研究報告

高温加熱時の Al-Fe-Si 合金中の縦ノ木組織の挙動*

小菅 張弓**・水上 一郎**

Behavior of “fir-tree” structure in Al-Fe-Si alloy ingots
soaking at elevated temperatures*

UDC 669.715'782'3:621.9.01

KOSUGE Harumi** and MIZUKAMI Ichiro**

This study was made to investigate the change of “fir-tree” structure in D.C. cast Al-Fe-Si alloys during heating at elevated temperatures.

The specimens used were Al-0.6%Fe and Al-0.6%Fe-0.1%Si alloy, some of which had been hot-rolled or cold-rolled. They were soaked at several temperatures of 560~640°C.

The experiments were carried out by anodizing, X-ray diffraction, optical microscopy, and electron microscopy.

The results obtained were summarized as follows:

(1) FeAl_3 phase was present in the inner region of “fir-tree” structures, while FeAl_6 phase was found in the outer region. Another unknown phase would possibly be present in the outer region.

(2) The “fir-tree” structure was eliminated by the transformation of FeAl_6 into FeAl_3 during heating at elevated temperatures.

(3) The relation between the time required to eliminate the “fir-tree” structure and the reciprocal of the temperature conformed to Arrhenius' equation. The activation energy was evaluated to be 75 kcal/mol from the slope of the equation. The activation energy depended neither on the presence of 0.1%Si, nor on plastic deformation.

(4) The following two processes were observed by heating thin foils in an electron microscope.

One was dissolution of FeAl_6 phase in matrix and precipitation of FeAl_3 phase on grain boundaries. The other was transformation of FeAl_6 into FeAl_3 in place, though the exact position of nucleation could not be determined.

(5) Being derived from the above-mentioned activation energy, the rate determining step of the transformation seemed to be the diffusion of Fe or Al in the intermetallic compounds.

(Received Feb. 21, 1972)

1. 緒 言

縦ノ木組織は 2 S などの Al-Fe-Si 合金や、光輝合金の Al-Mg-Fe-Si 合金の連続鋳造塊に、しばしば見出されるマクロ組織で、鋳塊の縦断面のマクロ組織がちょうど縦ノ木の形状に類似しているため、このような名称で呼ばれる¹⁾。縦ノ木組織の内側と外側の領域はその化学的および電気化学的性質が著しく異なっているため^{1),2)}、縦ノ木組織の一部分が面析面に出ているようなシート・インゴットから、板をつくると、板の表面にバンド模様を生じたり、また縦ノ木組織を有するピレットでは、押

出型材にマクロ的なストリークが生ずると考えられる。

この縦ノ木組織（以後、縦ノ木組織の内側の組織を単に縦ノ木組織と呼称する。）に関する本質的な研究はあまり多くないが、Holling sworth ら²⁾は約 2% の鉄を含有する Al-Fe 合金を鋳造し、硫酸皮膜処理した所、急冷鋳造された鋳塊では暗かつ色または黒色の皮膜がえられ、徐冷された鋳塊では白色の皮膜がえられることを示した。X線回折によると、徐冷された鋳塊に含まれる晶出物は FeAl_3 で、急冷鋳塊に存在する晶出物は FeAl_6 であつた。さらに Holling sworth ら²⁾は FeAl_6 相は準安定相で、高温では数時間で FeAl_3 への変態を完了するが、

* 第35回軽金属学会秋期大会（43-11）にて発表した。

** 株式会社日本軽金属総合研究所（静岡県蒲原）

Nippon Light Metal Research Laboratory, Ltd. (Kambara-Shizuoka Pref.)

538℃以下ではわずかしかな変化しないこと、そして FeAl_6 から FeAl_3 への変化は直接でなく、ある種の間相の形成を伴うと述べている。Lélong ら³⁾もまた 600℃での均質化処理により縦ノ木組織を除去することができたと報告している。

本研究は高温加熱の效果に着目したもので、縦ノ木組織を有する鋳塊を加熱して、 FeAl_6 が FeAl_3 に変化する過程をより詳細に知ること、さらに鉄と共に工業用アルミニウム中に不純物として、または添加元素として存在するけい素や、加熱前の圧延加工がこの変化の過程にいかなる影響をおよぼすかを検討した。

