

論 文

UDC 620.186.8 : 669.112.227.1 : 669.781 : 669.787 : 669.775 : 669.24 : 669.296

鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼすほう素, 酸素,
いおう, ニッケル, 銅およびジルコニウムの影響*

藤田清比古**・盛 利 貞***・津島 健治****
平沢 良和*****・福井 徹****

Effect of Boron, Oxygen, Sulphur, Nickel, Copper and Zirconium
on Austenite Grain Size of Steels

Kiyohiko FUJITA, Toshisada MORI, Kenji TSUSHIMA,
Yoshikazu HIRASAWA, and Takashi FUKUI

Synopsis:

Boron, oxygen, sulphur, nickel, copper or zirconium was added to high purity iron to study the effect of alloying elements on austenite grain size. The results are summarized as follows;

- 1) Boron showed a strong effect upon coarsening the austenite grain size within the range of the concentration from 0.0012 to 0.0127%.
- 2) Oxygen had a weak effect upon coarsening the austenite grain size when it was dissolved in austenite or precipitated as wüstite, but an inverse explanation could be made on the effect of wüstite from the view point of dissolution of wüstite. Further investigation is necessary to clarify the effect of dissolved oxygen and wüstite. Alumina type oxygen had a tendency to inhibit the grain coarsening.
- 3) Austenite grain size was not affected by the addition of sulphur within the range from 0.010 to 0.39%.
- 4) Nickel showed a strong effect upon refining the austenite grain size up to about 10%, while it had a effect upon coarsening the austenite grain when the content of nickel was higher than 10%.
- 5) Austenite grain size was not affected by the addition of copper within the range from 0.008 to 1.00% but was refined by the addition of 2.94% copper.
- 6) Austenite grain size was slightly refined by acid soluble zirconium within the range from 0.047 to 1.82% while the refining effect was not so obvious within the range where Fe_2Zr was assumed to be precipitated.

(Received July 19, 1972)

1. ま え が き

鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼす添加元素の影響を基礎的に知る目的で、できる限り高純度の試料を用いて一連の実験を行なつたが、このうち N, Al, C, Si, Mn の単独の影響, AlN を析出させた場合の影響, さらにこれらを共存させた場合の影響については前報¹⁾で報告した。この結果粒の微細化に有効であると考えられていた AlN も、そのみ単独に析出させたのではオーステナイト粒は細粒化せず、C の添加によつて微細化された粒の粗粒化を阻止する作用が顕著であることなどを明らかにした。本報では純鉄に B, O, S, Ni, Cu および Zr を添加した試料について同様の研究を実施した

ので報告する。

2. 試 料

本実験に使用する試料は対象とする元素以外の不純物の含有量はできる限り少ない方が望ましいので前報と同様純鉄を原料として容量 5 kg の高周波真空溶解鑄造装置を用いて溶製した。

Table 1 に示す純鉄 10 種類を溶解母材として真空ま

- * 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和47年7月19日受付
- ** 中部工業大学 工博
- *** 京都大学工学部 工博
- **** 住友金属工業(株)
- ***** 宇部興産(株)

Table 1. Chemical composition of pure iron used for raw materials (%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V	Ti	Al	N	O	H
No 5 a)	0.023	0.05	0.008	0.010	0.014	—	—	—	—	—	—	0.0068	0.028	0.00009
No 6 a)	0.027	0.06	0.010	0.010	0.011	0.01	0.044	0.023	0.002	0.002	0.004	0.0016	0.028	0.00008
No 8 b)	0.004	tr.	tr.	0.020	0.007	<0.01	<0.01	tr.	—	—	0.004	0.0026	0.026	0.00004
No 9 b)	0.002	<0.01	<0.01	—	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	0.0020	0.050	0.00008
No 12 a)	0.006	0.10	0.011	0.016	0.008	—	—	—	—	—	—	0.009	—	—
No 13 b)	0.001	0.002	<0.001	—	—	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001	<0.005	<0.003	0.0014	0.016	—
No 14 b)	0.001	0.002	<0.01	—	—	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001	<0.005	<0.003	0.0007	0.011	—
No 15 b)	0.002	0.002	<0.01	—	—	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001	<0.005	<0.003	0.0013	0.011	—
No 16 b)	0.001	0.002	<0.01	—	—	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001	<0.005	<0.003	—	0.017	—
No 18 b)	0.002	0.002	<0.01	—	—	<0.005	<0.01	<0.01	<0.001	<0.005	<0.003	0.0011	0.0088	—

a) Basic electric furnace pure iron.

b) Electrolytic iron refined in high frequency vacuum induction furnace.

たはアルゴン雰囲気中で MgO りつぽを用いて誘導加熱溶解し、脱ガスしたのち各目標量の元素を添加し、頭部直径 80 mmφ、高さ約 150 mm、重量約 5 kg の円柱形鋼塊に真空鑄造した。添加材として B は純度 99% 以上の粉末金属ほう素を、O はシュウ酸第二鉄 (試薬特級) の粉末を磁性るつぽに入れ大気中で赤熱して得た Fe₂O₃ を、C は高純度無ほう素黒鉛を、Al は純度 99.997% の金属アルミニウムを、S は純鉄 (Table 1 の No 5 の溶解母材) と昇華いおうをタンマン炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で溶製した FeS (S=32%) を、Ni は主として電解ニッケル (一部モンドニッケル) を、Cu は電気銅を、Zr は (Zr+Hf)78.2% のフェロジルコニウムを使用した。添加量はおおむねその元素のオーステナイトへの最大固溶限以下の範囲を目標にした。

鋼塊は前報と同様に直径 30 mmφ と 12 mmφ の丸棒に熱間鍛造した。Ni の影響を調べた試料の一部 (Ni 3, Ni 5, Ni 6) は熱間鍛造の途中で割れを生じたので、その時点で鍛造を中止して割れの入っていない部分より試料を切り出した。このときの鍛造材の寸法はいずれも一辺約 30 mm の角棒状であった。

各試料の化学成分はそれぞれの項で述べるが純鉄系の試料の全分析値を Table 2 にまとめて示した。以下に述べる試料の分析値の記載されていない不純物元素含有量は、それと同一溶解母材または同一系統溶解母材により溶製されたこの表中の試料の不純物元素含有量とほぼ同程度とみなすことができる。

3. 実験方法

前報同様鍛造材を 950°C で 2 hr アルゴン雰囲気中で加熱保持後、空冷の焼ならし前熱処理 (950°C×2 hr AC と略記) を行なつた。今回実験に使用したのは主として 12 mmφ の丸棒で、所定の前熱処理を施したのち、約 7 mm に切り出してオーステナイト結晶粒度現出用試料

とした。オーステナイト結晶粒度現出法は前報と同様に熱腐食法 (VE と略記) を採用し、一部浸炭法 (CR と略記) を併用した。また特記しない場合は粒現出時の所定温度までの所要加熱時間は常温より 2 hr である。粒度判定法は JIS G0551-1956 の総合判定法に準じた。

4. 実験結果および考察

4.1 ほう素の影響

Table 3 に示した B が約 0.013% 以下の試料についてオーステナイト結晶粒度におよぼす B の影響を検討し、その結果を Fig. 1 に示した。また代表的な試料の組織写真を Photo. 1 に示す。これらからわかるとおりいずれも粒は粗大化し、巨粒を示している。粒度は顕微鏡では判定できないほど大きいため投影器を使用し 5 倍の倍率で判定した。これらの試料を顕微鏡で観察すると比較的太い粒界と細い粒界が交差して見られるが、細いのは熱腐食処理後のオーステナイト化温度からの冷却過程においてあらわれたフェライトの粒界であると考えられる。1000°C×6 hr CR の粒度は浸炭層の厚さに比較

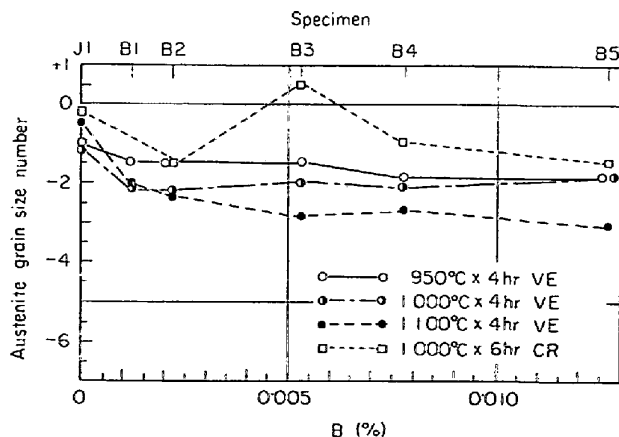


Fig. 1. Effect of boron on austenite grain size of Fe-B alloys.

Table 2. Chemical composition of pure iron series with extreme low carbon and Fe-C alloys (%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V	Mg	Ca
P**	0.002	0.004	<0.0005	0.003	0.004	0.004	0.005	—	—	—	—
Y***	0.0011	0.006	<0.01	0.002	0.004	0.002	0.006	—	—	—	—
A 1	0.009	0.05	<0.01	0.013	0.008	0.010	0.020	<0.01	0.002	—	—
J 1	0.0017	0.010	0.0006	0.010	0.006	0.0032	0.041	0.009	0.0035	0.0002	0.0008
J 2	0.0052	0.055	0.0098	0.010	0.007	0.013	0.041	0.016	0.0055	0.0001	0.0008
J 3	0.007	<0.03	tr.	0.002	0.006	<0.01	<0.01	~0.01	<0.001	—	—
J 4	0.0012	<0.001	0.02	0.003	0.003	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	—
J 5	0.015	0.011	0.02	0.009	0.017	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	—
J 6	0.003	<0.01	<0.01	0.005	0.009	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	—	—
C 1	0.0057	0.073	0.0052	0.010	0.007	0.008	0.039	0.014	0.0053	0.0007	0.0007
O 1	0.0061	<0.005	<0.01	0.002	0.005	<0.005	<0.01	<0.01	<0.005	<0.001	<0.001
C 10	0.030	<0.005	<0.01	0.002	0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.001	0.002
C 12	0.075	<0.001	0.02	0.003	0.002	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.001	—

Specimen	Nb	Mo	Ti	Co	Al			N	O	H	Raw material
					sol.	insol.	total				
F*	—	—	—	—	—	—	—	0.0016	0.047	0.00013	—
P**	—	—	—	—	—	—	—	0.0068	0.049	0.00010	—
Y***	—	—	—	—	—	—	—	0.0008	0.01	0.00004	—
A 1	<0.01	—	<0.01	0.030	—	—	0.0004	0.0015	0.039	0.00004	No 5
J 1	—	—	—	0.042	—	—	0.001	0.0015	0.064	0.00009	No 6
J 2	—	—	—	0.040	—	—	0.000	0.0013	0.0043	0.00002	
J 3	—	<0.005	<0.005	—	0.005	0.001	0.006	0.0014	0.0027	0.00004	No 13
J 4	—	<0.01	<0.01	—	—	—	0.001	0.0020	0.095	—	No 9
J 5	—	<0.01	<0.01	—	—	—	0.001	0.0036	0.0013	—	No 5
J 6	<0.01	—	<0.01	0.009	—	—	0.006	0.0015	0.016	0.00008	No 8
C 1	—	—	—	—	—	—	0.001	0.0012	0.0036	0.00005	No 6
O 1	—	<0.01	<0.005	—	<0.001	<0.001	<0.003	0.0013	0.0052	—	No 15
C 10	—	<0.01	<0.005	—	0.001	<0.001	<0.003	0.0009	0.0039	—	
C 12	—	<0.01	<0.01	—	—	—	0.001	0.0030	0.0056	—	No 16

* F : Ferrovac iron, ** P : Purron iron, *** Received from other laboratory.

