

高強度鋼の遅れ破壊

松山 晋作*

Delayed Fracture of High Strength Steels

Shinsaku MATSUYAMA

Key words: delayed fracture; high strength low alloy steel; ultrahigh strength steel; grain boundary fracture; cleavage fracture; hydrogen embrittlement; heat treatment; evaluation of fracture susceptibility.

1. はじめに

高強度鋼が遅れ破壊に敏感であることは、1950年代の航空機¹⁾に始まり、1960年代の橋梁・建築構造物²⁾、1980年代の自動車³⁾など、苦い破壊経験と多くの研究から知られてきた。その結果、橋梁等に用いられる高力ボルトなどでは、引張り強さ1.2GPa以上は不可という限界を設けることによって、遅れ破壊の危険性を消極的に回避している。

近年、大気汚染や騒音などの環境破壊対策の観点から、自動車の燃費向上を目的とした軽量化が必至となっている⁴⁾。これが遅れ破壊の危険限界強度を向上させて鋼の高強度化を図る強い動機となり、廉価な低合金鋼で引張り強さ1.5GPa級以上の実用化に努力がはらわれている。

本稿では、主として1985年以降のこれら低合金鋼の研究状況について紹介する。それ以前の研究状況は他の総説等^{2)5)~7)}に述べられているので参照されたい。

2. 遅れ破壊の発生限界強度の向上

2.1 熱処理強化型低合金鋼

実用鋼で自然環境下の遅れ破壊が問題となったのは主として焼戻しマルテンサイト系である。その特徴は以下のように要約できる。

- 1) 引張り強さ $\geq 1.2\text{GPa}$ 、 $\text{HRC} \geq 38$ の強度レベルで感受性が增大する。
- 2) 低温焼戻し脆性の起きる620K (350°C) 付近の温度範囲で感受性が最大になる。
- 3) 旧オーステナイト粒界割れが支配的である。

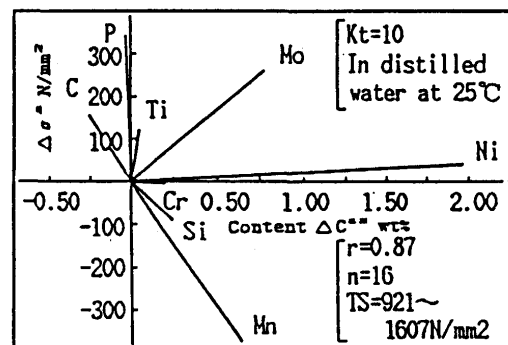
これらの特徴は、旧オーステナイト粒界に、620K付近で粒界炭化物が形成され転位の障害になること、それとともにP, Sの偏析、水素の集積により粒界の凝集力が低下すると説明される。

そこで少なくとも粒界割れを起こさないようにすれば、遅れ破壊の発生限界強度を1.2GPa以上に向上させることが可能である。そのためには、

- 1) 不純物P, Sを極力減らす。同時にP, Sの共偏析を促すMnも減らす。
- 2) 焼戻し温度を粒界炭化物が凝集する高温に設定する。それによる強度低下を焼戻し軟化抵抗を増大させる元素添加で補う。あるいは粒界炭化物の析出しないベイナイト組織にする。
- 3) Ti, Nb, Vなどの添加により結晶粒を微細化して遅れ破壊感受性を高めることなく高強度化する。

Table 1はこのような設計思想の下に提案された代表的な鋼種 ($\sigma_B \geq 1.4\text{GPa}$) である。

合金元素の影響については、Hasegawa ら⁸⁾がAISI 4140



* $\Delta \sigma: \sigma - \sigma_0$

σ (N/mm²): Delayed failure strength in 100 h on each steel

σ_0 (N/mm²): Delayed failure strength in 100 h on AISI 4140

** $\Delta C: C - C_0$

C (wt%): Content on each steel

C_0 (wt%): Content on AISI 4140

(AISI 4140: 0.40% C-0.24% Si-0.82% Mn-0.025% P-
0.17% Cr-0.20% Mo)

Fig. 1. Effect of alloying elements on delayed failure strength⁸⁾.

