

粒界フェライト析出による 高強度鋼の遅れ破壊強度の改善

渡辺 純*・高井 健一*²・南雲 道彦*³

Improvement of Delayed Fracture Strength of High Strength Steels by Intergranular Ferrite Precipitation

Jun WATANABE, Kenichi TAKAI and Michihiko NAGUMO

Synopsis : A new method for improving delayed fracture strength by the precipitation of ferrite along prior austenite grain boundaries has been demonstrated with high strength steels of 1300 MPa in tensile strength. Intergranular fracture which is characteristic to the delayed fracture of tempered martensitic steels is suppressed and is changed to quasi-cleavage by the intergranular ferrite precipitation. Hydrogen thermal desorption analysis has revealed that the amount of diffusive hydrogen increases under loading. The mean hydrogen occlusion rate rather than the hydrogen absorption under no loading or the amounts of hydrogen at the time of failure corresponds to the delayed fracture strength levels. The mechanism of the effect of intergranular ferrite on the hydrogen embrittlement based on the accumulation of lattice defects has been discussed.

Key words : high strength steel ; delayed fracture ; hydrogen embrittlement ; intergranular ferrite ; hydrogen thermal desorption ; hydrogen analysis.

1. 緒言

高力ボルトやPC鋼棒など、引張り強さが約1200MPaを超える高強度鋼では、自然環境下での使用において遅れ破壊を生ずる可能性がある¹⁾。遅れ破壊は環境から鋼中に侵入する水素に起因する水素脆性の一種であり、また鋼の成分や組織によって遅れ破壊感受性が変化することはよく知られている¹⁻⁴⁾。鋼の水素脆性の機構は完全には解明されていないが、水素脆性の特徴は破面形態に表れる。すなわち、純鉄ではすべり帯に沿うストライエーションが認められ⁵⁻⁷⁾、高強度化すると擬へき開および粒界破壊形態になる。引張り強さが約1200MPa以上の高強度鋼の組織は焼戻しマルテンサイトであることが多い。この場合に予き裂を持つ試料の遅れ破壊では、応力拡大係数K値が小さい場合に粒界破面が、K値が大きくなると擬へき開破面およびマイクロボイドが結合した破面が、主体になることが報告されている⁸⁾。

ここで破壊時の応力拡大係数K値が小さいということは脆化が著しいということであり、粒界破壊が起りやすいと遅れ破壊感受性が大きくなると考えてよい。実際に粒界破壊が特徴である焼戻し脆化させた高強度鋼では遅れ破壊感受性が大きくなることが報告されており^{9,10)}、またPなどの

不純物元素の低減が遅れ破壊特性の改善に有効であることも知られている¹¹⁾。これらの結果は焼戻しマルテンサイト組織では旧オーステナイト粒界強度が遅れ破壊感受性に関係していることを示唆している。水素と関連した粒界破壊機構は明らかにされておらず、また粒界破壊を防止しても擬へき開破壊は残るから水素脆性を抜本的に解決するものではないが、旧オーステナイト粒界性状の制御が高強度鋼の遅れ破壊特性の改善に有効であることは明らかである。

旧オーステナイト粒界強度が粒界不純物濃度の増加で低下することは、焼戻し脆性の研究でよく知られている¹²⁾。したがって、少なくとも経験的には旧オーステナイト粒界での不純物濃度を低減させることが遅れ破壊特性の改善に有効であると考えられる。鋼のオーステナイトからフェライトへの拡散変態時には合金元素の分配が生じ、一般には初析フェライト域から未変態オーステナイト域に不純物元素の濃縮が起りやすいから、逆に初析フェライト中の不純物濃度は低減されることになる。したがってアロトリオモルフ (allotriomorph) 的な粒界初析フェライトは粒界不純物濃度の低減など粒界性状を変化させることが期待される。マルテンサイト鋼では初析フェライト量の増加は鋼の強度を低下させるが、所要の強度を維持しながら旧オーステナ

平成8年5月8日受付 平成8年7月15日受理 (Received on May 8, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* 早稲田大学大学院生 (現: 日本冶金工業(株)) (Graduate Student, Waseda University, now Nippon Yakin Kogyo Co.)

