

오스테나이트 스테인리스강 용접부의 應力腐蝕 舉動에 미치는 용접 方法의 影響

白 新 榮*

The Effect of Welding Methods on the Stress Corrosion Behavior of the Welded Austenitic Stainless Steel

S. Y. Baik

Key words : Austenitic stainless steel(오스테나이트계 스테인리스강), Weld deposit(용착 금속), Stress corrosion cracking(응력부식 균열), Slow strain rate technique(저속인장시험), MgCl₂ Solution(염화마그네슘 용액), Retained ferrite(잔류 페라이트), Sensitization(예민화)

Abstract

To study the effect of welding methods on the Stress Corrosion Cracking(SCC) behavior of welded AISI type 316L and 304 austenitic stainless steel, the Slow Strain Rate Technique(SSRT) has been adopted in the boiling 45 wt% MgCl₂ solution. The results are as follows.

- 1) Welded sections are more susceptible than base metal in SCC, and the rank of SCC, and the resistance in welding method is TIG, MIG, CO₂ and ARC.
- 2) The Ultimate tensile strength(UTS) and the strain of both base metal and welded joint are reduced as decreasing extension rate.
- 3) The SCC resistance of 316L base metal and welded sections are superior than that of 304.
- 4) The tendency of pitting and the SCC susceptibility are agreed well, and the SCC site is welded deposit section in 316L whereas HAZ in 304.

1. 緒 論

오스테나이트계 스테인리스강(이하 SS)은 一般 鐵鋼 材料에 비하여 뛰어난 耐蝕性을 갖기 때문에

設備用 이외에 耐久 消費財로서도 많이 사용되고 있다. 그러나 이 材料는 용접이나 機械 加工을 하면 특수한 腐蝕環境下에서 應力腐蝕 (이하 SCC)을 받기 쉬운 缺點이 있다.^{1,2)} 應力腐蝕은 引張應力

* 正會員, 木浦海洋大學校

과 腐蝕의 2가지 작용을 동시에 받으므로 발생하며 引張應力은 제작이나 加工, 용접에 의한 殘留應力 및 稼動時의 負荷應力이 腐蝕 要因으로는 高濃度鹽化物³⁾, 高濃度 NaOH⁴⁾ 및 低濃度 NaCl 등⁵⁾에서 발생할 수 있다. 특히 용접時 T. G. Gooch⁶⁾가 지적한 바와 같이 殘留應力의 존재, 페라이트의 형성, 結晶 成長 및 S, P의 偏析에 의해 SCC의 敏感性은 증가한다.

SCC의 機構에 대해서 여러 가지 理論이 있지만 電氣化學的으로 SS의 表面이 活性態, 不動態 구간에서 일어나는 경우가 많다. 活性態에 있어서 SS 表面이 全面 腐蝕에 의한 沈澱皮膜으로 덮여 腐蝕이 억제되는 상태가 되고 여기에 應力이 가해지면 局部的으로 皮膜이 破壞되어 皮膜直下の 基地金屬이 노출되어 양극이 되고 주위와의 電位差 때문에 陽極 溶解가 진행되어 龜裂을 일으키게 된다. 이 경우 Cl⁻ 이온이 존재하면 陽極溶解는 더욱 크게 된다. 不動態 구간에 있을 때 SS表面 전체가 不動態 皮膜으로 덮여 있는 한 발생하지 않으나 孔蝕이나 틈腐蝕 등의 局部 腐蝕이 선행한 후 이 부분이 龜裂의 기점이 되어 SCC가 발생하는 경우가 많다고 보고되고 있다. 오스테나이트계 SS의 용접後 熱影響部에서는 400~850℃의 銳敏化 溫度 구역을 통과하므로 결정립계에 크롬산화물(주로 Cr₂₃C₆)이析出하여 粒界 부근의 Cr 농도가 不動態 皮膜을 형성하는 한계 농도 12% 이하로 되기 때문에 耐蝕性이 저하되어 粒界가 孔蝕을 받기 쉬우므로 SCC 敏感性은 증가하게 된다고 G.Gragolino 등⁷⁾이 보고한바 있다.

