(2) stage II における硬化機構は極めて微細な α_2 相による α_1 相の析出強化であり, stage III における硬化機構は β 相の析出およびこれに α_2 相の析出が加わった混合析出による強化である. また stage I の強化は PdCu 相の短範囲規則化によるものと推定される.

(3) 昇温時効過程の硬化の仕方により今回実験を行った Cu-Pd-Ag 合金は Cu-41.2 at%Pd 合金と 4.6, 7.7 at% の低濃度の Ag を含むグループと 15.8 at% 以上の高濃度の Ag を含む合金とのほぼ 2 つのグループに分かれた. 後者が stage I, stage II, stage III から成る山型の 3 段階硬化を示すのに対し前者の硬化曲線は箱型であり stage II がみられない.

本稿執筆にあたり, ご助言とご支援をいただいた東京医科歯科大学 佐藤温重教授に深く感謝の意を表します.

文 献

- (1) M.Hansen and K.Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).

- (2) E.M.Wise, W.G.Growell und J.T.Eash : Trans. AIME, **99** (1932), 393.
 (3) E.Raub and G.Wörwag: Z. Metallk., **46** (1955), 52.
 (4) 神沢康夫: 歯材研報, **1-3** (1955), 24.
 (5) 神沢康夫: 口病誌, **26-1** (1959), 134.
 (6) 神沢康夫, 鶴塚 勉, 近藤悦子, 正司正子: 歯科理工学会誌, **4-7** (1963), 157.
 (7) 神沢康夫, 鶴塚 勉, 朝倉悦子, 神尾 辯, 正司正子: 歯科理工学会誌, **5-9** (1964), 142.
 (8) 安田克廣: 歯科理工学会誌, **10-19** (1969), 156.
 (9) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次: 歯科理工学会誌, **13-27** (1972), 97.
 (10) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次: 歯科理工学会誌, **15-32** (1974), 116.
 (11) 太田道雄, 久恒邦博, 山根正次: 歯科理工学会誌, **16-35** (1975), 144.
 (12) F.P.Burns and S.L.Quimby: Phys. Rev., **97** (1955), 1567.
 (13) M.Hirabayashi: J. Phys. Soc., **14** (1959), 262.
 (14) A.Taylor and K.G.Hinton: J. Inst. Metals, **81** (1952/53), 169.
 (15) J.B.Gibson: J. Phys. Chem. Solids, **1** (1956), 27.
 (16) B.M.Korevaar: Acta Met., **9** (1961), 297.
 (17) B.D.Cullity, 松村源太郎訳: X線回折要論, アグネ, (1965), 261.

日本金属学会誌 第 44 巻 第 9 号 (1980) 979~988

銀濃度の低い Cu-Pd-Ag 合金の硬化過程*

田 中 志 津 子**

On the Age-Hardening Process of Low Ag Content Cu-Pd-Ag Alloys

Shizuko Tanaka**

Cu-Pd-Ag dental base alloys which contain 0~7.7 at%Ag were aged isothermally at various temperatures between 523 and 773 K after quenching from the solid solution temperature into ice water. The hardness test, electrical resistivity measurement, X-ray diffraction analysis and optical microscopic observation were performed to investigate the ageing process of the alloys. It was found that the hardness of the aged alloy was dependent mainly on the β phase which was precipitated in the α_1 phase matrix. The decreasing part of the electrical resistivity curve of the aged alloy fitted to the Johnson-Mehl equation, where two stages with the time exponents $n=2.7$ and $n=0.9$ were revealed. The estimated activation energy for the first stage corresponding to the precipitating stage of the β phase was 138~160 kJ/mol.

(Received October 8, 1979) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 9 (1980), pp. 979~988

I. 緒 言

歯科用 Ag-Pd-Cu 系合金の硬化機構に関する報告は同合金が重要な歯科用のベース合金であるにもかかわらず, 非常に少なく^{(1)~(8)}硬化機構についての説明は必ずしも十分とはいえない.

