

簡便なデータベース作成法を用いた構造用鋼の 熱処理シミュレーションの開発

渡邊 哲史*・笈 幸次*・竹野 裕之*²・吉田 功*²・深尾 勇人*²・原口 裕*²

Heat-treatment Simulation by Use of a Convenient Database Creation Method for Structural Steel
Satoshi WATANABE, Koji KAKEHI, Hiroyuki TAKENO, Isao YOSHIDA, Hayato FUKAO and Hiroshi HARAGUCHI

Synopsis : Heat treatment is one of the important manufacturing processes that determine the quality of metallic products. However, the heat treatment processes are usually based on artisan skills and experiences on the manufacturing floor, and therefore, it sometimes is costly and time-consuming to design the processes. There is room to refine the design of processes by simulation techniques. Here we describe a way to streamline the processes of heat treatment using a simulation technique. We developed a method for estimating the hardness of heat-treated steels. To predict the steel hardness after heat treatment, it is necessary to develop a heat transfer analysis procedure and to set up a database of required steels. First we built a heat treatment simulation program using the finite difference method. Then, to simulate the hardness after the heat treatment, we built a database using the Jominy test and the tempering parameter. Some examples of simulated results on heat-history and hardness of carbon steel cylinders during water-quenching and tempering are presented, and the validity of the program is evaluated by comparing the calculated values with the experimental values. The calculated hardness agreed well with the experimental values.

Key words : heat treatment; computer simulation; Jominy test; tempering parameter; quenching; tempering.

1. 緒言

構造用鋼の熱処理条件の設計は、実験と試行によって進められることが多い。熱処理条件の設計において、生産性を上げるためにはこの期間を短縮することが必要である。しかしながら、熱処理設計の大部分は熟練技術者の知識と経験に頼っているのが現状である。熟練技術者のノウハウを若手技術者にいち早く継承し、かつ試行、実験期間を短縮することが課題である。この問題を解決するひとつの方法として、CAE (Computer Aided Engineering)による予測法が有力である。現場技術者のノウハウを数値化し、それらをコンピュータ上で解析、評価する技術である。現時点でも熱処理CAEとして開発されているソフトウェアは数多く存在する。しかしこれらのソフトウェアは「高価である」、「操作が難しい」、「データベースの取得が困難」、「計算に時間がかかる」などの問題がある。そのため、鋼の熱処理分野の現場技術者までCAE技術を浸透させることは困難である。こうした背景から、今日、熱処理加工分野において現場技術者が手軽かつ簡便に利用できるCAE技術が求められている。そこで、本研究では簡便なデータベースの取得方法を用いた機械的特性推定法を開発することを目的とした。

2. 熱処理シミュレーションの開発

本研究では熱処理現場での使用を念頭においた熱処理シミュレーションを開発した。熱伝導解析で得た温度履歴と鋼種ごとのデータベースと照らし合わせることで熱処理後の機械的特性を推定する。そのため「熱伝導解析」と「鋼種ごとのデータベース」は熱処理シミュレーションにおいて重要な項目である。解析の流れを、Fig. 1のフローチャートに示す。プログラムを起動したら、まず2次元のモデルを作成し、境界条件、計算条件を設定する。境界条件は、熱伝達、熱放射、水中浸漬など、計算条件では差分時間、計算時間などを入力する。焼入れ、焼戻し時の温度履歴を計算し、その温度履歴とデータベースから硬さを推定する。データベースの作成にはジョミニー式一端焼入れ試験法を用いた。

2.1 熱伝導解析プログラムの作成

熱処理シミュレーションでは、熱処理中の部材の温度履歴が必要になる。本ソフトウェアでは内節点直接差分法^{1,2)}を参考に構成方程式を構築し、2次元熱伝導解析のプログラムを開発した。構成方程式は次式の通りである。

平成20年2月4日受付 平成20年8月30日受理 (Received on Feb. 4, 2008; Accepted on Aug. 30, 2008)

* 首都大学東京 (Tokyo Metropolitan University, Minami-Osawa 1-1 Hachioji 192-0397)

*² トピー工業 (株) (Topy Industries, Ltd.)

