

小特集号 近年の難加工の要求に対応する高精度圧延技術



焼入れ焼戻し残留応力解析と圧延応力解析に基づく 圧延ロールの疲労強度の考察

N. Noda

Fatigue Strength of Work Roll Based on Residual Stress Analysis by Quenching and Tempering Combined with Stress Analysis by Rolling

野田 尚昭*

1. はじめに

図1に示すような熱間圧延ロールは、鉄鋼の生産におい て主要な工具の一つであり、ロール中心部は強靭で、ロー ル表面は硬く滑らかで摩耗しないことが要求される.この 相反する性質を単一材質で満たすことは不可能であるため、 圧延用の硬くて滑らかなロール表層部と、それを支持する 強靭な軸部を接合させた複合圧延ロールが古くから用いら れてきた.特に、ロール胴部表面は高温に加熱された鋼板 との接触と水冷却に伴う熱サイクルを受けるため、耐摩 耗・耐肌あれ性と耐熱き裂性の両立が求められる^{1)~6}.

このような熱き裂や圧延中断時に生じる咬み止め等に起 因する損傷を防ぐために、ロール表層には適当な圧縮残留 応力が導入される. しかし、その圧縮応力とのバランスを 取るため、引張残留応力が常にロールの中心に生じ、これ と熱応力との複合作用で、胴折れ破壊と呼ばれる別の形態 の破壊がロール中心で発生する7)~9). この内部破壊の防止 には中心部の引張残留応力を低くする必要がある. このよ うに、複合ロールにおける表面から中心への残留応力分布 を正確に予測し、き裂や欠損などの事故防止に役立てるこ とはロール製造において重要である¹⁰⁾. 従前のFuらの研 究^{11)~13)}では、HSS 複合ロールの焼入れ過程を扱っており、 材料の微細構造と機械的特性に影響を与える焼入れ温度が 議論され、HSS ロールの硬度は焼入れ温度の上昇とともに 増加するが、焼入れ温度が1040℃を超えるとむしろ低下 することが示された.しかし,残留応力に対する焼入れ過 程の影響に関する詳細な研究は見当たらなかった.

このような状況を考慮して,著者らはまず通常の均一加 熱焼入れ^{14).15)}(ロール全体を均一に加熱した後の熱処理) において,焼入れ条件やロール寸法を変えて数値実験によ って考察した^{16)~20)}.本解説では,それに加えて,最近行わ れるようになった不均一加熱後の焼入れ^{21)~23)}の有用性も 説明する.これらの解析ではクリープ挙動によって引き起 こされる応力緩和も考慮する.両者の比較は,複合ロール の適切な焼入れ過程を決定するのに役立つ.さらに,本解



図1 研究対象とした熱間圧延ロール [mm]

説は,残留応力の大部を支配する焼入れ熱処理にとどまら ず,実体ロールの残留応力の低減と経時変化をもたらす残 留オーステナイトの低減と安定化のための焼戻し熱処理も 考慮する.さらに残留応力とは別に圧延時の応力を解析し, 熱間圧延ロールの疲労強度を考察した結果も解説する.

2. 均一加熱焼入れと不均一加熱焼入れの 数値シミュレーション

図2(a)に均一加熱焼入れの過程を示す.また、図2(b)に 不均一加熱焼入れの過程を示す.均一加熱焼入れでは全体 が1000 ℃を越える温度に保持されるので、この状態がロ ールの無応力状態となる.一方、不均一加熱焼入れでは、 一旦 600 ℃以上で全体が加熱・保持されるので、この状態 が無応力となる.すなわち均一加熱過程では、焼入れ過程 の直前に、ロール全体が T_{start} に等しい高温まで均質に加 熱される.一方、不均一加熱過程では、ロール全体が $T_{\text{Heat}(b)}$ の低温まで加熱され、 $T_{\text{Heat}(b)}$ で数時間保持された後、 不均一加熱状態となる表面温度 T_{start} まで急速に加熱され、 急冷により焼入れされる.焼入れ前、急速な加熱により、 ロール表面とロール中心の間に温度差が生じるので不均一 加熱焼入れと呼ばれる.不均一加熱と均一加熱後の焼入れ 工程は類似しているが保温温度は異なり $T_{Q,\text{Keep}(b)} > T_{Q,\text{Keep}(b)}$ である.

