Fe 合金粉末の低等方圧加圧焼結^{*1}

末吉 秀一¹ 内田 秀² 宮之脇 健^{1,*2} 久米 慶太^{1,*2} 黒瀬 亮^{1,*2}

¹鹿児島大学大学院理工学研究科

²新日本製鐵株式会社技術開発本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 9 (2007), pp. 786–792

© 2007 The Japan Institute of Metals

Low-Isostatic-Press Sintering of Iron Alloy Powder^{*1}

Hidekazu Sueyoshi¹, Shigeru Uchida², Takeru Miyanowaki^{1,*2}, Keita Kume^{1,*2} and Ryo Kurose^{1,*2}

¹Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890–0065

²Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, Futtsu 293–8511

An end-sealed thin stainless-steel pipe in which a high-speed steel compact was inserted was evacuated with a vacuum pump during heating at an elevated temperature using an atmosphere furnace. The sintering behavior of this low isostatic press sintering (LIPS) was examined in detail. The compact is subjected to isostatic compression stress through the deformation of stainless steel owing to atmospheric pressure. As the gas pressure in the stainless-steel pipe is low (about 2×10^{-2} Pa), as the sintering temperature is high (1573 K), and as the holding time is long (4 h), densification and hardness of the LIPS compact are large (about H_v640). This is because the decomposition of FeO film formed on the surface of the as-received powder is vigorous at low gas pressure in the stainless-steel pipe at high LIPS temperature. Hence, the degree of powder contact increases aided by large plastic flow in the powder particles owing to both the degradation of the strength of high-speed steel powder at a high temperature and the compression stress caused by atmospheric pressure. Higher rates of Fe diffusion is assisted by heating at high temperature. At an early stage of LIPS, pores of the center of the LIPS compacts migrate to the surface, resulting in the reduction of densification near the surface. However, by holding for a long time, the LIPS compact that has high densification from the surface to the center is obtained because of enhanced Fe diffusion. Under optimum LIPS conditions, it is possible to obtain a homogeneous LIPS compact which has porosity and hardness levels equivalent to those of the HIP compact.

(Received May 23, 2007; Accepted June 25, 2007)

Keywords: powder metallurgy, low-isostatic-press sintering, iron alloy, oxide film, densification

1. 緒 言

セラミック連続繊維強化金属基複合材料は、金属の中に強度の高いセラミック連続繊維を分散させることによって高強度化を図ったものである。現在までのところ、軽量化を目的として、Al 合金や Ti 合金を基地金属とするものが多く開発されている^{1–13}。しかし、Fe 合金を基地金属とするものに関する報告は少ない。筆者らは、これまで粉末冶金法を用いたセラミック連続繊維/Fe 合金複合化プロセッシングについて検討し、繊維の直径と Fe 合金粉末粒径の組み合わせ、繊維の均一分散化方法、熱間等方圧加圧(Hot Isostatic Pressing: HIP)焼結や熱間単軸加圧(Hot Pressing: HP)焼結における加圧・加熱条件等の設定を適切に行うことによって、Fe 合金であっても繊維が均一に分散した複合材料が得られることを報告した^{14,15}。しかし、HIP 焼結の場合、セラミック連続繊維と Fe 合金粉末を同時にカプセルに封入して焼結するため、封入前に十分脱気する必要がある。また、HIP

処理中にガスが発生する複合系には適用できない。一方、HP 焼結の場合、焼結体の形状の自由度が小さく、機械的性質も異方性を示す。また、大型品の場合、HIP 焼結や HP 焼結では大型の加熱・加圧装置が必要となる。低コストで製造する方法として試料をガラスカプセルに封入し大気圧で加圧しながら焼結する方法(Consolidation by Atmospheric Pressure: CAP)も開発された¹⁶。しかし、得られた焼結体の相対密度は 95~99%と低く、空洞が残るため、一般にはその後熱間加工が施される。また、カプセルを用いるため、焼結中にガスが発生する複合系には適用できない。このように、CAP は加圧力が小さいことを除けば、HIP 焼結と同じとみなすことができる。

