

ハイエントロピー合金における マイクロ組織制御の可能性

辻 伸泰¹⁾ 朴 魯謹^{**} 李 翔²⁾
Rajeshwar Reddy Eleti²⁾ 吉田周平²⁾ Tilak Bhattacharjee^{***}
白 玉³⁾ Pinaki Prasad Bhattacharjee^{****} 黒川 修⁴⁾

1. はじめに

最近世界的に活発に研究が行なわれているハイエントロピー合金(High Entropy Alloy: HEA)とは、5種類以上の元素をほぼ等原子量ずつ混ぜ合わせて作製される、高い配置のエントロピーを有し単一固溶体相を示す合金と狭義には定義される⁽¹⁾⁻⁽³⁾。一方、Multi-Principal Elements Alloy(MPEA)や Compositionally Complex Alloy(CCA)といった用語も用いられ、研究が進展するにつれその研究対象は複相組織を有する合金等にも拡大されるようになってきている⁽⁴⁾。固溶体相の安定化には高い配置のエントロピーが重要であるとはいえ、任意の異なる5元素を等原子量混ぜ合わせれば必ず単相固溶体が得られるわけではないことから明らかなように、ハイエントロピー合金においても元素の組合せ(あるいはエンタルピー)の重要性は明白であり、狭義の定義にこだわる必要性は高くはないと考えられる。本稿では、MPEAやCCAなどを含めた高濃度合金全般を、広くハイエントロピー合金と呼ぶことにする。状態図の化学組成空間における中心近傍の組成を有するこうした合金は、ある特定の金属に相対的に少量の合金元素を加えることで作製されてきた従来合金(例えば、鉄合金(鉄鋼材料)、アルミニウム合金、チタン合金など)とは、概念が大きく異なるものである。ハイエントロピー合金が示す種々の特異な物性・特性・現象は、材料科学の基礎の観点から大変興味深く、金属材料学の新たな発展をもたらすであろう。またいくつかのハイエントロピー合金が示す優れた高温強度⁽⁵⁾⁽⁶⁾、高い室温強度と延性⁽⁶⁾⁽⁷⁾、際立った低温破壊靱性⁽⁸⁾などは、実用の観点からも注目に値する。

ハイエントロピー合金という言葉と概念が提起されたのは

2004年のことであり⁽⁹⁾⁻⁽¹⁴⁾、ハイエントロピー合金は金属材料の長い歴史の中では非常に若い新しい材料群である。これまでのハイエントロピー合金の研究は、実験室レベルで少量の合金を溶解・铸造し、得られた試料をそのまま、あるいはせいぜい均質化熱処理を施して用いられることが多かった。一方、金属材料の重要な特徴の一つはマイクロ組織を有する点にあり、加工や熱処理によってマイクロ組織を制御すると、同一化学組成であってもその特性を幅広く変化させることができる。従来金属・合金の工業生産において熱間・冷間加工や熱処理が種々の順序・組み合わせで施されるのは、素材の形状を制御することだけが目的ではなく、内部のマイクロ組織を変化させ特性を制御するためである。ハイエントロピー合金の場合にも、加工熱処理(Thermo-mechanically Controlled Process: TMCP)を適用してマイクロ組織を制御すれば、铸造ままに近い状態で試験されてきた初期の研究とは異なる結果が得られ、より優れた特性を実現することが可能であると考えられる。我々の研究室ではそうした観点から、ハイエントロピー合金の加工熱処理を通じたマイクロ組織および特性制御を目指した基礎研究を行なっている⁽¹⁵⁾⁻⁽²³⁾。本稿ではFCC固溶体を主相として示すハイエントロピー合金に関する研究成果を紹介する。

2. CoCrFeMnNi合金の熱間加工

CoCrFeMnNi等原子量合金は、ハイエントロピー合金の最初の例として2004年に報告され⁽⁹⁾、報告者の名前をとってCantor合金とも呼ばれている。CoCrFeMnNi合金はFCC単相固溶体が安定な合金であり、最も数多く研究がなされている。従来金属・合金の製造工程においては、铸造に

* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 1)教授 2)大学院生 3)助教 4)准教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 日本学術振興会外国人特別研究員。現: 大韓民国・嶺南大学材料工学院; 助教

*** 京都大学構造材料元素戦略研究拠点; ポスドク研究員

**** インド工科大学ハイデラバード校; 准教授

Possibility of Microstructure Control in High Entropy Alloys; Nobuhiro Tsuji* Nokeun Park**, Xiang Li*, Rajeshwar Reddy Eleti*, Shuhei Yoshida*, Tilak Bhattacharjee***, Yu Bai*, Pinaki Prasad Bhattacharjee**** and Shu Kurokawa* (*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto. **Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto. Present: School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Republic of Korea. ***Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto. ****Indian Institute of Technology Hyderabad, Hyderabad, India)

Keywords: high entropy alloys, microstructure control, thermomechanically controlled process, recrystallization, grain growth, sluggish diffusion

2018年5月8日受理[doi:10.2320/materia.57.317]

より作成されたインゴットは、高温での鍛造や圧延といった熱間加工工程によって形状を整えられるとともに、鍛錬効果によって鑄造欠陥が除去され、またマイクロ組織が制御される。CoCrFeMnNi合金の熱間変形挙動とそれに伴う組織形成を、加工熱処理物理シミュレーター(富士電波工機製・Thermecmator-Z)を用いて調べた⁽²⁰⁾。高純度な構成純金属をアーク溶解・鑄造することにより、直径80mm、厚さ20mmの円盤状インゴットを得た。インゴットを1100℃で6h均質化熱処理後、800℃で圧下率30%の熱間鍛造を行なった。熱間鍛造材から直径8mm、高さ12mmの円柱状試験片を切り出し、加工熱処理シミュレーターによる高温加工熱処理プロセスに供した。試験片を加熱速度20℃s⁻¹で1000℃まで加熱し、900s等温保持したのち、1000℃~800℃の種々の温度で圧下率60%(真ひずみ0.92)の一軸圧縮加工を種々のひずみ速度(10⁻³s⁻¹~10⁰s⁻¹)で行なった。1000℃加熱後、加工温度までの冷却が必要な場合は20℃s⁻¹の冷却速度で冷却し、各温度で10s保持後に熱間圧縮を行なった。圧縮後直ちに試験片を窒素ガスにより冷却した。これらのプロセスは真空チャンバー中で行ない、試験片の加熱・冷却は高周波誘導加熱により制御した。

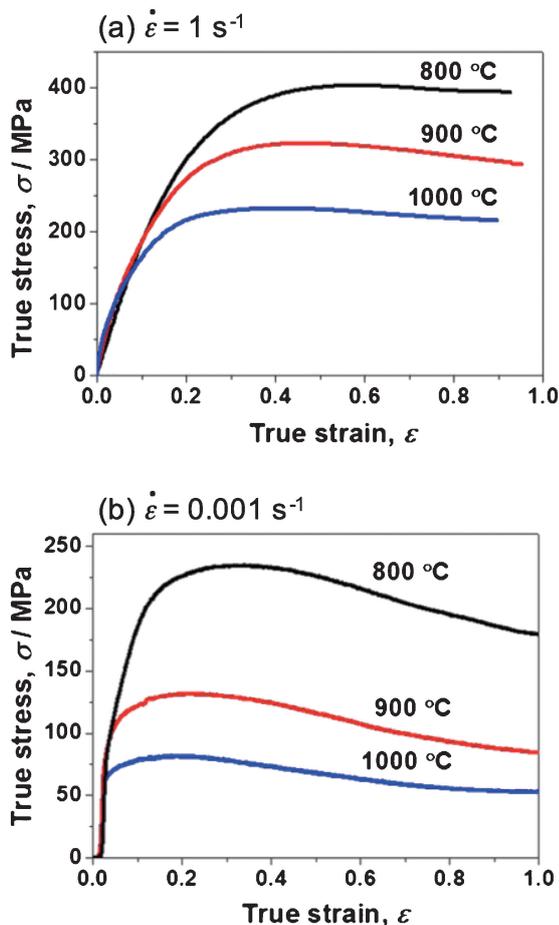


図1 種々の温度で熱間圧縮されたCoCrFeMnNi合金の応力-ひずみ曲線⁽²⁰⁾。(a)ひずみ速度1s⁻¹。(b)ひずみ速度0.001s⁻¹。(オンラインカラー)

