Zn-Al 合金における加工中の析出, 回復再結晶と加工軟化

山本 悟 宇田 哲也[†] 今堀 旬司^{††}

京都大学工学部材料工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 3 (1996), pp. 254-260

Precipitation, Recovery and Recrystallization during Working, and Work-softening of Zn-Al Alloys

Satoru Yamamoto, Tetsuya Uda and Junzi Imahori

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto

In Zn-Al alloys, work-hardening in Al-rich alloys and work-softening in Zn-rich alloys were observed respectively. The micro-Vickers hardness of work-softened specimens was increased and, on the contrary, that of work-hardened-specimens was decreased by solution treatments. The electrical resistivity was increased by solution treatments in both work-softened and work-hardened specimens. The structures of cold-rolled textures and those in the midst of recovery and recrystallization were observed in the work-hardened and work-softened specimens, respectively. In the work-softened alloys, the lattice parameters of the Al-rich phase were determined by X-ray diffraction to be in approximate agreement with that of pure Al, and those of the Zn-rich phase, in agreement with that of pure Zn. Age-hardening was observed and the electrical resistivity increased in the work-hardening Al-rich alloys when aged at room temperature after solution treatments. On the other hand, age-softening was observed and the electrical resistivity decreased in the work-softening Zn-rich alloys. These experimental results provided the evidence for the precipitation, recovery and recrystallization during working. Based upon these discussions, the mechanism of work-softening in Zn-Al alloys is as follows: Cold-working causes the precipitation of dissolved Al, which results in the lowering of recrystallization temperature and the work-softening occurs due to the recovery and recrystallization at room temperature.

(Received February 27, 1995)

Keywords: work-softening, zinc-aluminum alloy, aluminum-zinc alloy, recrystallization, recovery

I. 緒 言

金属材料は、冷間加工を行うと加工硬化することはよく知られた事実である。しかし、合金系によっては、ある条件のもとでは硬化しないどころか、逆に加工前の硬さよりも軟化することが確認されてきた⁽¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。著者らもすでに Al-Fe 合金⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の加工軟化現象について研究結果を報告してきた。さらに前報⁽¹⁷⁾では、Zn-Al 二元系合金における加工軟化の実験事実を中心に報告した。この系では、Al-rich Zn 合金では加工硬化が起こるのに対して、Zn-rich Al 合金では加工軟化が起こる。本研究ではこのように Al-rich か Zn-rich かで挙動が全く異なるのはなぜか、その理由を明らかにするために、加工硬化時には何が起り、加工軟化時には何が起っているのかを実験的に調べ、それらの実験事実に基づいて加工軟化機構を検討した。その結果、Zn-rich 合金における加工軟化は、冷間加工中に固

溶元素の析出と回復再結晶とが起ることに起因することが判明したので報告する。

II. 実 験 方 法

実験方法のうち前回と同じものについては前報⁽¹⁷⁾を参照するものとし、今回新たに採用した実験についてのみ記述する。実験の手順を Fig. 1 に示す。

1. 加工および熱処理

加工軟化のための加工および熱処理はほぼ前回と同じであるので詳細は前報⁽¹⁷⁾を参照されたい。室温での時効には試料を融点よりおよそ 100 K 低い温度で 86.4 ks (24 h) ソーキングを行い、氷水中に焼入れした後室温で保持した。冷間加工およびソーキングによる硬さ変化、電気抵抗変化の測定のためには、冷間加工して、加工軟化、もしくは加工硬化した試料を融点よりおよそ 100 K 低い温度でソーキングし硬さ測定および電気抵抗測定を行った。

[†] 京都大学大学院生
^{††} 京都大学学生

Fig. 1 Preparation of specimens.

2. 電気抵抗測定

まず, Zn-5, 10, 20, 30, 90 mass%Al の各合金および純 Al, 純 Zn の試料から直径 1 mm, 長さ 150 mm の線材を作成した. 電気抵抗の測定には直流 4 端子法を用い, 液体窒素温度で測定した. 電気抵抗の変化は室温時効の追跡やソーキングによる析出物の分解, 溶質原子の固溶などの解析に用いた.

