

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15-194.56 : 621.785.783 : 669.779.546.261

オーステナイト耐熱鋼における炭化物の析出挙動と
時効硬化性へのP添加の影響*

山本 優**・小林 光征***

宮川 大海****・藤代 大*****

Effects of Phosphorus Addition on the Precipitation Behavior of
Carbides and the Age Hardening Properties in Austenitic Heat
Resisting Steels

Masaru YAMAMOTO, Mitsuyuki KOBAYASHI,

Ohmi MIYAGAWA, and Dai FUJISHIRO

Synopsis:

The effects of phosphorus addition on both the precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and the quench sensitivity of the age hardening properties have been investigated in 21Cr-12Ni austenitic heat resisting steels containing carbon up to 0.3%.

It is found that in P containing steels the higher aged hardness is obtained and this is not affected by the cooling rate after solution heating. According to the transmission electron microscopy, this quench rate insensitivity of the aged hardness is revealed to be attributed to the fact that in these steels the matrix precipitation of carbides occurs and the dispersion of carbides is not affected by the cooling procedures unless carbides are pre-formed during cooling. On the other hand, the pre-formed precipitates which have been formed during both slower cooling from the solution temperature and heating up to aging temperatures affect appreciably the dispersion of carbides formed during the subsequent aging.

In directly aged specimens of P containing steels heterogeneous precipitation occur above a certain critical aging temperature. It is suggested that the existence of the critical temperature at which the precipitation mode of carbides changes from matrix- to heterogeneous-precipitation is based on the easilr growth of precipitates associated with dislocations at higher temperature.

On the basis of the above results, the role of phosphorus in $M_{23}C_6$ carbide precipitation is discussed.

(Received June 11, 1973)

1. 緒 言

一般にオーステナイト耐熱鋼は溶体化温度から急冷される。著者らは比較的C量の高いオーステナイト耐熱鋼を溶体化温度から徐冷して粒界に粗大炭化物を析出させると急冷した場合にくらべてクリープ破断強度は向上するが¹⁾、時効硬化性は劣化し²⁾、溶体化温度からの冷却速度が高温強度に重要な影響をおよぼすことを明らかにした。このような時効硬化性の冷却速度依存性は主として転位上に析出する $M_{23}C_6$ 型炭化物の分散が冷却速度による転位密度の相違によつて影響されるためであつた。一方前報³⁾では、CとPを含むオーステナイト耐熱

鋼を用いて高温強度への冷却法の影響を調べたところ、時効硬化性は溶体化温度からの冷却速度にはあまり依存しなくなることが知られた。そしてこれは透過電顕観察によるとPを添加した鋼では $M_{23}C_6$ 型炭化物は転位などの欠陥によらずマトリックス中に均一分散し、Pの添加により炭化物の析出形態に変化の起きたためであることがわかつたが、CとPの添加量を広範囲に変えた場合

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表

昭和48年6月11日受付

** 東京都立大学工学部

*** 信州大学工学部 工博

**** 東京都立大学工学部 工博

***** (株)日鍛バルブ

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

Group	Steel	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	N	Solution temperature
C	C 1	0.11	0.45	0.44	0.001	12.05	20.67	0.062	1 200°C
	C 2	0.21	0.43	0.45	0.001	12.05	20.67	0.06	//
	C 3	0.30	0.38	0.48	0.001	12.05	20.58	0.03	//
	C 5	0.50	0.30	0.47	0.001	12.05	20.85	0.03	1 250°C
P	P 1	0.032	0.31	0.34	0.14	11.84	20.16	—	1 200°C
	P 2	0.011	0.30	0.35	0.27	11.84	20.08	—	//
	P 3	0.009	0.30	0.35	0.40	11.96	20.37	—	//
	P 4	0.009	0.24	0.28	0.56	11.96	19.77	—	//
CP 10	CP 101	0.09	0.32	0.51	0.091	12.31	20.58	—	//
	CP 102	0.09	0.34	0.48	0.224	12.42	21.19	—	//
	CP 103	0.09	0.30	0.46	0.371	12.03	20.91	—	//
CP 15	CP 151	0.16	0.29	0.45	0.096	12.03	20.77	—	//
	CP 152	0.15	0.46	0.49	0.222	11.99	20.68	—	//
CP 20	CP 202	0.20	0.47	0.48	0.242	12.13	20.68	—	//
CP 30	CP 301	0.33	0.30	0.38	0.14	11.73	20.16	—	//
	CP 302	0.30	0.34	0.38	0.27	11.73	20.34	—	//
	CP 303	0.31	0.37	0.37	0.40	11.73	20.63	—	//

の C と P の複合添加の効果についてはまだ検討されていない。

C を含むオーステナイト耐熱鋼の高温強度を改善する P の効果は Ti, Nb, V, W などの添加元素の効果にくらべ著しく大きいことが知られており^{4)~10)}, 炭化物のマトリックス析出を促進する P の効果は一部では P と空孔の相互作用によつて説明されている¹¹⁾¹²⁾。しかしながら溶体化温度からの冷却速度を変えると当然転位密度と同時に過飽和空孔濃度も変化することになり, C と P を複合添加した鋼の時効硬化性が冷却速度に依存しない現象を P と空孔の相互作用のみによつて説明することは困難である。

そこで本研究ではこのような P の効果をさらに明らかにするため, C と P の添加量を広範囲に変えた種々のオーステナイト耐熱鋼を用い, 炭化物の析出挙動ならびに時効硬化性への溶体化温度からの冷却速度の影響を透過電顕による微細組織と関連づけて検討し, C と P をそれぞれ単独に添加した鋼と比較して炭化物の析出における P の作用を考察した。あわせて各鋼について最も良好な時効硬化性を得るための熱処理条件おもとに冷却法を検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材としては 21%Cr-12%Ni を基本組成として, Table 1 に示すように C と P を単独および複合添加した 17 鋼種を用いた。各鋼は高周波炉により 5 kg づつ溶製し, 16φ または 14φ に鍛伸後, 約 45 mm の長さに切

Table 2. Cooling rate in various cooling procedures after solution heating at 1 200°C for 1hr.

Cooling procedure	Cooling rate	Temperature range
Water quenching	~1 000 °C/sec	1 200°C → R. T.
Air cooling	~ 20 °C/sec	1 100°C → 700°C
Furnace cooling	~ 10 °C/min	1 100°C → 700°C

Specimen size (mm) : (14, 16)φ × 45 l

断し溶体化処理を施した。溶体化加熱は十分に C と P を固溶し, しかも高 P 鋼では δ-フェライトの現われないように各鋼について Table 1 に示す温度で 1hr 行なつた。この溶体化処理によつても C, P 添加量の高い鋼ではわずかに未固溶炭化物が残存している。

溶体化温度からの冷却方法は水冷, 空冷および炉冷の 3 種類を用いた。水冷は 0°C の氷水中に攪拌しながら行ない, 空冷は室内に静かに放冷し, 炉冷は炉の電源を切つてそのまま冷却した。(14~16)φ × 45 l の試験片での冷却速度を Table 2 に示す。水冷および空冷速度の測定は試験片中央に中心軸まで切り込みを入れ, その底に熱電対を固定して, 電磁オシログラフで記録した。この値は表面の冷却速度と考えられる。

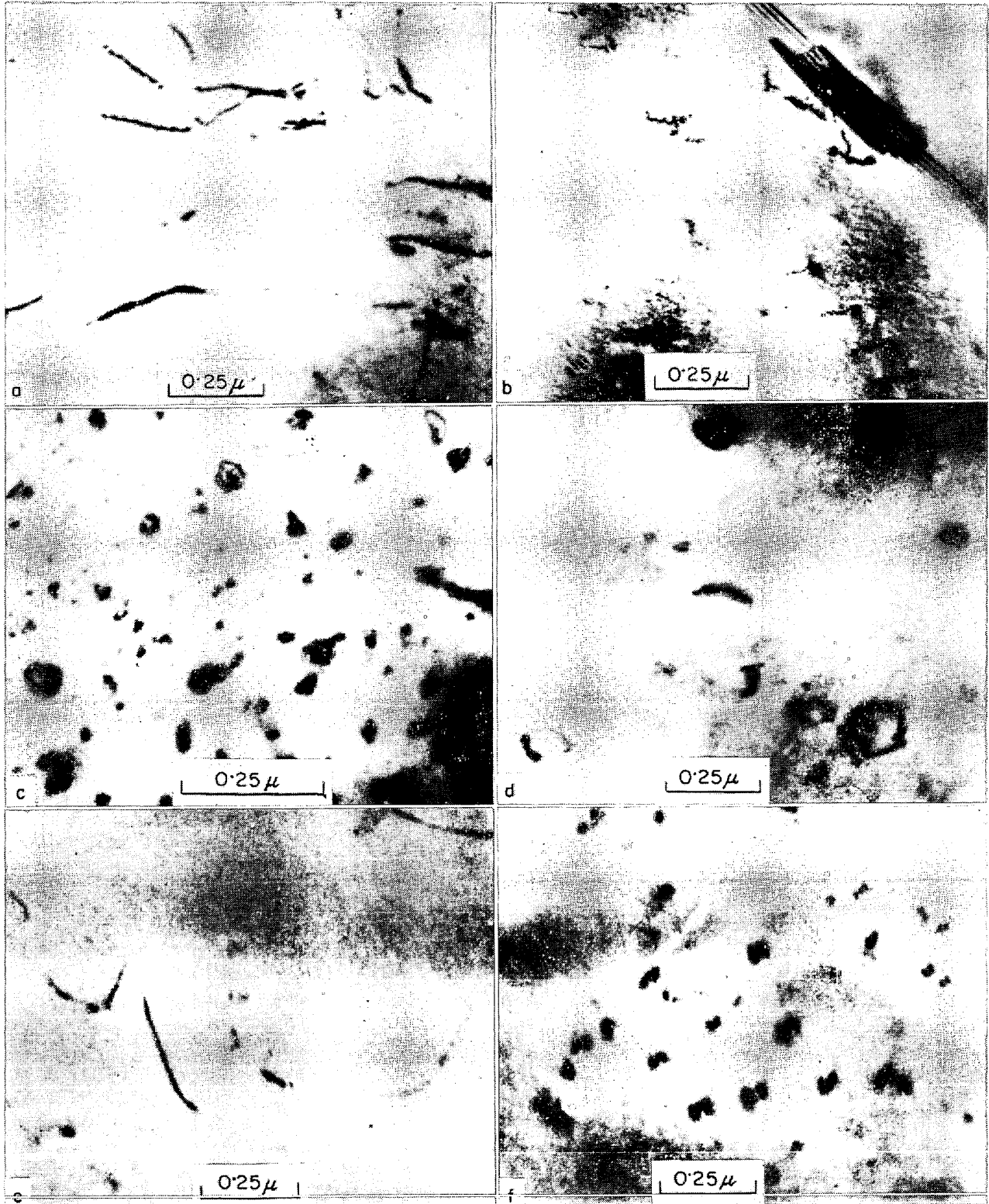
時効処理は 750°C で各鋼が過時効軟化するまで行ない, 必要に応じて 550~850°C の温度範囲でも行なつた。硬度測定は (14~16)φ × 15 l の試験片についてピッカー硬度計 (荷重 20 kg) を用いて行なつた。

光学顕微鏡ならびに抽出レプリカ用試料はパフ研磨後, 王水グリセリン溶液で腐食した。抽出レプリカは 2

段目の腐食液として 20% ブロムアルコール溶液を用いて作製した。透過電顕用薄膜は 硬度測定用試料から約 150 μ の厚さに切り出された円板を 過塩素酸アルコール

溶液 (60%過塩素酸 2+アルコール 7+グリセリン 1) で電解研磨して調製した。

格子定数の測定は Fe の K_{α} 線を用い、オーステナイ



a) C 3	1 200°C×1hr→WQ	b) C 3	1 200°C×1hr→FC
c) P 4	"	d) P 4	"
e) CP 303	"	f) CP 152	"

Photo. 1. Transmission electron micrographs of solution-heated specimens.

