Ti-Ni 合金の繰り返し形状記憶特性におよぼす微量水素の影響

浅岡 照夫* 上村 泰介†
斉藤 秀雄** 石田 洋一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 10 (1992), pp. 1111-1117

Effect of a Small Amount of Hydrogen on Cyclic Shape Memory Behavior of Ti-Ni Alloy

Teruo Asaoka*, Taisuke Kamimura*,
Hideo Saito** and Yoichi Ishida***

*Tokyo Denki University, Saitama

**Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo

***Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo

The effect of hydrogen on the cyclic shape memory behavior of Ti-Ni alloy has been studied. A cyclic test machine was constructed. As the result, shape memory recovery stress and recovery % decreased with a small amount of hydrogen absorption. After degasing of the hydrogen following the cathodic charge, recovery stress and recovery % approached the level of a hydrogen-free specimen. The rate of this approaching depended on the amount of cyclic strains. During deformations at martensitic phases, no effect of hydrogen was observed on the coalescence of martensite variants. The decrease in recovery stress under mild hydrogen conditions, in which no hydride has been formed, was attributed to interactions between mobile hydrogen and dislocation introduced by the cyclic deformations.

(Received March 30, 1992)

Keywords: titanium-nickel alloy, shape memory effect, a small amount of hydrogen, shape memory cyclic test, recovery stress, recovery rate

I. 緒 言

Ti-Ni 形状記憶合金におよぼす不純物の影響については、酸素、炭素に関してこれまでかなり詳細な研究があり⁽¹⁾⁽²⁾、その変態点や機械的性質に対する影響が報告されているが、使用中2次的に吸収される水素に関しては未だ研究が十分ではない。比較的多量の水素が吸収される場合には、製造加工プロセス、ことに仕上げの酸洗い行程で吸収される水素についての報告⁽³⁾⁽⁴⁾や、水素化合物を作る領域での変態点、結晶構造、曲げ応力等の変化についての報告⁽⁵⁾⁽⁶⁾があり、またこれらとは別に薄膜試料に対する比較的小量の水素の影響の報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾もある。しかしながら海水中や生体中のように微量の水素の侵入する環境により、Ti-Ni 合金の形状記憶特性がどのような影響を受けるかについての研究はこれまでにほとんど見られない。現在のところこのような水素環境下で長期間繰り返し形状記憶や超弾性の性能を利用する例は余りなく、1回限りの利用が多

いが、今後の利用形態の広がりを考えれば微量水素による繰り返し特性の変化をしっかりと押さえておく必要がある。このような観点から本報告では、専用に製作した通電加熱-強制空冷方式の形状記憶繰り返し試験機を用いて水素吸収による形状記憶繰り返し特性の変化を調べ、水素侵入環境における使用可能応力、歪の範囲を検討することを目的とした。

II. 実験方法

1. 試料および水素導入条件

試料は古河電工製の Ti-50.0 at.%Ni の 1 mm 径線材で、線材加工後 673 K, 3.6×10^3 s の焼鈍を施し直線状に記憶処理したものを使用した。この熱処理条件は、線材加工時に導入された高密度の転位組織が残り、この組成の合金の形状記憶特性を最も良く発揮するとされている条件であり、また長時間の繰り返しによる変態点の移動が余り大きくないとされていることから選んだものである。なお一部

* 東京電機大学理工学部

** 東京大学生産技術研究所

*** 東京大学工学部材料学科

† 東京電機大学大学院生, 現在: (株)東芝

の実験では、473 K および 1073 K 焼鈍の試料もあわせて用いた。DSC(示差走査熱量計)により測定した、673 K 熱処理後の変態温度は $M_s=338$ K, $M_f=328$ K, $A_s=330$ K, $A_f=348$ K であった。試験片長さは 70 mm, チャック間の標点間距離は 30 mm とした。試料への水素の導入は、陰極電解チャージ法を用いた。電解液は 1 規定 NaOH で、電流密度 $1\sim 5$ A/m², 室温でのチャージ時間 3.6×10^3 s の条件である。水素吸収した試料の DSC 測定の結果、本実験のチャージ電流密度の範囲では変態温度の変化はみられなかった。

