## 論説



## Ni-Cr-Al 合金のセル状析出に及ぼす添加元素の影響

植田茂紀 \*1, 清水哲也 \*1, 梶原正憲 \*2

# Influence of Additional Alloying Elements on Cellular Precipitation in Ni-Cr-Al Alloys

Shigeki Ueta, Tetsuya Shimizu, and Masanori Kajihara

## Synopsis

A Ni-38 mass% Cr-3.8 mass% Al alloy possesses higher hardness and tensile strength than conventional Ni-base alloys. Such excellent properties are attributed to the discontinuous or cellular precipitation of the Cr-rich solid-solution ( $\alpha$ ) phase with the body-centered cubic (bcc) structure combined with the continuous precipitation of the Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma$ ') phase with the L1<sub>2</sub> structure from the Ni-rich solid-solution ( $\gamma$ ) phase with the face-centered cubic (fcc) structure. Due to the cellular precipitation, the untransformed matrix of the  $\gamma$  phase is transformed into the cell consisting of the  $\gamma$  and  $\alpha$  lamellae dispersed with fine  $\gamma$ ' particles. Since the growth of the cell is controlled by the boundary diffusion along the moving boundary between the cell and the untransformed matrix, it occurs rather fast. In such a case, it is not easy to realize the uniformly transformed cell over the whole area of the alloy with a large size. In order to find the alloying element inhibiting the growth of the cell, the influence of Mo, W and Fe on the kinetics of the cellular precipitation was experimentally observed using Ni-Cr-Al alloys with 35-36 mass% Cr and 3.8 mass% Al containing 1-2 mass% Mo, 1-2 mass% W or 5 mass% Fe. According to the observation, the overall growth of the cell is decelerated by Mo and W, but accelerated by Fe. Furthermore, the influence is more remarkable for Mo than for W. Thus, Mo is one of the most effective alloying elements suppressing the growth of the cell.

## 1. 緒 言

Ni-38 mass%Cr-3.8 mass%Al 合金を  $\gamma$  単相領域において 固溶化加熱処理した後  $(\gamma+\gamma'+a)$  三相領域で時効加熱処理すると、 $\gamma'$  相の微細粒子が  $\gamma$  母相に均一に分散した  $(\gamma+\gamma')$  二相組織が連続析出により生成した後、層状の  $\gamma$  相と  $\alpha$  相から成る  $(\gamma+\alpha)$  セル状組織が不連続析出により生成する。その際、 $(\gamma+\gamma')$  二相組織中の  $\gamma'$  相は  $(\gamma+\alpha)$  セル状組織の内部に微細な分散粒子として取り込まれる。ここで、 $\gamma$  相は面心立方構造 (fcc) の Ni 固溶体相であり、 $\alpha$  相は体心立方構造 (bcc) の Cr 固溶体相であり、 $\gamma'$  相は L12 構造の Ni3Al である。既に前報で報告したように  $\gamma'$ 0, このような  $\gamma'$ 1,  $\gamma'$ 2, このような  $\gamma'$ 3,  $\gamma'$ 4,  $\gamma'$ 4,  $\gamma'$ 5,  $\gamma'$ 6,  $\gamma'$ 7,  $\gamma'$ 7,  $\gamma'$ 8,  $\gamma'$ 8,  $\gamma'$ 9,  $\gamma'$ 9,

料などへの応用が検討されている.

上述のように、Ni-38Cr-3.8Al 合金では時効加熱処理の 初期段階における  $\gamma$ '相の生成により Ni と Al が消費されるため、 $\gamma$  母相の Cr 濃度が高くなる. このような Cr 濃度の増加は、 $(\gamma+a)$  セル状組織の生成のための駆動力を高めることになる。また、同駆動力の増加は時効温度が高くなると顕著になる  $^2$ , $^3$ )。このため、Ni-38Cr-3.8Al 合金の時効硬化速度は、約 700  $^{\circ}$  以上の高温度域において従来型の Ni 基超合金よりも著しく大きい  $^4$ 0. ところで、形状の大きな Ni-38Cr-3.8Al 合金では、固溶化加熱処理後の冷却過程において、合金表面部の冷却速度が大きくても合金中心部の冷却速度はかなり小さくなる。このような状況では、合金中心部において  $(\gamma+\gamma'+a)$ セル状組織の生成が生じ、時効硬化する危険性がある  $^{\circ}$ 0. 合金中心部における時効硬化は、冷却過程における合金の折損を誘発したり、部品製造時の切断加工やドリル加工を困難

