構造用ベースメタルの最高強度への挑戦

アルミニウムの高強度化への挑戦

里 達 雄*

1. はじめに

アルミニウムは鉄に次いで最も多く使用されている金属である。アルミニウムが工業材料として使用可能となったのは、高々110年前であり、それを考えると極めて急速に需要が伸びた金属材料であるといえる。これは、アルミニウムの持つ様々な特性、たとえば、軽量性、加工性、強度特性、耐食性、電気・熱伝導性、鋳造性、美麗さなどに優れることによるものである。アルミニウムそのものは柔らかく、強度は低い、種々の方法により高強度化することが可能であり、軽量・高強度特性を生かして、航空機、鉄道車両、自動車、船舶、建築・土木用材料として幅広く使用されている。今後さらに、強度特性を飛躍的に向上させることができれば、強度部材への新たな用途拡大が可能となる。そのような観点から、最近、高比強度 Al-Li 合金、急冷凝固合金、アモルファス合金および複合材料などの開発研究が活発に展開されている⁽¹⁾。構造材料には様々な特性がバランスよく取れていることが要求されることは言うまでもない。ところで、本稿ではアルミニウムの高強度化の観点から、伸び、靱性、疲労強度など他の特性はさし当って考慮せず、アルミニウムをいかにして高強度化するかを焦点を当て、従来の一般的手法を概観し、さらに、超高強度化へ挑戦する最新技術について述べることにする。

2. 高強度アルミニウム合金の開発の流れ

(1) 実用アルミニウム合金の強度特性

現在、実用に供されているアルミニウム合金について、展伸材を対象にどの程度の強度特性が得られているのかをはじめに見てみる。JIS および AA 規格に規定されている展伸用アルミニウム合金の標準的機械的性質⁽²⁾⁽³⁾を1000系から7000系の各合金について引張強さと伸びの関係で整理すると図1のようになる。ここで、1000系は純アルミニウム、2000系は Al-Cu 系、3000系は Al-Mn 系、4000系は Al-Si 系、5000系は Al-Mg 系、6000系は Al-Mg-Si 系、7000系は Al-Zn-Mg 系合金である。図1には、加工や熱処理など種々の質別の合金をまとめて示してある。図1から引張強さは2000系および7000系合金が最も高いことが分かる。両合金はいわゆる高力アルミニウム合金として知られ、高強度が要求される航空機や鉄道車両用材料として不可欠な合金となっている。特に、7001-T6 材は 675 MPa の引張強さを示しており、この強度レベルが現在の実用アルミニウム合金の最高強度ということになる。この強度レベルは1000系のアルミニウムに比べ6~7倍の高強度化が図られており、また、S45C クラスの炭素鋼に匹敵する。

(2) 高力アルミニウム合金の開発

高力アルミニウム合金は基本的には時効析出強化をもとに高い強度を得ている。時効硬化現象は1906年に Wilm⁽⁴⁾によって Al-Cu-Mg 系合金で初めて見出され、その後、この現

* 東京工業大学助教授；工学部金属工学科(〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

A Challenge to Develop Ultrahigh Strength Aluminum Alloys; Tatsuo Sato(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: aluminum alloys, ultrahigh strength, microstructures, powder metallurgy, amorphous, nanocrystals

1997年3月25日受理

図1 実用アルミニウム合金の引張強さと伸びの関係。

図2 高力アルミニウム合金(Al-Cu系, Al-Zn-Mg系)の開発年と引張強さの変遷。

象をもとに1917年に2017合金(ジュラルミン), 1939年に2024合金(超ジュラルミン), さらに, 1943年に7075合金(超々ジュラルミン)が高力アルミニウム合金として開発されてきた⁽⁵⁾。これらは, 航空機用材料のニーズに応えるため静的強度向上を主目的に開発された合金である。しかしながら, 1970年代に至って航空機の機体設計が初期の安全寿命設計から損傷許容設計へと展開されるに伴い, 静的な高強度化よりは破壊靱性や耐食性に優れた合金の開発に重点が置かれ, 強度増大のみを追求する研究開発は停滞することになる。図2に2000系および7000系合金の開発年と引張強さの推移を示す。これより, 1960年代以降静的強度はほとんど増大し

