Cu-20%Ni-8%Sn合金の時効析出およびCu-Ni-Sn系のCu-Ni側状態図について*

三 木 雅 道** 荻 野 喜 清**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 7 (1983), pp. 602-610

Precipitation in a Cu-20%Ni-8%Sn Alloy and the Phase Diagram of the Cu-Ni Rich Cu-Ni-Sn System*

Masamichi Miki** and Yoshikiyo Ogino**

The precipitation sequence in a Cu-20 mass%Ni-8 mass%Sn alloy on aging at temperatures between 623 and 723 K after quenching from 1123 K and the equilibrium phase diagram at 823 K of the Cu-Ni rich Cu-Ni-Sn system were investigated by means of optical and electron microscopic observations, X-ray analysis, and hardness measurements. Results obtained are as follows:

(1) The equilibrium precipitate phase in a Cu-20%Ni-8%Sn alloy was δ phase (β -Cu₃Ti type) with the lattice parameters of $a=0.451$, $b=0.538$ and $c=0.427$ nm.

(2) The precipitation sequence of this alloy is as follows ;
 α -supersaturated solid solution

(3) The values of apparent activation energy for intragranular and cellular precipitation of this alloy are 170 and 180 kJ/mol, respectively.

(4) The phase boundaries among $(\alpha+\gamma(DO_3))$, $(\alpha+\gamma+\delta)$, $(\alpha+\delta)$, $(\alpha+\delta+\theta(DO_{19}))$ and $(\alpha+\theta)$ regions at 823 K in the Cu-Ni rich Cu-Ni-Sn system were determined.

(Received February 28, 1983)

Keywords : copper-nickel-tin alloy, age hardening, precipitation sequence, modulated structure, side band, spinodal decomposition, cellular precipitation, phase diagram, ordered phase

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

* 1980 年 10 月日本金属学会福岡大会に一部発表

I. 緒 言

Ni を 5~20%†含む Cu-Ni-Sn 合金の時効硬化に関する研究は古くから行なわれている⁽¹⁾が, 本合金は最近特に Cu-Be 合金に代る耐食性高強度バネ材料として注目されてきている^{(2)~(12)}. そのうち, 5~15%Ni 基合金の析出過程についてはすでに報告があり^{(5) (6) (10) (12)}, 過飽和固溶体からスピノーダル分解によって Sn-rich なゾーンと Sn-lean なゾーンの周期的配列からなる変調構造を生じ, その Sn-rich なゾーン中に DO₂₂ 型規則相が生成し, その後の時効で粒界反応セルがその変調構造を食いつくし, 最終的に平衡 γ 相 (DO₃ 型規則相) と平衡 α 相になるとされている. また, 10%Ni 合金の粒界反応型析出の特徴については, 筆者らが前報⁽¹³⁾にて報告した. しかし, Ni が 20% 以上の合金についてはその析出過程の報告は見当たらない. また, 本合金系における Ni が 15% までの低 Ni 側の等温断面図は知られているが^{(14)~(16)}, 15% 以上 Ni を含む高 Ni 側の状態図は不明である.

そこで, 今回はまず Cu-20%Ni-8%Sn 合金の析出過程を詳しく調べ, 10%Ni 基合金の場合と比較するとともに, 15% 以上 Ni を含む高 Ni 側の 3 元状態図の検討を行なった.

II. 試料と実験方法

析出過程の研究に用いた 20%Ni 試料の組成を Table 1 に示す. また, 3 元系状態図の検討に用いた試料の組成を Table 2 に示す. 状態図用試料については, 重要と考えられる 20 余種についてのみ分析を行なったが Table 1 に示すとおり, 配合値と分析値はほぼよい一致を示しているところから, 残りの試料も配合成分と大差ないものとみなした. 試料の作成には, 電気銅 (99.9% 以上), 高純度ニッケル (99.95%), 高純度錫 (99.9%) を用い, 高純度アルミナルツボを使用してアルゴン雰囲気中で溶製した.