2. 実験方法

供試料は 99.91% または 99.99% Al 地金に Al-10% Fe 母合金 (Si < 0.01%) または 99.8% Si を所定量添加して、大気中で電熱炉により溶解し、128 mmφ のピレットに連続鋳造したものである。供試料の化学組成はその履歴と共に **Table 1** に示される。鉄の含有量は約 0.6% で、試料 No. 2 および No. 3 は縦ノ木組織の消滅におよぼすけい素の效果を検討するための試料で、おのおの 0.03% および 0.09% Si を含有する。試料 No. 4 と No. 5 は No. 1 と同じ鋳塊よりおのおの熱間圧延または冷間圧延を行なったもので、圧延加工の效果を検討するための試料である。試料 No. 4 の熱間圧延は厚さ 15 mm のスラブを、550℃で5時間の予備加熱後、2 mm まで行なった。一方試料 No. 5 は 15 mm から 2 mm まで冷間圧延された。

各試料の加熱処理を行なう前に、あらかじめ陽極酸化皮膜をかけて、縦ノ木組織の存在を確認し、縦ノ木組織の境界が試片のほぼ中央部に来るように試片を切出した。なお陽極酸化処理は 20℃ の 15% H_2SO_4 溶液を用い電流密度 2.5 A/dm² で50分間行なった。

試料は所定温度に保持した塩浴炉中で、あらかじめ定めた時間加熱された後水冷された。**Photo. 1** はこのよ

Table 1 Chemical compositions and conditions of specimens.

Specimen No.	Chemical composition*		Condition
	Fe (wt. %)	Si (wt. %)	
1	0.58	0.01	as-cast
2	0.56	0.03	as-cast
3	0.58	0.09	as-cast
4	0.58	0.01	hot-rolled
5	0.58	0.01	cold-rolled

* 99.99% Al ingots were used as base metals for specimens 1, 3, 4 and 5, while specimen 2 was prepared from 99.9% Al ingots.

うな加熱処理を行なった試片に再び陽極酸化皮膜処理した状態を示すもので、右から左へ順に保持時間が長くなっており、これから保持時間が長くなるにつれて縦ノ木組織が消滅して行くのかわかる。本研究では加熱後に再び皮膜をかけた状態で、縦ノ木組織の境界が認められなくなった時間を、縦ノ木組織をその温度で消滅させるに必要な加熱時間とした。

縦ノ木組織の領域およびその外側の領域に存在する晶出物を同定するために、つぎの二つの方法により試料 No. 2 の晶出物を分離した。

- 5% ブロム・メタノール液により鋳塊を溶解し、その残さをろ過し晶出物を分離する方法。
- リン酸クロム酸混液により陽極酸化皮膜を溶解し、その残さをろ過し晶出物を分離する方法。

上述の a) および b) の方法で採取した晶出物は X 線回折により同定された。

試料 No. 5 の縦ノ木組織の領域を厚さ 50 μm まで冷間圧延を行なったのち、窓開け法により薄膜を作製し、日立 HU-200 型電子顕微鏡により、鏡体内で試料を加熱しながら、組織の変化を観察し、また晶出物を電子回折により同定した。さらに上述の b) の方法で分離された晶出物の粉末をカーボン蒸着膜の上に乗せ、鏡体内で加熱し、晶出物の変化を観察した。さらに電子顕微鏡組織の観察と平行して、光学顕微鏡によつても組織観察を行なった。

3. 実験結果

3.1 晶出物の同定

2 で述べた a) および b) の二つの方法により縦ノ木組織の領域およびその外側の領域より分離した晶出物の X 線回折による同定の結果は **Table 2** にまとめられる。**Table 2** より明瞭なごとく、晶出物抽出法の a), b) いずれの方法によつても、縦ノ木組織の領域からは Holling sworth ら²⁾ が報告している斜方晶の FeAl_6 ($a = 6.492 \text{ \AA}$, $b = 7.437 \text{ \AA}$, $c = 8.788 \text{ \AA}$) が見出された。一方、縦ノ木組織の外側の領域では a) の方法によると安

Photo. 1 Elimination of 'fir-tree' structure by soaking the specimens at an elevated temperature.

Table 2 Identification of constituents.

