論文

Mg-La-Zr 合金の延性と変形組織

橋本 順二* 田村 洋介**

早田 博*** Alexander McLean***

Ductility and Deformation Structure of Mg-La-Zr Alloys

Junji TACHIBANAKI*, Yosuke TAMURA**,

Hiroshi SODA*** and Alexander McLEAN***

(Received on April 1, 2014)

In order to gain insight for developing fine-grained magnesium alloy materials through plastic deformation, Mg-Zr, Mg-La, and Mg-La-Zr alloys, prepared from pure magnesium and lanthanum metals, and a Mg-33Zr master alloy were tensile tested at room temperature and 150°C. The microstructures were examined by optical microscopy, X-ray diffraction analysis, and EBSD analysis to establish the characteristics of deformed portions of the tensile-tested specimens. Whereas the elongation values of Mg-La and Mg-La-Zr materials tested at room temperature decreased with lanthanum content, the materials tested at 150°C maintained a similar level of elongation regardless of lanthanum content. EBSD analysis of the deformed materials of the Mg-La-Zr alloys tensile-tested at room temperature and 150°C revealed that the microstructures of primary α Mg consisted of approximately 50% ultrafine grains of 0.5 to 1.5 μ m in size. About 70% of the eutectic α Mg grains was found to be approximately 0.1 μ m in size, suggesting that microstructural transformations that take place through deformation processes may help to enhance ductility.

Key words: plastic deformation, Mg-La-Zr alloys, microstructures, eutectic, ultrafine grains.

1. 緒言

マグネシウムは密度が 1.74g/cm³と実用金属材料中最も小さく、比強度も大きいので、他の金属材料あるいはプラスチックの代替材として注目されている。また電磁波シールド性に優れており、携帯用コンピュータ等への需要もある。しかし六方晶マグネシウム合金はその結晶構造上すべり系が少なく、本質的に塑性加工が難しい。さらに底面集合組織を形成しやすいこともマグネシウムの成形加工を困難にしている。

Zr を含むマグネシウム合金(Mg-Zr 系)は凝固組織における結晶粒が細かく、共存元素によっては铸造したままの状態でも結晶粒径が 20 μ m を下回る^{1), 2)}。ゆえに所望の性質が得られれば、鋳塊や鋳片はそのまま鍛造等によって直接製品に加工することもできる。また AZ31 合金等の再結晶粒径は初期結晶粒径に依存し、初期結晶粒径が小さいと再結晶粒径も小さくなると報告されている³⁾。さらに Zr は、マグネシウムの再結晶温度を高め、粒成長を抑制する^{4), 5)}。このように Mg-Zr 系合金は塑性加工による組織制御を行う上で有利な性質を持っており、Mg-Zn-Zr 合金や Mg-Y-R.E-

Zr 合金押出材等では微細粒超塑性の発現も確認されている^{6)~8)}。Mg-Zr 系合金は、Mg-Al 系合金に比べ技術的に扱いにくいとされ高価であるが、後者にはないユニークな特長を持っており興味深い合金と言える。

ランタン(La)は軽希土類に分類され、マグネシウムにほとんど固溶しない元素である⁹⁾。ゆえに時効性を示さず、より原子番号の大きい希土類に比べると、高温強度ならびにクリープ特性改善効果は小さいと報告されている^{10), 11)}。しかし La は最も安価な希土類であり、ジルコニウム(Zr)による結晶粒微細化効果を助長する。また一定の防燃焼効果が見られ、フラックスとの反応も穏やかで溶解作業が容易である。著者らは、Mg-La、Mg-La-Zr 合金の室温機械的性質に及ぼすランタン及びジルコニウムの影響について報告した^{1), 12), 13)}。これらによると、共晶を多く含む鋳造材でも比較的良好な延性を示し、塑性加工による組織制御にも適した合金と考えられる。

そこで本研究では、Mg-La-Zr 合金の単軸引張による室温延性を調べ、室温延性の結果と併せてそれらの変形組織を明らかにすることにより、塑性加工を通じた新しいマグネシウム合金素材を開発するための知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

Mg, La 及び Mg-33%Zr 母合金を用いて合金を溶製した。電気炉にるつぼを入れ、750°Cにおいてマグネシウムを溶解した。Mg-La 合金を溶製する場合は塊状の La を添加し、

* 千葉工業大学 研究生 〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1

A research student of Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016, Japan.

