

時効条件が異なる Al-Mg-Si 合金における軟 X 線 XAFS 測定*

足立 大樹**, 中西 英貴***, 浅野 峰生****

Soft X-ray XAFS Studies on Al-Mg-Si Alloys with Different Aging Conditions*

Hiroki Adachi**, Hidetaka Nakanishi*** and Mineo Asano****

In Al-Mg-Si alloys, the negative effect for the artificial age-hardenability occurs by the cluster (1) formation during natural aging following solution treatment and the positive effect occurs by the cluster (2) formation. For the purpose of obtaining information on the constituent elements of these clusters, soft X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements of Mg-K edge and Si-K edge were carried out with the liquid nitrogen cooling. From radial structure function calculated from the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra, since average nearest neighbor distance from Mg atom or Si atom decreases by the formation of cluster (1), it is considered that cluster (1) contains both Mg and Si atoms. The absorption edge energy of Si-K shifted to higher energy by the formation of cluster (1). This indicates that the Si valence increased and ion binding property is high for the bonding with neighbor atoms of Si atom in cluster (1). Since the binding force of ionic bond is stronger than that of a metallic bond, cluster (1) is difficult to be decomposed in the artificial aging and the negative effect is shown.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, cluster, XAFS, soft X-ray

1. 緒言

近年, CO₂排出量削減に伴う燃費向上のため, 車体重量軽量化への要求が強い。そのための一つの方策として現在, 自動車用ボディーシート材料として使用されている鉄鋼材料の代替として Al-Mg-Si 合金を適用することが検討されている。Al-Mg-Si 合金は析出強化型合金であり, 溶体化処理後に約 443 K の人工時効を施すことによって析出した β'' 相により最も硬化することから, 成形後の塗装焼付けの際に時効硬化するバークハード性を有する。しかしながら, 溶体化処理後から 443 K で人工時効するまでの間に室温にさらされる (自然時効) ことによって, 時効硬化量が大きく減少するという二段時効の負の効果が生じることが実用上の大きな問題となっている^{1)~3)}。これは, 室温保持時にクラスタ (1) が形成され, 443 K 時効時に β'' 相の析出を阻

害するためであると考えられている。一方, 溶体化処理後に直ちに 343 ~ 373 K 程度の時効を施すと, 前駆体としてクラスタ (2) が形成され, それが核生成サイトとなり β'' 相が析出しやすと考えられている^{2), 4), 5)}。これら二種類のクラスタについての研究は電気抵抗測定^{2), 3), 6), 7)}や示差熱量測定 (DSC)^{2), 3), 5), 7)~9)}, 高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 観察^{8), 10)~12)}や, アトムプローブ (AP-FIM)^{5), 11)~15)}, 陽電子消滅法¹⁶⁾などの様々な手法を用いて精力的に行われており, 時効条件の違いによるクラスタの種類や量, 組成の変化や焼き入れ過剰空隙との関連については多くの知見が報告されたが, クラスタ (1), (2) の構造の違いや, クラスタ (1) が β'' 相の析出を何故, 阻害するのかについては十分に明らかにされていない。

これらのクラスタはサイズが非常に小さく, かつ, 準安定相とは違い, 長範囲規則度を有していないと予

* 本稿は軽金属, 65 (2015) 411-415 に掲載。

This paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 65 (2015), 411-415.

** 兵庫県立大学 工学研究科 博士 (工学)

Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Ph. D. (Eng.)

