Ti-Al-Sb 3 元系における TiAl 相周辺の 高温における相平衡

木村 隆 土肥 春夫 橋本 健紀
阿部 英司 磯田 幸宏

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 5 (1997), pp. 385-390

Phase Equilibria in the TiAl-rich Portion of Ti-Al-Sb System at 1373 and 1573 K

Takashi Kimura, Haruo Doi, Kenki Hashimoto,
Eiji Abe and Yukihiko Isoda

National Research Institute for Metals, Tsukuba, Ibaraki 305

The phase identification in the vicinity of the TiAl phase composition in the Ti-Al-Sb system has been carried out for the specimens heat-treated at 1373 K for 605 ks and at 1572 K for 57.6 ks by X-ray diffraction, electron probe microanalysis and differential thermal analysis. The compound phase ($D8_m$ lattice type) was found in the composition region of 63.0~65.4 mol%Ti, 11.0~17.1 mol%Al and 19.2~25.5 mol%Sb, and was confirmed to be stable up to 1773 K. The three phases have been coexisting regions of the $Ti_3Al(\alpha_2)$ (DO_{19}) + TiAl(γ) ($L1_0$) + Sb-rich(ϕ) ($D8_m$) and the α -Ti(α) (A3) + γ + ϕ have been determined at 1373 K and 1573 K, respectively. The latter region is at higher Al-content than the former. The two phases region of γ + ϕ was found at 1373 and 1573 K. The solubility limits of Sb in the α_2 and γ have been determined to be 0.7 and 0.4 mol%, respectively. The transformation temperature from α_2 to α increases with addition of Sb. The coexistence of the ϕ and β phases have been confirmed in the Ti-rich corner at 1573 K in the Ti-Al-Sb ternary phase diagram.

(Received January 7, 1997)

Keywords: titanium aluminum antimony ternary system, intermetallic compound, titanium aluminides, gamma-phase, $D8_m$ crystal lattice, electron probe micro analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis

I. 緒 言

金属間化合物 TiAl 基合金の 1273 K における高温強度を増加させるには、アンチモンの少量添加が有効であることを既に報告した⁽¹⁾。また 0.4 mol% 以上のアンチモンを添加すると微細粒が形成され、これが高温強度に寄与することを報告した⁽²⁾。この微細粒はアンチモンを 20 mol% 程度含み格子型が $D8_m$ と同定された化合物である⁽³⁾。本論文ではこの Sb-rich な化合物相を ϕ 相と名付けた。アンチモン添加による高温強度の改善を更に推し進め、高温における組織の安定性や常温延性を確保するなどの材料組織調整には、Ti-Al-Sb 3 元系における相平衡に関する基礎的知見が必要となる。本研究ではこれら 3 元系合金の 1373 および 1573 K 均一化処理材における相組織を検討し、相平衡状態図の等温断面図を作成するとともに、関連する相の熱的安定性と結晶構造に及ぼすアンチモン添加の影響を明らかにした。

II. 実験方法

1. 試料作成

純度 99.99% のアルミニウムと純度 99.8% のスポンジ・チタンおよび純度 99.99% のアンチモンを用い、これらを秤量の後プレス成形し、直径 50 mm、厚さ 20 mm、質量 120 g のブリケットとした後、これをアルゴン雰囲気中でアーク溶解した。その際ボタン・インゴットを裏返して 3 度溶解を繰り返した。作成した合金の配合組成、合金の名称を Table 1 に示す。合金 E, F は X 線回折および EPMA 分析における標準試料として用いた。均一化処理温度は 1373 K および 1573 K とし、加熱時間はそれぞれ 605 ks (1 week) および 57.6 ks (16 h) とした。1373 K の均一化処理はアルゴンを封入した透明石英管中で行い、保持後水焼き入れを行った。1573 K の均一化処理は真空中で行い、保持後試料を冷却室に移動し冷却した。この時、1573 K から 873 K までの冷却に要した時間は約 10 s である。組織観察および組成分析用

Table 1 Nominal composition (mol%).

