

© 1990 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

耐力 70 kgf/mm² 級鋼の硫化物応力腐食割れ 感受性に及ぼす短時間焼もどし熱処理の影響

 東山 博吉*・山本 広一*²・森川 博文*³
 佐藤 栄次*⁴・橋本 操*⁴

Effect of Short-Time Tempering Treatment on the Resistivity to Sulfide Stress Corrosion Cracking of Steels with 70 kgf/mm² Yield Strength

 Hirokichi HIGASHIYAMA, Koichi YAMAMOTO, Hirohumi MORIKAWA,
 Eiji SATO and Misao HASHIMOTO

Synopsis:

Fundamental analyses with regard to the effect of chemical composition, heat treatment conditions, microstructure and fracture mode on SSC were conducted in order to develop quenched and tempered 70 kgf/mm² yield strength steel with superior SSC resistance for induction heat treatment. Results obtained were as follows:

- 1) In the case of short time tempering, the optimum tempering temperature to give resistivity to SSC is a high temperature range below A_{c1} .
- 2) At the optimum tempering conditions, spheroidized carbides are uniformly dispersed both in grains and at grain boundary.
- 3) The steels tempered in the above-mentioned range exhibit the transgranular cracking, where as the steels tempered at lower temperature cracked by intergranular cracking.
- 4) Grain boundary segregation of phosphorus which promotes grain boundary embrittlement is suppressed by the addition of molybdenum. It is reduced more by tempering at high temperature for short time than at low temperature for long time.

From the above results, it was found that in the case of short time tempering the addition of small amount of molybdenum in steel and tempering at high temperature below A_{c1} led to the high resistivity to SSC.

Key words: high strength low alloy steel; sulfide stress corrosion cracking; short-time tempering treatment; micro structure; grain boundary segregation; alloying element; prior austenite grain boundary embrittlement.

1. 緒 言

鋼の硫化物応力腐食割れ(以下 SSC と略す)は、腐食により発生した水素の侵入によって生ずる水素脆化であると考えられている¹⁾²⁾。一般に、水素脆化感受性は鋼の強度上昇と共に高まり、高張力鋼における水素脆化は旧オーステナイト粒界割れ(以下単に粒界割れと略す)の生成により著しく促進され、その粒界割れは粒界への P 偏析により更に助長されることが知られている^{3)~8)}。このような水素脆性と不純物元素、特に P の粒界偏析による粒界破壊との関係が知られているのは 200~500°C

での低温度焼もどし熱処理または焼もどし後脆化処理をした高強度鋼についてである。本研究対象の 650°C 以上の高温焼もどしを行う耐力 70 kgf/mm² 級鋼については SSC に対し粒界割れが関与するかどうかは明確でない。耐力 70 kgf/mm² 級鋼の耐 SSC 性は、従来の研究^{9)~12)}によると、完全に焼入れしマルテンサイト組織にした後、高温で長時間焼もどしした、焼もどしマルテンサイト組織が良いとされている。その一例として、Mo を 0.5~0.7% 含有する Cr-Mo 系の AISI 4130 改良鋼が開発され、高温長時間焼もどし(700°C×2 h)が必要とされている^{13)~15)}。しかしながら、耐 SSC 性に

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 10 月 31 日受付 (Received Oct. 31, 1989)

- * 新日本製鉄(株)鋼管研究センター (Pipe & Tube Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)
- *² 新日本製鉄(株)堺技術研究室 (Sakai R & D Lab., Nippon Steel Corp.)
- *³ 新日本製鉄(株)解析科学研究所 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)
- *⁴ 新日本製鉄(株)ステンレス・チタン研究センター (Stainless Steel & Titanium Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	B
T-1	0.13	0.25	0.52	0.016	0.002	1.10	0.12	0.020	0.0016
T-2	0.12	0.22	0.53	0.011	0.003	1.03	0.16	0.020	0.0012
T-3	0.20	0.10	1.30	0.033	0.001	0.30	—	0.012	0.0010
T-4	0.20	0.10	1.30	0.033	0.001	0.30	0.13	0.012	0.0010

対する Mo の役割, 熱処理の必要条件については十分に解明されていない。

一方, 鋼管の熱処理方法としての誘導加熱熱処理法は, 省エネルギー, 自動化, 省力化等の経済的効果と均一加熱, スケール発生による肌荒れ軽減, 組織の微細化等品質上の利点が期待される。しかし, 誘導加熱は, 原理的に急速・短時間の加熱パターンになり, 鋼の組織・機械的性質および耐 SSC 性等の諸特性に対し, 従来の炉加熱型熱処理とは異なった影響をおよぼす可能性がある。