トの (220) より算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶体化材の組織と硬度への冷却速度と P 添加の影響

3.1.1 溶体化組織について

まず粒界析出物の有無については C を含む各鋼を溶体化温度から炉冷すると粒界に粗大炭化物が析出するが、C をほとんど含まない P 系鋼では炉冷しても粒界析出物は非常にわずかで、炉冷中の P 化物の粒界析出はほとんどない。

つぎに各鋼の粒内組織におよぼす冷却速度の影響を代表例によつて Photo. 1 に示す。まず一般的な傾向としてすべての鋼で a), b) をくらべてわかるように冷却速度が速いほど高い転位密度が観察された。P 系鋼では P 量の最も多い P4 鋼で c), d) のような不規則状のループが多数認められ、冷却速度がおそくなるとループの直径は大きく、その数は減少する。P 量が減少するとループは非常に小さく、少なくなり、ほとんど検出されなくなる。しかしこのようなループは C 系や CP 系鋼では全く観察されない。CP 系鋼では C と P 量が増してくると冷却速度がおそい場合に f) のような析出の初期状態を示すひずみのコントラスト¹³⁾が認められ、冷却中に粒内析出が起きはじめています。

3.1.2 溶体化硬度について

C 系、P 系鋼の溶体化硬度への冷却速度と C, P 添加量の影響を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。いずれの系でも溶体化硬度は添加量にほぼ比例して上昇している。1 at % 当りの硬度増加は C 系鋼の平均 $H_v 38$ に対して、P 系鋼では平均 $H_v 49$ となり、P は C よりも大きな固溶強化を示す。また両系とも水冷材の硬度が最も高くなっている。これは Photo. 1 a), b) で示したように主として冷却速度が速いほど転位密度が増大しているためである。このほか P 系鋼では Photo. 1 c), d) で示したような不規則状ループの密度の影響も考えられるが、P 系鋼の水冷材と空冷、炉冷材の硬度差と C 系鋼におけるそれと比較するとほぼ等しい。したがって硬度へのループ密度の影響は小さいと考えられるが、ループの性質や発生機構が不明のため、これについては検討を要するであろう。

つぎに CP 系鋼の溶体化硬度への冷却速度および P 添加量の影響を Fig. 3 に示す。C および P 添加量がいずれも少ない CP 101 鋼と CP 151 鋼では C 系鋼と同様に冷却速度が速いほど硬度は高いが、C および P 添加量が増すとたとえば CP 303 鋼では冷却速度がおそいほど硬

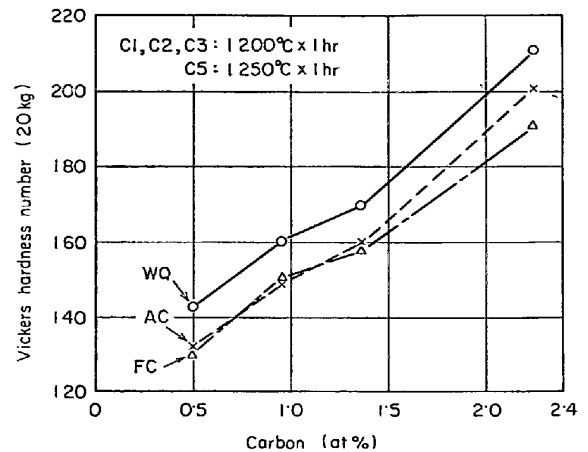


Fig. 1. Effect of cooling procedure after solution heating on the hardness of solution heated C group steels.

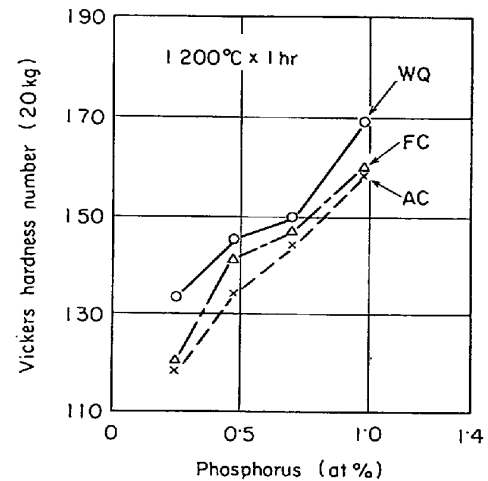


Fig. 2. Effect of cooling procedure after solution heating on the hardness of solution heated P group steels.

度は高くなる。これは前述のように C および P 添加量が多い鋼では冷却中に粒内析出が起きて硬化したためである。この硬化量は冷却速度がおそいほど大きくなり転位密度の相違による硬度差を越えたため、CP 303 鋼では炉冷材が最も高い硬度を示したのである。このように CP 系鋼では硬度への冷却速度の影響は複雑であるが、図示したように冷却中の粒内析出の有無に基づいて P 添加量に関しておよそ 3 つの領域に分けられる。まず P 添加量の最も少ない I の領域では CP 101 鋼や CP 151 鋼のように冷却中の粒内析出は全く起こらず、C 系と同様に転位密度の相違により水冷材の硬度が最も高い。P 添加量のやや多い II は炉冷中にのみ粒内析出が起こる領域で、粒内析出の影響で炉冷材の硬度は CP 10 系と CP 15 系では水冷、空冷材を抜いて 1 位となり、CP 30 系では空冷材よりも高く 2 位に上がっている。P 添加量の最

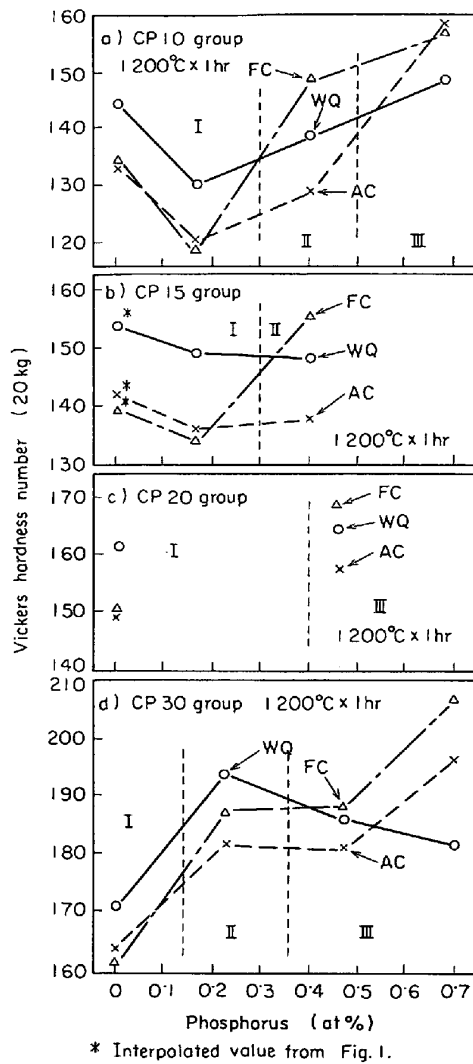


Fig. 3. Effect of cooling procedure after solution heating on the hardness of solution heated CP group steels. I, II and III indicate the types of the cooling rate dependence of the hardness.

も多いⅢの領域では炉冷中はもとより空冷中にも粒内析出が起きて、炉冷材と空冷材の硬度はⅠやⅡの領域におけるよりも水冷材に対して相対的に上昇している。しかし冷却中に粒内析出があつてもその析出量が少ないと粒内析出にもとづく硬化量が転位密度の相違による硬度差を越えない場合があり、そのため同一の領域の中であつても硬度の順位は必ずしも一致していない。なお Fig. 3 よりⅠあるいはⅢの領域はC添加量の高い鋼ほど低P側に存在し、冷却中の粒内析出は高C鋼ほど低P側で起きやすいことがわかる。

つぎに冷却中に粒内析出が全く起こらない水冷材について溶体化硬度へのCとPの複合添加の影響をみると、Fig. 3 a)のCP 10系ではPが約0.2 at%までは、また

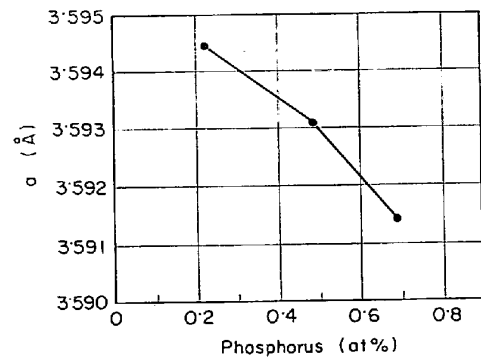


Fig. 4. Effect of phosphorus content on the lattice parameter of CP 30 group steels water quenched after the heating of 1200°C x 1hr.

d)のCP 30系ではPが約0.2 at%以上になるとP添加量が増すにつれて硬度は低下する。そこでこのようなCとPの複合添加による硬度の低下の原因を調べるため、CP 30系的水冷材で格子定数へのCとPの複合添加の影響を調べた。Fig. 4にその結果を示すが、格子定数はP添加量とともに小さくなり、硬度の傾向と一致した。この結果は侵入型に固溶したCによつて拡張した格子がPの固溶により収縮したことを示し、Pがオーステナイト中には置換型に固溶することを示唆している。したがつてCとPが同時に固溶すると互いの格子ひずみが緩和され、そのため両元素が単独に固溶したときよりも固溶強化が低下すると考えられる。なおCP 10系でPが0.2 at%以上になると硬度が増加するのはPの固溶強化による影響である。しかしCP 30系でPが約0.2 at%までは硬度が上昇しているが、この理由については現在のところ不明である。

つぎにPがオーステナイト中に置換型に固溶するとして、CとPを単独に添加した場合のCよりも大きなPの固溶強化について検討する。Pの原子半径はオーステナイト母相元素のそれより15%以上小さく¹⁴⁾、オーステナイト中に置換型に固溶しても非常に大きな格子ひずみを持つことが予想される。またPはフェライト中に置換型に固溶して、置換型固溶元素中最大の固溶強化を示すことが知られている¹⁵⁾。このようなことからPがオーステナイト中に置換型に固溶したとしてもPによる固溶強化がCによるそれよりも大きいことは十分説明しうると考えられる。

3.2 時効材の硬度と組織におよぼす冷却速度とP添加の影響

3.2.1 C系鋼について

一例としてC 3鋼を1200°Cで1hr保持後、水冷、空冷および炉冷した場合の750°Cでの時効硬化曲線を

Fig. 5 に示す. これをみると冷却速度が速いほど硬化は速く, 最高時効硬度も高い. Fig. 6 には C 系鋼の各冷却材を 750°C で時効したときの最高時効硬度と C 量の関係を示す. 最高時効硬度は C 量が増すにつれて増大するが, これもまた冷却速度が速いほど高くなっている. そこでつぎにこのような冷却速度依存性への時効温度の影響を調べるために, C3 鋼の各冷却材を 550~850°C の各温度でほぼ最高時効硬度に達するまで時効した. 同時に直接時効を行ない, 各冷却材の最高時効硬度と比較した. その結果を Fig. 7 に示す. 550°C と 600°C ではまだ最高時効硬度に達していないが, 各時効温度とも冷却速度が速いほど時効硬化性は良好である. また直接時効材の最高時効硬度は各時効温度で空冷材と炉冷材の中間の値となつている. この場合直接時効として溶体化温度から所定の時効温度の管状炉中へ移す方法を用いたため, 冷却速度は空冷よりややおそい程度であるから, Fig. 7 の結果より最高時効硬度の高低の順位は冷却速度

の大小の順位と一致しているといえる.

