β 相 Ag-Cu-Zn 合金の変調構造と析出初期過程*

村上勇一郎** 可知 祐次** 中西典彦***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 6 (1983), pp. 470-475

Modulated Structures and the Early Stage of Precipitation in β Phase Ag-Cu-Zn Alloys

Yuichiro Murakami**, Sukeji Kachi** and Norihiko Nakanishi***

The microstructures of β Ag_xCu_{55-x}Zn₄₅ alloys were studied by X-ray diffraction and electron microscopy. In the alloys with $x=15, 20$ and 25 at% compositions quenched from 823 K, the modulated structures and the existence of fine precipitates with *fcc* structure (α phase) were observed; the modulation occurred along the $\langle 100 \rangle_{bcc}$ directions. The averaged diameter of fine precipitates was determined from the half breadth of the 111_{fcc} X-ray diffraction line and found to be about 6 nm in a quenched specimen. During the aging at temperatures, $533, 513$ and 493 K, the averaged diameter of α precipitates (*fcc*) was found to be increased, i.e. the coarsening of precipitates was observed. The apparent activation energy for the coarsening of α precipitates was found to be $142, 126$ and 98 kJ/mol in alloys with $x=15, 20$ and 25 at% compositions, respectively. The formation of α precipitates and modulated structures even in a quenched specimen was expected to have a close relation to the phase separation of β phase at high temperature.

(Received February 16, 1983)

Keywords: *precipitation, aging, modulated structures, copper-silver-zinc alloy, coarsening rate, activation energy, X-ray diffraction, electron microscopy*

I. 緒 言

Au-Cu-Zn, Au-Ag-Zn, Ag-Cu-Zn などの 3 元 β 相合金の状態図および規則格子については、すでにいくつかの報告がある^{(1)~(4)}。著者らは⁽¹⁾, Au-Cu-Zn および Au-Ag-Zn 系では *bcc*, CsCl 型 (B2) 規則構造およびホイスラー型 ($L2_1$) 規則構造が現われるが, Ag-Cu-Zn 系では *bcc* と CsCl

型構造のみで、低温では α 相 (*fcc*) の析出が起こることを示した。これら 3 元合金の状態図の違いの原因として、著者らは⁽²⁾ Au-Cu および Au-Ag 原子対間の規則化エネルギーは正であるが, Ag-Cu のそれは負であることを指摘した。広根らは⁽⁵⁾, 3 元 *bcc* 合金において 3 組の原子対の規則化エネルギーのうち 1 つが負であれば、相分離が容易に起こることを示した。さらに Au-Ag-Zn 合金の場合、

** 京都大学理学部化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto)

*** 甲南大学理学部化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Konan University, Kobe)

* 1982 年 9 月日本金属学会札幌大会に発表

3組の原子対, Au-Zn, Ag-Zn, Au-Ag の規則化エネルギーはすべて正であるが, Au-Ag のその値は小さいので, 低温ではスピノーダル分解が起こることが理論的に予想されている⁽⁶⁾. 他にも3元 β 相合金では, β Cu-Mn-Al系でスピノーダル分解が報告されている⁽⁷⁾. 一方, 変調構造はCu-Zn⁽⁸⁾, Cu-Ni-Fe⁽⁹⁾, Ni-Cu-Si⁽¹⁰⁾, Ni-Al⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, Ni-Ti⁽¹³⁾などの合金で数多く観察されている. 変調構造の原因としては, スピノーダル分解による場合^{(8)~(10)}, 析出粒子の規則的整列による場合^{(11)~(13)}などが報告されている.

