

© 1989 ISIJ

論 文

Ni 基合金のミクロ偏析挙動

山中 章 裕*・市 橋 弘 行*

Microsegregation in Ni Base Alloy

Akihiro YAMANAKA and Hiroyuki ICHIHASI

Synopsis :

In Ni base alloys, the precipitates resulting from the segregation of alloy elements often harm the quality of the material. The experiments of solidification and solution treatment with Hastelloy were done. The formation and elimination of precipitates were investigated, and the following results were obtained.

- 1) The equilibrium distribution ratio of Mo is 0.77 and Mo is easy to segregate.
- 2) The precipitates are formed in the interdendritic region at final solidification stage and their size is determined by the cooling rate during solidification.
- 3) The effect of cooling rates on the precipitate size can be explained by the solidification model referred to the segregation of Mo.
- 4) The precipitates are fully eliminated by the solution treatment for 24 h at 1250°C. The elimination of precipitates can be described by the model where the diffusion of Mo is a rate controlling step.

Key words : Ni base alloy ; solidification ; segregation ; precipitate ; equilibrium partition ratio ; solution treatment.

1. 緒 言

Ni 基合金においてミクロ偏析やマクロ偏析の結果生じる金属間化合物の析出物が材質上しばしば問題となる。

Ni 基合金のミクロ偏析についてはわずかに HOLZGRUBER¹⁾ が Mo, Cr について記述しているだけであり, 析出物については BALLANTYNE ら²⁾ が Local solidification time との関係で多少詳しく報告しているにすぎず, いずれも凝固時の成分濃化との関係でとらえていない。凝固時のミクロ偏析は析出物の生成及びマクロ偏析を解析する基本となるものであり, 明らかにしておく必要がある。

そこで, 代表的な Ni 基合金の一つであるハステロイに焦点をあて, ミクロ偏析と析出物の生成及びその低減について調査した。Ni 基合金の場合, 鋼と違ってミクロ偏析に関する基礎データはほとんどない。ここではまず基礎データとして主要な成分の平衡分配係数を測定し, さらに冷却速度の凝固組織, 偏析に与える影響を調べた。続いて, 実铸件でのミクロ偏析を調べ, これらの偏析が熱処理によりどのように変化するかを追跡調査し

た。そして析出物の生成と消失過程について凝固及び熱処理のモデルから考察した。

2. 実 験

2.1 平衡分配係数の測定

Table 1 に実験に用いた試料の組成を示す。鈴木³⁾らの方法に従い, Fig. 1 に示す一方向凝固装置で下記の手順で固液の平滑界面を形成させた。1 mm/min でコイルを上方に移動して, 試料を上方に一方向凝固させた後コイルを停止, 1 h 保持することにより, 固液共存相を形成した。さらに 1 mm/min でコイルを約 10 mm 下降し固相を再溶解し, コイルを停止, 1 h 保持して固液平滑界面を形成させた。そして試料を冷却水のスプレー中に落下させて, 固液平滑界面を保持したまま急冷凝固した。この間, コイル内の均熱部温度は 1450°C に保つた。得られた 4 mm φ の試料を中心軸を通る面で縦断し,

Table 1. Chemical composition of test material (wt%).

Mo	Cr	Ni	Mn	P	C	Si
15.9	15.7	58.1	0.54	0.004	0.008	0.033

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 6 月 1 日受付 (Received June 1, 1988)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasaki Amagasaki 660)

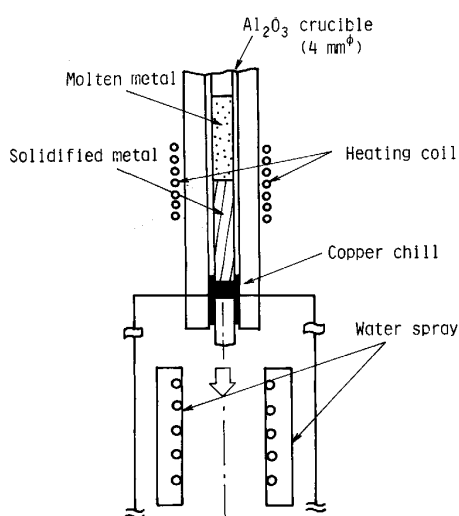


Fig. 1. Schematic diagram of one-directional solidification apparatus.

