高エネルギー遊星ボールミルによる Al-6 at%Ti 混合粉末のメカニカルアロイング過程

佐治重興^{*†} 橋本和弥^{*††} 根石 豊^{*†††}
荒木秀樹^{*} 山根壽己^{**}

^{*}大阪大学工学部材料物性工学科

^{**}広島工業大学機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 2 (1995), pp. 183-190

Mechanical Alloying Process of Al-6 at%Ti Mixed Powders by a High Energy Planetary Ball Mill

Shigeoki Saji^{*}, Kazuya Hashimoto^{*}, Yutaka Neishi^{*},
Hideki Araki^{*} and Toshimi Yamane^{**}

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

^{**}Department of Mechanical Engineering, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima

The mechanical alloying (MA) process of Al-6 at%Ti mixed powders under a surging mode of a high energy planetary ball mill in Ar gas, at the maximum centrifugal acceleration of 40, 80, 120 and 150 G (G is the gravitational acceleration), was investigated by means of microscopic observation, X-ray diffraction, hardness measurement and quantitative analysis of the composition. The MA process proceeds in the following three stages; At the 1st stage both the coalescence of Al and Ti elemental powders and adhering on the pot-wall and the surface of balls occur. The amount of such adhesions increases with milling time. At the 2nd stage, almost all Al-Ti mixed powders adhere on the pot-wall and the ball surfaces, and the dissolution of Ti and Fe atoms into Al powders, work-hardening and the refining of the crystal grains to the nano-size proceed under compressional, frictional and shearing stresses, due to the surging motion of the milling balls. At the 3rd stage, the hardened (Hv: 400~500) powders, consisting of nano-size crystals of Al-6 at%Ti-1 at%Fe supersaturated solid solution, fall down from the pot-wall and the ball surfaces during milling. In the 3rd stage, the higher the MA energy, the larger the amount of the powders obtained and the greater the hardness of the powders. At the same time, the higher milling intensity caused the faster progress of the MA process. The average grain size of the Al-6 at%Ti-1 at%Fe alloy powders milled for a long time is from 13 to 17 nm, depending on milling intensity during MA. Higher milling intensity tends to bring a smaller grain size. No amorphous phase is detected.

(Received August 18, 1994)

Keywords: mechanical alloying, aluminium-6 at% titanium mixed powders, high energy planetary ball mill, 3 stages process, supersaturated solid solution, nanocrystal

I. 緒 言

近年、メカニカルアロイング(MA)法は固相反応によってアモルファス、準結晶、広範囲の強制固溶体や新しい準安定相、ナノ結晶体などの新素材を生成する方法として注目されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。純金属の混合粉末のMA過程は合金の種類や組成によって異なるだけでなく、使用するミルの型式、エネルギーレベル、潤滑剤の添加などによって複雑に異なると考えられる。Al-Ti系のMAでは、Ti量が25~75 at%の組成域の試料につ

いての研究⁽⁵⁾⁻⁽¹²⁾は多いが、Al量が相当に多い組成の混合粉末のMAについては研究報告は少なく⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、不明な点が多い。著者の一人はAl-6および12 at%Ti混合粉末について、アトライター型ボールミルによる一つのエネルギーレベル(大きくはないが定量値は不明)でのMA過程を調べたが、酸素、窒素の多量混入によってアモルファス化がもたらされた⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

本研究では、研究報告の少ないAl-6 at%Ti混合粉末について、わが国で開発された最大遠心加速度150 G(従来型遊星ボールミルの約3倍)を発生することのできる高エネルギー遊星ボールミルを用い、サージングモード⁽¹⁵⁾でMAエネルギーを40~150 Gの間で種々に変え、酸素、窒素の汚染の少ない条件でのMA過程を組織観察、X線回折、硬さ測定、組成分析などによって調べた。

† 現在：富山大学工学部

†† 大阪大学大学院生

††† 大阪大学大学院生、現在：住友金属工業㈱

II. 実験方法

1. 試料

原料粉末としてガスアトマイズ法によって作製された工業用純アルミニウム粉末(99.85%, 平均粒子径約 32 μm)とスポンジチタンを粉砕して作製された工業用純チタン粉末(99.5%, 平均粒子径約 13 μm)を用いた。各原料粉末の化学組成(at%)を Table 1 に示す。これらの粉末を Al-6 at%Ti となるよう秤量し、混合して MA 過程の研究に供した。

