



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TiAl合金の高温変形挙動に及ぼす耐酸化コーティングの影響
Author(s)	西本, 工; 林, 重成; 成田, 敏夫
Citation	日本金属学会誌, 71(1), 25-33 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.25
Issue Date	2007-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76569
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 71(1) 25.pdf



TiAl 合金の高温変形挙動に及ぼす耐酸化コーティングの影響

西本 工 林 重成 成田 敏夫

北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 1 (2007), pp. 25-33
Special Issue on Formation and Failure Characteristics of Protective Scales
on High-Temperature Materials and Coatings for Energy Conversion and
Environmental Equipment
© 2007 The Japan Institute of Metals

Effect of Oxidation Resistant Coatings on the Deformation Behavior of TiAl Alloys at 1173 K in Air

Takumi Nishimoto, Shigenari Hayashi and Toshio Narita

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

The effects of coatings on the deformation and oxidation behavior of Ti-50Al alloy were investigated at 1173 K in air at a constant loading of 30 MPa. The coating was formed by a two-step Cr/Al diffusion treatment and consisted of an outermost TiAl_2 layer, an outer Al-rich γ layer, an intermediate γ , Laves and β mixed layer, and a Cr diffusion zone. Tensile tests were also carried out with sole Cr or Al coated TiAl and uncoated TiAl at 1173 K for comparison purposes. The oxide scales formed on the uncoated TiAl and the sole Cr coated specimens were a mixture of TiO_2 and Al_2O_3 , which displayed extensive exfoliation. Both the two-step Cr/Al coated TiAl and the sole Al coated specimens formed a protective Al_2O_3 layer and little oxide exfoliation was observed here. Significant cracks were observed in the sole Al coated TiAl, while no cracks were observed in the sole Cr coated TiAl; the two-step Cr/Al coated TiAl showed a number of cracks in the coatings. Low creep rates in the two-step Cr/Al coated TiAl could be due to the Laves phase with a hexagonal C14 structure in the intermediate, γ , β and Laves phase mixture, and the high creep rates of the sole Cr coated TiAl may originate in the major β phase component with a B2 structure in the γ , β , and Laves phase mixture.

(Received July 3, 2006; Accepted November 15, 2006)

Keywords: titanium aluminides, oxidation, coatings, mechanical property at high temperature

1. 緒 言

TiAl 合金は高比強度材料として実用化が期待されているが、1123 K 以上では耐酸化性の更なる改善が望まれている。著者ら^{1,2)}は、TiAl 合金の耐酸化性を改善するため、Cr 拡散処理に続いて Al 拡散処理する、いわゆる Cr/Al 2 段拡散処理(1573 K)による TiAl 合金への耐酸化コーティングの形成を試みている。

γ -Ti-50Al に対し、1573 K で Cr/Al 2 段拡散処理を施すと、Fig. 1 に示すように、表面側から①最外層(TiAl_2 相)、②外層(Al-rich γ 相)、③内層(γ 相・Laves 相・ β 相の 3 相混合層)、④ Cr 拡散層の 4 層構造を有するコーティング層が形成する。この Cr/Al 2 段拡散処理した TiAl 合金を 1173 K；大気中で酸化したときの酸化増量の経時変化を Fig. 2 に示す。酸化実験は、大気中で酸化温度 1173 K、86.4 ks (24 h) の酸化時間(最初の 1 サイクルのみ 43.2 ks)のサイクル酸化試験を行った。室温から 0.167 K/s で 1173 K まで昇温し、定時間保持した後、炉冷し(室温で試料の質量測定)、この操作を繰り返した。なお比較のため、無処理の

Ti-50Al 合金と Cr 拡散処理のみを施した合金の酸化量の経時変化を示している。これより、無処理合金に比較して、Cr のみの処理では耐酸化性の改善は見られないのに対して、Cr/Al の 2 段処理を施した試料では約 3600 ks にわたって優れた耐酸化性を保持していることがわかる。これは、コーティング表面側に形成した高 Al 濃度層(①最外層と②外層)が保護的 Al_2O_3 皮膜を形成することによる¹⁾。

一方、コーティング皮膜は耐酸化性の改善に寄与する反面、高温疲労強度やクリープ寿命を低下させるといわれている³⁻⁷⁾。Tang ら⁸⁾は、アルミナライジング処理を施した TiAl 合金をサイクル酸化試験(1273 K で 3.6 ks 酸化後、室温で 0.6 ks 保持で 1 サイクル)すると、Fig. 3(a) に示すように、コーティング層に対して垂直な亀裂が発生し、その亀裂は最外層(TiAl_2 層)から基材まで伝播するということが報告している。コーティングに亀裂が発生した場合、酸素が亀裂溝を通して基材側へ侵入し、いわゆるアンダーカット腐食を生じるのみならず、基材強度も大きく低下させる。

本研究者が提案した Cr/Al 2 段拡散処理した試料では、Fig. 3(b) に示すように、亀裂の形成は観察されなかった。この理由として、通常のアルミナライジングでは Fig. 3(a) に

示したように、 TiAl_3 と TiAl_2 相が層状構造を有するのに対して、著者らが提案したコーティングでは、Fig. 3(b), (c) に示すように、内層組織が γ 相中に Laves 相と β 相が細かく分散した 3 相構造を有することから、この内層の存在により、加熱冷却時に発生する熱応力を軽減するとともに、亀裂等の伝搬を阻止しているものと推定している²⁾。

コーティングを施した TiAl 合金を、実際の高温部材に使用することを考えた場合、高温の応力下でのコーティングの

酸化挙動および変形挙動を調査する必要がある。しかし、これまでに種々の耐酸化性コーティングが開発されてきているが、応力下での酸化挙動に関する研究はあまりなされていない。また、現在 TiAl 合金のクリープ強度に関する研究は盛んに行われており、これまでに多くの研究報告⁹⁻¹⁵⁾がなされているが、TiAl 合金のクリープ試験の研究では、クリープ曲線やクリープ速度に関する検討や、基材内部での組織変化の観察等に主眼が置かれており、高温の大気中で試験を行っているにもかかわらず、表面に形成する酸化物皮膜に関する

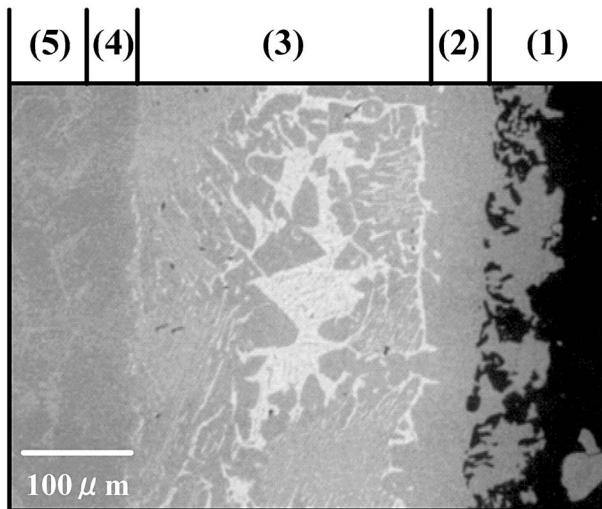


Fig. 1 Cross-sectional microstructure of a two-step Cr/Al diffusion processed TiAl: (1) TiAl_2 , (2) Al-rich γ , (3) γ + Laves + β , (4) Cr diffusion zone, and (5) substrate.

