研 究

メカニカルアロイング法による Mg-9%Al 合金と TiO₂ および ZrO₂ との固相反応山崎 晃弘^{☆1}, 金子 純一^{☆2}, 菅又 信^{☆2}^{☆1} 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻, 〒275-8575 習志野市泉町 1-2-1.^{☆2} 日本大学生産工学部機械工学科, 〒275-8575 習志野市泉町 1-2-1.Solid State Reaction in Mechanical Alloying of the Mg-9%Al Alloy with Addition of TiO₂ and ZrO₂Akihiro Yamazaki^{☆1}, Junichi Kaneko^{☆2} and Makoto Sugamata^{☆2}^{☆1} Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino 275-8575.^{☆2} Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino 275-8575.

Received July 27, 2001

SYNOPSIS

Mg-9%Al alloy was mechanically alloyed with addition of metal oxide (TiO₂ and ZrO₂) by using a planetary ball mill under an Ar gas atmosphere. After mechanical alloying, the powders were consolidated to the P/M material by vacuum hot pressing and hot extrusion. Solid state reaction during heating of the mechanically alloyed powders and P/M materials was studied by DSC, XRD and TEM. In both Mg-Al-TiO₂ and Mg-Al-ZrO₂ systems, the solid state reaction occurred during heating after mechanical alloying. TiO₂ and ZrO₂ were decomposed and formation of MgO occurred. In the Mg-Al-ZrO₂ system, however, the added ZrO₂ remained partially even after heating of the extruded material at 773 K for 7.2 ks. Consequently, obtained dispersion strengthened Mg materials showed high hardness and proof strength.

KEY WORDS

mechanical alloying, powder metallurgy, solid state reaction, Mg-9%Al alloy, metal oxide

1 緒 言

メカニカルアロイング(以下MA)法は, 2種以上の組成の異なる粉末をボールミルによって処理して均一な組成とする合金化プロセスである. MA法を適用することでマトリックス金属中に添加酸化物を微細均一に分散させ, マトリックス金属と添加酸化物との接触面積を増大させることにより, 固相反応を促進することが可能^{1,2)}である. この反応を利用して, マトリックス金属中に望みの酸化物および化合物を *in situ* 生成させた研究事例³⁻⁶⁾が報告されている. これらは, マトリックス金属中で熱力学的に不安定になる酸化物を添加してMA処理を行うことにより固相反応を促進させて, より安定な酸化物を微細均一に生成させたものである.

本研究は, マトリックスとして純Mgではなく, 溶質としてAlを含むMg合金を用いて, 酸化物添加によるMA法の適用を試みた. Ti, Zrは平衡状態ではMgと化合物を形成しない系であるが, これら金属はAlと金属間化合物を平衡状態で形成する. すなわち, TiO₂あるいはZrO₂をMg-Al合金に添加してMAを行うと, Mg中で熱力学的に不安定なこれらの酸化物

は, 酸素の置換反応に基づきMgOばかりでなくアルミナイド化合物も生成することが期待される. そのため, 反応の駆動力が大きくなり, Mgマトリックス中での固相反応がより起こりやすくなると考えられる. 本研究では, Mg-9mass%Al合金にTiO₂あるいはZrO₂を添加してMA処理を行い, MA中およびその後の加熱による酸素の置換反応に基づく固相反応の進捗と, それに伴う機械的性質の変化を調べることを目的とした.

2 試料及び実験方法

Mg-9mass%Al合金として, 本研究ではAZ91マグネシウム合金鑄塊を用いた. AZ91合金鑄塊の化学分析組成をTable 1に示す. この合金はZnを0.7mass%含有するが, Znは通常Mg中に固溶しており, 本研究においては固相反応に関与してい

Table 1 Chemical composition of AZ91 Mg alloy.

alloy	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Ca	Mg
AZ91	9.2	0.7	0.27	0.02	0.001	0.000	0.005	0.002	bal.