筆者は Cu-41.2 at%Pd 合金に 0~24.4 at%Ag を加えた合金を昇温時効してかたさや X 線回折等の測定を行いその結果昇温加熱によるかたさ曲線の形が 7.7~15.8 at%Ag のあたりを境にして変化しこれより低濃度の Ag を含む合金では主として L₂ 型規則格子構造をもつ β 相の析出による箱型を呈するのに対し高濃度の Ag を含む合金

** 東京医科歯科大学歯学部第二歯科理工学教室 (Department of Dental Materials Science, Faculty of Dentistry, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

* 歯科用 Ag-Pd-Cu 系合金の研究 (第 2 報)

では β 相の析出と α_2 相の析出とが重なって山型になることをすでに示した⁽⁹⁾。

本論文ではこれらの合金のうち Cu-41.2at%Pd 合金とそれに 4.6 および 7.7 at% の Ag を加えた Ag 濃度の低いグループの Cu-Pd-Ag 合金についての硬化機構をさらに詳細に調べるためにこれらの合金を 523~773 K の温度で等温時効を行いながらたさ試験, 電気抵抗測定, X線回折実験および光顕による組織観察等を行い, 時効硬化性に対する Ag 添加の寄与を詳しく検討するとともに反応速度論的解析を行った。

II. 試料および実験方法

今回の実験に用いた合金は前報と同じ方法で作製したものである。Table 1 にその組成を示す。

Table 1 Charged composition of the specimens.

Alloy	Composition (wt%)			Composition (at%)		
	Cu	Pd	Ag	Cu	Pd	Ag
(a)	46.0	54.0	—	58.8	41.2	—
(b)	43.2	50.8	6.0	56.0	39.4	4.6
(c)	41.4	48.6	10.0	54.3	38.0	7.7

かたさ測定のための試料には 2 mm × 2 mm × 10 mm の大きさの角材を用いた。1123 K の温度で 7.2 ks の溶体化処理ののち氷水中に急冷し 523~773 K の温度で 60 s~960 ks の等温時効を施し微小硬度計 (荷重 4.9 N) で測定した。なお測定は急冷のつど行った。また測定値は 10 回測定の平均値であり溶体化処理温度からの急冷時の粒径は平均 50 μ m であった。

電気抵抗測定には ϕ 1 mm, 長さ 110 mm のワイヤーを用いた。かたさと同様の熱処理を施した後, 電位差計法で測定した。

X線回折実験は各合金のやすり粉を石英管に真空封入しかたさ, 電気抵抗測定の場合と同様の熱処理を施し CuK α 線, 30 kV, 25 mA の条件で Ni フィルター使用, Straumanis 法で写真撮影した。

光学顕微鏡による組織観察には 1.2 mm × 1.2 mm × 10 mm の大きさの角材を用いた。溶体化焼入れ後 673 K で等温時効を施した各試料を合成樹脂中に包埋しエメリー紙研磨, バフ研磨さらに Na₂S₂O₃ (5H₂O) : 31 g, CH₂CHCH₂SNH₂ : 1 g, KCNS : 35 g, NH₄Cl : 30 g, H₂O : 1 dm³ の電解液中で電解ラップ研磨を行い, 同電解液中で電解腐食または 10 wt% KCN 水溶液で化学腐食ののち検鏡した。

組織中でのマトリックス, 析出物のかたさは組織観察後の試料を用い微小硬度計 (荷重 0.49 N) で測定した。

III. 実験結果

1. Cu-41.2 at%Pd 合金

Fig. 1 に等温時効によるかたさ, および電気抵抗の変化を示す。図の縦軸はかたさおよび $100(\rho_0 - \rho)/\rho_0$ (ρ_0 : 溶体化焼入れ時の電気抵抗値, ρ : 時効した合金の電気抵抗値) 横軸は時効時間である。

溶体化焼入れ時のかたさは今回実験を行った合金中で最も低い Hv 90 であるが時効によって適当な緩和時間を経過した後, かなりの急勾配で増加し Hv 160 程度まで上昇する。また $100(H - H_0)/H_0$ (H_0 : 溶体化焼入れ時のかたさ, H : 時効した合金のかたさ) で示される硬化率はほぼ 60% である。

