高温加工マグネシウム合金 AZ31 の等時間焼なまし特性

楊 続躍 三浦博己 酒井 拓

電気通信大学知能機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 11 (2004), pp. 946–951
© 2004 The Japan Institute of Metals

Isochronal Annealing Behaviors of Magnesium Alloy AZ31 After Hot Deformation

Xuyue Yang, Hiromi Miura and Taku Sakai

Department of Mechanical Engineering and Intelligent Systems, The University of Electro-Communications, Chofu 182–8585

Isochronal annealing behaviors of magnesium alloy AZ31 were studied at temperatures of 373 to 673 K by optical and SEM/EBSD metallographic observation. The alloy had fine-grained structures developed by continuous dynamic recrystallization (cDRX) after hot deformation at 573 K. Temperature dependence of the average grain size (D) is categorized into three temperature regions, *i.e.* (a) incubation period of grain growth at <450 K, (b) rapid grain coarsening at 473–523 K, and (c) normal grain growth at $T > 550$ K. The number of fine grains per unit area, however, is reduced remarkably even in region 1. It is concluded, therefore, that grain growth takes place continuously in the whole regions. While, deformation texture scarcely changes even after annealing at high temperatures. It is concluded that the annealing processes operating in the magnesium alloy with cDRX grain structures is mainly controlled by grain growth accompanied with recovery, that is continuous static recrystallization (cSRX).

(Received July 15, 2004; Accepted October 4, 2004)

Keywords: hot-deformed magnesium alloy, annealing, grain growth, continuous recrystallization, texture

1. 緒 言

マグネシウム合金は実用金属材料の中で比重が小さく、高比強度・高比弾性率などの優れた機械的性質を有し、良好な振動吸収性、電磁波遮蔽性などの機能性も有することから、次世代軽量材料として関心が高まっている¹⁾。マグネシウム合金製品の大部分はこれまでダイカスト casting やチクソモールド法で作製されているが、近年 2 次成形加工技術の向上と共に展伸材の需要が急速に拡大している。しかし、稠密六方格子構造 (HCP) であるマグネシウム合金は、活動するすべり系が少ないため常温付近での延性が低く、塑性加工性は悪い。この問題を解決するためには、結晶粒の微細化による機械的特性の改善と同時に超塑性による加工性の向上が有効であると考えられる²⁾。マグネシウム合金の結晶粒微細化にはこれまで側方押出加工 (Equal Channel Angular Extrusion, ECAE)^{3,4)} や多軸鍛造加工 (Multi-Directional Forging, MDF)⁵⁾ などの大ひずみ加工法が利用されている。著者ら⁵⁾ は、降温中の MDF 加工により平均粒径 $0.23\ \mu\text{m}$ の微細粒組織を持つ AZ31 合金の創製に成功し、結晶粒微細化による延性向上と室温強度の改善効果などを検討している。

一方、加工マグネシウム合金の延性を向上させるには、不均一変形や応力集中の緩和などの観点から、集合組織のランダム化を通して底面方位の集積を分散させる集合組織の制御法も重要であると考えられる⁶⁾。そこで、大ひずみ加工と共に焼なまし処理を併用すれば、延性の更なる改善が期待され

る。マグネシウム合金の高温加工後の焼なまし特性に関する報告例は少なく、特に展伸材として広く使用されている AZ31 合金の焼なまし特性や集合組織変化に関する系統的研究は、著者らの知る限りあまりないようである⁷⁾。

本研究は、マグネシウム合金 AZ31 の高温加工後の焼なまし特性を明らかにすることを目的として、まず、高温加工に伴う組織変化を 2 種類のひずみ速度で調査し、続いてこの 2 種類の高温加工組織の等時間焼なまし特性を明らかにするため、その加熱温度に伴う変化を系統的に調査した。これより、高温加工マグネシウム合金の結晶粒径と集合組織を制御するための基礎的知見を得、同時に静的再結晶挙動とその機構について検討を加えた。

