저합금강의 인코넬 625 육성용접 후 열처리에 따른 미세조직 및 기계적 특성

김승필¹·장재호¹·김정수¹·김병준¹·손근용²·남대근^{1,*}

¹한국생산기술연구원 동남지역본부

²인제대학교 나노융합공학부, 나노매뉴팩처링연구소

Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 625 Alloy on Low Carbon Steel by Heat Treatment after Overlay Welding

Seungpil Kim¹, Jaeho Jang¹, Jungsoo Kim¹, Byung Jun Kim¹, Keun Yong Sohn^{1,2}, and Dae-Geun Nam^{1,*}

¹Dongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 46742, Republic of Korea

²Department of Nanoscience and Engineering, Center for Nano Manufacturing Inje University, Gimhae 50834, Republic of Korea

Abstract: Overlay welding technique is one of methods used to improve metal mechanical properties such as strength, toughness and corrosion resistance. Generally, Inconel 625 alloy is used for overlay welding layer on low carbon steels for economic consideration. However, the method produces some problems in the microstructure of the cast structure and some defects, caused by the elevated temperatures of the overlay welding process. To resolve these problems, heat treatments are required. In this study, Inconel 625 alloy was welded on a low carbon steel by the overlay welding process to investigate the resulting microstructure and mechanical properties. A double heat treatment was performed to improve the mechanical properties of the welding and substrate layers. It was found that Inconel 625 alloy had an austenite microstructure after the first heat treatment, but the low carbon steel had a ferrite-pearlite microstructure after the second heat treatment. After the double heat treatment, the sample showed the optimum hardness because of grain refinement and homogenization of the microstructure.

(Received October 23, 2015; Accepted February 29, 2016)

Keywords: metals, welding, microstructure, hardness test, double heat treatment

1. 서 론

육성용접은 내마모, 내식성, 내열성을 갖는 용접재료를 모재 표면에 용착시킴으로써 부품의 표면특성을 향상시킬 수 있으므로 해양플랜트, 원자력발전소, 조선, 자동차 등에 사용되는 부품에 적용되고 있다 [1]. 또한 독성이 있는 유체 및 화학 물질을 취급하는 산업에서도 사용되어, 유체에 닿게 되는 부위의 부식 방지를 위해 적용된다. 특히 각종 화학물질을 취급하는 화학플랜트를 비롯해 해수의 염분으로 인해 부식 속도가 빠른 해양플랜트에도 적용된다. 육성용접품은 가격경쟁력이 높아, 최근 해양플랜트 산업의 경쟁력 강화를 위해서 육성용접 부품의 사용이 급증하고 있으며, 육성용접을 이용

한 해저용 장비의 원천기술개발과 연구개발이 활발히 진행되고 있다 [2-4]. 해양플랜트 부품은 극한 환경에 노출되기 때문에 특정부위만 손상되는 문제점이 나타난다. 따라서 경제성을 고려하여 부식과 마모에 영향을 받는 부위만 특성을 부여할 수 있는 육성용접이 적합하며 최근 이러한 연구들이 활발하게 진행되고 있다 [5-8]. 육성용접은 목적하는 재료를 모재 표면에 용착시키는 공정으로서, 높은 열을 사용하기 때문에 공정 중 발생한 열로 인해 소재의 인성저하, 조직 불균질, 잔류응력 집중, 용접부의 취성과 같은 기계적 특성변화에 대한 문제점이 발생하게 된다 [9]. 또한 육성용접 후 인코넬 조직은 주조조직이 형성되어 인코넬 특유의 조직인 오스테나이트 조직을 형성시키지 못하기 때문에 기계적 특성이 저하된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 용접 후 열처리(post weld heat treatment, PWHT)가 진행되며, 각각의 2차 열처리

*Corresponding Author: Dae-Geun Nam

[Tel: +82-51-974-9262, E-mail: dnam@kitech.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical compositions of Inconel 625 and low carbon steel

Materials	Elements (wt%)									
	C	Mn	Cr	Mo	Fe	Ni	Nb	Si	P	S
Inconel 625	0.014	0.016	21.6	8.2	5.0	Bal.	4.2	0.18	-	-
Low carbon steel (SS400)	0.18	0.75	0.3	0.117	Bal.	2.46	-	0.27	0.035	0.002

Fig. 1. Equipment of GTAW overlay welding.

