HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	1423KにおけるRe-Cr-Ni系γ相とσ相の共役組成
Author(s)	齋藤, 繁; 黒川, 一哉; 林, 重成 他
Citation	日本金属学会誌, 71(8), 608-614 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.608
Issue Date	2007-08-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76568
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 71(8) 608.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第71巻 第8号(2007)608–614

1423 K における Re–Cr–Ni 系 γ 相と σ 相の共役組成

齋藤 繁[1] 黒川一哉[2] 林 重成[3] 高島敏行[1] 成田敏夫[3]

[1]北海道工業大学
[2]北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター
[3]北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 8 (2007), pp. 608–614
© 2007 The Japan Institute of Metals

Tie-Lined Compositions of the γ and σ Phases in a Ternary Re–Cr–Ni System at 1423 K

Shigeru Saito[1], Kazuya Kurokawa[2], Shigenari Hayashi[3], Toshiyuki Takashima[1] and Toshio Narita[3]

[1]*Hokkaido Institute of Technology, Sapporo 006-8585*
[2]*Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Sapporo 060-8628*
[3]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628*

Compositions with tie-lines between the σ, γ, and δ phases in a ternary Re–Cr–Ni system were investigated at 1423 K by heat-treating various ternary Re–Cr–Ni alloys and a binary Re–40 at%Ni alloy in vacuum for times up to 8640 ks. The microstructures of the Re-containing alloys which had been water-quenched after various heating times were observed and their concentration profiles for Re, Cr and Ni were measured using an electron probe micro-analyzer. The Re–Cr–Ni alloys consisted of the γ phase with either the σ or δ phase. It was found that concentration profiles of the γ phase became flat after short heat treatment, but longer times of up to 8640 ks were required to achieve the same effect for the σ and δ phases.

As the Cr contents increased (i.e., Re contents decreased) in the γ phase, the solubility limits of Ni in the σ phase tie-lined with the γ phase increased from 19 at%Ni to 24 at%Ni. The δ phase tie-lined with the γ phase (11.8 at%Re, 11.5 at%Cr, and 76.7 at%Ni) has 71.1 at%Re, 3.2 at%Cr, and 25.7 at%Ni. The Ni contents in the δ phase in a binary Re–Ni system are 30 and 35 at%Ni at 1573 and 1773 K, respectively. It was concluded that compositions of the γ phase tie-lined with the σ and δ phases coincided with those in the calculated and experimentally determined phase diagrams, respectively.

(Received December 26, 2006; Accepted June 1, 2007)

Keywords: *rhenium–chromium–nickel, rhenium–nickel, phase diagrams, diffusion barrier layer, sigma phase*

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンの熱効率向上を目的に，燃焼ガス温度はますます上昇する傾向にあり，次世代型ガスタービンでは燃焼ガスのタービン入口温度(TIT)は 1973 K が計画されている[1]．このような超高温の燃焼ガスから，動翼・静翼材に使用されている Ni 基超合金を保護するため，遮熱コーティング(TBC)が施されるとともに空気・蒸気冷却[2]により基材の温度上昇を抑制している．しかし，このような遮熱コーティング[3,4]と冷却構造を採用しても，基材温度は 1273 K を超えると予想される[5]ことから，高温強度に優れた Ni 基単結晶超合金[6]の開発が進められている．

一方，前述の高温燃焼ガス雰囲気では，遮熱コーティングのボンドコートとトップコートの界面における酸化物層(TGO; Thermal Grown Oxides)の形成[7]ならびに基材とボンドコートの相互拡散がそれぞれ顕在化することが予想される[8]．すなわち，ボンドコート表層には TGO の形成によって Al 欠乏層が発達し，トップコートの剥離を助長する．また，基材とボンドコートの相互拡散は，ボンドコート層の組成変化を招き，基材には TCP 相と総称される化合物の析出による基材強度の低下などの問題が懸念される．

基材とボンドコート間の相互拡散を抑制することを目的に，成田ら[9–11]は Re 基合金を拡散バリアとするコーティング皮膜を提案した．この拡散バリアコーティングは，Re–Cr–Ni 系 σ 相からなるバリア層が Ni 基超合金とアルミリザーバ層の間に挿入された構造を有し，現在，その成膜プロセスの開発と耐酸化性およびコーティング皮膜の基材のクリープ特性に対する影響などについて研究を進めている．

成田らによって提案された Re–Cr–Ni 系 σ 相をバリア層として Ni 基超合金(γ 相と γ′相)とアルミリザーバ層(β–NiAl と γ′–Ni_3Al 相)の間に挿入した拡散バリアコーティングでは，Re–Cr–Ni 系 σ 相からなるバリア層は高温・腐食環境で長時間にわたって，その構造と組成・組織が安定に維持されることが望ましい．従って，著者らは，拡散バリアコーティングにおける Re–Cr–Ni 系 σ 相に注目して，基材およびアルミリザーバ層との反応および共存性を明らかにするための研究を進めている．拡散バリアコーティングの高温組織安定性を理解するための基礎となる Re を含有する状態図，例えば Re–Cr–Ni，Ni–Al–Re，Ni–Al–Cr–Re 等については不明な点が残されていることから，著者ら[12]は，これら Re を含有する系の状態図に関する一連の実験的検討を進めている．

本研究では，1423 K における Re–Cr–Ni 系状態図，特に，γ–Ni(Re, Cr)相と Ni を含有する σ–Re_3Cr_2 相との共役組成について，長時間の熱処理実験で検討した結果について報告する．これらの結果から，既報の実験および計算状態図との比較を行った．

