研究論文

TiC-Ti-W 硬質焼結材料の組織，耐食性，機械的性質に及ぼす Mo 添加量の影響

徳本 啓^{1,2*}, 東明 広宣¹, 真島 克弥¹, 中原 賢治¹

¹ 日本タングステン(株), 〒841-0203 佐賀県三養基郡基山町大字園部 3173 番地 2.

² 現在: 光栄テクノシステム(株), 〒813-0062 福岡市東区松島 6 丁目 15-30.

Microstructures, Corrosion Resistance and Mechanical Properties of TiC-Ti-W Sintered Hard Alloy Affected by the Additional Amounts of Mo

Kei TOKUMOTO^{1,2*}, Hironobu SHINOAKI¹, Katsuya MASHIMA¹ and Kenji NAKAHARA¹

¹Nippon Tungsten Co. Ltd., 3173-2 Sonobe, Kiyama-cho, Miyaki-gun, Saga 841-0203, Japan.

²Current Address: Koei Techno System Co. Ltd., 15-30 Matsushima 6-chome, Higashi-ku, Fukuoka 813-0062, Japan.

Received August 12, 2020; Revised March 11, 2021; Accepted March 11, 2021

ABSTRACT

The 47.4 vol% TiC-44.2 vol% Ti- 8.4 vol% W alloy was stronger than TiC-Ti-Mo alloy because the TiC particle size was smaller than that of the TiC-Ti-Mo alloy, however its corrosion resistance was inferior to the TiC-Ti-Mo alloy. The additive element for maintaining high strength needs to have the effect of forming β Ti phase that promotes sintering and reducing the diameter of TiC particles. Mo and V are candidate for additive elements. Mo improves corrosion resistance more than V does. Therefore, a part of W was replaced with Mo, and the mechanical properties and corrosion resistance were investigated. It was found that 20 vol% Mo / (Mo + W)-added alloy excels in strength and corrosion resistance. The alloy sintered at 1573 K and HIP-treated showed the highest bending strength of 0.82 GPa with the hardness of HRC 68.2. It was confirmed that there is a correlation between the fracture origin size that caused the fracture of these test pieces and the fracture stress acting on the fracture. The high strength was obtained due to two effects: the alloy matrix strength was improved by the refinement of the microstructure, and the fracture origin size was reduced by the HIP treatment.

KEY WORDS

Mo added TiC-Ti-W alloy, powder metallurgy, SEM microstructure, corrosion resistance, transverse-rupture strength

1 緒 言

発電所の冷却用海水の取水に用いられる縦軸射流ポンプの軸受け部材は腐食環境下でセラミックスなどの相手材と摺動するために、耐食性、耐摩耗性、強度が重要になる¹⁾。そのような要求に応えるために TiC- Ti- Mo 合金^{1,2,3)} などが開発された。また Mo を Mo₂C の形で添加した TiC- Ti- Mo₂C 合金は TiC- Ti- Mo 合金よりも組織が微細化し、強度向上をもたらすことなども報告されている⁴⁾。さらに TiC- Ti- Mo 合金よりも TiC 粒が細くなり強度が向上した 47.4 vol% TiC-44.2 vol% Ti- 8.4 vol% W 合金⁵⁾ も開発された。TiC-Ti-W 合金は TiC- Ti- Mo (Mo₂C) 系合金よりも強度を向上させる可能性が高いと思われるが、TiC- Ti- Mo 合金よりも耐食性が劣

るという問題も報告された。

これまでの複数の TiC-Ti 系合金の研究の残された課題は、強度を低下させずに耐食性を向上させることであると考えられる。強度を低下させないためには、焼結性を維持して焼結密度を高くすること、TiC 相を微粒化して粒子分散強化を図ることが必要である。焼結性を維持するには自己拡散係数が α Ti 相よりも大きい β Ti 相を安定化させる元素⁶⁾である Mo, V, Nb, Ta を添加する必要がある。強度を TiC 相の微粒化によって維持するには、TiC よりも炭化物生成自由エネルギーが小さくかつ Ti 中の溶質拡散係数が Ti と同程度以下の元素が有効¹⁾であり、そのような添加元素候補は Mo, V である。Ti の耐食性向上には各種添加物で効果が認められている^{7,8)}が、Mo 添加と V 添加を比較すると、Mo 添加が耐食性向上効果は大きいとされる⁷⁾。

