

技術資料

UDC 543.064 : 543.422.8 : 543.423.8 : 669.14

界面分析法の進歩と鉄鋼材料研究への応用*

井 上 泰**

Progress in Methods of Surface and Interface Analysis and Their Application to Iron and Steel Research

Tohru INOUE

1. はじめに

鉄鋼材料というものは決して均一なものではなく、いろいろな種類の異物が入っていて、それらがいろいろな性質を変えている。これらの各種の異物を調べるための技術の進歩とともに、それらに応じた材料の進歩がなされてきた。例えば、内部摩擦という観察方法によりダイナミックな鉄の挙動がわかるようになり、非時効性鋼板の開発に貢献してきたし、X線極点図法により結晶方位の問題や集合組織の問題がわかってきて、電磁鋼板や深絞り用鋼板の発展に大きな寄与をしてきた。異物が塊の形で入っているものについては、電子顕微鏡やX線マイクロアナライザーでよくわかるようになりその役割がはつきりしてきた。

ところが、このような三次元的なものほかに、厚みが二～三原子層から数十原子層という面状の異物があり、こういうものは今まで分析もできなかつたしもちろん観察もできなかつた。しかし、こういう二次元のものが鉄鋼材料の基本的な特性に大きな影響を与えている。例えば、ステンレス鋼が錆びにくいのは表面にごく薄い不働態皮膜があり、そこは鉄とは全く別なものであり、これが錆を防いでいる。また、鉄の結晶粒界には鉄以外の元素が偏析しており、これが結晶粒界の強度を下げている。このように表面および界面の性質は鉄の錆びやすさや割れやすさに直接影響しており、そこがどのような組成になつているか、どういう状態になつているかというところは昔から問題にされてきたが、数原子層というごく薄い層の分析ができなかつたため今までは想像の域でなかつた。ところが、表面分析という新しい分析技術の出現によりこのようなことが直接わかるようになった。ここ10年の進歩は特に著しく、各種表面分析法についての測定装置の改良進歩にともない、最近では高い

精度の測定値を高感度でえられるようになってきている。その結果、表面、界面に関することがはつきりとわかってきて、この分野の技術が大きく発展しようとしている。以下界面分析の最近の進歩によりどの程度のことかわかるようになつたかの概要を述べ、鉄鋼材料研究の各分野に対する応用について紹介する。

2. 界面分析技術の進歩

界面分析*技術としてはいろいろあるが、鉄鋼材料の研究に活用されているのは、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (ESCA**) およびイオンマイクロアナリシス法 (IMA***) の3つが主であり^{1)~3)}、ここ数年鉄鋼材料についての応用は著しいものがある。その最大の理由は測定が比較的手軽に行えるようになったことと測定結果が十分に信頼できるものであることが認識されてきたことによる。上記3種の機器の特徴をX線マイクロアナライザー (EPMA) と比較して表1に示す。

分析対象深さはいずれも30Å以下であり、ごく薄い表面層が分析できる。IMAは一次イオンを表面にあてて表面原子を剝離してはその二次イオンを質量分析するのであり、本質的にÅオーダーの分析が可能である。AESは電子ビームをあてて出てくるオージェ電子のエネルギーを測ることにより、またESCAはX線をあてて出てくる光電子のエネルギーを測ることにより、元素分析をするものであるが、オージェ電子および光電子の固体中の脱出深さが30Å以下と非常に小さいので、表面層のみの分析をすることになる。

AESの検出感度は鉄鋼材料において特に重要な不純

* いずれも本来機能としては表面を測定するものであるので“表面分析”とよぶほうがよいが、内容的には表面および界面の分析が可能であるという意味でここでは“界面分析”とよぶことにする。

** 最近ではXPSとよぶほうが多くなっている。

*** 広くはSIMSと呼ばれる。ここではすべてIMAとよぶことにする。

* 昭和54年2月19日受付 (Received Feb. 19, 1979) (依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp. 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

表 1 各種表面分析機器の特性と特徴

装置名	励起ビーム	信号	検出限界	最小分析面積	深さ方向分析	分析対象深さ	最高真空度	特徴
IMA (イオンマイクロアナライザー)	イオン (O_2^+, Ar^+)	イオン	0.1~500ppm	$3\mu m\phi$	可	~Å	2×10^{-7} Torr	局所微量分析 (高感度EPMA) 深さ方向分析
AES (オージェ電子分光装置)	電子	オージェ電子	~0.1%	$3\mu m\phi$	可	5~20Å	5×10^{-11} Torr	最表面深さ方向 の半定量分析
ESCA (X線光電子分光装置)	X線	光電子	~0.5%	5mmφ	可	10~40Å	5×10^{-11} Torr	ケミカルシフト を利用した状態 分析
EPMA (X線マイクロアナライザー)	電子	X線	~0.05%	$1\mu m\phi$	不可	~μm	5×10^{-5} Torr	局所の定量分析

物元素 S, P, O, N や C, B などの軽元素に対してよく、重元素に対しては比較的悪い。これは EPMA の場合とは逆の関係になっている。IMA の感度はビーム径およびスパッタ速度により変わるが、最もよい条件では EPMA の $10 \sim 10^3$ 倍で、AES, ESCA よりはるかによい。ただし元素によつて感度が大きく変わり、鉄鋼材料において重要な微量元素 Si, Mn, Al, Cr, V, Ti, B などに対して極めて感度がよい。C, N, S などに対しては比較的感度が悪い。図 1 に一例を示す⁴⁾。一次イオン種をうまく選び、強度の高い二次イオンをとり出すことにより感度を向上させることが行われている。ESCA は一般に AES より感度が悪いが、Mn, Cr など特定の元素に対しては ESCA の方が有利である⁵⁾。

次に定量性であるが、IMA が最も定量性はよい。ただ

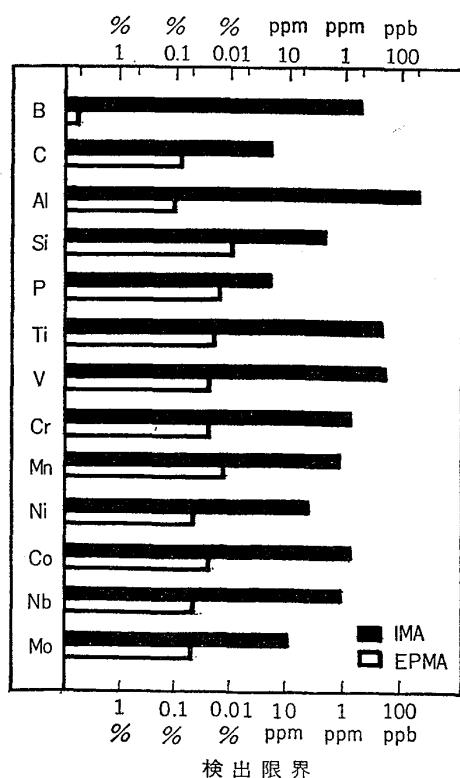


図 1. EPMA と IMA の検出限界の比較⁴⁾

し、鉄と鉄の酸化物からでは Fe の二次イオン生成効率が異なるので、表面酸化皮膜中の元素の定量には酸化物中のイオン生成効率を求めておく必要がある。AES でも主成分により元素の感度が変わるという問題はあるが、各成分系ごとに元素濃度とピーク高さ (dN(E)/dE のピークからピークまでの高さ) の間には比例関係がよく成立ち、それぞれ用いる鋼成分に近い成分についての相対感度因子を用いれば比較的定量性はよく、実用的にはあまり問題ないことが確かめられている。図 2 は Fe-Ni 合金における Ni 含有量と Ni ピーク高さの関係を示すが、30 at% までほぼ比例関係が成立つ⁶⁾。従つて、Ni 合金で求めたものではなく、鉄鋼材料中の Ni ピークで求めた相対感度因子を用いれば、実用的には十分であることを示す。表 2 はこのようにして求めた相対感度因子を用いて、Fe-25Cr-3Mo, Fe-18Cr-2Mo 合金 (へき開面) および SUS 304 の定量値と化学分析値を比較して示したものであるが、両者が非常によく一致していることがわかる⁶⁾。更に、定量的な値をうることを目的として、適切なバックグラウンドを差引いて N(E) の積分面積を求めること⁷⁾ や各種の補正も検討されている。ESCA は定量的な使い方はあまりされない。最近の傾向としては、IMA, AES, ESCA とともにコンピュータの利用が盛んになつている。

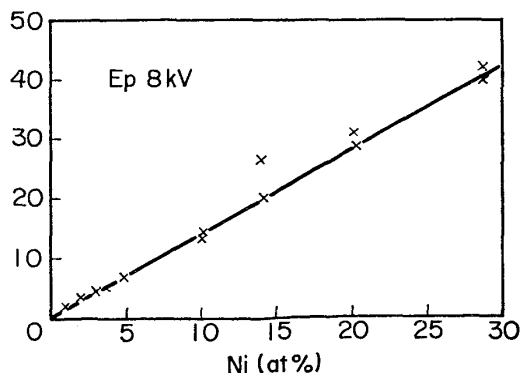


図 2. Fe-Ni 二元合金における Ni 量と Ni ピーク高さとの関係⁶⁾

表 2 鉄合金における AES のピーク高さ値による定量分析の評価⁶⁾

(wt %)

Speimen	25Cr-3Mo-Fe			18Cr-2Mo-Fe			SUS 304			SUS 316			
	Cr	Mo	Fe	Cr	Mo	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe
CHEM. ANAL.	24.92	3.31	71.76	18.41	2.18	79.41	19.08	9.25	72.67	16.67	12.90	2.44	67.99
AES	25.4	3.51	71.2	18.7	2.4	78.9	19.1	8.7	72.2	16.8	12.8	2.5	67.9

Primary electron beam energy: 2 kV 25 Cr-3Mo-Fe, 18 Cr-2Mo-Fe, 5 kV SUS 304, SUS 316.

