

Al-Mg-Si 合金の二段時効挙動における 焼入れ過剰空孔の役割*1

山田健太郎*2 里 達雄

東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 10 (2001), pp. 897-902
© 2001 The Japan Institute of Metals

Role of Quenched-in Excess Vacancies in Two-Step Aging Behavior of Al-Mg-Si Alloys

Kentarou Yamada*2 and Tatsuo Sato

Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

The effects of various quenching conditions on both the pre-aging at room temperature (R.T.) and subsequent two-step aging behavior of an Al-Mg-Si alloy were investigated mainly by electrical resistivity and hardness measurements. Three types of quenching methods; *i.e.* water-quenching (W.Q.), step-quenching (S.Q.) and the first pre-aging treatment at 373 K were used before the subsequent two-step aging treatment. The results were discussed in terms of the role of quenched-in excess vacancies in the early stage of precipitation (*i.e.* Si-rich clusters and GP zones). The results clearly indicate that the quenched-in excess vacancies are trapped inside GP zones during the first pre-aging at 373 K. This effect suppresses the Si-rich cluster formation in the second pre-aging at R.T. and resultantly the negative effect in the final aging at 453 K. It is, therefore, important to control the heat treatment sequence for Al-Mg-Si alloys so that the quenched-in excess vacancies are more associated with the GP zones, the effective nucleation sites for the β'' phase, before the formation of the Si-rich clusters which are non-effective nucleation sites for the β' phase.

(Received June 19, 2001; Accepted August 2, 2001)

Keywords: aluminum-magnesium-silicon alloy, two-step aging, quenched-in excess vacancy, step-quenching, Guinier-Preston zone, silicon-rich cluster

1. 緒 言

時効性アルミニウム合金の二段時効に関する研究は古くから行われており、溶体化・焼入れ処理後に比較的低温で予備時効を行うと、最終時効時の最高強度が著しく影響を受ける現象として知られ、最高強度が予備時効により上昇する場合は‘正の効果’および低下する場合は‘負の効果’と呼ばれている¹⁾。

Al-Mg-Si 系合金においては、合金組成および二段時効の条件により種々複雑な挙動を示す²⁻¹⁰⁾。本合金系における時効硬化に対して最も大きく寄与するのは、約 453 K での時効処理によりアルミニウム結晶粒内に均一に形成される、およそ 50~100 nm の長さをもつ針状の準安定相であり、二段時効による本合金系の強度の複雑な変化は、この準安定相の析出密度に起因することがこれまでに多数報告されている^{6-8,10)}。準安定相としては β'' 相やランダムタイプの構造相が考えられている¹⁰⁾。従って、本合金系の複雑な二段時効挙動の問題を解明するためには、これらの析出強化相の核生成・成長挙動、特に、核生成挙動を明らかにすることが重要

となる。

著者らはこれまでに、本合金系における予備時効および二段時効挙動について低温断熱型比熱測定(液体窒素冷却)を系統的に行い、約 343 K を境に 2 つの異なる発熱反応が存在することを見出した¹¹⁾。そして、約 343 K 以下の室温付近の発熱反応に対しては Si-rich クラスターの、またそれ以上の温度範囲の発熱反応に対しては GP ゾーンの形成がそれぞれ対応し、二段目の最終時効時に針状の析出強化相に対して核生成サイト作用をもたない Si-rich クラスターと核生成サイト作用をもつ GP ゾーンとが予備時効時に競合形成するために種々の二段時効挙動が生ずると考えられることを報告している。

アルミニウム合金における析出物の核生成には、溶体化処理からの焼入れ時に導入される過剰の原子空孔が重要な役割を担っている場合が多く、低温での溶質原子の拡散の促進、二次欠陥の形成による析出物の不均一析出サイトとしての役割、また溶質-空孔クラスターの形成などにより、種々のメカニズムで析出物の形成に大きく関与していると考えられている¹²⁾。

本合金系においても、この焼入れ過剰空孔は析出物の形成挙動に大きく寄与していると考えられ、これまでに著者らが報告している GP ゾーンおよび Si-rich クラスターの形成に対しても、焼入れ過剰空孔がどのように関与しているのかを詳

*1 2000 年 10 月 2 日日本金属学会秋期大会において一部発表

*2 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

細に検討する必要がある。しかしながら、焼入れ条件を種々変化させ、二段時効現象における過剰空孔の役割の観点から本合金系の析出挙動を検討した例は、これまでほとんど報告されていない。

そこで本研究では、溶体化処理からの焼入れ条件を種々変化させることに着目し、本合金系における予備時効および二段時効挙動がどのような影響を受けるかを、主に電気比抵抗測定および硬さ測定を用いて詳細に調べ、焼入れ過剰空孔と本合金系における二段時効挙動との関係、特に、2種類の初期構造の形成挙動に及ぼす過剰空孔の役割という観点で検討を行った。