(mass%)

ないので、Mg-Al 2 元系合金と見なすことができる。この鋳塊をフライス盤により切削して出発原料とし、 TiO_2 、 ZrO_2 粉末（純度 99.9% 以上）を添加した。試料の組成は、酸素が 5at% となるように配合して、それぞれ精密天秤により秤量した。MA 時の焼付き防止剤であるステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$) は、粉末装入量に対して 3.85 mass% とした。これは焼付きが起らない量として決定した。この混合粉末について遊星型ボールミル (Fritsch P-5) により、MA 処理を行った。MA 処理には内容量 500 ml のステンレス鋼製容器と直径 10 mm のステンレス鋼製ボールを用いた。混合粉末 25 g を、ボールと粉末の重量比が約 16:1 となるようにボール 100 個 (402 g) とステアリン酸とともに Ar ガスに置換したグローブボックス中で容器に封入した。

MA 処理は、容器の公転速度 300 rpm (自転速度 651 rpm) でを行い、作製した MA 粉末は Ar ガス雰囲気空中で取り出した。ホットプレス (以下 HP) 材の作製には MA を連続して 108 ks 間行った粉末を用いた。MA 粉末を AZ31 マグネシウム合金製容器に封入し、これを真空度 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の下で昇温速度 0.111 K/s により 673 K まで昇温し、100 MPa の加圧を 3.6 ks 間行うことで HP 材を作製した。また、押出材は、HP 材を押出比 25:1、押出温度 623 K で熱間押出しを行い作製した。

MA 粉末と HP 材における構成相の変化を X 線回折 (XRD: Shimadzu XD-610) および示差走査熱分析 (DSC: Rigaku DSC8230) により調べた。XRD は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、回折速度 $16.7 \times 10^{-3} \text{ deg./s}$ でを行い、DSC は Ar ガス雰囲気下にて昇温速度 0.167 K/s で室温から 873 K まで行った。押出材の組織観察は透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL JEM-2010) を用いて行った。TEM 用試料は約 245 K の 5 vol% 硝酸-エタノール溶液を用いて電解研磨を行った後、照射角 15° 、ガン電圧 2 kV、ガン電流 0.5 mA でイオンミリング (Gatan 600) を 43.2 ks 行って作製した。これを加速電圧 200 kV で観察した。また、本研究では機械的性質として硬さおよび圧縮降伏強度 (0.2% 耐力) を調べた。硬さは MA 粉末に対してマイクロビッカース硬度計を、HP 材および押出材に対してビッカース硬度計を用い、10ヶ所の硬さの平均値を求めた。圧縮試験は押出材から、直径 5 mm、高さ/直径 = 1~1.5 の試験片を作製し、初期ひずみ速度 0.001 /s で行い、3 本の平均値を求めた。

なお、比較のため純 Mg 粉末に TiO_2 粉末および ZrO_2 粉末を添加して、同様の条件で作製した試料を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 MA 粉末の構成相

出発原料として用いた AZ91 切削粉は、約 1 mm の幅でカールしていたが、MA を 108 ks 間行った粉末は直径約 $20 \mu\text{m}$ の塊状を呈していた。これは MA により、破碎と圧着が繰り返行われた結果である。この過程で添加した金属酸化物が Mg-Al マトリックス中に微細均一に分散されていったと推察される。加熱による MA 粉末の構成相の変化を DSC 分析および X 線回折により調べた。

Mg-Al- TiO_2 系および Mg-Al- ZrO_2 系 MA 粉末の DSC 分析の結果を Fig.1 に示す。Fig.1 の DSC 曲線中には 623 K ~ 723 K の温度領域に現れる発熱ピーク I と、773 K 付近の発熱ピーク II が観察された。これら二つのピークは両系でほぼ同じ温度、広がりおよび大きさを示しているため、類似の原因によるものであると思われる。これらピークの同定を試みるため、それぞれのピーク近傍まで DSC 加熱炉中で Ar ガス雰囲気下にて加熱して炉冷した MA 粉末についての X 線回折結果を Fig.2 に示す。Mg-Al- TiO_2 系および Mg-Al- ZrO_2 系 MA 粉末では、ともに 723 K までの加熱で構成相の大きな変化はなかった。Fig.2(a) の Mg-Al- TiO_2 系 MA 粉末では、843 K まで加熱したところ TiO_2 からの回折線が検出できなくなり、 TiO_2 が分解して MgO の生成が起こった。Fig.2(b) の Mg-Al- ZrO_2 系 MA 粉末では 843 K まで加熱しても、 ZrO_2 の存在がわずかに認められたが、MA 粉末を加熱するに伴い ZrO_2 の回折線強度は減少してきており固相反応によって MgO が生成している。つまり Fig.2 より MA およびその後の加熱で固相反応が進行して添加酸化物が分解し、分解した酸素と Mg とで MgO を形成したことが分かり、この固相反応により添加酸化物中の金属 (Ti, Zr) は分離生成したものと推測できる。一方、Fig.2(a) ⑤および Fig.2(b) ⑤では AlFe 金属間化合物の回折線が検出され、MA 時に容器やボールから混入した Fe と Al が MA 粉末を 723 K 以上まで加熱することにより反応生成することが分かった。

