研究論文

7075アルミニウム合金の初晶金属間化合物の
生成挙動吉川 克之* ・ 坂本 敏正**
古川 隆夫*** ・ 美蔭 芳宏***

The crystallization of giant intermetallic compounds in 7075 aluminum alloys

Katsuyuki YOSHIKAWA*, Toshimasa SAKAMOTO**

Takao FURUKAWA*** and Yoshihiro MITSUTA***

The formation mechanism of brittle and coarse giant intermetallic compounds in Al-Zn-Mg-Cu alloys, corresponding to the 7075 alloy, has been investigated. Giant intermetallic compounds are found to be a CrAl_7 phase into which Mn and Ti dissolve, and they crystallize as primary crystals prior to the crystallization of $\alpha\text{-Al}$. The primary crystallization field and the crystallization temperature, T ($^{\circ}\text{C}$), of the CrAl_7 phase are presented by $[\% \text{Mn}] + 3.25[\% \text{Cr}] = 0.682$ (at 637.5°C) and $T = 600.9 + 53.70([\% \text{Mn}] + 3.25[\% \text{Cr}])$, respectively. The influence of Zn, Mg and Cu on the primary crystallization field of the Cr compounds is found to be rather small. Applying these equations, it is possible to predict and prevent the precipitation of the compounds during solidification. The addition of Zr to the 7075 alloy also causes the precipitation of the Zr primary compound of $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Al}_3$.

Keywords: giant intermetallic compound, primary compound, Al-Zn-Mg-Cu alloy, continuous casting, solidification

(Received May 24, 1994)

1. 緒 言

Al-Zn-Mg-Cu 系合金は7000系合金の中でも比強度に優れ、構造部材として不可欠の材料であり、中でも7075^{1), 2)}合金は最も比強度が高く、航空機等の主要材料として重要な位置を占めている。このような7075合金では、連続鋳造時に“Giants”と称される巨大な金属間化合物（以下、巨大化合物）が発生することがあり^{4)~9), 13), 14)}、最終製品における機械的性質等の低下の一因になるほか、熱間加工性の低下等の原因となるため³⁾、その発生を防止することが極めて重要である。著者らはこれまで、Al-Mn¹²⁾、Al-Mg^{10), 11)}、Al-Zn-Mg¹⁵⁾の合金系について巨大化合物の生成挙動を報告してきたが、本研究では主要添加元素の種類、量が最も多いAl-Zn-Mg-Cu系7075合金について、巨大化合物の生成挙動、防止方法を検討するとともに、生成挙動に及ぼすZn, Mg, Cuの主要添加元素の影響を検討した。また、再結晶の防止等の目的で添加されるZrの影響¹⁷⁾についても併せて検討した。

2. 試料ならびに実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料の化学組成ならびに7075合金のJIS規格をTable 1に示す。後述するように、本合金で発生する巨大化合物はCr, Mn等を含有していた。そこで、これら元素の影響を調査するため、No. 1~No. 6に示すCr, Mn濃度（ $[\% \text{Cr}]$, $[\% \text{Mn}]$ 等と表記する）を種々に変化させ、主要添加元素であるZn, Mg, CuをJIS規格中央付近（ $[\% \text{Zn} + \text{Mg} + \text{Cu}] = 9.948$ ）、その他元素をほぼ一定とした試料を準備した。また、Zn, Mg, Cu量の影響を調査するため、No. 7~No. 10に示すZn, Mg, Cu量がJIS規格上限に近い合金（ $[\% \text{Zn} + \text{Mg} + \text{Cu}] = 10.594$ ）を準備した。実験に際しては1 cm角程度の小片としたこれら試料を適宜秤量、混合して目的の組成の試料とした。また、Zr量を種々に変化させる実験においては、上記と同様の母材を準備し、Al-3.83%Zr中間合金を配合して目的の組成を得た。

2.2 等温保持実験

本合金で生成する巨大化合物は、Al-Si合金の初晶Si

* (株)神戸製鋼所技術開発本部（神戸市）。Technical Development Group, Kobe Steel Ltd. (Kobe-shi, Hyogo).