2. Re–Cr–Ni 系の実験および計算状態図の比較

Slyusarenko ら[13]は，Cr–46 at％Ni 合金と Re–50 at％Ni 合金ならびに Ni–40 at％Cr 合金と Re–40 at％Ni 合金による拡散対実験を 1425 K にて 180 ks および 360 ks で行い，実験状態図を，一方，Huang[14] らは 1423 K における計算状態図をそれぞれ提案している．

これらの状態図(本実験の結果と比較して，Fig. 8 と Fig. 9 に示す)から，Re–Cr–Ni 系には Ni, Cr, Re のコーナーにそれぞれ γ 相(fcc)[14]，α 相(bcc)[14]，δ 相(hcp)[14]が，さらに Ni を固溶した Re–Cr 系の σ 相($P4_2/mnm$)[15]からなる四相が存在する．後述するように，これらの状態図を比較すると，σ 相への Ni 固溶限は約 20 at％とほぼ両者で一致しているのに対して，以下のような特徴的な違いが見られる．すなわち，

(1) γ, α, σ 相の三相共存領域
(2) σ 相への Cr 固溶限
(3) δ 相への Ni 固溶限

3. 実 験 方 法

実験には，Table 1 に示す七種類の組成(配合時の組成)を有する Re–Cr–Ni 合金を使用した．合金試料＃1，＃4，＃5 および＃6 は γ 相と σ 相の二相領域，合金試料＃2 と＃3 は実験状態図では γ 相，α 相，σ 相の三相領域に，一方，計算状態図では γ 相と σ 相の二相領域に，それぞれ対応する．なお，比較のために，γ 相と δ 相の二相領域に対応する合金試料＃7 も用意した．

これら合金は，Re 粉末(純度 99.9 mass％)，Cr 粉末(純度 99.99 mass％)，Ni 粉末(純度 99.95 mass％)を出発原料とし，それぞれの組成に秤量した後，加圧(荷重 502 MPa)により圧粉体(約 2.2 g，φ 13 mm × t 2.5 mm のペレット)を作製した．続いて，ペレットはチタンゲッターを供えたアルゴンアーク溶解炉で溶解・凝固させ，垂直に分割して出発合金試料とした．

Fig. 1 はペレット(a)，アルゴンアーク溶解材(b)，およびその二分割材(c)の概観を示す．二分割材の片方は溶解材の組織観察と元素分析に，他方は，5×10^{-4} Pa 程度まで減圧した透明石英管(φ 12 mm)に封入し，熱処理実験に供した．合金試料は，1423 K で最長 8640 ks(100 日)まで保持した後，カプセルを水中で破砕して，急冷した．

アーク溶解材および各温度で所定の時間熱処理後に急冷した試料は，多結晶ダイヤモンド研磨材により鏡面研磨し，EPMA(日本電子 JXA–8200)を用いて，組織観察と元素の定量分析を行った．EPMA の分析条件は加速電圧 15 kV，照射電流 3.6×10^{-8} A, 1 μm 間隔で点分析を行った．なお，各相の濃度については各元素の濃度分布が相内にわたって均一であることを確認した後，相界面の近傍(2 μm)を除く相内約 5 μm までの測定点の平均値から共役組成を決定した．

Table 1　Nominal compositions of alloys (at％).

Alloy	Re	Cr	Ni
＃1 (Re–35Cr–45Ni)	20	35	45
＃2 (Re–54.2Cr–34Ni)	11.8	54.2	34
＃3 (Re–60Cr–28Ni)	12	60	28
＃4 (Re–27.6Cr–60.1Ni)	12.3	27.6	60.1
＃5 (Re–25Cr–25Ni)	50	25	25
＃6 (Re–20Cr–25Ni)	55	20	25
＃7 (Re–13.3Cr–63.7Ni)	23	13.3	63.7

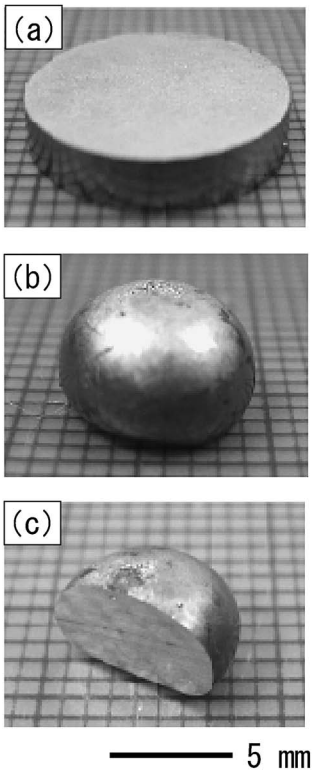


Fig. 1　Views for the alloys. (a) pellet, (b) as–melted alloy, and (c) a two–halve of the alloy.

