



Fe-10mass%Cu系合金におけるCu, MnSの高温析出挙動

山本 研一*・柴田 浩幸*・中島 敬治*²・溝口 庄三*

Precipitation Behavior of Cu and MnS at High Temperature in Fe-10mass%Cu Alloys

Ken-ichi YAMAMOTO, Hiroyuki SHIBATA, Keiji NAKAJIMA and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : Copper (Cu) in steels is usually considered as a harmful tramp element, because it causes surface cracking at high temperature. Cu also retards recrystallization in aluminum-killed steels. On the other hand, Cu is useful for increasing hardness of steels and improving r-value in IF steel sheets. In this study, Fe-10mass%Cu alloys were investigated to observe the precipitation behavior of Cu and MnS at high temperature using a confocal scanning laser microscope. After the *in-situ* observation the precipitates were analyzed by SEM and 200 kV FE-TEM. As a result, the three types of Cu precipitates were found. "A" type is the liquid Cu forming at the austenite grain boundaries. "B" type is the ϵ -Cu precipitate at the non-metallic inclusions inside the austenite grains. "C" type is the fine ϵ -Cu precipitate in the grains. It was found that Mn and S added to steels helped a lot of CuS precipitates to form with (Mn, Cu)S ("B" type) and increased the number of Cu precipitates ("B" and "C" type) inside the grains.

Key words: copper steel; tramp element; interstitial-free (IF) steel; precipitation; MnS; confocal laser microscope; transmission electron microscopy; liquid Cu; ϵ -phase.

1. 緒言

製鋼工程の主原料として多量の鉄スクラップを使用する場合、スクラップ中のトランプ元素(例えばCu, Sn)は、精錬により除去されにくいため種々の問題を引き起こす。Cuは高温での酸化雰囲気下で鋼の表面に液体として析出し、オーステナイト粒界に侵入するため熱間脆性の原因となる¹⁻³⁾。炭素鋼における、この液体Cuの粒界侵入メカニズムと割れの進展について詳細な研究⁴⁻⁶⁾が行われ、脆化温度範囲、Cu, Sn, Ni, Si, P濃度の影響が明確になっている。

一方、深絞り用鋼板においてはCuがr値の向上に役立つ。低炭素鋼でsol.Al濃度が非常に小さい0.01~1mass% Cu鋼における再結晶組織に関する研究⁷⁻¹⁰⁾の結果、鋼中のC(Fe₃C)がCuの析出を促進、もしくは析出サイトを規定し、約0.05mass% Cが共存することで{111}<110>型再結晶集合組織が最も顕著に発達することが明らかになっている。さらに極低炭素鋼にTi, Nb等の炭窒化物形成元素を添加したいわゆるInterstitial Free Steel (IF鋼)をベースにCuを添加した高r値をもつ高強度鋼板の製造が可能であることが明らかにされた^{11,12)}。

従って、製鋼、熱延工程における高温域での液体Cuの

生成、すなわち粒界析出を防ぐことができれば、製鋼原料におけるトランプ元素の規制緩和は勿論、Cuを積極的に使用した高強度鋼板の開発が可能となる。

著者らは前報¹³⁾において、Fe-10mass%Cu系と低炭素5mass% Cu系の2種類の合金鋼をベースとして、Mn, Sを添加し900K以上の高温域でCuの析出挙動を調査した。4試料を共焦点走査型レーザー顕微鏡で加熱、溶体化処理、降温しながら「その場」観察を行った。その結果を要約すると、Fe-10mass%Cu系、5mass% Cu系のいずれにおいても、MnSにより ϵ -Cuの析出温度は高くなる。しかも、 ϵ -Cuの粒界析出は減少し、MnSと共にオーステナイト粒内に核生成する。すなわちMnSは ϵ -Cuの核生成サイトであり、古典的核生成理論で説明可能である、などの結論が得られた。

Cuが熱間脆性の原因となるのは、高温での酸化雰囲気下で鉄が優先酸化してCuが濃縮し、ついには鋼の表面に液体として析出し、オーステナイト粒界に侵入するため¹⁻⁶⁾であるが、前報¹³⁾においては、液体Cuの生成は実験的に確認されていない。アルゴンガス雰囲気下での実験で、溶体化処理後0.33K/sで連続的に降温しているため、状態図上(γ Fe+L)二相共存域を通過しているが、非平衡状態のまま液体Cuが生成することなく降温している可能性があ

平成16年2月19日受付 平成16年6月21日受理 (Received on Feb. 19, 2004; Accepted on June 21, 2004)

* 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Katahira 2-1-1 Aoba-ku Sendai 980-8577)

*2 東北大学多元物質科学研究所 (現:住友金属工業(株)) (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

る。この液体Cuの核生成挙動を明らかにすることは、熱間脆性との関係からも重要である。

著者らは前報¹³⁾の研究に続き、Fe-10mass%Cu系合金をベースにMn, Sを添加した2種類の試料を用いて、(γFe+L)二相共存域で等温保持することにより、液体Cuの核生成挙動を調査した。また、Cuの不均質核生成挙動に及ぼすMnSの影響についても調査した。本研究においては、高温での観察実験に主眼を置き、その後の電顕観察によって現象を裏付けることとした。

