

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'24'26'295-194.56 : 621.785.78 : 548.5

15Cr-14Ni 系耐熱鋼の微細組織におよぼす Ti の影響*

山 田 武 海**・藤 田 利 夫***

Effect of Titanium on the Microstructure of 15Cr-14Ni
Heat Resisting Steels

Takemi YAMADA and Toshio FUJITA

Synopsis:

The microstructures and hardness of 15Cr-14Ni-Ti type heat resisting steels after solution and aging treatments were investigated in order to obtain some information for the development of a high strength heat resisting steel.

It was found that the hardness of the steels increased with increasing titanium content and with decreasing the solution temperature. This is due to the dispersion hardening caused by undissolved titanium carbide particles, as explained by Orowan's by-pass process.

The solubilities of carbon and titanium carbide at solution treatment temperature were determined for some steels and the result indicated that these solubilities decreased with increasing titanium content.

The diameter of undissolved carbide particle increased with increasing titanium content and with increasing solution temperature. The dispersion density of these particles, which showed the maximum value at 0.36%Ti, decreased with increasing the solution temperature.

The chronological change of chromium and titanium carbides precipitated during heating was observed morphologically. Coarsening of cubic $M_{23}C_6$ carbide during aging was interpreted by Lifshitz-Wagner theory, and was controlled by the diffusion of chromium. The precipitation hardening in the investigated steels was attributed to the dispersion effect of chromium and titanium carbides.

(Received Feb. 17, 1973)

1. 緒 言

近年工業技術の急速な発展にともない、電力需要はめざましい伸びを示している。この需要は多く火力プラントの大型化により満たされ、昭和 46 年度には全供給電力の 75.7% が火力発電に依存するようになってきた。発電プラントの大型化高熱効率化にともない、オーステナイト系ステンレス鋼が過熱器管および主蒸気管などに使用されるようになってきた。このような鋼は高温で使用すると炭化物が析出する弱析出硬化型鋼が多く、炭化物の析出が鋼の高温強さを支配する重要な要因であると一般に考えられている。しかし炭化物の挙動についてこの種の鋼の高温強さを説明するに足る十分な資料が得られているとはいえず、弱析出硬化型オーステナイト系耐熱鋼の高温強さと微細組織の関係を論ずるためにも、新しい耐熱鋼を開発するための指針を得るためにも炭化物の挙動を十分に把握する必要がある。さらに、これは

学問的にも興味深いことである。

とくに 1956 年頃アメリカにおいて TP 321 鋼の過熱器管の破損事故が起こり、Ti 入りオーステナイト鋼の高温強さに関する研究が盛んに行なわれ、あわせてその組織についても検討がなされるようになってきた。三好と数井¹⁾、三好²⁾、三好³⁾、三好と行俊⁴⁾は 18-8 Ti 鋼に関する一連の研究で析出炭化物は TiC, $M_{23}C_6$, Cr_3C_2 であり、量的には TiC が圧倒的に多く、800~900°C で最も多量に析出することを示した。また織田ら⁵⁾と篠田ら⁶⁾は 321 鋼の 650°C における微細組織変化を調べ、析出炭化物は $M_{23}C_6$ と粒状あるいは針状 TiC であることを明らかにしている。Van ASWEGEN ら⁷⁾は TiC が積層欠陥上に析出し、この場合には、TiC の成

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表
昭和48年2月17日受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition of specimens(wt%).

Steel No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Fe
S-1	0.16	0.40	1.68	0.008	0.010	15.61	14.03	—	Bal
S-2	0.16	0.40	1.39	0.007	0.012	15.52	14.13	0.02	//
S-3	0.17	0.43	1.38	0.007	0.010	15.56	14.08	0.07	//
S-4	0.19	0.43	1.28	0.007	0.008	15.52	14.13	0.15	//
S-5	0.17	0.44	1.42	0.007	0.011	15.61	14.22	0.36	//
S-6	0.19	0.48	1.38	0.007	0.012	15.61	14.32	0.60	//
S-7	0.15	0.41	1.43	0.002	0.007	14.38	13.79	1.16	//
S-8	0.17	0.38	1.20	0.009	0.019	13.60	13.63	—	//
S-9	0.17	0.43	1.19	0.008	0.009	14.46	13.78	0.66	//

長速度が著しく遅れることを、また HARDING と HO-NEYCOMBE⁸⁾ は積層欠陥上に TiC が析出すると著しく強さを増すことを示している。しかしこのように多くの研究がなされているにもかかわらず、定量的に炭化物の挙動を調べようとした試みはない。とくに溶体化処理状態における未固溶炭化物の挙動についてはあまり研究されておらず、Ti 入りオーステナイト系耐熱鋼の微細組織を論ずるのにきわめて不十分である。したがって Ti 入りオーステナイト鋼の高温強さと微細組織を論ずるためには、まずその微細組織を定量的に理解することが急を要する課題である。

そこで本研究はオーステナイト系耐熱鋼の高温強さに有害である σ 相の析出を抑制するため従来の 18-8 系ステンレス鋼の炭素量を増し、Cr 量を 15% に減少させ、Ni 量を 14% に増した 0.15C-15Cr-14Ni 鋼を基本組成とし、Ti 含有量を 0~1.16% まで変化させた鋼の溶体化処理状態における炭素の溶解度、未固溶炭化物の形状分布、オーステナイト粒径と硬さ、また時効中の析出炭化物の種類と形状分布および硬さなどの変化をできるだけ定量的に調査して、0.15C-15Cr-14Ni 系耐熱鋼の微細組織と硬さにおよぼす Ti の効果を定量的に論じ、Ti 入りオーステナイト系耐熱鋼の高温強さと組織的因子の関係を論ずるための基礎資料を得ることを目的として行なったものである。

2. 供試材ならびに実験方法

Table 1 に示すような 9 種類の鋼を試験に供した。なお、N 含有量は 0.015~0.024% である。S-1~7 は 10 kg 大気中高周波溶解炉、S-8, 9 は 50 kg 大気中高周波溶解炉で溶製し、それぞれ 6 kg, 20 kg の鋼塊に鑄造したものである。溶解原料として高炭素 Ferro-Cr, 低炭素 Ferro-Cr, 金属 Ti, 金属 Si, 金属 Mn, 電解 Cr, 電解 Ni, 電解 Fe を用いた。各鋼塊は 1150°C で 8 mm の角棒に鍛圧加工して試験に供した。

S-1, 6, 7 の 900~1300°C-1 hr, WQ の溶体化処理

状態における未固溶炭素量を 10% HCl メタノール溶液中で 10~30 mA/cm² の電流密度で電解抽出した残渣の化学分析結果、単位重量の試料から抽出し得た残渣（以下簡略に収率で示す）から算出して求め、全炭素含有量から未固溶炭素量を引いたものを溶体化処理状態における炭素の溶解度とした。同様に未固溶 Ti 量についても求めた。また残渣の X 線回折を行ない未固溶炭窒化物の同定を行なった。1200°C-1hr, WQ の溶体化処理をほどこした S-1~7 の未固溶炭素および Ti 量を前述と同様な電解分離法により求め、未固溶炭窒化物の挙動と Ti 含有量の関係を調べた。溶体化処理状態の未固溶炭窒化物の形状分布を抽出レプリカ法による電子顕微鏡組織観察により調べた。抽出レプリカは第一段腐食は 10% 酢酸水溶液 (20°C 以下) 中で、10V で 17 sec 電解腐食を行ない、高真空中でカーボン蒸着後、塩酸：硝酸：エチレングリコール=1:1.5:2 の混合液で第二段腐食を行ない、カーボン膜が浮上後ただちにすくい上げ、第二段腐食液中に 1~2 sec 浸漬後、エタノール中で 2 回洗浄したのち、通常の方法でシートメッシュにすくいあげた。溶体化処理状態における未固溶炭化物の粒径は 10 枚以上の電子顕微鏡組織写真より 10 個以上の未固溶炭化物を任意に選択して、その粒径を測定したものの平均値をもつて示し、未固溶炭化物の分布密度は任意に観察した 30 視野中の未固溶炭化物の数を求め、単位面積当たりの個数に換算したものである。また溶体化処理状態の硬さおよびオーステナイト粒径を測定し、0.15C-15Cr-14Ni 鋼の溶体化処理状態の組織におよぼす Ti の効果を系統的に検討した。

時効硬化特性ならびに時効中の微細組織変化を 1200°C-1 hr, WQ の溶体化処理を施した S-1, 2, 5, 6 につき 600~750°C で 10000hr まで時効して調べた。微細組織はカーボン抽出レプリカの電子顕微鏡観察により調査し、時効中の析出炭化物の形状分布の変化を調べ、それらと Ti 含有量の関係を検討した。また S-1, 6 につき 650°C で 3, 30, 300, 3000hr 時効した試料の炭化物

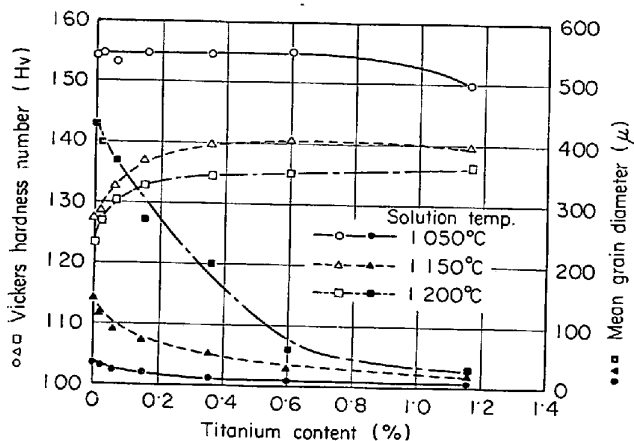


Fig. 1. Plots of hardness and grain diameter against titanium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

