

# توسعه غلاف‌های سوخت هسته‌ای مقاوم در برابر حادثه با اعمال یک لایه کروم با روش ترسیب فیزیکی بخار

مهدی ولی نژاد قناتی<sup>۱</sup>، حمزه فراشی راد<sup>۲\*</sup>، ندا رویایی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس، <sup>۲</sup> استادیار، ارگان اصلی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران  
<sup>۳</sup> استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران،  
تهران، ایران

\* نویسنده مسئول: hforatirad@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

## چکیده

آلیاژهای زیرکونیوم پوشش داده شده با کروم یکی از گزینه‌های امیدوار کننده برای لوله‌های روکش سوخت مقاوم در برابر حوادث برای راکتورهای آب سبک هستند. در این مطالعه، رفتار اکسیداسیون پوشش کروم ترسیب داده شده به روش پوشش‌دهی فیزیکی بخار روی زیرلایه زیرکونیومی مورد بررسی قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع نمونه‌ها و نیز تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه نشان می‌دهد که لایه کروم با ضخامت تقریبی ۲۰ nm و زبری سطح کمتر ۶۸۰ nm روی سطح تشکیل شده است. نتایج آزمون طیف‌سنجی EIS و PDP، در محیط آبی ۳/۵ wt% NaCl نشان می‌دهد که پتانسیل و جریان خوردگی از ۰/۳۷۱ V و  $5/85 \times 10^{-8}$  A برای نمونه بدون پوشش به ۰/۳۵۴ V و  $0/65 \times 10^{-8}$  A تغییر یافته است که حاکی از بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون نمونه پوشش‌دهی شده با Cr است.

**کلیدواژه:** آلیاژهای زیرکونیوم، ترسیب فیزیکی بخار، مقاومت در برابر اکسیداسیون، پوشش کروم، پلاریزاسیون

# Development of Accident-Resistant Nuclear Fuel Sheaths by Applying a Chromium Layer with Physical Vapor Deposition Method

M. Valinejad<sup>1</sup>, H. Foratirad<sup>2\*</sup>, N. Rouyaei<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Expert, <sup>2</sup> Assistant Professor, The main body of Materials, Research Institute of Nuclear Science and Technologies, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Research Institute of Nuclear Science and Technologies, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran, Iran

\* **Corresponding Author:** hforatirad@aeoi.org.ir

**Submission:** 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

## Abstract

Chromium coated zirconium alloys are one of the promising options for accident resistant fuel cladding (ATF) tubes for light water reactors (LWRs). In this study, the oxidation behavior of the chromium coating deposited by the physical vapor coating method on the zirconium substrate was investigated. The scanning electron microscope image of the cross-section of the samples and the atomic force microscope image of the sample surface show that a chromium layer with an approximate thickness of 20 nm and a lower surface roughness of 680 nm is formed on the surface. The results of EIS and PDP spectroscopic tests, in the aqueous environment of 3.5 wt% NaCl, show that the corrosion potential and current from -0.371 V and  $5.85 \times 10^{-8}$  A for the uncoated sample to -0.354 V And A has changed  $0.65 \times 10^{-8}$ , which indicates the improvement of oxidation resistance of the sample coated with Cr