2. 実験方法

電解鉄と所定の合金原料約100gを混合し、タングステン電極アーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で、2種類の供試材A, Bを溶製した。この2種類の供試材A, Bの化学成分をTable 1に示す。Cu濃度はA, Bいずれの供試材も約10mass%であり、BにはMn, Sを添加してある。その供試材から、φ4.3mm×2mmのレーザー顕微鏡観察用の円柱状試料を切り出し、鏡面研磨を行った。実験装置として赤外線イメージ炉と組み合わせた共焦点走査型レーザー顕微鏡を用い「その場」観察実験を行った。これにより試料をアルゴンガス雰囲気下で加熱・冷却しながら観察することができる。等温保持実験としてFig. 1に示す温度条件で、昇温速度1.7K/sで加熱、1613Kで1.2ks溶体化処理後、0.33K/sで降温、1423Kで3.6ks等温保持後、0.33K/s

で降温した。レーザー顕微鏡観察は連続的に行っており図中の(a)~(e)で示した時点の画像を実験結果として示す。また、比較実験として前報¹³⁾と同様、等温保持することなく0.33K/sで降温する連続冷却実験を行った。Fig. 2のFe-Cu二元系状態図¹⁴⁾上に、Fe-10mass%Cu合金が、溶体化温度から降温する時に通過する相を示す。平衡状態図によれば1613Kではオーステナイト(γFe)単相であり、約1500KでCu-Fe液相(L)が出現する。1423Kで等温保持している間は(γFe+L)相で二相が共存する。その後降温すると1369KでCu-Fe液相(L)が凝固しε-Cuとなり、1123Kでオーステナイト(γFe)がフェライト(αFe)に相変態する。それぞれのレーザー顕微鏡観察実験で得られた試料について、SEM, EDS分析を行い、さらに微細な析出物を詳細に調査するため、SPEED法による抽出レプリカを作成し、そのレプリカを用いた200kV電界放出型透過電子顕微鏡(FE-TEM)観察、EDS分析、電子回折像のパターン解析を行った。

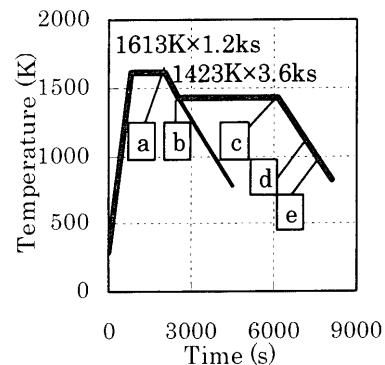


Fig. 1. Experimental conditions of heat treatment.

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

Sample	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cu]	T. [Al]	[O]
A	0.0007	0.003	<0.002	0.010	<0.0003	9.41	0.002	0.0042
B	0.0009	0.004	0.59	0.010	0.069	9.47	0.002	0.0108

