起電力法による液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量測定*

家守伸正** 片山 巖** 幸塚善作**

Nobumasa Kemori, Iwao Katayama and Zensaku Kozuka : Activity Measurements of Oxygen in Liquid Ni-Cu Alloys by the E.M.F. Method. The activity of oxygen in liquid Ni-Cu alloys was measured at 1733 K using solid oxide galvanic cells of the following type :

Pt·LaCrO₃/Ni(l), NiO(s)/ZrO₂+CaO/O(in liquid Ni-Cu alloys)/LaCrO₃·Pt.

Based on the above experimental results, the dependence of the activity coefficient of oxygen at infinite dilution on alloy composition was determined as follows :

X_{Ni}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$\gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni})$	0.229	0.212	0.199	0.196	0.193	0.206	0.208	0.268	0.324

Furthermore the following equation was derived as the influence of Cu addition on the activity coefficient of oxygen in liquid Ni :

$\ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}) - \ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}=1.0) = -0.792X_{Cu}$; $X_{Cu}=0 \sim 0.3$, at 1733 K.

By a comparison of the results obtained in this study with published data, the standard entropy change of solution of oxygen in liquid Ni-Cu alloys for the reaction : $1/2O_2(g, 101.325 \text{ kPa}) \rightarrow O(\text{in liquid Ni-Cu alloys}, N_O=0.01)$ was found to be positive in the alloy composition range of $X_{Ni}=1.0 \sim 0.1$.

(Received August 13, 1979)

I. 緒 言

液体 2 元合金中の酸素の無限希薄状態における熱力学的性質を各成分 2 元系の熱力学的性質を用いて予測する、いわゆる準化学的モデルに関してはいくつかの報告^{(1)~(6)}があり、その妥当性が多くの系について検討されて来た。しかしながら Fe-Cu-O, Co-Cu-O, および Ni-Cu-O 系については、どのモデルも実測値をうまく予測することができておらず、より改良されたモデルが必要と思われる。

モデルの検討には、3 元系データの精度が良いことが絶対的条件である。そこで本研究では、酸素の飽和溶解度が比較的大きい Ni-Cu-O 系を選び、合金中の酸素濃度を広く制御することにより酸素の無限希薄状態における活量係数を精度良く決定することにした。

液体 Ni-Cu 合金中の酸素に関する熱力学的研究^{(7)~(14)}は多くあるが、Ni の融点(1726 K)以上の温度における測定は Tankins ら⁽⁷⁾⁽⁹⁾、および Fischer および Janke⁽¹²⁾によってしかなされていない。Tankins ら⁽⁷⁾は H₂/H₂O ガス平衡法を用い 1773 K および 1823 K において、酸素の無限希薄活量係数を Ni-Cu 合金の全組成範囲にわたって測定している。さらに 20 wt% Cu, 40 wt% Cu 合金については、1673 K から 1873 K の温度範囲で酸素の液体合金中への溶解の自由エネルギー変化の温度依存性を決定している。Fischer および Janke⁽¹²⁾は起電力法を用い、1873 K において液体 Ni および Cu 中の酸素の活量におよぼす

Cu および Ni 添加の影響を調べることににより、液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量係数の合金組成依存性を決定している。しかし、Fischer および Janke による報告は測定点がかかなりばらついており、Tankins らによる測定ほど明確な組成依存性が求められていない。

II. 実験 原理

CaO で安定化された ZrO₂ を固体電解質として用いた酸素濃度電池(セル[I])を構成する。

Pt·LaCrO₃|Ni(l), NiO(s)|ZrO₂+CaO|O(in liquid Ni-Cu alloys)|LaCrO₃·Pt [I]

セル[I]の起電力および温度を測定することにより、式(1)を用いて液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量を求めることができる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(O)}{\{P^e(O_2)\}^{1/2}} \quad (1)$$

