Al-Li および Al-Li-Mg 合金と添加酸化物との 反応を利用した酸化物分散材料の メカニカルアロイングによる作製

樋口 博之[†] 菅 又 信 金子 純一

日本大学生産工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 12 (1996), pp. 1207-1214

Oxide Dispersed Materials Prepared by Reaction Milling of Al-Li and Al-Li-Mg Alloys with Various Oxides

Hiroyuki Higuchi, Makoto Sugamata and Junichi Kaneko

Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, Chiba

With a purpose of attesting selective oxidation of solute Li and Mg in solid Al, mechanical alloying was carried out for Al-Li and Al-Li-Mg alloys with or without addition of various metal oxides, and subsequently P/M materials were prepared. Constituent phases were determined by XRD for the mechanically alloyed powders and the as-extruded and heat-treated P/M materials. Hardnesses and microstructures were examined for the P/M materials.

It has been confirmed that Li is selectively oxidized and LiAlO_2 is generally formed in the Al-Li alloys. In the Al-Li-Mg alloys, Mg is oxidized in preference to Li. After hot extrusion, hardness increases were not observed with progressing preferential oxidation and reduction of the added metal oxide. Coarsening of LiAlO_2 particles was observed in the P/M materials after heating at 873 K. As-extruded P/M materials showed relatively high hardness and hence dispersion hardened materials of high mechanical strength can be expected by applying preferential oxidation of the solute in aluminum.

(Received June 3, 1996)

Keywords: mechanical alloying, reaction milling, internal oxidation, powder metallurgy, aluminum-lithium alloy, aluminum-lithium-magnesium alloy, dispersion strengthened material

I. 緒 言

メカニカルアロイング(MA)法によってもたらされる固相反応を利用して微細な分散粒子を *in situ* に生成させる方法は反応ミリング法と呼ばれており⁽¹⁾, 種々の系で適用が試みられている. 例えば, Cu 基合金において金属酸化物や炭化物の微細粒子の生成を図ることができる⁽²⁾⁻⁽⁴⁾. われわれは, Al-Mg 合金に種々の金属酸化物を添加して MA 処理によって作製した材料において, 酸化物の安定性に対応する反応速度で分解し, 溶質 Mg が溶媒 Al に対して優先的に酸化して MgO が生成すること, このような固相反応の進行に伴って材料の硬化が起こることを見出している⁽⁵⁾. Al 基材料においては表面に酸化膜が形成されるため, 内部への酸素原子の侵入は阻止されるが, このような方法を適用することにより内部酸化させることができる.

本研究は, Al よりも酸化傾向の大きい Li および Mg を含む Al-Li および Al-Li-Mg 合金に, 酸素供給源として種々の

金属酸化物および助剤のメタノールを添加して, MA 処理を行った. MA 過程およびその後の固化成形中や固化成形後の加熱中の溶質 Li または Mg が選択的に酸化するかどうかを検証することを目的としている. Al-Li 合金では, 溶質 Li が Al に対して優先的に酸化することを確認する. また, Al-Li-Mg 合金においては, Li と Mg が溶質として共存する場合いずれが優先的に酸化するかを明らかにする. このようにして, *in situ* に生成する Li または Mg の酸化物粒子による高性能分散強化材料を得ることも期待される. なお, Al-Li-Mg 合金の MA 材料(IN905XL, INCO 社)がすでに開発されているが⁽⁶⁾, 溶質の Li や Mg を選択的に酸化させる配慮はとくにされていない⁽⁷⁾.

II. 実験方法

添加量に対して Li は10%, Mg は5%の溶損を見込んで添加して, Al-8 at%Li, Al-4 at%Mg および Al-8 at%Li-4 at%Mg を目標組成とする合金を Ar 雰囲気中で溶製した. 使用した原材料は, 99.99%Al, 99.96%Mg, Al-18.5%Li 母

[†] 日本大学大学院生, 現在: 前沢化成工業(株)

合金(いずれも mass%)である。得られた合金鋳塊を, Al-Li 合金は 800 K で, Al-Li-Mg 合金は 720 K で, 3 h の加熱後に水中に焼入れて Li と Mg の固溶化を図った。次いでフライス盤により細かな切削粉に加工して, これに Table 1 に示す量比で, 金属酸化物(純度99.9%の微粉末)とミリング助剤としてメタノールを添加して MA 処理を行った。この際, 添加した酸化物中の酸素量が 6 at% になるように統一して酸化物を添加した。なお, この Table に示されている表示記号で各試料を以後表記する。本実験で添加した各種金属酸化物の O_2 g·mol 当たりの標準生成自由エネルギー-温度線図を Fig. 1 に示す。なお比較のため, Al_2O_3 の自由エネルギーも示されている。これより, CuO が最も不安定で分解しやすい。

Table 1 Nominal composition and designation of test materials.