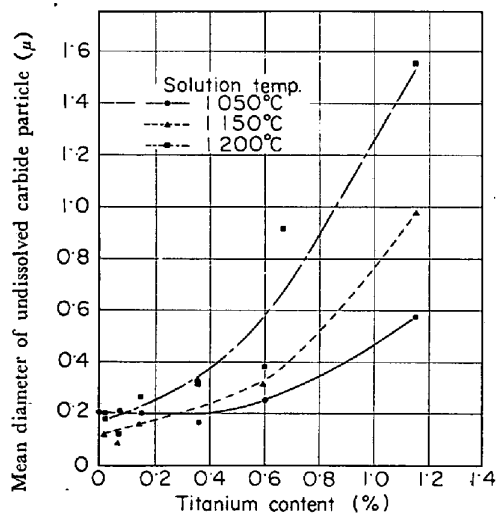


Fig. 2. Relationship between mean diameter of undissolved carbide particles and titanium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

の電解抽出を前述の方法により行ない、残渣の収率、化学分析結果、X線回折結果から炭化物反応を定量的に検討した。

3. 実験結果

3.1 溶体化処理状態の組織

1050, 1150, 1200°C-1 hr, WQ の溶体化処理を施した S-1~7 の溶体化かたさ、オーステナイト粒径、未固溶炭化物の粒径と分布密度を調べ、これらの諸因子におよぼすTiの効果を検討した。Fig. 1は溶体化硬さおよびオーステナイト粒径とTi含有量の関係を示した。Ti含有量の増加にともない硬さは増大し、オーステナイト粒径は減少する傾向を示す。この傾向は低Ti側、高温

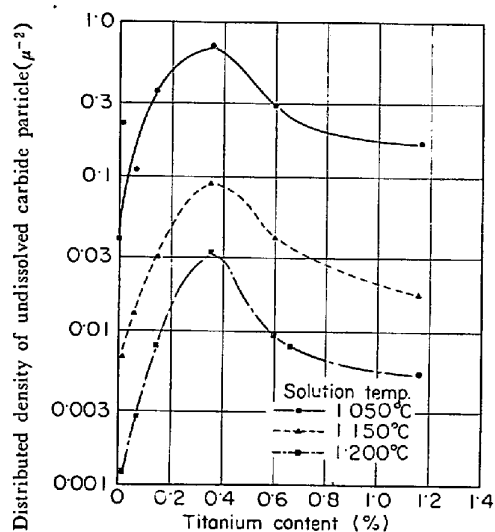


Fig. 3. Relationship between distributed density of undissolved carbide particles and titanium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

ほど顕著であるが、高Ti側、低温ではTi含有量の増加にともなうこれらの変化はほとんど認められなくなる。Fig. 2に各溶体化処理状態における未固溶炭化物粒径におよぼすTiの効果を示した。試験したすべての溶体化処理温度でTi量の増加にともない未固溶炭化物粒径は増す。この傾向は高Ti側および高温ほど顕著である。また低Ti側を除いて溶体化処理温度の上昇にともない未固溶炭化物粒径は増大する。1050°C溶体化処理状態の0.36%以下のTi含有量で比較的未固溶炭化物粒径が大きくなっている。これは未固溶炭化物の一部に $M_{23}C_6$ が含まれているためである。なお未固溶 $M_{23}C_6$ の存在は電子線回折により確認した。低Ti側、低温溶体化処理状態を除いて未固溶炭化物はすべてTiCであることが電子線回折の結果明らかとなった。Fig. 3は1050, 1150, 1200°Cの各溶体化処理状態における未固溶炭化物の分布密度におよぼすTiの効果を示したものである。すべての溶体化処理状態で0.36%までTi含有量の増加にともない分布密度は急激に増し、0.36%Ti付近で最大分布密度を示したのち、それ以上のTi含有量ではTi量の増加にともない漸次減少する。またこの試料においても未固溶炭化物の分布密度は溶体化処理温度の上昇にともない減少する。1200°C溶体化処理状態における未固溶炭素量および固溶炭素量とTi含有量の関係をFig. 4に示した。未固溶炭素量はTi含有量の増加にともない増し、当然のことながら固溶炭素量は減少する。また抽出残渣のX線回折を行なった結果、1200°C溶体化処理状態における未固溶炭化物は0.07%

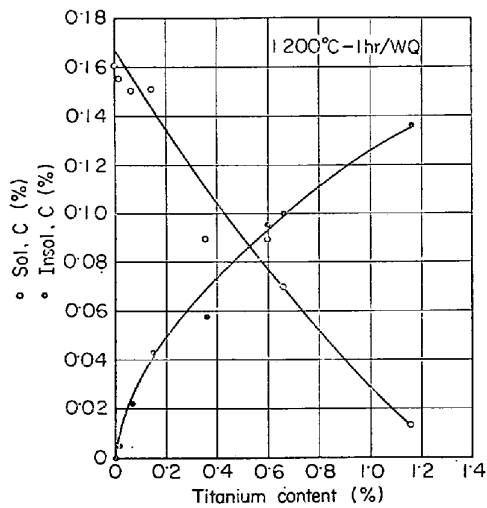


Fig. 4. Undissolved and dissolved carbon content as a function of titanium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

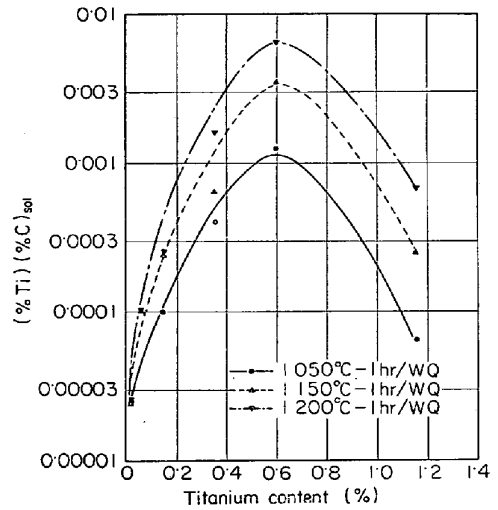
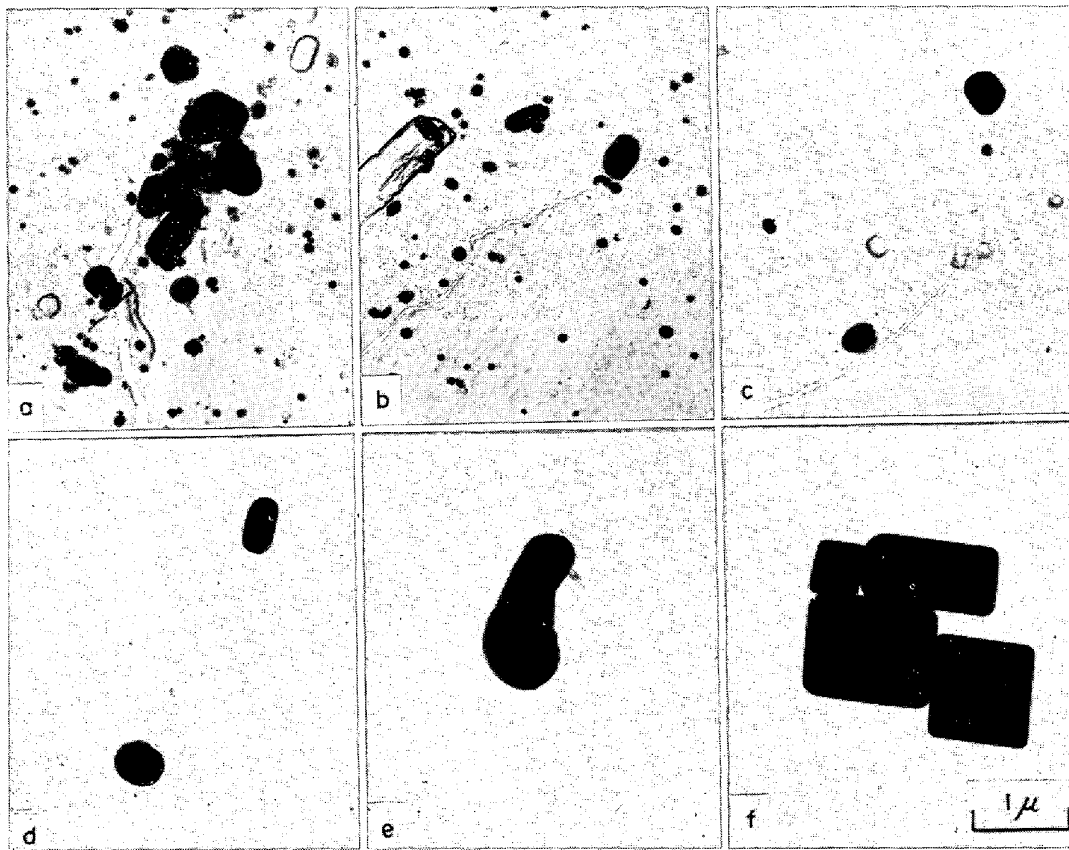


Fig. 5. Relationships between solubility products of titanium carbide and titanium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.



a) 1050°C-1 hr/WQ, b) 1100°C-1 hr/WQ, c) 1150°C-1 hr/WQ, d) 1200°C-1 hr/WQ, e) 1250°C-1 hr/WQ, f) 1300°C-1 hr/WQ.