523 K と 548 K の低温の時効では大きな硬化に先だってすでに指摘したように⁽⁹⁾, Cu-Pd 系の短範囲規則化によると推定される小さな硬化のピークが現われている。

これに対応して電気抵抗値はグラフでははっきりわからないが時効によって一時, ほんのわずか (1.2%) 増加する。そしてしばらくすると急激に減少する。電気抵抗が減少する時期はかたさが上昇する時期と一致している。

このような変化が内部組織変化とどのように対応しているかを知る目的で X線回折測定を行い, 結果を模式的に示したのが Fig. 2(a) である。図中の丸印は実験点, 矢印は {100} L2₀ 型規則格子線を確認した時点を示す。溶体化焼入れ時には単相の α_1 であったものが時効によって L2₀ 型の規則相, β 相が出現し β 相と α_1 相の共存する時期を経

Fig. 1 Isothermal age-hardening curves (a), and isothermal variation of electrical resistivity (b) of Cu-41.2at%Pd alloy at various temperatures.

Fig.2 Schematic illustration of changes in X-ray diffraction patterns (a), and lattice parameter changes (b) by isothermal ageing of Cu-41.2 at%Pd alloy.

Photo.1 X-ray diffraction patterns of Cu-41.2 at%Pd alloy aged at 573 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 3.6 ks. (c) aged for 72 ks.

て β 相のみから成る組織へと変化する。この相変化の時期はかたさが上昇し電気抵抗が減少する時期とほぼ一致している。このような変化の途中でマトリックス α_1 相および β 相に格子定数の変化ははみられない (Fig.2(b))。

Photo.2 は 673 K 時効の際の組織変化である。(a) は溶体化焼入れ時の α_1 相の組織である。これを 60 s 時効した組織 (b) では粒界付近に新たな結晶粒が出現する (直線的な双晶境界を多く有する急冷時の α_1 相の結晶粒に対してこの新たに出現した粒をその形から不定形粒と便宜上呼ぶことにする)。さらに 180 s 時効のものでは試料全体が不定形粒で埋まってしまう (c)。この変化は単相の α_1 が加熱によって β 相との共存期を経て全て β 相に変わって行くという X 線回折の結果と良く対応しており、新たに現われる粒は β 相の不連続析出である。

Fig.3 は Photo.2 の組織中におけるかたさ測定の結果である。図中の実線はマトリックス、点線は不定形粒のかたさである。時効前の α_1 相のかたさはほぼ Hv 110 であるのに対し時効によって粒界付近より析出し試料全域に拡

がった β 相である不定形粒はマトリックスの約 1.6 倍、Hv 180 のかたさを示している。

以上のように Cu-41.2 at%Pd 合金の時効によって得られるかたさは第 1 報でもふれたように溶体化焼入れ時の組織である α_1 相中に析出する不定形粒、すなわち β 相のものであることが明らかである。

2. Cu-39.4 at%Pd-4.6 at%Ag 合金および Cu-38.0 at%Pd-7.7 at%Ag 合金

Fig.4 は等温時効によるかたさの変化である。溶体化焼入れ時のかたさはそれぞれ Hv 140, Hv 145 であるが時効により適当な緩和時間経過後急速に硬化し 4.6 at%Ag 合金では Hv 220, 7.7 at%Ag 合金では Hv 235~315 となる。548 K と 573 K とでの時効では急激な硬化が生じる前に小さな硬化が現われる点はいずれの合金も同じである。急冷時を基準にした硬化率についてみると 4.6 at%Ag 合金では前節で述べた Ag を含まない Cu-41.2 at%Pd 合金の場合と同じくほぼ 60% である。ところが、7.7 at%Ag 合金では上記の硬化率が時効温度によって異なる。548 K の

Photo.2 Microstructures of Cu-41.2at%Pd alloy aged at 673 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 60 s. (c) aged for 180 s.

Fig.3 Hardness changes in matrix and precipitate of Cu-41.2at%Pd alloy aged at 673 K.