そこで本研究においては, 耐 SSC 性に及ぼす急速短時間加熱の焼もどし条件の影響を調べ, SSC 特性が鋼の強度, 組織, 破壊形態とどのように関連しているかを検討し, 短時間加熱熱処理における耐 SSC 性に及ぼす主な支配要因を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材

Cr-Mo 鋼をベースに, 600°C~700°C の誘導加熱焼もどしにより, 70 kgf/mm² 級の耐力が得られるように改良した供試鋼の成分を Table 1 に示す。この鋼を 150 kg 真空溶解炉により溶製し, 1250°C に加熱後, 12 mm 厚の板に圧延した。

2.2 熱処理

電気炉加熱により 900°C に 30 min 加熱後, 水焼入れを行った。焼もどしは, 500°C から 750°C の温度において, 保持時間 10 s から 3600 s の種々の組合せで行った。保持時間 1000 s 以下のものは誘導加熱または塩浴炉を用い, 1800 s 以上のものは電気炉加熱を行った。

2.3 SSC 試験

SSC 性の評価は定歪み速度引張型 SSC 試験法 (以下 SSRT 法と略す) により, pH=3.0 の H₂S を飽和した 5% NaCl+0.5% CH₃COOH 水溶液 (以下 NACE 溶液と略す) 中で, 温度 25°C, 歪み速度 $\dot{\epsilon} = 2.08 \times 10^{-6}/s$ の条件で行った。

2.4 破面観察

SSRT 試験後の試験片の破面をインヒビターを添加した 5% 硫酸により軽く酸洗後, 走査型電子顕微鏡により観察した。その際, 破面観察用試験片は腐食による破面の損傷をできるだけ防止するために, あらかじめ破

Table 2. Effect of Tempering Temperature (TT) and Holding Time (HT) on the morphology of cementite at various Precipitation Site (PS) in steel T-2.

TT (°C)	HT			10sec			100sec			500sec			1,000sec			30min		
	PS	GB	LB	L	GB	LB	L	GB	LB	L	GB	LB	L	GB	LB	L		
500	○	○	×											⊕	⊕	○		
550	○	○	×											⊕	⊕	○		
600	○	○	×											⊕	⊕	○		
650	⊕	○	○											⊕	⊕	○		
700	⊕	⊕	○	⊙	⊕	○	⊙	⊙	⊕	●	●	●	●	⊕	⊕	○		
710	⊕	⊕	○											⊕	⊕	○		
720	⊙	⊕	⊕															
730	⊙	⊙	⊕															
740	●	●	●															
750	●	●	●															

*1: Precipitation site of cementite
 GB: prior austenite grain boundary
 LB: martensite lath boundary
 L : martensite lath

*2: Morphology of cementite

× : fine and needle-like
 ○ : early stage of spheroidization
 ⊙ : spheroidized completely
 ● : coarsened
 ⊕ : mixed state of ○ & ⊙

断時間を推定して, 破断後すばやく溶液から取り出した。

2.5 組織観察

T-2 鋼について, Table 2 に示す熱処理を行ったものから薄膜を作製し, 透過電子顕微鏡観察により, 主として炭化物の析出形態を調べた。その組織は観察位置により異なるので, 数枚の写真を撮りその平均的な形態を把握するようにした。

2.6 粒界偏析した P 濃度の分析

粒界偏析測定用試料は粒界割れを発生しやすくするため, P, Mn の添加量を増加させた T-3, T-4 鋼を用いた。粒界の P 濃度は, 粒界破面のオージェ電子分光分析により求めた。オージェ試料は, 単なる低温脆性破壊では粒界割れを生じないため, あらかじめ電解水素チャージ引張りで σ_y 直上まで負荷し, 直ちに Ni めっきし, 粒界割れしやすくする処理を施した。測定は, この試料を真空度, 10^{-10} Torr のオージェ電子分光分析装置(AES) 内で液体窒素で間接的に冷却して衝撃曲げにより破断させ, 粒界破面上の P 分析を行った。AES による P の粒界偏析量 C_{gb}^P (wt%) はビーム径 5 μm の電子線を照射し P と Fe とのオージェスペクトルの相対感度比か

ら求めた。

3. 実験結果

3.1 SSC性の焼もどし温度依存性

SSC性に及ぼす焼もどし温度依存性はT-1鋼を用い焼入れ後、500°C~750°Cで10s~1800s保持の条件で焼もどし、SSRT試験を行い検討した。Fig. 1に650, 700, 730°Cにおいて、それぞれ10s焼もどした試料のSSRT試験における荷重-変位曲線を示す。NACE溶液中での試験では焼もどし条件によらず、いずれも破断は最大荷重に到達する前に生じており、破断伸びも小