Photo. 1. Electron microstructures of S-6 after solution treatment.

以上の Ti 含有量ではすべて TiC であることが明らかとなった。0.02%Ti 鋼の残査の X 線回折では未固溶の確認はできなかつたが、抽出レプリカ法による電子顕

微鏡組織観察および電子線回折から未固溶の存在がほぼ確認された。Fig. 5 に各溶体化処理状態における TiC の溶解度積と Ti 含有量の関係を示した。TiC の溶解

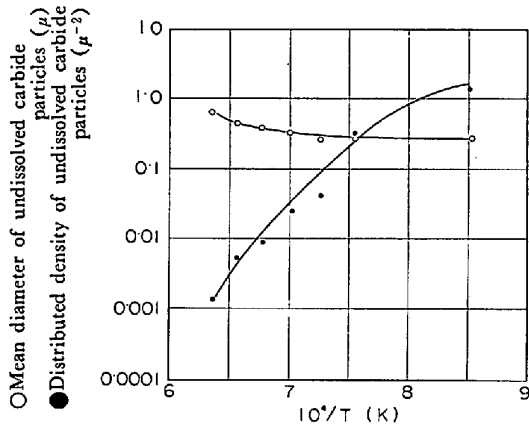


Fig. 6. Arrhenius plots for mean diameter and distributed density of undissolved carbide particles in S-6.

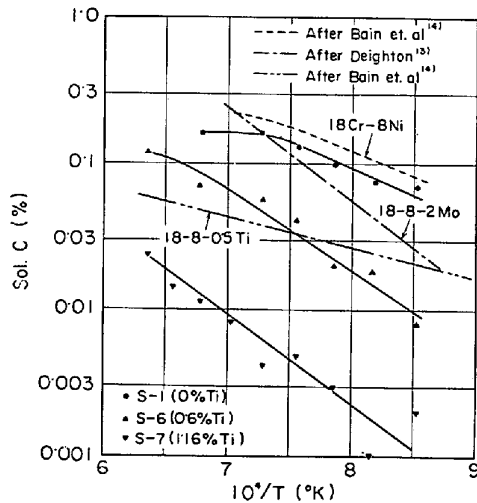


Fig. 7. Carbon solubility in S-1, 6 and 7.

度積はすべての溶体化処理温度で約0.6%で最大値を示す上に凸のTi含有量依存性を示す。

つぎに未固溶炭化物の形状分布および固溶炭素量と溶体化処理温度の関係を調べた。Photo. 1は1050°C～1300°Cで各1hr溶体化処理後水冷したS-6の電子顕微鏡組織である。1150°C以下で溶体化処理した際の未固溶炭化物はほとんど粒状であるが、1200°C以上では前記の粒状のほかにf)に示すような立方体状炭化物がしばしば認められる。これらの未固溶炭化物はほとんどすべてTiCであり、低温溶体化処理状態でまれにM₂₃C₆であることが、電子線回折の結果明らかとなった。S-6について900～1300°Cの溶体化処理状態における未固溶炭化物の平均粒径と分布密度を前述の方法により測定し、ArrheniusプロットしたのがFig. 6である。図から未固溶炭化物の粒径は溶体化処理温度の上昇にともない、わずかではあるが増大し、一方その分布密度は急激に減少することがわかる。すなわち溶体化処理温度の上

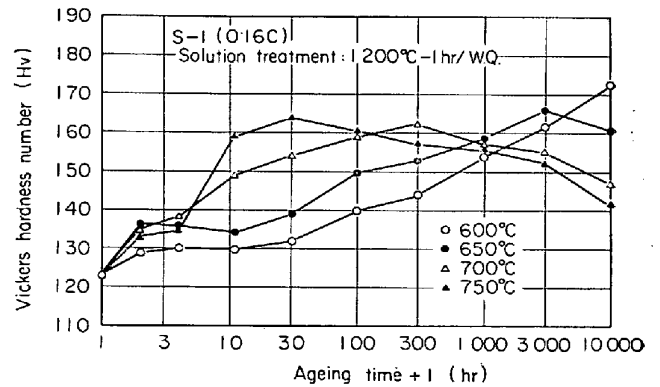


Fig. 8. Age hardening curves of S-1.

昇にともない未固溶炭化物は極めて緩慢な成長をし、一方では著しく急激な固溶をしているわけである。S-1, 6, 7について900～1300°Cの溶体化処理状態における固溶炭素量をArrheniusプロットしてFig. 7に示した。各試料とも固溶炭素量は1/Tに対してかなりよい直線関係を示すので、各試料の溶体化処理状態における炭素の固溶量を示す実験式を求めると、

$$S-1: \log(C\%) = 1.35 - 2950/T(^{\circ}k) \dots\dots\dots (1)$$

$$S-6: \log(C\%) = 1.67 - 4050/T(^{\circ}k) \dots\dots\dots (2)$$

$$S-7: \log(C\%) = 1.94 - 5710/T(^{\circ}k) \dots\dots\dots (3)$$

となる。電解抽出残渣のX線回折の結果、S-1の未固溶炭化物はすべてM₂₃C₆であり、S-6, 7では低温溶体化処理状態でM₂₃C₆のようなピークが認められたが、大部分がTiCであつた。そこで抽出残渣の収率およびTi, Cについての化学分析結果から不溶TiおよびC量を計算し、さらに成分的に生成可能なTiCを形成するTiおよびC量から不溶TiおよびC量を引いて固溶しているTiCを形成しようと考えられるTiおよびC量を求め、溶体化処理状態におけるTiCの溶解度積を示す実験式を求めると、

$$S-6: \log(Ti\%)(C\%) = 4.21 - 9850/T(^{\circ}k) \dots\dots\dots (4)$$

$$S-7: \log(Ti\%)(C\%) = 4.19 - 11000/T(^{\circ}k) \dots\dots\dots (5)$$

となる。

3.2 時効硬化特性と時効組織変化

ここでは1200°Cで溶体化処理をしたS-1, 2, 5, 6の時効硬化特性および時効中の微細組織変化を調べ、硬さと組織におよぼすTiの効果を検討した。Fig. 8に1200°C-1hr/WQの溶体化処理を施したS-1の時効硬化特性を示した。1～2の例外を除いてすべての試料、時効温度で時効硬化曲線は、比較的緩慢な硬化のうち、急激な硬化を示し、やがて過時効軟化する傾向を示

Table 2. Age hardening properties of S-1, 2, 5 and 6.

	Ageing temperature	Steel No			
		S-1	S-2	S-5	S-6
Onset of over-ageing	600°C	10 000hr	10 000hr	3 000hr	3 000hr
	650°C	3 000hr	1 000hr	1 000hr	300hr
	700°C	300hr	100hr	100hr	30hr
	750°C	30hr	10hr	10hr	3hr
Amount of maximum age-hardening	600°C	50Hv	49Hv	46Hv	41Hv
	650°C	43Hv	42Hv	42Hv	35Hv
	700°C	39Hv	40Hv	44Hv	43Hv
	750°C	39Hv	39Hv	48Hv	35Hv

している。以後緩慢な硬化を一次硬化、急激な硬化を二次硬化と称する。一次硬化は 1 hr 時効後に始まり二次硬化は 600°C 時効で 100~300 hr 時効後、650°C では 10~30hr, 700°C では 3~10hr, 750°C では 1~3 hr 時効後に始まる。一次および二次硬化の開始する時間は Ti 含有量にほとんど依存しない。過時効軟化を開始する時間と最大硬化量を S-1, 2, 5, 6 の時効試験結果について調べ、Table 2 に示した。各試料とも過時効軟化

を開始する時間は時効温度の上昇、Ti 含有量の増加にともない短時間側に移行する。一方最大硬化量は温度および Ti 含有量にあまり依存しないで約 42 ± 8 で示される。

Photo. 2, 3, 4 に 1200°C で溶体化処理した S-1, 5, 6 の 700°C で時効した電子顕微鏡組織の一部を示した。S-1 (Photo. 2), S-2 においては 1~10hr 時効組織に粒界もしくはその近傍に塊状の炭化物が認められ、10~100hr 以上の時効組織に立方体状炭化物が認められる。これらの炭化物はいずれも $M_{23}C_6$ であることが電子線回折の結果明らかとなった。これらの形態の異なる $M_{23}C_6$ はそれぞれ別に核発生するもので、この二つの炭化物反応を簡略に示すと

