

## 部分溶体化処理によるマルテンサイト系ステンレス鋼の組織制御

土山, 聡宏  
Graduate School of Engineering, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3135010>

---

出版情報 : 九州大学, 1997, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

部分溶体化処理による

部分溶体化処理による  
マルテンサイト系ステンレス鋼の組織制御

土山 隆 法

①

部分溶体化処理による  
マルテンサイト系ステンレス鋼の組織制御

土 山 聡 宏

## < 目 次 >

### 第1章 緒論

1. 1 緒言	1
1. 2 マルテンサイト系ステンレス鋼の組織制御に関する従来の研究	4
1. 2. 1 焼戻しに伴う機械的性質の変化および炭化物反応	4
1. 2. 2 マルテンサイトの機械的性質に及ぼす未固溶炭化物の影響	6
1. 2. 3 マルテンサイト組織の微細化による強靱化	7
1. 3 部分溶体化処理の概要	12
1. 4 本研究の目的	13
参考文献	15

### 第2章 12%Cr-C鋼の未固溶炭化物量と溶体化処理条件の関係

2. 1 緒言	18
2. 2 試料および実験方法	18
2. 2. 1 試料および熱処理	18
2. 2. 2 ヨウ素-メタノール法による炭化物の抽出	20
2. 2. 3 硬さ試験	20
2. 3 $M_{23}C_6$ 型炭化物の構造と性質	21
2. 4 炭素のオーステナイト相への固溶限	23
2. 5 溶体化温度および炭素含有量と未固溶炭化物量の関係	27
2. 6 結言	30
参考文献	31

### 第3章 焼戻したマルテンサイト系ステンレス鋼のオーステナイトへの逆変態挙動

3. 1 緒言	32
3. 2 試料および実験方法	33
3. 2. 1 試料および熱処理	33
3. 2. 2 組織観察	33
3. 2. 3 飽和磁化の測定による逆変態オーステナイト相の定量	34

3. 3	マルテンサイトの焼戻しによって析出する炭化物の特徴	35
3. 4	逆変態オーステナイトの核生成挙動	39
3. 5	逆変態オーステナイトの合体による粒成長	44
3. 6	結言	47
	参考文献	48
第4章 部分溶体化処理によるマルテンサイト系ステンレス鋼のオーステナイト粒径の制御		
4. 1	緒言	49
4. 2	試料および実験方法	50
4. 3	再溶体化温度とオーステナイト粒径の関係	51
4. 4	未固溶炭化物粒子によるオーステナイト粒の成長抑制効果	54
4. 4. 1	部分溶体化温度での未固溶炭化物粒子の分散状態	54
4. 4. 2	部分溶体化材のオーステナイト粒径に及ぼす未固溶炭化物の量と粒子径の影響	57
4. 5	結言	63
	参考文献	64
第5章 部分溶体化処理したマルテンサイト系ステンレス鋼の組織		
5. 1	緒言	65
5. 2	試料および実験方法	66
5. 3	マルテンサイトの組織に及ぼす部分溶体化処理の影響	67
5. 3. 1	マルテンサイトの組織と再溶体化温度の関係	67
5. 3. 2	ブロック組織に影響を及ぼす諸因子	70
5. 3. 3	ラスの形態に及ぼす未固溶炭化物粒子の影響	74
5. 4	マルテンサイトの硬さに及ぼす部分溶体化処理の影響	78
5. 5	結言	80
	参考文献	81
第6章 マルテンサイト系ステンレス鋼の靱性に及ぼす部分溶体化処理の影響		
6. 1	緒言	82

6. 2	試料および実験方法	83
6. 3	焼戻した完全溶体化材および部分溶体化材の組織	84
6. 4	完全溶体化材と部分溶体化材におけるシャルピー吸収エネルギー遷移挙動	87
6. 5	部分溶体化処理による低温靱性の改善機構	89
6. 6	部分溶体化処理によるupper-shelf エネルギーの上昇に寄与する組織因子	96
6. 7	冷却時の炭化物析出挙動に及ぼす部分溶体化処理の影響	100
6. 8	結言	102
	参考文献	103
Appendix 6.1	McLeanの式の導出	104

第7章 結論

7. 1	総括	105
7. 2	展望	107
	参考文献	108

## 第1章 緒論

### 1. 1 緒言

鉄鋼に金属クロムを合金化すると酸に侵されにくくなるという事実は、19世紀の中頃にはイギリスやフランスの一部の科学者の中で既に知られていた。しかしFe-Cr合金が耐食性を有する“さびない鋼”として広く認識され始めたのは20世紀に入ってからである。1911年にドイツのMonnartzによってクロムによる鉄鋼の不働態現象が発見されると、欧米を中心に相次いで高クロム鋼の開発がなされた。そして1913年、イギリスのBrearleyによって溶製されたFe-12.8%Cr-0.24%C合金に初めて“Stainless Steel”の名称が与えられたのである。この初のステンレス鋼は、現用の代表的なマルテンサイト（以後 $\alpha'$ ）系ステンレス鋼であるSUS420J1に相当し、十分な耐摩耗性も有していたため不銹性の刃物として用いられた<sup>(1)(2)</sup>。その後、この鋼をベースに耐食性や加工性、機械的性質などを改良した種々の $\alpha'$ 系ステンレス鋼が開発され、それに伴い鋼の諸物性に関する基礎研究も多数なされている。そして現在、 $\alpha'$ 系ステンレス鋼はオーステナイト（以後 $\gamma$ ）系やフェライト（以後 $\alpha$ ）系のステンレス鋼に比べると、添加される合金元素が少ないため安価であり、かつ高い強度を有しているという理由から<sup>(3)</sup>、耐食耐摩耗材料として化学プラントや機械部品等に広く利用されるようになった。また最近では、構造物における塗装や腐食対策など建築後のメンテナンスのコストが大きな問題になってきており、 $\alpha'$ 系ステンレス鋼はメンテナンスフリーの構造部材としても期待され<sup>(4)</sup>、さらなる高強度化・高機能化が望まれている。

$\alpha'$ 系ステンレス鋼の最大の特徴は、 $\gamma$ 化したあと焼入れると、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態により硬化し、高い強度が得られる点である。 $\alpha'$ の硬さは炭素の含有量の増加に伴って大きくなるため<sup>(5)</sup>、必要とされる強度に応じて種々の炭素量の $\alpha'$ 系ステンレス鋼が実用化されている。中でも炭素量を約1%まで増加させたSUS440Cはステンレス鋼中最高の硬さを有する材料として知られており、焼入れ-焼戻し後の硬さでHV653以上（JIS規格）に達する。しかしながら、高炭素化は $\alpha'$ 系ステンレス鋼の高強度化に有効である反面、構造材料としては不可欠な靱性を阻害する要因にもなり得る。これには溶体化温度で残存する未固溶炭化物が関係している。Fig.1-1は、 $\alpha'$ 系ステンレス鋼の主要組成であるFe-13mass%Cr-C三元系の垂直断面状態図<sup>(6)</sup>を示す。 $\alpha$ 安定化元素である

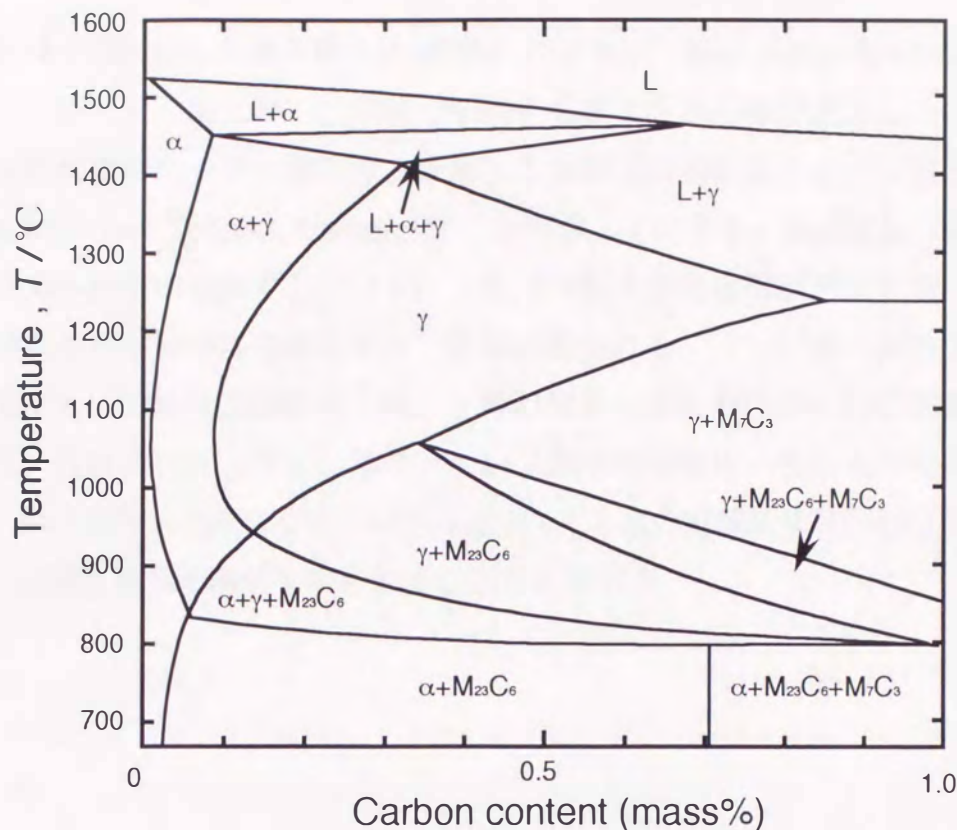


Fig.1-1 Phase diagram of Fe-13%Cr-C ternary alloy<sup>(6)</sup>.

クロムが多量に添加された本系鋼種では、普通炭素鋼に比べて $\gamma$ 中への炭素の固溶限が小さく、かつ $\gamma$ 単相域はかなり高温側に存在している。したがって炭素を約0.2%以上含有する過共析組成の鋼では、炭化物が完全に固溶する温度まで昇温すると $\gamma$ 粒が著しく粗大化し、また残留 $\gamma$ や焼き割れの問題も生じることから、溶体化処理は通常 $\gamma$ 単相域よりも低温の( $\gamma$ +炭化物)二相域で施される。その際、粗大な未固溶炭化物が主に $\gamma$ 粒界に残存して脆性的な粒界破壊を誘発する原因となっている。炭素量が増加するにつれてこの傾向は顕著となり、低温靱性が著しく低下するため、SUS420や440等の高炭素 $\alpha'$ 系ステンレス鋼は、靱性があまり要求されない小型部品や刃物として利用されているにすぎない。高い強度を有する構造用ステンレス鋼のニーズは年々高まっているものの<sup>(7)</sup>、こうした高炭素化による靱性の劣化が本鋼種の高強度化の妨げとなっているのが現状である。

高炭素 $\alpha'$ 系ステンレス鋼の強靱化を図るには、まず粗大な未固溶炭化物の残存を阻止しなければならない。そして旧 $\gamma$ 粒径を小さくし、かつ $\alpha'$ 組織を微細化することが有効と考えられる。そのような組織制御を行う手法として、本研究では、いった



ん $\gamma$ 単相域で溶体化した後、焼入れ-焼戻しにより $\alpha'$ 基地中に炭化物を分散させた組織とし、再び( $\gamma$ +炭化物)二相域で溶体化処理する熱処理を提案した。この熱処理法を、分散炭化物粒子の一部だけを分解して溶体化処理を行うという観点から“部分溶体化処理(Partial Solution treatment)”と呼ぶことにする。高炭素 $\alpha'$ 系ステンレス鋼に部分溶体化処理を施すと、(1) $\gamma$ 粒界の粗大な炭化物が消失する、(2)細かい炭化物粒子が基地中に分散した $\alpha'$ 組織が得られる、(3)炭化物粒子の粒界ピン止め効果によって粒成長が抑制され、 $\gamma$ 粒が微細化されるなどの効果が期待される。本研究は、高炭素化による $\alpha'$ 系ステンレス鋼の高強度化・強靱化のための基礎研究として、部分溶体化処理によるFe-12mass%Cr-C合金の組織制御法を確立し、鋼の相変態挙動や組織と靱性の関係を明らかにしたものである。

## 1. 2 マルテンサイト系ステンレス鋼の組織制御に関する従来の研究

### 1. 2. 1 焼戻しに伴う機械的性質の変化および炭化物反応

$\alpha'$ 系ステンレス鋼の機械的性質は、焼入れ後の焼戻しに伴い大きく変化するため、用途に応じて種々の条件で焼戻された鋼が使用されている。Fig.1-2は、 $\alpha'$ 系ステンレス鋼の焼戻しに伴う硬さ、靱性、耐食性の変化を示す模式図<sup>(8)</sup>である。 $\alpha'$ の硬さは焼戻し温度の上昇に伴い次第に低下するが(RANGE 1)、800°F(700K)近傍でいったん硬度が上昇する二次硬化が認められ(RANGE 2)、さらに高温になると急激に過時効軟化が進行する(RANGE 3)。そして1500°F(1089K)以上では、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が起こって、冷却中に $\gamma$ が再び $\alpha'$ へ変態することにより再び硬化する(RANGE 4)。RANGE 2の領域では靱性が著しく低下するため、実用材としては、RANGE 1で応力除去のみを行い刃物用に、またはRANGE 3で焼き戻して十分な靱性を得て構造用に使用されている。

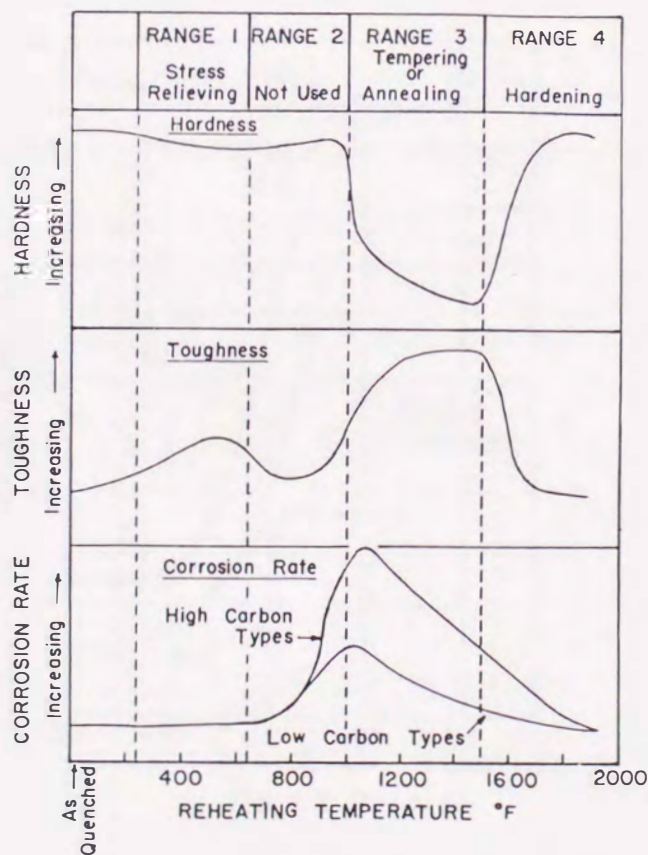


Fig.1-2 General trend for the change in hardness, toughness and corrosion rate with heat treatment temperature<sup>(8)</sup>.