Alloy designation	Ti	Al	Sb
A	55.0	40.0	5.0
B	50.0	45.0	5.0
C	45.0	50.0	5.0
D	55.0	43.0	2.0
E	70.0	30.0	0.0
F	45.0	55.0	0.0
G	63.5	15.5	21.0

試料には各熱処理の後、エメリー紙およびバフ研磨を施した。X線回折試料には各熱処理材から300メッシュ以下の粉末を採取した後、1273 Kで600 sの歪み取り焼鈍を加えた。

2. 組織および構成相の分析

等温熱処理材を構成する各相はノルマルスキー型微分干渉顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)による反射電子像およびX線回折で同定するとともに、構成相の組成はEPMAで決

定した。

また、第二相として検出される $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 相の規則-不規則変態温度に及ぼすアンチモン添加の影響を評価するために示差熱分析および高温X線回折を行った。示差熱分析では主に $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ の吸熱反応(昇温過程)、高温X線回折では1273 Kから1473 Kの範囲を50 Kで区切った各温度において α_2 相の(101)格子反射($2\theta = 26.12 \sim 26.19^\circ$)の有無に注目した。

構成相の組成分析では合金の材料組織が微細なため、通常用いられるEPMAの点分析法では組成を正確に測定することは困難であった。そこで、本実験ではX線面分析データにコンピュータ画像処理法⁽⁴⁾を応用することで各構成相の同定を試みた。この方法では、まず、試料表面の領域(サイズ、 $51.2 \times 51.2 \mu\text{m}$)を 512×512 画素に分割し、それぞれの点におけるTi, AlおよびSbのX線信号を計測(面分析)した。次に、それぞれの元素の組合せで相関度数分布図(散布図)を作成し、この散布図に現れる頻度分布から相および組成の決定を行った。なお、各相の組成は合金E, FおよびGaSbを標準試料としてZAF補正法を用いて決定した。

Ti-Al 2元系およびTi-Sb 2元系の1373および1573 Kにおける2相領域については文献(5)および(6)を参照した。

Fig. 1 SEM micrographs of "A"(a) and "C"(c) alloys heat-treated at 1573 K for 57.6 ks, and "B"(b) and "D"(d) alloys heat-treated at 1373 K for 605 ks.

III. 実験結果

1. 相と組織

EPMA 反射電子像で観察した 1373 K-605 ks および 1573 K-57.6 ks で均一化熱処理材の組織を Fig. 1(a)-(d) に示す。いずれの組織においても白い粒状物が Sb-rich(ϕ)相である。合金 A および D に認められる灰色の針状および帯状の相が α Ti(α)ないし α_2 であるが、その詳細は後に述べる。黒い地が TiAl(γ)相である。

1573 K-57.6 ks 均一化熱処理した合金 A の X 線面分析データから作成した Ti-Al, Ti-Sb の散布図を Fig. 2 に示す。散布図上において黒化度が高い領域は、その濃度を持つ画素 ($0.1 \mu\text{m}^2$) が高い頻度で存在することを表している。つまり合金 A の散布図では三ヶ所の黒化度の高い領域が認められ三種類の組成領域が存在することを示している。また、黒い領域の間に存在する灰色の領域は、EPMA 分析が 2 ないし 3 相にまたがって行われたため生じる⁽⁷⁾。

散布図と反射電子像を観察した結果、合金 A および D は地相、粒状および針状の相からなる 3 相組織であること、B および C では針状の相が観察されず 2 相組織であることが判明した。合金 D において白い ϕ 相のうち、大きい粒は $3 \mu\text{m}$ 程度であり、また灰色の針状相が最大でも $2 \mu\text{m}$ 程度と微細であることから、点分析法では信頼性の高い分析値を得ることは困難である。しかし、反射電子像から求めたそれぞれの体積率は 4% および 10% 以上となっていることから、本面分析法を応用することで十分に信頼性のある分析値を得ることが可能となった。

次に、 ϕ 相の熱安定性を確認するために ϕ 相の体積率が約 87% 以上である G 合金を用いて 1673, 1723, 1773 および 1823 K の各温度で 108 ks の加熱保持試験を行った。その結果、1823 K では Ta 箔との反応が観察されたが、1773 K 以下の温度では加熱による試料形状の変化は認められず、また

Fig. 2 Distribution diagram between the concentration of Al and Ti for an "A" alloy heat-treated at 1573 K for 57.6 ks. Degree of darkness in the shaded region exhibits appearance frequencies (A. F.) of the pixels which were delineated by the concentration of Al and Ti in (a) and Sb and Ti in (b). Three black regions (arrows) indicate the most appropriate compositions for the ϕ , α and γ phases, respectively.

