1423 K における Ni-Al-Re-Cr 系 σ 相と (γ , γ' , β) 相の共役組成

齋藤 繁¹ 黒川 一哉² 高島 敏行¹ 成田 敏夫^{2,*}

¹北海道工業大学

²北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 9 (2008), pp. 639-643

© 2008 The Japan Institute of Metals

Tie-Lined Compositions of the σ and (γ , γ' , β) Phases in a Ni-Al-Re-Cr System at 1423 K

Shigeru Saito¹, Kazuya Kurokawa², Toshiyuki Takashima¹ and Toshio Narita^{2,*}

¹Hokkaido Institute of Technology, Sapporo 006-8585

²Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Compositions with tie-lines between the σ and (γ , γ' , β) phases in a quaternary Ni-Al-Re-Cr system were investigated by heat-treating various quaternary Ni-Al-Re-Cr alloys in vacuum at 1423 K for a variety of heating times up to 2750 h. The microstructures of the Ni-Al-Re-Cr alloys that had been water-quenched after heating were observed and their Ni, Al, Re, and Cr concentration profiles were measured using an electron probe micro-analyzer (EPMA). It was found that a very long heat treatment was required to obtain equilibrium compositions of Ar-arc-melted Ni-Al-Re-Cr alloys.

The tie-lined compositions (at%) of each phase at 1423 K were experimentally determined as follows. The σ phase tie-lined with the γ phase (73.5Ni, 14.6Al, 2.9Re, and 9.0Cr) consists of 56.7Re, 25.0Cr, 18.1Ni, and 0.2Al. The σ phase tie-lined with the γ' phase (70.5Ni, 14.3Al, 2.0Re, and 13.2Cr) has 47.7Re, 36.2Cr, 15.9Ni, and 0.2Al. The σ phase tie-lined with the β phase (73.6Ni, 21.0Al, 1.2Re, and 4.2Cr) consists of 58.3Re, 25.0Cr, 16.6Ni, and 0.1Al. The σ phase tie-lined with the β phase (50.2Ni, 48.7Al, 0.3Re, and 0.8Cr) consists of 61.1Re, 32.5Cr, 5.2Ni, and 1.2Al. The σ phase tie-lined with the β phase (65.1Ni, 29.5Al, 0.4Re, and 5.0Cr) consists of 45.8Re, 39.3Cr, 14.6Ni, and 0.3Al.

(Received April 1, 2008; Accepted April 30, 2008)

Keywords: nickel-aluminum-rhenium-chromium, phase equilibrium diagram, sigma phase, diffusion barrier layer, aluminum reservoir layer, rhenium-aluminides, tie-line

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンの熱効率向上は、CO₂ 排出量削減のための実効的対策の一つである。そのため、熱効率向上を目的に、燃焼ガスのタービン入口温度(TIT)は年々上昇している^{1,2)}。しかしながら、タービン入口温度の上昇は動翼材として用いられる Ni 基超合金と、遮熱性および高温耐酸化性を有する遮熱コーティング(TBC)間の相互拡散を助長する。すなわち、ボンドコート層中の Al の内方拡散は保護的な Al₂O₃ スケールを形成するための Al 濃度を減少させ、コーティングの耐酸化性を低下させる^{3,4)}。一方、Ni 基超合金側では $\gamma + \gamma'$ 二相組織の崩壊や TCP 相と総称される化合物相の析出による基材の強度低下⁵⁻⁷⁾、さらにはボンドコート層と Ni 基超合金の間に形成される二次反応層(SRZ: Secondary Reaction Zone)により、動翼材の有効断面積が減少し、耐クリープ特性に大きな影響を及ぼすことが報告されている⁸⁾。

これら相互拡散を抑止するため、Ir^{9,10)}、 α -Al₂O₃¹¹⁾、

AlN¹²⁾、AlON¹³⁾、 α -Cr¹⁴⁾、Re¹⁵⁾ 等のバリア層を挿入した研究が行われているが、基材とコーティング間に挟まれたバリア層は時間の経過とともに分解・消失するため、現在までに実用化されていない。

