

アルミナイド系金属間化合物の反応接合

松浦 清隆*

Reactive Joining of Aluminide-based Intermetallic Compounds

Kiyotaka MATSUURA

Synopsis : Joining techniques of aluminide-based intermetallic compounds have been reviewed. Especially, reactive joining techniques based on the combustion synthesis or the Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) method including the reactive sintering and reactive casting are emphasized. Coating and three-dimensional freeform fabrication techniques based on exothermic reactions between metal powder and aluminum droplets and between metal wires associated with micro-arc welding technique are also described.

Key words : intermetallic compound; powder metallurgy; joining; coating; casting.

1. はじめに

NiAlやTiAlなど遷移金属のアルミニウム化合物（アルミナイド）は融点が高く耐酸化性に優れているので、ニッケル基超合金に代わる新しい高温構造材料として注目されてきた。しかし、高温強度や室温靱性などの機械的性質においてまだ解決すべき問題が残されているので、現在のところ、これらのアルミナイドが高温構造材料として実用化された例はわずかである^{1,2)}。

前記機械的性質向上の実現を目指して目下多くの研究が行われているが、一方で、その実現を待たずにアルミナイドの優れた耐熱性や耐酸化性を広く活用する方法として、アルミナイドを鉄鋼や超合金など既製の構造材料と複合化する技術も検討されている。この複合化を可能にするためには、アルミナイドの接合技術を確立しておくことが不可欠である。本稿では、代表的アルミナイドとしてNiAlを取り上げ、この材料の接合に関するこれまでの研究成果を紹介し、特に反応接合の技術について詳細に解説する。

2. ロウ付け

MooreとKalinowski³⁾は、NiAlは約775Kの延性-脆性遷移温度以下の温度では急に延性を失うため⁴⁾、アーク放電などの熱源を用いた通常の溶融接合は適さないとして、Self-generated Filler Metal法と称する独自の方法によるNiAlのロウ付けについて報告した。これは、NiAlを真空中で1843K（融点下68Kに相当）に加熱し、蒸気圧の高いAlが優先的に蒸発することを利用して表面をNi-richにし、そのために融点が下がったNiAl表面に液相を生じさせ、

そこでNiAl同士を押し付けて接合するという方法である。この方法は独創的かつ斬新で興味深い⁵⁾が、1613K-4hのHIPおよび1803K-6hの均質化熱処理という高温長時間の後工程を伴うので、実用的には問題があるように思われる。また、この後工程のために接合後の結晶粒が1mm以上にも成長してしまう点も、この方法の問題点であるように思われる。

3. 反応焼結接合

Messler Jr.ら⁵⁻⁸⁾は、Ni₃Alの反応焼結 (Reactive Sintering) を利用して超合金Inconel 600同士の接合を行った。これは、ニッケルとアルミニウムの粉末をモル比3:1で混合してInconel 600の丸棒同士の突合せ界面に置いて加熱するという方法である。彼らは、突合せ圧力、加熱温度、保持時間を変化させて突合せ界面に形成した厚さ1mmのNi₃Al部の気孔率を調査し、突合せ圧力8.8MPaのもとで1573K-15minの保持を行った場合に気孔率0.1%以下という最も良好な結果が得られたことを報告した⁸⁾。ただし、接合強度についての報告はなかった。

この反応焼結接合では焼結中にNi₃Al合成の反応が進み、同時に基材との接合も実現する。反応焼結は燃焼合成^{9,10)}の範疇にあり、焼結時に生成熱の放出が起こる。しかし、Ni₃Alの生成熱は約41kJ/mol¹¹⁾と小さく、しかもMessler Jr.らの方法では反応物が少量である一方で基材の質量が大きいと推測される。それゆえ、この方法においては、接合に対してNi₃Alの生成熱が何か寄与したということではなく、外部加熱のもとで反応焼結と拡散接合が同

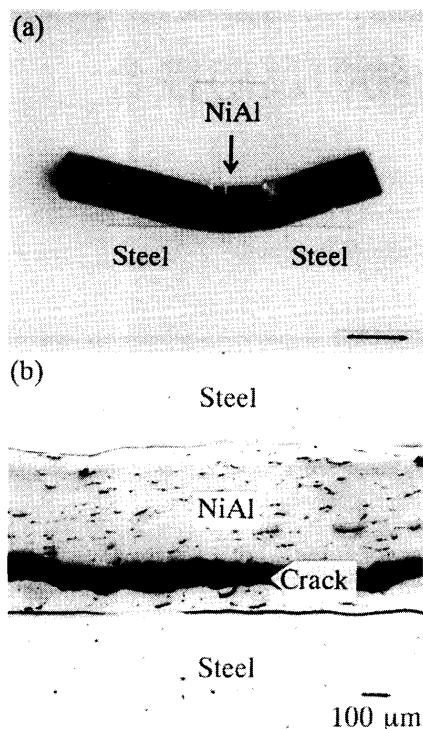


Fig. 1. (a) Deformed specimen of a bending test and (b) microstructure of a fractured specimen of a tensile test. Reactive-sintering-joined at 1473K for 18 min at 150 MPa. Tensile force was applied in the vertical direction.¹⁸⁾