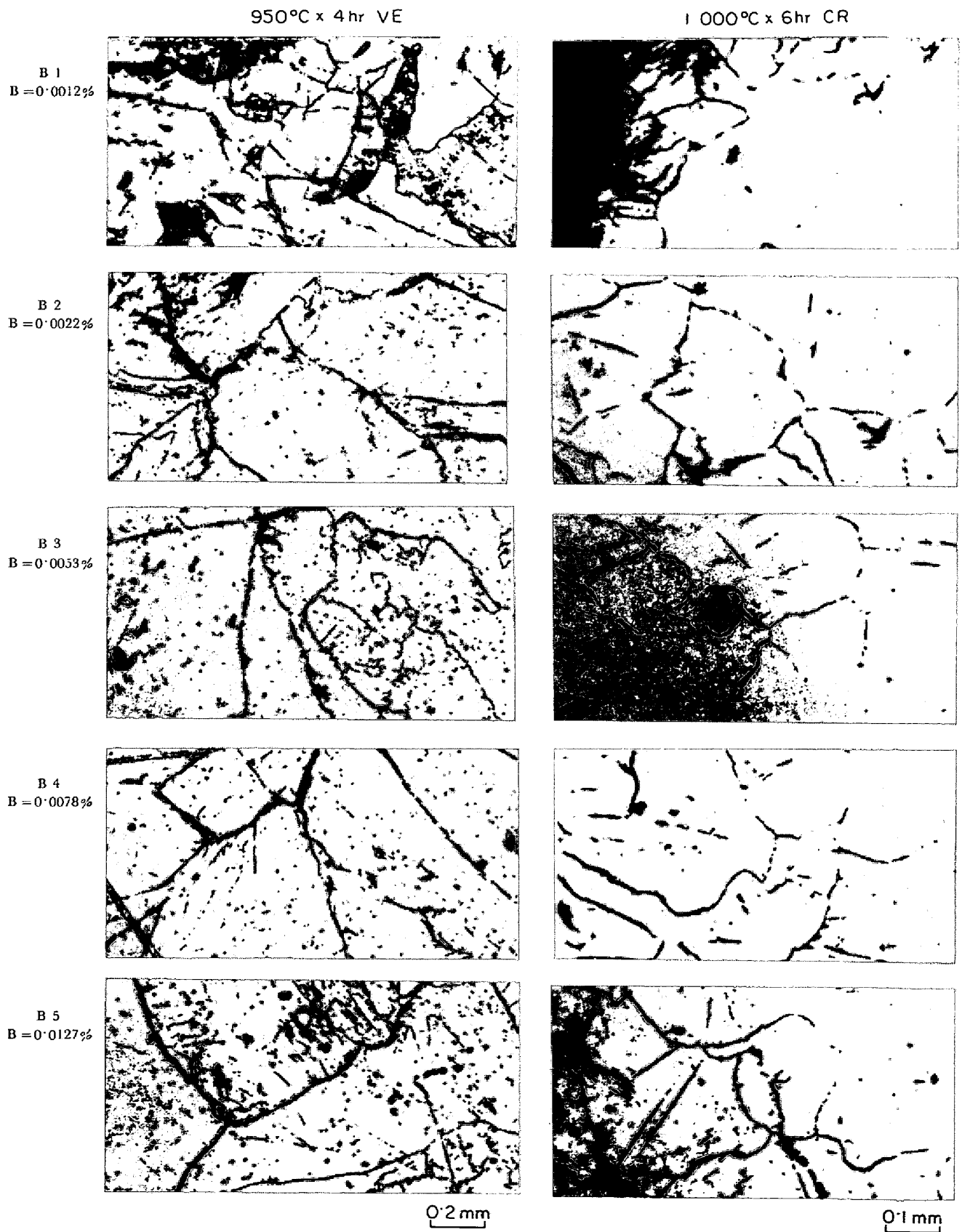


Photo. 1. Austenite grain structure of Fe-B alloys.

Table 3. Chemical composition of Fe-B alloys (%).

Specimen	B	C	N	O	H	Raw material
J 1	0.00	0.0017	0.0015	0.064	0.00009	No 6
B 1	0.0012	0.005	0.0017	0.0043	0.00004	No 8
B 2	0.0022	0.004	0.0007	0.0044	0.00002	
B 3	0.0053	0.010	0.0009	0.0048	0.00004	
B 4	0.0078	0.005	0.0009	0.0044	0.00003	
B 5	0.0127	0.003	0.0021	0.0050	0.00004	

して粒が大きいため判定が困難であり，やや正確さを欠くものと思われるが，巨粒である点は熱腐食法と一致した。

B含有量およびオーステナイト化温度と結晶粒度との関係には顕著な差はないと判定できる。いま 950°C の温度において考えると γ -Fe に固溶している B は B1 (B=0.0012%) より B2 の方が多い。また B3 (B=0.0053%) 以上の B を含む試料は平衡状態²⁾によれば一部 Fe₂B を形成している。したがって Fe₂B は粒を粗大化する効果も微細化する効果もないと考えられる。一方固溶状態の B はオーステナイト結晶粒界付近に偏析すると考えられており³⁾，その後の高純度 Fe-C, Fe-B, Fe-C-B 合金を用いた GOLDHOFF, SPRETNAK⁴⁾ の研究によつても，B はオーステナイト結晶粒界に正偏析し，また温度の上昇とともにその量が多くなることが認められており，STONE⁵⁾ も B は粒界に偏析し粒界近傍の空孔を pinning すると述べている。本実験試料については，X 線マイクロアナライザーによつて B の偏析を確かめようところみたが，B 含有量が低いためか検出しうるほどの濃化は認められなかつた。

B がオーステナイトの固溶限以上含有されてもオーステナイト結晶粒度はあまり変化していないが，金沢，中島，田辺⁶⁾ も含 B 鋼の粒度は粒界析出物が存在してもしなくても同一であつたと述べている。さらにオーステナイト化温度が上昇しても，オーステナイト結晶粒度はあまり変化しないか，やや粗大化しているという本実験結果については，これと同様の傾向を示している報告⁷⁾もある。

POWERS, CARLSON⁸⁾ はアルミニウム脱酸を行なつた 0.25%C の炭素鋼に B を 0.0034% 添加したものと，添加しなかつたものについて焼入れ，焼もどし法により種々のオーステナイト化温度における結晶粒度を調べた結果，いずれの温度においても B を添加したものの方が粗

粒を示したと報告している。また高純度 Fe-B, Fe-C, Fe-C-B 合金についても，B を含有する試料の方がオーステナイト結晶粒が粗粒化することが認められている⁴⁾，そのほかにも B はオーステナイト結晶粒を成長させる元素であるとの報告⁹⁾¹⁰⁾が多く，本実験結果もこれらの結果と一致する。一方 0.37%, 0.63% C の鋼に，Ti を添加してオーステナイト結晶粒を微細化させ，これらに B を加えた試料について一端焼入れ法，浸炭法などによつて粒度を測定した結果，1000°C 以下では細粒，1200°C では粗粒となり，この粒度は B の有無にかかわらず同一で B 添加の影響は認められなかつたという報告¹¹⁾も見られる。こはは本実験結果とは一致しないが，C, Ti, Al の効果が B の効果を消したものと推定される。このことは成広，乙黒，大秤，三井田¹²⁾も中炭素 Cr 鋼の研究において認めている。また彼らは α トラック法により B 分布像を調査した結果 Al などを含まない試料においては B はオーステナイト粒界に偏析して結晶粒をいちじるしく粗大化させると報告しているが，これは本実験結果と一致する。

B を添加した試料を高温度に保持した場合，脱 B 現象があることが知られている¹³⁾。もし本試料もオーステナイト化中に脱 B 現象がおこれば，表面は純鉄（微量 C）となり，前報で報告した純鉄の粗大なオーステナイト結晶粒度を示すことになる。しかしこの脱 B は表面酸化と表面への B 拡散によつて起こり，高真空中 (5×10^{-5} Torr. 程度) では 1300°C で 24 hr 加熱しても脱 B が起こらなかつたという報告¹⁴⁾から推定すると，高真空中で 4~6 hr 熱腐食した試料の脱 B の懸念は少ないものと思われる。したがって本実験結果は微量 B の影響と考えてよい。

4.2 酸素の影響

使用した Fe-O 系試料の化学成分を Table 4 に，Fe-O-C 系試料の化学成分を Table 5 に示した。まず Table 4 に示した O を 0.0021~0.133% 含有する試料を用いて，オーステナイト結晶粒度におよぼす O の影響を検討した。これらの試料の C 含有量は C2 をのぞいて 0.007% 以下である。粒度測定結果を Fig. 2 および Fig. 3 に図示し，また代表的な試料の写真を Photo. 2-1, Photo. 2-2 に示した。図の各プロットはかなりばらついているが，全般的に見ると O 量の増加につれてオーステナイト結晶粒は粗粒化の傾向を示している。一方 Fig. 2 の上半分に図示したとおり，試料の O 含有量と C 含有量との間には 2 個の例外を除いて一定の関係が存在する。例外のうち 1 つ (試料 Y) は他所よりの供試材で溶解母材や溶解方法が異なつており，したがって同一方

Table 4. Chemical composition of Fe-O alloys (%).

Specimen	O	C	N	sol. Al	insol. Al	total Al	Raw material
C 2	0.0021	0.011	0.0012	—	—	~0.001	No 6
J 3	0.0027	0.007	0.0014	0.005	0.001	0.006	No 13
AO 3	0.0031	0.0062	0.0013	0.057	0.005	0.062	No 16
J 8	0.0036	0.008	0.0026	(S = 0.015)			No 5
C 1	0.0036	0.0057	0.0012	—	—	0.001	No 6
J 2	0.0043	0.0052	0.0013	—	—	0.000	
AO 1	0.0045	0.0041	0.0011	0.005	0.003	0.008	No 16
O 1	0.0052	0.0061	0.0013	<0.001	<0.001	<0.003	No 15
O 2	0.0093	0.0045	0.0014	—	—	<0.003	
Y*	0.01	0.0011	0.0008	—	—	—	—
J 6	0.016	0.003	0.0015	—	—	0.006	No 8
O 3	0.034	0.0026	0.0014	—	—	<0.003	No 15
A 1	0.039	0.009	0.0015	—	—	0.0004	No 5
F**	0.047	0.003	0.0016	—	—	—	—
P***	0.049	0.002	0.0068	—	—	—	—
O 4	0.059	0.0022	0.0015	—	—	<0.003	No 15
J 1	0.064	0.0017	0.0015	—	—	0.001	No 6
O 5	0.078	0.0020	0.0015	—	—	<0.003	No 15
J 4	0.095	0.0012	0.0020	—	—	0.001	No 9
FO 1	0.123	0.0015	0.0018	0.002	<0.001	<0.003	No 18
FO 2	0.133	0.0011	0.0016	0.001	<0.001	<0.002	

* Received from other laboratory, ** Ferrovac iron, *** Puron iron

法によつて溶解された試料中の例外は試料 A1 のみである。これらを除外して考察すると O 含有量の増加につれて C 含有量が減少する関係と、O 含有量の増加につれて粒が粗大化する傾向は類似している。それゆえオーステナイト結晶粒の粗大化の原因を化学成分に求めた場合、それが O 含有量の増加によるものか、C 含有量の減少によるものか判断は困難である。オーステナイト結晶粒度番号 4 の粒を -2 に粗粒化するための O 含有量の変化は 0.002% から 0.13% までで約 65 倍の変化であるが、C 含有量の変化は 0.01% から 0.001% までと約 10 倍の変化で足りている。したがつて C の効果は O の効果の約 7 倍であり、前報で述べたとおり C の影響がより支

配的と考えられるが、以上の結果のみで O が粗粒化に無関係と断定することもできない。これについては後述する。なお Fig. 2, Fig. 3 において粒が O 含有量から予想されるよりもやや粗大である試料は、溶解母材に No 15, 16 を使用して溶製したものが多い。これはこれらの母材の不純物含有量が他の溶解母材よりも低いことが原因と思われる。一方 O 含有量に比して粒がやや微細である試料は他所よりの供試材 F と P および溶解母材に No 5 を使用した A1 など、不純物含有量がやや高く、これらによる Impurity-Drag の効果¹⁵⁾¹⁶⁾ があらわれたものと推定される。

Fig. 4 は Table 4 の一部および Table 5 に示した

Table 5. Chemical composition of Fe-O-C alloys (%).

