Al-Zn合金のG. P. ゾーンの準安定溶解度線に関する最近の研究

里 達 雄* 小 島 陽*

1. はじめに

多くの時効性アルミニウム合金では時効初期に溶質原子の集合体すなわち G.P. ゾーン (Guinier-Preston Zone) が生成されることが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。この G.P. ゾーンの構造や形状は合金系によって異なるが、いずれの場合においてもゾーンと母格子とは整合関係にあるという特徴がある。

G.P. ゾーンは、1938 年、Guinier⁽³⁾と Preston⁽⁴⁾により Al-Cu 合金において初めて発見され、その後 Al-Zn, Al-Ag をはじめ多くの合金系で同様に G.P. ゾーンが生成されることが認められた。

過飽和固溶体から G.P. ゾーンが生成される機構は熱力学的にみて、核生成・成長機構とスピノーダル分解機構とに大別される。前者の機構においては相分解時に潜伏期 (incubation period) が存在するという特徴があり、後者の機構においては相分解が連続的に進行するという特徴がある。G.P. ゾーンが合金系や合金組成また時効温度によって、上記のいずれの機構に従って生成されるかは興味のある問題であり従来より多数の研究が行なわれている。G.P. ゾーンの生成機構を解明するためには 1 つには相分解に伴う自由エネルギー変化を熱力学的立場から定量的に取り扱う必要があるが、また同時に、G.P. ゾーンに固有の準安定溶解度線 (または準安定溶解度ギャップ) が存在するかどうかを実験的に明らかにする必要がある。

一方、G.P. ゾーンには復元現象が存在することが知られている。復元とは、いったん生成された G.P. ゾーンがより高い温度にもちきたされると母相中に再固溶し消滅してしまうという現象であり、Gayler⁽⁵⁾により初めて認められた。復元現象は G.P. ゾーンに特有な現象として知られているが、復元が何に支配されて引き起こさ

れるか、また、復元の熱力学的条件は何か、G.P. ゾーンが安定に存在しうる温度範囲はどの程度かなどに関してはいくつかの説明や実験結果があり一定していない。

また、時効の後期段階において G.P. ゾーンが中間相に対し析出核作用をするか否かということは 2 段階時効 (two-step aging) の問題および無析出帯 (PFZ) 形成の問題との関連で重要であるが、明らかにされていない点が多い。

以上述べたように、G.P. ゾーンの生成機構、復元現象、析出核作用等の諸問題は G.P. ゾーンの準安定状態および準安定溶解度線に関する知見を得てはじめて解明される問題である。それゆえ、これらに関連した実験的ならびに理論的な研究は従来より多数行なわれている。特に、Al-Zn 合金は古くから研究の対象とされており報告も多い。そこで本稿においては Al-Zn 合金を取り上げ、その時効初期過程に関する現在までの研究成果について概説し、さらに今後の研究課題等について述べることにする。Al-Zn 合金における時効現象は他の多くの時効性アルミニウム合金に対しても類似性があると考えてよい。

2. 準安定溶解度線の決定方法

G.P. ゾーンや中間相などのような準安定相に対する固有の溶解度線を準安定溶解度線と称し、この概念は Dehlinger および Knapp⁽⁶⁾により初めて導入されたものである。その後、Borelius および Larsson ら⁽⁷⁾が Al-Ag 合金における G.P. ゾーンについてこの考えを展開して準安定溶解度線を推定し、また後述するように、Gerold, Baur ら^{(8)~(11)}は Al-Zn, Al-Ag 合金の時効初期の G.P. ゾーンに関して X 線回折法による一連の詳細な実験を行ない、準安定溶解度ギャップ (metastable miscibility gap) を決定している。

本項において、Al-Zn 合金についてこれまで行なわれている G.P. ゾーンの準安定溶解度線の決定方法およびその結果を紹介する。実験上の主な測定手段には電気抵抗測定、熱測定、機械的性質の測定、X 線回折法および

* 東京工業大学助手；工学部金属工学科
Recent Studies of the Metastable Solvus of G.P. Zones in Al-Zn Alloys; Tatsuo Sato, Yo Kojima (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
1979 年 8 月 17 日受理

