



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-Cr系複合鋳込み遠心鋳造材のレーザ表面改質処理
Author(s)	大参, 達也; 高橋, 和久; 工藤, 昌行
Citation	日本金属学会誌, 65(11), 1038-1044 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.11_1038
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74667
Type	journal article
File Information	1-3.pdf



Al-Cr 系複合鋳込み遠心鋳造材のレーザ表面改質処理

大 参 達 也 高 橋 和 久* 工 藤 昌 行

北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 11 (2001), pp. 1038-1044
© 2001 The Japan Institute of Metals

Laser Surface Modification of Al-Cr Alloy Castings Produced by Centrifugal Duplex Casting

Tatsuya Ohmi, Kazuhisa Takahashi* and Masayuki Kudoh

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Effects of surface modification by a laser remelting process on the structure and hardness of surface composite castings of hyperperitectic Al-Cr alloys have been investigated. These castings were produced by either Centrifugal Duplex Casting (CDC process) or conventional centrifugal casting. The CDC process is applicable to the production of a tubular casting with an *in-situ* composite layer containing fine intermetallic crystals. On the other hand, there are coarse intermetallic crystals in the composite layer of the tubular castings produced by the conventional centrifugal casting.

The intermetallic crystals in the laser-melted zone in each specimen were extremely refined regardless of their original size. However, many cracks were observed in the coarse intermetallic crystals near the melted zone on the specimen produced by the conventional centrifugal casting. On the contrary, no such defect were seen in the CDC specimens with finely dispersed intermetallic crystals. In these specimens, the hardness of the melted zone was about 50% higher than the substrate. Furthermore, addition of Cu was effective for the hardening of both of the substrate and the melted zone.

(Received July 10, 2001; Accepted September 25, 2001)

Keywords: laser surface modification, remelting, rapid solidification, centrifugal casting, composite material, intermetallic compound, aluminum alloy, hardness, structure control, solidification

1. 緒 言

アルミニウム合金は、軽量構造材料として既に重要な位置を占めているが、その表面を硬化させて耐摩耗性の向上を図ることにより、さらに応用分野が拡大するものと期待されている。このような観点から、種々の表面硬化技術の開発が進められている¹⁾。これらの技術の原理は様々だが、凝固現象を直接利用したプロセスとしては、レーザビームや電子ビーム等の高エネルギー密度熱源を利用した再溶融処理²⁻⁶⁾や遠心鋳造による表面複合鋳物の製造⁷⁻¹¹⁾がある。これらのプロセスの特徴は、基材上に新たな硬化層を積層させるのではなく、基材そのものの凝固過程で表面を硬化させる点にあり、このため、プロセスにおける基本操作が比較的単純であり、また、得られる硬化層の密着性が優れている。

再溶融処理は、Si や遷移金属元素などを含有するアルミニウム合金の表面を局所的に溶融し、その溶融部が急速凝固することを利用して組織の微細化および過飽和固溶体の生成をはかるものである。しかし、この手法が本来の効果を発揮できる合金の組成は、必ずしも一般の実用合金とは一致しないため、適用合金種の点で制約が大きい¹⁾。

一方、遠心鋳造法に関しては、過包晶ないし過共晶の Al-遷移金属合金から晶出する硬質の初晶金属間化合物粒子を鋳

物の表面に集積することにより複合硬化層を形成する試みがなされている。この手法は、製品の鋳造段階で組成分布を制御することができるという点でユニークな手法と言える。しかし、通常の遠心鋳造法では、晶出する初晶金属間化合物が著しく粗大化するという問題がある^{10,11)}。著者らが提案した「複合鋳込み遠心鋳造法」¹²⁻¹⁵⁾は、この問題を解決することを目的としたものであり、本手法を過包晶 Al-Cr 合金や過共晶 Al-Ni 合金に適用することにより、微細な初晶金属間化合物が外周部に偏在した管状の表面複合鋳物を作製することができる。しかし、本手法により形成した複合層の硬さは、もっぱら密集した金属間化合物粒子により担われており¹⁴⁾、マトリックスの α 固溶体自体の硬さの向上は図られていない。従って、再溶融処理によって複合層の組織をより微細化するとともに過飽和固溶体の生成を図ることができれば、さらなる硬さの向上が期待できる。

そこで、本研究では、種々の条件で作製した複合鋳込み遠心鋳造材の複合層にレーザ再溶融処理を施し、主として凝固組織と硬さの変化に着目して、その改質効果を調査した。

2. 実 験 方 法

2.1 複合鋳込み遠心鋳造法

複合鋳込み遠心鋳造法は、組成の異なる 2 種類の溶湯を液相線温度の低い順に、遠心鋳造装置の回転鋳型内に時間差鋳造する手法である¹²⁻¹⁵⁾。ここでは、最初に鋳込む溶湯を

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

Table 1 Compositions of alloys used in the experiments. Specimens No. 1 to No. 4 were produced by Centrifugal Duplex Casting. Specimen No. 5 was produced by the conventional centrifugal casting.

