

高ひずみ付加粉末冶金プロセスによるSUS316L鋼の 室温再結晶と結晶粒超微細化

飴山 恵*・広光 誠*²・今井 信幸*³

Room Temperature Recrystallization and Ultra Fine Grain Refinement of an SUS316L Stainless Steel by High Strain Powder Metallurgy Process

Kei AMEYAMA, Makoto HIROMITSU and Nobuyuki IMAI

Synopsis : The high strain powder metallurgy (HS-PM) process, which is a novel and the most efficient non-equilibrium powder metallurgy process, is applied to an SUS 316L austenitic stainless steel. The HS-PM process is a powder metallurgy process combining mechanical milling, heat treatment and sintering processes, and enables one to produce an ultra-fine grain structure. In the case of the SUS 316L stainless steel, room temperature recrystallization and recovery of an austenite phase take place because of the increased high angle grain boundary area and the existence of excess vacancies, which are stored during the milling process. Very fine ferrite grains are formed in the early stage of the milling and an ultra fine ($\alpha + \gamma$) microduplex structure is formed at the end. In the case of higher energy milling, almost fully ferritic nanograin structure with an average grain size of approximately 20nm is formed. The ultra fine ($\alpha + \gamma$) microduplex structure in the HS-PM processed powder accelerates precipitation of σ phase in the sintering process. The sintered compacts with a very fine ($\gamma + \sigma$) microduplex structure show an extremely high strength, i.e., more than three times higher 0.2% proof stress than the annealed parent material, without any severe depression in the elongation.

Key words : high strain powder metallurgy ; mechanical milling ; SUS316L stainless steel ; microstructure ; mechanical properties.

1. 緒言

新素材の作製や材料の高機能化のための方法として、混合した素粉末や合金粉末をアトライターやボールミルを用いてミリングし、大きなひずみエネルギーを与え非平衡化するメカニカルアロイング(MA)やメカニカルミリング(MM)といった非平衡粉末冶金(PM)プロセスが注目されている¹⁾。これらのプロセスは、工業的な観点からいえば、粉末を冷間加工して熱処理(焼結)する「高ひずみ付加PMプロセス」と呼ぶことのできる、粉末に対する新しい加工熱処理技術と位置付けられる。

このプロセスには3つの大きな特徴がある。第1は、加工による粉末の構造の変化である。MA, MMいずれの場合にも、粉末に対する強加工の結果、組成の均一化、非平衡相の生成、結晶粒の超微細化などが起こる。第2は、加熱(焼結)過程における粉末の相変化である。非平衡化した粉末の相変態や粒成長などを利用した組織制御が可能であり、容易にナノスケールの超微細結晶粒材料をつくることのできる²⁻⁶⁾。第3は、優れた成形性である。従来からのPMプロセスと同様な方法で粉末の成形ができるだけでなく、粉

末内部や焼結体に超微細結晶粒組織が形成されるため、超塑性を利用した緻密化や焼結体の超塑性成形が可能となる^{5,7)}。さらに、従来のバルク材の加工熱処理方法では薄板や細線でしか強加工が実現できないが、本プロセスでは粉末であるために最終形状が任意の大型材にまで強加工の効果を活かすことができる。

本研究では、上記のような特徴を有する高ひずみ付加PMプロセスをオーステナイト系ステンレス鋼SUS316Lに適用し、粉末の組織変化ならびに焼結体の組織形成と機械的性質について検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、(1)粉末の作製、(2)ミリング処理、(3)焼結、の3段階による高ひずみ付加PMプロセスをSUS316Lステンレス鋼に施した。

まず、Table 1 に示す化学組成の焼鈍した、平均結晶粒径約78 μm のSUS316Lステンレス鋼(以下、母材と記す)から、HeガスによるPREP(Plasma Rotaing Electrode Process)により平均粒子径約200 μm の粉末を作製した。

平成9年10月1日受付 平成9年11月18日受理 (Received on Oct. 1, 1997; Accepted on Nov. 18, 1997)

* 立命館大学工学部 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi Kusatsu 525-8577)

* 2 立命館大学大学院生 (Graduate Student, Ritsumeikan University)

* 3 立命館大学大学院生 (現:トプコン(株))(Graduate Student, Ritsumeikan University, now Topcon Co. Ltd.)