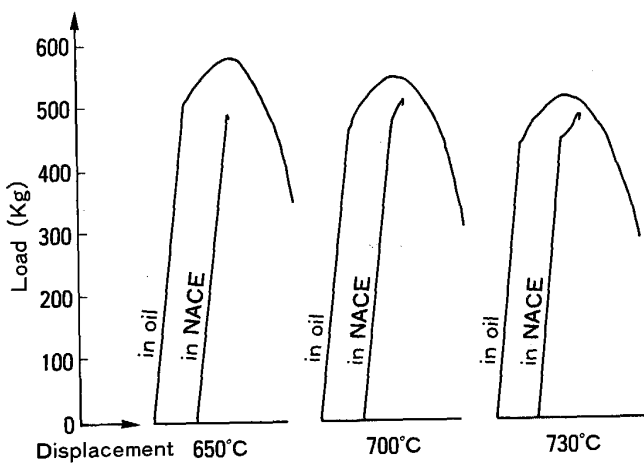


Fig. 1. Stress-strain curves in SSRT test of steels tempered at 650, 700 and 730°C for 10s.

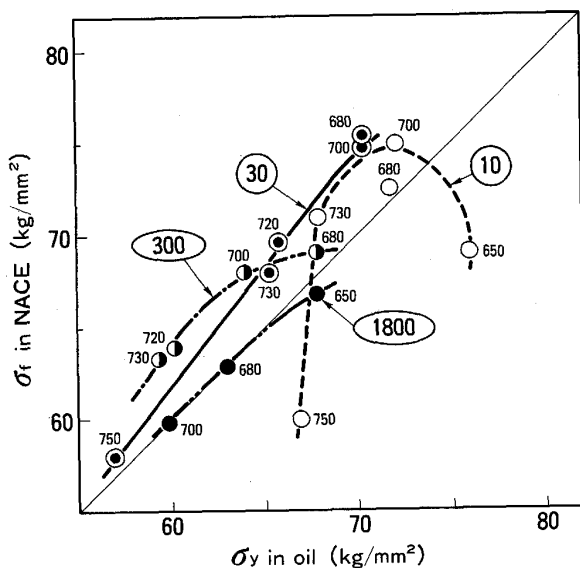


Fig. 2. Effect of tempering temperature and tempering time on the fracture strength of steel T-1 in SSRT test. The digits in the figure mean as follows.

⑩, ③①, ③③①, ①⑧①① : Tempering time (s)
650, 680, 700, 730, 750 : Tempering temperature (°C)

さい。650°C×10sの焼もどし条件では、ほとんど伸びを示さず降伏強度以下で破断している。しかし、700, 730°Cの焼もどしでは、破断強度は降伏強度以上となり、わずかに塑性変形を経て破断する。Fig. 2に各条件で焼もどしたものについて、NACE溶液中での破断強度(σ_f)をその材料の降伏強度 σ_y (油中での降伏強度に対して整理した結果を示す。図中の各プロットに付した650~750の数字は焼もどし温度(°C)、各曲線に付した10~1800の数字は焼もどし時間(s)を示す。この図から、以下に示すような結果に整理できる。

1) 焼もどし時間が10sの場合には、焼もどし温度が700°C以上になると、 σ_y 以上で破断ようになる。しかし、焼もどし温度が750°Cのように明らかに A_{c1} 点以上になるか、650°Cのように低い場合には共におのの σ_y 以下で破断する。すなわち σ_f は焼もどし温度に対してピークを示し、そのピークを示す焼もどし温度は A_{c1} 点以下の高温域にある。

2) σ_y が70 kgf/mm²以上でしかも $\sigma_f > \sigma_y$ となる焼もどし条件は、700°C×10sまたは680°C×30sと高温短時間の場合のみである。

3) 炉加熱相当の長時間(1800s)焼もどし条件では、 σ_f は σ_y と同等またはそれ以下となり、短時間焼もどし材よりもむしろ低い値を示す。

4) 短時間焼もどしでは焼もどし温度が A_{c1} 点以上で σ_f の低下が生ずるのに対し、長時間焼もどしでは A_{c1} 点より低い焼もどし温度から σ_f が低下し始める。

このようにNACE溶液中でのSSRT試験による σ_y と σ_f の関係を求めることにより、短時間焼もどしにおいても、目標の強度(σ_y)に対し、高 σ_f を得るための最適焼もどし条件を選定でき、効率的に高 σ_f を示す鋼種の選定が可能になる。