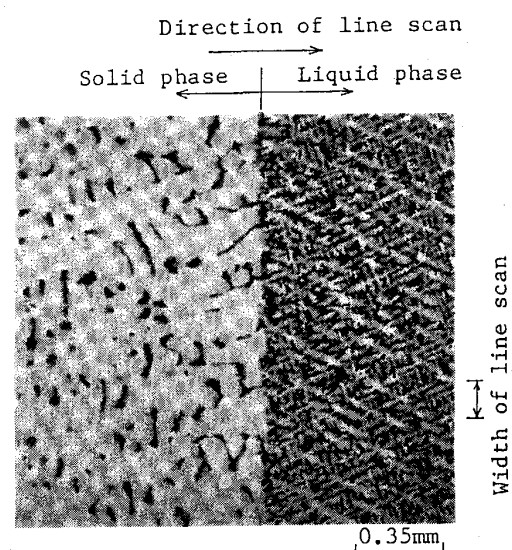
この面をマッピングアナライザーを用いて分析し、固液界面における溶質の分配比を求めた。マッピングアナライザーによる測定条件は $10\ \mu\text{m}$ のビーム径で電圧 25 kV、電流 160 mA で測定元素は Mo, Cr, Mn である。濃度が既知の標準試料を用いて検量線を作成することにより、各元素の定量化を行った。

2.2 ミクロ偏析に及ぼす冷却速度の影響調査

Table 1 とほぼ同じ組成の試料を用い、雰囲気及び冷却速度を制御できる黒鉛抵抗加熱炉で溶解後、熱電対により試料中心部の温度を計測しながら 1500°C より所定の冷却速度で凝固、冷却させ 1000°C より水冷して試料を作成した。冷却速度は既存の凝固プロセスの条件をほぼカバーできるように $0.7^\circ\text{C}/\text{min} \sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ の間で設定した。得られた試料は $20\ \text{mm}\ \phi \times 30\ \text{mm}l$ の大きさで、これを縦断し、デンドライト二次アーム間隔の測定、析出物の大きさの分布調査、EPMA 及びマッピングアナライザーによる溶質の濃度分析を行った。

2.3 熱処理によるマイクロ偏析の低減調査

Table 1 と同じ組成で、高周波加熱炉で溶解後、金型に鑄込んだ $450\ \text{mm}\ \phi \times 1450\ \text{mm}h$, 2 t の鑄塊中心部より $10\ \text{mm}$ 角の試料を数回切り出し、まず As cast の状態でデンドライト二次アーム間隔、析出物の大きさを調べた。そして前述の黒鉛抵抗加熱炉を用い Ar 雰囲気中で熱処理を行った。熱処理条件は 1150°C と 1250°C の一定温度で、それぞれ 8 h, 16 h, 24 h、試料を保持した。なお熱処理終了後は二次析出を防ぐために水冷した。得られた試料は中央で切断し研磨した後、析出物の調査と EPMA およびマッピングアナライザーによる溶質成分濃度の分析を行った。



Black : Mo > 15.5wt%
Photo. 1. Distribution of molybdenum concentration analysed by mapping analyser.

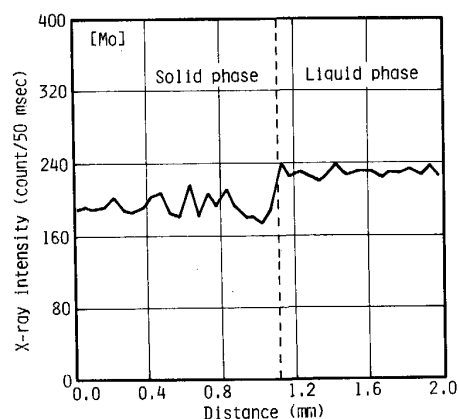


Fig. 2. Concentration profile at interface between solid phase and liquid phase.

3. 結 果

3.1 平衡分配係数

Photo. 1 に平衡分配係数を測定するために作成した試料縦断面をマッピングアナライザーにより分析した時の Mo 濃度の分布を濃淡で示す。左側の水冷前に固相であった部分は液相であったところに比べ粗いデンドライト組織となっている。このように、ほぼ平滑な固液界面を有する試料が得られた。溶質の固液の分配を求めるには、より平滑な界面が望ましく Photo. 1 に示した部分で幅を持たせて幅内の平均濃度を平滑界面に垂直な方向に分析した。その結果を Fig. 2 に示す。固液の溶質の濃度差が明瞭に判別でき、これより Mo の平衡分配係数は 0.77 と求まった。同様に他の元素についても測