このような焼戻しに伴う機械的性質の変化は、 $\alpha'$  鋼の組織変化と密接な関係があることから、焼戻し温度と析出する炭化物の種類や形態の関係について多くの研究がなされてきた。とくに注目されてきた現象として、高Cr鋼に特有の炭化物反応<sup>(9)(23)</sup>が挙げられる。 $\alpha'$  系ステンレス鋼では、普通炭素鋼の場合と異なり、焼戻し初期に析出したセメントイト( $M_3C$ ; para-cementiteと称される)が、焼戻し過程での合金元素の濃化によって種々の特殊炭化物へと遷移してゆく。Fig.1-3は、高Cr鋼の焼戻しに伴う炭化物の構造と組成の変化<sup>(9)(10)</sup>を示す。低温で生成する $M_3C$ のCr濃度は鋼の平均Cr濃度と同じであるが、焼戻しの進行に伴って炭化物中へCrの濃縮が生じ、炭化物の構造も $M_3C$ [Orthorhombic]→ $M_7C_3$ [Hexagonal]→ $M_{23}C_6$ [Cubic(complex)]へと遷移していく。これらの炭化物反応が、in-situ変態であるのか、あるいはseparate nucleationであるのかについては、炭化物の分散形態を左右し、鋼の機械的性質にも多大な影響を与える事項であるため、大きな関心が寄せられてきた。しかし、研究者の間で意見が分かれており、 $M_3C$ → $M_7C_3$ については、in-situ変態であるとするもの<sup>(15)(16)</sup>、両方生じているとするもの<sup>(17)(22)</sup>、組成によって異なるとするもの<sup>(23)</sup>等、様々である。 $M_7C_3$ → $M_{23}C_6$ に

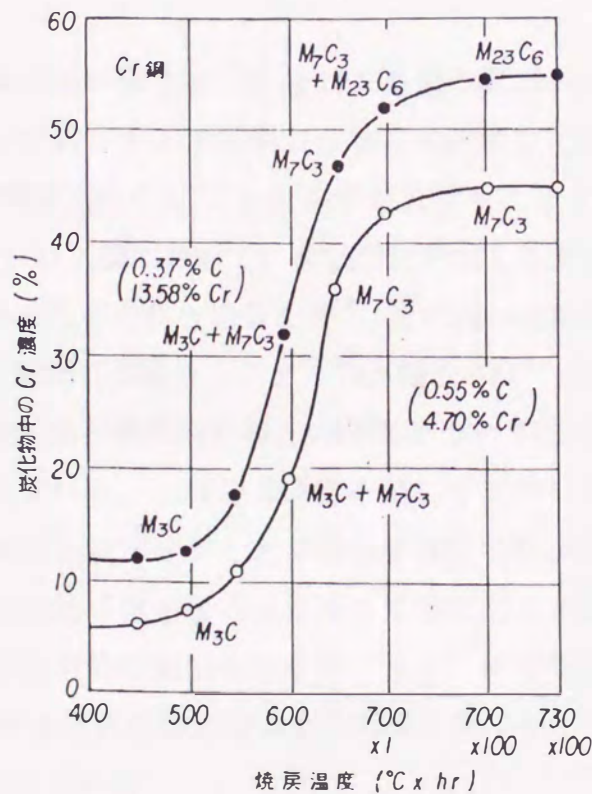


Fig.1-3 Variation of the crystal structure and composition of carbides as a function of tempering temperature in high chromium steels<sup>(9)(10)</sup>.

についても、やはり両方の説があり、いまだに統一した見解は提示されていない。Fig.1-2のRANGE 2における二次硬化については、 $M_7C_3$ の析出が関与していると考えられていたが<sup>(22)(23)</sup>、Irvineは<sup>(20)</sup>、 $Cr_2C$ を基本とする $M_2X$ 型炭窒化物の析出が二次硬化の原因であることを指摘し、現在ではこの説が一般に受け入れられているようである。

一方、RANGE 2における靱性の劣化については、炭化物反応というよりむしろ不純物の粒界偏析に起因するとの報告も多い。Gaunkarらは<sup>(24)</sup>、AISI410(12%Cr-0.15%C鋼)における焼戻し温度と破面形態の関係を調査し、823Kの脆化温度で粒界破壊した破面についてAES(Auger Electron Spectroscopy)を用いて元素分析を行い、PとCrの粒界偏析を認めている。興味深い研究の一例として、Ucisikらは<sup>(25)</sup>、Pを添加したCr-Ni鋼を $\gamma$ 化温度から焼入れたのち、 $(\gamma + \alpha)$ の二相域で焼鈍すると組織の微細化によりPが粒内に分散され、靱性が改善されることを明らかにしている。

#### 1. 2. 2 マルテンサイトの機械的性質に及ぼす未固溶炭化物の影響

焼入れ硬化能や耐摩耗性の向上を目的として多量の炭素が添加された過共析鋼では、溶体化温度でも固溶せず残存する未固溶炭化物（未溶解炭化物あるいは一次炭化物とも呼ばれる）が鋼の機械的性質に多大な影響を及ぼすことが知られている。例えばSUS440系の $\alpha'$ ステンレス鋼において、凝固時に生成した共晶炭化物は $\alpha'$ 基地中に残存して靱性や冷間加工性を劣化させること<sup>(4)</sup>、また同一硬度で比較すると、未固溶炭化物量が少ないほど耐摩耗性が優れること<sup>(26)</sup>等が報告されている。

未固溶炭化物の量や形状と機械的性質との関係については、とくに軸受鋼の分野<sup>(27)(29)</sup>で多くの議論がなされている。これらの研究を通して共通して指摘されていることは、“未固溶炭化物を微細に分散させることで靱性や疲労特性が向上する”という点であり、とくに最大の炭化物粒子径をなるべく小さくすることが重要とされている<sup>(30)</sup>。これについて、ある程度定量的な説明もなされており、炭化物粒子への応力集中<sup>(31)</sup>や、炭化物/基地界面で剥離を生じる際に増加する界面エネルギー<sup>(32)</sup>等の観点から破壊応力を見積もる試みがなされている。

一方、過共析鋼において、溶体化処理後の冷却時に過冷 $\gamma$ 中に析出する炭化物も、焼入れ後の $\alpha'$ 基地中に残存して $\alpha'$ の靱性を劣化させる点では、上述の未固溶炭化物と同様に害を及ぼす<sup>(33)(34)</sup>。Fig.1-4は、溶体化温度が異なる2種類のSUS420

(12%Cr-0.2%C鋼) について，冷却速度と遷移温度の関係を示している<sup>(33)</sup>。冷却速度が小さくなるほど遷移温度が高くなる傾向にあることがわかる。同様の結果は，12%CrMoV鋼<sup>(35)</sup>や13%Cr-3.8Ni鋳鋼<sup>(36)</sup>などの $\alpha'$ 系ステンレス鋼でも報告されており，その原因として，冷却速度の低下によって $\gamma$ 粒界に炭化物が析出し，粒界破壊が誘発されるためと考えられている。

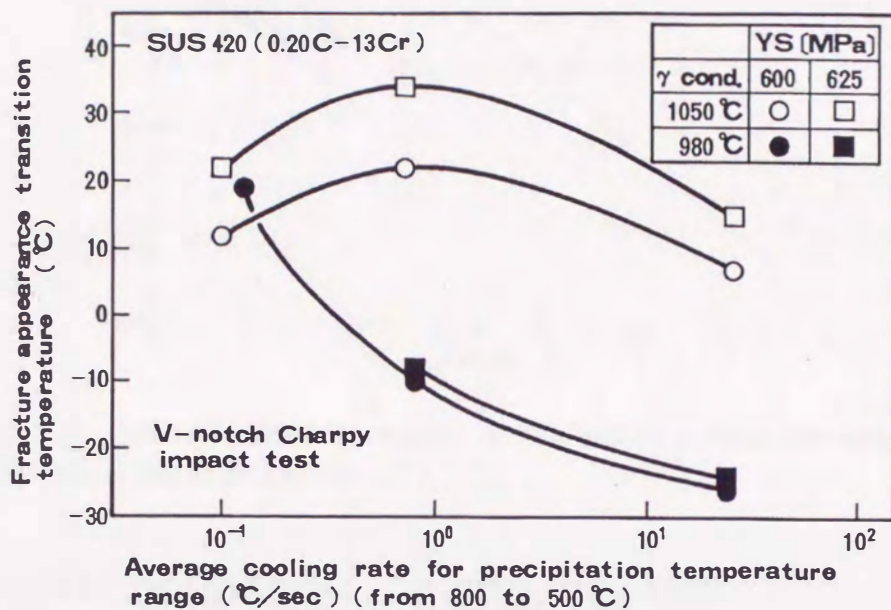


Fig.1-4 Effect of cooling rate on toughness of SUS420 steel<sup>(33)</sup>.

### 1. 2. 3 マルテンサイト組織の微細化による強靱化

一般的に $\alpha'$ 鋼の強度や靱性などの機械的性質は，旧 $\gamma$ 粒径の微細化により改善されることが知られており，種々の機械的性質に及ぼす旧 $\gamma$ 粒径の影響についての多くの研究がなされてきた。そして $\alpha'$ 鋼の耐力や靱性と旧 $\gamma$ 粒径の間には特定の相関関係が成立することが明らかにされている<sup>(37)(38)</sup>。一例としてFig.1-5は，Fe-8%Ni-2%Mn-0.25%Ti組成の $\alpha'$ 鋼における延性-脆性遷移温度を旧 $\gamma$ 粒径の平方根の逆数で整理した結果を示す<sup>(37)</sup>。図中には，数種の $\alpha$ 鋼についての結果も示している。 $\alpha'$ 鋼の靱性と旧 $\gamma$ 粒径との間には， $\alpha$ 鋼の靱性と $\alpha$ 粒径の関係と同様，良好な直線関係が成立していることがわかる。しかしながら，ラスマルテンサイト組織を有する実用熱処理用鋼では，Fig.1-6に示すように，旧 $\gamma$ 粒内に幅0.1~0.5 $\mu$ mのマルテンサイト晶（ラス）

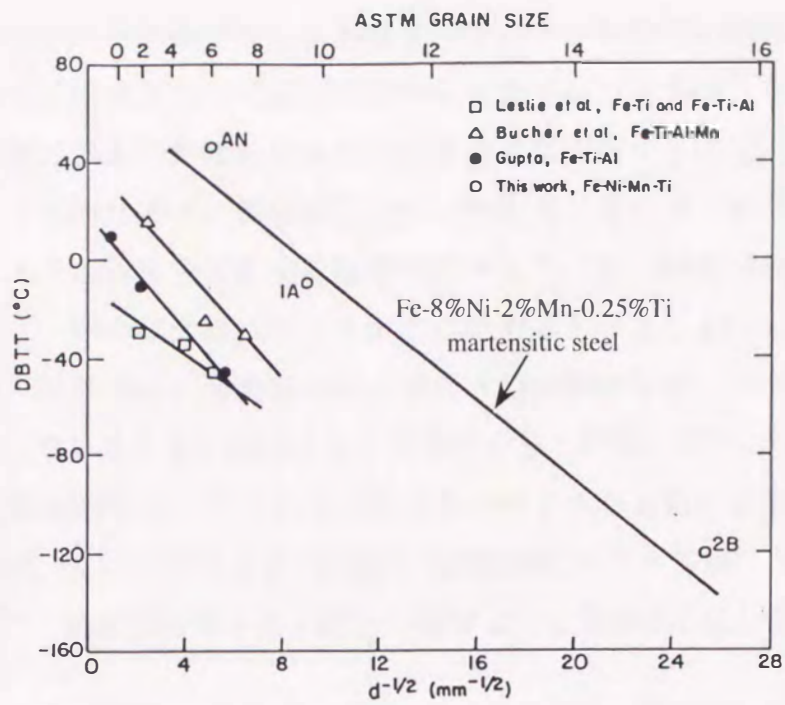


Fig.1-5 Grain size dependence of the ductile-brittle transition temperature in interstitial-free iron-base alloys<sup>(37)</sup>.

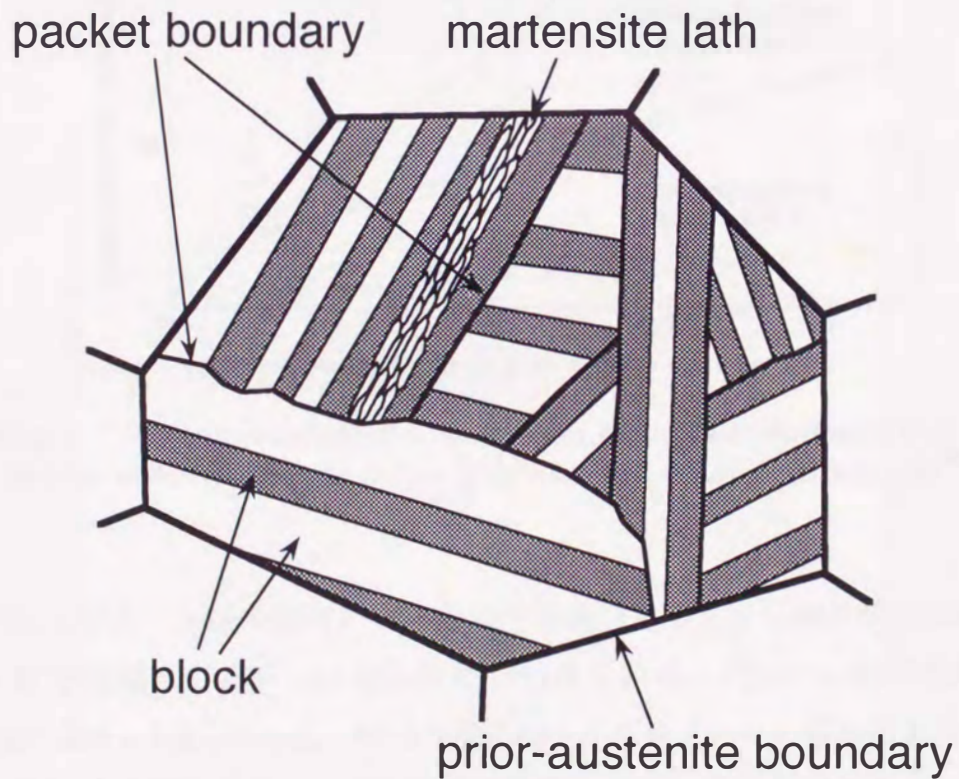


Fig.1-6 Schematic illustration showing the morphological characteristics of lath martensite<sup>(39)</sup>.

の集団からなるブロックやブロックが集まったパケットなどの内部組織が存在し<sup>(39)</sup>、これらが脆性破面単位となって鋼の強靱性を支配することも明らかにされた<sup>(40)-(43)</sup>。したがって $\alpha'$  鋼の強度や靱性が旧 $\gamma$  粒径の大きさに依存するのは、 $\gamma$  粒径の変化がパケットやブロックのサイズに影響を及ぼすためと考えるべきである。松田らは<sup>(44)</sup>、ラスマルテンサイトの靱性を支配する組織単位として“有効結晶粒径”という概念を導入し、低炭素 $\alpha'$  鋼の場合はパケットがこれに対応するとしている。また、18Niマルエージ鋼の高い強靱性は、有効結晶粒に対応する組織単位が、パケットよりもさらに微細なブロックであることに起因するとの考えもある<sup>(40)(42)</sup>。このような考えに基づけば、有効結晶粒径に対応するブロックやパケットのサイズが微細になるほど改善されることになり、事実、これらのサイズはFig.1-7に示すように $\gamma$  粒径に対応して直線的に変化するので<sup>(40)(42)</sup>、強度や靱性を旧 $\gamma$  粒径で整理しても見かけ上は直線関係が得られるわけである。

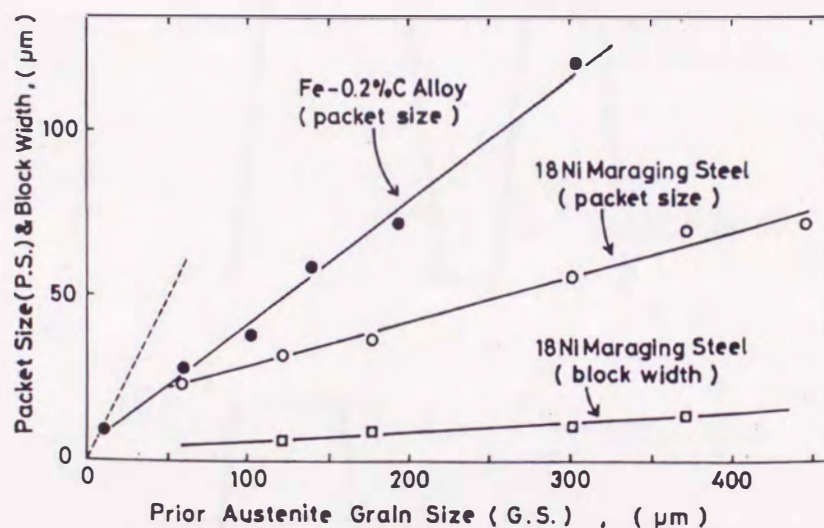


Fig.1-7 Change in the packet size and block width of lath martensite with the prior austenite grain size in Fe-0.2%C alloy and 18%Ni maraging steel<sup>(40)(42)</sup>.

