μ m以下)の粉末が用いられるが、本研究では焼結性の改善を意図して-325mesh(粒径は45 μ m以下)の微細な粉末を使用した。また、セラミック粉末として平均粒径が2 μ mのTiB₂粉末を用いた。この粉末は真空焼結時にTiBに変態し強化セラミック粒子となる³⁾。また母合金粉末として①26.7Ti-33.3Al-26.7Sn-13.3Mo(数字は重量%)及び②41.2Ti-47.1Zr-11.8Moの2種類の粉末を用いた。これらはアーク溶解により溶製したインゴットを機械的に粉碎して製造した。次にチタン粉末、母合金粉末①、母合金粉末②及びTiB₂を、例えばTiBの体積率が10%の場合には重量比で79.6:6.75:7.65:6.0の割合で混合した。緒言で述べたように以前に製造した複合材料では粒子の均一分散性に難があることを鑑みて³⁾、本研究ではメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を取り入れた。メカノヒュージョン混合器の模式図をFig. 1に示す。本混合手法は、V型混合器であらかじめ混合した原料粉末を回転トレーとチップとの隙間を強制的に通

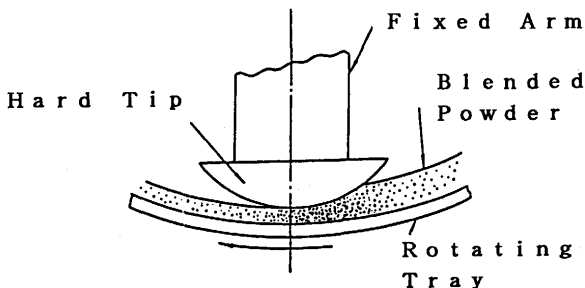


Fig. 1. Schematic illustration of mechanofusion apparatus.

過させることによりTiB₂粉末をバラバラに攪拌して分解し、混合粉末中に均一分散させるものである。圧縮成型は主として機械プレスを用いた。また、真空焼結は1573Kで10.8ks間行い、HIPには200MPa, 1173K, 10.8ksの条件を用いた。

引張り試験は、直径3.5mm、平行部16mmの平滑丸棒引張り試験片を用い、歪速度 $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ の条件で真空中で行った。ヤング率は直径12mm、長さ20mmの丸棒を用いて超音波法により求めた。また、高サイクル疲労試験は直径3.0mm、平行部16mmの平滑丸棒試験片を用い、電磁共振型疲労試験機により周波数~75Hz、応力比0.1の条件で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 圧粉密度及び焼結密度に及ぼす原料粉末の粒径の影響

焼結性に影響を及ぼす因子を明らかにするために、圧粉密度及び焼結密度に及ぼすチタン粉末及び母合金粉末の粒径の影響を調べた。なお、TiB₂粉末の粒径及び真空焼結条件は一定にした、チタン粉末及び母合金粉末とも-100meshの粉末を用いた場合の機械プレス時のプレス圧力と圧粉体の密度及び真空焼結後の密度との関係をFig. 2に示す。HIP後に密度比100%の緻密な素材を得るためには真空焼結後の密度比は95%以上が必要である³⁾、複合材料では真空焼結性が低下し、プレス機的能力限界である6 t/cm²の圧力を加えても密度比は93%程度に留まった。チタン粉末及び母合金粉末とも-325meshの粉末を用いた場合のプレス圧力と密度との関係をFig. 3に示す。基質合金の場合には3 t/cm²の圧力で真空焼結後の密度比は98%となり、また、複合材料でも5 t/cm²の圧力で95%の密度比が達成されており焼結性

