チタン粉末の積層造形とマグネシウムの自発的溶浸による複合材料部品作製技術の開発

山口 篤¹ 後藤 浩二¹ 富田 友樹² 福本 信次³

¹兵庫県立工業技術センター機械金属工業技術支援センター

²兵庫県立工業技術センター技術企画部

³大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 8 (2012), pp. 515-520

© 2012 The Japan Institute of Metals

Development of Manufacturing Technique for Titanium Powder Modeling by Indirect Selective Laser Sintering and Magnesium Infiltration

Atsushi Yamaguchi¹, Kohji Gotoh¹, Tomoki Tomita² and Shinji Fukumoto³

¹Technical Support Center for Machinery and Metals, Hyogo Prefectural Institute of Technology, Miki 673-0405

²Engineering Planning Division, Hyogo Prefectural Institute of Technology, Kobe 674-0037

³Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

A manufacturing technique for the modeling of titanium powder by indirect selective laser sintering (SLS) and magnesium infiltration was developed. The modeling powder used for the indirect SLS was prepared by coating 1.1 mass% nylon with titanium powder particles and then mixing 1.9 mass% phenol resin powder ($<10\ \mu\text{m}$). The hardness of the modeling powder at 477 K was greater than that of A90 (durometer type A), and it was suitable for indirect SLS modeling. While the amounts of resin (nylon and phenol) were equal in both methods, unlike the use of nylon coating and phenol resin powder, which resulted in the formation of a sufficiently hard titanium powder, the use of nylon resin powder and phenol resin powder resulted in the formation of an insufficiently hard titanium powder.

The titanium powder preform and a magnesium ingot were then heated at 973 K, and the dense composite, consisting of titanium particles and infiltrated magnesium, was fabricated by the self-activation of the infiltrated molten magnesium. Microstructure analyses of the composites titanium, magnesium, and titanium-carbide (TiC) were conducted by XRD. We concluded that the formation of TiC was attributed to the formation of titanium and carbon during the decomposition of the phenol resin.

The density, hardness, and tensile strength of the obtained composites are 3.2, 60 HRB, and 241 MPa, respectively. The tensile strengths of the composites are significantly higher than those of the cast magnesium (106 MPa). We believe that a large increase in the tensile strength after infiltration was due to the sintered behavior of the titanium powder and the densification of magnesium infiltration. Thus, the infiltration of magnesium into the titanium powder preform can be considered as an effective method for manufacturing lightweight composites.

(Received March 9, 2012; Accepted June 4, 2012; Published August 1, 2012)

Keywords: selective laser sintering, rapid prototyping, sintering, infiltration, titanium powder, capillary action, magnesium

1. 緒 言

Mgは実用金属中で最も軽量であり、機械構造用部品の軽量化に不可欠な材料となっている。しかし、単独では強度、耐磨耗性など十分でない場合もあるため、Mgの特性向上を目的として第2相分散等の方法によるMg基複合材料の開発が進められている¹⁻⁴⁾。

粒子分散型複合材料部品の作製技術の一つに、選択的レーザー焼結(SLS: Selective Laser Sintering)間接法がある。この方法はまず、樹脂を複合化した金属粉末を平滑に敷き詰め、必要な部分のみに低出力のレーザーを照射し、樹脂のみを結合させる作業を層状に繰り返すことで立体形状のプリフォームを作製する。このプリフォームは樹脂を含むポーラス体であるため、後工程で樹脂成分の熱分解(脱バインダ)、金属粉末

の焼結および比較的融点の低い金属の溶浸を必要とする。これにより、金属粉末と溶浸金属から成る緻密な複合材料部品(以降、溶浸体)が得られる。

積層造形用の樹脂複合化金属粉末としては、ステンレス鋼粉末が既に実用化されている。この粉末で作製したプリフォームへは、主としてCu-Sn合金の溶浸が組み合わされ、得られる溶浸体の金属組織、機械的性質、寸法変化、溶浸メカニズムなどが報告されている⁵⁻⁹⁾。また、Cu-Sn合金以外では、Cu-Zn合金、Cu-Al-Mn合金¹⁰⁾、Mg、Mg-Zn合金¹¹⁾の溶浸が試みられている。

