

Fe/Zn 拡散対に形成される化合物層の組織変化

貝沼 亮介*・石田 清仁*²

Microstructural Evolution of Intermetallic Compound Layers Formed in Fe/Zn Binary Diffusion Couples

Ryosuke KAINUMA and Kiyohito ISHIDA

Synopsis : The microstructural evolution of intermetallic compound layers formed in Fe/Zn diffusion couples (DCs) was examined by optical and scanning electron microscopies and electron-probe microanalysis. In the solid-Fe/liquid-Zn DCs at 450°C, the δ_p phase nucleates between the δ_k and ζ phases after dipping for about 100 s and every intermediate phase seems to obey the square root law individually before and after the appearance of the δ_p phase at 100 s. In the concentration-penetration profiles, a composition gap is observed in the δ_p phase of the solid-Fe/liquid-Zn DCs dipped for a long time at temperatures ranging from 450 to 550°C, while only a singular point, but no gap, is obtained in the DCs dipped at elevated temperatures over 575°C. On the other hand, in the case of the solid-Fe/solid-Zn DCs at 400°C, the δ_k phase instead of the δ_p phase appears later between the δ_p and Γ phases and finally covers the whole δ region.

Key words: diffusion couple; Fe-Zn intermetallic compounds; layer growth; phase diagram; interfacial reaction.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっきにおいては、合金化反応により形成される各種 Fe-Zn 系金属間化合物の出現や組織形態を制御することが、めっきの安定性や機械的強度を高めるために非常に重要である。現在、自動車用鋼板に供されている亜鉛めっきでは、亜鉛に 0.2 wt% 前後の微量のアルミニウムを添加した Zn-Al 浴が広く利用されている。これは、純 Zn 浴では、鋼材が Zn 浴に触れた瞬間に化合物相の形成が始まるために化合物層の組織や厚みを制御することが困難であるのに対し、Zn-Al 浴の場合、合金化処理の初期にはナノスケール厚の鉄アルミナイド層が鋼材表面を覆い、一定の潜伏期を経た後に FeZn 化合物層が形成されるのでその制御がしやすくなるためである。Zn-Al 浴を用いた合金化亜鉛めっきは、実用から既にかなりの期間が経過しているものの、各化合物層の形成や成長については未だ不明な点が多く残されている。なお、亜鉛めっきのメタラジについては、最近 Marder により詳細なレビューがなされている¹⁾。

Fig. 1 は、最近まとめられた Fe-Zn 2 元系状態図²⁾である。ここに示すように Fe-Zn 系には Zn 側に Γ -Fe₃Zn₁₀、 Γ_1 -Fe₁₁Zn₃₉、 δ -FeZn₇₋₁₀、 ζ -FeZn₁₃ 等、数多くの金属間化合物が報告されている。拡散層に比して十分な厚みと大きさを有する拡散対において形成される化合物層の厚さの経時変化は、経過時間 t 、成長速度係数 K および成長速度指数 n を用いて

$$x = K \cdot t^n \dots\dots\dots (1)$$

と表現されるが、一般に体拡散律速の場合にはいわゆるルート則 ($n=0.5$) が成立することが広く知られている。しかし、Fe-Zn 拡散対の場合、基本となる 2 元系ですら Γ や ζ 相についてはルート則に従わないとされている上、各相の成長速度は研究者により大きくばらつきがあり明確とは言えない³⁾。このように、単純であるはずの 2 元系でさえ研究者間でデータの不一致が生じる理由として、実験上の観点からは以下の点が挙げられる。

(1) めっき処理や合金化反応は、450~500°C で十数秒の極短時間でおこなわれるので、多くの基礎研究も短時間

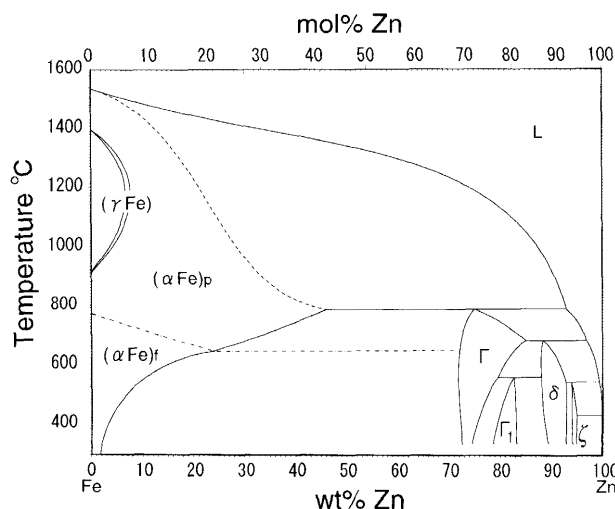


Fig. 1. Fe-Zn binary phase diagram.²⁾

平成 16 年 6 月 28 日受付 平成 16 年 8 月 10 日受理 (Received on June 28, 2004; Accepted on Aug. 10, 2004)