Table 1. Delayed fracture resistant high strength steels with UTS \geq 1.5GPa.

| Steel | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | other | Application | Ref. |
|-------|------|-------|------|--------|--------|------|------|------|-----------|-------------|------|
| 1 | 0.40 | 0.06 | 0.52 | 0.007 | 0.005 | 0.30 | 1.00 | 0.62 | Ti=0.050 | bolt | (8) |
| 2 | 0.29 | 0.95 | 0.54 | 0.010 | 0.025 | — | 1.99 | 0.50 | V=0.20 | bolt | (12) |
| 3 | 0.28 | 1.44 | 0.82 | 0.008 | 0.003 | — | — | — | Ca=0.0025 | PC bar | (13) |
| 4 | 0.34 | 0.22 | 0.36 | 0.011 | 0.012 | 0.05 | 1.26 | 0.40 | Nb=0.019 | bolt | (14) |
| 5 | 0.33 | <0.10 | 0.30 | <0.015 | <0.005 | — | 1.2 | 1.0 | V=0.3 | bolt | (15) |
| 6 | 0.53 | 0.27 | 0.45 | 0.009 | 0.005 | — | 1.05 | 0.30 | Nb=0.024 | spring | (22) |

Heat treatment: 1~5 \rightarrow QT, 6 \rightarrow ausformed QT

鋼をベースとしてFig. 1のようにまとめている。

Pは粒界凝集力の低下, Sはさらに腐食環境での水素吸収促進の触媒作用⁹⁾で有害。Moは焼戻し軟化抵抗増大と遅れ破壊の起点になる孔食の抑制, Tiは結晶粒微細化と水素の不可逆トラップ¹⁰⁾の効果で、いずれも有益。C増量は粒界炭化物が増えて有害¹¹⁾であるが、高温焼戻して1.5GPa以上の高強度を得るには必要。ここまでは一致した見解が得られているが、Si, Crの効果は見解の分かれるところである。たとえば、P, S, Mnが同一でもCrを増量すると粒界破壊が生じにくくなる結果もある (Table 1, steel 2)¹²⁾。これはCrによる焼戻し軟化抵抗増大が主な原因である。Siは粒界に偏析すれば有害であるが、焼戻し第3段階を高温側へシフトさせる効果の点では有益であるという見解もある⁵⁾。また、高井ら¹³⁾によればSiとCaを複合添加すると破壊感受性が低下する (Table 1, steel 3)。これは粒界に析出するMnSをCaSがとって代わって介在物形態を粒状に変化させ、水素の有効なトラップサイトにするからであるという。なお、低Si鋼にCaを添加しても改善はみられない⁹⁾。

津村ら¹⁴⁾はNb添加で遅れ破壊の発生なしに強度・靱性バランスの向上が可能であることを示した (Table 1, steel 4)。また、木村ら¹⁵⁾はMo, Vの焼戻し2次硬化鋼を提案しコンロッドボルトに適用した (Table 1, steel 5)。

次に、熱処理による改善をみよう。

誘導加熱焼入れは結晶粒の微細化により高靱性・高強度化が可能である¹⁶⁾。また焼戻しにも誘導加熱を応用して耐遅れ破壊性を改善した例¹⁷⁾がある。

A₃とA₁の中間温度から焼入れ (intercritical quenching)、焼戻しマルテンサイトとフェライトの2相組織にすると遅れ破壊感受性が低下する¹⁸⁾¹⁹⁾。2相組織のフェライトは針状となって強度維持に役立つとともに、マルテンサイトの応力集中を緩和してき裂の進展を妨げると説明されている。

下部ベイナイトは高強度が得られて、しかも粒界炭化物が生じないので粒界割れを起こしにくい。特にばねのように高降伏点を要求する材料ではこれが利用されている²⁰⁾。ベイナイトで強度を向上させるためには、C量の増加が避けられない。Fukuiら²¹⁾はオーステンパー処理を適用した耐遅れ破壊性ベイナイト鋼板の開発に当たり、高炭素化によるM_s点の低下と焼戻し温度の上昇の関係から、Fig. 2に示す交差領域の炭素量 (C=0.55%) が最適であることを見出した。炭素量がこれより少ないと、M_s点が上昇し焼戻しマルテン

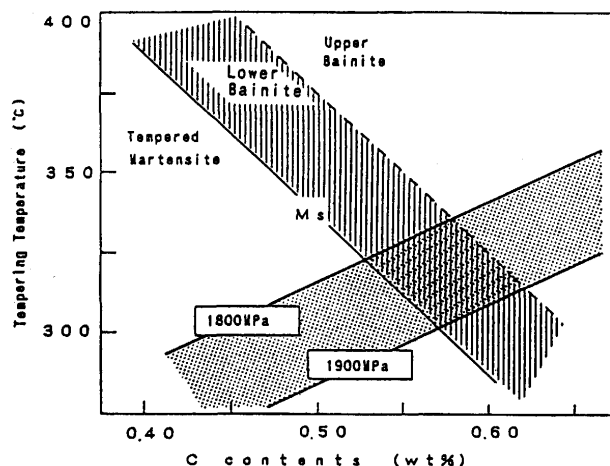


Fig. 2. Relation between C-contents and tempering temperature in high strength bainite steel²¹⁾.

