

論 文

결정립 미세화된 Cu-Zn-Al 형상기억합금의 열처리 조건에 따른 변태거동

강 조 원 · 장 우 양 · 양 권 승*
조선대학교 공과대학 금속공학과
*조선대학교 공과대학 재료공학과

Transformation Behavior on Heat Treatment Condition in Grain-Refined Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy

J. W. Kang, W. Y. Jang and G. S. Yang*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chosun University

*Dept. of Materials Engineering, Chosun University

ABSTRACT

A small amount of misch metal and/or Zr was added as a dopant to 70.5wt%Cu-26wt%Zn-3.5wt%Al shape memory alloy in order to study the effect of grain refinement and heat treatments on the transformation behavior, stabilization of martensite, and shape memory ability.

It was found that the addition of misch metal and Zr was very effective for reducing the grain size. The fracture mode has been changed from intergranular brittle fracture to ductile fracture with void formation and coalescence by the addition of misch metal and Zr.

Aging of the β -phase decreases the M_s temperature, but that of the martensite phase increases the A_s temperature. The hysteresis of transformation temperature $\Delta T(A_s - M_s)$ has an increasing tendency by grain refinement.

The crystal structure of martensite was identified as monoclinic structure. As the grain size decreased, martensite stabilization more easily occurred and the shape memory ability has been reduced by the grain size refined.

1. 서 론

형상기억합금에서 나타나고 있는 형상기억효과는 M_s 점 이하에서 변형을 받은 마르텐사이트가 모상이 안정화되는 온도로 가열하면 모상으로 역변태하여 원래의 형상으로 회복되는 현상으로서, 실용적인 가치 이외에

도 학문적으로 열탄성 마르텐사이트 변태를 도입시킨 이후 최근에는 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서도 나타나고 있어 상변태분야의 연구를 크게 활성화시키고 있다.

Cu-Zn-Al 합금은 조성에 따른 변태온도의 변화가 심하고 탄성이방성이 크기 때문에 반복변형에 의한 피

로수명이 짧고¹⁾, 조대한 결정립에 따른 기계적 성질 및 시효에 의한 마르텐사이트의 안정화²⁻⁵⁾ 등의 문제점들이 지적되고 있다.

이와 같은 문제점들을 해결하기 위해서 Cu-Zn-Al 합금 또는 이에 합금원소를 첨가하여 결정립을 미세화^{6,7)} 시킴으로써 이에 따른 변태거동, 기계적 성질의 개선, training에 의한 입계파괴 및 시효에 의한 안정화 등에 대해서 많은 연구가 되어 왔다. Schofield 등⁸⁾은 Cu-Zn-Al 합금의 β 모상상태에서 시효에 의하여 B2 \rightarrow DO₃로 규칙화 상변화가 일어난다고 보고하고 있으며, Scarsbrock 등⁹⁾은 시효에 의해 마르텐사이트의 안정화 정도에 따라 역변태개시온도인 A_s점이 상승한다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 M_s점이 비교적 높은 70.5wt%Cu-26wt%Zn-3.5wt%Al 합금에 misch metal 단독 및 이에 Zr을 복합 첨가하여 결정립을 미세화시킨 후 이에 따른 변태 거동 및 시효에 의한 마르텐사이트의 안정화에 대해서 조사 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 용 해

순도 99.99%Cu, 99.9% Zn 및 99.99%Al을 흑연도 가니에 장입하여 유도용해로에서 용해하였다. Cu 및 Al을 장입하여 용각시킨 다음 Zn 및 소량의 misch metal과 Zr을 첨가하여 2~3분 유지후 미리 예열된 주철제 주형에 주입하였다.

이 때 Zn의 증발손실을 고려하여 Zn 첨가량의 2wt%를 추가 장입하였다. 용해된 합금의 공칭조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Nominal Composition of Alloys Used (wt %).

| Alloy | Composition (wt %) | | | | |
|-------|--------------------|----|-----|--------------|-----|
| | Cu | Zn | Al | Musch metal* | Zr |
| A | 70.5 | 26 | 3.5 | --- | --- |
| B | 70.5 | 26 | 3.5 | 0.27 | --- |
| C | 70.5 | 26 | 3.5 | 0.68 | --- |
| D | 70.5 | 26 | 3.5 | 0.68 | 0.6 |

*Chemical composition of misch metal is 27.1wt%La, 51.9wt%Ce, 14.3wt%Nd, 5.4wt%Pr and 1.3wt%Fe.

2.2. 시편가공 및 열처리

850°C에서 24시간동안 균질화처리 후 같은 온도에서 두께가 1mm 또는 1.5mm가 되게 열간압연하였다. 냉간가공도에 의한 결정립의 미세화 정도를 알아보기 위하여 두께 1.5mm의 열간압연재를 최종두께감소율이 10% 또는 30%가 되도록 냉간압연하였다. 형상기억능 및 변태점 측정용 시편은 두께 1mm의 열간압연재를 최종 두께가 0.5mm가 되도록 냉간압연 하였다.