Matrix (at%)	Additive (at%)	Material (mass%)	Methanol (ml)	Designation
Al	12%Li ₂ O	Al-3.35%Li ₂ O	50	ALO
Al-8%Li	—	Al-2.19%Li	63	AL
	12%CuO	Al-2.06%Li-17.73%CuO	50	ALC
	10%Fe ₂ O ₃	Al-2.15%Li-12.34%Fe ₂ O ₃		ALF
	9%SiO ₂	Al-2.24%Li-7.28%SiO ₂		ALS
	8.4%Nb ₂ O ₅	Al-2.11%Li-12.13%Nb ₂ O ₅		ALN
	12%MgO	Al-2.26%Li-9.85%MgO		ALMO
Al-4%Mg	12%Li ₂ O	Al-3.91%Mg-4.81%Li ₂ O	—	AML
Al-8%Li-4%Mg	—	Al-2.19%Li-3.84%Mg	82	ALM
	12%CuO	Al-2.07%Li-3.62%Mg-17.81%CuO	50	ALMC
	10%Fe ₂ O ₃	Al-2.15%Li-3.77%Mg-12.39%Fe ₂ O ₃		ALMF
	9%SiO ₂	Al-2.25%Li-3.94%Mg-7.31%SiO ₂		ALMS

Fig. 1 Free energy-temperature curves for the various metal oxides.

Fig. 2 Flow chart for materials processing adopted in this work.

く, CuO, Fe₂O₃, Nb₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO の順に安定性を増し, Li と Mg が Al に対して優先的に酸化する可能性があることがわかる。

MA 処理は, 1 チャージ当たりの粉末装入量を 700 g とし, アトライター型の乾式高エネルギーボールミルを用いて, Ar 雰囲気中で 30 h 行った。その際にはミリング助剤としてメタノールを Table 1 に記載されている量添加した。なお, 添加した酸化物とメタノールから入る酸素量は, 全 Li を酸化して Li₂O を形成するための酸素量に対して過剰になっている。これは Li₂O₂ あるいは LiAlO₂ の形成を考慮に入れたためである。MA 終了後の粉末は Ar 雰囲気中で取り出し, A6061 合金製の缶に入れて冷間プレスを行い, 真空脱ガス処理, 真空ホットプレスの後, 熱間押し出しによって直径 7 mm の P/M 材に仕上げた。以上の試料製造工程の流れを各工程毎の諸条件とともに示したのが Fig. 2 である。

MA 粉末, 押し出しま材およびこれを 873 K で 24 h 加熱試料について構成相を X 線回折(CuKα 線, 2.4 kW, 走査速度 0.016 deg/s)によりしらべた。P/M 材については光学顕微鏡および TEM による組織観察を行った。また, 種々の温度で 2 h の等時加熱後および 873 K において 24 h までの等温加熱後の硬さの変化を P/M 材の平行断面で測定した。

III. 実験結果と考察

1. Al-Li 基合金

添加した酸化物は, MA 処理によって碎かれながら Al-Li

合金のマトリックス中に均一に分散された。得られた P/M 材の組織の一例として、 Fe_2O_3 を添加した ALF 押出しまま材の組織を Fig. 3 に示す。このように、すべての試料にお

Fig. 3 Optical micrographs of as-extruded Al-Li- Fe_2O_3 material, (a) normal section, (b) parallel section.

