研究論文

炭素繊維のアルミニウムによる強度劣化, ぬれ性
および接着性に及ぼすアルミナ被覆の効果

北原 晃*・秋山 茂*・上野 英俊*

Effects of alumina coating on degradation, wettability and
bonding ability of carbon fiber with aluminumAkira KITAHARA*, Shigeru AKIYAMA*
and Hidetoshi UENO*

Alumina coating on carbon fiber by ion-plating method was investigated in terms of a reaction barrier between PAN-based (ungraphitized) carbon fiber and aluminum. The carbon fiber coated directly with aluminum produced carbide (Al_4C_3) on the fiber-aluminum interface and degraded remarkably in strength at temperatures above 723 K, while the carbon fiber coated first with alumina and then with aluminum produced less carbide and did not degrade in strength at temperatures up to 823 K. These results indicated the availability of alumina coating as a reaction barrier. The alumina coating, however, had no good wettability and bonding ability with aluminum. The alumina coated carbon fiber was additionally coated with aluminum, nickel or titanium to improve these abilities. The aluminum coating improved these abilities without degrading in strength of the fiber after heating, but the nickel and titanium coating caused remarkable degradation in strength of the fibers after heating due to the formation of brittle intermetallic compounds such as Al_3Ni and Al_3Ti .

Keywords: carbon fiber, aluminum, compatibility, alumina coating, ion-plating

(Received September 28, 1989)

1. 緒 言

炭素繊維 (CF) は軽量, 高強度, 高弾性率という優れた特性を有することから, 繊維強化金属 (FRM) の強化繊維として期待されている。中でも, PAN 系高強度型 (PAN-II) CF は最も強度が高く, しかも安価であることから実用性に優れている。しかし, アルミニウムに対しては, CF 共通のぬれの悪さに加えて, 高温での反応による強度劣化が CF の中で最も顕著であり¹⁾, PAN-II CF は非常に適合性が悪い。

CF のアルミニウムに対する適合性を改善する方法として, CF の表面を化学的に安定なセラミックスで被覆する方法が種々検討されている^{1)~9)}。Amateau¹⁾が報告している CVD 法による Ti-B 被覆は, ぬれ性改善には有効であるが, PAN-II CF のアルミニウムとの反応に

よる強度劣化は抑制できない。小原ら^{4),5)}は, CVD 法による SiC や TiC 被覆により CF の反応による強度劣化を抑制できると報告している。Shindo ら⁹⁾はこれらの方法を組合わせて, 炭素-SiC の 2 層被覆の上にさらに Ti-B を被覆する方法により PAN-II CF のアルミニウムに対する反応性抑制とぬれ性改善を両立させることに成功している。しかし, これらの方法で用いる CVD 法は, 有毒で腐食性が強い塩化物系のガスを用いるため危険性が高いことや, 装置や工程が複雑なため経済性にも問題がある。

浅沼ら¹⁰⁾は, FRM をプラズマスプレイ・ロール圧延法で製造する際に界面に形成される $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が PAN-II CF とアルミニウムとの反応を抑制し, 反応による FRM の強度劣化を防止すると報告している。しかし, CF の被覆に酸化アルミニウム (Al_2O_3) を用いた研究

* 九州工業技術試験所 (鳥栖市)。Government Industrial Research Institute, Kyushu (Tosu-shi, Saga).

Fig. 1 Apparatus for ion-plating. A: Vacuum chamber. B: Sample holder. C: Shutter. D: E.B. evaporator. E: Variable valve. F: Gas leak valve. G: Bias voltage. H: Evacuator. I: E.B. power supply. J: Rotating device. K: Thermo-couple. L: Carbon fiber.

