バナジウム炭化物の析出による焼結鉄の強化*

西 田 卓 彦** 田 村 皖 司***

Strengthening of Sintered Iron Powder Compacts by Precipitation of Vanadium Carbide

Tokuhiko Nishida** and Kiyoshi Tamura***

In order to strengthen the sintered iron powder compacts by precipitation of vanadium carbide V_4C_3 , we studied the sintering process of compacts mixed with vanadium, manganese and graphite powders, and the relation between tensile properties of sintered compacts and morphology of vanadium carbides. The results obtained are as follows: (1) Tensile strength of sintered compacts increases as the amount of fine vanadium carbides increases, which precipitate in primary ferrite during cooling after sintering. (2) Sintered compacts are strengthened markedly by the simultaneous addition of manganese and vanadium, which makes the precipitates of V_4C_3 finer and promotes sintering. High strength level of 650 MPa is achieved in 0.2%C-1.2%Mn-1.0%V-Fe compact cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K. (3) Solution of V atoms in iron powder starts at lower temperature as vanadium powders are finer, and granular instead of flaky.

(Received March 28, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 12 (1980), pp. 1362~1369

I. 緒 言

鋼中における炭窒化物の析出現象は鋼の重要な強化方法として古くから活用され、かつ広範囲な研究がなされてきた。ところが焼結体を扱う粉末冶金の分野、とくに鉄系焼結体においてその強化に炭窒化物の析出硬化現象を利用する試みはこれまでにほとんどなされていなかった。本研究は鋼中での析出硬化作用の著しいバナジウムの炭化物に着目して焼結鉄の強化を検討したものである。

オーステナイトにおける V 炭化物の溶解度は大きく⁽¹⁾, フェライトでは極端に小さいために⁽²⁾, V を含む鋼をオーステナイト温度域から冷却すると, 冷却過程でフェライトマトリックスに微細な V 炭化物が析出して鋼は著しく強化される。焼結鉄の場合には焼結後の冷却過程において炭化物を析出させることができるため, 通常行なわれている焼結体の製造条件がそのまま利用できる。さらに V の鉄への合金化方法として, 鉄粉に V の粉末を添加混合して高温で拡散させる方法を採用すると, 焼結条件によっては焼結鉄の空孔周辺のマトリックスに集中的に V 炭化物を析出させる可能性があって低いし中密度の焼結鉄におけるネックからの破壊⁽³⁾にたいする抵抗を高め, しかも少量の V 量で著しい強化が期待できる。ここでは Fe-V-C, Fe-V-Mn-C 系焼結体を中心にして, 成形, 焼結, 焼結後の冷却速度お

よび合金元素量などと V 炭化物の析出硬化現象との関係について報告する。

II. 実験方法

鉄粉としてアトマイズ鉄粉を使用し, これに黒鉛, 金属マンガン, フェロバナジウムの粉末を添加混合した。使用した粉末の粒度, 形状などの特性を Table 1 に示す。これらに潤滑剤として Glyco Chemicals Inc. の ACRAWAX-C を 0.5 質量% 加え, 392~588 MPa で圧縮成形して引張試験片 (JSPM 標準 2-65) と寸法変化測定用タブレット (断面積 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, 高さ約 $1 \times 10^{-2} \text{ m}$) を作成した。次に圧粉体を大気中, 573~673 K で 1800 s 加熱し潤滑剤を除去した後, 水素気流中 (露点: 213 K, 流量: $6.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$), 1323~1523 K で 3600 s 焼結処理を行なった。焼結処理後は 0.17~1.7 K/s で冷却した。試験片の中心部に熱電対を埋め込み, 試験片の温度を測定しながら水素の流量, 炉温, 試験片位置などを調整して等速冷却を行なった。ただし, 1 K/s より大きい場合は等速冷却を行なうことが困難であったため, 1073~573 K の温度範囲の冷却時間を測定して平均冷却速度を求めた。引張試験はインストロン型試験機で $8.33 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ のクロスヘッド速度で行ない, 組織観察は光学および電子顕微鏡 (抽出レプリカ) により, また EPMA, 示差熱膨張計によって合金化の状態を調べた。

** 金属材料技術研究所, 現在: 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo. Present address: Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

*** 元金属材料技術研究所勤務, 故人

* 1971 年 10 月日本金属学会金沢大会に発表

Table 1 Characteristics of powders used in experiments.