2. 実験方法

供試材には、Al-Mg₂Si 擬二元組成の Al-0.94% Mg-0.51% Si (Al-1.39%Mg₂Si) 合金を用いた(mass%)。試料作製方法は既報¹¹⁾と同様である。

本研究で行った試料の焼入れおよび熱処理の模式図を、Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) に示すように、833 K で 1.8 ks の溶体化処理後、273 K の氷水中に焼入れた(Water-quench 処理, W.Q.)。続いて予備時効(T_1, t_1)の後、最終時効(T_2, t_2)を施す二段時効処理を行った(T, t : 温度および時間。Fig. 1 では $T_2 = 453$ K)。さらに、この二段時効の前処理として、(T_b, t_b)の焼入れ中断(Step-quench 処理, S.Q.)および時効処理(T_0, t_0)を行った。それぞれの場合の模式図を、Fig. 1(b) および Fig. 1(c) に示す。Fig. 1(c) の予備時効を便宜的に第一予備時効および第二予備時効と呼ぶ。

このような各条件で熱処理した試料について、マイクロビッカース硬さ試験機による硬さ測定、断熱型低温比熱測定(詳細は既報¹¹⁾に記す。測定時の昇温速度: 1.7×10^{-2} K/s (1 K/min) および電気比抵抗精密測定を行った。なお、電気比抵抗測定用には $\phi 1.0$ mm \times 300 mm の線状試料を用い、純アルミニウム線をスポット溶接し、所定の熱処理後、四端子法を用いて液体窒素中(77 K)にて測定を行った。浮遊起電力および液体窒素の温度変化による測定値の変動については、それぞれ電流 ON/OFF 法およびダミー試料の測定によ

る補正を行った。各測定値の誤差は ± 0.005 n Ω m と見積もられた。

3. 実験結果

3.1 中断焼入れ(S.Q.)処理の影響

Mg₂Si 濃度が約 1.1 mass% 以上の Al-Mg-Si 系合金では、焼入れ後に室温(R.T.)で予備時効を行うと、最終人工時効の最高硬さ出現時に形成される針状の強化相の分布が粗くなり、一段時効の場合に比べ硬さが低下する、いわゆる負の効果が生ずることがよく知られている¹³⁾。そこで、Fig. 1(b)の模式図に示すような中断焼入れ(S.Q.)処理が R.T. 予備時効による二段時効の負の効果に対して及ぼす影響を調べた。中断処理条件は 523 K, 30 s とした。

Fig. 2(a) はそれぞれ通常の水焼入れ(Fig. 1(a)に示す, W.Q.)および S.Q. 処理を施した後に、R.T., 86.4 ks の予備時効を行った場合の最終時効での時効硬化曲線である。いずれの焼入れ処理の場合についても、R.T. での予備時効によって、同様に顕著な負の効果が生じた。また、この予備時効条件においては、最終時効の初期に Al-Cu 系合金などで認められる¹⁴⁾ような復元による硬さの低下は認められなかった。焼入れ処理の違いによる影響としては、予備時効の有無に関わらず、最終時効でわずかに硬化が遅れるのが認められたが、負の効果に対しては大きな寄与は認められなかった。

同様に、予備時効温度が 373 K の場合の結果を Fig. 2(b) に示す。予備時効温度が 373 K の場合、本研究では、最終時効時の最高硬さは 453 K での一段時効の場合の値とほぼ同じであった。また、予備時効温度が R.T. である場合と同様に、焼入れ処理の違いによる最高硬さへの影響はほとんど認められなかった。また、最終時効時の初期の硬さの低下も同様に認められなかった。

Fig. 2(a) および Fig. 2(b) から、予備時効および焼入れ処理の違いにより、最終時効での最高硬さ出現時間はほぼ変化しないと判断されたため、最終時効の条件を 453 K, 36 ks と固定し、予備時効時間を種々変化させ、二段時効後の硬さを測定した。Fig. 3 にその結果を示す。予備時効温度が

