

© 1985 ISIJ

Co 基超耐熱合金 HS-21 の粒界反応と クリープ破断特性

論文

飯塚 博*・田中 学*

Grain Boundary Reaction and Creep Rupture Properties of a Co-base Superalloy HS-21

Hiroshi IIZUKA and Manabu TANAKA

Synopsis :

The effect of solution and aging treatment on the grain boundary reaction (GBR) as well as on the general precipitation in the interior of grain (GP) was investigated for Co-base superalloy HS-21. The GBR occurred during furnace-cooling after solution heating, and the maximum amount of it was obtained in the temperature range from 1 523 K to 1 548 K. The GBR that occurred during aging was considerably influenced by the cooling procedure after solution heating. A large amount of GBR was observed in the specimen directly quenched. In the air-cooled specimen, the amount of GBR was less than one half of that observed in the directly quenched one, while very few amount of it was observed in the water-quenched one. The extent of GP that occurred during aging was also affected by cooling procedure, and the maximum amount of it was obtained in the water-quenched one.

Creep rupture life was longer on the specimen with a small amount of GBR with GP. The improvement of rupture life resulted from the retardation of grain boundary sliding by the zigzag grain boundary owing to the GBR and by the increase of strength in the interior of grain due to the GP.

1. 緒 言

Co 基超耐熱合金 HS-21 はタービンノズル¹⁾や熱間加工用金型に使用されているほか、近年では生体インプラント用金属材料²⁾としても広く使用されており、とくに耐酸化性や耐熱疲労特性にすぐれている。そして、これまでに鋳造材についてはクリープ破断強度におよぼす溶体化温度³⁾や、時効処理^{4)~6)}の影響が、また鍛造材については、溶体化後の時効処理にともなう析出物の発生状況⁷⁾や fcc から hcp への同素変態⁸⁾⁹⁾などが調べられている。

HS-21 は C 含有量が約 0.25% と比較的高いため、高 C, N 含有のオーステナイト耐熱鋼^{10)~12)}と同様に熱処理によつては粒界反応型析出（以後粒界反応と略記する）が発生し、クリープ破断強度などに影響をおよぼす⁴⁾⁷⁾。しかしながら、この合金の粒界反応の発生機構に関しては不明な点が多く、また、粒界反応と室温および高温での機械的性質との関連についても十分に検討されていない。

そこで本研究では、Co 基超耐熱合金 HS-21 の鍛造材を供試材として、溶体化処理と時効処理を系統的に変え、粒界反応の発生におよぼす熱処理条件の影響を調べ

た。また、粒内硬度の測定や透過電顕による析出状況の観察を行い、粒内析出と粒界反応の関連を検討した。さらに、粒界反応の初期には粒界がジグザグ化することが知られているが¹³⁾、HS-21 において、そのジグザグ化による粒界の強化と粒内析出による粒内の強化が、クリープ破断特性をどの程度改善するかについて調べた。

2. 供試材および実験方法

供試材の Co 基超耐熱合金 HS-21 は、真空中で 30 kg の鉄塊を溶製したのち、これを 1 423 K で鍛伸し直徑 16 mm の丸棒にしたもの用いた。その化学成分を Table 1 に示す。

はじめに、溶体化温度と溶体化後の炉冷中に生じる粒界反応量の関係を、保持時間を 3.6 ks 一定として、溶体化温度を 1 448 K から 1 573 K の間で変化させて調べた。さらに、1 523 K で 3.6 ks の溶体化後、所定の温度まで炉冷したのち水冷し、それぞれの温度まで炉冷したときに発生する粒界反応量を調べた。つぎに、時効による粒界反応や粒内析出の発生状況を調べるため、1 523 K に 3.6 ks 保持後水冷、空冷ののち、あるいは溶体化温度から時効温度へ直線焼入れして、873 K から 1 323 K で 300 s から 360 ks の時効を行つた。粒界反

* 昭和 59 年 8 月 8 日受付 (Received Aug. 8, 1984)

* 秋田大学鉱山学部 (Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-cho Akita 010)

*2 秋田大学鉱山学部 工博 (Mining College, Akita University)

Table 1. Chemical composition of HS-21 alloy used (wt%).

Material	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Fe	B	W	P	S	Co
HS-21	0.27	26.71	2.37	5.42	0.59	0.64	0.09	0.003	—	<0.005	0.007	bal.

応部の面積率は線分析法によつて求めた。また、粒内硬度の測定は荷重 5 N のマイクロビックカース硬度計を用いて行つた。透過電顕観察用の薄膜試料は 0.2 mm 程度の薄片に切断後、15% 過塩素酸 + 85% エチルアルコール溶液を用いて電解研磨により作製した。さらに、一部の試料について X 線回折により β -Co 固溶体 (fcc) に対する α -Co 固溶体 (hcp) の量的割合なども求めた¹⁴⁾。クリープ破断試験は、容量 19.6 kN の单一レバー式クリープ破断試験機を用いて 1 088 K 大気中にて行つた。試験片は、熱処理によつて粒界反応量を変えた 4 種類の試料を、標点間距離 30 mm, 平行部直径 6 mm のつば付平滑丸棒試験片に加工したもの用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 炉冷による粒界反応の発生

本研究で用いた HS-21 において、完全溶体化となる 1 523 K で 3.6 ks の溶体化加熱後、所定の温度まで炉冷したときに発生する粒界反応量を調べた。Fig. 1 に示すように、1 373 K 近傍で粒界反応が発生しへじめる。1 173 K まで炉冷すると、粒界の両側から粒界反応が発生するのが光顕観察で認められ、反応量も著しく増加する。しかし、1 173 K 以下の温度まで炉冷しても反応量はほとんど増加せず、ほぼ 1 173 K で飽和する。