ここで E : セル[I]の起電力, $P^e(O_2)$: Ni(l) + NiO(s) が示す平衡酸素分圧 $\uparrow [RT \ln \{P^e(O_2)\}^{1/2} / J \cdot \text{mol}^{-1} \pm 100 = - (250500 \pm 1900) + (93.94 \pm 1.08)(T/K)^{(15)}$, $a(O)$: 液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量(標準状態は 101.325 kPa における純粋な酸素ガス), R : ガス定数 $(8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, F : ファラデー定数 $(9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$, T : 絶対温度。Pt 線と LaCrO₃ との接合部分が均熱帯に入っているため、熱起電力は生じない。

液体 Ni-Cu 合金中の酸素が Henry の法則に従うような酸素濃度においては、その活量は無限希薄状態における

** 大阪大学工学部冶金工学教室(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

* 1978 年 4 月 日本金属学会東京大会に発表

† 本論文における圧力は、101.325 kPa を基準とした無次元数とする。

酸素の活量係数 $\gamma_{O^{\circ}}$ と Ni-Cu-O 3 元系における酸素原子のモル分率 $N_O [=n_O/(n_{Ni}+n_{Cu}+n_O)]$ を用いて、つぎのように表わすことができる。

$$a(0) = \gamma_{O^{\circ}} N_O \quad (2)$$

式(1)に式(2)を代入し整理すると式(3)が得られる。

$$E = (RT/2F) \ln N_O + (RT/2F) [\ln \gamma_{O^{\circ}} - \ln \{P^{\circ}(O_2)\}^{1/2}] \quad (3)$$

本研究においては、酸素濃度が重量濃度 [%O] で求められるので N_O に変換しなければならない。本系は 3 元系であるため、Fig.1 に示された線分 $\alpha\beta$ 上 (Ni と Cu のモル比が一定に保たれた状態) で実験が行なわれるならば、式(4)を用いて [%O] を N_O に変換することができる。

$$N_O = \frac{[\%O] (X_{Ni} M_{Ni} + X_{Cu} M_{Cu})}{(100 - [\%O]) M_O + [\%O] (X_{Ni} M_{Ni} + X_{Cu} M_{Cu})} \quad (4)$$

ここで M_i : 元素 i の原子量 ($M_O = 15.9994$, $M_{Ni} = 58.70$, $M_{Cu} = 63.546$), $X_{Ni} = n_{Ni}/(n_{Ni} + n_{Cu})$, $X_{Cu} = n_{Cu}/(n_{Ni} + n_{Cu})$. Fig.1 あるいは式(4)から分るように、本研究における各合金組成に対する実験は、原子量として ($X_{Ni} M_{Ni} + X_{Cu} M_{Cu}$) なる値を有する純金属-酸素系の実験と同じである。

Fig.1 Schematic of the experimental region in the ternary system Ni-Cu-O.

本研究温度 (1733 K) においては、式(5), (6)を用いて式(3)は最終的に式(7)のように表わされる。

$$\frac{RT}{2F} / mV = 74.669 \quad (5)$$

$$\frac{RT}{2F} \ln \{P^{\circ}(O_2)\}^{1/2} / mV = -454.5 \pm 0.6 \quad (6)$$

$$E(X_{Ni}) / mV = 74.669 \ln N_O + [74.669 \ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}) + 454.5]; X_{Ni} = \text{一定} \quad (7)$$

各合金組成についてのセル [I] の起電力を式(7)に基づいて最小 2 乗法で処理することにより、1733 K における各

合金組成に関する酸素の無限希薄活量係数を求めることができる。さらに得られた $\ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni})$ を X_{Cu} に回帰することにより、液体 Ni 中の酸素の活量係数におよぼす Cu 添加の影響 $\epsilon_{O^{\circ}}^{Cu}$ を式(8)に従い決定することができる。 $\ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}) - \ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}=1.0) = \epsilon_{O^{\circ}}^{Cu} X_{Cu} (X_{Ni} \rightarrow 1)$ (8) ここで $\ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}=1.0)$ は液体 Ni 中の酸素の無限希薄活量係数 ($\ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}=1.0) = -1.389 \pm 0.013$, at 1733 K) ⁽¹⁶⁾ を表わす。また酸素が液体合金中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化は反応式(9)に従い式(10)によって与えられる。

$$\Delta G^{\circ}(0) = RT \ln \{\gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni})/100\} \quad (10)$$

