



590 MPa級低Cベイナイト鋼の再現HAZにおける組織と韌性に及ぼすNb, Mnの影響

畠野 等*

Effects of Nb and Mn on Microstructure and Toughness for Simulated HAZ for 590 MPa Class Low Carbon Bainitic Steels

Hitoshi HATANO

Synopsis : The effects of Nb and Mn on the microstructure and the toughness of simulated HAZ of 590 MPa class low carbon bainitic steels were investigated. It was found that the toughness of the low carbon bainitic steel, of which hardenability is increased by adding Mn, is superior to the that increase gained by adding Nb. It was also revealed that the facets of Charpy impact surface in the Mn addition steel are more refined than those in the Nb addition steel. Therefore it was supposed that the coarse facets impaired the toughness of the Nb addition steel.

The observations of the microstructures also clarified that the bainite blocks of the Mn addition steel are more refined than those of the Nb addition steel. The reason why adding Nb coarsened the bainite blocks may be explained by a decrease of the interfacial energy on austenite grain boundaries.

Key words: 590 MPa class steel; low carbon bainitic steel; heat affected zone (HAZ); toughness; bainite block; microstructure.

1. 緒言

鋼構造物の大型化とともに、一般的に使用される490 MPa級鋼よりも許容応力が高い590 MPa級鋼が広く適用されるようになっている。また、それとともに590 MPa級鋼の性能向上、特に、溶接性（耐低温割れ性）および溶接熱影響部（HAZ）の韌性の改善が強く求められている。建築用鋼においては1990年代に590 MPa級鋼が開発されて以来、超高層ビルなどにその適用が拡大するとともに、従来の490 MPa級鋼と同程度の溶接性の確保や、阪神大震災以降には耐震性向上の観点からHAZ韌性の大幅な改善が求められている¹⁾。一方、橋梁においてもコンクリート橋に対する鋼橋の競争力向上の観点から、溶接性およびHAZ韌性に優れた570 MPa級高強度鋼（BHS500）が新たに規格化されようとしており²⁾、570~590 MPa級鋼に対して従来以上に、溶接性、HAZ韌性の改善のニーズが高まっている。

一方、C量が0.05 mass%以下の低Cベイナイト鋼は、590 MPa級以上の高い強度を確保しつつ、溶接性やHAZ韌性に優れていることから、近年、盛んに研究が行われている^{3~7)}。低Cで焼入れ性を十分に確保することが重要であることから、Nb, TiやBなどの添加による焼入れ性の向上や γ 域の加工による焼入れ性の変化に関する研究が主に行われてきているが^{3~5)}、マトリックス組織が全面ベイナイトとなる場合のベイナイトの組織形態に及ぼす合金元素の

影響やその場合の韌性の変化に関する研究は少ない^{6,7)}。著者の780 MPa級低Cベイナイト鋼に関する研究結果⁷⁾から、焼入れ確保のための合金元素として、炭化物生成能が強い元素（強炭化物生成元素）ではなく、炭化物生成能が弱い元素（弱炭化物生成元素）を選択することにより、ベイナイトブロックが微細化でき、良好なHAZ韌性を得ることができることが明らかとなっている。ベイナイトブロックの微細化の機構としては、弱炭化物元素を添加した場合の方が、ベイナイト変態点がより低下し、ベイナイトフェライトの核生成駆動力が熱力学的に大きくなるためであると考えられた。ただし、本研究が低C系のベイナイト鋼に共通する機構であるか否かについては十分に明らかとなっていない。

そこで、本研究では780 MPa級鋼よりも低強度鋼（変態温度が高い鋼）である590 MPa級低Cベイナイト鋼において、HAZ組織および韌性に与える合金元素の影響について調査し、780 MPa級鋼におけるそれらの影響と比較検討した。本研究では、焼入れ性確保のための合金元素として強炭化物生成元素であるNb、弱炭化物元素であるMn、それぞれを添加、增量した場合のHAZ組織、韌性に与える影響を調査し、780 MPa級鋼のHAZと比較することで、低Cベイナイト鋼の組織形成に与える支配因子を明確にすることを目的とした。

* 平成17年6月8日受付 平成17年8月19日受理 (Received on June 8, 2005; Accepted on Aug. 19, 2005)

* 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

Table 1. Chemical compositions of steels examined.

