Ti-6Al-4V 合金の疲労挙動に及ぼすガス窒化の影響*

戸 梶 恵 郎^{*1}, 小 川 武 史^{*1}
柴 田 英 明^{*2}, 神 谷 征 典^{*3}

The Effect of Gas Nitriding on Fatigue Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy

Keiro TOKAJI, Takeshi OGAWA,
Hideaki SHIBATA and Yukinori KAMIYA

The fatigue behaviour of a gas-nitrided Ti-6Al-4V alloy has been studied under rotating bending fatigue test. The results were compared to those of annealed materials on the basis of detailed observations on crack initiation, growth and fracture surfaces. Nitriding was performed using smooth specimens for 4 h and 15 h at 850°C in pure nitrogen gas, and the depths of the nitrided layer obtained were approximately 25 µm and 65 µm, respectively. The fatigue lives of material nitrided for 4 h were shorter than those of annealed material, but the fatigue limit increased. On the other hand, fatigue strength was reduced by nitriding for 15 h. It is concluded that the decrease in fatigue strength of nitrided materials is mainly attributed to inferior crack initiation resistance of the nitrided layer.

Key Words: Fatigue, Nonferrous Metal, Ti-6Al-4V Alloy, Gas Nitriding, Crack Initiation, Crack Growth

1. 結 言

チタンおよびチタン合金は比強度と耐食性に優れており、それらの性質を活かして航空宇宙産業や化学工業などを中心に利用されている。今後、さらに用途の拡大が期待される材料であるが、チタンは高い摩擦係数と低い摩耗抵抗を示す⁽¹⁾⁽²⁾ので、摺動部や他金属との接触の際に焼付きを生じやすい問題がある⁽³⁾⁽⁴⁾。このような性質を改善するために、材料の表面を硬化させる種々の表面処理法が試みられている^{(2)~(9)}。その中で、ガス窒化は、材料の表面に比較的容易に硬質の窒化層を生成させることができるので、実用的手法として考慮されている^{(2)~(6)}。この方法によって耐摩耗性は著しく改善され⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾、実部材への応用が期待できるが、同時にこのような表面改質材の疲労強度の評価を行っておくことが必要である。

このような観点から、著者らは、先にガス窒化を施した工業用純チタンについて回転曲げ疲労試験を行い、窒化処理によって疲労強度が改善されることを報

告した⁽¹⁰⁾。しかし、より実用的な立場からは、チタン合金に関する同様の検討が必要と考えられる。

これまでに、Ti-6Al-4V 合金について、耐摩耗性改善の観点から窒化処理の効果が検討されており、付随的に疲労強度も評価されている⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾。これらの結果では、窒化処理によって疲労強度が大幅に低下することが示されているが、その機構の詳細な検討は行われていない。また、最近、森田ら⁽¹¹⁾によって疲労強度評価を目的とした研究が行われているが、疲労強度低下の原因は必ずしも明らかにされていない。

そこで、本研究では処理温度を 850°C 一定とし、2 種類の処理時間でガス窒化を施した Ti-6Al-4V 合金について、回転曲げ疲労試験を実施し、き裂発生、き裂形態、成長挙動および破面観察などの詳細な観察を通じて、疲労強度に及ぼす窒化処理の影響について検討した。

2. 材料および実験方法

供試材は、素材直径 16 mm の Ti-6Al-4V 合金で、その化学成分を表 1 に示す。試験片は、直径 8 mm、平行部 10 mm の平滑回転曲げ疲労試験片である。試験片の平行部をエメリー紙で研磨後、電解研磨を施した。その後、後述する熱処理および窒化処理を行い、実

* 平成 3 年 3 月 19 日 関西支部第 66 期定期総会講演会において講演、原稿受付 平成 3 年 2 月 15 日。

^{*1} 正員、岐阜大学工学部 (〒501-11 岐阜市柳戸 1-1)。

^{*2} 正員、岐阜県金属試験場 (〒501-32 関市小瀬 1288)。

^{*3} 学生員、岐阜大学大学院。

験に供した。なお、後述の STA 材は熱処理後に加工を行っている。

窒化処理は、試験片を入れた炉内を十分排気、高真空としたのち処理温度まで加熱し、続いて市販の窒素ガス（純度 99.99%）を注入し、炉内の圧力をほぼ 0.13 MPa（1.3 気圧）に保った状態で所定の時間保持することにより行った。

