晶化焼結法によるコーディエライト焼結体の高温における変形挙動

林 國郎・長谷川充宏・近藤広恵・岡本泰則・上野建之*・瀬野 闊*・稲田 勇*

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科, 606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
*(株)村田製作所, 520-2313 滋賀県野洲郡野洲町大篠原 2288

Deformation Behavior of Cordierite Ceramics Obtained by Densification/Crystallization of Glass Compacts at High Temperatures

Kunio HAYASHI, Mitsuhiro HASEGAWA, Hiroe KONDO, Yasunori OKAMOTO, Kenji UENO*,
Hiroshi SENO* and Isamu INADA*

Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606-8585

*Murata Manufacturing Co., Ltd., 2288, Yasu-cho, Yasu-gun, Shiga 520-2313

Deformation behavior of four kinds of polycrystalline cordierites, fabricated by firing glass powder compacts at 1373 K for 1h (heating rate of 6 K/min or 20 K/min) was characterized by a four-point-bending creep test. The powder compacts had a composition $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ and were eventually added with a small amount of ZrO_2 . The deformation of stoichiometric cordierite bodies obeyed a diffusional creep law at lower applied stresses, over the temperature range 1473–1523 K. On the other hand, accelerate creep deformation was observed with increasing the applied stress and over the whole range of stress applied at 1573 K, resulting from crack nucleation and coalescence. Deformation behavior, considered to be represented by the steady state creep rate over the temperature range 1423–1473 K, was monitored in cordierite bodies added with 1.8 mass% ZrO_2 as a nucleation agent. However, this creep deformation was due to intergranular crack growth, whose opening increased proportional to time. Creep rupture of cordierite bodies added with ZrO_2 occurred at lower applied stresses and temperatures as compared to stoichiometric cordierite bodies.

[Received July 2, 1998; Accepted December 3, 1998]

Key-words : Creep deformation, Cordierite ceramics, Glass ceramics, Creep rupture, Densification and crystallization of glass

1. 緒 言

前報¹⁾では、熱衝撃試験の結果から、急速昇温・降温が繰り返されるセラミックスの短時間焼成プロセスに耐えられるシグマ類として、コーディエライト組成を有するガラス圧粉体を熱処理して得られた高純度多結晶焼結体が有用であることを報告した。言うまでもなく、セラミックス焼成用シグマ類は被焼成物を支える役割をするものであるから、使用に当たっては耐熱衝撃抵抗性ととも高温における変形挙動を明らかにしておく必要がある。

そこで、本研究では、先に晶化焼結法²⁾で作製した化学量論比に極めて近い組成を有するコーディエライト焼結体の高温におけるクリープ挙動を調べ、少量の ZrO_2 の添加が変形挙動に及ぼす影響についても検討した。

2. 実 験

2.1 試料の調製

コーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) を有する平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のガラス粉末 (P-5)、及びこれに 2 mass% の ZrO_2 を添加した同粒径のガラス粉末 (Z-5) の成形体を、6 K/min (L)、及び 20 K/min (H) で 1373 K まで昇温し 1h 保持することにより、 $4 \times 25 \times 45\text{ mm}^3$ の板状焼結体 P-5L, P-5H, Z-5L, 及び Z-5H を作製した。表 1 に得られた焼結体の特性を示す。昇温速度を大きくするとガラスからの結晶析出温度が高温側にシフトするため³⁾、ガラス粒子の粘性流動による焼結が促進される結果、20 K/min で昇温して得られた焼結体がいずれも緻密化することは前報で報告した¹⁾。これらの焼結体から、ダイヤモンドブレードとダイヤモンド平行研削機を用いて $1 \sim 2 \times 4 \times 36 \sim 40\text{ mm}^3$ の角柱状試片を採取し、各面を鏡面に

Table 1. Characteristics of Cordierite Ceramics

Sample	Water absorption %	Apparent porosity %	Bulk density $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
P-5L	4.6	10.3	2.24
P-5H	1.3	3.1	2.38
Z-5L	0.8	2.0	2.42
Z-5H	0.1	0.2	2.51