** 千葉工業大学 工学部 機械サイエンス学科 同上

Department of Mechanical Science, Chiba Institute of Technology, ibid.

*** トロント大学

Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto, 184 College St, Toronto, Ontario M5S 3E4, Canada.

Table 1 Chemical composition of alloys (Note that Zr mass% is the added amount)

No.	La / mass%	Zr / mass%	Alloy
1	-	-	Mg
2	-	1.5	Mg-Zr
3	2.1	-	Mg-2.1La
4	3.3	-	Mg-3.3La
5	5.9	-	Mg-5.9La
6	1.6	1.5	Mg-1.6La-Zr
7	2.6	1.5	Mg-2.6La-Zr
8	4.2	1.5	Mg-4.2La-Zr
9	1.6	-	Mg-1.6La
10	1.8	-	Mg-1.8La
11	3.7	-	Mg-3.7La
12	0.85	1.5	Mg-0.85La-Zr
13	2.3	1.5	Mg-2.3La-Zr
14	4.1	1.5	Mg-4.1La-Zr

また Mg-La-Zr 合金を溶製する場合は Mg-33%Zr 母合金を添加した。いずれも溶湯を十分に攪拌してから 700℃において試験片採取用の金型(室温)に鋳造した。Table 1 に得られた合金試料の化学分析値を示す。ここで Zr は、結晶粒微細化剤であるため添加量で表している¹⁴⁾。

引張試験は JIS Z 2241, JIS G 0567 に準拠し、試験温度はそれぞれ室温および 150℃とした。試験片は平行部 ϕ 6mm, 標点距離 30mm の JIS 14A 号で、150℃の場合はつばつきとした。なおひずみ速度はいずれも $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。また Table 1 において、No.1 と No.2 はそれぞれ室温および 150℃における引張試験、No.3~No.8 は室温引張試験、No.9~No.14 は 150℃における引張試験に供した。

各試料は鏡面研磨・腐食を行い、光学顕微鏡組織観察を行った。腐食液は 1%シュウ酸水溶液とし、腐食時間は 10s とした。また X 線回折装置(BrukerAXS D8 DISCOVER)を用い、結晶粒径に関する情報を得た。測定には $\text{CuK}\alpha$ (波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)を用い、管電流 40mA, 管電圧 40kV, コリメーター径 1mm, 2θ 中心角度 20°, 40°, 60° および測定時間は各点 60s とした。また試料をアルコールにてバフ研磨後, Ar イオンミリングにて表面を仕上げ, FE-SEM(JSM7100F)にセットし, SEM に付属の EBSD 装置(OIMsystem)により結晶方位解析を行った。なお測定間隔は低倍率時 0.75 μm (測定範囲 300 $\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$), 高倍率測定時 0.10 μm (測定範囲 30 $\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$)とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 光学顕微鏡組織と引張特性

Fig.1 に Mg-La および Mg-La-Zr 鋳造材における光学顕微鏡組織の一例を示す。Mg-3.7La の組織は、デンドライト状の初晶 αMg とそれらの間に晶出した共晶(αMg と Mg_{12}La) からなる。Mg-4.1La-Zr の組織も Mg-La と構成相は同じであり、粒状の初晶 αMg とそれらを覆う網目状の共晶が特徴である。Zr は、初晶 αMg の核生成サイトとして作用するため、結晶粒微細化材として極めて有効に作用する¹⁴⁾。例えば Mg-3.7La における初晶 αMg 粒径は 430 μm であるのに対し、Mg-Zr の初晶 αMg 粒径は 47 μm , Mg-La-Zr の場合は La 含有量に関わらず約 20 μm となる。なお Mg-33Zr 母合金

