3004合金の巨大金属間化合物について*

吉川 克之**・坂本 敏正**

Giant intermetallic compounds in 3004 alloys*

UDC: 669.715'74'721:620.18

Katsuyuki YOSHIKAWA** and Toshimasa SAKAMOTO**

The formation mechanism of giant intermetallic compounds in the solidification of the Al-Mn alloys, corresponding to the 3004 alloy, has been investigated. Giant intermetallic compounds were found to be of a $MnAl_6$ phase into which Fe dissolved, and they precipitate as primary crystals prior to the precipitation of α -Al.

The primary precipitation line and the precipitation temperature, T_M ($^{\circ}C$), of the $MnAl_6$ phase are represented by $\%Fe + 1.07\%Mn = 1.707$ (at $650^{\circ}C$) and $T_M = 591.2 + 34.4 (\%Fe + 1.07\%Mn)$, respectively.

The influence of Mg on the primary precipitation line is found to be rather small by comparing the equilibrium diagrams of the 3004 alloy and the ternary Al-Mn-Fe alloy system.

The behavior of these compounds in continuous casting was also investigated and compared with the above equations. Applying these equations, it is possible to predict and prevent the occurrence of the primary $MnAl_6$ phase during continuous casting.

(Received March 4, 1983)

1. 緒 言

飲料缶等にひろく用いられる3004合金では、連続鋳造時マイクロ偏析により生成する共晶化合物よりもはるかに大きな化合物が生成する場合がある。このような巨大金属間化合物^{1), 2), 3)}は造塊後の加工、熱処理工程によつて消失することではなく、最終板材中に残存するため、DI加工、フランジ加工等の製缶時に割れを引き起す原因になる場合がある。従つて、このような巨大化合物の発生機構^{4), 5), 6), 8)}を明らかにしその防止方法を確立することは非常に重要である⁷⁾。

著者らはこれまで Mn, Cr を含む Al-Mg 系合金の巨大化合物の生成機構を平衡論的、状態図的に検討し、その防止方法を明らかにしてきた^{1), 2), 3)}。本研究では、Al-Mn 系の3004合金の巨大化合物の生成条件を検討する。

2. 試料ならびに実験方法

2.1 試 料

用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。実験に際しては1 cm 角程度の細片としたこれら試料を適宜秤量、混合して目的の組成を得た。

2.2 等温保持実験

等温保持実験装置を Fig. 1 に示す。実験操作は前報¹⁾ Al-Mg 系合金の場合と全く同様である。すなわち、まず試料50 gr をるつぼに入れ、別の電気炉中で溶解し(溶解温度は $850^{\circ}C$)、分析用試料約5 gr を採取した後、目的とする温度に保持した Fig. 1 の塩浴中に入るつぼごと浸漬し、一定時間保持した。所定時間保持した試料はすばやく塩浴から取り出し水中へるつぼごと急冷した。急冷後の試料は切断後、光学顕微鏡観察、X線マイクロアナライザーによる分析、化学分析に供した。使用するつぼはアルミナ製タンマン管(SSA-H, $25\phi \times 20\phi \times 100$ mm)あるいは黒鉛るつぼ($36\phi \times 26\phi \times 130$ mm)である。

3. 実験結果

3.1 初晶化合物と共晶化合物

3004合金の液相線温度は通常の熱分析によれば約 $650^{\circ}C$ であり、この温度において α -Alの晶出が開始する。Photo 1は前述の等温保持実験をFe, Mn量の異なる試料について、 α -Alの液相線温度直上の $654^{\circ}C$ で行った時の試料底部の観察結果である。Fe, Mn量の多い場合には、試料底部に $200\mu m$ に達するフェセット状の巨大化合物が沈殿している。一方、Mn量の少ない場合には巨

* 軽金属学会第55回秋期大会 (53-11) にて一部発表した。

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (神戸市)。Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd. (Kobe).

Table 1 Chemical composition of alloys.