그러나 지금까지 연구된 SCC 관계 論文은 SCC 機構 解明이라는 관점에서 대부분 소재에 관한 것이며 용접부의 SCC에 대한 연구는 적고 용접부에 대한 논문도 Submerged arc welding(이하 SM-AW)나 Tungsten inert gas welding(이하 TIG)이 용접한 것으로서 실제 산업 현장에서 많이 이용되

고 있는 Metal inert gas welding(이하 MIG)나 CO₂ 및 ARC에 대한 것은 거의 없다.

SCC를 시험하는 방법에는⁸⁾ Constant Deflection, Electro-Chemical⁹⁾, Constant Load, Slow Strain Rate^{10~13)} 및 Cyclic Loading Test 등이 있으나 低速 引張試驗(이하 SSRT)법이 비교적 단시간에 SCC 민감성을 측정할 수 있고 정량화 되며 예측된 시간내에 파단이 일어나는 등 다른 방법에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있으므로 본 연구에서는 오스테나이트계인 316L과 304 SS를 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 용접을 실시하고 용접 方法에 따른 SCC 舉動을 45wt%의 MgCl₂ 수용액에서 SSRT 方法을 이용하여 살펴보고자 한다.

2. 材料 및 實驗 方法

2.1. 試片 準備

용접에 이용된 母材는 국내에서 생산된 오스테나이트계 316L SS와 304 SS이고 용접棒은 미국 McKay사에서 생산된 316L wire를 이용하였으며 化學的 成分은 Table 1과 같다.

용접은 60×20×2mm 모재를 길이 방향으로 맞대기 용접하고 용접前,後 熱處理는 하지 않았으며 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC의 각 용접條件은 Table 2와 같다.

SSRT 試驗에 이용할 引張試片은 Fig. 1과 같이 용접部位를 중심으로 하여 平行部 길이 8mm, 너비 4mm, 두께 1mm로 정밀 가공하였으며 引張試驗機에 조립하기 위하여 지름 5mm의 drill로 구멍을 가공하였다.

2.2. SSRT에 의한 SCC試驗

SSRT 試驗裝置는 Fig. 2와 같이 자체 제작한 것이며 引張 速度 調整용 DC 전압 調整기, 減速機, Frame, 腐蝕性 水溶液을 加熱하는 2조의 加熱器,

Table 1 Chemical composition of specimen(wt%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
304	0.07	0.45	0.88	0.125	0.012	8.57	18.06	-	Bal.
316L	0.019	0.70	0.94	0.033	0.010	12.14	17.16	2.0	Bal.
316L wire	0.03	0.60max	1.0~2.5	0.03max	0.03max	11.0~14.0	18.0~20.0	2.0~3.0	Bal.

Table 2 Welding Condition of specimen.

	TIG	MIG	CO ₂	ARC
Size(L×B×T)	60×20×2	60×20×2	60×20×2	60×20×2
Shield Gas	Argon	Argon	CO ₂	-
Shield Gas consumption, l/min	15	15	15	-
Welding speed cm/min	40	30	30	20
Welding heat input, watt/mm	149	224	224	298

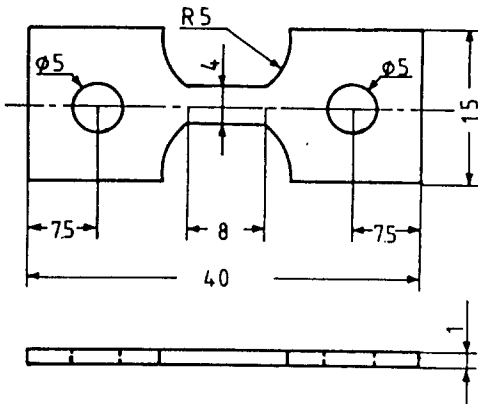


Fig. 1 Dimension of specimen(mm)

1 liter pyrex glass, 溫度計, 가열중 蒸發로 인한 농도 변화를 방지하기 위한 Condenser, 應力測定用 Load Indicator, 延伸測定用 Micro Dial Gauge 로 구성되었다.

SSRT에서 引張速度는 $1.57 \times 10^{-3}/s$, $3.8 \times 10^{-3}/s$, $2.0 \times 10^{-2}/s$ 3종류를 선택하였으며 腐蝕液은 45wt%의 묽는 MgCl₂ 용액을 이용하였다. 腐蝕液에서의 引張試驗 결과를 비교하기 위하여 15℃의 공기중과 154℃ Silicon Oil 중에서 SSRT 引張試驗을 실시하였다.