Powder	Fe	Mn	V	C
Source	Höganäs atomized powder AHC-100-29	Electrolytic Mn	Ferrovandium 50.4%V	Nippon Carbon Co. Graphite GAD-1
Particle size	100/145 mesh : 15% 145/200 : 25% 200/280 : 20% 280/325 : 15% -325 : 25%	1.4 μm	$<25 \mu\text{m}$	$<25 \mu\text{m}$
Shape	Irregular	Granular	Flaky	Flaky
Preparing procedure		Plates (10 mm) ↓ Stamping (-100 mesh) ↓ Vibrational mill for $2.16 \times 10^4 \text{ s}$	Block (30~50 mm) ↓ Stamping (-100 mesh) ↓ Vibrational mill for $1.08 \times 10^5 \text{ s}$	
Lubricant	Acrawax C			

III. 実験結果

1. 含V焼結鉄の強度および組織におよぼす焼結温度の影響

成形圧力を 490 MPa, 焼結処理後の冷却速度を 1.17 K/

Fig.1 Effect of sintering temperature on the tensile properties and density of sintered iron compacts containing V and Mn.

s としての焼結鉄の強度、伸びおよび密度と焼結温度との関係を Fig.1 に示す。V を添加しない焼結鉄の強度が焼結温度によってほとんど変化しないのに対して、V を 0.5 % 含む焼結鉄は 1323 K の焼結では V を含まない系よりも強度が低いが高くなると急速に上昇し 1523 K で飽和する傾向がみられる。1523 K 焼結材の強度は 1323 K の 2 倍ないしそれ以上になり、V を含む焼結鉄の強度は焼結温度依存性が強い。また、共存元素として Mn が加わると強化作用は著しくなる。すなわち、1323~1523 K の温度範囲では 0.23%C-1.2%Mn-Fe 系と 0.25%C-0.2%Mn-Fe 系焼結体の強度差は 40~50 MPa であるが、0.23%C-1.2%Mn-0.5%V 系と 0.29%C-0.2%Mn-0.5%V 系との差は 80~100 MPa である。一方、伸びは焼結温度が高いほど大きくなるがその変化量は小さい。含 V 系焼結体の伸びは小さく V を添加しない場合の 1/4 以下である。密度は伸びの変化と同様に温度が高いほど増大し 1473 K で一定になる。V を添加すると焼結鉄の密度は低下する。

1323 K 焼結鉄の組織を Photo.1 に示す。含 V 焼結鉄は空孔が大きくかつそのエッジが鋭く焼結が遅れているようにみえる。Photo.2 に示すように、電顕によると空孔の周辺のフェライトマトリックスには V 炭化物が析出している。焼結温度が高くなると空孔は球状化していき、1473 K の焼結では Photo.3 のように V 炭化物が大きな鉄粉の中心部まではば均一に析出し、かつその量も多くなる。焼結温度 1473 K, 冷却速度 1.17 K/s の焼結鉄では V 炭化物の形態は 2 種類で、一つは 20 nm 前後の板状のもの、他の一つは幅 10 nm, 長さ数 μm におよぶ繊維状のものである。量的には板状のものが多いが、冷却速度や V 添加量によって変化する。

Photo.1 Microstructures of compacts sintered at 1323 K for 3600 s.

(a) 0.2%C-0.2%Mn-Fe compact.

(b) 0.2%C-0.2%Mn-0.5%V-Fe compact.

Photo.2 V_4C_3 precipitated around pores in compacts sintered at 1323 K.

2. 冷却速度の影響

成形圧力(490 MPa)と焼結温度(1473 K)を一定にした焼結鉄の冷却速度による強度および伸びの変化を Fig.2 に示す。いずれの成分系の焼結鉄も強度は冷却速度が小さくなるにつれて低下する傾向があるが、Vを含む場合、特に Mn を 1.2% 共存した焼結鉄では冷却速度 1.0~1.4 K/s で強度は一定になり、1.0 K/s 以下で急速に低下するという特徴がある。一方、伸びは冷却速度が小さいほど大

Photo.3 Carbides V_4C_3 and diffraction pattern in compacts cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K for 3600 s.