つぎに、各溶体化温度から室温まで炉冷した後の組織を Photo. 1 に示す。溶体化温度が 1 473 K 以下では、

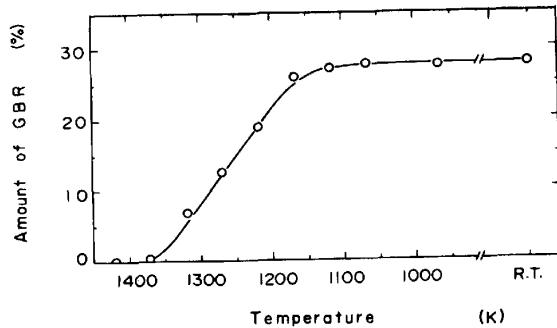


Fig. 1. Amount of the grain boundary reaction (GBR) occurred in HS-21 during furnace-cooling after solution-heating for 3.6 ks at 1 523 K.

Photo. 1 (a) に示すように残留析出物が多く、粒界のジグザグ化は生じるがほとんど粒界反応は認められない。溶体化温度が 1 503 K になると Photo. 1 (b) に示すように残留析出物は少なくなり、粒界反応は約 13% 生じ、粒界のジグザグ化も著しくなる。さらに Photo. 1 (c) の 1 523 K では、粒界反応量は最高の約 29% になる。しかし、1 548 K 以上になると共晶組織が生じ、Photo. 1 (d) に示す 1 573 K では多量の共晶組織（粒界三重点に灰色にみえる）が生じ、粒界反応量は減少する。

1 523 K から室温まで炉冷した試料の透過電顕観察によると、粒内の転位はきわめて少なく（転位密度は約 $1.3 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ ），積層欠陥がわずかに存在するだけであ

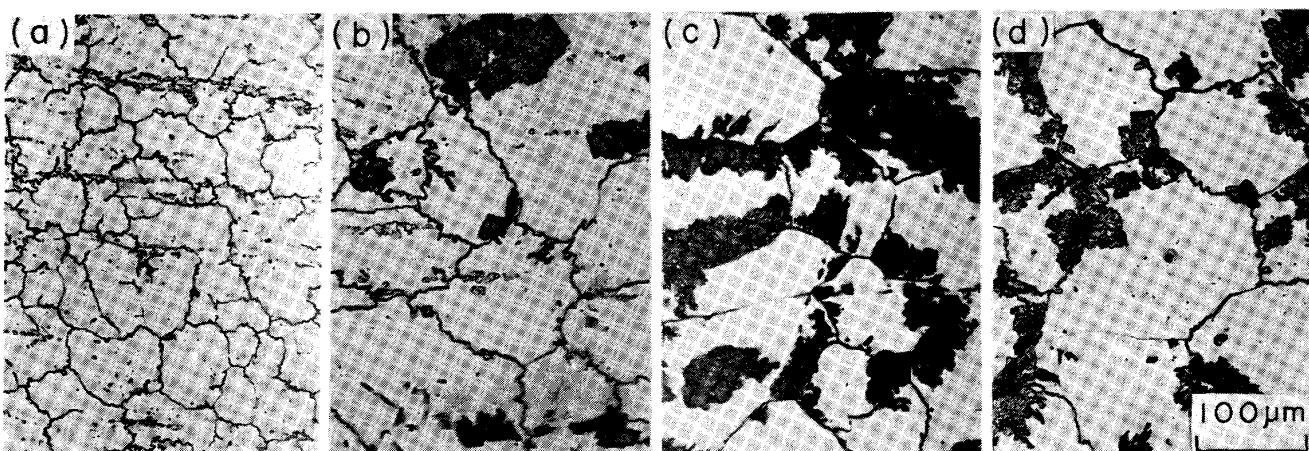


Photo. 1. Microstructures of HS-21 furnace-cooled from each solution temperature of (a) 1 473 K, (b) 1 503 K, (c) 1 523 K and (d) 1 573 K.

つた。粒内析出はまつたくみられず、ジグザグ化した粒界には粒界反応ノジュールおよび粗大化した粒界析出物がみられた。制限視野の電子線回折の結果、これらはすべて $M_{23}C_6$ 型炭化物であつた。また、光顕観察では明らかでなかつたが、X線回折を用いた測定によると、1523 K から水冷あるいは空冷したものは β -Co 固溶体単相であつたが、炉冷したものには 30% 程度の α -Co 固溶体が β -Co 固溶体中に生じていた。

3.2 時効による粒界反応の発生

3.2.1 粒界反応について

粒界反応におよぼす時効温度の影響を調べるために、完全溶体化となる 1523 K で 3.6 ks 加熱後、873 K から 1323 K の時効温度へ直接焼入れし、時効して粒界反応の発生を調べた。粒界反応の恒温変態図 (TTT 曲線) を Fig. 2 に示す。粒界反応は 1273 K 付近を中心にして 1173 K から 1323 K の時効温度で顕著に生じる。また、粒界反応は 1273 K 付近で最も早く生じ、反応量によって多少差があるが、1223 K から 1273 K 付近にノーズのある等高線が描ける。

