

# Ni-15Cr-8Fe-6Nb 合金における $\delta$ 相の析出と成長

© 1992 ISIJ  
論文

草開 清志\*・新家 伸一\*<sup>2</sup>・早川 到<sup>3</sup>・大岡 耕之\*

## Precipitation and Growth of $\delta$ Phase in Ni-15Cr-8Fe-6Nb Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Shin-ichi ARAIE, Itaru HAYAKAWA and Takayuki OOKA

### Synopsis :

The precipitation and growth behaviors of  $\delta$  phase in Ni-base superalloy, modified Inconel X-750 type alloy (X-750 M), have been investigated mainly by optical and transmission electron microscopy.

The morphology, the crystallography and equilibrium transformation temperatures of the cellular and the Widmanstätten precipitation of  $\gamma$  phase to  $\delta + \gamma$  phases have been discussed.

The obtained results are as follows :

(1) The hardness of X-750 M aged in various conditions closely related to the size and the quantity of  $\gamma''$  and  $\delta$  precipitates.

(2) The orientation relationship between  $\gamma$  and  $\delta$  phase in the cellular and the Widmanstätten precipitates was :

$$\{111\}_{\gamma} // \{010\}_{\delta} \quad <110>_{\gamma} // <100>_{\delta}$$

(3) The interlamellar spacing in each precipitation mode was inversely proportional to the degree of undercooling below the equilibrium transformation temperature of  $\gamma$  phase to  $\delta + \gamma$  phases.

(4) According to the theory of diffusion controlled eutectoidal growth, the equilibrium transformation temperatures of the cellular and the Widmanstätten precipitation were estimated to be 1279 and 1313 K, respectively. These temperatures were consistent with the experimental tendency.

**Key words :** nickel-base alloy; superalloy;  $Ni_3Nb$ ;  $\delta$  phase; transformation; precipitation; cellular precipitation; discontinuous precipitation; Widmanstätten precipitation.

### 1. 緒 言

インコネル X-750 は析出強化型合金である。この合金の析出強化相は L1<sub>2</sub> 型結晶構造をとる $\gamma'$ 相 [ $Ni_3(Al\cdot Ti)$ ] である。合金成分によっては析出強化相が DO<sub>22</sub> 構造の $\gamma''$ 相 [ $Ni_3Nb$ ] である Ni 基合金もいくつか知られている<sup>1-3)</sup>。著者らはインコネル X-750 中の Al, Ti の大部分を Nb で置換した合金（以後 X-750 M と呼ぶ）を試作し、合金中に $\gamma'$ 相の代りに $\gamma''$ 相を析出させることを試みた。そして、この合金の時効硬化過程と析出した $\gamma''$ 相の生成、成長の関係を硬さの測定と電顕組織観察に基づいて詳しく調査し、インコネル X-750 の結果と比較して報告した<sup>4)</sup>。

X-750 M の時効による析出強化相は準安定の $\gamma''$ 相（体心正方晶）であったが、析出した $\gamma''$ 相は時効時間

の経過と共に、しだいに安定相である $\delta$ 相 [ $Ni_3Nb$ ]（斜方晶）に移行する傾向が認められた。そこで、この合金の時効に伴う強度特性を知る上で、 $\delta$ 相の析出挙動を十分に把握しておくことが必要であると判断された。

本研究では X-750 M の時効硬化と光顕および電顕組織観察に基づいて、析出する $\delta$ 相の 2 種類の形態、それぞれの $\delta$ 相の $\gamma$ 相との結晶学的方位関係ならびに平衡変態温度を明らかにした。

### 2. 実験方法

供試材はインコネル X-750（以後 X-750 と呼ぶ）に相当する Ni 基耐熱合金の Al および Ti の大部分を Nb で置換した組成の合金（X-750 M）である。化学成分を比較材 X-750 のそれと共に Table 1 に示す。

供試材は真空溶製後、2 回の熱間圧延、1 回の冷間圧

平成 4 年 1 月 16 日受付 平成 4 年 7 月 3 日受理 (Received on Jan. 16, 1992; Accepted on July 3, 1992)

\* 富山大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

\*<sup>2</sup> 富山大学大学院 (現:(株)小松製作所) (Graduate School, Toyama University, Now Komatsu Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 富山大学大学院 (Graduate School, Toyama University)

Table 1. Chemical composition of specimens (mass%).

	Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si	Mn	C	B	P	S	N	O
X-750	70.98	15.43	8.40	0.83	2.53	0.80	<0.01	0.11	0.11	0.041	<0.001	0.002	<0.001	0.0010	0.0019
X-750M	68.62	15.00	7.95	6.02	0.004	0.024	0.02	0.11	0.11	0.036	0.0001	0.005	<0.001	0.0010	0.0051

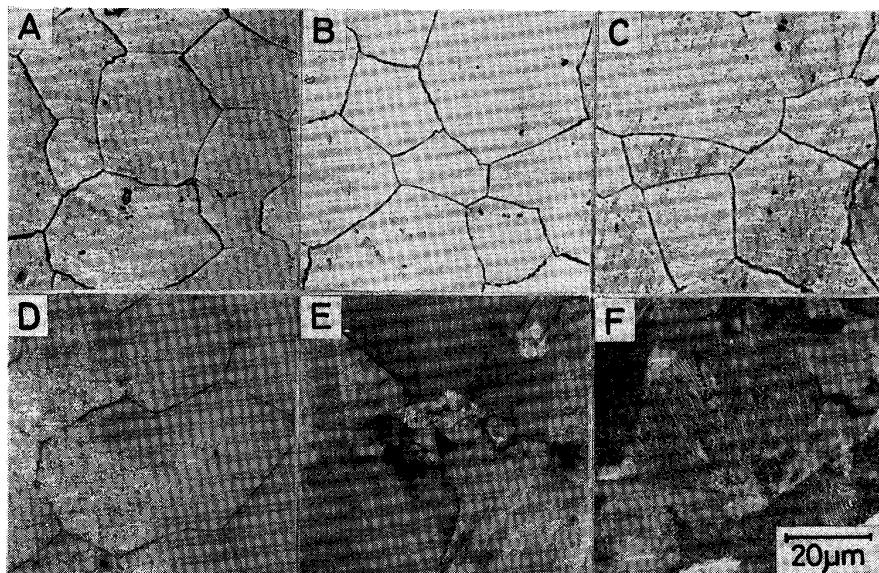


Photo. 1. Optical micrographs of X-750 aged at 993K for 3.6 : A, 36 : B and 360ks : C and X-750 M aged at 993K for 3.6 : D, 36 : E and 360ks : F.

延により板厚 0.5 mm の冷延板とした。これを 1373 K で 1.8 ks 真空中、加熱後水冷の固溶化熱処理を施した後、893-1123 K で最大 2880 ks 時効処理して試料とした。固溶化熱処理後の試料を EPMA を用いて線分析したところ、試料には溶製時の凝固偏析に由来した微視的な縞状偏析が残存することを示した。しかし、時効時の  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  相ならびに  $\delta$  相の析出と成長に影響することはなかった。

時効した試料の室温および高温のマイクロビッカース硬さの測定、透過型電顕による組織観察および X 線回折による析出物の同定<sup>4)-6)</sup>について前報のとおりである。なお、光顕組織観察は次の方法に従った。すなわち、時効試料にエメリー研磨とバフ研磨を施した後、時効時間が 3.6 ks 以下の時効材については、42 % 塩酸 + 42 % グリセリン + 16 % 硝酸の混合液で化学腐食し、他の時効材については 5 % ナイタールで電解腐食して組織観察に供した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3・1 光顕組織

X-750 および X-750 M を種々の温度、時間で時効処理し、光顕による組織観察を行った。

Photo. 1 は X-750 および X-750 M を 993 K でそれ

ぞれ 3.6 (A, D), 36 (B, E) および 360 ks (C, F) 時効した試料の光顕組織を比較したものである。X-750 の場合、光顕組織には時効時間の経過に伴う組織上の顕著な変化は認められない。ただし、既に報告した<sup>5)</sup>ように、電顕組織には時効に伴って結晶粒内に微細な  $\gamma'$  相の析出と成長のあることが確認されている。X-750 M の場合、3.6 ks 時効材 (D) は X-750 のそれと比較して、ほとんど相違はない。36 ks 時効材 (E) では、 $\gamma$  相の粒界からセル状の析出相 (縞状) が生成し始め、360 ks 時効材 (F) では析出相は母相中に大きく成長している。電顕組織観察<sup>4)</sup>によると、3.6 ks で既に結晶粒内に微細な  $\gamma''$  相が析出し、比較的速やかに成長することが確認されている。36 ks 時効材では  $\gamma''$  相以外に粒界からセル状の  $\delta$  相の析出が起こり、 $\gamma$ ,  $\gamma''$  および  $\delta$  相の共存する組織になることが明らかにされている。粒界から析出したセル状析出物が  $\delta$  相であることは、後述する電顕組織観察から確認された。

X-750 M のマイクロビッカース硬さの測定<sup>4)</sup>によると、993 K では 3.6 ks で相当硬化し、36 ks で既に過時効となり、その後時間の経過に伴って急速に軟化することが示された。