3. SSRT 結果와 破斷面 組織

3. 1. SSRT에 의한 應力-延伸 曲線

Fig. 3은 316L 모재와 용접부를 공기중과 실리콘 Oil중에서 $1.57 \times 10^{-3}/s$ 의 速度로 SSRT에 의해 시험한 曲線이다. 最大引張強度(이하 UTS)는 모재의 경우 공기중 68kg/mm², Oil중 65 kg/mm²가

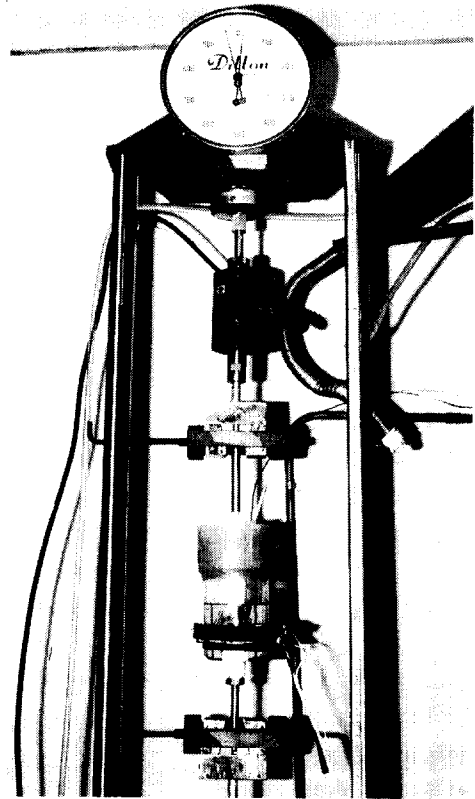


Fig. 2 General view of slow straining test apparatus.

되었으며 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 용접부에서는 각각 60, 60, 51 및 56kg/mm²를 나타내었다. 延伸率은 모재의 경우 공기중 58, Oil 중 64%이며 각 용접부에서는 47, 49, 45 및 53%로 나타났다. Fig. 4는 316L 모재 및 각 용접부의 MgCl₂ 용액에서 引張速度 $1.57 \times 10^{-3}/s$ 로 시험한 것으로 UTS는 모

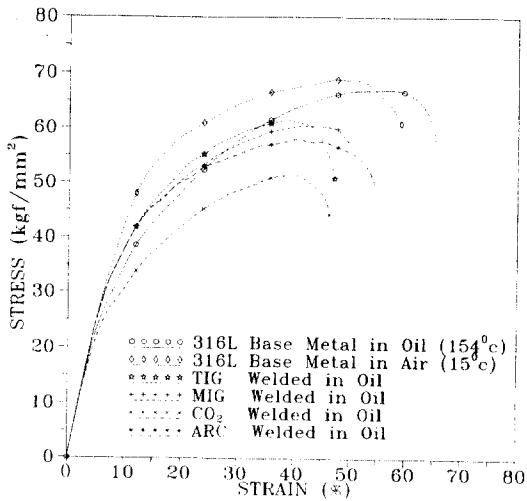


Fig. 3 Stress-strain curve for 316L and its welded section in air and oil, with extension rate $1.57 \times 10^{-3}/s$.

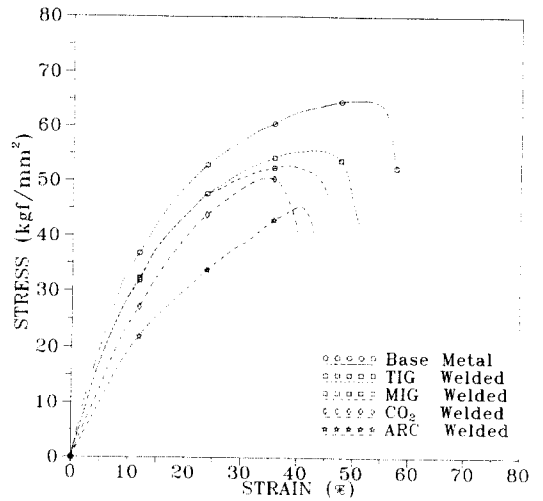


Fig. 4 Stress-strain curve for 316L and its welded section in 45wt% $MgCl_2(154^\circ C)$, with extension rate $3.8 \times 10^{-3}/s$.