합금원소의 첨가량에 따른 결정립크기, 인장시험, 변태온도변화 및 형상기억능 측정용 시편의 열처리는 β 단상구역인 850°C에서 10분간 유지한 후 0°C 얼음물에 수냉하였으며 유지시간에 따른 결정립 성장거동을 조사하기 위하여 같은 온도에서 5, 15, 30, 60 및 180분 동안 유지후 0°C 얼음물에 수냉하였다.

2.3. 현미경 조직관찰, 결정립도 및 변태온도 측정

광학현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하였으며 이때 부식액은 H₂O (120ml), HCl (30ml) 및 FeCl₃ (10g)의 혼합액을 사용하였다.

결정립미세화에 따른 마르텐사이트의 미세조직변화는 TEM을 이용하여 CrO₃ (25g), CH₃COOH (133ml) 및 H₂O (40ml)의 혼합용액에서 9°C, 8V로 젯트연마 후 가속전압 120KV에서 관찰하였으며 인장시험 후의 파단면은 SEM을 이용하여 관찰 하였다.

결정립 크기는 linear intercept 법에 의하여 측정하였으며 기지조직 내에 있는 제2상입자의 정성분석을 하기 위하여 SEM에 부착된 EDS를 사용하여 미소부위화학 분석을 하였다. 변태점은 DSC를 이용하여 측정하였으며 10°C/min의 냉각 및 가열속도로 0~200°C 온도구간에서 시험하였다.

2.4. X-선 회절시험

결정립미세화에 따른 마르텐사이트의 안정화 및 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절시험하였으며 시험조건은 $35^\circ < 2\theta < 75^\circ$ 의 범위에서 CuK α 특성 X-선을 사용하여 35kV, 15mA의 조건에서 회절상을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 합금원소 첨가에 따른 결정립크기의 변화

Photo 1은 합금원소 첨가에 따른 결정립크기의 변화

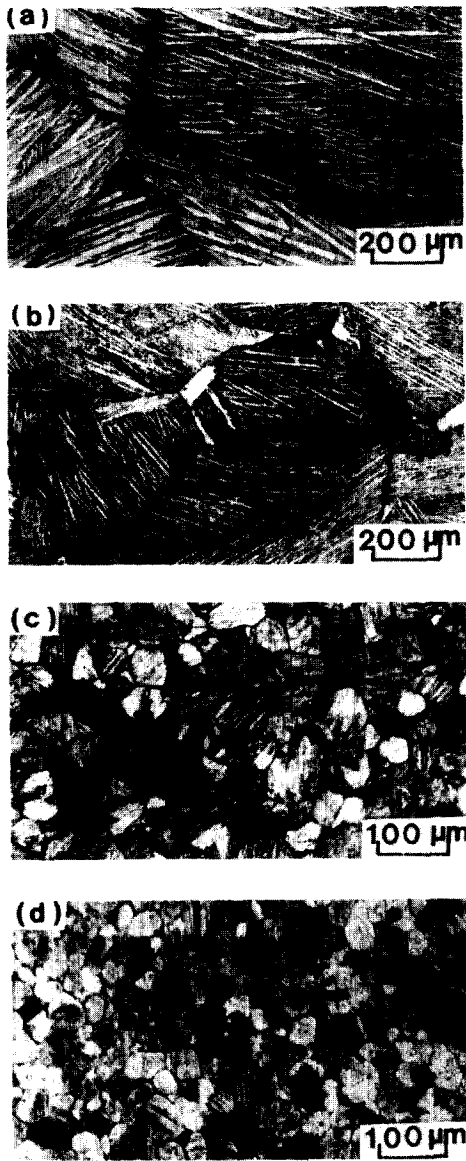


Photo 1. Optical microstructures showing the change of grain size by the addition of misch metal and Zr : (a) alloy A, (b) alloy B, (c) alloy C and (d) alloy D.

를 조사하기 위하여 30% 냉간가공된 시편을 850°C에서 10분간 유지하여 0°C 얼음물에 급냉한 미세조직을 광학 현미경으로 관찰한 것이다.