磁気測定などがある。図 1 にこれまで得られている準安定溶解度線をまとめて示す。以下にその決定方法について順次概説する。なお、Al-Zn 合金の時効過程は次のようである^{(2)(12)~(15)}。

図 1 各研究者により種々の方法で決定されている Al-Zn 系の G.P. ゾーンの準安定溶解度線。

研究者(年代)	方 法	文献番号
○ Borelius (1951)	熱測定, 比抵抗	(16)
■ Panseri (1960)	比抵抗	(22)
□ Gerold (1961)	X線小角散乱法 (8), (10), (11)	
△ Lašek (1964)	比抵抗	(18)
● Carpenter (1966)	硬さ	(24)
● Johnson (1966)	硬さ	(27)
+ Larsson (1967)	比抵抗	(17)
▲ Niklewski (1969)	比抵抗	(39)
▲ Murakami (1971)	X線小角散乱法, 比抵抗	(23)
○ 平 野 (1972)	熱測定, 比抵抗	(20), (21)
○ Junqua (1976)	帯磁率	(29)
● 里 (1978)	X線小角散乱法, 比抵抗	(36)
... Calculation by eq. (1)		

α 固溶体→球状 G.P. ゾーン→回転楕円体状 G.P. ゾーン→α' 遷移相→α' 遷移相→β 相
(菱面体結晶構造) (面心立方晶) (六方晶)

まず、電気抵抗測定である。比抵抗は金属または合金内部の点欠陥、転位および溶質原子の総量およびその分散状態に敏感に関係しており、特に合金の場合、溶質原子の濃度は空孔濃度より著しく大きいので比抵抗変化には溶質原子の集合や析出挙動が敏感に反映される。したがって、電気抵抗測定は析出過程を研究する上で極めて有効な手段であり従来より最もよく使われる手段の1つである。Borelius⁽¹⁶⁾, Larsson⁽¹⁷⁾, Lašek⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ および平野⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は昇温または冷却過程中的電気抵抗を測定し抵抗変化にクニックが現われることを見出し、これより G.P. ゾーンの準安定溶解度線を決定している。また、Panseri ら⁽²²⁾は、比抵抗の等温時効曲線に現われる比抵抗極大が G.P. ゾーン生成に起因するものであると考え、この比抵抗極大の生じなくなる温度をもって G.P. ゾーンの溶解温度であると見出し、一方、Murakami

ら⁽²³⁾は、室温にて前時効後各温度で復元処理を行ない、復元処理時の比抵抗の極大値の復元温度依存性から G.P. ゾーンの溶解温度を決定している。

熱測定法は、加熱冷却過程中的熱変化から析出物の形成や溶解温度、また形成エネルギー等を定量的に捉えようとするものである。Borelius⁽¹⁶⁾, Larsson⁽¹⁷⁾ および平野⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は一連の組成の Al-Zn 合金について熱測定を詳細に行ない、G.P. ゾーンの準安定溶解度線を決定している。Borelius は低温時効した後熱測定を行ない急激な吸熱反応の生じる温度を G.P. ゾーンの溶解温度として求めている。一方、平野らは吸熱のピーク温度および終了温度の時効時間依存性、また、吸熱量の時効温度依存性などから G.P. ゾーンの準安定溶解度線を決定している。図 1 に示すように、平野らの結果はかなり高温側にあり、しかも α 単相領域内においても G.P. ゾーンまたは溶質原子のクラスタが存在していると解釈している。

機械的性質の測定による方法は、たとえば硬さ、耐力、引張強さ、伸びなどの機械的性質が G.P. ゾーンの生成・溶解に伴って変化することに着目するものである。Carpenter ら⁽²⁴⁾は、室温にて 3.6 ks 前時効した後各温度で復元処理した際の硬さ変化を測定して各復元温度における最小硬さと時効温度との関係を求め、硬さ曲線に生じるクニック温度をもって G.P. ゾーンの溶解温度とした。Wahi ら⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾も同様の硬さの復元実験を行なっている。また、Johnson ら⁽²⁷⁾は各温度で 3.6 ks 等時効した際の降伏応力を測定し、等時効曲線に現われるクニックから G.P. ゾーンの溶解度線を決定している。