Specimen No.	First melt	Second melt	Product
1	Al	Al-10%Cr	Al-2.5%Cr
2	Al	Al-15%Cr	Al-3.75%Cr
3	Al	Al-20%Cr	Al-5%Cr
4	Al-4%Cu	Al-15%Cr-2%Cu	Al-3.75%Cr-3.5%Cu
5		Al-5%Cr	Al-5%Cr

(Unit of concentration: mass%)

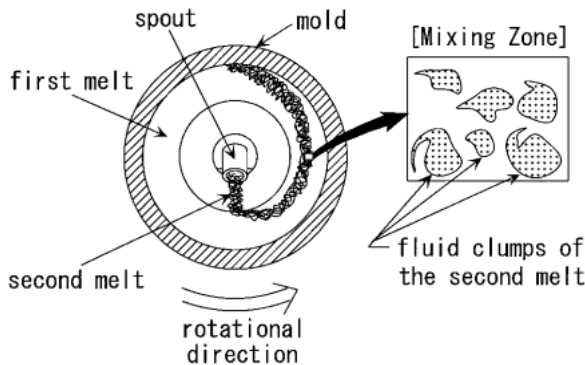


Fig. 1 Schematic illustration of the basic concept of Centrifugal Duplex Casting.^{12,13)}

「1次溶湯」、後から鋳込む溶湯を「2次溶湯」と呼ぶ。Table 1に、本研究で用いた溶湯の合金組成の組み合わせを示す。1次溶湯は、純Alないし亜共晶組成のAl-4 mass%Cu合金であり、一方、2次溶湯は高Cr濃度の過包晶Al-Cr合金ないしこれにCuを加えたAl-Cr-Cu系合金である。

Fig. 1に、複合鋳込み遠心鋳造法の概念図^{12,13)}を示す。本図では、既に回転鋳型内に鋳込まれて温度が低下した1次溶湯に2次溶湯が混合していく様子が示されている。2次溶湯は、高速で回転する1次溶湯の湯面に衝突した後、1次溶湯との密度差により、外周側に移動していく。この過程で、2次溶湯は分散・急冷され、微細な初晶金属間化合物粒子を多数含んだ半凝固状態で外周部に集積して複合層を形成する。なお、既報^{12,13)}の結果によると、溶湯混合時の1次溶湯を半凝固状態にすることにより、初晶金属間化合物の微細化が促進される。この場合は、1次溶湯中の固相の溶解と、2次溶湯中での初晶の晶出とが同時に起こることになる。

以上のように、本プロセスでは1次溶湯を冷却媒体として機能させる。このため、2次溶湯の急冷凝固は1次溶湯と2次溶湯との間の温度差が消失した時点で終了し、その後は、試料全体が系外への放熱によって冷却する段階となる^{12,13)}。従って、 α 固溶体晶出時の冷却速度に関しては、複合鋳込み遠心鋳造材と通常の遠心鋳造材との間に大きな差はなく、両者の組織上の相違点は、主に初晶金属間化合物のサイズと分布状態となる。本研究では、レーザ再溶融処理の改質効果に及ぼす初晶金属間化合物のサイズの影響を調査するために、Al-5 mass%Cr合金を用いた通常の遠心鋳造材についても併せて検討した(Table 1参照)。

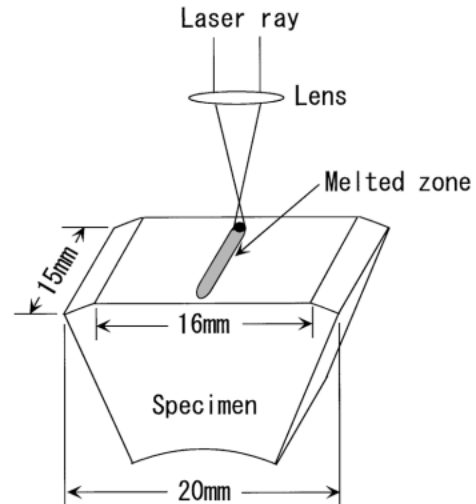


Fig. 2 Schematic illustration of the laser treatment.

複合鋳込み遠心鋳造材および通常の遠心鋳造材の作製には、既報^{12,13)}の横型遠心鋳造装置を使用した。本装置は、回転中の試料温度を計測するためのスリップリング機構を備えている。鋳型は断熱レンガ製の円筒形容器(内径 80 mm・奥行き 40 mm・肉厚 10 mm)である。鋳型の回転角速度(ω)は 120 s^{-1} である。このとき、試料外周での遠心力の加速度は 59 G となる。

鋳造された合金の総質量は 336 g、作製された管状鋳物の肉厚は約 16 mm である。

複合鋳込み遠心鋳造における溶湯の鋳造時の過熱度は、1次溶湯に関しては 100 K、2次溶湯に関しては 50 K に設定した。また、溶湯混合時の1次溶湯の固相割合(f_{S1})は、Table 1の試料 No. 1~4 に対して、それぞれ 0.40, 0.54, 0.67, 0.50 とした。これらの値は、管状鋳物の長手方向中央部に1次溶湯の凝固層が残存しない範囲で最大の f_{S1} として求めたものである。

また、通常の遠心鋳造実験では、鋳造時の溶湯の加熱度は 70 K とした。

2.2 レーザ再溶融処理

Fig. 2にレーザ再溶融処理の概略を示す。遠心鋳造実験により得られた管状鋳物から所定のサイズの試料を切り出し、外周部をエメリー研磨(#400)した後、YAGレーザ加工機を用いて再溶融処理を施した。なお、再溶融部の半径方向位置は、外周から約 1 mm 内周側となる。