Gebhardt ら⁽¹⁴⁾により示された623 KにおけるAg-Cu-Zn 3元合金の状態図をFig. 1に示す. $\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ 合金は823 Kの高温では β 相(bcc)の領域にあるが, 低温で時効すればCuの1次固溶体である α 相が析出することが予想される⁽¹⁴⁾. 以前の報告⁽¹⁾で著者らは, β Ag-Cu-Zn合金は短時間時効しただけでも α 相が析出することを示した. その時, 高温から急冷した β Ag-Cu-Zn合金のX線回折図形にはbcc以外に非常に幅の広い回折線があり, 微細な析出粒子の存在が予想されていたが, その析出粒子の構造および粗大化速度については今日まで研究されていなかった. 最近2元系 β Cu-Zn合金では, Zn濃度約38 at% 近くの組成で, スピノーダル分解による変調構造が報告されている⁽⁸⁾. Cu-ZnにAgを添加した3元Ag-Cu-Zn合金においても変調構造の可能性を調べることは興味深い. そこでこの研究では, 種々の熱処理をした $\beta\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ 合金の微細構造をX線回折および電子顕微鏡観察により研究し, さらに析出粒子の粗大化過程をX線回折により調べた.

Fig. 1 Phase diagram of Ag-Cu-Zn ternary alloys at a constant temperature, 623 K⁽¹⁴⁾. β : bcc, β_2 : CsCl-type ordered cubic, α : fcc (solid solution of Cu), α_1 : fcc (solid solution of Ag).

II. 実験方法

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ β 相合金 ($x=15, 20, 25$ at%) は高純度金属 (99.99% Cu, Ag, 99.999% Zn) を石英管中に真空封入して溶解した後, 873 K で 8900 ks 焼鈍し, 水中へ急冷して作成した. 次に粒径が約 $74 \mu\text{m}$ よりも細かいこの合金の粉末を作成し, 石英管中に真空封入した後, 823 K で 1.8 ks 焼鈍し, 273 K の水中へ急冷した. この粉末を 533, 513 および 493 K の各温度で一定時間焼鈍した後, 273 K へ急冷し, 析出粒子の粗大化速度を室温でX線回折により研究した. 他の合金試料から直径 3 mm, 厚さ 0.7 mm の

円板状試料を切り出し, エメリー紙で厚さ 0.1~0.2 mm の円板に成形し, 823 K で 1.8 ks 焼鈍した後, 273 K の水中へ急冷した. この円板状試料を 50% H_3PO_4 水溶液でジェット研磨し, 電子顕微鏡観察用の試料とした. 用いた電子顕微鏡は JEM-100CX (加速電圧 100 kV) であり, X線回折装置は理学電機 RU-3L であった.

III. 結果および考察

1. 析出粒子の粗大化速度

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ 合金 ($x=15, 20, 25$ at%) の結晶構造をX線回折により研究した. 例として 823 K から急冷した Ag 20 at% 組成合金におけるX線回折図形およびその時効による変化をFig. 2に示す(以後, 合金の組成は Ag at% のみで表示する). Fig. 2(a) に示したように, 823 K から急冷した試料では, bcc 構造以外に余分な回折線が見られ, その回折線の半価幅は非常に大きいので, 微細な析出粒子がすでに存在しているものと思われる. 513 K で時効すると, Fig. 2(b) に示すように余分な回折線の半価幅はしだいに小さくなり, 513 K で 75.6 ks 時効した試料では Fig. 2(c) に示すような回折図形が得られた. そこで bcc 以外の余分な回折線は fcc 構造の析出粒子によることがわかった. Fig. 1 に示した状態図から判断して, この fcc 構造の析出粒子は Cu の 1 次固溶体である α 相と考えられる.

この時効にともなうX線回折図形の変化の特徴は, 析出粒子の (111)_{fcc} 回折線の積分強度は時効によっても約 10% 増加するだけで, その半価幅がしだいに減少するというこ

Fig. 2 The effect of aging on the X-ray diffraction pattern of $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{35}\text{Zn}_{45}$ alloy quenched from 823 K. This pattern was explained by the coexistence of bcc and fcc structures.

(a) Quenched from 823 K. (b) Aged at 513 K for 3.6 ks. (c) Aged at 513 K for 75.6 ks.

