Al-Ag 系の反応拡散

山根 寿己*・高橋 純造*・屋鋪 裕義**

Reaction-diffusion in the Al-Ag system

UDC 669.716.9 : 669.25.058 : 669.24.058

YAMANE Toshimi*, TAKAHASHI Junzo* and YASHIKI Hiroyoshi**

Reaction-diffusion of the Al-Ag system was investigated by the electron probe micro-analysis. Experimental results obtained were as follows.

- (1) Intermediate phases ζ and μ were formed by the diffusion between aluminum and silver.
- (2) Thickness of the ζ phase was expressed by the equation of $W = k \sqrt{t}$, where t was the diffusion time and k the growth rate constant. And the k was expressed as follows.

$$k_1^2 = 3.1 \times 10^{-1} \exp(-28000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (360^\circ\text{C} \sim 440^\circ\text{C}: \zeta \text{ and } \mu \text{ phases})$$

$$k_2^2 = 6.6 \times 10^{-1} \exp(-29000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (480^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}: \text{only } \zeta \text{ phase})$$

$$k_3^2 = 2.6 \times 10^{-1} \exp(-28000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (360^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}: \text{all temperature range measured}).$$

- (3) Interdiffusion coefficients in the ζ phase were expressed as follows.

$$D_1 = 2.1 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (360^\circ\text{C} \sim 440^\circ\text{C}: \zeta \text{ and } \mu \text{ phases})$$

$$D_2 = 2.1 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (480^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}: \text{only } \zeta \text{ phase})$$

$$D_3 = 2.5 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (360^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}: \text{all temperature range measured}).$$

- (4) It was shown by the Kirkendall effect that aluminum diffused faster than silver.

(Received January 9, 1975)

1. 緒 言

2 元系で拡散領域に中間相が生成する反応拡散により、拡散領域の状態を調べる実験は、今日までしばしば行われてきた。その場合生成された中間相のうち、特定の相のみが優先的に成長する場合が多い¹⁾。また 2 元系の平衡状態図から予想される中間相が全部現われる場合²⁾ もあれば、一部しか現われない場合³⁾ もある。そして状態図中にある中間相が全く現われない場合⁴⁾ や、平衡状態図中に存在しないような相が生成される場合⁵⁾ もある。しかしまだこういった実験を統一的に説明するには至っていない。

本研究は最近よく行なわれている E.P.M.A. による拡散対の拡散領域の濃度分析により、まだほとんど実験が行われていない Al-Ag 系の反応拡散を調べたものである。アルミニウム系における反応拡散の実験は、Al-Zr 系³⁾ や Al-Cu 系²⁾ や Al-Mg 系⁶⁾ などで行なわれている。その結果 Al-Cu 系と Al-Mg 系では、平衡状態図から予想される中間相が全部生成されたが、Al-Zr 系では平衡状態図中に 4 種の中間相が存在するのに、1 種し

か生成されなかつた。

Al-Ag 系の拡散の実験は、アルミニウムの α 固溶体での相互拡散係数の測定⁷⁾ や、アルミニウムとアルミニウムの α 固溶体での銀トレーサーを使った銀の拡散係数の測定^{8),9)} などがある。その他には中間相の生成された拡散領域での硬度の測定^{10),11)} などがある。しかし、この Al-Ag 系合金は析出現象があり、実用上も重要な合金系でもあるにもかかわらずその反応拡散の中間相の成長状態や、中間相における、相互拡散係数などについては全く測定されていない。

Fig. 1 の Ag-Al 系の平衡状態図¹²⁾ において 448°C 以下の温度で ζ 相と μ 相という 2 つの中間相が存在し、448°C から 610°C の温度範囲では中間相は ζ 相だけが存在することがわかる。中間相の結晶構造は、 ζ 相が h.c.p. 構造¹²⁾ であり、 μ 相は β -Mn 型¹²⁾ である。本研究では純アルミニウムと純銀の拡散対により、360°C ~ 560°C の温度範囲で反応拡散を行なった。そして平衡状態図中で ζ 、 μ 両相が存在するときと、 ζ 相のみが存在するときとの ζ 相の成長状態の違いや、各温度での ζ 相の相互拡散係数の測定や、カーケンドール効果について調べた。

* 大阪大学工学部 (吹田市)。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita).