2. 実験方法

市販のマグネシウム合金 AZ31 の押し丸棒 (直径 19 mm) を供試材とした。その化学組成は質量%で、Al; 3 ± 0.5 , Zn; 1 ± 0.3 , Mn; <0.21 , Cu; <0.05 で残りは Mg であった。これより、高さ 12 mm, 直径 8 mm の円柱状試験片を押出し方向に切り出した。その後、733 K で 7.2 ks 焼なまし処理後炉冷したものを圧縮試験に供した。初期結晶粒はほぼ等軸状であり、その平均粒径は約 $22\ \mu\text{m}$ であった。

真ひずみ速度を一定に制御できる圧縮試験機は、変形後約 1.5 s 以内に試験片を摘出し、水冷できる機能を備えたものである⁸⁾。573 K に加熱保持したベッセル内へ試験片を装入し、約 $10^{-1}\ \text{Pa}$ の真空中で 900 s 保持後圧縮試験を行った。

潤滑剤にグラファイト(DAG154)を用いることによって約 1.5 程度の高ひずみまではほぼ均一に圧縮変形を行うことができた。真ひずみ速度は $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の 2 種類とした。圧縮変形後の試験片から厚さ約 3 mm の平板を数枚圧縮軸に平行に切り出し、焼なまし試験に供した。373 K ~ 673 K に加熱保持したマッフル炉中に平板試験片を装入し、1 ks の等時間焼なまし後直ちに水中に焼入れた。光学顕微鏡と結晶方位解析(OIM; Orientation Imaging Microscopy)装置を備えた走査型電子顕微鏡を用いて、変形組織並びに高温加熱保持に伴う組織変化を観察し、解析した。これらの組織を定量的に評価するため、画像解析ソフト analySIS(Soft Imaging System 社)を用いて結晶粒の数、平均粒径並びに粒径分布などを測定した。ビッカース硬さ試験には微小硬度計(島津製, HMV-1)を用い、室温で測定した。荷重 2.94 N, 荷重時間 15 s の条件で試験片毎に 10 点づつ硬さ測定を行い、結果はその平均値のみを採用した。

3. 実験結果および考察

3.1 高温変形曲線

573 K において真ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ で行った圧縮試験により得られた真応力-真ひずみ(σ - ϵ)曲線を Fig. 1 に示す。変形応力および変形曲線の形状はひずみ速度の違いにより敏感に変化している。 $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では、降伏後の比較的低ひずみ域に滑らかな応力ピークが現れ、その後緩やかに加工軟化を示しながら $\epsilon \geq 0.5$ で変形応力がほぼ一定となる定常状態変形が現れる。これに対し、 $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ では、降伏後に急速な加工硬化を生じて鋭い応力ピークを示した後、大きく加工軟化しながら高ひずみ域で定常状態変形に入っている。

3.2 変形に伴う結晶粒径と室温硬さの変化

マグネシウム合金は高温変形によって比較的容易に細粒化することが知られている^{2,8)}。微細粒の平均結晶粒径(D_{rex})とひずみとの関係を Fig. 2 に示す。微細粒の発生は応力

ピークが現れるひずみ付近で起こり、その D_{rex} は加工軟化域から定常状態変形が現れる高ひずみ域まで大きくは変化せず、ある一定値(D_s)に近づいている。この D_{rex} - ϵ 関係は AZ31 合金に対する他の結果⁸⁾と酷似しており、低ひずみ域の D_{rex} と高ひずみ域の値 D_s とは大体同じとみなせる。 D_s に達するひずみはひずみ速度の増加に伴い増加し、 D_s は逆に $4.0 \mu\text{m}$ から $2.7 \mu\text{m}$ へ減少する。

任意のひずみまで変形した後、水冷した試験片を用いて、室温で硬さ試験を行った。その結果を Fig. 3 にまとめて示す。硬さ(Hv)はひずみの増加に伴い上昇しながらおよそ $\epsilon = 0.5 \sim 0.6$ で飽和する。硬さの増加率およびその飽和値は、ひずみ速度が大きい程大となった。Fig. 1 の σ - ϵ 曲線ではこの間加工硬化または加工軟化が現れるのに対し、 Hv - ϵ 関係ではその間ひずみに対して単調な増加を示すだけであった。 Hv - ϵ 関係はむしろは Fig. 2 の平均粒径の逆数とひずみとの関係に大体対応するようである。すなわち、微細粒の生成に

Fig. 2 Effects of strain and strain rate on average grain size D_{rex} for AZ31 alloy deformed at 573 K.