L:6K/min, H:20K/min

仕上げ、面取りを施したものをクリープ試験片とした。出発原料の粒度分布、化学組成、成形プロセス、焼結体の X 線回折による同定結果は前報¹⁾に詳述したので、ここでは省略する。

2.2 クリープ試験

得られた試験片を、図 1 に示したバランス型定荷重負荷方式クリープ試験機の電気炉中央部のアルミナ製上部エッジ (スパン 8.06 mm) と下部エッジ (スパン 24.75 mm) の間に設置し、10 K/min の速度で、所定の測定温度まで昇温した。測定系が熱平衡状態に達した後、一定荷重を負荷し 4 点曲げクリープ試験を開始した。クリープ変形時の上部エッジの変位量は差動トランスを用いて計測した。

2.3 試料表面の観察

クリープ試験前後の各試片の引張り面を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, S-2300 型) を用いて観察した。

Fig. 1. Schematic drawing of apparatus for 4-point bending creep test.

1: Differential transformer, 2: Weight for balancing, 3: Thermocouple, 4: Alumina rod, 5: Weight for loading, 6: Water jacket, 7: Alumina muffle, 8: Upper edge, 9: Specimen, 10: SiC heater, 11: Lower edge, 12: SiC rod.

Fig. 3. Creep curves for P-5L at various applied stresses at 1573 K.

3. 結果と考察

3.1 高純度コーディエライト焼結体のクリープ変形

図2及び図3は、前報¹⁾で耐熱衝撃抵抗性が最も大きいと判断された高純度コーディエライト焼結体P-5Lに、1473 Kと1573 Kにおいて種々の応力 σ を負荷した場合の、試料が破壊するまでの間の、引張り面のひずみ ϵ の時間的变化を示したものである。例えば、30 MPaの応力を負荷した場合には約 10^5 s後、約1.6%ひずんだ時点で試料が破断したことになる。図2から分かるように、10~40 MPaの負荷応力範囲の ϵ -時間曲線にはいずれも定常クリープ域が観察されている。このことは、例えば σ が20 MPaでのひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と ϵ の関係を示した図4で、 ϵ が0.8%以上ではほぼ一定になっていることから確認できる。これに対して、1573 Kでの測定結果(図3)には、 σ が10 MPa以上で ϵ -時間曲線が下に凸となる加速域が観察された。このような領域の ϵ - $\dot{\epsilon}$ 曲線は図5にみられるように、例

Fig. 4. Relation between strain rate and strain for P-5L under loading of 20 MPa at 1473 K.

Fig. 2. Creep curves for P-5L and P-5H at various applied stresses at 1473 K.
—: P-5L, □: P-5H

Fig. 5. Relation between strain rate and strain for P-5L under loading of 25 MPa at 1573 K.

例えば25 MPaの応力を負荷した場合、 $\dot{\epsilon}$ は ϵ が0.35%付近で最低となり、これを超えると $\dot{\epsilon}$ は急激に増加する、いわゆる加速域に移行することが分かる。このような変形挙動は、純度96 mass%のアルミナ焼結体においても観察されている⁴⁾。図2中の□印で示した曲線は、20 K/minの昇温速度で焼成したP-5Hの代表的なクリープ曲線である。表1より明らかなように、P-5HはP-5Lより緻密な焼結体であるので、その分同一時間での ϵ 量は小さくなったが、変形挙動には大きな差はなかったため、ここではP-5Lについて考察をすすめる。

ϵ -時間曲線に定常域が認められたものについてはその $\dot{\epsilon}$ を定常ひずみ速度とし、定常域が存在しないものについては、加速域に移行する直前の最小ひずみ速度をその試料の $\dot{\epsilon}$ として、 σ に対してlog-logプロットしたものが図6である。この図から分かるように、測定温度の上昇と σ の増大によって $\dot{\epsilon}$ は全体的に増加した。測定温度が1473 Kと1493 Kでは、それぞれ σ が最小と最大の場合を除くと、両者の間に勾配 n が前者で1.1、後者で1.2の直線関係が成り立つことが分かる。1523 Kの場合では、低応力域でのみ $n=1.1$ の直線関係が認められるが、 σ が5 MPaを超えると測定値はこの直線から逸脱し1573 Kの場合のように急激に増大した。

