

.....
技術資料

UDC 669.15-194.55 : 621.785.78

マルエージ鋼の析出硬化*

——マルテンサイト三元鉄合金を中心として——

鈴木 朝 夫**

Precipitation Hardening in Maraging Steels — On the Martensitic Ternary Iron Alloys —

Tomoo Suzuki

1. 緒 言

置換型合金元素を固溶する極低炭素鉄マルテンサイト合金の時効硬化は強靱性をもつマルエージ鋼が International Nickel Company によつて 1950 年代に発表されて以来、急速に時効硬化現象の研究対象として注目されるようになった。しかしこの種のマルテンサイト系鉄合金の時効硬化現象はマルエージとして特別に名づけられることなく、フェライト系鉄合金とともに実用材料に応用されてきた。たとえば各種の磁性材料、低炭素高速度鋼、PH ステンレス鋼などである。これらに関連して時効硬化にともなう物理的・機械的性質の変化が研究され、また基礎資料として関係する二元・三元状態図が古くから調べられている。マルテンサイト時効の概念をこれらに拡大すれば実際にマルエージ鋼は従来から考えられ、研究され、実用化されてきたといえる。現在マルエージ鋼の析出現象についてはかなり多くの合金系が研究対象としてとり上げられ、またすでにかかなり詳しく調べられてきている。ここでこれらの結果をまとめ、相互に比較してマルエージ鋼の時効現象を総合的に検討することが可能となつてきている。置換型固溶元素を固溶する鉄系マルテンサイト合金の時効硬化はすべてマルエージ鋼の範疇に含まれるものとし、さらに時効硬化性フェライト系の二元・三元合金をも含めて、種々の三元系の Fe 隅 bcc 相の時効硬化現象について考える。

2. マルテンサイト時効の特徴

時効硬化性マルテンサイト合金は他の時効硬化性合金にはないいくつかの特徴をもっている。第一の特徴はマルテンサイト変態を起こさせるに必要な元素と析出相の母体となる元素、すなわち基質構成元素と硬化要因元素との二種類の溶質元素が不可欠であり、少なくとも Fe-X-Y 三元合金となることである。基質構成元素 X としては Ni を始めとして Mn, Co, Pt などが挙げられ、

これらは当然開いた γ 領域を形成するオーステナイト安定化作用をもつ元素である。これに対して硬化要因元素 Y としては Al, Be, Cr, Cu, Mo, Si, Ti, V, W などで、大部分は γ ループを形成するフェライト安定化元素である。これら硬化要因元素の多くは Fe-Y 二元系において α 相に溶解度変化があり、時効硬化性がある¹⁾。しかしこの分類は厳密なものではなく、たとえば Fe-Ni-Mn 合金はこれにしたがえば基質構成元素からなる三元系であり、また PH ステンレス鋼において Cr はむしろ基質構成元素と考えた方が適当であろう。

第二の特徴は溶体化処理が時効処理を行なう基質とは異なつた結晶構造をもつオーステナイト相において行なわれることである。フェライト相における溶体化温度に比較してより低い温度でも硬化要因元素の固溶度は大きいので、溶体化温度はフェライト系合金より低いことが多く、結晶粒を粗大化せずに硬化に必要な過飽和度を得ることができ、実用上非常に有利な条件となつている。Fe-X-Y 三元系の等温平衡状態図では γ -相領域はおよそ γ ループの最大のふくらみを持つ温度 1100~1150°C で最も広くなる。ここで最も多量の硬化要因元素 Y を基質に固溶させることができる。この関係は ANDREWS²⁾により近似的に示されており、状態図が不明の系の γ -相領域を推定するのに役立つことが多い。

第3の特徴は溶体化処理後基質は基質構成元素の作用によつて無拡散変態によりマルテンサイト相になることである。このマルテンサイト相はフェライト相に比較して複雑な下部組織をもつ準安定相であつて、析出 site あるいは溶質元素の拡散に大きな影響を与えている。したがつてフェライト相鉄合金の時効硬化挙動と対比させて両者の熱力学的な関連、核生成および成長の動力学的比較、析出過程の比較、析出相の型態学的な相違などは興味ある問題となつている³⁾。Fe-Ni マルテンサイト変態

* 昭和47年8月29日受付

** 東京工業大学精密工学研究所 工博

点におよぼす硬化要因元素の影響については二三の研究がある^{5)~7)}。系統的に調べられている系以外のものについては以下に示す図において、これらの結果から $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の生ずる限界線を推定して示した。なおマルテンサイト変態はオーステナイトの時効、微量の侵入型元素によるオーステナイトの安定化作用により、また強度の冷間加工により影響を受けるので境界線は厳密なものとはいえない。Fe-X-Y 系においてマルテンサイト組織あるいは bcc 相は $\gamma/\alpha+\gamma$ 境界とこの限界線とで区切られた組成領域で得られることになる。

以上列挙した特徴と相互に関連して第四の特徴は基質構成元素によりもたらされる大きな hysteresis をもつ $\gamma \rightleftharpoons \alpha'$ の剪断型変態と安定平衡状態へ移行するさいの拡散をとまなう種々の析出現象との組合せによつて生ずる複雑な挙動を挙げることができる。準安定なマルテンサイト相の時効においては、一般の時効硬化性合金と同様過飽和に固溶した硬化要因元素による平衡析出相あるいは中間相の析出のほかに、基質構成元素に起因する溶質元素濃度の高いオーステナイト相が拡散によつて形成される。これは Fe-X 二元系のマルテンサイトが $\alpha+\gamma$ の二相共存の平衡状態に移行する現象が三元系に引きつがれていることによる。この析出オーステナイトは例を Fe-Ni 平衡状態図にとれば時効温度が高いほど溶質元素濃度が低く、その量も多くまた生成速度も速い⁸⁾⁹⁾。なおこのオーステナイトは時効温度によつては常温にいたる間にマルテンサイトに変態することもあり、後述する Fe-Ni-Ti 合金の場合のように第二の硬化を示す場合もある¹⁰⁾。マルエージ鋼の過時効軟化は他の時効硬化性合金と同様な析出相の凝集によるもののほかに、このようなオーステナイト相の析出による軟化いわゆる austenite reversion によつても軟化し、この影響はかなり大である。オーステナイト相形成の難易は添加第三元素がオーステナイト安定化作用をもつかフェライト安定化作用をもつかによつて説明できる¹¹⁾。しかしさらに大きな要因は析出にとまなう基質組成の変化である。Fe-Ni-Ti 合金の場合 $Ni_3Ti\eta$ 相の析出により基質の Ni 濃度は低下し、オーステナイト形成はおさえられる⁸⁾。これにたいして Fe-Ni-Mo 合金の場合にはオーステナイト形成は Fe-Ni 合金に比較して促進される。これは最初に析出した Ni_3Mo 相がとけ込み Fe_2Mo 相の形成によつて基質の Ni 濃度が上昇するためと考えられている¹¹⁾⁸⁾¹²⁾。Fe-Ni 合金などではオーステナイトは通常マルテンサイト片の境界に形成され、長時間の時効により層状組織となる¹³⁾。このようなオーステナイト形成とは異なつて粒内に Widmanstätten 状に析出する場合もあり¹⁴⁾、Fe-Co-Ni 合金などでは溶質元素濃度の高い微細なオーステナイト相の析出が硬化の原因であると考えられている^{15)~17)}。

マルエージ鋼の A_s 点は加熱速度に依存することが普通であり、加熱速度がおそくなるにしたがつて析出相の

形成、オーステナイト相の析出が生じやすくなり、Fe-Ni 二元合金の場合のような剪断型変態の要素は少なくなる¹⁸⁾¹⁹⁾。時効硬化したマルテンサイト相の A_s 点は析出相のために基質の溶質元素濃度が低下するので加熱速度が早く析出相が溶け込まないような場合には上昇することが認められる。

オースエージにおける析出挙動はつぎのマルテンサイト変態あるいはマルテンサイト時効の挙動に大きな影響を与える²⁰⁾²¹⁾。オースエージにおける析出挙動については関連する合金の項において述べる。またオースエージによる M_s 点の変化は Fe-Ni-Ti, Fe-Ni-Al および Fe-Ni-Cu 合金において認められ興味ある問題である。オースエージにおける挙動とマルテンサイト変態は炭素鋼における TTT 線図すなわち S 曲線と対比される。Fe-Ni 二元合金ではオーステナイトを時効しても平衡状態 ($\alpha+\gamma$ 二相共存) に達するのに非常に長時間を要するので、炉冷しても析出せずマルテンサイトに変態する。第三元素を固溶する場合にはオーステナイトはより不安定となり、析出変化あるいは分解反応が冷却中に生ずることが多い。代表的な例として Fe-Co-Mn, Fe-Co-W, Fe-Pt-Mn などがある。Sykes は Fe-Co-W 合金のオーステナイト相での時効析出反応から TTT 図を作成し、また焼入れによつて得られたマルテンサイト相の時効挙動を調べている。彼はこれらの変化を炭素鋼のパラライト反応および焼入れ、焼もどし硬化と対応させていわゆるマルエージとして論じているのは注目される²²⁾。

マルエージ鋼は学問的には主として最も簡単な三元合金を対象として個々の硬化要因元素に関して析出過程あるいは変態挙動について研究されている。一方実用的な見地からは靱性におよぼす合金元素の影響、熱処理方法の影響などが重要な課題となつている。強靱性を問題とする場合四元系以上の多元合金となることが多く、その時効挙動は複雑である。本稿はマルエージに関する Floreen の解説¹¹⁾ を補足し、三元系合金を中心として硬化に寄与する析出相・硬化機構について整理したものである。実用多元系合金についても関連する三元系の項において言及する。

3. Fe-Ni-Y 系合金の時効硬化

3.1 Fe-Ni-Ti 合金および 20%Ni, 25%Ni マルエージ鋼

この合金系は Fe-Ni-Al 系とともに実用マルエージ鋼の主要な合金元素 Ti の挙動を調べるために広く研究されている。図 1 によれば 40%Ni 以下、20%Ti 以下の Fe 隅に近い組成範囲に現れる安定相は α, γ および (Fe, Ni)₂Ti Laves 相である²³⁾²⁴⁾。なお $\alpha+\gamma+(Fe, Ni)_2Ti$ 三相共存域はこの図より低 Ti 側に拡がっている可能性がある²⁵⁾。

オースエージにより時効初期に M_s 点は急激に低下し、

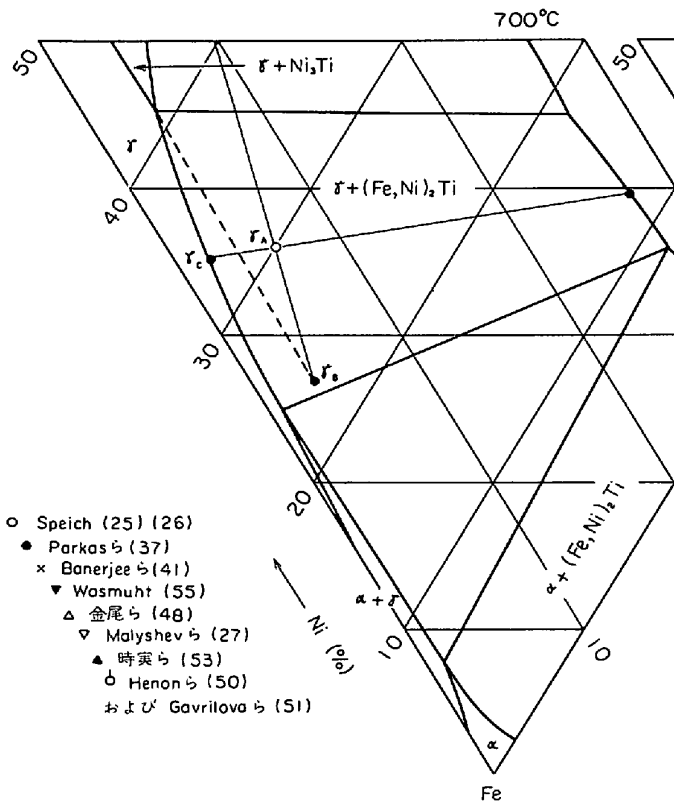


図1 700°CにおけるFe-Ni-Ti 3元系平衡状態図²³⁾²⁴⁾

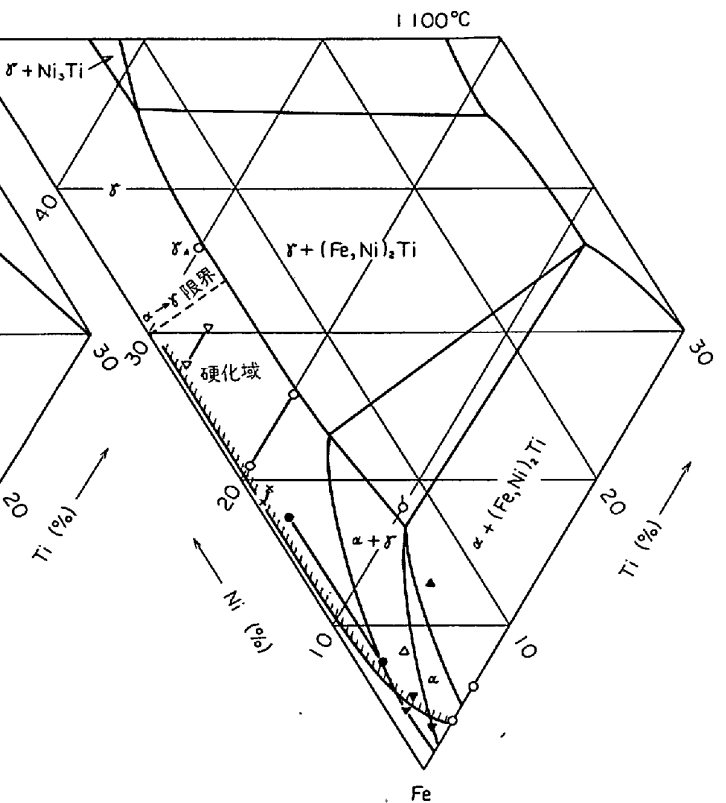


図2 1100°CにおけるFe-Ni-Ti 3元系平衡状態図²³⁾²⁴⁾, bcc相領域³⁰⁾および硬化域

その後時効の進行とともに析出粒子が成長するとふたたび M_s 点は上昇し、時効前の M_s 点より高くなる。短時間の時効によつて M_s 点が低下するような場合、これによつて生じたマルテンサイトは tetragonality をもっている^{26)~29)}。オースエージの際に析出する zone は規則構造をしておりこれがマルテンサイト相に受けつがれることがその原因である。

溶体化温度で γ -相である 30Ni, 6Ti 合金(図1の γ_A) を 700~900°C で時効とすると、まず粒内に化学量論的組成より Ni が多い $Ni_3Ti\eta'$ 相 (LI_2) が析出する。その後第一の粒界反応 $\gamma_A \rightarrow \gamma_B + Ni_3Ti\eta'$ 相 (DO_{24})、つづいて第二の粒界反応 $\gamma_B + Ni_3Ti\eta'$ 相 $\rightarrow \gamma_C + (Fe, Ni)_2Ti$ Laves 相が生ずる²⁴⁾。ABRAHAM ら³⁰⁾ は 31Ni, 3.5Ti 合金について時効初期に side band をともなう cluster の生成により硬化し、過時効状態において均一に分布した $Ni_3Ti\eta'$ 相に変化することを示した。この変化と重なり合つて $Ni_3Ti\eta'$ 相の粒界反応も進行し、このとき形成された γ 相は常温までの冷却中にマルテンサイトに変態する。MALYSHEV ら¹⁰⁾ も等時時効において η 相の析出による硬化とこの種 γ 相のマルテンサイト化による二段の硬化を認めている。PITLER と ANSELL²⁰⁾ および GARWOOD と JONES²¹⁾ は Al, Nb を含む合金において球状の $Ni_3Ti\eta'$ 相の粒内析出を、また過時効状態において γ' 相の粒界反応を認めている。なお $Ni_3Ti\eta'$ 相と $Ni_3Ti\eta'$ 相の

自由エネルギーの差は小さく、Al の存在によつてその安定度は著しく左右されるようである³¹⁾。そのほかに Ti を含む 25Ni, 15Cr のようなステンレス系合金^{32)~34)} あるいは Ni-Ti-Al 合金³¹⁾³⁵⁾ の fcc 相における析出挙動の研究があり、この系のオースエージの参考となる。

Fe-Ni-Ti³⁶⁾³⁷⁾ あるいは Fe-Ni-Co-Ti マルテンサイト合金³⁸⁾の時効硬化性の報告にはじまり、20~18%Ni を含む三元マルテンサイト合金の時効による析出相は Fe を固溶する $Ni_3Ti\eta'$ 相であることに各研究者ともほぼ一致した結論を出している。その形状についてみると針状²⁵⁾³⁹⁾、Widmannstätten 状⁴⁰⁾、棒状⁴¹⁾の η 相が認められている。25%Ni マルエージ鋼について subzero 処理あるいは冷間加工によつて得られたマルテンサイト相の時効では Widmannstätten 状の η 相が析出するが、オースエージによつて M_s 点を上昇させて得られたマルテンサイト相の時効では球状の γ' 相が析出し、 η 相は出難いと GARWOOD らは述べている²¹⁾。これにたいして PITLER ら²⁰⁾ はこれより Ni の多い 28%Ni, 1.6Ti (Al, Nb を含む) 合金について subzero によつて得られたマルテンサイト相の時効では板状の η 相が、オースエージののちに得られたマルテンサイト相の時効においても η 相が析出し、さきのオースエージによつて生じた γ' 相はしだいに消失すると報告している。27Ni, 1~3.5Ti 合金について MALYSHEV ら²⁷⁾ は η 相を、YEDNERAL⁴²⁾ ら

は 16Ni, 1.3Ti 合金について針状の η 相とその方位関係を, CHENG⁴³⁾ は 20Ni, 23Co, 0.17Ti (Al を含む) 合金で η 相を, 川原⁴⁴⁾ は 10Ni, 1.4Ti 合金について η 相を同定している.