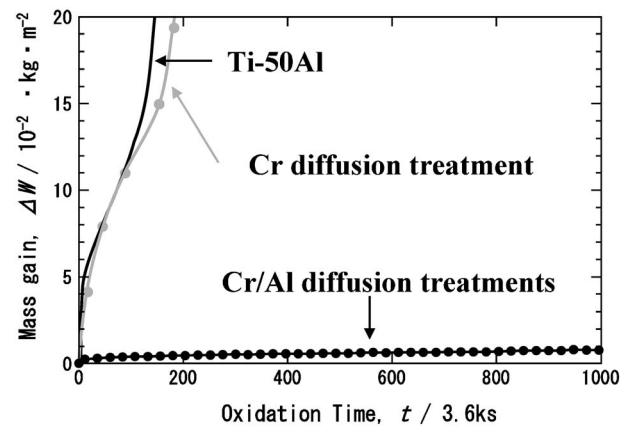


Fig. 2 Changes in mass gain per unit surface area with oxidation time at 1173 K in air under thermal cycling. The samples were oxidized for 86.4 ks (for 43.2 ks on first cycle) on each cycle.

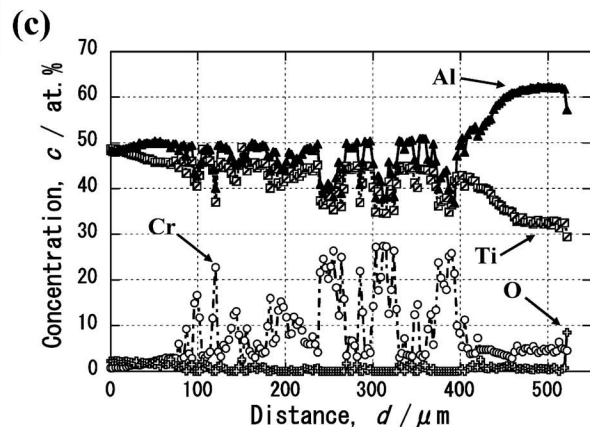
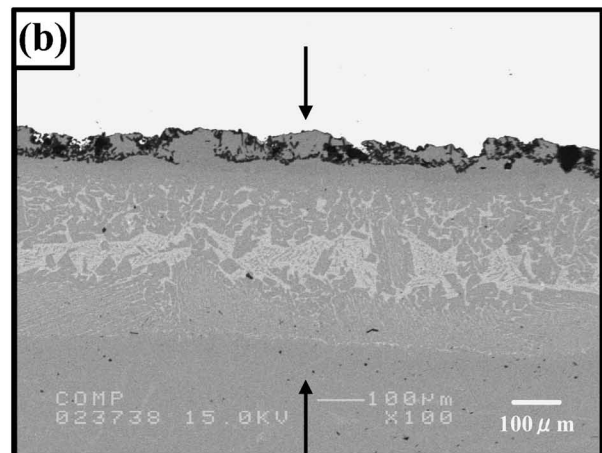
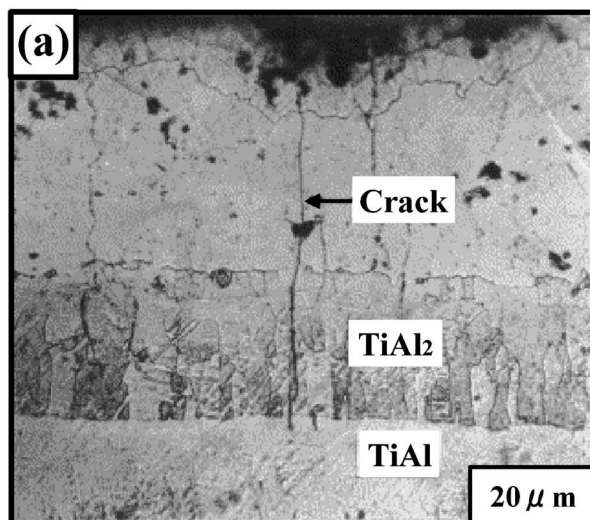


Fig. 3 Cross-sectional microstructure of (a) aluminized TiAl after 100 cycles of oxidation at 1273 K, (b) a two-step Cr/Al diffusion processed TiAl at 1173 K for 3600 ks, and (c) concentration profiles of Al, Ti, Cr and O along the lines indicated by the arrows in Fig. 3(b).

検討はほとんどなされていない。

本研究では、種々の耐酸化性コーティングを施した TiAl 合金に対して、高温 (1173 K) で、一定荷重を负荷した状態での伸び (変形量) を測定し、コーティングの高温変形への影響を調査した。また、変形後の酸化物スケールおよびコーティングの組織構造を調査し、応力下でのコーティングの酸化挙動に関しても検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片の作製

試験には、Fig. 4 に示す形状寸法の試験片を、Ti-50 at.% Al のインゴットから放電加工によって作製し、クリープ試験に使用した。表面を耐水研磨紙によって #1200 まで研磨した後、脱脂・洗浄を行い、拡散処理を施した。

2.2 コーティング条件

Cr, Al 拡散処理は、 10^{-3} Pa 程度の減圧下で試料を処理粉末に埋没する方法 (粉末パック法) で行った。処理粉末としては Cr 拡散処理では Cr 粉末と焼結防止のための Al_2O_3 粉末を、Al 拡散処理では TiAl_3 の粉末と Al_2O_3 粉末をそれぞれ重量比で 1 : 1 に混合したものを使用した。Cr 拡散処理は、保持温度 1573 K・保持時間 18 ks の条件で、また、Al 拡散処理は、保持温度 1573 K・保持時間 36 ks の条件でそれぞれ行った。また、アルミナ化処理 (高 Al 活量拡散処理) には Al : NH_4Cl : Al_2O_3 = 15 : 3 : 82 (mass%) の混合粉末を用い、1073 K で 1.2 ks, Ar 雰囲気で行った。処理前後の質量差より質量変化を求め、それを試片の表面積で除した単位面積当たりの質量変化量として拡散処理を評価した。

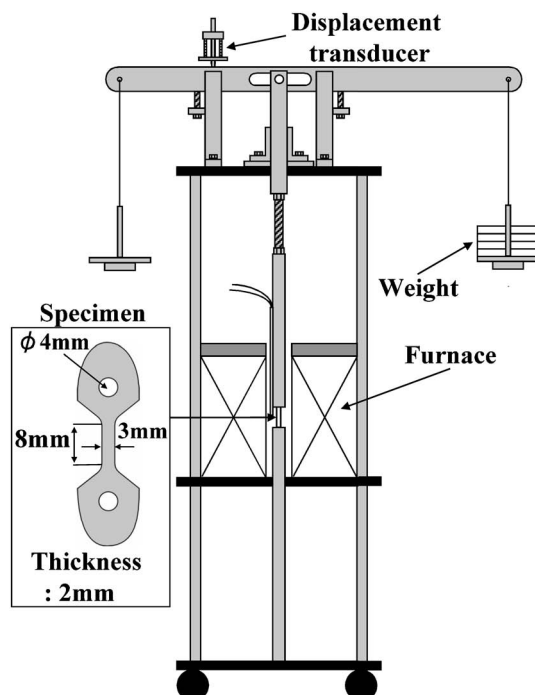


Fig. 4 Schematic outline of the equipment and specimens used in this creep tests.

