X線散漫散乱強度測定による応力時効したAl-3%Cu合金の G.P.ゾーンの構造解析*

里 達雄** 小 島 陽** 高橋恒夫**

Tatsuo Sato, Yo Kojima and Tsuneo Takahashi : Structure Analysis of G.P.Zones Formed in a Stress-Aged Al-3%Cu Alloy by the Measurements of X-ray Diffuse Scattering.

X-ray diffuse scattering intensities were measured on a stress-aged Al-3%Cu alloy to investigate the structure model of G.P.zones. It has been known that G.P.zones are formed preferentially on the (001) plane if compressive stress is applied along the [001] axis. Hence the X-ray diffuse scattering intensities from those unidirectionally oriented G.P.zones were measured. The diffuse scattering intensity profile of the stress-aged specimen was much sharper than that of the free-aged specimen.

The measured scattering intensity was explained well if the strain field around G.P.zones was assumed to be the same as that proposed by Kroupa on dislocation loops. It was clarified that a consideration on the solute concentration in the vicinity of the G.P.zone will lead to a more precise explanation of the scattering intensity. In the case of the specimen stress-aged at 373 K for 18 ks, the displacement of (200) lattices from the center of the G.P.zone was fairly large up to the 12~14 lattice spacings and decreased gradually thereafter. The average solute concentration of the G.P.zone was estimated to be 25~30 at%Cu.

(Received August 3, 1979)

I. 緒 言

時効性アルミニウム合金では低温時効初期に母相と整合な G.P.ゾーンが生成される。G.P.ゾーンは Guinier⁽¹⁾と Preston⁽²⁾により Al-Cu 合金において初めて発見された溶質原子の集合体であり、その後多くの合金で認められている。Al-Cu 合金では低温時効するとブラッグ反射位置で高角度側に尾を引く散漫散乱が現われ、これは周期的な結晶構造に乱れが生じたことに起因するものであり、この散漫散乱から Al-Cu 合金では3つの等価な {100} 面に板面をもつ円板状 G.P. ゾーンが生成されることが明らかにされている。しかしながら、板状 G.P. ゾーンの詳細な構造すなわちゾーン近傍の格子変位量や溶質濃度等に関しては従来各種のモデルが考えられて提案されているが、必ずしも確定的な結論には到っていない。原理的には、実測される散漫散乱強度を詳細に解析すれば G.P. ゾーンの構造を決定することが可能である。構造解析の手法には、通常、試謬法、Patterson 法、Fourier 変換法などがあり⁽³⁾、Al-Cu 合金の G.P. ゾーンの構造解析においてもこれらの手法が用いられている。試謬法については Guinier⁽⁴⁾および Gerold⁽⁵⁾が行っており、Gerold は G.P. ゾーンは1原子層だけ 100%Cu の原子層があってその近傍の16個の(200)格子面数まで変位が生じているとするモデルを提出している。また、Patterson 法については Toman⁽⁶⁾が解析を行っており、Gerold とは著しく異なって組成がかなり遠い原子層上に有限の値をもつ構造となっていること

を提唱している。一方、Fourier 変換法については Doi⁽⁷⁾、Thomas⁽⁸⁾および James と Liedl⁽⁹⁾が解析を行っている。

上記のいずれの構造解析においても、散乱強度の実測値は G.P. ゾーンが3つの {100} 面上に等価に存在する場合について求めたものであり、厳密には3方向の G.P. ゾーンによるマクロの平均値が実測されることになる。しかるに、最近 Eto ら⁽¹⁰⁾は Al-Cu 単結晶を応力付加して時効するいわゆる応力時効を行うと G.P. ゾーンが特定の {100} 面上に優先析出することを明らかにしており、この手法を用いれば特定方向の G.P. ゾーンのための情報が優先的にひき出せることになり、従来とは異なる知見の得られる可能性がある。また、Eto らによれば G.P. ゾーンが特定方向に優先析出すればそれに起因して試料形状がマクロ的に変化することを明らかにしている。すなわち、引張応力付加で時効すると応力軸に平行な2つの {100} 面上にのみ G.P. ゾーンが析出し、そのために応力軸方向に試料が伸びることを明らかにしている。このような現象は、従来提出されているような格子変位が有限位置で消滅・解消される構造モデルによっては説明できず、従来のモデルの再検討が必要であると考えられる。