III. 実験方法

1. 試料

純度 99.98% Ni および純度 99.99% Cu を用いて所定の組成の Ni-Cu 合金を作成した。この Ni および Cu 中の不純物については、その分析結果を Table 1 に示す。セル [I] の参照電極には純度 99.9% の Ni 粉末と最純試薬の NiO 粉末とを 3:1 の重量比で混ぜた 2 相混合物 (約 1 g) を使用した。セル [I] の起電力測定はシリカゲル、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、スポンジチタン (1123~1223 K), および五酸化リンによって精製された高純度 Ar ガス雰囲気中で行なわれた。ジルコニア固体電解質としては、11 mol% の CaO で安定化された平底ルツボ (外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 40 mm, 日本化学陶業製) を使用した。セル [I] の両極のリードには、ペロブスカイト型ランタン-クロム酸化物 ($LaCrO_3$, 径 2 mm, 長さ 10 mm, 日本化学陶業製) を Pt 線の先端に接合して使用した。

2. 操作

本研究に用いられた装置図を Fig.2 に示す。Ni と Cu のモル比が所定の値になるように精秤した Ni および Cu (合計約 125 g) を高純度アルミナルツボに入れ、反応管内の均熱帯位置に置いた。反応管内をロータリーポンプにて十分真空に引いた後、精製した Ar ガスで満たした。この操作を数回くり返した後、炉を昇温し 1733 K に保持した。Cu および Ni が完全に融けてから、Ni の融点で補正した Pt-13 Rh-Pt 熱電対を入れたアルミナ保護管を熔融物中へ浸漬し、十分攪拌を行なって合金の均一化を計ると

Table 1 Chemical composition of Ni and Cu (wt%).

	Ni	Cu	Co	Zn	C	Fe	S	Pb	Si	As	Mn	Ag	Bi	Sn	Te	P	Al	Au	Cd	Sb	Se
Ni	9.998 $\times 10^{-4}$	6 $\times 10^{-4}$	1 $\times 10^{-2}$	3.8 $\times 10^{-3}$	2 $\times 10^{-3}$	1.6 $\times 10^{-3}$	1.1 $\times 10^{-3}$	5 $\times 10^{-4}$	2 $\times 10^{-4}$	2 $\times 10^{-4}$	<1 $\times 10^{-4}$										
Cu	2 $\times 10^{-4}$	9.999 $\times 10^{-4}$		2 $\times 10^{-4}$		4 $\times 10^{-4}$	8 $\times 10^{-4}$	7 $\times 10^{-4}$	0	1 $\times 10^{-4}$	0	6 $\times 10^{-4}$	1 $\times 10^{-4}$	1 $\times 10^{-4}$	1 $\times 10^{-4}$	0	0	0	0	0	0

Fig.2 Schematic diagram of cell [I] in the reaction tube.

ともに試料温度が正確に 1733 K になるよう精密自動温度調節器(栄光電機製, TPC 型)を設定した。その後 1733 K に約 12 h 保ち炉全体が熱的に定常状態になった後, 熱電対用アルミナ保護管を反応管から取りはずし, ルツボ直上に保持していたジルコニアルツボおよび液体合金側リード線を溶融物中へ浸漬し, 起電力測定を開始した。起電力測定開始後の試料温度は精密自動温度調節器のみにより 1733 K に保たれた。