X線回折法は詳細な知見が得られるが、中でも X線小角散乱法(XSAS)は相分解過程を定量的に研究する上で最も有力な手段の1つである。XSAS法を用いれば、G.P. ゾーンの生成量、溶解度線、組成等の決定が可能であり、この分野では Gerold らが精力的な研究を行なっている。Gerold⁽⁸⁾は3種類の異なる組成を有する Al-Zn 合金について X線小角散乱強度の絶対測定を行ない、G.P. ゾーン内外の Zn 濃度は時効温度のみの関数であり合金の初期濃度には依存しないことを見出し、このことより室温における準安定溶解度ギャップ(ゾーン濃度 $m_1=69.2$ 原子%Zn, 母相濃度 $m_2=1.8$ 原子%Zn)を初めて決定した。その後この値は Gerold 自身により $m_1=71.9$ 原子%Zn, $m_2=1.7$ 原子%Zn に修正され、さらに 338 K における溶解度ギャップ($m_1=70.7$ 原子%, $m_2=2.2$ 原子%)をも同様に決定している⁽¹¹⁾。また、Murakami ら⁽²³⁾も室温で 6 ks 時効後、各温度でそれぞれ 6 ks 復元処理して X線小角散乱強度を測定し、これより積分強度がゼロとなる温度を求め溶解温度としている。

磁気測定は時効に伴う磁氣的性質の変化を追うものであり、たとえば核磁気共鳴法、帯磁率測定などが実際に行なわれている。核磁気共鳴法は Al-Cu 合金について最近 Nakamura ら⁽²⁸⁾が試み、これまで定量的には知られていなかった等温時効中の母相濃度変化を実測している。彼らは時効中に母相濃度変化が停滞する領域を見出し、この停滞領域がゾーンの溶解に対応するとして Al-Cu 合金における G.P. ゾーンの溶解度線を決定している。核磁気共鳴法は同位元素を用いるため Al-Cu 合金においては有効であるが、残念ながら Al-Zn 合金では行なうことができない。Al-Zn 合金については、最近 Junqua ら⁽²⁹⁾が帯磁率を測定することによりその時効過程を調べ、準安定溶解度線および後述するスピノード線決定している。

前述の X 線回折に加えて最近では中性子線回折による研究が行なわれるようになってきた。中性子線においては、X 線よりその波長が長波長であるため、長距離の濃度の相関が求められ、また、線吸収が小さいため厚い試料の測定が可能であり、また、原子散乱因子の近い合金でも十分な回折強度が得られるなどの特徴がある。中性子線小角散乱法による研究報告は、Al-Zn, Al-Zn-Mg 合金などについてすでになされている^{(30)~(33)}。なお、中性子線回折に関しては Gerold ら⁽³⁴⁾の解説に詳しい。

最後に、著者ら^{(35)~(37)}が決定した G.P. ゾーンの準安定溶解度線について述べる。時効時の比抵抗曲線には比抵抗変化がほとんど停滞する領域すなわち flat 領域が存在する。さらに、この比抵抗曲線での flat 領域に対応して硬さ曲線にも硬さのほとんど変化しない領域が、また、XSAS 法による積分強度にも変化の停滞する領域が現われる。これらの様子を図 2 に示す。上記のこ

図 2 Al-15%Zn 合金を 333 K にて時効した際の電気比抵抗(ρ)、X 線積分強度(Q_0)およびゾーン半径(R_G)の変化。

とは、時効時の flat 領域においては G.P. ゾーンと母相濃度とが時効温度に固有な準安定状態(metastable state)にあることを示している。すなわち、G.P. ゾーンの総生成量が不変であり、したがって母相の溶質濃度が不変である状態となっている。このことは熱測定によっても確かめることができる。図 3 に Al-15%Zn 合金を 333 K で時効後昇温した際の吸熱量の変化を示す。吸熱量は G.P. ゾーンの溶解反応に起因するものであり、吸熱量は G.P. ゾーンの生成量に比例する。図 3 に示されるように、約 3.6 ks 以降に吸熱量のほとんど変化しない領域が存在しており、G.P. ゾーンの総生成量が不変となることがわかる。時効温度が異なれば flat 領域での比抵抗値や硬さは異なり、このことは時効温度に依存して G.P. ゾーンの生成量や母相濃度が異なることに対応している。したがって、flat 領域での比抵抗値や硬さが時効温度に対してどのように変化するかを調べれば、G.P. ゾーンの生成量が時効温度によりどのように変化するかを知ることができる。図 4 に、Al-15%Zn 合金について各時効温度における flat 領域での比抵抗値(flat 値: ρ_{flat})および X 線積分強度と時効温度との関係を示

