

高 Mo オーステナイト系ステンレス鋼の熱間加工性におよぼす Ni, B の影響

山本定弘*・小林泰男*

Effect of Ni and B on the Hot Workability of High Mo Austenitic Stainless Steels

Sadahiro YAMAMOTO and Yasuo KOBAYASHI

Synopsis:

Effects of Ni content and B addition on the hot workability of austenitic stainless steels containing 4.5~6.2%Mo for sea water applications have been investigated by hot tensile tests and physical analyses of fractured surfaces. Optimum Ni contents were 22% for 25Cr-4.5Mo steel and 17% for 20Cr-6.2Mo steel respectively, since 3~4% δ ferrite remaining in the solidification structure was effective to improve the ductility at temperatures between 1000°C and 1150°C. The addition of 0.002~0.004% B was also effective in the improvement of hot workability of the steels containing δ ferrite less than 4%. It was clarified by Auger Electron Spectrometer and Ion Micro Analyser that the hot workability was greatly affected by the degree of S segregation at grain boundaries, which could be decreased by the existence of small amount of δ ferrite and the segregation of B at grain boundaries.

Key words : austenitic stainless steel; hot workability; segregation; Ni content; B addition; Auger Electron Spectrometer; Ion Micro Analyser.

1. 緒 言

海洋開発の活発化に伴い、構造物、熱交換器、海水淡水化装置等に耐海水材料の需要増加が期待される。従来より耐海水材料としては Cu 合金、Ti が広く用いられているが、近年ステンレス鋼がこの種の用途に注目され、精錬技術、溶接法の進歩及び市場でのステンレス鋼使用環境の多様化などに刺激され、従来の鋼種より大幅に特性が改善された新しいタイプのステンレス鋼が多数開発されている¹⁾²⁾。

代表的な耐海水用オーステナイト系ステンレス鋼(以下 γ 系ステンレス鋼と略す)としては 20/25Cr-17/25Ni-4/6Mo-0.2N の高 Mo γ 系ステンレス鋼があげられるが、これらのステンレス鋼では、耐孔食、耐すき間腐食性の向上の観点から Cr, Mo, N が多量に添加されており、その結果、高温強度の上昇に伴う熱間加工性の低下の傾向がある。汎用の γ 系ステンレス鋼の熱間加工性に関しては、数%の δ フェライトの存在は熱間加工性を向上する³⁾が、それ以上の δ フェライトは熱間加工性を低下させる⁴⁾旨の報告がある。また添加元

素の影響としては、SUS316 に B を 0.004~0.009% 添加することにより熱間での絞り値が向上する⁵⁾⁶⁾、SUS310S では Ca-REM 添加により著しい熱間加工性の改善がみられる⁷⁾等の報告があり、いずれも凝固界面への不純物の偏析が熱間加工性に大きな影響を及ぼすことが指摘されているものの、実際に偏析を確認した報告は少ない。

本報告では Mo を 4.5% から 6.2% 含有する γ 系ステンレス鋼において、Ni, B 添加量, P 含有量を変化させた場合の熱間加工性の变化を熱間引張試験における絞り値により評価し、オージェおよびイオンマイクロアナライザー(以下 IMA と略記する)を用いた界面分析による凝固界面への不純物の偏析の観察結果をもとに解析を行った。

2. 実験方法

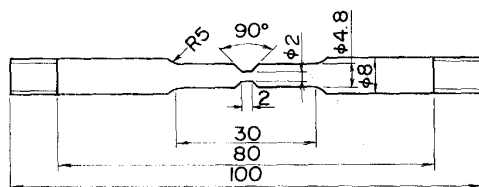
供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。いずれも実験室 50 kg 真空溶解材である。 γ 系ステンレス鋼の耐孔食、耐すき間腐食性は Pitting Index ($PI = Cr + 3Mo + 16N$) とよい相関がある⁸⁾。耐海水用には、 $PI \geq 36$ が

平成 4 年 1 月 21 日受付 平成 4 年 6 月 5 日受理 (Received on Jan. 21, 1992; Accepted on June 5, 1992)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

Table 1. Chemical composition of the alloys (mass%).

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	B	N
1	0.01	0.26	1.54	0.001	0.001	24.7	19.5	4.5	—	—	0.21
2	0.01	0.25	1.47	0.001	0.001	24.5	21.9	4.5	—	—	0.20
3	0.01	0.25	1.48	0.001	0.001	24.6	24.3	4.5	—	—	0.20
4	0.01	0.25	1.51	0.001	0.001	25.0	21.9	4.5	—	0.0022	0.21
5	0.01	0.26	0.72	0.001	0.001	20.3	15.4	6.3	0.7	—	0.19
6	0.01	0.25	0.70	0.001	0.001	20.3	17.4	6.2	0.7	—	0.20
7	0.01	0.25	0.69	0.001	0.001	19.9	19.4	6.2	0.7	—	0.19
8	0.01	0.24	0.70	0.001	0.001	19.8	23.2	6.3	0.7	—	0.20
9	0.01	0.24	0.69	0.001	0.001	19.9	19.3	6.2	0.7	0.0017	0.19
10	0.01	0.24	0.70	0.001	0.001	19.8	19.4	6.2	0.7	0.0039	0.20
11	0.01	0.26	0.71	0.001	0.001	20.2	19.4	6.3	0.7	0.0053	0.20
12	0.01	0.25	0.72	0.001	0.001	20.2	15.4	6.4	0.7	0.0039	0.21
13	0.01	0.25	0.69	0.001	0.001	20.2	17.4	6.3	0.7	0.0061	0.21
14	0.01	0.25	1.54	0.001	0.001	19.8	24.6	4.5	1.5	—	0.18
15	0.01	0.24	1.54	0.006	0.001	19.6	24.6	4.5	1.5	—	0.18
16	0.01	0.26	1.53	0.012	0.001	20.0	25.1	4.6	1.5	—	0.19
17	0.01	0.25	1.54	0.001	0.001	19.9	24.7	4.5	1.5	0.0019	0.20