합금 A의 경우 결정립크기는 1000 μ m 내외의 조대한 결정립을 보여주고 있으나 합금원소의 첨가량이 증가됨

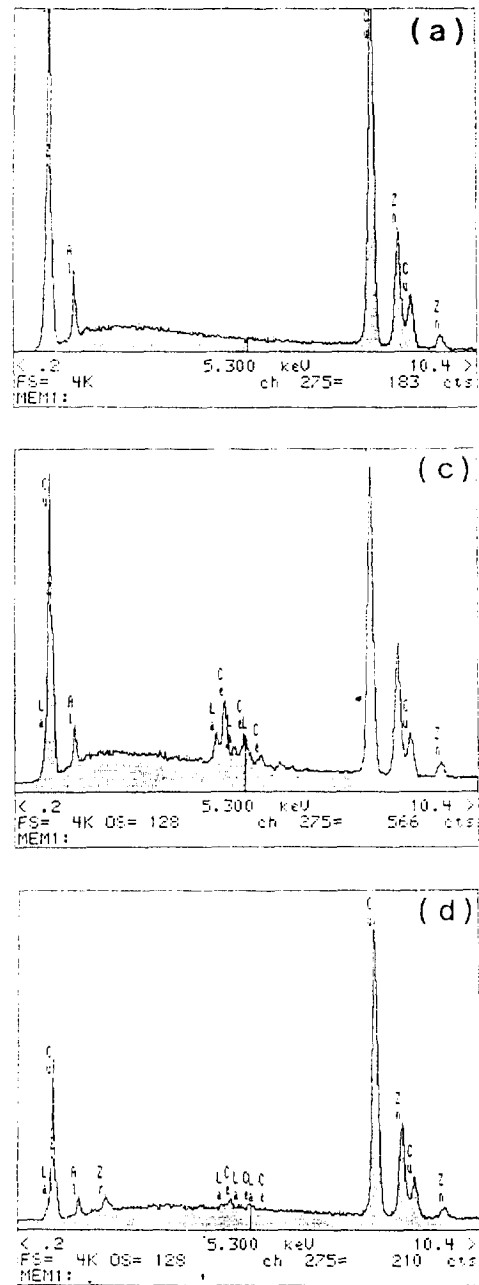


Fig. 1. Energy dispersive X-ray analysis spectrum for the matrix of alloy A(a), the misch metal compound in alloy C(c) and the misch metal and Zr compound in alloy D(d).

에 따라 조대한 결정립은 크게 미세화되었고 합금 D의 경우 결정립크기가 약 30 μ m 정도로 미세화되었다. 이

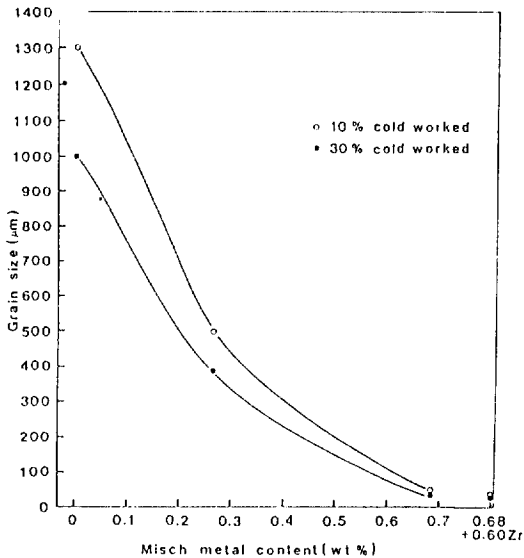


Fig. 2. Variation of grain size with the addition of misch metal and Zr

것은 misch metal 및 Zr 화합물로 판단되는 제2상입자들이 결정립계 및 입내에 분산되어 결정립의 성장속도를 상호 억제하고 이러한 제2상입자는 기지중에 고용되지 못한 misch metal 및 Zr 이 응고시 정출한 것으로서 이들이 핵생장소로 작용하여 β 상의 핵생성을 촉진하므로 결정립이 미세화되었을 것으로 판단된다.

합금 A, C 및 D의 미소부위에 대한 제2상입자의 성분분석 결과를 Fig.1에 나타냈다. 합금 A는 Ce나 La과 같은 misch metal의 피크를 관찰할 수 없으나 합금원소가 첨가된 합금 C 및 D에서는 첨가된 합금원소의 피크가 나타났다.

EDS 분석결과로 부터 마르텐사이트판 내에 미세하게 분산된 제2상입자는 응고시 기지중에 고용되지 못한 misch metal 및 Zr의 화합물로 추정된다.

Fig.2는 합금원소 첨가량 및 냉간가공도의 변화에 따른 결정립크기의 변화를 나타낸 것으로서 합금 A 및 B에서는 가공도의 증가에 따른 결정립미세화 효과를 현저하게 관찰할 수 있으나 C 및 D에서는 냉간가공의 영향이 거의 없었다. 이러한 결과는 합금원소의 첨가가 냉간가공보다는 결정립의 미세화에 더욱 효과적임을 알 수 있다.