4. 結　　果

本実験で，アルゴンアーク溶解により作製した合金鋳塊は炉床からの急速な冷却によって凝固が進行し，その結果，鋳塊の部位によって組織が異なる．一例として，試料＃1(Re–35 at％Cr–45 at％Ni)のアーク溶解材のマクロ組織(A)と上部(a)，中間部(b)，下部(c)のミクロ組織(B)を Fig. 2 に示す．これにより，アーク溶解材の組織は炉床面から上部に向かって変化しており，特に，中間部と下部では，写真で明るく見える粗大な組織(Re 含有量が多い)が密集し，上部では，微細な組織と成っていることがわかる．

予備実験の結果から，本実験で採用した最長の熱処理時間(8640 ks)後においても，試験片全体を均質な組織にすることはできなかった．従って，後述するように，合金試料の上

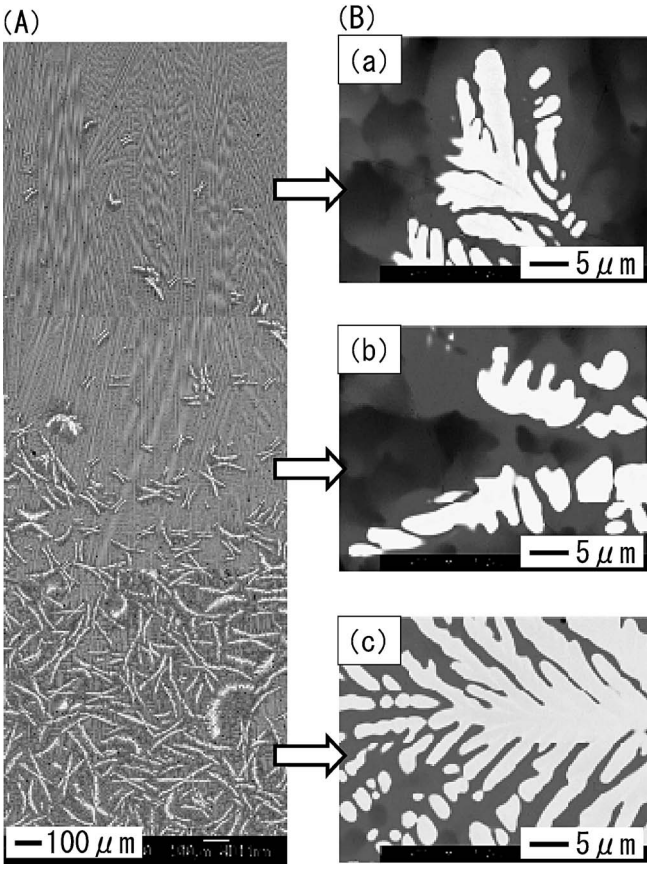


Fig. 2 Cross sectional microstructures for the as-melted sample #1(Re-35 at%-45 at%Ni). (A) macrostructure and (B) microstructure, (a) upper position, (b) middle position, and (c) lower position.

部，中間部および下部の三ヶ所について，種々の時間で熱処理し，それぞれの組織観察と元素の定量分析を行った．なお，熱処理時間 1800 ks までの熱処理について検討した予備実験の結果から，いずれの部位においても平衡状態を達成することができなかった．それ故，本研究ではさらに長時間の熱処理を行った．以下に，長時間の熱処理により得られた結果を中心に述べる．

Fig. 3 は，試料＃1(Re-35 at%Cr-45 at%Ni)合金上部の断面組織と各元素の濃度分布を示す．(a)はアーク溶解材の組織と各元素の濃度分布，(b)はアーク溶解材を 1423 K で 3600 ks および(c)は 1423 K で 8640 ks 熱処理後に急冷した試料断面の組織と各元素の濃度分布を示す．これら断面組織および濃度分布より，いずれの条件においても γ 相と σ 相が存在していることがわかる．また，γ 相と σ 相の界面近傍をみると，アーク溶解材では，γ 相と σ 相のいずれの相においても濃度勾配が認められ，さらに，1423 K で 3600 ks 熱処理した試料においても，界面から 4～5 数 μm の範囲で濃度勾配が認められる．しかし，1423 K で 8640 ks 熱処理した試料では，相界面の極近傍(数 μm)を除くと，γ 相と σ 相の各元素の濃度はほぼ一定になっていることがわかる．

Fig. 4 は，1423 K で 8640 ks 熱処理後に急冷した試料＃1(Re-35 at%Cr-45 at%Ni)合金の中間部断面のマクロ組織(A)と中間部(a)，下部(b)のミクロ組織(B)と各元素の濃度分布を，比較のために示す．これにより，いずれの部位も γ 相と σ 相の複相を有する．さらに，γ 相と σ 相の界面近傍をみると，γ 相内の各元素の濃度分布はほぼ平らになっているのに対して，中間部では σ 相内の Re と Ni はそれぞれ逆の

