Ti および Ti 合金の空气中酸化について

室 井 新 一 郎* 染 野 檀**

Shin-ichiro Muroi and Mayumi Someno : The Oxidation of Titanium and its Alloys in Air. Investigations were made on the oxidation of titanium and binary titanium alloys containing 3 % Al, 3 % Mn, 7 % Mn, 3 % Fe and 7 % Fe, respectively. Oxidation/time curves were measured at 900°~1000°C in air, and oxidized specimens were examined by X-ray diffraction, electron beam X-ray microanalysis, microhardness and metallographic techniques. Rutile was the only oxide detected on titanium and its alloys under the experimental conditions, but a trace of manganese titanate was observed in the scale of a Ti-7% Mn alloy. The α -phase was found on the rim of underlying metals by dissolving oxygen, but its morphology in titanium alloys oxidized above the transformation temperature differs from that of unalloyed titanium. The hardness gradient, that is, the oxygen gradient was remarkable in the α -band, but not detected in the elongated α -grains. In oxidized samples of Ti-Mn and Ti-Fe alloys, marked manganese and iron enrichments were observed in the β -phase next to the α/β interface, but such a enrichment of aluminum in Ti-3% Al alloy was not observed.

(Received, November 30, 1964)

I. 結 言

純 Ti の高温酸化については多くの研究があり^{(1)~(11)}, 著者の一人も微量熱天秤を用いて初期酸化について報告した⁽⁹⁾. これらの結果をみると, 800°C 以下の温度ではかなりよく一致しているが, これより高温では一致が悪い. これは試料中の不純物や前処理の相違などに基くと考えられている. Ti 合金の酸化過程における合金成分の挙動を調べることは, Ti の高温酸化の解明の一助となると考えられるが, これに関する報告は比較的少ない^{(10)~(13)}. 純 Ti の変態点は約 880°C であるが, 合金元素には変態点を上昇させるもの (Al, Zr, C, O, N など) と降下させるもの (Fe, Cr, Cu, Ni, Mn, Co, Mo など) とある. 従来の研究によれば, β 相中の酸素の拡散速度は α 相の場合より非常に速い⁽¹⁴⁾ が, 酸素溶解度は α 相より非常に少ないことが知られてい

て, これらは Ti 合金の酸化速度に影響することが考えられる.

本報告は合金元素が酸化挙動におよぼす影響を調べるため, 純 Ti および Al, Fe, Mn を含む 2 元 Ti 合金について, 900°~1000°C の空气中で酸化し, 重量変化の測定, 酸化被膜・下地金属の組織検査および X 線マイクロアナライザによる濃度分布の測定などを行なった結果に関するものである.

II. 実 験 方 法

1. 試 料

原料として使用したチタンスポンジは Table 1 に示す組成のクロールチタンである. Ti 合金としては Table 2 に示す組成のものをいずれも真空アーク溶解した. 溶解量

Table 1 Chemical composition of Titanium sponge used. (%)

Fe	Cl	N	Al	Cr	Mg
0.016	0.081	0.005	tr.	0.0003	0.035
Mn	Si	V	C	O	H
0.001	0.007	tr.	0.019	0.025	0.0023

Table 2 Chemical analysis of alloying elements.

Alloy	Chemical composition
Pure Ti	—
Ti-3 Al	3.06% Al
Ti-3 Mn	3.25% Mn
Ti-7 Mn	5.95% Mn
Ti-3 Fe	2.72% Fe
Ti-7 Fe	7.08% Fe

は約 4 kg で再溶解後熱間圧延により板とし, 試験片を切り出して実験に供した. 試験片の寸法は, 酸化増量の測定

* 山梨大学学芸学部 (The Faculty of Liberal Arts and Education, Yamanashi University, Kofu)

** 東京工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

(1) E.A. Gulbransen and K.F. Andrew: Trans. AIME, **185** (1949), 741.

(2) P.H. Morton and W.M. Baldwin: Trans. ASM, **44** (1952), 1004.

(3) A.E. Jenkins: J. Inst. Metals, **82** (1953~54), 213.

(4) W. Kinna and W. Knorr: Z. Metallk., **47** (1956), 594.

(5) J. Stringer: Acta Met., **8** (1960), 758.

