HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-Ni-Si系複層遠心鋳造管の複合硬化層形成と耐摩耗性
Author(s)	大参, 達也; 上田, 誠; 工藤, 昌行 他
Citation	鋳造工学, 77(4), 233-239 https://doi.org/10.11279/jfes.77.233
Issue Date	2005-04-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74709
Type	journal article
File Information	Chuzo.77.233.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

研究論文

Al-Ni-Si系複層遠心鋳造管の複合硬化層形成と耐摩耗性

大参達也*　上田　誠**
工藤昌行*　井口　学*

Research Article
J. JFS, Vol. 77, No. 4 (2005) pp. 233～239

Formation and Wear Resistance of Composite - Hardened Layer in Centrifugally Cast Al-Ni-Si Duplex Pipes

Tatsuya Ohmi*, Makoto Ueda**,
Masayuki Kudoh* and Manabu Iguchi*

The solidification structure, hardness and wear resistance of Al-Ni-Si duplex pipes produced by two-step centrifugal casting were investigated. In this process, two kinds of molten metals, *i.e.*, first melt and second melt with higher liquidus temperature, were cast in sequence at a given interval into a rotating mold of a centrifugal caster. Al-12mass%Si alloy and Al-30mass%Ni alloy were used as the first melt and the second melt respectively. The second melt was cast after the solidified shell of the first melt had formed.

The centrifugally cast pipes consisted of an outer layer and a composite layer containing fine Al-Ni intermetallic crystals. The origin of the outer layer was a survived part of the solidified shell of the first melt. The composite layer consisted of one or two layer(s). When the volume of the remelted part of the solidified shell was large, all the second melt mixed into the first melt and the resultant mixed melt formed the composite layer. On the other hand, the composite layer originated only in the second melt when the temperature of the solidified shell was low. In the intermediate case, the composite layer consisted of these two types of layers. The composite layer which formed from the mixed melt exhibited higher wear resistance than the other type of layer despite its lower hardness.

Keywords : centrifugal casting, aluminum alloy, intermetallic compound, hardness, wear resistance, solidification

1．緒　言

アルミニウム合金は軽量構造材料として広範に使用されているが，これに耐摩耗性を付与することによって，さらに応用範囲が拡大するものと期待されている．アルミニウム合金に耐摩耗性を付与する手段としては，硬質の第二相をα-Al相（アルミニウム固溶体）マトリックス中に分散させることが有効である．しかし，このような複合化によって強度特性や加工性が損なわれる場合も多く，目的が耐摩耗性の確保のみならば，必要な部位に必要な程度の複合化を施すことが望ましい．

局所的複合化の有力な方法として，アロイングや肉盛プロセスが挙げられる[1]．これらのプロセスでは，基材表面と添加材料とをレーザビーム等の高エネルギー密度熱源を用いて溶融し，添加材料と基材との局所的合金化（アロイング），あるいは添加材料による基材の被覆（肉盛）により，硬化層を形成する．例えば，添加材料として遷移金属粉末を使用したアロイングでは，硬質の金属間化合物の生成によりアロイング層の硬さを増加させる．しかし，これらの手法を用いて管材の内周表面を処理する場合には，管の内径，肉厚，長さなどの面で制約がある．

また，遠心鋳造法により製品の鋳造段階で複合硬化層を形成する試みもなされている．例えば，アルミニウム-遷移金属合金の遠心鋳造により，鋳物の表面に初晶金属間化合物を集中分布させる手法が検討されている[2～5]．また，著者らが報告した「複合鋳込み遠心鋳造法」は，初晶金属間化合物の微細化と空間的分布の制御とを同時に実施することが可能である[6～9]．

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．本手法において，最初に鋳込まれる溶湯を1次溶湯，後から鋳込まれる高温・高液相線温度のアルミニウム-遷移金属合金溶湯を2次溶湯と称する[6]．2次溶湯は，1次溶湯の温度が低下した時点で鋳込まれ，回転鋳型内で1次溶湯と接触して急冷されつつ，密度差により外周側に移動し，多数の微細な初晶金属間化合

平成16年8月31日　原稿受理
*　北海道大学大学院工学研究科　Graduate School of Engineering, Hokkaido University.
**　北海道大学大学院（現：三菱マテリアル㈱）　Graduate Student, Hokkaido University. (Presently : Mitsubishi Materials Co., Ltd.)