*** (株)UACJ R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** (株)UACJ 福井製造所 製品技術部

Product Design & Technology Department, Fukui Works, UACJ Corporation

想されるため、通常の X 線回折法では検出が困難である。さらに、X 線小角散乱法は Al-Zn 合金、Al-Zn-Mg 合金などの析出強化型合金の研究に多く用いられ、ナノサイズ析出物について多くの知見が得られる手法であるが、Al-Mg-Si 合金においては構成元素である Al、Mg、Si の原子番号が近いことから、強い散乱強度が得られず、有用な手法ではない^{17)~20)}。そこで本研究では、特定の原子周りの局所構造や、電子状態に関する情報を得ることが出来る X 線吸収微細構造 (XAFS) 法^{21), 22)}に注目し、Al-Mg-Si 合金中に形成したクラスタ (1)、クラスタ (2) の構成元素に関する情報を得ることを試みた。

2. 実験方法

99.999% Al, 99.5% Mg, 99.0% Si 地金を使用し、Al-0.54Mg-0.97Si (mass%) を鋳造した。発光分光分析により測定した合金組成を Table 1 に示す。この鋳塊に 863 K, 86.4 ks の均質化処理を施した後、厚さ 4 mm まで熱間圧延し、さらに冷間圧延を行うことにより厚さ 1 mm の板を得た。この板に大気炉で 823 K, 0.6 ks 溶体化処理を行い、水中に急冷した。これを以後、as-Q 材と呼ぶ。その後、室温および、343 K, 443 K のオイルバスで時効を行い、その硬度変化をマイクロビッカース硬度計により荷重 1.961 N で測定した。硬度測定結果および、過去の報告^{2), 3), 7), 12), 15), 29)}を参考に、クラスタ (1)、クラスタ (2) が形成された試料、 β'' 相が析出した試料を得るため、それぞれ、室温で 1728 ks 時効 (RT 材)、343 K で 3.6 ks 時効 (343 K 材)、443 K で 1.2 ks 時効 (443 K 材) を行った。これらの試料について狙い通

りのクラスタ形成状態や β'' 相析出状態になっているかどうか調べるため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、Ar フロー雰囲気下、昇温速度 40 K/min で昇温を行いながら標準試料との間の流入流出熱量差を測定した。

また、DSC 測定を行った試料と同じ熱処理条件の試料について、Si-K 吸収端と Mg-K 吸収端近傍の XAFS 測定を大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL-27SU にて行った。XAFS は X 線吸収スペクトル上で吸収端近傍に現れる固有の構造であり、情報を知りたい元素の吸収端近傍のエネルギーを持つ X 線を試料に入射し、透過率の入射エネルギー変化を測定することにより得られる。しかしながら、Mg-K 吸収端と Si-K 吸収端のエネルギーはそれぞれ 1.303 keV と 1.838 keV と非常に低く、これらのエネルギーを有する軟 X 線は金属試料の透過能がほとんどないため、通常の透過法では測定が不可能である。入射した X 線の吸収時に内殻に空孔が生じると、外殻電子が空孔に落ちてくるのに伴い、蛍光 X 線が放出される。よって、本研究では、透過率と密接な関係がある蛍光 X 線強度を測定することにより XAFS を測定する蛍光法を採用した。特に、蛍光法の中でも完全な元素選択的分光解析が可能な部分蛍光収量法^{23), 24)}をシリコンドリフト検出器 (SDD) により行った。測定系の模式図を Fig. 1 に示す。全ての試料について測定中にクラスタリングや構造変化が進行しないように液体窒素により 103 K 付近まで冷却しながら ϕ 1 mm の X 線を入射した。試料の冷却は測定中における原子の熱振動を抑制し、原子間距離の揺らぎが小さくなるため、それに伴い発生する XAFS 振動が鮮明に得られる効果もある。典型的な冷却曲線を Fig. 2 に示す。試料設置後、100 s で 273 K 以下となり、

Table 1 Chemical composition of specimens.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
mass%	0.97	<0.01	<0.01	<0.01	0.54	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

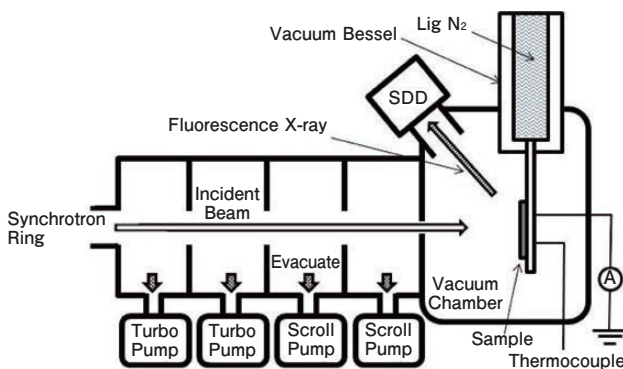


Fig. 1 Schematic drawing of the XAFS apparatus at BL27SU in SPring-8.