透過電顕観察によると、水冷の溶体化材では析出物は認められず、空冷した溶体化材ではきわめて少量の析出物が粒界にみられるだけであつた。この水冷材、空冷材および前述した直接焼入材の、時効処理によつて発生した粒界反応に関するおもな結果を Fig. 3 に示す。直接焼入材では 1273 K 付近で最も早く粒界反応が生じるため、Fig. 3 (a) に示すように、時効初期における粒界反応量は、時効温度が高いほど多くなり、1273 K 付近の時効温度で最も多くなる。また、粒界反応量は時効時間とともに増加してゆくが、108 ks 付近で反応量は飽和する。つぎに、Fig. 3 (b) に示すように、空冷材においても時効初期の粒界反応量は時効温度が高いほど多くなる。そして 1173 K 以上では時効温度がほぼ 3.6 ks まで反応量は増加し、その後飽和する。1073 K では粒界反応の発生は遅く、反応量も少ない。空冷材では粒内析出が微細に生じるため、粒界反応量は測定しにくいか、1173 K と 1273 K では最終的な粒界反応量に大きな差はない。また、同一時効温度の直接焼入材に比べ、空冷材に発生する粒界反応量は 1/2 以下である。水冷材では、Fig. 3 (c) に示すように、粒界反応の発生は遅く、粒界反応量もきわめて少量で、1073 K では粒界反応は生じない。また、108 ks 以上の長時間時効では粒内析出が顕著であり、粒界反応量の測定はできなかつた。なお、Fig. 3 (b), (c) において長時間側で粒界反応が減少するのは、反応部の $M_{23}C_6$ が過時効によつて球状化するため、見かけの反応部面積が減少することによる。

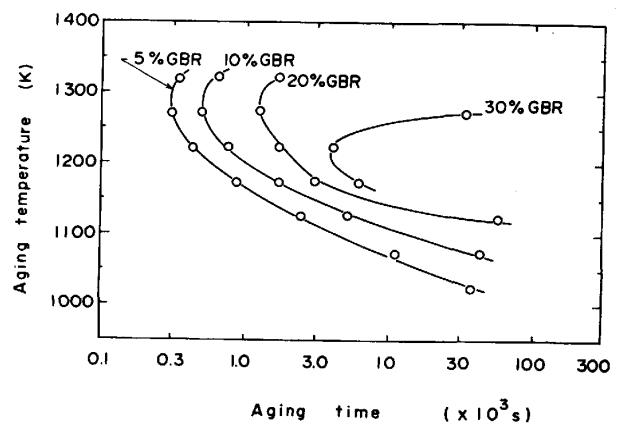


Fig. 2. TTT diagram of the grain boundary reaction (GBR) of HS-21 directly quenched after solution heating for 3.6 ks at 1523 K.

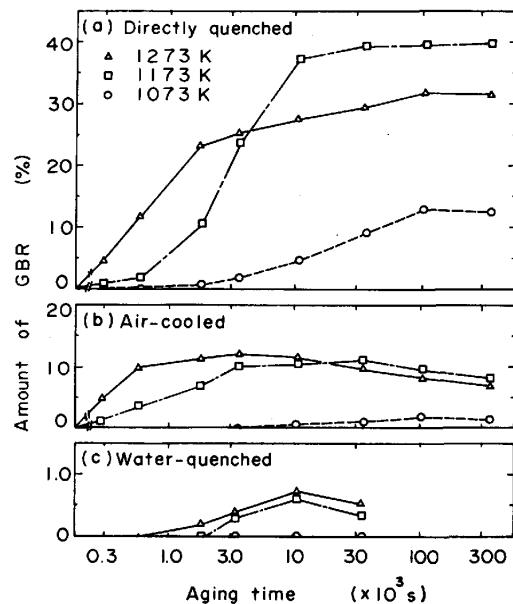


Fig. 3. Effect of cooling procedure on the grain boundary reaction (GBR) of HS-21 solution-heated for 3.6 ks at 1523 K and aged at 1073~1273 K.

Fig. 4 に時効による粒界反応量の最高値と時効温度の関係を示す。直接焼入材では 1173 K 付近で最高約 40% の反応量を示すが、空冷材では反応量が最も多くなる 1223 K 付近でも 15% 程度であり、さらに水冷材では最高でも 1273 K 付近で約 1% にしかならない。このように、HS-21 においては溶体化後の冷却法の違いがその後の時効によつて生じる粒界反応に大きな影響をおよぼすことがわかる。

3.2.2 組織観察の結果について

一例として、Photo. 2 に 1073 K, 1173 K および 1323 K で 36 ks 時効したときの組織を示す。Photo. 2 (a)～(c) の直接焼入材においては、1073 K で粒内析

出が多く、粒界反応はわずかしか認められない。1173 K では粒界反応が多量に発生し、粒内析出も少量生じ

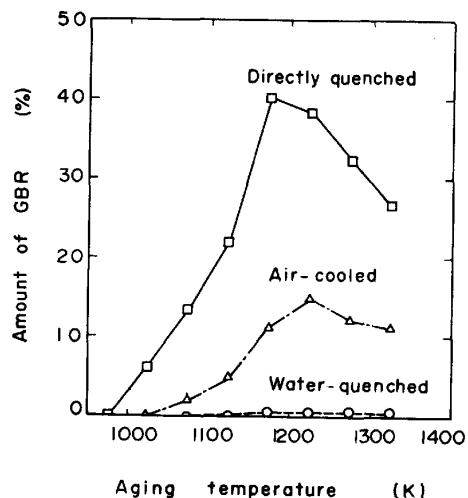


Fig. 4. Maximum amount of the grain boundary reaction (GBR) of HS-21 solution-treated for 3.6 ks at 1523 K and aged at various temperatures.