**Keywords:** Zirconium alloys, physical vapor deposition, oxidation resistance, chromium coating, polarization

## ۱- مقدمه

بسیاری از آلیاژهای زیرکونیوم جدید که برای کاربردهای هسته‌ای توسعه داده شده است، با بهینه سازی سری آلیاژهای Zr-Sn و Zr-Nb برای به دست آوردن آلیاژهای زیرکونیوم جدید، مانند ZIRLO، X5A و E635 که مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به Zircaloy-4 دارند، ایجاد شده‌اند [۱ و ۲]. با این حال، برهمکنش غلاف زیرکونیومی با بخار در دمای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد قابل توجه است که منجر به اکسیداسیون سریع غلاف می‌شود [۳]. حادثه فوکوشیما-دایچی نشان داد که غلاف‌های سوخت زیرکونیوم به دلیل اکسیداسیون قوی و آزادسازی هیدروژن در طول حوادث مبنای طراحی و حوادث فراتر از مبنای طراحی خطر ایمنی قابل توجهی را از منظر انفجار هیدروژنی ایجاد می‌کنند. بنابراین، تحقیق و توسعه مفاهیم سوخت مقاوم در برابر حادثه که هدف آن‌ها بهبود ایمنی سوخت هسته‌ای در طول عملیات عادی، گذراهای عملیاتی و سناریوهای تصادف احتمالی است، در دهه گذشته تقویت شده است [۴]. پوشش‌دهی غلاف‌های زیرکونیومی یکی از روش‌های پیشنهادی برای غلبه بر اکسیداسیون سریع است. در انتخاب مواد پوشش، باید تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مهم مانند مقاومت در برابر خوردگی، هدایت حرارتی، پایداری حرارتی، خاصیت چسبندگی، نقطه ذوب بالا، جذب هیدروژن، استحکام و مقاومت خزشی خوب در نظر گرفته شود. اعمال پوشش‌های محافظ بر روی لوله‌های غلاف Zircaloy به عنوان یک راه حل کوتاه مدت برای یک غلاف ATF<sup>۱</sup> تقویت شده در نظر گرفته شده است. در میان مواد پوشش دهی نامزد، شکی وجود ندارد که پیشرفت تحقیقاتی روکش کروم در سرتاسر جهان به دلیل مزایای این نوع پوشش‌ها از جمله پایداری شیمیایی عالی (از جمله مقاومت در برابر اکسیداسیون و مقاومت در برابر خوردگی هیدروترمال)، سطح مقطع جذب نوترونی

پایین و چسبندگی عالی و خواص مکانیکی خوب در شرایط عملیاتی عادی و شرایط حادثه در راکتورهای هسته‌ای بوده است. آلیاژهای زیرکونیوم با روکش کروم یکی از کاندیداهای امیدوارکننده برای لوله‌های پوشش سوخت مقاوم در برابر حادثه برای راکتورهای آب سبک هستند [۵]. این پوشش‌های فلزی، یک راه حل کوتاه مدت و نسبتاً تکامل یافته با بالاترین سطح آمادگی فناوری در میان مفاهیم مورد بحث در سراسر جهان برای پوشش ATF را ارائه می‌دهند [۶ و ۷]. مقالات زیادی وجود دارد که تأثیر مثبت پوشش کروم بر مقاومت اکسیداسیون در دمای بالا غلاف‌های فلزی آلیاژ زیرکونیوم نشان داده است [۸-۱۴]. اثر محافظتی لایه کروم به دلیل تشکیل یک لایه سطحی  $Cr_2O_3$  و جلوگیری از نفوذ اکسیژن به لایه‌های درونی تر است. تا زمانی که این لایه توسط اکسیداسیون و برهمکنش با زیرلایه زیرکونیومی در دماهای بسیار بالا، از بین نرود اثر حفاظتی خود را حفظ می‌کند. تخریب پوشش‌های کروم و همچنین محدودیت‌های اثر محافظتی پوشش‌های کروم در دماهای بسیار بالا توسط نمودار فاز Zr-Cr تعیین می‌شوند [۱۵]. در این نمودار کمترین دمای یوتکتیک در این سیستم در حدود ۱۳۳۰ درجه سانتیگراد است. به نظر می‌رسد این حداکثر دمای نهایی برای اثر محافظتی پوشش کروم باشد، زیرا فراتر از این دما فاز مایع تشکیل می‌شود. فاز بین فلزی  $ZrCr_2$  به سه شکل آلوتروپیک تشکیل می‌شود. بین فلزی‌ها سختی، شکنندگی و استحکام بالایی را تشکیل می‌دهند که می‌تواند بر رفتار غلاف در طول سناریوهای دمای بالا تأثیر بگذارد. همچنین حلالیت Zr در کروم کم است، اما حلالیت کروم در زیرکونیوم در محدوده دمایی  $\beta$ -Zr قابل توجه است و در دمای یوتکتیک به ۸/۴ درصد می‌رسد. تشکیل ترکیب بین فلزی و همچنین نفوذ کروم به زیرلایه زیرکونیومی منجر به مصرف پوشش کروم در دماهای بالا می‌شود. این اثرات توسط یانگ<sup>۲</sup> و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴].

