傾斜機能させた Nb-Al/Al₂O₃ 皮膜の プラズマ溶射による作製

松原 学^{*1} 岩崎敏彦^{*2} 花田修治

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 8 (2000), pp. 677-683
© 2000 The Japan Institute of Metals

Synthesis of Functionally Graded Nb-Al/Al₂O₃ Coatings by Plasma Spraying

Manabu Matsubara^{*1}, Toshihiko Iwasaki^{*2} and Shuji Hanada

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

In order to increase the adhesive strength between Al₂O₃ coating and Nb-Al substrate and to relax the thermal stress in the coating, functionally graded material (FGM) coatings were synthesized by low pressure plasma spraying. Using Nb-Al alloy powder prepared by a hydriding and dehydriding process, plasma spraying conditions were optimized. Vickers hardness test and thermal shock test by laser irradiation were performed to characterize the FGM coatings.

Although the powder prepared by the hydriding and dehydriding process has a flaky shape with a wide variety of sizes, continuous powder supply to a plasma torch is achieved using sieved powder having sizes of 37 to 74 μm . The optimized conditions for plasma spraying are as follows; the preheating temperature of Nb-Al alloy substrate is 773 K, the chamber pressure is 6.7×10^3 Pa in Ar, and the spraying distance is 150 mm. It is found that the volume fraction of Al₂O₃ in the sprayed coating is about 1/5 as much as that of Nb-Al when the same amount of Al₂O₃ and Nb-Al powders are injected in the plasma torch. By controlling the amount of supplied powders under the optimized spraying conditions, Al₂O₃/Nb-Al FGM coatings are successfully synthesized. Vickers hardness test indicates that no crack is introduced at an interface between substrate and coating, and also between Nb-Al and Al₂O₃ in the coating. Thermal shock test by laser irradiation shows that no spalling occurs at an interface between substrate and coating when 100%Nb-Al is sprayed for undercoating on the substrate. Moreover, it is demonstrated that Nb-Al layer in the FGM coating is resistant to a crack propagation.

(Received April 18, 2000; Accepted July 11, 2000)

Keywords: plasma spray, functionally graded material, Al₂O₃, Niobium Aluminum alloy, thermal shock, crack propagation

1. 緒 言

ニッケル(Ni)基超合金に代わる次世代の高温構造材料として期待されるニオブ(Nb)基合金においては、機械的性質と同時に、耐酸化性の改善が強く望まれている。しかしながら、合金化だけで1500 Kを越える高温域での機械的性質と耐酸化性を高次元で達成させるのは困難であり、実用化に向けては、Nb₃Alに代表される金属間化合物および固溶体合金、さらにこれらをマトリックスとした複合材料¹⁻³⁾により機械的特性を持たせ、表面改質により形成させるセラミック皮膜により耐酸化性を向上させることが有効であると考えられる。

著者ら^{4,5)}は、減圧プラズマ溶射によりアルミナ(Al₂O₃)と2ケイ化モリブデン(MoSi₂)を複合化したAl₂O₃-MoSi₂複合皮膜をNb基材上に形成させることにより、1473 Kにおいても優れた耐酸化性が発現することを明らかにした。また、

高温でNbとMoSi₂の接触界面に生成する反応相(Mo₅Si₃)の抑制にはAl₂O₃のアンダーコートが有効であり、これを施したAl₂O₃-MoSi₂複合皮膜は熱衝撃性、熱サイクル性ともに大きく向上することを明らかにした。しかしながら、プラズマ溶射により形成させたAl₂O₃皮膜と基材Nbの界面におけるせん断密着強度は低く、その改善が必要であると提言した。

傾斜機能材料(FGM)^{6,7)}は、異種材料の接合において、2つの組成を連続的あるいは段階的に変化させ接合したものである。この手法を利用することにより、例えば基材と線膨張係数(α)の異なる材料を溶射した場合、皮膜中に生じる熱応力の緩和や脆性皮膜の不安定破壊の防止などが期待される。Nb基合金においては、合金化により α の値は変化することが知られている⁸⁾。今後Ni基超合金のように多元系Nb基合金が開発されると、組成に依存して α の値は変化するため開発合金と同じような α を持った耐酸化皮膜の作製が求められるようになる。溶射皮膜のFGM化は、このような状況への対応策としても有効であると考えられる。本研究においては、溶射に適したNb基合金粉末を作製し、Al₂O₃皮膜と基材Nb基合金との密着強度の改善、および基材となるNb基合金の α の変化に対応するべく、Nb基合金/Al₂O₃の

^{*1} 東北大学大学院生、現在：東北工業技術研究所(Graduate Student, Tohoku University, Present address: Tohoku National Industrial Research Institute)

^{*2} 東北大学大学院生、現在：NTT(株)(Graduate Student, Tohoku University, Present address: NTT Co., Ltd.)