ていないことが分かる。この間, これらの合金の破壊靱性や耐食性が飛躍的に向上している⁽⁵⁾。

3. アルミニウムの高強度化

純アルミニウムは柔らかく, 強度も低い(たとえば, 1100-O材の引張強さは90 MPa程度)。また, 鉄のような格子変態による強度増大を図ることはできない。アルミニウムを高強度化するために種々の金属学的手法やプロセスがこれまで考案され, 適用されてきた。さらに, 最近, アルミニウムを飛躍的に高強度化するための試みが種々行われ, 従来合金の2~3倍の超高強度アルミニウム合金が創製されるに至っている⁽⁶⁾。ここで, 基本的な高強度化の手法ならびに最近の超高強度化の進展について概観する。

(1) 固溶強化

アルミニウムに対する各合金元素の固溶強化の度合いを図3⁽⁷⁾に示す。図3(b)に示すように, 原子%で比較すると, MnおよびCuは最も効果的な固溶強化元素であるが, アルミニウムへの固溶範囲は限られている。一方, Mgは原子%で比較すると,それほど効果的ではないが, 固溶限が大きく, そのために固溶強化にきわめて有効な元素である。図3に示すように固溶による強度増大は耐力についてみると高々20~40 MPaである。

図3 高純度アルミニウムに対する各種元素の固溶強化量(耐力の増加量 ΔYS)⁽⁷⁾。(a) 質量%, (b) mol%。

(2) 加工硬化

非熱処理型合金では加工硬化と回復・再結晶を利用して材料特性の制御，すなわち，調質を行っている．非熱処理型合金として4種類の合金を取り上げ，加工率に対する引張強さの依存性を図4に示す．いずれの合金でも加工率とともに引張強さがほぼ直線的に増大する．ここで，3003および3105合金ではMn系化合物相が分散相として存在し，加工による引張強さの増大の割合は他の合金よりも大きい．図4より，80～90%の加工率により80～100 MPa程度の強度増大が図られることがわかる．

(3) 析出強化

アルミニウム合金の高強度化に最も有効な手法が析出強化であり，いわゆる熱処理型合金に適用される．図5に代表的な熱処理型合金である2000系，6000系および7000系合金について完全焼なまし材(O材)に対する自然時効材(T4材)および人工時効材(T6材)の引張強さを示す．図中の直線(傾き1)はT4あるいはT6材の引張強さがO材と同一のレベルを示す．いずれの引張強さもこの直線の上側に位置し，時効処理により，引張強さが増大することを示している．その度合いは6000系，2000系および7000系の順に高くなっており，7000系合金では時効処理により，引張強さが340～420 MPa増大し，最大約2.6倍まで増大することがわかる．これらはいずれも微細なGP zoneや中間相による析出強化によるものである⁽⁸⁾．アルミニウム合金ではこのように析出強化

図4 4種類の非熱処理型合金の加工硬化(調質Hの特性)．

図5 熱処理型合金の時効硬化特性．完全焼なまし材(O材)に対する自然時効材(T4材)および人工時効材(T6材)の引張強さ．

によって著しい高強度化が図られるが，引張強さを700 MPa以上に増大させることは容易でない．

最近，AlにLiを添加したAl-Li合金は低密度でかつ高強度が得られることから高比強度合金として注目されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾．この合金にさらにCu, Mg, Zrなどを添加した合金はGP zone, GPB zone, δ' 相, T_1 相などの複数の微細析出相によりきわめて大きな析出強化が得られる．これまでに，種々のAl-Li系合金が開発されており⁽¹¹⁾，それらの代表的特性は後述する．