実際の不均一加熱後の焼入れ過程は、次のように記述で きる. ロールは加熱炉から出された後、スプレー冷却を使 用して T_{Start} から急速に冷却される. 急冷後、表面温度が $T_{Q. \text{Keep(b)}}$ に下がると、ロールは数時間維持される. ここで、 $T_{Q. \text{Keep(b)}}$ を維持することは、急速な表面冷却によって引き 起こされる過度の熱応力を緩和するのに役立つ. $T_{Q. \text{Keep(b)}}$ を維持した後、ロールを炉から出し、 $T_{Q. \text{Finish}}$ になるまでゆ っくりと空気中で冷却する. 焼入れ直後のこれらの残留応

原稿受付 2024年8月26日

^{*} 九州工業大学 工学研究院 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1

E-mail: nao592noda@gmail.com



(a) 均一加熱後の焼入れと焼戻しの説明図



図2 均一加熱焼入れと不均一加熱焼入れのロール表面温度

力を中間残留応力と呼ぶ. 焼入れ工程後,通常焼戻し工程 を 2~4 回行い,残留応力を解放し,安定した微細構造を得 る.

図1に示す複合圧延ロールの寸法(解析対象)は, 胴体 直径 660 mm, 外層解析対象とした厚 60 mm, 胴長 1600 mm である. ロールの外層はハイス材(HSS), 内層および 軸にはダクタイル材(DCI)である. 図3に遠心力鋳造法 にて製造された HSS/DCI境界部のミクロ組織を示す. 外 層の炭化物(白色)は微細で均質に分布しているが,境界



図3 遠心力鋳造法にて製造されたロール外層 (ハイス材) とロー ル内層 (ダクタイル材)

表1 公表されている外層材 HSS(ハイス材)および内層材 DCI (ダクタイル材)の化学成分

化学組成	C	Si	Mn	Р	S	Ni
HSS DCI	$1 \sim 3$ 2.5 ~ 4	<2 1.5~3.1	<1.5 <1	<1 <0.1	<1 <0.	$ \begin{array}{c} <5\\ 0.4\sim5 \end{array} $
化受組成		Si	Mn	Р	S	Ni
HSS	2~7	<10	<10	3~10	<20	<10
DCI	$0.01 \sim 1.5$	0.1~1	<1	<1	<1	0.02~0.08

表2 表1の材料の常温における外層材と内層材の物性値

物性值	外層材	内層材
0.2% 耐力 (MPa)	$(1270)^{*1}$	410
ヤング率 (GPa)	228	168
ポアソン比	0.3	0.28
密度(kg/m ³)	7600	7300
熱膨張係数 (/K)	12.6×10^{-6}	13.6×10^{-6}
熱伝導率 [W/(m・K)]	20.2	23.4
比熱 [J/(kg·K)]	0.46	0.42
ショア硬さ,Hs	85	50

*1 外層材料の引張強度については、微小変形を生じる 0.2% 耐力を示す.

では粗大化している. ロール内外層の物性値は, 均質加熱 焼入れの場合と同様である.

表1に公表されている類似の外層材および内層材の化学 成分を参考として示す²⁴⁾.表2は表1の材料の常温におけ る外層材と内層材の物性値である.本解説で説明するロー ル内層材,外層材の高温における物性値は表1,2とは別に, 実際に同サイズのロールを試作し切り出すことによって測 定した.使用した応力-ひずみ特性,弾性係数,ポアソン 比,熱伝導率,比熱,熱膨張係数は文献に示したもの²⁵⁾を 用いる.これらの物性値には相変態の影響が含まれている.

3. 不均一加熱焼入れ後の残留応力の有用性

図4に中央断面(図1のz=0)の残留応力分布 $\sigma_z c$,不均一加熱焼入れ後と均一加熱焼入れ後で比較して示す.図 4より以下が明らかとなった.

(1)不均一加熱の最大引張応力 216 MPa は外内層境界の近くに現れる. ロール中心での応力は,均一加熱の場合と比較して顕著に減少する[中心での応力差(388)-(-58)=446 MPa].

(2)不均一加熱焼入れの表面圧縮応力は均一加熱焼入れのそれより小さくなるが、熱き裂を防ぐために十分な値である。
 (3)ロール表面に十分な圧縮応力が生じ、ロール中心に小さな引張応力が生じるため、ロール破壊のリスクを低減するために役立つと考えられる。

図4の検討において示された以外の,不均一加熱焼入れ の有用性として,以下を挙げることができる.