例はない。一方、イオンプレーティング法¹¹⁾は、被膜のつきまわり性や付着性が良く、しかも安全であることから、CFの表面被覆法として期待されている。

そこで本研究では、PAN-II CFのアルミニウムに対する適合性を改善する安全で経済的な方法として、イオンプレーティングによる Al_2O_3 被覆法の有効性を、CFのアルミニウムとの反応による強度劣化の防止およびぬれや接着性の改善の観点から検討した。

2. 実験方法

2.1 CFの被覆方法

用いたPAN-II CFの特性は繊維径 $7\mu\text{m}$ 、引張強さ 3.11 GPa 、引張弾性率 236 GPa 、伸び 1.46% である。

Fig. 1にCFのすべての被覆に用いたイオンプレーティング装置を示す。25 mm幅に広げた12000本のCFのトウを、5 mm間隔、4列に並べて $200 \times 200\text{ mm}$ 角の試料枠に張る。この試料枠を蒸発源Dより150 mmの距離にある回転基板ホルダーBに水平に設置する。真空層A内を 2.7 mPa 以下に排気した後、ガス導入バルブFよりArガスを導入して槽内のガス圧を 5.3 Pa に保つ。基板に -0.5 kV のバイアス電圧Gを印加して発生させたグロー放電により、CF表面を600 s間スパッタクリーニングする。次いで、基板印加電圧を -1 kV 、槽内のArガス圧を 0.33 Pa に変え、電子ビーム蒸発源より被覆材を加熱蒸発させて、約 5 nm/s の速度でCF表面に所定膜厚の被膜を形成させる。この際、被覆を片面からだけ行くと蒸発源前面と背面での膜厚比が約10:1と不均一となるが、基板枠を半回転させて両面から被覆することにより膜厚はほぼ均一となった。

まず、CF表面にアルミニウムとの反応障壁として、酸化アルミニウム ($99.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$) を所定厚さ ($0.025 \sim 1.0\mu\text{m}$) 被覆する*。次に、この Al_2O_3 被膜の上に直接、あるいはアルミニウムとのぬれと接着性を改善するためにニッケル ($99.99\%\text{Ni}$) またはチタン ($99.99\%\text{Ti}$) を $0.1\mu\text{m}$ 被覆した上に、アルミニウム ($99.99\%\text{Al}$) を $1\mu\text{m}$ 被覆してCFとアルミニウムとの単繊維状FRMを作成した*。

2.2 適合性の評価法

CFのアルミニウムとの反応に及ぼす Al_2O_3 の反応障壁効果を調べるため、単繊維状FRMをArガス雰囲気中で所定温度 T にて18 ks間熱処理した。

CFの反応による強度劣化は、熱処理した単繊維状FRMの引張強さ σ の熱処理前の引張強さ σ_0 に対する相対強度 σ/σ_0 により評価した。FRMの引張試験は、ゲージ長25 mm、引張速度 $8.3\mu\text{m/s}$ 、測定本数50本で行った。なお、CFに比べ被膜の強度が非常に小さいと考えられたので、引張強さは被膜による繊維径の増分を無視して算出した。また、引張強さの95%信頼度区間が平均約7%であったので、相対強度が0.93を下まわったとき強度劣化したと判断した。

FRMの反応形態はX線回折および走査電顕観察により調べた。X線回折には、回転対陰極(Cu)型X線源とディフラクトメーター式回折装置を用いた。単繊維状FRMは、12000本のトウを幅10 mmに広げ、発散および受光スリットと繊維軸が直角になるようにガラス製の試料ホルダーに張り付けた。一方、走査電顕では、最初にFRMの被膜の表面形態を観察した。その後、303 Kの10%NaOH水溶液に300 s間浸漬し、アルミニウムおよび Al_2O_3 被膜を除去したCFの表面形態を観察した。

CFとアルミニウムのぬれと接着性を直接定量的に評価するのは困難なので、黒鉛基板(Gr)を用いたシミュレーション実験を行った。固定炭素99.85%、みかけ比重1.76、引張強さ 18.3 MPa の高純度黒鉛質れんがから、 $20 \times 20 \times 3\text{ mm}$ のぬれ試験片と $\phi 11 \times 20\text{ mm}$ の接着性試験片を切出した。これらのGrの試験面を $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ研磨材で鏡面にバフ仕上げした後、CFと同じ条件で表面被覆を行った。

