

Ti₂O₃とオーステナイト間のMn分配の調査

大矢 好彦*・吉川 健*²・森田 一樹*³

Investigation on Mn Distribution between Ti₂O₃ and Austenite-iron

Yoshihiko OYA, Takeshi YOSHIKAWA and Kazuki MORITA

Synopsis : Ti₂O₃ inclusions in steels have notable abilities as nuclei for intragranular ferrite (IGF) formations and bring grain refinement and high strength of steel. Most probable mechanism for the promotion of the IGF transition by Ti₂O₃ inclusions has been suggested that those absorb austenite stabilizing element of manganese from the steel phase and give the preferential ferrite formation from austenite due to raising its transition temperature. In the present work, manganese partitions between Ti₂O₃ and austenite-Fe were investigated at 1373–1573K for understanding the manganese absorbing behavior by Ti₂O₃ from the steel phase. It was clarified that the low titanium content of steel and the low heating temperature are the suitable conditions for manganese absorption by Ti₂O₃ and accordingly for IGF formations.

Key words: intragranular ferrite; Ti₂O₃; manganese; partition.

1. 緒言

鋼組織の微細化は鋼材の強度と靱性を向上させる有効な手段の一つである。そのため、構造用鋼についてはオーステナイト（以下 γ -Fe）-フェライト（以下 α -Fe）変態時に α -Feの優先核生成サイトとして働く γ -Fe粒界や転位を熱間制御圧延にて増大させ、これらを起点として微細な α -Fe粒の析出を促す組織微細化法が広く採用されている。

しかしながら、構造用鋼の溶接部ならびにその熱影響部（Heat Affected Zone; HAZ）では溶接熱サイクル中に γ -Fe粒が粗大化し、その結果 α -Fe粒の粗大化や脆化組織の生成ならびに組織の不均質化が生じることで、鋼材の靱性が大きく低下することが問題となっている。一方、鋼中の特定の微細介在物が組織制御に非常に重要な役割を果たす¹⁾ことが知られている。構造用鋼では α -Feの不均質核生成サイトとして有効に働くTi₂O₃等のTi系介在物を γ -Fe粒内に微細分散させ、これらを起点として粒内フェライト（Intragranular ferrite; IGF）を多数得ることによりHAZでの組織の改善が図られているが、上述した特性劣化要因を完全には抑制できていないのが現状である。

ここで介在物を起点とするIGFを高頻度で得るためには、よりIGF生成能の高い介在物を微細分散する必要がある。しかし、IGFの生成機構に関しては依然判明していない部分も多い。これまで、介在物のinertな異質核²⁾としての不均質核生成への影響以外に、① γ -Fe、 α -Feと介在物間の格子整合性³⁾、②介在物近傍におけるMn等の γ -Fe安定

化元素の欠乏⁴⁾、③介在物/ γ -Fe間の熱収縮差に起因する歪・転位の導入、等の各種因子の寄与について議論されてきた。

中でも、介在物周囲のMn欠乏層形成に伴うIGF変態促進機構が特に注目されている。同機構では、鋼の主要構成元素であるMnが介在物に吸収され、その近傍の鋼中Mn濃度が低下することにより、同領域での γ - α 変態点が上昇し優先的にIGF変態が生じるといわれる。Ti₂O₃の関与するMn欠乏層生成に関して、Yamamotoら⁵⁾はIGFに寄与したTi₂O₃介在物の表面上にMnSの析出を確認しており、その析出に伴い鋼中Mn欠乏層が形成されることでIGFが得られると述べている⁵⁾。またMnS分散鋼でIGFが多く観察されることから、実用鋼中でのMnSの析出・微細分散効果に関して多くの研究が行われてきた⁶⁻⁸⁾。

一方、Shimら⁹⁾は種々の介在物を添加した鋼の相変態挙動の調査を行った結果、鋼中に予め分散するMnS、TiN等は γ - α 変態に寄与せず、Ti₂O₃に関してはMn含有鋼にて(Mn, Ti)₂O₃を形成しIGF変態に顕著に寄与することを報告している⁹⁾。またTi₂O₃近傍では鋼中Mn濃度が低下することをTEM-EDX分析により確認している¹⁰⁾。これらの報告はTi₂O₃介在物自体が鋼中のMn欠乏層の形成、ならびにIGF変態に寄与することを示唆しているものの、Ti₂O₃介在物中へのMnの固溶効果について系統的な調査は行われておらず、鋼中でのMn欠乏層の促進の条件は明らかにされていない。

