研究論文

アルミナ粒子分散型 Al-Cu-Mg 系複合材料の時効析出

池野 進*・川島 一浩**・松田 健二***
 穴田 博***・多々 静夫***

Aging behaviour of Al_2O_3 -particle-dispersed
 Al-Cu-Mg alloy composite materials

Susumu IKENO*, Kazuhiro KAWASHIMA**, Kenji MATSUDA***
 Hiroshi ANADA*** and Shizuo TADA***

Aging behaviour of Al_2O_3 -particle-dispersed (20 vol%) Al-3.96%Cu and Al-4.09%Cu-1.58%Mg alloy composite materials was investigated by means of microvickers hardness, electrical resistivity measurements and transmission electron microscopy. In a case of an Al_2O_3 /Al-3.96%Cu composite materials θ' phase precipitates on subgrain boundaries at an early stage of aging at 423 K. After a prolonged agings an increased number of θ' precipitates are seen inside grains. While GP zones form normally in an Al-3.96%Cu alloy at this aging condition, no GP zones precipitate in the Al_2O_3 /Al-3.96%Cu composite material and age-hardening does not take place. On the contrary, age-hardening is clearly observed in an Al_2O_3 /Al-4.09%Cu-1.58%Mg composite material aged at 423 K. In this composite material, both GP zones and θ' precipitates are found inside grains, being different from GPB zones and S' intermediate phases normally formed in an Al-4.09%Cu-1.58%Mg alloy.

Keywords: alumina-particle-dispersed composite material, aging, Al-Cu alloy, Al-Cu-Mg alloy, transmission electron microscopy.

(Received March 22, 1991)

1. 緒 言

時効硬化型アルミニウム基合金を母相とし、炭化けい素やアルミナ繊維等を複合した材料における時効処理の効果については多くの研究がある^{1)~3)}。一般に繊維等の複合する体積率が少ないと時効処理は複合材料の強度の向上に有益であるが、多くなると硬化量が小さくなり、時効処理の効果が少ない⁴⁾とされている。しかし、アルミナ粒子を複合させた材料は強度および伸びの特性で優れた性能を持つ⁵⁾が、ほとんど時効処理の影響が調べられていない。前報⁶⁾において我々は、アルミナ粒子分散型複合材料に時効硬化型の母相として Al-1%Mg₂Si 合金を用いて研究し、わずか4%のアルミナ粒子を複合さ

せただけで時効硬化能が著しく低下することを報告し、その主な原因は析出する中間相が粗大化し、析出硬化に寄与が小さくなるためであろうと推察した。しかし、Al-1%Mg₂Si 合金を用いた場合には、複合材の作製時にすでにアルミナ粒子と母相の界面にスピネルが形成され、マグネシウムが母相からスピネルに吸収されて、マグネシウムとシリコンの量が化学量論組成からシリコン過剰側にずれている可能性が考えられた。しかし、時効析出した中間相や平衡相の析出量が少なかったために、析出過程が変化しているか否かについては不明であった。

そこで、スピネルが形成しないように、母相にマグネシウムを含まない Al-4%Cu 合金を用い、粒子分散型複

* 富山大学地域共同研究センター (富山市)。Center for Cooperative Research, Toyama University (Toyama-shi, Toyama)。

** 富山大学大学院 (富山市) [現在: 日産自動車(株)]。Graduate Student, Toyama University (Toyama-shi, Toyama) [Present: Nissan Motor Co.]。

*** 富山大学工学部 (富山市)。Faculty of Engineering, Toyama University (Toyama-shi, Toyama)。

合材料を作製して、時効処理の影響を調べた結果について報告する。また、炭化けい素ウィスカ複合材で時効硬化が認められると報告されている Al-Cu-Mg 合金^{7),8)}を用いてアルミナ粒子複合材を作製し、時効過程を比較して調べた結果についても報告する。

