



入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用－11

ステンレス鋼の耐食性に有害な析出物

Precipitation Harmful to Corrosion Resistance of Stainless Steel

渡邊隆之

Takayuki Watanabe

日本冶金工業（株）

技術研究所

課長代理

1 はじめに

鉄鋼材料における析出物としては化学組成に依存し、熱処理などにより生じる炭化物、金属間化合物、製造工程で不可避免的に生じる介在物に大別できる。ここまでの講座ではこれら析出物を利用することで特性向上が図れるという良い面を中心に紹介している。しかしながら、全てにおいて完全な材料が存在しないことから析出物による改善も万能でない。むしろ、炭化物、介在物に関する研究は、悪影響をどれだけ低減できるかを目的とするものも多い。析出物の功罪という視点では罪の部分も大きく、特にステンレス鋼の耐食性については炭化物、 σ 相など金属間化合物の悪影響が古くから知られている^{1,2)}。

本稿ではステンレス鋼の耐食性について、析出物の悪影響とそれを回避する研究の現状について、その対象を炭化物、 σ 相、介在物として紹介させて頂くこととする。

2 炭化物による耐食性の劣化

ステンレス鋼の耐食性に対する析出物の影響としては炭化物の粒界析出、いわゆる鋭敏化による劣化がある。フェライト系、オーステナイト系ステンレス鋼のいずれにおいても析出する炭化物は主に Cr_{23}C_6 である。例えばオーステナイト系のSUS304では1100℃程度の温度で固溶化熱処理が施された後室温まで急冷されるが、この状態では炭素は固溶しており炭化物は析出していない。これを500～950℃に保持すると粒界に Cr_{23}C_6 が析出する。ステンレス鋼においては耐食性を改善するためMo、Nなどを添加する鋼種が多数あるが、Moを含有するSUS316では $(\text{Cr}_{16}\text{Fe}_5\text{Mo}_2)\text{C}_6$ となり、Crのサイトの一部をMoが置換することが報告されている³⁾。このため M_{23}C_6 と記載される場合が多く、金属部分(M)を構成する組成範囲は広い。

炭化物の析出には拡散速度が大きく異なるCとCrが関与

しているため、炭化物の周囲には次のようなCrの濃度勾配が生ずる。すなわち、炭化物が粒界に析出する初期においては拡散速度の速い炭素は広い範囲から供給を受けるのに対し、Crは狭い範囲からの供給で賄われるため、図1に示す様に炭化物近傍の母相にCr濃度が低い領域、すなわちCr欠乏層が形成される。この領域は耐食性に劣り優先的に腐食されるため、粒界腐食の原因となる。このCr欠乏層は炭化物の析出温度に保持し続けることによりCrが補給され消散していく⁴⁾。しかしながら、炭化物が析出する温度域でのCrの拡散速度は遅く、Cr濃度の低い領域を耐食性が問題無いレベルまで回復させるには長時間を要する。対策としては炭化物が生じる様な温度域に一定時間以上晒さないことが第一であるが、難しい場合も多い。例えば溶接を行う場合、過大な入熱により熱影響部に炭化物が析出してしまう場合がある。炭化物が析出しても、再度固溶化熱処理を施すことにより消失させることはできるが、酸洗、研磨などの追加が避けられない。

炭化物の析出挙動は、温度と熱処理時間により変化し、析出領域はTTP (Time-Temperature-Precipitation) 図で表される。その挙動にはC含有量が大きく影響することが知られて

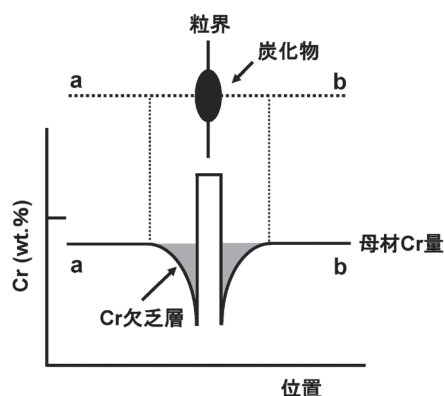


図1 ステンレス鋼における炭化物の析出と鋭敏化の模式図

いる⁵⁾。炭化物析出領域を示すと図2の様になり、C量を低減すると析出までの時間が長時間側へとシフトする。オーステナイト系ステンレス鋼においては、C量を0.03%以下とすることで、耐食性について問題のないレベルまで炭化物の析出を抑制することが可能となる。例えば、ステンレス車両に用いられるSUS301Lは、C量を0.03%以下とすることにより溶接熱影響部の炭化物の析出を抑制することができるため、溶接後の固溶化熱処理を不要としている^{6,7)}。