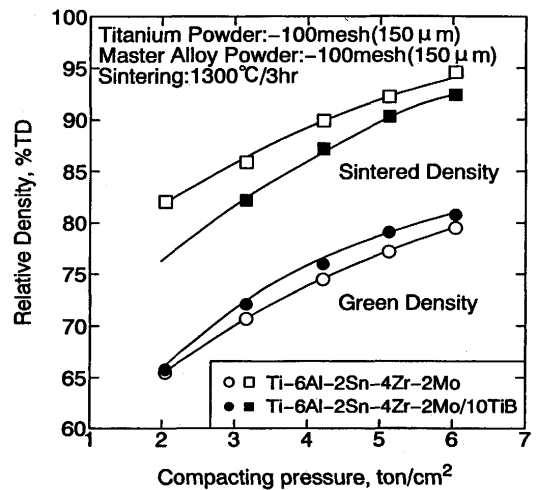


Fig. 2. Compacting pressure/density relationship in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB composites, in which Ti powder and master alloy powder under 150 μ m were used.

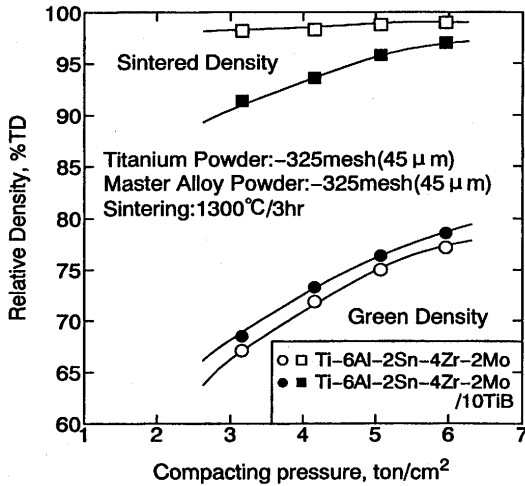


Fig. 3. Compacting pressure/density relationship in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB composites, in which Ti powder and master alloy powder under 45 μ m were used.

は著しく改善されている。

なお、原料チタン粉末、基質合金及び複合材料中の酸素含有量は、それぞれ、0.25重量%、0.40重量%、0.45重量%であった。

3・2 金属組織

-325meshのチタン粉末及び母合金粉末を用い、メカノヒュージョン処理を施して製造した基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の金属組織をFig. 4に示す。写真4(b)から分かるように本複合材料では原料TiB₂粉末が凝集した領域は皆無であった。また、真空焼結時に生成した個々のTiB粒子の分散は材料中の全領域に亘って極めて均一であった。またこの均一分散に起因して、以前に製造した複合材料のように^{3,5)}部分的にコロニー組織が粗大化した領域は認められなかった。このように本複合材料は均質であり、これより製造条件の最適化は概ね確立されたと考えられる。

素粉末混合法の製造プロセスでは真空焼結終了後は焼結体は β 相域より炉冷されるので、基質合金及び複合材料の基質部ともその金属組織はいわゆるコロニー組織となる。HIP処理は β -transus以下の2相域で行われるのでこの組織形態はHIP処理後も本質的に変わらない。細長い α 相が幾重にも一方向に揃った領域が一つのコロニー粒であり、その直径は基質合金の場合に100 μ m程度である。複合材料の場合にはTiBの存在が基質部のコロニーの成長を妨げているのでコロニー粒の大きさは平均で25 μ m程度と極めて小さい。このようにコロニー組織は微細化され、一見等軸組織のような形態を呈している。

3・3 室温引張り特性

Fig. 5に基質合金及び複合材料の室温引張り試験の結果を示す。TiB量の増加とともに降伏強さ、引張り強さは20MPa/1%TiBの割合で増加しており、基質から粒子への