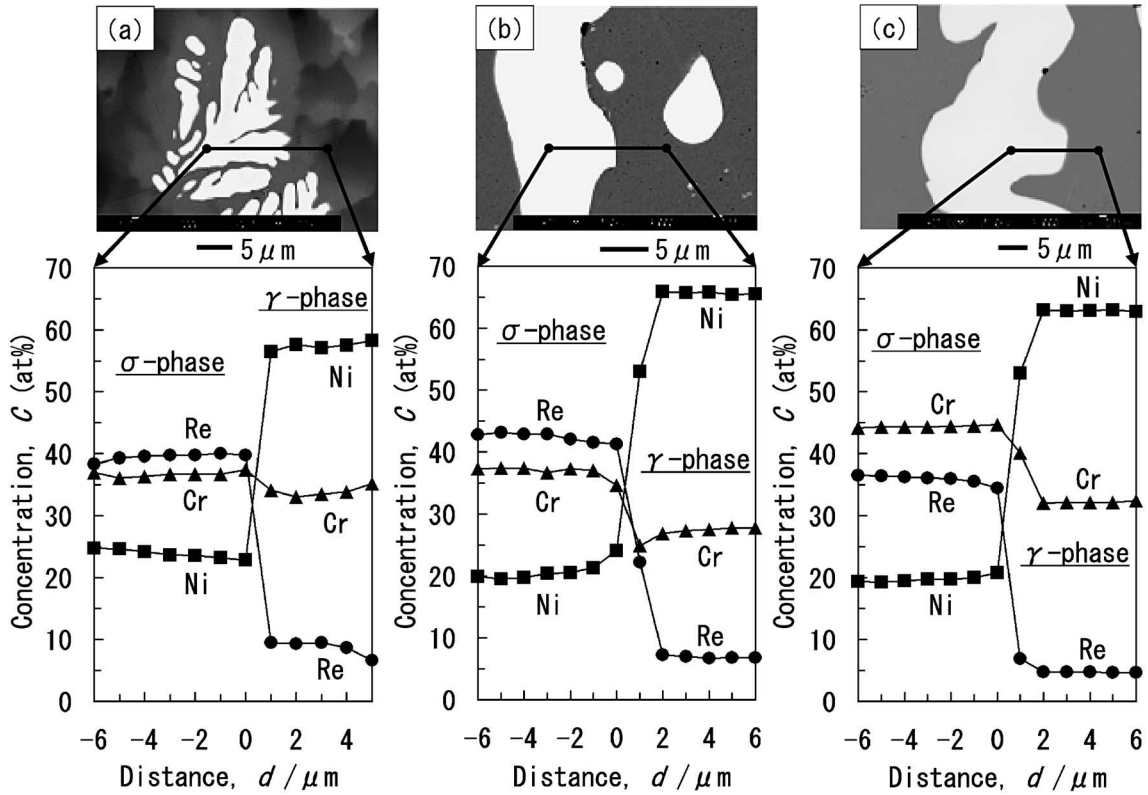


Fig. 3 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured lines for the sample #1(Re-35 at%-45 at%Ni). (a) as-melted alloy, (b) and (c) after heat-treatment at 1423 K for 3600 ks and 8640 ks.

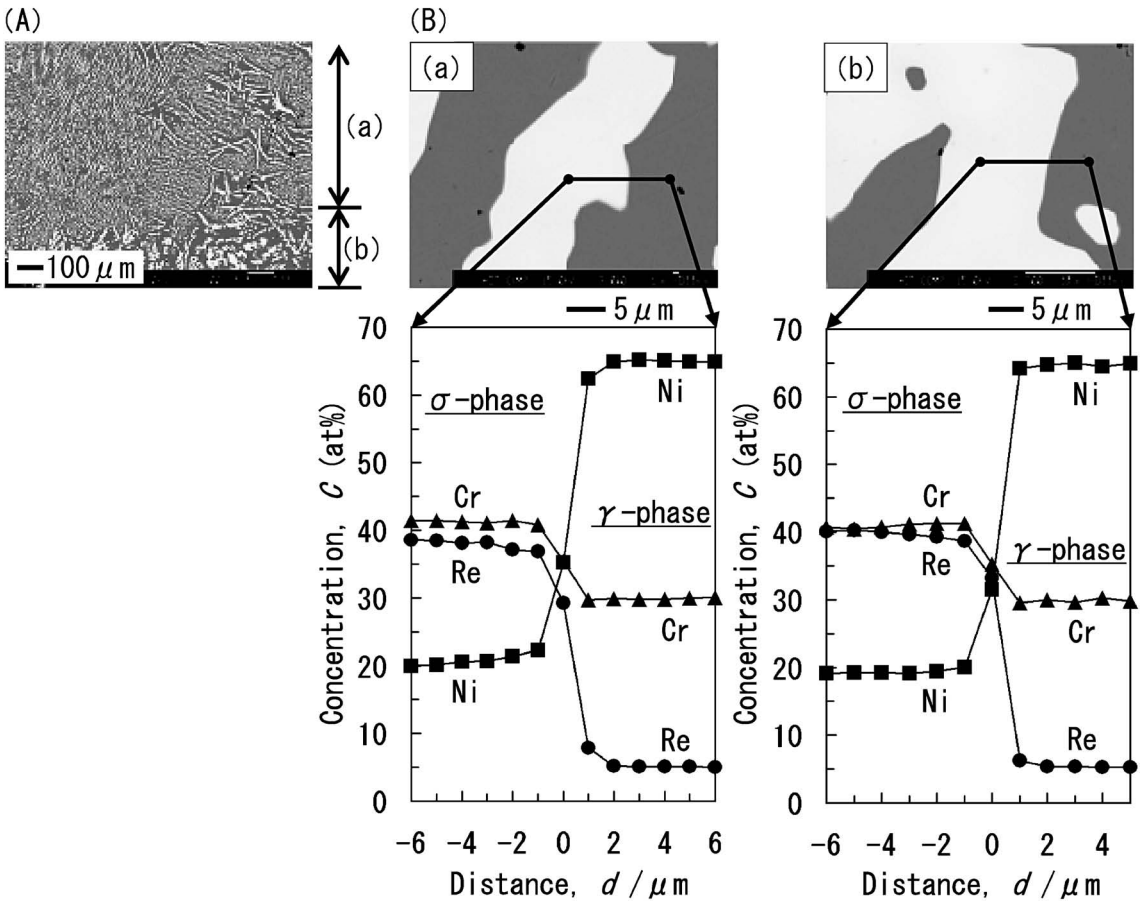


Fig. 4　Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured lines for the sample ＃1(Re–35 at％Cr–45 at％Ni). (A) macrostructure, and (B) microstructures of (a) and (b) in (A) after a heat–treatment at 1423 K for 8640 ks.

