

技術資料

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 620.186.5 : 621.785.616 : 621.785.783

Cr-Ni オーステナイト鋼の高温時効組織

—二次欠陥の形成と炭化物・窒化物のマトリックス析出—*

菊池 実**・田中良平**

Effect of High Temperature Aging on the Microstructure of
Cr-Ni Austenitic Steels—Formation of Secondary Defects and Matrix Precipitation of
Carbides and Nitrides—

Makoto KIKUCHI and Ryohei TANAKA

1. はじめに

金属を高温から急冷すると固溶化温度で平衡に存在していた「空孔」(Vacancy)が低温では過飽和の状態となり、この過飽和空孔は空孔の移動が可能な時効温度で、結晶表面などに移動し消滅する。空孔の過飽和度が著しく高い場合には、消滅場所に到達する以前に空孔どうしが結合して集合体を形成し、この集合体が過飽和空孔の新たな消滅場所となることもある。このような焼入れ空孔の集合によつて形成される格子欠陥は焼入れ二次欠陥と呼ばれている。

この焼入れ二次欠陥の存在の直接的証拠は、透過電子顕微鏡法を用いたアルミニウムに関する HIRSCH ら¹⁾の研究によつて、1958 年にはじめて得られた。その後、電子顕微鏡直接観察によつて、焼入れ二次欠陥に関する多数の研究が、特に面心立方晶の金属および合金について行なわれてきた。これに伴い、過飽和空孔および焼入れ二次欠陥の時効析出に果たす役割、すなわち析出の核生成および成長に及ぼす影響なども明らかにされてきている。特にアルミニウム合金については、合金中の析出粒子の分散状態を熱処理によつて制御することを目的として、焼入れ二次欠陥の時効析出に及ぼす影響について詳細な研究が行なわれてきた²⁾。

ところで、いわゆる 18-8 ステンレス鋼に代表される面心立方晶のオーステナイト鋼においても、アルミニウム合金などに観察されると同じように、焼入れ二次欠陥の形成や、焼入れによる過飽和空孔および二次欠陥の時

効析出に及ぼす影響が観察されてもよいように思われる。このことが念頭にあるためか、オーステナイト鋼の時効析出挙動に関して、空孔の役割を指摘している論文は多い。しかし、オーステナイト鋼における空孔の挙動についての直接的な研究はほとんどなく、上記の指摘は多くの場合アルミニウム合金などでの観察結果からの類推に基づいて行なわれている。おそらく、オーステナイト鋼で焼入れ二次欠陥を直接観察しようという試みはかなり行なわれたのであろうが、ほとんどの場合否定的な結果しか得られなかつたのであろう。

最近、Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加した場合^{4)~9)}および窒素を添加した場合^{11)~13)}に、本資料で詳しく述べるように、いわゆる焼入れ二次欠陥*が観察されることが明らかにされた。さらに、りんや窒素を添加した Cr-Ni オーステナイト鋼に析出する炭化物^{21)~26)}および窒化物⁸⁾⁹⁾¹³⁾の析出挙動の研究も進められている。一般に析出物の分散状態は材料の強度特性に著しい影響を及ぼすことが知られている。Cr-Ni オーステナイト鋼の炭化物などの分散状態は、現在はおもに耐熱鋼としてのクリープ特性との関連に主眼がおかれて研究が進められているが、Cr-Ni オーステナイト鋼における上述の観察は、焼入れ二次欠陥の形成と時効析出とを組合せることにより、アルミニウム合金などにおいて行なわれているように析出物の分散状態を熱処理によつて大幅に変化

* 窒素添加オーステナイト鋼に観察される転位ループは 2.2 で詳述するように、空孔型の二次欠陥ではないが、ここでは便宜的に焼入れ二次欠陥と呼んでおくこととする。

* 昭和 52 年 3 月 1 日受付 (Received Mar. 1, 1977) (依頼技術資料)

** 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro-ku Tokyo 152)

させ得る可能性を示唆するものであり、Cr-Ni オーステナイト耐熱鋼の性能向上との関連ばかりでなく、今後さらに検討すべき多くの問題を含んでいる。

本資料ではオーステナイト鋼の焼入れ二次欠陥、焼入れ二次欠陥上へのりん化合物、窒化物の析出および炭化物、窒化物のマトリックス析出について、現在までにどの程度の観察がなされているかを紹介したい。まず、第2章ではどのような組成のオーステナイト鋼でどのような種類の焼入れ二次欠陥が観察されているかについて述べる。ついで、第3章ではオーステナイト鋼における焼入れ二次欠陥上の Cr_3P の析出について述べ、第4章では焼入れ過飽和空孔が直接関係すると考えられている炭化物、窒化物のマトリックス析出について触れる。

なお、焼入れ二次欠陥に関する基本的事項については別の解説⁹⁾を参照していただきたい。

2. 焼入れ二次欠陥

2.1 りん添加 Cr-Ni オーステナイト鋼

オーステナイトステンレス鋼で焼入れ二次欠陥をはじめ観察したのは HENRY ら⁴⁾である。彼らは 1967 年に 0.27% りんを添加した 18%Cr-10%Ni-2.5%Mo-0.02%C 鋼を 1100°C で固溶化し 600, 650 および 700°C で時効した試料中および 1100°C から水焼入れした試料中に多数の転位ループが形成されていることを観察し、これが焼入れ二次欠陥であると述べている。しかし、彼らはこれらの転位ループの性質および生成条件などについての詳しい研究は行なわなかった。

この観察が行なわれてから数年後に、ROWCLIFFE ら⁵⁾⁶⁾はオーステナイトステンレス鋼の焼入れ二次欠陥に関するかなり系統的な研究を行ない、形成された二次欠陥の性質の決定も行なった。彼らは HENRY らと同様、りんを 0.3% 添加した 18%Cr-10%Ni-0.01%C 鋼を用いて焼入れ時効実験を行ない、転位ループや「ボイド」(Void*)が形成されることを観察した。ここで採用した熱処理は固溶化温度から直接時効温度に焼入れる、いわゆる直接焼入れ法である。固溶化温度は 1100 および 1300°C、時効温度は 400 から 750°C の温度範囲とし、二次欠陥に関する観察ばかりでなく、次章で触れるクロムりん化合物の析出と二次欠陥との関係などの研究も行なった。

ROWCLIFFE らの観察結果は次のようにまとめられる。固溶化温度を 1100°C とし 600~650°C で直接焼入れ時効するとパーガース・ベクトル $\mathbf{b}=(a/2)\langle 110 \rangle$ をもつ完全転位ループが $\{110\}$ 面上に形成される。ここで a は格子定数である。この転位ループは空孔型の性質をもつ。時効温度を 500°C に下げると、 $\mathbf{b}=na\langle 100 \rangle$ の完全転位ループが $\{100\}$ 面上に形成される。この転位ループの性質も空孔型である。時効温度をさらに低くして

表 1 直接焼入れ時効を行なっても焼入れ二次欠陥が観察されなかつた Cr-Ni オーステナイト鋼の組成 (ROWCLIFFE ら⁶⁾による)

Cr	Ni	Nb	Ta	P	C
18	10	—	—	0.03	0.10
20	25	0.62	—	0.01	0.01
20	25	0.86	—	—	0.10
18	12	—	1.8	0.01	0.10

400°C とすると、もはや転位ループは形成されずボイドが形成される。このボイドはもちろん空孔の三次元集合体である。固溶化温度を 1300°C と高めるとボイドが形成される時効温度が 650°C まで上昇する。上述の3種類の欠陥はいずれも空孔の集合体として生成した、いわゆる焼入れ二次欠陥である。なお、ROWCLIFFE らは上述のりん添加鋼以外に表1に示す4種類の組成の鋼を用いて同様な実験を行なつてみたが、これらの鋼には焼入れ二次欠陥は観察されなかつたと報告している。

