解 説

繊維強化超耐熱合金 (FRS) に用いられる高融点金属繊維

板垣 孟彦*, 新井 隆**

1. はじめに

ジェットエンジンの運転温度が 80°C 上昇すると出力は 20% 増すともいわれるが、熱機関の高出力化、高効率化の道はまさしく高温化の道でもあった。過去 30 年間、ジェットエンジンの運転温度は年率 6°C の割合で上昇してきており、現在、日、米、英、西独、伊 5 カ国で共同開発の進められているエンジン「V2500」では入口ガス温度が 1,400°C にもなろうとしている。今日、ジェットエンジンのタービン翼に用いられる超耐熱合金^{*1}として最強とされている材料は γ' 析出強化型の Ni 基合金であるが、超耐熱合金における進歩は合金組成のみにあったわけではない。製造加工技術も普通凝固精密鑄造に始まり、高温で弱い結晶粒界を応力軸方向に揃えた一方向凝固 (DS)、粒界そのものを追放した単結晶 (SC) さらに機械的合金法 (mechanical alloying) による酸化物分散強化 (ODS) へと進んできた。そしていまや合金素地の融点からくる制約が問題となり、超耐熱合金の耐用温度^{*2}は今後もう大幅に上昇することはありえないと考えられるに至っている¹⁾。次の世代の高温材料として従来の超耐熱合金とは異なったタイプの材料が求めら

れるゆえんである。図 1 は 1976 年に NASA が行なった予測であるが、繊維強化超耐熱合金 (fiber reinforced superalloys, FRS) とセラミックスが超耐熱合金に代わる有力候補として挙げられている²⁾。融点が高く高温まで弾性率が低下しないことなどからセラミックスへの期待は大きいが脆く強度のばらつきが大きいいため構造材料に必要な信頼性を確保するに至っておらず、セラミックスが高温材料として重要な役割を果たすようになるのはもう少し先のことと思われる。一方、強度面ではセラミックスに一步をゆずるものの金属特有の延性を活かし強度は高融点金属、セラミックス繊維に分担させようとする FRS は信頼性の面からより近い将来の材料として魅力がある。高温用複合材料についてはすでにいくつかのすぐれた解説があるので²⁻⁷⁾本稿では FRS の概要に関する記述は簡略に済ませ、主として強化繊維に視点を据えた紹介を行ないたい。なお本稿で引用した合金の組成を表 1 にまとめて示す。

2. FRS の概要

FRS の歴史は 1960 年代初めに NASA Lewis Research Center で行なわれた W/Cu 複合材料の研究に始まる⁸⁾。これは繊維と基材のなじみがよくかつ相互に反応しない組合せとして選択された複合材料のモデル実験であったが、その力学的特性がいわゆる複合則 (rule of mixtures) によく一致することから各方面の注目を集めた。基材を Cu から超耐熱合金に変えたら高温材料として使えるであろうとは誰しも思いつくことである。FRS の研究が開始されてから短期間にさまざまなことが試みられ多くの知見が得られた。成形加工技術に関しては溶浸法⁹⁾、粉末冶金法¹⁰⁾はもとより超耐熱合金の細管に W 繊維を挿入して HIP で成形する¹¹⁾などの方法も試みられ、形状も試験片にとどまらず中空タービン翼の試作まで行なわれた¹²⁾。基材となる超耐熱合金も Fe 基の AISI 304 鋼¹¹⁾、FeCrAlY^{10,12,13)}、Co 基の MAR-M 322¹⁴⁾、Ni 基の Inconel 718¹⁵⁾、MAR-M 200^{9,16)} などあらゆる種類が試みられ NASA では SA3 という FRS 用基材の

* Takehiko ITAGAKI, ** Takashi ARAI: 金属材料技術研究所 エネルギー 機器材料研究 グループ (153 東京都目黒区中目黒 2-3-12)

*1 超耐熱合金, superalloy: 耐熱鋼よりも高温 (700 ~ 1,100°C) で使われる Fe 基, Co 基および Ni 基合金の総称。超合金ともいう。広く解釈して W, Mo などの高融点金属・合金を含める場合もあるが本稿では狭義の解釈に従う。