** 大阪大学大学院 (吹田市)。Graduate School of Osaka University (Suita).

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of the Ag-Al system.

2. 実験方法

本実験では、純アルミニウム (99.99%) と純銀 (99.99%) を接合させた拡散対を使った。アルミニウムはインゴットを冷間圧延し、厚さ約 4.5 mm、幅約 38 mm の板にした。銀は粒状のものを、黒鉛ルツボを使い、表面を黒鉛粉でおおって溶解し、铸造後冷間圧延を行なつて、厚さ約 3 mm、幅約 15 mm の板にした。そして結晶粒を大きくして、粒界拡散の影響をできるだけ少なくするため、アルミニウムはアルゴン雰囲気中で 550°C で 48 時間の焼鈍を行ない、銀はシリカチューブに入れて、真空にして 800°C で 24 時間の焼鈍を行なつた。焼鈍後の結晶粒の半径は、アルミニウム板が約 1.5 mm、銀板が約 0.3 mm である。アルミニウム板と銀板をエメリー紙で、次にバフで研磨を行ない、アルミニウム板はさらに電解研磨を行なつた。拡散対はこのようにしてできたアルミニウム板と銀板を Al|Ag|Al の順に重ねたサンドイッチ構造にして、300°C で 5 分間加熱した後圧延により接合した。できた拡散対は帯状で、厚さは約 4 mm である。使用する

Table 1 Diffusion conditions

Diffusion temperature (°C)	Diffusion time (hr)							
	0.5	1	2	4	8	16	32	64
560								
540								
520								
500								
480								
440								
400								
360

○: Calculation value.

×: Calibrated value with standard specimens.

Fig. 2 Standard calibration curve for AgLa₁ radiation for E.P.M.A.

るときはこれを幅 5 mm ごとに切断して用いた。

拡散焼鈍は水素ガス中で 360°C ~ 560°C の温度範囲で 0.5 時間から 128 時間までの各々の時間行なつた。Table 1 に拡散焼鈍の温度と時間を示してある。拡散焼鈍後、水焼入を行なつたのち拡散方向に平行に拡散対を切断し、その表面をエメリー紙とバフで研磨した。そして拡散領域を光学顕微鏡と E.P.M.A. で観察した。濃度分析は加速電圧 25 kV の E.P.M.A. を使った。E.P.M.A. の濃度補正のための補正用検量曲線は、標準試料の E.P.M.A. による分析と、計算より求めたもの¹³⁾とで決めた。Fig. 2 がこの検量曲線であり、本実験では実線部分で補正を行なつた。

カーネンドール効果の測定には、拡散焼鈍前に拡散対の表面での Al|Ag 界面の位置を微小硬度計のマイクロメーターで測定し、拡散焼鈍後に再び元の界面の位置を測定してその移動を調べた。界面はアルミニウムの酸化皮膜らしい介在物により確認できた。Photo 1 と 2 の矢印が元の界面の位置である。

生成された中間相のうち、ζ相はデバイ・シェラー X 線回折法により、その結晶構造を確認し、格子定数を測定した。

3. 実験結果

3.1 拡散領域の状態

Photo 1 は 400°C で 128 時間の拡散焼鈍を行なつた拡散対の顕微鏡写真である。360°C ~ 440°C の温度範囲で拡散焼鈍を行なつた拡散対は、すべて Photo 1 のように ζ 相と μ 相が生成されていることがわかった。Photo 2 は 520°C で 4 時間の拡散焼鈍を行なつた拡散対の顕微鏡写

Photo 1 Typical photomicrograph of the diffusion zone in Al-Ag couples diffused at 360°C ~ 440°C.

