FCC γ -鉄中における窒素原子間の相互作用と原子配列

井野博満* 小田克郎* 梅津 清**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 4 (1989), pp. 372-377

Interaction and Arrangement of Nitrogen Atoms in FCC γ -Iron

Hiromitsu Ino*, Katsuro Oda* and Kiyoshi Umezu**

A Mössbauer effect study has been done for Fe-9.0 at%N austenite in order to clarify the interaction between interstitial atoms in the fcc lattice and the nitrogen atom distribution among the octahedral sites. Mössbauer spectra were decomposed into three components; one singlet γ_0 , and two sets of doublet γ_1 and γ_2 , with a different quadrupole splitting, 0.39 mm/s and 0.70 mm/s, respectively. The ratio of Fe atoms among three components was determined by extrapolating the intensity of each component to zero sample thickness. It is concluded that N-Fe-N type dumb-bell configuration is preferentially formed in the Fe-N austenite as a result of both the repulsive and attractive interactions between 1st and 2nd neighboring nitrogen atoms, respectively. The critical temperature for the Fe_4N type of ordering in the fcc solid solution is estimated to be about 150 K.

(Received November 16, 1988)

Keywords: iron-nitrogen alloy, austenite, interstitial atom interaction, Mössbauer effect, dumb-bell configuration

I. 緒 言

fcc- γ 鉄(オーステナイト)中の炭素や窒素原子は侵入型固溶元素としてオーステナイトのfcc格子中の8面体格子間位置を占める。この侵入型固溶元素の動きや分布は、鉄鋼材料の基礎的理解に重要であるにもかかわらず、炭素原子間もしくは、窒素原子間にどのような相互作用が働くのか、ほとんどわかっていない。オーステナイト中のC,Nの活量等の測定から、C,N原子間同士には斥力が働き、N原子間同士の間の方が斥力が小さいと報告されているが⁽¹⁾⁽²⁾、具体的な相互作用の形態についてはほとんど知られていない。

隣接位置にC,NがあるFe原子とないFe原子とでは原子核位置での電子的環境が異なる。したがってこのような環境を調べる有力な手法であるメスバウアー分光法を用いて、オーステナイト相中でのFe原子と侵入型固溶原子との配位関係、結合状態を調べることができる。

常磁性のオーステナイト中で、侵入型固溶原子はFig. 1に示すような位置を占め得るが、Fe原子のうち最隣接している8面体格子間位置に侵入型固溶原子を持たないFe原子のメスバウアー・スペクトルは、後述するようにシングル・ピークとなる。それに対して、最隣接位置に侵入型固溶原子があると、Fe原子の核位置での電場の立方

対称性がくずれ、核4重極モーメントと電場勾配の結合によるエネルギー準位の分裂が生じ、ダブル・ピークとなる。ダブル・ピークの間隔は最隣接位置にある侵入型固溶原子の種類と数に依存する。また、電子密度も変化することからアイソマー・シフトによりピーク位置がずれる⁽³⁾。オーステナイト相のメスバウアー・スペクトルはこれらの異なった環境のスペクトルの重ね合わせとなる⁽⁴⁾⁻⁽¹⁰⁾。

侵入型固溶原子の存在形態に関する研究の多くはメスバウアー分光法を用いて行われている。オーステナイト中の

Fig. 1 Location of nitrogen atoms in fcc iron lattice.

* 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

C 原子については、正に帯電していて、fcc 格子中の 8 面体格子間位置に互いに斥力を持って存在する⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾、あるいはやはり正に帯電しているがランダム固溶体として存在する⁽⁷⁾、等の報告がある。最隣接位置に C 原子が存在する Fe 原子のスペクトルの 4 重極分裂は ~ 0.63 mm/s と測定されている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。一方、N 原子については報告例は C 原子の場合に比べて少ないが、理想固溶体として完全にランダムに存在している⁽⁴⁾⁽⁸⁾との報告がある。また、Fe-N 系では Fe-C 系にくらべて 4 重極分裂は小さい。なお、これらの系のアイソマー・シフトの変化については C, N 原子のエレクトロ・トランスポートの実験と対比しつつ論じられている⁽¹¹⁾。

