解説

軽金属の急冷凝固に関する最近の研究

新宮 秀夫*・小林紘二郎*

Rapid solidification of light metals

Hideo SHINGU* and Kojiro KOBAYASHI*

1. はじめに

液体金属を急冷凝固することにより通常の凝固法では得られない金属組織を作り出す研究の歴史は古く、すでに1908年に液体金属を回転体上に連続的に流出して凝固させる手法¹⁾の特許が出されている。1960年代の初めに Duwez らが、いわゆる、Gun 法とよばれる冷却板上へ溶融金属を吹き着ける手法によつて種々の金属の急冷実験を行なつて以来、液体の急冷凝固法は急速に関心を集めるようになった。急冷凝固金属の研究の初期の様子は Duwez の ASM における記念講演 (1967年)²⁾ に詳しく述べられている。その後、急冷により多くの合金が非晶質になることが見いだされ、それらの非晶質合金のあるものが強度、磁気的特性 (軟磁性)、耐食性などの点において優れている事実の発見、さらに、急冷技術的には連続した薄帯や細線の製造法が開発されるに及んで今日では急冷金属の研究はますます盛んになりつつある。

軽金属、とくにアルミニウムおよびその合金の急冷凝固について見ると、1960年代には主に固溶限の拡大、新しい非平衡結晶相の発見、結晶粒度の微細化という観点から多くの研究がなされ、急冷凝固の研究は軽金属に関するものが主流を占める観すら見られた。これらは Furrer の解説「急冷アルミニウム合金の構造と特性」(1971)^{3),4)} にまとめられ、また、Jones と Suryanarayana⁵⁾ (1973) の文献リストにほとんどもれなく集録されている。1970年代の半ば以降には急冷金属の研究は非晶質に関するものが主流となり膨大な数の研究が行なわれてきたが、アルミニウムを主成分とする合金は非晶質化しにくく、研究の数はむしろ減つてきたが、最近では急冷結晶質合金の性質が見直される傾向にあり、再び軽金属の急冷凝固の研究が増加しつつある。1978年までの研究のまとめは Jones による解説「急冷凝固によるアルミニウム合金の

発展」⁶⁾ に述べられている。

この解説ではアルミニウム合金の急冷凝固組織の特徴の概観を述べ、最近の研究についての解説を行なつて今後の研究の発展について探りたい。なお本稿でとりあげる急冷凝固は、いわゆる、splat-cooling とよばれる冷却速度が 10^5 K/S を超えるものを中心に考えることにした。また、冷却手法には Gun 法、単、双ロール法、ピストン-アンビル法、溶射法、細線水中急冷法など種々あるが、これらについては他の解説が多くある^{7),8),9)} のでここでは詳述しない。

2. 最近の研究

2.1 固溶限の拡大と固溶体の分解

溶体化処理と固相急冷により作ることのできる過飽和固溶体では、平衡状態図上の最大固溶限の制約を超えることはできないが、液体急冷では一般に固溶限を大幅に拡大することができる。固溶限の拡大の程度は当然急冷速度に依存している。比較的遅い冷却速度における池田、西らの一連の実験¹⁰⁾では融点近傍での冷却速度が 10^3 K/S 程度の金型鑄造試料においても Al-Mn 合金では平衡最大固溶限約1.5 wt %に対して約3 wt %までの固溶限の増大が認められている。冷却速度が 10^6 K/S を超えていると考えられている Gun 法による急冷では Mn の Al 中への固溶度は6.4 wt %まで広がった例が報告されている。図1に splat-cooling による固溶限の拡大の実験結果を示す。

図1の結果を検討すると、固溶度拡大の限度は、一般に共晶溶質濃度が10%程度以上の合金では共晶濃度までとなる、とする経験則の当てはまる例の多いことがわかる。Al-Cu, Al-Si, Al-Mg 等はその例である。図2に格子定数と組成の関係を Gun 法により急冷された試料について調べた例を示す。これに対して、Mn, Fe, Au

* 京都大学工学部金属加工学教室 (京都市)。Department of Metal Science and Technology, Kyoto University (Kyoto).