る。また、1223 K 以上では粒内析出は少なく、たとえば、Photo. 2 (c) の 1323 K では粒界反応量は多いが粒内析出はほとんどみられない。つぎに、Photo. 2 (d) ~ (f) の空冷材では、1073 K でほとんど粒内析出のみが認められ、1173 K では粒界反応とともに粒内析出もかなり生じる。また、直接焼入材の場合と同様に、時効温度が 1223 K 以上になると粒内析出は減少する。これに対して Photo. 2 (g) ~ (i) の水冷材では、粒界反応はどの時効温度でもほとんど発生せず、ほぼ粒内析出のみが生じる。

透過電顕を用いた制限視野の電子線回折によると、粒界反応部の析出物はすべて $M_{23}C_6$ であつた。粒界反応部の母相は β -Co 固溶体であるが、内部には積層欠陥が発生しており、 α -Co 固溶体の存在も考えられる。また、粒界反応部の $M_{23}C_6$ 型炭化物は母相の β -Co 固溶体と平行方位関係にあつた。

つぎに、Photo. 3 に時効材の透過電顕観察結果の一例を示す。まず、水冷材を 1073 K で 10.8 ks 時効し

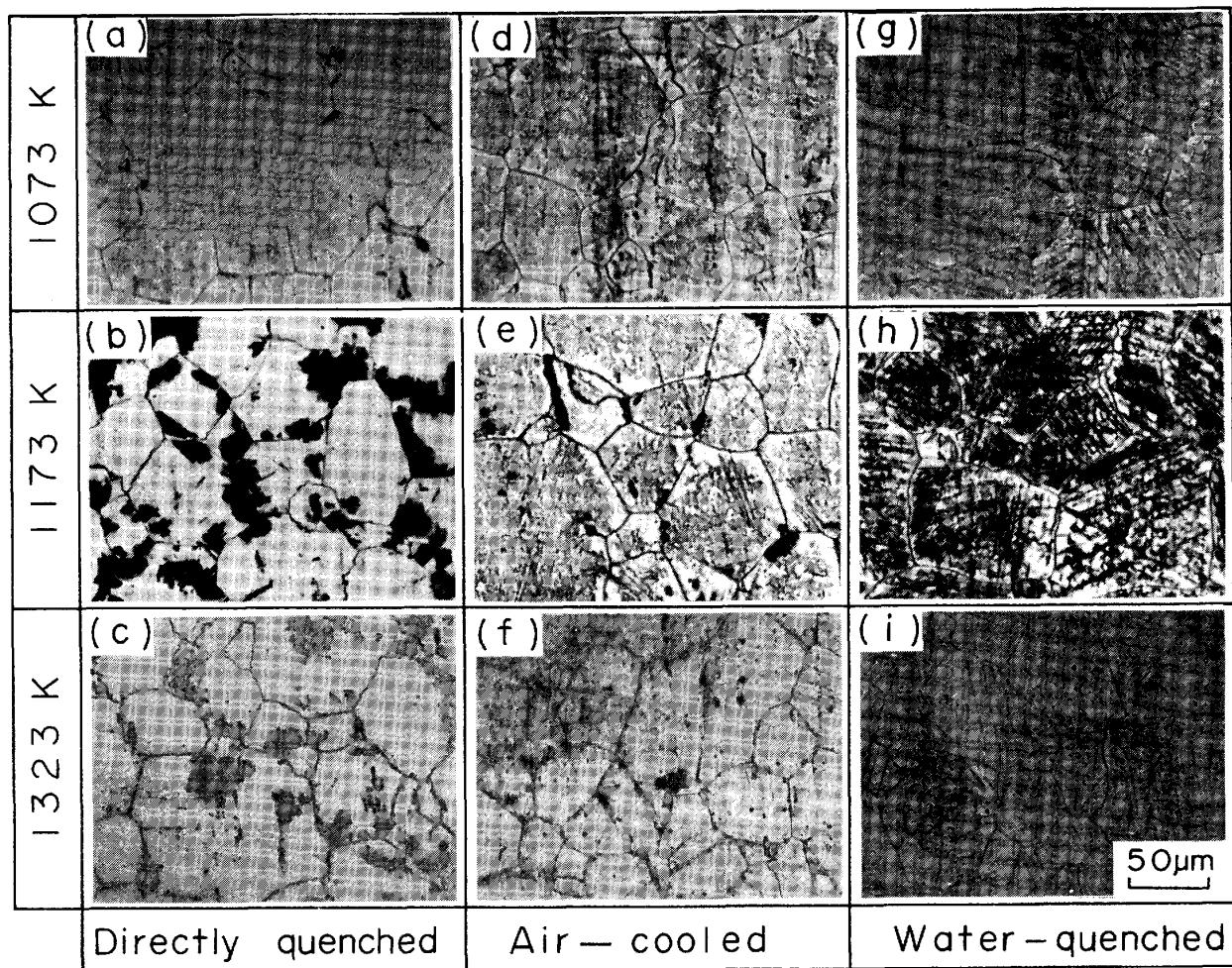


Photo. 2. Microstructures of HS-21 solution-heated for 3.6 ks at 1523 K, and aged for 36 ks at 1073~1323 K.