物を含んだ半凝固状態で外周部に集積する．このような機構によって，鋳物の外周側に複合硬化層が形成する．

複合鋳込み遠心鋳造法において，1次溶湯は冷却媒体として機能し，また，2次溶湯は初晶金属間化合物の供給源となる．1次溶湯の冷却能を向上させるためには，2次溶湯混合前に1次溶湯の一部を凝固させておくことが有効である．1次溶湯の凝固殻は，2次溶湯の混合に伴う温度上昇によって再溶融し，その際に溶融潜熱を吸収する．この潜熱吸収効果[6]によって2次溶湯の冷却が促進される．

一方，1次溶湯の凝固が進みすぎた場合には，1次溶湯凝固殻の一部が鋳物外周部に残存するようになる．本研究では，この現象を利用して，1次溶湯の凝固殻が十分発達した後に2次溶湯を鋳込むことによって，1次溶湯凝固殻の内周側に微細な金属間化合物が密集した複合硬化層を形成させることを試みた．さらに，得られた複層管の組織及び複合硬化層の硬さと耐摩耗性を調査した．

2．実験方法

実験に使用した横型遠心鋳造装置を**Fig. 1**に示す．本装置は，スリップリング機構を介することにより，鋳型を回転させた状態で試料内の温度測定を行うことができる．鋳型には，黒鉛製の円筒（外径100 mm・内径80 mm・長さ60 mm）に断熱れんが製の底盤（厚さ10 mm）を装着したものを使用した．また，熱電対を2本設置して，鋳型内壁からの距離（y）が，5 mm及び10 mmの位置の測温を行った．鋳型の回転角速度は$38\pi\,s^{-1}$である．このとき，試料外周での遠心力の加速度は$59g$となる．

1次溶湯にはAl-12mass%Si合金を，また2次溶湯にはAl-30mass%Ni合金を用いた（以下，濃度単位のmass%を%と略記する）．また，1次溶湯と2次溶湯との質量比を5:1ないし3:1とした．Al-Ni-Si系の複合鋳込み遠心鋳造実験[9]において溶湯の混合と組織形成過程の検討が比較的容易であったことから，本研究でも同じ合金系を用いた．鋳造時の溶湯の過熱度は，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．鋳造された合金の総質量は336 g，また，作製された鋳物は外径80 mm・長さ40 mm・肉厚約16 mmの管状鋳物である．

鋳造実験後，試料を長手方向中央部で切断して得られた横断面において組織観察とビッカース硬さ測定とを行った．

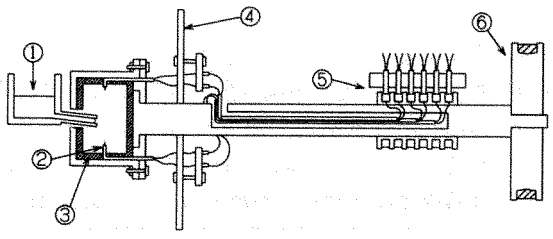


Fig. 1　Schematic illustration of centrifugal caster. ① Melt ② Thermocouple ③ Mold ④ Heat - shielding plate ⑤Slip ring ⑥Pulley

マクロ組織観察及び光学顕微鏡によるミクロ組織観察では腐食液として0.5%ふっ酸水溶液を使用した．

また，ピンオンディスク式の摩耗試験機を用いて内周複合層の耐摩耗性を調べた．摩耗試験の相手材（ディスク）はFC200鋳鉄であり，試験片（ピン）は直径8 mmの円柱形である．摩耗試験条件は，摩擦速度1.9 m/s，接触圧力0.5 MPa，総摩擦距離5 kmとした．なお，試料の内周表面近傍には気泡が集中し，凹凸も激しいため，試験片は内周表面から1.5 mm研削した後に試験に供した．また，比較のために，既報[9]の複合鋳込み遠心鋳造実験で作製したAl-Ni-Si系外周複合管の外周表面の耐摩耗性についても調査した．

3．結果及び考察

3.1　複合層の組織形成

Fig. 2に本研究の着想の契機となった実験の結果を示す．Fig. 2は，1次溶湯としてAl，2次溶湯としてAl-30%Ni合金を用いた複合鋳込み遠心鋳造実験により得られた管状試料の横断面組織の一部を示している．1次溶湯の鋳込みから2次溶湯の鋳込みまでの時間間隔は4 sであり比較的短時間であったが，黒鉛製鋳型を使用したためにAlの凝固殻が発達し，その一部は2次溶湯との接触後も残存した．その結果としてAl単相の外層とAl-Ni合金の内周複合層とから構成される複層管が形成された．また，本試料では外層と複合層との界面には欠陥は見られず，良好な接合状態であることが確認された．しかしながら，Alの凝固殻は優先成長方位の影響によって不均一な発達形態となる傾向があるため，Fig. 2に見られるように残存凝固殻の