他方、G.P. ゾーンの組成についても種々の議論があり、よく知られている Gerold のモデルは、100%Cu の1原子層の構造をしており、この値の温度依存性は全く考慮されていない。Al-Zn、Al-Ag 合金系では G.P. ゾーンの組成は準安定溶解度ギャップに対応するものであり^{(11)~(13)}、したがって G.P. ゾーンの組成は時効温度によって変化する

** 東京工業大学工学部(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 1978年10月日本金属学会富山大会に一部発表

る。また、これらの合金系の G.P. ゾーンの組成は中間相の組成にほぼ近くかつそれを越えることはない。著者ら⁽¹⁴⁾は最近、Al-Cu 合金も Al-Zn, Al-Ag 合金と全く同様に G.P. ゾーンに準安定溶解度ギャップを考慮すれば、G.P. ゾーンの生成機構や復元現象など一連の現象が合理的に説明できることを明らかにしたが、Al-Cu 合金の G.P. ゾーンについても Al-Zn, Al-Ag 合金と同様に G.P. ゾーンの組成に温度依存性を考慮し、かつ組成が中間相 θ' (CuAl_2) の組成すなわち約 33 at%Cu に近いということを考慮することが必要であると考えらる。

以上述べたように、Al-Cu 合金の G.P. ゾーンに関し、その格子変位量および組成についてはなお詳細に検討しておかなければならない。本研究は、Al-Cu 単結晶を用い応力時効した場合に生成される G.P. ゾーンの X 線散漫散乱強度を測定し、G.P. ゾーン近傍の格子変位量および組成について考察を行ったものである。

II. 実験方法

試料は、一方向凝固法で作成した Al-Cu 単結晶(分析値 3.33 wt%Cu)を用いた。単結晶試料は 803 K で(900 ks)均質化処理し、その後各面方位が $\{100\}$ となる試料を $4.0 \times 1.9 \times 2.8 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出した。試料は化学研磨した後 793 K, 7.2 ks 溶体化処理し氷水中に焼入れ、続いて 373 K, 18 ks の時効処理を行った。時効は応力を付加しない自由時効と 80 MPa の圧縮応力付加(応力は Fig.1 (a)に示すように、(001)面に垂直に付加した)の応力時効の両方を行った。Al-Cu 合金は応力付加して時効すると G.P. ゾーンが特定の $\{100\}$ 面上に優先析出する。本研究では G.P. ゾーンを 1 方向に優先析出させるために圧縮

Fig.1 Schematic illustrations showing, (a) the direction in which the compressive stress is applied, (b) the arrangement for X-ray oscillating-crystal photograph.

応力下で時効をし、X線回折において G.P. ゾーンの板面に垂直な方向のみの情報が優先的に得られるようにした。

時効後試料は精密カッターでさらに切り出して化学研磨し、厚さを 0.4 mm にして X 線回折用に供した。試料は Fig.1 (b) に示すように $[010]$ 軸まわりに $0 \sim 30^\circ$ の振動を加え、モノクロメータで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線 (35 kV, 100 mA) により X 線振動結晶写真を撮影した。

III. 実験結果および考察

1. X線散漫散乱強度について

Photo.1 (a) および (b) に自由時効した試料および応力時効した試料の X 線振動結晶写真をそれぞれ示す。母格子の 002 および 004 回折斑点から $\langle 100 \rangle$ 方向にストリークが

Photo.1 X-ray oscillating-crystal photographs of specimens aged at 373 K for 18 ks. Stress-axis is parallel to the horizontal direction.

(a) free-aging, (b) stress-aging

伸びているのが認められる。これらのストリークは主として G.P. ゾーン近傍の格子歪に起因するものである⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Photo.1 (b) の応力時効した試料では応力軸方向の散乱強度が相対的に強くなっており、圧縮応力付加により応力軸に垂直な板面の G.P. ゾーンが優先析出していることがわかる。Photo.1 の 002, 004 逆格子点近傍の散漫散乱強度をマイクロフォトメーターで測定した結果を Fig.2 (a) および (b) に示す。Fig.2 で横軸は逆格子軸、縦軸は散乱強度を示す。マイクロフォトメーターのスリット形状は $25 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ であり、このスリット幅 $25 \mu\text{m}$ は Fig.2 の逆格子軸において 0.005 (単位としては $1/a_0 \text{ m}^{-1}$ で、 a_0 は格子定数を示す) に相当する。なお、散乱強度は復元処理した試

ここで i 番目の (200) 格子の変位量を便宜的に U_i とする†.