* 東北大学大学院工学研究科 (Department of Materials Science, Tohoku University, Aobayama 6-6-02 Aoba-ku Sendai 980-8579)

* 2 東北大学未来科学技術共同研究センター (NICHe, Tohoku University)

の熱処理で行われている。この場合、Fe/Zn界面を瞬間的に目標熱処理温度に置くことは不可能なので、実験手法により大きなばらつきが生じてしまう可能性がある。

(2) 結晶粒界が存在すると局所的に成長速度に違いが生じ、誤差の少ない均一な厚みの界面が得られにくい。

(3) Fe表面がわずかでも酸化されると良好なFe/Zn界面が形成されにくい。

これらの問題点が十分考慮されてはじめて、界面組織や成長速度を定量的に評価できる。

本研究では、これらの問題点を解消するために幾つかの工夫をこらした実験を行い、Fe-Zn 2元系拡散対の時効過程における組織変化と化合物層の成長挙動を詳細に調査した。実験は、Znの融点(420°C)以上では純鉄の板をZn浴中にどぶ漬けしたまま行う固液拡散対法を、融点以下では純鉄のブロックにドリルで穴を開け、そこにZnの棒を挿入して作製する固体拡散対法を適用した。

2. 実験方法

2.1 固液拡散対

あらかじめ99.95%の電解鉄を約85%冷間圧延し、圧延のままの試料表面を機械的及び化学的研磨により清浄化して、 $0.4 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$ の薄板材を作製した。また、純鉄を浸せきする亜鉛浴は、99.99%電解亜鉛を用いた。秒単位の短時間における固液界面の反応を調査するために、以下の手順で固液拡散対を作製した。

(1) 長さ約500 mm、直径10 mmの透明石英管中に純鉄の薄板と亜鉛合金を一緒に挿入してアルゴン封入する。

(2) Fig. 2に示すように純鉄は石英管の外部から強力な磁石にて石英管上端に保持し、亜鉛は所定の温度(450~625°C)に設定された縦型熱処理炉中の石英管の下部

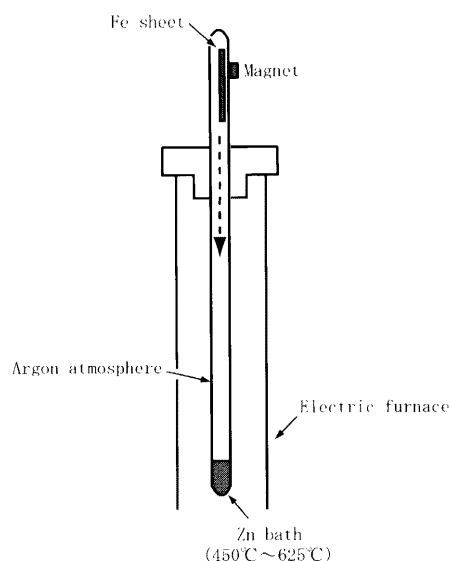


Fig. 2. Schematic illustration showing experimental procedure on Zn-dip examination.

のみに挿入して亜鉛浴を作る。

(3) 十分な時間保持して亜鉛浴が所定の温度になったことを確認した後、純鉄を固定していた磁石を石英管から離し、純鉄の薄板を落下させ浴中に浸す。

(4) 落下直後から時間を計り、所定の時間が経過した後、石英管ごと熱処理炉から取り出し、割ることなく氷水中に浸して冷却する。

以上の手法では、亜鉛浴に比して熱容量の小さい薄板を瞬間的に浴中に浸せるので、鉄表面の酸化が防止され極短時間で所定の温度に保持することが可能である。また、圧延ままの試料を利用したので結晶粒界の影響がなく、凹凸の少ない安定した界面反応を観察することができた。

2.2 固体拡散対

塊状の電解鉄から直径10 mm、高さ10 mmの円柱試料を切り出し、それに円柱上部からドリルで内径2 mm、深さ約6 mmの穴をあけた。この穴を酸で洗浄した後、この中に、あらかじめ作製しておいた直径2.1~2.2 mm、高さ8 mmの純Zn棒を挿入し、清浄なFe-Zn界面を形成させた。その後、真空封入して400°Cの電気炉で拡散処理を行った。