<sup>۱</sup> Accident Tolerant Fuels

<sup>۲</sup> Yang

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون زیرلایه‌های زیرکونیمی، پوشش کروم روی سطح به ترسیب فیزیکی بخار ایجاد شد. صفحات زیرکونیمی با ابعاد  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  به عنوان زیر لایه استفاده شد. سطح نمونه‌ها تحت عملیات سنباده‌زنی با کاغذهای سنباده #۶۰۰ تا #۱۰۰۰ قرار گرفتند. از جریان آب مقطر برای جلوگیری از ایجاد حرارت در سطح زیرکولی در هنگام سنباده زنی استفاده شد. به منظور چربی گیری، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک و در معرض امواج التراسونیک قرار داده شدند و پس از آن به آهستگی درون اتانول شسته و سپس خشک شدند.

در فرآیند پوشش‌دهی، شمش Cr به عنوان تارگت با خلوص ۹۹/۹۹ درصدوزنی در محل کاتد نصب شد. محفظه دستگاه PVD تا حدود فشار  $10^{-3} \times 3 \text{ Torr}$  اولیه خلأ گردیده و سپس تا یک دمای مشخص گرم شده و رسوب‌دهی پوشش در آن دما انجام می‌شود. در طی فرآیند پوشش‌دهی با جریان پیوسته گاز Ar فشار افزایش می‌یابد و نمونه Zr که در محل آند نصب شده است، در ولتاژ ۷۰ ولت به طور منفی بایاس می‌گردد. مطابق جدول ۱، دمای تارگت در فرآیند پوشش‌دهی در  $200^\circ \text{C}$  انجام شد.

براشت<sup>۱</sup> و همکاران [۷] رفتار اکسیداسیون آلیاژ زیرکونیم پوشش داده شده با کروم را در طول اکسیداسیون بخار در دماهای بالاتر از  $1300^\circ \text{C}$  درجه سانتیگراد بررسی کردند. نتیجه اصلی این بود که یک لایه زیرکونیایی در زیر لایه کروم سطحی، به صورت بسیار همگن تشکیل می‌شود و سینتیک اکسیداسیون پس از شکست پوشش تقریباً مشابه سینتیک اکسیداسیون آلیاژهای زیرکونیوم بدون پوشش در شرایط یکسان است. یکی دیگر از مکانیسم‌های تخریب بالقوه پوشش کروم، تبخیر شدن لایه کرومیای تشکیل شده در دماهای بالا است که منجر به سینتیک اکسیداسیون پارا خطی می‌شود [۷]. تبخیر تری اکسید کروم،  $\text{CrO}_3$ ، در شرایط اکسیداسیون خشک و کروم اکسی هیدروکسید، به عنوان مثال  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ، در اتمسفرهای غنی از بخار ممکن است باعث تشکیل پوسته‌های اکسید نازک‌تر و تسریع فرآیند خوردگی شود [۱۶ و ۱۷]. به طور کلی، پوشش‌های کروم با استفاده از روش‌های مختلف به‌دست می‌آیند و اثر محافظتی پوشش به شدت به انتخاب پارامترهای فرآیند رسوب‌گذاری مناسب و ضخامت پوشش بستگی دارد. در این تحقیق یک لایه کروم با روش PVD روی سطح زیرلایه کروم ایجاد شد و رفتار خوردگی آن مورد مطالعه قرار گرفت.

جدول ۱ - مشخصات تارگت و پارامترهای فرایند PVD در تحقیق حاضر

| مشخصات فلز هدف و فرایند PVD     |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| کروم خالص با خلوص ۹۹/۹۹ wt. %   | جنس تارگت               |
| $200^\circ \text{C}$            | دمای تارگت (دمای محفظه) |
| $10^{-3} \times 3 \text{ Torr}$ | فشار محفظه              |
| ۴ kW                            | توان دستگاه (DC)        |
| آرگون (Ar)                      | گاز کندوپاش             |
| -۹۰ V                           | ولتاژ بایاس تارگت       |
| ۶۰ دقیقه                        | زمان رسوب‌دهی           |

