Ni-Fe基鍛造超合金Alloy 706のTTP挙動

柴田 尚*・主藤 祐功*・吉野 勇一*・高橋 達也*²・石黒 徹*²

Time-Temperature-Precipitation Behavior of
Ni-Fe Base Wrought Superalloy 706

Takashi SHIBATA, Yukoh SHUDO, Yuichi YOSHINO, Tatsuya TAKAHASHI and Tohru ISHIGURO

Synopsis : The time-temperature-precipitation (TTP) diagram is essential in the design of heat treatments for any precipitation strengthened superalloy. Some TTP diagrams have been already presented for Ni-Fe-base superalloy 706, which has been used for high temperature services. However, the γ' - γ'' co-precipitate that is the most important strengthening agent in this alloy is not seen in the literature. Moreover, effects of aluminum, titanium and niobium, important substitutional elements in γ' and γ'' precipitates, on the TTP behavior are not clear. In this study, the TTP and the time-temperature-hardness (TTH) diagrams are presented of the commercial Alloy 706 and experimental alloys containing only one or two of the key elements in a temperature range from 600 to 900°C. The alloys containing Ti were all age-hardenable, especially at temperatures between 700 and 800°C. The observation by an optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy revealed the γ' , γ'' , γ' - γ'' co-precipitates and η precipitates in those alloys. Among the three elements, titanium plays a most important role in the precipitation strengthening behavior of Alloy 706. Furthermore, both aluminum and niobium are virtually ineffective without incorporating titanium with them. Niobium promotes the γ'' formation and suppresses the η formation. Aluminum enhances the formation of stable γ' - γ'' co-precipitates, more effectively in the co-existence of titanium and niobium.

Key words : Ni-Fe-base superalloy ; Alloy 706 ; time-temperature-precipitation (TTP) diagram ; time-temperature-hardness (TTH) diagram ; co-precipitate.

1. 緒言

Alloy 706とは代表的な鍛造型Ni基超合金であるAlloy 718の改良合金であり、Ni, Cr, Nbを低減してTi, Feを増量しさらにMoを無添加とすることにより、偏析性の低減、優れた熱間加工性や機械加工性を特徴とする比較的新しい合金である¹⁻³⁾。この合金は極低温から高温まで安定な組織と高い強度を有しており、特に大型鋼塊の製造に適していることから大型の発電機部材として有望視されている⁴⁾。

このようなNi基超合金は、オーステナイト(γ)マトリクス中に微細に γ' 相や γ'' 相を整合析出させた析出強化型合金である⁵⁾。従って、最適な熱処理を行なうためには、その合金のTTP(Time-Temperature-Precipitation)図を知る必要がある。特にAlloy 706の場合には熱処理条件により機械的特性は大きく影響されることが知られており^{1-3,6-11)}、使用条件に応じて複雑な多段熱処理が推奨されているため¹²⁾、TTP図の重要性は高い。このような観点から、これまでにAlloy 706に関する幾つかのTTP図が提出されている^{1,2,13)}。しかしながら、最近、我々はAlloy 706に出現する析出相を同定し

た結果、従来の報告には無い2種類の共析出相が出現することを見出し¹⁴⁾、それらの析出挙動はクリープ特性と密接に関係していることを示した¹¹⁾。

また、開発母体であるAlloy 718についてはそのTTP挙動に影響を及ぼす種々の因子に関する多くの研究がなされており、組成や熱処理の改良に大きな貢献を果たしてきた¹⁵⁻²⁴⁾。一方、Alloy 706については、未だにそのような研究はほとんど行なわれていない。そこで、本研究ではAlloy 706のTTP図を明確にすると共に、 γ' 相や γ'' 相の析出に関わる最も重要な強化元素であるAl, Ti, Nbに着目し、TTP挙動に及ぼすそれらの影響を検討した。

2. 実験方法

実験にはAlloy 706をベースとする6種類の試験材及び公称組成のAlloy 706を用いた。6種類の試験材は50kg真空誘導溶解炉にて溶製し、均質拡散処理を施した後に、所定形状の板材に鍛造した。これらの試験材の化学成分をTable 1に示す。Alloy 706にはAl, Ti, Nbの強化元素は3種類共