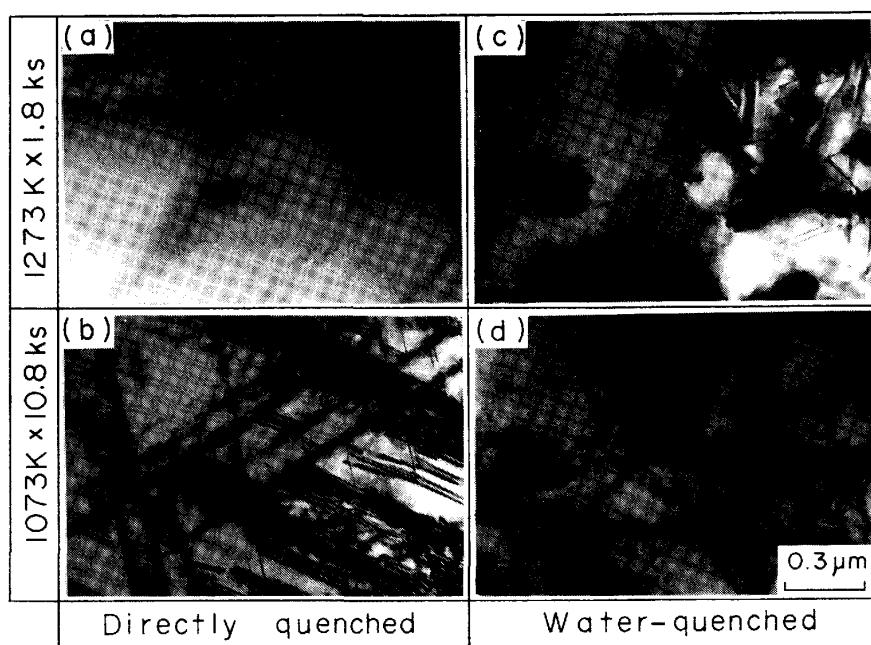


Photo. 3. Transmission electron micrographs of HS-21 after solution-heating for 3.6 ks at 1523 K and then aged.

た試料では、転位が拡張して積層欠陥が多数形成されており、粒内析出はこの積層欠陥上に優先的に生じている。同一時効条件の直接焼入材でも粒内析出は水冷材と同様に積層欠陥上に多数生じるが、析出物および積層欠陥は水冷材に比べて少ないようである。また、粒内析出はすべて $M_{23}C_6$ 型炭化物で、 β -Co 固溶体と平行方位関係にあることがわかつた。つぎに、水冷材を 1273 K で 1.8 ks 時効した試料では、観察される積層欠陥は比較的少なく、 $M_{23}C_6$ 型炭化物はおもに粒内の転位上に生じている。一方、同一時効条件の直接焼入材では粒内の転位や積層欠陥の数はきわめて少なく、粒内析出はほとんどみられなかつた。さらに、空冷材については、いずれの時効条件でも水冷材と直接焼入材の中間的な様相を呈した。溶体化のままの試料の転位密度を比較すると、水冷材では $3.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ で、空冷材の $5.2 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ および炉冷材の粒内の $1.3 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ と比べて高転位密度であつた。したがつて水冷材では、この転位密度の高いことが時効とともに積層欠陥の生成や $M_{23}C_6$ の析出に有利になると考えられる。つぎに時効温度の影響について、TAYLOR ら⁶⁾は、 β -Co 固溶体が安定な 1198 K 以上の温度では、粒内析出は転位上に発生するが、1198 K 以下では積層欠陥上析出が主体になると報告している。本研究の結果もこれとほぼ同様であるが、水冷材を時効した試料のX線回折を用いた測定結果によると、1273 K × 1.8 ks および 1073 K × 10.8 ks の時効でいずれも 30% 程度の α -Co 固溶体が生じており、母相の同素変態だけでなく、積層欠陥エネルギーの温度依存性なども粒内析出の形態に影響していると思われる。

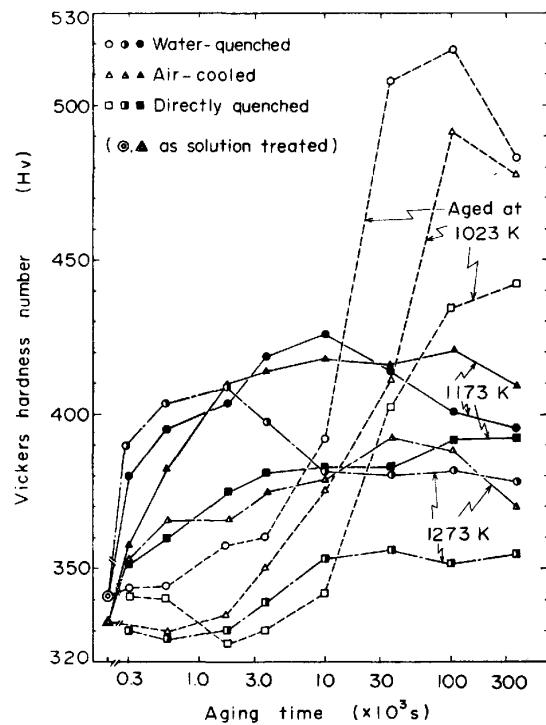


Fig. 5. Effect of cooling procedure on the matrix hardness of HS-21 solution-treated for 3.6 ks at 1523 K and aged at 1023~1273 K.