ジルコニアを通しての酸素の漏れに起因した分極の影響をできるだけ少なくするため, ジルコニアルツボを震動させながらユニバーサルデジタル電圧計(横河電機製, Type 2502)を用いて起電力を測定した。ある酸素濃度に対する平衡起電力値としては, 1.2~1.8 ks(20~30 min)の間に ± 1 mV 以内の変動しか示さない値を採用した。平衡起電力が得られるとジルコニアルツボを液体合金から引き上げルツボ直上に保持し, シリカチューブ(外径 3 mm, 内径 2 mm, 長さ 500 mm)にて酸素分析用試料を吸い上げ水中へ焼き入れた。液体合金中の酸素濃度は, 液体合金と同じ Ni/Cu モル比を持つように混合された NiO 粉末と純度 99.9% Cu 粉末とを圧粉し, 空気中において 1300 K で 72 ks(20 h) 熱処理した酸化物試料を適量添加することにより増加させた。酸化物添加と同時にあらかじめ作成しておいた合金試料を吸い上げた試料に見合う量だけ添加し, ルツボ中の液体合金の量をほぼ一定に保つようにした。酸化物および合金試料を添加した後, 溶融試料の温度を 1733 K にもどすために約 0.6 ks(10 min) 経過してから再びジルコニアルツボを試料中に浸漬し, 起電力測定を再開した。本研究においては, 酸化物添加による液体合金中の酸素濃度の増加量がわずかであるため, 平衡起電力は添加後約 0.6~1.2 ks(10~20 min) 経過してから得られた。

3. 酸素分析

採取試料(長さ約 6 cm, 重量 3~6 g)の表面をマイクロカッターを用いて十分研磨した後, 試料中央部より 0.3~0.7 g を切り取り LECO 酸素分析装置により酸素濃度を決定した。得られた酸素分析値は, 日本鉄鋼協会の鋼中酸素分析用標準試料を用いて補正した。

IV. 実験結果および考察

本研究においては, 10% 間隔で $X_{\text{Ni}}=0.9\sim 0.1$ までの 9 種類の合金組成に対してセル [I] の起電力測定が行われた。得られた結果の一部として, Fig.3 に $X_{\text{Ni}}=0.7$ および 0.1 についてのデータを示す。比較のため, 筆者ら⁽¹⁶⁾によって測定された Ni-O 系についての結果の一部も示した。Ni-O 系についての結果から分るように, 液体 Ni 中の酸素は, 酸素濃度が高すぎてもまた極端に低すぎても Henry の法則に従わない。高酸素濃度において Henry の法則から負に酸素の活量が偏倚するのは, 酸素自身による相互作用のためであるが, 極低酸素濃度における Henry の法則からのずれは, 極限法則として成立する Henry の法則に矛盾しているように思われる。このような現象は Ni-O 系のみならず Cu-O 系においても Pluschke および Engell⁽¹⁷⁾, Wilder⁽¹⁸⁾, Kozuka ら⁽¹⁹⁾, あるいは Janke および Fischer⁽²⁰⁾の測定結果に見い出すことができる。その原因についてはまだ明確なことは分らないが, ルツボ材の液体金属中への溶解度も原因の一部であろうと考えられる。たとえばアルミナルツボを用いた場合, 液体金属中の酸素濃度が低くなるとそれに応じてアルミ濃度が溶解度積に見合った量だけ増加し, 酸素の活量を低下させると考えられるからである。Ni-Cu-O 系については, Fig.3 より酸素濃度が $-7.5 < \ln N_{\text{O}} < -6.5$ の範囲内にあれば, 実験誤差内で Henry の法則が成立すると見なして良いことが分る。

酸素の活量係数 $\ln \gamma_{\text{O}}$ の酸素濃度 N_{O} に対する依存性をより明確に調べるため, $(E-74.669 \ln N_{\text{O}})$ と N_{O} との

Fig.3 The relation between E and $\ln N_{\text{O}}$ at 1733 K.

Fig. 4 The relation between $[E - (RT/2F) \ln N_O]$ and N_O at 1733 K.

関係を Fig. 4 に示す。この図より、液体 Ni-Cu 合金中の酸素に関しては実験誤差内で Henry の法則に従うと見なすことのできる濃度範囲が存在することが分る。しかしながら、酸素濃度が $N_O = 0.002$ を越えると Henry の法則から負に偏倚し始める。Tankins ら⁽⁷⁾ は 1823 K において 50 wt% Ni-Cu 合金中の酸素は $N_O = 0.0044$ まで Henry の法則に従うと報告している。また彼らは液体 Ni 中の酸素に関しても、飽和溶解度限まで Henry の法則に従うと報告⁽²¹⁾ している。しかし Ni および Cu 中の酸素は、飽和溶解度限までは Henry の法則に従わないとする研究結果⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽²²⁾⁽²³⁾ が最近では一般的である。このことから液体 Ni-Cu 合金中の酸素も高濃度までは Henry の法則に従わないと考えられ、Fig. 4 に示された本研究結果と矛盾しない。