Sample No.	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
1	0.15	0.15	0.155	1.170	1.285	0.023	<0.002	0.023
2	0.15	0.15	0.550	1.180	1.200	0.026	<0.002	0.024
3	0.15	0.15	0.895	1.175	1.125	0.014	<0.002	0.027
4	0.15	0.15	0.130	0.100	1.250	<0.25	<0.02	0.020
5	0.15	0.15	0.130	1.838	1.235	0.008	<0.002	0.013
6	0.15	0.15	0.842	0.105	1.250	0.011	<0.002	0.026
7	0.15	0.15	0.395	1.797	0.121	<0.25	<0.02	0.02
8	0.15	0.15	0.519	1.268	1.790	<0.25	<0.02	0.02
9	0.15	0.15	0.809	1.880	1.739	<0.25	<0.02	0.02
10	0.15	0.15	0.518	1.234	1.193	<0.25	0.526	0.02
11	0.15	0.15	0.511	1.270	1.216	<0.25	<0.02	0.10

(wt%)

Fig. 1 Schema of experimental apparatus.

大化合物は認められず、水中への急冷時に生成した細かなデンドライト状の α -Al とデンドライトアーム間にマイクロ偏析で生成した細かな共晶化合物⁹⁾ が認められるだけである。この結果から、本合金で生成する巨大化合物は前報で報告した Al-Mg 系合金の場合と同様、 α -Al の晶出温度以上の高温で晶出する初晶化合物であり、試料の大部分が液体状態の時に液体中を降下、沈殿する傾向を有することがわかる。

次に、これら 2 種類の化合物を X 線マイクロアナライザーで調べた結果を **Photo 2** に示す。等温保持実験により生成、沈殿した初晶化合物は、いずれも Fe, Mn を主体としたものであることがわかる。また、**Photo 2** に見られる線状の化合物は前述した共晶化合物であり、初晶化合物と同様、Fe, Mn を主体としていることがわかる。

このように、3004 合金の晶出物は Mn, Cr を含む Al-Mg 系合金^{11,2)} の場合と異なり、初晶化合物と共晶化合

物がほぼ同一組成であるという特徴を有している⁹⁾。そのため、凝固条件によつては両化合物は色調、形状、大きさ、組成等によつて識別しにくくなる場合があることに注意しておく必要がある。

3.2 初晶生成領域

初晶化合物が試料底部に沈殿することを利用して初晶化合物の生成領域を求めた。Table 1 の試料を用い、Fe, Mn 量の異なる試料について α -Al の晶出温度直上の 654°C で 45 分間の等温保持実験を行なった結果を **Fig. 2** に示す。図中、黒丸は初晶化合物の沈殿が認められたことを表している。同図より初晶線は

$$\%Fe + 1.07\%Mn = 1.815 \quad (1)$$

で表され、Fe, Mn 量がこの限界値を越えると初晶化合物が生成することになる。ただし、この式は、Table 1 からわかるように $Mg \div 1.20\%$, $Ti \div 0.022\%$ の条件下で成立することに注意しておく必要がある。

次に、この式の妥当性を試料上ずみ濃度の分析値^{*)} から検討してみた。即ち、初晶化合物が沈殿した試料の上ずみの濃度は、等温保持状態で化合物と平衡している液体組成を表すと考えられるので、その分析値は状態図上の等温断面での液相線を表すものと考えられる。

Table 2, **Fig. 3** にその結果を示す。表中、上欄は 850°C で溶解後採取した試料の分析値 (以後、初期溶湯組成と呼ぶ)、下欄は上ずみ濃度である。また、**Fig. 3** においては、図の複雑さをさけるため初期溶湯組成 (●印) は一部のものについてのみプロットした。同図より、(1) 式を越えるような Fe, Mn 濃度の高い場合の初期溶湯組成は、654°C、45 分間保持後には Fe, Mn 濃度が低下し、その上ずみ濃度 (○印) へと変化していること、また若干のばらつきはあるものの上ずみ濃度は上記 (1) 式に収束

* 急冷後の試料の上部を分析した。

Photo 1 Photomicrographs showing the effect of chemical composition on the crystallization of the primary compound. ((a): Mn=1.350% Fe=0.621%, (b): Mn=0.995% Fe=0.679%)

Photo 2 Photomicrograph, sample current image and X-ray image of primary compounds settled at the specimen bottom.

Fig. 2 Primary crystallization field of the 3004 alloy.

Fig. 3 Chemical composition of the initial liquid and the upper part of specimen held at 654°C for 45 minutes.