いずれにせよ、 $\gamma$  粒や粒内の $\alpha'$  組織を微細化すると $\alpha'$  鋼の靱性は改善されるので、 $\gamma$  粒を微細化する努力は精力的に行われている。代表的な微細化処理の手法をFig.1-8に示す。Fig.1-8(a)は、NbやVなどのマイクロアロイの添加により高温でも安定な炭窒化物を生成させて、 $\gamma$  の粒成長を抑制しようとする処理である。Kimらは<sup>(45)</sup>、Nbを添加した12%Cr鋼において、Nb(C,N)炭窒化物を利用して旧 $\gamma$  粒径を微細化した鋼の機械的性質を調査し、旧 $\gamma$  粒径の微細化により $\alpha'$  鋼の強度・靱性バランスが向

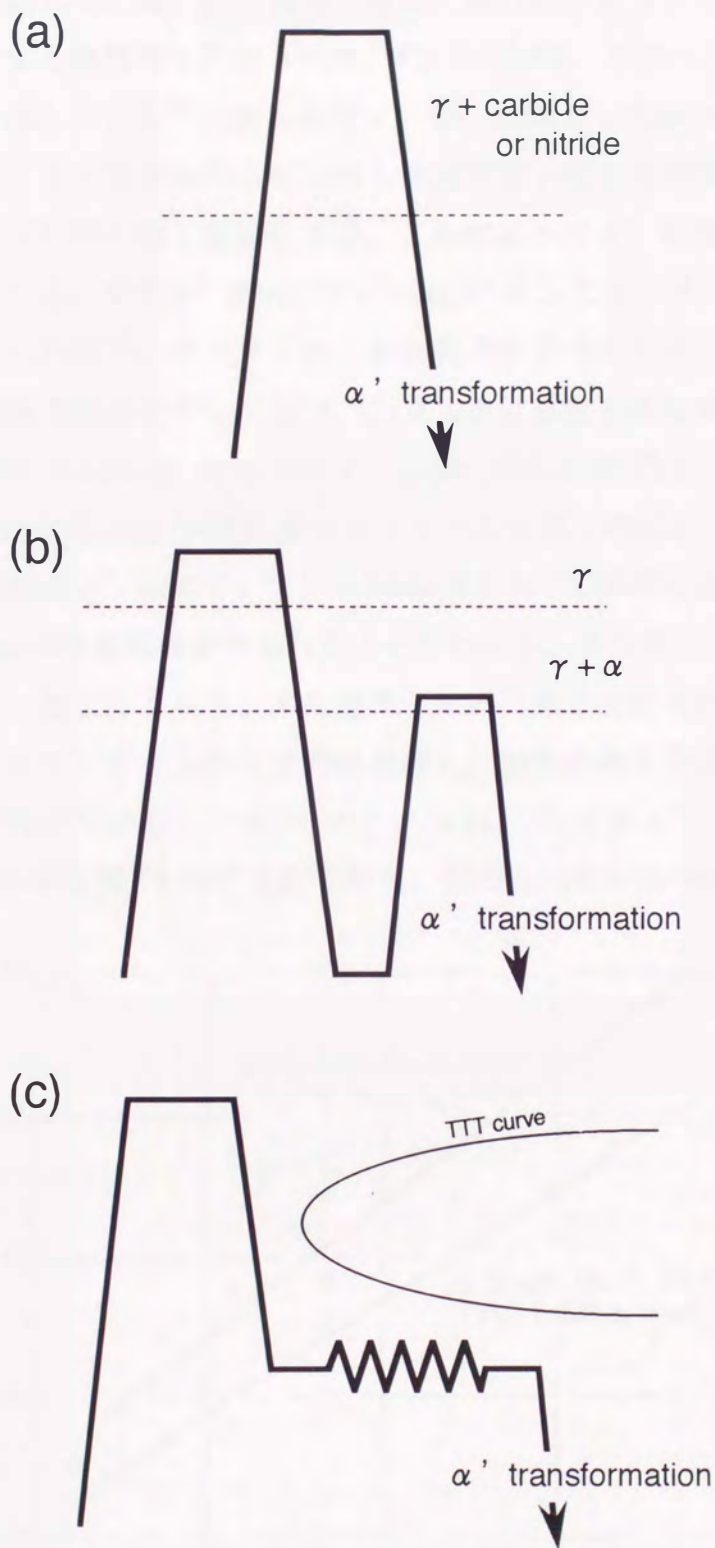


Fig.1-8 Various heat treatments for refining of martensitic structure.



上することを明らかにしている。旧 $\gamma$ 粒径ではなく粒内のブロックやパケット組織を直接微細化しようとする熱処理も開発された。Fig.1-8(b)は、神余らが12%Cr-4%Ni鋼に適用した熱処理を示している<sup>(38)</sup>。焼入れて $\alpha'$ 単一組織とした鋼は、再びA1点直上の温度で焼鈍すると、ラス境界に沿って生成した逆変態 $\gamma$ により劈開破面単位となるパケットやブロックが分断されて微細化する。これによって $\alpha'$ の強度は上昇し、遷移温度も著しく低下する。また $\alpha'$ 鋼は、Fig.1-8(c)に示したオースフォームによって極めて高い靱性が得られる<sup>(46)</sup>。オースフォーム処理でラス内に生成される転位セルは、互いにある程度の結晶方位差を有しており、独立した結晶粒とみなせることが示唆されている。これが事実であれば、オースフォーム鋼の機械的性質は、転位セルの大きさを評価できることになる。Fig.1-9は、オースフォームの加工率によってセルサイズ； $ds$ を変化させた2種類の $\alpha'$ 鋼について、0.2%耐力を $ds^{-1/2}$ で整理した結果を示しており<sup>(46)</sup>、両鋼種とも良好な直線関係が得られることがわかる。また牧らは<sup>(41)</sup>、オースフォームの効果に対して、加工によって $\gamma$ 中に発生した応力集中部にそれを緩和する方位（バリエント）のマルテンサイトが優先的に生成し、割れの発生や進展を防止する作用があることを指摘している。オースフォームは、低炭素 $\alpha'$ 系ステンレス鋼（AISI410）に適用された例<sup>(47)</sup>も報告されており、他の高炭素鋼種への適用が今後期待される。

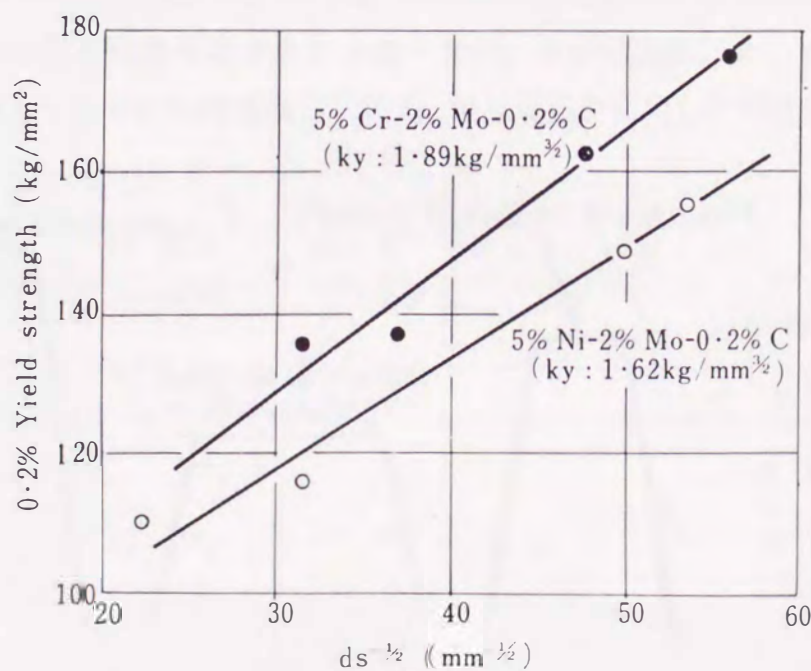


Fig.1-9 Relation between yield strength and inverse square root of cell size of ausformed nickel-molybdenum and chromium-molybdenum steels<sup>(46)</sup>.

### 1. 3 部分溶体化処理の概要

部分溶体化処理とは、前述のように、溶体化温度で残存する未固溶炭化物を利用して $\alpha'$ の組織制御を図ろうとする熱処理であり、( $\gamma$  + 炭化物)の二相域での溶体化処理のことを指す。つまり本処理は過共析組成の鋼でのみ適用できる処理である。 $\alpha'$ 系ステンレス鋼の多くは、共析点を約0.1%付近(12%Cr-C系)に有する過共析組成の鋼であり、部分溶体化処理を適用しやすい鋼種である。部分溶体化処理の熱処理の概略をFig.1-10に示す。この熱処理図からもわかるように部分溶体化処理は以下の3つの行程から構成される。

- (1) 炭化物を $\gamma$ 基地中に完全に固溶させる。 . . . . . (完全溶体化処理)
- (2)  $\alpha'$ 基地中に炭化物を微細に分散させる。 . . . . . (炭化物分散処理)
- (3)  $\gamma$ と炭化物の二相域で再溶体化処理する。 . . . . . (部分溶体化処理)

最初の完全溶体化処理 (Full Solution treatment) の目的は、靱性を劣化する要因となる粗大な未固溶炭化物を消失させることにある。ただし高温の $\gamma$ 単相域での溶体化処理であるため、この時点では $\gamma$ 粒径は著しく粗大化している。つぎの炭化物分散処理は、完全溶体化処理後の焼入れによって得られた $\alpha'$ を焼き戻して炭化物を基地中に均一に析出させる行程である。この行程で得られた炭化物の分散状態が部分溶体化温度での炭化物の分散状態を決定することにもなる。本研究では、 $\alpha'$ の焼き戻しを採用したが、焼きが入りにくい高炭素鋼<sup>(48)(49)</sup>では、恒温変態を利用した炭化物の分散法<sup>(50)(51)</sup>

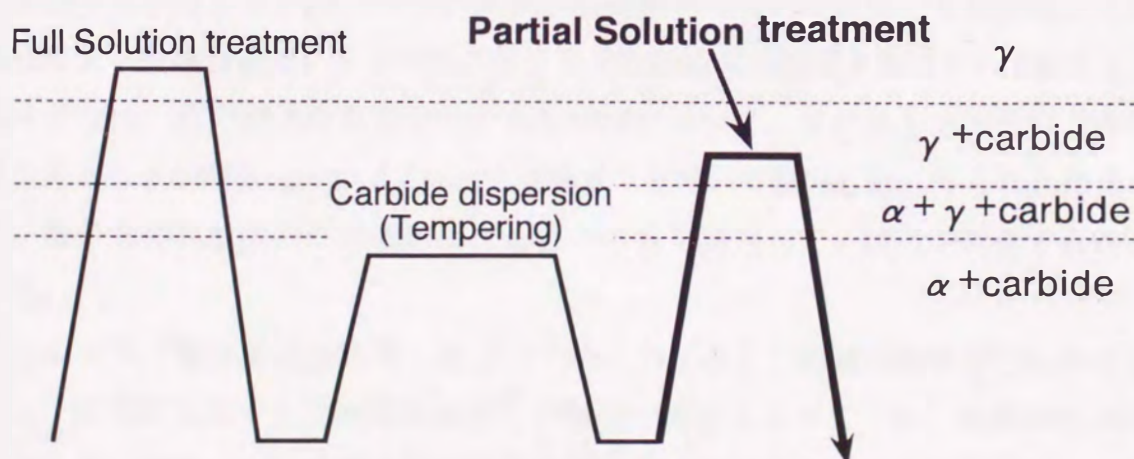


Fig.1-10 Heat treatment schedule of Partial Solution (PS) treatment.

が有効であることも確認した。本論文では、工程の(1)と(2)を併せて部分溶体化の“前処理”と呼ぶことにする。前処理によって炭化物を基地中に分散させた後、( $\gamma$ +炭化物)二相域での部分溶体化処理を施して $\alpha'$ 基地を $\gamma$ へ逆変態させる。部分溶体化温度では、残存する炭化物の量や $\gamma$ 相中の炭素の固溶量が鋼の組成と部分溶体化温度の関数として与えられるので、これを調整して $\gamma$ 粒径や焼入れ後に生成する $\alpha'$ 組織の硬さ等の制御が可能となるわけである。

#### 1. 4 本研究の目的

本論文は、部分溶体化処理による高炭素 $\alpha'$ 系ステンレス鋼の強靱化を目的とし、Fe-12mass%Cr-C合金の $\alpha'$ 組織や靱性に及ぼす部分溶体化処理の影響を明らかにしようとするものである。本論文の構成を以下に示す。

第2章では、部分溶体化処理による $\alpha'$ 系ステンレス鋼の組織制御に必要な基礎データを抽出することを目的とし、まず12%Cr鋼における炭素の $\gamma$ 相中での固溶限を $\alpha'$ の硬さ測定により決定してその結果をもとに未固溶炭化物量と部分溶体化温度や鋼の炭素含有量との関係を定量的に評価した。

第3章では、部分溶体化処理の前組織である焼戻しマルテンサイトの組織の結晶学的特徴をふまえて、部分溶体化処理時の逆変態 $\gamma$ 粒の核生成ならびに粒成長挙動について検討した。そして、同一バリエーションの逆変態 $\gamma$ が互いに合体して粗大化していく「合体による粒成長機構」を $\alpha'$ 系ステンレス鋼に特有の粒成長機構として提案した。

第4章では、部分溶体化処理した12%Cr-C鋼において、 $\gamma$ 粒径と未固溶炭化物粒子の量や大きさとの関係についてZenerの関係式<sup>(52)</sup>を用いて整理した。得られた知見をもとに、部分溶体化温度での未固溶炭化物粒子の量を調整して $\gamma$ 粒径を制御することを試みた。

第5章では、部分溶体化処理した12%Cr鋼における $\alpha'$ 組織の特徴を明らかにし、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に及ぼす未固溶炭化物粒子の影響を考慮に入れて、 $\alpha'$ 組織の生成過程を考察した。また、 $\alpha'$ の硬さに及ぼす未固溶炭化物粒子の寄与を定量評価し、部分溶体化材の硬さの定式化を試みた。

第6章では、部分溶体化処理した12%Cr-0.3%C鋼の靱性を、 $\gamma$ 単相域で完全溶体化処理した鋼の靱性と比較して評価し、 $\alpha'$ 系ステンレス鋼の靱性に及ぼす部分溶体化

処理の影響を明らかにした。そして、炭化物の分散状態や不純物の粒界偏析挙動に及ぼす部分溶体化処理の影響を個別に調査して、 $\alpha'$  鋼の強靱化機構を解明した。

