研究論文

1131. 加圧水型原子炉 1 次冷却材環境における 600 合金表面での酸化機構の TEM による直接評価

藤井 克彦^{1,*}, 福谷 耕司¹, 中島 宣雄¹*Evaluation of Surface Oxidation Mechanism of Alloy 600 in a Simulated Primary Water of Pressurized Water Reactors using Analytical Transmission Electron Microscopy*

Katsuhiko FUJII, Koji FUKUYA and Nobuo NAKAJIMA

High resolution TEM observations on surface oxide layers and uncracked grain boundaries intersected by the surface were carried out on alloy 600 exposed to simulated primary water environment of pressurized water reactors. A focused-ion beam micro-processing has been applied to prepare electron transparent foils for the cross-sectional surface observations. The surface oxide layer contained two different layers. The outer layer consisted of granular NiFe_2O_4 covered by NiO . The inner layer consisted of Cr rich oxides such as Cr_2O_3 and $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ and a metallic Ni phase. It is suggested that selective oxidation of chromium occurs in the inner layer. The observations that oxygen penetrated along the uncracked grain boundaries intersected by the surface indicated a larger diffusivity of oxygen in the stressed grain boundaries than that in the matrix. These results suggested the following model for the growth of the oxide double layer: the outer layer is formed by a metal dissolution and oxide precipitation mechanism, and the inner layer is formed by an oxygen ion diffusion mechanism.

KEYWORDS: surface oxide film, TEM, FIB, alloy 600, oxidation, PWSCC

I. 序 論

加圧水型原子炉(PWR) 1 次冷却材中における応力腐食割れ(PWSCC)現象, 特に Ni 基の 600 合金の PWSCC 現象は, 重要な経年劣化事象の一つと認識されている。このため, PWSCC の発生・進展予測に関する多くの研究^{1)~5)}が行われ, 材料および水環境に依存した割れ感受性やき裂進展速度の変化が報告されている。また, 現象論に基づいて, 溶解^{6,7)}, 水素脆化^{8,9)}および内部酸化¹⁰⁾が主要なメカニズムとして提案されているが, 未だ定説は得られていない。

一方, 600 合金の PWSCC 現象が材料表面に形成される酸化膜の性状と密接に関係することが, オージェ電子分光分析(AES), X 線光電子分光分析(XPS), 2 次イオン質量分析(SIMS), グロー放電発光分光分析(GDOS)等の様々な表面分析手法を用いて決定された酸化膜の構造と割れの発生および進展挙動を対比することにより示されている^{11~15)}。また, 600 合金に形成される表面酸化膜については, 次のような組織が報告されている。

- (1) NiO , 金属 Ni, Cr_2O_3 , 金属 Cr, Fe_3O_4 , 金属 Fe からなる酸化膜で表面近傍では Cr_2O_3 の存在比が高い¹³⁾

- (2) NiO , Cr_2O_3 からなる酸化膜¹⁴⁾

- (3) 外層酸化膜: MOOH または $\text{M}(\text{OH})_2$, 内層酸化膜: MO ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}$)¹¹⁾

- (4) 外層酸化膜: NiFe_2O_4 , 内層酸化膜: 主として FeCr_2O_4 (一部 NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 , NiO を含む)¹²⁾

- (5) NiO , 金属 Ni, Cr_2O_3 , 金属 Cr, Fe_2O_3 , FeO , 金属 Fe からなる酸化膜で表面近傍では Cr_2O_3 の存在比が高い¹⁵⁾

上述の表面分析手法により得られるデータは, 表面酸化膜の組織および組成を反映したものではあるが, 表面酸化膜を構成する酸化物の大きさや 3 次元的な深さ方向の組織変化といった表面酸化膜の構造に関する情報を直接得ることは難しい。例えば, AES 分析では分析に供する領域が通常 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 四方と大きいために, 得られるデータはその領域内の組織および組成を平均化したものとなる。また, 深さ方向の分析には Ar イオン等によるイオン・スパッタリングが用いられるが, 元素の種類や形態に依存した選択スパッタリングが酸化膜の厚さや深さ方向の組織変化を評価する際に問題となる。このため, 表面酸化膜の断面構造ならびに微細組織については, 定性的にしか理解されておらず, PWSCC のメカニズムとの関連は明確に示されていない。