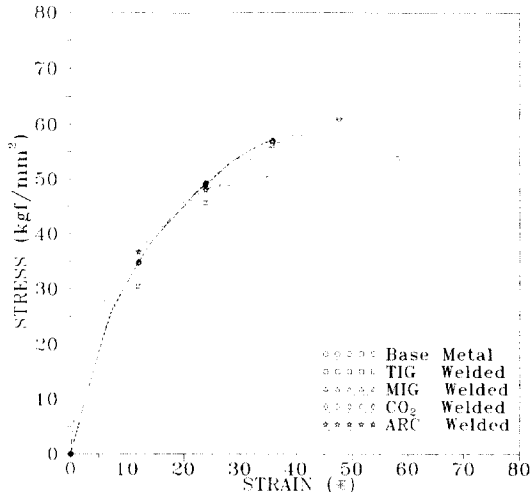


Fig. 5 Stress-strain curve for 316L and its welded section in 45wt% $MgCl_2(154^\circ C)$, with extension rate $3.8 \times 10^{-3}/s$.

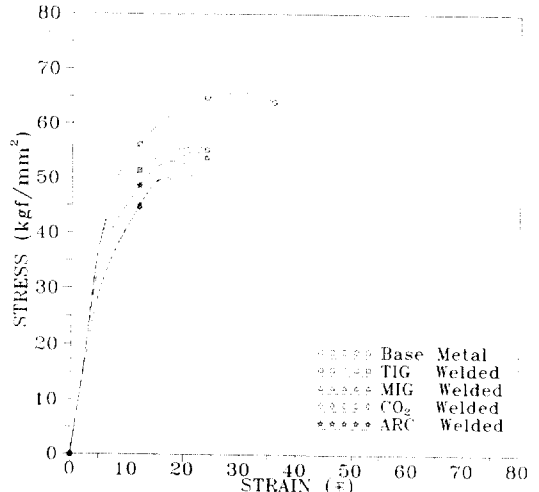


Fig. 6 Stress-strain curve for 316L and its welded section in 45wt% $MgCl_2(154^\circ C)$, with extension rate $2.0 \times 10^{-3}/s$.

재 62, TIG 51, CO₂ 50 및 ARC 42kg/mm²이며 延伸率은 모재 57, TIG 50.5, MIG 42, CO₂ 41 및 ARC 39%로 나타났다. Fig. 3의 Oil중과 비교하면 腐蝕性이 강한 MgCl₂ 수용액에서 試驗하고 引張速度가 늦어 表面으로부터 腐蝕이 進行되어 强度 및 延伸이 감소되었다. Fig. 5는 引張速度 $3.80 \times 10^{-3}/s$ 와 MgCl₂ 용액에서 316L 모재와 각 용접部를 시험한 결과이다.

모재의 경우 UTS는 58kg/mm², 각 용접部 TIG,

MIG, CO₂ 및 ARC에서는 각각 56, 55, 51 및 48 kg/mm²로 나타나며 延伸率은 모재 58, TIG 45, MIG 42, CO₂ 33 및 ARC 30.5%로 나타났다. Fig. 6은 316L 모재와 용접部를 MgCl₂ 용액에서 $2.0 \times 10^{-3}/s$ 速度로 시험한 곡선이며 UTS는 모재 62, TIG 53, MIG 52, CO₂ 51 및 ARC 49kg/mm²로, 延伸率은 모재 37, TIG 27, MIG 27, CO₂ 22 및 ARC 19%로 나타났다. Fig. 5와 비교하면 더욱 UTS와 延伸率이 저하하였음을 알 수 있고 UTS와

延伸率을 정리하면 Table 3과 같다.

Fig. 7은 304 모재와 각 용접부의 引張速度 $1.57 \times 10^{-3}/s$ 로 공기중과 154℃ 실리콘 Oil중에서 引張試驗 결과이다. UTS는 공기중 모재 69, Oil중 68kg/mm²로 공기중과 Oil중에서 값이 비슷하다. Oil중에서 각 용접부는 TIG 60, MIG 60, CO₂ 52 및 ARC 51kg/mm²이며 延伸率은 모재가 공기중 67, Oil중 64%이고 각 용접부는 TIG 64, MIG 58, CO₂ 50 및 ARC 55%로 나타났다. Fig. 8은 끓는 MgCl₂(154℃)에서 引張速度 $1.57 \times 10^{-3}/s$ 로 304 용접부를 시험한 應力-延伸 曲線이다. UTS는 304 모재 66kg/mm²이며 TIG 57, MIG 55, CO₂ 49 및