2.3 組織観察および組成分析

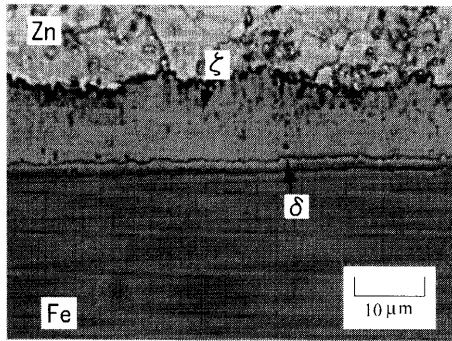
以上のようにして得られた拡散対を薄板の横断面が現れるように切断して樹脂中に埋め込んだ後、光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察(SEM)およびX線マイクロアナライザー(EPMA)による組織観察、反射電子(組成)像観察および組成分析を行った。なお、光学顕微鏡観察用試料には、湿式研磨、パフ研磨後、5体積%ナイトール液を用いてエッチングを行った。また、SEM観察およびEPMA分析には、湿式研磨、パフ研磨後の鏡面試料を使用した。

3. 結果と考察

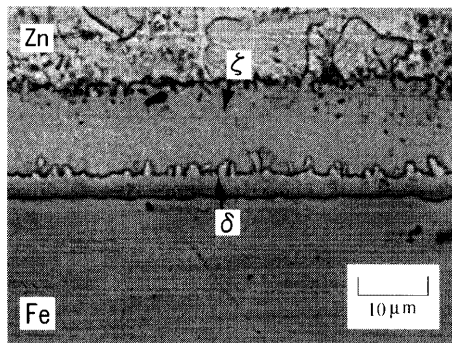
3.1 固液拡散対の組織変化

450°Cの純亜鉛浴中に30 s、60 s、180 sおよび1200 s間浸した時の各界面組織をFig. 3に示す。Fig. 3(a)に示すように、30 sでは ζ 相が反応層の殆どを占めており、 δ 相の層厚は非常に薄く、 ζ/δ 界面は比較的平滑である。ところが、Fig. 3(b)に示すように、60 sでは ζ/δ 界面が突然乱れはじめ、部分的に δ 相の一部が突起状に盛り上がる。そして、Fig. 3(c)に示すように、180 sでは界面の荒れ方が最も激しくなることがわかる。しかし、この ζ/δ 界面の凹凸組織は300 s以上で終息しはじめ、Fig. 3(d)に示すように、長時間の反応後ではほぼ平滑化している。ここで、注意すべきは、1200 s後の ζ と δ の層厚がほぼ3:2程度になっており、30 s後の初期状態とはかけ離れて異なる点である。また、Fig. 3(d)における δ 相の組織を注意して観察すると、初期から存在していた部分と突起状に出現して形成されたZn側のコントラストが異なり、前者においては内部組織が不明瞭

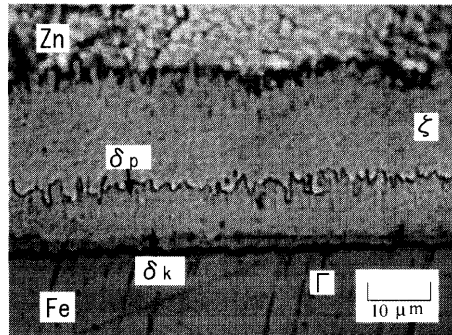
(a) Fe/Zn 450°C, 30S



(b) Fe/Zn 450°C, 60S



(c) Fe/Zn 450°C, 180S



(d) Fe/Zn 450°C, 1200S

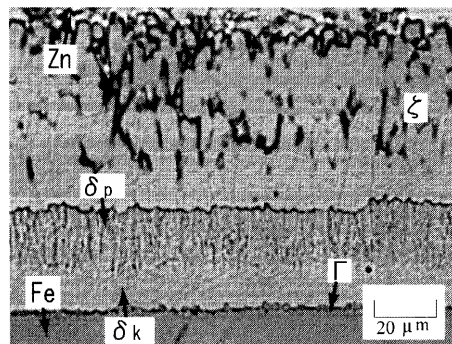


Fig. 3. Microstructure of diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couples dipped at 450°C for (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 180 s and (d) 1200 s. Palisade δ_p phase starts to appear at 60 s.

なのに対し、後者では δ 相の成長方向に長く伸びた柱状組織となっている。これらの組織は以前から、それぞれ δ_k および δ_p として一般に知られている相に対応しているものと考えられる^{3,4)}。本論文では、上記のごとき成長挙動および組織的差異を根拠に、以後は両相を区別して示すこ

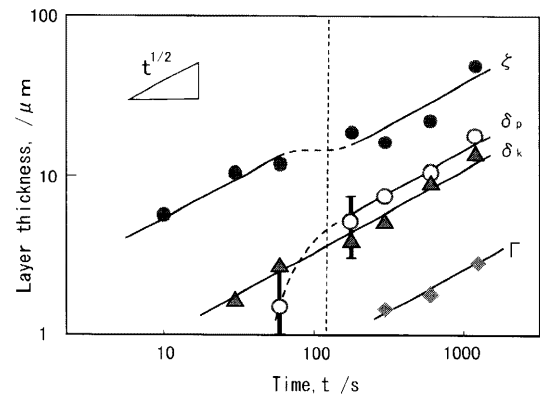


Fig. 4. Growth of intermediate phases in Fe/Zn diffusion couples dipped at 450°C.