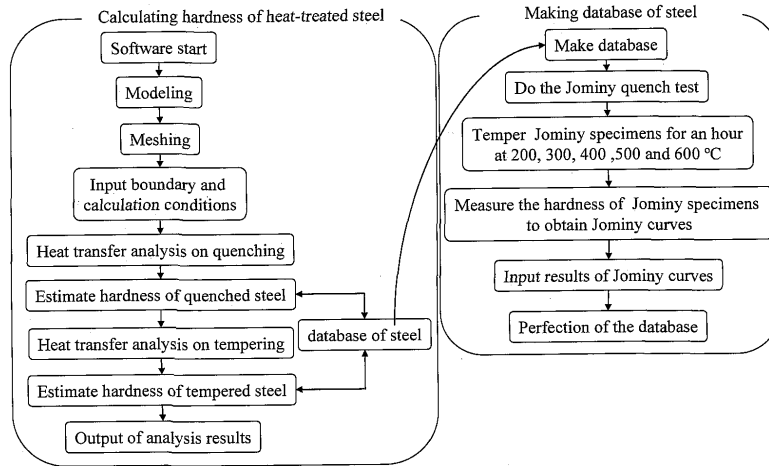


Fig. 1. Flow charts of heat-treatment simulation program and creation of the steel database.

$$(\rho C_p V)_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \sum_{e=1}^{ne} \lambda_{i,e} \frac{S_{i,e}}{l_{i,e}} (T_i - T_e) + \sum_{e=1}^{ne} \frac{S_{i,e}}{\frac{1}{r_{i,e}} + \frac{l_{i,e}}{\lambda_i}} (T_i - T_e) + \sum_{e=1}^{ne} \varepsilon \sigma S_{i,e} (T_i^4 - T_e^4) \dots\dots\dots(1)$$

- ρ : 密度
- C_p : 比熱 (温度の関数)
- V : 体積
- ne : 要素*i*の辺の数 (隣接する要素の数)
- λ_i : 要素*i*の熱伝導率 (温度の関数)
- $\lambda_{i,e}$: 要素*i*と隣接する*e*番目の要素の熱伝導率の平均
- $S_{i,e}$: 要素*i*と隣接する*e*番目の要素との接触面積
- T_i : 要素*i*の温度
- $l_{i,e}$: 要素*i*と隣接する*e*番目の要素との距離
- $r_{i,e}$: 要素*i*の*e*番目の辺における熱伝達係数
- ε : 放射率
- σ : Stefan-Boltzman 定数

左辺は要素の温度変化を示している。右辺の第1項目は隣接要素との熱伝導、第2項目は外部との熱伝達、第3項目は外部との熱放射を表している。Fig. 2に示すような解析するモデルに(1)式の構成方程式を適用し、各要素の時々刻々の温度を算出する。プログラムの構築には Borland Delphi 2005 を使用した。熱伝導率、比熱は、鋼材のオーステナイト変態やマルテンサイト変態などの相変態によって大幅に変化する。そのため、熱伝導率、比熱は加熱時と冷却時で分け、それぞれ温度の関数とした。プログラムで用いた熱伝導率と比熱は Fukuda ら²⁾のデータを用いた。

2.2 データベースの作成

2.2.1 焼入れ後の機械的特性

焼入れ後の機械的特性を推定するデータベースを構築した。ジョミニー試験を用いて冷却速度と硬さの関係を求め

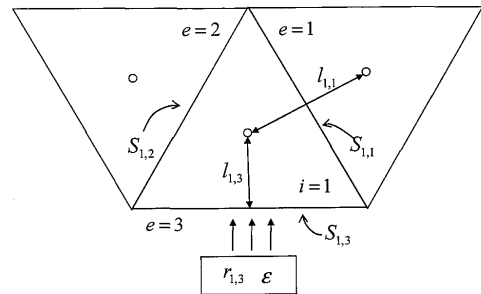


Fig. 2. The calculational model based on the constitutive equation.

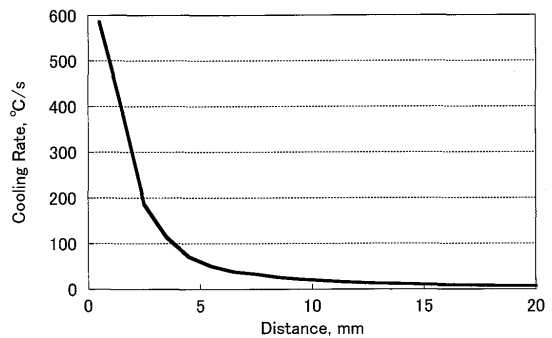


Fig. 3. Relationship between the distance from the quenched-specimen edge and the cooling rate.