2. メカニカルアロイング(MA)の装置と条件

今回使用した MA 装置は、高速遊星型ボールミル(栗本鐵工所製 High-G BX254E⁽¹⁶⁾)である。Ar ガスを充填させたグローブボックス内でミルポット(SUS304 製, 内径 50 cm の円筒形, 容量: 170 ml) 1 ケ当たり試料粉末 10 g, 鋼球 238 g (SUS304 製, $\phi 4$ mm, 891 ケ)を入れ、潤滑剤としてメタノール約 1 ml を添加し、排気-Ar ガス充填の操作を 5 回繰り返して、ミルポット内を Ar 雰囲気とした。このようなミルポット 4 ケを同時に遊星運動させた。ミルポットの概略図と公転および自転の方向を Fig. 1(a)と(b)に示す。

本研究では公自転のギア比を 0.5 にセットしてあるので、ボール充填率および公転速度によらず Fig. 2 に示したようにボールはミル壁に添って群を形成し、ボール群の重心の位置が一定範囲内で時間的に変化する、いわゆる一種のサージング運動を行う。ボール群の逆方向の運動に伴う圧縮、摩擦、せん断応力が微粉末の生成に有効であると考えられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。MA のエネルギーレベルを 150, 120, 80 および 40 G の 4 段階に変え、ミリング時間を 1.8~1440 ks まで種々に変えた。MA 中のミルポット内温度の上昇を防ぐため、容器の側面および底面

Table 1 Chemical composition of as-received Al and Ti powders.

Sample	(at%)									
	O	N	C	Fe	Ni	Cr	Mg	Si	Ti	Al
Al powder	0.39	—	0.01	0.07	—	—	—	0.19	0.06	99.29
Ti powder	0.98	0.07	0.02	0.01	—	—	0.02	0.02	98.62	—

を送風により冷却した。ミルポット外壁に貼付けた測温ラベルによると最高で 363 K であることが分かった。しかし、ミルポット内の粉末自身の温度は不明である。

3. MA 粉末粒子の組織観察と粒子径測定

MA 粉末を熱硬化性樹脂に埋め込み、エメリー紙で研磨した後 0.05 μm のアルミナ粒子けんたく水を用いてパフ研磨で仕上げた。粉末の断面組織を光顕(OM), 走査電顕(SEM)で

Fig. 2 Schematic illustration of the motion of balls in a surging mode of the planetary ball mill.

Fig. 1 Schematic illustrations, (a) a pot for the high energy planetary ball mill used and (b) shows the directions of revolution and rotation of the pots.

Table 2 Chemical composition of various mechanically alloyed powders at the indicated milling intensities.

(at%)

Sample	Intensity of milling	Milling time (ks)	O	N	C	Fe	Cr	Si	Mn	Ti	Al
MA powder	80 G	576	3.15	0.43	0.09	1.86	0.50	0.08	0.03	5.78	88.08
	120 G	576	0.99	—	0.12	1.96	0.54	0.05	—	5.88	90.46
	150 G	216	0.94	0.08	0.10	2.19	0.59	0.08	0.04	5.98	90.00
	150 G	576	1.12	0.08	0.10	2.15	0.58	0.10	0.04	5.91	89.92

観察し、組成分布を EPMA で測定した。OM 写真より粉末断面の最大径と最小径を測定し、それらの平均値を粉末の粒子径とした。

4. MA 粉末の組成分析

原料粉末および MA 粉末の組成分析は、 H_2O_2 酸化吸収法 (Ti), EDTA (ethylen diamine tetraacetic acid) 滴定法 (Al), 不活性ガス溶融赤外線吸収法 (O), 不活性ガス溶融熱伝導度測定法 (N), 酸素ガス溶融赤外線吸収法 (C) および ICP (induction coupled plasma) 法 (その他の元素) によって行われた。

5. X 線回折と格子定数, 結晶粒サイズおよび格子ひずみ測定

原料粉末および種々の MA 粉末の X 線回折図形を $CuK\alpha$ 線を用いて測定し、合金結晶の格子定数, 結晶粒サイズおよび格子ひずみを求めた。回折ピークの 2θ 値は Si 補正を加えて求めた。結晶粒サイズおよび格子ひずみ測定には Hall の式 (1)⁽¹⁷⁾ を用い,