3.2.3 粒界反応と粒内析出について

各種時効材の粒内硬度のおもな測定結果を Fig. 5 に示す。溶体化状態の硬さは水冷材で約 340 HV、空冷材で約 330 HV であった。水冷材における粒内析出は 1023 K 付近までの低温では発生しにくいが、長時間時効すると微細に発生し、硬度は急激に上昇する。さらに時効温度が 1173 K 以上になると、長時間で過時効が生

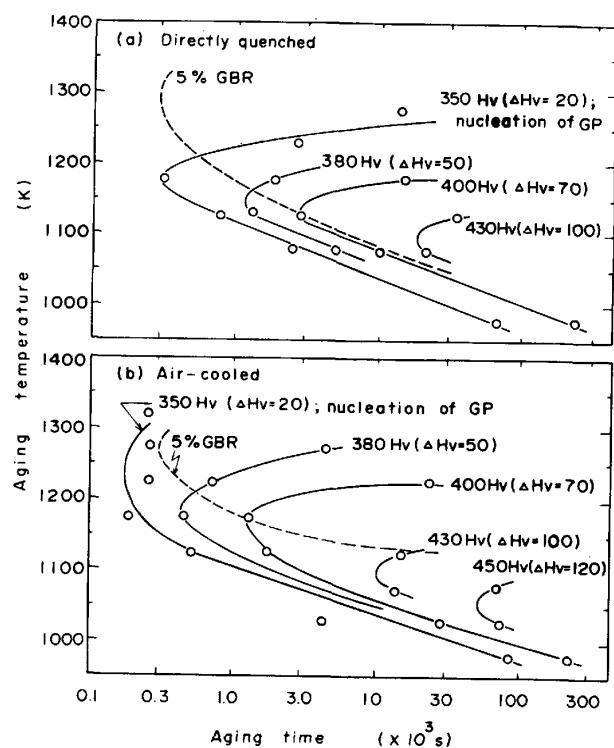


Fig. 6. Relation between the grain boundary reaction (GBR) and general precipitation (GP) of HS-21 solution-treated for 3.6 ks at 1523 K and aged at various temperature.

じて粒内硬度は低下しはじめる。これに対して空冷材では、粒内硬度の上昇は水冷材に比べて少し遅れて生じるが、最終的には、硬度は水冷材と同程度まで上昇する。直接焼入材の硬度は同一時効した水冷、空冷材に比べて低く、とくに 1223 K 以上では粒内析出がほとんど生じないため、粒内硬度の増加はあまりみられない。

つぎに、時効材の粒内硬度の等高線を、粒界反応の発生と成長のしやすさの目安と考えられる 5% GBR 発生の TTT 曲線とともに、Fig. 6 に示す。粒内析出の核生成時期は空冷材、直接焼入材とも空冷の溶体化材からの硬度增加 ΔH_V が約 20 となる 350 HV の曲線にはほぼ対応すると考えることにする。この図から、直接焼入材では、1223 K 以上になると粒界反応のみ生じ、粒内析出はほとんど生じないが、1173 K 以下では、粒界反応よりも粒内析出のほうが早く生じることがわかる。これに対して空冷材では、全体的に粒内析出が多く、1273 K 近傍でも粒界反応と粒内析出がほぼ同時に、また、1223 K 以下では粒内析出の方が早く生じる。

上述の析出挙動は粒界反応の駆動力という点から説明することができる¹²⁾。まず、粒界反応の起りやすさにおよぼす時効温度の影響について考える。1173 K 以下では、粒界反応が起こる前に、すでに多量の粒内析出が主として積層欠陥上に微細に生じるため、粒内析出によ

つて母相中の C の過飽和度の低下が著しく、そのため粒界反応が生じにくくなる。これに対して 1173 K 以上では、粒内析出は転位上に生じるため分布は密でなくなり、粒内析出による粒界反応の駆動力の低下は相対的に少なくなるため、粒界反応は生じやすくなる。しかし、1273 K を越える高温では C の固溶量が高くなり、過飽和度が低下して粒界反応はかえつて生じにくい。このため、1173 K から 1273 K の温度範囲で粒界反応の発生と成長が生じやすくなる。つぎに、溶体化温度からの冷却法の粒界反応への影響については、冷却速度が速いほど冷却によつて生じる転位密度は高くなり、時効によつて生じる積層欠陥も多くなると考えられる。このため、冷却速度が速いものほど粒内析出はより多くなり、母相中の C の過飽和度の低下が著しいので、粒界反応は生じにくくなる。

3.3 クリープ破断特性への粒界反応の影響

本研究ではおもに粒界反応量を熱処理によつて変えた HS-21 を用いて、1088 K 大気中にてクリープ破断特性を調べた。試験片は、1503 K あるいは 1523 K で 3.6 ks 溶体化加熱後水冷し粒界反応を生じさせない試料、1503 K あるいは 1523 K で 3.6 ks 溶体化加熱後 1323 K まで炉冷して水冷し、粒界反応を約 2% および約 7% 生じさせた試料（二段冷却材）、および 1503 K で 3.6 ks 溶体化加熱後炉冷して約 13% の粒界反応を生じさせた試料の 4 種類を作製した。そして破断試験を開始する前に試験片を試験温度に 10.8 ks 保持し、そのうち荷重を負荷した。このため、この保持時間中に水冷材と二段冷却材では粒内析出が生じるが、粒内の転位密度の低い炉冷材では粒内析出はほとんど生じないとみられる。

溶体化温度とクリープ破断特性の関係を Fig. 7 に示す。水冷材では、1503 K で溶体化した試料が、1523 K で溶体化したものよりも破断寿命は長く、また破断伸びや断面減少率も大きい。これに対して二段冷却材では、1503 K で溶体化するよりも 1523 K で溶体化したほうが破断伸び、断面減少率は小さくなるが、破断寿命は長い。とくに、1523 K で溶体化した二段冷却材では、クリープ破断寿命が最も長くなり、延性も同じ溶体化温度の水冷材に比べて良好である。一方、1503 K 炉冷材でクリープ破断寿命が最も短い。