図1は、種々の温度でひずみ速度10⁰s⁻¹または10⁻³s⁻¹で圧縮試験を行なった場合の真応力-真ひずみ曲線である⁽²⁰⁾。通常の金属・合金と同様に、変形温度が高くなるほど、またひずみ速度が低くなるほど変形応力は低くなる。ひずみ速度10⁰s⁻¹の場合は変形初期の加工硬化後変形応力がほぼ一定となり、ひずみ速度10⁻³s⁻¹の場合には変形初期の加工硬化後ピーク応力を示しその後は変形応力が低下している。変形応力の低下は、後述する動的再結晶によるものと考えられる。こうした応力ひずみデータから、例えばひずみ0.9における変形応力(σ)とひずみ速度(ε̇)、温度(T)の関係について、以下のような構成式を得ることができた。

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

$$A = 2.36 \times 10^{15}$$

$$\alpha = 0.0035$$

$$n = 5.3$$

$$Q = 350 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ここでRはガス定数である。得られた高温変形の見かけの活性化エネルギーの値(350kJmol⁻¹)は、CoCrFeMnNi合金中で最も拡散の遅い元素(Ni)の拡散の活性化エネルギー(317.5kJmol⁻¹)の値⁽²⁴⁾に近い。こうした構成式は、同合金の熱間加工プロセスを制御する上で、また高温材料としての特性を考える上で重要になる。

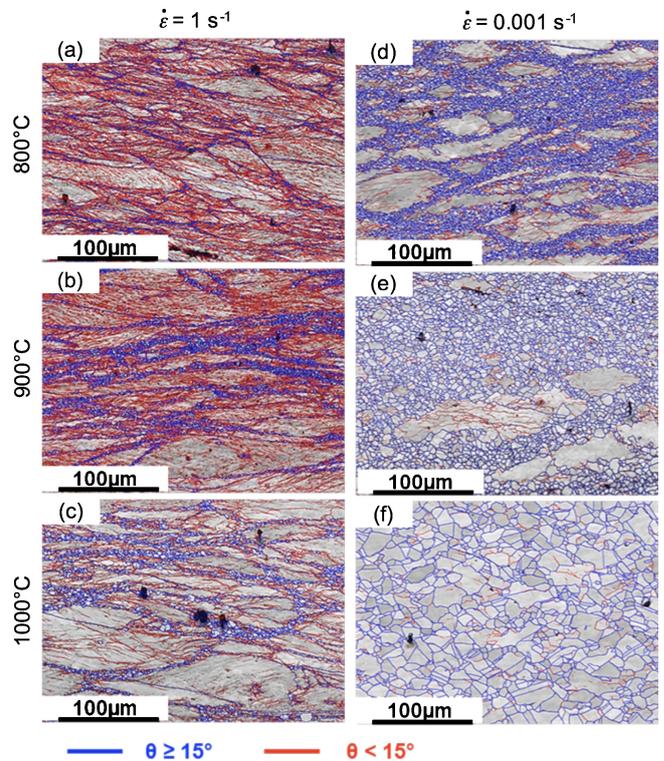


図2 種々の温度・ひずみ速度で60%熱間圧縮されたCoCrFeMnNi合金のEBSD像(IQマップ+粒界マップ)⁽²⁰⁾。(a),(b),(c)ひずみ速度1s⁻¹。(d),(e),(f)ひずみ速度0.001s⁻¹。(a),(d)変形温度800℃。(b),(e)変形温度900℃。(c),(f)変形温度1000℃。(オンラインカラー)