(6) P. Kofstad, K. Hauffe and H. Kjöllesdal: Acta Chem. Scand., **12** (1958), 239.

(7) T. Hurlen: J. Inst. Metals, **89** (1960~61), 128.

(8) D.I. Layner and A.S. Bay: Phys. Met. a Metallog., **14** (1962), 107.

(9) 染野: 真空, **3** (1960), No. 2, 11.

(10) 小川, 渡辺, 竹内, 川西: 本誌, **21** (1957), 410.

(11) 足立, 辻本: 本誌, **22** (1958), 379.

(12) A.E. Jenkins: J. Inst. Metals, **84** (1955~56), 1.

(13) J. Stringer: J. Inst. Metals, **90** (1961~62), 298.

(14) W.P. Roe, H.R. Palmer and W.R. Opie: Trans. ASM, **52** (1960), 191.

には $20 \times 10 \times 5$ mm, 顕微鏡検査には $8 \times 5 \times 4$ mm とし, 表面をエミリー紙 05 まで研摩し, ベンゼンで脱脂洗浄したのち使用した。

2. 試験方法

酸化増量は熱天秤を用い 1 気圧の空气中で 900° , 950° , 1000°C の各温度につき同一試料で 10 min 毎に 6 hr 測定した。検鏡試料は上記温度に 1~6 hr 間保持後空冷したものを樹脂に埋め試料表面を削りとり試料の中央部断面を調べた。検鏡試料のうちいくつかのものについて, X線マイクロアナライザにより組成元素の分布を調べた。この場合試料の研摩剤として, Ti-3 Al 合金については酸化クロム, 他の試料についてはアルミナを使用した。試料断面の硬度分布を微小硬度計により測定し, また酸化被膜の同定を X線回折により行なった。

III. 実験結果および考察

1. 酸化増量

純 Ti について 一般に酸化増量 W と時間 t との関係は

$$W^n = kt \quad k: \text{反応速度定数}$$

で表わされる。Fig. 1 は純 Ti の酸化増量と時間との関係

Fig. 1 The oxidation of pure Ti at 900° to 1000°C in air.

を示したもので, $\log W - \log t$ の直線の勾配から指数 n を求めた。これによると酸化反応は 900°C では初期を除いて直線則にしたがうが, 950° , 1000°C では勾配は直線則と放物線則の中間にあることになる。

純 Ti の酸化反応に関する従来の報告をみるに, 一般に高温では放物線則にしたがうが, その後反応速度が前より大きな放物線則にしたがう場合や, 最初の放物線則ののち直線則にしたがう場合などがある^{(2)~(6)}。また出所の異なる試料では酸化の際異なる挙動を示し, 必ずしも放物線則あるいは直線則にしたがわず, 両者の中間の関係を示す場合⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾も報告されている。これらは高温での酸化反応が

複雑な因子を含み, 酸化試料の酸化被膜・下地金属の組織などをさらに検討する必要のあることを示すものといえよ

Fig. 2 Some typical oxidation curves for Ti and its alloys at 1000°C in air.

う。

Ti 合金について Fig. 2 は 1000°C における各合金の酸化増量と時間の関係を示したものである。Ti 合金の酸化増量を純 Ti のそれと比較すると, $900^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ では Ti-3 Mn, Ti-7 Mn, Ti-3 Fe 合金ではほとんど差はないが, Ti-7 Fe 合金では幾分多く, Ti-3 Al 合金では常に少ないようである。Al 4~6% の添加は Ti-Al 合金の高温での耐酸化性を良好にする⁽¹⁵⁾が, Ti-6.6% Fe 合金の酸化増量は純 Ti より大きい⁽¹²⁾とする報告と一致している。Ti 合金の酸化増量と時間との関係から指数 n を求めた結果を Table 3 に示した。Ti-3 Al 合金では n の値は初期にはいずれも 1.5 であるが, 80~90 min 後には 900°C では 1.1 に減少し反応速度は直線則にしたがうが, 一方 950° , 1000°C では 1.8 に増加して反応速度は放物線則に近づくようである。同様な傾向は他の Ti 合金についても認められる。

