Al-Mg-Si 系合金におけるクラスタ形成と二段時効挙動*

山田健太郎**・里 達雄***・神尾 彰彦****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 4 (2001), pp. 215-221

Cluster formation and two-step aging behaviors of Al-Mg-Si alloys*

Kentarou YAMADA**, Tatsuo SATO*** and Akihiko KAMIO****

The cluster formation and two-step aging behavior of Al-1.4% Mg_2Si and Al-1.4% Mg_2Si -0.3%Si alloys were investigated using low-temperature adiabatic calorimetry, hardness measurement, electrical resistivity measurement and transmission electron microscopy. The specific heat changes in the alloys aged at low temperatures clearly demonstrated the existence of two exothermic peaks at temperatures between 273 and 343 K and higher than 343 K. These exothermic peaks were attributed to the formation of two types of pre-precipitates; i.e. Si-rich clusters and GP zones. The formation of these pre-precipitates was also detected by the electrical resistivity and hardness changes. The complicated two-step aging behavior of the present Al-Mg-Si alloys were well understood by taking into account the stability at higher temperatures and the effectiveness on the nucleation sites for the β'' phase of Si-rich clusters and GP zones during the final aging. The Si-rich clusters give a negative effect on the two-step aging phenomena is proposed. As the both pre-precipitates are formed competitively, such heat treatments as to give priority to the GP zone formation are effective to control the negative effect of the two-step aging and to increase age-hardening of Al-Mg-Si alloys.

(Received August 4, 2000)

Keywords: Al-Mg-Si alloy, two-step aging, specific heat measurement, GP zone, Si-rich cluster, age hardening

1. 緒 言

近年、自動車車体の軽量化に対する一策として、Al-Mg-Si 系合金をボディシート材に適用する試みが本格的に始まっている。これは本合金系が有する時効硬化性を利用し、成形後に約453 Kの温度で塗装焼付けを行う際に強度を得るというベークハード性を活用するものである。この際問題となることに、本合金系特有の複雑な二段時効現象が挙げられる。これは溶体化・焼入れ処理後、塗装焼付けなどの人工時効処理前に比較的低温に材料がさらされた場合予備時効が生じ、人工時効後の強度が著しく影響を受ける現象であり、予備時効の温度や時間条件などにより強度が上昇したり（正の効果）、逆に低下したり（負の効果）する。したがって本合金系を軽量構造材として広く用いる場合、強度特性を安定して得るには、この複雑な二段時効挙動についてその機構を解明し、かつ、効果的な制御法を確立することが必要となる。

本合金系の二段時効挙動に関しては従来より多くの研究が行われている^{1)~10)}が、近年の研究では Dutta ら¹¹⁾の報告などにみられるように、本合金系の時効初期段階にいくつかの異なる相またはゾーン、クラスタの形成があり、それらの相

互関係を考えることにより二段時効の機構が検討されている^{12)~15)}。しかしながら、このような観点から二段時効の機構を議論する場合、初期構造の検証、析出組織の形成機構などさらに詳細な実験的検証が必要である。特に、高組成の Al-Mg-Si 合金において、予備時効温度が室温付近では負の効果が生じるのに対し、予備時効温度が約373 Kの場合には逆に正の効果が生じるというこの現象の機構については、組織や特性の制御法の確立のためにも再度検討を行い、明らかにする必要がある。

そこで本研究では、高組成の Mg_2Si を含有する擬二元組成および過剰 Si 組成の2種類の Al-Mg-Si 系合金を用い、本合金系の二段時効挙動の機構およびその制御法について検討した。特に本研究では室温付近での組織、構造変化を詳細に検出できる低温断熱型比熱測定を行った。なお、本研究の一部は研究ノート¹⁶⁾としてすでに報告している。

2. 実験方法

2.1 供試材

99.99%アルミニウム、99.9%マグネシウムおよびAl-25.2%Si母合金を用いて、Al-1.4% Mg_2Si 合金（以降、14B

* ICAA-7 (2000. 4) にて一部発表。

** 東京工業大学大学院生 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。Graduate student of Tokyo Institute of Technology (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552)。

*** 東京工業大学大学院理工学研究科 (東京都)。Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)。

**** 東京工業大学大学院理工学研究科 (東京都) [現在：名誉教授]。Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo) [Present: Emeritus Professor]。

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%)

Specimens	Mg	Si	Al	Mg ₂ Si	Excess Si
Alloy 14B	0.94	0.51	bal.	1.39	—
Alloy 14S	0.96	0.84	bal.	1.51	0.29

Fig. 1 Heat-treatment procedure for the quenching and subsequent two-step aging.

