

Ni-15Cr-8Fe-6Nb合金に析出する γ'' 相内の積層欠陥

草開 清志*・池内 執一*²

Stacking Faults of γ'' Phase Precipitated in a Ni-15Cr-8Fe-6Nb Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI and Shuuichi IKEUCHI

Synopsis : The stacking faults of a metastable γ'' phase precipitated in a nickel-base superalloy, a modified NCF 3 type alloy (X-750M), were investigated by transmission electron microscopy and X-ray diffraction method. The γ'' precipitates are circular shaped plates at the early stage of aging and they become elliptic or irregular shaped plates at the latter stage of aging up to 1033K. Contrast which suggests the existence of stacking faults on $\{112\}_{\gamma''}$ planes can be seen in many of large γ'' precipitates extracted from the specimens aged at 1033K. It is clear that the values of γ''/γ lattice mismatch increase with increasing the aging time from the measurement of lattice constants of the γ and the γ'' phase. The formation of stacking faults on $\{112\}_{\gamma''}$ in the large γ'' precipitates is due to the movement of an $a/6 [11\bar{1}]$ partial dislocation introduced by γ''/γ coherency strain. Since a part of stacking sequence has a similar crystal structure to that of a stable δ phase precipitates in γ phase, the formation of stacking faults in the γ'' precipitates is considered to be favorable for the stabilization of them.

Key words : nickel-base alloy ; superalloy ; Ni_3Nb ; gamma double prime phase ; delta phase ; precipitation ; morphology ; extraction replica ; stacking fault.

1. 緒言

γ'' 相($\text{Ni}_3(\text{Al}\cdot\text{Ti})$)：立方晶(P), $L1_2$ 構造, 準安定相)はNi基耐熱合金における主要な析出強化相であるが¹, γ'' 相(Ni_3Nb ：正方晶(I), DO_{22} 構造, 準安定相)もまたNi基耐熱合金の析出強化相である²。Inconel 718や625は γ'' 相によって強化される代表的な耐熱合金である。

NCF 3合金(Inconel X-750)は γ'' 相の析出によって強化されるNi基耐熱合金である。著者らはNCF 3のAl, Tiの大部分をNbで置換した合金(以後X-750Mと呼ぶ)を試作し, 合金中に γ'' 相を析出させることを試みた。そして, X-750Mの時効硬化過程, γ'' 相の生成, 成長³, γ'' 相から安定相(δ 相)への移行⁴, 成長に伴う γ'' 相の形態変化⁵ならびに母相 γ と γ'' 相の格子定数変化⁶を調査し, 報告してきた。このうち, γ'' 相の析出形態に関するこれまでの研究によると, 薄膜試料ならびに電解抽出レプリカの透過型電子顕微鏡による組織観察から, γ'' は時効条件の相違により, 円板状, 楕円板状, 不定形板状あるいは方形板状に析出することが明らかになった。しかも, 1033K時効材の大きく成長した γ'' 相には内部に互いに交差する縞状コントラストが観察され, $\{112\}_{\gamma''}$ に積層欠陥の生成することが明らかになった。

内部に積層欠陥をもつ γ'' 相が存在することは, KirmanらによるFe-Ni-Cr-Nb合金⁷), SundararamanらによるInconel 718および625⁸)でも確認されているが, その成因は明

らかにされていない。

本研究ではX-750Mの時効材に析出する γ'' 相中の積層欠陥の成因について検討した。

2. 実験方法

供試材X-750MはNCF 3と主成分は同じであるが, TiとAlの大部分をNbで置換して析出強化相を γ'' に変えた合金である。合金の化学成分をTable 1に示す。

供試材の作製手順はこれまでに報告したとおりである⁹。板厚0.5mmの冷延板に加工したX-750Mを15mm×15mmの寸法に切断し, 1373Kで1.8ks真空加熱後水冷して固溶化熱処理を施した。これを真空中893-1073Kで最大720ks時効して試料とした。時効材に析出した γ'' 相の組織はカーボン抽出レプリカの透過型電子顕微鏡観察から明らかにした。電解抽出液は1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液を用いた。抽出レプリカの作成手順, 透過型電子顕微鏡によ

Table 1. Chemical composition of specimen (mass%).

Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si
68.62	15.00	7.95	6.02	0.004	0.024	0.02	0.11
Mn	C	B	P	S	N	O	
0.11	0.036	0.0001	0.005	<0.001	0.0010	0.0051	

平成7年4月14日受付 平成7年6月19日受理 (Received on Apr. 14, 1995; Accepted on June 19, 1995)

* 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

* 2 富山大学大学院生 (現: 日立金属(株)) (Graduate Student, Toyama University, now Hitachi Metals, Ltd.)

る組織観察法ならびにX線回折による格子定数の測定法の詳細は既に報告したとおりである⁵⁾⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 透過型電子顕微鏡による組織観察

X-750Mの時効材に析出する γ'' 相の形態については既に報告した⁵⁾が、本報告でも重要なため簡単に説明する。

Fig. 1のA, B, C, DはX-750Mの943Kにおけるそれぞれ180ks, 360ks, 540ksおよび720ks時効材の γ'' 相のカーボン抽出レプリカの明視野像である。180ks時効材の γ'' 相は微細で厚みが薄い。多くの粒子が重なって抽出されているため、板面の形態は明瞭ではない。中には γ'' 相の側面の形態を示す細長い形状の粒子も多数観察される。360ks時効材では γ'' 相はいくぶん成長し、360ksから720ksへと時効時間の増加とともに漸次成長する様子が観察される。このX-750Mに微細に析出した相は本実験の条件下ではいずれも厚みの薄い板状の γ'' 相であることを示し、 γ'' 相の形成は全く確認されなかった。前報でも述べたが、従来、 γ'' 相は板面の形態が円形の薄い板状であると言われてきた。しかし、X-750Mの γ'' 相は板面はいびつな形態で、必ずしも円板状ではないことを示した。

893, 993K時効材についても同様な観察を行ったが、高温時効ほど γ'' 相の成長は速い傾向があるものの、 γ'' 相の形態に顕著な相違はなかった。

Fig. 2のA, B, C, Dは1033Kにおけるそれぞれ7.2ks, 18ks, 36ksおよび72ks時効材の γ'' 相の抽出レプリカの明視野像である。7.2ks時効材では、直径が約20nmの γ'' 相が多数認められ、7.2ksから72ksへと時効時間の増加とともに γ'' 相は漸次成長している。形状は粒子径が小さいうちは円板に近いが、時効時間の増加とともにいびつになり、しだいに楕円板状になっている。この時効温度では36ks時効材から抽出された γ'' 相には縞状の欠陥コントラストの生成して

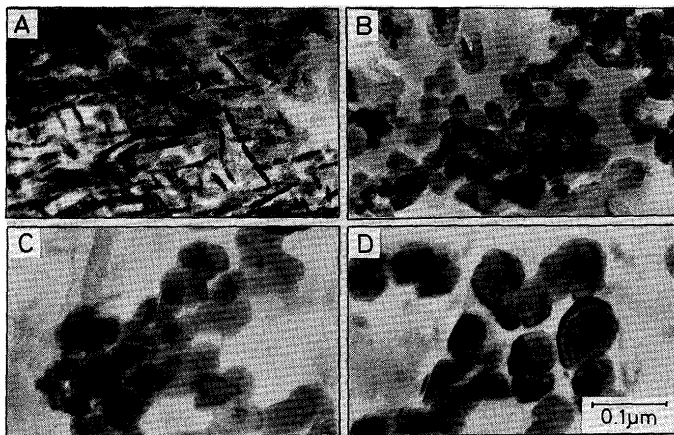


Fig. 1. Morphology of γ'' precipitates extracted from the specimens aged at 943K for 180ks: A, 360ks: B, 540ks: C and 720ks: D.