HENRY らおよび ROWCLIFFE らの用いたオーステナイトステンレス鋼は通常のスチレンス鋼にりんを添加したものであり炭素濃度は低いが、けい素やマンガンは商用鋼と同程度に含有している。AZARIAN ら⁷⁾は高純度の溶解原料を用いて溶製した 18%Cr-14%Ni オーステナイト鋼を試料として転位ループの生成を観察した。この組成の鋼でも、従来の研究結果と同様に、りんを 0.25% 添加すると転位ループの形成は容易になる。まず 1120°C の固溶化温度から 20°C/s の速度で冷却した試料中には積層欠陥を含む転位ループが形成される。これは $\mathbf{b}=(a/3)\langle 111 \rangle$ をもつフランクの部分転位が $\{111\}$ 面上に形成されたものである。同じ固溶化温度から 70000°C/s の速い速度で焼入れた試料を 790°C で時効すると積層欠陥四面体が形成される。固溶化温度を 1000°C に下げて冷却すると、常温まで冷却したままの試料中に完全転位ループが観察される。この場合は、転位ループの中心部に常にクロムりん化合物と考えられる析出物が存在する。なお、りんを添加しない試料でも、70000°C/s で急冷し 900°C で時効すると、密度は低いが積層欠陥を含む転位ループが形成される。

最近、西村ら⁸⁾はやはり 0.3% のりんを添加した 18%Cr-13%Ni-2.5%Mo-0.03%C 鋼および高純度の 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイトステンレス鋼を用いて ROWCLIFFE らが行なつたと同様な直接焼入れ時効実験を行なつている。西村らの観察結果の1例を写真1 a) および b) に示す。写真は後者の試料を真空中で 1250°C、30 min 固溶化後、700 および 600°C の鉛浴に直接焼入れ、それぞれ 30 min および 50 h 時効した試料の組織写真である。写真1 a) では、かなり成長しうず巻が角ばつているヘリカル転位と完全転位ループが観察される。完全転位ループは $\{210\}$ 面上に形成されて

* 原子空孔の三次元的集合体である空洞が、かなりの大きさに達したものをボイドと呼んでいる。

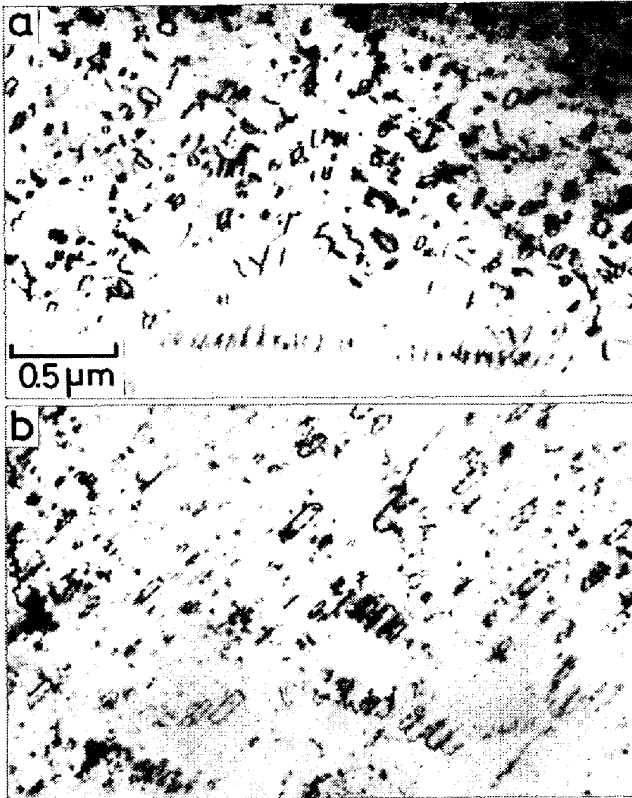


写真 1 0.3% りんを添加した高純度 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼を 1250°C, 0.5 h 固溶化後, 時効温度の鉛浴中に直接焼入れ時効した組織. a) 700°C, 0.5 h 時効. b) 600°C, 50 h 時効. 焼入れ過飽和空孔の合体により形成された転位ループが観察される。(西村⁹⁾による)

おり, $\mathbf{b} = (a/2)\langle 110 \rangle$ である. 写真 1 b) では長手方向が $\langle 110 \rangle$ である長方形の完全転位ループが観察されるが, これは $\{110\}$ 面上に形成されており, $\mathbf{b} = (a/2)\langle 110 \rangle$ である. これらの転位ループはいずれも空孔型である⁹⁾. この鋼の場合, 500~750°C の温度範囲で時効すると, 写真 1 a) に示したように多数のヘリカル転位が観察されることが特徴である.

以上述べたように, 通常の組成の Cr-Ni オーステナイト鋼では容易に観察することのできない焼入れ二次欠陥が, 0.3% 程度のりんを添加すると容易に形成されるようになる. ただし, 二次欠陥の種類は鋼の組成および熱処理条件などによって様々に変化する. 現在までに観察された焼入れ二次欠陥の種類を表 2 にまとめて示した.

さて, りん添加によつて焼入れ二次欠陥の形成が容易になるのは, 次のような効果によるものと考えられる. 第一は, りん添加が固溶化温度での平衡空孔濃度を増加する効果である. 第二は, りん原子またはりん原子を含むある種の原子の集合体が, 二次欠陥の形成に対して有効な核生成位置を与えるという効果である.

第一の効果について, ROWCLIFFE ら⁶⁾ は 500°C 直接焼入れ時効で形成された二次欠陥の密度と大きさから空孔濃度を算出し, 固溶化温度が 1100 および 1300°C で空孔濃度がそれぞれ 5×10^{-5} および 3×10^{-4} であることを明らかにした. この値から ROWCLIFFE らの使用したりん添加オーステナイト鋼の空孔形成エネルギーはおおよそ 26000 cal/mol と推定される. 一方, りんを添加していない Cr-Ni オーステナイト鋼の空孔形成エネルギーが鋼中における鉄原子の体積拡散の活性化

表 2 Cr-Ni オーステナイト鋼中に観察された焼入れ二次欠陥

焼入れ二次欠陥の種類			研究者
ポ イ ド			ROWCLIFFE ら ⁵⁾⁶⁾
積層欠陥四面体			AZARIAN ら ⁷⁾
転位ループ			
バーガース・ベクトル	面	形状 (転位の方向)	
$(a/2)\langle 110 \rangle$	$\{110\}$	六角形 $\langle 001 \rangle \langle \bar{1}1\bar{2} \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle$	ROWCLIFFE ら ⁵⁾⁶⁾
	$\{110\}$	長方形 $\langle \bar{1}10 \rangle \langle 001 \rangle$	ROWCLIFFE ら ⁵⁾ 西村ら ⁸⁾
	$\{110\}$	平行四辺形 $\langle \bar{1}1\bar{2} \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle$	AZARIAN ら ⁷⁾
	$\{2\bar{1}0\}$	菱形 $\langle 123 \rangle \langle 213 \rangle$	菊池ら ¹¹⁾ 田中ら ¹²⁾ 西村ら ⁸⁾
$na\langle 100 \rangle$	$\{100\}$	— —	ROWCLIFFE ら ⁵⁾⁶⁾
$(a/3)\langle 111 \rangle$	$\{111\}$	六角形 $\langle 1\bar{1}0 \rangle \langle 01\bar{1} \rangle \langle \bar{1}01 \rangle$	菊池ら ¹¹⁾ 田中ら ¹²⁾
	$\{111\}$	三角形 —	AZARIAN ら ⁷⁾