Photo 2는 850°C에서 10분간 유지한 후 0°C의 얼음

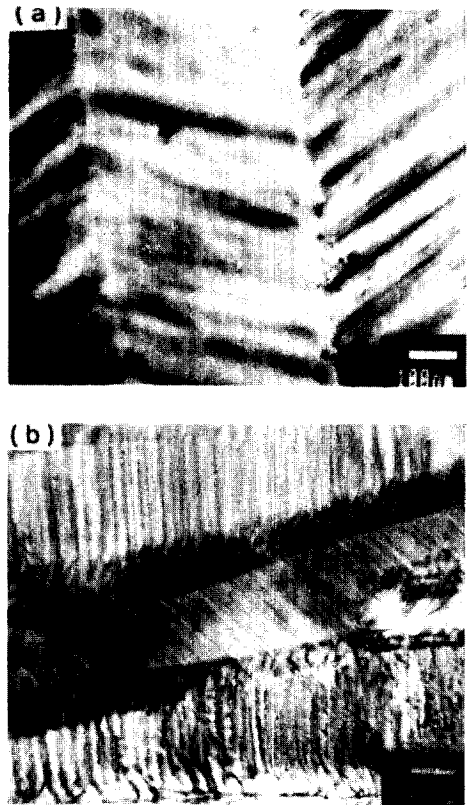


Photo 2. Transmission electron micrographs showing the change of martensite variants with grain size : (a) alloy A and (b) alloy C.

물에 퀘칭한 합금 A 및 C를 투과전자현미경으로 관찰한 미세조직의 변화를 나타낸 것이다.

Yang 등⁹⁾에 의하면 Cu계 합금에서 DO_3 구조를 갖는 모상은 냉각속도에 따라 마르텐사이트구조가 다르게 나타난다고 보고하였다. 즉 냉각속도가 느릴 경우 하부조직은 쌍정으로 된 2H 마르텐사이트 구조를 나타내며 냉각속도가 빠를 경우에는 하부조직이 적층결합으로 된 18R 마르텐사이트 구조를 나타낸다고 보고하였다.

본 실험에서 결정립이 미세화 된 합금 C의 경우는 합금 A에 비하여 보다 미세한 마르텐사이트판으로 이루어져 있음을 알 수 있으며 하부조직은 18R 구조를 갖고 열탄성마르텐사이트변태를 하는 합금에서 전형적으로 나타나는 적층결합으로 되어 있다.

3.2. 용체화처리시간에 따른 결정립의 성장거동

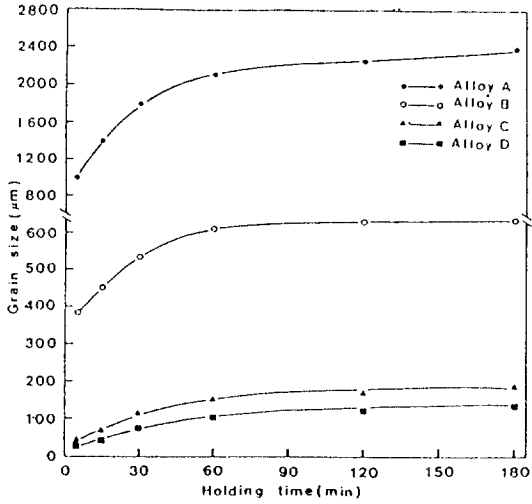


Fig. 3. Variation of grain size with various holding time at 850°C

30% 냉간압연한 시편 A, B, C 및 D를 850°C에서 각각 5, 15, 30, 60, 120 및 180분간 항온유지하였을 때 결정립의 성장거동을 Fig. 3에 나타냈다.

합금 A의 경우 5분간 용체화처리시 결정립크기는 1000 μm 이나 180분간 용체화 처리시 2400 μm 까지 결정립이 성장하고 있다. 반면에 합금 D의 경우 용체화처리시간이 증가함에 따라 결정립크기는 약 30 μm 에서 약 130 μm 으로 성장하였다. Fig. 3으로 부터 합금원소를 첨가하지 않는 경우에 결정립크기는 용체화처리시간에 따라 60분까지는 거의 직선적으로 증가하였으며 첨가량이 증가할수록 곡선의 기울기는 감소하여 결정립의 성장이 억제됨을 알 수 있다.

이러한 결정립의 성장소고도가 감소하는 것은 결정립계에 미세하게 분산되어 있는 misch metal 및 Zr 화합물에 의해 결정립성장에 따른 입계이동이 제약을 받아 결정립의 성장이 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 변태온도에 미치는 열처리 및 시효시간

3.3.1. 용체화처리시간

Fig. 4 및 5는 합금 A 및 D를 850°C에서 5분, 60분, 180분동안 유지한 후 100°C 끓는 물에 60분간 시효한 시편의 DSC 곡선을 나타낸 것이다. M_s , M_f , A_s 및 A_f 변태온도는 Fig. 4에서와 같이 발열 및 흡열피크로부터 구하였다.