図 3 Al-15%Zn 合金を 333 K で時効後昇温した際の吸熱量の変化。

図 4 Al-15%Zn 合金における比抵抗の flat 値(ρ_{flat})および X 線積分強度(Q_0)と時効温度の関係。 T_{limit} は G.P. ゾーンの生成限界温度を示す。

す。 ρ_{flat} は時効温度とともに変化するが、高温側のある温度(図中矢印の温度)以上では ρ_{flat} は一定値となる。また、X線積分強度(いずれも flat 領域の時効条件)は時効温度とともに減少し、矢印で示す温度以上で一定となっている。 ρ_{flat} がある温度以上でこのように一定の値となるのは、その温度以上ではもはや G.P. ゾーンが生成されず、合金が均一固溶体状態となっているためである。したがって、flat 値が一定となる温度は G.P. ゾーンの生成可能な最高温度すなわち G.P. ゾーンの生成限界温度(T_{limit})を表わすものである。また、積分強度においてもこのことは示され、時効温度の高いほど G.P. ゾーンの生成量は減少し、矢印の温度でクニックが生じる。ここで、G.P. ゾーンの生成限界温度以上では積分強度はゼロとなるはずであるが、室温での測定中にクラスタや G.P. ゾーンの生成があるほか、高温での局所的な濃度ゆらぎが存在するためゼロとはならずにある値を示している。このような局所的な濃度ゆらぎによる散乱は G.P. ゾーンによるものとはいえず、積分強度が温度に依存せず一定となる矢印の温度が G.P. ゾーンの生成限界温度に相当するものである。ここで著者らのいう生成限界温度はすなわち G.P. ゾーンの準安定溶解度線に対応する。

ところで、昇温あるいは冷却過程中的比抵抗変化や熱変化から G.P. ゾーンの生成または溶解温度を決定することには次のような問題点をさけることはできない。すなわち、昇温あるいは冷却過程に生じる反応には G.P. ゾーンの生成・溶解反応および中間相や安定相の形成・溶解反応があり、昇温あるいは冷却過程中には実際上はこれらの諸反応が複雑に重なり合っており、G.P. ゾーンの溶解反応のみを取り出すことは極めて困難であるという問題である。また、これらの反応の重なり方は昇温あるいは冷却速度に依存して変化し、現象をより複雑にしている。

数種の反応の重複は、復元現象においてもほぼ同様である。すなわち、復元処理中には G.P. ゾーンの消滅・再固溶反応以外に新たな G.P. ゾーンの生成、中間相の形成あるいは G.P. ゾーンから中間相への遷移過程等が含まれている。このように、昇温冷却過程中的や復元過程中的変化は一般に極めて複雑であり、そのために研究者により異なった結果に導かれやすい。これに対し、著者らは時効時の析出挙動に直接注目することにより G.P. ゾーンの準安定状態という単一過程のみを捉えることができ、これより得られた生成限界温度は信頼すべき結果を与えらる。と考える。

Al-Zn 合金の準安定溶解度線に及ぼす微量第 3 元素の影響については村上ら⁽³⁸⁾が XSAS 法により調べている。その結果によれば、Ag と Mg は溶解温度を

上昇させるが、Si はほとんど影響を及ぼさないことが明らかにされ、彼らは Zn 原子との相互作用の大きい第 3 元素は溶解温度を上昇させる効果をもつと結論している。