를 통하여 소재의 조직을 미세화하고 균질화하여 기계적 특성 향상이 가능하다 [10-12].

본 연구에서는 가스 텅스텐 아크 용접(gas tungsten arc welding, GTAW) 용접방법을 통해 저탄소강인 모재 표면에 내마모성 및 내식성이 우수한 인코넬 625 합금을 육성용접재로 사용하고, 육성용접층의 특성을 향상시키기 위한 1차 열처리와 모재인 저탄소강의 특성을 향상시키기 위한 2차 열처리를 각각 진행하였다. 본 실험을 통해 1차 열처리에서는 인코넬 625의 고유조직인 오스테나이트 조직을 생성시켰으며, 2차 열처리를 통해 저탄소강의 열영향부(HAZ: heat affected zone), 모재부의 조직 미세화 및 균질화를 하였다. 또한 미세조직 관찰 및 기계적 특성평가를 통해 조직 변화 과정 및 기계적 특성향상 메커니즘을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. GTAW 용접을 통한 시험편 제작

본 연구에서는 육성용접의 용접재료로서 인코넬 625를 사용하였으며, 모재는 저탄소강을 사용하였다. 사용된 재료의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 시험편 제작을 위해 그림 1과 같이 GTAW 장비를 사용하여 시험편을 제작하였다. GTAW 장비에 의해 지름이 400 mm인 원형 시험편을 제작하였으며, 열처리를 위하여 시험편(폭 35 mm, 길이 57 mm, 두께 60 mm)을 절단하고, 절단 후 1차 열처리와 2차 열처리를 진행하였다.

2.2. 1차 및 2차 열처리

1차 열처리는 용접부인 인코넬 625의 미세조직 변화와 열영향부의 미세조직 변화에 따른 기계적 특성을 확인하기 위해서 실험하였다. 1차 열처리 조건은 표 2와 같이 1,150 °C에서 1,250 °C까지 50 °C 간격으로 열처리를 진행하였다. 승온 속도는 분당 5 °C씩 증가시켰으며, 최종 온도에서 4시간 유지 후 상온까지 공랭하였다.

2차 열처리는 저탄소강의 열영향부와 모재의 미세조직 변화에 따른 기계적 특성을 확인하기 위해서 수행하였다. 2차 열처리의 조건은 1차 열처리 조건 중 오스테나이트 조직의 미세화가 관찰된 1,200 °C를 1차 열처리 조건으로 고정하고 2차 열처리를 진행하였으며, 표 2와 같이 2차 열처리 조건은 850, 900, 950 °C로 나누어서 열처리하였다. 온도를 제외한 조건들은 1차 열처리와 동일하게 하였다.

2.3. 미세조직 분석

미세조직을 관찰하기 위해서 시험편을 180 μm에서 2,000 μm까지 거친 연마(Macro polishing)를 하였고, 3 μm에서 1 μm까지 미세 연마(Micro polishing)를 순차적으로 하였다. 서로 다른 특성을 가지는 이종재료를 육성용접하였기 때문에 인코넬 625의 에칭용액은 염산 및 질산 혼합액을 사용했으며, 저탄소강은 질산 및 에탄올 혼합액을 사용했다. 광학현미경을 통하여 용접부 및 열영향부의 미세조직을 분석했으며 화상 분석 방법(Image analysis method)를 이용하여 미세조직의 평균 결정립계 크기를 측정하였다. 열처리 조건에 따른 기계적 특성을 평가하기 위해 경도값을 측정하였다. 비커스 경도기를 이용하여 경도시험을 하였으며, 경도시험은 미세조직 분석시험편과 동일한 방법으로 시험편을 준비했다. 경도 측정방법은 용접부의 모서리 끝부분에서부터 2 mm로 이격시킨 뒤 1 mm 간격으로 측정하였다. 총 5회에 걸쳐 경도값을 측정하였고, 5회 중 최대값, 최소값을 제외한 값으로 평균값을 산출하였다. 비커스 경도기의 하중은 시험편 재질 및 특성에 맞게 0.5 Hv(4.903 N), 하중시간은 10초로 정하였다.