サイトが増加するとともに、焼戻し温度を下げなくてはならない。また、SUP10をベースに、Mn, P, Sを低減, Cr, Mo, Nbを添加して、オースフォーム処理により1.8GPa級の高強度耐遅れ破壊性のばね鋼が開発されている (Table 1, steel 6)²²⁾。

表面処理も高強度鋼の遅れ破壊に対する重要な因子である。とくに電気Znめっき時の残留水素によるトラブルは後を絶たない。ベイキングは通常463K (190°C) で3時間程度が多く採用されているが、水素が抜けにくい場合は190°C \times 24hが必要という基準を設けている例²⁰⁾もある。実用強度の限界は、使用環境から腐食反応で侵入する水素量の場合にはHRC38とすればよいが、めっきの場合にはHRC32以上が要注意である²³⁾。他方、陰極防食型被膜の破壊・消失によって使用中に水素発生反応が起きて破壊する例²⁴⁾もある。

高力ボルトの素材である冷間鍛造用線材の伸線潤滑下地処理として磷酸Znが使用されてきた。これがその後の焼入れ焼戻し処理で分解して燐が鋼中に拡散し、粒界に強度の偏析を起こすことが明らかになった⁸⁾。現在では石灰石鹼・テフロン潤滑²⁵⁾などの改良が行われている。

ガス浸炭では変成ガス中のH₂が鋼中に残存して割れを発生することがある²⁶⁾²⁷⁾。焼入れ直後の水素量の75%が逃散する時間は、常温で400h, 493K (220°C)大気中で8h, 473K (200°C)真空中なら0.5hとなるから、迅速で確実な脱ガスを行うには真空中か不活性ガス中の焼戻しが推奨される。

表面処理としては、その他に、ショットピーニング²⁸⁾、礪

化処理²⁹⁾により耐遅れ破壊性が向上する例がある。

2.2 冷間加工強化型炭素鋼

PC鋼線やばね用の鋼線など冷間加工で強化した材料は、焼戻しマルテンサイト鋼より遅れ破壊発生の限界強度が高いことが知られているためか、材質改善の研究例は多くない。しかし水素が入る条件では遅れ破壊を生じないわけではない。末広ら³⁰⁾は市販のPC鋼線を引張り強さの80%でFIP試験を行い、引張り強さと破壊時間の関係を求めた。引抜き材は焼入焼戻材の延長線にあって高強度になるほど破壊時間が短くなる。き裂は加工方向に伸ばされた粒界やパーライト・ラメラに沿って生ずる。

2.3 析出強化型高合金鋼

マルエージ鋼は遅れ破壊限界強度が焼戻しマルテンサイト鋼よりも高いが、水素により粒界割れを生ずることが知られている。とくにunder agingでは、大気中で遅れ破壊を起こす。Fig. 3は水素脆化度(引張り試験で歪み速度 $10^{-2}/s$, $10^{-4}/s$ の時の絞り ϕ_1 , ϕ_2 とすると、 $(\phi_1 - \phi_2) / \phi_1$ を%表示で示す。大きいほど水素脆化が著しい)に対する合金元素の影響を示した細見ら³¹⁾の結果で、矢印は元素増量の方向を示している。MoはAl, Tiに較べて破壊感受性を高めることなく高強度化できるが、Al, TiでもCoを同時添加すれば高強度化が図れる。Niは単独添加で脆化度を低下させ高強度化ができる。これらの改善効果は主に粒界での粗大析出物が消失することによるものであるという。

Asayamaら²⁴⁾はAl-IVD被膜を施した析出強化型高強度ステンレス鋼(PH13-8Mo, HRC \approx 46)のボルトの遅れ破壊例を詳しく調査している。原因は低温で析出するAl析出相によるもので、Cを増量して炭化物析出によりAl相の析出を抑制すると遅れ破壊が防止できる。