2. 実験方法

母相に用いた試料は、99.99%純度のアルミニウムと99.9%純度の電解銅および99.9%純度のマグネシウム地金を大気溶解して作製した Al-4.09%Cu-1.58%Mg 合金 (Mg 添加合金と呼ぶ) および Al-3.96%Cu 合金 (4% Cu 合金と呼ぶ) である。粒子はメラー社製の公称粒径 1 μm の α アルミナを用いた。複合材の作製は、アルミナ粒子をあらかじめ金型にパックしておき、溶湯を加圧しながら注入する方法で行った。粒子の複合体積率が小さい方が透過電子顕微鏡で時効析出物を観察するのに有利であるが、複合率を下げると試料中に粒子を均一に分散させることが困難であったので、粒子分布が比較的均一になると思われた20%前後を目標とした。実際の試料は4%Cu 合金を母相としたものでは18.9%、Mg 添加合金を母相としたものでは17.2%のアルミナ含有率であった。

加圧鋳造した直径30 mm、長さ50 mm のビレットを熱間押出しにより直径7 mm の棒材とした。その後、薄い円盤状に切り出して硬さ測定および透過電子顕微鏡観察用試料とし、丸棒を0.3×4×65 mm の短冊状に機械仕上げしたものを4端子法での電気比抵抗測定用の試料とした。4%Cu 合金およびそのアルミナとの複合試料は813 K、Mg 添加合金およびそのアルミナとの複合試料は777 K で3.6 ks の溶体化処理後、氷水中に焼入れし、主に423および473 K の各温度で時効処理した。

用いた透過型電子顕微鏡 (本文中では電顕とする) は ABT 製 EM002B 型である。

3. 実験結果および考察

3.1 4%Cu 合金

3.1.1 硬さおよび電気比抵抗変化

Fig. 1(a) は4%Cu 合金にアルミナ粒子を複合させた試料の時効時間に伴う硬さ変化を測定した結果である。溶体化処理後に423 K で時効した試料は、時効処理時間が進行してもほとんど硬さの変化がみられず、600 ks を越えた辺りからようやく減少し始めるようである。時効温度が473 K と高くなると、423 K と比べて比較的初期から硬さが減少し始める。本試料の場合はいずれの時効温度においても時効処理による硬さの増加現象は見られない。Fig. 1(b) に、比較のために4%Cu 合金を同じ温度で時効した結果を示した。423 K および473 K のい

Fig. 1 Micro-vickers hardness as a function of aging time at 423 K and 473 K. (a) Al₂O₃/Al-4%Cu composite material, (b) Al-4%Cu alloy.

れの時効温度においても顕著な時効硬化現象が見られている。このように、複合試料で時効硬化が発現し難いことは、母相に Al-1%Mg₂Si 合金を用いたときにも見られた現象である。

Fig. 2 は Fig. 1 におけると同様な時効処理による電気比抵抗の変化を調べた結果である。Fig. 2 から分かるように、4%Cu 合金および複合試料のいずれの試料においても、423 K と473 K の双方において時効時間が経過すると共に電気比抵抗の減少が見られる。したがって、複合試料においても溶体化処理後の時効処理によって母相から溶質元素の析出が生じている可能性が考えられる。ここで、溶体化処理直後の電気比抵抗の値は複合試料の方が4%Cu 合金のそれよりも明らかに高い値を示している。電気比抵抗が複合試料では高くなる理由は定かではないが、プレパックプレス時に試料中に巻き込まれた酸素、窒素等の元素が母相の電気比抵抗を上昇させるのではないかと考えている。また、時効時間が長くなると共に電気比抵抗は減少するが、その減少量は4%Cu 合金に比べ、複合試料における方がはるかに大き

Fig. 2 Electrical resistivity as a function of aging time at 423 K and 473 K for an Al-4%Cu alloy and an $Al_2O_3/Al-4\%Cu$ composite material.

Fig. 3 Transmission electron micrograph of an $Al_2O_3/Al-4\%Cu$ composite material quenched after solid solution treatment.