Ta 箔との反応も観察されなかった。このことから ϕ 相の溶融温度は 1773 K 以上であったことが推定できる。

2. 構成相の格子定数

合金 A, B, C, D に観測された回折線は γ 相 ($L1_0$ 型), α_2 相 (DO_{19} 型) および ϕ 相 ($D8_m$ 型)⁽³⁾ のいずれかの回折パターンに属する。合金 G には ϕ 相の他に B2 型結晶格子に相当する回折線 ($2\theta=28.5, 40.7, 58.95$ および 74.11°) が認められ、これは β Ti(β)相が冷却過程に変態した相と考えられる。

1373 K-605 ks および 1573 K-57.6 ks 均一化熱処理材における構成相とそれらの格子定数を Table 2 および Table 3 に示す。なお、Table 3 における α 相の格子定数は後に述べる高温 X 線回折および熱分析結果から判断して、 α 相が冷却過程に α_2 相に変態したとして DO_{19} 型の回折線図形から求めたものである。 c 値は α_2 相の値を単純に 1/2 倍し、 a 値はそのまま用いた。

Table 2 に示すように、1373 K における合金 A および D は $\gamma+\alpha_2+\phi$ の 3 相であり、両合金中の γ および α_2 相の格子定数はほぼ等しい。合金 B と C は $\gamma+\phi$ の 2 相であり、両相の格子定数は B と C においてそれぞれ異なる。1573 K では Table 3 に示すように、合金 A と D は $\gamma+\alpha+\phi$ の 3 相、合金 B と C は $\gamma+\phi$ の 2 相であり、格子定数の合金による類似や差異は 1373 K の場合と同様である。3 相合金中の ϕ 相の格子定数の差異については後に述べる。Sb 無添加の 2 元系 50 mol% Al 合金の γ 相 ($a=0.40005, c=0.40764 \text{ nm}$)⁽⁸⁾ に比べ、1373 K および 1573 K にかかわらず Sb の固溶による a 軸および c 軸の変化はほぼ等しい。これは γ 相の Sb 固容量が高々 0.4 mol% (後述) であることに対応している。一方、 α_2 相 ($a=0.57750, c=0.46380 \text{ nm}$)⁽⁹⁾ では、Sb の固溶に

Table 2 Lattice parameters of the γ , α_2 and ϕ phases in the alloys heat-treated at 1373 K for 605 ks.

Alloy desig.	γ phase (nm)		α_2 phase (nm)		ϕ phase (nm)	
	a	c	a	c	a	c
A	0.4005	0.4074	0.5790	0.4672	1.0449	0.5239
D	0.4010	0.4072	0.5790	0.4669	1.0460	0.5250
B	0.3995	0.4080	—	—	1.0475	0.5277
C	0.3988	0.4072	—	—	1.0447	0.5243

Table 3 Lattice parameters of the γ , α and ϕ phases in the alloys heat-treated at 1573 K for 57.6 ks.

Alloy desig.	γ phase (nm)		α phase (nm)		ϕ phase (nm)	
	a	c	a	c	a	c
A	0.4002	0.4076	0.2897	0.4672	1.0457	0.5241
D	0.4009	0.4073	0.2900	0.4669	1.0463	0.5254
B	0.3995	0.4083	—	—	1.0475	0.5260
C	0.3989	0.4081	—	—	1.0484	0.5275
G	—	—	—	—	1.04489	0.52508

よって a, c 軸ともに増加する. α_2 相の組成依存性 (25~40 mol%Al)⁽¹⁰⁾ を考慮しても Sb の固溶による α_2 相の格子定数の増加は顕著である. これは α_2 相の Sb 固容量が 0.7 mol% と γ 相に比べ多いことに対応すると推察される. また, このことは α_2/γ 界面の整合性が 2 元系に比べ低下することを予測させる. 事実, 著者らは Sb 添加合金の熱処理材において, 板状 α_2 の断面が曲線状の形態を呈することを観察している⁽¹¹⁾.