*2 耐用温度: 任意性が高く厳密な指標ではない。ガスタービン翼の場合、回転による遠心力と温度のバランス上もっとも苛酷な条件におかれる部分を "critical zone" といい、一般にここに 100 ~ 150 MPa の応力が働くと考えられている。適当な時間に対応するクリープ破断応力がこの程度の値になる温度を耐用温度と称する。図 3 も図 1 に合わせて 5,000 h クリープ破断応力が 200 MPa になる温度で示したが FRS 関係の原データは高温短時間のものが圧倒的に多い。

図1 耐用温度でみたタービン翼材料の進歩¹⁾ 図2 高融点金属繊維とセラミック繊維の強度比較⁴⁾

開発も行なわれた。Wの線膨張係数 $5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ に対し超耐熱合金、たとえば MAR-M 200 のそれは $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と約2倍である。高温用複合材料では構成要素の熱膨張の違いは熱疲労特性、サーマルラチェット変形などに大きな影響を与えるが線膨張係数が $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とWに近い Kovar を基材に用いて良い結果を得たという報告もある¹⁵⁾。

強化繊維としては高温まで高い弾性率を維持する SiC, Al_2O_3 などのセラミックス, W, Mo などの高融点金属が候補としてあげられる。図2に示すようにセラミックス繊維の高温強度はきわめて大きく金属繊維の及ぶところではないが、いまのところ FRS における有用

図3 ラーソン・ミラー因子による各種高温材料のクリープ破断強度の比較¹⁰⁾

性を立証するに至っていない。脆いため成形加工中に折損し強化繊維としてうまく機能させられないためである¹⁰⁾。溶浸法の場合にはそのような問題がない代りに繊維の切欠感度が高く、ごくわずかの表面損傷が致命的な欠陥となるため今度は基材との反応が無視できなくなる⁴⁾。FRS として実用の域に達していない点では高融点金属繊維も同様であるが、ある程度の延性が期待できかつ基材の超耐熱合金となじみの良い強化繊維ということになると当面は高融点金属を中心に考えざるをえないだろう。

図3は各種高温材料のクリープ破断応力をラーソン・ミラー因子^{*3)}を用いて比較したものである。Ni 基およ

*3) ラーソン・ミラー因子：温度、時間、応力の3要素を2次元のグラフで示すことのできる便利さから超耐熱合金のクリープ強度の表示によく使われる。因子の値が等しくても高温短時間と低温長時間のクリープ強度がまったく一致するわけではないのでデータの統計的取扱が必要になる。したがって公表されているデータの少ない材料にこれを適用するのは問題であるが、測定条件の異なるデータを同じ土俵で比較する適当な方法が他にないのであえて用いた。因子自体は無次元であるがもとになる温度と時間の単位により値が変わってくるので注意を要する。Kとhを使うことが多いが米国の論文では温度の単位として華氏目盛の絶対温度(°R)を使用している場合がある。

表 1 本稿で引用した合金の組成 (wt %)