FGM 皮膜をプラズマ溶射により再現性良く作製するための溶射条件を詳細に調査した。また、作製した FGM 皮膜について、マイクロビッカースを用いた硬度試験およびレーザー照射による熱衝撃試験を行った。

2. 実 験 方 法

基材として、高温強度に優れた Nb_3Al と延性な Nb 固溶体の 2 相組織を有する Nb-19 mol%Al を用いた (20 mm × 10 mm × 2 mm)。溶射直前に、粒径 550 μm の褐色アルミナ研削材によりブラスト処理を行い溶射面の粗面化を施した。ブラスト処理としては、圧縮空気流を用いた。溶射材料である Nb 基合金 (Nb-Al) 粉末として、基材と同組成の粉末の作製を検討した。

Nb-Al 合金粉末の作製には、アトマイズ法⁹⁾、回転電極法¹⁰⁾および水素化脱水素処理法^{11,12)}などが行われている。アトマイズ法と回転電極法においては、材料を熔融させ不活性ガスや遠心力により吹き飛ばして作製するため球状の粉末が得られる。しかしながら、得られる粉末は 100 μm を越えるため、溶射粉末としては不向きである。これに対し、水素化脱水素処理法により得られる粉末は片状であるが、100 μm 以下の粉末を多く回収することができるため、水素化脱水素処理法により Nb-Al 粉末を作製した。初めに、Nb (純度 99.9%) と Al (純度 99.99%) を、溶解中に Al が 4 mol% 程度蒸発することを想定し、組成が Nb-23 mol%Al となるよう精密天秤により秤量し、溶解炉にセットした。溶解には、非消耗タングステン電極型アーク溶解炉を用い、Ar- H_2 雰囲気中で溶解した。組成の均一化のため、ボタンの上下面を反転させて 1 つの試料に対し 3 回溶解を行った。溶解終了後、試料を 15 min 炉内で保持し、炉内を真空粗引きした後、水素を大気圧直下まで導入して微粉化させた。回収した粉末を、溶射に適した粒度にそろえるため、37~74 μm である分けを行い、得られた粉末を、真空中 1073 K で 30 min 保持し脱水素処理を施した。作製した Nb-Al 粉末の形状を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析を用い脱水素処理前後の組成分析を行い、X 線回折により構成相の同定を行った。この粉末を溶射材とし、プラズマ溶射により得られた Nb-Al 皮膜においても X 線回折を行った。 Al_2O_3 粉末として、平均粒径 40 μm の市販粉末を用いた。

FGM 皮膜の作製においては、2 種類の粉末を異なる粉末供給口から同時にプラズマガン中に供給する異種粒子同時溶射法^{13,14)}を用いた。Fig. 1 に、粉末供給の模式図を示す。このように、Nb-Al と Al_2O_3 が均一に混合した皮膜を得るため、粉末供給口が 4 箇所となるようプラズマダイン社製サブソニックガンを改良し、対面する供給口から同じ粉末を供給した。

プラズマ溶射における溶射パラメータは非常に多く、全てを最適化することが重要であるが、溶射電力およびプラズマガス流量については一定とし、それぞれ 42 kW および 1 次ガス (Ar) 50 L/min, 2 次ガス (N_2) 6 L/min とした。基材の移動速度は、装置限界速度の 6 m/min とした。これは、

Fig. 1 Schematic illustration of the plasma torch designed for FGM coating.

Fig. 2 Effect of moving rate of substrate on mixing of different powders.

Table 1 The plasma spray condition for synthesis of FGM coating.

Preheating temperature of substrate	373~773 K
Chamber pressure	$2.7 \times 10^3 \sim 6.7 \times 10^3$ Pa in Ar
Spray distance	150~200 mm
Powder feed rate Al_2O_3	$5 \sim 30 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$
Nb-Al	$5 \sim 20 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$

Fig. 2 に示すように、2 種類の粉末を同時にプラズマガン中に供給する場合、できるだけ基材の移動速度を速くし、プラズマフレーム中を多く通過させることが、均一な皮膜の形成に適していると考えられるからである。Table 1 に、検討した基材予熱温度、溶射距離、溶射雰囲気圧力および粉末供給量を示す。溶射条件を検討するため、光学顕微鏡および SEM により得られた溶射皮膜を観察するとともに、画像解析装置を用いて Nb-Al と Al_2O_3 の混合皮膜中の付着率を同定した。

Fig. 3 に、FGM 皮膜の作製における設計図を示す。Fig.