とである。このことから、析出粒子の総量は時効によって少ししか増加せず、時効は主として析出粒子の平均粒径の増大(すなわち粗大化)をもたらしていると考えられる。そこで析出粒子の平均粒径(D)を、(111)_{fcc} 回折線の半価幅から、次に示した Scherrer の式を用いて計算し、析出粒子の粗大化速度を研究した。

$$D = \lambda / \beta \cos \theta, \text{ ただし } \beta = (B^2 - b^2)^{0.5} \quad (1)$$

ここで λ は用いた X 線 (CuK α) の波長, θ はブラッグ角, B は (111)_{fcc} 回折線の半価幅, b は装置の特性による回折線の広がりである。 b の値は長時間焼鈍した試料の (110)_{bcc} 回折線の半価幅から見積った。

Ag20 at% 組成合金を 533, 513, 493 K の各温度で時効した時の析出粒子の平均粒径(D)の時効時間依存性を Fig. 3 に示す。823 K から急冷した試料では、 D は約 6 nm であり、時効とともに D は増大することがわかった。

一般に合金における結晶粒の成長は、平均粒径(D)が、次に示すように時効時間(t)の n 乗に比例するとして表わされる⁽¹⁵⁾。

$$D = ct^n \quad (2)$$

ここで、 c は定数である。 $\log D$ を $\log t$ の関数として図示することにより析出粒子の粗大化速度を解析した結果を Fig. 4 に示す。時効が進むと $\log D$ は $\log t$ に比例して直線的に増加するようになる。この時の直線の傾きから n が求められる。時効初期に $\log D$ の実測値が $\log t$ に対し直線関係からずれているのは、急冷した試料で析出粒子がすでに約 6 nm の粒径にまで成長しているためと考えられる。時効温度が低い時 n は約 0.3 であり、時効温度の上昇とともに n は大きくなり、粗大化速度が大きくなることがわかった。

他の組成、すなわち Ag 15 および 25 at% 組成合金における $\log D$ と $\log t$ の関係を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。両方の試料とも 823 K から急冷した場合、析出粒子の大きさは約 6 nm であり、組成による差はあまり見られなかった。時効温度が高くなれば、 n は増加する傾向が見られた。Ag 25 at% 組成では、 n は他の組成よりも大きく、析出が起りやすいことを示している。

なお Ag 濃度 5 および 10 at% 組成の合金では、823 K から急冷した場合、析出物は X 線回折によっては検出されなかった。Ag 濃度 25 at% 以上の組成では、 α 相以外の第 3 相の析出物によると思われる回折線が時効初期の X 線回折図形に現われ、この回折線は時効とともに消失した。したがって、この組成領域では析出機構は非常に複雑であると思われる。そこで、この研究では Ag 濃度 15, 20 および 25 at% 組成の合金についてのみ粗大化速度を調べた。

Fig. 4~6 に示したように、時効時間が長くなると $\log D$ は $\log t$ に対し直線的に増加するようになる。そこで $\log D$ が $\log t$ に対し直線にのり始めるのに要する時効時間と時効温度の関係を調べた。具体的には、 D が約 22 nm よりも大きくなると、どの組成においても $\log D$ 対 $\log t$ 曲線

は直線になっているので、 D が 22 nm ($\log(D/\text{nm}) = 1.34$) に成長するのに要する時効時間の対数を時効温度の逆数に対して図示すると、Fig. 7 が得られる。Fig. 7 に示した直線の傾きから、Ag 15, 20 および 25 at% 組成合金における析出粒子の粗大化に要するみかけの活性化エネルギーがそれぞれ、142, 126 および 98 kJ/mol であると見積られ

Fig. 3 Change in the averaged diameter (D) of α precipitates (fcc) as a function of aging time at temperatures, 533, 513 and 493 K, in Ag₂₀Cu₃₅Zn₄₅ alloy after quenching from 823 K.

Fig. 4 Plot of $\log D$ vs $\log t$ in Ag₂₀Cu₃₅Zn₄₅ alloy at temperatures, 533, 513 and 493 K. The solid lines represent those assuming that the averaged diameter (D) of precipitates is proportional to the n -th power of the aging time (t).

Fig. 5 Relation between $\log D$ and $\log t$ in Ag₁₅Cu₄₀Zn₄₅ alloy at aging temperatures, 533, 513 and 493 K, after quenching from 823 K.

る。この活性化エネルギーの値は Cu-Be, Cu-Ni-Sn などの合金において報告されている値と同じ程度の大きさである^{(16)~(18)}。

Fig.6 Relation between $\log D$ and $\log t$ in $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{45}$ alloy at aging temperatures, 533, 513 and 493 K, after quenching from 823 K.