していることがわかる。

3.3 初晶生成温度

前節と同様の方法で、初期溶湯組成ならびに保持温度を変えた場合の結果を Fig. 4 に示す。図中に示す温度は等温保持温度である。同図より、初期溶湯組成は等温保持により矢印のように低下し、また、低下する時の傾きはほぼ平行になっている（この矢印の線の傾きは後で述べる三元系状態図の平衡連結線（Fig. 6）にほぼ一致することから妥当性があるものと考えられる）。図中の保持温度は654°Cより高いため保持後の上ずみのFe, Mn濃度は(1)式より高濃度側へ移動している。従つて、等温保持後の上ずみ濃度を表す各点（矢印の終点）は、各温度における初晶線上の一点を示すものと考えられる。

そこで、今、669, 671, 682°Cの各点において初晶線が654°Cにおける初晶線(1)式と平行に走っているものとし（図中の点線）、かつ初晶面温度 T_M (°C) が %Fe, %Mn の一次式で表せるものと仮定すれば

$$T_M = 591.2 + 34.4(\%Fe + 1.07\%Mn) \quad (2)$$

と表せる。即ち、(2)式は粗い近似のもとでの3004合金の

Table 2 Chemical composition of the initial liquid and the upper part of isothermally held specimen.

(wt%)

Sample No.	Fe	Mn	Mg	Fe + 1.07Mn	Formation of (Mn, Fe) Al ₆
64	0.895 0.881	1.175 1.210	— 1.190	2.152 1.190	○ (formed)
65	0.513 0.512	1.189 1.221	1.153 1.152	1.785 1.152	× (not formed)
66	0.690 0.656	1.207 1.131	1.206 1.189	1.981 1.189	○
67	0.584 0.546	1.199 1.185	—	1.866 1.185	○
68	0.521 0.524	1.223 1.220	—	1.829 1.220	×
69	0.132 0.140	1.517 1.512	—	1.755 1.512	×
70	0.127 0.140	1.566 1.583	—	1.802 1.583	×
71	0.132 0.117	1.737 1.582	—	1.990 1.582	○
72	0.128 0.126	1.631 1.613	—	1.873 1.613	○
73	0.839 0.831	0.888 0.855	—	1.789 0.855	×
74	0.843 0.860	0.977 0.959	—	1.888 0.959	○
75	0.455 0.424	1.324 1.289	—	1.871 1.289	○
76	0.772 0.771	1.109 1.067	—	1.958 1.067	○
77	0.679 0.704	0.995 0.960	—	1.743 0.960	×
78	0.740 0.719	1.041 1.015	—	1.853 1.015	○
79	0.275 0.289	1.414 1.422	—	1.787 1.422	○
80	0.268 0.268	1.413 1.356	—	1.779 1.356	×
81	0.419 0.394	1.309 1.209	—	1.819 1.209	○
82	0.414 0.408	1.266 1.245	1.179 1.145	1.768 1.145	×
83	0.371 0.402	1.175 1.176	1.161 1.254	1.628 1.254	×
84	0.423 0.459	1.150 1.220	1.177 1.215	1.653 1.215	×
85	0.844 0.818	1.160 1.106	1.251 1.289	2.085 1.289	○
86	0.127 0.117	1.755 1.644	1.237 1.249	2.004 1.249	○
87	0.621 0.535	1.350 1.207	—	2.065 1.207	○
88	0.371 0.330	1.575 1.326	—	2.056 1.326	○

figures in upper line: chemical composition of initial liquid.

figures in lower line: chemical composition of upper part of specimen held at 654°C for 45 minutes.

Fig. 4 Temperature dependence of the primary crystallization line.

初晶生成温度を示すものである。

さて、前節で求めた初晶線 $\%Fe + 1.07\%Mn = 1.815$ は3004合金の α -Al の晶出温度（通常この温度を融点としている）650°Cより4°C高温で求めたものであり、鑄造時、初晶化合物が生成するかしないかの限界線はこの650°Cにおける初晶線として求めておく必要がある^{*)}。

そこで、(2)式より

$$\%Fe + 1.07\%Mn = 1.707 \quad (650^\circ C) \quad (3)$$

従つて、(3)式が初晶化合物が平衡論的に生成するかしないかを予測する基本式といえる (Fig. 4 にこれら各式を合わせて示した)。

3.4 初晶領域におよぼす Mg の影響

Fig. 5 は Al-Mn-Fe 純三元合金^{10),11)} の初晶線と Fig. 3 で求めた3004合金の初晶線を比較したものである。純三元合金の初晶線 AB はもとの状態図においては $Liq \rightarrow \alpha-Al + (Mn, Fe)Al_6$ の二元共晶線に相当するもので、二元共晶点 B (658.5°C) から三元共晶点 (654°C) に向かつて降下している線である。