2. 試験機および試験条件

これまでも Ti-Ni 合金の形状記憶繰り返し特性を調べる目的でいくつかのタイプの試験機が製作されているが、本研究では実用の際、特にアクチュエータ等として利用される場合に有用性が高いと思われる直接通電加熱方式を採用した。形状記憶サイクル繰り返しの際の材料特性の変化を追うために、Fig. 1 に示すような一軸引張りの形状記憶サイクル⁽⁹⁾を 1 サイクルとして行わせ、回復応力、回復率、塑性伸び、応力-歪曲線形状等を連続的に測定できる専用の試験機的设计製作を行った。なお冷却には、低温空気吹き付けによる強制空冷方式を用いた。Fig. 1 の形状記憶サイクルは 2 回目以降のサイクルを示しているが、最初のサイクルからたどると次のような行程となる。

(1)まず 1 回目のサイクルは o 点より負荷が始まり(負荷開始時に負荷ゼロ調整される), o-a-b に沿って試料に所定の予歪を与える。ただし 1 回目では o 点と a 点とは一致をしている。(2)所定予歪に達したのち, b-c の行程で応力を負荷ゼロにまで除去する。ここで見かけの塑性歪 oc が残る。(3)c の状態で試料を通電加熱することにより, 変形したマルテンサイト相は A_f 点を越えた時点で完全にオーステナイト相に変態をし, c-d の行程で高い応力を発生する。逆変態の終了するまで, すなわち d 点の値が飽和に達するまで保持する。(4)高温のまま応力を d-e に沿って負荷ゼロまで除去する。このとき完全な回復は示さず,

e 点は o 点よりわずかに右側に位置する。(5)e の状態で, 低温圧縮空気吹き付けにより室温まで冷却する。十分に冷却された試料は, 低温相での塑性変形による伸びの分だけクロスヘッド位置調整時にたわむため, 2 回目以降のサイクルで負荷を開始するとき, 負荷の開始点 a が右側に少しずれる。o 点からのずれの距離 oa をここでは塑性伸びと定義する。

また, 回復率は $(ce/oc)\times 100$ とし, 回復応力は cd の応力と定義する。

Fig. 2 に試験機本体の概要を, Fig. 3 に形状記憶サイクルを行わせるためのシステム構成を示す。試験機は前述のように一軸引張り型で, 負荷は DC サーボモータから減速機を介してボールネジを回し, クロスヘッドを上下させる方式である。荷重はチャック上部の荷重計により読み取られる。本試験機は最大 2.9×10^4 N までの引張り能力を有するように設計され, 今回の Ti-Ni 材の試験に対し十分な剛性を持っている。チャックにはコレット・チャックを用い, 途中に絶縁を施した。負荷および変位制御系, 加熱および冷却制御系はそれぞれ閉回路を作り, パソコンにより制御した。試料には安定化電源から直接通電を行うが, 電極はチャック内部に差し込むようにし, つかみ部付近での温度低下を防ぐようにした。温度測定には専用のクリップ型熱電対(クロメル・コンスタンタン)を試料に取り付

Fig. 1 Schematic figure of the shape memory cycle.

Fig. 2 Shape memory cycle test machine. (dimension in mm)

1: D.C. moter, 2: cross head, 3: linear shaft, 4: linear bearing, 5: ball screw, 6: specimen, 7: chuck, 8: load cell.

Fig. 3 System of the cycle test machine.

1: D.C. motor, 2: terminal for electric current charge, 3: thermo couple, 4: displacement meter, 5: injection nozzle of cold air, 6: load cell, 7: specimen.

け、データ・コレクタにより測定値を処理する。形状記憶サイクル曲線はX-Yレコーダにより任意の繰返し数に対し描かせ、また応力-歪曲線の面積の測定から低温、高温各相における歪エネルギーを算出した。

試験条件は以下の通りである。通電電圧は5 V一定とし、電流を7~9 A、通電時間を8~10 s前後と変えて温度を制御した。本報告では A_1+20 Kを高温側の値として設定した。加熱速度は15~20 K/sである。冷却は圧力73.5 MPa, 271 Kの圧縮低温空気を吹き付け、試料温度を高温から室温程度にまで下げた。冷却速度は20~30 K/sである。繰返し歪を与える歪速度は $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ とし、1回の形状記憶サイクルに要する時間は低温相での歪量により異なるが、20~40 sであった。またこれとは別に、インストロン型万能試験機を用いた歪速度急変試験も行った。