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1 / \varepsilon + 2 \eta \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

実測した回折角 θ と積分幅 β ($=$ 積分強度 / ピーク強度) から横軸に $\sin \theta / \lambda$, 縦軸に $\beta \cos \theta / \lambda$ をプロットして, その傾きより結晶粒サイズ ε , 縦軸切片より格子ひずみ η の値を算出した。 λ は X 線波長である。また, このとき装置による回折線の広がり補正のために, 標準試料として平均粒子径約 $32 \mu m$ の純 Al 粉末の回折線の積分幅 β_0 を測定し, 未知試料の積分幅 β_m とから $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_0^2$ の関係⁽¹⁸⁾ より求まる β を真の積分幅として使用した。

6. 粉末の硬さ測定

硬さ試験は MA 粉末を樹脂埋めし, 機械研摩した後粉末粒子の断面を微小硬さ計により, 荷重 $0.049 N$ で測定した。

III. 実験結果と考察

1. メカニカルアロイング (MA) 過程

本実験の MA のスタートに当たって, ボットとボールはあらかじめ同じ組成の混合粉末のミリングを長時間行うことによってそれらの表面を Al-Ti 合金でコートした状態にしてボットやボールからの Fe, Cr などの金属元素の汚染を抑制するようにした。しかし Table 2 の分析結果が示すように, 長時間ミリングした MA 粉末中には Fe, Cr の他, O, N などのガス成分, さらに潤滑剤として添加したメタノールから混入したと考えられる C などが少量存在する。金属元素の混入量は MA エ

ネルギーが大きい程増加する傾向を示すが顕著ではない。また, O, N などのガス成分の混入量は MA エネルギーに関係なく, Ar ガス雰囲気への置換技術に依存するが, 先のアトライターを用いた場合に比べ, 著しく低い。

Fig. 3 はミリング後に一つのボットから採取された自由粉の量とミリング時間との関係を示す。MA 初期には Al-Ti 混合粉末が自由粉として一部採取されるが, やがて混合粉末がすべてボット内壁やボールに付着してしまって自由粉が採取できない時期を経て, 再び自由粉が採取できるようになるが, ミリング時間を長くしても採取量は大きくは増えない。MA エネルギーが高い程, この過程が速く進行し, 長時間ミリング後に採取できる自由粉の量が多くなる。この量は原料粉の量, $10 g$ に対して $150 G$ の場合約 $3.5 g$, $120 G$ で約 $3 g$, $80 G$ で約 $2 g$, $40 G$ で約 $1.2 g$ である。

本実験の MA 中に起こるミルボット内壁およびボール表面への試料粉の付着と脱落の様子をミリング時間に対して示した模式図が Fig. 4(a)~(d) である。Fig. 4(a) は MA スタートでの状態を示し, Fig. 4(b) は MA の第 1 段階を示し, この時期では MA 中に多くの粉末が内壁やボールに付着し, 一部の粉末が MA 後に自由粉として採取される。付着量はミリング時

Fig. 3 Changes in the amount of mechanically alloyed powders obtained with milling time under the indicated milling intensities.

Fig. 4 Schematic illustration of the mechanical alloying process of Al-6 at%Ti mixed powders, (a) the initial stage, (b) the 1st stage, (c) the 2nd stage (d) the 3rd stage.

間の増加とともに増し、自由粉の量は減少する。また、ボール表面への粉末の付着によってボール形状は球状ではなく、いびつになる。この段階でMA後に採取した自由粉末はFig. 5(a)にみるように、Al, Ti両粉末が合体して粉末は粗大化している。これらのAl-Ti混合粉末はFig. 5(b)にみるように直径が約2~3 mmの大きい扁平な粒子と比較的小さい(直径: 0.5~1.5 mm)球状粒子である。ミリング時間が長くなるとより小さい球状粒子の割合が多くなる。

Fig. 6(a)および(b)は、150 Gで1.8 ksおよび3.6 ks ミリング後に得られた自由粉のサイズ分布(扁平粒および球状粒の径)を示す。平均粒径は150 G~1.8 ksの場合1410 μm , 150

Fig. 5 Microstructures(OM) of mechanically alloyed powders, milled at 150 G for 3.6 ks, in the 1st stage. The photo (a) at the smaller magnification, shows some large disk-shaped and many small spherical powders. Photo. (b) at a larger magnification shows a mixed state of Ti particles within Al powder.