い。この原因についても現在のところ、よく分らない。

3.1.2 電顕組織

本研究では4%Cu合金を母相とした複合試料を観察した限り、前報⁹⁾で報告したようなスピネルは観察されなかった。Fig. 3に4%Cu合金を母相とした複合試料の溶体化処理直後の電顕組織を示す。母相にわずかに転位が見られるが、析出物と思われるコントラストは観察されない。Fig. 4(a)は423 Kで3.6 ks時効したときの複合試料における電顕組織であるが、母相にはサブグレインのようにみられる黒い線(矢印)が見られ、その上に母相の<100>方向に長手方向が伸びたような析出物が観察される。Fig. 4(b)の制限視野回折パターンでは明瞭ではないが、 θ' 中間相と思われるような斑点が見られ

Fig. 4 Transmission electron micrographs with diffraction patterns and a dark field image of an $Al_2O_3/Al-4\%Cu$ Composite material ((a), (b), (c)) and an Al-4%Cu alloy ((d), (e)) aged at 423 K for 3.6 ks. The dark field image in (c) was taken with the reflection spot indicated by the arrow in (b).

Fig. 5 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of an $Al_2O_3/Al-4\%Cu$ composite material ((a), (b)) and an Al-4%Cu alloy ((c), (d)) aged at 423 K for 600 ks.

(矢印), それから暗視野像を撮ると Fig. 4(c)のごとく明瞭な反転像が得られ、析出物は θ' 中間相だと思われる⁹⁾。複合試料には、このような優先的に析出したと思われる析出物しか観察されていない。一方、Fig. 4(d)に見られる4%Cu合金には母相の<100>方向に並んだ明瞭な析出物が観察され、Fig. 4(e)の制限視野回折パターンにAl-Cu二元合金で報告¹⁰⁾されているような母相の<100>方向に明瞭なストリークが観察されることから、

この組織は GP(1) ゾーンで構成されていると思われる。Fig. 5(a)は複合試料を同温度で600 ks 時効したときの電顕組織であるが、この時間まで時効すると明瞭な棒状析出物が母相に全面にみられ、Fig. 5(b)の制限視野回折パターンには微かなストリークと θ' 中間相と思われる回折斑点が存在した。同処理を行ったときの4%Cu合金における電顕組織をFig. 5(c)に示すが、(a)とほとんど同じような電顕組織が観察される。しかし、Fig. 5(d)の制限視野回折パターンに明らかに、この組織からは強いストリークと中間相 θ' の回折斑点が観察され、GP(2) ゾーンと θ' の混在した組織であることが推察される。この処理時間は、Fig. 1(b)から分かるように、4%Cu合金においてはほぼ硬さの最高値を取る時間である。Fig. 1で述べたごとく、複合試料で時効硬化現象が認め難いのは、Fig. 5(a)と(c)を比べて考えると、析出物の大きさ、分布等の組織的な因子よりも、 θ' 中間相の析出する前に、GP(1)もしくは(2)ゾーンが大量に存在するかどうかといった時効析出過程に原因があると思われる。ただし、Fig. 4(a)に見るごとく、複合試料では析出初期にはサブグレイン上に θ' 析出物が優先的に析出する現象がみられるので、Fig. 5(a)の析出物の分布は(c)に比べて、見かけよりも実際には不均一になっているかも知れない。析出物の分布が不均一であれば、時効硬化能の減少が生ずる可能性も考えられるので、今後詳細に調べなければならない課題である。

以上のような結果では、複合試料には θ' 中間相が時効の初期から存在し、GP(1)もしくは(2)ゾーンが観察し難かった。複合試料に GP(1) ゾーンが生成し難いかどうかを明らかにするために、時効温度を320 Kと下げて、600 ks 保持した試料で電顕組織を観察したのがFig. 6である。ここで見られるコントラストが、GP(1)ゾーンであるか GP(2)ゾーンであるかを確認するために、高倍率で観察したものであり、母相の(220)回折斑点までを含んだ多波干渉像である。Fig. 6(a)から明らかに、母相の(200)面間隔に相当する規則正しいコントラストが観察されるが、それ以外には何も観察されないようである。Fig. 6(b)は同じ処理をした4%Cu合金の高倍率の電顕組織であるが、GP(1)ゾーンと思われるコントラスト¹¹⁾(矢印)が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に観察される。また、写真中に載せた制限視野回折パターンにも GP(1)ゾーンによると思われるストリークが観察される(矢印)。したがって複合試料では、溶体化処理直後の焼入れ時に導入される過剰空孔が、焼入れ中もしくは時効のごく初期にアルミナ粒子と母相との界面に吸収されるため、母相中の空孔濃度が減少し、GP(1)ゾーンの生成が抑制¹²⁾されるものと考えている。

Fig. 6 High resolution images of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-4\% Cu}$ composite material (a) and an $\text{Al-4\% Cu}$ alloy (b) aged at 320 K for 600 ks.