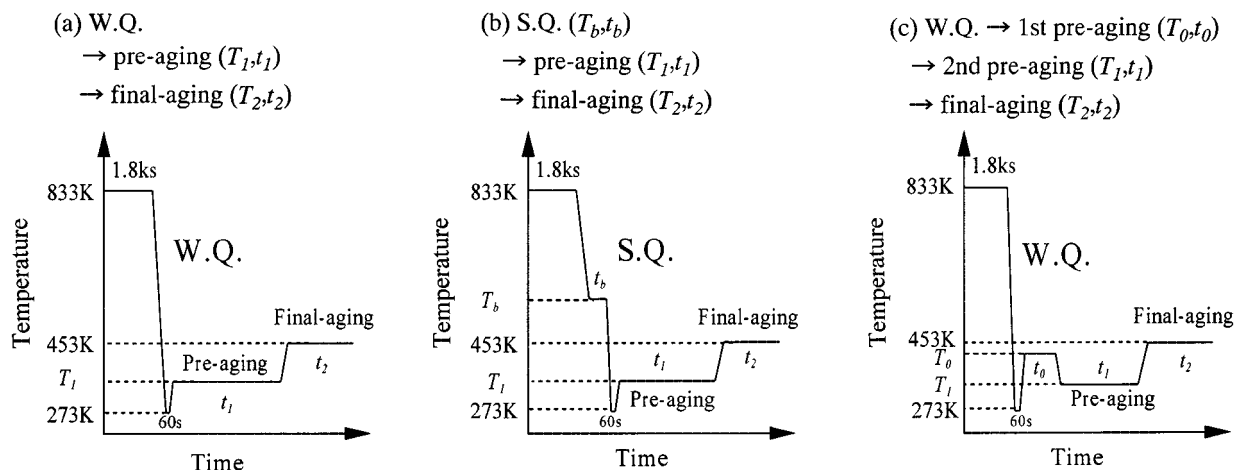


Fig. 1 Heat-treatment procedures of quenching and subsequent two-step aging for specimens.

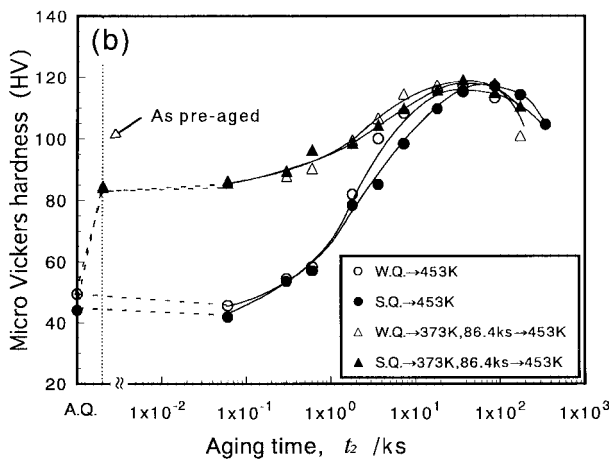
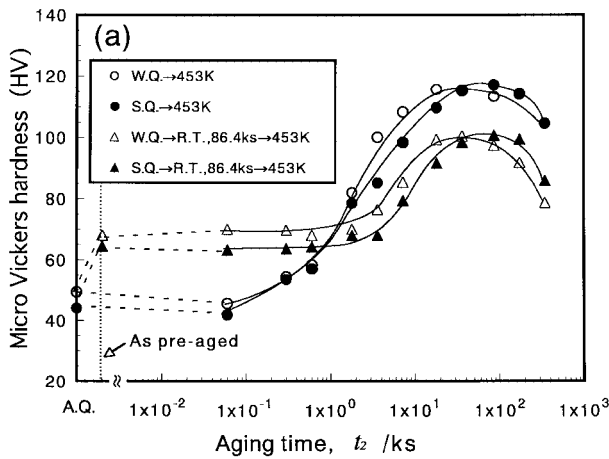


Fig. 2 Effects of pre-aging at (a) R.T. and (b) 373 K on age hardening behavior of water-quenched (W.Q.) and step-quenched (S.Q.) specimens. The S.Q. condition is at 523 K for 30 s.

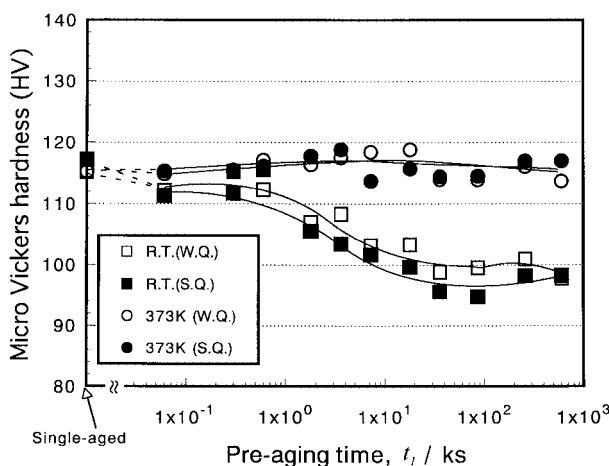


Fig. 3 Hardness changes of the specimens aged at 453 K for 36 ks after pre-aged for t_1 at R.T. or 373 K. The specimens are W.Q. or S.Q. (523 K, 30 s) treated.