Sample for Auger analysis

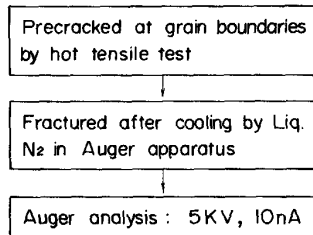


Fig. 1. Procedure of Auger analysis of the fractured surface.

必要であることを考慮して、0.01C-0.001S-0.20Nを基本成分とした 25Cr-4.5Mo 系, 20Cr-6.2Mo 系, 20Cr-4.5Mo 系を選択し, Ni, B, P 量を変化させた。各インゴットの表層柱状晶部分より, 引張方向が柱状晶の成長方向に直角方向となるように平行部が $8\phi \times 15\text{mm}^2$ の引張試験片を採取した。各試験片を 20 Pa の真空下において 1250°C で 5 分間均熱後 1000°C から 1200°C の各温度まで 50°C/s で冷却し 10 秒保持後, 歪速度 10s^{-1} で引張試験を行った。また 1250°C に均熱後, 同温度でも引張試験を実施した。破断後の絞り値により熱間加工性を評価した。

熱間加工性と破断界面における不純物の偏析の関係の解明においては, 熱間引張後の破面には瞬時に酸化層が形成され, そのままではオージェ分析による測定が困難なことから Fig. 1 に示す手法を用いた。2 mm ϕ × 2 mm 2 の平行部を有する特殊試験片を用い, 熱間加工性を調べ

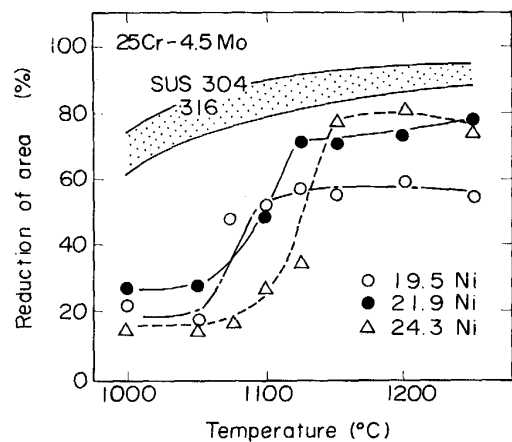


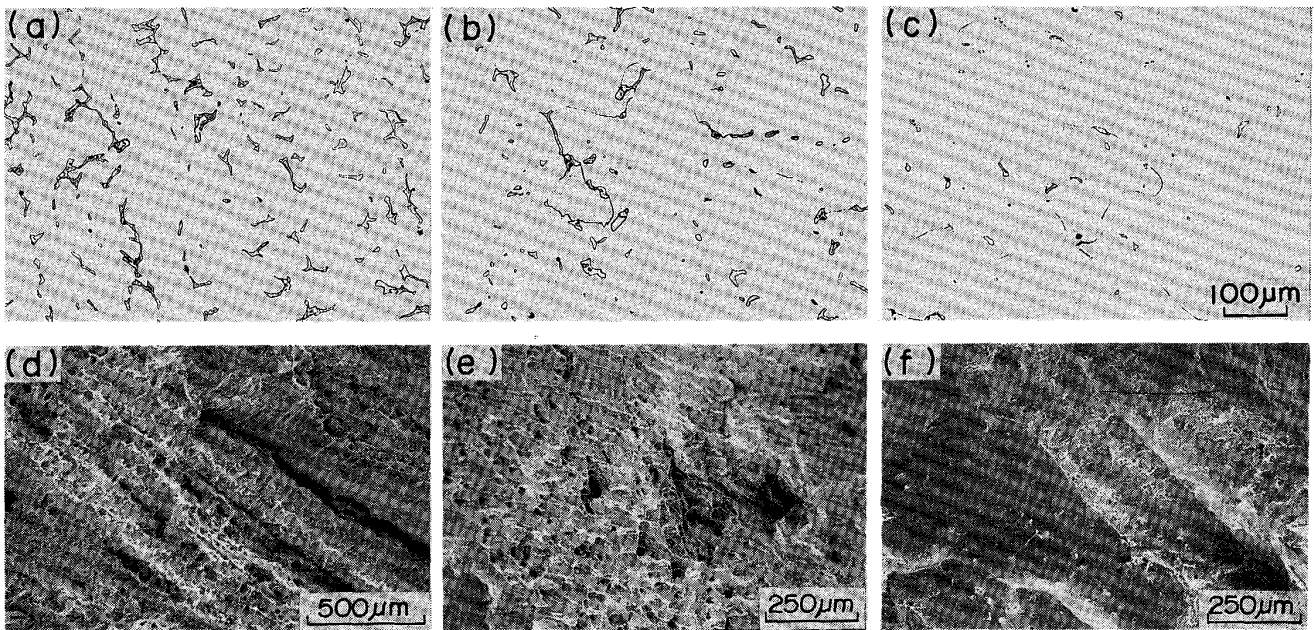
Fig. 2. Effect of Ni content on the hot ductility of 25Cr-4.5Mo alloys.