種々の温度・ひずみ速度で圧縮変形された試料の EBSD (electron back-scattering diffraction) 測定により得られた組織を図 2 に示す⁽²⁰⁾。図は、IQ (image quality) マップに粒界マップを重ねたものである。方位差 15° 未満の小角粒界は赤色で、方位差 15° 以上の大角粒界は青色で描かれている。組織観察は試料中央部付近の圧縮軸に並行な断面で行なった。ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} 変形材において明確であるが、圧縮方向に垂直に伸長した初期結晶粒の粒界近傍に、大角粒界に囲まれた多数の微細な等軸結晶粒がネックレス状に形成されている。これらは高温変形中に生じた動的再結晶粒であり、図 1 の応力-ひずみ曲線に見られた変形応力の低下と対応している。動的再結晶により形成されたネックレス構造は、ひずみ速度 10^0 s^{-1} 変形材においても観察される。動的再結晶率および動的再結晶粒径は、変形温度が高いほど、ひずみ速度が低いほど増大しており、これらは従来金属・合金の動的再結晶で報告されている傾向と同じである⁽²⁵⁾。 $1000^\circ\text{C} \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 変形材においてはほぼ全面で動的再結晶が生じており、その粒径は他の試料よりも大きい。平均粒径は約 $5 \mu\text{m}$ であり、高温での動的再結晶により得られる粒径としては微細である。低温・高ひずみ速度条件下では、部分再結晶状態ではあるが粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒組織が形成されている。こうした微細粒径は、ハイエントロピー合金において提唱されている 4 つの核心的効果 (core effect)⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ の一つである、拡散の起こりにくさ (sluggish diffusion) を反映している可能性がある。本研究の結果は、CoCrFeMnNi 合金の熱間加工性は良好であり、熱間加工を通じて微細粒組織が比較的容易に得られる可能性を示すものである。

3. CoCrCuFeNi 合金および CoCrNi 合金の巨大ひずみ加工と焼鈍に伴う組織変化

CoCrFeMnNi 合金熱間加工材において微細な動的再結晶粒が観察されたように、拡散の起こりにくさ (sluggish diffusion)⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ がハイエントロピー合金に共通する特徴の一つであれば、微細粒組織を安定に保つことができると考えられる。そこでいくつかの等原子量合金に対して加工と焼鈍を施し、超微細粒組織が得られるかどうかを確認した⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²¹⁾。Cantor 合金の Mn を Cu に置き換えた CoCrCuFeNi 等原子量合金は、やはり FCC 単相固溶体を示すという予測がある⁽²⁶⁾。CoCrCuFeNi 合金に対して、室温で High Pressure Torsion (HPT)⁽²⁷⁾ 法による巨大ひずみ加工と、種々の温度での焼鈍熱処理を施した⁽¹⁶⁾。同合金の鋳造材に対して、 1100°C で 12 h の均一化熱処理を施し、出発材 (starting material) とした。出発材から直径 10 mm、厚さ 0.8 mm のディスク状試験片を切り出し、HPT による巨大ひずみ加工に供した。HPT によるねじり加工は、室温で 7.5 GPa の圧縮応力下、回転速度 0.2 rpm で種々の回転角 (種々のせん断ひずみ量) まで行なった。 1800° (5 回転) HPT 加工材に対しては、 $500^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ で 1.8 ks の焼鈍熱処理を施し、組織観察等を行なった。 1800° HPT 加工の場合に試