3. 準安定溶解度線の熱力学的取り扱い

準安定状態図に関する実験的な検討とは別に、熱力学的な考察も行なわれている。Meijering⁽⁴⁰⁾は Al-Cu 合金について固溶体の内部エネルギーと温度の関係の表式を仮定し、これと CuAl_2 (θ 相)の形成エネルギーなどから内部エネルギー-濃度曲線を求め、さらにこれに適当なエントロピー項を付加して自由エネルギー-濃度曲線を求め、G.P. ゾーンの準安定溶解度線を決定した。また、Hillert ら⁽⁴¹⁾は Al-Ag 合金について EMF 測定を行ない、自由エネルギー-濃度曲線を求め熱力学的考察を行なっている。Al-Zn 合金については Borelius⁽⁴²⁾、Larsson⁽⁴⁷⁾が解析を行っており、Larsson はエンタルピー項に組成依存性のみを考えそれを組成の 4 次関数で与え、また、エントロピー項には通常の混合エントロピーの表式を用いて自由エネルギー変化を調べている。Al-Zn 合金の準安定溶解度ギャップを熱力学的に詳細に検討したのは Lašek⁽⁴²⁾である。Lašek はエンタルピー項を適当な表式に仮定し、またエンタルピー、エントロピー項以外に Cahn⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾により求められた整合歪エネルギー項をも考慮して検討している。しかしながら、Lašek は固溶体の自由エネルギーを求めるのに α - α' 析出線の実測値を用いており、これを G.P. ゾーンに全くそのまま適用しうるかどうかは問題である。また、整合歪エネルギー項についても Cahn による計算は析出物が無限に大きい場合についてであり、G.P. ゾーンのように微細で界面エネルギーの寄与が大きい場合に適用するのは問題である。

著者らは Lašek と同様の自由エネルギー表式から出発し、Al-Zn 合金について Gerold らが X 線法により決定した準安定溶解度ギャップの値をもとに自由エネルギー表式を具体的に求め、自由エネルギーの組成依存性から準安定溶解度ギャップを算出した。自由エネルギー表式は次式となる。

$$\begin{aligned} F^S/R = & X(1-X)(1080 - 1590X + 0.3753T \\ & + 1.910XT) + T[X \ln X + (1-X) \ln(1-X)] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 F^S は固溶体の混合自由エネルギー、 X は組成、 T は絶対温度、 R はガス定数である。この表式は Lašek と同一であるが、上述したように、Lašek は α - α' 析出線から表式を導出したのに対し、著者らは G.P. ゾーンの準安定溶解度ギャップから直接導出している。式(1)の第 1 項はエンタルピー項に、第 2 項はエントロピー項

に相当するが、第1項にはさらに過剰エンタルピー、過剰エントロピー、歪エネルギーなどもとり込まれていることになる。

図5に $F^S/R-X$ の関係を示す。図5には下に凸な部分が2つ存在し、典型的な2相分離型の自由エネルギー変化が表現されている。各温度における自由エネルギー曲線の共通接線の接点によって定まる組成は準安定溶解度ギャップを表わす。このようにして求めた準安定溶解度ギャップを図1に破線で示す。計算によって求めた準安定溶解度ギャップと著者らの生成限界温度とはよく一致している。

図5 Al-Zn 系における自由エネルギー-組成の関係の計算結果。破線は準安定溶解度ギャップを表わす。

4. 本系合金のスピンノーダル線

本 Al-Zn 合金のスピンノーダル線の計算結果および実験結果の例を図6に示す。スピンノーダル線は系の自由エネルギー F がわかれば、 $\partial^2 F / \partial X^2 = 0$ で与えられる軌跡として計算することができる。Löffler ら⁽⁴⁵⁾は、 α - α' 析出線をもとに自由エネルギー変化を評価し α - α' 析出線に対応する chemical spinodal 線を算出し、さらに自由エネルギー変化に適当な歪エネルギー項を付加し、coherent spinodal 線を計算した。Anantharaman ら⁽⁴⁶⁾も G.P. ゾーンの整合スピンノーダル線を計算により求めている。著者らは、式(1)の自由エネルギー表式をもとにスピンノーダル線を計算した。これは Löffler らの結果とよく一致している。

一方、実験的には Murakami ら⁽⁴⁷⁾、Junqua ら⁽²⁹⁾がスピンノーダル線を決定している。まず、Murakami らは Al-6.8 原子%Zn 合金を用いて X 線小角散乱測定を行ない、Cahn らのスピンノーダル理論に基づいた解析を