<sup>1</sup> Brachet

بعد از لایه‌نشانی کروم بر سطح نمونه‌های زیرکونیومی، سختی نمونه‌ها و همچنین مورفولوژی سطح پوشش با میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند تا از عدم وجود هرگونه ترک و عیوب ماکروساختاری در پوشش اطمینان حاصل شود. نوع فازهای وجود در پوشش نیز با آنالیز پراش اشعه ایکس بررسی شد. سختی سنجی نمونه‌ها با دستگاه سختی سنج میکرو ویکرز مدل NOVO TEST ساخت کشور چین انجام شد. خواص خوردگی نمونه‌ها در دمای اتاق با تست پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ wt.% NaCl با تجهیز پتانسیواستات - گالوانواستات مدل Auto-Lab انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

به منظور اندازه‌گیری سختی لایه پوشش کروم ترسیب داده شده روی سط، آزمایش سختی سنجی بر روی چهار نقطه متفاوت از سطح پوشش انجام شد. نتایج حاصل از این تست

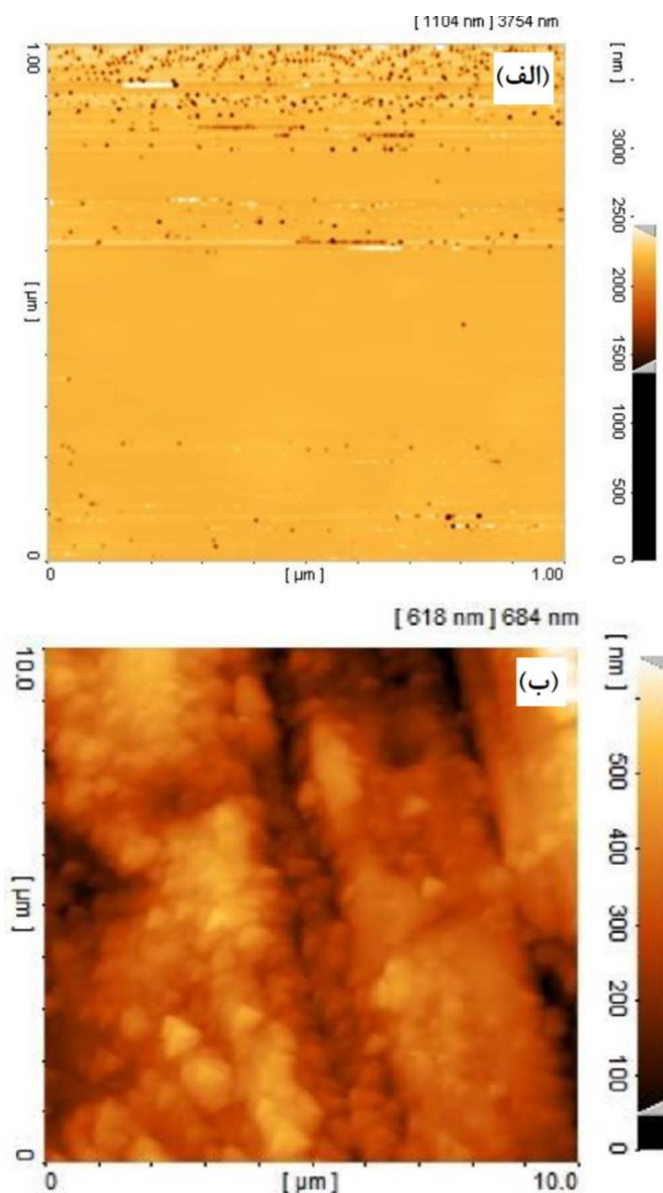
برای نمونه پوشش داده شده در جدول ۲ خلاصه شده است. همان‌طور که از جدول مذکور مشخص است، سختی میانگین پوشش حاصل برابر با HV ۲۳۱/۲۵ اندازه‌گیری شده است. این در حالی است که مطابق جدول ۳، سختی میانگین Zircaloy بدون پوشش برابر با HV ۲۰۳/۴ اندازه‌گیری شده است. مشخص است که پوشش‌دهی سطح نمونه، سختی سطح را ۲۷/۸۵ ویکرز افزایش داده است. همچنین از جدول ۲ مشخص است که عدد سختی برای نقاط مختلف سطح تقریباً یکسان است. این امر نشانگر یکنواختی پوشش در سراسر سطح نمونه است. مشخصه مثبت این پوشش در این است که با وجود افزایش سختی سطح، زبری سطح نمونه نیز بهبود یافته است. نتایج حاصل از آزمون AFM که در شکل ۱ نشان داده شده است، با پوشش‌دهی نمونه، زبری میانگین سطح از ۳۷۵۴ nm به ۶۸۴ nm کاهش یافته است. افزایش سختی و در عین حال کاهش زبری سطح می‌تواند باعث افزایش مقاومت سایشی و خوردگی غلاف سوخت در برابر جریان‌های سیال مدار اول راکتور شود [۱۴].