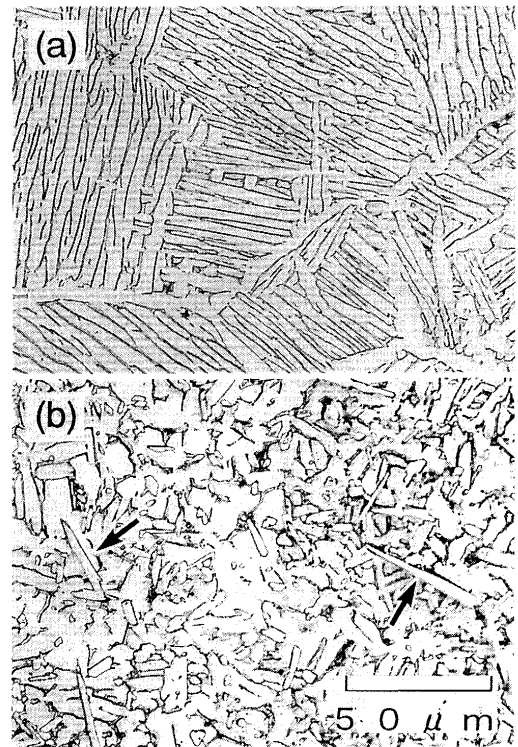


Fig. 4. Microstructures of (a) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo matrix alloy and (b) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB composites. Arrows indicate TiB.

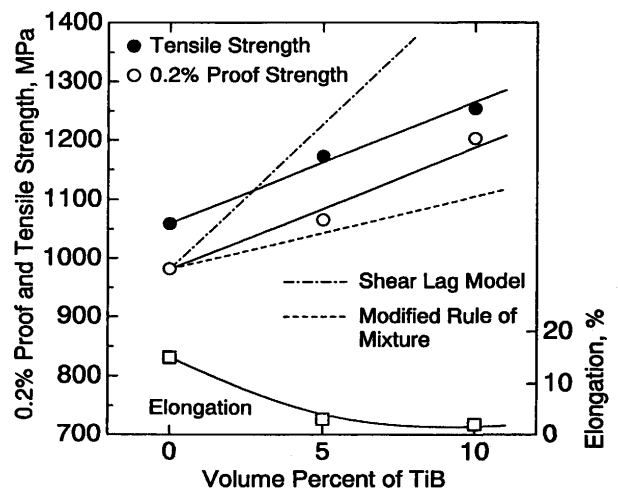


Fig. 5. Changes in tensile properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB composites with TiB content at room temperature.

応力の伝達は良好に達成されていることが理解できる。但し、伸びは急激に低下し、TiB量が10%では僅か2%程度である。

Nardoneらは、複合則とShear lagモデルとに基づき、一方向に配列した単繊維強化型複合材料の降伏強さを次のように解析した¹⁰⁾。まず、複合則に基づく複合材料の降伏応力 σ_c は(1)式で与えられる。

$$\sigma_c = C_f \sigma_f + (1 - C_f) \sigma_m \dots\dots\dots (1)$$

ここで σ_f , σ_m , C_f はそれぞれ繊維中の平均応力, 基質中の平均応力, 繊維の体積率である。Shear lagモデルでは,

$$\sigma_f = \sigma_0 + \tau_0 L/d \quad \dots\dots\dots (2)$$

と表される。 σ_0 , τ_0 はそれぞれ負荷応力, 基質と繊維との界面での剪断応力である。また, L , d はそれぞれ繊維の長さ, 幅である。基質の降伏時には,

$$\sigma_0 = 2\tau_0 = \sigma_{my} \quad \dots\dots\dots (3)$$

と仮定できるので, (2)式及び(3)式を(1)式に代入し次式を得た。

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my} \{1/2 \cdot C_f (C+L/d) + 1 - C_f\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

σ_{cy} , σ_{my} はそれぞれ複合材料, 基質合金の降伏強さである。本研究で製造した複合材料のTiBのL/d, すなわちアスペクト比Sは10程度である。この値と σ_{my} の実測値(982MPa)を用いて σ_{cy} を(4)式より求めるとFig. 5の一点鎖線のようになる。計算値の方が大幅に高い値であり, 実測値を正確に予測しているとは言い難い。