** (株)神戸製鋼所アルミ・銅事業本部（下関市）。Aluminum and Copper div., Kobe Steel Ltd. (Shimonoseki-shi, Yamaguchi).

*** (株)神戸製鋼所アルミ・銅事業本部（真岡市）。Aluminum and Copper div., Kobe Steel Ltd. (Mooka-shi, Tochigi).

Table 1 Chemical composition of alloys corresponding to 7075 alloy used in the experiment and crystallization temperature of α -Al determined by thermal analysis

(mass%)											
No.	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Crystallization temperature of α -Al (°C)	[%Zn+Mg+Cu]
1	1.80	0.043	0.27	0.001	2.68	5.88	0.002	0.046	<0.006	636.5	9.948
2	1.66	0.101	0.37	0.019	2.51	5.67	0.60	0.046	<0.006	635.75	
3	1.66	0.106	0.33	0.178	2.62	5.57	0.60	0.042	<0.006	636.0	
4	1.81	0.070	0.23	0.65	2.73	5.93	0.001	0.044	<0.006	633.75	
5	1.50	0.115	0.34	0.54	2.38	5.54	0.50	0.041	<0.006	633.5	
6	1.67	0.077	0.31	0.178	2.44	5.64	0.233	0.046	<0.006	637.5	
7	1.955	0.086	0.358	0.106	2.958	6.045	0.212	0.041	<0.006	10.594	10.594
8	1.910	0.081	0.357	0.106	2.812	5.901	0.215	0.040	<0.006		
9	1.811	0.076	0.334	0.100	2.719	5.848	0.203	0.039	<0.006		
10	1.807	0.078	0.341	0.096	2.748	5.865	0.197	0.042	<0.006		
JIS 7075	1.2 ~2.0	<0.40	<0.50	<0.30	2.1 ~2.9	5.1 ~6.1	0.18 ~0.28	<0.20	Zr+Ti <0.20		8.4~11.0

と同様、 α -Al が晶出する温度以上で晶出する初晶である。したがって、巨大化合物の生成、成長挙動を明らかにするため、 α -Al の晶出温度（通常、この温度を本合金の液相線温度としている）以上で液相を保持する等温保持実験を行った。実験装置、方法等は、これまでの研究^{10)~12)} とほぼ同様である。まず、試料50 g を高純度アルミナ製るつぼ（ $\phi 25 \times \phi 20 \times$ 高さ100 mm）に入れ、別の電気炉で溶解後（溶解温度850°C）、溶湯分析用試料5~10 g を採取した後、所定温度に保持された Fig. 1 に示す塩浴中にするつぼごと浸漬し、所定時間保持した。保持後の試料はすばやく塩浴から取出し、水中へるつぼごと急冷した。急冷後の試料は、縦方向に切断後、光学顕微鏡観察、X 線マイクロアナライザ（XMA）による分析、化学分析等を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 Cr 系初晶化合物の生成領域と組成

実験に先立ち、Zn, Mg, Cu の主要元素濃度を規格中央付近、Cr, Mn 等の微量元素濃度を規格範囲を超えて変化させた Table 1, No. 1~No. 6 の試料について熱分析を行った結果、各合金の冷却曲線には α -Al の晶出による変態点が認められるだけで、この温度以上では明瞭な変態点は認められなかった。結果を Table 1 に併せて示す。これより、本合金の規格中央付近では、 α -Al の晶出する液相線温度は約637.5°Cであり、Cr, Mn 濃度が増加しても α -Al の晶出温度は約4°Cの範囲ではほぼ一定であることがわかる。以上の結果より、保持温度を637.5°C直上の646°C、保持時間を60 min にして等温保持実験を行った。Fig. 2 は等温保持後の試料底部の光学顕

Fig. 1 Experimental apparatus.

微鏡による観察結果であり、Cr, Mn 濃度が高い場合には α -Al の晶出以前に晶出した初晶化合物が試料底部に沈澱していることがわかる。これら化合物は比較的簡単なフェセット状形態を有し、光学顕微鏡では淡い灰色を呈する。また、その大きさは100~200 μm 程度のものが多く認められ、大きいものは数百 μm 以上、極端な場合には1 mm 以上にも達していた。

Fig. 3 はCr, Mn 濃度を種々に変化させ、試料底部の初晶化合物の有無によりその生成領域を求めた結果である。同図より、 α -Al の晶出温度直上の646°Cでは、

$$[\% \text{Mn}] + 3.25[\% \text{Cr}] = 0.840 \quad (1)$$

$$([\% \text{Zn} + \text{Mg} + \text{Cu}] = 9.948)$$

の直線を境にして、高濃度側では初晶化合物が晶出し、

Fig. 2 The effect of chemical composition on crystallization of the Cr primary compounds.
(a) Mn=0.402 mass%, Cr=0.223 mass%, (b) Mn=0.116 mass%, Cr=0.179 mass%, holding temperature=646°C.