ととする。

ζ , δ_k および δ_p を始めとした各相の層厚変化をより詳細に調査するために、様々な浸せき時間の試料を光学顕微鏡観察し、各試料の各相について5点以上の箇所における層厚測定を行い、その平均値を対数プロットにより示したのがFig. 4である。ここで、 Γ 相は状態図においては、 Γ および Γ_1 の2相が存在するが、層厚が非常に小さく両者の区別が困難であったことから、まとめて Γ 相として表示した。また、 δ_p については、出現初期ではFig. 3(b)に示すとおり突起状に出現し、Fig. 3(c)に示すような凹凸界面となるため、厚さの範囲をエラー・バーによって表示した。Fig. 4から、約100sを挟んで、それより前期と後期に区別した場合には、それぞれ各相のプロットの傾きが1/2の直線関係を示すものの、とくに ζ 相に関しては100s付近でその成長が停滞していることがわかる。これは、 δ_p 相の出現により拡散対内部の拡散流束のバランスが一時的に崩れたために生じたものとして説明できる。したがって、反応初期と後期のそれぞれにおいて、各相の成長速度はいわゆるルート則($t^{1/2}$)に従って体拡散支配により進行していると結論できる。従来の研究では、Fe-Zn拡散対における Γ や ζ 相の成長速度は、必ずしもルート則に従わないとされてきた^{1,3)}。今回の研究から、Fe/Znの界面反応では δ_p がその出現にかなりの潜伏期を必要とし、かつ各相の成長挙動が複雑なため、従来の研究に大きなバラツキが生じてきたものと推察される。近年 Jordanと Marderは、450°CにおけるFe/Zn固液拡散対実験を行い、拡散層全体の厚さ変化は3乗則($n=0.31\sim0.37$)に従うことを示した⁵⁾。彼らにより報告された各中間相の成長挙動は、本研究結果と本質的に良い一致を示している。しかし、彼らの出した結論と本研究結果が大きく異なる理由は、彼らが、およそ100sで生じる δ_p の生成や ζ 相の成長速度の変化を認識せず、300sまでしか実験を行わなかったためであると考えられる。すなわち、Fig. 4において、もし δ_p の生成を無視して300sまでの実験結果で考えれば、たとえば ζ 相の成長速度の傾きは $n=0.5$ より明らかに小さな値となる。

ところで、先にも触れたように、 δ 相はその組織的な特徴から、しばしばFe濃度の高い側に δ_k 相、低い側に δ_p 相という相の区別がなされる⁶⁾。一時これらは互いに別相であるとの説も出されたが⁴⁾、最近では前者が後者の規則相であることが確認され⁷⁾ Fig. 1に示すように2相領域で区別されるような別相とはされていない¹⁾。Fig. 3やFig. 4に示した δ 相の挙動は、明らかに100 s以降から δ_p 相が生成し始めることを示唆しており、両相が2相領域を形成する別相である可能性を強く示唆している。そこで、 δ_k および δ_p 相の間に2相域が存在するか否かを拡散対の濃度プロファイルから調査した。

3・2 δ 相内の濃度プロファイル

Fig. 5(a)および(b)はそれぞれ450°C、1200 s試料における δ_p/ζ 界面、 δ_k/δ_p 界面近傍の濃度プロファイルを示している。通常、拡散対の拡散層に異相界面が存在する場合、Fig. 5(a)の δ/ζ 界面の例に示すように、界面への合金濃度の外挿により平衡組成を決定することができる。 δ_k/δ_p 界面の濃度プロファイルを見ると、Fig. 5(b)に示す様に δ_k/δ_p 界面付近に明確な濃度ステップが得られることが判明した。この事実は、 δ 相内にも $\delta_k+\delta_p$ の2相領域が存在する可能性を示唆している。この現象の確認を行うために、500~625°Cまでの温度範囲で同様な実験を行った。500°Cおよび575°Cの結果をFig. 6に示す。500°Cおよび550°Cの試料では、Fig. 6(a)に示すように450°Cと同様の明瞭な濃度ギャップが得られたが、575°C以上の高温域の試料では、Fig. 6(b)に示すように δ 相内の濃度ギャップは明瞭には見られず、ギャップに対応した濃度域にプロファイルの曲が