平成8年3月25日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Mar. 25, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* (株)日本製鋼所技術研究所 (Technology Research Center, The Japan Steel Works, Ltd., 1-3 Takanodai Yotsukaido 284)

* 2 (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys. (mass %)

Alloy	Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Nb	C	N	O	B	Si	Mn	P	S
No.1	43.36	39.23	16.43	0.34	0.01	0.05	<0.003	0.0033	0.0020	<0.005	0.035	0.010	<0.003	0.0008
No.2	43.75	37.74	16.23	0.04	1.68	0.05	0.003	0.0012	0.0025	<0.005	0.035	0.010	<0.003	0.0010
No.3	43.96	36.89	15.95	0.05	0.01	2.56	<0.003	0.0043	0.0145	<0.005	0.040	0.010	<0.003	0.0009
No.4	43.54	37.56	16.29	0.30	1.71	0.05	<0.003	0.0014	0.0018	<0.005	0.025	0.010	<0.003	0.0006
No.5	43.62	35.05	16.13	0.05	1.75	2.82	<0.003	0.0026	0.0025	<0.005	0.045	0.010	<0.003	0.0009
No.6	43.76	36.55	16.30	0.30	0.01	2.54	0.003	0.0025	0.0010	<0.005	0.050	0.010	<0.003	0.0008

に含まれているが、これらの試験材にはそれらの元素の内1ないし2種類のみを含ませた。Alloy 706は真空誘導溶解炉(VIM)にて溶製した鑄造電極をエレクトロスラグ溶解炉(ESR)にて再溶解し、均質拡散処理を施した後に鍛造を行ない、大型タービンディスクとした鍛造材の一部より採取した^{11,14)}。

時効処理に先立ち、各試験材毎に850~1050°C、0.5~5hの範囲で溶体化処理条件を調査した。評価方法としてはヴィッカーズ硬さ測定、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)による組織観察、及び結晶粒度測定(JIS G 0551)を採用し、鍛造中に生じた析出物が完全に溶解していること及び平均結晶粒度番号が3~4の範囲にあることの2点で判定した。決定した条件で溶体化処理を施した後、600~900°C、0.1~100hの範囲で時効処理を行なった。なお、本研究では大型鍛造材を模擬して、溶体化処理温度及び時効温度までの昇温速度は50°C/hとした。また、冷却はいずれも空冷とした。

時効処理後の各々の試験材について、光学顕微鏡、SEM、TEMにより析出挙動を観察した。試料作製方法や観察条件などは前報と同様である^{11,14)}。さらに、TTH(Time-Temperature-Hardness)図を作成するために、ヴィッカーズ硬さも測定した。

3. 実験結果及び考察

3・1 溶体化処理条件の決定

Fig. 1には処理時間が2hの場合の処理温度とヴィッカーズ硬さとの関係を示す。全ての試験材に於いて硬さは900~950°Cの範囲で低下し、950°Cを超えるとほぼHv120前後で一定となった。即ち、鍛造時に生じた γ' 相や γ'' 相などの析出物が950°C以上では完全に溶解していると考えられる。試験材による軟化温度の違いがほとんど無いことから、これらの析出物の溶解温度は化学組成により余り影響されないことが示唆される。この非組成依存性は、過去の報告に於いても指摘されている⁶⁾。

鍛造時に出現しても顕著な硬さの変化として現われない析出物として、 η 相や δ 相を考慮に入れる必要がある。そこで、処理した全ての試験材を光学顕微鏡及びSEMにより観察した。その結果、950°C以上で処理した試料では、粒内及び粒界には析出物は観察されなかった。Alloy 706では炭化

Fig. 1. Change in vickers hardness with the solution treatment of experimental alloys.

