

Fe-Mn 合金の相変態・組織と力学的特性

技術資料

友 田

陽*

Phase Transformation, Microstructure, and Mechanical Behavior
in Fe-Mn Alloys

Yō TOMOTA

1. はじめに

高 Mn 鋼は従来の耐摩耗用高靱性鋼や磁性材料などに加えて、近年、低温用鋼、非磁性鋼、形状記憶合金、低放射化鋼等として新たに注目されている。これら新材料開発の基礎として、Fe-Mn 合金の知識が不可欠である。しかし、Fe-Mn 合金における相変態・組織、力学的性質、およびそれらの相互関係をまとめた資料はみあたらない。そこで、Fe-Mn (～40 mass%) 系多結晶合金に関する理解の現状を著者らの最近の研究を中心に紹介する。なお、本稿では特に断わらない限り Mn 量は質量 (mass) % で表すものとする。

2. 状態図および磁気変態

2.1 平衡状態図と構成相

最近、Fe-Mn 系の熱力学データが HUANG¹⁾ および B.

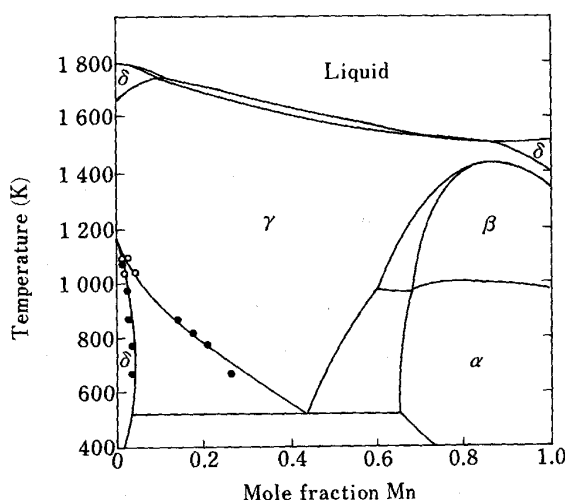


Fig. 1. Fe-Mn phase diagram. (HUANG¹⁾: through the courtesy of Pergamon Press PLC.).

J. LEE-D. N. LEE²⁾ によって吟味されている。Fig. 1 は HUANG が計算した平衡状態図である。この系では α -Mn (α), β -Mn (β), オーステナイト (γ), およびフェライト (δ) が安定相として出現する。この計算から低温で $\gamma \rightarrow \delta + \alpha$ 共析変態の存在が予想されるが実験的には確認されていない。本稿で対象とする約 40%Mn まで重要な $\delta + \gamma$ 2 相域の実験値^{3,4)} を図中に示した。準安定相のためにこの図には現れないが、hcp (ϵ) および bcc (α') マルテンサイトもこの系の重要な相である。鉄鋼材料において Mn は代表的な γ 安定化元素とされているが、高 Mn 域 (多元系) においては Mn 量増加が δ 安定化に寄与する場合が実験的に確認されており熱力学的にもその妥当性が説明されている⁵⁾。高 Mn 鋼においては Mn 自体の熱力学データによりいっそう注意する必要がある。

2.2 ネール点の Mn 量依存性

Fe-Mn 系における相変態には磁気変態が大きな影響を及ぼしている。 δ における常磁性→強磁性変態 (キュリー点) と γ および ϵ の常磁性→反強磁性変態 (ネール点 (T_N)) がおのおの Gibbs の自由エネルギー (相の安定性) に影響を及ぼす。Fe-Mn 系では T_N が Mn 量の増加に伴い大きく上昇することが他の系と異なる点である。 γ における T_N の測定結果例⁶⁻⁹⁾ を Fig. 2 に示す。 γ の T_N -Mn 曲線は混合則より大きく上側にずれている点も注目される。HUANG によると γ と ϵ の T_N はおのおの次式で近似できる¹⁾。

$$T_N^\gamma = 67 x_{Fe} + 540 x_{Mn} + x_{Fe} x_{Mn} \times \{761 + 689 (x_{Fe} - x_{Mn})\} \dots (1)$$

$$T_N^\epsilon = 580 x_{Mn} \dots (2)$$

ここで x_{Fe} と x_{Mn} はそれぞれ Fe および Mn の濃度 (モル分率) である。これら近似式の結果を Fig. 2 に描いた。この磁気変態の存在が γ 自由エネルギーおよび積層欠陥エネルギーの各温度依存性の T_N 近傍における大

平成 2 年 7 月 23 日受付 (Received July 23, 1990) (依頼技術資料)

* 茨城大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho Hitachi 316)
Key words: Fe-Mn alloy; phase transformation; microstructure; Neel temperature; stacking fault energy; $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation; $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation; tensile properties; work hardening; low temperature embrittlement.

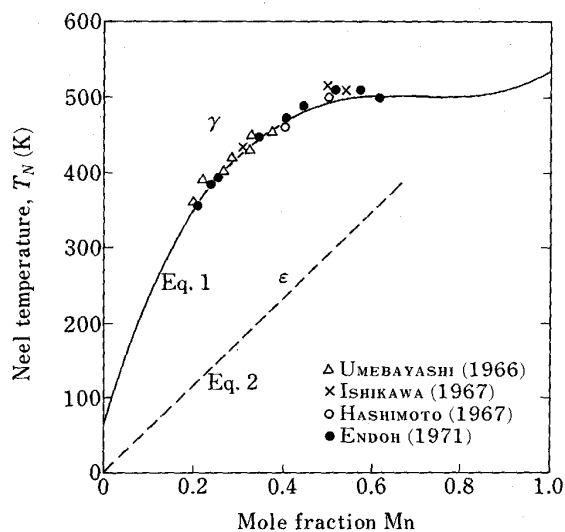


Fig. 2. Effect of Mn concentration on Neel temperature (T_N) in γ and ϵ phases¹⁾ (through the courtesy of Pergamon Press).

きな変化の要因である。Fe-Mn γ の弾性係数が磁気変態によって変化することも測定されている¹⁰⁾。

2.3 準安定相 ϵ マルテンサイトの安定度

ϵ は準安定相であるが、形状記憶合金や非磁性鋼等の高 Mn 鋼にとって重要な相である。 γ と ϵ の仮想的 2 相平衡状態に関する HUANG¹⁾ の計算結果を Fig. 3 に示す。古くから利用されている SCHUMANN の結果¹¹⁾¹²⁾ も比較のために示したが、傾向は一致していると言ってよいであろう。 ϵ に関する熱力学的計算では、最初に BREEDIS と KAUFMANN¹³⁾ が T_0 (γ と ϵ の自由エネルギーが等しくなる温度) を計算したが、その結果は図の破線のように ϵ 域が非常に広くなり多くの実験結果と合わなかった。そこで、石田と西沢¹⁴⁾ は、BREEDIS と KAUFMANN が定数

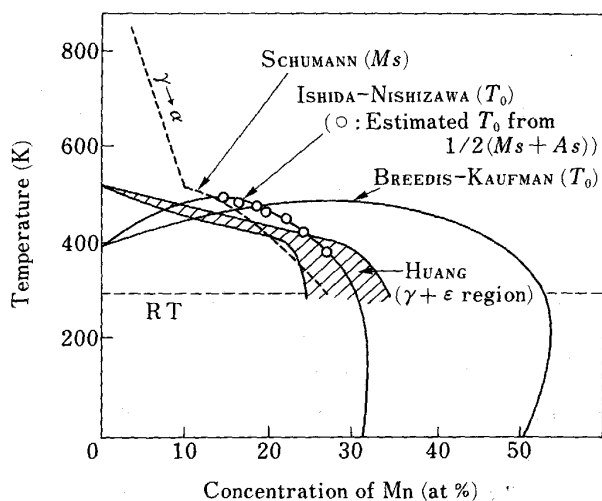


Fig. 3. γ - ϵ metastable phase diagram calculated by using thermodynamic data (HUANG¹⁾).

