



鉄および低炭素鋼の再結晶に及ぼす固溶原子と析出物の影響

鈴木 竹 四*

Influence of Solute Atoms in Solution and Precipitates on the Recrystallization in Iron and Low-carbon Steels

Takeshi SUZUKI

1. はじめに

金属の再結晶のごく初期の段階を電子顕微鏡で観察すると、約 $1\ \mu\text{m}$ 以下の細かい亜結晶粒 (subgrain) が多数見られ、その中には転位密度が非常に低いいわゆる再結晶核が存在する。再結晶がある程度進むとそれらの再結晶粒は互いに衝突し粒成長は起こりにくくなるが、一次再結晶が終了する段階では数十 μm の再結晶粒となる。実に再結晶の核から出発して体積で数千倍の大きさに成長する。多くの亜結晶粒の中に見られる再結晶核は一見偶然に形成されるようにも見えるが、再結晶後は同一処理に対して非常に再現性の良い結晶方位分布 (集合組織) を示す。

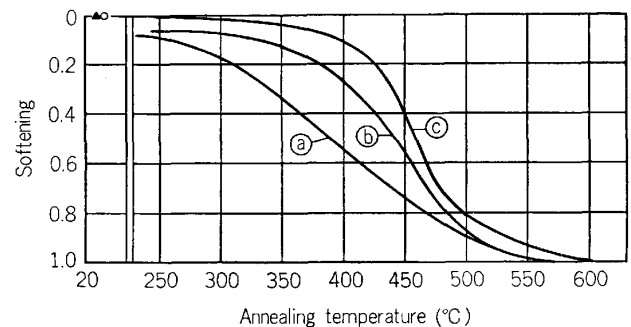
溶質原子および析出粒子の存在は、最終的な再結晶組織が形成されるまでにさまざまな影響を及ぼす。本稿では取り扱い範囲を冷間圧延から一次再結晶まで、対象をおもに希薄鉄合金および低炭素鋼に絞って話を進めることにする。少量の溶質原子や析出粒子は巨視的に見た冷間圧延集合組織には大きな影響を与えないと言われているが、再結晶の核生成が不均一に起こることを考えると、微視的組織に与える影響を明確にすることが重要となる。焼鈍過程では、転位と溶質原子との相互作用、粒界移動に対する溶質原子の遅延効果 (Solute-drag)、析出粒子のピン止め効果 (Zener-drag) 等を通じて再結晶の核生成および粒成長に影響を与える。この場合、溶質原子の拡散、偏析、他の不純物との反応、析出粒子の量、大きさ、分散形態、熱的安定性、析出の時期等多くの要因がかかわってくる。さらにこれらの要因は変形マトリックスにおいて、場所的あるいは結晶方位学的に不均一に作用し、それらの総合的な結果として再結晶温度、再結晶粒の大きさ・形態、再結晶集合組織等が決まってくる。

低炭素冷延鋼板においては、圧延面に平行に $\{111\}$ 面方位が多く、 $\{100\}$ 面方位が少ないような再結晶集合組織を有する場合に良好な深絞り性を示すことが明らかに

されており^{1)~5)}、これまでに再結晶集合組織のコントロールを目的とした膨大な研究結果が報告されている。多数の研究結果を対象にして、限られた紙面内で本稿のテーマをスマートに整理することは筆者の能力以上のことなので、ここでは比較的少数の研究結果の紹介を通して、鉄および低炭素鋼板の再結晶に及ぼす溶質原子および析出物の影響を考えてみることにする。なお再結晶集合組織については本特集号で別に解説 (伊藤: 文献5)) がなされているので合わせて参照されたい。また本稿に関連する総合的な参考文献として6)~12)を挙げておく。

2. 純鉄の再結晶に及ぼす侵入型溶質原子の影響

VENTURELLO, ANTONIONE ら¹³⁾¹⁴⁾ は純鉄 (99.995% Fe) の回復および再結晶に及ぼす微量炭素 (C) および微量窒素 (N) (以下 C, N を使う) 添加の影響を調べている。Fig. 1 は 80% 冷間圧延した各試片について 3 h の等時焼鈍を行った場合の軟化曲線である。曲線 (b) および (c) はそれぞれ 5~86 wt. ppm C 添加試片および 120, 410 wt. ppm N 添加試片についての平均的な変化を示している。原論文¹³⁾によると C を 5 wt. ppm 添加

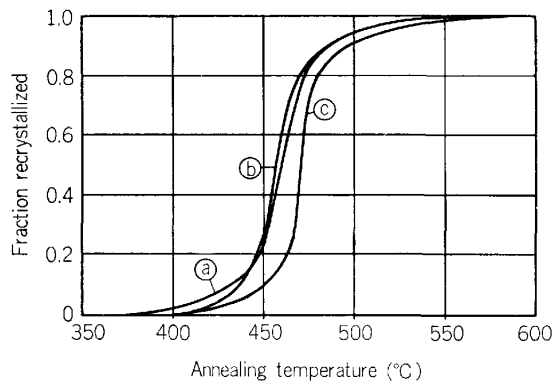


(a) pure iron (b) pure iron with additions of carbon (average of all specimens with different carbon contents) (c) pure iron with additions of nitrogen (average of all specimens with different nitrogen contents)

Fig. 1. Softening as a function of the annealing temperature (isochronal anneals of 3h).¹⁴⁾

昭和 59 年 5 月 2 日受付 (Received May 2, 1984) (依頼解説)

* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)



(a) pure iron (b) pure iron with additions of carbon (average of all specimens with different carbon contents) (c) pure iron with additions of nitrogen (average of all specimens with different nitrogen contents)

Fig. 2. Fraction recrystallized, as a function of the annealing temperature (isochronal anneals of 3 h).¹⁴⁾

ただけで回復が抑制され、それより多くCを添加しても回復抑制の程度は変わらない。Fig. 1によると回復の抑制は、N添加鉄>C添加鉄>純鉄の順に大きい。その理由として、転位とC原子の相互作用エネルギーが約0.5 eVであるのにくらべて転位とN原子のそれが約0.75 eV¹⁵⁾¹⁶⁾と大きいこと、およびフェライト中のN固溶量はC固溶量よりも大きいことが挙げられる。

Fig. 2は等時焼鈍過程における再結晶分率を示しておりFig. 1と対応する結果である。Cの添加によつて再結晶温度はほとんど変化せず、N添加によつても10°C程度増加するに過ぎない。この点についてANTONIONEらは、CおよびN原子の再結晶温度における易動度は置換型溶質原子にくらべて格段に大きいこと、および純鉄にくらべて回復抑制の分だけ粒界移動の駆動力が大きくなることを指摘している。

3. 純鉄および低炭素鋼の再結晶に及ぼす置換型溶質原子の影響

純鉄の再結晶過程に及ぼす遷移元素添加の影響についてはANTONIONE¹⁷⁾らが精力的な研究を行っている。以下にその結果の要約を述べる(文献20)も参照)。金属不純物の全量が20 at. ppm以下の素材鉄を純Arガス中でアーク溶解し、種々の濃度に合金元素(Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Ge)を添加した後純水素中で焼鈍し、CおよびN含有量を1~3 at. ppm以下とした。平均結晶粒径を約 10^{-1} mmとした試料を85%冷間圧延し、350°Cから3h/30~40°Cの等時焼鈍を行った。

Fig. 3は合金鉄と純鉄の1/2再結晶温度の差(ΔT)と合金元素濃度との関係を示す。Fig. 4はFig. 3の曲線の初期の勾配($\Delta T/\Delta C$ (°C/at. ppm))を合金元素の原子番号に対してプロットした図であり、Fig. 5は約1000 at. ppmの合金元素を添加した鉄の1/2再結晶温