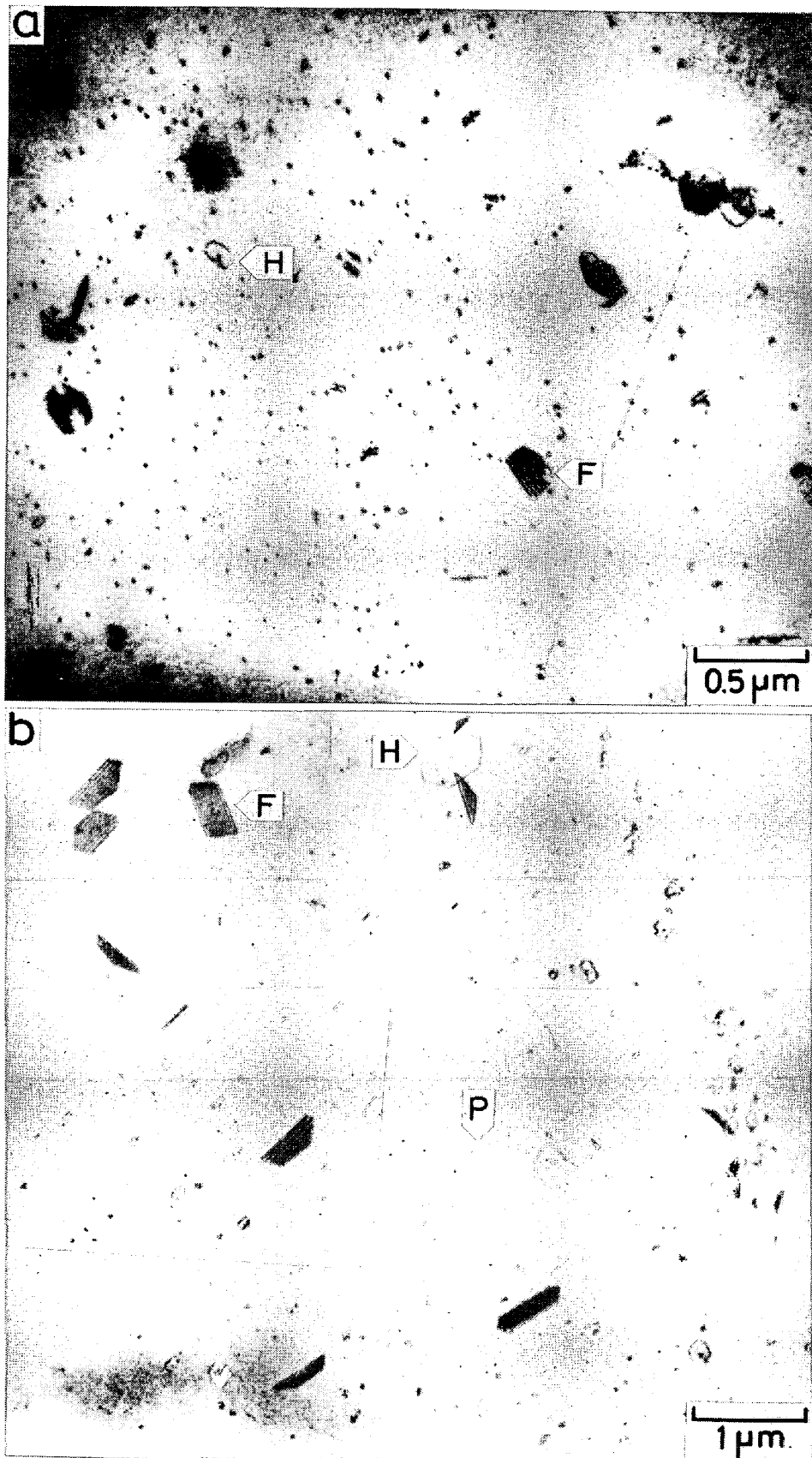


写真 2 0.45% 窒素を添加した極低炭素 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼を 1250°C, 0.5 h 固溶化後, 700°C の鉛浴中に直接焼入れ, a) 0.5 h, b) 22 h 時効した組織. 積層欠陥ループ F および完全転位ループ P はいずれも extrinsic 型のループである. (田中¹³⁾による)

エネルギー¹⁰⁾の1/2であるとすれば、その値はおおよそ 34 000 cal/mol となり、りん添加によつて空孔形成エネルギーが減少している可能性が十分ある。事実、AZARIAN⁷⁾は陽電子消滅法で空孔形成エネルギーを実測し、彼らの用いた Cr-Ni オーステナイト鋼の空孔形成エネルギーは 37 000 cal/mol であるが、りんを 0.3% 添加すると 32 000 cal/mol に低下するという結果を得ている。

これらのことから、Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加すると固溶化温度における平衡空孔濃度が増加することは確かなようである。しかし、この空孔濃度の増加だけでは、りん添加により焼入れ二次欠陥の形成が容易になることは説明できない。例えば、りんを添加したオーステナイト鋼では固溶化温度が 1 100°C でも焼入れ二次欠陥が形成されるが、これとほぼ同じ程度の空孔濃度を持つと考えられる 1 300°C で固溶化したりん無添加鋼では焼入れ二次欠陥は観察されない。このことは、りんが焼入れ二次欠陥形成の核生成を著しく促進していることを示すものである。りんがどのような機構を通じてこの核生成を促進しているのかは現在のところ明らかではないが、この促進効果は第4章で述べる $M_{23}C_6$ などの炭化物あるいは窒化物の粒内マトリックス析出のりんによる促進効果と密接な関係があるものと考えられる。

2.2 窒素添加 Cr-Ni オーステナイト鋼

菊池ら¹¹⁾、田中ら¹²⁾は高濃度窒素を添加した Cr-Ni オーステナイト鋼の焼入れ時効組織中に転位ループを観察した。そこで、この転位ループの形成条件について詳しい研究を行った。

これらの研究で観察された転位ループの1例を写真2に示す。写真2a)およびb)は25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.005%C オーステナイト鋼に0.46%の窒素を添加し、1 250°C、30 min 固溶化後直接 700°C の鉛浴中に焼入れ、それぞれ 30 min および 22 h 時効した組織である。このような時効条件では、窒化物 Cr_2N は粒内には全く析出しない。さて、写真2a)には、縞模様に入った積層欠陥転位ループ、F、および小さな転位ループ、D₁が観察される。その他に、積層欠陥ループ内をショックレイ部分転位が掃いて形成されたと考えられる、積層欠陥ループとほぼ同じ大きさの完全転位ループ、H、も観察される。この場合の積層欠陥ループおよび小さな転位ループの密度はそれぞれ 5×10^{12} および $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ である。写真2b)はa)をさらに長時間時効した組織であるが、六角状に発達した積層欠陥ループ、F、および積層欠陥ループから変わったと考えられる大きな完全転位ループ、H、が観察される。その他、明確な菱形を示す完全転位ループ、P、および小さな転位ループも観察される。これらの転位ループのうち、積層欠陥転位ループは $\{111\}$ 面上に形成された $\mathbf{b}=(a/3)$

$\langle 111 \rangle$ のフランク部分転位である。菱形の完全転位ループは $\{210\}$ 面上に形成されており、 $\mathbf{b}=(a/2)\langle 110 \rangle$ である。

田中ら¹²⁾は写真2に示すような転位ループの形成条件について詳細な実験的検討を行なった。まず、700°C 直接焼入れ時効の場合について固溶化温度の影響を調べた。固溶化温度が 1 150°C の場合には転位ループは全く形成されなかった。固溶化温度が 1 200~1 300°C の範囲では、写真2a)の場合と同じように積層欠陥ループと小さな転位ループとが形成され、それらの密度は固溶化温度を高くすると僅かではあるが増加する傾向が認められた。次に、冷却速度の影響を調べた。すなわち、1 250°C で固溶化後、常温まで徐冷した試料を 700°C で時効した。この場合には、徐冷で過飽和空孔が消滅することに对应して転位ループは全く観察されなかった。これらの観察からここで問題としている転位ループの形成には過飽和空孔の存在が必要不可欠であると結論できる。

そこで田中¹³⁾は積層欠陥ループおよび $\{210\}$ 完全転位ループの符号を決定することを試みた。その結果は、上述の観察から予想された空孔型であるという皮相的な結論とは逆で、いずれの転位ループも格子間原子型であった。現在のところ小さな転位ループの符号は未決定ではあるが、積層欠陥ループおよび大きな転位ループは第1章で述べた意味での焼入れ二次欠陥ではないことが明らかとなつた。

田中ら¹²⁾はさらに、固溶化温度を 1 250°C、時効温度を 700~750°C と一定にして、転位ループ形成に及ぼす窒素濃度の影響を調べた。窒素添加量が 0.13% では転位ループは全く観察されないが、0.25% 以上となると時効初期に積層欠陥ループおよび小さな転位ループの形成が認められる。窒素濃度が 0.25% から 0.59% まで増加しても、それぞれの転位ループ密度はほとんど変わらない。以上の観察から、上述の転位ループの形成には一定濃度以上の窒素添加も必要であることがわかる。なお、田中¹³⁾は転位ループ形成に及ぼす窒素以外の合金元素の影響についても検討を行なつている。例えば、オーステナイト鋼の基本組成を変えた 18%Cr-12%Ni-2%Mo 鋼でも、窒素添加により転位ループの形成は促進されることが明らかにされている。