2008年6月5日受付

<sup>\* 1</sup> 大同特殊鋼㈱研究開発本部(Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

<sup>\* 2</sup> 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 材料物理科学専攻,工博(Dr., Eng., Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

にする. しかし、残念ながら、現有の製造設備では、Ni-38Cr-3.8Al 合金のセル状組織の生成を抑制するような冷却条件の実現は困難である.

ところで、不連続析出によるセル状組織の成長速度は、合金成分の添加に依存して変化する 51.61. そこで、Ni-38Cr-3.8Al 合金のセル状組織の成長を抑制するような添加元素が見つかれば、形状が大きくても合金中心部で時効硬化の起りにくい製品の開発が可能となる. しかし、Ni-Cr-Al 三元系はもちろんのこと Ni-Cr 二元系においてさえも、セル状組織の成長挙動に及ぼす添加元素の影響に対する信頼性の高い研究報告は残念ながら存在しないのが現状である. そこで、本研究では、第 4 元素添加によるセル状組織の成長抑制の可能性を検討するため、Mo、W および Fe を候補添加元素として選定し、Ni-Cr-Al 合金のセル状組織の成長挙動に及ぼすこれらの添加元素の影響を調査した.

## 2. 実験方法

## 2. 1 合金組成の選定

Ni-38Cr-3.8Al 合金の  $\gamma$  相に対する  $\alpha$  相の固溶温度は約1440 K とかなり高くなっている. そこで、開発合金の実用性の向上を目指し、上記固溶温度が1400 K 以下となる成分範囲で Mo, W および Fe の添加を検討した. そこで、状態図計算ソフト Thermo-Calc と Ni 基合金熱力学データベース Ni-Data Ver.6(Thermotech Ltd.)を用い、 $\alpha$  相の固溶温度に及ぼす Mo, W および Fe の影響を計算した. その結果を Fig.1 に示す. ここで、Fig.1(a)、(b) および (c) は、それぞれ Ni-38Cr-3.8Al-X 四元系(X: Mo, W, Fe)の計算状態図の縦断面図を表している. いずれの添加元素においても濃度が大きくなると上記固溶温度は高くなる. しかし、温度上昇の程度は、W で顕著であるが Mo, Feでは比較的緩やかである. Fig.2 に、種々の Cr 濃度に対して計算した  $\alpha$  相固溶温度と Mo,W,Fe 濃度の関係を示す.

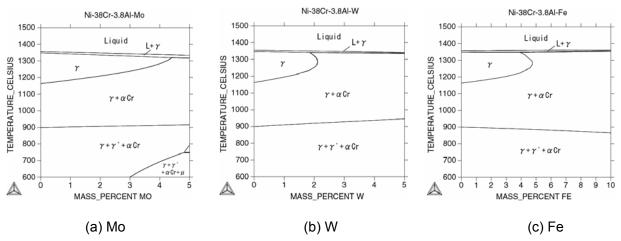


Fig.1. Vertical sections of the phase diagram in the Ni-38Cr-3.8Al-X system calculated by Thermo-Calc for (a) X = Mo, (b) X = W and (c) X = Fe.

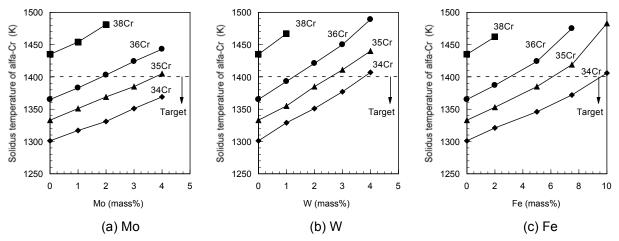


Fig.2. The solubility limit of the  $\alpha$  phase in the  $\gamma$  phase versus the concentration of element X calculated by Thermo-Calc at various Cr concentrations for (a) X = Mo, (b) X = W and (c) X = Fe.