窒化処理に際して、高い処理温度では深い窒化層が得られるが、心部の結晶粒が著しく成長するので、疲労強度にとっては好ましくない⁽¹⁰⁾。そこで、処理温度を 850°C 一定とし、処理時間を変えることによって窒化層深さを制御した。実験に先立ち、4 種類の処理時間に対して、後述する硬さ試験によって窒化層深さを調べた。その結果を図 1 に示す。図から明らかなように、窒化層は時間とともに深くなるが、15~20 時間でほぼ一定となる傾向がある。同様の結果が、純チタンについて吉田ら⁽³⁾、また Ti-5Al-2.5Sn 合金について Mitchell ら⁽⁴⁾ によっても得られている。図 1 の結果を参考に、処理時間を 4 時間と 15 時間の 2 種類とした。

本研究では、納入材に対して以下の処理をそれぞれ施した材料を準備し、疲労試験を行った。

- (1) 950°C・1 h 水冷後、540°C・4 h 空冷（溶体化処理後、時効）（STA 材）
- (2) 850°C・4 時間窒化処理（4 時間窒化材）
- (3) 850°C・4 時間保持真空焼なまし（4 時間焼なまし材）
- (4) 850°C・15 時間窒化処理（15 時間窒化材）
- (5) 850°C・15 時間保持真空焼なまし（15 時間焼なまし材）

(1) は Ti-6Al-4V 合金の標準の熱処理のひとつであり、基準の疲労強度を得るために、また (3) および

表 1 材料の化学成分 (wt.%)

H	O	N	C	Fe	Al	V	Y	Ti
0.0055	0.185	0.003	0.015	0.206	6.27	4.27	<0.001	bal.

図 1 処理時間に伴う窒化層深さの変化

(5) の熱処理は窒化材と全く同一の熱履歴を与え、直接窒化材と比較するために行ったものである。表 2 に上記 5 種類の処理材の機械的性質を示す。結果は疲労試験片と同一直径の JIS 2 号試験片によるものである。4 時間窒化材は、焼なまし材よりもやや強度が低下するが、15 時間窒化材は逆に上昇している。なお、窒化材の心部の組織は、焼なまし材のそれと全く同様 ($\alpha + \beta$ 組織) であり、平均 α 粒径は 4 時間および 15 時間処理材で、それぞれ 5.6 μm および 8.1 μm である。

用いた試験機は、容量 98 N・m の小野式回転曲げ疲労試験機であり、室温大気中、繰返し速度約 57 Hz で実験を行った。き裂発生および成長挙動の観察は、所定の繰返し数で試験機を一時停止し、アセチルセルロースフィルムを用いて試験片平行部のレプリカを採取する方法によった。試験終了後、画像処理装置を援用して光学顕微鏡によりき裂長さを測定した。また、破面観察には走査型電子顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

3.1 窒化層の性状 窒化材の外観は、純チタンの場合⁽¹⁰⁾と同様に黄金色を呈しており、その色は処理時間の長いほうが濃い。図 2 に窒化材の組織写真を示す。最表面の白い層は化合物層 (TiN 層) で、その厚さは 4 時間窒化材で 2 μm 、15 時間窒化材で 4 μm 程度である。TiN 層の下部には、 α 相および ($\alpha + \beta$) 相への窒素の固溶による固溶体硬化層が続くが、組織からはそれらの判別は困難である。

表 2 機械的性質

Treatment		0.2% proof stress	Tensile strength	Breaking strength on final area	Elongation	Reduction of area
		$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_B MPa	σ_T MPa	ϕ %	ψ %
STA		1132	1238	1518	9	40
850°C 4 h	annealed	927	971	1365	7	49
	nitrided	890	943	1206	11	40
850°C 15 h	annealed	900	950	1320	7	48
	nitrided	925	974	1338	13	45

(a) 4 時間窒化材 (b) 15 時間窒化材

図 2 窒化材の組織写真

窒化材の断面上的硬さ分布をピッカース硬さ計（測定荷重：0.25 N）を用いて測定した結果を図3に示す。縦軸は心部の硬さの平均値 H_{v0} で標準化した硬さ、横軸は表面からの距離である。なお、図には参考のため、9時間および20時間窒化材の結果も示した。この結果から、4時間窒化材では表面から25 μm 程度、また15時間窒化材では65 μm まで硬さが上昇しており、これらがそれぞれの処理時間に対する窒化層深さである。このように、処理時間の増加に伴って窒化層は深くなる（図1参照）とともに、硬さの絶対値も増加し、より硬質の窒化層が形成されることがわかる。なお、 H_{v0} は処理時間にかかわらず309~324である。