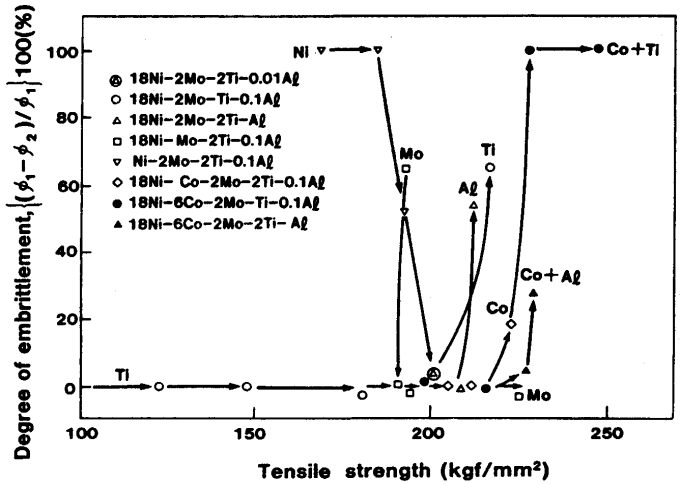


Fig. 3. Effects of tensile strength and increasing alloying additions on the degree of embrittlement of Ni-Co-Mo-Ti-Al maraging steels³¹⁾

3. 破壊の機構

3.1 き裂進展

水素によるき裂の進展速度は、 K の増大とともに三つの領域を示す。Stage Iは K_{th} 以上で K とともに増加する領域、Stage IIは K に依存しない領域、Stage IIIは再び K とともに増大して不安定破壊発生限界 K_q (破壊靱性値 K_c とは必ずしも一致しない)に達する領域である。

Stevensら¹⁰⁾はStage I,IIの領域での水素集積の挙動を次のように描出している。

K_{th} では塑性域は小さく水素のき裂先端への集積は弾性応力場との相互作用が支配的となる。不純物偏析や析出物の

Table 2. Classification of hydrogen traps in ferritic steels at 25°C³²⁾.

| Type of trap | Exemple | Interaction energy kJ/mol | Character at RT | Type of trap | Exemple | Interaction energy kJ/mol | Character at RT | |
|-----------------------|-------------|---------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------|-------|
| diffusion site | — | 8 | most reversible | two-dimensional traps | particle / matrix interface | | | |
| atomic traps | Ni | (8)* | reversible | | TiC | 77~87 | irreversible | |
| | Mn | (9) | | | Fe ₃ C | 67~77 | | mixed |
| | Cr | (10) | | | AlN | 48~58 | | |
| | V | (15) | | | MnS | — | mixed | |
| | Ce | (15) | oxydes | — | mixed | | | |
| | Nb | (15) | | grain boundaries | 29~58 | mixed | | |
| | Ti | 26 | | twin | — | reversible | | |
| uni-dimensional traps | dislocation | 24~30 average | reversible | internal surface | 67~96 | mixed | | |
| | | | | triple grain boundary | >77 | probably irreversible | | |
| | | | | three-dimensional traps | cavity | >29 | mixed | |
| | | | | particles | — | mixed | | |

* the values in parentheses are calculated from the interaction energy measured in Ti-H.

存在によって粒界の凝集力が低下していれば、粒界破壊が起きる。水素供給源が内部にあって有限の場合（めっきの残留水素など）は、き裂近傍のトラップサイトの影響を受け、特にTiCのような強力な不可逆トラップ（水素との結合エネルギーが67kJ/mol以上、Table 2³²⁾参照）による水素集積の遅れが生ずる。他方、水素供給源が外部にあって強力な場合（陰極チャージ、H₂ガス環境など）は、不可逆トラップは飽和してトラップの効果を失い、K_{th}への影響はなくなる。

Stage IIになると塑性域が大きくなり、水素の集積には転位による輸送が大きな役割を演ずる。同時に、き裂先端の鈍化、分岐、局部軟化（HELP, Hydrogen Enhanced Local Plasticity）などが起きて、き裂速度のK_I依存性は一様ではなくなる。そのため破壊様式は、擬へき開（QC）、Tearing Topography Surface（TTS）³³⁾、延性（MVC）など低強度鋼で生ずる破面形態がみられるようになる。

き裂進展挙動については、K_I依存性のないstage IIがkineticな取り扱いで興味を持たれている。

Gerberichら³⁴⁾は、き裂先端の塑性域で新しいき裂が発生するプロセス領域（Fig. 4）を考え、破面観察からこの水素の拡散とトラッピングの挙動をFig. 5のように考えた。723K（450°C）焼戻し（σ_B=1.4GPa）では、粒界にある介在物に水素が集まり、ここをトリガーにして粒界割れを起こす。前進した粒界割れ部に取り残された部分は延性リガメントになりき裂を停止させる。水素がき裂先端の粒界トリガーに集まると再び粒界割れが前進して同じプロセスを繰り返す。各プロセスで前進する距離、すなわちプロセス領域の大きさは100~200μmである。一方、503K（230°C）焼戻し（σ_B=1.8GPa）の場合は、マルテンサイト・ラス境界に水素が集まる。ラス境界が粒界と交差するところがト