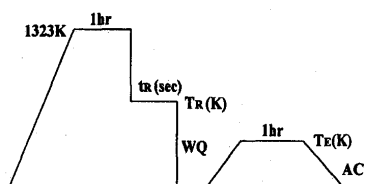
* 2 NTT技術協力センター (NTT, Technical Assistance & Support Center)

* 3 早稲田大学理工学部 (Dept. Mater. Sci. & Eng., Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku Tokyo 169)

Table 1. Chemical compositions of the steels. (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ti	N
A	0.35	0.48	1.46	0.002	0.0014	0.3	0.002	0.15	0.002	0.002	0.0147
C	0.35	0.51	1.45	0.001	0.0013	0.3	0.002	0.05	0.001	0.11	0.0147

Table 2. Heat treatment conditions for the steel series.



Designation	Material	TR(K)	tR(sec)	TE(K)
A1	A	873	60	633
A2	A	823	30	623
A3	A	-	-	693
C1	C	873	30	603
C2	C	-	-	693

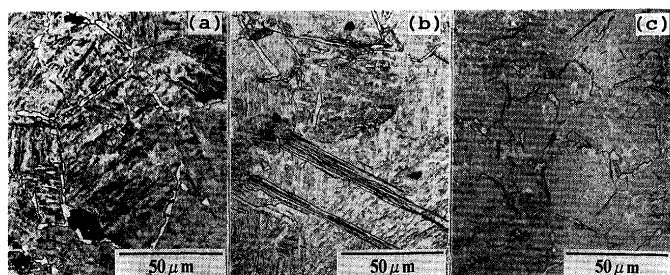


Fig. 1. Optical micrographs of steels with intergranular ferrite precipitate, (a) A1, (b) A2, (c) C1.

イト粒界の初析フェライト量を制御出来れば、高強度鋼の遅れ破壊特性の改善に有効な手法になることが期待される。

本研究では、旧オーステナイト粒界に初析フェライトを析出させることによる遅れ破壊特性の改善効果を実証し、その場合の遅れ破壊の現れ方の特徴から遅れ破壊機構を検討することを目的とする。

2. 実験方法

(1) 供試鋼：供試鋼はTable 1に示した成分を25kgの真空溶解炉により作製し、熱間鍛造で直径12mmの線材とし、さらに冷間伸線で直径5mmの線とした。成分としてはオーステナイトからのフェライト析出を制御しやすくするために、V、NbおよびNを添加してある。熱処理はN₂雰囲気中1323Kで1hのオーステナイト化後に、鉛浴炉を用いてTable 2に示す条件で等温変態によりフェライトを析出させてから水冷した。比較のために1323Kのオーステナイト化温度からただちに水冷してマルテンサイト単一組織とした試料A3、

Table 3. Mechanical properties of the steel series.

Designation	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	RA(%)	Microhardness for Vickers
A1	1313	13	14	427
A2	1303	12	20	422
A3	1284	10	41	410
C1	1352	15	22	432
C2	1421	11	50	438

C2も作製した。焼戻し条件は引張り強さ1300~1400MPaを目標に設定し、真空炉を用いて行った。フェライト析出試料の光学顕微鏡組織をFig. 1に示す。A1、A2、C1はフェライト・マルテンサイトの二相組織であるが、フェライト形態はA1、C1では粒界アロトリオモルフィックフェライトであるのに対し、A2では旧オーステナイト粒界でのフェライト析出が部分的であり、ヴォイドマンステッテン状のフェライトが混在した。オーステナイト粒径は線分法で求め、AおよびC鋼でそれぞれ112μm、29μm、フェライト面積率は倍率1000倍のSEM写真から画像解析装置で求め、A1、A2、C1でそれぞれ3.5%、8.4%、6.0%であった。各試料の機械的性質をTable 3に示す。二相組織にすることにより、断面減少率が低下していることが特徴である。

(2) 遅れ破壊試験：遅れ破壊特性はFIP (Fédération Internationale de la Précontrainte) 試験法によった¹³⁾。すなわち、323Kに保持された20%NH₄SCN水溶液中で試験片に一定の引張り荷重を負荷し、破断までの時間を測定する。荷重は引張り強さに対して数レベルに変化させ、破断しないときは200hで試験を打ち切った。破断した試料は破面をSEMで観察した。

