

## Fe 超微粉の加圧焼結における緻密化と粒成長\*

林 宏爾\*\* 木原 宏\*\*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988) 343-347

## Densification and Grain Growth of Iron Ultrafine Powder during Pressure-Sintering

Koji Hayashi\*\* and Hiroshi Kihara\*\*

The green compact from Fe ultrafine powder (average particle size,  $0.02\ \mu\text{m}$ ; oxygen content, 15 mass%) was pressure-sintered under 100 and 200 MPa at 673~973 K for 1.8 ks in flowing hydrogen, after the reduction of the iron oxide. The densification temperature, crystal grain size and hardness of the compact were investigated, in comparison with those in the case of pressureless-sintering.

The results obtained were as follows; (1) The nearly full densification temperature under 100 and 200 MPa were lower by about 150 K and above 300 K respectively than that (970 K) in the pressureless-sintering. (2) The minimum value of the average grain size in the dense pressure-sintered compact was about  $0.15\ \mu\text{m}$ , which was much smaller than  $1.2\ \mu\text{m}$  of the pressureless-sintered compact. (3) The hardness of the pressure-sintered compact with the grain size of  $0.15\ \mu\text{m}$  was as high as about  $385 H_V$ , compared with about  $85 H_V$  of the usual coarse-grained iron metal. The Hall-Petch linear relationship between  $H_V$  and the square root of the grain size was confirmed to hold also for the grain size range larger than about  $0.15\ \mu\text{m}$ .

(Received April 22, 1987)

**Keywords:** iron powder, ultrafine metal powder, pressure-sintering, ultrafine grained iron, densification, grain growth, hardness

## I. 緒 言

材料組織を超微細化( $1.0\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 以下)することにより、性質が均質な材料や、新しい機能を持った材料が生まれる可能性がある<sup>(1)</sup>が、超微細化の方法としては、歪・焼鈍法、急冷凝固法、非晶質材料の焼鈍法、高エネルギー電子線の照射による固溶原子のミキシング法<sup>(2)</sup>などの外に、超微粉(粒径  $0.1\ \mu\text{m}$ 以下)の焼結法<sup>(3)-(7)</sup>がある。著者らは、金属の超微粉の焼結により微細粒組織の金属や合金を作することを目的とし、金属超微粉の焼結による緻密化と粒成長に関する基礎研究を行ってきている<sup>(2)(4)(6)(7)</sup>が、例えば、Fe 超微粉の無加圧焼結によって得られる低酸素・緻密体の結晶粒度としては、約  $0.5\ \mu\text{m}$ の値が得られている。

本研究では、超微粉を用いて、より微細組織の金属を得ることを目的とし、無加圧焼結法よりも一般に低温で緻密化することが可能な加圧焼結法<sup>(8)</sup>を用い、Fe 超微粉を対象に、緻密化と粒成長に及ぼす加圧力、温度および時間の影響を調べた。また、得られた焼結体の硬さと結晶粒度との関係も併せて調べた。

## II. 試料調製および実験方法

原料粉末としては、既報<sup>(6)</sup>と同じ市販の Fe 超微粉(真空冶金(株)のもの; 粒形はほぼ球状; 平均粒径は  $0.02\ \mu\text{m}$ ; 製法はガス中蒸発法; 酸素量は 15 mass%。酸素は酸化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の形で存在し<sup>(6)</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  量では 54 mass%)を用い、金型成形法により圧粉体(寸法は  $\phi 6 \times H 2.5\ \text{mm}$ )を作った。ここで、圧粉体の相対密度( $D_g$ )は、焼結時の還元・脱ガスが十分起るように、約 18%と低い値<sup>(6)</sup>とした。加圧焼結は Fig. 1 に示すような水素(露点 213 K)雰囲気炉内で、以下の条件下で行った。すなわち、昇温速度は  $0.17\ \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ としたが、加圧焼結前に、673 K で 3.6 ks 保持し、圧粉体または焼結体中の酸化物を十分に還元した(この処理により焼結体の酸素量は約 0.09%となることを化学分析により確認)後、所定の温度において、パンチに荷重を荷し、圧粉体を加圧した。このときの温度、加圧力、時間はそれぞれ 673-973 K, 0-200 MPa, 0-3.6 ks の範囲で種々変化させた。この加圧焼結においては、型を用いず、自由すえ込み方式とした。理由は、型を用いると、上記の還元