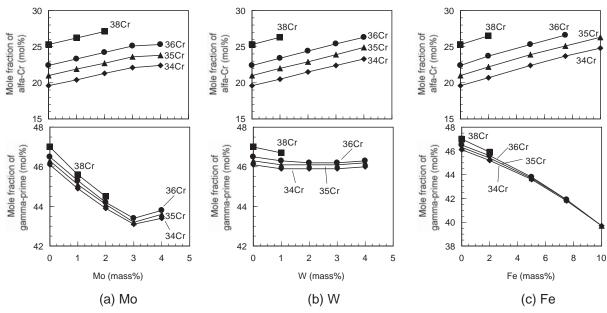


Fig.3. The mole fractions of the  $\alpha$  and  $\gamma'$  phases versus the concentration of element X calculated by Thermo-Calc at 873 K for (a) X = Mo, (b) X = W and (c) X = Fe.

Mo. W および Fe の濃度が大きくても、Cr 濃度が小さく なると上記固溶温度は低下する. そこで, Fig.2 の結果に 基づき、Mo、W および Fe の添加を 1 mass% 以上に設定 するために、Cr 濃度を 36 mass% 以下とすることとした. 一方, Fig.3(a), (b) および (c) は, それぞれは Fig.2(a), (b) および(c) の組成範囲の Ni-Cr-3.8Al-X 四元系合金に 対する 873 K における  $\alpha$  相および  $\gamma$  相のモル分率の組 成依存性を示す. a相のモル分率はCr, Mo, Wおよび Fe の濃度が大きくなると単調に増加する.これに対し. γ'相のモル分率は、Cr 濃度が大きくなると増加するが、 Moや Feの濃度大きくなるとおおむね減少する.しかし、 W 濃度が変化しても、 y'相のモル分率はほぼ一定となっ ている. そこで、α相とγ'相のモル分率をほぼ一定値に 揃えるために、Ni-Cr-3.8Al-X四元系合金におけるMo, W および Fe の最大濃度をそれぞれ 2 mass%, 2 mass% お よび5 mass% とした.

#### 2.2 合金試料の作製

2.1 節において決定した 5 種類の Ni-Cr-Al-X 四元系合金 の配合組成を Table 1 に示す. 以下では、それぞれ Base 合金, 1Mo 合金, 2Mo 合金, 1W 合金, 2W 合金および 5Fe 合金と略記することにする. また, Table 1 には, y 相に対する a 相の固溶温度や 873 K における a 相および γ'相のモル分率に対する計算値を示す. Mo, W および Fe 添加合金における  $\alpha$  相および  $\gamma$  相のモル分率は、Base 合金における 25 mol% および 47 mol% よりやや低いもの の, 23 mol% および 44 ~ 46 mol% とほぼ一定になって いる. これらの合金を真空雰囲気の高周波溶解法により. 50 kg の鋳塊として溶製した. この鋳塊を 1473 K で 57.6 ks の均質化加熱処理した後、熱間鍛造および熱間圧延よ り直径が 16 mm の棒状試料にした。同棒状試料を一定温 度で 1.8 ks の固溶化加熱処理した後、水冷した、その際、 固溶化温度は、Base 合金では 1473 K であり、その他の 合金では1423 Kとなっている. これらの固溶加熱試料を 773~1073 K の温度範囲で 0.9~180 ks 等温時効加熱処

Alloy	С	Cr Al Mo W Fe B N		Ni	α Cr Solidus	at 873 K (mol%)					
									(K)	α Cr	γ'
Base	0.02	38.1	3.8	-	-	-	0.003	-	1435	25.3	47.0
1Mo	0.01	36.1	3.8	1.0	-	-	0.003		1383	23.3	45.3
2Mo	0.02	34.9	3.8	2.0	-	-	0.003	Bal.	1369	22.7	44.1
1W	0.02	35.9	3.8	-	1.0	-	0.003	Dai.	1393	23.4	46.3
2W	0.01	35.2	3.9	-	2.1	-	0.003		1385	22.9	46.1
5Fe	0.01	35.2	3.9	-	-	5.02	0.003		1385	23.9	43.7

理した後,空冷した. 続いて各熱処理試料の切断面を鏡面機械研磨し,60 mlのメタノール,30 mlの塩酸および3gの塩化第二鉄を配合した腐食液で化学腐食した後,ミクロ組織を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡により観察した.

