MA 法により作製した β -FeSi₂ の熱電特性

志賀 信哉^{☆1}, 藤本 京太^{☆2}, K. Raviprasad^{☆3}
 梅本 実^{☆3}, 岡根 功^{☆3}

^{☆1} 新居浜工業高等専門学校材料工学科, 〒792 新居浜市八雲町7-1.

^{☆2} 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1.

^{☆3} 豊橋技術科学大学工学部生産システム工学系, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1.

Thermoelectric Properties of β -FeSi₂ Prepared by Mechanical Alloying

Shinya Shiga^{☆1}, Kyota Fujimoto^{☆2}, Krishnamurthy Raviprasad^{☆3}
 Minoru Umemoto^{☆3} and Isao Okane^{☆3}

^{☆1} Dept. of Materials Engineering, Niihama National College of Technology, 7-1 Yagumo-cho, Niihama 792.

^{☆2} Graduate School, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.

^{☆3} Dept. of Production Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.

Received June 20, 1994

Mechanical Alloying (MA) in Fe-(Mn)-Si-(Al) system with methanol as an agent was performed by using a horizontal ball mill under Argon atmosphere. For the nominal composition of Fe₃₃Si₆₇ and Fe₃₀Si₇₀, ϵ -FeSi and β -FeSi₂ were formed after 1800ks of MA, respectively. The powder milled for 720ks was consolidated by hot pressing (1373K, 1.8ks, 28MPa) and followed by β annealing (1033K, 360ks). The volume fraction of ϵ phase formed by hot pressing the MA powder is higher than that expected from the equilibrium phase diagram. This is considered to be due to the small molar volume of ϵ phase compared to those of α and β phase. The temperature dependence of transformation rate from ($\alpha + \epsilon$) to β was measured using 720ks milled MA powder of Fe₃₀Si₇₀. Two maxima were observed at 1153K and 1033K. The figure of merit, $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$, where α : seebeck coefficient, ρ : specific electrical resistivity, κ : thermal conductivity, of MA sample is higher than that prepared from ingot metallurgy (IM). This improvement of Z is caused by the reduction of κ_L (lattice thermal conductivity). But, ρ is about twice of IM sample. The Al₂O₃ particles which may form during MA process by the reaction of Al with oxygen in methanol may raise the electrical resistance of MA sample. To improve the thermoelectric properties, it is important use an additive with high electrical conductivity which act to prevent grain growth during sintering.

1 緒 言

メカニカルアロイング(MA)法⁽¹⁾は固相状態のままの合金化が可能であることやアモルファス相⁽²⁾⁽³⁾や過飽和固溶体⁽⁴⁾などの非平衡相を容易に得られることなどから新材料創製手段として注目されている。MAにより作製した材料は微細結晶粒組

織⁽⁵⁻⁷⁾を呈することが多い。我々はこの結晶粒の微細化という組織制御に着目し、その応用として溶製材よりも高性能な熱電材料の作製を試みた。熱電材料の性能指数を高くするには熱伝導率(κ)および比抵抗(ρ)を小さくすることが有効である。 κ には結晶格子の振動に起因するもの(κ_L)とキャリアー

に起因するもの(κ_c)がある。金属の場合は κ_c が大部分を占めているためWiedemann-Flanzの法則により κ と ρ を同時に小さくすることは不可能であるが、半導体の場合は κ_L が支配的であることから ρ をあまり変化させずに κ_L を小さくすることが可能である。つまり結晶粒が微細になるとフォノン散乱の効果が顕著になり κ_L の低下が予想され、その結果として熱電特性の向上が期待できる。

熱電材料としては、高温領域で耐酸化性が優れていることや原料が安価であることから β -FeSi₂⁽⁸⁾を取り上げた。 β -FeSi₂を溶解法で作製する場合、共晶反応によりFeSi(ϵ 相)⁽⁹⁾およびFe₂Si(α 相)⁽¹⁰⁾が生成した後、包析反応により β 相が生成するために凝固ままで β 単相を得るのは困難である。MAでは凝固過程がないので偏析がなく均一な β 単相が容易に得られるという利点もある。

我々はFe-Si系の種々の組成についてMAを行い、得られたMA粉末の諸特性および加熱による相の変化を調べ、 β 相を得るのに適したMA条件を明らかにした⁽¹¹⁾。本研究ではMAを応用して熱電材料を作製することの有効性を明らかにすることを目的として、MA粉末の固化成形を行い、得られた試料の熱電特性を調べた。

2 試料および実験方法

供試粉末には市販のFe粉末(粒径150 μ m以下、純度99.9%以上)、Si粉末(粒径10 μ m以下、純度99.9%

Fig.1 XRD patterns of 1800ks mechanically alloyed Fe-Si powders.

