

オーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス脆化に及ぼす熱処理の影響

今出政明¹ 飯島高志¹ 福山誠司¹ 横川清志²

¹独立行政法人産業技術総合研究所水素材料先端科学研究センター

²独立行政法人産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 3 (2008), pp. 139-145
© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Heat-Treatment on High-Pressure Hydrogen Gas Embrittlement of Austenitic Stainless Steels

Masaaki Imade¹, Takashi Iijima¹, Seiji Fukuyama¹ and Kiyoshi Yokogawa²

¹Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage (HYDROGENIUS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8565

²Research Institute of Instrumentation Frontier, AIST, Tsukuba 305-8565

Testing equipment for materials under high-pressure hydrogen of 120 MPa at the temperature range of room temperature up to 393 K has been developed. The pressure vessel was designed to enable the measurement of actual tensile load on a specimen by an external load cell without the influence of axial load due to high pressure in the vessel and the friction between the O-rings and the pull rod. The hydrogen gas embrittlement (HGE) of austenitic stainless steels of SUS304, 316, 316L, 316LN and 310S was examined in 70 and 105 MPa hydrogen and argon by slow strain rate technique (SSRT) test at room temperature. Hydrogen showed a marked effect on the tensile properties of SUS304 and 316 stainless steel, a minimal effect on those of SUS316LN, and no effect on those of SUS316L and 310S. The HGE of sensitized SUS304, 316 and 316LN was larger than that of solution-annealed ones. It was observed that hydrogen caused brittle transgranular fracture along the strain-induced martensite in solution-annealed steels, and intergranular fracture in sensitized steels respectively.

(Received October 16, 2007; Accepted November 20, 2007)

Keywords: materials testing equipment, slow strain rate technique (SSRT), high-pressure hydrogen, tensile test, hydrogen gas embrittlement, sensitized, austenitic stainless steels, SUS304, SUS316, SUS316L, SUS316LN, SUS310S, fracture surfaces

1. 緒 言

地球温暖化の問題が世界的規模で議論されており、二酸化炭素がその主な原因として考えられている。燃料電池自動車は燃料として水素を用いるため二酸化炭素を排出せず、究極のクリーンカーとして開発が進められている。現在、公道で運転されている燃料電池自動車の燃料である水素の貯蔵方法として、70 MPa 級の高圧水素ガス貯蔵法が開発されている。貯蔵容器あるいはバルブ、配管等の付属部品の構造材料として金属材料が候補に挙げられており、これらの金属材料は高圧の水素ガスに接触するため、水素ガスによる脆化である高圧水素ガス脆化が重要な問題になっている。70 MPa 級の高圧水素ガス貯蔵法を実現するためには、それ以上の圧力が必要な蓄圧器や圧縮機および圧力計、安全弁等の周辺部品の開発が不可欠である。そのためには、100 MPa 以上の高圧水素ガス中でこれらの部材に使用される金属材料の高圧水素ガス脆化挙動を調べる必要がある。

金属材料の高圧水素雰囲気下での機械的性質を調べるには、試験片を高圧水素雰囲気下に保持した状態で材料試験を

行う装置を開発する必要がある。高圧水素雰囲気下における材料試験装置としては、NASA が液体水素を燃料とするロケットエンジンを開発する際に主に試作された¹⁻⁵⁾。これらの試作された装置には、圧力容器外にロードセルを配置したもの¹⁻³⁾と圧力容器内にロードセルを配置したもの^{4,5)}に分類される。水素中で材料試験が可能な装置は、前者では、Frick¹⁾やThompson²⁾やChandler³⁾らによって試作された引張試験装置で、外部の材料試験機により試験片に荷重を負荷する構造であり、必然的に試験片に負荷する荷重に圧力容器内圧力が影響するという短所を持った装置であった。一方、後者は、Chandler⁴⁾により試作された threshold stress intensity 測定装置で、試験片に負荷する荷重に圧力容器内圧力は影響しない長所があるが、装置そのものが大がかりで複雑なため操作性も困難であるという短所を持った装置であった。また、Sandia National Laboratory では室温において最大 172 MPa までの水素雰囲気下で引張試験を行う装置⁶⁾を開発している。著者等は、70 MPa までの高圧水素雰囲気下で精度の高い材料試験を行うための特殊な構造を持つ試験装置⁷⁾を既に開発してきた。

次に、高圧水素雰囲気下におけるオーステナイト系ステン

レス鋼の引張試験は、AISI304L^{2,8,9)} および AISI316^{3,4)10)} について行われており、AISI304L では水素の影響が大きく、AISI316 では水素の影響は殆ど認められないことを報告されている。一方、著者ら⁷⁾が行った 70 MPa 水素雰囲気中の引張試験では、SUS316 は水素の影響が大きいことを報告しており、水素が室温における SUS316 の引張性質に影響を与えるのかどうか未だ十分明らかでない。また、SUS316 よりオーステナイト相が安定な SUS316L, SUS316LN や SUS310S についての 100 MPa 以上の高圧水素雰囲気下における機械的性質については明らかにされていない。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス脆化に及ぼす熱処理の影響についても十分明らかではない。

本研究では最高水素圧 120 MPa の高圧水素雰囲気下で精度の高い材料試験を行うための特殊な構造を持つ試験装置を試作して、材料の引張性質を評価する実験技術を確立した後、燃料電池自動車の高圧水素ガス貯蔵容器や付属部品への利用が期待されるオーステナイト系ステンレス鋼の室温 105 MPa 水素雰囲気下における高圧水素ガス脆化に及ぼす水素圧および熱処理の影響を検討した。

