

ショットピーニング加工を施した ($\alpha + \gamma$) 二相ステンレス鋼の 疲労強度に及ぼす影響因子に関する研究[†]

高橋 茂 信* 橋本 宗 到**
平塚 剛 一*** 広瀬 幸 雄****

Study of Effective Factor on Fatigue Strength of ($\alpha + \gamma$) Dual Phase Stainless Steel by Shot Peening Process

by

Shigenobu TAKAHASHI*, Munetoh HASHIMOTO**, Kouichi HIRATSUKA*** and Yukio HIROSE****

A shot peening process is generally utilized as one of the surface treatment processes to improve the fatigue life and the fatigue strength of cyclically loaded components. This improvement is achieved by inducing compressive residual stresses and work hardening effects in areas close to the surface. But the influence of the shot peening process on fatigue strength is not clarified enough. It's significant technologically and industrially to clarify the influence factor of shot peening on the fatigue strength. Former study of author confirmed that main effect on the fatigue strength of the SUS304 steel hit by controlled steel ball is the hardening of austenite structure itself due to the shot peening. In this study, the SUS329J1 steel having both austenite and ferrite phases was also investigated from the viewpoint of the work hardening of both structures. An effect of the residual stress on fatigue limit is not observed at all. As a result, we found that the work hardening of the SUS329J1 steel by shot peening was attributed to both the strain-induced martensitic transformation and the hardening of austenite and ferrite phase themselves. Especially, the ferrite phase influences the Vickers hardness distribution of shot-peened material, and the hardness increment of the austenite phase is larger than other phase and mainly due to the fine structure.

Key words : Shot peening, Fatigue, Dual phase stainless steel, Micro hardness, Work hardening, Fine structure

1 緒 言

オーステナイト・フェライト系二相ステンレス鋼はオーステナイト相およびフェライト相の複合組織を有するステンレス鋼であり、優れた耐食性および強度特性を持っている。近年、これらの性能に着目し材料開発、用途開発が活発に行われてきている。また二相ステンレス鋼の微細混合組織を利用した超塑性の基礎研究、応用技術研究も行われてきており、新しい技術への展開がはかられている。その中で二相ステンレス鋼へのショットピーニング加工時の組織変化、硬さ分布や強度への影響等について興味深い点が多い。ショットピーニングは現在疲労強度向上の手法として、各種パネ鋼や歯車等に適用されるなど、最近盛んに使われている冷間加工法の一つである。ショットピーニングされた材料表面は残留応力層や加工硬化層等が形成され、疲労強度向上に対して有利に作用する^{1)~4)}場合が多い。オーステナイト系の鋼に対してショットピーニングを施すと、極表面に加工誘起マルテンサイトが形成されるといわれている。しかし表面の組織変化を含めミクロな検討を加えた研究は少なく、特にショットピーニング加工を施した二相ステンレス鋼に関する詳細な報告例はほとんど見あたらない。

そこで本研究では、二相ステンレス鋼 SUS329J1 にショットピーニング加工を施した材料の疲労強度への影響因子を、加工前後の表面層近傍での組織変化、硬さおよび残留応力の変化を中心として、特にショットピーニング加工により生じる加工硬化に着目し調査を行った。またオーステナイト単相材であるステンレス鋼 SUS304 のショットピーニング加工による結果⁵⁾との比較検討も併せて行った。

2 実験方法

2・1 供試材と試験片

供試材には ($\alpha + \gamma$) 二相ステンレス鋼 SUS329J1 を用いた。材料の化学成分および機械的性質を Table I, Table II にそれぞれ示す。試験片形状⁵⁾を Fig. 1 に示す。SUS 329J1 は焼きなまし処理 (923K × 0.5hr 後炉冷) を施しオーステナイト (γ) 相 50%, フェライト (α) 相 50% に調整後、旋削加工、研削加工を施し実験に供した。

Table I. Chemical composition. (wt. %).

C	Ni	Cr	Mo
0.08	4.00	24.0	2.00

† 原稿受理 平成 13 年 10 月 10 日 Received Oct. 10, 2001

* 学生会員 金沢大学大学院 〒 920-1192 金沢市角間町, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

** 正会員 橋本技術士事務所 〒 474-0011 大府市横根町, Hashimoto Eng. Consultant Office, Yokone-cho, Ohbu, 474-0011

*** 職業能力開発総合大学校応用研究科 〒 229-1196 相模原市橋本台, Adv. Graduate School, Polytechnic Univ., Hashimoto-dai, Sagami-hara, 229-1196

**** 正会員 金沢大学大学院自然科学研究科 〒 920-1192 金沢市角間町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

Table II. Mechanical properties.

