不規則 γ 析出相を含む γ' -Ni₃(Al, Ti)L₁₂ 型規則相単結晶の 強度の温度依存性*

田 文 懷** 佐 野 毅*** 根 本 実***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 3 (1990), pp. 276-284

Temperature Dependence of the Yield Stress in γ' -L₁₂ Ordered Ni₃(Al, Ti) Single Crystals Containing Disordered γ Precipitates*

Wen Huai Tian**, Takeshi Sano*** and Minoru Nemoto***

Flow stress measurements were made on γ' -L₁₂ ordered Ni₃(Al, Ti) single crystals containing fine dispersion of disordered γ particles over the temperature range of 77 to 1273 K. Slip systems were determined by two-surface trace analysis. Deformation induced dislocations were also observed by transmission electron microscopy (TEM). Tilt experiments by the weak-beam method were made to obtain some information concerning the cross slip mechanism of the superlattice dislocation. The following conclusions were obtained by comparing the mechanical behavior of γ' -Ni₃(Al, Ti) containing γ precipitates with that of γ' -Ni₃(Al, Ti) single phase.

(1) The strength of γ' -Ni₃(Al, Ti) increases over the temperature range of experiment by the precipitation of fine γ particles. The peak temperature where a maximum strength was obtained shifted to higher temperature.

(2) Over the whole temperature range, the interaction between dislocation and γ precipitates is attractive. On the temperature range of 773 to 973 K, the dislocations in γ' matrix move on (111) primary slip plane. When the applied stress is removed, the dislocations make cross slip into (010) plane, while those in γ precipitates remain on the (111) primary slip plane.

(3) The increase of high temperature strength in γ' -Ni₃(Al, Ti) containing γ precipitates is due to the restraint of cross slip of dislocations from (111) to (010) by the dispersion of disordered γ particles.

(Received November 1, 1989)

Keywords: intermetallic compound, γ' -Ni₃(Al, Ti), L₁₂ ordered phase, transmission electron microscopy, superlattice dislocation, cross slip, temperature dependence of strength, high temperature strength

I. 緒 言

Ni₃Al を代表とする γ' -L₁₂ 型金属間化合物の多くは、温度の上昇と共に強度が高くなるという特異な性質をもつため、従来から強度の温度依存性の他、結晶方位依存性、変形ひずみ速度依存性、引張・圧縮異方性など詳細な研究が進められつつある⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。

著者ら⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾は、 γ' -Ni₃(Al, Ti)を基とした合金の組成と熱処理を厳密に制御することにより、 γ' 相中に不規則 γ 相(Ni固溶体)を微細に分散させることに成功し、著しい析出硬化がおこることを見出した。更に、 γ 析出相と転位の相互作用は典型的な引力型であることを透過電子顕微

鏡観察により明らかにし、それに基づいて、 γ' -Ni₃(Al, Ti)規則相中への γ 不規則相の析出による析出硬化機構を明らかにした。本論文では、 γ' -Ni₃(Al, Ti)規則相単結晶の強度の温度依存性および高温変形組織に及ぼす γ 不規則相の微細分散の影響を調べた結果について報告する。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作製および熱処理

素材として高純度の99.9%Ni, 99.99%Alおよび99.7%Ti(アーク溶解したスポンジチタン)を用い、目標合金組成をNi-18 mol%Al-4mol%Tiとし、真空溶解後、アルゴン雰囲気中で石英管中へ吸い上げ、直径5.5 mm長さ

* 1989年4月日本金属学会春期大会に発表

** 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学工学部冶金学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

150 mm の丸棒とした。単結晶は高周波加熱炉を用いて、真空中 ($\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa) でアルミナるつぼ (SSA-S) を使用し、改良 Bridgman 法で作製した。るつぼの移動速度は 2.8×10^{-3} m/s である。作製した単結晶インゴットは、両断面から背面 X 線ラウエ法によって結晶方位を解析し、単結晶になっていることを確かめた後、不透明石英管にアルゴンと共に封入し、1423 K で 6.05×10^5 s (168 h) 均質化処理を行った。続いて、回転円板型精密試料切断機により Fig. 1 に示すような $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべり系と $\{100\}\langle 110 \rangle$ すべり系の Schmid 因子に近い $[\bar{1}23]$ 方位の結晶を切り出した。試験片の大きさは $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ である。試験片を再度アルゴンと共に石英管に封入し、973 K で 3.6×10^4 s (不完全時効)、973 K で 1.08×10^6 s (完全時効)、1073 K で 3.6×10^5 s (過時効) の三つの条件で時効処理を行った。