2. 酸化被膜

酸化被膜の色は合金元素とその含有量, 酸化温度および時間によって異なる。たとえば 6 hr 酸化した場合, 純 Ti および Ti-3 Al, Ti-3 Fe, Ti-7 Fe 合金では 900°C で灰白色, 950°C で白色, 1000°C で淡黄色であるが, このうち Ti-Fe 合金では試料の稜線の部分が赤褐色を呈した。この場合温度が高いほど, また鉄含有量の多い合金がこの傾向が顕著であつた。Ti-3 Mn 合金では 900° , 950°C で褐色, 1000°C で灰黒色, Ti-7 Mn 合金では 900° , 950°C で黒褐色, 1000°C で灰黒色であつた。酸化被膜は板状に剥離しやすいが, 裏面はいずれも白色であつた。酸化被膜にはこ

(15) S.G.Gvozder: Chem. Abstract, **54** (1960), 10778 i.

のほかに剥離せずに下地金属に付着している内側の部分があり、これは一般にもろく多孔質であるが、粉末状のもの

にこのものの面間隔を ASTM Card の data⁽¹⁷⁾と比較して示した。この Ti_2O_3 の組成は Ti-O 状態図⁽¹⁸⁾によると、 α -

Table 3 The exponent n in the equation of oxidation rate law for Ti-alloys.

Alloy	Temp. (°C)	n	Change of n at time (min)	New n	Further change of n at time (min)	New n
Ti-3 Al	900	1.5	80	1.1	—	—
	950	1.5	90	1.8	—	—
	1000	1.5	90	1.8	—	—
Ti-3 Mn	900	1.5	80	1.4	—	—
	950	1.5	80	1.7	120	2.1
	1000	1.5	80	2.5	240	1.8
Ti-7 Mn	900	1.5	180	1.9	—	—
	950	1.5	60	1.9	—	—
	1000	1.5	40	2.0	—	—
Ti-3 Fe	900	1.4	100	1.2	—	—
	950	1.5	—	—	—	—
	1000	1.7	—	—	—	—
Ti-7 Fe	900	1.5	80	1.0	—	—
	950	1.2	120	2.0	180	*curved
	1000	1.3	90	2.0	180	*curved

* Log W -Log t plot is not linear, but curved.

もあつた。

950°C, 6 hr での酸化被膜断面の顕微鏡組織を Photo. 1 (a)~(c)に示す。同図(a)は純 Ti の場合で外側の酸化被膜は試料表面に平行な多数の薄い層からなり、内側の酸化被膜は暗灰色を呈していた。Ti-3 Fe, Ti-7 Fe 合金では外側酸化被膜は純 Ti とよく似た層状組織で、内側の酸化被膜は白色のものと暗灰色のものとからできていた。Ti-3 Mn 合金では外側酸化被膜は純 Ti とほとんど同じ位の厚さであるが、内側酸化被膜は幾分厚く(同図 b), Ti-3 Al 合金では外側酸化被膜は純 Ti よりかなり薄い、内側酸化被膜は厚くなつていた(同図 c)。Stringer⁽⁵⁾は高温では純 Ti の酸化被膜は金属表面に生じた酸化物の薄い層の blistering の繰り返しによつて層状に生じるとしているが、本実験の結果とも一致している。

Fig. 3 は純 Ti の 1000°C, 6 hr における酸化被膜の X 線回折の結果である。外側の酸化被膜はルチル型 TiO_2 のみで、内側の酸化被膜[†]ではルチルの強度が低く、これとは異なつた回折線(↓印)が強くあらわれている。

純 Ti の酸化被膜については、850°C 以上では外側から内側へ TiO_2 (ルチル), Ti_2O_3 , TiO の順に形成されるとするもの⁽²⁾⁽⁴⁾と、 Ti_2O_3 , TiO は認められないとするもの⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾とがある。本実験の結果では外側酸化被膜はルチルのみが認められた。内側酸化被膜の↓印で示したものは Anderson et al⁽¹⁶⁾による Ti_2O に相当している。Table 4

† 外側酸化被膜を剥離した試料表面について X 線回折を行なつた。

(16) S. Anderson et al: Acta. Chem. Scand., 11 (1957), 1641; ibid., 11 (1957), 1653.