C 系鋼の時効組織の一例として C3 鋼を 750°C で 15 hr 時効し, 最高時効硬度に達したときの組織を Photo. 2 に示す. 光顕組織を比較すると冷却速度がおそいほど析出物の分散は粗となる. 以上の各冷却材の析出状態をさらに透過電顕により観察すると, 析出物は主として転位と関連して析出しており, 転位密度に対応した分散度を示している. これらの析出物は制限視野電子回折像より $M_{23}C_6$ 型炭化物であることが確認された. このような冷却速度による炭化物の分散状態の相違は C 系の各鋼で全く同様に認められている.

このように主に転位上に析出する $M_{23}C_6$ 型炭化物の分散度は急冷時に発生する転位に影響され, 冷却速度が速く転位密度が高いほど密となる. このため C 系鋼では冷却速度が速いほど時効硬化性は良好となるのである. なお時効温度を 550°C まで下げた場合も炭化物は転位上のみ析出しており, したがって炭化物の分散度なら

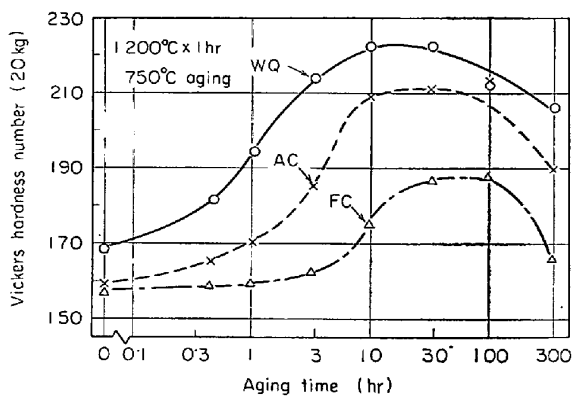


Fig. 5. Effect of cooling procedure after solution heating on the hardness of C 3 steel solution heated at 1200°C for 1 hr and aged at 750°C.

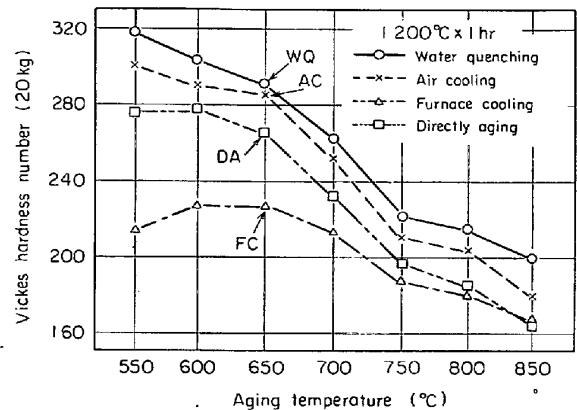


Fig. 7. Effect of cooling procedure after solution heating on the maximum hardness of C 3 steel during aging at 550~850°C.

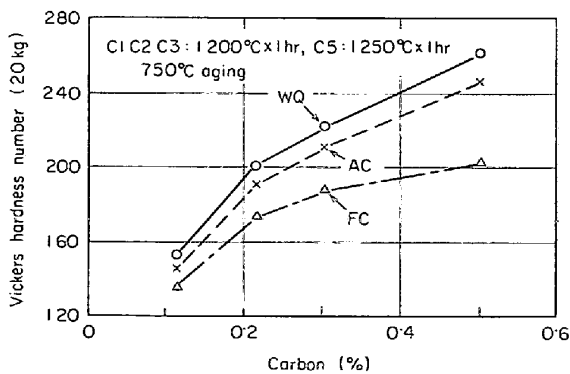


Fig. 6. Effect of cooling procedure after solution heating on the maximum hardness of C group steels during aging at 750°C.

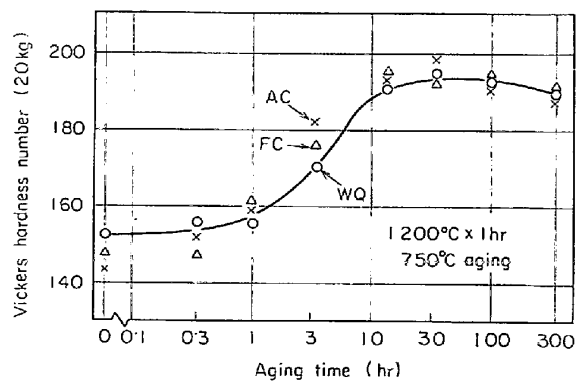


Fig. 8. Effect of cooling procedure after solution heating on the hardness of P 3 steel solution heated at 1200°C for 1 hr and aged at 750°C.



×600
 a, d) Water quenching
 b, e) Air cooling
 c, f) Furnace cooling

Photo. 2. Optical and transmission electron micrographs of C 3 steel solution-heated at 1200°C for 1hr and aged at 750°C for 15hr.

びに時効硬化性の冷却速度依存性は時効温度に依らず同一傾向となつている。

3.2.2 P系鋼について

P系鋼の時効硬化性への冷却速度の影響の一例として、P3鋼の各冷却材を750°Cで時効したときの時効硬化曲線をFig. 8に示す。P系鋼においても時効硬化

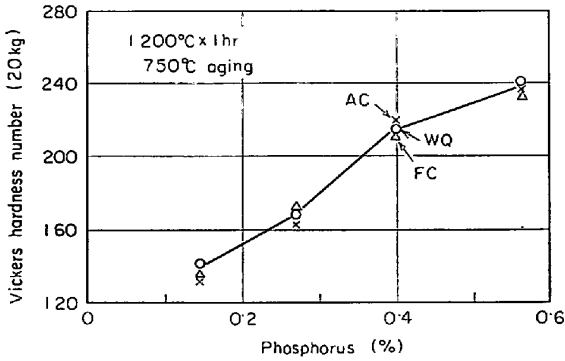


Fig. 9. Effect of cooling procedure after solution heating on the maximum hardness of P group steels during aging at 750°C.

するが、硬化速度、最高時効硬度とも冷却速度に依らずほぼ等しい。Fig. 9にはP系の各鋼を750°Cで時効したときの最高時効硬度と冷却速度およびP添加量の関係を示す。最高時効硬度はP量が増すにつれて増大するが、冷却速度にほとんど依存していない。

P系鋼の時効組織の代表例として、P4鋼を750°Cで30hr時効したときの最高硬化状態の組織をPhoto. 3に示す。P化物の分散状態は冷却速度に依らずほぼ等しく、透過電顕組織によるとP化物は積層欠陥状のコントラストを持ち、微細で薄板状に均一分散している。このようにP化物の析出においては転位などの欠陥は主たる析出位置とはならず、P化物の分散度は冷却速度による転位密度の相違には影響されない。このため時効硬化性は冷却速度にほとんど依存しないのである。

ところでROWCLIFFEら¹⁶⁾は18Cr-10Ni-0.3P鋼からCr₃Pが均一析出することを報告しており、これはPhoto. 1c)で見られたような急冷時に発生したループがその析出位置になるためであることを示した。本研究ではPhoto. 3b)で見られたP化物の相は同定できな

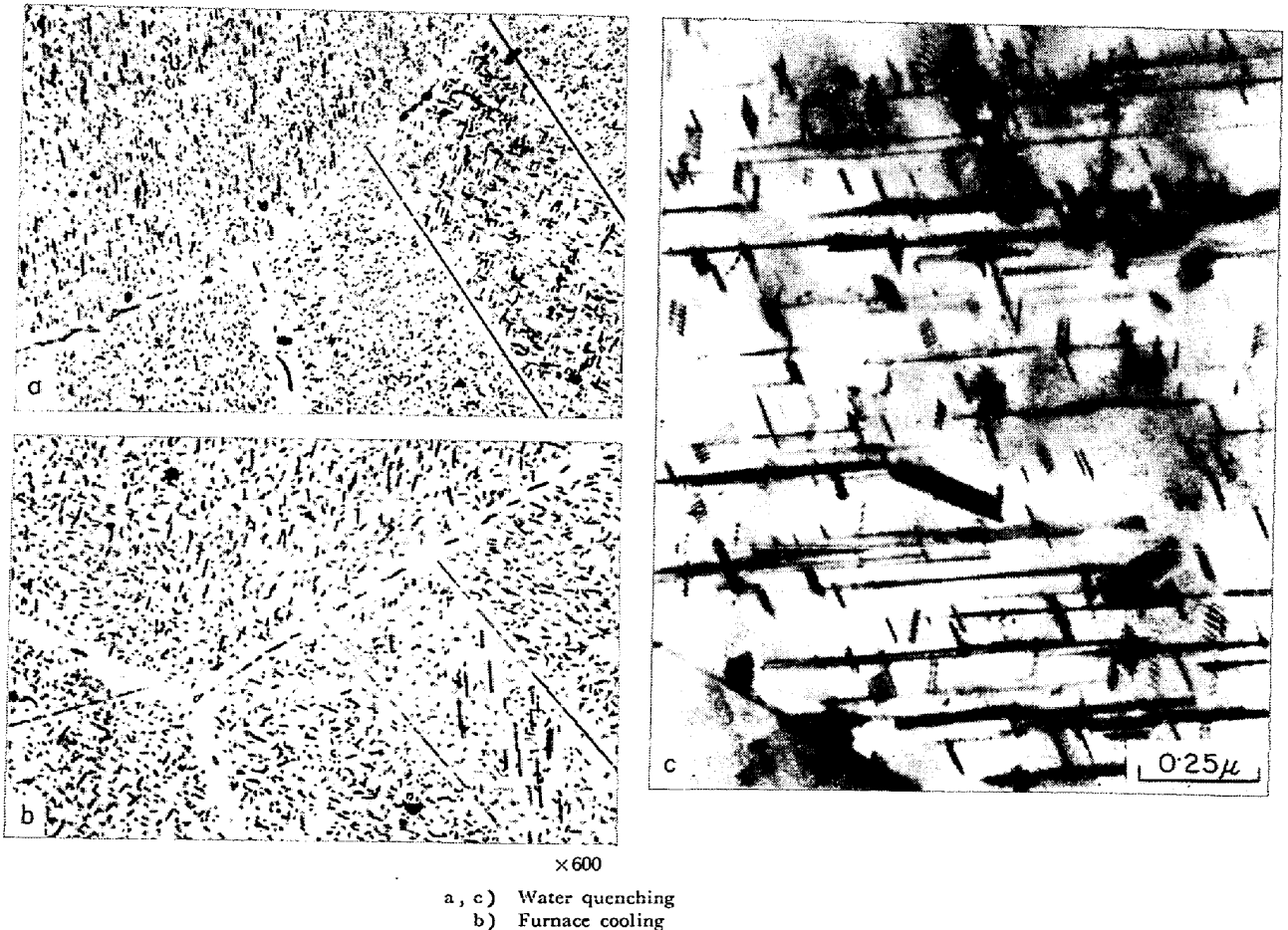


Photo. 3. Optical and transmission electron micrographs of P4 steel solution-heated at 1200°C for 1hr and aged at 750°C for 30hr.