時効では 110% であるが 773 K の時効では 60% である。

Fig.5 は等温時効による電気抵抗変化である。溶体化

焼入れ時の値はそれぞれ $280.2 \mu\Omega \cdot m$, $268.2 \mu\Omega \cdot m$ である。時効によってほんのわずかに増加するが(最大 3.5%)その後急激に減少する。減少量は急冷時を基準にして、それぞれ 76%, 74% となる。かたさの上昇と電気抵抗の減少が対応している点は Cu-41.2at%Pd 合金と同じである。

Fig.6 は Fig.2(a) と同じように等温時効による X 線回折結果を模式的に示したものである。Ag 量の多い合金では変態点が長時間側に移行している。また長時間時効すると β 相の他に Cu-41.2at%Pd 合金ではみられなかった α_2 相が出現しているのが特徴である。

これらの組織変化を光学顕微鏡で観察したのが Photo.5, Photo.6 である。(a) は溶体化焼入れ時の α_1 相である。

Fig.4 Isothermal age-hardening curves of Cu-39.4at%Pd-4.6at%Ag alloy and Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy at various temperatures.

120 s 時効した(b)では粒界付近に白く見える不定形粒の出現が認められる。この粒は Cu-41.2 at%Pd 合金と同じく β 相である。300 s 時効すると 4.6 at%Ag 合金(Photo.5

(c)では試料全体が不定形粒で被われる。これに対し 7.7 at%Ag 合金(Photo.6(c))では黒いマトリックス部が残存しており Ag 含有量が増加することによって β 相の析

Fig.5 Isothermal variation of electrical resistivity of Cu-39.4at%Pd-4.6at%Ag alloy and Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy at various temperatures.

Fig.6 Schematic illustration of changes in X-ray diffraction patterns by isothermal ageing of Cu-39.4at%Pd-4.6at%Ag alloy and Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy.

Fig.7 Lattice parameter changes by isothermal ageing of Cu-39.4at%Pd-4.6at%Ag alloy and Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy.

Photo.3 X-ray diffraction patterns of Cu-39.4at%Pd-4.6at%Ag alloy aged at 573 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 18 ks. (c) aged for 72 ks.

Photo.4 X-ray diffraction patterns of Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy aged at 573 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 36 ks. (c) aged for 180 ks. (d) aged for 6 Ms.

出終了時期が長時間側に移行した Fig.6 の X 線回折の結果と一致する。600 s 時効したものは 7.7 at%Ag 合金においても試料全体が不定形粒となる (Photo.6(d))。600 ks 時効すると新たな変化が現われる。4.6 at%Ag 合金においては先進粒界はやや丸みを帯び不定形粒が成長しているだ

けである (Photo.5(d))。7.7 at%Ag が合金では粗い層状構造が観察される (Photo.6(e))。

・ Fig.8 は上記の組織中におけるかたさ測定の結果である。図中の実線はマトリックス、点線は不定形粒のかたさを示す。時効によって得られるかたさというのは前節の

Photo.5 Microstructures of Cu-39.4 at%Pd-4.6 at%Ag alloy aged at 673K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 120 s. (c) aged for 300 s. (d) aged for 600 ks.

Cu-41.2 at%Pd 合金と同じく時効によって出現する不定形粒すなわち β 相のかたさであることがわかる。

IV. 考 察

1. β 相のかたさ

Ag を含む 4.6 at%Ag 合金の不定形粒では時効時間によるかたさの変化はほとんどないといってよい。これに対して 7.7 at%Ag 合金では時効時間の長さによるかたさ変化が認められるだけでなく最高かたさが時効温度によって異なっている。573 K の時効では最高 Hv 300 にも達するものが 723 K で時効したものは Hv 240 でしかない (Fig.8)。**Photo.3**, **Photo.4** はそれぞれの合金の 573 K 時効で得られた X 線回折パターンであるが長時間時効した 7.7 at%Ag 合金においては β 相の回折線が高角側へ移動し α_2 相の回折線が出現する (不定形粒が β 相であることはすでに示した)。そして β 相の回折線に Cu-41.2 at%Pd 合金 (**Photo.1**) や 4.6 at%Ag 合金に比べるとはるかに著しい line broadening が見られる。また X 線回折の結果から格子定数の変化を調べてみると (Fig.7), 4.6 at%Ag 合金では時効によって変化が現われてこないのに対して 7.7 at%Ag 合金では α_2 相の出現するところから β 相の格子定数が減少している。これは α_2 相の析出によって β 相中の Ag 濃度が低下したことを示すものである。すなわち 7.7 at%Ag 合金の時効によって得られた β 相をさらに時効するとこの中から α_2 相が

