研究論文

粉末冶金法を用いた Fe-Al 合金における Al 酸化物析出と固体酸素源種の影響

佐藤 雄大, 関戸 信彰*, 吉見 享祐

東北大学大学院工学研究科, 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02.

Effect of Solid Oxygen Source Species on the Al-Oxide Precipitation Behavior in Fe-Al Alloys by Powder Metallurgy

Katsuhiro SATO, Nobuaki SEKIDO* and Kyosuke YOSHIMI

Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-02 Aramaki Aza Aoba Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

Received June 13, 2019; Revised July 22, 2019; Accepted July 24, 2019

ABSTRACT

Fe-Al alloy powder was mixed with Fe_2O_3 , NiO and SiO_2 powders, and the mixed powders were cold-pressed and annealed at 800°C . Nano-sized Al-oxides were precipitated within the α -Fe matrix of the Fe-Al alloy powder mixed with Fe_2O_3 and NiO. On the other hand, oxide precipitation was not confirmed within the α -Fe matrix of the SiO_2 doped alloy. This difference is caused by the thermodynamic stability of the oxides, where Fe_2O_3 and NiO are not in equilibrium with α -Fe so that they are dissolved in the α -Fe matrix to form more stable Al-oxides, while SiO_2 is in equilibrium with α -Fe thus the chemical driving force for the Al-oxide precipitation was small.

KEY WORDS

oxide dispersion strengthened alloy, internal oxidation, precipitation hardening, solid oxygen source, Ellingham diagram

1 緒 言

酸化物分散強化 (ODS: Oxide Dispersion Strengthened) 合金は、金属母相中に硬質な酸化物粒子を分散させて強化した合金である。母相の転位すべりを酸化物粒子が阻害することで強度が増大する。体積率一定のもとでは、粒子が微細であるほど粒子間の距離が短くなるため、微細な粒子を均一に分散させることで合金を効率良く強化できる。また、一般的に酸化物粒子の粗大化は炭化物や金属間化合物のそれよりも遅い傾向にあるので、優れた高温強度が長時間維持されることが期待される。

ところで、微細な酸化物粒子を金属母相内に均一に分散させるためには、焼結前に原料粉末と酸化物粒子を高エネルギーで混合・粉砕する手法がとられる。すなわち、粉末粒子の冷間接合と粉砕が繰り返されることで、混合前よりも微細な酸化物粒子を金属母相に分散させることが可能となる。一方著者らは、高エネルギーのメカニカルミリングをすることなく、ナノサイズの酸化物を分散させる新たな粉末冶金法を提案した¹⁾。Fe-Al 合金粉末と Fe_2O_3 粉末の混合粉末を焼結し、

時効熱処理を行うと、粒子径 15 nm 程度の FeAl_2O_4 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が高密度に析出する¹⁾。これは、 Fe_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}$ が熱力学的に平衡しないので、高温での焼結・熱処理中に Fe_2O_3 が母相に固溶し、O と Al が粒内で固相反応して Al 酸化物を形成した結果である。すなわち、初期に投入する Fe_2O_3 は、分散強化を目的とした粒子でなく、ナノ酸化物を固相反応で形成させるために必要な「固体酸素源」である。酸化物と母相中の合金元素が反応して新たな酸化物が析出する現象は、9Cr-ODS 鋼²⁾、スーパーODS 鋼³⁾、FeAl 基合金⁴⁾においても観察されている。

固体酸素源に求められる要素は、(i) 母相と平衡しないこと、(ii) 酸素の放出が可能なことである。そこで本研究においては、すでに有効性が確認されている Fe_2O_3 ¹⁾に加えて NiO と SiO_2 を固体酸素源に選択し、ナノ酸化物析出に対する効果を調査した。

2 実験方法

高純度原料 (Fe: 99.99%, Al: 99.99%) を Ar 雰囲気中でアーク溶解し、Fe-Al 二元系母合金を得た。この母合金を ZrO_2 るつぽ内で再溶解し、るつぽ下部の孔から滴下する溶湯に高圧