本研究では Fe-N 2 元系オーステナイトについてメスバウアー効果のくわしい測定を行い、Fe 原子に対する N 原子の配位関係を調べ、N 原子間にどのような相互作用が働き、どのような分布をとるのかを解明し、局所的な短範囲規則相の形成についても調べることを目的とする。

II. 実験方法

Fe-N 試料は 5 μ m 厚および 10 μ m 厚の市販純鉄薄帯を $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合気流中で 923 K (650°C) で侵窒し、室温へ焼き入れて作製した。マルテンサイト相の混入を防ぐため、および N 原子の効果をみやすくするため、 $\sim$ Fe-9.0 at% N (2.4 mass%) の高 N オーステナイト合金を作製した。オーステナイト相中の窒素量は X 線回折ピークの位置変化より求めた⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

メスバウアー効果の測定は、線源強度 ~ 500 MBq の ^{57}Co を用いて室温で行った。この合金組成での M_s 点は室温以下とされており、事実、マルテンサイト強磁性相は

メスバウアー・スペクトルで観測されなかった。速度軸の較正は α -Fe を用い、その重心位置を速度 0 と取った。メスバウアー・スペクトルの強度は、試料の有効厚さが大きくなるにつれ、飽和傾向を示すため、強いスペクトル成分ほど見かけ上の強度比は小さくなる⁽³⁾。この補正を行うには、計算による方法と、実験的に試料の厚さを変えてスペクトルを測定し、厚さ 0 へ外挿して強度比の近似値を求める方法とがある。本研究では後者の方法を用いて補正を行っている。スペクトル強度に対する厚さの補正を行う目的で、重ねる枚数を変えて試料厚さを 5 から 40 μ m とし、系統的測定を行った。各厚さで測定して得られたスペクトルを最小二乗法により複数のローレンツ関数でカーブ・フィットを行い、強度比を厚さの関数として求めた後、各強度比を厚さ 0 まで外挿して真の強度比とした。

III. 実験結果

Fig. 2 は厚さ 20 μ m の Fe-9.0 at%N 試料の ^{57}Fe 核メスバウアー・スペクトル、および最小二乗法を用いてローレンツ関数でカーブ・フィットを行った結果である。このスペクトルは、シングル・ピーク 1 個 (γ_0)、および 2 組のダブルピーク (γ_1, γ_2) に分解される。Table 1 にこの時のフィッティング・パラメーターを示す。 γ_0 と γ_1 に関するアイソマー・シフトと 4 重極分裂の値はすでに報告されている値とはほぼ一致している。従来、 γ_2 成分は Fe-N オーステナイトでは見つかっていなかったが⁽⁵⁾⁽⁸⁾、著者らは測定精度を上げた実験でその存在を明らかにし、報告した⁽¹⁰⁾。ただしその強度比については厚さ補正を行っていなかった。Table 1 に示してある強度比も、厚さ補正をしていないため、真の成分比を表わしていない。

Fig. 2 Mössbauer spectrum of Fe-9.0 at%N measured at room temperature. The upper curves show a result of the least square fitting of three components with a Lorentzian shape.

Table 1 Mössbauer parameters for Fe-9.0 at%N austenite sample with a thickness of 20 μm .

Specimen	Component	IS /mm $\cdot$ s $^{-1}$	QS /mm $\cdot$ s $^{-1}$	Intensity /%
Fe-9.0 at %N (2.4 wt%N)	γ_0	0.01	—	31.2*
	γ_1	0.08	0.39	62.7*
	γ_2	0.20	0.72	6.1*

*: Apparent fraction of intensity measured for a thick specimen (20 μm).

Fig. 3 Thickness dependence of shape of the Mössbauer spectrum of Fe-9.0 at%N austenite.

Fig. 4 Thickness dependence of the intensities of γ_0 , γ_1 and γ_2 components for Fe-9.0 at%N austenite.