図7に各温度において、種々の応力を負荷し所定のひずみ量まで変形させた後の試料の引張り面のSEMによる観察結果を示す。図6において $\dot{\epsilon}$ と σ の間に直線関係が成り立つ応力範囲での変形後の引張り面である図7(b), (c), 及び(d)には、クリープ試験前の試料表面(a)と比べて微細組織に変化した様子は観察されなかった。したがって、直線性が認められる応力範囲ではその勾配が約1であることから、これらの変形はNabarro-Herringの速度式⁵⁾を満たす拡散クリープとみなすことができる。

上述の $n=1$ を示した温度、及び負荷応力範囲でのクリープ試験で得られた $\dot{\epsilon}$ を σ で規格化し、絶対温度に対してプロットしたものが図8である。測定温度が3点ではあるがこれを結ぶ直線の勾配から変形の活性化エネルギーを計算した結果、539 kJ/molという値がえられた。この値はDonald⁶⁾のコーディエライトガラスの結晶化の活性化エネルギーの値(577 kJ/mol)、及びHayashiら⁷⁾の値(458 kJ/mol)にかなり近いものである。

ガラス圧粉体の結晶化は、粒子表面から中心に向かって進行するので⁹⁾、出発ガラス粉末粒子が必ずしも単結晶に成長する

Fig. 6. Stress dependence of strain rate for P-5L at various temperatures.

Fig. 7. Tensile surfaces for P-5L before and after flexural creep at various temperatures.

Fig. 8. Temperature dependence of strain rate normalized with stress for P-5L.

とは限らないため、試料の結晶粒径を測定できなかった。したがって、変形を律速する拡散種が何であるかは特定できないが、上述のように、活性化エネルギーにかなりよい一致がみられたことから、変形とガラスからの結晶化を律速している拡散種は同一のものと推察できる。

一方、1473 Kにおける33 MPa、1493 Kにおける15 MPa、及び1523 Kにおける8 MPaの応力での試験後の引張り面である図7 (e), (f), 及び(g)には、変形中に発生したキャビティーと気孔が合体した巨視的な亀裂の発生が引張り方向に対して垂直に多数観察された。したがって、この亀裂の発生が ϵ を増加させた原因と考えれば、図6にみられた直線関係からの逸脱は首肯できるもので、急速な亀裂進展によるものと結論付けられた純度96 mass%のアルミナ焼結体で観察された現象⁴⁾に類似したものといえる。

図7 (h)は、1573 Kにおけるクリープ試験後の引張り面である。図から分かるように、3 MPaの応力ですでにキャビティーの発生がみられ、 σ が大きくなるに従って亀裂が進展していることから、亀裂の生成とその開口が ϵ を極端に増大させた原因となったものと思われる。

以上のことから、1473~1523 Kまでの低応力範囲では構成原子やイオンの拡散が変形を律速しているのに対し、高応力、及び1573 Kでは、亀裂の発生と開口によって極めて大きい速度で見掛けの変形が進行したものと考えられる。

3.2 ZrO₂を含むコーディエライト焼結体のクリープ変形

図9及び図10は、ZrO₂を1.8 mass%含むコーディエライトガラス圧粉体を、6 K/minと20 K/minの昇温速度で熱処理して得られた焼結体Z-5LとZ-5Hについて、1473 Kで種々の応力 σ を負荷した場合の ϵ -時間曲線を示したものである。これらの図から、先のP系と同様に低応力では定常クリープとみられる直線性が観察され、 σ の増大に伴って早期から加速クリープ域が認められる。これらの図と図2を比べると、同じ変位量に達するまでの時間が、Z-5LはP-5 (L, H)の約1/10であり、Z-5HはZ-5Lの約1/10であることから、ZrO₂を含む焼結体はより短時間で変形し、ZrO₂を含まない焼結体では認められなかった圧粉体の熱処理時における昇温速度の影響が顕著にあらわれた。

図11は、1473 K前後の温度範囲で20 MPaの応力を負荷し

Fig. 9. Creep curves for Z-5L at various applied stresses at 1473 K.

