溶体化処理後水焼入れおよび直接焼入れした Al–10%Si–0.3%Mg合金の時効硬化挙動

才川 清二*・森岡 竜一**・松田 健二*
池野 進***・柳原 恵美****・折井 晋****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 65, No. 6 (2015), 218–223
© 2015 The Japan Institute of Light Metals

Age-hardening behavior of Al–10%Si–0.3%Mg alloy with water quenching and direct quenching after solution treatment

Seiji SAIKAWA*, Ryuichi MORIOKA**, Kenji MATSUDA*
Susumu IKENO***, Emi YANAGIHARA**** and Shin ORII****

Age-hardening behavior of Al–10 mass%Si–0.3 mass%Mg alloys was investigated using Micro-Vickers hardness measurement and transmission electron microscopy (TEM). The alloys were cast by a permanent mold process, homogenized at 813 K for 36 ks, cold rolled up to 68%, solution treated at 813 K for 36 ks, and then finally artificially aged at 348–523 K after water-quenched (W.Q.) or direct-quenched into an oil-bath at 348–523 K for artificial aging (D.Q.). When the final aging temperature was lower than at 373 K, the hardness at peak aging was not different between W.Q. and D.Q. conditions. However, the final aging temperature was higher than 373 K, the hardness at peak aging for the D.Q. condition was lower than for the W.Q. condition. This is due to the difference of formation such as G.P. zones and/or clusters between W.Q. and D.Q. conditions over 373 K.

(Received September 3, 2014 Accepted January 29, 2015)

Keywords: Al–Si–Mg alloy, casting, direct quench, aging, transmission electron microscopy

1. 緒 言

Al–10 mass%Si–0.3 mass%Mg系合金は、近年注目されている高靱性なダイカスト鋳造用合金の一つである^{1)–4)}。本合金による部材は、自動車等の輸送車両の軽量化を目的として主にフレームやシャーシ部位においてその適用が大きく拡大しつつある^{1)–4)}。この場合、それら部材の機械的性質を改善するためにT5およびT6処理が通常施される^{2)–6)}ものの、これらの熱処理に伴う時効硬化挙動や特性変化についてはいまだ不明な点が多い。このため著者らは以前にT5処理材の析出挙動の調査⁷⁾に加えて、鋳造直後の溶質偏析等を低減した試料においてT6処理した場合の時効硬化挙動を検討した⁸⁾。とくに後者のピーク時効においては、6000系合金と類似した針状G.P.ゾーン⁹⁾の生成の可能性やMg₂Si系の針状中間相、β''相^{10), 11)}ならびに平行四辺形タイプ¹⁰⁾の析出を確認するとともに、本系合金のみで生成と思われる粗大な粒状相の存在を明らかにした。しかしながら、それらの析出物が安定に存在しうる温度域ならびにソルバス温度等については未知のままである。

本研究では、前報⁸⁾と同様に鋳造偏析を低減した試料をまず作製した。次いでこれを溶体化処理後種々の時効温度に直接焼入れしそのまま時効処理した場合、ならびに通常のT6処理と同様に溶体化処理温度から水焼入れし種々の温度で時効処理した場合を比較した。これによりT6処理した本系合金の時効初期段階におけるクラスタおよびG.P.ゾーンの生成とソルバス温度を検討した。

2. 実験方法

本研究においては、前報^{7), 8)}と同様な方法でまずYブロック形状の鋳物を合計10個鋳造した。発光分光分析法により求めた組成はAl–9.77–10.59 mass%Si–0.28–0.31 mass%Mg–0.11–0.16 mass%Feの範囲であり、不可避不純物元素のCu, MnおよびZnは0.01 mass%未満およびTiは0.02 mass%以下であった。これらの合金には共晶Siの改良処理を目的として、0.011–0.013 mass%のSrを含有させた。

以上で得られた鋳物は、本系合金の平均組成における析出状態を本質的に理解することを目的として、凝固時の溶質偏析の影響をできる限り低減することとし、Fig. 1に示す2工

* 富山大学大学院理工学研究部 (〒930–8555 富山県富山市五福3190) Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930–8555) E-mail: saikawa@eng.u-toyama.ac.jp

** 富山大学大学院理工学教育部 (富山市) [現在: 大豊工業株式会社 (豊田市)] Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama (Toyama-shi, Toyama) [Present: Taiho Kogyo, (Toyota-shi, Aichi)]

*** 北陸職業能力開発大学校 (魚津市) Hokuriku Polytechnic College (Uozu-shi, Toyama)

**** 株式会社アーレスティ (豊橋市) Ahresty Corporation (Toyohashi-shi, Aichi)

Fig. 1 Heat-treatment procedure for the casting, homogenization, cold rolling, solution treatment, quench and subsequent aging treatment. (a) water-quench (W.Q.) and (b) direct-quench (D.Q.) methods.