Tensile Strength σ_B , MPa	0.2% Proof Stress $\sigma_{0.2}$, MPa	Elongation ϵ_1 , %	Reduction of Area %	Vickers Hardness HV
778	598	39	71	305

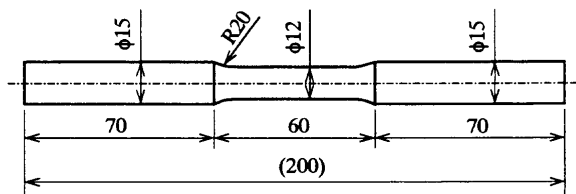


Fig. 1. Shapes and dimensions of a test specimen.

2・2 ショットピーニング加工

ショットピーニング加工はエア式にて行った。Table IIIにショットピーニング加工条件を示す。表面粗さの増加による疲労強度への影響を考慮し、加工後の表面粗さの小さいショットピーニング条件とした。表面粗さは加工前 $1.5\mu\text{mRa}$ 、加工後 $2.5\mu\text{mRa}$ であった。

2・3 実験方法

疲労試験は小野式回転曲げ疲労試験機を用いて行った。繰返し速度は 30Hz 、応力比 $R = -1$ にて、室温大気中で行った。オーステナイト量、残留応力の測定および表面層の定性分析には平行ビーム式 X 線応力測定装置 (Rigaku MSF-2M) を用いた。Table IVに X 線測定条件を示す。残留オーステナイト量の測定は $\alpha\text{-Fe}211$ と $\gamma\text{-Fe}220$ 回折面の積分強度の比から算出し求めた。またショットピーニングによる加工硬化の程度を調査するために、塑性ひずみ負荷試験を実施した。試験片は JIS 型引張試験片 14 号 B を用いた。負荷速度を 3 段階に変化さ

Table III. Conditions of shot peening process.

Peening machine	Air type
Pressure	0.3 MPa
Peening time	40 sec.
Nozzle	$\phi=9\text{ mm}$
Shot peened material	Stainless steel (250 HV)
Arc height	0.05 mmA
Distance	110 mm

Table IV. Conditions of X-ray measurement.

	Ferrite (α)	Austenite (γ)
Characteristic X-ray	Cr K α	
Diffraction plane	$\alpha\text{-Fe} 211$	$\gamma\text{-Fe} 220$
Diffraction angle 2θ	155.0	128.5
$\text{Sin}^2\psi$	0.0~0.6	
Tube voltage	30kV	
Tube current	8mA	
Filter	V	

せた条件で塑性ひずみを 0 ~ 30% の範囲で 4 段階のレベルに設定し、所定のひずみに負荷後、負荷荷重 0 に戻す負荷・除荷方式にて行った。

3 実験結果

3・1 ショットピーニング加工による表面特性評価

Fig. 2 にショットピーニング加工材 (以下、SP 材と表記する) およびショットピーニング無し材 (以下、NSP 材と表記する) の試験片表面近傍でのビッカース硬度分布を示す。硬度測定はビッカース微小硬度計により、荷重 50gf、保持時間 30sec. の条件で行った。SUS329J1 はショットピーニング加工により表面近傍 (表面から約 $100\mu\text{m}$ までの範囲) の硬度が上昇している。また表面近傍では約 180HV の硬度上昇が認められた。

Fig. 3 には材料表面の X 線回折プロファイルを示す。Fig. 3 から NSP 材ではオーステナイト、フェライト両相のピークが明確に現れている。一方、SP 材においてはオーステナイト相の回折ピークが低下し、フェライト相およびマルテンサイト相の重なった回折ピークがより強く現れている。つまり加工後の表面層は加工誘起によるマルテンサイト変態が生じていることが確認できる。

Fig. 4 に SUS329J1 の残留応力の深さ方向への分布を示す。この結果 SUS329J1 ではショットピーニング加工により最表面においてフェライト相は 600MPa 、オーステナイト相で約 620MPa の圧縮残留応力を示し、その後両相とも深さ約 $130\mu\text{m}$ で母材の残留応力に収束していた。Fig. 5 に SP 材のオーステナイト量 V_γ 、フェライト量 V_α およびマルテンサイト量 V'_α の分布を示す。ここで SP、NSP 材における V_α は、材料表面および内部におい

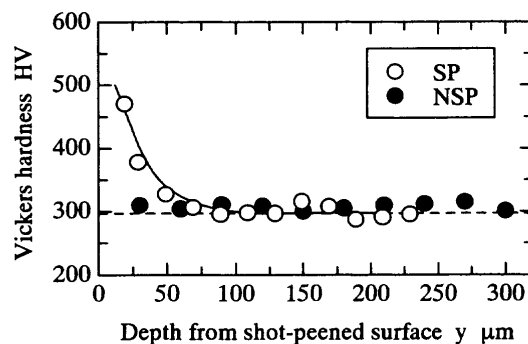


Fig. 2. Relationship between Vickers hardness and depth from surface.