本方法は、複雑形状の金属部品が型を用いずに作製できることから、多品種・小ロット生産や試作に有効とされている。最近では造形物の軽量化等の高機能化に対するニーズが強まり、前述のステンレス鋼以外の金属粉末の積層造形技術が求められている。しかし、ステンレス鋼粉末以外の金属粉

末を用いた研究例や樹脂の複合化方法に関する研究は少なく、新たな金属粉末への適用が進んでいない。

本研究では、SLS 間接法による軽量部品の新たな作製方法として、積層造形用金属粉末に Ti を、溶浸用金属に Mg を用いる Ti 粒子分散 Mg 基複合材料部品を供する技術を提案する。まず、この技術に必要となる積層造形に適した Ti 粉末への樹脂の複合化方法や配合量を検討した。さらに、Ti 粉末プリフォームへの Mg の溶浸で得られた溶浸体の断面組織、機械的性質を調べ、その特性を明らかにするとともに、溶浸プロセスを考察したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料と樹脂の複合化方法

原料の金属粉末は、中位径 $27\ \mu\text{m}$ の純 Ti 粉末(大阪チタニウムテクノロジー社 TILOP-45, $>99.8\ \text{mass}\%$)を用いた。粉末の SEM 写真(Fig. 1)で分かるように、ガスアトマイズ法で作製された球状粉末である。SLS 間接法における積層造形工程では、樹脂を複合化した金属粉末に 20 W 程度の低出力レーザを部分的に照射し、樹脂のみを硬化させてプリフォームを作製する。本研究では、樹脂としてナイロン 12 樹脂(以降、ナイロン樹脂)およびノボラック型フェノール樹脂(以降、フェノール樹脂)を用いた。複合化方法として、まず、Ti 粒子にナイロン樹脂を溶解・析出法によって被覆し、次に $10\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎したフェノール樹脂を混合する方法¹²⁾(以降、被覆法)を用いた。ナイロン樹脂とフェノール樹脂の配合は質量比で $1:1.7$ とし、Ti 質量に対する樹脂総量の配合割合は、いずれも質量比で 2%, 3%, 4% の 3 種類とした。粉末の熱硬化特性は、 $\phi 30\ \text{mm}$ 、高さ 5 mm の円筒にそれらの粉末を充填し、523 K に加熱したホットプレートの上に設置した場合の経時硬さを測定することで評価した。その硬さ測定にはデュロメータ硬さタイプ A(株ミットヨ HH-335)を用いた。

2.2 積層造形

積層造形には、粉末積層焼結装置(3D システムズ社 SLS SinterStation HiQ)を使用した。造形条件は、粉末の供給トレイ温度を 339 K、造形ステージ温度を 401 K、レーザ出力

を 17~23 W、1 回の積層厚を $50\ \mu\text{m}$ とした。積層造形によって作製したプリフォームの形状を Fig. 2(a)に示す。2 個(1 対)の引張試験片を組み合わせた形状を造形し、溶浸後に切断して断面組織観察用試験片および引張試験片を採取した。引張試験片は、Fig. 2(b)に示すような平行部の幅が 2 mm、平行部の厚さが 0.6 mm、平行部の長さが 6 mm の砂時計型平板を用いた。SLS 間接法では、目的とする造形物に熔融金属を溶浸させて緻密化を図る。その際、造形物の溶損を防ぐためにタブとよばれる台座を用い、造形物と溶浸金属の間に距離をおいて配置する。本実験では、引張試験用のプリフォームをタブと一体設計して積層造形を行った。

Fig. 2 Test pieces for this study, (a) Ti powder preform fabricated by indirect SLS, (b) cut out tensile test piece of Ti/Mg composites.

Fig. 1 The titanium powder before composite resin.

