NiAl におけるボロンの固溶限と固溶強化

譚 毅*† 篠田 哲守**
三島良直*** 鈴木朝夫****

*大連理工大學材料工程系

**^(株)日立製作所日立研究所

***東京工業大学精密工学研究所

****東京工業大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 3 (1993), pp. 356-361

Solid Solubility and Solid Solution Hardening of Boron in NiAl

Yi Tan*, Tetsumori Shinoda**,
Yoshinao Mishima*** and Tomoo Suzuki****

*Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China

**Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi

***Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatuta,
Midori-ku, Yokohama 227, Japan

****Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

With boron-doped NiAl alloys, the solubility of boron, the composition and structure of the precipitated boride and the change in fracture mode due to boron addition have been studied. The solubility of boron is very small on the Ni-rich side of the alloys with a slight increase in its magnitude with deviation from the stoichiometric composition of the alloys, while the solubility of boron on the Al-rich side can be neglected. The structure of the precipitated boride on the Ni-rich side of the NiAl(45 at%Al) alloy is a Cr_{23}C_6 type compound, where composition is $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{10}\text{B}_{30}$ and the lattice parameter of which is 1.0542 nm.

The fracture mode for the alloys changes from the intergranular to the transgranular type of fracture as an increase in boron concentration for both sides of Ni- and Al-rich compositions. However, the critical concentration of boron to the mode change in fracture mode is 0.003 mass% on the Ni-rich side, whereas it is 0.02 mass% on the Al-rich side.

(Received October 19, 1992)

Keywords: NiAl with boron, nickel-aluminum-boron phase diagram, solid solution hardening in NiAl, Cr_{23}C_6 type compound $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$, fracture mode of NiAl

I. 緒 言

前報において、化学量論組成からのずれによる NiAl の欠陥強化、ならびに強化におよぼす 0.05 mass% のボロン添加の影響について報告した⁽¹⁾。それによれば、Ni 過剰側合金にボロンを添加したとき、化学量論組成からずれるほど格子定数も硬さも大となるが、Al 過剰側合金ではボロンを添加しても、格子定数にも硬さにも何らの変化が認められないことを報告した。このことから、Ni 過剰側合金では添加したボロンの一部は固溶し、残りのボロンはボライドの形で粒内と粒界に存在すること、Al 過剰側合金にボロンは全く固溶せず、ボライドも

存在しないことを明らかにした。しかし、Ni 過剰側合金に対するボロンの固溶量、析出したボライドの組成、結晶構造、Al 過剰側合金におけるボロンの存在状態、また破壊モードにおよぼす影響などの多くの問題が残されている。

Chabon らは、Ni 過剰側の NiAl β 相は 3 元組成のボライド π 相あるいは τ 相と平衡し、Al 過剰側の NiAl β 相は単体のボロン、(B) 相と平衡する Ni-Al-B 3 元状態図を構成している⁽²⁾。なお、この状態図については前報の Fig. 10 を参照していただきたい⁽¹⁾。しかし、この状態図はボロンの固溶限についての議論を行うほど精細なものではない。George は化学量論組成の NiAl に微量ボロンを添加した際の室温の機械的性質を調べ、破壊モードはボロン添加により、粒界破壊から粒内破壊へ変化することを報告しているが⁽³⁾、化学量論組成の両側でのボロン添加による破壊モードの変化については不明のままである。

† 現在：東京工業大学

Ni₃Al 合金の Al 過剰側では延性の改善効果が生じない理由として、ボロンが粒界に偏析し難いためとの説もある⁽⁴⁾。Al 過剰側の NiAl ではボロンは粒界に偏析しているであろうことを前報で述べた⁽¹⁾。したがって、このことは Al 過剰側 NiAl の破壊モードを変化させる可能性が大きいことを示している。

本研究は、NiAl におけるボロンの固溶限、ならびに析出している化合物相の組成、結晶構造について、またボロンを添加することによる合金の破壊モードの変化について、化学量論組成をさむ 3 種の NiAl を用いてボロン添加のレベルを変えて調べたものである。

II. 実験方法

NiAl(45 at%Al), NiAl(52.5 at%Al), および NiAl(49.5 at%Al) の 3 種類の合金を選んで、ボロンの添加量を変化させた 3 元合金を作成した。