(3) 水素分析：鋼中の水素の状態を解析するために、試料の昇温中に放出される水素ガスをクロマトグラフ法により連続的に測定した。昇温速度は100K/hで、キャリアーガスとして20ml/minのArを用い、5分に1回の割合でAr中の水素濃度を分析した。その値から、試料1gあたりに1分間の放出水素量を水素放出速度として定義した。したがって、計算される試料の水素濃度は試料の平均的な値である。無荷重でFIP試験溶液中に浸漬した試料については浸漬前後にアセトンによる脱脂洗浄を行ない、ただちに分析を行った。またFIP試験後の試料は同じく試験前後にアセトンによる脱脂洗浄を行い、水素の拡散放出を防ぐために分析までドライアイス槽内に保存した。なお、今回の昇温水素分析では、約800K以上では試料容器である石英管からの水素放出によるバックグラウンドが大きくなり、試料からの放出水素量は求められなかった。

3. 実験結果

(1) 遅れ破壊試験：FIP試験における負荷応力比(負荷応力σと引張り強さσ_Bとの比)と破断時間との関係をFig. 2に

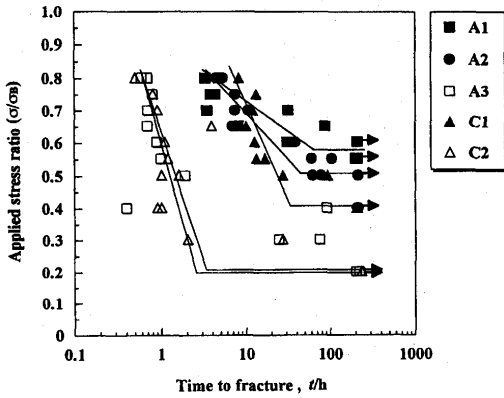


Fig. 2. Delayed fracture diagrams by the FIP test.

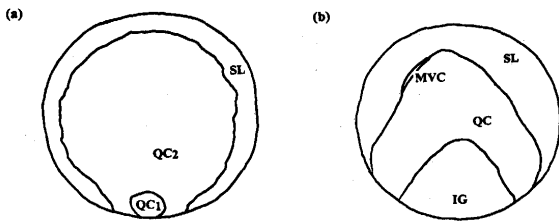


Fig. 3. Schematic illustration of the fracture surface of specimens (a) with and (b) without intergranular ferrite precipitation. IG: intergranular, QC: quasi-cleavage, MVC: multiple void coalescence, SL: shear lip.

示した。図中の矢印はその時間で破断しなかったことを意味する。この結果から、マルテンサイト単相鋼に比べて粒界にフェライトを析出させた鋼は下限界応力、一定負荷における破断時間ともに耐遅れ破壊特性が改善されていることが明らかである。マルテンサイト単相のA3鋼とC2鋼はオーステナイト結晶粒径が約4倍異なるにもかかわらず、遅れ破壊特性はほぼ同様であった。またフェライト析出鋼では、粒界フェライト析出が十分であったA1鋼に比べて、ヴィッドマンステッテン状フェライトが混在するA2鋼の下限界応力がやや低かった。

(2)破面形態：FIP試験で破断した試料のマクロな破面形態の模式図をマルテンサイト単相鋼および粒界フェライト析出鋼についてFig. 3に示す。破壊起点は試料の表面近傍にあり、マルテンサイト単相鋼では従来報告されているように典型的な旧オーステナイト粒界(intergranular, IG)割れとして発生し、き裂の進展に伴って擬へき開(quasi-cleavage, QC)割れ、さらにマイクロボイド結合(multiple void coalescence, MVC)破面が表れ、最終的にせん断で破断する。A3鋼の各領域の破面写真をFig. 4に示した。IG破面率は負荷応力比の低下、すなわち破断時間の増加に伴って増加する。その様子をA3, C2鋼についてFig. 5に示した。