時進行したものと理解される。池谷ら¹²⁻¹⁵⁾も同様の方法を用いて、鋳鉄表面にNi-Al系およびTi-Al系の金属間化合物の被覆を行った。

Ni₃Alは、ホウ素の微量添加により室温延性が得られるので¹⁶⁾、他の金属間化合物より実用に近い²⁾。しかし、融点および耐高温酸化の観点からはNi₃AlよりもNiAlの方が優れている。筆者ら¹⁷⁻¹⁹⁾はNiAlの反応焼結を利用して、低炭素鋼同士の接合、低炭素鋼とNiAlの接合および低炭素鋼へのNiAl被覆を行った。すなわち、ニッケルとアルミニウムの粉末をモル比1:1で混合して極低炭素鋼同士の接合界面に置いて、アルミナ粉末を圧力媒体として用いた擬HIP装置内で150 MPaの擬似静水圧のもとで、1473K-18 minの保持を行った。得られた接合材に対して室温で曲げ試験を行うと、Fig. 1(a)に示す程度まで曲がっても破壊しなかった。室温での引張試験の結果、150 MPaのUTSが得られたが、Fig. 1(b)に示すように破壊の位置はNiAl内であったので、基材との界面強度は前記UTS値以上であると判断される。Fig. 2に示した接合後の界面近傍の元素濃度分布によると、化学量論的組成を持つNiAlが生成し、同時にNiAl部と基材部の間で各構成元素の相互拡散が起きている。このことからNiAlの反応焼結および基材との拡散接合が同時に進行したことがわかる。ただし、Fig. 1に見られるように割れがNiAl内で起きているので、焼結されたNiAl内に気孔や酸化物などの欠陥があるものと

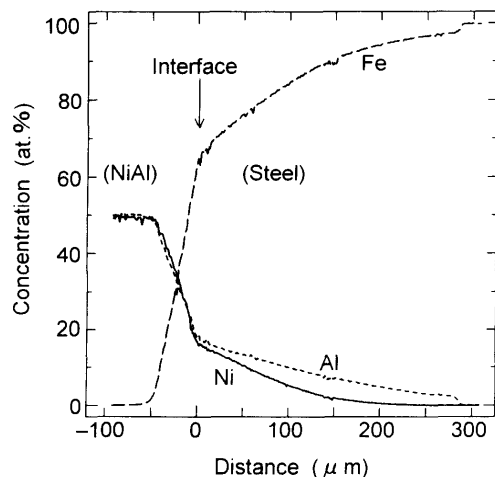


Fig. 2. Concentration profiles across the joint interface between the synthesized NiAl and the steel. Reactive-sintering-joined at 1473K for 25 min at 150 MPa.¹⁸⁾

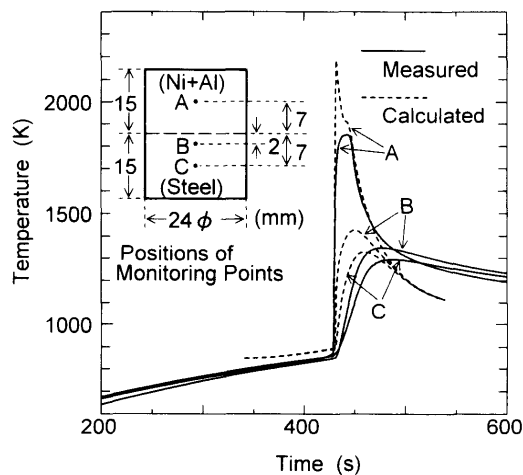


Fig. 3. Measured and calculated time-temperature curves during SHS joining.¹⁸⁾

思われる。

NiAlの生成熱は約66 kJ/molで¹¹⁾前記Ni₃Alの場合より大きい。少量の反応物を質量の大きな基材との界面に置くという条件のもとでは、生成熱による温度上昇は期待できない。しかし、反応物の量を多くすると生成熱による著しい温度上昇が起これ、そのために自己伝播高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) 反応^{9,10)}が持続することが期待される。この場合には生成熱による融解を伴うので、一般の反応焼結のような固相内拡散に律速される合成反応と比べて、きわめて短時間でNiAlの合成同時接合が完了する。筆者らの調査によると、直径24 mm高さ15 mmの低炭素鋼円柱の上に同寸法の円柱状圧粉体を重ねて置いて前記擬HIP装置内で150 MPaの擬似静水圧のもとで加熱すると、アルミニウムの融点近傍の温度に達したとき突然に温度差1000K程度の急速昇温が観測され (Fig. 3)、NiAlの合成およびこれと低炭素鋼との良好な接合が得られた。しかし、圧粉体厚さを減じると、自己発熱による到

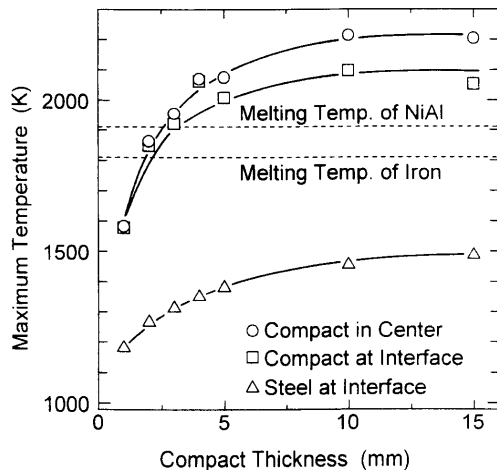


Fig. 4. Effect of the compact thickness on the maximum temperature of the SHS-joined sample.¹⁸⁾