Fig. 1 Effect of strain rate on true stress-true strain curves for AZ31 alloy at 573 K.

Fig. 3 Effect of strain rate on changes in room-temperature hardness with deformation at 573 K for AZ31 alloy.

伴う平均粒径 D の減少と共に Hv は増加し、 D がほぼ一定となる高ひずみ域で Hv も一定値を示している。これより、マグネシウム合金の室温硬さは高温変形で導入される転位下部組織の変化よりも結晶粒微細化の影響を強く受けることが考えられる。このことは 3.5 節で詳しく検討する。

3.3 焼なましに伴う結晶粒組織の変化

Fig. 4(a) は 573 K, $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ でひずみ 1.2 まで変形後水焼入れした組織であり、その後、473 K~523 K で 1 ks 焼なました際の代表的結晶粒組織を Fig. 4(b)~(d) に示す。AZ31 合金の高温変形中に起こる新粒生成は、通常の不連続再結晶ではなく変形誘起によるその場再結晶による、ことを先に報告している⁸⁻¹⁰⁾。すなわち、(1) すべり系の少ない HCP 合金に高温変形を加えると結晶粒内にキンク帯が生じ、その境界密度と境界方位差が変形と共に急増する、(2) それらの交差が起こって結晶粒内は分割され、その分割領域の平均サイズは新粒組織の粒径とほぼ同じであることから (Fig. 2 参照)、(3) 新粒の生成機構はキンク帯形成と回復支援によるその場再結晶または変形誘起の連続再結晶に基づくことと結論している。ひずみ 1.2 の変形組織には微細粒組織がほぼ一様に全域で生じているが、それらより若干粗大な結晶粒も幾つか存在するのが特徴である⁸⁾ (Fig. 4(a))。

このような変形組織に焼なましを施すと、微細粒組織は加熱温度の上昇と共に全域でほぼ一様に粗粒化することが

Fig. 4(b)~(d) からわかる。変形組織中に残存する若干粗大な結晶粒は、473 K の焼なましでは周囲の微細粒組織と区別できる程度にまだ残っている。503 K 以上の焼なましでは、若干粗大な結晶粒は周囲の微細粒組織が粗粒化するために区別しにくくなり、最終的には全域でほぼ均質様な結晶粒組織が生れる (Fig. 4(c), (d))。

Fig. 5 に、直線横断法で求めた平均結晶粒径に及ぼす加熱

Fig. 5 Effect of strain rate on changes in average grain size in the whole area, D , with annealing temperature for AZ31 alloy deformed to $\epsilon = 1.2$ at 573 K.

Fig. 4 Microstructures developed in AZ31 alloy (a) deformed to $\epsilon = 1.2$ at 573 K with a strain rate of $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, followed by annealing for 10^3 s at (b) 473 K, (c) 523 K and (d) 673 K.

温度の影響および、それに及ぼすひずみ速度の影響を示す。平均結晶粒径(D)は低温側の焼なましによってはほとんど変化しないが、473 K~523 K の間で急激に成長し、その後加熱温度と共に緩やかに増加した。この D - T 関係は立方晶加工金属の焼なまし過程で報告されている一般的挙動とはほぼ類似しているようである。すなわち、300 K~450 K 付近までは再結晶のための潜伏温度域、473 K~523 K は再結晶域、高温側は正常粒成長域に対応するように見える。急激な粒成長を起こす温度はひずみ速度の増加に伴いやや低下するが、このことも立方晶加工金属の焼なまし特性で現れるものとはほぼ同じである¹¹⁾。