た場合と同様の熱履歴を与えた後 1050°C において 0.1mms^{-1} の速度で引張ることにより平行部に亀裂を発生させ, その後 He ガスを用い急冷した。試験片の中央部 30 mm 2 を切断し, オージェ分析装置 (VG 製 MK-II 型) 中, $2 \times 10^{-5}\text{Pa}$ の高真空下, 液体窒素温度において破断させ, 新生破面についてオージェ分析を行った。分析時の電圧は 5 kV, 電流は 100 nA である。このようなオージェ分析に併行し IMA による B の粒界偏析の観察を行った。IMA による分析には IMS-3F 分析装置 (CAMECA 製) を使用し, 1 次イオンとして O_2^+ を注入し 2 次イオンとしては BO_2^- を検出する手法⁹⁾を用いた。分析時の電圧は 15 kV, 電流は 0.2 nA である。

3. 実験結果と考察

3.1 Ni の影響

Fig. 2 に Ni 量を 19.5% から 24.3% まで変化させた場合の熱間加工性の变化を示す。図中には汎用の γ 系ステンレス鋼である SUS304, 316 における値も併記した。本成分系は汎用の γ 系ステンレス鋼に比べ



(a)~(c) Microstructures
 (d)~(f) Fractured surfaces at 1100°C
 (a)(d) 19.5%Ni (b)(e) 21.9%Ni (c)(f) 24.3%Ni

Photo. 1. Changes of the microstructure and fracture surface with Ni content in 25Cr-4.5Mo alloys.

1100°C 以下の温度域における絞り値の低下が顕著である。また 25Cr 系と比較した場合、19.5%Ni においては 1100°C 以上での絞り値が 55% 程度で、他の 2 鋼種と比べ熱間加工性が大きく劣る。24.3%Ni では逆に 1150°C 未満の温度域における熱間加工性の低下が認められる。これに対し 21.9%Ni では比較的広い温度領域において良好な絞り値を有している。

Photo. 1 に Ni 量に伴う凝固組織及び 1100°C における熱間引張試験後の破面の変化を示す。19.5%Ni では凝固状態において δ フェライトが 7% 存在しており、熱間引張試験後は δ/γ 界面で延性破壊が生じている。このような δ/γ 界面での破壊の発生が δ フェライト量が少ない 21.9%Ni, 24.3%Ni 鋼に比べ高温域における絞り値が低い原因と考えられる。一方 24.3%Ni では柱状晶粒界に沿った破壊が認められる。このような粒界破壊は 24.3%Ni 鋼においては 1000°C から 1125°C のいずれの温度においても認められた。以上に示したように熱間加工性の観点からの最適 Ni 量は 25Cr-4.5Mo 系の場合は 22% と考えられる。

Cr 含有量に伴う最適 Ni 量の変化を把握するため 25Cr-4.5Mo 系と同じ PI を有する 20Cr-6.2Mo 系において Ni 量に伴う熱間加工性の変化を調べた。Fig. 3 に示すように 15.4%Ni では 1100°C 以上の温度域にお

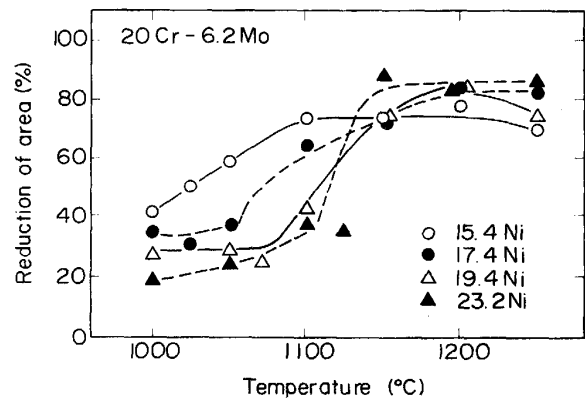


Fig. 3. Effect of Ni content on the hot ductility of 20Cr-6.2Mo alloys.

ける絞り値が、また 23.2%Ni では 1150°C 未満の温度域における絞り値が低い。これに対し 17.4%Ni 鋼ではいずれの温度域においても比較的良好的な熱間加工性を有している。つまり熱間加工性の面からの最適 Ni 量は Cr 含有量により変化し、25Cr-4.5Mo 系では 22%、20Cr-6.2Mo 系では、17% であると考えられる。

Fe-Cr-Ni の三元系状態図において Cr + Ni 量が 40% の断面を考えた場合、Cr 量の増加、Ni 量の減少に伴い凝固形態が γ 凝固から $\delta + \gamma$ 凝固さらに δ 凝固へと変化する。Katayama ら¹⁰⁾はこのような凝固形態と

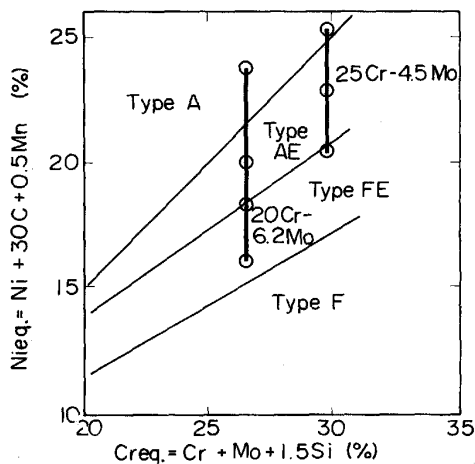


Fig. 4. Change of the solidification mode with $C_{req.}$ and $N_{ieq.}$.