Fig. 3 Design of FGM coating by plasma spraying (a) Al_2O_3 -rich type and (b) Nb-Al-rich type.

Fig. 4 SEM micrograph of Nb-Al alloy powder fabricated by hydriding and dehydriding process.

Table 2 The chemical composition of Nb-Al alloy powder by ICP atomic emission spectrometry.

	Nb	Al	H	O	N (mol%)
Before dehydriding	49.87	16.06	34.00		
After dehydriding	76.35	22.588	0.513	0.7792	0.127

3(a)は、皮膜中に Al_2O_3 層が多く含まれる Al_2O_3 リッチ型、Fig. 3(b)は、Nb-Al 層が多く含まれる Nb-Al リッチ型の設計図で、ともに段階的に傾斜するよう6層で構成させた。各層の構築には、第1層を溶射後、基材をプラズマフレームから離れた地点で待機させ、第2層の混合量となるよう粉末供給量を変化させた後、第2層を溶射した。以後、同様に第6層まで溶射し、FGM 皮膜を作製した。FGM 皮膜の観察には、光学顕微鏡を用いた。

FGM 皮膜に対する硬度試験として、 Al_2O_3 リッチ型皮膜の断面における基材と皮膜の界面、傾斜機能層および表面 Al_2O_3 層にビッカース圧痕を加重 9.8 N で 30 min 打ち込んだ。また、同時にビッカース圧痕周辺における割れの有無を光学顕微鏡を用い観察した。

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Nb-Al alloy powder (a) and coating by plasma spraying (b).

Fig. 6 SEM micrographs of plasma sprayed Nb-Al coating. The substrates were preheated up to (a) 373 K, (b) 573 K and (c) 773 K before spraying.

FGM 皮膜の熱衝撃抵抗試験として、 Al_2O_3 リッチ型皮膜に対し、YAG レーザーを用い、レーザー照射を行った。レーザー照射条件として、出力 2 kW、デフォーカス距離 45

mm, 試料移動速度 2 m/min で行った. この場合, 皮膜表面への入熱量は 8.9 J/mm^2 で, 単位時間の入熱量は $7.42 \text{ J/mm}^2 \text{ s}$ である. 皮膜の最高到達温度については, 予備試験 (アルミナ皮膜に対し, デフォーカス距離を変化させてレーザーを照射) により, アルミナ皮膜の熔融温度直下の条件を出し, それをもとに熱衝撃抵抗試験を行った. したがって, 皮膜の温度は融点直下まで到達していると考えられる. ここで, 比較のため第 1 層に 100% Nb-Al 層を溶射した FGM 皮膜を作製し, これに対してもレーザー照射による熱衝撃抵抗試験を行った. 試験後の試料観察には, 光学顕微鏡を用いた.

3. 実験結果および考察

Fig. 4 に, 水素化脱水素処理法により作製した Nb-Al 合金粉末の SEM 写真を示す. これから, 粉末の形状は, 水素化処理した粉末特有の片状であることが分かる. Table 2

Fig. 7 Cross-section micrographs of plasma sprayed Nb-Al and Al_2O_3 mixed coating. Chamber pressure and spray distance are $2.7 \times 10^3 \text{ Pa}$, 200 mm (a), $2.7 \times 10^3 \text{ Pa}$, 150 mm (b), and $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$, 150 mm (c).

に, 脱水素処理前後における Nb-Al 合金粉末の ICP 発光分析結果を示す. 水素の分析結果については, Ar 搬送融解-熱伝導度法により得られたものである. これから, 脱水素処理により水素の大半は離脱するが, $0.51 \text{ mol}\%$ 残留し, さらに酸素および窒素が混入することが分かる. また, アーク溶解時に Al が $4 \text{ mol}\%$ 程度蒸発することを想定したが, $1 \text{ mol}\%$ 程度しか蒸発していないことが分かる. Fig. 5 に, 水素化脱水素処理法により作製した Nb-Al 合金粉末およびプラズマ溶射により作製した Nb-Al 皮膜の X 線回折結果を示す. これから, 溶射前の合金粉末は Nb 固溶体相と Nb_3Al 相の 2 相のピークしか見られないのに対し, 溶射皮膜には Nb 固溶体と Nb_3Al の他に窒化ニオブ (Nb_2N) のピークが見られる. これは, 溶射の際, 大出力を得るため 2 次ガスとして使用している窒素と反応し形成したものと思われる. この Nb_2N が皮膜の物性や特性に及ぼす影響については今回調査しなかった. また, 溶射皮膜は, 溶射前の合金粉末と比較し, Nb 固溶体のピークが大きいことが分かる. これは, Nb-Al 2 元系状態図から明らかなように, 高温のプラズマフレーム中で Nb_3Al が Nb 固溶体になり, 基材および溶着粒子に衝突する際に急冷凝固され, そのまま残ったためと思われる.