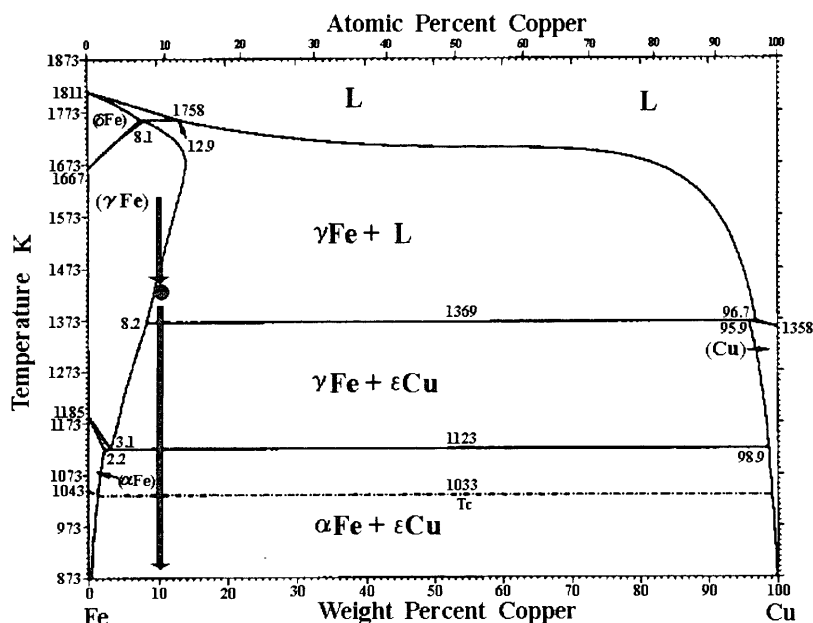


Fig. 2. Equilibrium phase diagram of Fe-Cu binary system.¹⁴⁾

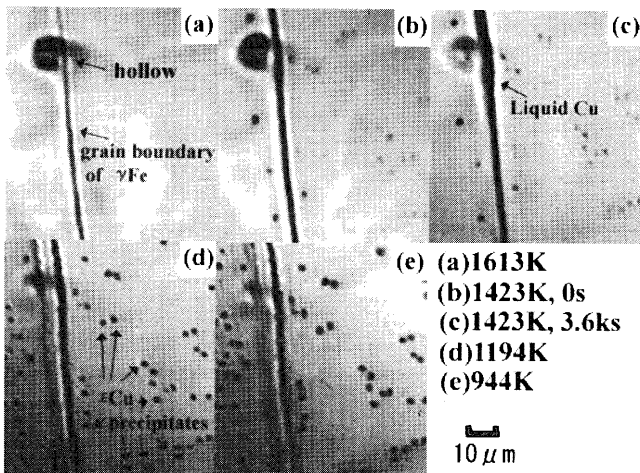


Fig. 3. Images of Cu precipitation by a confocal laser microscope (sample A without Mn and S addition).

3. 実験結果および考察

3.1 レーザー顕微鏡観察

3.1.1 Mn, Sの無い試料Aの観察

試料Aのレーザー顕微鏡観察実験結果を Fig. 3 に示す。試料AはMn, Sを添加しない試料である。Fig. 3(a)は1613Kで1.2ks溶体化処理を行った後の状態で、 γ Fe粒界と黒いくぼみ (hollow) が観察される。このくぼみは前報¹³⁾と同様、最初の昇温過程でCu richな部分が溶融して、液相が粒界に侵入、周囲に拡散することでできるくぼみである。Fig. 3(b)は降温し、1423Kに達して保持を開始した時点の状態であり粒内で析出物が観察される。Fig. 3(c)に1423Kで3.6ks保持を行った後の状態を示す。粒界には液相が観察され、表面張力で膨らんだ様子が見える。この液相は、等温保持中に主に粒界で析出しており、観察される十分な量が生成している。粒内でも、析出が観察される。この後さらに降温し、1194Kに達した時点を示す。既に粒界は凝固し、粒界と粒内に多数の析出物が観察される。さらに降温すると、観察では970Kで γ Feは α Feに変態した。944Kでの状態を Fig. 3(e)に示すが、変態後ほとんど析出物は増加しない。

3.1.2 Mn, S添加の試料Bの観察

試料Bのレーザー顕微鏡観察実験結果を Fig. 4 に示す。試料BはMn, Sを添加したものである。Fig. 4(a)は1613Kで1.2ks溶体化処理を行った後の状態で、 γ Fe粒界と黒いくぼみが観察される。Fig. 4(b)は、溶体化処理後降温して、1423Kに達し、保持を開始した時の状態である。Fig. 4(c)は1423Kで3.6ks等温保持を行った後の状態であり、粒界には液相が観察され、表面張力で膨らんだ様子が見える。この液相は、等温保持中に主に粒界で析出しており、観察される十分な量が生成している。また粒内には析出が始まる。この後さらに降温し1286Kになると粒界析出が観察された。さらに降温し、Fig. 4(d)は1194Kに達した状態で

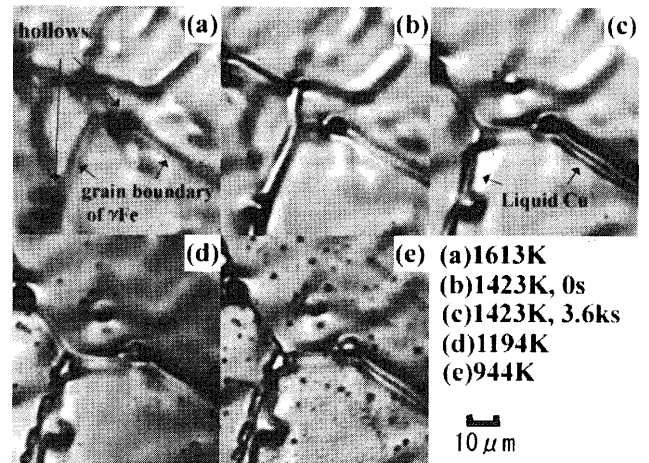


Fig. 4. Images of Cu and MnS precipitation by a confocal laser microscope (sample B with Mn and S addition).

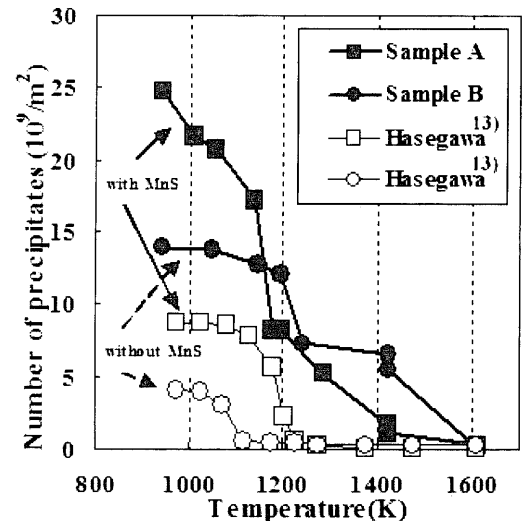


Fig. 5. Change in the number of precipitates in the images by a confocal laser microscope.