低濃度側では晶出しないことがわかる。

次に、初晶化合物の組成をXMAにより定量した結果を **Table 2** に示す。これより、生成する初晶化合物はCr, Mn, Alを主体とし、若干のFe, Tiを固溶した化合物であることがわかる。**Fig. 4** は **Table 2** の各化合物の組成を横軸にCr, 縦軸にMn濃度をとってプロット(○印)した結果であり、原点近傍に示した小さい黒丸は、○印で示した各化合物が生成する以前の元の試料の組成、すなわち、等温保持前の850°C溶解時の初期溶湯組成である。初期溶湯組成と化合物組成とは明瞭な対応を示し、Mn濃度の高い溶湯からはMn濃度の高い化合物が、Cr濃度の高い溶湯からはCr濃度の高い化合物が晶出していることがわかる。また、この化合物はCr, Mn以外に若干のFe, Tiを含有していることから、縦軸に $[\% \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Ti}]$ をとってプロットした結果(●印)を **Fig. 4** に併せて示した。●印の回帰直線はCr軸

Fig. 3 Primary crystallization field of the Cr compound in the 7075 aluminum alloy.

Fig. 4 Chemical composition change of the Cr primary compounds with the chemical composition of the initial liquid.

とほぼ22.9%の点で交わることから、化合物はAl-Cr二元系で生成する CrAl_7 ($\text{Cr}=21.6\%$ で若干の組成範囲を有する)にMn, Fe, Ti等が置換的に固溶した化合物(以

Table 2 Chemical composition of the initial liquid and the Cr primary compound analyzed by XMA

No.	Chemical composition of initial liquid (mass%)									Chemical composition of Cr compound (mass%)						
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al	$[\% \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Ti}]$
1	1.66	0.10	0.294	0.009	2.51	5.67	0.278	0.004	<0.006	1	1.33	0.25	20.88	1.20	1.60	74.52
										2	1.40	0.27	20.27	1.45	1.45	74.94
2	1.50	0.14	0.298	0.072	2.38	5.54	0.261	0.048	<0.006	1	1.21	1.56	18.72	1.77	1.32	75.13
										2	1.38	1.67	18.20	1.82	1.43	75.26
3	1.80	0.18	0.328	0.176	2.68	5.88	0.247	0.046	<0.006	1	1.54	3.42	16.61	1.77	1.70	74.64
										2	1.49	3.28	16.84	1.68	1.73	74.63
4	1.52	0.07	0.276	0.248	2.55	5.45	0.196	0.044	<0.006	1	1.58	5.03	14.97	2.02	1.54	74.70
										2	1.60	5.37	14.77	2.08	1.42	74.58
5	1.53	0.08	0.281	0.402	2.56	5.50	0.223	0.044	<0.006	1	1.47	7.90	13.04	1.53	1.72	74.13
										2	1.50	8.00	12.65	1.93	1.49	74.25

下, (Cr, Mn)Al₇) と考えられる。

次に, 上記結果を, 著者らがこれまで報告した本合金と同系統の 7N01 合金 (Al-4.5%Zn-1.5%Mg) の結果¹⁵⁾と比較してみよう。まず, 生成する化合物を比較した場合, 組成的には両合金とも (Cr, Mn)Al₇ であり両合金でまったく同じである。次に晶出限界線について比較した場合, 7N01 合金については, 同じく α -Al の晶出温度 (648.8°C) 直上の 654°C の晶出限界線ならびに晶出限界線の温度依存性として次式を得ている。

7N01 合金 (Al-4.70%Zn-1.18%Mg) :

$$[\%Mn] + 3.25[\%Cr] = 1.002 \quad (654^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$T = 600.2 + 53.70([\%Mn] + 3.25[\%Cr]) \quad (3)$$

