 研 究

電析 Ni-TiH₂ 複合皮膜の高温熱処理組織

掛川 正幸*・見崎 吉成**・田辺 良美**

Microstructure of Electrodeposited Ni-TiH₂ Composite Coatings by Heat Treatment at High Temperature

Masayuki KAKEGAWA, Yoshinari MISAKI and Yoshimi TANABE

The microstructure of the electrodeposited Ni-TiH₂ composite coatings annealed at 1000°C in vacuum was studied by EPMA, X-ray diffraction analysis, optical and electron microscopic observation. The matrix of composite coatings was varied into Ni-Ti solid solution by heat treatment and Ti concentration in the solid solution increased with increasing the amount of TiH₂ particles in the composite coatings. It was found that the fine particles formed by thermal decomposition of TiH₂ particles in the electrodeposited composite coatings were various kinds of titanium oxides or titanium and nickel double oxides. These oxide particles formed colonies in the range of 1~5 μm in diameter. The colonies uniformly dispersed in the matrix. The density of colony increased with increasing Ti contents in the coatings. The grain growth of matrix was blocked by the surrounding colonies, so that the annealed composite coatings containing a large amount of Ti had a fine structure of matrix grains (1~3 μm) and particles colonies.

1. 緒 言

めっき膜中に種々な粒子を含有させた電析複合めっき膜は数多くの特徴を有しており、目的に応じた複合めっき膜作製法の開発研究も盛んである¹⁾。また、得られた複合めっき膜は有効な機能をもつ新しい材料として期待されている¹⁾。しかし電析複合皮膜の中で、熱処理による合金化を目的とした報告は非常に少ない。

一般に電析法によって得られた金属合金は電析条件に起因した特徴ある組織を示すが²⁾⁻⁶⁾、これに熱処理を施せば熱処理条件に応じた興味ある組織変化を呈する。複合粒子の共存下における熱処理ではさらに興味ある挙動が予想される。

著者らは先に、電析 Ni-TiH₂ 複合皮膜の形成と熱処理組織について報告し⁷⁾、熱処理後の複合皮膜は特徴ある新たな組織として出現することを明らかにした。本報では特に高温で熱処理した複合皮膜の組織について、詳細に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 浴組成、電析条件および分散粒子

浴組成および分散粒子は前報⁷⁾と同様であり、電解液に高濃度スルファミン酸ニッケル浴を、分散粒子に5μm以下のTiH₂粉末を用いた。実験試料は、電流密度500 A/m²でステンレス板上へめっきした厚さ約100μmのNi-TiH₂複合皮膜を素地よりはく離し作成した。

2-2 複合皮膜の熱処理

試料の熱処理は真空炉中(1.33×10⁻³Pa)1000°Cで行ない、種々な時間保持後、真空中にて放冷した。また一部急冷試料も作製した。

2-3 熱処理複合皮膜の組織観察

複合皮膜の熱処理組織をEPMA, X線回折, 電子顕微鏡および光学顕微鏡により観察した。EPMA観察には日本電子製JXA-50を用い、反射電子像, X線像を得た。X線回折にはCu-Kα線を用い、35Kv, 15mAの条件で行なった。

3. 実験結果および考察

電析法により作製したNi-TiH₂複合皮膜は、1000°Cでの熱処理により新たな微細粒子の分散組織を持つ皮膜に変化することを前報⁷⁾において報告した。このように電析Ni-TiH₂複合皮膜の熱処理組織は、いわゆる分散強

* 東京都立大学大学院 (〒158 世田谷区深沢2-1-1) Graduate Course, Tokyo Metropolitan Univ. (2-1-1, Fukazawa Setagaya-ku, Tokyo 158)

** 東京都立大学工学部 (〒158 世田谷区深沢2-1-1) Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (2-1-1, Fukazawa Setagaya-ku, Tokyo 158)

化型合金と類似の組織を呈する。

従来の電析法によって作製した分散強化合金は、 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ⁹⁾ に代表されるように熱的に安定な分散粒子がマトリックス中に共電着された分散粒子とマトリックスの共存組織である。しかし本組織は電析法によって作製した Ni-TiH_2 複合皮膜の熱処理過程で出現した新たな組織で、従来の組織とは大きく異なる。したがって組織的にも物性的にも興味が持たれる。

3-1 熱処理によって得られた分散微細粒子

前報⁷⁾において、電析 Ni-TiH_2 複合皮膜を熱処理することにより新たに出現したマトリックス中に分散する微細粒子は電析状態で皮膜中に取り込まれた TiH_2 粒子と異なることを電子線回折により明らかにした。本報では EPMA による組織観察を行ない、熱処理皮膜のマトリックスおよび新たな分散粒子について検討した。