合 金	組 成
[Fe 基合金]	
AISI 304 鋼	Fe, 18-20Cr 8-10.5Ni 0.08C
FeCrAlY	Fe, 20-25Cr 5Al 1Y
Kovar	Fe, 29Ni 17Co
[Co 基合金]	
MAR-M 322	Co, 21.5Cr 9W 4.5Ta 0.75Ti 1C 2.25Zr
[Ni 基合金]	
M252	Ni, 19Cr 10Co 10Mo 1Al 2.6Ti 0.15C 0.005B
MAR-M 200(+Hf)	Ni, 9Cr 10Co 12.5W 1Nb 5Al 2Ti 0.15C 0.015B 0.05Zr (2Hf)
MAR-M 247	Ni, 8.2Cr 10Co 0.6Mo 10W 3Ta 5.5Al 1Ti 0.16C 0.02B 0.09Zr
Inconel 718	Ni, 18Cr 20Fe 3Mo 5Nb 0.6Al 1Ti 0.04C
Udimet 700	Ni, 15Cr 18.5Co 5.2Mo 4.25Al 3.5Ti 0.15C 0.05B
NASA-TRW VIA	Ni, 6Cr 7.5Co 2Mo 5.8W 0.5Nb 9Ta 0.5Re 0.43Hf 5.4Al 1Ti 0.13C 0.02B 0.13Zr
MA 6000	Ni, 15Cr 2Mo 4W 2Ta 4.5Al 2.5Ti 0.05C 0.01B 0.15Zr 2.4vol%Y ₂ O ₃
Ni TaC	Ni, 4.2Cr 3.9Co 3.2Mo 4.5W 9Ta 6.8Re 5.5Al 0.27C 0.01B
r/r'-α	Ni, 32Mo 6Al
r/r'-δ	Ni, 6Cr 20Nb 2.5Al 0.06C
r-δ	Ni, 47Mo
[Nb 基合金]	
B-88	Nb, 28W 2Hf 0.07C
B-99	Nb, 22W 2Hf 0.07C
Cb-1	Nb, 30W 1Zr 0.06C 0.04N
Cb-132 (M)	Nb, 20Ta 15W 5Mo (1.5Zr 0.1C)
F-48	Nb, 15W 5Mo 1Zr
FS-85	Nb, 28Ta 11W 0.8Zr
SU-31	Nb, 17W 3.5Hf 0.12C 0.03Si
[Ta 基合金]	
ASTAR 811-C	Ta, 8W 1Re 1Hf 0.025C
Ta-10W	Ta, 10W
[Mo 基合金]	
Mo-0.5Ti	Mo, 0.5Ti 0.03C
TZM	Mo, 0.5Ti 0.08Zr 0.015C
TZC	Mo, 1.25Ti 0.3Zr 0.15C
Cb-TZM	Mo, 1.5Nb 0.5Ti 0.3Zr 0.03C
WZM	Mo, 25W 0.1Zr 0.03C
[W 基合金]	
HSTW	W, 1-2vol%ThO ₂
W-Hf-C	W, 0.35Hf 0.025C
W-Re-Hf-C	W, 4Re 0.35Hf 0.025C
W-ZrO ₂	W, 10vol%ZrO ₂

図4 密度で補正したタービン翼材料のクリープ破断強度¹²⁾

びCo基超耐熱合金、ODS合金、一方向凝固共晶(DSE)合金のいずれに比べてもFRSが優位に立っていることがわかる。W/Cuはもともと高温材料を意図したものでなく、試験温度も800℃とCuからみればかなりの高温であるにもかかわらず最強のNi基合金に匹敵する強度を示している。高熔点金属は密度が大きくなりわけWは19.3 g/cm³とNiの2倍以上にもなる。ガスタービン翼では大きな遠心力がかかることから強度の評価には密度への配慮が必要である。図4にいくつかの材料の比強度による比較を示す。Wの高密度を考えに入れてなおFRSの強度が大であると認められる。

材料の可能性を論ずる場合、強度など個々の特性の評価のみでは不足である。新しい材料が使われるためには想定される構造体が納得できるコストで製造しうることが証明しなければならない。NASAではJT9Dジェットエンジンの初段に使われる空冷中空動翼を想定した検討を行ない、DS MAR-M 200+Hfに対してW/FeCrAlYの製造コストが拡散接合法で86%、溶浸法で50%になることを示した^{9,12)}。もっともこの試算ではDS MAR-M 200+Hfの製造コストに占める耐食被覆処理の割合を27%としW/FeCrAlYは耐食性にすぐれるので表面処理が不要であるとしている。基地に他の超耐熱合金を用いる場合はやはり表面処理が必要になるのでその分加算する必要があるが、いずれにしろFRSは超耐熱合金に比べて著しく高価な材料ではないといってもよさそうである。