Fig. 7 Micro-vickers hardness as a function of aging time at 423 K and 473 K. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu-Mg}$ composite material, (b) $\text{Al-4\%Cu-1.6\%Mg}$ alloy.

3.2 Mg 添加合金

3.2.1 硬さおよび電気比抵抗変化

Fig. 7(a)は、Mg 添加合金を母相とした複合試料を用いたときの時効時間に対する硬さ変化を調べた結果である。時効温度473 Kでは、4%Cu合金のFig. 1(a)におけると同様に、時効時間が進むと共に徐々に硬さが減少している。一方、時効温度が423 Kと低くなると、時効初期にはあまり硬さが変化しないが、時効時間が長くな

Fig. 8 Electrical resistivity as a function of aging time at 423 K and 473 K for an Al-4%Cu-1.6%Mg alloy and an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu-Mg}$ composite material.

ると共に明らかに硬さが上昇し始め、ピークを示した後に減少している。母相を時効硬化型アルミニウム合金とし、本報告以外に、アルミナ粒子を20%近く含んだ Al-1%Mg₂Si 合金、30% 含んだ Al-1.6%Mg₂Si および 7075 実用合金についても実験しているが、本研究の 4%Cu 合金を含めていずれも時効硬化現象は明瞭に観察し難く、423 K で明瞭な時効硬化現象を示したのは Mg 添加合金を母相とした今回が初めてであった。Fig. 7(b) に比較のために、Mg 添加合金を時効したときの硬さ変化を示している。423 K では溶体化処理からわずかに時効したときに硬さの上昇が見られ、その後時効時間が長くなってもほとんど硬さが変化しない期間があり、さらに時効時間が長くなると再び硬さが上昇してピークを描いて減少している。Fig. 7(a) の複合試料と比べて、Mg 添加合金の場合は時効処理による硬さのピークに到達する時間が少し長くなっている。

硬さの変化に対応する電気比抵抗の変化を調べたのが、Fig. 8 である。Mg 添加合金と Mg 添加合金を母相とした複合試料の溶体化処理直後の電気比抵抗の値を比較すると、Fig. 2 の 4%Cu 合金の場合と異なり、両者の値にほとんど違いがみられない。後ほどの組織観察で述べるが、Mg 添加合金の複合試料では試料作成時からアルミナ粒子近傍にスピネルが存在し、母相中の Mg 濃度が非常に少なくなっていると推察される。したがって、複合試料では 4%Cu 合金の複合材料と同程度の電気比抵抗値が得られたものと推察している。時効処理をほどこすと、Mg 添加合金の場合は 423 K、473 K いずれの時効温度においても初期に電気比抵抗の上昇が観察され、時効時間が長くなると減少している。Mg 添加合金を母相とした複合試料では時効温度の高い 473 K では時効処理開始と同時に電気比抵抗が減少しているが、温度の低い

Fig. 9 Transmission electron micrographs and a diffraction pattern of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu-Mg}$ composite material after prepack-pressed. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern and (c) high resolution image of a spinel.

423 K では時効時間が短い間は電気比抵抗は溶体化処理直後の値からほとんど変化を見せず、その後さらに時効時間が長くなると電気比抵抗が減少する。複合試料を 473 K で時効したときを除けば、いずれの場合も電気比抵抗が減少し始めるとピークに到達するように硬さが上昇し始めている。

3.2.2 組織変化

Mg 添加合金を母相とした複合試料では、Fig. 9(a) に矢印で示すように、アルミナ粒子近傍に角状のコントラストのものが熱間押出し前の casting 段階ですでに観察される。Fig. 9(b) の制限視野回折パターンおよび Fig. 9(c) の高倍率電顕像から考えると、この角状の晶出物は格子定数が 0.808 nm であるスピネル (MgAl_2O_4)¹³⁾ であると推察される。これらスピネルは casting 後の熱間押出し、溶体化処理、時効処理を通じて、その形状、大きさ、分布、結晶構造等に顕著な差異は認められなかった。Fig. 10(a) は複合試料を 423 K で 0.6 ks 時効したときの電顕組織であり、母相中に長い転位が見られる。Fig. 10(b) は Mg 添加合金の場合であるが、Al-Cu-Mg 合金でよく報告されている時効初期にみられる転位ループ¹⁴⁾ が全

Fig. 10 Transmission electron micrographs of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu-Mg}$ composite material (a) and an $\text{Al-4\%Cu-1.6\%Mg}$ alloy (b) aged at 423 K for 0.6 ks.