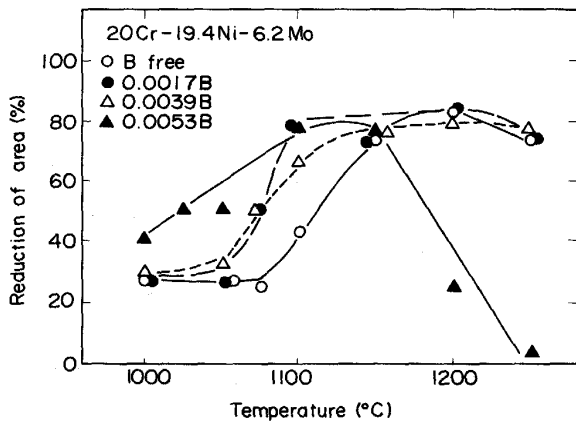


Fig. 5. Effect of B content on the hot ductility of 20Cr-19.4Ni-6.2Mo alloys.

$C_{req.}$, $N_{ieq.}$ との関係について Fig. 4 に示すマップを提案している。この図に今回検討した 25Cr-4.5Mo 系, 20Cr-6.2Mo 系の成分をあてはめてみると、いずれの系も γ 凝固する Type A から初晶 γ 凝固で δ が晶出する Type AE さらに初晶 δ 凝固で γ が晶出する Type FE にわたっている。1100°C 以下の温度域において絞り値が最も低かった 25Cr-24.3Ni-4.5Mo 鋼, 20Cr-23.2Ni-6.2Mo 鋼は共に Type A に属している。この場合、最終凝固部である γ の柱状晶界面に S, P 等の不純物が偏析し、熱間加工性が低下したと考えられる。これに対し、Type AE, Type FE では凝固の最終段階で γ 相に比べ不純物の固溶度が大きい δ 相が数% 存在するため、界面への不純物の偏析が軽減される。但し、 γ 相と δ 相の熱間変形抵抗差に起因する変形能の違いにより δ/γ 界面に応力が集中するため必要量以上の δ フェライトの存在は熱間加工性を低下させる。

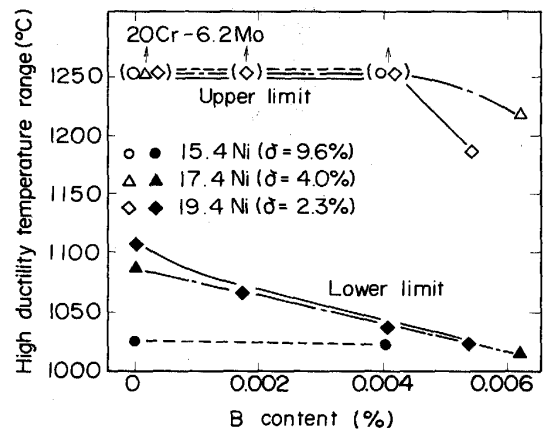


Fig. 6. Change of the high ductility temperature range ($R. A. \geq 50\%$) with B content.

3.2 B の影響

B は自ら粒界に偏析し、S, P の粒界偏析を阻止し、または粒界の整合性を強化し脆化を阻止するとの報告¹¹⁾があるため、1100°C 以下の温度域における熱間引張において粒界破壊を呈した 20Cr-19.4Ni-6.2Mo 鋼について、B 添加量に伴う熱間加工性の変化を調べた。Fig. 5 に示す様に B 量の増加に伴い 1100°C 以下の温度域における絞り値が増加している。しかし、0.0053% まで B 量を増加させると、1200°C 以上の温度域における絞り値が急激に低下し、1250°C ではゼロ延性を示す。従って熱間加工性改善の観点からの B 添加量は 0.002~0.004% が望ましい。

このような B 添加による熱間加工性改善効果と、Ni 量との相関を 20Cr-6.2Mo 鋼について熱間引張試験における絞り値が 50% 以上となる温度域で整理すると Fig. 6 に示すようになる。 δ フェライトが 9.6% 存在する 15.4% Ni では B 添加による改善効果は認められない。これに対し 17.4% Ni 及び 19.4% Ni 鋼では、B 添加により低温域での絞り値が増加し、絞りが 50% を下まわる温度が 30~50°C 低温域へ広がっている。いずれの Ni 量においても 0.004% までの B 添加は、工業的な圧延加熱温度のほぼ上限である 1250°C における熱間加工性を大きく損なわないが、0.004% を超える B の添加は、17.4% Ni 及び 19.4% Ni 鋼のいずれにおいてもゼロ延性温度を 1250°C 以下としている。Photo. 2 に B 添加に伴う 1100°C における熱間引張後の破面の変化を示す。19.4% Ni では B 無添加の場合、柱状晶粒界で破断しているのに対し、0.004% B 添加鋼では粒内延性破壊を呈しており、B 添加による熱間加工性の向上はこのような破壊形態の変化に対応している。一方 15.4% Ni 鋼では B 添加にかかわらず破壊はいずれも