(4)内層材の焼入れ温度が900 ℃以下であるため、過熱による材料劣化を防止できる。

(5)予熱過程で中心温度が表面温度より低いので、中心残留 応力を低減できる(シミュレーションで実証済).



図4 不均一加熱焼入れ後と均一加熱焼入れ後の残留応力分布の 比較

(6)急冷により,材料の組織を微細化し,マルテンサイト構造をいくつか生成することで,熱間圧延時の衝撃強度や圧延強度を向上させる外層構造が得られる.

(7)不均一加熱方式により予熱時間を短縮し、省エネに貢献 できる。

(8)不均一加熱焼入れにより,焼入れ時間も予熱時間も短縮 されるので,高温運転時間の短縮に貢献できる.

4. 焼戻し解析におけるクリープ条件の適用

3章までに,残留応力の大部を支配する焼入れ熱処理(図 2)による残留応力解析を解説した.実体ロールにおいては, 焼入れ後に焼戻し熱処理(図2参照)が行われる.その目 的は残留応力の低減であり,焼入れによって生じたロール 内部応力を低減し,内部からの欠損を防止できる.焼戻し のノウハウは公表されていないが,圧延ロールにおいては, 残留応力が製品性能に直結するため,焼戻しを含めた最終 段階の残留応力を明らかにすることが求められる.

また, 焼入れ後の内部組織にはマルテンサイト化しなか った残留オーステナイトが存在する. 組織的に不安定であ るため, 残留オーステナイトが経時変化して, 残留応力を 増大させ, 破壊事故に繋がる危険性がある. この不安定な オーステナイトを低減させ, 組織を安定させることが焼戻 しのもう一つの目的である.

焼戻し熱処理は、焼入れ過程が図2の終了温度 T_{Q. Finish} に達した後、再び昇温することで開始する、焼戻し温度 T_{T. Keep}で一定時間保持した後、炉中で徐冷し、焼戻し1サ イクルが完了する、本解説では、この焼戻し処理を2回行 う場合を対象とする、焼戻し終了温度での内部応力がロー ル製品完成後の残留応力に相当する、焼戻しの効果として クリープと変態による残留応力への影響を検討する(詳細 は文献²⁵⁾参照).

長時間ロール温度を高温に保つことによるクリープ変形 とそれに伴う応力緩和が期待できる. クリープ効果は焼戻 し過程における温度保持工程を対象に解析を行う.クリー プの解析にはいくつかの理論があり、本解説ではひずみ硬 化理論²⁶⁾を適用する.ここでは高温強度が低く、クリープ 挙動が予想される内層材を対象とする.内層材のクリープ 構成式は次式に従うものとする.

$$\varepsilon_{\rm c} = A \sigma^m t^n \tag{1}$$

焼戻し保持温度 $T_{T. Keep}$ における,応力 σ =130 MPa, σ =160 MPa の各応力下で行ったクリープ試験結果から, 近似式の定数 A, m および n を求め,次式(2)を得る.

$$\varepsilon_{\rm c} = 8.43 \times 10^{-16} \sigma^{5.003} t^{0.4919} \text{ (at } T_{\rm T, \, Keep} \text{)}$$
 (2)

式(2)の妥当性は応力緩和試験によって検証できる.具体的には、内層材の試験温度として図2の $T_{T, Keep}$ を用いて初期応力130 MPaで応力緩和試験を行った.その結果と、式(2)を用いて応力緩和をシミュレーションした結果が一致することを確認した後、式(2)をクリープ効果の解析に用いる²⁷⁾.

5. 焼戻しによる残留応力解析結果と考察

図5に均一加熱焼入れにおいて、焼戻し1サイクル終了 後および焼戻し2サイクル終了後の応力分布を示す.この 応力分布はロール長さ中央断面における軸方向残留応力 o²である.まず、均一加熱焼入れ後の焼戻し1サイクル後 では、図5に示すように最大応力箇所である中心部で焼入 れ終了時と比較し33%減少した.焼戻し2サイクル後、 54%減少した.この減少量のうち1回目の焼戻しで61%、 2回目の焼戻しで39%を占める.一方、外表面の圧縮応力 は焼入れ終了時と比較して、焼戻し1回では8%減少、2 回では23%減少し内層の減少量と比べて減少幅は小さい.