筆者らは、上記の問題点を改善するため、薄肉金属容器内に圧粉体を入れ、容器内のガスを脱気しながら雰囲気炉を用いて焼結する方法を検討した。その結果、焼結温度まで加熱すると大気圧によって薄肉金属容器が変形し、これを介して圧粉体に等方圧(大気圧)がかかること、焼結中も金属容器内を脱気し続けるため、加熱中にガスが発生するような系でも焼結できること、大きな圧粉体であっても特殊な大型加圧装置を必要としないこと等、先に述べた HIP 焼結、HP 焼結および CAP の問題点を改善できる可能性があるということ

^{*1} Mater. Trans. 47(2006) 2828–2834 に掲載

^{*2} 鹿児島大学大学院生(Graduate Student, Kagoshima University)

が明らかになった．この方法は，CAP と真空焼結 (Vacuum Sintering: VS) をミックスした焼結法といえる．以後この焼結法を低等方圧加圧焼結 (Low-Isostatic-Press Sintering: LIPS) と呼ぶことにする．これまで，このような条件下での焼結挙動については，報告されていない．ここでは，Fe 合金粉末に LIPS を施したときの焼結機構について報告する．

2. 実験方法

Fe 合金粉末としては，高速度鋼粉末 (平均粒径：13.4 μm ，真密度：7.93 Mg/m^3) を用いた．LIPS で用いた薄肉容器の概略図を Fig. 1 に示す．厚さ 2 mm のステンレス鋼パイプの一部を厚さ 0.5 mm まで切削し，先端を TIG 溶接した．これに単軸加圧 (245 MPa) によって作成した Fe 合金圧粉体 (直径 40 mm，高さ 20 mm) を挿入し，LIPS を行った．LIPS の概略図を Fig. 2 に示す．圧粉体を挿入したステンレス鋼パイプを雰囲気炉 (窒素ガス使用) の中に入れ，パイプ中のガスを真空ポンプで脱気しながら，加熱・保持温度および保持時間を種々に変えて焼結を行った．真空ポンプにはロータリーポンプ (以後 RP と記す) と油拡散ポンプ (以後 DP と記す.) を用いた．なお，LIPS 中，ステンレス鋼パイ

Fig. 1 Schematic view of an end-sealed thin metal pipe.

Fig. 2 Schematic diagram of LIPS.

プ内のガス圧を真空計で連続的に測定した．

LIPS と比較するため，HIP 焼結と VS も行った．HIP 焼結 (コベルコ製：Dr. HIP) は加圧力：98 MPa，温度：1273 K，保持時間：2 h の条件で行った．また，VS は，単軸加圧 (245 MPa) によって作成した圧粉体を用い，真空 (DP 使用) 中 1523 K，4 h 保持の条件で行った．

得られた焼結体の縦断面をダイヤモンド研磨したのち，走査型電子顕微鏡 (SEM) で組織を観察した．また，組織写真を画像処理 (ニレコ製：Luzex-FS) することにより空隙率 (面積率) を求めた．表面から縦断面の中心に向かって半径方向と軸方向のマイクロビッカース硬さ (荷重：0.49 N) を測定し，LIPS 焼結体の焼結度および異方性を評価した．

本研究で用いた Fe 合金粉末は水アトマイズ法で作製されている．したがって，その表面には酸化膜が形成されており，これが焼結性に影響を及ぼすと考えられる．そこで，焼結前 (入手したまま) の粉末と LIPS 焼結体について，X 線光電子分光 (XPS) 分析を行い (島津製作所製：ESCA-1000)，酸化膜の状態を調べた．

3. 実験結果および考察

DP を用い 1473 K で 4 h 保持の LIPS を行ったときのステンレス鋼パイプの外観を Fig. 3 に示す．パイプは圧粉体 (円形の部分) を包み込むように変形している．このことは，変形したステンレス鋼を介して圧粉体に等方圧 (大気圧：0.1 MPa) がかかっていることを示唆している．

LIPS 焼結体の縦断面中心部の二次電子 (SE) 像を Fig. 4 に示す．白色相は炭化物，黒色の部分は空隙を示す．RP を用いて 1473 K で 4 h 保持した場合 (Fig. 4(a))，大きな空隙が見られる．1523 K まで温度を高くすると，Fig. 4(b) に示されるように，大きな空隙は減少しているが，それでもまだ小さな空隙が一部残っている．DP を用いて 1473 K で 4 h 保持すると，Fig. 4(c) に示されるように，大きな空隙は見られず，僅かに小さな空隙が存在するだけである．温度を 1523 K まで高くすると，Fig. 4(d) に示されるように，小さな空隙もほとんど認められない．このように，脱気方法や焼結温度によって，焼結度はかなり異なる．

Fig. 3 Appearance of the stainless-steel pipe after LIPS.