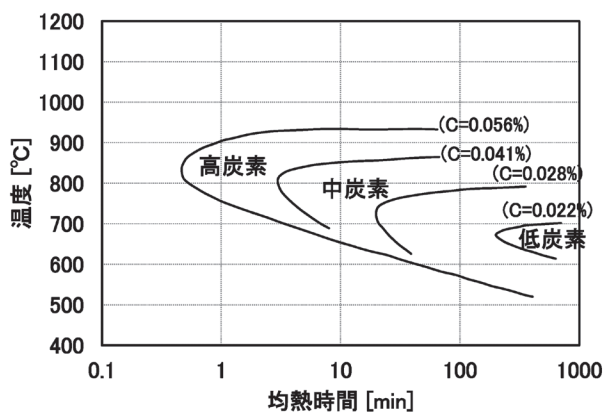


図2 オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の炭化物析出領域のTTP図 (C量の影響)

炭化物析出による粒界腐食を防ぐ別の方法としてはTi, Nbなどの炭化物形成元素を添加し、 $M_{23}C_6$ ではなくCrを含まないMCタイプの炭化物を優先的に析出させる方法もある。Tiを添加しているSUS321 (18Cr-9Ni-Ti-0.06C), Nbを添加しているSUS347 (18Cr-9Ni-Nb-0.06C) がJISに登録されている。炭素をTiC, NbCとすることで消費して $M_{23}C_6$ の析出を抑制するものであり、ステンレス鋼精錬における脱炭技術が未熟で極低炭素化が困難であった時代には耐粒界腐食用途に広く用いられていた。しかしながら、安定化熱処理と呼ばれる900℃程度の熱処理が必要なこと、溶接などで一時的に高温に晒されると効果が消えてしまうなど、所期の耐食性を得るためには注意が必要である。これに対し、C量を低減する方法は溶接などの熱履歴を経ても効果が維持されるため、ステンレス鋼製造プロセスの進化により比較的安価に低C化が達成できるようになったことから近年では主流となっている。

この様に炭化物の析出は耐食性を劣化させる場合がほとんどであるが、これとは逆にニッケル合金において意図的に粒界に炭化物を析出させ耐食性を改善させた例を紹介する⁸⁾。図3はAlloy600 (75Ni-15Cr-9Fe) の高温アルカリ溶液中でのIGSCC (Intergranular Stress Corrosion Cracking) 性および粒界腐食性におよぼす熱処理の影響を示したものである⁹⁾。