実験に供したボロン添加、無添加 NiAl は純度 99.9 mass% の電解ニッケル、99.99 mass% のアルミニウムを原料として、非消耗タンダステン電極アーク溶解によりアルゴン雰囲気中で溶解した。ボロンの添加は 15 mass% ボロンを含む Ni-B 母合金によって行い、質量 25 g のボタン・インゴットを得た。得られたインゴットを石英管に真空封入し、1373 K・24 h の均質化熱処理を行ったのち空冷した。

格子定数の測定は粉末法により測定した。均質化熱処理したインゴットの一部をハンマーで粉砕し、乳鉢で擦り潰し粉末とした。粉末化の過程に導入される変形ひずみを取るため、さらに真空中で 1123 K・1 h の熱処理を行ったのち空冷した。格子定数測定は、この粉末試料にエタノールを加えガラスホルダー上に 15 mm×20 mm×0.5 mm の板状に充填し、理学電機製 X 線回折装置 RAD-II A を用いて、電圧 40 kV、電流 20 mA で、主として Cu-K α 線による (310) 回折線の回折角により行った。

硬さ測定はビッカース微小硬さ計を用い、荷重 2.94 N(300 gf)、時間 30 s の条件下で 5 点の測定を行い、平均値を用いた。析出物や粒界の硬さは荷重を 0.49 N(50 gf) と小さくした条件で測定した。硬さのばらつきは平均値の 2% 程度である。ボロン添加合金の析出物の組成は電子線マイクロ・アナライザーにより測定した。また、析出物の結晶構造解析は、95% 酢酸+5% 過塩素酸混合溶液を使い、電圧 0.2 mV で電解抽出して得た粉末により行った。

ボロン添加による破壊モードの変化を知るために破面を観察した。インゴットから適当な大きさの試験片を切り出し、液体窒素で冷やしたのち、ハンマーで破断した。破面観察は日本電子製の JSN-T200S 型の走査型電子顕微鏡を用い、25 kV で行った。

III. 実験結果

1. 格子定数、ならび硬さのボロン濃度依存性

Fig. 1 は NiAl の格子定数とボロン濃度の関係を示したものである。Ni 過剰側の NiAl(45 at%Al) 合金の格子定数はボロンの濃度の増加にしたがって増加し、ボロンの添加量が 0.013

Fig. 1 Relation between lattice parameter and boron content for NiAl alloys.

mass% 以上になると、格子定数は一定値に達する。この濃度は NiAl(45 at%Al) におけるボロンの固溶限と見て良い。化学量論組成近傍わずかに Ni 過剰側の NiAl(49.5 at%Al) では、ボロンの添加により格子定数は増加し、NiAl(45 at%Al) と同じ傾向を示すが、一定値に達するボロン濃度は低下している。すなわち、ボロンの固溶限は小さくなっている。一方、Al 過剰側の NiAl(52.5 at%Al) の格子定数はボロン添加によって全く変化していない。

Fig. 2 は硬さのボロン濃度依存性を示したものである。Ni

Fig. 2 Relation between Vickers hardness and boron content for NiAl alloys.

過剰側の NiAl (45 at% Al) の硬さはボロン濃度の増加にしたがって増加するが、ボロンの添加量が 0.013 mass% 以上になると硬さは一定値に達する。この変化はボロン添加による格子定数の変化とよく対応している。化学量論組成近傍の Ni 過剰側の NiAl (49.5 at%) では、格子定数が一定値に達するボロン濃度が低下しているが、硬さの変化もこれに対応している。Al 過剰側の NiAl (52.5 at% Al) では、ボロン添加による格子定数の増加も硬さの増加も認められない。以上の結果からボロンは NiAl に侵入型に固溶し、これに対応して硬さが上昇すると結論できる。

2. ボロン添加 NiAl の粒界硬さ

ボロンを添加した合金の均質化熱処理後の組織観察により、Ni 過剰側 NiAl では固溶限濃度以上のボロンを添加すれば、粒界にボライドと考えられる析出物が認められるようになる。ボロンの添加量がさらに増えると粒内にもしだいに丸い析出物が見えるようになる。一方、Al 過剰側の NiAl では、0.05 mass% 以下のボロン添加範囲では粒界と粒内いずれにも析出物は認められない。また、ボロン添加した Ni 過剰側 NiAl, 例えば 0.05 mass% ボロンを添加した合金では、化学量論組成から Ni 過剰側にずれるほど析出物の量が多くなる。これらのことはすでに前報で報告したとおりである⁽¹⁾。