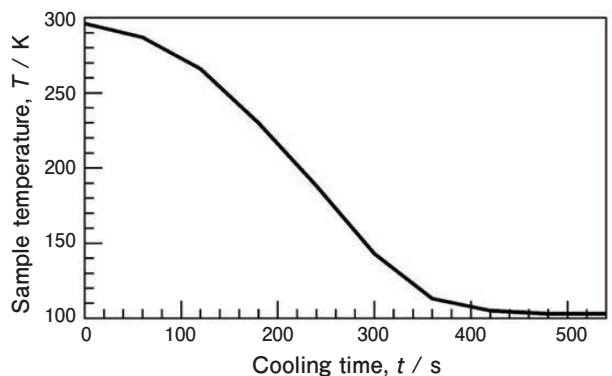


Fig. 2 Change in sample temperature by liquid nitrogen cooling.

420 s で 105 K に到達した。測定中は 110 K 以下に保持した。また、比較用試料として純 Si, SiO₂, 純 Mg, MgO の測定を行った。

3. 結果および考察

溶体化処理後、各温度にて時効を施した際のビッカース硬度変化曲線を Fig. 3 に示す。室温時効材では 100 ks 付近まで硬度が徐々に増加し、その後の変化は緩やかになった。343 K 時効材では時効時間の経過とともに非常に緩やかに硬度が上昇した。433 K 時効材では 36 ks 付近まで硬度は急激に増加したが、1000 ks 以後では過時効となり、硬度は低下した。

急冷直後の試料 (as-Q 材)、その後、室温時効を 1728 ks 行った試料 (RT 材)、343 K で 3.6 ks 時効した試料 (343 K 材)、443 K で 1.2 ks 時効した試料 (443 K 材) について DSC 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。as-Q 材では 350 K 前後において発熱ピークが観察された。これは過去の報告からクラスタの形成に伴うピークであると考えられ^{2), 3), 5), 7)~9)}, as-Q 材では昇温前にはクラスタ

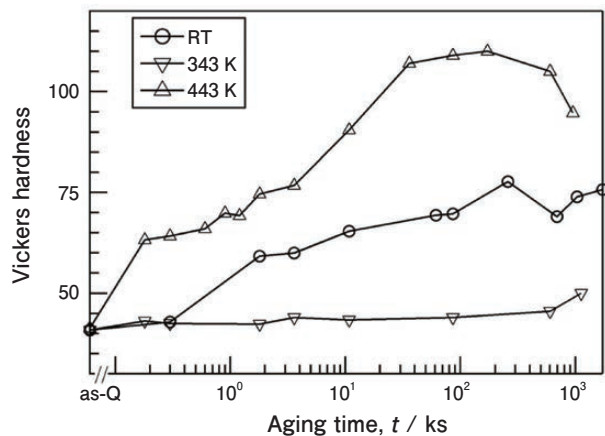


Fig. 3 Vickers hardness changes by aging at room temperature, 343 K and 443 K.