Fig. 11 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu-Mg}$ composite material ((a), (b)) and an $\text{Al-4\%Cu-1.6\%Mg}$ alloy ((c), (d)) aged at 423 K for 156 ks.

体に観察される。423 K で156 ks 時効処理をほどこすと複合試料では試料全面に微細な析出物が観察され (Fig. 11(a)), Fig. 11(b)に載せた制限視野回折パターンでは、ストリークと θ' 中間相に相当すると思われる回折斑点が同時に観察される。複合試料で4%Cu合金のごときGP(2)ゾーンと θ' 中間相が出現する機構は現時点では不明であり、現在Mg添加量を変えた試料で時効過程を調べてMg添加量の影響を明らかにしようと試みているところである。一方、Mg添加合金の明視野ではFig. 11(c)に見るとき転位ループしか認め難いが、(d)の制限視野回折パターンで分かるように、明瞭なストリークを引いている。このストリークをよく観察すると、4%Cu合金に見られる(000)と回折斑点(200)を中心として母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に直交して存在するいわゆるGP(1)ゾーンに対応するストリーク^{9),10)}とは異なる。すなわち、

Fig. 12 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu-Mg}$ composite material ((a), (b)) and an $\text{Al-4\%Cu-1.6\%Mg}$ alloy ((c), (d)) aged at 423 K for 1800 ks.

母相の(110)回折斑点が存在すると仮想した位置を中心として母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に直交して出現している。一般に、このようなストリークはGPBゾーンが存在すると見られる¹⁵⁾とされている。複合試料においてはこの時効時間は硬さのピーク近傍に相当しているが、Mg添加合金においては時効のごく初期に上昇した硬さがあまり変化していない段階である。また、電気比抵抗曲線上では、溶体化処理直後からいったん上昇した比抵抗がほとんど下がっていない段階であり、この段階での時効硬化はGPBゾーンによりもたらされていると思われる。Mg添加合金が硬さのピークに到達する1,800 ks 時効した試料の電顕組織が Fig. 12(c)であり、試料全面に母相の $\langle 100 \rangle$ 方向と異なる方向に配列した組織が観察される。このときの制限視野回折パターンには、Fig. 12(d)に見るごとく、GPBゾーンに対応すると思われるストリークと S' 中間相に対応すると思われる回折斑点¹⁶⁾が同時に観察され、Mg添加合金の最高硬さがGPBゾーンと S' 中間相の混合組織から得られることが推察される。一方、複合試料においては、Fig. 11(a)に見られるように、硬さのピーク時の析出物はGP(2)ゾーンと θ' 中間相の混合状態と推定され、時効時間が長くなって、過時効段階の1,800 ks となっても θ' 析出物以外の析出物は認められない (Fig. 12(a), (b)参照)。

Mg添加合金を母相とする複合試料では、Mg添加合金で生成するGPBゾーンや S' 相が見られず、Al-Cu二元合金で見られるようなGP(2)ゾーンと θ' 中間相が観