Fig. 3 Appearances of test pieces in Mg infiltration experiment, (a) before infiltration, (b) after infiltration.

2.3 溶浸実験

溶浸用金属として、工業用純 Mg (>99.9 mass%, 以降 Mg) を用いた。これらの Mg を Fig. 3(a) のようにタブ上に設置し、Ar ガス (99.995%) 雰囲気下の石英製管状炉内で熱処理を施した。Ar ガスの流量は約 10 mL/s とし、0.17 K/s の昇温速度で加熱して Mg の液相線温度以上の 973 K で 1.2 ks 保持した後、炉冷を行った。設置した Mg の量は、経験的に概ね過不足なく溶浸が完了することが分かっている量として、プリフォーム質量の約 50% とした。

断面組織観察および組成分析では、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社 JSM-7001F, 以降 SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (AMETEK 社 APEX2, 以降 SEM-EDS) を使用した。相の同定は X 線回折装置 (株式会社 Rint2500, 以降 XRD), 圧縮試験および引張試験は万能材料試験機 (インストロン社製 5543) を用い、クロスヘッド移動速度を 8.3 $\mu\text{m/s}$ とした。なお、破断伸びは、クロスヘッドの移動量を元に算出した。

3. 結果および考察

3.1 積層造形に適した Ti 粉末の樹脂複合化方法

前述のように、本法ではレーザー照射によって樹脂のみを結合させて立体形状を造形するため、Ti 粉末に適切な量の樹脂を複合化する必要がある。樹脂の配合量は後に熱分解を行うことから少ない方が望ましく、かつ、プリフォームの最低限の強度も確保できる量でなければならない。特に、レーザー照射が行われる造形ステージは 401 K に加熱されており、選択的に焼結された部位はその温度においても十分な強度を有しなければ次層を積み上げることができない。

適切な樹脂の複合化方法や配合量を調べる目的で、樹脂複合化 Ti 粉末の熱硬化特性を調べた。比較として、ナイロン

樹脂を被覆せずに、Ti 粉末にナイロン樹脂粉末 (ナイロン部品の積層造形用樹脂, 3D システムズ社 DuraForm-PA) およびフェノール樹脂粉末を混合して作製 (以降, 混合法) した粉末についても同様の測定を行った。この場合の樹脂配合量は、3%, 6%, 9% とした。

Fig. 4 は、523 K に加熱したホットプレートの上にそれらの粉末配置した場合のデュロメータタイプ A により測定した硬さの経時変化である。試料の表面温度 (▼印, 右軸) は、粉末の設置後 400 s 程度で 477 K に達して一定になった。樹脂の配合量や複合化方法が変わっても同様の昇温カーブを描いた。

被覆法粉末では、樹脂の配合量が 2% (△印), 3% (○印), 4% (◇印) のいずれの粉末も 300 s 付近から硬化が始まり、600 s 後には A90 以上の硬さを示した。この硬さ (A90 以上) は経験的に積層に必要な硬さであることが分かっており、それ以下ではレーザー照射時の硬化が不十分で、次層を積み上げることができない。一方、▲印に示す 3% の混合法粉末は 1000 s の加熱を行っても硬化することはなかった。6% (●印), 9% (◆印) と樹脂の量を増やすことで、時間の経過とともに硬化が進行するもののその速度は穏やかで、1000 s の保持を経ても A90 以上の硬さへ達することがなかった。一例として、Fig. 5 に 3% 樹脂の被覆法粉末 (a) および熱硬化後 (b) の SEM 像を示す。(a) によると、樹脂の複合化後も原料 Ti 粉末の球形状を留めており、樹脂が薄く被覆されていることが分かる。また (b) では、すべての Ti 粒子が隣接する粒子と結合していることが分かる。被覆法は、すべての Ti 粒子が効率よく結合できる複合化方法であるとともに、薄い被覆によって樹脂のガラス転移および溶解に必要な潜熱が小さくなるため、少ない入熱量で硬化させることのできる方法であると考えられる。以上の結果から、少ない配合量で急速かつ A90 以上の高温硬さが得られる被覆法が、樹脂の複合化方法として相応しいことが分かった。

一般にノボラック型フェノール樹脂は単独で加熱しても硬化しないため、専用の硬化剤の添加が必要とされている¹³⁾。しかし、本実験ではその硬化剤を用いることなく高温硬さが得られた。これはフェノール樹脂がナイロン樹脂と反応した結果と考えられるものの、その詳細なメカニズムは

Fig. 4 Thermal hardening characteristic of nylon-coated Ti powder and nylon-blended Ti powder.

