

# 炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす 母相フェライト中の微量固溶元素の効果

小野寺秀博\*・阿部太一\*・大沼正人\*・木村一弘\*<sup>2</sup>・藤田充苗\*<sup>3</sup>・田中千秋\*

Effect of Minute Solute Elements in the Ferrite Matrix on the Inherent Creep Strength of Carbon Steels

Hidehiro ONODERA, Taichi ABE, Masato OHNUMA, Kazuhiro KIMURA, Mitsutane FUJITA and Chiaki TANAKA

**Synopsis** : One of the present authors has proposed a new concept about the Inherent creep strength determining the long term creep strength of ferritic steels. In the present study, effect of solute elements in the ferrite matrix on the Inherent creep strength of 0.2 and 0.3 mass% carbon steels was studied from a view point of atomic configurations such as atomic pairs. The equilibrium concentrations of solute elements and atomic pairs in the ferrite matrix were estimated by thermodynamic calculations with the sublattice model (Thermo-calc.) and the central atoms model, respectively. The following results are obtained ; (1) The Inherent creep strength of carbon steels at 773K and 88MPa is proportional to concentrations of Mn and Mo in the ferrite and inversely proportional to those of C and Si. (2) A good correlation is observed between the Inherent creep strength and the concentrations of Mn-C and Mo-C atomic pairs. These atomic pairs seem to reduce the climb velocity of dislocations due to their large interaction energies with dislocations. Thus, it is concluded that the Inherent creep strength of carbon steels is controlled by Mn-C and Mo-C atomic pairs in the ferrite matrix.

**Keywords** : Inherent creep strength ; Solute elements ; Mn-C and Mo-C atomic pairs ; climb velocity of dislocations ; carbon steels.

## 1. 緒言

金属材料を高温でクリープ試験すると、試験中に微視組織が変化し、ついには結晶粒内や粒界で破壊する。著者らの一人<sup>1)2)</sup>は、金材技研クリープデータベースを用いてフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度を解析した結果、高温下での微視組織変化による材質劣化のためクリープ変形抵抗は時間とともに低下し、最終的に安定した金属組織と対応する強度レベルに到達することを指摘した。この最終的な強度レベルを基底クリープ強度と呼び、時間に依存しない強化因子のみによる本質的な強度とみなし、主たる強化因子は析出強化や加工硬化ではなく、マトリックスの固溶強化によると推察した。

フェライト中の固溶元素量は炭素等の侵入型元素の固溶量が増加すると急激に減少する<sup>3)~5)</sup>ため、数at%のレベルで炭素を含有する炭素鋼においては、フェライト中の固溶元素量は極めて微量と考えられる。しかし、フェライト固溶体中の炭素等の侵入型元素とMn, Moなどの置換型固溶元素との間で形成される原子対(ダイポール)は転位の上昇運動や移動を妨げることによりフェライト鋼の回復、再結晶挙動を大きく抑制することが報告<sup>6)7)</sup>されている。従って、

クリープ変形に対しても、転位の上昇運動が律速過程となるような場合には、フェライト中の固溶元素量は微量であっても、このような原子対として存在することにより、クリープ変形抵抗を増大させることが予測される。

炭素を含むフェライト中の固溶元素量は極めて微量であり、またフェライト鋼の使用温度である873K以下の温度では、平衡に到達するには長時間を要するため実験により固溶量を決定することは困難である。そこで、本研究では熱力学モデルに基づく相平衡計算により、炭素鋼におけるフェライト中の固溶元素量を推定し、固溶原子の長時間クリープ破断強度に及ぼす影響について検討した。さらに、原子の配置を考慮した熱力学モデルであるCentral Atoms Model(CAM)<sup>8)</sup>を用いて、フェライト固溶体中に存在する種々の原子対濃度を求め、これらの原子対の長時間クリープ破断強度に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2・1 鋼種及びクリープデータ

Mo, Mn, Cr等の微量元素量の異なる16種類の0.2mass% C(STB410)及び0.3mass% C(SB480)炭素鋼について(Table

平成7年1月30日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Jan. 30, 1995 : Accepted on May 26, 1995)

\* 金属材料技術研究所 材料設計研究部 (Materials Design Division, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305)

\* 2 金属材料技術研究所 環境性能研究部 (Environmental Performance Division, National Research Institute for Metals)

\* 3 金属材料技術研究所 第2研究グループ (Second Research Group, National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical compositions(mass%).