## 3. 結 果

## 3. 1 ミクロ組織

固溶加熱処理した種々の合金の光学顕微鏡によるミクロ組織を Fig.4 に示す。 2Mo 合金および 2W 合金、5Fe 合金では未固溶の  $\alpha$  相がわずかに認められるが、ほとんどは  $\gamma$  単相組織となっている。また、 $\gamma$  母相の結晶粒径は

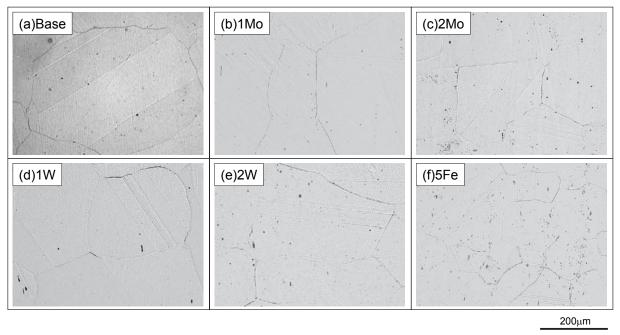


Fig.4. Optical micrographs of the Ni-Cr-Al-X alloys solution-treated for 1.8 ks at (a) 1473 K and (b)-(f) 1423 K: (a) Base alloy, (b) 1Mo alloy, (c) 2Mo alloy, (d) 1W alloy, (e) 2W alloy and (f) 5Fe alloy.

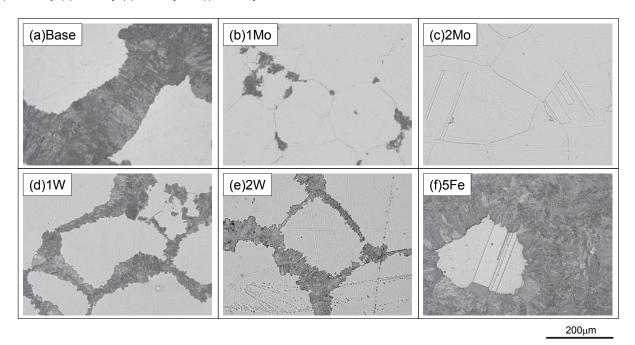


Fig.5. Optical micrographs of the Ni-Cr-Al-X alloys aged at 873 K for 28.8 ks: (a) Base alloy, (b) 1Mo alloy, (c) 2Mo alloy, (d) 1W alloy, (e) 2W alloy and (f) 5Fe alloy.

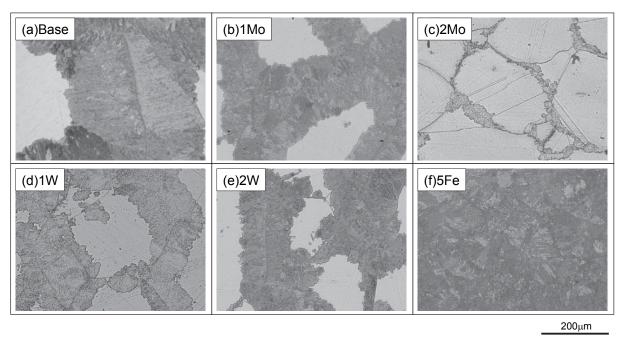


Fig.6. Optical micrographs of the Ni-Cr-Al-X alloys aged at 973 K for 3.6 ks: (a) Base alloy, (b) 1Mo alloy, (c) 2Mo alloy, (d) 1W alloy, (e) 2W alloy and (f) 5Fe alloy.

200~400 µm 程度となっている.