た。ジョミニー試験はφ25 mm、長さ100 mmの円柱試験片をオーステナイト温度域まで加熱し、一端だけを水で冷却して焼入れを行う。焼入れ後に試験片の側面の硬さを計測する。測定する位置は冷却した端から1.5, 3.0, 5.0, 7.0, 11, 13, 15 mm、以降は5 mm間隔としている。ジョミニー試験では冷却端の冷却速度が一番速く、焼入れ端から離れるに従って冷却速度が減少する。この冷却速度と機械的特性には相関関係がある。この関係をデータベースとして鋼種ごとに求めることで焼入れ後の機械的特性を推定することができる。本研究では0.44% CのSteel Aのデータベースを作成した。前節の熱伝導解析を用いて計算したSteel Aのジョミニー試験の780°Cから500°Cの間の平均冷却速度を

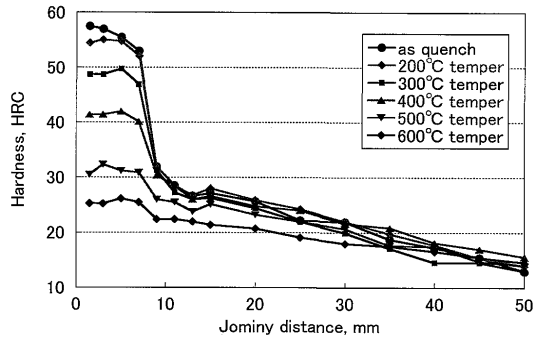


Fig. 4. Jominy curves of as-quenched and tempered specimens.

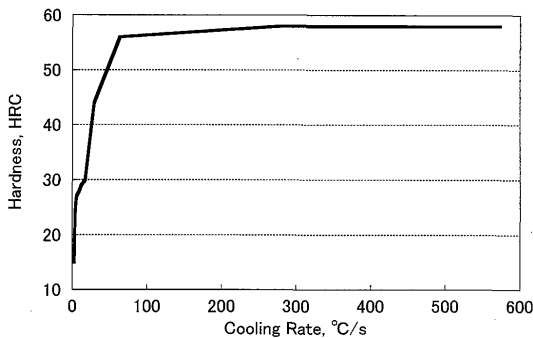


Fig. 5. Relationship between the hardness of quenched steel and the cooling rate in quenching.

Fig. 3に示す。平均冷却速度の計算を780°Cから500°Cの間で行ったのは連続冷却変態曲線に基づいている。また、Steel Aのジョミニー試験の結果をFig. 4に示す。この結果から得られたSteel Aの冷却速度と硬さの関係をFig. 5に示す。熱伝導解析プログラムにより、焼入れ中の温度履歴を求め平均冷却速度を計算し、Fig. 5のデータと呼び出すことで焼入れ後の硬さを推定することができる。

2・2・2 焼戻し後の機械的特性

焼戻し後の機械的特性を推定する方法として焼戻しパラメータの概念³⁾を用いた。焼戻しパラメータ P は次式で表される。

$$P = T(\log t + A) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 T は焼戻し温度[K]、 t は焼戻し時間[h]、 A は定数で通常は20であり、今回もその値を利用した。(2)式で計算される P 値が一致すれば、その焼戻し効果は等価であるとみなすことができる。機械的特性を焼戻しパラメータの関数として求めることができれば、焼戻し後の機械的特性を推定することができる。

焼入れ後の機械的特性は、焼入れ時の冷却速度によって変化する。そのため焼入れ後の鋼材の機械的性質は場所ごとに違っており、焼入れ後の機械的特性が焼戻し後の特性に及ぼす影響を考慮する必要がある。本研究では焼戻し後の硬さを、焼入れ後の硬さと焼戻しパラメータの関数として求めた。ジョミニー試験法によって焼入れしたSteel A

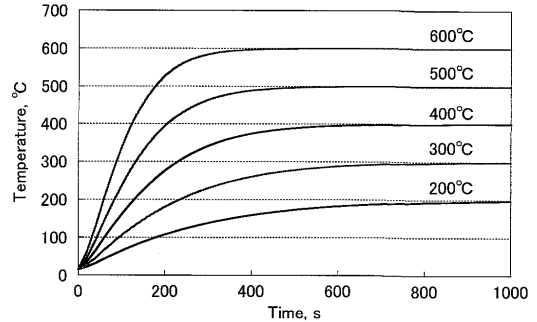


Fig. 6. Calculated temperature-rise curves of the Jominy specimens in tempering.

Table 1. Calculated tempering parameters using temperature rise curves in Fig. 6.