Method of extraction	(a) Bromic-methanol solution	(b) Chromic-phosphoric solution
Region		
Inner region of 'fir-tree' structure	FeAl ₆	FeAl ₆
Outer region of 'fir-tree' structure	FeAl ₃ and unidentified phase	—

定相である単斜晶の $a \text{ FeAl}_3$ ($a = 15.489 \text{ \AA}$, $b = 8.0831 \text{ \AA}$, $c = 12.476 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 43'$)⁴⁾ および FeAl_6 と FeAl_3 のいずれにも該当しない不明ピークが見出された。
b) の方法では残さがえられなかった。

3.2 加熱処理

樫ノ木組織の領域より分離した晶出物, すなわち FeAl_6 を約 10^{-3} mmHg の真空中で $620^\circ\text{C} \times 4 \text{ hrs.}$ 加熱した後, 再びX線回折を行なった。その結果 FeAl_6 は FeAl_3 に変化した, このことは Holling sworth ら²⁾の結果と良く一致する。

2 で述べた方法により決定した樫ノ木組織を消滅させるに必要な時間を加熱温度の逆数の関数として, プロットしたものが **Fig. 1** および **Fig. 2** である。図からわかるごとく, 測定値は実験誤差の範囲内で直線上に乗り, Arrhenius の式を満足する。

$$\frac{1}{t} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで t : 樫ノ木組織が消滅するまでに要する加熱

時間,

A : 実験によつて定まる定数,

Q : 活性化エネルギー,

T : 加熱温度,

R : 気体定数,

Fig. 1 よりわかるごとく, 試料 No. 1 すなわちけい素含有量が 0.01%以下の場合と, 0.03% Si を含む試料 No. 2 の場合とは実験誤差の範囲内で測定値は一致する。一方, 0.09% Si を含む試料 No. 3 の場合は, ほぼ同じ勾配を有するが, 消滅時間が短くなっている。また **Fig. 2** よりわかるごとく, 圧延加工した場合も鑄造材と実験誤差の範囲内ではほぼ同じ勾配を有している。ただ圧延材では消滅時間が短くなっているにすぎない。なお **Fig. 2** の点線で表わされた直線は熱間圧延前の予備加熱 $550^\circ\text{C} \times 5 \text{ hrs.}$ を考慮して試料 No. 4 の直線を 550°C の位置で, 5 hrs. だけ上に移動させたものである。このような状態では冷間加工材と熱間加工材とは実験誤差の範囲内で消滅時間はほぼ一致する。**Table 3** は各試料に対する Q および A の値をまとめて示したもので, これより樫ノ木組織の消滅過程の活性化エネルギーは約 75 kcal/mole であることがわかる。

3.3 光学顕微鏡による組織観察

Photo. 2 は鑄造材および圧延材の樫ノ木組織領域のミクロ組織である。**Photo. 2 (a)** および **(b)** は鑄造材のおおの加熱前と $620^\circ\text{C} \times 70 \text{ min}$ 加熱後のミクロ組織で, 一方 **Photo. 2 (c)** および **(d)** はおのの圧延材の加熱後と $620^\circ\text{C} \times 70 \text{ min}$ 加熱後のものである。鑄造のま

Fig. 1 Effect of silicon on elimination of 'fir-tree' structure by soaking. t : soaking time T : soaking temperature

Fig. 2 Effect of plastic deformation on elimination of 'fir-tree' structure by soaking. t : soaking time T : soaking temperature

まの状態ではデンドライトの枝の間、すなわち最終的に凝固した所に晶出物があり、これは前述のX線回折により FeAl_6 相と同定されている。これを $620^\circ\text{C} \times 70 \text{ min}$ 加熱すると（この状態ではマクロ組織の観察から、縦ノ木組織は完全に消滅している）、**Photo. 2 (b)** に示されるごとくデンドライトの枝の輪郭は明瞭でなくなるが、第二相はデンドライトの枝の間と思われる部分に存在し、棒状に成長している。圧延材では**Photo. 2 (c)** に示されるように、加熱前の組織はデンドライト・セルが圧延方向に引き延ばされている。加熱を行なうと再結晶が起こり、そして結晶粒界には大きな棒状の第二相が析出する。また結晶粒界のまわりには無析出物帯も所によつては見られる（**Photo. 2(d)**）。一方、結晶粒内の第二相は棒状または丸い形状で方向には規則性がなく分布している。

3.4 透過電子顕微鏡による組織観察

Table 3 Observed values of Q and A .