一方、粒界フェライト析出鋼では予想通りIG破面は認められなかった。破面は全体にQCで総称することが出来る。脆性破面のリバー模様のように明瞭ではないが、破面の凹

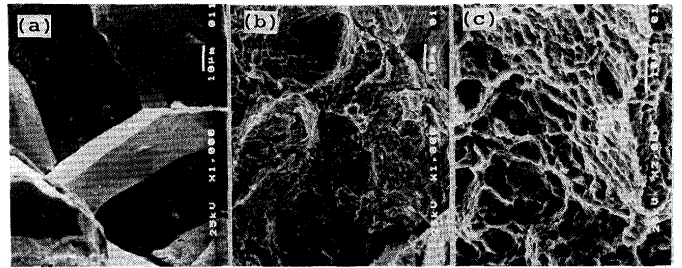


Fig. 4. Typical fractographs at (a) IG, (b) QC, (c) MVC areas of an A3 steel.

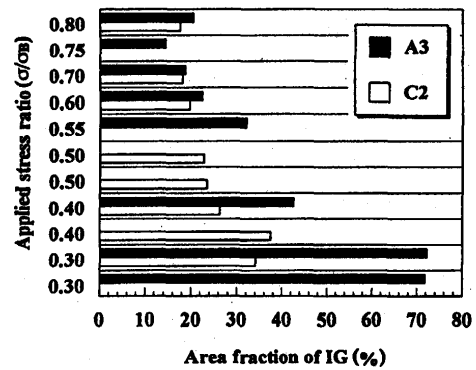


Fig. 5. The IG areal fraction at varied applied stress A3 and C2 for martensitic steels.

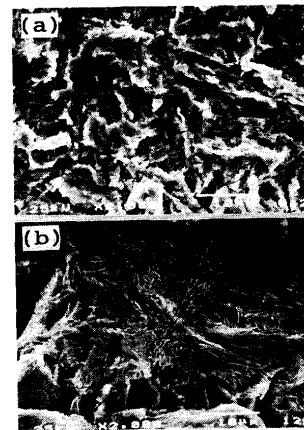


Fig. 6. Fractographs at (a) QC1 and (b) QC2 areas of an A2 steel failed at the applied stress level of $0.55\sigma_B$.

凸の流れから破壊起点を試料の表面近傍に定めることが出来る。そして起点近傍のQC破面はFig. 6 (a)に示したように比較的平面的で結晶粒界の形状は認められない。一方、試料内部に入るとFig. 6 (b)に示したように結晶粒界の形状を残すようになる。前者の形態をQC1、後者をQC2とした。QC2はIGとは異なり、大きな塑性変形を伴っていることが明瞭で、MVC的になっている。QC1の領域の大きさ(平均直径)dは負荷応力比が減少し、破断時間が長くなると増加する。その様子はFig. 7に示したように各鋼種で共通している。マルテンサイト単相鋼では起点近傍はIG破面で、Fig.

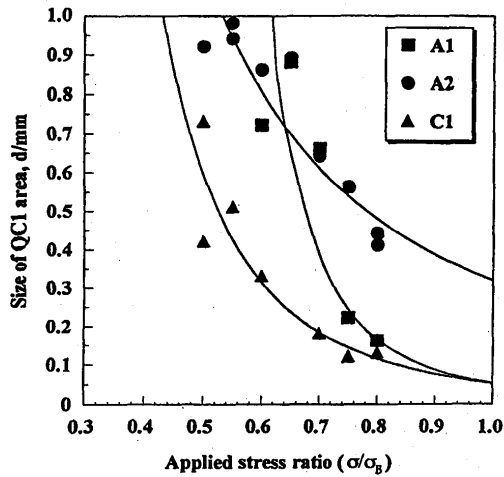


Fig. 7. Size (mean diameter) d of QC1 area at varied applied stress.