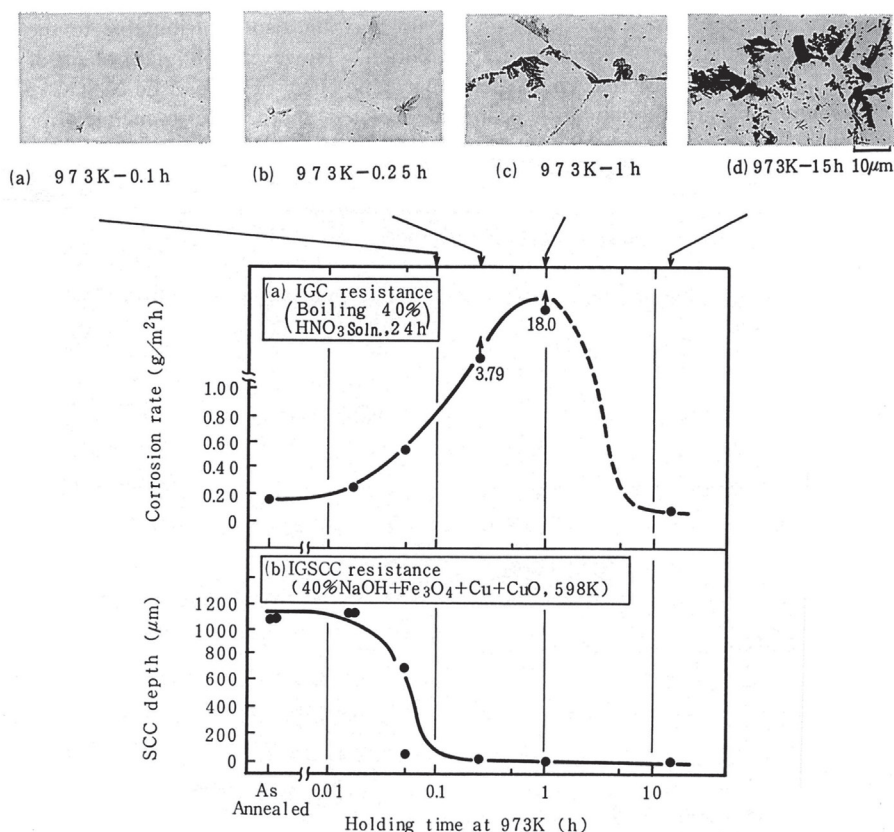


図3 Alloy600におけるアルカリIGSCC性および耐粒界腐食性に及ぼす熱処理条件の影響

700℃に300sec以上保持すると粒界に $M_{23}C_6$ が半連続状に析出してCr欠乏層を形成し、40%硝酸による粒界腐食性が增大している。しかしながら、高温アルカリ溶液中では逆にIGSCCが生じ難くなり、耐IGSCC性が向上している。炭化物析出による耐IGSCC性向上のメカニズムは種々提案されているが、Cr炭化物によるB, Pなど粒界偏析元素の取り込み作用^{9,10)}と、粒界に半連続状に析出することによる歪集中の分散化¹¹⁾、粒界交互整合析出による粒界強化¹²⁾などが複合して達成されていると考えられている。これ以外では、亀裂先端部のCr炭化物が溶解し、生じた CrO_2^- イオンが亀裂先端部近傍でCr酸化物の被膜を形成し、これがSCCの進行を抑制するというメカニズムも提案されている⁹⁾。Cr炭化物を意図的に溶解させ被膜として利用することができれば、耐食性に対し炭化物の有効利用が図れることになる。特殊な環境に限定される可能性が高いが、新たな利用法となる可能性を秘めていると考える。

③ σ 相による耐食性の劣化

ステンレス鋼中に析出する σ 相は耐食性、靱性を低下させる析出物として知られている^{13,14)}。 σ 相はFeとCrから成る金属間化合物であり、Fe-Cr状態図では約25%以上のCrを含有する場合600℃以上の温度で析出する。炭化物と比較すると、その析出速度は遅い。耐食性低下を招く理由は σ 相の周囲にCr欠乏層が生じるためであり、靱性の低下は σ 相が非常に硬くて脆いためである。いずれも、少ない析出量でも問題となる場合がある。フェライト系のみではなく二相系、オーステナイト系ステンレス鋼においても析出することが知られており、 σ 相の析出挙動は炭化物と同様、温度と熱処理時間により変化し、C曲線となる。 σ 相の析出挙動は組織により異なり、次のようになる。フェライト系、オーステナイト系ステンレス鋼で単相組織となっている場合は、まず粒界に析出し、時間経過とともに粒内に析出する。二相ステンレス鋼においてはフェライト相／オーステナイト相の界面に析出し、フェライト相が σ 相＋オーステナイト相となる反応をもって進行する。オーステナイト相中に一部 δ フェライト相が残存する場合、 δ フェライト相が σ 相へと分解し、続いて粒界への σ 相析出が生じる^{15,16)}。

母相組織以外に合金元素も σ 相の析出挙動に影響を及ぼす。Cr, Moは σ 相の析出を促進するが、これら元素はステンレス鋼の耐食性を改善する元素であり、耐食性を向上させると析出し易くなることを意味している。フェライト系ステンレス鋼においてはCr, Si, Alの影響が報告されており¹⁷⁾、Crは増加に伴い高温短時間側へと析出曲線をシフトさせ、Siも顕著な促進作用を示し、Alは析出を抑制する。

二相系ステンレス鋼においても、合金元素の影響は報告されており、Cr, Moは析出を促進する。また、小川らはWの添加によって析出が遅延されることを報告している^{18,19)}。これは σ 相の核生成がWを含む準安定相で生じるため、速度の遅いWの拡散が成長律速となることをその原因としている。Wの添加は σ 相析出抑制に有効ではあるが二相ステンレス鋼はCr, Moを比較的多く含有するため、析出までの猶予は100sec程度²⁰⁾である。近年Cr, Mo量をさらに増加させ耐食性を向上させたスーパー二相ステンレス鋼が実用化されて、2015年にSUS327L1 (25Cr-7Ni-4Mo-0.28N)としてJISへ登録された。スーパー二相ステンレス鋼では σ 相析出が更に短時間で生じるため、析出挙動と耐食性の関係が注目されている。王²¹⁾は、固溶化熱処理を施したSUS327L1について、850～1000℃で保持時間を種々変化させた熱処理を施し、 σ 相析出量と耐食性の関係をSUS329J3L, SUS329J4Lと比較して報告している。熱処理後の σ 相析出量をEBSDを用いて測定した結果を図4に示す。ノーズの温度は900℃で、30secの保持で1%の σ 相が析出し、 σ 相量が10%へと到達するまで4minであった。SUS329J3L, SUS329J4Lよりもかなり析出は早い。これら熱処理を施したものの耐食性評価結果を図5に示す。耐食性は20% NaCl水溶液中でアノード分極測定を行い孔食電位で評価している。試験温度は鋼種毎に適宜選定している。いずれの鋼種においても、 σ 相の析出により耐食性は顕著に変化し、析出量がわずかであっても孔食電位が大きく低下することが判る。 σ 相の析出量が1%となった場合の