図1 急冷凝固によるアルミニウム中への種々元素の固溶限の拡大例。

図2 急冷凝固試料におけるアルミニウムα相の格子定数の溶質濃度による変化³⁷⁾。Si, Cuについてはほぼ共晶点まで格子定数が直線的に変化しているが, Geについては共晶より低い濃度で格子定数が一定となっている。

等の平衡固溶限の極端に小さい元素は splat coolingにより共晶点をはるかに超えて数%までの強制固溶が可能となる。

図3 急冷 Al-Fe 合金におけるメスバウアースペクトルと, Fe 濃度とα相の格子定数との関係^{21), 37)}。Fe 5at%程度まで格子定数は変化しており固溶量は増加していると考えられるが, Fe 3 at% の試料ですでにメスバウアースペクトルは対称性を欠き第2相の晶出を示している。

強制固溶された試料の電子顕微鏡観察によれば, 例えば Al-Si 合金の場合, 格子定数が Vegard の法則に従って変化しているときには Si 相は認められず, Si は α 相中に固溶していると考えられる。冷却速度が遅く, 格子定数が Vegard の法則からずれるときには微細な Si 相が晶出しており過飽和度の低い α 相と Si 相との共存組織となっている。研究者によつて濃度と格子定数の関係が異なっている場合のあるのは急冷速度の差による固溶度の違いも原因であろう。格子定数が Vegard の法則に近い関係で変化している場合でも, 他の感度の良い手段によればすでに第2相晶出の検知される場合もある。例えば, Al-Fe では splat-cooling により約 5 wt % Fe まで格子定数がほぼ直線的に変化するが, 図3に示したように, メスバウアー分光法によれば 3 wt % Fe においてすでに第2相の存在を示す変化があらわれる。このことは急冷凝固によつても均一な完全固溶体を作ることが難しいことを示している。いずれにしても, 格子定数測定のみから固溶度の拡大限を検討することは問題であろう。

液体急冷による大きな過飽和状態からの相分離は興味ある研究対象であり多くの研究がなされている。一般にこのような過飽和合金は室温付近では分解せず, たとえ

ば Al-12 wt % Si では 373 K で相分離が始まる³⁷⁾。分解の過程は、Al-Si では希薄合金と同様、直接 Si 相^{37), 47)}が、また Al-Cu では GP zone, θ'' , θ' , θ という析出過程をとる^{17), 19)}。また Al-Ag, Al-Zn において、分解の過程において凍結された過剰の空孔の寄与がないとする報告もあるが^{48), 49)}、他方、過剰空孔が多いという報告も Al-Si についてなされている⁴⁷⁾。Al-Mg²⁶⁾, Al-Hf^{50), 51)}, Al-Ti^{38), 40)}, Al-Fe⁵²⁾ の分解過程においては $L1_2$ 型の規則格子があらわれ、 α 相との結晶方位関係を顕著に示すことが報告されている。 α 相との方位関係は Al-Si³⁷⁾ においても知られている。このように α 相との方位関係が強調される理由は、固溶度が大きいため分解による析出物の量も大きくなり回折による方位解析が容易となるためと考えられる。

2.2 非平衡結晶相の形成

急冷凝固を行なうと凝固に際しての結晶核の発生する温度が平衡凝固温度（融点）よりもかなり低くなると考えられる。そのような大きな過冷却条件下で凝固が進行することにより、自由エネルギー・組成図の形によっては、平衡凝固ではあらわれない準安定な結晶相が平衡相にかわつて生ずることがある⁵³⁾。Al-Fe 系においては通常の凝固においても冷却速度の大きいチル層には平衡の Al_3Fe 相以外に Al_6Fe 相の生ずることが知られているが、Al-8 wt % Fe 合金の splat-cooling による組織には Al_6Fe と Al_3Fe の混在が認められ、場所によつてその比率が異なるという報告がある⁵⁰⁾。また Al-Ni⁵³⁾, Al-Cu⁵⁴⁾, Al-Pt³²⁾ においても非平衡相が見いだされている。アルミニウム合金の splat-cooling によつて見いだされた非平衡結晶相の代表的な例は Al-Ge 系における 2 つの非平衡相であろう。Al-Ge 系は平衡状態図上では 30.3 at % Ge に共晶点を持つ単純共晶系であるが、splat-cooling によつて 20~60 at % Ge の組成範囲で 2 種類の非平衡相が形成されることが多くの研究者によつて報告された。これらの非平衡相の構造はやや複雑であつてその解析には異なつた論議がなされたが、rhombo-