Fig. 3 Typical concentration-penetration curve of Al-Ag couples diffused at 360°C ~ 440°C.

Photo 2 Typical photomicrograph of the diffusion zone in Al-Ag couples diffused at 480°C ~ 560°C.

Fig. 4 Typical concentration-penetration curve of Al-Ag couples diffused at 480°C ~ 560°C.

真である。480°C ~ 560°Cの温度範囲で拡散焼鈍を行なった拡散対は、すべて Photo 2 のように ζ 相が生成されていることがわかった。**Fig. 3** は 400°C で 16 時間の拡散焼鈍を行なった拡散対の濃度を E.P.M.A. で分析した濃度-距離曲線である。このように 360°C ~ 440°C の温度範囲では、 ζ 相と μ 相が存在し、中間相の領域では濃度が直線的に変化していることがわかる。**Fig. 4** は 560°C で 0.5 時間の拡散焼鈍を行なった拡散対の濃度を E.P.M.A. で分析した濃度-距離曲線で、480°C ~ 560°C の温度範囲では ζ 相が存在し、 ζ 相内では濃度がこの場合も直線的に変化していることがわかる。このように本実験では、平衡状態図で ζ 相と μ 相という 2 つの中間相が存在する 360°C ~ 440°C の拡散焼鈍では、 ζ 相と μ 相が生成され、平衡状態図で ζ 相だけが中間相として存在する 480°C ~ 560°C の拡散焼鈍では ζ 相が生成され、それぞれ平衡状態図から予想された通りに中間相が生成されることがわかった。

ζ 相については、拡散焼鈍後の試料から検査粉末をと

り、デバイ・シェラー X 線回折法により h.c.p. 構造であることと、その格子定数を測定した。 a 軸と c 軸の測定値は $a = 2.897\text{\AA}$, $c = 4.610\text{\AA}$ であった。これによつて ζ 相であることを確認した。 μ 相は Photo 1 からわかるように、相の厚さが薄く、検査粉末がとれなかつたので、結晶構造の確認は省略した。

Fig. 5 Logarithmic plot of growth of ζ phase in diffusion couples.

Fig. 6 Growth of ζ phase in diffusion couples.

Fig. 7 Temperature dependence of the growth of ζ phase.

3.2 相成長

Fig. 5 は ζ 相の相成長の状態を調べるために、相の厚さと時間を対数でプロットしたものである。このように 360°C から 560°C の各温度でそれぞれ直線上にのり、その直線の傾きがほぼ 0.5 であるから、放物線則が成り立つことがわかる。これより拡散が体積拡散に支配されていることがわかる。Fig. 6 は ζ 相の相成長が放物線則に従うことから、縦軸に相の厚さ、横軸に拡散焼鈍時間の平方根をとってプロットしたものである。このようにそれぞれの温度で拡散させても直線関係がえられている。一般に放物線則は相の厚さを W 、拡散焼鈍時間を t すると次のように表わせる。

$$W = k\sqrt{t} \quad (k \text{ は相成長の速度定数}) \quad (1)$$

次に ζ 相の相成長の温度依存性を調べるために、式(1)の k を使って、 k^2 をアレニウス・プロットしたのが Fig. 7 である。ここで k の代わりに k^2 を使ったのは、拡散係数と比較するときに、次元が等しくなり都合が良いからである。Fig. 7 では ζ 相と μ 相が生成された 360°C ~ 440°C の温度範囲と、 ζ 相のみが生成された 480°C ~ 560°C

°C の温度範囲で別々に最小 2 乗法で直線が引いてある。

Fig. 7 より ζ 相の相成長は次式で表わされる。

$$k_1^2 = 3.1 \times 10^{-1} \exp(-28000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$

(360°C ~ 440°C : ζ 相と μ 相が共存)

$$k_2^2 = 6.6 \times 10^{-1} \exp(-29000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3)$$

(480°C ~ 560°C : ζ 相だけが存在)

$$k_3^2 = 2.6 \times 10^{-1} \exp(-28000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (4)$$