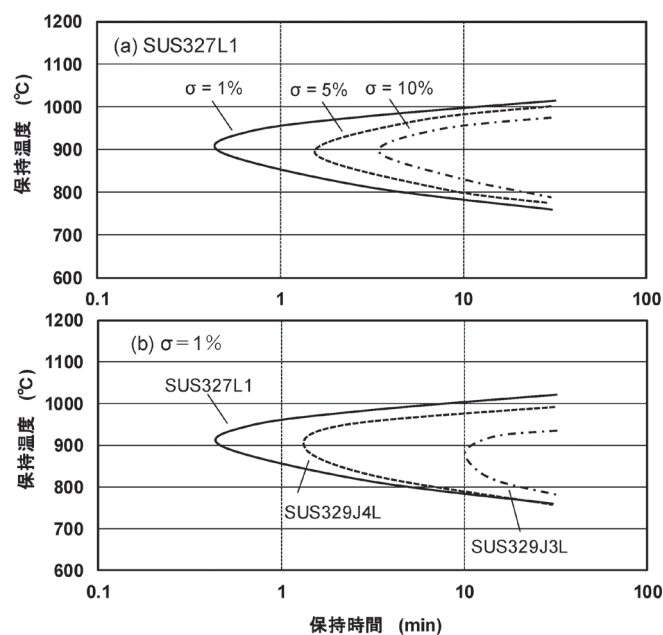


図4 EBSD法により測定した(a) SUS327L1における σ 相のTTP曲線、(b) σ 相の析出量を1%とした場合の各種二相ステンレス鋼のTTP曲線

孔食電位を固溶化状態と比較するとSUS327L1の電位低下が顕著であり、スーパー二相ステンレス鋼における σ 相析出の抑制が重要な課題であることが分かる。

オーステナイト系ステンレス鋼においても、 σ 相析出に及ぼす合金元素の影響については多数報告があり²²⁻²⁵⁾ C, N, Niは σ 相の生成を抑制し、Mn, Mo, Si, Ti, Nb, Zr, V, Alは σ 相の生成を促進することが知られている。Si²³⁾, Ti²⁴⁾, Mo²³⁾, Al²⁵⁾については、状態図上で $\gamma/\gamma+\sigma$ の境界を低Cr側へシフトさせることが報告されている。ステンレス鋼においてはC, N, Ni, Mnはオーステナイト相安定化元素であり、またMo, Si, Tiなどはフェライト相安定化元素である。概ねオーステナイト相安定化元素は σ 相析出を抑制し、フェライト相安定化元素は促進する傾向を持つが、Mnは σ 相析出を促進する特異な元素である²²⁾。オーステナイト系ステンレス鋼としては、NiをMnで置換したFe-Cr-Mn系ステンレス鋼が知られているが、Mnの影響によりFe-Cr-Ni系ステン

レス鋼よりも σ 相が生成する組成範囲が広く、Cr含有量が13~15%の低Cr域まで拡大することが知られている²⁶⁾。 σ 相へのNiの固溶量が10%程度であるのに対し、Mnの固溶量が35%と大きいと考えられている。 σ 相の生成に対するMnとNiでは挙動が異なることは注意すべきである。

ステンレス鋼の耐孔食性は、孔食指数 (Pitting Resistance Equivalent : $PRE = Cr + 3.3 \times Mo + 16 \times N$) で評価、比較されるのが一般的である。これは耐孔食性向上に効果がある添加元素のCr, Mo, Nについて、Crの効果を1とした場合のMoとNの添加量当たりの効果を各々3.3倍と16倍としてまとめた指数である。近年PRE値が40を越える様な耐食性に優れたステンレス鋼が実用化されており²⁷⁾、いずれも6%程度のMoと0.2%程度のNを含有している。一部JISへも登録されており、例えばSUS312L, SUS836Lといったものである。これらを σ 相析出という面からみるとCr, Moを多量に含有するため析出し易い成分系であるが、Niに代表される合金組成のバランスにより析出挙動は大きく異なる。図6はSUS312L (20Cr-18Ni-6Mo-0.8Cu-0.2N)、SUS836L (23Cr-25Ni-5.5Mo-0.2N) について、1000℃-30min保持したものをEBSDにて分析した結果である。SUS312Lでは1%程度の σ 相が析出しているのに対し、SUS836Lでは0.2%と非常に少なく、析出が抑制されていることが判る。750~1100℃の範囲で種々の時間保持し、同じくEBSDにて σ 相の析出量を求めて作成したTTP曲線を図7に示す。 σ 相の析出量は0.5%, 1%としている。SUS312Lは1000℃-400sec保持で0.5%析出するが、SUS836Lでは1000sec保持後も析出は少なく、0.5%に到達するのは950℃で2000secを要し、 σ 相の生成挙動は大きく異なる。図8は1000℃で所定時間保持後の耐食性