図4 Al-0.05 at% Cu 合金の急冷凝固によつて生じた Cu の偏析によると考えられる転位ループの列。

hedral γ_1 と monoclinic γ_2 の 2 つの相が共存するという結論が一応なされている⁵⁵⁾。これらの非平衡相の安定相への変態はそれぞれ約 450 K と 570 K であり、共晶温度は 697 K であるから splat-cooling により 100 K を超える過冷却状態で凝固が進行したと考えることができよう。

2.3 急冷組織、粒度

純アルミニウムの splat-cooling は初期には急冷凝固による液体中での原子空孔の凍結という目的で行なわれた^{56), 57), 58), 59)}。しかしながら電子顕微鏡による 2 次欠陥（転位ループ）濃度の観察から推定すると splat-cooling によつて極端に多量の空孔が凍結されるという証拠は得られていない。結晶粒度に関しては、純アルミニウムにおいては splat-cooling により極端に微細化することではなく、99.99% Al において 0.3 μm 程度となるという報告⁶⁰⁾もあるが、急冷法や試料の部位によりかなりの変化があることに注意しなければならない。

合金においては共晶に近い組成の溶質を強制固溶させる程度に急冷すると α 相の粒度は 0.1 μm 程度以下となるが、第 2 相があらわれるような高濃度合金では第 2 相は α 相よりもさらに微細になることが多い³⁷⁾。凝固に際する溶質の偏析やセルの形成なども通常の凝固と同様に

図5 Al-Cu 共晶合金の急冷組織における微細なラメラ構造の電子顕微鏡写真。

Al - 30at%Ge as splat

図6 共晶組成に近いAl-Ge合金の急冷凝固試料に見られるアルミニウム α 相の微細なデンドライト成長組織。電子線回折像における2つのハローリングはデンドライト間にアモルファスな部分が存在していることを示している。

diffraction pattern from:
(a) amorphous region
(b) crystallized region

図7 アモルファスAl-Ge合金の結晶化過程。アモルファス膜の一部で α 相とGe相の共晶状の結晶化域が不均質核生成し、アモルファス領域へ成長していくことがわかる。

おこるが、そのスケール(寸法)は小さくなる^{61), 62)}。偏析が認められない場合にも凝固方向に沿ってならぶ転位ループの列が観察されることがあり、 α 粒内での溶質濃度が均一でないことがわかる^{63), 64), 65)}。その例を図4に示す。Al-Ti^{39), 40)}やAl-Zr⁴¹⁾においては結晶粒(α 相)の中心に角型の結晶発生の核と見られる部分が見られるが、急冷速度が大きくなるに従ってこの部分の寸法

図8 急冷凝固により12at%のSiを強制固溶させた試料の加熱による析出過程における電気抵抗測定結果。

が小さくなると報告されている。これは第2相が α 相を核生成する例と考えられる。

ラメラ組織を示す共晶合金では凝固速度 R とラメラ間隔 λ との関係、 $\lambda = AR^{-n}$ 、を用いて splat-cooling における凝固速度を推測しようという試みがなされている。 $(A$ は合金により異なる定数、 n は0.5とされる^{66), 67), 68)})。Al-CuAl₂系がこの目的で利用されることが多いが、BurdenとJones⁶⁷⁾はGun法における冷却速度 7×10^5 K/S、凝固速度4 cm/s、冷却板と液体との間の熱伝達係数3 cal/cm²Kを報告している。図5に splat-cooling されたAl-CuAl₂系のラメラの電子顕微鏡組織を示す。急冷凝固組織は、試料の寸法、冷却法によつては試料内部で冷却速度に大きな差があるため大きく変化する。Jones⁶⁹⁾は比較的厚い試料のGun法による splat-cooling では冷却板近くにチル層に相当する硬度の高い部分の生ずることを報告している。

2.4 アモルファス状態の形成

急冷凝固法によつて作られるアモルファス金属には遷移金属とメタロイド(Pd-Si, Fe-P-C, Fe-Bなど)、遷移金属同士の組合せ(Fe-Zr, Ti-Niなど)、Cuと遷移金属(Cu-Zr)など遷移金属を含むものが主であり、Mg-Zn(25~35 at % Zn)のような金属のみの合金はむしろ例外的なものである⁷⁾。アルミニウムを含むものとしては、数%のアルミニウム添加によつて液体金属の表面に酸化物被膜を形成させて細口から噴出した液体流の形状を安定化させる試みは行なわれてきたが、アルミニウムを主成分とする材料はアモルファス化が困難であり報告も多くない。