Photo. 2 は X-750 M の 1073 K 時効材の光顕組織である。0.36 ks 時効材 (A) では  $\delta$  相の析出はまだ確認

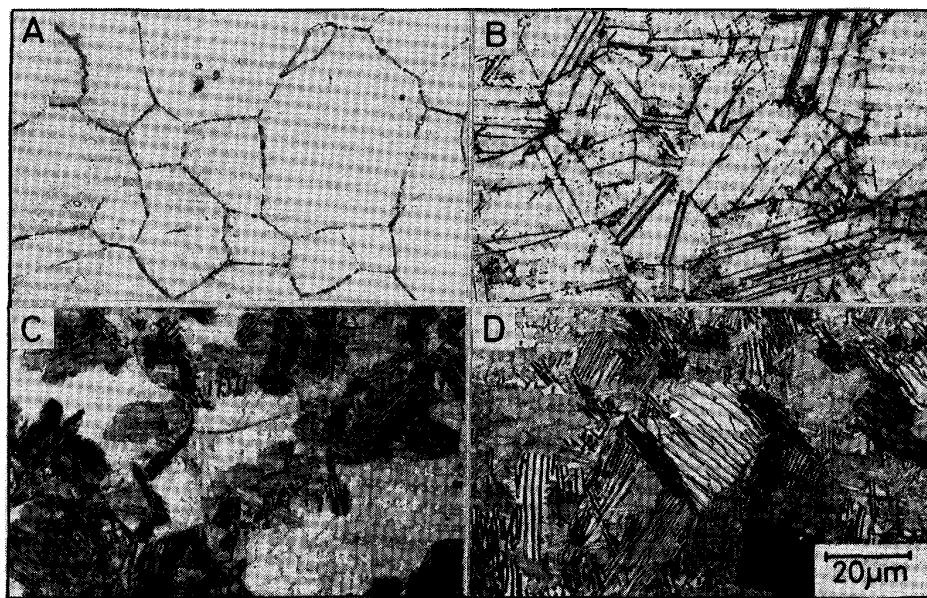


Photo. 2. Optical micrographs of X-750M aged at 1073K for 0.36 : A, 3.6 : B, 18 : C and 36ks : D.

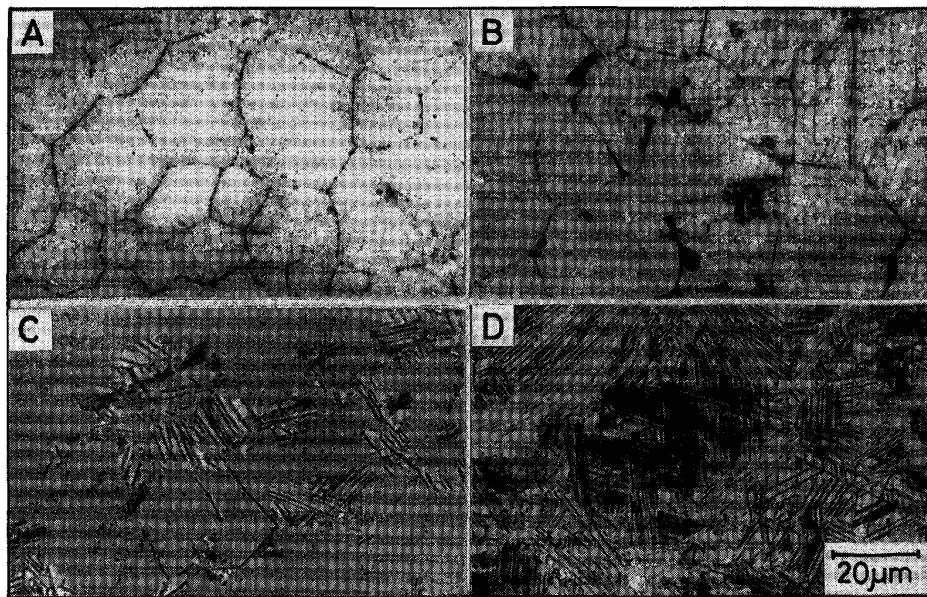


Photo. 3. Optical micrographs of X-750M aged at 1123K for 0.36 : A, 1.8 : B, 3.6 : C and 36ks : D.

できない。3.6 ks 時効材 (B) では一部の粒界近傍にはコロニーを成すセル状の $\delta$ 相の生成が認められる。粒内にはウェーブマンステッテン状の $\delta$ 相の生成が確認される。その後、時効時間の経過と共に2種類の形態を取る析出相は漸次成長していく。1073 K以下の比較的低温度では、前者の成長速度は後者に比較してかなり早い傾向がある。

Photo. 3 は X-750 M の 1123 K 時効材の光顕組織である。0.36 ks 時効材 (A) ではまだ $\delta$ 相の析出は起き

ていない。1.8 ks 時効材 (B) で粒界近傍にセル状の $\delta$ 相が、また粒内にウェーブマンステッテン状の $\delta$ 相が現われ、この温度ではウェーブマンステッテン状 $\delta$ 相が優先的に、しかも急速に成長する傾向がある。