Fig. 6 に, 373 K, 573 K および 773 K でそれぞれ基材を予熱した後, プラズマ溶射により作製した Nb-Al 皮膜の SEM 写真を示す. 予熱温度 373 K においては, 基材と皮膜の間に大きな隙間が観察される. これは, 溶射粒子が基材に

Fig. 8 SEM micrographs of plasma sprayed Nb-Al and Al_2O_3 mixed coating. Premixed powder ratio (Nb-Al : Al_2O_3) are 50 : 50 (a) and 25 : 75 (b).

衝突した際、基材の温度が低いため、ブラスト処理による基材の凹凸部に浸透する前に凝固したためと思われる。この隙間は予熱温度が 573 K から 773 K と高くなるにつれて減少し、基材との界面における接合状態は良好になることが観察される。これから、基材の予熱温度が高温になるほど、基材と皮膜の界面における密着性は良好になるとと思われる。しかしながら、本試験に用いた溶射チャンパーにおいては、Ar ガス導入前の初期真空度を 13.3 Pa までしか減圧できず、873 K まで予熱を行った場合、基材 Nb が著しく変色したため、皮膜作製時の予熱温度は装置の性能上 773 K とした。チャンパー内の初期真空度を高真空まで減圧できれば、予熱温度はさらに高温が適していると考えられる。

Fig. 7 は、溶射雰囲気(Ar)圧力 2.7×10^3 Pa および 6.7×10^3 Pa において、Nb-Al と Al_2O_3 を 1 : 1 に混合した粉末を溶射距離 200 mm および 150 mm でプラズマ溶射したときに得られた皮膜の断面光学顕微鏡写真である。写真における白色部は Nb-Al 層、帯状の黒色部は Al_2O_3 層、孤立した丸い黒色部はボイドである。圧力 2.7×10^3 Pa においては、溶射距離 200 mm (Fig. 7(a)) および 150 mm (Fig. 7(b)) と

ちらの場合も皮膜中にボイドが多数観察される。これは、溶射雰囲気圧力が低い場合、プラズマフレームが低温、高速であるため、溶射粒子が十分溶融する前に基材に到達したためと思われる。また、圧力 2.7×10^3 Pa においては、溶射距離が 200 mm の場合、150 mm の場合と比較し皮膜が厚いことが分かる。これは、溶射距離が増加すると、溶射粒子のプラズマフレーム中での滞在時間が長くなり、溶融が進んだためと考えられる。これに対し、圧力 6.7×10^3 Pa (Fig. 7(c)) においては、ボイドの数は減少していることが分かる。これは、溶射雰囲気圧力が高い場合、プラズマフレームが高温、低速となるため、溶射粒子が十分溶融されたためと思われる。ここで、高温のプラズマフレームにより溶射粒子が十分溶融されたとすると、溶射距離が短い方が基材衝突時のエネルギーが大きくなり、より扁平化が進むと考えられる。したがって、溶射雰囲気圧力を高く、さらに溶射距離を短くすることが良好な皮膜の作製には適していると思われる。

Fig. 8 に、Nb-Al と Al_2O_3 を 50 : 50 および 25 : 75 に混合した粉末をプラズマ溶射し、得られた皮膜の断面 SEM 写真を示す。写真における灰色部は Nb-Al、帯状の黒色部は

Fig. 9 Designs and cross-section micrographs of Al_2O_3 -rich type (a) and Nb-Al-rich type (b) FGM coating by plasma spraying.