焼なまし材と窒化材の両者について、表面の粗さ測定を行ったところ、純チタン窒化材の場合⁽¹⁰⁾と同様に、窒化によって表面が粗くなり、かつ処理時間の長いほうが、より顕著であることがわかった。このような表面の凹凸は、疲労強度の低下を招く要因の一つとなることが考えられる⁽⁴⁾⁽⁶⁾。

3.2 疲労強度 図4に各処理材のS-N曲線を、また表3に疲労強度 σ_w の値を示す。まず、未処理材の

図3 窒化材の断面上的硬さ分布

図4 S-N曲線

場合、すなわちSTA材および焼なまし材の結果に注目すると、STA材の疲労強度は焼なまし材より著しく高く、2種類の焼なまし材はほぼ同等の疲労強度を示すことがわかる。一方、窒化材の場合、4時間窒化材の時間強度は焼なまし材より低下するが、疲労限度は逆にやや向上するのに対して、15時間窒化材の疲労強度は焼なまし材より低下している。さらに、両窒化材の間では、15時間窒化材のほうが疲労強度は低い。すなわち、窒化層が深く、かつ硬質のほうが、疲労強度の低下が大きいことを示している。これまでに、Ti-6Al-4V合金では、窒化処理によって疲労強度が低下することが報告されている⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽¹¹⁾。本研究結果は、処理時間が短いときには疲労限度が改善される場合があるが、基本的には従来の結果とほぼ同様の傾向と言える。

図中の田印は、15時間窒化材について表面を電解研磨により徐々に除去した後、疲労試験を行った結果である。研磨量の増加に伴って、焼なまし材の寿命に回復していく挙動が明りように示されている。研磨量は2 μm 、4 μm 、30 μm であり、それぞれ表面にいくらかTiN層が残存している状態、TiN層が完全に除去された状態、および窒化層の約1/2が除去された状態に対応している。以上のことから、TiN層と表面近傍の硬質の窒化層が、疲労強度の低下に関与していると考えられる。

3.3 疲労き裂の発生と成長挙動 STA材を除

表3 疲労限度

Treatment	STA	850°C·4 h		850°C·15 h	
		annealed	nitrided	annealed	nitrided
Fatigue limit σ_w (MPa)	720	510	555	500	490

図5 表面き裂長さと繰返し数の関係

く各処理材について、 $\sigma=570$ MPaの応力レベルでき裂発生、き裂形態および成長挙動を観察した。

3・3・1 き裂発生 図5に表面き裂長さ $2c$ と繰返し数 N の関係を示す。この結果から、き裂発生は15時間窒化材で最も早く、次いで4時間窒化材であり、両焼なまし材は同程度で最も遅いことがわかる。以上のことから、窒化処理によってき裂発生抵抗は明らかに低下し、しかもそれは処理時間の増加に伴って顕著となる。また、15時間窒化材の表面を電解研磨により約 $5\mu\text{m}$ 除去した試験片のき裂発生が、焼なまし材の挙動とほぼ同様となることから、き裂発生抵抗の低下には、TiN層および表面近傍の固溶層の挙動が関係していることがわかる。以上のようなき裂発生挙動は、窒化によってき裂発生抵抗が改善された純チタンの結果⁽¹⁰⁾とは全く異なっている。

表面観察から、窒化材では、極めて特異なき裂発生挙動を呈することが明らかになった。典型的な場合として、図5に示した15時間窒化材について、き裂発生直後の様相を図6に示す。直前($N=1.0\times 10^4$)ではなんら発生の兆候は認められなかったにもかかわらず、わずか1000回の繰返し後には $2c=498\mu\text{m}$ のき裂が発生している。このような挙動の再現性を確認するために、異なる試験片についても同様の観察を行ったところ $N=9\times 10^3$ で $2c=1390\mu\text{m}$ のき裂が発生した。この場合も、直前の観察($N=8\times 10^3$)ではき裂は認められなかった。後者の試験片において、き裂長さの中央で軸方向に切断し、内部方向の様相を観察した結果を図7に示す。これから明らかなように、すでにき裂は心部に達しているが、き裂深さ a は $133\mu\text{m}$ であり、