3.4 結晶粒組織の定量組織学的解析と焼なまし機構

結晶粒組織の変化を定量的に評価するため、画像解析ソフトを用いて結晶粒度分布を測定した。変形直後の結晶粒度分布並びにその後 373 K~673 K の温度範囲で 1 ks 焼なまし後の代表的結果を Fig. 6 に示す。373 K における粒度分布は加工まま材のものとはほぼ同じであり、2 μm 付近の大ピークと 20 μm 付近に小ピークを持つ二重分布を示す。前者は変形によって新たに生じた微細粒組織、後者はその中に若干残っている粗大な結晶粒群と対応している (Fig. 4(a))。473 K 以上の温度で焼なましを施すと、2 μm 以下の微細粒の存在頻度は温度の上昇に伴い急激に減少し、同時に大ピークを示す粒径が次第に増加する。523 K 以上の焼なまし材の粒度分布は 10 μm 付近に 1 つのピークを持つ対数正規型と見なせる粒度分布へと変化している。

Fig. 6 より単位面積当たりの粒径 10 μm 以下の微細粒数 (N) を求め、 N の焼なまし温度に伴う変化を Fig. 7 に示す。 N は 450 K 以下の焼なましによっても顕著な減少を示すこ

とが注目される。これは平均粒径がその間ほぼ一定であること (Fig. 5) とは明らかに異なる。 N が低温側の焼なましにより減少し始めることから、粒成長は焼なまし開始と同時に始まること、およびその粒成長は微細粒組織の領域内で主に起こることが Fig. 6(a)~(c) を参照すればわかる。その後、473 K~523 K 間で起こる N の急激な減少に従って平均粒径が急増するが、その際に結晶粒度分布は二重ピーク型から単一ピーク型へと変化する (Fig. 6(c), (d))。そこでは若干残っている粗大な結晶粒群 (Fig. 8(a), (b) 参照) が回復と粒成長途中の周囲の組織中に吸収される過程であると推察される。それ以上の高温域では平均粒径の増加に対応して N が緩やかに減少しており、いわゆる正常粒成長を起こす過程と見られる。

Fig. 4 の各組織に対する結晶方位像 (OIM) と圧縮方向 (ND) の逆極点図を合せて Fig. 8 に示す。図中の白線は方位差 $\theta = 2 \sim 4^\circ$ 、黒細線は $\theta = 4 \sim 15^\circ$ 、黒太線は $\theta > 15^\circ$ の変形帯やキンク帯など転位境界^{8,12)} または (副) 結晶粒界を示す。 $\langle 0001 \rangle$ に近い結晶方位の割合 (赤色領域) がいずれの結晶方位像でも圧倒的に多い。AZ31 合金押し丸棒材の集合組織は、HCP 底面が押し出し方向 (圧縮方向) にはほぼ平行に発達し⁸⁾、Fig. 8 のカラーで示すとほとんどが緑から青色の結晶粒で示された⁸⁾。この底面は高ひずみ ($\epsilon = 1.2$) までの圧縮変形に伴い圧縮面とはほぼ平行になるように結晶回転を起こす (Fig. 8(a))。この $\{0001\}$ // 圧縮面を主成分とする変形集合組織は高温での焼なまし後でも安定に存在し、ほとんど維持されることは注目される (Fig. 8(b), (c))。結局、焼なましによって結晶粒組織は顕著な粗粒化を起こすが、集合組織の変化はほとんど起こらないと結論できる。

上記高温加工を施した AZ31 合金の焼なまし特性をまとめると、(1) 粒度分布が 500 K 以上の焼なまし中ほぼ単一ピーク型の分布を示すこと (Fig. 6(d)~(f))、(2) 低温域から高温域までの加熱に伴い粒成長のみが全域で一様に起こること (Fig. 7)、(3) 変形集合組織は焼なましに伴う粗粒化中にほと

Fig. 6 Changes in grain size distribution with annealing temperatures for AZ31 alloy deformed to $\epsilon = 1.2$ at $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ and at 573 K.

Fig. 7 Effect of strain rate on the relationship between the number of fine grains with less than 10 μm in diameter per unit area, N , and annealing temperature for AZ31 alloy deformed to $\epsilon = 1.2$ at 573 K.

んど変化しない(Fig. 8), こととなる. このような焼なましの緒特性は立方晶加工金属における新粒の核生成と成長による不連続再結晶とは大きく異なる. 結局, 高温加工マグネシウム合金の焼なまし過程では回復を伴った粒成長のみが起こる, 言い換えれば連続再結晶が起こると結論づけられる. マグネシウム合金の高温加工中に動的連続再結晶が起きて微細粒組織が生じるが⁸⁾, その後の焼なまし過程でも静的に連続再結晶が起こるとの知見は極めて興味深い.