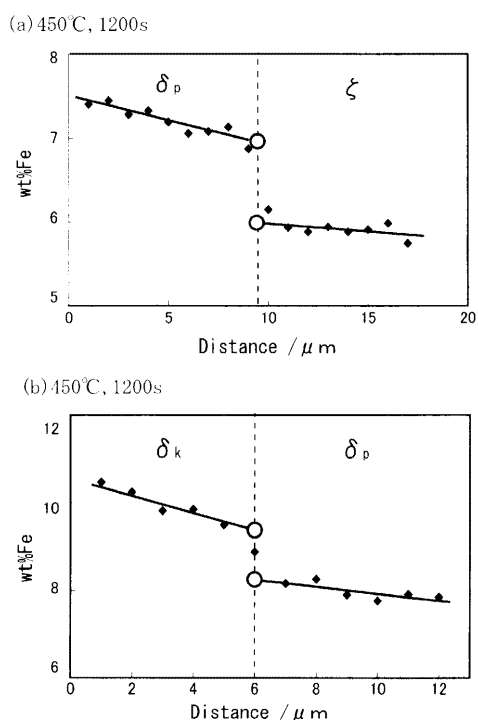


Fig. 5. Concentration profiles of (a) δ_p/ζ and (b) δ_k/δ_p boundaries in diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couples dipped at 450°C for 1200 s.

りのみが見られた。このようなプロファイルの曲がりは、一般に高温相と低温相の相互拡散係数の違いから生じるものであり⁸⁾、折れ曲がりの生じる組成が2次の規則-不規則変態の臨界組成に対応していると考えられる⁹⁾。以上の分析結果をまとめると、 δ 相内の濃度ギャップや特異点の組成は、Fig. 7に示す通りになる。低温域の濃度ギャップを $\delta_k+\delta_p$ 2相分離であると仮定すれば、2相分離域は575°C以下で出現するが、これ以上の温度では2次の規則変態へ変化すると結論できる。Fig. 7からわかるように、この規則

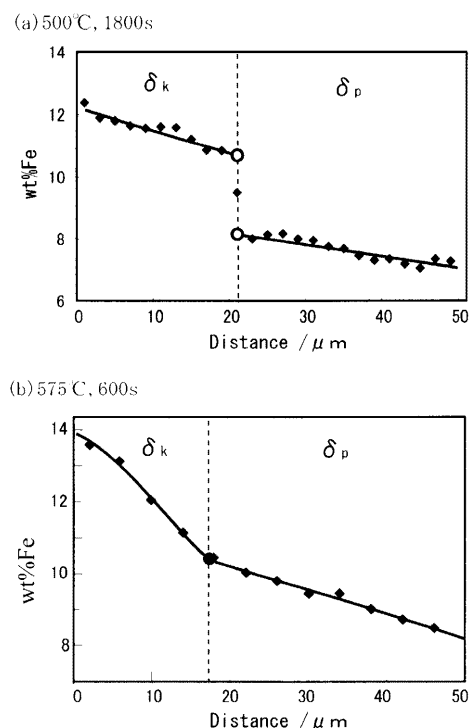


Fig. 6. Concentration profiles of δ_k/δ_p boundaries in diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couples dipped (a) at 500°C for 1800s and (b) at 575°C for 600 s.

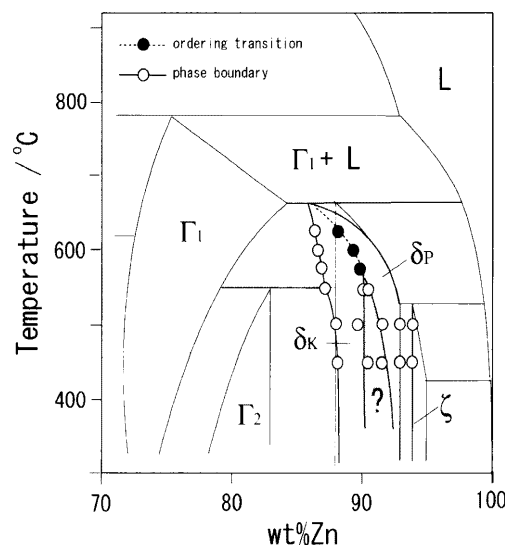


Fig. 7. Zn-rich portion of Fe-Zn binary phase diagram determined by the present study, where presence of the $\delta_k + \delta_p$ two-phase region is doubtful.

変態温度は高温になるにつれ大きく高Fe側へと湾曲し、 Γ_2/δ_k および Γ_1/δ_k 平衡の δ 相の固溶度が温度の上昇につれ次第に高Fe側へシフトすることも明らかとなった。

以上の相平衡に関する実験に基づき450°Cでは δ_k と δ_p が別相であると仮定した場合、100s付近での異常な相成長挙動は次のように説明できる。

(1) 反応初期では、 δ_k に比して δ_p の核生成が遅いため δ_p 相を考えない状態での局所平衡に従って各相が成長する。実際、Fig. 3(b)の組織において δ_k と ζ 相が直接的に接している界面近傍の濃度分析を行ったところ、Fig. 8に示すように、 ζ 相は平衡状態の組成 (Fig. 5(a)参照)と比較しておよそ1.5wt%も高いFe濃度域まで存在している。これは、安定な δ_p 相を除いた場合に出現する可能性がある δ_k/ζ 間の準安定な局所平衡が成立していることを示唆する。