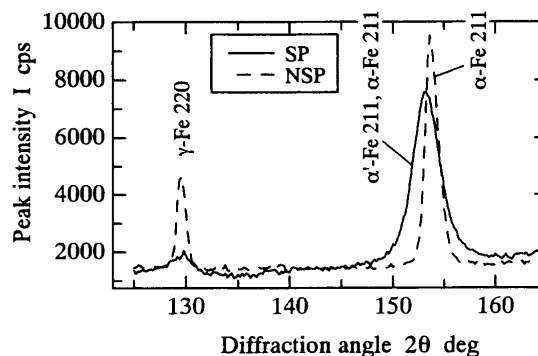


Fig. 3. X-ray diffraction profiles.

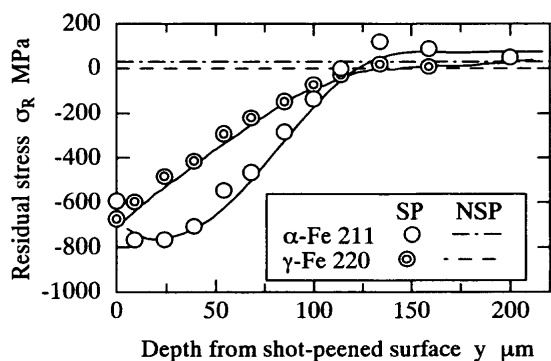


Fig. 4. Relationship between residual stress and depth from surface.

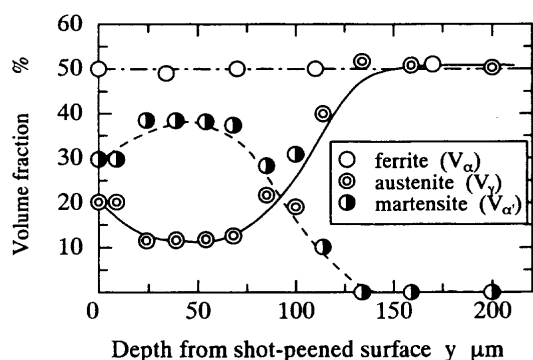


Fig. 5. Relationship between volume fraction and depth from surface.

て50%一定であったことから V_{α}' はX線回折により求められた V_{γ} を用い、 $V_{\alpha}' = 50 - V_{\gamma}$ (%) から算出した。SUS329J1においてはショットピーニングにより材料表面においてオーステナイト量20%、マルテンサイト量30%を示し、深さ $130\mu\text{m}$ で母材組織であるオーステナイト量50%に収束し、マルテンサイト量0%となっていた。またオーステナイト量が一定値になる深さは残留応力の影響深さとよく一致しているが、Fig. 2 に示した硬さの影響深さ(約 $100\mu\text{m}$) よりもやや大きい値を示した。この収束深さの差異は、硬さ試験およびX線測定法との観察領域の違いに起因しているものと考えられる。これらの結果よりショットピーニングによる加工誘起変態は、ショットピーニング加工による衝撃の特に激しい表面から約 $130\mu\text{m}$ の深さの範囲にて生じていることを示している。

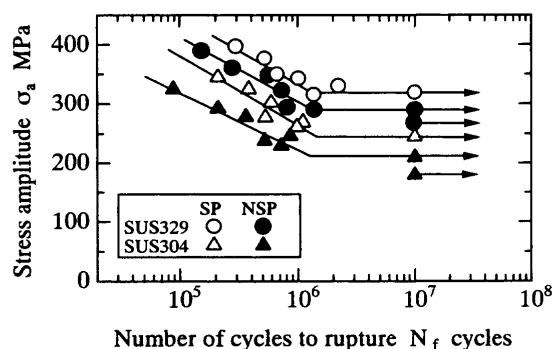
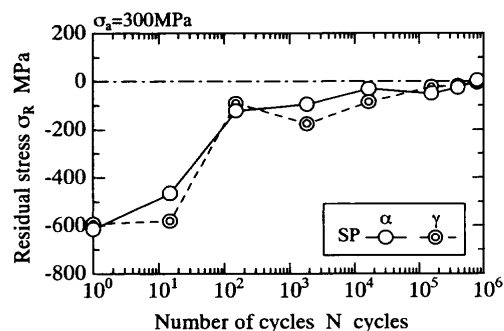


Fig. 6. S-N curve.