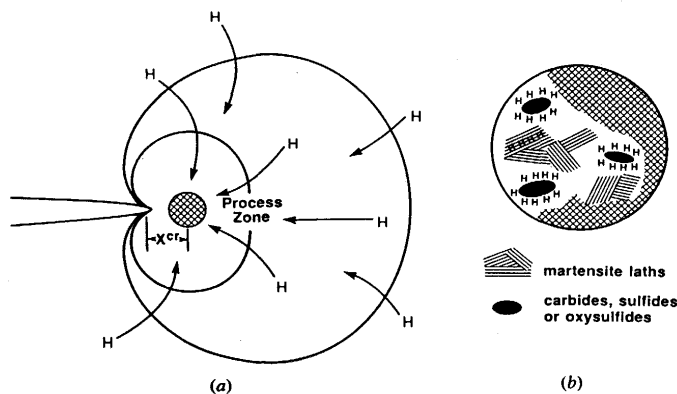


Fig. 4. Process zone (a) location at a critical distance and (b) details showing potential trap sites³⁴⁾

† 微細なディンプルやマイクロ塑性的ティアリッジで構成される破面で、き裂発生核になる炭化物などの界面が微細に分散する組織に生ずる。水素チャージしたパーライトの破面などに見られる。

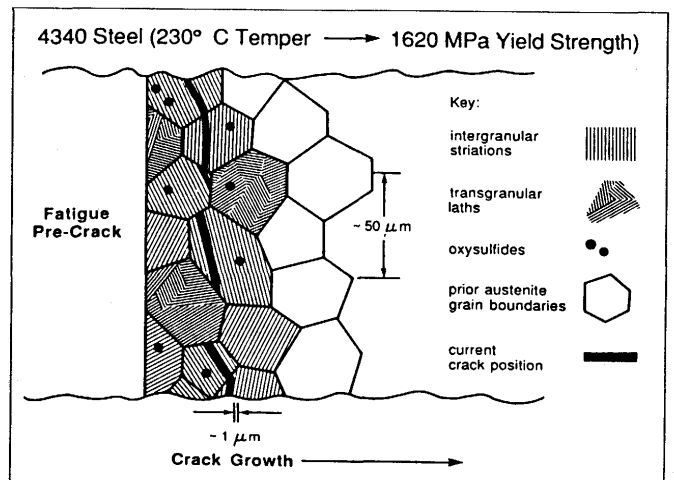
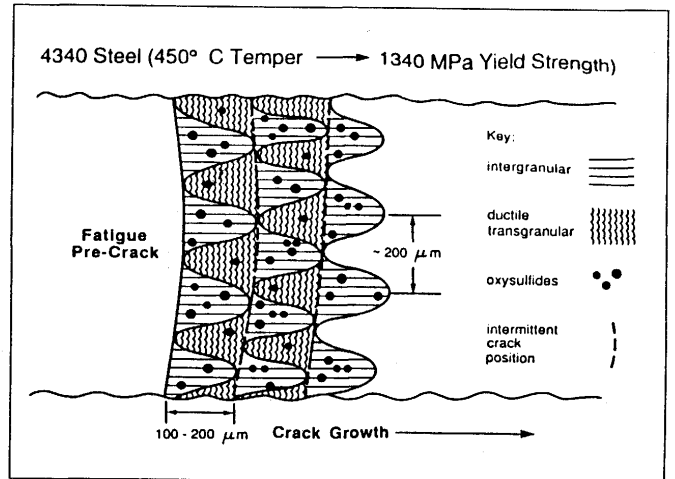


Fig. 5. Schematic of the step-wise fracture process occurring in 450°C and 250°C tempered conditions³⁴⁾

リガーになりラス間隔ごといき裂が進む。き裂の方向が最大引張り応力方位からはずれるとラスに沿ったへき開により粒内割れを生ずる。このプロセスの繰り返される領域はラス間隔で1μm程度である。

3・2 外部水素と内部水素

き裂への水素供給源が外部にあるか内部にあるかでき裂の進展挙動が異なるのは、前述のトラップの効果だけではない。まず外部水素ではき裂先端の水素侵入過程（吸着・吸収）が一つの律速過程になる。水素ガス中でのマルエージ鋼の遅れ破壊は、塑性変形によって活性な新生面ができると水素が侵入して割れが発生する事実³⁵⁾や、酸素をドープした水素ガス中でのき裂進展ではき裂が定常進展する限界K_I値が存在し、これ以下ではK増加にもかかわらずき裂が停止することがあるが、Kが大きくなり塑性変形によって新生面の出現速度が大きくなると水素吸収が早くなるためき裂が安定に進行する³⁶⁾などは、この例である。

