

論 文

炭素鋼における窒化物の析出挙動とクリープ性質

横井 信*・新谷 紀雄*・九島 秀昭*・田中 秀雄*

Precipitation Behavior of Nitride and Its Effect on Creep Properties of Carbon Steel

Shin YOKOI, Norio SHINYA, Hideaki KUSHIMA, and Hideo TANAKA

Synopsis:

Precipitation process of nitride and its effect on creep properties of a carbon steel for high temperature use were studied. A hydrogen extraction method was used for the determination of mobile nitrogen concentration at creep testing temperatures. The results obtained are as follows;

- 1) It is confirmed that the method is effective to extract mobile nitrogen which has close relationship with creep properties.
- 2) From isothermal annealing curves of mobile nitrogen as a function of time, the order of chemical reaction, γ in $-df/dt = f^\gamma k$ (f : fraction of nitrogen unprecipitated, t : time, k : reaction rate constant) is found to be about two and apparent activation energy for precipitation of nitride coincides with that of diffusion of silicon in α -iron. This suggests that the precipitation is controlled by diffusion of silicon.
- 3) The creep curves consist of two steady-state stages. Transition times from the first to the second correspond with marked reductions in mobile nitrogen. This correspondence and transmission electron microscope observation indicate that the end of fresh precipitation of nitride on dislocation may be primarily responsible for the increase of creep rate and the transition.

1. 緒 言

低炭素鋼のクリープやクリープ破断強さに対し、固溶 N の寄与が大きいことはよく知られている。この固溶 N の影響について、エステルハロゲン (ester-halogen) 法^{1)~6)}や内部摩擦法^{6)~9)}を用いた研究がなされてきた。しかしエステルハロゲン法では、化学的に不安定な窒化物の分解や極微細粒のろ過漏れがあり、特に固溶 N 量が少ない場合には分析誤差は大きくなる。また内部摩擦法では、試料形状に著しい制限を受ける上に、置換型固溶元素によるサブピークの形成やクリープ後の冷却過程や室温保存中の窒化鉄の析出による影響がある。そのため高温におけるクリープ中の固溶 N の挙動は、まだ定量的に十分把握されてはいない。特に長時間にわたるクリープ性質との関連はほとんど調べられていない。

最近、粉末状分析試料を H_2 気流中で加熱して、固溶 N を NH_3 とし、生成した NH_3 の測定から固溶 N を求める方法 (以下水素抽出法と呼ぶ) が研究され^{10)~16)}、Cr や Nb をかなり含む鋼を除けば満足すべき定量値が得られることが確認されている。この方法をクリープ性質に関係する固溶 N の測定に用いれば、次のような利点がある。すなわち、(a) 試料は 1 g 以下の切削粉である

ので通常のクリープ試験片から容易に分析試料が採取できる。(b) クリープ温度近くでの N の固溶量を直接測定できる。(c) クリープ後の冷却過程や保存中に析出する窒化鉄は、固溶 N 抽出の加熱過程で分解するので影響はない。(d) クリープ中に析出する窒化物は熱的に安定なため、固溶 N 抽出の加熱過程での窒化物の析出や分解による誤差は極めて小さい、などである。そこで、この水素抽出法を用い、ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管 (JIS STB 42) について長時間加熱やクリープによる固溶 N 量変化を測定し、窒化物の析出挙動を明らかにし、さらにクリープ性質への N の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 水素抽出法による固溶 N の測定

固溶 N の測定に用いた装置は、Polaron Equipment 社 (英国) の CA 700 である。装置の模式図を Fig. 1 に示す。分析試料には、フライス盤で切削した 0.3~1g の微細粉末 (径: 200 μ 以下) を、また NH_3 吸収液には、1 mol/l の HCl 水溶液と 1.1 mol/l のトリエタノールアミン (CH_2CH_2OH)₃N 水溶液を 1:1 に混合したものをを用いた。

測定は HEADRIDGE らの方法¹⁶⁾に基づいて行つた。概

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 25 日受付 (Received Aug. 25, 1981)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

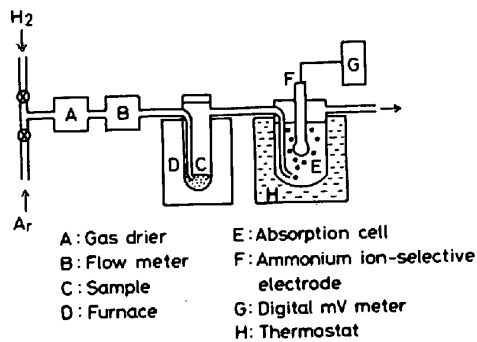


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen extraction method.