* Corresponding author, E-mail: sekido@material.tohoku.ac.jp

Ar を噴射するガスアトマイズ法により合金粉末を作製した。合金粉末の組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) によって分析し、Fe-0.62Al (at.%) と決定された。目開き $75\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを用いて粗大粉末粒子を除去した。合金粉末の平均粒子径は $25\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子は多結晶組織を有している¹⁾。

Fe_2O_3 、NiO、 SiO_2 酸化物粉末を固体酸素源とし、Fe-0.62Al 粉末と混合した。固体酸素源の純度と平均粒径は次の通りである。 Fe_2O_3 : 99.9%, $0.3\text{ }\mu\text{m}$, NiO: 99.97%, $1\text{ }\mu\text{m}$, SiO_2 : 99.9%, $1\text{ }\mu\text{m}$ 。固体酸素源の添加量は、添加後の合金の O 濃度が 1.5 at.% となる量に設定した。1 mm 径のメノウボールを粉末に対して 20 分の 1 の重量比で混合容器に投入し、ローラーミルを用いて 200 rpm の回転数で 10 h 混合した。以降、添加した酸化物種に応じて混合粉末を Fe_2O_3 添加材などと称する。混合粉末を直径 10 mm のステンレス製モールド中に充填し、油圧式ハンドプレスで 320 MPa の応力を印加し圧粉した。この圧粉体を 800°C で最大 4 h 真空雰囲気下 ($<10^{-2}\text{ Pa}$) で熱処理し、室温まで焼入れた。

組織観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた。TEM 試料は、収束イオンビーム (FIB) を用いて作製した。合金の硬度は、ナノインデンテーション試験機を用いて測定した。Berkovich 型の圧子を用い、押込み速さ $200\text{ }\mu\text{N/s}$ 、最大押込み荷重 5 mN とした荷重制御モードで測定し、10 秒保持の後除荷した。圧痕間隔は $5\text{ }\mu\text{m}$ 確保し、5 点以上測定し得られた平均値を代表値とした。

3 実験結果

Fig. 1 (a)-(c) に各酸化物を添加し混合した Fe-0.62Al 粉末の SEM 像を示す。一部の合金粉末表面には、ガスアトマイズ時に生じる典型的な微粉末であるサテライトも見られたが、

合金粉末は球状の形状を呈している。Fig. 1 (d)-(f) は、Fig. 1 (a)-(c) を拡大したものである。いずれの合金粉末表面においても、固体酸素源として添加した酸化物粒子が均一に分散されている。

800°C で 4 h 熱処理した合金粉末断面の SEM-BSE 像を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a)-(c) の白枠領域を拡大した組織を Fig. 2 (d)-(f) に示す。粉末粒子の内部において、結晶粒の方位差に起因するチャネリングコントラストが観察される。すなわち、粉末の粒子は多結晶であり、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。ガスアトマイズ後における粒子内部の結晶粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ と報告されているので¹⁾、熱処理に伴う粒径変化は無いと判断される。 Fe_2O_3 添加材 (Fig. 2 (a), (d)) ならびに NiO 添加材 (Fig. 2 (b), (e)) においては、合金粉末表面から点線までの約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の領域において微細な酸化物の析出が観察される。これは熱処理により Fe_2O_3 ないし NiO から放出された O が Fe-0.62Al 合金粉末中に内方拡散し、Al 酸化物が析出したためである。酸化物の形成挙動を粒内と粒界上で比較すると、粒界上の方がより深部まで酸化物が析出している様子が観察される。他方、 SiO_2 添加材 (Fig. 2 (c), (f)) においては、粒界上に酸化物の析出がわずかに確認されるものの、合金粉末内部に微細酸化物の析出はほとんど認められない。すなわち、 Fe_2O_3 と NiO はナノ酸化物の形成を誘起する固体酸素源として機能するものの、 SiO_2 は固体酸素源として機能しないことが分かる。

800°C で 0.5 h 熱処理した NiO 添加材の暗視野走査透過型電子顕微鏡 (DF-STEM) 像を Fig. 3 に示す。粒内に球状と棒状の二種類の析出物が観察され、粒界上にも酸化物の析出が観察される。現在までに我々は、 Fe_2O_3 を添加し SPS で焼結した Fe-0.62Al 合金中において、球状の FeAl_2O_4 と棒状の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が析出することを見いだしている¹⁾。 FeAl_2O_4 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、結晶構造 (空間群) が等しく格子定数も近いいため、電子線回折のみで両者を区別することは困難であるが、

Fig. 1 SEM micrographs of Fe-0.62Al alloy powder mixed with (a) Fe_2O_3 , (b) NiO and (c) SiO_2 , and the magnified images for the powders: (d) Fe_2O_3 , (e) NiO and (f) SiO_2 .