析出過程の実験に用いた Cu-20%Ni-8%Sn 合金は, インゴットを 1123 K で 1.8×10^5 s (50 h) 均一化焼鈍後切り出し, 冷間圧延を施こして後, 1123 K で溶体化処理後水焼入れし, 623~773 K で等温時効した. その後, 光学顕微鏡††, 電子顕微鏡††観察を行なうとともに, X線回折, 硬度測定を行ない, 析出過程を考察した. X線回折にはディフラクトメーターを用い, 銅ターゲットを使用した. 硬度

Table 1 Chemical composition of specimen. (mass%)

Nominal	Cu	Ni	Sn	Fe	Co, Ti, Si
Cu-20Ni-8Sn	bal.	20.12	7.89	0.003	trace

Table 2 Chemical composition of specimens used for phase diagram. (mass%)

Cu-XNi-8Sn						Cu-XNi-30Sn						Cu-XNi-40Sn					
Nominal			Analized			Nominal			Analized			Nominal			Analized		
Cu	Ni	Sn	Cu	Ni	Sn	Cu	Ni	Sn	Cu	Ni	Sn	Cu	Ni	Sn	Cu	Ni	Sn
82	10	8				45	25	30				40	20	40			
77	15	8				42	28	30				25	35	40			
76	16	8	bal.	16.2	8.2	40	30	30				20	40	40	bal.	39.9	40.1
75	17	8	bal.	17.1	8.1	38	32	30	bal.	32.3	30.0	18	42	40	bal.	42.1	40.0
74	18	8	bal.	17.8	8.1	36	34	30	bal.	34.0	30.1	16	44	40			
72	20	8	bal.	20.1	7.9	34	36	30	bal.	35.9	30.1	14	46	40			
67	25	8				32	38	30	bal.	38.1	29.9	12	48	40	bal.	48.0	39.9
64	28	8				30	40	30				10	50	40	bal.	50.1	40.1
62	30	8				26	44	30	bal.	44.1	29.8	8	52	40	bal.	51.9	40.1
61	31	8				24	46	30	bal.	46.0	30.1	6	54	40	bal.	54.1	40.2
60	32	8	bal.	32.0	8.0	22	48	30	bal.	47.9	30.1	5	55	40	bal.	55.0	40.3
59	33	8	bal.	33.1	8.1	20	50	30	bal.	50.1	30.0	2	57	41			
58	34	8	bal.	33.9	8.1	18	52	30				—	59	41			
57	35	8				15	55	30									
54	38	8				12	58	30									
52	40	8				10	60	30									
50	42	8				8	62	30									
47	45	8				6	64	30									
42	50	8				4	66	30									
37	55	8				2	68	30									
32	60	8				—	70	30									
27	65	8															
22	70	8															
17	75	8															
12	80	8															
10	82	8															
7	85	8															
2	90	8															
—	92	8															

† 本論文で用いる組成は, 断わらない限り質量%である.

†† 以下, 光顕, 電顕と略す.

測定にはビッカース微小硬度計を用いた。セルの面積占有率の測定には150倍の顕微鏡写真を用い、点数法にて行なった。電頭試料の作成には電解液として硝酸メタノール溶液を用いた。

823 Kにおける3元等温断面図の作成に用いた試料のうち、Cu-10~38%Ni-8%Sn合金、Cu-40~75%Ni-8%Sn合金、Cu-80~92%Ni-8%Sn合金は、圧延整形した試片をそれぞれ1123 K, 1173 K, 1273 Kから水焼入れ後、823 Kにて 2.5×10^6 s (694 h) 保持後水冷し、X線回折を行なった。Cu-X%Ni-30%Sn系合金、Cu-X%Ni-40%Sn系合金は、整形した試片を823 Kで 2.6×10^6 s (694 h) 保持後水冷し、X線回折を行ない相を同定した。