Temper temperature [°C]	Holding time [h]	Tempering parameter
As quench	-	0
200	1.0	9823
300	1.0	11929
400	1.0	14038
500	1.0	16149
600	1.0	18259

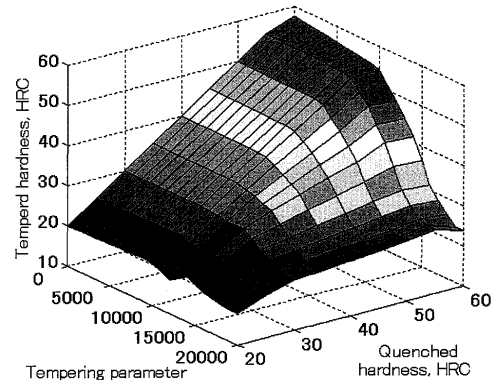


Fig. 7. The hardness of tempered steel as a function of the quenched hardness and the tempering parameter.

の試験片を200、300、400、500及び600°Cでそれぞれ1時間の焼戻しを行い、通常のジョミニー試験と同様に硬さ分布を計測した。その結果をFig. 4に示す。また、それぞれのジョミニー試験片の温度履歴の計算を行った。要素数300のモデルを使用し、境界条件はすべての境界で熱伝達係数17.4 W/m²K、熱放射率0.70とした。解析した温度履歴をFig. 6に示す。焼戻しパラメータの計算には、熱伝導解析によって得られたFig. 6の温度履歴にTsuchiyama⁴⁾の加法則を適用した。焼戻しパラメータの計算結果をTable 1に示す。Fig. 4のデータをTable 1のパラメータで整理し、直線補間した値がFig. 7である。Fig. 7は焼入れ硬さと焼戻しパラメータの関数となっている。熱処理シミュレーションプログラムにより焼入れ硬さと焼戻しパラメータを計算し、Fig. 7からデータと呼び出すことで焼戻し後の硬さを推定することができる。

3. 実験方法および結果

本研究で開発した熱処理シミュレーションの精度を検証するための実験を行った。加熱、冷却時の熱伝導解析、焼入れ後の機械的性質の解析及び焼戻し後の機械的性質の解析について実験結果と比較検討を行った。

3.1 加熱

焼戻し加熱炉として電気炉Aと焼入れ加熱炉として電気炉Bを用いた。試験片は直径φ34mm、高さが34mmの円柱の0.40% CのSteel Bとした(以下、円柱試験片と呼ぶ)。炉の加熱・冷却特性値の測定のと看のみ試料の入手の都合上、Steel Aと熱物性的に同等のSteel Bを使用した。円柱試験片の円の中心にφ5mmの穴を中心部まで開け、熱電対で内部の温度履歴を計測した。電気炉Aを400°C、電気炉Bを850°Cに安定させてから、円柱試験片を投入し温度履歴を計測し、結果をFig. 9に実線で示す。本研究で開発した熱伝導解析プログラムを用いて解析し、この温度履歴と一致するかどうか検証した。解析モデルはFig. 8のようなモデルで要素数を578とした。次に円柱試験片の熱放射率を計測するために、試験片の表面を熱放射温度計と熱電

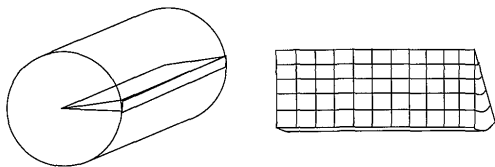


Fig. 8. Simplified schematic of the mesh model for the heat treatment simulation.

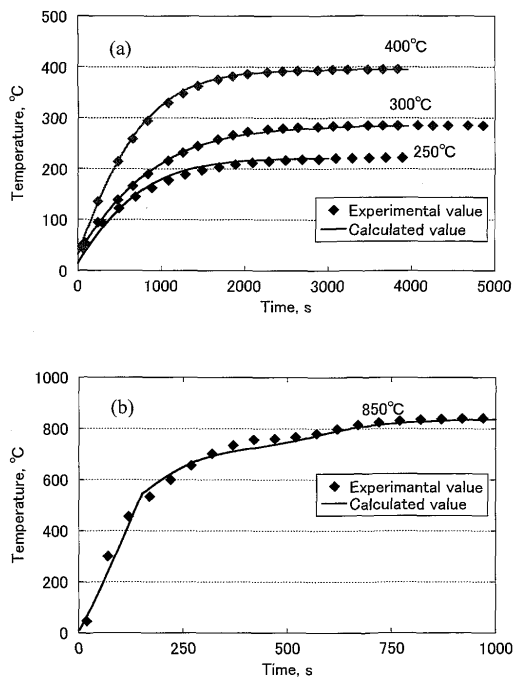


Fig. 9. Comparison between the experimental value and the calculated value by heat transfer analysis: (a) electrical heating furnace A, and (b) electrical heating furnace B.