Table 1. Chemical composition (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O	Fe
0.008	0.51	0.95	0.018	0.006	12.56	16.49	2.61	32 (ppm)	bal.

次に、得られた粉末に対して、遊星型ボールミルによりMM処理を行った。ポットはSUS316L製で容積は500ml、ボールはSUS304製で直径は9.8mmであり、粉末：ボール重量比を1：1.8、ボールミル回転数 $4.2s^{-1}$ (250rpm)として、Arガス(純度99.99%)雰囲気中で種々の時間ミリングした。ポットには空冷翼がついており、強制空冷により、ミリング中のポット外壁温度は室温よりもおよそ10K高い程度であった。

最後に、720ks(200hr)ミリングした粉末(以下、MM粉末と記す)の焼結体を、昇温速度 $0.17Ks^{-1}$ 、1073K、490MPa、7.2ks保持の条件で、SUS304製のHIP管を用いてHIP処理して作製した。なお、HIP材中の酸素濃度は69ppmであり、ミリングによる試料の汚染はそれほど大きくないと判断される。

また、MM粉末の組織変化、ならびに機械的性質を明らかにするために、以下のような熱処理、ならびに硬さ試験、引張試験を行った。

MM粉末の熱処理は、773K~1173Kまでの種々の温度で、Arガス雰囲気中、昇温速度 $10Ks^{-1}$ 、Arガス冷却により行った。なお、333Kでの焼鈍は湯煎により行った。粉末の組織ならびに結晶構造は、SEM、TEM/EDS、DSC、X線回折(XRD)により検討した。平均結晶粒径はハイン法⁹⁾により測定した。結晶粒の方位解析は、TEMの収束電子線によるKikuchi線像⁹⁾を用いて行った。解析誤差は母材の焼鈍双晶により評価した結果、0.1deg.未満であった。

機械的性質は室温におけるビッカース硬さ(荷重9.8N)、ならびに上記HIP材の引張試験により検討した。引張試験は、ゲージ部 $10 \times 2 \times 2$ mmの寸法の試験片を用い、初期ひずみ速度 $1.6 \times 10^{-3}s^{-1}$ で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ミリングによる粉末の組織変化

Fig. 1に、(a)ミリング前、および(b)3.6ksのMM粉末の、SEMによる断面組織を示す。ミリング前のPREP粉末(a)は真球状で内部は樹枝状晶組織となっているが、Fig. 1 (b)に見られるように、ミリングにより粉末の外形は変形し、樹枝状晶組織(白色部分)は分断され微細になって行く。また、PREPの特徴として粉末表面が清浄であるために¹⁰⁾粉末同士が容易に接合され、長時間のミリング後には直径が3~5mm程度の粗大な粒子となる傾向が認められた。

Fig. 2に、(a)720ksのMM粉末、ならびに、参考に(b)98%の冷間圧延を行った母材のTEM組織と直径およそ $1.5\mu m$ の領域から得られた制限視野電子線回折(SADP)像を示す。

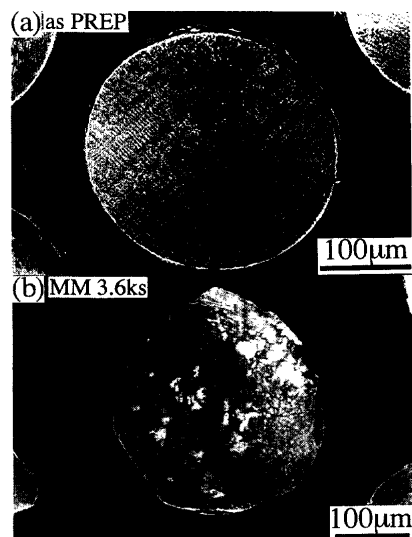


Fig. 1. SEM micrographs of cross section of the PREP powder mechanically milled for (a) 0s and (b) 3.6ks.