一方、873K で 28.8 ks の時効加熱処理した種々の合金のミクロ組織を Fig.5 に示す。2Mo 合金を除くほとんどの合金において、 $\gamma$  母相の粒界に沿ってセル状組織が生成している。また、粒界に垂直な方向におけるセル状組織の幅は、Base 合金や 5Fe 合金で大きく、1Mo 合金、1W 合金および 2W 合金で小さくなっている。

また、973 K で 3.6 ks の時効加熱処理した種々の合金のミクロ組織を Fig.6 に示す、Fig.5 の 873 K におけるよりも時効時間が短いにも係らず、セル状組織の体積率は Fig.6 の 973 K において大きくなっている。特に、2Mo合金は、Fig.5(c) の 873 K では  $\gamma$  単相組織であったが、Fig.6(c) の 973 K ではセル状組織が生成している。また、Fig.6(f) の 5Fe 合金では、セル状組織が試料全面を覆っている。

### 3. 2 セル状組織の成長挙動

Fig.5 や Fig.6 の時効加熱試料で観察されたセル状組織を Fig.7 に模式的 n に示す。同図のように、切断面上のセル状組織の最も幅の広い箇所において、セル状組織の先進移動粒界と y 母相の粒界との距離 w[m] を各切断面のミクロ組織に対し 40 箇所以上測定し、平均値を求めた、以下では、同平均値をただ単に w と記述することにする。時効温度 873 K および 973 K に対する移動距離 w の時効時間依存性をそれぞれ Fig.8(a) および (b) に示す。移動距離 w は時効時間が長くなると単調に増加する。873 K に

おける移動距離の時間依存の傾き、すなわちセル成長速度は、Base 合金と 5Fe 合金で同程度であるが、1W 合金と 2W 合金で約 1/3 程度、1Mo 合金と 2Mo 合金で約 1/10とかなり小さくなっている。また、973 K におけるセル成長速度は、1W 合金、2W 合金および 1Mo 合金は Base合金の約 1/2 程度、2Mo 合金で約 1/10となっている。なお、5Fe 合金では、973 K で 1.8 ks の時効加熱処理でもセル状組織が試料全面を覆ってしまうため、先進移動粒界の移動距離を測定することができなかった。

Fig.8 のような実験結果において、各時効温度および時効時間におけるセル成長速度  $\nu[\text{m/s}]$  を算出した。その結果を Fig.9 に示す。いずれの合金においても、成長速度  $\nu$ 

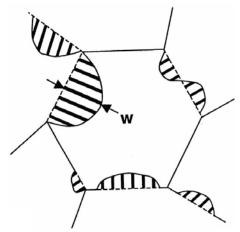


Fig. 7. Schematic microstructure of cellular precipitation indicating the migration distance w of the moving boundary<sup>7)</sup>.

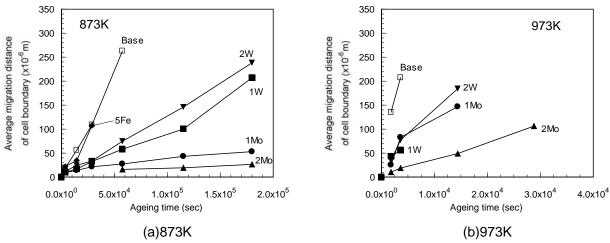


Fig.8. The migration distance <w> of the moving boundary versus the ageing time at (a) 873 K and (b) 973 K.

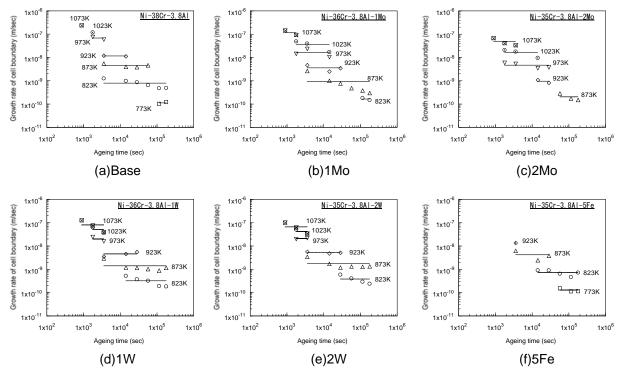


Fig.9. The migration rate <v> of the moving boundary versus the ageing time at various temperatures for (a) Base alloy, (b) 1Mo alloy, (c) 2Mo alloy, (d) 1W alloy, (e) 2W alloy and (f) 5Fe alloy.