程, すなわち鋳造, 均質化処理, 冷間圧延加工ならびに溶体化処理を施し, 次いで水焼入れあるいは直接焼入れのいずれかを行った後, 種々の温度で時効処理を行うこととした。すなわち, Yブロック鋳物の押湯部を除いた下部を2等分して得られた縦 30mm, 横 12mm, 厚さ 60mmの板状の鋳塊を, まず813Kの電気炉内で36ksの均質化処理を施し炉内で徐冷した。続いてこれを面削して約縦20mm, 横7.5mm, 厚さ50mmの板に仕上げ, 冷間圧延加工を行って試料を作製した(以下, 均質化圧延材と称す)。1回の圧延量を0.25mmと一定とし最終板厚を2.4mmとした。累積した圧下率は68%である。

次いでそれらの板材から約10mm四方の小片を試料として切り出し, 813Kで36ksの溶体化処理を施した後, 氷水中に約10~15s焼入れて室温に放置あるいは, 45~50sの室温放置を経て348, 373, 423, 473および523Kの各オイルバスに投入して人工時効を行った(以下, 水焼入れ材と称す)。他方で, 前述と同様の溶体化処理を施した後, 前述と同様の各人工時効温度に保持したオイルバスに直接焼入れし, そのまま人工時効を施した試料(以下, 直接焼入れ材と称す)も用意した。

以上で得られた各工程の試料について, 前報^{7), 8)}と同様な手法でビッカース硬さ測定を実施した。この場合の圧下荷重2.94Nならびに圧下時間10sとして12箇所の測定を行い, 最大値と最小値を除く10箇所の平均を測定値とした。透過型電子顕微鏡の観察にはトプコン製EM-002B型を加速電圧120kVで使用した。

Fig. 2 Age-hardening curves of the specimens aged at R.T. after water-quenched and direct quenched.

Fig. 3 Age-hardening curves of the specimens aged at 348 K after water-quenched and direct-quenched.

3. 実験結果

3.1 時効硬化曲線

均質化圧延材を溶体化処理後に273Kの氷水中に焼入れあるいは298Kの水中に直接焼入れし, 続いて298Kの室温で自然時効した場合の時効硬化曲線をFig. 2に示す。両方の硬さ変化は類似しており, 差異はほとんどなかった。前報³⁾で示したように, 本合金を鋳造後に室温で保持すると約60日間保持しても硬さの上昇はほとんど認められなかったが, Fig. 2からわかるように均質化圧延材に溶体化処理を施すと, 約3.84ks保持で若干の硬さの上昇がみられ, 保持時間の経過とともに徐々に硬さが増している。前報³⁾で述べたように, 均質化圧延材に溶体化処理すると溶質元素が鋳造試料よりも過飽和に固溶した結果ではないかと推測している。

Fig. 3は均質化圧延材を溶体化処理し, 273Kの氷水中に焼入れ後348Kの人工時効あるいは348Kに直接焼入れしたまま人工時効した場合の時効硬化曲線である。約20ks辺りから硬さが急激に上昇しているのがわかる。Fig. 2の自然時効の結果と同様に, 直接焼入れした試料と, 氷水中に焼入れた後に時効した試料では硬さの変化にほとんど差異がない。

Fig. 4には, 均質化圧延材を溶体化処理し, 273Kの氷水中に焼入れ後373Kの人工時効あるいは373Kに直接焼入れしたまま人工時効した場合の時効硬化曲線を示す。Fig. 3で示した時効温度よりも25K高い373Kに直接焼入れした試料では, Fig. 3よりもわずかに速い10ks位から硬さの急激な増加がみられている。しかしながら, Fig. 3の場合とは異なり両方の曲線は同様ではなく, 氷水中に焼入れた試料の方が硬さの上昇が認められ始める頃から幾分硬さが高い傾向がみられる。

Fig. 5には, 均質化圧延材を溶体化処理し, 273Kの氷水中

Fig. 4 Age-hardening curves of the specimens aged at 373 K after water-quenched and direct-quenched.