いて酸素の供給源となる酸化物粒子が内部に微細均一に分散されていた。

酸化物を添加しなかった AL の場合の X 線回折結果を Fig. 4 に示す。押出しまま材の段階までは Al からの回折線のみが現れているが、873 K で加熱することによって LiAlO_2 と Al_4C_3 からの回折線が認められるようになる。この場合、助剤として添加したメタノールが酸素と炭素の供給源となって、溶質 Li が優先的に酸化されて LiAlO_2 が、Al と炭素が反応して Al_4C_3 が生成する。本実験に関わる温度域での Al-Li 合金中では、 Li_2O と Al_2O_3 の 1:1 の複合酸化物である LiAlO_2 が Li_2O より安定な酸化物であると思われる。なお LiAlO_2 には、低温相の α (約 1200 K 以下)、高温相の γ 、高温高压相の disorder 相の 3 つの同素体が存在するが⁽⁸⁾、本研究で認められたのはすべて α - LiAlO_2 相である。

次に、酸化物を添加した場合として、Al-Li 合金に Nb_2O_5 を添加した ALN の X 線回折結果を Fig. 5 に示す。MA 処理後の粉末においては、 Nb_2O_5 からの回折線はすでに消失しているが、Al の回折線以外は認められない。押出しまま

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Al-Li material.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Al-Li- Nb_2O_5 material.

材では、 Al_3Nb からの回折線が現れており、ホットプレスや熱間押出時の加熱によって固相反応が進行したことを示している。すなわち、添加した Nb_2O_5 は分解して、還元された Nb は Al と反応して金属間化合物 NbAl_3 が生成してい

る。 Nb_2O_5 の分解によって生じた酸素は溶質 Li を優先的に酸化させると思われるが、まだこの段階では X 線的に感知されない。しかし、押出材を 873 K で加熱することによって LiAlO_2 からの回折線は明瞭に現れてきている。また平行して、 NbAl_3 からの回折線もその強度を増している。このような構成相の変化は、 CuO や Fe_2O_3 を添加した場合も同様で、反応の進行に早遅の違いはあるものの、 LiAlO_2 および Cu または Fe と Al との金属間化合物が生成した。

SiO_2 を添加した ALS の X 線回折結果を Fig. 6 に示す。この場合、Li は Al に対して優先的に酸化されて、 SiO_2 との複合酸化物である Li_2SiO_3 が生成している。 SiO_2 も一部は分解しており、還元された Si は 3 元化合物 LiAlSi を形成している。なお、押出材では 873 K で 24 h の加熱後も添加した SiO_2 が若干残存している。純 Al に Li_2O を添加した ALO の場合は、 Li_2O は徐々に LiAlO_2 に置き換わっていった。また、Al-Li 合金に MgO を添加した ALM の場合は、 MgO はそのまま残存し続けており、メタノールからの酸素によって LiAlO_2 が、炭素によって Al_4C_3 がそれぞれ生成していた。この場合、 MgO は酸素の供給源とはならなかったわけであるが、このように酸素供給量が少ない場合も LiAlO_2 が生成していることがわかる。

以上の X 線回折結果から得られた各試料の構成相をまとめたのが Table 2 である。添加した酸化物の分解傾向はその標準生成自由エネルギーの大小と関連しており、最も安定な MgO は押出材の加熱後も残存している。しかし、 Li_2O は Al-Li 合金中では全く生成せず、代わって LiAlO_2 が生成した。これは、 Li_2O 相当量以上の酸素を添加したためではなく、 Li_2O よりも LiAlO_2 のほうが Al-rich の Al-Li 合金中ではより安定なためと考えられる。しかし、これを裏付ける十分な熱力学的データは現在得られていない。Al-Li 合金に SiO_2 を添加した場合に限って Li_2SiO_3 が生成したが、 SiO_2 の一部は最後まで残存していた。添加した酸化物の中では熱力学的に最も不安定な CuO を添加した場合は、MA 処理後の粉末においてすでに CuAl_2 と $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li}$ が生成しており、やはり CuO の分解が最も早く起こっていることがわかる。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Al-Li- SiO_2 material.

Table 2 Constituent phases observed in mechanically alloyed Al-Li based materials at different thermal and mechanical stages.