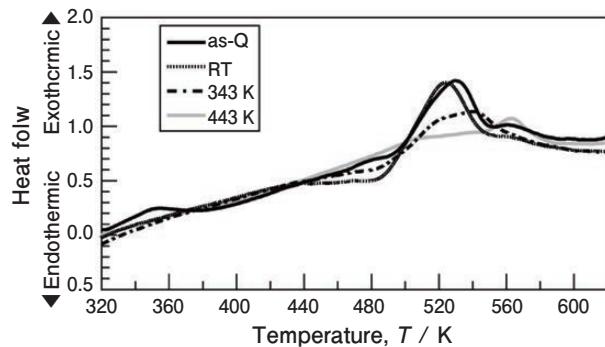


Fig. 4 DSC curves of Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

はほとんど形成されておらず、Si, Mg 原子は固溶状態にあったと考えられる。一方、RT 材、343 K 材、443 K 材ではクラスタの形成に伴うピークは観察されず、これらの試料ではクラスタや準安定相が既に形成された状態であったと考えられる。RT 材や 343 K 材では 430 K から吸熱ピークが観察されたが、443 K 材ではこのピークは観察されなかった。過去の報告から、このピークはクラスタの溶解に伴うピークと考えられるため^{3), 7), 9)}, クラスタが形成されている RT 材と 343 K 材では観察されたが、443 K 材では観察されなかった。この吸熱ピークが 443 K 材で観察されなかったのは、時効後期の析出物である β'' 相が析出していたためであると考えられる。

Fig. 5 に Si-K, Mg-K 吸収端近傍における規格化した吸収スペクトルをそれぞれ示す。入射エネルギーが吸収端を超えると吸収が大きくなっていることが分かる。吸収端から高エネルギー側に約 50 eV 範囲のスペクトルを X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES), XANES よりも高エネルギー側で、吸収端より約 1000 eV までの範囲を広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) と呼ぶ。Si 吸収端近傍や Mg 吸収端近傍において時効による大きなスペクトルの変化は

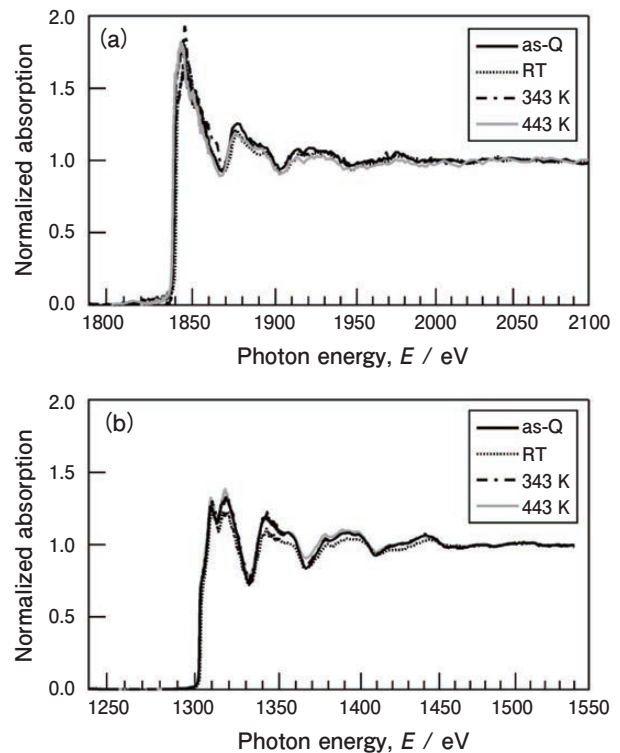


Fig. 5 Normalized absorption spectra near (a) Si-K edge and (b) Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

見られなかった。EXAFS 領域においてみられる振動は Si 原子周りの局所構造を反映したものであるため、このバックグラウンドを差し引いて抽出した EXAFS 振動、 $\chi(k)$ をフーリエ変換することで Si 原子周りの動径構造関数 (Radial Structure Function, RSF) が得られる^{21), 22), 25)}。 k は光電子の波数であり、吸収端エネルギー E_0 と入射エネルギー E から以下の式より求めることが出来る。