Fig.2 Effect of cooling rate on the tensile properties of compacts sintered at 1473 K.

きくなり、強度レベルの低いものほど増大する割合が大きい。

0.23%C-1.2%Mn-0.5%V 系焼結鉄の組織は 1.67~1.17 K/s の冷却速度範囲では初析フェライトとパーライトおよび一部ベイナイトが混在しており, 1.17 K/s 以下では初析フェライトとパーライトである。初析フェライトの結晶粒は冷却速度が小さいほど大きくなり, とくに 0.50 K/s 以下での粗大化が著しい。0.25%C-0.2%Mn-Fe 系焼結鉄は 1.5 K/s 以下のすべての冷却速度で初析フェライト・パーライト組織であり, 冷却速度の低下とともに初析フェライトは粗大化するが含 V 系にくらべるとその程度は小さい。冷却速度 1.0~1.4 K/s で一定の強度を示す含 V 焼結鉄の V 炭化物は Photo.3 に示したように, 板状のものの大きさは 20 nm 程度でその量も多い。冷却速度が小さい

い 0.167 K/s では **Photo.4** に示すように板状 V 炭化物は 30~40 nm になり, かつ繊維状炭化物が多くなる。また含 V 焼結鉄で Mn の添加量による組織を比較すると冷却速度が同一の場合 Mn が多いほど V 炭化物は微細になる。

3. 空孔と強度との関係

焼結温度(1473 K)およびその後の冷却速度(1.17 K/s)を一定にした各種焼結鉄の強度と密度との関係を **Fig.3** に示す。いずれの成分系も密度とともに強度が上昇する。0.25%C-0.2%Mn-Fe 系の強度を基準にすると, Mn と V とを同時に添加した焼結鉄の強度変化が著しい。0.23%C-1.2%Mn-0.5%V-Fe 系では密度 10^3 kg/m^3 当り 27 MPa 上昇し, 強度レベルは基準材より平均して 270 MPa 高い。この系の強度上昇は V と Mn とをそれぞれ単独に添加した系の強度の増分の和よりも大きく, V と Mn の同時添加による一種の複合硬化作用が現われることが明らかになった。さらに原料鉄粉の粒度配合をかえて細かい粉末の配合量を多くした焼結鉄や成形後潤滑剤を除去した後再び同一の成形圧力で加圧成形した, いわゆる再加圧材では焼結体の密度の増加による強度上昇率および強度レベルが高い。とくに再加圧材の強度レベルは著しく高い。また引張試験

Photo.4 Vanadium carbides precipitated in 0.2%C-1.2%Mn-0.5%V-Fe compacts cooled at the rate of 0.17 K/s after sintering at 1473 K.

Fig.3 Effect of density, particle size distribution and repressing procedure on the tensile properties of compacts cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K.

Photo.5 Microstructure of 0.2%C-1.2%Mn-0.5%V-Fe compacts cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K.

(a) Standard size distribution.

(b) 200/280 mesh: 70%, under 325 mesh: 30%.

において微粉を多くした焼結体および再加圧材は低い圧力で成形した場合でも強度のばらつきが小さく安定していることがわかった。これらの実験結果は空孔の形状、大きさ、分布状態と関係がある。Photo.5 に示すように、微粉配合量の多い焼結鉄は空孔が小さく、エッジの鋭い空孔が少ない。とくに再加圧材ではその傾向が強くなり含V焼結鉄の強度は空孔の形状と大きさに敏感であり、同一密度ならば空孔を球状化させるほど強化に効果的であることが示唆される。

4. 合金添加量の影響

(1) V 添加量

成形圧力(490 MPa)、焼結温度(1473 K)、冷却速度(1.17 K/s)を一定にした 0.2%C-1.2%Mn-V 系焼結鉄のV量と強度、伸びおよび密度との関係を Fig.4 に示す。強度はV量とともに増加し、1%V で最高値に達した後急速に低下する。伸びはV量が増加するほど減少し、V量1%以上ではほとんど零に近い。組織もV量1%を境に大きく変化する。V量1%までは初析フェライト・パーライト組織に一部ベイナイトが混在したものであり、初析フェライト粒内に析出する微細なV炭化物はV量とともに増加する。V量が1%をこえるとパーライトおよびベイナイトは観察されず初析フェライト単相の組織になる。しかしフェライト相は Photo.6 に示すように薄く着色されるものが多い。これは電顕観察の結果、粒全面にV炭化物が多量に析出する