Material	30 hMA powder	As extruded	873 K-2 h	873 K-24 h
AL	Al	Al	Al, LiAlO_2 , Al_4C_3	Al, LiAlO_2 , Al_4C_3
ALO	Al, Li_2O	Al, LiAlO_2 , Al_4C_3	Al, LiAlO_2 , Al_4C_3	Al, LiAlO_2 , Al_4C_3
ALC	Al, CuAl_2 , $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li}$	Al, CuAl_2 , LiAlO_2 , $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li}$, Al_6CuLi_3	Al, CuAl_2 , LiAlO_2 , Al_6CuLi_3 , Al_4C_3	Al, CuAl_2 , LiAlO_2 , Al_6CuLi_3 , Al_4C_3
ALF	Al	Al, FeAl_3 , LiAlO_2	Al, FeAl_3 , LiAlO_2 , Al_4C_3	Al, FeAl_3 , LiAlO_2 , Al_4C_3
ALS	Al, SiO_2	Al, SiO_2 , LiAlSi , Li_2SiO_3	Al, SiO_2 , LiAlSi , Li_2SiO_3 , Al_4C_3	Al, SiO_2 , LiAlSi , Li_2SiO_3 , Al_4C_3
ALN	Al	Al, Al_3Nb	Al, Al_3Nb , LiAlO_2 , Al_4C_3	Al, Al_3Nb , LiAlO_2 , Al_4C_3
ALMO	Al, MgO	Al, MgO	Al, MgO , LiAlO_2 , Al_4C_3	Al, MgO , LiAlO_2 , Al_4C_3

押出材を 473~873 K で 2 h の等時加熱した場合の硬さの変化を Fig. 7 に示す. なお, Li を含む Al 合金においては高温加熱時に材料表面から脱 Li が起こり, 表面に軟化層を生じることも知られている⁽⁹⁾. そこで, P/M 材の 873 K で 2 h 加熱後の表面近傍の軟化領域の有無についてしらべた. その結果, 表面から深さ約 0.5 mm の軟化域が存在しており, 表面に近いほど硬さが低下していた. 表面の硬さの低下量は約 HV40 に達した. したがって, Fig. 7 に示されている硬さは, 表面軟化層の影響を取り除くため, 加熱後に表面層を約 0.5 mm 除去してから測定した値である.

押出しま材では, CuO を添加した ALC が最も硬く HV260 の値を示し, 純 Al に Li₂O を添加した ALO が最も

Fig. 7 Hardness changes of Al-Li based materials after isochronal heating for 2 h at various temperatures.

Fig. 8 TEM micrographs of P/M material of Al-Li-CuO, (a) as extruded, (b) heated at 873 K for 2 h.

軟らかい. しかし, 本実験における XRD や TEM 観察の結果からは, このような材料間の硬さの差を説明することはできなかった. また, ALC 以外は 873 K で 2 h の加熱によって僅かな軟化を示すのみである. ALC では, CuO の分解が MA 粉末の段階ですでに起こっていて, マトリックスは Al-Cu 合金になっているため, 873 K では Al-Cu 系の共晶温度を越えて著しい軟化を示したと考えられる. なお, 873 K で 24 h まで加熱したが, すべての試料で硬度上昇は認められなかった. したがって Al-Li 基合金においては, Li の選択的酸化とそれに伴う固相反応による硬化は起こらないか, あるいは熱間押出時までに終了しており, その後の加熱によって硬化が起こらない.

ALC の押出しま材およびそれを 873 K で 2 h の加熱後の TEM 組織を Fig. 8 に示す. 押出しま材では 10 nm 程度のきわめて微細な粒子の分散が観察されるが, 加熱後は分散粒子は角型塊状に粗大化している. このような組織は, この材料の押出しま材の高い硬さと, 加熱後の軟化とよく対応している. なお, 角型塊状の粒子は他のほとんどすべての試料において加熱後に観察されたことから, これが LiAlO₂ であると思われる. Al-Li 合金の酸化によって生成する LiAlO₂ 粒子は, 押出しま材に比べて加熱後は粗大化しており, そのため加熱による硬化が起こらなかったと判断される.

2. Al-Li-Mg 基合金

前節では Al-8 at%Li 合金をベースにした場合について述べたが, これを Al-8 at%Li-4 at%Mg の 3 元系に換えた場合の実験結果について以下述べる. 酸化物を添加しなかった ALM についての X 線回折結果を Fig. 9 に示す. MA 粉末の段階で, Al からの回折線に加えて MgO からの回折線がわずかではあるが認められ, 押出しま材ではこれに Al₄C₃ の回折線が加わっている. 873 K で加熱することによって MgO と Al₄C₃ からの回折線の強度が増加しているが, LiAlO₂ からの回折線は認められない. この試料の場合, 助剤として添加したメタルが酸素と炭素の供給源になって, 溶質 Mg が優先的に酸化されて MgO が, Al と炭素が反応して Al₄C₃ が生成している. したがって, 溶質として Li と Mg が Al 中に共存する場合, Mg が Li や Al よりも優先的に酸化されて MgO が生成する.