Alloy	Heat	C	Si	Mn	Cr	Mo	N
STB410	CAA	0.20	0.31	0.59	0.046	0.011	0.006
	CAB	0.20	0.28	0.60	0.046	0.010	0.007
	CAC	0.20	0.29	0.55	0.054	0.012	0.006
	CAG	0.21	0.21	0.62	0.046	0.019	0.003
	CAH	0.24	0.24	0.64	0.074	0.019	0.006
	CAJ	0.20	0.20	0.47	0.056	0.010	0.011
	CAL	0.21	0.32	0.48	0.017	0.006	0.004
	CAM	0.20	0.31	0.50	0.017	0.006	0.004
	CaC	0.28	0.30	0.70	0.07	0.02	0.010
SB480	CaD	0.20	0.22	0.68	0.11	0.03	0.008
	CaE	0.34	0.22	0.70	0.10	0.03	0.011
	CaF	0.28	0.19	0.80	0.06	0.22	0.007
	CaG	0.29	0.20	0.93	0.03	0.36	0.005
	CaH	0.29	0.22	1.00	0.07	0.34	0.004
	CaM	0.22	0.22	0.82	0.06	0.18	0.008
	CaN	0.26	0.23	0.74	0.04	0.15	0.011

1 参照), 金材技研クリープデータシート<sup>9)</sup>に報告されている773Kでのクリープ破断データを用いて, 長時間クリープ破断強度に及ぼすフェライト中の固溶元素の影響に関する解析を行った。著者らの一人<sup>12)</sup>は, 上記炭素鋼について約10万時間の破断寿命までのクリープ破断データを解析し, 応力-クリープ破断寿命曲線の形状から, 773Kにおいて約150MPa以下の応力での曲線は基底クリープ強度に到達しているとみなした。また, 基底クリープ強度と試験前の結晶粒度との間には相関関係は認められないことを報告している。本研究では組成因子の影響に絞って検討を行った。

2・2 フェライト中の固溶元素量の解析

フェライト中の固溶元素量の計算にはSundmanら<sup>10)</sup>が開

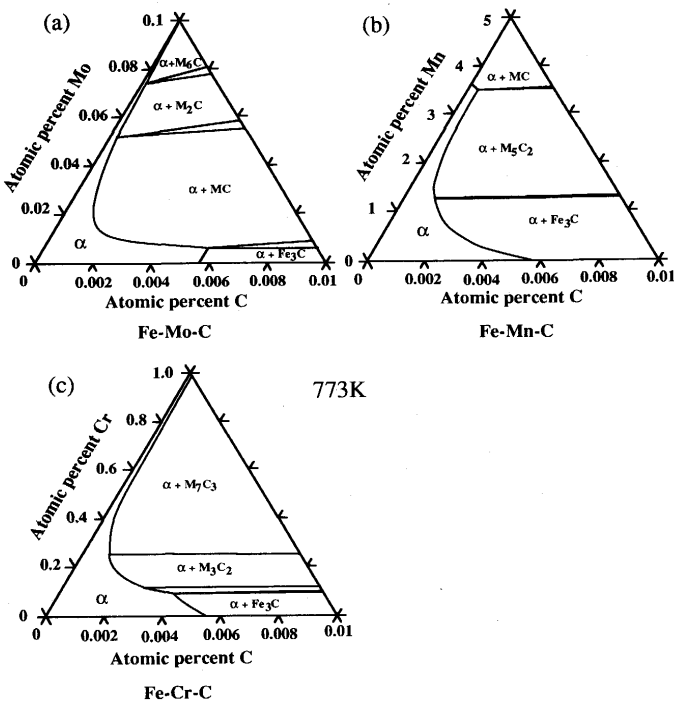


Fig. 1. Isothermal sections at 773K calculated by the Thermo-calc.<sup>10)</sup> in Fe-Mo-C(a), Fe-Mn-C(b), and Fe-Cr-C(c) systems.