図6 15時間窒化材におけるき裂発生様相
($\sigma=570$ MPa, $N=1.1\times 10^4$, $2c=498\mu\text{m}$)
(矢印は試験片軸方向)

図7 15時間窒化材における試験片内部方向のき裂発生様相($\sigma=570$ MPa, $N=9.0\times 10^3$, $2c=1390\mu\text{m}$, $a=133\mu\text{m}$)

長さに比して極めて浅い。この場合は、1000回の測定間隔の間のある期間の急速な成長を含む結果、上述のような寸法に達しているものと思われるが、後述の破面観察からも明らかなように、き裂は比較的大きな寸法を単位として、瞬間的に発生するか、あるいは表面層のみを急速に成長しているものと考えられる。このようなき裂は、内部方向に連続的に成長し、破壊を引き起こす主き裂となっていることから、前述したような早期のき裂発生が、疲労強度低下の主たる原因であると考えられる。

3・3・2 き裂成長様相 試験片表面におけるき裂成長様相を図8に示す。焼なまし材の場合、いずれも微細な屈曲を併って巨視的には応力軸に垂直に成長するが、窒化材の場合、き裂は直線状の形態を示しており、明らかに焼なまし材とは異なっている。しかし、15時間窒化材のTiN層を除去した試験片のき裂は、全体的に直線状の形態を保ちながらも、屈曲も示すようになることから、窒化材の直線的なき裂形態は、表面

(a) 4時間焼なまし材($N=7.1\times 10^4$, $2c=548\mu\text{m}$)

(b) 4時間窒化材($N=4.4\times 10^4$, $2c=580\mu\text{m}$)

(c) 15時間焼なまし材($N=7.1\times 10^4$, $2c=1470\mu\text{m}$)

(d) 15時間窒化材($N=1.3\times 10^4$, $2c=1210\mu\text{m}$)

(e) 15時間窒化材の表面 $5\mu\text{m}$ 除去材
($N=7.1\times 10^4$, $2c=765\mu\text{m}$)

図8 試験片表面におけるき裂成長様相($\sigma=570$ MPa)
(矢印は試験片軸方向)

のTiN層の性質を反映した結果であると考えられる。なお、15時間窒化材では、5～6本のき裂が発生し、それぞれが独立して成長した後、そのなかの1本が主き裂となるが、4時間窒化材では、多数のき裂が発生し、ある長さ以上に成長すると合体が顕著となり、急速に破壊に至る（図5参照）。

3・3・3 き裂成長速度 図9に焼なまし材および15時間窒化材のアスペクト比 a/c の変化を示す。焼なまし材では、アスペクト比はき裂長さの短い領域の0.85程度から、き裂長さの増加に伴い直線的にわずかに減少する傾向を示すが、15時間窒化材では、前述したように発生直後は極めて小さく、き裂長さとともに急速に増加したのち、 $2c \geq 3.2$ mmでは、焼なまし材の結果と一致する。

図9の結果を用いて求められた表面のき裂成長速度 dc/dN と表面の最大応力拡大係数 $(K_{\max})_c$ の関係、および内部方向の成長速度 da/dN と最深点の最大応力拡大係数 $(K_{\max})_A$ の関係を図10に示す。ここで、15時間窒化材の場合、短いき裂に対してアスペクト比を求めることが困難であったので、図9に破線で示すように、その範囲ではき裂長さにかかわらず一定として取扱った。また、4時間窒化材および15時間窒化材の表面を電解研磨により除去した試験片については、それぞれ15時間窒化材および焼なまし材の結果を用いた。なお、応力拡大係数は白鳥ら⁽¹²⁾の解析結果を用いて求めた。図より、内部方向の成長速度は、窒化材と焼なまし材との間で差異は認められないが、窒化材の表面の成長速度は、焼なまし材に比べて明らかに加速しており、硬質の窒化層はき裂成長を加速させる効果を有していることがわかる。加速の程度は $K_{\max}$ の小さいほど、すなわちき裂長さの短いほど大きい傾向がある。以上の結果から、加速の認められなかった内部方向の成長においても、き裂深さの浅い場合、すなわちき裂発生直後は、窒化層の影響を相対的に大きく受け