最後に、第7章で各章の研究成果を総括した。

## 参考文献

- (1) ステンレス鋼便覧 第3版 (ステンレス協会編) (1995), [日刊工業新聞社]
- (2) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義監修) (1973), [日刊工業新聞社]
- (3) 深瀬幸重 : 第44,45回西山記念講座 ステンレス鋼技術の進歩(1997), 105  
[日本鉄鋼協会]
- (4) 岡部道生, 飯久保知人 : 電気製鋼, **64**(1993), 77
- (5) J.M.Chilton and P.M.Kelly : Acta.Metall., **16**(1968), 637
- (6) K.Bungardt, E.Kunze und E.Horn : Arch.Eisenhüttenwes., **29**(1958), 193
- (7) 島田鉄也 : 工学博士論文 (1997)
- (8) F.K.Bloom : Corrosion, **9**(1953), 56
- (9) 佐藤知雄 : 鉄と鋼, **45**(1959), 45
- (10) 佐藤知雄 : 日本金属学会会報, **7**(1968), 363
- (11) 佐藤知雄, 金子秀夫, 遅野井英三 : 日本金属学会誌, **22**(1958), 484
- (12) 佐藤知雄, 本田 裕, 西沢泰二 : 鉄と鋼, **42**(1956), 1118
- (13) R.C.Thomson and H.K.D.H.Bhadeshia : Metall.Trans., **23A**(1992)
- (14) A.Inoue and T.Masumoto : Metall.Trans., **11A**(1980), 739
- (15) E.Smith and J.Nutting : J.Iron Steel Inst., **187**(1957), 314
- (16) K.Kuo : J.Iron.Steel.Inst., **173**(1953), 363
- (17) A.K.Seal and R.W.K.Honeycombe : J.Iron.Steel.Inst., **188**(1958), 9
- (18) K.C.Mills, B.B.Argent and A.G.Quarrell : J.Iron.Steel.Inst., **197**(1961), 9
- (19) V.P.Gupta and P.R.Dha : J.Iron.Steel.Inst., **201**(1963), 213
- (20) K.J.Irvine, D.J.Crowe and F.B.Pickering : The Metallurgical Evolution of Stainless Steels, ed.by F.B.Pickering, (1979), 43 [ASM and The Metals society]
- (21) F.B.Pickering : I.S.I.Spec.Rept., **64**(1959), 56
- (22) 増本 健, 武田 滋, 今井勇之進 : 日本金属学会誌, **33**(1969), 1024
- (23) T.M.F.Ronald and C.Bodsworth : J.Iron.Steel.Inst., **203**(1965), 252
- (24) G.V.P.Gaunkar, A.M.Huntz and P.Lacombe : Met.Sci., **14**(1980), 241
- (25) A.H.Ucisik, C.J.McMahon,Jr. and H.C.Feng : Metall.Trans., **9A**(1978), 321
- (26) 清水哲也, 岡部道生 : 材料とプロセス, **8**(1995), 1406

- (27) 山本俊郎 : 日本金属学会会報, **11**(1972), 419
- (28) 岡林邦夫, 富田恵之, 山口俊雄 : 鉄と鋼, **63**(1977), 98
- (29) 清水欣吾 : 鋼の強靱性 (日本鉄鋼協会・日本金属学会編) (1971), 209  
[CLIMAX MOLYBDENUM DEVELOPMENT COMPANY (JAPAN) LTD.]
- (30) C.T.Liu and J.Gurland : Trans.Am.Soc.Met., **61**(1968), 156
- (31) J.Gurland and J.Plateau : Trans.Am.Soc.Met., **56**(1963), 442
- (32) P.Bowen, S.G.Druce and J.F.Knott : Acta.Metall., **34**(1986), 1121
- (33) 川上 哲, 朝日 均, 上野正勝 : 材料とプロセス, **4**(1991), 894
- (34) S.K.Bhambri : J.Mater.Sci, **21**(1986), 1741
- (35) 大橋健夫, 川本英之, 村上 豊, 長谷川久 : 鉄と鋼, **69**(1983), S619
- (36) 岩淵義孝, 竹之内朋夫 : 鉄と鋼, **69**(1983), 136
- (37) S.Jin, S.K.Hwang and J.W.Morris,Jr. : Metall.Trans., **6A**(1975), 1721
- (38) 神余隆義, 広津貞雄 : 日新製鋼技報, **31**(1974.Nov), 33
- (39) 梅本 実, 田村今男 : 日本金属学会会報, **19**(1980), 281
- (40) 牧 正志, 田村今男 : 鉄と鋼, **67**(1981), 852
- (41) 牧 正志 : 日本金属学会会報, **27**(1988), 623
- (42) Tadashi Maki, Kaneaki Tsuzaki and Imao Tamura : Trans.Iron Steel Inst. Jpn.,  
**20**(1980), 211
- (43) M.J.Roberts : Metall.Trans., **1**(1970), 3287
- (44) 松田昭一, 井上 泰, 三村 宏, 岡村義弘 : 鋼の強靱性 (日本鉄鋼協会・  
日本金属学会編) (1971), 47 [CLIMAX MOLYBDENUM DEVELOPMENT  
COMPANY (JAPAN) LTD.]
- (45) H.D.Kim and I.S.Kim : ISIJ Int., **34**(1994), 198
- (46) 荒木 透, 渡辺 敏, 宮地博文 : 鋼の強靱性 (日本鉄鋼協会・日本金属学会編)  
(1971), 173 [CLIMAX MOLYBDENUM DEVELOPMENT COMPANY (JAPAN) LTD.]
- (47) Y.Hosoi and K.E.Pinnow : Trans.Am.Soc.Met., **53**(1961), 591
- (48) V.W.Peter and W.Mats : Arch.Eisenhüttenwes., **28**(1957), 807
- (49) 原 卓司, 後藤秀人, 高木節雄 : 熱処理, **36**(1996), 322
- (50) T.Tsuchiyama and S.Takaki : ISIJ Int., **37**(1997), 715
- (51) T.Tsuchiyama and S.Takaki : Proceeding of THERMEC'97, Now contributing

(52) C.Zener : private communication to C.S.Smith, Trans.Am.Inst.Min.Engrs,  
175(1948), 15

## 第2章 12%Cr-C鋼の未固溶炭化物量と溶体化処理条件の関係

### 2. 1 緒言

本研究で提案した部分溶体化処理は、高炭素ステンレス鋼の靱性を劣化させる粗大な未固溶炭化物<sup>(1)(6)</sup>を微細に分散させることにより無害化し、かつこれを組織制御に利用して $\alpha'$ 系ステンレス鋼の強靱化を図ろうとするものである。したがって部分溶体化処理による組織制御においては、部分溶体化温度での未固溶炭化物の分散状態をいかに制御するかが重要となってくる。本章では、12%Cr鋼における炭素の $\gamma$ 中への固溶限を $\alpha'$ の硬さ測定により決定し、その結果をもとに、未固溶炭化物の体積率と部分溶体化温度や鋼の炭素含有量との関係を明らかにした。

### 2. 2 試料および実験方法

#### 2. 2. 1 試料および熱処理

供試材の化学成分をTable 2-1に示す。各鋼材は30kg真空溶解炉で溶製し、1423Kで鍛造、熱延を経て最終板厚12mmに仕上げた。得られた熱延板のうち、炭素濃度が低い0.12C鋼については、 $\delta$ フェライトの析出を避けるために若干低温の1323K、その他の鋼材は1423Kの温度で1.8ks保持して炭化物をすべて固溶させる完全溶体化処理を施したのち、水冷して $\alpha'$ 変態させた。合金鋼において $\alpha'$ 変態が開始するMs点は、合金元素量の関数として例えば次のような経験式が報告されている<sup>(7)</sup>。

$$\begin{aligned} Ms(^{\circ}C) = & 550 - 361(\%C) - 39(\%Mn) - 35(\%V) - 20(\%Cr) - 17(\%Ni) - 10(\%Cu) \\ & - 5(\%Mo + \%W) + 15(\%Co) - 30(\%Al) \quad \dots \dots \dots (2.1) \end{aligned}$$

(2.1)式を用いて各鋼種のMs点を計算すると、0.12C鋼(515K)、0.20C鋼(488K)、0.28C鋼(457K)、0.34C鋼(445K)となり、炭素濃度が高い0.28C、0.34C鋼では、Mf点が室温以下になって $\gamma$ が残留することが予想される。溶体化後に水冷した試料についてX線回折を行った結果、0.28C、0.34C鋼で実際に少量の $\gamma$ が検出されたので、水冷



**Table2-1** Chemical compositions of steels used. (mass%)

steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
<b>0.12C</b>	0.122	0.26	0.87	0.025	0.005	12.02	bal.
<b>0.20C</b>	0.203	0.26	0.49	0.021	0.005	12.59	bal.
<b>0.28C</b>	0.281	0.24	0.47	0.023	0.005	12.30	bal.
<b>0.34C</b>	0.340	0.11	0.25	0.008	0.016	12.28	bal.

others : Ni<0.01, Al<0.01, N<0.011

材はすべて液体窒素を用いてただちにサブゼロ処理を施した。完全に $\alpha'$ 単一組織とした各鋼は、いったん1073Kで10.8ks焼戻して $\alpha'$ 基地中に炭化物を分散させる処理を施した。ついで、種々の温度で再び部分溶体化処理を行い、1.8ks保持後水冷して各種実験に供した。

## 2. 2. 2 ヨウ素-メタノール法による炭化物の抽出

炭化物の同定や定量，化学組成の分析は，ヨウ素-メタノール溶液で鋼の基地を溶解し，抽出した残渣を用いて行った。ヨウ素-メタノール溶液は，（ヨウ素35g/メタノール250ml）とし，試料1gにつき50mlの溶液を使用した。1回で溶解する試料の量は，炭化物量に応じて1~2gとした。溶解は333Kに保った溶液中に試料を浸し，超音波洗浄器を用いてAr雰囲気にて行った。残渣は吸引ろ過装置によりメンブランフィルター（孔径 $0.10\mu\text{m}$ ）上に分離し，メタノールで十分洗浄した後，恒温槽にて乾燥させた。炭化物の種類同定はX線回折により行った。炭化物の体積率 $f$ は，以下の計算式により導出した。

$$f = (\text{残渣の重量}/\text{炭化物の密度}) / (\text{試料の重量}/12\%\text{Cr鋼の平均密度})$$

.....(2.2)

## 2. 2. 3 硬さ試験

$\alpha'$ の硬さは，切断した試料(10mm角)の中央部をビッカース硬度計を用いて98Nの荷重で測定し，5~10個の測定点の平均値で評価した。

## 2. 3 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物の構造と性質

$\alpha'$ 系ステンレス鋼で析出する炭化物には、セメンタイト (M<sub>3</sub>C) 以外にも、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、M<sub>6</sub>C等、種々の高Cr炭化物が存在し<sup>(8)</sup>、鋼の成分や温度によって熱力学的に安定となる種類は異なる。本論文で取り扱う12%Cr-C鋼 (<0.3%C) では、いずれの温度においてもM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型が安定な構造<sup>(9)</sup>であり、部分溶体化処理ではこの炭化物粒子が組織制御に利用される。

M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物は、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物中のCr原子が一部Fe原子と置換したもので、(Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>とも記述される<sup>(10)(11)</sup>。Fig. 2-1はM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物の結晶構造を示す。本炭化物は格子定数が1.064nm (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) の複合面心立方晶で、単位格子中に92個の金属原子と24個の炭素原子を含む複雑な構造を有している。格子定数の値が $\gamma$ の格子定数の値 (0.364nm) のほぼ3倍であること、また原子の配列がfcc構造に類似していることから、 $\gamma$ 中に析出する場合にはcube-cubeの結晶方位関係<sup>(12)(13)</sup>を、 $\alpha$ 中に析出する場合にはK-Sの関係<sup>(12)(15)</sup>を満たすことが知られている。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中のCr原子とFe原子の割合は、温度や基地中のCr濃度に依存して変化する<sup>(16)</sup>。Table 2-2は一例として、供試材のうち0.28C鋼から抽出したM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>について、Cr濃度ならびに化学量論組成と焼鈍温度の関係を示す。この結果から、溶体化温度で残存する未固溶炭化物では、Cr原子の30%~50%がFe原子で置き換えられていることがわかる。

炭化物の構造と組成が決まれば、その密度を算出することができる。Table 2-2の結果や他の文献値<sup>(17)</sup>から判断してM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中のCr濃度を55%程度とすると、Fe原子の置換率が約4割となるのでM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の密度 $\rho_c$ は、Fe、Cr、C各原子1個の質量を $9.27 \times 10^{-26}$ kg、 $8.64 \times 10^{-26}$ kg、 $1.99 \times 10^{-26}$ kgとして、CrとFeの置換による格子定数の変化を無視すれば次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\rho_c &= (\text{単位格子の質量}) / (\text{単位格子の体積}) \\ &= \{92(0.4 \times 9.27 \times 10^{-26} + 0.6 \times 8.64 \times 10^{-26}) \\ &\quad + 24 \times 1.99 \times 10^{-26}\} / (1.064 \times 10^{-9})^3 \\ &= 7.19 \times 10^3 \text{ (kg/m}^3\text{)} \dots \dots \dots (2.3)\end{aligned}$$

一方、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中に含まれる炭素量は単位格子中の炭素の質量割合から約5.52%と見積もることができる。また、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の硬さ<sup>(18)</sup>については、HV1520~HV1600の値が報告されている。この値はセメンタイト (M<sub>3</sub>C) と同程度であり、他の高Cr炭化物と比較す

るとやや軟質な炭化物である。

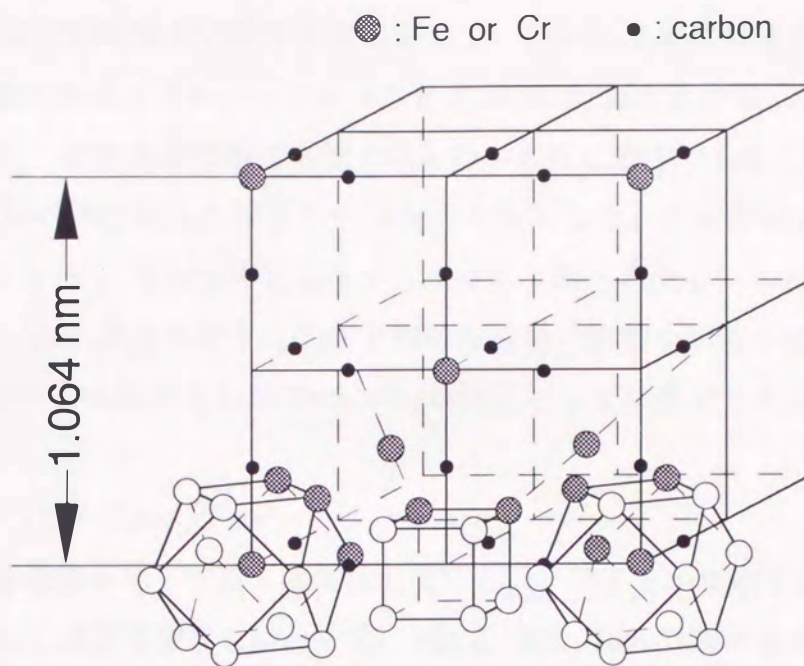


Fig. 2-1 Crystal structure of  $M_{23}C_6$  type carbide<sup>(10)(11)</sup>.

**Table 2-2** Chromium content and stoichiometry in insoluble carbide extracted from a martensitic 12%Cr-0.28%C steel. Specimens were solution-treated for 1.8ks at a selected temperature and then quenched into water.