焼結体の縦断面中心部の硬さと保持温度の関係を Fig. 5 に示す. DP を用いた LIPS の場合, 1373 K では H_v 100 程度であり, 焼結度はかなり低い. 保持温度が高くなるにつれて硬さは次第に上昇する. 1498 K を超えると硬さは急激に上昇するが, 次第に上昇の程度が緩やかになっている. RP

を用いて LIPS したときの硬さの変化も同様の傾向を示しているが, いずれの保持温度においても, DP を用いたときより硬さが低くなっている. VS 焼結体には非常に大きな空洞が観察された. VS では焼結中に加圧力が作用しないので, 圧粉体を作成する段階で形成された大きな空洞がそのまま残留したものと考えられる. したがって Fig. 5 には, このような大きな空洞がない領域の硬さをプロットした. VS 焼結体の硬さは, LIPS 焼結体(DP 使用)の硬さより低いことがわかる. 一方, HIP 焼結体の硬さはかなり高い.

焼結体の縦断面中心部の空隙率(面積率)と焼結温度の関係を Fig. 6 に示す. DP を用いた LIPS の場合, 温度が高くなるにつれて空隙率は次第に低下する. しかし, 1523 K を超えると低下の程度が緩やかになっている. RP を用いて LIPS したときの空隙率の変化も同様の傾向を示しているが, いずれの焼結温度においても, DP を用いたときより空隙率が大きくなっている. VS 焼結体の空隙率(大きな空洞

Fig. 4 SE images of the center of the cross section in the LIPS compacts. (a) at 1473 K for 4 h with RP, (b) at 1523 K for 4 h with RP, (c) at 1473 K for 4 h with DP, (d) at 1523 K for 4 h with DP.

Fig. 5 Relationships between the hardness at the center of the cross section in the sintered compact and sintering temperature.

Fig. 6 Relationships between the area fraction of pores at the center of the cross section in the sintered compact and sintering temperature.

を除いた領域)は、LIPS 焼結体(DP 使用)のそれより大きい。一方、HIP 焼結体の空隙率はかなり小さく、ほぼ真密度に近い値となっている。

焼結体の縦断面中心部の空隙率と硬さの関係を Fig. 7 に示す。焼結方法によらず、空隙率の減少と共に硬さは増加する傾向を示している。このことは、硬さの変化が素地や炭化物の変化よりむしろ空隙率の変化に大きく依存していることを示唆している。Fig. 7 に示されるように、LIPS 条件を適切に設定すれば、HIP 焼結体と同等の空隙率および硬さを有する良好な焼結体を得ることができる。

DP を用い 1523 K で 1 h 保持して得られた LIPS 焼結体の縦断面中心部の SE 像を Fig. 8 に示す。1523 K で 4 h 保持した場合、空隙は僅かしか存在せず(Fig. 4(c))、硬さも高かった(Fig. 5)が、1 h 保持では Fig. 8 に示されるようにまだ空隙がかなり残っており、硬さも低かった。

焼結においては、初期では粉末粒子の表面における原子の蒸発・凝集や表面拡散が、その後は結合部の原子の粒界拡散

や粉末内部の原子の体拡散がそれぞれ支配的要因になることがよく知られている。体拡散による原子の移動距離は次式で表される。

$$x = (Dt)^{1/2} \quad (1)$$

ここで x は拡散距離、 D は Fe の自己拡散係数¹⁷⁾、 t は保持時間である。式(1)によると、Fe 原子は 1523 K、1 h 保持で約 8 μm 、4 h 保持ではその 2 倍の約 16 μm 移動することになる。Fe 合金粉末の平均粒径は 13.4 μm であるから、4 h 保持では Fe 原子が十分に拡散移動していると推察される。1523 K、1 h 保持では多くの空隙が見られた(Fig. 8)が、4 h 保持では空隙が少なかった(Fig. 4(c))のは、このことによると考えられる。一方、式(1)を基に 1473 K、4 h 保持したときの Fe 原子の移動距離を見積もると、約 10 μm となる。これは 1523 K で 2 h 保持したときの移動距離に相当する。1473 K、4 h 保持で硬さが低かった(Fig. 5)のは、このように Fe 原子の移動が十分でなく、結果的に多くの空隙が残存することになったためと考えられる。