と置いた Fe-Mn 相互作用パラメーターを実際の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の測定結果 (M_s 点および A_s 点) を利用して Mn 量に依存する形に改良し、ほぼ妥当な T_0 の結果を得た。その後、熱力学データの吟味と蓄積が進み、最近の HUANG の結果¹⁾ では石田と西沢の計算でみられた T_0 対 Mn 量曲線の極大は消えている。 γ が反強磁性になると ϵ の生成は抑制される。GARTSTEIN と RABINKIN¹⁵⁾ は Mn 量約 37% の合金でごく微小な針状 ϵ を電顕観察で確認し、 γ が反強磁性になると ϵ の成長が止まり大きくなれないと推定している。常圧下では ϵ は準安定相であるが、高圧下では安定相となり得る。圧力増加にともなう $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態点は高温へ移動し ϵ の安定域が広がる¹⁶⁾。Mn 量が 4~27% までの 2 元合金における相変態に及ぼす圧力の影響 (35.5 kbar まで) の実験結果と熱力学的考察が藤田と内山によって報告されている¹⁶⁾。

2.4 オーステナイトの積層欠陥エネルギー

Fe-Mn 系 γ の積層欠陥エネルギー (SFE) 測定例は非常に少なく、従来より Fig. 4¹⁷⁾¹⁸⁾ がよく利用されてきた。SFE が Mn 量に対して極小を示すことが特徴である。これは ϵ の生成傾向等他の現象から推測しても妥当な結果と思われる。SFE の温度依存性も単純ではない。REMY¹⁹⁾ は Fe-20Mn-4Cr-0.5C 合金を用いて

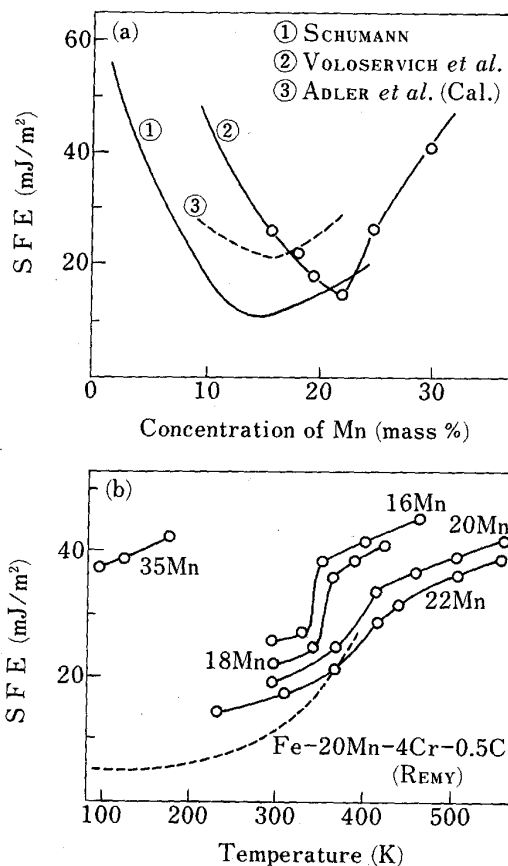


Fig. 4. Stacking fault energy as a function of Mn concentration (a)¹⁷⁾¹⁸⁾²¹⁾ and temperature (b)¹⁷⁾¹⁹⁾.

SFE の温度依存性を電顕 Node 法で研究し SFE の特異な温度依存性は γ の磁気変態に起因すると考えた。 γ 中の積層欠陥は非常に薄い ϵ 板とみなし得るので、界面エネルギー等を加えて ϵ と同様に熱力学的手法でも検討されている²⁰⁾²¹⁾。ただし、積層欠陥のような薄い板に対して前節の ϵ の自由エネルギーで評価してよいかについては今後検討を要すると思われる。 Fig. 4 の③は ADLER ら²¹⁾ が一定量の C を含む Fe-Mn-C 合金に関して SFE の Mn 量依存性を熱力学データを用いて計算した例である。この場合も明瞭な極小が現れている。SFE は加工硬化に大きな影響を及ぼすので合金元素による変化には強い関心を持たれている。一般に Mn は SFE を減少させると言われるが、ある値以上になると増加させるようになることに留意すべきであろう。

3. 相変態およびミクロ組織

3.1 ミクロ組織と Mn 量の関係

溶体化処理状態および 77 K における引張破断後の試験片均一変形部分の両組織について各相の体積率を X 線回折によって推定した結果が Fig. 5 である²²⁾。研究者によって絶対値には若干の差がみられるが大略の傾向は一致している¹⁶⁾²³⁾²⁴⁾。変形によってミクロ組織の相割合は変化する。 Fig. 5 において溶体化処理状態の値(実線)と変形後の値(破線)の差が加工誘起変態による組織変化を表す。さらに、参考までに準安定状態の極端な例として、気相急冷 Fe-Mn 合金の相状態²⁵⁾について溶体化処理状態および加工後の組織と比較して Fig. 5 (a) に概略を示した。

溶体化処理材のミクロ組織の特徴は Mn 量の増加とともに大きく変化する。 α' ラスマルテンサイトの単一組織がみられるのは Mn 量 10% あたりまでである(ただし、Mn 量が低い場合は不完全焼入組織となる)。 Photo. 1 (a) は 9%Mn の場合²⁶⁾ であり、一般的なラス

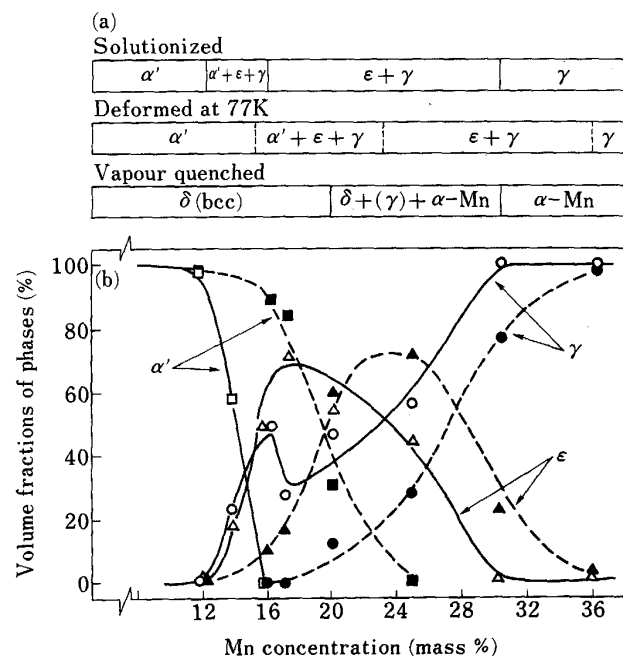
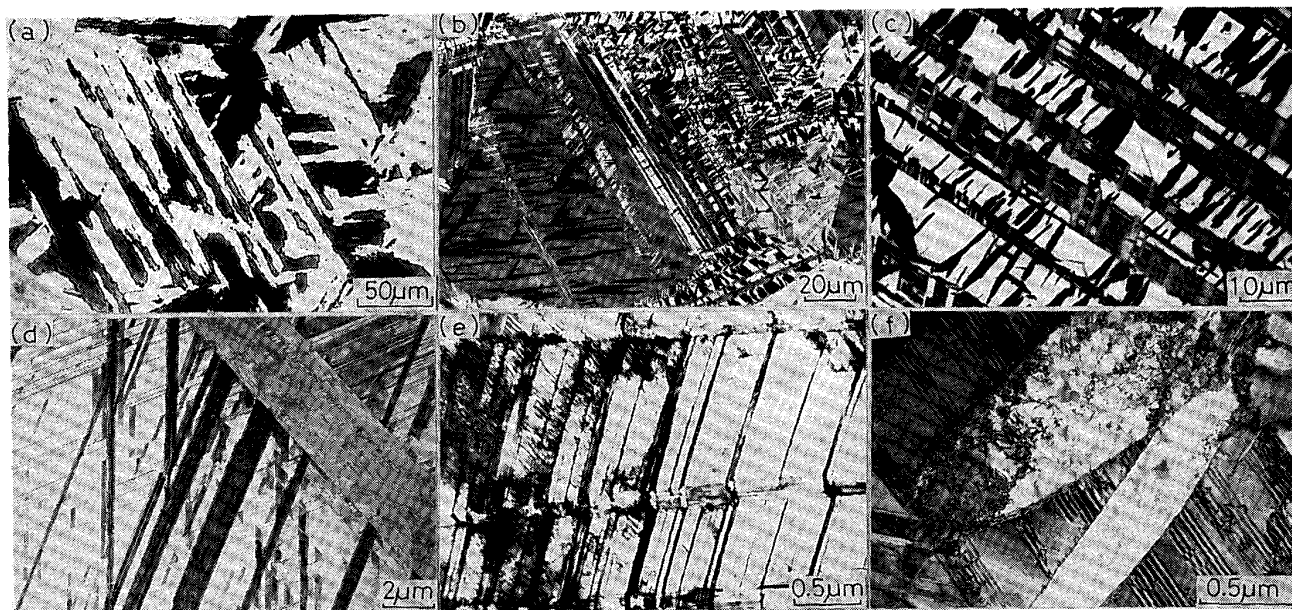