定し、求めた結果を Table 2 に示す。測定した元素の中では Mo が最も小さな値となった。これらの値は森田⁴⁾らの報告値とほぼ一致している。

3.2 冷却速度の影響

Photo. 2 に凝固実験により得られた試料のマイクロ組織を示す。デンドライトの樹間に金属間化合物の析出物が観察される。凝固組織は冷却速度が大きいくほど細かくなつたが、析出物もまた冷却速度が大きくなるほど小さくなつた。

デンドライト 2 次アーム間隔は冷却速度によつて決まるといわれている⁵⁾ので、その関係を Fig. 3 に示す。この図より

$$d_{II} = 182 R^{-0.294} \dots\dots\dots (1)$$

d_{II} : デンドライト 2 次アーム間隔 (μm), R : 冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
の関係が得られた。

Table 2. Equilibrium partition coefficient measured in this work.

Mo	Cr	Mn
0.77	0.98	0.90



Photo. 2. Solidification structure (5°C/min).

次に、析出物は粒状または柱状の形でデンドライト樹間に存在しているが、この大きさが冷却速度によつてどのように変わるかをみるために析出物の最大幅を測定し、各冷却速度での大きさの分布を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。冷却速度が大きくなるほど、小さい析出物の個数が増え、逆に冷却速度が小さくなると全体の個数が少なくなるが大きなものが増える。

析出物がデンドライト樹間に存在することから、成分濃化の結果、生成したと考えられる。そこで、成分の分布を調べた。析出物の存在している部分の EPMA での線分析結果を Fig. 5, Fig. 6 に示す。Fig. 5 はデンドライト 2 次アームに並行に線分析したものであり、Fig. 6 はデンドライト 2 次アームに直交して線分析したものである。両者とも析出物の中央部では Mo が著しく高く、Ni, Cr, Fe の濃度が相対的に低下している。この析出物の中央部の各元素の濃度を Table 3 に示す。これらは RAGHAVAN⁶⁾らが報告しているハステロイの P 相または μ 相または M_6C の析出物の成分とほぼ一致して

Table 3. Chemical composition of precipitates.

	Concentration (wt%)	
	Ni	35.0
Cr	14.0	13.5
Mo	45.0	48.0
Fe	4.0	3.4

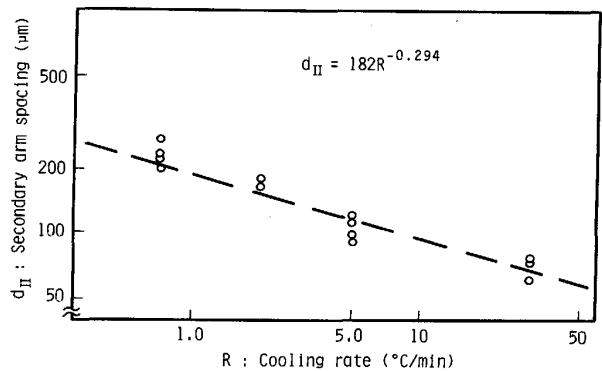


Fig. 3. Secondary arm spacing, d_{II} as a function of cooling rate, R .

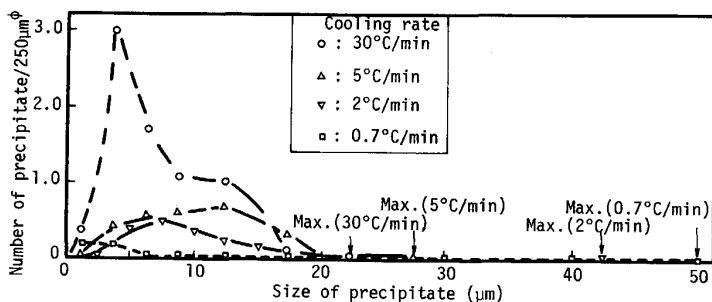
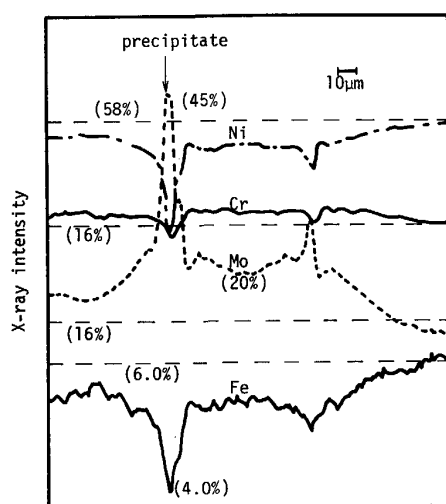


Fig. 4. Influence of cooling rate on the distribution of precipitate size.