レーザの照射条件は、ビームパワー 355.5 W、ビーム径 1.68 mm、ビーム走査速度 2 mm s^{-1} 、単位時間におけるパルス数 30 s^{-1} 、1パルスの照射時間 0.001 s、照射長さ 10 mm である。

3. 実験結果および考察

3.1 再溶融処理前の複合層の組織と硬さ分布

Fig. 3(a)および(b)に、それぞれ通常遠心鋳造材(No. 5)および複合鋳込み遠心鋳造材(No. 1)のマクロ組織を示す。

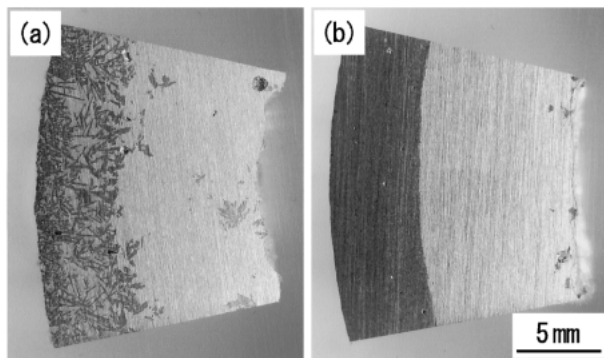


Fig. 3 Macrostructures showing the formation of the composite layer in the tubular castings.

(a) Specimen No. 5 produced by the conventional centrifugal casting. (b) Specimen No. 1 produced by Centrifugal Duplex Casting.

これらは、管状鋳物の長手方向中央部近傍における横断面の一部である。各試料において黒く見える領域に金属間化合物が存在している。いずれの試料でも金属間化合物が外周側に偏在して複合層を形成していることが確認できる。しかし、(a)と(b)とでは金属間化合物のサイズが著しく異なっており、(a)においては、mm オーダーに成長した板状の金属間化合物粒子が観察されるのに対し、(b)の試料においては、各粒子は肉眼ではほとんど識別できないほど微細になっている。

なお、Al-Cr 二元系の複合鋳込み遠心鋳造材における金属間化合物は全て Al_7Cr 相であった。また、Al-5 mass%Cr の通常遠心鋳造材では Al_7Cr 相と $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相との二相が観察された^{12,13)}。

一方、Al-Cr-Cu 三元系の複合鋳込み遠心鋳造材 (No. 4) の複合層においては、Cu を固溶した Al_7Cr 相が金属間化合物のほとんどを占めており、その他にはわずかな Al_2Cu 相が Al_7Cr 相粒子に付着した状態で存在していた。また、複合層より内周側の領域 (内層) では、 α 固溶体のデンドライト間隙に共晶 Al_2Cu が観察された。これらの結果は、複合鋳込み遠心鋳造法の原理と Al-Cr-Cu 系状態図^{16,17)} とから予想される相構成に矛盾しない。

Fig. 4 は、Fig. 3 に示した各試料の半径方向のビッカース硬さ分布を示している。各プロットの値は、外周からの距離 (y) の等しい円周上の 5 点の測定値を平均したものである。いずれの試料でも複合層における硬さの向上が確認できる。しかし、通常遠心鋳造材 (a) では、金属間化合物が粗大であることを反映して、各プロットの値が大きくばらついている。これに対して、複合鋳込み遠心鋳造材 (b) における複合層の硬さプロファイルは、内周側から外周側にかけて緩やかに硬さが増加する傾斜的分布を示している。

次に、マイクロビッカース硬さ試験により、Table 1 の各試料における α 固溶体の硬さを比較した。その結果、Al-Cr 二元系の 4 種類の試料では 29 ± 1 (HV0.025) の範囲にあったのに対し、Al-Cr-Cu 系の試料 No. 4 では約 46 (HV0.025) となり、第三元素として Cu を添加することによって α 固溶体の硬さが向上することが判明した。なお、本結果は、複合層

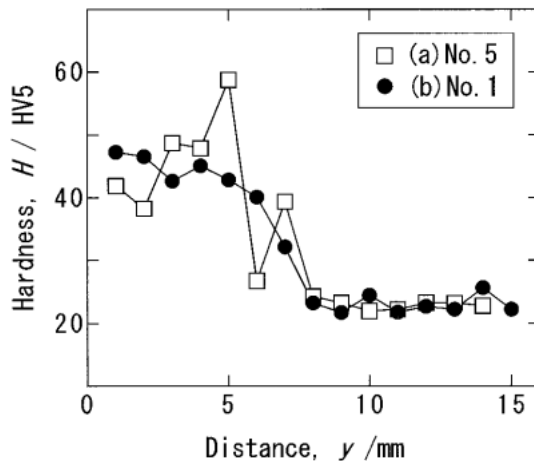


Fig. 4 Hardness profiles in the radial direction of the specimens No. 5 (a) and No. 1 (b).

y : distance from outer periphery of the specimens.

H : Vickers hardness (the average of five measurements).