そこで本研究では、鋼中のIGF生成核として特に注目さ

平成19年6月18日受付 平成19年8月22日受理 (Received on June 18, 2007; Accepted on Aug. 22, 2007)

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

* 2 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University)

* 3 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition of the steels (mass%).

Samples	C	Si	Mn	S	Ti	Al
Steel A	0.005	0.02	1.0	0.001	0.003	0.006
Steel B	0.005	0.02	1.6	0.001	0.003	0.007
Steel C	0.007	0.02	3.2	0.002	0.003	0.007

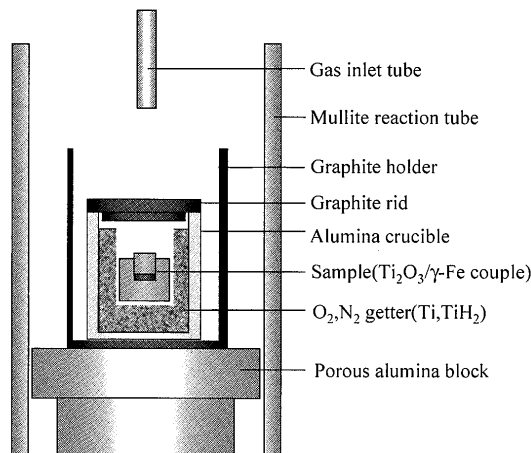


Fig. 1. Experimental apparatus mainly composed of a SiC electric resistance furnace.

れる Ti_2O_3 による IGF 生成促進のための指針を得るため、 Ti_2O_3 の Mn 吸収に伴う鋼中 Mn 欠乏層の形成挙動を把握することを目的とし、 γ -Fe 安定温度域において、 Ti_2O_3/γ -Fe 間の Mn 分配挙動の温度ならびに鋼中 Ti 濃度依存性の調査を行った。

2. 実験方法

2.1 Ti_2O_3/γ -Fe 間の Mn 分配平衡

実験に用いた鋼試料の化学組成を Table 1 に示す。同試料は次のように作製した。塊状電解鉄（純度 99.992%）、フレーク状 Mn（99.7%）、ならびに粒状 Ti（99.5%）の計 100 g を所定の組成となるよう配合し、高純度アルミナ坩堝（99.5%）中に装入する。高周波誘導加熱炉を用いてアルゴン雰囲気中で 1823K にて加熱溶解し、炉冷することで予備溶解試料を作製した後、1573K まで再加熱し 20 分間の均質化処理を施したものを鋼試料とした。

この鋼試料から 1 cm 立方の試料片を切り出し、径 5 mm 深さ 4 mm の孔を開けた。この孔に Ti_2O_3 粉末を充填し、純度 99.5% の円柱状 Fe 片で閉じ 1.5 GPa にて加圧接着することで Ti_2O_3/γ -Fe 間試料を作製した。 Ti_2O_3/γ -Fe 間界面における各元素分配を平衡状態に到達させるため、この接合試料を SiC 抵抗加熱炉にて、アルゴン雰囲気中 1373~1573K で所定時間保持した後、炉外に取り出しアルゴン気流中で急冷した。ここで用いた加熱炉の概略図を Fig. 1 に示す。恒温保持時間は γ -Fe 中拡散係数¹¹⁾をもとに Mn の拡散長が 40~45 μ m となるように、それぞれ 380 h (1273K)、60 h

(1373K)、20 h (1473K)、4 h (1573K) とした。

熱処理の後、 Ti_2O_3/γ -Fe 界面近傍領域において Ti_2O_3 中 Mn 濃度分布を EPMA での線分析測定により調査した。一方、鋼中の Ti 濃度分布測定に際しては、近接する Ti_2O_3 から生じる Ti の特性 X 線の影響を排除するため、NaOH 熔融塩中で Ti_2O_3 を溶解した後、再び同測定箇所において鋼中の線分析測定を行い、鋼中 Mn 濃度及び Ti 濃度分布を測定した。