既に述べたように, 1573 K-57.6 ks 均一熱処理した G 合金は $\beta+\phi$ の 2 相組織であり, ϕ 相の格子定数を Table 3 に示した. G 合金では ϕ 相の体積率は 87% 以上と大きく, 格子定数の測定精度 (標準偏差 0.00004 nm) は他の合金中の ϕ 相の測定精度 (標準偏差 0.0004 nm) に比べ一桁高い. すなわち G 合金の a 軸値は他の合金中の ϕ 相の格子定数よりも明瞭に小さい. 後述するように ϕ 相中の Al および Sb 含有量は G 合金においてそれぞれ最小および最大値を示す. この組成の違いによって G 合金の ϕ 相の a 軸が他合金の ϕ 相と異なる格子定数を示すと推察される. なお G 合金の 1373 K 熱処理材の測定は後述する組成の観点から省略した.

3. 組成分析結果

1373 K 均一熱処理材における構成相の組成を Table 4 に, 1573 K における組成を Table 5 にそれぞれ示す.

1573 K において合金 A と D は $\gamma+\alpha+\phi$ の 3 相組織であり, 各相の組成は両合金においてはほぼ一致していることから合金 A と D は同一相領域に属すると判断される. また, 合金 B と C は $\gamma+\phi$ の 2 相組織であり, 両合金における γ 相の組成は合金によって異なっているが, ϕ 相の組成に大きな違いはない.

一方, 1373 K では $\gamma+\phi$ の 2 相領域に属する合金 B と C の各相の組成はそれぞれ誤差範囲を越えて異なる. 3 相合金

A と D における γ 相と α_2 相の組成はそれぞれ一致するが, ϕ 相はやや異なっている. また, 合金 B と C における ϕ 相の組成の差異は 1573 K 熱処理材に比べ大きい. これらの結果は 1373 K-605 ks の熱処理条件が相平衡の到達に十分ではないことを示唆している. しかし, 3 相合金 A と D の γ 相および α_2 相の組成および格子定数がほぼ等しいことから, 後に示す相平衡状態図の描画の精度内において利用することにした.

4. 高温 X 線回折結果

1573 K で 57.6 ks の均一化処理を加えた 3 相合金 A の室温, 1323, 1373, 1423 および 1473 K の各温度における X 線回折図形を Fig. 3 に示す. 室温では α_2 相の規則格子反射 (101) は約 26° に観察される (図中 $\rightarrow$ で示す). (101) 反射のピーク強度は 1323 から 1423 K への温度上昇と共に減少し 1473 K の回折図形においてはほぼ消失している. すなわち, α_2 相の規則度は 1423 K 以上の温度で 0 に近づくと考えられる.

5. 示差熱分析結果

1573 K で 57.6 ks の均一化処理を加えた合金 A の 1273 から 1673 K の昇温示差熱曲線を Fig. 4 に示す. 1423 と 1473 K の間に吸熱反応が認められ, これが $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 変態温度に対応すると推察される. $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 変態の補外開始温度を矢印で示す. これらの結果から 3 相ターミナル組成の $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 変態温度は 1423 と 1473 K の間にあると考えられる.

IV. 考 察

1373 および 1573 K における等温断面図

A, B, C, D, E, G の各合金組成を○で, 1373 および 1573

Table 4 Measured composition (mol%) of each phase in the three-phase and two-phase alloys heat-treated at 1373 K for 605 ks.

Phases/alloys	Ti	Al	Sb
γ /A	51.6	48.1	0.3
γ /D	52.0	47.8	0.2
γ /B	48.0	51.7	0.3
γ /C	41.5	58.3	0.2
ϕ /A	63.3	15.8	20.9
ϕ /D	63.5	17.1	19.4
ϕ /B	63.2	14.5	22.3
ϕ /C	63.5	11.0	25.5
ϕ /G	65.4	15.4	19.2
α_2 /A	61.4	37.9	0.7
α_2 /D	61.5	37.8	0.7
β /G	78.4	19.6	2.0

Table 5 Measured composition (mol%) of each phase in the three-phase and two-phase alloys heat-treated at 1573 K for 57.6 ks.