合金と称する) および Al-1.4%Mg₂Si-0.3%Si 合金 (以降, 14S 合金と称する) を溶製した (mass%). 各供試材の分析値を Table 1 に示す。鋳塊を均質化 (813 K, 180 ks) した後, 熱間および冷間圧延により厚さ 1.5 mm の板材とした。また断熱型比熱測定用の試料については, 鋳塊を均質化した後旋盤により機械加工し, 重さ約 18 g の円錐台形 (最大径 18 mm, 最小径 16 mm) にしたものを用いた。

2.2 熱処理

試料を 833 K, 1.8 ks の溶体化処理した後, 氷水中に焼入れし (Water-Quench, W.Q.), 続いて室温 (R.T.) にて 86.4 ks の予備時効を行い, その後 453 K, 36 ks の最終時効 (ピーク時効条件) を行った。さらに, この二段時効処理を施す前に, 373 K にて短時間保持する処理を行った。この 373 K 保持については, 氷水中に焼入れてから保持する処理および溶体化温度から 373 K のシリコン油浴に直接焼入れ, 保持する (Step-quench 処理, S.Q.) 処理の 2 種類の方法を用いた。Fig. 1 に焼入れおよび時効処理過程を模式的に示す。

2.3 断熱型比熱測定

溶体化処理後, W.Q. した直後および 373 K で各時間保持した試料について断熱型比熱測定を行った。測定には低温断熱走査型熱測定装置 (SH-3000L) を用いた。試料セル部を真空中に引いた後, 雰囲気ガスを 400 mmHg の窒素ガスに置換し, 続いて液体窒素を用いて約 143 K まで試料を冷却した後, 供給電力を $0.4873 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ と一定とし測定を行った。測定温度範囲は約 173~423 K である。ベースラインは Neumann-Kopp の法則を用いて算出した。

2.4 硬さ試験および TEM 組織観察

硬さ試験および TEM 組織観察は主に最終時効処理を施した試料を用いて行った。硬さ試験はマイクロビッカース硬さ計を用いて行い, 負荷荷重は 0.5 kg, 負荷時間は 15 s とした。測定は 7 点行い, 最大値と最小値の 2 点を除き, 残り 5 点の平均を測定値とした。

Fig. 2 Specific heat vs. temperature curves for the alloy 14B variously heat-treated.

TEM 観察は JEM3010 を用い, 加速電圧 300 kV で行った。

3. 実験結果

3.1 比熱変化

3.1.1 Al-1.4%Mg₂Si 合金 (14B 合金)

14B 合金について, W.Q. および S.Q. 後に 373 K で時効した試料について 223~423 K の範囲の比熱曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は溶体化・水焼入れ後直ちに測定した比熱曲線であり, 室温付近の温度域に明瞭な発熱ピーク E₁ が観察される。これに対し, Fig. 2(b)~(d) は水焼入れ後 373 K で 0.06~0.3 ks の保持を行った試料の比熱曲線であり, 発熱ピーク E₁ は 373 K での保持時間の増加とともに, 次第に発熱量が小さくなる。一方, 保持時間が 0.12 ks 以降になると, 発熱ピーク E₁ とは別に約 343 K 以上の温度域に発熱ピーク

Fig. 3 Specific heat vs. temperature curves for the alloy 14S variously heat-treated.