Fig.7 Determination of the apparent activation energy (Q) for the coarsening of α precipitates in $\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ ($x=15, 20$ and 25 at%) alloys by plotting $\log t$ against T^{-1} (t : aging time for $D=22$ nm, T : aging temperature). Q was 142, 126 and 98 kJ/mol in $x=15, 20$ and 25 at% alloys, respectively. The composition of an alloy was shown only by the atomic content of Ag in this figure.

Fig.8 Half breadth of the 110_{bcc} diffraction line of the β phase (bcc) in $\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ ($x=15, 20, 25$) alloys as a function of aging time (t) at 513 K after quenching from 823 K.

Fig.2(a)に示したように、急冷した試料では析出粒子の $(111)_{\text{fcc}}$ 回折線のみならず母相の $(110)_{\text{bcc}}$ 回折線の半価幅も大きい。両方の回折線の半価幅ともFig.2(b), (c)に示したように時効とともに小さくなった。Ag濃度15, 20および25 at%合金の $(110)_{\text{bcc}}$ 回折線の半価幅を513 Kにおける時効時間の関数として示すとFig.8のようになる。Fig.8に示した半価幅対時効時間曲線の時効初期に現われる極小の原因は不明であるが、いずれの組成においても半価幅は時効時間の増加とともに小さくなる傾向を示した。急冷した試料では多数の微細な析出粒子が存在するので母相の格子は歪みをうけているが、時効とともにその格子歪みははだいに緩和されるものと考えられる。このような現象は、Cu-Ni-Be合金における析出の場合にも報告されている⁽¹⁸⁾。なお $\beta\text{Ag-Cu-Zn}$ 合金においては、時効中における母相の格子定数の変化は非常に小さく、約0.1%以下であった。

2. 変調構造の電子顕微鏡による観察

$\beta\text{Ag-Cu-Zn}$ 合金において fcc 構造の析出粒子が存在することがX線回折により確かめられたが、この節では $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{35}\text{Zn}_{45}$ 合金の微細構造を電子顕微鏡により観察した結果を示す。

823 Kから急冷したAg 20 at%組成合金の電子線回折図形をFig.9に示す。この回折図形は bcc 構造と方位の異なった fcc 構造の存在によって説明される。Fig.9における $(111)_{\text{fcc}}$ 反射の強度分布は鋭い斑点状ではなく広がっている。これはX線回折において $(111)_{\text{fcc}}$ 回折線の半価幅が大きいことと定性的に一致しており、両方とも fcc 構造の析出粒子が微細であることに起因していると思われる。Fig.9に示した回折図形では、 $(100)_{\text{bcc}}$ 、 $(010)_{\text{bcc}}$ などの点

Fig.9 Electron diffraction pattern taken along the $[001]_{\text{bcc}}$ direction, which was close to $[10\bar{I}]_{\text{fcc}}$, and its interpretation with bcc and fcc spots in $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{35}\text{Zn}_{45}$ alloy quenched from 823 K. (hkl) and underlined (hkl) represent Miller indices of bcc and those of fcc structures, respectively. Although spots from the two types of fcc structures with different orientations were observed, only indices of one of them were shown in this figure for simplicity.

における回折強度はほとんど観察されなかった。このことは、CsCl 型の規則化が、 β Ag-Cu-Zn 合金の場合、急冷によってほとんど阻止されていることを示している。

この合金の $[001]_{bcc}$ 方向から撮った明視野像および Fig. 9 の $(111)_{fcc}$ 斑点から撮った暗視野像をそれぞれ Fig. 10 (a) および (b) に示す。Fig. 10 (a) に示した明視野像から、この合金は $\langle 100 \rangle_{bcc}$ 方向に濃度変調を持つ変調構造を示すことがわかった。 $(111)_{fcc}$ 斑点から撮った暗視野像から、析出粒子は $\langle 100 \rangle_{bcc}$ 方向に整列しており、さらに多くの粒子は他の粒子とかさなって見えていると思われる。暗視野像における白い小さい斑点の大きさから求めた析出粒子の粒径は X 線回折から求めた値 (約 6 nm) と同じ程度の大きさである。