1000°C で2時間熱処理した 9 wt% TiH_2 複合皮膜の EPMA 観察例を図1に示した。(a)は反射電子像を、(b)は反射電子像中に示した scanning line 上での Ni , TiO の $\text{K}\alpha$ 線による線分析結果である。本皮膜は電析法で作製していることから、皮膜中には Ni , Ti 以外の他の元素の

混入が考えられる。したがってこれらを考慮し、皮膜中に存在可能な他の元素(酸素, イオウ等)について観察を試みたところ酸素の存在が確認された。反射電子像中黒いコントラストで観察される部分は、前報⁷⁾の透過電顕像中に観察される 0.1~0.3 μm 程度の微細粒子に対応している。

線分析結果よりマトリックス部においては一定濃度の Ni および Ti が検出されているが、 $\text{O-K}\alpha$ 線は back ground に近似し、酸素はほとんど感知されない。また電顕観察の結果で、マトリックス部は均一なコントラストであり、さらに回折像は Ni 単一固溶体相の存在を示していた。したがってマトリックス部は Ti 濃度均一な Ni-Ti 固溶体を形成していることがわかる。

一方、粒子部分においては Ti 濃度がマトリックス部より非常に高く、さらに酸素が存在する。 Ni 濃度はマトリックス部より低いが、その存在を否定できない。したがって、反射電子像中黒いコントラストで観察される微細粒子はチタン酸化物、あるいはチタン、ニッケル酸化物であることが示唆される(生成機構については後日報告)。

ここで Ni-TiH_2 複合皮膜内の TiH_2 粒子の熱処理挙動について考える。 TiH_2 は真空中 700°C での熱処理により、水素はほとんど取り除かれ金属粉末となることが知られている⁹⁾。また水素の Ni 中への固溶量は温度とともに上昇するが、1453°C においても 0.1at% で非常にわずかである¹⁰⁾。さらに本実験における高真空中の熱処理過程で、450°C 付近の温度より水素の脱気起因すると考えられる真空度の急激な低下が認められた。これらのことを考え合わせれば熱処理皮膜中にはごくわずかな水素の残存はあるものの、1000°C での熱処理により試料内の TiH_2 は熱分解し、さらに水素は Ni の格子を通して皮膜外に除去され、熱処理皮膜は最終的に Ni-Ti 系合金組織を呈すると考えることができる。 Ni-Ti 状態図¹¹⁾によれば 1000°C で約 12at% Ti 以下の合金はすべて Ni-Ti 単一固溶体を形成する。また Ni-Ti 固溶体合金は時効性合金として知られ、時効の進行とともに変調構造を形成し、さらにマトリックスに整合な Ni_3Ti から最終的には安定相である Ni_3Ti (hcp) に変化することが報告されている¹²⁾。したがって本熱処理皮膜においても上記に起因する組織出現の可能性を有する。図2は 9 wt% TiH_2 複合皮膜を用い、1000°C で20時間真空炉中にて加熱し、十分熱拡散を行なった後、急冷した試料の電顕像および回折像を示した。前報⁷⁾で示した2時間熱処理後真空中で放冷した試料と比較し、粒子密度や形状について大きな変化は認められない。また低 Ti 含有皮膜についても同様な結果を得た。ここで脱水素された Ti が 1000°C 20時間の熱処理によって平衡状態に移行するかどうかということが問題になるが、EPMA の結果は平衡になっていることを

Fig. 1 E.P.M.A analysis for the $\text{Ni-9wt\%TiH}_2$ composite coating annealed at 1000°C for 2 h.

Fig. 2 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of Ni-9wt%TiH₂ composite coating heated at 1000°C for 20 h and then cooled rapidly.

Fig. 3 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of fine particles formed in Ni-9wt%TiH₂ composite coating annealed at 1000°C for 20 h.