析出する。その結果析出による局所歪が生じ β 相は強化される。そして回折線には line broadening が現われるわけである。この硬化機構は前報⁽⁹⁾で指摘した stage II の硬化機構に相当するものである。

それでは時効温度によって最高かたさが異なるのは何故であろうか。Fig.9 は本合金系の擬 2 元状態図⁽¹⁰⁾である。図からわかるように β 中に析出する α_2 の量は時効温度が高いほど少ないはずである。そしてかたさが上記の機構によって得られるとすると時効温度の高いものは α_2 の析出量が少ないのでかたさが小さく、時効温度の低いものは α_2 の析出量が多いために高いかたさが得られるものと推定される。4.6 at%Ag 合金や Cu-41.2 at%Pd 合金では前者は析出する α_2 の絶対量が少なく後者は全くないので時効温度を変えても最高かたさはほとんど変わらない。これが 7.7 at%Ag 合金においてのみ時効温度によって硬化の度合いに違いが現われている理由である。なお 7.7 at%Ag 合金の不定形粒のかたさにみられるピーク後の軟化は X 線回折の β 相回折線がシャープになる時期に対応し、 β 相の格子歪の緩和と析出した α_2 相の成長とによると解釈することができる。また (Photo.6(e)) にみられる層状構造は X 線回折の結果では β 相と α_2 相から成る 2 相共存組織に対応し β 相中に α_2 相が層状に析出した結果得られたものと推定される。

Photo.6 Microstructures of Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy aged at 673 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 120 s. (c) aged for 300 s. (d) aged for 600 s. (e) aged for 600 ks.

Fig.8 Hardness change in matrix and precipitate of Cu-39.4at%Pd-4.6at%Ag alloy and Cu-38.0at%Pd-7.7at%Ag alloy by ageing at various temperatures.

Fig.9 Pseudo-binary phase diagram of the Cu-Pd-Ag system. (10)

2. β 相の析出過程

今回実験を行った各合金で得られたX線回折から β 相回折線の出現時とマトリックス α_1 相回折線の消滅時、かたさ曲線の硬化が横ばいに移行する時点、電気抵抗曲線から求めた $f=1/e$ の時間(f は反応分率で $f=(\rho_0-\rho_t)/(\rho_0-\rho_f)$ で表わされる。 ρ_0, ρ_t, ρ_f はそれぞれ溶体化焼入れ時、時効時間 t 、反応終了時における電気抵抗値である)を時効温度に対しプロットするとFig.10に示すC曲線が描ける。いずれの合金においてもそれぞれのC曲線はその形は類似しており時間軸にそって平行移動することによって重なりisokineticsであることがわかる。このことはこれらの合金の時効で得られた急激な抵抗減少部は L_2 型規則格子構造をもつ β 相の析出によることを意味するものである。そこでこの抵抗減少部に反応速度式を適用し β 相析出の速度論的な挙動を検討する。

Fig.10 C curves for peak of hardness, relaxation time and changes in X-ray diffraction patterns by isothermal ageing.

一般に析出物の成長に対して Johnson-Mehl の式⁽¹¹⁾

$$f=1-\exp(-bt^n) \quad (1)$$

を適用することが可能である。式中の b は定数である。 n は析出物の成長機構に関する定数で時効指数と呼ばれる。式(1)を

$$\log[-\ln(1-f)]=n \log t + \log b \quad (2)$$

のように変形してこれにより測定結果を整理したのがFig.11である。いずれの合金も電気抵抗の減少部は大きな反応速度を有する第1段階と小さな反応速度の第2段階の2つの段階から成っていることが明らかである。それぞれ n の値は第1段階で $n \approx 2.7$ 、第2段階で $n \approx 0.9$ である。第1段階の $n \approx 2.7$ は一定数の粒子が界面律速成長する場合にほぼ相当するが⁽¹²⁾、これと光顕による組織観察の結果と照合することにより β 相の析出過程は界面律速によるものであることが推定される。

Fig.11 Johnson-Mehl plotting of isothermal ageing curves.