ためであることがわかった。さらにV量1%以上では空孔が大きくそのエッジが鋭い。また粒界には点列をなした1 μ m以上の大きな析出物があり、それが存在する粒界は一定の幅にわたって微細なV炭化物が析出しない。これは McCann と Ridal⁽⁴⁾が恒温変態時のV炭化物の析出について調べた結果と一致し、粒界の大きな析出物はV炭化物、 V_4C_3 である。なお、強度が最高になる組成であるV量1%、C量0.23%はVC(炭化物)の化学量論的組成に対応している。

(2) C 量

0.5%V-1.2%Mn-C 系焼結鉄におけるC量と強度、伸びおよび密度との関係を Fig.5 に示す。焼結温度、冷却速度などの条件はV量の影響の場合と同じである。横軸のC

Photo.6 Microstructure of 0.2%C-1.2%Mn-2%V-Fe compacts sintered at 1473 K.

Fig.4 Effect of vanadium content on the tensile properties and density of 0.2%C-1.2%Mn-V-Fe compacts cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K.

Fig.5 Effect of carbon content on the tensile properties and density of Fe-1.2%Mn-0.5%V-C compacts cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K.

量は焼結体の分析値である。VやMnについては添加量と焼結体の分析値とがほぼ一致するが、Cの場合は添加量の約4割が脱炭反応に消費され、残りの6割が焼結鉄に固溶される。強度はC量の増加とともに上昇し、伸びは逆に減少するが0.7%で両者ともに一定値に近づく。密度はC量が多いほど低下する。組織はC量の増加とともにパーライトが増加しフェライトは減少し0.7%Cではフェライトは極めて少ない。初析フェライト粒内に析出するV炭化物はC量約0.4%まではC量とともに増加する傾向がみられる。なお、パーライトを構成する層状セメントタイト間のフェライト相にはV炭化物は観察されなかった。

(3) Mn 量

Mnの影響はC量の場合とかなり異なっている。Fig.6に示すようにMn量0.5%までは強度の上昇割合が小さい。0.5%以上では強度はMn量にたいしてほぼ直線的に増加する。伸びと密度はMn量によらず一定である。組織はMn量1%以下では初析フェライト・パーライトで1%をこえたとさらにベイナイトが混在するようになる。Mn量2%では全ベイナイト組織になり、初析フェライトとパーライトはみられない。初析フェライト粒内に析出するV炭化物はMn量が多いほど微細になり、またベイナイト組織にはV炭化物は析出しない。

IV. 考 察

1. Vの拡散状態と焼結体の強度

Vを含む焼結鉄の強度は焼結温度が高いほど、またV量

Fig.6 Effect of manganese content on the tensile properties and density of Fe-0.2%C-0.5%V-Mn compacts cooled at the rate of 1.17 K/s after sintering at 1473 K.

1%まではV量の増加とともに高くなる。それに対応してV炭化物は粒内に均一かつ多量に析出する。これから焼結時のVの拡散状態が焼結後の冷却過程で析出するV炭化物の挙動と密接な関係があることがわかる。Fig.7(a),(b)はV,Mn,Cなどが鉄粉中へ固溶拡散する過程を示差熱膨張計によって調べたもので、490 MPaで成形した圧粉体を水中、0.083 K/sの速度で加熱した場合の膨張率の温度変化を示す。標準の粒度配合の純鉄粉の熱膨張曲線を基準にすると、25 μm 以下の鱗片状のFe-V粉を添加した圧

Fig.7 (a) Differential dilatometric curves of Fe, Fe-V and Fe-Mn compacts during heating up to 1473 K.

(b) Differential dilatometric curves of compacts containing carbon.