* Corresponding author, E-mail: tokumoto@koei-ts.co.jp

そこで本研究では, TiC-Ti-W 合金の W の一部を Mo に置換した合金が最も有望な材料と考えられることから, 同合金の組織, 機械的性質, 耐食性などを詳細に調べ, 強度低下させずに耐食性向上が実現されるかどうかを検討することにした。

2 実験方法

市販の TiC 粉末 (平均粒径, d : 約 $1.0\ \mu\text{m}$), Ti (d : 約 $30\ \mu\text{m}$), Mo (d : 約 $3.9\ \mu\text{m}$), W (d : 約 $2.5\ \mu\text{m}$) を用い, 所定量に配合後, らい潰機にて $3.6\ \text{ks}$ 混合し, $0.2\ \text{GPa}$ にてプレス成形 ($30 \cdot 10 \cdot 5\ \text{mm}^3$) した。これらを $1473 \sim 1773\ \text{K}$ にて $7.2\ \text{ks}$ 真空焼結 (真空度: $1.3 \cdot 10^{-2}\ \text{Pa}$) した。配合組成は, $47.4\ \text{vol}\% \text{TiC} - 44.2\ \text{vol}\% \text{Ti} - 8.4 \cdot (x/100)\ \text{vol}\% \text{Mo} - 8.4 \cdot (1-x/100)\ \text{vol}\% \text{W}$ とした。 x は 0, 20, 35, 50, 100 とし, それぞれ 0, 20, 35, 50, 100 vol% Mo 合金と呼ぶ。得られた合金について相対密度 (理論密度は原料粉末の密度から算出), 研磨面 SEM 組織, X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$), 硬さ (試験荷重 $1470\ \text{N}$, HRC), 抗折力 (研削した $4 \cdot 8 \cdot 24\ \text{mm}^3$ 試験片を支点間距離 $20\ \text{mm}$ の 3 点曲げ, 3 本の平均値), 耐食性 ($5\ \text{mass}\% \text{HCl}$ 水溶液, $323\ \text{K}$, $86.4\ \text{ks}$) を検討した。

さらに, 強度と耐食性が共に優れた合金に対しては, HIP 処理を施し, 硬さ, 抗折力, σ_m を測定した。その破面を観察し, 破壊の起源となった欠陥を特定し, その欠陥直径, $2a$ とその欠陥位置から欠陥に作用した応力, σ_d を算出した⁹⁾。そして σ_d^{-1} と $a^{1/2}$ との関係⁹⁾ から到達可能強度を検討した。

3 結 果

Fig. 1 に各合金の相対密度におよぼす焼結温度の影響を示す。いずれの添加量でも, 焼結温度と共に相対密度は大きくなるが, Mo 添加量が少ないほど相対密度が低温から大きくなる。TiC-Ti-W 合金, TiC-Ti-Mo 合金の既報の結果⁴⁾ と同様である。

Fig. 2 に $1673\ \text{K}$ (a-e), $1773\ \text{K}$ (f-j) にて焼結した各合金の研磨面 SEM 組織を示す。いずれも黒灰色の領域, 灰白色の

Fig. 1 Relative densities, ρ/ρ_{th} of TiC-44.2 vol% Ti-8.4 vol% (W + Mo) alloy affected by sintering temperature and content of Mo/(W + Mo), shown as 0-100 vol% Mo alloy, respectively.

領域, および黒色領域 (気孔) が認められる。なお, 0 vol% Mo 合金 (a, f) では灰白色領域には微小に点在する白色の領域も認められる。黒灰色³⁾の TiC 粒径に着目すると, どの合金でも低温焼結の方が, 粒径が小さい。同一温度では, 粒径は, 0 vol% Mo から 35 vol% Mo 合金まではほぼ同じであるが, それ以上では Mo 量と共に大きくなり, 100 vol% Mo 合金が最も大きかった。これは既報で述べたように, βTi 中の Mo, W の溶質拡散係数は Mo の方が大きいため TiC の粒成長抑制効果が小さくなる¹⁴⁾ ためと思われる。