入手したままの Fe 合金粉末の XPS スペクトルを Fig. 9 に示す。Fe_{2p} スペクトルを見ると、粉末の表面には、Fe 酸化物が形成されていることがわかる。カウフマン法で 20 および 40 s スパッタリングしたのちの XPS スペクトルによると、Fe 酸化物だけでなく金属 Fe の明瞭なピークも認められる。また、粉末内部ほどその金属 Fe のピークは高くなっている。Fig. 9 の結果によると、Fe 酸化膜は数十 nm の厚さになっているとみなしてよいであろう。

DP を用い 1523 K で 4 h 保持して得られた LIPS 焼結体の縦断面中心部の XPS スペクトルを Fig. 10 に示す。金属

Fig. 7 Relationship between the area fraction of pores and the hardness at the center of the cross section in the sintered compact.

Fig. 8 SE image of the center of the cross section in the LIPS compact prepared by sintering at 1523 K for 1 h with DP.

Fig. 9 XPS spectra of as-received HSS powder.

Fe のスペクトルは明瞭に現れているが、Fe 酸化物のピークは明瞭ではない。このことは、LIPS における加熱・保持の過程で、Fe 合金粉末の表面の Fe 酸化膜が分解されたことを示唆している。

DP を用いた LIPS や VS において、ステンレス鋼パイプ中のガス圧は加熱開始直後に一旦上昇した。これは圧粉体を成形する際に用いたバインダーが蒸発したことによる。その後バインダーの消滅に伴ってガス圧は約 2×10^{-2} Pa まで低下した。さらに加熱を続けると、1073~1173 K 付近でガス圧が再び高くなったが、これは Fe 合金粉末の表面に吸着していた OH 基が脱離したことによると考えられる。1473 K を超えると、ガス圧の上昇がかなり大きくなり、かつガス圧が上下に激しく変動した。これらの現象は、焼結中にガスが大量に発生していることを示唆している。

Fe 酸化物の状態図によると、843 K 以上では FeO が安定相となっている¹⁸⁾。したがって、焼結温度では粉末の表面に形成されている Fe 酸化物は FeO になっていると考えられる。FeO と Fe 合金粉末中に固溶している C との反応(反応 I)は、次式で表される。

ここで(s)は固体、(g)は気体の状態を表す。LIPS や VS では真空ポンプで脱気しながら焼結するため、開放系(流動系)といえる。反応 I が起こるときの CO ガス分圧は次式で与えられる。

$$\log(P_{\text{CO}}) < -\Delta G_1^\circ / 2.303RT \quad (3)$$

ここで P_{CO} は CO ガス分圧、 ΔG_1° は反応 I の標準状態にお

ける自由エネルギー変化、 R はガス定数、 T は焼結温度である。

一方、ステンレス鋼パイプ中の O_2 ガスと Fe の反応(反応 II)は、次式で表される。

開放系における反応 II の O_2 ガス分圧は、次式で与えられる。

$$\log(P_{\text{O}_2}) < -\Delta G_2^\circ / 0.868RT \quad (5)$$

ここで P_{O_2} は O_2 ガス分圧、 ΔG_2° は反応 II の標準状態における自由エネルギー変化である。

ガス分圧 P_{CO} および P_{O_2} (標準状態における自由エネルギー変化は Outokumpu Research 製の HSC chemistry 5 から求めた。)と T の関係を Fig. 11 に示す。反応 I は P_{CO} に関する曲線より低い分圧で起こり、反応 II は P_{O_2} に関する曲線より高い分圧で起こる。LIPS や VS におけるガス圧は、RP の場合約 2 Pa, DP の場合約 2×10^{-2} Pa であった。Fig. 11 によると、RP および DP のいずれにおいても、焼結温度では反応 I が支配的と考えられる。また、DP を用いた方が RP を用いたときより反応 I は促進されと考えられる。先に述べたように、1473 K を超えるとガス圧が上昇し、かつ上下に激しく変動したのは、この反応 I が起こり、多量の CO ガスが発生したためであろう。反応 I が起こると、Fe 合金粉末の表面に形成されていた酸化膜は分解され、表面に清浄な Fe 合金素地が現れるため、焼結性はよくなる。このように、通常の焼結では粉末表面の Fe 酸化膜を還元分解させる前処理が必要となるが、DP を用いた LIPS においては、このような前処理は不要である。