そこで厚さを変えて測定したスペクトルから各成分の強度比を求め、厚さに対してプロットした。5 μm 厚の同一

試料を重ねて、5, 10, 15, 20 μm 厚の試料で測定を行った結果を Fig. 3 に示す。厚さが増すに従い、強度比の大きいピークが飽和現象を示しているのがわかる。各成分の真の強度比は、各厚さでの強度を厚さ 0 まで外挿した

$$I(\gamma_0) = 0.45 \pm 0.02$$

$$I(\gamma_1) = 0.52 \pm 0.02$$

$$I(\gamma_2) = 0.035 \pm 0.005$$

である (Fig. 4)。アイソマー・シフト、4 重極分裂の大きさは厚さの影響をほとんど受けていない。アイソマー・シフトは $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ の順に正の方向に変化している。

γ_1 の 4 重極分裂の値は 0.39 mm/s であるのに対して、 γ_2 の値は 0.72 mm/s と約 2 倍の値を示した。

IV. 考 察

fcc 鉄中の N 原子は 8 面体格子間位置を占めるので、鉄原子 (^{57}Fe 原子核) の環境としては、最隣接の 8 面体格子間位置に N をもたない Fe(0) サイト、1 つの N 原子をもつ Fe(1) サイト、2 つの N 原子をもつ Fe(2, 90°) および Fe(2, 180°) の 2 種類のサイト、3 個の N 原子をもつ Fe(3) サイト、さらに 4 個以上の N 原子をもつサイト Fe(≥ 4) が考えられる (Fig. 5)。4 個の N を持つ Fe(4) は、Fe(2) と比較して、6 個の最隣接位置の N 原子と空隙を入れ換えただけのため、対称性は同じになる。

常磁性のオーステナイト相のメスbauer・スペクトルは、前述したようにシングル・ピークとダブル・ピークの重ね合わせである。このうち、ダブル・ピークは Fe 原子核位置での電場勾配により 4 重極分裂したものである。この分裂の大きさは

$$QS = e^2 |q| Q \times (1 + \eta^2/3)^{1/2} / 2$$

で与えられる⁽³⁾。ここに q は核位置での電場勾配テンソルの主軸を V_{zz} とすると、

$$eq = V_{zz}$$

で与えられる。 η は異方性パラメータで、

Fig. 5 Possible coordinations of nitrogen atoms around iron in the fcc lattice: (a) Fe(0), (b) Fe(1), (c) Fe(2, 90°), (d) Fe(2, 180°), [(e) and (f)] Fe(3).

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

である．まわりに N 原子が存在しないときは，Fe 原子の環境は立方対称であるから，

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}.$$

Laplace 方程式 $\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ より，

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0.$$

したがって

$$QS(Fe(0)) = 0$$

で，これはシングル・ピークを与える．

次に，1つの N 原子を z 方向に配置したときの電場勾配を q とすると，

$$V_{zz} = eq, V_{xx} = V_{yy} = -eq/2, \eta = 0,$$

すなわち，

$$QS(Fe(1)) = e^2 |q| Q / 2$$

となる．x 方向，y 方向にそれぞれ N 原子を配置したときは，点電荷のときと同様にそれぞれの電場勾配を重ね合わせることができるかと仮定すれば，

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} eq & 0 & 0 \\ 0 & -eq/2 & 0 \\ 0 & 0 & -eq/2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -eq/2 & 0 & 0 \\ 0 & eq & 0 \\ 0 & 0 & -eq/2 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} eq/2 & 0 & 0 \\ 0 & eq/2 & 0 \\ 0 & 0 & -eq \end{bmatrix} \end{aligned}$$

および， $\eta = 0$ より

$$QS(Fe(2, 90^\circ)) = e^2 |q| Q / 2$$

となり，Fe(1)と比べて電場勾配の符号は逆になるが，QS の値は同じになり，無磁場中の測定では実験的な区別はつかない．次に，Fe(2, 180°)の dumb bell 配置の場合は，2つの N 原子の効果が足し合わされて，

$$QS(Fe(2, 180^\circ)) = e^2 |q| Q$$

となり，ダブル・ピークの分裂の大きさは Fe(1), Fe(2, 90°)の場合の2倍になることが期待される⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾．