対による温度計測を行った。両者の温度を比べ、円柱試験片表面の熱放射率が0.65であることがわかった。熱伝達係数は実際にプログラムで計算を行い、実測値と一致するように求めた。その結果、電気炉Aの400°Cは熱伝達係数17.4 W/m²K、熱放射率0.65、電気炉Bの850°Cは熱伝達11.6 W/m²K、熱放射率0.65とした場合に実測値と解析値が一致した。また、電気炉Aでは同様に250、300°Cでも温度履歴を計算し、解析を行った。境界条件は400°Cの場合とまったく同じである熱伝達係数17.4 W/m²K、熱放射率0.65とすることで実測値と解析値が一致した(Fig. 9a)。このことから、境界条件は電気炉によって固有の値があるが、電気炉内の温度によっては変化しないことが明らかとなった。

3.2 冷却

冷却実験として空冷を行った。実験では加熱実験と同様に直径φ34mm、高さが34mmの円柱のSteel Bの試験片を用いた。電気炉で円柱試験片を250°Cに加熱した後に炉から耐火煉瓦の上に取り出し空冷した。この時の試験片内部の温度履歴を、熱電対を用いて計測した。空冷時の円柱試験片の周辺の温度は25°Cであった。この温度履歴を加熱実験のときと同じ解析モデル(Fig. 8)を用いて解析した。熱放射率は加熱実験と同様の値である0.65を用い、熱伝達係数は実測値と一致するように値を設定した。その結果、境界条件を熱伝達係数5.81 W/m²K、熱放射率0.65とした場合に実測値と解析値が一致した。Fig.10に実験結果及び解析結果を示す。一般的に無風状態である静止した空気熱伝達係数が4.65 W/m²K程度であると言われているので、今回の結果は妥当なものであると考えられる。

3.3 焼入れ

焼入れ後の機械的特性を予測するプログラムの妥当性を検証するための実験を行った。直径φ38mm、高さ38mmのSteel Aの円柱試験片(Fig.11)を焼入れし、ロックウェル硬さを測定した。円柱試験片を830°Cの電気炉の中に投入し1時間保持したのち、水温20°Cで浸漬冷却を行った。その後、高さ方向の中心で試験片を2つに切断し、その断面を半径方向に1mm置きにロックウェル硬さ試験機で硬さを測定した。この硬さ分布を、本研究で開発した熱処理

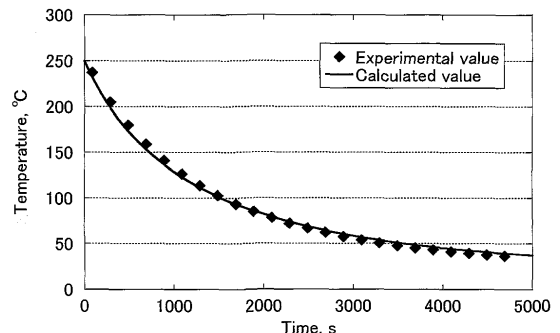


Fig. 10. Comparison between the experimental value and the calculated value by cooling analysis.

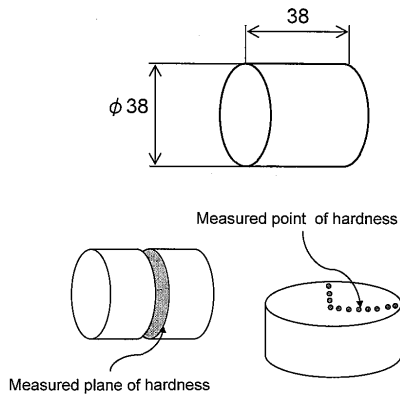


Fig. 11. Cylindrical specimen configuration of steel A for heat treatment experiments, and hardness measuring point.

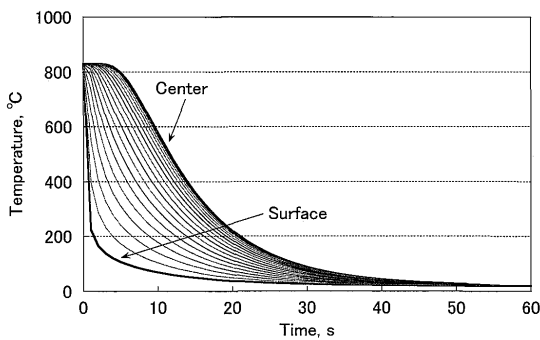


Fig. 12. Calculated cooling curves of the cylindrical specimen for the thermal quench analysis.