جدول ۲ - سختی سطح نمونه پوشش داده شده با کروم

| سختی نقطه ۱<br>(HV) | سختی نقطه ۲<br>(HV) | سختی نقطه ۳<br>(HV) | سختی نقطه ۴<br>(HV) | سختی میانگین (HV) |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| ۲۲۵/۱               | ۲۳۸/۹               | ۲۱۵/۱               | ۲۴۵/۹               | ۲۳۱/۲۵            |

جدول ۳ - سختی سطح نمونه زیرکالوی بدون پوشش کروم

| سختی نقطه ۱<br>(HV) | سختی نقطه ۲<br>(HV) | سختی نقطه ۳<br>(HV) | سختی نقطه ۴<br>(HV) | سختی میانگین (HV) |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| ۲۰۹/۳               | ۱۹۸/۶               | ۲۰۱/۸               | ۲۰۳/۹               | ۲۰۳/۴             |



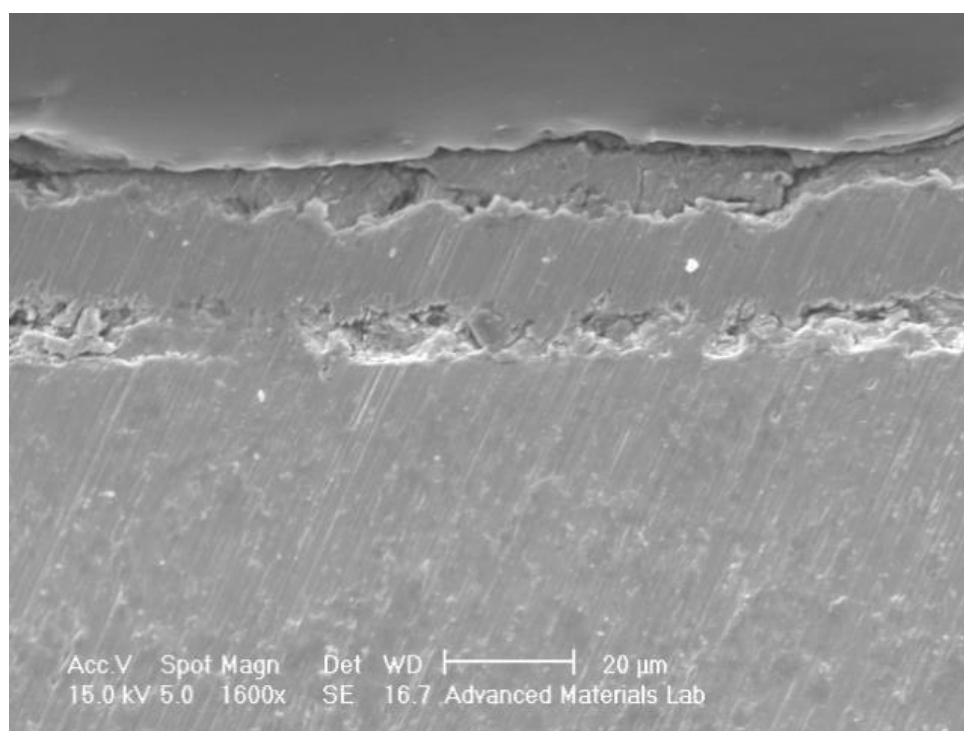
شکل ۱ - تصاویر حاصل از AFM برای نمونه (الف) بدون پوشش و (ب) با پوشش کروم.

تصویر SEM تهیه شده از مقطع این نمونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، حاکی از تشکیل یک لایه متراکم عاری از هر گونه ترک و عیب ریزساختاری با ضخامت کمتر از  $20\text{ }\mu\text{m}$  است. یکنواختی ضخامت و عدم وجود نواقص ساختاری در پوشش ناشی از بهینه بودن پارامترهای فرایند لایه‌نشانی مانند دما، زاویه کندوپاش و توان لایه‌نشانی است.