3. 強化繊維

FRSの強化繊維材料としてはセラミックスと高熔点

金属が考えられる。セラミックス繊維が期待に応える成果をあげていないのは前述のとおりである。計算では超耐熱合金の6倍にはなるはずのSiC強化材料の強度が基材に及ばなかったという例もある。あるいは他に注目すべきものがあるかもしれないがセラミックス繊維については筆者らの知識も乏しいのでここでは高熔点金属的に絞って話をすすめたい。FRS開発の発端となったW/Cu以来、研究開発の多くはWを中心に進められておりFRSとTFRS(tungsten fiber reinforced super-alloys)はほとんど同義語となった感がある。代表的な高熔点金属合金線のクリープ強度を図5に対比して示す。W合金が圧倒的の優位にあることは一目でわかる。しかしWは密度が大きく、またNi誘起再結晶劣化という問題もあり、低温延性にすぐれたNbおよびTa合金も無視するわけにはゆかない。

3.1 W合金繊維

FRSの嚆矢となったW/Cu以来Wは強化繊維の本命と考えられてきた。3,410℃と高熔点金属の中でも最高の熔点を有し、白熱電球のフィラメントに用いられるドーピングW線でもかなりの高温強度を示す。欠点はMoと同様低温延性に欠けることで、冷間加工による繊維状組織が保たれている場合に限り“強靱”という形容詞が当てはまる。W合金の高温強度を図6に示す。比較の便を考え図3, 8, 9はすべて同じ尺度で記してあるがこの図のみ枠線が右へ1目盛分ずれていることに注意してもらいたい。商用の代表的高強度合金はW-1%ThO₂(thoriated tungsten)であるが、これとよく似たものにFRS用としてWestinghouse社が開発したHSTW(high strength thoriated tungsten)がある。これは1~2%のThO₂分散粒子を含む粉末冶金合金で、商用合金よりThO₂の粒子径を小さくしたうえ添加量を増し、さらに加工プロセスに工夫をこらしてサブグレインサイズを小さくしたもので、そのクリープ強度は図7に示すように商用W-1%ThO₂を10~25%上まわる。組織の安定性はきわめて高く、短時間ならば2,800℃まで安定である。HSTWの最大の特徴は現在広く使われている粉末冶金的生産設備がそのまま使える点にある。Wの低温延性を高める元素としてReが知られておりW-Re-ThO₂の試みもある¹⁷⁾。これも粉末冶金によって作りうるが強度の点ではW-ThO₂と変わらない。

W-Hf-CはMo合金のTZMがヒントになって作られた合金で、分散強化粒子のHfCはThO₂のように混合添加したものではなく素地から析出したものである¹⁸⁾。真空アーク溶解によって作ったインゴットをMoのシー

図 5 高融点金属繊維のクリープ破断強度比較⁴⁾

図 6 ラーソン・ミラー因子によるW基合金のクリープ破断強度

スに入れて押し出し加工し、それとそれに続くスウェーピング工程で HfC を均一微細に析出させる。HfC の粒子径が $500 \text{ \AA}$ をこえると強度が急激に低下するので加工プロセスの管理がむずかしい。また変形抵抗が著しく大きいのでスウェーピング、線引ともに一般の生産設備より容量の大きな機械が必要である。粉末冶金による試みもある¹⁹⁾が加工のむずかしさは変わらず、この合金の将来は商業的生産技術を確立できるかどうかにかかっている。

図 7 市販 W-ThO₂ と high strength thoriated tungsten (HSTW) のクリープ破断強度¹⁸⁾

る。HfC はWの延性を害さないでWの延性改善に効果のある Re を併用してより強靱な合金を作ることができる²⁰⁾。W-Re-Hf-C は高融点合金のなかでも抜群の性能を示し、いまのところ比肩すべき材料もないが、この合金は W-Hf-C よりさらに加工が困難であり FRS の実験にも容易には使えない。

ところで、基材として最初に使われた Cu の要諦は W 繊維と反応しない点にあったがそのような材料は他に Ag, Au, Zn などわずかしがなく、しかもそのいずれもが高温材料として不適当なことから超耐熱合金に多用される元素とWとの反応については早くから検討された²¹⁾。強化繊維と基材との反応には基材による繊維の侵食、界面での脆い中間層の形成などがあるが、ほかにWとその合金に特有の問題としてニッケル誘起再結晶があげられる。Wの延性-脆性遷移温度は $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 付近にあり室温近くではきわめて脆く取扱いがむずかしいが、