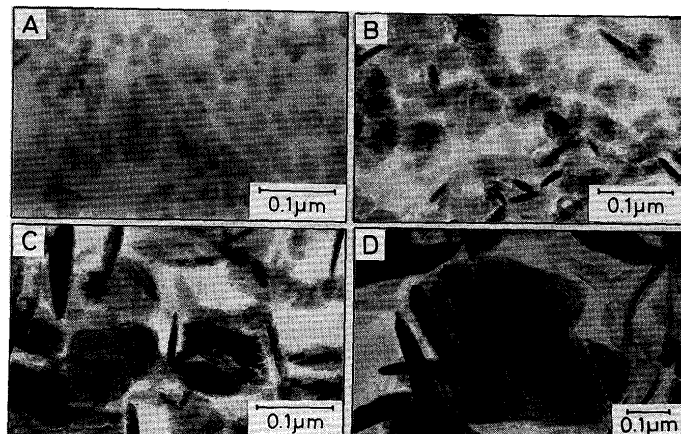


Fig. 2. Morphology of γ'' precipitates extracted from the specimens aged at 1033K for 7.2ks: A, 18ks: B, 36ks: C and 72ks: D.

いることが確認できる。72ks時効材では γ'' 相中の縞状の欠陥コントラストは増加し、極めて高密度に現れている。

Fig. 3のA, B, C, Dは1073Kにおけるそれぞれ1.8ks, 3.6ks, 7.2ksおよび18ks時効材の γ'' 相のカーボン抽出レプリカの明視野像である。このような高温時効では、 γ'' 相は固溶化熱処理後の水冷で導入されたと考えられる転位を主な析出サイトとして析出する傾向がある²⁾。Aは、 γ'' 相が転位に沿って列をなして析出したことを窺わせる典型的な組織である。この温度でも時効時間の増加に伴って γ'' 相は漸次成長することがわかる。 γ'' 相の形態は、その径が小さい時効初期段階では円板状もしくは不定形板状であるが、7.2ks時効材のように γ'' 相の板面の寸法が0.2 μ m程度まで成長すると、 $\langle 110 \rangle_{\gamma''}$ 方向の優先的成長により、方形板状を呈するようになる。このような形態変化は時効時間の増加に伴い、一層顕著になっている。ただし、1073K時効材ではいずれの時効時間においても、1033K時効材で確認されたような γ'' 相中の縞状の欠陥コントラストは確認されなかった。

Fig. 4は1033K, 72ks時効材の γ'' 相の抽出レプリカの明視

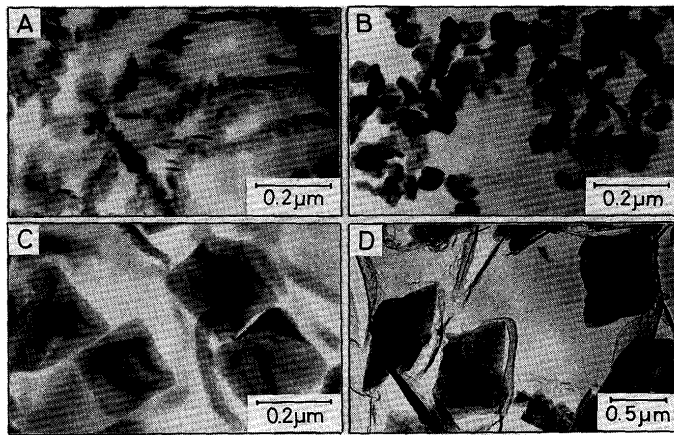
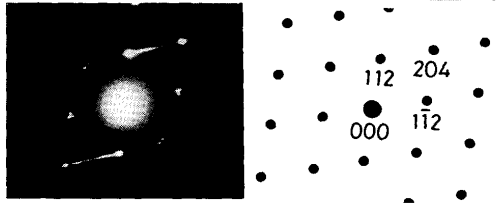
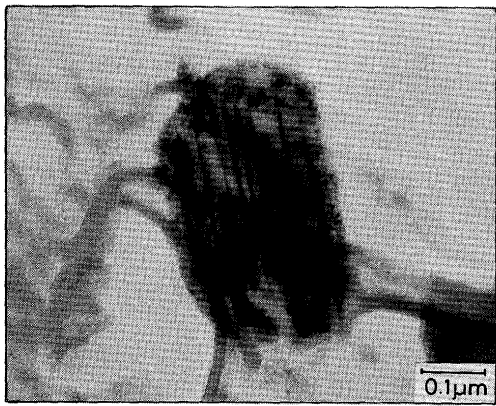


Fig. 3. Morphology of γ'' precipitates extracted from the specimens aged at 1073K for 1.8ks: A, 3.6ks: B, 7.2ks: C and 18ks: D.