以上の光顕組織観察によると、X-750 ではいずれの温度と時間で時効した場合でも、 $\delta$ 相の生成は認められなかった。一方、X-750 M では 943-1073 K で主にセル状に、1123 K 以上で主にウェーブマンステッテン状に $\delta$ 相が析出することが確認された。

### 3・2 電顕組織

Photo. 4 は X-750 M の 943 K, 540 ks 時効材の電顕組織である。写真左上部の領域を除き、母相  $\gamma$  中には微細な  $\gamma''$  相が多数認められる。左上部には  $\delta$  相と  $\gamma$  相のラメラから成るセル状のコロニーが認められる。こ

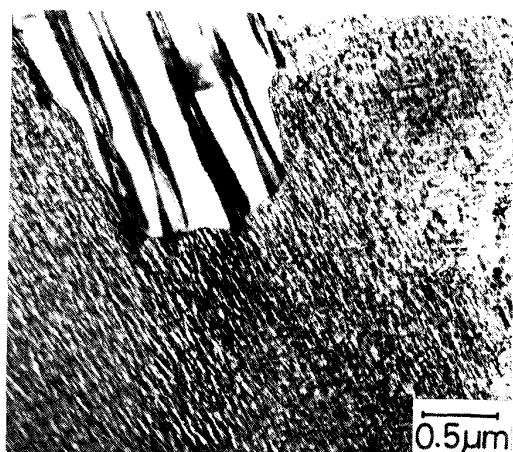


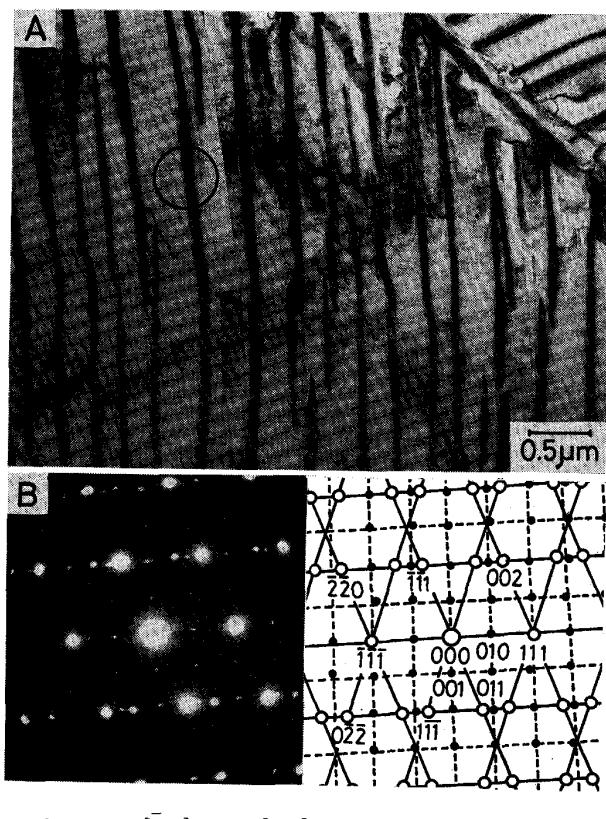
Photo. 4. Transmission electron micrograph of X-750M aged at 943K for 540ks.

こで黒味を帯びた板状の相が  $\delta$  相であり、残りの灰白色の地が  $\gamma$  相である。前報<sup>4)</sup>でも述べたが、時効時間の経過に伴って  $\gamma''$  相は漸次成長すると共に、粒界から析出した  $\delta$  相が成長し、大きな体積を占めるようになるに従って、 $\gamma+\gamma''$  相の領域はしだいに減少していくことが確認された。なお、 $\delta$  相にはセル状のもの他にウッドマンステッテン状のものが存在することを、電顕組織観察からも確認している。

Photo. 5 は X-750 M の 1 033 K, 180 ks 時効材に析出したセル状析出相の電顕組織と制限視野電子回折像 (SAED) である。黒味を帯びた相はほぼ一定の規則的な間隔で析出することを示している。丸で囲った領域の SAED によると、 $\gamma$  相の基本回折斑点以外に安定析出相である  $\delta$  相の存在を示す  $(001)_{\delta}$ ,  $(011)_{\delta}$  などのスポットが確認され、暗黒色の析出相が  $\delta$  相であることを示した。このようなセル状の  $\delta$  相は板状で、 $\gamma$  相と

$$\{111\}_{\gamma} // \{010\}_{\delta}, \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{\delta}$$