中の Zr は、単体あるいは Al, Si, Fe 等を含む Zr 化合物粒子 (Zr-rich particle) として存在している。Zr の Mg への固溶量はわずか (<0.6mass%)¹³⁾であり、過剰量の Zr および Zr 化合物粒子は不溶性 Zr として結晶粒の内外に分散している^{14), 15)}。また X 線回折の結果、Zr は Mg-La の構成相に影響を及ぼさないことが確認されている¹³⁾。

Fig.2 に Mg-La および Mg-La-Zr 合金の引張特性を示す。試験温度は室温^{1), 12), 13)}および 150℃である。Fig.2(a), (b)より、0.2%耐力と引張強さは、各試験温度とも Mg-La に比べ Mg-La-Zr の方が大きいことがわかる。これは主にホールペッチ効果によるものと考えられる¹⁶⁾。また 0.2%耐力と引張強さは、La 含有量の増加と共に大きくなる。初晶 αMg を囲む共晶域は、La 含有量の増加と共に直線的に増加し、例

Fig. 1 Optical micrographs of cast structures: (a) Mg-3.7La and (b) Mg-4.1La-Zr **Fig. 2** Tensile properties of cast alloys at room temperature^{1), 12), 13)} and 150℃

えば Mg-4.2La-Zr で約 20%に達する¹⁾。室温における共晶の硬さは HV=118 であり, 初晶 α Mg の硬さ HV=55 のほぼ 2 倍である。したがって共晶は転位の伝播を抑制し, その面積率増加は共晶自体が外力を担うことによる複合強化をもたらすと考えられる。

各試験温度における伸びと絞りについても Mg-La に比べ Mg-La-Zr の方が大きい値を示している。Fig.2(a)より, 室温における Mg-La の伸びは, Mg-3.3La で 2%, Mg-5.9La ではゼロとなる。一方, 室温における Mg-La-Zr の伸びは, La 含有量の増加とともに直線的に低下するが, Mg-2.6La-Zr で 18%, Mg-4.2La-Zr においても 7%となる。例えば同様の組織を持つ Mg-3.2Ca-Zr の場合, 室温における伸びはゼロとなる²⁾。このように延性に関しては, 初晶 α Mg 粒径よりも共晶の影響が大きいと考えられる。

Fig.2(b)より 150℃における Mg-La の伸びは, Mg(0%La) で 17%, Mg-1.87La で 16%, Mg-3.7%で 14%と La 含有量による影響度は室温時よりも小さい。また 150℃における Mg-2.3La-Zr, Mg-4.1La-Zr の伸びは等しく 38%である。絞りに関しては単相の Mg-Zr(0%La)が 49%と最も小さく, Mg-0.85La-Zr が最大で 63%, Mg-4.1La-Zr でも 52%となった。このように 150℃での延性に及ぼす La 含有量の影響は, 室温時のように直線的にはならない。

3.2 X 線回折による組織の検討

Fig.3 に Mg-La 合金の casting 材, 室温引張材および 150℃引張材における二次元 X 線回折像を示す。Fig.4 には Mg-4La-Zr 合金の X 線回折像を同様に示している。ここで引張材とは, 引張試験によって破断した試料を意味する。また 0.1%La の組成差は, 組織学的特徴を変化させるものではないと判断し, 便宜上, 4.1%と 4.2%はいずれも 4%と記すこととした。なお X 線は, 各破面から試料側 2mm(およそ軸上)の位置に照射している。

Mg-La 合金 casting 材と室温引張材の X 線回折像 Fig.3(a), (b) を見ると, いずれも α Mg による回折斑点が少数ながら目立って観察される。これは回折を起こす結晶粒が少ないことを表している。しかしそれぞれ回折像の特徴にほとんど差は認められない。一方, 150℃引張材(Fig.3(c))の場合は, α Mg の回折線が実線状の円弧として観察されるようになる。

Mg-4La-Zr の場合, Fig.4(a)に示すように casting 材においても α Mg の回折による多数の回折斑点を生じ, 結果的に点線のデバイ環が形成されている。これは Fig.1 で示した Zr による結晶粒微細化効果のためと考えられる。さらに Fig.4(b) および(c)より, 室温引張材および 150℃引張材では実線のデバイ環へと変化している。