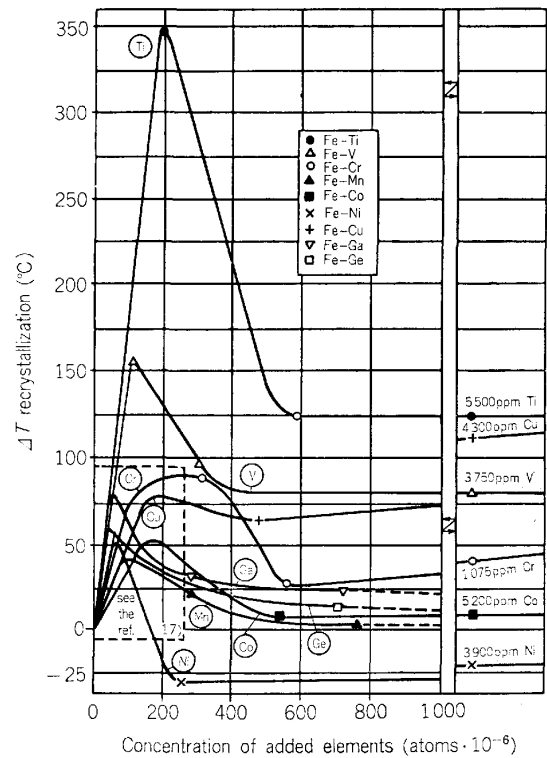


Fig. 3. Difference between half-recrystallization temperature of each alloy and half-recrystallization temperature of the corresponding pure iron, plotted against the concentration of added elements. For the data on the inside of a broken line, see the original paper.¹⁷⁾

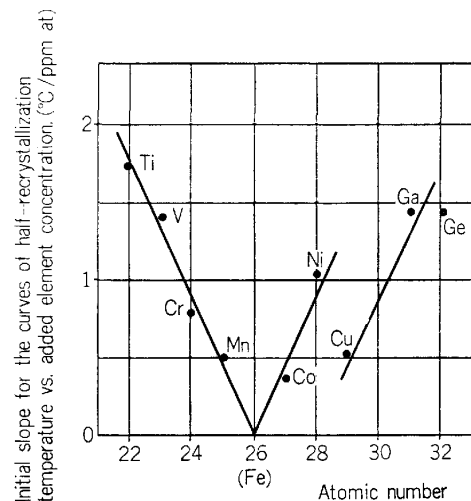


Fig. 4. Initial slopes of the curves in Fig. 3 (recrystallization temperature vs. impurity concentration), plotted against the atomic number of the alloying element.¹⁷⁾

度を原子番号に対してプロットした図である。Fig. 3~5の結果から次のような結論が得られる。

(1) 純鉄の再結晶温度と遷移元素添加との関係は、およそ50~200 at. ppmまでは再結晶温度を増加させ、極大を示した後さらに合金元素添加量を増すと減少し、

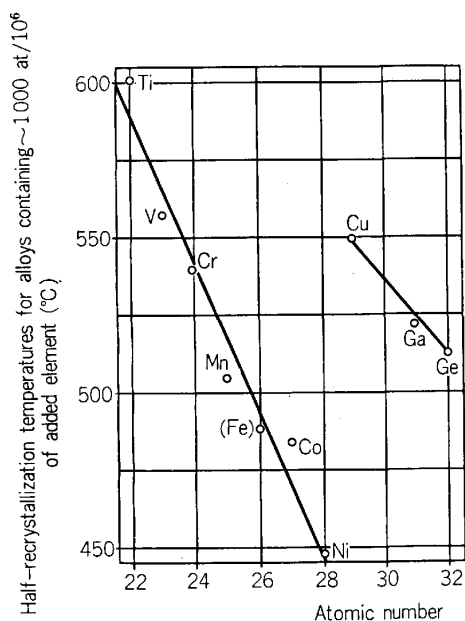


Fig. 5. Half-recrystallization temperatures of the different alloys, evaluated for added element concentrations of about $1000 \text{ at.} \times 10^{-6}$, plotted against the atomic number of the alloying element.¹⁷⁾

約 500 at. ppm 以上で再結晶温度がほぼ一定になる (Fig. 3).

(2) 合金元素添加量当たりの初期再結晶温度上昇量は Fe から原子番号が離れるにしたがって大きくなる (Fig. 4).

(3) 約 1000 at. ppm の合金元素を添加した鉄の再結晶温度は, Ti から Ni にかけて原子番号が増加するにつれてほぼ直線的に減少する. Cu, Ga, Ge はそれとは異なる直線上を変化する (Fig. 5).

上記(1)から(3)の結論について彼らは次のような説明を与えている. 合金元素添加量が少ない範囲での再結晶温度上昇の原因は溶質原子の遅延効果[†]による. 合金元素量が多くなってくると, 冷間加工における stored energy の増加, それによる粒界移動の駆動力の増加も一部考慮する必要がある. 合金元素濃度が高い範囲での再結晶温度と合金元素の原子番号との関係については, 鉄の d 電子結合への影響を考慮する必要がある. たとえば鉄よりも若い原子番号の合金元素を添加する場合は, d 電子結合数が増し, 鉄の自己拡散の活性化エネルギーが増加し再結晶温度が高まる. 数百 at. ppm 程度の合金元素が鉄の自己拡散に影響を与えることについては, 合金元素の粒界偏析による影響を考えている.

ANTONIONE らの研究は侵入型不純物を極めて低いレベルにおさえて鉄の再結晶過程に及ぼす微量溶質元素の影響を系統的に調べており特筆される²⁰⁾が, Fig. 3 の

[†] 固溶不純物原子の存在によって粒界移動が著しく低下する現象は, Lücke-Stüwe-Cahn の Solute-drag 理論によって定性的には説明されている¹²⁾が, どの理論が事実を正確に表現するかについては, まだ明らかでない (文献 7), 18), 19) を参照).

ピークの存在理由に関しては明確な結論が得られていない. 変形組織に及ぼす置換型溶質原子の影響という観点からの研究も必要と思われる. また彼らの用いた純鉄の 1/2 再結晶温度が 476°C および 501°C とやや高い¹²⁾のも微量不純物の影響を考える上から問題が残る.

他の元素 (Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) も含めた遷移元素の純鉄の再結晶温度に与える影響については, 1960 年に ABRAHAMSON ら²⁴⁾により報告されている. 素材の純度に多少問題はあるが, いずれの場合も遷移元素の添加によって再結晶温度は上昇する. この場合 1 at. % 当たりの再結晶温度上昇量の対数と外殻 d 電子数との間に直線関係があることを指摘しているが, 詳しい考察は行っていない.

添野ら²⁵⁾は電解鉄をベースにした 2 元合金 (As, Sb, Sn, P) を溶製し, 78% の冷間引抜線について再結晶温度を調べている. 合金元素添加によって再結晶温度は $\text{Sb} \approx \text{Sn} > \text{P}$ の順序で上昇するが, As は再結晶温度にほとんど影響を与えない.

稲垣²⁶⁾はりん (P) 量を 0.002~0.2% の範囲で変えた Fe-0.02% C-P 合金について再結晶及び集合組織を調べた. Fig. 6 は 70% 冷間圧延した各合金の 550°C における再結晶核生成頻度と焼鈍時間の関係を, Fig. 7 は同じく再結晶粒の成長速度と焼鈍時間との関係を示す.

2つの図から明らかなように, P は再結晶核生成及び再結晶粒の成長を著しく抑制する. 50% 再結晶するのに要する時間 t_{50} と $1/T$ の間の関係より見かけの活性化エネルギーとして 0.002% P 合金で 77 kcal/mol, 0.024~0.134% P 合金で約 100 kcal/mol, 0.213% P 合金では約 200 kcal/mol の値を得た. これらはフェライト (α -Fe) 中の P の拡散の活性化エネルギー 52.3 kcal/mol²⁷⁾ に比べてかなり大きい. 一方 575°C から焼入れた各合金の内部摩擦測定結果によると, P 濃度の増加とともに固溶 C 濃度が減少した. これらの結果より稲垣は, Fe-P 合金の再結晶核の生成・成長に対して P-C complex の形成, 熱的安定性, 変質, 崩壊が重要な役割を果たしていると考えている. しかし P と C は本来負の相互作用を持っているので complex の形成は難しいとする意見があり²⁸⁾, 最終的な結論を得るに至っていない.