マグネシウム合金の集合組織は, 単純な単軸圧縮加工と焼なまし処理だけでは制御困難であることがわかった. Fig. 8(a), (b)を詳しく見ると, 各粗大粒内には低方位差の転位境界が多数生じている. これらの転位境界と結晶粒界近傍における累積方位差の変化は共に数度以内であり, その附近での再結晶粒の生成は困難であると考えられる⁸⁾. これに対し, 立方晶加工金属では一般に不均質変形に基づきある大きさのひずみ勾配または結晶方位の回転勾配が結晶粒界や第二相粒子附近に局部的に生じており, 焼なましに伴いその附近から結晶方位が異なる再結晶粒が頻繁に核生成すると報告さ

れている^{11,13,14)}. マグネシウム合金の集合組織制御に対しては, 加工経路を変化させながら加工する, 例えば, 多軸鍛造法(MDF)などが有効になると考えられる⁵⁾.

3.5 室温硬さに及ぼす高温変形と焼なましの影響

高温加工 AZ31 合金の室温硬さ(H_v)の加熱温度依存性とそれに及ぼすひずみ速度の影響を Fig. 9 に示す. H_v は加熱開始と共に低温側から減少し始め, 473 K~523 K の範囲で急激に減少した後は温度によらずほぼ一定値を示す. この H_v - T 関係は Fig. 5 の D - T 関係よりも Fig. 7 の N - T 関係に大体類似している. H_v - T , N - T 関係に及ぼすひずみ速度の影響は, 473 K~523 K の範囲を除けば, 高ひずみ速度に

Fig. 8 OIM micrographs and inverse pole figures of AZ31 alloy (a) deformed to $\epsilon=1.2$ at 573 K with at $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, followed by annealing for 10^3 s at (b) 473 K and (c) 673 K. Thin white lines correspond to boundaries of misorientation $>2^\circ$, thin black line $>4^\circ$ and thick black lines $>15^\circ$, respectively. Colors correspond to crystallographic orientations indicated in the inverse pole figure.

Fig. 9 Effect of strain rate on changes in room-temperature hardness with annealing temperature for AZ31 alloy deformed to $\epsilon=1.2$ at 573 K.

Fig. 10 Effect of strain rate on the relationships between room-temperature hardness and average grain size for AZ31 alloy (a) as-hot worked to $\epsilon=1.2$ at 573 K and at various strain rates (solid marks) and (b) followed by annealing for 10^3 s at various temperatures (open marks). (□) shows the data for a full-annealed initial sample.

対する Hv と N は全て共に大である。473 K~523 K の範囲では、 Hv 変化に及ぼすひずみ速度の影響は変形組織における N (または D) のそれとは異なっている。この結果の相異が現れる原因を次に検討する。

高温加工マグネシウム合金の室温硬さは、導入される転位下部組織と共に微細粒組織生成の影響を受けることを考えねばならない。高温加工 AZ31 合金の焼なまし前後の平均結晶粒径と硬さとの関係を Hall-Petch の関係 ($Hv = H_0 + kd^{-1/2}$, H_0 と k は実験常数) に従って Fig. 10 にまとめて示す。今回の実験範囲内では、高温加工まま材と焼なまし材ごとに異なる Hall-Petch の関係が大体成立する。また、それらの関係には明瞭なひずみ速度依存性が現れている。高温加工まま材と焼なまし材における同じ粒径に対する室温硬さの差は、焼なましに伴う転位密度の減少に加えて微細粒数 N の低下 (Fig. 7) に起因することが考えられる。また、低ひずみ速度の変形下では動的回復が頻繁に起こり、それに伴う転位密度の低下が反映する結果、高ひずみ速度に対する Hall-Petch の関係よりも減少すると考えられる。以上の検討より、高温加工とその後の焼なましに伴う室温硬さの増減の主要因は、(a) 微細新粒の生成とそれらの粗粒化に基づく Hall-Petch 関係を通しての硬さの変化であり、(b) 動的回復、静的回復を通しての転位密度の増減に基づく影響はそれ程大きくない、と結論できる。これに対し、一般の立方晶金属における塑性加工と焼なましによる室温硬さの増減は、主に後者の転位下部組織の変化によって起こるとされている¹¹⁾。