ここで相を同定するために Fig. 3 に $1673\ \text{K}$ 焼結の X 線回折結果を示す。いずれの合金も TiC 相と βTi 相が認められる。0 vol% Mo 合金では, $\beta\text{Ti}(200)$ は強いピーク ($2\theta/\text{deg} = 57.5$) とその高角側に弱いピーク ($2\theta/\text{deg} = 58.3$) が認められる。Ti-W 状態図¹⁰⁾によると, $1473\ \text{K}$ 以下では βTi 相は W 固溶小の相と W 固溶大の相に 2 相分離するので, 焼結後の冷却過程で 2 相分離したと考えられる⁴⁾。なお, 高角側が格子定数の小さい W 固溶大の相である。20 vol% Mo 以上では, $\beta\text{Ti}(200)$ の分離は観察されなかった。Ti-Mo 状態図¹¹⁾によると Mo は βTi 相安定化元素であるため, このような 2 相分離現象は認められないことに対応している。

Fig. 2 SEM microstructures of TiC-44.2 vol% Ti-8.4 vol% (W + Mo) alloy sintered at $1673\ \text{K}$ (a-e) and $1773\ \text{K}$ (f-j) for $7.2\ \text{ks}$ affected by additional amounts of Mo/(W + Mo) vol%, which were shown 0-100 vol% Mo alloy, respectively.

Fig. 3 X ray diffraction patterns of alloys sintered at 1673 K affected by Mo content in Mo + W.

以上の相同定の結果およびEPMA分析からFig. 2の黒灰色領域はTiC、灰白色領域のβTi相として良い。また、Fig. 2の0 vol% Mo合金で認められた微小に点在する白色領域はEPMA定性分析によると灰白色領域よりもWが多かったので、2相分離したW固溶量大のβTi相として良い。

Fig. 4 (a)に相対密度が96%以上に達した1673 K, 1773 K焼結合金の硬さに及ぼすMo添加量の影響を示す。1673 K焼結ではMo添加量が増すと、35 vol%までは硬さはわずかに低くなり、それ以上で急激に低くなる傾向である。1773 K焼結合金は、0 vol%では硬さは1673 Kよりも低くなるが、それ以上ではいずれも高くなっている。20 vol%で硬さは最高となり、それ以上では、Mo添加量が増すと、35 vol%までは硬さはわずかに低くなり、それ以上で急激に低くなる傾向である。硬さが低くなるのは相対密度が小さくなること(Fig. 1)およびTiC粒径が大きくなることのいずれかのためと思われた。

Fig. 4 (b)に1673 K, 1773 K焼結合金の抗折力 σ_m に及ぼすMo添加量の影響を示す。1673 K焼結ではMo添加量が増すと、35 vol%までは抗折力はわずかに低くなり、それ以上で急激に低くなる傾向である。1773 K焼結合金の抗折力は1673 K焼結よりも低い傾向にある。Mo添加量の影響では、20 vol%でやや高くなり、それ以上で低くなる。同一添加量ではおおむね焼結温度が低い方が高くなっているが、これはそのような合金ほどTiC粒径が小さいからとしてよい。またMo添加量が多い合金では強度が低くなる傾向は、逆にTiC粒径が大きくなるためとここでは思われる。もちろん破壊の起源の大小も影響するので、考察で検討する。

Fig. 5に5% HCl溶液中での腐食速度におよぼすMo添加量の影響を示す。比較のため純Tiも示した。いずれの合金も

Fig. 4 Hardness, H (a) and bending strength, σ_m (b) affected by Mo content in (W + Mo) sintered at 1673-1773 K shown in figures.

Fig. 5 Corrosion rates of TiC-Ti-W-Mo alloys affected by Mo content in (W + Mo), compared with pure Ti.

純Tiよりも腐食速度は著しく小さい。Mo添加量が0 vol%合金に対して20 vol%は腐食速度が1/3に著しく小さくなり、それ以上ではわずかに小さくなる。Ti-Mo合金の35% HCl溶液中での腐食速度も同様に20 mass% Mo (11 vol% Mo)以上で著しく減少する傾向¹²⁾を示しており、その原因はMo量が多くなるとTiの優先溶出によってMoが濃縮された不動態皮膜が形成されやすくなるため¹²⁾という。よって、本実験でも同様のメカニズムと考えられた。

以上要するに、機械的性質はMo添加量20 vol%までは低下が少なく、耐食性は20 vol%以上で優れた。すなわち、Mo添加量20 vol%が最適組成として良い。

4 考 察

以上から、Mo添加量20 vol%が機械的性質と耐食性が最も優れる最適組成として良いことが分かった。そこで、この

Fig. 6 SEM microstructures of 20 vol% Mo alloys as sintered at 1473 K, 1573 K, 1673 K shown in (a), (b), (c), respectively. Those as sintered and then HIP treated at each temperature shown in (d), (e), (f).