Phases/alloys	Ti	Al	Sb
γ /A	49.7	49.9	0.4
γ /D	49.9	49.8	0.3
γ /B	47.4	52.2	0.4
γ /C	41.0	58.7	0.3
ϕ /A	63.0	16.0	21.0
ϕ /D	63.1	16.0	20.9
ϕ /B	63.1	14.9	22.0
ϕ /C	63.1	14.1	22.8
ϕ /G	63.6	12.6	23.8
α /A	56.2	43.1	0.7
α /D	56.0	43.3	0.7
β /G	73.1	19.5	7.4

Fig. 3 High temperature X-ray diffraction patterns for "A" alloy heat treated at 1573 K for 57.6 ks. Arrows in the figure show the (101) superlattice reflection of the α_2 phase. (a) 1473 K, (b) 1423 K, (c) 1373 K, (d) 1323 K, (e) RT.

Fig. 4 DTA heating curve of "A" alloy heat-treated at 1573 K for 57.6 ks. Arrow indicates the starting point of the endothermic reaction for $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ transformation.

Kにおける組織構成相の分析組成を●で3角相図中にプロットしたものをFig. 5および6に示す。なお3相領域の各相のターミナル組成には合金AおよびDの分析組成の平均値を用いた。図中のTi-Al 2元系の相領域として、最近有力視されているMishurdaら⁽⁵⁾の値を用い図中に△印で示した。また、Ti-Sb 2元系の相領域についてはMurrayら⁽⁶⁾の値を用い図中に△印で示した。

1373 Kでは、組成分析、熱分析および高温X線回折結果を参照すると合金A, Dは $\alpha_2 + \gamma + \phi$ の3相領域に属する。Fig. 5に示すように、この3相領域内の合金Dの組成は合金Aより α_2 ターミナルから離れており、Fig. 1で観察される合金Dの ϕ 相の体積率が合金Aに比べて少ないことが理解できる。一方、合金B, Cは $\gamma + \phi$ の2相領域に属する。合金BとCにおける ϕ 相の組成はAlとSb含有量において大きく異なること、および γ 相のAl含有量は合金Bよりも合金Cにおいて大きいことがTable 4に示されている。 γ と ϕ 相のこれらの組成を用いてFig. 5上に γ 相と ϕ 相を結ぶタイ・ラインを一点鎖線で示す。合金の組成位置はタイ・ラインから幾分外れているものの、両合金のタイ・ラインが交

Fig. 5 Partial isothermal phase diagram at 1373 K in the Ti-Al-Sb ternary system.

Fig. 6 Partial isothermal phase diagram at 1573 K in the Ti-Al-Sb ternary system.

差しないことは明瞭である。この事実、合金BとCが $\gamma + \phi$ の2相領域に属するとした結論と適合する。それゆえ、 γ 相のAl含有量が合金BとCにより大きく変化することや、 ϕ 相におけるAl含有量の変化が3相領域に含まれる ϕ 相の合金による差異(分析精度によって生じる組成値のばらつき)に比べ明らかに大きいことが理解される。また、合金BとCの組成位置とタイ・ラインが幾分外れているのは、組成分析結果で述べたように1373 Kでは十分な平衡組織に達していないことが原因と考えられる。

同様に組成分析結果から描いたFig. 6に熱分析および高温X線回折結果を考慮すると、1573 Kにおける合金AとDは $\alpha + \gamma + \phi$ の3相領域に属すること、および合金BとCは $\gamma + \phi$ の2相領域に属すると結論できる。 $\alpha + \gamma + \phi$ の3相領域は1373 Kの $\alpha_2 + \gamma + \phi$ 領域に比べ高Al側に位置していることが分かる。また、合金BとCの合金組成が γ 相と ϕ 相を結ぶタイ・ライン上に存在することは、両合金が平衡状態に達していることを示している。合金Gには ϕ 相以外に体積率で12.9%の別の相が観察されるが、組成分析の結果、その組成は ϕ 相とG合金の組成を結ぶタイ・ラインの延長上にあり、Sb含有量は7.4 mol%である。同合金のX線回折図形にB2結晶格子に相当する回折線が認められることから、 β 相がB2結晶に変態した相と考えられる。これらの結果から、体積率12.9%の相は1573 Kにおいて β 相であると