\*\* 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

\* 1986年10月日本金属学会名古屋大会に発表

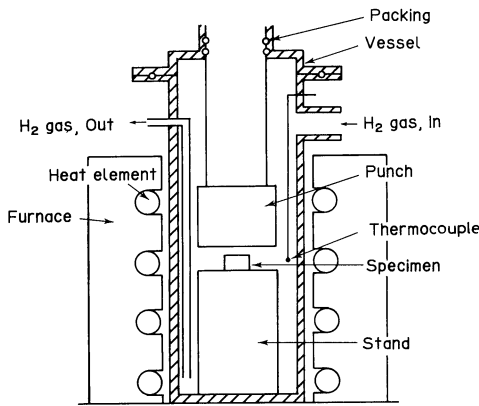


Fig.1 Apparatus used for pressure-sintering.

処理において圧粉体中への水素の流入または還元生成ガスの流出が悪くなるため粉末の酸化物の還元が速やかに起りにくくなるからである。得られた焼結体についてアルキメデス法による密度測定と SEM(日本電子製 JSM-T220 を使用)による組織観察を行い、焼結体の相対密度(純鉄  $\alpha$  の理論密度に対する百分率:  $D_s$ )と結晶粒径とに及ぼす加圧力、温度および時間の影響を調べた。ここで、上記の 673 K での還元処理後の加圧による焼結体断面積の増大の割合は一般に高々 10% であったが、加圧力は、便宜上、負荷荷重を還元処理後の焼結体の断面積で除した値で表わすこととした。また、焼結体のビッカース硬さ(荷重, 9.8 N)も調べた。

III. 実験結果

Fig.2 には、 $D_s$  に及ぼす加圧力( $P$ )と焼結温度( $T_s$ )の影響を示す。既述の還元処理(673 K-3.6 ks, 無加圧)後の  $D_s$  は、 $D_g = 18\%$  に対し約 78% となっていた。その後の所定温度での焼結(時間は 1.8 ks)により、 $P = 0$  MPa すなわち無加圧焼結の場合には約 970 K で  $D_s$  はほぼ 100% すなわち焼結体はほぼ完全に緻密化したが、加圧焼結の場合にはほぼ完全に緻密化する温度は、 $P$  が 100 と 200 MPa

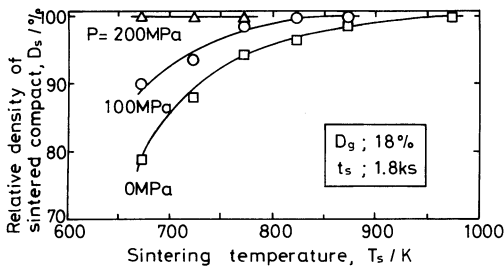


Fig.2 Effects of sintering temperature ( $T_s$ ) and applied pressure ( $P$ ) on relative density of sintered compact ( $D_s$ ). Sintering atmosphere and time ( $t_s$ ) are hydrogen and 1.8 ks, respectively. Compacts were sintered, after reduction treatment at 673 K for 3.6 ks.

の下では、それぞれ約 820 K, 670 K 以下となり、無加圧の場合に比べてそれぞれ約 150 K, 300 K 以上ほど低温となった。

Fig.3 には、 $P$  が 0-200 MPa,  $T_s$  が 673 K の下で焼結した場合の  $D_s$  に及ぼす焼結時間( $t_s$ )の影響を示す。既述のように 673 K-3.6 ks の還元処理後において  $D_s$  は約 78% に達したが、その後同じく無加圧の下でさらに 1.8 ks 焼結しても  $D_s$  はほとんど変化せず、緻密化はほとんど進行しないことが分かる。一方、加圧焼結の場合は、 $t_s$  と共に緻密化は進行し、特に加圧初期に大きな緻密化がみられる。すなわち、 $D_s$  は、100 MPa の下では 1.8-3.6 ks 後には 90~92% まで上昇し、200 MPa の下では約 1.8 ks 後にほぼ 100% となっている。