2. 材料試験装置

本研究に用いた高圧水素雰囲気中材料試験装置の構造を Fig. 1 に示す。本装置は、材料試験機の梁①を貫通するアクチュエータに接続したロッド②がありロードセル③に接続し、ユニバーサルジョイント④を介してプルロッド⑤に接続している。圧力容器には圧力平衡器⑥が取り付けられており、その圧力平衡器は O リング⑦を介して上下に区画され、圧力容器の内部とは、連通管⑧により同じ圧力に保持されている。圧力平衡器を貫通したプルロッドの最下部には試験片⑩が取り付けられている。本装置を使用するには、圧力容器の密閉蓋⑨を固定しているボルトをはずし、圧力容器の下部⑪を下げることで試験片セット部を外部に露出することで試験片を着脱することができる。試験片をセットし、密閉蓋⑨を閉じて、真空排気後水素あるいはアルゴンを導入し、所定の圧力に保持する。この際、圧力平衡器と圧力容器の内部とは、連通管を介して同じ圧力に保持されているために、プルロッドが試験前に移動して、試験片に力が加わる恐れはない。なお、本装置は、圧力容器の周囲にオイルを循環する構造になっており室温から 393 K までの温度範囲で材料試験を行うことが出来る。

開発した装置はシール部に O リングを使用しているため、プルロッドと O リングの間に摩擦力が生じる⁷⁾。このため、試験片に負荷される真の荷重を外部ロードセルで測定するためには、ロードセルの荷重より摩擦力を減ずる必要がある。動摩擦力はガス圧の増加と共に増加し 105 MPa では 6.0 kN であった。既に開発した 70 MPa の高圧水素雰囲気材料試験装置では、動摩擦力は 70 MPa で 2.5 kN であった。これは、圧力が 105 MPa であるという理由の他に、本装置は、荷重容量が 150 kN のためプルロッドの直径が大きく、それに設置する O リングも 70 MPa に比べて大きいためでもある。また、アルゴンガスと水素ガスによる摩擦力に

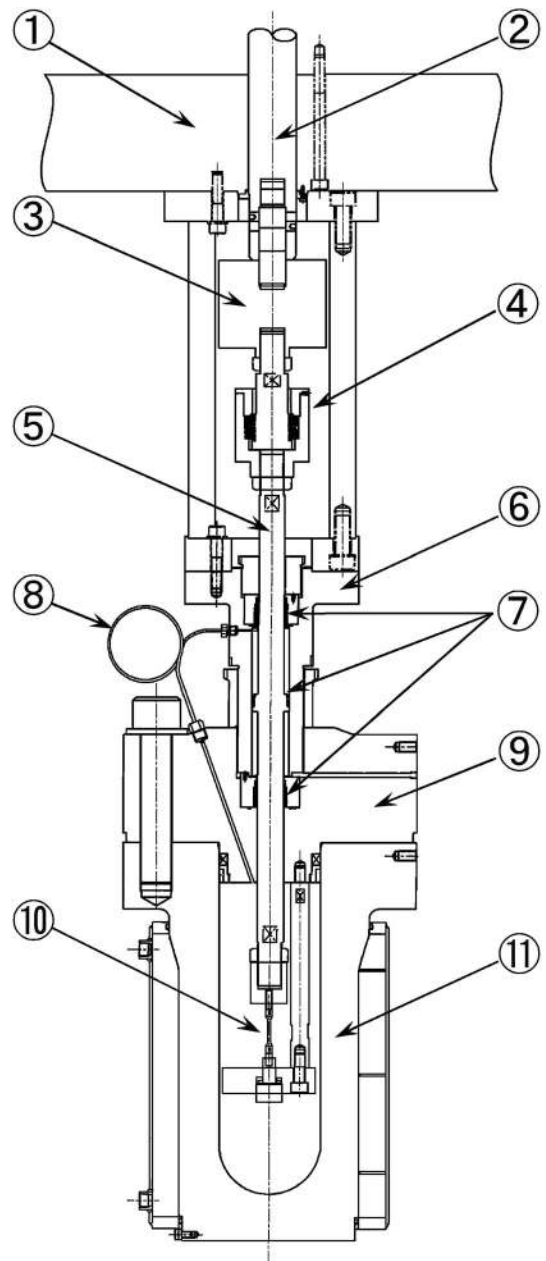


Fig. 1 Schematic diagram of the pressure vessel for tensile test in high-pressure gas at room temperature. (①: yoke of frame, ②: rod from actuator, ③: load cell, ④: universal joint, ⑤: pull rod, ⑥: pressure compensative device, ⑦: O-rings, ⑧: connecting pipe, ⑨: vessel lid, ⑩: specimen and ⑪: main body.)