成田ら¹⁶⁻¹⁹⁾は、Re-Cr-Ni 系 σ 相(以下、 σ 相とする)を Ni 基超合金と Al リザーバ層(γ' -Ni₃Al + β -NiAl)間に挿入した構造を有する拡散バリアコーティングを提案した。著者らは、まず、この拡散バリアコーティングの高温組織安定性を理解するための基礎となる Re-Cr-Ni 系^{20,21)} および Ni-Al-Re 系²²⁾ の状態図について検討し、Ni-Al 系の各相(γ , γ' , β , Ni₂Al₃)への Re 固溶量、ならびに Re-rich δ 相中の Al 固溶量がいずれも非常に小さいことを明らかにした。この結果から、Re-Cr-Ni 系 σ 相は Al の拡散バリアとして有効であると推定した。しかしながら、高温・腐食環境で長時間にわたって、この拡散バリア層が σ 相の構造と組成、組織を安定に維持するためには Ni 基超合金と Al リザーバ層に挟まれた σ 相の相安定性を理解することが重要である²³⁾。

本報では、Ni-Al-Re-Cr 系合金の γ , γ' および β 相にそれぞれ囲まれた σ 相の相平衡と共役組成を、1423 K で最長 2750 h の熱処理によって実験的に決定した。

* 北海道大学名誉教授 (Emeritus Professor, Hokkaido University)

2. 実験方法

Table 1 に示す五種類の組成(配合時の組成)を有する Ni-Al-Re-Cr 合金を使用した. なお, 本論文では断りのない限り, 合金および各相の組成を at% で示す. 合金試料 #1 は γ -Ni 相(以下, γ 相とする)と γ' -Ni₃Al 相(以下, γ' 相とする)の二相, 合金試料 #2, #4 および #5 は β -NiAl 相(以下, β 相とする), 合金試料 #3 は γ 単相の領域にそれぞれ対応する.

これら合金は, Ni 粉末(純度 99.95 mass%), Al 粉末(純度 99.99 mass%), Re 粉末(純度 99.9 mass%), Cr 粉末(純度 99.99 mass%) を出発原料とし, それぞれの組成に秤量した後, 加圧(荷重 502 MPa)により圧粉体(ϕ 13 mm, 約 5 g のペレット)を作製した. 続いて, ペレットはチタングッターを供えたアルゴンアーク溶解炉で溶解・凝固させ, 得られたインゴットを垂直に分割して出発合金試料とした.

二分割材の片方は溶解材の組織観察と各元素の定量分析に, 他方は, 5×10^{-4} Pa 程度まで減圧した透明石英管(ϕ 12 mm)内に封入し, 熱処理実験に供した. 合金試料を 1423 K で最長 2750 h(約 114 日)まで保持した後, カプセルを水中

で破碎して, 急冷した.

アーク溶解材および 1423 K で所定の時間熱処理後に急冷した試料を, 多結晶ダイヤモンド研磨材により鏡面研磨し, EPMA(日本電子 JXA-8200)を用いて, 組織観察と各元素の定量分析を行った. EPMA の分析条件は加速電圧 15 kV, 照射電流 3.6×10^{-8} A であり, 1 μ m 間隔で点分析を行った.

なお, アーク溶解材については, 前報²⁰⁾で示すように, 炉床からの急速な冷却によって凝固が進行するため, いずれの相においても各元素の濃度分布は不均一であった.

3. 結果および考察

Fig. 1 に 1423 K で 2500 h 熱処理後に急冷した試料 #1 (Ni-16.9Al-8.4Re-7.0Cr) 合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. (a) は明るく見える σ 相が薄灰色の γ 相に囲まれ, その周囲には濃灰色の γ' 相からなる. また, (b) では σ 相が γ' 相に囲まれた組織を有する. これにより, γ/σ , γ/γ' および γ'/σ 界面の近傍(約 2 μ m の範囲)を除くと, いずれの相においても各元素の濃度はほぼ一定になっていることがわかる.