Fig.4 には、無加圧および 200 MPa 加圧焼結によってほぼ完全に緻密となった焼結体のうちほぼ最低の焼結温度

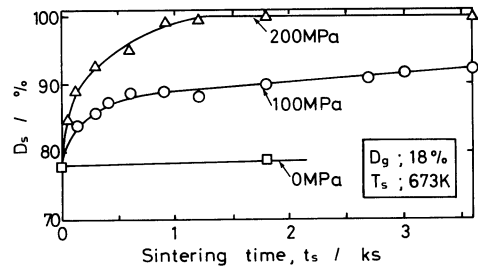
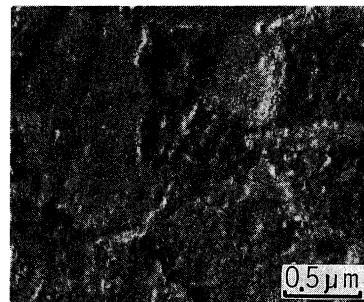
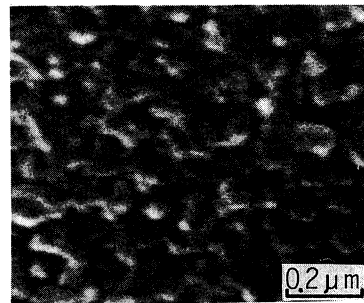


Fig.3 Effects of  $t_s$  and  $P$  on  $D_s$ .



0 MPa - 973 K



200 MPa - 673 K

Fig.4 SEM micrographs of etched surface for fully dense sintered compacts. Each compact is one which was obtained at lowest  $T_s$ . Etched in 5%-nital.

で得られたものについて、研磨・食刻面の SEM 組織(倍率はそれぞれ 2 万倍, 5 万倍)を示す。これより, 無加圧焼結の場合に比べて, 加圧焼結の場合の方が, より微細組織の緻密体が得られることが明らかである。なお, 加圧焼結体の結晶粒の形状は,  $P$ ,  $T_s$ ,  $t_s$  に依らず, ほぼ等軸であり, 加圧方向とそれに垂直な方向の間には結晶粒径に差はほとんど認められなかった。

Fig.5 には, 各種の条件下においてはほぼ完全に緻密となった焼結体について, その平均結晶粒径( $d$ : 平面上での平均切片長  $\times 1.2^{(9)}$ )と  $T_s$  との関係を示す。なお, 既述の還元処理後の  $d$  は約  $0.14 \mu\text{m}$  であった。図によると, 上記のように, 無加圧の場合に比べて, 加圧の下で低温で緻密化したものの方が微細となったが, 同一の  $T_s$  の下で比べると, 加圧の有無または  $P$  の大小によって粒度はほとんど変わらないとみなせる。緻密焼結体のうち最低の焼結温度のもの平均結晶粒径は, 無加圧の場合に約  $1.2 \mu\text{m}$  であるのに対し, 100, 200 MPa の下で得られた焼結体の平均結晶粒径はそれぞれ約  $0.50, 0.15 \mu\text{m}$  であり, とくに 200 MPa のものは極めて微細であることが注目される。ここで, この  $0.15 \mu\text{m}$  という値は還元処理後の粒径とほぼ同じであるが, 無加圧および 100 MPa の場合も,  $T_s$  が同じく 673 K の下では,  $t_s \leq 1.8 \text{ ks}$  において,  $d$  はほとんど変化せず約  $0.15 \mu\text{m}$  であった。なお, 無加圧, 973 K 焼結体の結晶粒径は既報<sup>(2)(6)</sup>の結果( $0.5 \mu\text{m}$ )と比べると, 焼結時間が 1/2 である ( $T_s$  は同じ)にもかかわらず, 大となっている。これは, 焼結時の昇温が, 既報では低温から  $T_s$  まで常に  $0.03 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  と一定の速度で行ったのに対し, 今回は途中で一定温度に保持したことに基づいて焼結体の酸素量が少なくなっている(既報<sup>(2)(6)</sup>では約 0.12%, 今回は既述のように 0.09%)ことによると考えられた<sup>(2)(6)</sup>。また本研究では, 加圧前の粉末中酸化物の還元温度は, 還元時間を考慮して 673 K としたが, 200 MPa の下では 673 K の下でも十分に緻密化したことを考えると, ほぼ完全に緻密化する温度ひいては焼結体の結晶粒径は, 還元温度を低くすると共に加圧力を大とすることによってさらに低減しうることが分かる。この点は改めて検討したい。