クリープ試験は、Cr/Al 2 段拡散処理した試料の他に、比較として、Cr 拡散処理した試料、アルミナ化処理した試料、無処理材についても行った。

2.3 クリープ試験

クリープ試験装置の模式図を Fig. 4 に示す。試験片を電気炉の均熱帯にセットし、1173 K に昇温し、到達後 1.8 ks 保持した後、負荷を開始した。クリープ試験温度は 1173 K で雰囲気は大気である。負荷応力は、予備実験の結果から、主として 30 MPa を採用している。また、応力はコーティング層と基材を含めた断面積で荷重を除した値である。試験片の伸びは、電気炉の上部に設置した差動トランスによって測定し、その差動トランスの変位が 4.2 mm に達した時点で試験を終了した。なお、この差動トランスの変位には試験片の他に支持棒等の変化を含んでおり、いわゆる試験片平行部の真の伸びを意味していない。従って、試験片平行部の伸び変化については、後述するように、試験終了後に室温でその概略値を求めた。クリープ試験後の各試料の断面組織と各元素の濃度分布等は SEM と EPMA を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 コーティングの断面組織

Cr 拡散処理とアルミナ化処理した試験片の、クリープ試験前の断面組織および EPMA 分析結果を Fig. 5 に示す。

γ -TiAl に Cr 拡散処理を施すと、平均組成 45Ti-33Al-22Cr の β 相 (白い相) をマトリックスとし、その中に Laves 相と Cr を 5% 固溶した γ 相が分散した構造をもつコーティング層が形成する。一方、 γ -TiAl にアルミナ化処理すると、表面に約 17 μm の TiAl_3 相と、約 3 μm の TiAl_2 相の 2 層からなるコーティングが形成する。

3.2 クリープ試験結果

4 種類の試験片 (Cr/Al 2 段拡散処理, Cr 拡散処理, アルミナ化処理, 無処理材) を 1173 K, 大気中, 一定荷重 (初期応力 30 MPa) 下での伸び (差動トランスの変位量) を測定した。この変位量の経時変化を Fig. 6 に示す。これより、荷重付加による瞬間伸び (チャート上では明瞭には観察されていない) から、初期の遷移期間を経て変形速度は低下する。

Fig. 7(a)~(d) にクリープ試験前後の試料の表面組織を示す。上段は試験前、下段はクリープ試験後のマクロ写真である。また、写真に示している数字は各試料の平行部の長さ (mm) である。これより、クリープ試験により、平行部の長さは (7.9~8.0) から (8.9~9.1) mm に伸びていることがわかる。すなわち、作動トランスの変位量 4.2 mm は試験片の平行部の伸び (1.0~1.2) mm に対応する。従って、ひずみ量に換算すると 12.5~15.1% と見積もられる。

さらに、求めたひずみ量からひずみ速度を求め、Fig. 8 に示す。Fig. 6 および Fig. 8 に示した結果から、無処理の TiAl 合金のクリープ変形は初期の遷移状態から時間の経過

とともに、変形速度は徐々に低下し、試験時間が 180 ks を過ぎたあたりから増加に転じている。アルミナ化処理、Cr 拡散処理、Cr, Al 2 段拡散処理材では、初期の遷移期間を過ぎるとクリープ速度は急激に低下し、その後徐々に増加する傾向が見える。試験時間 36 ks において Cr, Al 2 段拡散処理材のクリープ速度は、無処理材のそれよりも小さい値を示している。その後速度は徐々に増大し、162 ks からはより急激に増加する傾向を示している。Cr 処理材では無処理材に比べ初期から大きなクリープ速度を示している。

試験後の表面マクロ観察より、無処理の試料 (Fig. 7(a)) では試験片全体が白色や茶色であり、顕著なスケールの剥離が観察された。また、Cr 拡散処理した試料 (Fig. 7(c)) では、試料全体に茶色の酸化物が形成していたが、クリープ試験終了後、多数のスケールの剥離が観察された。一方、アルミナ化処理した試料 (Fig. 7(b)) では全面が茶色であるのに対し、Cr/Al 2 段拡散処理した試料 (Fig. 7(d)) では若干変色している部分も観察されたものの、試験前後で大きな違いは観察されなかった。これらの試料では、いずれも顕著なスケールの剥離は観察されなかった。

クリープ試験終了後、Fig. 9 に示すように、試験片の平行部を切断し、その断面組織を観察した。Fig. 10(a)~(d) は各試料の平行部の断面組織を示す。また、Fig. 10 の中に示した、四角い形の点線で囲まれた箇所の拡大断面組織を Fig. 11(a)~(d) に、それぞれの EPMA 分析結果を Fig. 12(a)~(d) に示す。

コーティングを施していない試料では、試料全面に約 250 μm の非常に厚い酸化物スケールが形成し、スケールが剥離

している箇所も観察される。外側が TiO_2 、内側に Al_2O_3 の多い中間層、さらにその内側に TiO_2 と Al_2O_3 の混合層からなる層構造を有し、スケール/合金界面には $\text{Z-Al}_3\text{Ti}_5\text{O}_2$ 相が形成している。スケールの剥離は外層 TiO_2 /中間層 Al_2O_3 界面付近と内層の内部で生じている。

アルミナ化処理した試料では、表面には Al_2O_3 皮膜が形成し、クリープ試験前 TiAl_3 相だったコーティングは TiAl_2 相となっている。コーティング表面に対して水平なクラックが多数観察された。また、Fig. 9(b), Fig. 10(b) より、コーティング層から母材に達する非常に長いクラックも発生しているのがわかる。

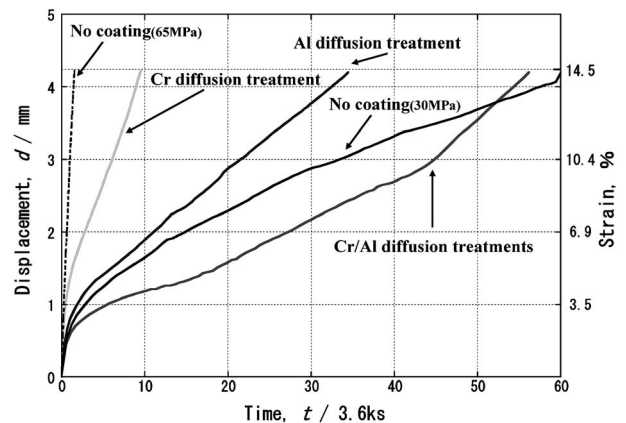


Fig. 6 Changes in displacement measured by displacement transducer with testing time at 1173 K in air under a constant loading of 30 MPa.