Fig. 2 に 1423 K で 2500 h 熱処理後に急冷した試料 #2 (Ni-41.7Al-8.3Re-8.3Cr) 合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. この結果から, この合金では β 相と σ 相から構成され, β 相の Re 濃度は 0.3 at% であり, σ 相には Re, Cr および Ni と約 1 at% Al を含む. また, 各元素の濃度分布の結果から, β 相と σ 相内の各元素の濃度は相界面の極近傍を除くと, はほぼ一定になっていることがわかる.

Fig. 3(a) に試料 #3 (Ni-7.7Al-7.7Re-15.4Cr) 合金, Fig.

Fig. 1 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr, Ni and Al measured along lines on the Ni-16.9Al-8.4Re-7.0Cr alloy after heat-treatments at 1423 K for 2500 h. (a) γ/σ , γ/γ' , and (b) γ'/σ .

Table 1 Nominal compositions of alloys (at%).

Alloy	Ni	Al	Re	Cr
#1 : Ni-16.9Al-8.4Re-7.0Cr	67.7	16.9	8.4	7.0
#2 : Ni-41.7Al-8.3Re-8.3Cr	41.7	41.7	8.3	8.3
#3 : Ni-7.7Al-7.7Re-15.4Cr	69.2	7.7	7.7	15.4
#4 : Ni-26.9Al-7.7Re-15.4Cr	50.0	26.9	7.7	15.4
#5 : Ni-42.3Al-7.7Re-15.4Cr	34.6	42.3	7.7	15.4

3(b)に試料 #4 (Ni-26.9Al-7.7Re-15.4Cr) 合金, Fig. 3(c)に試料 #5 (Ni-42.3Al-7.7Re-15.4Cr) 合金を 1423 K で 2750 h の熱処理をそれぞれ施した後, 水中に急冷した合金の断面ミ

Fig. 2 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr, Ni and Al measured along lines on the Ni-41.7Al-8.3Re-8.3Cr alloy after heat-treatments at 1423 K for 2500 h.

クロ組織と各元素の濃度分布を示す. 断面組織写真より, いずれの試料においても, 明るく見える組織と灰色の組織が観察される. また, 各相における元素の濃度分布は相界面の極近傍を除くと, ほぼ一定になっている. これより, (a)では γ 相と σ 相, (b)では β 相と σ 相の二相組織となっている. 一方, (c)では明るく見える組織が 72.7Al-19.7Re-4.9Cr-2.7Ni の組成を有する Al_4Re 相であり, 灰色の組織は 38.3Ni-56.0Al-1.0Re-4.7Cr の組成を有する Al-rich β 相である. なお, (c)の試料では Al_4Re 相と Al-rich β 相が共存しており, この結果は Ni-Al-Re 三元系の結果²²⁾と一致する.

Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に示した結果から, 得られた結果をまとめて Table 2 に示す. 表中の括弧で与えられる数値は, 各元素の濃度分布から求めた標準誤差を示す. なお, 使用した EPMA のプローブ径と X 線の侵入深さから, X 線の発生領域は $\pm 2 \mu\text{m}$ 程度と予想され, 各相間の界面近傍での濃度に勾配が現れたものと考えられる. また, 観察・分析面からの奥行方向を考慮した場合, 特に σ 相の形状が界面に対して内部で σ 相側に湾曲している影響も予想される. さらに, γ , γ' および β 相と比較して σ 相内の各元素の濃度分布の均質化には, より長時間を要することが明らかとなった. この理由として, γ 相および σ 相の融点や各元素の拡散係数(正確な値は報告されていない)に大きな差異があることがその一因であると考えられる. 従って, 本報では, 各元素の濃度分布が相内にわたって均一(1 at% の範囲内)であることを確認した後, 相界面の近傍 ($2 \mu\text{m}$) を除く相内約 $5 \mu\text{m}$ までの測定点の平均値から共役組成を決定した.

Fig. 4 に, 著者らによる 1423 K の Re-Cr-Ni²¹⁾ および Ni-Al-Re²²⁾ 系実験状態図と, Kitajima ら²⁴⁾による 1423 K

Fig. 3 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr, Ni and Al measured along lines on the alloys after heat-treatments at 1423 K for 2750 h. (a) Ni-7.7Al-7.7Re-15.4Cr alloy, (b) Ni-26.9Al-7.7Re-15.4Cr alloy, and (c) Ni-42.3Al-7.7Re-15.4Cr alloy.