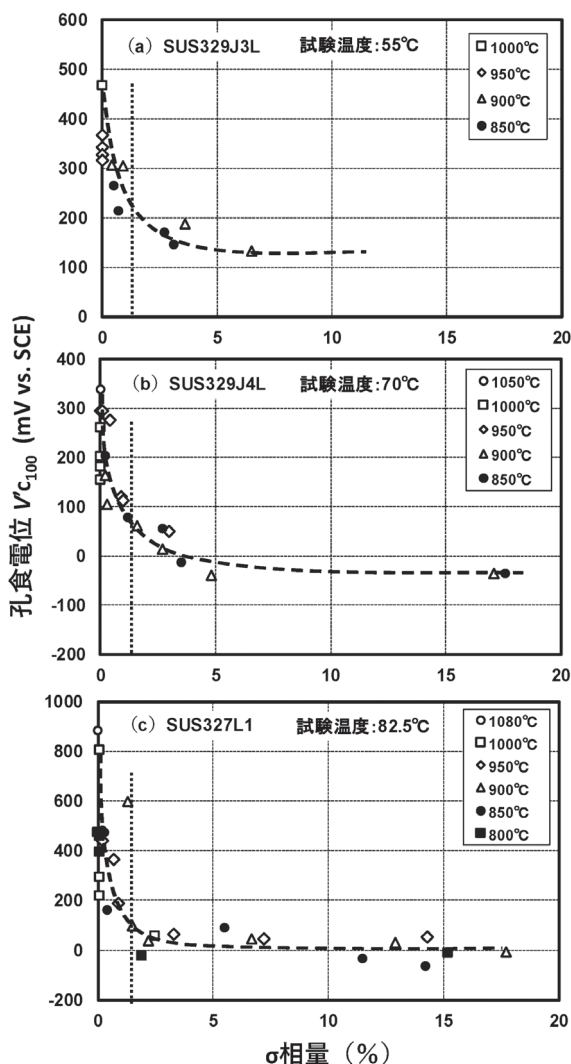


図5 各種二相ステンレス鋼の孔食電位におよぼす σ 相析出量の影響

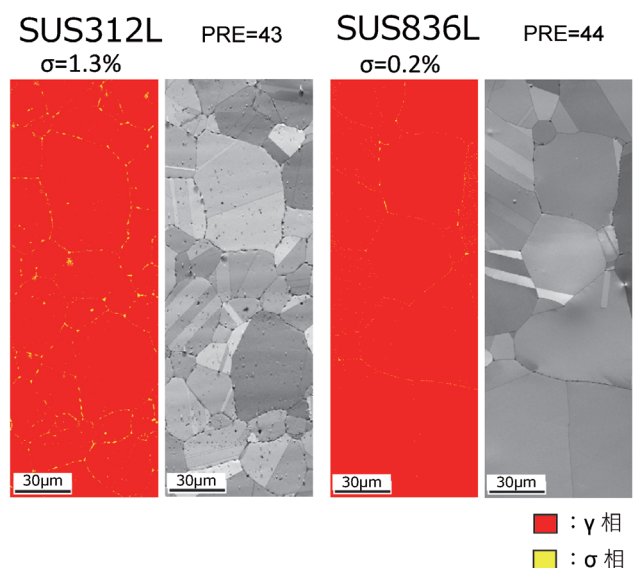


図6 SUS312L, SUS836L 1000℃ -30min保持後のEBSD分析結果

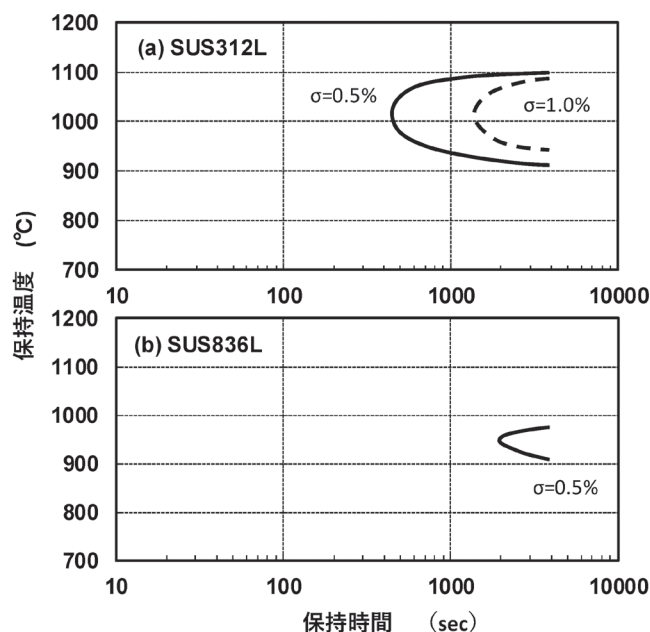


図7 SUS312L, SUS836L EBSD を用いて求めたTTP曲線

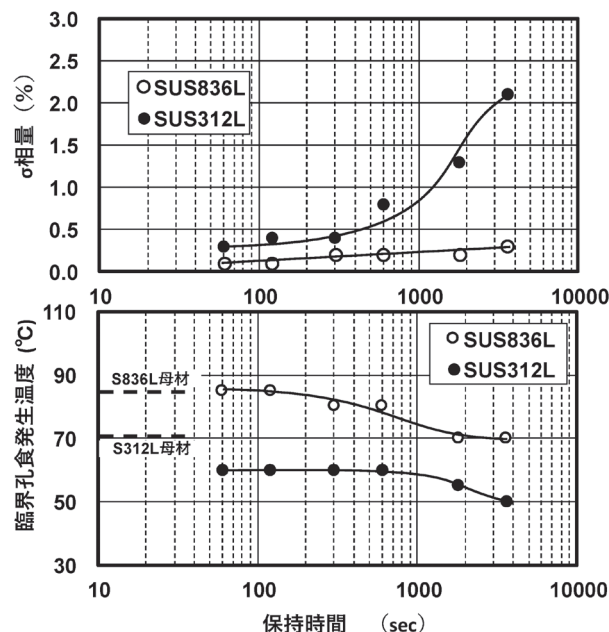
をASTM G48 Method Cに従った塩化第二鉄腐食試験により求めた臨界孔食発生温度 (CPT) で評価した結果である。SUS836Lは固溶化熱処理状態の耐食性を100sec程度まで維持しているのに対し、SUS312Lでは60secの時点で耐食性の低下が生じている。 σ 相析出による耐食性の低下は極微量でも生じるため、ユーザーにおいて溶接、熱処理などの工程がある場合、優れた耐食性を維持するにはSUS836Lの方が有利である。

σ 相析出を抑制する対策としては、二相ステンレス鋼の場合と同様オーステナイト系ステンレス鋼においても析出を遅延させるための添加元素、最適組成の検討が継続されている。

4 ステンレス鋼の耐食性と介在物の関係

鋼中の介在物は不可避であり、制御も容易ではない。ステンレス鋼に対する検討も長い歴史があり、組成、形態、量などをかなり制御できるようになってきており²⁸⁾、より精密に、より正確に制御するための検討が続けられている。介在物が耐食性に悪影響を及ぼすことは古くから知られており、MnSはその代表であろう²⁹⁾。これ以外には Cr_2O_3 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ などの酸化物でも報告されている^{30,31)}が、硫化物が隣接して観察され、この硫化物が起点となり腐食とつながる場合など、硫化物が関与しているものが多い³¹⁾。