E₂が観察されるようになり、保持時間が0.3 ksになると発熱ピーク E₁はほとんど消失し、発熱ピーク E₂のみが観察されるようになる。

一方、溶体化温度から373 Kに直接焼入れて373 Kに保持した試料の比熱曲線をFig. 2(e)および(f)に示す。この場合も、373 Kでの保持により発熱ピーク E₁の発熱量が小さくなる現象が認められたが、0.3 ksの保持ではまだ発熱ピーク E₁は認められた。しかしながら、7.2 ksの保持では発熱ピーク E₁は消失し、代わって発熱ピーク E₂が明瞭に現れる。

以上のように、比熱曲線において室温付近および約343 K以上の温度域に二つの発熱ピークが認められた。なお、水焼入れ後、室温にて604.8 ks自然時効した試料の比熱曲線においては、測定温度範囲に発熱ならびに吸熱ピークは認められなかった。

Fig. 4 Hardness changes as a function of holding time, t_0 or t_b at 373 K for (a) the alloy 14B and (b) the alloy 14S final-aged at 453 K for 36 ks after pre-aging at R. T. for 86.4 ks.

3.1.2 Al-1.4%Mg₂Si-0.3%Si 合金 (14S 合金)

14S 合金についての同様の比熱曲線をFig. 3に示す。この過剰 Si 型の合金においても、Fig. 2で認められた擬二元組成合金とほぼ同様の結果が得られた。水焼入れ後直ちに測定した場合は発熱ピーク E₁が認められたが、373 Kでの保持によりそれが次第に消失し、代わって発熱ピーク E₂が現れるようになる。発熱ピーク E₁が認められなくなるまでの373 K保持の時間についても14B 合金の場合とほぼ同じであった。

このように、過剰 Si 型の14S 合金においても二つの発熱反応が明瞭に認められた。

3.2 硬さ測定および TEM 観察結果

14B および14S 合金について、Fig. 1に示した各条件で行った二段時効後の硬さの結果をFig. 4に示す。14B および14S 合金のいずれにおいても、水焼入れ後直ちに453 K, 36 ksの人工時効を行った場合に比べて、室温で86.4 ksの予備時効後に453 K, 36 ksの最終時効を行うと、硬さは著しく低下し二段時効の負の効果が生じ、一方、二段時効の前に373 Kで保持を行うと、保持時間の増加とともにその後室温予備時効を伴う二段時効を行っても負の効果は生じなくなる。さらに、14B 合金については一段時効の場合の硬さを上まわる値となった。

負の効果が生じなくなる373 K保持の時間はいずれの試料

Fig. 5 Electron micrographs for the alloy 14B.

- (a) W.Q. → 453 K, 36 ks
- (b) W.Q. → R.T., 86.4 ks → 453 K, 36 ks
- (c) S.Q. → 373 K, 1.8 ks → R.T., 86.4 ks → 453 K, 36 ks

についてもほぼ等しく、水焼入れした後保持の場合は約0.3 ks、直接焼入れ後保持した場合は約1.8 ksであった。

Fig. 5(a)~(c)に14B合金についてTEMにより観察した析出組織を示す。水焼入れ後直ちに453 K時効を施した場合は、きわめて微細な析出組織が観察されたが (Fig. 5(a))、室温予備時効を施した後に453 Kの最終時効を行った場合は針状に発達した析出物が観察され (Fig. 5(b))、分布は一段時効の場合に比べ粗くなっていることが確認された。しかしながら、373 K (直接焼入れ) で7.2 ks保持してから二段時効を施した場合は、析出物の分布は微細になった (Fig. 5(c))。

Fig. 6に14Bおよび14S合金について、W.Q.あるいはS.Q. (373 K, 7.2 ks保持) 後に室温ならびに373 Kで種々の時間 (t_1) 予備時効後に最終時効したときの硬さ変化を示す。いずれの合金においてもS.Q.にて373 Kで保持後に室温予備時効および最終時効すると、硬さが最も大きくなり、しかも、室温、1210 ks保持まで二段時効後の硬さは低下しなかった。また、14B合金では一段時効の硬さよりも大きくなった。

W.Q.あるいはS.Q.処理して373 K保持した後の室温予備時効中の硬化挙動についても調べた。Fig. 7およびFig. 8にそれぞれ14B合金および14S合金についての硬さ変化および硬さ増加量の変化を示す。373 Kでの保持時間の条件は

Fig. 6 Hardness changes as a function of pre-aging time, t_1 for the (a) alloy 14S and the (b) alloy 14B final-aged at 453 K for 36 ks.