発した相平衡計算ソフトウェア“Thermo-calc.”を使用した。この方法は, 従来の格子サイトの取扱いを格子間サイトに拡張し, 侵入型固溶体への適用も可能とした副格子モデル<sup>11)</sup>に基づく計算ソフトである。

各Fe-C-X系の773KにおけるFeコーナーの準安定系(Fe-Fe<sub>3</sub>C系)状態図について, Thermo-calc.を用いて計算した結果をFig. 1に示す。いずれの系においても, X(=Mo, Mn, Cr)の添加量が増加すると, 固溶炭素量は急激に減少する。同一の炭素量で比較した場合, Mnの固溶量が最も多く, ついでCr, Moの順に少なくなっている。これは, Fe-Mn-C<sup>3)</sup>, Fe-Cr-C<sup>4)</sup>及びFe-Mo-C<sup>5)</sup>, の各系で900~1000Kの温度域で報告されている傾向と一致している。

2・3 フェライト固溶体中の原子対濃度の解析

Central Atoms Model(CAM)<sup>8)</sup>を用いて, フェライト固溶体における各原子の配置を求めた。CAMは, 個々の原子を順次中心原子とみなし, それを囲む近接殻内の溶質及び溶媒原子の配置の確率を計算するもので, フェライト鉄の場合には, 最近接殻はFig. 2のように表される。中心原子が格子サイト上にある場合(Fig. 2, (a))と格子間サイト上にある場合(Fig. 2, (b))で最近接サイトの数が異なる。近接殻内に特定の原子配置の起こる確率とその状態の縮重度を求め, 自由エネルギーの極小化条件から最大確率をとる原子配置が求められる。Fe-M-C系において, Cを中心原子とした場合(J=C)の原子配置確率は次式のように表される。

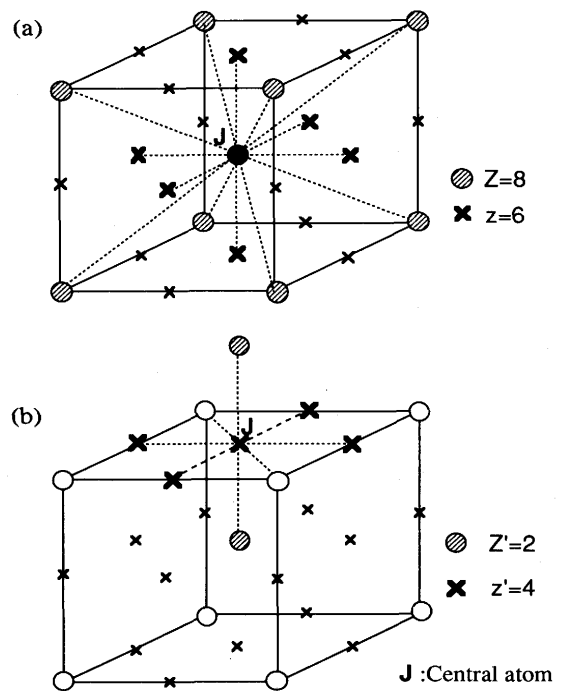


Fig. 2. Geometry of the b.c.c. lattice. O and X represent substitutional and interstitial sites, respectively. Z and z designate respectively the numbers of substitutional and interstitial nearest neighbors to a substitutional site (a), while Z' and z' designate respectively these numbers to an interstitial site (b).

$$P_{ij}^c = \frac{(Z'! z'!)}{i! j! (Z'-i)! (z'-j)!} \frac{[y_M A_{CM} (1-\lambda_{M-C})]^i [y_C A_{CC} (1-\lambda_{C-C})]^j}{[1+y_M A_{CM} (1-\lambda_{M-C})]^Z [1+y_C A_{CC} (1-\lambda_{C-C})]^z} \dots (1)$$

i: 最近接殻上にある置換型溶質原子 (M) の数,  
 j: 最近接殻上にある侵入型溶質原子 (C) の数,  
 $Y_M, Y_C$ : Mの格子サイトでの割合及びCの侵入型サイトでの割合,  
 $Z', z'$ : 侵入型サイトからの最近接格子サイト及び最近接侵入型サイトの数,  
 $\lambda_{M-C}, \lambda_{C-C}$ : M-C間及びC-C間の相互作用パラメータ,  
 $A_{CM}, A_{CC}$ :  $y_M, y_C$ と $\lambda$ の関数で次式で表される。  
 $A_{CM} = 1 + y_C \lambda_{M-C} - y_C^2 \lambda_{M-C} (1 - \lambda_{M-C}) + y_C y_M \lambda_{M-C}^2 + \text{高次項}$ ,  
 $A_{CC} = 1 + y_C \lambda_{C-C} - y_C^2 \lambda_{C-C} (1 - 2\lambda_{C-C}) + \text{高次項}$ .