の結晶学的方位関係があった。これは Ni 基合金中に析出する  $\delta$  相に関するこれまでの報告<sup>7,8)</sup>と一致した方位

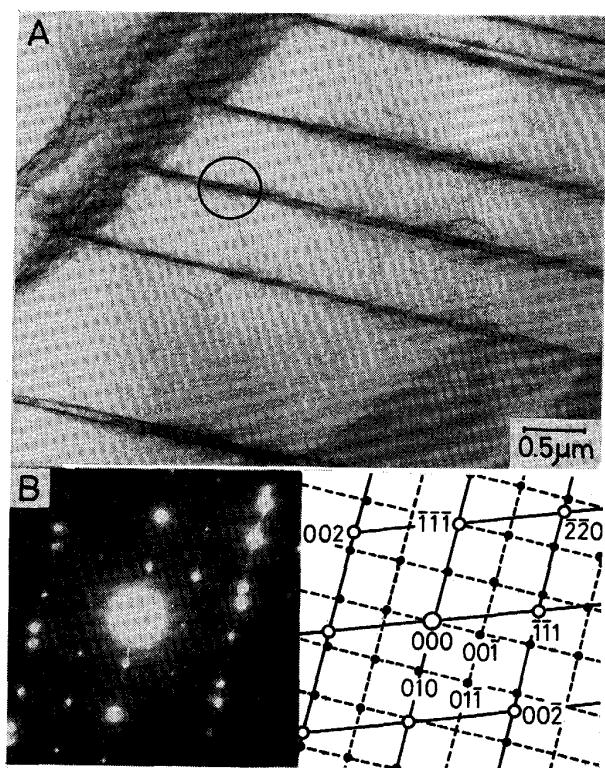


Beam along  $\bar{[110]}_{\gamma}$  and  $[100]_{\delta}$

A : Bright field image

B : Selected-area electron diffraction pattern

Photo. 5. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern obtained from the framed area of X-750M aged at 1 033K for 180ks.



Beam along  $\bar{[110]}_{\gamma}$  and  $[100]_{\delta}$

A : Bright field image

B : Selected-area electron diffraction pattern

Photo. 6. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern obtained from the framed area of X-750M aged at 1 123K for 180ks.

関係であった。

Photo. 6 は 1123 K, 180 ks 時効材に析出したウイッドマンステッテン状析出相の電顕組織と SAED である。この析出相についてもほぼ一定の間隔をもって析出していることが観察される。丸で囲った領域の SAED によると、ウイッドマンステッテン状析出相についてもセル状の析出相と同様に暗灰色の相が $\delta$ 相であることを示し、母相 $\gamma$ と $\delta$ 相の間には、 $\{111\}_{\gamma} \parallel \{010\}_{\delta}$ ,  $\langle 110 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 100 \rangle_{\delta}$ の結晶学的方位関係があることを示した。このような関係はいずれの条件で析出した $\delta$ 相についても全て成立し、従来の $\delta$ 相に関する報告<sup>7,8)</sup>と矛盾しない方位関係であった。ウイッドマンステッテン状 $\delta$ 相はセル状 $\delta$ 相に比べて、極めて直線的で相互の平行度は良い特徴があった。

Photo. 7 は X-750 M の 1023 K, 540 ks 時効材の断面の EPMA による反射電子像を示したものである。灰色の母相中に灰白色に現われている相が析出物ないしは介在物である。暗黒色の部分は析出物ないしは介在物が研磨の際に脱落した空洞である。中央下の白線部を Ni と Nb の特性 X 線を用いて線分析した結果によると、灰白色の析出相（この写真では主にウイッドマンステッテン

状析出相）では Ni 濃度は母相とほとんど違いはないが、Nb 濃度は母相より高いことを示しており、析出相が $\delta$ 相であることを示唆している。なお、Photo. 7 では $\delta$ 相と同じく灰白色の相であっても母相より Ni 濃度が低く、Nb 濃度が高い相も認められる。この相は透過型電顕や電解抽出物の X 線回折で存在が確認されている NbC と考えられる。

以上、光顕ならびに電顕組織観察から、X-750 M に析出する $\delta$ 相はセル状およびウイッドマンステッテン状の 2 種類の形態をとることが確認された。これらの析出相が $\delta$ 相であることは電解抽出物の X 線解析からも確認されている<sup>4)</sup>。なお、X-750 M に析出する $\delta$ 相が上記の 2 形態を取ったことはこれまでの Ni 基合金に関する報告<sup>1)</sup>とも一致している。

Photo. 5 および 6 で示したように、電顕組織観察によると、セル状あるいはウイッドマンステッテン状の $\delta$ 相はほぼ一定の層間隔をもって規則的に析出する傾向があった。析出する $\delta$ 相の層間隔を評価しようとする場合、試料断面の表面レプリカから評価する方法<sup>9)</sup>もあるが、解析精度は高くない。そこで本研究では以下の方法で解析することにした。

一般に $\delta$ 相は母相 $\gamma$ の $\{111\}_{\gamma}$ に平行な板状に析出する特徴がある。そこで電顕組織観察を行った際の電子線が $\gamma$ 相の $\{110\}_{\gamma}$ に垂直に入射する場合について、 $\delta$ 相が析出する $\gamma$ 相の $\{111\}_{\gamma}$ との結晶学的方位関係を求めたところ、Fig. 1 に示す関係を得た。Fig. 1 によると、 $\delta$ 相の見え方に 3 通り有り、 $\delta$ 相の真の層間隔 $d$ は図中の式を用いて算出できることになる。

