



UDC 620.192.49 : 539.56 : 620.186.6 : 669.14

鋼の結晶粒界に関する諸問題

須 藤 一*

Some Problems on the Grain Boundaries in Steels

Hajime Suro

1. はじめに

焼入性、降伏点、延性・脆性遷移温度、焼もどし脆性、高温粒界破壊等々、鋼の結晶粒界に関する諸問題は枚挙に暇がない。従つて与えられた標題について、とくに鋼の粒界破壊現象と不純物の粒界偏析を中心に述べさせていただく。この理由の一つは、結晶粒界が金属という結晶体の中における欠陥のもつとも重要なものであり、不純物が微量でも大きな効果を示すのは、ゲリラが組織体の弱点を集中的に攻撃するように、不純物が粒界に偏析した場合であるからである。

記述が論理的ではないが、以下に鋼の誕生から順次に問題を採り上げていこう。

2. 連続鋳造における粒界割れ

連続鋳造のさいに、図1のように、ロール間で膨れ(バルジング)が起るが、次のロールでまた縮められる。

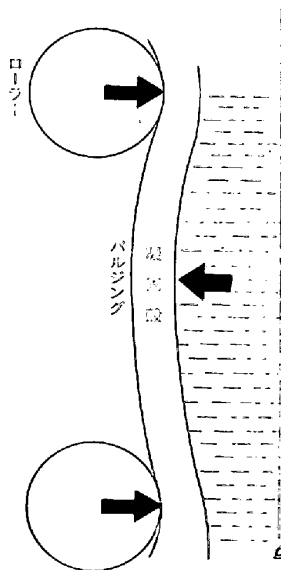


図1 連続鋳造におけるバルジング

凝固殻はこの間に曲げられるが、このために内部割れが発生する。図2¹⁾は内部割れの分布を調べた1例である。この割れは一種の粒界割れであり、破面はデンドライト状態を呈している。

単位面積の結晶粒界が割れた場合、粒界張力を γ_{GB} 、表面張力を γ_s とすると、 $2\gamma_s - \gamma_{GB}$ だけ自由エネルギーが増す。もし、この割れ目が融液で完全に満たされているならば、固/液界面エネルギーを γ_{s-L} とすると、自由エネルギーの増加は $2\gamma_{s-L} - \gamma_{GB}$ となる。純鉄においては $\gamma_s : 2000 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $\gamma_{GB} : 800 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の値である。一方、熔融金属はその固体をよく濡らし、 $2\gamma_{s-L} - \gamma_{GB} \approx 0$ である。つまり、融液に濡れながら粒界が剥離するのに自由エネルギーの増加をほとんど伴わない。このことから明らかなように、パルジングに基づく内部割れを防ぐ方法としては、ロールと次のロールの間隔を狭くしてパルジングを小さくするとともに、水冷を十分行つて、融液が粒界に沿つて侵入しないようにすることが効果的である。固液界面の形状の制御や低融点液相をつくるPなどの不純物の界面偏析の軽減も考慮すべきであろう。

連続鋳造には鋼鋳型が用いられるが、これがかじら

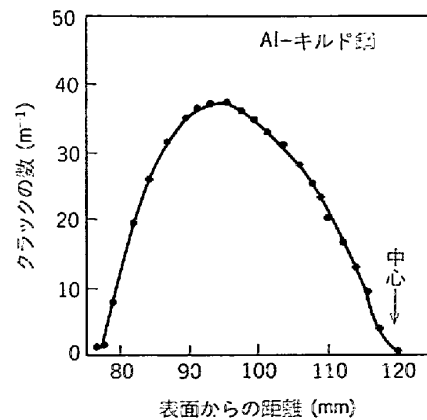


図2 内部割れの分布

昭和55年9月12日受付 (Received Sept. 12, 1980) (依頼解説)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

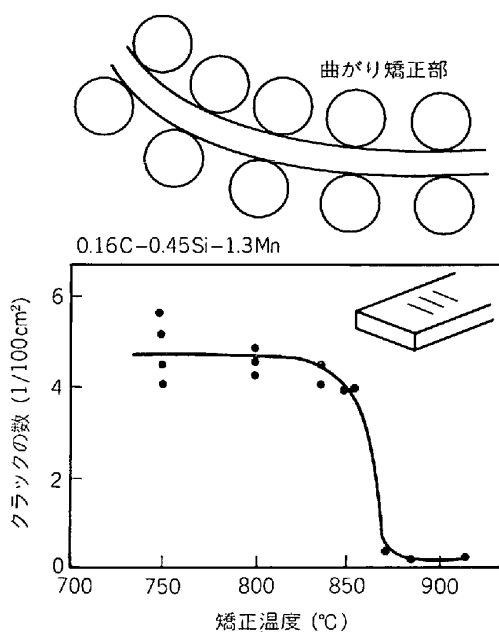


図3 表面割れと矯正温度の関係

れ、Cu がスラブ表面に付着するとこれが溶融して粒界に侵入し、表面割れの原因となる。これを防止するために Ni 電鍍型²⁾などが使用されるが、Ni は Cu の融点を高めるとともに、鋼に対する濡れ性を下げる効果があるからである。これらの例で重要なことは、融液が鋼を濡らすときに割れをひきおこすのであつて、Pb のように鋼を濡らさない金属ならば問題はない。