(a) pure Ti

(b) Ti-3 Mn

(c) Ti-3 Al

Photo. 1 Microstructures of scales on Ti and its alloys oxidized at 950°C for 6 hours. (×400)

Ti の酸素固溶限 (34 at%) に対応している。

Ti 合金の酸化被膜も X 線回折の結果いずれも大部分ルチルであつた。Ti-7 Fe 合金の X 線マイクロアナライザの line analysis (Fig. 4 b) によると、酸化被膜のルチル中の Fe 含有量は少ないが、point analysis の強度比からの結果では Fe 0.127% であつた。一方同温度における酸化被膜

(17) ASTM, X-ray Powder Data File No. 11-218.

(18) E.S. Bumps, H.D. Kessler and M. Hansen: Trans. ASM, 45 (1953), 1008.

を化学分析した結果 Fe は 0.55% であった。Jenkins⁽¹²⁾によれば Ti-6.6 Fe 合金の 950°C における酸化被膜を化学分

Fig.3 X-ray diffraction patterns obtained from the scales formed on pure Ti at 1000°C for 6 hours (Cu-K α).

Table 4 Lattice spacings of Ti₂O₃. (Cu-K α)

h k l	Observed		ASTM No.11~218	
	d (Å)	I/I ₁ (%)	d (Å)	I/I ₁ (%)
100	2.57	14	2.56	60
002	2.41	3	2.422	60
101	2.270	100	2.265	100
102	1.761	21	1.761	80
110	1.483	23	1.480	80
103	1.375	6	1.366	60
200	1.282	2	1.281	20
112	1.263	6	1.264	60

析した結果では Fe 含有量が 2.2% に減少している。point analysis の結果が低いのは Ti など共存元素による X 線の吸収、試料表面が平滑でないための散乱などの影響や、被膜中の Fe 含有量の不均一性に基くものと考えられる。

Ti-7 Mn 合金の外側酸化被膜は、ルチル以外の回折線が認められ、これらの面間隔と強度を **Table 5** に示した。X 線マイクロアナライザの line analysis の結果では外側酸化被膜に Mn rich の部分が認められ、また化学分析の結

Table 5 Lattice spacings of MnTiO₃. (Cu-K α)

h k l	Observed		ASTM No.12~435	
	d (Å)	I/I ₁ (%)	d (Å)	I/I ₁ (%)
104	2.771	60	2.76	100
110	2.556	100	2.55	70
113	2.241	30	2.25	40
024	1.880	20	1.88	60
116	1.739	40	1.74	70
214	1.523	20	1.52	50
300	1.479	30	1.48	50
119	1.350	20	1.35	10

果 Mn 0.8% を含むので Mn 化合物について該当するものを ASTM Card について調べた結果、MnTiO₃⁽¹⁹⁾と比較

(19) ASTM, X-ray Powder Data File No.12-435.

的によく一致することがわかった。内側の酸化被膜には Mn の化合物に該当するものは見当らなかった。

Ti-3 Al 合金について外側の酸化被膜を X 線マイクロアナライザの line analysis で調べた結果、Al はほとんど含有しないが、酸化被膜中に Al rich の部分が認められる場合もあった。Jenkins⁽¹²⁾は表面の酸化被膜を剥離して化学分析した結果 Al が相当量存在するとし、一方小川ら⁽¹⁰⁾の電子回折結果では酸化被膜はルチルであり、Al の存在は認められなかったとしている。本試料を X 線回折したが該当する Al 化合物は見当らなかった。

3. 下地金属の組織

Photo.2 (a)~(f) は 950°C, 6 hr 酸化した試料の下地金属の顕微鏡組織である。

(a) は純 Ti の場合であるが、下地金属は二相からなり、周縁は α 相 (α -Ti と酸素の固溶体) が帯状に生じ、内部は処理温度では β 相であった部分で急冷のため Widmanstätten structure を示している。**Table 6** は酸化被膜と α 相の厚さを 950°C で酸化した試料について比較したものであるが、この温度では酸化被膜は時間に比例して厚さを増し、 α 相も時間とともに厚さが増加している。

(b) の Ti-3 Al 合金では周縁は酸素を固溶した α 相が帯状に生じ、内部は処理温度では $\alpha + \beta$ 相であったもので α 相を示している。しかし 1000°C, 6 hr では **Photo. 3** のように酸素を固溶した α 相は周縁に帯状に生じ、さらに内部へ柱状に成長している部分も認められる。また内部は処理温度では β 相であった部分で Widmanstätten structure を示している。