Fig. 5. Volume fractions of constituent phases as a function of Mn concentration in as-quenched specimens (solution treatment: 1273 K, 3.6 ks) and deformed specimens at 77 K²²⁾. The data on vapour quenched alloys²⁵⁾ are also shown in (a).



(a) 9 mass%Mn alloy solutionized (b) 14Mn solutionized (c) 16Mn deformed (d) 24Mn solutionized (e) 24Mn deformed (f) 16Mn deformed (a) to (c) are optical micrographs while (d) to (e) are transmission electron micrographs.

Photo. 1. Microstructural features. Solution treatment given to specimens were 1273 K for 3.6 ks followed by water quenching. Plastic deformation given to 16 Mn was approximately 10%.

組織の特徴であるブロックやパケットが発達している。Mn 量が 12% 程度になると ϵ が α' に先だって生成するようになり、14% では Photo. 1 (b) のごとく残留 γ も多くなって $\gamma + \epsilon + \alpha'$ 3 相混合組織となる。12% ではほとんど α' となるが (b) の右上部にみられるように ϵ で組織が分割されるため (a) と区別して Blocky なラスと呼ばれている²⁷⁾。(b) と (c) では、黒くみえる領域が α' 、灰色が γ 、白い部分が ϵ である。 ϵ の発生は γ 粒を分割する。Photo. 1 (b) の左部にみられるような γ から直線生成した α' もまれに観察されるが、大部分の α' は $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ の変態経路で生成する。Mn 量が約 15% 以上になると α' は冷却のみではもはや生成せず $\gamma + \epsilon$ 2 相である。16 Mn を液体ヘリウム中に冷却しても、その状態ですらに 8 T の磁場をかけても α' の発生は認められなかった²⁸⁾。Mn 量が約 30% 以上になるとほぼ γ 単相組織が得られる。加工によって生成するのは α' および ϵ であるから、ここで重要な相変態は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 、および $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態であり、以下にこれらの変態の特徴を述べる。

3.2 $\gamma \rightarrow \epsilon$ マルテンサイト変態

$\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態は Fe-Mn 系では約 0.7% の収縮を伴う¹²⁾ので、熱膨張測定によって変態点を精度よく測定できる。変態に異方性がなければ変態量も X 線回折同様に測定可能であるが、集合組織を有すると ϵ 量の測定は困難である。そのような場合、試料に回転を与えながら行う X 線回折で測定誤差を少なくする等の努力がなされている²⁹⁾。メスバウアー測定を低温で行うことによって ϵ 量を精確に測定できるという提案がある³⁰⁾が、現在のところ測定例は少ない。いずれにしても精度の良い ϵ 定量法の確立が望まれる。 ϵ と母相 γ の方位関係は

$(111)_\gamma // (0001)_\epsilon$, $[1\bar{1}0]_\gamma // [11\bar{2}0]_\epsilon$ で晶癖面 $\{111\}_\gamma$ である¹²⁾。

1273 K (3.6 ks) 溶体化処理後の試料において生成する ϵ 量は研究者によって少し異なるが Fig. 5 に示す例のように Mn 量が 17% あたりで最大となることは一致している¹¹⁾²²⁾²⁴⁾。これは Fig. 4 の SFE の傾向とよく対応している。Fe-Mn 系における $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の特徴は室温以下に試料を冷却してもほとんど ϵ 量が増加しないことである。 γ と ϵ の自由エネルギー差の温度依存性を試算した結果³¹⁾ が Fig. 6 である。 T_N を低下させる Si 等の元素³²⁾ を添加すると室温から 77 K への冷却によって ϵ 量が増加する事実からも Fe-Mn 系の特徴には先に述べた γ の磁気変態が関与していると思われる。 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の駆動力は Fig. 6 および熱膨張で測定された M_s , A_s 点から予想すると 90 J/mol 程度となり非常に小さい。Fe-Cr-Ni 合金でもこれとほぼ等しい 92 J/mol という報告がある³³⁾が、Fe-Mn-Si 合金ではこれらの値より数倍大きいと予想される³⁴⁾。

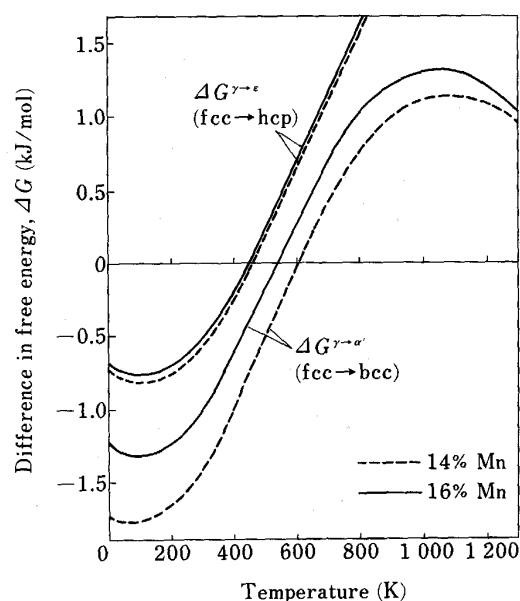
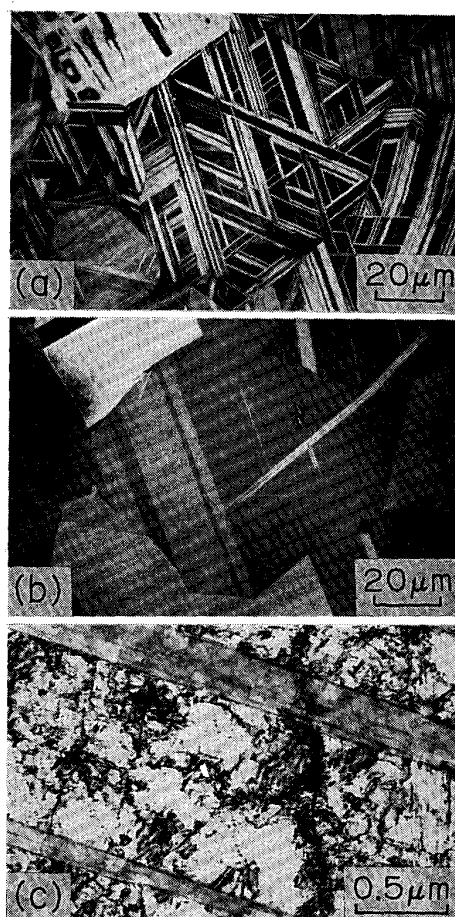


Fig. 6. Gibbs free energy difference among γ , δ , and ϵ as a function of temperature³¹⁾.