(4) 複合強化

金属基複合材料(MMC)は弾性率，引張強さなどに優れた特性を示すことから，アルミニウムについても活発な研究が行われている⁽¹²⁾⁽¹³⁾．強化材には種々のものが開発されており，また，製造法にも，高圧鑄造法，粉末冶金法，*in-situ*法など多数ある．強化材のうち繊維やウィスカの引張強さは極めて高く，2～10 GPaの値を有している．したがって，いわゆる複合則によれば，強化材の体積率とともにきわめて大きな引張強さが得られることになる．図6に熱処理型合金(T6材)の室温での引張強さとSiCウィスカの体積率 V_f との関係を示す⁽¹⁴⁾．また，複合則による理論的計算値も破線で示してある．SiCウィスカの体積率の増大とともに引張強さは増大するものの，ある体積率で引張強さは最大となり，それ以上の体積率では強度増大が飽和するか，逆に低下する．引張強さを見ると，7075合金で最も高く，体積率20%で最大値約800 MPaが得られている．以上のように複合化により強度増大が図られるが，高体積率では複合化の効果は消失する．したがって，アルミニウム基複合材料では高強度化を狙うより，むしろ耐摩耗性などの向上に主眼が置かれている．

図6 各合金の複合材料の引張強さと SiC ウィスカの体積率との関係 (SiC_w/Al 合金複合材料, T6 材, 粉末冶金法)⁽¹⁴⁾.

(5) メカニカルアロイング

アルミニウム合金の高強度化の手法としてメカニカルアロイング法(MA法)がある⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾. これは, 多数のボール間の衝突作用により粉末粒子の圧接と粉砕を繰り返し, この過程で機械的合金化を図る手法であり, 化合物相やセラミックス粒子などの微細分散組織を得るのに有効である. セラミックス粒子分散の MA 合金の場合, これまでに報告されている引張強さは最大~550 MPa であり⁽¹⁷⁾, 一方, 化合物相を含む MA 合金では最大~600 MPa 程度の引張強さが得られている⁽¹⁸⁾. IN9052 合金は米国 INCO 社により開発された MA 合金であり, Mg: 4.0%, O: 0.5%, C: 1.1% (質量%) 含み, 酸化物および炭化物により分散強化が図られている. 標準的性質としては引張強さ 450 MPa, 伸び13%が得られている⁽²⁾. また, Al-Li-Mg-O-C 合金では引張強さ 450 MPa, 伸び10%が得られている⁽¹⁹⁾. しかしながら, MA 法のみで引張強さを 700 MPa 以上に増大させることはきわめて難しい. 申ら⁽²⁰⁾は, Al-Fe 合金について急冷凝固法と MA 法を併用することにより, 引張強さ 670 MPa, 伸び約1.5%の特性を得ている. これは現在得られている MA 合金のほぼ最大強度レベルである.

(6) 急冷凝固粉末合金

アルミニウム合金の高強度化ならびに耐熱性, 耐摩耗性, 低熱膨張化などを図る目的で急冷凝固法(RS法)を用いた新合金の開発が多数試みられている⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾. 急冷凝固法を用

図7 各 PM 合金およびナノ構造相合金の引張強さと伸びの関係.

いると, ①アモルファス相の形成, ②結晶粒・晶出化合物の微細化, ③固溶限の拡大, ④新しい準安定相の出現, などが期待される. 急冷凝固粉末は通常アトマイズ法によって製造され, これを高温で固化・成形することによってバルク材を得ている. この手法は通常の鋳造法(Ingot-Metallurgy, IM法)に対し, 粉末冶金法(Powder-Metallurgy, PM法)と呼ばれている.

我が国では1980年代になって PM 材を用いた製品が使われるようになったが, 主として過共晶 Al-Si 合金であり, 室温での高強度化を狙ったものではない. 一方, 米国では高強度・高耐食性合金を目指した PM7000 系合金の開発研究が1970年代より活発に推進され, その成果の1つとして7090および7091合金が AA 規格に登録されるに至った. この合金は Al-8Zn-2.5Mg-1Cu-1.5Co の組成をもち, 引張強さ 690 MPa, 伸び7%を有している⁽²⁾.