達温度は低下し、約3 mm以下の圧粉体厚さではNiAlの融点を超えないことが計算結果から推測された (Fig. 4)。

アルミナイドの反応焼結接合では、素金属混合粉末を加熱してアルミナイドの合成と接合を同時に行う。この場合、加熱途中でアルミニウム粉末が融解すると、これが共存粉末の間隙に急速に浸透して異種金属間の接触面積が急激に増加し、それを契機として一気にアルミナイド合成の発熱反応が起こる。反応物の量が少ないと周囲の非発熱物に熱を奪われて、この反応は途中で停止する。それゆえ外部加熱を継続して、固相拡散によりアルミナイド合成反応を完了させることが必要となる。一方、反応物の量が多いと発熱反応が圧粉体内で持続することができ、その結果、温度が著しく急上昇する。それゆえ、きわめて短時間でアルミナイド合成と基材への接合が完了する。これらのいずれの場合においても、この反応焼結接合法は、既製されたアルミナイド部材を基材に接合するという一般的な固相接合法と比べると、合成と同時に接合ができるので工程省略の長所があり、また粉末を原料とするので基材表面の形状にほとんど制限されることなく接合や被覆が行えるという長所もある。しかし一方で、合成されたアルミナイド内の気孔残存を避けるために加圧しなければならないこと、および合成時の発熱温度が自由に制御できないことが、短所として挙げられる。特に、温度は基材との接合性の良否を左右する重要なプロセスパラメーターとなり得るので、これが制御できないことは重大な欠点と言える。

アルミナイドの反応焼結では、前述のように、加熱途中でアルミニウムの融解による反応面積急増が反応開始の契機になる。したがって、反応開始温度は常にアルミニウムの融点であり、そのため反応後にアルミナイドが到達する最高温度も常に一定値になってしまう。もっとも、圧粉体加熱時に固相拡散により異種粉末接触部で合金化が起こればアルミニウムの融点より低い温度で液相が現れ得るし、また、基材など非発熱物質への熱移動の量が多い場合

には反応後の到達温度は低くなり得る。しかし、例えば基材との接合性を向上させるために到達温度をもっと上げるというような自由な制御は、通常の反応焼結接合法では望めない。これに対し、合成時のアルミナイド温度を自由に制御できる方法として、しかも加圧なしに気孔を残存させない方法として、筆者らは反応鑄造²⁰⁻²³⁾と呼ぶ新しい方法を提案した。

4. 反応鑄造接合

NiAlの反応鑄造では、アルミニウムとニッケルの溶湯を混合して液体NiAlを合成し、鑄型内に注湯する。合成される液体NiAlの温度は、式(1)に示す熱バランス式から明らかのように、混合前の両溶湯それぞれの温度によって決まる。すなわち、式(1)の左辺は混合前のアルミニウム溶湯とニッケル溶湯それぞれが持つ顕熱 H_{Al} と H_{Ni} およびNiAlの生成熱 ΔH_{p298} の総和を示し、一方、右辺は生成したNiAlをその融点まで昇温させるためと、融点で融解させるためと、融解後さらに最高到達温度まで昇温させるために消費される熱の総和を示す。変数は混合前のアルミニウムとニッケルの溶湯温度 T_{0Al} と T_{0Ni} および最高到達温度 $T_{Max, NiAl}$ の三者のみゆえ、前二者を変化させることにより後者を自由に制御できる。

$$H_{Al} + H_{Ni} + \Delta H_{p298} = \int_{298}^{T_{mNiAl}} C_{NiAl} dT + \Delta H_{NiAl} + \int_{T_{mNiAl}}^{T_{MaxNiAl}} C_{NiAl} dT \quad (1)$$

ここで、

$$H_{Al} = \int_{298}^{T_{mAl}} C_{Al} dT + \Delta H_{Al} + \int_{T_{mAl}}^{T_{0Al}} C_{Al} dT \quad (2)$$

$$H_{Ni} = \int_{298}^{T_{mNi}} C_{Ni} dT + \Delta H_{Ni} + \int_{T_{mNi}}^{T_{0Ni}} C_{Ni} dT \quad (3)$$

である。また、 T_0 と T_m は添え字で示された物質の反応前の温度と融点であり、 C と ΔH はそれらの物質の比熱と融解潜熱である。

Fig. 5はNiAlの最高到達温度に及ぼす混合前のニッケルとアルミニウムそれぞれの温度の影響を示している。両者の温度の増加とともにNiAlの最高到達温度は高くなり、例えば1000Kのアルミニウム溶湯と1900Kのニッケル溶湯が混合されると、生成するNiAlの温度は約2900Kもの高温に達することが予測できる。Fig. 6は両溶湯を混合したときの温度変化を実測した結果である。1023Kのアルミニウムが入れられたルツボ中に1773Kのニッケルを注湯すると、混合溶湯の温度は瞬時に上がって約2300Kに達し、やがて温度低下して、その途中でNiAlの融点1911K近くの温度で凝固による温度停滞を示した。