PWSCC メカニズムの解明には, き裂先端ならびに材料表面で起こっている電気化学反応, 反応生成物の挙動, 水素の挙動等を明らかにする必要がある。このためには, 材料組成や環境条件を変えた SCC 感受性評価や AES 等の

¹ 原子力安全システム研究所 (Inst. of Nucl. Safety Syst. Inc.)
(2001 年 12 月 3 日 受理; 2002 年 2 月 22 日 査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 0770-37-9114, Fax. 0770-37-2009,
E-mail: fujii@inss.co.jp

表面分析のような従来型のマクロなアプローチのみならず、き裂先端および材料表面の直接評価といったミクロなアプローチも不可欠である。

著者らは、集束イオンビーム(FIB)を用いる新たな試験片加工法によりき裂先端を分析透過電子顕微鏡(ATEM)用の薄膜試料に加工する技術を確立し、PWR 1次系模擬水環境中で600合金に発生した SCC き裂の先端の ATEM による微細組織・組成の直接評価を行った¹⁶⁾。SCC 試験は熱力学から評価される Ni/NiO の安定境界条件¹⁷⁾において十分に NiO 安定条件と評価される環境下で行われたが、Cr リッチな酸化物(Cr_2O_3 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$)と金属 Ni の相が共存する組織がき裂先端ならびにその先の結晶粒界に沿って形成していることを示した。また、き裂の開口部の側面は薄い Cr リッチな酸化膜に覆われており、その上に粒状の NiO が再析出により形成していることを報告した。これらの結果から、PWR 1次系水環境中の Ni/NiO の平衡状態と関係なく、SCC き裂の先端では酸素が結晶粒界に侵入して Cr の優先酸化が進行する可能性が示唆された。

本研究では、PWR 1次系模擬水環境中において、600合金の SCC に関与すると考えられる表面酸化膜の性状を明らかにするために、ATEM を用いて、600合金の接液面に形成された表面酸化膜の断面構造ならびにその微細組織を調べた。また、高温水による酸化機構を明らかにするために、表面近傍の割れの発生していない結晶粒界の酸化挙動を調べた。

II. 実 験

供試材には、ミルアニーリング処理(980℃, 45 min)を施した600合金を用いた。化学組成を Table 1 に示す。結晶粒界での炭化物の析出状態を確認するために行った TEM 観察の結果を Fig. 1 に示す。本供試材には結晶粒界上に炭化物の析出はない。

PWR 1次冷却材を模擬した環境中で定荷重 SCC 試験を行い、試料表面に酸化膜を形成した。SCC 試験は温度 360℃の PWR 1次系模擬水(500 ppm B+2 ppm Li+2.75 ppm H_2)中で、350 MPa の一定荷重で 5,000 h 行った。試験片は、Fig. 2 に示した寸法の平行部を有する形状の平板試験片である。また、試験片平行部はエメリー研磨紙で #1200 まで研磨されている。Fig. 3 に SCC 試験後に試験片平行部を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を示す。接液面に直径が 1 μm 以下から 5 μm 程度の結晶を含む酸化膜が形成していることがわかる。また、脱粒等の局部腐食は観察されなかった。

SCC 試験の後、試験片平行部から表面酸化膜を傷つけ

Table 1 Chemical composition (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64

Fig. 1 TEM image of a grain boundary in the material

Fig. 2 Shape of the SCC test piece

Fig. 3 SEM image of the surface exposed to the water

ないように注意深く低速ダイヤモンドカッターを用いて試料片(2 mm × 1 mm × 0.3 mm)を切り出した。次に、切断した面を機械研磨し、試料を厚さ 15 μm 程度まで薄くした。