3.2 焼もどし温度の変化に伴うSSC破壊形態の変化

Photo. 1a~eは焼もどし時間が10sの場合について、焼もどし温度の変化に伴うSSCの破面の変化を、SSRT試験結果と対応させて示したものである。Photo. 1aは、650°C誘導加熱焼もどしで、耐SSC性の低い材料($\sigma_f < \sigma_y$)の、低倍率の破面を示す。割れはA部の一箇所から発生し、それが伝播して試料全体の破断に至っている。Photo. 1bは、その伝播部分を1000倍に拡大したものであり、破面は旧オーステナイト粒内を伝播した典型的な水素脆性による擬へき開割れとB部のような粒界割れが混在している。この粒界割れの割合は焼もどし温度が高くなるにつれて減少し粒内割れ破面に変化する。Photo. 1cは破断荷重が最大値を示した焼もどし温度が700°Cの場合の破面を示す。全面が粒

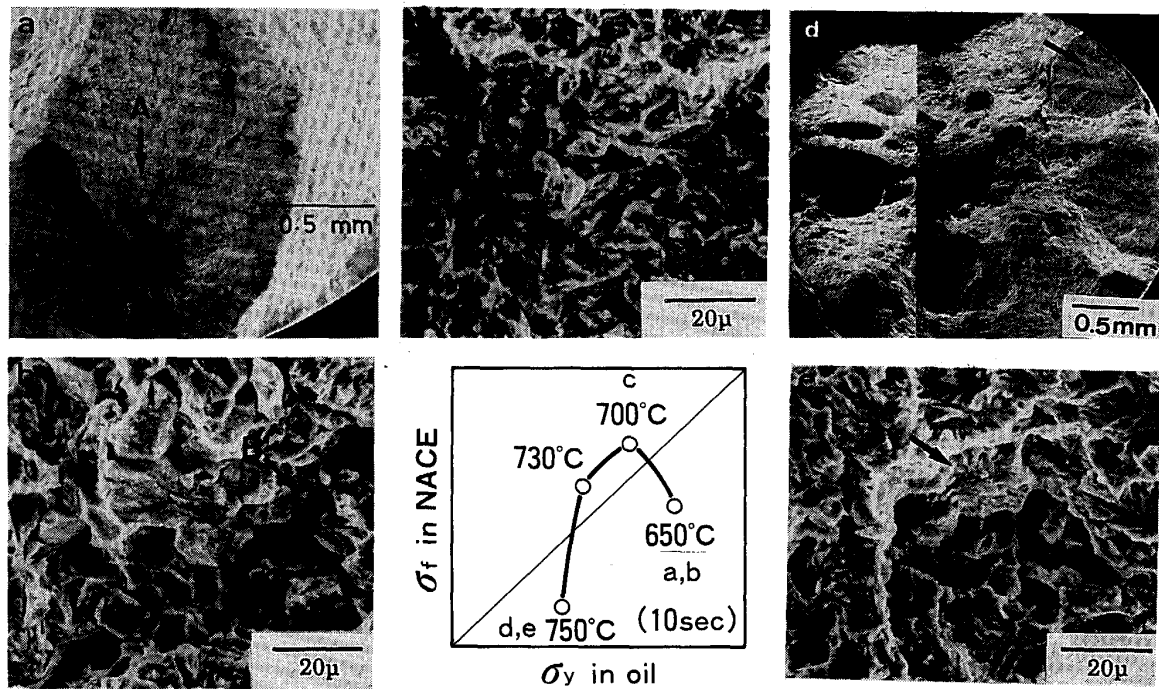


Photo. 1. Effect of tempering conditions on the fracture mode of SSC of steel T-1 tempered at 650, 700 and 750°C for 10 s.