Table 1. Chemical composition of carbon steel used (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Al	N	
									sol.	insol.
0.21	0.19	0.50	0.009	0.008	0.056	0.010	0.083	0.005	0.0118	0.0008

略を示すと、まず分析試料を加熱管中に入れ、Ar 気流中で加熱し、450°C に達したら H₂ に切り替える。450°C までの昇温時間は約 15 min、H₂ の流量は 140 ml/min とした。その後 450°C で 2 h かけて固溶 N の抽出を行った。生成した NH₃ は吸収液で吸収し、液の NH₄⁺ の濃度はアンモニア電極で測定した。本方法によつて測定した固溶 N 量 (mobile nitrogen¹⁶): N_m は次式によつて算出した。

$$N_m = \frac{(X-Y)V}{W} \times 100(\text{wt}\%) \dots\dots\dots (1)$$

ここで X: 固溶 N 抽出後の吸収液の N 濃度 (g/ml),
Y: 空試料, すなわち試料を入れないで 450°C, 2 h 運転後の吸収液の N 濃度 (g/ml), W: 分析試料重量 (g), V: 吸収液量 (ml)

2.2 供試材及び実験

供試材は、870°C で 10 min 保持後空冷の熱処理が施されている市販の外径 50.8 mm, 肉厚 8 mm のボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管 STB 42 である。化学成分を Table 1 に示す。この鋼種については、クリープデータシート¹⁷を作成する目的で 9 チャージを採取し、長時間のクリープ破断試験を行つているが、本供試材は、そのなかで全 N 量が最も多いものと同一材である。

クリープ及びクリープ破断試験片は管軸方向に平行に採取した。試験片寸法は直径 6 mm, 標点距離 30 mm である。

N_m は、450°C~700°C で等温加熱した試料、及び 500°C, 10kgf/mm² で所定の時間クリープさせた試験片について測定した。また薄膜による透過電顕観察も行つた。

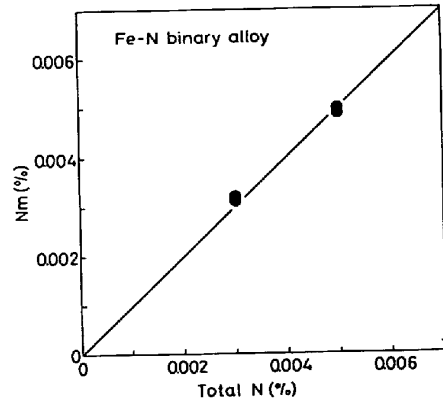


Fig. 2. Comparison of mobile nitrogen, N_m , with total nitrogen in Fe-N binary alloys.

3. 実験結果

3.1 水素抽出法の実験的検討

水素抽出法により求めた N_m を固溶 N として扱うには次のことを確認しておく必要がある。すなわち、(a) 固溶 N のすべてが抽出測定されること、(b) H₂ 気流中での加熱過程で窒化物が析出したり、分解しないことである。そこでまず前記の (a) を確認する目的で、純度の高い再電解鉄の薄板を NH₃-H₂ 混合ガス中で加熱し、N を添加した Fe-N 合金を試料として、その N_m を測定した。Fe-N 合金中の N は固溶しているか、窒化鉄として析出しているかのどちらかであるので、窒化鉄が分解する温度域 (400°C~425°C, なお本実験は 450°C で行つた) で抽出された N_m は全 N 量と一致しなければならない。Fig. 2 は N_m と全 N 量との関係を示すが、両者はほぼ一致している。したがつて、窒化鉄としての N も含めたすべての固溶 N が抽出、測定されているといえる。

本供試材の場合、450°C, 2 h 加熱による窒化物の析出は極めて少ない¹⁸ことはすでに確認されているので、次に、析出している窒化鉄以外の窒化物が分解しないことを確かめた。供試材を 550°C で 3 000 h 加熱し、窒化物をかなり析出させた試料から臭素エステル法により窒化物を含む残渣を得て、それを本装置で 450°C, 500°C, 及び 550°C の各温度において 2 h, H₂ 気流中で加熱し、窒化物分解により生じる N を測定した。その結果、得られた N の値は空試料のときと同じであり、窒化物の分解は生じないことが示された。