(2) 100s以上を経過すると安定相の δ_p が生成して定常状態に至るまで急成長するが、これは、安定状態ではFe過剰な過飽和状態で存在する ζ 相内に、安定相である δ_p が

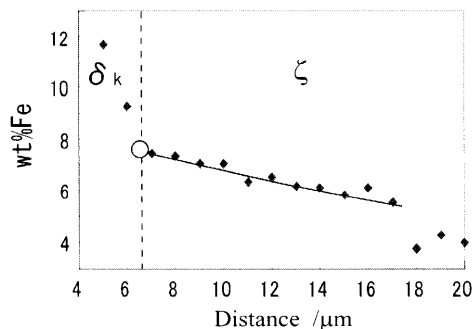


Fig. 8. Concentration profile of δ_k/ζ boundary in diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couples dipped at 450°C for 60 s.

核生成・成長すると考えれば説明ができる。この影響で層全体や ζ 相の成長速度が一時的に低下するが、定常状態に至ると改めてルート則に従った成長となる。

以上のように、固液拡散対の実験からその存在が強く示唆される2相分離の有無を確認するために $\delta_k+\delta_p$ の2相共存領域の合金試料を多数作製し組織観察を試みた。しかし、それらの合金試料では2相組織を得ることができなかった。そこで、400°Cにおいて2相分離が存在するか否かを固体拡散対により調査した。

3.3 固体拡散対の組織変化

固体拡散対での実験結果は、先の固液拡散対とは全く異なるものであった。400°Cで1時間、8時間および100時間の拡散処理を行った固体拡散対試料の組織と対応する濃度プロファイルをFig. 9に示す。すなわち、熱処理の初期においては、Fig. 9(a)に示すように δ_k ではなく、Fe濃度の低い δ_p が先に出現して成長するが、熱処理時間が約2時間に達するとFe濃度の高い δ_k が出現しFig. 9(b)のようにしだいに δ_p の領域を侵食していく。そして、熱処理時間が約50時間以上になると、Fig. 9(c)に示すように δ 相全体が δ_k 相の組織に置き換わり、 δ_p 相は完全に消滅した。ここで、高Fe側に偏倚していた初期 δ_k のプロファイルは、 δ_p 相を完全に侵食した後には、一転して全領域に渡りなだらかなものに変化している。また、 δ_k および δ_p 各相の組織的特徴を比較すると、Fig. 10に見られるように固体拡散対では δ_p 相よりむしろ後から出現する δ_k 相が異方性の強い柱状組織を呈していることがわかる。一方、Fig. 9(b)に見られるとおり、 δ_k および δ_p 両相が共存している場合には、 δ_k/δ_p 相間には濃度ギャップが見られ、その濃度ステップはおよそ9.5wt%と7.5wt%Feである。これらの組成は、Fig. 7に示した固液拡散対により決定された $\delta_k+\delta_p$ 相分離線のちょ

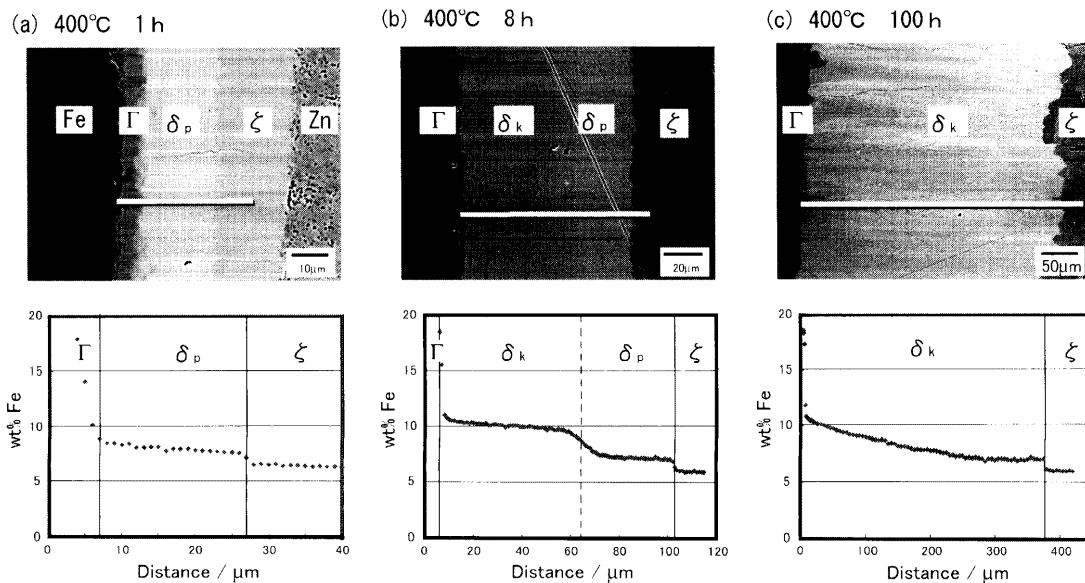


Fig. 9. Back scattered electron (BSE) images and their corresponding concentration profiles in diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couples annealed at 400°C for (a) 1 h, (b) 8 h and (c) 100 h. In solid diffusion couples, δ_k later appears and completely covers former δ_p region.