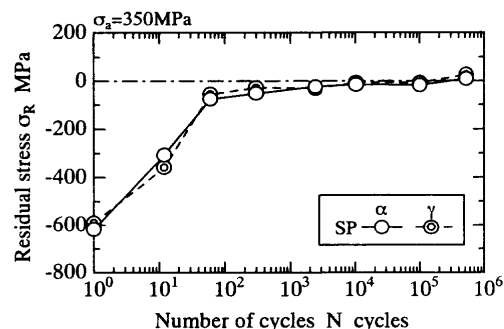
3・2 S-N 線図

回転曲げ疲労試験結果から得られたS-N曲線をFig. 6に示す。同図にはSUS304の結果⁵⁾も併せて示す。疲労限度はSUS329J1のSP材で325MPa、NSP材で300MPaであり、ショットピーニング加工により約10% ($\Delta\sigma_w = 25\text{MPa}$) 上昇していた。比較材であるSUS304の疲労限度は40MPa上昇していた。また各々の材料においてショットピーニング加工によって時間強度域での疲労強度も向上している。この二相ステンレス鋼のショットピーニング加工による疲労限度の上昇傾向はSUS304と同様であった。相対的には母材硬さの大きいSUS329J1の疲労強度がSUS304より大きい傾向を示している。

また繰返し負荷過程中の残留応力の変化を調査した結果をFig. 7に示す。応力レベル σ_a はFig. 6より求められた疲労限度 ($\sigma_w = 325\text{MPa}$) に対して $\pm 25\text{MPa}$ で応力レベルを設定し実施した。Fig. 7 (a) に応力レベル $\sigma_a = 300\text{MPa}$ での繰返し負荷過程での表面残留応力の変化を示す。この結果、オーステナイト相、フェライト相ともに、疲労過程初期の1サイクルで残留応力が減少すると報告した児玉らの結果⁶⁾とは異なり、約 10^2 回負荷で残留応力はほぼ解放し、母材の残留応力に近い値で推移していた。またFig. 7 (b) に示す応力レベル $\sigma_a = 350\text{MPa}$ での繰返し負荷過程でも同様に約 10^2 回負荷で残留応力はほぼ解放し、その後の変化も $\sigma_a = 300\text{MPa}$ の場合とよく似た結果を示した。これより疲労限度 σ_w 付近での応力レベルにおいて、ショットピーニング加工を施したSP材の残留応力は初期段階で解放していることから、残留応力が疲労強度にほとんど影響を及ぼしていないと考えられる。



(a) Stress amplitude $\sigma_a = 300\text{MPa}$.



(b) Stress amplitude $\sigma_a = 350\text{MPa}$.

Fig. 7. Change of residual stress during fatigue process.

4 考 察

Fig. 7の結果よりショットピーニング加工材の疲労強度向上に残留応力はほとんど影響していないものと考えられる。そこで以下ではショットピーニング加工を行った二相ステンレス鋼の疲労強度向上因子をSP材の硬度向上およびフェライト、オーステナイト各相の硬度特性に着目して考察を行った。

4・1 硬度向上の要因

まずショットピーニング加工による硬度向上の要因を考察するために別途塑性ひずみ負荷試験を実施し、オーステナイト量と硬さ、および塑性ひずみと硬さとの関係をそれぞれ求めた。塑性ひずみ試験は、ショットピーニング加工による表面硬度上昇の主要因である加工硬化の影響を可能な限り小さく抑え、組織変態と硬度上昇の関係を詳細に検討するために実施した。Fig. 8に硬さの増加分 ΔHV とオーステナイト量 V_γ の関係を示す。同図にはSUS304の結果も併せて示す。ここでSUS329J1のオーステナイト量は、初期値を100%としオーステナイト相のみの変化を示した。SUS329J1では硬さの増加に伴い、オーステナイト量は減少している結果となった。つまりSUS329J1が塑性ひずみを生じる負荷によってオーステナイト相の一部がマルテンサイト相に相変態していることを示している。この減少傾向はSUS304でも同様であり、勾配はほぼ一致している。従ってSUS329J1の硬さ増加の一要因としてオーステナイト相の加工誘起変態が考えられる。