2.2 Ti_2O_3 中 Mn の固溶形態

上述の実験で得られた、 Ti_2O_3/γ -Fe 間の Mn 分配比を解析するうえで必要な Ti_2O_3 中の Mn の固溶形態を把握するため、 Ti_2O_3 と同じ六方晶構造をとる $MnTiO_3$ との相平衡に関する調査を行った。

$MnTiO_3$ 、 Ti_2O_3 粉末を所定の組成比となるよう秤量混合し、300 MPa にて加圧成型することで径 12 mm、厚さ 3 mm のタブレットを得た。この試料をアルゴン雰囲気下 1523K にて 2 h の恒温保持を行い、表面を研削した後粉碎し、X 線回折測定に供した。試料中の相の同定を行うとともに、内部標準物質として Si 粉末（純度 99.999%）を 20 mass% 混合し、各相の面間隔の測定を行った。

3. 実験結果および考察

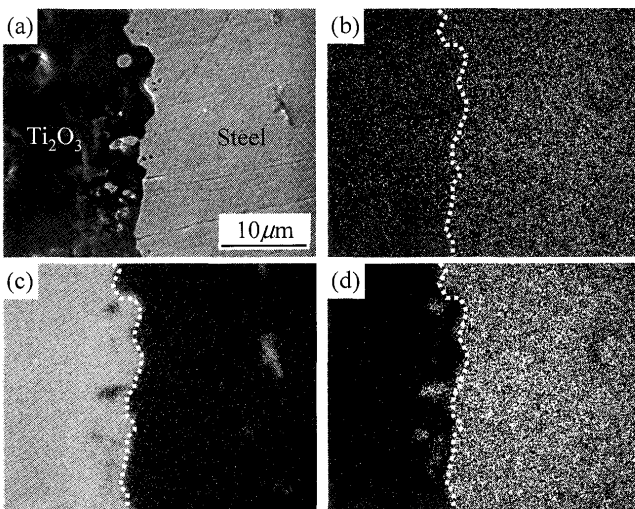
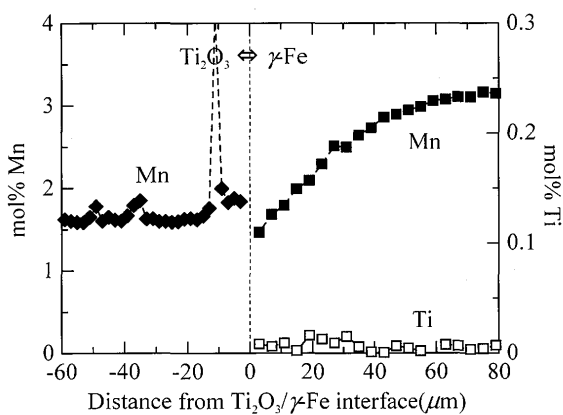
3.1 Ti_2O_3/γ -Fe 間の Mn 分配挙動

Ti_2O_3/γ -Fe 間の Mn 分配の調査における実験条件、ならびに実験後の各元素の両相中界面濃度を Table 2 に示す。なお、熱処理後の Ti_2O_3 相については、EPMA による Mn、Ti、O 濃度分析より $(Mn, Ti)_2O_3$ であることを、また X 線回折測定により鉄相以外に同定される酸化物が Ti_2O_3 のみであることを確認している。