さて、窒素を添加したとき格子間原子型の積層欠陥ループがどのように形成されるのかについては明確にはわかっていない。オーステナイト鋼中に NbC などの NaCl 型炭化物が析出するとき、積層欠陥型析出と呼ばれる析出形態をとることがしばしば観察されている^{14)~16)}。この析出形態は $(a/2)[110]$ バーガース・ベクトルをもつ完全転位が、その転位のすべり面以外の $\{111\}$ 面上、例えば (111) 面上で $(a/2)[110] \rightarrow (a/3)[111] + (a/6)[11\bar{2}]$ のように分解し、フランクの部分転位が転位上での NbC

の繰り返し析出を伴いながら (111) 面を上昇運動し、(111) 面上に格子間原子型の積層欠陥を形成することによって作り出されたものである¹⁷⁾とされている。この積層欠陥型析出の核生成には過飽和空孔を必要とすることが実験的に示されている¹⁸⁾。上述の NbC 析出と対応させると、窒素添加によって形成される積層欠陥ループは、いわゆる積層欠陥型析出であるという可能性が考えられる。時効時間を長くすると、転位ループの内部に明確な析出物が認められるようになるという観察はないが、積層欠陥ループの中心部には写真 2 でもわかるように必ず“芯”の存在が認められる¹⁹⁾。さらに時効初期には積層欠陥ループ内に積層欠陥の縞とは異なる微細な点列状のコントラストが観察される¹⁹⁾。この点列状のコントラストが遷移的な析出物であるとすれば、窒素を添加した場合に観察される積層欠陥ループは積層欠陥型析出によって形成されたものであるということになる。大きな完全転位ループは、積層欠陥ループをショックレイ部分転位が掃いて形成されたものであると考えられるので、この場合の大きな完全転位ループが格子間原子型であるのはもつともであるといえよう。

前述のように、窒素を添加した場合に形成される積層欠陥ループは積層欠陥型析出である可能性が強いが、この場合の析出物は何であるのか、また過飽和空孔はこのループの形成にどのような役割を果たしているのかなど不明な点が多い。析出物の種類については、これが長時間時効で析出する Cr_2N ではないことは明らかである¹⁹⁾が、どのような遷移析出物であるのか、さらに検討が必要である。過飽和空孔の役割についても、おそらくループ中心部の“芯”に関係していると思われるが、小さな転位ループの符号とも関連してさらに検討が必要である。

最後に、西村ら¹⁹⁾の行なつた興味ある観察結果に触れる。彼らはりんを 0.3% 添加した高純度の 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼に 0.1% 窒素を添加したところ、窒素を添加しない時効試料には観察される多数の焼入れ二次欠陥 (写真 1 参照) の形成がほとんど完全に抑制されてしまうことを示した。このことの意味については第 4 章で論ずることとする。

3. 焼入れ二次欠陥上への析出

前章では、炭素および窒素をほとんど含有しない Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加すると、焼入れ二次欠陥形成が著しく促進されることについて述べた。また、窒素を添加した Cr-Ni オーステナイト鋼の焼入れ時効組織中にも、多数の転位ループが形成されることについて述べた。これらの転位ループ上に析出物を形成させ、析出物の分散状態を制御する試みが行なわれているが、本章ではこの試みについて述べる。

3.1 焼入れ二次欠陥上へのクロムりん化合物析出

クロムりん化合物は転位を優先核形成位置とするので、焼入れ二次欠陥として形成された転位ループ上にクロムりん化合物を析出させることにより、析出りん化合物の分散状態を制御できる可能性がある。

ROWCLIFFE ら²⁰⁾はすでに 2.1 で紹介した 0.3% りんを添加した 18%Cr-10%Ni-0.01%C オーステナイト鋼の焼入れ二次欠陥に関する研究と同時に、りん化合物析出の分散制御の可能性を検討している。まず、固溶化温度 1100°C から 750 および 700°C に直接焼入れ時効すると、焼入れ二次欠陥は形成されず粒内にまばらに存在する転位上にラス状に Cr_3P が析出するが、この分布は粗く不均一である。 450 および 500°C に直接焼入れ時効し、焼入れ二次欠陥として転位ループを形成させた後、 700°C に up-quenching するとラス状の Cr_3P が写真 3 に示すように微細均一に分散するようになる。この Cr_3P の析出密度は、例えば、 500°C 直接焼入れ 1h 時効後、

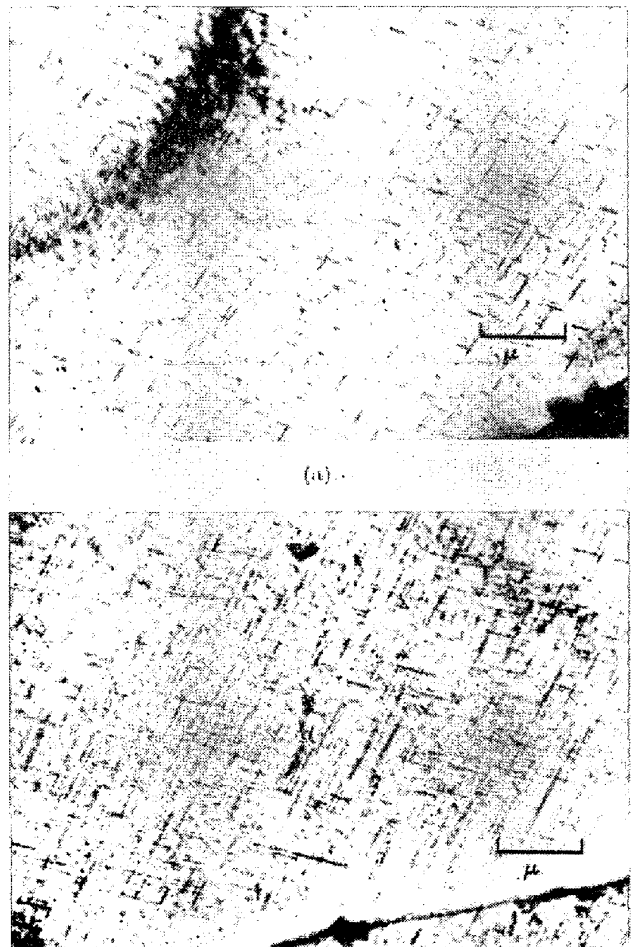


写真 3 0.3% りんを添加した 18%Cr-10%Ni-0.01%C オーステナイト鋼中の Cr_3P の微細分散。 1100°C , 30 min 固溶化後、(a) 500°C に直接焼入れ 1h 時効後、さらに 700°C , 20h 時効。(b) 450°C に直接焼入れ 10 min 時効後、さらに 700°C , 20h 時効。(ROWCLIFFE ら²⁰⁾による)

表 3 0.3% りんを添加した 18%Cr-10%Ni-0.01%C オーステナイト鋼の硬さに及ぼす熱処理の影響 (ROWCLIFFEら⁶⁾による)

熱 処 理		Hv
(a)	1 100°C × 30 min 固溶化	145
	室温まで空冷	150
	室温まで空冷 + 700°C × 50 h	164
	直接焼入れ 500°C × 1 h	183
	直接焼入れ 500°C × 1 h + up-quenching 700°C × 20 h	148
	直接焼入れ 500°C × 1 h + up-quenching 750°C × 10 h	177
	直接焼入れ 450°C × 10 min + up-quenching 700°C × 20 h	196
	直接焼入れ 450°C × 1 h + up-quenching 700°C × 20 h	208
	直接焼入れ 450°C × 6 h + up-quenching 700°C × 20 h	218
	直接焼入れ 450°C × 6 h + up-quenching 700°C × 50 h	157
(b)	1 300°C × 15 min 固溶化	146
	700°C まで空冷 + 700°C × 70 h	168
	直接焼入れ 700°C × 70 h	183
	直接焼入れ 600°C × 10 h + up-quenching 700°C × 70 h	

700°C に up-quenching し 20 h 時効した場合 (写真 3(a)), 500°C 時効で形成された転位ループ密度 10^{14} cm^{-3} と同程度となる。これは、低温度で形成された転位ループのほとんどすべてが Cr_3P の析出位置として利用されたことを示すものである。写真 3(b) に示すような Cr_3P のさらに微細な分散は、450°C 直接焼入れ時効後、700°C に up-quenching することによつて得られる。このような熱処理によつて Cr_3P の分散状態を制御すると、どの程度の範囲の硬さの材料が得られるかを表 3 に示した。なお、400°C 直接焼入れ時効後、700°C に up-quenching した場合は、結晶粒内には粗い不均一な Cr_3P の析出が認められるだけであり、400°C で形成されるポイドは Cr_3P の優先核形成位置とはならないことがわかる。