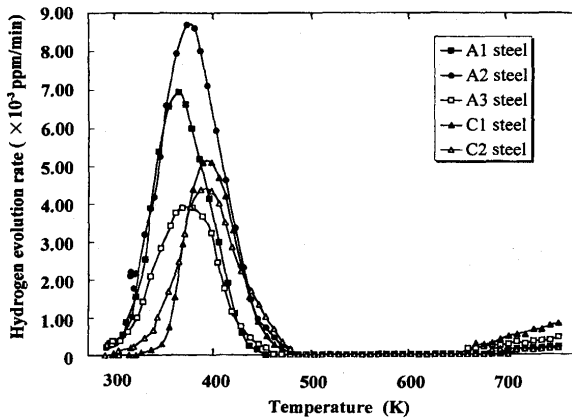


Fig. 8. Hydrogen thermal evolution curves of specimens dipped in the FIP solution for 24h without loading.

5に示したようにその領域の大きさは荷重レベルで変化するが、QC1の領域の大きさに比べて大きい。また、マルテンサイト単相鋼のQC破面は、フェライト析出鋼のQC1破面に類似していた。

(3)水素分析：無荷重でFIP試験溶液中に24h浸漬した試料の昇温水素放出曲線をFig. 8に示した。放出速度のピーク温度は約370K~400Kにある。この水素は室温放置で大部分が放出される拡散性水素であることはすでに知られている¹⁴⁾。そこでこの水素放出曲線のピーク温度とピーク面積から求めた水素量を拡散性水素量としてTable 4に示した。無荷重では水素吸収の絶対量は少ないが、マルテンサイト単相鋼に比べて粒界フェライト析出鋼は水素吸収量が多い。また、この水素量は遅れ破壊特性と一義的な対応はない。

次に0.8σ_Bの荷重で破断した試料の昇温水素放出曲線をFig. 9に、このピーク面積から求めた拡散性水素量とピーク温度をTable 5に示した。各試料で破断時間が異なるために比較には注意を要するが、破断時の拡散性水素量は一定ではなく、この値を限界水素量と呼んでもやはり遅れ破壊

Table 4. Diffusible hydrogen contents of the steels dipped in the FIP solution for 24h without loading.

Designation	Peak temperature (K)	Diffusible hydrogen quantity (ppm)
A1	366	0.290
A2	378	0.454
A3	378	0.191
C1	392	0.192
C2	391	0.204

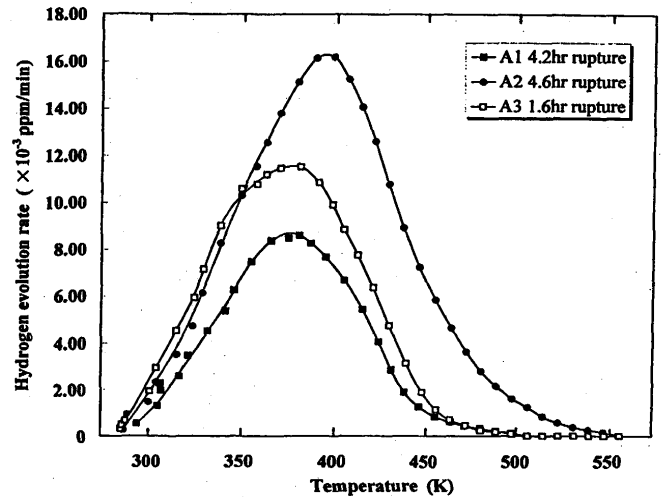


Fig. 9. Hydrogen thermal evolution curves of specimens failed by the FIP test at the applied load of 0.8σ_B.

Table 5. Diffusible hydrogen contents of the steels failed by the FIP test at the stress of 0.8σ_B.

Designation	Time to fracture (hr)	Peak temperature (K)	Diffusible hydrogen quantity (ppm)
A1	4.2	380	0.516
A2	4.6	399	1.084
A3	1.6	381	0.722

特性と一義的な対応はない。また無荷重の場合の水素量に比べて2~4倍に増加していることが注目される。とくにマルテンサイト単相のA3鋼では1.6hで破断しているにもかかわらず、無荷重で24h浸漬した場合と比べても増加が著しい。近似的に放出水素量を破断時間で除して平均水素吸蔵速度を定義すると、Fig.10に示したようにA1 < A2 < A3鋼の順に大きくなっている。