S.T.temp. (K)	1273	1223	1173
Cr content (mass%)	40.83	53.36	61.12
stoichiometry	(Cr 44.9 Fe 55.1) $_{23}C_6$	(Cr 58.2 Fe 41.8) $_{23}C_6$	(Cr 66.3 Fe 33.7) $_{23}C_6$

## 2. 4 炭素のオーステナイト相への固溶限

$\gamma$  中の炭素の固溶限を決定する方法として、抽出した炭化物量を測定して求める方法<sup>(19)</sup>や炭化物の形成エネルギーの値から熱力学的に計算する方法<sup>(20)</sup>などが挙げられるが、本研究では  $\alpha'$  の硬さが固溶炭素量や炭化物の有無に敏感であることを利用して、種々の炭素含有量の鋼の焼入れ硬さから固溶限を推定した。Fig. 2-2は、種々の炭素量の12%Cr鋼について、完全溶体化温度から水冷して得られた  $\alpha'$  の硬さと炭素含有量の関係を求め、 $\alpha'$  基地の硬さに及ぼす固溶炭素量の影響を明らかにしたものである。 $\alpha'$  の硬さ  $HV^{\alpha'}$  は炭素含有量 C(mass%) の関数として次式で与えられることがわかった。

$$HV^{\alpha'} = 25 + 1250\sqrt{C} \quad \dots \dots \dots (2.4)$$

ただし、炭素濃度が低下すると溶体化温度で  $\delta$  フェライトが析出するので、0.1% C未満の鋼にはこの式は適用できない。一方、Fig. 2-3は、12%Cr鋼の炭素含有量と硬さの关系到及ぼす溶体化温度の影響を示す。破線は、Fig. 2-2に示した炭化物が存在しない  $\alpha'$  単一組織の鋼における炭素濃度と  $\alpha'$  の硬さの関係（以後  $HV^{\alpha'}$  曲線）である。つまり試料の硬さが  $HV^{\alpha'}$  曲線上の値をとる場合、試料中の炭素は溶体化温度で完全に固溶していることを意味し、さらに溶体化温度を上昇させてもそれ以上に試料が硬化することはない。同一温度の溶体化材の硬さをつないで得られる直線を  $HV^{\alpha'}$  曲線に外挿したときの交点は、未固溶炭化物を残存させずに完全溶体化できる最大の炭素量を示しており、言い換えれば各溶体化温度での固溶限(mass%)と  $\alpha'$  基地の硬さを同時に示していることになる。例えば、溶体化温度が1273Kの場合、 $\gamma$  相中の炭素の固溶限はおおよそ0.2%であり、室温では0.2%炭素を固溶した  $\alpha'$ （約  $HV600$ ）が基地を構成していることがわかる。 $\gamma$  相中の炭素の固溶限については、 $\gamma$  系のステンレス鋼を中心に数多くの報告<sup>(19)(21)</sup>がなされており、西野ら<sup>(19)</sup>はそれらのデータからCrとNiの効果を考慮に入れて、次式を報告している。

$$\log[C] = -6100/T + 4.21 - 0.0186(Cr + Ni) \quad \dots \dots \dots (2.5)$$

ここで、[C]は炭素の  $\gamma$  相への固溶限(mass%)、Tは絶対温度(K)である。(2.5)式に  $Cr = 12$ 、 $Ni = 0$  を代入すると(2.6)式が得られる。

$$\log[C] = -6100/T + 3.99 \quad \dots \dots \dots (2.6)$$

Fig. 2-4は、Fig. 2-3について外挿法で求めた  $\gamma$  相中の炭素の固溶限を、(2.6)式で算出し

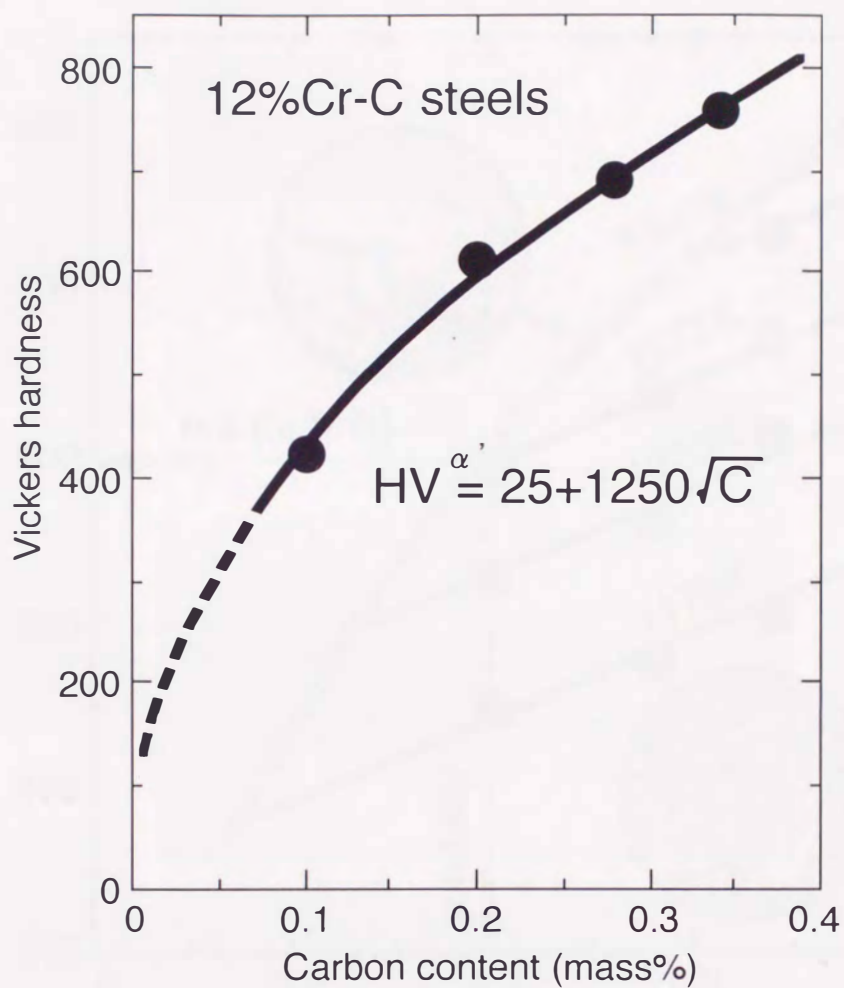
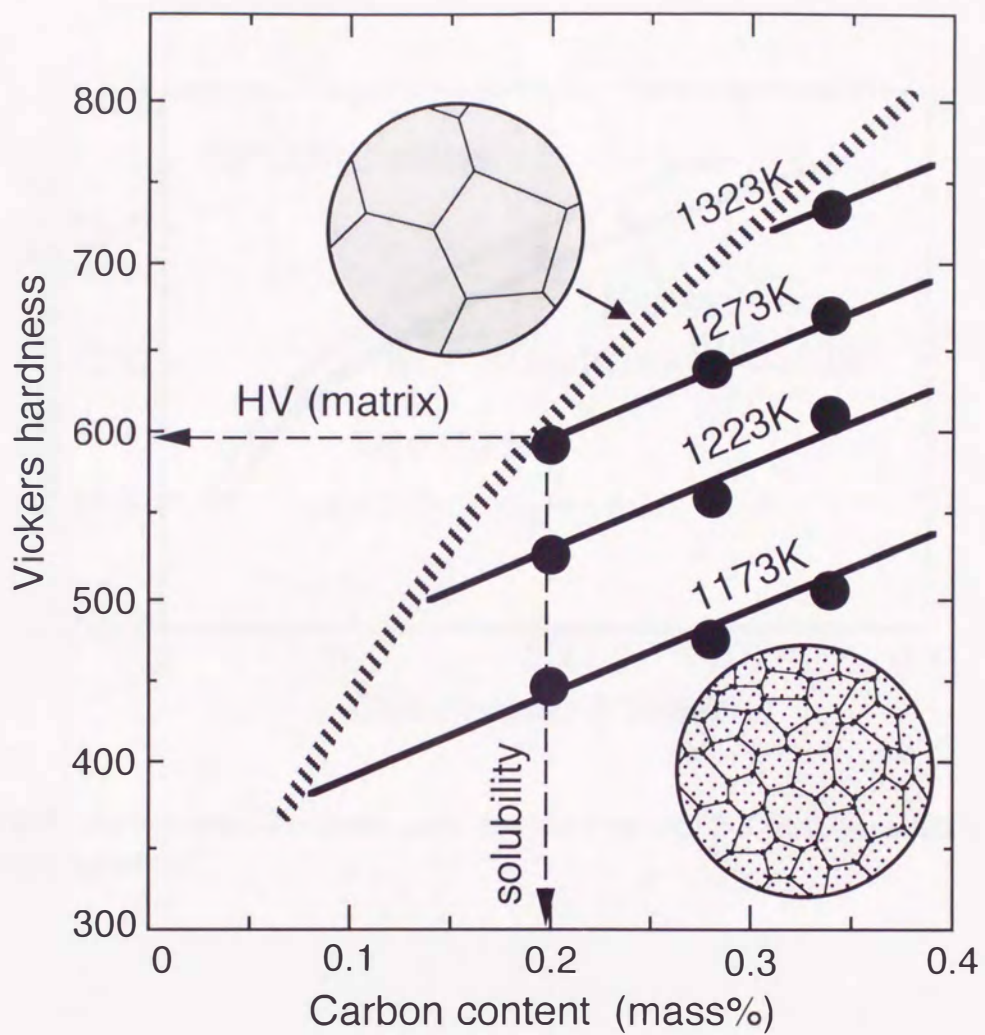
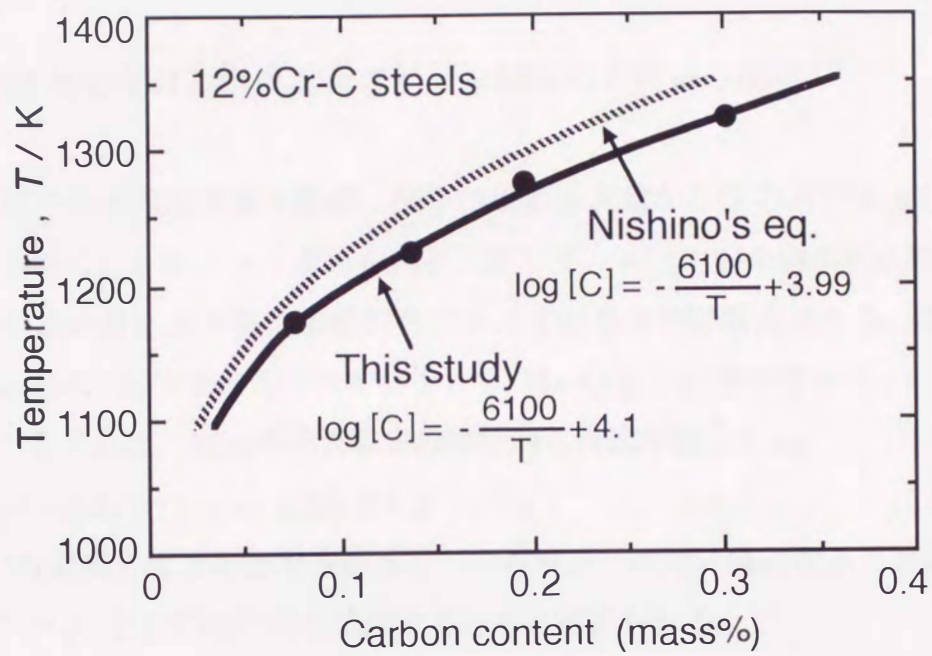


Fig. 2-2 Relation between hardness of martensite and carbon content in martensitic 12%Cr-C steels.



**Fig. 2-3** Effect of solution treatment temperature on the relation between hardness and carbon content in martensitic 12%Cr-C steels. Broken line is the hardness of steels with FS treatment. Intersections of the broken line and linear lines give the carbon solubility in austenite at each solution treatment temperature and hardness of martensite matrix.



**Fig. 2-4** Carbon solubility in austenite obtained from Fig. 2-3. Reference data is after Nishino's equation<sup>(19)</sup>.



た固溶限と比較して示したものである。若干の相違はみられるが、傾向としてはよく対応していることから、 $\alpha'$ 系ステンレス鋼に関して、本論文では西野の式を補正した次式を用いた。

$$\log[C] = -6100/T + 4.1 \dots \dots \dots (2.7)$$

## 2. 5 溶体化温度および炭素含有量と未固溶炭化物量の関係

種々の温度での未固溶炭素の量は、鋼中の炭素含有量から(2.7)式で算出した炭素の固溶限を差し引くことによって求められる。そして、 $\alpha'$ 中の未固溶炭化物の体積率 $f$ は、未固溶炭素の量と炭化物の密度から以下の手順で容易に算出できる。鋼の炭素含有量を $C(\text{mass}\%)$ 、試料全体の平均密度を $\rho^*$ 、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の密度を $\rho_c$ 、 $\alpha'$ 基地の密度を $\rho^{\alpha'}$ とすれば、炭素の物質収支の関係から次式が成立する。

$$C \times \rho^* = 5.52 \times f \times \rho_c + [C](1-f) \times \rho^{\alpha'} \dots \dots \dots (2.8)$$

ここで、 $\rho^*$ は組織のほとんどを占める $\alpha'$ の密度 $\rho^{\alpha'}$ に近い値になることが予想されるので、 $\rho^{\alpha'} = \rho^*$ として(2.8)式を整理すると次式が得られる。

$$f = \rho^*(C - [C]) / (5.52 \rho_c - [C] \rho^*) \dots \dots \dots (2.9)$$

$\rho^*$ は、実験的に $7.74 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ と決定され、 $\rho_c$ は(2.3)式で与えられる $7.19 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、 $[C]$ が0~0.3%の値をとることを考慮に入れて(2.9)式を書き換えると次のような簡単な近似式が得られる。

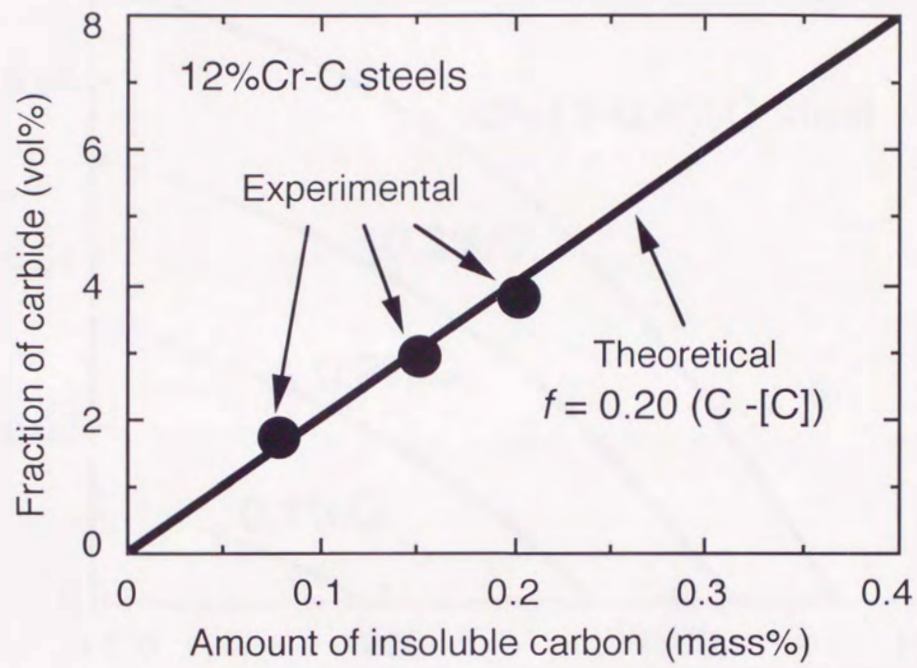
$$f = 0.20(C - [C]) \dots \dots \dots (2.10)$$

Fig.2-5に、(2.10)式と実験値の対応関係を示す。実験値については、1273K、1223Kおよび1173Kで部分溶体化処理した0.28C鋼の試料から炭化物を抽出し、その炭化物の質量をTable2-1の化学分析結果から算出した炭化物の密度で除した値を示している。実験値は、いずれも計算値とよく一致することがわかる。

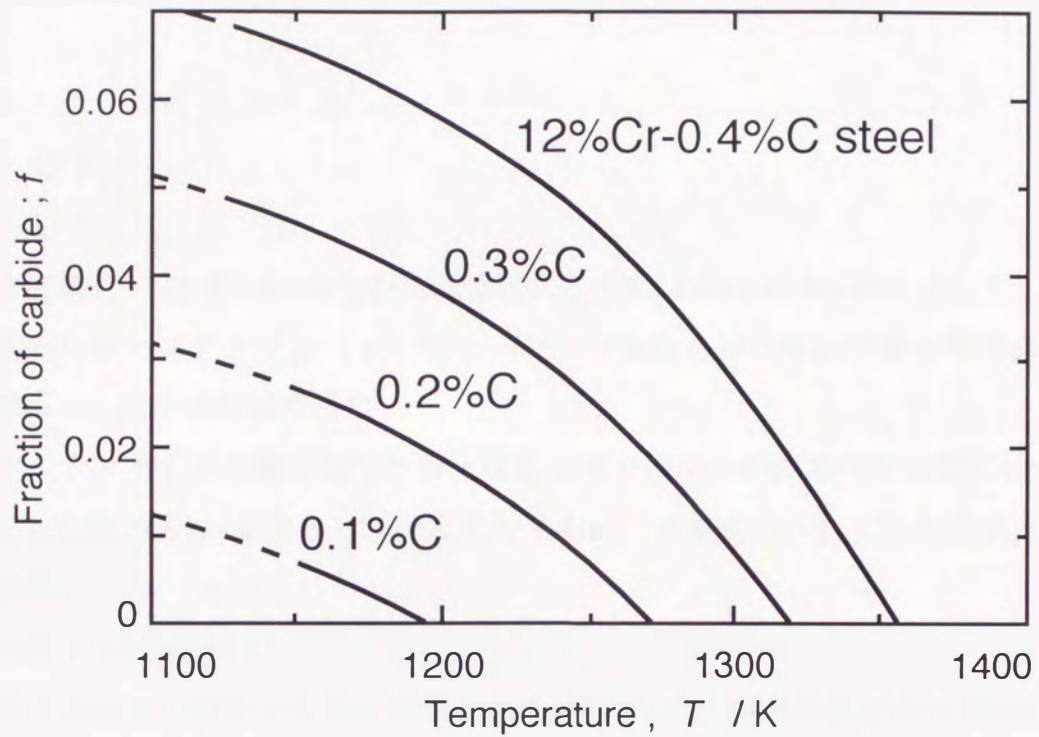
一方、 $\gamma$ 中の炭素の固溶限 $[C]$ は(2.7)式で与えられることがわかっているので、(2.10)式に(2.7)式を代入して次式が得られる。

$$\log(C - f/0.20) = -6100/T + 4.1 \dots \dots \dots (2.11)$$

Fig.2-6は、0.1~0.4%の炭素を含む12%Cr-C鋼について、(2.11)式から算出した溶体化温度と未固溶炭化物の体積率の関係を示す。温度がおおよそ1150K以下になると、 $\alpha$ 相



**Fig. 2-5** Relation between the amount of insoluble carbon and the volume fraction of  $M_{23}C_6$  carbide.



**Fig.2-6** Relations between solution treatment temperature and the volume fraction of insoluble  $M_{23}C_6$  carbide in 12%Cr-(0.1~0.4%)C steels.