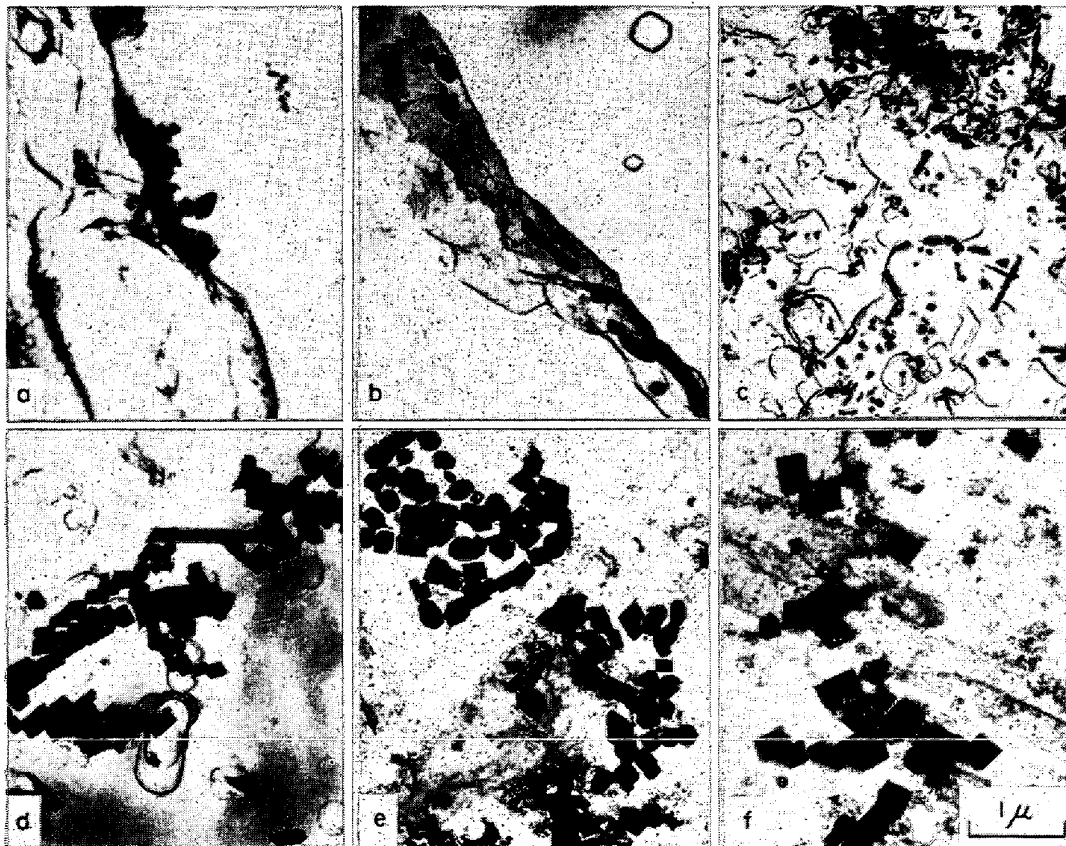
塊状 $M_{23}C_6$ (粒界とその付近) ;

核発生→成長→消滅

立方体状 $M_{23}C_6$ (粒界付近から粒内へ)

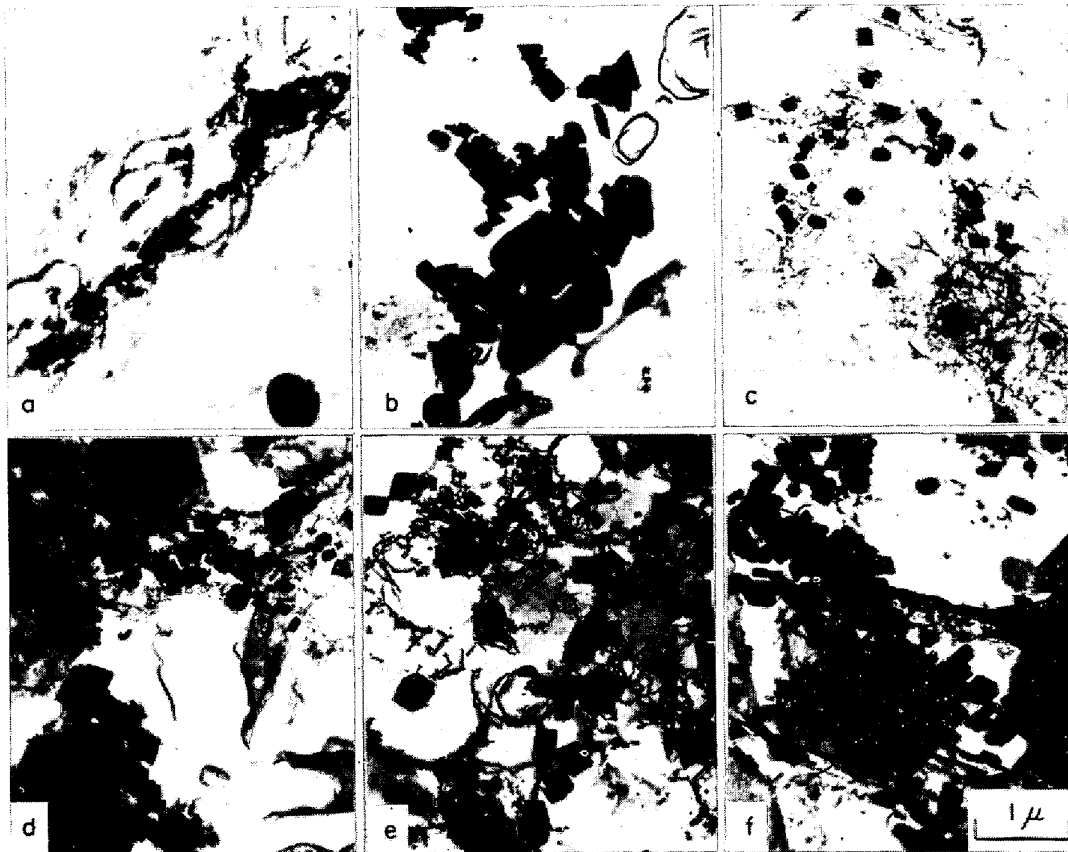
核発生→成長

のようになる。S-5 (Photo. 4), 6 (Photo. 5) では 1~10hr 時効組織に粒界もしくは未固溶 TiC の近傍に前述の塊状炭化物が認められ、これらの炭化物は大半が



a) aged for 1 hr, b) aged for 10 hr, c) aged for 100 hr, d) aged for 1 000 hr, e) aged for 3 000 hr, f) aged for 10 000 hr.

Photo. 2. Electron microstructures of S-1 after ageing at 700°C.



a) aged for 1 hr, b) aged for 10 hr, c) aged for 100 hr, d) aged for 1000 hr, e) aged for 3000 hr, f) aged for 10000 hr.

Photo. 3. Electron microstructures S-5 after ageing at 700°C.

$M_{23}C_6$ であることが電子線回折の結果明らかとなつた。なおこの塊状炭化物の回折像にしばしば TiC の像が認められたが、これは未固溶 TiC の回折像である可能性もあり、さらに検討する必要がある。100hr 以上の時効組織では前述の立方体状 $M_{23}C_6$ のほかに糸状炭化物が認められた。この糸状析出物は電子線回折の結果、TiC であることが明らかとなつた。糸状 TiC の析出する場合の微細組織変化を概述すると、

塊状 $M_{23}C_6$ (粒界もしくはその付近と未固溶 TiC 付近) ;

核発生→成長→消滅

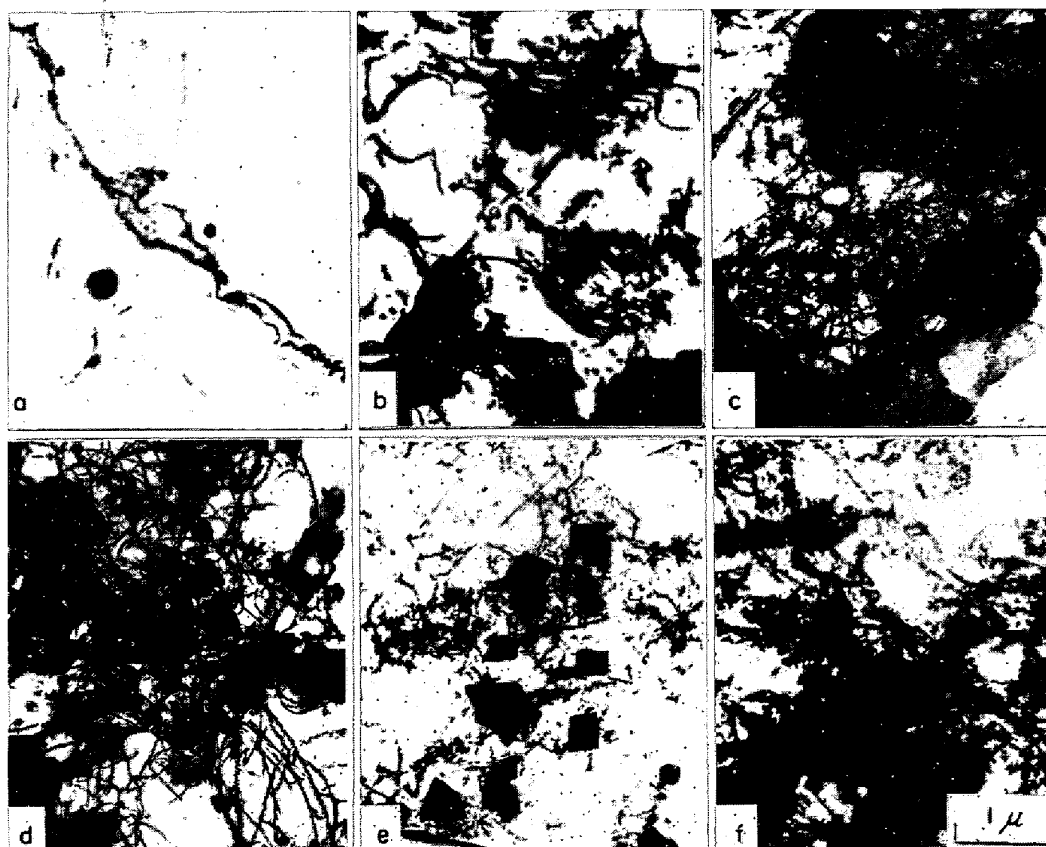
立方体状 $M_{23}C_6$: 核発生→成長

糸状 TiC : 核発生→成長

のようになる。ここでは便宜的に炭化物の形状を塊状、立方体状、糸状で示したが、塊状 $M_{23}C_6$ はほかに棒状、粒状、三角形状、デンドライト状などの異なる形態を、立方体状 $M_{23}C_6$ はほかに連鎖状、短冊状、三角形状などの異なる形状を、糸状 TiC は時に微細粒状を示す。しかしこれらは基本的には個々の形状の炭化物の成長過程に含まれるものであつたり、立体幾何学的に可能な形状