Fig. 10. Creep curves for Z-5H at various applied stresses at 1473 K.

Fig. 11. Creep curves for Z-5L and Z-5H under loading of 20 MPa at temperatures ranging from 1423 to 1493 K.
—: Z-5L, Δ : Z-5H

た場合の試料の ϵ -時間曲線を示したものである。実線で示したZ-5Lと Δ 印で示したZ-5Hの変形曲線を比較すると、同量のひずみが生じる温度が後者に比べて前者の方が約20 K高いことが分かる。このことは、Z系においては、緻密に焼結したものの方がクリープ特性が劣ることを意味している。

図12は、各温度において、種々の応力を負荷し所定のひずみ量まで変形させた後の試料の引張り面のSEMによる観察結果を示したものである。図12(a)は、クリープ曲線では直線性が認められている範囲の試料の引張り面であるが、 $\epsilon=0.2\%$ ですでにキャビティーの発生と合体による亀裂が多数認められる。このことから、クリープ曲線に観察された定常域は、試験中に亀裂の発生とその開口が時間に比例して増加したことによる単なる見掛けの現象で、拡散が変形を律速したものではないことは明らかである。クリープ曲線に加速域が認められた試料の代表的な引張り面には、図12(b)に示したようにP系と同様に多くの亀裂が観察されることから、亀裂の生成とその開口が見掛けの変形を極端に増大させる結果になったものと思われる。このように、Z系では見掛け上のクリープ変形が拡散⁵⁾や転位の

Fig. 12. Tensile surfaces for Z-5L after flexural creep at 1475 and 1493 K.

上昇⁹⁾などによって律速されたものではないので、これまで提案されてきているクリープ速度に関する理論でその機構を解析することはできなかった。

3.3 変形挙動に及ぼす微細組織の影響

P系に比べてZ系の方が変形に要する時間が短いこと、拡散が律速するクリープ条件が見いだせなかったこと、及びP系には認められなかった熱処理時の昇温速度の影響がZ系に見られたことについては、以下のことが考えられる。ガラス圧粉体を熱処理するとガラス粒子は粘性流動により焼結し、粉碎時に粒子表面に付着した不純物が核となって結晶が内部に向かって成長する^{9),10)}。この際、ガラス内部からの結晶化を促進させる目的でZrO₂を少量添加したZ系では、コーディエライトガラスより安定なMgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 4成分系ガラスになることにより、核生成剤¹¹⁾の役割よりも焼結時における粘性に影響を及ぼし、ガラス状態での緻密化を促進させる結果となった。また、この種のガラス圧粉体を熱処理する際に昇温速度を大きくすると、先にも述べたようにガラスからの結晶析出温度が高温側にシフトする。したがって、ガラス粒子は結晶化することなくより高温にさらされる結果、ガラスの粘性が下がりその流動による焼結が進行すると同時に、粉碎時にガラス粒子表面に付着した不純物との反応も進み、比較的安定なガラス相が昇温速度の小さい場合に比べて、より広い幅で粒子境界に介在することが考えられる(図13)。その結果、Z系、及びこれを大きい昇温速度で熱処理して得られた焼結体は高温においてこの粒界ガラス相の強度が低下し、ここを選択的に亀裂が進展したため、変形に拡散が追従できず、変形の本質は、亀裂の発生とその開口にあったと思われる。

Fig. 13. SEM micrographs of surfaces for P-5L and Z-5L after etching with EDTA.