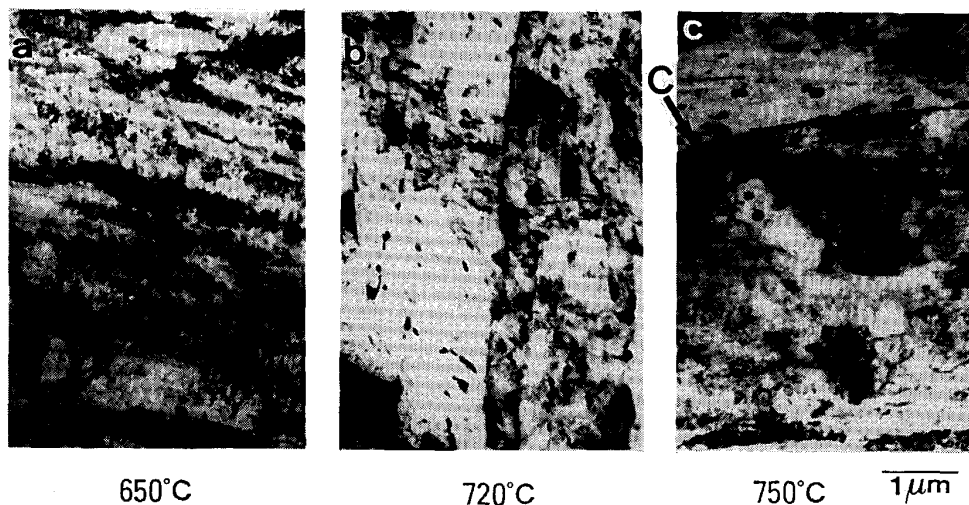


Photo. 2. Transmission electron micrographs of steel T-2 tempered at 650, 720 and 750°C for 10 s.

内割れを呈しており、粒界割れは全く認められない。焼もどし温度が 750°C と高温になると、再び耐 SSC 性は劣化し、破面は Photo. 1 d, e に矢印で示すように割れ発生起点が増加し、多数の発生起点から伝播して最終的な割れを形成する。この組織は次項に示す透過電子顕微鏡写真 (Photo. 2 c の C 部) に示すようにコントラストの高い相が認められる。制限視野回折像から、この組織は低炭素の焼もどしされていないマルテンサイトと推定される。これは A_{c1} 点と A_{c3} 点間の高温焼もどしに

より部分的に再析出したオーステナイト (γ) が、冷却過程でマルテンサイト変態して生成したものと考えられる。

3.3 焼もどしに伴う組織変化

T-2 鋼を 650, 720, 750°C にそれぞれ 10 s 焼もどした、代表的な透過電子顕微鏡組織写真を Photo. 2 に示す。また、焼もどし条件別に炭化物の析出形態をセメントタイトの形状とその析出サイト (旧オーステナイト粒界 [GB], マルテンサイトラス境界 [LB], マルテンサイ

トラス内 [L] に注目して分類した結果を Table 2 に併せて示す。いずれの条件でも、旧オーステナイト粒界でのセメンタイトの球状化が最も早く進行し、ラス境界、ラス内の順に遅くなる。この鋼においては、10 s の短時間焼もどしでは、720°C 以上で初めてセメンタイトの球状化が達成されている。

一方、長時間加熱焼もどしでは、600°C でセメンタイトが球状化し、700°C では既にセメンタイトの粗粒化が生じている。

3.4 P の粒界偏析に及ぼす Mo 添加と焼もどし条件の影響

標記の目的のために、前述の実験とベース成分はやや異なるが Mo 無添加鋼 (T-3 鋼) と 0.13% Mo 鋼 (T-4 鋼) の二鋼種について、焼もどし温度と焼もどし時間を変化させて、旧オーステナイト粒界の P 偏析量 C_{gb}^P (wt%) を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。Fig.

3(a) は P の粒界偏析量に及ぼす焼もどし温度 (焼もどし時間 30 s) の影響を、Fig. 3(b) は P の粒界偏析量に及ぼす焼もどし時間 (焼もどし温度 550°C) の影響を示している。これらの結果から、次のことがわかる。

1) 500~700°C の温度に 30 s 焼もどしした場合、P の粒界偏析量は両鋼とも特定の焼もどし温度で最大値を示す。その焼もどし温度は、Mo 無添加の場合は 600°C、0.13% Mo 添加の場合は 650°C である。そして、両鋼とも焼もどし温度が 650°C を超えると、P の粒界偏析量は急激に低下する傾向を示している。

2) 0.13% の Mo 添加によって、P の旧オーステナイト粒界への偏析が抑制される。その効果は、500~700°C のすべての温度域において認められる。

3) 550°C 焼もどしにおいては、両鋼とも、P の粒界偏析量は焼もどし時間の増加とともに増大する。Mo 添加による粒界への P の偏析抑制効果は、同様に認められる。

以上の結果から、P の粒界偏析を抑制するためには、Mo の少量添加と 600°C 以下の低温域または 700°C 以上の高温域での短時間の焼もどしが極めて有効であることが判明した。

4. 考 察

4.1 焼もどしに伴う SSC 性の変化

焼もどしに伴う SSC 性の変化を Fig. 2 及びその破面解析の結果から模式的に示すと、Fig. 4 のようになると考えられる。すなわち、耐 SSC 性に対し最適な焼もどし温度領域が存在し、その破面は粒内割れ (水素脆性による擬へき開割れ) を示す。焼もどし温度が高すぎる場合は、前述の炭化物の凝集粗粒化や A_{c1} 点以上に加熱されて再析出したオーステナイトからのマルテンサイト生成等による割れ発生起点の増加が原因となり、耐 SSC 性が劣化する。また、焼もどし温度が低すぎると、粒界での微細炭化物の析出や、後述する不純物元素 (P 等) の粒界偏析による粒界割れが支配的となり耐 SSC 性が劣化する。