Fig. 3 は供試材の切削粉 (50 μ<径<200 μ) について 350°C~450°C で加熱抽出した N_m の経時変化を示す。 N_m の抽出速度は抽出温度が高いほど速く、450°C では約 50 min で抽出はほぼ終了する。以後の実験では、ここで用いた切削粉と同等か、より細かいものを用いているので、この結果から、抽出条件は 450°C, 2 h とし

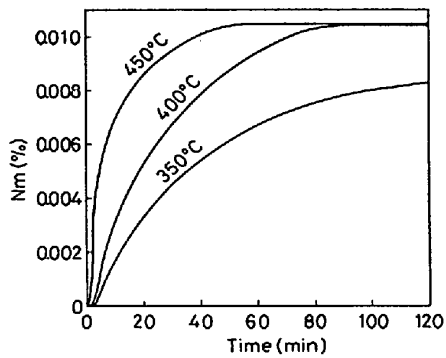


Fig. 3. Extraction curves of mobile nitrogen, N_m , at 350°, 400° and 450°C.

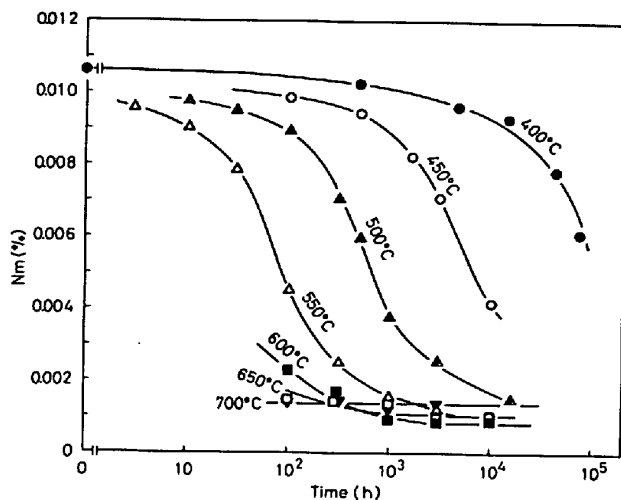


Fig. 4. Variation of mobile nitrogen, N_m , with isothermal annealing time.

た。

3.2 等温加熱による N_m の変化

Fig. 4 に供試材を各温度で所定の時間加熱後測定した N_m を示す。図中の各プロットは 2~3 回繰り返したデータの平均値である。長時間のプロットの一部にはクリープ破断した試験片のねじ部のデータも等温加熱に準ずるものとして含まれている。各温度とも N_m は加熱時間とともに単調に減少し、また加熱温度が高くなるとともに N_m の減少曲線は一様に短時間側に移行することを示している。

600° 及び 650°C の長時間側、それに 700°C の試験した範囲内では、 N_m は一定値を示し、加熱時間による変化がなく、ほぼ平衡に達したと考えられ、この平衡濃度 (N_f) は 600°C で $8.3 \times 10^{-4}\%$ 、650°C では $1.1 \times 10^{-3}\%$ 、そして 700°C では $1.4 \times 10^{-3}\%$ であつた。

3.3 クリープ曲線とクリープ中の N_m の減少

Fig. 5 にクリープ曲線の一例を示す。これらのクリープ曲線は定常クリープ後、第 3 期クリープへの移行とは異なる屈曲を生じ、屈曲前後に定常クリープ域を持

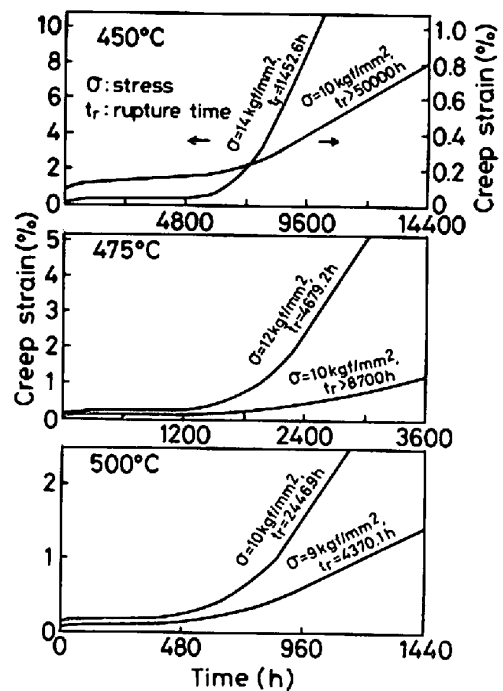


Fig. 5. Creep curves showing two steady-state stages.