西村⁹⁾も 0.3% りんを添加した高純度 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼中に形成される焼入れ二次欠陥上のクロムりん化合物の析出に関する観察を行なっている。1250°C の固溶化温度から 750°C に直接焼入れ 5 h 時効した場合には、非常にまばらな粒状のりん化合物析出が観察されるに過ぎない。しかし、600°C に直接焼入れ 17 h 時効後、750°C に up-quenching し 5 h 保持すると、前述の場合より 2 桁近く密度の高いりん化合物の析出が認められる。この場合のりん化合物の析出形態は、上述の ROWCLIFFE らの場合と異なり、粒状である。600°C に直接焼入れ時効後さらに 750°C に up-quenching するという前述の熱処理の場合には、大きく成長した転位ループも観察され、これらの転位ループ上の一部には通常りん化合物の析出が認められる。この場合は、りん化合物の転位上析出頻度がそれほど高くないことから、600°C で形成された転位ループの一部は up-quenching 後に成長し、その成長した転位ループ上的一部分に析出が起こつたものとみることができるといえる。この鋼ではりん化合物析出の優先位置としての転位の重要性は ROWCLIFFE ら

の用いた鋼の場合ほど大きくはないのであろう。

3.2 転位ループ上への窒化物析出

すでに 2.2 で述べたように Cr-Ni オーステナイト鋼に窒素を添加すると、焼入れ時効組織中に転位ループが形成される。窒素を含有する Cr-Ni オーステナイト鋼には、通常 Cr_2N が析出するが、この Cr_2N の転位上への析出頻度はかなり小さい²⁰⁾。そのため時効初期に形成された転位ループ上に Cr_2N を析出させて、 Cr_2N の微細分散を得る試みは今のところ成功していない。

田中¹⁸⁾は Cr-Ni オーステナイト鋼中に析出する NaCl 型構造を有する炭化物は、転位を優先核形成位置とすることに着目して NaCl 型の窒化物 VN を転位ループ上に析出させることを試みた。彼は高純度 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼に V を 1%、窒素を 0.36% 添加し、1250°C で固溶化後 700°C に直接焼入れ時効した。V 添加は窒素による転位ループ形成の促進効果を著しく抑制するようなことはなく、30 min 時効では $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度の密度の直径 50Å の転位ループの形成が認められる。この時効時間では析出物は観察されない。時効時間を延長して 100 h とすると、VN の微細な析出が観察されるようになり、一方転位ループは全く認められなくなる。このときの析出物の密度は、時効初期に形成された転位ループの密度にほぼ等しく、析出物 VN はこの転位ループ上に形成されたものと考えられる。このように、焼入れ転位ループ上に析出物を析出させるという意図は一応達せられた。この系でも、熱処理法をさらに検討すれば、VN の析出密度をさらに高めることも可能であると考えられる。

以上、オーステナイト鋼における転位ループ上への析出に関するクロムりん化合物および VN に関する観察結果について述べたが、この方法によれば従来達成できなかったような析出物の分散状態が得られる可能性もあり、今後この方面の検討がさらに進められることが望ま

れる。

4. 炭化物および窒化物のマトリックス析出

前章 3.1 では焼入れ二次欠陥上へのクロムりん化物の析出について述べ、また 3.2 では、NaCl 型構造を有する VN が二次欠陥として形成された転位を優先析出位置とすることを述べた。一般に NaCl 型構造を有する炭化物は転位を優先析出位置とすることが知られているが、それでは、Ti, Nb などを含む Cr-Ni オーステナイト鋼に、例えばりんを添加し焼入れ二次欠陥の形成を促進し、その上に NaCl 型炭化物である TiC, NbCなどを析出させることができるであろうか。現在までに行なわれた断片的な観察結果から推論すると、このような方法で炭化物の微細分散を得ることは難しいことのように思われる。まず、Ti あるいは Nb を含有する Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加すると炭素濃度が十分低い場合には、焼入れ二次欠陥が形成されるものと考えられる。しかし、この鋼にさらに炭素を添加すると、焼入れ二次欠陥の形成は抑制されてしまう。このため転位ループ上への炭化物の析出は起こらないことになる。

ところが、このような鋼の焼入れ時効組織では、炭化物の粒内微細分散析出、いわゆるマトリックス析出が著しく促進される。このマトリックス析出の促進効果は、以下に詳しく述べるように焼入れ過飽和空孔の存在と密接に関連したものであると考えられている。そこで本章では、りんを添加した Cr-Ni オーステナイト鋼における炭化物および窒化物のマトリックス析出について述べる。まず、Ti, Nb などのような炭化物形成能の強い合金元素を含まない Cr-Ni オーステナイト鋼に析出する $M_{23}C_6$ のマトリックス析出をとり挙げる。次に、NbC のマトリックス析出に関する最近の研究結果について述べ、最後に Cr_2N のマトリックス析出に関する研究について触れる。

4.1 $M_{23}C_6$ 析出

炭素を含有する Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加すると時効硬化性が著しく高まることが知られていた²¹⁾。BANERJEE ら²²⁾はこの時効硬化性の向上の要因を電子顕微鏡法によつて調べ、次のような結果を得た。まず、従来から X線回折による抽出残渣の同定によつて知られていたように、りん添加によつて析出相が変化することはなく、析出物の種類は $M_{23}C_6$ である。しかし、この $M_{23}C_6$ 析出の分散状態はりん添加により著しく変化する。すなわち、りんを添加すると粒内のマトリックス析出が促進され、 $M_{23}C_6$ の分散が著しく微細となり、このため時効硬化性が向上する。このりん添加によるマトリックス析出の促進効果、さらにさかのぼつてりん添加による時効硬化性の向上効果について、その後いくつかの研究が行なわれた。

BANERJEE ら²²⁾の用いた試料は炭素を 0.3% 含有す

る 18%Cr-9%Ni-4%Mn オーステナイト鋼にりんを 0.01, 0.3 および 0.4% 添加したもので、彼らはこれらの試料を 1150°C で固溶化後油焼入れし、700 および 760°C で 1, 16 および 100 h 時効した。りん濃度が 0.01% の試料の 760°C 時効では炭化物 $M_{23}C_6$ のマトリックス析出は認められなかつたが、この試料の 700°C 時効およびその他の試料の 760 および 700°C の時効条件ではマトリックス析出が起こる。このマトリックス析出はりん添加量の多いほど、また時効温度の低いほど微細となる。このマトリックス析出には粒界近傍に無析出帯が観察され、その幅はりん添加量の多いほど狭くなる。さらに、りんを添加した試料にはマトリックス析出以外に {111} 面上にラス状の析出が起こることなども観察された。

FROES ら²³⁾は BANERJEE らと同一の試料を用いて、固溶化温度を 1150°C、最終時効温度を 760°C、16 h と一定とした熱処理を行ない、マトリックス析出の有無を調べた。時効温度に直接焼入れを行なつた場合、マトリックス析出はりん添加量の最大の試料でしか観察されなかつた。りん添加量が 0.3% の試料では 675°C、16 h の直接焼入れ時効および油焼入れ後最終時効処理を行なうとマトリックス析出が起こる。後者では油冷中にマトリックス析出の seeding “種づけ” が起こつたものと考えられる。この seeding はりんをほとんど含有しない試料では油冷中には起こらず、低温度時効で起こる。例えば、油冷後最終時効を行なう中間に 480°C、500 h の時効処理をはさむとマトリックス析出が観察されるようになる。このようにりん添加の $M_{23}C_6$ マトリックス析出促進効果の中には、油冷中に seeding が起こる効果も含まれていることがわかる。

山本ら²⁴⁾は 21%Cr-12%Ni オーステナイト鋼にりんを 0~0.56%、炭素を 0.01~0.50% の範囲で種々の量添加した 17 種類の試料を用いて、おもに時効硬化性に及ぼす冷却速度の影響を調べた。上述の FROES ら²³⁾の結果からも予想されることであるが、りんを添加した試料では一度室温まで冷却すると冷却途中のある温度範囲で $M_{23}C_6$ 炭化物の析出ないし炭化物析出に対する seeding が起こり、これがその後時効した場合の炭化物の分散状態に大きな影響を与える。このため、りんを添加した試料の時効硬化性に及ぼす冷却速度の影響は複雑で、冷却速度を遅くした場合でも時効硬化性は逆に増大することも起こる。