時効処理後、試験片の表面は平行性を保つために治具に試料を固定してエメリー紙で研磨し、更にバフ研磨 (0.3 ミクロンアルミナ粉末) を行い、最終的には 10% H₂SO₄-90% C₂H₅OH 溶液を用いて電解研磨した。

2. 圧縮試験

298 K から 1273 K の温度範囲における圧縮試験は真空

○ Compression axis		
Slip system		Schmid factor
(111) $[\bar{1}01]$		0.468
($\bar{1}11$) $[101]$		0.335
(010) $[\bar{1}01]$		0.426
(111) $[\bar{1}21]$		-0.163
$N = \frac{(010) [\bar{1}01]}{(111) [\bar{1}01]}$		
		0.910
$Q = \frac{(111) [\bar{1}21]}{(111) [\bar{1}01]}$		
		-0.348

Fig. 1 The orientation of the compression axis of the single crystal shown in the standard stereographic triangle. The Schmid factors are shown in the figure, where N is the ratio of the (010) $[\bar{1}01]$ slip system to the (111) $[\bar{1}01]$ slip system and Q is that of (111) $[\bar{1}21]$ to (111) $[\bar{1}01]$.

中 ($\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa), 77 K での圧縮試験は液体窒素中、200 K での圧縮試験はドライアイスを加えたメタノール中に行った。試験にはインストロン型試験機を用い、約 5.0×10^{-4} s⁻¹ の初ひずみ速度で約 3% まで歪を加え臨界せん断応力 (CRSS) を測定した。

圧縮試験後、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡により試料の両側面のすべり線を観察し、各変形温度段階における活動すべり系を解析した。

III. 実験結果

1. せん断応力-せん断ひずみ曲線

Fig. 2 は三つの時効状態についての種々の温度におけるせん断応力 (τ)-せん断ひずみ (γ) 曲線である。いずれも温度の上昇とともに降伏応力はいったん増大し、加工硬化も大きくなる。降伏強度は 1073 K 近くでピークに達した後低下しはじめる。これに伴い加工硬化も小さくなる。不完全時効段階の試料においては高温 (1173 K 以上) で加工軟化現象が見れる。また、過時効段階の試料の加工硬化は、他の時効状態の試料より大きい傾向が認められる。

2. すべり系

L₁ 2 型規則相では、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ すべりにより形成される逆位相境界 (APB) エネルギーに比べて $\{100\}\langle 110 \rangle$ すべりにより形成される APB エネルギーが低いために、室温あるいは低温では $\{111\}$ すべりが活動するが、高温では $\{100\}$ すべりが働き出すことが知られている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾。

Fig. 1 中に本実験で用いた試料の Schmid 因子を示した。 N 値は (010) $[\bar{1}01]$ すべり系の Schmid 因子と (111) $[\bar{1}01]$ すべり系の Schmid 因子の比を表すもので、(111) 面から

Fig. 2 The effect of test temperature and aging conditions on the stress-strain curves of Ni-18 mol% Al-4 mol% Ti alloy.