上記 (2) 式と前述 (1) 式との比較からわかるように, 両合金系では晶出限界線の傾き ((1), (2) 式中の Mn, Cr の係数) は同じであり, 右辺定数項が異なるのみである。

以上の結果より, 7075, 7N01 の両合金では Cr 系初晶化合物の生成挙動 (化合物組成, 晶出限界線の傾き) は極めて類似している結果が得られた。

3.2 Cr 系化合物の晶出限界線の温度依存性

7075 合金は JIS 規格中央組成を代表組成とすると Al-5.6%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu 合金, また同様に, 前報の 7N01 合金¹⁵⁾は Al-4.5%Zn-1.5%Mg 合金と表現できる。したがって, 両合金は, 7075 合金に約 1.6% の Cu が添加されている以外は Zn, Mg 量に若干の相違があるものの, 基本的には Zn, Mg を主成分とした類似の合金であり, また, 後述するように, Cr 系初晶化合物の晶出限界線に及ぼす Zn, Mg, Cu 量の影響は非常に小さい。さらに, 生成する初晶も (Cr, Mn)Al₇ 化合物と共通し, 晶出限界線の傾きも同じである。そこで, 本合金の Cr 系初晶化合物についても, 7N01 合金と同様の晶出

限界線の温度依存性が成立するものと仮定して ((3) 式の係数, 53.70 が本合金でも成立するとする) 初晶化合物の生成温度を求めると, 次式が得られる。

$$T = 600.9 + 53.70([\%Mn] + 3.25[\%Cr]) \quad (4)$$

また, (4) 式より, 本合金の α -Al の晶出温度, 637.5°C における晶出限界線を求めると次式が得られる。

$$[\%Mn] + 3.25[\%Cr] = 0.682$$

$$([\%Zn + Mg + Cu] = 9.948) \quad (5)$$

以上の (1), (5) 式を Fig. 5 に示す。これより, 本合金では Mn, Cr 濃度を $[\%Mn] + 3.25[\%Cr] < 0.682$ に制御すれば, 平衡論的には α -Al が初晶として晶出し, Cr 系初晶化合物は生成しないことになり, その発生を防止可能である。

Al-Zn-Mg-Cu 系合金の Cr 系初晶化合物に関しては, これまで比較的多くの研究が行われ, Day⁴⁾, Steele⁷⁾, Beerntsen⁹⁾らが晶出限界線に関する種々の式を報告している。たとえば, Day⁴⁾らは Al-5.75%Zn-2.5%Cu-Mn-Cr 合金に対し, $[\%Mn] + 3[\%Cr] + ([\%Fe] - 0.2) = 1$ を報告している。これら提案式は, 実験時の Zn, Cu 等の基本成分が本研究と多少異なり, 直接の比較はできないが, 本研究の組成等の条件を代入して比較すると Fig. 6 が得られ, 本研究結果は, Day, Steele らの結果とは晶出限界線の傾きあるいは右辺定数項が異なったが, Beerntsen⁹⁾らの結果とはよい一致を示した。しかしながら, これら提案式はいずれも, 晶出限界線の温度依存性あるいは次節で述べる Zn, Mg, Cu 等の主要添加元素の影響に関しては未検討である。

Fig. 5 Temperature dependence of the primary crystallization field of the Cr compound.

Fig. 6 Comparison of the primary crystallization fields of the Cr compounds obtained by this study with the previous investigations.

3.3 Cr系初晶化合物の晶出限界線に及ぼすZn, Mg, Cuの影響

前節までの結果は $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量が規格中央付近の条件下で求めたものであるが、 $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量がさらに増加し、規格上限付近になった場合に前記(1), (4), (5)等の晶出限界線がどのように影響を受けるかを検討した。Zn, Mg, Cu量を高目としたTable 1, No. 7~No. 10 ($[\%Zn+Mg+Cu]=10.594$)の試料を用い、前節と同様の $646^{\circ}\text{C}-60\text{ min}$ の等温保持実験を行った結果をFig. 7に示す。同図より、 $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量の増加により、晶出限界線は若干ではあるが低濃度側に移動していることがわかる。この結果より、 646°C における晶出限界線として次式が得られた。

$$[\%Mn]+3.25[\%Cr]=0.783$$

$$([\%Zn+Mg+Cu]=10.594) \quad (6)$$

前節と同様にして、(3)式と同じ晶出限界線の温度依存性が成立すると仮定すると、 637.5°C では次式が得られる。

$$[\%Mn]+3.25[\%Cr]=0.624$$

$$([\%Zn+Mg+Cu]=10.594) \quad (7)$$

したがって、 $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量が規格中央付近から上限付近まで増加した場合、平衡論的に求められるCr系化合物の晶出限界線は(5)式から(7)式へ変化した

Fig. 7 The influence of Zn, Mg and Cu contents on the primary crystallization field of the Cr compounds.