無荷重時におけるFig. 8の水素放出曲線で、ピーク温度の昇温速度依存性から水素放出の活性化エネルギーを求めることが出来る¹⁵⁾。すなわち、昇温速度φ (K/s)、水素放出ピーク温度T_p (K)、水素放出の活性化エネルギーE_a (J/mol)、気体定数R、定数Aとすれば、

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \dots \dots \dots (1)$$

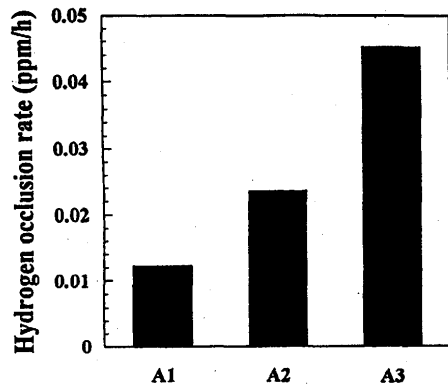


Fig. 10. Mean hydrogen occlusion rate in 1h by the FIP test at the applied load of $0.8\sigma_B$.

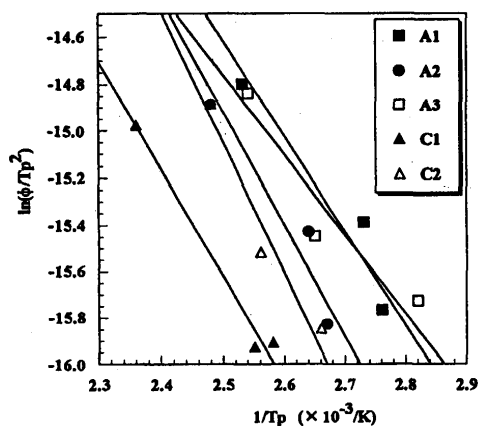


Fig. 11. Arrhenius plot of Eq. (1).

の関係がある。 ϕ を66.7, 100, 200K/hの3通りに変えて T_p を測定し、 $\ln(\phi/T_p^2)$ を $1/T_p$ に対してプロットした。Fig. 11に示したようにばらつきが大きいが、これから求めた E_a は約20kJ/mol程度である。この値は結晶粒径を変えた純鉄試料の水素放出挙動から求められた E_a の値、17.6kJ/mol¹⁵⁾に近い。

4. 考察

旧オーステナイト粒界にフェライトを析出させることにより、粒界破壊を抑制して遅れ破壊特性を改善するという試みは、予想通りの結果が得られた。単純には初析フェライト析出による粒界の清浄化効果と考えられるが、フェライト析出後の旧オーステナイト粒界における不純物分析が出来ないので実験的な根拠はない。鋼の水素脆化感受性は、鋼の水素吸収特性や破断までの許容水素量と関連させて議論されることが多い。粒界フェライト析出効果を水素量と関連させてみると、無負荷状態では一定時間での水素吸収量は遅れ破壊特性が改善されたフェライト析出鋼の方が多かった。また破断時の拡散性水素量を見ると、フェライト析出鋼はIG破面を呈したマルテンサイト単相鋼に比べて必

ずしも多くはなかった。粒界の清浄化によって粒界強度が増加すれば、破壊までの許容水素量が増加するであろうから、水素量からの結果からは単純に粒界強度の増加では説明しにくい。

破面形態が水素量によって変化する理由として考えられているのは、水素が塑性変形を容易にし、延性的な破壊を助長するという観点の水素助長割れ(Hydrogen Assisted Cracking)モデルである⁸⁾。応力拡大係数が小さい場合は、き裂先端での塑性変形の局所化が顕著になって、少ない水素量で破断するのに対し、応力拡大係数が大きくなると、塑性域が拡大して微小割れ起点を多く含むようになるものである。実験的な根拠としては切欠き付きの応力拡大係数減少型の試験で、応力拡大係数あるいは水素量の増加によって破面形態がIG→QC→MVCに変化することがある。Fig. 3に示した今回の実験でも、割れの進展に伴う破面形態の変化は、応力拡大係数の増加によれば上記の傾向と一致する。しかし、マルテンサイト単相鋼とフェライト析出鋼とを比較すれば、前者の水素量は最少ではなく、IGの現れ方と破断時の拡散性水素量は対応しない。今回の実験は平滑試験片を用いているが、破面形態の変化には材料組織の影響が大きい。応力レベルは、むしろ破断起点近傍で特有の破面形態を持つ領域の大きさに明らかな影響があった。