(a) Optical micrograph of a specimen heated up to 573 K after quenched from 1273 K and cooled to room temperature (b) The same place with (a) after further 7 times of repetition of heating and cooling (273 K ~ 573 K) (c) Transmission electron micrograph after 10 times of the heat cycle described above

Photo. 2. Microstructural change in a 24mass% Mn alloy by cyclic transformation³⁷⁾.

γ の ϵ に対する加工安定化は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に比べて顕著に起こる³⁵⁾。これは自由エネルギーの温度依存性 (Fig. 6) と変態に必要な駆動力の特徴に起因すると思われる。 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を繰り返すことによっても γ は安定化する傾向がある³⁶⁾³⁷⁾。Photo. 2 に 24%Mn 合金の例³⁷⁾を示す。(a) は溶体化処理後 A_f 点以上である 573 K に一度加熱し冷却した試料の組織である。白い帯状の部分が ϵ である。最初の焼入れ状態に比べて ϵ 量は少し減少している。その後 273 $\sim$ 573 K を 4 回繰り返した結果が (b) で (a) と同じ場所の写真である。繰返し変態によって ϵ 量が著しく減少している。さらに、(a) と (b) を比較すると (b) の中央部の ϵ 板は (a) ではみられず組織の再現性 (Microstructure memory) が無いことがわかる。すなわち、変態の可逆性が乏しいことを物語っている。(c) は 9 回の繰返しによってほぼ γ 単相となった試料の透過電顕 (TEM) による観察例である。 γ 内には多くの転位が観察される。これより $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態は必ずしも $\gamma \rightarrow \epsilon$ 正変態で移動した部分転位の逆方向への運動によって起こるのではなく、繰返し変態によって転位密度が増加してゆくと推測される。繰返し変態により M_s 点が低下することおよび γ の強度が増加することも確認されている³⁷⁾。 M_s 点に比べると A_s , A_f 点の変化は小さい。加熱上限温度が高くなるほどこの γ 安定化は小さくなる。これは加熱によって転位の消滅 (回復) が起こることと関係するようである。一方、形状記憶の良好な Fe-Mn-Si 合金では繰返し変態によって ϵ 量が逆に増加する場合があります 2 元系とはかなり異なる挙動がみられる³⁸⁾³⁹⁾。

$\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態は冷却速度にも依存する。すなわち等温変態成分が多い。とりわけ繰返し変態等で安定化させた 24%Mn γ では等温変態が顕著であり 20% 以上の ϵ が等温変態で生成することが報告されている³⁷⁾。外力は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を助けるが単独ではその寄与はあまり大きくなく、少量の塑性ひずみ (転位) が重畳すると著しく変態を促進する⁴⁰⁾。たとえば A_s 点以上で降伏強度以上の外力を負荷してそのまま冷却すると外力方向に $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による大きな変位が観測される。その変位が加熱による逆変態で元に戻れば形状記憶現象となるわけであるが、2 元系合金での回復量は Fe-Mn-Si 合金の場合に比べるとはるかに小さい⁴⁰⁾。

冷却によって生じた ϵ 板同士の境界 (粒界) は Photo. 1 (d) にみられるように TEM で観察してもひずみは少ないようである。一方、加工によって誘発される ϵ の先端では強いひずみコントラストがみられ対照的である (たとえば Photo. 1 (e))。冷却で起こる $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態と応力誘起変態では ϵ 生成機構が若干異なるように思われる。 γ の $\{111\}$ 上でバーガースベクトル $a/6 \cdot [11\bar{2}]$ の Schockley 部分転位が 1 層おきに移動すると ϵ となる。同一成分の部分転位が何層にもわたって移動するとせん

断変位によって ϵ 板の先端には応力集中が起こる。外力の助けによって部分転位が運動するときはこのような機構が起こっているようである。ところが、冷却で生じる場合にはひとつの $\{111\}$ 内の 3 種類の Schockley 部分転位が同程度の頻度で運動している可能性が高く¹²⁾⁴¹⁾ ϵ 板先端での不整合ひずみが小さいようである。多結晶合金では加工誘起の ϵ 板が常に薄いものに対して冷却で生成した ϵ にはかなり厚い板がみられるのはそのためであろう。

γ で上記の部分転位が移動すると後に積層欠陥ができる。上述のごとく積層欠陥が 1 層おきに重なると ϵ 板ができるが、具体的な積層機構についてはよくわかっていない。以前はいわゆるポール機構 (Pole mechanism)⁴²⁾ に代表される規則的積層機構が考えられていたが、TEM 観察が進むにつれてとりわけ ϵ 生成初期は不規則積層機構⁴³⁾⁴⁴⁾ が有力なモデルになってきた。 ϵ の芽は積層欠陥と考えてよい。冷却で生成した ϵ 板の内部に多くの積層欠陥が観察される (Photo. 1 (d) や (f)) のも不規則積層モデルを支持している。藤田と上田は電顕その場観察によって ϵ がステアロッド転位を媒介とした交差すべりによって生成する機構を提唱した⁴³⁾。その後の Brooks ら⁴⁴⁾ や佐藤ら⁴⁵⁾ の研究では、そのような特別な転位反応を必要とは考えていないようである[†]。佐藤ら⁴⁵⁾ は応力誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行は、部分転位の運動の短範囲障害物に対する熱活性化過程が律速することを明らかにしている。

3.3 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ および $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態

Mn 量が約 10% 以下では焼入れで $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が起こる。ところが 12% 以上では γ 結晶が ϵ でまず分割され、その ϵ の中に α' の生成がみられる。Photo. 1 (b) の一部にみられるように、ごくまれに γ から直接生成したと思われる針状の α' が混入する。13 $\sim$ 14%Mn 合金におけるこの 2 種類の変態経路による α' については守護ら⁴⁶⁾によって研究された。Mn 16 $\sim$ 17% では溶体化状態は $\gamma + \epsilon$ 2 相である。これらの合金は液体ヘリウム温度まで冷却しても変態は進まないのに室温近傍でもごく少し加工することによって容易に $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が起こる²²⁾⁴⁷⁾。Fig. 6 から考えるとこれらの現象は γ 自由エネルギーの温度依存性の特徴に起因していると思われる。この場合も γ から直接生成した α' が観察されることがある。Photo. 1 (c) および (f) は小加工を受けた 16%Mn の例²²⁾ である。このような $\gamma + \epsilon + \alpha'$ 組織の逆変態挙動や繰返し変態挙動を調べれば二つの変態経路とその関係について理解が深まると期待される。高圧をかけると $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態点が上昇し、 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ や $\gamma \rightarrow \alpha'$ の変態点は低下するので、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態は $\gamma \rightarrow \epsilon$ と $\epsilon \rightarrow \alpha'$