これらにたいして REISDORF⁴⁵⁾ は 20%Ni, および 25%Ni マルエージ鋼において Fe_2Ti あるいは $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Ti}$ Laves 相を同定し, また山本ら⁴⁶⁾ も粒状の析出物を $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Ti}$ と同定している. SPEICH²⁵⁾ によれば最初に析出した η 相は過時効状態において, 安定相である Fe_2Ti Laves 相の粒界反応によつて消失する.

KARDONSKY と PARKAS⁴⁷⁾ は 8Ni, 1.5Ti 合金において NiTi 相 (B2) を同定し, また過時効軟化した試料が再時効により硬化することを認め, 復元現象として考察している. 金尾ら⁴⁸⁾⁴⁹⁾ は 5Ni, 2Al 合金の Al を Ti で置換した合金の研究において 5Ni, Ti 合金を取扱っている. Al が Ti と置換するにつれて析出相は NiAl (B2) \rightarrow Ni_2AlTi (Heusler 型) \rightarrow NiTi (B2) に遷移する. しかし Ti が多くなるにつれて $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Ti}$ Laves 相も現れるようになり, また同時に復元の程度は減少する. なお上述のような析出相の遷移はフェライト系ステンレス鋼 (24Cr, 4Ni, Al, Ti 合金) において HUGHES ら³²⁾ が報告している. HENON ら⁵⁰⁾ および GAVRILOVA ら⁵¹⁾ はマル

テンサイト変態による内部歪の多い状態での解析をさけるために, フェライト相である 10Ni, 8Ti 合金を用いて析出挙動を研究した. 時効初期の著しい硬化は準安定な CsCl 型規則構造をもつ NiTi 相 (B2) の析出によるものであり, また平衡状態は $\alpha + \gamma + (\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Ti}$ であると報告している. このほかに GARWOOD ら²¹⁾ は 25%Ni マルエージ鋼において η 相の析出前段階として G. P. zone の形成を示唆するストリークを電子回析において認めており, また MILLER ら⁴⁰⁾ も 18Ni, 1.4Ti 合金において同様のストリークを見出し, bcc 構造に基づく Ni_3Ti 相 (DO_3) の析出を考察している. 添野と黒田⁵²⁾ は 25%Ni, 20%Ni マルエージ鋼の電気抵抗変化を調べ, いずれの鋼種も時効初期に cluster の形成によると推定される比抵抗の増加を認めているが復元現象はない. このように Fe-Ni-Ti 合金において zone, 規則化した zone あるいは NiTi 相といった bcc 相の析出の可能性も大きいものと推定される.

Fe-Ti 二元合金の時効硬化は Laves 相の析出によるものである^{53)~56)}.

図 2 には ABRAHAM ら³⁰⁾ による結果などから推定した $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態限界ならびに前述してきた高 Ni 合金の時効硬化性の報告と WASMHUT⁵⁵⁾ による低 Ni 合金の時効硬

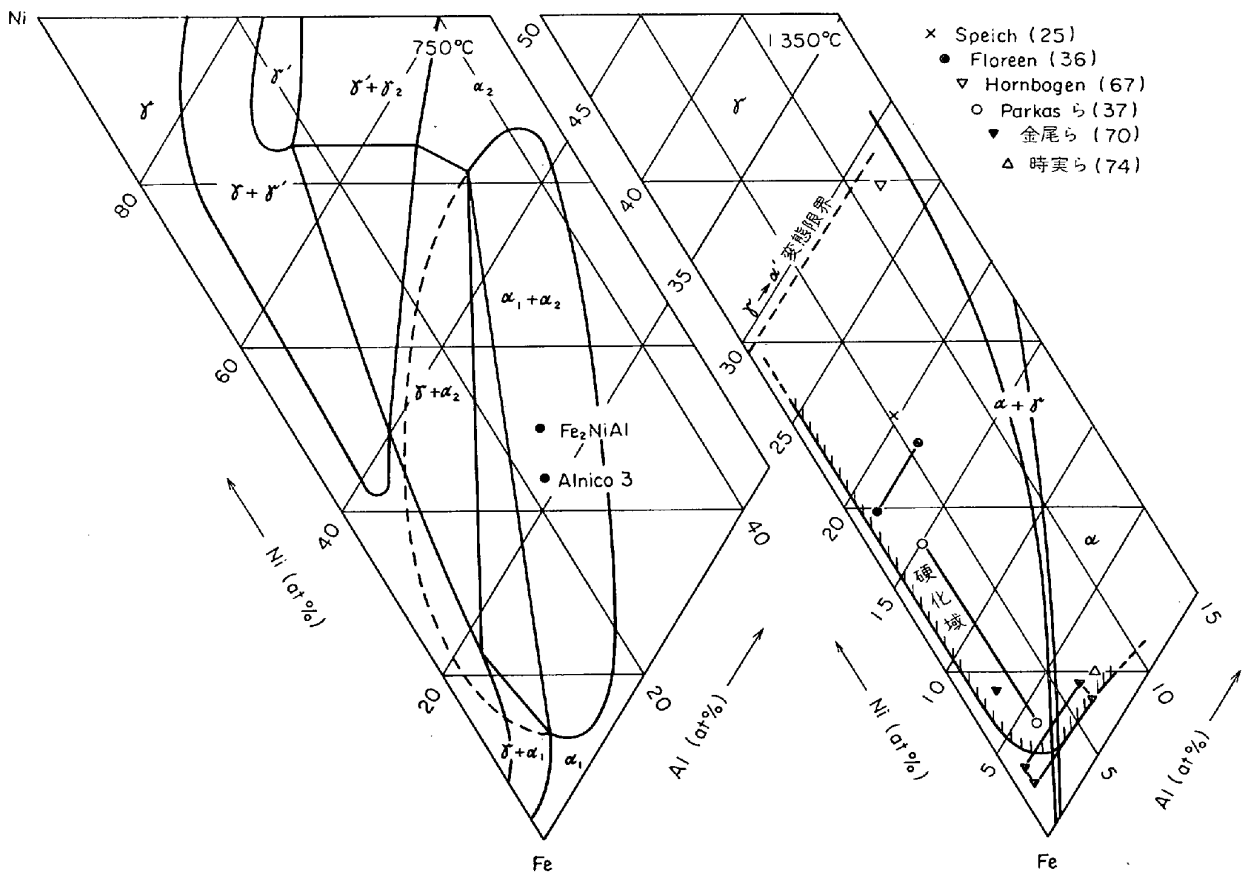


図 3 750°C における Fe-Ni-Al 3 元平衡状態図⁵⁸⁾

図 4 1350°C における Fe-Ni-Al 3 元系平衡状態図⁵⁸⁾ならびに硬化域

化性の報告を考慮して推定した硬化域を示した。後述の表 2 によれば Ti は Fe-Ni 合金に時効硬化性を付与する硬化要因元素中でその効果の著しいものの一つであることが知られる。また各研究結果を総合的に判断すると析出相は高 Ni マルテンサイト合金では $\text{Ni}_3\text{Ti}\eta$ 相, 低 Ni マルテンサイト合金では Ni Ti 相, フェライト合金では Fe_2Ti Laves 相である。また時効初期においては zone 形成も考えられる。

3.2 Fe-Ni-Al 合金

Alnico 合金に関連してこの系の状態図は詳細に調べられている。KÖSTER⁵⁷⁾の研究につづいて BRADLEY⁵⁸⁾⁵⁹⁾, KIUTI⁶⁰⁾ および DÄNNOHL⁶¹⁾により αFe 隅から金属間化合物 $\text{NiAl}(\text{B}2)$ にわたる広い bcc 相域に miscibility gap island の存在が認められた。図 3 に 750°C の等温状態図を示した。Alnico 3 (63 wt%Fe, 25 wt%Ni, 12 wt%Al) を均一 α 相域から急冷し, 焼戻しを行なうと強磁性相である Fe を多く含む α_1 相と常磁性相である Ni と Al を多く含む α_2 相に分解する。 α_2 相の微細な析出によつてあるいはスピノーダル分解によつて α_1 相の単一磁区構造をもつ組織が得られ, これが高保持力をもつ原因とされている⁶²⁾⁶³⁾。この island は MEIJERING⁶⁴⁾の正則溶体近似では説明できない形状をしているが, HARDY は第二近接原子対間の結合エネルギーを考慮して説明している⁶⁵⁾。しかしいずれにしても Fe-Ni, Fe-Al 二元系に比較して Ni-Al 系が強い規則格子形成傾向をもつことによつて island が形成されると考えられる。これに関して後述の Fe-Ni-Mn の項を参照していただきたい。

Fe-Ni-Al マルテンサイト合金の時効硬化は KÖSTER によつて報告されており, FLOREEN は 18Ni, 0.8~2.5 Al 合金について硬化性のあることを示し, 既知の相とは一致しない相を報告している³⁶⁾。PARKAS らによれば 4~16Ni, 1.5Al 合金の時効硬化性は Ni の増加とともに大となる³⁷⁾。SPEICH は 21Ni, 2.7Al 合金について過時効状態で析出相を見出すことができず, 基質の規則化かあるいは cluster の形成による硬化であろうと推定している²⁵⁾。HORNBÖGEN と MEYER は 28Ni, 6Al 合金において 400°C, 140hr の時効において $(\text{Fe, Ni})_3\text{Al}$ 相 (DO_3), 800°C の時効で $(\text{Fe, Ni})\text{Al}$ 相 (B2) の析出を認めた⁶⁷⁾。CHILTON ら⁶⁸⁾は 18Ni, 8Co, Al 合金において $(\text{Fe, Ni})_3\text{Al}$ 相, 安中と荒木は 18Ni, 2Al 合金の 500°C 時効において $(\text{Fe, Ni})\text{Al}$ 相の析出を報告した⁶⁹⁾。金尾らは 2~6Ni, 0.5~3Al の組成範囲のフェライト合金の時効硬化の研究を行ない, 550°C 時効により NiAl 相が析出し, この相は 700°C に加熱すると再固溶して均一 α 相となり, ふたたび時効硬化が可能であることを認めた⁷⁰⁾⁷¹⁾。また粒界反応も生ずるがこれによつて生成した NiAl 相も 700°C の α 相域で再固溶する⁷²⁾。したがつてこの組成の合金は α 相および γ 相のいずれにおい

ても溶体化が可能である⁷³⁾。時実らはフェライト系 2.7 Ni, 3.8Al 合金の時効において二段の硬化を認め, 第一段は $(\text{Fe, Ni})\text{Al}$ の規則化 zone, 第二段は NiAl の析出であると考察している⁷⁴⁾⁷⁵⁾。これらフェライト系合金には完全な復元現象が認められる⁴⁹⁾。

HUGHES³²⁾は 25Cr, 4Ni, Al ステンレス鋼において NiAl の析出を認めており, また 17-7 PH ステンレス鋼における硬化は NiAl の析出である^{76)~80)}。金尾ら⁷²⁾は 5Ni, 2Al 合金の硬化の活性化エネルギーとして 47 kcal/mol を得ており, 17-7 PH 鋼の 47.7 kcal/mol⁸¹⁾, Alnico の 46 kcal/mol⁸²⁾ と対比させて共通の析出過程によるものと考察している。

以上のように Fe-Ni-Al 系の bcc 相における時効硬化は zone, NiAl (B2) あるいは $(\text{Fe, Ni})_3\text{Al}(\text{DO}_3)$ といずれも基質と類似の構造をもつ相の析出によるものである。図 4 には 1350°C の $\alpha+\gamma$ 域, $\gamma\rightarrow\alpha$ 変態限界およびこれまでの結果を考慮して推定した硬化域を示した。この硬化域はフェライト系からマルテンサイト系合金まで同一 NiAl 相あるいは規則化 zone 形成による硬化機構によるもので連続と考えられる。すなわち図 3 に点線で示したように miscibility gap island がマルテンサイト域まで時効温度において拡げられているものと想像される。

Fe-Ni-Al 系合金のオースエージによる M_s 点の変化は Fe-Ni-Ti 合金のそれと同様興味ある現象である。HORNBÖGEN ら⁶⁷⁾⁸³⁾⁸⁴⁾はオースエージによつてオーステナイト中に生成した $\text{Ni}_3\text{Al}\gamma'$ 相粒子が非常に微細なときは基質のマルテンサイト化と同時に剪断的にこの粒子も変態することを認めた。このときマルテンサイト中には fcc の規則構造を受けついで特別な bcc 規則構造が得られる。

3.3 Fe-Ni-Si 合金

GREINER と JETTE⁸⁵⁾の 600°C における等温状態図および恒導磁率合金センパームの研究⁸⁶⁾に関連して武田ら⁸⁷⁾のやや異なつた状態図がある。Fe 隅に見い出される平衡相は $\text{FeSi}\eta$ 相, 三元化合物 λ 相 (立方晶) および三元化合物 ϵ 相 (正方晶) である⁸⁵⁾。武田らはこの立方晶化合物を σ 相と名付けている⁸⁷⁾。図 5 は 1000°C の $\alpha+\gamma$ 域⁸⁷⁾および推定した $\gamma\rightarrow\alpha$ 変態の限界を示したものである。

18Ni 合金³⁶⁾⁸⁸⁾, また 18Ni, 7Co³⁸⁾合金に Si を添加したときの時効硬化性が報告されている。低 Ni 合金には時効硬化性はなく, 図 5 に示すように他の時効要因元素に比較して硬化域は高濃度側に後退しており, Fe 隅からはなれている⁸⁹⁾。金尾らは 18Ni, 3~5Si 合金の 500°C 時効において二段階の硬化を認め, 電子回折により第一段の硬化に対応して DO_3 のぼやけた規則格子反射を認めた⁸⁹⁾。低 Ni 合金に時効硬化性のないことから, これは基質の規則化ではなく, 規則化した zone の析出