Henry の法則に従う酸素濃度範囲内のデータから計算された各合金組成に対する起電力測定の結果を Table 2 に示す。これらの値と式 (7) および (10) とを用いて計算された $\Delta G^\circ(0)$ の合金組成依存性を Fig. 5 に示す。1773 K と 1823 K における Tankins ら⁽⁷⁾ の結果および 1873 K における Fischer および Janke⁽¹²⁾ の結果も一緒に示した。

Table 2 The composition dependence of the e. m. f. for cell [I] at 1733 K. $E = (RT/2F) \ln N_O + (RT/2F) [\ln r_{O_2} - \ln \{P^\circ(O_2)\}^{1/2}]$.

X_{Ni}	$(RT/2F) [\ln r_{O_2} - \ln \{P^\circ(O_2)\}^{1/2}] / mV$
0.9	344.4 ± 0.3
0.8	338.6 ± 1.2
0.7	333.9 ± 0.7
0.6	332.8 ± 0.4
0.5	331.6 ± 1.9
0.4	336.6 ± 0.9
0.3	337.3 ± 1.7
0.2	356.2 ± 0.9
0.1	370.3 ± 2.3

Fig. 5 The variation in $\Delta G^\circ(0)$ with alloy composition.

Ni-O 系および Cu-O 系についての $\Delta G^\circ(0)$ の値は測定者によりかなり異なり、またその温度依存性についても大きな差が見られる。Ni-O 系については、酸素の液体 Ni 中への溶解のエントロピー変化 $\Delta S^\circ(0)$ が正である報告^{(16)(23)~(26)} が多く、一方 Cu-O 系については $\Delta S^\circ(0)$ を負とする報告⁽⁵⁾⁽²²⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ が多い。本研究では Ni-O 系の $\Delta G^\circ(0)$ としては筆者らの測定値⁽¹⁶⁾ を、また Cu-O 系については Kulkarni による推奨値⁽²²⁾ を採用し、本研究結果、Tankins ら、Fischer および Janke の結果に対して $\Delta G^\circ(0)$ の合金組成依存性を決定した。この図より本研究結果 (1733 K) は Tankins らの結果 (1773, 1823 K) と $\Delta G^\circ(0)$ の合金組成依存性が非常に良く一致していることが分る。Fischer および Janke の結果はばらつきが大きく明確な組成依存性が示されていないが、本研究結果および Tankins らの結果から得られる $\Delta G^\circ(0)$ の温度依存性を比較的良く満足している。これらのデータから、液体 Ni-Cu-O 合金系においては、 $X_{Ni} = 1.0 \sim 0.1$ の範囲内では $\Delta S^\circ(0)$ が正であると結論することができる。高 Cu 濃度側では測定点のばらつきが大きく明確な温度依存性が得られていないが、もし Cu-O 系の $\Delta S^\circ(0)$ が負であるとするならば、 $\Delta S^\circ(0)$ の負から正への変化は $X_{Cu} = 1.0 \sim 0.9$ の範囲内で起こると思われる。

液体 Ni 中の酸素の活量係数におよぼす Cu 添加の影響を調べるために、 $\{\ln r_{O_2}(X_{Ni}) - \ln r_{O_2}(X_{Ni} = 1.0)\}$ と X_{Cu} との関係を図 6 に示す。液体 Ni 中の酸素に対する ε_O^{Cu} に関しては、Chiang および Chang⁽²⁹⁾ によってこれまでの研究結果が 1 つの式にまとめられている。

$$\varepsilon_O^{Cu} \pm 0.3 = -16000/(T/K) + 8.39 \quad (11)$$

Fig. 6 に示された破線は、本研究温度 (1733 K) における式

Fig.6 The composition dependence of the activity coefficient of oxygen in liquid Ni-Cu alloys at 1733 K.