以上の結果を基にした LIPS の焼結機構の概念図を Fig. 12 に示す。灰色は Fe 合金粉末、その外側の黒色部は Fe 酸化膜を示す。焼結温度が比較的低い(1473 K)場合、粉末の強度はまだ高く、大気圧程度の低等方圧では粉末はあまり変形しないので、粉末同士の密着度は低い。RP を用いた場合、酸化膜の分解も十分ではないので、結果的に焼結性はかなり悪い。1473 K であっても DP を用いると、反応 I が活発になり、粉末表面の酸化膜の分解が促進されるため、焼結性は良くなる。一方、RP であっても焼結温度を高くする(1523 K)と、酸化膜の分解が促進される。また、粉末の強度が低下するため、大気圧による加圧によって粉末が変形し

Fig. 10 XPS spectrum of the center of the cross section in the LIPS compact prepared by sintering at 1523 K for 4 h with DP.

Fig. 11 Relationships between partial pressure of gas and sintering temperature.

Fig. 12 Schematic illustration of the LIPS mechanism.

やすくなる。それに伴って、脆い酸化膜の破碎，粉末同士の密着度の増大，塑性流動による Fe 原子の移動が起こる。高温になるほど Fe 原子の拡散移動が活発になることと相まって，焼結性は改善される。DP を用いて 1523 K に加熱した場合，粉末表面の酸化膜の分解がさらに促進されるため，焼結性は大幅に改善される。VS の場合，加圧による粉末の変形が起こらないので，上記のような脆い酸化膜の破碎，粉末同士の密着度の増大，塑性流動による Fe 原子の移動等は起こらない。VS では，圧粉体を作成する段階で形成された大きな空洞が焼結後もそのまま残存するだけでなく，その周囲の組織においても LIPS 焼結体より空隙率が高く，硬さも低かったのは，この加圧効果がないことによるものと考えられる。以上述べたように，LIPS においては加圧効果が期待できるので，条件(脱気方法，焼結温度および保持時間)を適切に設定すれば，HIP 焼結体と同等の空隙率および硬さを有する良好な焼結体を得ることができる。

DP を用い 1523 K で LIPS して得られた焼結体の縦断面の硬さ分布を Fig. 13 に示す。表面から中心に向かって半径方向に測定したときの硬さ分布 (Fig. 13(a)) を見ると，1 h 保持では表面付近と中心付近の硬さは変わらない (H_v460)。4 h 保持では，中心付近の硬さは上昇するものの，表面付近の硬さはむしろ低下している。8 h 保持では，中心付近の硬さは 4 h 保持とあまり変わらないが，表面付近の硬さは 4 h 保持より高くなっている。これらの現象は次のように考えられる。1 h 保持では，焼結はまだ初期の段階であり，空隙も多く (Fig. 8)，結果的に硬さは比較的低い (H_v460)。4 h 保

Fig. 13 Hardness distribution of the cross section of the LIPS compact prepared by sintering at 1523 K with DP. (a) radial direction, (b) axial direction.

持では，Fe 原子の拡散が進行し，中心付近は空隙がほとんどなくなるまで焼結が進み (Fig. 4(d))，硬さは高くなる (H_v550) が，これに伴い中心付近に存在していた空隙は表面側へ拡散移動するので，表面付近には多くの空隙が存在することになり，結果的に表面付近の硬さはむしろ低下する。さらに長時間 (8 h) 保持すると，焼結がさらに進行するため，空隙率の小さな焼結域は表面側へ拡大していき，表面付近の硬さも高くなる。さらに長時間保持すれば，表面から中心まで高い硬さを有する良好な焼結体を得られるものと考えられる。

表面から中心に向かって軸方向に測定した硬さ分布 (Fig. 13(b)) を見ると，1 h 保持で表面付近に硬さ低下が現れていることを除けば，基本的には半径方向の硬さ分布 (Fig. 13(a)) とよく似ている。保持時間をさらに長くすれば，表面から中心まで高い硬さを有する焼結体を得られるものと考えられる。