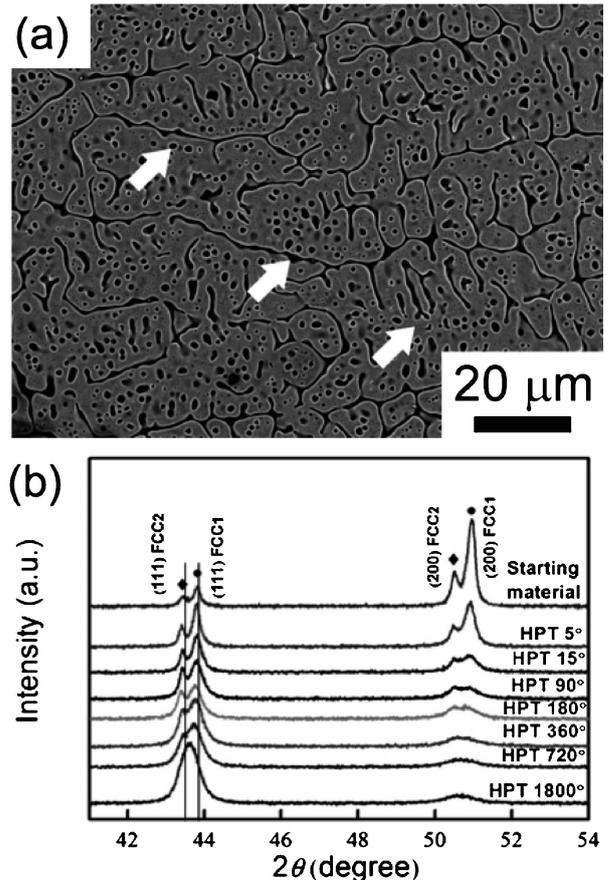


図 3 (a) CoCuCrFeNi 合金出発材 (鋳造 + 1100°C , 12 h) の SEM-BSE 像⁽¹⁶⁾。(b) CoCuCrFeNi 合金出発材およびその HPT 加工材の X 線回折プロファイル⁽¹⁶⁾。

験片に付与される (ディスク状試験片端部における) 最大せん断ひずみは 196 である。

図 3(a) は、CoCrCuFeNi 合金の出発材の SEM-BSE 像である⁽¹⁶⁾。 1100°C の均一化熱処理後ではあるがセル状の凝固組織が観察され、セル間の最終凝固部と思われる領域はマトリクスとは異なる暗いコントラストを示している (白矢印)。図 3(b) に出発材および種々の回転数 (種々のせん断ひずみ量) まで HPT 加工を施した試料の X 線回折結果を示す⁽¹⁶⁾。出発材は 2 つの異なる FCC 相の回折ピークを示している。規則相に対応する超格子反射の回折ピークは確認されなかった。SEM-EDS 分析の結果、図 3(a) の灰色のマトリクス部は Cu 量の少ない (9.4 at% Cu) FCC 固溶体 (図 3(b) の FCC 1) であり、図 3(a) において白矢印で示した暗いコントラストの部分は Cu-rich な (85.7 at% Cu) FCC 固溶体 (FCC 2) であることが明らかとなった⁽¹⁵⁾。FCC 1 相の格子定数は 0.35859 nm 、FCC 2 相の格子定数は 0.36148 nm であった⁽¹⁵⁾。本合金を構成する 5 種類の元素からなる 2 元系合金の混合のエンタルピー変化 (ΔH_{mix}) を調べたところ、Cu と他の 4 種類の元素の間の ΔH_{mix} が常に正の値を示す一方、Cu 以外の 4 元素間の組み合わせの場合は、 ΔH_{mix} がゼロも

しくは負の値であった⁽¹⁵⁾。すなわち、Cuは他の4元素と互いに反発する相互作用を有しており、相分離する傾向があると考えられる。以上のように、Cantor合金のMnをCuに置き換えたCoCrCuFeNi合金の casting・均一化熱処理材は、単相固溶体組織は示さず、濃度と格子定数の異なる二種類のFCC固溶体からなる特異な組織を有することが明らかとなった。

図3(b)が示すとおり、HPT加工が進行するとともに、2つのFCC相の(200)回折ピークの強度は減少し、一方(111)回折強度は増大する。これはHPT加工時のねじり変形(ディスク状試験片の円周方向の単純せん断変形)に伴い、FCC結晶のせん断集合組織が形成されるためである。また、HPTによる巨大ひずみ加工の進行に伴い、FCC 1相の回折ピークとFCC 2相の回折ピークが近づき、1800°HPT加工材においては単一のFCCピークのみが観察された。1800°HPT加工材の(111)回折ピークの位置は、出発材のFCC 1相(マトリクス)の(111)回折ピークの位置より明らかに低角側に移動しており、これが単一の相の回折ピークであるとすると、格子定数が増加したことを示唆している。実際に組織観察と3D-AP(三次元アトムプローブ)法による元素分析を行なったところ、1800°HPT加工材は五種類の元素がほぼ均一に混合した単一FCC固溶体を示すことが明らかとなった。これは巨大ひずみ加工時のメカニカル・アロイング(機械的合金化)効果⁽²⁸⁾⁻⁽³²⁾により、Cu-richなFCC 2相が分解してマトリクスに固溶したことによると考えられる。巨大ひずみ加工によるメカニカル・アロイングはいくつかの合金系において確認されており、強制(過飽和)固溶体だけでなくCu-Zr系などでは非晶質相が形成されることも明らかとなっている⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾。本合金HPT加工材は、せん断ひずみ約30以上で大きな硬化を示したが⁽¹⁶⁾、これはFCC 2相の分解・強制固溶によるものと考えられる。