Fig. 5 Age-hardening curves of the specimens aged at 423 K after water-quenched and direct-quenched.

Fig. 6 Age-hardening curves of the specimens aged at 473 K after water-quenched and direct-quenched.

に焼入れ後423 Kの人工時効あるいは423 Kに直接焼入れしたまま人工時効した場合の時効硬化曲線を示す。直接焼入れの温度が423 Kと高くなると、直接焼入れした試料と氷水中に焼入れ後423 Kで時効した試料では、硬さが上昇する頃から明らかな差異が認められる。すなわち、焼入れ直後から硬さが上昇し始める頃までは両方にほとんど差異が見られないが、ピーク硬さに近づくに従い、氷水中に焼入れた試料の方が高い値を示し始め、続いてピークを過ぎると再び両方の硬さの差異が小さくなる傾向を示す。

Fig. 6には、均質化圧延材を溶体化処理し、273 Kの氷水中

Fig. 7 Age-hardening curves of the specimens aged at 523 K after water-quenched and direct-quenched.

に焼入れ後473 Kの人工時効あるいは473 Kに直接焼入れしたまま人工時効した場合の時効硬化曲線を示す。Fig. 5よりも時効温度をさらに50 K高くしたことにより、時効の初期から水焼入れした試料の方が硬さがより顕著に高くなっている。また、直接焼入れした試料では時効の初期に硬さの上昇が比較的ゆるやかであるのに対して、氷水中に焼入れた試料では時効初期から硬さがより顕著に上昇している。加えて直接焼入れした試料ではピーク硬さの減少とともに時効析出過程の遅れも若干存在するようである。両方の硬さの差異は過時効段階に入ると小さくなり、約200 ksではほとんど同じ硬さを示す。

Fig. 7には、均質化圧延材を溶体化処理し、273 Kの氷水中に焼入れ後523 Kの人工時効あるいは523 Kに直接焼入れしたまま人工時効した場合の時効硬化曲線を示す。直接焼入れ温度が本実験中の中で最も高い523 Kになると、氷水中に焼入れ後523 Kの人工時効試料と直接焼入れしたまま人工時効した試料における硬さの差異は大変大きくなる。直接焼入れした試料では、時効の初期に硬さの増加が若干認められるが、その後、ほとんど硬さの変化がない時間域を経てゆるやかに硬さが減少している。一方、氷水中に焼入れた試料では時効による硬さの上昇が大きく、ピーク時では約82 HVの硬さであることから直接焼入れした試料の約63 HVという値に対して、約20 HV近くも高い値が得られている。

以上のように室温から523 Kの間の時効温度域においては、直接焼入れした試料に比べて氷水中に焼入れ後時効した試料の方が温度の上昇に伴いピーク硬さがより顕著に高くなることが明らかとなった。

3.2 組織観察

均質化圧延材を溶体化処理し、273 Kの氷水中に焼入れ後373 Kの人工時効あるいは373 Kに直接焼入れしたまま人工時効した場合の、ピーク時効(15730 ks)におけるTEMの明視野像をFig. 8に示す。本合金の水焼入れ試料を373 Kでピークまで時効すると、Fig. 8(a)に見られるような微細な析出物が観察され、制限視野回折図形には母相の[100]方向にストリークが引いているのがわかり、いわゆる針状G.P.ゾーンが生成していることが推察される⁹⁾。Fig. 8(b)の直接焼入れ試料でも氷水焼入れ試料とほとんど類似した明視野像と制限視野回折図形が得られ、本質的に直接焼入れと氷水中焼入れ試料では同様な析出が起こっていると思われる。Fig. 4の硬さ変化では、両方のピーク硬さがわずかに違っているように思われたが、透過電子顕微鏡による観察では析出物と思

Fig. 8 Transmission electron micrographs of specimens aged at 373 K for 15730 ks (P.A.). (a) W.Q. and (b) D.Q. specimens.