山本らは冷却速度を遅くしても $M_{23}C_6$ のマトリックス析出が起こることから、このマトリックス析出には過飽和空孔の存在は特に重要ではないと結論している。しかし、冷却途中でいろいろな変化が起こり得る場合には、冷却速度を遅くした試料を時効したということは、単純に過飽和空孔濃度の低い試料を時効したということとは対応しない。したがって過飽和空孔濃度の $M_{23}C_6$ マトリ

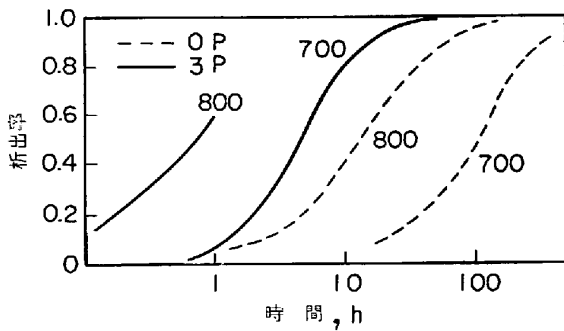


図 1 15%Cr-9%Ni-0.25%C オーステナイト鋼における $M_{23}C_6$ 析出に及ぼすりん添加の効果。水冷後時効に伴う試料の長さ変化の測定から析出率を求めたもの。OP および 3P はそれぞれりん無添加および 0.3% りん添加試料を示す。(KEGG ら²⁵⁾による)

ックス析出に及ぼす直接的影響を見るためには、4.2 および 4.3 で述べるように固溶化温度を変えた実験を行なう必要があると思われるが、 $M_{23}C_6$ のマトリックス析出に関してこのような実験はいまだ行なわれていない。しかし、結晶粒界近傍に $M_{23}C_6$ マトリックス析出の無析出帯が存在することを説明するためには、過飽和空孔がマトリックス析出に重要な役割を果していると考えた方が無理がないと思われる。

Cr-Ni オーステナイト鋼においては、 $M_{23}C_6$ 炭化物の析出に伴い試料が収縮するが、KEGG ら²⁵⁾はこれを利用して 40 mm の試料の長さ変化を測定することにより、 $M_{23}C_6$ の析出速度を実測している。この方法を用いて、りん添加の $M_{23}C_6$ 析出に及ぼす析出に及ぼす影響を研究した彼らの結果の一部を図 1 に示す。15%Cr-9%Ni-0.25%C オーステナイト鋼の 700 および 800°C 時効においては、0.3% りんを添加すると $M_{23}C_6$ の析出は図から明らかなように数十倍加速される。りんを添加した試料では水焼入れした試料の析出速度と空冷した試料のそれとは大きな差異が認められれない。マトリックス析出密度は水焼入れ試料を 700°C で時効した場合、りんを添加していない試料については 10^{12} cm^{-3} 以下であるが、りんを 0.3% 添加した試料では 10^{15} cm^{-3} と 3 桁以上も大きい。結晶粒界近傍の無析出帯の幅は空冷試料の場合は、水焼入れ試料のそれより広いが、空冷試料の粒内のマトリックス析出の密度は水焼入れ試料のそれより 2~3 倍大きい。これらの観察事実は、前述の FROES ら²³⁾ および山本ら²⁴⁾ の観察と類似した内容をもつものであり、 $M_{23}C_6$ のマトリックス析出に過飽和空孔が重要な役割を果していることを示唆するものである。しかし、単独の型で存在する空孔が $M_{23}C_6$ のマトリックス析出に参与するというよりはむしろ空孔を含む複合体がマトリックス析出の核形成に重要な役割を果していることを示すものと考えられる。このようなものとして KEGG ら²⁵⁾は空孔-P-Cr-C の複合体を考えてい

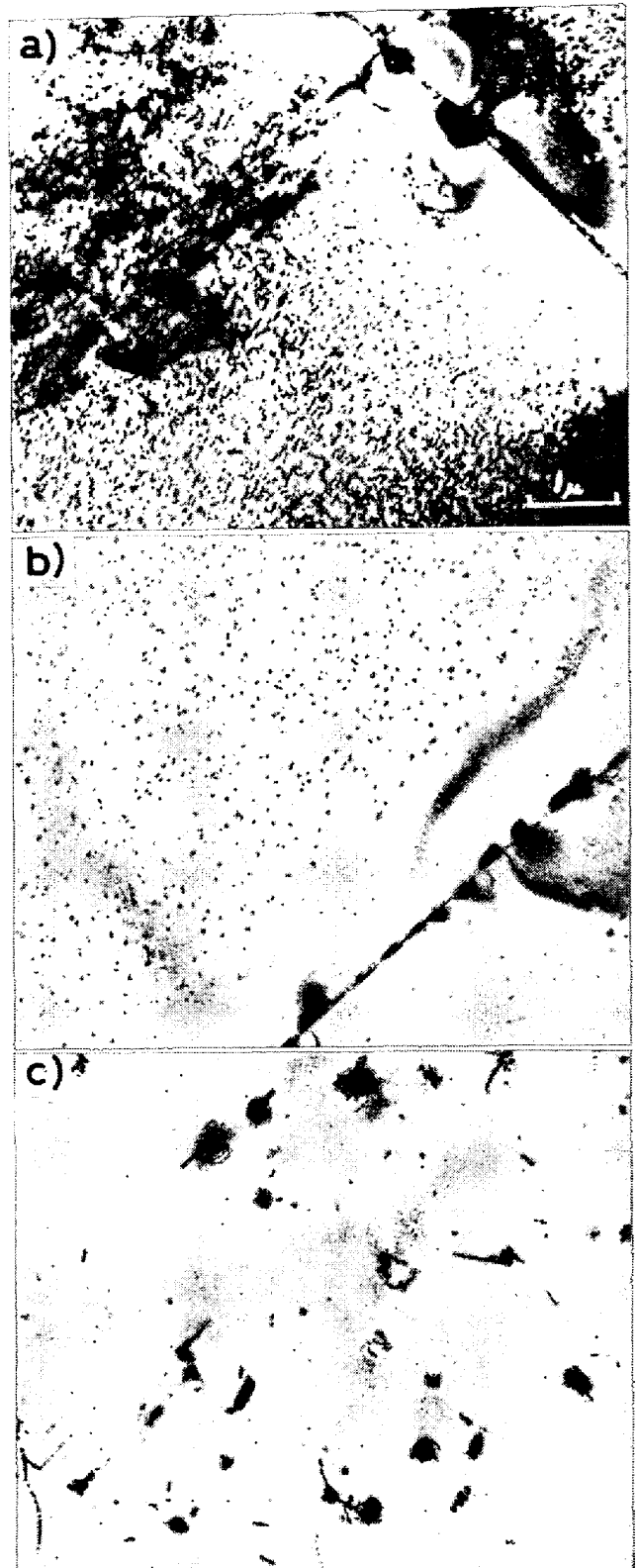


写真 4 0.1% りんを添加した 20%Cr-25%Ni-0.6%Nb-0.05%C オーステナイト鋼の NbC マトリックス析出に及ぼす固溶化温度の影響。固溶化温度に 15 min 保持後、700°C に直接焼入れ 50 h 時効した組織。固溶化温度は a) 1300°C, b) 1250°C, c) 1200°C。(SHEPHERD²⁶⁾による)

表 4 0.1% りんを添加した 20% Cr-25% Ni-0.6% Nb-0.05% C オーステナイト鋼の NbC マトリックス析出密度に及ぼす熱処理の影響 (SHEPHERD²⁶⁾による)

熱 処 理	粒子数 (cm ⁻³)	
1 300°C 固溶化+直接焼入れ 700°C × 50 h	1 × 10 ¹⁵	
1 250°C 固溶化+直接焼入れ 700°C × 50 h	3 × 10 ¹⁴	
1 200°C 固溶化+直接焼入れ 700°C × 50 h	N.O.*	
1 300°C 固溶化+室温まで空冷+700°C × 25 h	4 × 10 ¹³	
1 300°C 固溶化+直接焼入れ	950°C × 1/2 h	N.O.
	925°C × 1/2 h	N.O.
	900°C × 1/2 h	10 ¹³ (不均一)
	875°C × 1/2 h	3 × 10 ¹³ (不均一)
	850°C × 1/2 h	7.5 × 10 ¹³
	800°C × 2 h	1 × 10 ¹⁴
	750°C × 15 h	3.5 × 10 ¹⁴
	700°C × 50 h	1 × 10 ¹⁵
	600°C × 200 h	2 × 10 ¹⁵
	500°C × 1000 h	
+600°C × 200 h	2 × 10 ¹⁵	

* N.O.: マトリックス析出は観察されない

る.