- , □: W.Q. → R.T., t_1 → 453 K, 36 ks
- ▲, △: W.Q. → 373 K, t_1 → 453 K, 36 ks
- , ○: S.Q. (373 K, 7.2 ks) → R.T., t_1 → 453 K, 36 ks

W.Q. および S.Q. の場合において、二段時効後の硬さ (Fig. 4) に負の効果が生じなくなる条件をそれぞれ選んだ。水焼入れ後室温にて予備時効を行う場合 (W.Q.)、硬さは徐々に増加するが、373 K 保持を行った場合、その後の室温予備時効中の硬化は抑制されることがわかる。しかしながら、373 K での保持時間が短い場合は室温での予備時効時間が長くなると徐々に硬化する。S.Q. 処理後の373 K 保持時間が7.2 ks の場合は、約1000 ks まで室温予備時効を行ってもほとんど硬化はおこらないことが確認された。

4. 考 察

本研究の低温断熱型比熱測定の結果、14B合金および14S合金いずれについても測定温度範囲 (約173~423 K) に二つの発熱ピーク E_1 および E_2 が認められた。まずこのことについて考察を行う。

発熱ピーク E_1 は水焼入れ直後に測定した場合に室温付近に認められる (Fig. 2(a)およびFig. 3(a)) が、焼入れ後室温にて604.8 ks時効した後に測定を行うと、この発熱ピーク E_1 は認められなくなる。このことから、発熱ピーク E_1 は室温付近の温度で時効したときのクラスタの形成に起因するものであることがわかる。また、測定した423 Kまでの温度範囲には吸熱ピークは認められないことから、この室温付近で形成されるクラスタは少なくとも約423 Kまでは容易に溶解し

Fig. 7 Hardness changes of the variously heat-treated alloy 14B during pre-aging at R.T. (a) hardness and (b) increment in hardness.

Fig. 8 Hardness changes of the variously heat-treated alloy 14S during pre-aging at R.T. (a) hardness and (b) increment in hardness.

ない構造をもっていることが推察される。

これに対し、焼入れ後373 Kで保持してから測定すると、発熱ピーク E_1 より高温側の約343 K以上の温度範囲に発熱ピーク E_2 が認められるようになる。この発熱ピーク E_2 は発熱ピーク E_1 とは異なる温度範囲に現れること、また、両者が同時に、すなわち、一つの比熱曲線に現れていることが確認されており (Fig. 2(c)および Fig. 3(e)), 形成温度域の異なる互いに区別すべき種類の構造が形成されているといえる。Fig. 9に14B合金についての373 K保持中の硬さ変化および電気比抵抗変化を示す。これによると、373 Kでの保持中に硬さおよび比抵抗のいずれもが増加しており、373 Kで何らかの初期構造が形成されていることがわかる。この初期構造が形成されている状態で比熱測定を行うと、発熱ピーク E_2 が認められるようになる。このことは、発熱ピーク E_1 に対応するクラスタの形成と、発熱ピーク E_2 に対応する初期構造の形成は互いに競合性を有していると考え、合理的に説明できる。すなわち、焼入れ直後に測定した場合に発熱ピーク E_2 が認められないのは、測定時の昇温途中に発熱ピーク E_1 に対応するクラスタが室温付近の温度で先に形成され、測定温度範囲では比較的安定に存在するため、発熱ピーク E_2 に対応する初期構造の形成が抑制されてしまったからであると考えることができる。また、焼入れ後、室温にて長時間時効してから測定した場合においても発熱ピーク E_2 が認められないのも、室温時効中に発熱ピーク E_1 に対応するク

Fig. 9 Increments in resistivity, $\Delta\rho$, and changes in hardness for the water-quenched alloy 14B during pre-aging at 373 K. The specimen for the resistivity measurement was kept at 273 K for 60 s or 3 s. ($\Delta\rho = \rho - \rho_{A.Q.}$, $\rho_{A.Q.}$: as-quenched value of resistivity)

ラスタの形成が生じ、このため同一の機構により発熱ピーク E_2 に対応する初期構造の形成が抑制されたからであると考えられる。

つぎに、硬さ測定および TEM 観察により、 E_2 の優先性に及ぼす373 K 保持の効果を調べた結果について考察する。

Fig. 4に示したように、初めに373 Kで保持すると、室温

Fig. 10 The proposed mechanism for the two-step aging behavior of Al-Mg-Si alloys in the present work, showing the existence of Si-rich clusters and GP zones.