元素の濃度だけでなく化学結合状態が知りたい場合には、ESCA が最も適している。ESCA が目的とする対象に活用できるかどうかは、対象とする元素の存在量と元素の結合状態の差による化学シフトの大きさで定まる。一方、AES でも特定のものについては化学結合についての情報がえられる。例えば、Si と SiO_2 、Al と Al_2O_3 などの区別はできる。鉄鋼材料において重要な元素である C も、ピークの形からセメントタイトの C、グラファイトおよび無定形の C の区別ができる。IMA では今のところ化学結合についての情報はえられない。

界面分析では最表面の情報のみならず、深さ方向にどのような変化をしているかということもわかる。IMA は本質的にスパッタしながら測定する技術であるが、AES でも ESCA でも、 Ar^+ スパッタリングにより表面原子層を剝離しては測定をくり返すことにより、表面から深さ方向の各元素の濃度のプロファイルがえられる。単位時間に剝離される深さは、長時間一定条件でスパッタし、その深さを干渉顕微鏡などで求めることによつてえられる。

ところで、表面とか界面は決して一樣なものではないので、深さ方向の元素分布以外に、面内でどのように元素が分布しているか、ということも問題になることが多い。例えば、結晶粒界などでは析出物などが存在し、結晶粒界ごとの差も当然考えられる。このような情報をうるためには、一次ビームの径が細いことが必要である。この点に関し最も有利なのが、電子ビームを使う AES であり、最近では、電子銃として電界放射型のものが使われ、 300\AA 位までの情報がえられるようになっている⁸⁾。IMA についても $1\mu\text{m}$ までは実用的に可能であり、更に細いビーム径のものが研究されている。ESCA は X 線を用いるので原理的に絞ることはできない。実用的にはたかだか直径 2 mm 程度が最小である。従つて、ミクロの不均一、例えば結晶粒界周辺が優先的に酸化されている、というようなことがあつてもわからない。AES や IMA の元素分布の情報と併用して解釈することが好ましい。

鉄鋼材料の研究に活用する際、その付属装置も重要である。表面の問題は比較的単純に測定できるが、結晶粒界のような鉄鋼材料の内部界面の解析を行いたい場合には、超高真空中でその部分を表面に出さないと測定ができない。このため試料破断装置がつけられる⁹⁾。また、

高温での現象を直接調べるための高温加熱機構や高温割れを再現するための高温引張試験を超高真空装置に組込んで、そのまま割れ表面を測定する¹⁰⁾ ことなども行われている。高純度水素ガス中で引張破断させると粒界割れを生ずる現象を利用して、粒界破壊しにくい材料の粒界に偏析する化学成分を求める試み¹¹⁾ やその他の工夫¹²⁾ などもなされている。

測定上の問題としては、一次ビームにより試料表面での分解、脱離、吸着、表面拡散などの現象が誘発される可能性があることが指摘されており、また、深さ方向の分析を行う場合に、イオンスパッタリングにより特定の元素が優先的にとび出したりと残されたりすることがある。このほかいろいろ問題はあがるが、鉄鋼材料に应用する場合は、定性的あるいは半定量的な情報で十分な場合が圧倒的に多いので、個々のケースで上記の問題点を十分認識の上応用すれば問題は少なく、現在では十分信頼でき役に立つ情報を与える段階にあると考えられる。

3. 鉄鋼材料の表面に関する問題への応用

鉄および鉄鋼の最大の弱点は錆びやすいということで、この点に関し非常に多くの研究が昔からなされてきた。この基本問題に対する抜本的解決はなされておらず、将来にわたつて更に研究がつづくことは間違いない。この問題に対し、材料面から錆を防止する一つの方向がステンレス鋼であり、一方、表面にいろいろな処理を施して防食するのがぶりきなどの表面処理鋼板である。そのいずれに対しても界面分析技術が大きな寄与をし、基本的なことがいろいろとわかつてきた。以下これらについて述べる。

3.1 ステンレス鋼の不動態皮膜

耐食性は、表面に形成される不動態皮膜の化学的および物理的性質に依存しているため、皮膜の構造、組成を明らかにすることが重要である。ポテンショスタットの発展に伴い、分極曲線を測定することによつて、ステンレス鋼の電気化学的挙動がよくわかるようになった¹³⁾。しかし、なぜステンレス鋼が広範囲な環境の下で不動態化し、腐食速度が小さくなるかは明らかにされなかつた。エリプソメトリーの測定により、これらの不動態皮膜の厚さは $10\sim 50\text{\AA}$ と非常に薄いことがわかつてきた。主として AES および ESCA の活用により、このように薄い皮膜の組成について基本的な挙動がいろいろ

と解明されてきた。特に、ESCA は、酸化膜の O, OH, H₂O などが区別できるので、重要な知見がえられる。

不働態皮膜の形成には、Cr の影響が大きいことがよく知られているが、ステンレス鋼および Fe-Cr 合金では、表面皮膜に Cr の濃縮が起こっていることが明らかにされた^{14)~17)}。Cr 濃度 13% を境に耐食性は急激に向上するが、これに対応して、表面皮膜中の Cr 濃度が急激に増加していることも測定の結果わかつた¹⁴⁾。Fe-Cr 二元合金について、Cr の濃度や不働態化条件などにより膜の組成がどう変わるかを AES で調べた結果では、図 3 に示すように、合金中の Cr 濃度の多いほど、不働態化時間の長いほど、皮膜中の Cr 量は多くなつており、皮膜中の Cr 量が多いほど皮膜が強いことがわかる¹⁶⁾。一方、Ni などはほとんど濃縮していない。

これらの不働態皮膜の主成分は CrO_x(OH)_{3-2x}·nH₂O とあらわされる^{18)~20)}。18-8 ステンレス鋼では、皮膜の性質が 0.4V (v. s. SCE) を境にして異なる。ESCA による O のスペクトル解析から、不働態化電位が貴になると OH 基の少ないものになり、0.4V 以下では主とし

て水和クロム酸化物、それ以上では (Fe, Cr, Ni) の酸化物であることが示された¹⁵⁾。しかし、酸化物と水和酸化物から成る多層皮膜か、それとも MOOH から成る単層皮膜かは意見が一致していない。

なお、過不働態域で生成した皮膜はほとんどが鉄の酸化物であり、Cr などの濃縮はみられない。

ステンレス鋼は、Cl⁻ イオンなどのアニオン種を含む水溶液中で使用すると、孔食という局部的な不働態破壊が生ずることがあり問題になる²¹⁾。耐食性、特に、耐孔食性の観点から、高 Cr フェライトステンレス鋼への Mo の添加は非常に有効である。AES 測定結果、SUS 304, SUS 316 ステンレス鋼の表面には、製造状態で Mo が濃縮しているという報告²²⁾もあるが、重クロム酸液や硝酸液で形成された SUS 304, 316, 347 の不働態皮膜には、Mo や Si は濃縮しておらず、Cr の濃縮のみが認められる²³⁾。この点を明らかにするため、5% H₂SO₄ 中で 0~0.8V (v. s. SCE) の電位で不働態化した Fe-25Cr, Fe-25Cr-3Mo 合金の AES 測定結果によると、Mo は皮膜中の Cr 濃度を著しく高める¹⁴⁾。しかし、深さ方向濃度分布の測定から、Mo は皮膜下にあり、最表面にはほとんど検出されない。一方、Cl⁻ イオンが存在する溶液中では、Mo が皮膜中に検出される。このような測定結果から、不働態皮膜の破壊されたところに MoO₄⁻ が吸着し、そこをふたたび不働態化することにより、Mo が活性溶解を防止しているとしている¹⁴⁾。