1800°HPT加工時のメカニカル・アロイング効果によりCoCrCuFeNi合金が単相固溶体に変化するが、HPT加工材を焼鈍すると、再び二相分離が生じることが明らかとなった。1800°HPT加工後650°Cで1.8 ks焼鈍した試料の3D-AP分析結果を図4に示す⁽¹⁶⁾。Co, Fe, Ni, Crの4元素は試料中にほぼ均一に分布しているが(図4(a)~(d))、Cuの分布は不均一であることがわかる(図4(e))。図4(f)は、50 at%Cuの等原子量界面を示す図、図4(g)は(f)中の一部領域のCu濃度プロファイルである。10 nm以下のCu-rich領域が形成されていること、Cu-rich領域のCu濃度は70 at%以上に達しており、Cu-rich領域の側にはCuがほぼ枯渇した領域が形成されていることが分かる。すなわちCoCrCuFeNi合金中のCuは強い相分離傾向を有している。ところで、CoCrCuFeNi合金に比べると単一固溶体相が安定に存在するCantor合金(CoCrFeMnNi合金)においても、低温で熱処理すると σ 相などの第二相が析出することが最近明らかとなっている⁽²²⁾⁽³⁴⁾。これはGibbsの自由エネルギーの定義($G \equiv H - TS$)が示すように、ハイエントロピー合金においても低温ではエントロピーの効果は小さくなり、エンタルピー

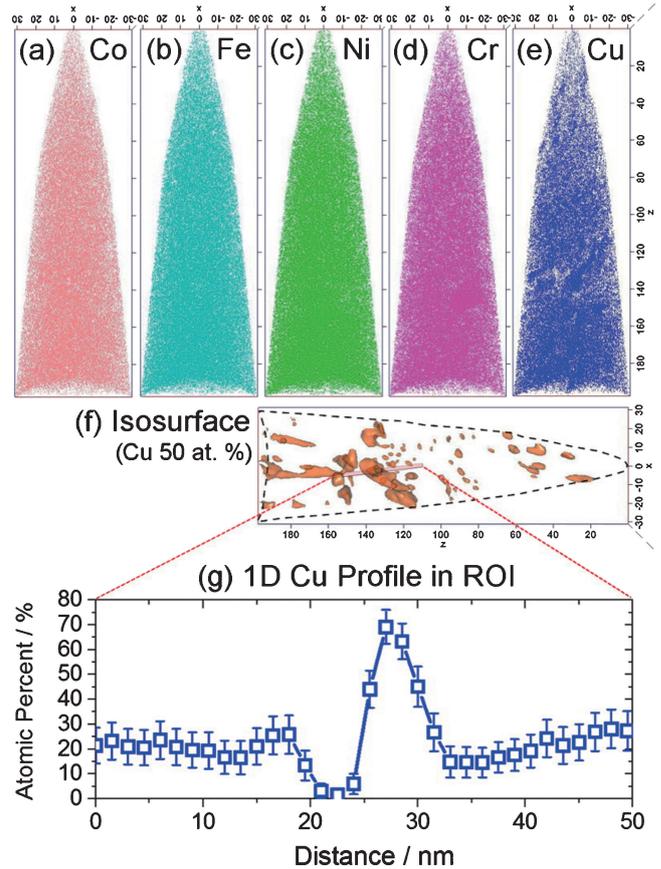


図4 室温で1800°HPT加工後650°Cで1.8 ks焼鈍されたCoCrCuFeNi合金の3D-AP分析結果⁽¹⁶⁾。(a)~(e) Co, Fe, Ni, Cr, Cu各元素の分布マップ。(f) 50 at%Cu等濃度界面マップ。(g) (f)中の特定領域のCu濃度プロファイル。(オンラインカラー)