実験結果と以上の考察より，各成分スペクトルと寄与するオーステナイト中の Fe 原子の関係は次のように対応させるのが妥当と考えられる：

$$\gamma_0 \leftrightarrow Fe(0)$$

$$\gamma_1 \leftrightarrow Fe(1), Fe(2, 90^\circ)$$

$$\gamma_2 \leftrightarrow Fe(2, 180^\circ)$$

このような対応により， γ_2 の4重極分裂の値が γ_1 の約2倍であることが説明できる．正確に2倍となっていないのは重ね合わせが近似的にしか成り立たないためと考えられる．

次に強度比の定量的な考察に移る．N 原子の原子濃度を x とする ($Fe_{1-x}N_x$) と，fcc 格子中の 8 面体格子間位置を N 原子が占める確率は

$$p = x / (1 - x).$$

今，N 原子のランダムな原子配列を仮定すると，Fe 原子の取り得る環境の確率は

$$I_{Fe(0)} = {}_6C_0 (1 - p)^6$$

$$I_{Fe(1)} = {}_6C_1 p (1 - p)^5$$

$$I_{Fe(2, 90^\circ)} = 12 p^2 (1 - p)^4$$

$$I_{Fe(2, 180^\circ)} = 3 p^2 (1 - p)^4$$

$$I_{Fe(3)} = {}_6C_3 p^3 (1 - p)^3$$

...

により計算される．この場合，第1隣接位置および第2隣接位置には相互作用は働かず， $J_1 = J_2 = 0$ である．

また，N 原子間に斥力の相互作用が働く場合は，N 原子同士は避け合う傾向を持ち，

$$I_{Fe(0)} = 1 - 6p$$

$$I_{Fe(1)} = 6p$$

$$I_{Fe(2)} = I_{Fe(3)} = \dots = 0$$

となる．ここで，第1隣接位置および第2隣接位置に強い斥力作用 $J_1 \ll 0, J_2 \ll 0$ が働くとした．

さらに，第1隣接位置には強い斥力相互作用が働くが，第2隣接位置には相互作用が働かない ($J_1 \ll 0, J_2 = 0$) 場合には次のようになる．

$$I_{Fe(2, 180^\circ)} = 3p^2$$

$$I_{Fe(2, 90^\circ)} = 0$$

$$I_{Fe(1)} = 6p(1 - p)$$

$$I_{Fe(0)} = 1 - I_{Fe(2, 180^\circ)} - I_{Fe(1)}$$

いま，本実験の成分の N 固溶量， $x = 0.09, p = 0.1$ を用いたそれぞれの場合の強度比の計算値を実験値と対比して

Table 2 に示す．

Table 2 Relative abundances of Fe atom types. (a) random interstitial solution, (b) repulsive first and second nearest neighbor interactions, (c) repulsive first nearest neighbor interaction and none for the second nearest, together with the experimental data and the intensities calculated using the estimated J_2 value (d).

	Experiment	(a) $J_1 = 0$ $J_2 = 0$	(b) $J_1 \ll 0$ $J_2 \ll 0$	(c) $J_1 \ll 0$ $J_2 = 0$	(d) $J_1 \ll 0$ $J_2 / kT = 0.154$
IFe(0)	0.45	0.53	0.40	0.43	0.435
IFe(1)	0.52	0.35	0.60	0.54	0.53
IFe(2, 90°)		0.079	0	0	0
IFe(2, 180°)	0.035	0.020	0	0.030	0.035
IFe(3)	—	0.015	0	0	0

この結果を見ると、ランダムな分布、あるいは第2隣接 N 原子間にまで斥力相互作用が働く場合には特に γ_2 の実験値が両方の計算値より明らかに大きくなっている。また、 γ_0, γ_1 の強度比も合わない。一方、N 原子間の斥力相互作用が弱まり、第2隣接原子間ではそれが働かないとすると、 $I_{\text{Fe}(0)}, I_{\text{Fe}(1)} + I_{\text{Fe}(2,90^\circ)}$ および $I_{\text{Fe}(2,180^\circ)}$ の値は実験値とかなり良く一致するようになる。したがって、より良い一致を得るために、Fe-N 系では N 原子はランダムに、あるいは避け合って分布するのでなく、N 原子の第2近接相互作用は引力的 ($J_2 > 0$) であるような前述の dumb bell 型構造を優先的に生ずる分布を取ると考えられる。