つたが、その形状や分散状態は ROWCLIFFE らの示した Cr_3P と類似している。したがってP系鋼においてもループがP化物の析出位置となつていることは考えられる。しかしながら本研究ではループ密度は冷却速度により異なつてはいるにもかかわらず、P化物の密度は冷却速度に依らずほぼ等しく、ループ密度とP化物密度とは対応しない。このようにP化物の析出におけるループの影響については不明な点があり、さらに検討を要する問題である。

3.2.3 CP系鋼について

CP系鋼の時効硬化性への冷却速度の影響をまず時効

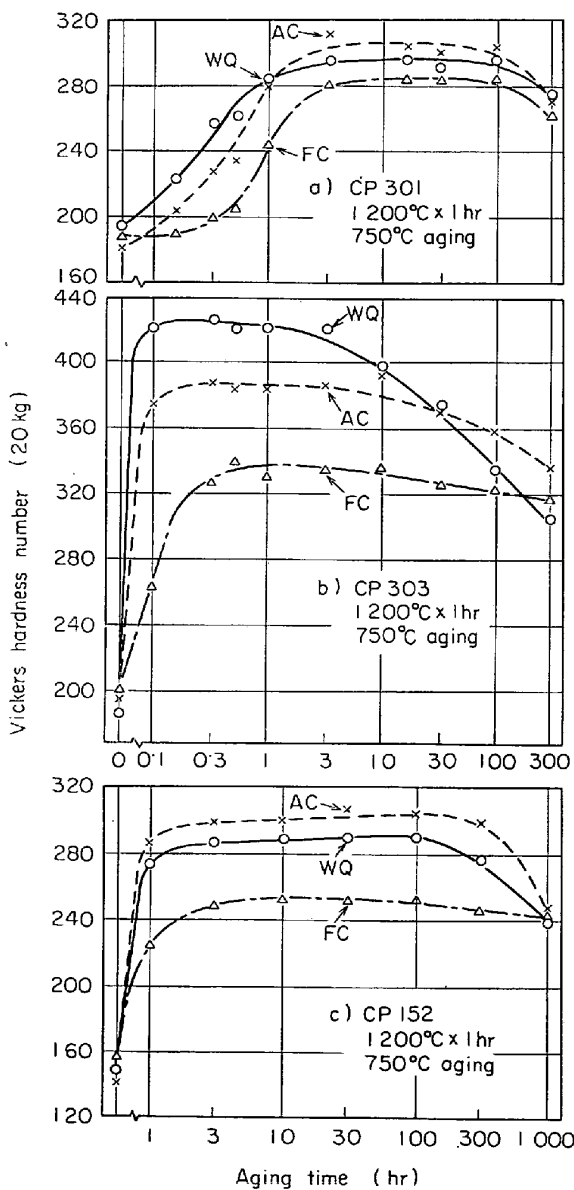


Fig. 10. Effect of cooling procedure after solution heating on the hardness of CP 301, CP 303 and CP 152 steels solution heated at 1200°C for 1 hr and aged at 750°C.

温度 750°C で調べたが、CおよびPの添加量によつてCやPを単独に添加した鋼とは異なつた3種類のタイプの冷却速度依存性が観察された。そこで各タイプの代表例としてCP 301, CP 303 および CP 152 鋼の時効硬化曲線を Fig. 10 に示す。CP 301 鋼と CP 303 鋼の各冷却材は同量のCやPを単独に含むC3鋼(Fig. 5)やP3鋼(Fig. 8)とくらべて硬化速度、最高時効硬度ともきわめて大きく、CとPの複合添加により時効硬化性は著しく向上している。また同一C量の場合、a)とb)をくらべ

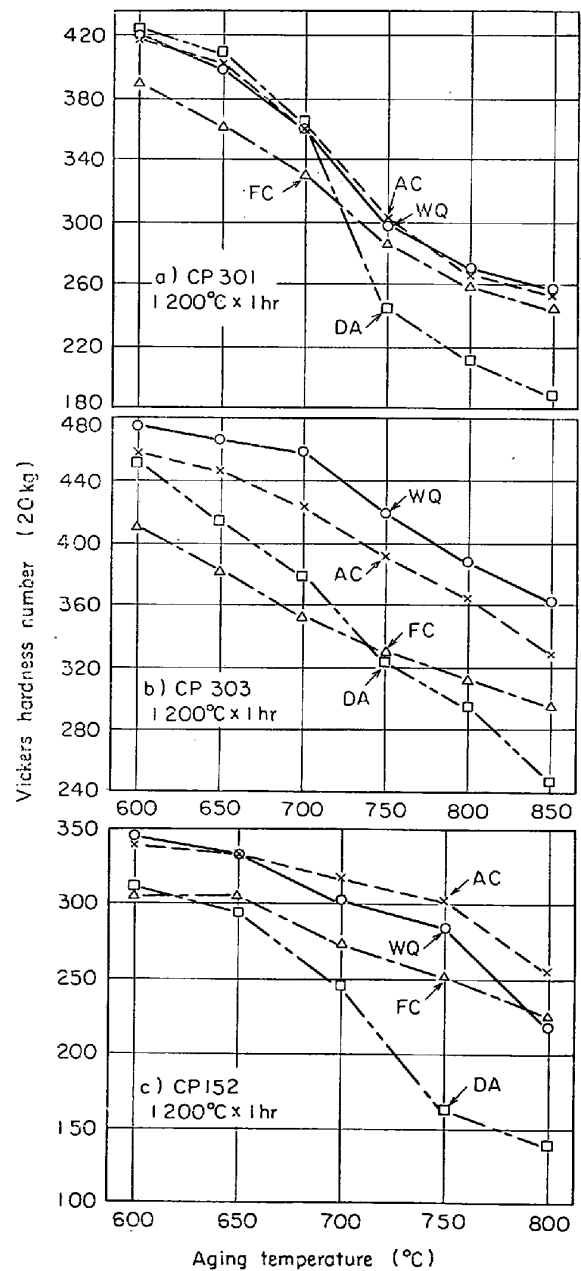


Fig. 11. Effect of cooling procedure after solution heating on the maximum hardness of CP 301, CP 303 and CP 152 steels during aged at 600~850°C.

てわかるように P 量の多いほど時効硬化性は良好となる。冷却速度の影響をみると、CP 301 鋼では時効初期の硬化は冷却速度が速いほど大きいが、最高時効硬度をくらべると炉冷材がやや低いが、水冷材と空冷材はほぼ等しい。これに対し CP 303 鋼では冷却速度が速いほど最高時効硬度は高くなり、時効硬化性は C 系鋼と同一傾向の冷却速度依存性を示している。一方 CP 152 鋼をみると最高時効硬度は空冷材が最も高く、ついで水冷材、炉冷材の順となっている。

そこでつぎにこの 3 鋼種について時効硬化性への冷却速度の影響を 600~850°C の時効温度で調べた。Fig. 11 はその結果で、直接時効材の結果も含めて各冷却材の最高時効硬度と時効温度の関係を示した。直接時効材を除外した場合、CP 301 鋼と CP 303 鋼では各冷却材の最高時効硬度は全時効温度範囲を通じて上記のような一定の順位を保っている。これに対し CP 152 鋼では炉冷材の最高時効硬度はつねに最も低いが、水冷材と空冷材の

最高時効硬度は 650°C 以下ではほぼ等しく、CP 301 鋼と同一の傾向である。しかし 700°C 以上になると空冷材の最高時効硬度は水冷材よりも高くなり、時効温度の上昇につれて両者の差はさらに大きくなる。このように CP 152 鋼では時効硬化性の冷却速度依存性は 650~700°C を境にして異なった傾向を示している。

つぎに Fig. 11 で直接時効材の最高時効硬度をみると、a) の CP 301 鋼の場合、直接時効材の最高時効硬度は 750°C 以下では水冷、空冷材とほぼ等しく、炉冷材よりも高いが、750°C 以上になると急激に低下して炉冷材よりもはるかに低くなる。このように直接時効材と炉冷材の最高時効硬度の順位が時効温度により逆転する現象は b) の CP 303 鋼や c) の CP 152 鋼でも同様に認められ、逆転の起こる時効温度はそれぞれほぼ 750°C および 630°C となっている。この現象は Fig. 7 に示したような C 系鋼では全く見られなかつたものである。

以上のように CP 系鋼では時効硬化性への冷却速度の

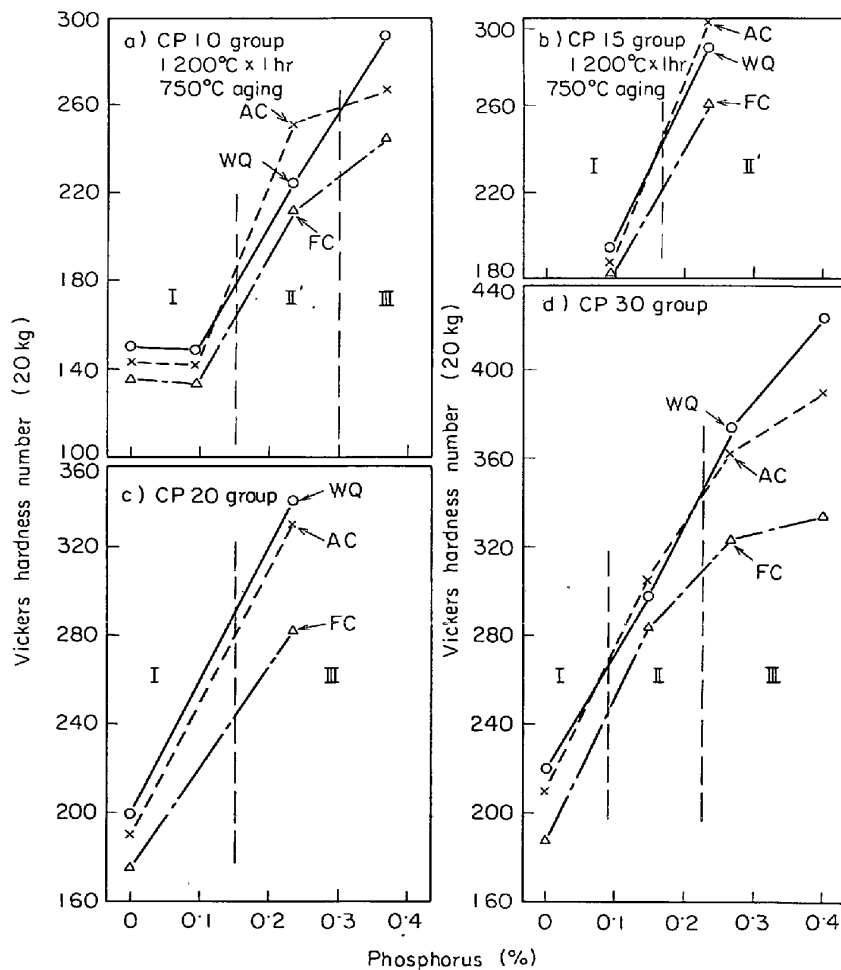
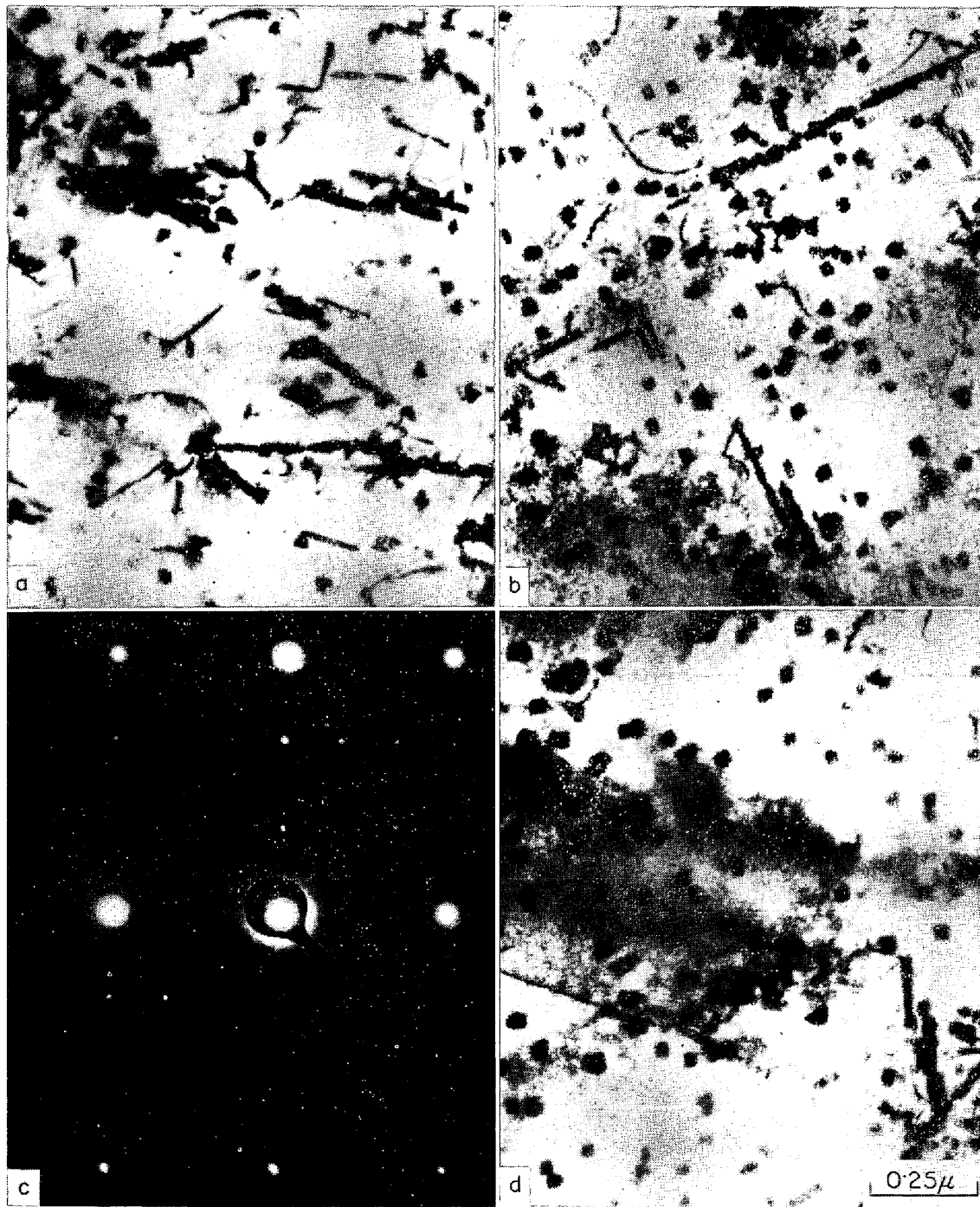