以上より、発熱ピーク I は Mg-Al- TiO_2 系および Mg-Al- ZrO_2 系に共通の反応に基づくピークで、かつこの温度域は Mg-SiO₂ 系で生成した MgO の発熱ピーク⁶⁾ とほぼ同じ温度で現れていることを鑑みると、Fig.1 中の発熱ピーク I は固相反応により生成していたアモルファス状の MgO の結晶化に主として由来するものであると推察される。一方、発熱ピーク II は、AlFe 金属間化合物生成による反応熱が主であると考えられる。ところで Fig.2(a) および Fig.2(b) の AZ91 合金鋳塊では安定相である $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ の存在が認められるが、MA 処理を行うことで $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ の回折線が検出できなくなった。これは MA により Al の固溶化が進行

Fig.1 DSC curves of MA powders of Mg-Al- TiO_2 and Mg-Al- ZrO_2 systems.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of MA powders and heated MA powders; (a) Mg-Al- TiO_2 system and (b) Mg-Al- ZrO_2 system.

するとともに、残存する $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ の微細化が起こったためと考えられる。しかし、還元生成したと思われる Ti や Zr、またはそれらの化合物は X 線回折で検出されず、Ti や Zr の存在状態は不明である。

また Fig.3 の酸素 1 mol あたりの標準生成自由エネルギー温度図⁷⁾ から考察すると、 TiO_2 の方が ZrO_2 よりも Mg 中で不安定であり、実験結果と一致している。すなわち、DSC 曲線の発熱ピーク I において Mg-Al- ZrO_2 系がやや高温側にシフトしており、X 線回折結果 (Fig.2) でも ZrO_2 の分解が緩やかに進行している。しかし、添加した酸化物はいずれも、MA 処理を 108 ks 間行った段階では酸素の置換還元反応がほとんど起こらなかった。しかし、MA 粉末を加熱することにより固相反応が進行し、843 K までの加熱後は ZrO_2 の弱い回折線が検出されるもののほぼ全ての添加酸化物が分解して MgO が生成した。

ここで、純 Mg に TiO_2 および ZrO_2 を添加して、同条件で作製した MA 粉末からの X 線回折結果を Fig.4 に示す。Mg- TiO_2 系 MA 粉末では 843 K まで加熱したところ、固相反応により MgO が生成したが、 TiO_2 がわずかに残存しており、Mg- ZrO_2 系 MA 粉末でも 843 K までの加熱で添加した ZrO_2 の完全な分解は起こらなかった。Mg-Al- TiO_2 系の X 線回折結果 (Fig.2) と Mg- TiO_2 系の X 線回折結果 (Fig.4) を比べると、回折線強度低下を比較することにより TiO_2 を純 Mg に添加して MA 処理を行うよりも、Mg-9%Al 合金に添加したときの方が添加酸化物の分解がより促進されていることが分かる。つまり、Al は MA

Fig.3 The standard free energies of formation of oxides as a function of temperature.

時に混入した Fe と一部反応したが、Al はなお溶質として残っていた。そして溶質として Al を含む場合、Ti が Al と化合物を生成する駆動力と MgO 生成の駆動力が加算的に作用して固相反応が促進されることが考えられる。しかし、Ti と Al とのアルミナ化合物からの回折線を検出することが出来なかったため生成していても、X 線回折で検出できないほど微細であ

Fig.4 X-ray diffraction patterns of MA powders and heated MA powders; (a) Mg-TiO₂ system and (b) Mg-ZrO₂ system.