であつたりするので、とりわけそれらを区別して論ずる必要はないと考えられる。一方この3つの形態上の分類をすべて1つにして論ずるのは前述のごとく、その核発生を異にするので好ましくない。立方体状 $M_{23}C_6$ は全試料において 600°C では 1000hr 以上、650°C では 100hr 以上、700°C では 100hr 以上、750°C では 10hr 以上時効後の組織に認められる。本実験の範囲では立方体状 $M_{23}C_6$ の析出開始におよぼす Ti の効果はほとんど認められない。また糸状 TiC は S-5, 6 にのみ認められ、その析出開始は立方体状 $M_{23}C_6$ のそれとほとんど同じである。 $M_{23}C_6$ と TiC が共に析出する S-5 と S-6 においては 600, 650°C 時効の場合 $M_{23}C_6$ の析出が比較的支配的であり、700, 750°C では TiC の析出が支配的である。とくに S-6 の 750°C 時効組織では立方体状 $M_{23}C_6$ がほとんど認められなくなる。また糸状 TiC の成長速度は立方体状 $M_{23}C_6$ のそれに比べ著しく小さい。

Fig. 9 の S-1, 5 の 600~750°C における時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径の変化を示した。これは時効後の試料から別々に3回抽出レプリカの作成を行ない、



a) aged for 1 hr, b) aged for 10 hr, c) aged for 100 hr, d) aged for 1000 hr, e) aged for 3000 hr, f) aged for 10000 hr.

Photo. 4. Electron microstructures of S-6 after ageing at 700°C.

12~60 視野の電子顕微鏡組織写真から、30~300 個の立方体状 $M_{23}C_6$ を任意に選び出し、その粒径を測定したものの相加平均を平均粒径とした。なお同一試料の炭化物粒径は正規分布を示し、抽出レプリカ作成による変化は少なく、むしろ場所による変化が大きい。こういった不都合は測定視野数と測定炭化物の数を増やすことにより克服することができた。一般に炭化物の平均粒径 D_p は

$$D_p = At^n \exp(Q/RT) \dots\dots\dots (6)$$

で示すことができる。ここで A は頻度因子、 t は時効時間、 n は粒径の時間指数、 Q は粒成長の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は時効温度の絶対温度である。S-1, 2, 5, 6 について測定した結果から時間指数 n は時効の進行にともない 0.60 から 0.080 ぐらいまで変化する傾向を示す。この時間指数の減少は高温時効ほど顕著である。図から各試料の A , n , Q の平均値を求め、Table 3 に示した。時間指数 n は平均的に 0.32 を示し、立方体状 $M_{23}C_6$ の成長が $t^{1/3}$ 則に従うことを示している。また頻度因子 A は約 3.8×10^4 で Ti 含有量の変化にともなう系統的变化は認められない。粒成長の活性化

エネルギーも約 22.2 kcal/mol で、Ti 含有量にほとんど依存しない。600~750°C においては 0.02% Ti の添加による炭化物粒径の変化はほとんど認められないが、0.36% 以上の Ti の添加により立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径はわずかに大きくなる傾向を示す。Fig. 10 に時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度の変化を S-1, 5 について示した。分布密度は任意に選び出した 10 視野の電子顕微鏡組織写真から線分析法により求めた。一般に立方体状の分布密度は時効の進行にともない増し、最大分布密度を示したのち、漸次減少する。最大分布密度は時効温度の上昇にともない低下し、それを示す時間は短時間側へ移行する。また S-1, 2, 5, 6 の分布密度の変化を比較すると、Ti 含有量の増加にともない分布密度は 0.02% Ti ではほとんど変化が認められないが、0.36% 以上の Ti 含有量では減少する。

Fig. 11 に 1200°C で溶体化処理を行なった S-1 と S-6 の 650°C 時効中の不溶炭素量の変化を示した。これは電解抽出残渣の収率と化学分析結果から算出したもので、S-6 における TiC を形成する炭素量は Ti についての化学分析結果から計算し、全析出炭素量から TiC

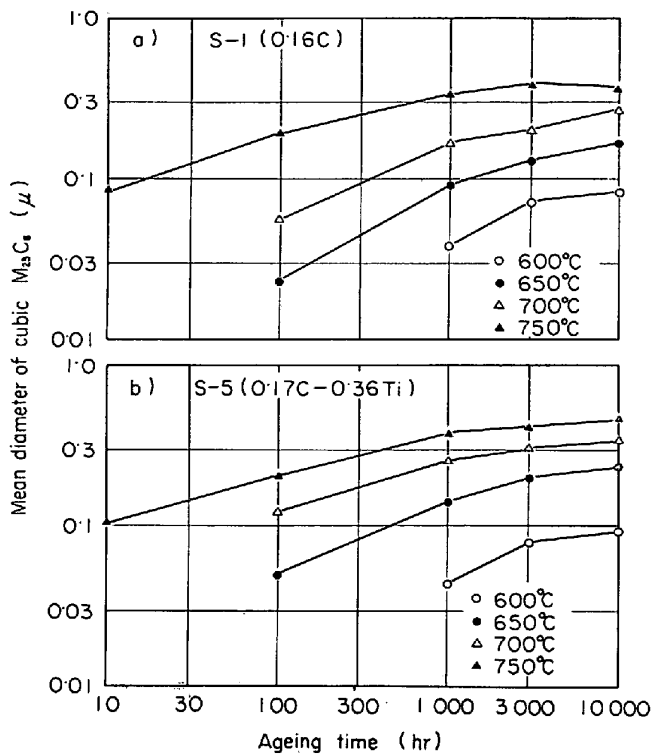


Fig. 9. Relationship between mean diameter of cubic $M_{23}C_6$ particles and ageing time for S-1 and S-5, solution treated at 1200°C for 1 hr.

Table 3. Comparison of experimental results obtained for various steels.

Steel No	Frequency factor	Exponent	Activation energy
S-1	4.03×10^4	0.35	22 600 cal/mol
S-2	2.83×10^4	0.34	22 100 cal/mol
S-5	4.40×10^4	0.27	22 300 cal/mol
S-6	3.80×10^4	0.31	21 800 cal/mol

を形成する炭素量を引いたものを $M_{23}C_6$ を形成する炭素量として示した. この計算は S-6 の抽出残渣の X 線回折の結果, すなわち析出炭化物が TiC と $M_{23}C_6$ のみであることを基礎としたものである. $M_{23}C_6$ を形成する炭素量は S-1 においては 3~30hr で $t^{0.86}$, 30~300hr で $t^{0.60}$, 300~3000hr で $t^{0.57}$ に比例して増し, S-6 においてはそれぞれ $t^{0.87}$, $t^{0.46}$, $t^{0.22}$ に比例して増す. したがって時間指数は時効の進行にともない漸次減少する. また S-6 の $M_{23}C_6$ を形成する炭素量は 1000 hr 付近までは S-1 のそれより多いが, 3000hr では逆転して S-1 の炭素量が S-6 のそれより多くなる. S-6 において TiC を形成する炭素量は 300hr までにわずかに増すが, 3000hr 時効でわずかに減少する.

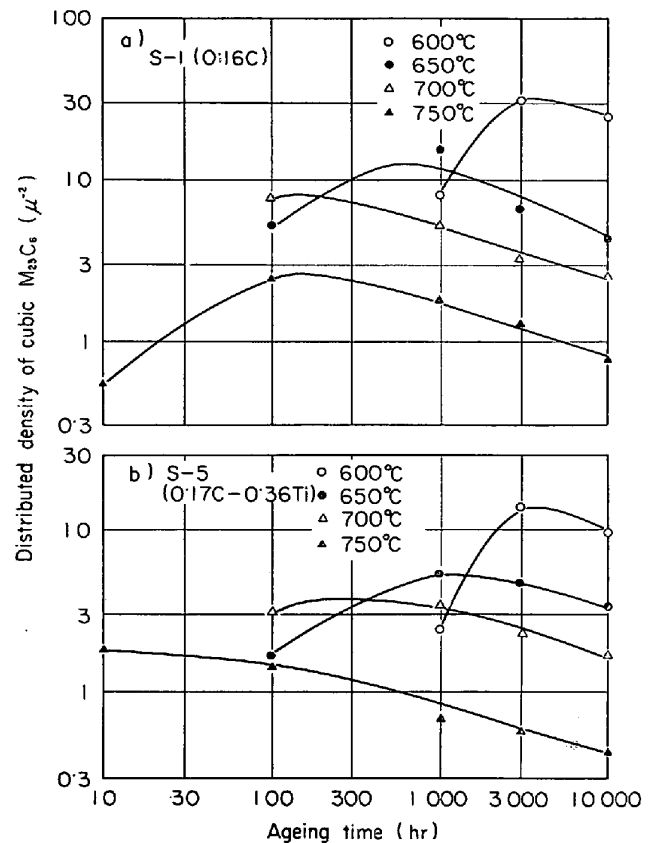


Fig. 10. Relationship between distributed density of cubic $M_{23}C_6$ particles and ageing time for S-5, solution treated at 1200°C for 1 hr.