組成にて、TiCの微細化を期待して低温焼結し、気孔を減少させるために同一温度でHIP処理を施し、機械的性質がどこまで向上するかを検討することとした。

Fig. 6には20 vol%Mo合金を1473, 1573, 1673 Kの各温度で焼結した組織(a, b, c), それらを引き続き焼結温度と同一温度でそれぞれHIP処理した組織(d, e, f)を示す。焼結のままの組織(a, b, c)は低温焼結ほど微細であり、また気孔も多い。それらをHIP処理すると、1473 K (d)では、気孔は大幅に減少するが、なお残留している。1573, 1673 K (e, f)では気孔は消滅している。よって、HIP処理温度としては少なくとも1573 K以上が必要と言える。なお、HIP処理によってTiC粒径はわずかに粒成長している。

Fig. 7 (a)には、20 vol% Mo合金の相対密度におよぼす焼結温度、HIP処理の影響を示す。Fig. 6の組織写真とほぼ同様に、焼結温度と共に密度は大きくなる。また、HIP処理によってさらに密度が大きくなり、1473 K焼結後HIPを除き98%以上に達する。

Fig. 7 (b)には、硬さにおよぼす焼結温度、HIP処理の影響を示す。焼結温度と共に硬さは高くなる。さらにHIP処理によって硬さは高くなっている。これらの傾向は、(a)の相対密度のグラフと傾向はほぼ一致しているので、硬さは主に密度が大きくなったために高くなったと思われる。

Fig. 7 (c)には、抗折力におよぼす焼結温度、HIP処理の影響を示す。焼結のままでは焼結温度と共に抗折力は大きくなり、1673 K焼結でピークの0.65 GPaとなったあと、小さくなる。HIP処理するといずれの温度でも抗折力は大幅に大きくなっている。温度上昇と共に抗折力は大きくなり1573 Kでピークとなり、0.83 GPaに達した後に、温度上昇と共に小さくなる。HIP処理によって気孔が減少し1573 K以上ではほぼ消失したために抗折力が大きくなったと思われる。またピークをとった後に抗折力が小さくなるのはTiC粒径が大きくなることが影響していると思われる。

詳細を検討するために、これら抗折試験片の破面をSEM観

Fig. 7 Relative density, ρ/ρ_{th} (a), Hardness, H (b) and bending strength, σ_m (c) of 20 vol% Mo alloy affected by sintering temperature and that also affected by sintering and following HIP treatment temperature.

察した。1673 K焼結の結果例を、Fig. 8に示す。(a)は1673 K焼結の低倍率破面であり、破断面の上側が引っ張り応力発生側、下側が圧縮応力発生側である。上側の3本の矢印で示さ

Fig. 8 (a, a') shows an example of SEM microstructures of fractured surfaces of 20 vol%Mo alloy sintered at 1673 K. (b, b') shows one example of those sintered and then HIP treated at 1673 K and (c, c') also shows another example of them. Arrows in figures indicate fracture sources and the distances between large arrows in (a'), (b') and (c') indicate the sizes of fracture sources, $2a$ which are 188, 83 and 43 μm , respectively. Their $2a$, σ_m , σ_d are also shown in the figure.

れた部分からクラックが進展した凹凸模様がその周囲に放射状に見えており、ここから破壊がスタートしたと思われる。(a)を拡大したSEM組織を(a')に示す。白の矢印4本に囲まれた部分に気孔の集合体が認められ、これに応力集中し、破壊の起源として破壊がスタートしたとして良い。この長軸欠陥寸法 $2a$ は太い白矢印2本で挟まれた距離であり、188 μm であった。 $2a$, σ_m , σ_d の値を図中に示す。このほかの試験片もすべて気孔から破壊していた。