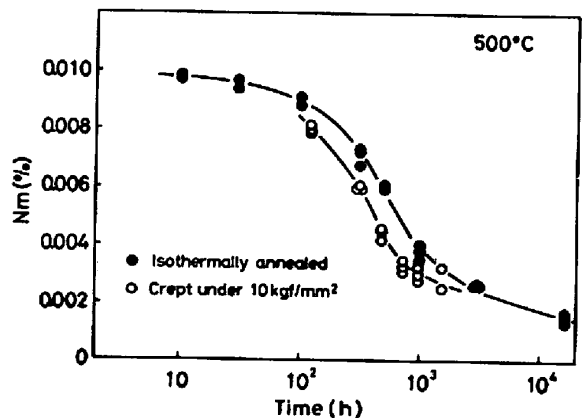


Fig. 6. Comparison of concentration in mobile nitrogen, N_m , during isothermal annealing and creep.

ち、通常のクリープ曲線とは異なる特徴を示す。この屈曲を生じる時間は 450°C では約 6000 h、475°C では約 1500 h、そして 500°C では約 600 h と、温度が高いほど短時間側に移行する。また、この屈曲を生じる時間への応力の影響は大きくないが、応力が低いほど長時間側で屈曲する傾向にある。

Fig. 6 は 500°C、10kgf/mm² で所定の時間だけクリープさせた後に測定した N_m を等温加熱と比較して示す。クリープ下では等温加熱に比べ N_m の減少が早く生じ、 N_m の減少曲線は短時間側に移行している。 N_m のクリープ下での減少曲線とクリープ曲線との比較を Fig. 7 に示す。クリープ速度は 500 h 付近から増加し

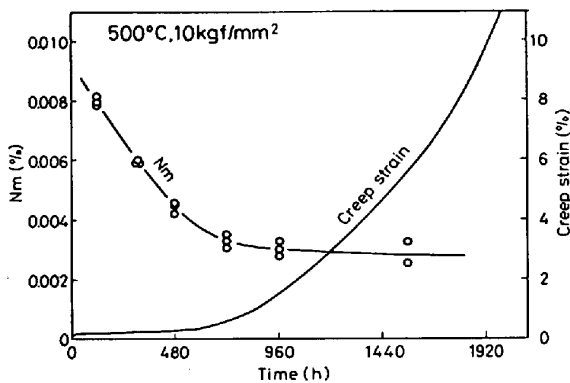


Fig. 7. Relation between concentration of mobile nitrogen, N_m , and creep strain.

始めるが、これは N_m の減少速度が著しく低下する時間とよく対応している。

3.4 透過電顕観察

焼ならし処理後の供試材の光顕組織は、フェライト (86%) + パーライト (14%) であり、試験時間の経過とともに、フェライト部ではほとんど変化は見られないが、パーライト部では球状化が進む。クリープ挙動に大きく影響を与えるのは、強度の低いフェライト部とそこでの析出物の挙動であると推測される。

一方、等温加熱及びクリープ試験中の N_m の減少は窒化物の析出によると考えられる。そこで、フェライト部における窒化物の析出によるクリープ変形への影響を調べるために透過電顕により組織観察を行った。Photo. 1 は 500°C、10 kgf/mm² で所定の時間だけクリープさせた後の組織で、Photo. 1(a) は 120 h、(b) は 720 h で Fig. 7 に示したクリープ曲線において、前者は屈曲前の最初の定常クリープ領域内、後者は屈曲後の第 2 期の定常クリープ領域内にある。クリープ曲線の屈曲前の領域では、転位上に微細な析出物が優先的に析出する傾向

が見られ、一部に Photo. 1(a) に示すような、析出物によるピン止め効果により生じたと考えられるタングル (tangle) 状の転位が見られた。それに対し、屈曲後は転位から離れている析出物が多くなり、転位と析出物との相互作用は低下しているように見えた。この析出物が何であるかは同定できなかつたが、 N_m の減少傾向とこの析出物の析出及び成長傾向とが対応していることや化学成分などから窒化物であると断定される。