次に、FIB を用いて断面方向に酸化膜を含む表面近傍を TEM 観察・分析用の薄膜に加工した。Fig. 4 に FIB 加工の手順を模式図で示す。初めに、イオンビームから試料表面を保護するとともに、元々の最外面を示すマーカーとなるように、FIB 加工を行う前に W を約 1 μm の厚さで表面に蒸着した。次に、30 kV で加速した Ga イオンビームを用いて、Fig. 4(c) に示したように、FIB 微細加工を行い、最終的には厚さ 50 nm 程度の薄膜に加工した(Fig. 4(d))。

Fig. 4 Schematic diagrams of the FIB micro-processing

Fig. 5 Low magnification TEM image after the FIB micro-processing

組織観察には、走査機能を有する加速電圧 300 kV の電界放射型透過電子顕微鏡 (FEG-STEM: 株式会社日立製作所製, HF-3000) を用いた。微小領域の元素分析は、直径 1 nm に絞った電子線を用いて付設のエネルギー分散型 X 線分析器 (EDS: NORAN Instruments, Inc., Model 458A-3SUT) ならびに電子エネルギー損失分光分析器 (EELS: Gatan, Inc., Model 666) で行った。また、微小領域の結晶構造は、直径 20 nm のビームを用いたマイクロビーム回折により評価した。

III. 結 果

1. 表面酸化膜

表面に生成した粒子を含むように薄膜化した表面酸化膜を TEM 観察した一例を Fig. 5 に示す。粒子は多面体構造をしており、転位等の欠陥をほとんど含まない組織であった。また、生成した粒子と母相の間に微細な多結晶構造

を持つ層が観察された。

Fig. 6 に、EDS を用いた特性 X 線測定による表面酸化膜の元素マッピング像を、同一視野の STEM 暗視野像とともに示す。Fe, Cr および Ni の分布の測定結果から、表面酸化膜は 2 層構造の酸化膜であることが確認された。外層酸化膜を形成する粒状の酸化物は、Fe 酸化物を Ni 酸化物が覆う構造であった。また、内層酸化膜は、局所的に Cr 濃度が高い領域と Ni 濃度が高い領域に分かれており、Cr 濃度が高い領域のみで酸素が検出された。また、内層酸化膜の最も外側では Cr 酸化物の形成が認められた。

Fig. 7 に、外層酸化膜を形成する Fe 酸化物および Ni 酸化物から得られた EDS スペクトルならびにマイクロビーム回折図形を示す。中心の Fe 酸化物はスピネル構造を有する NiFe_2O_4 であり、周囲の Ni 酸化物は面心立方 (fcc) 構造の NiO であった。

Fig. 8 に、内層酸化膜で Cr 濃度が高い領域および Ni 濃度の高い領域における EDS を用いた点分析ならびにマイクロビーム回折の結果を示す。内層酸化膜は、Cr リッチな酸化物 (コランダム構造 Cr_2O_3 、スピネル構造 $(\text{Cr, Fe})_3\text{O}_4$) および fcc 構造の金属 Ni の相が共存する多結晶構造であった。Cr リッチな酸化物は直径 50~100 nm の粒状で内層酸化膜内に均一に分布しており、その間に金属 Ni の相が存在した。また、酸素の分布から、内層酸化膜の厚さは約 800 nm であると直接評価された。

2. 表面近傍の結晶粒界

Fig. 9 に、表面および結晶粒界を含むように薄膜化した試料を低倍率で TEM 観察した像とともに、同一視野における EDS を用いた特性 X 線測定による酸素のマッピング像を示す。表面から結晶粒界に沿った酸素の存在が認められ、割れの発生していない結晶粒界に沿って表面酸化膜の厚さに比べより深くまで酸化が進行していることが明らかとなった。Fig. 10 に、結晶粒界に沿って EDS で酸素が検出された先端領域 (Fig. 9 の中央部) における EELS 測定による酸素のマッピング像を、同一視野での STEM 暗視野像とともに示す。結晶粒界に沿った酸素の浸入の終点が明確に認められ、この酸素の浸入深さは約 2.5 μm であると評価された。また、コランダム構造を示すマイクロビーム回折図形が、酸素が存在した結晶粒界から得られたことから、酸化物を形成していることが確認された。