Table 2. 1st and 2nd PWHT process conditions

Conditions I (only 1st PWHT)				Conditions II (1st & 2nd PWHT)				
Sample	1st PWHT	Temperature rising speed	Air cooling time	Sample	1st PWHT	2nd PWHT	Temperature rising speed	Air cooling time
#1	1,150 °C × 4 h	5 °C/min	4 h	#4		850 °C × 4 h	5 °C/min	4 h
#2	1,200 °C × 4 h			#5	1,200 °C × 4 h	900 °C × 4 h		
#3	1,250 °C × 4 h			#6		950 °C × 4 h

Fig. 2. OM micrographs of Inconel 625 on 1st PWHT: (a) before PWHT, (b) 1,150 °C, (c) 1,200 °C and (d) 1,250 °C. **Fig. 3.** OM micrographs of base metal on 1st PWHT: (a) before PWHT, (b) 1,150 °C, (c) 1,200 °C and (d) 1,250 °C.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1차 열처리 후 시편의 미세조직

열처리 전의 시험편과 1차 열처리에 따른 인코넬 625의 미세조직을 분석하였다. 그림 2a와 같이 열처리 전의 용접부 미세조직은 용접재료의 급속한 냉각으로 인해 주조 조직이 관찰되었다. 1차 열처리를 진행한 시험편의 미세조직을 보면, 1,150 °C 열처리 시험편은 주조 조직의 풀림현상이 관찰되었지만, 오스테나이트 조직으로 성장하지 못한 것으로 판단된다(그림 2b). 1,200 °C 열처리 시험편에서는 주조 조직이 오스테나이트 조직으로 성장된 것을 확인하였고, 주조 조직의 결정립계를 중심으로 오스테나이트화가 진행된 것으로 판단된다(그림 2c). 1,250 °C 열처리 시험편에서는 높은 열처리 온도에 의해 1,200 °C 열처리 시험편에 비해 오스테나이트 조직의 결정립계 크기가 성장하여 조대해진 것을 확인하였다(그림 2d). 따라서 인코넬 625의 1차 열처리 미세조직 결과, 열처리 온도조건 중 1,200 °C 조건에서 오스테나이트 조직 생성 및 결정립계 크기가 가장 미세화 되어, 기계적 특성이 우수할 것으로 예상된다.

그림 3은 열처리 전 및 1차 열처리 후 저탄소강의 모재부 미세조직 관찰결과이다. 열처리 전 모재부인 저탄소강의 미세조직은 페라이트-퍼알라이트로 관찰되었으며, 조직이 줄무늬 방향으로 관찰되었다(그림 3a). 1차 열처리 후 모재부의 입계 크기는 열처리 전 시험편에 비해 조대해졌으며, 1차 열처리 온도가 증가함에 따라서 페라이트들 간의 결정립계 크기가 커지는 것을 확인 할 수 있다. 저탄소강은 보통 900 °C에서 오스테나이트화 후 템퍼링을 주로 하고 있으며, 열처리를 통해 기계적 특성을 개선하고 있다 [13]. 하지만 본 실험은 인코넬 625의 오스테나이트 조직 생성을 위해 1,150 °C 이상으로 하였기 때문에 높은 열처리 온도로 인해 조직이 조대해졌고 줄무늬 방향의 페라이트-퍼알라이트 조직은 관찰되지 않았다. 퍼알라이트 조직이 나타나는 이유는 공랭시간이 4시간으로 느린 냉각속도를 가졌기 때문에 퍼알라이트 조직이 관찰된 것으로 판단된다 [14,15].

그림 4는 열처리 전 및 1차 열처리 후 열영향부 미세조직 관찰 결과이다. 그림 4a는 열처리 전 열영향부의 미세조직이며, 육성용접 후 높은 열로 인해 저탄소강의 조직인 페라이트-퍼알라이트 조직에서 마르텐사이트 조직으로 변태되었다.

Fig. 4. OM micrographs of heat affected zone on 1st PWHT: (a) before PWHT, (b) 1,150 °C, (c) 1,200 °C, and (d) 1,250 °C.