4. 考 察

4.1 水素抽出法による固溶 N

鋼中に含まれる N の存在状態を細分すると、(a) 高温加熱により熱的に安定な Si、Al などの窒化物を析出形成するもの。(b) Si、Al、Mn、P など、化合物は形成していないが、これらの元素と N との結合力が強い、その元素の周囲の格子歪みなどにより、その周囲に拘束されているもの。(c) 窒化鉄などのようなクリープ温度域で分解する窒化物を形成するもの。(d) 結晶中の転位に固着されているもの。(e) 粒界に偏析しているもの。(f) 結晶格子間に自由に固溶しているもの、などとなる。

内部摩擦法で測定するのは上記のうち、おもに (f) の状態で存在する N や (b) の状態のものであろう。またエステルハロゲン法により全 N 量から窒化物としての N を差引いたものは (b) ~ (f) と (a) の一部を合わせた N となろう。それに対し水素抽出法では、Fe-N 合金において全 N 量が N_m として測定されたこと (Fig. 2) などにより、450°C の加熱過程で窒化鉄は分解し、Cottrell 雰囲気形成している N は転位から解放され¹⁹⁾、さらに (b)、(e) の N も拡散、抽出され、得られる N_m は (a) 以外の (b) ~ (f) すべての N を含むであろう。した

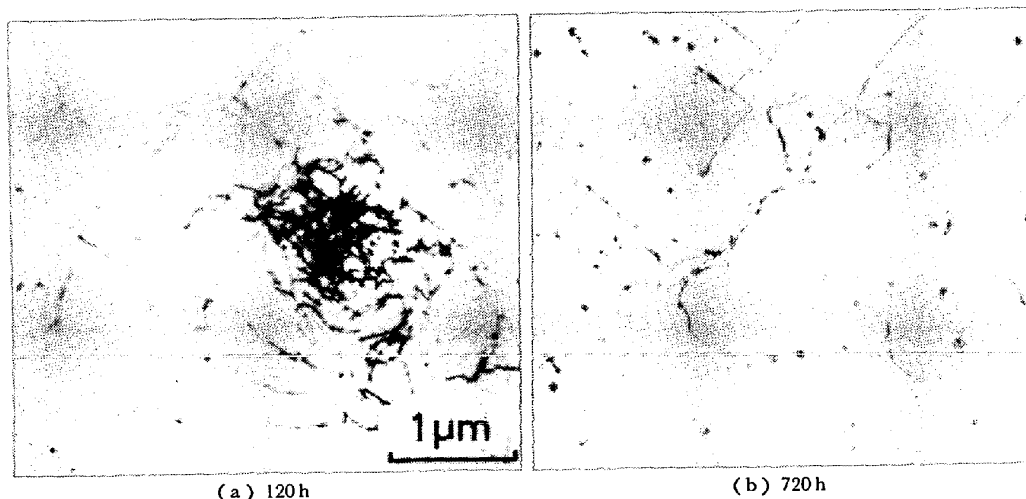


Photo. 1. Transmission electron micrographs of specimens crept under 10 kgf/mm² at 500°C.

がつて N_m は内部摩擦法などで得られる固溶 N とはやや異なつたものである。ところで高温クリープ中の析出やクリープ性質に関する固溶 N としてはクリープ温度域で動き得る N のすべて、すなわち (b) ~ (f) を合わせた N_m を取る方がより適切であろう。このようにクリープ変形挙動に関する固溶 N を測定するには、水素抽出法はより適切であると考えられ、しかも簡便である上に測定値の精度も比較的高い¹⁶⁾。

4.2 窒化物の析出挙動

窒化物を作る金属元素を M とし、 M_mN_n なる窒化物を考え、平衡濃度を M_f (wt%) 及び N_f (wt%) とすると平衡濃度積は次式で表せる。

$$\log[M_f]^m [N_f]^n = (a/T) + b \dots\dots\dots (2)$$

ここで a 及び b は定数、 T は絶対温度 (K) である。

本実験では析出窒化物の同定はできなかつたが、類似鋼種における窒化物として、 $SiN^{20)}$ 、 $Si_3N_4^{21)}$ 、及び Si と Mn を含む窒化物²¹⁾、などの報告がある。本供試材においては Si 量及び Mn 量とも N 量に比べ、はるかに多いので、 M_f の変化は小さいとして、(2) 式を同一の材料については次式で表してもよいであろう。

$$\log[N_f] = (a'/T) + b' \dots\dots\dots (3)$$

ここで a' 及び b' は定数である。

Fig. 4 から得られた N_f のアレニウス (Arrhenius) プロットより a' 及び b' を求め、次式を得た。

$$\log[N_f] = (-1.85 \times 10^3/T) - 0.96 \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式は $Si_3N_4^{22)23)}$ について報告されている平衡濃度積から求まる N_f よりかなり大きな値を、また $Mn_4N^{23)}$ のそれよりもかなり小さい値を示す。