4. 低炭素鋼板の再結晶に及ぼす固溶 C およびセメントタイトの影響

低炭素鋼板における C 原子の存在状態は, 冷間圧延過程および焼鈍過程を通じて薄鋼板の再結晶集合組織形成に大きな影響を与えることが知られている. 固溶 C が少

^{†2} ISSHIKI ら²¹⁾ は高純度鉄 (残留比抵抗比 8700) を 30% 圧延後 1 h/ 50°C ~ 100°C の等時焼鈍を行い軟化過程を調べているが, それによると 300°C ですでに 70% 以上の軟化を示している. TALBOT²²⁾ も帯融精製した高純度鉄の再結晶温度は約 300°C であると報告している. また筆者ら²³⁾ の行ったジョンソン・マッセー社製純鉄 (脱炭・脱窒焼純材) 85% 圧延材の等時焼鈍過程 (30 min/ 20°C) の実験によっても, 400°C までに 80% 以上の再結晶が起こっている.

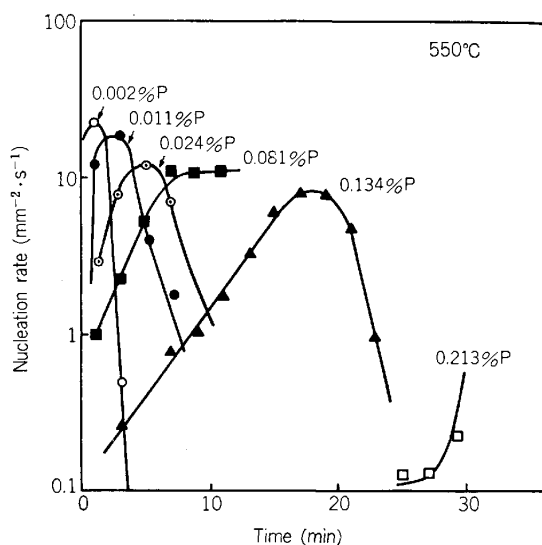


Fig. 6. Effect of P on the nucleation rate of new grain on annealing isothermally at 550°C. Data obtained on 70% rolled Fe-0.02% C-P alloys.²⁶⁾

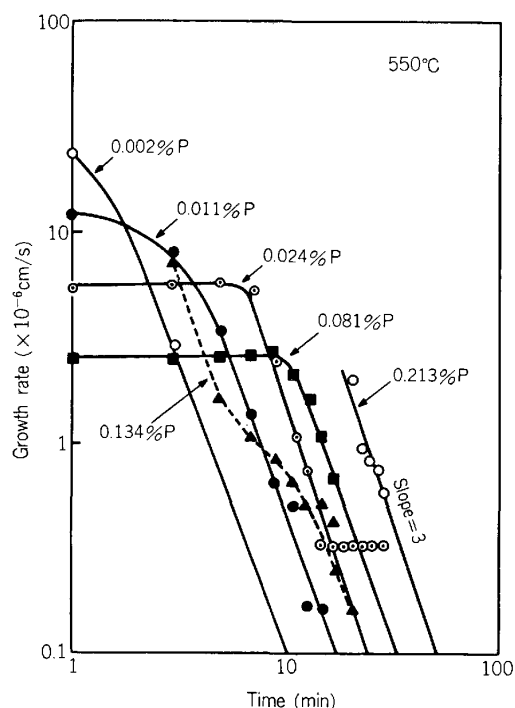


Fig. 7. Effect of P on the growth rate of recrystallized-grain on annealing isothermally at 550°C. Data obtained on 70% rolled Fe-0.02% C-P alloys.²⁶⁾

ないほど \bar{r} 値が高く深絞り性が良好になるという点では結論が一致しているが、Cが生産工程のどの段階に主として影響を与えているかについては研究者により見解が分かっている。この問題を考えるには冷間圧延組織への影響及びセメンタイトの溶解過程を調べる必要がある。

4.1 冷間圧延組織

再結晶粒の核は局所的不均一変形の起きた領域、すなわち変形帯、せん断帯、粒界や大きい分散粒子のまわり

に生じやすい⁵⁾¹²⁾。したがって変形組織のあり方は再結晶集合組織形成に影響を与える。冷間圧延組織に及ぼす固溶Cの影響は次のようにまとめられる。

(1) 固溶Cは転位の運動に対し障害となり、交叉すべりまたは他すべり系の活動をうながし冷間圧延安定方位への集積を弱める²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾。

(2) 固溶Cが存在すると直線的な転位の集合化が起こり³²⁾、変形帯が生成されやすくなる³²⁾³³⁾†³⁾。

(3) 固溶Cは転位との相互作用により、加工中の転位の消滅を抑制し、マトリックスの加工硬化速度を高める³²⁾³⁶⁾。この場合、転位の応力場でC原子の短範囲規則化が起こりそれは塑性変形中の温度上昇により助長される³²⁾。

低炭素鋼板を γ 域から焼入れた後、200°Cで焼もどす場合には、セメンタイト粒子がすべりに対する障害となり、クロスすべりの確率を高め、冷間圧延板内の変形帯における局所的方位分布に影響を与える³⁷⁾。一方粗大なセメンタイトが存在する場合には、セメンタイトは破壊され圧延方向に並び、その周辺にはボイド(void)がつくられる。その場合セメンタイトの近傍ではマトリックスとは異なるすべり変形が行われ、転位密度が高く、硬さが大きくなる³²⁾。なお変形組織と再結晶核生成の関係については、川崎、松尾の解説³⁸⁾を参照されたい。

4.2 焼鈍過程

前記4.1節(1)~(3)の結果に関連して、冷間圧延前の固溶C量が多くなるほど、再結晶の核生成頻度が高くなり、一次再結晶直後の平均粒径が小さくなる³⁹⁾。

低炭素鋼の熱延板中に固溶Cがほとんどなくても、その冷間圧延板を焼鈍する過程でセメンタイトの溶解が起こり、再結晶挙動に種々の影響を及ぼす。大橋ら⁴⁰⁾⁴¹⁾は0.03~0.05%Cを含みMnを0.01以下~0.80%に変えた熱延板を950°Cから水冷し、350°Cで焼もどしたものについて71%冷間圧延し、5 min/20°Cの等時焼鈍過程における電気抵抗を測定した。その結果母板で微細に析出していたセメンタイトは冷間圧延後の回復過程でいつたん溶解して転位の周囲にC雰囲気をつくり、転位が消滅して回復が進行する過程で新しい粒界に再析出することを見出した。その場合再結晶粒成長の方位依存性を助長し、深絞りにより好ましい一次再結晶集合組織を発達させる。またセメンタイトの再溶解に伴う電気抵抗率の増加量はMn量が少ないものほど大きくなることを明らかにした。

粗大なセメンタイトを含む冷延鋼板を急熱焼鈍する場合には、セメンタイトの周辺から多数の再結晶粒が発生することはよく知られている(Photo. 1)。しかしセメンタイト周辺に密集して発生した再結晶粒は互いに衝突して細粒にとどまり、その後の焼鈍によつて近くのマト

†³⁾ 冷延マトリックス内の変形帯あるいは帯状領域は{110}<001>再結晶粒の優先的な核生成siteであることが知られている³⁴⁾³⁵⁾。

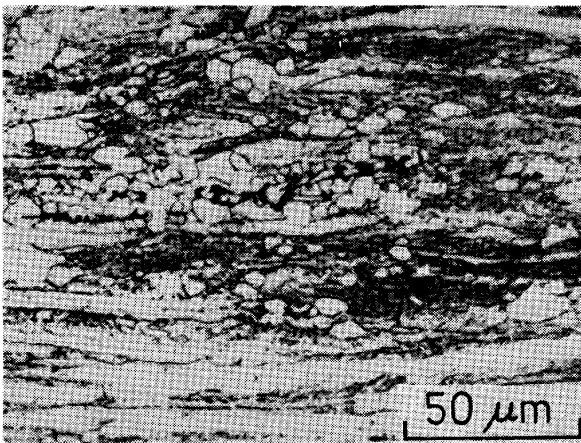


Photo. 1. Recrystallized grains first appeared around a colony of fragmented cementite particles in aluminium killed steel, cooled slowly from 920°C, cold rolled to 75% reduction and annealed at 695°C for 4 s.⁴²⁾

リックスに発生した大きな再結晶粒によつて蚕食される³²⁾⁴²⁾.