[†] ごく最近佐藤らはポール機構の電顕観察に成功している (ICOMAT-89 にて発表, セラミックス, 25 (1990), p. 422 に概要紹介がある)。

の二つにはっきり分離されるようになる¹⁶⁾。εを経由したα'の生成に関する結晶学的検討が、Fe-Cr-Ni合金やFe-Mn-C合金を用いて続けられている^{48)~51)}が、定説となるには至っていないようである。

4. 強度および加工硬化特性

4.1 降伏強度のMn量依存性とミクロ組織の関係

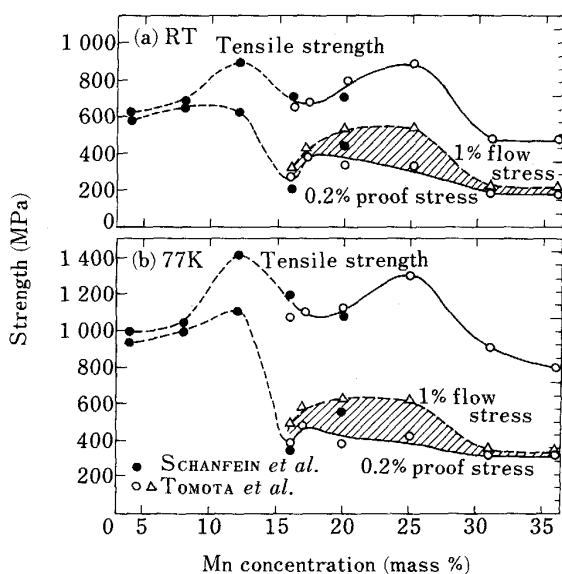
1323 K 付近の温度で溶体化処理後水焼入れした試料の降伏強度 (0.2% 耐力) と Mn 量の関係を Fig. 7 に示す²²⁾⁵²⁾。降伏強度と Mn 量の関係は焼入れ組織と変形中の相変態を反映した結果となっている。すなわち、安定γである36%あたりからMn量の減少に伴って0.2%耐力は増加するが、いったん16%あたりで減少し再び急上昇した後緩やかに減少する。Mn量36%あたりではγ単相組織であったのがMn量が減少しεが混入し始めるとγ内のすべり距離がγ/ε界面のために短くなり強度が増加する。図には一部1%変形応力を示してあり、γ+ε組織の25%Mnあたりで変形初期の加工硬化率がきわめて大きいことがわかる。このあたりの合金の0.2%耐力に関して研究者による差が大きいのはひずみ測定精度に関係しているものと考えられる。Mn量15%あたりでは応力誘起ε→α'変態が容易に起こるようになり、γ/ε界面がすべりの障害とならなくなる(ε→α'変態で応力集中が緩和される)ためにみかけ上0.2%耐力が低下する(変態に伴うせん断ひずみも軟化に寄与する)。塑性変形に伴って発生する局部的内部応力のε→α'変態による緩和はSUS304等でも認められており⁴⁸⁾⁵⁰⁾、鈴木らはWindow effectと名付けた⁴⁸⁾。15%からさらにMn量が低くなると、溶体化状態のα'

量が増してこのような変態の寄与は小さくなり、12%Mnあたりで最も大きい強度が得られる。ここでの高い強度は微細なα'ラス組織とMnの固溶強化によるものである。さらにMn量が低下すると、Mn固溶強化が減少するのみでなく、εも混入しなくなるために通常の鉄合金ラス組織となり強度は低下する。

4.2 組織・相変態と加工硬化の関係

安定γ領域の合金の加工硬化はSFEに支配され、Fig. 4に対応してMn量の減少は加工硬化の増加につながるようである。Mn30%あたりからは加工中にγ→ε変態が起こる。すでに述べたようにγ/ε界面はすべりや加工誘起γ→ε変態の障害となるため、εの生成は加工硬化の著しい増加をもたらす。ε単相合金のすべり変形を調べた研究はみあたらないが、εはhcpですべり系の数が少ないこと、Fe-Mn-Si合金では基底面以外のすべり系のCRSSは著しく大きい⁵³⁾ことから、εの変形応力自体がγより大きいと予想される。したがって、変形前から多量のεが存在すると変形初期の加工硬化率がきわめて大きくなる。Fig. 8に変形初期の応力-ひずみ曲線のMn量依存性²²⁾を示した。初期には焼入れ状態でε量が最大である17%Mnの加工硬化率が最大である。ところが、ε→α'が誘発されるにともなって硬化が鈍ってくる。その結果、α'の生成しない25%Mnの方が17%Mnよりも変形後期まで高い加工硬化率を維持し引張強さが大きくなる(Fig. 7参照)。このように加工硬化挙動には変態の寄与が大きいので、以下γ→εおよびε→α'変態が変形応力に及ぼす影響について個々に考察を加える。

γ→ε変態は変態ひずみ(せん断)を伴うので変態時には瞬間的軟化をもたらす、その後続く変形に対して



(a) At room temperature (RT) (b) At 77 K (LN)

Fig. 7. Influence of Mn content on 0.2% proof stress and tensile strength²²⁾⁵²⁾.

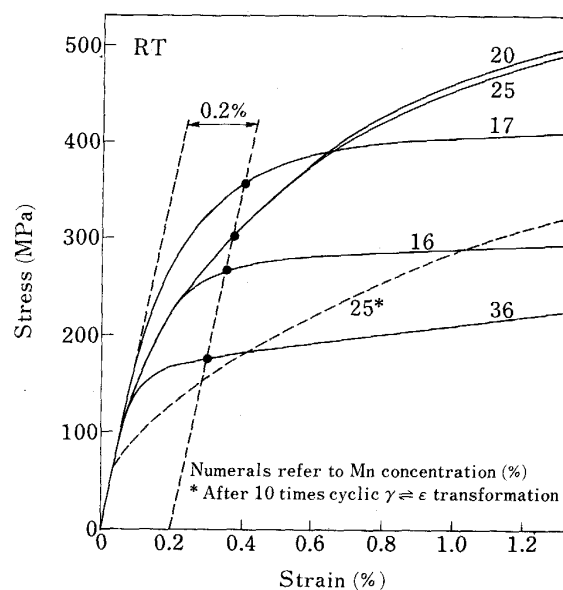


Fig. 8. Nominal stress-strain curves in Fe-Mn alloys²²⁾⁴⁰⁾.

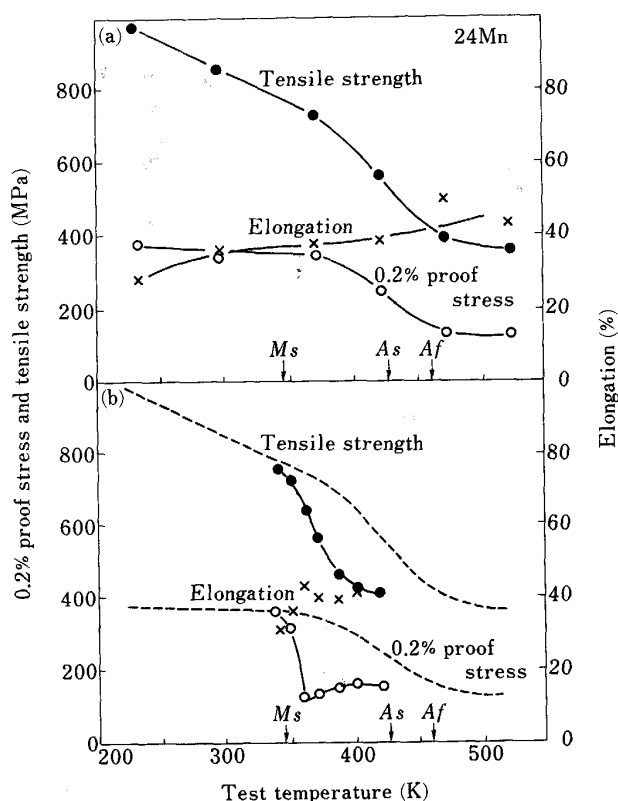


Fig. 9. Effects of test temperature and heat carrier on tensile properties in a 24mass%Mn alloy⁵⁴⁾: specimens were directly heated to test temperature in (a), while specimens were firstly heated up to 673 K and then cooled to test temperature in (b).