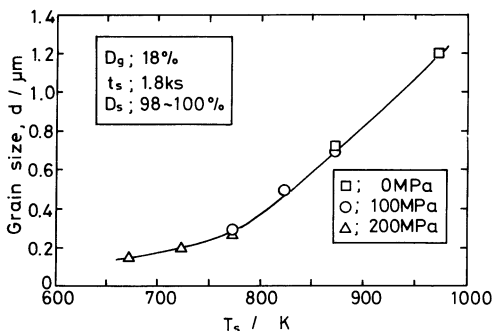


Fig.5 Effects of  $T_s$  and  $P$  on grain size ( $d$ ) for nearly dense sintered compact.

次に各焼結体のビッカース硬さ( $H_V$ )を Fig.6 に示す。同一  $T_s$  の下での  $H_V$  は,  $T_s$  が低い場合は  $P$  が高くなるほど大となり,  $T_s$  が高い場合はそのような  $P$  による差が小さくなる傾向にある。同一の  $T_s$  の下では粒径が  $P$  によってほとんど変化しなかった (Fig.5) ことを考慮すると,  $T_s$  が低い場合の結果は,  $P$  が高くなるほど, より緻密化したことに基づくものであり,  $T_s$  が高い場合の結果はいずれも緻密となったことに基づくといえる。なお,  $P$  一定の下では, いずれの  $P$  の場合でも高温焼結の場合ほど  $H_V$  は一般に下がる傾向にあるが, これは, もとより, 高温ほど粗粒化したことによる。ただし, 0 MPa の場合には逆に低温側ほど下がる傾向にあるのは,  $D_s$  が低い (Fig.2) こと, すなわち空隙が存在することの影響が強く現れたためであろう。いずれにしても, 200 MPa, 673 K 焼結体の  $H_V$  は最高約 385 に達しており, これは普通粒径の溶解材の  $H_V$  (約 85)<sup>(10)</sup> に比べ著しく高い値である。

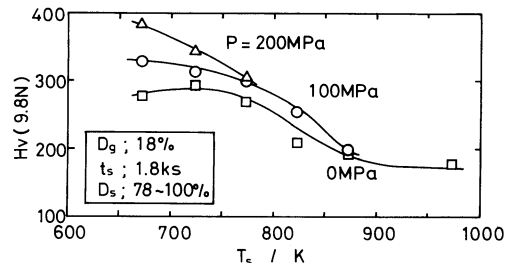


Fig.6 Effects of  $T_s$  and  $P$  on Vickers hardness ( $H_V$ ) of sintered compact.

#### IV. 考 察

金属超微粉を用いて超微細粒組織の金属または合金を作ろうとする試みは, Gleiter によっても行われている<sup>(3)(5)</sup>が, 以上に示した著者らの方法・結果と Gleiter のものとを比較すると以下の通りとなる。彼の金属・合金試料の製法<sup>(5)</sup>は, 超微粉の製造と圧粉体の製造のいずれも同一のグローブボックス(非酸化性雰囲気)内で行うものであり, 試料作製上の操作は著者らのものに比べて複雑である。また, 加熱することなく室温で 5 GPa の超高压を負荷することによって試料を作る。試料の密度は  $6 \text{ g/cm}^3$  (相対密度としては 76%)<sup>(5)</sup> と著しく低いが, 低いことの原因が, 粒界密度が大きいことにある<sup>(5)</sup>のか, 空隙が存在することにあるのかを明示していない。試料の粒子径は  $0.006 \mu\text{m}$  であり, 著者らのものと比べて著しく微細である。そして, 試料を加熱すると約 470 K から粒成長を開始するというが, 彼はそのような焼結体の結晶粒径や密度については何ら定量的結果を示していない。