Gerold⁽⁵⁾は

$$U_i = -0.007i + 0.107 \quad (1)$$

で表わされるような直線的に減少する変位を考へて、散乱強度の実測値を説明している。しかしながら、このような直線的に減少する変位には特に根拠はなく、また、弾性論に従えば、ある格子数以降で変位を全くゼロとするのは不合理である。すなわち、任意の微小領域での応力のつり合いが成立しなくなる。

本研究では、 U_i として Kroupa⁽¹⁵⁾が弾性論に基づいて転位ループに関して求めた変位(以下転位ループ型とよぶ)の表式がより合理的であると考え解析を行った。Kroupaによれば、後述するように、格子変位 U_i は無限遠まで存在しており Gerold とは本質的に異なる。Eto ら⁽¹⁰⁾の結果によれば、応力時効して G.P. ゾーンを優先析出させると試料形状にマクロ的な変化が生じるとしており、このことは従来の有限の格子数以降で変位が全くゼロとなるというモデルでは説明できず、格子変位は無限遠まで存在しているとした方がよい。

Kroupa によれば変位 U_i は

$$U_i = -\frac{b}{4(1-\sigma)} [2(1-\sigma)I_0^0 + \zeta I_0^1] \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 b はバーガースベクトル、 σ はポアソン比である。また、 I_0^0 、 I_0^1 は

$$I_m^n = \int_0^\infty t^n J_m(0) J_1(t) e^{-t\zeta} dt \quad (3)$$

で与えられ、 J はベッセル関数である。 ζ は、転位ループの直径を D 、転位ループの面の法線方向への距離を Z とすると、 $\zeta = Z/D$ で与えられる。解析に当っては

$$\zeta = a(i-1) \quad (4)$$

として、 ζ と格子数 i とを対応させることとする。式(4)でわかるように、 a は G.P. ゾーンのサイズに対応するパラメータとなり、ゾーンサイズが大きいほど a は小さくなる。また、式(2)における b は Al 原子と Cu 原子の原子半径差に対応するものである。以下にパラメータ a および b を各々独立に変化させたときの散乱強度のプロフィールの変化を示す。

まず、 b を固定し a を変化させた場合を考える。 b は $i=1$ の格子の変位量 U_1 が 0.10(10%) となるように決める(すなわち $b=0.20$)††. a を 1.0~4.0 の範囲で変化させたときの U_i の大きさを Fig.5 に示す。 a が大きいほど U_i は小さくなる傾向にある。また、いずれの場合も U_i は無限遠まで存在している。Fig.5 で破線で示すものは Gerold のモデルであり 16 格子面数以降は変位量は完全にゼロとなっている。Fig.3 で示される構造モデルを有する

Fig.5 Variation of (200) lattice displacement U_i with parameter a . Here b is a constant value ($b=0.2$).

1 個の G.P. ゾーンによる散乱強度は (00 h) 逆格子点において

$$\Phi_h = 2Nf_{Al}(\varphi_0 + \varphi_g + \varphi_u) \quad (5)$$

で与えられる⁽⁵⁾。ただし、

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= 1/2 \cdot (f_{Cu}/f_{Al} - 1) \\ \varphi_g &= (\cos \pi \alpha_2 h - \cos 2\pi h) + (\cos \pi \alpha_4 h - \cos 4\pi h) + \dots \\ \varphi_u &= (\cos \pi \alpha_1 h - \cos \pi h) + (\cos \pi \alpha_3 h - \cos 3\pi h) + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

$$\alpha_i = i - U_i$$

N : 変位を生じている (200) 格子面内の全原子数
 f_{Al} , f_{Cu} : アルミニウムおよび銅の原子散乱因子
 いま、 $\Psi_h = \Phi_h / 2Nf_{Al} \cdot f_{Cu} / f_{Al} \approx 2$ とすると

$$\Psi_h = 0.5 + \sum_i (\cos \pi \alpha_i h - \cos \pi i h) \quad (7)$$

となる。

式(7)を用い、種々の a に従って U_i に対する散乱強度 Ψ_h^2 を計算し、その結果を Fig.6(a) および (b) に示す。ここで、構造モデルによる散乱強度は 002 近傍については $h=3.0$ で、004 近傍については $h=5.0$ ですべて実測値と一致させたものである (Fig.2 および Fig.6 の図中の○印)。なお、Fig.6 の破線は Gerold のモデルによるものである。