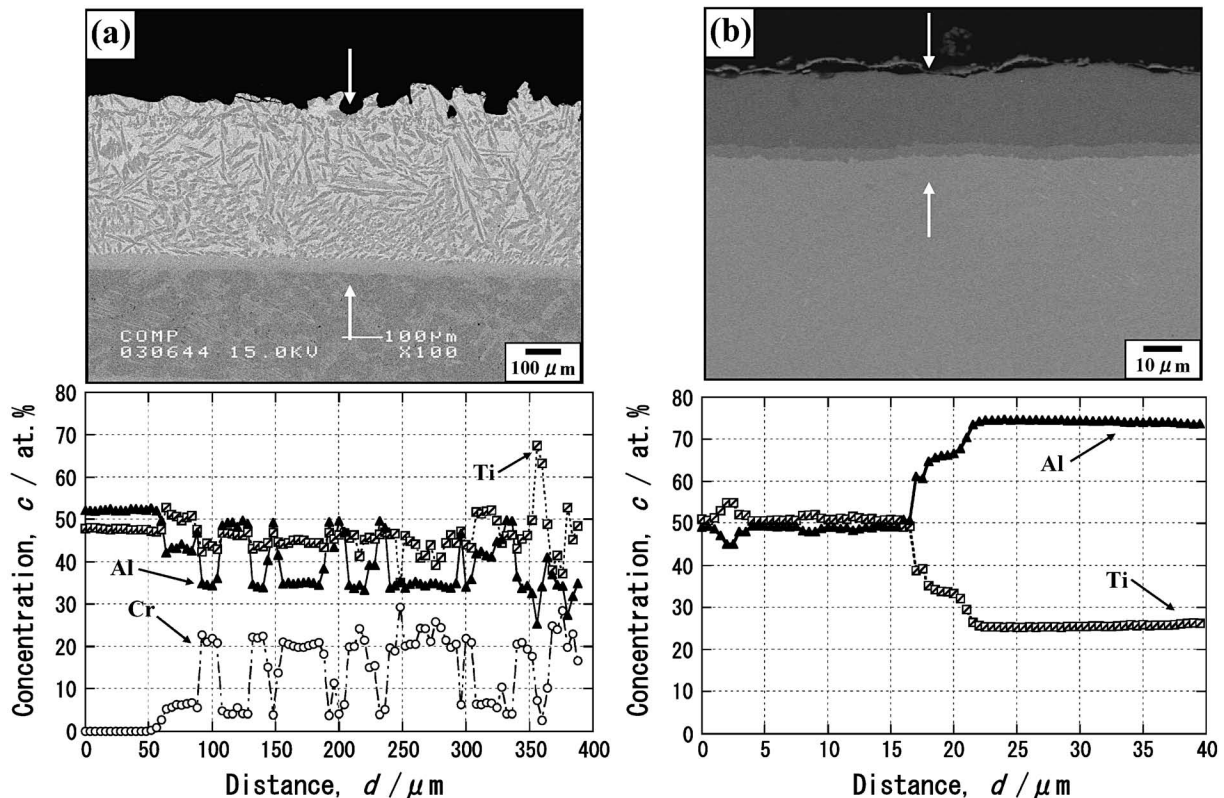


Fig. 5 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of Al, Ti, Cr, and O of (a) only Cr diffusion processed TiAl, (b) aluminized TiAl before the creep tests.

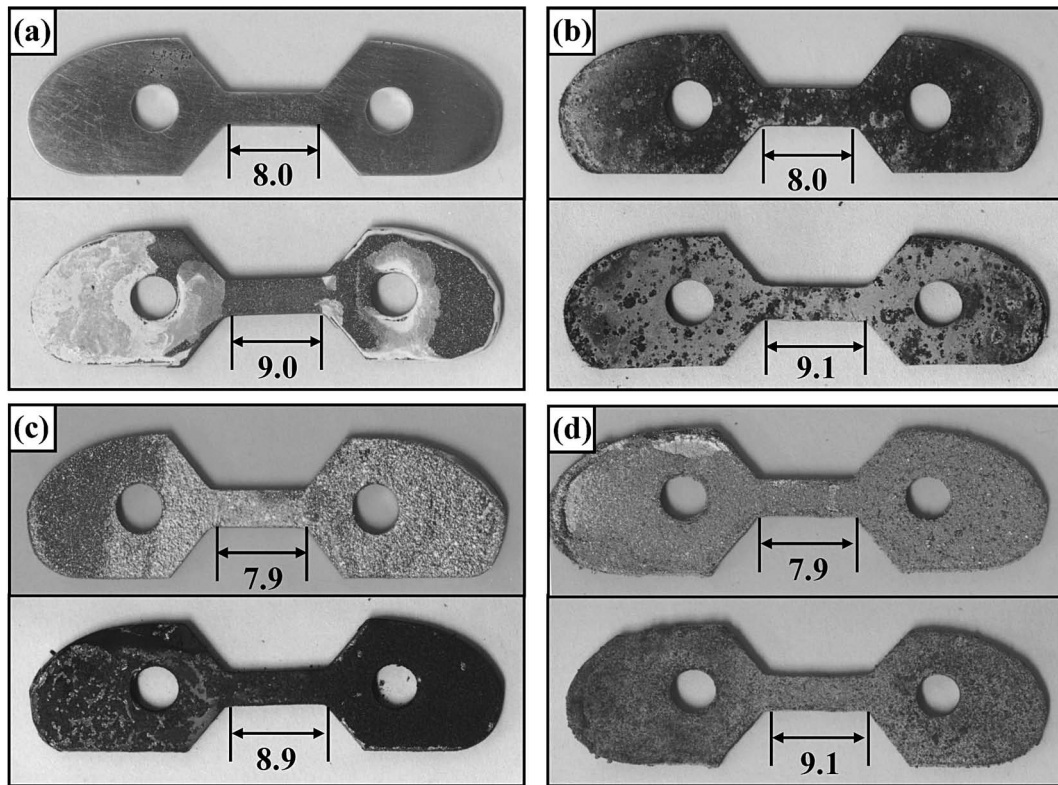


Fig. 7 Morphologies of specimens of (a) uncoated TiAl, (b) aluminized TiAl, (c) Cr diffusion coated TiAl and (d) two-step coated TiAl before and after the creep tests. The upper photos are before and the lower are after the creep tests.

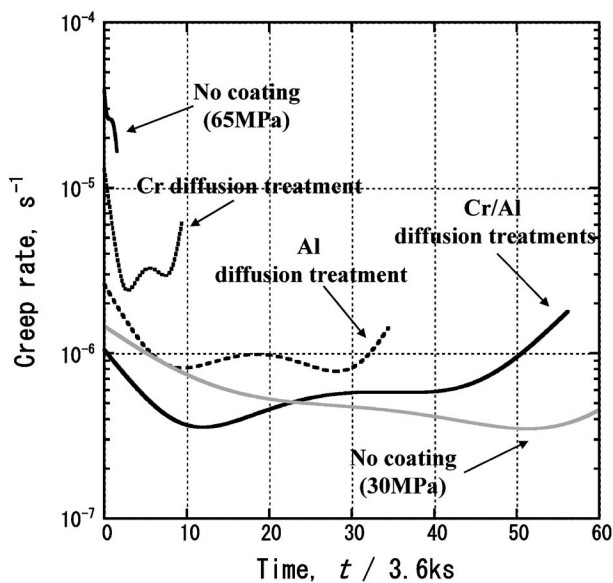


Fig. 8 Creep rates versus testing time at 1173 K in air under a constant loading of 30 MPa.