図7に PM 法によって得られた合金, すなわち, PM 合金の引張強さと伸びの関係を示す. 高強度合金の観点から考えると, PM 合金は2種類の合金系に大別される. すなわち, 7000系合金(Al-Zn-Mg-Cu系合金)をベースに発展させた合金と希土類元素を主要合金成分とする合金である. これらにより, 900 MPa を越える高強度合金が開発されている. たとえば, Kusui ら⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾は Al-9.5Zn-3Mg-1.5Cu-4Mn-0.04Ag-0.5Zr 合金に最適の熱処理を施すことにより, 引張強さ 943 MPa の PM 合金を作製することに成功している. このような高強度は高体積率の η' 相 (数 nm) の析出強化と棒状の Mn 系化合物 (数 μm) の繊維強化の両方の複合効果によるものである. 特に, 微量の Ag は η' 相の析出強化を著し

く促進・増大する役目を担っており、また、押出しにより Mn 系棒状析出相は押出し方向に配列し、強度増大に有効な組織となっている。さらに、Zr は準安定 Al_3Zr 相として析出強化に寄与すると同時に、微細結晶粒組織(数 μm 以下)を作り出し、強度増大に寄与している。

一方、Ohtera ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾は希土類元素を含む PM 合金について検討し、940 MPa の引張強さを有する $\text{Al}_{88.5}\text{Mm}_{3.5}\text{Ni}_8$ 合金(Mm: ミッシュメタル)を開発している。この合金はアトマイズ時にはすべてがアモルファス相であり、その後の固化・成形で結晶化する。これらの PM 合金の引張強さは 7000 系合金の 1.5 倍以上の大きさになっている。なお、図 7 には Al-Fe 系の PM 合金の特性⁽²²⁾も示してある。これらの合金は、高温強度を狙って開発されたものであり、室温付近での強度はそれほど高くない。

(7) アモルファス合金

さらに、単ロール急冷凝固法により一様なアモルファス相が得られる。ここで、合金成分や冷却速度を調整し、さらに種々の熱処理を施すと新しい準安定相であるナノ準結晶相やナノ結晶粒子、ナノ非晶質粒子が結晶性アルミニウム母相や

アモルファス母相中に微細分散する合金が得られる⁽⁶⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。このような組織を有する押出しバルク材やリボン材の引張強さは図 7 に示すようにきわめて高く、Ohtera ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾は $\text{Al}_{87}\text{Y}_8\text{Ni}_5$ 合金において 1140 MPa、伸び 1.6% を達成し、一方、井上ら⁽⁶⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾は 1300 MPa 以上、最大 1560 MPa の超高強度特性を実現している。現在のところ、この値がアルミニウム合金の世界最大の引張強さになっている。図 8 に一例として $\text{Al}_{88}\text{Ni}_9\text{Ce}_2\text{Fe}_1$ 合金の液体急冷リボン材の諸特性を示す⁽⁶⁾。ナノ結晶粒の fcc-Al 相がアモルファス中に析出し、その体積率 V_f が約 25% で引張強さは最大となり、1560 MPa の超高強度が得られている。この値は 7000 系合金の 2.5~3 倍の大きさになっている。複合則に基づいて fcc-Al 粒子の強度を計算すると 3600~4900 MPa と見積もられ、この粒子が完全結晶に近い構造状態にあることを示唆している。これらの合金の構造とりわけ界面構造、転位組織などには興味深いものがあり、今後詳細に解明する必要がある。

4. 今後の展開

以上、アルミニウム合金の種々の高強度化の手法と、それにより得られる強度特性を示した。ここで特に、高強度化が図られている合金の引張強さと伸びの関係をまとめて図 9 に示す。IM 法による合金として 2000 系および 7000 系の高力合金と Al-Li 系合金を、また、新しい手法による合金として MA 合金、複合材料および急冷凝固合金を取り上げてある。これらを比較すると MA 合金および複合材料ではこれまでのところ十分な高強度化は実現されていない。図 9 に示す

図 8 急冷凝固した $\text{Al}_{88}\text{Ni}_9\text{Ce}_2\text{Fe}_1$ 合金における HV (硬さ), E (弾性率), σ_f (破断強さ), ϵ_f (破断伸び) と V_f (結晶の体積率) の関係⁽⁶⁾。

図 9 各種高強度アルミニウム合金の引張強さと伸びの関係。

ように従来合金を越える高強度化は急冷凝固合金によって実現されている。これらは、7000系合金をベースに高強度化したバルク材、希土類元素を含む合金で高強度化を図ったバルク材、さらに、アモルファス相とナノクリスタルにより高強度化した合金に大別できる。これらの合金は組織制御により良好な延性を示すことも報告されている⁽⁶⁾。今後、十分な大きさのバルク材を製造すること、材料特性の詳細な評価を行うこと、組織安定性を解明することなどが課題として残されている。また、それらの強化機構に関しても十分明らかにされていない点が多く、従来知られていない新しい強化機構が働いている可能性も示唆されている。これらの合金の組織制御および強化機構の解明により、さらに高強度のアルミニウム合金を創製できることも期待される。この他にも気相蒸着法、プラズマ法、スプレーフォーミング法などによる合金製造が試みられている。なお、表1に代表的な高強度合金の引張強さと組織および強化因子についてまとめた。