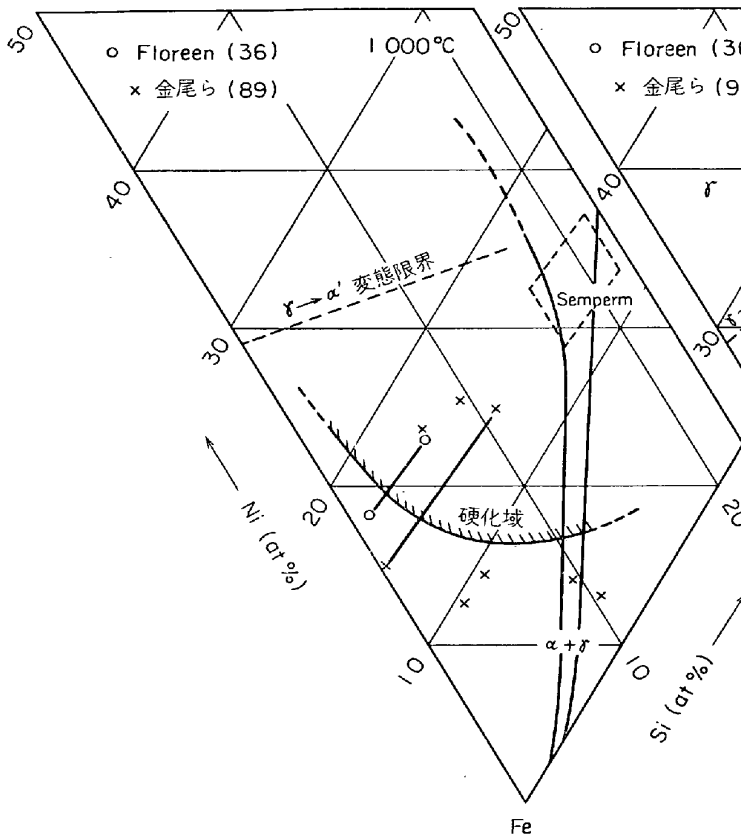


図5 Fe-Ni-Si 3元合金の硬化領域

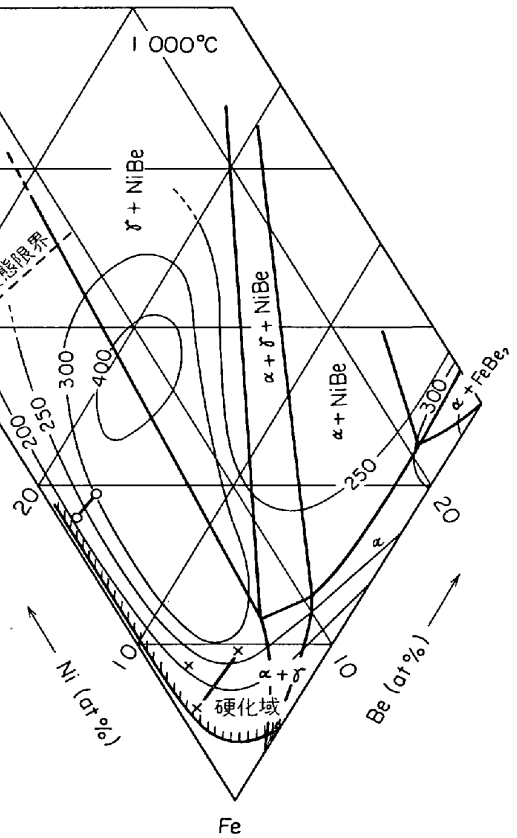


図6 Fe-Ni-Be 3元合金の硬化領域と硬化量 (ΔH_v)⁹⁵⁾

があるものと結論する。第二の硬化に対応して未知の相が見出されているが、FLOREEN³⁶⁾の見出した相とも一致していない。過時効状態では γ 相と λ 相⁸⁵⁾あるいは σ 相⁸⁷⁾と一致する相が析出する。なお DETERT^らは 15Ni, 25Co 合金に 2%Si を添加したものについて、500°C, 100hr 時効で $Ni_3Si\gamma'$ 相の析出を認めている¹¹⁾。

他の硬化要因元素たとえば Mo や Ti を含む合金に Si を添加することにより析出相を微細にし、また時効硬化性を著しく増すことに有効であり、同様の Co の効果と対比されている⁴⁾⁹⁰⁾。

3.4 Fe-Ni-Be 合金

Cu-Be を始めとして Ni-Be, Fe-Be など Be は時効硬化性を有する合金系が多い。Fe-Be 系の時効挙動は複雑であり、FeBe (B2) と Fe_3Be (DO_3) の二段の規則化、変調構造、粒内析出、粒界反応と時効による変化の様式のすべてを具えている^{91)~94)}。

FLOREEN は 18Ni, Be 合金の時効硬化性について報告した³⁶⁾。田中^らはフェライト系合金からマルテンサイト系合金にわたる広い組成範囲の研究から Fe-Ni-Be 合金の組織図・硬化領域および硬化量について明らかにした⁹⁵⁾。図6にこれらの結果を示した。Fe-Be 合金の時効硬化性は Ni の添加により顕著になる。UMANSKIY と SHEVKUN によれば Fe-Be 合金に少量の Ni を添加する

と Be_2Fe Laues 相の形成はおさえられ NiBe 相の形成が容易になる⁹⁶⁾。金尾^らはマルテンサイト系 5Ni, Be 合金について時効過程の詳細な研究を行ない、平衡析出相は NiBe であり、時効硬化は規則化した cluster によると結論した⁹⁷⁾。またこの合金には NiBe の粒界反応もあるが、Ti, Zr などの微量添加により抑制される⁹⁷⁾。さらに明瞭な復元現象を示す⁹⁷⁾。7Ni, Be 合金の Be を Al で置換した場合の析出挙動について金尾^ら⁹⁸⁾は析出相は Ni(Be, Al) 相 (B2) であり、NiAl と NiBe との基質の misfit の比較を行なつて考察を加えている。田中^らもマルテンサイト系およびフェライト系 Fe-Ni-Be 合金の析出挙動について報告し、金尾^らと同様の結論を得ている⁹⁹⁾。フェライト系合金は Fe-Be 合金の複雑な挙動を受けついでおり、時効過程は二段以上にわけられる⁹⁹⁾。Ni-Be 系の安定な金属間化合物 NiBe 相の存在からみて miscibility gap island あるいは promontory の存在が Fe-Ni-Al 系の場合と同様に存在すると考えられ、マルテンサイト系合金の硬化は規則化 zone の生成であろう。

このほかに 18Ni, 7Co, Be 合金³⁶⁾, 18Cr, 8Ni, Be 合金¹⁰⁰⁾, 12Cr, 8Ni, Be 合金^{101), 102)}の時効硬化性の報告がある。DETERT^らは 15Ni, 25Co, 0.5Be 合金, 12Ni, 20Co, 0.5Be 合金の時効において $Ni_3Be\gamma'$ 相の析出を認

めている¹¹⁾。

3.5 Fe-Ni-Mn および Fe-Pt-Mn 合金

前述した分類にしたがえば Ni も Mn も基質構成元素であるが、Fe-Ni-Mn 系が時効硬化性をもつことは興味あることである。FLOREEN によつて 18Ni 合金に Mn を添加したときの時効硬化性が報告された³⁶⁾。KARDONSKIY と PARKAS¹⁰³⁾ は Ni₃Mn 相 (LI₂) の析出による硬化と推定し、また BOUREOOT ら¹⁰⁴⁾ は Mn の多い 10Ni, 10Mn 合金について MnNi(L) 相 (LI₆) の析出を報告している。Fe-Ni-Mo¹⁰⁵⁾ あるいは Fe-Ni-Ti¹⁰⁶⁾ マルエージ鋼の Ni の一部を Mn で置換した場合の研究も行なわれている。

この系の硬化機構に関して田中・鈴木・淀川は硬化領域¹⁰⁷⁾、時効挙動¹⁰⁸⁾、復元¹⁰⁹⁾、析出相の同定¹¹⁰⁾の詳細な実験およびその結果の解析と熱力学的考察¹¹¹⁾から bcc 相内の準安定な miscibility gap island の存在とこれによる zone 形成あるいは NiMn (H) 相 (A2 あるいは B2) の析出によるひずみ硬化であると結論した。

この miscibility gap island は MEIJERING⁶⁴⁾ の正則溶体近似による三元系の二相分離の考察から説明できる。この考察は三元系を構成する三つの二元系の正則溶体パラメーターの正負、大小によつて三元系内の二相分離を説明したもので田村の解説¹¹²⁾に詳しい。island の形成の定性的な説明はつぎのようにできる。A-X-Y 三元系において X-Y のパラメーターが他の A-X および A-Y のそれに比較して大きな負値である場合、すなわち X 原子と Y 原子の最近接原子対結合が他に比較して強い場合、X 原子と Y 原子はいつも対を形成する傾向をもちあたかもこの対が一つの分子のように挙動し、A 原子を

排除しようとする作用が働く¹¹³⁾。したがつて Fe の対辺の二元系が強い規則化傾向を持つ場合一般に Fe-Ni-Mn のように時効硬化が期待される。これに相当する系として前述の Fe-Ni-Al 系がある。等原子比組成域における bcc 相あるいは CsCl 型金属間化合物 (B2) の存在がその系の規則化傾向の強さの一つの目安となりうる。

田中と鈴木はこのような考え方から Ni-Mn 系¹¹⁴⁾¹¹⁵⁾と Pt-Mn 系状態図¹¹⁶⁾を比較し、また Fe-Ni 系と Fe-Pt 系がマルテンサイト変態をもつことを考慮して、Fe-Pt-Mn 系に Fe-Ni-Mn 系と同様の硬化機構にもとづく同等のあるいはそれ以上の強い時効硬化性のあることを予想した¹¹⁷⁾。Fe-Pt-Mn 合金の時効硬化性は著しく、図 7 に Fe-Ni-Mn 合金と比較してその硬化領域と硬化量を示した。最も硬化量の著しい組成は 12Ni, 6Mn 合金および 9(at%)Pt, 9(at%)Mn 合金であり、等しい溶質元素濃度をもつ両者の硬化量の差あるいは硬化領域の広がり差は Ni と Pt の Mn 原子にたいする結合力の相違によることが大であると考えられる。田中らは同様の機構による硬化が期待される系として Fe-Ni-Zn, Fe-Pd-Mn 系などを挙げている。

Fe-Pt-Mn 合金を γ 域から徐冷すると PtMn β_1 相 (LI₆) が α 相とともに析出する。またマルテンサイト時効において硬化は二段に進行し、初期に zone あるいは PtMn β 相 (B2) が析出したのち、平衡状態である α と β_1 相の共存状態となる。これにたいして Fe-Ni-Mn 合金の平衡状態は $\alpha + \gamma$ の二相共存であるが、このような相違も Pt と Ni の Mn 原子にたいする結合力の差を示すものと考えられる。なお Fe-Ni-Mn 合金の時効においても過時効段階で MnNi(L) 相が準安定相として見い

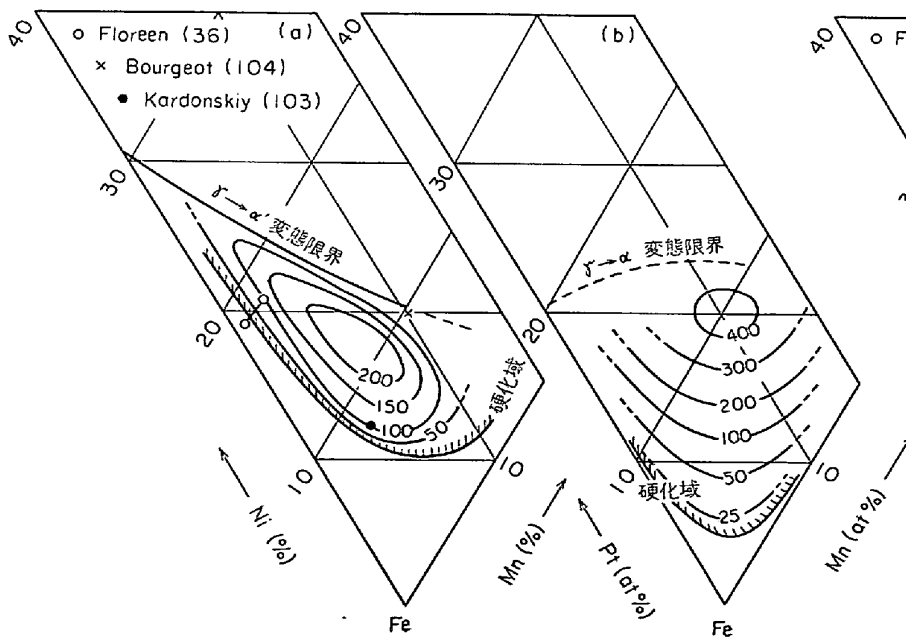


図 7 (a) Fe-Ni-Mn 3 元合金と (b) Fe-Pt-Mn 3 元合金の硬化量 (ΔH_v)¹⁰⁷⁾¹¹⁷⁾

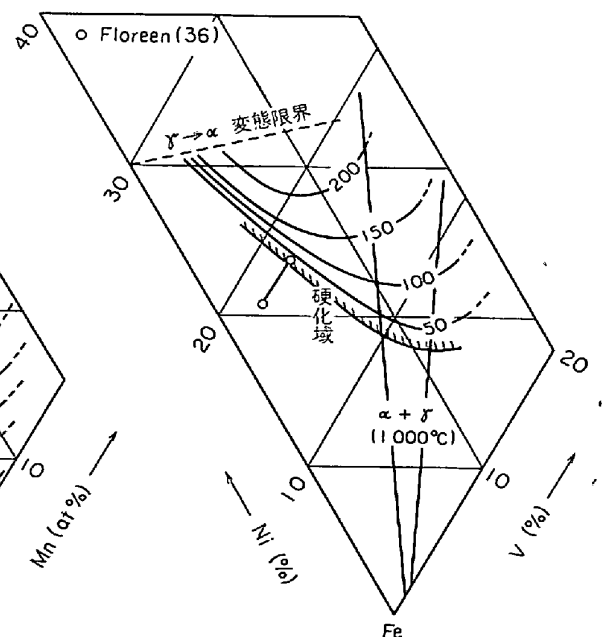


図 8 Fe-Ni-V 3 元合金の硬化領域と硬化量 (ΔH_v)¹²²⁾

出される¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾.

3.6 Fe-Ni-V 合金

この系に関しては磁氣的性質に関する研究¹²⁰⁾, σ 相領域の報告¹²¹⁾がある. FLOREEN³⁶⁾は 18%Ni に 6% までの V を添加した合金に顕著な時効硬化性を認めていない. 田中・漆原・小形¹²²⁾はフェライト系およびマルテンサイト系合金に時効硬化性のあることを示した. 図 8 に硬化領域と硬化量を示す. なお推定した 1000°C における $\alpha + \gamma$ 域および $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の限界¹²³⁾をも示した. FLOREEN の用いた合金組成はこの硬化域の外にある. 田中ら⁴⁾¹²⁴⁾によれば均一 α 相域から焼入れたフェライト系 10Ni, 21V 合金および 15Ni, 21V 合金では明瞭な二段の硬化が認められる. 格子常数ならびに電気抵抗のわずかな増加をともなう第一段の硬化は復元可能である⁴⁾. 第二段の硬化で電気抵抗は急激に低下し, 針状析出物が認められる. なお 20Ni, 21V 合金では σ 相の析出による第三の硬化が認められる. マルテンサイト系 20Ni, 9V 合金と 20Ni, 12V 合金では格子常数, 電気抵抗の増加をともなう硬化ののち過時効になる. マルテンサイト合金も復元可能である⁴⁾.