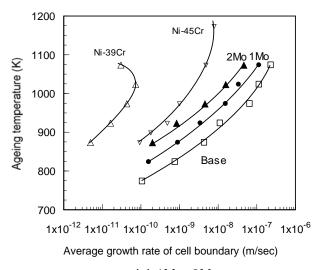
は時効時間によらずほぼ一定となっている. また, 各合金の成長速度 v は, 時効温度が高くなると単調に増加する.

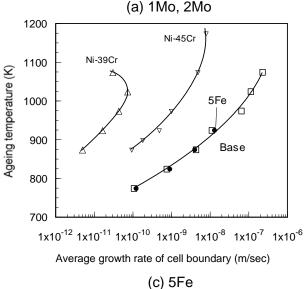
種々の合金に対する成長速度と時効温度の関係をFig.10に示す。セル成長速度は1Mo合金および2Mo合金ではMo濃度が高くなると単調に減少するが、1W合金および2W合金では1 mass%以下においてW濃度が高くなると減少するものの1 mass%以上においてはW濃度依存が小さくなる。これに対し、5Fe合金では、セル成長速度がBase合金とほぼ等しくなっている。また、Fig.10

には、Ni-Cr 二元系合金に対する同様の結果®を重ね合せて示す。これらの Ni-Cr 二元系合金におけるセル成長速度は、本研究のいずれの合金よりも小さくなっている。

#### 3.3 セル状組織のラメラー間隔

973 K で時効加熱処理した種々の合金の走査型電子顕微鏡によるセル内部組織を Fig.11 に示す。同図において、白いコントラストの薄い板は  $\alpha$  相である。また、  $\alpha$  相板に挟まれた  $\gamma$  相は化学腐食により溶解してしまうため、各  $\alpha$  相板の間に隙間が生成する。このラメラー間隔を 40





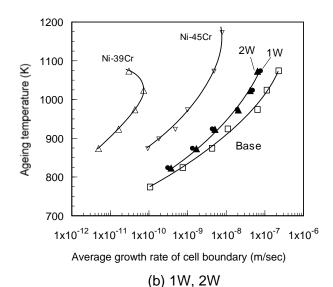


Fig.10. The ageing temperature versus the migration rate <v> of the moving boundary for (a) 1Mo and 2Mo alloys, (b) 1W and 2W alloys and (c) 5Fe alloy.

個以上のセルに対し測定し、平均値 $\lambda_0$ を算出した。また、同平均値 $\lambda_0$ に対し次式のような補正 $^{9}$ を行い、平均ラメラー間隔 $\lambda$ を求めた。

 $\lambda=0.5\lambda_0$  (1) 各時効加熱温度で同様に測定した結果を Fig.12 に示す. ラメラー間隔はほとんどの時効温度において Mo、W および Fe の添加により増加する. このような影響は、特に Mo において顕著である. しかし、Ni-45Cr 二元系合金  $^3$  の 873  $\sim$  1173 K における  $\lambda=200\times10^9\sim500\times10^9$  m に比較すると 1 桁程度小さくなっている.

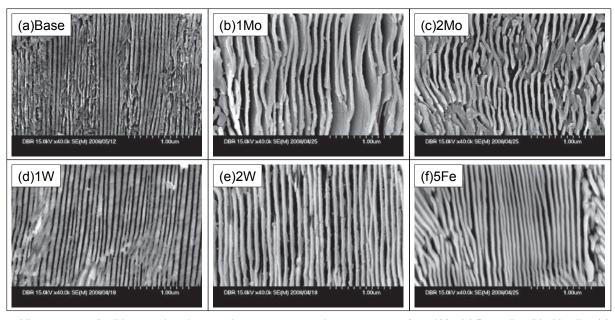


Fig.11. Microstructure of cell by scanning electron microscopy at an ageing temperature of 973 K for (a) Base alloy, (b) 1Mo alloy, (c) 2Mo alloy, (d) 1W alloy, (e) 2W alloy and (f) 5Fe alloy.