示していた。したがって図2に示した長時間熱処理試料はNi-Ti合金として熱的にはほぼ平衡状態に達している筈である。この試料のTi含有率は10.3at%で、1000°Cの平衡状態ではNi-Ti単一固溶体相領域にある。また図2の状態は1000°C、20時間熱処理後急冷しているため時効による析出は起こっていない筈であるが、微細粒子が観

察される。したがって図2中の微細粒子は時効によって析出したものでないことがわかる。すなわち、この微細粒子の出現に関しNi-Ti系で論ぜられないことを示している。先のEPMAの結果から考えてこの微細粒子はTi-O系あるいはTi-Ni-O系で考えることが妥当であろう。

微細粒子の性状についてさらに検討するため、9wt% TiH₂ 複合皮膜を1000°Cで20時間熱処理後、真空中にて放冷した試料を用い、電解により抽出した微細粒子の電顕像および回折像を図3に示した。粒子が微細であるため電顕像中で粒子は多少凝集して観察されるが、0.03~0.3μm程度の粒子が観察され、図2に観察される粒子径とよい一致を示す。表1には図3の種々

な粒子の構造を決定することはできなかったが、種々な粒子からの回折像より求めた面間距離は表1に示すように非常に多くの値を有する。チタン酸化物およびチタン、ニッケル複酸化物については種々な化合物が知られているが、表1に示したすべての面間距離を満足する化合物はみあたらない。すなわちこれら微細粒子は単一の

Table.1 Spacing of the planes from electron diffraction pattern of fine particles in Fig. 3.

obs. d(Å)	Remarks	obs. (Å)	Remarks	obs. (Å)	Remarks	obs. (Å)	Remarks
4.649		2.718	K	2.246		1.848	A
4.609		2.710	A.G	2.239	G.J	1.835	K
4.561		2.698	H	2.230	L.N	1.811	H
4.522		2.675		2.204	K.O.P.Q	1.725	C.J
4.394		2.656	J.O.R	2.188	L	1.713	
3.899		2.636	L.P	2.178	B	1.706	B.G
3.794		2.595	N	2.166	H.N.O.P	1.685	D.F
3.785	O	2.581	B.M	2.156	A.N	1.673	J
3.774	L	2.561	I.P.R.	2.140	H.L.O	1.663	D
3.746		2.536	J.L	2.114	G	1.657	H.K
3.711	P	2.509	M.N.P	2.103	D	1.646	
3.693	A	2.475	K.L	2.085	E	1.631	B.G.K
3.658	Q	2.451		2.073	A.D	1.625	F
3.546		2.439	D	2.055	F	1.620	D.H
3.480		2.424	H.I.L	2.042		1.617	I
3.456	H	2.409	O	2.034	J	1.589	D.G
3.255	F	2.395	D	1.991	B.K	1.583	H
3.091		2.388	D.N	1.978		1.557	D
2.913	L.M.Q	2.370	H.O	1.941	D	1.507	B.G
2.895	Q	2.362	M.P.R	1.927	H	1.495	B.K
2.797	B	2.333	A.M.N.L	1.910	B	1.483	A.D.J
2.776	D.K	2.317	L.P.Q	1.900		1.473	D.I.O
2.758	O	2.308	B.L.P	1.895	K	1.468	E.D
2.745		2.274	G	1.873	D	1.456	A.F
2.730	L	2.265	I	1.853	H	1.450	J

13)A:NiTiO₃, 14)B:Ni₂Ti₄O, 15)C:TiO, 16)D:TiO, 17)E:TiO, 18)F:TiO₂, 19)G:Ti₂O₃, 20)H:Ti₂O₅, 21)I:Ti₂O, 22)J:γ-Ti₃O₅, 23)K:Ti₃O₅, 24)L:Ti₄O₇, 25)M:Ti₅O₉, 26)N:Ti₆O₁₁, 27)O:Ti₇O₁₃, 28)P:Ti₈O₁₅, 29)Q:Ti₉O₁₇, 30)R:Ti₁₀O₁₉,

化合物でないことを示している。表1にはこれらチタン酸化物およびチタン、ニッケル複酸化物の面間距離が該当する欄に記号をもって示した。なお表中には0.005Å誤差内で一致する物質名を記した。表1中にはこれらの物質とも一致しない面間距離が若干ではあるが存在する。しかしチタン酸化物には TiO_{2n-1} ($4 \leq n < 30$)の一般式で表わされる Magnéli 相と呼ばれる表に示した以外の種々な化合物が存在し³¹⁾またNaCl型結晶構造を有するTiOは多量に空孔子点を含有し、化学量論的組成の前後に広い均一組成領域を有する化合物で組成に応じて種々な格子定数を示す³²⁾。さらに電顕像中に観察される微細粒子内部には、微細構造を示す複雑なコントラストも観察されている。これらのことを考え合わせれば特定の物質名を同定することはできないが、これら微細粒子が複数のチタン酸化物およびチタン、ニッケル複酸化物より構成されていると考えることは妥当であろう。

なお水素については先に述べたごとく TiH_2 は真空中700°Cの熱処理により水素は取り除かれ金属粉末となり⁹⁾、また一気圧下におけるNi中の水素固溶量は温度とともに上昇するが、1453°C (Niの融点)においても

Fig. 4 Relation between lattice constant of Ni-TiH₂ composite coatings annealed at 1000°C for 2 h and Ti contents.