Specimen	O	C	N	sol. Al	insol. Al	total Al	Raw material
0.016% < C < 0.040%							
OC 1	0.010	0.040	0.0022	—	—	<0.003	No 14
AO 2	0.0041	0.016	0.0007	0.018	0.003	0.021	No 16
C 10	0.0039	0.030	0.0009	0.001	<0.001	<0.003	No 15
C=0.1%							
AOC 1	0.0071	0.10	0.0017	0.003	0.005	0.008	No 16
ANC 4	0.0021	0.10	0.011	0.021	<0.001	<0.022	
AC 1	0.0025	0.13	0.0013	0.017	0.004	0.021	No 15
AC 2	0.0056	0.14	0.0006	0.044	0.002	0.046	
C 11	0.0033	0.10	0.0014	—	—	<0.003	
C 12	0.0056	0.075	0.0030	—	—	0.001	No 16

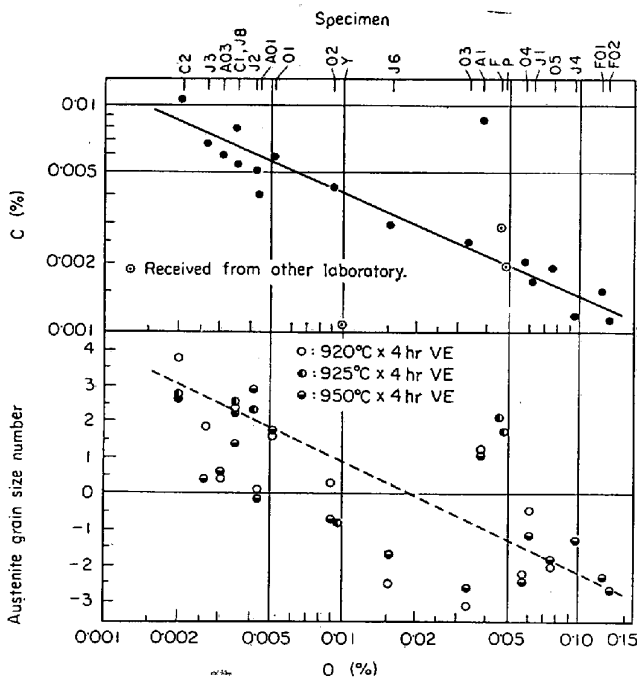


Fig. 2. Effect of oxygen on austenite grain size at 920~950°C for Fe-O alloys and the relation between oxygen and carbon.

不純物含有量が低い溶解母材 No 14, 15, 16 を使用して溶解した試料の O, C 含有量とオーステナイト化温度 920°C のオーステナイト結晶粒度の関係を図示したものである。図からわかるとおり C 含有量が高く、しかも O 含有量がそれに応じて減少していない試料が混粒を示す傾向が大きい。これは C 含有量が多いほど初期のオース

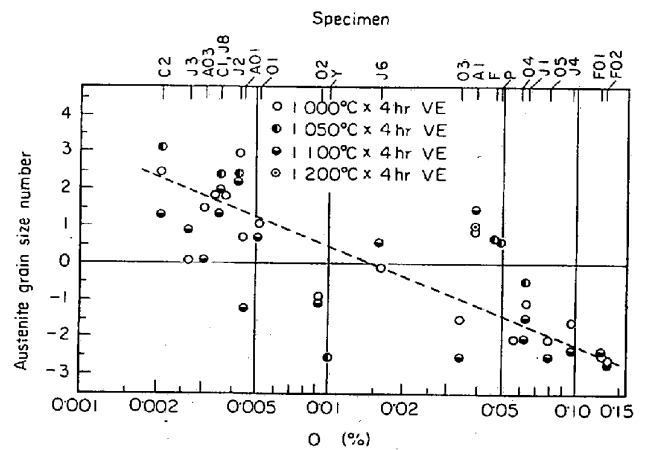


Fig. 3. Effect of oxygen on austenite grain size at 1000~1200°C of Fe-O alloys.

テナイト結晶粒度は細くなるが、一方 O 含有量が増加すると O がオーステナイト結晶粒の 2 次再結晶を促進するためと思われる。Fig. 4 に記入した直線は、本実験に使用した Fe-C-O 系試料の 920°C における整粒域と混粒域との境界を示す。

つぎにオーステナイト結晶粒の成長、すなわち 2 次再結晶開始温度と O 含有量との関係を検討した。Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 は C の含有量別に図示したものである。まず、C 含有量約 0.006% 以下の場合 (Fig. 5) は、920°C におけるオーステナイト結晶粒度がすでに粒度番号が 2 以下の粗粒になっており、O 含有量の多少にかかわらず高温においてもほとんど粒の成長は起こらない。

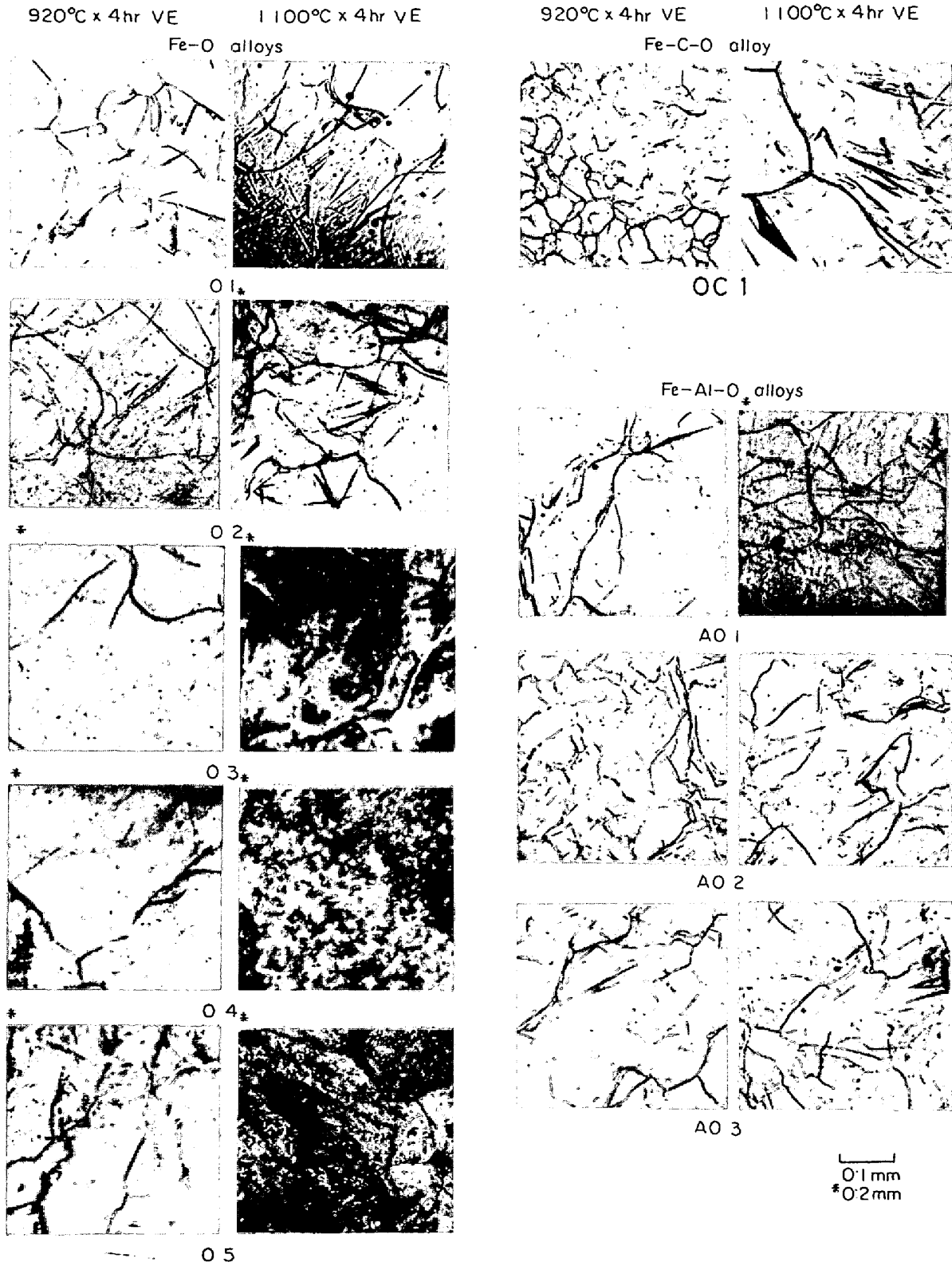


Photo. 2-1. Effect of oxygen on austenite grain size (I).

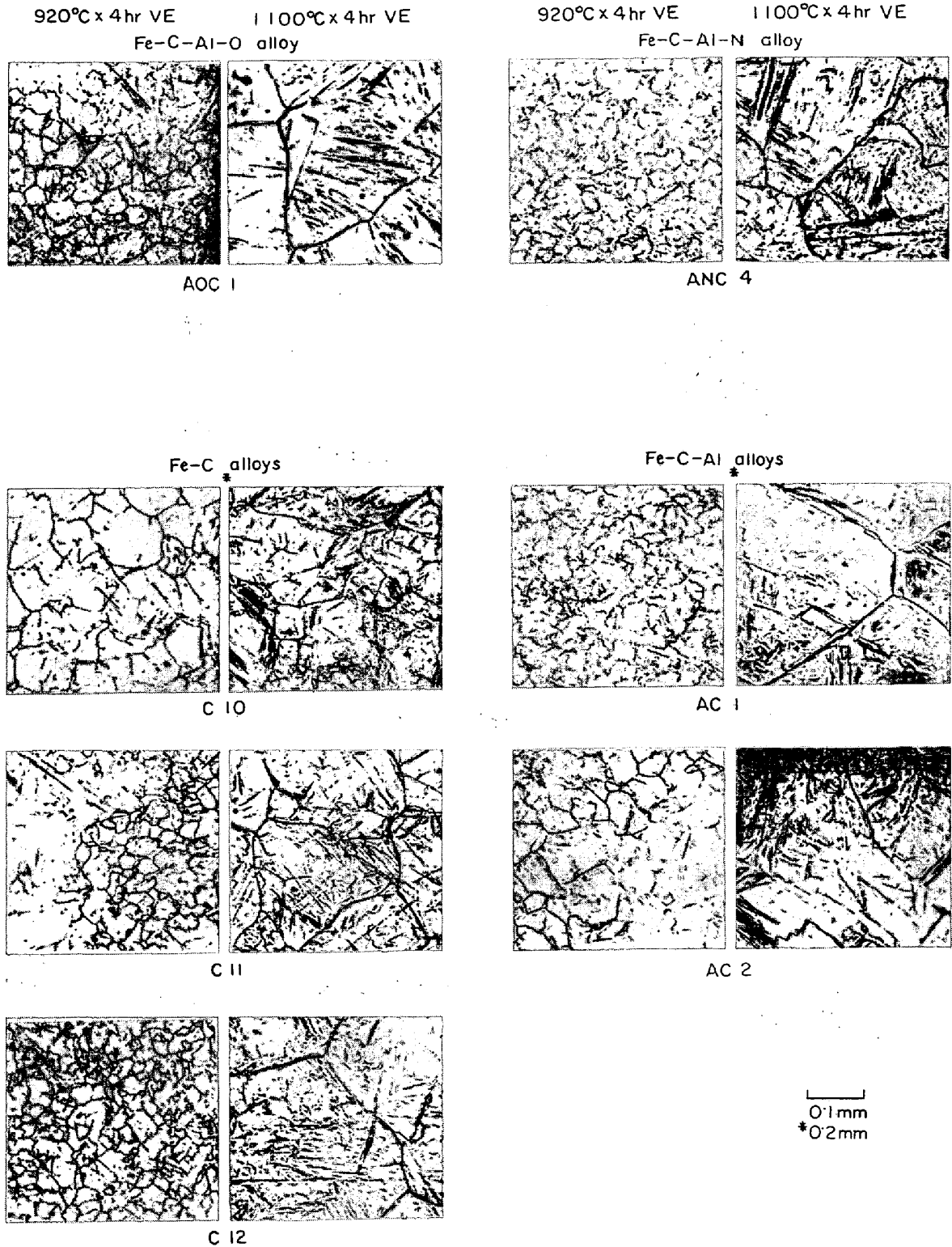


Photo. 2-2. Effect of oxygen on austenite grain size (I).