差異は認められなかった。

開発した装置は従来の装置¹⁻⁵⁾に較べて以下のような特徴を有している。最高水素圧は 120 MPa であり、圧力平衡器を設けることにより高圧水素によるプルロッドへの引張力を無くしている。また、外部ロードセルによりプルロッドとシール部の摩擦抵抗を測定することができ、試験片に負荷される正確な応力を測定できる構造にしている。さらに、圧力容器全体を分解すること無く試験片の着脱が可能であるため、操作性が大きく向上している。著者等が、以前に開発した 70 MPa 試験装置⁷⁾に較べて圧力容器の容量が大きく、1 インチの CT 試験片が装着可能で疲労試験や破壊靱性試験も行うことが可能である。

3. 評価試験

3.1 試験方法

高圧水素ガス脆化の評価は市販のオーステナイト系ステンレス鋼として SUS304, SUS316, SUS316L, SUS316LN および SUS310S を用いて引張試験で行った。供試材の化学組成を Table 1 に示す。供試材を小型平滑丸棒試験片(平行部 20 mm, 直径 4 mm)に加工した後, 高圧水素ガス脆化に及ぼす表面粗度の影響を避けるために, 試験片を 2000 番までのエメリー紙研磨と γ アルミナによるバフ研磨を施して試験に供した。なお, 固溶化熱処理および鋭敏化熱処理として各種材料について Table 2 に示す熱処理を施した。引張試験は室温で, 歪み速度 $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の SSRT (Slow Strain Rate Technique) 試験で行った。引張試験雰囲気として 70 MPa と 105 MPa の水素ガス(純度 99.9999%) および 70 MPa と 105 MPa のアルゴンガス(純度 99.999%) を用いた。試験後走査電子顕微鏡による破面観察を行った。

Table 1 Chemical compositions of austenitic stainless steels. (mass%)

Materials	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
SUS304	0.060	0.50	1.52	0.028	0.026	8.20	18.45	—	—
SUS316	0.060	0.48	1.25	0.030	0.028	10.23	17.16	2.03	—
SUS316LN	0.013	0.46	1.25	0.024	0.010	10.50	17.46	2.82	0.138
SUS316L	0.016	0.48	1.19	0.030	0.027	12.32	17.51	2.15	—
SUS310S	0.020	0.23	1.12	0.029	0.001	19.25	24.14	—	—

Table 2 Heat-treatments for austenitic stainless steels.

Heat-treatments	SUS304	SUS316	SUS316LN	SUS316L	SUS310S
Solution-annealed	1323 K 120 s	1323 K 120 s	1323 K 2.0 ks	1323 K 120 s	1373 K 300 s
Sensitized	923 K 86.4 ks	923 K 86.4 ks	1023 K 86.4 ks	973 K 86.4 ks	923 K 86.4 ks

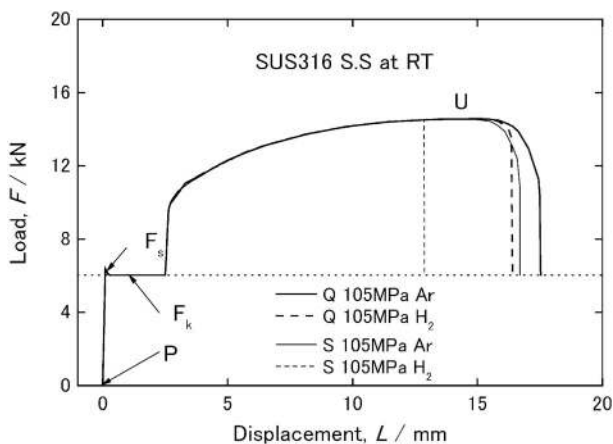


Fig. 2 Load-displacement of pull rod diagram for SUS316 stainless steel measured in 105 MPa hydrogen and in argon at room temperature. (P: starting point of test, F_s : static friction, F_k : kinetic friction and U: ultimate tensile strength. Q: solution-annealed heat-treatment, S: sensitized heat-treatment.)

3.2 評価試験結果

3.2.1 引張性質

SUS316 の室温における 105 MPa 水素中およびアルゴン中での荷重-プルロッドの変位線図を Fig. 2 に示す。固溶化材のアルゴン中では, 試験開始(P)と共に静摩擦(F_s)に相当する荷重が認められ, その後荷重は減少し, 一定値になる。この値がプルロッドと O リングの動摩擦力(F_k)である。この図から本装置は摩擦力があるにもかかわらず試験片に負荷される荷重を十分測定できる。更なる変位の増加と共に荷重は増加し, 最大荷重点(U)を越えると荷重は減少し, 破断した。一方, 水素中で試験した試験片は, 変位の増加と共にアルゴン中の荷重-変位曲線を辿りながら上昇し, アルゴン中の荷重, 変位より小さい値で破断した。水素の影響は 0.2% 耐力には認められなかった。試験片に負荷される荷重は 8.5 kN であり, 一方, 動摩擦力は 6.0 kN であり, 全荷重に対する動摩擦力の割合は 41% 近くになっている。今後更に圧力を増加させることや, プルロッドの直径を大きくさせることは, 外部ロードセルによる測定ではそろそろ限界に近づいているものと考えられる。

鋭敏化材のアルゴン中では固溶化材の荷重-変位曲線を辿りながら上昇し, 固溶化材の変位より僅かに小さい値で破断した。一方, 鋭敏化材の水素中では変位の増加と共にアルゴン中の荷重-変位曲線を辿りながら上昇し, アルゴン中の荷重, 変位より著しく小さい値で破断した。水素の影響は固溶化材と同様に 0.2% 耐力には認められなかった。また, SUS304, SUS316L, SUS316LN および SUS310S の固溶化材の荷重-変位線図でも, アルゴン中では SUS316 と同様な挙動を示したが, SUS304 では水素の影響は大きく, SUS316LN では小さく, SUS316L および SUS310S ではほとんど認められなかった。さらに, SUS304 の鋭敏化材の水素中ではアルゴン中の荷重, 変位より著しく小さい値で破断し, SUS316LN の鋭敏化材の水素中ではアルゴン中の荷重, 変位より少し小さい値で破断した。SUS316L および SUS310S には熱処理の影響は認められなかった。