水素脆性に塑性変形が本質的に関与することは確実であるが、水素脆性破面の特徴であるQCは、通常の延性破壊におけるMVCとは形態が大きく異なる。Kimらはマルテンサイト鋼における粒内破壊は、 $\{110\}$ や $\{112\}$ 面に沿うことを観察し¹⁶⁾、QCが $\{110\}$ 面に沿うラス境界割れであることを示している。著者の一人は先に純鉄の水素脆性破面が変形帯に沿って形成されることを示して⁹⁾、転位セル壁が割れ経路になることを示唆している。この結果はフェライトとマルテンサイトと組織が異なっても、共通した破壊機構が働くことを意味しており、Kimらが示唆しているような、単に粒界強度の観点から粒界破壊をラス境界割れの延長として捉えるよりも、塑性変形による転位構造が水素脆性により本質的な作用をしていると考えるべきであろう。

水素放出特性は水素のトラップ状態を反映するものであり、塑性変形の効果と密接に関連する情報である。水素量は試料全体の重量で平均化した濃度で表しているが、破壊と関連づけるためには水素が集積している局所的な濃度が意味があろう。粒界フェライト析出鋼であるA1鋼とA2鋼とで、破断時の水素量に差が大きかったが、破断時の水素量をQC1で特徴づけられる領域の大きさ d で基準化してみると差は小さくなる。しかし、マルテンサイト単相のA3鋼のIG領域の大きさは $0.8\sigma_B$ の荷重で面積率で約20%あり、遅れ破壊を起こしやすいA3鋼のIG領域で平均化した局所水素濃度は、フェライト析出鋼と比べて高くなっている。実際には三次元的な体積をとるべきであるし、また粒界や

転位セル壁近傍などのさらに局所的な濃度をとるべきであるが、その算定の根拠がないので局所水素濃度からの定量的検討は進めにくい。

一方、われわれは鋼に塑性変形を与えると吸収される拡散性水素の吸収量が著しく増加し、また変形試料を約450K以下の低温で焼きなますとその効果が失われることを報告している¹⁷⁾。このことから拡散性水素のトラップサイトは原子空孔のような点欠陥であり、水素は昇温時のトラップサイトの消滅に伴って放出されると考えられる。したがって、拡散性水素量の意味は実は昇温中に回復消滅する点欠陥量に対応することになる。本実験で得られた重要な結果は、Fig. 10に示した負荷時における各鋼種の遅れ破壊特性が、拡散性水素の増加速度と関連することである。拡散性水素の増加速度は、鋼中への水素の侵入速度とトラップサイトの増加速度による。無負荷状態に比べて、負荷状態では拡散性水素量の増加速度が著しい。このことから、負荷による水素の拡散速度の増加よりは、トラップサイトの増加が拡散性水素の増加速度に対応すると考えてよいであろう。

一定荷重のもとで水素のトラップサイトとなる点欠陥量が増加するためには、点欠陥生成の機構となる転位の運動が必要である。実際に一定荷重下であっても、例えば応力緩和現象があり、また水素の存在による応力場の変化から転位の再配列が起きることは、引張り試験で水素添加したときに、応力・歪み曲線が変化する現象としてよく知られている¹⁸⁻²⁰⁾。われわれはさらに水素の存在下で塑性変形させると、結合エネルギーの大きい拡散性水素量が増加することを認めている²¹⁾。これらの結果は水素が変形中に生成する点欠陥を安定化して、その密度を増加させることを示唆している。増加した原子空孔の凝集は、転位密度の高いセル壁や空孔のシンクとなる粒界近傍に期待され、そこに割れの発生を促すというのが基本的な考えである。これはQCの破面形態の説明にも都合がよい。点欠陥の増加速度は点欠陥が水素によって安定化される動的な過程に関連する。一方、測定される破断時の点欠陥量は平均化された情報であるので、局所的な過程は増加速度がよい指標になる可能性がある。遅れ破壊特性が点欠陥蓄積量か、あるいはその増加速度で支配されるのかはさらに検討が必要であり、水素脆性の機構と関連した詳細は別途に議論する予定である。