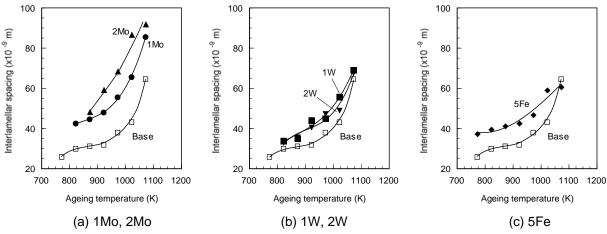


Fig.12. The interlamellar spacing < λ > versus the ageing temperature for (a) 1Mo and 2Mo alloys, (b) 1W and 2W alloys and (c) 5Fe alloy.

#### 4. 考 察

上述のように、Ni-Cr-Al 合金のセル状組織の成長速度は Mo, WおよびFeの添加により変化することが判明した. このようなセル状組織の成長速度に及ぼす添加元素の影 響については、種々の合金系に対する観察実験が行われ ている10)~13). また, これらの観察結果を説明するため に、原子サイズの差に起因した影響14)~16)、原子価の違 いに起因した影響い、セル界面に合金元素が偏析して拡 散の障壁となるソリュートドラッグ効果 18) を考慮した機 構などが提案されている 5,60. 特に、Manna らは、Pb-Sn 二元系合金に少量の Cd や Sb を添加した際にセル状組織 の成長が抑制されることを実験的に観察している. また, このような成長の抑制は、Sn、Cd および Sb の原子サイ ズや原子価に大きな差異がないことを踏まえ、ソリュー トドラッグ効果に起因していることを推測している19). 本研究における Ni, Cr, Mo, W および Fe に対する原子 半径および原子価を Table 2 に示す. これら5 種類 の合金元素においても、原子サイズや原子価に著しい差 異はなく、本研究で見られた Mo、W のセル成長速度の 減少は、ソリュートドラッグ効果のような機構によるも のと考えられる.

ところで、Ni-38Cr-3.8Al 合金は Al がγ 相の生成に 消費されるため、過飽和の Ni-Cr 二元系として式 (2) の Aaronson and Liu モデル 20) を適用し、セル境界の拡散挙 動を解析した2).

$$v = 4\frac{C^p - C^m}{C^p - C^0} \frac{\delta D_B}{\lambda^2}$$
 (2)

Table 2. Atomic radii and valences of Ni, Cr, Mo, W and Fe.

	Ni	Cr	Мо	W	Fe
atomic radius (nm)	0.135	0.140	0.145	0.135	0.140
valence	2	1	1	2	2

ここで、 $\delta$ はセル境界の厚さ、 $D_B$ はセル境界の界面拡散 係数、C<sup>0</sup> はマトリックス中の Cr 濃度、C<sup>m</sup> はセル境界で の  $\alpha$  相前面の Cr 濃度、 $C^P$  は  $\alpha$  相の Cr 濃度である。本研 究での Ni-Cr-3.8Al-X 合金は多元系であるが、簡便化のた め2元系と仮定し、(2)式より見かけ上のD<sub>B</sub>の値を算出 した. すなわち, 既報と同様<sup>2)</sup>, C<sup>0</sup>, C<sup>m</sup>, C<sup>P</sup>の平衡 Cr 濃度 を Thermo-Calc より計算し, 実験で求めたセル成長速度 v, ラメラー間隔  $\lambda$  を (2) 式に代入した. その結果を Fig.13 に示す.ここで $\delta$ はNiの格子定数である $3.6 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$ を 適用した. さらに D<sub>B</sub>を(3)のアレニウスの式で整理し, 拡散係数の活性化エネルギー  $\Delta$  H を求めた結果を Table 3に示す.