III. 実験結果

1. Cu-20%Ni-8%Sn合金の析出過程

(1) 顕微鏡観察

Fig. 1に、723 Kで時効した場合の顕微組織の一例を示す。(a)は粒内硬度がほぼ最高値に達した時点での組織であるが、この時点より粒界にセルが観察され始める。そのセルは時効の経過とともに急速に粒内に進展し、試料全面を覆うに到る(b)。さらに時効を続けると、より広い層間隔を持った第2次のセルが旧の粒界より進展する(後述)。他の時効温度においてもほぼ同様の組織変化を示した。

このような写真を用いて測定した時効にともなうセル量の変化をFig. 2に示す。いずれの温度においても、その曲線の変化傾向は同様であり、セルの増加開始までに潜伏期間が存在し、粒内硬度がほぼ最高値を示す時点から急速に成長して試料全面を覆うことがわかる。

(2) 硬度測定

Fig. 3に、時効にともなう粒内およびセル内の硬度変化を示す。いずれの温度においても粒内の硬度は単調に増加し、最高値約350に達した後軟化する。図中の矢印は、最高硬度到達時点を示す。セル内の硬度は、粒内に比べ

Fig. 1 Microstructures of Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at 723 K for 1200 s (a) and 1.2×10^4 s (b).

なり低く、時効とともにさらに低下して一定値に落付いた。

(3) X線回折

Fig. 4に、時効にともなうX線回折図形の変化を示す。723 Kで300 s後に、 α 相からの回折線の他に新しい回折線が現われ、時効とともにその強度が増している。さらに、セルが試料全面を覆う 1.8×10^4 s後では、その回折線は消失して、別に新たな回折線が現われ、その回折線の位置はその後の時効によってもほとんど変化しなかった。このことから、最初に現われた回折線は、粒内の準安定相からの回折線であり、後に現われた回折線は、セル中の平衡析出相からのものと考えられる。この平衡析出相を一応 δ 相と名付け、この析出相の結晶構造を解析したところ、 $a \approx 0.451$ nm, $b \approx 0.538$ nm, $c \approx 0.427$ nmの格子定数を持

Fig. 2 Cell growth in Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at various temperatures after quenching from 1123 K.

Fig.3 Hardness of Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at various temperatures after quenching from 1123 K.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at 723 K after quenching from 1123 K.

Table 3 Results of X-ray analysis of Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at 723 K for 3×10^5 s. (Cu K α)

2θ (degree)	d (nm)	hkl	Intensity
25.6	3.477	$\delta(110)$	w
26.4	3.373	$\delta(011)$	w
28.5	3.129	$\delta(101)$	w
33.1	2.704	$\delta(020)$	w
38.9	2.313	$\delta(120)$	w
39.7	2.268	$\delta(200)$	w
42.0	2.149	$\delta(002)$	m
43.3	2.088	$\alpha(111)$	vs
44.4	2.039	$\delta(121)$	s
45.1	2.009	$\delta(201)$	m
50.4	1.809	$\alpha(200)$	vs
58.5	1.576	$\delta(122)$	w
59.1	1.562	$\delta(202)$	w
		$\delta(131)$	
69.8	1.346	$\delta(040)$	w
71.6	1.317	$\delta(132)$	w
74.3	1.276	$\alpha(222)$	vs
78.5	1.217	$\delta(123)$	w

つ β -Cu₃Ti 型斜方晶であることが判明した。これは、Ni₃Sn 合金を高温から急冷した場合に生ずる準安定相、お

Fig.5 X-ray diffraction patterns of Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at 723 K after quenching from 1123 K.

よび Cu を 7.5~18.5 at% 含む Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅ 合金の安定相である 2H 相⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾に相当する。

Table 3 にその解析結果を示す。なお、他の温度での時効においても最終的にこの δ 相が析出した。

Fig.5 は、723 K で時効した場合の粒内 α 相の (200) 面からの回折線の変化を示した。60 s 時効後に主回折線の両側にサイドバンドが観察され、そのサイドバンドは時効に

よって強度が増すとともに主回折線に接近し、セルが試料全面を覆う時点で消失する。なお 60 s 後では、そのサイ

Fig.6 Lattice parameters of Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at 723 K after quenching from 1123 K.