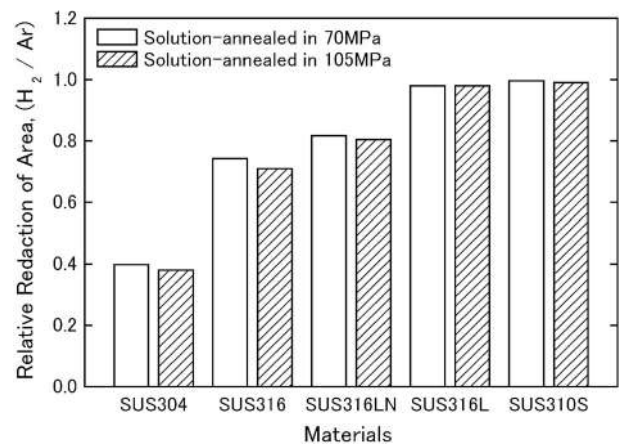


Fig. 3 Effect of hydrogen pressure on relative reduction of area of austenitic stainless steels in 70 and 105 MPa hydrogen at room temperature.

3.2.2 高圧水素ガス脆化に及ぼす水素圧および熱処理の影響

材料の高圧水素ガス脆化は、水素中の絞りアルゴン中の絞りで除した相対絞りとして定量的に表すことができる⁷⁾。相対絞り 1.0 は水素の影響のないことを示し、相対絞りが小さくなるほど高圧水素ガス脆化は大きいことを示す。オーステナイト系ステンレス鋼の相対絞りに及ぼす水素圧の影響を

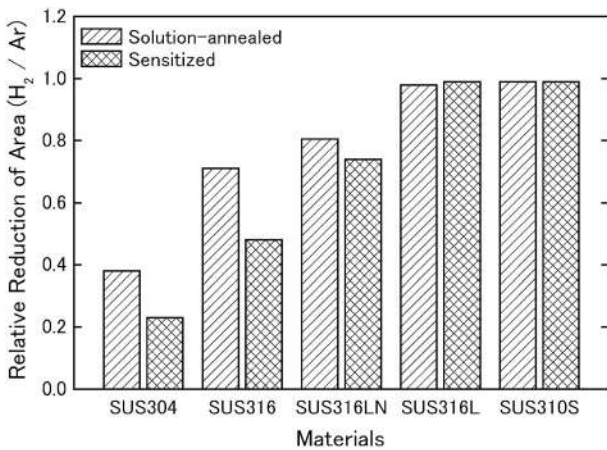


Fig. 4 Effect of heat-treatment on relative reduction of area of austenitic stainless steels in 105 MPa hydrogen and argon at room temperature.

Fig. 3 に示す。水素の影響が認められる SUS304, SUS316 および SUS316LN の 70 MPa 水素中の相対絞りに較べて 105 MPa 水素中では相対絞りは少し低下した。このため、相対絞りに及ぼす水素の影響は水素圧の増加と共に大きくなった。水素の影響の認められない SUS316L と SUS310S には水素圧の影響は小さかった。

105 MPa 水素中およびアルゴン中のオーステナイト系ステンレス鋼の相対絞りに及ぼす熱処理の影響を Fig. 4 に示す。SUS304, SUS316 および SUS316LN の固溶化材では相対絞りは 0.4~0.8 と小さく、SUS316L および SUS310S 相対絞りは 1.0 であった。このため、固溶化材の高圧水素ガス脆化は SUS310S ≒ SUS316L < SUS316LN < SUS316 < SUS304 の順に大きくなった。また、SUS304, SUS316 および SUS316LN の鋭敏化材では相対絞りは 0.2~0.7 と小さく、SUS316L および SUS310S の相対絞りは 1.0 であった。SUS304, SUS316 および SUS316LN では鋭敏化熱処理によって高圧水素ガス脆化はさらに大きくなった。

フェライトメーターを用いた磁気測定により、アルゴン中で破断した固溶化材の試験片のフェライト換算量にして SUS310S では 0%, SUS316L では 1.5%, SUS316LN では 9.3%, SUS316 では 9.4%, SUS304 では 27.9%であった。また、鋭敏化材では SUS310S では 0%, SUS316L では 1.0%, SUS316LN では 6.4%, SUS316 では 13.2%, SUS304 では 31.6%であった。このため、SUS310S を除い