Cr 拡散処理した試料では、合金表面に残存しているスケールは薄く TiO_2 と Al_2O_3 の混合相である。しかし、外観観察から、 TiO_2 を主体とする外層は剥離しているものと考えられる。また、試料全面にわたりクラックは全く観察されなかった。Cr/Al 2 段拡散処理した試料では、スケールの主体は Al_2O_3 であり、Fig. 3 (b) と Fig. 11 (d) の比較から、通常の無応力下での酸化試験で観察される断面およびスケールの構造とあまり変わらない組織となっている。しかし、クラ

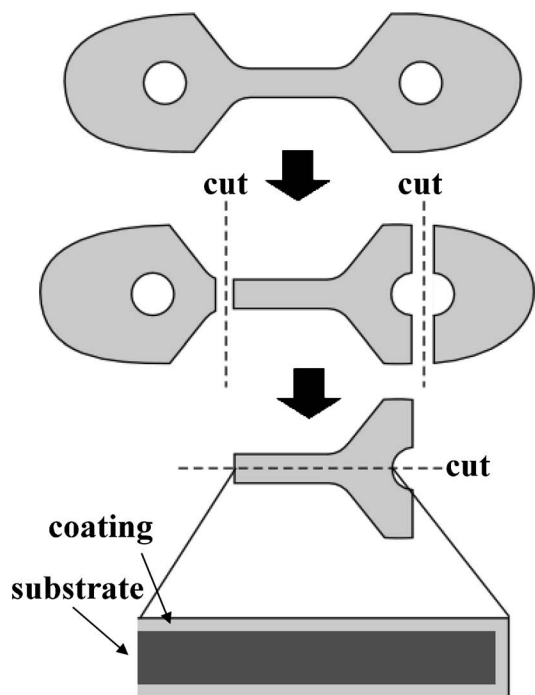


Fig. 9 Schematic illustration for the method for observing the cross-sectional microstructure.

ックが発生している部分も観察された。

Fig. 13 に各試験片において荷重を負荷していない部分のクリープ試験後の断面写真を、Fig. 14 にそれぞれの EPMA 分析結果を示す。アルミナ化処理材では、無負荷の場合、表面に Al_2O_3 皮膜が形成し、コーティング層にクラック

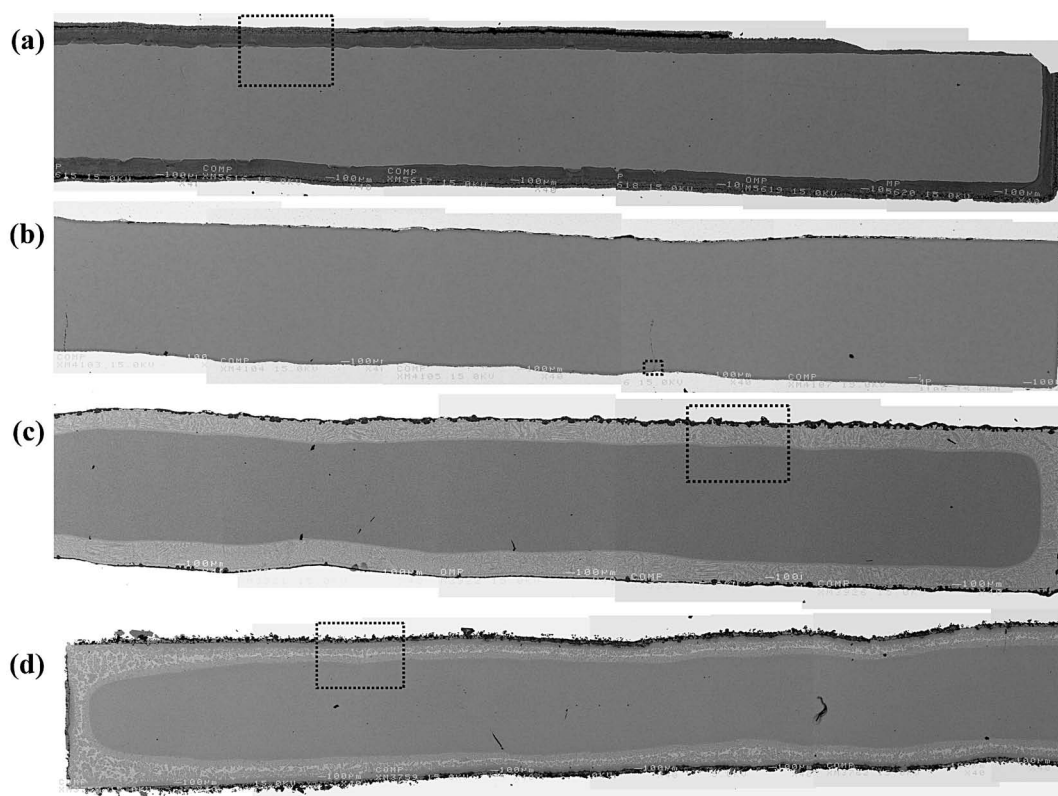


Fig. 10 Cross-sectional microstructure of (a) uncoated TiAl, (b) aluminized TiAl, (c) Cr diffusion coated TiAl and (d) two-step coated TiAl after the creep tests at 1173 K in air under constant loading of 30 MPa (low magnification). Boxed areas are shown in high magnifications in Fig. 11.