回折図形を、また(c)にはそのキーダイアグラムを示す。写真(a)からわかるように、粒内は不鮮明ながら変調構造らしきコントラストが観察され、セル内は粗大な板状析出物が層状に配列しているのがわかる。(b)(c)に示した電子線回折の結果から、(a)の粒内にはfccの α 相のほかに $L1_2$ 型規則格子相が存在していることが判明した。最近、中西と北風⁽¹⁹⁾もCu-20%Ni-6%Sn合金を673Kで3600s(1h)時効した場合 $L1_2$ 相が存在することを電子線回折により確かめている。

Fig.8には、723Kで粒内硬度がほぼ最高値を示すまで時効した場合の粒内の透過電顕組織(a)と、その電子線回折図形(b)を示す。その解析結果を(c)に示すが、この回折図形はCu-9%Ni-6%Sn合金の673K時効において報告⁽¹⁰⁾されているのと同様であり、 DO_{22} 型規則相であることが判明した。この相は、Fig.4に示したX線回折図形における $300\sim 2.4\times 10^3$ s時効の析出相に対応するものと考えられる。

本合金を長時間時効すると、セルが試料全面を覆った後、層間隔の広い第2のセルが旧の粒界から1次のセルを食って進展する。Fig.9にその様子を示す透過電顕写真を掲げた。この写真は、773K時効の場合であるが、図中のAが1次のセルを示し、Bは2次のセルを示す。2次のセルの層間隔は1次のセルの約2~3倍になっており、析出物も粗大になっていることがわかる。

Fig.9 Transmission electron micrograph of the cell in Cu-20%Ni-8%Sn alloy aged at 773 K for 1.7×10^5 s. A and B show the microstructures in the first cell and the second cell, respectively.

(5) 析出のための見かけの活性化エネルギー

Fig.10に、本合金の粒内析出および粒界反応型析出に要する見かけの活性化エネルギーの算出結果を示す。この図は、Fig.3の粒内の硬化曲線において、各温度での最高値到達時間と、Fig.6においてセルの面積占有率が15%に達するに要する時間を温度に対してプロットしたものである。いずれの析出も、そのアレニウスプロットはほぼ直線にのり、その傾斜から見かけの活性化エネルギーを算出すると、粒内析出に対して約170 kJ/mol、粒界反応型析出に対して約180 kJ/molの値が得られた。

Fig.10 Determination of apparent activation energy for intragranular and cellular precipitation from hardness data (Fig.3) and cell growth data (Fig.2).

2. Cu-Ni-Sn 合金の 823 K における等温断面図

Fig.11に、高Ni側3元状態図の作成に用いた試料の組成(黒丸印)および、それらの試料のX線回折結果(Fig.12~14)から得られた相境界線を実線で示す。図中の破線は推定線である。 Ni_3Sn 相およびそのNiをCuで置換した種々の組成の $(Ni\cdot Sn)_3Sn$ 相のX線回折および状態図についてはすでに朴ら⁽¹⁸⁾、渡部ら⁽¹⁷⁾による報告があり、今回の δ 相、 θ 相の同定には、それらの結果を参考にした。

Fig.12~14には、X線回折結果の主要なものを示した。Fig.12は、Cu-X%Ni-40%Sn合金系の結果である。Ni量が39.9%と42.1%の間に相境界が、また48.0%と50.1%、51.9%と54.1%、54.1%と55.0%の間に相境界が存在することがわかる。これらの結果は、渡部ら⁽¹⁷⁾の結果とほぼ一致した。

Fig.13は、Cu-X%Ni-30%Sn合金系の結果である。Ni量が32.3%と34.0%、35.9%と38.1%、44.1%と46.0%、47.9%と50.1%の間にそれぞれ相境界線が存在することがわかる。

Fig.14には、Cu-X%Ni-8%Sn合金系の結果を示す。

Fig.11 Equilibrium phase diagram of Cu-Ni-Sn system at 823 K.