Fig. 5 Optical micrographs showing the change of grain size with Ti contents in the Ni-TiH₂ composite coatings annealed at 1000°C for 2 h.

0.1at%であり非常にわずかである¹⁰⁾。さらに真空中の熱処理過程で、450°C付近の温度より水素の脱気に起因する真空度の急激な低下が認められたことを総合的に考慮すれば熱処理皮膜中にごくわずかな水素の残存は否定できないが、新たな金属水素化物の生成には寄与しないものと考えられる。

3-2 Ni-Ti 固溶体の格子定数

Ni-TiH₂ 複合皮膜の熱処理によりマトリックスはEPMA観察結果より、Ti濃度均一なNi-Ti固溶体を形成することを示している。ここでNiマトリックス中のTi固溶度を調べるため、種々なTiH₂含有皮膜を1000°Cで2時間熱処理した試料につきX線回折によりマトリックスの格子定数を求めた。それらの結果を図4に示す。なおX線回折像はいずれの試料もNi-Ti固溶体の回折線のみであり、他の回折線は観察されなかった。図中のTi含有率は熱処理皮膜中の全Ti量より算出した値である。

熱処理した電析Niめっき膜の格子定数はASTMデータ³³⁾から求めた値にはほぼ等しいが、熱処理複合皮膜マトリックスの格子定数はTi含有率の増加したがいはほぼ直線的に増大した。これは熱処理によりNi-Ti固溶体が形成されていることを示すと同時に、電析複合皮膜中のTiH₂量の増加とともに、熱処理後におけるマトリックスNi固溶体中のTi量の増加を明示している。長時間(20時間)熱処理した試料の格子定数が2時間熱処理試料と同一値であったことより、2時間熱処理によって形成されたNi-Ti固溶体はTi濃度が均一であり、また熱的に安定な状態であることが確認された。

吉田³⁴⁾らによれば、Ni-Ti固溶体の格子定数はTi含有率の増加とともにほぼ直線的に増加することが示されている。本皮膜も同様な傾向を示すが、同一Ti含有率試料を比較すれば、本皮膜の格子定数はいずれのTi組成についても吉田らの値より小さい。これは本皮膜のTi含有率を全Ti含有量、つまりNi固溶体中のTiおよび微細粒子中

の Ti の和として算出したためであり、Ni 固溶体中における実際の Ti 含有率は図に示した値より低い値となることに矛盾はない。

3-3 母相結晶粒径および微細粒子分散形態

冷間加工を受けた金属を加熱すると、一次再結晶完了後、結晶粒径が一般に増加する。これは正常結晶粒成長と呼ばれる現象であり、多結晶試料中の結晶粒界の界面エネルギーを減少するために起こる。この結晶粒界移動は、固溶している溶質原子や析出物などの不純物の存在により著しく遅くなる。

電析 Ni めっき膜は内部に微細双晶や多くの転位を含む微細な結晶粒より構成されており歪の高い状態にあるが、高温での熱処理により歪のない粗大な結晶を有する組織へ変化する⁷⁾。一方、TiH₂ 粒子を含む Ni-TiH₂ 複合皮膜は 1000°C で熱処理によりマトリックス内に微細な粒子が形成されることから、マトリックスの結晶成長に大きな影響をおよぼすと考えられる。そこで 1000°C で熱処理した複合皮膜内の微細粒子分散形態とともに、母相結晶粒径におよぼす影響について検討した。

1000°C で 2 時間熱処理した種々な Ti 含有皮膜の光学顕微鏡像を図 5 に示した。また同一熱処理による純 Ni めっき膜についても図 6 に示した。なおエッチングは 0.38 mol/l 硫酸水溶液による電解で行なった。純 Ni めっき膜は電析状態で非常に微細であるが、熱処理により 50~150 μm 程度の粗大な結晶粒に成長している。一方複合皮膜の結晶粒径はわずかな Ti 含有皮膜 [図 5 (A)] においても純 Ni めっき膜に比較し微細である。一連の熱処理複合皮膜の中で、低 Ti 含有皮膜は純 Ni めっき膜のような粗大結晶粒ではないが、比較的大きな結晶粒 (5~15 μm) と微細な結晶粒 (1~2 μm) との混在した組織を呈する。微細結晶粒の存在領域は 5~15 μm 程度の大きな結晶粒に囲まれて複数個が集合して存在する特徴を持っている。またこの微細結晶粒の集合体は皮膜内ではほぼ均一に