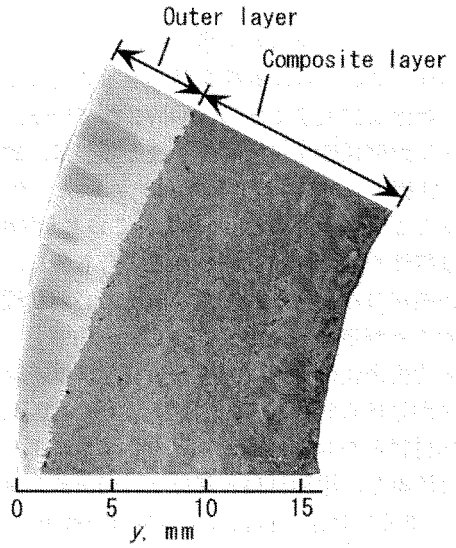


Fig. 2　Macrostructure of part of transverse cross section of duplex pipe produced with combination of Al and Al-30%Ni alloy. Mass ratio of first melt to second melt, W_1/W_2, was 3. y: Distance from outer periphery of pipe

厚さが不均一になるという問題がある．

そこで本研究では，共晶組成（Al-12.6%Si）に近い亜共晶組成であるAl-12%Si合金を1次溶湯として使用した．本組成は実用鋳造合金AC3Aの組成であり，また液相線温度（854 K）がAl-Al_3Ni共晶温度（913 K）より低いため1次溶湯の冷却能の確保の点で有利である．

Fig. 3及び**Fig. 4**に，Al-12%Si合金とAl-30%Ni合金の組合せを用いて作製した試料のマクロ組織とミクロ組織をそれぞれ示す．本実験では1次溶湯と2次溶湯の質量比を5:1とした．1次溶湯が完全凝固した場合，凝固殻の厚さは約14 mmとなる．2次溶湯鋳造時の1次溶湯温度は，y=5 mmにおいて791 K，y=10 mmにおいて798 Kであった．これらの測温結果から判断すると，2次溶湯鋳造時には，1次溶湯は既に凝固を完了していたと考えられる．

Fig. 3 (a)は管状試料の横断面組織であり，Fig. 3 (b)は内周側の組織の拡大写真である．Fig. 3 (a)によると横断面の組織は概略3種類の層から構成されている．これらを外周側から外層，中間層，内層と称することにする．

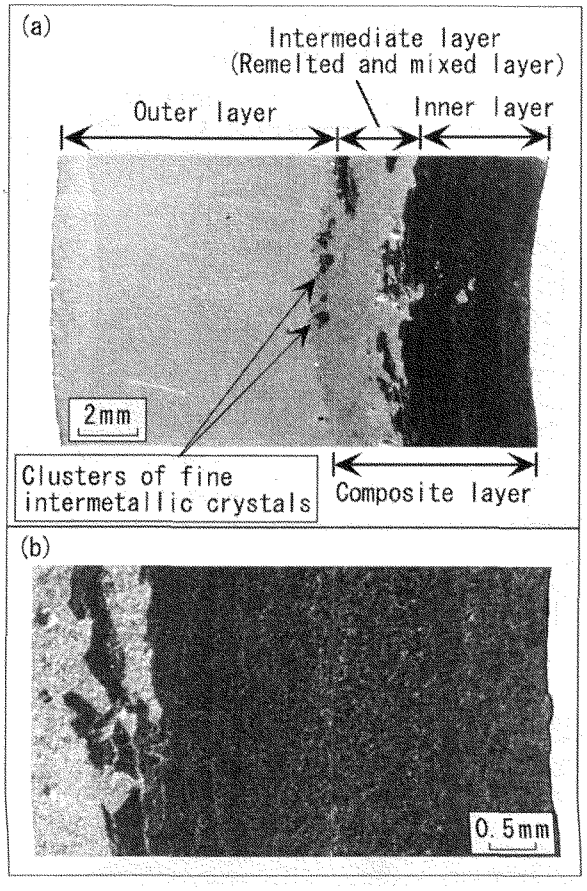


Fig. 3 Macrostructure of duplex pipe produced with combination of Al-12%Si alloy and Al-30%Ni alloy. Mass ratio of first melt to second melt, W_1/W_2, was 5. (a) Transverse cross section (b) Magnified detail photograph showing inner portion

黒色に腐食された内層は2次溶湯に由来する領域であり，Fig. 4 (d)に示した光学顕微鏡写真によると，微細なAl-Ni系金属間化合物が密集した領域となっている．また，Fig. 3 (b)に見られるように，内層内にも層状の組織が形成されている点が注目される．この組織は，高速回転している1次溶湯凝固殻の内周表面に，2次溶湯が薄層状に積層していった過程を示唆している．