と内層との境界近傍の α 固溶体について測定した結果だが、通常遠心鋳造材 (No. 5) に関しては、複合層内および内層中央部においても同様の測定を行い、測定位置による硬さの相違がないことを確認した。

3.2 再溶融処理による組織の変化

Fig. 5(a) および (b) に、再溶融処理後の試料における溶融部近傍の組織の例を示す。いずれも複合鋳込み遠心鋳造材 (No. 1) の組織である。Fig. 5(a) はレーザービーム照射側から見た溶融部表面近傍の組織の光学顕微鏡写真である。試料は、エメリー研磨により表面の凹凸を除去した後、3%NaOH 水溶液により腐食してある。白く見える領域は研磨前に凸部だった領域にほぼ相当し、レーザー照射方向に平均約 $70 \mu\text{m}$ の間隔で周期的に現れる層状組織を成している。この層状組織の間隔は、レーザービームのパルス毎の移動距離にほぼ一致する。

Fig. 5(b) は、溶融部断面とその周囲の基材部を撮影した SEM による反射電子線像である。ここで金属間化合物は白い粒子として観察される。溶融部の最大深さは約 $200 \mu\text{m}$ である。なお、断面組織内にもレーザービームのパルスに起因すると思われる筋状の組織が観察されるが、これについては後で詳細に述べる。

以上の特徴は、本研究で作製した 5 種類の試料すべてに共通した特徴であった。次に、溶融部と基材との組織の相違点に注目しつつ、各試料の特徴を比較する。

Fig. 6(a) ~ (d) に、Al-Cr 二元合金を使用した No. 1 ~ No. 3 および No. 5 の試料断面における溶融部/基材境界周辺の組織を示す。また、Fig. 6 に示した各試料における溶融部中心の組織の拡大写真をそれぞれ Fig. 7(a) ~ (d) に示す。

まず、溶融部の組織を比較すると、溶融部の輪郭の形状およびサイズに関しては、大きな相違は見られない。また、溶融部内の組織に関しても類似した特徴が見られる。すなわち、溶融部における金属間化合物は基材部に比べて著しく微細化しており、その粒子サイズはサブ μm から数 μm の範囲にある。また、Fig. 6 の各写真に見られるように、水平方向

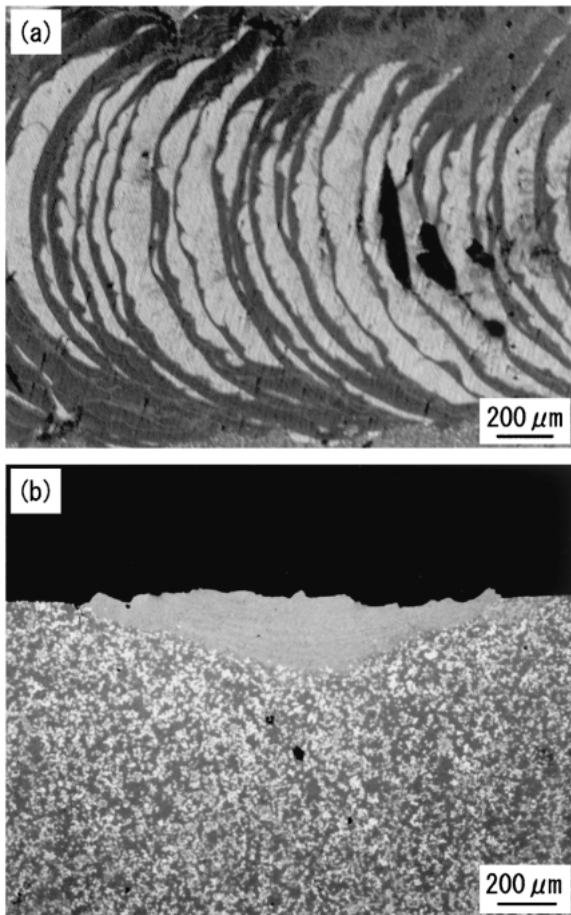


Fig. 5 Structures of the melted zone in the laser-treated specimen No. 1. (a) Polished surface (optical micrograph). (b) Cross-sectional view (back-scattered electron image by SEM).

に伸びた白い筋状の組織が存在する．この筋状組織は，Fig. 7 の各写真では，細かく枝分かれしたデンドライト状の金属間化合物が密集した帯状の領域に対応する．また，これらの帯状組織を取り巻く領域では，等軸的な金属間化合物粒子が均一に分布している．これらの組織の生成機構については，現時点では詳細は不明である．しかし，Fig. 7 の帯状領域の組織に類似した組織が溶融部と基材部との境界にも観察される (Fig. 8 参照)．Fig. 8 では，溶融部と基材部との境界において溶融しきれずに残存した金属間化合物から新たにデンドライト状の組織が成長している．以上のことから，溶融部内の筋状ないし帯状の組織はレーザービームが移動しつつパルス状に照射されることに伴って生じる凝固部と再溶融部との境界に対応するものと推測される．

次に，再溶融処理による基材への影響について検討する．Fig. 6 において，基材部に最も顕著な影響が見られるのは，(d) の通常遠心鋳造材である．すなわち，粗大な金属間化合物粒子に多くの亀裂が生じており，部分的な脱落も見られる．これは，金属間化合物が粗大なため，溶融部近傍において生じる急激な温度変化と急勾配の温度分布による熱応力に耐えられなかったためと推測される．

一方，Fig. 6(a) および (b) の複合鋳込み遠心鋳造材では，表面に露出した金属間化合物粒子が潜在的な切り欠きになって小さな亀裂が生じる場合はあるが，内部では亀裂は全く生