$$k = [8\pi^2 m(E - E_0) / h^2]^{1/2}$$

m は電子質量、 h はプランク定数である。 k の高いところでは $\chi(k)$ の振動が弱くなることから強調するため、 $\chi(k)$ に k^3 を乗じてからフーリエ変換して得られた RSF を Fig. 6 に示す^{21), 22), 25)}。as-Q 材ではクラスタや準安定相の形成がなく、ほぼ全ての Si 原子や Mg 原子は固溶状態にあると考えられるため、Si や Mg 原子と Al 原子の原子半径の違いによる格子のゆがみが原子周囲に発生するにせよ、Si や Mg 原子周りは fcc 構造の原子配置をしていると予想される。RT 材、343 K 材、443 K 材においても RSF の形状は as-Q 材と大きな違いはないことから、クラスタ (1)、クラスタ (2)、 β'' 相中の原子配置も平均的には fcc 構造の原子配置と大きな差はないと予想され、HRTEM 観察でクラスタ (1) とクラスタ (2)

が母相と区別しづらい理由の一つはこれであろうと考えられる。一方、 β'' 相は準安定相であるため HRTEM 観察例は多いが、443 K 材では輝点配列に規則性がないランダムタイプとよばれる β'' 相が析出することにより、X 線を用いた平均構造解析では fcc 構造の原子配置と大差ない結果となったのではないかと予想される^{12), 26)~28)}。しかしながら、本研究では β'' 相の HRTEM 観察を行っていないため明らかではない。

Si 原子の RSF では $r=1.1$ Å 付近に小さなピークは見られたが、これは第一近接原子の配位距離としては近すぎるため、フーリエ変換によるゴーストピークであると考えられる。よって、 $r=2.3$ Å 付近の大きなピークが第一近接原子を示すと考えられる。このピークはすべての試料においてみられ、as-Q 材、343 K 材、443 K 材のピーク位置はほぼ同じであったが、RT 材のみ、やや低 r 側にシフトしていた。これは RT 材のみ、Si 原子周りの第一近接原子の平均配位距離がやや短いことを示唆している。また同様に、Mg 原子の RSF において $r=2.33$ Å 付近に第一近接原子を示す大きなピークが見られ、RT 材のみやや低 r 側にシフトしていた。このことは、Si 原子と同様に、Mg 原子周りの第一近接原子の平均配位距離が固溶状態の時よりもやや短く、クラスタ (1) 内に Si と Mg 原子が両方含まれていたことを示唆している。また、RT 材や 343 K 材では as-Q 材と比べてピーク高さが低く、第一近接原子の配位数が as-Q 材に比べて低下したことが示唆される。過去の研究から、クラスタ内には空孔が存在していることが示唆されており²⁾、そのために配位数が減少した可能性も考えられる。

ただし、フーリエ変換によって求めた RSF は真の RSF ではなく、位相シフトの分だけ低 r 方向にずれている^{21), 22), 29)}。アルミニウムの格子定数は 4.04 Å 程度であり、第一近接原子の配位距離は約 2.86 Å であるが、第一ピークの位置が $r=2.3$ Å と非常に小さくなったのは位相シフトのためである。よって、本研究では位相シフトを考慮した計算が可能な FEFF プログラムの一つである Athena/Artemis ソフトウェアを用いて解析を行い、第一近接原子の平均配位距離を求めた^{29)~31)}。RSF 形状に大きな違いがないことから Si、もしくは Mg 原子周りの原子配置は fcc 構造と同様とした。その結果を Table 2 に示す。as-Q 材における Si 原子の平均配位距離は 2.825 Å、Mg 原子周りの平均配位距離は 2.858 Å であり、Mg 原子周りの方がやや長くなった。これは、Si 原子よりも Mg 原子の方が Al よりも原子番号が小さく、原子半径も大きいためである。343 K 材と 443 K 材では平均配位距離は as-Q 材と同程度であった。一方、