Fig. 5 SEM images of (a) nylon-coated and phenol-blended Ti powder and (b) preform fabricated by indirect SLS modeling.

Table 1 The properties of resin-compounded Ti powder and the preforms fabricated by indirect SLS modeling.					
Compounding ratio of resin (mass%)		0 (Ti)	2	3	4
Powder	Repose angle, θ	32°	40°	41°	40°
	Apparent density, $d/\text{Mg/m}^3$	2.5	1.9	1.8	1.5
Fabricated Preforms by indirect SLS modeling			2.1	2.1	2.0
	Compressive strength, σ/MPa		2.7	7.2	6.3
	Removal performance of non-curing powder		Easy	Easy	Difficult (adhered to the surface of preforms)

解明できていない。

3.2 積層造形に適した樹脂複合化 Ti 粉末の樹脂配合量

樹脂配合量の異なる被覆法粉末を実機上で積層造形を行い、適正な樹脂量について検討した。Table 1 は、樹脂配合量 2%、3%、4%の被覆法粉末および Ti 粉末の安息角(θ)、かさ密度(d)、それらの粉末で作製した積層造形プリフォームの密度(d)、圧縮強さ(σ)、未焼結粉末の除去性である。

いずれの樹脂量の粉末も積層工程やレーザー照射工程で異常を生じることなく、設計寸法の最終層までの積層することができた。樹脂の被覆によって、安息角 θ は 8°~9°大きくなるものの、積層に必要な流動性は確保されていた。これは Fig. 5(a)に示したように、複合化後も球形状を保っているためと考える。粉末のかさ密度は 1.5~1.9 Mg/m³ であるのに対し、プリフォームの密度は 2.1~2.0 Mg/m³ と、やや密になった。圧縮強さ σ は、2%粉末のプリフォームが 2.7 MPa であり、他よりも大幅に低かった。これは、ハンドリング時や溶浸工程での破損を避けられない強度であり、プリフォームの強度として不足していた。一方、3%、4%粉末のプリフォームは十分に強く、1 mm 以下の薄肉部を含む造形物でも問題なく取り扱うことができた。

造形後は、未焼結粉末(レーザーを照射していない粉末)中に埋没しているプリフォームを掘り出す必要がある。この際には、未焼結粉末が容易に除去できることが重要である。2%および 3%粉末では、未焼結粉末は絵筆で掃うだけで造形物のみ容易に取り出すことができた。しかし 4%粉末は、除去はできるものの一部の造形物では周辺に未焼結粉末が強く付着しているものもあり、作業効率を大きく低下させた。

以上のことから、最適な樹脂の配合量は 3%と判断し、以後の積層造形用粉末として用いることにした。

3.3 Mg の自発的溶浸

Fig. 3 は、Mg を溶浸する場合の熱処理前(a)および熱処理後(b)の外観写真である。タブ上に設置していた Mg は、熱処理後には形状を留めていない。熱処理後のタブとテストピースには金属光沢を有する部分が存在することから、プリフォーム中へ Mg が浸透したと考えられる。このことをさらに詳しく調べるために、熱処理後の試験片の断面組織観察を行った。

Fig. 6 Microstructure of Ti/Mg composites infiltrated Mg at 973 K.