以上)を種々の組成に配合したもの、およびアクセプターとしてMn粉末、Al粉末を加えてFe₂₈Mn₂Si₇₀-xAlx(X=2,3,4)組成に配合したものを用いた。MA処理の諸条件は別報⁽¹¹⁾と同様である。固化成形は高周波誘導加熱式ホットプレス機を用いて保持温度1373K、保持時間1.8ks、加圧力28MPaの条件下で加圧焼結した。得られた ϕ 60×t5mmのディスク状焼結体から熱電特性測定用試料として5×5×(20~40)mmのテストピースを切り出して表面層を研磨した後、真空中で1033K、360ksの β 化アニールを行った。Fe₃₀Si₇₀組成MA粉末の加圧焼結体の試料についてはTEMにより内部組織の観察を行った。Mn、Siを添加した加圧焼結体の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した。さらに、試料両端に温度差を与えた状態で熱起電力および比抵抗を測定し、性能指数および熱電変換効率を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 MAによる生成相

種々の組成に配合したFe-Si系混合粉末に1800ksのミリングを施した後のX線回折パターンをFig.1に示す。化学量論的に β 相に対応するFe₃₃Si₆₇組成の試料では β 相はほとんど認められず、 ϵ 相が生成している。また、Fe₃₀Si₇₀組成の試料においては β 相が生成している。MA処理後の粉末を化学分析した結果、仕込み組成がFe₃₀Si₇₀の試料でFeが33.3at%、Siが66.3at%であり、ほぼFeSi₂組成であった。この組成のずれはミリングポット壁やミリングボール表面へのFeとSiの付着率の違いや、コンタミなどによりFe量が増加することなどが原因として考えられる。ここで、Fe₃₃Si₆₇組成の試料については、MAによるFe-rich側への組成のずれを考慮しても平衡相は β 相に約18%の ϵ 相が混ざった状態である。しかしながら、1800ksMA後の粉末は ϵ 相が主たる相であった。Miedema⁽¹²⁾の計算によると ϵ 相および β 相の生成エンタルピー(ΔH)はそれぞれ-26および-12kJ/molである。MAにより ϵ 相が主として生成するのは ϵ 相の ΔH の方が β 相のそれよりも大きいためであると考えられる。

Fe-Si系混合粉末のMAについては、Escorial⁽¹³⁾も報告している。彼らは、Fe₅₀Si₅₀組成混合粉末をMAすると(Fe₂Si+Fe₅Si₃+FeSi₂)相を生成している。この場合、複数の化合物が生成していることから、粉末はMAの初期状態で組成は均一で

ないと思われる。また、Gaffetら⁽¹⁴⁾はFe:Si=1:2組成混合粉末のMAを行い、(Fe+Si+ ϵ + α +Amorphous)相の生成を報告しているが、原料粉末であるFeとSiが未反応のまま存在していることから、混合が不十分なMA初期段階の結果であると思われる。我々は、360ksおよび720ksMA粉末についてもX線回折を行ったが、 ϵ 相や α 相の生成は認められずFeとSiの混合相であった。(ただし、これらの回折パターンはかなりブロードである)

FeSi₂化合物は、真空気相急冷あるいは急冷凝固によりアモルファス化するという報告がある⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。また、アモルファスFeSi₂は熱電特性が優れているという研究もある⁽¹⁷⁾。しかし、本実験ではX線回折の結果からはMAによるアモルファス化の明らかな証拠は認められなかった。

Fig.2 XRD patterns of the specimens prepared from 720ks mechanically alloyed Fe₃₃Si₆₇ powders.

Top : heated at 1273K for 600s and air cooled.

Bottom : hot press sintered at 1273K.