一方、通常のIM法による合金についても一層の高強度化が望まれる。室温強度の観点からは基本的には組織の超微細化が要求される。と同時に十分な延性を付与することも重要である。これにより合金本来の強度が発揮できる。最近、金属材料に準静水圧下で強ひずみを与えることによりサブミクロン粒径の超微細な結晶粒を作り出す試みが行われている⁽³⁰⁾。たとえば、Al-3%Mg合金にECAP(Equal-Channel Angular Pressing)法により4~7のきわめて高い塑性ひずみ

を与えると、平均粒径が約0.2 μm の非常に微細な結晶粒組織が得られる。これにより、3.5倍以上の硬さの増大が得られている。この手法は比較的大きな素材に対しても適用可能であり、結晶粒の超微細化のための有効な手法として期待できる。

図10に高強度アルミニウム合金の、開発の流れをまとめて示す。これより、1990年以降のPM合金、アモルファス合金による高強度化が不連続的に進展していることがわかる。

図10 各種高強度アルミニウム合金の開発年と引張強さの変遷。

表1 代表的な高強度アルミニウム合金の引張強さと組織および強化因子。

IM：鋳造法，PM：急冷凝固粉末冶金法，RS：急冷凝固法，PM-MMC：粉末冶金法複合材料

合金または組成	製造法	引張強さ (MPa)	組織および強化因子	文 献
2024-T86 (Al-Cu-Mg 系合金)	IM	515	GPB zone の析出強化 冷間加工による加工硬化	
7001-T6 (Al-Zn-Mg-Cu 系合金)	IM	675	高体積率の GP zone, η' 相の析出強化 Cu の固溶強化, GPB zone 析出強化	
2094-T6 (Al-Li-Cu 系合金)	IM	720	GP zone, T_1 相の析出強化 Al_3Zr による結晶粒微細化効果	(10)
20%SiCw/7075	PM-MMC	790	GP zone, η' の析出強化 粉末冶金法により均一分散した SiC ウィスカの複合強化	(13)
Al-9.5Zn-Mg-1.5Cu-4Mn-0.04Ag-0.5Zr	PM	943	高体積率の GP zone, η' の析出強化 押し出しにより配向した Mn 系化合物相の繊維強化 Al_3Zr の析出強化および結晶粒微細化効果	(23) (24)
$\text{Al}_{88.5}\text{Mm}_{3.5}\text{Ni}_8$	PM	940	微細金属間化合物相の分散強化 母相結晶粒の微細化効果	(26) (27)
$\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$	RS	1340	ナノ準結晶分散型合金： ナノサイズの準結晶相 ($V_f=60\sim70\%$) + fcc-Al 相	(6) (28) (29)
$\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$	RS	1400	ナノ非晶質粒子分散型合金： ナノサイズの非晶質粒子 + fcc-Al 相	(6) (28) (29)
$\text{Al}_{88}\text{Ni}_9\text{Ce}_2\text{Fe}_1$	RS	1560	ナノ結晶粒子分散型アモルファス合金： ナノサイズの結晶粒 ($V_f=25\%$) + アモルファス相	(6) (28) (29)

今後、この流れをどのように実用材料として育てるかが高強度アルミニウム合金の大きな課題であるといえる。また同時に、新しい発想の出現も望まれ、とりわけ、IM合金の高強度化の方策も重要である。これまで示した実用アルミニウム合金の最高強度は理論強度の高々15~20%程度のレベルであり、高強度合金の開発の余地は十分残されている。