G-3.6 ksの場合948 μm であった。

MAの第2段階は、Fig. 4(b)に示すように、ほぼすべての粉末がポット内壁やボール表面に厚く付着し、凹凸が顕著になる自由粉が得られない時期である。粉末の付着は強固であり、ヤスリがけによってもX線回折に必要な粉末量を採取できない。

Fig. 4(d)に示す第3段階では、ポット内壁やボール表面から粉末が脱落し、自由粉を採取できる時期であるが、採取量はミリング時間が長くなっても大きくは増えない。

Fig. 7は第3段階で脱落した粉末のOM写真(a), SEM写真(b)および対応する粒子のTi(K α)マップ(c)である。(a)にみるように、脱落した粉末粒子は第1段階での自由粉に比べてかなり小さく、粉末中にTi粒子らしきものは認められない。(b)参照。そして、(c)から分かるように、Ti原子はAl中にほぼ均一に分散し、固溶していることは後述のX線回折の結果(Fig. 9)からも支持される。また後述のように、格子定数

Fig. 6 Distributions of the particle size of Al-6 at%Ti composite powders mechanically-alloyed at 150 G for 1.8 ks, (a) and for 3.6 ks, (b).

Fig. 7 Optical (a), SEM (b) microstructures and Ti(K α) mapping (c) by means of EPMA from the powders particles indicated in (b). The powders are mechanically-alloyed at 150 G for 72 ks, in the 3rd stage.

Fig. 8 The average particle size of mechanically alloyed powders versus milling time at the indicated milling intensities.

の値からおよそ 6 at%Ti と 1 at%Fe を固溶する Al 合金が脱落していることになる。

Fig. 8 は第 3 段階で脱落した粉末粒のサイズとミリング時間との関係を示す。脱落粉のサイズはミリングおよび MA エネルギーの大きさによらず約 14 μm 程度と小さく、原料 Al 粉末のサイズの約 1/2 である。

2. 固溶体合金の格子定数、結晶粒サイズおよび格子ひずみ

MA の第 3 段階でポット内壁やボール表面から脱落した自由粉の X 線回折図形には、**Fig. 9(a)** と **(b)** すなわち 150 G と 40 G の場合にもみるように、MA エネルギーの大小によらず、Ti からの回折ピークは認められない。いずれの場合でも Ti 粉

末は第 3 段階の MA 中に Al 中へ固溶してしまっていることになる。各エネルギーで MA した Al-Ti 固溶体からの 4 つの回折ピークの 2θ の値を使って求めた格子定数の値をミリング時間に対してプロットすると **Fig. 10** のようになる。格子定数の値は自由粉が採取され始めたミリング時間で純 Al のそれに比べて大きく低下しているが、その後のミリング時間の増加によってわずかに低下する傾向を示す。また、エネルギーの大小によって格子定数の値は殆ど変わらない。

得られた格子定数の値と Al 中への固溶 Ti 量との関係については、Al 中に Ti が固溶すると Al の格子定数が減少することが知られている⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。成田⁽²⁰⁾による液体急冷した試料について得られた Ti 固溶量と Al の格子定数との関係(**Fig. 11**)をより高い Ti 量まで外挿し、6 at% の Ti がすべて Al 中へ強制固溶した場合の格子定数の値(0.4038 nm)を **Fig. 10** 中に破線で示した。Ti 原子の固溶による格子定数の減少量は 0.00017 nm/at%Ti である。測定した格子定数の値は破線が示す値よりかなり低い。そこでポットやボールから混入した Fe と Cr の影響が考えられる。**Table 2** から MA 粉末中の Fe と Cr の混入量は前者が約 2 at%，後者は約 0.5 at% である。Al 中へ固溶した Fe⁽²²⁾ も Cr⁽²³⁾ も Al の格子定数を低下させるが Cr の効果は Ti のそれより小さく、分析された約 0.5 at%Cr が全部固溶しても格子定数の低下量は 6 at%Ti による低下量の約 1/10 以下である。すなわち、Cr の影響は無視できる。一方、井野ら⁽²²⁾による液体急冷した Al-Fe 合金固溶体の研究では、Fe 原子の固溶による格子定数の減少量は 0.0012 nm/at% Fe であった。この結果に従うと 2 at%Fe の固溶によって格子定数はさらに 0.0024 nm 低下して 0.4014 nm となり、長時間 MA した粉末の格子定数の値、0.4026 nm より小さくなる。得られた格子定数の値、0.4926 nm は 6 at%Ti の他に約 1 at%Fe が固溶した固溶体の格子定数の値に対応する。