アルミニウムを主成分とする合金で急冷凝固法によりアモルファス状態の得られた例は2元合金ではAl-

Ge^{70), 71)} (25~60 at % Ge), Al-Cu^{16), 72), 73), 74)} (17.3 at %, 33 at % Cu) のみである。Al-Ge 合金は比較的アモルファス化しやすいが、アモルファス化するのには Gun 法による早い冷却速度を実現した場合に限られ、連続的なテープなどの形状のものは作られていない。共晶に近い組成の Al-Ge 合金をやや遅い冷却速度で急冷すると α 相のデントライトが放射状に発達し、その間にアモルファスな部分の存在する組織の得られることがある。その例を図 6 に示す。このような組織は α 相の成長速度が冷却中も充分大きく、デンドライトが発達するのに対して、前述の非平衡相や Ge の初晶の核発生と成長は起こりにくく、デントライト間の液体が原子の易動度の小さくなる温度まで過冷却され固化したために生ずると考えることができる。40~50 at % Ge の組成では Gun 法により試料のほぼ全体をアモルファスとすることができる。加熱によるアモルファス状態の分解、すなわち、結晶化は α 相と Ge 相との共晶の発達により進行する。図 7 にその例を示す。Al-Si 合金では Gun 法によつても全域をアモルファス化することはできないが、30~50 at % Si の組成では非常に微細 (100 nm 以下) の Si 粒を含むアモルファス状態が試料の一部に形成されることがある。Al-Cu 合金では 17.3 at % Cu (共晶) においてアモルファス化した例が報告されているが、これを疑問とする意見もある。むしろ、CuAl₂ (θ 相) の組成でアモルファス化しやすく、Gun 法ではほぼ全域をアモルファス化することができる。3 元合金では Al-Fe-Si 系において化合物組成 Al₂₁Fe₃Si₅ が非晶質化しやすく⁷⁵⁾、この組成の近傍ではこの組成から離れるとアモルファス化しにくくなる。前述の Al-Ge 等においても Al₄Ge₃ という組成近傍 (状態図にはこの相はない) がアモルファス化しやすいことと考えあわせると、アルミニウム合金では金属間化合物組成の合金がアモルファス化する傾向が大きいと考えられる。

2.5 材料物性の変化

アルミニウム合金の急冷の研究は従来、固溶限の拡大や非平衡相の発見などが主で、材料の性質の変化についての研究は少ない。その理由は急冷によつて得られる試料の形状が薄片であつたり薄帯 (リボン状) であり材料としての利用に適していないためである。しかし急冷によつて大きな過飽和の溶質を含む合金は材料としての強度の増大などが予想される。低純度のアルミニウムを急冷することにより金属間化合物の析出を減少させることが可能で、その結果疲労破断までの時間が 7 倍に伸びたという報告⁷⁶⁾や急冷による細粒化によつて降伏強度の向上したという報告⁷⁷⁾もある。また、時効合金においては急冷後の室温時効が早く進んだという例もある⁷⁸⁾。これら強度に関する研究は急冷材そのままでなく、粉末状

に急冷凝固したものを押し等により成形した材料について最近注目されるようになってきている⁶⁾。大気中における耐食性試験において急冷アルミニウムやその合金はとくに SO₂ による腐食をうけやすいという報告があるが⁷⁹⁾、急冷により表面積が大きくなったためか、組織的な原因かは不明である。溶質の過飽和状態における電気抵抗の測定例では、例えば、12at% Si の固溶により α 相と Si 相に分解した状態に比較して 10 倍の値を示した例が報告されている³⁷⁾。その結果を図 8 に示す。

3. 結 び

急冷軽金属の研究は、急冷法として Gun 法を用いる固溶体や非平衡相の形成を中心に行なわれてきた。そのため試料形状の点から材料強度等の研究は多くなかった。今後は工夫を加えて連続的な、また、形状の良好な急冷試片を作ることにより材料としての性質の研究が進められるであろう。アルミニウム合金はアモルファス化しやすい系が発見されておらず、連続的なアモルファスアルミニウム合金の報告例はない。このような系が見いだされれば、研究発展のきっかけとなるであろう。当面、工業的な見地からの興味は粉体あるいは微粒状の急冷合金の成形による材料開発と、数 mm オーダーの厚さの、急冷速度にして 10³~4 K/S 程度の処理による材質向上等であろうが、その場合にも、10⁵~6 K/S の急冷における諸性質の変化の研究は基礎的な知見として重要である。