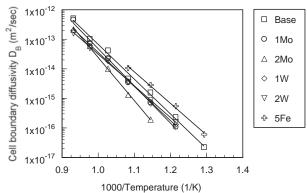


Fig.13. Arrhenius plots of cell boundary diffusivity.

Table 3. Activation energy and pre-exponential factor by Arrhenius equation of cell boundary diffusivities.

	$D_{B(0)}$ (m <sup>2</sup> /s)	Δ H (kJ/mol)
Base	$4.0 \times 10^{-2}$	225
1Mo	1.9 × 10 <sup>-1</sup>	241
2Mo	$9.0 \times 10^{\circ}$	279
1W	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	221
2W	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	205
5Fe	4.5 × 10 <sup>-3</sup>	204

1Mo 合金および 2Mo 合金では 2Mo 農度が高くなると、活性化エンタルピー 2 H および前指数因子項の 2Mo 2 H および前指数因子項の 2Mo 2 H および前指数因子項の 2Mo 2 H および前指数因子項の 2Mo 2Mo

## 5. 結論

Ni-Cr-Al 合金において,第 4 元素添加による  $(\gamma + \gamma' + \alpha)$  セル状組織の成長抑制の可能性を検討するために,Ni-(35-36) mass%Cr-3.8 mass%Al 合 金 に 1-2 mass% の Mo, 1-2 mass% の W,5 mass% の Fe を添加した Ni-Cr-Al-X 合金を 1423 K で固溶化加熱処理した後,773-1073 K の温度範囲で最長 180 ks の時効加熱処理した際のセル状組織成長挙動を調査し,以下の結論を得た.

- (1) Mo および W の添加は、セル状組織の成長を遅くする 効果がある.
- (2) 上記 (1) のセル成長抑制効果は、Wよりも Mo において顕著である.
- (3) Fe の添加には、セル状組織の成長抑制効果はない.
- (4) セル状組織内部の  $\gamma$  相と  $\alpha$  相のラメラー間隔は、Mo、W および Fe の添加により増加する.

#### (文献)

- 1) 高畑紀孝, 植田茂紀,清水哲也:電気製鋼, **75** (2004), 97.
- 2) 植田茂紀, 清水哲也, H.K.D.H.Bhadeshia: 電気製鋼, 77(2006), 133.
- 3) M. Kawase, H. Emoto and M. Kikuchi: Proc. Phase Tran. '87, University of Cambridge, Institute of Metals, edit by G.W. Lorimer, (1987), 254.
- 4) 霜鳥一三,河合光雄,野老博和:日本金属学会誌, **36** (1972), 685.
- D.B. Williams and E.P. Butler: Inter. Metals Rev., 26 (1981), 153.
- I. Manna, S.K. Padi and W. Gust: Inter. Metals Rev., 46 (2001), 2, 53.
- 7) P. Zieba and W. Gust: Z. Metallkd., 92 (2001), 7, 645
- 8) W. Gust, T. Ngun-Tat and B. Predel: Mater. Sci. Eng., 39 (1979), 15.

- 9) F.G. Caballero, C. Garcia-Andres and C. Capdevila: Mater. Character., 45 (2000), 1111.
- 10) 天野嘉次,香山滉一郎:日本金属学会誌,**35**(1971), 261.
- 11) 近藤充夫, 添野浩:日本金属学会誌, **39** (1975), 817.
- 12) 近藤充夫, 添野浩: 日本金属学会誌, **40** (1976), 419
- 13) 池野進, 佐治重興, 堀茂徳: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1105.
- 14) G. Kunze and P. Wincierz: Z. Metallkd., 56 (1965), 421.
- W.C. Hagel and H.J. Beattie: Trans. AIME., 215 (1959), 967.
- 16) B. Predel and H. Ruge: Z. Metallkd., 59 (1968), 777.
- 17) B. Predel and M. Fredel: Arch. Eisenhüttenwes., 44 (1973), 395
- 18) K. Lücke and K. Detert: Acta Metall., 5 (1957), 628.
- 19) I. Manna and S.K. Padi: Phys. Status Solidi (a), **123** (1991), 393.
- 20) H.I. Aaronson and Y.C. Liu: Scr. Metall., 2 (1968), 1.