本実験では、**Fig. 9** の X 線回折図形にみるように、長時間ミリングによっても Al-Ti-Fe 系固溶体の回折ピークの強度低下や幅広がりとはほとんど進行せず、アモルファス化は認められない。すでに報告⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾したように、アトライター型ボールミルで長時間ミリングする場合回転部分からの酸素、窒素の混入

Fig. 9 Changes in X-ray diffraction pattern of as-mixed (Al-6 at%Ti) powders and mechanically alloyed powders obtained in the 3rd stage.

(a) milled at 150 G, (b) milled at 40 G.

を抑制し難く、約 27~45 at% の酸素と約 8~23 at% の窒素が混入した Al-6 および 12 at%Ti MA 粉末からの X 線回折図形においては、Al-Ti 系固溶体からの回折ピークの強度低下と幅広がりミリング時間とともに顕著となり、やがてピークは消失した。すなわち、アモルファス化が進行したと考えられ、こ

Fig. 10 The lattice parameters of mechanically alloyed powders obtained in the 3rd stage versus milling time at the indicated milling intensities. The broken line shows the lattice parameter corresponding to the solute Ti content of 6 atomic percent in aluminum.

Fig. 11 Relation between the lattice parameter and solute Ti content in Al-Ti alloys rapidly-quenched from the melts⁽²⁰⁾.

のアモルファス化を高分解能電顕観察や熱分析でも確認した⁽²⁴⁾。本実験の場合、混入酸素量が約 1~3 at%，窒素量が約 1 at% と少ないことがアモルファス化をもたらさないものと考ええる。

Fig. 12 は MA の第 3 段階における各 MA 粉末から得た X 線回折図形の Al-Ti-Fe 固溶体からの回折ピークについて、Hall の式⁽¹⁷⁾を用いて求めた結晶粒サイズの値をミリング時間に対してプロットしたものである。結晶粒サイズは約 12~17

Fig. 12 The crystal size of mechanically alloyed powders obtained in the 3rd stage versus milling time at the indicated milling intensities.

Fig. 13 Crystal strain of mechanically alloyed powders obtained in the 3rd stage versus milling time at the indicated milling intensities.

nm のナノ結晶となっており、ミリング時間によって大きく変わらなく、MA エネルギーが大きい程サイズは小さくなる傾向がある。

Fig. 13 は MA した Al-Ti 固溶体粉末の結晶格子ひずみの値を各 MA エネルギーについてミリング時間に対してプロットした図である。MA の第 3 段階ではじめに採取した自由粉の格子ひずみはすでに約 0.5~0.6 に増大している。測定点はバラツキが大きく 2 本の実線の間に分散しているが、ミリング時

Fig. 14 Hardness of mechanically alloyed powders obtained in the 3rd stage versus milling time at the indicated milling intensities.

間が増す程格子ひずみは増大する傾向を示す。同じミリング時間の格子ひずみは MA エネルギーが小さい程大きい傾向がみられるが、測定値のバラツキが大きいのでその点は不明確である。

Fig. 14 は MA の第 3 段階で採取された自由粉の硬さのミリング時間に対する変化を示す。MA 粉の硬さは Al のそれより著しく硬くなっているが、ミリング時間が増すと硬さはわずかに上昇する傾向にある。また、MA エネルギーが大きい程到達硬さは高く、より短時間のミリングでより多くの脱落粉をもたらすことになると思われる。

N. 結 言

高エネルギー遊星ボールミルを用いて Al-6 at%Ti 混合粉末を最大遠心加速度 150 G, 120 G, 80 G および 40 G の各エネルギーレベルでのサージングモードのミリングを行った場合、メカニカルアロイング(MA)の過程は次の 3 段階に進行し、アモルファス相は得られなかった。