じていない．しかし，Fig. 6(c) の試料では，極めて微細な金属間化合物の密集した島状集団が基材部に存在しており，これらに亀裂が生じている．この島状の集団組織は，2 次溶湯が流体塊として分散された状態のまま最終凝固に至った組織である^{12,13}．すなわち，2 次溶湯の流体塊が急冷される過程でその内部の固相率が急速に増加し，これに伴って見かけの粘度が増加した結果，流体塊の変形や金属間化合物粒子の分散が困難になったものと考えられる．Fig. 9 に，Al-Cr 合金の Cr 濃度と包晶温度直下における Al_7Cr 相の体積率との関係を Al-Cr 系状態図¹⁸) から求めた結果を示す．Fig. 6(c) の試料の場合，2 次溶湯の Cr 濃度は 20 mass% であり，2 次溶湯の流体塊が完全に濃度的独立性を保ったまま凝固した場合には， Al_7Cr 相の体積率は約 88% となる．このような組織においては金属間化合物は互いに連係して全体として単一の塊となっているため，熱応力が加わった際に粗大金属間化合物粒子と同様の挙動を示したものと推測される．

次に，Al-Cr-Cu 三元系の複合鋳込み遠心鋳造材 (No. 4) の結果を示す．Fig. 10(a) は試料 No. 4 の溶融部/基材境界周辺の組織，また (b) は溶融部中心の組織の拡大写真である．いずれも，それぞれ Fig. 6(b) および Fig. 7(b) に示した No. 2 の試料の組織に類似しており，亀裂の発生は見られない．

以上のように，溶融部近傍の健全性は金属間化合物のサイズと分散状態とに左右され，粗大な金属間化合物が存在する場合には亀裂欠陥が発生する可能性が高い．従って，通常遠心鋳造材を使用する場合には，粗大な金属間化合物粒子が残存しないように，複合層の全域に溶融部が及ぶようにする必要がある．このためには複合層の厚さと溶融部の深さとの両方の制御が必要だが，その具体的な検討は今後の課題である．

3.3 再溶融処理による硬さの変化

Fig. 11 に，溶融部表面のミクロ的な硬さ分布の例として試料 No. 1 の測定結果を示す．硬さ測定はビーム走査方向に対して直角方向に行った．Fig. 11 に見られるように，溶融部以外では硬さのばらつきが大きいのにに対し，溶融部では組織の微細化に対応して硬さ分布も均一になっている．この特徴は他の試料でも同様であった．

Fig. 12 は，溶融部と基材部との平均硬さを各試料について比較して示している．基材部に関しては，Fig. 4 に示したようなマクロ的な硬さ測定による平均硬さと，Fig. 11 のようなミクロ的な硬さ測定による結果とを併せて示している (以下では，前者を H_{S1} ，後者を H_{S2} とする)．Fig. 11 において，まず注目されるのは，基材の組織が比較的均一であった No. 1, No. 2 および No. 4 の試料では，いずれも H_{S1} と H_{S2} とが比較的近い値を示しており，また，溶融部の硬さ (H_M) が H_{S1} の約 2 倍， H_{S2} の約 1.5 倍まで向上していることである．一方，No. 3 の試料では， H_M は H_{S1} の約 2 倍であり，この点では，No. 1, No. 2 および No. 4 の試料と同様な傾向を示している．しかし， H_{S2} については， H_M の値をも上回る結果を示している．これは，本試料の複合層では，Fig. 6(c) に示したように微細金属間化合物粒子が密集した島状の集団組織が分散しており，ミクロ的な硬さ測定では測