濃度勾配が認められ，下部では，Ni 濃度が約 20 at％で一定であるが，Re と Cr はそれぞれ逆の濃度勾配を有していることがわかる．これより，鋳塊合金の中間部と下部では，σ 相内の濃度の均質化を 1423 K で達成するためには，さらに長時間の熱処理が必要である．

Fig. 5 は，試料＃2(Re–54.2 at％Cr–34％Ni)合金を 1423 K で 8640 ks の熱処理をそれぞれ施した後，水中に急冷した合金上部の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す．この結果から，γ 相と σ 相内の各元素の濃度分布はほぼ平らになっていることがわかる．

Fig. 6(a)～(d)は，(a)が試料＃3(Re–60 at％Cr–28 at％Ni)，(b)が試料＃4(Re–27.6 at％Cr–60.1 at％Ni)，(c)が試料＃5(Re–25 at％Cr–25 at％Ni)，(d)が試料＃6(Re–20 at％Cr–25 at％Ni)の合金を 1423 K で 5400 ks の熱処理を施した後，また，Fig. 7 は試料＃7(Re–13.3 at％Cr–63.7 at％Ni)合金を 1423 K で 6840 ks の熱処理を施した後，それぞれ水中に急冷した合金上部の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す．これらの結果から，いずれの合金においても，各相内の各元素の濃度分布はほぼ平らであることがわかる．

5. 考　　察

本研究では，Re–Cr–Ni 系合金をアーク溶解法によって作製し，その鋳塊を高温で熱処理することにより，平衡組成が得られ，特に，γ 相と σ 相または γ 相と δ 相の共役組成を決定することを試みた．しかし，以下のような問題点があることが明らかとなった．すなわち，凝固で生じる偏析は鋳塊の部位によって大きく異なり，鋳塊全体を均質化することは長時間を要し，特に，γ 相と比較して σ 相内の各元素の濃度分布の均質化には，より長時間を要することが明らかとなった．この理由として，γ 相と σ 相または δ 相の融点(正確な値は報告されていない)に大きな差異があることがその一因であると考えられる．

本研究では，従って，1423 K で最長 8640 ks(100 日)の熱処理を施し，鋳塊上部については，前述のように局所的平衡が得られることを示した．これは，Fig. 2 に示したように，鋳塊上部で γ 相と σ 相の微細な組織を有していることに起因する．一方，鋳塊の中間部と下部では，Re–rich 相の粗大組織を有することから，1423 K で 8640 ks の熱処理においても，平衡状態を達成することができなかった．

Fig. 3, Fig. 5, Fig. 6 と Fig. 7 に示した結果から，γ 相と σ 相および γ 相と δ 相の共役組成を決定した．得られた結果をまとめて Table 2 に示す．なお，表中の括弧で与えられる数値は濃度のばらつきを示す．

Table 2 に示した γ 相と σ 相および γ 相と δ 相の共役組成を，Fig. 8 の実験状態図と Fig. 9 の計算状態図にそれぞれ

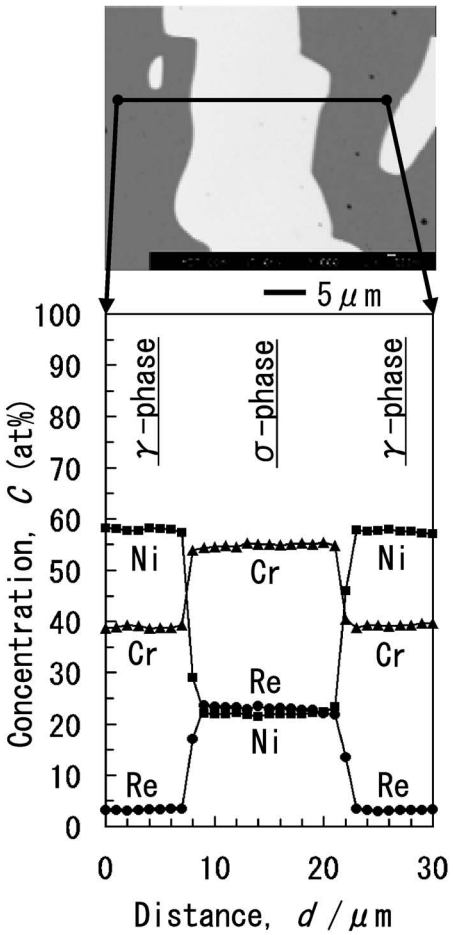


Fig. 5 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured lines for the sample #2(Re–54.2 at%Cr–34 at%Ni) after a heat–treatment at 1423 K for 8640 ks.