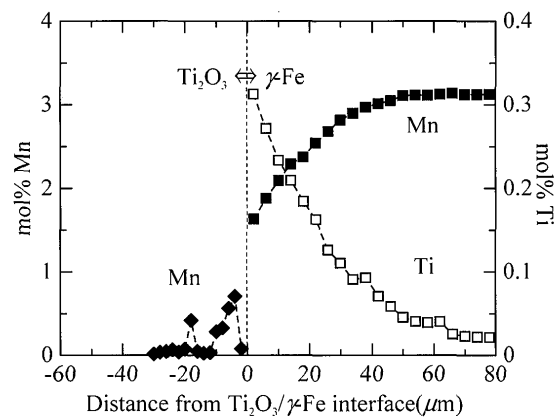
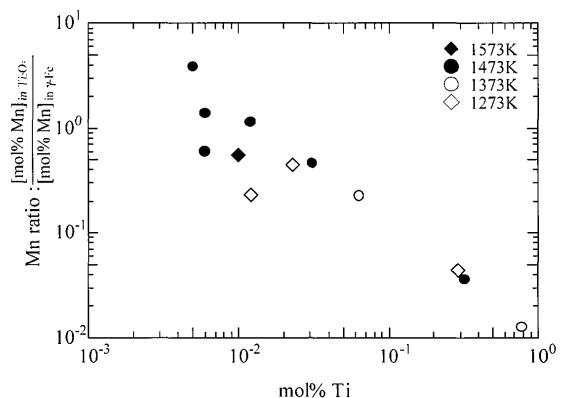
Ti_2O_3/γ -Fe 間接合試料を、1373K にて恒温保持した試料 C-7 の両相界面の SEM 像および Fe、Mn、Ti 各元素の特性 X 線解析結果を Fig. 2 に示す。Mn について Ti_2O_3 中で一様に分布していることが認められる。同界面近傍で界面に対し垂直方向への EPMA による線分析測定結果を Fig. 3 に示す。 Ti_2O_3 中では Mn が 1.6 mass% 程度で一様に固溶されているのに対し、界面近傍における鋼中 Mn 濃度はバルク濃度の 3.2% より 1.5% まで低下した。また鋼中 Mn 濃度分布は Ti_2O_3/γ -Fe 間界面での Mn 濃度を 1.5% と仮定した非定常拡散時の濃度分布と良く一致した。以上より、界面における鋼中 Mn 濃度の低下は熱処理中に Ti_2O_3 と γ -Fe の平衡反応により、鋼中の Mn が Ti_2O_3 中へ分配されたことによると

Table 2. Experimental conditions for distributions of Mn and Ti between Ti₂O₃ and γ -Fe.

No.	Sample	Temperature (K)	Time (h)	Mn in Ti ₂ O ₃ (mol%)	Mn in γ -Fe (mol%)	Ti in γ -Fe (mol%)
A-1	Steel A	1573	4	0.22	0.5	0.023
A-7	Steel C	1573	4	0.09	1.96	0.293
A-8	Steel C	1573	4	0.68	2.95	0.012
B-4	Steel B	1473	20	0.01	1.11	0.777
B-7	Steel C	1473	20	0.26	1.15	0.063
C-4	Steel B	1373	60	0.35	0.75	0.031
C-5	Steel B	1373	60	0.81	0.58	0.006
C-6	Steel B	1373	60	0.31	0.08	0.005
C-7	Steel C	1373	60	1.6	1.42	0.012
C-8	Steel C	1373	60	0.05	1.54	0.324
C-9	Steel C	1373	60	0.59	0.98	0.006
D-1	Steel A	1273	380	0.36	0.64	0.009
E-4	Steel B	1373 ⇒1623	160 0.17	0.57	1.05	0.456

Fig. 2. EPMA microstructure observation for the Ti₂O₃/ γ -Fe interface of the sample C7. (a) SEM image and (b) Mn, (c) Ti and (d) Fe distributions.Fig. 3. Ti and Mn distributions around Ti₂O₃/ γ -Fe interface of the sample C-7.

考えられる。したがって、Ti₂O₃介在物がMnを固溶することで鋼中Mn濃度が低下することが確認された。また、1373Kで同条件での熱処理を行った試料C-8の両相界面近

Fig. 4. Ti and Mn distributions around Ti₂O₃/ γ -Fe interface of the sample C-8.Fig. 5. The relationship between Ti content of γ -Fe and partition ratio of Mn between Ti₂O₃ and γ -Fe; $[\text{mol}\% \text{Mn}]_{\text{in Ti}_2\text{O}_3} / [\text{mol}\% \text{Mn}]_{\text{in } \gamma\text{-Fe}}$.