の Ni-Al-Cr 系実験状態図を示し、円柱グラフの各色は Table 2 に示した各相の共役組成をそれぞれ表している．なお、本実験は Ni-Al-Re-Cr 四元系であるが、この四元系状態図を入手することができなかったため、本報では Re-Cr-Ni 系の状態図で Al を、Ni-Al-Cr 系の状態図で Re を円柱グラフの高さ方向に表した．

本実験で決定した σ 相と共役関係にある γ , γ' , β 相の共役組成を示す．すなわち、

試料 #1 : 56.7Re-25.0Cr-18.1Ni-0.2Al の組成を有する σ 相は、2.9Re と 9.0Cr を含む γ 相 (73.5Ni, 14.6Al) と共役関係にある．また、58.3Re-25.0Cr-16.6Ni-0.1Al の組成を有する σ 相は、1.2Re と 4.2Cr を含む γ' 相 (73.6Ni, 21.0Al) と共役関係にある．

試料 #2 : 61.1Re-32.5Cr-5.2Ni-1.2Al の組成を有する σ 相

0.3Re と 0.8Cr を含む β 相 (50.2Ni, 48.7Al) と共役関係にある．

試料 #3 : 47.7Re-36.2Cr-15.9Ni-0.2Al の組成を有する σ 相は、2.0Re と 13.2Cr を含む γ 相 (70.5Ni, 14.3Al) と共役関係にある．

試料 #4 : 45.8Re-39.3Cr-14.6Ni-0.3Al の組成を有する σ 相は、0.4Re と 5.0Cr を含む β 相 (65.1Ni, 29.5Al) と共役関係にある．

宮崎ら²⁵⁾は、Ni-Al-Re-Cr 四元系の γ 相と γ' 相の二相領域における Re の最大固溶限 (1313 K) を γ 相で約 2 at% であり、 γ' 相で約 1 at% 程度であると報告している．また、Re の分配比 (γ' 相における Re 濃度を γ 相中のそれで割ったもの) は 4 at%Cr を添加した合金で約 0.45 であり、一方、本実験の結果 (試料 #1) より求めると約 0.41 であった．これら

Table 2 Terminal compositions (at%) of the γ , γ' , β , σ and Al_4Re phases in a Ni-Al-Re-Cr system obtained from the heat-treatment at 1423 K.

Sample	γ -phase				γ' -phase				β -phase				σ -phase			
	Ni	Al	Re	Cr	Ni	Al	Re	Cr	Ni	Al	Re	Cr	Re	Cr	Ni	Al
# 1	73.5 (0.2)	14.6 (0.2)	2.9 (0.2)	9.0 (0.2)									56.7 (0.5)	25.0 (0.3)	18.1 (0.6)	0.2 (0.1)
					73.6 (0.2)	21.0 (0.1)	1.2 (0.1)	4.2 (0.1)					58.3 (0.8)	25.0 (0.7)	16.6 (0.6)	0.1 (0.1)
# 3	70.5 (0.2)	14.3 (0.2)	2.0 (0.2)	13.2 (0.2)									47.7 (0.4)	36.2 (0.4)	15.9 (0.4)	0.2 (0.2)
# 2									50.2 (0.3)	48.7 (0.3)	0.3 (0.1)	0.8 (0.1)	61.1 (0.6)	32.5 (0.5)	5.2 (0.8)	1.2 (0.2)
# 4									65.1 (0.2)	29.5 (0.2)	0.4 (0.2)	5.0 (0.2)	45.8 (0.6)	39.3 (0.5)	14.6 (0.4)	0.3 (0.2)
Sample	Ni	γ -phase		Cr	Ni	γ' -phase		Cr	Ni	β -phase		Cr	Re	Al ₄ Re phase		
		Al	Re			Al	Re			Al	Re			Cr	Ni	Al
# 5									38.3 (0.2)	56.0 (0.2)	1.0 (0.2)	4.7 (0.2)	19.7 (0.3)	4.9 (0.2)	2.7 (0.2)	72.7 (0.2)

Fig. 4 Terminal composition of each phase in Ni-Al-Re-Cr system at 1423 K obtained from the present investigation.