ぬれ性は、静滴法(Sessile drop法)で測定した純アルミニウム ($99.99\%\text{Al}$) 液滴 (0.15 g) のGr基板に対する接触角 θ により評価した。測定は真空中 ($<0.67\text{ mPa}$)、測定温度範囲 $973 \sim 1273\text{ K}$ 、昇温速度約 0.055 K/s の条件で行った。

一方、接着性は、アルミニウムで融接したGr基板の

* 膜厚 $1.0\mu\text{m}$ のアルミニウム以外の被膜には膜厚を μm 単位で付して、CF/ $0.25\text{Al}_2\text{O}_3/0.1\text{Ni}/\text{Al}$ のように表記する。

Fig. 2 SEM micrographs of PAN-II type carbon fiber and coated carbon fibers by ion-plating. (a) CF, (b) CF/0.25Al₂O₃, (c) CF/0.25Al₂O₃/Al.

接着強度（引張強さ） B により評価した。円柱状Grの間に厚さ0.5 mmのアルミニウム（99.5%）箔を挟み、黒鉛製の鞘に入れ、荷重（100 g）をかけながら、真空中（<67 mPa）で973 Kに1.8 ks間加熱保持して融接を行った。この接合試験片の側面を $\phi 9$ mmに旋削加工して、引張試験片とした。

3. 実験結果および考案

3.1 被膜の形態

CFおよび各種の被覆をしたCFの走査電顕写真をFig. 2に、X線回折パターンをFig. 3に示す。

Al₂O₃被膜（Fig. 2(b)）は、PAN系CFの特徴である繊維軸方向の筋状溝（Fig. 2(a)）が強調されて深くなっているのを除けば非常に平滑で、しかもX線回折（Fig. 3(c)）でAl₂O₃のピークが検出されないことから、非晶質化していると考えられる。一方、アルミニウム被膜（Fig. 2(c)）は、表面にかなり粗い凹凸があり、X線回折（Fig. 3(a), (e)）でAlのピークが検出され、結晶質である。

3.2 被覆CFの強度

CFおよび各種の被覆をしたCFの引張強さ σ_0 とそのワイブル形状係数 m^{**} をTable 1に示す。

CF/Alの σ_0 と m はともに非被覆のCFとほとんど変わらない。しかし、CF/Al₂O₃の σ_0 と m はともに大きく低下する。 σ_0 が低下するのは、Al₂O₃被膜が脆弱でCFの破壊応力に達する以前のひずみで破壊し、その破壊がCFにも伝搬するため、一方、 m が低下するのは、応力集中を生じ、破壊の起点となる欠陥が、CFよりAl₂O₃被膜においてより不均質なためだと考えられる。CF/Al₂O₃/Alでは、 σ_0 と m はともにかなり回復する。これはAl₂O₃被膜の表面欠陥が延性なアルミニウムで埋められたためと考えられる。

3.3 CF/Al熱処理材の強度劣化

CF/Al熱処理材の相対強度 σ/σ_0 （●）の熱処理温度

Fig. 3 X-ray (Cu-K α) diffraction patterns of coated carbon fibers.

T に対するプロットをFig. 4に示す。また、これらの引張強さのワイブル分布プロットをFig. 5に示す。

T が723 KになるとCF/Alは σ/σ_0 が低下し、強度劣化が始まる。 T の上昇に伴い強度劣化は進行して、873 Kでは σ/σ_0 が0.5以下にまで低下する（Fig. 4）。この強度劣化したCF/Alでは、 σ の分布が低強度側に移動するだけでなく、分布の形態が変わる（Fig. 5）。すなわち、高強度側では被覆状態とはほぼ等しい勾配（ワイブル形状係数 m が約4.7）の直線に一致し、低強度側では低勾配の直線に一致する、いわゆる混合型のワイブル分布^[3]をとる。