Fig. 4 及び (4) 式から得られる N_f より N の未析出分率、 f 、

$$f = (N_m - N_f) / (N_0 - N_f) \dots\dots\dots (5)$$

を求め、加熱時間に対してプロットした (Fig. 8)。ここで、 N_0 は加熱前の N_m である。

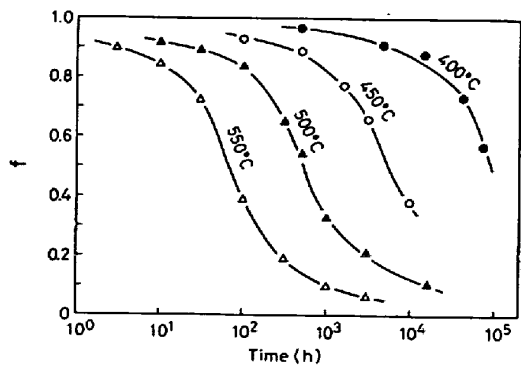


Fig. 8. Variation of fraction of nitrogen unprecipitated (f) with isothermal annealing time.

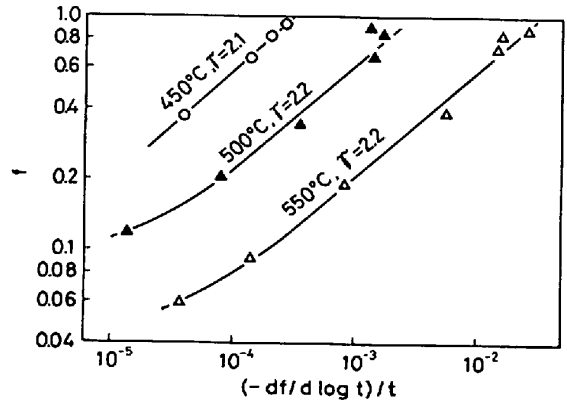


Fig. 9. Determination of the order of reaction, γ .

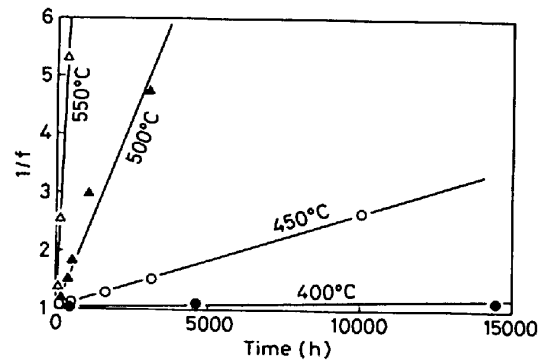


Fig. 10. Second order reaction plots of the precipitation reaction.

Fig. 8 の曲線を、次の化学反応速度式、

$$-df/dt = f^\gamma k \dots\dots\dots (6)$$

で表すため、FUJITA, DAMASK の方法²⁴⁾によつて反応次数 γ を求めたのが Fig. 9 である。ここで、 t は時間、 γ は反応次数、 k は速度定数である。 f の値が小さいところを除けば直線で近似でき、その傾きから求まる γ の値は $450^\circ C$ では 2.1、 500° 及び $550^\circ C$ では 2.2 となる。したがつて、本供試材での窒化物の析出挙動は 2 次反応を示すといえよう。そこで $\gamma=2$ とし、 $t=t_0$ のとき $f=1$ なる初期条件で (6) 式を積分すると次式を得る。

$$1/f = 1 + k(t - t_0) \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 10 は $1/f-t$ のプロットを示す。各温度とも直線で近似でき、しかもほぼ原点 ($t=0, f=1$) を通つている。したがつて、析出が開始するまでの潜伏期間と考えられる t_0 は考慮に入れなくてもよいであろう。速度定数、 k は析出の活性化エネルギーを E とすると次式で示される。

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 A は振動数項、 R はガス定数で $8.314 J/mol \cdot K$ である。