一方，外層は1次溶湯の凝固殻が残存した領域であり，Fig. 4 (a)に見られるように，α-Al相マトリックス中に共晶Si相が分散した組織となっている．また，内層と外層とに挟まれた中間層は，再溶融した1次溶湯と2次溶湯とが混合して形成した領域であり，一部に2次溶湯を起源とする黒色の島状組織が観察される．同様の島状組織は，複合鋳込み遠心鋳造による外周複合管においても観察され，1次溶湯中に混合した2次溶湯の一部が混合急冷効果によってその初期組成をほぼ維持したまま最終凝固に至ったものであることが明らかになっている[9]．これらの島状組織以外の部分では共晶Si相とともに黒色の共晶Al_3Ni相が観察される（Fig. 4 (b)参照）．このような共晶Al_3Ni相は，再溶融した1次溶湯中に2次溶湯のNi成分が混入し，その溶湯が再凝固する過程で晶出したものと考えられる．

Fig. 4 (c)は，中間層の再溶融領域と内層との境界部のミクロ組織である．この組織を10^2 μmオーダのスケールで評価すると，両領域の境界は明りょうであり，また接合状態は良好である．一方，マクロ的なスケールでは，Fig. 3にも見られるように，再溶融領域と内層との界面は複雑に入り組んでおり，アンカ効果による強固な接合が期待できる．本試料の場合，中間層内に2次溶湯を起源とする島状組織が分布していることから，この層も複合層の一部と見なすことにする．

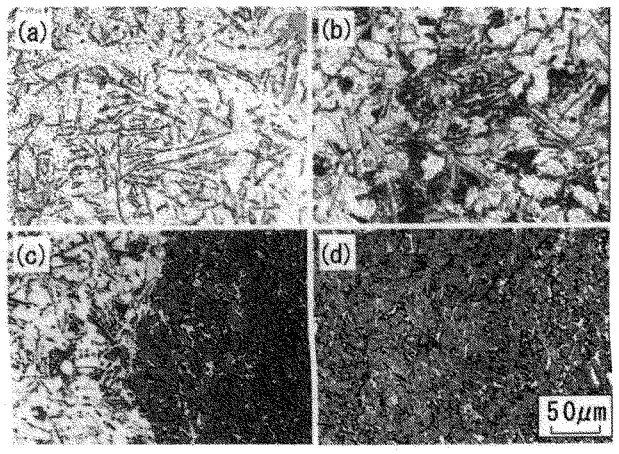


Fig. 4 Optical micrographs of duplex pipe shown in Fig. 3. (a) Outer layer (b) Intermediate layer (c) Interface between intermediate layer and inner layer (d) Inner layer

以上のように，本研究の鋳造手法により，Al-12%Si合金管の内周側に複合層を形成することができた．しかしながら，本試料のように溶湯の質量比が5:1の条件では，試料によっては複合層の厚さが管の長手方向で不均一になる場合があった．すなわち，溶湯が供給される注湯ノズル直下における複合層の厚さが最も厚く，最も薄い部分の2倍程になる場合があった．本実験において，注湯された2次溶湯は1次溶湯凝固殻と接触して冷却されつつ周囲に流れ拡がっていく．同時に，この過程で1次溶湯凝固殻の再溶融と溶湯混合，及び2次溶湯の凝固開始に伴う見掛けの粘度の増加が起こることになる．とりわけ，2次溶湯量が少ない場合には，その流れが内周表面全域に行き渡る前に，見掛け粘度の急速な増加によって流れが止まってしまう場合もあり得る．したがって，2次溶湯量が少ない場合に均一な複合層を形成させるためには，条件に応じて2次溶湯の注入流を厳密に制御する必要があると考えられる．

次に，以上の結果を踏まえて，実験装置の変更を伴わずに均一な厚さの複合層を得るために，2次溶湯の質量割合を増加させることを検討した結果，溶湯質量比を3:1にした場合に，管の内周全面に比較的均一な厚みを有する複合層を形成できることを確認した．そこで，複合層の組織と鋳造条件との関係を調査する際には質量比3:1の条件を用いた．

3.2　複合層の組織に及ぼす鋳造条件の影響

本研究では，複合層の組織に影響を及ぼす鋳造条件として，2次溶湯鋳込み時の1次溶湯温度を検討した．遠心鋳造実験における試料の温度変化を**Fig. 5**に示す．Fig. 5において記号Aで示す曲線は，1次溶湯が凝固を完了して約700 Kまで冷却した段階で2次溶湯を鋳込んだ実験の時間-温度曲線であり，記号Bの曲線は，1次溶湯の凝固終了の直前に2次溶湯を鋳込んだ場合の時間-温度曲線である．これらの実験で得られた試料をそれぞれ試料A及び試料Bと称することにする．