3. 2 MA粉末の加圧焼結

Fe₃₀Si₇₀組成近傍の720ksMAした粉末の加圧焼結体において認められた相は、常圧の状態図に示される相とだいたい一致していたが、いくつかの違いが認められた。一つは ϵ 相の割合が多い事である。その代表的な例をFig.2に示す。これはFe₃₃Si₆₇組成のMA粉末(720ksMA)を1273Kで加圧焼結および無加圧焼結(焼結後空冷)した試料のX線回折パターンを比

較したものである。無加圧焼結体では α 相が多い組織になっているが、加圧焼結体においては ϵ 相が大半を占めている。このように加圧焼結体においては無加圧焼結体と比較して ϵ 相の割合が多く、その傾向は加圧の効果が最も大きい焼結体の表面から50 μ m以下の層で顕著であった(Fig.2に示す加圧焼結体の回折パターンは焼結体の表面のものである)。加圧焼結体において認められたもう一つの相違は、(β + α)2相域が認められなかったことである。Fe₃₀Si₇₀組成の1223Kでの加圧焼結体と無加圧焼結体のX線回折パターンをFig.3に示す。無加圧焼結体においては常圧の状態図⁽¹⁸⁾に示されるとおり(α + β)の2相組織が認められるが、加圧焼結体においては(ϵ + α)2相組織となっている。

Fig.3 XRD patterns of the specimens prepared from 720ks mechanically alloyed Fe₃₀Si₇₀ powders.

Top : heated at 1223K for 600s and air cooled

Bottom : hot press sintered at 1223K

加圧焼結により ϵ 相が生成しやすい理由は次のように考えられる。 α 相は結晶構造としてはFe:Si=1:2の原子比の化合物であるが、組成的にはおよそFe₃₀Si₇₀であり、Feの格子位置7個に対しておよそ1個の空孔を持つFe₃₀□₅Si₇₀(□:空孔)の構造をしているとされている⁽¹⁹⁾。このため β 相から α 相への変態においては、空孔導入による体積増加と各相におけるFeおよびSi一原子の占める平均体積から見積もって約5%の体積膨張を伴う。一方 ϵ 相は α 相

や β 相より原子間隔が短く、原子一個の占める平均の体積は β 相のそれと比較して約10%も小さい。従って β 相から同じ組成の ε 相が生成すると約10%の体積収縮が起こる事になる。Fe₃₃Si₆₇組成のMA粉末を加圧焼結して得られた ε 単相に近い試料における ε 相の格子定数は、Siがかなり過剰であるにもかかわらずFe₅₀Si₅₀の ε 相のそれよりわずか1%しか大きくなかった。この事は ε 相の格子定数の組成による変化は非常に小さく、 ε 相における一原子の占める体積は組成によりほとんど変化しない事を示している。以上の事からFe-Si系の加圧焼結においては α 相の生成は抑制されるが、 ε 相の生成は促進されるといえる。つまり、加圧焼結体においては $(\alpha + \varepsilon)$ 2相組織となる場合、 ε 相の割合が常圧の状態図から予想されるものより多くなる事および、Fe-Si系状態図では1255Kの $(\alpha + \varepsilon)/(\alpha + \beta)$ 相境界が加圧により低温側へ移動する事が理解される。

Fig.4 The fraction of β phase transformed from $(\alpha + \varepsilon)$ structure as a function of annealing temperature in the sintered specimen prepared from 720ks mechanically alloyed Fe₃₀Si₇₀ powders.

3. 3 焼結後のアニールによる β 相の生成

$(\alpha + \varepsilon)$ 2相組織のMA粉末焼結体から β 相が生成する速度の温度依存性を調べた。Fe₃₀Si₇₀組成の720ksMAした粉末を圧粉成形した後、真空中で1273Kで0.6ks保持し、直ちに空冷して $(\alpha + \varepsilon)$ 2相組織を得た。この焼結体を993~1173Kの種々の温度で3.6ksアニール(真空中)した後空冷した。アニール後の試料のX線回折パターンから求めた β 相の(202)面と α 相の(101)面との回折強度比 $\{I_{\beta}/(I_{\beta} + I_{\alpha})\}$ をFig.4に示す。1153Kと1033K付近のアニールで β 相が最も多く生成しているのが分かる。小島ら⁽¹⁹⁾は溶製材を粉砕して作った粉末を1428Kで真空焼結した焼結体において、種々の温度で7.2ksのアニールで生成する β 相の割合を測定した。彼らの結果では、1128K付近で β 相の生成量は極小値を示している。この結果は本研究の結果と一致している。彼らによると1128K以上では $(\varepsilon + \alpha) \rightarrow \beta$ の包析反応が起こり、1128K以下においては主に $\alpha \rightarrow (\beta + \text{Si})$ の分解と従属的な $(\varepsilon + \text{Si}) \rightarrow \beta$ の2段階にわたる反応であるとしている。MA粉末焼結体においても同様の反応が起こっている可能性が強い。さらに小島らは1113Kから1073Kの間では温度の低下とともに β 相の生成量が減少するという結果を得ている。しかし本研究では β 相の生成量は1133Kから温度が下がる程増加しているのが見られる。このようにMA材では溶製材よりもより低温側に β 相の生成速度の最も速い温度が存在している。これは、MA材の結晶粒径が微細であるために、粒界拡散により相変態が促進されていることが原因と考えられる。