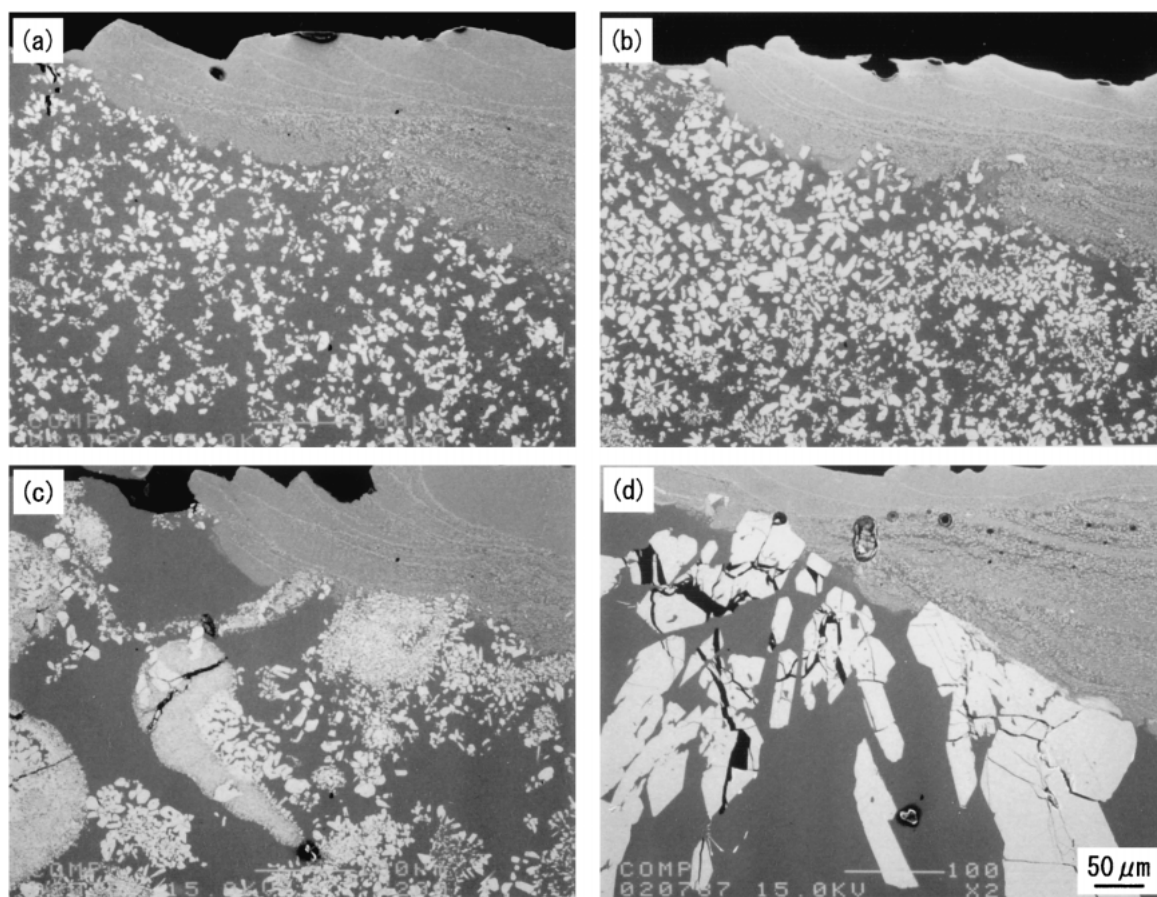


Fig. 6 Microstructures near the boundary between the melted zone and substrate in the specimens No. 1 (a), No. 2 (b), No. 3 (c) and No. 5 (d).

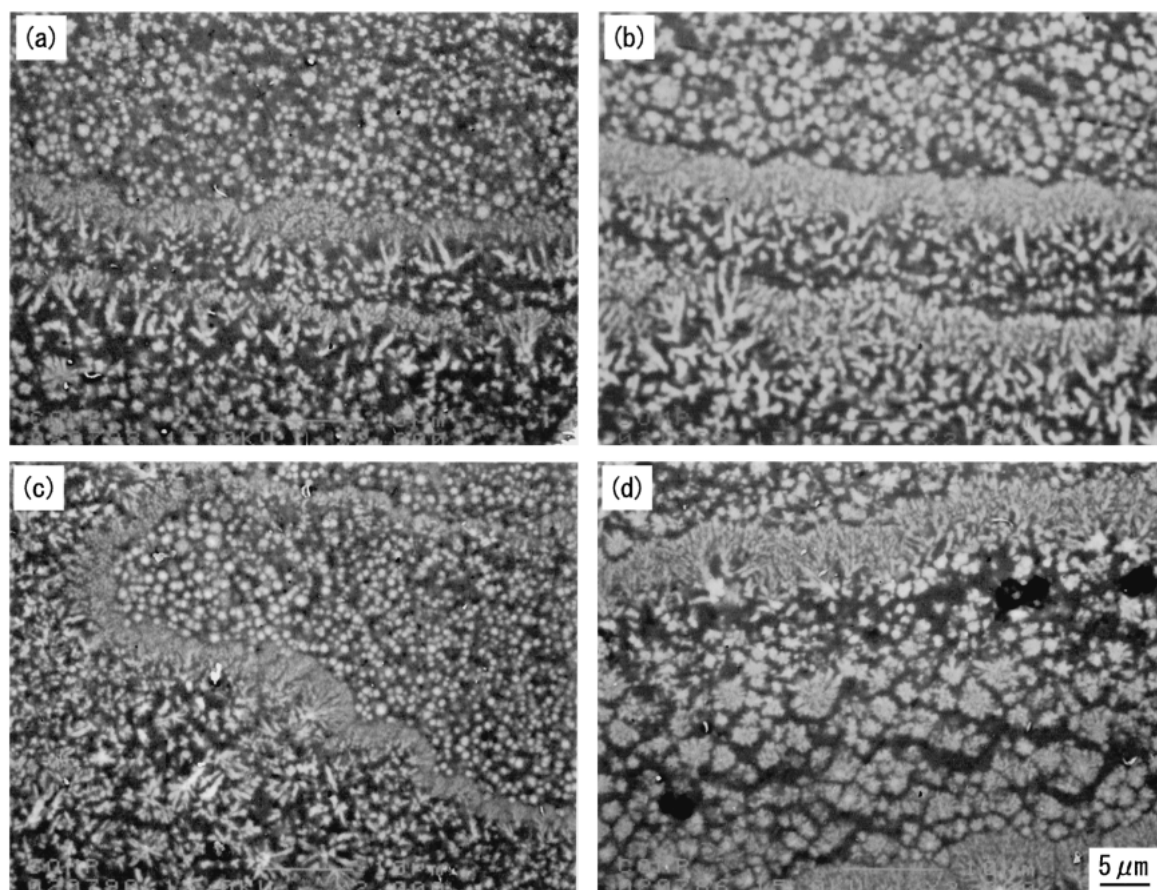


Fig. 7 Microstructures in the melted zone in the specimens No. 1 (a), No. 2 (b), No. 3 (c) and No. 5 (d).