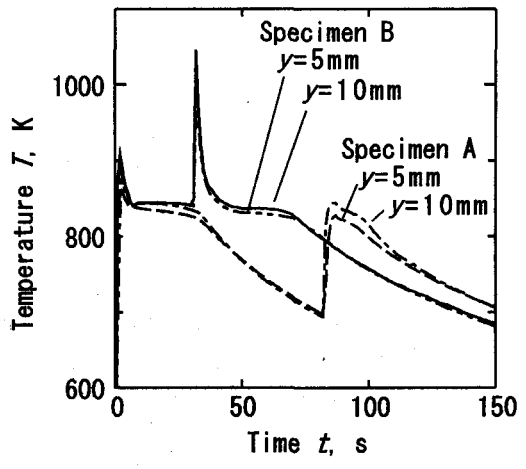


Fig. 5　Time-temperature curves measured during casting of duplex pipes produced with combination of Al-12%Si alloy and Al-30%Ni alloy. Mass ratio of first melt to second melt, W_1/W_2, was 3.

Fig. 6に試料A及び試料Bのマクロ組織を示す．この結果によると，試料A及びBのいずれも外層と複合層とを含む複層構造となっているが，複合層の厚さや組織は2次溶湯の鋳込みの時期により著しく異なっている．試料Aでは，複合層は2次溶湯を起源とする内層（Fig. 3参照）のみから成っている．また，内層と外層との間に1.5mm程度の厚さの中間層（再溶融層）が存在するが，その内部にはFig. 3に見られたような島状の組織は観察されなかった．本試料では，最初に1次溶湯凝固殻に接触した2次溶湯が流動可能な固相率を越えた後に1次溶湯凝固殻の溶融が起こったものと推測される．このような組織では，アンカ効果による接合の強化は期待できないが，1次溶湯凝固殻の内表面近傍が溶解することによって，接合の阻害要因となる酸化被膜が破壊され，1次溶湯と2次溶湯との直接的な接触がもたらされる可能性がある．再溶融層と内

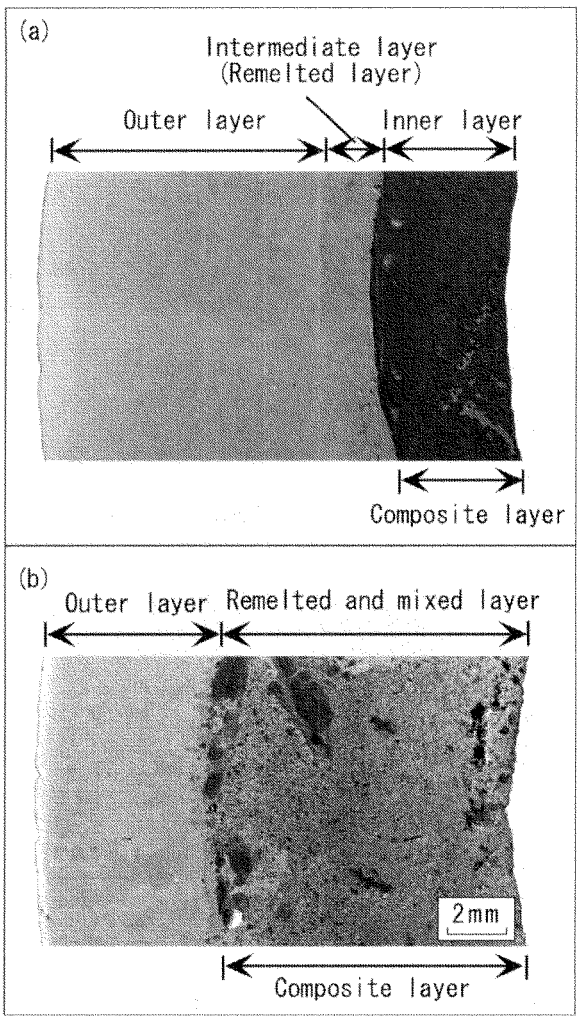


Fig. 6　Macrostructures of duplex pipes. (a) Specimen A (b) Specimen B

層との界面の顕微鏡観察では，界面に沿って生じた亀裂状の微細欠陥が一部に見られたが，試料を10 mm×10 mmの接合界面を含むブロックに分割してマクロ的な接合状態を調査した結果では，剥離を生じるような著しい接合不良は見られなかった．