Fig. 9 Transmission electron micrographs of specimens aged at 423 K for 122 ks (P.A.). (a) W.Q. and (b) D.Q. specimens.

われるコントラストにはその大きさや分布にほとんど差異が認められず、硬さのわずかな相違の原因はTEM観察結果からはわからなかった。

Fig. 9には、均質化圧延材を溶体化処理し、273 Kの氷水中に焼入れ後423 Kの人工時効あるいは423 Kに直接焼入れたまま人工時効した場合の、ピーク時効（122 ks）におけるTEMの明視野像を示す。本合金の氷水焼入れ試料を423 Kでピークまで時効した場合においても、373 Kでピークまで時効したFig. 8の場合と同様に、Fig. 9(a)に見られるような微細な析出物が観察された。制限視野回折図形には、母相中の[100]方向にストリークが引いているのがわかり、いわゆる針状G.P.ゾーンが生成していることが推察される⁹⁾。Fig. 9(b)の直接焼入れ試料においても、氷水焼入れ試料とほとんど類似した明視野像と制限視野回折図形が得られており、本質的に直接焼入れと氷水中焼入れ試料では同様な析出が起こっていると思われる。Fig. 5の硬さ変化では、両方のピーク硬さが約5HV程度違っているが、透過型電子顕微鏡の観察では析出物と思われるコントラストにはその大きさや分布にほとんど差異は認められず、硬さのわずかな相違の原因は前述のFig. 4の時効温度が423 Kの場合と同様にTEM観察結果からはわからなかった。

Fig. 10には、均質化圧延材を溶体化処理し、273 Kの氷水中に焼入れ後473 Kの人工時効あるいは473 Kに直接焼入れたまま人工時効した場合の、ピーク時効（3.84 ks）におけるTEMの明視野像を示す。本合金の水焼入れ試料を473 Kという比較的高い温度でピークまで時効すると、Fig. 10(a)に見られるように、明らかに母相の[100]方向に長手方向が配列した析出物の組織が観察される。制限視野回折図形に

Fig. 10 Transmission electron micrographs of specimens aged at 473 K for 3.84 ks (P.A.). (a) bright-field, (b) dark-field images of W.Q. and (c) D.Q. specimens.

は母相の[100]方向に引いたストリークが分断されていることがわかる。こうしたストリークの分断現象は、微細なG.P.ゾーンが成長して形状が棒状に近くなり、結晶構造が中間相に移行した場合に生じるとされている¹²⁾。この分断された部分から暗視野像を撮ったのがFig. 10(b)であり、明視野像で小さく粒状に見られるコントラストが暗視野では明るく反転しており、このコントラストは写真の直角方向に対して配列した棒状析出物の断面であると推察できる。したがって、この時効温度では明視野像で見られるような母相の[100]方向に配列した組織で硬さのピークが得られていると推察される。Fig. 10(c)の直接焼入れ試料でも氷水焼入れ試料とほとんど類似した明視野像と制限回折図形が得られ、この時効温度でも直接焼入れと氷水中焼入れ試料では同様な析出が生じていると思われる。Fig. 6の硬さ変化では、両方のピーク硬さがわずかに違っているように思われたが、透過電子顕微鏡の観察では析出物と思われるコントラストにはその大きさや分布にほとんど差異が認められず硬さの相違の原因は373 Kおよび423 K時効の場合と同様に、TEM観察結果からは判断できなかった。

Fig. 11には、均質化圧延材を溶体化処理し、273 Kの氷水中に焼入れ後523 Kの人工時効あるいは523 Kに直接焼入れたまま人工時効した場合の、ピーク時効（0.48 ks）におけるTEMの明視野像を示す。本合金の水焼入れ試料を523 Kという高温でピークまで時効すると、Fig. 11(a)および(b)に見られるように、Fig. 10(a)に比べて不均一な分布となった析出物が、母相の[100]方向と平行に配列した様子が観察される。制限視野回折図形には母相の[100]方向に生じたストリークは観察しにくく、この回折図形からは観察しにくい、母相からの斑点に比べて弱く小さな斑点が認められた。この弱くて小さな斑点は析出物が棒状となり、中間相に近付いたときに生じていると思われるが、正確な解析は現在実施中である。Fig. 11(c)および(d)の直接焼入れ試料では、

Fig. 11 Transmission electron micrographs of specimens aged at 523 K for 0.48 ks (P.A.) in the matrix taken from other directions. (a) incidented beam direction parallels $[100]_m$, (b) $[011]_m$ in the W.Q. specimens, (c) incidented beam direction parallels $[100]_m$ and (d) $\langle 110 \rangle$ in the D.Q. specimens.