図8 W繊維にみられる Ni 誘起再結晶の様子
ドーブW, Ni めっき, 1,250°C-200 h

冷間加工により強い繊維状組織を形成させると室温でも延性を示すようになる。この繊維状組織は安定性が高く、たとえばドーブタンングステンの場合、千数百度から2,000°CにおよびFRSで想定されている程度の温度では容易に再結晶することはない。しかしこれはあくまで繊維が孤立して加熱された場合のことでFRSのなかでは話がちがってくる。繊維表面から拡散侵透するNiがあると1,000°C前後の低い温度で再結晶が始まる。ドーブW繊維表面にNiめっきを施し1,250°C、200 hの加熱を行なった後の組織を図8に示す。繊維表面から中心へ向かって粗大な再結晶等軸晶の発達しているのが認められる。再結晶後の繊維は低温延性を失い熱疲労特性などが著しく損なわれるばかりでなく、高温強度も低下しFRSは期待された性能を示さなくなる。再結晶誘起傾向の強い元素としてNiのほかにPd, Zrなどが知られており、一般にFRS基材として問題はないと認められているFe, Coもまったく無害というわけではない^{21,22}。Niが問題視されるのは超耐熱合金の主要構成元素でありかつ再結晶誘起傾向が強いからである。

Niの拡散侵透と再結晶の進行との間に直接的な関係が認められることとNiが再結晶粒界に濃縮するのが認められることを除き再結晶誘起のメカニズムはよく知られていない²³⁻²⁵。粉末冶金Wの繊維状組織の安定性はKなどの微量添加元素によるものであるとする説があり²⁶、Niはその効果を減殺するのではないかと²²とも考えられているが今のところ仮説にすぎない。原因がはっきり

しない以上、対策も対処療法的なものにならざるをえないが一つの方法としてFRM基材から有害元素をつとめて排除することが考えられる。害の大きいNi合金を避けてFeCrAlY, KovarなどのFe合金、MAR-M 247などのCo合金を基材として用いるのがそれである。しかしNiは少量でも悪影響を与えることから合金元素としてのNiをも追放することになると基材の選択・設計が大きく制約されることになる。しかし超耐熱合金のなかで最も進んでいるNi合金を基材として使えないことの不利がなにより大きい。基材にある種の金属間化合物が形成される場合にはW繊維へのNiの拡散が抑制されるとの報告²⁷もあるが詳細は不明である。

対策の第2は再結晶劣化に強い繊維の開発である。ReはWの延性を改善する効果の認められている唯一の元素であるが少量の添加ではNi誘起再結晶劣化を防ぎきれない。Reを20%以上含む合金は低温延性にすぐれるかわりに高温強度が低い。W-ThO₂は再結晶温度が高く、再結晶後も線軸方向に長い結晶組織を形成する合金として知られるが筆者らの経験もあわせていえばNi誘起再結晶劣化に対する耐性が十分に高いとはいえないようである^{28,29}。W-Hf-CおよびW-Re-Hf-CもNi誘起再結晶を起こすが劣化後もなお強化繊維として十分な強度を有するといわれており、この系の合金が将来最も有望と考えられる。興味ある試みとしてW-ZrO₂があげられる²⁹。10vol%のZrO₂を粉末冶金的手法でWに添加するとスウェーピング、線引の過程で変形し繊維状に分散させることができる。これによりWの再結晶時における等軸晶の発達を妨げようとするものである。