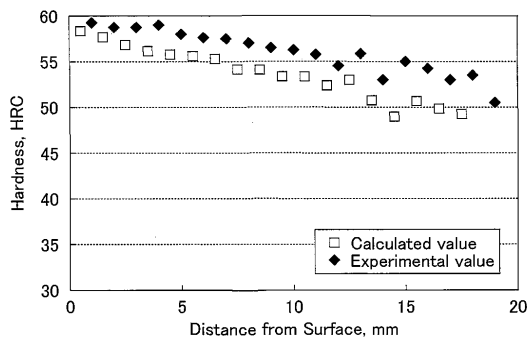


Fig. 13. Comparison between the calculated and experimental hardness values of the quenched specimen.

シミュレーションプログラムで解析を行った。要素数 722 の解析モデルを使用し、境界条件は Narazaki の研究⁵⁾ で求められた温度の関数となる熱伝達係数を用い、水温は 20°C とした。Fig. 12 に解析した焼入れ中の温度履歴を示す。この温度履歴から個々の要素で 780°C から 500°C の間の冷却速度を計算し、Fig. 5 の関係から焼入れ後の硬さを推定した。焼入れ後の硬さの実験結果の平均及び解析結果の比較を Fig. 13 に示す。実測値と解析値は同様の傾向が見られた。

3.4 焼戻し

焼戻し後の機械的特性を予測するプログラムの妥当性を検証するための実験を行った。焼入れの検証実験と同じ

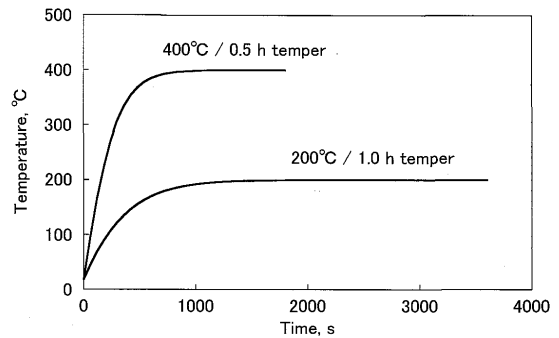


Fig. 14. Calculated temperature-rise curves of the cylindrical specimens during the tempering period.

Table 2. Calculated tempering parameters using temperature rise curves in Fig. 14.

Temper temperature [°C]	Holding time [h]	Tempering parameter
200	1.0	9390
400	0.5	13122

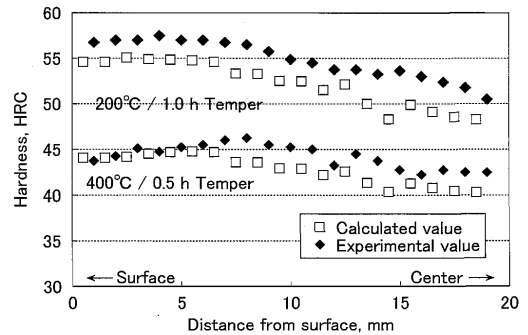


Fig. 15. Comparison between the calculated and experimental values of the tempered specimen.

φ38 mm、高さ 38 mm の Steel A の円柱試験片を用いた。前節と同様の焼入れを行い、その後焼戻しを行った。試験片は 2 つ用意し、200°C の電気炉に 1 h の保持したもの、400°C の電気炉に 0.5 h 保持したもの、計 2 種類の熱処理条件を行った。硬さは、高さ方向の中心で試験片を 2 つに切断し、その断面を半径方向に 1 mm 置きにロックウェル硬さ試験機で測定した。解析は、焼入れ解析と同様の要素数 722 の解析モデルを用い、焼戻し熱処理中の温度履歴を計算した。境界条件は熱伝達係数 17.4 W/m²K、熱放射率 0.70 とし、外部の温度はそれぞれの電気炉内部の温度とした。差分時間は 0.01 s とした。計算した温度履歴を Fig. 14 に示す。この温度履歴からそれぞれの焼戻しパラメータを計算し、その値を Table 2 に示す。このパラメータ値と前節の解析で得られた焼入れ後の硬さを Fig. 6 の関係式に代入することで焼戻し後の硬さを推定した。Fig. 15 に 2 種類の焼戻し材の硬さの平均値と解析結果の比較を示す。実測値と解析値は良い一致が見られた。