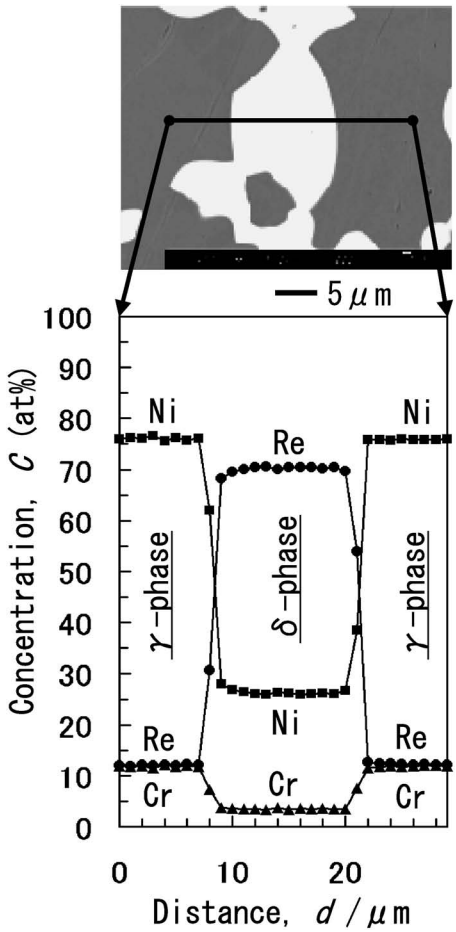


Fig. 7 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured lines for the sample #7(Re–13.3 at%Cr–63.7 at%Ni) after a heat–treatment at 1423 K for 6840 ks.

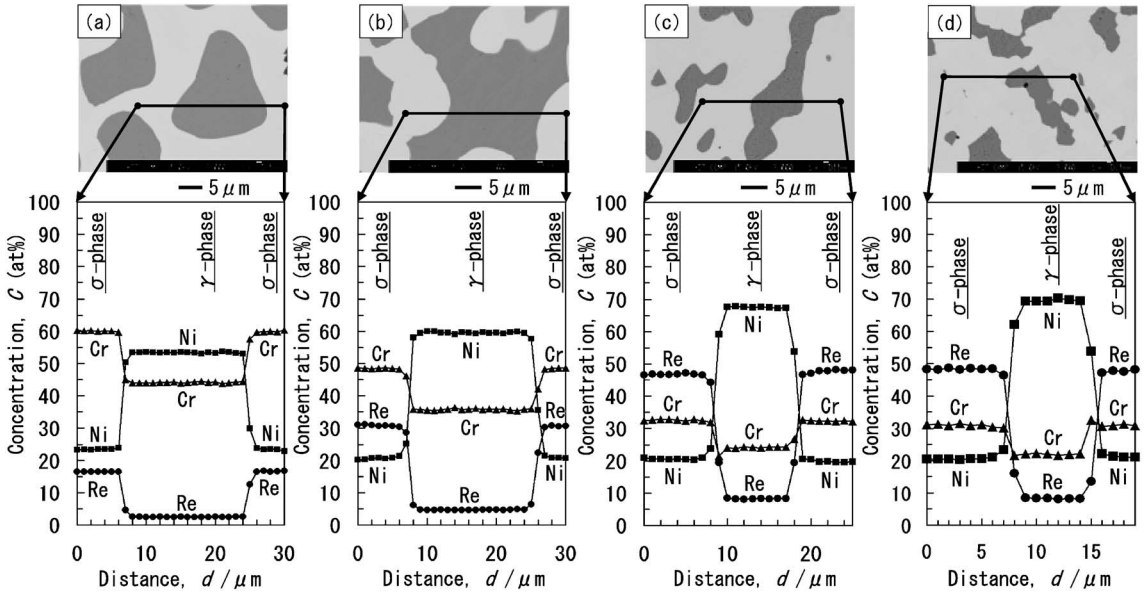


Fig. 6 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured lines for the alloys after heat–treatment at 1423 K for 5400 ks.
(a) sample #3(Re–60 at%Cr–28 at%Ni), (b) sample #4(Re–27.6 at%Cr–60.1 at%Ni), (c) sample #5(Re–25 at%Cr–25 at%Ni) and (d) sample #6(Re–20 at%Cr–25 at%Ni).

Table 2　Terminal compositions (at%) of the γ, σ, and δ phases in a Re–Cr–Ni system obtained from the heat-treatment at 1423 K for up to 8640 ks.

Sample	γ–phase			σ–phase			δ–phase		
	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni
#1	4.6 (0.3)	32.1 (0.8)	63.3 (0.8)	36.7 (0.7)	43.8 (1.0)	19.5 (0.8)			
#2	3.0 (0.3)	39.1 (0.6)	57.9 (0.7)	23.0 (0.7)	55.0 (0.6)	22.0 (0.6)			
#3	2.6 (0.2)	43.4 (0.8)	54.0 (0.5)	17.0 (0.9)	59.6 (1.0)	23.4 (0.4)			
#4	4.7 (0.3)	35.7 (0.6)	59.6 (0.5)	30.9 (0.6)	48.4 (0.3)	20.7 (0.6)			
#5	8.2 (0.3)	24.2 (0.5)	67.6 (0.6)	46.8 (0.7)	32.7 (0.5)	20.5 (0.6)			
#6	8.5 (0.4)	21.8 (0.3)	69.7 (0.4)	48.8 (0.8)	30.2 (0.6)	21.0 (0.7)			
#7	11.8 (0.3)	11.5 (0.3)	76.7 (0.6)				71.1 (1.0)	3.2 (0.2)	25.7 (0.9)

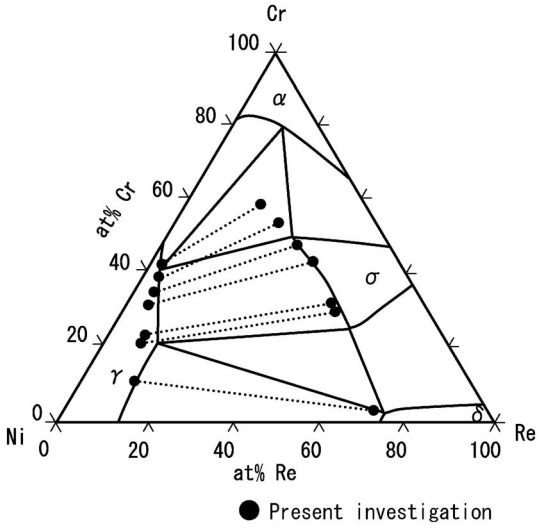


Fig. 8　Tie lines obtained in the present investigation plotted on the phase diagram of Re–Cr–Ni ternary system reported by Slyusarenko et al.