これまでの比較的に低い時効温度の場合と大きく異なり、明らかに粗大化した棒状析出物がまばらに存在していることがわかる。図中に矢印で示したが、母相の $[100]$ 方向に成長した棒状析出物に加えて、転位上に析出し、成長したと思われる析出物も観察される。このように析出物が粗大化し、分布もまばらになることが、ピーク硬さを大きく減少させた原因と思われる。同様な組織は6000系合金において室町ら¹³⁾も観察しており、このような析出物は転位上に優先的に析出した中間相であるとしている。

4. 考 察

4.1 直接焼入れと氷水中に焼入れた試料の時効挙動の比較

前述のように、本合金では直接焼入れ試料が水焼入れ試料よりも、同じか低い値を取る結果となった。この原因を、6000系合金における析出過程と同様の機構を適用し考察してみる。まず、水焼入れした場合は、焼入れ中にG.P.ソルバスを通過し、低温で何らかのクラスタを生成する。続いて所定の時効温度に加熱すると、そこで生成したクラスタもしくはG.P.ゾーンが核となった析出物が成長するとともに、その時効温度のみで生成する析出物も成長し、これらにより時効硬化する。一方、直接焼入れの場合は、当初から直接焼入れした温度のみでの核生成や析出が生じて、時効硬化が進行することとなる。

ここで、373 Kより低い温度で直接焼入れた試料と水焼入れした試料を比較したFig. 2, Fig. 3およびFig. 4に着目する。これらの時効硬化曲線はほとんど同様であり、また生成した析出物の大きさや分布に差異が認めにくかったことは、両方の析出過程がほとんど同じであったことを示唆している。すなわち、氷水中に焼入れた試料でクラスタもしくはG.P.ゾーンが生成するように、直接焼入れでも焼入れた温度が同じよ

Fig. 12 Solvus lines of G.P.1 and G.P.2 zones in Al- Mg_2Si alloy. The solvus lines are derived from Ref. 14. Symbol ■ shows the solvus temperature of Al-10%Si-0.3%Mg alloy is estimated from results of the Fig. 4 and Fig. 5.

うなクラスタもしくはG.P.ゾーンが生成する温度域であり、両方の析出過程に差異がないことを意味している。

本研究では、時効温度が高くなるにつれて、直接焼入れの試料の硬さの上昇量が小さくなり、最も高温である523 Kでは、Fig. 11(c) および (d) で観察されるような非常にまばらで粗大な中間相と思われる析出が転位上で生じたことにより、硬さの上昇量が約5 HVと最も少なくなったと考えられる。これに対して水焼入れした試料は、低温でクラスタもしくはGPゾーンが生成し成長したために、Fig. 11(a) および (b) に示されるような均一かつ微細な析出が最も高温の523 Kで生じており、したがって硬さの上昇量も約21 HVと直接焼入れに比べて著しく高くなったと言えよう。

Fig. 12 は、室町ら¹⁴⁾が以前に6000系合金で報告したG.P.ソルバスを示した図である。ここで図中には本研究で得られた結果を■印でプロットした。すなわち■印の横軸の Mg_2Si 量は、本合金で含有される0.3 mass%Mgがすべて過剰のSiと反応して Mg_2Si が析出した場合の0.48 mass%とした。また縦軸のソルバス温度は前述のFig. 2からFig. 7までの結果から、直接焼入れと水焼入れのピーク硬さに顕著な差異が生じ始めた温度域、すなわち373 Kから423 Kの間の値とした。