このように反応鑄造法は著しい発熱を伴うので、低温の

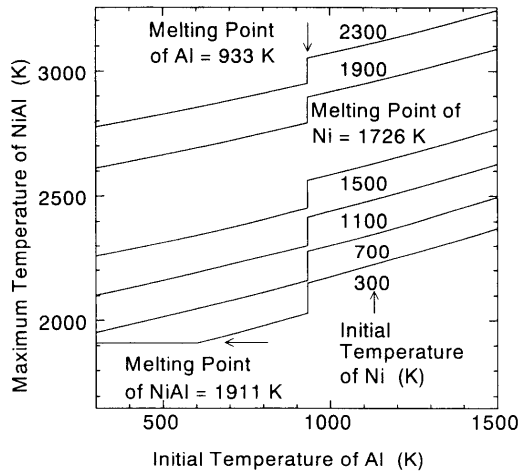


Fig. 5. Predicted effects of the initial temperatures of nickel and aluminum on the maximum temperature of the NiAl synthesized.²³⁾

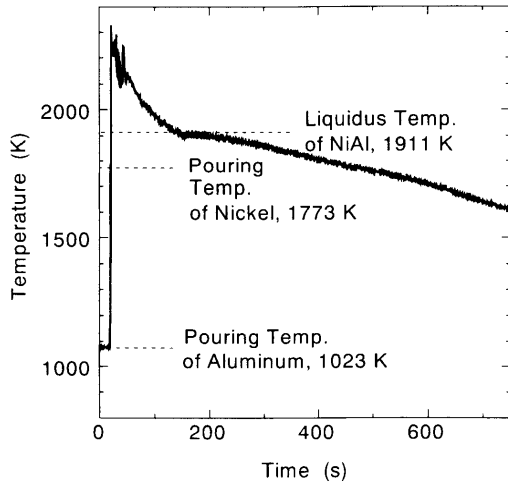


Fig. 6. Change in temperature measured during and after pouring of the two elemental liquids.²³⁾

外部加熱のみで高融点アルミナイドの融液を得ることができる省エネ式鋳造法であるとともに、この熱を利用してアルミナイドと基材金属を合成同時接合できる新プロセスでもある。Fig. 7は、アルミナ製ルツボ内に円柱状低炭素鋼を置き、そこにアルミニウム溶湯とニッケル溶湯を順次注湯したときの温度変化を示している。混合後の融液の温度は瞬時に約2250Kまで上昇し、冷却中にNiAlの融点付近の温度で停滞を示した。この発熱により、界面から5mm離れた位置での基材温度も上昇して鉄の融点近くまで達した。この温度上昇により基材は4.6mmの深さまで溶解した (Fig. 8)。Fig. 8は接合界面が初期界面の位置から4.6mm基材側に移動していることを示すと同時に、溶解した基材の成分が合成されたNiAlの中に合金化していること、および基材側にもニッケルとアルミニウムが含まれていることを示している。このときの基材溶解深さの制御は両溶湯それぞれの注湯温度により可能であるが、Fig. 9とFig.10に示すように、それぞれNiAl合成厚さと基材予熱温度に

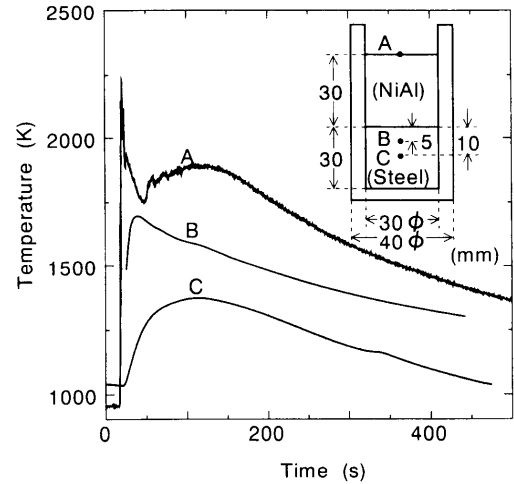


Fig. 7. Change in measured temperature of a reactive-joined sample during and after pouring of the elemental liquids onto a low-carbon steel preheated to 1023K.²³⁾

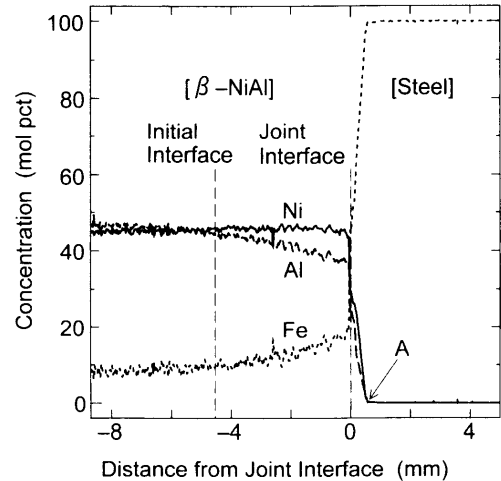


Fig. 8. Concentration profiles across the joint interface of the sample produced under conditions of an NiAl thickness of 30 mm and a preheating temperature of 1023K.²³⁾

よっても制御できる。

反応鋳造接合されたNiAl/低炭素鋼の接合材を室温で曲げ試験すると、曲げ破壊強度220 MPaを示して接合界面近傍のNiAl部で破壊した。基材を二相ステンレス鋼SUS329J1に変えて同様に反応鋳造接合すると、曲げ破壊強度480 MPaを示して、やはり接合界面近傍のNiAl部で破壊した。いずれの場合も接合界面で破壊しなかったため、界面強度は上記破壊強度よりさらに高いと判断される。これらの破壊強度値は文献で報告されている二元系NiAl (Ni-50at%Al) の値239 MPa²⁴⁾と同様かそれ以上である。ステンレス鋼との接合の場合に破壊強度がより高くなった理由は、基材表面溶解のためNiAlがクロムやモリブデンによって強化²⁵⁾されたことによるものと思われる。また、接合強度が二元系NiAl自体の強度より高くなった理由は、Fig.11に示すように、微細なNiAl相と鋼相が複雑に絡まっ