(010)面への転位の交叉すべりのしやすさを表すパラメータであり⁽¹⁾, Kear-Wilsdorf 機構⁽¹¹⁾による降伏応力の逆温度依存性と密に関連していることが知られている。Q 値は(111)[$\bar{1}21$]と(111)[$\bar{1}01$]との Schmid 因子の比であり, 超格子転位の分解と CRSS の方位依存性に関するパラメータである⁽⁴⁾。

Fig. 3 および Fig. 4 はそれぞれ不完全時効と完全時効段階の試料を約 3% 圧縮変形したとき観察されたすべり線を示している。(a)は 77 K, (b)は 298 K, (c)は 673 K, (d)は 973 K で変形した際のすべり線である。Fig. 5 は過時効段階の試料をそれぞれ(a) 298 K, (b) 523 K, (c) 673 K, (d) 1073 K で変形した際のすべり線を示している。77 K と 298 K では(111)[$\bar{1}01$]すべり系のみが明瞭に認められ, 他のすべり系の活動はほとんど認められない。673 K になると, わずかに交叉すべりが認められるようになり, 973 K では(111)すべり系のすべり線がやや不明瞭となり, 交叉すべりが活発におこっていることが示唆される。また, 過時効段階の試料については 1073 K で(111)すべり系のすべり線の間に, きわめて不明瞭ながら wavy なすべり線が認められる。このすべり線は(010)すべり系のそれとほぼ一致する。

通常, 単相の $L1_2$ 型規則相は温度の上昇と共に, (111)[$\bar{1}01$]すべり系から(010)[$\bar{1}01$]すべり系へ交叉すべりし, 更に, 高温になると, (010)[$\bar{1}01$]すべり系が働き出す。本合金では, 析出相が存在することによって(111)[$\bar{1}01$]すべり系がかなり高温まで働き(010)[$\bar{1}01$]すべりが抑制され, 変形のほとんどは転位の{111}面上でのすべりによっておこることがわかる。

3. 臨界せん断応力の温度依存性

Staton-Bevan ら⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾は $Ni_3(Al, Ti)$ 単結晶単相合金の強度の 77 K~1200 K における温度依存性とその変形組織について報告している。彼らが用いた単結晶合金の組成 (76.44 mol%Ni-18 mol%Al-6.16 mol%Ti) は本実験で用いた合金組成 (78 mol%Ni-18 mol%Al-4 mol%Ti) と近く, ほぼ本系 2 相合金の母相合金とみなし, 基準とすることができる。比較のため, 本実験の単結晶試料の圧縮方位も Staton-Bevan らの場合に合わせて [$\bar{1}23$] 方位を選んでいる。三浦ら⁽⁵⁾と落合ら⁽¹⁴⁾も最近 $Ni_3(Al, 5Ti)$ 単結晶の塑性変形挙動について報告している。結晶方位の近いものについての臨界せん断応力 (CRSS) の温度依存性やすべり面などは Staton-Bevan らの結果とほぼ一致している。

Fig. 6 は各時効条件の試料の(111)[$\bar{1}01$]臨界せん断応力 (τ_c) の温度依存性を示す。不完全時効試料と完全時効試料の CRSS は温度の上昇と共にほぼ同様な傾向で増加しており, 三つの段階に分けられる。すなわち, 77 K~673 K の温度域では, CRSS が緩やかに増加するのに対して, 673 K~約 1000 K (強度がピークに達する前の温度域) では, 温度依存性が大きくなっている。最大強度に達

した後軟化しはじめるが, 最大強度およびピーク温度 (T_p) は Staton-Bevan らによる単相合金の場合より明らかに高い。ピーク温度は時効温度より高いため γ 析出相の粗大化

Fig. 3 Slip line traces on the orthogonal faces of samples in the Ni-18 mol%Al-4 mol%Ti single crystals aged at 973 K for 3.6×10^4 s followed by 3% compression. The test temperatures are (a) 77 K, (b) 298 K, (c) 673 K and (d) 973 K.

と溶体化もおこっていると考えられる。過時効段階の合金は、低温側で(298 K~673 K)強度が大幅に上昇し、更に温度が高くなると、温度依存性は小さくなる。しかし、

1073 K でも軟化は認められない。これらの結果から γ' -L₁₂ 型規則相中に不規則 γ 相を微細に分散させると、高温強度が著しく高くなることが明らかである。

Fig. 4 Slip line traces on the orthogonal faces of samples in the Ni-18 mol% Al-4 mol% Ti single crystals aged at 973 K for 1.08×10^6 s followed by 3% compression. The test temperatures are (a) 77 K, (b) 298 K, (c) 673 K and (d) 973 K.