Fig. 12. Effect of cooling procedure after solution heating on the maximum hardness of CP group steels solution heated at 1200°C for 1 hr and aged at 750°C. I, II, II' and III indicate the types of the cooling rate dependence of the aged hardness.

影響はCおよびP添加量により、また時効温度によつても異なることがわかった。そこで各タイプの冷却速度依存性が明りように現われる 750°C 時効の場合について最高時効硬度と冷却速度および C, P 添加量の関係を調べ、その結果を Fig. 12 に示した。図中上記の CP 301 鋼で代表される P 添加量のやや多いタイプは炉冷中にの

み粒内析出が起き、後述するようにこれが時効硬化性に大きな影響を与えるので、Fig. 3 の溶体化硬度の場合にならつて時効硬化性の冷却速度依存性のタイプ II とした。また CP 303 鋼で代表される P 添加量のもつとも多いタイプは炉冷中はもとより空冷中にも粒内析出が起きる鋼で見られているので、これをタイプ II とした。これ



- a) Water quenching
- b) Air cooling
- c) Electron diffraction pattern of b)
- d) Furnace cooling

Photo. 4. Transmission electron micrographs of CP 301 steel solution-heated at 1200°C for 1hr and aged at 750°C for 15hr.

に対し CP 152 鋼は CP 301 鋼と同様に P 添加量がやや多く炉冷中にのみ粒内析出の起こる鋼であるが, Fig. 11 c) からわかるように 700°C 以上の時効温度では水冷材の方が空冷材よりも最高時効硬度が低くなり, CP 301 鋼とは異なつた特異な冷却速度依存性を示すので, これをとくにタイプ II' として I と区別した. また Fig. 12 からわかるように, C および P 添加量の少ない CP 101 と CP 151 鋼では冷却速度が速いほど最高時効硬度は高くなつている. 両鋼は冷却中の粒内析出が全くないので, このタイプの冷却速度依存性を C 系鋼も含めてタイプ I とした.

さて CP 系鋼における時効硬化性と組織の関連を調べるため, C と P が複合添加されて時効硬化性が著しく向上した鋼の例として CP 301 鋼の各冷却材を 750°C で 15hr 時効し, 最高硬化状態の組織を観察した. Photo. 4 はその一例であるが, 水冷材では転位上に析出したとみられる棒状析出物のほかに転位とは関係なく析出した立方体状析出物が分散している. 空冷材と炉冷材をみると, 分散度は炉冷材の方がやや粗であるが, どちらも棒状析出物は少なく, 立方体状析出物が微細に均一分散している. これらの立方体状析出物は Photo. 2 のように群れをなして分布することなく, 粒内に一様に分散していることから, 以下ではマトリクス析出物と呼んで転位上析出物と区別することにする. これらの析出物は c) の制限視野回析像よりすべて $M_{23}C_6$ 型の炭化物であることが確認された. すなわち本鋼では C と P の複合添加により C 単独の場合には転位上のみ析出する $M_{23}C_6$ 型炭化物が微細にマトリクス析出するようになり, このために時効硬化性が著しく向上したものと考えられる.

そこで薄膜による組織観察をもとに各鋼を 750°C で時効したときの炭化物の析出形態と C および P 添加量の関係を Fig. 13 に示す. CP 101 と CP 151 鋼では C と P の添加量がいずれも少ないため炭化物は転位上析出 (●印) するが, C および P の添加量が多くなると炭化物はマトリクス析出 (○印) するようになる. そして図からわかるように炭化物のマトリクス析出は高 C 鋼ほど少ない P 量で起こつている. なお C がほとんど含まれていない P 系鋼では P 化物がマトリクス析出する.

また図中には Fig. 12 で分類した時効硬化性の冷却速度依存性のタイプも示した. これをみると明らかなように, 時効硬化性の冷却速度依存性は炭化物の析出形態と密接な関係がある. すなわち炭化物が転位上析出するときには, 炭化物の分散は転位密度に依存するから時効硬化性は冷却速度が速いほど良好となり, タイプ I の冷却

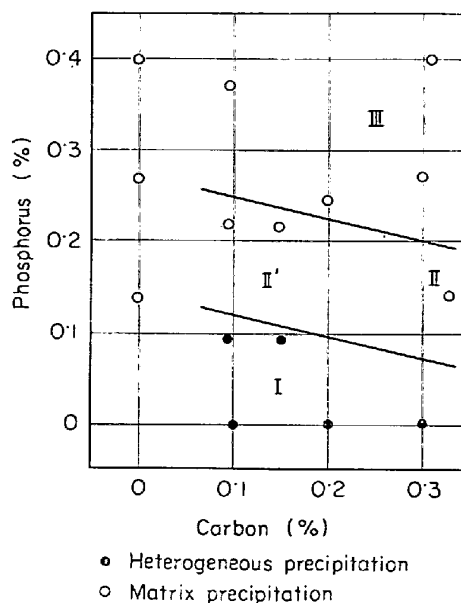


Fig. 13. Effect of carbon and phosphorus contents on the precipitation mode of carbides in 21 Cr-12 Ni austenitic steel aged at 750°C. I, II, II' and III indicate the types of the cooling rate dependence of the aged hardness during 750°C aging.

速度依存性となる. これに対し炭化物がマトリクス析出するときには, マトリクス析出物の分散度は Photo. 4 で見られたように転位上析出物より密で, しかも転位密度には依存しない. したがつてこの場合の時効硬化性は本来なら冷却速度に依存しないと考えられる. それにもかかわらずマトリクス析出する鋼でも時効硬化性が冷却速度に依存しているのは前述したような冷却過程での粒内析出の難易が時効硬化性に大きな影響を与えているためと考えられる. そこで以下では時効硬化性への時効前の析出の影響について検討する.

時効前の析出が時効によつて生ずる析出物の分散度ならびに時効硬化性にどのような影響をおよぼすかは前報³⁾ で示されたように時効前の析出の起こる温度と時効温度の相対的な高低によつて異なり, 時効前の析出の起こる温度が時効温度より高い場合には時効温度での析出物分散度をその温度で固有の分散度より粗にし, 逆に低い温度で起こると析出物分散度を密にする効果がある. そこでまず冷却中の粒内析出の起こる温度を調べるため, 各時効温度での直接時効材の時効硬化曲線より一定の硬度増加が得られるまでの時効時間をとつて等硬度曲線を作製した. Fig. 14 には一例として CP 30 系鋼の等硬度曲線を炉冷曲線とあわせて示す. ここでは冷却中の粒内析出を防ぐために塩浴炉中への直接時効を行なつた. 各曲線は各鋼の水冷材の溶体化硬度より $H_v 10$ だ

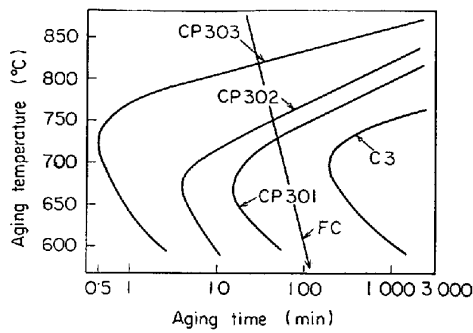
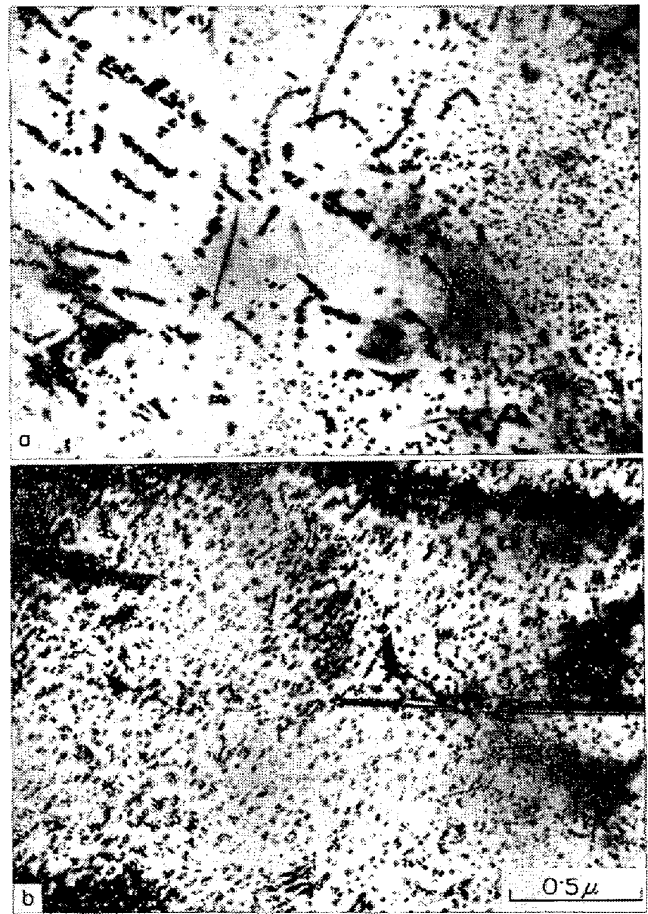


Fig. 14. Time-temperature diagram showing the aging time for the directly aged CP 30 group steels to have higher hardness by Hv 10 than the water quenched steels.