しかしC含有量が0.04%まで増加した Fig. 6 の場合は、920°Cにおける粒度は3~4とやや微細化している。そしてO含有量の多いOC1は1000°Cですでに粒成長が起こっているのに対して、O含有量の低いC10とAO2は1000°Cにおいてはほとんど成長を示していない

い。これらの試料のOとCの含有量の関係を見ると、Fig. 4からわかるとおり1000°Cで成長を示したOC1は混粒域にあり、成長を示さないC10、AO2は整粒域にある。C含有量が約0.1%のときの関係をFig. 7に示した。ANC4はO-C含有量の関係が整粒域である

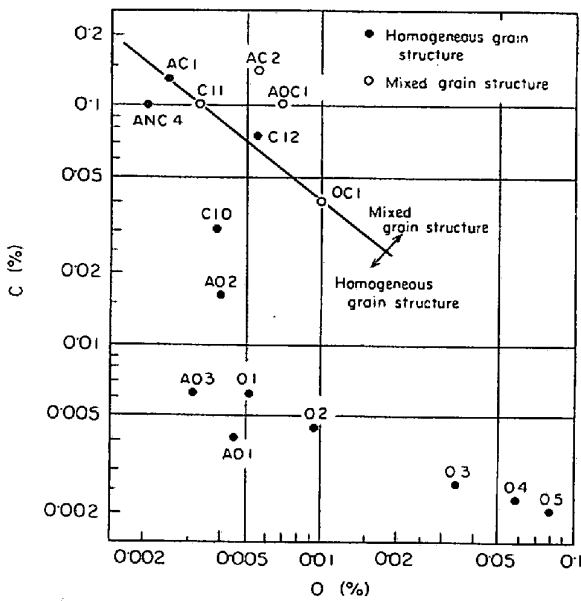


Fig. 4. Effect of oxygen and carbon on austenite grain structure after 920°C x 4 hr VE.

うえ、前報で述べたごとく、AIN の粒成長阻止作用もあつて 1000°C では成長を示さない。他の試料の O-C 含有量の関係は混粒域に存在するので、AOC 1 以外は 1000°C ですでに成長を開始している。例外であつた AOC 1 は鋼中に Al₂O₃ の生成が予想されるものである。もつともこの試料の酸不溶 Al の分析値は高くないが、溶製時に Al, O を添加したことおよび B 系の介在物が存在することなどから、O はある程度安定な Al₂O₃ となつており、この形態の O はオーステナイト結晶粒の粗大化を防止している。

さて Al₂O₃ などの安定な酸化物を形成していない O としては、固溶状態の O とウスタイトとして析出した O とが考えられる。前者は研究者によつてその結果が一定せず明らかでないが、JÄNICHE, BECK¹⁷⁾ によると 0.002 ~ 0.003%, また DARKEN¹⁸⁾ によると 900°C で 0.0002%, 1000°C で 0.0004%, 1100°C で 0.0008%, 1300°C で 0.002% である。Fig. 4 の試料 C 11, C 12, AOC 1, OC 1, O 1, O 2, O 3, O 4, O 5 は固溶状態の O あるいはウスタイトとして析出した O の影響をあらわしていると考えられるが、O 含有量の低い試料では O および Al の分析精度の問題もあり、O の形態別に定量的な論議をすることは困難である。Fig. 4 の結果から判断するとこれらの形態の O は一応粗粒化を促進すると考えられるが、一方高温になるほどオーステナイトの O 溶解度が増加するから、昇温によつてウスタイトが分解し O が固溶するため前述のように混粒を呈したとも考えられる。この考え方によつてウスタイトは粗粒化を阻

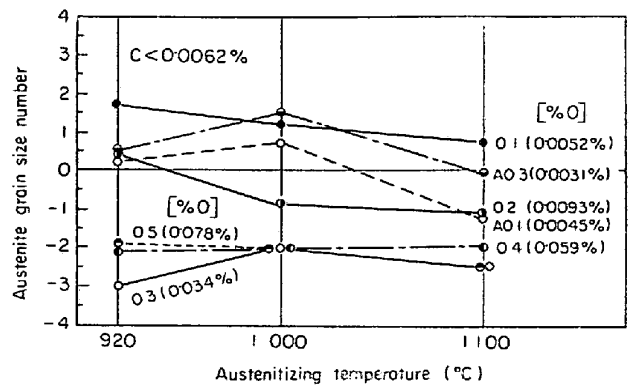


Fig. 5. Effect of O-C contents on grain coarsening temperature of austenite structure (I).

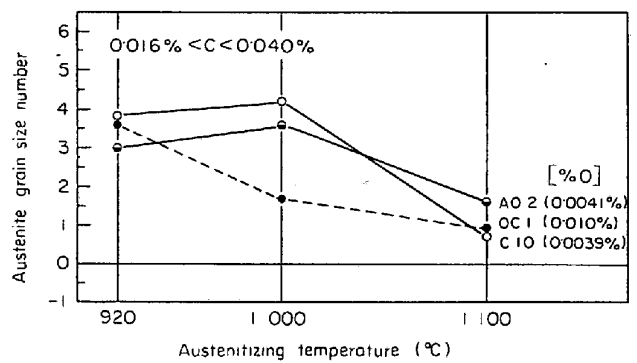


Fig. 6. Effect of O-C contents on grain coarsening temperature of austenite structure (II).

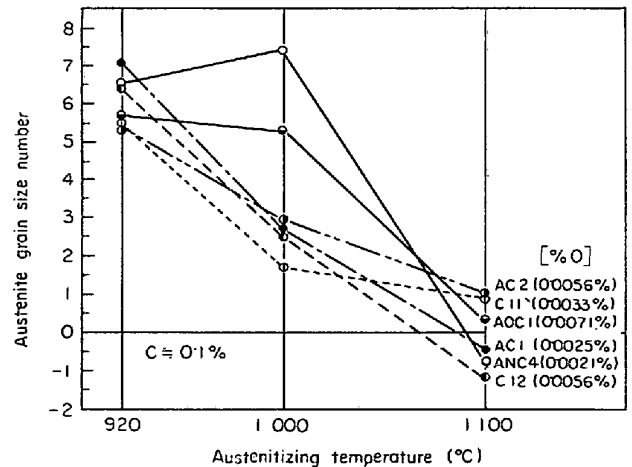


Fig. 7. Effect of O-C contents on grain coarsening temperature of austenite structure (III).

止することになる。しかしデータが少ないため現状ではいずれとも決められない。

本実験結果を文献に発表された結果と比較すると、古くは井上¹⁹⁾が O を 0.042 ~ 0.232% 添加した極軟鋼 (C = 0.062 ~ 0.085%) について浸炭法を用いてオーステナイト結晶粒度におよぼす O の影響を調査し、O 量が増

加すると結晶粒は粗粒化し、加熱による成長も大となるという結果を得ている。その他 WIMMER²⁰⁾、齋藤²¹⁾、OBERHOFFER, SCHIFFLER²²⁾、OBERHOFFER, HOCHSTEIN²³⁾によつても同様の傾向が認められ、これらは本実験結果と一致する。また齋藤²¹⁾は O 含有量 0.0002~0.045% の中炭素鋼 (C=0.37~0.52%) を用い、浸炭法でオーステナイト結晶粒度におよぼす O の影響を調査しているが、加熱により結晶粒の成長が起こりやすいのは O 量が少ないときと多いときであると結論し、この傾向は Ni 鋼 (C=0.4%, Ni=0.5~2.5%) についても同様であつたと述べている。さらに SCHUYTEN²⁴⁾ はオーステナイト結晶粒の粗大化を防止するのは酸化物型、たとえば Al₂O₃ などの非金属介在物であると報告しており、守川、栗田、田上²⁵⁾ は鋼中に Al₂O₃/SiO₂ の値が高い鋼ほどオーステナイト結晶粒は細くなり、他方 Si, O 含有量および出鋼温度の高い鋼ほど粗粒であると述べている。これらは結晶粒度におよぼす O の影響として Al₂O₃ などの酸化物として介在する O を対象にしているが、著者らの試料 AOC 1 の結果はこれらと一致している。

4.3 いおうの影響

Table 6 に示した S を 0.008~0.039% 含有する試料を用いて、オーステナイト結晶粒度におよぼす S の影響について検討し、その結果を Fig. 8 に示した。Photo. 3 に代表的な試料の写真を示す。Fe-S 2 元系状態図²⁶⁾ の低 S 濃度領域側から判定すると γ -Fe への S の溶解度はほとんどなく、950°C においては全試料が γ +FeS の範囲に入り、1150°C においては S 4, S 5 の試料が、1200°C においては S 5 が γ +L (溶体) の領域に含まれる。したがつて Fig. 8 は固溶 S の影響とはいえないが、S の含有量を増加してもオーステナイト結晶粒度はほとんど変化していない。鋼中の S の挙動としては FeS が粒界に析出することはよく知られており²⁷⁾、金子、玉置²⁸⁾²⁹⁾による詳細な研究結果も発表されている。また固溶 S も結晶粒界に富化するといわれ³⁰⁾ている。しかしこれらの析出物または粒界に富化した S による粒成長阻止の効果は本実験結果からは認められなかつた。今井、神

Table 6. Chemical composition of Fe-S alloys (%).

Specimen	S	C	N	O	H	Raw material
A 1	0.008	0.009	0.0015	0.039	0.00004	No 5
S 2	0.010	0.007	0.0011	0.0035	0.00002	
S 3	0.014	0.010	0.0011	0.0050	0.00001	
S 4	0.019	0.009	0.0013	0.0055	0.00001	
S 5	0.027	0.010	0.0013	0.0033	0.00002	
S 6	0.039	0.007	0.0012	0.0073	0.00005	

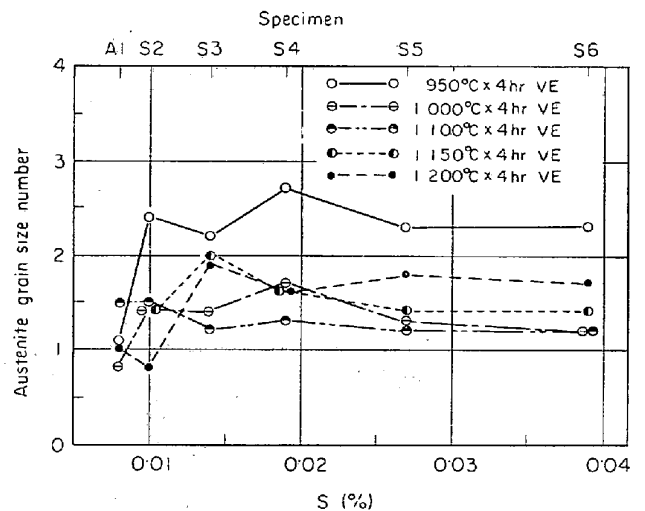


Fig. 8. Effect of sulphur on austenite grain size of Fe-S alloys.