図9 き裂長さに伴うアスペクト比の変化

るから、き裂成長の加速を生じているものと考えられる。

3・4 破面観察 15時間焼なまし材および窒化材の破面の走査形電子顕微鏡写真を、それぞれ図11および図12に示す。焼なまし材では（図11）、き裂発生点から放射状に筋模様が観察できることから、き裂は同心円状に成長していると考えられる。一方、窒化材では（図12）、表面近傍のある長さを起点として、内部方向に向かって平行な（表面に対して垂直）筋模様が認められる。同様の観察結果が、森田ら⁽¹¹⁾によっても得られている。彼らは、窒化材ではき裂が窒化層内を優先的に成長した後、内部に向かって成長するとしているが、発生挙動の観察結果から、むしろ繰返しのある時点で比較的大きい寸法を単位として、き裂が瞬間

(a) 試験片表面

(b) 最深点

図10 き裂成長速度と最大応力拡大係数の関係

的に発生するか、あるいは表面層のみを急速に成長した後、それを起点としてき裂が内部方向に成長した結果であると考えられる。

4. 考 察

図4に示したように、同一熱履歴を受けた焼なまし材と比べて、4時間窒化によって疲労限度がいくらか改善されるものの時間強度は低下し、また15時間窒化では全体的に疲労強度は低下する。また、窒化時間の増加に伴って、すなわちより硬質で深い窒化層を有するほど疲労強度の低下は顕著となる。従来からTi-6Al-4V合金では、窒化处理によって疲労強度が低下することが知られていた⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽¹¹⁾。しかし、結果の多くは耐摩耗性の改善に主眼を置き、疲労強度を付随的に評価しているにすぎないので、その低下の原因は検討されていないばかりか、窒化处理によって疲労強度が低下するといっても、比較の基準となる強度がどのような条件のもとで得られているのか不明である。窒化处理は高温で、ある時間の保持を必要とするから、それによって組織が変化する。一般に、チタン合金の強度は組織敏感性を示すから、窒化層の影響を検討する場合は、同一の熱履歴を有する材料との比較が必要である。従来の結果のみならず、最近森田ら⁽¹¹⁾によって得られている極めて大きな疲労強度の低下にも、この点に関係している可能性がある。一方、本研究や前報の結果⁽¹⁰⁾においては、同じ熱履歴を受け、組織や結晶粒径も全く同一の焼なまし材を比較材としているから、厳密に窒化の効果のみが抽出されていると考えられる。なお、本研究の結果においても、もし窒化材の疲労強度が本材料の標準的な熱処理のひとつである

STA材の結果と比較されれば、窒化材は著しい低下を示すことになる。

窒化材の表面を徐々に電解研磨によって除去し、疲労試験を行った結果から(図4)、窒化層の中でも、TiN層および表面近傍の硬質の固溶層が、疲労強度の低下に関与していることが明らかである。加えて、研磨によって表面を除去した試験片のき裂発生挙動が焼なまし材と同様の挙動を示す(図5)ことや、発生直後のき裂形状が非常に偏平である(図7、図9)ことなどから、上述の表面層の部分が早期の、しかも特異なき裂発生挙動に関係している。このようなき裂発生挙動が、窒化材における疲労強度の低下の主たる原因であり、加えてき裂発生に続く初期のき裂成長の加速も一因と考えられる。

窒化材におけるき裂発生抵抗の低下は、主としてTiN層と心部との変形特性の相違に帰すると考えられる。チタン合金は強度が高く、弾性係数は鋼の約1/2であるから、疲労試験中大きな弾性変形を伴う。一方、TiN層の弾性係数は心部の2~6倍程度であると言われている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾から、TiN層は厳しい変形状態を被るとともに、高い応力を受けている。疲労の進行に伴って、心部の疲労変形(局所的な塑性変形)が生じると、それが引き金となり、脆性的なTiN層およびその下部の硬質の固溶層が急速に割れることになる。これが窒化材で観察された特異なき裂発生形態となっていると思われる。TiN層およびその直下の硬質の窒化層が割れるから、発生直後のき裂形状は極めて偏平となり、それに続く内部方向のき裂成長が急速に生じて安定なき裂形状に移行することになる(図9)。このようなき裂発生挙動は、窒化層の性質に依存し、より硬質の窒