け硬化する時間をとつたもので、析出開始線に対応すると考えられる。図からわかるようにP量が増すにつれて析出の開始ははやくなる。それにもなつて炉冷中の粒内析出はCP 301鋼では700~750°Cの間で、P量が増すとより高温で開始している。

さてこの結果にもとづき時効硬化性への時効前の析出の影響をまず炉冷中にのみ析出の起こるCP 301鋼(Fig. 11 a))を例につて説明する。直接時効材は時効温度で固有の析出物分散度を有すると考えてよいから、まずこれと炉冷材の最高時効硬度を比較する。本鋼での炉冷中の粒内析出は Fig. 14より700~750°Cで起きているから前報³の考察によると、炉冷中の粒内析出は700°C以下の時効温度では炉冷材の分散度を時効温度で固有の分散度よりも粗にし、750°C以上では逆に密にする。析出物の分散度は時効硬度と対応すると考えてよいから、本鋼では炉冷材の最高時効硬度は炉冷中に粒内析出の起こりはじめる温度700~750°Cを境にしてそれ以下では直接時効材よりも低い、それ以上の時効温度では直接時効材よりも高くなるのである。

これに対し冷却中に粒内析出のない水冷材と空冷材の最高時効硬度は直接時効材と各時効温度で等しいはずであるが、750°C以上では直接時効材よりも高い値となつている。これは時効前の析出の影響からみると、前報³⁾でも示されたように時効温度へ加熱途中の低温で微細な析出が起き、これによつて水冷材や空冷材の析出物分散度が直接時効材よりも密になつたためと考えられる。CP 301鋼の場合、加熱過程での析出は Fig. 11 a)より700°C以下で起きていると予想される。また炉冷材においては冷却と加熱過程での前析出の影響が同時に存在するが、時効温度での分散度は最初に形成された析出物の分散度に強く影響されるであろう。CP 301鋼では冷却過程での析出は加熱過程におけるよりも高温で起きてお



a) Water quenchin
b) Air cooling

Photo. 5. Transmission electron micrographs of CP 152 steels solution-heated at 1200°C for 1hr and aged at 750°C for 6hr.

り、時効前の析出としては析出物分散度を粗にする効果がより強い。このため炉冷材では加熱過程の析出があつても水冷材や空冷材よりも低い最高時効硬度しか得られず、CP 301鋼の時効硬化性は全ての時効温度でタイプIIの冷却速度依存性を示しているのである。

つぎにCP 303鋼(Fig. 11 b))のように空冷中にも粒内析出のある場合もこれと同様に説明されるが、空冷中の析出量は炉冷中のそれよりも少ないため、冷却中の粒内析出による空冷材の時効硬度の低下は炉冷材ほど大きくない。したがつてこの場合の時効硬度は水冷、空冷、炉冷の順に低くなり、時効硬化性はタイプIIIの冷却速度依存性となるのである。

このように炭化物がマトリクス析出し、しかも析出の開始が速い鋼では溶体化温度からの冷却過程や時効温度への加熱過程での析出が時効硬化性に重要な役割を果している。しかしCP 152鋼(Fig. 11 c))で代表されるようなマトリクス析出する鋼の一部で認められているタイプII'の冷却速度依存性は時効温度が高くなると現われ

る特異なタイプであるから、これには他の因子が影響していると考えられる。

3.3 炭化物の析出形態への時効温度の影響

前節で述べた CP 152 鋼の高温時効で見られるタイプ II' の冷却速度依存性と組織の関連を調べるため、水冷材と空冷材を 750°C で 6hr 時効し、最高時効硬度に達したときの組織を透過電顕により観察した。Photo. 5 にその結果を示すが、空冷材では微細なマトリクス析出物のみであるが、水冷材では stringer 状の転位上析出物が多く見られる。しかもその周囲にはマトリクス析出物のほとんどない無析出帯があり、析出物の分布は不均一である。このようにマトリクス析出する CP 系鋼でも時効温度が高くなると転位上析出の傾向が現われ、Photo. 5 のような析出物の分布状態の相違が CP 152 鋼を 700°C 以上で時効したときの空冷材と水冷材の硬度差に影響していると考えられる。そこで以下では炭化物の析出形態への時効温度および冷却速度の影響を検討する。

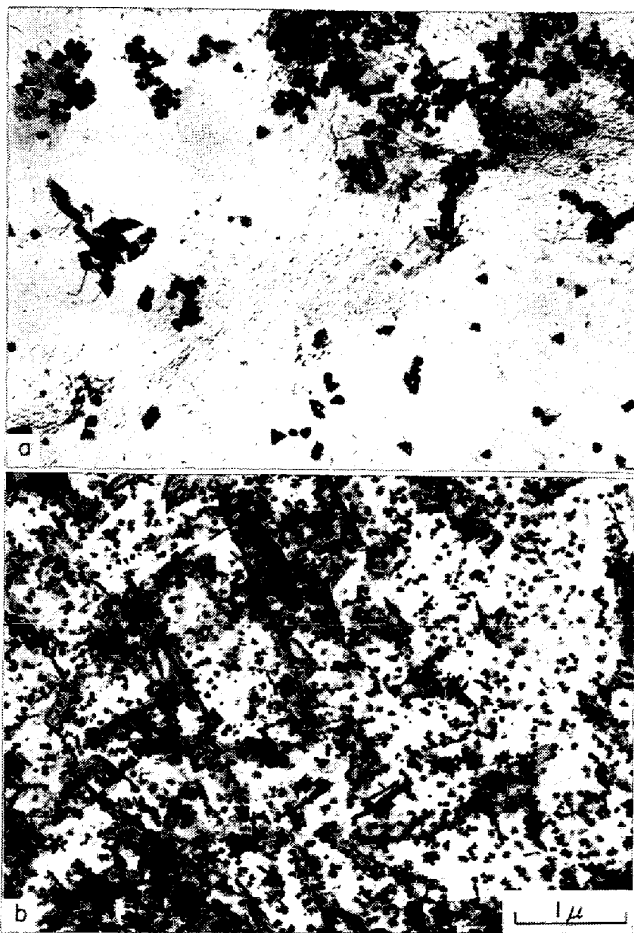


Photo. 6. Electron micrographs of CP 152 steel solution-heated at 1200°C for 1hr and directly aged: a) at 700°C for 50hr, b) at 650°C for 100hr (extraction replica).

3.3.1 直接時効材について

Fig. 11 で示されたように C および P 添加量の比較的高い CP 152 鋼などでは冷却および加熱過程で粒内析出が起き、これによつて時効温度における析出物の分散状態が影響される。そこでまず時効温度で固有の析出状態を示す直接時効材について炭化物の析出形態と時効温度の関係を調べた。この結果の一例として CP 152 鋼を 650°C と 700°C で直接時効したときの組織を Photo. 6 に示す。650°C 時効ではほぼ均一析出であるが、700°C 時効になると析出物は粒界やわずかに残存する未固溶炭化物などの周囲に集中して不均一な分布となる。このように直接時効すると、時効温度が高くなるにつれて炭化物はマトリクス析出から転位上不均一析出へと移つていき、析出形態の変化する臨界の時効温度が認められた。そこで Fig. 15 には光顕ならびに抽出レプリカ組織より得られた臨界温度と C および P 添加量の関係を示す。C 系鋼と CP 101, CP 151 鋼では時効温度を 600°C まで

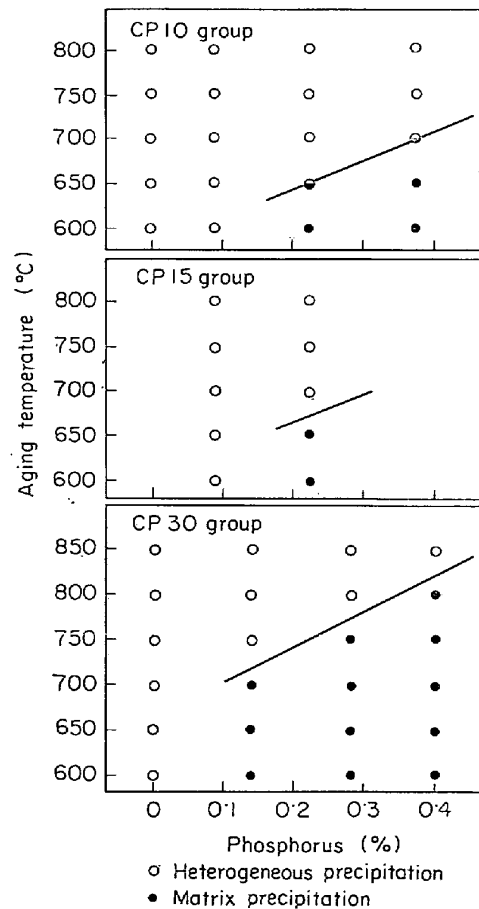


Fig. 15. Effect of carbon and phosphorus contents on the critical temperature at which the precipitation mode of carbides changes from matrix- to heterogeneous precipitation in the directly aged specimens.

下げてもマトリクス析出は起こらないが、その他の CP 系鋼では臨界温度が認められ、これはCとPの添加量が多いほど高温側にある。

このような $M_{23}C_6$ 型炭化物が均一析出から不均一析出へと変わる臨界温度は 0.3% C に 0.38% までの P を添加した 18Cr-9Ni-4Mn 鋼を直接時効すると認められることが FROES ら¹²⁾ によつて報告されている。同様の臨界温度はすでに LORIMER ら¹⁷⁾ による Al-5.9%Zn-2.9%Mg 合金、PASHLEY ら¹⁸⁾ による Al-1.2%Mg₂Si 合金の研究で認められており、いずれの場合も臨界温度以下でマトリクス析出が起こる際には空孔が重要な役割を果していることが指摘されている。FROES らは転位などの空孔消滅場所の近傍では無析出帯が認められることから LORIMER らと同様に $M_{23}C_6$ 型炭化物のマトリクス析出には空孔が支配的な役割を果しているとして、空孔濃度から臨界温度を説明した。しかしながら本研究のように溶体化温度からの冷却速度をおそくすると過剰空孔は著しく低下するが、炉冷材や空冷材においても Photo. 4 で見られたように水冷材と同様に $M_{23}C_6$ 型炭化物のマトリクス析出が起こる。それゆえ炭化物のマトリクス析出には空孔はそれほど支配的な役割を果していないと考えられる。したがつてたとえば Photo. 5 a) の水冷材で見られたような転位上析出物近傍の無析出帯は転位上析出物の成長とともに溶質原子濃度の低下によるものと考えられる。