析出までの潜伏期間を無視できるのでクロスカット

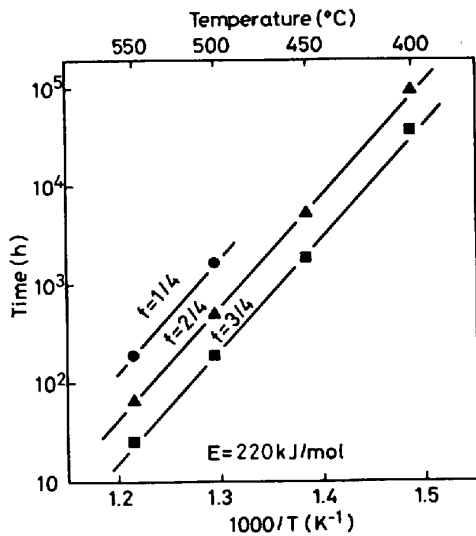


Fig. 11. Determination of activation energy by "cross-cut" method.

(cross cut) 法を使用できる。 f が $3/4$, $2/4$, 及び $1/4$ までに低下するのに要する時間のアレニウスプロットを取り (Fig. 11), 析出反応の見かけの活性化エネルギーを求め, 220 kJ/mol を得た。この値は, αFe の自己拡散の活性化エネルギー (約 250 kJ/mol) よりやや小さく, 析出窒化物の主要元素と推定される Si の拡散のそれ (約 220 kJ/mol)²⁵⁾ とよく一致している。したがって, 本供試材のような Si キルドの炭素鋼においては, 窒化物の析出速度は Si の拡散速度によつて律速されていると考えられる。また反応速度式は Fig. 11 より A を求め, 次式で表せる。

$$1/f = 1 + 1.4 \times 10^{12} \exp(-220000/RT) \dots (9)$$

この(9)式から求めた f 値は, Fig. 8 において, f の誤差の大きい上・下限に近いところを除いて実験点とよい一致をみせており, 上記の推論の正しいことを示している。

4.3 クリープ曲線の屈曲

クリープ曲線に生じる屈曲は, (a)全N量の多いチャージほど著しい¹⁸⁾ ことや, (b) Fig. 7 に示したように N_m の減少速度の急激な低下, すなわち窒化物の析出速度の著しい低下と対応していること, (c)さらに屈曲を生じるまでの時間のアレニウスプロット (Fig. 12) から求まる屈曲を生じる過程の見かけの活性化エネルギーは 210 kJ/mol となり, Fig. 11 から求めた窒化物析出の見かけの活性化エネルギー (220 kJ/mol) とほぼ一致していることなどから窒化物析出に伴う現象といえよう。

低炭素鋼において, 比較的微量の固溶Nがクリープ性質に影響する機構として考えられているものは, 弾性的相互作用により転位の回りに固溶Nが集まり, これと親

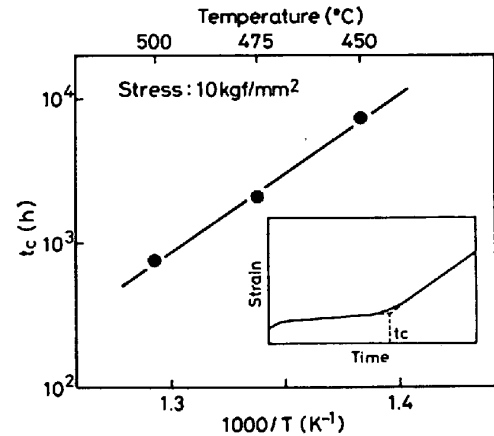


Fig. 12. Arrhenius plot of transition time (t_c) from the first to the second steady-state stage.

和力の大きい Mn, Mo などの置換型固溶元素と複合した雰囲気, あるいはクラスター (cluster) を形成し, 転位運動の抵抗としての作用^{2) 9) 26) 27)} と転位上への優先的な窒化物の析出²⁷⁾ や窒化物の整合歪み¹⁾ による寄与などである。