低炭素冷延鋼板を急熱焼鈍する場合、セメンタイトの溶解と転位密度の減少が競合して起こる。これに関連して阿部ら⁴³⁾は低炭素 Al キルド鋼 (0.046% C, 0.35% Mn) について、3種の熱処理を行いセメンタイトの大きさおよび形態を変えた熱延板を 75% 冷間圧延し、それらを 695°C の塩浴中で急熱等温焼鈍する過程について電気伝導率 (σ) と熱電能 (S) 測定による解析を試みた。Fig. 8 は結果の一例で、粗大セメンタイト試料に関する S - σ 相関図である。図中、1, 2, 3……の点は 695°C で 1s, 2s, 3s……等温焼鈍後焼入れた状態のデータ点で、1', 2', 3'……の点は焼入れた試片をさらに 250°C で 50h 焼もどした状態のデータ点を示す。点 12' は再結晶が完了し、かつセメンタイトの析出が十分に行われた点で、これと各データ点を結ぶ直線の勾配 g およびその直線の $-\Delta\sigma$ 成分が S - σ 相関図の下に示されている。ただし焼入れた状態の $-\Delta\sigma$ 成分は 250°C におけるセメンタイト析出の勾配⁴⁴⁾ $310 \mu\text{V}\cdot\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{deg}^{-1}$ (図中 12-12') を参考にして、固溶 C の寄与 (図の黒帯部) と転位密度の寄与 (図の白帯部) に分けて示してある。図の中で勾配 g の値は、転位に偏析している C 濃度に関係している。たとえば冷間圧延状態では、 $g = 380 \mu\text{V}\cdot\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{deg}^{-1}$ で高純鉄の転位に特有な勾配 $g = 500 \mu\text{V}\cdot\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{deg}^{-1}$ ²³⁾ にくらべて相当に小さく、これは冷間圧延中にセメンタイトから解離した一部の C 原子が転位に偏析するためと解釈される⁴⁵⁾⁴⁶⁾。このような C 原子の転位への偏析は、セメンタイトが微細に析出しているほど大きい。圧延試片を 695°C で焼鈍することによつてセメンタイトが溶解し、焼入れた状態では勾配 g の値が減少して転位への C 原子の偏析量が増加することがわかるが、焼鈍温度における C 原子の偏析量はこ

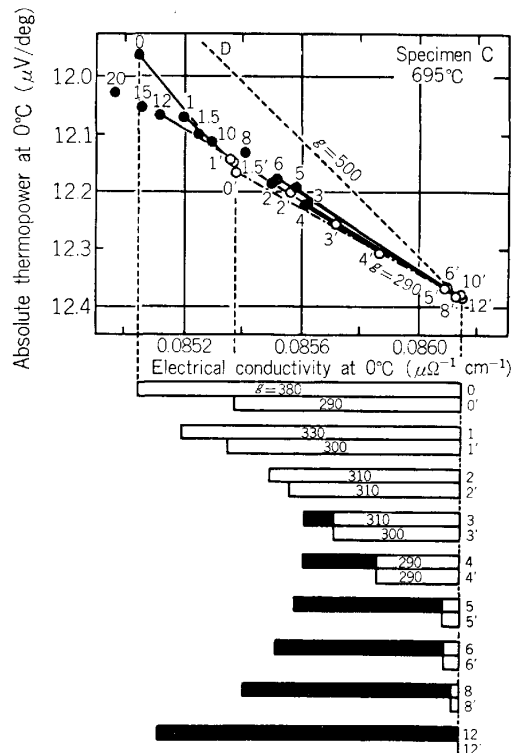


Fig. 8. Absolute thermoelectric power vs. electrical conductivity plot and the diagram showing conductivity differences, for specimens of low-carbon aluminium-killed steel, cold to 75% reduction, annealed for various times at 695°C and quenched into iced water or tempered at 250°C for 50 h after quenching. For the details of the figures, see the text.⁴³⁾

れよりもはるかに小さい⁴⁷⁾ことに注意する必要がある。Fig. 8 による解析より、阿部らは熱延板におけるセメンタイトの大きさ、形態は、冷間圧延過程における C 原子の転位への偏析、焼鈍途中の C 原子の存在量および C 原子による再結晶前の転位消滅 (回復) の抑制効果に影響を与えると指摘している。

低炭素冷延鋼板の急熱焼鈍過程におけるセメンタイトの溶解は内部摩擦測定⁴⁸⁾や電気抵抗測定⁴⁹⁾⁵⁰⁾により調べられているが、その溶解速度はセメンタイトが微細なほど、マトリックス中の転位密度が高いほど、さらにセメンタイト中の Mn 濃度が低いほど大きいことが報告されている⁵⁰⁾⁵¹⁾。

荒木ら⁵²⁾⁵³⁾および松藤ら⁵⁴⁾⁵⁵⁾は低炭素鋼板の再結晶集合組織あるいは \bar{r} 値と固溶炭素量との相関について詳しい研究を行っている。それによると、焼鈍途中の固溶炭素量が多くなると回復を遅らせ {111} 面方位の再結晶粒発達を抑制する。これに関連して岡本ら⁵⁶⁾は焼鈍時における侵入型固溶原子 (N, C) の作用として次の 2つを挙げている。

(1) 少量で {100} 方位粒の再結晶を抑制し、{111} 方位粒の発達を促進させる。

(2) 量が多いほど {110} 方位粒の再結晶を促進し, {111} 方位粒の発達を抑制する. すなわち侵入型固溶原子がない状態では *in-situ* (その場) 再結晶を起こしやすく, 侵入型固溶原子が存在する場合は, これらは転位に偏析し, 再結晶は不均一変形部から起こり, 再結晶集合組織形成における大傾角粒界移動の寄与が高まる⁵⁷⁾と述べている.

最近大沢ら⁵⁸⁾はC量およびMn量を変えて冷延鋼板の \bar{r} 値および集合組織を調査し, CとMnは各々単独よりもむしろ共存する方が \bar{r} 値への悪影響が大きいことを報告している. これはおもに回復・再結晶過程での固溶CとMnの相互作用が再結晶集合組織に大きな影響をもたらすためと考えている. なお極低炭素鋼板の再結晶集合組織に及ぼすMnとNの影響については, 田頭ら⁵⁹⁾が研究を行っている.