III. 実験結果

Fig. 4に製作した形状記憶繰返し試験機を用いたときのサイクル中の温度変化の例を、Fig. 1のサイクル模式図の各点と対応させて示した。これは加熱5 V, 7.5 A, 7 sで繰返し歪3%の例であるが、a点からe点の温度は設定目標をほぼ満足していることが分かる。この繰返しを $10^3 \sim 10^4$ 回続けた場合、温度変動は設定値 ± 3 K程度の範囲に収まった。また試料標点間内の位置による温度の差は2 K程度であった。

プログラムに従いX-Yプロッタに描かせた形状記憶サイクル曲線の例をFig. 5に示す。2%繰返し歪を与え、7.5 A, 8 s通電した例であるが、いずれの曲線もほぼ重なっており、本試験機と制御プログラムが良好に作動していることを示している。室温(マルテンサイト相)で変形した

Fig. 4 Temperature change during the cycle test.

ときの曲線は、繰返し回数 $N=60$ を越えるあたりから少しやせた形を示すようになり、それに伴って歪エネルギーの減少が測定される。変形を受けたマルテンサイト相を通電加熱した場合、オーステナイト相への変態に伴う回復力は急激に立ち上がり、数秒の間にはほぼ飽和値に達する。

Fig. 6に 10^3 回までの繰返しに対する回復力、回復率の変化を表す出力プロットの例を示す(4%歪, 5 A/m²チャージ材の場合)。回復力、回復率のサイクル毎の多少の変動は、材料自身のばらつきのみによるのではなく、温度の変動やプロット時間の遅れ等の原因が重なっていると考えられる。種々の繰返し歪量について測定した結果、回復率は繰返し歪量が3%を越えると繰返しの初期($N=100$ 回前後)に急激に下がり、その後安定する傾向を示すことが分かった。これは導入される塑性変形が大きくなるためであろう。前述のように塑性伸びとして定義した量(σ_a)を繰返し回数に対しプロットすると、Fig. 7のように繰返し初期に大きくなりその後安定する傾向を示す。これが回復率の示す傾向と対応していることから、この塑性変形の影響が推定されよう。回復力も回復率ほどではないが繰返し初期の低下が、特に繰返し歪量の大

Fig. 5 Typical example of the cyclic stress strain curves.

(a) hydrogen-free, (b) charged by 1 A/m².

Fig. 6 Typical example of the output plot of the cyclic test (recovery stress and recovery rate vs. number of cycles). Test condition: cyclic strain 4%, charged by 5 A/m².

Fig. 7 Relationship between plastic elongation and number of cycles. (hydrogen free specimens).

さい領域で現れる。Fig. 8, Fig. 9 は水素導入条件が回復応力、回復率の繰返し特性に及ぼす影響を、試験機の出力プロットをならした形で現したものである。これらの結果より明らかに、本実験の電解充電条件の場合のように微量な水素吸収によっても回復応力、回復率の低下が起こることが分かる。繰返し歪量の小さい領域では、初期の低下の後には余り変化なしに推移するが、歪量が4~5%の場合は回復応力、回復率とも初期の急激な低下とともにそれ以降も緩やかな低下を示す、特に繰返し歪5%で3 A/m²以上の電流密度で充電した試料は、10³回に達する前に破断したものが多かった。これらの繰返し試験の結果はいずれも、試料に水素充電後室温で3.6×10³s程度経過してから(試験機への試料の取り付け時間を含む)のものであるが、充電後室温にて長時間放置した後繰返し試験を行うとFig. 10(a)のように、水素吸収により一度低下していた回復応力が放置時間の経過とともに戻ってゆくことが分かる。繰返し歪量が多い場合はこの図のように長時間放置後も完全に元の水素フリーの状態には戻らないが、繰返し歪が2%の場合は2.2×10⁴sの放置ではほぼ元の状態に戻ることも確かめられた。Fig.

Fig. 8 Effect of hydrogen on recovery stress. (○ cyclic strain 2%, ● 4%, □ 5%).