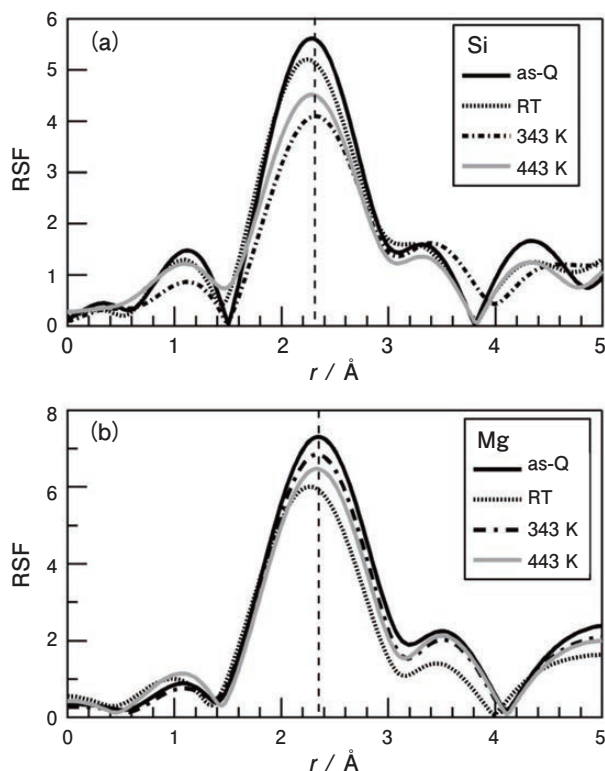


Fig. 6 Radial structure function of (a) Si atom and (b) Mg atom in Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

RT材ではSi, Mg原子周りともに平均配位距離が短くなった。このことから、クラスタ(1)内にはSiとMg原子が両方存在しており、as-Q材の時よりも強い引力相互作用がSi原子やMg原子に働いていることによって、平均配位距離が固溶状態よりも短くなったと考えられる。

次にSi, Mg-K吸収端近傍のXANESスペクトルをFig. 7に示す。Mgの吸収端エネルギー E_0^{Mg} がRT材においてわずかに高エネルギー側にシフトしたものの、全ての試料において純Mgの E_0^{Mg} から ± 0.5 eV以内であり、Siの吸収端エネルギー E_0^{Si} の変化と比べて変化は小さかった。一方、as-Q材のSi吸収端エネルギー E_0^{Si} と比べ、343 K材の E_0^{Si} は同程度であったのに対し、RT材における E_0^{Si} は1 eV程度高かった。比較試料である SiO_2 を見てもわかるように、 E_0 は原子の価数が大

Table 2 Average first coordination distance from Si or Mg atom in Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

(Å)	as-Q	RT	343 K	443 K
Si	2.825	2.791	2.828	2.823
Mg	2.858	2.802	2.857	2.852

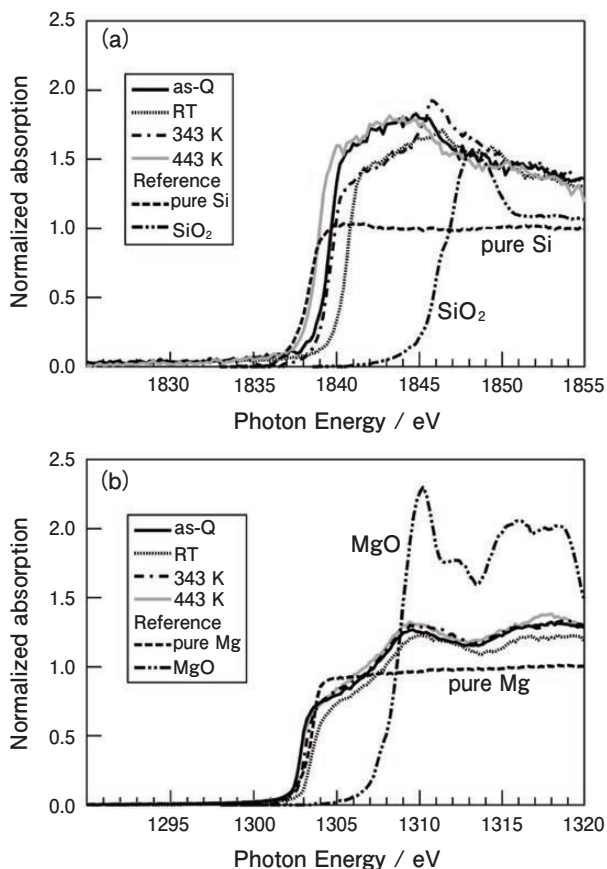


Fig. 7 XANES spectra near (a) Si-K edge and (b) Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys and the reference samples.