ARC 49kg/mm²이며 延伸率은 모재 66, TIG 52, MIG 42, CO₂ 35 및 ARC 42%이다. Fig. 7의 결과와 비교하면 UTS와 延伸率이 많이 감소하였다. Fig. 9는 304 모재 및 용접부를 끓는 45wt% MgCl₂ 용액에서 引張速度 $3.80 \times 10^{-3}/s$ 로 試驗한 곡선이다. UTS는 모재 56, TIG 42, MIG 41, CO₂ 38 및 ARC 40kg/mm²이며 延伸率은 모재 53, TIG 26, MIG 23, CO₂ 19 및 ARC 16%였다. UTS는 延伸率은 Fig. 8보다 더욱 감소하였다. Fig. 10은 304 모재 및 용접부를 MgCl₂ 용액에서 引張速度 $2.00 \times 10^{-7}/s$ 로 시험한 결과이다. UTS는 모재 55, TIG 50, MIG 49, CO₂ 32 및 ARC 31kg/mm²이며

Table 3 UTS and Strain % of 316L and welded section after tension test in 45wt% MgCl₂ solution with different extension rate.

	UTS(kgf/mm ²)				Strain %			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Base Metal	65	62	58	62	64	57	58	37
TIG	60	54	56	53	47	50	45	27
MIG	60	51	55	52	49	42	42	27
CO ₂	51	50	51	51	45	41	33	22
ARC	56	42	48	49	53	39	31	19

- A : Tested in silicon oil(154℃), e= $1.57 \times 10^{-3}/s$
- B : Tested in 45wt% MgCl₂(154℃), e= $1.57 \times 10^{-3}/s$
- C : Tested in 45wt% MgCl₂(154℃), e= $3.80 \times 10^{-3}/s$
- D : Tested in 45wt% MgCl₂(154℃), e= $2.00 \times 10^{-3}/s$

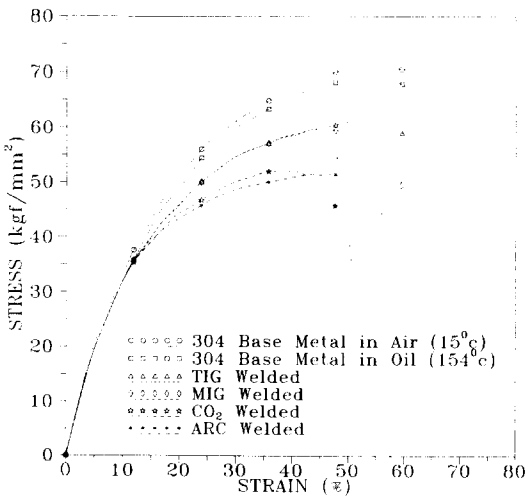


Fig. 7 Stress-strain curve for 304 and its welded section in air and oil, with extension rate $1.57 \times 10^{-3}/s$.

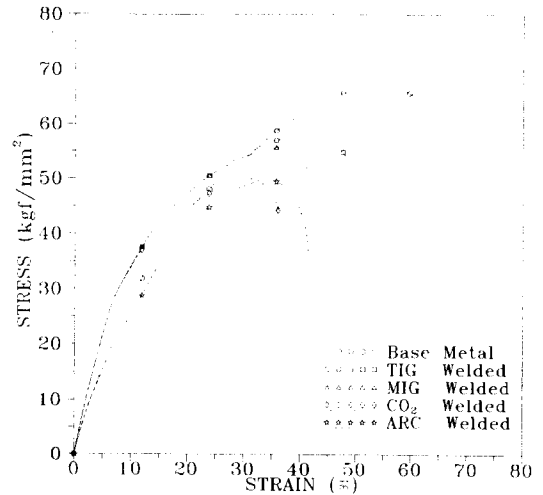


Fig. 8 Stress-strain curve for 304 and its welded section in 45wt% MgCl₂(154℃), with extension rate $1.57 \times 10^{-3}/s$.