簡単のため、 $J_1 \ll 0$ と仮定し、 $J_2 > 0$ の場合の配置の確率を求めると、

$$I_{\text{Fe}(2,90^\circ)} = 0$$

$$I_{\text{Fe}(2,180^\circ)} = p \times 6p \exp(J_2/kT) / 2 = 3p^2 \exp(J_2/kT)$$

$$I_{\text{Fe}(1)} = 6p - 2I_{\text{Fe}(2,180^\circ)}$$

$$I_{\text{Fe}(0)} = 1 - (I_{\text{Fe}(1)} + I_{\text{Fe}(2,180^\circ)})$$

ただし、 $I_{\text{Fe}(2,180^\circ)}$ は第2隣接位置の N 原子対が連なって存在することはないとした近似計算である。

強度比の関係は、実験値 $I_{\text{Fe}(2,180^\circ)} = 0.035$ を代入して、

$$I_{\text{Fe}(1)} = 6 \times 0.1 - 2 \times 0.035 = 0.53$$

$$I_{\text{Fe}(0)} = 1 - (0.53 + 0.035) = 0.435$$

と得られ、これは実験データをよく再現している。これより、N 原子の分布は第2隣接位置の存在確率を増やすような短範囲規則配列を取ると結論される。この配置が長距離規則化すれば Fe_4N 構造となる⁽⁸⁾。したがって、オーステナイト中には Fe_4N 型の短範囲規則配列 (SRO) ないし原子オーダーのクラスターが形成されている可能性が考えられる。

そこで J_2 の値を大ざっぱに見積ってみると、

$$J_2/kT = \ln(I_{\text{Fe}(2,180^\circ)} / 3p^2) \\ = \ln\{0.035 / (3 \times 0.1^2)\} = 0.154$$

γFe 中 N 原子の分布は室温では十分平衡に近づいているとして、 $T = 300 \text{ K}$ を代入して、

$$J_2/k \approx 50 \text{ K}$$

Braggs-Williams 近似で考えた臨界温度は、

$$kT_c = zJ/2$$

で与えられる。ただし、 z は、 Fe_4N 規則構造中の Fe に対する N の配位数である。 $z = 6$ を代入して、

$$T_c \approx 150 \text{ K}$$

となる。この値は fcc 格子中で N 原子が動き得る温度より十分低く、長範囲規則配列 (LRO) の形成が困難なことを示していると思われる。

以上の考察において我々が前提としてきた事柄の是非について検討する。 $\text{Fe}(2,90^\circ)$ の存在は、無磁場中の測定では実験的に区別がつかずに、 γ_1 成分中に $\text{Fe}(1)$ とともに含まれている。われわれは外磁場中で測定を行って $\text{Fe}(2,90^\circ)$ 配置の有無を調べようと試みたが、外磁場の大きさ等の制約で、現有の装置では実験精度が不十分となり、有意

な結果を得ることができなかった。この点に関しては、今後より精度の高い実験を行うことにしたい。N 原子が3個配置した $\text{Fe}(3)$ については、その存在を示唆する結果は得られていない。 $\text{Fe}(3)$ は平面状および立体状の2種類の配置の仕方があるが、前者は

$$QS = 0.75 \times e^2 |q| Q(1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

後者は $QS = 0$ となる。前者の存在 (γ_1 と γ_2 の中間の QS を持つ成分) を示唆する特徴はスペクトルに観測されず、後者は $\text{Fe}(0)$ と区別がつかないと考えられる。しかし、本実験で得られた強度比の値は、 $\text{Fe}(2,90^\circ)$ あるいは $\text{Fe}(3)$ 配置は存在するとしても大きな役割を占めるものでないことを示唆している。なぜならば、8 面体位置にある N 原子の影響を受ける Fe 原子の数が6個であることを考慮して、一般的に、

$$I(\text{Fe}(1)) + I(\text{Fe}(2,90^\circ) + \text{Fe}(2,180^\circ)) \times 2 \\ + I(\text{Fe}(3)) \times 3 + \dots = 6p$$