希薄溶体近似が成り立つ場合、炭素と各原子の間の相互作用パラメータ $\lambda_{X-C}$ とWagner<sup>12)</sup>の相互作用パラメータ $\epsilon_C^X$ の間に次式の関係が成り立つ。

$$\lambda_{X-C} = \epsilon_C^X / (2Z') \dots (2)$$

本研究では、Fe-Mo-C及びFe-Cr-C系に関するWadaの報告値<sup>13)14)</sup>を計算に用いた。 $\epsilon_C^{Mn}$ については、阿部ら<sup>15)</sup>の報告しているMn-C原子対の結合エネルギー、0.27eV/pair、から推定した。また、比較のため、炭素とは反発することから正の値となることが推定されるNiについては0として計算した。以上のパラメータをまとめてTable 2に示す。

これらの各パラメータを用いて、(1)式から仮想的なFe-0.1at%C-1at%X (X=Mo, Cr, Mn, Ni) フェライト組成における種々の原子対の存在確率を計算した。Fig. 3に示すように、炭素との結合力の大きい(相互作用パラメータが負で絶対値の大きい)Mo, Cr, Mn等の原子はM-C対(ダイポール)やM-C-M対などの炭素との対を作る確率が極めて大きいことがわかる。つまり、これらの元素を含む固溶体の構造は各溶質元素が平均濃度で均一に混合した状態ではなく、原子対のレベルで見た場合にはそれぞれの原子間の結合力を反映する不均一性が存在している。このように、CAMを適用することにより、固溶体中の不均一性の定量的

Table 2. Wagner interaction coefficients for carbon,  $\epsilon_C^X$ , used in this study.

Alloying Element	$\epsilon_C^X$	Reference
Mo	-100	H.Wada <sup>13)</sup>
Cr	-72	H.Wada <sup>14)</sup>
Mn	-26*	
Ni	0	

\* Estimated from the binding energy for Mn-C, 0.27eV/pair, reported by H.Abe et al<sup>15)</sup>.

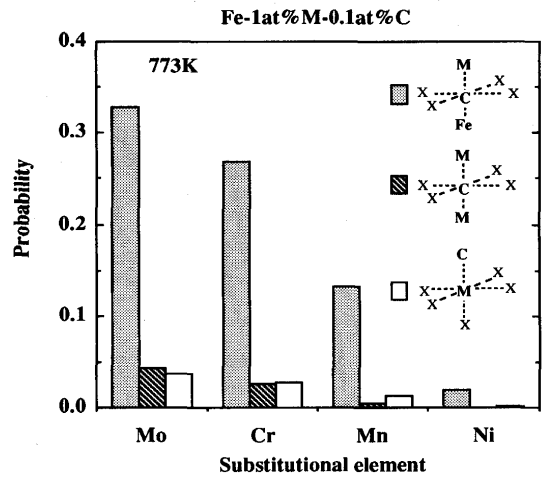


Fig. 3. Probabilities of atomic configurations in the ferrite of Fe-1at% M-0.1at% C (M=Mo, Cr, Mn, Ni).

な評価が可能となった。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 実用炭素鋼の長時間クリープ破断強度とフェライト中の固溶元素量の関係

Table 1の炭素鋼について、773Kにおけるフェライト相の組成をThermo-calc.を用いて計算した。平衡相としては、セメントイト、M (N, C)炭窒化物、MoC炭化物等の炭化物が生成していた。各ヒートの母相フェライトの固溶元素量 (atppm) は、Siが3930~6570で最も多く、ついでMnが1890~4170, Crが11~204, Moが14~77, Cが30~40, Nが1~80であった。個々の計算値に関する誤差を推定することは困難であるが、本ソフトは種々の熱力学データに基づいて最適化されており信頼性は高いと考えられる。例えば、Fe-C二元系の場合、773Kにおける炭素のフェライト固溶限の計算値は55atppm (Fig. 1参照)であり、これは数多くの測定者による測定値のばらつき範囲<sup>16)</sup> (40-200atppm)にはいるものであるとともに、Massarskiら<sup>17)</sup>が最近みなおしたデータを再現している。

各元素の合金添加量とフェライト相中の固溶量の関係をFig. 4に示す。Si, Mn及びCrの固溶量は合金中の元素量の増加とともに単調に増加しているが、Moの固溶量は合金中の濃度が約0.02at%で最大となり、それ以上合金中の濃度が増えても一定値となっている。なお、CとNについては、合金中の含有量と固溶量の間には明瞭な関係は認められなかった。

フェライト中の固溶元素量と88MPa/773Kにおけるクリープ強度との関係について、単回帰分析により検討した結果をFig. 5に示す。クリープ破断強度はMn量及びMo量の増加とともに増大する正の相関関係が認められ、特に、Mo量との間には高い相関係数 (r=0.95) が得られた。一方、Si