3. X 線回折

粉末 X 線回折測定装置を用いて, (1)相の同定, (2)格子定数の測定⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾を行った. 試料の形状は, 厚さ 2 mm とし板状のまま測定した. 入射 X 線には Cu-K α を用いた. また試料としては, ソーキング直後, 室温で 2 週間放置したもの, 冷間加工後の 3 つの状態で行った. なお冷間加工はソーキングしてから室温で 2 週間放置した試料について行った. また組成としては, Zn-10, 50 mass%Al について行い, Zn-80 mass%Al については冷間加工後の試料についてのみ行った.

4. 組織観察

エメリー紙で粗研磨した後, 粉状アルミナおよびマグネシアを用いてバフ研磨し, その後エッチングしたものを光学顕微鏡で組織観察した.

エッチング条件⁽²⁰⁾は, 以下の通りである.

・ Zn-5 mass%Al

エッチング液: H₂O 95 ml + HNO₃ 5 ml,

エッチング時間: 5~60 s

・ Zn-80 mass%Al

エッチング液: H₂O 100 ml + HF 0.6~1.0 ml + Cr₂O₃ 20 g + Na₂SO₄ 0.7 g

エッチング時間: 5~60 s

III. 実験結果および考察

前報⁽¹⁷⁾の実験結果は次のようにまとめられる.

- (A) 5 mass%Al~30 mass%Al……加工軟化領域
- (B) 40 mass%Al~50 mass%Al……やや加工軟化領域
- (C) 60 mass%Al~70 mass%Al……脆化領域
- (D) 80 mass%Al~90 mass%Al……加工硬化領域

さて, 著者らは本合金系における加工軟化の機構について次のように考えている.

(1) 加工軟化現象は加工中に析出が起こり, 固溶量が低下して Zn 相の再結晶温度が室温以下になるため加工中に回復再結晶が起こり, 軟化する.

(2) 加工硬化は析出による軟化が認められない場合に起こる. そこで, 以下ではこのような見解を裏付けるために, 実験結果を確認して行く.

1. 組織観察

まず, 加工軟化が起こった場合に回復再結晶が起こっていることを確認するために, Zn-5 mass%, 80 mass%Al の冷間加工後の試料について組織観察を行った. これらを Fig. 2, 3 に示す. Fig. 2 は加工軟化した状態の組織であり, Fig. 3 は加工硬化した状態のものである. Fig. 3 には大きな結晶粒が認められ, 引き延ばされているのが確認される. これは古い結晶粒が圧延によって圧延方向に延ばされはしたものの, そのまま残っているものと思われる. これに対して, Fig. 2 の方は非常に細かい結晶粒が確認される. これは再結晶により新たに核生成した結晶粒がまだ十分に成長していないため, 微細なまま残っているものと思われる. こうして, 加工硬化状態と加工軟化状態との硬さの差は, 回復再結晶の起こったものとそうでないものとの差であることがわかる.

Fig. 2 Microstructure of work-softened Zn-5 mass%Al alloy by 90%-cold working. There observed fine grains which may nucleate newly and not yet grow to a large size.

Fig. 3 Microstructure of work-hardened Zn-80 mass%Al alloy by 90%-cold working. Old large grains are elongated along rolling direction.

加工軟化を起こした場合に回復再結晶が起きているということは再結晶温度が低下しているということである。上述のように、著者らは再結晶温度が低下した原因として、加工中の析出による固溶量の低下を考えた。そこで、次に時効と加工による電気抵抗と硬さの変化を、さらにX線回折によって生成相の同定と格子定数の変化を測定することによって、加工中に析出が起こって固溶量が減少していることを確認した。

2. 加工、室温時効、ソーキングによる硬さ変化および電気抵抗変化

加工による電気抵抗と硬さの変化を時効によるそれらの変化と比較しよう。加工と比較する時効としては、ソーキングし水焼入れ、室温時効を行う処理とした。加工が冷間加工であることと、室温時効でも、十分、析出が進行すると考えられた⁽²¹⁾からである。そこで各試料を水焼入れ後 $\sim 10^7$ sまで室温時効を行い、適当な時間ごとに硬さ測定をした。室温時効中の硬さ変化をFig. 4に、電気抵抗の変化をFig. 5に示す。細かい変化を無視すると、これらの結果は全体して、次のようにまとめることができる。Zn-rich合金では室温時効中に硬さは低下し、電気抵抗は減少する。一方、Al-rich合金では、室温時効中に硬さは上昇し、電気抵抗は一時やや上昇した後低下する。これらの硬さと電気抵抗の変化はG.P.ゾーンの形成に起因する。さて、これらの室温時効の実験結果を冷間加工の実験結果と比較したのが、Fig. 6, 7である。なお、Fig. 6, 7には参考のため、純Zn、純Alについての測定値も加えてある。Fig. 6の(a)と(b)との比較から、加工軟化した試料は時効軟化していることがわかる。この場合、Al-rich合金におけるG.P.ゾーンの形成に起因するような強化はほとんどないと思われる。また加工硬化した試料は時効硬化していることがわかる。さらに、加工軟化を起こしやすいものほど時効軟化を起こしやすいことがわかる。このように、加工による硬さの変化は時効によ