このような不一致の理由として, 一つには, 上記の解析では粒子と基質との間の歪不整合に基づく加工硬化, 基質の金属組織変化などを無視していることが指摘できるが¹¹⁾, もう一つは, 本解析は基本的には強化粒子が一方に揃っている場合を対象としていることが挙げられる。そこで(1)式の代わりに次の(5)式で示したような粒子の配向を考慮した複合則¹²⁾を用いて実測値と計算値の比較を行ってみた。

$$\sigma_c = \beta \cdot C_f \sigma_f + (1 - C_f) \sigma_m \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで β は粒子の配向の形態によって決まる係数であり, ランダムに配向している場合は3/8である。なおこの値は一方に揃っている場合は1, 直交方向の場合は0.5である。(2)式, (3)式を(5)式に代入すると, ランダム配向の場合の降伏強さとして次式が得られる。

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my} \{3/8 \cdot 1/2 \cdot C_f (2+L/d) + 1 - C_f\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

この式を用いて計算により求めた σ_{cy} をFig. 5において破線で記す。実測値に近い結果を示しており, (6)式はShear Lagモデルよりも適切な近似式となっている。

3・4 高温引張り特性

Fig. 6に基質合金及び複合材料の高温引張り特性を示す。両材料とも温度の上昇とともに引張り強さはほぼ直線的に低下するが, 温度が900K付近にまで達すると複合材料の引張り強さは基質合金のそれと一致するようになる。これより900K以上の温度では, 基質から粒子への応力の伝達は完全に消滅してしまうと考えられる。

3・5 ヤング率

Fig. 7に基質合金及び複合材料の室温におけるヤング率を示す。基質合金の値は119GPaであり20%のTiBの複合化に

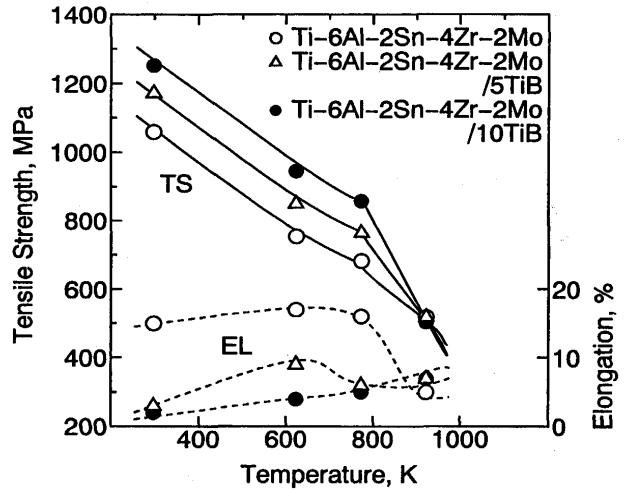


Fig. 6. Temperature dependence of tensile strength of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo matrix alloy and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB composites.

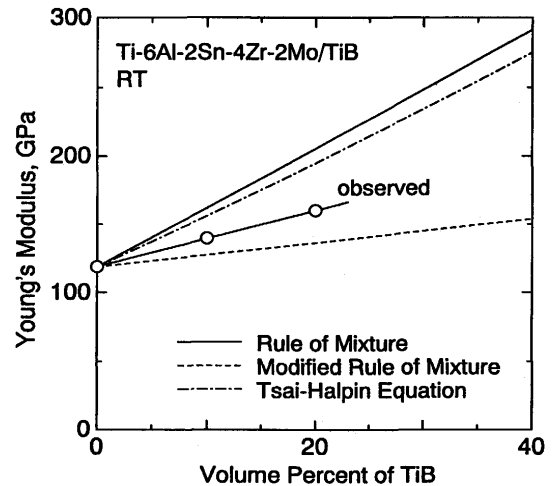


Fig. 7. Changes in Young's modulus of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB composites with TiB content at room temperature.