5. お わ り に

アルミニウム合金の高強度化の手法と現状について述べた。アルミニウムは軽量で耐食性にも優れ、また、加工性にも優れることを特徴としているが、これまでのジュラルミン系合金の発明から次のステップとしての高強度化への研究・開発は必ずしも十分な状況にあるとはいえない。しかしながら、期待のもてる有望なものとして急冷凝固合金、アモルファス・ナノクリスタル合金などがあり、バルク材化も試みられている。他方、通常のIM法、すなわち、鋳造法で鋳塊を作製し、加工・熱処理などを施すプロセスで7000系合金を越える高強度でかつ諸特性に優れる合金を開発することも今後の大きな課題である。次世代に向け、斬新なアイデアと新たな挑戦が求められている。

文 献

- (1) たとえば、小林俊郎：軽金属学会法人化記念フォーラム「21世紀における軽金属材料」, 軽金属学会, (1996), 1.
- (2) 軽金属学会編：アルミニウムの組織と性質, (1991), 413.
- (3) J. W. Bray: *Metals Handbook*, 10th ed. Vol. 2, ASM, (1990), 49.
- (4) A. Wilm: *Metallurgie*, 8(1911), 225.
- (5) 平野正和：軽金属, 41(1991), 477.
- (6) 井上明久, 増本 健：軽金属, 42(1992), 299.
- (7) R. E. Sanders Jr., S. F. Baumann and H. C. Stumpf: *Aluminum Alloys* (Proc. of Int. Conf. on Aluminum Alloys, Virginia), (1986), 1441.
- (8) 軽金属学会編：アルミニウムの組織と性質, (1991), 159.
- (9) 里 達雄：軽金属学会法人化記念フォーラム「21世紀における軽金属材料」, 軽金属学会, (1996), 12.
- (10) 坂本敏正：アルミニウム, 2(1995), 201.
- (11) R. S. James: *Metals Handbook*, 10th ed. Vol. 2, ASM, (1990), 178.
- (12) 落合庄治郎, 長村光造：軽金属, 38(1988), 685.
- (13) D. L. McDanel: *Met. Trans. A*, 16A(1985), 1105.
- (14) 森本啓之, 大内権一郎：軽金属, 38(1988), 658.
- (15) J. S. Benjamin and M. J. Bomford: *Met. Trans. A*, 8A(1977), 1301.
- (16) J. S. Benjamin and R. D. Schellerg: *Met. Trans. A*, 12A(1981), 1827.
- (17) J. Kaneko, M. Sugamata and R. Horiuchi: *8th ILMT*, Leoben-Vienna, (1987), 776.
- (18) 金 得 圭, 金子純一, 菅又 信：軽金属, 42(1992), 485.
- (19) F. H. Froes: *Mat. Sci. Eng.*, A184(1994), 119.
- (20) 申 澤, 菅又 信, 金子純一：軽金属, 40(1990), 520.
- (21) J. R. Pickens: *J. Mat. Sci.*, 16(1981), 1437.
- (22) J. R. Pickens: *Metals Handbook*, 10th ed. Vol. 2, ASM, (1990), 200.
- (23) 大家正二郎, 宮木美光：軽金属学会研究部会報告書 No. 28, (1992), 1.
- (24) J. Kusui, K. Fujii, K. Yokoe, T. Yokote, K. Osamura, O. Kubota and H. Okuda: *Mater. Sci. Forum*(Proc. ICAA-5), vol. 217-222(1996), 1823.
- (25) 横江一彦, 楠井 潤, 横手隆昌, 長村光造, 山本哲也, 足立大樹：軽金属学会第91回大会講演概要, (1996), 69.
- (26) K. Ohtera, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, A134(1991), 1212.
- (27) J. Nagahora, K. Kita and K. Ohtera: *Proc. Int. Forum on Creation of Super Metallic Materials Consisting of Amorphous, Nanoscale and Mesoscopic Structures*, (1997), 63.
- (28) 井上明久：軽金属学会課題研究成果報告書「150 kg/mm²級の高張力アルミニウム基合金の開発」(1993), 軽金属学会.
- (29) 井上明久：軽金属学会法人化記念フォーラム「21世紀における軽金属材料」, (1996), 21.
- (30) 堀田善治, 王 経 濤, 古川 稔, 根本 実, R. Z. Valiev, Y. Ma and T. G. Langdon: *日本金属学会会報*, 32(1993), 898.