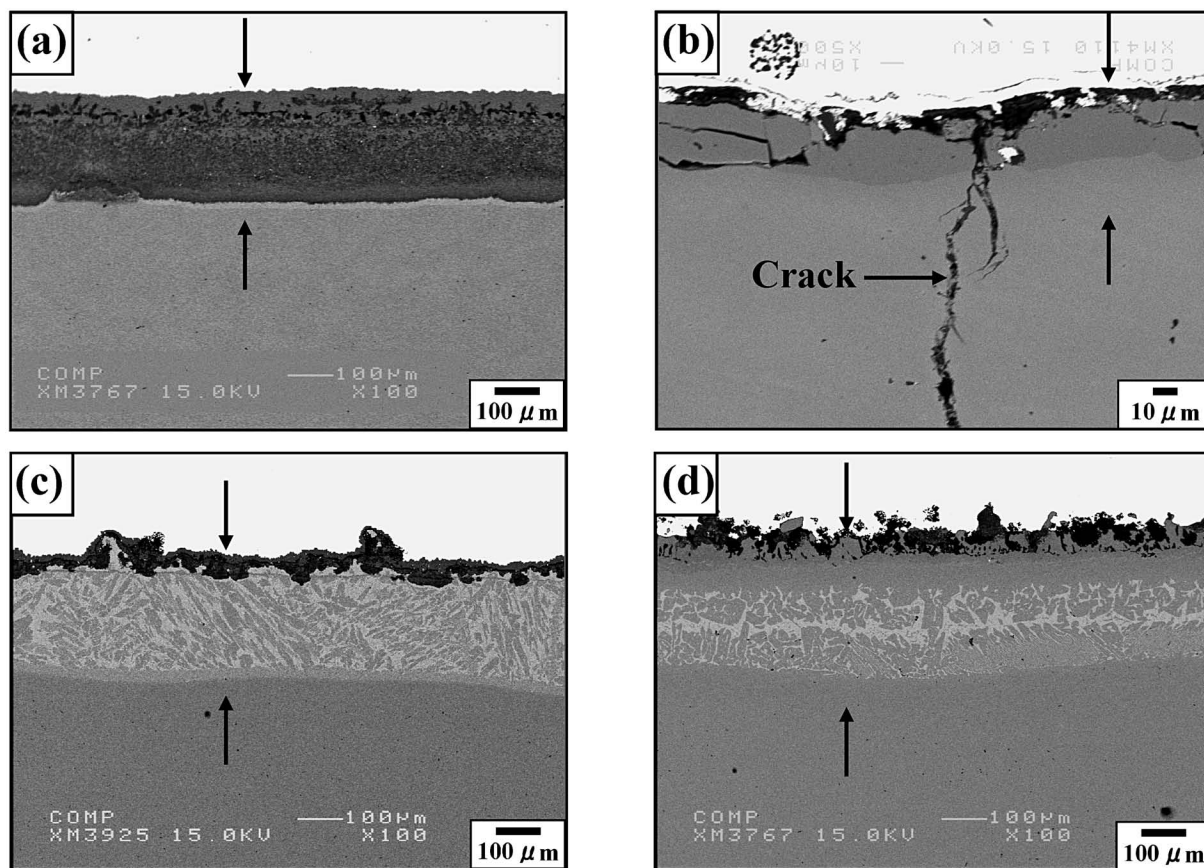


Fig. 11 Cross-sectional microstructure of (a) uncoated TiAl, (b) aluminized TiAl, (c) Cr diffusion coated TiAl and (d) two-step coated TiAl after the creep tests at 1173 K in air under constant loading at 30 MPa (high magnification).

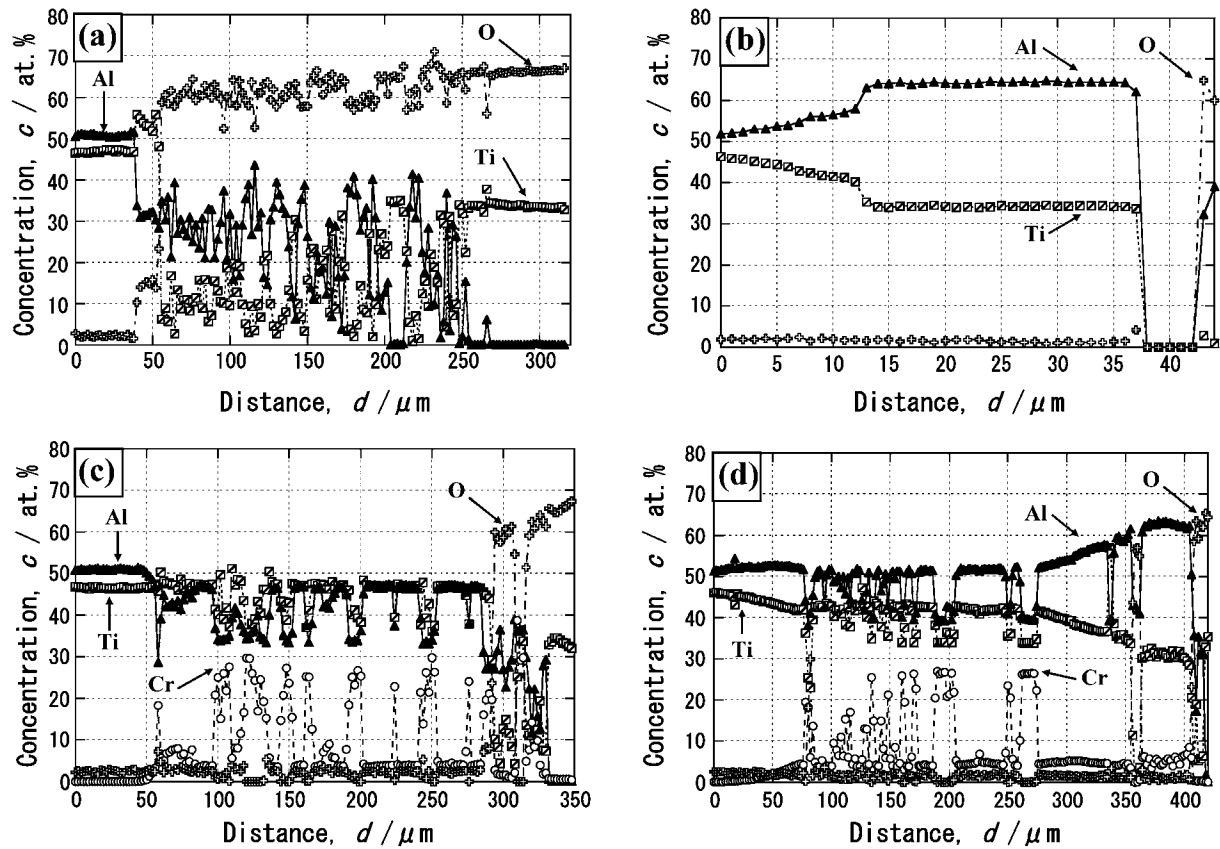


Fig. 12 Concentration profiles of Al, Ti, Cr, and O along the lines indicated by the arrows in Fig. 11: (a) uncoated TiAl, (b) aluminized TiAl, (c) Cr diffusion coated TiAl, and (d) two-step coated TiAl.