より161MPaにまで上昇する。35%の増加である。図中の実線はTiBのヤング率を550GPaとし²⁾, 次式の複合則より求めたものである。

$$E_c = E_f + V_f + E_m (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで E_c は複合材料のヤング率, E_f 及び E_m はそれぞれTiB及び基質のヤング率である。長繊維複合材料とは異なり, ランダム配向を持つ本複合材料では複合則からのずれは大きい。図中の破線は下記の(8)式に示すランダム配向を考慮した複合則¹²⁾から, また, 一点鎖線は下記の(9)式に示すTsai-Halpinの式¹¹⁾からの計算値である。これら2式はいずれも経験式であるが, 従来より多くの複合材料において実測値とよい一致を示している¹¹⁾。

$$E_c = (3/8) E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$E_c = E_m (1 + 2sqV_p) / (1 - qV_p) \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{但し } q = (E_p/E_m - 1) / \{(E_p/E_m) + 2s\}$$

(8)式より求めた値は実測値よりも低めであり、一方、(9)式は実測値よりも高い値を予測している。

3・6 高サイクル疲労特性

基質合金及び10%のTiBを含む複合材料の室温における高サイクル疲労曲線をFig. 8に示す。この図より、高サイクル疲労強度もTiBの複合化により大幅に向上することが分かる。繰返し数が10⁷回の疲労強度で比較すると基質合金が330MPaであるのに対し複合材料では490MPaにまで増加した。増加分は160MPa(48%)である。

著者が以前に製造した同系の基質合金及び複合材料の10⁷回における疲労強度は、それぞれ、412MPa及び462MPaであり、粒子分散による増加分は僅か12%であった⁵⁾。このことから本研究のように、製造法を改善して強化セラミック粒子を均一に分散させたことは、特に、複合材料の疲労強度の向上に大きな効果をもたらしていることが理解できる。なお、基質合金の疲労強度が前回と今回の場合とで異なるのは、主として、原料チタン粉末の違いに、すなわち、材料中の酸素含有量の違いに起因していると考えられる¹³⁾。

10%のTiBを含む複合材料の疲労破壊の起点部の拡大写真をFig. 9に示す。起点部には直径が25μm程度の平坦なファセットが認められる。このファセット寸法は基質部の一つのコロニー粒の大きさにほぼ対応していることから、疲労き裂は基質部のコロニー組織内から発生したと考えるのが妥当である。すなわち本複合材料では、TiBセラミック粒子自身あるいは粒子/基質の界面は十分に強固であり、高サイクル疲労試験のように降伏点以下の低い応力下での試験条件では、粒子内部あるいは界面は疲労の起点にはならない可能性が高い。

TiBの分散により複合材料の高サイクル疲労強度が増加した理由については、先ず、(1)引張り強さの上昇、(2)ヤング率の上昇、の二つが挙げられる。更に、疲労き裂は基質部のコロニー組織内から発生していたことより基質部の金属組織変化も、すなわち、(3)コロニー粒の微細化、も増加に寄与していると考えられる。Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiBについて、以下に各因子の具体的な寄与分について検討してみる。

まず引張り強さの上昇による増加分であるが、チタン合金において応力比R=0.1で疲労試験を行った場合には、10⁷回での高サイクル疲労強度σ_fと引張り強さσ_Bとの間には概略次の関係がある¹⁴⁾。

$$\sigma_f = 3/5 \times \sigma_B \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 6に記したように10%のTiBの添加により引張り強さは194MPa上昇していた。これより引張り強さの上昇に起因した高サイクル疲労強度の増加分Δσ_{fT}は、

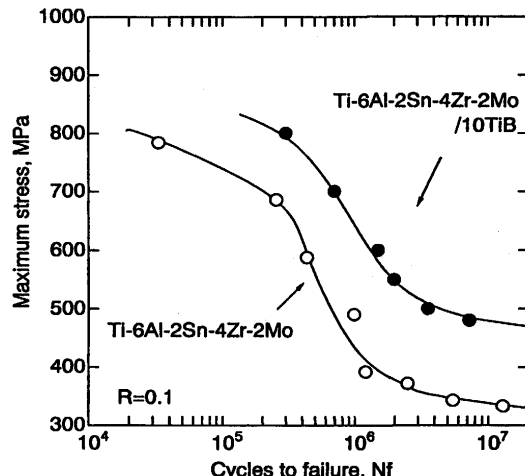


Fig. 8. High cycle fatigue curves of tensile strength of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo matrix alloy and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB composites.