溶製材およびMA材の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した結果をFig.5に示す。熱伝導率は溶製材よりもMA材の方が小さいことが分かる。Fe₃₀Si₇₀組成の720ksMA粉末焼結体のTEM観察の結果、結晶粒径は約1 μ mであった。 κ を測定した試料はMn, Alを微量添加した試料であるが、結晶粒径はFe₃₀Si₇₀組成の試料と比べて大きな違いはないと思われる。

Fig.5 Thermal conductivity of the sintered specimens prepared from ingot metallurgy (IM) and mechanical alloying (MA).

3. 4 熱電特性の評価

溶製材およびMA材の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した結果をFig.5に示す。熱伝導率は溶製材よりもMA材の方が小さいことが分かる。Fe₃₀Si₇₀組成の720ksMA粉末焼結体のTEM観察の結果、結晶粒径は約1 μ mであった。 κ を測定した試料はMn, Alを微量添加した試料であるが、結晶粒径はFe₃₀Si₇₀組成の試料と比べて大きな違いはないと思われる。

熱伝導率(κ)はキャリアによるもの(κ_c)と結晶格子の振動によるもの(κ_l)があり、半導体の場合は $\kappa_c/\kappa_l=1/3\sim 1/4$ である。MA材の結晶粒径が微細であるのでフォノンの粒界散乱の効果が大きくなるために κ_l が低下し、 κ が小さくなったものと考えられる。

Fig.6 Effective maximum power of the sintered specimens prepared from ingot metallurgy (IM) and mechanical alloying (MA).

Fe₂₈Mn₂Si_{70-x}Al_x($x=2,3,4$)組成のMA材およびFe_{30.7}Mn_{2.7}Si_{64.7}Al₂組成の溶製材の有効最大出力をFig.6に示す。ここで、溶製材の組成はMnおよびAlの添加量をそれぞれ変化させて作製した溶製材の中で比較的高い有効最大出力が得られた組成である。また、MA材の仕込み組成はMA後にSiに対するFeの割合が増加する(3.1参照)ことから、溶製材のそれよりもFeの割合を減らしてある。X=3組成のMA材の有効最大出力はMA材の中では最も高く、溶製材と比較しても弱冠下回っているもののかかなり近い値が得られている。これらのことから、MA材のキャリア濃度が最適になるのは、仕込み組成でFe₂₈Mn₂Si₆₇Al₃付近であるといえる。

Fe₂₈Mn₂Si₆₇Al₃組成のMA材とFe_{30.7}Mn_{2.7}Si_{64.7}Al₂組成の溶製材の熱電特性をTable 1に示す。性能指数ZはMA材の方が大きく、MAを利用することにより熱電特性が向上している。しかしながら、Zの向上はわずかにすぎず、これは比抵抗 ρ が溶製材に比べて約2倍の値になっているためである。本実験では、MA処理前にミリング助剤としてメタノールを試料重量の2wt%(0.72g)添加している。このため、添加したメタノール中の酸素とAlがミリング中に反応し、Al₂O₃を形成していることが考えられ、この絶縁物が ρ を増加させている可能性がある。

Table 1 Thermoelectric properties of specimens prepared from ingot metallurgy (IM) and mechanical alloying (MA). $\Delta T=720K$.