MnとCの相互作用に関連して, 阿部ら⁶⁰⁾⁶¹⁾はMn濃度の異なる4種の低炭素Alキルド鋼(0.05% C, 0.1~1.2%Mn)の焼入れ時効過程(700°C焼入れ, 35~250°Cの6水準で等温時効)を電気抵抗率 ρ およびマッチーセン則からのずれ($\Delta\rho = \rho_0^\circ\text{C} - \rho_{11g.N_2}$ の変化 Δ ($\Delta\rho$))の測定により調べた. その結果, 時効に伴い Δ ($\Delta\rho$)はMn 0.1%の鋼では減少するが, Mn 0.4%以上の鋼では逆に増加することおよびその増加量はMn濃度が高くなるほど大きくなることを見出した. この結果より焼入れ状態でMn-C dipoleが存在し, それが時効とともに分解するという考察を与えた. このような侵入型溶質原子と置換型溶質原子との相互作用, それによる再結晶への影響については, 今後さらに追究していく必要があると思われる.

5. 低炭素鋼板の再結晶に及ぼす析出物の影響

一般に材料中に微細な分散粒子が狭い間隔で存在する場合には, それを冷間加工後焼鈍するとき, 析出粒子を含まない場合にくらべて再結晶が抑制される. その原因としては, 分散粒子により冷間加工中のセル形成が阻止されることおよび結晶粒の粒界移動が阻止されることが挙げられる⁷⁾. 微細な分散粒子による粒界の拘束力は次のようなC. ZENERの式⁶²⁾で近似される^{†4)}. 半径 r の球形の分散粒子が間隔 L の単純立方格子配置をとって存在していると仮定する場合, 単位体積当たりの粒界拘束力 F は
$$F = \left\{ \frac{3}{4} \right\}^{2/3} \pi^{1/3} \sigma f^{2/3} / L = 3f\sigma / 4r$$
 で表される⁷⁾. ここで σ は粒界の界面エネルギー, f は粒子の体積分率である. 上式によると, 一定量の分散相を含有する場合には, その分散相が微細であるほど粒界拘束力が高まる. また σ の大きい大傾角境界は析出相によつて強く拘束されることになり, 再結晶集合組織形成の一つの要因となる⁶⁾. 以下では析出物ごとに幾つかの

研究結果を概観する.

5.1 Cu析出物の影響

低炭素鋼板の再結晶および集合組織に及ぼすCu添加の効果については阿部⁶⁵⁾によりまとめられている. 再結晶に及ぼすCu析出物の影響に関するその後の研究は少数に限られるので, ここではおもに文献⁶⁵⁾を参考にして概略を記す.

Cuは鋼中のC, N, Oとほとんど化学的相互作用をもたず, 低濃度ではフェライト(α)中に過飽和に固溶し, 析出は純Cuに近い ϵ -Cu粒子^{†5)}として析出する⁶⁵⁾. H. A. WRIEDTら⁶⁷⁾によるとフェライト中のCuの固溶度は $\log(\%Cu) = 4.335 - (4499/T)$ (698~841°C)で与えられる. たとえば700°Cにおける固溶度は約0.52 wt. %Cuである. Cu添加鋼では ϵ -Cu析出粒子により一次再結晶は遅滞し, 再結晶粒は伸長粒となり, 低炭素Alキルド鋼と似た再結晶挙動を示す. 再結晶集合組織は, C含有量によつて非常に異なり, C<0.02%のCu添加鋼では, ϵ -Cuの析出状態を大幅に変えても, 再結晶集合組織の変化は狭い範囲に限られる. 一方Cu=0.5~0.6%, C=0.05~0.06%の組成では強い集積を持つ{222}再結晶集合組織が発達することが清水ら⁶⁸⁾の研究以来幾つか報告されている. {222}再結晶集合組織の発達は最終焼鈍過程の昇温速度に強く依存し, {222}極密度と再結晶粒の平均大きさの極大がだいたい一致することが認められている.

Photo. 2は再結晶粒内では大きい ϵ -Cu粒子が存在し, 変形マトリックス内では微細な粒子が転位線に沿つて析出している様子を示している. これより再結晶粒が成長する際に粒界に沿つて ϵ -Cu粒子の凝集が起こることがわかる.

恵良ら⁷⁰⁾はCu添加鋼について, Cu析出に及ぼすC量の影響, 再結晶集合組織に及ぼす析出処理およびNi添加の影響等を調べ次のような結果を報告している.

(1) C量が増加するとCuの析出量が増加する. これはC量が低い場合には析出物の方位関係がK-S関係から約7°はずれていることと関係がある.

(2) 析出処理温度, C量, Ni量が異なるときでもCu析出物の大きさが200~300 Å, 密度が約300個/ μm^3 のときに焼鈍板の(222)/(200)比が最大を示した.

(3) 徐熱焼鈍では新たに数10 ÅのCuが析出した. 前記(2)の200~300 Åの析出物は{554}〈225〉型の再結晶集合組織発達に関係し, 他方数10 Åの析出物は{111}〈011〉型の再結晶集合組織発達に関係すると見ている.

5.2 AlNの影響

Alキルド冷延鋼板の再結晶および再結晶集合組織については, 久保寺ら⁶⁾および寺崎ら⁷¹⁾により詳しい解説

†4) 分散微粒子によるback stressなどを考慮に入れたより厳密な取り扱いについては文献⁶⁾, ⁷⁾, ⁶³⁾を参照のこと.

†5) けい素鋼板においては Cu_2S ($x=1.8$ 又は2)として析出するといわれている⁶⁶⁾.

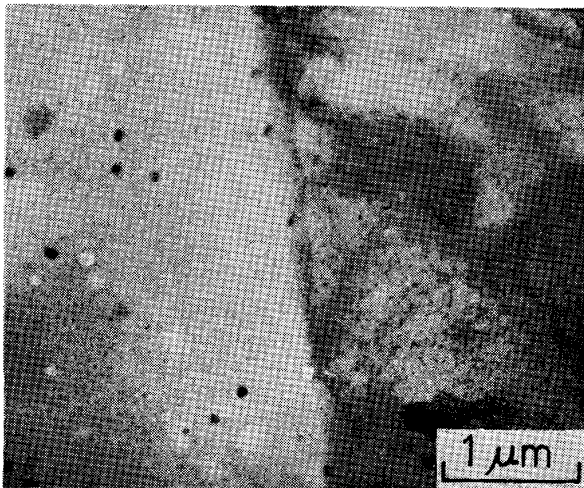


Photo. 2. Transmission electron micrograph showing globular precipitates in a recrystallized grain and fine precipitates in the deformed matrix, observed in 70%-rolled copper bearing steel after annealing at 600°C for 54 h.⁶⁹⁾

がされている。寺崎らはその中で AlN の析出、集合組織、回復再結晶挙動、再結晶集合組織に及ぼす冷延前析出処理の影響の各項目について膨大な研究結果を紹介している。AlN 析出物によつて再結晶集合組織をコントロールするためには、最終焼鈍の昇温速度を適切におさえる必要がある。そのため近年開発された連続焼鈍では、AlN 析出物による効果を有効に生かす試みはあまり行われていない状況にある。

Al キルド冷延鋼板の再結晶の特徴として、再結晶が起こる以前に微細な析出物 (AlN cluster, 立方晶 AlN⁷²⁾⁷³⁾⁷⁴⁾ その他に Fe-Al⁷⁵⁾ および Fe-Al-N⁷⁶⁾ との考えもある) が存在する場合には、再結晶の核生成および粒成長を抑制し、伸長再結晶粒を形成する。この場合に集積の強い {111} <011> 再結晶集合組織が得られるが、その発達量は焼鈍過程の加熱速度⁷⁷⁾⁷⁸⁾ や 2 段焼鈍⁷⁸⁾⁷⁹⁾⁸⁰⁾⁸¹⁾ の条件に依存する。再結晶の進行に対して AlN 析出物の効果が有効に働く場合には、再結晶の初期段階から {111} 方位の大きさおよび数が高方位に比べて勝っている。このような {111} 方位粒の優位性は一次再結晶終了後も保持される⁸⁴⁾。