物や窒化物が粒界に析出する場合があるとの報告もある^{6,8,10,13)}が、本研究ではほとんど観察されなかった。これは本研究で用いた試験材の炭素や窒素の濃度が比較的低いためであると考えられる。

また、980°C×2hの処理を施した場合の平均結晶粒度番号はほぼ3~4の範囲であったが、処理温度が1000°Cを超えると試験材組成を問わず結晶粒は急激に成長し、結晶粒度番号は1~2程度まで大きくなった。以上の結果から、全試験材共に、980°C×2hの条件にて溶体化処理を施した。

3・2 Tiを含まない合金のTTH挙動

試験材No.1, 3, 6の場合には、本研究範囲では時効処理による硬さの変化は認められなかった。No.1, 3, 6に添加した強化元素は各々Al, Nb, AlとNbであり、いずれもTiを含まない合金である。Alについては添加量が少ないために硬さに変化を及ぼすほどの析出量が生じていない可能性もあるが、NbはほぼTiと同程度の添加量である。しかし、Alloy 718系合金ではTiを無添加とした場合には析出強化のためには5%以上のNb添加が必要であると報告されている²⁵⁾ことから、この合金系に於いても同程度の添加量が必要であると考えられる。

このように0.3%のAl添加、2.5%のNb添加、あるいはそれらの同時添加では、顕著な析出強化は期待できないことが判明した。即ち、Alloy 706系合金の強化機構に於いて、強化元素内のTiが最も重要な役割を果たしていることになる。このような観点から、以降はTiを含んでいる合金に

Fig. 2. TTH diagrams of experimental alloys containing Ti: (a) alloy No.2, (b) No.4, (c) No.5 and (d) Alloy 706.

ついでのみ実験を進めた。

3・3 Tiを含む合金のTTH挙動

Tiを含んでいる試験材No.2, 4, 5及びAlloy 706の場合には、いずれも時効硬化を示した。これらの試験材のTTH図をFig. 2に示すが、特に700～800℃の温度範囲では顕著な硬化が認められ、 γ' 相あるいは γ'' 相が析出していることが示唆される。また、最高硬さは試験材No. 2及び4の場合には約Hv300であるのに対して、試験材No. 5及びAlloy 706の場合には約Hv400であった。これらの合金組成の違いはNbを含んでいるか否かに対応することから、TiとNbとの同時添加による相乗効果が生じていることを示している。

時効応答性はいずれの合金に於いても約800℃付近で最も敏感であったが、最高硬さは700℃以下で得られた。これは、800℃付近で過時効に伴う軟化が生じていることに起因し、A 286中での γ' 相から η 相への変態あるいはAlloy 718中の γ'' 相から δ 相への変態と同様の変態が生じていることによると考えられる⁵⁾。Fig. 2に示すように、過時効による軟化の程度は試験材No. 2及び4の方が試験材No. 5及びAlloy 706よりも激しかった。また、わずかではあるが試験材No. 5の方がAlloy 706よりも軟化の程度は大きかった。

なお、Alloy 706のTTH図は過去の報告とほぼ同様の結果となった¹³⁾が、ノーズ部分は本研究の方が高温側にシフトしている。これは、本研究で採用した比較的遅い昇温速度に起因して、昇温中に γ' 相あるいは γ'' 相が析出しているためであると考えられる。従って、大型鍛造材の場合には時効処理時の昇温中に無視できないほどの析出が生じることを示している。

3・4 析出相の同定

時効処理後の析出相観察の一例として、Fig. 3には730℃で10h及び830℃で10hの時効処理を施した試験材No.2, 4, 5及びAlloy 706のSEM像を示す。いずれの試料でも硬さは増加しているにも関わらず、粒内には析出物は認められなかった。しかし、粒界には互いに平行にセル状の析出物が出現した。Fig. 3に示すようにこの析出相の出現は730℃時効よりも830℃時効の方が顕著であり、また、試験材No. 2及び4の方が試験材No. 5及びAlloy 706よりも顕著であった。