参 考 文 献

- 1) E. H. Strange and C. A. Pim: *U. S. Patent* No. 9073. (1908).
- 2) P. Duwez: *Trans. ASM* **60** (1967), 607.
- 3) P. Furrer and H. Warlimont: *Z. Metallk.*, **61** (1971), 12.
- 4) P. Furrer and H. Warlimont: *Z. Metallk.*, **61** (1971), 100.
- 5) H. Jones and C. Suryanarayana: *J. Mat. Sci.*, **8** (1973), 705.
- 6) H. Jones: *Aluminium*, **54** (1978), 274.
- 7) "Metallic Glasses" ASM Materials Science Seminar Book (1978).
- 8) "Rapid Solidification Processing" ed. R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, Claiton's Publishing Div. Baton Rouge, U. S. A. (1978).
- 9) "Rapid Solidification Processing II" 同上 (1980).
- 10) 池田徹之, 西成基 他: 日本金属学会誌, **39** (1975), 147., **40** (1976), 571, 578, 584.
- 11) R. Roberg and H. Herman: *J. Mat. Sci.* **8** (1973), 1482.
- 12) K. Chattopadhyay and R. Ramachandrarao: *J. Mat. Sci.*, **15** (1980), 685.
- 13) N. J. Grant: *Fizika z Suppl.*, **2** (1970), 16. 1.
- 14) J. Bletry: *J. Phys. Chem. Solids*, **31** (1970), 1263.