ことになる。そこで、両式の右辺定数項の差から $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量の影響を定量化すると、 637.5°C において次式が得られる。

$$[\%Mn]+3.25[\%Cr]=1.575$$

$$-0.0898[\%Zn+Mg+Cu] \quad (8)$$

Table 3 Chemical composition of the alloys for investigating primary crystallization field of the 7075 aluminum alloy containing Zr

											(mass%)
No.	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	$[\%Zn+Mg+Cu]$	Formation of primary compound
Z1	1.66	0.128	0.29	0.066	2.64	5.76	0.186	0.041	<0.005	9.727	×: not formed
Z2	1.52	0.159	0.29	0.061	2.37	5.74	0.180	0.039	0.061		×
Z3	1.64	0.212	0.33	0.065	2.59	5.48	0.186	0.047	0.061		×
Z4	1.56	0.081	0.30	0.062	2.53	5.61	0.181	0.041	0.083		×
Z5	1.65	0.123	0.31	0.063	2.49	5.64	0.180	0.040	0.104		○: (Zr, Ti)Al ₃ formed
Z6	1.53	0.185	0.38	0.075	2.97	5.40	0.207	0.056	0.101		×
Z7	1.48	0.248	0.34	0.068	2.66	5.35	0.200	0.048	0.121		○
Z8	1.58	0.181	0.33	0.063	2.46	5.62	0.182	0.041	0.129		○
Z9	1.56	0.085	0.34	0.066	2.65	5.42	0.189	0.044	0.180		○
Z10	1.951	0.117	0.350	0.113	2.791	6.115	0.223	0.040	<0.001	10.447	●: (Cr, Mn)Al ₇ formed
Z11	1.804	0.082	0.351	0.113	2.774	5.952	0.229	0.042	0.062		●
Z12	1.791	0.081	0.349	0.111	2.663	5.835	0.222	0.041	0.082		●
Z13	1.818	0.085	0.361	0.114	2.684	5.918	0.229	0.042	0.090		●
Z14	1.827	0.084	0.354	0.113	2.701	5.917	0.230	0.042	0.095		◎: (Zr, Ti)Al ₃ + (Cr, Mn)Al ₇ formed
Z15	1.857	0.084	0.340	0.113	2.687	5.977	0.226	0.039	0.101		◎
Z16	1.786	0.083	0.356	0.111	2.695	5.846	0.224	0.041	0.112		◎
Z17	1.802	0.082	0.353	0.111	2.645	5.858	0.219	0.039	0.124		◎
Z18	1.839	0.084	0.349	0.111	2.741	5.907	0.222	0.041	0.130		◎
Z19	1.818	0.083	0.349	0.110	2.649	5.828	0.219	0.039	0.174		◎

(8)式からわかるように、 $[\%Zn+Mg+Cu]$ に対する係数は、Mn を 1 とした場合、0.09 程度の小さい値であり、したがって、Cr 系化合物の晶出限界線に及ぼす $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量の影響は非常に小さいことがわかる。