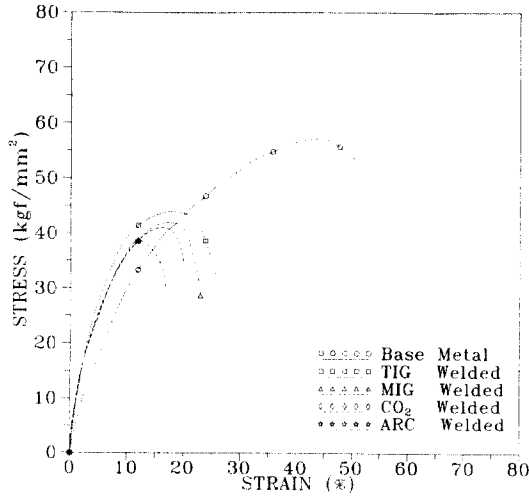


Fig. 9 Stress-strain curve for 316L and its welded section in 45wt% MgCl₂(154°C), with extension rate 3.8×10^{-3} /s.

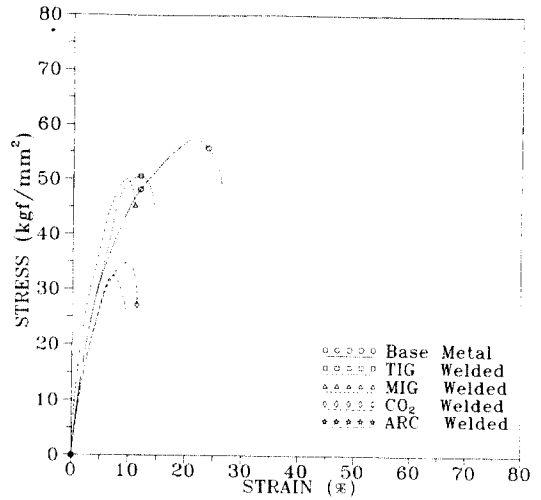


Fig. 10 Stress-strain curve for 316L and its welded section in 45wt% MgCl₂(154°C), with extension rate 2.0×10^{-3} /s.

Table 4 UTS and Strain % of 304 and welded section after tension test in boiling 45wt% MgCl₂ solution with different extension rate.

	UTS (kg/mm ²)				Strain %			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Base Metal	68	62	56	55	67	66	53	25
TIG	60	57	42	50	64	52	26	14
MIG	60	55	41	49	58	42	23	13
CO ₂	52	49	38	32	50	35	19	12
ARC	51	49	40	31	55	49	16	11

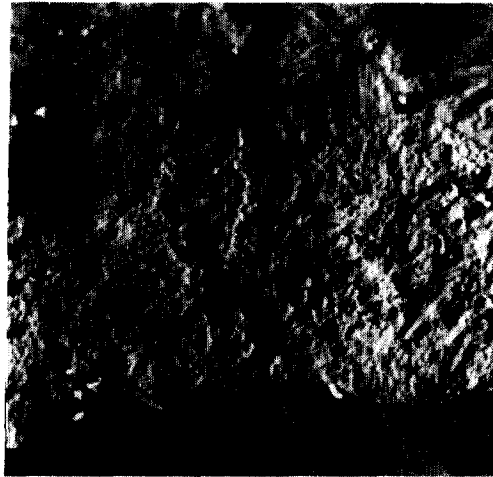
A : Tested in silicon oil(154°C), $e = 1.57 \times 10^{-3}$ /s
 B : Tested in 45wt% MgCl₂(154°C), $e = 1.57 \times 10^{-3}$ /s
 C : Tested in 45wt% MgCl₂(154°C), $e = 3.80 \times 10^{-3}$ /s
 D : Tested in 45wt% MgCl₂(154°C), $e = 2.00 \times 10^{-3}$ /s

延伸率은 모재 25, TIG 14, MIG 13, CO₂ 12 및 ARC 11%로 나타났다.

304 SS의 경우에도 316L SS와 같이 引張速度가 늦을수록 UTS 및 延伸率은 감소하며 그 減少率은 316L보다 훨씬 심하다. 이것은 비록 같은 316L 용접棒을 이용하여도 모재에 炭素 함량이 많아 HAZ에서 크롬탄화물 형성으로 銳敏化가 많기 때문이며 引張速度가 늦을수록 UTS가 감소하는 것은 H.Atmani¹⁴⁾ 등이 304L 용접부에 대해서도 같은 결과를 얻었으며 이는 腐蝕에 의해 단면적이 감소하기 때문이다. 304SS의 SSRT 시험 결과를 요약하면 Table 4와 같다.