曲げ型連続機の場合、曲がり矯正点付近では表面割れが入ることがある。図3³⁾は850°C以下で矯正をすると割れやすいことを示している。これも粒界割れである。スラブの温度の降下とともに、AlN, FeS, MnS, Ti(C, N), V₄C₃などが結晶粒界に析出するが、これらはγ粒界に沿つてα-Feが形成することを助長する。α-Feは、それより約200°Cも高温のγ-Feと同じ位の強度しかない。そこで、γ粒界に沿つてα-Feの網目が形成されたときに曲げられると、軟らかいα-Feだけにひずみが集中し、しかもポイド発生源となる前記の化合物が存在していると、沢山のくぼみ (dimple) をもつ粒界破面を示す割れが発生するのである。図4³⁾はAl量を増すと、このγ→α変態域の脆化が助長され、高温に拡がることを示している。前記の粒界析出物についても類似の結果が得られている^{4)~7)}。

3. 赤熱脆性、白熱脆性、過熱脆化

S含有量の多い鋼塊を鍛錬するさいに、900°~1000°C付近で延性が低下する現象を赤熱脆性⁸⁾といい、融点近傍での延性低下を白熱脆性と古くから呼んでいた。

図5は0.6%C-1%Ni-1%Cr鋼鑄造材を所定の温度まで加熱して引張つたときの絞りを調べた結果である⁹⁾。S含有量の多い鋼では赤熱脆性と白熱脆性が連続してい

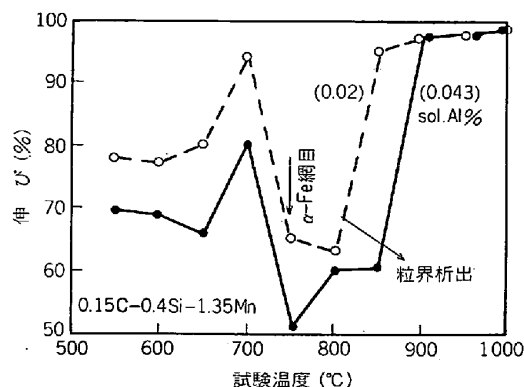


図4 変態域での延性低下

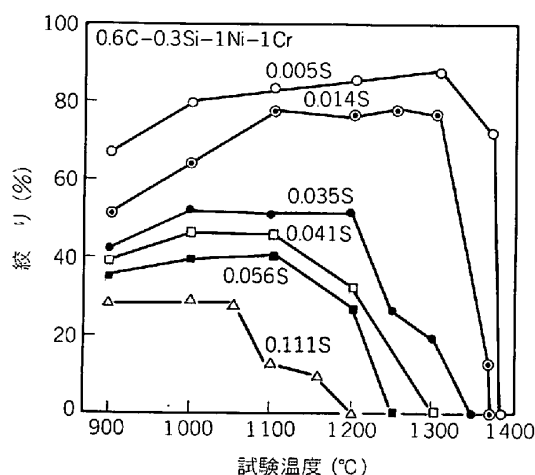
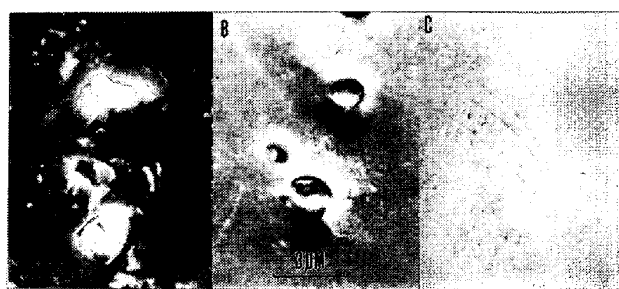


図5 S量と熱間延性の関係



(A) 900°C×300h-WQ
(B) 900°C×300h→1100°C×2h-WQ
(C) 900°C×300h→1300°C×0.5h-WQ

写真1 0.6%C-1%Ni-2.9%Cr-0.012%S鋼の粒界破面

るが、0.01%程度のSを含む鋼では1100°~1300°Cで延性が回復している。

写真1は0.6%C-1%Ni-2.9%Cr-0.012%S鋼を焼入れ、これを粒界破壊させた破面を示す。(A)は900°Cに300h保持して、粒界上にFeSを大きく析出させたもので、900°CではFeSは固体として存在していることがわかる。赤熱脆性はこの固体FeSが粒界に存在しているために起る。この前処理の後、1100°Cおよび1300°Cに加熱後焼入れたものの粒界破面を(B)、(C)に示