(a) 破面の全体様相

(b) き裂発生点近傍

図 11 15 時間焼なまし材の破面写真

(a) 破面の全体様相

(b) き裂発生点近傍

図 12 15 時間窒化材の破面写真

化層が形成されている場合に顕著になると考えられる。なお、窒化材の疲労限度の応力では、 10^7 回後に、停留き裂は観察されなかった。すなわち、疲労限度は、窒化層が上述のような状態に対して、き裂の発生に耐えうる上限の応力として決まっていると考えられる。

ところで、純チタンの場合、窒化処理によって疲労強度は改善され、それは窒化層によってき裂発生抵抗が増加したことに起因していた。これは、純チタンの疲労強度が Ti-6Al-4V 合金の約 1/2 程度であり、前述した弾性変形や TiN 層の応力が小さいので、硬質の TiN 層や固溶層がき裂発生を抑制したためである。すなわち、窒化層は、心部(母材)の強度に依存して、き裂発生を抑制する、またはそれを助長する効果のいずれをも有することになる。

5. 結 論

850°Cで4時間および15時間の窒化処理を施した Ti-6Al-4V 合金について、回転曲げ疲労試験を行い、疲労き裂発生、き裂形態、成長挙動および破面などの詳細な観察から、窒化の疲労挙動に及ぼす影響について検討した。得られた結論は、以下のとおりである。

(1) 窒化層は処理時間の増加に伴い深くなり、ほぼ 15~20 時間で一定となる傾向がある。窒化層深さは、4 時間窒化材および 15 時間窒化材に対して、それぞれ約 25 μm および 65 μm である。また、窒化層の硬さも処理時間に伴って上昇する。

(2) 4 時間窒化材では、時間強度は同一熱履歴を受けた焼なまし材より低下するが、疲労限度はやや上昇する。一方、15 時間窒化材では、時間強度および疲労限度とも低下する。

(3) 窒化材のき裂発生は、焼なまし材と比べて早

い。すなわち、窒化によってき裂発生抵抗は低下する。窒化材のき裂発生形態は特異なものであり、き裂発生は、表面の TiN 層とその下部の硬質の窒化層が比較的大きな寸法で瞬間的に割れることによって生じる。

(4) 窒化材のき裂成長速度は、試験片内部方向では焼なまし材と同程度であるが、窒化層の影響を直接反映する表面では顕著な加速を示し、その程度はき裂長さの小さいほど大きい。

(5) 窒化材における時間強度および疲労限度の低下は、主として疲労き裂発生抵抗の低下に起因しており、加えて初期のき裂成長の加速も一因である。

最後に、本供試材は(株)神戸製鋼所より提供されたものである。記して謝意を表する。また、本研究における窒化処理は、岐阜県金属試験場のご協力を得た。ご便宜をいただいた関谷祐彦場長、松永孝義氏および朝原 力氏に感謝する。さらに、本研究を卒業研究として協力された岐阜大学学生の久松吾郎君に感謝する。

文 献

- (1) 西村, 金属チタンとその応用, (1983), 275, 日刊工業新聞社.
- (2) Bell, T.,ほか4名, *Surface Eng.*, 2-2(1986), 133.
- (3) 吉田・磯野, 機械試験所報, 10(1956), 78.
- (4) Mitchell, E. and Brotherton, P. J., *J. Inst. Metals*, 93 (1965), 381.
- (5) 中野・ほか3名, 金属誌, 24-8(1960), 500.
- (6) 高村, 金属誌, 24-9(1960), 565.
- (7) Mordika, B. L. and Bergman H. W., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 58(1986), 335.
- (8) 新行内, 工業材料, 33-12(1985), 72.
- (9) Vardiman, R. G.,ほか2名, *Rept. NRL Prog.*, (1979-5), 4.
- (10) 戸梶・ほか2名, 機論, 57-534, A(1991), 268.
- (11) 森田・ほか3名, 機論, 56-529, A(1990), 1915.
- (12) 白鳥・ほか3名, 機論, 53-488, A(1987), 779.
- (13) 山本・ほか2名, 金属誌, 50-3(1986), 320.
- (14) 水田・河本, セラミック材料, (1986), 38, 東京大学出版会.