3.2. SEM에 의한 破斷面 組織

316L 母材는 예민화가 거의 없으므로 空氣中에서 引張할 경우 粒內破壞가 일어나 전체적으로 破斷面은 Fig.11 a)와 같이 延性破斷이 되나 腐蝕性이 강한 MgCl₂ 용액에서 引張速度가 길어질수록 용접에 의한 銳敏化가 발생하므로 粒界가 A. Pozansky¹⁵⁾가 보고한 바와 같이 약화되어 粒界破壞의 비율이 b)와 같이 증가한다. 316L 母材는 316L 용접棒을 사용함으로써 입계 銳敏化 정도는 적으나 용접입열에 따라 오스테나이트-페라이트 2相 混合組織이 되며 페라이트량은 용접입열량이



a) base metal in air

b) ARC welded section in $MgCl_2$, $e=2.0 \times 10^{-7}$ s

Fig. 12 SEM Fractography after SSRT test for 304 and welded joint.

Delong Phase diagram¹⁶⁾에서 약 11% 정도가 예상되나 실제 측정 결과 Table 5와 같이 TIG 10%, MIG 15%, CO₂ 16% 및 ARC 19% 정도가 된다. 304 SS의 경우 탄소의 함량이 Table 1에서와 같이 약 0.07% 정도로서 용접후 냉각시 입계에 탄소와 크롬이 Cr₂₃C₆ 등의 금속간 화합물을 형성하여 입계가 예민화 된다. 그러므로 304는 페라이트-오스테나이트 Mis-match와 입계 크롬결핍 작용이 동시에 발생하므로 응력부식에는 더욱 민감하게 된다.

SEM에 의한 조직 관찰에서 용접에 의해 크롬 결핍부의 형성¹⁸⁾, 結晶粒 成長에 의한 부분적으로 심한 銳敏化¹⁹⁻²¹⁾, 가열과 냉각에 의한 殘留應力 등으로 SCC의 敏感度는 증가됨을 알 수 있다. 이러한 오스테나이트계 SS의 용접에 의한 應力腐蝕 감수성은 皮膜破壞와 連續溶解의 陽極溶解說 등²²⁾이 제시되고 있으나 HAZ에서 銳敏化 되면 여러 논문에서 밝힌바와 같이^{23), 24)} 粒界의 크롬 탄화물 생성으로 크롬 고갈대가 형성되므로 粒界의 腐蝕性은 증가되고 孔蝕의 생성이 용이하며 Takeo Oki 등²⁵⁾이 보고한 바와 같이 이렇게 형성된 孔蝕을 기점으로 SCC가 진행된다. 실제로 같은 材料를 같은 방법의 용접에서 Baik 등^{26), 27)}이 연구한 바와 같이 ARC 용접부가 TIG, MIG 및 CO₂에 비하여 孔蝕 발생이 훨씬 많으므로 UTS 및 延伸率은 감소하게

되나 孔蝕의 생성에 비하여 그렇게 큰 비율로 감소하지 않는 것은 용접時 오스테나이트 주위에 페라이트가 형성되고 Kowaka 등¹⁷⁾이 Duplex SS에 대하여 연구한 바와 같이 발생한 龜裂이 페라이트에 도달하면 페라이트에서는 Slip path가 오스테나이트보다 다양하므로 龜裂傳波 速度는 감소하고 오스테나이트-페라이트 경계부를 통해 異種金屬 效果로 龜裂은 페라이트 주위를 우회하는 저지효과를 발생시키므로 그 速度는 감소하게 된다.

316L계가 304계에 비하여 腐蝕性 매질에서 強度가 큰 것은 Shinohara²⁸⁾가 연구한 바와 같이 탄소를 적게 함유하므로 銳敏化의 정도는 적고 여기에 3%정도 Mo가 함유되어 孔蝕 발생이 더욱 억제되므로 상대적으로 龜裂의 생성 및 성장이 억제되기 때문이다. 한편 과단부의 위치는 316L계 SS에서는 주로 溶着 金屬部에서 304계 SS에서는 Z. Fang 등²⁹⁾이 용접부에서 실험한 바와 같이 HAZ에서 주로 발생하였다. 여기에 대해서 그 이유는 Kuwano 등³⁰⁾이 밝힌 바와 같이 316L계는 HAZ에서 結晶粒이 성장하나 탄소 함량이 낮아 예민화는 적으며 304계는 비교적 탄소의 함량이 높아 용접에 의해 銳敏化가 증가되므로 粒界가 SCC에 민감하며 304계의 溶着 金屬部는 316L 용접棒을 이용하였으므로 오히려 SCC에 대한 저항성은 증가되기 때문이다.