Electron diffraction pattern Key diagram

Fig. 4. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of the γ'' precipitate extracted from the specimen aged at 1033K for 72ks. The zone axis is $[20\bar{1}]$.

野像とその制限視野電子回折像(以後、SADと略称する)である。SADは抽出物が γ'' 相であり、電子線が $[20\bar{1}]_{\gamma''}$ 方向から入射していることを示している。 γ'' 相中には互いに平行な縞状のコントラストが観察され、SADによると $\{112\}_{\gamma''}$ 最密充填面に垂直なストリークが現れており、 $\{112\}_{\gamma''}$ に積層欠陥があることを示している。

縞状の欠陥コントラストをもつ他の多くの γ'' 相についても同様な解析を行ったが、いずれも縞状のコントラストは $\{112\}_{\gamma''}$ の積層欠陥であることを示した。

X-750Mの1033K時効材において、36ks以上の γ'' 相粒子が大きく成長した段階で、 γ'' 相の内部に縞状の積層欠陥が観察されたことから、その成因を考察してみる。

3・2 γ および γ'' 相の格子定数

Fig. 5は固溶化熱処理後、1033Kで時効した際の母相 γ と γ'' 相の室温における格子定数の時効時間依存性を調べたものである。固溶化熱処理のままでは γ 相の格子定数 a_0 は0.3583 nmである。 a_0 は時効時間の増加とともに漸減し、72ks程度で一定値に達し、180ks時効材では0.3566nmとなる。一方、 γ'' 相の格子定数については時効初期の3.6ks時効材で $a_0 = 0.3648$ nm, $c_0 = 0.7436$ nmであり、時効時間の増加とともに漸増し、72ks時効材では $a_0 = 0.3655$ nm, $c_0 = 0.7464$ nmとなる。これ以上の長時間時効では γ'' 相に代わる安定析出相の δ 相(Ni_3Nb :斜方晶, DO_{19} 構造)の生成が顕著になり、 γ'' 相の格子定数を明らかにすることはできなかった。1033K時効材の γ と γ'' 相の格子定数は、時効初期よりも長時間時効後の方がその差が増大する傾向があるといえる。この傾向は943

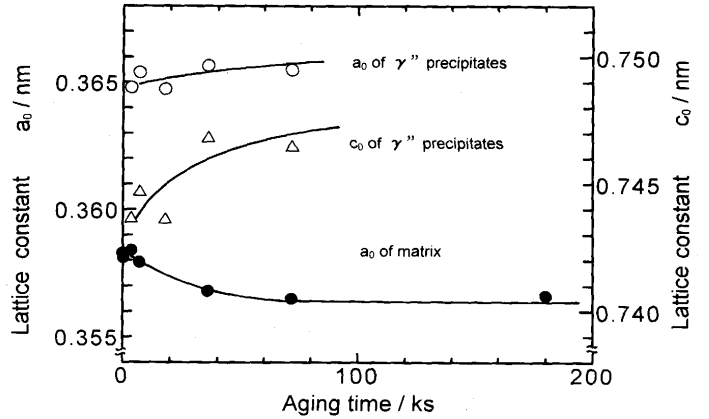


Fig. 5. Variations of lattice constant a_0 of matrix, and a_0 and c_0 of γ'' precipitates as a function of aging time at 1033K.