MEYZAUD ら⁸⁵⁾ は低炭素 Al キルド鋼 (0.045% C, 0.22% Mn, 0.076% Al, 0.009% N) の 70% 圧延試片について、Fig. 9 に示すような再結晶、AlN 析出に関する TTT 曲線を得た。Fig. 9 によるとたとえば 650°C で焼鈍する場合には、析出よりも前に再結晶が完了して等軸再結晶粒となる。525°C で焼鈍する場合には析出がまず起こり、析出が完了してから再結晶が起こる。この場合には伸長再結晶粒が得られる。Fig. 9 の斜線の範囲では、析出と再結晶が競合して起こる。彼らは析出が完全に起こってから再結晶が起こる場合は、再結晶前に転位密度がかなり減少すると述べている。そこ

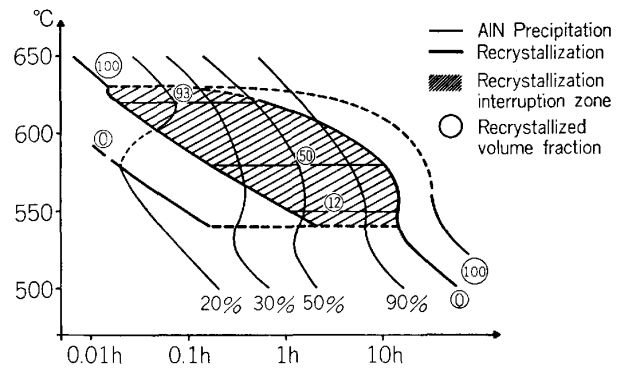


Fig. 9. Interaction between recovery, recrystallization and AlN precipitation in an aluminium-killed steel cold rolled to 70% reduction.⁸⁵⁾

でこの場合亜結晶粒 (subgrain) の間の歪みエネルギー差を無視し、亜結晶粒の大きさの違いだけに注目して、析出物による再結晶抑制効果が亜結晶粒の方位によつて異なる理由を次のように考察している。同じ大きさの AlN 析出粒子 (球形) が亜粒界に均一に分布しており、ZENER のピン止め力⁶²⁾ によつて粒界移動が阻止されている場合、粒界移動を起こすに必要な析出粒子の臨界大きさは次式で表される。 $d = \bar{D} \sqrt{f t^2 / (2|t-1|)}$ ここで d は析出粒子の直径、 \bar{D} は亜結晶粒の平均大きさ、 f は析出粒子の体積分率、 $t = D/\bar{D}$ で D は成長すべき粒の大きさである。AlN 析出粒子の体積分率を $f \approx 6 \times 10^{-4}$ 、 $t = 2 \sim 3$ とし、70% 圧延状態の {111} 面および {100} 面変形領域のセル (cell) の平均大きさを SMITH ら⁸⁶⁾ の値から $\bar{D}_{\{111\}} = 0.5 \mu\text{m}$ および $\bar{D}_{\{100\}} = 0.8 \mu\text{m}$ とおくと、{111} 方位の亜粒界に対し析出物によるピン止め解除の臨界大きさとして約 170 Å、{100} 方位の亜粒界に対して約 280 Å が得られる。このような結果から彼らはまず {111} 方位マトリックスで亜粒界の移動が起こり、続いて {100} 方位マトリックスに再結晶粒として成長していき、Al キルド鋼特有の再結晶集合組織を与えると説明している。上記の考えをさらに発展させるには、変形マトリックスの場所による、析出粒子の大きさ・分散状態の不均一性、及び亜結晶粒の大きさの不均一性を考慮することが必要となる。

5.3 炭・窒化物形成元素添加の影響

低炭素鋼板に Ti, Nb, Ta 等の強力な炭・窒化物形成元素を添加することによつて、圧延面に平行に {111} 方位が多く、{100} 方位が少ない再結晶集合組織が発達することは広く知られている。炭・窒化物形成元素添加による \bar{r} 値向上の原因については幾つかの考えが提案されているが、須藤⁸⁷⁾ はそれらを次の 4 つの効果に整理している。(1) 置換型固溶原子の効果、(2) 微細析出物 (Ti(C, N), Nb(C, N), Ta(C, N) 等) の効果、(3) 炭・窒化物形成に伴う固溶 C, N 原子の掃き集め効果、(4) 副次的因子として熱延板粒度微細化効果、または熱延板集合組織を変える効果。

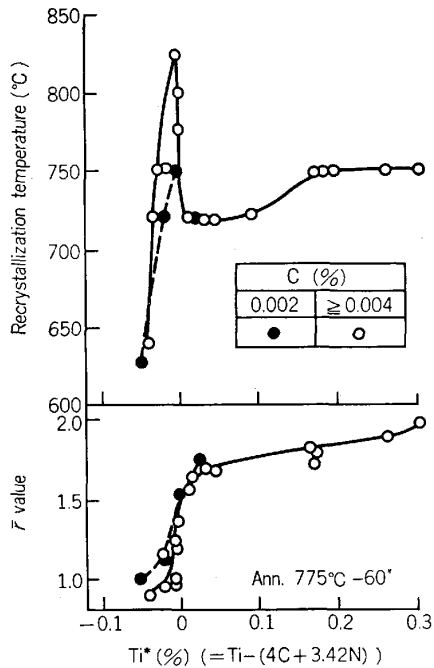


Fig. 10. Relation between Ti^* , recrystallization temperature and \bar{r} value in extra low C-Ti steels, cold rolled to 73% reduction and continuously annealed at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{s}$.⁸⁸⁾

上記4つの効果の中で何が最も支配的であるかについては現在もお議論が分かれている。以下では、Ti添加低炭素鋼の再結晶過程に主眼をおいて幾つかの結果を紹介する。

早川ら⁸⁸⁾は極低炭素鋼の再結晶温度及び \bar{r} 値に及ぼすTi, C添加量の影響を調べFig. 10の結果を得た。再結晶温度はTi添加量とともに急激に上昇するが、 $Ti^* = Ti(\%) - (4C(\%) + 3.43N(\%))$ が零、すなわちNとCが化学量論的に完全に捕捉されると、急激に低下する。さらにC量が増すほど、再結晶温度は高くなる。 \bar{r} 値は Ti^* が零近くから急激に上昇しそれ以上のTi量で深絞り用鋼板としての特性を備えるようになる。彼らは再結晶温度について、 300Å 以下のTiC析出物の密度とそれによる再結晶核生成の抑制効果から説明している。又 \bar{r} 値については、CとN原子の掃き集め効果により冷間圧延安定方位が鮮鋭に発達するためとしている。

LOTTERら⁸⁹⁾はあらかじめTiCおよびNb(C, N)を微細に析出させたTi添加鋼(0.010% C, 0.13% Ti)およびNb添加鋼(0.008% C, 0.0042% N, 0.11% Nb)の冷延鋼板を $590^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の種々の温度で等温焼鈍し、{112}面に関するX線line broadeningの測定よりFig. 11の関係図を得た。Fig. 11の直線の勾配より、Ti添加鋼及びNb添加鋼の再結晶開始のための活性化エネルギーとしてそれぞれ443及び269 kJ/molを得た。一方彼らは、析出粒子の半径と時間の3乗根との間に直線関係が成り立つとして、WAGNER⁹⁰⁾の液体におけるオストワルド成長の理論を適用し、拡散支配による析

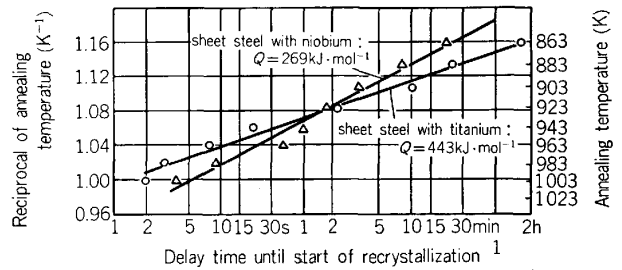


Fig. 11. Arrhenius plot for the determination of activation energies Q based on the start of recrystallization in microalloyed steel sheets.⁸⁹⁾