Fig. 3 にはボロン無添加 NiAl と 0.05 mass% ボロン添加 NiAl の粒内、粒界および析出物の荷重 0.49 N で測定したときの硬さを示す。図中には Fig. 1 と Fig. 2 に示した材料の他に前報⁽¹⁾の試料を用いて測定したデータも加えてある。粒内の硬さについて見れば、化学量論組成からのずれ、およびボロン添加による変化は基本的には前報に示した Fig. 4 の傾向と一致している。ボロン無添加合金では、Ni 過剰側であっても、Al 過剰側であっても、粒界と粒内の硬さに差は認められない。この結果は Westbrook と Wood の結果と一致しない。すなわち、彼らの結果は Ni 過剰側では粒界と粒内の硬さが同じであるが、Al 過剰側で粒界の硬さが粒内のそれより高くなっている。彼らはその原因を酸素や窒素などの不純物が粒界に偏析し

ているためと考察している⁽⁵⁾。溶解法や原料の純度の差がこの原因であると考えられる。

つぎに 0.05 mass% のボロンを添加した NiAl について述べる。Ni 過剰側 NiAl の粒界の硬さは粒内より高く、かつ化学量論組成からのずれが大となるほどこの差が大きくなる。一方、Al 過剰側 NiAl では粒界と粒内の硬さの差は認められない。なお、粒内の硬さは粒内析出物を避けて測定したものである。この変化はボロン添加による組織の差から理解できる。析出物は Ni 過剰側だけに存在し、かつ析出量は化学量論組成からずれるほど多くなることはさきに述べたとおりである。また図に示すように粒内および粒界に存在する析出物の硬さには全く差がなく、約 750 MPa である。Ni 過剰側 NiAl において粒界が粒内より硬くなるのは粒界に存在する析出物のためであると結論できる。

3. 析出物の組成と結晶構造

Table 1 は電子線マイクロ・アナライザーによって得た 0.05 mass% ボロンを添加した NiAl (45 at% Al) の粒界と粒内の析出物の組成分析結果である。粒界と粒内の析出物の組成に有意差はなく、同一のものである。電解抽出した析出物の X 線回折結果を Fig. 4 に示す。図中には Cr_{23}C_6 の回折結果と一緒に示してある⁽⁶⁾。以上の結果から、NiAl (45 at% Al) に 0.05 mass% ボロンを添加した合金に析出しているものは Cr_{23}C_6 型の結晶構造をもつ 3 元組成のボライド $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6\tau$ 相であり、格子定数は 1.0542 nm である。 Cr_{23}C_6 の最も低角側の回折は (311) 反射であるのに対して、この τ 相の最も低角側の回折は (220) 反射である。これは Stadelmaier らの結果と一致している。彼らの結果には、回折角が示されていないが、(220) の反射を認めている⁽⁷⁾。このような例は 3 元組成化合物によく見られる。 M_{23}C_6 型の結晶構造をもつ $\text{Co}_{21}\text{W}_2\text{B}_6$ の反射指数は (200) からであるが⁽⁸⁾、 $\text{Co}_{21}\text{Ce}_2\text{B}_6$ のそれは (400) からである⁽⁹⁾。また、このボライドの格子定数 1.0542 nm は Cr_{23}C_6 の 1.062 nm より小さい⁽⁶⁾。

なお、Al 過剰側 NiAl では電解抽出によって試験を行うほどの残査を得ることはできなかった。

4. ボロン添加 NiAl の破面観察

Fig. 5 は化学量論組成の両側のボロン添加、無添加合金の典型的な破面組織を示したものである。ボロン無添加材では、Ni 過剰側、Al 過剰側のいずれにおいても粒界破壊を呈する。このことは既往の結果と一致している⁽³⁾⁽¹⁰⁾。ボロン添加材では、化学量論組成の両側のいずれにおいても破壊モードは粒界破壊から粒内破壊へ変わる。ただし、破壊モードが変化するボロン濃度が異なっている。Table 2 は破壊モードとボロン濃度

Fig. 3 Bulk and grain boundary hardnesses of NiAl and 0.05 mass% boron-doped NiAl at room temperature as a function of composition.