Specimen	IM (Fe _{30.7} Mn _{2.7} Si _{64.7} Al ₂)	MA (Fe ₂₈ Mn ₂ Si ₆₇ Al ₃)	
		2wt% methanol	without methanol
Seebeck potential E_0 (mV)	1.5×10^2	1.9×10^2	1.1×10^2
Seebeck coefficient α (mV/K)	0.21	0.27	0.14
Specific resistance ρ (m Ω cm)	5.7	11	4.8
Thermal conductivity κ (W/m·K)	6.9	5	7.2
Figure of merit Z (1/K)	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-4}	0.53×10^{-4}
Effective maximum power P (W cm/cm ²)	0.97	0.86	0.60
Maximum conversion efficiency η (%)	1.9	2.3	0.95

3. 5 メタノールの影響

以上に述べた実験では、MAの原料粉末の仕込み時点でメタノールを試料粉末重量の2wt%(0.72g)添加している。添加したメタノール中の酸素がすべてAlと反応してAl₂O₃を生成すると仮定すると、反応にあずかるAl量は仕込んだAl量の50at%になる。これは熱電特性へのキャリア濃度の影響が大きい熱電半導体では無視できない量である。そこでメタノールを添加したことによるMA粉末の諸特性および加熱後の生成相への影響、さらに熱電特性への影響を調べた。その結果、メタノールを添加しているかどうかで、MA粉末の特性にいくつかの違いが認めら

Fig.7 DSC traces of 720ks mechanically alloyed Fe₂₈Mn₂Si₆₇Al₃ powders.

Top:2wt% methanol added, Bottom:without methanol

Fig.8(a) XRD patterns of 720ks mechanically alloyed Fe₂₈Mn₂Si₆₇Al₃ powders with 2wt% methanol as an agent heated at various temperature and followed by air cooling.

れた。一つはMA後の粉末粒径である。メタノール添加材では約1 μ m以下であり、メタノール無添加材では3~5 μ mであった。メタノール添加材の方が微細であるのは、メタノールを添加することによりミリング中の冷間鍛接が起こりにくくなり造粒効果が減ることや、ミリング中に生成すると思われるAl₂O₃が分散することなどに起因していると考えられる。もう一つの相違点は熱特性である。Fig.7にDSC熱分析結果を示す。メタノールを添加しないことにより発熱ピーク温度は低下し、また発熱量は増加していることが分かる。粉末粒径はメタノール添加材の方が微細であったことから、メタノール添加材はメタノール無添加材に比べて活性であり、したがってメタノール添加材の方がより低温で反応すると予想されたが、得られた結果は逆である。この原因については、メタノール添加材は粉末粒径が微細であることからメタノール無添加材よりもミリングが進んでおり、安定相が少しではあるが生成している可能性が考えられる(ただしX線回折パターンにおいてはメタノールの有無による差異は認められなかった)が、現時点では明らかではない。

加熱後の生成相についても少し違いが認められた。メタノール添加および無添加の720ksMA粉末圧粉

Fig.8(b) XRD patterns of 720ks mechanically alloyed Fe₂₈Mn₂Si₆₇Al₃ powders (without methanol) heated at various temperature and air cooled.

成形体を真空炉で種々の温度に600s保持後、空冷した試料のX線回折パターンをFig.8(a)および(b)に示す。1173K以上の温度で α 相と ϵ 相の生成割合が異なり、メタノール無添加材の方が添加材よりも α 相が多かった。平衡状態では1210K以上の温度でのみ生成する α 相が1173Kで生成していることは注目すべきことである。 α 相の1210K以下の温度での生成はGaffetら⁽¹⁴⁾も報告している。彼らによると、Fe:Si=1:2組成の混合粉末(メタノール無添加)を低エネルギーの遊星型ボールミルで短時間MAした後、773Kで86.4ks保持すると($\alpha + \epsilon$)相が、また1073Kでは($\beta + \epsilon$)相が生成する。また、長時間MAした場合は、773Kで($\beta + \alpha + \epsilon$)相が、1073Kでは($\beta + \epsilon$)相が生成するとしている。1210K以下の温度で α 相が生成している点は本研究の結果と同様であるが、1073Kで α 相が生成しないという点は異なっている。これはMA時間やミリングに用いた装置のミルエネルギーの違いに起因していると思われる。 α 相の低温生成については、今後検討を要する。

熱電特性(Table 1)については、 ρ はメタノールを添加しないことにより溶製材とほぼ同等の値が得られた。しかしながら、ゼーベック係数 α が低下し、さらに κ が増加したためにZの向上にはいたらなかった。 α の低下はキャリア濃度が最適値よりも高

くなったことが原因として考えられる。すなわち、メタノール添加材では、メタノール中の酸素と反応したAlはアクセプターとしての作用をしなくなるが、メタノール無添加の場合は、酸化によるアクセプターの減少が少ないためにメタノール添加材に比べてキャリア濃度が高くなると考えられる。また、 κ の増加の原因については焼結中の結晶粒成長による結晶粒径粗大化が考えられる。メタノール添加材では生成した酸化物あるいは炭化物が結晶粒成長を抑制している可能性がある。