3. 活性化エネルギー

次に本系合金における β 相析出過程の見かけの活性化エネルギーをFig.12, Fig.13に示したアレニウスプロットから求めた。Fig.12は各合金のかたさ曲線において硬化が横ばいに移行する時間、Fig.13は電気抵抗曲線から求めた $f=1/e$ の時間のアレニウスプロットである。いずれも前節の $n \approx 2.7$ の析出段階に相当する。これより得られるみかけの活性化エネルギーの値は両者ほぼ一致しCu-41.2at%Pd合金で138~154 kJ/mol、4.6at%Ag合金で150~160 kJ/mol、7.7at%Ag合金で148~154 kJ/molが得られCu-41.2at%Pd合金でいく分小さい値とな

Fig.12 Determination of activation energy from the peak of hardness.

Fig.13 Determination of activation energy from relaxation time.

っているがほとんど差はないといってよい。これまでに Cu-Pd 合金における $L2_0$ 型規則格子構造をもつ β 相析出のための活性化エネルギーの報告はないが、硬化の主な原因が β 相の析出によるとされたわずかな Au を含む市販金銀パラジウム合金の電気抵抗およびかたさ変化から求めた見かけの活性化エネルギー 118~197 kJ/mol⁽⁶⁾⁽⁷⁾ は今回得られたデータにほぼ近似している。

V. 結 論

Cu-41.2at%Pd 合金とそれに 4.6, 7.7 at% の Ag を加えた Ag 濃度の低い Cu-Pd-Ag 合金の等温時効過程をかたさ、電気抵抗、X線回折、光学顕微鏡組織観察等によって調べ以下の結果を得た。

(1) Cu-41.2at%Pd 合金と 4.6 at% の Ag を加えた合金は β 相の不連続析出によって硬化する。これによる硬化率はほぼ 60% であり時効温度によって変わらない。

(2) 7.7 at% の Ag を加えた合金も主として β 相の不連続析出によって硬化するが α_2 相の析出による硬化が加わり硬化率は時効温度によって異なり最高 110% となる。

(3) 7.7 at% の Ag を加えた合金では β 相の不定形粒が粒界付近に出現し全域に拡がったあと、さらに時効すると α_2 相との層状構造の組織となる。

(4) β 相の析出による電気抵抗の減少部に Johnson-Mehl 式を適用し解析すると式中の定数 n の相違から大きな反応速度を有する第 1 段階 ($n \approx 2.7$) と小さな反応速度の第 2 段階 ($n \approx 0.9$) の 2 段階に分けられた。第 1 段階は界面律速による β 相の析出過程と推定される。

(5) かたさ曲線、電気抵抗の減少部から求めた β 相析出過程のみかけの活性化エネルギーは 138~160 kJ/mol となった。

本研究にあたり数々のご指導をいただいた東京医科歯科大学名誉教授(現在: 東日本学園大学教授) 神沢康夫先生に深く感謝の意を表します。また本稿執筆にあたりご助言とご支援をいただいた東京医科歯科大学 佐藤温重教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) 神沢康夫: 歯材研報, 1-3(1955), 24.
- (2) 神沢康夫: 口病誌, 26-1(1959), 134.
- (3) 神沢康夫, 鶴塚 勉, 近藤悦子, 庄司正子: 齒科理工学会誌, 4-7(1963), 157.
- (4) 神沢康夫, 鶴塚 勉, 朝倉悦子, 神尾 辯, 庄司正子: 齒科理工学会誌, 5-9(1964), 142.
- (5) 安田克廣: 齒科理工学会誌, 10-19(1969), 156.
- (6) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次: 齒科理工学会誌, 13-27(1972), 97.
- (7) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次: 齒科理工学会誌, 15-32(1974), 116.
- (8) 太田道雄, 久恒邦博, 山根正次: 齒科理工学会誌, 16-35(1975), 144.
- (9) 田中志津子, 神沢康夫: 日本金属学会誌, 44(1980), 973.
- (10) E. Raub and G. Wörwag: Z. Metallk., 46(1955), 52.
- (11) W.A. Johnson and R.F. Mehl: Trans. AIME, 135(1939), 416.
- (12) F.S. Ham: J. Appl. Phys., 30(1959), 1518.