4.2 炭化物の状態変化と耐 SSC 性との関係

電子顕微鏡による組織観察を行い焼もどし条件と炭化物の形態を模式的に整理し Table 2 に示す。さらにこの表を基に、 A_{c1} 点近傍で短時間焼もどしした鋼のセメンタイトの析出状態と、SSC 感受性との関係を模式的に示すと、Fig. 5 のようになると考えられる。すなわち、低温焼もどしまたは短時間の焼もどしでは、炭化物は微細かつ針状に析出しているのに対し、焼もどし温度が高く、保持時間が長くなるにつれて、炭化物は球状化し、

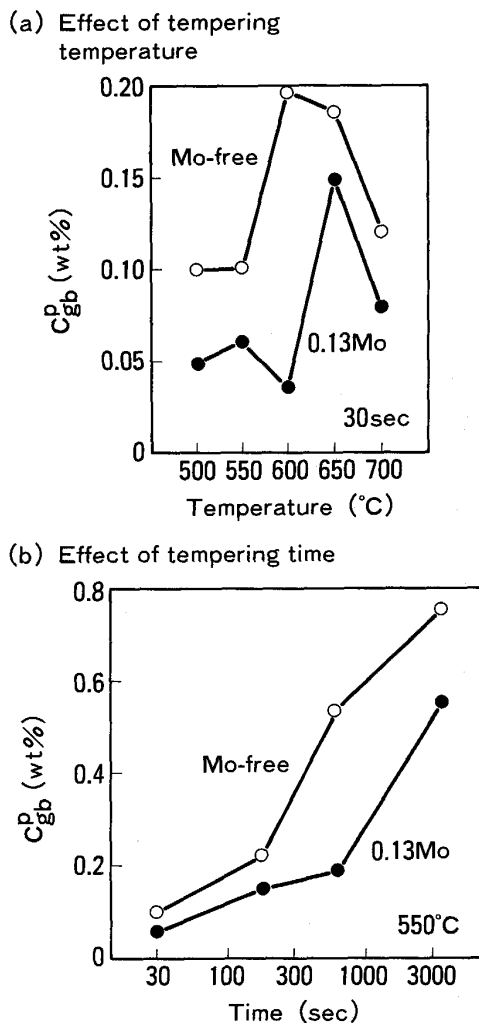


Fig. 3. Effect of Mo contents and tempering conditions on the grain boundary segregation of P measured by AES.

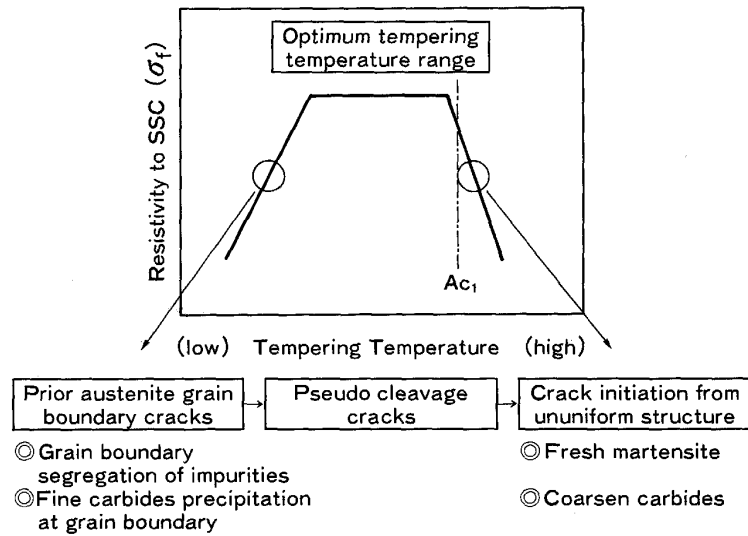


Fig. 4. Schematic illustration of behavior of SSC resistivity influenced by tempering temperature.