Fig.12 X-ray diffraction patterns of Cu-X%Ni-40%Sn specimens aged at 823 K for 2.5×10^6 s.

Fig.13 X-ray diffraction patterns of Cu-X%Ni-30%Sn specimens aged at 823 K for 2.5×10^6 s.

Fig.14 X-ray diffraction patterns of Cu-X%Ni-8%Sn specimens aged at 823 K for 2.5×10^6 s.

Ni 量が 16.2% と 17.1%, 17.1% と 17.8%, 32.3% と 33.1%, 33.1% と 33.9% の間に相境界線が存在すると考えられる。以上, Fig.12~14 までの結果をもとに作成した Cu-Ni-Sn 3 元系の 823 K での等温断面図は, Fig.11 で示した実線のごとくになった。固溶限は, Hansen の Cu-Sn, Ni-Sn 系状態図⁽²¹⁾, および Bastow らの 3 元状態図⁽¹⁶⁾を参考にして推定した。ここに, γ 相は DO₃ 型規則相⁽¹²⁾ (17)であり, δ 相は今回の実験で明らかにしたごとく β -Cu₃Ti 型斜方晶 (2H) (17) (18)であり, θ 相は DO₁₉ 型規則相 (六方晶) (17) (18) (20)である。

IV. 考 察

以上の結果から Cu-20%Ni-8%Sn 合金の析出過程を検討した。本合金を 1123 K より水焼入れ後 623~773 K で時効すると Fig.3 に示したように顕著な時効硬化を示し, セル状析出の進行とともに軟化する。この硬化曲線の形状から考えて 773 K 時効を除きほぼ同様の析出過程をとると考えられるので, 主として 723 K 時効につき考察した。

Fig.6 に示したように, 粒内 α 相の格子定数は時効の進行とともに徐々に低下している。この格子定数の低下は主として α 相中の溶質 Sn 濃度の低下を意味していると考えられる。また, Fig.5 に示したように, 時効の初期から X 線回折線に非対称サイドバンドが観察され, そのサイドバンドの強度は時効につれて増大するとともに主回折線に接近し, 粒界反応セルが試料全面を覆う時点で消失してい

る。このようなX線サイドバンドの変化は、Cu-9%Ni-6%Sn 合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Cu-15%Ni-8%Sn 合金⁽¹²⁾においても観察されており、Schwartz ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾は、X線、電顕、電気抵抗測定等の結果から、そのようなサイドバンドの変化は、時効の初期に α 過飽和固溶体がスピノーダル分解をおこし、 $\langle 100 \rangle$ 方向の周期的配列を持つ変調構造を形成し、その変調構造の波長が増大する結果であるとした。また、Baburaj ら⁽¹⁰⁾は、電子線回折によりその変調構造中に存在する規則相の解析をおこない、DO₂₂型結晶構造を持つことを明らかにした。そして、彼らは、Cu-9%Ni-6%Sn 合金の析出過程を次のように要約している。 α 過飽和固溶体がスピノーダル分解をおこし、Sn-rich ゾーンと Sn-lean ゾーンからなる変調構造を生じ、その Sn-rich ゾーン中に DO₂₂型準安定相が生成する。その後の時効により、その変調構造は平衡 α 相と平衡 γ 相(DO₃)からなるセルにとってかわられる。また、その規則相の生成機構は、Cu-Ti⁽²²⁾、Ni-Ti⁽²³⁾合金の場合と同様であろうとしている。しかしながら、彼らは非対称サイドバンドを生じる理由については詳しく述べていない。