図6に不均一加熱焼入れにおいて、焼戻し1サイクル終 了後および焼戻し2サイクル終了後の応力分布を示す。不 均一加熱焼入れ後に行った焼戻し1サイクル後では、最大 応力箇所で焼入れ終了時と比較し25%減少した。焼戻し 2サイクル後、46%減少し、減少幅は均一加熱焼入れより



図5 均一加熱焼入れにおける焼戻し1サイクル終了後および焼 戻し2サイクル終了後の応力分布



図6 不均一加熱焼入れにおける焼戻し1サイクル終了後および 焼戻し2サイクル終了後の応力分布

表3 クリープと変態による焼戻し残留応力への影響

	クリープ+変態	クリープ	変態
均一加熱後 不均一加熱後	-33% -25%	$-39\% \\ -24\%$	$^{+6\%}_{-1\%}$

も小さい.一方,表面の圧縮応力は,焼入れ終了時と比較 して,焼戻し1回では9%減少し,焼戻し2回では27%減 少で,いずれも均一加熱焼入れ同様でその変化は小さい.

焼戻し終了時の表面の圧縮残留応力は均一加熱焼入れよ り不均一焼入れの方が低くなっているが、熱き裂に対して 十分な応力を確保している²⁸⁾.この結果から、不均一加熱 焼入れは表面のき裂防止効果を持たせつつ、中心部からの 破壊事故を顕著に低減できることが明らかとなった.

上記の解析は材料の物性値にクリープとマルテンサイト 変態の影響を考慮した(詳細は文献¹⁹⁾参照).材料の物性 値に変態の効果をゼロとして与えることで,その影響を調 べた.**表3**にクリープと変態による応力への影響をまとめ て示す.変態効果の影響は小さく,解析にはクリープ効果 の考慮が重要であることがわかる.

6. 焼戻しによる残留応力解析のまとめ

今回はクリープ効果および変態効果を考慮した焼戻し工 程を含む熱処理の解析について紹介した.対象物は外層ハ イス,内層ダクタイル鋳鉄を用いた直径 660 mm の複合ロ ールであり,2種の焼入れ条件の後,2回の焼戻し過程にお ける解析を熱弾塑性有限要素法を用いて行い,残留応力分 布への影響を考察した.変態効果については1回目の焼戻 し冷却過程の表面の圧縮応力場によって変態が抑制される ことを考慮し,変態膨張量は50%とした.また,1回目の 焼戻しで変態が終了することを考え,2回目焼戻しの冷却 過程における変態膨張量は0%とした.以下に本解説のま とめを示す.

(1)均一加熱焼入れでは、ロール中心部の最大応力は焼入れ 後に対して1回目焼戻しにより396 MPaから33%減少し、 264 MPaになる(図5参照).2回目の焼戻しにより最大 応力は 396 MPa から 54% 減少する. 焼戻し1回目と焼戻 し2回目のそれぞれの応力低減効果は,1回目では 396 MPa から 33% 減少し,2回目では 264 MPa から 31% 減少 する.

(2)不均一加熱焼入れでは,最大応力箇所の応力は焼入れ後 に対して1回目焼戻しにより286 MPaから25%減少し, 214 MPaとなる(図6参照).2回目の焼戻しにより最大応 力は286 MPaから46%減少する.焼戻し1回目と焼戻し 2回目のそれぞれの応力低減効果は1回目では286 MPa から25%減少し,2回目では214 MPaから28%減少する. (3)焼戻し効果はクリープと変態とのそれぞれの要因により 生じる.上記(1)で述べたように,均一加熱焼入れ後の焼戻 し1回目(クリープと変態を考慮)終了時の最大応力は 396 MPaから33%減少する.焼入れ後のクリープのみを 考慮した焼戻し1回目(変態なし)終了時の最大応力は 396 MPaから39%減少する.以上のことから変態による 影響は小さく,解析にはクリープを考慮することが重要で あることがわかる(表3参照).