ここで本研究の結果を示す■印の位置に注目すると、図中にすでに示されていたG.P.2のソルバスラインに近接していることが明らかであり、このことからAl-10 mass%Si-0.3 mass%Mg系合金のG.P.ゾーンは6000系合金と類似していると思われるが、高分解能電顕による直接観察等を行っておらず断定はできない。いずれにしても前報⁸⁾でも述べたように、溶質濃度の低い6000系 (Al-Mg-Si系) 合金に比べて、本研究のAl-10 mass%Si-0.3 mass%Mg系亜共晶型合金は、化学量論組成の Mg_2Si 含有量よりも過剰Si側になったような析出挙動を示すことなどが明らかとなってきた。しかしながらいまだ時効過程の詳細は不明な点が多く、本合金におけるG.P.ソルバスラインにおいても、さらなる検討が必要であり、今後、明らかにする予定である。

5. 結 言

鑄造偏析を低減した試料を用い、これに溶体化処理後種々の時効温度に直接焼入れしそのまま時効処理した場合、ならびに通常のT6処理と同様に溶体化処理温度から水焼入れし

種々の温度で時効処理した場合の組織と時効硬化挙動を比較検討した。

(1) 時効温度が室温から373 Kまでの比較的低温の場合、直接焼入れと水焼入れの場合でほとんど時効硬化曲線に違いが生じなかった。一方、時効温度が423～523 Kの高温の場合水焼入れ材に比べて直接焼入れ材のピーク硬さが低くなり、最も時効温度の高い523 Kでは約18HVのピーク硬さの差異が認められた。

(2) 時効温度が473 Kよりも低温の場合では、両焼入れ材とも制限視野回折図形に母相の[100]方向のストリークを伴う微細な析出物が存在し、それらの析出物の大きさおよび分布等にほとんど差異はみられなかった。これに対して、時効温度が523 Kとなると、水焼入れ材よりも直接焼入れ材の方が析出物が非常に粗大で不均一に析出している状態が観察された。

(3) 時効温度が室温から373 Kまでの場合では、両焼入れ材の時効硬化曲線および析出組織にほとんど差異は認められなかった。この原因として、両焼入れ材ともクラスタないしG.P.ゾーンが同様に生成する温度域内であることが推測された。時効温度が423から523 Kの場合は、直接焼入れ材の方がピーク硬さは低い値を示した。これは高温ではクラスタないしG.P.ゾーンが安定に存在し得ないため、これらによる微細な析出物の強化が伴わないことに起因すると考えられた。

おわりに、合金の化学組成分析を行っていただいた株式会

社アーレスティの熊谷工場の皆様に感謝申し上げます。また、本研究の一部に協力いただいた富山大学工学部素形制御工学研究室・学生の香村祥太君に感謝します。

参考文献

- 1) 金指 研, 田代政巳, 鈴木信男, 松本 茂, 勝倉誠人, 板倉浩二: 軽金属, **59** (2009), 148–153.
- 2) 渡邊修一郎: 素形材, **50** (2009), 23–29.
- 3) 海老澤賜寿雄: 軽金属, **53** (2003), 176–181.
- 4) 蓮野昭人: 電気製鋼, **78** (2007), 323–329.
- 5) 柳原恵美, 武田 秀, 才川清二, 松田健二, 寺山清志: ダイカスト会議論文集, JD12-23, 日本ダイカスト協会, **23** (2012), 145–151.
- 6) 柳原恵美, 大井田正人, 小松陽介, 阿部慎太郎, 折井 晋, 武田 秀, 池谷拓哉, 青島剛士, 才川清二, 松田健二: ダイカスト会議論文集, JD14-21, 日本ダイカスト協会, **21** (2014), 457–462.
- 7) 才川清二, 森岡竜一, 松田健二, 寺山清志, 池野 進: 軽金属, **64** (2014), 457–462.
- 8) 才川清二, 森岡竜一, 松田健二, 寺山清志, 池野 進: 軽金属, **64** (2014), 633–637.
- 9) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Met. Mater. Trans., **29A** (1998), 1161–1167.
- 10) 松田健二, 蒲田雄志, 藤井 要, 吉田朋夫, 里 達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 軽金属, **47** (1997), 493–499.
- 11) K. Matsuda, T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Mater. Sci. Eng. A, **262** (1999), 232–237.
- 12) 高橋恒夫, 里 達雄: 軽金属, **35** (1985), 41–49.
- 13) 室町繁雄, 前 健彦: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1021–1027.
- 14) 室町繁雄, 前 健彦: 日本金属学会誌, **38** (1974), 130–138.