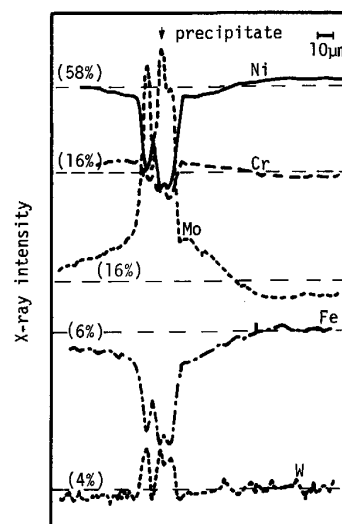


(1250°C × 8h) (1250°C × 16h) (1250°C × 24h)
Photo. 3. Transformation of microstructure by heat treatment.



-----: Average concentration level

Fig. 5. Results of line analysis with EPMA parallel to secondary dendrite arm.



-----: Average concentration level

Fig. 6. Results of line analysis with EPMA in a vertical direction to secondary dendrite arm.

Table 4. Concentration of interface between primary phase and precipitate.

Element	Concentration (wt%)			
Ni	54.0	55.3	53.0	53.1
Cr	15.7	15.7	17.0	18.2
Mo	21.3	18.4	24.6	22.0
Fe	5.4	5.4	5.5	5.3

いる。一方、母相から析出相にかけては各元素の濃度が急激に変化しており、これを境界と考え、この組成をまとめて Table 4 に示す。Mo が約 20%，Ni が約 54%，Cr が約 16%，Fe が約 5.5% となった。この析出物の中央部の濃度と母相との境界の濃度は、冷却速度の違う試料でもほぼ同じ値となった。

3.3 熱処理による変化

熱処理に用いた 450 mmφ 鋳塊の中央部分より切り出したサンプルの dendrite 2 次アーム間隔は約 165 μm となり、これより(1)式から鋳塊中央部の冷却速度は約 1.4°C/min と求まる。これは 450 mmφ 鋳塊の伝熱計算より求まる鋳塊中央部の冷却速度とほぼ一致することがわかった。

Photo. 3 に 1250°C の熱処理後の組織の変化を示す。熱処理後の組織も dendrite 状を呈しており、もとの dendrite 組織より粗大化している。そして熱処理時間が長いほど、粗大化が進んでいる。また析出物は熱処理により減少し、16 h でほとんど消失してしまっている。一方、1150°C の熱処理条件では組織も析出物もほとんど変化しなかった。

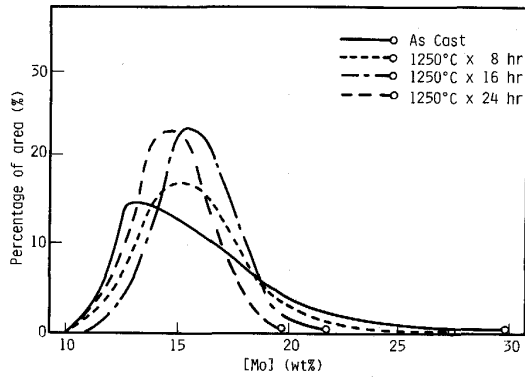


Fig. 7. Influence of heat treatment on distribution of percentage of area (Mo).

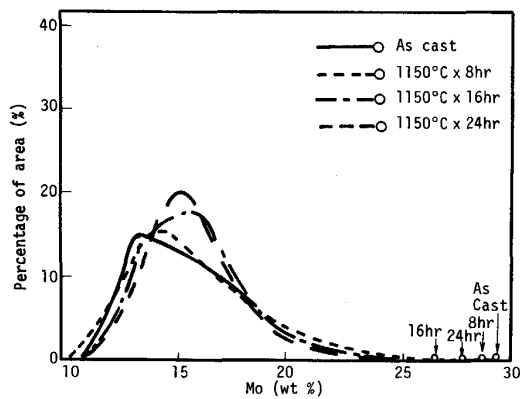


Fig. 8. Influence of heat treatment on distribution of Mo concentration.