(360°C ~ 560°C : 全温度範囲)

ここで R がガス定数であり、 T は絶対温度である。式(2)と(3)でわかるように ζ 相と μ 相の両相が共存するときも ζ 相だけが存在するときも同じような温度依存性を持ち、活性化エネルギーの値も実験の誤差内では等しいとみなすことができる。そこで Fig. 7 では全温度範囲で最小自乗法で直線関係が成立すると思われるので、式(4)のように全温度範囲での相成長も示した。

μ 相の成長は、等しい拡散焼鈍時間で高温のときより低温の拡散温度のとき成長が速い場合があり、また放物線則にも従わなかった。相の厚さも Photo 1 からわかるように薄く、本実験の拡散焼鈍時間ではほとんど 10 μ 以下であつた。そのためくわしい相成長の状態は測定できなかった。

3.3 相互拡散係数

ζ 相の相互拡散係数を求めるために、Heumann⁽⁴⁾ が導入した式を用いた。この式は、中間相での濃度が端から端までほぼ直線的に変化しているような拡散に対して有効な式である。Heumann の式は次のように表わせる。

$$D_i = -\frac{W_i}{2t \cdot \Delta C_i} \int_0^{\frac{1}{2}} x dC \quad (5)$$

ここで i は i 番目の中間相であることを表わし、 D_i は相互拡散係数、 W_i は中間相の厚さ、 ΔC_i は中間相の両端の濃度差、 $C_i^{\frac{1}{2}}$ は中間相内の濃度-距離曲線の中央の濃度、 x は侯野界面からの距離、 t は拡散焼鈍時間を表わす。Fig. 3 と Fig. 4 より本実験では ζ 相内で濃度が直線的に変化しているのので、式(5)を用いることができる。この式より求めた D_i は、中間相内での平均の相互拡散係

Table 2 Interdiffusion coefficients in ζ phase

Temperature (°C)	D (cm ² /sec)
560	2.2×10^{-8}
540	1.9×10^{-8}
520	8.8×10^{-9}
500	6.6×10^{-9}
480	4.4×10^{-9}
440	1.4×10^{-9}
400	5.6×10^{-10}
360	1.3×10^{-10}

Fig. 8 Temperature dependence of the interdiffusion coefficients of ζ phase.

数を表わしている。一般に Heumann の式は、中間相内での濃度変化に伴って、モル体積が変化するときには使えない。しかし Al-Ag 系ではアルミニウムのモル体積が、 $10.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ で銀が $10.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ とほとんど同じである。そして他の文献^{15), 16)}から Al-Ag 系では、濃度変化による格子定数の変化が少なく、モル体積の変化が $10.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ から $10.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の間に入ることがわかった。したがって濃度変化に対して、モル体積は一定と考えて Heumann の式を用いた。式(5)より求めた ζ 相での相互拡散係数の値は、Table 2 のようになる。

次に ζ 相での相互拡散係数の温度依存性を調べたのが Fig. 8 であら。Fig. 8 では、相成長の温度依存性を調べた場合と同様に、 ζ 相と μ 相が生成している $360^\circ\text{C} \sim 440^\circ\text{C}$ の温度範囲と、 ζ 相のみが生成している $480^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}$ の温度範囲で別々に最小自乗法で直線を引いた。各温度範囲での ζ 相の相互拡散係数の温度依存性は次のように表わせる。

$$D_1 = 2.1 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (6)$$

($360^\circ\text{C} \sim 440^\circ\text{C}$: ζ 相と μ 相が共存)

$$D_2 = 2.1 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (7)$$

($480^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}$: ζ 相だけが存在)

$$D_3 = 2.5 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (8)$$

($360^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}$: 全温度範囲)

式(6)と(7)からわかるように ζ 相と μ 相が共存するときでも、 ζ 相だけが存在するときでも、 ζ 相の相互拡散係数は同じ温度依存性をもち活性化エネルギーの値も等しい。Fig. 8 では全温度範囲で最小自乗法により直線を引くことができる。式(8)にこの全温度範囲での ζ 相の相互拡散係数の温度依存性を示している。