あり、粒界と粒内で多数の析出物が見える。さらに降温すると、970Kで γ Fe \rightarrow α Fe変態が観察された。変態後944Kでの状態は Fig. 4(e)に示すように、多数の小さな析出物が見える。

3.1.3 析出物個数密度の変化

試料A, Bについてレーザー顕微鏡観察した画像を解析し、析出物の個数を計数して、そこから求めた単位面積当りの析出物の個数を調査した結果を Fig. 5 に示す。1423Kにおいては、等温保持前後の2点で調査した。前報¹³⁾の連続冷却実験での結果も併せて図中に示した。試料A, B共にMnS有無にかかわらず、連続冷却実験に比べ、等温保持実験では析出物個数密度が増大していること、および、より高温で析出していることが分かる。特に連続冷却実験では、溶体化処理から約1200Kまで降温する間、粒界の液相と粒内の析出物は共に観察されていない。すなわち平衡状態図の(γ Fe+L)二相域で析出がほとんど無い。しかし、等温保持実験では1200K以上の温度域ですでに

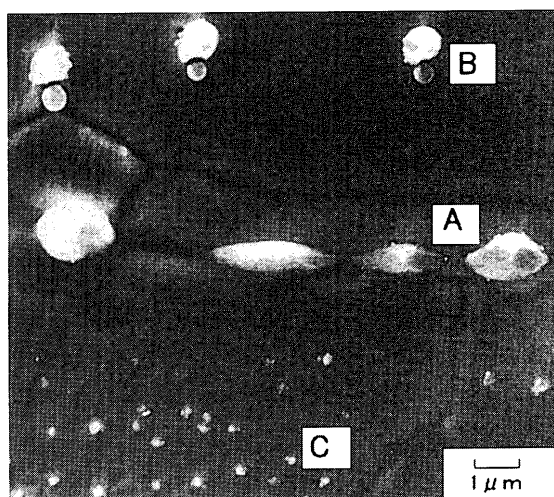


Fig. 6. SEM micrograph of Cu precipitates showing A, B and C types in sample A without Mn and S addition.

析出物個数が増大し始めており、より高温で析出を開始している。これは、1423Kの $(\gamma\text{Fe}+\text{L})$ 二相領域における等温保持で、液相 $\text{Cu}(\text{L}-(\text{Cu}, \text{Fe}))$ が生成している影響と考えられる。

試料 A, B の1200~1300K付近での析出物個数の増大はMnSの有無にかかわらず、Fig. 3, 4の観察結果から、粒界、粒内双方での析出によるものである。Fig. 2の平衡状態図によれば、1369K付近で液相(L)が $\epsilon\text{-Cu}$ へ凝固する。観察像を見ると、A, B共にMnSの有無にかかわらず約1300Kで、粒界で液相が大きな固相析出物へと変化している。また粒内でも比較的大きな析出物に成長している。従って実験では、平衡状態よりも約70Kの過冷をもって析出を開始していると考えられる。

Mn, S添加の試料Bの等温保持実験では、Fig. 5に示すように970Kでの $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$ 変態後、微細な析出物個数が増加した。これは、MnSの生成が影響していると考えられる。

3.2 析出物の形態分類と析出挙動

3.2.1 Mn, Sの無い試料Aの析出物

レーザー顕微鏡観察実験後の試料AのSEM観察像をFig. 6に示す。図中に示したように、A, B, Cタイプの3種類の析出物群に分類できた。まず、Aタイプは、粒界に存在する0.5~3 μm の大きな析出物である。この析出物のFE-TEM観察像をFig. 7(a)に示す。図中の(1)の部分でEDS分析をした結果をFig. 7(b)に示すようにCuと同定された。この析出物は1423Kでの等温保持中に $\text{L}-(\text{Cu}, \text{Fe})$ として粒界で生成し、1300K程度で粗大な $\epsilon\text{-Cu}$ 析出物となったものである。1 μm を超えるような粗大なものは、1423Kで生成したときに、粒界に沿って液相として存在したことを示すような細長い形状のものが多く。

次に、Bタイプは粒内に在りFig. 8(a)のSEM像に示すように複合析出物である。FE-TEMではFig. 8(b)のように観

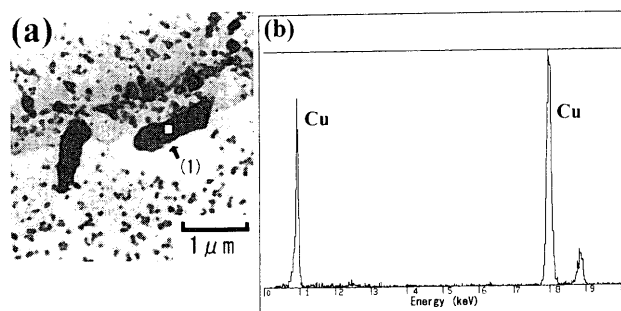


Fig. 7. FE-TEM micrographs of "A" type Cu precipitates in sample A without Mn and S addition.