察されることは、添加した Mg の濃度がなんらかの原因で母相中で減少していることを示唆しているように思われる。Fig. 9 に示したように、Mg 添加合金の複合試料には試料作製時からすでにスピネルが観察される。スピネルに母相中の Mg が吸収され、Mg 濃度が減少したことにより、あたかも Al-Cu 二元合金のような時効挙動を示すようになったと考え、析出過程の変化は説明され得る。しかし、4%Cu 合金の結果で述べたごとく、 θ' 中間相が析出するだけではアルミナを複合させた材料では 423 K において時効硬化は認め難い。したがって、時効析出型アルミニウム合金を母相としアルミナ粒子を分散させた複合試料においては、時効の初期に GP(1) もしくは(2) ゾーンの存在があることが時効硬化を生じさせることに大きな役割を持つ可能性があると思われる。また、アルミナ粒子を複合させた試料では、母相が Mg 添加合金と Al-Cu 二元合金のときで時効処理により非常によく似た電気比抵抗の変化が見られるが (Fig. 2 および Fig. 8 参照)、前者では時効初期に GP ゾーンが存在し、後者では GP ゾーンが認め難い。したがって、アルミナ粒子複合試料の電気比抵抗の変化は Cu および Mg 原子の析出だけではなく、試料製造時に過剰に含有すると思われる窒素、酸素等の挙動が大きな影響をもっているものと推察される。しかし、現在のところ、時効中に新たに析出したと思われる酸化物、窒化物等は観察されておらず、この点については、今後の研究課題である。

4. 結 言

アルミナ粒子を Al-Cu 系の時効硬化型合金に分散させた複合材の時効過程を、硬さ、電気比抵抗測定および透過電子顕微鏡観察で調べた。得られた結果を要約すると以下のごとくである。

(1) 4%Cu 合金を母相とした複合試料では、時効温度が 423 K および 473 K いずれも時効硬化現象が認め難かった。また、423 K の時効初期にはサブグレイン上に θ' 析出物が観察され、時効時間が長くなると共に析出物が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に配列して現れた。

(2) Mg 添加合金を母相とした複合試料では、時効温度が 423 K の場合に硬さの上昇が見られ、時効硬化現象が確認された。母相に Al-1% Mg_2Si 合金を用い 20% の

アルミナ粒子を含んだ試料、Al-1.6% Mg_2Si および 7075 合金を母相とし 30% のアルミナ粒子を含んだ試料等を 423 K で時効処理したときにはいずれも時効硬化現象が認め難く、硬化現象が明瞭に捕らえられたのは Mg 添加合金を母相とする本複合試料のみであった。

(3) Mg 添加合金を母相とした複合試料では、時効による最高硬度時の電顕の制限視野回折パターンに GP (2) ゾーンによると思われるストリークと θ' 中間相と思われる斑点が観察された。母相に用いた Mg 添加合金では、時効初期に GPB ゾーン、最高硬さには GPB ゾーンと S' 中間相が存在し、時効析出過程が異なることが明らかとなった。これは Mg 添加合金を母相とする複合材試料にはアルミナ粒子近傍にスピネルが存在し、母相中の Mg 原子を優先的に吸収することにより、母相の Mg 濃度が低くなって生じた結果であると推察される。

参 考 文 献

- 1) J. M. Papazian, P. N. Adler: *Metal. Trans. A.*, **21A** (1990), 401.
- 2) C. M. Friend, S. D. Luxton: *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 3173.
- 3) T. G. Nieh, R. F. Karlak: *Scripta Met.*, **18** (1984), 25.
- 4) M. A. Bayoumi, H. Ribes, M. Surey: *Mech. Phys. Behav. Metallic. Ceram. Compos.*, (1988), 291.
- 5) 池野 進, 多々静夫: *軽金属*, **37** (1987), 419.
- 6) 池野 進, 川島一浩, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫: *軽金属*, **40** (1990), 501.
- 7) T. Christman, S. Suresh: *Acta Met.*, **36** (1988), 1691.
- 8) S. R. Nutt and R. W. Carpenter: *Mater. Sci. Eng.*, **75** (1985), 169.
- 9) J. M. Papazian: *Met. Trans.*, **12A** (1981), 269.
- 10) V. A. Phillips: *Acta Met.*, **23** (1975), 751.
- 11) 里 達雄, 小島 陽, 高橋恒夫: *日本金属学会誌*, **45** (1981), 803.
- 12) 幸田成康監修, 「合金の析出」, (1972), p. 170, 丸善.
- 13) K. Suganuma, T. Okamoto, T. Hayami, Y. Oku and N. Suzuki: *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 1317.
- 14) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 荒木一郎, 糸井一博: *軽金属*, **25** (1975), 467.
- 15) 高橋恒夫, 里 達雄: *軽金属*, **35** (1985), 41.
- 16) A. K. Gupta, P. Gaunt, M. C. Chaturvedi: *Phil. Mag.*, **55** (1987), 375.