傍のEPMAによる線分析測定結果をFig. 4に示す。試料C-7と同様にTi₂O₃中でのMnの固溶、ならびに界面近傍での鋼中Mn濃度低下が観察され、鋼中界面Mn濃度の1.6%は試料C-7と同程度であった。一方でTi₂O₃中Mn濃度は0.05%と非常に低く、また鋼中の界面Ti濃度は3200ppmであり、試料C-7で得られた120ppmと比較して非常に高濃

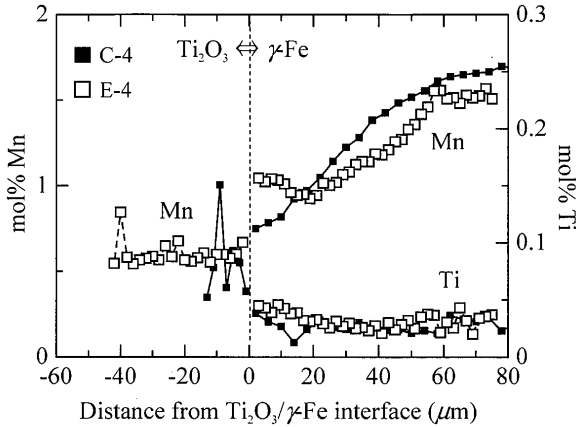
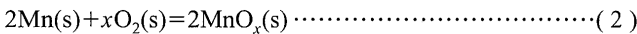
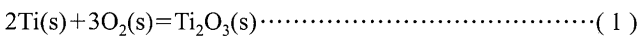


Fig. 6. Ti and Mn distributions around $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ interface of the samples C-4 and E-4.

度であった。このことから、 $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn 分配が $\gamma\text{-Fe}$ 中 Ti 濃度に強く依存することが明らかとなった。

各試料の両相中界面 Mn 濃度より求めた $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の平衡 Mn 分配比と、 $\gamma\text{-Fe}$ 中界面 Ti 濃度の関係を Fig. 5 に示す。鋼中の界面 Ti 濃度の低下に伴い、 $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn 濃度比が上昇する傾向が得られた。ここで同傾向について、 $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Ti, Mn に関する酸化還元反応より議論する。本系の酸素ポテンシャルは (1), (2) 式で表される鋼中溶質成分の Ti, Mn の酸化反応により制御されると考えられる。(1) 式において Ti_2O_3 の活量が 1 であることを仮定すると、鋼中 Ti 濃度の低下に伴い系の酸素ポテンシャルは増加する。一方 (2) 式より、酸素ポテンシャルの増加は Mn 酸化物 (MnO_x) の活量の上昇を促す。したがって、鋼中 Ti 濃度の低下により Mn の酸化が助長されるため、実験時により高い Mn 分配比が得られたと推測する。



次に、温度変化に伴う $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn 分配挙動の相違を確認することを目的とし、1373K にて恒温保持を行った試料 C-4 と同組成の試料 E-4 について、1373K にて 160h 保持した後、1623K において 10min の短時間の熱処理を行った。試料 C-4 と E-4 の両相界面近傍の Mn, Ti 濃度分布の比較を Fig. 6 に示す。試料 C-4 で認められた鋼中の Mn 濃度低下領域において、試料 E-4 では界面から 10 μm 程度の領域で Mn 濃度が上昇する結果が得られた。これは 1373K での保持中に $\gamma\text{-Fe}$ 中より Ti_2O_3 中へ分配された Mn が、1673K での保持中に $\gamma\text{-Fe}$ 中へ再分配したことによると推察される。したがって、同一 Ti 濃度の鋼材については、低温で Ti_2O_3 相により多くの Mn が分配されることを示唆しており、 Ti_2O_3 による $\gamma\text{-Fe}$ 中 Mn の固溶効果は鋼中 Ti 濃度のみならず温度にも依存することが明らかとなった。