が析出するようになるので、ここではそれ以上の温度での結果を示している。例えば本研究で主に用いた0.3% C鋼の場合、完全溶体化の下限温度は1320Kで、溶体化温度が下がるにつれて、最大4.5vol%程度のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>が未固溶に残存するようになることを示している。すなわち、(2.11)式に基づいて部分溶体化温度を調整すれば、未固溶炭化物の量を自由に制御できることをこの図は示している。

## 2. 6 結言

炭素含有量を0.12~0.34mass%の範囲で変化させた12mass%Cr-C鋼を用いて、溶体化温度と炭素のオーステナイト ( $\gamma$ ) 相中への固溶限ならびに未固溶炭化物量の関係について調査し、以下の結論を得た。

(1) マルテンサイトの硬さ測定から見積もった $\gamma$ 相中への炭素の固溶限[C](mass%)は、溶体化温度T(K)の関数として次式で与えられ、従来求められていた実験式ともほぼ一致する。

$$\log[C] = -6100/T + 4.1$$

(2) 溶体化温度で残存する未固溶炭化物の体積率fは、鋼中の炭素含有量C(mass%)とその温度での $\gamma$ 相中への炭素の固溶限[C]で決定され、次式で与えられる。

$$f = 0.20(C - [C])$$

(3) fをCとTの関数として表した次式を用いれば、部分溶体化温度を調整して未固溶炭化物の量を自由に制御することができる。

$$\log(C - f/0.20) = -6100/T + 4.1$$

## 参考文献

- (1) 岡部道生, 飯久保知人 : 電気製鋼, **64**(1993), 77
- (2) 島田鉄也 : 工学博士論文 (1997)
- (3) 川上 哲, 朝日 均, 上野正勝 : 材料とプロセス, **4**(1991), 894
- (4) S.K.Bhambri : J.Mater.Sci, **21**(1986), 1741
- (5) 大橋健夫, 川本英之, 村上 豊, 長谷川久 : 鉄と鋼, **69**(1983), S619
- (6) 岩淵義孝, 竹之内朋夫 : 鉄と鋼, **69**(1983), 136
- (7) 鉄鋼材料 講座・現代の金属学材料編 4 (日本金属学会編) (1985), 45
- (8) 佐藤知雄 : 日本金属学会会報, **7**(1968), 363
- (9) K.Bungardt, E.Kunze und E.Horn : Arch.Eisenhüttenwes., **29**(1958), 193
- (10) H.J.Goldschmidt : J.Iron.Steel.Inst., **160**(1948), 345
- (11) 菊池 実, 長倉繁麿, 桶谷繁雄 : 鉄と鋼, **57**(1971), 1009
- (12) P.D.Southwick and R.W.K.Honeycombe : Met.Sci, **16**(1982), 475
- (13) Y.Ohmori and Y.Maehara : Trans.Iron Steel Inst.Jpn, **24**(1984), 60
- (14) P.R.Howell, J.V.Bee and R.W.K.Honeycombe : Metall.Trans., **10A**(1979), 1213
- (15) 宇都宮武志, 星野和夫, 佐久間健人, 須藤 一 : 鉄と鋼, **73**(1987), 1582
- (16) 佐藤知雄 : 鉄と鋼, **45**(1959), 813
- (17) M.Waldenstrom and B.Uhrenius : Scand.J.Metall., **6**(1977), 202
- (18) 佐藤知雄, 西沢泰二, 石原 襄 : 日本金属学会誌, **23**(1959), 403
- (19) 西野知良, 加賀直彦 : 鉄と鋼, **58**(1972), 107
- (20) 新井 宏, 武田誠一 : 鉄と鋼, **72**(1986), 831
- (21) H.Tüma, P.Gröbner und K.Löbl : Arch.Eisenhüttenwes., **40**(1969), 727

### 第3章 焼戻したマルテンサイト系ステンレス鋼の オーステナイトへの逆変態挙動

#### 3. 1 緒言

部分溶体化処理は、 $\alpha \rightarrow \gamma$  逆変態で生成した $\gamma$ の粒成長を未固溶炭化物粒子によって抑制し、 $\gamma$ 粒径の微細化を図ることを主な目的とした熱処理である。 $\gamma$ 粒径は、部分溶体化温度での未固溶炭化物の分散状態に大きく依存し、これを多量にかつ微細に分散させるほど小さくなる。本研究で炭化物を分散させる手法として採用した $\alpha'$ の焼戻しでは、ブロック境界やラス境界などが炭化物の析出サイトとなるために、容易に炭化物粒子を微細に分散させることができる。そして、それらの炭化物粒子を $\gamma$ 基地中に一部残存させるような条件で部分溶体化すれば、未固溶の炭化物粒子による粒界ピン止め効果によって、逆変態 $\gamma$ の粒成長が効果的に抑制されることが期待できる。

焼戻し $\alpha'$ 中に分散した炭化物粒子は、一方では逆変態 $\gamma$ の核生成挙動にも直接影響を及ぼす可能性がある。一般に、 $\alpha'$ 組織から生成する逆変態 $\gamma$ は、ラス境界で核生成することが知られている<sup>(1)</sup>が、炭化物を含む $\alpha'$ 鋼では、炭化物と $\alpha'$ 基地との界面が逆変態 $\gamma$ の核生成サイトとなることが示唆されている<sup>(2)</sup>。そうであるなら、炭化物を多量に分散させて逆変態 $\gamma$ の核生成頻度を高めてやれば、 $\gamma$ 粒径の微細化を図ることも可能となる。実例として、富村ら<sup>(3)</sup>は、強加工により $\alpha'$ 組織とした準安定 $\gamma$ 鋼の逆変態において、昇温中に析出した $M_{23}C_6$ 型炭化物が逆変態 $\gamma$ の核生成サイトとなり結晶粒の微細化に寄与することを明らかにしている。しかしながら、焼戻した $\alpha'$ 系ステンレス鋼の逆変態の場合には、生成し得る逆変態 $\gamma$ のバリエントが重要な問題となってくる。逆変態 $\gamma$ が母相の $\alpha'$ とK-S関係を満たす<sup>(1)(3)</sup>ことは既に報告されているが、炭化物核生成型の逆変態においては、逆変態 $\gamma$ と炭化物間の結晶方位関係も $\gamma$ 核のバリエントを限定させる要因になると考えられる。 $M_{23}C_6$ 型炭化物の場合については、 $\gamma$ と $M_{23}C_6$ の間にcube-cubeの関係が成立する<sup>(4)(5)</sup>ことが知られており、 $M_{23}C_6$ と $\alpha'$ 基地の界面で核生成する逆変態 $\gamma$ の結晶方位は、母相の $\alpha'$ と $M_{23}C_6$ の両方の結晶方位に拘束される可能性がある。たとえ多くの微細な $\gamma$ 核が生成しても、それらが同じバリエントであれば、変態完了後は互いに合体してひとつの大きな結晶粒へと成長してしま

い、微細な $\gamma$ 粒は得られない。部分溶体化処理による $\alpha'$ 系ステンレス鋼の $\gamma$ 粒径の制御法を確立するには、このような焼戻し $\alpha'$ の逆変態挙動を十分に把握しておく必要があるが、本鋼種では逆変態に関する研究はほとんどなされていないのが現状である。本研究では、焼戻し $\alpha'$ 組織を有する12%Cr鋼の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態に関して、逆変態 $\gamma$ 、 $\alpha'$ 基地、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物の三相間の結晶方位関係を考慮に入れて、逆変態 $\gamma$ の核生成挙動を調査した。

### 3. 2 試料および実験方法

#### 3. 2. 1 試料および熱処理

供試材として、第2章で用いた0.28C鋼、ならびに12%Cr-4%Ni-0.1%C鋼(以後4Ni鋼)を用いた。4Ni鋼については、(1)完全溶体化後の水冷-サブゼロ処理によって $\alpha'$ 単一組織が得られ、かつ(2)逆変態によって生成した $\gamma$ が室温でも $\alpha'$ へ変態せずに残留する、という2つの条件を満たすように合金設計を行った。その化学成分は、0.096%C, 0.28%Si, 0.49%Mn, 0.025%P, 0.0032%S, 4.02%Ni, 12.52%Crである。各鋼材は、2.2節で述べた手順で溶製、熱延して板厚12mmに仕上げた。得られた熱延板は1423Kの温度で1.8ks保持して炭化物をすべて固溶させる完全溶体化処理を施したのち、水冷、サブゼロ処理により $\alpha'$ 変態させた。焼戻しは、逆変態点以下の温度で行い、0.28C鋼は1073Kで10.8ks, 4Ni鋼は773Kで86.4ks保持した。ただし4Ni鋼については、微量の $\gamma$ が生成する813K~1023Kの範囲で3.6ks保持して水冷した試料も作製した。

#### 3. 2. 2 組織観察

$\alpha'$ 組織の観察は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(以下SEM;九州大学工学部IMA特別実験室)を用いて行った。光顕組織は、試料(10mm角)の切断面を、エメリー紙による粗研磨、バフ研磨による鏡面仕上げの後、完全溶体化処理した試料についてはフッ酸、硝酸、グリセリン混合液(配合比;1:1:2)による化学腐食を、焼戻して

炭化物を析出させた試料については塩酸10%イソプロピルアルコール溶液中で5Vの電解腐食を施して観察した。焼戻し材中の炭化物の分散状態は、非水溶媒系電解液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール)<sup>(6)</sup>を用いて5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で10~15s定電流電解を行い、基地のみを優先溶解して炭化物を表面に浮き立たせた試料をSEMで観察した。逆変態 $\gamma$ 粒は、200kV透過型電子顕微鏡(以下TEM;九州大学超高压電子顕微鏡室 JEM-200CX)を用いて行った。電顕用薄膜は、過塩素酸10%-酢酸90%の電解液を用いたジェット研磨法で作製した。

### 3. 2. 3 飽和磁化の測定による逆変態オーステナイト相の定量

鉄基合金の $\alpha$ 相は室温では強磁性を示すのに対し、 $\gamma$ 相は非磁性(常磁性)である。したがって $\alpha$ 相や $\alpha'$ 組織の単位体積当たりの飽和磁化の値を求めておけば、 $\gamma$ 相を含む二相試料についてはその飽和磁化 $I$ を測定することにより、 $\gamma$ 相の割合を次式で求めることができる。

$$\gamma(\text{vol}\%) = (1 - I/I_s) \times 100 \quad \dots \dots \dots (3.1)$$

ここで $I_s$ は $\alpha$ 相( $\alpha'$ 組織も含む)の飽和磁化の値であり、鋼の化学成分によって決定される固有値である。キュリー一点が十分に高く、かつ均一固溶体を形成する場合、一般的に $\alpha$ 鉄の飽和磁化は、Coを除いて<sup>(7)</sup>、合金元素の添加量の増加に伴い直線的に減少する。原らは<sup>(8)</sup>、合金元素量を種々変化させた12%Cr鋼について飽和磁化測定を行い、室温(293K)における $\alpha$ 相の飽和磁化を、次のように定式化している。

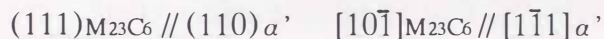
$$I_s(\text{Wb/m}^2) = 2.14 - 0.030(\text{Cr}\% + 1.8\%\text{Si} + 0.5\%\text{Ni} + 0.9\%\text{Mn} + 3.6\%\text{C}) \quad \dots \dots \dots (3.2)$$

本研究では、直流磁束計を用いて測定した試料の飽和磁化の値と、(3.2)式から算出した $\alpha'$ 単一組織の場合の飽和磁化の値を(3.1)式に代入して逆変態 $\gamma$ 量を定量した。なお、直流磁束計には、内径6mm、幅5mmのソレノイド型サーチコイルを接続し、このサーチコイル内に3×4×30mmの試験片を挿入して、310kA/mの印加磁化中で室温(293K)における飽和磁化を測定した。

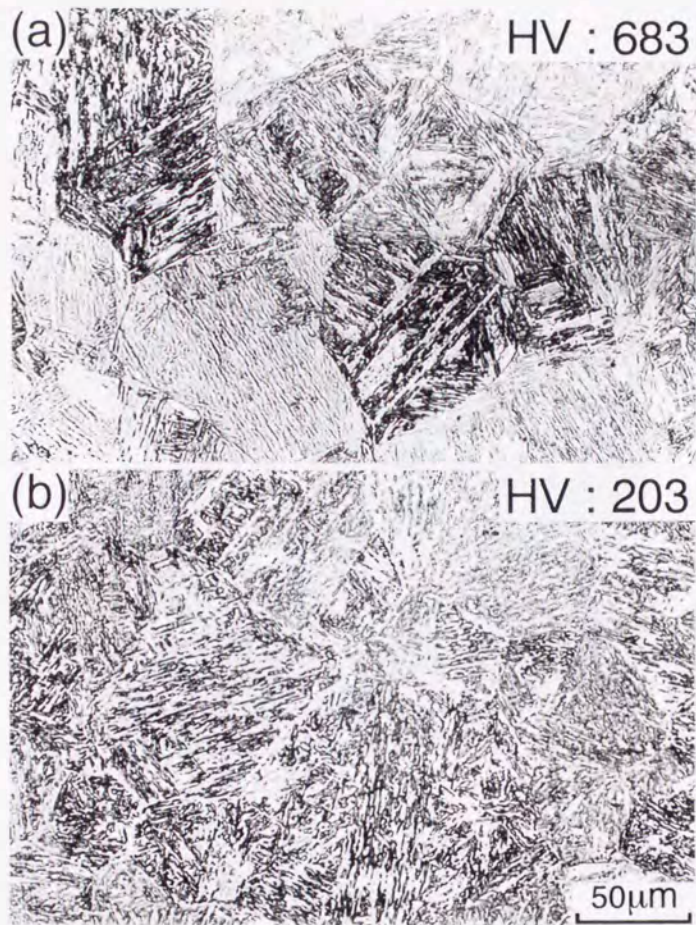


### 3. 3 マルテンサイトの焼戻しによって析出する炭化物の特徴

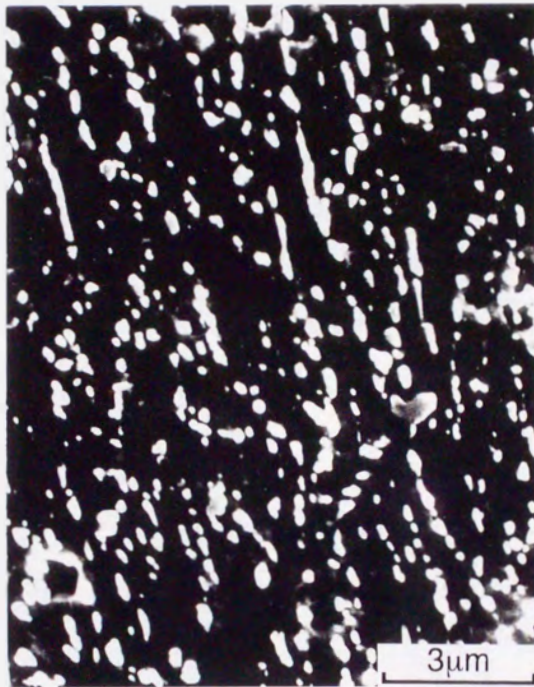
Fig.3-1は、0.28C鋼について、1473Kで1.8ksの完全溶体化処理後、水冷およびサブゼロ処理した試料(a)、およびそれを1073Kで10.8ks焼き戻した試料(b)の $\alpha'$ の組織を示す。両試料とも大きな違いはみられず、焼戻しによってマクロ的な再結晶が起こっていないことを確認できるが、硬度が大幅に低下していることから判断して、基地の回復はかなり進んでいるものと思われる<sup>(9)</sup>。また、鋼中の炭素はほとんど炭化物として $\alpha'$ 基地中に析出しているものと推察されるが、写真(b)では、炭化物粒子が微細であるため識別することは困難である。Fig.3-2は、Fig.3-1(b)の試料を過腐食して観察したSEM像である。白く見える粒子が炭化物であり、ラス境界に沿って析出した炭化物粒子がある程度球状化していることがわかる。このような炭化物の析出・成長挙動は、低合金マルテンサイト鋼の場合<sup>(9)</sup>と全く同様であるが、低合金鋼の場合に比べて炭化物の成長速度はかなり小さいようである。炭化物の平均粒子径は約 $0.35\mu\text{m}$ であり、種類については、X線回折の結果から $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物であることが判明した。また、すべての炭素が $\text{M}_{23}\text{C}_6$ として析出しているとすれば、炭化物の体積率はこの鋼の場合6vol%程度の値になる。Fig.3-3は、このような焼戻し $\alpha'$ 組織について、TEM観察より得られた暗視野像および回折パターンとそのキーダイアグラムを示す。回折パターンの結果から、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ と $\alpha'$ 基地の結晶方位間には、次に示すK-S関係が成立していることがわかる。