IV. 考 察

1. 表面酸化膜の微細構造

温度 360°C の PWR 1 次系模擬水 (500 ppm B + 2 ppm Li + 2.75 ppm H_2) 中で 600 合金に形成される表面酸化膜は 2 層構造をしていることが、表面酸化膜を ATEM で直接断面観察することで確認された。高温水中における 2 層構造の表面酸化膜の成長モデルとして、次のような仮説がこれまでに提案されている。Pick¹⁸⁾ や Lister¹⁹⁾ は、内

Fig. 6 TEM image of the surface oxide film and elemental maps of the same area

Fig. 7 EDS spectrum and micro-diffraction patterns identified (a) NiFe_2O_4 and (b) NiO

Fig. 8 EDS spectrum and micro-diffraction patterns from (a) Cr and (b) Ni concentrated parts shown in Fig. 6

Fig. 9 (a) TEM image of uncracked grain boundary intersected by the surface and (b) oxygen map of the same area

層酸化膜は酸化膜内に存在するポーラスな組織が水の浸入経路となり下地金属と酸化膜の界面での水との直接反応による酸化過程で成長し、外層酸化膜は溶解・再析出により成長するとしている。また、Robertson²⁰⁾は、内層、外層酸化膜ともに水との直接反応による酸化過程で成長するとしており、Winkler ら²¹⁾は、ともに溶解・再析出過程で成長するとしている。

本研究における表面酸化膜の直接観察によると、内層酸化膜は、Cr リッチな酸化物(コランダム構造の Cr_2O_3 、スピネル構造の $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{O}_4$) と fcc 構造の金属 Ni の相が共存する組織であり、膜の最も外側は薄い緻密な Cr 酸化物となっている。また、外層酸化膜は、分散した粒状で、NiO が NiFe_2O_4 を覆う構造の酸化物からなっている。本研究における SCC 試験は、Ni/NiO の安定境界条件において十分に NiO 安定条件と評価される環境下で行われた

Fig. 10 (a) TEM image of the tip of oxygen penetration region along the grain boundary shown in Fig. 9 and (b) EELS oxygen map of the same area

が、外層酸化膜で NiO が観察されるのみで、内層酸化膜の内部および下地金属との界面に NiO は観察されていない。この構造の違いから、外層酸化膜と内層酸化膜とは形成機構が異なると考えられる。

外層酸化膜については、NiO を含むことおよび欠陥をほとんど含まない結晶であることから、先に述べたこれまでに提案されているモデルのうち、溶解・再析出により形成されたと考えられる。

一方、内層酸化膜については、NiO が存在せず金属 Ni の相が存在することから、溶解・再析出によりその成長を説明することは難しい。また、溶解・再析出により生じたと考えられる外層酸化膜が内層酸化膜に取り込まれた組織が観察されないこと、および内層酸化膜の最も外側には Cr リッチな酸化物がほぼ均一に存在していたことから、内層酸化膜の成長は、下地金属—内層酸化膜界面で酸化反応が進行し下地金属方向に進んだと考えられる。このよう

な酸化膜の形成機構としては、陰イオン(酸素イオン)の移動による内部酸化反応、もしくは内層酸化膜を通じた水の浸入による直接反応が考えられる。しかし、観察された内層酸化膜は緻密であり、水の浸入を許すようなマイクロ・クラックやポーラスな組織は観察されない。また、内層酸化膜内の Cr リッチな酸化物は試料表面に垂直方向に成長しておらず、むしろ試料表面に平行に酸化物の析出核生成が起こり成長した組織となっている。このことから、内層酸化膜は次のような陰イオン(酸素イオン)拡散型の酸化膜成長機構により下地金属に向かい成長したと考えられる。すなわち、①酸素イオンの内層酸化膜への浸入、②酸化ポテンシャルの最も低い Cr の優先酸化、③Cr リッチな酸化物の成長と Ni の吐き出し、④Cr リッチな酸化物と金属 Ni の相が共存する組織の形成である。