次に, 酸化物を添加した場合として, Al-Li-Mg 合金に Fe₂O₃ を添加した ALMF の X 線回折結果を Fig. 10 に示す. MA 処理後の粉末の段階では, Fe₂O₃ からの回折線が残存しているが, MgO からの回折線も認められる. 押出しま材では, Fe₂O₃ の回折線は消失し, 代わって FeAl₃ の回折線が現れている. Fe₂O₃ の分解によって生成する Fe は Al と結合して, Al-Fe 系の Al 側での平衡相である FeAl₃ を形成している. これをさらに 873 K で加熱した場合は, MgO と FeAl₃ からの回折線の強度が増加するものの, 構成相に変化は認められない.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Al-Li-Mg material.

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of Al-Li-Fe₂O₃ material.

SiO₂を添加したALMSのX線回折結果をFig. 11に示す。この場合もMgはLiとAlに対して優先的に酸化されているが、MgOはSiO₂と結合して複合酸化物MgSiO₃を形成している。Liも一部は酸化されて、Li₄SiO₄を生成している。還元されたSiは、単体Si, Mg₂Si, 3元化合物であるLiAlSiを形成している。押出材を873 Kで加熱した後も添加したSiO₂は若干残存している。Al-Mg合金にLi₂Oを添加したAMLにおいては、Li₂OはMgOに次第に置き換わっていった。

以上のX線回折結果から得られた各試料の各段階における構成相をまとめたのがTable 3である。SiO₂を添加したALMSではMgSiO₃とLi₄SiO₄の2種類の複合酸化物が生成したが、その他の試料においてはMgOのみが生成した。このことから、溶質としてLiとMgが共存するAl-Li-Mg合金においては、MgはLiやAlに対して優先的に酸化されることが確認された。熱力学的に最も不安定なCuOを添加した場合は、MA処理後の粉末の段階でCuAl₂が生成しており、やはりCuOの分解が最も早い段階から起こってい

る。

押出材の473~873 Kで2 hの等時加熱後の硬さの変化を示したのがFig. 12である。なお、Al-Li-Mg基試料においても、873 Kで2 hの加熱によってAl-Li基と同様に表面軟化層が生成しており、内部に比べて表面の硬さは約HV30~40低下していた。Fig. 12に示されている硬さは表面軟化層の影響を取り除いて測定した値である。この押出しま材ではFe₂O₃を添加したALMFが最も硬く、Al-Li-Mg合金に酸化物を添加した系ではいずれも押出しま材の硬さはHV200を越えている。したがって、本実験の手法により高い機械的強度の材料が得られることが期待される。一方、酸化物を添加していないALMが最も低い硬さを示している。また、CuOを添加したALMCは873 Kで2 hの加熱により大きく軟化したが、他の試料は若干の軟化を示す程度である。さらに873 Kで24 hまで加熱したところすべての試料で軟化が進行した。Al-Li-Mg合金ではMgの優先酸化が起こるが、その反応に伴う硬化は熱間押出時までに終了してお

り、その後の加熱によって軟化が起こることがわかる。

酸化物無添加の ALM の押出しまま材とこれを 873 K で 24 h 加熱した試料の TEM 組織を Fig. 13 に示す。押出しまま材では MgO と思われる 10~50 nm の微細な粒子の分散に加えて、小数ではあるが角型塊状で 50 nm 程度の大きさの粒子も観察された。873 K で 24 h の加熱により角型塊

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of Al-Li-Mg-SiO₂ material.

Fig. 12 Hardness changes of Al-Li-Mg based materials after isochronal heating for 2 h at various temperatures.

Fig. 13 TEM micrographs of P/M material of Al-Li-Mg, (a) as extruded, (b) heated at 873 K for 24 h.