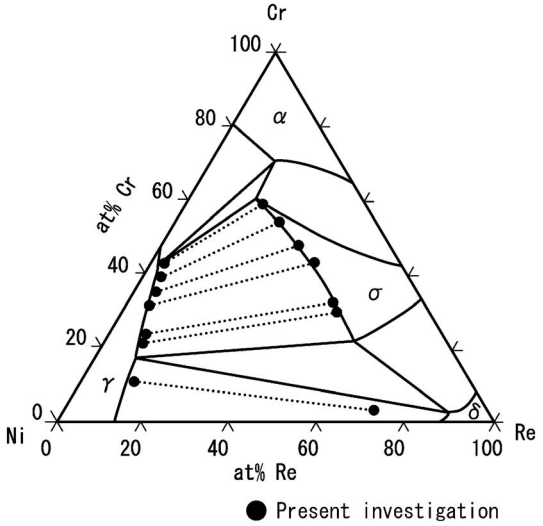


Fig. 9　Tie lines obtained in the present investigation plotted on the phase diagram of Re–Cr–Ni ternary system reported by Huang et al.

示す．本実験の結果から，γ 相と共役組成を有する σ 相の Ni 固溶量は 19.5～23.4 at%であり，実験および計算状態図のそれらと一致する．一方，γ 相の Re 固溶量は 2.6～8.5 at%であり，計算状態図のそれに近い．さらに，実験状態図で γ 相，σ 相，α 相の三相共存が予想される試料＃2 と＃3 では，本実験の結果から，γ 相と σ 相の二相であり，その共役組成は計算状態図のそれらに一致した．

試料＃7 の結果から，γ 相は δ 相と共役関係を有し，γ 相中の Re と Cr 濃度は 11.8 at%Re と 11.5 at%Cr であり，δ 相中の Ni と Cr 濃度は 25.7 at%Ni と 3.2 at%Cr である．γ 相の組成は実験および計算状態図の両方にほぼ一致しているのに対して，δ 相の組成は実験状態図と一致し，計算状態図とは一致しない．この δ 相の組成に対する不一致は，Re–Ni 二元系の実験および計算状態図[16–18]にも見られる．すなわち，Re–Ni 系の計算状態図で約 10～12 at%Ni が，実験状態図で約 25～30 at%Ni が報告されている．

本研究では，Re–40 at%Ni 合金を作製し，熱処理実験によって相平衡と共役組成を決定した．Fig. 10(a)に 1573 K で 7560 ks，Fig. 10(b)に 1773 K で 86.4 ks 熱処理を行った Re–40 at%Ni 合金の断面ミクロ組織と Re と Ni の濃度分布を示す．これより，Re–40 at%Ni 合金では Re を含有する γ–Ni 相(以下，γ 相とする)と Ni を含有する δ–Re 相(以下，δ 相とする)が存在し，他の中間相は認められない．1573 K と 1773 K のいずれにおいても，γ 相の Re と Ni の濃度分布はほぼ平らであるのに対して，δ 相では，界面から内部に向かって，Re 濃度が増加し，Ni 濃度は減少する傾向が認められる．この界面近傍の濃度変化は 1573 K で 7560 ks の長時間の熱処理によっても解消されなかったが，現在，その理由については明らかでない．なお，δ 相内の Re と Ni の濃度

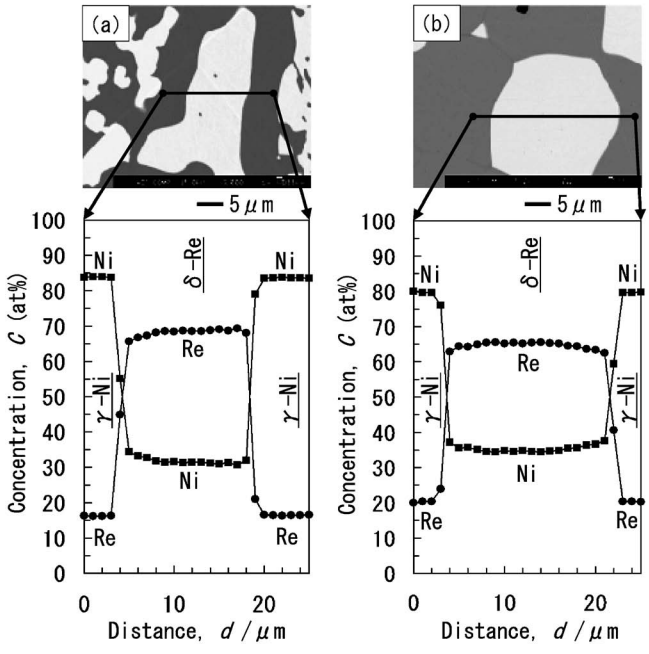


Fig. 10　Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Ni measured along lines for the Re–40Ni alloy after heat-treatments.
(a) for 7560 ks at 1573 K and (b) for 86.4 ks at 1773 K.