陳ら³⁷⁾は、1.4GPa級のSNM439について、水素予チャージ材（内部水素）と水中での実験（外部水素）のき裂の分岐が、後者の方が低き裂速度（低K_I値）で起きることを

観察している。これを水素の応力誘起拡散経路と塑性変形による転位のトラップ、最大3軸応力位置の関係から考察している。

3.3 破面の様相

山田ら^{38)~40)}は、1.7~2.0GPa級の焼戻しマルテンサイト鋼の平滑試験片に水素を陰極チャージしながら引張り定荷重試験を行い、起点から擬へき開→粒界割れに移行する興味ある形態を報告している。切欠き試験片で通常得られる遅れ破壊破面は、粒界割れ→擬へき開であり逆の結果である。ここで用いた鋼種は市販鋼で特別清浄なものではない。何故、粒界破壊が起きる前にへき開的な破壊が起きるのか。擬へき開破面の起点が介在物であることから、破壊の開始は水素が介在物界面で H_2 として析出し、その圧力でき裂を発生させる内部ブリストアと考えられる。大きな内部圧力はき裂表面の水素濃度と平衡しており、ブリストアの先端では3軸応力場でなくても十分凝集力が低下するほど水素濃度が高くなる可能性がある。Lynch⁴¹⁾は水素脆性と水銀による液体金属接触脆性の粒界割れ破面が全く同じ形態であることから、水素割れもき裂先端の凝集力を低下させる機構で進展するとしている。き裂がへき開で速く進行すれば内部の圧力は低下して外部応力が支配的になる。き裂の発生と進行にとって、き裂先端よりも内部に水素集積が起きる場合とき裂先端に水素集積が起きる場合ではその破壊機構が異なり、後者の場合「水素誘起へき開割れ」が起きるとすれば、へき開と粒界割れの選択がどのような機構で生ずるか興味あるところである。

4. 遅れ破壊感受性の評価方法

遅れ破壊の試験方法はこれまでにいくつかの方法が提案されたが、実情は各機関各様である。

PC鋼線の遅れ破壊試験としては、1978年にFederation Internationale de la Precontrainteの提唱したFIP試験法⁴²⁾がある。これは製品の丸棒のまま、50°C、20% HN_4SCN (チオシアン酸アンモニウム)溶液内で定荷重引張り試験を行い破断時間を求める方法である。

高力ボルトについては、強度水準が $\sigma_b = 1.0 \sim 1.3GPa$ 級の鋼種を対象として、pH=2のWalpole緩衝溶液中で切欠き曲げ試験を行うJIS原案²⁾が作成された。

タッピンねじなどの小ネジ類については、破壊トルクの80%で締めて24時間放置し、その後増し締めして破壊すればベイキング不足と判定する方法²³⁾などがある。

促進評価試験法は、大別して、i) 定負荷(引張り、曲げ)試験により遅れ破壊限界応力(閾値あるいは一定時間での破壊応力)を求める方法、ii) 低速負荷(引張り)試験で破壊応力や延性パラメータを求める方法、iii) 予き裂試験片を用いて K_{th} やき裂速度などの破壊力学パラメータを求める方法、iv) 破壊発生限界水素量を求める方法、などがある。さらに、

水素のチャージ方法としては、試験中継続する方法(外部水素条件)、負荷開始前に予チャージしてめっきで逃散を防止した後、ベイキングで濃度分布を均一化する方法(内部水素条件)がある。このような各種の試験条件による結果の吟味も行われてはいるが³⁰⁾³⁵⁾⁴³⁾、より系統的な検討が必要であろう。ここでは紙面の都合から限界水素量について紹介する。

鋼中の水素がどの程度の強さにトラップされているかどうかの状態を分析するために、電気化学的な方法、熱分析による方法などが用いられている。

前者では、不可逆トラップが満たされない状態での水素透過と満たされた後での透過の差から、time-lagをトラップのパラメータで記述して、TiCや Fe_3C の析出状態を調べた例¹⁰⁾などがある。

後者は一定の昇温速度で試験片を加熱して出てくる水素ガスを分析する方法で、最近では0.01ppmの精度まで検出が可能になった。Fig. 6はその分析例で400K付近の放出ピークが室温放置時間で低下することが認められる。すなわちこの温度以下で放出される水素は室温で拡散できる程度の弱いトラップサイト(可逆的)に捕捉された、いわゆる“拡散性水素”である。一方600K以上になって放出されるのは不可逆トラップにある水素である。