Fig.6 に示されるように、パラメータ a については a の値が小さくなり U_i が大きくなるほど散乱強度のプロファイルはより sharp となる。

つぎに、 $a=2.0$ に固定し b を変化させた際の散乱強度のプロファイルの変化を吟味した。ここでは $b=0.16$ で $U_1=0.08$ 、 $b=0.20$ で $U_1=0.10$ (これは上記の場合である) および $b=0.24$ で $U_1=0.12$ の 3 種類に変化させた。Fig.7 に (200) 格子面数と格子変位を、Fig.8 に 00 h 逆格子と散乱強度との関係を示す。Fig.8 に示されるように、散乱強度は $h < 2.0$ では b が大きくなるほど大きくなるが、 $h > 2.0$ では b が変化してもあまり変化しない。

(2) G.P. ゾーン近傍の組成

次に、 a , b を固定し各 (200) 格子面が m_i なる組成となるものとして散乱強度の変化を調べた。ここでは、実測される散乱強度に比較的近い強度プロファイルを与える $a=$

† U_i と e_i は $e_i = a_0/2 \cdot U_i$ の関係にある。ただし、 a_0 は格子定数を示す。

†† $U_1=0.10$ としたのは Al 原子と Cu 原子の原子半径差が約 11% であるためである。

Fig.6 Diffuse scattering intensities calculated assuming the structure models with various U_i shown in Fig.5.

(a) around 002, (b) around 004.

Fig.7 Variation of (200) lattice displacement U_i with parameter b . Here a is a constant value ($a=2.0$).

2.0, $b=0.2$ とし, m_i としては Fig.9 に示される組成プロフィールを用いた. Fig.9 で ①, ②, ③ は

$$m_i = 100 \cdot \exp(-\beta i) \quad (8)$$

$$\beta = 0.2 \text{ (①)}, 0.4 \text{ (②)}, 0.8 \text{ (③)}$$

で表わされ, ④, ⑤, ⑥ は

$$m_i = 100 - \gamma i \quad (9)$$

$$\gamma = 10 \text{ (④)}, 20 \text{ (⑤)}, 50 \text{ (⑥)}$$

で表わされる.

組成 m_i を考慮すると式(7)は

Fig.8 Diffuse scattering intensities calculated assuming the structure models with various U_i shown in Fig.7.

Fig.9 The change of Cu concentration m_i as a function of lattice number, i , where curve ① to ③ were calculated by using the equation $m_i = 100 \exp(-\beta i)$, and curve ④ to ⑥ corresponds to the equation $m_i = 100 - \gamma i$.

$$\Psi_h^m = 0.5 + \sum_i \left(1 + \frac{m_i}{100}\right) (\cos \pi \alpha_i h - \cos \pi i h) \quad (7')$$

となる. 式(7')を用い各組成プロフィールについて散乱強度を求めた結果を Fig.10(a)および(b)に示す. Fig.10に示したように, m_i が指数型および直線型に変化するいずれの場合においても m_i が大きくかつ遠くの原子層まで及んでいるほど散乱強度は相対的に強く, かつ $h=2.0$ に対して非対称性は大きくなる. また, $m_0=100$, $m_i=0 (i \geq 1)$ のいわゆる1原子層の構造モデルに比べ, 散乱強度のプロフィールはよりゆるやかとなっている. 非対称性の変化は, a および b を変化させた際にも同様におこるが, m_i の変化によって $h=2.2 \sim 2.4$ 付近のプロフィールがゆるやかとなる変化をすることは, 組成を考慮することによって生じる特徴である. また, m_i が指数型と直線型に変化する場合を比べると, 両者に特に著しい差は認められないが, 直線型の方が m_i のプロフィールの変化により敏感であり, 場合によっては散乱強度プロフィールは sharp となる. それゆえ, 散乱強度プロフィールを相対的にゆるやかにさせるためには指数型の方が都合がよいといえる.