Specimen No.	Q (kcal/mole)	A (sec.)
1	77 ± 10	4.9×10^{-16}
2	78 ± 10	3.1×10^{-16}
3	73 ± 10	2.5×10^{-15}
4	75 ± 10	1.2×10^{-15}
5	77 ± 10	4.4×10^{-15}

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo. 2 Optical micrographs of structural change by soaking $\left(\times 400 \times \frac{3}{4}\right)$.

(a) as-cast, (b) as (a) and heated at 620°C for 70 min.

(c) as-cold rolled, (d) as (c) and heated at 620°C for 70 min. etched by 0.5% HF solution

加熱用試料ホルダーを用いて、試料No. 5の縦ノ木組織領域の薄膜を電子顕微鏡内で加熱しながら、 FeAl_6 相の変化を察観した。その結果は**Photo. 3**および**4**に示される。

Photo. 3 (a)は加熱前の組織で、中央の晶出物Aは電子回折により FeAl_6 相であることを確認した後、 620°C で加熱を行なつた。昇温時は薄膜が移動し、観察することができなかつたが、10分後から観察が可能となつた。10分後、晶出物AもBも丸みを帯びて来る。Cのあたりに亜境界が見られ、析出物が成長し始めている[**Photo. 3 (b)**]。さらに時間が経つとAおよびBの晶出物はますます丸みを帯び、Bの一部は地に溶け込んでしまい、一方、Cは成長している。[**Photo. 3(c)**]。27分後にはBは完全に消滅し[**Photo. 3(d)**]、93分後にはAも完全に消滅している[**Photo. 3(e)**]。135分後では大部分の晶出物は地に溶け込み、Cだけが大きく成長している[**Photo. 3 (g)**]。このCは冷却後、電子回折により FeAl_6 であることがわかつた。

Photo. 4は別の視野における変化を示す。**Photo. 4 (a)**は加熱前の組織で、中央の晶出物Aは FeAl_6 である。この試料を 615°C で加熱していくと、これらの晶出物は丸みを帯び[**Photo. 4 (b)**]、そして幅が増して来る。また周辺の晶出物の中には地に溶け込んでしまったものも

(a)

(e)

(b)

(f)

(c)

(g)

(d)

Photo. 3 Electron micrographs of structural change during heating of specimen No. 5 at 620°C

- (a) as-cold rolled
- (b) heated for 10 min.
- (c) heated for 15 min.
- (d) heated for 27 min.
- (e) heated for 93 min.
- (f) heated for 120 min.
- (g) heated for 135 min.

ある [Photo. 4 (c) (d)]. 158分後にはAはさらに成長し [Photo. 4(e)], 225分後にはAとBとは合体している [Photo. 4(f)]. 冷却後Aは電子回折により FeAl_3 に変化していることがわかった。

Photo. 5は陽極酸化皮膜中より分離した FeAl_3 をカーボン蒸着膜の上に乗せて、電子顕微鏡内で加熱したもので、(a)は加熱前、(b)は $620^\circ\text{C} \times 65 \text{ min}$ 加熱した後の状態を示す。晶出物の形状は加熱により変化していないが、電子回折により FeAl_3 粒子は FeAl_3 に変化していることがわかった。

4. 考 察

X線回折により、鋳塊の縦ノ木組織の領域をブロムメタノール溶液で溶解してえた残さ、および陽極皮膜をリン酸クロム酸混液で溶解してえた残さは共に FeAl_3 と同定された。すなわち縦ノ木組織の領域は FeAl_3 相の存在によつて特徴づけられ、 FeAl_3 相は硫酸による陽極皮膜処理によつて酸化されずに皮膜中に残っていることがわかった。一方、鋳塊の縦ノ木組織の外側の領域よりブロムメタノール溶液で分離した晶出物は FeAl_3 であった。

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Photo. 4 Electron micrographs of structural change during heating of specimen No. 5 at 615°C

(a) as-cold rolled (b) heated for 15 min., (c) heated for 50 min., (d) heated for 115 min., (e) heated for 158 min., (f) heated for 225 min.