10(b)には、我々が以前に行ったトリチウムを用いた実験による充電後の水素の放出の曲線⁽¹⁰⁾を示した。

形状記憶サイクルの応力-歪曲線の面積測定から、マルテンサイト相、オーステナイト相各相での変形に要するエネルギーを算出した結果をFig. 11に示す。オーステナイト相での変形に要するエネルギーに対する水素の影響の方が、マルテンサイト相での変形に対する影響よりわずかに大きい。二つの相における変形に要するエネルギーの差($E_A - E_M$)は、形状回復のための見かけのエネルギーと考えられるが、この値は水素吸収により低下する。

これまでの繰返し試験の結果より、繰返しに伴う塑性変形導入の影響のあることが推測される。そこでインストロン型万能試験機を用いて、マルテンサイト相変形の歪

Fig. 9 Effect of hydrogen on recovery rate. (○ cyclic strain 2%, ● 4%, □ 5%).

量の異なる三つの領域で歪速度急変試験を行い、水素の影響を見た結果を Fig. 12 に示す。この実験のみ、熱処理の異なる 3 種類の試料を用いた。三つの領域はそれぞれ、マルテンサイト晶の変形による応力-歪曲線上のフラットな領域、塑性変形が導入され始めて急激に曲線が立ち上がる領域、そして変形が飽和に達し破断にまでいたる領域である。歪速度急変による応力増加分 $\Delta\sigma$ に対し、各領域、試料の熱処理状態によって水素の影響の程度が異なることが分かる。

IV. 考 察

1. 吸収された水素の状態

形状記憶特性に対する水素の影響を検討するとき、まず Ti-Ni 合金中に吸収される水素量および合金中での存在状態を考える必要がある。本実験で用いたと同じ陰極チャージ法による Ti-Ni 合金の水素吸収量は、トリチウムを用い

Fig. 10 (a) Effect of hydrogen discharge on recovery stress ratio σ/σ_0 . (σ_0 : recovery stress of hydrogen free specimen). (b) Hydrogen (tritium) release curve after charging. (charged by 5 A/m²).

Fig. 11 Effect of hydrogen on deformation energy. ○: deformation in the austenitic phase, hydrogen-free. ●: deformation in the austenitic phase, charged by 5 A/m². □: deformation in the martensitic phase, hydrogen-free. ■: deformation in the martensitic phase, charged by 5 A/m².

た実験により我々が以前に報告した結果⁽¹⁰⁾では 5A/m² のチャージ電流密度で 30~50 ppm 程度であった。Fig. 10(b)に見られるように、チャージ後 3.6×10^3 s の間に、吸収された水素は急激に放出されるが完全に抜けきることはなく、その後はごく低い放出率ではば一定の状態となる。前記の水素量 30~50 ppm はこの急激な放出の終わった時点での水素量を定量したものであり、固溶状態、種々

Fig. 12 Results of the strain rate change test. Change in $\Delta\sigma$ with strain rate ratio and with hydrogen.

- : 473 K annealed, hydrogen free.
- : 473 K annealed, charged by 5 A/m².
- : 673 K annealed, hydrogen free.
- : 673 K annealed, charged by 5 A/m².
- △: 1073 K annealed, hydrogen free.
- ▲: 1073 K annealed, charged by 5 A/m².

の欠陥にトラップされた状態、あるいは条件によっては化合物となった状態の水素の合計量と考えられる。前に述べたように本報告の繰り返し試験は、すべてチャージ後 3.6×10^3 s 経過してから行っており、チャージ後急速に外部へ拡散放出される水素は繰り返し試験結果には関係しない。またこの試験時に試料は高温への加熱と低温への冷却を繰り返し受けるので、その間にさらに、吸収された水素の抜けることが考えられる。この点に関しても我々は以前に、 A_f 点以上の温度と M_f 点以下の温度に繰り返し加熱冷却を行った場合約20%の水素量の減少がみられるが、この減少は繰り返しのごく初期に達成され、その後の低下は余り見られないことを報告した⁽¹⁰⁾。加熱冷却によって水素が抜けるのは母相とマルテンサイト相の間の固溶限度の違いによるよりも、昇温による拡散放出の加速あるいは弱いトラップからの離脱によるものであらうと考えられる。本合金の水素固溶限がどれくらいであるかについては、例えば Schmidt ら⁽¹¹⁾が 773 K 以上の温度領域での高温相中の固溶限を検討しているものの、マルテンサイト相中の固溶限についてははっきりとしたことが分かっていない。しかし結晶構造から考えて、余り大きくはないものと