す。(B)ではFeSが丸くなり、1100°Cで溶解したことがわかる。しかし融滴は粒界を濡らさないから、粒界脆化に対してはポイドのような効果を示すであろう。(C)ではFeSが完全に固溶したことが示されている。

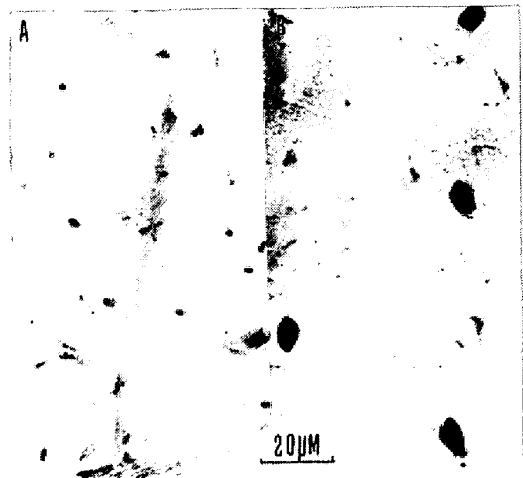
図6⁹⁾にFe-S二元系Fe側の状態図と、Mnを添加したときのSの固溶度曲線を示したが、1300°Cまで加熱された γ -Feに硫化物がかなり溶け込むことは重要である。そしてこの温度域の延性の回復は、介在物の減少によつて粒界の移動や再結晶が起り、粒界破壊しなくなるためである。

写真2は0.035% S鋼を1350°C、つまり白熱脆性域まで加熱後焼入れたものの粒界の状況を示すが、粒界を完全に濡らす融液が生じている。なお、この写真をよく体ると、粒界面上に微細斑点が多数認められる。これは焼入過程に析出した硫化物である。

図7は1300°Cまで「過熱」後900°Cまで冷却して引張ると再析出硫化物のために粒界破壊しやすくなつて絞りが著しく低下(過熱脆化)するが、900°Cに保持する時間がわずかに3minでも、絞りの回復が著しいことがわかる。写真3はこの0.012% S鋼を1300°Cから-25°C/sで900°Cまで冷却して直ちに焼入れたもの(A)と、900°Cで3min間保持後焼入れたもの(B)の粒界破面の抽出レプリカ写真で、黒くみえるのがFeSである。粒界面を占める硫化物の面積率は1.4%(A)から2.4%(B)まで増加しているにもかかわらず、図7のように延性が回復してくることから、過熱脆化には粒界硫化物の「数」が重要な役割を果すことがわかる。



写真2 1350°Cより水冷した0.6%C-1%Ni-1%Cr-0.035%S鋼の粒界破面



(A) 900°C×3s (B) 900°C×180s

写真3 1300°Cに加熱後900°Cより焼入れた試料の粒界破面のFeS抽出レプリカ写真

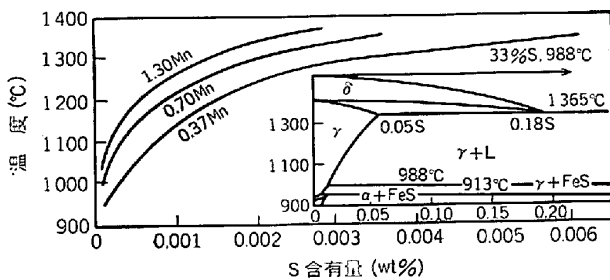


図6 Fe-S系Fe側状態図とMnによる固溶限の変化

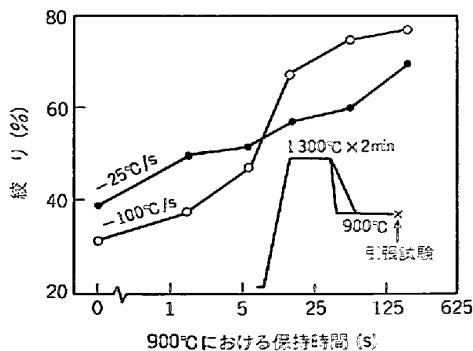


図7 900°C保持による延性の回復 ($\dot{\epsilon}=5\text{ s}^{-1}$)