田中らは NiV 相 (B2) は Ni-V 二元平衡状態図¹²⁵⁾¹²⁶⁾には存在しないが液体より急冷した場合準安定相として認められること¹²⁷⁾を考慮して, Fe-Ni-Mn 系と同様の miscibility gap island の形成と zone 生成の可能性を考察している⁴⁾. なお Fe-V 系には FeV 規則格子相 (B2) がある¹²⁸⁾. Mn-Ni 系と異なり Ni-V 系の B2 相は準安定であることから, 正則溶液パラメータはその絶対値において Ni-Mn 系より小さいと思われる. このため island も小さく, 硬化域も高濃度域に後退していると考えられる.

3.7 Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Co-Mo 合金および 18%Ni マルエージ鋼

KÖSTER によつて簡単な状態図¹²⁹⁾, BECHTOLDT によつて 70%Fe 切断図¹³⁰⁾, DAS らによつて 1200°C 等温状態図¹³¹⁾が示されている. Fe-Ni-Mo 系は 18%Ni マルエージ鋼の基本合金であり, 種々の熱処理・冷間加工・添加元素などが硬化挙動・変態挙動・種々の機械的性質・物理的性質に与える影響について数多くの研究結果が発表されている. それだけに硬化に寄与する析出相の種類・形態あるいは析出過程に関する議論もまた盛んである. 実用的立場から強靱性を考慮した Co, Al, Ti, Nb などを含む各級の商用鋼から, 単純な三元合金まで研究対象とする合金の多種多用であることも析出相に関する見解が一致しない理由の一つと考えられる. 以下に同定された析出相ごとにまとめて結果を述べるが時効温度, 時間については表 1 を参照していただきたい.

18%Ni マルエージ鋼すなわち Co, Al, Ti などを含む鋼についての研究結果では, 硬化に寄与する析出相は Ni₃Mo とするものが圧倒的に多い^{44)132)~136)68)}. 清水と

岡本は 18%Ni マルエージ鋼の最高硬さの状態において coherent な歪コントラストをともなう棒状の析出物を Ni₃Mo と同定し, さらに基質との方位関係を示した¹³⁶⁾. Ni₃Mo 中の Ni の一部は Fe によつて置換されており, (Ni, Fe, Co)₃Mo⁴⁴⁾, (Ni₂Fe)Mo¹³⁴⁾ などが報告されている. SPEICH²⁵⁾は 18.7Ni, 5Mo 三元合金で, BRATTSLOV らは 23.6Ni, 7.9Mo 三元合金において Ni₃Mo の析出を認めている¹³⁷⁾. なお Ti, Al を含む場合には Ni₃Ti γ 相¹³³⁾¹³⁶⁾あるいは Fe₃Al 相 (DO₃)⁶⁸⁾も認められる.

FLEETWOOD ら³⁹⁾は 18Ni, 7Mo および 18Ni, 8Co, 6.5Mo 合金について電子回折と X 線マイクロアナライザーにより球状の 8 wt% の Ni を含む Fe₂Mo Laues 相の析出を認めた. MILLER と MITCHEL⁴⁰⁾は 18Ni, 7Mo 合金のわずかに過時効の状態では球状の析出物を認め, SPEICH²⁵⁾が同種の三元合金において Ni₃Mo と同定したことに反論して, Fe₂Mo であると述べている. YEDNERAL と PARKAS¹³⁸⁾は 17Ni, 5Mo 合金でレンズ状の Fe₂Mo を認め, 方位関係を心得ており, LASHKO¹³⁹⁾らも Fe₂Mo あるいは (Fe, Ni, Co)₂Mo Laves 相を報告している. MARCUS らは Al, Ti を含む 18%Ni マルエージ鋼について Mössbauer 効果により二段の硬化段階を認め, 第一の硬化はおそらく Ni₃Mo 相の析出に相当し, 第二の硬化は Fe₂Mo の析出であると考察している¹⁴⁰⁾. DETERT もまた 18%Ni マルエージ鋼および析出 γ による軟化を防ぐために Ni 量を減少させた 15%Ni マルエージ鋼について, Ni₃Mo と Fe₂Mo の両相の析出を認め, 初期に Ni₃Mo, 後期に Fe₂Mo の析出を考えている¹²⁾¹⁴¹⁾. 稔野も 15Ni, 5Mo 合金の最高硬さにおいて両相を認めている¹⁴²⁾. 淀川らは 9Ni, 4.5Mn, 9Mo 合金において¹⁴³⁾, 木村らは 8Ni, 6Cr, 9Co, 6Mo ステンレス型マルエージ鋼においていずれも Fe₂Mo の析出を認めている⁴⁴⁾¹⁴⁵⁾, この場合 18Ni, Mo 合金に比較して Ni が少ないためと考えられる.

BANERJEE と HAUSER は 18Ni, 4.6Mo 合金についてリボン状および球状の FeMo σ 相を同定し, その組成は (Fe_{0.7}, Ni_{0.3})Mo であると結論した⁴¹⁾. BANDI らは 18Ni, Co, Mo, 四元合金および Ti を含む 18%Ni マルエージ鋼について Ni₃Mo と FeMo の両相を認めている¹³⁴⁾. このほかに SPITZIG と CHILTON は 18%Ni マルエージ鋼において Ni₃Mo と FeTi σ 相¹³⁵⁾を, CHILTON らは Ni₃Mo 相のほかに 18Ni, 8Co, 5Mo, Ti 合金では FeTi σ 相を, 18Ni, 9Co, 5Mo, V 合金では FeV σ 相を認めている⁶⁸⁾. LAMBENT らは 10Ni, 10Mo および 10Ni, 10Co, 10Mo 合金などにおいて FeMo σ 相および (Fe, Co)₇Mo₆ μ 相を同定した¹⁴⁶⁾. 8Ni, 13Mo 合金は 1370°C の δ フェライト域から急冷するとフェライト組織, 1080°C の γ 域から焼入れるとマルテンサイト組織が得られる. これを利用して PETERS と FLOREEN は基質の組織と析出過程との関係を研究した¹⁴⁷⁾⁴⁾. マルテ

ンサイト組織と 50% 冷間加工を加えたフェライト組織の合金は同等の時効硬化挙動を示すがフェライト組織合金は硬化の開始がおくれる。この合金の析出相はマルテンサイト基質の場合 $\text{Fe}_7\text{Mo}_6\mu$ 相, フェライト基質の場合 $\text{FeMo}\sigma$ 相であると想像されている。さらにこれら相の析出前段階として G. P. zone 形成の可能性についても論じられている。MIHALISIN と BIEBER は 280~350 kg/mm の引張強さを持つ鋼として 8Ni, 18Co, 14Mo および 13Ni, 16Co, 10Mo の基本組成をもつ合金を開発したが, この合金の時効における析出相は $\text{Fe}_7\text{Mo}_6\mu$ 相と推定している¹⁴⁸⁾。この 400 級 (280 kg/mm²) と呼ばれるマルエージ鋼 (13Ni, 15Co, 10Mo, 0.2Ti) について DRAPIER らは $\text{FeMo}\sigma$ 相と Fe_2Mo Laves 相の微細析出がこの鋼の著しい硬化に寄与しており, 過時効状態では粗大な $(\text{Fe, Co})_7\text{Mo}_6\mu$ 相が形成されると報告している¹⁴⁹⁾。

以上述べた各種の析出相の析出前段階に関しても多くの推論がなされている⁴⁾。MILLER らは Fe-Mo 二元系の zone 形成と同様の機構を示唆している⁴⁰⁾。電気抵抗変化の研究から PETERS と CUPP は硬化は二段に進行し, 前段は基質における Mo の多い cluster の均一析出に相当し, 後段は析出物の転位上への析出であると結論した¹⁵⁰⁾。同様の研究は SERVANT ら¹⁵¹⁾ および 添野 ら⁵²⁾ によつても行なわれている。PETERS¹⁵²⁾, AREKSENKO

ら¹⁵³⁾ および CHRISTOV ら¹⁵⁴⁾ は復元挙動について報告し, Mo の多い zone の存在の可能性を述べている。冷間加工により時効硬化能が回復する現象も zone 形成として理解できよう¹³⁸⁾⁴⁾。木下・徳永らは 13Cr, 8Ni, 4.5Mo を始めとするマルエージ型ステンレス鋼の低温時効は Mo および Cr 量の影響を受けないこと, および復元現象を示すことなどから Ni あるいは Co の多い zone 形成を考えている¹⁵⁵⁾¹⁵⁶⁾。この合金の高温側の時効では $(\text{Fe, Cr})_2\text{Mo}$ Laves 相が析出する。また ABSON は 15Ni, 20Co, 8Mo 合金について初期に Mo rich zone, 後期には三元化合物の P 相の析出を報告している¹⁵⁷⁾。

Fe-Ni-Mo 合金に Co を添加することは良好な靱性を与え¹⁵⁸⁾, 析出を促進し, 硬化量を増加させることが知られている¹⁵⁹⁾。Co の役割に関しては⁴⁾, 基質の Co による規則化¹⁵⁸⁾¹⁶⁰⁾¹⁶¹⁾, Co は Mo の過飽和度を増し, cluster の体積率を増加させること¹⁵⁰⁾¹⁶²⁾, あるいは Co が積層欠陥エネルギーを低下させ, 転位密度を増加させて核生成の site を多くし, 微細な析出を生じさせること¹⁶³⁾ などが考察されている。

硬化要因元素として Mo を含む鋼は靱性がすぐれていることが大きな特徴であり, 18Ni, 8Co, 1Al 合金, 18Ni, 8Co, 1Ti 合金に 2% の Mo を添加すると靱性が著しく改善される³⁸⁾。これは Co と Mo の相乗作用⁴⁾ のあることを示すもので YEDNERAL らの結果¹⁶²⁾ と一致し

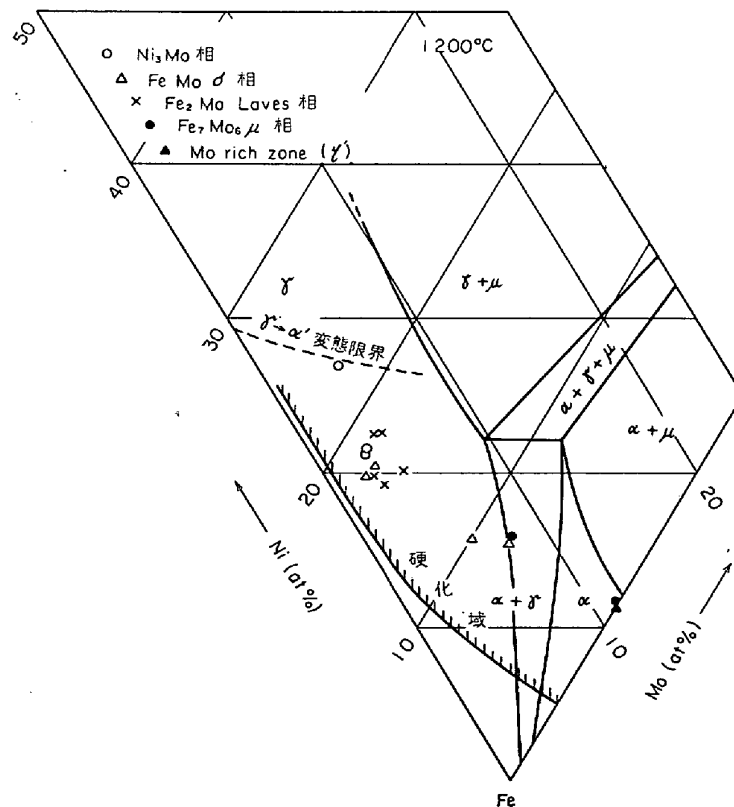


図 9 Fe-Ni-Mo 3 元系状態図, 硬化域および報告された析出相の種類

ており、また Cr を含むステンレス型マルエージ鋼においても認められている¹⁴⁴⁾¹⁴⁵⁾¹⁶⁴⁾。また Fe-Ni-Mn 合金に Mo を添加すると靱性が良好となる¹⁴³⁾。このような Mo の作用は粒界偏析の抑制効果として粒界脆化と関連して焼戻脆性の Mo の効果と対比される³⁸⁾。高純度マルエージ鋼は優れたシャルピー衝撃値を示すことが知られている¹⁶⁵⁾。

以上のように硬化に寄与する析出相が報告者によつて異なつているのは対象合金の組成の多様性、硬化段階の相違および電子回折などによる同定の限界など種々の原因が考えられる。報告された析出相は Ni₃Mo 相, FeMo

σ 相, Fe₂Mo Laues 相および Fe₇Mo₆ μ 相であり、Fe-Mo-Ni 系内に存在する金属間化合物相はほとんど考察の対象となつている。表 1 に 18%Ni マルエージ鋼の基本となる Fe-Ni-Co-Mo 四元合金および Fe-Ni-Mo 三元合金について現在までに報告された析出相を示した。FLOREEN も述べているように¹¹⁾総括的にみると 480°C 以下の低い温度で数時間の時効を行なつた場合には、Ni₃Mo、これより高い温度あるいは長時間時効の場合には Fe₂Mo Laues 相あるいは FeMo σ 相が検出されるように思われる。また表 1 によれば Ni 含有量が少なくなるにつれて、また Mo 含有量が多くなるにつれて

表 1 Fe-Ni-Mo および Fe-Ni-Co-Mo 合金の析出相

| 研究者 | 合金組成 (%) | | | 組織 | 時効温度 と時間 | 析出相 |
|--|--------------|----------|----------------|---------------|----------------------|---|
| | Ni | Co | Mo | | | |
| BRATTSLOV and KARDONSKIY (137) | 23.6 | — | 7.9 | α'(10%) +γ | 480, 1.5 | Ni ₃ Mo |
| BORRELLY (11) | 18.6 | — | 4.9 | α' | 480, 14 | Ni ₃ Mo |
| SPEICH (25) | 18.7 | — | 5.0 | 〃 | 500, 100 | Ni ₃ Mo |
| MILLER and MITCHELL (40) | 18.5 18.1 | — 7.9 | 7.1 6.6 | 〃 〃 | 550, 16 550, 16 | (Fe, Ni) ₂ Mo (Fe, Ni, Co) ₂ Mo |
| FLEETWOOD, HIGGINSON and MILLER (39) | 18.5 18.1 | — 7.9 | 7.1 6.6 | 〃 〃 | 550, 16 550, 16 | Fe ₂ Mo(Ni 8wt%) Fe ₂ Mo |
| BANERJEE and HAUSER (41) | 17.7 17.8 | — 7.8 | 4.6 4.6 | 〃 | 540, 22 540, 6 | σ(Ni _{0.3} , Fe _{0.7})Mo σ(Ni _{0.4} , Fe _{0.6} , Co _{0.05})Mo |
| REISDORF and BACKER (11) | 18.0 17.7 | — 7.5 | 4.7 4.7 | 〃 | 485, 30 485, 80 | σFeMo σFeMo |
| BANDI ら (134) | 17.7 | 7.6 | 4.7 | 〃 | 480, 30 | Ni ₃ Mo と σFeMo |
| LASHKO ら (139) | 17.0 | 8.9 | 4.8 | 〃 | 550, 3 | Fe ₂ Mo |
| YEDNERAL and PARKAS (138) | 16.8 16.5 | — 5.0 | 5.0 5.0 | 〃 | 600, 1 600, 1 | zone 形成→(Fe, Ni) ₂ Mo (Fe, Ni, Co) ₂ Mo |
| DETERT and MOON (11) | 15 15 | 25 20 | 5 5 | 〃 | 550, 100 550, 100 | Fe ₂ Mo Fe ₂ Mo |
| 稔野 (142) | 15 | — | 5 | 〃 | 500, 10 | Ni ₃ Mo と Fe ₂ Mo |
| LAMBERT ら (146) | 10 10 | — 10 | 10 10 | 〃 | 500, 248 500, 16 | σFeMo μ(Fe, Co) ₇ Mo ₆ |
| MIHALISIN and BIEBER (148) | 13 8 | 16 18 | 10 14 | 〃 | 485, 20 | μ(Fe, Co) ₇ Mo ₆ |
| PETERS and FLOREEN (147) | 8 | — | 13 | α α' | 540 ? 500 ? | GP zone→μFe ₇ Mo ₆ GP zone→σFeMo |
| DRAPIER ら (149) | 13 | 15 | 10 (Ti 0.2) | α' | ? | σFeMo と Fe ₂ Mo→μ(Fe, Co) ₇ Mo ₆ |
| ABSON ら (157) | 15 | 20 | 8 | α' | ? | Mo rich zone→P 相 |