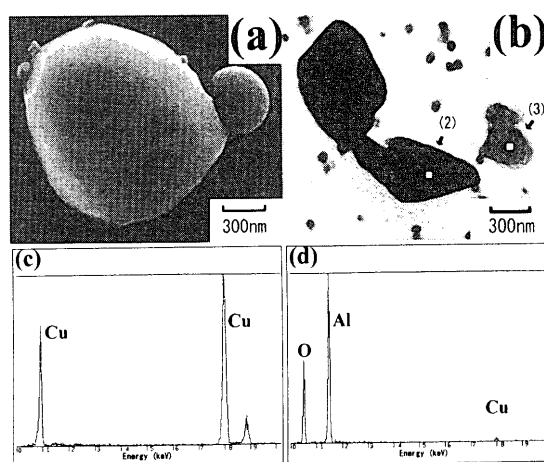


Fig. 8. SEM and FE-TEM micrographs of "B" type Cu and Al_2O_3 complex precipitates in sample A without Mn and S addition.

察でき、図中の(2), (3)の部分でEDS分析した結果を、それぞれFig. 8(c), (d)に示すように、1 μm 程度のCuと0.3 μm 程度の Al_2O_3 の複合析出物であった。この複合析出物は一部1423Kでの等温保持中から、 Al_2O_3 を析出サイトとして $\text{L}-(\text{Cu}, \text{Fe})$ が複合析出していたと考えられるが、その多くは1200K程度で、粒内で Al_2O_3 を析出サイトとして $\epsilon\text{-Cu}$ が複合析出したものである。試料中のT. Al濃度は0.002 mass%と低い値であるが、この程度の微量の Al_2O_3 でも $\epsilon\text{-Cu}$ の析出サイトとなりうることを示している。SEMで観察された Al_2O_3 には、ほとんどこの形で $\epsilon\text{-Cu}$ が複合析出していたが、一部の酸化物には、 Al_2O_3 , SiO_2 , CaO の複合酸化物も観察され、同様に $\epsilon\text{-Cu}$ が複合析出していた。

Fig. 6のSEM像で粒内のCタイプとして示した析出物は、Fig. 9(a)のFE-TEM像に示すように50nm~0.1 μm 程度の極めて微細な析出物である。図中に白い模様が見られる。これは、SPEED法で抽出レプリカを作成した際に、析出物が抜け落ちたか、抽出できなかった跡である。図中(4)の部分でのEDS分析ではFig. 9(b)に示すようにCuであり、Fig. 9(c)に示すように電子回折像のパターン解析により、fcc構造を持つ $\epsilon\text{-Cu}$ と同定された。六角形、楕円形、球形をした多数の微細な $\epsilon\text{-Cu}$ が観察された。しかし、これらの析出サイトを同定することはできなかった。Fig.

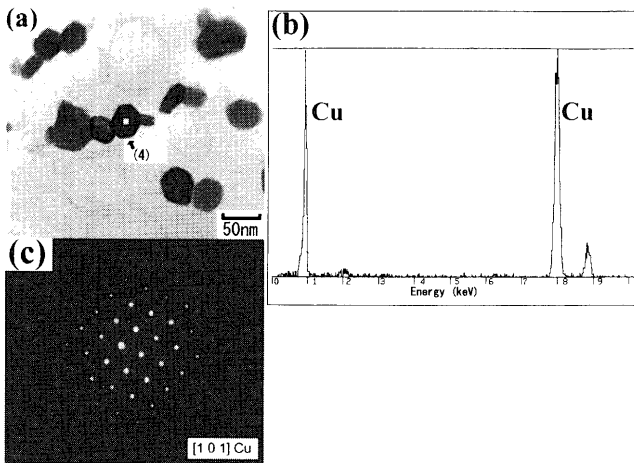


Fig. 9. FE-TEM micrographs of "C" type Cu precipitates in sample A without Mn and S addition.

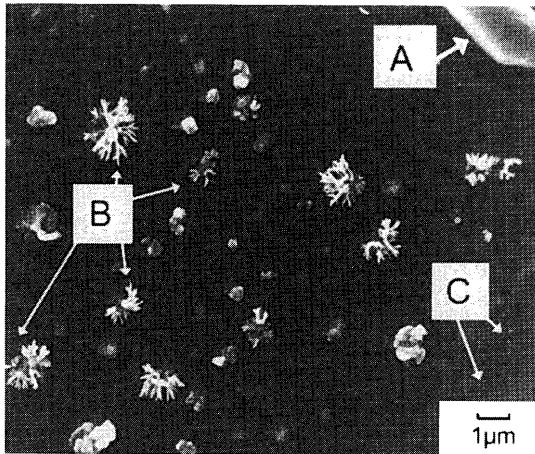


Fig. 10. SEM micrograph of Cu and MnS precipitates showing A, B and C types in sample B with Mn and S addition.