ステンレス鋼の酸化により生ずる皮膜組成についても ESCA により調べられている²⁴⁾²⁵⁾。

ステンレス鋼などの耐食性合金鋼の腐食挙動は、前処理の方法によつても大きく変わることがあり、ESCA, AES を用いて、前処理により表面組成がどのように変わるかが検討されている²⁶⁾。

3.2 冷延鋼板の表面

冷延鋼板の表面は、単純な鉄の酸化物または水酸化物と考えられていたが、界面分析の適用により、表面にはいろいろな元素が濃縮していることがわかつてきた。このような表面性状がいろいろな問題と関係する。また、製造条件によつても変わる²⁷⁾²⁸⁾。

酸洗工程以後の表面元素の挙動を、工程ごとに、AES, IMA で調べた結果²⁹⁾では、次のことが明らかにされている。冷延後の鋼板表面には 20Å ぐらいの圧延油の膜が残っており、このほか水からくる Ca なども残っている。次に、油をけん化により取りのぞくためオルソ珪酸ソーダで脱脂したあとでは、油はとれているが、SiO₂·nH₂O という形のシリカ膜が 20~30Å の厚さで生成している。イオン像で見ると、この膜は一様についている。N₂-5% H₂ 雰囲気中で BAF 焼鈍 (660°C, 1~10h) したあとでは、Mn, Cr, P などの著しい表面偏析がみられる。表面のグラファイトは大きな点状に分布しており、Mn, Cr の添加はグラファイト析出を抑えるが、前

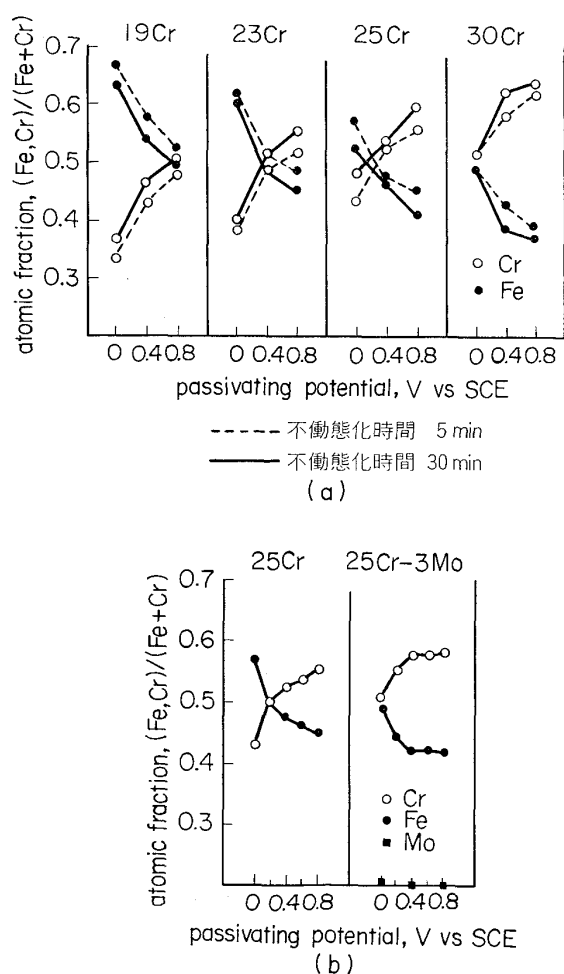


図 3. AES による不働態皮膜の解析¹⁶⁾ (a) 5% H₂SO₄ 中で生成した不働態皮膜の Fe, Cr 量 (b) Fe, Cr 量に及ぼす Mo の効果

述のシリカ膜もグラファイト抑制に効果がある。このCは油の分解により表面からくるものと、内部のCが拡散してくるものから成る。また、連続焼なましでは、時間が短いのでシリカ膜と下地の相互作用は少く、Mnなどの濃化も少い。

このようなC, Mn, Si, Cr, Al, Pなどの表面偏析について、IMA, AES, ESCAを活用して化学成分、焼なまし条件、雰囲気の影響が系統的に調べられ、次のこ

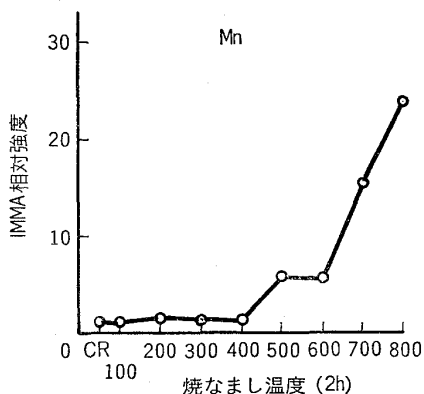
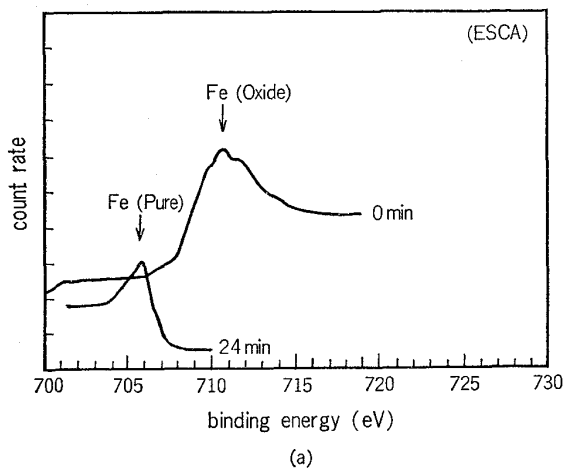
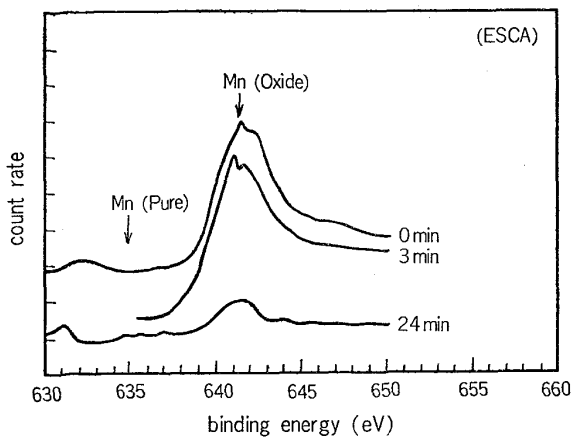


図 4. Mn の表面濃化と焼なまし温度の関係 (IMA)³¹⁾



(a)



(b)

図 5. 冷延鋼板表面の ESCA による解析³⁰⁾
(a) Fe (b) Mn

とが明らかにされた^{30)~34)}. 電解清浄工程で表面に析出する Si は焼なましで減少し、一方、鋼中の Si は焼なましにより表面に濃化する。この Si は SiO_2 より価数の少ない状態になっている。Mn などは 500°C 以上の温度で偏析し(図 4)、焼なまし時間が長くなると濃度は増す³¹⁾. 表面濃化は焼なまし雰囲気の影響をうけ、特に、P は露点 -20°C では濃化しないが、 $+10^\circ\text{C}$ では時間とともに増す。Mn などは最表面では一様に分布しているが、内部では粒界に濃化している。P は粒界に濃化している。

このような表面濃化の現象は、焼なまし雰囲気が Fe に対しては還元性であるが、Mn や Si などに対しては酸化雰囲気になっていることから、Mn や Si が選択酸化をうけ、表面へ拡散してくることで説明される。このような選択酸化は、ESCA で状態分析をすることにより確認されている³⁰⁾(図 5)。超高真空中で焼なましした場合は、雰囲気と鋼板表面との化学反応は無視でき、表面偏析は Gibbs の平衡偏析になり、C, N, P, S などが濃化する³⁵⁾. 実際の焼なまし雰囲気は、たとえ保護雰囲気であっても Mn や Si などの選択酸化はさげられない条件になっており、平衡偏析とは異なる現象である。

3.3 表面処理鋼板の皮膜

表面処理鋼板の製造条件と皮膜構造との関係は従来ほとんど明らかにされておらず、経験的に作業条件がきめられてきた。最近、実用性能との関係を明らかにするため、界面分析により皮膜組成の解析がなされている。

すずをメッキしたぶりきに代つて鋼板表面に一種のクロメート処理を行つた鋼、ティンフリースチール (TFS-CT) の表面皮膜は、クロム水和酸化物層と金属クロム層の二重構造から成つてることが予測されてきた³⁶⁾が、AES により直接確かめられた。Cr, Fe, O の深さ方向の変化を調べた結果³⁷⁾では、表面では Cr の酸化物(または水酸化物)、その下に金属 Cr, Cr と Fe の合金層* が存在する。同様な解析は ESCA, IMA でもなされている^{38)~40)}。