Steel	Chemical composition (mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Nb	Ti	B	N
Steel A	0.030	0.11	1.54	0.005	0.002	0.028	0.52	0	0.012	0.0016	0.0034
Steel B	0.029	0.11	1.54	0.005	0.002	0.029	0.51	0.041	0.012	0.0015	0.0037
Steel C	0.029	0.11	2.06	0.005	0.002	0.029	0.51	0	0.012	0.0017	0.0039

2. 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼の化学成分をTable 1に示す。C量を0.03 mass%と低Cとし、1.5 mass% Mnと0.5 mass% CrおよびBを0.0015 mass%添加することで焼入れ性を確保した鋼種を標準材(Steel A)とし、さらにNbを0.04 mass%添加して590 MPa級鋼となるように焼入れ性を確保したもの(Steel B)と、標準材にMnを0.5 mass%增量して590 MPa級鋼となるように焼入れ性を確保したもの(Steel C)の3鋼種を供試鋼とした。また、Nを固定してBNの生成を抑制する目的で、0.012 mass%のTiを添加している。これら3鋼種の供試鋼は、50 kg高周波真空溶解炉を用いて溶製し、溶製後、インゴットを1200°Cに加熱し、熱間鍛造、熱間圧延により32 mm厚に仕上げ、板厚方向1/4の位置より熱処理用の小型試験片を採取し、供試鋼とした。

2.2 再現HAZ熱処理シャルピー衝撃試験

12.5 mm×32 mm×55 mmの試験片に高周波誘導加熱により溶接HAZを再現する熱処理を施した。熱処理条件は、最高加熱温度を1350°C×5 sとし、800~500°Cの冷却時間(Tc)を20~400 sの範囲で変化させた。熱処理後の試験片を用いてシャルピー衝撃試験により延性脆性破面遷移温度(vTrs)を求め、韌性を評価するとともに、シャルピー衝撃破断片の脆性破面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、破面単位を評価した。

2.3 再現HAZ熱処理材の組織観察およびフリーB,Nb量の定量評価

また、光学顕微鏡を用いて熱処理材の組織観察を行った。マトリックス組織の観察はナイタール腐食液を用い、MA(Martensite–Austenite constituent)の観察については、レペラー(Lepera)腐食液を用いた。さらに、SEM-EBSP(後方散乱電子線回折)を用いて、ペイナイト組織の結晶方位分布についても調査した。

また、再現HAZ熱処理材におけるB, Nbの存在状態の定量評価を行った。電解抽出された残渣についてクルクミン吸光度法を用いてB量およびNb量を測定し、析出B, Nb量を求めた。電解抽出条件は、10 mass%アセチルアセトン–1 mass%テトラメチルアンモニウムクロリド–メタノール溶液を電解液として用いて、200 A/m²以下の電流下で抽出し、0.1 μmのフィルターを用いた。フリーB, Nb量は、トータルB, Nb量と析出B, Nb量との差として求めた。

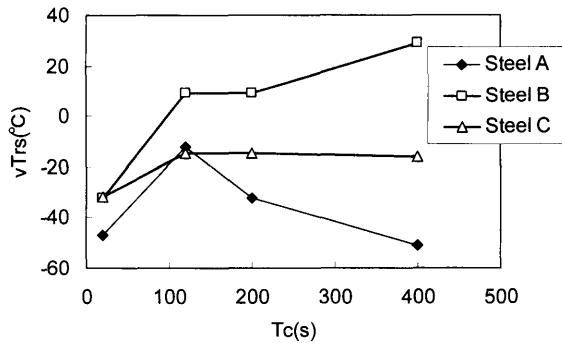


Fig. 1. Effect of T_c , cooling time from 800 to 500°C, on toughness of simulated HAZ.

2.4 連続冷却変態および等温変態

それぞれの供試鋼の変態挙動を調査するために、8 mmφ×12 mmhの試験片をサーメックスマスターZ(富士電波工機製)を用いて、加熱温度1350°C×5 sからの連続冷却変態曲線(CCT)を調査した。CCTの冷却速度は再現HAZ熱処理の冷却速度範囲となるように、90~0.5°C/sとした。

3. 実験結果

3.1 再現HAZ韌性に及ぼすNb,Mnの影響

Fig. 1にそれぞれの鋼種の再現HAZ韌性(vTrs)に及ぼすTcの影響を示す。Steel AはTcが20 sから120 sにかけて、韌性は劣化するが、Tc=120 s以上ではTcの増加により韌性は改善する傾向を示す。一方Steel Bは、Tcの増加につれ韌性は劣化する傾向を示す。また、Steel Cは、Tc=20 sから120 sでは韌性は若干劣化するものの、Tc=120 s以上ではTcが増加しても大きな影響は受けない。Steel Aに比べ、Steel Bは大きく韌性が劣化しているが、Steel Cはさほど大きな劣化は見られない。即ち、Mn増加よりもNb添加の方がHAZ韌性を劣化させるといえる。

Fig. 2に再現HAZ材($T_c=120$ s)のシャルピー衝撃破断面を、SEMを用いて観察した結果を示す。Steel BではSteel A, Cに比べ脆性破面単位(ファセット)が顕著に粗大化している。このことから、破面単位の粗大化がSteel Bの韌性劣化の主要因の一つとして考えられる。