以上の結果は, Mg-3.7La の 150℃引張材, Mg-4La-Zr の室温引張材および 150℃引張材では, 変形により結晶粒の数が増加したことを示唆している。しかし通常, 室温や 150℃で再結晶を起こすとは考え難い。双晶の発生が原因とも考えられるが, この点についてはより詳細な観察が必要である。

なお Fig.3 と Fig.4 において, 共晶 Mg_{12}La の回折線は, いずれも細い実線のデバイ環を形成しており, その特徴は Zr 添加の有無, 変形および変形温度による影響を受けていない。このことから共晶 Mg_{12}La は各合金中に微細粒として存在していると考えられる。

Fig. 3 X-ray diffraction images showing Debye-Scherrer rings of Mg-La alloys: (a) Mg-3.3La (as-cast reference specimen); (b) Mg-3.3La (tensile tested at room temperature); and (c) Mg-3.7La (tensile tested at 150°C)

Fig. 4 X-ray diffraction images showing Debye-Scherrer rings of Mg-4La-Zr alloys: (a) as-cast reference specimen; (b) tensile tested at room temperature; and (c) tensile tested at 150°C

3.3 EBSD による組織観察と分析

Fig.5 は Mg-4La-Zr における casting 材, 室温引張材および 150℃引張材の結晶粒分布図である。Fig.5 では, 色分けにより初晶 α Mg およびその中に存在する結晶粒を観察することができる。本研究では, 隣接結晶粒間で 5° 以上の方位差がある場合, それぞれを 1 つの結晶粒と見なしている。casting 材と比べ, 150℃引張材の場合, 初晶 α Mg は明らかに変形しており, またその粒内に微細な結晶粒が確認される。室温引張材の場合, 結晶粒の変形は目視では認知し難く, 一見して casting 材のものと大差がない。しかし粒内には双晶が観察され, また微細粒の存在も見られる。そこで結晶粒の分布を定量的に調べた。

Fig.6 に Fig.5 の各像における結晶粒径分布を示す。ここでは共晶および変形による $[10\bar{1}2]$ 双晶と $[10\bar{1}1]$ 双晶を画像処理により除去後, EBSD により求めた等価円直径を結晶粒径としている。Fig.6(a)に示すように, casting 材の場合, 粒径 10 μm ~25 μm の範囲にある結晶粒が多く, 平均結晶粒径は 16 μm である。また粒径 10 μm 以下の結晶粒も全結晶

Fig. 5 EBSD images of α Mg crystals in Mg-4La-Zr alloys: (a) as-cast reference specimen; (b) tensile tested at room temperature; and (c) tensile tested at 150°C

Fig. 6 Grain size distribution of Mg-4La-Zr materials: (a) as-cast reference specimen; (b) tensile tested at room temperature; and (c) tensile tested at 150 °C

粒数(n=290)の約 20%を占めている。結晶粒径が 10 μ m 以下になると、粒界集中応力によって誘起された柱面 a 転位が室温でも結晶粒全体で活動する^{17), 18)}と報告されていることから、Mg-La-Zr 鋳造材の場合、このことが室温延性を高める 1 つの要因になっていると考えられる。一方、室温引張材と 150°C 引張材の場合、それぞれ平均結晶粒径は 4.7 μ m および 4.2 μ m である。またいずれも 0.5~1.5 μ m の微細粒数が全結晶粒数の約 50%を占めており、このことが Fig.4 におけるデバイ環を実線にする 1 つの原因と考えられる。

Fig.7 は室温引張材と 150°C 引張材の Image Quality 像(IQ 像)である。IQ 像は菊池パターンによるコントラストから形成され、菊池パターンが鮮明な部分はより白く、逆に不鮮明な部分はより黒く写る。ゆえにひずみを多く包含している箇所は黒くなる。Fig.7 に示す室温引張材(a)では、主に双晶によると考えられる直線的なコントラストが初晶 α Mg 粒内を横断している。また所々、初晶 α Mg/共晶の近傍に高ひずみ域が観察される。一方 150°C 引張材(b)では双