暗視野像は、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ の回折パターンのうちひとつの $\{220\}$ 回折スポットを結像させた結果であるが、写真の視野内の全ての炭化物が回折条件を満たしており、これらの炭化物が同じ結晶方位を有した同一のバリエントであることがわかる。さらに広範囲の観察の結果、ひとつのブロック内では、ほとんど全ての炭化物が同一のバリエントとなっていることが明らかとなった。つまり、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ の結晶方位は $\alpha'$ 基地の結晶方位と一対一に対応していることになる。また、773K-86.4ksの条件で焼き戻した4Ni鋼についても同様に上記の検討を行った結果、焼戻し温度が低いいため分散する炭化物粒子の大きさはやや小さいが、炭化物の種類や結晶学的な特徴については0.28C鋼と全く同じであることが確認された。



**Fig.3-1** Optical micrographs showing martensitic structure of 0.28C steel water-quenched after solution treatment of 1423K-1.8ks (a), and then tempered at 1073K for 10.8ks (b).



**Fig.3-2** Scanning electron micrograph showing the dispersion of carbide in the specimen used for Fig.3-1(b).

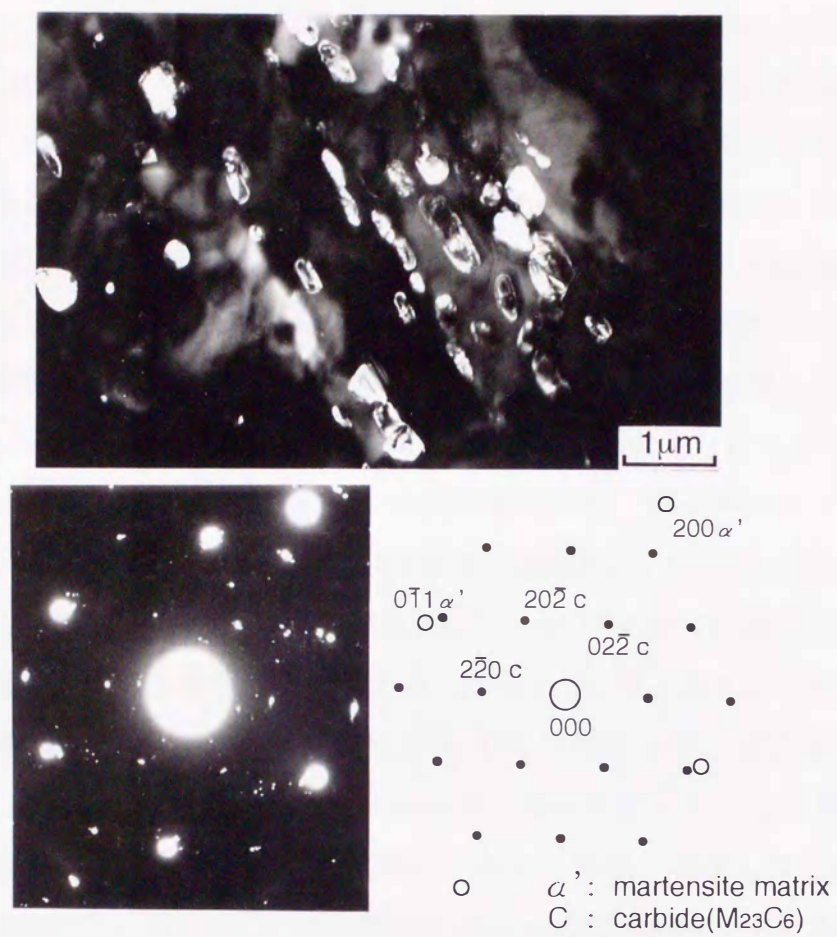


Fig.3-3 TEM dark-field image, diffraction pattern and its key diagram in the tempered martensite.

### 3. 4 逆変態オーステナイトの核生成挙動

Fig.3-4は、前もって773K-86.4ksの焼戻しによりM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を $\alpha'$ 基地中に分散させたのち、種々の温度で3.6ks保持して逆変態 $\gamma$ を生成させた4Ni鋼における逆変態温度と残留 $\gamma$ 量の関係を示す。残留 $\gamma$ 量は、逆変態温度の上昇とともに増加していくが、逆変態温度が高くなると生成した $\gamma$ が基地組成に近づいて再び $\alpha'$ に変態してしまう<sup>(10)</sup>ため、900K付近で極大を示したのち減少する。 $\gamma$ の残留量が3vol%程度となる883Kで逆変態させた試料についてTEM観察を行った結果をFig.3-5に示す。明視野像(a)において、黒く見える相が逆変態により生成した $\gamma$ 相である。この逆変態条件では、 $\gamma$ 粒の大きさは直径0.1~0.2 $\mu$ mであり、ラス境界に沿ってやや伸びた形状となっている。また、(111)回折スポットから得られた暗視野像(b)からわかるように、同一バリエントの $\gamma$ 粒が集団で生成している。このような結晶学的特徴は、前掲Fig.3-3に示した炭化物の場合と全く同様である。なお、逆変態 $\gamma$ の観察は、863K~903Kの逆変態温度で行ったが、 $\gamma$ の大きさや逆変態の挙動に大きな違いは認められなかった。Fig.3-6は、903K逆変態処理材における逆変態 $\gamma$ 粒を拡大して観察した結果の一例を示す。逆変態 $\gamma$ 粒にはM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>粒子が付着しており、 $\gamma$ が炭化物と $\alpha'$ の界面から核生成したことがうかがえる。逆変態温度まで加熱された試料中では、炭化物が一部 $\alpha'$ 基地へ固溶して基地/炭化物界面で炭素の濃化が生じているため<sup>(5)</sup>、炭化物の界面が $\gamma$ の核生成サイトになることは容易に理解できる。逆変態 $\gamma$ が旧 $\gamma$ 粒界でも核生成することを確認しているが、粒内で多数の逆変態 $\gamma$ 核が生成することは、結晶粒微細化の観点からは非常に好都合である。しかしながら、変態核が同じバリエントを持っていれば、たとえ多くの微細な核が生成しても、成長して合体した後は小角粒界を残すだけでそれらの集団がひとつの大きな結晶粒になってしまうことが指摘されている<sup>(11)</sup>。Fig.3-6中の矢印で示す界面は、異なる炭化物粒子（本写真ではM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Aおよび-B）でそれぞれ核生成した逆変態 $\gamma$ 粒が突き当たって形成されたサブグレイン境界（小角粒界）であり、2つの逆変態 $\gamma$ 粒が互いに合体したことを意味している。合体による粒成長挙動については次項で詳細に述べる。

Fig.3-7は、 $\alpha'$ 基地、逆変態 $\gamma$ 、ならびにM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>間の結晶方位関係を示す回折パターンとキーダイアグラムを示す。この結果から、逆変態 $\gamma$ と $\alpha'$ 基地の間にはK-S関係

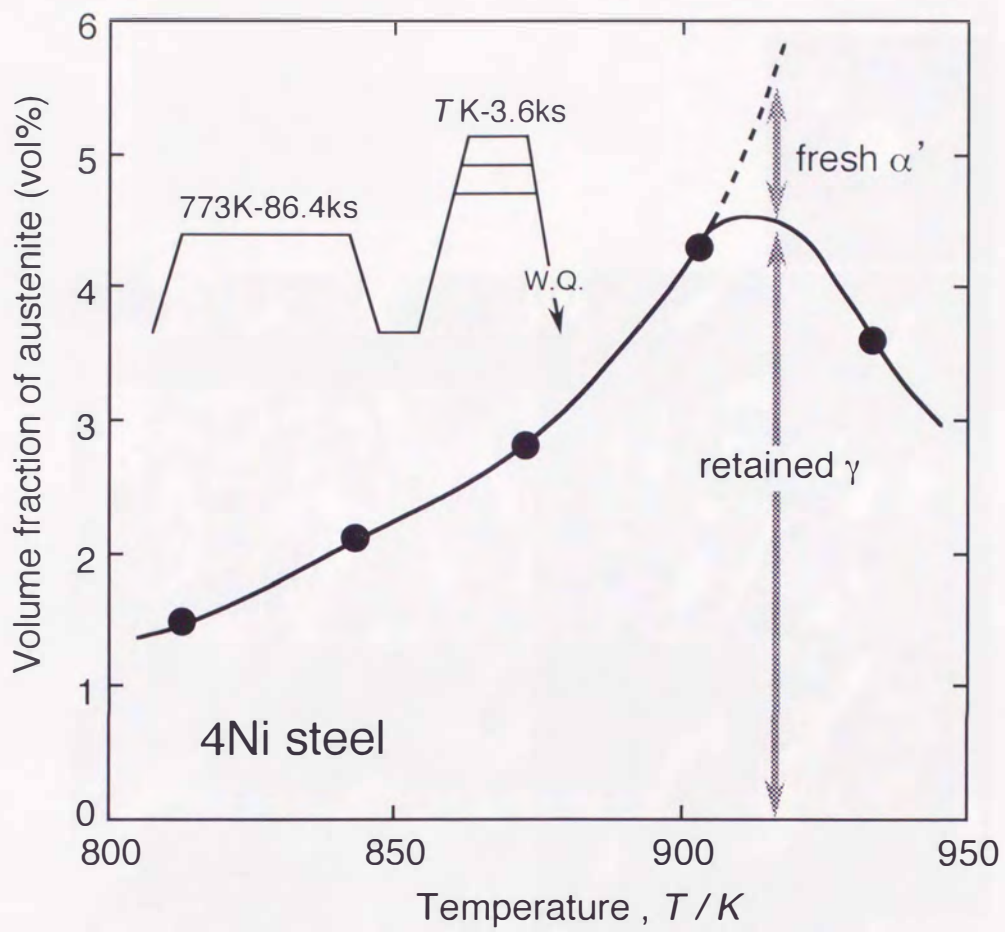
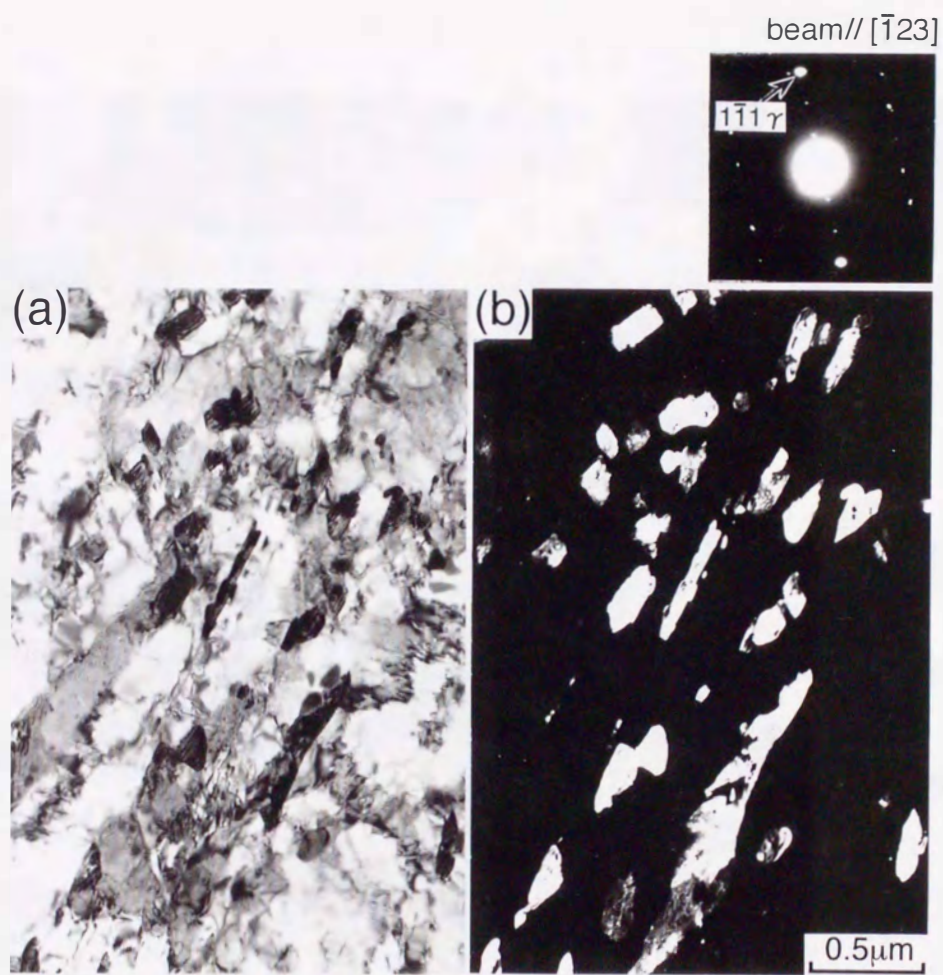
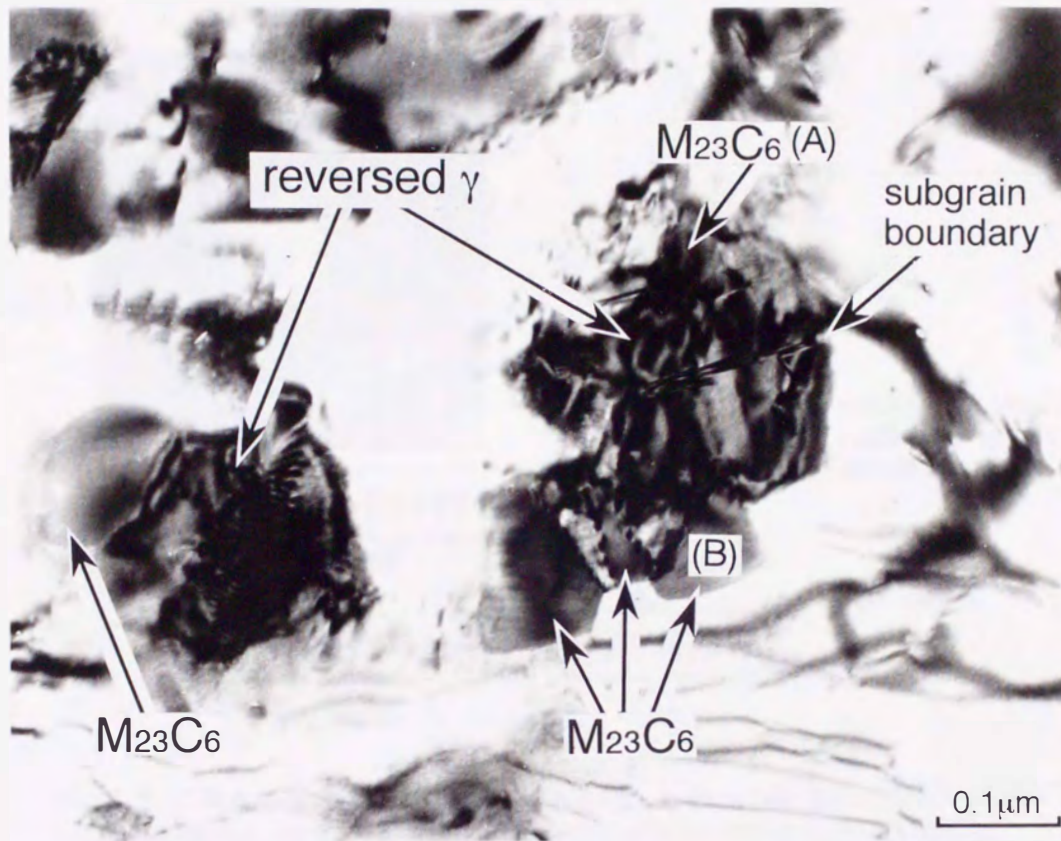


Fig.3-4 Relation between the volume fraction of retained austenite and reversion temperature in 4Ni steel.