3004合金は粗い近似のもとでは Al-Mn-Fe 三元合金に Mg を 1.2%添加したものと考えられる。従つて、初晶中には Mg が固溶されていないという結果（後述）を考慮すると、Al-Mn-Fe 三元合金に Mg が 1.2%添加されたことにより初晶線 AB が CD へ移動したと考えられる。それゆえ、この変動分を Mg の効果として評価できる。この Mg の効果を $Fe = 0\%$ のレベルで算出すると、3004合金の初晶線は Fe, Mn, Mg をパラメータとして

$$\%Fe + 1.07\%Mn + 0.27\%Mg = 2.140 \quad (4)$$

で表すことができる。

* 後で述べる液相面近傍の状態図 Fig. 8 で説明すれば、654°Cの初晶線は AB、650°Cのそれは CD に相当する。

Fig. 5 Comparison of the primary crystallization lines between Al-Mn-Fe ternary alloy and 3004 alloy.

(4)式は 654°C における比較から導いたものであるが、650°C における初晶線と純三元系との比較から導いた場合、(4)式の Mg の係数は 0.36 程度であり、いずれにしても初晶線に対する Mg の影響⁸⁾ は Fe, Mn に比べ比較的小さいといえる。

4. 考 察

4.1 3004合金の液相面近傍の状態図

これまで述べたように、3004合金は $\%Fe + 1.07\%Mn > 1.707$ となる組成においては Al-Fe-Mn 系の化合物が生成する。初晶化合物中の Fe, Mn 濃度を EMX で同定した結果を Table 3 に示す。測定は各試料において 3 個の化合物について行つた。同表には初期溶湯組成も合わせて示してあり、初晶化合物中の Fe/Mn 比は初期溶湯組成により変化するが、Fe+Mn 量はほぼ一定である。また、Mg, Si, Ti 等の元素はほとんど固溶していないことも判明した。これらの結果を Fe, Mn 濃度を両軸にとつて Fig. 6 に示す。図中、左隅の小さな黒丸は Table 3 に示した初期溶湯組成、白丸は化合物の組成である。また、左隅の小さな三角形は Fig. 4 に示した $\%Fe + 1.07\%Mn = 1.707$ (650°C) の初晶線と両軸が作る三角形である。同図より、Fe 濃度の低い溶湯からは Fe 濃度の低い化合物が、Fe 濃度の高い溶湯からは Fe 濃度の高い化合物が生成していることがわかる。また、白丸を結ぶ直線の延長が Mn 軸と交わる点は Al-Mn 純二元系における $MnAl_6$ (25.34 wt%Mn) と若干の誤差^{*)}はあるもののほぼ一致していることから、初晶化合物は $MnAl_6$ もしくは $MnAl_6$ の Mn が一部 Fe と置換したものと考えられる^{10),12),13)}。

次に、Fe, Mn 濃度を広範囲に変化させた試料について熱分析を行つた結果を Fig. 7 に示す。先にも述べた

* 誤差の原因としては EMX 同定時の誤差、あるいは $MnAl_6$, $(Mn, Fe)Al_6$ が若干の組成範囲をもつたものと考えられる。

Table 3 Chemical composition of the initial liquid and the primary compound in equilibrium at 654°C.

No.	Chemical composition of initial liquid								Chemical composition of compounds		
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Fe	Mn	Al
66	0.15	0.15	0.690	1.207	1.206	0.020	<0.002	0.026	8.7	14.6	76.7
									9.0	14.1	76.8
									7.8	15.0	77.2
71	0.15	0.15	0.132	1.737	1.245	0.011	<0.022	0.015	2.1	20.9	77.0
									2.0	21.1	76.8
									1.9	21.1	77.0
74	0.15	0.15	0.843	0.977	1.150	0.013	<0.002	0.027	10.0	12.5	77.3
									10.3	12.3	77.3
									9.7	12.9	77.3
75	0.15	0.15	0.455	1.324	1.207	0.022	<0.002	0.022	6.3	16.7	76.9
									6.4	16.5	77.0
									6.4	16.4	77.2
79	0.15	0.15	0.275	1.414	1.231	0.018	<0.002	0.019	4.2	18.7	77.0
									4.4	18.5	77.0
									4.2	18.6	77.2

(wt%)

Fig. 6 Relationship between the chemical composition of the initial liquid and the primary compound.