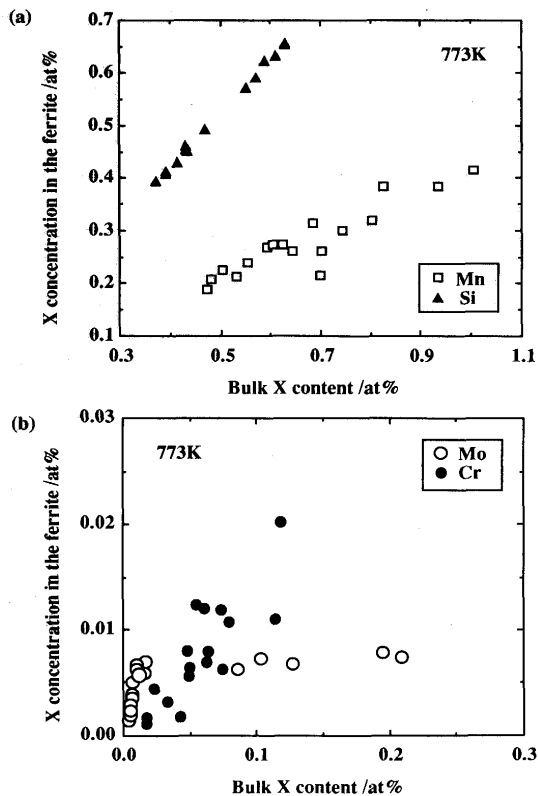


Fig. 4. Relationship between X concentration in the ferrite and the bulk X content (X=Mn, Si, Mo, Cr).

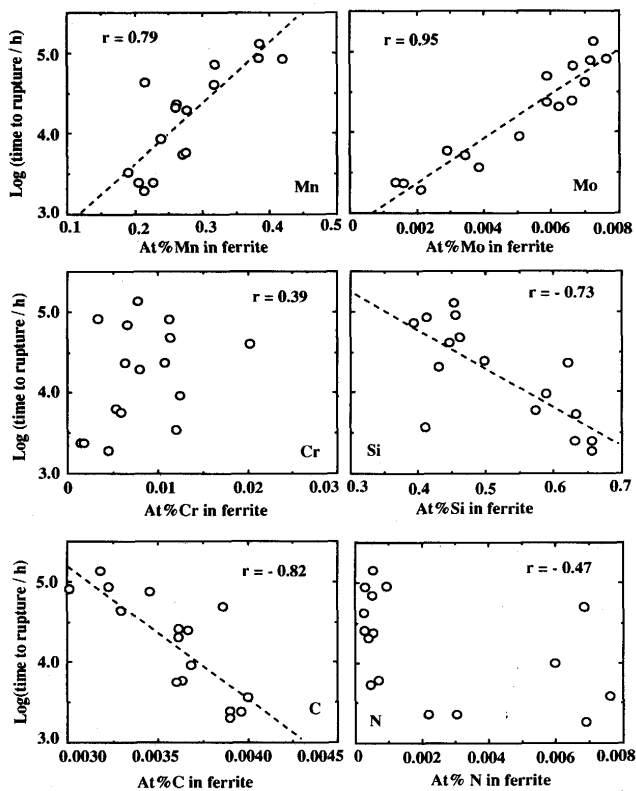


Fig. 5. Correlations between the creep rupture life at 773K and 88MPa and the concentration of solute element in the ferrite matrix.

量及びC量の増加とともにクリープ破断強度は減少する逆相関の関係が認められた。各固溶元素量の間には、Fig. 6 に示すように相互に関係があり、Si量及びC量が多い合金ではMn及びMo量が減少する傾向が認められる。従って、SiやCの増加による強化より、MnやMoの増加による強化の効果が大きいために、逆相関関係が得られたものと考えられる。

竹内の整理したデータ<sup>18)</sup>によると、室温での純鉄の降伏応力は、0.4at%Mn添加で約30MPa上昇し、0.5at%Si添加で約40~70MPa上昇しており、純鉄の降伏応力が40~90MPaであることからみてMn及びSiの固溶強化は極めて大きい。本研究では、Siはフェライト中の固溶量が最大(0.39~0.66 at%)であり、合金間の変化量も大きいにも関わらず長時間クリープ寿命と逆相関関係を示しており、高温でかつC、N等の侵入型元素の共存する条件では室温での純鉄の場合と強化機構が異なることを示している。MnとMoはCとの結合力の強い元素であり、SiはCとは吸引力を持たない。また、C等の侵入型元素とMn、Moなどの置換型固溶元素との間で形成されるM-C原子対の存在は、フェライト鋼の回復、再結晶挙動を大きく抑制することが報告されている<sup>6)7)</sup>。従って、本研究の結果はMn-C、Mo-C等の原子対がクリープ変形の抵抗となって破断強度の上昇に関与していることを強く示唆するものと考えられる。