偏析の低減状態を定量的にみるため、マッピングアナライザーで得られたデータを Mo に限つて濃度の面積率として Fig. 7, Fig. 8 に示す。熱処理時間が長くなるにつれて左右対称形に近づき、均質化が進んでいることがわかる。ただし、1150°C では熱処理時間を 24 h としても 20% 以上の高濃度域の比率が As cast 材とほとんど変わっていない。この 20% 以上の部分は析出物とその境界の濃度測定結果から、金属間化合物の存在を示しているものと考えられる。Fig. 7 の 1250°C の熱処理の結果では 20% 以上の濃度の面積率は 8 h と As cast 材でほとんど差がなく、16 h ではかなり少なくなり、24 h ではほぼ完全に消滅している。

次に熱処理後に残存していた析出物とその周辺を EPMA で線分析した結果求めた析出物の中央部の濃度と母相との境界の濃度をまとめて Table 5 と Table 6 に示す。両者とも先に示した As cast の結果とほぼ等しいことがわかる。したがって、熱処理により析出物の数と大きさは減少するが析出物の組成そのものには変化がないといえる。

Table 5. Change of chemical composition of precipitates after heat treatment (wt%).

	Condition of heat treatment					
	1150°C× 8 h	1150°C× 16 h	1150°C× 24 h	1250°C× 8 h	1250°C× 16 h	1250°C× 24 h
Ni	—	30	33	35	33	40
Mo	—	45	48	50	45	38
Fe	—	4.8	3.2	3.9	3.9	4.3

Table 6. Mo concentration at the interface of precipitate and matrix.

	Condition of heat treatment				
	1150°C× 16 h	1150°C× 24 h	1250°C× 8 h	1250°C× 16 h	1250°C× 24 h
Mo (wt%)	18.3	21.2	19.7	20.5	19.6

4. 考 察

4.1 ミクロ偏析による析出物の生成

デンドライト樹間の最終凝固部位に相当する中央部で Mo が著しく偏析し、Mo, Cr, Ni, Fe, W からなる金属間化合物が析出することが明らかになった。そこでまず、デンドライト樹間のミクロ偏析について検討する。

BRODY⁷⁾ らが提案した固相内拡散をとり入れた凝固モデルを採用し、以下に示す(2)~(7)の式を数値計算で解き、成分濃化のプロフィールを描いた。

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial \lambda^2} \quad : \quad 0 < \lambda < \lambda_1 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial \lambda} = 0 \quad : \quad \lambda = 0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$d(f_L C_L) + d(f_S \bar{C}_S) = 0 \quad : \quad \lambda = L \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$C_s^* = k_0 C_L \quad : \quad \lambda = \lambda_1 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\theta} = \frac{\omega}{2\sqrt{\theta}} \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$T = T_L - R\theta \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで、

D_s : 固相中の溶質成分の拡散係数, k_0 : 平衡分配係数, C_s, C_L : 固相および液相の溶質成分濃度, C_s^* : 固液界面の溶質固相濃度, \bar{C}_S : 固相中の溶質平均濃度, f_S, f_L : 固相率および液相率, ω : 定数(凝固進行がルート則に従うと仮定した時の速度係数), T : 温度, T_L : 液相線温度, R : 冷却速度, θ : 凝固時間, λ : 座標の位置, λ_1 : 固液界面位置, L : デンドライト 2 次アーム間隔の 1/2 の長さ

計算は偏析度の最も高い Mo を選び、Table 7 に示す物性値を用いて行つた。平衡分配係数は実験結果をその

Table 7. Physical properties used for calculation.

Average concentration of Mo	15.5 wt%
Equilibrium distribution coefficient of Mo	0.77
Diffusion coefficient	$D=2.51 \exp\{-77,300/RT\}$ in Fe (cm ² /s)
Solidification temperature	1 377°C (liquidus) 1 323°C (solidus)

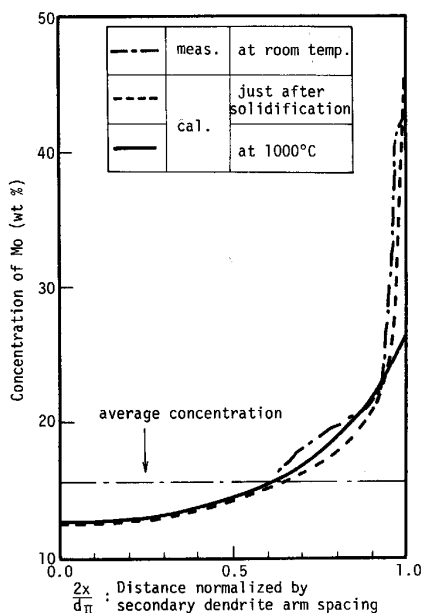


Fig. 9. Comparison of concentration profile between calculation and measurement.