電気メッキブリキは、耐食性、塗装密着性をよくするため、表面不働態化のためのクロメート陰極処理が施される。この化学処理による不働態皮膜の構造・組成は不明な点が多く、特に、三価の酸化クロムのみから成るのか、金属クロムとの二層から成るのか、について見解がくいちがつていた。ステンレス鋼の場合と同じく、膜が $50\sim 100\text{\AA}$ と薄いため電子回折などでは明瞭なパターンがえられず、従来は電気化学的方法や化学的方法など間接的にしか調べられなかつたからである。重クロム酸ソーダ中で陰極電解した不働皮膜の AES スペクトルの解析から、皮膜は主として水和酸化クロム $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から成り、外層では水和の程度が高く、内層ほど無水物

* Cr と Fe が 2 層でもスパッタが一様でないため境界層では合金層があるように測定されることもあるので、注意が必要である。

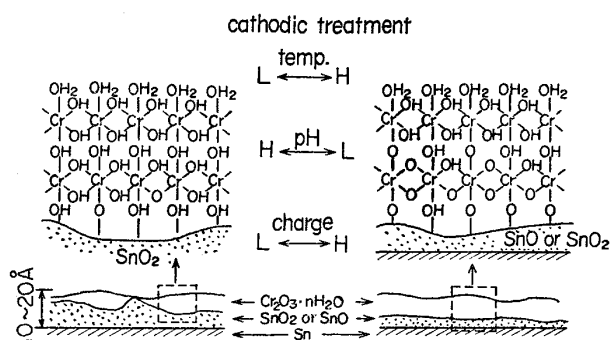


図 6. プリキのクロメート皮膜の模式図⁴²⁾

Cr₂O₃に近いことが明らかにされた⁴¹⁾⁴²⁾. このような解析には一般には ESCA の方が適しているが, AES でも Cr の三つのピーク位置が金属 Cr と Cr₂O₃, Cr(OH)₃ とで異なっており, また Cr₂O₃ と Cr(OH)₃ とでは Cr のピーク形状に違いがあることからこの三者は区別できる. このような解析によつて, ぶりきのクロメート処理条件 (濃度, pH, 電流密度) によつて皮膜組成がどのように変わるかも明らかになった. 図 6 はこれを模式的に示したものである. ESCA による解析も行われている⁴³⁾⁴⁴⁾. 金属クロムの存在も報告されているが, その量はわずかであり, 大部分が酸化クロムから成っている.

溶融亜鉛メッキ鋼板の極表面酸化皮膜を IMA, ESCA, AES で調べた例もある. 亜鉛鉄板の表面には種々の元素が偏析しており⁴⁵⁾, 亜鉛メッキ鋼板のりん酸塩処理皮膜の密着性評価に Adhesion Index (A. I.) が提案されている⁴⁶⁾. $A. I. = [Zn] \times [O] / [C]$, ここに [Zn], [O], [C] はそれぞれ AES によつて測定された Zn, O, C のピーク強度である. 一方, 正常なりん酸塩皮膜を与える亜鉛鉄板と不良な皮膜を与える亜鉛鉄板の表面層の成分を IMA で調べた結果, 表面には Zn, O のほか Al, Si, Fe, Mg, C, K, Na, Ca, Ti, P などが検出された. しかし, 正常部と不良部で差があつたのは Al, Si, Fe, C であつた. Al, C について AES で詳細に調べた結果, Al は酸化状態で存在しており (ケミカルソフトからわかる), このような知見をもとに Al と C の表面濃度とりん酸処理性について調べた結果, $R. I. (Reactivity Index) = [Zn] / [Al] \times [C]$ (いずれも AES で測

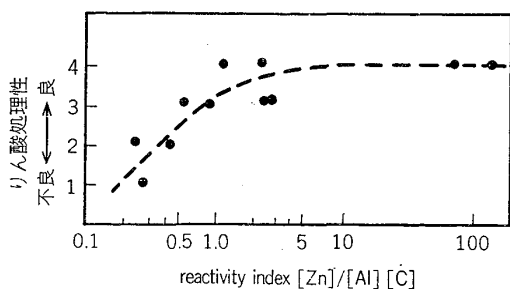


図 7. 亜鉛鉄板の表面性状とりん酸処理性の関係⁴⁷⁾

定された表面濃度) とりん酸処理後の塗料密着性評価との間により相関があることが見出された⁴⁷⁾ (図 7).

4. 鉄鋼材料の粒界の脆化, 割れに関する問題への応用

材料内部の研究の主流は組織制御であり, 結晶粒度や析出物制御などが多くの新しい鉄鋼材料の開発に役立つてきたし, これらの研究には光学顕微鏡, 電子顕微鏡, EPMA などが大きな寄与をしてきた. この傾向は今後も変わることはないと思われる. 一方, 各種の粒界脆化, 粒界腐食, 応力腐食割れ, 水素脆性, 熱間脆性等結晶粒界あるいは割れに関する重要な問題も数多くあり, 界面分析技術の応用によつてはじめて現象が解明されたものが多い⁴⁸⁾⁴⁹⁾.

4.1 粒界脆化

フェライト系の鋼の破断は高温域では延性破壊, 低温域では脆性破壊であるが, 脆性破壊の多くは粒内へき開破壊である. 不純物元素の粒界偏析等何らかの原因で結晶粒界が弱くなると粒界破壊を起こす. 焼入れ焼もどし鋼を脆化温度域に保持する場合が典型例であるが, 焼もどし時あるいは高温焼もどし後の徐冷, オーステナイト温度域からの徐冷によつても起こり, 溶接金属の粒界割れのように凝固後の徐冷でも脆化が生ずることもある. 応力除去焼なまし時の脆化やこのような脆化温度域で長時間使用される場合などは特に問題になる.

4.1.1 高温焼もどし脆性⁵⁰⁾

高温焼もどし脆性は, Cr や Ni などの合金元素を含む低合金鋼を 350~600°C に保持すると生じ, 旧オーステナイト粒界に沿つた破壊が起こり, 延性-脆性遷移温度が上昇するという特徴をもち, 長いこと研究されてきたものである. 数多くの機械試験結果から推定されてきたことが, 粒界破面の AES 分析により確かめられた^{50)~53)}. すなわち, P, Sb, Sn などは実際に結晶粒界にマトリックスの 10²~10³ 程度濃化しており, この粒界不純物濃度と脆化度がよく対応する^{54)~57)}. この偏析は粒界周辺二~三原子層という非常に狭い領域のみに存在する. 不純物の影響は材料の硬さが硬いほど大きく, 同一粒界不純物濃度に対し高硬度のものの方が脆化は大きい⁵⁵⁾ (図 8). このように, 粒界にどのような元素がどの程度偏析しているかがわかるようになったので, 焼もどし脆性について理解が深まった.

まず脆化の速度論であるが, 温度, 時間の関数として, AES により粒界不純物濃度を測定した多くの結果から, 偏析挙動は McLEAN の提唱した平衡偏析⁵⁸⁾で説明できる⁴⁸⁾⁵⁸⁾ (図 9).

次に, 合金元素の役割については, まず第 1 に, 合金元素を含まない単純炭素鋼ではなぜ脆化が起こらないかという点が問題になる⁶⁰⁾. 以前は, 合金元素がない場合

は不純物の偏析が生じないのではないかという疑問もあつたが、脆化しないものでも脆化処理により粒界には明瞭な P の偏析 (P 含有炭素鋼の場合) があることが示され (図 10), 不純物の粒界偏析のみでは脆化が起こらない