と思われる。また、ZrO₂を添加したときには、溶質としてAlを含んでいるか否かで固相反応の速度に著しい違いは認められなかった。

3.2 MA粉末の組織と硬さ

本研究ではMAにより、多量の格子ひずみが導入されたことを考慮して、MAを108ks行った粉末のX線回折をそれぞれ3回行い、3つのX線回折パターンのMg(100), (002), (101), (102), (110), (103)の回折線より、それぞれ回折角度および半価幅を求め、Hallの方法⁸⁾に基づいて結晶粒径を求めた。Hallの方法で結晶粒径を見積もる式を、下記(1)式に示す。それぞれの回折ピークに対して $\beta \cos \theta / \lambda$ と $\sin \theta / \lambda$ の関係を求め、最小自乗法により直線を引き結晶粒サイズを見積もった。なお、半価幅は実測した半価幅(β_{exp})をそのまま用いず、十分焼鈍したAZ91合金鋳塊の半価幅(β_{inst})を用いて、(2)式により補正した半価幅(β_{sample})を用いた。

$$\beta_{\text{sample}} \frac{\cos \theta}{\lambda} = \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\epsilon} \quad (1)$$

ただし、 ϵ : 結晶粒サイズ、 λ : 入射X線の波長、 β : 半価幅、 θ : Bragg角、

$$\beta_{\text{sample}}^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad (2)$$

その結果、Mg-Al-TiO₂系MA粉末では26.2nm、Mg-Al-ZrO₂系MA粉末では16.4nmの結晶粒径を得た。MAを108ks行う

ことにより、ナノオーダーにまで微細な組織になったことが分かる。また、AZ91合金鋳塊の硬さはHV57.0であったが、Mg-Al-TiO₂系およびMg-Al-ZrO₂系MA粉末の硬さは、それぞれHV165, HV183と硬さが大幅に向上した。これらは次の過程での結果と推察される。まずMAにより添加酸化物粒子のMgマトリックス中への微細分散が図られ、大量の塑性ひずみが導入され、Mgマトリックス中の転位密度が増大した。その結果、転位セル構造が形成され、加えて更なる転位密度の増加とともに粒界方位差が増大し、ナノ結晶粒組織となり、加えて微細になった添加酸化物と酸化物の一部が分解したことによって生成したMgOの微細分散とにより硬さが向上したと考えられる。

3.3 HP材と押出し材の構成相と組織

Mg-Al-TiO₂系およびMg-Al-ZrO₂系のHP材、HP材を低真空中において773Kで7.2ks間熱処理した試料のX線回折結果を出発原料および108ks間のMA粉末とあわせてFig.5に示す。Mg-Al-TiO₂系(Fig.5(a))ではHP材を加熱したことにより、TiO₂からの回折線は検出されなくなり、TiO₂の分解が起こった事が分かる。そのためMgOからの回折線は明瞭ではないが、非常に微細なMgOが生成したと思われる。Mg-Al-ZrO₂系(Fig.5(b))ではHP材を加熱しても、MA粉末同様ZrO₂からの非常に弱い回折線が残存しているが、ほとんどのZrO₂は分解し、MgOが生成したと思われる。しかし、いずれの系でもMgOの回折線はブロードであることから、MgOはマトリックス

Fig.5 X-ray diffraction patterns of HP materials from MA powders; (a) Mg-Al-TiO₂ system and (b) Mg-Al-ZrO₂ system.

ス中にきわめて微細な粒子として分散していると推察される。一方、ここには示さないが押ししま材では623Kで押出しているため、as-HP材④とその773Kでの加熱材⑤の中間のX線回折結果が得られた。

Mg-Al-TiO₂系押ししま材のTEM組織写真をFig.6に示す。Fig.6(a)の明視野像から結晶粒径が100~200nmであることが分かり、またFig.6(a)の視野から得られた制限視野電子回折像(Fig.6(b))から多数のスポットが確認でき、微細なマトリックス結晶粒中に微細な分散粒子が存在している。Mg-Al-ZrO₂系押ししま材のTEM組織写真をFig.7に示す。Fig.7(a)の明視野像観察組織中には微細な分散物が存在していることが分かる。Fig.7(a)中、中央の結晶粒から得られた制限視野電子回折像がFig.7(b)であり、回折スポットの模式図がFig.7(c)である。また、Fig.7(c)中のスポットAから得られた暗視野像がFig.7(d)であり、Fig.7(d)の暗視野像に相当する領域から得られたEDSスペクトルがFig.7(e)である。Fig.7(d),(e)よりFig.7(a)中央の結晶粒内の分散物はZrを含むことが分かる。そこでFig.7(c)の指数付けにあたり、Mgマトリックスの指数付けをまず行い、Mgの面間隔がJCPDS No.35-0821のMgに一致すると考え、この値より補正係数を算出した。これを用いてスポットAの面間隔 $d=0.284$ nmを得た。これとZr, ZrC, ZrO₂の面間隔を照合したところ、ZrO₂(111)(JCPDS No.37-1484)の面間隔 $d=0.28406$ nmと近似している。これによりFig.7(d)の暗視野像はZrO₂(111)によるものであると同定した。したがっ

Fig.6 Transmission electron micrographs of as-extruded material of Mg-Al-TiO₂ system; (a) bright field image and (b) diffraction pattern from the observed area.