3.2 Ti_2O_3 中の Mn 固溶形態

次節にて $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn 分配挙動の熱力学的検討を

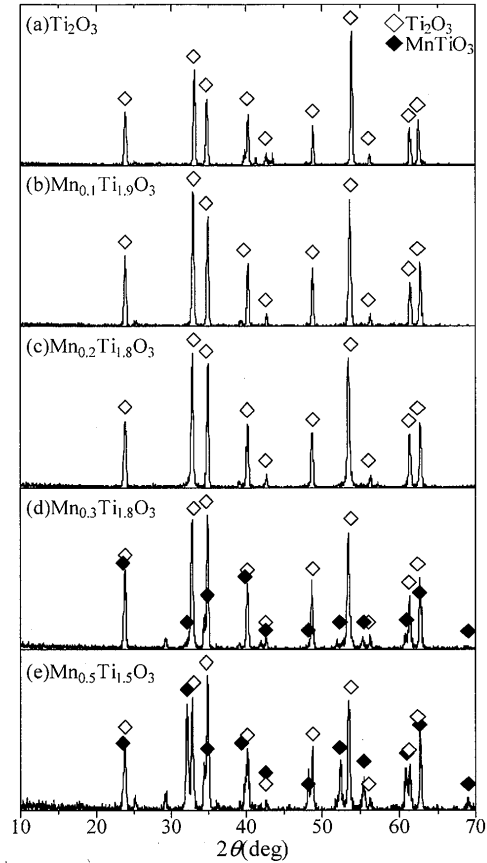


Fig. 7. XRD patterns of heat treated mixtures of $(Mn_x, Ti_{1-x})_2O_3$ for (a) Ti_2O_3 , (b) $Mn_{0.1}Ti_{1.9}O_3$, (c) $Mn_{0.2}Ti_{1.8}O_3$, (d) $Mn_{0.3}Ti_{1.7}O_3$ and (e) $Mn_{0.5}Ti_{1.5}O_3$.

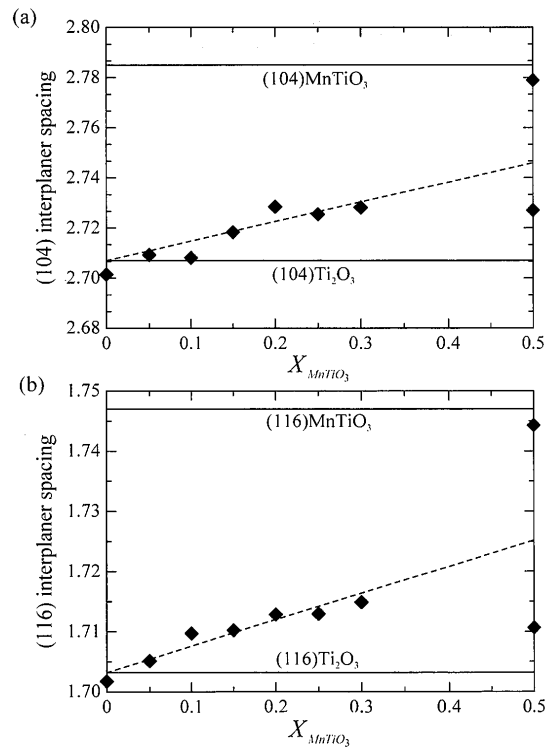


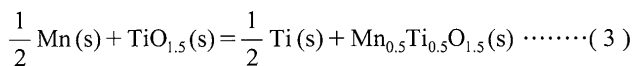
Fig. 8. Relationships between mole fraction of $MnTiO_3$ in Ti_2O_3 and its interplaner spacings for (a) (104) and (b) (116) planes.

行う際に不可欠となる、Ti₂O₃中でのMnの固溶形態の調査を行った。本稿では、Mn-Ti系酸化物の一つであるMnTiO₃がTi₂O₃と同じ六方晶構造をとるため、両酸化物には相互溶解性があることを仮定し、Ti₂O₃-MnTiO₃間の相平衡を1523Kにおいて調査した。等温保持後のTi₂O₃-MnTiO₃混合試料のX線回折測定結果をFig. 7に示す。Ti₂O₃中MnTiO₃のモル分率が0.2以下ではTi₂O₃の回折線のみが確認され、0.5の場合Ti₂O₃とMnTiO₃の2相が明確に同定された。Fig. 8に各MnTiO₃濃度におけるTi₂O₃中(104), (116)面の面間隔を示す。Ti₂O₃中MnTiO₃のモル分率が0.25以下では純Ti₂O₃の面間隔(2.707 Å, 1.7033 Å)から純MnTiO₃の面間隔(2.785 Å, 1.7469 Å)の加成則に沿って増加したが、モル分率が0.25付近と0.5においてはほぼ等しい値を示した。また、2相分離が明瞭に確認されたTi₂O₃-MnTiO₃の等モルの混合試料に関してEPMAによる各相の濃度分析を行った結果、Tiの富化相ではMnTiO₃のモル分率0.22~0.27の固溶が観察され、一方Mn富化相ではMnTiO₃のモル分率が0.78~0.84であった。