Fig. 2 はセル状に析出した $\delta$ 相の真の層間隔と時効時間の関係を時効温度別に示したものである。層間隔には時効時間の違いによる顕著な差違は認められず、ほとんど時効温度のみに依存することを示した。過飽和度の高い低温時効ほど $\delta$ 相の層間隔は小さくなる傾向があった。これは $\gamma$ 相の析出の場合<sup>9)</sup>と同様であった。

Fig. 3 はウイッドマンステッテン状に析出した $\delta$ 相

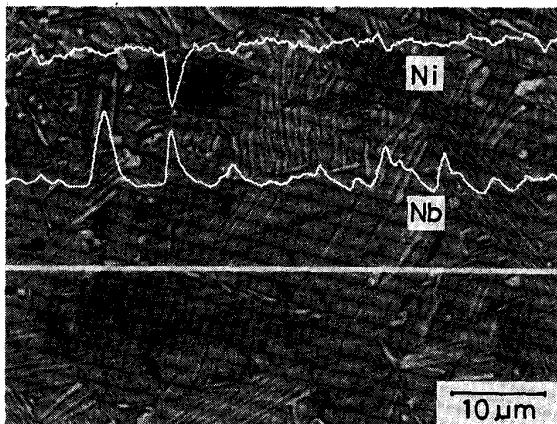


Photo. 7. Reflective electron image and concentration profiles of Ni and Nb obtained by EPMA on the cross section of X-750M aged at 1023K for 540ks.

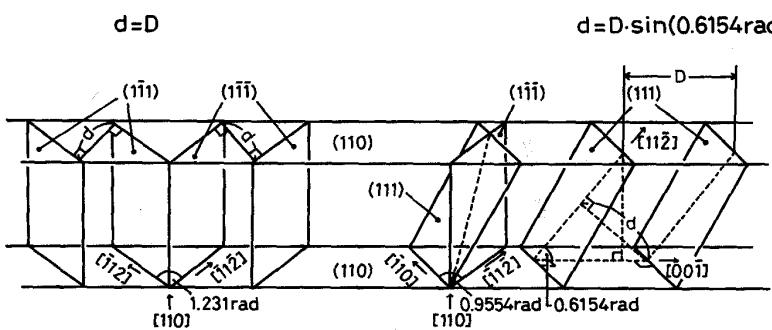


Fig. 1. Schematic representation of real ( $d$ ) and apparent interplanar spacing ( $D$ ) and interplanar angles in a cubic crystal.

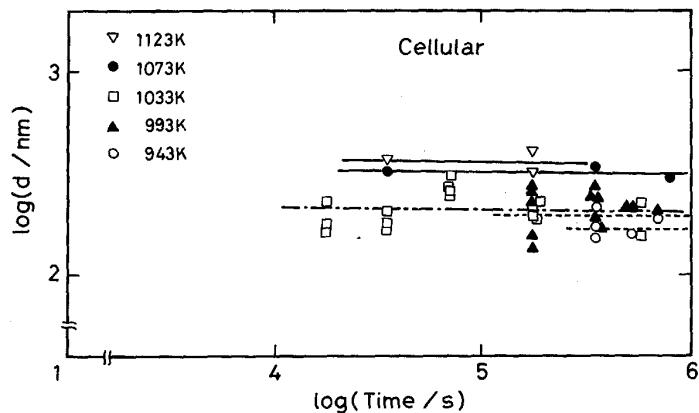


Fig. 2. Spacing of stratified  $\delta$  phase plotted as a function of aging time for X-750M aged at various temperatures.

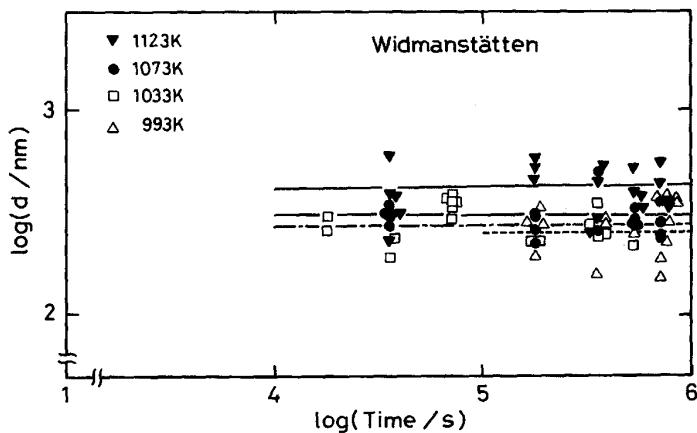


Fig. 3. Spacing of stratified  $\delta$  phase plotted as a function of aging time for X-750M aged at various temperatures.