3.2 再現HAZ組織に及ぼすNb,Mnの影響

再現HAZ熱サイクル材を、ナイタール腐食液を用いて組織観察を行った結果をFig. 3に示す。Steel Aは、 $T_c=20$ sでは全面ペイナイト組織であるが、 $T_c=120$ sでは

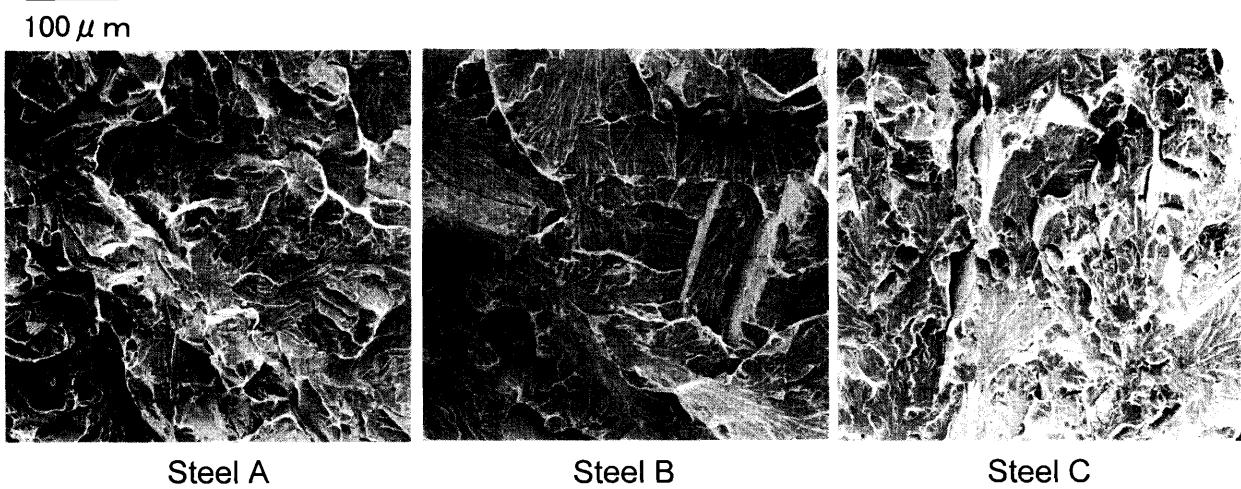


Fig. 2. SEM image of fracture surfaces of Charpy specimens of simulated HAZ ($T_c=120$ s).