うど延長線上に位置している。しかし、Fig. 9(b)に示す δ_k/δ_p 界面付近における濃度変化は、450°Cの固液拡散対におけるものと比べ、非常になだらかなものである。ちなみに、400°Cの固体拡散対において δ_k 相が後から出現すること、また δ_k/δ_p 界面付近に急激な濃度変化が生じることは、Syahbuddinら¹⁰⁾およびOnishiら¹¹⁾によって報告された結果と良い一致を示している。

以上のように、固体拡散対における δ 相および ζ 相の生成機構は、固液拡散対とは全く異なる。すなわち、固液拡散対では、始めに高Fe組成を持つ δ_k が生成し、しばらく

の潜伏期を経てから δ_p 相が出現するが、その後、 δ_k , δ_p 共にルート則に従った成長を見せる。一方、固体拡散対では、始めに低Fe組成を持つ δ_p が生成し、しばらくの潜伏期を経てから δ_k 相が出現した後、 δ_k 相は δ_p 相以上に早く成長し続け、最終的には δ_p 域を完全に侵食してしまう。また、長時間の熱処理を行った試料のプロファイルの形は、明らかに δ 相が単相であることを示すものである。もし、本質的に δ_k/δ_p 相間に2相域が存在するならば、 δ_p 相を完全に侵食した後に残された δ_k 相が、Fig. 9(c)に示すような δ_p 相安定領域にまで及ぶなだらかなプロファイルとはなり得ないものと考えられる。

3.4 δ_k/δ_p 相間の濃度ギャップ

すでに論じてきたように固体拡散対での実験結果は、固液拡散対において示された δ 相の2相分離説に対して多くの矛盾を示すものである。しかし、2相分離が存在しないと仮定した場合、固液拡散対に見られたような、一定の潜伏期間を経てからの δ_p 相の核生成・成長挙動を説明することもまた同時に困難である。ここで、 δ_k および δ_p 相間の組織的特徴に改めて注目すると、固液拡散対では一般に報告されているように δ_k 相は等軸晶、 δ_p 相は柱状晶という特徴を示す³⁾。しかし、固体拡散対では両相とも柱状晶的で、 δ_k 相の方がより明瞭な異方性を有している。このことは、柱状晶であることが δ_p 相の本質的な特徴ではなく、むしろ一定の潜伏期間を経て後から生成する相がより明瞭

Fe/Zn 400°C 8h

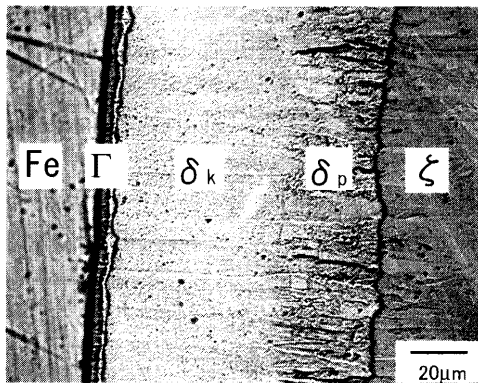


Fig. 10. Microstructure of diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couple annealed at 400°C for 8h.