溶浸後の試料の断面組織写真を Fig. 6 に示す。写真の上下方向に Ti 粉末を積層させているため、左右方向に Ti 粉末が配列した痕跡が観察できる。また、Ti 粒子間には隙間なく金属が溶浸していることが分かる。この溶浸した金属を SEM-EDS によって分析した結果、Mg であることを確認した。このことから、Mg は熱処理によって Ti 粉末のプリフォームへ自発的に溶浸することが明らかになった。

溶浸体の Fig. 2(a)の L , W , H に対応する寸法はそれぞれ、29.9 mm, 12.9 mm, 9.8 mm であり、反りなどの変形は見られなかった。

熱処理工程では樹脂の熱分解を伴うため、炉内は清浄と言えない環境である。また、昇温開始時点から高純度 Ar ガスを流し始めたが、真空脱気など前処理を行わなかったため、プリフォーム内部のガス置換が十分に行われず、酸素ガスが残存している可能性がある。また、Ti および Mg は非常に酸化されやすい金属であるが、そのような環境にもかかわらずプリフォーム端部まで Mg が自発的に溶浸する結果となった。これらの理由を以下のように考えた。

Mg 塊の表面には、昇温時に酸化皮膜が形成されることが予測できる。本実験においても、溶浸後のタブ上(Fig. 3 (b))には酸化皮膜の痕跡と考えられる薄い膜が残された。Mg に形成される酸化皮膜はポーラス¹⁴⁾で、殻の形状を保ったまま Mg 蒸気が徐々に漏れ出すことや容易にめくれ上がると言われている¹⁵⁾。また、Mg は 367 MPa(大気圧, 923 K)¹⁶⁾という高い蒸気圧を有している。これらのことから、Mg は昇温に伴って殻状の酸化皮膜を形成するものの、皮膜内外の蒸気圧差ないしは自重によって脆弱な皮膜が破壊され、清浄な湯面を露出したと考える。

本実験の溶浸条件下(炉内圧力、試料形状ほか)では、Mg は自重のみを駆動力として溶浸することは困難とされている¹⁷⁾。つまり、Mg が自発的に溶浸したという結果は、熔融 Mg の毛管現象によるものであり、Ti 粒子と熔融 Mg の濡れ角が 90°以下であったこと¹⁸⁾を示している。

Fig. 7(a)は、原料 Ti 粉末の XRD パターンで、(b)はプリフォームに Mg を溶浸させずに同じ熱履歴を与えた試料

のパターンであるが、酸化被膜の代表的な相の TiO_2 (anatase) は見られなかった。また、(c) の Mg 溶浸後のパターンでは TiO_2 の還元で生成する MgO のピークは観察できなかった。さらに、Fig. 8 に示す Ti 粒子と Mg 溶浸部の界面部の SEM 観察においても、Ti 粒子の表面性状変化、 TiO_2 や MgO などの生成相は観察できなかった。前述のように脱気を行っていない熱処理であることを鑑みると、Ti 粒子の酸化は避けられないものの、僅かに抑えられていることが推察される。

近藤ら¹⁹⁾は、滴下法における Ti 基板と熔融 Mg の濡れ角は 31° と報告している。また、大気中で表面を酸化させた基板では、滴下後すくは 110° であるが、テルミット反応 ($2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Ti}$) に伴って徐々に濡れ角が小さくなり、約 200 s 後には 90° を下回り、 68° に達している。つまり、厚い酸化被膜に覆われている場合、皮膜がない場合に比べて時間を要するものの、いずれも 90° 以下の濡れ角が得

られることを示している。

本実験における濡れ角や溶浸速度は明らかにできていないが、Ti 粒子の僅かな酸化は、Mg の溶浸挙動に対して顕著な影響を及ぼさなかったと考える。

毛管現象が継続するには、両材料の間に反応相を形成しないことも重要である。Ti-Mg 状態図²⁰⁾ から分かるように、Ti と Mg は相互に溶解度が非常に低く、化合物を持たない化学的に安定な組み合わせである。このことから、Ti と Mg は自発的溶浸に適した組み合わせと言える。