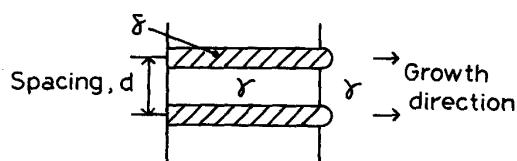


Fig. 4. Schematic illustration of growth of cellular  $\delta$  phase.

について同様な解析を行った結果である。この場合についても  $\delta$  相の層間隔はほとんど時効温度のみに依存し、低温時効ほど層間隔は減少する傾向があった。

### 3・3 共析晶の拡散型相変態理論の適用

セル状  $\delta$  相の成長に共析晶の成長に対して導出された拡散型相変態理論<sup>10)</sup>を適用して解析することを試みた。

セル状  $\delta$  相の成長の模式図を Fig. 4 に示す。Zener<sup>11)</sup>の方法を拡張すると、 $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  の変態に伴う界面の生成自由エネルギー  $\Delta G_S$  は単位体積当たり式(1)で表わされる。

ここで  $\sigma$  および  $d$  はそれぞれ単位面積当たりの界面自由エネルギーおよび層間隔である。単位体積当たりの

$\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  変態に伴う正味の自由エネルギー変化  $\Delta G$  は式(2)で表わされる。

$$\Delta G = \Delta G_0 - 2\sigma/d \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで  $\Delta G_0$  は界面のない  $\gamma + \delta$  の形成に伴う自由エネルギー変化である。実現可能な最小層間隔  $d_M$  は  $\Delta G_0 = 0$  に対応することから、式(3)が得られる。

$$d_M = 2\sigma/\Delta G_0 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

したがって、式(2)は式(4)となる。

成長速度  $\dot{R}$  が変態に必要な溶質の再分布のための拡散速度にのみ依存し、 $\Delta G$  に比例すると仮定すると、式(5)が得られる。

$$\dot{R} = K D \Delta G_0 (1 - d_M/d) / d \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ここで  $K$  は定数である。 $d\dot{R}/dd = 0$  のとき  $\dot{R}$  は極大となり、式(3)より式(6)となる。

$\Delta G_0$  が過冷度に直線的に比例すると近似すると、式(7)が得られる。

ここで  $\Delta H$  および  $T_E$  はそれぞれ変態に伴う単位体積当たりの潜熱および平衡変態温度である。故に式(6)は式(8)となる。

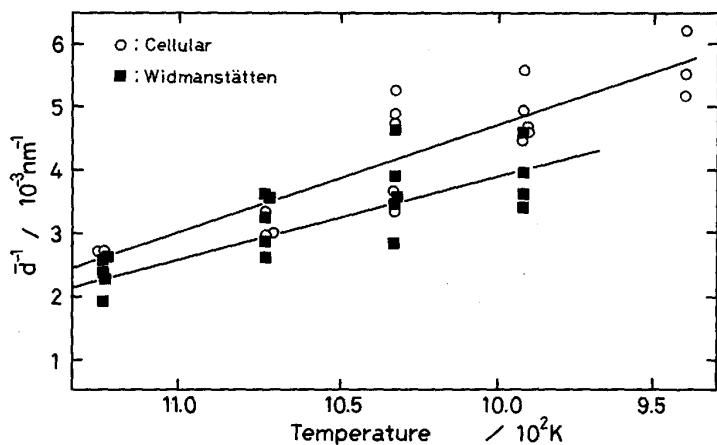


Fig. 5. Relations between reciprocal of mean spacing of stratified  $\delta$  phase precipitated in X-750M and aging temperature.

$$d = 4\sigma T_E / [\Delta H(T_E - T)] \dots \dots \dots \quad (8)$$

式(8)によると、層間隔の逆数  $d^{-1}$  と過冷度 ( $T_E - T$ ) の間には直線関係が成立することになる。

Fig. 5 は実測によるセル状  $\delta$  相の層間隔の逆数と時効温度の関係を示したものである。層間隔の逆数と温度の間にはほぼ直線関係が成立している。式(8)から  $\gamma \rightleftharpoons \gamma + \delta$  変態における最も確からしい平衡変態温度を算出したところ、 $T_E^C = 1279$  K を得た。ウィッドマンステッテン状  $\delta$  相に関しても同様の解析を試み、平衡変態温度  $T_E^W = 1313$  K を得た。得られた平衡変態温度が  $T_E^C < T_E^W$  であったことは、組織観察で認められている  $\delta$  相の析出傾向と一致している。