R.T. もしくは 373 K のいずれの場合においても、S.Q. 処理によって二段時効後の硬さはあまり影響を受けなかった。

次に、S.Q. 処理による予備時効中の挙動に対する影響を、電気比抵抗測定により調べた。Fig. 4 にその結果を示す。図は焼入れた状態(As-quenched state, A.Q.)からの比

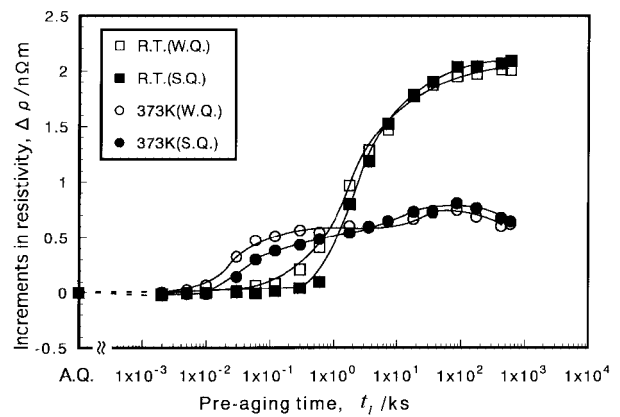


Fig. 4 Increments in resistivity during pre-aging at R.T. and 373 K after W.Q. or S.Q. (523 K, 30 s) treated. $\Delta\rho = \rho - \rho_{A.Q.}$ ($\rho, \rho_{A.Q.}$: electrical resistivities at pre-aging time t_1 and as-quenched).

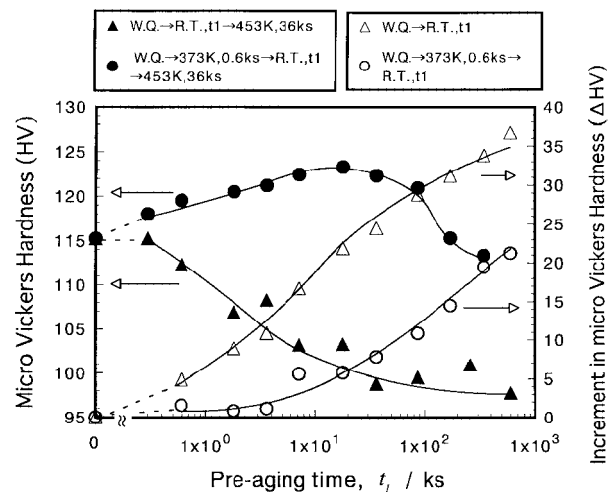


Fig. 5 Hardness changes of the specimens aged at 453 K for 36 ks after pre-aging at R.T. with or without the 1st pre-aging at 373 K. Hardness increments during pre-aging at R.T. are also represented, showing the effect of the 1st pre-aging at 373 K.

抵抗の増加分を示している。これによると、S.Q. 処理を行うことにより、R.T. および 373 K のいずれの予備時効温度においても、比抵抗増加の初期においてわずかに増加が遅滞していることが認められた。しかしながら、比抵抗の増加挙動の著しい変化は認められなかった。

以上の結果から、本研究で用いた合金組成の試料においては、523 K, 30 s の S.Q. 処理を行うことにより、わずかにその後の予備時効挙動に差が生じるが、二段時効挙動に対して著しい影響はほとんど及ぼさないことが分かった。

3.2 第一予備時効処理(373 K, t_0)の影響

次に、Fig. 1(c)に示すように、W.Q. 後に、二段時効を行うさらに前段階の処理として、373 K にて第一予備時効処理(373 K, t_0)を行うことによる影響を調べた。Fig. 5 に、試料を W.Q. した後に、373 K で 0.6 ks 保持した場合の、R.T. 予備時効(第二予備時効)中の硬化挙動および R.T. での各予

備時効時間に対応する二段時効後の硬さを示す。最終時効条件は、ここでも 453 K, 36 ks と固定して行った。第一予備時効処理の 373 K 保持を行うことにより、R.T. 予備時効中の硬化は著しく抑制されることが分かる。また、二段時効後の硬さも、R.T. での予備時効を行っているにも関わらず、負の効果が生じず、むしろ R.T. での保持とともに、二段時効後の硬さは増加している。ただし、第一予備時効処理条件が 373 K, 0.6 ks の場合、その後の R.T. での予備時効時間が約 200 ks 以降になると負の効果が生じる。

Fig. 6 は、試料を W.Q. 後、373 K にて各時間 (t_0) 第一予備時効処理した後、10 K 毎に 0.6 ks 保持して階段上に昇温し(平均昇温速度が既報¹¹⁾の比熱測定の場合とほぼ等しくな