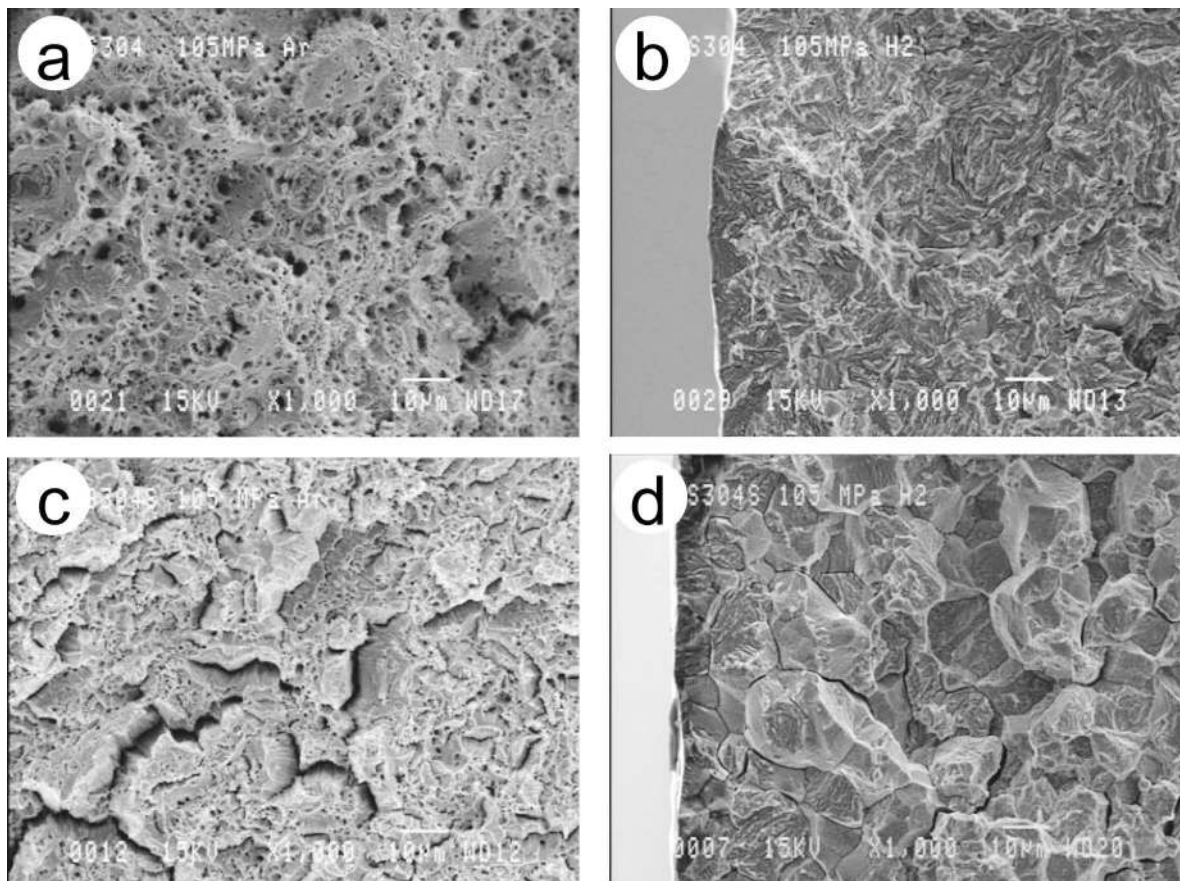


Fig. 5 Fracture surfaces of SUS304 stainless steel in hydrogen and in argon at room temperature. (a: in argon of 105 MPa and b: in hydrogen of 105 MPa for solution-annealed SUS304 stainless steel. c: in argon of 105 MPa and d: in hydrogen of 105 MPa for sensitized SUS304 stainless steel.)