出粒子成長の活性化エネルギーとしてTiC及びNb(C, N)に対してそれぞれ $Q = (368 \pm 120)$ kJ/mol及び $Q = (280 \pm 80)$ kJ/molを得た。これらの数値がFig. 11で求めた数値と誤差範囲内で一致していることより、析出粒子がある臨界大きさ以上に成長することが、成長可能な再結晶核生成を律速していると結論している。

筆者ら⁹¹⁾は0.008% C, 0.10% TiのTi添加低炭素鋼熱延板を 1250°C から氷塩水中に焼入れ、TiCをほぼ完全に固溶させた試料をベースにして、焼入れたまま、 $700^\circ\text{C} - 0.5\text{h}$ 焼もどし、 $700^\circ\text{C} - 100\text{h}$ 焼もどしの3種の処理試片を85%冷間圧延し、 700°C 塩浴中での等温焼鈍過程における硬さ、再結晶分率および電気抵抗率を観測した。その結果、焼入れたまま $>700^\circ\text{C} - 0.5\text{h} > 700^\circ\text{C} - 100\text{h}$ 処理の順序で再結晶が抑制された。再結晶を遅滞させる原因として、焼鈍の初期では固溶TiあるいはTi-C complex^{†6)}といったものの効果が大きいことを指摘した。亜結晶粒界の移動は微細なTiC析出物の存在によって抑制されると考えられるが、その間にも変形マトリックス中の転位密度は減少し続け、実質的な再結晶は回復が相当に進んだ状態で進行する(Fig. 12)。

Ti添加低炭素鋼でCおよびTiの濃度が高くなると(たとえば松岡ら⁹²⁾の0.06% C, 0.35% Ti)、大傾角粒界の移動が強く抑制され、*in situ*的な再結晶が起こるようになる。

その他V(C, N)析出物⁹³⁾、Ta(C, N)析出物⁹⁰⁾、Nb(C, N)析出物⁹⁴⁾⁹⁵⁾も低炭素鋼の再結晶に対して、基本的にはTi(C, N)と同様の効果を示す。

6. おわりに

本稿では比較的少数の研究結果をもとにして鉄および低炭素鋼の再結晶に及ぼす溶質原子と析出物の影響を概観したが、次のような点について、今後研究が持ち越されているように思われる。

(1) 3章に述べたように、置換型溶質元素濃度に対

^{†6)} Fig. 12によると、 1250°C から焼入れそのまま圧延した試片は $700^\circ\text{C} - 3\text{s}$ 焼鈍後焼入れて $250^\circ\text{C} - 50\text{h}$ 焼もどしても電気抵抗率は焼入れ直後とほとんど変わらなかった。Tiの拡散速度から考えて、 $700^\circ\text{C} - 3\text{s}$ 焼鈍でTiCの析出が十分に起こったとは考え難い。そこで一つの考えとして、Ti-C complexの存在を推定した。

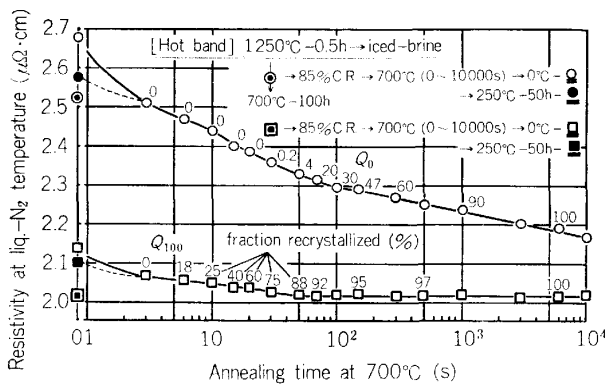


Fig. 12. Changes of electrical resistivity and fraction recrystallized of titanium bearing low-carbon sheet steel during isothermal annealing at 700°C.⁽⁹¹⁾

して希薄鉄合金の再結晶温度にピークが生じる原因については明確な説明が与えられていない。

(2) 3章の ANTONIONE らの実験に対応する高純度 2 元鉄合金の冷間圧延組織および再結晶集合組織に及ぼす置換型溶質元素の影響という観点からの系統的な研究はまだ行われていない。

(3) 低炭素鋼板の再結晶集合組織に及ぼす固溶炭素およびセメントイトの影響に関しては、冷間圧延組織への影響を重視する立場と焼鈍途中の固溶炭素が大きな影響を与えるとする立場と 2 つの意見が平行した状態にある。同様に炭・窒化物形成元素添加の影響についても統一的な見解は得られていない。

(4) 上記(3)に関連して、最近置換型溶質原子(M)と侵入型溶質原子(I)との相互作用(M-I dipole あるいは M-I complex)を重視する意見が出されている。

(5) 低炭素鋼板においては、けい素鋼板における Goss texture ($\{110\}\langle 001\rangle$)や高圧延した鋼板の Cube texture ($\{100\}\langle 001\rangle$)のように特定方位に非常に強い集積を持つ再結晶集合組織は得られていない。実用とは別に、多結晶で析出物等の効果を利用して集積の非常に強い再結晶集合組織を得ることも一つの夢と思われる。

(6) 自動車用薄鋼板としては、深絞り性以外に多くの特性が必要とされ、総合的な特性の向上という観点から研究が行われている。現時点でそれらの特性は相当に高いレベルにある。

(7) これをさらに前進させ新たな展望を切り開いていくためには、基礎的な研究、系統的な研究の充実が必要とされる。これに関連するものとして鉄鋼協会では、1984年に2つの委員会(鉄鋼基礎共同研究会・高純度鋼部会および低炭素鋼板研究委員会)が発足した。これらの研究会を基にして、鉄及び鉄合金の再結晶に関する研究が基礎及び応用の面で一層発展することが望まれる。

文 献

1) R. S. BURNS and R. H. HEYER: Sheet Metal Ind., 35 (1958), p. 261

- 2) R. L. WHITELEY and D. E. WISE: Flat Rolled Products, vol. III (1962) [Interscience]
- 3) 岡本豊彦, 白岩俊男, 福田 実: 住友金属, 14 (1962), p. 261
- 4) 長嶋晋一, 武智 弘, 加藤 弘: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 393
- 5) 伊藤邦夫: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1878
- 6) 久保寺治朗, 稲垣裕輔: 日本金属学会会報, 7 (1968), p. 383
- 7) 阿部秀夫: 再結晶 (1969) [共立出版]
- 8) 鉄鋼薄板の再結晶及び集合組織 (鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会編) (1974) [日本鉄鋼協会]
- 9) Textures of Materials (ICOTOM-5), ed. by G. GOTTSTEIN and K. LUCKE (1978) [Springer-Verlag]
- 10) N. HANSEN, A. R. JONES and T. LEFFERS: Recrystallization and Grain Growth of Multi-Phase and Particle Containing Materials (1980) [RISO National Laboratory, Roskilde, Denmark]
- 11) Textures of Materials (ICOTOM-6) (1981) [ISI]
- 12) 伊藤邦夫: 金属学会セミナー「集合組織」(1981. 6月), p. 31
- 13) G. VENTURELLO, C. ANTONIONE and F. BONACCORSO: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1433
- 14) C. ANTONIONE, G. DELLA GATTA and G. VENTURELLO: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 700
- 15) W. R. THOMAS and G. M. LEAK: Proc. Phys. Soc. (London), 68 b (1955), p. 1001
- 16) A. W. COCHARDT, G. SCHOEK and H. WIEDERSICH: Acta Metall., 3 (1955), p. 533
- 17) C. ANTONIONE, G. DELLA GATTA, A. LUCCI, G. RIONTINO and G. VENTURELLO: Acta Metall., 18 (1970), p. 1169
- 18) C. J. SIMPSON, W. C. WINEGARD and K. T. AUST: Grain Boundary Structure and Properties (1976), p. 201 [Academic Press, New York]
- 19) M. HILLERT: Met. Sci. J., 13 (1979), p. 118
- 20) 古林英一: 文献 8), p. 1
- 21) M. ISSHIKI and K. IGAKI: Trans. JIM., 18 (1978), p. 412
- 22) J. TALBOT: Recovery and Recrystallization of Metals, ed. by L. HIMMEL (1962), p. 269 [Interscience]
- 23) H. ABE, T. SUZUKI and H. HOSHINA: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 355
- 24) E. P. ABRAHAMSON, II and B. S. BLAKENEY, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1101
- 25) 添野 浩, 土屋正利: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 382
- 26) 稲垣裕輔: 鉄と鋼, 70 (1984), A 116
- 27) P. L. GRUZIN and V. V. MUREL: Fiz. Met. Metalloved, 17 (1964), p. 384
- 28) 木村 宏: 日本鉄鋼協会第 107 回講演大会討論会, 文献 26) に対する討論
- 29) 小久保一郎, 須藤正俊, 亀野克己, 橋本俊一, 塚谷一郎, 岩井隆房: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 469
- 30) 野村伸吾, 柚島登明, 福塚淑郎: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3092
- 31) 武智 弘, 高橋延幸, 長田修次, 長尾節夫: 鉄と