予備時効による負の効果は抑制されることがわかった。また、Fig. 7 および Fig. 8 より、373 K での保持によりその後の室温予備時効中の硬化も抑制される。この現象は、比熱変化と合せて考えると、前処理の373 K での保持により発熱ピーク E_2 に対応する初期構造が形成されたために、後の室温予備時効における発熱ピーク E_1 に対応するクラスタ形成の優先性が低下し、抑制されたからであると考えられる。

この場合、453 K での最終時効による硬化は焼入れ後直ちに453 K 時効した場合とほぼ同等かあるいはそれ以上であり、TEM 観察からもほぼ等しい析出組織が観察されたことから、初めの373 K 保持によって形成された発熱ピーク E_2 に対応する初期構造が、453 K の最終時効において時効硬化に寄与する β'' 相に遷移し、析出核サイトとして作用したものと推察される。したがって、この発熱ピーク E_2 に対応する初期構造は、Al-Mg-Si 系合金における析出過程の β'' 相の前駆段階の GP ゾーンと呼ぶべきものであろうと考える。

このように考えると、二段時効の負の効果の解釈が可能となる。水焼入れした後直ちに453 K で時効した場合、GP ゾーン $\rightarrow$ β'' 相の析出現象が生じ最高硬さに到達するものと考えられるが、焼入れ後、室温などの低温での予備時効により発熱ピーク E_1 に対応するクラスタが形成されてしまうと、その後の453 K での最終時効において初期に生じる GP ゾーンの形成が阻害され、このため β'' 相の析出密度が小さくなり、負の効果が生じるものと解釈される。Fig. 2 および Fig. 3 に示される比熱測定結果において、発熱ピーク E_1 が認められなくなり発熱ピーク E_2 のみが観察されるようになる373 K 保持の時間と、Fig. 4 に示される硬さ測定結果において負の効果が現れなくなる373 K 保持の時間もよく対応した結果となっており、発熱ピーク E_1 に対応するクラスタの形成が負の効果の主因となっていると考えることは妥当である。

この2種類の初期構造の競合形成は、構造および組成に起因するものと考えられ、現在直接的確証は得られていないが、それぞれの初期構造が主結合として内部にも強い原子間結合力、すなわち発熱ピーク E_1 に対応するクラスタ内部の Si-Si および発熱ピーク E_2 に対応する GP ゾーン内部の

Mg-Si の、形成過程での競合にあると考えている。Fig. 10 に機構の模式図を示す。この2種類のクラスタおよび GP ゾーン中のアルミニウム中での結合力および空孔との相互作用は今後さらに詳細に検討されなければならないが、Mg-Si および Si-Si の結合力は Mg_2Si および Si 単体の融点が1375および1687 K と比べて高い (Mg の融点は922 K) ことから、アルミニウム母相の格子点上に存在している場合においてもいずれも強い結合力を有すると推測される。発熱ピーク E_1 に対応する室温付近で形成されるクラスタは高い熱的安定性を有すると考えられることから、このクラスタは結合力が最も大きいと考えられる Si-Si 結合が主体であると考えている。また GP ゾーン内部の Mg-Si の結合力もイオン結合的であることが予測され¹⁸⁾、強い結合であると考えられる。したがって、このような一度形成されると容易に分解しないような強い結合が複数存在するため、これらのうちどちらが優先的に形成されるかという速度論的な条件が重要な因子となる。そのために2種類の初期構造の競合形成が生じることになると考えている。