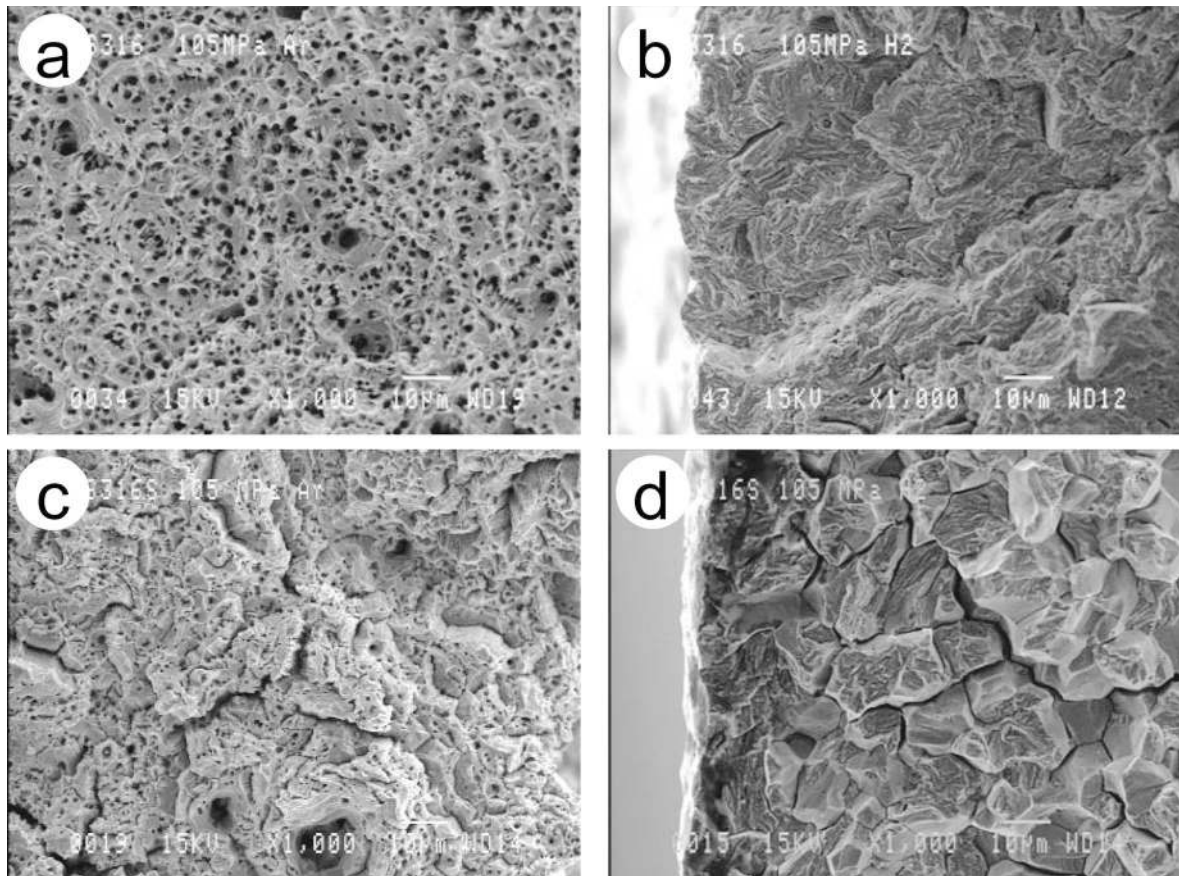


Fig. 6 Fracture surfaces of SUS316 stainless steel in hydrogen and in argon at room temperature. (a: in argon of 105 MPa and b: in hydrogen of 105 MPa for solution-annealed SUS316 stainless steel. c: in argon of 105 MPa and d: in hydrogen of 105 MPa for sensitized SUS316 stainless steel.)

ていずれの材料においても引張試験中に α' 歪み誘起マルテンサイトが生成したものと推察され、この歪み誘起マルテンサイトが高圧水素ガス脆化の主な要因になっているものと考えられる。

3.2.3 引張破面

SUS304の105 MPaアルゴン中および水素中における破面形態をFig. 5に示す。アルゴン中では固溶化材および鋭敏化材共に延性的なディンプル破面であるが、水素中では固溶化材では脆性的な粒内破面が、鋭敏化材では脆性的な粒内破面と粒界破面の混在した破面が観察される。

SUS316の105 MPaアルゴン中および水素中における破面形態をFig. 6に示す。SUS304と同様に、アルゴン中では固溶化材および鋭敏化材共に延性的なディンプル破面であるが、水素中では固溶化材では脆性的な粒内破面が、鋭敏化材では脆性的な粒内破面と粒界破面の混在した破面が観察される。

SUS316LNの105 MPaアルゴン中および水素中における破面形態をFig. 7に示す。アルゴン中では固溶化材および鋭敏化材共に延性的なディンプル破面であるが、水素中では固溶化材ではSUS316と同様な脆性的な粒内破面が、鋭敏化材では脆性的な粒内破面と粒界破面の混在した破面が観察される。

SUS316Lの105 MPaアルゴン中および水素中における

破面形態をFig. 8に示す。アルゴン中では固溶化材および鋭敏化材共に延性的なディンプル破面であるが、水素中では表面近傍に固溶化材および鋭敏化材共にSUS304, SUS316およびSUS316LNと同様な脆性的な粒内破面が観察される。なお、SUS310Sでは、固溶化材および鋭敏化材共に、アルゴン中および水素中共にディンプル破面が観察され、水素の影響は認められなかった。また、相対絞りの小さいSUS304では最終破断部近傍まで脆性的な粒内破面が観察されたが、相対絞りの大きいSUS316Lでは表面近傍のみに脆性的な粒内破面が観察され、大部分はディンプル破面が観察された。これらの脆性的な粒内破面は、従来観察された水素による脆性破面^{7,11,12}と同じパターンであった。

オーステナイト系ステンレス鋼は歪み誘起変態を生じ、 α' マルテンサイトを生じることが知られている¹³。水素中の脆性的な粒内破面は、フェライトメーターによる磁気測定結果および従来の文献^{7,11,12,14}を勘案するとマルテンサイトに沿った破面と考えられる。

従来の研究により、オーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス脆化は、歪み誘起マルテンサイトによって脆化が促進され、破断も歪み誘起マルテンサイトに沿って生じると考えられている。本研究においても水素の影響が認められた材料では、固溶化材、鋭敏化材共に変形の進行と共に歪み誘起マルテンサイトが形成されていた。また、破面は歪み誘起マ