また陽極皮膜からは FeAl_3 の残さがえられなかった。以上のことから、縦ノ木組織領域の陽極皮膜が黒褐色を呈する理由は FeAl_6 が酸化されずに、皮膜中に存在するためである。なお縦ノ木組織の外側の領域には FeAl_3 相以外の相が存在しているようである。そして、その相は陽極皮膜処理によつて酸化される性質を有すると考えられる。

FeAl_6 は加熱することにより、 FeAl_3 に変化した。従つて加熱処理を行なうことによつて、縦ノ木組織が消滅するのは鑄塊全体の第二相が FeAl_3 となつたためであるが、この場合、(1)式で表わされる関係により加熱温度によつて縦ノ木組織の消滅する時間が異なる。すなわち FeAl_6 は平衡相でなくて、鑄造時に生成した準安定相である。これが熱活性化過程によつて平衡相 FeAl_3 に変化する。そしてこの変化の活性化エネルギーは約 75 kcal/mole で、けい素が 0.09% 程度存在しても、また塑性加工も影響を与えていない。Miki および Warlimont⁹⁾ によると Al 中の Fe の析出の活性化エネルギーは 38.1 kcal/mole であり、Lundy と Murdock⁶⁾ および Stoebe ら⁷⁾ によると Al の自己拡散の活性化エネルギーはおのの 30.5 および 34 kcal/mole である。さらに Hirano ら⁸⁾ によると Al 中の Fe の転位線にそつた短回路拡散エネルギーは 13.9 kcal/mole であつて、これらはいずれも本実験で求められた活性化エネルギー 75 kcal/mole は著しく異なつてゐる。従つて、地の中の Fe または Al の拡散は、この縦ノ木組織の変化の律速段階ではないと思われる。一方、金属間化合物中での拡散は金属中に比べて大きな活性化エネルギーが必要とされている⁹⁾。平野と菱沼¹⁰⁾ は規格格子 FeAl 中での相互拡散の活性化エネルギーとして 69.4~72.9 kcal/mole という値を報告している。この値

は本実験の値に非常に近い。従つて縦ノ木組織の消滅の律速段階として、金属間化合物中での Fe または Al の拡散過程が働いている可能性が大きいと考えられる。

FeAl_6 相が FeAl_3 相へ変化するには、 FeAl_3 相の核生成と、その成長という過程が必要であるが、つぎの3つの過程が考えられる。

これは FeAl_6 相内で FeAl_3 の核が発生し、その FeAl_3 相が FeAl_6 を食つて成長する過程である。この場合、Hollingsworth ら²⁾ が述べている中間相の形成を経て変化する場合も含まれる。

これは FeAl_6 相と地との界面に FeAl_3 が核生成し、(a)の場合は FeAl_3 が FeAl_6 を食つて成長する場合、従つて核生成の位置は異なるが成長は(1)の場合と同じである。一方(b)の場合は界面に核生成した FeAl_3 は地の中へ成長していき、 FeAl_6 は地に固溶していく場合である。

これは FeAl_6 が一担、地に固溶し、 FeAl_3 が FeAl_6 とは無関係の他の場所に核生成し、成長する場合である。

一般に第二相が析出する場合、核生成は均一核生成と不均一核生成とが考えられるが、本実験のような高温加熱の場合、過飽和度が小さいので均一核生成の可能性は少ないと考えられる。不均一核生成の場合、核生成の場所として転位線、亜結晶粒界、結晶粒界、第二相と地との界面、試料表面などが考えられるが、本実験のような

(a)

(b)

Photo. 5 Electron micrographs of the particles extracted from inner regions of specimen No. 2 ($\times 2000 \times \frac{3}{4}$)