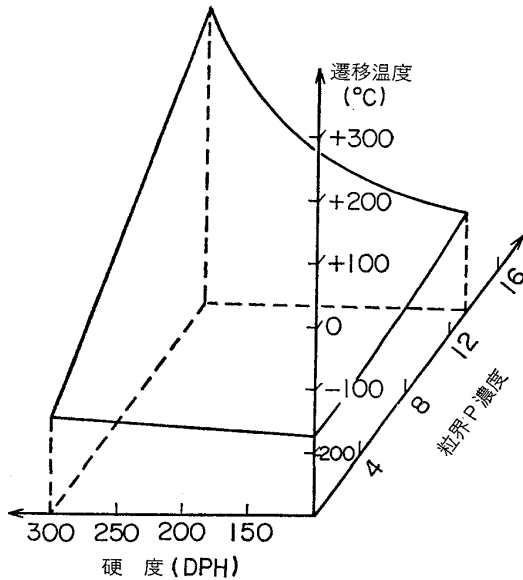


図 8. 粒界 P 濃度と硬度と脆化度との関係⁵⁶⁾

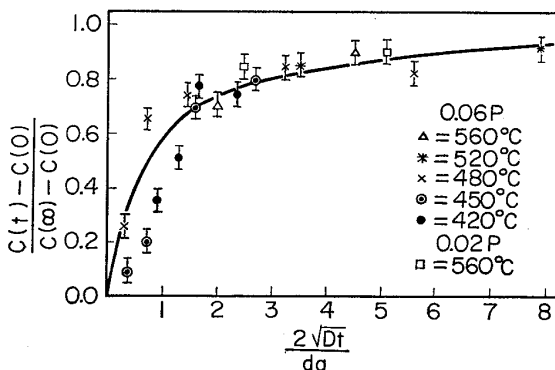


図 9. 粒界偏析量と時間の関係。実線は McLEAN の平衡偏析の曲線。⁵⁶⁾

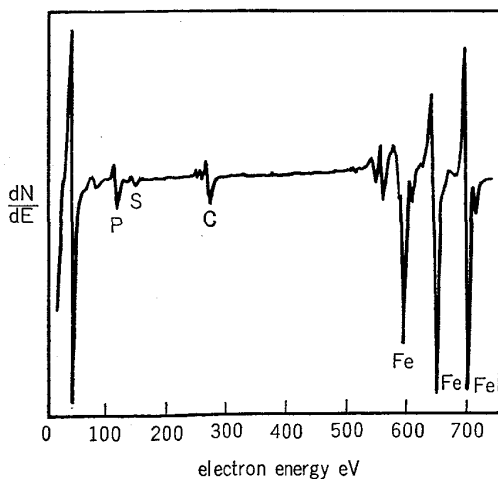


図 10. Fe-C-P 鋼粒界の AES スペクトル⁶¹⁾

ことがはつきりした⁶¹⁾⁶²⁾. 合金元素の働きとしては、不純物元素の拡散速度に影響を及ぼす効果以外に、不純物元素の偏析量を変える効果と、偏析量は変えないが脆化を大きくする効果がある。これは、不純物含有量と粒界不純物濃度の関係、および粒界不純物濃度と脆化の程度との関係を調べることによりはつきりする。例えば、2 1/4 Cr-1Mo 鋼について調べた結果⁶¹⁾によれば、Mn は P の粒界偏析量を増すこと、および Mn 自身が粒界偏析すること、によつて脆化を大きくする働きをもち、一方、Si は P の粒界偏析には影響を及ぼさず、同じだけ P が粒界偏析しても脆化の程度を大きくする。

Ni-Cr 鋼において、Ti 添加により C を固定したものでは、P, Sb による脆化が小さくなり、この原因として粒界の P, Sb の偏析が非常に少なくなることが見出された⁶³⁾. 自由表面への偏析挙動から、0.3 wt% Ti 添加が P の固溶量を減らしていること⁶⁵⁾、粒界 P 量が減る原因は、P を多量に含有した Ti 化合物が析出するため固溶 P が減少するためであつて、平衡偏析の考えとは矛盾しない、ことが明らかにされた⁶⁴⁾⁶⁶⁾.

問題としては、よい材料は粒界破壊を起こさないの粒界性状を解析しにくいという点である。この点は表面の場合との大きな違いである。これに対しては、加熱実験などにより表面偏析挙動を測定し、間接的に推定すること⁶⁵⁾⁶⁷⁾や、粒界破壊を生じさせる工夫¹¹⁾などがなされている。表面偏析と粒界偏析は類似の点も多いが、全然異なつた挙動を示すこともある⁶⁸⁾ので、前者の方法を用いる場合には解釈に十分注意が必要である。

ESCA, IMA の応用も行われている^{69)~71)}. 不純物の粒界での存在状態を知るには、粒界破面の ESCA の測定が有効である。Mn, Ni, Cr のように、P, Sb, Sn といった不純物元素と金属間化合物 (例えば MnP, Ni₃Sb など) を作るものが脆化を大きくすることがよく知られている。それでは、粒界二~三原子層のところでのこのような金属間化合物として存在しているのかどうか、という点が問題になるが、Mn と Sb を含む低合金鋼の脆化した粒界破面を ESCA により解析した結果では、Mn の結合状態として、金属 Mn と Mn₂O₃ の中間になつており、MnSb の形になつている可能性も指摘された。このように ESCA は重要な情報をもたらすが、ビーム径が大きいため全面が粒界破断するというような特殊な場合に限られる難点がある。

一方、IMA は高感度が特徴であるが粒界破壊の応用には二・三の難点がある。一つは、10⁻⁷Torr 程度の真空であるので粒界破面のように活性な面の場合には、C, O 等の汚染が問題になる。また、表面の傾きなどによりイオン放出効率が異なるので、破面のように凹凸のはげしいものでは、イオン強度が元素濃度に比例しない。この場合も全イオン量 (すべてのイオンの和) との比をとることにより、形状効果を補正し精度よく分析で

きることがわかつた⁷²⁾⁷³⁾.

4.1.2 低温焼もどし脆性

低合金鋼、炭素鋼を焼入れ後 250~400°C の温度域で焼もどすと切欠靱性の低下する場合があります、低温焼もどし脆性として知られている⁷⁴⁾. この原因については諸説があり、あまりよくわかっていない. 高純度鋼では脆化しないことから、粒界不純物が脆化の主因であり⁷⁵⁾、低温焼もどし時の P, N 等の粒界不純物はオーステナイト時の偏析がひきつがれたものであることが、焼入れ材の AES 解析から明らかにされた^{76)~78)}. 一方、 ϵ 炭化物がセメンタイトに変わる温度域で脆化が生ずることから、粒界セメンタイトが割れ発生にきいており、この粒界セメンタイトと粒界不純物との相互作用で脆化が起こる⁷⁵⁾. 低温焼もどし脆性は水素脆性との関係で重要である.

4.1.3 純鉄系の粒界脆化

純鉄系の粒界脆化は低合金鋼の場合と様相を異にする. 従来は、C含有量が非常に少なくなると粒界破断が多くなること、Oが多いと脆化すること、などからCは粒界に偏析して鉄を強化し、Oは粒界に集まって脆化すると考えられていた. このような純鉄の粒界を AES 分析すると、Oは全く観察されず、Sの著しい偏析が認められる⁷⁹⁾. 事実、S含有量を非常に少なくすると粒界脆化は認められなくなる⁷⁹⁾.

実用極低炭素鋼では必ず少量の Mn が添加されているので、Sは Mn により固定され、粒界脆化を生ずる心配はない. 脱炭脱窒焼なましした極低C鋼板がプレス加工後の2次加工割れを起こすことがあるが、この原因は従来から粒界強度の低下によるものとされてきた. 粒界破面の AES 分析結果から、P含有量の増加とともに粒界P量は増加し、鋼中C量の増加とともに粒界P量が減少する傾向が示された⁸⁰⁾. この傾向は二次加工割れの傾向とよく対応する. ただ、Cの影響を議論するには 10^{-9} Torr の真空では汚染の問題があり注意が必要である.

4.2 水素脆性

比較的強度の高い、調質した低合金鋼の遅れ破壊は、メッキや酸洗などの処理時に吸収された水素、あるいは硫化水素などの使用環境から侵入した水素、による水素脆性であり、古くから問題にされているが、いまだに解決されていない. 破壊の特徴としては、旧オーステナイト粒界割れを生ずることが多い. 単純に粒界脆化の大きいものは水素脆化も大きいという考えもあるが、前者は脆性破壊であるし、後者は本質的には延性破壊と考えられるので、このような考えは必ずしも成立しない. 水素脆性に関する問題としては、最近では、鋼管の硫化水素割れが重要な問題である.

水素脆性の問題に対しては 1) 水素侵入に対する表面皮膜の影響、2) 粒内ミクロ偏析の割れに対する影響、3)

粒界性状と水素脆性の関係、4) 鋼中での水素の分布、などについて界面分析技術が活用されている.

ラインパイプの硫化水素割れ防止に対し Cu の添加が有効である. 0.2~0.3% の Cu 添加が、 H_2S を含む湿潤環境において、表面に Cu が保護膜を作るため侵入水素を減らす. B. P. 溶液に浸漬した皮膜を IMA で調べると、Cu, S, Fe, O, OH が表面に確認される. X線回折により $FeS_{(1-x)}$ または FeS が検出された. AES 解析により、表面にはマトリックスの 20 倍もの Cu の濃縮が起こっていることが確かめられた⁸¹⁾.

水素誘起割れは、MnS が割れの発生起点になつて起こることはよく知られている. 水素誘起割れを起こした鋼材の割れの部分と正常部を IMA によつて比較して調べた結果、異常部には V および Nb が濃縮していることが見出されている⁸²⁾.

最近、遅れ破壊に対する粒界偏析の影響の重要性が指摘されている⁸³⁾. 5%Ni-Cr-Mo 鋼や AISI 4340 鋼について、遅れ破壊特性と対応させて時効による粒界偏析の変化を AES で調べた結果、初期には P と N の粒界偏析が遅れ破壊特性を低下させ、長時間時効では Si の粒界偏析と脆化が対応する^{84)~86)}.