山³¹⁾が S 含有量の多い (S=0.05~0.25%) 範囲で同様の実験を行ない、S はほとんどオーステナイト結晶粒度に影響をあたえないと結論している。また Al の硫化物がオーステナイト結晶粒微細化に有効である³²⁾³³⁾という説もあるが明らかでない。今井、大井³⁴⁾は鉄鋼中の合金元素としての S の効果をまとめているが、鉄に固溶した S の結晶粒度におよぼす影響に関する報告はなかつたと述べている。

4.4 ニッケルの影響

Table 7 に示す Fe-Ni 系合金の全域にわたつて、オーステナイト (γ 相) 結晶粒度におよぼす Ni の影響を調査し、その結果を Fig. 9 に図示し、Photo. 4-1, Photo. 4-2 に写真を示した。このうち Ni 3, Ni 5, Ni 6 の試

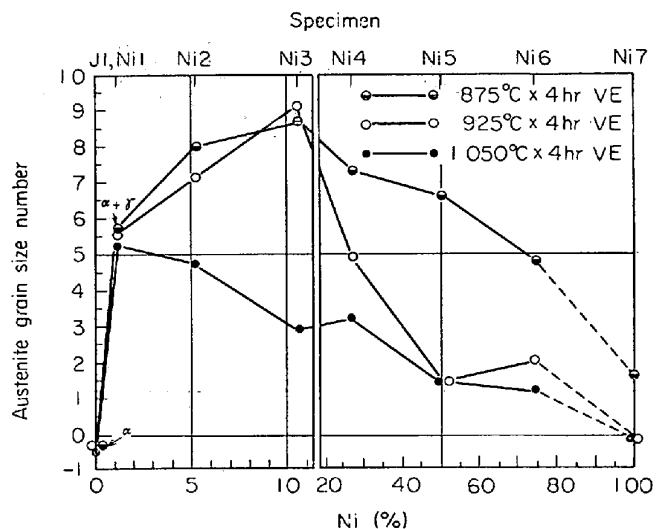


Fig. 9. Effect of Ni on austenite grain size of Fe-Ni alloys.

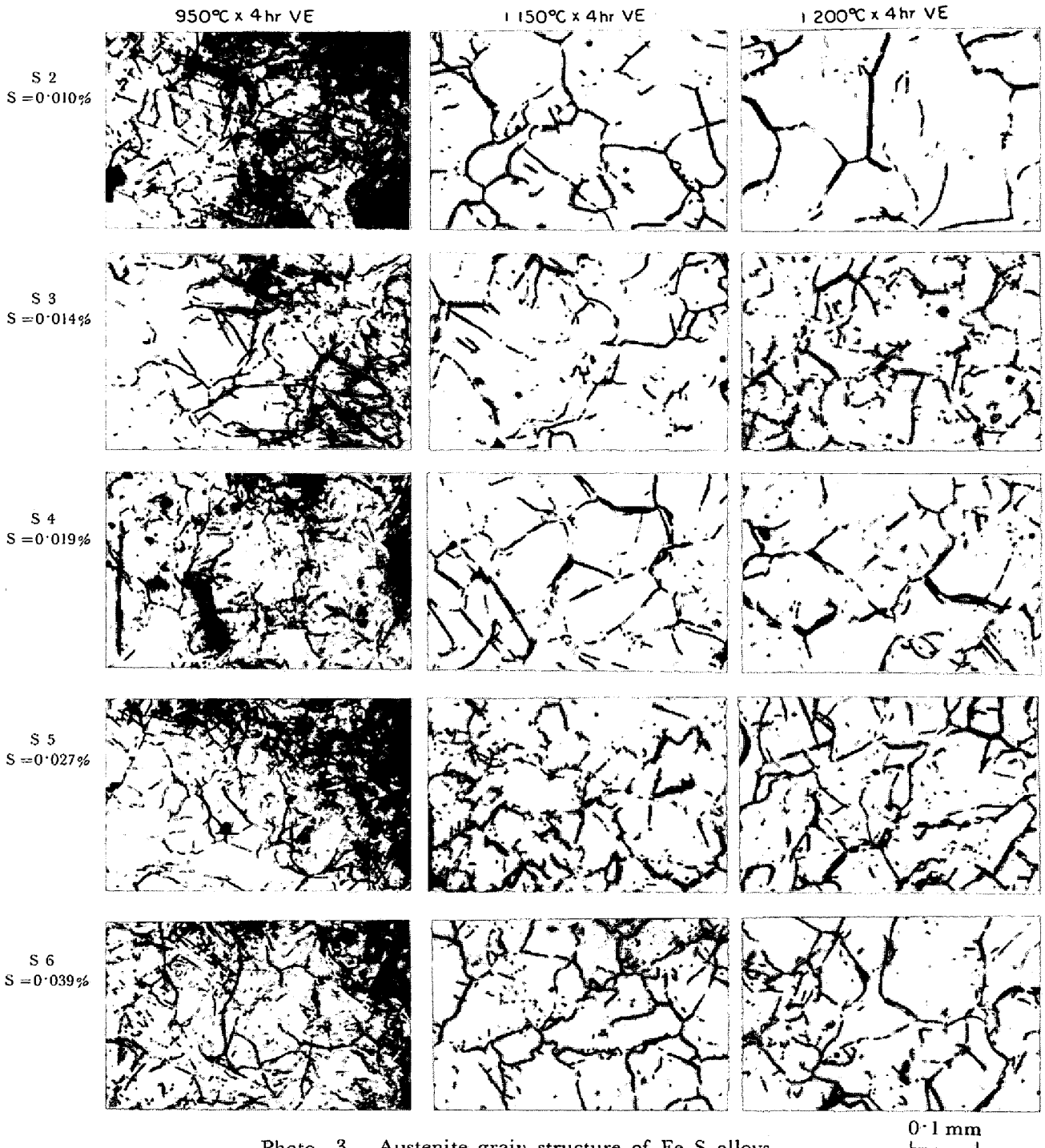


Photo. 3. Austenite grain structure of Fe-S alloys.

料は前記のとおり1辺30mm角に鍛伸したものをを用いた。図から明らかなように、オーステナイト化温度が高いほど粒は粗大化している。そしてNi含有量27%以上においては875°Cと925°Cの間に粗粒化温度があるものと推定される。しかしNi含有量が減少すれば、粗粒化温度は高温側に移行する傾向も見られる。このことはNiを含有する構造用低合金鋼は熱処理や熱間加工のためオーステナイト化温度に加熱したさい結晶粒の粗大化が少ないという一般的な知見³⁵⁾と一致する。またFe

にNiを添加していくと次第に結晶粒は微細化し、その微細化の程度も粗粒化温度以下においていちじるしい。しかしオーステナイト結晶粒を極小にするNi含有量が存在し、その量以上にNiを添加すると結晶粒は逆に粗大化していく。極小点を示すNi含有量は、オーステナイト化温度875°Cおよび925°Cにおいては約10%、1050°Cにおいては約1%となっている。いずれにしても極小点以下の含有量であれば、Niはオーステナイト結晶粒度を微細にする効果の大きい元素であるといえ

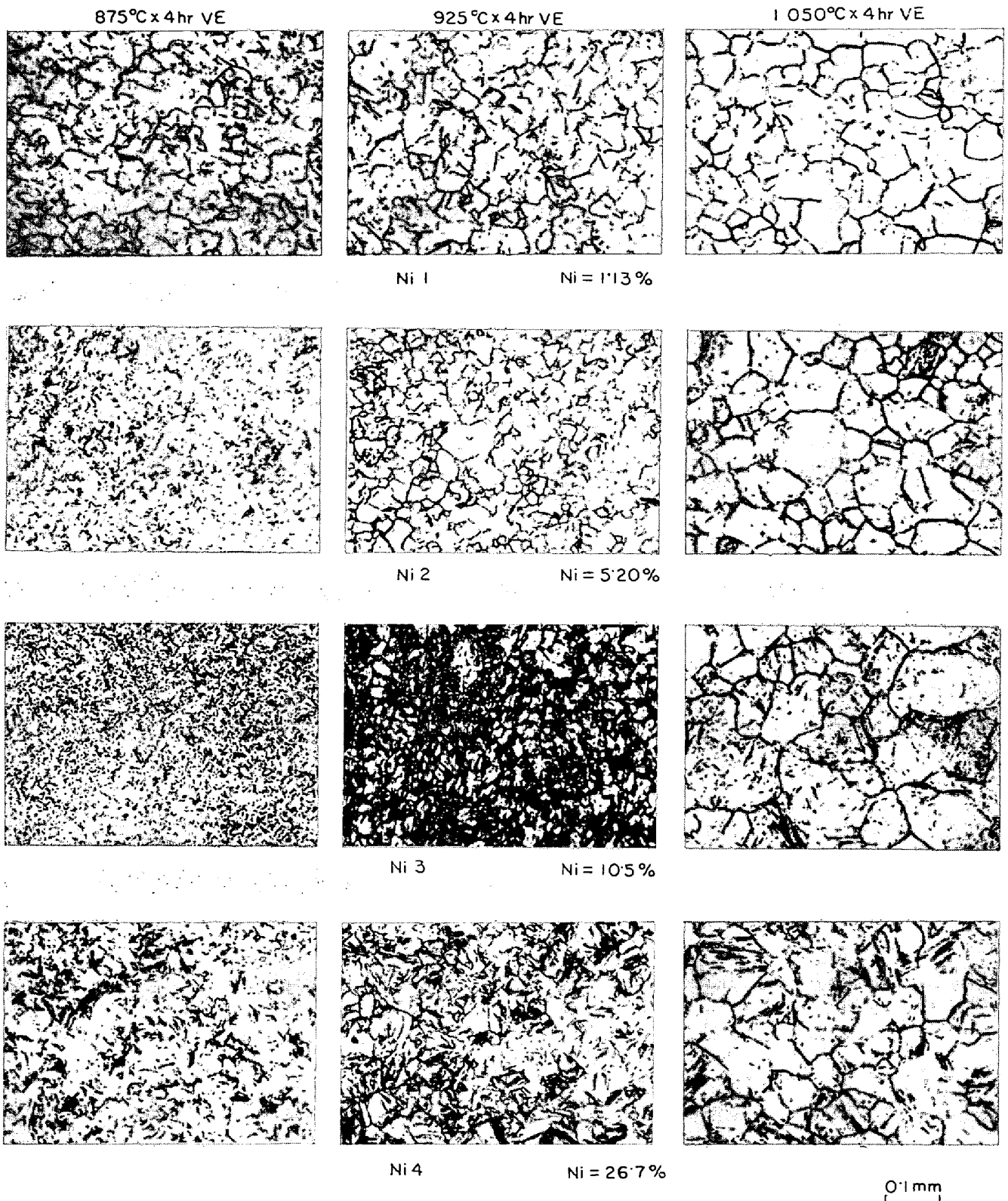


Photo. 4-1. Austenite grain structure of Fe-Ni alloys (I).