Fig.10 Diffuse scattering intensities calculated assuming the Cu concentration profiles shown in Fig.9.

(a) exponential type, (b) linear type

(3) G.P. ゾーンの構造モデル

上述の解析の結果、パラメータ a の変化は散乱強度をより sharp にする効果を与え、 b はほとんど影響を及ぼさず、 m_i は散乱強度プロファイルをゆるやかにし、かつ強度を相対的に高める効果を与えることが明らかとなった。そこで、これらの各パラメータの特徴的な効果を考慮して Fig.2 の応力時効の場合の実測値を満足するような各パラメータを決定することを試みた。その結果、Fig.11(a) および(b)に示すように、 $a=2.0$, $b=0.2$, $\beta=0.4$ が最もよい結果が得られた[†]。 U_i については、12~14 格子数まで大きな値をとり、それ以降は U_i が比較的小さい値のままゆるやかに減少するモデルとなる。前述したように、格子の変位が遠くの原子層にまで及んでいることが Gerold のモデルとは本質的に異なっており、変位が遠くまで及んでいるために G.P. ゾーンを特定の方向に優先析出させるとマクロ的な形状変化がおこるといえる。また、転位ループ型の変位においては Gerold のモデルとは異なり、 U_i の変

Fig.11 Diffuse scattering intensity around (a) 002 and (b) 004. A solid line shows the result obtained experimentally for the stress-aged specimen and a broken line shows the result by calculation.

化率の絶対値が最も大きい、すなわち、 U_i 曲線の接線の勾配の絶対値が最大の格子位置が存在し、上記の U_i については4~5 格子位置となっている。この格子位置では(200)格子面間隔が最大となっており、このことは θ^0 相では Cu 原子層が4原子層間隔に配列するということと関連があるように思われる。また、G.P. ゾーンの組成については、Gerold のモデルとは異なり数原子層にわたって Cu 原子が存在しているモデルの方がより実測値に近い散乱強度を与える。Fig.9 の②において、8~10 格子面数までの G.P. ゾーンの平均組成を概算すると約 25~30 at% Cu となりこれは CuAl_2 の 33 at% Cu よりやや小さい程度となる。Al-Cu 合金における G.P. ゾーンに準安定溶解度ギャップを考慮するとすれば、G.P. ゾーンの組成が Gerold のように 100% Cu でしかも組成に温度依存性がないとするのは妥当ではない。G.P. ゾーンの組成は中間相よりは小さく、また、組成は温度に依存して変化すると考える方が熱力学的には合理的である。

同一条件で自由時効した場合の G.P. ゾーンについても同様な解析を行った結果、 $a=2.5$, $b=0.2$, $\beta=0.6$ の各パラメータ値がそれぞれ妥当であった。この結果による限り応力時効した場合の方が自由時効した場合より a および β

[†] X線振動結晶法の赤道反射に対するローレンツ偏り因子 L は $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin 2\theta$ となる⁽¹⁶⁾。 L は本研究で解析を行った $h=2.0$ および 4.0 近傍 ($h=a_0 \sin \theta / \lambda$, λ は X 線の波長) ではその変化は小さく、従って散乱強度に対する L の影響は無視しても差支えない。

が小さくなっており、このことは応力時効の G.P. ゾーンでは格子変位量がより大きく、また組成もより大きくなっていることを意味している。しかしながら、G.P. ゾーンのサイズに関しては現在のところ不明であり、また、自由時効と応力時効の場合とでは G.P. ゾーン近傍の格子変位に本質的な差異がある可能性もあり上記のように両者を同一に解析することには問題があるものと考えられる。

本論文においては、応力時効すると試料形状がマクロ的に変化することに着目し、特にゾーン近傍の格子変位が無制限まで存在するという新しいモデルに基づいて解析を行い、またさらに、ゾーン近傍に組成分布を考慮すると散乱強度の実測値がよりよく説明できることを示した。しかしながら、本論文は G.P. ゾーンの板面の中心位置から垂直な方向へのみの格子変位および組成を考慮して構造解析を行ったものであって、ゾーンの直径方向の構造に関しては解析を行っていない。垂直方向と同様に直径方向についても格子変位が組成分布があるものと考えられ、これらについても応力時効を行い明らかにする必要がある。