TEM観察の結果、これらの粒界析出物は全て η 相(DO_{24} , HCP like)であると同定された。一例として、Fig. 4には830℃で10h時効した試験材No. 4の粒界近傍のTEM像を示す。Fig. 4に示す電子回折像からこの析出物は η 相であり、マトリックスの γ 相とは $[011]_{\gamma} // [2\bar{1}10]_{\eta}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (0001)_{\eta}$ で示す特定の結晶学的方位関係にあることがわかる。この結果はこれまでのAlloy 706に関する報告^{8,11,14)}と一致しており、 γ 相と η 相とは擬整合関係にあることを示している。 η 相はこの方位関係を保って析出するために、Fig. 3に見られるように互いに平行に出現する。また、EDS分析結果から η 相は試験材No. 2や4の場合にはNi及びTiから構成されているのに対して、試験材No. 5及びAlloy 706の場合にはNi, Ti及びNbから構成されていた。但し、Ni:(Ti+Nb)の比は全ての試験材においてほぼ3:1であった。Alは η 相から全く検出されなかったが、これは η 相がAlに対してほとんど固溶度を持たないことに起因していると考えられる⁵⁾。

次に、粒内の析出相のTEM観察結果について述べる。Fig.

Fig. 3. SEM micrographs of experimental alloys after aging : (a) alloy No.2 aged at 730°C for 10h, (b) No.2 aged at 830°C for 10h, (c) No.4 aged at 730°C for 10h, (d) No.4 aged at 830°C for 10h, (e) No.5 aged at 730°C for 10h, (f) No.5 aged at 830°C for 10h, (g) Alloy 706 aged at 730°C for 10h and (h) Alloy 706 aged at 830°C for 10h.

Fig. 4. A TEM micrograph and a selected area diffraction pattern near the grain boundary of experimental alloy No.4 aged at 830°C for 10h.

5には730°Cで100h時効した試験材No. 2のTEM像を示すが、粒内には球形の析出物が観察された。Fig. 5に示す電子回折像からこの析出物は γ' 相(L1₂, FCC like)であると同定され、EDS分析結果からその組成はほぼNi : Ti = 3 : 1であった。また、試験材No. 4の場合にも粒内に生じた析出物は同様の球形の析出相であり、全て γ' 相と同定された。但し、

Fig. 5. A TEM micrograph and a selected area diffraction pattern of experimental alloy No. 2 aged at 730°C for 100h.

Fig. 6. A TEM micrograph and a selected area diffraction pattern of experimental alloy No. 5 aged at 730°C for 10h.

その組成はNi, Ti, Alからなり、Ni : (Ti+Al)の比はほぼ3:1であった。これらの分析結果は γ' 相のAlサイトには比較的多量のTiやNbが置換可能であることと対応している⁵⁾。

試験材No. 5やAlloy 706では、この球形の γ' 相に加えて形状の異なる粒内析出物が観察された。Fig. 6には730°Cで10h時効した試験材No. 5のTEM像を示すが、Alloy 706^{3,8)}やAlloy 718¹⁵⁻²⁴⁾に関して報告されているような皿状の析出物が観察された。Fig. 6に示した電子回折像からこの析出物は γ'' 相(DO₂₂, BCT like)であると同定され、EDS分析結果からその組成はほぼNi : (Ti+Nb) = 3 : 1であった。同様の形状の析出物はAlloy 706の場合にも観察され、やはり γ'' 相であると同定された。その組成はNo. 5の場合と同様であり、 γ'' 相中にはAlは検出されなかった。これは、 γ'' 相がAlに対してほとんど固溶度を持たないためであると考えられる^{3,5)}。

また、Fig. 7には730°Cで10h時効した場合のAlloy 706の

TEM像を示すが、球状でも皿状でもない特殊な形状を持つ析出物が観察された。Fig. 7に示す微細部電子回折像から、この析出物は中心部が γ' 相であり、両側あるいは片側に γ'' 相を伴った積層型の $\gamma'-\gamma''$ 共析出相であることがわかる。この積層型共析出相はAlloy 706の主要な強化析出相であり^{11,14)}、Alloy 718の改良材に出現する“non-compact morphology”と呼ばれる共析出相と同様の構造を持っている¹⁵⁻²⁴⁾。この種の共析出相は試験材No. 5に於いても観察された。

3・5 TTP挙動

以上述べたようにTiを含む試験材には4種類の析出相が

Fig. 7. A TEM micrograph, a selected area diffraction pattern and micro-beam diffraction patterns of Alloy 706 aged at 730°C for 10h.