Fig. 9に塑性ひずみ ϵ_p と硬さの増加分 ΔHV との関係を示す。同図にはSUS304の結果も示す。この結果、両材ともに塑性ひずみの増加に伴って硬さが増加している。これは加工硬化が生じていることを示している。SUS329J1において負荷速度の変化による硬さ上昇の顕著な差は確認されなかったことから、ひずみ速度の大小によらず硬さの増加分と加工硬化の間には相関性があると考えられる。またSUS329J1の塑性ひずみと硬さ増分の傾きはSUS304とほぼ一致していた。Fig. 8, 9の結果から相変態による硬さ上昇は、ショットピーニング加工による全硬さ上昇に比べて小さいことが予想されるため、SUS329J1-SP材の硬さの増加は相変態のみではなく、相変態とSUS329J1鋼自体の加工硬化が要因として考えられる。

Fig. 10にSUS329J1の塑性ひずみ負荷試験による硬

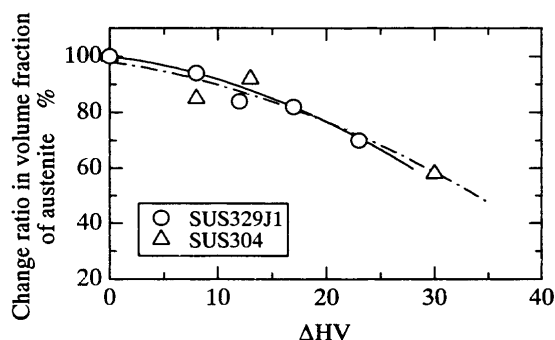


Fig. 8. Relationship between volume fraction of austenite and ΔHV .

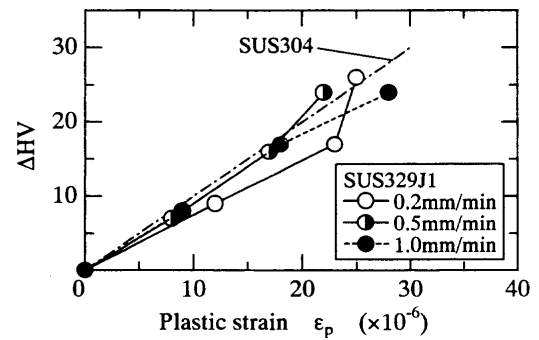


Fig. 9. Relationship between ΔHV and plastic strain.

さの増加分 ΔHV とオーステナイト量 V_γ の関係を示す。同図にはTable IIIのショットピーニング加工条件に加え、ショット粒硬さのみ2段階(450HV, 600HV)変化させ、他の条件は同様に設定し加工を行った場合の、硬さの増加分とオーステナイト量の関係も示す。また100%マルテンサイト材SUS403およびオーステナイト材SUS304の結果も併せて示す。別報⁵⁾よりマルテンサイト材とオーステナイト材SUS304の硬さの差は $\Delta HV \approx 50$ であることがわかっている。つまりSUS329J1の硬度上昇の要因はSUS304と同様に組織変態(加工誘起マルテンサイト変態)が大きく影響している硬さ上昇領域(area I)と材料自身の硬化による硬さ上昇領域(area II)に分けられると考えられ、加工により $\Delta HV \leq 50$ となる場合には組織変態のみの加工硬化が、また $\Delta HV > 50$ となる場合には組織変態と各相自体の加工硬化が考えられる。例えば、Fig. 10中に示されるショットピーニング加工条件Aでは、オーステナイト量は $V_\gamma = 20\%$ 、硬度上昇は $\Delta HV = 300$ である。この硬度上昇はFig. 10中のオーステナイト量20%においては、横軸方向に二重線で示す組織変態の影響が大きい硬度上昇($\Delta HV \approx 30$)への寄与と、点線で示す各相自体の加工硬化による硬度上昇($\Delta HV \approx 270$)への寄与が考えられ、明らかに加工硬化による硬度上昇による寄与が大きい。つまりFig. 9, 10のひずみと硬さ上昇の関係から推察すると、ショットピーニングは塑性ひずみの著しく大きい加工であり、加工による硬度上昇は加工硬化の大きい場合に相当しているといえる。よってSUS329J1のショットピーニングによる硬度向上は組織変態と加工硬化に起因し、その主要因は組織変態よりも、オーステナイトおよびフェライト各相自体の加

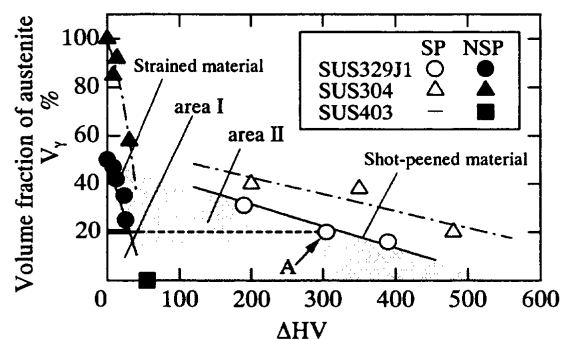


Fig. 10. Relationship between volume fraction of austenite and ΔHV .