まま用い、拡散定数は Ni 中のものより γ -Fe 中のもの⁸⁾の方が計算結果がよく一致するためにこれを用いた。冷却速度を指定すれば、デンドライト 2 次アーム間隔は (1) 式より計算することができる。

5°C/min の冷却速度で析出物を考慮しない場合の計算結果を Fig. 9 に示す。計算は凝固完了直下の場合と凝固完了から 1 000°C まで冷却した時を想定した。図中の実測データはデンドライト樹間に存在する析出物も含めて EPMA によりデンドライト樹間の中央部まで線分析した結果である。凝固完了時の $2\lambda/d_{II}=1$ の濃度は約 45% で、1 000°C まで冷却するとこれが 25% 程度に低下する。ただし冷却中の拡散はほぼ 1 200°C で終了し、1 000°C ではほとんど変化を示さないことが計算上判明している。このように凝固完了直下の計算プロフィールが析出物の存在する時の濃度プロフィールとよく一致している。

析出物が凝固途中で、液相の溶質濃度が析出物生成濃度以上となつて析出するとすれば、析出物の濃度は母相中の析出物生成限界濃度である 20% を平衡分配係数で

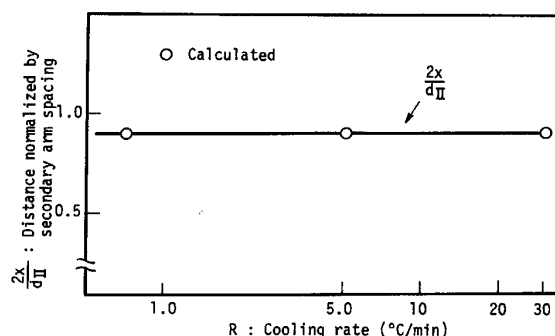


Fig. 10. Position where Mo concentration became 20%, estimated by solidification model.

割つた約 25% で一定となるはずである。しかし実際には、Fig. 9 に示すようにはるかにそれよりも高濃度で中央部でピークを持っており、しかも母相からの濃度プロフィールは凝固途中の析出を考慮しないプロフィールとよく一致している。したがって、この析出物は凝固完了後、拡散のほとんど起こらないうちに冷却過程で生成したものと予想される。この場合には凝固時の濃化プロフィールがそのまま残存することになる。

Table 4, Table 6 に示したように As cast 材、熱処理材ともに析出物と母材の界面の Mo 濃度は約 20% であり、20% 以上の部分が金属間化合物となつている。そこで、冷却速度を変えて凝固計算を行い、Mo 濃度が 20% となる固相率を求めた。結果を Fig. 10 に示す。これより Mo 濃度が 20% を超える析出物が生じると考えられる固相率は冷却速度にかかわらず 0.91 となつた。したがって、逆に析出物の大きさ (d_p) は残りの 0.09 となりデンドライト 2 次アーム間隔 (d_{II}) で表すと次式となる。

$$d_p = 0.09 d_{II} \dots\dots\dots (8)$$

d_p : 析出物の大きさ (μm)

さらに、冷却速度とデンドライト 2 次アーム間隔の関係式である (1) 式を代入すると次式が得られる。

$$d_p = 16.3 R^{-0.294} \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 11 に d_p の実測値と冷却速度の関係を示し、あわせて (9) 式も記入した。実測値は凝固実験のもので 450 mm ϕ 铸塊のもので全個数の算術平均値で示した。計算値と実測値は良く一致しており、平均値としては (9) 式が成立することを示している。また Fig. 11 中には同時に冷却速度による析出物の個数のデータも示した。これは次式で表されることがわかつた。

$$N = 1.0 \times R^{0.638} \dots\dots\dots (10)$$

N : 析出物個数 (個/250 $\mu\text{m}\phi$)

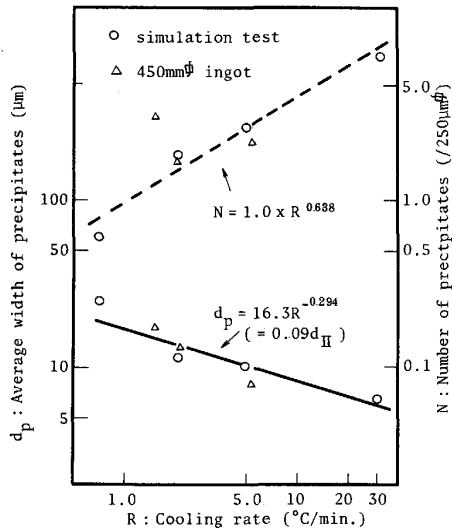


Fig. 11. Relation between cooling rate and size and relation between cooling rate and number of precipitates.