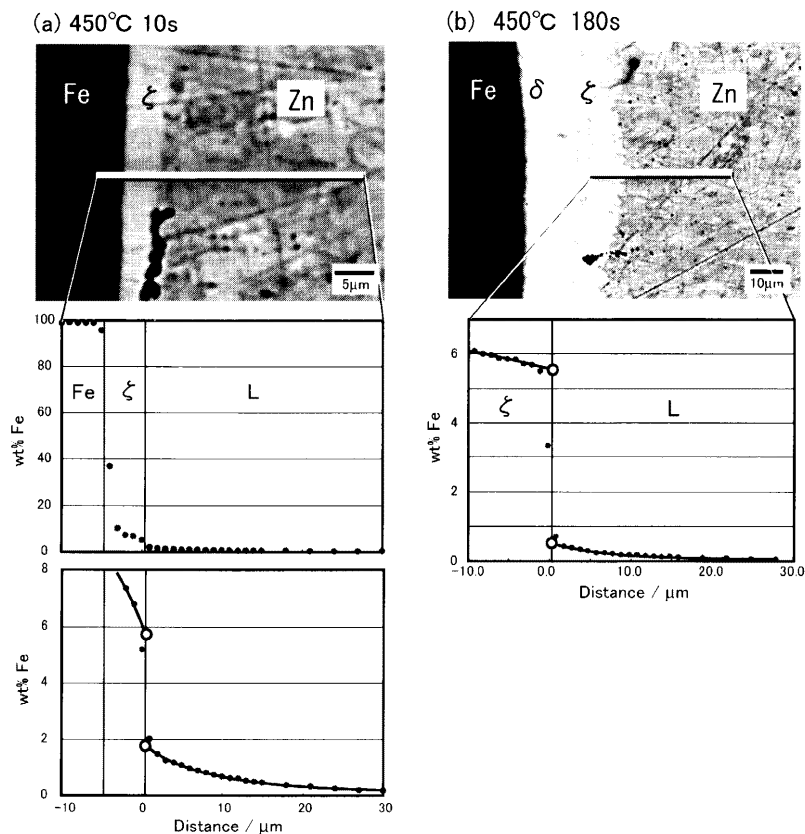


Fig. 11. BSE images and their corresponding concentration profiles in diffusion zone formed in Fe/Zn diffusion couples dipped at 450°C for (a) 10 s and (b) 180 s.

な柱状晶となることを示している。また、すでに大西ら¹²⁾により指摘されているように、このような組織形態そのものの違いが拡散挙動に大きく影響を与え、本研究で示された不可解な挙動を出現させることも十分に考えられる。

Fig.11に450°Cで10sおよび180sの処理を行った固液拡散対の液相のプロファイルを示す。状態図によれば、450°Cにおける ζ/L 界面の液相側の平衡濃度は極めて小さいものであり、実際、本実験で調査した180sの拡散対では約0.5wt% Feであった。ところが、Fig.11(a)に示すように10sでは約2wt% Feにも達していることが判明した。このことは、固液拡散対の初期過程では、Fig. 8に示した δ/ζ 界面の場合に限らず、 ζ/L 界面を始めとした他の界面においても局所平衡は必ずしも成立していないことを示唆している。したがって、固液拡散対の初期における δ_p 相の潜伏は、非平衡状態において生じた特殊な現象である可能性も考えられる。

いずれにしても、Fe-Zn系の固液および固体拡散対実験で得られた δ 相を始めとした中間相の生成・成長挙動は、非常に複雑であり、その解明には更なる研究が必要である。

5. 結言

Fe/Zn界面における中間相の成長挙動を調査するために固液および固体拡散対を作製して組織観察および濃度プロファイルの作成を行った。主な結果は以下の通りである。

(1) 450°Cで行った固液拡散対では、初期に ζ 相および δ_k 相が生成し、およそ100sの経過後に δ_p と考えられる相の出現が見られた。

(2) この時の各相の相厚変化は、 δ_p 相の出現がみられ

る100sを挟み、短時間側、長時間側それぞれにおいてルート則に従う挙動を示した。

(3) 450~550°Cまでの固液拡散対では、長時間の処理において得られた濃度プロファイルの δ_k と δ_p との界面に濃度ギャップが見られた。また、それ以上の温度域では濃度ギャップは見られず、プロファイルの曲がりが見られた。

(4) 400°Cで行った固体拡散対では、初期に ζ 相および δ_p 相が生成し、およそ2hの経過後に δ_k と考えられる相の出現が見られた。その後、 δ_k と考えられる相は急速に成長し、約50時間の経過後に δ_p 相を完全に侵食した。

本研究は、東北大学大学院 宮武耕志、木村崇、木村剛各氏の協力によって行われた。記して感謝する。

文 献

- 1) A.R.Marder: *Prog. Mater. Sci.*, **45** (2000), 191.
- 2) B.P.Burton and P.Perrot: *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ed. by H.Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, (1993), 459.
- 3) J.Mackowiak and N.R.Short: *Int. Met. Rev.*, (1979), 1.
- 4) M.A.Ghoniem and K.Lohberg: *Metallurgy*, **10** (1972), 1026.
- 5) C.E.Jordan and A.R.Marder: *J. Mater. Sci.*, **32** (1997), 5593.
- 6) A.A.Harshmann: 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Paris 1964, ed. by Zinc Development Association, London, Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- 7) M.H.Hong and H.Saka: *Scr. Mater.*, **36** (1997), 1423.
- 8) C.G.Schon and G.Inden: *Acta Mater.*, **46** (1998), 4219.
- 9) K.Ishikawa, M.Ise, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida: *Ber Bunsenges. Phys. Chem. Solids*, **102** (1998), 1206.
- 10) Syahbuddin, P.R.Munroe, C.S.Laksmi and B.Gleeson: *Mater. Sci. Eng. A*, **A251** (1998), 87.
- 11) M.Onishi, Y.Wakamatsu and Y.Miura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974), 331.
- 12) M.Onishi, Y.Wakamatsu, K.Fukumoto and M.Sagara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36** (1972), 150.