る。このNi量の範囲は実用的な機械構造用低合金鋼のNi含有量(5%以下)を包含するのでNiの添加は結晶粒を微細にするという従来の一般的な知見と矛盾しない。そのうえ実用鋼においてはC, AlNをはじめ多くの合金

元素が添加されているのが通例で、前報で述べたようにCは初期粒度を細かくし、AlNは粒成長を阻止するので、これらの効果が重複して粒を微細化する効果がより強調される。なお本実験結果からはNi単独でも、これ

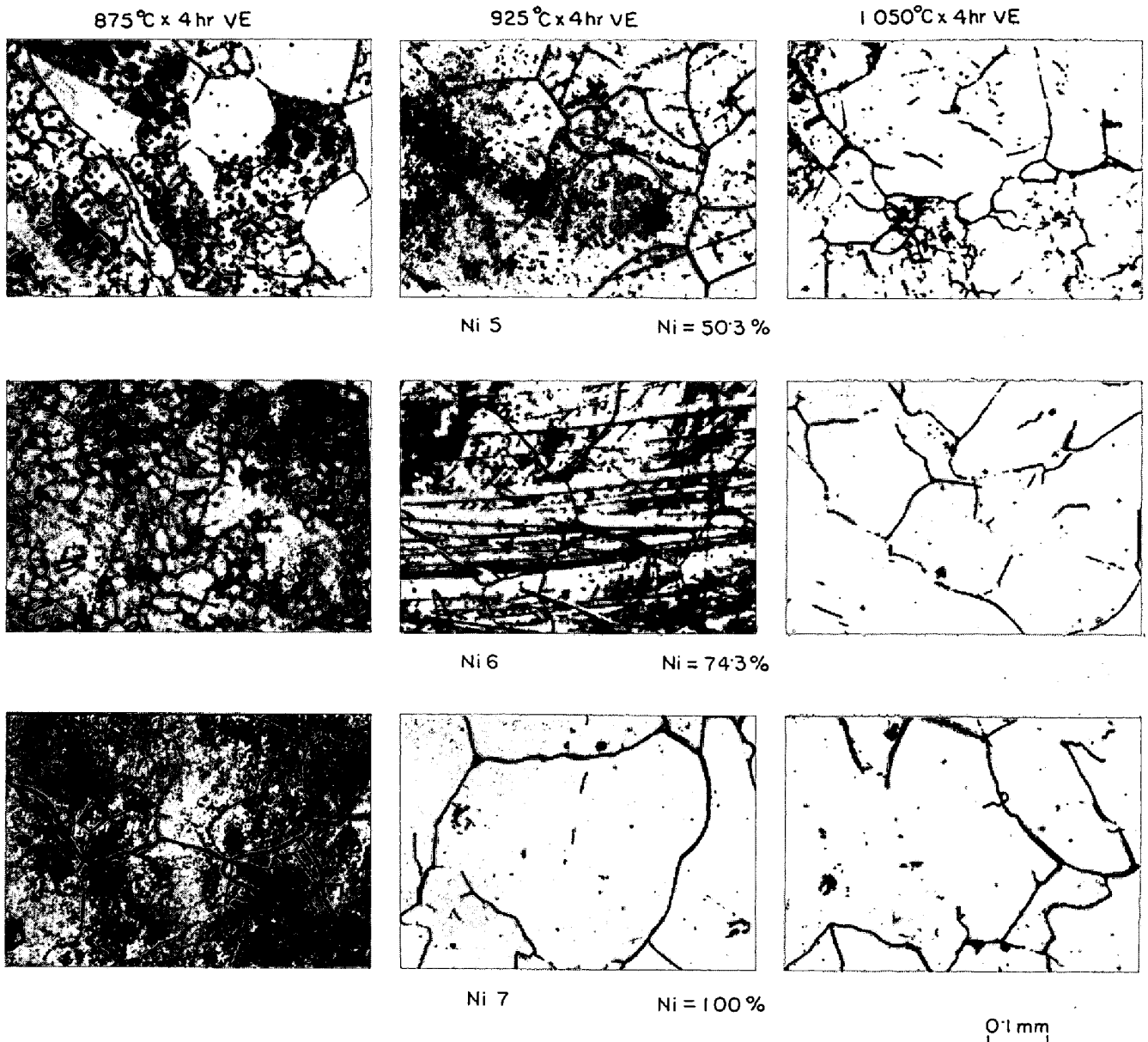


Photo. 4-2. Austenite grain structure of Fe-Ni alloys (I).

らの機能を十分果たしうることがわかった。

一方極小点を示す含有量以上に Ni を増加していくと、その増加につれてオーステナイト結晶粒は粗大化し、Ni 100% において粒度番号 2 以下の巨粒を示した。したがってこの範囲においては Ni はオーステナイト (γ 相) 結晶粒を粗粒化する元素といえる。なお Fig. 9 において Ni 約 75% と 100% の間を破線で結んでるのは、Ni 含有量 100% の近傍で純 Ni におよぼす不純物 (主として Fe による影響を考える) の影響により、結晶粒が再び微細化する可能性も考えられるからで、この点については試料がないので今後の検討に待たねばならない。なお Fe-Ni 2 元系平衡状態図³⁰⁾から推定すると J 1 および Ni 1 の試料の 875°C の粒は α 粒も混在

するものと考えられるが、続報で述べるごとく α 粒度と γ 粒度は対応性をもつので一括して考察を試みた。また Ni はオーステナイト生成元素であり γ 域を拡大するので、その含有量が高く (約 10% 以上) になると前熱処理として焼ならしを行なつてもマルテンサイトまたはオーステナイト組織となり、さらに Ni 含有量が増加する (約 30% 以上) と A_3 変態点が常温以下となり冷却してもオーステナイトのままである³¹⁾。したがって同一試料を何度も加熱、冷却をくり返すことは粒の粗大化を招くことになるので、実験に当たつてはこの点に留意して、熱間鍛造後の熱履歴を揃えるようにした。また Fe-Ni 系試料の比較材として J 1 を用いたが、これはかなり C 含有量が高く、C 含有量が低いため粗粒を呈している。そ

Table 7. Chemical composition of Fe-Ni alloys (%).

Specimen	Ni	Fe	C	N	O	H	Raw material
J 1	0.041	bal.	0.0017	0.0015	0.064	0.00009	No 6
Ni 1	1.13	bal.	0.008	0.0012	0.0032	0.00002	
Ni 2	5.20	bal.	0.010	0.0014	0.0031	0.00002	
Ni 3*	10.5	bal.	0.008	0.0012	0.029	0.00013	
Ni 4	26.7	bal.	0.006	0.0011	0.0022	0.00004	
Ni 5*	50.3	bal.	0.005	0.0007	0.0093	0.00006	
Ni 6*	74.3	25.8	0.002	0.0004	0.017	0.00002	
Ni 7	bal.	0.084	0.001	0.0004	0.0041	0.00004	—

* 30 mm ϕ square bar.

れで溶解母材は異なるが O, C 含有量が他の試料に近い前報の J 3 (0.007% C, 0.0027% O, 950°C \times 4 hr VE の粒度 0.5) と比べて見たところ, これもやはり粗粒であり, 以上の考察はかわらない。

オーステナイト結晶粒度におよぼす Ni の影響については, 今井, 神山³¹⁾が Ni 含有量 14% までの高周波大気溶解材を試料に, 本報告と同様の実験を行ない, ほぼ同じ結果を得ている。また LIHL, THÖNY³⁸⁾ はアームコ鉄に Ni を添加した中周波大気溶解材を用いて Fe-Ni 合金の熱処理温度と機械的性質の研究を行ない, その中でオーステナイト結晶粒度の測定結果を発表している。試料の Ni の含有量は 14.9~99.0% の範囲で 9 種類である。850°C と 1050°C でオーステナイト化したものの粒度はほとんど 4~5 で, Ni の影響は認められず本報告の結果と一致しない。この原因については確定的なことはいえないが, LIHL らは試料を熱間鍛造後焼なまし処理を行なっているので, この間に粒の粗大化が起こったことおよび C 含有量が 0.02~0.05% と本報告に比して高いため, C の影響が現われたのではないかと推定される。吉松, 中川³⁹⁾ は低炭素の Mn 系高張力鋼の研究の一端として, C 約 0.06%, Mn 約 1% 含有した試料の Ni 含有量 0.3~1.0% の範囲で変化させた場合のオーステナイト結晶粒度はいずれも 5 であったと報告しているが, 研究目的が異なるためオーステナイト化温度, 粒現出方法それに前熱処理などが記載されておらず, 本報告と直接比較することはできなかつた。

4.5 銅の影響

Table 8 に示す Cu を 0.0032~2.94% 含有する試料を用いて, オーステナイト結晶粒度におよぼす Cu の影

Table 8. Chemical composition of Fe-Cu alloys (%).

Specimen	Cu	C	N	O	H	Raw material
C 2	0.008	0.011	0.0012	0.0021	0.00003	No 6
Cu 1	0.074	0.011	0.0014	0.0040	0.00003	
Cu 2	0.121	0.010	0.0013	0.0033	0.00002	
Cu 3	0.540	0.009	0.0013	0.0046	0.00003	
Cu 4	1.00	0.006	0.0010	0.0026	0.00002	
Cu 5	2.94	0.010	0.0011	0.0040	0.00005	

響について検討し熱腐食法による粒度測定結果を Fig. 10 に, また浸炭法による結果を Fig. 11 に示した。Photo. 5 は代表的な写真である。すなわち Fe-Cu 系試料は C の含有量が 0.011% と高いため, 比較材としても C 量が同程度の C 2 の試料を選んだ。その結果約 1% までの Cu はオーステナイト結晶粒度にほとんど影響をあたえないことがわかつた。しかし Cu 約 3% では粒度番号 7 程度の細粒となり, オーステナイト化温度 1050°C 以上において粗粒化した。この試料は 1050°C において粒度番号 2~6 の混在型混粒を示したので, 同図に記入してある粒度番号 3.4 という値は平均値であり, この値で論ずることは必ずしも適切ではないが, 1100°C の粒度が 1.4 と粗粒を示すことから判断すると, 1050°C で混粒を示すのは, たまたまこの温度が粗粒化の遷移域にあつたものと考えられる。また浸炭法による粒度も熱腐食法の場合とほぼ同様であつた。

従来の研究としては今井, 広谷⁴⁰⁾が Si 脱酸した電解鉄に Cu を添加して高周波炉で大気中溶解したものを試料に, 熱腐食法および浸炭法によつてオーステナイト粒界を現出し, 粒度におよぼす Cu の影響を調査しているが本実験結果と類似の傾向を得ている。

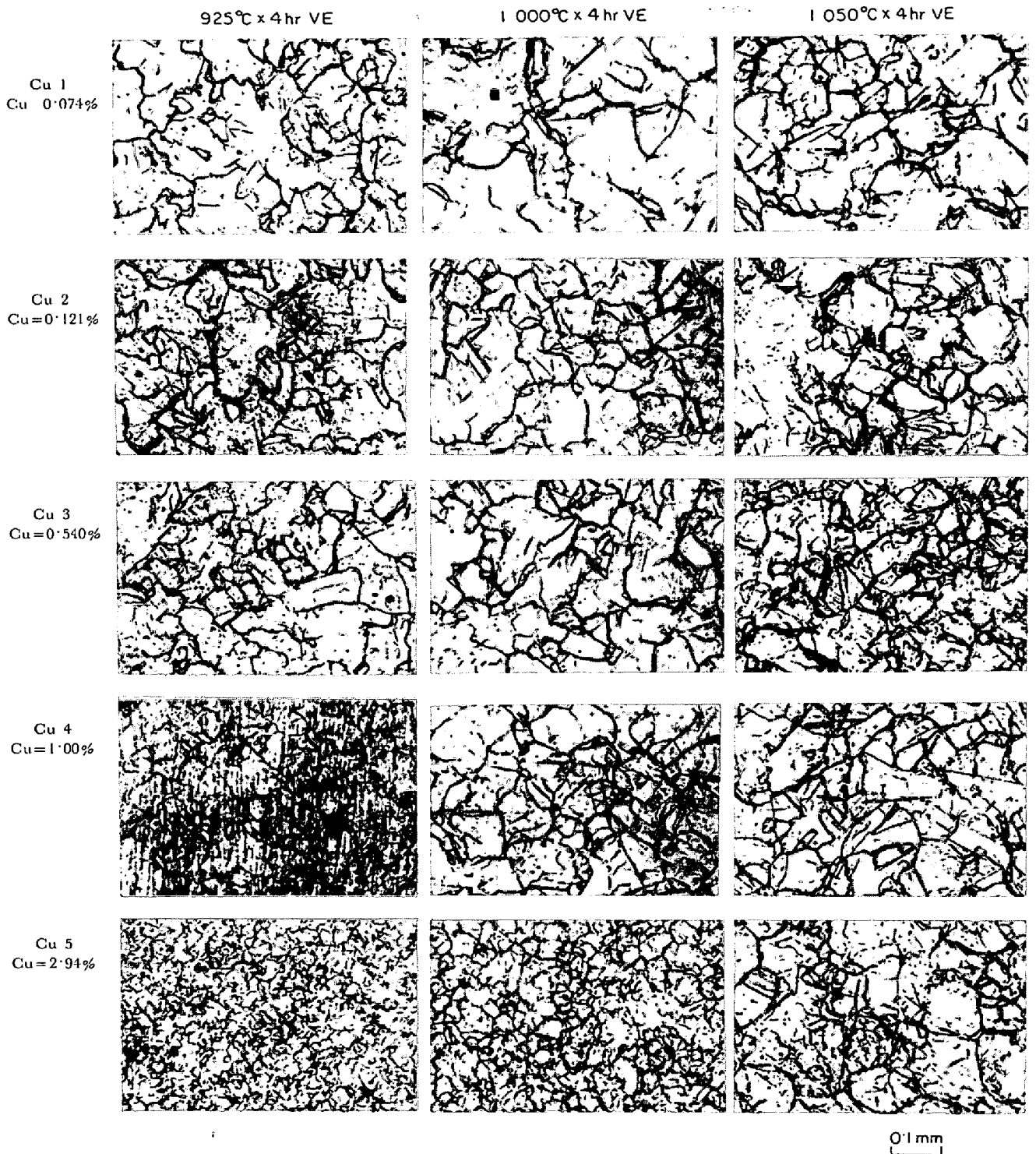


Photo. 5. Austenite grain structure of Fe-Cu alloys.