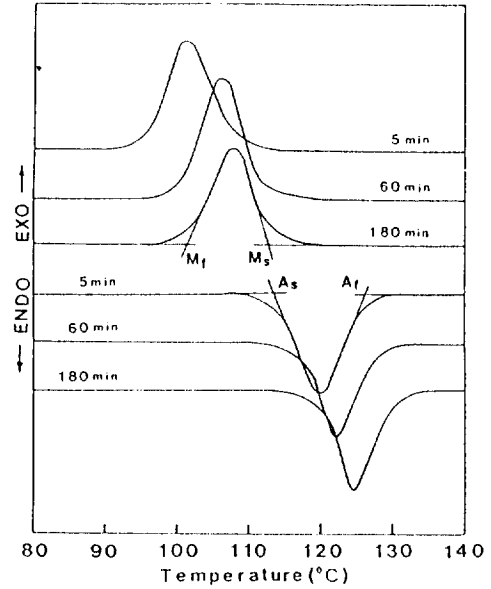


Fig. 4. DSC curves of alloy A solution-treated at 850°C with various holding time.

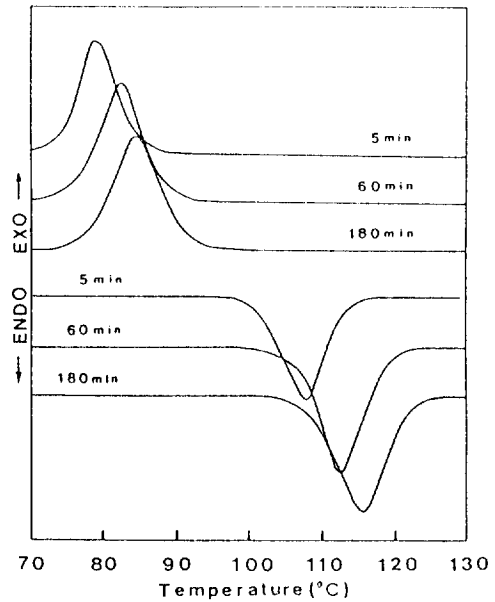


Fig. 5. DSC curves of alloy D solution-treated at 850°C with various holding time.

Fig. 4에서 A_s 점과 M_s 점의 차이가 매우 작게 나타나는 것으로 보아 변태온도히스테리시스 크기가

않음을 알 수 있다. 또한 유지시간이 길어짐에 따라 M_s 점이 상승하였는데 이것은 광학현미경조직사진에 나타낸 바와 같이 결정립의 조대화에 기인된 것으로 판단된다.

Fig.5는 합금 D의 경우로서 합금 A와 마찬가지로 유지시간의 증가에 따라 M_s 점은 상승하였으며 그 상승 폭은 거의 일정하였다. 그러나 유지시간이 같은 경우를 비교하면 합금 D는 합금 A에 비해 M_s 점이 상당히 저하하여 변태온도히스테리시스가 더욱 크게 나타났다. 이와 같이 합금 A에 비하여 M_s 점이 저하하는 현상은 결정립미세화에 따라 결정립크기가 작아져 결정립구속도는 증가¹⁰⁾하고 모상을 안정화시켜 마르텐사이트변태가 일어나기 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

A_s 점이 저하하는 이유는 결정립크기가 작아져 마르텐사이트판의 두께가 감소하기 때문에 역변태시 마르텐사이트판-모상 계면에서 저항력이 작게 되기 때문인 것으로 사료된다. 한편, Cu-Zn-Al 삼원계 합금에서 결정립크기에 따른 변태특성을 조사한 Wayman⁷⁾의 연구에 의하면 변태온도는 결정립크기에 영향을 받으나 변태온도히스테리시스는 거의 영향을 받지 않는다고 보고하고 있다. 본 연구에서와 같이 합금원소 첨가에 의해 결정립크기가 미세화된 합금 D에서 변태온도히스테리시스가 크게 나타나는 이유는 합금원소 첨가에 따른 제 2상 입자가 가지 내에 존재함으로써 마르텐사이트 변태 구동력을 증가시키기 때문인 것으로 사료된다.

3.3.2. 시효시간

Fig.6은 합금 A 및 D를 850°C에서 10분간 유지 후 150°C 염욕에 급냉하여 시효시간에 따른 변태온도변화

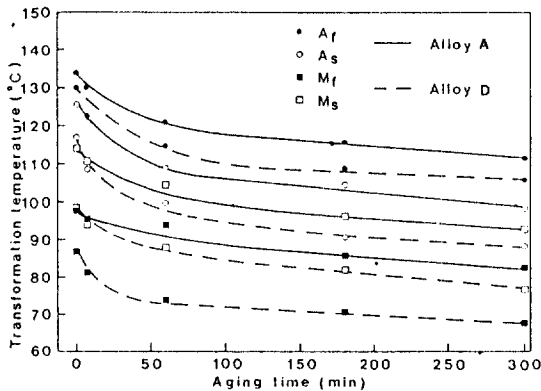


Fig. 6. Variation of transformation temperatures with aging time at 150°C.