は硬化の役割を果たす。Fig. 9 は 24%Mn における引張性質の試験温度依存性であり⁵⁴⁾、この二つの ϵ の効果がはっきりと現れている。(a) は溶体化後室温まで水冷し $\gamma + \epsilon$ 2 相とした (Fig. 5 参照) 後、試験温度に加熱もしくは冷却して試験した結果である。温度の上昇に伴い、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が進行するので、降伏強度や引張強度が低下する。Mn24% 近傍の Fe-Mn 合金は室温での塑性加工 (圧延など) がきわめて困難であると言われてきたが、 A_f 点以上に加熱して温間圧延を行えば容易に加工できる。一方、(b) は水冷後、いったん A_f 点以上の 673 K まで加熱し γ 単相とした後試験温度まで冷却して試験した結果である。 M_s 点直上で降伏強度に正の温度依存性がみられるのは、弾性域ですべりの発生に先立って $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態が誘起されるためである。このような応力誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による形状変化と加熱で逆変態させることによる形状回復を利用するのが高 Mn 鋼の形状記憶メカニズムである。多量の ϵ を誘発させるためには γ を安定化すればよい。繰返し変態によって安定化させた 25%Mn を室温で引張試験した結果⁴⁰⁾ を Fig. 8 に破線で示す。変形にともない ϵ が刻々生成するために、弾性限が著しく低くその後の加工硬化が大き

い特徴的な応力-ひずみ曲線である。溶体化処理ままと比較すれば加工誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による軟化が明瞭に認められる。ハッドフィールド鋼の加工硬化の原因としてこのような $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の寄与が挙げられることが多かった⁵⁵⁾ が、現在では変形双晶の発生²¹⁾ と炭素 (C) による動的ひずみ時効⁵⁶⁾ の説が有力である。変形双晶の発生も ϵ 同様に部分転位の運動 ($\{111\}_\gamma$ の 1 層おきかすべての層が異なる) で置き換えられるので、やはり双晶発生時の瞬間的な軟化とその後の硬化作用がある⁵⁷⁾。高 Mn 鋼の変形では ϵ と変形双晶の双方が現れることがあり、区別がむづかしい。REMY と PINEAU は Fe-Mn-Cr-C 合金における変形組織の温度依存性を TEM で詳しく調査した⁵⁸⁾。その結果によると積層欠陥エネルギーが 15 mJ/m^2 程度のときは ϵ (同一合金では低温側) が加工誘発されるのに対して、 $40 \sim 50 \text{ mJ/m}^2$ の場合は変形双晶が現れるという。高 Mn 鋼の積層欠陥エネルギーは前述のように温度に強く依存するので、同一合金でも温度上昇にともなって加工組織が ϵ 主体から変形双晶、転位セルへと変化するを示している⁵⁸⁾。

次に加工誘起 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態も前述の Window 効果で変態時には軟化の働きをする。その後に続く変形に対しては抵抗となり硬化の働きをするので、真応力-ひずみ曲線は TRIP 現象に特有の下に凸の形状を示す。Fig. 6 の自由エネルギーの温度依存性から考えると、加工によって γ から直接 α' が生成する温度域が存在して良さそうに思われる。しかし 14%Mn や 16%Mn を用いて $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を $\gamma \rightarrow \epsilon$ より優先的に発生させようと試みたところ溶体化ままでは難しいようであった⁵⁹⁾。

オースフォームを施した γ の変形挙動は 24%Mn では Fig. 8 の繰返し変態で安定化させた場合と類似しているが、加工誘起 α' の生成する 17%Mn オースフォーム γ の引張変形では変形初期に α' の生成にともなってリュウダース帯が発生する⁶⁰⁾。なぜリュウダース変形が $\gamma \rightarrow \epsilon$ では起こらず α' 生成の場合にのみ起こるのかは不明である。

5. 延性・靱性と破壊挙動

5.1 延性-脆性遷移と Mn 量の関係

Fe-Mn 系では Mn 量 30% 近傍を除いて明瞭な延性-脆性遷移 (DBT) がみられる。ASTM 試験片 (V ノッチ) によるシャルピー衝撃エネルギーの Mn 量依存性を Fig. 10⁶¹⁾⁶²⁾ に示す。低温脆化の原因は Mn 量によってさまざまである。すなわち、bcc α' マルテンサイト組織のへき開破壊 (A1)、同粒界破壊 (A2)、 ϵ マルテンサイトに関連した粒内低延性破壊 (C1) および粒界破壊 (C2)、さらに安定 γ の粒界破壊 (B2) がある。C1 および C2 は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態に関連するので遷移温度が室温より高い点に特徴がある。各脆性破壊機構に関して次節で説

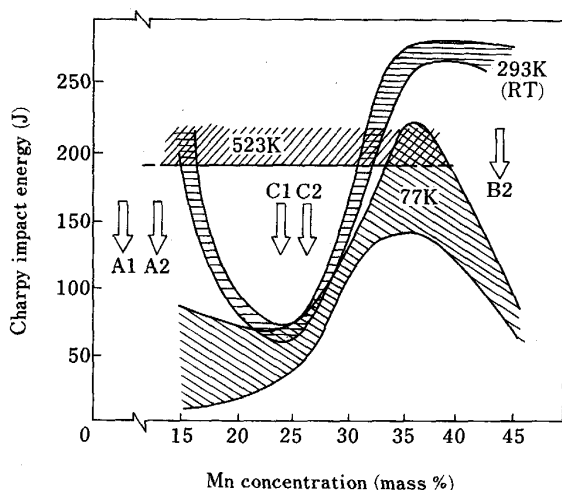


Fig. 10. Ductile to brittle transition behaviors in Fe-Mn alloys⁶¹⁾⁶²⁾⁷⁴⁾.

明する。

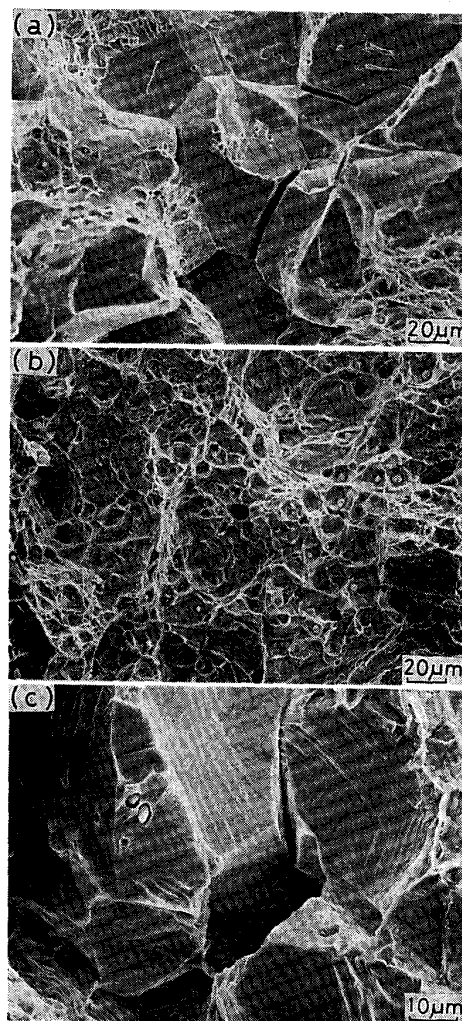
5.2 脆性破壊機構と組織・相変態の関係

A1: Mn 量が低いラスマルテンサイト組織の場合は一般の低合金鋼でみられる擬へき開破壊である。延性-脆性遷移温度 (DBTT) を低下させるには低温用 Ni 鋼の場合と同様に組織の微細化や焼もどしによる残留 γ の利用が試みられている^{63)~65)}。