低強度側の破断（初期破断）の要因は、当然のことながら熱処理により新たに生じたものである。ここで、強度劣化したCF/Alでは、Al₄C₃の生成がX線回折（Fig. 3(b), Table 1）および走査電顕観察（Fig. 6(a), (b)）により確認された。さらに、 T が723, 773, 823, 873 Kと上昇し反応が進行してAl₄C₃の生成量が増加す

** 小原ら^{4),5)}の報告同様、CFおよび被覆状態のCFとも2パラメータワイブル分布に従う。

Table 1 Tensile strength (σ_0) and its weibull coefficient (m) for carbon fiber and coated carbon fibers by ion-plating, and intensity (I) of Al_4C_3 (110) peak obtained from X-ray ($\text{Cu-K}\alpha$) diffraction pattern for aluminum coated carbon fibers heated for 18 ks at temperature (T) range from 673 to 873 K. The thickness of coatings are noted in μm . Aluminum coating thickness is $1\ \mu\text{m}$

Coating	σ_0/GPa	m	T/K				
			673	723	773	823	873
			I/count				
Non	3.10 ± 0.20	4.96	—	—	—	—	—
Al	3.05 ± 0.15	4.81	*	1720	5390	7800	11580
$0.25\text{Al}_2\text{O}_3$	2.67 ± 0.18	2.74	—	—	—	—	—
$1.0\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2.76 ± 0.21	3.78	*	*	*	*	1330
$0.5\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2.74 ± 0.20	3.71	*	*	*	*	2820
$0.25\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2.75 ± 0.22	3.23	*	*	*	*	3760
$0.125\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2.82 ± 0.23	3.66	*	*	*	1530	4910
$0.05\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2.89 ± 0.22	3.69	*	*	*	3470	7490
$0.025\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2.76 ± 0.19	3.75	*	*	770	5830	9240
$0.25\text{Al}_2\text{O}_3/0.1\text{Ni}/\text{Al}$	2.59 ± 0.20	3.75	*	*	*	*	1556
$0.25\text{Al}_2\text{O}_3/0.1\text{Ti}/\text{Al}$	2.61 ± 0.17	3.57	*	*	*	*	2083

*: undetected

Fig. 4 Relative strength vs heating temperature curves for coated carbon fibers after heating for 18 ks.

る (Table 1) に従って, 初期破断する試料の累積頻度の推定値 P はそれぞれ 42, 65, 77, 90% と上昇する。しかし, この P の値をもとに σ を再プロットして求めた m はそれぞれ 2.29, 1.98, 1.89, 1.90 と, プロット数が少ない 723 K を除けばほぼ等しい値をとり, 強度劣化は同じ要因で生じているといえる。これらの結果は, 低強度側の破断の要因が CF/Al の反応による強度劣化の原因とされている¹⁴⁾ Al_4C_3 の生成であるということを示唆している。

この Al_4C_3 の生成に起因する繊維の破断強度は m が約 2 と小さく, 被覆状態のものに比べても非常にばらつ

Fig. 5 Weibull plots of the tensile strength of aluminum coated carbon fibers after heating for 18 ks at temperature range from 723 to 873 K.

きが大きい。Kohara ら¹²⁾ は, CF/Al の反応による強度劣化の直接の要因は Fig. 6(b) にみられるような Al_4C_3 の六角形結晶が CF の内部に成長した部分 (根) の切欠効果であると推定している。このような不均一反応に依存して, しかも切欠効果による破断強度は, 本実験のように m の値が小さく, ばらつきが大きくなるのも当然であろう。