MnSが腐食へとつながるメカニズムとしては、MnS全体

図8 SUS312L, SUS836L 1000°C保持による σ 相析出挙動と耐食性評価結果

が溶解し小孔を形成、内壁面が不動態化せず活性溶解を生じさせること、これにあわせて H_2S が発生し不動態化を妨げることで孔食を発生させるというメカニズムが提唱されている。このため、MnSの溶解を抑制するべくMnS中の固溶Cr量を多くすることが提案され、 H_2SO_4 環境でその効果が確認されている³²⁾。MnSをCrS、TiSとするなど、硫化物の種類を変化させることも有効とされている³³⁾。これ以外ではMnSの存在量を低減することが検討されており、これも有効であることが報告されている³⁴⁾。しかしながら、MnSの組成や種類を変えることはC、Ti、S量の厳密な管理が必要となり精錬負荷を増大してコスト増を招くこと、またMnSを低減するためには精錬工程での脱硫操業負荷の増大を招き、同じくコスト増となる。

SUS304においてMnSが存在しなければ耐食性はどの程度まで向上するのかについては、武藤ら^{35,36)}が介在物を含まない微小領域において電気化学測定を行った結果を報告している。介在物の無い領域のSUS304 (18Cr-8Ni) の耐食性は通常の介在物を含むSUS316 (18Cr-12Ni-2.5Mo) を大きく上回るとしている。PREの式からその耐食性向上効果はCr量に換算すると8%以上となり、Ni量の削減もあわせ効果が大きい。同じく武藤らのマイクロセルを用いた研究^{37,38)}により、SUS304におけるMnSを起点とする孔食発生のメカニズムが明らかになっている。従来はMnSが溶解し小孔を形成すると考えられてきたが、MnS全体が溶解することは無く孔食が発生した後も大部分が残存すること、溶解は、MnS/鋼の境界部で集中的に起こり、ここに溝 (trench) を形成し、こ