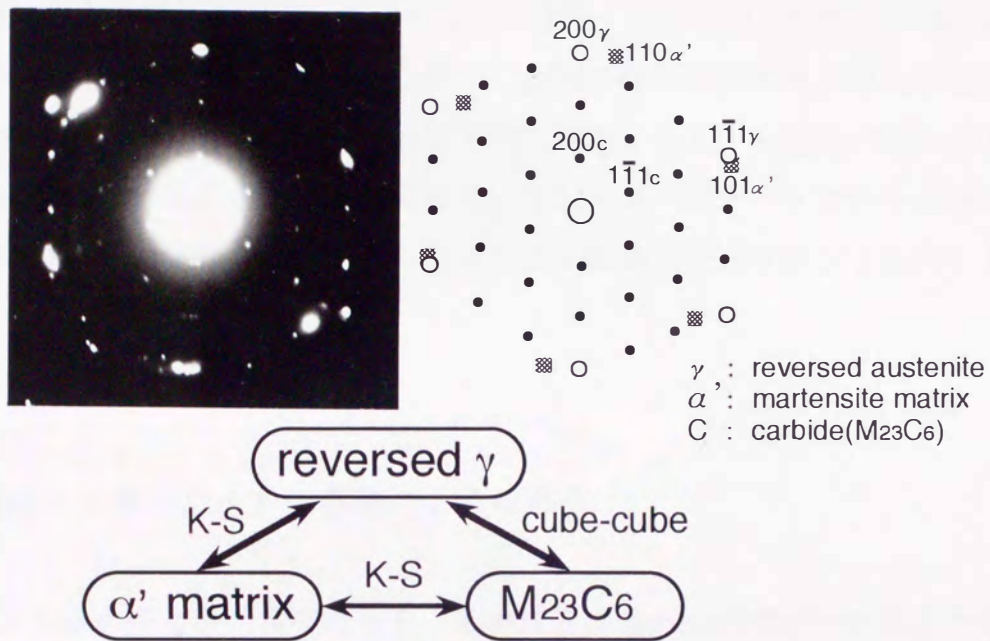


**Fig.3-5** Transmission electron micrographs of 4Ni steel tempered at 883K for 3.6ks; (a):bright field image and (b):dark field image obtained by the arrowed spot in the diffraction pattern.



**Fig.3-6** Transmission electron micrograph of 4Ni steel tempered at 903K for 3.6ks.





**Fig.3-7** Diffraction pattern and its key diagram showing the crystallographic orientations among reversed austenite, martensite matrix and  $M_{23}C_6$ .

が成立し、同時に逆変態 $\gamma$ と $M_{23}C_6$ の間にcube-cubeの方位関係が成立していることがわかる。 $\alpha'$ 基地と $M_{23}C_6$ は前述のとおりK-S関係を満たしているので、結局、三相間の結晶方位関係は以下のように表される。

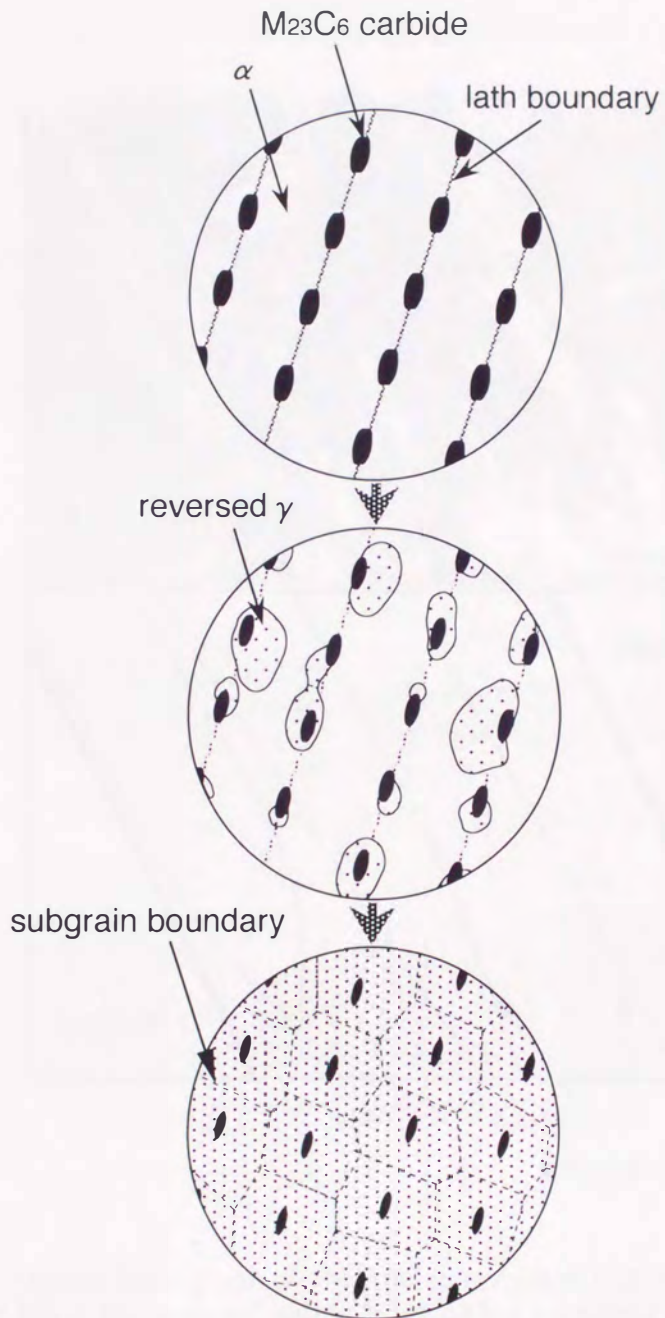
$$(1\bar{1}1)_{\gamma} // (101)_{\alpha'} // (1\bar{1}1)_{M_{23}C_6}$$

$$[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha'} // [110]_{M_{23}C_6}$$

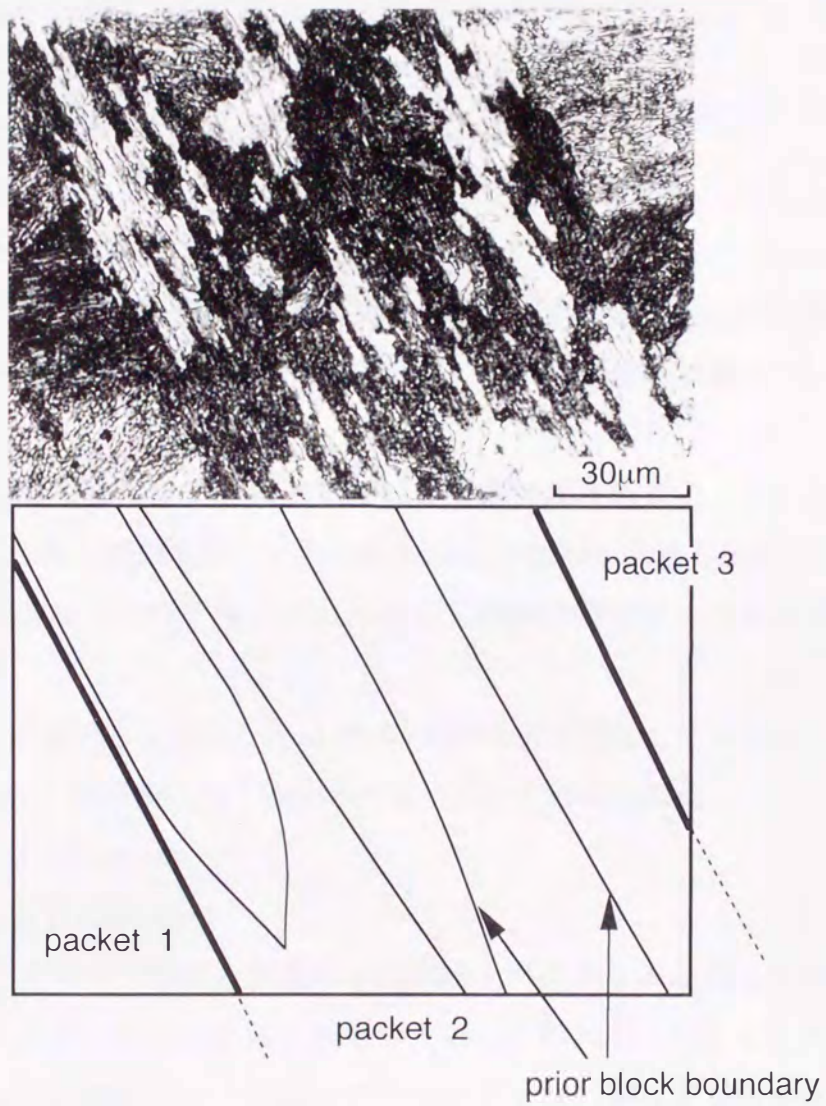
従来逆変態に関する研究では<sup>(1)(2)</sup>、基地の $\alpha$ と逆変態 $\gamma$ 間の結晶方位関係のみに着目してバリエントの選択性が議論されていたが、三相間の結晶方位関係が存在する以上、核となる炭化物の結晶方位も逆変態 $\gamma$ の結晶方位に制限を与え、 $\gamma$ 核のバリエントを限定する要因になっていることは明らかである。その結果、同一バリエントの炭化物しか存在しないひとつのブロック内では、生成する逆変態 $\gamma$ のバリエントも同一になってしまうわけである。

### 3. 5 逆変態オーステナイトの合体による粒成長

同一バリエントの $\gamma$ 同士が突き当たると、その境界にはFig.3-5で示されるようなサブグレイン境界が形成され、いずれそれらの粒は合体してひとつの結晶粒へと成長する。したがって、ひとつのブロック内に同一のバリエントの逆変態 $\gamma$ が集団で生成する部分溶体化処理では、昇温時に逆変態 $\gamma$ 粒の合体が次々に生じて顕著な粒成長が起こる。Fig.3-8は、 $M_{23}C_6$ 型炭化物を含む $\alpha'$ の $\gamma$ への逆変態挙動を模式的に示したものである。焼戻しによって生成した $M_{23}C_6$ は主にラス境界上に存在しており、そのバリエントはひとつのブロック内では同一となっている。一方、炭化物/基地界面で核生成する逆変態 $\gamma$ のバリエントも、 $\alpha'$ 基地や炭化物の結晶方位によって限定され、ひとつのブロック内ではやはり同一となる。同一バリエントの逆変態 $\gamma$ は、変態の進行とともに合体による粒成長を繰り返して粗大化してゆき、変態が完了した時点で旧 $\alpha'$ 組織のブロックサイズに相当する大きさにまで成長していることになる。Fig.3-9は、逆変態 $\gamma$ の粒成長挙動の観察例として、焼戻した4Ni鋼を1023K-3.6ksで焼鈍し、部分的に逆変態 $\gamma$ を生成させた試料の光顕組織と焼戻し $\alpha'$ 組織の概観図を示す。光顕組織で強く腐食された黒い部分が、未変態の焼戻し $\alpha'$ であり、白い部分が逆変態 $\gamma$ に対応する組織である。逆変態 $\gamma$ が、焼戻し $\alpha'$ のブロック内部で合体しながら成長して



**Fig.3-8** Schematic illustration showing the structural change during reversion in martensitic stainless steels containing  $M_{23}C_6$  carbide particles. (Microstructure within a martensite block)



**Fig.3-9** Optical micrograph of 4Ni steel tempered at 1023K for 3.6ks: Showing block-like reversed austenite which has nucleated within prior martensite blocks.

いく様子うかがえる。合体して粗大化した $\gamma$ は冷却時に再び $\alpha'$ 変態してしまうため、逆変態 $\gamma$ 中での粒界の有無を確認することは困難となるが、 $\alpha'$ の起伏の形状から判断して、ひとつのブロック状の逆変態 $\gamma$ がひとつの結晶粒に対応していると考えられる。変態完了後は、未固溶炭化物粒子のピン止め効果によって通常の粒成長をいかに抑制するかが問題となるが、これについては次章にて議論する。

### 3. 6 結言

12%Cr-0.28%C鋼および12%Cr-4%Ni-0.1%C鋼を用いて、部分溶体化処理の前組織である焼戻しマルテンサイト ( $\alpha'$ ) 組織、ならびに $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態挙動について調査し、以下の結論を得た。

(1) 完全溶体化処理して $\alpha'$ 単一組織とした12%Cr鋼を焼き戻すと、 $\alpha'$ のラス境界に沿って $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出する。 $\alpha'$ と $M_{23}C_6$ 型炭化物の結晶方位間にはK-S関係が成立し、ひとつのブロック内では、ほとんど全ての炭化物のバリエーションが同一となっている。

(2) 焼戻した $\alpha'$ を逆変態させる際、 $\gamma$ は $M_{23}C_6$ 型炭化物を核として生成し、逆変態 $\gamma$ 、 $\alpha'$ 基地、 $M_{23}C_6$ の三相間の結晶方位関係は以下のように表される。

$$(1\bar{1}1)_{\gamma} // (101)_{\alpha'} // (1\bar{1}1)_{M_{23}C_6}$$

$$[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha'} // [110]_{M_{23}C_6}$$

(3) ひとつのブロック内で生成する逆変態 $\gamma$ 粒は同一バリエーションを有しており、それらは変態の進行とともに合体による粒成長を繰り返して粗大化していく。そして、変態完了時にはひとつの $\gamma$ 粒が旧 $\alpha'$ 組織のブロックサイズに相当する大きさにまで成長している。

## 参考文献

- (1) J.I.Kim, C.K.Syn and J.W.Morris,Jr. : Metall.Trans., **14A**(1983), 93
- (2) S.Watanabe, Y.Ohmori and T.Kunitake : Proc. 1st JIM Int.Symp.on “New Aspects of Martensitic Transformation” , (1976), 369 [Japan Inst.Metal]
- (3) 富村宏紀, 奥 学, 高木節雄, 徳永洋一 : 鉄と鋼, **75**(1989), 118
- (4) P.D.Southwick and R.W.K.Honeycombe : Met.Sci, **16**(1982), 475
- (5) Y.Ohmori and Y.Maehara : Trans.Iron Steel Inst.Jpn, **24**(1984), 60
- (6) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎 : 日本金属学会誌, **40**(1976), 834
- (7) 近角聰信 : 強磁性体の物理 (上) , 184 [裳華房]
- (8) 原 卓司, 後藤秀人, 高木節雄 : 熱処理, **36**(199), 322
- (9) 高木節雄, 飯塚俊治, 富村宏紀, 徳永洋一 : 日本金属学会誌, **54**(1990), 1329
- (10) 岩淵義孝 : 鉄と鋼, **70**(1984), 701
- (11) 牧 正志 : まてりあ, **36**(1997), 937