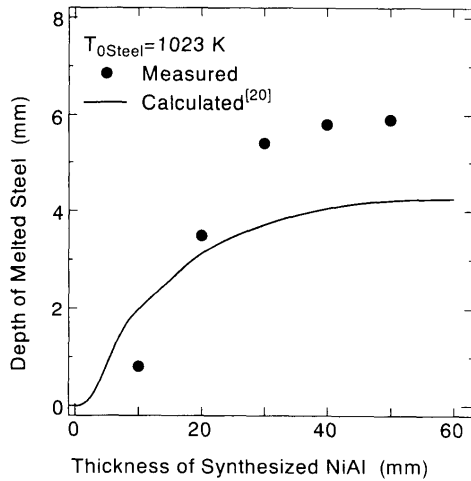


Fig. 9. Effect of the thickness of the synthesized NiAl on the depth of the melted steel. The base material was the low-carbon steel. The pouring temperatures of Al and Ni were 1023 and 1773K, respectively. The preheating temperature of the steel was 1023K.²³⁾

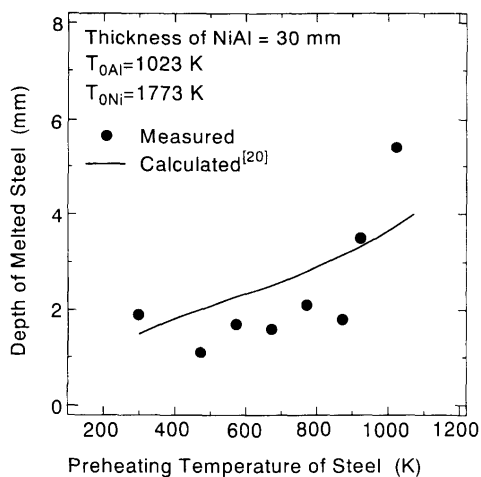


Fig. 10. Effect of the preheating temperature of the steel on the depth of the melted steel. The base material was the low-carbon steel. The thickness of the synthesized NiAl was 30 mm.²³⁾

ている組織を界面が持つことによると考えられる。この反応鑄造接合法は、Fig. 7に示したような突合せ接合だけでなく、鋼など既存材料の周囲をNiAlで鑄包むこともできる。また、遠心鑄造法と組み合わせると、例えば鋼管をNiAlで内張りすることもできる。

以上のように、反応鑄造接合法では反応物となる素金属液体を個別に自由な温度に加熱して混合するので、反応生成物の温度を自由に制御できるという利点がある。この利点を生かしたもう一つの種類の反応鑄造接合法として、粉末と液滴の反応を利用したものがある。これについて以下に述べる。

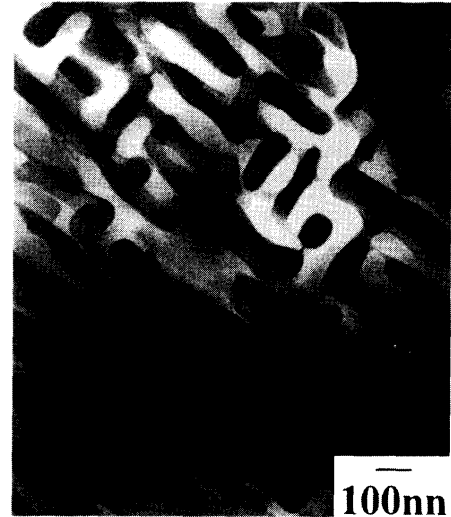


Fig. 11. A TEM photograph taken in a region on the steel side very close to the joint interface of the same sample as that shown in Fig. 8. Dark phase and bright phase indicate NiAl and steel, respectively.

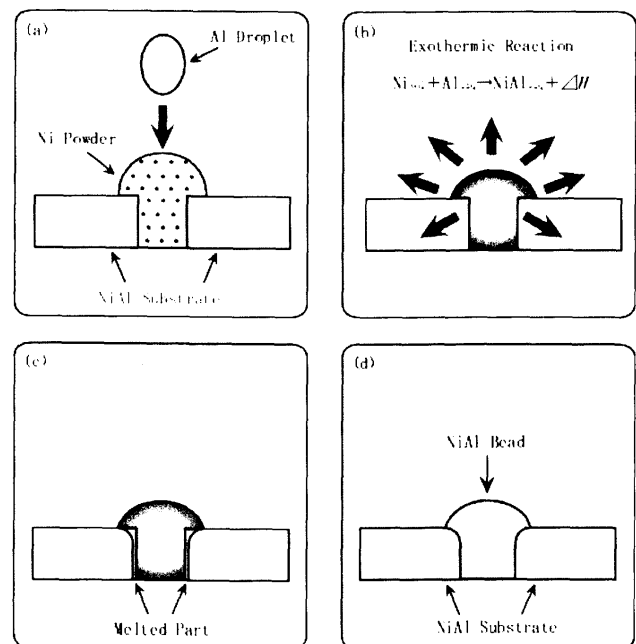


Fig. 12. Schematic Illustrations of SHS joining based on an exothermic reaction between powder and droplet.²⁶⁾