Fig. 2 SEM-BSE images of the Fe-0.62Al doped with (a) Fe_2O_3 , (b) NiO and (c) SiO_2 after annealing at 800°C for 4 h. The magnified images of the areas indicated by squares in (a)-(c) are also shown for Fe-0.62Al doped with (d) Fe_2O_3 , (e) NiO and (f) SiO_2 .

Fig. 3 A HAADF-STEM image showing (a) intergranular and intragranular Al-oxides.

Cs 補正 STEM で電子線を 1 nm 程度に絞って EDS 分析することで判別が可能である¹⁾。本研究においては Cs 補正 STEM による EDS 測定は行っていないが、 Fe_2O_3 添加材と NiO 添加材において前報¹⁾と同様の電子線回折パターンが観察され、さらに析出物のサイズや形態も近いことから、 FeAl_2O_4 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の両方が形成したと判断される。すなわち、本研究で試行した添加量の範囲内では、固体酸素源が NiO であっても Fe_2O_3 であっても形成する酸化物は同じである。

合金粉末内で酸化物が析出した領域の端部からの距離を測定し、熱処理時間に対して整理した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 2 に示したように、析出距離は粒界と粒内で差異があるが、ここでは粒界から離れた粒内領域のみに着目する。

Fig. 4 Variation of the width of the layers, in which intragranular oxides have developed after annealing at 800°C , for the Fe-0.62Al alloy doped with Fe_2O_3 , NiO and SiO_2 .

Fe_2O_3 添加材ならびに NiO 添加材における析出距離とは、熱処理に伴い増大する。 Fe_2O_3 添加材における酸化物の析出反応は、 NiO 添加材よりも若干早く進行するが、誤差を考慮すると、その差は小さい。他方、Fig. 2 から示唆されるとおり、 SiO_2 添加材では酸化物の析出反応は進行しない。

合金粉末内部の硬度変化をナノインデンテーション法により評価した。ガスアトマイズまま粉末のナノ硬さおよび押し込み深さの分布を Fig. 5 に示す。硬度は粉末表面から内部にかけて緩やかに減少するが、その変化量は 0.2 GPa 程度である。本研究では球状粉末の断面にナノインデンテーション測定するため、表面近傍と中心部で試料厚さが異なることによる影響が懸念されたが、本測定の押し込み深さ（約 300 nm）であればその影響は小さいと判断される。

Fig. 6 (a) に Fe_2O_3 添加材を 800°C で 0.5 h ならびに 4 h 熱処理した粉末の硬度分布を示す。熱処理後に表面近傍で硬度が明瞭に増加している。0.5 h 熱処理材で発達した硬化層は約 $5\ \mu\text{m}$ であり、Fig. 4 で示した組織観察により得られた析出物の形成が確認される距離と良い一致を示す。4 h の熱処理後は、より内部まで硬化層が発達している。0.5 h 熱処理後に、粉末表面からの種々の距離で観察される Al 酸化物の HAADF-STEM 像を Fig. 6 (b) に示す。TEM 試料は、収束

Fig. 5 Variation of the nano-hardness and maximum penetration depth from the surface of the as-atomized Fe-0.62Al powder.

イオンビーム (FIB) を用いたマイクロサンプリング法により、Fig. 6 (a) 中の矢印に示した表面距離の領域を抽出した。表面近傍 ($0.5\ \mu\text{m}$) においては、20 nm 以下の Al 酸化物が高密度に析出しているのに対し、粉末内部に行くほど Al 酸化

Fig. 6 (a) Variation of the nano-hardness from the surface of the Fe-0.62Al powder doped with Fe_2O_3 annealed at 800°C for 0.5 and 4 h. (b) HAADF-STEM images of Al-oxides formed in the regions A, B, C indicated in (a). (c) Variation of the oxides diameter and number density of Al-oxides.