工硬化の影響が強いものと考えられる。この要因については、次項でオーステナイト、フェライト各相の硬度上昇の観点から論述する。

4・2 フェライト、オーステナイト各相の硬度特性

オーステナイト相およびフェライト相の硬度特性を各相の微小硬度測定およびSEM観察から考察を行った。

まず Fig. 11, 12 にフェライト、オーステナイト各相の微小硬度の測定結果および母相を基準にした各相の硬度上昇割合の変化を示す。測定は超微小硬度計 (SHIMADZU DUH-W201) を用い、実験荷重 20mN とし三角圧子 (頂角 115°) を 1.9mN/sec. の負荷速度で押し込み、荷重保持後の圧子の最大押し込み深さから硬さを求めた。求められる硬さは動的硬さ $DH^{7), 8)}$ であり、これはピッカース硬さ相当の値⁸⁾である。Fig. 11 の結果、フェライト相においては約 $70\mu\text{m}$ の加工硬化層が確認され、母相硬さ 345DH に収束していた。この収束深さは Fig. 2 に示したピッカース硬さの収束深さよりも若干浅いもののほぼ一致していた。またオーステナイト相においては約 $130\mu\text{m}$ の加工硬化層が確認され、母相の硬さ 243DH に収束していた。この深さは Fig. 5 に示したオーステナイト量 V_γ が 50% に収束する深さとよく一致していた。ショットピーニング加工により組織の一部が $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を生じ、かつ体積率の減少するオーステナイト相の硬さに比べて、体積率の変化しないフェライト相 ($V_\alpha = 50\%$, 一定) の硬さが、ピッカース硬さに強く依存しているものと予想される。このことによりオーステナイト相の加工硬化層深さとピッカース硬さの収束深さに差異が生じ

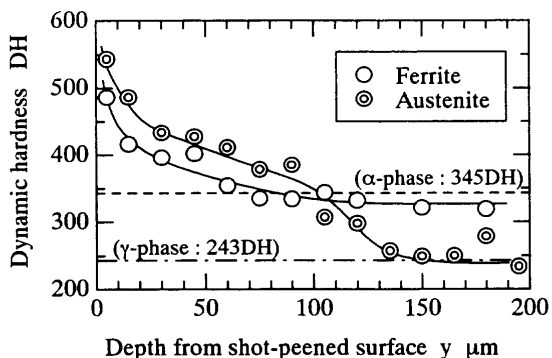


Fig. 11. Relationship between dynamic hardness and depth from shot-peened surface.

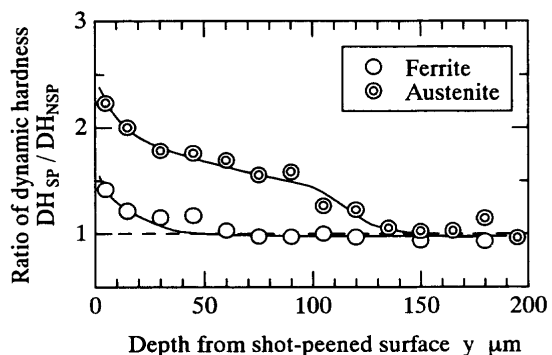


Fig. 12. Relationship between ratio of dynamic hardness and depth from shot-peened surface.