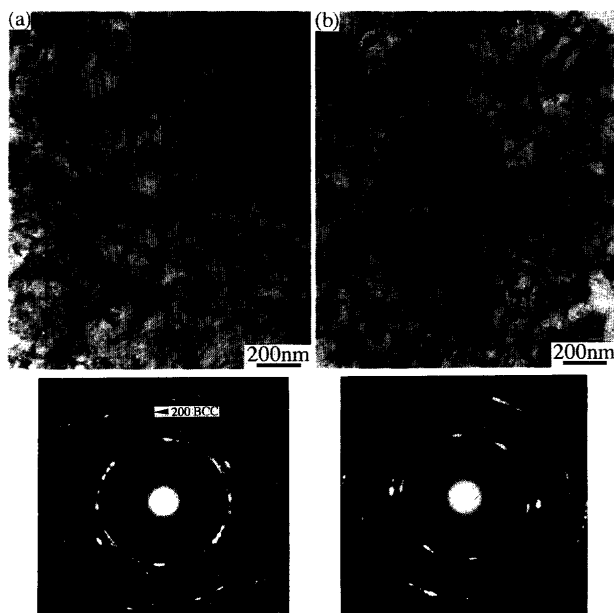


Fig. 2. TEM micrographs and selected area diffraction patterns (SADPs) of (a) a 720ks MM powder and (b) a 98% cold rolled parent material.

(a)、(b)いずれの試料ともに非常に高密度の転位が観察され、組織的には同様な特徴を示している。しかし、(a)と(b)の撮影領域からのSADP像を比較すると、(b)の冷間圧延材では γ 相の結晶方位に偏りがあることがわかるが、(a)のMM粉末では回折斑点が分散しており、この制限視野中に異なる方位を持った γ 粒が存在することを示唆している。また、(a)のMM粉末のSADP像には、わずかながらBCC相からの回折斑点も確認された。

Fig. 3は、より長時間の1440ks(400hr)のMM粉末のTEM像、ならびにTEM像中の直径約 $1.5\mu m$ の領域からのSADP像である。多くの転位とともに、Fig. 2 (a)では観察されなかった微細な結晶粒も多数認められる。Fig. 2 (a)と比較す

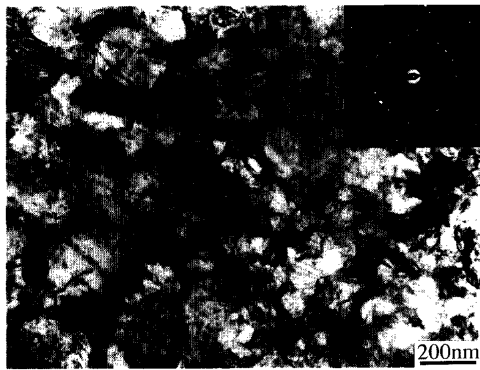


Fig. 3. TEM micrograph and SADP of a 1440ks MM powder.

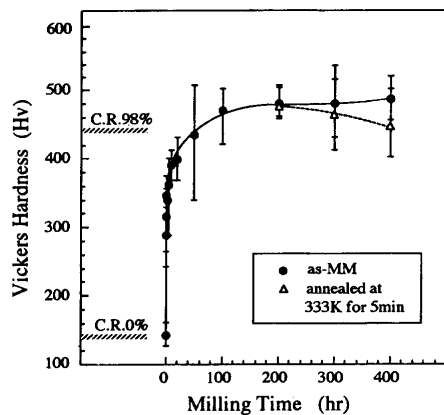
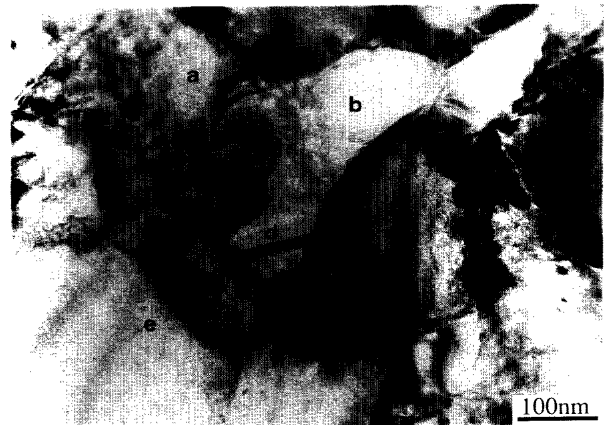