ここで得られた  $T_E^C$  と  $T_E^W$  の妥当性を検討するため、得られた温度近辺で X-750 M を 36 ks 時効し、 $\delta$  相の析出状況を調査した。その結果、1355 K 以上の時効材では  $\delta$  相の析出は認められなかった。1336 K 時効材には粒内にわずかにウィッドマンステッテン状  $\delta$  相の析出が認められるようになり、1308 K 時効材ではウィッドマンステッテン状  $\delta$  相が多数認められるようになった。1274 K 時効材では多数のウィッドマンステッテン状  $\delta$  相の他に粒界からセル状  $\delta$  相がわずかに析出し始め、1225 K 時効材ではウィッドマンステッテンおよびセル状  $\delta$  相が多量に析出することが確認された。ウィッドマンステッテン状  $\delta$  相の  $T_E^W$  が実測値よりいくぶん低く算出されていたが、セル状  $\delta$  相に関しては  $T_E^C$  と実測値は近接していた。したがって、母相  $\gamma$  からセル状  $\delta$  相への変態の平衡変態温度が拡散律速型変態理論の予測とほぼ一致することが明らかとなった。ウィッドマンステッテン状  $\delta$  相の場合には、層間隔の測定値にばらつきがある上に、この変態に本解析を適用することには多少無理があるのかも知れない。

なお、セル状析出反応の速度論に関しては Zener<sup>11)</sup> の他に Cahn<sup>12)</sup> や Turnbull<sup>13)</sup> によって詳細な解析法が

提出されている。しかし、本合金系における物性値等に不明な点が多く、詳細な検討は今後に残された課題である。

#### 4. 結 言

Ni 基耐熱合金インコネル X-750 (X-750) の  $\gamma'$  相と他の Ni 基合金に見られる  $\gamma''$  相の析出強化過程の相違を明白にするため、X-750 の Al, Ti の大部分を Nb で置換した合金 (X-750 M) を作製した。X-750 M の時効による析出強化相は準安定な  $\gamma''$  相であったが、析出した  $\gamma''$  相は時効時間の経過と共に漸次安定相である  $\delta$  相に移行する傾向があった。そこで硬さの測定、光顕、電顕による組織観察等に基づいて X-750 M の時効特性を調査し、析出する  $\delta$  相の形態、 $\gamma$  相との結晶学的方位関係、平衡変態温度を明らかにした。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1) X-750 M を固溶化熱処理後時効すると、母相中に  $\gamma''$  相が生成、成長し、その後、母相の粒界から  $\delta$  相が析出して漸次大きく成長した。

(2) X-750 はいずれの温度と時間で時効した場合でも  $\delta$  相を形成しなかった。X-750 M は 943-1073 K で主にセル状に、また 1123 K 以上で主にウィッドマンステッテン状に  $\delta$  相を形成した。

(3) セル状およびウィッドマンステッテン状に析出した  $\delta$  相はいずれも  $\gamma$  相と

$\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta, \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_\delta$   
の結晶学的方位関係があった。

(4) 両形態の  $\delta$  相はほぼ一定の層間隔で規則的に析出する傾向があった。層間隔は両者共時効温度にのみ依存し、低温時効ほど狭くなった。

(5) セル状  $\delta$  相の析出に共析晶の成長に対して導出された拡散型相変態理論を適用して、平衡変態温度  $T_E^C = 1279$  K を得た。ウィッドマンステッテン状  $\delta$  相

については、 $T_E^W = 1313\text{ K}$ を得た。これらの温度は両形態の $\delta$ 相が析出する温度の傾向と矛盾しないものであった。

最後に、研究試料の溶製と加工に御協力いただきました新日本製鉄(株)光製鉄所技術研究部に深甚なる謝意を表します。

### 文 献

- 1) Ed. by C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel: *Superalloys II, High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (1987), p. 165 [John Wiley and Sons]
- 2) Y. Han, P. Deb and M. C. Chaturvedi: *Met. Sci.*, **16** (1982), p. 555
- 3) E. L. Raymond and D. A. Wells: *Superalloys-Processing*, Battelle Columbus Laboratories, MCIC 72-10, Columbus, Ohio (1972), p. N1
- 4) 草開清志, 新家伸一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 650
- 5) 草開清志, 長浜秀信, 王理, 大岡耕之: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1354
- 6) 草開清志, 王理, 大岡耕之, 山田廣一: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1341
- 7) I. Kirkman: *J. Iron Steel Inst.*, **207** (1969), p. 1612
- 8) M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay and S. Banerjee: *Metall. Trans. A*, **19** (1988), p. 453
- 9) B. R. Clark and F. B. Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967), p. 70
- 10) J. パーク著, 平野賢一, 堀仁訳: *金属相変態論入門* (1972), p. 176 [共立出版]
- 11) C. Zener: *Trans. AIME*, **167** (1946), p. 550
- 12) J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **7** (1959), p. 18
- 13) K. N. Tu and D. Turnbull: *Ser. Metall.*, **1** (1967), p. 173