一方、Fig. 7(b) および (c) の Mg 溶浸体の両方の XRD パターンから TiC のピークが確認された。Mg の溶浸にかかわらず、樹脂複合化粉末を加熱することで TiC が生成することが分かった。本実験で用いた原料 Ti 粉末の C 量は 0.01% 未満であることを考慮すると、C の出所は加熱によって炭化した樹脂成分に由来すると考えられる。フェノール樹脂を 973 K で 600 s 保持した場合の炭化収率は、57.5% であり、加熱によって分解されにくいことが知られている²¹⁾。本研究で用いたフェノール樹脂のみを加熱した場合にも同様の結果が得られ、プリフォーム中にも何らかの状態で C が残存していると言える。つまり、熱分解されずに残存した C と Ti が昇温時に反応²²⁾ し、TiC が生成したと考えられる。なお、樹脂複合化ステンレス鋼粉末のプリフォームに同等の熱履歴を加えた場合には、 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 が生成するとも報告されている¹¹⁾。

Fig. 8 に示す SEM 観察および SEM-EDS 分析では、Ti 粒子と Mg 溶浸部の界面には空孔や反応生成物などは観察できなかった。XRD で確認された TiC の生成形態を特定することができないなど、微細組織の解析が課題として残っている。

3.4 Mg 溶浸体の性質と複雑形状部品の造形

Table 2 は、Mg 溶浸体の密度、硬さ、引張強さ、破断伸びである。比較として、Mg 铸造材²³⁾ のそれらを併記している。Ti 粒子の分散によって密度はやや大きくなるものの、硬さおよび引張強さはそれを大幅に上回る結果となった。この理由の一つとして、熱処理に伴う Ti 粉末の骨格形成(焼結)が挙げられる。Mg を設置せずに、プリフォームに溶浸と同じ熱履歴を与えた焼結体の圧縮強さは 25 MPa であり、プリフォームのそれ(7.2 MPa)に比べて大幅に強化されていることが分かった。溶浸体は、この Ti 粉末の骨格形成と Mg の溶浸による緻密化によって、Mg 铸造材よりも高い強度が得られたと考える。この機械的性質は、軽量金属铸件として多用されている Al 合金铸件(JIS-AC4C)²⁴⁾ と同等以上である。

Fig. 7 X-ray diffraction analysis of (a) Ti powder, (b) degreased Ti powder by heating resin-compounded Ti powder at 973 K without Mg infiltration, (c) Ti/Mg composites infiltrated Mg.

Fig. 8 Magnified SEM image of interface between Ti particle and infiltrated Mg.

Table 2 The properties of Ti/Mg composites and cast Mg²³⁾.

	Ti/Mg composites	Cast Mg ²³⁾
Density, $d/\text{Mg/m}^3$	3.2	1.7
Hardness (HRB)	60	<10
Tensile strength, σ/MPa	241	106
Elongation (%)	8.3	6.0

Fig. 9 Example of modeling Ti/Mg composites by indirect SLS modeling and Mg infiltration process.

Fig. 9 は本技術で作製した複雑形状部品の例であり、尾羽のような 1 mm 以下の薄肉部分を含む形状にも適用できることが分かった。また、直径 80 mm のモーターポンプインペラや内部に曲状流路を有するガスノズルの作製も可能であった。SLS 間接法の利点を活かし、軽量金属部品の試作や多品種小ロット生産技術としての適用が期待できる。

4. ま と め

SLS 間接法に適した樹脂複合化 Ti 粉末の作製および積層造形プリフォームへの Mg 溶浸実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) Ti 粉末にナイロン樹脂を被覆し、フェノール樹脂の微粉末を混合することで積層造形に適した熱硬化性能を有する積層造形用樹脂複合化 Ti 粉末を開発した。積層造形プリフォームの強度や未焼結粉末の除去性を比較し、最適な樹脂の配合量(Ti 質量に対して質量比 3%)を導いた。

(2) 溶融 Mg はプリフォームへ自発的に溶浸し、Ti と Mg の緻密な複合組織を形成することが分かった。これは、溶融 Mg と Ti の良好な濡れ性が毛管現象の駆動力となったことや、溶浸を阻害する反応相を形成しなかったためと考えられる。