Fe₂Mo 相あるいは Fe₇Mo₆ μ 相が検出されている傾向がある。図 9 には 1 200°C における状態図¹⁴¹⁾ならびに γ→α 変態限界を示し、研究された組成点を併記した。Fe 隅において Ni₃Mo 相は平衡相として存在せず、マルエージ鋼におけるこの相の析出は核生成の容易なことによると思われる¹⁴¹⁾。また Fe-Mo 二元系の時効硬化も含めて推定した硬化域を図 9 に示したが、Fe-Ni-Cu 系のように Fe-Mo 二元系に存在する miscibility gap¹⁶⁶⁾¹⁶⁷⁾が三元系内に延長したと考えれば初期時効における zone を説明できよう。

3.8 Fe-Ni-Cu 合金

この系の状態図は KÖSTER らによるものなどがある¹⁶⁸⁾¹⁶⁹⁾。Fe-Cu 二元系から得る図 10 に示すような miscibility gap promontory が fcc 相にあつて Cunife 合金¹⁷⁰⁾⁶³⁾の熱処理の基礎となつている。Fe-Cu 二元系には液相線の形状からも推定されるように¹⁷¹⁾、過冷却した液相に miscibility gap がある¹⁷²⁾。HORNBOGEN によれば Fe-Cu 二元系の時効硬化において Cu rich zone (bcc 相) が形成されたのちに fcc Cu (ε 相) に変化する¹⁷³⁾¹⁷⁴⁾。FLOREEN³⁶⁾ は 18%Ni 合金に 6% までの Cu を添加した場合に時効硬化性はないと報告している。SPEICH²⁵⁾ は 20Ni, 10Cu 合金について、HORNBOGEN ら¹⁷⁵⁾ は 20Ni, 9Cu 合金および 24Ni, 8.6Cu 合金に

ついて metastable な zone の形成を認めている。

オーステナイト時効においても Cu rich zone (fcc 相) が形成される¹⁷⁵⁾。また時効初期において zone が coherent で微細な間は基質のマルテンサイト化と同時に zone も剪断的に変態し、これに必要な余分の駆動力は M_s 点の低下となつて現われる。

フェライト系合金もマルテンサイト系合金も時効硬化は共通の機構によると考えられ、図 10 に示すような硬化域を推定した。miscibility gap が island である Fe-Ni-Al 系などの場合と異なり、Fe-Ni-Cu 合金では promontory であるので、Ni が多いマルテンサイト域の硬化には多量の Cu が必要となる。

関連する合金として 17Cr, 4Ni, 4Cu 合金 (17-4PH ステンレス鋼) があり、ε 相の析出による硬化と考えられている。また Cr rich zone の形成によるいわゆる 475°C の脆化が問題となつている¹⁷⁶⁾。

3.9 Fe-Ni-Cr 合金

この合金系はステンレス鋼の研究に関連して多くの研究があるが、また第四元素を添加することにより時効硬化性を与えることができ、各種の PH ステンレス鋼が開発されている¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾。この場合 Cr はむしろ基質構成元素とみなすことができ、18Ni, 6Cr 合金には時効硬化性は認められていない³⁶⁾。一方古くから 13Cr ステンレス

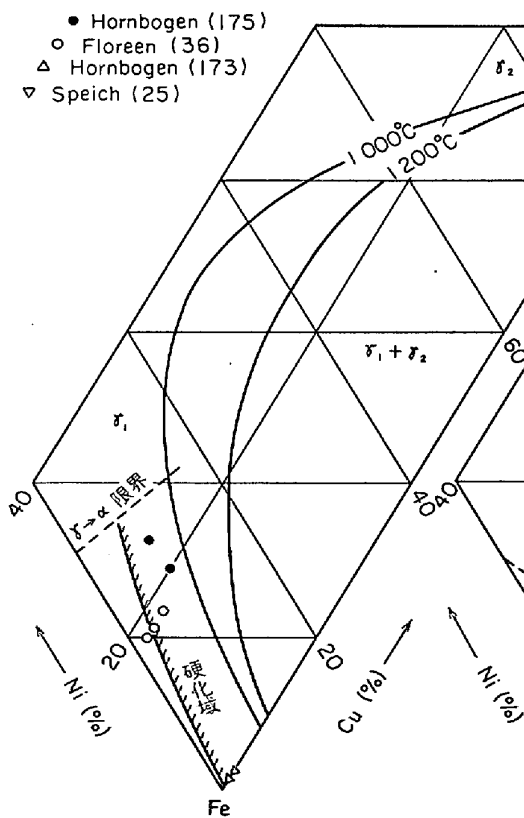


図 10 Fe-Ni-Cu 3 元系平衡状態図¹⁶⁹⁾, bcc 相領域および硬化域。

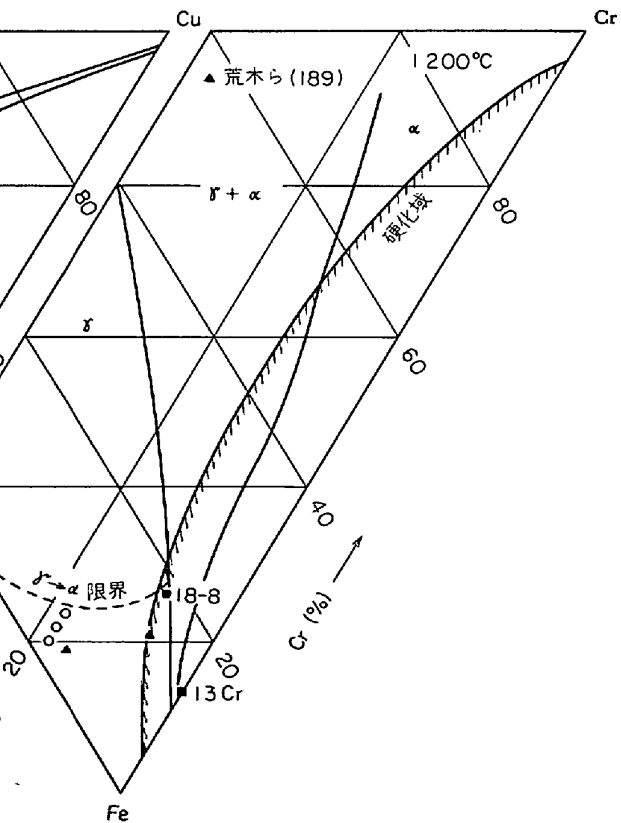


図 11 Fe-Ni-Cr 3 元系平衡状態図, bcc 相領域および硬化域。

鋼などの 475°C 脆性が問題となっており、これに関して Fe-Cr 二元系の研究は多い^{179)~186)}。これらによれば miscibility gap によつて Cr rich zone の析出が生じ、脆化あるいは硬化することが認められている。この Fe-Cr 系に Ni を添加することは当然三元系内への gap の拡がり¹⁸⁷⁾¹⁸⁸⁾ と関係して、ある組成域に時効硬化性が存在することは想像される。荒木らはステンレス系マルエージ鋼の研究において、他の硬化要因元素を添加しない Fe-Ni-Cr 三元系に硬化性のあることを報告した^{189)~191)}。また三元系内の gap の形状について正則溶体パラメーターの点から考察を加えている。

図 11 にはこれらの結果を参考にして 1200°C における $\alpha+\gamma$ 域¹⁹²⁾¹⁹³⁾、 $\alpha\rightarrow\gamma$ 変態限界^{194)~197)} および推定した miscibility gap promontory を示した。Fe-Cr 系の gap の臨界温度は Fe-Cu のそれより低いことも関係して三元系内への拡がりはそれほど大きくない。このため低 Ni、高 Cr 領域で硬化あるいは脆化が生ずるが、Ni の多いマルテンサイト域では時効硬化性は示さない。

3.10 Fe-Ni-W¹⁹⁸⁾, Fe-Ni-Nb, Fe-Ni-Ta および Fe-Ni-Zr 合金

FLOREEN³⁶⁾ は 18Ni, 2~7W 合金, 18Ni, 1~3Nb 合金および 18Ni, 1~6Ta 合金のほぼ同程度の顕著な時効硬化性について、PARKAS ら³⁷⁾ は 18Ni, 1.5Nb 合金の時効硬化性を報告している。BOURGET ら¹⁹⁹⁾ は 36~20 Ni, 5.5~3.5Nb 合金の、BOURGEOT と MANENC²⁰⁰⁾ は 30Ni, 2~6Ta 合金の時効硬化の研究を行なっている。オーステナイト時効ではいずれの合金も初期に side band をともなう変調構造を示し、中間相をへて安定相である Laves 相が析出する。彼らは復元実験から Fe-Ni-Ta 系 fcc 相には準安定な miscibility gap の存在を示唆している。マルテンサイト相における時効では Ni₃Mo 相に対応する Ni₃Ta β * 相の析出を認めている。DETERT ら¹¹⁾ は 12Ni, 20Co, 2Nb 合金などで Fe₂Nb Laves 相を、12Ni, 20Co, 1.6Ta 合金で Ni₃Ta β * 相, 15Ni, 25Co, 5Ta 合金で Ni₃Ta η 相を報告している。竹山ら²⁰¹⁾ は鉄二元合金の研究で Ni を添加した 4Ni, 7W 合金, 3Ni, 2.6Nb 合金, 5Ni, 3.5Ta 合金を取扱い、析出相は Laves 相であり、Ni の添加は時効硬化性を促進すると報告している。Fe-W²⁰¹⁾, Fe-Nb⁵⁶⁾²⁰¹⁾²⁰²⁾ および Fe-Ta⁵⁶⁾²⁰¹⁾ 二元合金の研究によれば安定析出相は Laves 相であるが、Fe-Mo 系と同様の zone 形成も考えられる。

FLOREEN³⁶⁾ は 18Ni, 1~3Zr 合金に顕著な時効硬化性はないと報告している。PARKAS ら³⁷⁾ は 16.5Ni, 1.4 Zr 合金にわずかな硬化性を認めている。

以上述べたように種々の置換型固溶元素が Fe-Ni 合金に時効硬化性を与える。FLOREEN¹¹⁾ はその硬化の程度は Ni 含有量によつても異なるが、一般的傾向として強い硬化性を付与する硬化要因元素として Be と Ti、中

程度のものとして Al, Mo, W, Nb, Ta, Mn, Si, V, 弱い硬化性を与えるものとして Co, Cu, Zr を挙げている。この傾向は前述した各図の硬化域を比較することによつて一層明らかとなる。これらの結果をまとめたものを表 2 に示す。硬化域が Fe 隅にたいしてふくらみを持つ場合、すなわち Ni を Fe-Y 系に添加することにより bcc 相にたいする硬化要因元素の溶解度が減少する場合には、Fe-Y 二元系よりも Fe-Ni-Y 系合金は過飽和度が大きくなり硬化性は増す。この場合 Fe の対辺の二元系 Ni-Y 系には安定な金属間化合物があり、Ni を添加するにつれて Fe-Y 系の化合物よりも Ni を含む化合物が安定となり、bcc 相にたいする溶解度は減じていく。Ti, Be, Mo, Nb, Ta, W などがこれに相当すると思われる。このような関係は Al 三元合金において認められている²⁰³⁾²⁰⁴⁾。析出過程において多くの場合 Ni-Y 系化合物は中間相として析出し、最終安定相としては Fe-Y 系の化合物である。

Fe-Y 系に時効硬化性がない場合でも Fe-Ni-Y 三元系において時効硬化性が生ずる例は上例の特別な場合に相当する。たとえば Ni-Y 系に B2 型の化合物がある場合には、Fe 隅 bcc 相域にまで張り出すような準安定な miscibility gap island が存在し、zone 形成あるいは B2 型規則格子相の析出による硬化機構が可能となる。island の拡がりには主として Ni-Y 系規則相の安定度すなわち Ni 原子と Y 原子の総合エネルギーの大小によるものである。これに相当する系としては Y として Al, Mn, V の各三元系あるいは Fe-Pt-Mn 合金がある。

これらにたいして Ni を添加することによつて過飽和度を減じていく例として Cr, Cu が挙げられる。Ni-Y 系に安定な化合物が存在せず Fe-Y 系辺からである miscibility gap は promontory として三元系内で縮小しており、大きな硬化性は期待できない。

時効硬化の程度はこのような過飽和度だけで決まるものではなく、析出相の種類・形状・界面状態・分散度な

表 2 種々の硬化要因元素を含む 18% Ni 合金の時効硬化性の比較

| 硬化要因元素 | 2at% 添加したときの硬化量 (H _R C) ³⁶⁾ | 硬化の認められる元素添加量 (at%) |
|--------|---|---------------------|
| Al | 45.5 | 0.5 |
| Be | 48.0 | 0.2 |
| Nb | 44.0 | — |
| Cr | なし | 硬化せず |
| Cu | なし | 3.0 |
| Mn | 42.0 | 1.0 |
| Mo | 39.5 | 1.0 |
| Si | 35.5 | 1.2 |
| Ta | 45.5 | — |
| Ti | 52.0 | 0.3 |
| V | なし | 4.5 |
| W | 44.0 | — |
| Zr | なし | — |

どもよるが、以上のように各硬化要因元素による硬化量の差を定性的に理解することができる。

4. Fe-Co-Y 系合金の時効硬化

4.1 Fe-Co-Ni 合金

18%Ni マルエージ鋼の Co の役割あるいは Co を含むステンレス型マルエージ鋼¹⁶⁴⁾に関連してこの系の時効硬化が研究されている。KÅSE による状態図²⁰⁵⁾を始めとして最近平衡状態図は KÖSTER ら²⁰⁶⁾ および田中ら¹⁵⁾によつて $\alpha/\alpha+\gamma/\gamma$ 境界が報告され、また同時にマルテンサイト組織における時効硬化性、硬化組成域あるいは硬化量が報告された¹⁶⁾¹⁹⁾。図 12 にはこれらの結果を示した。Fe-Ni-Co 合金の時効硬化は二段階に進行し、時効初期または低温における硬化は FeCo 規則格子の形成であり、高温側硬化は微細な γ 相の析出によると考えられている¹⁵⁾²⁰⁶⁾。規則格子については中性子線回折により Fe_2NiCo の B2 あるいは DO_3 型の形成が認められている¹⁶⁾。また FeCo 規則格子に Ni を添加したときの規則-不規則変態点の変化から Ni は Co と置換する傾向のあることが知られ、また低温側硬化の生ずる組成域がこの傾向と一致することから、これを規則化による硬化と推定している¹⁹⁾。

溶質元素濃度の高い γ 相の析出は Fe-Ni-Co 合金では、Fe-Ni 合金の場合のようなマルテンサイト lath 境

界や結晶粒界への析出に先だつて、粒内に微細に析出しこれが硬化に寄与するものと考えられる。THOMAS ら¹⁷⁾はこの微細な γ 相は $\{110\} \alpha'$ 面に K. S. の関係で析出することを示した。マルテンサイト逆変態は Fe-Ni 合金ほど明りようでなく、加熱速度のおそいときはかなり低温から拡散をともなう γ 相の形成があり、剪断の要素は減少する¹⁹⁾²⁰⁶⁾。