1차 열처리 후 열영향부는 모재부와 비슷한 조직으로 변태되었으며 1차 열처리 온도가 증가함에 따라 페라이트들 간의 결정립계 크기가 커지는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2. 2차 열처리 후 시편의 미세조직

1차 열처리 후 인코넬 625 미세조직 분석 및 저탄소강의 열영향부/모재부의 미세조직 분석 결과를 바탕으로 1차 열처리 조건은 1,200 °C로 고정시킨 후, 2차 열처리의 온도 조건을 변화시켜 열처리 온도에 따른 저탄소강의 미세조직 분석 및 기계적 특성평가를 실시하였다.

그림 5는 2차 열처리를 진행 후 인코넬 625의 미세조직 관찰사진이다. 미세조직 분석결과, 2차 열처리 온도에 상관없이 모든 조건에서 오스테나이트 조직은 관찰되었지만, 2차 열처리 조건에 따른 미세조직 변화는 확인하지 못하였다. 그 이유는 2차 열처리 온도가 낮아 인코넬 625의 미세조직에 크게 영향을 주지 않는 온도조건으로 판단되며, 1차 열처리 후 시험편과 비슷한 기계적 특성을 가질 것으로 예상된다. 따라서 인코넬 625의 미세조직 및 기계적 특성은 1차 열처리 온도에 따라 결정되며 2차 열처리 온도에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

그림 6은 2차 열처리 후 저탄소강의 모재부 미세조직 관찰 사진이다. 모재부는 페라이트-퍼얼라이트 조직이 관찰되었으며, 조직상으로는 2차 열처리 온도 조건에 따른 큰 차이는 없었다. 하지만 2차 열처리 온도가 증가할수록 입계 크기가 커지는 경향을 보였다(표 3). 또한 1차 열처리 후에 비해 2차 열처리 후 입계사이즈가 미세화 되었고 조직이 균질화된 것

Fig. 5. OM micrographs of Inconel 625 conducted 2nd PWHT after 1st PWHT at 1,200 °C: (a) 850 °C, (b) 900 °C, and (c) 950 °C.

을 확인 할 수 있었다.

그림 7은 2차 열처리 후 저탄소강의 열영향부 미세조직 관찰사진이다. 1차 열처리 1,200 °C 후, 2차 열처리 온도 850 °C 인 시험편은 그림 7a에서와 같이 페라이트-퍼얼라이트 조직이 관찰되지만, 2차 열처리의 온도가 재결정 온도에 도달하지 못해 결정립계 성장을 이루지 못한 것으로 판단된다. 또한 결정립계가 성장을 하지 못해 분균일한 조직이 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 2차 열처리 온도 900 °C 이상의 시험편은 오스테나이트 변태 온도 이상으로 재결정 되어 균질한 페라이트-퍼얼라이트 조직이 관찰되었다(그림 7b,c). 또한 2차 열처리 온도가 증가할수록 페라이트-퍼얼라이트 조직의 입계 크기가 증가하는 것을 확인하였다(표 3).

입계 크기의 정량적 분석을 위하여 광학현미경의 화상 분석 방법을 이용하여 미세조직의 결정립계 크기를 측정하였다. 표 3과 같이 2차 열처리 조건에 따른 열영향부의 결정립계 크기 결과를 나타내었다. 2차 열처리 온도 850 °C 시험편은 결정립계 성장을 이루지 못해, 정확한 값을 측정하지 못하였다. 그림 7a와 같이 용접부 경계 부근에서는 조대한 입계가 관찰되었기 때문에 평균 결정립계 크기가 커졌다고 판단된다. 2차 열처리 온도 900 °C, 950 °C 시험편의 평균 결정립계 크기는 각각 15.709 µm, 23.182 µm로 측정되었다(표 3). 따라서 미세조직 분석결과, 결정립계 미세화 및 균질성은 2차 열처리 온도 900 °C에서 우수했다고 판단되며 열처리 온도가 높아질수록 결정립계 크기가 조대해지는 것을 확인하였다. 또한 열처리 전 및 1,2차 열처리 후를 비교하면 열처리 전에 마르텐사이트 조직에서 1차 열처리 후 페라이트-퍼얼라