以上、炭素を含有する Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加すると $M_{23}C_6$ のマトリックス析出が著しく促進されることを述べた。第 2 章で詳しく述べたように、炭素をほとんど含有しない Cr-Ni オーステナイト鋼にりんを添加すると焼入れ二次欠陥が容易に形成されるようになる。そこで $M_{23}C_6$ のマトリックス析出は、実はこの焼入れ二次欠陥上の析出ではないのかという疑念も生ずる。しかし、本章のはじめの部分でも述べたように、りんを添加した Cr-Ni オーステナイト鋼にさらに炭素を添加すると焼入れ二次欠陥の形成は抑制されるようであり、上述の可能性はほとんどないようである。おそらく、炭素添加による二次欠陥の抑制と $M_{23}C_6$ のマトリックス析出の促進とは深い関係があると想像される。

4.2 NbC 析出

最近 SHEPHERD²⁶⁾ はりん添加が Cr-Ni オーステナイト鋼中の NbC マトリックス析出を促進することを明らかにした。彼は 20%Cr-25%Ni-0.6%Nb-0.05%C オーステナイト鋼に 0.08% のりんを添加した試料を用いて、次のような実験結果を得た。

りんを添加しない場合は、マトリックス析出が起こる場合でもその分布は不均一で、析出密度も 10^{14} cm⁻³ 以下である。この場合には、粒内には積層欠陥型析出も観察される。りんを添加するとマトリックス析出が著しく促進され、積層欠陥型析出は観察されなくなる。まず、直接焼入れ時効条件を 700°C, 50 h とし、固溶化温度を 1300, 1250 および 1200°C とすると、写真 4 に見られるようにマトリックス析出の密度は大幅に変化し、その密度は 1×10^{15} , 3×10^{14} および 10^{13} 以下となる。次に、固溶化温度を 1300°C, 時効条件を 700°C, 50 h と一定にし冷却速度の影響を調べた。直接焼入れ時効では、前述のようにマトリックス析出の密度は $1 \times$

10^{15} cm⁻³ であるが、室温まで徐冷した後時効すると 1×10^{13} cm⁻³ に減少する。これらの観察は過飽和空孔がマトリックス析出の核形成頻度を著しく高めることを示している。さらに、固溶化温度を 1300°C と一定にし時効温度を変化させてマトリックス析出の密度を調べた。この結果を前述の固溶化温度依存性の結果とともに表 4 に示す。まず 950°C 以上ではマトリックス析出は起こらない。900 から 600°C の間では時効温度の低下に伴い、その密度は 10^{13} から 2×10^{15} cm⁻³ まで増大するが、600°C 以下の温度で時効しても密度がこれ以上増加することはない。

SHEPHERD²⁶⁾ は、核形成に及ぼす過飽和空孔の影響を古典的核生成理論に取り入れた RUSSELL²⁷⁾ の取り扱いを援用して、上述の観察事実を定性的に説明している。過飽和空孔によるマトリックス析出の促進効果には、溶質原子の拡散を促進しエンブリオの成長を速める効果と析出核の一部分を構成することにより核生成に対するエネルギー障壁の値を変える効果とがある。後者の効果は i) 過飽和空孔の消滅(析出核への空孔の析出)に伴う駆動力の増加と ii) 析出に伴う歪エネルギーを変化させる効果とからなっている。NbC 析出の場合、析出に伴う化学的駆動力と比較すると、i) の駆動力もエネルギー障壁を下げる方向にかなり寄与するが、オーステナイト母相と NbC との間に存在する 24% に及ぶ格子不整合度に基づく歪エネルギーを過飽和空孔が緩和する ii) の効果がさらに重要である。この ii) の効果が、マトリックス析出が起こるか否かを含めた、析出密度をおもに決定している。この空孔による歪エネルギーの緩和の程度は利用できる空孔の絶対量によつて決まるので、固溶化温度を指定することによりこの絶対量が決まってしまうれば、マトリックス析出密度はある一定の値を大幅に超えることはできないことになる。

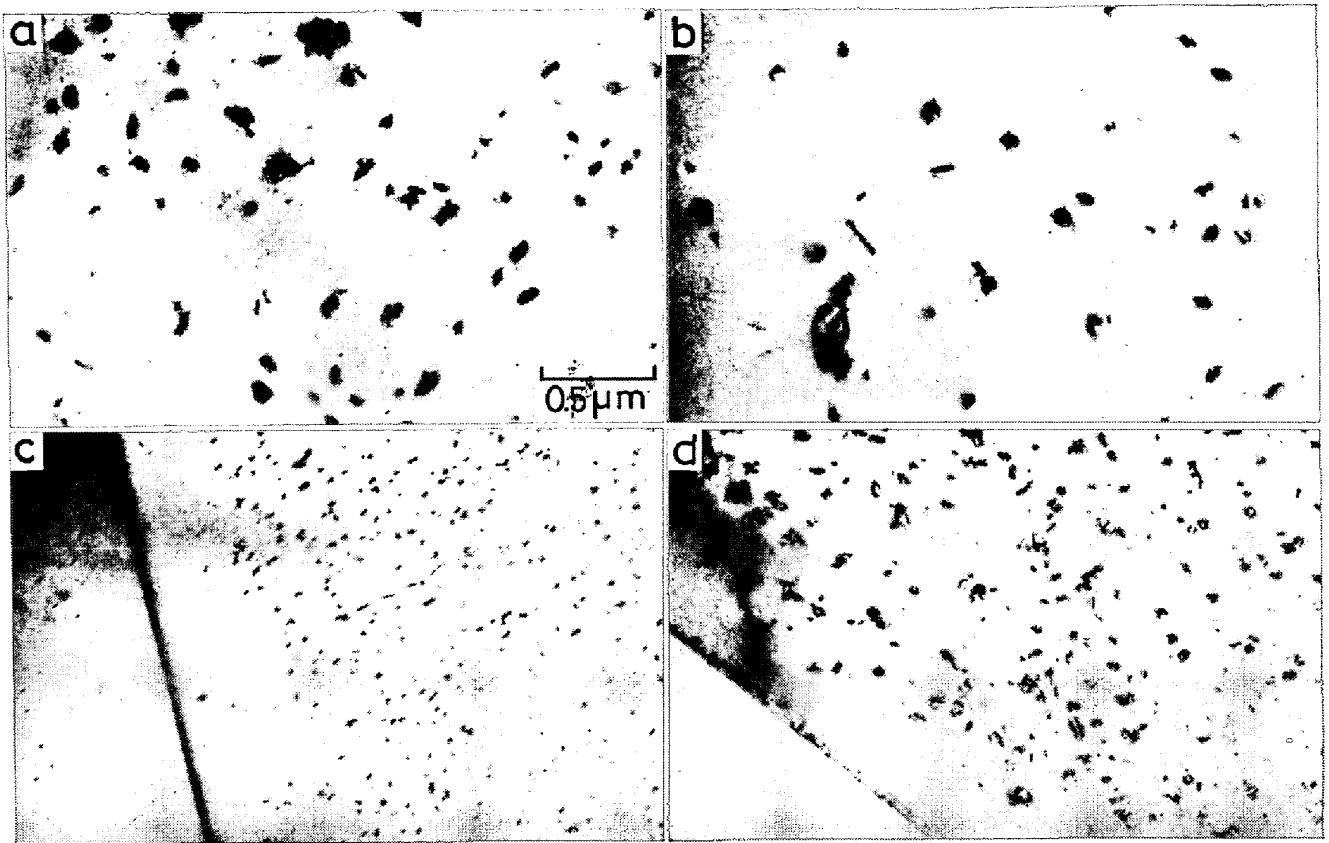


写真 5 0.4% 窒素を添加した高純度 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.3%P オーステナイト鋼における Cr_2N のマトリックス均一析出. a)—c) の固溶化処理は 1250°C , 0.5 h. a) 750°C , 5 h 直接焼入れ時効. b) 室温まで徐冷後, 600°C , 50 h 時効. c) 600°C , 50 h 直接焼入れ時効. d) 1150°C , 0.5 h 固溶化後, 600°C , 50 h 直接焼入れ時効. (西村ら⁹⁾ による)