ように、3004合金の熱分析で検出される最初の変態点は α -Alの晶出する温度を表わしている。同図より、Fig. 2で求めた $\%Fe + 1.07\%Mn = 1.815$ の初晶線より左下側の領域では α -Alの晶出温度は少量ではあるが上昇している。

そこで、これまでに明らかとなつた初晶線、初晶化合物組成、熱分析結果から、3004合金の液相面近傍の状態図を推定してみよう。本合金は基本的にはAl-Mg-Mn-Fe四元合金であるが、Mgは初晶化合物の生成反応

に直接関与しないことを考えると、Mgの固溶したAlを一つの相と見なして、Al(Mg)-Mn-Fe三元合金に近似

Fig. 7 Crystallization temperature of α -Al in the Al-1.2%Mg-Mn-Fe alloy.

することができるであろう。従つて、Al-Mn-Fe三元合金として3004合金を表すと**Fig. 8**の想像図が得られる。

Fig. 8において、ICDJ面は α -Alの晶出する液相面、FDCEは $(Mn, Fe)Al_6$ の初晶面、EFHGは化合物 $(Mn, Fe)Al_6$ を表している。また、本実験では見いだせなかつたが、Al-Mn系¹⁴⁾、Al-Fe系¹⁴⁾両状態図がともに共晶状態図を構成することを考慮するとD点のような三元共晶点($Liq \rightleftharpoons \alpha-Al + MnAl_6 + FeAl_3$)が存在するものと予想される(Mg等の元素を考慮すると、厳密には共晶点ではなく共晶範囲になるであろう)。従つて、

Fig. 8 Probable equilibrium diagram near the liquidus surface of the 3004 alloy.

CD, JD は二元共晶線 (各々 $\text{Liq} \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{MnAl}_6$, $\text{Liq} \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{FeAl}_3$) であり, CD 線は Fig. 7 からわかるように C → D に向かいわずかではあるが低下しているようである。また, I と CD の温度差は実際には 1 °C 程度のごく微小である。

以上の状態図とこれまでの結果を整理すればほぼ次のような対応にある。

CD 線: 650 °C における初晶線 $\% \text{Fe} + 1.07\% \text{Mn} = 1.707$ に相当し, 若干の勾配を有する。

EFDC 面: 初晶生成温度 (2式) に相当する。

ABHY 面: Fig. 6 の白丸と黒丸を結ぶ平衡連結線 (Tie-line)。

AB 線: 654 °C の初晶線 ($\% \text{Fe} + 1.07\% \text{Mn} = 1.815$) 等高温での初晶線。

4.2 連続鋳造時の初晶化合物の生成

Fig. 9 は本実験結果をもとに Fe, Mn 量の異なる組成の溶湯を 400 mm, 500 mm 厚の鋳塊に連続鋳造し, 初晶化合物の生成の有無を調べた結果である。同図より, Fe, Mn 量が多くなると初晶化合物の発生が認められるようになるのは明らかであるが, 先に求めた晶出の限界値 (650 °C の初晶線) を越えても初晶化合物が発生しない場合がある。このように, 平衡実験による結果と実際の連続鋳造時の結果とでは, 初晶化合物の生成挙動に若干の誤差が存在し, その原因としては次のようなことが考えられる。

(1) 連続鋳造時の凝固は非平衡凝固であり, ある程度の過飽和度 (Fig. 9 において, 650 °C の初晶線より右上方にどれだけ組成がずれているかの程度) を有する組成でも, 初晶化合物の晶出温度から完全凝固に至るまでの温度範囲を比較的速く冷却された場合には, 初晶化合物は核生成, 成長の時間的余裕がないため晶出できなくなる。また, たとえ核生成したとしても成長する時間的余

Fig. 9 Test results of the formation of the primary compounds in the D.C. casting.