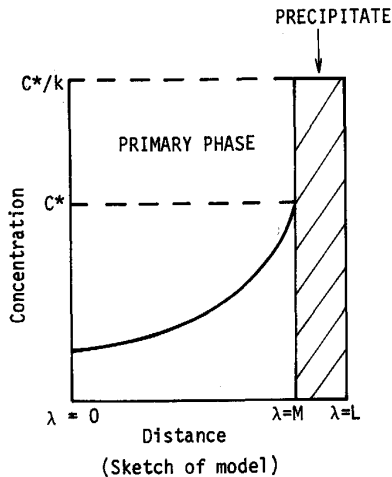


Fig. 12. Dissipation model of precipitate by diffusion.

4.2 熱処理時の析出物の挙動

温度と時間を変化させた熱処理テストを行つた結果、1 150°C では長時間保持しても析出物は減少しないが、1 250°C の温度に保持すると 16 h 以上で大幅に析出物が減少することがわかつた。そこで、析出物の減少過程について拡散モデルより検討を行つた。

析出物の拡散消失モデルを Fig. 12 のように考えた。すなわち、析出物の濃度は母相側界面濃度 C_s^* と平衡分配係数で平衡するとして C^*/k_0 と仮定した。また析出物が消失する速度は母相中の溶質の拡散によつて律速されるとし、析出物の生成、消失を決定する溶質としては Mo のみと仮定した。以上のモデルを数式で表現すると次のようになる。

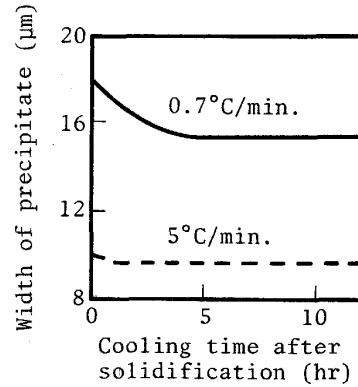


Fig. 13. Modification of precipitate during cooling.

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial \lambda^2} : 0 < \lambda < M \dots\dots\dots (11)$$

$$-D_s \frac{\partial C_s}{\partial \lambda} = \left(\frac{C^*}{k_0} - C^* \right) \frac{dM}{d\theta} : \lambda = M \dots (12)$$

$$C_s = C^* : \lambda = M \dots\dots\dots (13)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = 0 : \lambda = 0 \dots\dots\dots (14)$$

M : 母相と析出物の界面位置, C^* : 母相と析出物の母相側界面濃度

その他の記号は(1)~(7)と同様。

(11)~(14)式を解けば、時間ごとの界面の位置 M を求めることができる。熱処理中に析出物の大きさが変化するならば、凝固完了後、冷却中にも拡散により析出物の大きさが変化する可能性がある。Fig. 11 で示したように計算で求めた凝固完了直後の析出物の大きさと常温まで冷却された試料の実測結果はよく一致しているが念のため、冷却時の析出物の大きさの変化を(11)~(14)式の数値計算により求めた。なお、この時の初期濃度プロフィールは凝固計算で求めたものを用い、拡散定数は、Table 7 のものを用いた。冷却速度が 0.7°C/min と 5°C/min の場合の結果を Fig. 13 に示す。冷却の遅い 0.7°C/min の場合でも析出物の減少は約 3 h で終わり 15% 程度小さくなるだけである。したがつて、析出物の大きさに対する冷却の影響は小さい。

次に、熱処理実験の結果について検討する。熱処理実験に用いた試料は普通造塊法で鋳込んだ 450 mmφ の鋳塊の中央部より採取したもので、この部分の冷却速度は伝熱計算より約 1.4°C/min であつた。そこでまず、この冷却速度で凝固した時のマイクロ偏析プロフィールを求め、(11)~(14)にもとづき析出物の消失過程を各熱処理条件で計算した。析出物は Mo 濃度 20% 以上の部分であり、その面積率は析出物の量を表す。計算で求めた析

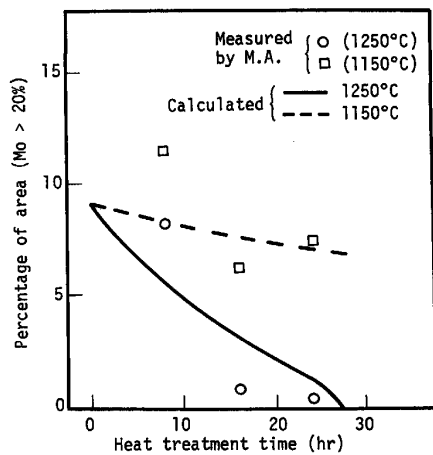


Fig. 14. Changes of percentage of area where Mo concentration is more than 20%.