Table 3. Grain size of heat affected zone and base metal

Sample	2nd PWHT (1st PWHT 1,200℃)	Heat affected zone		Base metal	
		ASTM grain size number (G)	Average of grain size (μm)	ASTM grain size number (G)	Average of grain size (μm)
#4	850℃	-	-	10.951	8.187
#5	900℃	9.093	15.709	10.546	9.209
#6	950℃	7.928	23.182	10.527	9.224

Fig. 6. OM micrographs of base metal conducted 2nd PWHT after 1st PWHT at 1,200℃: (a) 850℃, (b) 900℃, and (c) 950℃. **Fig. 7.** OM micrographs of heat affected zone conducted 2nd PWHT after 1st PWHT at 1,200℃: (a) 850℃, (b) 900℃, and (c) 950℃.

이트 변태되었으며 2차 열처리 후 불균질한 조직에서 균질한 조직으로 변화하였다.

3.3 1, 2차 열처리 후 경도 특성

그림 8을 보면 열처리 전 인코넬 625의 경도는 231 Hv가 측정되었으며, 이는 육성용접 후에 급속한 냉각에 의해 생성된 덴드라이트 조직에 의해 경도가 높은 값을 보인 것으로 판단된다. 1차 열처리 후 경도 값은 1,150℃에서 201 Hv, 1,200℃에서 216 Hv, 1,250℃에서 196 Hv로 측정되었다. 따라서 1차 열처리 후 오스테나이트 조직의 생성으로 인성이 강화되었을 것으로 보이며 육성용접 전과 비교할 때 경도값은 약 10% 감소하였다. 1,150℃에서는 주조조직의 풀림현상으로 경도 값이 감소하는 경향을 보였으며, 1,200℃에서는 오스테나이트 조직에 의해 경도값이 증가하는 경향을 보였다. 1,250℃에서는 오스테나이트 조직의 조대화로 인해 경도값이 감소하는 경향을 보였다.

2차 열처리 후 인코넬 625의 경도값은 850℃에서 205 Hv, 900℃에서 214 Hv, 950℃에서 194 Hv로 측정되었다. 2차 열처리 후 인코넬 625의 경도값은 큰 차이가 없었다. 그 이유는 2차 열처리 온도가 용접부의 상변태 온도까지 도달하지

못했기 때문에 미세조직 결과에도 나타나듯이 큰 변화는 없는 것으로 판단된다(그림 5).

그림 9는 모재부에 대해 열처리 전과 열처리 후의 경도 값을 측정한 것이다. 열처리 전 저탄소강의 모재부 경도값은 177 Hv로 측정되었다. 1차 열처리 후 모재부의 경도값을 보면, 1,150℃에서 167 Hv, 1,200℃에서 170 Hv, 1,250℃에서 174 Hv로 측정되었다. 열처리 전의 모재부와 비교했을 때 줄무늬 페라이트-퍼알라이트 조직은 열처리를 통해 조대화된 침상형 퍼알라이트 조직으로 변했다(그림 3). 경도값은 열처리 전보다 열처리 후에 감소하는 경향을 보이게 되는데, 그 이유는 1차 열처리 후 줄무늬 페라이트-퍼알라이트 조직이 퍼알라이트 조직으로 변태하여 경도가 감소되었다고 사료된다. 2차 열처리 후 경도값을 보면, 850℃에서 138 Hv, 900℃에서 139 Hv, 950℃에서 142 Hv로 측정되었다. 1차 열처리에서 모재부의 경도값 보다 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 2차 열처리 후 퍼알라이트 조직이 페라이트-퍼알라이트 조직으로 변태되고 균질화 되면서 경도가 감소한 것으로 보인다(그림 6).

그림 10은 열영향부에 대해 열처리 전과 열처리 후의 경도 값을 측정한 것이다. 열처리 전의 열영향부에서는 경도값이

Fig. 8. Hardness changes of Inconel 625 zone on PWHT.

Fig. 10. Hardness changes of heat affected zone after PWHT.

Fig. 9. Hardness changes of base metal after PWHT.