9(a) に示すようにFE-TEM観察では、これら微細な ϵ -Cuはそれぞれが独立に析出している場合は少なく、互いに近接して析出している場合が多く見られるため、何らかの極微細な析出サイトが存在して、そこに近接して析出しているものと考えられる。

3・2・2 Mn, S添加の試料Bの析出物とMnSの影響

レーザー顕微鏡観察実験後の試料BのSEM観察像をFig.10に示す。図中に示したように、試料Aと同様、A, B, Cタイプの3種類の析出物群に分類できた。Aタイプは粒界に存在する粗大な析出物で、Fig.11(a)に示す $0.5\sim 3\mu\text{m}$ のCu析出物と、Fig.11(b)に示す $0.3\sim 10\mu\text{m}$ の(Mn, Cu)S析出物であった。各図中の(5), (6)の部分でのEDS分析の結果を、それぞれFig.11(c), (d)に示した。これらの析出物は1423Kでの等温保持中にL-(Cu, Fe)として粒界で生成し、1300K程度で粗大な ϵ -Cu, または(Mn, Cu)S析出物になったものである。 $1\mu\text{m}$ を超えるような粗大なCu析出物は、1423Kで生成したときに、粒界に沿って液相として存在したことを示すような細長い形状のものが多い。(Mn,

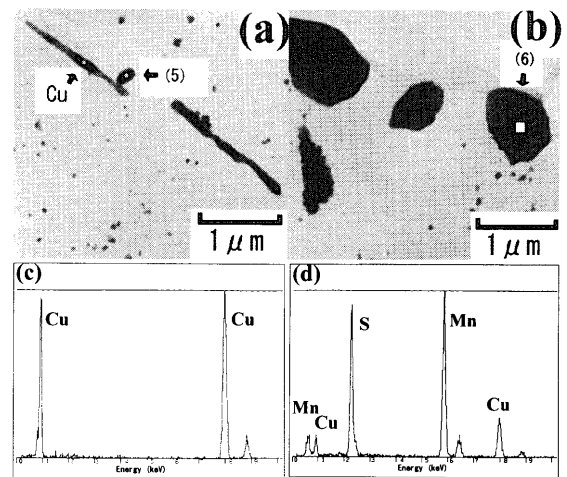


Fig. 11. FE-TEM micrographs of "A" type Cu and MnS precipitates in sample B with Mn and S addition.

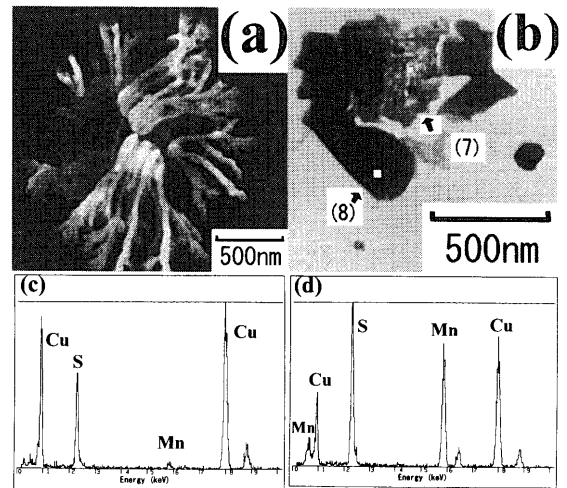


Fig. 12. SEM and FE-TEM micrographs of "B" type CuS and (Mn, Cu)S precipitates in sample B with Mn and S addition.

Cu)S析出物は、そのような形状のものは無かった。

また、Bタイプは粒内に在り、Fig.12(a)のSEM像とFig.12(b)のFE-TEM像に示すように、 $1\mu\text{m}$ 程度の大きさの花火状複合析出物であった。SEM像の花火状の部分、Fig.12(b)中の(7)の位置、すなわち花火状をした部分に相当し、その部分のEDS分析結果をFig.12(c)に示す。これはCuS析出物である。SEM像の花火状部分の下に隠れて見える部分が、Fig.12(b)中の(8)の部分に相当し、EDS分析結果は、Fig.12(d)に示すように(Mn, Cu)Sである。この複合析出物は、一部1423Kでの等温保持中から析出するのが観察されたが、大多数は1200K程度で粒内において複合析出したものである。この花火状複合析出物は、表面で多数観察され、表面で生成しやすいと考えられるが、内部のFE-TEM像においても、数は少ないが観察された。さらに970Kでの $\gamma\text{Fe}\rightarrow\alpha\text{Fe}$ 変態後も比較的小さなBタイプのが粒内に析出した。MnSとCu, あるいはCuSが相互に複雑に絡み合っ複合析出している。Turkdoganら¹⁵⁾の

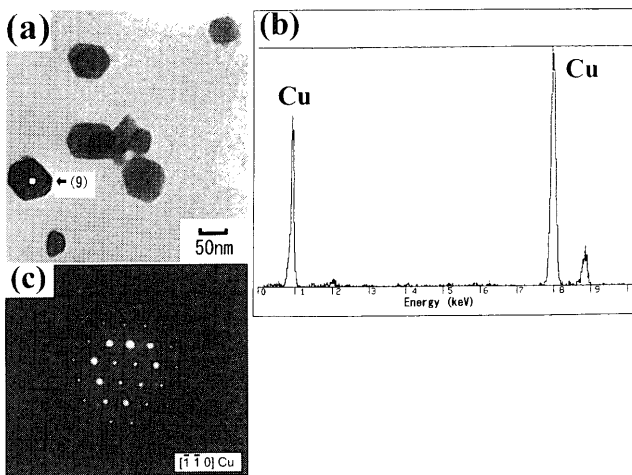


Fig. 13. FE-TEM micrographs of "C" type Cu precipitates in sample B with Mn and S addition.