Fig. 4. Change in Vickers hardness of MM powder with milling time. The hardness of 98% cold rolled parent material is also shown.

ると、 γ 相からの回折斑点はより明瞭となり、微細粒の多くが γ 相であることを示している。また、Fig. 2 (a)と同様に、BCC相からの回折斑点も確認された。

強加工による再結晶核の形成は、せん断帯などの不均一変形領域で起こることが知られている¹¹⁾。特に、積層欠陥エネルギーの低い本合金では交差すべりが困難となるために不均一変形が起こりやすい。さらに、ミリングでは多方向から強加工されるために、変形が集中して局所的な方位回転を起こした部分、すなわち、再結晶核が試料内に多数形成される。ミリング中はこのような強加工状態が続くために、再結晶核も連続的に形成され、同時に再結晶核は欠陥を吸収して成長し、Fig. 3のような微結晶粒組織となるものと考えられる。

Fig. 4に、ミリング時間ともなう硬さ変化を示す。ミリングとともに硬さは急上昇し、短時間で98%冷間圧延材(C.R. 98%)と同等の値を示すが、約360ks(100hr)以降では1440ksまでミリングしても硬さの大きな上昇は見られず、ほぼ一定となった。しかし、同等の硬さを示している、Fig. 2, 3を比較すると組織は異なっており、ミリングの短時間側と長時間側とでは強化機構が違うと考えられる。前者では主として加工硬化が、一方、後者では微細粒の形成と転位密度の上昇が、それぞれ硬さの上昇の原因となっているこ



b	35.9				Ave. 37.0 deg.
c	21.7	30.8			
d	-	40.3	54.3		
e	38.2	-	41.8	36.1	
f	-	55.1	-	41.8	10.6
	a	b	c	d	e

Fig. 5. TEM micrograph of a 1440ks MM powder annealed at 333K (60°C) for 5 min. Misorientation angles between adjacent grains are tabulated underneath.

とがわかる。

さらに、720ksよりも長時間ミリングしたこれらの粉末を、333K(60°C)で300s(5 min.)焼鈍すると、長時間のMM粉末ほど硬さが低下した。

この硬さ低下を示した333K, 300s焼鈍後の1440ksのMM粉末のTEM像を、Fig. 5に示す。また、TEM像中の結晶粒(a)~(f)のKikuchi線解析により求めた隣接結晶粒間の方位差も示した。内部に転位の少ない、明瞭な粒界からなる微細結晶粒組織となっている。この組織は、Fig. 3に示したミリングままの組織と比較すると、転位密度が低く、やや粒成長している。また、隣接する結晶粒間の方位差の平均は37.0deg.であり、大角粒界である。したがって、Fig. 4の333Kでの焼鈍による硬さの低下は、再結晶粒中の転位が回復したためであることがわかる。このことは、333Kという低温において転位が回復するために十分なほどの著しい量の過剰空孔が存在することを強く示唆している。塑性加工による点欠陥の形成には、らせん転位のジョグの非保存運動や異符号の刃状転位の合体が考えられるが、低温での塑性加工により形成される点欠陥の多くは原子空孔であることが指摘されている¹²⁾。したがって、ミリングにより、室温近くでも転位の上昇運動が可能な量の原子空孔の形成と蓄積が起こったと推定される。同時に、再結晶による大角粒界面積の増大によって転位の消滅場所が増加するために、焼鈍材では、より長時間ミリング処理したものほど回復が進行して、大きな軟化を示したと考えられる。