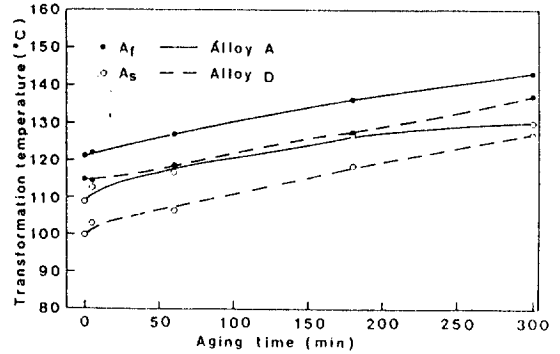


Fig. 7. Variations of transformation temperatures with aging time at 70°C.

를 나타낸 것이다. 모상의 시효에 의해 각 변태온도는 동일한 양상으로 강하하였으며 결정립이 미세해지고 시효시간이 증가함에 따라 그 강하의 폭은 현저히 저하하여 포화되는 경향을 나타냈다. 이것은 시효시간이 증가함에 따라 급냉에 의해 도입된 공공농도의 감소 및 모상 내의 규칙화에 의해 모상의 안정화가 진행되어 변태온도가 강하하는 것으로 설명할 수 있고 시효 후기에 포화경향을 보이는 것은 모상이 열평형상태에 도달되어 더 이상 시효하여도 모상의 안정화에 영향을 미치는 내부구조의 변화가 거의 없는 것으로 설명할 수 있다.

Fig.7은 850°C에서 10분간 유지 후 0°C 얼음물에 급냉한 다음 70°C 물에 시효처리하였을 경우 역변태온도의 변화를 나타낸 것이다. M_s 점 이상에서 시효할 때는 β_2 모상상태에서 시효가 진행되기 때문에 원자의 확산이 빠르고 모상의 평행규칙 상태에 도달하는 시간이 빠르므로 급냉시 도입된 과잉공공은 급감한다.

M_f 점 이하로 급냉하여 시효처리를 하면 급냉으로 인한 마르텐사이트가 함유하고 있는 과잉공공의 이동은 비교적 빠르게 일어나며 원자의 재배열에 따라 마르텐사이트변태에 필요한 비화학자유에너지가 감소하여 마르텐사이트의 안정화가 일어난다. Fig.7에서와 같이 M_f 점 이하로 급냉한 후 70°C 물에서 시효에 의한 A_s 점의 증가는 급냉에 의한 마르텐사이트의 안정화 및 국부적으로 안정한 α 상의 석출에 의해 역변태의 방해 때문인 것으로 사료된다.

Photo 3은 인장시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 합금 A에서는 입계삼중점에서 응력집중 현상이 일어나 균열이 발생하고 전파하는 전형적인

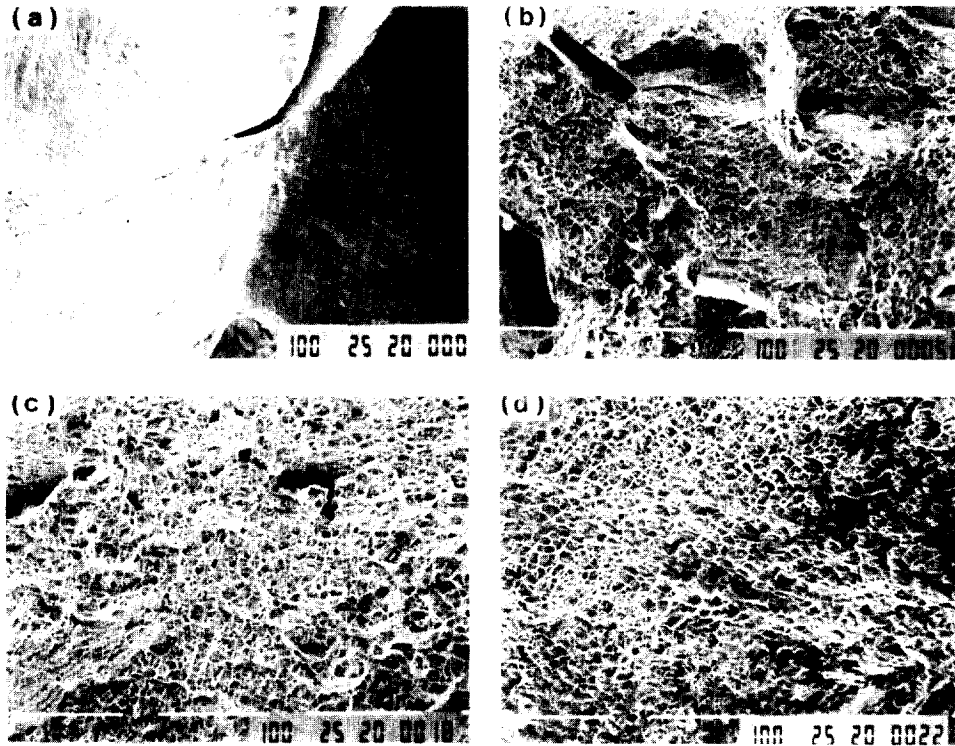


Photo 3. Scanning electron micrographs of tensile fracture surface with grain size : (a) alloy A, (b) alloy B, (c) alloy C and (d) alloy D.