辻本ら^{(24)~(29)}は、Cu-4%Ti 合金のX線サイドバンドの変化を広い時効温度、時間について詳細に調べ、そのサイドバンドの非対称性および、強度、位置の変化に対応する変調構造のモデルを提唱している。彼らは、そのサイドバンドの変化は、ぼやけた周期性を持つゾーンコンプレックスの成長過程に対応することを示した。また、佐治ら⁽³⁰⁾は、時効にともなう格子定数の連続的な低下から、その変調構造は辻本らの提唱している3相モデルが適するのではないかとしている。Cu-20%Ni-8%Sn 合金に現われるサイドバンドの変化傾向および、格子定数の変化傾向がCu-4%Ti 合金に非常に似かよっているところから、同様の変調構造モデルが本合金のサイドバンド構造にも適用できるのではないかと考えられる。つまり、本合金の場合では、中央ゾーンが Sn-rich なゾーンであり、周辺ゾーンが Sn-lean なゾーンと考えられ、673 K 時効の場合はその Sn-rich な中央ゾーン中に準安定な L₁₂型規則相が、723 K 時効では準安定な DO₂₂型規則相が生成し、そのゾーンコンプレックスは時効とともに成長し、それにつれて粒内 α 相の Sn 濃度も低下してゆくものと考えられる。

本合金の場合、変調構造中の規則相は 673 K 時効では L₁₂相、723 K 時効では DO₂₂相と確認された(Fig.7, 8)。Cu-9%Ni-6%Sn 合金の 673 K 時効では DO₂₂相が変調構造中に存在することが確かめられているが⁽¹⁰⁾、最近、水焼入れ後強加工して 623 K で時効すると、ごく初期に L₁₂相らしき微粒子が観察され、その後 DO₂₂型粒子に移行することが電顕観察により認められている⁽¹¹⁾。また、堀ら⁽³¹⁾は、Al-Hf 合金の析出過程を調べ、過飽和 α 相からまず L₁₂型規則相が析出し、その後の時効でその相はさらに DO₂₂型相へと変化することを電子線回折により確認して

いる。このようなことから判断して、Cu-20%Ni-8%Sn 合金中の変調構造中に存在する規則相も時効初期には L₁₂相が存在し、後期に DO₂₂相へ移行することも考えられる。しかし、その点については今回確かめていない。L₁₂相は DO₂₂相に比べ、低温ないしは、時効のより初期で安定であると考えられる。

また、本合金の変調構造が、スピノーダル分解によって生じたものか否かについては詳しく調べていないが、Cu-9%Ni-6%Sn 合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾との類似性から判断して、スピノーダル分解をおこしている可能性も強いと思われる。

ところで、セルが試料全面を覆って後、層間隔の広い2次のセルが成長したが(Fig.9)、その成長の駆動力は Fig.6 に示したセル内の α 相の格子定数変化から判断して、化学的駆動力の寄与は少なく、2次のセルと1次のセル内の δ 相の界面エネルギーの差による駆動力が大きく寄与しているのではないかと考えられる⁽³²⁾。

V. 結 言

Cu-20%Ni-8%Sn 合金を 1123 K より水焼入れ後、623~773 K で時効した場合の析出過程をX線、電顕等により調べるとともに、823 K での Cu-Ni 側の Cu-Ni-Sn 3元平衡断面図を検討し、次のことがわかった。

(1) Cu-20%Ni-8%Sn 合金の最終安定析出相は、 $a=0.451$, $b=0.538$, $c=0.427$ nm の格子定数を持つ斜方晶の δ 相(β -Cu₃Ti 型)であった。

(2) 本合金の析出過程を要約すると、

(3) 本合金の粒内析出および粒界反応型析出に要する見かけの活性化エネルギーは、粒内析出について 170 kJ/mol、粒界反応型析出について 180 kJ/mol の値が得られた。

(4) 823 K における Cu-Ni 側の Cu-Ni-Sn 3元平衡断面図を調べ、低 Ni 側から順次 ($\alpha+\gamma$ (DO₃)), ($\alpha+\gamma+\delta$), ($\alpha+\delta$), ($\alpha+\delta+\theta$ (DO₁₉)), ($\alpha+\theta$) の領域が存在することがわかった。