Fig. 5 Slip line traces on the orthogonal faces of samples in the Ni-18 mol% Al-4 mol% Ti single crystals aged at 1073 K for 3.6×10^5 s followed by 3% compression. The test temperatures are (a) 298 K, (b) 523 K, (c) 673 K and (d) 1073 K.

Fig. 6 Temperature dependence of the CRSS on (111)[101] slip system.

4. 変形組織の変形温度による変化

(1) 77 K~673 K における変形組織

Fig. 7 は 973 K で 1.08×10^6 s 時効(完全時効)後 77 K と 673 K で変形し, (111)主すべり面に平行に切り出した薄膜中の析出相と転位の組織である。(a)は $\bar{1}01$ 暗視野像で, γ 析出相の形態を示している。(b)は $\bar{2}02$ 暗視野像で, 転位が 4 本に分解していることが明らかである。すなわち, 超格子転位が $a[\bar{1}01] \rightarrow (a/6)[\bar{1}\bar{1}2] + \text{CSF} + (a/6)[\bar{2}11] + \text{APB} + (a/6)[\bar{1}\bar{1}2] + \text{CSF} + (a/6)[\bar{2}11]$ 型の分解をしていることがわかる。また, 77 K では転位の配列は析出相の配列に支配され全体として特に明瞭な方向性はないことがわかる。(c)に示すように 673 K で変形した場合にも転位の強い方向性は認められない。(b)(c)共に超格子転位が粒子のところで部分転位の間の斥力のためふくらんでいることは前報⁽⁸⁾で報告した結果と一致している。また, (111)主すべり面から(010)交又すべり面への試料傾斜実験により, 超格子転位の幅を測定した結果, これらの温度では転位が(111)面上にあることが確認された。

(2) 773 K~973 K における変形組織

Fig. 8 は 973 K で 1.08×10^6 s 時効(完全時効)後 873 K で変形し, (111)主すべり面に平行に切り出した薄膜中で観察された典型的な転位組織である。写真は $\bar{2}02$ 弱ビーム暗視野像で, 転位には方向性があり, コントラスト実験により, 大部分が直線状のらせん転位であることが確かめられた。この温度域では, 超格子転位が 2 本の部分転位に分解し, $a[\bar{1}01] \rightarrow (a/2)[\bar{1}01] + \text{APB} + (a/2)[\bar{1}01]$ の APB 型分解であることが知られた。

Fig. 7 Precipitates and deformation induced dislocations in the primary (111) glide plane.

(a) $\bar{1}01$ dark field image of disordered γ precipitates, (b) deformation induced dislocations at 77 K and (c) 673 K.

2 本の部分転位とその間に挟まれている APB が存在する結晶面を同定するために, (111)主すべり面から(010)交又すべり面まで, 次に逆に(010)面に垂直な(101)面まで試料を傾斜し, ほぼ同一のコントラスト条件で撮影した超格子転位を Fig. 9 に示す。これらの写真から γ' 母相中の超格子転位幅(例えば, 写真に示した M)は(010)面上でもっとも広く, (010)面上にあることがわかる。一方, γ 析出相中の超格子転位幅(例えば, 写真に示した P)は(010)面上でもっとも広いわけではなく, (121)あるいは(111)面上で拡張していることがわかる。特に(d)では母

Fig. 8 Straight screw dislocations in the primary (111) glide plane. The specimen was deformed at 973 K for 3%.

相中の超格子転位は垂直となり重なり合って 1 本に見えるのに対し γ 相中の転位は 2 本となって観察され、母相中と γ 相中の転位は同一面上にないことが明らかである。すなわち、 γ' 母相中の超格子転位は (111) から (010) 面へ交差すべりをしており、一方、 γ 析出相中の超格子転位は依然として (111) 主すべり面に残っていることがわかる。しかし、(111) 面に平行に切り出した薄膜中に長い転位があることはこれらの転位は依然として (111) ですべっていることを示している。973 K でのすべり線観察 (Fig. 3, Fig. 4, および Fig. 5) によれば、973 K においても依然として (111) すべり系が支配的であるが、すべり線はより低温の場合と比較して wavy となっており、交差すべりがおこりはじめていることを示している。Fig. 9 の結果はこのようすべり線観察の結果と一致する。