さて Fig. 15 を Fig. 14 の等硬度曲線とくらべるとわかるように、臨界温度は CP 30 系においては等硬度曲線の C_{nose} 以上の温度にある。析出曲線は核生成と成長の温度依存性により一般に C 型の曲線となるが、 C_{nose} 以下の温度では成長にくらべて核生成が容易であり、 C_{nose} 以上の温度では核生成の容易さにくらべて成長速度が速くなる。このことから臨界温度は温度に関する核生成と成長速度の相対的な差に基づいてつぎのように説明される。一般の核生成と成長に基づく析出反応においては欠陥上の析出が優先的に起こり、たとえば Photo. 4 のようにマトリクス析出する場合にも転位上析出は起きている。析出形態がマトリクス析出と転位上析出のどちらが支配的になるかは両者の起こる相対的な速度の差に依存すると考えられる。Fig. 16 に両者の関係を定性的に図示した。曲線 S_d と S_m はそれぞれ転位上析出とマトリクス析出の開始線で、曲線 F_d は転位上析出物の成長とともにマトリクス中の過飽和溶質原子濃度がなくなり、これ以後は新たな核生成が起こらない時間を示す。マトリクス析出の開始が曲線 S_{m2} のように曲線 F_d よりも長時間側にあると転位上析出のみとなるが、曲線

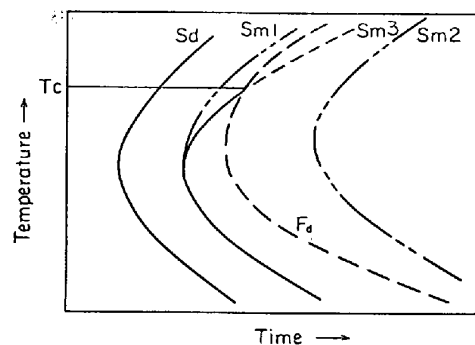


Fig. 16. Schematic diagram showing the comparison of the rate of precipitation on dislocations and on matrix. S_d and S_m indicate the start lines of precipitation on dislocations and on matrix, respectively. F_d indicates the depletion of supersaturated solute concentration with growth of precipitates on dislocations.

S_{m1} のように短時間側にあると転位上析出物の成長と平行してマトリクス析出が起こりうるであろう。しかしこの場合でも、 C_{nose} 以上の温度では成長速度が核生成にくらべて相対的に速くなるから、優先的に形成された転位上析出物は急速に成長することができ、このためマトリクス中の過飽和溶質原子濃度が短時間で低下するから、 S_{m1} ではマトリクス析出は事実上困難であろう。また時効温度が高くなるにつれて過飽和溶質原子濃度が低下することもマトリクス析出を困難にする一因となるであろう。結局 C_{nose} 以上の温度ではマトリクス析出の開始線は実際には S_{m3} のようになり、これが曲線 F_d と交叉すると、交点の温度 T_c を境にして均一析出から不均一析出へと析出形態が変化する。このようにしてCとPの複合添加により炭化物のマトリクス析出が可能となった鋼でも、析出曲線の C_{nose} 以上の温度で時効するとある臨界温度 T_c 以上では転位上析出が支配的になると考えられる。そしてマトリクス析出の速度が速いほど T_c は高温に移るから、Fig. 15 に示すように臨界温度はCおよびP添加量が多いほど高温側になるのである。

3.3.2 水冷および空冷材について

炭化物の析出形態が臨界温度を境として変化するのは時効温度の上昇につれて転位上析出物の成長がより容易になることに起因することが直接時効材について前項で考察された。

ところが、CP 152 鋼の水冷材や空冷材などでは、Photo. 5 で見られるように、臨界温度以上になつても直接時効材と異なりマトリクス析出の傾向が保たれている。これは加熱過程での粒内析出がマトリクス析出の温度範囲で起こるため、低温で形成されたマトリクス析出

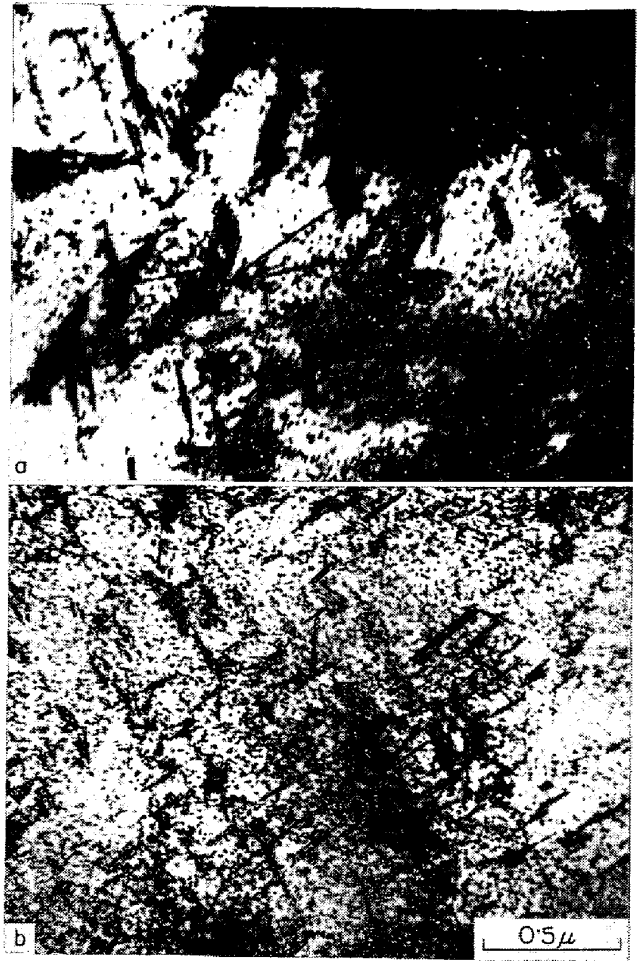
物がそのまま高温の転位上析出が支配的な温度範囲まで持ちこたされたためである。しかし Photo. 5 の水冷材と空冷材を比較すると、水冷材の方が空冷材よりも転位上析出の傾向が強い。すなわち水冷材は空冷材より転位密度が高いから、その後の高温時効において空冷材でマトリクス析出が保たれる場合でも水冷材では転位上の析出が増し、析出物の分散が不均一となる。その結果空冷中に粒内析出のない鋼を臨界温度以上で時効すると、水冷材の最高時効硬度は空冷材よりも低くなり、時効硬化性はタイプ II' の冷却速度依存性を示すのである (Fig. 11c)。

一方、空冷中に粒内析出が起こらない鋼のうちで、CP 301 鋼のように C および P 添加量が多く、したがって析出速度が速く、加熱過程でのマトリクス析出が多い鋼を臨界温度以上で高温時効した場合には、水冷材においてもマトリクス析出の傾向が強く、より高温まで水冷材は空冷材とほぼ等しい最高時効硬度を維持することができ、時効硬化性の冷却速度依存性はタイプ II' とならずタイプ II となる (Fig. 11a)。

3.4 炭化物の析出における P の作用について

$M_{23}C_6$ 型炭化物をマトリクス析出させる P の効果は数種の オーステナイト ステンレス鋼で知られているが、FROES ら¹²⁾ や BANERJEE ら¹¹⁾ はこのような P の効果を空孔と関連して説明した。この根拠として FROES らは前述の析出形態の変化する臨界温度が空孔濃度により説明されることを挙げているが、3.3.1 で考察されたように臨界温度は空孔濃度とは関係なく説明される。また BANERJEE らは FROES らと同じ鋼を用いて炭化物の析出挙動を調べたところ、P 量が増すにつれて立方体状炭化物のほかに薄板状の析出物が多くなることを認めた。電子回折によつては炭化物以外の析出相は同定されなかつたためこれを炭化物と考え、薄板状炭化物の成長には母相と析出相との界面のミスマッチを減少させるために空孔が必要とされる¹⁹⁾ ことから、P の効果をやはり空孔との相互作用によると考察している。

そこで本研究の各供試材において薄板状析出物の有無について調べた。CP 系鋼の中で最も P 量の高い CP 103 と CP 303 鋼を 750°C で最高時効硬度に達するまで時効したときの組織を Photo. 7 に示す。両鋼とも非常に微細なマトリクス析出物と同時に薄板状析出物が観察された。制限視野回折からは $M_{23}C_6$ 型炭化物しか同定されなかつた。しかし大きさの異なる同相の析出物があると、たとえば Photo. 5a) で stringer 状炭化物の周囲に立方体状炭化物がないように、大きな析出物の周囲には無析出帯が存在するはずである。しかしながら Photo. 7



a) CP 103 | 200°C×1hr→WQ, 750°C×3hr
b) CP 303 | 200°C×1hr→WQ, 750°C×1hr

Photo. 7. Transmission electron micrographs of CP 103 and CP 303 steels, showing simultaneous growth of the lath-like precipitates and the matrix precipitates.

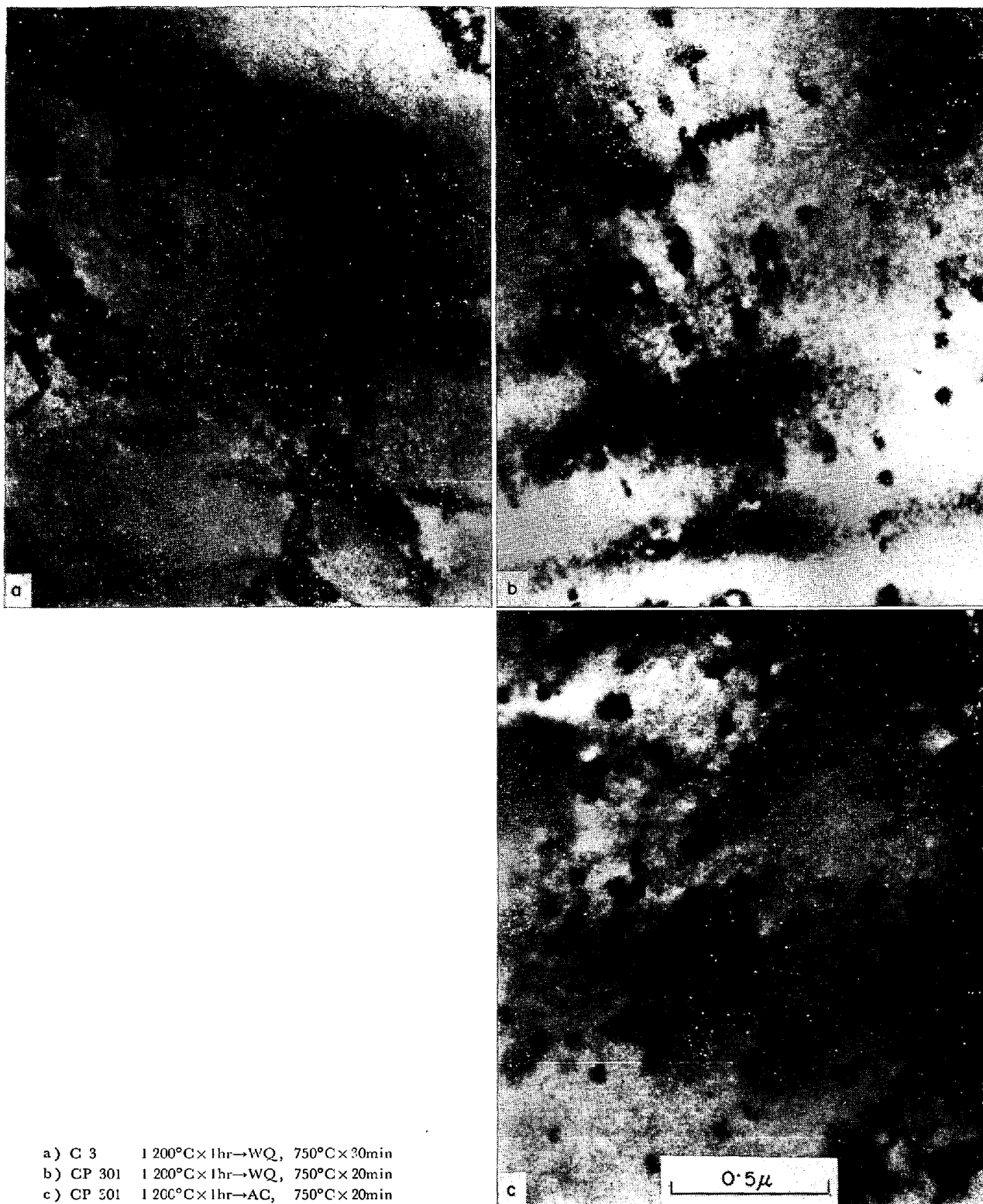
で見られているように薄板状析出物の周囲に無析出帯はなく、立方体状炭化物と重なるように析出しており、これが立方体状炭化物と同相の炭化物であるとはいいがたい。薄板状析出物は Photo. 3 の P 化物と比較すると、その形状や析出状態が類似しており、これは P 化物であろうと考えられる。そこで 750°C 時効において各鋼のほぼ最高硬化状態で現われる析出相およびその形状と C および P 添加量の関係を調べて、Fig. 17 に示した。これによると薄板状析出物は P 量の高い CP 系鋼で認められ、しかも C 量が高い場合にはより高い P 量の鋼で現われる。このことから薄板状析出物は炭化物に固溶する $P^{11)}$ 以外の過剰の P が炭化物とは独立に P 化物として析出したものと考えられる。したがって薄板状析出物の成長には必ずしも P と空孔の相互作用は必要とされない。また本研究のように溶体化温度からの冷却速度を変化させると空孔濃度に著しい相違があるにもかかわらず、炭