- 鋼, 56 (1970), S 475
- 32) M. MATSUO, H. HAYAKAWA and S. HAYAMI: in 9), p. 275
 - 33) M. KONISHI, T. OBARA, T. TANAKA and N. OHASHI: in 9), p. 255
 - 34) 古林英一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 734
 - 35) 橋本 修, 大橋延夫, 藤元克己: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1167
 - 36) 松尾宗次, 早川 浩, 中村 哲, 速水哲博: 鉄と鋼, 62 (1976), S 698
 - 37) 阿部秀夫, 高木甲子雄: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1123
 - 38) 川崎宏一, 松尾宗次: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1808
 - 39) J. J. LAVIGNE, T. SUZUKI and H. ABE: in 11), p. 749
 - 40) 大橋延夫, 小西元幸, 有馬与志広: 川崎製鉄技報, 5 (1973), p. 164
 - 41) 大橋延夫: 文献 8), p. 23
 - 42) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 高木公彦: 鉄と鋼, 64 (1978), S 760
 - 43) H. ABE, T. SUZUKI and J. J. LAVIGNE: Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 332
 - 44) H. ABE and T. SUZUKI: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 689
 - 45) V. N. GRIDNEV, V. V. NEMOSHKALENKO, Yu. Ya. MESHKOV, V. G. GAVRILYUK, V. G. PROKOPENKO and O. N. RAZUMOV: Phys. Stat. Sol., 31 (1975), p. 201
 - 46) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 池上雄二: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 835
 - 47) 阿部秀夫: 第 88-89 回西山記念技術講座 (1983) (日本鉄鋼協会編)
 - 48) P. M. ROVINSON, K. V. BARRATT and P. N. RICHARDS: J. Australian Inst. Met., 7 (1962), p. 35
 - 49) 須藤正俊, 東 正則, 石神道子: 鉄と鋼, 63 (1977), S 866
 - 50) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 佐久間康治: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1241
 - 51) T. SUZUKI and H. ABE: in 11), p. 797
 - 52) 荒木健治, 渡辺 馨, 中岡一秀: 日本金属学会講演概要 (1971・10月), p. 107
 - 53) 久保寺治朗, 中岡一秀, 荒木健治, 渡辺 馨, 岩瀬耕二: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 846; 安藤卓雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1917
 - 54) 松藤和雄, 下村隆良, 小林英男: 日本金属学会講演概要 (1971・10月), p. 105
 - 55) K. MATSUDO, T. SHIMOMURA and O. NOZOE: Texture of Cryst. Solids, 3 (1978), p. 53
 - 56) 岡本篤樹, 高橋政司, 水井直光: 鉄と鋼, 70 (1984), A 112
 - 57) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 2158, p. 2167
 - 58) 大沢紘一, 松藤和雄, 栗原 極, 鈴木輝男: 鉄と鋼, 70 (1984), S 552
 - 59) 田頭孝介, W. B. HUTCHINSON and I. L. DILLAMORE: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 679
 - 60) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 岡田 進: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1415
 - 61) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 岡田 進: 日本金属学会講演概要 (1984・4月), p. 39; Trans. JIM., 25 (1984), p. 215
 - 62) C. ZENER: Private communication to C. S. SMITH: Trans. AIME, 175 (1949), p. 15
 - 63) 久保寺治朗, 中岡一秀, 荒木健治: 日本金属学会講演概要 (1967・10月), p. 61
 - 64) 阿部秀夫: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 882
 - 65) 阿部秀夫: 文献 8), p. 135
 - 66) 島津高英, 筑摩顯太郎, 酒井知彦, 谷野 満: 鉄と鋼, 70 (1984), S 568, S 569
 - 67) H. A. WRIEDT and L. S. DARKEN: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 30
 - 68) 清水峯男, 高橋延幸, 末宗賢一郎: 鉄と鋼, 58 (1972), S 267
 - 69) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 戸川史江: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 217
 - 70) 恵良秀則, 清水峯男, 蛭田敏樹: 鉄と鋼, 69 (1983), S 590
 - 71) 寺崎富久長, 金子輝雄: 文献 8), p. 63
 - 72) 花井 諭, 竹本長靖, 水山弥一郎, 佐直康則: 鉄と鋼, 56 (1970), S 179; 57 (1971), p. 386
 - 73) S. HANAI, N. TAKEMOTO, Y. MIZUYAMA and Y. SAZIKI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 24
 - 74) 小川陸郎, 福塚淑郎, 八木芳郎: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 872
 - 75) 井口征夫, 大橋延夫: 鉄と鋼, 60 (1974), S 328
 - 76) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会: 第 6 回再結晶部会 (1972 年 12 月) 金属材料技術研究所・新日本製鉄(株) (私信)
 - 77) 清水峯男, 松倉亀雄, 高橋延幸, 品川保雄: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2094, p. 2097
 - 78) 松藤和雄: 塑性と加工, 7 (1966), p. 376
 - 79) P. N. RICHARDS: J. Australian Inst. Met., 12 (1967), p. 2
 - 80) 阪本喜保: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 71
 - 81) 阿部秀夫, 鈴木竹四: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 869
 - 82) 稲垣裕輔: 日本金属学会講演概要 (1969・4月), p. 218
 - 83) H. ABE and T. SUZUKI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 201
 - 84) 寺崎富久長, 金子輝雄: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1674
 - 85) Y. MEYZAUD and P. PARNIERE: Mem. Sci. Rev. Met., 71 (1974), p. 423
 - 86) C. J. E. SMITH and I. L. DILLAMORE: Met. Sci. J., 4 (1970), p. 161
 - 87) 須藤正俊: 文献 8), p. 99
 - 88) 早川 浩, 古野嘉邦, 柴田政明, 高橋延幸: 鉄と鋼, 69 (1983), S 594
 - 89) U. LOTTER, W. MUSCHENBORN and E. THIE-MANN: in 10), p. 133
 - 90) C. WAGNER: Z. Elektrochem., 65 (1961), p. 581
 - 91) 鈴木竹四, 柳本 勝, 阿部秀夫: 鉄と鋼, 70 (1984), S 553
 - 92) 松岡 孝, 高橋政司: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1134
 - 93) 松岡 孝, 高橋政司, 白石博己: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1612
 - 94) 秋末 治, 高階喜久男: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1124
 - 95) P. R. MOULD and J. M. GRAY: Metall. Trans., 3 (1972), p. 3121