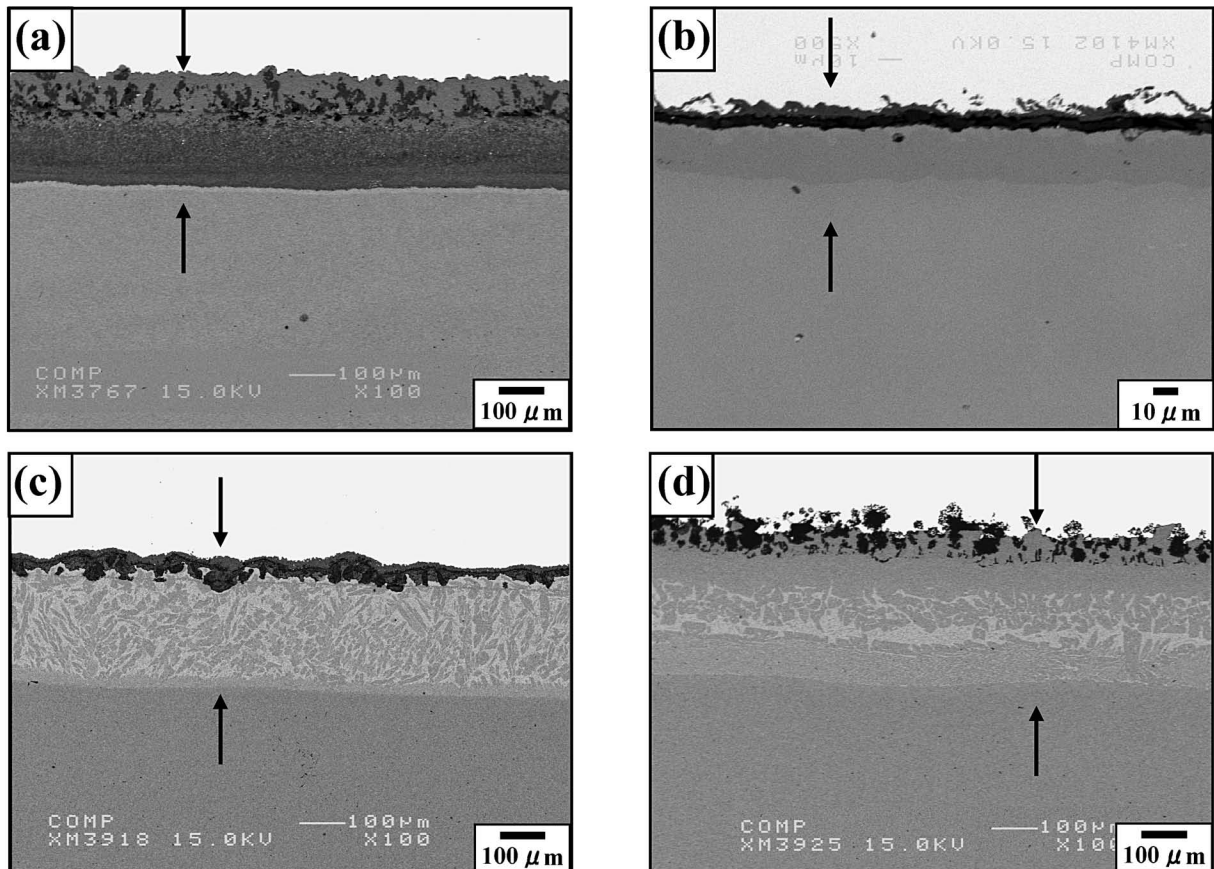


Fig. 13 Cross-sectional microstructure of (a) uncoated TiAl, (b) aluminized TiAl, (c) Cr diffusion coated TiAl and (d) two-step coated TiAl after the creep tests (unloaded region).

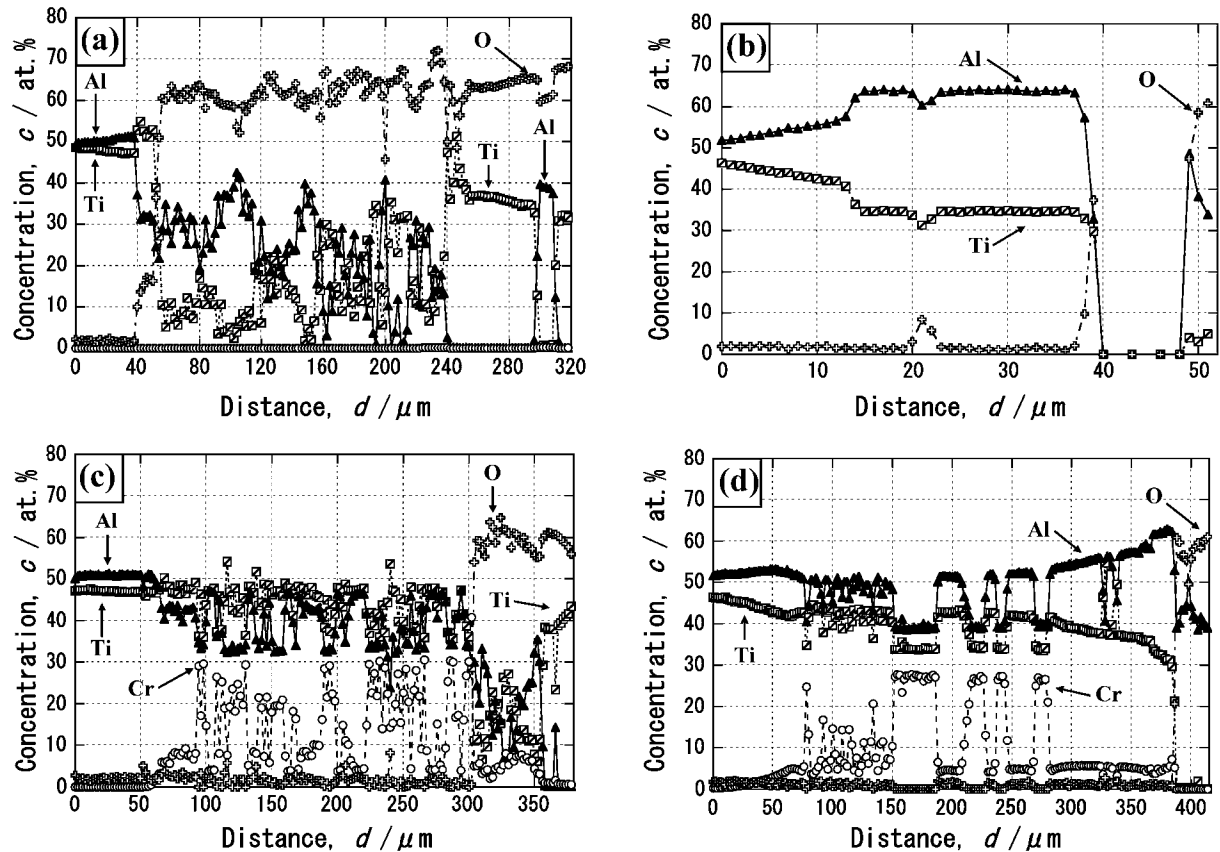


Fig. 14 Concentration profiles of Al, Ti, Cr, and O along the lines indicated by the arrows in Fig. 13: (a) uncoated TiAl, (b) aluminized TiAl, (c) Cr diffusion coated TiAl, and (d) two-step coated TiAl.

は観察されないのに対し、荷重を負荷した場合、コーティング層およびコーティング層から基材に達するまでのクラックが観察された。一方、コーティングをしていない試験片、Cr 拡散処理、Cr/Al 拡散処理した試験片においては、荷重の有無によってコーティング層および形成している皮膜に大きな変化は見られなかった。

3.3 TiAl 合金の変形挙動に及ぼすコーティングの影響

今回のクリープ試験では、電気炉の上部に設置した差動トランスの移動距離を測定し、その変移量が 4.2 mm に達する時点で試験を終えている。前述のように、試験片のひずみをクリープ試験前後の試験片平行部の長さの変化から求めると、ひずみは平均 14.5% と見積もられる。このひずみでは、いずれの試験片においても破断には至っていない。しかし、Fig. 10 に示したように、コーティングをした試料 (Cr 拡散処理、Cr/Al 拡散処理、アルミナ化処理) では、試験片にくびれが生じ、変形速度も加速した。さらに、Cr/Al 拡散処理、アルミナ化処理では、クラックが発生していた。これらのことより、コーティングをした試料では、加速クリープ域に入っていることが考えられる。

TiAl 合金を高温の回転部材等に使用することを考えた場合、許容されるひずみ量は数%程度と予想される。従って、低ひずみ領域での変形挙動が重要となる。そこで、低ひずみ領域での各試料の変形挙動について以下に考察する。