予測される。

固溶状態以外では、マイクロ組織の欠陥にトラップされている状態が最も可能性が高い。水素をトラップする欠陥としては、マルテンサイト晶の境界や双晶の界面、粒界、転位、析出物等が考えられる。特にここで用いた試料のように強加工後 673 K で焼鈍した場合、高密度の転位がセル状で存在しているとされ⁽¹²⁾、水素と反応をするサイトとして働く可能性が大きい。

Ti-Ni 合金中の水素化合物に関しては、これまでにいくつかの報告が見られ⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾⁽¹³⁾、オーステナイト相、マルテンサイト相いずれにおいても H1 相と呼ばれる低水素濃度の化合物と H2 相と呼ばれる高水素濃度の化合物が存在するとされている。しかしながらこれらはかなり高い電流密度でチャージしている場合が多く、また電流密度が低い場合でもチャージ電解液に触媒剤を含んでいてチャージ効率が高くなっていると考えられる。また Wu ら⁽⁷⁾の薄膜試料の場合には、実際のチャージ条件は見かけの電流密度よりかなり高い値になっている可能性もある。本報告の電解チャージ電流密度の最大値は 5 A/m² であり、ごく水素濃度の少ない化合物の存在は否定できないにしても、上記の報告にあるような水素化合物が析出している可能性は少ないと考えられる。もしも水素化合物が存在するとした場合、形状記憶繰り返しサイクル中に受ける温度上昇(373 K 程度)によっては分解しないので、回復応力に対する影響が出てくるはずである。しかし Fig. 10 に示したように室温で水素を放出させた後には繰り返し歪量の小さい領域では回復応力が水素フリーのレベルにほぼ戻ることから、この最初の回復応力低下は固溶水素の影響によるものと推測される。また水素化合物が存在すると、DSC 測定時に見かけの変態熱が変化するとされているが、本実験ではそのような変化は認められなかった。

2. ミクロ組織と水素との相互作用

Fig. 8, Fig. 9 の結果から、水素吸収により形状記憶回復応力、回復率が低下するのは明らかであるが、この低下が前述のように水素化合物以外の状態にある水素によるものであるとすると、本合金のマイクロ組織と水素との相互作用が問題となる。まず、形状記憶サイクルのマルテンサイト相状態での変形過程が水素による影響を受け、それが引き続いての逆変態に影響を及ぼすと考えてみる。これはマルテンサイト相の変形で一定歪に対する応力が水素吸収により低下していることからみて妥当であらう。この場合、マルテンサイト晶のバリエーション界面の移動に対する影響と、元々存在する高密度の転位または繰り返し変形中に導入された転位との相互作用とが可能性として挙げられる。マルテンサイト晶バリエーション界面に関しては、他の Ti 合金の挙動⁽¹⁴⁾との類似性を想定すると、固溶水素またはトラップされた水素が界面での局部的格子伸びにより両相間の結合を弱める効果を持つことが考えられる。しかしこの影響

があるならば繰返し回数 $N=1$ の時のマルテンサイト晶バリエーション界面の移動開始応力に対してすでに現れるはずであるが、描かれた応力-歪曲線から読み取った場合、繰返しが進まなければマルテンサイト晶バリエーション界面移動開始応力は水素吸収による低下を見せないという結果が出ている。また Fig. 12 の歪速度急変試験の結果を見ると、3 種類の熱処理を施した試料いずれにおいても、第一領域、すなわちマルテンサイト晶バリエーション界面の移動による変形領域では歪速度変化による応力増加分 $\Delta\sigma$ は水素の影響を受けていないことが分かる。これらの結果より、マルテンサイト晶バリエーション界面の移動に対して水素は影響を与えていないと考えてよいであろう。

一方、転位と水素との相互作用に関しては、変形応力を低下させる機構としてやはり他の合金系について提唱されているように⁽¹⁵⁾、水素が転位速度を増大し運動を容易にするような固有の機構や転位運動に対する何らかの障害物の作用を弱める機構などを考えることができる。水素吸収により、形状記憶サイクルの繰返し歪の増大とともに、また繰返し変形の進行とともに回復応力の低下すること、歪速度急変試験において歪速度上昇に伴う応力増加 $\Delta\sigma$ が塑性変形の導入される領域においてのみ影響を受けること、またこの $\Delta\sigma$ に対する水素の影響は熱処理により転位密度を少なくした試料においては減少することなどから、転位と水素との相互作用のあることは確かであろうが、現在のところ詳細な機構を特定することはできない。水素と相互作用する転位については、加工・熱処理により試験前に元々存在するもののうちの可動転位の部分なのか、あるいは繰返し変形中に界面での不整合歪のような原因で導入されたものなのかについてもはっきりしない。ただし、元々存在する転位のうち、高密度のセル状となって動きにくい転位は水素をトラップする効果はあっても回復応力の低下には関与していないのではないかと考えられる。