さらに、333Kという室温近傍での焼鈍によって回復が起こり、しかも、長時間のMM粉末ほど大きな軟化を示したことは、MM粉末はミリング中には少なくともこの温度以

上には加熱されていないことを示唆している。

Fig. 6は、Fig. 5に示した1440ksのMM粉末の333K焼鈍試料の、別視野からのTEM像である。 γ 相中に、粒径約100 nm程度の微細な粒子が多数観察された。矢印で示したこれらの微粒子の一つ(A)は、SADP像からわかるようにBCC構造であるが、EDS分析の結果、組成は母相と同等であった。すなわち、非平衡の α 相と考えられる。矢印で示した α 粒と γ 粒界との間に積層欠陥が観察されることから、この α 粒が生成した後 γ 相が成長したものと推定される。したがって、これらの α 相はミリング中に生成し、その後の焼鈍で加工された再結晶 γ 相の回復が起きて、 $(\gamma+\alpha)$ 微細2相混合組織(microduplex組織)を形成したものと考えられる。このような α 相の生成による α/γ 界面の面積の増加も欠陥の消滅場所の増加として働き、Fig. 4に示した硬さ低下を引き起こす一因となると考えられる。

Fig. 7は、(a)720ks、および(b)1440ksのMM粉末からのXRD結果、そして、(c)ミリング条件を粉末：ボール重量比1：12とした720ksのMM粉末からのXRD結果である。これからわかるように、同一ミリング条件ではミリング時間が長時間であるほど、また、ミリング時間が同一でもひずみエネルギーが大きいほど α 相の割合は増加し、粉末：ボール重量比1：12の場合には、ほぼ α 単相となった。

Fig. 8は、Fig. 7(c)に示した粉末：ボール重量比1：12の720ksのMM粉末のTEM像である。Kimura¹³⁾が示したように、ミリングにより得られる純鉄の臨界の粒径に近いおよそ20nm程度の粒径の α 相の微結晶粒組織となっている。この組織で注目すべきことは、微結晶粒の形状に凹凸が多く、また粒界が不鮮明であることである。すなわち、ミリングによるひずみエネルギーは、ミリングの後期には湾曲

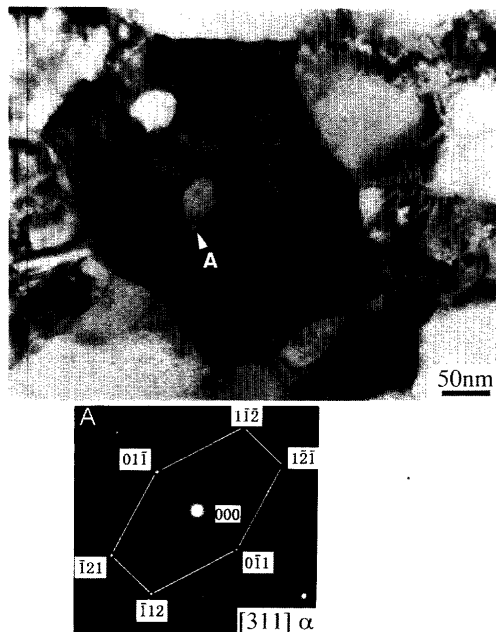


Fig. 6. TEM micrograph and SADP from the particle A in a 1440ks MM powder annealed at 333K for 5 min.

したりねじれた粒界を形成することにより、粒界エネルギーとしても蓄積されることを示している。

α 相がミリングにより生成する理由として、加工誘起マルテンサイト(α')変態の可能性があげられる。しかしながら、本合金組成では γ 相は準安定相であるものの、通常の冷間加工では加工誘起 α' 変態を起こしにくい¹⁴⁾。したがって、ミリングにより蓄積された大量の過剰空孔や転位により γ 相の自由エネルギーが著しく増大した結果、加工誘起 α' とは異なる α 相が生成した可能性が考えられる。結晶回転を起こすほどの強加工にもかかわらず、Fig. 2, 3に示したSADP像の回折斑点が主として γ 相からのものであること、そして、Fig. 6, 8に示した α 相が、これまでに報告された加工誘起 α' 相¹⁵⁾と比較して寸法が非常に小さく、また、加工誘起 α' 相に特有な晶癖面を持たず、内部に転位が観察されないことが、この推測を裏付けている。なお、このような α 相の生成機構に関しては、さらに検討する必要がある。