次に, 本焼結体の緻密化機構について検討する。まず, 無加圧焼結の場合についてであるが, 本焼結体は緻密化の初期においては, 残留酸素量が極めて多かった(昇温速度

$0.17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  で  $673 \text{ K}$  に達した時点での残留酸素量は約  $1.7 \text{ mass}\%$  以上<sup>(6)</sup>。また、その緻密化には大きな粒成長(粒界密度の減少)が伴っていた(Fig.5 参照)。これらはいずれも、緻密化に対して大きく影響すると考えられた。したがって、純鉄の超微粉の無加圧焼結における緻密化の機構を、これまでに提唱されている緻密化の理論式を用いて調べることは困難であると考えられた。

一方、加圧焼結における緻密化機構であるが、これを検討する場合には、上記の無加圧焼結における緻密化機構の解析を困難とした要因すなわち、残留酸素と粒成長は、後述する Coble の加圧焼結の緻密化速度式<sup>(11)</sup>を用いると除外しうる。すなわち、この式は微分式であり、焼結開始時点からの焼結時間を用いる必要がないことから、還元を十分に行い残留酸素をほぼ除去した緻密化段階で適用しうる。そして、既述のように一定温度下における加圧焼結中には緻密化は起るが粒成長はほとんど起らなかったからである。

さて、Coble の式を用いて解析する前に、加圧焼結による焼結体の緻密化の機構について、これまで一般に提唱されているものをあらかじめ列挙すると、粒子の再配列<sup>(12)</sup>、塑性変形<sup>(13)</sup>、粒界すべり<sup>(14)</sup>、拡散クリープ<sup>(11)</sup>、転位の上昇運動を律速とするクリープ<sup>(15)</sup>などがある。これらのうち、粒子の再配列と粒界すべりのいずれも粒子の変形を惹き起さないことから、本加圧焼結体の緻密化に対してほとんど寄与しないと考えられる。何故なら、既述のように加圧前の還元処理によって、 $D_s$  はすでに約  $78\%$ 、すなわち空隙率は約  $22\%$  となっており、この値は球状粒子の最密充填状態での空隙率である  $24\%$  に比べて小さいことから、粒子の変形が伴わない限り、それ以上の密度上昇は起り得ないからである。塑性変形についても、 $D_s$  の上昇の大部分が加圧直後ではなく、その後の圧力保持期間中に起きている(Fig.3)ことから、その寄与はやはり小さいとみなせる。

他方、拡散クリープ機構についてであるが、この機構による焼結後期の緻密化速度式としては、加圧した場合に焼結体内に生じる局部応力が  $D_s$  によって変化することを考慮して導出された既述の Coble の式<sup>(11)</sup>がある。

$$dD_s/dt = 13.3 D_L \Omega P / d^2 kT \quad (\text{体積拡散機構}) \quad (1)$$

$$dD_s/dt = 47 D_b \Omega w P / d^3 kT \quad (\text{粒界拡散機構}) \quad (2)$$

ここで、 $dD_s/dt$  は緻密化速度、 $D_L$  と  $D_b$  はそれぞれ体積、粒界拡散係数、 $\Omega$  は原子容、 $w$  は粒界幅( $\sim 0.001 \mu\text{m}$ )、 $d$  は粒径、 $k$  はボルツマン定数である。これらの式を用いて、本研究における値である  $d = 0.15 \mu\text{m}$ 、 $T_s = 673 \text{ K}$  を代入し、 $D_L = 5.32 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D_0 = 27.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $Q = 60.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>(16)</sup>)、 $D_b = 2.55 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D_0 = 2.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $Q = 40.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>(17)</sup>)、 $\Omega = 1.5 \times 10^{-11} \mu\text{m}^3$ <sup>(18)</sup> として  $dD_s/dt$  を計算すると、 $P = 100 \text{ MPa}$  の場合は体積、粒界拡散機構の  $dD_s/dt$  はそれぞれ  $5.1 \times 10^{-9}$ 、 $5.7 \times 10^{-5}$  となり、 $P = 200 \text{ MPa}$  の場合は、それ