204 Hv로 측정되었으며, 용접 중에 발생한 열로 인한 마르텐사이트 조직 생성에 의해 경도값이 증가한 것으로 판단된다. 1차 열처리를 진행한 열영향부의 경도값을 보면, 1,150 °C에서 174 Hv, 1,200 °C에서 162 Hv, 1,250 °C에서 152 Hv로 측정되었다. 1차 열처리 온도가 증가할수록 경도값은 감소하는 경향을 보였으며, 이는 1차 열처리를 한 열영향부의 퍼얼라이트 조직이 온도가 증가할수록 조대해졌기 때문에 판단된다(그림 7). 2차 열처리를 진행한 열영향부의 경도값을 보면, 850 °C에서 130 Hv, 900 °C에서 139 Hv, 950 °C에서 135 Hv로 측정되었다. 2차 열처리를 통해 불균질한 페라이트-퍼얼라이트 조직이 균질한 페라이트-퍼얼라이트 조직으로 변화했다. 850 °C에서는 결정립계를 형성하지 못한 페라이트-퍼얼라이트 조직에 의해 경도값이 감소하는 경향을 보였고, 900 °C에서는 페라이트-퍼얼라이트 조직의 미세화 및 균질화로 경도값이 증가하는 경향을 보였다. 950 °C에서는 페라이트-퍼얼라이트 조직의 조대화로 인해 경도값이 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 저탄소강인 모재 표면에 내마모성, 내식성이 우수한 인코넬 625를 용성용접재로 사용하여 열처리에 따른 미세조직 및 경도 특성을 평가하였다.

1) 1차 열처리 후 인코넬 625의 미세조직 관찰결과 실험된 열처리온도 조건 중 1,200 °C 조건에서 오스테나이트 조직 생성 및 결정립계 크기가 가장 미세화되었다.

2) 1차 열처리 후 인코넬 625는 용성용접 전과 비교할 때 경도값은 약 10% 감소하였으며, 이는 오스테나이트 조직의 생성으로 판단된다.

3) 2차 열처리 후 인코넬 625의 미세조직 변화 및 경도 특성변화는 크지 않지만, 저탄소강의 열영향부 및 모재부는 오스테나이트 변태 온도 이상으로 재결정되어 균질한 페라이트-퍼얼라이트 조직이 관찰되었고 2차 열처리 온도 900 °C에서 가장 미세한 조직이 생성되었다.

4) 2차 열처리 후 저탄소강의 모재부 및 열영향부 경도값은 페라이트-퍼얼라이트 조직에 의해 경도값이 감소하였고 결정립 미세화 및 균질한 조직이 생성되었다.

5) 1, 2차 열처리를 통해 인코넬 625 및 저탄소강의 열처리에 따른 미세조직 관찰 및 경도 특성값을 평가하였으며 실험 구간에서 최적의 열처리 조건을 도출하였다.

REFERENCES

1. S. Y. Hwang and E. R. Baek, *J. KWS* **20**, 4 (2002).
2. J. S. Lee, S. W. Han, S. H. Lee and S. I. Kim, *J. KWJS* **29**, 326 (2011).
3. S. I. Kim, *J. Ocean Eng. Technol.* **17**, 27 (2003).
4. Y. S. Ha, *J. SNAK* **49**, 304 (2012).
5. Y. M. Yang, *Korea Society of Marine Engineering* **35**, 1

- (2011).
6. H. C. Yoo, *J. KWJS* **31**, 11 (2013).
7. E. R. Baek, J. Y. Jung and S. H. Ahn, *J. KWS* **15**, 11 (1997).
8. H. H. Park, *Korea Society of Marine Engineering* **78**, (2011).
9. S. S. Kang and Y. J. Lee, *J. KWS* **21**, 622 (2003).
10. H. S. Yu, Y. S. Chang, B. G. Ahn and S. H. Chung, *J. KWS* **16**, 44 (1998).
11. C. D. Lundin, *Welding Research Council Bulletin* **349**, 22 (1989).
12. J. Liu, Hao Yu, Tao Zhou, Chenghao Song and Kai Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* **619**, 212 (2014).
13. J. Kang, C. Wang and G. D. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **553**, 96 (2012).
14. W. C. Jeong, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **17**, 78 (2004).
15. T. Haze, S. Aihara, Y. Hagiwara, Y. Kawashima, K. Uchino, S. Tomita and R. Chijiiwa, *Tetsu To Hagane* **74**, 1105 (1988).