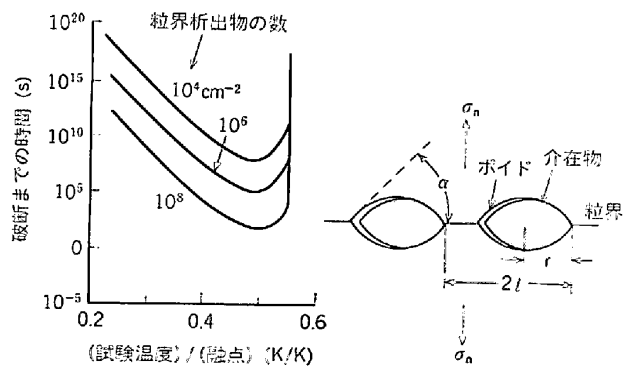


図8 粒界介在物による粒界破断時間の減少

粒界に析出物があるとき、外力によるひずみエネルギーを緩和するように、張力が作用している部分に空格子点が拡散してきてポイドが形成され、これが成長、連結して粒界破断する。従つて、一定のひずみ速度で引張つた場合に、析出物周辺の応力集中が大きいほど、また空格子点の拡散速度が大きいほど破断時間が短かく、絞りも小さい。このような考え方に立つてASHBYら¹⁰⁾は粒界析出物がある場合のクリープ破断の理論を発表している。図8はその結果の一部であり、粒子の数が多いほど

脆くなることを示している。また、図中の α が小さいほど、つまり扁平な介在物の場合ほど介在物周辺の応力集中が大きくなり、脆くなることも示されている。固溶しているSがポイド表面に拡散してきて表面張力を下げることにより、ポイドの形成と成長を容易にすることも考えられる¹¹⁾。この考えによれば1300°Cから急冷した直後がSの過飽和量もつとも多く、900°C保持時間が長くなるほど延性が回復するという図7の結果は硫化物の析出がすすんで、過飽和に固溶しているSの量が減少すると説明することができる。しかし、表面偏析の速度論¹²⁾にもとづき計算した結果では、図7を求めた5s⁻¹という高いひずみ速度の引張試験の間に、クラックの進展に遅れることなくSの表面偏析が絞りを著しく低下させるほど起るとは考えられなかつた。そしてまた、Mn添加鋼のように、固溶S量の低い鋼では、900°Cまで冷却した直後よりも、900°Cで数秒保持後のほうが絞りが小さかつたことから、過熱脆化の主因は、粒界に再析出した扁平微細な多数の硫化物であろうと思われる。

Sによる脆化の防止にMnの添加が有効であることは古くから知られている。しかし、図6にも示されているとおり、(Mn, Fe)Sは1300°C以上で若干固溶し、過熱脆化の原因となる。この点、Mnの100倍も強力なCaやMg, Y, Zrを適量添加することは、Sによる高温脆化の防止に有効である。 $\Delta S \equiv \%S - 0.3 \times \%Mg - 0.8 \times \%Ca - 0.5 \times \%Y - 0.1 \times \%Zr$ を活性S量と呼ぶことにすると、 $\Delta S = 0$ のときに脆性もつとも抑制される¹³⁾。

図9は各種Ni合金の赤熱脆性域における絞りの最小値と ΔS の関係を示したものであるが、Ni量の多い合金ほど同一 ΔS でも絞りが小さいことがわかる。Ni-S系のNi側共晶温度は637°Cと低く、固相線のS濃度は1250°Cで420ppmであるが、共晶点で20ppmまで減少する。このためにNi-30ppmS合金は650°Cでも粒界に共晶組成の融液を生じるので脆性破壊が起る¹⁴⁾。

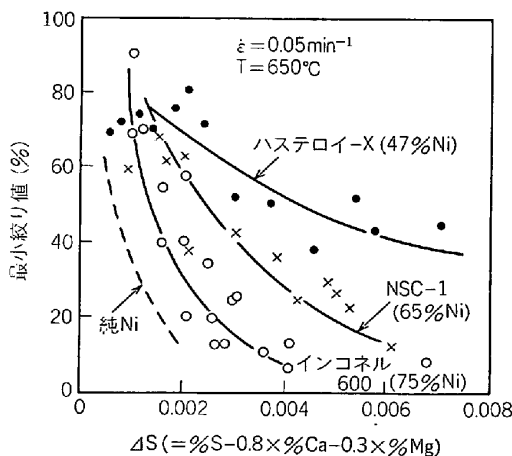
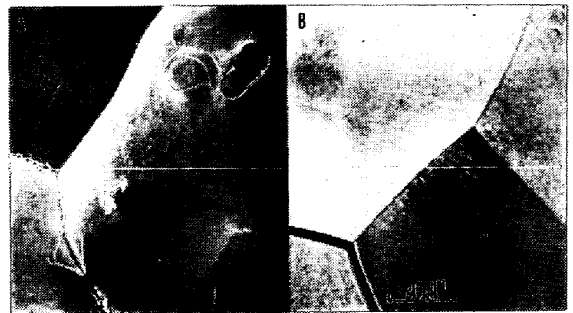