これらの理論的考察は実験事実をよく説明するものではあるが、りんを添加しない場合には、固溶化温度を高くして過飽和空孔濃度を高くしただけではマトリックス析出頻度はそれほど増大せず、単に過飽和空孔濃度だけでなくりん添加それ自身の効果が重要であることがわかる。この点について、実験的な直接的証拠はないが、SHEPHERD²⁶⁾ はりんが空孔をトラップするような効果をもち、りんを添加した場合は空孔のマトリックス中での寿命が長くなり、析出の核形成に空孔がより有効に利用されるようになるのであろうと述べている。

4.3 Cr_2N 析出

Cr_2N は Cr-Ni オーステナイト鋼中には著しく析出し難い相である²⁰⁾。例えば、0.6% 以上の窒素を含有した 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼では、析出速度が速い $700\sim 800^\circ\text{C}$ 時効でも粒内の Cr_2N 析出は数十時間後にはじめて観察されるようになり、その析出密度も 10^{11} cm^{-3} と著しく少なく分布も不均一である。

最近西村ら⁹⁾はこの Cr_2N もりんを添加したオーステナイト鋼中では粒内に高密度のマトリックス析出を起こすことを明らかにした。写真 5 は彼らの観察した Cr_2N のマトリックス析出を示したものである。0.3% のりんを添加した 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイ

ト鋼に 0.4% の窒素を添加して 1250°C の固溶化温度から $750\sim 600^\circ\text{C}$ の時効温度に直接焼入れ時効すると Cr_2N が粒内に微細均一にマトリックス析出する。写真 5(c) は 600°C , 50 h 焼入れ時効組織でマトリックス析出の密度は $8\times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ である。この種の析出にしばしば観察されるように、結晶粒界近傍および転位の近傍には無析出帯が観察され、マトリックス析出に過飽和空孔が重要な役割を果たしていることを示唆している。事実、直接焼入れ時効条件を 600°C , 50 h と一定にして、固溶化温度を 1150°C に下げると、写真 3(d) に示すようにマトリックス析出密度は $2\times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ となり、固溶化温度が 1250°C の場合より密度が減少する。また、 1250°C の固溶化温度から徐冷後 600°C , 50 h 時効した場合のマトリックス析出の様子を写真 5(b) に示すが、その密度は $4\times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ と写真 5(c) の場合より 1 桁以上少なくなる。これらの観察から Cr_2N のマトリックス析出に対しても過飽和空孔はその頻度を著しく高める効果のあることが明らかである。この場合も、りんを添加しない試料では固溶化温度を高くして過飽和空孔濃度を高めただけではマトリックス析出はほとんど起こらず、マトリックス析出に対してりん添加それ自身の効果も大きいことは NbC のマトリックス析出の場合

と同様である。なお、固溶化温度を 1250°C と一定にして直接焼入れ時効温度を 750°C に上げると写真 5(a) に見られるように、マトリックス析出の密度は $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と 600°C 時効のそれより一桁以上低下することも NbC のマトリックス析出の場合と類似している。

以上、 Cr_2N のマトリックス析出は前節で述べた NbC のマトリックス析出とその挙動がよく対応しており、NbC の場合と同様な理由でマトリックス析出が促進されているものと考えられる。ここで Cr-Ni オーステナイト鋼中で析出し難い Cr_2N のマトリックス析出がりん添加によつて促進されたということは、他の多くの炭化物、窒化物のマトリックス析出にもりんが有効に作用することを強く示唆するものと考えられる。

5. おわりに

これまでの章で、固溶化温度および冷却速度、すなわち焼入れ過飽和空孔に依存する Cr-Ni オーステナイト鋼の時効組織に関する実験結果について、実験条件などを含めて詳細に述べた。これらの時効挙動は、非常に多くの研究が行なわれてきているアルミニウム合金のそれに類似した点が多い。しかし、Cr-Ni オーステナイト鋼の場合は、まず母相が少なくとも 3 元以上の高濃度合金であること、この母相に特定の元素を添加したとき焼入れ過飽和空孔の時効組織に及ぼす効果が顕在化すること、さらに炭化物、窒化物の析出については炭素、窒素などの侵入型固溶元素の影響が現われることなどの特徴がある。前章までの記述からも推察できるように、これらの特徴についての統一的理解は不十分な状態であり、時効組織変化を利用した組織制御がどの程度まで可能であるのかについてもほとんどわかっていない。

このように、Cr-Ni オーステナイト鋼の焼入れ過飽和空孔の時効組織に及ぼす影響に関する研究は、緒についたばかりであり、本資料ではこれまでの主な観察結果を羅列して書きとどめたようになってしまったが、この方面の研究に関心を持たれる助けとなれば幸である。

本資料をまとめるに当たり、有益な討論をいただいた田中徹博士に感謝いたします。

文 献

- 1) P. B. HIRSCH, J. SILCOX, R. E. SMALLMAN and K. H. WESTMACOTT: *Phil. Mag.*, 3(1958), p.897
- 2) 例えば, 幸田成康編: 合金の析出 (1972) 丸善
- 3) 例えば, 桐谷道雄: 結晶格子欠陥 (1969), p. 308 朝倉書店
- 4) G. HENRY, H. J. HARDING, J. PHILIBERT and J. PLATEAU: *Mem. Sci. Rev. Met.* 64(1967), p. 11
- 5) A. F. ROWCLIFFE and B. L. EYRE: *J. Phys. pt F (Metal Phys.)*, 1(1971), p. 771
- 6) A. F. ROWCLIFFE and R. B. NICHOLSON: *Acta Met.*, 20(1972), p. 143
- 7) A. AZARIAN, M. DACUNHABELO and J. LETEURET: *Scripta Met.*, 9(1975), p. 185
- 8) 西村隆宜, 田中 徹, 菊池 実, 田中良平: 日本金属学会講演概要, (1976 年 10 月), p. 181
- 9) 西村隆宜: 東京工業大学修士論文, (1977)
- 10) R. A. PERKINS, R. A. PADGETT, Jr. and N. K. TUNALI: *Met. Trans.*, 4 (1973), p. 2535
- 11) M. KIKUCHI, T. TANAKA and R. TANAKA: *Met. Trans.*, 5(1974), p. 1520
- 12) 田中 徹, 菊池 実, 田中良平: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 16(1975), p. 149
- 13) 田中 徹: 東京工業大学博士論文, (1976)
- 14) J. S. T. Van ASWEGEN and R. W. K. HONEYCOMBE: *Acta Met.*, 10(1962), p. 262
- 15) F. B. PICKERING: *Proc. Symp. No. 15, Nat. Phys. Lab.*, (1963), The Relation between Structure and Strength in Metals and Alloys, [Her Majesties Stationary Office, London] p. 397
- 16) R. W. K. HONEYCOMBE, J. S. T. Van ASWEGEN and D. H. WARRINGTON: *ibid.*, p. 379
- 17) J. M. SILCOCK and W. J. TUNSTALL: *Phil. Mag.*, 10(1964), p. 361
- 18) F. H. FROES, R. W. K. HONEYCOMBE and D. H. WARRINGTON: *Acta Met.*, 15 (1967), p. 157
- 19) 西村隆宜, 田中 徹, 菊池 実, 田中良平: 未発表
- 20) 田中 徹, 菊池 実, 田中良平: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 17(1976), p. 1
- 21) A. G. ALLTEN, J. G. Y. CHOW and A. SIMON: *Trans. ASM*, 46(1954), p. 948
- 22) B. R. BANERJEE, E. J. DULIS and J. J. HAUSER: *Trans. ASM*, 61(1968), p. 103
- 23) F. H. FROES, M. G. H. WELLS and B. R. BANERJEE: *Met. Sci. J.*, 2(1968) p. 232
- 24) 山本 優, 小林光征, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, 60(1974), p. 239
- 25) G. R. KEGG, J. M. SILCOCK and D. R. F. WEST: *Met. Sci.*, 8(1974), p. 337
- 26) J. P. SHEPHERD: *Met. Sci.*, 10 (1976), p. 174
- 27) K. C. RUSSELL: *Scripta Met.*, 3(1969), p. 313