裕がない場合には, 共晶化合物と同程度の大きさとなり, 初晶化合物, 共晶化合物の識別自体がむずかしくなる。

(2) 過飽和度が小さい場合には, 発生する初晶化合物量も少なくなり, 400, 500 mm 厚といった大きな鋳塊中に希薄に分布するため, 比較的粗い鋳塊検査ではその発生を見逃す可能性がある^{*)}。

連続鋳造時, 鋳型内に注入された溶湯が凝固に至るまでの時間, 即ち初晶化合物が生成, 成長することのできる時間は, 鋳塊の大きさ, 鋳造条件から定まるブル深さと密接に関連しており, 一般的には鋳塊サイズの増大とともにブル深さも増大する。従って, 本実験結果を実操業に適用する際には, 鋳塊サイズに応じて前述の平衡値からのずれを考慮した Fe, Mn 濃度を選択することが望ましく, 鋳塊サイズの増大とともに厳しく Fe, Mn 濃度を規制する必要がある¹⁵⁾。しかしながら, 連続鋳造時, グラススクリーン近傍等の溶湯が停留しやすかつ比較的低温に保持される所では Fe, Mn 濃度が低くても初晶化合物が巨大に成長する可能性があることから, 650 °C の初晶線に基づく組成コントロールが初晶化合物の防止には最も確実な方法であるといえる。

5. 結 言

(1) 3004合金で生成する巨大化合物は, 凝固時 $\alpha\text{-Al}$ の晶出以前に初晶として晶出する (Mn, Fe) Al_6 化合物であり, 溶湯中を降下, 沈殿する傾向を有する。

(2) 初晶 (Mn, Fe) Al_6 化合物は Al-Mn 純二元系に生成する MnAl_6 に Fe が固溶したものであり, 化合物中の Fe/Mn 比は初期溶湯組成により決定される。

(3) 初晶化合物の初晶線ならびに生成温度 T_M (°C) は

* 平衡実験では, 試料中に発生した初晶化合物をなるべく底部に収集しているため検出精度は高い。

次式で表せる。

$$\%Fe + 1.07\%Mn = 1.707$$

$$(650^{\circ}C, Mg \div 1.20, Ti \div 0.022)$$

$$T_M = 591.2 + 34.4 (\%Fe + 1.07\%Mn)$$

(4) 初晶線におよぼす Mg の影響は比較的小さく、次式で表せる。

$$\%Fe + 1.07\%Mn + 0.27\%Mg = 2.140$$

$$(654^{\circ}C, Ti \div 0.022)$$

(5) 3004合金を Al(Mg)-Mn-Fe 三元合金に近似した場合、その液相面近傍の状態図は約650°Cにおいて $\%Fe + 1.07\%Mn = 1.707$ なる共晶線が走り、この共晶線より高濃度側には (Mn, Fe)Al₆ の初晶面が、低濃度側には α -Al の初晶面が存在するものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 吉川, 坂本, 森, 高田: 軽金属, **29**(1979), 4, 144.
- 2) 高田, 森, 坂本, 吉川: 神戸製鋼技報, **29**

- (1979), 3, 66.
- 3) K. Yoshikawa, T. Sakamoto, H. Takada: *Light Metals* (1982), 817.
- 4) M. K. B. Day: *J. Inst. Metals*, **85** (1956-57), 263.
- 5) L. E. Steele, D. L. W. Collins: *J. Inst. Metals*, **88** (1959-60), 260.
- 6) 寺井, 馬場: 住友軽金属技報, **5** (1964), 286.
- 7) 深井, 竹内: 住友軽金属技報, **2** (1961), 215.
- 8) L. F. Mondolfo: *TMS Paper Selection*, **A72-41**, p. 404.
- 9) P. M. State, Marjorie Whitaker: *J. Inst. Metals*, **92** (1963-64), 70.
- 10) 渡辺, 佐藤: 軽金属, **19** (1969), 11, 499.
- 11) L. A. Willey: *Aluminum vol. I*, American Society for Metals.
- 12) E. Degischer: *Aluminium Archiv*, (1939), 18.
- 13) G. Phragmen: *J. Inst. Metals*, **77** (1950), 489.
- 14) I. Minkoff, B. Lux: *J. Crystal Growth*, **22** (1974), 163.
- 15) Igor Szkrumelak et al.: *Light Metals*, **vol 2** (1978), p. 343.