4.2 Fe-Co-Mn 合金

KÖSTER による三元状態図がある²⁰⁷⁾²⁰⁸⁾。KÖSTER はこの合金の硬化は基質の規則化が主原因であると推定している²⁰⁹⁾。鈴木は広い組成範囲にわたる研究から硬化域を示した²¹⁰⁾。図 13 に状態図²⁰⁸⁾ならびに硬化域および硬化量²¹⁰⁾を示す。Fe-Co-Ni 合金と同様 Fe-Co-Mn 合金においても二段の硬化を示し、低温側硬化は Fe-Co 規則格子の形成、高温側硬化は溶質元素濃度の高い微細な γ 相の析出にともなう硬化と考えられる。また田中らは Fe-Co 合金に Mn を添加したときの規則-不規則変態点の変化から、三元系における規則格子は (Fe, Mn) Co のように Mn は Fe と置換する傾向のあることを示した²¹¹⁾。またこの結果から各二元系の正則溶体パラメータを推定し、この系の bcc 相には Fe-Ni-Mn 系のような miscibility gap の形成は正則溶体近似では考えがたく、zone 形成による硬化の可能性は少ないと考察した。これにたいして山下ら¹⁴⁾は最も硬化量の大きい 25Co,

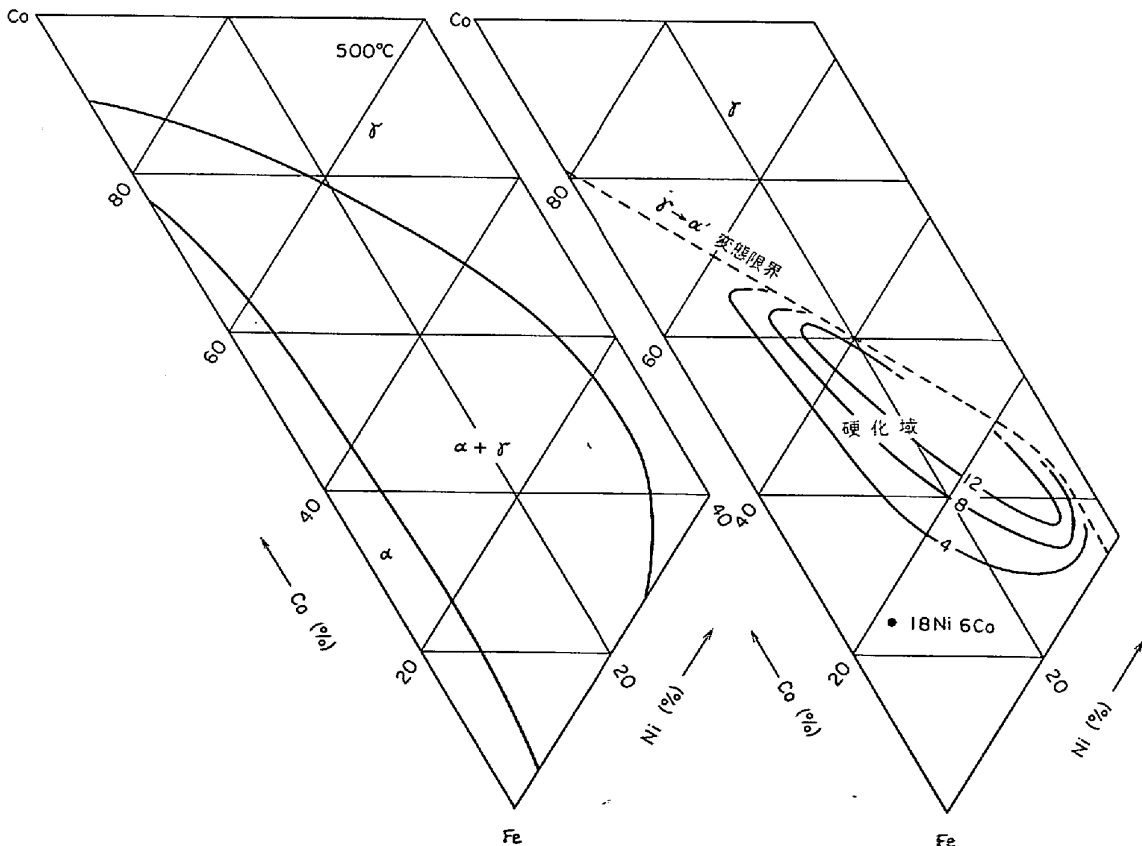


図 12 Fe-Co-Ni 3 元系平衡状態図²⁰⁵⁾, bcc 相領域および硬化量 (ΔH_{RA})¹⁵⁾。

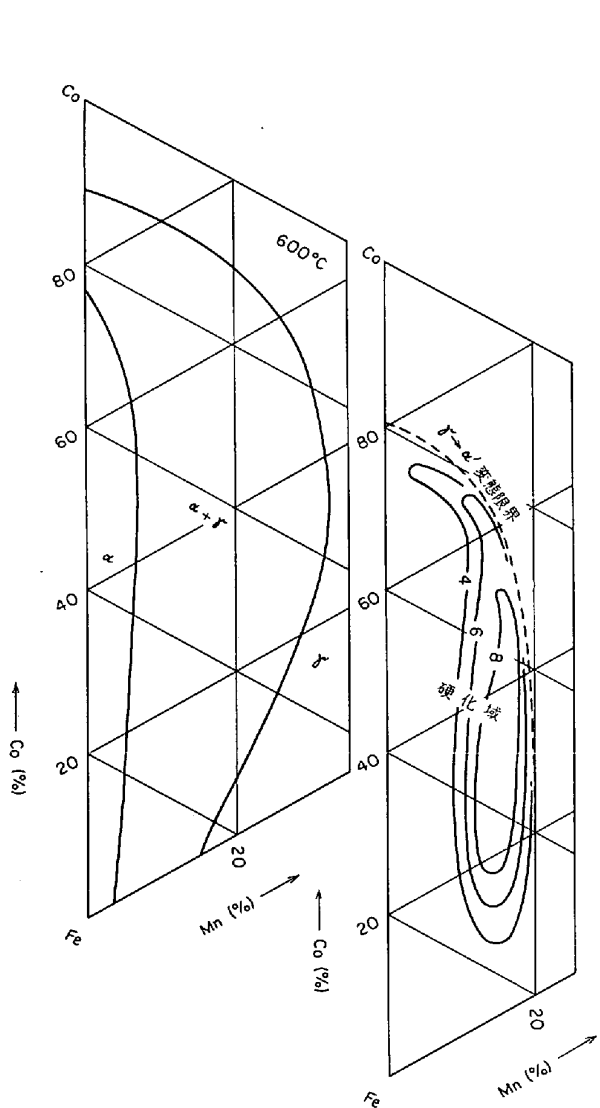


図 13 Fe-Co-Mn 3元平衡状態図²⁰⁸⁾,
bcc 相領域および硬化量 (ΔH_{RA})²¹⁰⁾.

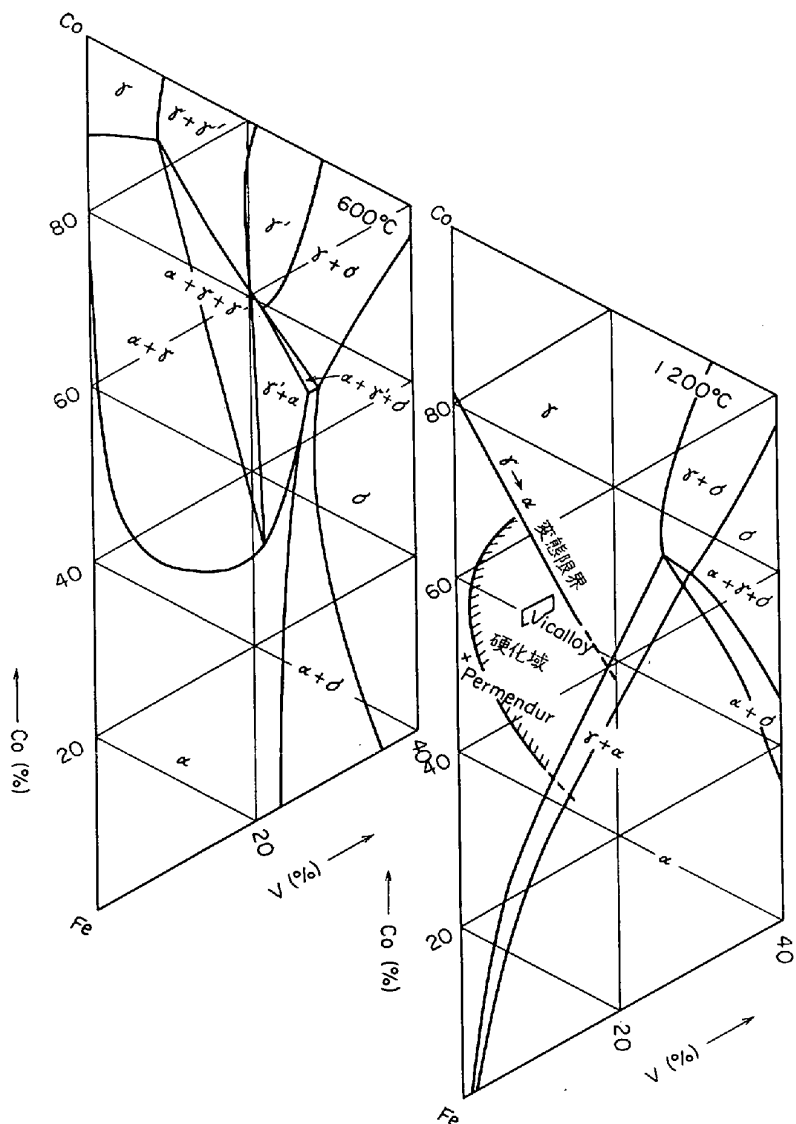


図 14 Fe-Co-V 3元系平衡状態図²¹⁶⁾²¹⁷⁾,
bcc 相領域および硬化域²¹⁵⁾.

15Mn 合金を用いて、時効初期の電気抵抗の増加ならびに復元現象の存在から安定な γ 相の析出に先だつて準安定な zone の形成があるものと考えている。析出 γ 相は widmanstätten 状であり、Fe-Co-Ni 合金のそれと類似している。

なお Fe-50%Co-Mn 合金には γ 相からの冷却速度がおそい場合マルテンサイトは形成されず、高い温度で α 相が形成される。これは (Fe, Mn)Co 規則相が不規則

α 相より安定なためで、 $\gamma \rightarrow \alpha_{ord}$ の変化が生ずるものと考えられ、この反応は 500°C 付近に nose をもつ C 曲線をなしている²¹²⁾。

4.3 Fe-Co-V 合金

軟磁性材料 Permendur、加工のできる硬磁性材料 Vicalloy に関連して状態図・相変態挙動が研究されている。KÖSTER と LANG のもの²¹³⁾は ELLIS と GREINER²¹⁴⁾ および MARTIN と GEISLER²¹⁵⁾ によつて修正され、その

後 KÖSTER と SCHMID が平衡状態図を発表している。BEAR ら²¹⁸⁾ および JOSSE ら²¹⁹⁾ は Fe-50%Co 合金に V を添加したときの変態挙動について研究している。図 14 には KÖSTER らによる状態図²¹⁶⁾²¹⁷⁾ と硬化域²¹⁵⁾ を示した。Permendur は低い抗磁力と高い残留磁束密度をもつ 50%Fe, 50%Co 合金に加工性を与えるために 2% の V が添加されたものである²²⁰⁾。V の添加量を増加させると図 14 に示すように $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 平衡温度が低下し、常温で γ 相となる。52Co, 10V 合金は Vicalloy I と呼ばれ subzero 処理により, 52Co, 13V 合金は Vicalloy II と呼ばれ加工度 90% 以上の冷間加工によりマルテンサイト相が得られる。また V の一部をより低れんな Cr で置換した材料も開発されている^{221)~223)}。

マルテンサイト組織合金を 600°C の時効処理をすると常磁性の γ 相が微細に分散析出する。NIBBETT はこれによつて機械的な硬さと磁気的な硬さが得られると述べている²²⁴⁾。MARTIN と GEISLER は CoK_α 線によつて規則化 α 相を検出し、また熱分析によつて規則-不規則変態点による吸熱ピークを見出して、時効硬化にたいしては γ の析出よりもむしろ基質の規則化による影響が大きいと考えた²¹⁵⁾。FOUNTAIN らは時効によつて γ 相の析出が顕著に認められる前に基質の回析ピークの半値幅が増大することから、 γ 相の析出にともなう歪硬化の考え方を示した²²⁵⁾。三島らは V の一部を Cr で置換した合金について研究し、機械的硬さは時効初期の規則化段階

に対応して上昇し、 γ 相の析出段階では変化しないと述べている²²²⁾。これらにたいして HENKEL は時効硬化した状態で X 線により Fe-Co-V 系には存在しない未知の相を認め、これが硬化に寄与すると考えた²²⁶⁾。ORON らは強磁性相である規則化した α 相と常磁性である γ 相の二相共存により磁氣的硬化の得られることを種々の測定結果から結論しており、HENKEL の相は見出されなかつたと報告している²²⁷⁾。Mössbauer 測定によれば Vicurloy の磁氣的硬化は単磁区磁石であることが結論される²²⁸⁾。

4.4 Fe-Co-Cr 合金

Fe-Co-Cr 系の状態図は KÖSTER²²⁹⁾ および KÖSTER と HOFFMAN²³⁰⁾ により研究されている。27~35Co, 0.5Cr 合金は Hiperco と呼ばれ軟磁性材料として使用される。ここで添加される Cr は加工性改善のためである¹⁶⁴⁾²³¹⁾。また前述のように Vicalloy の V の一部を Cr によつて置換した硬磁性材料もある²³²⁾。V/Cr=1 までは磁気的特性の低下は小さいが、これ以上 Cr が多くなると急激に悪化することが報告されている²²²⁾。また Fe-Cr 系のスピノーダル分解を利用して硬磁性材料を得ようとする研究も行なわれている²³⁴⁾。Co を含むステンレス型マルエージ鋼はこの系を基本としてあるいは Ni を添加してさらに他の硬化要因元素を添加したものである^{155)156)164)235)~238)}。この場合にも前述したような Co と Mo の相乗作用は有効に働いている¹⁴⁴⁾¹⁴⁵⁾。