きくなると高エネルギー側へシフトすることが知られている^{32), 33)}。Siの価数が+4価である SiO_2 では高エネルギー側に4 eV程度シフトすることから³⁴⁾、粗く見積もるとRT材ではSiの価数は平均+1程度となる。但し、クラスタを形成していないSi原子も存在すると予想されるため、クラスタ(1)内のSi原子の価数は+1以上であると考えられる。一方、RT材において E_0^{Mg} が低エネルギー側に移行していないことから、Si原子の電荷はMg原子に移動したのではなく、クラスタ内の空孔もしくはAl原子に移動したと考えられる。また、Si原子が隣接Si原子と共有結合している純Siにおける E_0 はRT材の E_0^{Si} よりも2 eV弱低かったことから、クラスタ(1)内のSi原子は近接原子との共有結合性は高くなく、イオン結合性が高い結合をしていると予想される。一般的に金属結合よりもイオン結合の方が結合力は強く、その強い引力相互作用によりクラスタ(1)内におけるSi原子の平均配位距離は、金属結合性が高いと予想されるas-Q材よりも短くなったと考えられる。そのため、二段階時効時にクラスタ(1)が分解しづらく、 β'' 相に移行しづらいのではないかと推察される。一方、343 K材の E_0^{Si} はas-Q材と同程度であることからクラスタ(2)中のSi原子のイオン結合性は高くないと予想される。また、443 K材の E_0 とも近く、クラスタ(2)内のSi原子とMg原子の電子状態はクラスタ(1)におけるそれよりも β'' 相における電子状態と近いと予想されることから、クラスタ(2)から β'' 相への移行は容易であると推察される。

4. 結 言

Si, Mg原子が固溶状態、また、時効によりクラスタが形成、もしくは準安定相が析出した状態のAl-0.54Mg-0.97Si合金中において放射光を用いた軟X線XAFS測定を行った結果、以下のことが分かった。

- (1) クラスタ(1)が形成した状態では、Si, Mg原子の第一近接平均配位距離は固溶状態よりも短くなったことから、クラスタ(1)中にはSi原子とMg原子がともに含まれていると考えられる。一方、クラスタ(2)が形成された状態や β'' 相が析出した状態では、Si, Mg原子の第一近接平均配位距離は固溶状態とほぼ同程度であった。
- (2) クラスタ(1)が形成された状態ではSi-K吸収端エネルギーが高エネルギー側にシフトした。このことからクラスタ(1)中のSi原子はやや正イオン化していると予想される。一方、Mg-K吸収端エネルギーの変化は総じて小さかった。

- (3) クラスタ (1) 中の Si 原子はやや正イオン化しており、イオン結合性が高く、引力相互作用が強い結合によりクラスタ (1) が成り立っていると推察された。そのため、二段階時効により分解しづらく、 β'' 相に移行しづらいと考えられる。

謝 辞

本研究の放射光実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU で、高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認により実施されました。(実験課題番号: 2012A1137, 2012B1164, 2013B1570, 2014B1581)