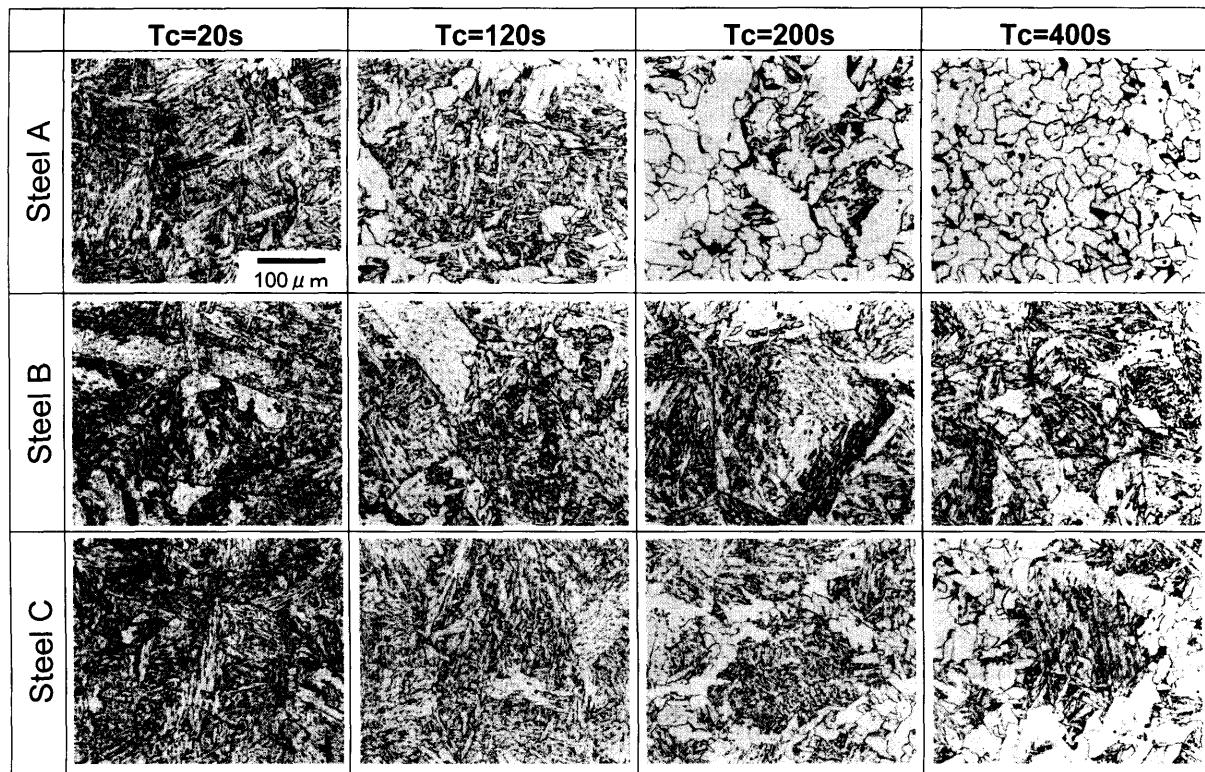


Fig. 3. Optical microstructures of simulated HAZ ($T_c=120$ s).

ベイナイト+フェライト組織に変化し、 $T_c=200$ s以上ではフェライト+パーライト組織となることがわかった。一方、Nbを添加したSteel Bは $T_c=20\sim400$ sの範囲で、いずれも全面ベイナイト組織となり、Mnを増量したSteel Cは $T_c=20\sim120$ sの範囲では全面ベイナイト組織となるものの、 $T_c=200\sim400$ sではベイナイト+フェライト組織に変化する。Steel BとSteel Cとで若干焼入れ性がことなるものの、 $T_c=120$ sでは両者とも全面ベイナイト組織となっていることから、以下の組織解析・破面解析では $T_c=120$ sを中心に調査した。

Fig. 4にMAの生成量に及ぼす T_c の影響を、また、Fig. 5

にMAの平均粒径に及ぼす T_c の影響を示した。いずれの鋼種も $T_c=20\sim120$ sではMAは増加する傾向が見られ、 $T_c=120\sim200$ sではMAの生成量は低減し、 $T_c=200\sim400$ sではMA生成量の変化は小さい。Steel Aは $T_c=200$ s以上ではMAはほとんど生成しない。Steel BのMAの生成量は $T_c=20\sim120$ sではSteel Cよりも多いが、 $T_c=200$ s以上ではSteel CのMA生成量の方がSteel Bよりも多くなっている。一方、MAの平均粒径は、いずれの鋼種においても T_c の増加により粗大になる傾向を示し、鋼種による粒径の差はほとんどない。

Fig. 6に再現HAZ組織($T_c=120$ s)について、SEM-EBSP

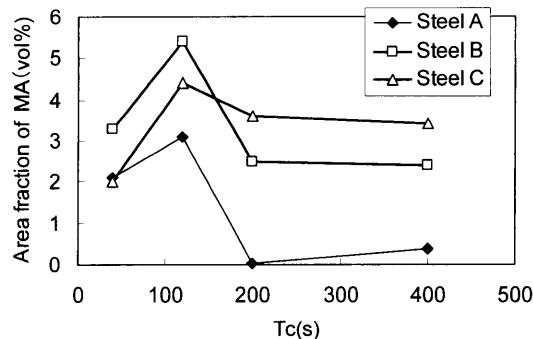


Fig. 4. Effect of T_c , cooling time from 800 to 500°C, on area fraction of MA of simulated HAZ.

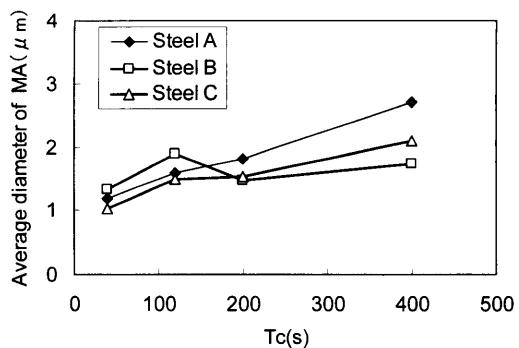


Fig. 5. Effect of T_c , cooling time from 800 to 500°C, on average diameter of MA of simulated HAZ.