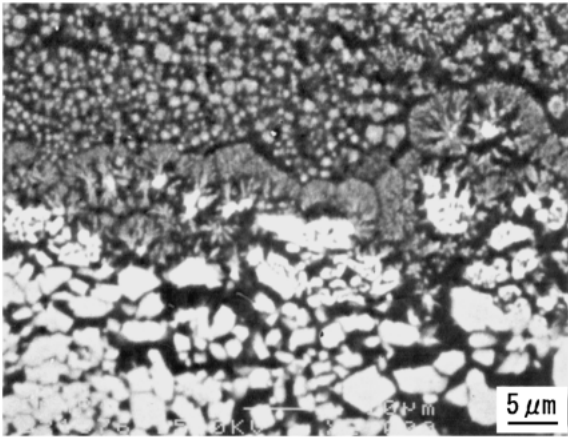


Fig. 8 Magnified view of the boundary between the melted zone and substrate in the specimen No. 3.

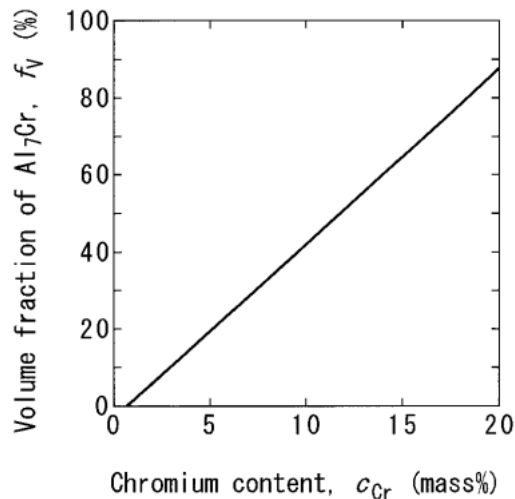


Fig. 9 Relationship between the solute content in Al-Cr alloys, c_{Cr} , and the volume fraction of Al_7Cr phase, f_V , just below the peritectic temperature, 934 K.

定位置によるばらつきが大きかったことによるものと考えられる。これに対して、通常遠心鋳造材である No. 5 の試料では、溶融部の硬さに関しては、Al-Cr 二元系の試料の中で最も高い値を示している。しかし、No. 3 の試料と同様に H_{S1} と H_{S2} との差が大きい。本試料では、Fig. 3(a) の組織に見られるように、金属間化合物粒子のサイズがミリオオーダーになることから、金属間化合物の分布のばらつきによっては、レーザビーム径を超えるスケールでの濃度むらが生じる可能性がある。

次に、硬さに及ぼす Cu 添加の影響を見ると、Cu を含む試料 No. 4 が、基材部、溶融部共に最も高い硬さを示している。この結果に関しては、Cu 添加による α 固溶体の硬化が主要な要因の一つとして挙げられる。

緒言でも言及したように、再溶融処理による表面改質効果は、急速凝固による組織の微細化や過飽和固溶体の生成などに起因すると考えられている。本研究において確認された改質効果についても同様の機構によるものと推測されるが、各要因の寄与を分離して検討するには至らなかった。表面改質

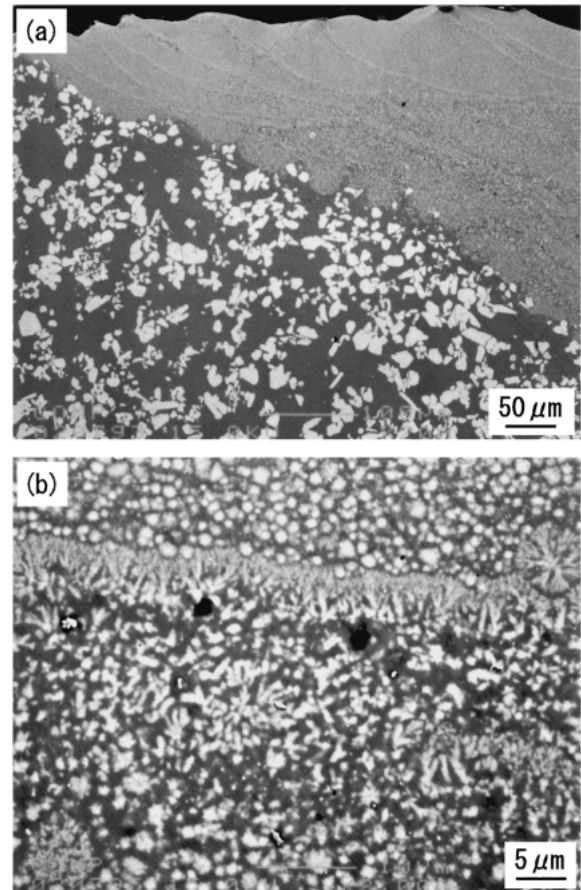


Fig. 10 Structures of the laser-treated specimen No. 4. (a) Microstructures near the boundary between the melted zone and substrate. (b) Melted zone.