て押ししま材においてまだ分解していない分散物ZrO₂は約50nmの大きさと結晶粒内に分散していることが分かった。

一方、Mg-Al-TiO₂系押ししま材のTEM組織写真ではTi化合物の存在が確認できなかった。例えば分散物を含有する結晶粒全体からのEDSスペクトルではTiの存在が確認できるが、分散物からEDSスペクトルを得ても調べた範囲内ではTiからのスペクトルを認めることができなかった。この段階でのX線回折(Fig.5(a))ではまだTiO₂からの回折線は検出され、

Fig.7 Transmission electron micrographs of as-extruded material of Mg-Al-ZrO₂ system; (a) bright field image, (b) diffraction pattern from a grain of the observed area, (c) illustration of diffraction pattern, (d) dark field image of ZrO₂ (111) spot and (e) EDS spectrum of ZrO₂.

一部のTiO₂が分解していたとしても遊離したTiはAlと化合物を形成するに至っていない。Hidaらの報告¹⁰⁾によると、MA法を適用してもMg中へのTiの固溶はほとんど起こらないが、この場合は出発原料として純Mgおよび純Tiを用いて行った研究である。しかし、本研究では酸化物(TiO₂)の分解をMg-Al合金中で起こさせるものであり、マトリックス中に微細に分散したTiO₂は、その後の加熱により分解が進行する。それゆえ、遊離したTiがMg中へ固溶して拡散したと推定される。Mg-Al合金中へのTiの固溶は平衡状態ではほとんど起こらないことを鑑みると、押出材をその後加熱しつづければTiは溶質Alと化合物をつくられると思われる。しかし、本研究ではそれが確認できず、さらなる調査が必要である。

以上より、Mg-Al合金マトリックス中でのTiO₂およびZrO₂添加による酸素の置換反応は、次のような過程を経ると考えられる。①マトリックス中にTiO₂、ZrO₂が分散して取り込まれる、

- ②酸化物が分解して酸素はMgと反応してMgOが生成する、
- ③遊離した金属(Ti,Zr)がマトリックス中に拡散(固溶)する、
- ④還元された金属(Ti,Zr)はAlと化合物をつくって析出する。

3.4 HP材と押出し材の機械的性質

HP材を大気炉を用いて各温度で7.2ks間加熱し、その後空冷した試料について室温で測定した硬さをFig.8に示す。なお、773Kでの加熱は酸化防止のため真空炉中で加熱し、炉冷した。HPまま材ではMA粉末に比べて硬さの低下が起こった。これはHP時の加熱により加工硬化の回復が起こったためと思われる。

押出材の硬さをFig.9に示す。なお、加熱条件は上記HP材と同じである。押出しまま材ではHP材よりもHV40程度硬化した。これは熱間押出しにより導入された転位が蓄えられたためと考えられる。この押出材は573Kでの加熱でもHV130以上の硬さを維持しつづけた。なお、同条件下でAZ91合金鋳

Fig. 8 Changes in hardness of HP materials on isochronal heating for 7.2 ks at various temperatures.

Fig. 9 Changes in hardness of extruded materials on isochronal heating for 7.2 ks at various temperatures.

塊を押出したところ、押出しま材(以下 I/M 材)は HV58.3 を示した。

上記より HP 材では 673 K での加熱でもほとんど軟化しないで、押出材では 673 K の加熱で軟化が起こった。これは HP 材には作製した段階で材料の変形をほとんど伴わないのに対し、押出材では高ひずみの変形により転位が導入されされたためだと思われる。したがって、押出材の方が回復および再結晶の駆動力が大きいと推察される。

これら押出しま材の圧縮試験結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 中には 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) を棒グラフで、0.2% 耐力を密度で除した比耐力 ($\sigma_{0.2}/\rho$) を丸印で示した。Mg-Al-TiO₂ 系、Mg-Al-ZrO₂

Fig. 10 Compressive proof strength at room temperature for extruded materials of Mg-Al-TiO₂ and Mg-Al-ZrO₂ systems and of AZ91 I/M.