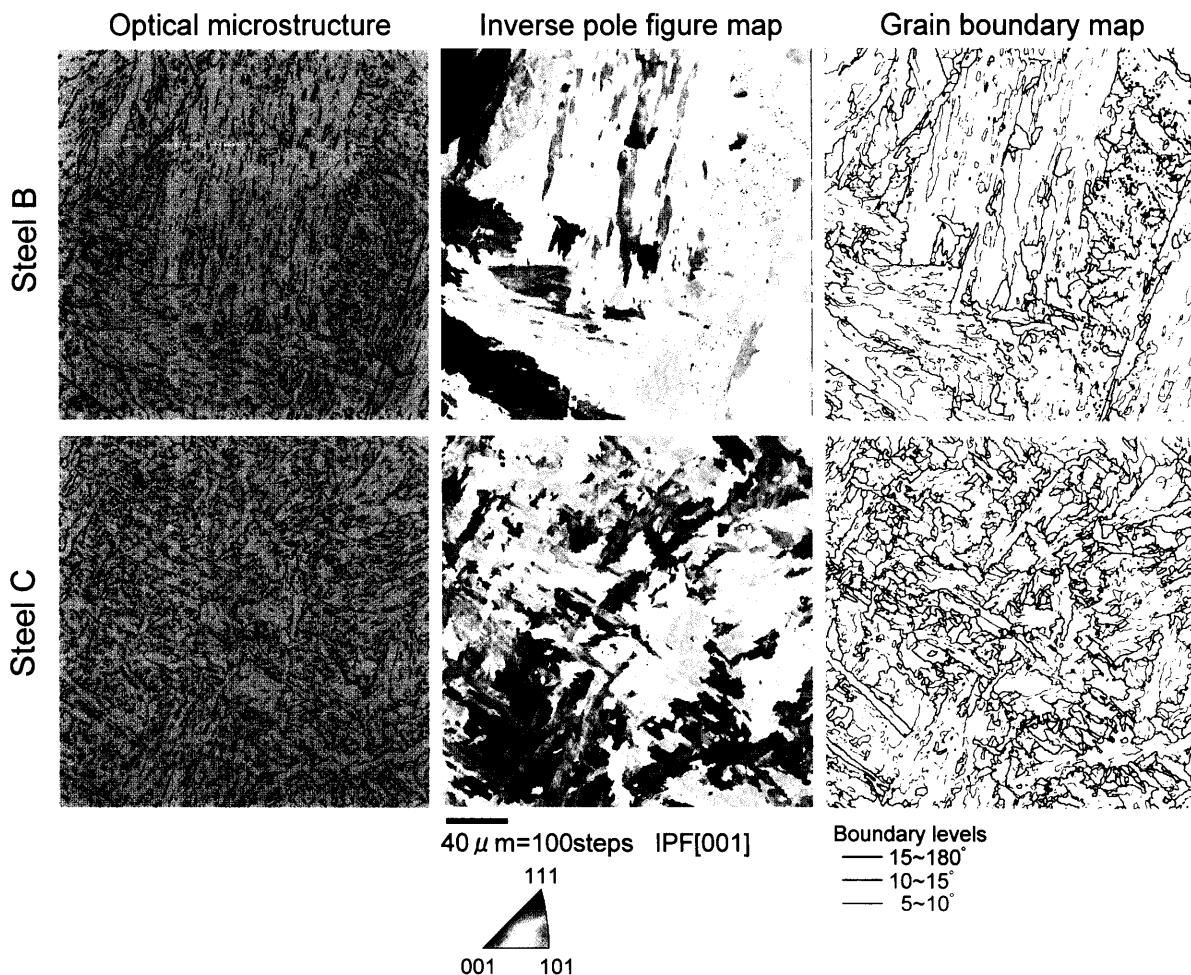


Fig. 6. Optical microstructure and results of EBSP analysis in simulated HAZ ($T_c=120$ s).

によりベイニティックフェライトの結晶方位分布を測定した結果を示す。EBSP測定位置での光学顕微鏡像も合わせて示した。Grain boundary mapから、Steel CはSteel Bに比べ、5°以上的小傾角粒界、15°以上の大傾角粒界とともに増加していることが分かる。この結果から、Nbの増加は小傾角粒界、大傾角粒界ともに低減させていると考えられる。

3・3 連続冷却変態に及ぼすNb,Mnの影響

ベイナイト組織形態に及ぼすNb,Mnの影響を明確にす

るために、CCT測定を行った。オーステナイト化温度1350°C×5 sからのそれぞれの10 vol%変態完了温度を測定したCCT変態線図をFig. 7に示す。ここで10 vol%変態完了温度を示したのは、主となる変態についての挙動の変化を把握するためである。いずれの鋼種においても、冷却速度が遅くなるにつれ変態温度は上昇する。Nb,Mnにより焼入れ性を改善したSteel B, Steel CはSteel Aに対し、いずれも変態点が低下しており、Steel B, Cともにほぼ同程度の変態開始温度となっている。

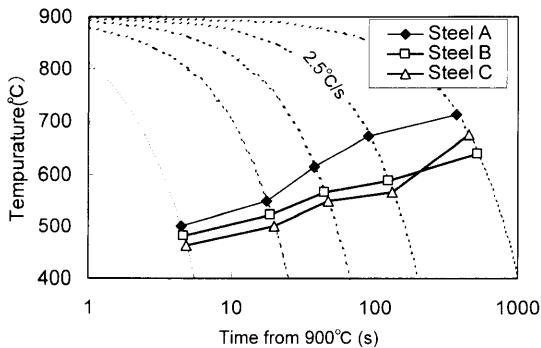


Fig. 7. CCT diagrams (10% transformation curve).