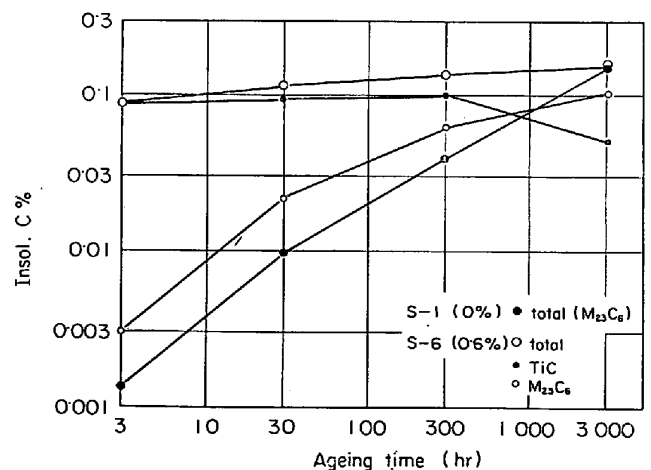


Fig. 11. Changes of undissolved carbon content of S-1 and S-6 during ageing at 650°C .

4. 考 察

4.1 溶体化処理組織

GLEN⁹⁾¹⁰⁾ が指摘しているように, 金属材料のクリープ抵抗は初期組織により支配されるところの固有クリープ抵抗と, クリープ変形中の析出などにより支配され

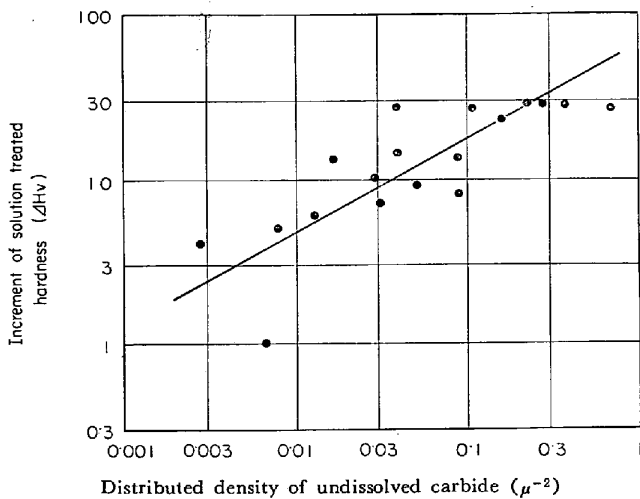


Fig. 12. Relationship between increment of solution treated hardness and density of undissolved carbide particles.

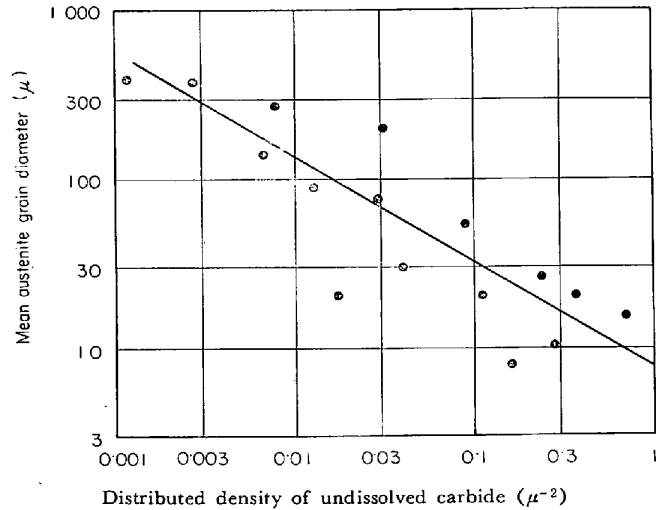


Fig. 13. Relationship between mean diameter of austenite grain and distributed density of undissolved carbide particle.

る潜在クリープ抵抗に大別される。オーステナイト系耐熱鋼のクリープ特性を論ずるには固有クリープ抵抗については結晶粒度、未固溶炭化物などによる分散強化、固溶強化などを、潜在クリープ抵抗については炭化物などの析出強化などを十分に検討する必要がある。ここでは固有クリープ抵抗を支配する溶体化処理状態の組織、炭素および TiC の溶解度などについて検討する。これらの因子はすべて相互関係があり、とくに未固溶炭化物の分散は溶体化硬さおよびオーステナイト粒径と密接な関係のあることが明らかになった。

1150°C で溶体化処理した S-1 の硬さを基準硬さとし、各試料の硬さの増分 ΔH_v と未固溶炭化物の分布密度 n_I との関係を図 12 に示した。 ΔH_v は n_I の増加にともない増し、その関係は実験式として次のように示される。

$$\Delta H_v = 64n_I^{0.56} \dots\dots\dots (7)$$

これは立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度と硬さの増分のところ (4.2 の後半) で検討するような OROWAN の分散強化機構により説明される。一方オーステナイト粒径 D_T と未固溶炭化物の分布密度 n_I との間にも、図 13 に示すような関係が認められ、図から両者の関係を示す実験式を求めると

$$D_T = 7.6n_I^{-0.61} \dots\dots\dots (8)$$

となる。すなわち、未固溶炭化物の分布が密なほどオーステナイト粒径は小さくなる傾向を示す。したがって IRVINE ら¹¹⁾ の提案によるクリープ強度を支配する組織的因子のうち、溶体化処理状態で決定される結晶粒度と分散強化はおもに未固溶炭化物の分布密度に依存しており、これは興味深いことである。

つぎに炭素および TiC の溶解度について検討する。これは IRVINE ら¹¹⁾ の提案によるクリープ抵抗を支配する因子のうち、固溶強化と析出強化に関する比較的重要な因子である。PICKERING¹²⁾ は高温溶体化にともなう 321 鋼のクリープ破断強さの上昇が TiC を多く固溶させることによりクリープ変形中の TiC の析出効果を大きくすることに起因することを示した。しかし溶体化処理状態における炭素の固溶量について実際に調べた研究はほとんど認められず、今日までの研究では平衡溶解度を示す式から溶体化処理状態の固溶量を求めて、高温強さとの関係を論じたものが多い。ここでは比較的多くの研究がなされている C および TiC の平衡溶解度と本研究で得られた結果とを比較してみる。DEIGHTON¹³⁾ は 316 鋼における炭素の平衡溶解度を 50~2000ppm の範囲で炭素含有量を変化させ 750~1100°C で焼鈍し、電子顕微鏡組織観察結果から次式を得ている。

$$\log(C_{ppm}) = 7.771 - 6.272/T \pm 0.115 \dots\dots (9)$$

一方 BAIN ら⁴⁾ は 0.03~0.20%C を含む 18-8 ステンレス鋼における炭素の溶解度を 650~1100°C で調べ、図 6 に示すような結果を得ている。本実験で得られた S-1 の結果は偶然にも DEIGHTON の結果¹³⁾ と BAIN らの結果⁴⁾ との中間的値を示しており、それほど不適当な値とは思われない。

TiC の平衡溶解度積については多くの資料が報告されているわけではない。盛ら¹⁵⁾ は Fe-0.76%Ti-0.20%C について 1000~1350°C の温度範囲で 6N-HCl 不溶性 Ti 量を分析し、 $TiC = Ti + C$ 反応の平衡濃度積を求め、次式を得た。

$$\log(Ti\%) (C\%) = 5.12 - 10.300/T \dots\dots (10)$$

BAIN ら¹⁴⁾は 18%Cr-8%Ni-0.5%Ti 鋼の炭素の溶解度を 0.055%C につき 500~1200°C で求め、Fig. 6 に併記したような結果を得ている。BAIN らの結果¹⁴⁾は本実験結果と比べ傾斜がゆるやかであるが、固溶炭素量は 900~1300°C で S-6 について得られた結果とかなりよい一致を示している。一方、盛ら¹⁵⁾の結果は第一項、第二項ともに本実験結果より大きな値を示しているが、これは化学組成などの相違に起因するものであろう。本実験で得られた興味ある事実は、溶体化処理状態における TiC の溶解度積が Ti 含有量に依存することである (Fig. 5 参照)。この理由としては本実験結果が溶体化処理状態における結果であることなどが考えられるが、Arrhenius プロットにより得られる TiC の溶解度積を示す式ではこういつたわずかな差異を見逃しやすく、いわば Arrhenius の式の限界外のことであるともいえる。少なくとも現時点では溶体化処理状態における TiC の溶解度を論ずるには Ti および炭素含有量について十分な考慮をするか、実際に電解抽出法などによりその溶解度を調べるべきである。

4.2 時効硬化特性と微細組織変化

MAHLA と NIELSEN¹⁶⁾ は 304 ステンレス鋼 (18Cr-8Ni-0.08C_{max}) における炭化物の析出を電子顕微鏡組織観察により加熱時間および温度を変化させて調べ、次のような結論を得ている。析出する炭化物は Cr₂₃C₆ であり、時効の進行にともない樹枝状炭化物が粒界に析出し、それが成長したのち、成長した樹枝の枝の部分が分解する。さらに時効すると連鏡状の立方体状炭化物のような幾何学的に安定な形状に変化する。KINZEL¹⁷⁾は 304 ステンレス鋼に析出する Cr₂₃C₆ の形態学的分類を試み、次のようなことを明らかにした。304 鋼に析出する Cr₂₃C₆ の形態は i) LEAFY, ii) GRID, iii) TRIANGULAR, iv) CUBE, v) Ribbon and Rod に分類され、i) は粒界、ii) は双晶の先端、iii) は双晶粒界に多く析出する。三好と行俊¹⁸⁾ は 18-8 系ステンレス鋼の 600°~700°C クリープ破断組織観察を行ない、また耳野ら¹⁹⁾は 304 鋼を 650°C で 10000hr まで時効して、その組織変化を調べ、M₂₃C₆ の形態変化を明らかにしている。