3.4 Zr 系初晶化合物の生成挙動と組成

本合金の JIS 規格では再結晶の防止等を目的に Cr, Mn 以外に Zr の添加が許容されているが、7N01 合金と同様、Zr の添加量によっては Cr 系初晶化合物以外に、Zr 系の初晶化合物が新たに生成する可能性がある。そこで、その生成挙動を調査するため、 $[\%Zn+Mg+Cu]$ レベルが異なる 2 種類の母合金を用い、Zr 濃度を種々に変化させ、 $646^{\circ}\text{C}-60\text{ min}$ の等温保持実験を行った。結果を Table 3 に示す。表中、Z1~Z9 は $[\%Zn+Mg+Cu] \approx 9.727$ の規格中央付近、また、Cr, Mn 濃度はいずれも (1) 式以下 ($[\%Mn]+3.25[\%Cr] < 0.840$) であるため、Zr 量が多い場合に Zr 系初晶化合物の生成が認められた。一方、Z10~Z19 は、 $[\%Zn+Mg+Cu] \approx 10.447$ の規格上限付近、また、Cr, Mn 濃度は (6) 式の晶出限界線を若干越えるため、Zr 量が少ない場合には少量の Cr 系化合物が、また、多い場合には、Cr 系、Zr 系両化合物の生成が認められた。Fig. 8 はこれらの結果を整理したものであり、 $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量の影響は Cr 系化合物の場合と同様、非常に小さく、Zr 量が約 0.1% を越えると Zr 系化合物が生成することがわかる。また、XMA により Zr 系化合物の組成を定量した結果、Zr 系化合物は 1~2% の Zn を含有した $(Zr, Ti)Al_3$ であり、その Zr, Ti 量は Cr 系化合物の場合 (Fig. 4) と同様、初期溶湯中の Zr, Ti 濃度に依存して変化することが明らかとなった。

4. 結 言

(1) 巨大化合物は凝固時 $\alpha\text{-Al}$ の晶出以前に晶出する初晶化合物であり、Mn, Fe, Ti 等を固溶した $CrAl_3$ 相である。本化合物は、Al-Mg, Al-Zn-Mg 系合金で生成する巨大化合物と同一のものである。

(2) Cr 系化合物の晶出限界線、生成温度 ($T: ^{\circ}\text{C}$) は各々

$$[\%Mn]+3.25[\%Cr]=0.682 \quad (637.5^{\circ}\text{C})$$

$$T=600.9+53.70([\%Mn]+3.25[\%Cr])$$

と表せる。したがって、Mn, Cr 濃度を $[\%Mn]+3.25[\%Cr] < 0.682$ に制御することにより、その発生を防止できる。

(3) 晶出限界線に及ぼす Zn, Mg, Cu の影響を調査し

Fig. 8 The influence of Zn, Mg and Cu contents on the crystallization of the Zr primary compounds.

た結果、その影響は非常に小さく、次式で表せる。

$$[\%Mn]+3.25[\%Cr]=1.575 \\ -0.0898[\%Zn+Mg+Cu]$$

(4) 本合金に Zr を添加した場合、Cr 系初晶化合物以外に、Zr 系の初晶化合物、 $(Zr, Ti)Al_3$ が生成し、その生成限界濃度は約 0.1% であった。また、晶出限界に及ぼす $[\%Zn+Mg+Cu]$ 量の影響は、Cr 系化合物と同様小さい。

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄：金属，(1978)，7.
- 2) 村上陽太郎：軽金属，21 (1971)，366.
- 3) 深井誠吉，竹内勝治：住友軽金属技報，2 (1961)，215.
- 4) M. K. B. Day: J. Inst. Metals, 85 (1956-57)，263.
- 5) G. V. Raynor and K. Little: J. Inst Metals, 71 (1945)，493.
- 6) 寺井士郎，馬場義雄：住友軽金属技報，5 (1964)，284.
- 7) L. E. Steele and D. L. W. Collins: J. Inst Metals, 88 (1959-60)，260.
- 8) L. F. Mondolfo: Light Metals, (1972)，405.
- 9) Donald J. Beerntsen: Metall. Trans. B, 8B (1977)，687.
- 10) 高田 寿，森 隆資，坂本敏正，吉川克之：神戸製鋼技報，29 (1979)，66.
- 11) 吉川克之，坂本敏正，森 隆資，高田 寿：軽金属，29 (1979)，144.
- 12) 吉川克之，坂本敏正：軽金属，33 (1983)，602.
- 13) 柴田政勝，西 成基：軽金属，36 (1986)，99.
- 14) 柴田政勝，西 成基：日本金属学会誌，51 (1987)，1069.
- 15) 吉川克之，坂本敏正：軽金属，投稿中.
- 16) P. M. Slate, Marjorie Whitaker: J. Inst Metals, 80 (1959-60)，260.
- 17) 平岡高弥，大塚良達：軽金属学会第44回春期大会講演概要，(1973)，76.