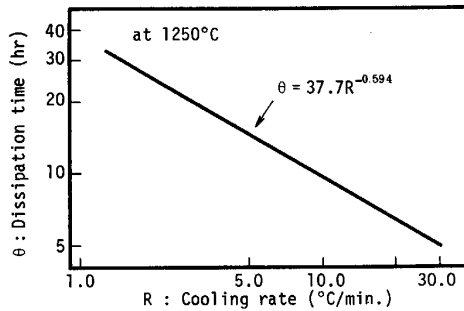


Fig. 15. Influence of cooling rate on dissipation time of precipitates.

出物の幅を面積に換算して面積率を求めマッピングアナライザーの結果とともに Fig. 14 に示す。両者の同一温度における傾向はほぼ一致しており、本計算モデルが定性的には析出物の挙動をよく表していることがわかった。

最後に、析出物消滅に必要な熱処理時間に対する冷却速度の影響について検討する。

(1)式に示すように冷却速度によりデンドライト2次アーム間隔は変化するが、これは冷却速度により析出物が拡散消滅する際の拡散距離が変化するを意味する。また、析出物の大きさも(9)式により冷却速度により変化する。そこで、冷却速度を変えて凝固プロファイルを描き、1250°Cで保持した場合の析出物の消滅過程を計算し完全消滅時間を求めた。Fig. 15 に結果を示す。

冷却速度が大きいほど、熱処理時間は少なくて済み、その関係は

$$\theta_c = 37.7 R^{-0.594} \dots\dots\dots (15)$$

θ_c : 析出物を消滅するのに必要な熱処理時間 (h) という式で表された。(1)式と(15)式より R を消却すると(16)式が得られる。

$$\theta_c = 1.02 \times 10^{-3} d_{II}^{2.0} \dots\dots\dots (16)$$

したがって、析出物を消滅させるのに必要な時間はデンドライト2次アーム間隔の2乗に比例する。

5. 結 言

Ni 基合金のマイクロ偏析の生成と熱処理による消滅過程をハステロイを用いて検討し以下の結論を得た。

(1)ハステロイ中の Mo の平衡分配係数は 0.77 で Ni, Cr, Fe 等の元素に比べ偏析しやすい。またデンドライト2次アーム間隔, d_{II} (μm) は冷却速度, R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) と $d_{II} = 182 R^{-0.294}$ の関係がある。

(2)Mo, Cr, Ni, Fe, W からなる金属間化合物がデンドライト樹間の最終凝固部に相当する場所で析出する。この析出物の大きさ, d_p (μm) は凝固時の冷却速度によつて決まり, $d_p = 16.3 R^{-0.294}$ という式で表される。

(3)溶質元素の固相内拡散をとり入れた凝固モデルより析出物を含むデンドライト樹間の Mo の濃度分布が推定可能である。Mo の偏析に着目すれば、この凝固モデルから凝固時の冷却速度による析出物の大きさの違いを説明することができる。

(4)析出物は 1250°C, 24 h の熱処理で完全に消滅し、その消滅過程は Mo の拡散を律速とするモデルで表現される。析出物の消滅に必要な熱処理時間はデンドライト2次アーム間隔の2乗に比例すると考えられる。

文 献

- 1) W. HOLZGRUBER: Proc. 5th Int. Symp. on ESR and Other Special Melting Technologies, ed. by G. K. BHAT and A. SIMKOVICH (1974), p. 70
- 2) A. S. BALLANTYNE and A. MITCHELL: Solidification and Casting of Metals, Sheffield (1977), p. 363 [Metals Society]
- 3) 鈴木 真, 梅田高照, 木村康夫: 学振 19 委-No. 10254 (昭和 55 年 5 月)
- 4) 森田善一郎, 田中敏宏, 清瀬明人, 今井規雄: 学振 19 委-No. 10795 (昭和 62 年 5 月)
- 5) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1301
- 6) M. RAGHAVAN, B. J. BERKOWITZ and J. C. SCANLON: Metall. Trans. A, 13 (1982), p. 979
- 7) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. AIME, 236 (1966), p. 615
- 8) 鉄鋼便覧第 I 巻 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 351 [丸善]