Fig. 7 EBSD Image Quality, showing highly strained areas (dark streaks) within primary α Mg grains of Mg-4La-Zr materials, tensile-tested at (a) room temperature and (b) 150°C

Fig. 8 Ultrafine grains (indicated by colour coding) within primary α Mg grains of Mg-4La-Zr materials, tensile-tested at (a) room temperature and (b) 150°C. Grain size: 0.5 μ m (indigo), 1.5 μ m (yellow), 2 μ m (green), and 3 μ m (light blue).

晶がほとんど観察されず、代わりに波線状のコントラストが転位網を形成するかのように初晶 α Mg 粒内に形成されている。これは 150°C 引張材の場合、双晶よりも転位の運動が活発化したことを示唆している。Fig.8 は、Fig.7 において微細粒が存在する領域をそれぞれハイライトしたものである。粒径がおおよそ 0.5 μ m の領域を青、1.5 μ m の領域を黄色、2 μ m の領域を緑、3 μ m の領域を空色で示している。Fig.8 における室温引張材(a)では、例えば図中矢印で示すように、もともとは双晶であったと考えられる箇所約 0.5 μ m の微細粒が生成している。また 150°C 引張材(b)においては、図中矢印で示すように転位セル壁で区切られたような微細粒も観察された。このように微細粒の存在はいずれも局所的であるが、数率で表せば Fig.6 で示したようにかなりの割合を占めることが明らかとなった。なお転位組織の詳細を明らかにするには TEM 観察が必要である。

Fig.9 は Mg-4La-Zr の室温引張材および 150°C 引張材の破断部縦断面における光学顕微鏡組織である。室温引張材の

Fig. 9 Optical micrographs of longitudinal cross-sections at the tensile-fractured end of Mg-4La-Zr specimens: (a) room temperature and (b) 150°C, TD: Tensile Direction

破断部付近に顕著な変形は認められず、破壊は初晶 α Mg 粒を避けながら伝播しているように見える。なお詳しい破断部組織は既報¹³⁾に記している。一方、150°C引張材では、初晶 α Mg と共晶がいずれも引張方向に大きく伸び、初晶 α Mg 粒内を横切った破壊が観察された。このように初晶 α Mg のみならず、加熱による本合金(Mg-La-Zr 合金)の飛躍的な延性向上には、共晶域の延性向上が大きく寄与している。

Fig.10 は Mg-4La-Zr の初晶 α Mg および共晶 α Mg の結晶方位分布像である。鑄造材(a)の共晶域を見ると、共晶 α Mg が初晶 α Mg から連続的かつ初晶と同じ結晶方位を持って成長している。このことは α Mg が共晶成長における先行相であったことを示している。このように初晶と共晶先行相が一致するときには、共晶は初晶から優先的に成長することが知られている¹⁹⁾。さらに全ての初晶 α Mg 粒から共晶 α Mg が成長すると仮定すると、初晶 α Mg と同数の共晶 α Mg

Fig. 10 Orientation mapping of as-cast and tensile-tested Mg-4La-Zr materials: (a) as-cast reference specimen; (b) tensile tested at room temperature; and (c) tensile tested at 150°C

が生じることとなる。ゆえに初晶 α Mg 粒から成長した結晶方位の異なる共晶 α Mg 同士または共晶と初晶が衝突したところに大角粒界が形成される。またこのような粒界に存在する $\text{Mg}_{12}\text{La}/\alpha\text{Mg}$ 相境界は、き裂発生源になりやすいと考えられる。

一方、室温引張材および 150°C引張材の共晶は、鑄造材と異なった組織を呈しており、共晶 α Mg は著しく微細化し、初晶 α Mg との方位関係も認められない。Fig.11 は Fig.7(a) および(b)における共晶 α Mg の結晶粒径分布を表している。Fig.7(a), (b)に示す視野範囲には、いずれも 4000 個を超える共晶 α Mg 粒が存在し、それぞれ平均結晶粒径 $\bar{D} = 0.22\mu\text{m}$ である。共晶 α Mg の微細化は、初晶 α Mg の微細化同様、デバيز環を実線に変化させる原因と考えられる。Fig.12 は Fig.5 で示した各像における $\alpha\text{Mg}\{0001\}$ 極点図である。