Fig. 4 Changes in micro Vickers hardness of Zn-Al alloys during aging at room temperature.

Fig. 5 Changes in electrical resistivity of Zn-Al alloys during aging at room temperature.

Fig. 6 Comparison of Changes in micro Vickers hardness of Zn-Al alloys by cold working with the corresponding changes of same alloys by aging at room temperature.

Fig. 7 Comparison of Changes in electrical resistivity of Zn-Al alloys by cold working with the corresponding changes of same alloys by aging at room temperature.

る硬さの変化に極めてよく対応しており、したがって加工中に析出が起きていることが推察される。この加工中に析出が起きていることは、加工による電気抵抗の変化を時効による電気抵抗の変化と比較した Fig. 7 の (a) と (b) を見れば、もっとはっきりする。時効によって電気抵抗が減少するのはもちろん析出による。通常は金属材料を加工すると電気抵抗は増加する。加工によって種々の欠陥が導入されるからである。ところが加工軟化が起る場合には、加工中の析出によって固溶量が減少し、電気抵抗は減少する。さらに、加工軟化した場合には、加工中に確かに析出が起っており、固溶量が減少していることは、Fig. 8 から明らかである。すなわち、加工軟化した試料については、ソーキングによって硬さも電気抵抗もほぼ加工前の値にまで上昇している。硬さと電気抵抗の上昇は析出していた溶質が再固溶したことによる。一方、加工硬化していた試料においては、ソーキングによって電気抵抗は増し、硬

さは低下している。もちろんこれはソーキング温度において、溶質が再固溶し、回復再結晶が起こったためである。なお、加工軟化が起る場合、加工中に析出、回復再結晶が起こり、それらが加工後 10 s 以内ではほぼ完了していることについては、前報⁽¹⁷⁾をも参照されたい。

3. X 線回折

さて、次に、加工軟化に関係するのは加工中に起る Zn 相からの Al の析出であることを X 線回折で確認しておこう。Zn-10 mass%, 50 mass% Al の二つの試料について、ソーキング直後、室温で 2 週間放置したもの、冷間加工後のものの 3 つの状態について X 線回折実験を行った。その結果確認された相を Table 1 にまとめて示す。なお、Table 1 に同定された相と併せて状態図におけるソーキング温度での平衡相を示す。Zn-10 mass% Al の試料ではソーキング直後から α_1 Al 相は分解

Fig. 8 Changes in micro Vickers hardness and electrical resistivity of work-softened or work-hardened Zn-Al alloys by soaking.

Table 1 Phases in Zn-Al alloys determined by X-ray diffraction. Marks ○ and X in the table mean the existence and non-existence of each phase, respectively.

Composition	Pre-treatment	Al	Zn	Al-supersaturated with Zn	Equilibrium phase at soaking temp
10 mass%Al	After soaking	○	○	×	Zn + α_1 Al
	Aging-2 weeks	○	○	×	
	After working	○	○	×	
50 mass%Al	After soaking	○	×	○	α Al
	Aging-2 weeks	○	○	○	
	After working	○	○	×	
80 mass%Al	After Working	○	○	×	α Al

し存在していないことがわかる。しかし、Zn-50 mass%Alでは、ソーキング直後と室温で2週間放置した場合には、 α_1 Alと考えられる相の存在が認められる。また Zn-80 mass%Alには、純 Al 相と純 Zn 相しか確認できなかった。