Table 1 Compositions of the borides in grain bulk and at grain boundary for NiAl (45 at% Al) with 0.05 mass% boron obtained by EPMA, (at%).

	Al	Ni	B
Boride in grain bulk	10.1	57.0	32.8
Boride at grain boundary	12.7	59.7	27.7

Fig. 4 X-ray patterns for the extracted boride in Ni-rich NiAl (45 at% Al) doped with 0.05 mass% boron and the filed data of Cr_{23}C_6 reported by Lux and Eberle⁽⁶⁾.

の関係を示したものである。Ni 過剰側ではわずかのボロン添加により破壊モードが変わるのに対して、Al 過剰側では粒内破壊が生ずるボロンの濃度は Ni 過剰側のそれより高くなっている。

IV. 考 察

1. NiAl β 相におけるボロンの固溶限

Chabon らは 1273 K の Ni-Al-B 3 元状態図を構成している。これによれば、Ni 過剰側 NiAl β 相は τ 相や π 相と名付けられる 3 元組成のボライドと共存し、Al 過剰側 NiAl β 相はボロン単体、(B) 相と共存している⁽²⁾。Fig. 6 は Chabon の状態図と本実験の結果からまとめた 1373 K における NiAl β 相近傍の Ni-Al-B 3 元状態図である。この図では、2 相領域 ($\beta + \tau$) と ($\beta + \pi$) の間の 3 相領域、および 2 相領域 ($\beta + \pi$) と ($\beta + \text{(B)}$) の間の 3 相領域は少し誇張して広げる状態で画いてある。なお、後述するように、本実験で π 相の存在は確認していない。

格子間侵入型元素が bcc 型金属に固溶するとき、四面体位置に入り、固溶量は一般に小さい。 α -Fe や γ -Fe 中における C や N などの侵入型固溶体における格子定数変化率は 0.07～

0.12 nm/at% の程度であるのに対して⁽¹¹⁾、ボロン添加による NiAl の格子定数の変化率は 0.31 nm/at% であり、かなり大きい値を示している。Al 過剰側の NiAl では構造的な空孔が数多く存在するため、ボロンが空孔に入れば、ボロンの固溶量はかなり大きくなると予想されるが、実際は実験結果が示すようにそうではない。これは前報で述べたように、NiAl が電子化合物と考えることにより理解できる⁽¹⁾。細田による結合エネルギーの計算によれば、Al 過剰側の NiAl の Ni サイトに、Al あるいは B を置換する場合に比較して、構造的な空孔を作る方がエネルギーが低くなる⁽¹²⁾。

ここで NiAl に炭素を添加したときの挙動について言及しておく必要がある。Schuster らによれば、NiAl に炭素はおよそ 3 at% 固溶する。この場合の炭素は侵入型に固溶するのではなく、Ni および Al サイトに置換する。したがって、炭素の固溶により格子定数が低下する⁽¹³⁾。Fleischer は固溶量が少ないが、B2 構造の RuAl にボロンを添加したとき、格子定数が小さくなることを報告している。RuAl においてボロンは置換型に固溶することを示している⁽¹⁴⁾。このように電子化合物に第 3 元素が固溶する場合、溶質原子のサイズ因子だけでなく、溶質原子と溶媒原子との原子間結合力や静電的効果がより重要な役割

Fig. 5 Fracture modes of NiAl alloys. Length of a segment of white bars corresponds to 100 μm .
(a) NiAl(45 at%Al), (b) NiAl(45 at%Al) with 0.003 mass% boron, (c) NiAl(52.5 at%Al) with 0.006 mass% boron, (d) NiAl(52.5 at%Al) with 0.02 mass% boron.

Table 2 Fracture mode of NiAl alloys.