(b)には1673 K焼結→1673 K HIP処理した合金の破面組織を示す。破壊の起源となった欠陥は気孔ではないことが分かる。(b')にはその拡大組織を示すが、白の矢印4本で囲まれた領域は黒灰色に見えるがこれはEPMA分析からTi炭化物の凝集体であり、それが破壊の起源となった欠陥である。 $2a$ は83 μm であった。(c)(c')には同じくHIP処理した別の試験片の破面組織を示すが、破壊の起源となった欠陥はやはり炭化物の凝集体であり、 $2a$ は(b), (b')よりも小さく、43 μm であった。このほかの試験片も同様に炭化物凝集体から破壊していたが、これはHIP処理によって気孔が潰されたためである。

以上のようにして試験片ごとに欠陥寸法 $2a$ を測定した。また抗折力 σ_m と破壊の起源となった欠陥の位置から破壊時に欠陥に作用した外部応力 σ_d を算出した。それらには、 σ_0 をマトリックス強度、 ρ を有効曲率半径として以下の関係があるとされている⁸⁾。

$$\sigma_d^{-1} = \sigma_0^{-1} + 2 \sigma_0^{-1} (a/\rho)^{1/2}$$

Fig. 9には1473 K, 1573 K, 1673 K焼結の20 vol% Mo合金(それぞれ(a), (c), (e), 記号は▲, ●, ■)および焼結後同温度でHIP処理を行った合金(それぞれ(b), (d), (f), 記号は△, ○, □)について σ_d^{-1} と $a^{1/2}$ との関係をプロットした例を示す。

いずれも概ね式通りの相関関係が成立しており、 $a^{1/2}$ が大きくなると σ_d^{-1} が大きくなっている。

まず、焼結状態での σ_d^{-1} と $a^{1/2}$ との関係を検討する。1473 K焼結(▲)では、 $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は0.38から0.49、このとき $2a/\mu\text{m}$ は290から480、 $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は2.8から3.8、このとき σ_d/GPa は0.36から0.26に分布している。1573 K焼結(●)では、 $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は0.22から0.43、 $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は2.1から3.3に分布している。これらはほぼ同じ相関関係にあり、高温焼結の方が、欠陥寸法 $2a$ が小さくなり破壊時に欠陥に作用した外部応力 σ_d が大きくなったためと理解できる。

1673 K焼結(■)では、 $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は0.22から0.36であり、1573 K焼結よりも更に小さくなっている。 $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は1.7から2.4であり、1573 K焼結よりも小さくなっている。これも気孔が高温焼結によって小さくなったためと思われる。ただし、同一欠陥寸法 $2a$ では、1673 K焼結(■)の $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は1573 K焼結(●)のそれよりも小さくなっており、合金のマトリックス強度が大きいことを示す。これは、1573 K焼結の相対密度は96.0%であるのに対し1673 K焼結では97.6%であり、相対密度増加の影響と考えれば理解できる。

次に焼結→HIP処理合金の σ_d^{-1} と $a^{1/2}$ との関係を検討する。

Fig. 9 The relation between σ_d^{-1} and $a^{1/2}$ of 20 vol% Mo alloy sintered or sintered and then HIP treated at 1473-1673 K, shown in the figure. σ_d is the external stress acting on the defect and a is a half of the length of major axis of the defect.

1473 K 焼結→1473 K HIP 処理 (△) すると $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は 0.36 から 0.44, $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は 2.6 から 3.5 に分布する. 1473 K 焼結 (▲) と比較すると HIP 処理によってもわずかしき欠陥径が小さくならず, 破壊時の外部応力 σ_d もわずかに大きくなるだけである. これは HIP 処理によっても気孔が消失せず, 残留したことに対応する.

1573 K 焼結→1573 K HIP 処理 (○) では $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は 0.13 から 0.18, $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は 1.1 から 1.4 に分布する. 1673 K 焼結→1673 K HIP 処理 (□) では $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は 0.15 から 0.23, $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は 1.3 から 1.8 に分布する. いずれも焼結のまま (●, ■) に比べて HIP 処理によって欠陥径が著しく小さくなり, 破壊時の外部応力 σ_d も著しく大きくなっていることがまず分かる. これは HIP 処理で気孔が完全に潰されたことに対応する.