[Mn][S] 溶解度積の式から計算される 1400K における溶解度積よりも、本実験で用いた試料 B の [Mn][S] 積は 2 桁程度大きい。従って、[S] はほとんど [Mn] と反応し、MnS を生成していると考えられる。そして、この高温で析出する MnS を核として、Cu が析出し、後に CuS あるいは (Mn, Cu)S を生成していると考えられる。

Fig.13(a) に FE-TEM 像を示すように、C タイプは粒内に析出する 50 nm 程度以下の超微細な析出物で、レーザー顕微鏡ではほぼ観察限界以下である。図中 (9) の位置での EDS 分析を Fig.13(b) に、同じ位置における電子回折像のパターン解析の結果を Fig.13(c) に示した。この結果、C タイプの超微細な析出物は fcc 構造を持つ ϵ -Cu であると同定された。多数の超微細な ϵ -Cu が観察されたが、析出サイトについては同定できなかった。

Maruyama ら¹⁶⁾ によれば低炭素 1.5 mass% Cu 鋼において、時効硬化で硬度のピークが得られる時に生成している Cu 析出物が、bcc 構造のフェライトに整合析出した、bcc 構造を持つ Cu 析出物であると報告されている。そして、そのサイズは 2~4 nm であり、過時効処理を行うと成長し 10~15 nm 程度の ϵ -Cu 析出物となる。S. R. Goodman ら¹⁷⁾ の結果では、マトリックスの Fe と整合析出する、bcc 構造を持つ Cu の臨界粒径は 2.4 nm である。これらの研究報告の値と比較すると、今回得られた ϵ -Cu 析出物の粒径は一桁程度大きい。本研究では 1423K で等温保持を行っており、bcc 構造の Cu 析出物を生成する低温ではないが、50 nm 程度以下の超微細な ϵ -Cu の析出は確認できた。

3・2・3 Mn, S 添加の試料 B の等温保持と連続冷却の比較
前報¹³⁾ と同様の 0.33K/s で降温する連続冷却実験後の試料 B について、FE-TEM 観察像を Fig.14(a) に示す。連続冷却実験後試料の析出物も、等温保持実験と同様に、A, B, C タイプの 3 種類の析出物群に分類できた。Fig.14(a) には、粒内に在る B タイプの析出物を示した。析出物の中心部分、図中 (10) の部分の EDS 分析結果と電子回折像のパターン

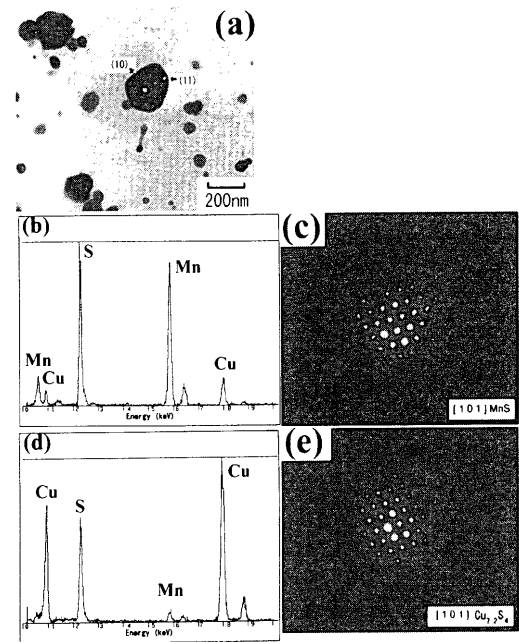


Fig. 14. FE-TEM micrographs of "B" type MnS and CuS complex precipitates in sample B with Mn and S addition on continuous cooling.

解析結果を、それぞれ Fig.14(b), (c) に示す。また、析出物の周囲、図中 (11) 部分の EDS 分析結果と電子回折像のパターン解析結果を、それぞれ Fig.14(d), (e) に示す。これら EDS 分析結果から組成を確認し、Fig.14(c), (e) に示した電子回折像と JCPDS カードを用いたパターン解析および構造解析により、結晶系および格子定数を決定した。その結果、MnS は fcc 構造で、格子定数 $a=5.224 \text{ \AA}$ 、CuS は JCPDS カード No [24-0061] の fcc 構造で、格子定数 $a=5.57 \text{ \AA}$ の $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ と同定された。明らかに MnS を中心として $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ が周囲に複合析出し、200 nm 程度の大きさの析出物を形成していることが分かる。連続冷却実験後の試料には、このような複合析出物が多数観察された。さらに、MnS あるいは (Mn, Cu)S に Cu が複合析出している析出物もみられた。今回の観察結果では、MnS を核に、CuS あるいは Cu が複合析出したが、最初に MnS 上に Cu が析出し、さらに MnS と反応して CuS、あるいは (Mn, Cu)S を形成していることも考えられる。先に考察した等温保持実験での B タイプ析出物も同様であるが、反応によりさらに複雑な構造、形状に変化し、粗大化していた。高温の ($\gamma\text{Fe}+\text{L}$) 二相域では L-Cu の存在が析出物の形態変化と成長を促進していると考えられる。