以上のように，LIPS においては，HIP 焼結と同じように，等方的な機械的性質を有する焼結体を得ることができる。このことは，大気圧による等方圧加圧が大きく寄与していることを示唆している。

4. 結 言

一端を封じた薄肉ステンレス鋼パイプの中に Fe 合金圧粉

体を挿入し、真空ポンプで脱気しながら雰囲気炉を用いて加熱・保持した。このような低等方圧加圧焼結(LIPS)における焼結機構を調べ、以下の結論を得た。

(1) 焼結温度では大気圧によって薄肉ステンレス鋼パイプが変形し、これを介して圧粉体に等方圧(大気圧)がかかる。

(2) ステンレス鋼パイプ内のガス圧が低いほど、焼結温度が高いほど、また保持時間が長いほど、LIPS 焼結体の緻密化が進み、硬さは高くなる。これは、ガス圧が低いほど Fe 合金粉末表面に形成されている Fe 酸化膜が分解されやすくなること、焼結温度が高くなると、Fe 酸化膜の分解が促進されるだけでなく、粉末強度の低下に伴って、大気圧による加圧で粉末が変形しやすくなり、脆い酸化膜の破碎、粉末同士の密着度の増大、塑性流動による Fe 原子の移動が起こること、高温で長時間保持すると、Fe 原子の拡散移動が活発になること等に起因している。

(3) LIPS の初期段階では、焼結体の中心付近の空隙は表面に向かって拡散移動する。そのため、中心付近は緻密であるが、表面付近には多くの空隙が存在する。保持時間が長くなると Fe 原子の拡散が活発になるため、表面付近も緻密になる。

(4) LIPS では加圧効果も期待できるので、条件を適切に設定すれば、HIP 焼結体と同等の空隙率および硬さを有する均質な焼結体を得ることができる。

本研究は、新日本製鐵㈱が経済産業省の補助金を受けて実施した国家プロジェクト「エネルギー使用合理化社会基盤材料関連技術等の開発」の成果の一部である。ここに付記し謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Kimura, Y. Mishima, S. Umekawa and T. Suzuki: J. Mater. Sci. **19**(1984) 3107-3114.
- 2) H. Liu, U. Madaleno, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki: J. Mater. Sci. **25**(1990) 4247-4254.
- 3) P. B. Maxwell, G. P. Martins, D. L. Olson and G. R. Edwards: Metall. Mater. Trans. B **21B**(1990) 475-485.
- 4) S. Abraham, B. C. Pai and K. G. Satyanarayana: J. Mater. Sci. **27**(1992) 3479-3486.
- 5) S. G. Wriener, C. A. Blue and R. Y. Lin: J. Mater. Sci. **28**(1993) 760-768.
- 6) A. R. Chapman, S. M. Bleay and V. D. Scott: J. Mater. Sci. **29**(1994) 4523-4534.
- 7) Y. Yasutomi: Bulletin Japan Inst. Metals **37**(1998) 234-237.
- 8) K. Okamura, T. Shimoo and T. Seguchi: New Ceramics **11**(1995) 1-6.
- 9) M. Mizumoto, T. Hanaoka, H. Miyahara and K. Ogi: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1304-1310.
- 10) K. K. Lee, C. S. Kang and D. J. Lee: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 27-33.
- 11) P. G. Partridge and C. M. Ward-Close: Int. Mater. Rev. **38**(1994) 1-24.
- 12) H. E. Deve: Metall. Mater. Trans. A **30A**(1999) 2513-2522.
- 13) T. Yamada, T. Tsuzuki and H. Sato: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 946-954.
- 14) H. Sueyoshi, T. Maruno, K. Yamamoto, Y. Hirata, S. Sameshima, S. Uchida, S. Hamazu and S. Kurita: Materials Transactions **43**(2002) 735-740.
- 15) H. Sueyoshi, T. Maruno, M. Asano, Y. Hirata, S. Sameshima, S. Uchida, S. Hamazu and S. Kurita: Materials Transactions **43**(2002) 2866-2872.
- 16) F. R. Dax: Metal Powder Report **38**(1983) 200-202.
- 17) Japan Inst. Metals: A Data Book on Metals, (Maruzen, Tokyo, 1974) p. 25.
- 18) ASM International: ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, (ASM International, Ohio, 1992) p. 2 · 199.