(元素間の相互作用)が組織形成に大きな影響を及ぼすことを示している。しかし従来合金においても微細析出物などの第二相を利用して材料特性の向上が図られてきたことを考えると、材料特性の観点からは、ハイエントロピー合金の狭義の定義、すなわち単相固溶体にこだわる必要性は必ずしもない。実際に今回用いたCoCrCuFeNi合金においても、一旦強制固溶されたマトリクスから形成されたナノサイズのCu-rich相は、マトリクスの超微細粒組織の粗大化を妨げ、その結果高い室温引張強度を維持できることが判明している⁽³⁵⁾。

CoCrCuFeNi合金においてはCu-rich第二相の形成が生じたことから、より広い温度範囲でFCC単相が安定な合金において、巨大ひずみ加工と焼鈍による結晶粒超微細化を試みた。図5には、FCC単相組織が広範囲で安定であったCoCrNi 3元素等原子量合金の結果を示す⁽²¹⁾。こうした合金は、配置のエントロピーが5元素合金ほど高くないことから、中エントロピー合金(medium entropy alloy: MEA)とも呼ばれている。特にCoCrNi合金は、5元素合金と比べても優れた強度-延性バランスを示すことが知られている⁽³⁶⁾。この合金の出発材(casting後、90%冷間圧延と1200°・12 hの熱処理を施したもの)、および室温で1800°までのHPT巨大ひ

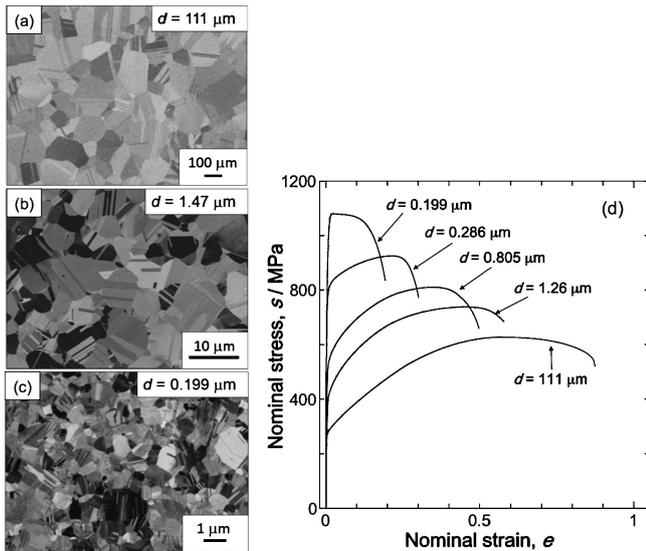


図5 種々の平均粒径のCoCrNi合金の(a), (b), (c) SEM-BSE像および(d)室温引張試験により得られた公称応力-公称ひずみ曲線⁽²¹⁾。(a)出発材(铸造+90%冷間圧延+1200°C, 12 h 焼鈍)。(b)出発材+1800°C HPT加工+900°C, 1.2 ks 焼鈍。(c)出発材+1800°C HPT加工+700°C, 1.8 ks 焼鈍。