در ادامه برای مشاهده پوشش ایجاد شده و ساختار متالوگرافی آن، مقطع آن‌ها توسط میکروسکوپ نوری بررسی شد. شکل ۲ تصویر ثبت شده از سطح مقطع نمونه توسط میکروسکوپ نوری را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مذکور مشخص است، فرایند حاصل منجر به لایه‌نشانی پوششی با ضخامت متوسط  $20\text{ nm}$  بر روی سطح زیرلایه شده است.



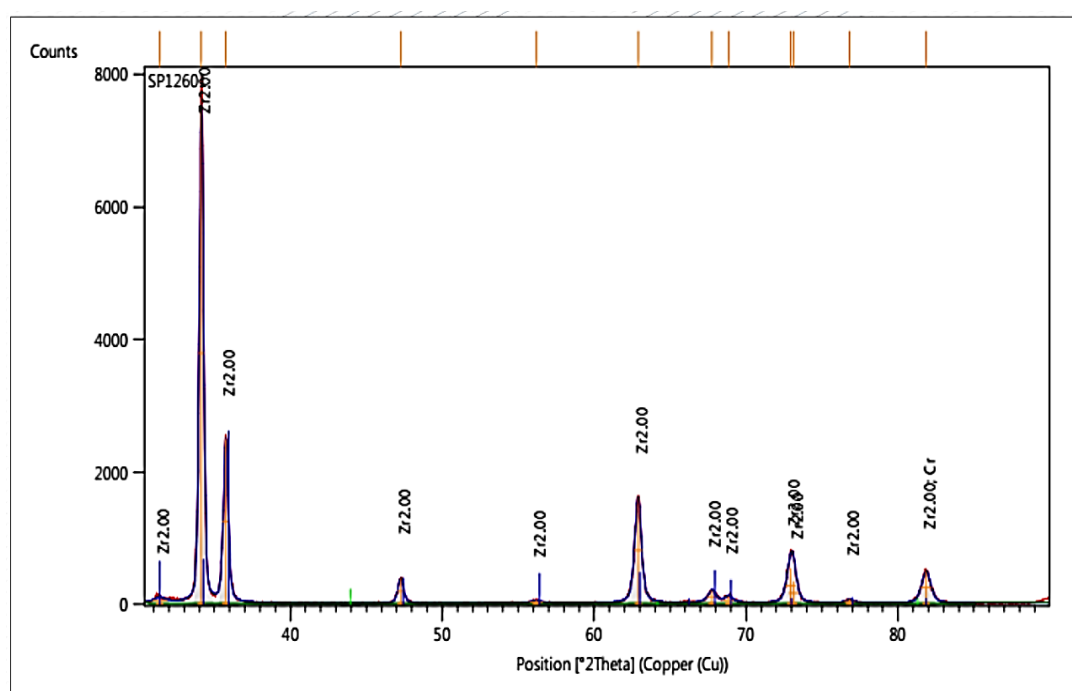
شکل ۲ - تصویر متالوگرافی از سطح مقطع نمونه پوشش‌دهی شده.



شکل ۳ - تصویر SEM از سطح مقطع نمونه پوشش‌دهی شده.