A2: ラス α' 組織の旧 γ 粒界破壊については、これまでに以下に述べる原因が考えられてきた。山中和小若⁶⁶⁾ は焼入状態で Mn 量が 8% 以上になると A1 から A2 へ変化することを見出し、Mn による固溶強化が大きいので粒界強度と粒界強度のバランスから Mn 量増加によって本質的に粒界破壊が優先すると推論した。

一方、村上ら⁶⁵⁾ や EDWARD ら⁶⁷⁾ は旧 γ 粒界への P の偏析を認めこれが原因であろうと示唆した。高木らの報告⁶⁸⁾ は γ 粒界の偏析が原因とする点では同じであるが、偏析発生は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態後の α' 内での侵入型原子の拡散によるとしている。彼らは A2 の発生が冷却速度や再加熱に強く依存することを示した。両者の結論では粒界偏析の起こる領域 (γ 域あるいは α' 域) と偏析する元素の種類が異なっている。Mn 系マルエージング鋼も低温で粒界破壊することが知られており、粒界偏析とする報告⁶⁹⁾ と偏析は認められず粒内の不均一塑性変形による応力集中が原因とする報告⁷⁰⁾ がある。

これらとは別に MORRIS らは 10%Mn は擬へき開破壊するのに対して 12%Mn は粒界破壊によって脆化することを示した²⁷⁾。12%Mn では粒界偏析は認められず⁷¹⁾、 ϵ が α' に先だって生成する (Photo. 1) ので組織が微細化し粒内へき開に対する抵抗が破面単位が小さくなるため増加するので、結果的に粒界破壊が起こると考えた。さらにボロン (B) の微量添加によって粒界強度の向上をはかり 12%Mn の DBTT を低下させることに成功し



(a) 16%Mn (b) 25%Mn (c) 36%Mn

Photo. 3. Fractography of brittle fracture (impact test at 77K).

ている⁷²⁾。

14~17%Mn は溶体化状態は $\gamma + \epsilon$ 2 相であるが加工によって容易に α' が生成して 12%Mn に類似した組織になる。しかも Photo. 1 (c) のように ϵ が塑性変形の抵抗にならず粒界で応力集中を起こしやすいので簡単に粒界破壊を起こす。Photo. 3 (a) に破面観察例⁶¹⁾を示す。15~20%Mn では 77 K における衝撃試験では部分的にディンプルが混入するが、12~14%Mn ではほぼ 100% 粒界破壊である。16%Mn では、 γ を細粒化すると粒界破壊を抑制できることが報告されている (ただし、粒径変化のために溶体化温度を変化させているので、偏析の影響も懸念される)⁶²⁾。

C1: $\gamma + \epsilon$ 組織において $\epsilon \rightarrow \alpha'$ が起こると上述のように粒界破壊しやすい。ところが、Mn 量が約 24% 以上では α' は加工によっても生成せず ϵ のみが誘発される。その結果、すでに存在する ϵ 板に加工誘起 ϵ やすべりが衝突するとそこに応力集中が起こりボイドの発生

を招くようである。き裂は γ/ϵ 界面に沿ってかなり延性的に進むことが多く破面は Photo. 3 (b) に示すように浅いディンプルではあるが全体としてかなり平坦である。溶体化状態 ($\gamma + \epsilon$) の試料を加熱すると $\epsilon \rightarrow \gamma$ の逆変態が起こり高温における靱性は向上する。したがって、DBTT は $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 変態温度域にある。

C2: γ 単相中に多量の ϵ が加工誘発すると、 γ 粒界に応力集中を起こし粒界破壊する可能性がある。Sipos⁷³⁾ は Fe-20Mn-4Cr-0.5C 合金の引張変形で加工誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態で ϵ が γ 粒界に衝突してボイドを発生すると報告している (粒界延性破壊)。Fe-Mn 2 元系でも高木らは ϵ に起因した粒界破壊を観察している⁷⁴⁾。高木らの結果と著者らの結果⁶¹⁾ は完全には一致していないようである。Fe-Mn γ の粒界強度が以下に述べるごとく熱処理条件や微量の他の元素に非常に敏感であることが不一致の一因と思われる。

B2: ソ連の研究者ら⁷⁵⁾ や松村ら⁷⁶⁾ は Fe-高 Mn 安定 γ 合金は DBT を示し、低温での破壊様式は粒界破壊であることを報告した。 γ の細粒化によって DBTT は低下する^{76)~78)}。Photo. 3 (c) が 36%Mn の粒界破面であるが、大きなすべり変形が生じた後にかなり延性的に破壊していることが特徴であり、破面にはすべり変形によると思われる筋模様が認められる。ハッドフィールド鋼も低温で粒界破壊することが知られており、変形双晶の発生などによる粒界への応力集中が原因と考えられている⁵⁵⁾⁶²⁾⁷⁹⁾。

ところが最近、柴田ら⁸⁰⁾ と STRUM-MORRIS⁸¹⁾ は高 Mn γ 鋼 (多元系) の粒界破壊が溶体化処理後の徐冷や水冷後の再加熱によって抑制されることを別々に見出した。一般に高 Mn 鋼はハッドフィールド鋼に代表されるように、溶体化処理後は必ず急冷するという水靱化処理が常識となっているので、この結果はまったく逆である。同様な効果は Fe-Mn 系 γ でも確認された⁷⁸⁾⁸²⁾⁸³⁾。徐冷材と急冷材における塑性変形挙動の相違は認めがたく、オージェ分光による Mn の粒界偏析の実験結果⁶¹⁾⁶²⁾ も信頼性に欠けるのが現状のようである。徐冷による靱化の原因としてもっとも有力な考えは合金製造中に混入したボロン (B) の粒界偏析である⁸¹⁾⁸³⁾。田中らは α 粒子による Fission Track Etching (FTE) 法を用いて B 偏析と靱性の関係の検証を進めている⁸³⁾。

Fe-Mn 系全体を眺めてみると、Mn 量増加が粒界強度を低下させている可能性が高い。上述の A2, C2, および B2 の挙動が研究者によって微妙に差があるのは用いた合金の純度にも依存する面があるようにみうけられる。溶解の素材である純鉄やるつぽから混入した B の影響が大きいのも本来粒界が弱いことに起因すると思われる。Cr 添加によって理由は不明であるが γ の粒界破壊は抑制される傾向がある⁷⁸⁾。非磁性低温用高強度鋼として、Mn, Cr, および N 量がいずれも高い γ 鋼は

粒界破壊を起こさず有望である。しかし、fcc 合金としては非常に珍しいことに $\{111\}$ 擬へき開 (B1) を示すことがある^{84)~87)}。この場合 Mn による表面エネルギーの低下がこの特異なへき開の一因と予想される。このように、高 Mn 鋼の破壊様式は A1, A2, C1, C2, B1, B2 と多種多様であり、破面の呼称も研究者によって異なり混乱している。破壊に関してはとりわけ不明な点が多く残されており、靱化手法の開発のためにも、今後さらに研究が必要である。