IMA は水素の分析が原理的には可能なため、水素脆性破面や鋼中非金属介在物、材料の表面層の水素分析に適用しようとする試みがいくつかなされている⁸⁷⁾. 分析器内に残留している水素ガス量にくらべ、鉄鋼材料中の水素量は非常に少ないため、今のところ活用に限界があるが、ステンレス鋼中の非金属介在物からの H^+ のイオン像から、水素がアルミナシリケート介在物中に存在する⁸⁸⁾こと、リムド鋼のメタルフロー部の H^+ のイオン像から、 H_2O または OH の形で非金属介在物中に水素が存在する⁴⁾こと、などが示されている.

以上のように、水素脆性の問題に対し界面分析は有効な研究手段であるが、いまだ活用例は少ない.

4.3 粒界腐食および粒界応力腐食割れ

粒界応力腐食割れは、腐食環境に露出された粒界が優先的に腐食することにより材料の破壊が起こるものであり、軟鋼やステンレス鋼などで発生する⁸⁹⁾. BWR における 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ、PWR におけるインコネル 600 の減肉腐食、および粒界応力腐食割れ、など原子炉の配管系においての問題がその代表例である.

306, 316 などのオーステナイトステンレス鋼は、溶体化処理後 500~800°C の温度に加熱すると、粒界腐食性あるいは応力腐食性が著しく増大する. この原因は、熱処理中のクロム炭化物析出に伴つて生成する粒界の Cr 欠乏層による耐食性の劣化が最大の原因になつていること、については一般にうけ入れられており、AES 解析により Cr 欠乏層の幅や量が詳しく調べられている. 一方、P などの不純物元素の影響は不明であつたが、鋭

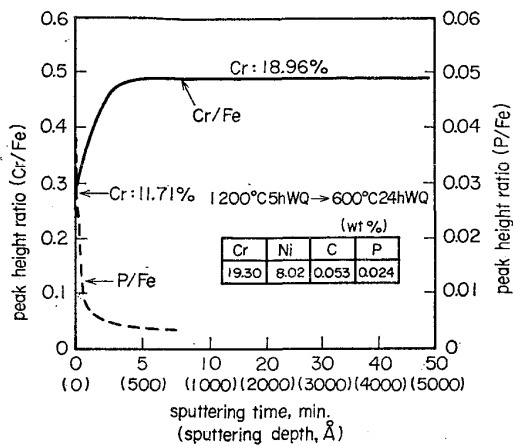


図 11. 鋭敏化処理した 304 ステンレス鋼の粒界破面の AES 分析結果⁹⁰⁾

鋭敏化処理した 304 ステンレス鋼の粒界破面には P の著しい偏析が認められた⁹⁰⁾⁹¹⁾(図 11)。65% 沸騰硝酸溶液中における 304 ステンレス鋼の粒界腐食速度は、溶体化処理材については P の効果は認められないが、鋭敏化処理材では P の効果が明瞭に認められ、P 含有鋼では粒界腐食速度が大きい。この事実は、上記の AES 分析結果や高温高圧水中における粒界応力腐食割れ試験結果とも対応する⁹⁰⁾。しかし、P の粒界偏析による粒界の優先溶解によるとする考え以外に、P が $M_{23}(C, P)_6$ として炭化物の析出を促進することが原因であるとする考えもある⁹²⁾。時効した 304 の粒界の P の存在量と C の存在量とが場所的によく対応しており⁹³⁾、このことは P が炭化物の析出を加速し、炭化物にとり込まれると考えると都合がよい。

低合金鋼については、油井管用の X90~P110 について焼入れ焼もどし処理材について調べた結果*がある⁹⁴⁾。AES で粒界性状を調べ、 H_2S 中での遅れ破壊の限界応力とを対応させ、粒界に析出した 100~150 Å 以下の薄い二次元の (Fe, Mn)S 析出物が硫化物応力腐食割れ特性を著しく阻害していることが明らかにされている。P 110 では P も粒界に 1 at% 近く偏析しており、硫化物応力腐食割れに影響を与える。

4.4 割れに関するもの

熱間加工性とか溶接割れなどの割れに関する応用は比較的少ない。

Ni-Cr ステンレス鋼や Ni 基超合金などでは、熱間加工時に粒界に割れが発生しやすいのが問題である。O, S などの不純物が多く混入していると割れが出やすく、Ca, Mg, 希土類元素 (REM) などの脱酸、脱硫能の強い元素を適量添加すると割れの発生が軽減される。これらの事実から、粒界割れは微量不純物元素の粒界への偏析、あるいは析出物形成、によつて熱間加工時の粒界強度が低下するために起こる、と考えられている。Ni 基

超合金の粒界破面に S の偏析が生じており、 H_f を添助すると粒界 S 量が著しく減少することが AES により確認されている⁹⁵⁾。一方、インコネル 600, ハステロイ X および Ni-18Cr-15W 系合金 (仮称 NSC-1) の熱間加工性が、 $\Delta S (= \%S - 0.8 \times \%Ca - 0.3 \times \%Mg - 0.5 \times \%Y - 0.1 \times \%Zr)$ の値により支配されていることが明らかにされている⁹⁶⁾。 $\Delta S > 0$ の場合は熱間加工性は粒界 S によつて支配され、 $\Delta S < 0$ の場合は金属間化合物あるいは粒界酸化物により支配されている⁹⁷⁾。

δ フェライト相を多く含有するオーステナイトステンレス鋼 (21Cr-11Ni-1.1Nb) の熱間加工性も、低 S 化あるいは REM 添加により著しく向上する。超合金の場合と同じように、固溶 S は粒界に偏析して粒界結合力を弱めていると考えられる。P 含有量が増加すると加工性は劣化するが、AES 分析結果では粒界に P の偏析がほとんど認められず、EPMA 分析では γ 相より α 相の中のほうが P 濃度が高くなっていることから、P は α 相の変形能を変えることによつて、間接的に粒界割れを起こしやすくしているものと考えられる⁹⁸⁾。

80 キロ高張力鋼などの溶接部には残留応力が生じ、これを除くための焼なまし処理が行われる。この過程で SR 割れが生じることがあり、粒内強化元素が重要な役割をしていると考えられてきた。一方、クリーブ破断が微量元素の偏析に影響されることは理論的にも予測され、また実験結果も報告されている⁹⁹⁾が、偏析を直接観測した例はなかつた。高温割れ破面は、割れが生じてから室温に冷却されるまでの間に著しい酸化をうけるので、そのあとで AES などにより界面分析しても、高温での割れのときどうなつていたかを解析しにくい。SR 割れを短時間クリーブでシミュレートし、試験片の内部に割れを生じた段階でクリーブ破断を中断し、AES 分析装置内で低温破断させ、清浄な破面を分析した結果、割れ破面に S が著しく偏析していることが明らかにされた (図 12)。 Ar^+ スパッタリング結果によれば、この

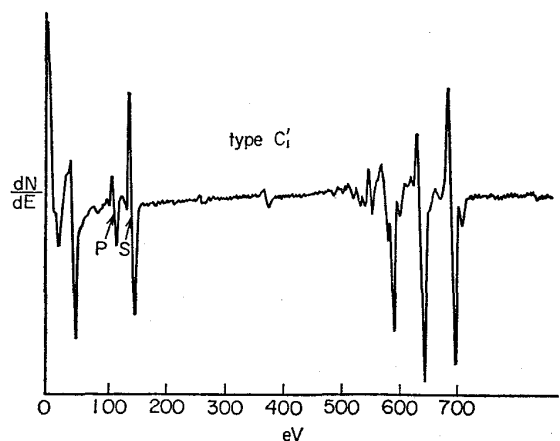


図 12. 低合金鋼の SR 割れ破面の AES スペクトル¹⁰⁰⁾

* この部分は水素脆性のところに含まれる内容かもしれない。

Sは析出物によるものでなく、固溶Sが偏析したものである。クリーブ破断時間とSの偏析の対応から、粒界割れの発生成長と同時に破面へSが偏析し、高温粒界割れを助長していると考えられる。このような解析から、SR割れにはP, Sb, Snなどの焼もどし脆化元素は鈍感であり、固溶Sを減らすCe, Zrなどの元素は割れの抑制に効果があることが予測され、事実そのとおりになっている⁶⁸⁾¹⁰⁰⁾。

32Ni-25Cr鉄合金の溶接割れ(高温割れ)には、Pを下げる必要があるが、低Si化することによりPの許容量を増加できる。高温引張破面をAESで分析した結果、Pの偏析量はSi含有量によらず一定で、高Si材はSiの偏析が多かつた¹⁰¹⁾。Pの偏析とSiの偏析と両方が同時に多いと割れを生じやすいと思われる。