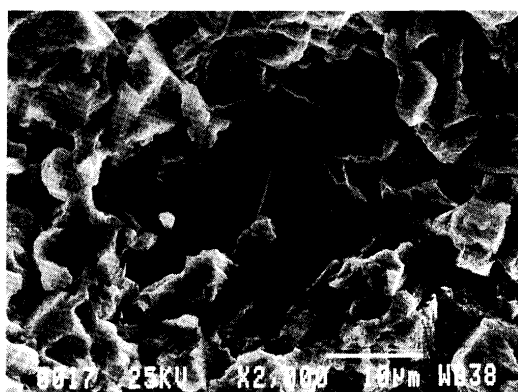


Fig. 9. Fractograph showing fatigue origin of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB composites.

$$\Delta\sigma_{fT} = 3/5 \times 194 = 116\text{MPa} \dots\dots\dots (11)$$

と見積もられる。

次にヤング率の上昇による増加分について検討する。Fig. 7に示したように10%のTiB添加材のヤング率は140GPaであり基質合金と比較して17%増加する。また、荷重制御である本高サイクル疲労試験に際して、基質も粒子も同じ量だけ歪む(弾性変形する)と仮定すると、未強化の基質合金と同じ量の歪を与えるためには複合材料では17%増しの応力を負荷することが必要である。逆に言う、複合材料の高サイクル疲労強度は基質合金と比較して17%増加すると思われる。すなわち、ヤング率の上昇に起因した高サイクル疲労強度の増加分Δσ_{fY}は、

$$\Delta\sigma_{fY} = 330\text{MPa} \times 0.17 = 56\text{MPa} \dots\dots\dots (12)$$

が得られる。

次に、基質部のコロニー粒の微細化の効果を検討する。著者は以前にα-β型チタン合金の高サイクル疲労強度を支配する微視組織因子は、コロニー組織においては一つのコロ

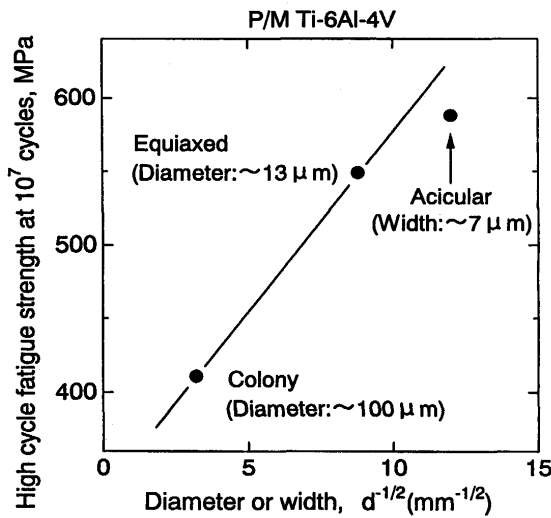


Fig. 10. Relationship between high cycle fatigue strength at 10⁷ cycles and width of acicular α -platelet, diameter of α grain or diameter of colony for P/M Ti-6Al-4V.

ニー粒の直径が³, 等軸 α 粒組織においては α 粒の直径が³, そして棒状 α 相組織では α 相の幅であり, これらの値が小さくなるほど高サイクル疲労強度は増加することを明らかにした¹⁴⁾. また, これらの値を $d^{-1/2}$ に変換した数値と高サイクル疲労強度 σ_f とは直線関係があることも示した¹⁵⁾. Ti-6Al-4Vでの結果をFig.10に示す. 両者の関係は次式のように表される.

$$\sigma_f \text{ (MPa)} = a + 25d^{-1/2} \dots\dots\dots (13)$$

ここで, d はmm単位, a は常数である.