本実験に用いた試料の分析に御便宜を頂いた日本伸銅㈱の定 幸生氏はじめ分析室の諸氏に心より謝意を表します。また、本合金の析出過程につき有益な御教示を賜った大阪大学工学部の堀 茂徳教授、古城紀雄博士に心より御礼申し上げます。

文 献

- (1) M. Wise and J.T. Eash: Trans. AIME, 111 (1934), 218.
- (2) 森 俊彦, 中島陽三: 伸銅技術研究会誌, 10(1971), 103.

- (3) 久保菌健治, 奥島孝司, 森 俊彦: 伸銅技術研究会誌, **15**(1976), 115.
- (4) 中島輝雄, 橋瓜公男, 中島孝司, 久保菌健治: 伸銅技術研究会誌, **19**(1980), 216.
- (5) L.H.Schwartz, S.Mahajan and J.T.Plewes: *Acta Met.*, **22**(1974), 601.
- (6) L.H.Schwartz and J.T.Plewes: *Acta Met.*, **22**(1974), 911.
- (7) J.T.Plewes: *Met. Trans.*, **6A**(1975), 537.
- (8) M.Kato and L.H.Schwartz: *Mat. Sci. Eng.*, **41**(1979), 137.
- (9) M.P.Quin and L.H.Schwartz: *Mat.Sci. Eng.*, **46**(1980), 249.
- (10) E.G.Baburaj, U.D.Kulkarni, E.S.K.Menon and R.Krishnan: *J.Appl. Cryst.*, **12**(1979), 476.
- (11) R.K.Ray and S.C.Narayanan: *Met. Trans.*, **13A**(1982), 565.
- (12) B.G.Lefevre, A.T.Dánnessa and D.Kalish: *Met. Trans.*, **9A**(1978), 577.
- (13) 三木雅道, 曾我部卓三, 堀 茂徳: 日本金属学会誌, **46**(1982), 307.
- (14) W.B.Price, C.G.Grant and A.J.Phillips: *Trans. AIME*, **78**(1928), 503.
- (15) J.T.Eash and C.Uptegrove: *Trans. AIME*, **104**(1933), 211.
- (16) B.D.Bastow and D.H.Kirkwood: *J.Inst. Metals*, **99**(1971), 277.
- (17) 渡部安広, 村上勇一郎, 可知祐次: 日本金属学会誌, **45**(1981), 551.
- (18) 朴 漢龍, 佐分利敏雄, 稔野宗次: 日本金属学会誌, **37**(1973), 1128.
- (19) 中西輝雄, 北風敬三: 日本金属学会講演概要, (1981・11月), 301.
- (20) P.Rahlf: *Metallwirtschaft*, **16**(1937), 343.
- (21) M.Hansen: *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 633, 1042.
- (22) A.Datta and W.A.Soffa: *Acta Met.*, **24**(1976), 987.
- (23) D.E.Laughlin: *Acta Met.*, **24**(1976), 53.
- (24) 辻本得蔵, 齊藤一男, 橋本健紀: 日本金属学会誌, **37**(1973), 61.
- (25) 辻本得蔵, 橋本健紀, 齊藤一男: 日本金属学会誌, **37**(1973), 68.
- (26) 辻本得蔵, 齊藤一男: 日本金属学会誌, **37**(1973), 173.
- (27) 辻本得蔵, 齊藤一男: 日本金属学会誌, **37**(1973), 179.
- (28) 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **39**(1975), 285.
- (29) 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **40**(1976), 521.
- (30) 佐治重興, 池野 進, 堀 茂徳: 日本金属学会誌, **42**(1978), 63.
- (31) 堀 茂徳, 古城紀雄, 藤谷 渉: 軽金属, **31**(1981), 649.
- (32) E.Hornbogen: *Met. Trans.*, **3**(1972), 2717.