たものと考えられる。微小硬度測定の結果から、オーステナイト、フェライト両相が加工後の硬度上昇に大きく影響を及ぼしていることがいえる。特にフェライト母相の硬さ (345DH) がオーステナイト母相の硬さ (243DH) よりも大きいこと、およびフェライト相が加工により体積変化を起こすオーステナイト相と同レベルの硬さに上昇していることからフェライト相もショットピーニング加工後の SUS329J1 における硬さ分布の一因を占めると考えられる。

Fig. 12 の結果、最表面付近での硬度上昇の割合は、フェライト相が 1.4 であるのに対してオーステナイト相では 2.2 という大きな値が確認された。Fig. 5 の結果からショットピーニング加工により材料表層のオーステナイト相内部で、加工誘起によるマルテンサイト ($V_{\alpha'} = 30\%$) が生成される。⁹⁾オーステナイト相の硬度上昇は、オーステナイト相自体の加工硬化に加え、ショットピーニング加工によるマルテンサイト相の生成と微細化が影響したため、フェライト相に比べ大きな硬度上昇を示したのと考えられる。またオーステナイト相自体の硬化については原田ら¹⁰⁾が SUS304 に対し $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で熱間ショットピーニング加工を行い、塑性変形と再結晶を利用して結晶粒を微細化し、その結果材料の硬さが上昇すると報告している。本実験の加工は、冷間ショットピーニング加工であるため SUS329J1 のオーステナイト相は、原田らの示す挙動とは完全に一致しないが、ショットピーニング加工時の極表層ではよく似た挙動を示していると考えられる。つまり極表層ではショットピーニング加工の衝撃による熱発生¹¹⁾と塑性変形がオーステナイト相の結晶粒を微細化し、これが SUS329J1 のオーステナイト相の硬度向上につながったものと考えられる。

Fig. 13 に SUS329J1 の SEM 観察結果^{12)~14)}を示す。Fig. 13 (a) には NSP 材、Fig. 13 (b)~(d) には SP 材の結果をそれぞれ示す。Fig. 13 (b), (c) を比較するとショットピーニング加工を施した材料の表層近傍ではオーステナイト相およびフェライト相の形状変形や微細化が確認でき、特にオーステナイト相の変形が顕著であった。また Fig. 13 (b) の一部分を拡大した Fig. 13 (d) の結果より材料内部に比べて材料表層でのオーステナイト相の微細化およびショットピーニング加工により誘起されたマルテンサイト相が確認できる。この観察結果からもショットピーニング加工によるオーステナイト相の結晶粒微細化が明らかとなった。

本実験結果を総括すると、ショットピーニング加工を施した SUS329J1 の疲労強度向上には相変態や加工硬化に起因した硬度上昇が大きく寄与し、特にその要因としては加工硬化の影響が強いと考えられる。また加工硬化はオーステナイト相およびフェライト相自体の硬化に影響されている可能性が高いと考えられる。

5 結 言

本研究では、二相ステンレス鋼 SUS329J1 にショットピーニング加工を施し回転曲げ疲労試験を行い、加工材の疲労強度向上に影響を及ぼす因子を明らかにするために残留応力、硬さおよび組織変化を詳細に調査した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