NはCと同様にMnやMo等の置換型元素と原子対を形成する傾向があり<sup>8)</sup>、Cと同様な効果を持つことが予測される。しかし、本研究ではクリープ破断強度との間に相関関係は認められなかった (Fig. 5 参照)。また、Fig. 5 及び 6 から明らかなように、Mn量及びMo量が多くクリープ破断強度

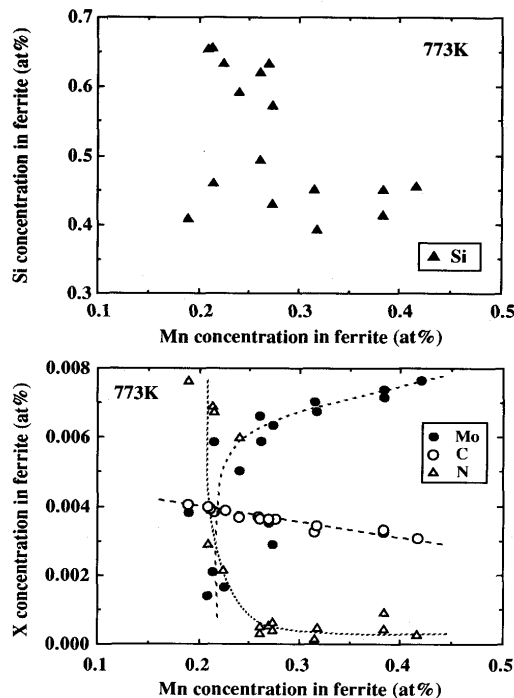


Fig. 6. Relationships among concentrations of solute elements in the ferrite matrix.

の高い合金では、N量は10atppm以下の極めて微量となっていることから、固溶Nが強化の主因とは考えられない。

3・2 長時間クリープ破断強度とM-C対濃度との関係

各合金のフェライト中のM-C原子対濃度をCAMを用いて計算し、クリープ破断強度との関係について重回帰分析により検討した。

重回帰分析の結果、Mn-C及びMo-C対の濃度はt検定で1%有意を示しており (Table 3 参照), 得られた回帰式を次に示す。

$$\text{Log}(t_R) = 1.11 \cdot X_{\text{Mn-C}} + 13.60 \cdot X_{\text{Mo-C}} + 1.45 \dots\dots\dots (3)$$

$t_R$ : 773K, 88MPaにおけるクリープ破断寿命 (h)

$X_{\text{Mn-C}}, X_{\text{Mo-C}}$ : Mn-C及びMo-C原子対濃度 (atppm)

Fig. 7に示すように両変数を用いた回帰式で実測値が精度良く予測できることがわかった。以上の結果から、フェライト中に固溶したMnとMoが侵入型固溶元素のCと原子対を形成し、高温・長時間での強化に寄与していると考えられる。

本研究で解析を行ったクリープ条件では、木村ら<sup>2)</sup>の解析によると定常クリープ変形速度の応力指数,  $n$ , が5~6の値であり、転位の刃状成分の上昇運動がその律速過程であ

Table 3. Summary of multiple regression analysis for the creep rupture life at 773K and 88MPa.

Variable	min.	max.	mean	S.D.	Coef.	t-value	Coef.	t-value
	(atppm)							
Mn-C	1.10	1.80	1.40	0.21	0.95	2.54	1.11	3.49*
Cr-C	0.02	0.24	0.10	0.06	-1.16	-0.90		
Mo-C	0.03	0.12	0.09	0.03	15.3	5.52*	13.6	6.74*
log $t_R$	3.29	5.15	4.21	0.63				
Constant					1.690		1.479	
M.C.C.					0.922		0.928	

Data(n=16), \*t-test1% significant  
 $t_R$  is the time to rupture(h).