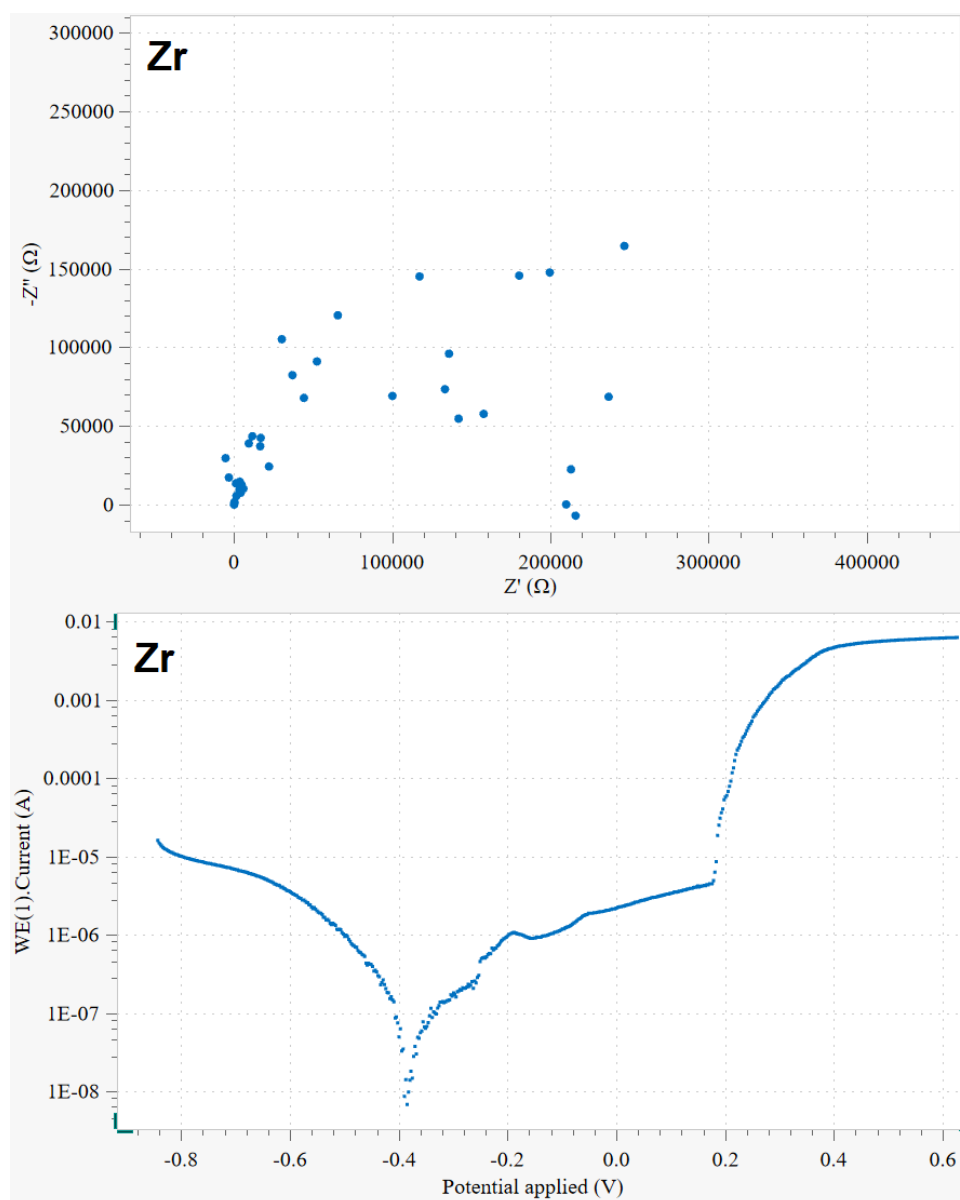
نتایج آن در شکل‌های ۵ و ۶ ارائه گردیده است. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، زیرکالوی بدون پوشش در محیط آبی  $\text{NaCl}$  ۳/۵ wt% دارای پتانسیل خوردگی  $V$   $-0.371$  و جریان خوردگی  $A$   $5.85 \times 10^{-8}$  است. مطابق برون‌یابی تافل، نرخ خوردگی برای زیرکالوی در محیط مذکور برابر  $59 \times 10^{-5} \text{ mm/year}$  محاسبه شد.

فازهای موجود در نمونه پوشش داده شده توسط آزمون XRD بررسی شد. همان‌طور که از الگوی پراش اشعه ایکس در تصویر ۴ دیده می‌شود،  $\text{Cr}$  و  $\text{Zr}$  فازهای اصلی تشکیل دهنده نمونه پوشش داده شده است [۱۷].  
به منظور ارزیابی تاثیر پوشش کروم بر خواص اکسیداسیون زیرکالوی، آزمون طیف‌سنجی EIS و PDP روی نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش‌دهی شده با  $\text{Cr}$  انجام شد که



شکل ۴ - الگوی XRD حاصل از سطح نمونه پوشش‌دهی شده.