W繊維のNi誘起再結晶が避けられないものならば繊維と基材とを隔離するのが良い方法であろう。繊維表面の拡散防止被覆というのがそれである。Cornieら¹⁶はW-2%ThO₂/MarM200においてHfC被覆のすぐれていることを示し、梅川ら³⁰はW線/カーボニルニッケルの組合せでZrC, ZrO₂が有効であったと述べている。筆者らの経験では繊維と基材の双方になじみの良いものは拡散防止能力に劣り、拡散防止能力にすぐれるものは界面の健全性に劣るという背反する傾向が認められるようである。この分野の研究は数が少なく、いまだ系統的なデータも得られていないが今後ますます重要になってくると思われる。複合材料、とりわけ高温で使われるFRSにおいてはこのほか基材による強化繊維の侵食、脆い中間層の形成、熱膨張の差による内部応力の発生など多くの問題が界面に集中しており、界面処理の問題はいずれ避けては通れないと考えられるからである。

図9 ラーソン・ミラー因子による Mo 合金のクリープ破断強度

なお本質的に低温延性にすぐれる Nb および Ta の合金では問題ないが、Mo 合金でも Ni 誘起再結晶が認められ²⁴⁾、より低温で起こる分だけ W より問題は深刻である。

3.2 Mo 合金繊維

Mo の密度は 10.2 g/cm^3 と W の約半分であり、比強度でみれば有利になるとはいうものの融点の差からくる高温強度の絶対的な差には埋めがたいものがある。Mo と W は性質がきわめて似かよっており、長所、短所ともに共通する部分が多い。W の短所はそのまま Mo の短所であり、Nb, Ta 合金における低温延性のよう W とちがったところで機能を発揮するわけにゆかないのが Mo 合金の弱味である。図9に Mo 合金の強度を示す。Nb, Ta, W などの高強度合金がすべて実験室の域を出ていないのに対し、TZM は商用合金としての実績をもつ。この合金は Ti および Zr 炭化物による析出強化を利用したもので、このほか合金元素量を増して高温強度の増大を図った TZC、より複雑な炭化物を析出させた Cb-TZM がある。HfC の析出強化が有効であることは早くから指摘されているが Hf を含む Mo 合金はまだ開発されていない³¹⁾。加工その他に難があるのか、あるいは同じ強化機構によるものなら W 合金の敵ではないということでもあろうか。

図10 ラーソン・ミラー因子による Nb 基および Ta 合金のクリープ破断強度

3.3 Nb および Ta 合金繊維

Nb および Ta 合金の特徴は高温強度とともに低温延性にすぐれていることである。図10に Nb および Ta 合金の強度をラーソン・ミラー因子を用いて示す。この系の合金は全体的にあまり強くない。Ta に W を添加すると高温強度の改善されることは以前から知られているがそのかわり 靱性が失われる。バランスの良い組成が Ta-10%W というわけである。B-88 (Nb 基) と ASTAR 811C (Ta 基) は FRS 用強化繊維として Westinghouse 社で開発されたものである¹⁸⁾。B-88 は特殊な熱処理を経て、ASTAR 811C は再結晶状態で使われるがいずれも比強度で W-2%ThO₂ に匹敵する。いずれの合金も真空アーク溶解によって作るが 700°C 以上で酸素と反応して脆化するので線引加工がきわめてむずかしい。Ta 合金のほうが低温延性にすぐれており Nb 合金より細線まで加工できるといわれている。

4. おわりに

FRS に用いられる高融点金属繊維に 的を絞って筆者らの手元にある文献をまとめてみた。作業を進めてみて痛感したのは高融点金属繊維の強度に関するデータの少なさである。そのうえ対象となる材料の多くが実験室の域を出ておらず、製法、形状、熱処理、測定条件などが

まちまちで厳密に言えば相互比較は不可能とさえいえた。ここでは複数の文献から抜出した強度データをラーソン・ミラー因子で整理しなおし、強引な線引を行なって比較している。図6に一例として W-2%ThO₂ の強度を2種類示したが他のデータについてもこの程度のばらつきがあるものと解していただきたい。このように引用データを加工して示したのでいちいち出典を明示しないが、最後に、最も多くのデータを引用した文献を2点だけ記しておく^{32,33)}。