Ti-6Al-4VとTi-6Al-2Sn-4Zr-2Moとは金属組織的に極めて類似した合金であるので, (13)式における傾き25がTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金にも適用できると仮定すると, コロニー粒の直径が基質合金の100 μ mから複合材料の25 μ mにまで変化すると疲労強度の増加分 $\Delta\sigma_{FM}$ は

$$\Delta\sigma_{FM} = 25(25^{-1/2} - 100^{-1/2}) = 79\text{MPa} \dots\dots\dots (14)$$

が得られる.

(11), (12)と(14)とを足し合わせると疲労強度の増加分は251MPaとなる. これは実際の増加分160MPaよりも高い値ではあるが傾向としては比較的良い一致といえよう.

以上の解析をまとめると, 本複合材料の高サイクル疲労強度の増加に対して, 引張り強さの上昇, ヤング率の上昇及び基質部のコロニー粒の微細化による寄与は, それぞれ, 46%, 22%及び32%であり, 引張り強さの上昇による寄与

が約半分と大きな割合を占めている.

4. 結言

本研究では, 素粉末混合法を用いてセラミック粒子強化型の複合材料を製造するに際しての製造条件を検討するとともに, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiBの機械的特性を評価した. 主要な結果は次のとおりである.

(1)チタン粉末及び母合金粉末として粒径が45 μ m以下の微細粉末を用い, また混合工程にメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を採用することにより, TiB粒子が均一に分散した緻密な複合材料を製造することが可能となった.

(2)室温及び高温引張り強さ, ヤング率, 高サイクル疲労強度は, 未強化の基質合金と比較していずれも上昇した. これより, 基質と粒子との界面での結合は強固であり, 強化粒子への応力の伝達は良好に行われていると見なされた.

(3)疲労き裂の発生は粒子内部あるいは界面からではなく, 常に基質部からであった. 高サイクル疲労強度の増加に寄与する主要な因子は, 引張り強さの上昇, ヤング率の上昇及び基質部のコロニー粒の微細化の三つが考えられ, 解析の結果, これら因子の具体的な寄与率は, それぞれ, 46%, 22%及び32%と見積もられた.

文 献

- 1) S.Abkowitz, P.Weihrauch and S.Abkowitz: Titanium '92, ed. by F.H.Froes and I.L.Caplan, TMS, Warrendale, (1993), 2511.
- 2) 斉藤 卓, 古田忠彦: 豊田中央研究所R&Dレビュー, **29** (1994), 49.
- 3) M.Hagiwara, S.Emura, Y.Kawabe, N.Arimoto and H. Suzuki, ISIJ Int., **32** (1992), 909.
- 4) 藤井秀樹, 藤澤和郎: までりあ, **34** (1995), 212.
- 5) M.Hagiwara, S.Emura, Y.Kawabe, N.Arimoto and S. Mori: Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, ed. by S.Fujishiro, D.Eylon and T.Kishi, TMS, Warrendale, (1994), 370.
- 6) 萩原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, **75** (1989), 221.
- 7) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦 伸: 鉄と鋼, **76** (1990), 2182.
- 8) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦 伸, 平野忠男, 長崎俊介: 鉄と鋼, **77** (1991), 139.
- 9) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 山口弘二, 下平益夫, 三浦 伸: 鉄と鋼, **77** (1991), 2131.
- 10) V.C.Nardone and K.Prewo: Scr. Metall., **20** (1986), 43.
- 11) D.J.Lloyd: Int.Met.Rev., **39** (1994), 1.
- 12) 藤井太一, 座古 勝: 複合材料の破壊と力学, 実教出版, 東京, (1985), 13.
- 13) E.A.Stark, Jr. and G.Luetjering, Fatigue and Microstructures, ASM Materials Summer Seminar, ASM, Materials Park (1978), 205.
- 14) M.Hagiwara, Y.Kawabe, Y.Kaieda and S.Miura: ISIJ Int., **31** (1991), 922.
- 15) 河部義邦, 萩原益夫, 江村 聡, 鱒川周治, 曾泉 浦: 金属材料技術研究所研究報告集, **18** (1996), 85.