(c) は Ti-3 Mn, (d) は Ti-7 Mn 合金の場合であるが、 α 相 (α -Ti と酸素の固溶体) は柱状に成長しているものが多く、純 Ti, Ti-3 Al 合金の場合とは著しく異なっている。

(e) の Ti-3 Fe 合金では酸素を固溶した α 相は帯状に生じ、これからさらに柱状に成長している。処理温度で β 相であった部分のうち α 相に接近した部分は腐食されにくい、内部は martensitic な組織を示している。(f) の Ti-7 Fe 合金では酸素を固溶した α 相がやはり柱状に成長しているが、Ti-3 Fe 合金の場合よりも α 柱の数が多く、また内部は腐食されにくい、 α 柱の層と接して腐食されやすい部分があり、特有な組織を示している。

Stringer⁽¹³⁾は Ti-Fe 合金について変態点以上で酸化した場合下地金属周縁に生じた α 相は異状成長することを述べているが、本実験結果によると Ti-Fe 合金のほかに Ti-Mn 合金、Ti-Al 合金についても β 相領域では α 相が異常成長することが認められた。柱状 α 相は方向性があり、結晶粒内を横切つて成長するが、結晶粒界でとまり、隣の結晶粒へは入らずにさらに粒界に沿つて成長するようである。また酸化温度が高いほど α 相の数が少なくなるが大きく成長することが認められた。

α 相の異状成長の原因は複雑であるが、その一つとして、 β 相中の酸素拡散速度が α 相の場合にくらべて非常に

(a) pure Ti

(b) Ti-3 Al

(c) Ti-3 Mn

(d) Ti-7 Mn

(e) Ti-3 Fe

(f) Ti-7 Fe

Photo.2 Microstructures of Ti and its alloys at 950°C for 6 hours. ($\times 90$)Table 6 The average thickness of scales formed and α -phase of Titanium oxidized at 950°C.

Time (hr)	1	3	6
Scales (mm)	0.03	0.09	0.18
α -phase (mm)	0.03	0.06	0.09

大きく⁽¹⁴⁾, β 相への酸素溶解度が小さいことが考えられる。また下地金属周縁に帯状 α 相を生じた場合はこれとおおのの酸素拡散速度が、また柱状 α 相のみを生じる場合はその成長速度が Ti, Ti 合金の酸化速度に影響をおよぼすものと思われる。

Fig.4(a)~(d)は 1000°C, 6 hr の試料についての X線マイクロアナライザの line analysis の結果である。図中 scale

Photo.3 Microstructure of Ti-3 Al alloy oxidized at 1000°C for 6 hours. ($\times 90$)

& void とあるのは内側酸化被膜の部分であるが、試料研摩中に一部が欠けたり、試料冷却中に外側酸化被膜との間

(1000°C で約 0.15%), β -Ti は酸素の溶解度が小さい(1000°C で約 0.45%). Fig. 4(b) の Fe-K α の強度比から 計算す

Fig. 4 Line analysis for Ti and alloying elements in pure Ti and its alloys oxidized at 1000°C for 6 hours.

に隙間が生じた部分である。

Fig. 4(a) は純 Ti の結果である。α 相では Ti の濃度分布に勾配がみられるが、β 相(処理温度で β 相であつた部分、以後 β 相とよぶ)ではほぼ一様で勾配はほとんど認められない。X線マイクロアナライザでは酸素の濃度分布は直接測定できず Ti の濃度分布から推定するより別に方法がなく、非常に精度が悪い。α 相では酸素濃度勾配が一応認められるが、β 相ではほとんど認められない。Ti に酸素が固溶すると固溶量に比例して硬度が増加する⁽¹⁸⁾ので、硬度分布から酸素の濃度分布を調べる方が精度が高い。微小硬度計による硬度測定結果では、α 相では金属表面に接近して硬度はかなり大きく、内部に入るにつれて急に減少しているが、β 相ではほとんど一定であり、X線マイクロアナライザの場合と同じ結論が得られた。

Fig. 4(b) は Ti-7 Fe 合金の結果である。α 相は Fe 含有量が少ないが、これと接する β 相は Fe 含有量が多い。Ti 含有量は逆に β 相では α 相より幾分少ない。Allen ら⁽²⁰⁾の Ti-Fe-O 状態図によると、α-Ti は Fe をあまり固溶せず

Fig. 5 Microhardness of Ti-3 Fe alloy oxidized for 6 hours at 950°C in air.