分散している。微細結晶粒の皮膜内で占める割合は大きな結晶粒のそれより非常に少ない。皮膜中の Ti 含有率の増加にともない [図 5 (B)] 大きな結晶の粒径は順次減少し、微細結晶粒の占める割合は増加した。微細結晶粒集合体の大きさは低 Ti 含有皮膜と同様 5 μm 程度である。したがって微細結晶粒の皮膜で占める割合はこれら集合体の密度が増加するにしたがい増加する。なおこれら集合体が連結したと考えられる部分も若干観察されるが、大きな範囲での凝集は認められない。また微細結晶粒径は低 Ti 含有皮膜と同様 1~2 μm 程度である。高 Ti 含有皮膜 [図 5 (C)] においては大きな結晶粒はほとんど観察されず、ほぼ均一な結晶粒径 (1~3 μm) を有する微細結晶粒組織を呈する。このように熱処理複合皮膜のマトリックス結晶粒径は Ti 含有率の増加とともに連続的な変化を示す。

前報⁷⁾での透過電顕観察により示したように、マトリックス結晶粒径は熱処理により新たに形成された微細粒子と大きな関連を有する。図 7 は図 5 と同一試料の酢酸一過塩素酸による電解研磨表面の光学顕微鏡写真であり、この微細粒子の分散状態を示している。図 8 は図 7

Fig. 6 Optical micrograph of pure Ni annealed at 1000°C for 2 h.

(A) 4.7 at % Ti (B) 7.8 at % Ti (C) 10.3 at % Ti
Fig. 7 Optical micrographs showing the distribution of dispersed particles in the Ni-TiH₂ composite coatings annealed at 1000°C for 2 h.

(A) 4.7 at %Ti (B) 7.8 at %Ti (C) 10.3 at %Ti
Fig. 8 Replica electron micrographs showing the distribution of dispersed particles in the Ni-TiH₂ composite coatings annealed at 1000°C for 2 h.

Fig. 9 Optical micrograph showing another part of the same specimen as in Fig. 5 (B).

の表面レプリカ像である。

微細粒子の分散形態を巨視的にみれば、図7に示すようにいずれの皮膜においても微細粒子がほぼ均一に皮膜中に分散し、皮膜中のTi含有率の増加とともにその密度を増加すると理解される。一方図8のレプリカ像からは粒子のコロニー形成状態と個々の粒子の大きさを明確に観察することができる。なお図には各種Ti含有率皮膜に観察される一般的な分散例を示した。いずれのTi含有率皮膜においても直径1~5μmの範囲内に数多くの微細粒子が分布するコロニー領域を形成し、このコロニーが皮膜中にほぼ均一に分散していることがわかる。皮膜中のTi含有率の増加はこれらコロニーの密度を増加させるので、コロニーの間の距離は減少する。なお高Ti含有率皮膜においては広範囲にわたってほぼ均一な粒子分散を示す部分も存在した。

微細粒子コロニーの大きさおよびその分布状態は電析状態でのTiH₂粒子の分散状態と密接に関係し、TiH₂粒子の分散状態とその大きさに類似している。微細粒子コロニーはTiH₂の熱分解により形成され、その分散範囲はもとのTiH₂粒子とよい相関関係にある。

微細粒子コロニーで囲まれたマトリックス結晶粒径は

小さく、その結晶成長が抑制されている。コロニーを周囲に持たない結晶粒は大きく成長している。すなわち結晶粒の成長は周辺に存在するコロニーの影響を受け、コロニー間の距離の減少とともにマトリックス結晶粒は微細化するものと考えられる。このことは高Ti含有率皮膜において結晶粒が微細化した事実とよく一致する。

図9は図5(B)と同一試料の一部に観察された組織である。図5(B)と比較しマトリックス結晶粒径およびその分布状態に大きな相違がある。図中には15μm程度の粗大な結晶粒が観察され、先に述べた結晶粒成長と微細粒子コロニーとの関係が明瞭に示されている。