Compound	Boron content (mass%)					
	0	0.003	0.006	0.01	0.02	0.05
NiAl (45 at%Al)	×	○	○	—	○	○
NiAl (49.5 at%Al)	×	—	○	○	—	○
NiAl (52.5 at%Al)	×	×	×	—	○	○

× : Fracture at grain boundary

○ : Fracture in grain bulk

Fig. 6 Partial isothermal section of the Ni-Al-B ternary phase diagram at 1373 K.

を果たしていることになる。

Ni 過剰側の NiAl(45 at%Al) β 相と共存する M_{23}C_6 構造のボライド τ 相の組成は $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{10}\text{B}_{30}$ である。Stadelmaier と

Fraker は 1073 K の Ni-Al-B 3 元系状態図を調べ、 τ 相は組成が $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{10}\text{B}_{22} \sim \text{Ni}_{60}\text{Al}_{10}\text{B}_{30}$ の範囲であり、格子定数は 1.0484~1.0552 nm の範囲で変化すると報告している⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これは Chabon の結果とも一致している。彼らは 1373 K における 3 元状態図の研究から、この化合物が Al が 10 at% と一定であり、 Cr_{23}C_6 型の炭素位置にボロン原子が 6~12 個の範囲で変化するとしている⁽¹⁷⁾。 τ 相の格子定数はボロン量の増加につれて増加する。これは Stadelmaier らが指摘するように、ボロンが 96 個の金属原子によって構成された立方格子の稜に 1 個のボロン原子が、あるいは 2 個の原子が対として存在するためである⁽⁷⁾。また、Fig. 6 に示すように、Chabon は化学量論組成の Ni 過剰側 NiAl と共存するもう一つのボライド π 相の存在を認めている。その組成は $\text{Ni}_8\text{AlB}_{11}$ であり、結晶構造は単斜晶系 ($a=3.58$, $b=1.093$, $c=1.63\text{nm}$, $\beta=112^\circ$) であることを認めている⁽¹⁷⁾。本実験では Ni 過剰側でのボライドの析出量が少ないため、 π 相についての同定はできなかった。

2. ボロン添加による破壊モードの変化

ボロン添加 NiAl 合金の破面観察によると、ボロン添加量の増加に伴い、Ni 過剰側、Al 過剰側のいずれにおいても破壊モードは粒界破壊から粒内破壊へ変化している。この点は Ni_3Al 合金と異なっている。 Ni_3Al はボロン添加により、Ni 過剰側で驚異的な延性増加が起こるのに対して、Al 過剰側では延性の改善が認められていない⁽¹⁸⁾。これは Al 過剰側でボロンが粒界に偏析しないためであるとの考えもあるが⁽⁴⁾、まだ確かなことは解っていない。Al 過剰側の NiAl では、ボロンは粒界に多

量に偏析しているので、破壊モードの変化が起こるのであろう。Table 2 および Fig. 6 によれば、破壊モードの変化は NiAl のボロン固溶限に関係なく、Ni 過剰側ではわずかのボロン添加により、破壊モードが変わっている。この点は George らの結果と同じである。彼らは化学量論組成の NiAl に 0.003 mass% のボロンを添加すると、室温において粒界破壊は完全に抑えられることを指摘している⁽³⁾。

同様な現象は B2 構造の FeAl 合金でも報告されている。Crimp と Vedula は Fe 過剰側の FeAl のボロン添加材、無添加材の室温引張実験を行い、0.078 mass% ボロンを添加すると破壊モードは粒界破壊から粒内破壊に変わることを報告した⁽¹⁹⁾。残念ながら、NiAl, FeAl では破壊モードは変わっても、Ni₃Al のような驚異的な伸びの改善は見られないようである⁽³⁾⁽¹⁹⁾。これは Ni₃Al に比較して NiAl では金属結合としての要素が少なくなっているためであろう。化学量論組成の NiAl においてボロンが粒界に存在することを George らはオージェ分析により明らかにしている⁽³⁾、ボロンを添加した Al 過剰側 NiAl の破面のオージェ分析を行うことが必要である。また、破面観察だけでなく、強さと靱性を定量的に評価できる試験により、ボロン添加の効果をより明確にする必要がある。