3.4 カーケンドール効果

元の界面はアルミニウム側に移動していた。これよりアルミニウムの方が銀より速く拡散することがわかった。

4. 考 察

4.1 中間相の生成状態と相互拡散係数

本実験では平衡状態図から予想された中間相が、各温度で生成された。また μ 相の成長は ζ 相に比べて非常に遅かった。このように特定の相のみが優先的に成長することは、緒言で述べた通り、よく報告されている¹⁾。

ζ 相の相成長は放物線則に従うことがわかったが、Kidson¹⁷⁾ は Fick の第 1 法則から、放物線則を次式のように表わしている。

$$W_i = 2 \left[\left\{ \frac{(DK)_{i+1,i} - (DK)_{i,i+1}}{C_{i,i+1} - C_{i+1,i}} \right\} - \left\{ \frac{(DK)_{i,i-1} - (DK)_{i-1,i}}{C_{i-1,i} - C_{i,i-1}} \right\} \right] \sqrt{t}$$

$$= k_i \sqrt{t} \quad (9)$$

ここで W_i は i 番目の相の厚さ、 $C_{i,i+1}$ は濃度、 $D_{i,i+1}$ は相互拡散係数、 $K_{i,i+1} = \sqrt{t} \left(\frac{dC}{dx} \right)_{i,i+1}$ 、 $(i, i+1)$ は i 番目の相における、 i 番目と $i+1$ 番目の界面を表わす。式(9)からもわかるように、ある特定の相の成長は、その相の拡散係数や濃度だけでなく、その両端に存在する他相の拡散係数や濃度との相互関係により決まるものである。本実験において、 ζ 相と μ 相の 2 相が共存する $360 \sim 440^\circ\text{C}$ での相成長では、 ζ 相は μ 相とアルミニウムの α 固溶体の 2 相にはさまれている。そして ζ 相だけが生成する $480^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}$ での相成長では、 ζ 相は銀の α 固溶体とアルミニウムの α 固溶体にはさまれている。したがってこの 2 つの温度範囲では、 ζ 相に関して式(9)の k_i の内容は本質的に違ったものである。ところが本実験では、Fig. 7 や式(2)~(4)からわかるとおり、この 2 つの温度範囲での相成長の温度依存性は等しく、 ζ 相の成長は μ 相が存在しても、しなくても見かけ上かわらないことになる。

次に式(1)の k^2 の温度依存性から求めた相成長の活性化エネルギーは、式(2)~(4)から $28000 \text{ cal} \sim 29000 \text{ cal}$ であり、拡散の活性化エネルギーは、式(6)~(8)から 27000 cal である。これは実験誤差を考慮すると、ほぼ等しいとみなすことができる。相成長の速度定数 k は Kidson が導入した式(9)の k_i に相当するわけであるが、この式(9)からわかるとおり、 k_i は D や K や C といったものを通して複雑な温度依存性がある。したがって一般に相成長の活性化エネルギーと拡散の活性化エネルギーは一致しない。そしてこの 2 つの活性化エネルギーの相違は、中間相の固溶領域に温度依存性があるためと考えられている。船水と渡辺¹⁸⁾は、この 2 つの活性化エネルギーの相違を次のように関係づけている。

$$Q_{k\beta}^2 = Q_{D\beta} + Q_g \quad (10)$$

ここで $Q_{\beta\beta}^*$ は β 相の相成長の活性化エネルギー, $Q_{D\beta}$ は β 相の拡散の活性化エネルギー, Q_{σ} は β 相の固溶領域の濃度の温度依存性による項を表わす。この考えを適用すると, 本実験では Fig. 1 からわかるように, ζ 相は $480^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では μ 相の固溶領域の温度依存性は少なく, したがって 2 つの活性化エネルギーが等しくなったと考えられる。しかし $360^{\circ}\text{C} \sim 440^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では, ζ 相の固溶領域の温度依存性が大きいのに, なぜ 2 つの活性化エネルギーが等しくなったかは検討が必要だろう。これについては μ 相の不規則な相成長が, なんらかの影響を与えているとも考えられるが, これまでのデータではわからない。また μ 相の不規則な成長や, ζ 相に比べて成長が著しく遅いことについても, 本実験だけのデータでは説明することができないだろう。