ると A, C, D, E などの α 相では Fe 約 0.3%, β 相ではこれより高く、たとえば B で約 11.8% となる。α 相での Fe 含有量は Allen らの結果と多少異なるが、これは強度比のみから計算したためで正確な値を得るためには適切な補正が必要であるが、

この点については今後検討したい。带状 α 相(Fig. 4(b), A の部分)では Ti の濃度勾配が著しい。したがって酸素濃度勾配も著しいと考えられる。しかし柱状 α 相(C, D, E)では酸素濃度勾配はあまり認められず、硬度測定の結果もこれと一致している⁽¹³⁾(Fig. 5)†。この合金では酸化により生成する α 相の Fe 固溶度が小さいため Fe は溶解度の大きい β 相に移るものと考えられる。

Fig. 4(c) は Ti-3 Mn 合金の結果で、α 相は Ti-7 Fe 合金の場合と同様に Mn 含有量が少なく、α 相に接した β 相では Mn 含有量が増加している。一方 Ti 含有量は β 相では α 相より幾分少なく Mn 濃度分布と対応している。Ti-Mn-O 状態図についてはまだ明らかではないが、Ti-Fe-O 状態図と同様に α-Ti は Mn をあまり固溶せず、β-Ti は酸素の溶解度が小さいと考えられる。Mn-K α の強度比から Mn 含有量を計算すると α 相(Fig. 4(c) の A, C, E)では 1.08% 固溶することになる。β 相ではたとえば B では約 13%, D では約 10% となつている。

Fig. 4(d) は Ti-3 Al 合金の結果で、α 相は β 相より Al 含

† Fig. 5 において ⊗ が ● に比べて硬度が低いのは、測定個所の α 相が比較的薄いためと思われる。また β 相の硬度が α 相に近いほど高いのは Fe 含有量が多いためと考えられる。

有量がやや少ないが、Fe, Mn 合金のような著しい差は認められなかつた。また α 相には Ti 濃度勾配が認められるが、 β 相では極めて小さいようである。Schofield⁽²¹⁾によると α -Ti の Al, O に対する溶解度はかなり大きい。したがって酸素が固溶して α 相を生じても Al 含有量には差異を生じないものと考えられる。また Ti 濃度分布から推定して α 相には酸素濃度勾配が認められるが、 β 相では少ないようである。硬度分布測定の結果からも同様のことが推論できる。

IV. 総 括

(1) 純 Ti および Ti 合金を空气中 900°~1000°C で酸化し増量を連続的に測定した。

(2) X線回折によると生じた酸化被膜はほとんどルチルであるが、Ti-7Mn 合金ではルチルのほかに MnTiO_3 と思われるものが認められた。外側の酸化被膜を剥離した試料

(21) T.H.Schofield and A.E.Bacon: J.Inst.Metals, **85** (1956~57), 193.

表面については ASTM の Ti_2O_3 の回折図形が認められたが、これは酸素を飽和した α -Ti である。

(3) 下地金属は周縁に酸素を固溶した α 相を生じるが、その成長は温度により異なり、純 Ti を除いていずれも変態点以上では異状成長をする。帯状 α 相では表面と内部の硬度差はかなり大きい。柱状 α 相ではほとんど一定であり、帯状 α 相での酸素濃度勾配は大きい。柱状 α 相では小さいことが判明した。

(4) X線マイクロアナライザにより組成元素の濃度分布を調べた結果、Ti-Mn, Ti-Fe 合金では酸化により生成する α 相は Mn, Fe の固溶量が小さいため Mn, Fe は溶解度の大きい β 相に移ることが認められたが、Ti-3Al 合金では酸化に伴う Al 含有量の変化はあまり認められなかつた。

終りに御指導をいただいた東京工大長崎久弥教授に厚く御礼申し上げます。また試料の調製は日本鉱業 K K 有泉仁勇氏、東光電気 K K 矢島林二郎氏、X線マイクロアナライザは日本電子 K K・島津製作所・日立製作所の方々、X線回折は山梨大学国富 稔教授・功刀利夫氏の御世話になりました。厚く感謝いたします。