焼戻し温度の低いマルテンサイト鋼では、そもそも転位配列が不安定であり、転位の再配列が起きやすい。いま、拡散性水素の増加速度を負荷の下での原子空孔の増加速度を表すと仮定すれば、マルテンサイト鋼で大きくなることは理解出来る。また、旧オーステナイト粒界が原子空孔のシンクとなるために、空孔の集合による割れの発生も早期におこることが予想される。粒界フェライトはこの空孔の

集合が起きにくくなるために、粒界割れが抑制されるものであろう。水素脆性におけるIGとQC破面は本質的に同一の機構で理解されるものと考えられる。また、破壊起点が試料表面付近にあることは、破断時間が水素の拡散距離で支配されるものではなく、割れの発生を促す別な要因によることを示唆するであろう。

5. 結論

マルテンサイト鋼で旧オーステナイト粒界に初析フェライトを析出させることにより、粒界破壊が抑制され、遅れ破壊特性を改善することが出来た。無負荷状態で吸収する拡散性水素量は、フェライト析出でむしろ増加し、遅れ破壊特性と対応しない。また、遅れ破壊で破断時の拡散性水素量も組織によって変化して一定ではない。負荷時に吸収する拡散性水素量は無負荷時に比べて増加しており、遅れ破壊特性は遅れ破壊試験中の平均水素吸蔵速度がよい対応関係を示した。水素で安定化された原子空孔の増加が遅れ破壊特性を支配するものとするれば、オーステナイト粒界に析出したフェライトは、粒界への空孔の集合を抑制することによって粒界割れを防ぐものと考えられる。

文 献

- 1) 松山晋作：鉄と鋼，**80** (1994)，697.
- 2) I.M. Bernstein and A.W. Thompson: Int. Metals Review, **21** (1976)，269.
- 3) 松山晋作：鉄と鋼，**69** (1983)，136.
- 4) J.P. Lessar and W.W. Gerberich: Metall. Trans. A, **7A** (1976)，953.
- 5) S.Hinotani, F.Nakasato and F.Terasaki: Suppl. Trans. JIM, **21** (1980)，421.
- 6) 南雲道彦，宮本勝良：日本金属学会誌，**45** (1981)，1309.
- 7) N.Takano, K.Kidani, Y.Hattori and F.Terasaki: Scripta Met. Mater., **29** (1993)，75.
- 8) C.D.Beachem: Metall. Trans. A, **3** (1972)，437.
- 9) C.L.Briant, H.C.Feng and C.J.McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, **9A** (1978)，625.
- 10) K.Yoshino and C.J.McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, **5A** (1974)，363.
- 11) T.Inoue, K.Yamamoto and M.Nagumo: Hydrogen in Metals, ed. by I.M.Bernstein and A.W.Thompson AIME, (1981)，777.
- 12) C.J.McMahon, Jr.: Mater. Eng. Sci., **42** (1980)，215.
- 13) Fédération Internationale de la Précontrainte Report of Prestressing Steel, (1994) Sep., 1.
- 14) 鈴木信一，石井信幸，宮川敏夫，原田宏明：鉄と鋼，**79** (1993)，227.
- 15) W.Y.Choo and J.Y.Lee: Metall. Trans. A, **13A** (1982)，135.
- 16) Y.H.Kim and J.W.Morris, Jr.: Metall. Trans. A, **14A** (1983)，1883.
- 17) 大田恵子，斎藤秀雄，森 実，石田洋一，南雲道彦：日本金属学会春季講演大会概要集，(1995)，299.
- 18) H.Matsui and H.Kimura: Mater. Sci. Eng., **40** (1979)，207.
- 19) E.Lunarska: Scripta Met., **11** (1977)，283.
- 20) 沢本 章，林 安徳，大谷南海男：日本金属学会誌，**43** (1979)，207.
- 21) 佐々木聡洋，南雲道彦：材料とプロセス，**8** (1995)，1499.