この合金の変調構造は β Ag-Cu-Zn 合金が高温で相分離しようとする傾向を持っていることが原因と考えられる[†]。Fig. 10 に示した 823 K から急冷した合金の明視野像では、すでに濃度変調の平均波長は約 31 nm にまで成長していることがわかった。Fig. 9 の回折図形では、相分離の存在を示すサテライトは全く観察されなかった。この原因としては、高温から急冷した試料でもすでに fcc 構造の微粒子が析出しているので、その界面が不整合となっていることが考えられる。

3. 相分離と析出過程

$\beta Ag_x Cu_{55-x} Zn_{45}$ 合金 ($x=15, 20$ および 25 at%) を 823 K から急冷した場合、すでに平均粒径約 6 nm の fcc 構造の微粒子が析出していた。X 線回折により求めた平均粒径 (D) が時効時間 (t) の n 乗に比例すると考えて、析出速度を解析した結果、Ag 濃度 15 および 20 at% 組成では、時効温度 493 K で n は約 0.3 で、時効温度の上昇とともに大きくなることがわかった。このことは時効温度が高いほど、粗大化速度が大きいことを示している。一般に合金の粒成長の場合、粒界の移動が律速段階になっている時は $n=1/2$ であり⁽¹⁵⁾、オスワルド成長の時は $n=1/3$ であることが知られている⁽¹⁹⁾。 β Ag-Cu-Zn 合金の場合、 n は時効温度および組成に依存していること、また Ag 濃度 25 at% 以上

Fig. 10 Modulated structures of $Ag_{20}Cu_{35}Zn_{45}$ alloy quenched from 823K. (a) Bright field image taken along the direction of $[001]_{bcc}$. The diffraction pattern of this area is shown in Fig. 9. (b) Dark field image taken by 111_{fcc} diffraction of Fig. 9.

の組成では時効初期に第 3 相の析出がわずかに見られたことなどから、析出機構は非常に複雑であると思われる。

β Ag-Cu-Zn 合金における α 析出粒子 (fcc) の粗大化の活性化エネルギーはかなり大きいにもかかわらず、 α 相の析出は 823 および 923 K の高温からの急冷によっても阻止できなかった。この原因としては、 β Ag-Cu-Zn 合金が高温で相分離を起こそうとする傾向を持っていることと関係があると考えられる。Ag-Cu-Zn 合金の β 相は低温では不安定となり、その存在領域はしだいにせまくなることが示されている⁽¹⁴⁾。また Fig. 1 の状態図では高 Cu 濃度側で β 相の存在領域が高 Zn 濃度側へ移動している。そこで $\beta Ag_x Cu_{55-x} Zn_{45}$ 合金において、相分離により片方の成分の組成が合金の平均組成よりも状態図の $\alpha + \beta 2$ 相共存領域の組成に近づくとすれば、 β 相は低温では不安定となり、Cu の 1 次固溶体である α 相を析出しやすいと考えられる。このことが、Fig. 10 (b) に示した暗視野像で fcc 構造の析出粒子が濃度変調の方向である $\langle 100 \rangle_{bcc}$ 方向にそって整列していることの原因ではないかと推定される。

貴金属基の β 相合金の中で変調構造が報告されているのは、今のところ Cu-Mn-Al⁽⁷⁾、Cu-Zn⁽⁸⁾ および Cu-Be⁽²⁰⁾ 合金である。ここで β Ag-Cu-Zn 合金で変調構造が観察されたが、このことは β Ag-Cu-Zn 合金が高温でスピノーダル

† Fig. 10 に示した明視野像では白黒のコントラストが見られる。試料の研摩の状態が悪い場合、この白い領域はところにより非常に薄くなり穴があいてしまっているが、黒い領域は残存しているので、明視野像で網目状の組織が見えることもあった。この原因としては、相分離により比較的 Ag 濃度の低い領域 (すなわち相対的に Cu 濃度の高い領域) と Ag 濃度の高い領域が生じ、前者のみが優先的に電解研摩されたため薄くなったことが考えられる。2 元系 β Cu-Zn 合金の場合、Cu 濃度と Zn 濃度に関して濃度変調が現われることが報告されている⁽⁸⁾。そこで 3 元系の場合、Cu-Zn に Ag を添加することにより、相分離の共軛線の方向は β Cu-Zn におけるその方向からしだいに回転してくることが予想されるが、具体的な 3 元系 β Ag-Cu-Zn 合金の β 相領域内における相分離の共軛線の方向は今のところ不明である。