2. 結晶粒界に沿った酸素の浸入

表面から結晶粒界に沿った酸素の存在が認められ、割れの発生していない結晶粒界が表面酸化膜の厚さに比べ、より深くまで酸化していることが明らかとなった。結晶粒界に沿って酸化が進行するためには、何らかの機構で酸素が内部へ拡散する必要がある。Newman ら²²⁾は、応力を付加した状態と負荷しない状態の600合金を400℃で水蒸気酸化し、応力による結晶粒界に沿った酸素の浸入の促進を示唆する結果を報告している。

そこで、SCC 試験後の試験片のつかみ部のうち、引張応力が無視できる部分から試験片を切り出し、II章実験で述べた方法を用いて、表面酸化膜および表面近傍の割れの発生していない結晶粒界を観察した。つかみ部には試験片加工時の表面変質層が約2μmの厚さで存在するものの、接液面には厚さ30nm程度のCrリッチな酸化膜の存在が確認された。しかし、表面から結晶粒界に沿った酸素の存在は認められなかった。これらの結果からも、我々のSCC試験において、試験片平行部では引張応力により酸素の粒界拡散が加速されている可能性が考えられる。

次に、酸素の粒界拡散の定量的な評価を、結晶粒界に沿って検出された酸素の浸入深さから試みた。半無限媒質中への1軸拡散を仮定すれば、酸素の浸入深さ x は、次のような簡単な式で表される。

$$x = K\sqrt{Dt} \quad (1)$$

ここで、 K : Fick の第2法則より溶解度を求めることで決まる定数

D : 拡散係数

t : 拡散時間

本研究で観察された結晶粒界に沿った酸素の最大浸入深さは約2.5μmであった。SCC試験時間が5,000hであったことから、拡散係数と同じ次元を有する浸入速度 x^2/t は、 $3.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。600合金について酸素の結晶粒界に沿った拡散係数を報告した例はなく、Ni に対しての測定値が Woodford ら^{23,24)}により唯一報告され

ている。Woodford らは温度800~1,300℃で Ni-270 試料に応力が作用していない場合の酸素の浸入深さを、大気酸化で結晶粒界に沿って形成した CO₂ バブルを観察する方法で測定している。本研究における測定値を Woodford らによる報告値とともに Fig. 11 に示す。図中の直線は、Woodford らのすべてのデータに対して Arrhenius の関係に基づき最小二乗法を用い決定したものである。本研究で観察された結晶粒界に沿った酸素の浸入深さは、高温でのデータから見積もられる浸入深さより3桁以上大きい。600合金と Ni の違いや測定誤差を考慮しても、引張応力は酸素の粒界拡散を促進すると考えられる。

3. PWSCC き裂の先端組織との比較

本研究と同一の試料に同一の SCC 試験条件で発生した PWSCC き裂の先端の ATEM による微細組織・組成の直接評価を行い、Cr リッチな酸化物(Cr₂O₃, (Fe, Cr)₃O₄)と金属 Ni の相が共存する組織がき裂先端ならびにその先の結晶粒界に沿って形成していることをすでに報告している¹⁶⁾。このき裂先端の組織は、本研究で観察された内層酸化膜の組織と同じである。したがって、き裂先端と材料表面の酸化機構は同一であり、酸化ポテンシャルが最も低い Cr の優先酸化が生じていることが考えられる。

また、き裂先端より先の結晶粒界に沿って酸化が進行することと同様に、割れの発生していない結晶粒界も優先的に酸化が進行していた。き裂先端より先の結晶粒界および割れの発生していない結晶粒界に沿った酸素の浸入深さはそれぞれ5μm および2.5μm であり、浸入速度はき裂先端の方が約4倍速い。このことから、き裂先端部での応力集中が酸素の粒界拡散をより促進すると考えられる。