5. その他の応用

5.1 潤滑、摩耗

鉄鋼材料では潤滑、摩耗の問題が多い。これらの現象は複雑な因子がからみあっているが、界面分析を応用して直接に表面状態の情報を把握しようとする試みが行われるようになってきた¹⁰²⁾。また応用例は少ないが、ボールベアリングの摩耗トラックをAESで調べた結果¹⁰³⁾、トラックのところには潤滑剤はないが、周辺には潤滑剤が検出され、そこがトラック部への供給部になっていることや、摩耗前後で鋼ピンの表面をESCAで調べ、耐摩耗添加剤のうちよいものでは表面ごく近傍にのみSが認められ、これが金属-金属の直接接触を防ぐのに役立つことを推定している例などがある¹⁰⁴⁾。このような添加物が表面にどのように存在しているかを摩耗との関係でAESで調べたものもある⁴⁶⁾¹⁰⁵⁾。

工具の摩耗性改善のため、工具と被削材の化学反応を調べるのにIMAを活用し、表面下0.5 μ ぐらまでの層にどんな元素が分布しているかを調べた例もある¹⁰⁶⁾¹⁰⁷⁾。

5.2 鑄造欠陥

CC鑄片内に存在するセンターポロシティは、圧延後の鋼材に超音波探傷欠陥を発生させる要因として知られている。このポロシティの内面をAESで調べた結果、内表面にはPの偏析は少ないが、Sが著しく偏析していること、このSの偏析は内表面から数十Åと薄い層に限られていること、C, Mnなどの偏析は軽微であり、B, Nがポロシティ全面にわたって偏析していることが明らかにされている¹⁰⁸⁾。

5.3 再結晶・粒成長

珪素鋼にみられるように、粒界析出物AlN, MnSなどが再結晶・粒成長に大きな影響を及ぼす。一方、粒界偏析の重要性は指摘されてきたが、直接確かめた例はなかつた。AESによる粒界分析では、Si, S, Sb (Sb添加材)、Nなどの粒界偏析が測定されている¹⁰⁹⁾。

5.4 粒界拡散

低温域では粒界拡散が重要になる。しかし、測定が非常にむづかしい。粒界面上の拡散元素の濃度をAESにより分析することにより、粒界拡散が精度よく測定される¹¹⁰⁾。

5.5 組織制御

相境界々面における元素の偏析が相変態に影響を及ぼすことはよく知られており、 γ 粒界のBの偏析は焼入性を著しく向上させる。定量的に測定して変態と対応させた例はないが、AESで原子状偏析Bと化合物Bがケミカルソフトから区別でき、焼入性の理解に活用されることが期待されている¹¹¹⁾。また、PやSbの表面偏析が浸炭、脱炭反応を遅らせることが明らかにされている¹¹²⁾が、表面偏析の直接の測定とは結びつけられていない。

ねずみ鑄鉄の片状黒鉛を球状化することは実用的に重要な意味をもっており、MgやCeの添加が黒鉛の形態を変えることはよく知られている。しかし、その役割はいまだにはつきりしない。多くのモデルは黒鉛と鉄との界面に成分変化が起こることを想定しているが、EPMAなどでは検出されなかつた。ビーム径の小さなAESで調査した結果、ねずみ鑄鉄の片状黒鉛と鉄の界面にはS, Oが吸着しているが、可鍛鑄鉄の球状黒鉛と鉄の界面には何らの偏析もみられなかつた¹¹³⁾。また上記のS, Oは共晶温度直下から焼入れたものでも類似のスペクトルがえられたことから凝固時に生じたものと考えられる。このような事実から、S, Oが黒鉛と鉄の界面に吸着して黒鉛の球状成長を抑えることにより片状化し、Mg, CeはS, Oを固定する働きをしている、という考えが出されている。

このような考えは必ずしも妥当とは思われない。しかしながら、この例にみられるように、界面分析技術を鉄鋼材料の組織制御の問題に活用するのは、今後の一つの方向であると思われる。

6. おわりに

以上のように界面分析技術の鉄鋼材料への応用によつて、1) 今まで間接的に推定されてきたことが直接実証され現象の解明に非常に役に立つた、2) いろいろな要因があり、複雑であつたものが直接に表面とか粒界、割れ表面の成分解析により何がきいているかが明らかになつた。3) 今まで予想されていなかつた元素が検出され現象の新しい解明がなされ対策がとられるようになった、などその寄与のし方はいろいろではあるが、現在鉄鋼材料研究の有力な武器になつていることは間違いない。今後当分はますます盛んに活用され、新しいプロセス、新しい材料の開発あるいは品質管理に寄与するものと思われる。

文 献

- 1) 染野 壇, 安藤盛雄編: 表面分析 (1976) 講談社

- サイエンティフィック
- 2) 金属学会セミナー: 表面分析の定量化 (1978)
[日本金属学会]
 - 3) 特集 表面分析の金属材料への応用, 金属材料,
2 (1977)
 - 4) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 住友金属, 26
(1974), p. 470
 - 5) L. J. BRILLSON and G. P. CEASAR: J. Appl.
Phys., 47(1976), p. 4195
 - 6) 小俣裕保, 小川洋之: 日本金属学会誌, 42
(1978), p. 1200
 - 7) R. STEIB and J. KIRSCHNER: Appl. Phys., 3
(1974), p. 421
 - 8) J. A. VENABLES, A. P. JANSSEN, C. J. HARLAND,
and B. A. BOYCE: Phil. Mag., 34(1976), p. 495
 - 9) R. MATSUMOTO, K. SATO, and K. SUZUKI:
Japan. J. Appl. Phys., Suppl. Pt 1(1974), p.387
 - 10) 小林 尚, 小俣裕保: Rev. Sci. Inst. に投稿中
 - 11) B. C. EDWARDS, H. E. BISHOP, J. C. RIVIERE,
and B. L. EYRE: Acta. Met., 24 (1976), p. 957
 - 12) J. Y. PARK and S. PANYLUK: Corrosion, 33
(1977), p. 304
 - 13) G. OKAMOTO: Corros. Sci., 13(1973), p. 471
 - 14) K. ASAMI, K. HASHIMOTO, and S. SHIMODAIRA:
Corros. Sci., 17(1977), p. 713
 - 15) 岡本 剛, 橋 孝二, 柴田俊夫, 星野 清: 日本
金属学会誌, 38(1974), p. 117
 - 16) H. OGAWA, H. OMATA, I. ITOH, and H. OKADA:
Corrosion, 34(1978) 2, p. 52
 - 17) 杉本克久, 岸 興作, 池田重良, 沢田可信: 日本
金属学会誌, 38(1974), p. 54
 - 18) I. OLEFJORD: Corros. Sci., 15(1975), p. 697
 - 19) 寺本和啓, 浅見勝彦, 橋本功二: 腐食防食協会
1976年春期講演大会予講集, (1976), p. 4
 - 20) J. E. CASTLE and C. R. CLAYTON: Corros. Sci.,
17(1977), p. 7
 - 21) 久松敬弘: 鉄と鋼, 63(1977), p. 574
 - 22) G. J. BARNES, A. W. ALDOG, and R. C. JERNER:
J. Electrochem. Soc., 119(1972), p. 684
 - 23) J. B. LUMSDEN and R. W. STAEBLE: Japan-
USA Seminar on Passivity and its Breakdown
 - 24) I. OLEFJORD: Scand. J. Met., 3(1974), p. 129
 - 25) I. OLEFJORD: Met. Sci., 9(1975), p. 263
 - 26) 佐藤教男: 第 19 回腐食防食シンポジウム資料
“ステンレス鋼の前処理”(1978)7, 4[腐食防食協会]
 - 27) D. J. BLICKWEDE: Metal Prog., 96 (1969) 11,
p. 77
 - 28) J. P. SERVAIS, H. GRAAS, and V. LEROY: C. R.
M., (1975) 44, p. 29
 - 29) A. BRAGARD, V. LEROY, H. BONNARENS, J. RICH-
ELMI, and C. EMOND: 未発表
 - 30) 井上 泰, 前田重義, 小林 尚: 鉄と鋼, 64
(1978), A159
 - 31) 藤野允克, 村山順一郎, 薄木智亮: 鉄と鋼, 64
(1977), S233
 - 32) 高橋政司, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 64
(1978), A167
 - 33) 吉岡 治, 西條謹二, 乾 恒夫: 鉄と鋼, 64
(1978), A163
 - 34) 小西元幸, 有馬与志広, 田中智夫: 鉄と鋼, 64
(1977), S311
 - 35) V. LEROY, H. GRAAS, C. EMOND, and L. HABRA-
KEN: Mem. Sci. Rev. Met., (1976), p. 599
 - 36) H. OKADA and Y. YAMAMOTO: Electro. Chem.
Technology, 6(1968), p. 389
 - 37) 岡田秀弥, 小川洋之, 小俣裕保: 表面, 12(1974),
p. 148
 - 38) 佐藤公隆, 船木秀一: 分光分析, 22(1973),
p. 143
 - 39) 佐藤公隆, 鈴木堅市, 松本龍太郎: 第 21 回応用
物理連合講演会 (1974)
 - 40) 奥居嘉明, 田辺道穂, 石倉克美, 山内 洋: 第13
回応用スペクトロメトリー東京討論会(1977),
p. 57
 - 41) 朝野秀次郎, 前田重義: 鉄と鋼, 61(1975),
p. 208
 - 42) 前田重義, 小俣裕保, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, 64
(1978), p. 539
 - 43) V. LEROY, J. P. SERVAIS, L. HABRAKEN, L. RE-
NARD, J. LEMPEREUR, and S. A. COCKERILL:
“1 st Int. Tinplate Conf., 1976
 - 44) 有賀慶司, 西條謹二: 金属表面技術, 27(1976),
p. 7
 - 45) 広瀬祐輔, 石田英明, 伊藤武彦: 日新製鋼技報,
35 (1976), Nov. p. 35
 - 46) N. A. CJOSTEIN and N. G. CHAVKA: J. of Te-
sting and Evaluation, 1(1973), p. 183
 - 47) 前田重義, 浅井恒彦, 鈴木堅市, 樋口征順: 鉄と
鋼, 64(1978), A139
 - 48) E. D. HONDROS and M. P. SEAH: Int. Met.
Reviews, (1977), Dec. p. 262
 - 49) 須藤 一: 鉄と鋼, 65(1979), A85, 鉄鋼基礎共
同研究会“微量元素の偏析部会”最終報告. 1979
年4月最終報告書刊行予定
 - 50) 長嶋晋一: 「焼もどし脆性に関する研究」
(1975), 日本鉄鋼協会材料委員会報告
 - 51) M. L. MARCUS and P. W. PALMBERG: Trans.
AIME, 245(1969), p. 1664
 - 52) D. F. STEON, A. TOSHI, and R. P. LAFORCE:
Trans. ASM, 62(1969), p. 776
 - 53) R. VISWANATHAN: Met. Trans., 2(1971), p.809
 - 54) H. OHTANI, H. G. FENG, C. J. McMAHON, Jr.,
and R. A. MULFORD: Met. Trans., 7A (1976),
p. 87
 - 55) R. A. MULFORD, C. J. McMAHON, Jr., D. R.
ROPE, and H. C. FENG: Met. Trans., 7A
(1976), p. 1183
 - 56) R. A. MULFORD, C. J. McMAHON, Jr., D. R.
ROPE, and H. C. FENG: Met. Trans., 7A(1976),
p. 1269