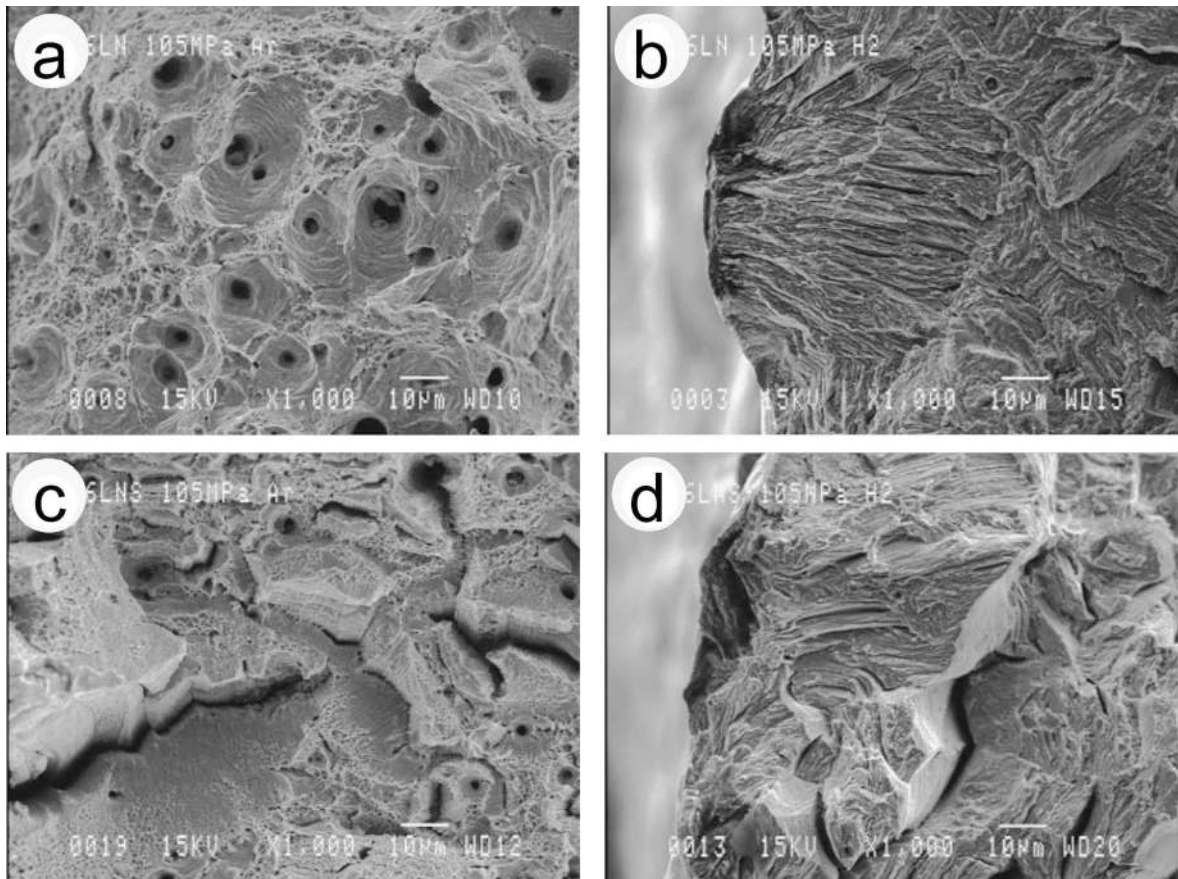


Fig. 7 Fracture surfaces of SUS316LN stainless steel in hydrogen and in argon at room temperature. (a: in argon of 105 MPa and b: in hydrogen of 105 MPa for solution-annealed SUS316LN stainless steel. c: in argon of 105 MPa and d: in hydrogen of 105 MPa for sensitized SUS316LN stainless steel.)

ルテンサイトに沿うと考えられる脆性的な粒内破面，鋭敏化材では歪み誘起マルテンサイトに沿うと考えられる粒界破面がそれぞれ支配的であった。

一方，固溶化材に較べて鋭敏化材に水素の影響が大きかった。これは，歪み誘起マルテンサイトの生成には塑性変形が必要であり，固溶化材では粒内に生成した歪み誘起マルテンサイトが一定量以上になるまで変形が必要である¹⁵⁾のに対して，鋭敏化熱処理によって粒界にクロム欠乏相が形成されて，歪み誘起マルテンサイト変態がより小さい歪みで粒界に生じやすくなるため¹¹⁾，わずかな変形で生成した粒界歪み誘起マルテンサイトに沿って亀裂の生成・成長が水素によって著しく助長されることによるものと考えられる。

このように本研究に用いたオーステナイト系ステンレス鋼は，以前に著者らが低温において 1 MPa 水素中で行った水素ガス脆化の結果^{11,12)}および室温において 70 MPa 水素中で行った高圧水素ガス脆化の結果⁷⁾と同様の高圧水素ガス脆化挙動を示した。しかし，Chandler ら³⁾や Caskey¹⁰⁾は AISI316 には水素の影響がないと報告しており，本研究の結果とは異なっているが，オーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス脆化挙動は歪み誘起マルテンサイトに依存するので，結果の相違は供試材の Ni 当量の相違によるものと考えられる。

4. 結 言

室温から 393 K までの温度範囲で 120 MPa までの高圧水素雰囲気下で引張試験を行うことが出来る試験装置を開発し，オーステナイト系ステンレス鋼について 70 MPa および 105 MPa でのアルゴン中および水素中で引張試験を行い，高圧水素ガス脆化に及ぼす熱処理の影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 圧力平衡器を有する水素雰囲気材料試験装置を開発した。本装置は大きな摩擦力があるにもかかわらず試験片に負荷される荷重を十分測定できることが認められた。

(2) オーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス脆化は SUS304 > SUS316 > SUS316LN の順に小さくなり，SUS316L および SUS310S ではほとんど認められなかった。固溶化材の高圧水素ガス脆化は，水素圧の増加と共に増加した。SUS304, SUS316 および SUS316LN 鋭敏化材の高圧水素ガス脆化は固溶化材に較べて大きかった。

(3) SUS304, SUS316 および SUS316LN の固溶化材では歪み誘起マルテンサイトに沿った脆性的な粒内破面が，SUS304, SUS316 および SUS316LN の鋭敏化材では脆性的な粒内破面と粒界破面の混在した破面が観察された。