図9 ΔS 敏感性と Ni 量の関係



(A) 1300°C-WQ (B) 1300°C→1100°C×60s-WQ
写真4 0.56%C-1%Ni-1%Cr-0.2%P 鋼の粒界破面

4. 溶接の高温割れと SR 割れ

溶接における高温割れは、低融点共晶を形成するP, S, C含有量が高い鋼ほど、溶接後の冷却収縮応力下で起りやすい。写真4は0.56%C-1%Ni-1%Cr-0.2%P鋼を1300°Cまで加熱したときに粒界に形成された融液膜(A)と、これを1100°Cまで冷却して、ここで1min間保持することにより、液膜の跡が全く消えること(B)を示している。(A)状態の絞りは38%で(B)状態のそれは60%であり、液膜の消失により延性は大幅に回復するが、Pを数10ppmしか含まない同種の鋼の絞りが約90%であることを考えると、固溶P(Pは原子状態で粒界に偏析する)も熱間延性を若干低下させるものと考えられる。

溶接後に行うひずみ取り焼なまし(SR)処理中に、熱影響部(HAZ)の粗大化した旧オーステナイト結晶粒の粒界に沿って発生する割れをSR割れという。粒界割れが起るのは常に粒界の強さが粒内の強さより小さいときである。SR割れは過熱されたHAZの粒界に再析出するFeS, MnS, AlNなどが粒界の強度を低下させ、また粒内はV, Nb, Ti, Moなどによる2次硬化により¹⁵⁾、SR温度でも高い強度が保持されることによる粒界割れである。さきに述べたクラック表面に固溶Sが偏析して表面張力を下げること¹¹⁾も重要であろう。また、HAZが焼もどされて、粒界に沿ってM₇C₃などの炭化物が析出することもSR割れの原因になるといわれている¹⁶⁾。SR割れに対するPの作用については意見が分れている。過熱脆化について述べたとおり、Pの粒界偏析は粒界を若干弱くするのでSR割れにも悪影響を及ぼすという結果^{17)~20)}も納得できる。しかし、過熱によつて低融点共晶が粒界に形成されれば話は別であるが、原子状態で粒界に偏析している状態では、熱間延性に対するPの悪影響は著しくないので、SR脆化に対するPの効果が小さいという報告²¹⁾²²⁾²³⁾もまた納得できる。過熱後の硫化物の析出を、粒界に偏析しているPが抑制する作用を示すことも²⁴⁾、実験結果を混乱させている原因の一つであろう。

5. 焼もどし脆性および SR 脆化

焼入鋼を 500°C 付近で焼もどしたとき、あるいは焼もどし温度から (とくに 500°C 付近を) 徐冷したときに起る粒界脆化を焼もどし脆性という。この原因は P や Sb などが原子状で粒界に偏析することによると一般に考えられている。赤熱脆性や SR 割れなど、これまで述べてきた粒界割れがかなりの量の塑性変形を伴う高温割れであるのに対して、焼もどし脆性は低温割れであつて、塑性変形をほとんど伴わない粒界割れである。そして、クラック端の塑性域が非常に狭いので、粒界に数原子層程度の幅で偏析している P などの不純物が劇的ともいえる著しい粒界脆化をひき起す。焼もどし脆性は炭素鋼には起りがたく、合金鋼に顕著に現われる。

合金元素の役割については表 1 のような効果が指摘されているが、複雑で今後の研究が期待される。

不純物の粒界平衡偏析量 c_b^I は MCLEAN³¹⁾ により次式で与えられた。

$$c_b^I = c^I \exp(G^I/RT) / \{1 - c^I + c^I \exp(G^I/RT)\} \quad (1)$$

ここで c^I はバルク濃度、 G^I は不純物 (I) がバルクに固溶したときと粒界に偏析したときのエネルギー差である。GUTTMANN³²⁾ はこれと同じ考え方で Fe-M (合金元素) -I (不純物) 系における平衡偏析式を導いたが、式中の G^I は Fe-I, Fe-M, I-M 間の相互作用や粒界の組成の関数であり、未だ熱力学データに乏しくて定量的な検討を行うことができない。

粒界へ不純物が偏析してくる速度を MCLEAN は次式で示した³³⁾。

$$(c_b^I - c_b^0) / (c_b^\infty - c_b^0) = 1 - \exp(-4Dt^2/c_b^0 b^2) \operatorname{erf}(2c\sqrt{Dt}/c_b^0) \quad (2)$$

ここで c_b^0 , c_b^∞ , c_b^0 は時効時間 t が t , 0 , ∞ のときの粒界の不純物濃度、 c_b/c は平衡粒界偏析率、 D は不純物の拡散係数、 b は粒界の幅である。図 10 は P の粒界偏析が (2) 式で整理できることを示している。

Fe-M-I 3 元系合金の偏析の速度論を TYSON³⁴⁾ が取扱っている。図 11 はその計算結果の 1 例であるが、簡単のために、M と I の偏析の自由エネルギー G_M^0 と G_I^0 は等しく G^0 であり、M が粒界に c_b^M の濃度で偏析している