一方，Fig. 6 (b) に示す試料Bでは，1次溶湯の再溶融がより顕著となり，2次溶湯のほぼ全体が1次溶湯中に混合した結果，Fig. 3やFig. 6 (a) に見られるような独立した内層は形成されなかった．このため，複合層の厚さが増加する一方で，複合層内の金属間化合物の分布は不均一となっている．しかし，外層/複合層界面には亀裂状の欠陥は観察されなかった．

Fig. 7及び**Fig. 8**は，それぞれ試料A及び試料Bの複合層領域のミクロ組織を示している．これらはいずれもSEMによる反射電子線像であり，Ni濃度の高い領域ほど明度が高く観察される．これらの図で，それぞれ (a) は内周表面からの距離x=1.5 mmの位置，すなわち耐摩耗試験片の初期表面となる位置のミクロ組織である．また，(b) は複合層のほぼ中央，(c) は複合層内最外周部のミクロ組織である．

Fig. 7では，2種類の金属間化合物が観察される．灰白色のファセットデンドライト状の相がAl_3Niであり，Al_3Ni相の内部に観察されるより明度の高い相がAl_3Ni_2である．一方，Fig. 8の試料では，金属間化合物としてはAl_3Niのみが観察され，Al_3Ni_2の存在は認められなかった．また，Si相の存在する点がFig. 7とは異なる．次に，金属間化合物の微細化程度を見ると，Fig. 7及びFig. 8のいずれの場合も，金属間化合物は外周側ほど微細になっている．とりわけ，Fig. 8 (c) は，外層/複合層界面近傍の島状集団内部の組織だが，既報[9]の外周複合材において見られた島状集団組織に匹敵する微細組織となっている．

Fig. 9は，金属間化合物相とSi相の各体積率（f_{IMC}及びf_{Si}）と金属間化合物のサイズ（d）との半径方向分布を試料A及びBについて比較して示している．Fig. 9の各プロットの値は，試料横断面において無作為に設定した半径方向の直線上で撮影した150 μm×240 μmの長方形領域について測定した結果である．なお，各相の体積率は断面上の面積率に等しいと見なして求めた．また，dは面積等価直径の算術平均値により評価した．

試料Aの場合，複合層におけるf_{IMC}は約54～59%とほぼ一定である．また，dは7～15 μmであり，内周表面からの距離xにともなってほぼ直線的に減少している．一方，試料Bの場合，再溶融した1次溶湯と2次溶湯との混合が全面的に起こったため，複合層内での金属間化合物相の分布は不均一となった．すなわち，内周表面の一部に，厚さ1 mm程度のAl-Ni-Si共晶領域が存在する部分があり，また，これを除いた領域ではf_{IMC}は約20～59%の範囲でばらついている．また，dの値についても局所的なばらつきが顕著である．

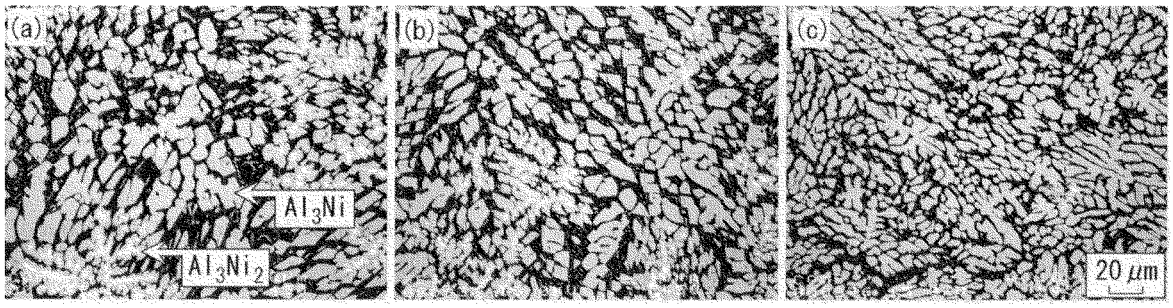


Fig. 7　Microstructures of composite layer of specimen A. (a) x=1.5 mm (b) x=2.0 mm (c) x=3.5 mm
x : Distance from inner periphery of cast pipe