(3) 溶浸体の密度、硬さおよび引張強さはそれぞれ、3.2, 60 HRB, 241 MPa であり、Mg 鋳造材よりも大幅に高強度であった。この要因は、Ti 粉末の骨格形成と Mg の溶浸に

よる緻密化によるものと考えられる。

(4) 以上のことから、積層造形に適した樹脂複合化 Ti 粉末を開発するとともに、その溶浸金属として Mg を適用できることを明らかにした。この組み合わせは、SLS 間接法による軽量金属部品の作製技術の一つとして有効と考える。

文 献

- 1) M. Kobashi, Y. Fukuda and N. Kanetake: J. JILM **60**(2010) 403-408.
- 2) R. Sato, Y. Watanabe, S. Miura and H. Miura: J. JILM **54**(2004) 522-526.
- 3) S. Kawamori, K. Kuroda, Y. Kasuga, M. Yokouchi, H. Fujiwara and K. Ameyama: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 424-431.
- 4) K. Kondoh, M. Kawakami, H. Imai and J. Umeda: Collected Abstracts of the 2009 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals, (2009) p. 326.
- 5) K. Maekawa: Journal of the Japan Society of Precision Engineering **70**(2004) 167-170.
- 6) L. L. Seng, M. Umeda, K. Maekawa, S. Iida and T. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **49**(2002) 1098-1103.
- 7) D. Uzunsoy, I. T. H. Chang and P. Bowen: Powder Metall. **45**(2002) 251-254.
- 8) S. Fukumoto, L. Lui, T. Okuno, Y. Mitsutani, M. Oda, Y. Ono and H. Tsubakino: J. J. Copper and Brass Research Association **46**(2007) 274-279.
- 9) A. Yamaguchi, Y. Mitsutani, K. Gotoh, T. Tomita and S. Fukumoto: J. Japan Inst. Metals **74**(2010) 94-100.
- 10) D. Uzunsoy and I. T. H. Chang: Mater. Lett. **59**(2005) 2812-2817.
- 11) A. Yamaguchi, K. Gotoh, T. Tomita and S. Fukumoto: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 651-656.
- 12) A. Yamaguchi, S. Fukumoto, S. Yusa, Y. Kuroda and M. Ishizuka: Japan Patent Kokai 2010-202928, (2010. 09. 16).
- 13) S. Murayama: *Fenoru-Jushi*, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1970). (in Japanese)
- 14) D. W. Aylmore, S. J. Gregg and W. B. Jepson: J. Electrochem. Soc. **106**(1959) 1010-1013.
- 15) N. Shinozaki, J. Morita and K. Wasai: J. JILM **55**(2005) 310-314.
- 16) The Japan Inst. Metals: *Kinzoku-binran*, 5th ed., (Maruzen, Tokyo, 1995) p. 634. (in Japanese)
- 17) H. Kaneda and T. Choh: J. JILM **45**(1995) 321-326.
- 18) H. Nakae, H. Yamamura and Y. Sugiyama: J. JFS **75**(2003) 29-34.
- 19) K. Kondoh, M. Kawakami, H. Imai, J. Umeda and H. Fujii: Acta Mater. **58**(2010) 606-614.
- 20) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Vol. 3, ed. by T. B. Massalski, (ASM International, 1990) pp. 2559-2560.
- 21) S. Takemura, A. Shibayama, K. Sato and Y. Enda: J. MMIJ **122**(2006) 362-367.
- 22) B. Ihsan: *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part 2, (VCH, Weinheim, 1989) p. 1528.
- 23) The Japan Magnesium Association: *Magnesium-gijutu-binran*, 1st ed., (Kallós Publishing, Tokyo, 2000) p. 91. (in Japanese)
- 24) The Japan Inst. Metals: *Kinzoku-databook*, 4th ed., (Maruzen, Tokyo, 2004) p. 91. (in Japanese)