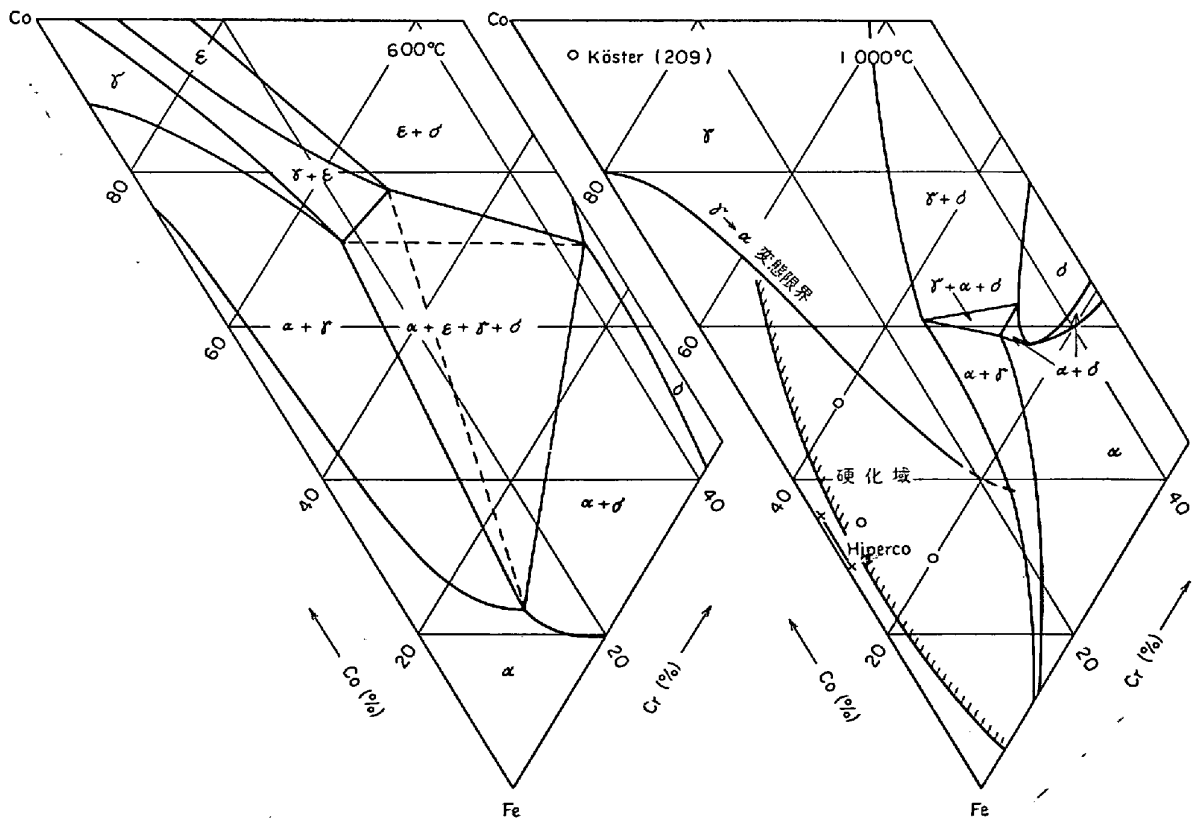


図 15 Fe-Co-Cr 3 元系平衡状態図²³⁰⁾, bcc 相領域および硬化域。

KÖSTERはこの合金の硬化は基質の規則化によるものと考えた²⁰⁹⁾。ABSONとWHITEMANは21Co, 15Cr合金および20Co, 15Cr, 8Mo合金において500および550°C時効において微細な球状の析出物を認め、bcc相であることを同定し、これをCr rich zoneと考えた¹⁵⁷⁾。COUTSOURADISは20Co, 13Cr合金の500°C×2minの時効でCr rich zoneが析出し、ついで中間相の析出後σ相に変化すると報告している²³⁷⁾。木下・徳永らは16Co, 10~16CrあるいはこれにMoを添加した合金の比熱測定から初期時効における発熱変化がCrあるいはMo量の影響を受けないことを見出し、また時効速度が早いこと、復元現象のあることなどからrich zoneの形成を考察した¹⁵⁵⁾¹⁵⁶⁾。Fe-Cr系の二相分離がCoの添加によつて変化する様子²³⁹⁾あるいはFeCo規則-不規則変態点におよぼすCrの影響²⁴⁰⁾から推定すると、Coの多いマルテンサイト域でのCr rich zoneの形成の可能性は十分に考えられる。図15に状態図ならびに硬化域を示した。

4.5 Fe-Co-W および Fe-Co-Mo 合金

磁性材料および高速度鋼として利用される基本的な合金系である。ROGERSとSELJESTER²⁴¹⁾によつてFe-W系合金にCoを添加すると時効硬化性が顕著になることが報告され、またKÖSTERとTONNによりFe-Co-WおよびFe-Co-Mo両系の状態図が発表されている²⁴²⁾。またKÖSTERは両合金系の機械的・磁氣的硬化の時効挙動について報告している²⁴³⁾。先に述べたようにSYKESによる30Co, 20W合金の研究がある²²⁾。マルテンサイト組織の得られる組成範囲における平衡安定相は相互に溶解度をもつCoW相と $Fe_7W_6\mu$ 相あるいはCoMo相と $Fe_7Mo_6\mu$ 相である²⁴²⁾。矢島らは23~28Co, 16Wフェライト系合金に鍛造性を改善する目的でCr, Vを添加して時効硬化の研究を行なつている²⁴⁴⁾。これによれば時効初期にスピノーダル分解によりW richな部分とW poorな部分に分離する。W rich zoneは最終的に安定な $(Fe, Co)_7W_6\mu$ 相に移行する。Fe-Co-Mo合金についてもこれとほぼ同様の結果が報告されている²⁴⁵⁾。またABSONらも18Co, 18Moフェライト系合金について研究し、微細な析出物を認め、bcc構造と同定してこれをMo rich zoneと考えた¹⁵⁷⁾。マルテンサイト組織をもつ20Co, 8Mo合金では最終安定相として針状の析出物をP相と推定している。Fe-Mo系のmiscibility gapはこれらの結果からCoの添加により上昇すると彼らは考察している¹⁵⁷⁾。

4.6 Fe-Co-Al および Fe-Co-Ti 合金

状態図の研究としてはKÖSTERらによるものがある²⁴⁶⁾²⁴⁷⁾。ABSONらはフェライト系15Co, Al合金および10~20Co, Ti合金の時効硬化について研究し、球状の規則化した析出物を認めている²⁴⁸⁾。過時効状態で $(Fe, Co)Al(B2)$ と $Fe_2CoTi(L2_1)$ が現われる。 Fe_2CoTi

は準安定であり、 Fe_2Ti Laves相に変化する。Fe-Co-Al系はFe-Ni-Alと類似しており、bcc相内にmiscibility gap islandが存在している²⁴⁸⁾。

Fe-Co-Ni, Mn, Cr, V各三元合金の硬化性・硬化挙動を総合的にみると金属間化合物の析出を示唆する結果はきわめて少なく、微細なγ相の析出による硬化が主原因であるように思われる。しかしFe-Co-Mn, Fe-Co-Cr合金ではzone形成の可能性も考えられている。今後これら合金について機械的性質と磁氣的性質について総合的な研究が必要と思われる。このほかにFe-Co-Y合金で時効硬化性の期待されるものとしてはFe-Co-Be, Fe-Co-Znなどが考えられよう。

5. 結 言

ここではマルテンサイト時効の意味を拡大して強靱鋼として研究された合金以外のものも含めて、それぞれの基本的な三元合金を中心として概観した。これらに関連する文献はできるだけ多く取り上げたつもりである。また紙面の都合上とくにふれなかつたものとしてCoを含むステンレス型マルエージ鋼があり、現在大いに研究されつつある²⁴⁹⁾。またMnを基質構成元素とする合金系については研究例も多くなく、部分的に述べただけである。

強さと靱性の問題は複雑であり、最もすぐれた強さと靱性の組合せをもつ18%Niマルエージ鋼におけるCoとMoの相互作用についてみても未解決の問題である。それぞれの硬化要因元素を含むマルテンサイト基質の性質、これを時効したときの析出過程、析出物の種類・形状・分散状態・整合性などがその合金の強さと靱性のような構造・敏感な性質を決定する重要な因子である。

この稿をまとめるにあたり、いろいろのご助言をいただいた東京工業大学精密工学研究所長 田中実教授に感謝いたします。

文 献

- 1) W. HUME-ROTHERY: The Structure of Alloys of Iron, (1966), [Pergamon Press]
- 2) E. HORNBOKEN: Precipitation from Iron Base Alloy, (1963), p. 1 [Gordon & Breach Sci. Pub.]
- 3) K. W. ANDREWS: JISI, 184(1965), p. 414
- 4) 鈴木: 日本金属学会会報, 11(1972), p. 649
- 5) R. B. G. YEO: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 884
- 6) M. M. SHTEYENBERG, V. V. GOLIKOVA, L. G. ZHURAVLEV, and V. N. GONCHAR: Phys. Met. Metallog., 26(1968) 2, p. 144
- 7) R. G. DAVIES and C. L. MAGEE: Met. Trans., 2(1971), p. 1939
- 8) D. T. PETERS: Trans. ASM, 61(1968), p. 62
- 9) R. C. HALL, G. N. MCLNNIS, and S. KLIZ: JISI, 207(1969), p. 1310

- 10) K. A. MALYSHEV and M. M. VASILEVSKAYA: Phys. Met. Metallog., 18(1964) 5, p. 150
- 11) S. FLOREEN: Metallurgical Rev., 13(1968), p. 115
- 12) K. DETERT: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 579
- 13) N. P. ALLEN and C. C. EARLY: JISI, 166 (1950), p. 281
- 14) 山下, 友野, 時実, 田村: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 401
- 15) 田中・鈴木: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 711
- 16) J. R. MIHALISIN: Trans ASM, 59(1966), p. 60
- 17) G. THOMAS, I. CHENG, and J. R. MIHALISIN: Trans. ASM, 62(1969), p. 852
- 18) A. GOLDBERG: Trans. ASM, 61(1968), p. 26
- 19) 田中, 鈴木: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1016
- 20) R. K. PITLER and G. S. ANSELL: Trans. ASM, 57(1964), p. 220
- 21) R. D. GARWOOD and R. D. JONES: JISI, 204 (1966), p. 512
- 22) W. P. SYKES: Trans. ASM, 25(1937), p. 953
- 23) R. VOGEL and H. J. WALBAUM: Arch. Eisenhüttenw., 12(1938), p. 299
- 24) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 754
- 25) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1426
- 26) Y. HONNORAT, G. HENRY, and J. MANENC: Mém. Sci. Rev. Met., 62(1965), p. 429
- 27) K. A. MALYSHEV and M. M. VASILEVSKAYA: Phys. Met. Metallog., 18(1964) 5, p. 80
- 28) J. K. ABRAHAM and J. S. PASCOVER: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 759
- 29) R. E. MINER: Met. Trans., 2(1970), p. 1250
- 30) J. K. ABRAHAM, J. K. JACKSON, and L. LEONARD: Trans. ASM, 61(1968), p. 233
- 31) A. TAYLOR and R. W. FLOYD: J. Inst. Metals, 81(1952/53), p. 25
- 32) H. HUGHES: JISI, 203(1965), p. 1019
- 33) R. BLOWER and G. MAYER: JISI, 201 (1963), p. 933
- 34) B. R. CLARK and F. B. PICKERING: JISI, 205 (1967), p. 70
- 35) J. R. MIHALISIN and R. F. DECKER: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 507
- 36) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57(1964), p. 38
- 37) M. D. PARKAS and V. I. SNITSAR: Phys. Met. Metallog., 17(1964) 3, p. 75
- 38) S. FLOREEN and G. R. SPEICH: Trans. ASM, 57(1964), p. 714
- 39) M. J. FLEETWOOD, G. M. HIGGINSON, and G. P. MILLER: Brit. J. Appl. Phys., 16(1965), p. 645
- 40) G. P. MILLER and W. I. MITCHEL: JISI, 203 (1965), p. 899
- 41) B. R. BANERJEE and J. J. HAUSER: Transformation and Hardenability in Steel, (1967), p. 133 [Climax Molybd.]
- 42) A. F. YEDNERAL, V. M. KARDONSKY, and M. D. PARKAS: Phys. Met. Metallog., 24(1967) 4, p. 85
- 43) I. CHENG and G. THOMAS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 14
- 44) 川原: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1062; 33(1969), p. 849
- 45) B. G. REISDORF: Trans. ASM, 56(1963), p. 783
- 46) 山本, 藤田, 石山, 東: 神戸製鋼所研究報告中研第 1687 号 (1964. 9)
- 47) V. M. KARDONSKY and M. D. PARKAS: Phys. Met. Metallog., 19(1965) 2, p. 133
- 48) 金尾, 荒木, 沼田, 中野: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1854
- 49) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 887
- 50) J. P. HENON, J. MANENC, and C. CRUSSARD: Compt. Rend., 257 (1963), p. 671
- 51) A. V. GAVRILOVA, M. V. DZHIBUTI, and Y. D. TYAPKIN: Phys. Met. Metallog., 24 (1967) 6, p. 126
- 52) 添野, 黒田: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1243; 57(1971), S 198; 58 (1972), p. 1663
- 53) 八十, 時実, 岡田, 田村: 鉄と鋼, 57 (1971), S 553
- 54) 岡田, 時実, 田村: 鉄と鋼, 57 (1971), S 111
- 55) R. WASMUHT: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1931), p. 45
- 56) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 850
- 57) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 7 (1933), p. 257
- 58) A. J. BRADLEY: JISI, 163 (1949), p. 19; 168 (1951), p. 233
- 59) A. J. BRADLEY and A. TAYLOR: Proc. Roy. Soc., 166A (1938), p. 353
- 60) S. KIUTI: Rep. Aero. Res. Inst., Tokyo Imp. Univ., 14 (1939), p. 563; 15 (1940), p. 601; 16 (1941), p. 167, p. 271
- 61) W. DANNÖHL: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1943), p. 321, p. 379
- 62) R. M. BOZORTH: Ferromagnetism, (1951), p. 385 [D. van Nostrand Inc.]
- 63) A. G. GEISLER: Trans. ASM, 43 (1951), p. 70
- 64) J. L. MEIJERING: Philips Res. Rep., 5 (1950), p. 333; 6 (1951), p. 183
- 65) H. K. HARDY: Acta. Met., 1 (1953), p. 210
- 66) W. KÖSTER: Stahl u. Eisen, 53 (1933), p. 849
- 67) E. HORNBOGEN and W. A. MEYER: Z. Metallk., 58 (1967), p. 372, p. 445
- 68) J. M. CHILTON and C. J. BARTON: Trans. ASM, 60 (1967), p. 528
- 69) 安中, 荒木: 1970年金属学会東京大会講演概要,