Table 3 Constituent phases observed in mechanically alloyed Al-Li-Mg based materials at different thermal and mechanical stages.				
Material	30 hMA powder	As extruded	873 K-2 h	873 K-24 h
AML	Al, Li ₂ O, MgO	Al, MgO, Al ₄ C ₃	Al, MgO, Al ₄ C ₃	Al, MgO, Al ₄ C ₃
ALM	Al, MgO	Al, MgO, Al ₄ C ₃	Al, MgO, Al ₄ C ₃	Al, MgO, Al ₄ C ₃
ALMC	Al, CuAl ₂	Al, CuAl ₂ , Al ₆ CuLi ₃ , Al ₄ C ₃	Al, CuAl ₂ , Al ₆ CuLi ₃ , Al ₄ C ₃	Al, CuAl ₂ , Al ₆ CuLi ₃ , Al ₄ C ₃
ALMF	Al, Fe ₂ O ₃ , MgO	Al, FeAl ₃ , MgO, Al ₄ C ₃	Al, FeAl ₃ , MgO, Al ₄ C ₃	Al, FeAl ₃ , MgO, Al ₄ C ₃
ALMS	Al, SiO ₂ , MgSiO ₃	Al, SiO ₂ , MgSiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , LiAlSi, Al ₄ C ₃	Al, SiO ₂ , MgSiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , LiAlSi, Mg ₂ Si, Al ₄ C ₃	Al, SiO ₂ , MgSiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , LiAlSi, Si, Al ₄ C ₃

状の粒子は 100~200 nm に成長しており, Al-Li 基材料で観察された分散粒子と同一形状であることから, これらは LiAlO_2 であると思われる. Al-Li-Mg 合金においても, Al-Li 基に比べて量的には少ないが, 本実験では, 溶質 Mg を優先酸化させる酸素量に比べてかなり過剰に酸素が酸化物およびメタノールから添加されており, X 線的には検出されなかったが, LiAlO_2 も生成しているものと考えられる. したがって, LiAlO_2 粒子の加熱による粗大化が材料の硬化が起こらない一つの理由であると考えられる. また, Mg の優先酸化は Li の優先酸化に比べて早い段階で起こっており, MgO 粒子による分散強化は押出し終了時点ですでに軟化過程に達していることも考えられる.

IV. 結 言

(1) Al-Li 基の MA 材においては一般に, 添加した酸素と反応して LiAlO_2 が生成した. この反応の進行に伴う材料の硬化は起こらないか, あるいは熱間押出時までに終了しているため, その後の加熱によって軟化した. 角型塊状に生成する LiAlO_2 粒子は容易に粗大化することが観察された.

(2) Al-Li-Mg 基の MA 材においては, Mg が Li および Al に対して優先的に酸化されて MgO が生成した. しかし, 過剰に添加された酸素によって Li も酸化されて LiAlO_2 も生成した. このような反応の進行に伴う材料の硬化は起こらないか, あるいは熱間押出時までに終了しており, その後の加熱によって軟化を示した.

(3) Al-Li 合金に SiO_2 を添加した場合は LiAlO_2 に代わって複合酸化物 Li_2SiO_3 が生成した. また, Al-Li-Mg 合金に SiO_2 を添加した場合は MgSiO_3 と Li_4SiO_4 が生成した.

(4) 12 種類中 5 種類の材料において, HV200 を越える高い硬さの押出しま材が得られた. このような固相反応を応用して高い機械的強度の材料が得られることが期待される.

おわりに, 卒業研究生として本実験に協力された梅林雅人, 黒木文貴, 遠藤博三, 菊池 健の諸氏に感謝致します. 本研究は財団法人軽金属奨学会の助成により実施されました. 同奨学会に対しまして感謝の意を表します.

文 献

- (1) G. Jangg: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, Ed. by E. Arzt and L. Schulz, DGM, (1988), 39.
- (2) G. B. Schaffer and P. G. McCormick: *Metall. Trans.*, **21A**(1990), 2789.
- (3) 高橋輝男, 橋本雅彦: 日本金属学会誌, **54**(1990), 67.
- (4) 高橋輝男: 粉体および粉末冶金, **37**(1992), 529.
- (5) D. G. Kim, J. Kaneko and M. Sugamata: *Mater. Trans.*, JIM, **36**(1995), 305.
- (6) J. H. Weber and D. J. Chellman: *Structural Applications of Mechanical Alloying*, Ed. by F. H. Froes and J. deBarbadillo, ASM, (1990), 147.
- (7) H. R. Last and R. K. Garrett, Jr.: *Metall. Trans.*, **27A**(1996), 737.
- (8) E. B. Schmid: *Ternary alloys*, ed. by G. Petzow and G. Effenberg, VCH Publishers, vol. 6, (1993), 381.
- (9) 植田洋史, 松井昭彦, 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実: 日本金属学会誌, **49**(1985), 562.