(11)の値に基づいて描かれており、本研究結果と良好な一致を示していることが分る。

V. 結 論

CaO で安定化されたジルコニアを固体電解質として用いた起電力法により、液体 Ni-Cu 合金中の酸素の無限希薄状態における活量係数の合金組成依存性を 1733 K において決定した。その結果をつぎに示す。

X_{Ni}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$\gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni})$	0.229	0.212	0.199	0.196	0.193	0.206	0.208	0.268	0.324

これらの結果から高 Ni 濃度側では、つぎの式が成立することが導かれた。

$$\ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}) - \ln \gamma_{O^{\circ}}(X_{Ni}=1.0) = -0.792 X_{Cu};$$

$$(X_{Cu}=0 \sim 0.3, \text{ at } 1733 \text{ K})$$

また本研究結果を他の報告と比較することにより、液体 Ni-Cu 合金中への酸素の溶解のエントロピー変化は $X_{Ni} = 1.0 \sim 0.1$ の範囲内で正であることが分った。

電解ニッケルを提供していただいた住友金属鉱山株式会社に対して、深謝の意を表わします。

文 献

- (1) C.B.Alcock and F.D.Richardson : Acta Met., **6**(1958), 385.
- (2) C.B.Alcock and F.D.Richardson : Acta Met., **8**(1960), 882.

- (3) G.R.Belton and E.S.Tankins : Trans. TMS-AIME, **233**(1965), 1892.
- (4) R. J. Fruehan and F. D. Richardson : Trans. TMS-AIME, **245**(1969), 1721.
- (5) K. T. Jacob and J. H. E. Jeffes : Trans. Inst. Min. Met. Sec., **C80**(1971), C32.
- (6) K. T. Jacob and C. B. Alcock : Acta Met., **20**(1972), 221.
- (7) E.S.Tankins, J.F.Erthal and M.K.Thomas, Jr. : J.Electrochem. Soc., **112**(1965), 446.
- (8) K.P.Abraham : Trans. Indian Inst. Metals, **5**(1969), 5.
- (9) E.S.Tankins : Can. Met. Quart., **9**(1970), 353.
- (10) T. Oishi, T. Nagahata and J. Moriyama : J. Japan Inst. Metals, **34**(1970), 1103.
- (11) M.M.A.El-Naggar and N.A.D.Parlee : Met. Trans., **2**(1971), 909.
- (12) W. A. Fischer und D. Janke : Z. Metallk., **62**(1971), 747.
- (13) A.D.Kulkarni and R.E.Johnson : Met. Trans., **4**(1973), 1723.
- (14) Y.Kayahara, K.Ono, T.Oishi and J.Moriyama : J. Japan Inst. Metals, **41**(1977), 686.
- (15) N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka : J. Chem. Therm., **11**(1979), 215.
- (16) N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka : to be published in J. Chem. Therm.
- (17) W. Pluschkell und H. -J. Engell : Z. Metallk., **56**(1965), 450.
- (18) T.C.Wilder : Trans. TMS-AIME, **236**(1966), 1035.
- (19) Z. Kozuka, K. Suzuki, T. Oishi and J. Moriyama : J. Japan Inst. Metals, **32**(1968), 1132.
- (20) D. Janke und W.A.Fischer : Metall, **29**(1975), 1189.
- (21) E.S.Tankins, N.A.Gokcen and G.R.Belton : Trans. TMS-AIME, **230**(1964), 820.
- (22) A.D.Kulkarni : Met. Trans., **4**(1973), 1713.
- (23) M. Iwase, S. Miki and T. Mori : J. Chem. Therm., **11**(1979), 307.
- (24) H.A.Wriedt and J.Chipman : Trans. AIME, **206**(1956), 1195.
- (25) J.E.Bowers : J. Inst. Met., **90**(1961/62), 321.
- (26) D. Janke : Z. Metallk., **69**(1978), 302.
- (27) K.Sano and H.Sakao : J. Japan Inst. Metals, **19**(1955), 435.
- (28) D. R. Young : Ph. D. Thesis, University of London, (1965).
- (29) T. Chiang and Y.A.Chang : Met. Trans., **7B**(1976), 453.