4.6 ジルコニウムの影響

Table 9 に示す 1.82% 以下の Zr を含有する試料を用いて、オーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響について検討し、結果を Fig. 12 に図示し、代表的な写真を Photo. 6 に示した。Zr は安定な炭化物、窒化物、酸化物を形成する元素であることは知られている⁴⁾。そこで本実験に用いた試料について、これらの化合物が存

在するか否かを考えてみた。まず窒化物についてであるが、Table 10 は所定の前熱処理 (950°C x 2 hr AC) を行なった試料を 1 300, 1 100, 950°C の各温度に 4 hr 保持した後水冷したときの酸 (1+1 塩酸) 可溶 N の分析値である。このうち 1 300°C x 4 hr WQ は溶体化処理に相当するので、この場合の酸可溶 N が各試料の全 N 量と考えられる。また 1 100°C および 950°C は熱腐食法に

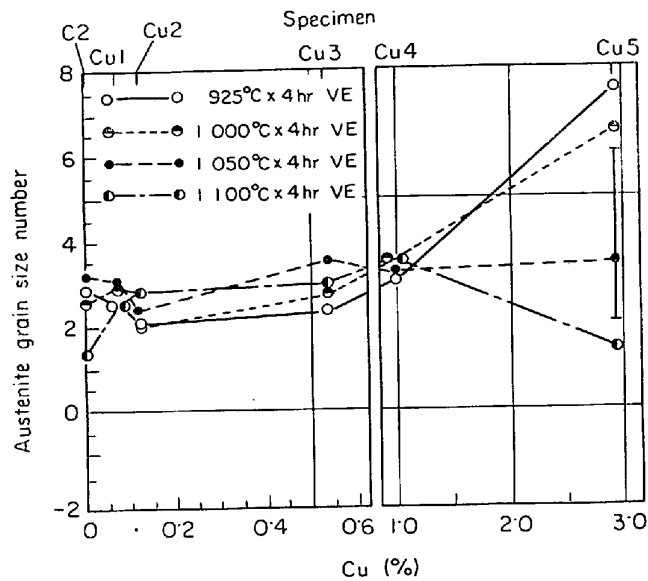


Fig. 10. Effect of copper on austenite grain size number determined by thermal etching of Fe-Cu alloys.

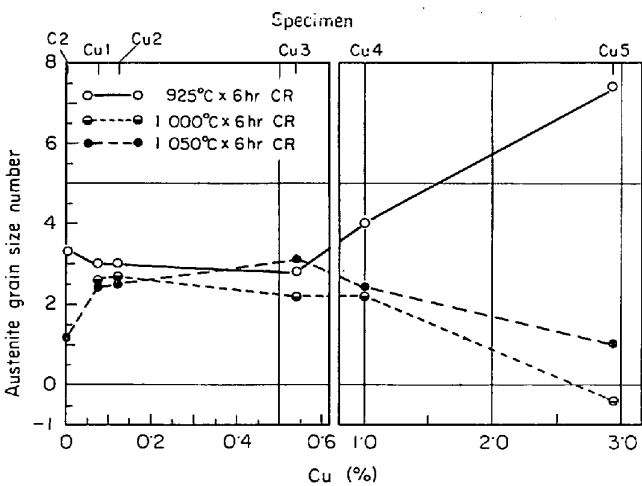


Fig. 11. Effect of copper on austenite grain size number determined by carburizing of Fe-Cu alloys.

Table 9. Chemical composition of Fe-Zr alloys (%).

Specimen	Zr	C	N	O	H	Raw material
J 1	0.000	0.0017	0.0015	0.064	0.00009	No 6
Z 1	0.047	0.004	0.0023	0.0044	0.00001	
Z 2	0.075	0.005	0.0025	0.0034	0.00002	
Z 3	0.40	0.003	0.0022	0.0034	0.00006	
Z 4	1.03	0.004	0.0014*	0.0036	0.00008	
Z 5	1.82	0.002	0.0015*	0.0033	0.00008	

* Total nitrogen is estimated to be about 0.0020~0.0025%.

Table 10. Chemical analysis of acid soluble nitrogen in quenched specimens(%).

Specimen	Heat treatment		
	950°C×4hr WQ	1100°C×4hr WQ	1300°C×4hr WQ
Z 1	0.0013	0.0012	0.0023
Z 2	0.0012	0.0011	0.0025
Z 3	0.0010	0.0010	0.0022
Z 4	0.0010	0.0010	0.0014*
Z 5	0.0011	0.0011	0.0015*

Prior heat treatment : 950°C×2 hr AC

* Total nitrogen is estimated to be about 0.0020~0.0025%.

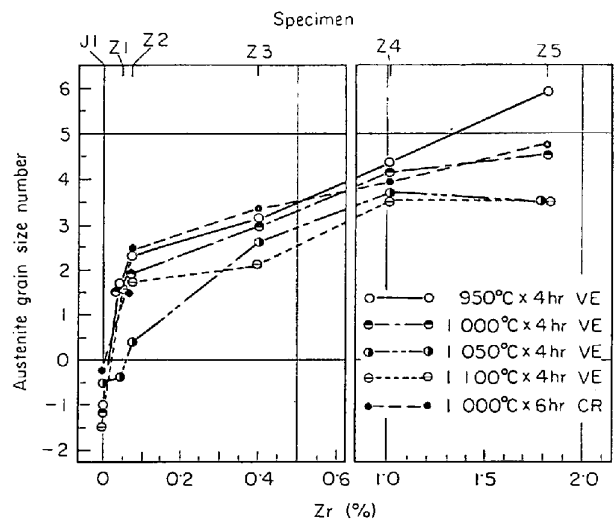


Fig. 12. Effect of zirconium on austenite grain size of Fe-Zr alloys.

より粒現出を行なつた際のオーステナイト化温度に相当するので、この温度で4hr保持後WQした試料の酸可溶Nはオーステナイト結晶粒度を測定した試料中の固溶Nに相当すると思われる。本試料の場合Zr以外の窒化物形成元素はきわめて微量であるから、窒化物はほとんどZr窒化物と考えられる。1300°C×4hrWQ後の酸可溶N量のうちZ4とZ5のそれが他の試料に比して低値を示しているがこれはZ4およびZ5が共にZr含有量が高いので、完全にZrの窒化物が溶解しなかつたためと推定される。これらの試料の全N量は、原料および溶解法などから考えて、他の試料Z1~Z3と同じ

く0.0020~0.0025%と思われる。そうするとZ1~Z5についてはZrの窒化物が同程度生成しており、Zrの含有量による差は少ない。また本試料のCおよびO含有量が低いので炭化物、酸化物は生成しても微量であり、そのうえ各試料のC、Oの含有量もほぼ等しいため生成量もほぼ等しいと思われる。したがってこれらの生成物の粒度におよぼす影響も各試料とも同じ程度と推定し以後の考察からは除外した。つぎに試料中のZrの形態が問題となる。Fe中のZrは γ 相領域を縮小し、Feと金

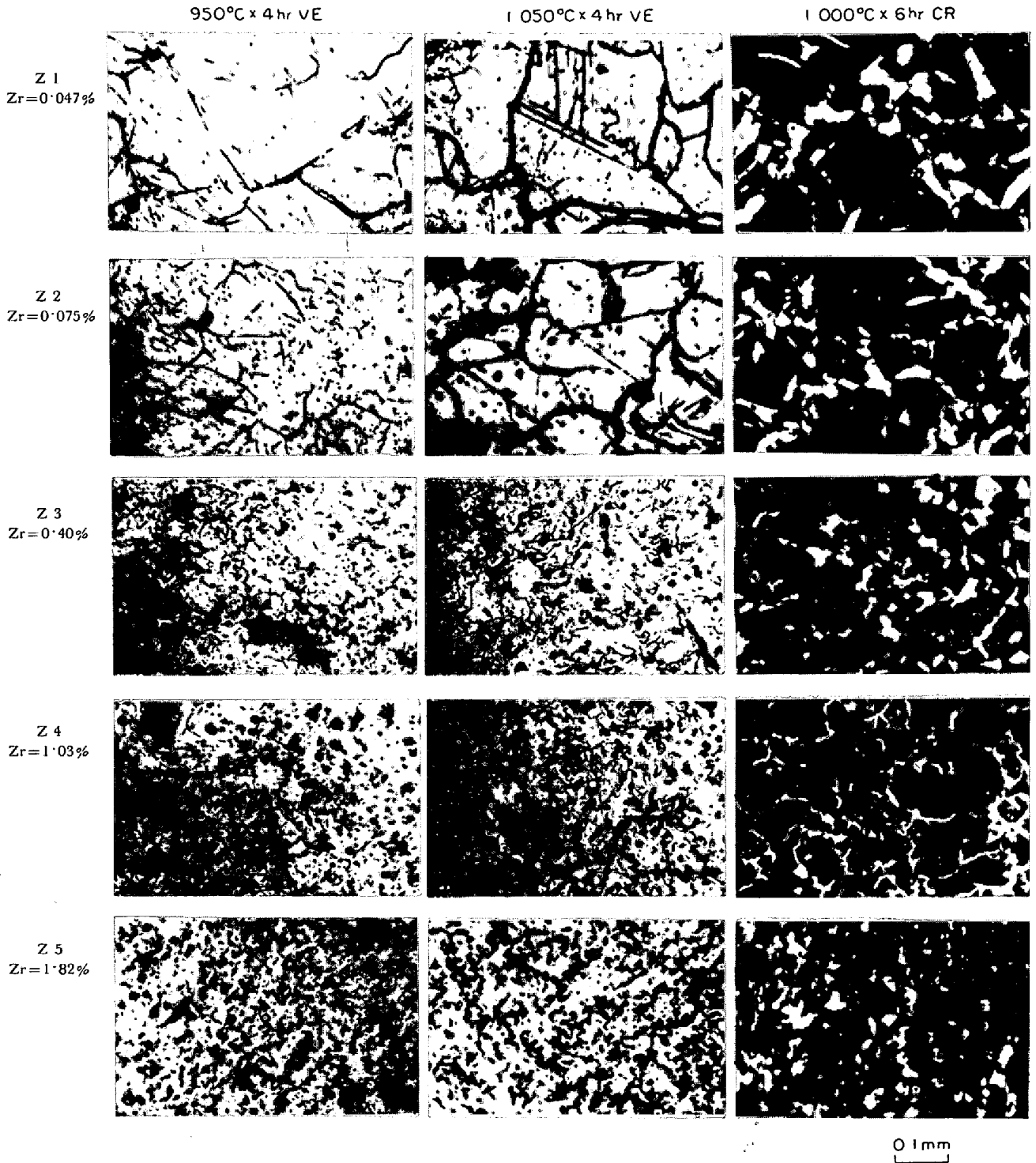


Photo. 6. Austenite grain structure of Fe-Zr alloys.