図6 実験および計算により求められた Al-Zn 系のスピンノーダル線。

研究者(年代)	方法	文献番号
● Murakami (1969)	X線小角散乱法	(47)
△ Junqua (1976)	帯磁率	(29)
— Anantharaman (1973)	calculation	(46)
--- Löffler (1975)	"	(45)
— 里	"	

行ないスピンノーダル温度が約 393~403 K であることを報告している。また、Junqua らは帯磁率の等時効曲線を求め、クニックを生じる温度からスピンノーダル温度を決定している。図6に示されるように、Murakami らと Junqua らの実験結果はよく一致しているが、これらと計算結果とは一致しておらず、今後検討されなければならない。

5. おわりに

以上、Al-Zn 合金を例に G.P. ゾーンの準安定状態および準安定溶解度ギャップについて述べてきた。準安定溶解度ギャップを考慮すれば G.P. ゾーンの種々の挙動が説明でき、また、熱力学的な取り扱いによっても準安定溶解度ギャップを合理的に理解することができるなどから、この準安定溶解度ギャップの存在は確定的であると考えてよいだろう。問題なのは、いかにしてこの準安定溶解度ギャップを実験的に決定するかであり、このことについてはこれまで述べてとおりである。各研究者の結果は母相側についてはよく一致しているが、G.P. ゾーン側についてはまだまだデータが不足しており明確ではないといわなければならない。また、母相側についても、準安定溶解度ギャップの外側あるいは α 固溶体内においてさえ組成の局所的ゆらぎの存在することが指摘されており⁽³⁸⁾⁽⁴⁸⁾、過飽和固溶体の相分解初期を考える上で今後重要となるであろう。同時に、それとの関連で G.P. ゾーンの生成機構の問題も大きな課題の1つである。G.P. ゾーンがスピンノーダル分解機構に従って生成されるのか、あるいは核生成-成長機構に従って

生成されるのか、また、これらの両機構の競合関係で生成されるのか、まだまだこの分野の研究は少ないといえる。これらの問題にはスピノーダル線が問題となるが、スピノーダル線については実験結果と計算結果とは十分な一致をみていない。その最大の原因は、スピノーダル分解を実験的にどのように detect するかということと、スピノーダル分解理論そのものの不完全さにあるものと考えられる。前者については、従来の手法に併せて新しい実験手段の発達が望まれる。たとえば中性子線回折法、高分解能電顕法、電顕格子像法⁽⁴⁹⁾、電界イオン顕微鏡法、EDS⁽⁵⁰⁾法などの手段である。他方、後者については、スピノーダル分解に関する Cahn, Hilliard らの理論に詳細な検討が加えられるとともに、新しい理論的取り扱いも種々行なわれており、今後の研究が期待される。