最近 Caillard ら⁽¹⁵⁾ は Ni₃Al 単結晶について *in-situ* 実験を行い、応力を加えた状態では、転位は常に (111) 面上ですべており、応力を加えない状態では、超格子転位が交差すべりをし、(010) 面上にあることを報告している。本実験の結果は応力を加えていない状態での電子顕微鏡観察であり、Caillard らの観察結果と一致していると考えられる。また、Veyssière ら⁽¹⁶⁾ は 923 K で変形した多結晶 Ni₃Al 中の転位の形態を観察し、らせん転位は (111) 面上をすべるが、つねに (001) 面上で分解しており、しかも APB は (001) 面の平面上にあるわけではなく曲面を形成していることを示している。この報告も Fig. 9 の結果と一致している。

(3) 1073 K~1273 K における変形組織

Fig. 10(a), (b) はそれぞれ 973 K で 3.6×10^4 s 時効 (不完全時効) した試料を 1073 K で変形した後、(010) 面に平行に切り出した薄膜中の析出相の組織と転位である。試験温度が時効温度より高いために γ 相は試験前よりやや成長している可能性があるが、Fig. 7(a) と比較して依然として粒子は微細であることがわかる。写真からわかるように 973 K における転位配列とは大きな差があり、超格子転位

の配列に方向性がなくなり、ほとんどすべての転位が (010) 面上をすべっていることがわかる。超格子転位間の幅が大きくなり、これらの転位間隔の測定から、1073 K における (010) 面上の APB エネルギーは約 63 mJ/m² と求められ、(111) 面上の APB エネルギー 180 mJ/m²⁽⁸⁾ に比べ約 1/3 になっていることがわかる。

Fig. 11 は (010) 面上における $g=\bar{2}02$ と $g=202$ での弱ビーム写真である。 $g=\bar{2}02$ では、2 本に分解している超格子転位が見え、 $g=202$ では、 $g \cdot b=0$ の条件を満たして、2 本ともコントラストが消失している。すなわち、依然としてらせん転位が多いことを示している。これらの写真から、超格子転位が (010) 面上で $a[\bar{1}01] \rightarrow (a/2)[\bar{1}01] + APB + (a/2)[\bar{1}01]$ の APB 型分解をしていることがわかる。

Fig. 12 は 973 K で 1.08×10^6 s 時効した試料の 1273 K における変形組織を示している。試験温度の 1273 K は前報⁽⁷⁾ で示した Ni-Al-Ti 擬 2 元状態図からわかるように単相領域にあり、 γ 析出相の大きさと体積率とも小さくなっており、その形状も板状でなくなり、圧縮試験中に溶体化されつつあることがわかる。超格子転位の間隔は更に拡大しほとんどが 1 本として観察されている。また、多数の積層欠陥が観察される。

IV. 考 察

Ni₃(Al, Ti)Li₂ 型規則相中に不規則 γ 相を微細に分散させると、単一相の場合と比較して試験温度のほぼ全域にわたって強度が上昇し、また、強度が最大に達する温度も高温側にずれることが知られた。本実験で用いた合金中の析出相の体積率は 4~5% にすぎず、従来の Ni 基超耐熱合金と比較すると著しく少ない。したがって、規則相をベースとした場合には少ない析出物の体積率で広い温度域にわたって強度が高められる可能性があることが示された。以下に、このような優れた高温強度が出現する理由について

Fig. 9 Week-beam images of a superlattice dislocation. The tilt experiment (tilt axis is parallel to g) reveals that the dislocation in matrix is dissociated on the cube cross slip plane (010) and that in precipitates is dissociated on the primary slip plane (111). The test temperature is 973 K. (a) $BD=[010]$, (b) $BD=[121]$, (c) $BD=[111]$ and (d) $BD=[101]$.