- 57) 井上 泰, 山本広一, 南雲道彦: 鉄と鋼, 63 (1976), S 287
- 58) 田中淳一, 山田 真: 鉄と鋼, 60(1974), S 290
- 59) D. McLEAN: "Grain Boundaries in Metals", Oxford. Univ. Pres., London, (1957)
- 60) J. R. Low: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 14
- 61) 井上 泰, 山本広一: 鉄と鋼, 65(1979), A 105
- 62) 山中和夫, 大森靖也: 鉄と鋼, 64(1978), p. 60
- 63) H. OHTANI, H. C. FENG, and, C. J. McMAHON, Jr.: Met. Trans., 5(1974), p. 516
- 64) 鈴木治雄, 山田 真, 田中淳一: 鉄と鋼, 64 (1978), S 769
- 65) W. R. GRAHAM and A. C. YEN: Met. Trans., 9A(1978), p. 1461
- 66) 山田 真, 鈴木治雄, 田中淳一: 鉄と鋼, 65 (1979), A 101
- 67) M. P. SEAH and C. LEA: Phil. Mag., 21(1975), p. 627
- 68) 藤井(渡辺)利光, 山本広一: 鉄と鋼, 62(1976), S 373
- 69) J. P. COAD, J. C. RIVIERE, M. GUTTMANN, and P. R. KRAHE: Act. Met., 25(1977), p. 161
- 70) I. N. SHABANOVA, A. B. KUT'IV, L. V. SMIRNOV, and V. A. TROPEZNIKOV: Fizika Metal., 42 (1976), p. 318
- 71) 沢田 進, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 63(1977), A 159
- 72) 鈴木堅市, 柳沢義昭, 小林 尚, 湯川憲一: 鉄と鋼, 63(1977), S 231
- 73) H. KOBAYASHI, K. SUZUKI, K. YUKAWA, H. TAMURA, and T. ISHITANI: Rev. Sci. Inst., 48(1977), p. 1288
- 74) 今井勇之進, 佐藤剛且: 日本金属学会報, 8 (1969), p. 186
- 75) S. K. BANERJI, C. J. McMAHON, Jr., and H. C. FENG: Met. Trans., 9A(1978), p. 237
- 76) 須藤 一, 竹沢 博: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1166
- 77) 須藤 一, 山之内信一: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 1122
- 78) P. V. RAMASUBRAMANIAN and D. F. STEIN: Met. Trans., 4(1973), p. 1735
- 79) P. JOLLY: Met. Trans., 2(1971), p. 341
- 80) 小西元幸, 小原隆史, 田中智夫, 大橋延夫, 大橋善治: 鉄と鋼, 65(1979), A 97
- 81) H. OKADA, E. SATO, and T. MURATA: to be published in Proc. of 7th Int. Congress on Corrosion, (1978), Brazil
- 82) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1980
- 83) K. YOSHINO and C. J. McMAHON, Jr.: Met. Trans., 5(1974), p. 363
- 84) S. K. BANERJI, C. L. BRIAUT, and C. J. McMAHON, Jr.: Int. Conf. on "Mechanism of Environment Sensitive Cracking of Metals" Univ. of Surrey, 4-7 April(1977), The Metal Society
- 85) C. L. BRIANT, H. C. FENG, and C. J. McMAHON, Jr.: Met. Trans., 9A(1978), p. 625
- 86) H. MABUCHI and C. J. McMAHON, Jr.: 未発表
- 87) 染野 壇, 小林陸弘, 齋藤 宏: 質量分析, 25 (1977) 4, p. 263
- 88) K. TSURUOKA, K. TSUNOYAMA, Y. OHASHI, and T. SUZUKI: Proc. 6th Int. Vac Congress, (1973), p. 391
- 89) 阿部征三郎: "粒界破壊研究の問題点" シンポジウム, (1977) 7. 21, p. 13 日本金属学会
- 90) H. OKADA, S. ABE, M. KOJIMA, and Y. HOSOI: to be published in Proc. of 7th Int. Congress on Metallic Corrosion
- 91) A. JOSHI and D. F. STEIN: Corrosion, 28(1972), p. 321
- 92) A. P. GULYAEV and V. M. CHULKOVA: Zashchita Metallov., 12(1976), p. 287
- 93) 小川洋之, 林 巨幸, 小俣裕保: 日本金属学会 1979年春期大会予稿集
- 94) A. JOSHI and J. L. BOTTLE: Corrosion 77 (1977), paper no 112
- 95) J. M. WALSH and N. P. ANDERSON: Superalloys - Metallurgy and Manufacture, AIME, Y. Y. (1976), p. 127
- 96) 速水哲博, 山口重裕, 小林 尚, 松宮 徹: 鉄と鋼, 60(1974), S 649
- 97) 小林 尚, 小俣裕保, 山口重裕, 松宮 徹: 鉄と鋼, 65(1979), A 113
- 98) 山口重裕, 小林 尚, 遠藤道雄: 鉄と鋼, 63 (1977), S 323
- 99) H. R. TIPLER: Metal. Sci. J., 4(1970), p. 103
- 100) 藤井利光: 微量元素の偏析部会 51 年度研究報告書 (S. 52. 5), p. 22
- 101) 榊原瑞夫, 島田春男, 細井祐三: 鉄と鋼, 64 (1978), S 879
- 102) 礪田武志: 潤滑, 23(1978), p. 859
- 103) E. G. SHAFRIN and J. S. MURDAY: J. Vac. Sci. Technology, 14(1977), p. 246
- 104) B. A. BALDWIN: Lub. Eng., 23(1976), p. 125
- 105) J. J. McCARROLL, R. W. MOULD, H. B. SILVER, and M. L. SIMS: Nature, 7(1977), April, p. 518
- 106) 赤沢正久, 赤瀬繁久, 今井達也, 鈴木堅市: 精機学会 51 年春大会
- 107) 赤沢正久, 赤瀬繁久, 橋田栄弘, 鈴木堅市: 精機学会秋期大会講演前刷 (S 52年), p. 73
- 108) 奥村直樹, 山本広一: 鉄と鋼, 63(1977), S 123
- 109) 佐藤 駿, 黒木克郎, 小俣裕保: 日本金属学会講演概要(1977), p. 87
- 110) Y. ISHIDA and H. SHIMIZU: Script. Met., 10 (1976), p. 1021
- 111) A. P. COLDREN, A. TOSHI, and D. F. STEIN: Met. Trans., 6A(1975), p. 2304
- 112) 西沢泰治, 千葉 昂: 微量元素の偏析部会調査報告書(1976), p. 41
- 113) W. C. JOHNSON and H. B. SMART: Met. Trans., 8A(1977), p. 553