Al_2O_3 である。この写真を画像解析し、各溶射材料の基材に付着した割合を求めた結果、溶射皮膜においては、粉末混合率(Nb-Al : Al_2O_3) 50 : 50の場合(Fig. 8(a)) 80 : 20, および25 : 75の場合(Fig. 8(b)) 65 : 35であった。これから、 Al_2O_3 溶射粒子の付着量は、Nb-Al の約 1/5 程度であることが分かる。したがって、溶射皮膜において、 Al_2O_3 と Nb-Al を同量付着させる場合、Nb-Al 粉末に対し Al_2O_3 粉末を5倍供給する必要がある。

Fig. 9 に、これまで検討した溶射条件を基に作製した Al_2O_3 リッチ型および Nb-Al リッチ型 FGM 皮膜の設計図と断面光学顕微鏡写真を示す。写真中において、皮膜中の白色部は Nb-Al、黒色部は Al_2O_3 である。これから、 Al_2O_3 部に孔が多数観察されるが、設計図通り基材 Nb-Al から表面 Al_2O_3 にかけて良好に傾斜していることが分かる。

Fig. 10 に、プラズマ溶射により作製した Al_2O_3 リッチ型 Nb-Al/ Al_2O_3 FGM 皮膜の断面に対し、マイクロビッカースを打ち込んだ場合の光学顕微鏡写真を示す。ビッカース圧痕部の拡大写真は、皮膜全体を撮影した写真中に示した番号部にそれぞれ対応している。これから、写真1および2中の Al_2O_3 層中にわずかに割れの発生が確認されるが、Nb-Al 層中には割れは見られないことが分かる。また、皮膜と基材の

Fig. 10 Cross-section micrographs of plasma sprayed FGM coating deformed by micro Vickers indentation. Photographs 1, 2, 3 and 4 correspond to numbers in the photograph at the top.

界面および皮膜中の Nb-Al と Al_2O_3 の界面においても割れは見られない。これは、作製した FGM 皮膜中の各界面および基材との界面においては、9.8 N のビッカース荷重に十分耐えられる界面強度を有しており、良好に接合していることを示す。Fig. 11 に、Fig. 10 における各点および基材 Nb-Al 部において測定したビッカース硬度を示す。図中には、表面 Al_2O_3 層(Fig. 10 中の1)の硬度が示す点を Al_2O_3 含有率100%とし、それに対応させた Al_2O_3 リッチ型の設計図を併せて表記した。これから、ビッカース硬度の値は、基材と皮膜の界面から表面 Al_2O_3 層まで Al_2O_3 量の増加とともに大きくなることが分かる。さらに、 Al_2O_3 リッチ層において、硬度が急激に上昇していることから、設計図通り良好に傾斜していることが分かる。ここで、基材 Nb-Al に比べ、皮膜と基材の界面、およびその上の部分の硬度が低下している。本来ならば Al_2O_3 が存在する分、基材より皮膜部の方が硬度は大きくなるはずである。しかしながら、測定値が低いのは、プラズマ溶射により作製した皮膜中に存在する孔により、見掛けの値が得られたためと思われる。表面 Al_2O_3 の硬度においても、欠陥の無い焼結 Al_2O_3 の硬度より低い、これも同様の理由と考えられる。

Fig. 12 に、 Al_2O_3 リッチ型 Nb-Al/ Al_2O_3 FGM 皮膜に対し、レーザー照射による熱衝撃試験を行った場合の断面光学顕微鏡写真を示す。これから、第1層に100%Nb-Alを溶射していない皮膜(Fig. 12(a))においては、基材との界面で剥離が生じているのに対し、100%Nb-Alを溶射した皮膜(Fig. 12(b))においては、剥離は見られず、強い熱衝撃抵抗を有していることが分かる。Fig. 13 は、第1層に100%Nb-Alを溶射した皮膜に対し、レーザー照射回数をさらに増やし、皮膜中に縦割れを発生させた場合の皮膜表面部の断面光学顕微鏡写真である。これから、皮膜内部に進展する割れは、表面 Al_2O_3 層および Al_2O_3 と Nb-Al が混在する Al_2O_3 リッチ層を突き抜け、Nb-Al リッチな Nb-Al 層において進展が抑制されていることが分かる。Nb-Al 層は Nb 固溶体を含んでいるため、靱性を持つと考えられる。このた

Fig. 11 Vickers hardness of plasma sprayed FGM coating. Designed FGM coating is also displayed.

Fig. 12 Cross-section micrographs of plasma sprayed FGM coating after thermal shock test by laser irradiation. (a) Mixed powders (Al₂O₃ and Nb-Al) and (b) Nb-Al powder are initially plasma sprayed on substrate.

Fig. 13 Cross-section micrograph of plasma sprayed FGM coating after excessive laser irradiation.