以上より1523KにおいてTi₂O₃中MnTiO₃の固溶度は25 mol%前後であり、したがってTi₂O₃相は高濃度のMnを固溶しうることが明らかとなった。なお本固溶形態については、Ti₂O₃の存在する低酸素分圧下でMnはMn²⁺のカチオン状態を取ると考えられ、その固溶に際しTi₂O₃中Tiカチオンの一部がTi³⁺からTi⁴⁺へと価数変化を生じることでTi₂O₃中の電気的中性条件が維持されると考えられる。

3.3 Ti₂O₃/γ-Fe間のMn分配に関する熱力学的解析

本節ではTi₂O₃/γ-Fe間のMn分配比の熱力学的解析を行う。前節で明らかとなったようにTi₂O₃が高いMnTiO₃の溶解度を有することを踏まえ、本実験でのTi₂O₃相をTi₂O₃-MnTiO₃固溶体として取り扱う。Ti₂O₃/γ-Fe間のMn, Tiの交換反応は(3)式で表され、その反応の平衡定数Kは(4)式で表される。ここでTi₂O₃固溶体はカチオン1 molを基準とした溶体とする。



$$K = \frac{a_{\text{Ti}}^{1/2} \cdot a_{\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}}}{a_{\text{Mn}}^{1/2} \cdot a_{\text{TiO}_{1.5}}} = \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}}^{1/2} \cdot \gamma_{\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}}}{\gamma_{\text{Mn}}^{1/2}} \right) \cdot \left(\frac{X_{\text{Ti}}^{1/2} \cdot X_{\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}}}{X_{\text{Mn}}^{1/2} \cdot a_{\text{TiO}_{1.5}}} \right) \quad \dots\dots(4)$$

ここで、 a_i , X_i , γ_i はそれぞれ成分*i*の活量、モル分率、活量係数を示す。本実験での鋼中Ti, Mn及びTiO_{1.5}中Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.5}については、いずれも3 mol%以下の低濃度であったことから、それらの活量はヘンリー則に従い、一方TiO_{1.5}の活量については十分に濃厚であるとし、その活量を1と仮定する。その際、(4)式より次式の関係が得られる。

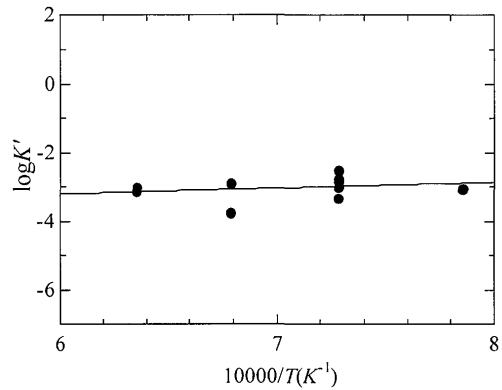


Fig. 9. Temperature dependence of log K' .