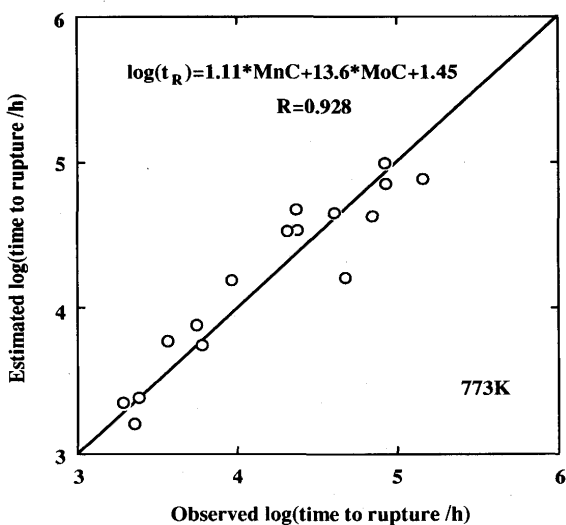


Fig. 7. Correlation between estimated and observed values of the creep rupture life.

ると考えられる。刃状転位の場合, Fig. 8に示すように、ジョグが空孔を吸収することで上昇運動が起こる。溶質原子Mが転位との結合力の強いCとの原子対としてジョグの部分に存在すると、ジョグは空孔を吸収し難くなり、上昇運動の大きな抵抗となると考えられる。つまり、フェライト鉄中のMnやMoの拡散係数は鉄の自己拡散係数と同程度である<sup>19)</sup>が、Cが転位とこれらの溶質原子の接着剤の役割をはたすため、転位ジョグにおける空孔の吸収速度を遅くすると考えられる。

塩田ら<sup>7)</sup>は、転位の上昇速度は空孔の転位への流れで決定されるとして、転位の上昇速度に及ぼすMn原子及びMn-C原子対の影響について検討した。転位とMn及びMn-C対との相互作用エネルギーとしてそれぞれ0.09eV, 0.27eVを仮定して、Sandstromの式<sup>20)</sup>から純鉄中の転位の上昇速度( $V_0$ ), Mn原子単独の場合( $V_{\text{Mn}}$ )とMn-C原子対として存在する場合の上昇速度( $V_{\text{Mn-C}}$ )を求め、773Kで $V_0/V_{\text{Mn}}=1.6$ ,  $V_0/V_{\text{Mn-C}}=9.6$ となることを報告している。Mn原子単独では転位の上昇速度に大きな影響はないが、Mn-C対を形成していると大きく減少することが定量的に示されている。この考え方に従えば、(3)式の係数は原子対の転位との結合力を反映するものであり、Mo-Cの方がMn-Cに比べて転位との結合力が大きいことを示していると考えられる。また、Cr-C対の場合は転位との結合力が小さいために回帰分析で有意とならなかった (Table 3) と考えられる。しかし、Cr-C原子対はフェライト鋼の再結晶における集合組織の形成過程にMn-C対と同様の寄与をすることが報告されており<sup>21)</sup>, クリープ破断強度に対しても同様に影響することが予測される。従って、Cr-C対の場合は転位との結合力が小さいと断定することはできない。今後サンプル数を増やして回帰分析の精度向上を図り、さらに検討を行う必要があるとともに、種々の原子対と転位の結合力についても検討が必要と考えられる。

木村ら<sup>12)</sup>は、炭素鋼の基底クリープ強度が微量のMo量に

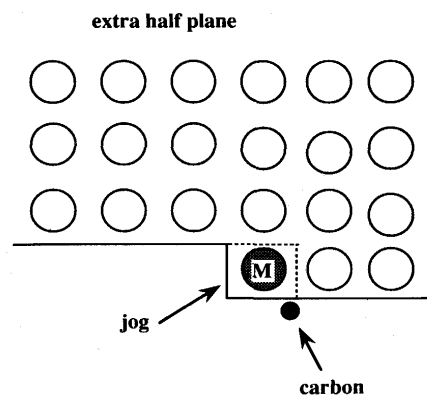


Fig. 8. Schematic picture of an extra half plane with a jog in an edge dislocation. The climbing of dislocation proceeds by the absorption of vacancies at jogs.

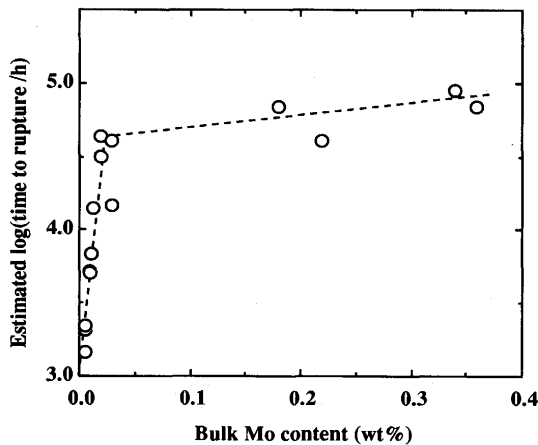


Fig. 9. Variation of the estimated creep rupture life with the bulk Mo content.