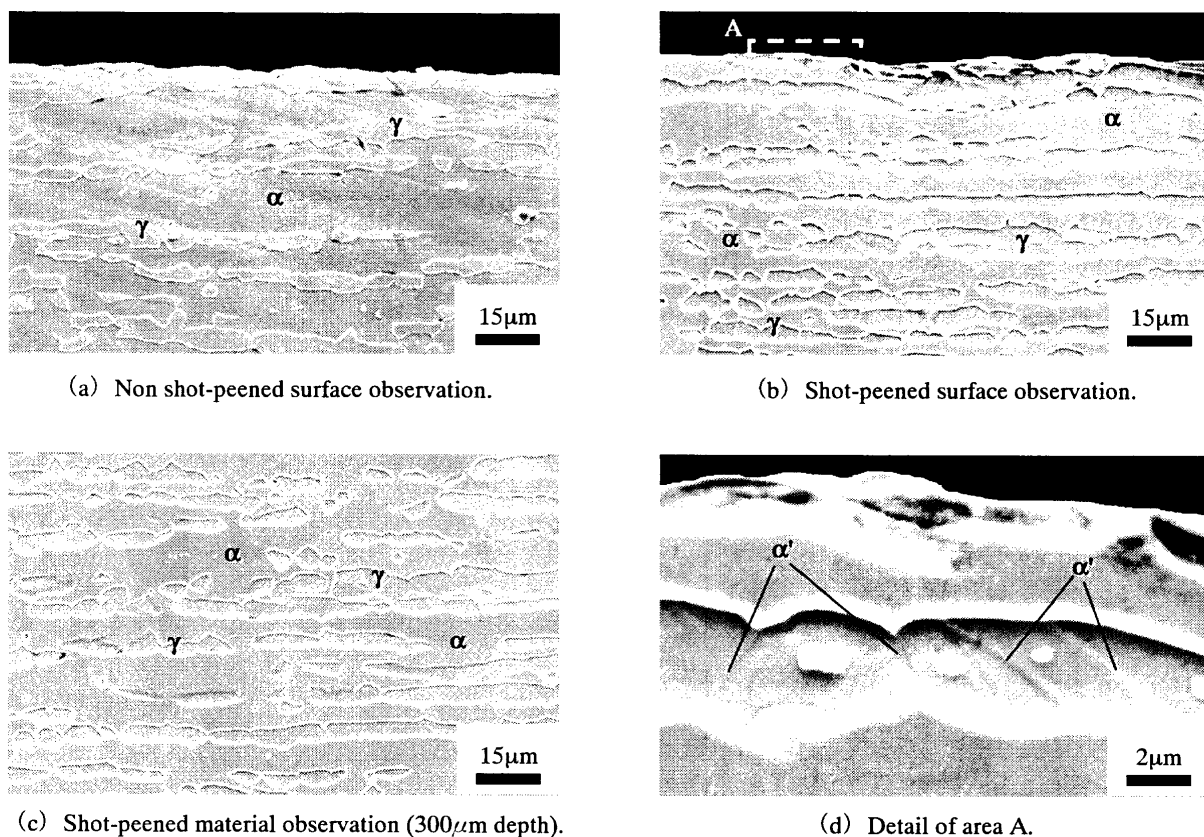


Fig. 13. Scanning electron micrographs of SUS329J1 steel.

(1) 二相ステンレス鋼にショットピーニング加工を施した結果、表面には加工誘起マルテンサイトが形成されていた。また深さ約 $100\mu\text{m}$ までの加工硬化層および約 $130\mu\text{m}$ までの組織変態層が存在していた。

(2) 二相ステンレス鋼の疲労限度はショットピーニング加工により約 10% 向上していた。この疲労限度上昇割合は SUS304 での同条件でのショットピーニングと同様レベルであった。ショットピーニング加工により付与された圧縮残留応力はオーステナイト相、フェライト相ともに疲労限度近傍での繰返し負荷開始後の初期過程でほとんど解放しており、当該ショットピーニング処理条件では疲労強度向上には残留応力の影響は小さいと考えられる。

(3) ショットピーニング加工による硬度上昇は相変態と加工硬化に影響されており、特に加工硬化が硬度上昇に大きく起因している。その主な要因はオーステナイトおよびフェライト両相自体の硬化であり、フェライト相に強く依存しているものと考えられる。

(4) オーステナイト相の加工硬化は、相変態および組織の微細化によるものと考えられる。またフェライト相の加工硬化は相自体の微細化による硬化であると考えられる。

(5) ショットピーニング加工を施した二相ステンレス鋼の疲労強度向上には、オーステナイト、フェライト両相の加工硬化が大きく影響している可能性が高いと考えられる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、貴重な御討議をいただきました国立舞鶴工業高等専門学校機械工学科、

生水雅之先生に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 林 真琴, 榎本邦夫, 材料, **45**, 1107 (1996).
- 2) 浅見克敏, 広永昌幸, 材料, **43**, 12 (1994).
- 3) 飯田喜介, 渡辺真弘, 精密工学会秋期大会学術講演論文集, 647 (1993).
- 4) 中村 宏, 甘粕達雄, 日本機械学会論文集, **30**, 494 (1964).
- 5) 高橋茂信, 橋本宗到, 広瀬 元, 佐々木敏彦, 日本機械学会論文集, A-66, 1172 (2000).
- 6) 児玉昭太郎, 日本機械学会誌, **75**, 1239 (1972).
- 7) Y. Funada, K. Awazu, H. Yasui and T. Sugita, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **148**, 644 (1999).
- 8) 舟田義則, 粟津 薫, 杉田忠彰, 西 誠, 加藤 昌, 精密工学会誌, **61**, 1290 (1995).
- 9) 藤田英一, “金属物理”, p.441 (1996) アグネ.
- 10) 原田泰典, 森 謙一郎, 牧 清二郎, 中村雅勇, 日本機械学会論文集, C-65, 2919 (1999).
- 11) ショットピーニング技術協会, “ショットピーニングの方法と効果”, p.3 (1997) 日刊工業新聞社.
- 12) Günter Petzow, “金属学とエッチングマニュアル”, p.125 (1997) 日刊工業新聞社.
- 13) 早川正夫, 原 徹, 松岡三郎, 津崎兼彰, 日本金属学会誌, **64**, 460 (2000).
- 14) 早川正夫, 松岡三郎, 津崎兼彰, 日本金属学会誌, **65**, 734 (2001).