Fig. 7 Changes in (a) nano-hardness and (b) average diameter and number density of the Al-oxides from the surface of the Fe-0.62Al powder doped with NiO annealed at 800°C for 0.5 and 4 h.

物の数密度は減少する。組織観察により得られた Al 酸化物の粒子径と数密度の分布を Fig. 6 (c) にまとめる。表面近傍 (0.5 μm) においては、20 nm 以下の Al 酸化物が高密度に析出している。粉末内部に行くほど Al 酸化物の数密度は減少し、表面から 5.5 μm 内部では半分以下まで低減する。しかしながら、析出した酸化物の粒子径はほぼ一定である。

Fig. 7 (a) に 800°C で 0.5 h 熱処理後の NiO 添加材中の硬度分布を示す。粉末端面より 5 μm 程度が硬化しており、Fig. 4 の組織観察結果と概ね一致する。硬化層中の Al 酸化物の粒子径と数密度を Fig. 7 (b) に示す。表面近傍の数密度には多少のばらつきが見られるが、析出した Al 酸化物の粒子径は表面からの距離にかかわらずほぼ一定である。よって、析出する酸化物粒子のサイズは固体酸素源からの距離に依存しないと判断される。同様の現象が、内部酸化^{5,7)}や内部窒化^{8,9)}において報告されている。これは、内方拡散した O の多くがバルク表面近傍で酸化物の析出に費やされ、バルク深部では O の供給速度が遅く核生成頻度が下がるためと考えられている^{8,9)}。

4 考 察

本研究で追究する固体酸素源を用いたナノ酸化物の析出現象は、熱力学的に非平衡にある合金組織が平衡状態に近づく過程で生ずる組織変化、すなわち安定度の低い酸化物が固相反応を介して安定な酸化物に遷移する現象である。Fe 母相中における各種酸化物の安定度を議論することは容易でないが、CALPHAD の援用により安定度の議論は可能である。Table 1 に Thermo-Calc により計算される 800°C における各組成の平衡相を示す。使用したデータベースは TCFE9 である。

Table 1 Expected equilibrium phases in the Fe-0.62Al doped with various oxides at 800°C calculated by Thermo-Calc.

Doped Oxide	Equilibrium phases
Fe ₂ O ₃	α -Fe, FeAl ₂ O ₄ , FeO
NiO	α -Fe, FeAl ₂ O ₄ , FeO
SiO ₂	α -Fe, (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂), SiO ₂

NiO 添加材と Fe₂O₃ 添加材では、 α -Fe と NiO や Fe₂O₃ は平衡しない。他方、SiO₂ 添加材、すなわち Fe-0.67Al-0.75Si-1.5O (at.%) 合金における平衡相は、 α -Fe, 3Al₂O₃·2SiO₂ (ムライト)、SiO₂ の 3 相である。もちろん、CALPHAD 法において多元系の濃度僅少域における精度には注意が必要であるが、 α -Fe と SiO₂ が平衡する SiO₂ 添加材は、Fe₂O₃ 添加材、NiO 添加材と比べて Al 酸化物析出の駆動力が小さいことが予想される。

同様の議論が、酸化物の標準自由エネルギーの比較により可能である。Ellingham 図を Fig. 8 に示す。標準自由エネルギーが負に大きいほど酸化物の安定度が高い。本研究において選択された固体酸素源のうち、NiO と Fe₂O₃ の標準自由エネルギーは同程度であるが、SiO₂ の標準自由エネルギーはそれらと比較して負に大きく、Al₂O₃ の値に近い。すなわち、Fe 母相内での酸化物の安定度が標準生成自由エネルギーで理解できると仮定すれば、2つの酸化物の標準生成自由エネルギーの差が酸化物遷移反応の駆動力と見なすことができる。この時、Fe₂O₃ や NiO から Al₂O₃ への遷移は駆動力が大きい、SiO₂ から Al₂O₃ へは駆動力が小さいので、SiO₂ 添加

Fig. 8 Ellingham diagram.