依存して増大するが、その効果は0.03mass% (0.015at%) Moで飽和することを報告した。本研究の16鋼種について(3)式から求めたクリープ破断強度と合金のMo含有量の関係をFig. 9に示した。クリープ破断強度は、約0.03mass%MoまではMo含有量の増加とともに急激に上昇しているが、それ以上Mo量が増加してもクリープ破断強度の上昇はほとんど認められない。これは、(3)式から明らかのように、Mn-C及びMo-C原子対濃度の両者が0.03mass%Moで飽和することと対応するものであり、Fig. 4に示した合金中の各元素含有量とフェライト中の固溶元素量の関係及びFig. 6に示した各固溶元素間関係に起因すると考えられる。

以上の結果及び考察から、本研究で解析に用いた炭素鋼の基底クリープ強度はMnやMoとCの原子対の濃度で支配されており、その強化機構はこれらの原子対が転位の上昇運動を妨げる効果によるものと結論できる。

#### 4. 結論

Mn, Mo, Cr等の微量元素の含有量が異なる16種類の炭素鋼について、熱力学モデルに基づく相平衡計算により、773Kでのフェライト中の固溶元素量を推定するとともに、フェライト固溶体中に存在する種々の原子対濃度を求め、これらと長時間クリープ破断強度との関係について検討した。その結果、以下の結論が得られた。

1) 773Kにおける各ヒートの母相フェライトの固溶元素

量(atppm)は、Siが3930~6570で最も多く、ついでMnが1890~4170、Crが11~204、Moが14~77、Cが30~40、Nが1~80であった。

2) 基底クリープ強度に到達していると考えられる炭素鋼の88MPa/773Kにおけるクリープ破断強度はMn, Mo固溶量と正の相関関係を示し、Si, C固溶量とは逆相関関係を示した。NはMn及びMo固溶量の増加とともに急激に減少し極めて微量(数atppm以下)となるため主要な強化因子とは考えられない。

3) フェライト中のMn-C及びMo-C原子対濃度と長時間クリープ破断強度には極めて高い相関関係が認められた。基底クリープ強度がMoやMnとCの原子対濃度で支配されており、その強化機構はこれらの原子対が転位の上昇運動を妨げる効果によるものと結論される。

#### 文 献

- 1) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, **33** (1992), p.131
- 2) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, **81** (1995), p.739
- 3) J.B.Gilmour, G.R.Purdy and J.S.Kirkaldy: Metall. Trans., **3** (1972), p.1455
- 4) 須藤 一: 耐熱合金, (1964), p.31 [日本金属学会]
- 5) J.A.Lobo and G.H.Geiger: Metall. Trans., **7A** (1976), p.1347
- 6) E.Furubayashi: Trans. National Research Institute for Metals, **31** (1989), p.1
- 7) 潮田浩作, W.B.Hutchinson: 日本鉄鋼協会低炭素鋼板研究委員会報告書, (1987), p.64
- 8) E-H. Foo and C.H.P.Lupis: Acta Metall., **21** (1973), p.1409
- 9) 金属材料技術研究所クリープデータシート, 7B (1992), 17B (1994)
- 10) B.Sundman, B.Jansson and J-O. Andersson: Calphad, **9** (1985), p.153
- 11) M.Hillert and L.I.Staffansson: Acta Chem. Scand., **24** (1970), p.3618
- 12) C.Wagner: Thermodynamics of alloys, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1952), p.51
- 13) H.Wada: Metall. Trans., **16A** (1985), p.1479
- 14) H.Wada: Metall. Trans., **17A** (1986), p.391
- 15) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: Trans. JIM, **25** (1984), p.215
- 16) M.Hasebe, H.Ohtani and T.Nishizawa: Metall. Trans., **16A** (1985), p.913
- 17) T.B.Massalski, P.R.Subramanian, H.Okamoto and L.Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol.1, **2, 3**, ASM International, Materials Park, (1990)
- 18) 竹内 伸: 鉄と鋼, **55** (1969), p.69
- 19) H.Oikawa: Technology Reports, Tohoku Univ., **47** (1982), p.67
- 20) R.Sandstrom: Acta Metall., **25** (1977), p.905
- 21) 阿部秀夫, 鈴木竹四, 高 道徳, 福田佳之: 鉄と鋼, **71** (1985), p.S647