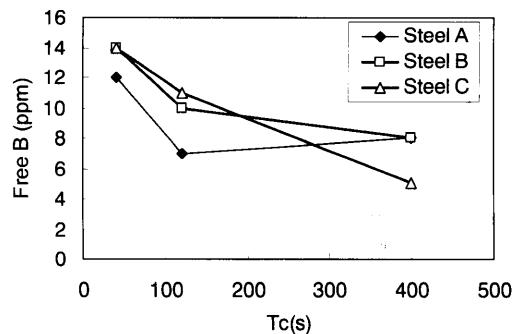


Fig. 8. Effect of Tc, cooling time from 800 to 500°C, on free B of simulated HAZ.

4. 考察

590 MPa級低Cベイナイト鋼の再現HAZ熱サイクル材の韌性に及ぼすNb,Mnの影響について調査した結果、焼入れ性向上のための添加元素としてNb(Steel B)を用いるよりもMn(Steel C)を用いた場合の方が、韌性が良好となることが明らかとなった。これは、著者の780 MPa級低Cベイナイト鋼の再現HAZ熱サイクル材での研究結果⁷⁾と同じ傾向である。即ち、炭化物生成元素(Mo,Nb)で焼入れ性を確保したものよりも、炭化物非生成元素(Mn,Cr)で焼入れ性を確保したものの方が高韌性となるという現象は、590 MPa級鋼および780 MPa級鋼に共通する。そこで、590 MPa級低Cベイナイト鋼におけるNb,Mnが韌性に与える影響および組織形成のメカニズムについて、780 MPa級鋼の場合と比較して考察する。

Steel Cの方が、韌性が良好となった原因是、ベイナイトブロックサイズの微細化による破壊単位の低減と考えられる。著者の780 MPa級鋼での研究結果から、亀裂の発生源として働くMAと、亀裂の伝播に影響を与える有効結晶粒径が、低Cベイナイト組織における韌性の支配因子として考えられた。韌性に与えるMAの組織形態因子としては、平均粒径と体積分率が重要と考えられるが、Fig. 5からSteel BとSteel Cで平均粒径に大きな違いは見られなかった。また、体積分率については、Fig. 4から、Tc=20~120sではSteel Bの方が、Steel CよりもMAが多量に生成しているが、Tc=200~400sでは、Steel Cの方が多く生成している。しかし、韌性は、Tc=120~400sの範囲でSteel BよりもSteel Cの方が良好となっており、MAの体積分率のみでは説明できない。一方、Tc=120sにおけるシャルピー衝撃試験破断面の観察結果から、Steel BのファセットがSteel Cに比べ、非常に粗大であった。また、Fig. 6からSteel BはSteel Cに比べ、ベイナイトのブロックサイズが粗大になっている。これらの結果から、ベイナイトの組織単位の変化により韌性が変化しているものと推察できる。即ち、Nb添加鋼(Steel B)はMn増加鋼(Steel C)に比べ、ベイナイト組織単位が粗大化することで、有効結晶粒径が

粗大化し、その結果韌性が劣化しているものと考えられる。

次に、Nb添加鋼(Steel B)がMn増加鋼(Steel C)に比べ、ベイナイト組織単位が粗大化したメカニズムについて考察する。著者の780 MPa級鋼の研究結果⁷⁾から、弱炭化物生成元素はベイナイト変態温度を低下させ、ベイニティックフェライトの核生成頻度を高めるのに対し、強炭化物生成元素は変態点の低下が小さく、逆に、 γ 粒界での核生成頻度を低下させているため、ベイナイトブロックサイズが粗大化するためと考えられた。590 MPa級鋼においても、核生成頻度の観点から考察を行う。ベイニティックフェライトの核生成頻度に影響を与える因子としては、古典論で γ - γ 界面での不均質核生成を考えた場合、ベイニティックフェライトの核生成頻度(I_n)は、 α/γ 界面エネルギー(σ)、 γ/γ 界面エネルギー(β)、歪エネルギー(ΔG_s)およびフェライトの核生成の駆動力(ΔG_f)を用いて、

$$I_n \propto v \exp(-G^*/RT) \quad G^* = (16\pi\sigma^3 - 12\pi\beta^2)/3(\Delta G_s + \Delta G_f)^2$$

と表される⁸⁾。ここで、 v は原子の熱振動数である。

ここで、合金元素が変化した場合に、影響を受けると考えられる因子としては、 γ/γ 界面エネルギー(β)とフェライトの核生成の駆動力(ΔG_f)が上げられる。これらの2つ因子について考察する。