Fig. 11 Eutectic α Mg grain-size distribution in Mg-4La-Zr alloys: (a) tensile tested at room temperature; and (b) tensile tested at 150°C

Fig. 12 $\{0001\}$ pole figures of (a) to (c) α Mg crystals (primary and eutectic) and (d) to (f) eutectic α Mg crystals in Mg-4La-Zr alloys (Note that (a) and (d) are as-cast materials, (b) and (e) tensile tested at room temperature, (c) and (f) tensile tested at 150°C), TD: Tensile Direction, RD: Radial Direction

上段(a)から(c)は視野中の αMg 全体からの正極点図, 下段(d)から(f)は共晶 αMg のみからの正極点図を示す. Fig.12(b)と(e)および(c)と(f)を比較すると, それぞれ同様の集合組織を形成していることがわかる. このことから室温および150°C単軸引張において, 初晶 αMg と共晶 αMg は, いずれもほぼ等しく変形していると考えられる.

Fig.11 に示したように, 室温および150°C引張材の共晶 αMg に関しては, その約70%が0.1 μm 程の超微細粒である. すなわち共晶は, 引張変形の過程で超微細粒の共晶 αMg と共晶 Mg_{12}La の混合組織に変化しており, 粒界すべりを起こす粒径レベルに達している. したがって La 含有量の増加は, クラック発生の観点からするとマイナス要因になるが, 共晶組織の超微細化は共晶域における粒界すべりを誘発する. そのため150°Cにおける引っ張りでは, 非底面すべり²⁰⁾が起こりやすくなることに加え, 共晶域での粒界すべりを伴うため, Fig.9(b)に示すように共晶域が大きく伸びたと考えられる, またその結果 Fig.2(b)に示したような高い延性を示し, La 含有量の影響も現れにくいと推測される.

共晶 αMg が変形により微細化する原因については明らかではないが, 例えば AZ31 マグネシウム合金の高温(400°C)変形の場合, 低ひずみ域から初期粒界の局所的移動によって結晶粒界に凸凹化を生じ, 続いて高ひずみ域で張出領域に転位境界が発生することで新粒を生成するとの報告がある²¹⁾. 本研究の場合は高温変形に該当しないが, 初晶 αMg から共晶 αMg が連続的に成長している様子(Fig.10 鑄造材)は, 初晶 αMg の初期粒界が極端に凸凹化した状態にあると見なすこともできる. さらに硬質な Mg_{12}La 周囲に存在する共晶 αMg にはひずみが集中し, 不均一な塑性流動を生じる結果, 微小領域において何らかの格子欠陥を生じ, それが原因で結晶方位差を生じたと考えられる.

4. 結 言

Mg-La-Zr 合金の室温および150°Cにおける単軸引張による延性とそれらの変形組織を調べることににより, 以下のことが明らかとなった.

- (1) Mg-La-Zr の伸びは, La 含有量の増加とともに直線的に低下する. しかし4.2%Laにおいてもまだ約7%の伸びがあり, 同程度の合金元素添加量で類似した組織を有する Mg-Ca-Zr 合金の場合に比べ大きな延性を示す.
- (2) 150°Cにおける Mg-2.3La-Zr および Mg-4.1La-Zr の伸びはいずれも38%であり, 室温引張材に見られるような La 含有量の増加に伴う延性の低下は見られない.
- (3) 室温引張材と150°C引張材の場合, それぞれ共晶と双晶を除去した部分における平均結晶粒径は, 4.7 μm および4.2 μm となる. またいずれも0.5~1.5 μm の微細粒数が全結晶粒数の約50%を占めている.
- (4) 鑄造材の共晶 αMg は, 初晶 αMg から連続的かつ初晶 αMg と同じ結晶方位を持って成長する. また隣接する初晶 αMg から成長した共晶 αMg は, それぞれ共晶粒界または他の初晶 αMg との間で初晶/共晶粒界を作る. これら粒界は破壊の原因になると考えられる.
- (5) 共晶 αMg と初晶 αMg は, いずれも同様の引張変形集合組織を形成し, 破壊に至るまでは共晶 αMg , 初晶 αMg とも同様に変形すると考えられる.