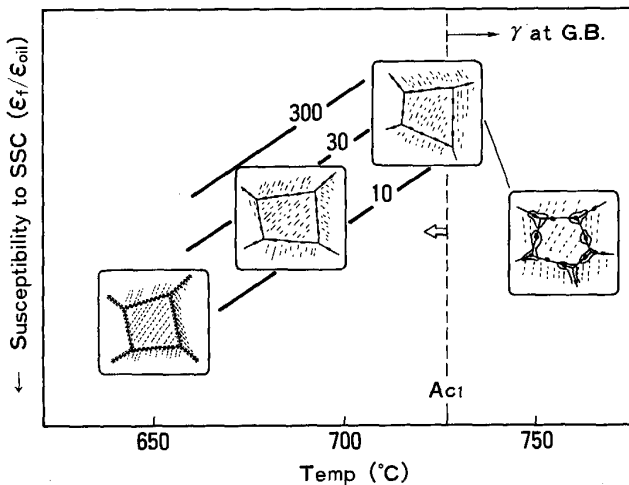


Fig. 5. Schematic diagram on the relationship between the susceptibility to SSC and morphology of cementite in short time tempered steels.

さらに成長して粗粒化する。炭化物（セメンタイト）は旧オーステナイト粒界上の炭化物が最も成長が速く、その成長速度はマルテンサイトラス内、ラス境界、旧オーステナイト粒界の順に速くなる。次に耐 SSC 性と炭化物の形態とを対比させてみると、耐 SSC 性の良い (σ_f が高くしかも $\sigma_f > \sigma_y$) ものは、旧オーステナイト粒界及びラス境界の炭化物が球状化しているか、または、セメンタイトの先端が丸味をおびたものと球状化したものの混在する状態に対応している。炭化物が、さらに成長して一定限度以上に粗粒化すると、割れの発生起点となり SSC 感受性は逆に高くなると推定される。Photo. 3 に見られるような長時間焼もどしが、この状態に相当している。このような SSC 性を低下させるセメンタイト

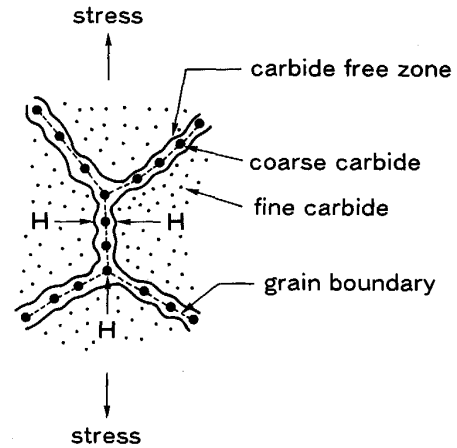


Fig. 6. Schematic illustration of the crack initiation at the prior austenite grain boundary due to the carbide precipitation at the grain boundary.

の凝集・粗粒化を抑制するには、セメンタイトに固溶しやすい Cr の添加またはわずかに固溶する Mo をより多量に添加するか、焼もどし温度を下げるのが有効と考えられる。

以上から、炭化物の析出分布形態と耐 SSC 性は密接な関係があり、炭化物の形態上から耐 SSC 性に対し最適な焼もどし条件が存在するものと推定される。

4.3 粒界炭化物を起点とする旧オーステナイト粒界割れの発生

3.3 項で炭化物は旧オーステナイト粒界において最も析出成長しやすいことを示したが、粒界に炭化物が列状に析出した場合の、旧オーステナイト粒界割れ発生の機構は模式的に Fig. 6 のように考えられる。すなわち焼もどし時に粒界において炭化物が析出・成長する際に周

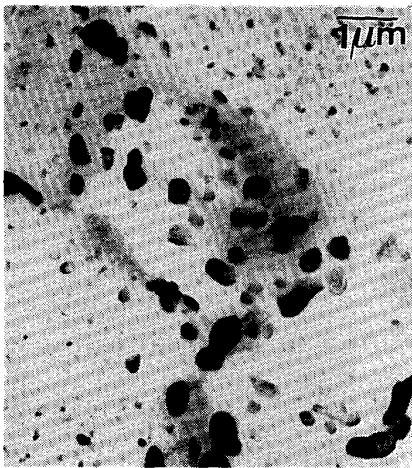


Photo. 3. Coarse carbides in steel T-2 tempered at 700°C for 30 min.



Photo. 4. Voids grown at the grain boundary in the fracture surface after SSC test.