表 1 焼もどし脆性に対する合金元素の役割

| | |
|------------------|--|
| 粒界に偏析して凝集力を低下させる | P, Sb, As, Sn, Cu ²⁵⁾ , Mn ²⁵⁾ |
| 不純物の粒界偏析量を増加させる | Cr ^{25) 26)} , Ni ²⁷⁾ |
| 不純物の粒界偏析速度をおそくする | Mo ²⁸⁾ |
| 不純物固溶量を減少させる | Nb, Ti ²⁹⁾ (低 C 鋼) |
| 粒界炭化物の分布を変える | Mo ²⁶⁾ |
| へき開破壊応力を上昇させる | Ni ³⁰⁾ |
| 降伏点を上昇させる | Mo, Cr, Mn, N |

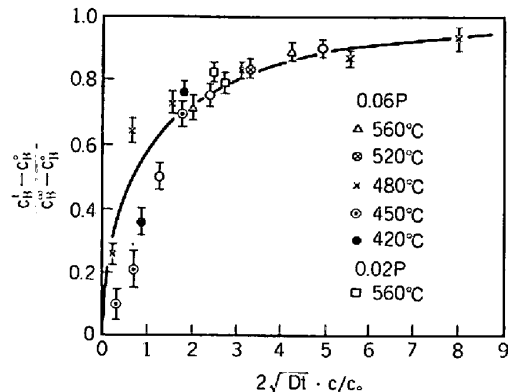


図 10 P の粒間偏析の MCLEAN の式による整理 (図中の曲線は実測値の適合するようにパラメータを選んで求められた理論曲線)

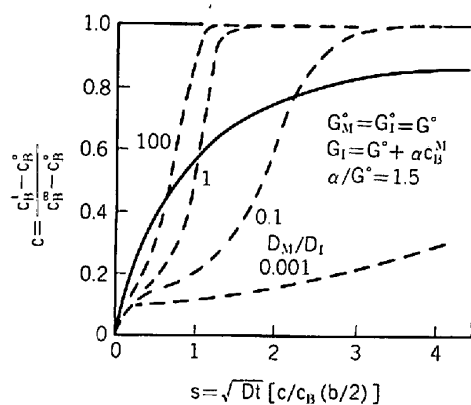


図 11 3 元合金における不純物の粒界偏析 M: 合金元素, I: 不純物

ときの I の偏析の自由エネルギーが $G_I = G^0 + \alpha c_b^I$, $\alpha/G^0 = 1.5$ と仮定し、M と I の拡散係数の比、 D_M/D_I を種々に変えたときの偏析量と時間の関係を (2) 式の左辺と右辺第 2 項のパラメータを両軸として表わしてある。これによると、合金元素の存在により、不純物の偏析の進行状況は、実線で示した MCLEAN の関係、つまり合金元素のない場合に比べて複雑な変化をたどる可能性がある。

溶接構造物を SR 処理した後で、延性・脆性遷移温度が高くなつていくことがある。これを SR 脆化という。SR 脆化の原因としては、粒界に炭化物が粗大に成長したことと、SR 温度から徐冷したために起る焼もどし脆性が重なつていくことが多い³⁵⁾。

6. 低温焼もどし脆性

焼入鋼を 250°~400°C で焼もどしたときにみられる脆化には種々の呼び名があるが、本稿では低温焼もどし脆性と呼ぶことにする。この原因としては (イ) 残留オーステナイトの分解、(ロ) 粒界やマルテンサイトラス境界に形成される M_3C , (ハ) 転位が完全に固着されて基地の剛性が増したこと、(ニ) 旧オーステナイト粒界の偏