Fig. 11 Depth of oxygen penetration along grain boundaries vs. $1/T$

V. 結 論

PWR 1 次冷却材模擬環境中で 600 合金に生じた表面酸化膜を含む表面近傍を集束イオンビーム (FIB) 加工で薄膜化し、表面酸化膜ならびに表面近傍の結晶粒界の直接組織観察・分析を ATEM を用いて行い、以下の結果を得た。

- (1) 表面酸化膜は外層および内層の 2 層構造であることがわかった。外層酸化膜は分散した粒状で、NiO が NiFe_2O_4 を覆う構造の酸化物であった。内層酸化膜は、Cr リッチな酸化物 (Cr_2O_3 , $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{O}_4$) と金属 Ni の相が共存する組織であり、最も外側は薄い緻密な Cr リッチな酸化物となっていた。
- (2) 外層酸化膜は溶解・再析出反応により、一方、内層酸化膜は酸素イオン拡散機構による内部酸化反応により成長するモデルを提案した。
- (3) 結晶粒界に沿った酸素の浸入が観察され、引張応力により酸素の粒界拡散が促進されることがわかった。また、応力腐食割れ (PWSCC) き裂の先端より先の結晶粒界に沿った酸素の浸入速度の方が約 4 倍速いことから、き裂先端での応力集中がさらに酸素の粒界拡散を促進することがわかった。
- (4) 内層酸化膜は PWSCC き裂の先端部と同一の組織をしており、Cr の優先酸化が生じていることがわかった。

— 参考文献 —

- 1) H. Coriou, L. Grall, Y. Le Gall, S. Vettier, *3ème Colloque de metallurgie sur la corrosion*, North Holland Publ., Amsterdam, Netherlands, 161 (1959).
- 2) R. S. Pathania, A. R. McIlree, *Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 551 (1987).
- 3) T. B. Cassagne, A. Gelpi, *Proc. 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, Monterey (CA), 518 (1991).
- 4) R. Magdowski, F. Vaillant, C. Amzallag, M. O. Speidel, *Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 333 (1997).
- 5) F. Vaillant, C. Amzallag, J. Champredonde, *Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 357 (1997).
- 6) F. P. Ford, P. L. Andresen, *Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 789 (1987).
- 7) J. R. Galvele, *Corros. Sci.*, **27**, 1 (1987).
- 8) N. Totsuka, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, **43**, 734 (1987).
- 9) Z. Xia, W. K. Lai, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, **48**, 173 (1991).
- 10) P. M. Scott, M. Le Calvar, *Proc. 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 657 (1993).
- 11) Z. Szklarska-Smialowska, W.-K. Lai, Z. Xia, *Corrosion*, **46**, 853 (1990).
- 12) C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski, T. Magnin, *Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 105 (1999).
- 13) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, D. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 750 (1979).
- 14) N. Hakiki, *et al.*, *Fontevraud* **3**, 327 (1994).
- 15) T. Nakagawa, N. Totsuka, N. Nakajima, *Proc. JSCE Materials, Environments 2001*, B-201, (2001).
- 16) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakajima, Submitted to *J. Nucl. Mater.*.
- 17) J. W. Cobble, R. C. Murray Jr., P. J. Turner, K. Chen, EPRI Report NP-2400, (1982).
- 18) M. E. Pick, M. G. Segal, *Nucl. Eng.*, **22**, 433 (1983).
- 19) D. H. Lister, R. D. Davidson, E. McAlpine, *Corros. Sci.*, **27**, 113 (1987).
- 20) J. Robertson, *Corros. Sci.*, **29**, 1275 (1989).
- 21) R. Winkler, F. Huttner, F. Michel, *VGB Kraftwerkstechn.*, **69**, 527 (1989).
- 22) R. C. Newman, T. S. Gendron, P. M. Scott, *Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, 79 (1999).
- 23) R. H. Bricknell, D. A. Woodford, *Acta Metall.*, **30**, 257 (1982).
- 24) R. G. Iacocca, D. A. Woodford, *Metal. Trans. A*, **19A**, 2305 (1988).