これらの報告に見られる M₂₃C₆ の形態学的変化は表現上の違いこそあるが、本質的には MAHLA と NIELSEN¹⁶⁾の観察と大きな差はない。しいてその差を捜せば、MAHLA と NIELSEN¹⁶⁾の示した粒界に析出する樹枝状炭化物が分解して幾何学的に安定な炭化物に変化する過程が、三好と行俊¹⁸⁾および耳野ら¹⁹⁾の観察では認められなかつたことである。しかしいづれも粒内に短冊状、珠数状 M₂₃C₆ を認めていることから樹枝状 M₂₃C₆ の分解は

ともかくとして、幾何学的に安定な炭化物の析出する過程は含まれていると考えるべきであろう。このような形態上の分類はあまり細分化しすぎると、炭化物そのものの反応、成長、分布などの本質的な変化を見失いやすい。また析出場所と炭化物の形状を論じた研究⁷⁾²⁰⁾²¹⁾も多く見られるが、これも形態的分類と同様にいたずらにその反応を複雑化するのではないかという危惧もある。このような観点に立脚して形態的分類はなるべく単純な表現を旨とし、結果に示したような時効にともなう形態学的変化を提案した。KINZEL の分類¹⁷⁾と本研究と比較すると KINZEL¹⁷⁾の i), ii) は本研究の塊状炭化物、KINZEL¹⁷⁾の iv), v) は立方体状 M₂₃C₆ に対応する。本研究結果で特筆すべきは塊状 M₂₃C₆ と立方体状 M₂₃C₆ は別々に核発生し、成長することを明らかにしたことであり、これは MAHLA と NIELSEN¹⁶⁾や SINGHAL²²⁾の観察からも推測されるが、彼らはこの点を明確に表現していない。

また Ti を含むオーステナイト鋼における炭化物の形態的分類は 18-8Ti 鋼について三好と数井¹⁾、篠田ら⁶⁾により研究されている。三好と数井¹⁾は 1300°C -1hr/WQ の溶体化処理をした 18-8Ti 鋼を 650~1200°C で 30 sec から 567hr まで加熱した試料につき炭化物の析出位置を考慮して 12 種類に分類し、その析出条件を調べている。三好と行俊¹⁸⁾は 18-8Ti 鋼のクリープ破断組織観察を行ない、篠田ら⁶⁾は 1050°C で溶体化処理を行なつた 321 鋼の 650°C 時効組織変化を調べている。そして組織変化および炭化物の形態学的変化を矢印によつて示している。これらの研究においては矢印の意図するところが何であるかが重要である。篠田ら⁶⁾の矢印は単純に時効の進行を示すものとして考えてよいであろうが、三好と行俊¹⁸⁾の矢印は細かな表現をしているところからほかに意味があるかも知れない。たとえば M₂₃C₆ から σ 相と TiC が出てくる過程が一つの反応を示しているが、それとも M₂₃C₆, σ 相, TiC は別の反応で、それぞれ核発生から成長、消滅の過程を含んでいるのか明らかでない。Ti 入りオーステナイト鋼における時効中の炭化物の形態変化を反応別に分類し、理解しやすい表現にしたのが本研究結果である。したがつて M₂₃C₆ および TiC の時効中の形態学的変化について本研究で得られた結果は表現を単純化し、素反応に分類した点を除けば他の研究と比べ、大きな相違は認められない。しかし粒状 TiC あるいは Cr₃C₂ の析出については電子線回折、X線回折の精度などを考慮して結論を導くことは保留し、これらについては否定的であつたと示したほうが適当であろう。また 0.36 および 0.60%Ti を添加した

鋼にのみ糸状 TiC が認められたのは興味ある結果である。篠田ら⁶⁾は上述の研究で未固溶 TiC が時効の進行にともない細分化され分解していくことを明らかにした。本研究では電子顕微鏡観察からは定量的に明らかにすることはできなかつたが、0.60%Ti 鋼の時効にともなう TiC を形成する炭素量が長時間側で低下したこと、それに対応する組織では糸状 TiC が多量に析出していることなどを考慮すると、未固溶 TiC の分解は十分にありうることである。ただし、電解分離法という比較的精度の低い試験から得られた結果であることなどからさらに検討する必要がある。

一般に析出粒子の成長は Ostwald-ripening モデル、Lifshitz-Wagner の理論²⁶⁾²⁷⁾などにより論じられているが、これらは比較的その成長過程が容易に観察される金属間化合物などに関する研究が多く、電気抵抗などの測定により間接的に論じている研究もある。MUKHERJEE ら²³⁾は 0.2% C 鋼と Cr 鋼について 700°C で焼もどし中の Fe₃C, M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ の粗大化過程を調べ、M₃C および M₇C₃ の粗大化過程は Cr の拡散律速であることを予言している。一方 NIEKERK と ARGENT²⁴⁾は Cr と Mo を含む鋼における M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ の粗大化過程を調べ、Mo が M₂₃C₆ の成長速度に影響をおよぼさないことを明らかにしている。しかしオーステナイト系耐熱鋼における炭化物の粗大化過程については篠田ら²⁵⁾がクリープ破断材の炭化物粒径と破断時間の関係を調べているほかはほとんど研究されていない。WAGNER²⁶⁾, LIFSHITZE と SLYOZOR²⁷⁾は流動体の母相中において、拡散律速で進行する球状粒子の粗大化過程に関する動力学的方程式を導き、次式を得ている。

$$(\bar{r}_3 - \bar{r}_0^3)^{1/3} = \left(\frac{2\gamma \cdot D \cdot C_e \cdot V_m^2}{\rho^2 \cdot R \cdot T} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \dots \dots (11)$$

ここで \bar{r} は時間 t における平均粒子径、 \bar{r}_0 は $t=0$ における平均粒子径、 γ は析出粒子と素地の界面エネルギー、 D は素地中の析出粒子を形成する元素の複合拡散係数、 C_e は無限大の粒子と平衡する素地中の析出粒子を形成する溶質原子の濃度、 V_m は析出粒子のモル体積、 ρ は析出粒子の分布に依存する定数で、 $3/2$ であり、 R はガス定数、 T は絶対温度である。また一般に $D = (-Q_D/RT)$ であり、これを (11) 式に代入すると

$$\begin{aligned} (\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3)^{1/3} \\ = \left(\frac{2\gamma \cdot C_e \cdot V_m^2}{\rho^2 \cdot R \cdot T} \right)^{1/3} \cdot D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{3 \cdot R \cdot T}\right) \cdot t^{1/3} \\ \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

となる。ここで D_0 は拡散定数、 Q_D は拡散の活性化エネルギーである。本研究結果から平均炭化物粒径変化の

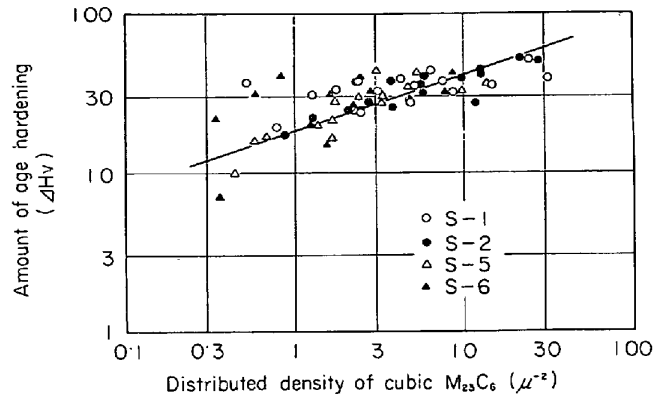


Fig. 14. Relationship between amount of age hardening and distributed density of cubic M₂₃C₆ particle.