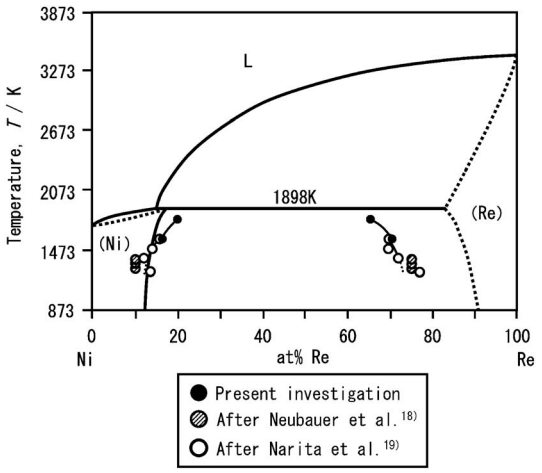


Fig. 11 Compositions of the γ and δ phases of a binary Re–Ni system in contrast to those reported by Nash et al., Narita, and Neubauer et al.

変化は，界面近傍(2 μm)を除くと，約±1 at%であることから，γ 相との界面から 2 μm の範囲を除いた値を近似的に採用した．その結果，δ 相の Ni 濃度は，Fig. 11 に示すように 1573 K で約 30 at%であり，1773 K で約 35 at%であった．成田ら[19]もまた，拡散対実験から 1373～1573 K の範囲でおよそ 28～30 at%となることを報告している．Fig. 11 には，Neubauer et al[18] の結果も示している．すなわち，本実験の結果は既報の拡散対実験による結果と一致することが明らかとなった．なお，γ 相への Re 固溶限については，既報の計算および実験状態図とほぼ一致する結果となった．

6. 結　　言

1423 K における Re–Cr–Ni 系 γ 相と σ 相の共役組成について，アーク溶解した Re–Cr–Ni 合金を真空で最長 8640 ks の熱処理後に水中急冷した合金の断面組織観察と EPMA による Re，Cr および Ni の濃度分布の測定から，実験的に決定した．得られた結果は，以下のように要約される．

(1) アーク溶解した合金鋳塊は部位によって組織が異なり，上部では γ 相と σ 相の微細な組織を有し，8640 ks の熱処理によって，平衡組織が得られた．

(2) γ 相と共役関係にある σ 相の Ni 固溶量は 19～24 at%の範囲にあり，σ 相の Cr 濃度は γ 相の Cr 濃度の上昇により増大する．また，σ 相の Cr と Ni 濃度は，既報の計算状態図のそれらと一致する．

(3) γ 相(11.8 at%Re, 11.5 at%Cr, 76.7 at%Ni)と共役関係にある δ 相の Re，Cr および Ni の濃度は 71.1 at%Re, 3.2 at%Cr および 25.7 at%Ni であり，実験状態図のそれと一致する．

(4) Re–Ni 二元系の δ–Re 相への Ni 固溶量は，1573 K で約 30 at%，1773 K で約 35 at%であり，既報の拡散対実験による実験状態図のそれらと一致する．

本研究は，文部科学省科学研究費特別推進研究(課題番号 16001004)からの研究費助成を受けて実施されたものである．

文　　献

1) K. Tukagoshi, A. Muyama, J. Masada, Y. kawata, S. Uchida, I. Okada and E. Ito: Mitsubishi Heavy Industries Technical Review **42**(2005) 98–103.
2) Y. Yoshioka, H. Doi, J. Takeda, K. Namba, I. Okada, K. Take and T. Ito: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **32**(2004) 130–173.
3) M. Yoshiba: Engine Technology **6**(2004) 40–46.
4) Jurgen Muller and Dieter Neuschutz: Vacuum **71**(2003) 247–251.
5) Y. Fukuizumi, S. Shio, H. Arimura, R. Umakoshi and S. Uchida: Mitsubishi Heavy Industries Technical Review **40**(2003) 194–199.
6) H. Harada and T. Yokokawa: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **31**(2003) 53–60.
7) M. S. Ali, Shenhua Song and Ping Xiao: Journal of Materials **37**(2002) 2097–2102.
8) T. Kubo, K. Takaki and K. Kitayama: Toshiba Review **58**(2003) 60–63.
9) T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, Kemas Zaini Thosin and S. Hayashi: Mater. Sci. Forum **522–523** (2006) 1–14.
10) H. Matsumaru, S. Hayashi and T. Narita: Mater. Sci. Forum **522–523**(2006) 285–292.
11) T. Narita: Journal of High Temperature Society **28**(2002) 135–143.
12) S. Saito and T. Takashima: *Symposium on Materials and Systems for Energy Conversion*, (2005) 245–250.
13) E. M. Slyusarenko, A. V. Peristyi, E. Yu. Kerimov, M. V. Sofin and D. Yu. Skorbov: J. Alloy. Compd, **264**(1998) 180–189.
14) W. Huang and Y. A. Chang: Mater. Sci. Eng **A259**(1999) 110–119.
15) C. M. F. RAE and R. C. REED: Acta. Mater **49**(2001) 4113–4125.
16) A. Nash and P. Nash: Bull. Alloy Phase Diagrams **6**(1985) 348–350.
17) H. Okamoto: J. Phase Equilib **13**(1992) 335.
18) C. M. Neubauer, D. Mari and D. C. Dunand: Scr. Metall. Mater **31**(1994) 99–104.
19) S. Narita: Master's thesis, Graduate School of Hokkaido University, (2003).