まず、 γ/γ 界面エネルギーについては、フリーBとフリーNbの影響が考えられる。フリーBについては一般に、 γ/γ 界面エネルギーを低下させることが知られているとともに、フリーBが多く存在する場合は、ベイニティックフェライトの核生成頻度を低下させることが明らかとなっている⁹⁾。また、フリーNbについては、榎本らが、Nbは拡散型変態の γ 粒界での核生成頻度を低下させることを報告しており¹⁰⁾、フリーNbについても γ/γ 界面エネルギーを低下させているものと考えられる。Fig. 8にそれぞれの鋼種における溶接熱サイクル材のフリーBに与えるTcの影響を示す。いずれもTcの増加によりフリーB量が低下するが、Steel BとSteel Cとはその絶対値にほとんど差は見られない。このことから、Nb,Mnによるベイナイト組

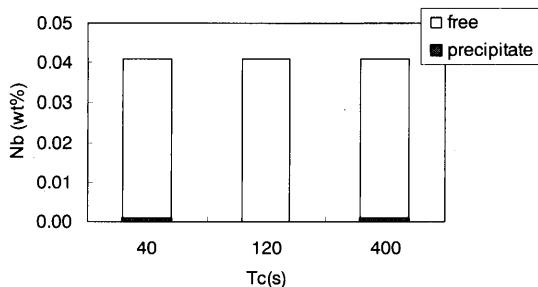


Fig. 9. Effect of T_c , cooling time from 800 to 500°C, on free Nb of simulated HAZ (Steel B).

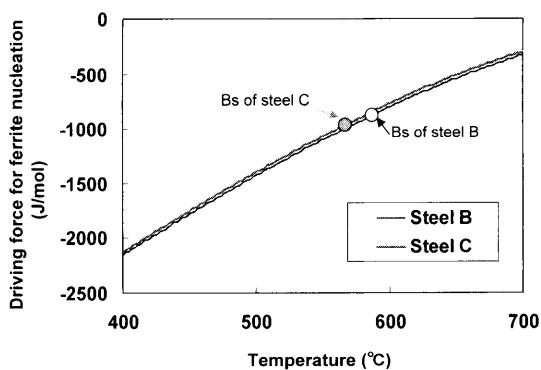


Fig. 10. Effect of transformation temperature on driving force for ferrite nucleation (by thermo-calc).

組織形態の変化はフリーB量の変化によるものではないといえる。Fig. 9にNb添加鋼であるSteel Bの溶接熱サイクル材のフリーNb量・析出Nb量を測定した結果を示す。いずれの T_c においても析出するNb量はわずかであり、添加量のほとんどがフリーNbとなっている。このことから、Steel Bにおいては、添加したNbはフリーNbとして存在して、ペイナイトの組織形態を変化させていると推察できる。即ち、フリーNbの存在により γ/γ 界面エネルギーを低下させて、ペイニティックフェライトの核生成頻度を低下させていると考えられる。

次に、Fig.10にSteel B, Steel Cそれぞれの $T_c=120\text{ s}$ （冷却速度 $2.5^\circ\text{C}/\text{s}$ ）でのBs点でのフェライトの核生成の駆動力(ΔG_f)をThermo-calcにより計算した結果を示す。冷却速度 $2.5^\circ\text{C}/\text{s}$ のそれぞれのBs点は、Fig. 7のCCTで求めたものを用いた(Steel B= 587°C , Steel C= 567°C)。Fig.10から、Steel Cにおけるフェライトの核生成の駆動力はSteel Bに比べ若干低くなるものの、780 MPa級鋼の場合ほどは大きく低下していない。これは、Bs点の変化が780 MPa級鋼では 125°C あったのに対し、590 MPa級鋼ではわずか 20°C しかないためである。

以上の結果から、590 MPa級鋼の溶接熱サイクル材において、Nb添加鋼がMn增量鋼に比べ、ペイナイトブロックが粗大化した主要因は、フリーNbによる γ/γ 界面エネルギーの低下によるペイニティックフェライトの核生成頻度を低下によるものと考えられる。一方、780 MPa級鋼での