分解による相分離を起こしていることを示唆している。そこで、高温におけるこの相分離過程については、今後電子顕微鏡による詳細な研究を行う予定である⁽²¹⁾。

IV. 総 括

$\beta\text{Ag}_x\text{Cu}_{55-x}\text{Zn}_{45}$ 合金 ($x=15, 20$ および $25 \text{ at}\%$) の微細構造を X 線回折および電子顕微鏡観察により研究した。823 K から急冷した合金には平均粒径 6 nm の *fcc* 構造の微細な析出粒子が存在し、変調構造が現われることがわかった。533, 513 および 493 K の各温度で時効した結果、時効時間の増大とともに析出粒子の平均粒径は増大し、粗大化が起こることがわかった。この *fcc* 構造の析出粒子は Cu の 1 次固溶体である α 相と考えられる。析出粒子の粗大化に要するみかけの活性化エネルギーは、Ag 濃度 15, 20 および 25 at% 組成の場合、それぞれ 142, 126 および 98 kJ/mol であった。観察された変調構造はこの合金が高温で相分離を起こしていることに起因すると考えられ、 α 相の析出粒子 (*fcc*) の生成はこの相分離と密接な関係があると予想される。

おわりに、この研究を進めるにあたり、有益な御助言をいただきました大阪府立大学工学部の椿野晴繁博士に深く感謝の意を表わします。この研究の一部は文部省科学研究費補助金(総合 A)により援助されたことを付記し、ここに感謝します。

文 献

- (1) Y. Murakami, N. Nakanishi and S. Kachi : *Acta Met.*, **19**(1971), 93.
- (2) Y. Murakami, S. Kachi, N. Nakanishi and H. Takehara : *Acta Met.*, **19**(1971), 97.
- (3) M. E. Brooks and R. W. Smith : *Scripta Met.*, **3**(1969), 667.
- (4) L. Muldower : *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), 663.
- (5) T. Hirone and T. Katayama : *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **30**(1942), 109.
- (6) D. de Fontaine : *Phase Transitions-1973*, Ed. by L. E. Cross, Pergamon Press, New York, (1973), 169.
- (7) M. Bouchard and G. Thomas : *Acta Met.*, **23**(1975), 1485.
- (8) H. Kubo and C. M. Wayman : *Met. Trans.*, **10A**(1979), 633.
- (9) E. P. Butler and G. Thomas : *Acta Met.*, **18**(1970), 347.
- (10) 宮崎 亨, 村山 博, 森 博太郎: 日本金属学会誌, **40**(1976), 673.
- (11) A. J. Ardell and R. B. Nicholson : *Acta Met.*, **14**(1966), 1295.
- (12) 長村光造, 小村 修, 山本 卓, 渥美哲郎, 村上陽太郎, 屋代雄三: 日本金属学会誌, **46**(1982), 427.
- (13) A. J. Ardell : *Met. Trans.*, **1**(1970), 525.
- (14) E. Gebhardt, G. Petzow and W. Krauss: *Z. Metallk.*, **53**(1962), 375.
- (15) J. E. Burke and D. Turnbull : *Prog. Metal. Phys.*, **3**(1954), 220.
- (16) 萩原久人, 椿野晴繁, 野里僚一: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1310.
- (17) 三木雅道, 曾我部卓三, 堀 茂徳: 日本金属学会誌, **46**(1982), 307.
- (18) 三木雅道, 天野嘉次: 日本金属学会誌, **43**(1979), 545.
- (19) R. A. Oriani : *Acta Met.*, **12**(1964), 1399.
- (20) T. Tadaki, T. Sahara and K. Shimizu : *Trans. Japan Inst. Metals*, **14**(1973), 401.
- (21) 村上勇一郎, 可知祐次, 中西典彦: 日本金属学会講演概要, (1983・4 月), 193.