4. 考察

4.1 熱伝導解析における相変態の影響

熱伝導解析における相変態の影響について考察する。熱電対を用いて計測した円柱試験片の温度の実測値と解析値との差の平均を Fig.16 に示す。変態点以下では大きくても差は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、変態点をまたぐ 850°C の炉加熱は $\pm 15^{\circ}\text{C}$ を大きく超えていることがわかった。鉄鋼材料の比熱や熱伝達係数は、相変態によって大きく変化することが知られている。しかしながら相変態点は温度履歴に依存し、加熱速度や冷却速度によって変態温度が変化する。本研究で用いた鋼材の比熱や熱伝導率は加熱速度や冷却速度の依存性を考慮しておらず、これらのパラメータは温度の関数のみとして取り扱った。そのため、相変態を伴う場合の温度履歴には実測値と解析値との大きな差が現れたのだと考えられる。以上のことより、複雑な温度履歴を伴って相変態する場合では今回用いた比熱と熱伝導率の値では解析の精度は落ちると考えられるため、相変態に際しての熱物性値の変化を解析に取り入れていくことは検討課題である。Inoue が提唱した変態・熱・力学理論⁶⁾や Scheil の加算則の概念を導入している熱処理シミュレーション⁷⁾が開発されている。これらの理論は、鋼の相変態を忠実に再現する目的で考案されている。しかしながらこれらの理論では、鋼種ごとに詳細なデータ (TTT 曲線、逆 S 曲線、熱膨張率など) を必要とする。熱処理加工業の現場では、製品ごとに鋼種が異なるばかりでなく、JIS 規格以外の鋼種を採用している製品も少なくない。そのため鋼種ごとに詳細なデータが必要となることは、工場現場にシミュレーションを導入しづらくなる一因となると考えられる。多鋼種を扱う現場にシミュレーションを導入する時間とコストを下げること、鋼種ごとに正確な解析を行うことの両立は困難である。現場の必要を満たす熱処理シミュレーションを、コストと精度のバランスから選択することが重要である。

4.2 冷却速度を用いた焼入れ後の硬さ分布解析

Fig.17 に $\phi 38\text{ mm}$ 、高さ 38 mm の円柱試験片を用いた焼入れ後の硬さの実測値と解析値の平均の差を示す。実測値と解析値は $\pm 2.5\text{ HRC}$ 程度の差は見られるものの、現場の技術者が熱処理の目安として使う分には妥当な結果が得られたのではないかとと思われる。Steel A においては 780°C から 500°C の平均冷却速度と硬さの関係から焼入れ後の硬さ分布が予測することができることも明らかとなった。実際の温度履歴と計算で得られた温度履歴の差が誤差の原因であると考えられるため、温度履歴の計算方法及び境界条件の設定をさらに改良する必要があると考えられる。硬さ試験の中でもロックウェル硬さは最も簡便に機械的特性を測定できる方法であり生産現場でも良く使用される。そのため、シミュレーションの結果がロックウェル硬さで出力されることは大きな意味がある。また、焼入れ後の硬さ解析

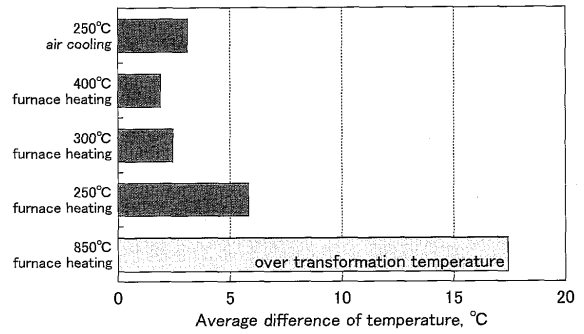


Fig. 16. Average difference between the calculated and experimental temperatures of the cylindrical specimens.

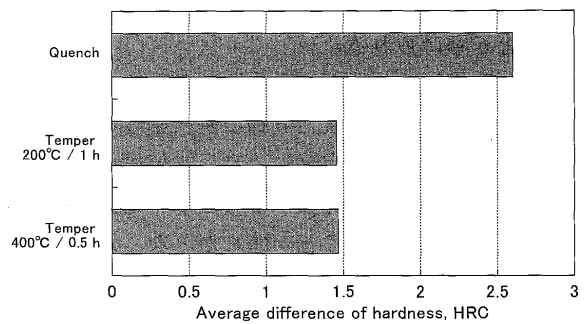


Fig. 17. Average difference between the calculated and experimental hardnesses of the cylindrical specimens.