れが孔食へと成長することを明らかにしている。そのメカニズムとしては、(1) 製造工程で介在物／鋼の境界に空隙を形成してしまっている、(2) MnSの溶解生成物により鋼が溶解するなどが提案されているが、武藤らは後者であるとしている。MnSが塩化物環境で溶解し硫黄が生成、これと塩化物イオンとの相乗作用により鋼側の溶解が生じるが、MnS／鋼境界部は硫黄濃度が高くなりやすいため、この部分が腐食されるとしている。現在、明らかとなったメカニズムをもとに硫黄の生成防止、境界部の溝状溶解の防止による根本的対策が検討されており、今後の進展が期待されている。

ステンレス鋼の耐食性は前述の通りCr, Mo, Nを添加することで改善される。当然ながら、硫化物の溶解などにより生じた小孔、溝 (trench) の耐食性も良化させると理解される。Cr, Moの添加量増はコストアップを招くが、種々の環境においても効果が安定して期待できることから有効性が高く、現在の対策はこれが主流である。しかしながらCr, Moなどの添加に頼らない技術開発を目指す動きがあるのは前述の通りである。そうすると、例えば、耐食性に優れたCr, Moを含有するステンレス鋼における介在物の影響はSUS304などの汎用的なステンレス鋼と同じであるのかということに興味を持たれる。しかしながら、前述のマイクロセルを用いた方法では、この様な高耐食ステンレス鋼が腐食するような厳しい条件で安定して試験することは難しく、メカニズムの解明はあまり進んでいない³⁹⁾。武井らは、高温で微小領域の電気化学測定方法を提案し⁴⁰⁾、スーパーオーステナイトステンレス鋼であるSUS312Lを評価している。図9は、試験した後の孔食発生部位の観察結果である。硫化物ではない介在物近傍で孔食が確認されるが、TiNでは孔食は発生しなかったこ

とを確認している。また、同じ方法を用い、Weiら⁴¹⁾は二相ステンレス鋼SUS329J4Lの溶接部を評価し、同じくMnSではない介在物の近傍で孔食が発生することを確認している。試験条件が変化すれば、溶解が生じる介在物種、溶解の程度などに違いが生じるため、鋼種毎にその影響を評価することは有益な知見をもたらすであろう。これについても今後の進展が期待されている。

5 おわりに

2021～2022年にステンレス鋼は誕生から110年を迎えることになる。その生産量は年々増加を続け、2010年が3,000万トンであったのが2018年には5,000万トンとなった。中国での製造能力アップが著しく、1社で1,000万トンを製造するメーカーが出現するなど市場は大きく変化している。しかしながら、ステンレス鋼の主な用途は耐食性であり、錆び難いことが最も重要な特性であることは変わらない。耐食性の向上にはCr, Moの添加が有効であるが、資源の乏しい我が国では元素の有効利用に関する技術開発は必須である。添加したCr, Moのパフォーマンスを充分に発揮させ、より少ない添加量で耐食性を向上させるためには、耐食性に及ぼす析出物の影響を更に微小領域を定量的に理解することが非常に重要と考えられる。本稿が析出物への理解をもとにブレイクスルー技術の開発を行う参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 細井祐三監修：ステンレス鋼の科学と最新技術－ステンレス鋼100年の歩み－，ステンレス協会，(2011)，119.
- 2) 田中良平編集：ステンレス鋼の選び方・使い方，日本規格協会，(1994)，296.
- 3) E. Weiss and R. Sticker：Metall. Trans. A, 3 (1972)，851.
- 4) 例えば，梶村 治彦：材料，60 (2011)，862.
- 5) 須永寿夫：ステンレス鋼の損傷とその防止，日刊工業新聞社，(1977)，35.
- 6) 田中照夫，大崎慶治，渡辺治幾，星野和夫：鉄と鋼，69 (1983)，1456.
- 7) 平松博之，中田潮雄，住友秀彦，吉村博文：鉄と鋼，70 (1984)，588.
- 8) 山中和夫：鉄と鋼，79 (1993)，1022.
- 9) 山中和夫：材料と環境，41 (1992)，462.
- 10) N. Pessall, G. P. Airey and B. P. Linginfelter：Corrosion, 35 (1979)，100.
- 11) S. M. Bruemmer, L. A. Charlot and C. H. Henager Jr.,：Corrosion '87, NACE, 88 (1987)，782.
- 12) T. Yonezawa, N. Sasaguri and K. Onimura：1998 JAIF