HIP 処理同士を比較する. 1573 K 焼結→1573 K HIP 処理 (○) では $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は 0.13 から 0.18 であるが 1673 K 焼結→1673 K HIP 処理 (□) では $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は 0.15 から 0.23 であり, 1573 K 焼結→1573 K HIP 処理が小さい. これは, 高温焼結が TiC の粒成長を伴うため, 破壊の起源となる炭化物凝集体も大きくなったためと考えられる. また, 同一欠陥寸法 $2a$ では, 1573 K 焼結→1573 K HIP (○) の $\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は 1673 K 焼結→1673 K HIP (□) のそれよりも小さくなっており, 合金のマトリックス強度が 1573 K 焼結→1573 K HIP の方が高いことを示している. これは, 低温焼結の方が, TiC 粒径が小さいので, 分散強化によって合金のマトリックス強度も大きくなったと考えれば説明できる.

ここで, 1573 K 焼結の TiC 平均粒径は Fig. 6 から約 4 μm であるが, 破壊の起源はそれらが凝集して 5 倍の直径になると仮定すると, $2a/\mu\text{m}$ は 20 となり $a^{1/2}/\text{mm}^{1/2}$ は 0.1 となる. これを Fig. 8 の 1573 K HIP 処理 (○) の相関に外挿すると,

$\sigma_d^{-1}/\text{GPa}^{-1}$ は約 0.85, すなわち σ_d は約 1.2 GPa となる可能性がある. TiC-Ti-Mo₂C 合金では, Mo₂C 添加による TiC 相の微粒化によって 1773 K 焼結の σ_m が最高 0.95 GPa になった⁴⁾と報告されている. よって強度を向上させるには, 合金のマトリックス強度を向上させるか, 欠陥寸法を小さくすることが今後の検討課題と思われた.

5 総 括

47.4 vol% TiC- 44.2 vol% Ti- 8.4 vol% W 合金は TiC- Ti- Mo 合金よりも強度は優れるものの耐食性が劣り, 強度を低下させずに耐食性を向上させることが必要である. 本報では, W の一部を Mo に置換し, それらの組織, 機械的性質, 耐食性などを検討し, 上記を達成しようとした. さらに得られた最適組成合金に対して HIP 処理を施し, 到達可能強度を検討した.

- (1) 機械的性質は 20 vol% Mo/(Mo + W) までは低下が少なく, 耐食性は 20 vol% 以上で優れた. すなわち, Mo 添加量 20 vol% が最適組成として良い.
- (2) この合金試験片を 1473~1673 K で焼結し, その一部を同温度で HIP 処理した. 1573 K 焼結後 HIP 処理した合金は, 最高の抗折力 σ_m , 0.82 GPa を示し, その硬さ HRC が 68.2 であった.
- (3) この合金の破壊の起源となる欠陥寸法とその場に作用した破壊応力には相関があることを確かめた. その結果, 1573 K 焼結後 HIP 処理によって高強度が得られたのは, 組織が微細化して合金のマトリックス強度が向上したことと HIP 処理によって欠陥寸法が小さくなったことの二つの効果によると考えられた.
- (4) さらに強度を向上させるには, これらのいずれかあるいは両方を小さくすることが今後の検討課題と思われた.

文 献

- 1) K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **63** (2016) 889-899.
- 2) H. Itoh, Y. Mihashi, K. Taguchi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **22** (1975) 115-119.
- 3) K. Tokumoto, T. Kitada, H. Shinoaki, S. Sakaguchi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **40** (1993) 66-71.
- 4) K. Tokumoto, K. Nakahara, K. Mashima, S. Mitomi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **67** (2020) 571-580.
- 5) K. Tokumoto, H. Shinoaki, T. Kitada, S. Sakaguchi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **41** (1994) 27-32.
- 6) M. Morinaga, N. Yukawa, Y. Adachi: Tetsu-to-Hagane, **72** (1986) 555.
- 7) C. Taki, H. Sakuyama: Zairyo-to-Kankyo, **44** (1995) 151-158.
- 8) H. Satoh, T. Nakayama: Zairyo-to-Kankyo, **53** (2004) 178-184.
- 9) H. Suzuki, K. Hayashi: J. Japan Inst. Met. Mater., **38** (1974) 1013-1019.
- 10) J. L. Murray: "Bulletin of Alloy Phase Diagrams vol. 2", American Society for Metals, (1981) 192-196.
- 11) J. L. Murray: "Bulletin of Alloy Phase Diagrams vol. 2", American Society for Metals, (1981) 185-192.
- 12) K. Nakahara, K. Tokumoto, S. Sakaguchi, Y. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **44** (1997) 241-246.