遅れ破壊の発生条件は応力と水素量で決まる。したがって力学的条件が一定の場合、き裂発生条件は水素量の関数となる。これを限界水素量として定量的に求める努力が続けられてきた。

鈴木ら⁴⁴⁾は外部水素条件で遅れ破壊試験を行い、100時間強度での拡散性水素量を熱分析法で求め限界水素量とした。焼戻し温度による限界水素量の変化をみると、570K付近で遅れ破壊感受性が大きくなるのに対応して限界水素量も最小になる。また改良鋼は従来鋼よりは限界水素量が多い

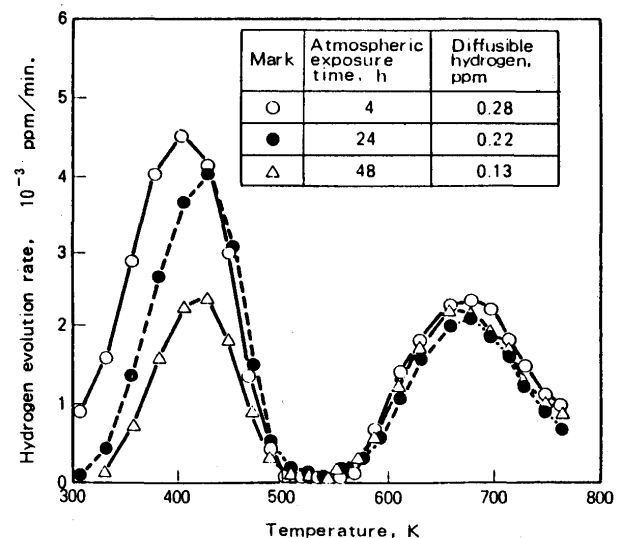


Fig. 6. Dependence of rate curves for hydrogen evolution on atmospheric exposure time after charging hydrogen. The samples were water quenched and tempered at 673 K⁴⁴⁾.

ことから限界水素量を鋼種選定の評価パラメータとして用いることができるとしている。実際にき裂が発生するプロセス領域の局所的な水素量は測定できないから、これが100hに吸収した試験片の全体の水素量に比例していると仮定しての話である。

き裂先端の塑性域の限界水素量を解析的に求めた例⁴⁵⁾では、限界水素量は K_I に依存しないという結果が得られている。この理由は、き裂先端の塑性域では外力がかなり小さい段階から3軸応力 σ_3 は降伏点 σ_{ys} の3.5倍に達して一定になるからであると説明されている。この場合水素の集積を応力誘起拡散のみで考えているが、それだけで凝集力を低下させるほど水素が集まるかどうかは疑問がある。

Yamakawaら⁴⁶⁾は、CT試験片のき裂近傍に穴を開け、NaCl水溶液環境でき裂から流入してくる微量の水素を電気化学的透過法で測定した。この結果、低強度になるほど透過水素量が多くなることから、き裂内の塑性変形が水素量を増加させるとしている。

水素の侵入、拡散、集積のいずれの過程にも応力、塑性歪、歪み速度が影響する。測定できる吸蔵量や透過量とき裂先端のプロセス領域の水素量との関係にこれらがどう関連するのか、今後の研究が望まれる。

5. あとがき

遅れ破壊の問題は一段落かと思っていたが、最近また高強度鋼の開発が活発となり再注目されてきた。しかしながら、折角の改良鋼も促進試験での評価法が確立されておらず、長期の耐久性に対する信頼性の保証が十分ではない。折よく、1993年、鉄鋼協会の特基研究会に「高強度鋼の遅れ破壊」部会(部会長：南雲道彦早大教授)が設立され、3年の期間で活発な共同研究を開始した。この成果が次世代高強度鋼への飛躍になることを祈って止まない。