の関係があり、いま、 $\text{Fe}(2,90^\circ), \text{Fe}(3)$ の存在を考えずに γ_1 は $\text{Fe}(1)$ のみ、 γ_2 は $\text{Fe}(2,180^\circ)$ によるものとして、表1より計算した結果は、

$$I(\gamma_1) + I(\gamma_2) \times 2 \approx 0.59$$

となり、 $6p = 0.60$ とほぼ一致するからである。ただし、無反跳分率は成分間で大きなちがいはないと仮定した。以上のことから、 $\text{Fe}(2,90^\circ)$ や $\text{Fe}(3)$ 配置は重要でないという我々の前提は妥当なものと結論された。

さて、前述のように、DeCristofaro と Kaplow⁽⁹⁾ は γ_0 と γ_1 の強度比から N 原子の分布がランダムであると結論しているが、彼らは γ_2 成分を観測しておらず、スペクトル解析も $\text{Fe}(0)$ とそれ以外の2つに分けているのみで、信用できる結果とは言えない。

最後に、緒言で述べた、活量測定から得られた N 原子間の相互作用が斥力的であるとの結果との関係について考察する。本実験の結果から、第1隣接原子間に働く強い斥力相互作用が第2隣接原子間の引力相互作用を凌駕すると考えれば、活量の測定がそれらを合わせたものを観ていることを考えて、結果を矛盾なく説明できる。この問題に関しては現在行いつつある Fe-C, Fe-M-C 系の研究結果と併せて別に論ずることとしたい。

V. 結 論

本実験では $\text{Fe-9.0 at\%N}$ オーステナイト中での N 原子の分布状態をメスbauer分光法を用いて調べた。その結果、従来の Fe-N 系オーステナイトでは観測されなかった N-Fe-N の dumb bell 構造が見いだされた。これより、Fe-N 系オーステナイトでは N 原子間に引力的な第2隣接相互作用が働くと考えられる。厚さ補正をした強度比を用いて、N 原子間の第1隣接相互作用は強い斥力で、第2隣接相互作用が引力的であると結論された。さらに γ 固溶体中の Fe_4N 型規則化の臨界温度 150 K が推定された。

本研究を行うに当たり、有益な御教示をいただいた金属材料技術研究所 梶原節夫氏、お茶の水女子大学理学部物理学科 伊藤厚子教授、東京大学工学部金属材料学科 伊藤邦夫助教授、金属工学科 月橋文孝助教授に深く感謝する。

文 献

- (1) W. M. Dunn and R. B. McLellan: *Met. Trans.*, 1(1970), 1263.
- (2) R. B. McLellan and K. Alex: *Scripta Met.*, 4(1970), 967.
- (3) 佐野博敏: *メスバウアー分光学概論*, 講談社, (1972).
- (4) M. Ron: *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 2, Academic Press, New York, (1980), pp. 329.
- (5) P. M. Gielen and R. Kaplow: *Acta Met.*, 15(1967), 49.
- (6) J. M. Genin and P. A. Flinn: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242(1968), 1419.
- (7) M. Lesoille and P. M. Gielen: *Met. Trans.*, 3(1972), 2681.
- (8) T. Yamaoka, M. Mekata and H. Takaki: *J. Phys. Soc. Japan*, 35(1973), 63.
- (9) N. DeCristofaro and R. Kaplow: *Met. Trans.*, 8A(1977), 35.
- (10) H. Ino, K. Umezū, S. Kajiwarra and S. Uehara: *Proc. Intern. Conf. Martensitic Transformations*, The Japan Institute of Metals, (1986), pp. 313.
- (11) T. Okabe and A. G. Guy: *Met. Trans.*, 4(1973), 2673.
- (12) K. H. Jack: *Proc. Roy. Soc.*, A208(1951), 200.
- (13) 土屋正行, 泉山昌夫, 今井勇之進: *日本金属学会誌*, 29(1965), 427.
- (14) V. G. Gavriluk and V. M. Nadutov: *Fiz. Metal. Metalloved.*, 55(1983), 520.