facet 한 입계파괴의 양상을 보여주고 있으며 합금원소 첨가량이 증가함에 따라 제2상 및 미세한 재재물 등과 같이 국부적으로 응력집중이 큰 장소에서 핵생성되는 미소공공의 합체에 의한 dimple 형 입내파괴양상을 보여주고 있다. 특히 합금 C와 D의 파단면을 보면 균열발생장소가 반드시 입계는 아니며 제2상입자나 비금속재물 등이 미세균열을 형성하여 합체되는 전형적인 연성파면을 나타냈다.

3.4. X-선 회절분석

마르텐사이트의 안정화에 미치는 결정립 크기의 영향을 조사하기 위하여 결정립크기가 각각 다른 합금 A 및 D의 시편을 용체화 처리후 시효시간을 1시간으로 일정하게 하고 상온, 100, 150, 200 및 300°C에서 시효한 시편에 대하여 X-선 회절분석을 하였다.

Fig.8 및 9는 합금 A 및 D에 대한 X-선 회절시험의 결과를 나타낸 것이다. 상온 및 100°C에서 시효한 경우 기지는 마르텐사이트이고 특히 (0 0 18)M 피크가 나타

나는 것으로 보아 18R 구조의 마르텐사이트임을 알 수 있다. Wang 등¹¹⁾과 Takezawa 등¹²⁾에 의하면 Cu-Zn-Al 계 합금에서 전자밀도 $e/a < 1.42$ 이면 9R, $e/a < 1.45$ 이면 18R 적층구조를 갖는 마르텐사이트가 생성되며 특히 18R 구조의 마르텐사이트는 DO₃형 β상으로 부터 변태하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 Fig.8 (a)와 (b)에서와 같이 기지가 18R 마르텐사이트인 것으로 미루어 모상은 DO₃형 β상으로 판단된다. 그러나 A_r점 이상인 150°C 및 200°C에서 시효한 경우 마르텐사이트의 일부만이 β상으로 역변태가 일어나고 있는데, 이것은 마르텐사이트의 안정화에 의해 역변태가 어렵기 때문인 것으로 판단된다. M_r점 이하의 시효온도에서 원자의 재배열에 따른 마르텐사이트의 자유에너지는 감소하여 마르텐사이트가 안정화되므로 A_r점 이상의 시효에서도 마르텐사이트의 일부만이 역변태하는 것으로 사료된다. 이것은 DSC 실험결과에서도 알 수 있듯이 마르텐사이트로 부터 모상으로의 역변태시 A_s점이 상승하는 것과 일치한다. 또 250°C 및 300°C에서 시효한 경우는

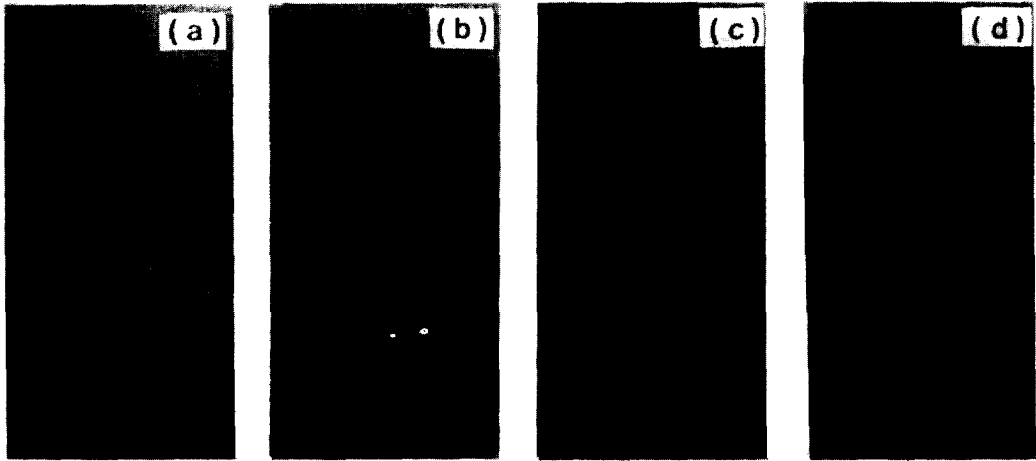


Photo 4. Variation of shape memory ability of alloy A, B, C and D.

Fig. 8 (e) 및 (f)에서와 같이 β 상은 대부분 α 상으로 분해함을 알 수 있다.