K, 993K, 1073K時効材の場合でも認められている⁶⁾。

3・3 γ''/γ 格子ミスマッチ

母相 γ と γ'' 相の格子ミスマッチの時効時間依存性を調べた。結果をFig. 6に示す。ただし、 γ'' 相のa軸およびc軸方向の γ''/γ 格子ミスマッチ δ_a および δ_c はそれぞれ図中の関係式に従って求めた。ここで a_0^m , a_0^p , c_0^p はそれぞれ γ 相のa軸, γ'' 相のa軸, c軸の格子定数である。なお、 a_0^p , c_0^p については合金中での値が得られていないことから、ここでは抽出残渣の値を用いて議論を進めることにする。

Fig. 6によると、1033K時効材の δ_a および δ_c は3.6ksでそれぞれ1.786%, 3.746%であるが、時効時間の増加とともに漸増し、36ks以降はほぼ一定値に達し、72ksでそれぞれ2.516%および4.689%になる。 γ'' 相の軸比 c_0^p/a_0^p は3.6ks時効材で2.036であるが時効時間の増加とともに漸増し、72ks後には2.042になる。943, 993, 1073K時効材の格子ミスマッチ、 γ'' 相の軸比に認められる時効時間依存性については既に報告した⁶⁾が、1033K時効材の結果はこれら既報の解析結果と

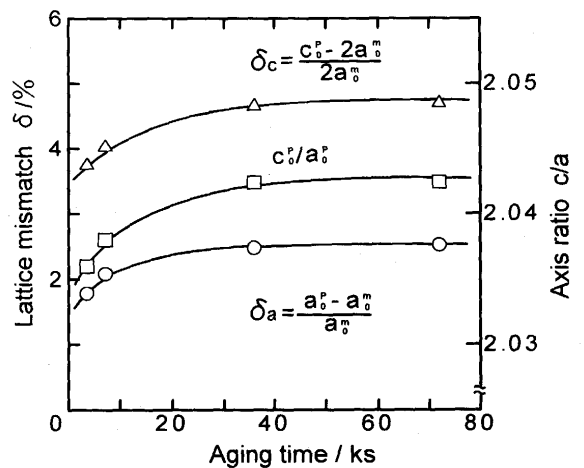


Fig. 6. Variations of lattice mismatch δ and axis ratio c_0/a_0 of γ'' precipitates as a function of aging time at 1033K.

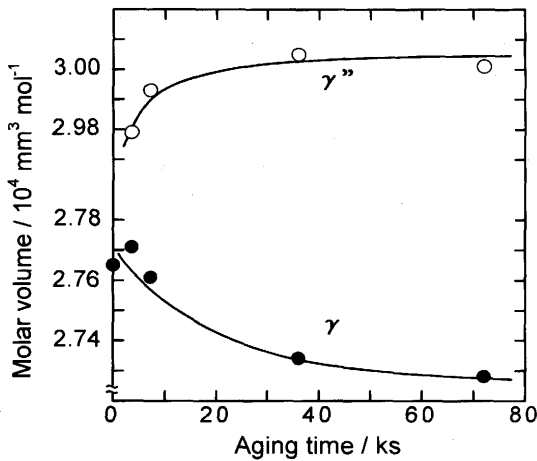


Fig. 7. Variations of molar volume of γ'' precipitates and matrix as a function of aging time at 1033K.

は矛盾の無いものである。 γ'' 相はc軸を除き、母相 γ と整合して析出しており、しかも時効時間の増加に伴い、 δ_a , δ_c が増加することから、時効初期よりも時効時間が経過して γ'' 相が大きく成長した時効材ほど、 γ''/γ 相間の格子ひずみは増加しているものと推察される。

Fig. 5によると、 γ および γ'' 相の格子定数は時効時間の増加に伴い、それぞれ漸減あるいは漸増したことから、各相のモル容積を比較してみることにする。結果をFig. 7に示す。 γ 相のモル容積(単位胞1モルの容積)は3.6ks時効材で $2.771 \times 10^4 \text{mm}^3/\text{mol}$ であるが、時効時間の増加とともに漸減し、72ks時効材で $2.728 \times 10^4 \text{mm}^3/\text{mol}$ になる。一方、 γ'' 相はそれぞれの時効時間で $2.979 \times 10^4 \text{mm}^3/\text{mol}$ から $3.001 \times 10^4 \text{mm}^3/\text{mol}$ に漸増する。この結果から、X-750Mに析出する γ'' 相は時効初期から母相 γ よりモル容積が大きく、 γ'' 相内部には圧縮応力、母相 γ には引張応力の生じていることが推察される。しかも時効時間の増加に伴い、両相のモル容積の差が増大することから、 γ'' 相の成長に伴い、 γ''/γ 相付近の格子ひずみ(内部応力)は一段と顕著になることが推察される。