5. 粉末と液滴による反応鑄造接合

式(1)により反応生成物NiAlの温度を計算すると、液体アルミニウムと固体ニッケルの反応によっても生成物の温度はNiAlの融点を著しく超えることが知れる。例えば、Fig. 5によれば1000Kの液体アルミニウムが室温(300K)のニッケルと反応しても液体NiAlが生成し、その温度は約2200Kもの高温に達する。

それゆえ、Fig.12に示すように、突合せ接合したい基材の間にニッケル粉末を置き、そこにアルミニウム液滴を滴

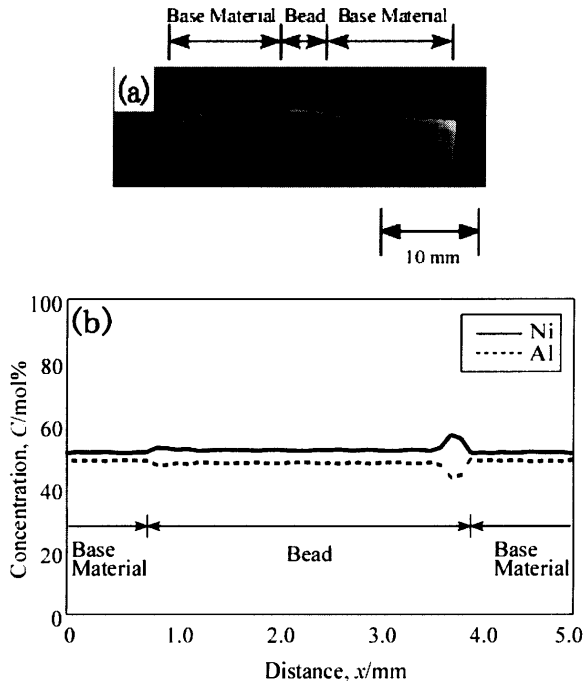


Fig. 13. (a) Cross section and (b) concentration profiles across the joint interface of the sample of an SHS-joined sample based on the powder-droplet reaction. The base material was NiAl. The initial temperatures of Al droplet, Ni powder and the base material were all 1473K. The groove spacing was 3 mm.²⁶⁾

下すると (Fig.12(a)), 両者の中で発熱反応が起きて液体 NiAl が合成され (Fig.12(b)), その熱のために基材の接合界面が熔融し (Fig.12(c)), 凝固後に両基材が接合される (Fig.12(d))²⁶⁾. Fig.13(a)は、この方法で NiAl 基材同士を接合した試料の断面を示している。接合部において割れや引け巣のような欠陥は見当たらない。Fig.13(b)に示すように、接合部では化学量論的組成を持つ NiAl が合成されており、基材と同じ組成の接合部が形成されている。この方法におけるプロセスパラメーターには、基材種類や素金属初期温度の他に、基材金属の開先間隔がある。開先間隔が狭いと発熱が不足して基材接合界面の溶解が不十分になり、またこれが広すぎると基材界面の溶解が過剰になるので、最適条件の把握が必要である。

この液滴と粉末を反応物とする反応鋳造法は、接合だけでなく被覆にも応用できる。すなわち、ニッケル粉末を基材表面に置き、そこに等モルのアルミニウム液滴を滴下すると NiAl 合成の発熱反応が起き、その熱によって基材表面が熔融し、その凝固後に NiAl 被覆層が形成する。Fig.14 は、この方法による被覆法のイメージを示している。すなわち、基材表面にニッケル粉末を供給し、その後にアルミニウム液滴を滴下する。このとき、両素金属の供給量や供給位置は、あらかじめ作られた CAD/CAM ファイルによりコンピュータ制御される。Fig.15 は、この方法を用いて SUS316L ステンレス鋼表面の一部を NiAl 被覆したときの

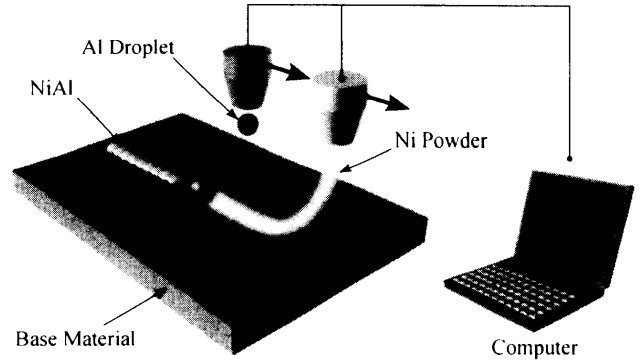


Fig. 14. Schematic illustration of a new NiAl coating method based on the exothermic reaction between Ni powder and Al droplets.²⁷⁾

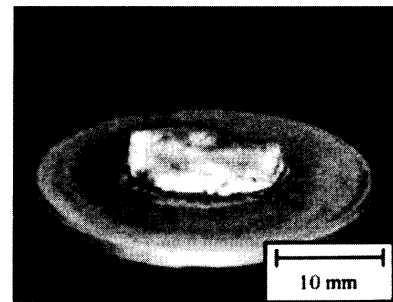


Fig. 15. An appearance of a coated sample using the reactive casting based on an exothermic reaction between nickel powder and aluminum droplets. The initial temperatures of the powder and droplets were 873 and 1373K, respectively.^{25,27)}