Fig. 9(a)に示す Zn-10 mass%Al の場合に注目すると、冷間加工後の試料は、Zn-rich 相、Al-rich 相ともに Cu の K_{α_1} と K_{α_2} が分離されソーキング直後、室温で2週間放置した場合よりもより半価幅が小さいことがわかる。冷間加工後の試料の方が半価幅が小さいことは、加工軟化した場合回復再結晶が進行していることを支持する。また室温で時効した試料についてもソーキング直後の試料に対して同じことがいえる。比較対照を行うために測定した Zn-80 mass%Al の冷間加工後の X 線チャートを Fig. 9(c)に示す。Zn-80 mass%Al の場合には K_{α_1} と K_{α_2} の分離が全く認められない。

Zn-50 mass%Al の場合を Fig. 9(b)に示すが、この場合は Zn-10 mass%Al の場合と少し異なっている。室温時効で析出したと考えられる Zn-rich 相は冷間加工によって明瞭なピークとなっているが、Al-rich 相に関しては、冷間加工後よりもソーキング直後の方が、より明瞭なピークである。また室温で時効したものが最も不明瞭なピークとなっている。さて、我々が注目するのは、加工中の析出である。そこで、格子定数の測定を行った。Fig. 10(a)にソーキング直後、室温で2週間放置後、および冷間加工後の Al に注目した格子定数変化を示す。同様に Fig. 10(b), (c)には Zn の a 軸, c 軸に注目した場合の格子定数変化を示す。

Al の格子定数についてみると、Zn-10 mass%, 50 mass% Al の試料では、冷間加工後の Al の格子定数はほぼ純 Al の格子定数に近づいていることがわかる。これは Zn に固溶していた Al が純 Al として析出したためと考えられる。また、Zn-50

Fig. 9 Changes in X-ray diffraction peaks by soaking, aging or cold rolling.

Fig. 10 Changes in lattice parameters of aluminum-rich phase and Zn-rich phase by pre-treatments.

mass%Al においては、状態図の高温における α 相と α_1 相に対応する格子定数の変化が示されているが、 α_1 相の格子定数は、冷間加工により二相分離が急速に進行して純 Al と純 Zn になったものと考えられる。また格子定数の変化と固溶量の関係は、Al, Zn の原子半径がそれぞれ 0.143 nm, 0.138 nm である⁽²²⁾ことから Al に Zn が固溶するほど Al の格子定数は小さくなる⁽²³⁾。そこで、あまり定量的ではないにしろ格子定数の変化は固溶量の一応の参考にはなると考えると、ソーキング直後よりも室温で 2 週間経過したものの方が、Al 中の Zn の固溶量は少なく、またそれよりも冷間加工したものの方が固溶量が少なく、より純 Al に近づいたと考えられる。一方、Zn-80 mass%Al の格子定数も純 Al の格子定数に近づいていることがわかる。やはりこの場合も Al 相は純 Al に近づいているものと考えられる。しかし、この程度の Al 相の純化 (Al 相から Zn が排出されて Al 相が純 Al に近づくこと) は加工軟化に寄与しないと考えられる。なぜなら、過去の研究報告⁽¹⁵⁾からはほぼ純 Al と考えられる 99.99 mass%Al では加工軟化現象は起こらず、99.999 mass%Al ではじめて加工軟化現象が起こることが報告されているからである。このことと今回の Zn-Al 合金

の加工軟化現象は Zn-rich 合金で著しいことから考えてみると、加工軟化の要因は主として Zn 相にあるのではないかと考えられる。そこで次に、Zn 相について考察する。Fig. 10(b), (c) に示した Zn の場合を考えてみると、Zn-rich 相の格子定数は、純 Zn の格子定数よりも正負に変移しており Al のように格子定数から固溶量の大小を判定することは困難のように思われる。しかしながら Zn-10 mass%, 50 mass%Al の冷間加工後の格子定数は純 Zn そのものである。よって冷間加工後の Zn 相が純 Zn であると考えてもよいように思われる。一方 Zn-80 mass%Al の場合の Zn の格子定数は、大きく純 Zn のものとは異なっており、Zn-80 mass%Al の場合には冷間加工後もなお Zn には Al が固溶しているものと考えられる。よって、加工軟化をしなかった原因としては、この Zn 相からの Al 原子の析出が完全ではなかったことが考えられる。こうして、Zn-Al 合金の全組成を通じて加工軟化に主として寄与するのは Zn 相であり、この Zn 相からの Al 原子の析出が完全であれば加工軟化が起こり、不完全であれば加工軟化が起こりにくいものと考えられる。