7. 圧延応力と残留応力を考慮した疲労強度解析

図7に残留応力解析とは別に圧延時のロールに生じる応力変動を解析し、破損事例も考慮してロールの危険箇所における3点 B_{750}^{270} , C_0^0 を耐久線図にプロットした結果を示す.記号 B_{750}^{270} を例とすると上付き添字270は図1のロールのr=270すなわちHSS/DCI境界を示し、下付き添字750はz=750の位置を示す.応力の大きさに対する、疲労耐久限界強さの比を相対安全率SFと定義して(図7(e)参照)、疲労危険度を評価する指標とした²⁹⁾.相対安全率SFはいずれも1以上あり、安全側にあるが、圧延材側に存在する B_0^{270} が相対的に最も危険側にある.一方、ロール中心部 C_0^0 では、危険度は小さく、実体ロールでの経験とかけ離れている.これは、残留応力や材料欠陥を考慮し



図7 圧延ロールの危険箇所での疲労破壊を評価するための疲労 耐久線図

ていないことによる.図7の3点 B_{750}^{270} , B_{0}^{270} , C_{0}^{0} は残留応力の解析結果を,圧延応力解析に引き継いで行った結果である.なお,残留応力0として圧延応力を明確にしている 30,31 .

図7の耐久限度線は、ロールの危険箇所が圧縮応力場に あることを考慮して著者等が提案・作製したものである。 圧縮応力場での疲労破壊は軸受等を対象にして多くの研究 例がある³²⁾.しかし、これらは通常の疲労と異なる転がり 疲労に限定されたものである.つまり通常の疲労試験の強 度のデータは、大きな圧縮場では極めて少ない⁵⁾.

それらの圧縮応力場での疲労の研究によれば、疲労き裂 発生段階では、平均応力の影響はほとんど認められず、き 裂発生寿命は応力振幅によって支配される^{33)~35)}.一方、 き裂進展段階では、完全な圧縮状態(例えば図7(c)の片振 圧縮応力振幅下)では、き裂は停留し、疲労破壊には至ら ないとされる^{33)~35)}.そこで、著者らはこれまで議論がな されていない、大きな圧縮応力場における疲労強度に対す る、「疲労限度線」を「応力振幅 – 平均応力線図」上で以下 のように考えて求めた.

はじめに、図7の修正グッドマン線ADの延長線と圧縮 片振り45°の線との交点をEとする.点Eは圧縮片振り (図7(c)) であるため、疲労に伴うすべり線は発生するが、 最終破断には至らない^{33)~35)}.そこで、点Eに最終破断を 生じさせるために必要な引張応力振幅を点Dの両振り疲 労限である σ_{wo} をもとに考察する. 図 7 (b)の点 D の σ_{wo} の引張側の応力振幅 $\sigma_a = \sigma_{wo} = 166$ MPa に対して,図7(c) の点 E の圧 縮 側 の応力振幅 $taconserved \sigma_a = 554$ MPa (=277 MPa×2)と3倍以上である.点Eでの疲労損傷は、疲労 き裂発生段階のものであり、応力振幅により支配されるの で,点Dの損傷に比べて格段に大きい.したがって,点E でき裂を進展させるための引張応力として点 F'の σwo を 考えるとそれは過大となる.一方,点 E ではこれまでの研 究からすべり線は発生するが^{5),36)},き裂の進展と最終破断 は生じない.よって、点Eと点F'の中間である点F(図7 (d))を通る直線を圧縮側平均応力における「疲労限度線」 とした.加えて圧縮強度-oBとするとともに,圧縮側の片 側疲労振幅限界 σB を強度限界域として A-D-F-G-H を耐久 線図とした.

本解説は,著者らの圧延ロールの残留応力解析^{15)~20)}と 圧延応力解析^{29),30)}の要点をまとめたものである.詳細は, それぞれの文献を参照して頂ければ幸いである.

参考文献

- Onisa, C.F. and Farrugia, D.C.J. : Int. J. Mater. Form., 1-1 (2008), 363-366.
- Pérez, A., Corral, R.L., Fuentes, R. and Colás, R. : J. Mater. Process. Technol., 153 (2004), 894–899.
- Benasciutti, D. : J. Strain Analysis., 47-5 (2012), 297-312.
- Chang, D.F. : J. Mater. Process. Technol., 94 (1999), 45-51.
- 5) Sano, Y., Hattori, T. and Haga, M. : ISIJ Int., 32-11

(1992), 1194-1201.