の微細炭化物を凝集し、粒界近傍に微細炭化物の少ない軟化層を形成する。その軟化層は、負荷応力により局部的に塑性変形し、転位が粒界近傍に集積する。水素はエネルギー的に安定な位置である転位の周囲に集積しやすいため、粒界炭化物の周囲は塑性変形による転位の集積と水素の析出によってボイドが形成される。そして次々に形成されたボイドが連結して、水素性粒界割れが進展するものと考えられる。Photo. 4はその一例と思われるもので、粒界面上にある炭化物の周辺が塑性変形を受けて、ボイドを形成したものと考えられる。

4.4 Pの粒界偏析に及ぼすMo添加と焼もどし条件の影響

Pの粒界偏析を抑制するためには、Moの少量添加と600°C以下の低温域または700°C以上の高温域でかつ短時間の焼もどしが有効であることが、実験により明ら

かとなった。この現象はMoの添加によってPの拡散係数が低下する¹⁶⁾ことと、Pの焼もどし温度における平衡偏析濃度が高温になるほど低減すると論じられているMcLEANら¹⁷⁾¹⁸⁾の平衡偏析理論の両者により理解することができる。また、MoはPとの相互作用により、Pの平衡粒界偏析濃度を直接的に低減したとも考えられる。しかし、Fig. 3(b)の550°Cで3600s焼もどし後のMo無添加材に対するMo添加材のPの粒界偏析量の比は、約74%を示しているが、平衡状態に対し焼もどし保持時間が十分とはいえず、また、その比は保持時間の増加と共に減少する傾向がうかがえることから、その影響はあまり大きくないと考えられる。

5. 結 言

短時間加熱の焼入れ焼もどし熱処理により耐SSC性の優れた降伏強度70 kgf/mm²級鋼を開発するために、耐SSC性と成分・焼もどし条件・組織・割れ形態との関連を検討し、以下のことが明らかとなった。

1)短時間加熱焼もどしの場合、耐SSC性の良好な焼もどし温度範囲はAc₁点以下の高温域にある。

2)短時間焼もどし後の組織は焼もどし温度の上昇とともにセメントイト形態が微細針状から球状、粗粒炭化物へと変化し、耐SSC性の良好な領域は、球状化したセメントイトが粒内、粒界に均一に分布した場合である。

3)短時間焼もどし後のSSC破面の破壊形態は、焼もどし温度の上昇とともに粒界割れから全面粒内割れ、更に多くの割れ発生点を含む粒内割れへと変化し、耐SSC性の良好な領域は割れ発生点の少ない全面粒内割れの場合である。

4)粒界割れを助長するPの粒界偏析量は、Moの添加によって抑制され、また低温長時間より650°C以上の高温で短時間の焼もどしの方が減少する。

以上の知見から、誘導加熱のような短時間加熱焼もどしにおいて、少量のMo添加と、Ac₁点以下の高温域焼もどしにより、良好な耐SSC性を得ることが可能になった。

文 献

- 1) E. SATO, M. HASHIMOTO, R. MATSUHASHI and T. MURATA: 2nd Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Kuala Lumpur (1981)
- 2) R. L. MCGLASSON and W. D. GREATHOUSE: Corrosion, 15 (1959), p. 437
- 3) L. R. LOW: Fracture of Engineering Materials (1964), p. 129
- 4) E. D. HONDROS: Proc. R. Soc., A286 (1965), p. 479
- 5) E. D. HONDROS: Met. Sci. J., 8 (1972), p. 110
- 6) M. P. SEAH and E. D. HONDROS: Proc. R. Soc., A335

- (1973), p. 191
- 7) T. INOUE, K. YAMAMOTO and M. NAGUMO: Proc. The Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials (1980), p. 777 [AIME]
- 8) J. KAMEDA: MiCon 82, ASTM, STP792 (1982), p. 33
- 9) P. J. GROBNER, D. L. SPONSELLER and W. W. CIAS: Material Performance, **14** (1975), p. 35
- 10) P. J. GROBNER, D. L. SPONCELLER and D. E. DIESBURG: Trans. ASME, J. Engineering for Industry, **98** (1976), p. 708
- 11) P. J. GROBNER, D. L. SPONSELLER and D. E. DIESBURG: Corrosion, **35** (1979), p. 175
- 12) E. SNAPE: Corrosion, **24** (1968), p. 261
- 13) G. M. WAID and R. T. AULT: Corrosion 79, Paper No. 180, NACE (1979)
- 14) P. J. GROBNER, D. L. SPONSELLER and D. E. DIESBURG: Corrosion, **35** (1979), p. 240
- 15) T. M. SWANSON and J. P. TRAMLER: Materials Performance, **11** (1972), p. 36
- 16) 天明玄之輔, 田中淳一, 山田 真: 鋼中微量元素の偏析と粒界脆化, 微量元素の偏析部会調査報告書 (鉄鋼基礎共同研究会微量元素の偏析部会編) (1976), p. 67
- 17) D. McLEAN and L. NORTHCOTT: J. Iron Steel Inst., **158** (1948), p. 169
- 18) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals (1957) [Oxford University Press, London]