以上の結果をまとめると、Zn-Al 合金の加工実験により、Zn-rich 合金は加工軟化を起こしやすく、Al-rich 合金は加工硬化を起こしやすきこと、組織観察により、加工軟化を起こす試料では、回復再結晶組織が確認されること、時効析出実験により、加工軟化を起こしやすい合金は時効軟化を起こしやすいこと、加工による硬さや電気抵抗の変化が時効による硬さや電気抵抗の変化に対応すること、ソーキングによる硬さおよび電気抵抗の変化の測定により、加工中に時効析出が起こっていること、X 線回折実験により、時効析出の結果、加工軟化した合金では、固溶体は純 Al の相と純 Zn の相に分解していること、加工実験により、純 Al と純 Zn とは加工軟化を起こすこと、また過去の報告⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾より、高純度 Al および純 Zn の再結晶温度は室温以下であること、などが判明した。これらを総合すると、Zn-Al 合金における加工軟化の機構は次のようになる。Zn-Al 合金の過飽和固溶体合金を冷間加工すると加工中に溶質原子の析出が進行する。このために純 Al の相と純 Zn の相に分解して、母相が純化し、再結晶温度が室温以下に低下する。その結果、回復、再結晶が進行して軟化が起こる。軟化の原因としては溶質原子の析出による固溶体強化の減少も寄与している。また、Zn-rich 合金は加工軟化を起こしやすく、Al-rich 合金よりも Zn-rich 合金の方が加工軟化しやすいのは Zn-rich 合金の方が Al-rich 合金に比べて、純 Al の相と純 Zn の相への分解が起こりやすいことに起因する。この点については、さらに次報⁽²⁴⁾で詳論する。

さて、ここでまだ残っている問題点についてまとめて触れておこう。まず、加工軟化の中身についてさらに立ち入って確認しておこう。軟化には回復再結晶による軟化と固溶元素の析出による軟化とがある。これらはそれぞれ軟化にどの位寄与し、それらはどのような関係にあるのであろうか。まず、加工軟化は回復再結晶による軟化だけで説明できるであろうか？ それ

は不可能である。Fig. 8 の結果によると、加工軟化した試料をソーキングすると、硬さは上昇している。ソーキングをする、回復再結晶は完全に起こるにもかかわらず、硬さは上昇しているからである。ソーキングにより硬さが上昇したのは析出していた溶質原子が再固溶したためである。では逆に加工軟化は溶質原子の析出のみで説明できるであろうか？ それも不可能である。というのは、一方では、いわゆる時効析出は問題にならない純 Zn や純 Al(99.999%Al)でも回復再結晶を起こして加工軟化は起こり、純 Al(99.99%Al)では回復再結晶を起こさず加工硬化のままであるからであり、他方では、時効析出が起こっても Al-rich 合金では回復再結晶が起こらないため加工軟化は起こらないからである。こうして、固溶元素の析出と回復再結晶とは加工軟化に対して同程度に寄与し、溶質原子が析出しかつ回復再結晶が起こらなければ加工軟化は起こらないとすることができる。その際、溶質原子の析出が再結晶温度の低下をもたらしているのである。結局、加工により溶質原子の析出が起こると、再結晶温度の低下が起こり、回復再結晶により、加工軟化が起こる。

次に、加工軟化が起こる場合についての組織変化について述べる。完全な再結晶組織である合金を加工し、加工軟化を起こさせたものを光学顕微鏡で観察した場合、目につく変化は結晶粒が細くなっていることである。しかし、加工硬化を起こした場合のように加工組織がそのまま残っていることはない。これは、再結晶は起こっているが、結晶粒はまだ完全には成長しきっていないことを意味している。まだ定量的な検討はできていないが、加工後の組織変化は主として、この結晶粒の成長であろう。析出は加工後も起こっているのであろうが、前報⁽¹⁷⁾で示したように、硬さ測定などでは変化は認められない。電気抵抗を測定すれば捕まるかも知れないが、測定準備に時間がかかり、加工直後の急速な析出を追跡するのは難しい。加工しなければ変化はゆっくりしているので普通の時効現象として十分に追跡できることは本報告で示した。