連続冷却実験の A タイプ析出物である (Mn, Cu)S, Cu はいずれも 0.1 μm ~数 μm 程度で、等温保持における A タイプよりも小さいものであった。Fig.15(a) に示す C タイプの微細な析出物は、図中 (12), (13) の位置での EDS 分析を Fig.15(b), (c) に示すように Cu であった。いずれも、50 nm 程度の ϵ -Cu 析出物であり、等温保持と連続冷却では変化がなかった。

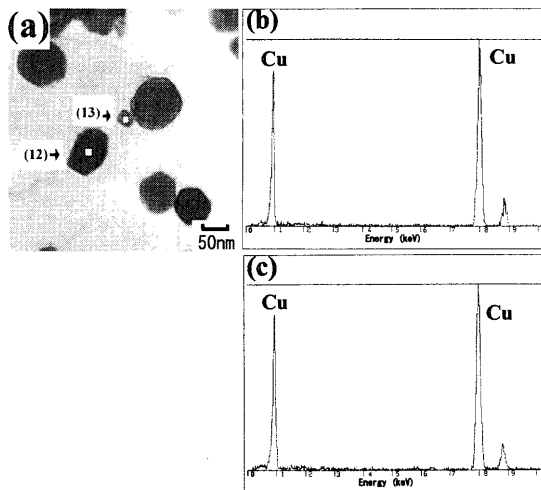


Fig. 15. FE-TEM micrographs of "C" type Cu precipitates in sample B with Mn and S addition on continuous cooling.

以上のように連続冷却と等温保持を比較すると、等温保持することによりL-Cu相が生成し、析出温度が高くなり、析出物の個数が増大し、A, Bタイプの析出物が粗大化した。特にBタイプ複合析出物の形態や組成が複雑に変化した。

4. 結言

Fe-10mass%Cu系合金をベースに、(γ Fe+L)二相共存域で等温保持することにより液体Cuの核生成挙動を調査した。またCuの不均質核生成挙動に及ぼすMnSの影響について調査した。その結果、A, B, Cの3タイプのCu析出物が在り、以下の事実が明らかになった。

- (1) MnS有無にかかわらず、 γ Fe粒界に液体Cuが生成しAタイプの粗大な析出物となる。
- (2) MnSが無い場合、 γ Fe粒内に Al_2O_3 を核とするBタイプの ϵ -Cuが析出する。
- (3) Mn, Sを添加すると、 γ Fe粒内にBタイプのMnS, (Mn, Cu)S, CuSが複合析出する。

(4) MnS有無にかかわらず、極めて微細なCタイプの ϵ -Cuが粒内に析出する。

(5) Mn, Sを添加すると50nm程度以下の超微細な ϵ -Cuが粒内に析出する。

(6) γ 相における高温析出挙動について、連続冷却より、等温保持の方が、析出温度は高くなり、個数密度は増加し、サイズも大きくなる。

(7) 超微細な ϵ -Cu析出物の核生成時期、および核生成サイトは検出できなかった。

本研究は、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金、住友金属工業株式会社および新日本製鐵株式会社の資金援助を受けたことを記して、深く感謝致します。また、株式会社日鐵テクノリサーチかずさ事業所、中村主志氏にはFE-TEM解析で多大のご協力を受け感謝いたします。

文 献

- 1) K.Born: *Stahl Eisen*, **73** (1953), 1268.
- 2) D.A.Melford: *J. Iron Steel Inst.*, **200** (1962), 290.
- 3) A.Nicholson and J.D.Murray: *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 1007.
- 4) T.Kajitani, M.Wakoh, N.Tokumitsu, S.Ogibayashi and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 185.
- 5) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 217.
- 6) S.Seo, K.Asakura and K.Shibata: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 240.
- 7) R.L.Rickett and W.C.Leslie: *Trans. Am. Soc. Met.*, **51** (1959), 310.
- 8) H.Abe, T.Suzuki, F.Togawa and N.Miyasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 1496.
- 9) 阿部秀夫：私信，(1974).
- 10) H.Era, M.Shimizu and T.Hiruta: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1946.
- 11) K.Kishida and O.Akisue: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 759.
- 12) M.Morita, K.Sato and Y.Hosoya: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 48.
- 13) H.Hasegawa, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1021.
- 14) ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, Ed. by H.Baker, ASM International, Ohio, (1992), 2-168.
- 15) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 349.
- 16) N.Maruyama, M.Sugiyama, T.Hara and H.Tamehiro: *Mater. Trans., JIM*, **40** (1999), 268.
- 17) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low, Jr: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2363.