شکل ۶- نتایج حاصل از طیف‌سنجی EIS و PDP زیر کالوی با پوشش.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور بهبود رفتار اکسیداسیون آلیاژ زیرکونیوم پوشش کروم به روش ترسیب فیزیکی بخار انجام شد. نتایج مشاهدات ریزساختاری نشان می‌دهد که ایجاد پوشش کروم منجر به بهبود صافی سطح زیر لایه شده است که به صورت موثری روی بهبود فرایند اکسیداسیون تاثیر گذاشته است. نتایج آزمون طیف‌سنجی EIS و PDP، در محیط آبی ۳/۵ wt% NaCl نشان می‌دهد که پتانسیل و جریان خوردگی از ۰/۳۷۱ V و  $5/85 \times 10^{-8}$  A برای نمونه بدون پوشش به ۰/۳۵۴ V و  $0/65 \times 10^{-8}$  A تغییر یافته است که حاکی از بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون نمونه پوشش‌دهی شده با Cr است.

## مراجع

- [1] Bragg-Sitton S N 2012 US Dep. Energy Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development : Technical Program Plan, No. Idaho National Laboratory, 114.
- [2] Azevedo C R F 2011 Eng. Fail. Anal. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors, 18(8) 1943-62.
- [3] C. Sun, Z. Yang and Wu Z 2018 World J. Nucl. Sci. Technol. Study on Corrosion Resistance of N36 Zirconium Alloy in LiOH Aqueous Solution, 8(2) Pp30-7.
- [4] T. Cheng, J R. Keiser, M P. Brady, K A. Terrani and B A. Pint 2012 J. Nucl. Mater. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure, 427(1-3) 396-400.
- [5] K.A. Terrani, 2018. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. Journal of Nuclear Materials, 501, Pp.13-30.
- [6] K.A. Terrani, 2018. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. Journal of Nuclear Materials, 501, Pp.13-30.
- [7] J.C. Brachet, E. Rouesne, J. Ribis, T. Guilbert, S. Urvoy, G. Nony, C. Toffolon-Masclat, Le Saux, Chaabane, N., Palancher, H. and David, A., 2020. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process. Corrosion Science, 167, Pp.108537.
- [8] X. Han, J. Xue, S. Peng, and H. Zhang, 2019. An interesting oxidation phenomenon of Cr coatings on Zry-4 substrates in high temperature steam environment. Corrosion Science, 156, Pp.117-124.
- [9] X. Han, C. Chen, Y. Tan, W. Feng, S. Peng, and H. Zhang, 2020. A systematic study of the oxidation behavior of Cr coatings on Zry4 substrates in high temperature steam environment. Corrosion Science, 174, Pp.108826.
- [10] X. Hu, C. Dong, Q. Wang, B. Chen, H. Yang, T. Wei, R. Zhang, W. Gu, and D. Chen, 2019. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings. Journal of Nuclear Materials, 519, Pp.145-156.
- [11] Kashkarov, E.B., Sidelev, D.V., Syrtanov, M.S., Tang, C. and Steinbrück, M., 2020. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure. Corrosion Science, 175, p.108883.
- [12] H. Yeom, B. Maier, G. Johnson, T. Dabney, M. Lenling, and K. Sridharan, 2019. High temperature oxidation and microstructural evolution of cold spray chromium coatings on Zircaloy-4 in steam environments. Journal of Nuclear Materials, 526, Pp.151737.
- [13] J. Yang, M. Steinbrück, C. Tang, M. Grosse, J. Liu, J. Zhang, D. Yun, and S. Wang, 2022. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding. Journal of Alloys and Compounds, 895, Pp.162450.
- [14] J. Yang, U. Stegmaier, C. Tang, M. Steinbrück, M. Große, S. Wang, and H.J. Seifert, 2021. High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment. Journal of Nuclear Materials, 547, Pp.152806.
- [15] G. Schanz, B. Adroguer, and A. Volchek, 2004. Advanced treatment of zircaloy cladding high-temperature oxidation in severe accident code calculations: Part I. Experimental database and basic modeling. Nuclear Engineering and Design, 232(1), Pp.75-84.
- [16] J. Liu, C. Tang, M. Steinbrück, J. Yang, U. Stegmaier, M. Grosse, D. Yun, and H.J. Seifert, 2021. Transient experiments on oxidation and degradation of Cr-coated Zircaloy in steam up to 1600°C. Corrosion Science, 192, Pp.109805.
- [17] M. Steinbrück, 2022. High-temperature oxidation of zirconium alloys in various atmospheres.