また、上記の各パラメータの結果は、この時効条件すなわち 373 K, 18 ks 時効で生成される G.P. ゾーンに対していえるものであって、時効条件が異なればそれに伴い格子変位量および組成は変化する。時効条件によるこれらの変化については今後明らかにする必要がある。また、本研究では X 線散漫散乱強度により G.P. ゾーンの構造解析を行ったが、さらに電顕格子像法⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾による構造解析についても今後検討を行う。

IV. 結 言

Al-3%Cu 合金の単結晶を用い、圧縮応力付加で応力時効を行い、その際に生成される G.P. ゾーンの近傍の歪場に起因する X 線散漫散乱強度を実測し、また同時に G.P. ゾーンの構造モデルから計算される散乱強度と実測値との比較を行い G.P. ゾーンの構造モデルについて検討した。結果をまとめると次のようになる。

(1) 圧縮応力を付加して応力時効を行うと G.P. ゾーンが圧縮軸に垂直に優先析出する。これにより、1 方向にのみ析出した G.P. ゾーンの歪場が認められ、その散乱強度を優先的に測定することができる。

(2) 応力時効を行うと、自由時効の場合に比べて散漫散乱強度プロファイルはより sharp となる。

(3) 実測された散乱強度は転位ループ近傍の歪場と同様の歪場(転位ループ型)を考慮すると合理的に説明される。また、G.P. ゾーン近傍に組成を考えると実測値をよりよく説明できるようになる。格子変位が増大すると、散乱強度プロファイルはより sharp となり、一方組成が増大すれば散乱強度プロファイルのすそ野が相対的に大きくなり全体のプロファイルはゆるやかとなる傾向をとる。

(4) 実測される散乱強度プロファイルは構造モデルにおいてゾーンサイズおよびゾーン組成を表わすパラメータを適当に決めることにより再現することができる。373K, 18 ks の応力時効に対しては、格子変位は約 12~14 格子数まで大きな値で、それ以降はゆるやかに減少する変位となり、また、組成については平均組成が約 25~30 at%Cu となる構造モデルが最も妥当である。

本研究の遂行にあたり、有意義な御助言をいただきました東京工業大学総合理工学研究科の森 勉教授に心から謝意を表します。また、本研究の研究費の一部は昭和 54 年度文部省科学研究費補助金および軽金属学会の援助によるものであることを付記し、感謝の意を表します。

文 献

- (1) A.Guinier : Nature, **142**(1938), 569.
- (2) G.D.Preston : Nature, **142**(1938), 570.
- (3) 仁田 勇監修 : X線結晶学(下), 丸善, (1961).
- (4) A.Guinier : Acta Cryst., **5**(1952), 121.
- (5) V.Gerold : Z.Metallk., **45**(1954), 599.
- (6) K.Toman : Acta Cryst., **10**(1957), 187.
- (7) K.Doi : Acta Cryst., **13**(1960), 45.
- (8) A.D.Thomas : Ph.D.Thesis, Purdue University, (1961).
- (9) D.R.James and G.L.Liedl : Acta Cryst., **18**(1965), 678.
- (10) T.Eto, A.Sato and T.Mori : Acta Met., **26**(1978), 499.
- (11) V.Gerold : Phys. Status Solidi, **1**(1961), 37.
- (12) V.Gerold and W.Merz : Scripta Met., **1**(1967), 33.
- (13) R.Baur and V.Gerold : Acta Met., **10**(1962), 637.
- (14) 高橋恒夫, 小島 陽, 里 達雄 : 日本金属学会講演概要, (1979.4 月), 60.
- (15) F.Kroupa : Czech. J.Phys., **10**(1960), 284.
- (16) 仁田 勇監修 : X線結晶学(上), 丸善, (1961).
- (17) 高橋恒夫, 小島 陽, 美浜和弘, 安藤義則 : 日本金属学会誌, **38**(1974), 545.
- (18) Y.Ando, K.Mihama, T.Takahashi and Y.Kojima : J.Crystal Growth, **24/25**(1974), 581.