4.2 カーケンドール効果

本実験で行なったような方法では, 表面拡散の影響をうけるので, カーケンドール効果の厳密な測定はできない。しかし定性的にはアルミニウムの方が銀より早く拡散するといえる。これは融点の低い金属の方が速く拡散するという一般の実験結果と一致している。

5. 総 括

- 1) 平衡状態図から予想された中間相の ζ 相と μ 相がそれぞれ生成された。
- 2) ζ 相の成長は放物線則に従う。
- 3) ζ 相の成長状態は, μ 相が存在するときと, しないときとで, その温度依存性に変化はない。
- 4) 2) から t 相の幅を W , 拡散焼鈍時間を t とすると, $W = k\sqrt{t}$ で表わされうる。そしてこの k の温度依存性は次式のように表わされた。

$$k_1^2 = 3.1 \times 10^{-1} \exp(-28000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$

($360^{\circ}\text{C} \sim 440^{\circ}\text{C}$: ζ 相と μ 相が共存)

$$k_2^2 = 6.6 \times 10^{-1} \exp(-29000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3)$$

($480^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$: ζ 相だけが存在)

$$k_3^2 = 2.6 \times 10^{-1} \exp(-28000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (4)$$

($360^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$: 全温度範囲)

- 5) ζ 相の相互拡散係数の温度依存性は次式で表わされる。

$$D_1 = 2.1 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (6)$$

($360^{\circ}\text{C} \sim 440^{\circ}\text{C}$: ζ 相と μ 相が共存)

$$D_2 = 2.1 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (7)$$

($480^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$: ζ 相だけが存在)

$$D_3 = 2.5 \times 10^{-1} \exp(-27000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (8)$$

($360^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$: 全温度範囲)

- 6) カーケンドール効果の測定より, アルミニウムが銀より速く拡散することが示された。

本研究の一部は軽金属奨学会の補助によつて行なつた。ここに厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) L. S. Castleman and L. L. Seigle: Trans. AIME **230** (1964), 694.
- 2) Y. Funamizu and K. Watanabe: Trans. JIM **12** (1971), 147.
- 3) G. V. Kidson and G. D. Miller: J. Nucl. Mat. **2** (1964), 61.
- 4) 平野-法師: 金属学会誌, **32** (1968), 815.
- 5) W. E. Sweeney and A. P. Batt: J. Nucl. Mat. **13** (1964), 87.
- 6) Y. Funamizu and K. Watanabe: Trans. JIM **13** (1972), 278.
- 7) Th. Heumann and S. Dittrich: Z. Electrochem **61** (1957), 1138.
- 8) M. S. Anand and R. P. Agarwala: Trans. AIME **230** (1964), 694.
- 9) Th. Heumann and H. Böhmer: J. Phys. Chem. Solids. **29** (1968), 237.
- 10) H. Bückle: Metallforschg. **1** (1946), 47.
- 11) H. Bückle: Metallforschg. **1** (1947), 175.
- 12) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York, (1958), 1.
- 13) 紀本, 渡辺, 内山: X 線マイクロアナライザー, 日刊工業。
- 14) Th. Heumann: Z. Phys. Chem. **201** (1952), 168.
- 15) T. B. Massalski and B. Cockayne: Acta. Met. **7** (1959), 762.
- 16) W. B. Pearson: Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals, 391.
- 17) G. V. Kidson: J. Mat. **3** (1961), 21
- 18) Y. Funamizu and K. Watanabe: Trans. JIM., **15** (1974), 46.