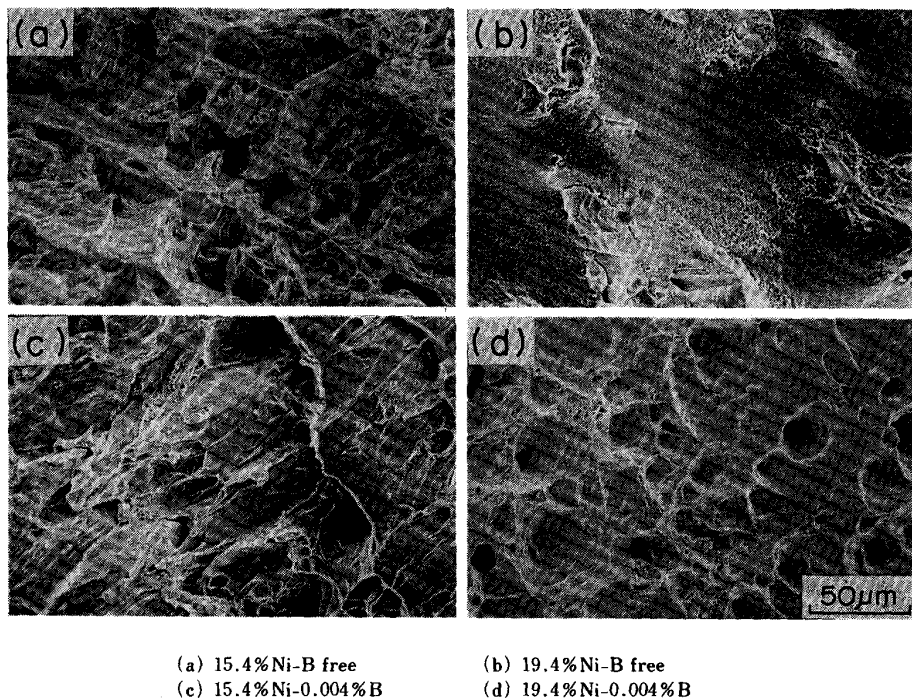


Photo. 2. Change of the fracture surface of the 20Cr-6.2Mo alloy with B addition.

δ/γ 界面で生じている。

このような B 添加による熱間加工性の向上効果を 25Cr-22Ni-4.5Mo 鋼, 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼についても調査した。絞り値が 50% を超える下限温度は 0.002~0.004% B の添加により 50°C 低下し, 低温域における熱間加工性の向上が認められた。Fig. 6 に示した 20Cr-15.4/19.4Ni-6.2Mo 鋼における B 添加の影響も含めて, B 添加による熱間加工性の向上効果が認められるのは, 主に Fig. 4 の Type A の領域に相当する。従って B 添加は規格等により γ 凝固とならざるを得ない成分で有効である。

3.3 凝固界面への元素の偏析

前節で示した様に耐海水用高 Mo γ 系ステンレス鋼の熱間加工性は汎用の γ 系ステンレス鋼である SUS304, 316 に比べ低い。その熱間加工性の改善には次の方法が有効である。(1)Cr-Ni バランスの最適化により, 凝固形態を γ 凝固から $\delta+\gamma$ 凝固とし, δ フェライトを数% 存在させる。(2) γ 凝固が主体となる場合は 0.002~0.004% の B 添加を行う。本節では凝固界面への元素の偏析挙動をオージェおよび IMA 分析により調査し, 上記方法により熱間加工性が改善される機構について検討を加える。

Photo. 1, 2 に示したように高 Mo γ 系ステンレス鋼は 1100°C 以下の温度域で粒界破壊を呈し, 熱間加工性が低下した。このような破壊は不純物元素の粒界偏析

による粒界強度の低下に起因すると思われるため, 熱間引張により粒界に亀裂を入れたサンプルをオージェ中液体窒素で冷却した後, 破壊し, 分析を行った。熱間変形により生じた破断面をその場でオージェ分析することにより, White¹²⁾, Yamaguchi¹³⁾らは粒界への S, P の偏析を確認しているが, 彼ら自身指摘しているように, 拡散速度の速い熱間での破断時に自由表面に偏析した可能性も全面的には否定できないため, 本報告では上記した様に熱間で粒界に予亀裂を入れ, 分析を行う新生面は液体窒素温度で発生させる手法を用いた。

Fig. 7 に代表的な γ 凝固成分である 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼を 1250°C に加熱後 1050°C で予亀裂を入れたサンプルをオージェ中で破壊し, 破面のオージェ分析を行った結果を示す。領域 a は熱間引張時に生じた粒界破面で, C と O の著しいピークが観察され, 真空中 (20 Pa) での熱間引張時, およびその後の大気中での放置時に破面に酸化層が形成されたことを示している。これに対し, オージェ中での破壊により生じた新生粒界破面である領域 b では S の著しいピークとともに P のピークも認められ, 本手法により, 熱間引張において生じる粒界破面のオージェ分析が可能であることがわかる。また, 新生粒内破面である領域 c では S, P のピークはほとんど観察されない。新生粒界破面における P のピークは S のピークに比べ著しく小さく, また新生粒内破面のピークに比べても際立った差がないことか