の結果より、本実験の結果は宮崎らの結果とほぼ一致する。しかし、宮崎らは合金への Re 添加量が 1.5 at% であるため、 γ 相と γ' 相の二相領域では Cr 添加量を 10 at% まで増加しても、Re はほぼ γ 相に分配され、合金中には σ 相が形成されなかった。

前報^{21,22)}で示したように、Re-Cr-Ni 系の γ 相と共役関係を有する σ 相中の Ni 固溶量は 19.5~23.4 at% であり、Cr 濃度は Ni 固溶量の増加に伴い、23.8~60.3 at% まで増大する。これに対して、Ni-Al-Re-Cr 系の σ 相 (Al を含む) は Re と Cr を含む γ , γ' , β 相と共役関係にあることが明らかとなった。これらの関係については以下のような傾向が見られる。すなわち、

(1) σ 相中の Ni 固溶量が 14.6~18.1 at% のとき、 σ 相中の Al 固溶量は 0.1~0.3 at% で非常に小さい。一方、Ni 固溶量が 5.2 at% に減少すると、 σ 相中の Al 濃度は 1.2 at% に増大する。

(2) Ni-Al 合金中の Ni 濃度が減少すると、 γ , γ' , β 相中の Re 固溶量は減少している。特に、 β (48.7Al) 相中の Re および Cr 固溶量 (0.3Re, 0.8Cr) は非常に小さく、この β 相と共役関係を有する σ 相の Ni 濃度は低下し、Al 濃度は増大する。

Ni-Al-Re-Cr 系の σ 相中の Ni 活量は共存する γ , γ' , β 相中の Ni 活量と等しく、これら $\gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \beta$ 相になるにつれて Ni 活量は減少することから、 γ , γ' , β 相と共存する σ 相中の Ni 活量 (濃度) は低下すると考えることができる。一方、Ni-Al 合金中の Al 活量は Al 濃度の増大とともに増大するが、 γ , γ' , β (29.6Al) 相と共存する σ 相中の Al 濃度は 0.1~0.3 at% で非常に小さい。しかし、 β (48.7Al) 相で 1.2 at% に増大する。

Fig. 3(c) で示したように、Ni-Al-Re-Cr 系の Al-rich β (56.0Al) 相は、 σ 相でなく、Al 濃度の高い Al_4Re 相と共役関係を有する。すなわち、 β 相中の Al 濃度が 48.7 at% から 56.0 at% に増大するとき、共存する相は σ 相から Al_4Re 相に変化する。一方、Al-rich β 相の Cr 濃度は 4.9 at% であり、 Al_4Re 相の Cr 濃度は 4.7 at% である。

本実験の結果から、拡散バリア層として σ 相を Ni 基超合金と Al リザーバ層間に挿入する場合、Al リザーバ層に Al-rich β 相を採用すると、 σ 相は分解することを意味している。一方、Al リザーバ層の Al 濃度が γ (14.3Al) 相から β (48.7Al) 相の範囲では、 σ 相の相安定性は長時間にわたって維持されるものと推定することができる。

4. 結 言

1423 K における Ni-Al-Re-Cr 系 σ -(γ , γ' , β) 相の共役組成について、アーク溶解した Ni-Al-Re-Cr 合金を真空中で最長 2750 h の熱処理後に水中急冷した合金の断面組織観察と EPMA による Re, Cr および Ni の濃度分布の測定から検討した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) アーク溶解した Ni-Al-Re-Cr 合金は、平衡組成を得るために長期間 (最長 2750 h) の熱処理を要した。