材では Al 酸化物の析出が生じにくかったと理解される。換言すれば、Ellingham 図において上部に位置する酸化物が、有効な固体酸素源として機能する可能性が高い。他方、NiO は Fe_2O_3 よりも Al_2O_3 との自由エネルギー差が若干大きいので、反応の駆動力が大きいと予想されるが、実際は、駆動力の小さい Fe_2O_3 添加材の方が析出反応の進行が若干早い。すなわち、Ellingham 図のみでは反応速度を議論するには不十分である。

先述の通り、Fe 母相内における酸化物の微細析出は、安定度の低い酸化物が安定な酸化物に遷移する現象であるが、酸素源とは異なる場所で酸化物が新たに析出することに特徴がある。これは、合金鋼のマルテンサイトにおける「焼もどし二次硬化」と類似性がある。例えば、Mo 添加鋼におけるマルテンサイトの焼もどし過程では、初期段階では Fe_3C が析出するものの、準安定な Fe_3C は母相に再溶解し、新たに Mo_2C が微細析出する。 Fe_3C と異なる場所で Mo_2C が核生成する、いわゆるセパレート核生成が発生する理由は、Fe 母相に侵入型固溶する C の拡散性が置換型に固溶する Mo のそれよりも大幅に高いため、Mo が長距離拡散して Fe_3C 粒子が連続的に Mo_2C 粒子に遷移するよりも、C が一旦母相に固溶し拡散して、母相内で均一微細に Mo_2C を析出する方が速度論的に有利なためである。すなわち、Al 酸化物がセパレート核生成するのは、Fe 中において O と Al の拡散性が大幅に異なる（800°C における Fe 中の Al の不純物拡散係数は、O のそれよりも 4 桁小さい¹⁰⁾）ためと理解される。

酸素源から放出された O は、Fe 母相中の固溶 Al と結合し、Al 酸化物を析出しながら内部に拡散する。析出を伴う溶質の拡散は、析出物の核生成・成長と溶質の拡散が互に関連する複雑な現象であるが、ここでは内部酸化で用いられる単純モデル^{11,12)}を用いて析出層の成長速度を考察する。なお、更なる単純化のため、球形物体表面からの拡散ではなく、板状試験片の一次元拡散を考慮する。本モデルにおいては、析出層の発達に律速過程を O の内方拡散、すなわち内部に拡散した O は直ちに固溶 Al と結合して Al_2O_3 を析出すると仮定する。 Al_2O_3 析出層と内部の界面における O 濃度が極めて小さいとき、表面から流れてくる O の流束は $(D_{\text{ox}}C_{\text{ox}}/\xi)$ で与えられる。ここで、 C_{ox} は表面での O 濃度、 D_{ox} は O の拡散係数、 ξ は析出層の幅である。析出層界面に接する内部微小領域において、 Al_2O_3 が形成され析出層が成長するとき、析出層の成長速度と流束の関係は下式で与えられる。

$$nC_{\text{Al}} \frac{d\xi}{dt} = D_{\text{ox}} \frac{C_{\text{ox}}}{\xi} \quad (1)$$

ここで、 C_{Al} は内部の Al 濃度、 n は酸化物を形成する金属元素と酸素の比であり Al_2O_3 の場合は $n = 3/2$ である。これを $t = 0$ で $\xi = 0$ の初期条件で解くと、

$$\xi = \left(\frac{2D_{\text{ox}}C_{\text{ox}}t}{nC_{\text{Al}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