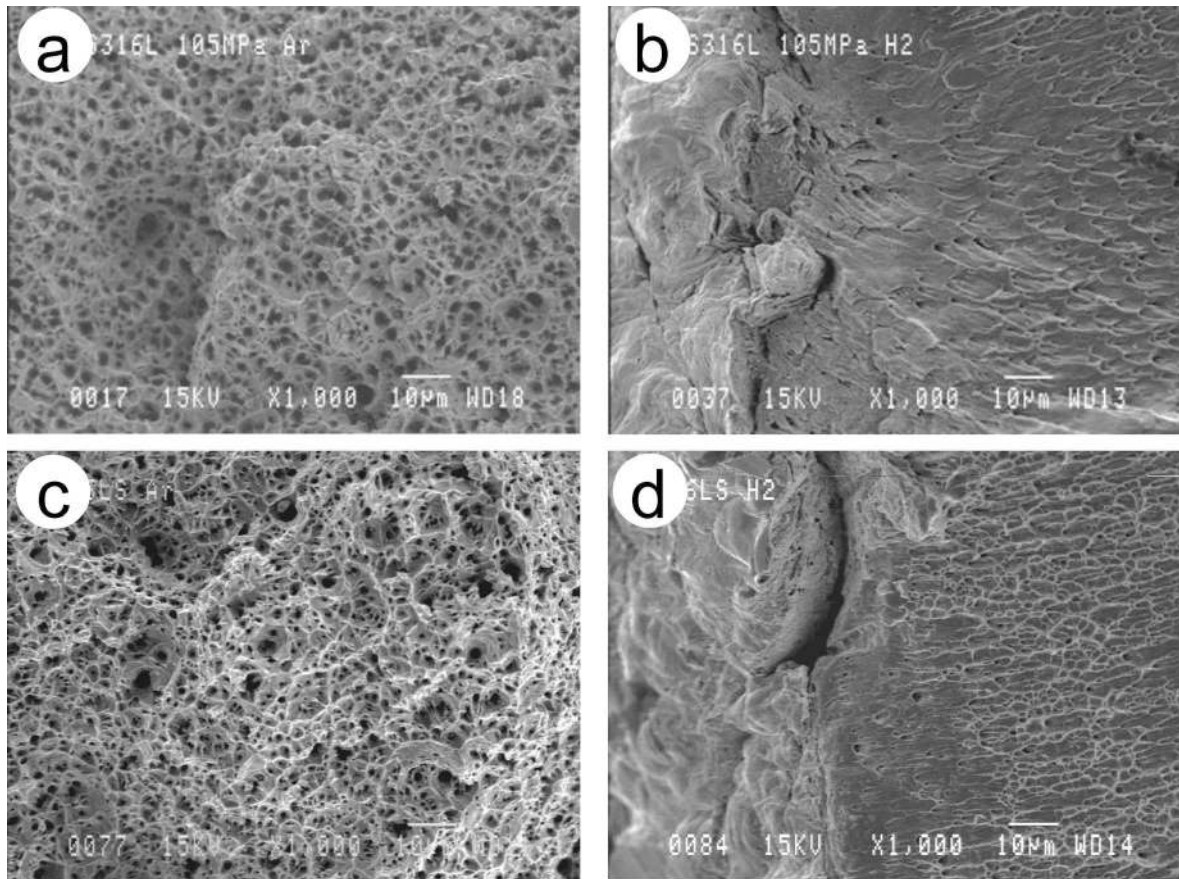


Fig. 8 Fracture surfaces of SUS316L stainless steel in hydrogen and in argon at room temperature. (a: in argon of 105 MPa and b: in hydrogen of 105 MPa for solution-annealed SUS316L stainless steel. c: in argon of 105 MPa and d: in hydrogen of 105 MPa for sensitized SUS316L stainless steel.)

文 献

- 1) V. Frick, G. R. Janser and J. A. Brown: *Space Shuttle Materials*, (SAMPE, 1971) 567-604.
- 2) A. W. Thompson: *Met. Trans.* **4**(1973) 2819-2825.
- 3) W. T. Chandler and R. J. Walter: NASA CR-124410, Contract NAS8-25579, Rocketdyne, California (1973).
- 4) W. T. Chandler and R. J. Walter: *Hydrogen Embrittlement Testing*, Ed. By L. Raymond, (ASTM STP543, 1974) 170-197.
- 5) J. A. Harris, Jr. and M. C. VanWanderham: *Hydrogen Embrittlement Testing*, Ed. By L. Raymond, (ASTM STP543, 1974) 198-220.
- 6) B. C. Odegard and A. J. West: *Hydrogen Effect in Metals*, Proc. 3rd International Conference Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Ed. By I. M. Bernstein and A. W. Thompson, (AIME, Moran, Wyoming, 1980) 597-606.
- 7) S. Fukuyama, L. Zhang and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **68**(2004) 62-65.
- 8) B. M. Vennett and G. S. Ansell: *Trans. ASM* **60**(1967) 242-251.
- 9) B. Benson, R. K. Donn and L. W. Roberts: *Trans. Metall. Soci. AIME* **242**(1968) 2199-2205.
- 10) G. R. Caskey: *Environment Degradation of Engineering Materials in hydrogen*, Ed. By M. R. Louthan, R. P. McNitt and R. D. Sisson, (Virginia Polytechnic Institute, 1981) 283-302.
- 11) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Acta Mater.* **46**(1998) 4559-4570.
- 12) D. Sun, G. Han, S. Vaodee, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Mater. Sci. Tech.* **17**(2001) 302-308.
- 13) The Japan Institute of Metals: *Kinzokubinran*, (Marzen, 1971) 735.
- 14) C. L. Briant: *Met. Trans.* **10A**(1979) 181-189.
- 15) S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 157-160.