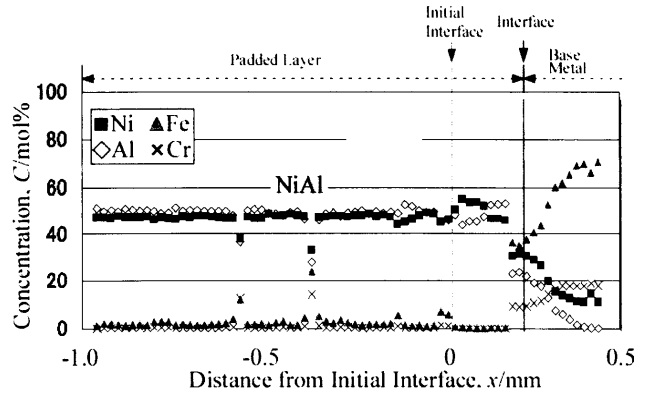


Fig. 16. Concentration profiles across the interface between the base metal and the NiAl coating layer. The sample was the same as that shown in Fig. 15.²⁷⁾

外観を示している。基材およびニッケル粉末の予熱温度は 873K であり、アルミニウムの滴下温度は 1373K であった。この試料の断面上を元素濃度分析すると、Fig.16 に示すように、被覆層には化学量論組成の NiAl が生成し、そこに基材成分が少量溶け出している。また、被覆界面が約 0.2mm 後退していることから、この分だけ基材表面が熔融したことが伺える。

以上のように、粉末と液滴を用いた反応鋳造法により

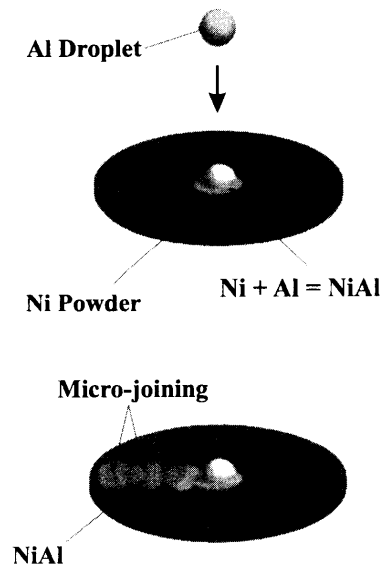


Fig. 17. Schematic illustration of the three-dimensional freeform fabrication method based on the exothermic reaction between nickel powder and aluminum droplets.²⁸⁾

NiAlの接合や被覆ができることを示したが、この方法を応用すると、鋳型を用いることなく自由形状のアルミナイドを製造することができる。これについて以下に述べる。

6. 反応鋳造法による三次元自由造形

Fig.17は、ニッケル粉末とアルミニウム液滴を用いた反応鋳造に基づくNiAlの三次元自由造形法を模式的に示している²⁸⁾。ニッケル粉末ベッドの上に微小なアルミニウム液滴を滴下すると、両者の反応により微小なNiAl液体ビードができて凝固する。その隣にアルミニウム液滴を滴下して同様に微小NiAl液体ビードを形成させると、そのときの発熱により隣接NiAlビード同士が接合する。これを繰り返すと、粉末ベッド上に微小ビード群で構成されるNiAlの二次元形状ができ上がる。その上にニッケル粉末を振りかけてNiAlビード群を覆い隠し、またアルミニウム液滴の滴下を繰り返すと、微小NiAlビードは隣同士だけでなくニッケル粉末ベッド表面下に隠れたNiAlビード群とも接合する。このようにニッケル粉末の供給とアルミニウム液滴の滴下をCAD/CAMファイルに従って繰り返すと、NiAlの三次元構造が出来上がる。これをニッケルベッドから取り出せば、鋳型を用いずに自由形状のNiAl鋳造品が得られる。Fig.18は、この方法による試作品の概観を示している²⁹⁾。

この方法ではアルミニウム液滴の滴下方向が限定されるため、著しく複雑な形状を持つものの造形には必ずしも適さない。このような場合、極細の金属線を用いた反応性マイクロ溶接^{30,31)}が適している。すなわち、ニッケル線とアルミニウム線を微小アークで溶接すると微量NiAlビード

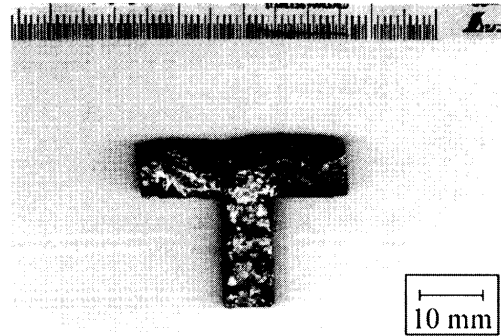


Fig. 18. A sample produced using the three dimensional freeform fabrication method.²⁹⁾

が得られる。これを三次元空間内で肉盛り溶接を繰り返すことにより、NiAlの自由造形ができる。この場合も、両素金属線の供給量や供給位置およびアーク放電電流などは、あらかじめ作られたCAD/CAMファイルによりコンピュータ制御される。

7. おわりに

以上、アルミナイド系金属間化合物の反応接合に関する最近の研究成果を解説した。本稿では反応焼結や反応鋳造などの発熱型合成法について主に述べたが、最後に触れた金属線と微量アークに基づく反応性マイクロ溶接では、アーク熱源を積極的に利用している。この方法は、アルミナイドの三次元自由造形だけでなく、既存構造用合金のアルミナイド被覆^{32,33)}にも応用できるし、また、ここで用いる不活性ガスの代わりに窒素ガスを用いると、窒化物被覆³⁴⁻³⁶⁾にも応用できる。