となる。すなわち、析出層の成長は放物線則に従い、速度定

数は O の表面濃度が小さいほど、また Al 濃度が高いほど小さくなる。ところで、 α -Fe 中における O の不純物拡散係数 D_{ox} は下式で与えられる¹⁰⁾。

$$D_{\text{ox}} = 3.78 \times 10^{-3} \exp \left(\frac{92.1 [\text{kJ/mol}]}{RT} \right) \left[\text{m}^2/\text{s} \right] \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度である。式 (3) より、800°C における O の拡散係数は、 $D_{\text{ox}} = 1.2 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$ と算出される。O の表面濃度 C_{ox} を α -Fe における O の最大固溶限である 0.0008 [at.%] とし、 $C_{\text{Al}} = 0.62 [\text{at.\%}]$ 、 $t = 14,400 [\text{s}]$ (= 4 h) を代入すると、 $\xi = 17 [\mu\text{m}]$ となる。これは、 Fe_2O_3 添加材で観測された $8 \mu\text{m}$ と比べると 2 倍ほど大きい。Al の拡散性が O と同程度であり、拡散した O は直ちに固溶 Al と結合して Al_2O_3 を析出することを前提とした粗いモデルの結果であることを考慮すれば、リーズナブルな一致と見なせる。すなわち、Fe 中における O の拡散は速く、800°C で 4 h の一次元拡散距離 ($\sqrt{2Dt}$) が $587 \mu\text{m}$ であるにもかかわらず析出層の幅はそれよりも 2 桁小さい理由は、 α -Fe における O の最大固溶限が極めて小さいことに起因すると予想される。他方、Fig. 4 に示した析出層の幅を時間の累乗で近似すると、その指数は Fe_2O_3 添加材で 0.40、NiO 添加材で 0.35 となり、式 (2) から示唆される 0.5 と若干異なる。すなわち、Al の拡散性や Al 酸化物の核生成速度、ならびに固体酸素源からの O の放出過程なども、析出層の成長速度に影響を及ぼしていると考えられる。析出層の kinetics の理解は固体酸素源種の選択や焼結条件の適切化に不可欠であるため、今後詳細な解析が望まれる。

5 結 論

本研究は、Fe-0.62Al (at.%) 合金粉末に Fe_2O_3 、NiO、 SiO_2 を添加し、800°C で熱処理を行い、合金粉末内部に Al 酸化物が析出するかどうかを調査した。得られた知見を以下に示す。

- (1) Fe-0.62Al 合金粉末に Fe_2O_3 あるいは NiO を添加し熱処理すると、母相中に微細な Al 酸化物が析出することを、組織観察と硬さ試験の結果から確認した。
- (2) Fe-0.62Al 合金粉末に SiO_2 を添加し熱処理しても、Al 酸化物は形成しなかった。
- (3) Ellingham 図や CALPHAD を活用することで、有効な酸素源をスクリーニングできることが示唆された。
- (4) Al 酸化物析出層は、固体酸素源から放出された O が、固溶 Al と結合し Al 酸化物を析出しながら内部に拡散することで成長する。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団からの研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

文 献

- 1) K. Sato, N. Sekido, K. Yoshimi: Materials Science and

- Engineering: A, **754** (2019) 68-74.
- 2) S. Ukai, S. Otsuka: *Materia Japan*, **44** (2005) 749-756.
- 3) P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe: *Acta Materialia*, **59** (2011) 992-1002.
- 4) D. G. Morris, M. A. Muñoz-Morris: *Acta Materialia*, **61** (2013) 4636-4647.
- 5) N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit: *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, 2nd ed., Cambridge University Press (2006).
- 6) K. Song, J. Xing, Q. Dong, P. Liu, B. Tian, X. Cao: *Materials & Design*, **26** (2005) 337-341.
- 7) J. Megusar, G. H. Meier: *Metallurgical Transactions A*, **7** (1976) 1133-1140.
- 8) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono, T. Furuhashi: *Materials Science and Technology*, **27** (2011) 742-746.
- 9) H. P. Van Landeghem, M. Gouné, A. Redjaïmia: *Journal of Crystal Growth*, **341** (2012) 53-60.
- 10) H. Mehrer: "Diffusion in Solid Metals and Alloys", *Landolt-Börnstein, Group III Condensed Matter*, Vol. 26 (1990).
- 11) P. M. Hekker, H. C. F. Rozendaal, E. J. Mittemeijer: *Journal of Materials Science*, **20** (1985) 718.
- 12) K. Fueki, *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **14** (1975) 125-133.