つぎに、1523 K の水冷材と二段冷却材について、応力とクリープ破断特性の関係を Fig. 8 に示す。二段冷却材のほうが水冷材に比べて破断寿命は約 3 倍長い。また、破断伸びや断面減少率も大きい。

Photo. 4 はクリープ破断後の試料の破面と破断部近

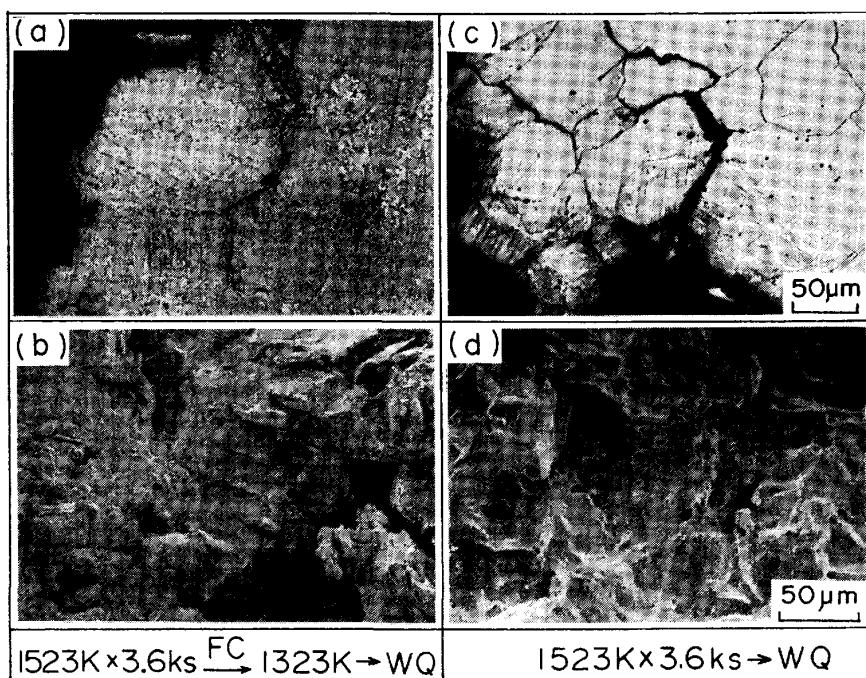


Photo. 4. Optical and scanning electron micrographs of HS-21 creep ruptured at 1088 K, 137 MPa.

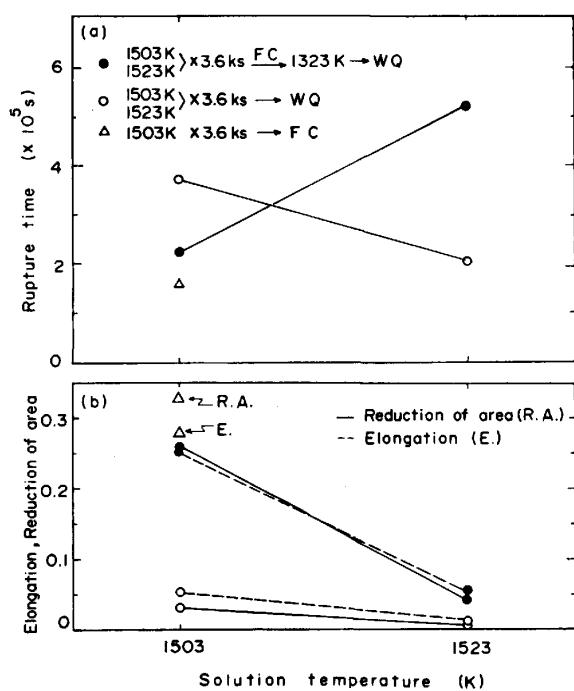


Fig. 7. Creep rupture properties of HS-21 at 1088 K, 137 MPa.

傍の断面を走査電顕および光学顕微鏡で観察した結果の一例で、Photo. 4 (a), (c) では横方向が引張方向である。Photo. 4 (c) の 1523 K 水冷材には長い粒界き裂が破面近傍にみられ、Photo. 4 (d) にみられるように破面はせい性的な粒界破面である。これに対して 1523 K 二段冷却材では、Photo. 4 (a) に示すように粒界反応とともになつてジグザグ化した粒界に小さなき裂が多数生じ

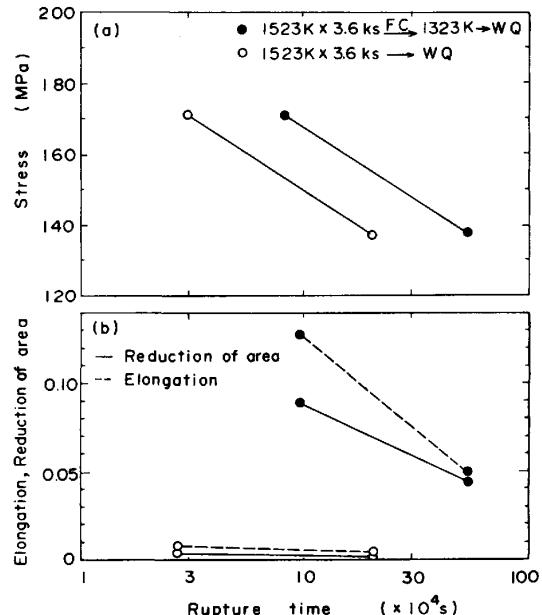


Fig. 8. Creep rupture properties of HS-21 at 1088 K.