ぞれ  $1.0 \times 10^{-8}$ 、 $1.1 \times 10^{-4}$  となった(既述の焼結体断面積の変化を考慮していないが、その誤差は高々  $10\%$ )。一方、 $D_s$  が  $90\%$  での実測値は、Fig.3 から見積ると、 $P = 100$ 、 $200 \text{ MPa}$  の場合、それぞれ約  $1 \times 10^{-5}$ 、 $2 \times 10^{-4}$  となり、粒界拡散機構によるとして得られた計算値に、より近い値となった。ただし、 $P = 100 \text{ MPa}$  と  $200 \text{ MPa}$  とでの計算値の比が約  $2$  であるのに対し、実測値の比では約  $20$  と見積られた。そこでいずれの  $P$  の下でも、焼結体は粒界拡散機構のみによって緻密化しているとはいえない。また、転位の上昇運動を律速とするクリープ機構については緻密化速度式が提唱されておらず、本焼結体でこの機構が作用しているか否かは明らかではない。詳細は、無加圧焼結の場合も含めて今後の研究課題としたい。

次に粒成長に及ぼす加圧力の影響であるが、加圧焼結体の結晶粒径は、既述のように、 $T_s$  および  $t_s$  が同一であれば無加圧焼結体の結晶粒径と差がなかった。また、粒径も比較的均一であった。そこで、本研究の Fe 超微粉の加圧焼結中の粒成長は、無加圧の場合と同様に、粒界エネルギーの差を駆動力とする正常結晶粒成長<sup>(19)</sup> とみなせた。

最後に、ビッカース硬さと結晶粒径との関係について考える。Fe に限らず一般に各種の金属や合金の溶解材においては、ビッカース硬さ( $H_V$ )と結晶粒径( $d$ )の間には、良く知られているように、Hall-Petch の関係式; $H_V = H_{V_0} + k_V d^{-1/2}$  が成立する( $H_{V_0}$ 、 $k_V$  は材料定数)<sup>(20)</sup> が、本焼結体の硬さもこの関係式に従うかどうかを調べ、Fig.7 を得た。ここで、●印は溶解材(純鉄)に関する結果<sup>(10)</sup> であり、○印が本焼結体の結果であるが、○印のうち結晶粒径が  $0.15 \sim 1.2 \mu\text{m}$  の範囲のものは Fig.2-5 で示した焼結体の値であり、 $1.2 \mu\text{m}$  以上のものはそれらの焼結体をさらに  $1073 \sim 1223 \text{ K}$  での高温で焼結することにより粒成長させた焼結体の値である。なお、 $H_V$  の測定における荷重荷時間 は  $30 \text{ s}$  としたが、 $H_V$  値は  $5 \text{ s}$  以上では荷重時間に依存しなかった。また、 $1073 \text{ K}$  での無加圧焼結体を、 $200 \text{ MPa}$ 、 $673 \text{ K}$  の下で、 $1.8 \text{ ks}$  加圧した後の  $H_V$  は、加圧前と変わらないことを確めた。したがって加圧焼結体の  $H_V$  に対して加工硬化の影響はほとんどないとみなせた。

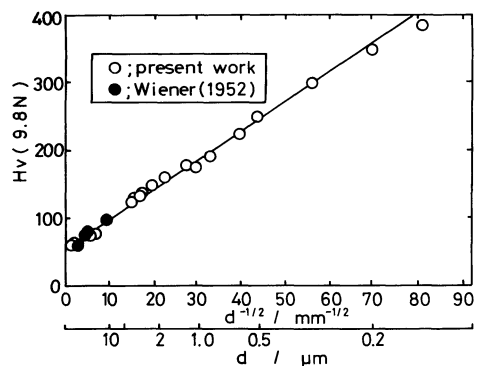


Fig.7 Relation between  $H_V$  and inverse of square root of  $d$ .