- 15) P. Furrer and H. Warlimont: *Mat. Sci. Eng.*, **28** (1977), 127.
- 16) H. A. Davies and J. B. Hull: *Scripta Met.* **6** (1972), 241.
- 17) M. G. Scott and J. A. Leake: *Acta Met.*, **23** (1975), 503.
- 18) P. Ramachandrarao, M. Laridjani and R. W. Cahn: *Z. Metallk.*, **63** (1972), 43.
- 19) 藤永保夫, 長倉繁磨, 桶谷繁雄: 日本金属学会誌, **23** (1968), 1210.
- 20) A. Tonejc: *Met. Trans.*, **2** (1971), 437.
- 21) A. Tonejc and A. Bonefacic: *J. Appl. phys.*, **40** (1969), 419.
- 22) S. Nasu, U. Gonser, P. H. Shingu and Y. Murakami: *J. phys. F: Metal Phys.*, **4** (1974), L24.
- 23) C. Suryanarayana and T. R. Anantharaman: *J. Mat. Sci.*, **5** (1970), 992.
- 24) B. Predel and G. Schluckebier: *Z. Metallk.*, **63** (1972), 198.
- 25) P. Ramachandrarao, M. G. Scott and G. A. Chadwick: *Phil. Mag.*, **25** (1972), 961.
- 26) 熊田健三郎, 住友美孝, 稔野宗次, 山本雅彦: 日本金属学会誌, **34** (1970), 1062.
- 27) H. L. Luo, C. C. Chao and P. Duwez: *Trans. AIME*, **230** (1964), 1488.
- 28) S. P. Bhat, T. R. Ramachandrarao and A. K. Jena: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 1759.
- 29) G. Folkenhagen and W. Hofmann: *Z. Metallk.*, **43** (1952), 69.
- 30) J. Blétry: *J. Phys. Chem. Solids*, **31** (1970), 1263.
- 31) A. Tonejc, D. Rocak and A. Bonefacic: *Fizika z Suppl.* **2** (1970), 7. 1.
- 32) A. M. Tonejc, A. Tonejc and A. Bonefacic: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 523.
- 33) M. Ocko, E. Babic and V. Zlatic: *Solid State Com.*, **10** (1972), 691.
- 34) M. Itagaki, B. C. Giessen and N. J. Grant: *Trans. ASM Quart.* **61** (1968), 330.
- 35) S. K. Bose and P. Kumar: *J. Mat. Sci.*, **8** (1973), 1795.
- 36) A. Bendijk et. al.: *J. Mat. Sci.*, **15** (1980), 2803.
- 37) 新宮秀夫, 小林紘二郎, 下村純志, 尾崎良平: 日本金属学会誌, **37** (1973), 435.
- 38) A. Tonejc and A. Bonefacic: *Scripta Met.*, **3** (1969), 145.
- 39) 大橋照男, 市川理衛: 軽金属, **27** (1977), 105.
- 40) T. Ohashi and R. Ichikawa: *Z. Metallk.*, **64** (1973), 517.
- 41) E. Babic et. al.: *Solid State Com.*, **10** (1972), 691.
- 42) J. Blétry: *J. Phys. Chem. Solids*, **31** (1970), 1273.
- 43) M. Moss and D. M. Schuster: *Trans. ASM*, **62** (1969), 201.
- 44) N. I. Varich et. al.: *Phys. Met. Metallogr.*, **27** (1969).
- 45) 堀茂徳, 北川広明, 林谷知衛, 竹原晃: 軽金属, **27** (1977), 129.
- 46) 堀茂徳, 竹原晃, 西江泰介: 軽金属, **29** (1979), 16.
- 47) H. Matyja, K. C. Russell, B. C. Giessen and N. J. Grant: *Met. Trans.*, **6A** (1975), 2249.
- 48) R. Roberge and H. Herman: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 1123.
- 49) S. C. Agarwal and H. Hermam: *J. Mat. Sci.*, **13** (1978), 1549.
- 50) M. H. Jacobs, A. G. Doggett and M. G. Stowell: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 1631.
- 51) 堀茂徳, 古城紀雄, 藤谷渉: 軽金属, **30** (1980), 617.
- 52) H. Jones: *Rep. Prog. Phys.*, **36** (1973), 1425.
- 53) K. Chattopadhyay, P. Ramachandrarao, S. Lele and T. R. Anantharaman: *Proceedings RQIII, Met. Society*, (1978), 157.
- 54) P. Ramachandrarao and M. Laridjani: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 434.
- 55) M. Laridjani, K. D. Krishnanand and R. W. Cahn: *J. Mat. Sci.*, **11** (1976), 1643.
- 56) G. Thomas and R. H. Willens: *Acta Met.*, **12** (1964), 191.
- 57) 同上 **13** (1965), 139.
- 58) 同上 **14** (1966), 1386.
- 59) J. A. McComb, S. Nenno and M. Meshii: *J. Phys. Soc. Japan*, **19** (1964), 1691.
- 60) V. Franetovic, M. Stubicar and A. Bonefacic: *J. Mat. Sci.*, **15** (1980), 353.
- 61) D. B. Williams and J. Eddington: *J. Mat. Sci.*, **12** (1977), 126.
- 62) K. Chattopadhyay and P. Ramachandrarao: *J. Mat. Sci.*, **15** (1980), 685.
- 63) 新宮秀夫, 高村仁一, 河島三晃: 水曜会誌, **16** (1968), 472. (Met. Abst. Light Metals and Alloys, IV (1967), 101.)
- 64) H. Warlimont, W. Zingg and P. Furrer: *Met. Sci. Eng.*, **23** (1976), 105.
- 65) R. W. Honeycomb: *Proceedings RQ III, Met. Society*, (1978), 85.
- 66) J. D. Livingston, H. E. Cline, E. F. Koch and R. R. Russel: *Acta Met.*, **18** (1970), 399.
- 67) M. H. Burden and H. Jones: *J. Inst. Met.*, **98** (1970), 249.
- 68) K. Chattopadhyay, A. P. Raminai and P. Ramachandrarao: *J. Mat. Sci.*, **15** (1980), 797.
- 69) H. Jones: *Met. Sci. Eng.*, **5** (1970), 1.
- 70) P. Ramachandrarao, M. Laridjani and R. W. Cahn: *Z. Metallk.*, **63** (1972), 43.
- 71) P. H. Shingu, K. Shimomura, K. Kobayashi and R. Ozaki: *Proceedings. RQ II. MIT Press*, (1976), 45.
- 72) H. A. Davies and J. B. Hull: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 704.
- 73) D. B. Williams and J. W. Eddington: *J. Mat. Sci.*, **11** (1976), 2146.
- 74) H. A. Davies and J. B. Hull: *J. Mat. Sci.*, **11** (1976), 2149.
- 75) 新宮秀夫 他: 発表予定
- 76) N. J. Grant: *Fizika II, Supple* **2** (1970), 16. 1.
- 77) M. Lebo and N. J. Grant: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1547.
- 78) J. P. H. A. Durand, R. M. Pelloux and N. J. Grant: *Mat. Sci. Eng.*, **23** (1976), 247.
- 79) C. Jansen, B. C. Giessen and N. J. Grant: *J. Met.*, **20** (1968), 10.