最後に、本稿をまとめるにあたり終始ご指導ご助言いただきました東京工業大学金属工学科の高橋恒夫教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) H.K.Hardy and T.J.Heal : *Progress in Metal Physics*, Pergamon Press, **5**(1955), 143.
- (2) A.Kelly and R.B.Nicholson : *Progress in Materials Science*, Pergamon Press, **10**(1961), 148.
- (3) A.Guinier : *Nature*, **142**(1938), 569.
- (4) G.D.Preston : *Nature*, **142**(1938), 570.
- (5) M.V.L.Gayler : *J.Inst. Metals*, **28**(1922), 213.
- (6) U.Dehlinger and H.Knapp : *Z.Metallk.*, **43**(1952), 223.
- (7) G.Borelius and L.E.Larsson : *Arkiv Fysik*, **11**(1956), 137.
- (8) V.Gerold : *Phys.Status Solidi*, **1**(1961), 37.
- (9) R.Baur and V.Gerold : *Z.Metallk.*, **52**(1961), 671.
- (10) R.Baur and V.Gerold : *Acta Met.*, **10**(1962), 637.
- (11) V.Gerold and W.Merz : *Scripta Met.*, **1**(1967), 33.
- (12) R.D.Garwood, A.L.Davies and G.L.Richards : *J.Inst. Metals*, **88**(1959-60), 375.
- (13) W.Merz and V.Gerold : *Z.Metallk.*, **57**(1966), 607.
- (14) K.K.Rao, L.E.Katz and H.Herman : *Mater. Sci.Eng.*, **1**(1966-67), 1263.
- (15) M.Simerská and V.Syeček : *Acta Met.*, **15**(1967), 223.
- (16) G.Borelius : *J.Metals*, **3**(1951), 477.
- (17) L.E.Larsson : *Acta Met.*, **15**(1967), 35.
- (18) J.Lašek : *Phys. Status Solidi*, **5**(1964), K 117.
- (19) J.Lašek : *J.Inst.Metals*, **95**(1967), 320.
- (20) 平野賢一, 堀 仁 : *日本金属学会誌*, **36**(1972), 97.
- (21) 堀 仁, 平野賢一 : *日本金属学会誌*, **37**(1973), 135.
- (22) C.Panzeri and T.Federighi : *Acta Met.*, **8**(1960), 217.
- (23) M.Murakami, O.Kawano and Y.Murakami : *J.Inst. Metals*, **99**(1971), 160.
- (24) G.J.C.Carpenter and R.D.Garwood : *J.Inst. Metals*, **94**(1966), 301.
- (25) R.P.Wahi and T.R.Anantharaman : *Curr. Sci.*, **38**(1969), 1.
- (26) R.P.Wahi and T.R.Anantharaman : *Trans. Ind.Inst. Metals*, **24**(1971), 61.
- (27) A.A.Johnson, E.J.Hughes and P.W.Barton : *J.Inst. Metals*, **94**(1966), 186.
- (28) F.Nakamura, N.Matsumoto, K.Furukawa and J.Takamura : *Phil.Mag.*, **36**(1977), 1355.
- (29) A.Junqua, J.Mimault and J.Delafond : *Acta Met.*, **24**(1976), 779.
- (30) D.Allen, S.Messoloras, R.J.Stewart and G.Kostorz : *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 578.
- (31) V.Gerold, J.E.Epperson, K.W.Gerstenberg and G.Kostorz : *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 581.
- (32) 長村光造, 小野正義, 吉田博行, 村上陽太郎 : *日本金属学会講演概要*, (1979・4月), 117.
- (33) V.Gerold, J.E.Epperson and G.Kostorz : *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 28.
- (34) V.Gerold and G.Kostorz : *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 376.
- (35) 里 達雄, 小島 陽, 高橋恒夫 : *軽金属*, **27**(1977), 488.
- (36) 里 達雄, 小島 陽, 高橋恒夫 : *日本金属学会誌*, **42**(1978), 702.
- (37) 里 達雄, 小島 陽, 高橋恒夫 : *軽金属*, **28**(1978), 506.
- (38) 村上正紀, 菊池正夫, 河野 修, 村上陽太郎 : *日本金属学会誌*, **36**(1972), 1164.
- (39) T.Niklewski, P.Spiegelberg and K.Sunbulli : *Metal Sci.J.*, **3**(1969), 23.
- (40) J.L.Meijering : *Rev.Met.*, **49**(1952), 906.
- (41) M.Hillert, B.L.Averbach and M.Cohen : *Acta Met.*, **4**(1956), 31.
- (42) J.Lašek : *Czech. J.Phys.*, **15**(1965), 848.
- (43) J.W.Cahn : *Acta Met.*, **9**(1961), 795.
- (44) J.W.Cahn : *Acta Met.*, **10**(1962), 907.
- (45) H.Löffler and O.Simmich : *Phys. Status Solidi*, (a) **30**(1975), 495.
- (46) T.R.Anantharaman and K.G.Satyanarayana : *Scripta Met.*, **7**(1973), 189.
- (47) M.Murakami, O.Kawano, Y.Murakami and M.Morinaga : *Acta Met.*, **17**(1969), 1517.
- (48) 太田陸奥雄, 山田益男, 金谷輝人, 飛田守孝, 榎原 精 : *日本金属学会誌*, **42**(1978), 946.
- (49) C.K.Wu, R.Sinclair and G.Thomas : *Met. Trans.*, **9A**(1978), 381.
- (50) 菅野幹宏, 鈴木 寿, 叶野 治 : *軽金属*, **29**(1979), 223.