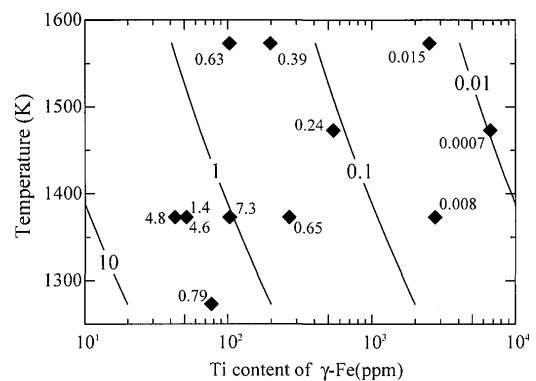


Fig. 10. Temperature and Ti content dependence of Mn partition ($[\text{mol}\% \text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}]_{\text{in Ti}_2\text{O}_3}^2 / [\text{mol}\% \text{Mn}]_{\text{in } \gamma\text{-Fe}}$) between Ti₂O₃ and γ-Fe.

$$K' = K^2 \cdot \left(\frac{\gamma_{\text{Mn}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Ti}}^{\circ} \cdot \gamma_{\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}}^{\circ 2}} \right) = \left(\frac{X_{\text{Ti}} \cdot X_{\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}}^2}{X_{\text{Mn}}} \right) \quad \dots\dots(5)$$

ここで、 γ_i° は成分*i*の無限希薄状態における活量係数を示す。実験により得られた鋼中Ti, Mn濃度及びTiO_{1.5}中Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.5}濃度を上式に代入することで得られた K' をFig. 9に示す。

また求めた K' より得られるMn分配($X_{\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}}^2 / X_{\text{Mn}}$)の温度および鋼中Ti濃度依存性をFig. 10に示す。同図より低温ならびに低Ti濃度の条件下でTi₂O₃/γ-Fe間のMn分配比が大きくなることが明らかとなった。

したがって鋼中に分散するTi₂O₃介在物を利用して鋼中Mn欠乏層の生成を促し、IGF変態の促進を得るためには、介在物と鋼間界面における局所平衡が成り立つとした際、鋼中Ti濃度をTi₂O₃安定組成域でより小さく制御すること、ならびにTi₂O₃/γ-Fe間でより高いMn分配比の得られる低温での熱処理を施すことが有効であることが示唆された。

4. 結言

本研究では、鋼中IGF生成に寄与することが知られるTi₂O₃による、γ-Fe中Mnの吸収作用の確認、さらにはγ-Fe

中 Mn 欠乏層の形成条件を把握するため、1373~1573K に
おいて $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn, Ti 平衡分配を調査し、以下の知
見を得た。

(1) Mn を含有する $\gamma\text{-Fe}$ と Ti_2O_3 の接合試料の熱処理を
行った際、 Ti_2O_3 中に Mn が固溶すると同時に、 $\gamma\text{-Fe}$ 中界面
Mn 濃度が低下することを確認した。

(2) 1523K にて $Ti_2O_3\text{-MnTiO}_3$ 系の相平衡を調査したと
ころ、 Ti_2O_3 中への 25 mol% 前後の $MnTiO_3$ の固溶が観察さ
れた。

(3) $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn, Ti 分配平衡の測定結果に基づ
き、種々の鋼組成での $Ti_2O_3/\gamma\text{-Fe}$ 間の Mn の分配比を推算
した結果、 Ti_2O_3 介在物により鋼中 Mn 欠乏部を生成し IGF
変態を促進するためには、鋼組成を Ti_2O_3 安定組成域でよ
り低 Ti 濃度に制御すること、ならびにより高い Mn 分配の
得られる低温での熱処理を施すことが有効であることが示
唆された。

文 献

- 1) T.Ohashi, T.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano: *Tetsu-to-Hagané*, **6** (1976), 614.
- 2) R.A.Ricks, P.R.Howell and G.S.Barritte: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 732.
- 3) N.Mori, H.Homma, M.Wakabayashi and S.Ohkita: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 786.
- 4) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1010.
- 5) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1169.
- 6) H.Amitani, K.Morita and N.Sano: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S26.
- 7) M.Ito, K.Morita and N.Sano: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 839.
- 8) M.Ohta and K.Morita: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1231.
- 9) J.-H.Shim, Y.-J.Oh, J.-Y.Suh, Y.W.Cho, J.-D.Shim, J.-S.Byun and D.N.Lee: *Acta Mater.*, **49** (2001), 2115.
- 10) J.-S.Byun, J.-H.Shim, Y.W.Cho and D.N.Lee: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1593.
- 11) K.Nohara and K.Hirano: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **11** (1971), 1267.