判定した。したがって、Ti-Sb および Ti-Al 2 元系それぞれの β 相の Sb 側および Al 側の組成と G 合金の β 相の組成を実線で結び、これを β 単相領域とした。

また、1573 K-57.6 ks 熱処理した G 合金における ϕ 相の組成と他合金中の ϕ 相の組成を比較すると、 ϕ 相には僅かであるが Ti-Sb 側に広がりがあると考えられる。この領域を $\gamma+\phi$ の 2 相側の実線と $\beta+\phi$ の 2 相側の点線で囲み、 ϕ 単相領域として幅を持たせた。また、Kjekshus らの報告⁽¹²⁾によると、 β -W 型 Ti_3Sb 相はカルシア・ルツボで溶解すると、酸素濃度の増加に伴い $a=1.0465$ nm, $c=0.52639$ nm の正方晶格子に変化すると報告している。本報告において ϕ 相と名付けた D8_m 型格子の Sb-rich 相は Kjekshus らが報告した結晶構造と類似しており、その詳細については既に報告した⁽³⁾。G 合金における ϕ 相の組成から判断して、 ϕ 相の Ti-Sb 側に図示したような $\text{Ti}_3\text{Sb}+\phi+\beta$ の 3 相領域を想定しこれを点線で示した。一方、 $\alpha+\beta+\phi$ の 3 相領域としては Ti-Al 2 元型状態図の値および分析組成の内最も Sb 含有量の少ない ϕ 相の組成を点線で結び推定した。

V. 総 括

Ti-Al-Sb 3 元系の TiAl 相周辺の 1373 K および 1573 K における相平衡を EPMA, X 線回折および熱分析により調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 1373 および 1573 K において、組成範囲が 63.0~65.4 mol%Ti, 11.0~17.1 mol%Al および 19.2~25.5 mol%Sb で、結晶構造が D8_m 型である金属間化合物(ϕ 相と名づけた)が TiAl 相と平衡する。 ϕ 相の熔融温度は 1773 K 以上である。

(2) $\text{TiAl}(\gamma)$ および $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 相には Sb がそれぞれ最大 0.4 および 0.7 mol% 固溶する。

(3) 1373 K では $\gamma+\alpha_2+\phi$ の 3 相領域が存在する。1573 K では、 α_2 相は α 相に変態しており、 $\gamma+\alpha+\phi$ の 3 相領域が存在する。

(4) $\gamma+\alpha_2+\phi$ および $\gamma+\alpha+\phi$ の各 3 相領域の高 Al 側には $\gamma+\phi$ の 2 相領域が存在する。

(5) 1573 K では、 ϕ 相は高 Ti 組成側で β 相と 2 相共存する。この β 相には Sb が 7.4 mol% 固溶する。

文 献

- (1) 橋本健紀, 信木 稔, 土肥春夫, 木村 隆, 辻本得蔵, 中村森彦: 日本金属学会誌, **57**(1993), 898.
- (2) K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, E. Abe and M. Nakamura: *TMS Sympo. Proc.* (1995), 761.
- (3) 阿部英司, 橋本健紀, 土肥春夫, 中村森彦: 日本金属学会秋季講演概要, (1994), 296.
- (4) 木村 隆, 深町正利, 大場 章: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1179.
- (5) J. C. Mishurda, J. C. Lin, Y. A. Chang and J. H. Perepezko: *MRS Symp. Proc.* **133**(1989), 57.
- (6) J. L. Murray: *Binary Alloy phase Diagrams*, Ed. by T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker, ASM, (1986), 2022.
- (7) D. S. Bright and D. E. Newbury: *Anal. Chem.*, **63**(1991), 243A.
- (8) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **51**(1987), 278.
- (9) E. Elmars and H. Margolin: *J. Metals.*, **9**(1957), 484.
- (10) J. L. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, Ed. J. L. Murray, ASM, (1987), 21.
- (11) K. Hashimoto, Y. Isoda, T. Mutou and M. Nakamura: 日本金属学会春季講演概要, (1996), 94.
- (12) A. Kjekshus, F. Grønvald and J. Thorbjørn: *Acta Chem. Scand.*, **16**(1962), 1493.