 6) 佐野義一:第148,149回西山記念技術講座,(1999), 1-10.

31

- 7) 佐野義一・木村和夫: 鐵と鋼, 73-9 (1987), 1154-1161.
- Schroder, K. H. : Eisenwerk Sulzau-Werfen, ESW-Handbook, (2003), 71.
- 9) Roll failures manual: The European Foundry Association, Roll Section, (2002), 19.
- 10) 小泉哲弥·枝松邦明: 鐵と鋼, 67-12 (1981), 426.
- Fu, H.G., Zhao, A.M. and Xing, J.D.: J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 10-6 (2003), 61-66.
- 12) Fu, H.G., Zhao, H.J., Du, Z.Z., Feng, Z.J., Lei, Y.P., Zhang, Y., Li, M.W., Jiang, Y.H., Zhouand, R. and Guo, H.X.: Ironmaking Steelmaking, 38-5 (2001), 338-345.
- 13) Fu, H.G., Chen, X.L., Du, Z.Z. and Lei Zhenjun, Y.P. Journal China Foundr., 6-1 (2009), 15-19.
- 14) Liu, B.C. and Zuo, S.M. : China Foundry Machinery & Technology, 4 (2015), 18–20.
- 15) Noda, N.A., Hu, K., Sano, Y., Ono, K. and Hosokawa, Y. : Steel Res. Int., 87–11 (2016), 1478–1488.
- 16) Noda, N.A., Sano, Y., Xu, W., Nakagawa, Y., Guan, W., Ono, K. and Hu, K. : Trans. Soc. Automot. Eng., 46-4 (2015), 831-837.
- 17) 佐野義一: 塑性と加工, 39-444 (1998), 2-6.
- 18) Noda, N.A., Hu, K., Sano, Y., Ono, K. and Hosokawa, Y. : Steel Res. Int., 83-3 (2017), 1600165.
- 野田尚昭・細川悠介・佐野義一・胡可軍・鳥越亮太・ 小田望:塑性と加工, 59-684 (2018), 1-7.
- Noda, N.A., Sano, Y., Aridi, M., Tsuboi, K. and Oda, N. : Metals, 8-11 (2018), 8-10.
- 21) Shen, C. : Heat Treatment of Metals, **28**-8 (2003), 50-53.
- 22) Li, S., Wu, C.J., SU, J.X. and Zhang, Y.J. : J. Univ. Sci. Technol. Beijing, **32**–3 (2010), 331–335.
- Wu, R., Wu, C. and Zhang, X. : Foundry Technology, 28-2 (2007), 190–194.
- 24)日立金属㈱:熱間圧延用遠心鋳造複合ロール及びその製造方法,WO2013/042528A1,(2013), 3-28.
- 25) 野田尚昭・Aridi, M.R.・鳥越亮太・坪井健二・佐野義 - : 塑性と加工, **61**-716 (2020), 183-189.
- 26) 宮川松男: クリープ変形理論と設計, (1963), 2-25, 日刊工業新聞社.
- 27) Tanaka, J. and Obata, T. : J. Jpn. Weld. Soc., **36**-3 (1967), 222-228.
- 28) 佐野義一: 塑性と加工, 44-505 (2003), 48-50.
- 29) Aridi, M., Noda, N.A., Sano, Y., Takata, K. and Sun, Z. : Steel Res. Int., 93–2 (2021), 2100313.
- 30) Aridi, M., Noda, N.A., Sano, Y., Takata, K., Sun, Z. and Takase, Y.: Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., (2022), 1–23.
- 31)野田尚昭・佐野義一・高瀬康・堀田源治:金属,93-4 (2023),1-14.
- 32) 長瀬光夫・清水茂成・清水英明・田部博輔・工藤浩一・ 後藤宏:鉄と鋼, 56-9 (1970), 1201-1209.
- 33) 西谷弘信·山下尚義:日本機械学会論文集, 32-242 (1966), 1456-1461.
- 34) 西谷弘信・後藤真宏:日本機械学会論文集, **50**-460 (1984), 1926-1935.
- 35)秋庭義明・田中啓介・谷口尚正:日本機械学会論文集, 53-493 (1987), 1768-1774.
- 36) Molinari, A., Pellizzari, M., Tremea, A., Biggi, A. and Corbo, G.: Mater. Sci. Technol., 21-3 (2005), 352–356.