検討する。

Fig. 13はFig. 9の試料傾斜実験をもとに、 γ 析出相中と γ' 母相中の転位を模式的に示したものである。母相中の転位は(111)面からAPBエネルギーの低い(010)面へ交差すべりするが、不規則 γ 相中の転位には(111)から(010)へ交差すべりする駆動力は外部応力あるいは内部応力以外ではなく、したがって、(111)面上に留まっている。不規則 γ 相と転位間には引力相互作用が働き、運動転位は γ 相中を先行しようとすると考えられる。したがっ

て、高温では γ 粒子がないときはFig. 14(a)のように転位は(111)面から(010)面へ交差すべりをおこし、最終的にはほとんど(010)面上をすべるようになり軟化しはじめるが、 γ 析出相が存在する場合には、Fig. 14(b)に示すように γ 中で転位が(111)面上に拘束されるため転位線全体として(010)面への交差すべりが抑制されると考えられる。この結果、析出硬化により強度水準が上昇することに加えて、強度の正の温度依存性が高温まで保持され、最大強度に達する温度が高温側に移行するものと考えられる。

Fig. 10 Precipitates and deformation induced dislocations on the cube cross slip plane (010). (a) 001 and (b) $\bar{2}02$ dark field images. The test temperature is 1073 K.

Fig. 11 Deformation induced dislocations taken under the different operating diffractions. (a) $g=202$ and (b) $g=202$. Note that the dislocations are out of contrast in (b). The test temperature is 1073 K.

Fig. 12 Dislocations induced by deformation at 1273 K. A part of precipitates are dissolved and some stacking faults are observed.

Fig. 13 Schematic illustration of the geometry of superlattice dislocation in the ordered γ' matrix and γ particle.

V. 結 言

(1) Ni₃(Al, Ti)L₁₂ 型規則相中に不規則 γ 相を微細に分散させると、単一相の場合と比較して試験温度の全域にわたって強度が上昇し、また強度が最大に達する温度も高温側に移行する。

(2) 試験温度の全域にわたって γ 不規則相と転位間には引力相互作用が働き、773 K~973 K では γ' 母相中の転位は(111)面上をすべるが、応力除去下では(010)面上に交叉すべりしている。不規則 γ 相中の転位は(111)面上に残っている。

(3) 1073 K 以上では転位は(010)面上をすべるようになり強度は低下する。

(4) 高い高温強度を示す原因は(111)面から(010)面への交叉すべりが γ 析出相の分散により抑制されるためであり、 γ' 相中への γ 相の微細分散は γ' 相の高温強度の改善にきわめて有効である。

Fig. 14 Schematic illustration showing the acceleration of (111) slip in the ordered γ' phase containing disordered γ particle.

終わりに、本研究は文部省科学研究費補助金(01850166)によるものであることを記し謝意を表します。

文 献

- (1) S. Takeuchi and E. Kuramoto: J. Phys. Soc. Japan, **31**(1971), 1281.
- (2) E. Kuramoto and D. P. Pope: Acta Metall., **26**(1978), 207.
- (3) C. Lall, S. Chin and D. P. Pope: Metall. Trans., **10A**(1979), 1323.
- (4) S. S. Ezz, D. P. Pope and V. Paidar: Acta Metall., **30**(1982), 921.
- (5) 三浦誠司, 落合鐘一, 大矢義博, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **51**(1987), 400.
- (6) W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto: Scr. Metall., **20**(1986), 933.
- (7) 田 文懐, 佐野 毅, 根本 実: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1013.
- (8) 田 文懐, 佐野 毅, 根本 実: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1022.
- (9) 田 文懐, 佐野 毅, 根本 実: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1029.
- (10) A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings: Phys. Stat. Sol. (a), **29**(1975), 613.
- (11) B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf: Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 382.
- (12) A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings: J. Mater. Sci., **10**(1975), 505.
- (13) A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings: Philos. Mag. A, **32**(1975), 787.
- (14) 落合鐘一, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **51**(1987), 608.
- (15) D. Caillard, N. Clément and A. Couret: Philos. Mag. Lett., **58**(1988), 263.
- (16) P. Veyssire, J. A. Horton, M. H. Yoo and C. T. Liu: Philos. Mag. Lett., **57**(1987), 17.