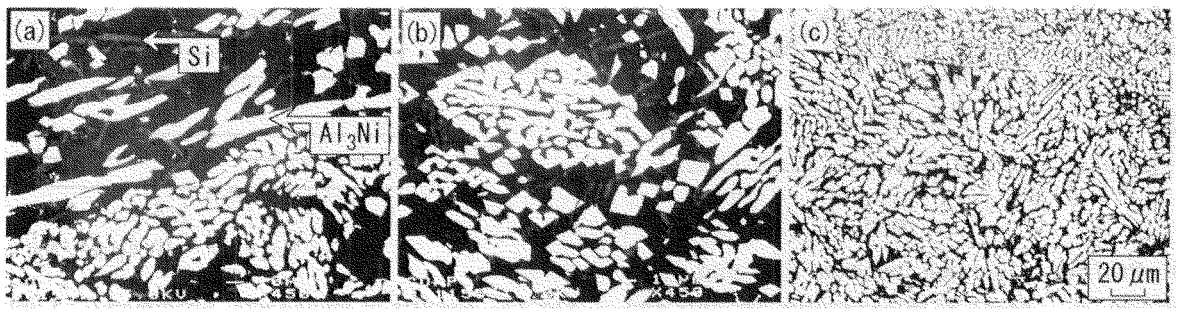


Fig. 8　Microstructures of composite layer of specimen B. (a) x=1.5 mm (b) x=4.0 mm (c) A cluster structure, x=8.5 mm

3.3 複合層の硬さと耐摩耗性

Fig. 10 に，試料A及びBにおける半径方向のビッカース硬さ分布を示す．各プロットの値は，内周表面からの距離（x）の等しい円周上の5点の測定値を平均したものである．試料Aでは外層のAl-Si合金領域の硬さが約50HV5であるのに対し，複合層の硬さは平均140HV5程度である．これに対して，試料Bでは，複合層内の硬さ分布は金属間化合物相の分布の不均一性を反映してややばらついているが，大まかな傾向としては，外層との境界近傍において最大（約110HV5）となり，内周側ほど低くなる傾向を示している．

次に，試料A及びBの複合層の摩耗試験結果を **Fig. 11** に示す．Fig. 11の横軸に摩耗速度εとして示したのは比摩耗量（単位荷重・単位摩擦距離あたりの摩耗体積）である．比較のために，既報[9]の実験で作製した外周複合材（試料C）の複合層に対する試験結果を併せて示す．Fig.11によると，外周複合材より本研究の内周複合材の方が比摩耗量が少なく，より良好な耐摩耗性を示している．この要因の一つとして，鋳型材質の相違が考えられる．外周複合材では断熱れんが製鋳型を使用したのに対し，内周複合材では抜熱能に優れた黒鉛製鋳型を使用したため，後者の方が共晶凝固段階での冷却速度が高く、共晶領域の強度が向上したものと推測される．また，内周複合材の内でも，とりわけ試料Bの耐摩耗性が優れており,比摩耗量は純Alの60%，外周複合材の77%となっている．一方，Fig. 10によると，耐摩耗試験片の初期表面となるx=1.5 mmの位置の近傍では，試料Bは試料Aより硬さが低い．このように試料A及びBに関しては，硬さと耐摩耗性が必ずしも正に相関しない．この理由は現時点では不明だが，試料Bのx=1.5 mm近傍には試料Aには含まれないSi相が数vol.%ほど分布している点が注目される．この程度のSi相が耐摩耗性にどれほど影響を及ぼすかは定量的には明らかではないが，例えば共晶Siのように互いに連携した立体形状で存在することが耐摩耗性の向上に寄与する可能性がある．この問題に関しては今後の検討課題である．

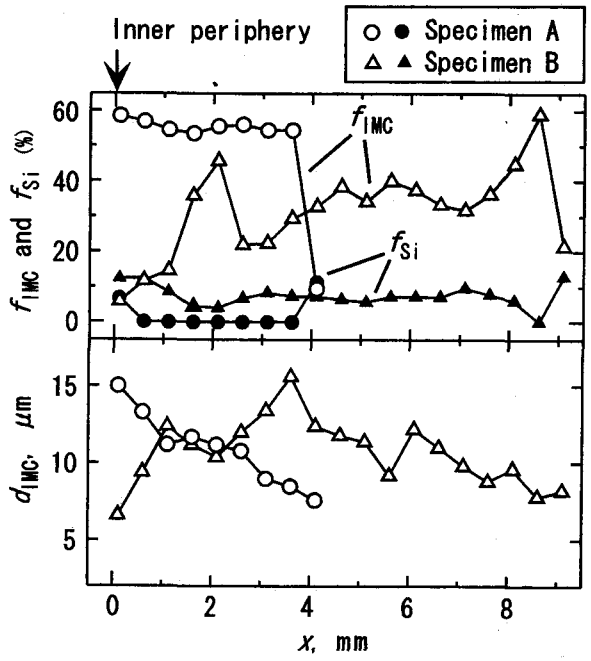


Fig. 9 Profiles of volume fraction, f_{IMC}, and mean particle size, d_{IMC}, of Al-Ni intermetallic crystals and volume fraction of Si, f_{Si}, in radial direction of composite layers of specimens A and B.