(a) before heating, FeAl_6 phase (b) heated at 620°C for 65 min, FeAl_3 phase

再結晶温度より十分に高い温度で加熱を行なう場合、転位密度や亜結晶粒界は著しく少なくなるので、これらは高温加熱温度までの昇温中および加熱初期に主に核生成の場所となり、加熱保持時は結晶粒界や既存の第二相と地との界面が主に核生成の場所となることが考えられる。**Photo. 2 (d)**の圧延材の高温加熱後のマイクロ組織には再結晶粒界にそつて、大きな第二相 FeAl_3 が見られ、粒界の囲りは第二相の少ない領域になっている。一方、結晶粒内は多くの細い第二相 FeAl_3 が存在している。これらの第二相 FeAl_3 は2つの異なつた過程によつて生成したものと思われる。その1つは凝固時に晶出した FeAl_6 が FeAl_3 に上述の(1), (2), (3)のいずれかの過程で変化して生じたもので、他は本実験のようなDC 鋳造により製造された試料では鉄は地に過飽和に固溶されているので、これが昇温時または加熱保持の初期に加工により生じた転位線上に FeAl_3 として析出し、一方転位がほとんど消滅した加熱保持時には主に結晶粒界に FeAl_3 として析出したために、このようなマイクロ組織が生じたのであろう。一方 **Photo. 2 (b)**の鋳造材の高温加熱後のマイクロ組織では、デンドライト・セル内には第二相がほとんど見られない。従つて転位密度の低い鋳造材では第二相 FeAl_3 は主に FeAl_6 が FeAl_3 に変化したことによつて生じたものと思われる。**Photo. 3**の電子顕微鏡組織より、 FeAl_3 が大きく成長していく過程と FeAl_6 相が地に溶込んでいく過程とが明瞭に見られる。すなわち(3)の過程とオストワルド成長とが働いていることは明らかである。一方 **Photo. 4**より、 FeAl_3 の核生成の位置は明らかにすることはできなかつたが、 FeAl_6 がそのままの位置で FeAl_3 に変化していくことが見られる。従つて(1)または(2)―(a)のいずれかの過程が働いているようである。さらに FeAl_6 粒子がカーボン蒸着膜上で FeAl_3 相に変化したことから、地の存在しない状態で、 FeAl_6 は FeAl_3 に変化することが示され(1)の過程が働いていることが可能であるといえる。(1)および(2)―(a)の過程では FeAl_6 格子が FeAl_3 格子に再配列するために、金属間化合物内でFe または Al の拡散が必要であるので、求められた活性化エネルギーは(1)または(2)―(a)の過程の活性化エネルギーと考えられる。

以上のことから、高温加熱時(2)―(b)や(3)の過程による FeAl_6 の FeAl_3 への変化も進行するが、縦ノ木組織の過程は主に(1)または(2)―(a)の過程によつて進行すると考えられる。

5. 結 論

連続鋳造で製造した Al-0.6%Fe およびそれに少量の

けい素を添加した合金を高温加熱した際の、縦ノ木組織の消滅を陽極皮膜、X線回折、光学顕微鏡および電子顕微鏡直接観察によつて調べ、つぎの結論をえた。

- (1) 縦ノ木組織の領域には FeAl_6 が存在し、縦ノ木組織の外側の領域には FeAl_3 が存在する。この領域には FeAl_3 に加えて未知の相の存在の可能性がある。
- (2) 加熱処理によつて、 FeAl_6 相が FeAl_3 相に変化するので、縦ノ木組織は消滅する。
- (3) 縦ノ木組織の消滅に要する時間と加熱温度の逆数の関係は Arrhenius の式を満足し、その勾配から計算した活性化エネルギーは約 75 kcal/mole であつた。この活性化エネルギーの値は0.99%までのけい素の存在、および圧延加工によつてななら影響を受けないように思われる。
- (4) 電子顕微鏡の観察から、 FeAl_6 は加熱時、地に溶込んでしまう、そして FeAl_3 が結晶粒界のような核生成の容易な位置に生成する過程と、 FeAl_6 がそのままの位置で FeAl_3 に変化する過程とが見られた。しかし後者の場合は FeAl_3 の核生成の位置を明らかにすることはできなかつた。
- (5) 測定された活性化エネルギーの値から、 FeAl_6 から FeAl_3 への変化過程の律速段階は金属間化合物中での Fe または Al の拡散過程である可能性が大きい。

最後に、この研究を遂行するに当たり、御助言、御協力をいただいた日本軽金属総合研究所の関係者の皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) D. Altenpohl; Zeit. für Metallkde., **46** (1956), 536.
- 2) E. H. Hollingsworth, G. R. Frank Jr. and E. E. Willet; Trans. AIME., **224** (1962), 188.
- 3) P. Lélong, L. Sabotay and J. Tigeot; Revue de l'aluminium, N355 (1967), 812.
- 4) P. J. Black; Acta Cryst., **8** (1955), 43.
- 5) I. Miki and H. Walimont; Zeit. für Metallkde., **59** (1968) 254.
- 6) T. S. Lundy and J. F. Murdock; J. Appl. Phys., **33** (1962), 1671.
- 7) T. G. Stoebe, R. D. Gulliver and R. A. Hugrins; Acta Met., **13** (1965), 701.
- 8) K. Hirano, R. P. Agarwala and M. Cohen; Acta Met., **10** (1962), 857.
- 9) P. G. Shewmon; "Diffusion in Solids" (1963), p. 162, McGraw-Hill Co.
- 10) 平野, 菱沼; 日本金属学会誌 **32** (1968), 516.