- p. 159
- 70) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 45 (1968), p. 967
- 71) 金尾, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 658; 51 (1965), p. 1097
- 72) 金尾, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 610
- 73) 金尾, 中野, 荒木: 鉄と鋼, 56 (1970), S 581
- 74) 時実, 岡田, 穴戸, 田村: 1970年金属学会尼崎大会講演概要, p. 209
- 75) 穴戸, 秋山, 時実, 田村: 1971年金属学会金沢大会講演概要, p. 239
- 76) E. E. UNDERWOOD, A. E. AUSTIN, and G. K. MANNING: JISI, 200 (1962), p. 644
- 77) H. C. BURNETT, R. H. DUFF, and H. C. VACHER: J. Res. Nat. Bur. Std., 66C (1962), p. 113
- 78) H. L. MARCUS, J. N. PEISTRUP, and M. E. FINE: Trans. ASM, 58 (1965), p. 176
- 79) 古川, 宮川: 日本金属学会誌, 30(1966), p.1167
- 80) 湯川, 水谷, 坂: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 850, p. 855
- 81) 古川: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 121
- 82) 三島, 橋口, 木村: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 187
- 83) E. HORNBOGEN and W. MEYER: Acta Met., 15 (1967), p. 25
- 84) E. HORNBOGEN and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 73
- 85) E. S. GREINER and E. R. JETTE: Trans. Met. Soc. AIME, 152 (1943), p. 48
- 86) 山本: 日本金属学会誌, 13 (1949) 12, p. 1
- 87) 武田, 岩間, 坂倉: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 534
- 88) 日下, 佐々木, 荒木: 鉄と鋼, 53 (1967), S 432
- 89) 金尾, 荒木, 中野: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1183
- 90) V. M. KARDONCKII: Metalloved i Term. Odradtka. Metallov., (1970) 7, p. 2
- 91) U. HEUBNER: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 547
- 92) M. HEIMENDAHL and V. HEUBNER: Acta Met., 11 (1963), p. 1115
- 93) R. G. DAVIS and R. H. RICHMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1551
- 94) 住友, 浦, 藤田: 1971年金属学会金沢大会講演概要, p. 54
- 95) 田中, 漆原: 1969年金属学会広島大会講演概要, p. 228
- 96) Y. S. UMANSKIY and I. G. SHEVKUN: Russ. Met. (Metally.), (1967) 1, p. 68
- 97) 金尾, 荒木, 沼田, 中野: 鉄と鋼, 55 (1967), p. 48
- 98) 金尾, 沼田, 中野, 荒木: 鉄と鋼, 53 (1967), S 248, S 427
- 99) 田中, 漆原, 荻田: 1969年金属学会広島大会講演概要, p. 228
- 100) H. BENNEK and P. SCHAFMEISTER: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1932), p. 615
- 101) J. SMOLINSKI: JISI, 204 (1966), p. 55
- 102) W. M. CRAWFORD and G. P. CONTRACTOR: JISI, 207 (1970), p. 1644
- 103) V. M. KARDONCKII and M. D. PERKS: Metalloved. Term. Odradtka. Metallov., (1966) 4, p. 7
- 104) J. BOURGEOT and J. MANENC: Mém. Sci. Rev. Met., 64 (1967), p. 1006
- 105) W. R. PATTERSON and L. S. RICHARDSON: Trans. ASM, 59 (1966), p. 71
- 106) J. MANENC and J. BOURGEOT: Acta Met., 17 (1969), p. 891
- 107) 田中, 鈴木, 淀川: 日本金属学会誌, 32 (1967), p. 1057
- 108) 田中, 鈴木, 淀川: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 776
- 109) 淀川: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 407
- 110) 田中, 長倉, 鈴木, 淀川: 1970年金属学会尼崎大会講演概要, p. 67
- 111) 鈴木: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1019
- 112) 田村: 鉄鋼における変態と析出, (1968), p. 55 [日本金属学会]
- 113) J. L. MEIJERING: Philips Tech. Rev., 27(1966), p. 213
- 114) B. R. COLES and W. HUME-ROTHERY: J. Inst. Metals, 84 (1951), p. 85
- 115) K. E. TSIUPLAKIS and E. KNELLER: Z. Metallk., 60 (1969), p. 433
- 116) E. RAUB and W. MAHLER: Z. Metallk., 46 (1955), p. 282
- 117) 田中, 鈴木: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 974
- 118) 田中ほか: 未発表
- 119) D. R. SQUIRES and E. A. WILSON: Met. Trans., 3 (1972), p. 575
- 120) H. KÜHLEWEIN: Z. Anorg. Chemie, 218(1936), p. 65
- 121) J. B. DARBY and P. A. BECK: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 69
- 122) 田中, 漆原, 小形: 1969年金属学会広島大会講演概要, p. 227
- 123) Y. M. GOLOVCHINER: Phys. Met. Metallog., 15 (1963) 4, p. 54
- 124) 田中, 漆原, 小形: 1970年金属学会東京大会講演概要, p. 131
- 125) W. B. PEARSON and W. HUME-ROTHERY: J. Inst. Metals, 80 (1951/52), p. 641
- 126) E. R. STEVENS and O. N. CARLSON: Met. Trans., 1 (1970), p. 1267
- 127) R. C. RUHL, B. C. GIESSEN, M. COHEN, and N. J. GRANT: Mater. Sci. Eng., 2 (1967/68), p. 314
- 128) R. J. CHANDROS and D. P. SHOEMAKER: J. Phys. Soc. Japan, 17 Supp. B-III (1962), p. 16
- 129) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 8 (1934), p. 169
- 130) C. J. BECHTOLDT and H. C. VACHER: J. Res. Nat. Bur. Std., 58 (1957), p. 7

- 131) D. K. DAS, S. P. RIDEOUT, and P. A. BECK: *J. Metals*, 4 (1952), p. 1071
- 132) R. B. BANERJEE, J. M. CAPENOS, and J. J. HAUSER: *Advances in Electron Metallography*, Vol. 6 STP 396, (1966), p. 115 [ASTM]
- 133) A. J. BAKER and P. R. SWANN: *Trans. ASM*, 57 (1964), p. 1008
- 134) W. R. BANDI, J. L. LUTZ, and L. M. MELNICK: *JISI*, 207 (1969), p. 348
- 135) W. A. SPITZIG, J. M. CHILTON, and C. J. BARTON: *Trans. ASM*, 60 (1968), p. 635
- 136) 清水, 岡本: *日本金属学会誌*, 35 (1971), p. 204
- 137) O. P. VRATILOV and V. M. KARDONCKII: *Fuz. Metallovi Metalloved.*, 28 (1969), p. 460
- 138) A. F. YEDNERAL and M. D. PERKAS: *Fuz. Metallov; Metalloved.*, 30 (1970), p. 418; 28 (1969), p. 862
- 139) N. F. LASHKO, L. N. VELYAKOV, L. V. ZASLAVSKAYA, and L. N. LOLYANICHEVA: *Metallovedi; Term. Odradotka Metallov.*, (1969) 10, p. 26
- 140) H. MARCUS, L. H. SCHWRZ, and M. E. FINE: *Trans. ASM*, 59 (1966), p. 468
- 141) K. DETERT: *Trans. ASM*, 59 (1966), p. 263
- 142) 稔野: *鉄鋼における変態と析出*, (1968), p. 159 [日本金属学会]
- 143) 淀川, 鈴木, 田中: *1971年金属学会金沢大会講演概要*, p. 239
- 144) 木村, 矢田, 本田: *鉄と鋼*, 58 (1972), p. 1086
- 145) 木村, 矢田, 中沢: *鉄と鋼*, 58 (1972), p. 1232
- 146) N. LAMBERT, P. VIATOUR, J. M. DRAPIER, and D. COUTSOURADIS: *Mém. Sci. Rev. Met.*, 67 (1970), p. 459
- 147) D. T. PETERS and S. FLOREEN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 2021
- 148) J. R. MIHALISIN and C. G. BIEBER: *J. Metals*, 18 (1966), p. 1033
- 149) J. M. DRAPIER, P. VIATOUR, A. C. MAGNÉE, and D. COUTSOURADIS: *Cobalt*, 50 (1971), p. 29
- 150) D. T. PETERS and C. R. CUPP: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 1420
- 151) M. C. SERVANT, G. MAEDER, G. CIZERON, and P. LACOMBE: *Mém. Sci. Rev. Met.*, 68 (1971), p. 201
- 152) D. T. PETERS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1981
- 153) E. A. ALEKSENKO, G. L. KYLUHUTSEV, and M. D. PERKAS: *Fuz. Metallovi Metalloved.*, 29 (1970), p. 335
- 154) A. CHRISTOU and R. W. LOWRY: *Scripta Met.*, 4 (1970), p. 485
- 155) 木下, 徳永, 豊島: *日本金属学会誌*, 33 (1969), p. 254, p. 260
- 156) 木下, 徳永, 遠藤: *日本金属学会誌*, 34 (1970), p. 233
- 157) D. J. ABSON and J. A. WHITEMAN: *JISI*, 208 (1970), p. 594
- 158) S. FLOREEN and R. F. DECKER: *Trans. ASM*, 55 (1962), p. 518
- 159) R. F. DECKER, J. T. EASH, and A. J. GOLDMAN: *Trans. ASM*, 55 (1962), p. 58
- 160) W. F. BARCLAY and J. K. JACKSON: *Trans. ASM*, 55 (1962), p. 1070
- 161) S. SPOONER, H. J. RACK, and D. KALISH: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 2306
- 162) A. F. YEDNERAL and M. D. PARKAS: *Phys. Met. Metallog.*, 26 (1968) 5, p. 66
- 163) B. R. BANERJEE, J. J. HAUSER, and J. M. CAPENOS: *Metal Sic. J.*, 2 (1968), p. 76
- 164) D. COUTSOURADIS, J. M. DRAPIER, E. DIDERRICH, and L. HABRAKEN: *Cobalt*, 36 (1967), p. 144 など
- 165) G. J. SPAEDER: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 2011
- 166) E. HORNBOKEN: *Z. Metallk.*, 52 (1961), p. 47; *J. Appl. Phys.*, 32 (1961), p. 135
- 167) E. WACHTEL, E. GEBHARDT, and A. K. CHAKRABORTY: *Z. Metallk.*, 59 (1968), p. 188
- 168) A. J. BRADLEY, W. F. COX, and H. J. GOLDSCHMIDT: *J. Inst. Metals*, 67 (1941), p. 189
- 169) W. KÖSTER and W. DANNÖHL: *Z. Metallk.*, 27 (1935), p. 220
- 170) R. M. BOZORTH: *Ferromagnetism*, (1951), p. 397 [D. van Nostrand Inc.]
- 171) J. L. MEIJERING: *Philips Tech. Rev.*, 26 (1965), p. 52
- 172) Y. NAKAGAWA: *Acta Met.*, 6 (1958), p. 704
- 173) E. HORNBOKEN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960), p. 1064
- 174) E. HORNBOKEN: *Acta Met.*, 10 (1960), p. 525; 10 (1962), p. 1187
- 175) E. HORNBOKEN and W. A. MEYER: *Z. Metallk.*, 58 (1967), p. 297
- 176) K. C. ANTONY: *J. Metals*, 15 (1963), p. 922
- 177) 今井: *日本金属学会会報*, 3 (1964), p. 581
- 178) 田村: *日本金属学会会報*, 6 (1967), p. 253
- 179) R. O. WILLIAMS and H. W. PAXTON: *JISI*, 185 (1957), p. 358
- 180) R. O. WILLIAMS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 212 (1958), p. 497
- 181) M. J. BLACKBURN and J. NUTTING: *JISI*, 202 (1964), p. 610
- 182) O. KUBASCHEWSKI and T. G. CHART: *J. Inst. Metals*, 93 (1964/65), p. 329
- 183) Y. Z. VINTAYKIN and A. A. LOSHMANOV: *Phys. Met. Metallog.*, 22 (1966) 3, p. 158
- 184) 増本, 斉藤, 杉原: *日本金属学会誌*, 16 (1952), p. 417
- 185) H. H. ETTWIG and W. PEPPERHOFF: *Arch. Ensenhüttenw.*, 41 (1970), p. 471
- 186) R. LAGENBORG: *Trans. ASM*, 60 (1967), p. 67
- 187) 今井, 泉山, 坪田: *1969年金属学会東京大会講演*

- 概要, p. 146
- 188) M. YAMAGUCHI, Y. UMAKOSHI, and G. MIMA: Trans. ISIJ., Proc. ICSTIS, 11(1971), p. 1015
- 189) 荒木, 佐川, 増井: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 890
- 190) 荒木, 増井, 柴田: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 459
- 191) 荒木, 柴田: 鉄と鋼, 57 (1971), S 554
- 192) P. SCHAFMEISTER and R. ERGANG: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1939), p. 459
- 193) W. P. REES, B. D. BURNS, and A. J. COOK: JISI, 162 (1949), p. 325
- 194) H. SCHUMANN and H. J. FIRCKS: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 561
- 195) F. C. MONKMAN, F. B. CUFF, and N. J. GRANT: Metal Prog., (1957) Apr., p. 95
- 196) G. H. EICHELMAN and F. C. HULL: Trans. ASM, 45 (1953), p. 77
- 197) D. A. MIRZAYEV, Y. N. GOYKHENBERG, and M. M. SHTEYNBERG: Phys. Met. Metallog., 26 (1968) 5, p. 85
- 198) K. WINKLER and R. VOGEL: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932), p. 165
- 199) J. BOURGEOT, G. FAIVRE, J. MANENC, and D. THIVELLIER: Mém. Sci. Rev. Met., 66 (1969), p. 845
- 200) J. BOURGEOT and J. MANENC: Mém. Sci. Rev. Met., 67 (1970), p. 575
- 201) 竹山, 長谷川, 岡本, 所: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1747
- 202) R. M. FORBES JONES and D. R. F. WEST: JISI, 208 (1970), p. 270
- 203) A. T. LITTLE, G. V. RAYNOR, and W. HUME-ROTHERY: J. Inst. Metals, 69 (1943), p. 423, p. 467
- 204) H. K. HARDY: J. Inst. Metals, 81 (1952/53), p. 432
- 205) T. KÅSE: Sci. Rep. Tohoku Univ., 16 (1927), p. 491
- 206) W. KÖSTER and W. D. HAEHL: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 569, p. 575
- 207) W. KÖSTER and W. SCHMIDT: Arch. Eisenhüttenw., 7 (1933), p. 121
- 208) W. KÖSTER and M. SPEIDEL: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 873
- 209) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 8 (1935), p. 491
- 210) 鈴木: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 1081
- 211) 田中, 鈴木: 1969年金属学会広島大会講演概要, p. 54
- 212) 鈴木: 1967年金属学会札幌大会講演概要, p. 238
- 213) W. KÖSTER and K. LANG: Z. Metallk., 30 (1938), p. 350
- 214) R. M. BOZORTH: Ferromagnetism, (1951), p. 201 [V. Nostrard Inc.]
- 215) D. L. MARTIN and A. H. GEISLER: Trans. ASM, 44 (1952), p. 461
- 216) W. KÖSTER and H. SCHMID: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 345
- 217) W. KÖSTER and H. SCHMID: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 421
- 218) G. BAER and H. THOMAS: Z. Metallk., 45 (1954), p. 651
- 219) E. JOSSO: Mém. Sci. Rev. Met., 64(1967), p. 1045
- 220) C. W. CHEN: Cobalt, 22 (1964), p. 3
- 221) H. FAHLENBRACH: Cobalt, 25 (1964), p. 187
- 222) 三島, 橋口, 木村: 日本金属学会誌, 22 (1958), p. 393
- 223) W. BARAN, W. BREUER, H. FAHLENBRACH, and K. JANSSEN: J. Appl. Phys., Suppl. to 32 (1961), p. 199 S
- 224) E. A. NESBITT: Trans. Met. Soc. AIME, 166 (1946), p. 415
- 225) R. W. FOUNTAIN and J. F. Libsch: J. Metals, 5 (1953), p. 349
- 226) O. HENKEL: Z. Angew. Phys., 21 (1966), p. 32, p. 112
- 227) M. ORON, S. SHTRIKMAN, and D. TREVES: J. Mat. Sci., 4 (1969), p. 581
- 228) G. GORODETSKY and S. SHTRIKMAN: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 3981
- 229) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932), p. 113
- 230) W. KÖSTER and G. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 249
- 231) J. K. STANLEY and T. D. YENSEN: Trans. Am. Inst. Elect. Eng., 66 (1947), p. 714
- 232) 三島, 大刀川, 大矢: 日本金属学会誌, 18(1954), p. 215
- 233) 三島, 大刀川: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 198
- 234) 金子, 本間, 中村: 1971年金属学会金沢大会講演概要, p. 57
- 235) C. M. HAMMOND: Cobalt, 25 (1964), p. 195
- 236) D. R. F. WEST: Cobalt, 51 (1971), p. 77
- 237) D. COUTSOURADIS and L. HABRAKEN: Cobalt, 13 (1961), p. 4
- 238) A. KASAK, V. K. CHANDHOK, and E. J. DULIS: Trans. ASM, 56 (1963), p. 455
- 239) 藤原, 友野, 日野, 田村: 1971年金属学会金沢大会講演概要, p. 56
- 240) 鈴木, 萩原: 1971年金属学会金沢大会講演概要, p. 176
- 241) K. S. SELJESATER and B. A. ROGERS: Trans. ASMST, 19 (1932), p. 553
- 242) W. KÖSTER and W. TONN: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1932), p. 431, p. 627
- 243) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932), p. 17
- 244) 矢島, 宮崎, 伊藤, 松井: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 331
- 245) 矢島, 宮崎: 1970年金属学会東京大会講演概要, p. 132
- 246) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 7 (1933), p. 236
- 247) W. KÖSTER and W. GELLER: Arch. Eisenhüttenw., 8 (1935), p. 471
- 248) D. J. ABSON and J. A. WHITEMAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 1157
- 249) 横田, 江波戸: 日本金属学会会報, 10(1971), p. 226