系押出しま材の 0.2% 耐力はそれぞれ 485 MPa, 551 MPa と高く、比耐力は 260 MPa/(Mg/m³), 277 MPa/(Mg/m³) であった。これは比較材の AZ91 I/M 材の 274 MPa, 150 MPa/(Mg/m³) の 2 倍近い値である。これらは今まで述べてきた結晶粒の微細化や酸化物などの微細均一な分散により、達成されたものである。ゆえに Mg-Al-酸化物系で MA およびその後の加熱により、酸化物の酸素の置換反応を起こさせることによって粒子を微細に分散して、従来にない高比強度 Mg 合金が創製可能である。

4 結 言

Mg-Al 合金 (AZ91Mg 合金) 切削粉に酸化物粉末 (TiO₂, ZrO₂) を添加して MA 処理を行い、MA を 108 ks 行った粉末を真空ホットプレスおよび熱間押出しにより固化成形した。MA およびその後の加熱による固相反応の過程および構成相と組織が機械的性質におよぼす影響を検討した。得られた知見を要約すると以下の通りである。

- (1) Mg-Al-TiO₂ 系および Mg-Al-ZrO₂ 系では MA 中およびその後の加熱により固相反応が進行し、TiO₂ および ZrO₂ が分解して MgO の生成が起こった。しかし、Ti および Zr のアルミナ化合物の生成は確認されなかった。
- (2) Mg-TiO₂ 系に比べて、Mg-Al-TiO₂ 系では固相反応で添加した酸化物 (TiO₂) の分解が速く起こる傾向があった。また、Mg 中で ZrO₂ よりも熱力学的に不安定な TiO₂ は速く固相反応が起こり、分解した。
- (3) MA により添加酸化物粒子の Mg マトリックス中への微細分散が図られ、大量の塑性ひずみが導入された結果、ナノ結晶粒組織となり、MA 粉末では HV165 以上の硬さが得られた。
- (4) 押出材では、結晶粒径約 100~200 nm の微細結晶粒組織を示し、添加酸化物および MgO の微細な分散が達成された。
- (5) 押出材において 573 K までの 7.2 ks の加熱では HV130 以上

の硬さを維持し続け、Mg-Al- TiO_2 系、Mg-Al- ZrO_2 系押出しま材の0.2%耐力はそれぞれ485 MPa, 551 MPaと高く、比耐力は260 MPa/(Mg/m³), 277 MPa/(Mg/m³)を示した。

謝 辞

おわりに、本実験に卒業研究生として協力された浅野祐一および高野文彦両氏に深く感謝する。本実験に助言を頂いた久保田正広助手に深謝の意を表する。

文 献

- 1) G.B.Schaffer and P.G.McCormick: "Displacement Reactions during Mechanical Alloying", *Metallurgical Transactions A*, **21A** (1990)2789-2794.
- 2) L.Takacs: "Metal-Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by Reaction Milling", *Nano-Structured Materials*, **2** (1993)241-249.
- 3) 金得圭, 金子純一, 菅又信: "メカニカルアロイング法により作製したアルミニウム-金属酸化物系粉末とそのP/M材の構造と性質", *日本金属学会誌*, **57**(1993)679-685.
- 4) D.G.Kim, J.Kaneko and M.Sugamata: "Preferential Oxidation of Magnesium in Mechanically Alloyed Al-Mg-O based systems", *Materials Trans. JIM*, **36**(1995)305-311.
- 5) 青谷理, 山崎晃弘, 金子純一, 菅又信: "メカニカルアロイング法により酸化物を添加した銅合金における内部酸化", *伸銅技術研究会誌*, **37**(1998)223-232.
- 6) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又信: "メカニカルアロイング法による Mg-SiO₂系の固相反応", *粉体および粉末冶金*, **48** (2001)61-66.
- 7) I.Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, New York, (1989).
- 8) W.H.Hall: *J. Inst. Metals*, **75**(1948~1949)1127.
- 9) H.J.Fecht, E.Hellestern, Z.Fu and W.L.Johnson: *Metallurgical Transactions*, **21A**(1990)2333-2337.
- 10) M.Hida, K.Asai, Y.Takemoto and A.Sakakibara: "Solid Solubility and Transformation in Mechanically Alloyed Ti-Mg Powders", *Materials Trans. JIM*, **37**(1996)1679-1683.