観察された。試験材No. 2及び4には γ' 相と η 相とが³⁾、試験材No. 5及びAlloy 706にはそれらに加えて γ'' 相と $\gamma'-\gamma''$ 共析出相とが出現した。これら4種の合金のTTP図をFig. 8に示す。 γ' 相、 γ'' 相及び $\gamma'-\gamma''$ 共析出相の3種の強化析出相の析出領域は、Fig. 2に示したTTH図と良く一致している。

γ'' 相や $\gamma'-\gamma''$ 共析出相は試験材No. 5及びAlloy 706、即ちNbを含む試験材にのみ出現する。これは γ'' 相形成のためにはTiと同時にNbの添加が必要であることを示している。 γ'' 相は γ' 相よりも効果的にマトリクスを強化することが知られており⁵⁾、前述したTTH図に於ける最高硬さの比較結果と良く対応している。従って、Nb添加の第一の役割は、 γ'' 相の形成によるマトリクスの強化にあると推定される。

また、TTP図の長時間側では全ての試験材において η 相の析出領域が広がっている。実際、800°C付近で長時間時効した試験材では、合金組成に関わらず η 相は粒界から粒内へ向けて広範囲に出現していた。従って、高温で長時間時効した場合には、 γ' 相、 γ'' 相及び $\gamma'-\gamma''$ 共析出相のいずれも η 相に変態する。しかしながら、 η 相の析出領域は、試験材No. 2及び4の場合には試験材No. 5及びAlloy 706と比較してかなり広い。即ち、 γ' 相は γ'' 相や $\gamma'-\gamma''$ 共析出相と比較してより容易に η 相へ変態することを示唆しており、Nbを含む合金はNbを含まない合金よりも高温での安定性が高いと考えられる。これは前述したTTH図に於ける過時効挙動と対応する。従って、Nb添加の第二の役割は粒内析出相の η 相への変態を遅延することによる高温安定性の向上にあると推定される。

Fig. 8に示すように試験材No. 2と4のTTP挙動はほぼ同

Fig. 8. TTP diagrams of experimental alloys containing Ti: (a) alloy No.2, (b) No.4, (c) No.5 and (d) Alloy 706.

様であるのに対して、試験材No.5とAlloy 706のTTP挙動には若干の違いが認められる。その違いは γ' - γ'' 共析出相の析出領域で特徴付けられる。700~800°C付近では両者共に析出相は γ' 相、 γ' - γ'' 共析出相、 γ'' 相の順に変化するが、Alloy 706の場合には試験材No.5と比較して γ' - γ'' 共析出相の析出領域がかなり広い。

ところで、Fig.6と7との比較から、同一の時効処理条件下では γ' - γ'' 共析出相の方が γ'' 相よりもかなり小さい。即ち、 γ' - γ'' 共析出相の方が高温安定性に優れていることが示唆される。この共析出相の高温安定性はAlloy 718に関しては多くの報告で指摘されている¹⁵⁻²⁴⁾。従って、Al添加の役割はTi及びNbと同時に存在する場合に発揮され、高温安定性に優れた γ' - γ'' 共析出相の析出を容易にすることにあると考えられる。

前述のように γ'' 相中へのAl溶解度はほとんど無いのに対して、 γ' 相中へのNb溶解度はかなり多い。実際、低Alの場合には γ'' 相、高Alの場合には γ' 相が優勢となり、それらはわずかな量のAl濃度により変化する³⁾。従って、試験材No.5の場合には共析出相の核となる γ' 相が十分に成長しきらないうちにすぐに γ'' 相の析出も開始するのに対して、Alloy 706の場合には γ' 相がある程度の大きさになるまでに γ'' 相の析出が開始しないために γ' - γ'' 共析出相の形成が促進されると考えられる。即ち、Al添加による γ' - γ'' 共析出相の促進効果は、 γ'' 相の析出開始の遅延に起因している。