3.4 コーディエライト焼結体の耐用性

一般にセラミックスを焼成用シグ類のように高温で長時間使用しようとする場合、それらの耐用年数が重要な問題となる。実用に当たっては実際の使用条件下で試験を行うことが肝要であるが、このような試験には長時間を要するので、種々の方法での耐用寿命の予測が行われている。それらの中で、本実験のようにクリープ破壊をおこす場合に対してはMonkmanとGrant¹²⁾やLarsonとMiller¹³⁾により、最低ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\min}$ と破壊時間 t_f 、あるいは負荷応力と破壊時間の経験則から、破壊に至る時間の予測の可能性が示唆され、セラミックスに対する実験結果の整理も試みられた。しかし、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ と t_f の積が一定値 b になるというMonkmanとGrantの式¹²⁾、すなわち

$$t_f \dot{\epsilon}_{\min}^a = b \quad (1)$$

の指数 $a=1$ で成立するひずみ量に比べて、ひずみ量のはるかに小さいセラミックスの場合には、一定であるべき b 値が温度、及び負荷応力に依存し(1)式が成り立たない場合が多いことが報告されている^{4),14),15)}。

そこで、本研究の試料のようにガラス粉末の接点でおこる焼結と結晶化によって得られた多結晶焼結体の高温でのクリープ破壊データが、(1)式で整理できるかどうかを検討してみた。図14、及び図15は、P-5Lの1473~1573 Kの範囲、及びZ-5LとZ-5Hの1423~1523 Kの範囲でクリープ破壊した試料の、各 $\dot{\epsilon}_{\min}$ を t_f に対してlog-logプロットしたものである。図14から分かるように、若干のばらつきはあるがP-5Lの測定値は直線で結ぶことができ、その勾配はほぼ1であった。このことは、(1)式が試験温度や負荷応力に依存せずに成り立ち、 $a=1$ となるというMonkmanとGrant¹²⁾の主張を満足するものであった。しかしながら、上述の化学量論比に近い組成の焼結体に対する結果と比べて、Z系の方は、図15から分かるように、Z-5Hの1423 Kのデータ(◎印で示したもの)を除くと、L系、H系共にそれぞれ1本の直線で結ぶことはできたが、その勾配は前者が約0.9であったのに対し、後者では約0.8となり小さい値となった。このことは、高温における荷重下で残存ガラス相(図14、及び15中に示した点線は、4 mass%のガラス相を含むアルミナ焼結体についてのWiederhornら⁴⁾のク

Fig. 14. Relation between minimum strain rate and rupture time for P-5L.

Fig. 15. Relation between minimum strain rate and rupture time for Z-5L and Z-5H.

リープ破壊データであるが、これと比較すると、いずれの試料も同じ $\dot{\epsilon}_{\min}$ において t_r の値が約2けた大きいことから、量的にはかなり少ない)に発生したキャビティーが合体して生じた亀裂の開口が、見掛けのクリープ変形の加速域と見なせるような挙動をとる材料には(1)式は適合しないことを意味している。

また、図15において、L系に比べて残存ガラス相が多いと思われるH系の勾配が小さく、Wiederhornら⁴⁾の4 mass%のガラス相を含むアルミナのデータに近い値になったのは、この系ではすべての試験温度、負荷応力範囲において、真の定常クリープ域が観測されなかったことから、図5に示したような加速域にはいる寸前のひずみ速度を $\dot{\epsilon}_{\min}$ としたために、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ を過大評価したことが最大の原因であると推測される。

上述のような定常クリープ域があらわれない変形を含めて、クリープ破壊データを正確に整理するためには、高温での粒界におけるキャビティーの発生と成長のモデルの構築が不可欠と思われる。BlanchardとChan¹⁶⁾はルカロックとガラスを含むアルミナとのキャビテーション機構の考察を行い、単一相セラミックスでは、キャビティー核生成は空孔の拡散によって制御されるが、ガラス相を含むセラミックスでは表面エネルギーと粘性との和によって制御されることを報告しており、一部物理的¹⁷⁾や統計論的な立場¹⁸⁾からのアプローチもなされているが、界面(粒界や表面)での物質移動に関する問題は複雑で評価しにくい、現実の系への適用が困難である。したがって、現時点での厳密な寿命予測は不可能ではあるが、本実験結果が基礎データとして今後のこの分野における研究の発展に何らかの寄与ができるものと考えている。