以上のように、室温でのミリングにより γ 相の再結晶が起こり、また、ミリングとともに α 相が生成し、大角粒界からなる粒径200nm程度の超微細($\alpha+\gamma$)microduplex組織が形成されることが明らかとなった。

3・2 MM粉末の加熱による組織変化

Fig. 9に、720ksのMM粉末ならびに98%冷間圧延材の、

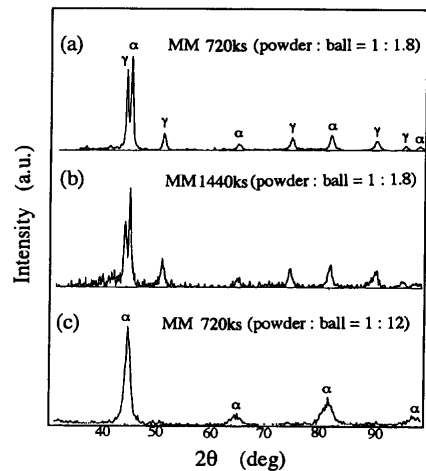


Fig. 7. XRD patterns of (a) 720ks, (b) 1440ks and (c) 720ks MM powders. The powder to ball ratio in (a) and (b) was 1:1.8, and that in (c) was 1:12.



Fig. 8. TEM micrograph of a 720ks MM powder. The powder to ball ratio was 1:12.

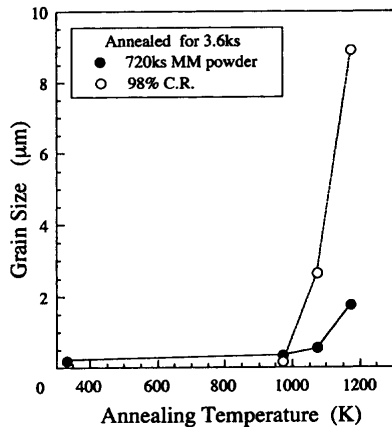


Fig. 9. Grain size of the 720ks MM powder and the 98% cold rolled parent material after annealing at various temperatures for 3.6ks.



Fig. 10. TEM micrograph and SADP from the particle A in a 720ks MM powder annealed at 973K for 3.6ks.

Table 2. EDS analysis of γ and σ phases shown in Fig.10. (mass%)

	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe
γ	16.3	12.9	1.0	0.5	1.7	bal.
σ	28.2	5.3	0.7	0.7	10.7	bal.

種々の温度における3.6ks焼鈍後の粒径を示す。冷間圧延材は973Kまでに再結晶を起こし急速に粒成長するが、MM粉末は室温ですでに再結晶を起こしているにもかかわらず、粒成長が遅く、1173Kで3.6ks保持した後も2 μ m未満の平均結晶粒径であった。

Fig.10は、973Kで3.6ks保持した720ksのMM粉末のTEM像、ならびに矢印で示した粒の一つ(A)からのSADP像である。また、A粒のEDS分析の結果をTable 2に示す。これらのSADP像とTable 2から明らかなように、A粒は σ 相である。また、他の矢印の粒も σ 相であることが確認された。したがって、Fig. 9に示した結晶粒の微細化は、 σ 相の析出により γ 粒成長がピン止めされ、(γ + σ) microduplex組織が形成されたことに起因している。また、本合金組成では973Kでの σ 相の析出には長時間を要する¹⁶⁾ことから、MM粉末では σ 相の析出が促進されていることがわかる。