アルミナイドが持つ優れた耐熱性や耐酸化性を活用しつつその欠点である低靱性を補う手段として、アルミナイドと既存の構造材料の複合化は有効である。今後、この複合化技術がますます発展し、アルミナイドの特徴を生かした多くの新材料が開発されることが期待される。

文 献

- 1) T.Tetsui and S.Ono: *Intermetallics*, **6** (1999), 689.
- 2) V.K.Sikka, S.C.Deevi, S.Viswanathan, R.W.Swindeman and M.L.Santella: *Intermetallics*, **8** (2000), 1329.
- 3) T.J.Moore and J.M.Kalinowski: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **288** (1993), 1173.
- 4) D.L.Anton, D.M.Shah, D.N.Duhl and A.F.Giamei: *JOM*, **41** (1989), 12.
- 5) R.W.Messler, Jr. and T.T.Orling: *Mat. Res. Soc. Symp.*, **314** (1993), 177.
- 6) R.W.Messler, Jr. and T.T.Orling: *Adv. Powder Metall. Particulate Mater.*, **6** (1994), 273.
- 7) R.W.Messler, Jr.: *Adv. Mater. Process.*, **147** (1995), 4749.
- 8) T.T.Orling and R.W.Messler, Jr.: *Weld. Res.*, (1996), Suppl., 93s.
- 9) A.G.Merzhanov and I.P.Borovinskaya: *Dokl. Chem.*, **204** (1972), 429.
- 10) 宮本欽生: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **43** (1994), 594.
- 11) K.Rzyman, Z.Moser, R.E.Watson and M.Weinert: *J. Phase Equilib.*, **19** (1998), 106.

- 12) 池谷 明, 後藤佳行, 新田康寛, 川本 信, 小林紘二郎, 上西啓介: *J. J. F. S.*, **68** (1996), 417.
- 13) 池谷 明, 後藤佳行, 新田康寛, 川本 信, 小林紘二郎, 荒木弘治: *J. J. F. S.*, **68** (1996), 852.
- 14) 新田康寛, 池谷 明, 川本 信, 小林紘二郎: *J. J. F. S.*, **69** (1997), 403.
- 15) 室谷貴之, 田口 徹, 池谷 明, 広瀬幸雄: *J. J. F. S.*, **74** (2002), 429.
- 16) 青木 清, 和泉 修: *J. Jpn. Inst. Met.*, **43** (1979), 1190.
- 17) K.Matsuura, K.Ohsasa, N.Sueoka and M.Kudoh: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 310.
- 18) K.Matsuura, K.Ohsasa, N.Sueoka and M.Kudoh: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 1605.
- 19) K.Matsuura, K.Ohsasa, N.Sueoka and M.Kudoh: *Mater. Sci. Forum*, **308-311** (1999), 244.
- 20) K.Matsuura, H.Jinmon and M.Kudoh: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 167.
- 21) K.Matsuura, H.Jinmon, Y.Hirashima, T.I.Khan and M.Kudoh: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 161.
- 22) K.Matsuura, T.I.Khan, T.Ohmi and M.Kudoh: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 263.
- 23) K.Matsuura, M.Kudoh, H.Kinoshita and H.Takahashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2003), 2073.
- 24) R.D.Noebe and M.K.Behbehani: *Scr. Metall. Mater.*, **27** (1992), 1795.
- 25) R.Darolia: *J. Met.*, **43** (1991), 44.
- 26) 小柳貴幸, 松浦清隆, 工藤昌行, 呉 長桓, 桐原聡秀, 宮本欽生: *J. J. F. S.*, **73** (2001), 852.
- 27) K.Matsuura, T.Koyanagi, M.Kudoh, J.H.Oh, S.Kirihara and Y.Miyamoto: *Mater. Trans.*, **43** (2002), 1146.
- 28) K.Matsuura, M.Kudoh, J.H.Oh, S.Kirihara and Y.Miyamoto: *Scr. Mater.*, **44** (2001), 539.
- 29) K.Matsuura, M.Kudoh, S.Kirihara and Y.Miyamoto: *Mater. Sci. Forum*, **426-432** (2003), 4271.
- 30) 寺久保匡志, 桐原聡秀, 宮本欽生, 松浦清隆, 工藤昌行: 2003年度傾斜機能材料論文集, 未踏科学技術協会編, (2004), 58.
- 31) 加藤智広, 桐原聡秀, 宮本欽生, 松浦清隆, 工藤昌行: 2003年度傾斜機能材料論文集, 未踏科学技術協会編, (2004), 205.
- 32) K.Matsuura, T.Koyanagi, T.Ohmi and M.Kudoh: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 861.
- 33) 松浦清隆, 小柳貴幸, 大参達也, 工藤昌行: *J. Jpn. Inst. Met.*, **68** (2004), 764.
- 34) 有田 大, 松浦清隆, 工藤昌行: 2002年度傾斜機能材料論文集, 未踏科学技術協会編, (2003), 37.
- 35) 有田 大, 松浦清隆, 工藤昌行, 宮本欽生: 2003年度傾斜機能材料論文集, 未踏科学技術協会編, (2004), 46.
- 36) 高橋孝一, 松浦清隆, 工藤昌行, 宮本欽生: 2003年度傾斜機能材料論文集, 未踏科学技術協会編, (2004), 163.