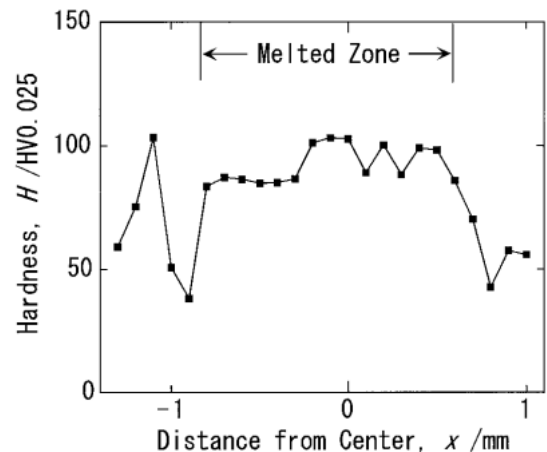


Fig. 11 Hardness profile across the melted zone in the specimen No. 1.

の機構に関する詳細な検討は、今後の課題である。

4. 結 言

複合鋳込み遠心鋳造法により作製した過包晶 Al-Cr 系合金鋳物の複合硬化層をレーザ再溶融処理し、組織と硬さにと及ぼす影響を調査した。得られた結果を以下に要約する。

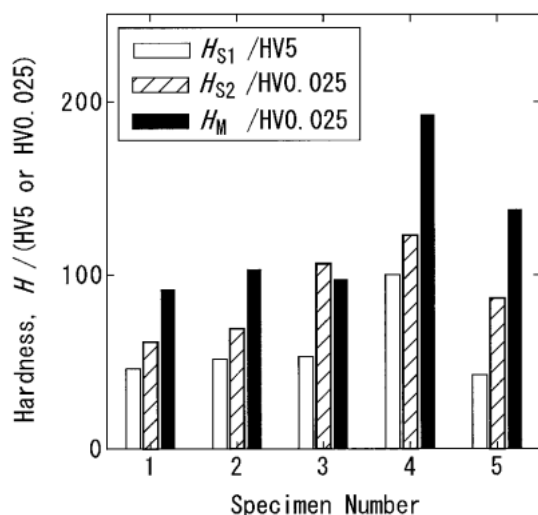


Fig. 12 Effect of the laser treatment on the hardness.

H_{S1} : average hardness of the substrate.

H_{S2} : average microhardness of the substrate.

H_M : average microhardness of the melted zone.

(1) 溶融部の組織は著しく微細かつ均一になる。溶融部の金属間化合物粒子のサイズはサブ μm から数 μm の範囲である。

(2) 通常の遠心铸造材には、粗大な金属間化合物粒子が存在する。溶融部近傍の粗大な金属間化合物粒子は、再溶融処理に伴う熱応力の影響によって亀裂を生じる。

また、複合铸込み遠心铸造材でも、2次溶湯を起源とする微細金属間化合物の集団組織が存在し、かつ、その集団組織内における金属間化合物の体積率が高い場合には、内部に亀裂が生じる場合がある。

(3) 複合層内の金属間化合物が微細かつ均一に分散している複合铸込み遠心铸造材においては、亀裂等の欠陥は生じない。また、溶融部の硬さは基材部の硬さの約 1.5 倍まで向上する。また、Cu の添加は硬さの向上に有効である。

文 献

- 1) F. Matsuda: J. JILM **40**(1990) 746-752.
- 2) B. Vinet and S. Paidassi: *Rapidly Quenched Metals*, ed. by S. Steeb and H. Warlimont, (Elsevier Science Publishers, 1985) pp. 937-940.
- 3) T. Yamaguchi and T. Kumagai: The Welding Review **33**(1985) 43-48.
- 4) H. Badekas, A. Koutsomichalis and C. Panagopoulos: Surface and Coatings Technology **34**(1988) 365-371.
- 5) A. Bruckner, E. K. Tschegg and A. Schuler: J. Mater. Sci. **25**(1990) 5220-5224.
- 6) Y. Takahashi and M. Tanaka: J. Light Metal Welding & Construction **33**(1995) 101-110.
- 7) K. Murata, M. Takada, T. Nakata and T. Umeda: J. F. S. **64**(1992) 537-542.
- 8) K. Murata, H. Harada, T. Nakata and T. Umeda: J. F. S. **66**(1994) 110-115.
- 9) Y. Fukui, N. Yamanaka, Y. Watanabe and Y. Oya-Seimiya: J. JILM **44**(1994) 622-627.
- 10) Y. Watanabe and Y. Fukui: J. JILM **46**(1996) 395-403.
- 11) Y. Fukui, H. Okada, N. Kumazawa, Y. Watanabe, N. Yamanaka and Y. Oya-Seimiya: J. JILM **49**(1999) 35-40.
- 12) T. Ohmi, Y. Kimura, Y. Itoh, M. Kudoh and K. Matsuura: J. Japan Inst. Metals **60**(1996) 490-496.
- 13) T. Ohmi, Y. Kimura, Y. Itoh, M. Kudoh and K. Matsuura: Mater. Trans., JIM **38**(1997) 879-885.
- 14) T. Ohmi, Y. Kimura, Y. Itoh, K. Matsuura and M. Kudoh: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 429-434.
- 15) T. Ohmi, M. Ueda, Y. Itoh, K. Matsuura and M. Kudoh: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 483-489.
- 16) G. Ghosh: *Ternary Alloys (Vol. 4)*, ed. by G. Petzow and G. Effenberg, (VCH, 1991) pp. 311-319.
- 17) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, 1995) pp. 3100-3104.
- 18) J. L. Murray: *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd. Ed.)*, ed. by T. B. Massalski, (ASM, 1990) pp. 138-140.