最後に、本研究でとりあげた Zn-Al 合金における加工軟化と動的再結晶との関係について簡単に触れておこう。加工中に再結晶が進行しているという点では加工軟化は動的再結晶に似ている。しかし、加工軟化においては、変形も再結晶も室温で進行しており、加工中に変形だけでなく、析出が同時に進行していること、それもこの加工中の析出こそが動的再結晶を起こさせる原因でもあるという点が動的再結晶とは異なる。変形温度と加工中の析出の同時進行という点を除けば、加工軟化と動的再結晶とは本質的には同じものであろう。

Ⅳ. 総 括

Zn-Al 合金の加工軟化機構についての主な結果をまとめると次のようになる。

(1) Zn-rich 合金では加工軟化するが、Al-rich 合金では加工硬化する。また加工軟化の傾向は Al 組成が増加するほど弱く

なる。加工硬化と加工軟化の中間の組成では脆化が確認された。

(2) 加工軟化する組成の合金では時効軟化が認められるのに対して加工硬化する組成では時効硬化が認められる。

(3) 冷間加工によって軟化した試料をソーキングすると硬化し、加工硬化した試料をソーキングと軟化する。電気抵抗はソーキングにより増大する。これは析出していた溶質原子の再固溶に相当する。

(4) 加工硬化した試料には圧延組織が確認されるが、加工軟化した試料では、圧延組織がみられず、回復再結晶の進行途中と思われる組織が観察された。

(5) X 線回折による相の同定結果によると、(1) Zn-50 mass% Al で加工前に確認された過飽和固溶体相は冷間加工後には確認されなかった、(2) Al 相については格子定数が純 Al のものに近づいているものの、純 Al のそれにはなっていない。一方、Zn 相の格子定数は加工軟化した試料では純 Zn のそれになった。

(6) 加工軟化のメカニズムは次のようである。

過飽和固溶体を冷間加工することにより加工中に溶質原子の析出が進行する。このために母相が純化し、再結晶温度が室温以下に低下する。その結果、回復、再結晶が進行し、軟化する。Al-rich 合金よりも Zn-rich 合金の方が加工軟化しやすいのは Zn-rich 合金の方が Al-rich 合金に比べて、純 Al 相と純 Zn 相への分解が起こりやすいことに起因する。

文 献

- (1) N. H. Polakowske: J. Iron and Steel Inst., **169**(1951), 337.
- (2) A. H. Cottrell and R. J. Stokes: Proc. Roy. Soc., **A223**(1955-56), 17.
- (3) F. H. Hammad, C. N. Ahlquist and W. D. Nix: Met. Trans., **1**(1970), 2179.
- (4) T. H. Adden: Met. Trans. A, **7A**(1976), 1057.
- (5) J. Howard: Scripta Met., **7A**(1976), 441.
- (6) S. Terai and Y. Baba: Trans. JIM, **3**(1962), 237.
- (7) 寺井士郎, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **27**(1963), 79.
- (8) 前田新平: 軽金属, **11**(1961), 231.
- (9) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, **26**(1976), 79.
- (10) 当摩 建, 竹内 庸: 日本金属学会会報, **18**(1979), 345.
- (11) 武井広見, 佐藤謙一, 横田 稔: 軽金属, **30**(1980), 626.
- (12) H. Takei, K. Sato and M. Yokota: ALUMINIUM, **57**(1981), 626.
- (13) 大野恭男: アルトピア, **9**(1979), 26.
- (14) 寺井士郎, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **27**(1963), 74.
- (15) 山本 悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56**(1992), 142.
- (16) 山本 悟, 切畑敦詞, 水野正隆: 日本金属学会誌, **56**(1992), 757.
- (17) 山本 悟, 坂口忠晴, 宇田哲也: 日本金属学会誌, **60**(1996), 247.
- (18) B. D. Cullity: X 線回折要論, アグネ, (1961), 260, 297.
- (19) 理学電機: X 線回折の手引, 理学電機, (1985), 66, 75.
- (20) Gunter Petzow: 金属エッチング技術, アグネ, (1977), 40, 97.
- (21) 幸田成康: 合金の析出, 丸善, (1972), 81.
- (22) C. Kittel: 固体物理学入門(上), 丸善, (1988), 81.
- (23) P. Villars and L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, vol. 2(1985), 1081.
- (24) 山本 悟, 宇田哲也, 小林久芳: 日本金属学会誌投稿中。