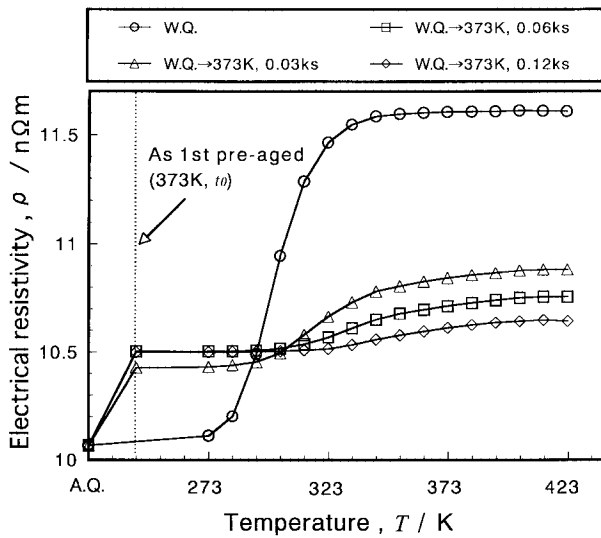


Fig. 6 Electrical resistivity vs. temperature curves. Specimens are step-aged at temperatures increased from 273 K to 423 K with holding time of 0.6 ks.

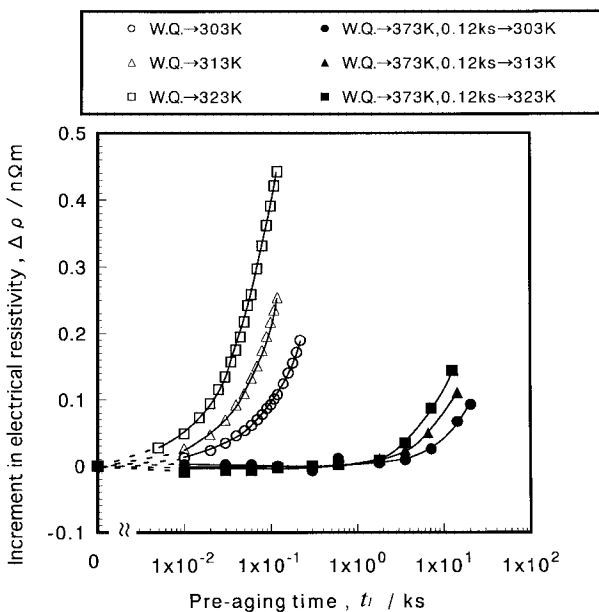


Fig. 7 Increments in resistivity during pre-aging at 303, 313 and 323 K for the specimens water-quenched and then heat-treated at 373 K for 0.12 ks (1st pre-aging).

るようにした), 各温度での保持後の電気比抵抗測定値を示したものである。W.Q. 後直ちに測定を開始した場合、約 273~343 K の温度域で急激な比抵抗の上昇が見られ、約 453 K までほぼ一定の値となる。この挙動は、これまでの他の研究者らの結果と一致する^{3,15)}。これに対し、W.Q. 後に 373 K にて各時間第一予備時効処理してから同様に測定を行うと、顕著な挙動の変化が認められた。W.Q. 直後に測定した場合に認められた約 273~343 K の温度域における急激な比抵抗の上昇は、373 K での第一予備時効処理によって著しく抑制され、代わって約 343~453 K の温度域での比抵抗値は一定ではなく、緩やかに増加するようになる。

373 K での短時間の第一予備時効処理により、予備時効および二段時効挙動は著しく変化することが分かった。特に、その後の R.T. での硬化および R.T. 付近の電気比抵抗の増加が著しく抑制されることが認められたため(Fig. 5 および Fig. 6), R.T. 付近の温度(303, 313 および 323 K)での、等温時効挙動に及ぼす 373 K 第一予備時効処理の影響を、電気比抵抗を精密測定することにより調べた。Fig. 7 に結果を示す。W.Q. した後に、直ちにこれらの温度で時効を行った場合、約 0.1 ks 以内にいずれの温度においても比抵抗は急激に増加する。これに対し、W.Q. 後、時効前に 373 K, 0.12 ks の第一予備時効処理を行った場合には、比抵抗の増加が認められるようになるのは約 10 ks 以降となり、これらの温度での等温時効についても比抵抗増加に対する著しい抑制効果があることが見出された。

4. 考 察

以上の実験結果から、523 K, 30 s の S.Q. を施すことにより、予備時効での挙動にはわずかに差が生じるものの、二段時効挙動に対しては、W.Q. の場合に比べても、ほとんど差異が認められなかった。これらの結果が生じた原因としては、焼入れ時に導入される過剰空孔が、本研究で用いた W.Q. および S.Q. 処理においては、ほとんど変化しなかったためであると考えられる。