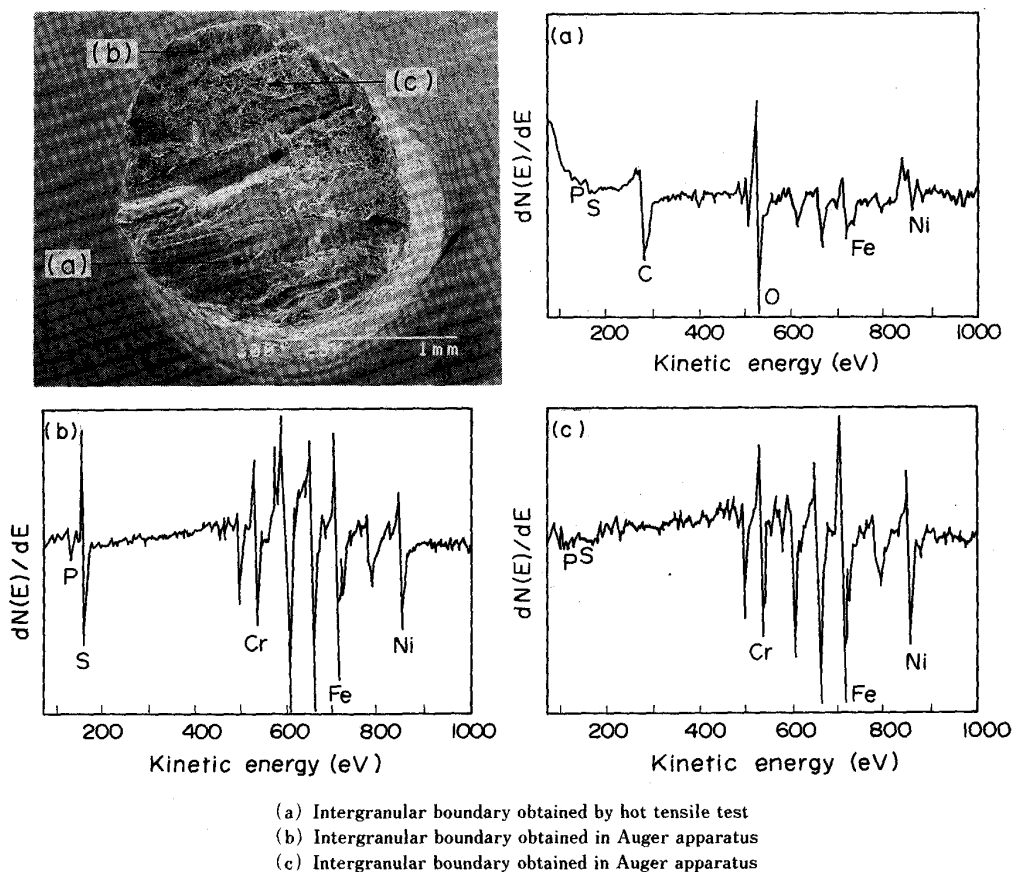


Fig. 7. Auger spectra of the fracture surface in 20Cr-25Ni-4.5Mo alloy.

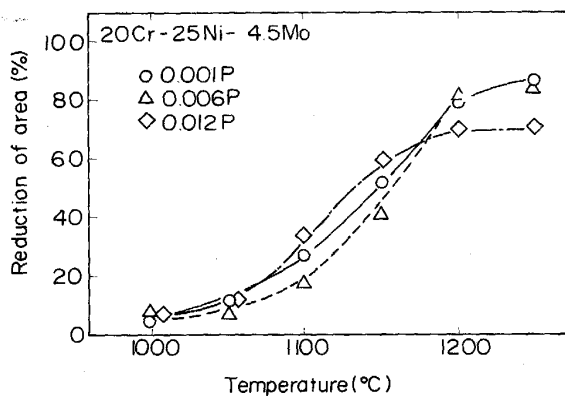


Fig. 8. Effect of P content on the hot ductility of 20Cr-25Ni-4.5Mo alloys.

ら、本報告で対象としている 1000°C 以上の温度範囲では P の偏析の影響は小さいと考えられる。Fig. 8 には P の影響を把握するため凝固界面に不純物が最も偏析しやすい γ 凝固タイプである 20Cr-25Ni-4.5Mo 鋼において P 含有量を 0.001% から 0.012% まで変えた場合の熱間加工性の変化を示す。0.012% P 鋼では 1200°C 以上の温度域における熱間加工性が若干低下するが、それ以下の温度域では P 量に伴う絞り値に有意差は認め