第 1 段階では、Al, Ti 原料粉末の合体による粉末の粗大化とポット内壁およびボール表面への粉末の付着が進み、ミリング時間の増加とともに付着量は増す。

第 2 段階では、Al-Ti 混合粉末のすべてがポット内壁およびボール表面に付着した後ボールのサージング運動による圧縮、摩擦、せん断の応力を受けて Al 中への Ti および Fe 原子の固溶体化が起こり、合金化と加工による硬化が進み、結晶粒はナノサイズに微細化する。

第 3 段階では、硬化(HV400~500)したナノ結晶 Al-6 at%Ti-1 at%Fe 強制固溶体粉末がポット内壁およびボール表面から脱落する。MA エネルギーが高い程、脱落した粉末の硬さは高く、粉末量は多い。

以上の MA 過程は MA エネルギーが大きい程より速く進行

する。また、平均的な結晶粒サイズは13~17 nmであり、MA エネルギーによって大きくは変わらないが、エネルギーが大きい程小さくなる傾向にある。

おわりに、本研究は財団法人軽金属奨学会の経済支援により遂行されたものであり、ここに深甚なる謝意を表します。またMA 粉末の組成分析は東洋アルミニウム㈱のご協力によるものであり、関係各位に深く感謝いたします。

文 献

- (1) A. YE. Yermakov, YE. YE. Yurchikov and V. A. Barinov: *Phys. Met. Metallography*, **52**(1981), 50.
- (2) E. Ivanov, B. Bokhonov and I. Konstanchuk: *J. Mater. Sci.*, **25**(1991), 399.
- (3) H. J. Fecht, G. Han, Z. Fu and W. L. Johnson: *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 1744.
- (4) A. Calaka, W. Kaczmarek and J. S. Williams: *J. Mater. Sci.*, **28**(1993), 15.
- (5) L. Schltz: *Mater. Sci. & Eng.*, **97**(1988), 15.
- (6) N. Inoue, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Proc. 1st Japan Inter. SAMPE Symp.*, (1989), 13.
- (7) G. Cocco, I. Soletta, L. Battezzati, Baricco and S. Endo: *Phil. Mag. B.*, **61**(1990), 473.
- (8) W. Guo, S. Martelli, N. Burgio, M. Magini, F. Padella and E. Paradiso: *J. Mater. Sci.*, **26**(1990), 6190.
- (9) Y. H. Park, H. Hashimoto and R. Watanabe: *Mater. Sci. Forum*, **88~90**(1992), 59.
- (10) T. Itsukaichi, S. Shiga, K. Masuyama, M. Umemoto and I. Okane: *Mater. Sci. Forum*, **88~90**(1992), 631.
- (11) W. Guo, A. Lasonna, M. Magini, S. Marteli and F. Padella: *J. Mater. Sci.*, **29**(1993), 2436.
- (12) S. Saji, H. Yasuda and T. Yamane: *Materials Sci. & Eng.*, **A179/A180**(1994), 676.
- (13) 阿部俊一, 佐治重興, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **54**(1990), 895.
- (14) S. Saji, S. Abe and K. Matsumoto: *Mater. Sci. Forum*, **88~90**(1992), 367.
- (15) 趙 千秋, 山田茂樹, 神保元二: *粉体工学会誌*, **25** No. 5 (1988), 297.
- (16) 趙 千秋, 神保元二, 金子貫太郎: *栗本技報*, No. 21 (1989), 24.
- (17) W. H. Hall: *J. Inst. Metals*, **75**(1948~1949), 1127.
- (18) 高木佐知夫: *X線結晶学(下)第4部, X線回折の特殊問題*, 仁田 勇監修, 丸善, (1960), 618.
- (19) G. Falkenhagen and W. Hofmann: *Z. Metallk.*, **43**(1952), 69.
- (20) 成田幸郎: *大阪大学修士論文*, (1978).
- (21) N. Inoue, K. N. Ishihara and P. H. Shigu: *Proc. 1st Japan Inter. SAMPE Symp.*, (1989), 13.
- (22) 井野博満, 水尾正文, 市野瀬英喜: *軽金属*, **36**(1986), 327.
- (23) 日本金属学会編: *金属データブック*, 丸善, (1974), 152.
- (24) 佐治重興, 松元和秀, 柴柳敏哉, 山崎 徹, 荻野喜清, 坂田孝夫: *日本金属学会誌*, **56**(1992), 509.