さらに、これらのMM粉末をDSC測定したところ、母材の焼鈍材や冷間圧延材には認められなかった発熱ピークが

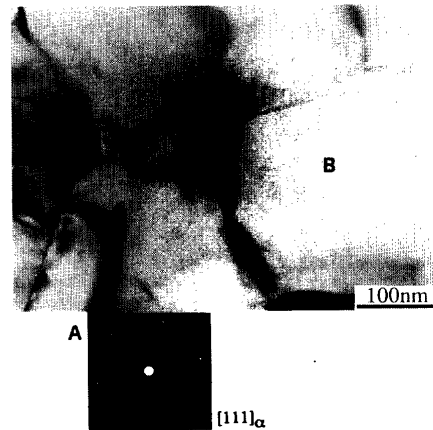


Fig. 11. TEM micrograph and SADP from the grain boundary phase A in a 1440ks MM powder annealed at 873K for 0s.

Table 3. EDS analysis of A and B phases shown in Fig.11. (mass%)

	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe
A	23.5	6.0	0.7	0.5	2.6	bal.
B	16.4	13.3	0.7	0.4	2.6	bal.

およそ850K近傍に観察された。この発熱について検討するために、熱処理したMM粉末のTEM観察を行った。Fig.11は、1440ksのMM粉末を873Kまで昇温し、直ちにArガス冷却した試料のTEM像である。 γ 粒界に塊状相(A)が観察されたが、SADP像からこれは α 相であることがわかる。しかしながら、Table 3に示したEDS結果から明らかなように、ミリングのままの粉末で観察された α 相とは異なり、この塊状の α 相(A)の組成は γ 母相(B)と同一ではなく、Crは増加しNiが減少している。また、Moはほとんど変化していない。これから、この組織はミリングで生成した非平衡組成の α 相が加熱によって平衡組成の α 相へ変化する過程を示していると考えられる。温度が873Kと低く保持時間が短いために、Cr, Niに比べて拡散の遅いMoの分配はまだ起こっていないのであろう。したがって、DSC測定で観察されるMM粉末に特有の850K付近での発熱反応は、 α から γ への逆変態^{15,17)}過程で、一旦、Cr, Niが再分配した α 相が生成したことによるものと考えられる。

Fig.11に示した元素分配を起こした α 相の組成は、Fig.10に示した σ 相とMo以外には大きな差がない。したがって、前述の σ 相の析出には、この α 相が重要な役割を果たしていると考えられる。Moの拡散が容易となる、より高温領域で、このような α 相上に σ 相が核生成する可能性が考えられる。また、 γ 粒径が非常に微細で核生成場所が多数存在することも σ 相の析出を促進し、結晶粒が超微細化したものと考えられる。

以上のように、MM粉末を加熱すると、およそ850KでCrやNiなどの拡散により α 相が生成し、さらに高温になりMoの拡散が起こると σ 相が析出して、超微細(γ + σ) microduplex組織が形成される。



Fig. 12. TEM micrograph of a HIP compact sintered at 1073K for 7.2ks under 490MPa.



Fig. 13. A slant view of the fracture surface of a HIP compact tensile tested at R.T.

Table 4. Mechanical properties.

	0.2% Proof Stress (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Hv (9.8N)
HIP Compact	750.7	904.2	35.8	306
SUS 316L Bulk	227.4	508.7	88.7	141

このような超微細($\gamma+\sigma$)microduplex組織は、1073KでのHIP材においても同様に形成された。Fig.12にHIP材のTEM像を示す。XRD結果から γ 相と σ 相の2相状態となっていることが確認された。平均結晶粒径は620nmであり、また、 σ 相の体積率はおよそ7%であった。なお、MM粉末の粒子径が非常に粗大であるにもかかわらず、より低圧力の196MPa, 1073K, 10.8ksでのHIP処理においても相対密度ほぼ100%の焼結体が得られた。粉末粒子内部が超微細結晶粒組織であるために、超塑性的な緻密化が生じた可能性がある。