参 考 文 献

- 1) 須藤 一：材料科学，21，9 (1984)，86-92.
- 2) J.C. Freche & G.M. Ault : *Superalloys: Metallurgy and Manufacture, Proc. of the Third Int. Symp.* (1976), pp. 297-319.
- 3) 山根寿巳：溶接学会誌，51，5 (1982)，393-401.
- 4) R.A. Signorelli : *Proc. of the Fourth Int. Conf. on Compos. Mater.*, ICCM-IV (1982), pp. 37-48.
- 5) 若島健司，梅川荘吉：材料科学，21，1 (1984)，17-23.
- 6) 大蔵明光：日本複合材料学会誌，11，5 (1985)，204-208.
- 7) 後藤正治：日本金属学会会報，25，12 (1986)，988-992.
- 8) D.L. McDanel, R.W. Jech & J.W. Weeton : NASA TND-1881 (1963).
- 9) R.C. Helmink & T.S. Piwonka : *Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperatures*, Metallurgical Society of AIME (1979), pp. 205-223.
- 10) D.M. Essoc & I. Machlin : *ibid.* (1979), 126-135.
- 11) L.O.K. Larsson & R. Warren : *ibid.* (1979), 109-125.
- 12) D.W. Petrasek, E.A. Winsa, L.J. Westfall & R.A. Signorelli : *ibid.* (1979), 136-155.
- 13) A.G. Rozner & R.C. Wiley : *ibid.* (1979), 175-182.
- 14) I. Ahmad & J. Barranco : *ibid.* (1979), 183-204.
- 15) R. Warren, L.O.K. Larsson, P. Ekstrom & T. Jansson : *Proc. of the Fourth Int. Conf. on Compos. Mater.*, ICCM-IV (1982), pp. 1419-1426.
- 16) J.A. Cornie, J.J. Schreurs & R.W. Palmquist : *Proc. of the 1978 Int. Conf. on Compos. Mater.*, Metallurgical Society of AIME (1978), pp. 858-882.
- 17) G. Wirth : *J. Less-Common Met.*, 29 (1972), 41-63.
- 18) G.W. King & D.W. Petrasek : *Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperature*, Metallurgical Society of AIME (1979), pp. 17-26.
- 19) S. Friedman & C.D. Dickinson : *Refractory Metals and Alloys IV—Research and Development*, Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York (1967), pp. 575-595.
- 20) W.D. Klopp & W.R. Witzke : *J. Less-Common Met.*, 24 (1971), 427-443.
- 21) D.W. Petrasek & J.W. Weeton : *Trans. Metall. Soc. AIME*, 230, 8 (1964), 977-990.
- 22) T. Montalbano, J. Brett, L. Castleman & L. Seigle : *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, 9 (1968), 1973-1979.
- 23) S. Friedman & J. Brett : *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, 10 (1968), 2121-2127.
- 24) R.H. Jones : *Metall. Trans. A*, 8A, 2 (1977), 378-383.
- 25) T.G. Nie : *Scr. Metall.*, 18, 11 (1984), 1279-1282.
- 26) D.M. Moon & R.C. Koo : *Metall. Trans.*, 2, 8 (1971), 2115-2122.
- 27) W.S. Mirotworskii, A.A. Olishevskii, Yu. A. Polikarpov, T.W. Rozenierg & T.E. Koitsewa : *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, 6 (1980), 74-78.
- 28) 板垣孟彦，新井 隆，小林敏治：鉄と鋼，71，13 (1985)，S1572.
- 29) K.J. Grundhoff & G. Wirth : *Rev. Chem. Miner.*, 18 (1981), 377-391.
- 30) C.H. Lee, J. Yamamoto & S. Umekawa : *Proc. of the Fourth Int. Conf. on Compos. Mater.*, ICCM-IV (1982), pp. 1289-1296.
- 31) W.D. Klopp, P.L. Raffo & W.R. Witzke : *J. Met.*, 27, 6 (1971), 27-38.
- 32) *Metal Progress Data Book 1976*, ed. by H.E. Chandler, Mid. June (1976), p. 119.
- 33) *Aerospace Structural Metals Handbook*, ed. by J. Wolf, Mechanical Properties Data Center, Belfour Stulen Inc., Travers City, Michigan (1976)