粉体は 1273 K 以上で急速な膨張を示すことから V の鉄粉中への固溶拡散は 1273 K 附近から進行していくと推定される。そのため 1323 K の焼結では V の拡散が不十分で炭化物の析出も少ないであろう。事実、観察される V 炭化物は空孔の周辺にかぎられており、EPMA によっても V の偏析が確認された。また、少量でも炭化物の析出が起っている以上焼結鉄の強化が期待されるが 1323 K 焼結鉄は V を含まないものより逆に強度が低い。それは鉄粉粒子の焼結が遅れネックの成長が不十分なためであり、その遅れは添加した V 粉の形状と大きさに関係している。実験に用いた Fe-V 粉は鱗片状であり互に重なって鉄粉間にはさまれた状態で存在すると思われる。C や V の添加量が多くなるほど密度が低下するのは鉄粉間の分断が鱗片粉によってより著しくなるためと考えられる。Mn 粉の場合は 2% の添加量でも密度は変化しない。その理由として Mn 粉が微細な粒状であり、鉄粉表面に均一に分散附着していることが考えられる。Fig. 7(a) からわかるように 1.4 μm の粒径の Mn 粉は 873 K 附近から鉄粉に固溶し、 α - γ 変態点を下げ鉄粉の焼結を促進する。EPMA により 1323 K 焼結材において Mn がほぼ均一に拡散していることが確認された。これらの結果、V 粉も微細かつ粒状なものを用いるのが有利であることがわかる。Fig. 7(a) の σ 粉はフェロバナジウムの塊を熱処理して (1153 K, 4.68×10^4 s) α 相の一部を σ 化し⁽⁵⁾、その脆性を利用して作成した粒径 2.0 μm の粒状粉であり、1073 K 附近から鉄粉中へ固溶しはじめる。さらに Fe-V 粉と Mn 粉とを焼結して同じように σ 相の脆化

を利用して作成した 1.25 μm の粒状の Fe-V-Mn 複合粉を用いると約 873 K より V ないし Mn が固溶しはじめる。Fig. 7(b) はさらに C が加わった場合の熱膨張曲線である。C は 773~873 K から固溶しはじめるが急速に進行するのは γ 温度域であり、1373 K 以上では焼結が促進され膨張から収縮に移行する。C が共存するとき V は C の固溶拡散を抑制するように作用するのにたいして Mn は逆に作用することが推察される。微細でかつ粒状の粉末をしかも複合の形で加えれば鉄粉への固溶も早くて焼結も促進されることは明らかである。Fig. 8 は V 粉の形状とサイズおよび焼結温度と引張強度、伸びの関係である。複合粉を添加すると 1323 K の低い焼結温度においても高い強度が得られ、同じ強度を得るのに鱗片粉にくらべ焼結温度を約 100 K 低くすることができる。

2. V-Mn の複合硬化作用

Fe-V-Mn-C 系焼結体の強度は Fe-V-C 系焼結体の強度に Mn の固溶体強化作用による強化分を加えたものより高く、Mn が V 炭化物の析出挙動あるいは鉄粉の焼結に影響を及ぼしていることが示唆される。Mn の有無による強度と組織を比較した結果、(1) 成形圧力、焼結温度、冷却条件、C, V 添加量が同一ならば Mn 量 1.5% 以下では Mn が多いほど析出する V 炭化物は微細であり炭化物間の平均粒子間隔も小さくなる。(2) 焼結温度を除いた条件が同一ならば一定の強度が得られる焼結温度は Mn 添加により低下する。(3) 密度は Mn 添加系の方が高い。これらのなかで最も顕著な現象は V 炭化物の微細化であり、これが V-Mn の複合硬化作用の主因と考えられる。Mn の添加によって V 炭化物が微細化する現象は V 炭化物の多数の核が形成されるが、その成長が抑制されることであり、それには二つの機構の可能性がある。その一つは Mn が V ないし C の拡散を抑制する直接的な機構で、他の一つは Mn が Ar_3 点を低下させることによる間接的な機構である。前者の機構は示差熱膨張の実験結果や (2) の現象の Mn が V や C の拡散を促進するように働くことと矛盾し、この機構の可能性は極めて低い。 Ar_3 点を低下させる間接的な機構は以下のとおりである。オーステナイトにおける V 炭化物 (V_4C_3) の溶解度は大きく⁽¹⁾、フェライトでは極端に小さい⁽²⁾。したがってオーステナイトにおいて V 炭化物を固溶させた後冷却する場合、V 炭化物が析出しはじめる温度は過冷現象を伴いフェライトが析出しはじめる Ar_3 点である。また V 炭化物の析出が終了するのは V の拡散が困難になる 773 K 前後であろう⁽⁶⁾⁽⁷⁾。したがって焼結後の冷却過程で V 炭化物は $\text{Ar}_3 \sim 773$ K の温度域で連続的に析出し、 Ar_3 点に近い温度で析出したものほど大きく成長する。Mn によって Ar_3 点が低下すれば V 炭化物の析出の終了温度は変化しないため析出温度域はせばまり同時に V, C の過飽和度が高まることになる。さらに Ar_3 変態によって導入される V 炭化物の析出サイトとしての転位、vacancy, cluster などの