Fig. 8 に、純アルミニウムおよび希薄 Al-Si 合金について、本研究で用いた Al-Mg-Si 合金の試料と同形状の試料を用い、比抵抗を測定した結果を示す。溶体化処理温度は同じく 833 K にて行い、氷水に焼入れた後、引き続き 273 K で時効した場合の比抵抗変化である。純アルミニウムの場合、273 K においても A.Q. の値から比抵抗は急速に減少する。これは、純アルミニウムでは W.Q. 処理により過剰の空孔が導入され、それらの空孔が 273 K 保持中に急速に消滅することを示している。しかしながら、溶質原子として Si を含んだ合金では、Si 濃度の増加に伴い顕著に比抵抗の減少量が小さくなることが分かる。もしも純アルミニウムと同様に過剰空孔が時効中に消滅し、かつ Si 相の析出により母相溶質の Si 濃度が減少するのであれば、比抵抗の減少量は純アルミニウムよりも大きくなければならない。従って、Fig. 8 の結果は Si と空孔との強い相互作用¹⁶⁾によって Si-空孔の捕獲が生じるために、比抵抗の減少量が小さくなったと考えられる。

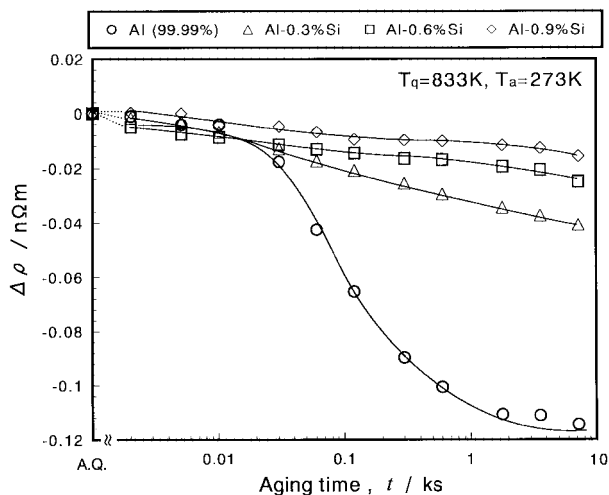


Fig. 8 Changes in electrical resistivity during aging at 273 K for dilute Al-Si alloys and highly pure aluminum.

この結果から、ほぼ同量の Si を含む Al-Mg-Si 合金では、焼入れ過剰空孔は溶質原子に強固に捕獲されることが推察される。堂山ら¹⁷⁾により、溶質原子と空孔との相互作用が強い場合、焼入れ過程でほとんどすべての過剰空孔が溶質原子と対を形成することが理論的に指摘されている。このことを考慮しても、本研究において S.Q. 処理が顕著には二段時効挙動に影響しないという結果は、この溶質原子、特に Si による過剰空孔の捕獲があるために、S.Q. 処理を行っても過剰空孔量が W.Q. 処理の場合とほとんど変わらないことを示していると考えられる。

Fig. 4 に示すように、523 K, 30 s の S.Q. 処理は、その後の R.T. での比抵抗の増加挙動にはあまり影響を及ぼさない。また、Fig. 2(a) および Fig. 3 での二段時効挙動の結果からも、S.Q. 処理では W.Q. の場合と同様に負の効果が生じる。しかしながら、Fig. 7 に見られるように、373 K での第一予備時効処理を行うと保持時間がわずか 0.12 ks でも R.T. 付近での比抵抗の増加は著しく抑制される。またこの場合、Fig. 5 に示されるように、二段時効後の硬さに負の効果が生じなくなる。

Fig. 6 で得られた測定結果をもとに、昇温過程での各温度ステップでの比抵抗の増加量を図示すると、Fig. 9 のようになる。R.T. 付近での比抵抗の増加は、この温度範囲でのクラスターの形成によるものと考えられるが、W.Q. 後の 373 K での第一予備時効処理により、それが顕著に抑制されていることが確かめられる。また、これに代わって、約 343 K 以上の温度範囲において、W.Q. 直後の測定では認められなかった比抵抗の増加が、373 K 第一予備時効処理を行うことにより、認められるようになる。Fig. 10 に、ほぼ等しい昇温速度で比熱測定を行った結果を示すが、W.Q. 直後の測定では R.T. 付近に発熱ピーク E_1 のみが認められるのに対し、373 K 第一予備時効処理を行うと、この発熱ピーク E_1 は消失し、代わって約 343 K 以上の温度範囲に発熱ピーク E_2 が現れるようになる(詳細は既報に記載¹¹⁾)。このような比熱変化の挙動は、本研究で得られた上記の比抵抗変化にきわめてよく対応しており、従って、Fig. 9 に認められる R.T. 付