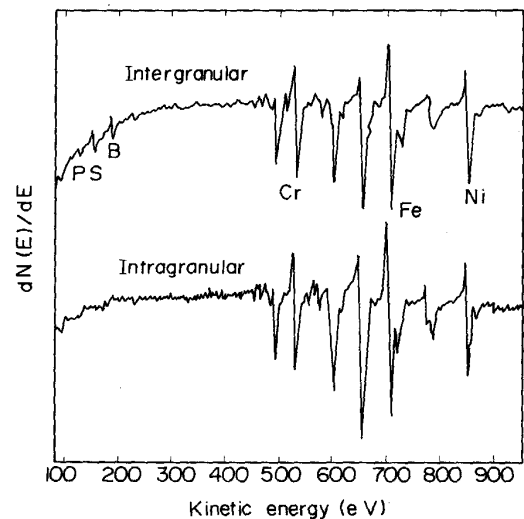


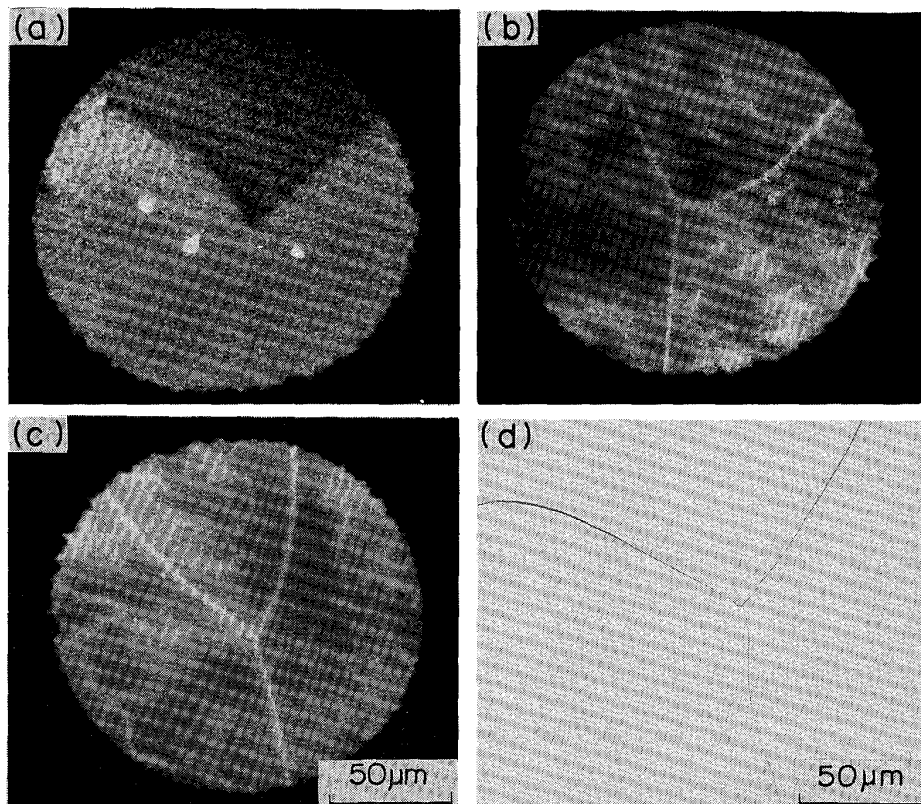
Fig. 9. Auger spectra of the fracture surface in 20Cr-25Ni-4.5Mo-0.002B alloy.

られない。従って γ 凝固する鋼において 1100°C 近傍の温度域において熱間加工性が低下するのは S の粒界偏析によるものである。

Fig. 9 に B 添加により 1100°C 以下の温度域における熱間加工性が改善された 20Cr-25Ni-4.5Mo-0.002B

鋼において同様な手法を用い、粒界破面及び粒内破面のオージェ分析を行った結果を示す。粒内破面には P, S, B のいずれのピークも観察されていないのに対し、粒界破面では B 及び S のピークが認められ、これらの元素が粒界に偏析していることを示している。但し S の偏析の程度は (S/Ni) 粒界 = 0.21 であり、Fig. 7 に示した B 無添加鋼における値 (S/Ni) 粒界 = 1.57 の 14% と軽減されている。B は BC, BN, Cr_2B 等を形成する可能性があるが、Fig. 9 に示した粒界破面のオージェ分析において C, N のピークが認められないこと、粒界破面と粒内破面における Cr/Ni ピーク比に著しい差がないことから、これらの化合物は形成されおらず、従って B は粒界に固溶状態で偏析していると考えられる。このように、B は粒界に偏析し、熱間加工性を低下させる S の偏析を抑制することにより加工性を改善する。低合金鋼においては、B は変態時の γ 粒界におけるフェライトの形成を抑制し、ベイナイトまたはマルテンサイト変態を促進させるために、0.0005~0.002% 添加される場合がある。この場合、B を固溶状

態で粒界に偏析させる必要があり、B と親和力の強い N を Ti または Al により固着している。 γ 系ステンレス鋼における BN の溶解度に関する報告はないため低合金鋼の γ 域における Chipman ら¹⁴⁾の値を用いると、本報告で対象としている 0.20% N 鋼に 0.002% の B を添加した場合、1100°C では固溶 B 量はわずか 0.0006% しか存在せず、残りの 0.00194% の B は BN として存在することになる。この計算結果はオージェ分析結果と大きく異なっている。 γ 系ステンレス鋼における N の溶解度は Cr 量の増加に伴い増すことが報告されており¹⁵⁾、BN の溶解度も低合金鋼に比べ γ 系ステンレス鋼では著しく増加しているものと思われる。このように、 γ 系ステンレス鋼では、高 N レベルにおいても N の固着などの特殊な処理を実施しなくても、固溶 B の有する効果を有効に活用できる。粒界における B の偏析挙動を IMA により調査した。Photo. 3 に 1250°C に 5 分加熱後、室温まで 200°C/s で急冷した場合及び、1250°C に加熱後 1100°C まで 50°C/s で冷却し 1 秒または 10 秒保持後急冷した場合の粒界における B の偏



(a) BO_2 image 1250°C WQ
 (b) BO_2 image 1250°C-1150°C 1 sec WQ
 (c) BO_2 image 1250°C-1150°C 10 sec WQ
 (d) Microstructure 1250°C WQ

Photo. 3. BO_2 ion images and related microstructure of the 20Cr-25Ni-4.5Mo-0.0019B alloy.