ずみ加工を施し、種々の条件で焼鈍を施した試料のSEM-BSE像を図5(a)~(c)に示す⁽²¹⁾。いずれも等軸形状で多数の焼鈍双晶を含む完全再結晶組織を示している。HPT+焼鈍材は微細な完全再結晶組織を有しており、特に700°C焼鈍材は(双晶境界を含む)平均粒径199 nmという、完全再結晶組織としては驚くべき超微細粒組織を示している。最近、平均粒径1 μm以下の完全再結晶組織がいくつかの合金系で実現されているが⁽³⁷⁾⁻⁽⁴¹⁾、本CoCrNi合金における粒径は其中でも際立って微細である。図5(d)には、種々の平均粒径(d)を有するCoCrNi合金の室温引張試験により得られた公称応力-公称ひずみ曲線を示す⁽²¹⁾。粗大粒材はFCC金属・合金の常として降伏強度が低いが、結晶粒超微細化によって降伏強度は大きく増大し、199 nm材の降伏応力は1 GPa以上に達している。こうしたデータをもとに、本合金やハイエントロピー合金における強度の基本となる摩擦応力(friction stress)を議論することができる⁽²¹⁾⁽⁴²⁾。特筆すべき点は、CoCrNi合金が結晶粒を超微細化しても十分大きな引張延性を示すことである。超微細粒金属材料はHall-Petch効果によって大変高い強度(特に降伏強度)を示すが、塑性不安定条件の早期発現によって均一伸びが限られることが多い⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾。図5(d)の応力-ひずみ曲線の形状からも明らかのように、CoCrNi合金は平均粒径が286 nmまで微細化しても、降伏後十分大きな加工硬化を示している。その結果、塑性不安定の達成が遅延され、大きな引張延性が得られるのである。ハイエントロピー合金・中エントロピー合金におけるこうした優れた加工硬化特性は、これら合金が示す高い強度と大きな延性・靱性の根源であり、多元系高濃度合金における加工硬化の本質の理解が望まれる。

4. おわりに

ハイエントロピー合金の加工熱処理による組織制御研究の初期の成果として、CoCrFeMnNi合金の熱間加工、およびCoCuCrFeNi合金とCoCrNi合金の巨大ひずみ加工と焼鈍に伴う組織形成例を示した。固溶体を主たる組織とするハイエントロピー合金は、通常の金属・合金と同等以上の熱間・冷間加工性を有する場合が多いと考えられる。また熱間加工の見かけの活性化エネルギーの値が大きいこと、微細な動的・静的再結晶粒組織が得られることなどが判明し、これらは従来から言われているハイエントロピー合金における拡散の起りにくさ(sluggish diffusion)を反映している可能性がある。合金系と熱処理履歴によっては第二相が現れるが、これらを用いて材料特性を向上させることも可能であると考えられる。FCC単相ハイエントロピー合金においてしばしば見られる優れた加工硬化特性は、高強度と高延性・靱性をもたらす原因として重要である。加工熱処理を通じた組織制御によって(広義の)ハイエントロピー合金の材料特性を大きく向上させることが可能であると考えられ、重要な研究分野になるものと考えられる。

本稿で紹介した研究は、文部科学省元素戦略プロジェクト・構造材料元素戦略研究拠点および日本学術振興会科学研究費助成事業(科研費番号15H05767, 18J20766)の援助により行なわれました。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) B. S. Murty, J. W. Yeh and S. Ranganathan: High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, Elsevier (2014).
- (2) J. W. Yeh: JOM, **65**(2013), 1759-1771.
- (3) Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw and Z. P. Lu: Prog. Mater. Sci., **61**(2014), 1-93.
- (4) D. B. Miracle and O. N. Senkov: Acta Mater., **122**(2017), 448-511.
- (5) O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott and D. B. Miracle: Intermetallics, **19**(2011), 698-706.
- (6) Y. Lu, Y. Dong, S. Guo, L. Jiang, H. Kang, T. Wang, B. Wen, Z. Wang, J. Jie, Z. Cao, H. Ruan and T. Li: Sci. Rep., **4**(2014), 6200.
- (7) Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu and Y. Yang: Mater. Today, **19**(2016), 349-362.
- (8) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie: Science, **345**(2014), 1153-1158.
- (9) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent: Mater. Sci. Eng. A, **375-377**(2004), 213-218.
- (10) J. W. Yeh, S. K. Chen, J. W. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: Metall. Mater. Trans. A, **35**(2004), 2533-2536.
- (11) J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: Adv. Eng. Mater., **6**(2004), 299-303.
- (12) T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh and M. S. Wong: Sur. Coat. Technol., **188-189**(2004), 193-200.
- (13) C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen and T. T. Shun: Metall. Mater. Trans. A, **35**(2004), 1465-1469.
- (14) P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun and S. K. Chen: Adv. Eng.