Co-Al-B 3 元状態図は Ni-Al-B のそれとよく似ている。すなわち、Co 過剰側 CoAl β 相はボライドと共存し、Al 過剰側では CoAl β 相と単体のボロン(B)相と共存している⁽¹⁷⁾。一方、Ni-Ga-B および Co-Ga-B の 3 元状態図を見れば、両者の化学量論組成の両側で NiGa および CoGa β 相はボライドと共存している⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。CoAl, NiGa, および CoGa に対するボロン添加の挙動について NiAl のそれと同じかどうかを確認することはこれからの課題である。

V. 結 論

(1) ボロンは炭素と異なり、NiAl β 相に侵入型に固溶し、格子定数の変化率は 0.31 nm/at% に達する。

(2) NiAl β 相のボロンの固溶度は Ni 過剰側で大きく、化学量論組成に近づくにつれ減少する。Al 過剰側の NiAl β 相にボロンはほとんど固溶しない。

(3) Ni 過剰側の NiAl(45 at% Al) β 相と平衡するボライドは Cr₂₃C₆ 型の Ni₂₀Al₃B₆ τ 相であり、その組成は Ni₆₀Al₁₀B₃₀ である。格子定数は 1.0542 nm であり、報告されている値とよく一致する。

(4) 以上の結果から、既往のデータを総合して、Ni-Al-B 3 元状態図の NiAl β 相近傍の 1373 K 等温断面図を構成した。

(5) NiAl にボロンを添加すれば、破壊モードは粒界破壊から粒内破壊へ変化する。破壊モードが変化するボロン濃度は Ni 過剰側で 0.003 mass% であるが、Al 過剰側では 0.02 mass% 以上のボロン添加量が必要である。

終わりに、ボライドの電子線マイクロ・アナライザー分析でお世話になった明星大学高分解能分析電子顕微鏡センターの清宮義博博士に感謝します。

文 献

- (1) 譚 毅, 篠田哲守, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 98.
- (2) *Ternary Alloys*, Vol. 3, Ed by G. Petzow and G. Effenberg, VCH, New York, (1988), p. 201.
- (3) E. P. George and C. T. Liu: *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 754.
- (4) A. DasGupta, L. C. Smedskjaer, D. G. Legnini and R. W. Siegel: *Mater. Lett.*, **3**(1985), 457.
- (5) J. H. Westbrook and D. L. Wood: *J. Inst. Metals*, **91**(1962-63), 174.
- (6) H. Lux and L. Eberle: *Chem. Ber.*, **94**(1961), 1562.
- (7) H. H. Stadelmaier, R. A. Draughn and G. Hofer: *Z. Metallkde.*, **54**(1963), 640.
- (8) E. Ganglberger, H. Nowotny and F. Benesovsky: *Monatsh. Chem.*, **97**(1966), 494.
- (9) Yu. B. Kuzma and N. S. Bilonizhko: *Inorg. Mater.*, **7**(1971), 542. (Translated from *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **7**(1971), 620).
- (10) E. M. Schulson and D. R. Barker: *Scripta Metall.*, **17**(1983), 519.
- (11) W. B. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals*, Pergamon Press, London, (1958), p. 919, 921, 984, 985.
- (12) 細田秀樹: 未発表, 東京工業大学, 1992.
- (13) J. C. Schuster and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.*, **113**(1982), 163.
- (14) R. L. Fleischer: *Technical Information Series*, Class 1, 92CRD131, June (1992), GE Research & Development Center.
- (15) H. H. Stadelmaier and A. C. Fraker: *Metallwissen. Tech.*, **16**(1962), 212.
- (16) H. H. Stadelmaier and T. S. Yun: *Z. Metallkde.*, **53**(1962), 754.
- (17) N. F. Chabon and Yu. B. Kuz'ma: *Inorg. Mater.*, **9**(1973), 1886 (Translated from *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **9**(1973), 2136).
- (18) C. T. Liu, C. L. White and J. A. Horton: *Acta Metall.*, **33**(1985), 213.
- (19) M. A. Crimp and K. Vedula: *Mater. Sci. Eng.*, **78**(1986), 193.
- (20) H. H. Stadelmaier and M. L. Fiedler: *Z. Metallkde.*, **60**(1969), 447.
- (21) M. L. Fiedler, H. H. Stadelmaier and E. B. Snipes: *Z. Metallkde.*, **68**(1977), 765.