図によると、 $d \geq 0.15 \mu\text{m}$  までは、普通粒径範囲におけると同様の直線関係がみられる。したがって、少なくとも  $0.15 \mu\text{m}$  までは  $H_V$  圧痕下での塑性変形機構は普通粒度の場合と同様に転位のすべり機構であると考えられた。

## V. 総 括

Fe 超微粉(粒径,  $0.02 \mu\text{m}$ ; 酸素量, 15 mass%)の圧粉体について、粉末表面の酸化物を還元(673 K-3.6 ks,  $\text{H}_2$  中)した後、100-200 MPa の応力下で 1.6 ks 加圧焼結した場合に完全に緻密化する温度、ならびに焼結体の結晶粒径や硬さなどを調べ、無加圧の場合と比較検討し、以下の諸結果を得た。

(1) 焼結体がほぼ完全に緻密化する温度は、無加圧の場合の 973 K に比べて、100, 200 MPa の加圧下では、それぞれ約 150 K, 300 K 以上低くなった。加圧焼結下の緻密化速度は、粒界拡散型の拡散クリープ機構に基づく Coble の緻密化速度式によって計算した値に近かったが、詳細は検討の必要がある。

(2) 緻密な焼結体のうち、最低の焼結温度の下で得られたものの結晶粒径は無加圧の  $1.2 \mu\text{m}$  に対し、100, 200 MPa 加圧焼結体ではそれぞれ約 0.5,  $0.15 \mu\text{m}$  となり、とくに 200 MPa 焼結体の値は極めて微細であった。なお、同一焼結温度の下では、結晶粒径に及ぼす加圧力の影響はほとんど認められなかった。

(3) 緻密な焼結体の硬さ( $H_V$ )は、普通の粒径のものが約 85 であるのに対し、加圧焼結体の  $H_V$  は最大 385 に達した。そして、 $H_V$  と粒径の平方根の逆数との間には、約  $0.15 \mu\text{m}$  までの範囲内では、普通粒径材と同じ Hall-Petch の直線関係が認められた。

## 文 献

- (1) 藤田広志:「組織の超微細化と界面制御」部会講演会予稿集, No.1(1986), 1; No.2(1986), 1. 窯業協会・応用物理学会・日本金属学会.
- (2) 木原 宏, 浅沼 博, 板橋正雄, 林 宏爾:日本金属学会講演概要, (1985・10月), 271.
- (3) H. Gleiter: 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena (JIMIS-4), Minakami Spa, Japan, Nov.1985.
- (4) K.Hayashi and H.Kihara: *Seiken Int. Symp. on Interface Structure, Properties and Diffusion Bonding*, Dec.(1985), 33.
- (5) H.Gleiter: *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Supplement to Trans. JIM, Vol.27(1986), p.43.
- (6) 林 宏爾, 木原 宏:日本金属学会誌, 50(1986), 1089.
- (7) 林 宏爾, 木原 宏, 板橋正雄:粉体および粉末冶金, 34(1987), 259.
- (8) F.V.Lenel: *Powder Metallurgy*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1980), 323.
- (9) R.L.Fullman: Trans. AIME, 197(1953), 447.
- (10) G.Wiener: Trans. ASM, 44(1952), 1169.
- (11) R.L.Coble: *Sintering and Related Phenomena*, Ed. by Kuczynski et al., Gordon and Breach, Science Publishers, New York, (1967), 329.
- (12) R.Chang and C.G.Rhodes: J.Amer. Cer. Soc., 45(1962), 379.
- (13) M.Kinoshita and Y.Hamano: 窯業協会誌, 80(1972), 239.
- (14) W.Beere: Acta Met., 24(1976), 277.
- (15) W.J.McDonough and R.M.Spriggs: *Sintering and Related Phenomena*, Ed. by Kuczynski, Plenum Press, New York, (1973), 417.
- (16) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 25.
- (17) E. A. Brandes: *Smithells Metals Reference Book 6th Editions*, Butterworth, London, (1983), 13-95.
- (18) 文献(16), p.8.
- (19) 阿部秀夫:再結晶, 共立出版(株), (1969), 137.
- (20) P. C. Jindal and R. W. Armstrong: Trans. TMS- AIME, 245(1969), 623.