4. 結　言

1次溶湯にAl-12%Si合金，2次溶湯にAl-30%Ni合金を用いて，内周部を複合硬化した複層遠心鋳造管を作製し，その組織と複合層の硬さ及び耐摩耗性を調査した．得られた結果を以下に要約する．

(1) 複層遠心鋳造管の外層は，1次溶湯の凝固殻が残存した領域であり，α-Al相マトリックスと共晶Siとから構成されている．また，複合層は，再溶融した1次溶湯中に2次溶湯が混合することによって形成し

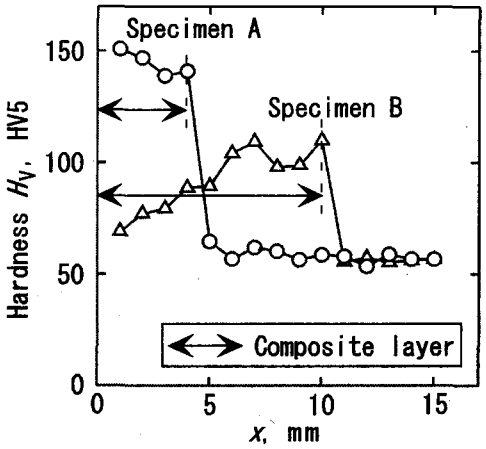


Fig. 10 Hardness profiles in radial direction of specimens A and B.

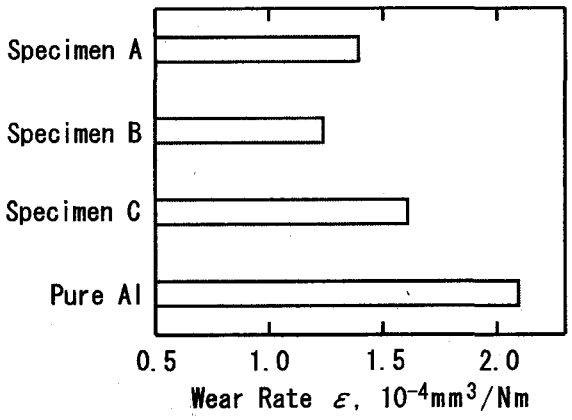


Fig. 11 Results of wear tests. Specimen C : Cast pipe produced by Centrifugal Duplex Casting with combination of Al-12%Si and Al-30%Ni[9]

た領域とほぼ2次溶湯のみを起源とする領域のいずれかまたはその両者から構成される．これらの領域のいずれが主体となるかは，再溶融する1次溶湯の量や2次溶湯の凝固速度によって決まる．

(2) 複合層のうち，2次溶湯のみを起源とする領域は，微細なAl-Ni系金属間化合物が均一かつ密に分布し，硬さは外層の約3倍になる．一方，再溶融した1次溶湯中に2次溶湯が混合した領域では，金属間化合物の分布は不均一となる．また，硬さ分布も金属間化合物の分布を反映してややばらつくが，外層との境界近傍において外層の約2倍となり，内周側ほど低くなる傾向を示す．

(3) 複合層の耐摩耗性は，外周複合材よりも内層複合材の方が優れている．また，内周複合材では，硬さと耐摩耗性は必ずしも正の相関は示さず，2次溶湯を起源とする複合層より溶湯混合により形成した複合層の方が良好な耐摩耗性を示す．

文　献

1) (財) 金属系材料研究開発センター編: アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術 (日刊工業新聞社) (1995) 35
2) K. Murata, M. Takada, T. Nakata and T. Umeda : J. JFS **64** (1992) 537
3) K. Murata, H. Harada, T. Nakata and T. Umeda : J. JFS **66** (1994) 110
4) Y. Fukui, N. Yamanaka, Y. Watanabe and Y. Oya -Seimiya : J. JILM **44** (1994) 622
5) (財) 金属系材料研究開発センター編：アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術 (日刊工業新聞社) (1995) 225
6) T. Ohmi, Y. Kimura, Y. Itoh, M. Kudoh and K. Matsuura : J. Japan Inst. Metals **60** (1996) 490
7) T. Ohmi, Y. Kimura, Y. Itoh, M. Kudoh and K. Matsuura : Mater. Trans. JIM **38** (1997) 879
8) T. Ohmi, Y. Kimura, Y. Itoh, K. Matsuura and M. Kudoh : J. Japan Inst. Metals **63** (1999) 429
9) T. Ohmi, M. Ueda, Y. Itoh, K. Matsuura and M. Kudoh : J. Japan Inst. Metals **64** (2000) 483