化物の析出形態はあまり冷却速度に依存しない。これらの点から炭化物をマトリクス析出させるPの作用においては空孔は重要な役割を果していないと考えられる。

一方、Pの添加が時効温度でのCの過飽和濃度を上昇させることにより炭化物のマトリクス析出を促進する効

果¹²⁾も考えられるが、C系鋼ではC量を増し、あるいは時効温度を低くしてCの過飽和濃度を上昇させても炭化物は転位上以外には析出せず、この効果も期待されない。

さて時効過程への微量添加元素の影響はおもにAl合金で詳しく調べられているが²⁰⁾、Al-Zn-Mg合金などへ



a) C 3 1 200°C×1hr→WQ, 750°C×30min
 b) CP 301 1 200°C×1hr→WQ, 750°C×20min
 c) CP 301 1 200°C×1hr→AC, 750°C×20min

Photo. 8. Transmission electron micrographs of short time-aged structure.

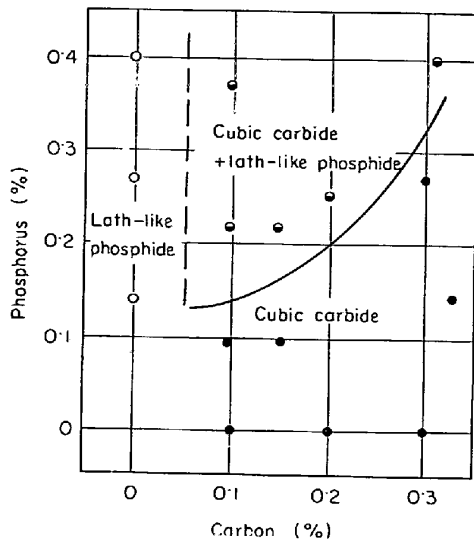


Fig. 17. Phase diagram of precipitates in 21 Cr-12 Ni austenitic steel containing various amount of carbon and phosphorus solution heated at 1200°C for 1hr and aged at 750°C until the maximum hardness is obtained.

の Ag 添加は、その時効過程に P と類似の効果を示し^{21)~23)}、Ag の作用は Ag 自身が小さなクラスターを形成して G. P. zone の核作用的な働きをされると考えられている²⁰⁾²³⁾。そこで析出過程への P の作用を調べるため C3 鋼と CP 301 鋼の短時間時効組織を比較した。Photo. 8 にその一例を示すが、C3 鋼の水冷材では転位上析出のみであるのに対し、CP 301 鋼の水冷材では転位上析出物と同時に析出の初期状態を示す 2 つに割れたひずみのコントラストが均一に分散している。しかもこのようなコントラストは空冷材や炉冷材でも全く同様に認められており、これは冷却速度にともなう空冷濃度の変化には依存しないで形成されている。このようなひずみのコントラストは Cu 中の Co 整合粒子²⁴⁾、オーステナイトステンレス鋼からの Cu 粒子²⁵⁾、また Al 合金中の G. P. zone²⁶⁾ などのひずみを持った集合体により生ずるコントラストと類似している。またこのようなひずみのコントラストは P 系鋼からの P 化物の析出においてはまったく認められていないことから、これは C と P の強い相互作用により大きなひずみをともなつたクラスターのような初期状態の析出物が形成されたことを示すと考えられる。クラスターなどの析出の前駆状態は核生成の活性化エネルギーを、ほとんど必要としないと考えられるため²⁷⁾、粒内に均一分散し、転位などの欠陥はその分散にほとんど影響しないであろう。また過剰の凍結空孔は溶質原子の拡散を促進する作用をするが、Photo. 8 b) と c) をくらべるとひずみのコントラストの分散は冷却速

度にはほとんど依存していないから、この影響は小さいと思われる。それゆえ、このひずみのコントラストを示す初期状態の析出物を核として炭化物が析出するか、あるいはこれがそのまま炭化物に成長することにより炭化物がマトリクス析出するようになり、その分散は冷却過程での粒内析出がなければ冷却速度にはほとんど依存しなくなると考えられる。このように炭化物の析出において P は炭化物の核となる初期状態の析出物を粒内に均一に形成して炭化物のマトリクス析出を促進するものと考えられる。

4. 結 言

C と P を含むオーステナイト耐熱鋼の時効硬化性におよぼす溶体化加熱後の冷却速度の影響を調べ、透過電顕による炭化物の析出形態の観察と関連づけて炭化物の析出における P の作用を検討した。得られた結果はつぎのとおりである。

(1) 溶体化硬度への冷却速度の影響は冷却過程での粒内析出の有無により異なる。C、P 量が少なく冷却中の粒内析出が無いと冷却速度が速いほど硬度は高くなるが、C と P 量が増すにつれて炉冷中さらには空冷中に粒内析出が起きて硬化し、冷却速度がおそいほど硬度は高くなる。

(2) C と P が複合添加されると両元素が単独に添加されたときよりも固溶強化は小さくなる。P 量が増すにつれて格子定数は減少し、P の原子半径がオーステナイト母相元素より小さいことを考慮すると、これは P がオーステナイト中には置換型に固溶することを示唆すると考えられる。

(3) $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出形態は C と P 添加量に依存し、C 単独や C および P 量の少ない鋼では炭化物は転位上に析出する。C および P の添加量が多くなると炭化物はマトリクス析出し、時効硬化性は著しく向上する。P 単独添加鋼からは P 化物が均一析出する。

(4) 時効硬化性の冷却速度依存性は炭化物の析出形態に依存する。炭化物が転位上に析出する場合は冷却速度が速いほど時効硬化性は良好となるが、マトリクス析出する場合は冷却過程で粒内析出が起こらなければ時効硬化性は冷却速度に依存しない。C および P 添加量が増して冷却中に粒内析出が起こると時効硬化性は低下し、冷却速度依存性が現われる。またこれらの鋼では時効温度への加熱過程で微細な析出が起こり、これが時効硬化性を向上する一因となつている。

(5) 炭化物がマトリクス析出する C、P 複合添加鋼を直接時効すると、高温では転位上析出の傾向が強くな

り、マトリクス析出から転位上析出へと変化する臨界の時効温度が認められる。これは時効温度が高くなると優先的に形成された転位上析出物の成長が速く、その後のマトリクス析出が困難となるためと考えられる。

各冷却材を時効した場合は時効温度への加熱過程で起こるマトリクス析出のため臨界温度は直接時効材ほど明瞭には現われないが、臨界温度以上になると水冷材は転位上析出の傾向が強くなり、水冷材の時効硬化性が空冷材よりも低下する現象が認められた。

(6) 炭化物のマトリクス析出を促進するP添加の効果はCとPの強い相互作用により初期状態の析出物が粒内に均一に形成され、これを核として炭化物が析出するためと考えられる。

終わりにのぞみ、本研究のためにご指導とご鞭撻をいただいた武蔵工業大学嵯峨卓郎教授に深謝いたします。また試料の溶解、分析についてご援助いただいた東京工業大学田中良平研究室と金属材料技術研究所の関係各位ならびに実験に協力された松本正広、渡辺典秋両工学士に謝意を表します。

文 献

- 1) 嵯峨, 宮川, 小林, 藤代: 鉄と鋼, 56(1970), p. 55
- 2) 小林, 宮川, 嵯峨, 藤代: 鉄と鋼, 58(1972), p. 751
- 3) 小林, 山本, 宮川, 嵯峨, 藤代: 鉄と鋼, 58(1972), p. 859
- 4) A. G. ALLTEN, J. G. Y. CHOW, and A. SIMON: Trans. ASM, 46(1954), p. 948
- 5) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: JISI, 199(1961), p. 153
- 6) 山中, 日下, 外岡: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1458
- 7) 山中, 日下, 外岡: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1764
- 8) 山中, 日下: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 65
- 9) 山中, 日下: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 126
- 10) 日下, 大沢, 鶴見, 深瀬: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1906
- 11) B. R. BANERJEE, E. J. DULIS, and J. J. HAUSER: Trans. ASM, 61(1968), p. 103
- 12) F. H. FROES, M. G. H. WELLS, and B. R. BANERJEE: Metal Sci. J., 2(1968), p. 232
- 13) P. B. HIRSCH, et al.: Electron Microscopy of Thin Crystals, (1965), p. 330 [Butterworths]
- 14) E. J. DULIS: Metallurgical Developments in High Alloy Steels, (1964), p. 162, Report No. 86, I. S. I.
- 15) 田村今男: 鉄鋼材料強度学, (1969), p. 106 [日刊工業]
- 16) A. F. ROWCLIFFE, and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 20(1972), p. 143
- 17) G. W. LORIMER, and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 14(1966), p. 1009
- 18) D. W. PASHLEY, M. H. JACOBS, and J. T. VIETZ: Phil. Mag., 16(1967), p. 51
- 19) L. K. SINGHAL, and W. MARTIN: Acta Met., 16(1968), p. 1159
- 20) 藤川, 平野, 馬場: 日本金属学会報, 7(1968), p. 494
- 21) I. J. POLMEAR: J. Inst. Metals, 89(1960-61), p. 51
- 22) I. J. POLMEAR: J. Inst. Metals, 89(1960-61), p. 193
- 23) 馬場: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 679
- 24) V. A. PHILLIPS, and J. D. LIVINGSTON: Phil. Mag., 11(1962), p. 962
- 25) H. P. DEGISCHER: The World through the Electron Microscope, (1970), p. 63 [JEOL]
- 26) 橋本初次郎: 電子顕微鏡像の解釈とその応用, (1967), p. 80 [日本金属学会]
- 27) 幸田, 松浦: 新版転位論—その金属学への応用, (1971), p. 332 [丸善]