3.4 CF/ Al_2O_3 /Al 熱処理材の強度劣化

CF/ Al_2O_3 および CF/ Al_2O_3 /Al 熱処理材の相対強度 σ/σ_0 を, CF/Al と同じ Fig. 4 で熱処理温度 T に対してプロットした。CF/ $0.25\text{Al}_2\text{O}_3$ (★) では, 873 K においても強度が劣化しない。また, X 線回折パターン (Fig. 3(c), (d)) にも変化がみられない。さらに, Al_2

Fig. 6 SEM micrographs for coated carbon fibers after heating at 873 K for 18 ks and leaching with 10% NaOH solution at 303 K for 300 s. (a, b) CF, (c, d) CF/0.25Al₂O₃, (e, f) CF/0.25Al₂O₃/Al, and (a, c, e) after heating, (b, d, f) after leaching.

O₃ 被膜およびこの被膜を除去したCFの表面の走査電顕観察 (Fig. 6(c), (d)) でも反応の跡はみられない。これらのことは、873 KにおいてもCFとAl₂O₃の間ではCFの強度劣化をもたらすような反応が生じていないことを示している。

一方、CF/Al₂O₃/Alは熱処理により強度劣化するが、その強度劣化開始温度がAl₂O₃膜厚の増加と共に上昇し、0.25 μm (■) ではCF/Alより100 K以上高い823 Kにまで上昇する。これに対応して、強度劣化が抑制されたものではX線回折のAl₄C₃のピークが検出されない。また強度劣化したものでもAl₂O₃膜厚の増加に伴ってAl₄C₃のピーク強度 I が減少し (Table 1), 走査電顕では、アルミニウム被膜の反応の形跡 (Fig. 6(e)) やCF表面のAl₄C₃の生成量 (Fig. 6(f)) が著しく減少することが観察された。これらのことから、CFとアルミニウムとの反応障壁としてAl₂O₃被膜が有効なことがわかった。

浅沼ら¹⁰⁾は、 γ -Al₂O₃被膜により、アルミニウムとの反応によるCFの強度劣化が873 Kにおいても防止されると報告している。しかし本実験のAl₂O₃被膜では、膜厚を1 μmまで厚くしても、873 KではCFとアルミニウムとの反応が抑制されずAl₄C₃が生成し (Table 1), σ/σ_0 も著しく低下する (Fig. 7 (◆))。このことは、イオンブレイティングによるAl₂O₃被膜が非晶質であるため、結晶質の γ -Al₂O₃¹⁰⁾に較べて反応イオンの拡散が容易で、反応障壁効果が劣ることを示唆している。

Fig. 7にCF/AlとCF/Al₂O₃/Al熱処理材の σ/σ_0 を I に対してプロットした。CF/Al熱処理材ではOkuraら¹⁵⁾の結果と同様に、引張強さが I の増加に伴い低下し

Fig. 7 Relation between relative strength of coated carbon fibers heated at 873 K for 18 ks and intensity of Al₄C₃(110) peak in X-ray (Cu-K_α) diffraction pattern.

ている。CF/Al₂O₃/AlではAl₂O₃の膜厚が増すに従って同じAl₄C₃生成量に対する強度低下の度合いが大きくなり、反応による強度劣化感受性が高くなる傾向が認められる。この観点から、被膜はなるべく薄い方がよく、CFとアルミニウムとの反応障壁としてのAl₂O₃の膜厚は強度劣化の開始温度が飽和する膜厚0.25 μmが適切な厚さといえる。

3.5 Gr/Al₂O₃被膜のアルミニウムとのぬれと接着性

Fig. 8は、Gr (●)とGr/0.25Al₂O₃ (★)に対するアルミニウム液滴の接触角 θ を測定温度 T に対してプロットしたものである。

Grでは973 Kで θ が約150°と非常にぬれが悪いが、 T の上昇と共に徐々に θ が低下し、1273 Kではほぼ90°まで低下してぬれのよい状態となる。Gr/0.25Al₂O₃で

Fig. 8 Contact angle between coated graphite and liquid aluminum as a function of temperature.