4. 結 言

2 種類のひずみ速度で高温変形したマグネシウム合金 AZ31 の焼なまし特性を等時間加熱によって系統的に調査した。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) 動的連続再結晶で生じる微細結晶粒 AZ31 合金は加熱温度に対し三領域に分けて粒成長する。すなわち、(a) 300 K~450 K での再結晶の潜伏温度域、(b) 473 K~523 K における急激な粒成長に続き、(c) 550 K 以上での正常粒成長域である。一方、粒径 10 μm 以下の微細粒の密度は領域(a)でも顕著に減少することから、結局低温から高温の全温度域において粒成長が連続的に起こると結論される。

(2) 高温変形組織における大、小二つのピークを持つ二重型粒度分布は、低温加熱に伴い微細粒の存在頻度が急激に減少すると共に大ピークが現れる粒径が増加し、さらに高温側の加熱によって単一ピークのみを示す分布へと変化する。

(3) 焼なまし前後の集合組織はほとんど同じであり、{0001} // 圧縮面を主成分とする変形集合組織が高温加熱においても安定に存在する。

(4) 以上の諸結果((1)~(3))より、高温加工 AZ31 合金の焼なましに伴う組織変化は、立方晶加工金属で一般的に現れる核生成と成長による通常の不連続再結晶ではなく、回復を伴った粒成長のみ、言い換えれば静的連続再結晶、によって支配されると結論される。

(5) 高温加工 AZ31 合金の焼なまし前後の室温硬さと結晶粒径との関係は、Hall-Petch 式で近似的に整理できる。この関係は焼なまし前後並びに加工ひずみ速度によって変化する。

(6) 高温加工と焼なまし前後における室温硬さの増減の主要因は、微細結晶粒の生成とその粒成長に基づくものであり、動的、静的回復を通しての転位密度の増減に基づく影響は小であると結論される。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(基盤研究(C)(2) 課題番号 15560623, 16560627)、および軽金属学会の研究補助金によって行われたものであり、ここに感謝致します。

文 献

- 1) B. L. Mordike and T. Ebert: Mater. Sci. Eng. **A302**(2001) 37-45.
- 2) H. Watanabe, T. Mukai and K. Higashi: J. Jpn Inst. of Light Metals **51**(2001) 503-508.
- 3) Yamashita, Z. Horita and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. **A300**(2001) 142-147.
- 4) Y. Yoshida, L. Cisar, S. Camado and Y. Kojima: J. Jpn Inst. of Light Metals **52**(2002) 559-565.
- 5) J. Xing, H. Sohda, X. Yang, H. Miura and T. Sakai: J. Jpn Inst. of Light Metals **54**(2004) (No. 11) (in press).
- 6) M. Yoshinaga: Metal Physics **10**(1964) 91-100.
- 7) A. Yamamoto, M. Kakishiro, M. Ikeda and H. Tsubakino: Mater. Sci. Forum **449-452**(2004) 669-672.
- 8) X. Yang, H. Miura and T. Sakai: Mater. Trans. **44**(2003) 197-203.
- 9) X. Yang, H. Miura and T. Sakai: Mater. Sci. Forum **419-422**(2003) 515-520.
- 10) X. Yang, H. Miura and T. Sakai: Mater. Sci. Forum **426-432**(2003) 611-616.
- 11) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, (Pergamon, 1995) pp. 127-392.
- 12) N. Hansen: *Evolution of Deformation Microstructure in 3D*, ed. by C. Gundlack *et al.*, (Risø National Lab., Denmark, 2004) pp. 13-32.
- 13) H. Miura, H. Aoyama and T. Sakai: J. Japan Inst. Metals **58**(1994) 267-275.
- 14) A. M. Wusatowska-Sarnek, H. Miura and T. Sakai: Mater. Trans. **42**(2001) 2452-2459.