(2) 1423 K における Ni-Al-Re-Cr 系 σ 相と γ , γ' , β 相の共役組成を実験的に決定した。

(3) 0.2Al を含む σ 相 (56.7Re, 25.0Cr, 18.1Ni) は 2.9Re および 9.0Cr を含む γ 相 (73.5Ni, 14.6Al) と、0.2Al を含む σ 相 (47.7Re, 36.2Cr, 15.9Ni) は 2.0Re および 13.2Cr を含む γ 相 (70.5Ni, 14.3Al) とそれぞれ二相タイラインを示した。

(4) 0.1Al を含む σ 相 (58.3Re, 25.0Cr, 16.6Ni) は、1.2Re および 4.2Cr を含む γ' 相 (73.6Ni, 21.0Al) と二相タイラインを示した。

(5) 1.2Al を含む σ 相 (61.1Re, 32.5Cr, 5.2Ni) は 0.3Re および 0.8Cr を含む β 相 (50.2Ni, 48.7Al) と、0.3Al を含む σ 相 (45.8Re, 39.3Cr, 14.6Ni) は 0.4Re および 5.0Cr を含む β 相 (65.1Ni, 29.5Al) とそれぞれ二相タイラインを示した。

本研究は、文部科学省科学研究費特別推進研究 (課題番号 16001004) からの研究費助成を受けて実施されたものである。

文 献

- 1) H. Harada: *Ferrum* **7** (2002) 153-159.
- 2) H. Harada: *Journal of the Gas Turbine Society of Japan* **28** (2000) 278-284.
- 3) P. Elliott and A. F. Hampton: *Oxid. MET.* **14** (1979) 449-468.
- 4) S. W. Yang: *Oxid. MET.* **15** (1980) 375-397.
- 5) C. M. F. Rae and R. C. Reed: *Acta Mater.* **49** (2001) 4113-4125.
- 6) T. Hino, Y. Yoshioka, Y. Ishiwatari, A. Nagata, T. Kobayashi, Y. Koizumi and H. Harada: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science **40** (1999) 141-150.
- 7) C. M. F. Rae, M. S. Hook and R. C. Reed: *Mater. Sci. Eng. A396* (2005) 231-239.
- 8) A. Sato, Y. Aoki, M. Arai and H. Harada: *J. JAPAN Inst. METALS* **71** (2007) 320-325.
- 9) H. Hosoda, T. Kingetsu and S. Hanada: The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 3), (1998) 2379-2384.
- 10) F. Wu, H. Murakami and A. Suzuki: *Surface and Coatings Technology* **168** (2003) 62-69.
- 11) J. Mulle and D. Neuschütz: *Vacuum* **71** (2003) 247-251.
- 12) R. Cremer, M. Witthaut, K. Reichert, M. Schierling and D. Neuschütz: *Surface and Coatings Technology* **108-109** (1998) 48-58.
- 13) O. Knotek, F. Löffler and W. Beele: *Surface and Coatings Technology* **61** (1993) 6-13.
- 14) D. Yoshida, Y. Shibata, S. Hayashi and T. Narita: *Oxid. MET.* **1-2** (2005) 119-130.
- 15) M. Shoji, Y. Hisamatsu, S. Hayashi and T. Narita: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science **41** (2000) 127-134.
- 16) T. Narita: *Journal of High Temperature Society* **28** (2002) 135-143.
- 17) T. Narita, S. Hayashi, L. Fengqum and K. Z. Thosin: *Mater. Sci. Forum* **502** (2005) 99-104.
- 18) T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K. Z. Thosin and S. Hayashi: *Mater. Sci. Forum* **522-523** (2006) 1-14.
- 19) T. Narita: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science **48** (2007) 339-348.
- 20) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. JAPAN Inst. METALS* **71** (2007) 608-614.
- 21) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. JAPAN Inst. METALS* **72** (2008) 132-137.
- 22) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. JAPAN Inst. METALS* **71** (2007) 793-800.
- 23) H. Matsumaru: Master's thesis, Graduate School of Hokkaido University, (2006).
- 24) Y. Kitajima, S. Hayashi and T. Narita: *Mater. Sci. Forum* **522-523** (2006) 103-110.
- 25) S. Miyazaki, Y. Murata and M. Morinaga: *Tetsu-to-Hagane* **80** (1994) 78-83.