γ と γ'' 相の室温と時効温度の間における熱膨張率が明らかでないため、詳しい議論はできないが、両者の熱膨張率には大差がないと仮定すると、室温の結果から予想される格子ひずみは高温においても存在するものと考えられる。

3.4 γ'' 相の積層欠陥

γ'' 相の結晶構造をFig. 8に、また、積層欠陥が観察される最密充填面 $(112)_{\gamma''}$ をFig. 9に示す。ここで黒丸はNb原子を、白丸はNi原子を示す。ただし、NbおよびNi原子の位置は大部分はこれら各元素が占める訳であるが、格子定数に生成条件依存性があることから、NbとNiの位置は一部他の金属元素で置換している可能性がある⁹⁾。 γ'' 相は DO_{22} 構造を構成し、Fig. 9が示すように、 $(112)_{\gamma''}$ が6層で1周期-ABCDEFABCDEF...の積み重なりから成っている。各 $(112)_{\gamma''}$

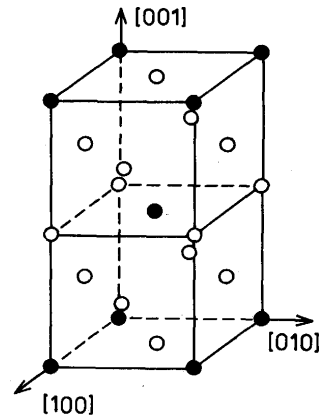


Fig. 8. The unit cell of the γ'' -Ni₃Nb phase (DO_{22} type structure). Closed and open circles represent niobium and nickel atoms, respectively.

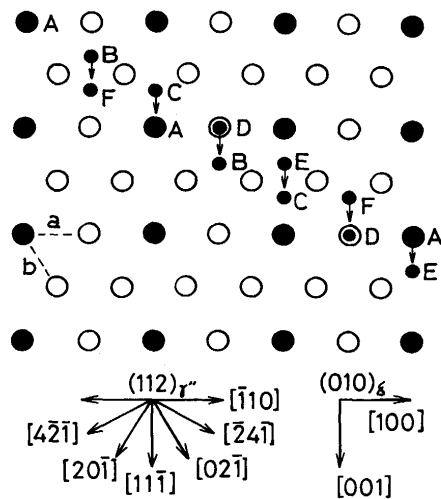


Fig. 9. The arrangement of atoms on the close packed $(112)_{\gamma''}$ before and after the passage of an $a/6 [111]$ partial dislocation.

はそのすぐ下の面に対してそれぞれベクトル $a/3 [24\bar{1}]$ ずつ変位した配置をとり、第7層目で元の原子配列に戻る。図中のABCDEFは各層のNb原子の位置を示している。

この原子配列において、 $(112)_{\gamma''}$ 上を $1/6 [11\bar{1}]$ 部分転位が通過する場合を考えてみる。 $1/6 [11\bar{1}]$ 部分転位の通過により、 DO_{22} の積み重なりと同じ様な最近接原子の関係を持つ比較的低エネルギーの積層欠陥の形成し得ることが理解できる。 $1/6 [42\bar{1}]$ や $1/6 [24\bar{1}]$ の部分転位が $(112)_{\gamma''}$ を通過する場合は原子配列と最近接原子の関係が複雑になり、エネルギー的には不利と考えられることからここでは考えない。 $1/6 [11\bar{1}]$ 部分転位の通過により、仮にあるB層に積層欠陥が形成されたとすると、その積層状態はABCDEFABCDEF...となる。ここでFAFAの積み重なりをもつ4原子層の構造は安定析出相 δ ($a_0=0.5106\text{nm}$, $b_0=0.4251\text{nm}$, $c_0=0.4556\text{nm}$)¹⁰⁾のそれと本質的に同じ構造である。すなわち、 δ 相の結晶構造¹¹⁾をFig.10に示すが、この δ 相