これらのことから、熱電材料としての β 相をMAを利用して作製するには導電性が良く、しかも結晶粒成長抑制効果を有するものをMA処理前に微量添加することが有効であるといえる。

4 まとめ

MAを利用してp形 β -FeSi₂を作製し、得られた試料の熱電特性を調べた。得られた主な結果を以下に記す。

- (1) 1800Kの長時間MAすることにより、仕込み組成でFe₃₃Si₆₇混合粉末は ε -FeSi相を、またFe₃₀Si₇₀混合粉末では β -FeSi₂相を主として生成する。
- (2) 加圧焼結体においては ε 相が平衡状態図よりも低温で、また平衡状態図から予想されるよりも高い割合で生成する。これは ε 相のモル体積が α 相や β 相のそれよりも小さい事に起因すると考えられる。
- (3) MA粉末を($\alpha + \varepsilon$) 2相域で焼結後アニールすると β 相の生成は1153Kと1033K付近で速い。
- (4) MA法を応用することにより溶製材よりも優れた熱電特性を示す β -FeSi₂が得られる。MA材の性能指数および熱電変換効率が溶製材のそれを上回るのは、MA材の特徴の一つである微細結晶粒組織に起因している。つまりフォノン散乱の効果が顕著になり κ_L が低下したためである。
- (5) 導電性が良くしかも結晶粒成長抑制効果をもつものをMA処理前に微量添加することにより、さらに高性能な熱電特性が得られる可能性がある。

謝 辞

本研究の実施に関し、多くの有益な助言をくださった(株)イムラ材料開発研究所の方々に深く感謝致します。また、文部省科学研究費総合研究Aから

研究助成を受けたことを記し謝意を表します。

文 献

- 1) J.S.Benjamin : Met. Trans., 1 (1970) 2943.
- 2) C.C.Koch, O.B.Cavin, C.G.Mckamey and J.D.Scarbrough : Appl. Phys. Lett., 43(1983) 1017.
- 3) A.E.Remakov, E.E.Yurchikov and V.A.Barinov : Phys. Met. Metallography, 52 (1981) 1184.
- 4) E.Ivanov, T.Grigieva, G.Golubkova : Materials Letters, 7 (1988) 51.
- 5) P.Pant and H.Grewe : Tech. Mitt. Krupp. Forch. Ber. Bond., 38 (1980) 103.
- 6) W.Schlump and H.Grewe : New Materials by Mechanical Alloying Techniques, (1989) 307.
- 7) P.H.Shingu, B.Huang, S.R.Nishitani and S.Nasu : Trans. JIM, 29 (1988) 3.
- 8) I.N.Strukov and P.V.Geld : Fiz. Metal. Metalloved., 4 (1957) 190.
- 9) L.Pauling and A.M.Soldate : Acta Cryst., 1 (1948) 212.
- 10) F.A.Sidorenko, P.V.Gel'd and L.B.Dubrovskaya : Fiz. Metal. Metalloved., 8 (1959) 735.
- 11) 志賀, 錢本, 藤本, 梅本, 岡根 : 粉体および粉末冶金, 8 (1993) 770.
- 12) A.G.Escorial, P.Adeva M.C.Cristina, A.Martin, F.Carmona, F.Cebollada, V.E.Martin, M.Leonato and J.M.Gonzalez : Mater. Sci. Eng. A, 134 (1991) 1394.
- 13) F.R.deBoer, R.Boom, W.C.M.Mattens, A.R.Miedema and A.K.Niesen : "Cohesion in Metals", (1988), North-Holland.
- 14) N.M.Gaffet and E.Gaffet : J. Alloys and Comp., 198 (1993) 143.
- 15) H.P.Geserich, S.K.Sharma and W.A.Theiner : Philos. Mag., 27 (1973) 1001.
- 16) J.M.Alameda, J.M.Gonzalez, F.Lopez and J.L.Vicent : J. Magn. Magn. Mater., 38 (1983) 105.
- 17) 松原覚衛 : 材料科学, 5 (1990) 270.
- 18) O.Kubaschewski : Iron-Binary Phase Diagram, Springer-Verlag, New York, (1982).
- 19) 小島勉, 増本剛, 西田勲夫 : 日本金属学会誌, 48 (1984) 843.