このような背景をふまえて、高温構造材料としての実用面からの耐用性を、変形後の試料の表面状態の観察を通して主として現象論の立場でとらえた上述の結果を総合すると、高温における耐クリープ性を向上させるためには、ガラス粒子表面が十分に結晶の析出を促すので、粒界にガラス相を残すような核生成剤は添加せず、化学量論比のコーディエライト組成ガラスを出発原料とする方が得策であることが分かった。また、クリー

プ破壊を起こすこの種の材料では寿命予測が実用上不可欠となるので、現在、動的疲労試験を行っている。

4. 総 括

コーディエライトの化学量論比に極めて近い組成を有するガラス、並びにそれに少量の ZrO_2 を含むガラス圧粉体を1373 Kで1h熱処理して得られたコーディエライト多結晶焼結体の高温における変形挙動を調べた。得られた結果は次のようである。

(1) 高純度コーディエライト焼結体は、1473~1523 Kの温度範囲で拡散によって律速された変形が低負荷応力時にみられたが、負荷応力の増大、及び1573 Kでの試験では、いずれも亀裂の発生による加速的な変形挙動が観察された。

(2) ZrO_2 を含むコーディエライト焼結体の変形は、1423~1473 Kの温度範囲で定常クリープとみなせる変形現象が認められたが、微細構造の観察結果から、粒界亀裂の発生とその開口が単に試験時間に比例して増加しただけのものであった。

(3) 化学量論組成のコーディエライト焼結体と比較して ZrO_2 を含む焼結体は、より低い負荷応力、並びに温度で亀裂が発生し合体を起こしてクリープ破壊した。

(4) クリープ破壊した試料の最低ひずみ速度と破壊に至る時間の関係を調べた結果、いずれも試験温度や負荷応力に依存しないことが分かった。しかしながら、コーディエライト組成の焼結体における定数 a はほぼ1となり、MonkmanとGrantの式で整理できたが、定常クリープ域が観測されなかった ZrO_2 を含む試料では、最低ひずみ速度を過大評価する結果となったため、 a 値は1より小さくなった。

謝 辞 原料ガラス粉末の作製に御協力頂いた日本フエロー株式会社・谷口謙治部長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Hayashi, M. Hasegawa, Y. Okamoto, K. Ueno, H. Seno and I. Inada, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 385-89 (1998) [in Japanese].
- 2) 上井 勲, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 9 (1963) pp. 47-62.
- 3) 上井 勲, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 9 (1963) pp. 63-75.
- 4) S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. F. Krause, Jr. and K. Jakus, *J. Mater. Sci.*, 21, 810-24 (1986).
- 5) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, 21, 437-51 (1950).
- 6) I. W. Donald, *J. Mater. Sci.*, 30, 904-15 (1995).
- 7) K. Hayashi, M. Okuno, Y. Okamoto and T. Nishikawa, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikisu Ronbunshi)*, 98, 1070-75 (1990) [in Japanese].
- 8) F. R. N. Nabarro, *Phil. Mag.*, 16, 231-36 (1967).
- 9) I. Uei, K. Inoue and M. Fukui, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 74, 325-35 (1966) [in Japanese].
- 10) K. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 53-58 (1985).
- 11) M. Tashiro and M. Wada, "Advances in Glass Technology," Part 2, Plenum Press, New York, London (1963) p. 18.
- 12) F. C. Monkman and N. J. Grant, *Proc. Am. Soc. for Testing and Mater.*, Vol. 56, 593-620 (1956).
- 13) F. R. Larson and J. Miller, *Trans. ASME*, 74, 765-75 (1952).
- 14) S. M. Johnson, B. J. Dalgleish and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 759-63 (1984).
- 15) Y. Okamoto, H. Fukudome, K. Hayashi and T. Nishikawa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6, 161-68 (1990).
- 16) C. B. Blanchard and K. S. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1651-60 (1993).
- 17) H. Riedel, "Fracture at High Temperature," Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1987) pp. 86-102.
- 18) A. G. Evans and A. Rana, *Acta Metall.*, 28, 129-41 (1980).