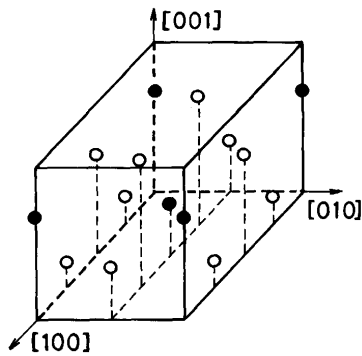


Fig. 10. The unit cell of the δ phase (DO_{19} type structure). Closed and open circles represent niobium and nickel atoms, respectively.
 The coordinates of atoms are:
 Nb: $0 \ 0 \ 2/3$; $1/2 \ 1/2 \ 1/3$;
 Ni: $0 \ 1/2 \ 1/3$; $1/2 \ 0 \ 2/3$; $1/4 \ 0 \ 1/6$; $3/4 \ 0 \ 1/6$; $1/4 \ 1/2 \ 5/6$; $3/4 \ 1/2 \ 5/6$.

の最密充填面(010)の原子配列はFig. 9に示した(112) γ' と変わらない。Fig. 9には(010)の方位関係も図示してある。しかも、Fig. 9中の最近接原子間距離aおよびbに対して、 γ' 相の構造では1033K, 72ks時効材でそれぞれ0.2584nm(= $d_{(110)\gamma'}$), 0.2611nm(= $d_{(102)\gamma'}$), δ 相の構造ではそれぞれ0.2553nm(= $d_{(200)\delta}$), 0.2611nmであり、a, bともに両構造で極めて近い。したがって、X-750Mの1033K, 36ks以上の時効材中の γ' 相の(112) γ' に積層欠陥が観察されたのは、 γ' の成長に伴って γ'/γ 相近辺に蓄積された格子ひずみ(内部応力)を駆動力として、 γ' 相の(112)面上を1/6[11 $\bar{1}$]部分転位が通過することにより、 γ' 相中に積層欠陥が生じたためと考えられる。そして、その積層構造が本来の安定析出相(δ 相)の構造と大差がないことから、準安定構造から安定構造への変化として、このような現象が生じたものと推察される。

さらに、 δ 相(2.977×10^4 mm³/mol)の方が γ' 相よりもモル容積がいくぶん小さい可能性があることから、 γ' 相の体積ひずみに伴う内部応力を緩和するため、 γ' 相中に塑性ひずみが発生し、 δ 相の構造に相当する(112) γ' の積層欠陥の生成へとつながっていることも考えられる。

1033K以下の時効材の γ' 相ではある程度以上の大きさに達しないと、積層欠陥が観察されないことから、積層欠陥は γ' 相の核生成の段階から形成されているのではなく、 γ' 相が大きく成長した段階で導入されるものと考えられる。なお、1073K時効材中の γ' 相には粒子が大きくても積層欠陥が観察されていない。これは高温時効のために γ, γ' 相ともに弾性定数が小さく、体積ひずみに伴う応力が緩和され易く、塑性ひずみが生じるまでに内部応力が大きくならないためと考えられる。

また、組成の異なるNi-18Cr-16Fe-5Nb-3Mo合金では943-1073K時効材中に析出するいずれの γ' 相においても、{112} γ' の積層欠陥の生成は確認されていない¹²⁾。この合

金の γ' 相と γ 相の格子ミスマッチ δ_a および δ_c をX-750Mのそれらと比較してみると、943-1073K時効ではいずれの時効時間においてもこの合金の δ_a, δ_c はX-750Mのそれらよりも小さい傾向があった。例えば、993K, 72ks時効材では前者ではそれぞれ1.381%, 3.910%, 後者ではそれぞれ2.415%, 4.992%である。 γ' 相中の積層欠陥の生成は γ'/γ 相近辺の格子ひずみの大きさと密接な関係があることを示唆している。