Fig. 8 Effect of size and shape of vanadium powders and sintering temperature on the tensile properties of 0.2% C-1.2% Mn-0.5% V compacts.

格子欠陥もその消滅が低温ほど遅れる。そのため Ar_3 が低下するほど V 炭化物の核生成は容易になるが、V の拡散は低温になるほどおそくなるためその後の成長は遅れ結果的に V 炭化物は微細化することになる。以上が間接的な機構である。この考えにしがえば Mn 量が多くなって Ar_3 点がなくなりかわりにベイナイト変態 Ar' がはじまる 873 K 前後の温度になると V の拡散速度は極めて小さくなるため V 炭化物の析出は困難になる。これはベイナイト組織のフェライトマトリックスには V 炭化物が観察されないことと一致する。また、 Ar_3 点を低下させるには冷却速度を大きくすることによっても可能である。冷却速度が大きいほど V 炭化物は微細になる。本実験では冷却速度 1.0~1.33 K/s で 0.2%C-1.2%Mn-0.5%V 系焼結鉄の強度が一定になったが、それは V 炭化物のサイズ、数ないし量、平均粒子間隔などのバランスによるものと思われる。以上から V-Mn の複合硬化作用は Mn による Ar_3 点の低下に基づいた V 炭化物の微細分散析出に、鉄粉の焼結促進による密度の上昇および空孔の球状化が加わったものと考えられる。

V. 総 括

V 炭化物の析出硬化作用によって焼結鉄を強化することを目的として、V の鉄粉への固溶拡散の過程、V 炭化物の析出挙動と焼結体の強度との関係を検討した。それらをまとめると以下ようになる。

(1) V を含む焼結鉄の強度は微細な V 炭化物 (V_4C_3) が鉄粉粒子内に均一かつ多量に析出するほど高くなる。

(2) 焼結後の冷却過程で析出する V 炭化物には板状と繊維状の 2 種類があり、両者のサイズ、量的割合は冷却速度、V 添加量などによって変化する。

(3) V と Mn とを同時に添加すると複合硬化現象が現われ焼結鉄は著しく強化される。この現象は Mn が Ar_3 点を下げることによる V 炭化物の微細化および焼結促進効果により説明できる。

(4) 添加する V の粉末が粒状で微細なほど鉄粉への固溶拡散が低温から始まり、焼結温度が低くても (1323 K) 焼結鉄は強化される。

(5) V を含む焼結鉄の強度は空孔のサイズ、形状に敏感であり、空孔の球状化が強化に効果的である。

最後に本研究の遂行にあたり有益なる助言を賜った金属材料技術研究所、粉末冶金室長 武田 徹氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 成田貴一：日本金属学会会報，**8**(1969)，49.
- (2) H.Sekine, T.Inoue and M.Ogasawara : Transaction ISIJ, **8**(1968)，101.
- (3) M.Eudier : Powder Metallurgy, (1962), No.9, 278.
- (4) J.McCann and K.A.Ridal : J.Iron Steel Inst., **202**(1964)，441.
- (5) K.Bungardt und W. Spyra : Arch. Eisenhüttenw., **30**(1959)，95.
- (6) 西田卓彦，谷野 満：日本金属学会誌，**29**(1965)，728.
- (7) 谷野 満，西田卓彦，大岡耕之，吉川克業：日本金属学会誌，**29**(1965)，734.