한편 Fig. 9 (a) 및 (b)와 같이 상온 및 100°C 에서 시효한 경우는 Fig. 8 (a) 및 (b)와 마찬가지로 기지는 18R 구조의 마르텐사이트로 존재하며 시효온도가 150 및 200°C 로 증가함에 따라 마르텐사이트의 일부는 α 또는 β 상으로 역변태하나 마르텐사이트 피크의 변화가 거의 없는 것으로 보아 결정립이 조대한 경우보다 모상으로의 역변태는 쉽지 않은 것으로 판단된다.

이러한 안정화된 마르텐사이트는 Fig. 9 (e) 및 (f)에서 알 수 있는 바와 같이 A_1 점보다 훨씬 높은 250 및 300°C 시효에서 거의 역변태는 일어나지 않고 대부분의 마르텐사이트가 그대로 잔류되어 있음을 알 수 있다. 이것은 결정립이 미세화 됨에 따라 역변태가 쉽지 않을 뿐더러 미세한 결정립 내에서 생성된 마르텐사이트는 쉽게 안정화됨을 의미하고 있다. 전술한 바와 같이 마르텐사이트의 안정화가 마르텐사이트에서 원자의 재배열에 의한 자유에너지 감소에 기인한다고 볼 때 결정립이 미세한 경우는 원자의 재배열이 쉽다는 것으로 설명될 수 있다.

3.5. 형상기억능

Photo 4는 0.5mm 의 판상시편을 M_f 점 이하인 상온에서 변형시킨 다음 화염을 이용하여 A_f 점 이상으로 가열시켜 연속 카메라가 부착된 사진기를 이용하여 형상회복되는 과정을 찍은 사진이다. 합금원소의 첨가량이

증가함에 따라 형상기억능이 감소하는 경향을 나타내는데 이것은 합금원소 첨가에 의해 결정립이 미세화되어 마르텐사이트판이 미세화되었기 때문으로 판단된다.

합금원소가 첨가되지 않은 합금 A의 경우 거의 100%의 형상회복율을 나타냈으나 합금 B, C, D와 같이 합금원소 첨가량이 증가할수록 회복율이 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

$70.5\text{wt}\%\text{Cu}-26\text{wt}\%\text{Zn}-3.5\text{wt}\%\text{Al}$ 계의 기본조성을 갖는 형상기억합금에 소량의 misch metal 및 Zr을 첨가하여 결정립 미세화에 따른 변태거동 및 마르텐사이트 안정화 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) Misch metal 첨가에 의하여 $40\mu\text{m}$ 이하의 미세결정립을 얻었으며 여기에 $0.6\text{wt}\%\text{Zr}$ 을 복합첨가함으로써 약 $30\mu\text{m}$ 까지 결정립이 미세하게 되었으며 이들은 결정립의 성장을 억제하는데 매우 효과적이거나 결정립의 미세화에 대한 냉간가공도의 영향은 대단히 작다.

2) 용체화처리시간 또는 마르텐사이트상태에서 시효시간이 길어짐에 따라 A_s 점은 상승하고, 용체화처리시간이 동일한 경우에 결정립이 미세할수록 M_s 점은 저하한다. 또 결정립의 미세화에 의하여 변태온도 히스테리시스 $\Delta T(A_s - M_s)$ 는 증가하는 경향을 나타냈다.

3) 마르텐사이트의 구조는 DO_3 형 모상으로 부터 변태

된 18R 형 마르텐사이트구조이다.

4) 마르텐사이트의 안정화는 결정립 크기가 미세화됨에 따라 쉽게 일어났으며 형상기억능 역시 결정립 미세화에 의해 감소하는 경향을 나타냈다.

참고문헌

1. J.Perkins and W.E. Muesing : Met.Trans., 14 (1983) 33.
2. N.Kuwano and C.M. Wayman : Met.Trans., 15A (1984) 621.
3. G.Scarbrook, J.M. Cook and W.M. Stobbs : Met.Trans., 15A (1984) 1977.
4. T.Suzuki, R.Kojima, Y.Fujii and A. Nagasawa : Acta Met., 37 (1989) 163.
5. N.F. Kennon, D.P. Dunne and L.Middleton : Met.Trans., 13A (1982) 551.
6. K.Enami, N.Hori, T.Yoshida and S.Nenno : J. Japan Met., 49 (1985) 1009.
7. C.M. Wayman : Invited Paper Presented at AIME Annual Meeting, New York (Feb. 1985).
8. D.Schofield and A.P. Miodownik : Met. Tech., 19 (1980) 167.
9. J.H. Yang, L.C. Zhao, C.S.Zhang, T.C. Lei and Y.M. Yang : Proc. of Int'l Conf. on Martensitic Transformation, '86 (1986) 816.
10. S.S. Tan, X.J. Gao and J.C. Huang : ibid '86, (1986) 844.
11. Wang Mingpu and Cao Mingsheng : Proc. of the Int'l Symposium on Shape Memory Alloys, China (1986) 255.
12. K.Takezawa and S.Sato : Met. Trans., 21A (1990) 1541.