4. 結 論

電析法により作製したNi-TiH₂複合皮膜の高温熱処理試料をEPMA, X線, 光学顕微鏡および電子顕微鏡観察し、次のことが明らかになった。

- 1) 熱処理後のマトリックスはNi-Ti固溶体で、電析状態におけるTiH₂量の増加とともにマトリックス中の固溶Ti量は増加した。
- 2) Ni-TiH₂複合皮膜を真空中で熱処理し、新たに生成した微細粒子(粒径0.03~0.3μm)は複数のチタン酸化物あるいはチタン、ニッケル複酸化物である。
- 3) TiH₂粒子は熱処理により微細粒子に分解し、TiH₂粒子の範囲内(直径1~5μm)に微細粒子コロニーを形成する。このコロニーはNi-Ti固溶体のマトリックス内に分散し、皮膜中のTi量の増加とともにコロニーの密度は増加する。
- 4) 微細粒子コロニーに囲まれたマトリックス結晶粒は成長を阻害される。したがってTiH₂粒子を多く含む皮膜の熱処理組織は微細結晶粒からなるマトリックスと微細粒子コロニーで構成される。

終わりに本研究のEPMA観察にさいし、御援助いただいた日本電子株式会社池野敏喜氏に感謝いたします。

(1980—6—19受理)

(昭和54年5月第59回本協会学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 林忠夫; 分散めっきの進歩, 本誌, **28**, 490 (1977)
- 2) 清水保雄, 田辺良美; 電析 Au-Pa 合金の微細構造と相に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **27**, 574 (1976)
- 3) 清水保雄, 田辺良美; 電析 Au-Ni 合金の微細構造と相に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **27**, 20 (1976)
- 4) 田辺良美, 掛川正幸, 清水保雄; 電析 Ag-Cu 合金の結晶成長と微細構造及び相に関する電子顕微鏡的研究, 材料科学, **13**, 253 (1976)
- 5) 清水保雄, 田辺良美; 電析 Cu-Pb 合金の結晶成長と微細構造及び相に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **29**, 2921 (1978)
- 6) 清水保雄, 田辺良美, 富田秀雄, 掛川正幸; 電析 Cu-Co 合金の結晶成長, 微細構造及び相に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **29**, 131 (1978)
- 7) 掛川正幸, 見崎吉成, 田辺良美; 電析 Ni-TiH₂ 複合皮膜の形成と熱処理による合金化挙動, 本誌, **31**, 476 (1980)
- 8) 例えば, V.P. Greco, W. Baldauf; Electrodeposition of Ni-Al₂O₃, Ni-TiO₂ and Cr-TiO₂ Dispersion Hardened Alloy, Plating, **55** [3], 250 (1968)
丸野重雄, 山田敏夫, 野田三喜男, 増井寛二; 電着ニッケル-アルミナ分散強化合金, 日本金属学会誌, **35**, 440 (1971)
増子昇, 虫明克彦; 電析ニッケル・アルミナ複合体のアルミナ含有量に及ぼす基体の回転の影響, 本誌, **29**, 646 (1978)
- 9) チタニウム懇話会; チタン, ジルコニウム, ハフニウム, 金属とその化合物, p 310 (1965 アグネ)
- 10) M. Hansen and K. Anderko; Constitution of Binary Alloys p 788 (1958. McGraw-Hill Book Co Inc; New York)
- 11) ibid p. 1050
- 12) 例えば D. H. Ben Israel and M.E. Fine; Precipitation Studies in Ni-10 wt% Ti; Acta Met. **11**, 1051 (1963)
橋本健紀, 辻本得蔵; Ni-Ti 合金の時効過程に観察される X 線回折図形とその組織, 日本金属学会誌, **40**, 611 (1976)
- 13) A.S.T.M, X-Ray powder diffraction data card, No. 17- 617
- 14) " 5-0694
- 15) " 12- 754
- 16) " 9- 204
- 17) " 8- 117
- 18) " 21-1276
- 19) " 10- 63
- 20) " 9- 309
- 21) " 11- 218
- 22) " 27- 905
- 23) " 23- 606
- 24) " 18-1402
- 25) " 11- 193
- 26) " 18-1401
- 27) " 18-1403
- 28) " 18-1404
- 29) " 18-1405
- 30) " 11- 474
- 31) 日本金属学会編; 金属物性基礎講座第15巻, 非化学量論的金属化合物, p 244 (1975 丸善)
- 32) ibid p. 3
- 33) A.S.T.M. X-Ray powder diffraction data card No 4-0850
- 34) 吉田秀彦, 竹内伸, 福沢安光; Ni 固溶体合金の機械的性質, 日本金属学会誌, **34**, 823 (1970)