Kirmanら⁸⁾あるいは五十嵐ら¹³⁾によると、 γ' 相が析出したNi-Fe-Cr-Nb合金あるいはNi-Cr-Mo-Fe-Nb合金に常温で2~5%の引張変形を加えると、 γ' 相中に多数の{112} γ' 積層欠陥が導入されることを報告している。著者らもNi-18Cr-16Fe-5Nb-3Mo合金の時効材に数%の冷間圧延を加えることにより、同様の結果が得られることを確認している¹⁴⁾。しかし、本研究ではX-750M時効材に常温で塑性変形を加えていないことから、1033K, 36ks以降の時効材に確認される γ' 相中の積層欠陥は、高温時効時に γ'/γ 相間に発生する内部応力によって内生的に導入されたものと考えられる。

4. 結言

NCF 3合金のAl, Tiの大部分をNbで置換した合金(X-750M)を作製し、合金中に準安定な γ' 相を析出させた。X-750Mを固溶化熱処理後、893-1073Kで最大720ks時効し、析出した γ' 相の組織をカーボン抽出レプリカの透過型電子顕微鏡観察から調べた。その結果、1033K, 36ks以降の時効材中に出現する大きく成長した γ' 相内には縞状の積層欠陥の生成することが確認された。そこで、時効に伴う母相 γ および γ' 相の格子定数をX線回折により測定し、積層欠陥の成因を γ'/γ 格子ミスマッチ、モル容積、結晶構造の観点から検討した。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1) 1033K時効材の室温の格子定数の測定によると、 γ 相の a_0 は固溶化熱処理のままで0.3583nmであるが、時効時間の増加とともに漸減し、72ks程度で一定値(0.3565nm)に達する。 γ' 相の a_0 および c_0 は7.2ks時効材でそれぞれ0.3648nm, 0.7436nmであるが、時効時間の増加とともに漸増し、72ks時効材ではそれぞれ0.3655nm, 0.7464nmとなる。

(2) 1033K時効材の γ'/γ 格子ミスマッチ δ_a, δ_c は、3.6ks時効材で $\delta_a=1.786\%$, $\delta_c=3.746\%$ であるが、時効時間の増加とともに漸増し、36ks以降はほぼ一定値に達する。72ks時効材ではそれぞれ2.516%, 4.689%となる。格子定数、格子ミスマッチの時効時間依存性は943K, 993K, 1073K時効材で認められている傾向と矛盾が無い。

(3) 1033K, 36ks以降の時効材中の γ' 相に形成される(112) γ' 積層欠陥は、 γ'/γ 相付近に発生する格子ひずみ(内部応力)を駆動力として、 γ' 相の(112)面上を1/6[11 $\bar{1}$]部

分転位が通過することにより生じるものと考えられる。この積層構造が安定析出相(δ 相)のそれとほとんど一致することから、準安定構造から安定構造への変化として生じるものと推定される。積層欠陥は γ' の核生成の段階から生成しているのではなく、大きく成長した段階で内生的に導入されるものと考えられる。

最後に研究試料の作成に御協力戴いた新日本製鐵(株)光製鐵所技術研究部に深甚なる謝意を表す。また、御支援戴いた元富山大学工学部教授大岡耕之先生に感謝の意を表す。本研究の一部は日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興資金の助成により行われた。記して謝意を表す。

文 献

1) Superalloys II, High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, ed. by C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.

- C. Hagel, (1987), p.165 [John Wiley & Sons, New York]
 2) 草開清志, 新家伸一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), p.650
 3) 草開清志, 新家伸一, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1745; ISIJ Int., **35** (1995), p.524
 4) 草開清志, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1210
 5) 草開清志, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1369
 6) 草開清志, 早川 到, 池内執一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **80** (1994), p.72
 7) I. Kirman: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), p.1612
 8) I. Kirman and D.H. Warrington: Metall. Trans., **1** (1970), p.2667
 9) M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay and S. Banerjee: Metall. Trans. A, **19A** (1988), p.453
 10) M. Kaufman and A. E. Palty: Trans. Metall. Soc. AIME, **221** (1961), p.1253
 11) W. B. Pearson: A handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 2nd ed., (1967), p.10, p.326 [Pergamon Press, Oxford]
 12) 草開清志, 早川 到, 池内執一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **80** (1994), p.348
 13) 五十嵐正晃, 西岡義之, 岡田康孝: 熱処理, **26** (1986), p.323
 14) 草開清志: 未発表