ているが、大きな粒界き裂には成長していない。そして、Photo. 4 (b) に示す破面には微小な 10 μm 程度の段が多数認められ、ディンプル模様も観察される。また、1503 K 炉冷材や 1503 K 二段冷却材においてもジグザグ化した粒界に小さな粒界き裂が生じ、破面には上述の段やディンプル模様がみられたが、1503 K 水冷材ではせい性的な粒界破面であった。これらの観察結果から、初期の粒界反応とともになう粒界のジグザグ化によつて、せい性的な粒界き裂が成長しにくくなつてのこと

がわかる。さらに、粒界反応が生じて粒界がジグザグ化すると、粒界反応部と粒内の界面にき裂が発生しやすくなるが、そのような界面き裂が発生するには大きな塑性変形を必要とする¹⁵⁾。すなわち、粒界反応によつて粒界き裂の発生と成長が遅くなるため、クリープ破断寿命が長くなると考えられる。

粒界をジグザグ化させて粒界すべりを抑制させると、クリープ破断強度¹⁵⁾や高温低繰り返し数疲労強度^{16) 17)}が改善されることはこれまでにも報告されている。本研究においても破面観察などから粒界的ジグザグ化が強化の要因と考えられる。しかし、1503 K 炉冷材では粒界反応が約 13% 生じているにもかかわらず、破断寿命は短い。これは、炉冷材では粒内析出がほとんど生じないため、粒内の強化が不十分であることが原因と思われる¹⁸⁾。

4. 結 言

Co 基超耐熱合金 HS-21 の粒界反応と粒内析出および溶体化温度、冷却法、および時効処理の影響について調べた。また、クリープ破断特性への粒界反応と粒内析出の影響について検討した。おもな結果を以下に要約する。

1) HS-21 を溶体化温度から炉冷すると、冷却中に粒界反応が生じる。粒界反応量は溶体化温度が 1473 K 以上で発生し、1523 K から 1548 K で最高となる。また、粒界反応は炉冷中 1373 K 近傍から発生しはじめ、ほぼ 1173 K で完了する。このとき粒内析出はほとんど生じない。

2) 溶体化温度からの冷却法は、その後の時効によつて発生する粒界反応に大きな影響をおよぼす。溶体化温度から直接時効温度に焼入れした場合は、1173 K から 1323 K の時効温度で粒界反応が顕著に生じる。また、1173 K 以下では粒界反応と粒内析出がともに生じ、時効温度の低下にともない粒内析出が顕著になる。空冷材では、発生する粒界反応量は直接焼入材の場合の 1/2 以下であり、1173 K 以上では粒界反応と粒内析出がともに生じるが、1123 K 以下になるとほとんど粒内析出のみが生じる。水冷材ではほとんど粒界反応が起らせず、ほぼ粒内析出のみが生じる。

3) 粒界反応と粒内析出を適度に生じさせた試料のク

リープ破断寿命は、粒内析出のみを生じさせた試料や粒界反応のみを生じさせた試料に比べて、最も長寿命になつた。これは初期の粒界反応とともに粒界的ジグザグ化と粒内析出による粒内の強化が同時に起こり、ぜい性的な粒界破壊の発生が抑制されるためと考えられる。

終わりに、本研究を遂行するにあたつて御助言をいただきました、東京都立大学工学部 宮川大海教授、および実験について御協力いただきました本学技官葦原文夫氏、ならびに赤坂隆明、三浦明彦両工学士に心から感謝の意を表します。また、本研究の供試材 HS-21 の購入にあたつてご便宜を計つて下さいました三菱金属(株)後藤博康氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 武田修三、湯川夏夫: 日本国金属学会会報, 6 (1967), p. 783
- 2) 浜中人士: 日本国金属学会会報, 23 (1984), p. 238
- 3) C. YAKER and C. A. HOFFMAN: NACA TN 2320 (1951)
- 4) C. A. HOFFMAN and C. F. ROBARDS: NACA TN2513 (1951)
- 5) N. J. GRANT and J. R. LANE: Trans. ASM, 41 (1949), p. 95
- 6) R. N. TAYLOR and R. B. WALTERHOUSE: J. Mater. Sci., 18 (1983), p. 3265
- 7) J. W. WEETON and R. A. SIGHORELLI: Trans. ASM, 47 (1955), p. 815
- 8) K. RAJAN: Metall. Trans., 13A (1982), p. 1161
- 9) J. B. VANDER SANDE, J. R. COKE and J. WULFF: Metall. Trans., 7A (1976), p. 389
- 10) 小林光征、田中 学、宮川大海、嵯峨卓郎、藤代 大: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1984
- 11) 渡辺亮治: 合金の析出(幸田成康監修)(1972), p. 223[丸善]
- 12) 田中 学、宮川大海、坂木庸晃、藤代 大: 日本国金属学会誌, 40 (1976), p. 543
- 13) 山崎道夫: 日本国金属学会誌, 30 (1966), p. 1032
- 14) カリティ著、松村源太郎訳: X線回折要論(1968), p. 392[アグネ]
- 15) 田中 学、宮川大海、坂木庸晃、藤代 大: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 939
- 16) 飯塚 博、田中 学、宮川大海、藤代 大: 日本国金属学会講演概要(1983・10月), p. 439
- 17) 山本 優、堀内 康、宮川大海、藤代 大: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 97
- 18) 宮川大海、小林光征、山本 優: 学振 123 委研究報告, 13 (1972), p. 31