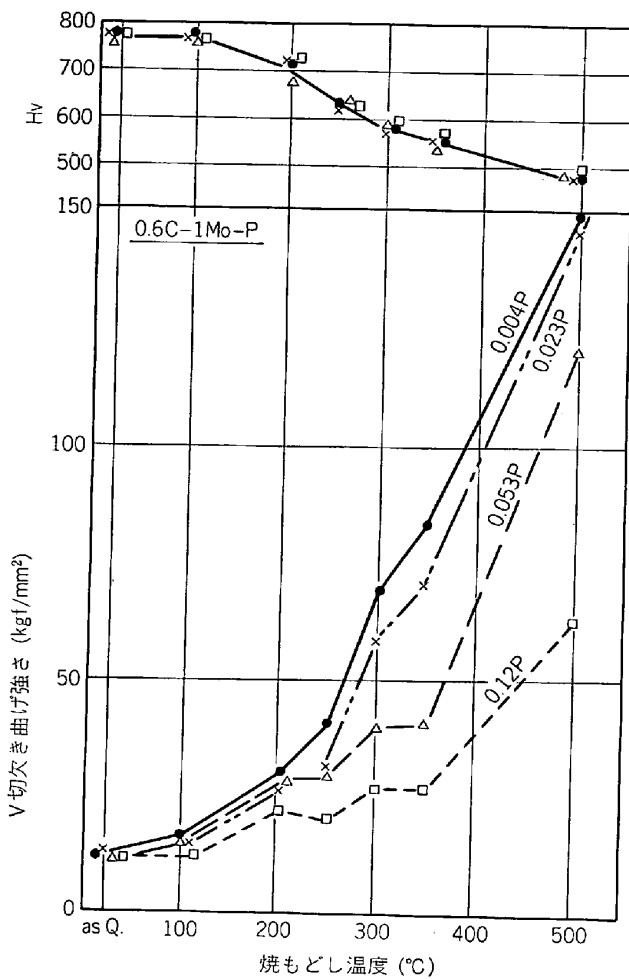


図12 V切り欠き曲げ強さ(粒界破壊)と硬さに及ぼすP量の影響

析不純物 (P など) が挙げられている。そして破壊経路はへき開、ラス境界のこともあるが、上記 (=) の効果が大きいときは粒界破壊となる。

図 12³⁶⁾は焼入・焼もどし状態で常に完全な粒界破壊が起る 0.6% C-1% Mo 鋼の P 量も変えたものの曲げ破壊強さ、硬さと焼もどし温度の関係を示す。また図 13 はこれらの粒界破面の P 濃度をオージェ電子分光法で調べた結果である。これから、P は焼もどし軟化抵抗になんら影響を及ぼさないが、粒界に偏析して粒界強度を下げる事が明らかになった。なおこれからの試料に電解的に水素を含有させると、粒界破壊強度は 1/2~1/3 となった。すなわち水素の粒界偏析も粒界強度を低下させる。

7. 純鉄の粒界破壊

工業用純鉄は低温で粒界の Fe₃C が破壊の起点となつてへき開破壊をすることが多い。しかしこれを湿水素処理して、C、N を除くと、低温で粒界破壊するようになる。

木村ら³⁷⁾は特別に純化した鉄と、これに酸素を 0.1~

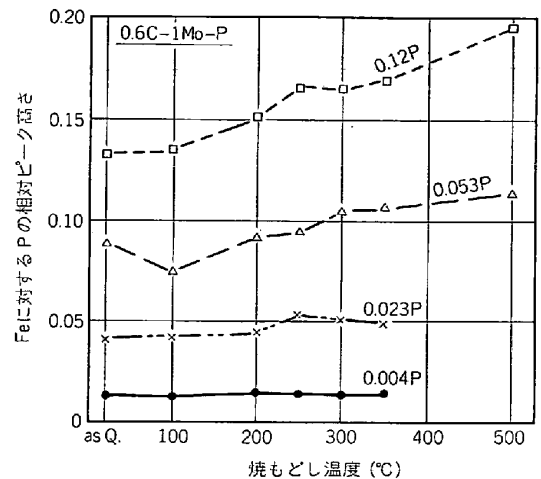


図13 旧オーステナイト粒界面上のPの濃度

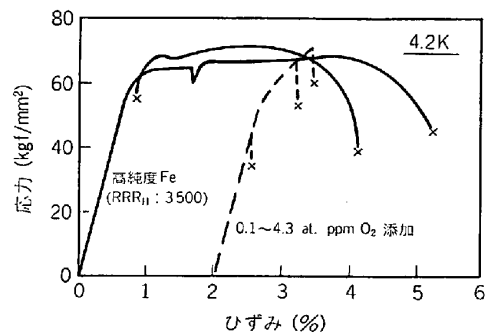


図14 4.2K における高純度鉄の引張試験

4.3 at ppm 添加した試料を 4.2K で引張り、図 14 のような結果を得ている。すなわちOの添加により粒界脆性破壊が起りやすくなる。しかしその粒界破面上に酸化物は見当たらない。従来からCの添加により粒界破壊が起りがたくなつてへき開破壊が起るようになることが知られているが、Cが積極的に粒界を強化するのか、それとも粒界を弱めるOをCが除去すると解釈すべきかなど、ppm オーダーの O、C、N と粒界破壊の関係は未だはつきりしていない。

8. おわりに

破壊が粒内で起るか、それとも粒界で起るかという問題は、粒界強さの強弱だけで決るものではなく、粒内強度との関連や変形の形式により決るものである。たとえば、Fe-12%Mn-6%Ni 合金は、時効硬化によつて粒界自体はとくに変化しないが、粒内強度が上昇するとともに、不均一変形が起りやすくなり、粒界に大きな応力集中が起るようになつて粒界破壊する³⁸⁾。すでに示した多くの実例は、粒界析出物が粒界破壊を助長するというものであつたが、たとえば耐熱鋼では粒界の炭化物がジグザグに成長することを利用して、あらかじめこのようなジグザグ成長した炭化物を形成させてから再焼入れによつて粒内の強化を行うと、粒界すべりが抑制されて粒界に