Table 2 Bonding strength (B) between coated graphites and aluminum. The thickness of coatings are noted in μm

Coating	B/MPa
Non	3.16
1.0Al	8.53
0.25Al ₂ O ₃	7.16
0.25Al ₂ O ₃ /1.0Al	14.2
0.25Al ₂ O ₃ /0.1Ni	> 18.3
0.25Al ₂ O ₃ /0.1Ti	> 18.3

は θ は973 Kから1250 Kまでは 145° とほぼ一定で、1250 Kを超えるとわずかに低下の傾向がみられる。すなわち、Grとアルミニウムのぬれの悪さは Al_2O_3 の被覆によっては改善されず、1100 K以上の高温ではGrよりもかえってぬれが悪くなる。

そこで、 Al_2O_3 被膜のアルミニウムに対するぬれの悪さを改善する目的で、 Al_2O_3 被膜の上に $1\mu\text{mAl}$ (■), $0.1\mu\text{mNi}$ (●) または $0.1\mu\text{mTi}$ (⊙) を被覆し、その結果をFig. 8に示す。Grの場合^{16),17)}と同様に、 $1\mu\text{mAl}$ および $0.1\mu\text{mNi}$ 被覆により、 θ が測定開始の873 Kにおいてすでに 15° および 20° 以下にまで低下し、ぬれ性が著しく改善される。しかしながら、 $0.1\mu\text{mTi}$ 被覆はほとんど効果がない。

Table 2にGrおよび各種の被覆をしたGrのアルミニウムとの接着力 B を示す。GrとGr/0.25 Al_2O_3 では接着力が弱く、接着界面ではなく離が生じる。Gr/0.25 Al_2O_3 /1.0Alでは接着力がかなり向上し、界面は離が全面には及ばず、Gr内での破断がみられるようになる。Gr/0.25 Al_2O_3 /0.1NiとGr/0.25 Al_2O_3 /0.1Tiでは接着力

Fig. 9 Relative strength vs heating temperature curves for coated carbon fibers after heating for 18 ks.

Fig. 10 X-ray ($\text{Cu-K}\alpha$) diffraction patterns of coated carbon fibers.

がさらに向上して、接着界面ではなく離せずGr部において破断するようになる。すなわち、接着力はGrの引張強さ18.3 MPa以上と強くなっている。

3.6 CF/0.25 Al_2O_3 /0.1Ni/AlとCF/0.25 Al_2O_3 /0.1Ti/Al熱処理材の強度劣化

Fig. 9は、反応障壁としての Al_2O_3 被膜の上にAlとのぬれ性あるいは接着性を改善するためにNiおよびTiを被覆して作った単繊維状FRM熱処理材の相対強度 σ/σ_0 を熱処理温度 T に対してプロットしたものである。

Fig. 11 SEM micrographs of coated carbon fibers after heating at 873 K for 18 ks. (a) CF/0.25Al₂O₃/0.1Ni/Al, (b) CF/0.25Al₂O₃/0.1Ti/Al.

データは示していないが、CF/0.25Al₂O₃/0.1Ni および CF/0.25Al₂O₃/0.1Ti は873 K においても強度劣化せず、X 線回折や走査電顕観察にも変化が認められない。すなわち、Al₂O₃ と Ni および Ti との間では強度劣化をもたらしような反応は生じていない。

一方、CF/0.25Al₂O₃/0.1Ni/Al (●) と CF/0.25Al₂O₃/0.1Ti/Al (⊕) では、CF/0.25Al₂O₃/Al (■) よりも低温の773 K から強度劣化が開始する (Fig. 9)。しかし、873 K の熱処理材では Al₄C₃ が検出されるが、強度劣化が起こっているにもかかわらず773~823 K の熱処理材では検出されない (Table 1)。その代わりに、第2層の Ni あるいは Ti とアルミニウムとの反応による金属間化合物 Al₃Ni あるいは Al₃Ti (Fig. 10(b), (d)) が検出される。またこれらの熱処理材の走査電顕観察では、被覆層内で顕著な反応が生じていることが認められる (Fig. 11(a), (b))。これらのことから、CF/0.25Al₂O₃/0.1Ni/Al と CF/0.25Al₂O₃/0.1Ti/Al の強度劣化は主として脆弱な金属間化合物の生成によることが明らかで、Ni や Ti 被覆はぬれや接着性の改善には有効でも、反応による強度劣化の面からは好ましくないことがわかる。