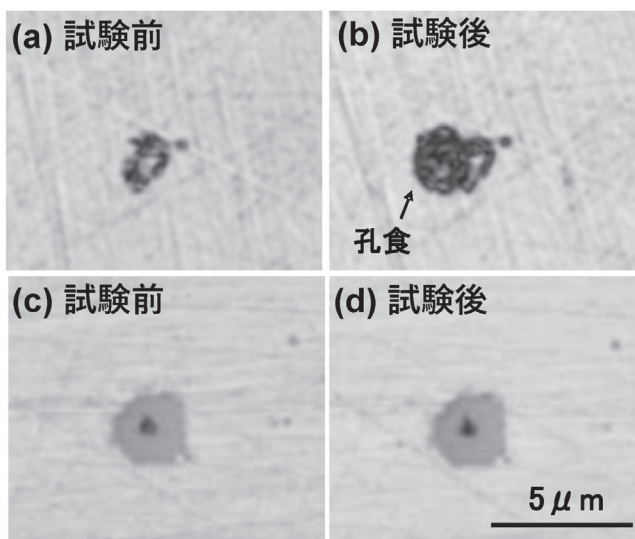


図9 SUS312L アノード分極前後の試験片表面観察結果，(a) (b) Al-Mg-Si酸化物周辺，(c) (d) TiN周辺

- Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plant, Tokyo, 1 (1998), 490.
- 13) 田中良平 編集：ステンレス鋼便覧 第3版, 日刊工業新聞社, (1995), 188.
 - 14) D.Peckner and I.M.Bernstein : Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill, (1977), 4-61.
 - 15) D.M.E.Villanueva, F.C.P.Junior, R.L.Plaut and A.F.Padilha : Mater. Sci. Tech., 22 (2006), 1098.
 - 16) Chih-Chun Hsich and Weite Wu : ISRN Metall., 2012 (2012), 1.
 - 17) K.Bungardt, H.Borchers and D.Kolsh : Arch. Eisen., 34 (1963), 465.
 - 18) 小川和博, 岡本弘, 五十嵐正晃, 植田昌克, 森友希, 小林経明：溶接学会論文集, 14 (1996), 368.
 - 19) 小川和博, 小簿孝裕：溶接学会論文集, 33 (2015), 55.
 - 20) 小川和博, 小簿孝裕：溶接学会論文集, 33 (2015), 62.
 - 21) 王昆：腐食防食部門員会 第303回例会資料, (2015年3月12日)
 - 22) 熊田健三郎：日本金属学会会報, 2 (1963), 261.
 - 23) M.E.Nicholson, C.H.Samans and F.J.Shortsleeve : Trans. Am. Soc. Met., 44 (1952) . 601.
 - 24) B.Hattersley and W.Hume-Rothery : Metall. Trans A., 20 (1989), 2259.
 - 25) J.D.Jooness and W.Hume-Rothery : J. Iron Steel Inst., 204 (1966), 1.
 - 26) P.Schafmeister and R.Ergang : Arch. Eisen., 12 (1938/1939), 507.
 - 27) 矢部室恒, 根本力男, 北川尚男, 玉田明宏：腐食センターニュース, (2012) 059, 1.
 - 28) 轟秀和, 稲田爽一：第182・183回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 東京, (2004), 227.
 - 29) 久松敬弘：鉄と鋼, 63 (1977), 574.
 - 30) A.Szumner : Corrosion, 23 (1967), 208.
 - 31) 木下昇, 大橋延夫, 竹田元彦：鉄と鋼, 57 (1971), 2152.
 - 32) 滝沢喜久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男：金属表面技術, 36 (1985), 242.
 - 33) K.Oikawa, H.Mitsui, T.Ebata, T.Takiguchi, T.Shimizu, K.Ishikawa, T.Noda, M.Okabe and K.Ishida : ISIJ Int., 42 (2002), 806.
 - 34) P.Poyet, A.Desestret, H.Coriou and L.Grall : Mem. Sci. Rev., 72 (1975), 133.
 - 35) A.Chiba, I.Muto, Y.Sugawara and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 160 (2013), C511.
 - 36) 武藤泉, 菅原優, 原信義：まてりあ, 56 (2017), 175.
 - 37) A.Chiba, I.Muto, Y.Sugawara and N.Hara : J. Electrochem. Soc., 159 (2012), C341.
 - 38) 武藤泉, 千葉亜耶, 東城雅之, 菅原優, 原信義：鉄と鋼, 105 (2019), 207.
 - 39) S.H.Jeon, D.H.Hur, H.J.Kim and Y.S.Pakr : Mater. Trans., 55 (2014), 1872.
 - 40) 武井隆幸：材料とプロセス, 29 (2016), 818, CD-ROM.
 - 41) M.Sasa, F.G.Wei and K.Wang : 10th Int. Conf. on Trends in Welding Research & 9th Int. Welding Symposium of Japan Welding Society, 1 (2016), 492.

(2020年4月16日受付)