ポイドが発生しがたく、延性に富み、高温強度の優れた材料となることが知られている³⁹⁾。このように、粒界の諸問題を理解しようとするとき、粒界と粒内の相互関係に留意しつつ、粒界を調査することが必要である。

文 献

- 1) 井上俊郎, 小舞忠信, 加藤 郁, 秋田靖博, 詫摩三郎: 「鉄鋼の凝固」鉄鋼協会, (1977), p. 251
- 2) 中野良知, 星 記男, 村中 裕, 川合 裕, 上館良興: 鉄と鋼, 62(1976), S548
- 3) 大野唯義, 大橋徹郎, 有馬良士, 広本 健: 鉄と鋼, 62(1976), S91
- 4) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕: 鉄と鋼, 65(1979), p. 2038
- 5) G. BERNARD, J. P. BIRAT, B. CONSEIL, and J. C. HUMBERT: Rev. Met., 75 (1978), p. 467
- 6) 長谷部茂雄, 古賀敏昭, 矢村 隆, 筋川義和: 鉄と鋼, 58(1972), S221
- 7) 松本和明, 大内千秋, 天明玄之輔: 鉄と鋼, 63(1977), S722
- 8) 花井義泰, 須藤 一: 金属学会誌, 43(1979), 647; 44(1980), p. 404
- 9) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWIZ, and J. PEARSON: JISI, 180(1955), p. 349
- 10) R. NAJ and M. F. ASHBY: Acta Met., 23(1975), p. 653
- 11) 渡辺利光, 山本広一, 南雲道彦, 上野正勝: 鉄と鋼, 61(1975), S730
- 12) 吉原一紘, 倉橋正保, 新井和嘉: 金属学会誌, 43(1979), p. 409, 414
- 13) 山口重裕, 松宮 徹, 小林 尚, 速水哲博: 鉄と鋼, 63(1977), S324
- 14) R. J. BRIGHAM, H. NEUMAYER, and J. S. KIRKALDY: Canadian Metall. Quarterly, 9(1970), p. 525
- 15) 伊藤慶典, 中西睦夫: 溶接学会誌, 40(1971), p. 1261; 41(1972), p. 59
- 16) C. F. MEITZNER and A. W. PENSE: Weld. J. Res. Suppl., 48(1969), p. 432s
- 17) 菊地俊郎, 大西 巖: 溶接学会誌, 47(1978), p. 85
- 18) 松坂 矯: 溶接学会講演概要, 23(1978), p. 48
- 19) 菊山紀彦, C. J. McMAHON Jr.: 鉄と鋼, 62(1976), S270
- 20) 田中甚吉: 日本鋼管技報, 55(1971), p. 671
- 21) R. C. MILLER and A. D. BATTE: Metal Construction, 7(1975), p. 550
- 22) R. J. PRESSER and R. MCPHERSON: Scripta Met., 11(1977), p. 745
- 23) 井上 博, 中尾嘉邦, 菊地俊郎, 武原秀幸: 溶接学会誌, 47(1978), p. 425
- 24) 須藤 一, 佐藤和明: 金属学会誌, 41(1977), p. 458
- 25) J. R. LOW Jr., D. F. STEIN, A. M. TURKALO, and R. P. LAFORE: Trans. TMS-AIME, 242(1968), p. 14
- 26) 邦武立郎, 渡辺征一: 「鋼の焼もどし脆性に関する研究」鉄鋼協会, (1976), p. 49
- 27) A. JOSHI and D. F. STEIN: Temper Embrittlement of Alloy Steels, ASTM STP No. 499(1972), p. 59
- 28) 天明玄之輔, 市之頼弘之, 田中淳一, 山田 真: 「焼の焼もどし脆性に関する研究」鉄鋼協会, (1976), p. 123
- 29) 山田 真, 田中淳一, 鈴木治雄: 鉄と鋼, 65(1979), p. 758
- 30) 門間改三, 須藤 一, 菊山紀彦: 金属学会誌, 31(1967), p. 758
- 31) D. MCLEAN: Grain Boundaries of Metals (1957), [Oxford Univ. Press]
- 32) M. GUTTMANN: Surf. Sci., 53(1975), p. 213
- 33) R. A. MULFORD and C. J. McMAHON Jr.: Met. Trans., 7A(1976), 1183, p. 1269
- 34) W. R. TYSON: Acta Met., 26(1977), p. 1471
- 35) 木下修司, 勝亦正昭: 「鋼の焼もどし脆性に関する研究」鉄鋼協会, (1973), p. 95
- 36) 須藤 一, 山之内信一: 金属学会誌, 42(1978), p. 1122
- 37) 木村 宏, 松井秀樹: 「粒界の偏析と鋼の諸性質」鉄鋼協会, (1973), p. 95
- 38) H. SUTO and T. MURAKAMI: Trans. JIM., 20(1979), p. 365
- 39) 山崎道夫: 金属学会誌, 11(1966), p. 1032