で用いた Steel A のデータベースは、1本のジョミニー試験片のみから得ることができた。現場では製品ごとに様々な鋼種が使われており、簡易かつ時間とコストをかけずにデータベースを作成できることは大きなメリットであるといえる。

4.3 焼戻しパラメータを用いた焼戻し後の硬さ分布解析

Fig.17 に $\phi 38\text{ mm}$ 、高さ 38 mm の円柱試験片を用いた焼入れ焼戻し後の硬さの実測値と解析値の平均の差を示す。実測値と解析値の差は $\pm 1.5\text{ HRC}$ 程度であり、焼戻しパラメータを用いて焼戻し後の硬さ分布を推定することができることが明らかとなった。焼戻し後の実測値と解析値の差は、焼入れ後の差よりも小さくなった。これは、焼戻しにより、硬さのばらつきが小さくなったためと考えられる。前節で述べたように、生産現場では硬さが重要なデータになることが多いので焼戻し解析の推定結果が硬さで出力されるのは大きなメリットとなる。また、Steel A の焼戻しパラメータと硬さの関係のデータベースは、ジョミニー試験片から構築することができた。ジョミニー式一端焼入れ試験は JIS 規格にもなっており、作業内容も難しくない試験である。データベースの作成が簡便にできるということは、熱処理シミュレーションの普及の大きな足がかりとなるとと思われる。

部材が大きくなり加熱時に内部と表面の温度履歴がほとんど変わらない場合では、焼戻しの効果は内部と表面でほ

ば変わらないといえる。今回実験に用いたφ38 mm、高さ38 mmの円柱試験片では、加熱時の内部と表面の温度履歴にほとんど差がなかった。そのため焼戻し後に内部と表面に硬さの分布が生じるのは、焼入れ時にできた硬さ分布の影響だと考えられる。解析対象が大きくなり加熱時に内部と表面で温度履歴に違いが生じない場合には、熱伝導解析プログラムにより焼戻し中の温度履歴を解析せずに、すべての要素で炉内温度 T [K]、保持時間 t [h] から計算できる $P=T(\log t+20)$ の値を用いても精度は保障できると考えられる。逆に焼戻しは焼入れの影響がそのまま現れるので、焼戻し後の硬さの推定精度を上げるためには、焼入れ後の硬さ推定が重要な要因となる。今後の課題として加熱時に内部と表面で温度履歴に差が出る場合の解析と実験の比較を行うことが挙げられる。

4.4 熱伝導解析における境界条件の重要性

境界条件はモデルの作成と同様に解析精度を決める重要な要因である。本研究の実験により、電気炉には炉ごとに固有の境界条件（熱伝達係数）があるが、電気炉内の温度によって値が変化しないことが明らかとなった。このことより、電気炉の境界条件を一度求めてしまえば、加熱温度に関係なく温度履歴容易に計算できることがわかった。しかしながら、炉加熱では温度変化が遅いため温度計測が比較的容易であるが、冷却は1秒間に数百度も温度が低下するので温度履歴を計測することがかなり困難である。純銀試験片による集中熱容量法や逆解析によって境界条件を求める方法がある⁵⁾が、これらの方法は温度履歴を計測しなければできないため複雑な装置になればなるほど境界条件

を求めることは難しいといえる。冷却の境界条件を求める方法をより簡便にすることが今後の課題である。

5. 結言

本研究により開発した熱処理シミュレーションが焼入れ、焼戻し後の硬さを推定するのに有効であることが明らかとなった。

(1) 鋼種ごとに必要なデータベースはジョミニー式一端焼入れ試験を用いた。数多くの鋼種を扱う熱処理の現場において、ジョミニー式一端焼入れ試験を用いてデータベースが簡便に取得できることは大きな利点である。

(2) 冷却速度と硬さのデータベースを用いて計算によって求めた焼入れ後の円柱試験片の硬さ分布は実測値とよく一致した。

(3) 焼戻し後の硬さ分布についても、焼戻しパラメータを用いることにより、計算値と実測値は、ほぼ一致した。

文 献

- 1) I. Onaka, Y. Nagasaka, R. Fukusako and K. Hirada: Proc. of 18th National Heat Transfer Symp., HTSJ, Sendai, (1981), 61.
- 2) T. Fukuda and N. Hamasaka: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **28** (1988), 183.
- 3) J. H. Hollomon and L. D. Jaffe: *Trans. AIME*, **162** (1945), 223.
- 4) T. Tsuchiyama: *Jpn. Soc. Heat Treat.*, **42** (2002), 163.
- 5) M. Narazaki: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **55** (2006), 589.
- 6) T. Inoue and K. Arimoto: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **44** (1995), 103.
- 7) J. Pan, Y. Li and D. Li: *J. Mater. Process. Technol.*, **122** (2002), 241.