参考文献

- 1) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1009-1013.
- 2) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: *軽金属*, **51** (2001), 215-221.
- 3) 八太秀周, 田中宏樹, 松田眞一, 吉田英雄: *軽金属*, **54** (2004), 412-417.
- 4) 前口貴治, 山田健太郎, 里達雄: *日本金属学会誌*, **66** (2002), 127-130.
- 5) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: *Met. Mater. Trans.*, **39A** (2008), 243-251.
- 6) J. H. Kim, S. N. Kim, E. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **55** (2014), 768-773.
- 7) S. N. Kim, J. H. Kim, H. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **54** (2014), 297-303.
- 8) I. Dutta and S. M. Allen: *J. Mater. Sci. Letter*, **10** (1991), 323-326.
- 9) C. S. T. Chang, Z. Liang, E. Schmidt and J. Banhart: *Int. Mat. Res.*, **103** (2012), 1-7.
- 10) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3893-3904.
- 11) M. Murayama and K. Hono: *Acta Mater.*, **47** (1999), 1537-1548.
- 12) 松田健二, 吉田朋夫, 蒲田裕志, 藤井要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野進: *日本金属学会誌*, **62** (1998), 133-139.
- 13) M. J. Starink, L.F. Cao and P. A. Rometsch: *Acta Mater.*, **60** (2012), 4194-4207.
- 14) M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi: *Mater. Sci. Eng. A*, **250** (1988), 127-132.
- 15) Y. Aruga, M. Kozuka, Y. Takaki and T. Sato: *Met. Mater. Trans.*, **45A** (2014), 5906-5913.
- 16) Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono and M. Hasegawa: *Acta Mater.*, **49** (2001), 913-920.
- 17) 長村光造, 落合庄治郎, 上原利弘: *軽金属*, **34** (1984), 517-524.
- 18) 山本哲也, 足立大樹, 奥田浩司, 長村光造, 横江一彦, 楠井潤, 横手隆昌: *軽金属*, **48** (1998), 242-247.
- 19) C. S. Tsao, U. S. Jeng, C. Y. Chen and T. Y. Kuo: *Scripta Mater.*, **53** (2005), 1241-1245.
- 20) C. S. Tsao, C. Y. Chen, U.S. Jeng and T. Y. Kuo: *Acta Mater.*, **54** (2006), 4621-4631.
- 21) D. Sayer, F. Lytle and E. Sten: *Adv. X-ray Anal.*, **13** (1970), 248-270.
- 22) F. W. Lytle: *J. Synchrotron Rad.*, **6** (1999), 123-134.
- 23) Y. Tamenori, M. Morita and T. Nakamura: *J. Synchrotron Rad.*, **18** (2011), 747-752.
- 24) Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.*, **20** (2013), 419-425.
- 25) 大柳宏之, 細谷資明: *日本結晶学会誌*, **22** (1980), 57-75.
- 26) 松田健二, 蒲田裕志, 吉田朋夫, 藤井要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野進: *軽金属*, **47** (1997), 493-499.
- 27) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *Met. Mat. Trans.*, **29A** (1998), 1161-1167.
- 28) J. J. Rehr, J. M. Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers: *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 5135-5140.
- 29) 松田健二, 川畑常真, 直井勉, 上谷保裕, 蓮覚寺聖一, 里達雄, 神尾彰彦, 池野進: *日本金属学会誌*, **62** (1998), 827-833.
- 30) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers and M.J. Eller: *Phys. Rev.*, **B52** (1995), 2995-3009.
- 31) J. J. Rehr and R. C. Albers: *Rev. Mod. Phys.*, **72** (2001), 621-654.
- 32) U. Bergmann, C. R. Home, T. J. Collins, J. M. Workman and S. P. Cramer: *Chem. Phys. Lett.*, **302** (1999), 119-124.
- 33) J. Garcia, G. Subias, V. Cuartero and J. H-Martin: *J. Synchrotron Rad.*, **17** (2010), 386-392.
- 34) D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet and X. H. Feng: *Phys. Chem. Minerals*, **22** (1995), 115-122.



足立 大樹 (Hiroki Adachi)
兵庫県立大学 工学研究科 博士(工学)



中西 英貴 (Hidetaka Nakanishi)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



浅野 峰生 (Mineo Asano)
(株)UACJ 福井製造所 製品技術部