4. 結 言

PAN 系高強度型炭素繊維 (CF) のアルミニウムに対する適合性に及ぼすイオンブレーティングによる Al₂O₃ 被覆の効果を、CF にアルミニウムを 1 μm 被覆して作った単繊維状 FRM の熱処理 (18 ks) による強度劣化および黒鉛基板によるシミュレーション実験でのアルミニウムとのぬれ (接触角) と接着力により評価して、次の結果を得た。

(1) 単繊維状 FRM は723 K になると強度劣化する。強度劣化した FRM の引張強さは混合型ワイブル分布をとる。この低強度側の破断は反応に起因するもので、破断強度はワイブル形状係数が約2と小さく、ばらつきが大きい。

(2) CF 表面に被覆した Al₂O₃ は CF のアルミニウムとの反応障壁とし有効で、0.25 μm の被覆で単繊維状 FRM の反応による強度劣化開始温度を723 K から823 K 以上にまで向上させる。

(3) Al₂O₃ 被膜はアルミニウムとぬれや接着性が悪いが、1.0 μm のアルミニウムの被覆により FRM 強度を劣化させないで改善できる。

(4) Al₂O₃ 被膜のアルミニウムとのぬれ性改善には Ni 被覆が、そして接着性改善には Ni と Ti 被覆がきわめて有効であるが、しかし、Al との反応により生じる Al₃Ni および Al₃Ti は FRM 強度を劣化させる。

参 考 文 献

- 1) M. F. Amateau: J. Comp. Mater., **10** (1976), 279.
- 2) L. Aggour, E. Fitzer, M. Heym and E. Ignatowicz: Thin Solid Films, **40** (1977), 97.
- 3) A. G. Kulkarni, B. C. Pai and N. Balasubramanian: J. Mater. Sci., **14** (1979), 592.
- 4) 小原嗣朗, 武藤範雄, 今西良文: 日本金属学会誌, **43** (1979), 589.
- 5) 小原嗣朗, 武藤範雄: 同上, **44** (1980), 271.
- 6) M. Kh. Shorskorov, V. P. Alekhin, S. M. Savvateeva, V. B. Fedorov and T. A. Chernyshova: Thin Solid Films, **54** (1978), 279.
- 7) A. Miyase and K. Piekarski: J. Mater. Sci., **16** (1981), 251.
- 8) E. Fitzer and G. Jacobsen: Proc. of ICCM-IV, (1982), 1315.
- 9) A. Shindo and K. Honjo: Proc. Japan-U. S. CCM-III, (1986), 767.
- 10) 浅沼 博, 大蔵明光: 日本金属学会誌, **48** (1984), 1198.
- 11) T. Ohsaki, M. Yoshida, Y. Fukube and K. Nakamura: Thin Solid Films, **45** (1977), 563.
- 12) S. Kohara and N. Muto: Proc. of ICCM-V, (1984), 631.
- 13) たとえば, 真壁 肇: ワイブル確率紙の使い方, 日本工業規格協会, (1966), 57.
- 14) G. Blankenburgs: J. Aust. Inst. Met., **14** (1969), 236.
- 15) A. Okura and K. Motoki: Comp. Sci. Tech., **24** (1985), 243.
- 16) 北原 晃, 今川耕二, 長田純夫, 秋山 茂, 上野英俊: 軽金属学会第59回秋期大会講演概要集, (1980), 97.
- 17) 森 信幸, 空野博明, 北原 晃, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **47** (1983), 1132.