- (6) 室温および150°C引張材における共晶 αMg は, いずれも約70%が0.1 μm 程の超微細粒から成る. 共晶は引張変形の過程で超微細粒の共晶 αMg と共晶 Mg_{12}La の混合物に変化し, 共晶域で粒界すべりを起こす. このことが Mg-La-Zr の延性にプラスの作用をもたらすと考えられる.

なお本研究の一部は, 公益財団法人軽金属奨学会からの研究補助金によるものである. ここに深謝申し上げます.

参 考 文 献

- 1) Tamura, Y., Murakami, M., Soda, H. & McLean, A. : Mater. Trans., **54** (2013), 745-754.
- 2) Tamura, Y., Sugimoto, Y., Soda, H. & McLean, A. : Journal of The Japan Institute of Light Metals, **63** (2013), 279-285.
- 3) Watanabe, H., Tsutsui, H., Mukai, T., Ishikawa, K., Okanda, Y., Kohzu, M. & Higashi, K. : Mater. Trans., **42** (2001), 1200-1205.
- 4) Morozumi, S. : Reports of Government Industrial Research Institute, Nagoya, **4**(1955), 520-523.
- 5) Emley, E.F. : Principles of Magnesium Technology, (1966), 259, Pergamon Press, Oxford.
- 6) Mohri, T., Nishiwaki, T., Kinoshita, T., Iwasaki, H., Mabuchi, M., Nakamura, M., Asahina, T., Aizawa, T. & Higashi, K. : Mater. Trans., **41** (2000), 1154-1156.
- 7) Higashi, K. : Scripta Materialia, **40**(1999), 447-484.
- 8) Mohri, T., Mabuchi, M., Saito, N. & Nakamura, M. : Mater. Sci. Eng., **A257** (1998), 287-294.
- 9) Nayeib-Hashemi, A.A. & Clark, J.B. : Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, (1988), 178, ASM International.
- 10) 石田四郎編 : 応用金属学体系 8 非鉄金属と合金(II), (1964), 124-196, 誠文堂新光社.
- 11) Zhu, S.M., Gibson, M.A., Easton, M.A. & Nie, J.J. : Scripta Materialia, **63** (2010), 698-703.
- 12) Tamura, Y., Kawamoto, S., Soda, H. & McLean, A. : Mater. Trans., **52**(2011), 1777-1786.
- 13) 田村洋介・本保元次郎・早田博・アレキサンダー・マクリン : 鑄造工学, **82**(2010), 538-544.
- 14) 田村洋介・河野紀雄・茂木徹一・佐藤英一郎 : 軽金属, **47**(1997), 679-684.
- 15) 田村洋介・河野紀雄・茂木徹一・佐藤英一郎 : 軽金属, **48**(1998), 185-189.
- 16) 渋谷陽二・松中大介・垂水竜一 : 材料, **61** (2012), 724-729.
- 17) Koike, J. & Miyamura, T. : Journal of The Japan Institute of Light Metals, **54** (2004), 460-464.
- 18) Kobayashi, T., Koike, J., Yoshida, Y., Kamado, S., Suzuki, M., Maruyama, K. & Kojima, Y. : Journal of The Japan Institute of Metals, **67**(2003), 149-152.
- 19) 大野篤美 : 金属の凝固, (1984), 111, 地人書館.
- 20) Yoshinaga, H. & Horiuchi, R. : Trans. JIM, **4**(1963), 1-8.
- 21) Yang, X., Miura, H. & Sakai, T. : Journal of The Japan Institute of Light Metals, **52** (2002), 318-323.