本供試材においては, 窒化物と考えられる析出物の転位上への優先析出と, そのピン止め効果が電頭による直接観察により確認されている (Photo. 1)。そこ, でクリープの初期には, 転位上への窒化物の析出がクリープ速度を遅くさせるが, 次第に固溶Nが減少し, 新しい析出が起こりづらくなる時点でクリープ速度は増加し, クリープ曲線に屈曲を生じると考えられる。しかしながら, 複合した雰囲気によるいわゆる IS 効果^{28) ~ 30)} の寄与や固溶Nの減少に伴う同効果の低下によるクリープ速度の増加という考えも本実験結果では否定できない。いずれにしても, このクリープ曲線に生ずる屈曲現象は N_m の存在と減少に関係しており, この屈曲が時効により消滅する¹⁸⁾ ことと矛盾しない。

5. 結 言

クリープ性質に関与する固溶Nを分析する目的で, H_2 気流中で試料を加熱し, 固溶Nを NH_3 として測定する水素抽出法を用い, その有効性を検討した後, ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管について窒化物析出挙動及び固溶Nのクリープ性質への影響を検討し, 次の知見を得た。

(1) 水素抽出法はクリープ温度域で動き得るNを直接抽出するので, クリープ性質に関与する固溶Nを求める方法としては最適である。また測定精度も比較的よい。

(2) 等温加熱による窒化物の析出は2次反応を示し, またアレニウスプロットから得られる見かけの活性

化エネルギーは 220 kJ/mol であり, これは析出窒化物の主要元素である Si の α Fe 中の拡散の活性化エネルギーとほぼ一致している.

(3) クリープ曲線に屈曲を生じ, 屈曲前後に比較的定常な領域を持つものが見られた. 屈曲を生じる時間及びその温度依存性は, それぞれ窒化物析出の急激な減少及び析出の見かけの活性化エネルギーにほぼ対応しており, また屈曲前の領域では転位上への窒化物析出によるピン止め効果が見られた. これらのことから, この屈曲現象は固溶Nと強い関連のあることを明らかにした.

文 献

- 1) J. GLEN and J. D. MURRAY: I. S. I. Special Report No. 69(1961), p. 40
- 2) L. M. T. HOPKIN: JISI, 191(1965), p. 583
- 3) 三好栄次, 行俊照夫, 岡田隆保: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1965
- 4) H. FABRITIUS and E. BAERLECKEN: Stahl u. Eisen, 86(1966), p. 354
- 5) 三好栄次, 岡田隆保, 仲山 剛: 鉄と鋼, 53(1967), p. 472
- 6) 三好栄次, 岡田隆保: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1254
- 7) 山本俊二, 太田定雄: 学振 123 委報告, 8(1968), p. 635
- 8) S. OHTA and S. YAMAMOTO: Proc. of the International Conf. on Mechanical Behavior of Materials, Vol. III(1972), p. 64
- 9) 東山博吉, 松尾輝夫, 仕幸三郎, 塩塚和秀, 西 正: 火力原子力発電, 24(1973), p. 790
- 10) W. OELSEN and K.H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 141
- 11) T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem., 41(1969), p. 1025
- 12) K. H. SAUER and G. NAUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 745
- 13) K. H. KOCH, G. SCHMOLKE, G. LANGENSCHIED, and M. KRETSCHMER: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), p. 649
- 14) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1134
- 15) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, 60(1974), p. 108
- 16) J. B. HEADRIDGE and G. D. LONG: Analyst, 101(1976), p. 103
- 17) 金材技研クリープ試験部: NRIM Creep Data Sheet No. 7A(1979)
- 18) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸, 田中秀雄: 材料, 25(1976), p. 249
- 19) 山口秀夫, 市村 稔: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 539
- 20) J. M. ARROWSMITH: JISI, 201(1963), p. 699
- 21) W. ROBERTS, P. GRIEVESON, and K. H. JACK: JISI, (1972), p. 931
- 22) R. RAWLINGS and P. M. ROBINSON: JISI, 197(1961), p. 306
- 23) N. P. ALLEN and L. M. T. HOPKIN: ISI Spec. Rep., 70(1961), p. 323
- 24) F. E. FUJITA and A. C. DAMASK: Acta Met., 12(1964), p. 331
- 25) D. Y. F. LAI and R. J. BORG: UCRL Rep. No. 50517(1968), p. 9
- 26) Y. ISHIDA and D. MCLEAN: JISI, 205(1967), p. 88
- 27) J. D. BAIRD and A. JAMIESON: JISI, 210(1972), p. 847
- 28) 門間改三, 須藤 一, 早乙女和巳, 根本 正: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 191
- 29) 門間改三, 須藤 一, 小北英夫: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 941
- 30) 門間改三, 須藤 一: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 558