著者の研究結果では、フェライト核生成の駆動力差がペイナイトブロックサイズの変化の主因子であった。即ち、780 MPa級鋼および590 MPa級鋼とともに、強炭化物元素を添加するよりも弱炭化物生成元素を添加する方が、ペイナイトブロックが微細になるという共通の現象が得られたが、そのメカニズムは、780 MPa級鋼では、フェライトの核生成の駆動力の差が支配的であったのに対し、590 MPa級鋼ではフリーNbによる γ/γ 界面エネルギーの低下が支配的であると考えられ、強度クラスにより異なることがわかった。この違いについては次のように考察できる。780 MPa級鋼および590 MPa級鋼のいずれにおいても、ペイナイトブロックに影響を与える因子としては、①熱力学的なペイニティックフェライトの核生成の駆動力、② γ 粒界の界面エネルギー、のいずれかであり、ペイナイト変態温度が低い場合（780 MPa級鋼）は、②が支配的であり、変態温度が高い場合（590 MPa級鋼）は①が支配的になっていると推察できる。強炭化物生成元素は、熱力学的にはフェライト生成元素であるため、 γ を安定化させることによりペイナイトの変態点を低下させることはなく、界面エネルギーを低下させて核生成の頻度を低下させることで、見かけのペイナイト変態点を低下させていると考えられる。従って強炭化物生成元素は、フェライトの核生成の駆動力(ΔG_f)が小さい場合、即ちペイナイト変態の温度が高い場合には、ペイナイト変態温度を低下させるという効果を有するが、ペイナイト変態温度が低い場合にはペイナイトの変態温度を低下させるという効果はほとんどない。逆に、弱炭化物生成元素は熱力学的に γ を安定化させる効果があるので、ペイナイト変態温度にかかわらずその変態温度を低下させる。これらのことから、変態温度が高い場合は、強炭化物生成元素、弱炭化物生成元素とともにペイナイト変態温度を低下させるという効果をもち、それぞれ熱力学的にペイニティックフェライトの核生成の駆動力を増加させるが、強炭化物元素は γ 界面エネルギーを大きく低下させるため、ペイナイトブロックを粗大化させると推察できる。一方、変態温度が低い場合は、熱力学的な核生成の駆動力が γ 粒界での界面エネルギーの効果よりも相対的に大きくなるので、ペイナイトのブロックサイズの決定に大きな効果と与えると考えられる。以上の考察から、低Cペイナイト組織のペイナイトブロックを支配する主の因子は、①熱力学的なペイニティックフェライトの核生成の駆動力と② γ 粒界の界面エネルギーであり、強炭化物生成元素に比べ、弱炭化物生成元素は②を下げずに①を上げることでペイナイトブロックを微細化できており、その効果は変態温度が高い場合は②の効果が大きく、変態温度が低下するに従って①の効果が大きくなると整理できる。このことは、低Cペイナイト組織に共通する現象であると考えられる。

5. 結言

590 MPa級低Cベイナイト鋼HAZの組織、韌性に及ぼすNb, Mnの影響を明確にすることを目的に、0.03mass%–1.5mass%Mn–0.5mass%Cr–0.012Ti–0.0015mass%Bのベース鋼に対して、0.04 mass% Nbを添加した鋼種と0.5 mass% Mnを増量した鋼種について、溶接熱サイクル材を用いてベイナイト組織形態および韌性について詳細に調査した結果、以下の結論を得ることができた。

(1) Nb添加鋼よりも高Mn鋼の方が、溶接熱サイクル材の韌性は優れる。それは、Nb添加鋼の方が、脆性破面単位が粗大化するためである。

(2) Nb添加鋼の脆性破面単位が粗大化する原因是、フリーNbが γ/γ 界面エネルギーを低下させることによりベイニティックフェライトの核生成頻度を低下させ、ベイナイトブロックが粗大化するためと説明することができた。

(3) 著者の780 MPa級鋼での結果を合わせて考えると、強度クラス、変態温度にかかわらず、低Cベイナイト組織のベイナイトブロックを支配する主因子は、①熱力学的な

ベイニティックフェライトの核生成の駆動力と② γ 粒界の界面エネルギーであり、強炭化物生成元素よりも弱炭化物生成元素を添加する方がベイナイトブロックを微細化できることが明らかとなった。また、変態温度が低くなるに従って、支配因子が②から①に変化すると推察できた。

文 献

- 1) 稲田達夫：月刊鉄構技術，14(2001), 32.
- 2) C.Miki, A.Ichikawa, T.Kusunoki and F.Kawabata: *Proc. Jpn. Soc. Civ. Eng.*, No738/I-64 (2003), 1.
- 3) H.Tamehiro, M.Murata, R.Habu and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, 72 (1986), 458.
- 4) 勝亦正昭、並村裕一、井上毅：(極)低炭素鋼のベイナイト組織と変態挙動に関する最近の研究、日本鉄鋼協会基礎研究会編、日本鉄鋼協会東京、(1994), 41.
- 5) M.Okatsu, T.Hayashi and K.Amano: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, 30 (1998), No. 3, 131.
- 6) H.Hatano, Y.Okazaki, T.Takagi, T.Koyama and S.Okano: *Kobe Steel Eng. Rep.*, 52 (2002), No. 1, 49.
- 7) H.Hatano: *Tetsu-to-Hagané*, 90 (2004), 35.
- 8) H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in Steels II, IOM Communications Ltd., London, (2001), 135.
- 9) H.Hatano: *Tetsu-to-Hagané*, 89 (2003), 362.
- 10) M.Enomoto, N.Nojiri and Y.Sato: *Mater. Trans. JIM*, 35 (1994), 859.