め、Nb-Al 層において、割れの進展が抑制されたものと考えられる。これから、溶射皮膜の FGM 化は、皮膜の不安定破壊の防止に対しても大きく寄与することが明確である。

4. 結 論

プラズマ溶射により Nb-Al/Al₂O₃ 傾斜機能皮膜を作製するため、水素化脱水素処理法による Nb-Al 合金粉末の作製および溶射条件の詳細な検討を行った。また、作製した FGM 皮膜について、ビッカース硬度試験およびレーザー照射による熱衝撃試験を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 水素化脱水素処理により作製した Nb-Al 合金粉末は片状で粒径もばらついているが、ふるい分けにより粉末の粒

径をそろえることで、プラズマガンへの安定した供給が可能になる。また、得られた Nb-Al 合金粉末をプラズマ溶射した結果、皮膜中には Nb 固溶体と Nb₃Al の他に、プラズマの 2 次ガスとして用いた窒素との反応により生成した Nb₂N が存在する。

(2) 各種溶射条件を検討した結果、本装置においては、基材の予熱温度は 773 K、溶射雰囲気 (Ar) 圧力は 6.7×10^3 Pa、溶射距離は 150 mm が最適であった。また、Nb-Al 合金粉末と Al₂O₃ 粉末を同一量混合しプラズマ溶射した場合、皮膜中の Al₂O₃ の付着量は Nb-Al の付着量の 1/5 であった。溶射条件と粉末供給量を制御することにより、目標組成を有する良好な Nb-Al/Al₂O₃ FGM 皮膜を再現性良く作製することに成功した。

(3) マイクロビッカースを用いた硬度試験の結果、基材と皮膜の界面、および皮膜中の Nb-Al 層と Al₂O₃ 層の界面において割れは発生しない。

(4) レーザー照射による熱衝撃試験の結果、基材直上の第 1 層に 100% Nb-Al 層を溶射した FGM 皮膜においては、基材との界面で剥離せず、強い熱衝撃抵抗を示した。また、皮膜表面から内部へ進展する割れは、靱性を有する Nb-Al 層によって止められることから、FGM 化による皮膜の不安定破壊防止の効果が明確となった。

本研究におけるプラズマ溶射は、東北大学金属材料研究所新素材設計開発施設で行ったものである。

文 献

- 1) T. Tabaru and S. Hanada: *Intermetallics*, **6**(1998), 735-739.
- 2) Y. Murayama and S. Hanada: *J. Japan Inst. Metals*, **63**(1999), 1519-1526.
- 3) B. P. Bewlay, J. J. Lewandowski and M. R. Jackson: *JOM*, **49** vol. 8(1997), 44-45, 67-68.
- 4) M. Matsubara and S. Hanada: *J. Japan Inst. Metals*, **63**(1999), 112-117.
- 5) M. Matsubara and S. Hanada: *J. Japan Inst. Metals*, submitted.
- 6) M. Niino, T. Hirai and R. Watanabe: *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **13**(1987), 257-263.
- 7) R. Watanabe and A. Kawasaki: *Composite Materials*, ICAM91, Ed. A. T. Di Benedetto *et al.*, (1992), 197-208.
- 8) T. Fujiwara, T. Obana and H.-H. Angermann: *Proceedings of the 7th Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments*, R & D Institute of Metals and Composites for Future Industries, (1996), 205-213.
- 9) N. Murahashi, M. Miyahara and T. Kohno Angermann: *Proceedings of the 7th Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments*, R & D Institute of Metals and Composites for Future Industries, (1996), 165-173.
- 10) N. Nomura, K. Yoshimi, S. Hanada, T. Tabaru, H. Kimura and A. Inoue: *Jpn. Soc. Powder Powder Metal.*, **43**(1996), 256-261.
- 11) X. G. Li, K. Ohsaki, Y. Morita and M. Uda: *J. Alloys Comp.*, **227**(1995), 141-144.
- 12) X. G. Li, A. Chiba, K. Ohsaki, Y. Morita and M. Uda: *J. Alloys Comp.*, **238**(1996), 202-209.
- 13) N. Shimoda: *Functionally Graded materials*, Functionally Graded materials Forum, No. 7, (1990), pp. 1.
- 14) M. I. Mendelson and T. N. Mckechine: *Ceramic Transactions*, Vol. 34, *Functionally Gradient Materials*, Ed. J. B. Holt *et al.*, Am. Ceram. Soc., (1993), pp. 417-424.