これまでの実験結果からは、微量な水素吸収による形状記憶サイクルの回復応力の低下は、固溶状態あるいは弱いトラップから抜け出した水素と可動転位との相互作用により引き起こされると結論づけられよう。本実験の水素吸収量の範囲では、繰返し歪が 2% 程度までは回復応力の低下が 10% 以内で高繰返し歪まで安定に保たれるが、3~4% を越えると回復応力低下が急激に大きくなり早い時期に破断する試料が出てくる。低い繰返し歪の場合には、トレーニング効果を利用するのと同様に、安定になった領域を利用するということが可能であろう。現在までに Ti-Ni 合金は生体材料として広く利用され、これらの場合生体液との接触によって本実験と同程度の微量の水素が吸収されることが考えられるが、特に記憶性に対する問題点は報告されていない。これは形状記憶性能の利用が 1 回限りで繰返しではないことや、何らかの表面被膜の形成が水素

吸収を抑えていることなどによるのではないと思われる。

V. 結 論

等原子比の Ti-Ni 合金の形状記憶サイクル繰返し特性に対する微量の水素吸収の影響を調べるため専用の試験機を製作し、次のような結果を得た。

(1) 記憶回復応力、回復率共に、5 A/m² までの電流密度の陰極チャージ条件での水素導入により低下する。繰返し歪が 2% 程度まではその低下量は 10% 以内であり、初期の低下の後 10³ 回繰返しまで安定であるが、繰返し歪が 3~4% を越えると回復応力低下は大きくなり、早い時期に破断する試料が出てくる。

(2) 陰極チャージ後試料を室温に放置し、水素を放出させると、回復応力、回復率は水素フリーの状態に戻ってゆく。その戻りの速さ、程度は繰返し歪量に依存する。

(3) マルテンサイト晶バリエーション界面の移動に対する水素の影響はみられない。

(4) 水素化物の形成されない範囲での微量な水素の吸収による形状回復応力の低下は、固溶水素または弱いトラップから離脱した水素と繰返し変形中に導入される転位との相互作用によるものと考えられる。

文 献

- (1) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: 選研彙報, **38**(1982), 13.
- (2) 守護嘉朗, 花田修治, 本間敏夫: 選研彙報, **41**(1985), 23.
- (3) И. А. Степанов *et al.*: Fiz. Met. Metalloved, **55**(1983), 612.
- (4) Ф. В. Седыкин *et al.*: Ehlektron Obrab. Mater., (1987), 14.
- (5) 足立吉隆, 和出 昇, 細井祐三: 日本金属学会誌, **54**(1990), 525.
- (6) 守護嘉朗, 青木 清, 増本 健, 本間敏夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1983), 360.
- (7) S. K. Wu and C. M. Wayman: Acta Metall., **36**(1988), 1005.
- (8) M. K. H. Shorshorov, I. A. Stepanov, YU. M. Flomenblit and V. V. Travkin: Phys. Met. Metall., **60**(1985), 109.
- (9) 舟久保 康, 関口行雄, 渡辺安雄, 鈴木雄一: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1980), 201.
- (10) 浅岡照夫, 齊藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一: 生産研究, **38**(1986), 497.
- (11) R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus and M. Mullner: J. Phys. Condens. Matter., **1**(1989), 2473.
- (12) S. Miyazaki and K. Otsuka: Metall. Trans., **17A**(1986), 26.
- (13) T. H. Nam, K. Shimizu, T. Saburi and S. Nenno: Mater. Trans. JIM, **30**(1989), 539.
- (14) J. Eastman, F. Heubaum, T. Matsumoto and H. K. Birnbaum: Acta Metall., **30**(1982), 1579.
- (15) T. Matsumoto, J. Eastman and H. K. Birnbaum: Scripta Metall., **15**(1981), 1033.