最後に資料提供にご協力頂いた住友金属小倉製鉄所の中里福和氏、新日鉄鋼研究所の高橋稔彦氏に紙面を借りてお礼申し上げます。

文 献

- 1) R.P.Frohberg, W.J.Barnet and A.R.Troiano : Trans.ASM, 47 (1955), p.892
- 2) 松山晋作 : 遅れ破壊, (1989) [日刊工業新聞社]
- 3) T.J.Hughe : SAE Technical Paper Series 820122, (1982)
- 4) 自動車用材料シンポジウム予稿集—高強度化の限界を探る—(日本鉄鋼協会 自動車技術会編), (1993)
- 5) J.P.Hirth : Met.Trans., 11A (1980), p.861
- 6) 飯野牧夫 : 鉄と鋼, 74 (1988), p.601, p.776
- 7) 深井 有 : 日本金属学会誌, 25 (1986), p.633, p.931
- 8) T.Hasegawa, T.Nakahara, Y.Yamada and N.Nakamura : Wire Jour.Int., 25 (1992), p.49
- 9) 芹川修道, 落合征雄 : 鉄と鋼, 73 (1987), S1429
- 10) M.F.Stevens and I.M.Bernstein : Met.Trans., 20A (1989), p.909
- 11) G.F.Li, R.G.Wu and T.C.Lei : Met.Trans., 23A (1992), p.2879
- 12) 鈴木信一, 原田宏明, 石井伸幸 : 材料とプロセス, 1 (1988), p.1889
- 13) 高井健一, 関 純一, 崎田栄一, 高山紘一 : 鉄と鋼, 79 (1993), p.685
- 14) 津村輝隆, 中里福和, 上田孝行, 村井暢宏 : 住友金属, 40 (1988), p.19
- 15) 木村利光, 中村貞行 : 電気製鋼, 65 (1994), p.31
- 16) 津村輝隆, 大谷泰夫 : 住友金属, 42 (1990), p.40
- 17) 川崎一博, 千葉貴世, 山崎隆雄 : 鉄と鋼, 74 (1988), p.334
- 18) Li Renshun and Wu Rengeng : 10th Int.Congr.Metallic Corrosion, 3 (1987), p.2397
- 19) R.Kerr, F.Solona, I.M.Bernstein and A.W.Thompson : Met.Trans., 18A (1987), p.1011
- 20) L.F.Reynolds and M.P.Hayes : Trans.Inst.Met.Finish, 65 (1987), p.50
- 21) K.Fukui and T.Kaneko : Proc.8th Int. Cong. on Heat Treatment of Materials, ed. by I.Tamura, (1992), p.183
- 22) 中里福和 : 文献4), p.64
- 23) J.Greenlade : Wire Industry, (1990), p.284
- 24) Y.Asayama, M.Ibaragi and Y.Kawase : Met.Trans., 22A (1991), p.2935
- 25) 萩田平治, 中尾信夫 : 住友金属, 45 (1993), p.90
- 26) H.Streng, C.Razin and J.Grosch : Heat Treat. Surf. Eng., (1988), p.313
- 27) H.Streng, C.Razin and J.Grosch : Int.Conf.on Carburization, Processing and Performance, (1989), p.311
- 28) 渡辺吉弘, 長谷川典彦, 井上道夫 : 材料, 41 (1992), p.933
- 29) E.Quadrini : Mater.Chem.and Physics., 24(1989), p.111
- 30) 末広邦夫, 山下英治, 溝口 茂, 谷村昌幸, 島田 透 : 材料, 32 (1983), p.222
- 31) 細見広次, 森本啓之, 芦田喜郎 : 鉄と鋼, 75 (1989), p.996
- 32) J.Charles et L.Coudreuse : Ann.Chim.France, 14 (1989), p.239
- 33) A.W.Thompson and J.C.Chesnutt : Met.Trans., 10A (1979), p.1193
- 34) W.W.Gerberich, T.Livne, X.F.Chen and M.K.Kaczorowski : Met.Trans., 19A (1988), p.1319
- 35) 中沢典三, 阿部義邦 : 金属学会誌, 49 (1985), p.40
- 36) M.Nakamura and E.Furubayashi : Trans. JIM., 28 (1987), p.957
- 37) 陳 効列, 中佐啓治郎, 武井英雄 : 金属学会誌, 50 (1986), p.1061
- 38) 水口俊直, 山田邦博, 国尾 武 : 日本機械学会論文集, 56-522, A(1990), p.304
- 39) 木村勝彦, 山田邦博 : 日本機械学会論文集, 58-545, A(1992), p.78
- 40) 石川 学, 山田邦博 : 日本機械学会論文集, 59-563, A(1993), p.1631
- 41) S.P.Lynch : Mat. Sci. Forum, 46 (1989), p.1
- 42) Report on prestressing steel, 5.SCC resistance test for prestressing tendons, FIP., (1980)
- 43) 白石丈典, 山田邦博, 国尾 武 : 日本機械学会論文集, 54-497, A(1988), p.154
- 44) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川田宏明 : 鉄と鋼, 79 (1993), p.227
- 45) H.J.Maier, W.Popp and H.Kaesche : Act.Met., 35 (1987), p.875
- 46) K.Yamakawa, S.Ando and H.Tsubakino : Proc., EVAL-MAT89, ISIJ, (1989), p.271