4. 結 論

오스테나이트계 스테인리스강 AISI 316L과 304에서 용접 방법에 따른 應力腐蝕 舉動을 비교하기 위하여 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 에 의한 용접을 실시한 후 끓는 42wt% MgCl₂ 용액에서 SSRT 방법으로 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 용접부는 모재보다 最大 引張強度 및 延伸率 이 낮았으며 용접 방법에 따른 耐蝕性 서열은 TIG, MIG, CO₂, ARC 순이었다.
2. 引張 速度가 늦을수록 最大 引張強度 및 延伸率은 모재와 용접부 모두 감소하였다.
3. 316L계의 각 용접부가 304계에 비하여 耐應力 腐蝕性이 優秀하였다.
4. 孔蝕이 많을수록 應力腐蝕과 脆性破斷이 증가하였으며 應力腐蝕의 기점은 316L계가 溶着 金屬部에서 304계가 HAZ에서 주로 발생하였다.

참고문헌

- 1) N. D. Tomashov, *Protect Metal*, 17, 4(1982) pp.334~337
- 2) Y. H. Lee et al, *J. of the Korean Welding Society*, 4, 1(1986) pp.16~31
- 3) J. Gluszek et al, *Corrosion Science*, 22, 11(1982) pp.1067~1078
- 4) Kazuo Yamanaka et al, *Boshoku Gijutsu*, 32 (1983) pp.23~30
- 5) Haruki Watanabe et al, *J. of Nishin Steel Co.*, 49(1983) pp.11~20
- 6) T. G. Gooch, *Welding in the World*, 22, 3/4(1984) pp.64~67
- 7) G. Grangolino et al, *Corrosion*, 38, 8(1982) pp. 406~424
- 8) S. Szklaska Smialowska et al, *Corrosion*, 36, 12(1980) pp.653~665
- 9) V. Cihal, *Corrosion Science*, 20(1980) pp.737~744

- 10) R. J. L. Meyburg et al, *Corrosion Science*, 23, 9(1983) pp.943~957
- 11) Mamoru Hishida et al, *Corrosion*, 34, 10(1987) pp.338~344
- 12) Takehiko Nakayama et al, *Corrosion*, 37, 4 (1981) pp.226~231
- 13) Peter L. Anderson, *Corrosion*, 38, 1(1982) pp.53~59
- 14) A. Atmani et al, *Corrosion Science*, 24, 4(1984) pp.279~289
- 15) A. Poznansky et al, *Corrosion*, 39, 11(1983) pp.425~431
- 16) S. Y. Baik et al, *J. of Korean Society of Marine Engineers*, 14, 1(1990) pp.83~89
- 17) Masamichi Kowaka et al, *Boshoku Gijutsu*, 30,4(1981) pp.218~226
- 18) Kizuo Takizawa et al, *Detsu to Hagane*, 69, 7 (1983) pp.829~836
- 19) R. C. Newman et al, *Corrosion Science*, 23, 4 (1983) pp.363~378
- 20) Jia Fu Chen et al, *Boshoku Gijutsu*, 38 (1989) pp.203~210
- 21) R. C. Newman et al, *Metallurgical Trans A.*, 13A, 11(1982) pp.2015~2026
- 22) Mikio Takemoto et al, *Boshoku Gijutsu*, 31 (1982) pp.753~759
- 23) Masatsune Akashi et al, *Boshoku Gijutsu*, 30 (1981) pp.230~233
- 24) Masatsune Akashi et al, *Boshoku Gijutsu*, 30 (1981) pp.559~564
- 25) Takeo Oki et al, *Material*, 31, 345(1987) pp.584~588
- 26) S. Y. Baik et al, *J. of Korean Society of Marine Engineers*, 14, 1(1990) pp.83~89
- 27) S. Y. Baik et al, *J. of the Corrosion Science Society of Korea*, 19, 1(1990) pp.3~10
- 28) Nobuyuki Shinohara, *Boshoku Gijutsu*, 29(1980) pp.497~501
- 29) Z.Fang et al, *Corrosion* 50, 3(1994) pp.171~175
- 30) Saburo Kuwano et al, *Material*, 30, 338(1986) pp.56~62