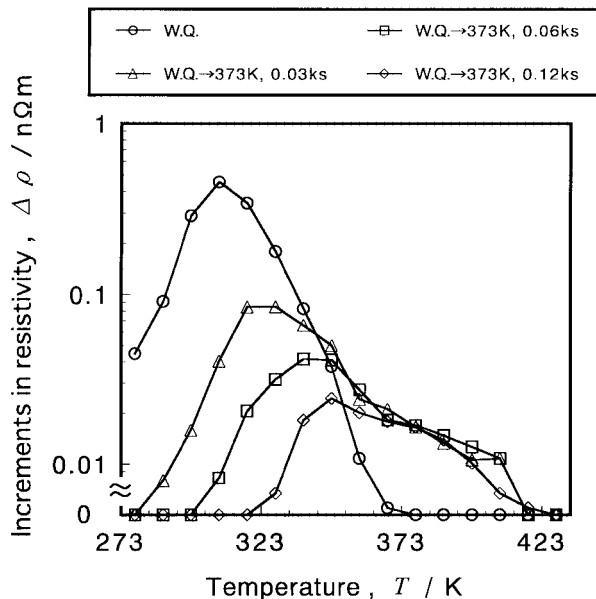


Fig. 9 Increments in electrical resistivity as a function of temperature derived from Fig. 6.

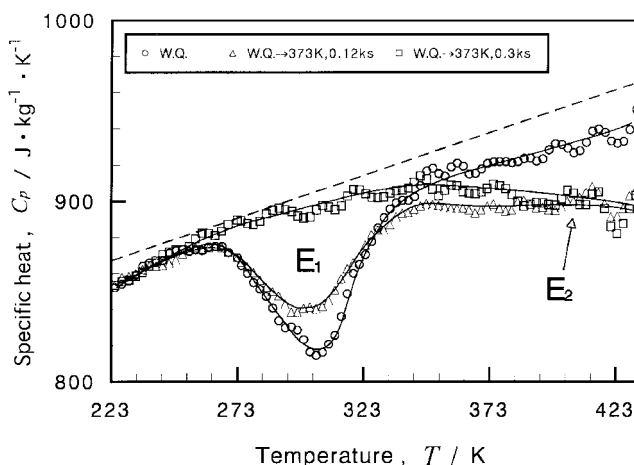


Fig. 10 Specific heat vs. temperature curves for the specimens water-quenched and 1st pre-aged at 373 K for 0.12 ks and 0.3 ks. Two exothermic reactions E_1 and E_2 are clearly detected.

近の比抵抗増加は Si-rich クラスターの形成によるものであり、約 343 K 以上の温度範囲での比抵抗の増加は GP ゾーンの形成によるものと考えられる。373 K での第一予備時効処理によって、GP ゾーンがあらかじめ先に形成されていると、その後の R.T. 予備時効での Si-rich クラスターの形成が著しく抑制される。この現象を説明し得る機構として 3 つの可能性が考えられる。すなわち、1 つは 373 K での第一予備時効処理中に、焼入れ過剰空孔が sink などに消滅してしまい、Si-rich クラスターの形成が抑制されたと考える機構である。2 つめは第一予備時効処理で先に形成された GP ゾーンに、Mg および Si の溶質原子が既に凝集してしまい、母相の溶質過飽和度が減少するために、その後の R.T. での Si-rich クラスターの形成が抑制されたと考える機構である。そして 3 つめは、373 K での第一予備時効処理で形成される GP ゾーンの内部に焼入れ過剰空孔が捕獲されることに

より、その後の R.T. での Si-rich クラスターの形成が抑制されたと考えられる機構である。このうち 1 つめの機構は、本研究結果の説明に困難を生じる。たとえば、溶質-空孔間の相互作用がなく、第一予備時効での 373 K 保持により純アルミニウムの場合のように過剰空孔の消滅がおこると考えると、373 K よりも高い温度で焼入れ中断を行う S.Q. 処理によっても、R.T. での Si-rich クラスターの形成は著しく抑制されるはずであるが、Fig. 4 の結果では、W.Q. の場合とほぼ同様に R.T. で比抵抗は増加する。すなわち、Si-rich クラスターはほぼ同様に形成されることを示しており、類推に相反する結果となっている。さらに、Fig. 8 において、Si を含む Al-Si 合金での比抵抗の減少量が小さくなることを考えても、過剰空孔が溶質から捕獲を受けずに自由な状態で sink に消滅していくと考えることには困難が生ずる。