Fig. 15 にクリープ速度-ひずみ曲線を示す。この低ひずみ

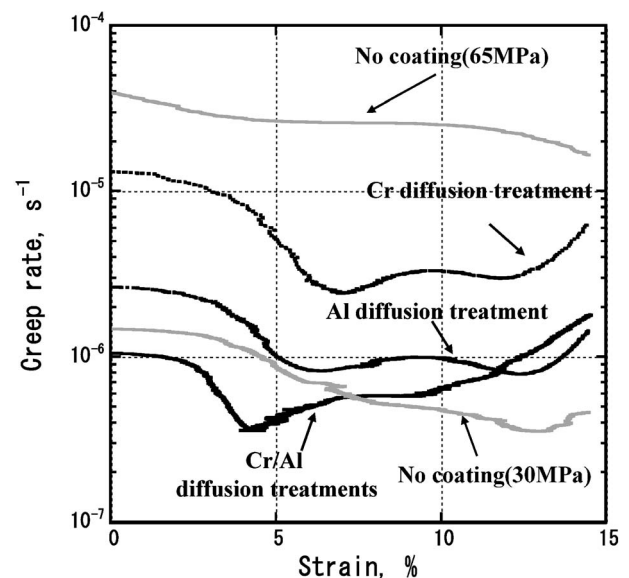


Fig. 15 Creep rates versus the strain at 1173 K in air.

領域 (約 5% 以下) では、Fig. 15 に示すように無処理の TiAl 合金に比較して、変形速度はアルミナ化処理材では若干の増大であるのに対して、Cr 拡散処理した試料では非常に大きく、逆に、Cr/Al 2 段拡散処理した試料では小さくなっていることがわかる。

Cr 拡散処理の試料は非常に大きな変形速度を示したが、Fig. 9(c) に示したように、試料断面にはクラックは観察さ

れていない。従って、Cr 拡散処理によって形成したコーティング層は著しいクリープ変形能を有していると予想され、この Cr 拡散処理材の応力は芯材 (TiAl) 部分が担っていることが考えられる。断面観察より、試料のコーティングされていない芯材部分の断面積を求め、芯材が荷重を担っていると仮定して求めた応力は約 65 MPa であった。これらの結果から、無処理材に 65 MPa の応力を負荷してクリープ試験を実施した結果、Fig. 15 に示すように、そのクリープ速度は Cr 拡散処理材に比べ若干大きいものの、それに近い値を示した。この結果より、Cr 拡散処理によって形成したコーティング層は、若干の変形抵抗を有するものの、非常に容易に変形しているものと推定される。Cr 拡散処理によって形成したコーティング層は、Fig. 5 に示したように β 相マトリクス中に γ 相と Laves 相が析出した構造となっている。この β 相は高温で非常に変形しやすいため、Cr 拡散処理によって形成したコーティング層は変形抵抗が小さかったものと考えられる。

一方、Cr/Al 2 段拡散処理した試料では、コーティングをしていない試料に比べクリープ速度は小さくなった。この Cr/Al 拡散処理により形成したコーティング層は、TiAl₂ 相、Al-rich γ 相、 γ + Laves + β 3 相混合層、Cr 拡散層からなり、特に、コーティング層の主要部分は 3 相混合層で、かつ、この混合層は γ 相マトリクス中に Laves 相と少量の β 相が細かく分散した構造をとっている。Laves 相は六方晶系の C14 構造をとり、非常に硬い相である¹⁶⁾。このため 3 相混合層は大きな変形抵抗を有し、低ひずみ領域で Cr/Al 2 段拡散処理した TiAl 合金は小さいクリープ強度を示したと考えられる。

しかし、本実験の最終ひずみ量 14.5% では、破断には至っていないが、Cr/Al 拡散処理と Al 拡散処理では亀裂の発生・伝播が観察された。今後、この亀裂の発生原因とその抑制法についてより詳細な検討が望まれる。

4. 結 言

Ti-50Al 合金に Cr/Al 2 段拡散処理を施し、このコーティング試験片のクリープ試験を 1173 K、大気中、30 MPa の条件下で行った。比較として、無処理合金、Cr または Al 拡散処理材についても同様の試験を行った。得られた結果は以下のよう要約される。

(1) 低ひずみ領域において、無処理の TiAl に比較して、Cr 拡散処理 TiAl ではクリープ速度は著しく大きくなり、逆に、Cr/Al 2 段拡散処理した試料では小さくなる傾向が認められた。

(2) クリープ試験後、無処理 TiAl 合金では TiO₂ と Al₂O₃ からなる厚い酸化物スケールが形成し、著しい剥離が観察された。Cr 拡散処理した TiAl 合金では Al₂O₃ と TiO₂ 混合スケールが形成し、一部のスケールは剥離した。一方、アルミナライジング処理、Cr/Al 2 段拡散処理した TiAl 合金は Al₂O₃ 主体のスケールが形成し、剥離は殆ど観察されなかった。しかし、アルミナライジング処理した試料では、コーティング中への多数のクラックが観察された。

(3) Cr/Al 2 段拡散処理した TiAl が低いクリープ速度を示したのは、コーティング層が γ + Laves + β の 3 相混合層となっていることに起因し、大きなクリープ速度を示した Cr 拡散処理した TiAl では β 相主体のコーティング相が形成したことによる。

文 献

- 1) T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi and T. Narita: *Intermetallics* **11**(2003) 225.
- 2) T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi and T. Narita: *Intermetallics* **11**(2003) 459.
- 3) Y. Aoki, M. Arai, M. Hosoya, S. Masaki, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Harada: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys Japan Society for the Promotion of Science **43**(2002) 257.
- 4) N. R. Lindblad: *Oxidation of Metals* **1**(1969) 143.
- 5) C. A. Krier and J. M. Gunderson: *Metals Engineering Quarterly* **5**(1965) 1.
- 6) J. M. Veys and R. Mevrel: *Mater. Sci. Eng.* **88**(1987) 253.
- 7) K. Schneider and H. W. Grunling: *Metallurgical and Protective Coatings* **107**(1983) 395.
- 8) Z. Tang, F. Wang and W. Wu: *Surface and Coating Technology* **110**(1998) 57.
- 9) T. Matsuo, M. Takeyama and S. Hirata: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys Japan Society for Promotion of Science **24**(2001) 367.
- 10) T. Matsuo, T. Nozaki, T. Asai, S. Y. Chang and M. Takeyama: *Intermetallics* **68**(1998) 695.
- 11) Arno Bartels, Heinrich Kestler and Helmut Clemens: *Mater. Sci. Eng. A* **329-331**(2002) 153.
- 12) S. Muto, T. Yamanaka, D. R. Johnson, H. Inui and M. Yamaguchi: *Mater. Sci. Eng. A* **329**(2002) 424.
- 13) T. Matsuo, T. Nozaki, T. Asai and M. Takeyama: *Mater. Sci. Eng. A* **329-331**(2002) 774.
- 14) F. Appel: *Intermetallics* **9**(2001) 907.
- 15) D. R. Johnson, H. N. Lee, S. Muto, T. Yamanaka, H. Inui and M. Yamaguchi: *Intermetallics* **9**(2001) 923.
- 16) T. Z. Jewett and M. Dahms: *Z. Metallkd* **87**(1996) 245.