時間指数は平均的に 0.32 であり、立方体状 M₂₃C₆ の成長過程が拡散律速により進行していると考えられることができる。次に M₂₃C₆ の成長の実験的活性化エネルギーは平均的に 22.2kcal/mol であり、式 (12) に従い拡散の活性化エネルギーに換算すると 66.6kcal/mol となる。γ-Fe 中の Cr の拡散の活性化エネルギーについては 97.0kcal/mol (1050~1250°C)²⁸⁾, 69.7±1.7kcal/mol (950~1400°C)²⁹⁾, 25Ni-20Cr-Fe 中の Cr の拡散の活性化エネルギーについては 67.5±2.6kcal/mol (840~1290°C)³⁰⁾ の値が報告されており、25Ni-20Cr-Fe 中の Cr の拡散の活性化エネルギーと本研究で得られた値とはかなりよい一致を示す。したがって、立方体状 M₂₃C₆ の成長過程は Cr の拡散により律速されると概略的に結論することができる。

つぎに時効中の硬さの変化がどのような因子により支配されているか検討する。本研究では立方体状 M₂₃C₆ の粒径、分布密度について定量的な資料が得られているので、おもにこれらの因子と硬さの関係について考察する。一般に析出物による強化は析出物の強さ、析出量、形状、分布、coherency などの因子により支配されるもので、現象としてきわめて複雑である。炭化物のような強さの大きな粒子が分散している場合にはその強化は普通 Orowan の機構³¹⁾、あるいはそれを修正した機構³²⁾により論じられている。

$$\tau_1 = \mu b / l \dots \dots \dots (13)$$

ここで τ_1 は外部応力、 μ は素地の剛性率、 b はバークスベクトル、 l は粒子間隔である。このような by-pass 機構では析出粒子をより密に分散させると高い強度が得られる。Fig. 22 に時効による硬さの増分と立方体状 M₂₃C₆ の分布密度の関係を示した。糸状 TiC の析出が認められた S-5, 6 のいくつかの例外を除けば、硬

さの増分 ΔHv と立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度 n_p の関係は実験式として

$$\Delta Hv = 18 \cdot 5 n_p^{0.36} \dots\dots\dots (14)$$

のように示される。ここで $n_p \propto (1/l)^2$ と考えると $\Delta Hv \propto \frac{1}{l^{0.7}} \sim \frac{1}{l}$ となり、式 (13) とよく一致するので立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が支配的な鋼および時効条件では硬さの上昇は Orowan の機構により説明されるといえる。また前述の硬さの増分 ΔHv と立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径の関係を調べてみると、粒径が $0.07 \sim 0.15 \mu$ のとき最大値となる上に凸の放物線関係を示す。Ni 基耐熱合金などに現われる γ' 相の粒径と硬さの関係について同様な傾向が見い出されており、最大硬さを示す粒径以下では cutting 機構により、以上では by-pass 機構によりその硬化機構を論じている研究がある³³⁾。 γ' 相のような比較的強度の低い粒子についてはともかく、本研究のような炭化物では cutting 機構によりその硬化機構を説明するのは適当でないと考えられる。したがって炭化物粒子による硬化機構はおもに Orowan の機構により説明するのが適当であり、炭化物粒径と硬さあるいは強さの関係は炭化物の体積分率が一定で、Ostwald 成長が支配的な段階にのみ適用しうるものである。化学組成あるいは熱処理の異なる試料では当然のことながら炭化物の体積分率は変化するものであり、炭化物粒径と強さの関係を論ずるにはこのことに十分留意すべきである。また前述の未固溶炭化物の分布密度と硬さの増分についても Orowan の機構により説明されるものであり、本質的に炭化物による硬化機構は by-pass 機構によりその大部分が説明されると考えられる。また糸状 TiC は Hv 約 30 以下の硬さを上昇させるが、その硬化機構などは明らかにしえなかつた。が、少なくとも糸状 TiC の析出は時効硬化に対して正の因子として働くことが明らかとなつた。

5. 結 論

0.15C-15Cr-14Ni-Ti 系耐熱鋼の溶体化処理状態、時効処理状態の微細組織と性質を調べた結果、次の結論を得た。

1) 溶体化処理状態における硬さおよびオーステナイト粒径は溶体化処理温度の低下、Ti 含有量の増加にともないそれぞれ上昇および減少する。これらはいずれも未固溶炭化物の分布密度と密接な関係があり、硬さの増分 ΔHv と未固溶炭化物の分布密度 n_1 の間の関係は実験的に、

$$\Delta Hv = 64 n_1^{0.56}$$

の関係があり、オーステナイト粒径 D_T と n_1 の間には

実験式

$$D_T = 7.6 n^{-0.61}$$

が見い出された。

2) 0%Ti 鋼, 0.60%Ti 鋼, 1.16%Ti 鋼の溶体化処理状態における炭素の溶解度, TiC の溶解度積を電解分離法により求め実験式として次式を得た。

$$\log(C\%) = 1.35 - 2950/T \quad (0\%Ti)$$

$$\log(Ti\%)(C\%) = 4.21 - 9850/T \quad (0.60\%Ti)$$

$$\log(Ti\%)(C\%) = 4.19 - 11000/T \quad (1.16\%Ti)$$

溶体化処理状態における炭素の溶解度は Ti 含有量の増加にともない減少する。

3) 溶体化処理状態における未固溶炭化物粒径は Ti 含有量の増加, 溶体化処理温度の上昇にともない増す。未固溶炭化物の分布密度は Ti 含有量の増加にともない 0.36%Ti まで増すが、0.36%Ti で最大分布密度を示したのち漸次減少する。

4) 最大時効硬化量は Ti 含有量にほとんど依存しないで、ピッカース硬さで 42 ± 8 である。また Ti 含有量の増加にともない過時効軟化が促進される。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が支配的な本鋼の場合、時効条件における時効硬化量 ΔHv と立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度 n_p の間には実験式として

$$\Delta Hv = 18 \cdot 5 n_p^{0.36}$$

なる関係が見い出され、この段階の硬化は Orowan の機構により説明されることがわかつた。糸状 TiC の時効硬さの寄与は大きく、本実験範囲では最大 30 程度のピッカース硬さの上昇をもたらす。

5) 試験した鋼の時効にともなう析出炭化物の形態上の変化は、

塊状 $M_{23}C_6$: (まれに TiC) ; (あるいは未固溶 TiC 付近)

核発生 → 成長 → 消滅

立方体状 $M_{23}C_6$: 核発生 → 成長

糸状 TiC : 核発生 → 成長

のように示され、糸状 TiC は 0.36% および 0.60%Ti 鋼にのみ認められた。このような鋼では 600~650°C 時効では立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が、700~750°C では糸状 TiC の析出が支配的である。

6) 立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径 D_p の時効にともなう変化は平均的に実験式として次のように示される。

$$D_p = 3.77 \times 10^4 t^{0.32} \exp(-22200/RT)$$

ここで t は時効時間, R はガス定数, T は絶対温度である。この結果から立方体状 $M_{23}C_6$ の粗大化過程は Cr の拡散律速であることが明らかとなつた。立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は 0.15%Ti まで Ti 含有量の増加にともなう変

化はほとんど認められないが、0.36~0.60%Ti では Ti 含有量の増加にともないわずかに増大する。分布密度は時効の進行にともない増し、最大分布密度を示したのち減少する。Ti 含有量の増加にともない 0.36~0.60%Ti で立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度は低下する。また時効温度の上昇によつても減少する。

文 献

- 1) 三好, 数井: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 581
- 2) 三好: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 168
- 3) 三好: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 604
- 4) 三好, 行俊: 住金中央技術研究所資料, A 第 505 号 (1964)
- 5) 織田, 片山, 上原, 小川: 日本金属学会誌, 26 (1962), 664
- 6) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 55 (1962), p. 174
- 7) J. S. T. Van ASWEGEN, R. W. HONEYCOMBE, and D. H. WARRINGTON, *Acta, Met.*, 12(1964) 1
- 8) H. J. HARDING and R. W. HONEYCOMBE: *JISI*, 204 (1964), 259
- 9) J. GLEN: *JISI*, 189 (1958), p. 333
- 10) J. GLEN: *JISI*, 190 (1959), p. 114
- 11) K. J. IRVINE, J. D. MURAY, and F. B. PICKERING: in "Structural Processes in Creep" ISI (U. K.), Spec. Rep., No 70 (1961), p. 246
- 12) F. B. PICKERING: *Iron Steel*, 41(1968), p. 250
- 13) M. DEIGHTON: *JISI*, 208 (1970), p. 1012
- 14) C. BAIN, R. H. ABORN, and J. J. B. RUTHERFORD: *Trans. Am. Soc. Steel. Treat.*, 21(1933), p. 481
- 15) 盛, 時実, 鳥谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2004
- 16) E. M. MAHLA and N. A. NIELSEN: *Trans. ASM*, 43 (1951), p. 290
- 17) A. B. KINZEL: *Trans. AIME*, 194 (1952), p. 462
- 18) 三好, 行俊: 住友金属, 19 (1967), p. 503
- 19) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 204
- 20) U. E. WOLFF: *Trans. AIME*, 236(1966), p. 19
- 21) R. N. YOUNGER, D. M. HADRILL, and R. G. BAKER: *JISI*, 201 (1963), p. 693
- 22) L. K. SINGHAL: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 1267
- 23) T. MUKHERJEE, W. E. STUMPE, C. M. SELLARS, and W. J. MCG. TEGART: *JISI*, 207 (1969), p. 621
- 24) M. N. VAN NIEKERK, and B. B. ARGENT: *JISI*, 208 (1970), p. 781
- 25) 篠田, 田中: 金属学会会報, 11 (1972), p. 180
- 26) C. WAGNER: *Z. Electrochem.*, 65(1961), p. 581
- 27) I. M. LIFSHITZE and V. V. SLYOZOR: *J. Phys. Chem. Solid.*, 19 (1961), p. 35
- 28) P. L. GRUZIN: *Problemi Metallove i Fizik. Metallurgizdat.*, 4 (1955), p. 475
- 29) A. W. BOWEN and G. M. LEAK: *Met. Trans.* 1 (1970), p. 1695
- 30) A. F. SMITH and G. B. GIBBS: *Metal. Sci. J.*, 3 (1969), p. 93
- 31) E. OROWAN: *Dislocation in Metals*, AIME New York, (1954), p. 131
- 32) たとえば J. C. FISHER, E. Q. HART, and R. H. PRY: *Acta Met.*, 1 (1953), p. 336
- 33) W. I. MITCHELL: *Z. Metallk.*, 57 (1966), p. 586