析を BO_2^- 2 次イオン像を用いて調査した結果を示す。1250°C から急冷した場合においては粒界への B の偏析は認められないのに対し、1100°C 1 秒保持材では粒界への B の偏析が確認できる。このことは 1250°C での加熱時には B は粒界に偏析していないが、その後の冷却過程及び保持時の合計 4 秒間に粒界に偏析したことを示す。このような短時間における粒界への B の偏析については William ら¹⁶⁾がオートラジオグラフィック法¹⁷⁾を用いて調査しており、SUS316 では 1150°C 以上から 50°C/s で冷却した場合においても粒界への B の偏析を確認している。彼らはこのような短時間における B の粒界偏析機構について、B と Vacancy の複合体の移動による非平衡偏析を提案している。以上の結果に Fig. 7, Fig. 9 における破断面オージェ分析結果を加味すると、B は変形温度に到達時にすでに粒界に偏析しており、その後の S の偏析を抑制することにより熱間加工性を向上させると考えられる。

また Fig. 2 において、熱間加工性が最も優れていた δ フェライトを 5% 有する 25Cr-21.9Ni-4.5Mo 鋼において、 δ/γ 界面のオージェ分析も行ったが、S の偏析の程度は (S/Ni) 粒界 = 0.12 であり、Fig. 7 に示した γ 凝固鋼の界面の 1/10 以下であった。以上のオージェおよび IMA 分析結果をもとに高 N を含有する高 Mo γ 系ステンレス鋼の熱間加工性について次のことが確認された。(1) 熱間加工性は主に凝固時に γ 粒界に偏析する S により支配され P の影響は小さい。(2) B はごく短時間に自ら粒界に偏析し、その後の S の偏析を抑制する。(3) Cr-Ni バランスの最適化により γ 凝固を避け δ フェライトを数% 存在させることにより粒界の S の偏析は大幅に減少する。

4. 結 言

Mo を 4.5% から 6.2% 含有する耐海水性オーステナイト系ステンレス鋼の熱間加工性におよぼす Ni, B, P の影響及び物理機器による凝固界面の観察を行い、熱間加工性の支配因子を検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

(1) 熱間加工性の観点からの最適 Ni 量は 25Cr-4.5Mo 系では 22%, 20Cr-6.2Mo 系では 17% である。

この場合凝固組織はオーステナイト単相にはならず δ フェライトが 3~4% 存在する。

(2) 熱間加工性におよぼす B の影響は Ni 量により異なり、 δ フェライト量が 4% 以下の場合には 0.002~0.004% の添加により熱間加工性が向上する。B 添加は規格により γ 凝固とならざるを得ない成分系で特に有効である。また検討した範囲内では P の影響は小さい。

(3) 凝固界面のオージェおよび IMA 分析により、高 Mo オーステナイト系ステンレス鋼の熱間加工性は粒界に偏析する S により支配され、Ni は凝固形態を変化させ、また B は自ら粒界に偏析することによりともに S の偏析を抑制し熱間加工性を向上させることが明らかになった。

文 献

- 1) R. M. Davison, T. R. Laurin, J. D. Redmond, H. Watanabe and M. Semchysen: *Material & Design*, **7** (1986), p. 111
- 2) 西 植夫: 配管技術 (1988), p. 62
- 3) L. Myllykoski and N. Suutala: *Met. Technol.*, **10** (1983), p. 453
- 4) J. H. Decroix, A. N. Neveu and R. J. Castio: *Deformation under Hot Working Conditions* (1968), p. 135 [The Iron and Steel Institute]
- 5) D. L. Loveless and F. K. Bloom: *The Iron Age*, **20** (1957), p. 95
- 6) S. R. Keown: *Scand. J. Metall.*, **2** (1973), p. 59
- 7) Y. Ohmori and Y. Maehara: *Material Science and Technology* (1986), p. 595
- 8) K. Masamura, S. Yamamoto and I. Matsushima: *Corrosion/86* (1986) 172
- 9) S. Hashimoto, S. Doi, K. Takahashi, M. Terasaka and M. Iwaki: *Material Science and Engineering*, **90** (1987), p. 119
- 10) S. Katayama, T. Fujimoto and A. Matsunawa: *Transactions of JWRI*, **14** (1985), p. 123
- 11) 根本力男: 第 104・105 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 213
- 12) C. C. White, J. H. Schneibel and R. A. Padgett: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), p. 595
- 13) S. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Matsumiya and S. Hayami: *Met. Technol.* (1979), p. 170
- 14) R. W. Fountain and J. Chipman: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), p. 559
- 15) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎, 内藤武志: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 123
- 16) T. Williams, A. Stonehan and D. Harries: *Met. Sci.* (1976), p. 14
- 17) D. Hughes and G. Rogers: *J. Inst. Met.* (1967), p. 299