Fig. 8 は273 K の氷水に焼入れし、373 K にて時効したときの電気抵抗の増加を示しているが、焼入れた際の273 K での保持時間を3 s および60 s と変化させてもその後の時効挙動にはほとんど変化は認められない。Si-空孔および Mg-空孔の強い相互作用¹⁷⁾ を考えると、本研究で用いたような高組成の Al-Mg-Si 系合金では焼入れ中もしくは焼入れ直後に、焼入れ過剰空孔のほとんどが溶質-空孔対もしくは焼入れクラスタの内部に含まれるような形で捕獲されており、このため273 K 保持中は二次欠陥の形成および sink への空孔の消滅はほとんどおこっていないことが推察される。Fig. 2 および Fig. 3 の比熱変化および Fig. 4 の硬さ変化より、373 K 保持による GP ゾーンの形成は直接焼入れ (S.Q.) によるものよりも一度水焼入れ (W.Q.) してから保持する方が速いことが示されており、この水焼入れした段階での溶質-空孔対もしくは焼入れクラスタの形成が373 K での GP ゾーンの形成を促進させているものと考えられる。松田ら¹⁴⁾ によると、Al-1.6% Mg_2Si 合金の析出組織の HRTEM 観察から、473 K 時効で正の効果が現れる場合、輝点配列が明瞭でないランダムタイプの析出物が多く観察されることが報告されており、本研究で認められた GP ゾーンは形成される熱処理条件および性質から同一のものであると考えられ、内部に空孔を多く含む構造であることが推察される。

これらの二つの初期構造の内部構造および形成過程については、本研究で得られた比熱測定結果をもとに、Si-Si、Mg-Si と各溶質-空孔の結合の形成および分解・消滅の速度論的な解析ならびに実験的な検証を行い、今後さらに実証する必要がある。

以上の実験結果および考察から、本合金系において生じる二段時効の負の効果を抑制し、効果的な時効硬化を得るためには、約343 K 以上で生じる GP ゾーンを優先的に形成させるようにすることが重要であると結論された。

5. 結 言

Al-0.94%Mg-0.51%Si 合金および Al-0.96%Mg-0.84%Si 合金について、主に断熱型比熱測定、硬さ測定および TEM 観察を行い、二段時効挙動について検討を行った結果、以下

のことが明らかとなった。

(1) 溶体化後373 Kで保持を行うことにより、その後室温予備時効を伴う二段時効を行っても負の効果は生じなくなり、Al-0.94%Mg-0.51%Si合金についてはむしろ硬さの値は一段時効の場合よりも大きくなる。

(2) 低温断熱型比熱測定により、約273~423 Kの温度範囲に約343 Kを境として異なる2種類の発熱反応が存在することを明らかにした。これらは2種類の初期構造が形成されることを示しており、Si-rich クラスタおよびGPゾーンであると考えられた。また、両構造が競合形成していると考えることにより、本合金系の二段時効挙動が統一的に解釈できることを示した。

(3) 本合金系において生じる負の効果を抑制し、効果的な時効硬化を得るためには、約343 K以上で生じるGPゾーンをできるだけ優先的に形成させる条件で熱処理することが重要である。

最後に、本研究の一部は(財)軽金属奨学会の補助によるものであることを付記し、謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: *Acta metallurgica*, **14** (1966), 1009.
- 2) D. W. Pashley, M. H. Jacobs and J. T. Virtz: *Philosophical magazine*, **16** (1967), 51.
- 3) 浅野和彦, 藤川辰一郎, 平野賢一: 日本金属学会会報, **7** (1968), 457.
- 4) C. Panseri and T. Federighi: *Journal of the institute of metals*, **94** (1966), 99.
- 5) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, **19** (1969), 90.
- 6) 宮内忠一, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属, **21** (1971), 565.
- 7) 望月 博, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属, **21** (1971), 505.
- 8) 室町繁雄, 前 健彦: 日本金属学会会報, **38** (1974), 130.
- 9) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久: 軽金属, **29** (1979), 197.
- 10) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 伊藤吾朗: 軽金属, **30** (1980), 609.
- 11) I. Dutta and S. M. Allen: *Journal of materials science letters*, **10** (1991), 323.
- 12) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: *Acta materialia*, **46** (1998), 3893.
- 13) M. Murayama and K. Hono: *Acta materialia*, **47** (1999), 1537.
- 14) 松田健二, 吉田朋夫, 蒲田裕志, 藤井 要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 日本金属学会誌, **62** (1998), 827.
- 15) 松田健二, 池野 進: 軽金属, **50** (2000), 23.
- 16) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **49** (1999), 450.
- 17) A. J. Perry and E. M. Entwistle: *Philosophical magazine*, **18** (1968), 1085.
- 18) M. Kishimoto, H. Yukawa and M. Morinaga: *Proceedings of the 6th International Conference on Aluminum Alloys*, Vol. 2, (1998), 873.