属間化合物を作る元素として知られている⁴²⁾が、 γ 相への固溶限は明確ではない⁴³⁾。しかし固溶量はあまり多くなく約0.7%で⁴⁴⁾、それ以上のZrは Fe_2Zr になるといわれている。それゆえFig. 12は主として固溶Zr、そして一部は Fe_2Zr の影響を示していることになる。図よりわかることは固溶Zr量が次第に増加していると思われるZ4までは、オーステナイト結晶粒度は次第

に細かくはなるが、その程度は前述のCuと同じ程度であまり顕著ではない。この傾向はオーステナイト化温度を1050°Cまで上昇させても同様であるが、温度が高くなるとやや粗粒化する。そしてZr含有量の低いほど粗粒化は大きい。さらにZr量が増加して Fe_2Zr が生成しても結晶粒の微細化は続く。しかしオーステナイト化温度が高い場合は Fe_2Zr の増加につれて必ずしも粒は微細

化しない。Zr は 10^{-4} ~ 10^{-5} Torr. 程度の真空中においても高温では酸化物を形成する⁴¹⁾。本実験で熱腐食を行なった際の圧力はこの程度か、これより少し高いので、Zr 含有量の多い試料の表面は Zr の酸化物で汚染されて粒度判定がやや困難であつた。また浸炭法によつて粒を現出した場合も、Zr の炭化物が生成するため粒界のセメンタイトがつかならず、細粒の場合などは粒度測定が困難であつた。なお比較材の純鉄として J1 のかわりに C, O 含有量が Fe-Zr 系試料と同じ程度の純鉄を用いても、前報のごとく粗粒を呈するので以上の結論はかわらない。

オーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響については足立、水川、大本、平岡⁴⁵⁾、足立、水川⁴⁶⁾の詳細な研究がある。すなわち Zr がオーステナイト結晶粒を微細化するのは主として高温でも固溶度の少ない ZrC および ZrN が粒界の移動を阻止するためで、ZrO₂ も微細化作用を有するがその程度は小さいことなどを定量的に示している。しかしこれら析出物もある限度以上になると微細化効果を示さない。すなわち純鉄中に ZrO₂ 型の Zr が 0.02% 以上になると結晶粒度は約 4 くらいになり、ZrC 型の Zr が約 0.2% 以上になると粒度は約 5 くらいになり、ZrN 型の Zr が 0.026% (N 量が 0.0036%) 以上になると粒度は約 6 くらいである。この場合の純鉄のオーステナイト結晶粒度は約 3 であつた。本実験に使用した試料の場合、これらの析出物が生成されたとしてもこの範囲よりはるかに少なく、とくに考慮する必要はないと考えられる。一方固溶 Zr は 0.5% までであればオーステナイト結晶粒度は 3.5 とほぼ一定で、オーステナイト結晶粒度に影響をおよぼさないと結論している。これは本実験結果とは一致しない。原因としては本実験試料の C 含有量は 0.004% 程度であるが足立らの試料の C 量は 0.02% 程度と推定される。したがつてかなりの量の Zr (場合によつては約 0.15% 近く) が ZrC として存在し、これが固溶 Zr と固溶 C による微細化効果をいずれも妨げて、見かけ上固溶 Zr が影響をおよぼさないという結果になつたのではないかと考える。

HALLEY⁴⁷⁾ は Zr を 0.009~0.134% 添加した C 0.29% のキルド鋼についてオーステナイトの結晶粒度の粗粒化温度におよぼす Zr の影響を調べた結果、Zr が 0.04% 以上になると粗粒化温度は約 100°C 上昇すると述べている。そして Zr の場合も微細化に作用するのは主として ZrN であつて、固溶 Zr は粒の粗大化を防止する作用は弱いと結論している。

今井、広谷⁴⁸⁾ は電解鉄を原料に高周波電気炉を用いた大気溶解材および真空溶解材を試料に Zr 0.4% までの

範囲でオーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響を研究している。このうち真空溶解材を試料にした場合の傾向は本実験と同様の結果をあたえている。

その他 Si-Mn-Cr 鋼および Cr-Mo 鋼に Zr を 0.2% または 1.0% 添加するとオーステナイト結晶粒を微細化し、粗粒化温度を高めるという報告⁴⁸⁾、18-4-1 型高速鋼に Zr を 0.5% 添加するとオーステナイト結晶粒を微細にするという報告⁴⁹⁾、18-12 型オーステナイト鋼の結晶粒度は 0.02% 程度の Zr 添加で微細になるという報告⁵⁰⁾ などもあるが本実験結果と直接比較はできない。

5. む す び

所定の元素以外の不純物ができる限り少ない試料を用いて、鋼の結晶粒度におよぼす B, O, S, Ni, Cu および Zr の影響を検討した。試料の前熱処理としては焼ならし (950°C×2 hr AC) を行なつた。その結果はつぎのとおりである。

1) B は 0.013% 以下の範囲でオーステナイト結晶粒度を粗粒化する傾向が大きい。またこれらの試料は 950°C で現出した粒がすでに巨粒であるため、オーステナイト化温度を 1100°C まで高くしても著しい粗粒化は示さない。

2) O については 0.0021~0.13% の範囲でその影響を調べた。O 含有量と C 含有量とは概して反比例の関係を示したため、O 単独の効果を判定することは困難であつた。固溶状態あるいはウスタイトの形態の O は粗粒化をやや促進する結果を得たが、考え方によつてはウスタイト型の O がオーステナイトに溶解すると粗粒化を起こすとも解釈でき、これらの形態の O 影響については結論をえることはできなかつた。一方安定な Al₂O₃ 型の O は粗粒化を阻止する作用がある。

3) S は 0.04% 以下の範囲でオーステナイト結晶粒度にほとんど影響をあたえない元素である。

4) 純鉄に Ni を添加した試料 (1.13~100% Ni) を用いてオーステナイト (γ 相) 結晶粒度におよぼす Ni の影響を調査した結果 Ni 約 1% で粒度番号は 5~6、約 10% で粒度番号 8~9 となり、この程度までの含有量では粒を著しく微細化するがそれ以上では逆に粗粒化の傾向を示す。

5) Cu は 1.00% 以下の範囲でオーステナイト結晶粒度に影響をあたえないが、2.94% では微細化する。

6) Zr 1.82% 以下の範囲でオーステナイト結晶粒度におよぼす影響を検討した結果、Zr の固溶範囲ではその増加につれて粒はやや微細化するが、Fe₂Zr の生成すると予想される範囲では微細化の程度はあまり顕著では

なく、粒度番号2~3程度から Fe_2Zr の増加するにつれて粒度番号5~6程度になる。

本研究を実施するに当たり原料純鉄を提供された大平洋金属株式会社新発田工場、株式会社神戸製鋼所ならびに種々ご援助を賜わった神戸製鋼所平野坦氏、成田貴一博士、小山伸二氏、住友金属工業株式会社赤松経一氏、さらに分析の一部を担当された京都大学工学部冶金学教室平井康文技官、大脇久榮嬢に深く感謝します。

文 献

- 1) 藤田清比古, 盛利貞, 大西正之, 橋本精二, 矢田昌宏: 鉄と鋼, 59(1973), p. 764
- 2) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧(1962), p. 1657 [丸善]
- 3) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. ASM, 37 (1946), p. 136
- 4) R. M. GOLDHOFF and J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 207 (1957), p. 1278
- 5) P. G. STONE: 高温性質に関する会議 第V部, 論文, 41 [鉄と鋼, 53 (1969), p. 165 より引用]
- 6) 金沢正午, 中島明, 田辺康児: 日本金属学会講演概要, 昭40春期大会, (1965・4), p. 80
- 7) C. R. SIMCOE, A. R. ELSEA, and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203 (1955), p. 193
- 8) A. E. POWERS and R. G. CARLSON: Trans. ASM, 46 (1954), p. 483
- 9) 中山直道, 日下邦男, 小泉武二: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 268
- 10) 小柴定雄, 田中和夫, 稲田朝雄: 同上, 41 (1955), p. 1108
- 11) 河合泰治, 井上陸雄, 小川楠雄: 同上, 38 (1952), p. 817; 39 (1953), p. 605
- 12) 成広清士, 乙黒靖男, 大坪孝至, 三井田陸: 同上, 53 (1972), p. 411
- 13) 岡本正三, 宮川大海: 日本金属学会会報, 1 (1962), p. 254
- 14) R. M. GOLDHOFF, R. SPEISER, and J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1091
- 15) K. LÜCKE and K. DETERT: Acta Met., 5 (1957), p. 628
- 16) J. W. CAHN: *ibid.*, 10 (1962), p. 789
- 17) W. JÄNICHE and H. BECK: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 643
- 18) L. S. DARKEN: 特別講演(金属材料技術研究所, 1966.7)
- 19) 井上克巳: 九州帝国大学紀要, 5 (1928), p. 1
- 20) A. WIMMER: Stahl u. Eisen, 45 (1925), p. 73
- 21) 斎藤泰一: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 108; 37 (1951), p. 283
- 22) P. OBERHOFFER and H. J. SCHIFFLER: Arch. Eisenhüttenw., 1 (1927), p. 57
- 23) P. OBERHOFFER and H. HOCHSTEIN: *ibid.*, 2 (1929), p. 1725
- 24) J. SCHUYTEN: Trans. ASM, 44 (1952), p. 853
- 25) 守川喜久雄, 栗田満信, 田上豊助: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 863
- 26) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: JISI, 120 (1955), p. 349
- 27) C. E. SIMS and G. A. LILLIEQUIST: Trans. AIME, 100 (1932), p. 154
- 28) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 328
- 29) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 同上, 27 (1963), p. 299
- 30) N. G. AINSLIE, R. E. HOFFMAN, and A. V. SEYBOLT: Acta Met., 8 (1960), p. 523
- 31) 今井勇之進, 神山政弘: 学振19委4211 (1956)
- 32) M. BEEYERTY: Trans. AIME, 30 (1942), p. 458
- 33) C. S. SIMS: Trans. AIME, 161 (1945), p. 734
- 34) 今井光雄, 大井浩: 鋼に及ぼすSの影響(鉄鋼と合金元素, 下巻), (1966), p. 185 [誠文堂新光社]
- 35) たとえば日本鉄鋼協会編: 鋼の熱処理(改訂5版), (1964), p. 87 [丸善]
- 36) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 677 [McGraw-Hill]
- 37) ASM: Metals Handbook Vol. 1, IIXth Ed., (1961), p. 436 [ASM]
- 38) F. LIHL and J. THÖNY: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 701
- 39) 吉松史朗, 中川龍一: 金属材料技術研究所報告, 6 (1963), p. 167
- 40) 今井勇之進, 広谷宏: 学振19委4387 (1956)
- 41) G. T. MOTOCK: Zirconium in Iron and Steel, (1957), p. 417 [John Wiley and Sons]
- 42) F. RAPATZ: Die Edelstähle, 5 Auf. 1, (1962), p. 111 [Springer-Verlag]
- 43) E. T. HAYES, A. H. ROBERTSCH, and W. L. O'BRIEN: Trans. ASM, 43 (1951), p. 888
- 44) 今井勇之進, 泉山昌夫: 鋼に及ぼすZrの影響(鉄鋼と合金元素, 下巻), (1966), p. 882 [誠文堂新光社]
- 45) 足立彰, 水川清, 大本裕万, 平岡昇: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1192
- 46) 足立彰, 水川清: 同上, 48 (1962), p. 683
- 47) J. W. HALLEY: Trans. AIME, 167 (1946), p. 224
- 48) 長谷川正義: 鉄と鋼, 37 (1951), p. 29
- 49) 文献44), p. 901
- 50) 盛利貞, 時実正治, 安達豊: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1061