Fig.13に、Fig.12に示したHIP材の室温での引張試験後の試験片の、破断部の斜め方向から観察したSEM像を示す。破断部には非常に微細なディンプルが形成され、その中に σ 相と推定される微粒子が観察される。また、Table 4に、このHIP材ならびに母材の室温における0.2%耐力、引張強度、伸び、硬さを示す。HIP材は母材と比較して、0.2%耐力で約3.3倍、引張強度で約1.8倍を示し、著しく高強度化した。しかも、通常は機械的性質を低下させる大きな要因である σ 相が存在しているにもかかわらず、35%以上もの伸びを示している。これは σ 相を微細に分散させて有効に利用し、超微細($\gamma+\sigma$)microduplex組織に組織制御した結果である。また、粒径が1 μ mよりも微細であるため、組織の均質化の効果¹⁸⁾により、腐食等の化学的な性質の改善も期待さ

れる。

4. 結言

SUS316Lステンレス鋼のPREP粉末をミリング処理し、MM粉末の組織観察ならびにHIP材の室温での機械的性質の検討から、以下のことが明らかとなった。

(1) 室温近傍における γ 相の再結晶と回復が観察された。強加工による再結晶核の形成と、過剰空孔の蓄積や粒界面積の増大に起因すると考えられる。

(2) ミリングにより非平衡の α 相が生成し、超微細($\alpha+\gamma$)microduplex組織が形成された。また、ミリング条件によっては、ほぼ α 単相状態が得られた。

(3) MM粉末を加熱すると、平衡組成に近い α 相が生成し、さらに高温で σ 相が生成して、超微細($\gamma+\sigma$)microduplex組織が形成された。1073K-HIP材では、平均結晶粒径620nmの超微細($\gamma+\sigma$)microduplex組織が得られた。

(4) HIP材は、母材と比較して、0.2%耐力で約3.3倍、引張強度で約1.8倍にまで高強度化され、しかも伸びは35%以上を示した。 σ 相を有効に利用する組織制御が可能であることが明らかとなった。

本研究は、当協会「第5回鉄鋼研究振興助成」、平成9年度文部省科学研究費補助金重点領域研究「超塑性」、ならびに(財)天田金属加工機械技術振興財団平成7年度研究助成により行われた。また、本研究を行うにあたり、(株)日立製作所日立研究所より材料を提供いただき、(株)超高温材料研究所よりHIP処理を協力いただいた。付記して、謝意を表す。

文 献

- 1) 渡辺龍三、他：日本金属学会会報, 27 (1988), 799.
- 2) 中坊暢宏, 大澤 圭, 橋井光弥, 鈴山 恵：粉体および粉末冶金, 42 (1995), 1277.
- 3) K.Ameyama, O.Okada, K.Hirai and N.Nakabo: J. Mater.
- 4) T.Fujii and K.Ameyama: Mater. Sci. Forum, 235-238 (1997), 451.
- 5) 鈴山 恵, 橋井光弥, 今井信幸, 藤井利徳, 佐々木伸行：日本金属学会誌, 60 (1996), 944.
- 6) 藤井利徳, 袖岡 覚, 鈴山 恵：軽金属, 47 (1997), 329.
- 7) K.Ameyama, H.Uno and M.Tokizane: Intermetallics, 2 (1994), 315.
- 8) 梅本 実, 田村今男：熱処理, 24 (1984), 334.
- 9) 鈴山 恵, 柳田美由紀, 時実正治：日本金属学会誌, 57 (1993), 726.
- 10) 磯西和夫, 時実正治：鉄と鋼, 76 (1990), 2108.
- 11) 川崎宏一, 松尾宗次：鉄と鋼, 70 (1984), 1808.
- 12) 高村仁一：格子欠陥と金属の機械的性質, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1967), 80.
- 13) Y.Kimura and S.Takaki: J. Mater. Trans., JIM, 36 (1995), 289.
- 14) 第3版ステンレス鋼便覧, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 110.
- 15) 富村宏紀, 高木節雄, 徳永洋一：鉄と鋼, 74 (1988), 1649.
- 16) 熊田健三郎：日本金属学会会報, 2 (1963), 261.
- 17) 木村勇次, 鎌田政智, 高木節雄：日本金属学会誌, 57 (1993), 254.
- 18) 藤田広志：金属, 57 (1987), 5.