さらに、前述したように η 相へのAlの固溶もほとんど無いことから、同様の効果は強化析出相から η 相への変態についても期待される。しかしながら、TTH挙動に若干の違いが認められたものの、本研究では明確にその現象を把握することはできなかった。この効果については、さらに詳細な研究が必要である。

4. 結言

Alloy 706の組成改良や熱処理改良の一助として、本研究ではAlloy 706及びAlloy 706をベースとした試験材に関して600~900°Cの範囲の最新のTTP図、TTH図を提出した。Tiを含まない合金では時効硬化は認められなかったが、Tiを含む合金はいずれも時効硬化を示し、析出相として γ' 相、 γ'' 相、 γ' - γ'' 共析出相、 η 相が生じる。

Al, Ti, Nbの3種類の強化元素の中で、Tiは析出強化機構に関して最も重要な役割を果たす。NbはTiとの共存下に

於いて、 γ'' 相の形成による粒内の強化及び強化析出相の η 相への変態遅延に効果がある。AlはTi及びNbとの共存下に於いて、高温安定性の高い γ' - γ'' 共析出相の析出を促進する効果がある。

文 献

- 1) H.L.Eiselstein: ASM Tech. Rep., No.C 70-9.5 (1970), 1.
- 2) H.L.Eiselstein: Met. Eng. Q., (1971) November, 20.
- 3) E.L.Raymond and D.A.Wells: Proc. 2nd Int. Conf. on Superalloys Processing, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, (1972), N-1.
- 4) P.W.Schilke, J.J.Pepe and R.C.Schwant: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 1.
- 5) E.E.Brown and D.R.Muzyka: Superalloys II, ed. by C.T.Sims et.al., John Wiley & Sons, New York, (1987), 165.
- 6) J.H.Moll, G.N.Maniar and D.R.Muzyka: Met. Trans., 2 (1971), 2143.
- 7) J.H.Moll, G.N.Maniar and D.R.Muzyka: 同上, 2153.
- 8) L.Remy, J.Laniesse and H.Aubert: Mat. Sci. Eng., 38 (1979), 227.
- 9) T.Takahashi, T.Ishiguro, K.Orita, J.Taira, T.Shibata and S.Nakata: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 557.
- 10) G.W.Kuhlman, A.K.Chakrabarti, R.A.Beaumont, E.D.Seaton and J.F.Radavich: 同上, 441.
- 11) 柴田 尚, 主藤祐功, 吉野勇一, 高橋達也, 石黒 徹: 鉄と鋼, 82 (1996), 765.
- 12) Inconel 706, Undated brochure obtained from The International Nickel Company, (1974).
- 13) K.A.Heck: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 393.
- 14) 柴田 尚, 主藤祐功, 吉野勇一: 日本金属学会誌, 60 (1996) 9.
- 15) R.Coar and A.Pineau: Met. Trans., 4 (1973), 47.
- 16) J.P.Collier, S.H.Wong, J.C.Phillips and J.K.Tien: 同上, 19A (1988), 1657.
- 17) J.P.Collier, A.O.Selius and J.K.Tien: Proc. 6th Int. Symp. on Superalloys (Superalloys 1988), ed. by D.N.Duhl et.al., The Metallurgical Society, Warrendale, (1988), 43.
- 18) E.Andrieu, R.Coar and A.Pineau: Proc. Int. Symp. on Superalloy 718-Metallurgy and Applications, ed., E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1989), 241.
- 19) E.Gou, F.Xu and E.A.Loria: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1991), 389.
- 20) E.Gou, F.Xu, and E.A.Loria: 同上, 397.
- 21) J.A.Manriquez, P.L.Bretz, L.Rabenberg and J.K.Tien: Proc. 7th Int. Symp. on Superalloys (Superalloys 1992), ed. by S.D.Antolovich et.al., TMS, Warrendale, (1992), 507.
- 22) E.Andrieu, N.Wang, R.Molins and A.Pineau: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 695.
- 23) X.Xie, Q.Liang, J.Dong, W.Meng and Z.Xu: 同上, 711.
- 24) E.Gou, F.Xu and E.A.Loria: 同上, 721.
- 25) I.Kirman: J. Iron Steel Inst., (1969) December, 1612.