ごく短時間の 373 K 第一予備時効によって、その後の R.T. 付近での Si-rich クラスターの形成は著しく抑制される。この第一予備時効中の比抵抗変化は Fig. 4 での 373 K での挙動に相当するが、約 0.1~0.3 ks の短時間の保持は、過剰空孔により GP ゾーン形成が促進される fast-reaction が生じている段階である。従って、このときに焼入れ過剰空孔がほとんど 373 K 第一予備時効中に GP ゾーン内部に捕獲され、このために、母相中の空孔が枯渇してしまい、その後の Si-rich クラスターの形成が著しく抑制されたものと考えられる。すなわち、3 つめの機構によって解釈するのが妥当である。Fig. 7 の結果においても、W.Q. 後に 373 K にてわずか 0.12 ks の保持を行っただけで、R.T. 付近での比抵抗の増加の開始がおよそ 2 オーダーも遅滞する現象は、この機構により説明するのが妥当であり、2 つめの溶質過飽和度の低下による説明は困難である。また、松田ら¹⁰⁾が、本研究において GP ゾーンが形成されると考えている予備時効温度で高分解能電顕観察によって輝点配列が規則性を持たず不明瞭な像コントラストを持つ析出物を観察していることも、GP ゾーン中に多くの空孔が含まれることを示唆しており本研究で考察した機構とよく対応する。

以上の実験結果および考察から、2 種類の初期構造、すなわち、GP ゾーンおよび Si-rich クラスターは、いずれもその形成過程で過剰空孔を必要とするものと考えられる。また、この 2 種類の初期構造は既報¹¹⁾で述べたように、互いに競合的に形成されることを考えると、GP ゾーンによる過剰空孔の捕獲が競合形成の一因となっていることが、本研究により明確となった。従って、本合金系の主要析出強化相の組織制御を考える場合、その核生成サイトとなり得る GP ゾーンの形成を制御することが必要であり、このためには焼入れ過剰空孔が優先的に GP ゾーンに取り込まれるように工夫することが重要である。そのための有効な手法の 1 つとして、373 K 付近での第一予備時効処理があり、これにより二段時効の負の効果を抑制できる。

5. 結 言

Al-0.94% Mg-0.51% Si 合金 (Al-1.39% Mg₂Si 合金, mass%) について、主に電気比抵抗測定、硬さ測定および断熱型比熱測定を行い、本合金における予備時効および二段時効挙動に及ぼす焼入れ条件の影響について検討を行った。以下に得られた結果をまとめる。

(1) 523 K, 30 s の中断焼入れ処理を行うと、室温および 373 K での予備時効時にわずかに初期構造の形成は抑制されるものの、二段時効挙動に対してはほとんど影響を及ぼさない。これは、焼入れ時に既に溶質-空孔の捕獲が生ずるためである。

(2) 水焼入れ後、373 K にて第一予備時効処理を行うと、その後の室温付近での予備時効時の比抵抗増加は著しく抑制され、これに伴い二段時効の負の効果は著しく抑制され、正の効果が現われることもある。これは、約 343 K 以上で形成される GP ゾーン内部に焼入れ過剰空孔が捕獲されるために生ずる現象であると考えられた。

(3) 本合金系における二段時効での析出強化相の析出密度を制御するには、核生成サイトとして作用すると考えられる GP ゾーンの形成を制御することが重要である。すなわち、焼入れ時に導入される焼入れ過剰空孔を GP ゾーン中に優先的に取り込ませることが重要であり、そのために 373 K 付近の第一予備時効処理が有効である。

文 献

- 1) 浅野和彦, 藤川辰一郎, 平野賢一: 日本金属学会会報 **7**(1968) 457.
- 2) D. W. Pashley, M. H. Jacobs and J. T. Virtz: *Philosophical magazine* **16**(1967) 51.
- 3) C. Panseri and T. Federighi: *Journal of the institute of metals*, **94**(1966) 99.
- 4) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属 **19**(1969) 90.
- 5) 宮内忠一, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属 **21**(1971) 565.
- 6) 望月 博, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属 **21**(1971) 512.
- 7) 室町繁雄, 前 健彦: 日本金属学会会報 **38**(1974) 130.
- 8) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久: 軽金属 **29**(1979) 197.
- 9) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 伊藤吾朗: 軽金属 **30**(1980) 609.
- 10) K. Matsuda, T. Yoshida, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *J. Japan Inst. Metals* **62**(1998) 133.
- 11) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属 **51**(1999) 215.
- 12) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 伊藤吾朗: 日本金属学会会報 **24**(1985) 102.
- 13) J. Langerweger: *Proceedings of Aluminum Technology'86*, Paper No. 49.
- 14) K. Asano and K. Hirano: *J. Japan Inst. Metals* **35**(1971) 364.
- 15) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久: 軽金属 **28**(1978) 233.
- 16) A. J. Perry and E. M. Entwistle: *Philosophical magazine* **18**(1968) 1085.
- 17) 堂山昌男: 軽金属 **23**(1973) 332.