6. おわりに

形状記憶合金にしても低温用非磁性鋼にしても Fe-Mn 2 元系合金では不十分で 3 元系以上にすることが必要である。高 Mn 鋼は今後種々な発展・応用が考えられ、日本鉄鋼協会・非磁性鋼調査研究小委員会の報告書⁸⁸⁾ にステンレス鋼、鉄基超合金とともに高 Mn 鋼に関する現状と展望がまとめられている。その他、磁性材料としての Fe-Mn 系合金については乾ら⁸⁹⁾、高 Mn 非磁性鋼に関しては沢⁹⁰⁾、耐摩耗用高 Mn 鋼に関しては橋浦⁵⁵⁾、和久と西⁹¹⁾、低温用高 Mn 鋼としては MORRIS⁹²⁾⁹³⁾ による解説や技術資料等がある。Fe-Mn 2 元系の研究はこれら高 Mn 鋼の基礎として重要であるが、その理解はまだ不十分である。

最後に著者が Mn 鋼の研究を始める契機を与えていただいたカリフォルニア大学バークレイ校 J. W. MORRIS, Jr. 教授、ならびに本稿の執筆を勧めて下さった京都大学工学部牧正志教授に感謝いたします。また、写真の用意等にご協力下さった京都大学工学部津崎兼彰博士、2 年間にわたる非磁性鋼調査研究小委員会 (佐久間健人委員長) において有益な討論をしていただいた委員の方々にお礼申し上げます。

文 献

- 1) W. HUANG: CALPHAD, **13** (1989), p. 243
- 2) B. J. LEE and D. N. LEE: CALPHAD, **13** (1989), p. 345
- 3) A. R. TROIANO and F. T. MCGUIRE: Trans. Am. Soc. Met., **31** (1943), p. 340
- 4) K. K. SRIVASTAVA and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans. A, **13** (1982), p. 2113
- 5) 藤倉正国, 石田清仁: 非磁性鋼における最近の進歩 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 107
- 6) H. UMEBAYASHI and Y. ISHIKAWA: J. Phys. Soc. Jpn., **21** (1966), p. 1281
- 7) Y. ISHIKAWA and Y. ENDOH: J. Phys. Soc. Jpn., **23** (1967), p. 205
- 8) T. HASHIMOTO and Y. ISHIKAWA: J. Phys. Soc. Jpn., **23** (1967), p. 213
- 9) Y. EADOH and Y. ISHIKAWA: J. Phys. Soc. Jpn., **30** (1971), p. 1614
- 10) たとえば, J. T. LENKKER and J. LEVOSKA: Philo. Mag. A, **48** (1983), p. 749
- 11) H. SCHUMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **38** (1967), p. 647, **40** (1969), p. 1027
- 12) 西山善次: マルテンサイト変態 (基本編) (1971), p. 40 [丸善]

- 13) J. F. BREEDIS and L. KAUFMAN: *Metall. Trans.*, **2** (1971), p. 2359
- 14) 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **36** (1972), p. 1238
- 15) E. GARTSTEIN and A. RABINKIN: *Acta Metall.*, **27** (1979), p. 1053
- 16) 藤田充苗, 内山 郁: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 525
- 17) P. Yu. VOLOSERVICH, V. N. GRINDNEV and Yu. N. PETEROV: *Phys. Met. Metallogr.*, **42** (1976), p. 126; *Fiz. Met. Metallov.*, **40** (1975), p. 554
- 18) H. SCHUMANN: *J. Kristall. U. Technik*, **10** (1974), p. 1141
- 19) L. REMY: *Acta Metall.*, **25** (1977), p. 173
- 20) K. ISHIDA: *Philos. Mag.*, **32** (1975), p. 663
- 21) P. H. ADLER, G. B. OLSON and W. S. OWEN: *Metall. Trans. A*, **17** (1986), p. 1725
- 22) Y. TOMOTA, M. STRUM and J. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **17** (1986), p. 537
- 23) C. H. WHITE and R. W. K. HONEYCOMBE: *J. Iron Steel Inst.*, **200** (1962), p. 457
- 24) A. HOLDEN, J. D. BOLTON and E. R. PETTY: *J. Iron Steel Inst.*, **209** (1971), p. 721
- 25) K. SUMIYAMA, N. OHSHIMA and Y. NAKAMURA: *Phys. Stat. Solid (a)*, **98** (1986), p. 229
- 26) 津崎兼彰 (私信)
- 27) S. K. HWANG and J. W. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **11** (1980), p. 1197
- 28) Y. TOMOTA and J. W. MORRIS, Jr.: 未発表
- 29) 武本敏彦: 非磁性鋼における最近の進歩 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 104
- 30) G. P. HUFFMAN and C. OHUCHI: *Industrial Application of Mössbauer Effect*, ed. by G. J. LONG and J. G. STEVENS (1986), p. 171 [Plenum, N. Y.]
- 31) 龍福 進, 友田 陽: 茨城大学工学部研究集報, **34** (1986), p. 65
- 32) 大塚広明, 村上雅人, 松田昭一: 日本金属学会春期講演大会概要 (1988), p. 62
- 33) 今井勇之進, 泉山昌夫, 佐々木香: 日本金属学会誌, **27** (1963), p. 513
- 34) M. MURAKAMI and H. OTSUKA: *MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats.*, **9** (1989), p. 447 [Materials Research Society]
- 35) 津崎兼彰, 深作伸一, 友田 陽, 牧 正志: 日本金属学会春期講演概要 (1989), p. 223
- 36) 文献 12), p. 234
- 37) K. TSUZAKI, M. IKEGAMI, Y. TOMOTA and T. MAKI: *ISIJ Int.*, **30** (1990), p. 660
- 38) 津崎兼彰, 池上正彦, 友田 陽, 牧 正志: 日本金属学会春期講演概要 (1990), p. 52
- 39) 中川原亘, 友田 陽, 津崎兼彰, 牧 正志: 日本金属学会秋期講演概要 (1990), p. 334
- 40) 友田 陽, 朴 敏, 蓮沼 孝, 木村好里: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 628
- 41) 竹内 栄, 本間敏夫: 日本金属学会誌, **19** (1955), p. 652
- 42) たとえば, A. SEEGER: *Z. Metallkd.*, **44** (1953), p. 247
- 43) H. FUJITA and S. UEDA: *Acta Metall.*, **20** (1972), p. 759
- 44) J. W. BROOKS, M. H. LORETTO and R. E. SMALLMAN: *Acta Metall.*, **27** (1979), p. 1829, p. 1839
- 45) A. SATO, Y. SUNAGA and T. MORI: *Acta Metall.*, **25** (1977), p. 627
- 46) 守護嘉郎, 坂爪克行, 加藤清一, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, **32** (1976), p. 109
- 47) 末宗賢一郎, 大岡耕之: 日本金属学会誌, **30** (1966), p. 428
- 48) T. SUZUKI, H. KOJIMA, K. SUZUKI, T. HASHIMOTO and M. ICHIMURA: *Acta Metall.*, **25** (1977), p. 1151
- 49) K. SHIMIZU and Y. TANAKA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1978), p. 685
- 50) A. SATO, H. KASUGA and T. MORI: *Acta Metall.*, **28** (1980), p. 1223
- 51) 片山哲也, 藤田広志: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 935
- 52) M. J. SCHANFEIN, M. J. YOKOTA, V. F. ZACKAY, E. R. PARKER and J. W. MORRIS, Jr.: *ASTM STP* 579 (1975), p. 361
- 53) A. SATO, K. SOMA and T. MORI: *Acta Metall.*, **30** (1982), p. 1901
- 54) 友田 陽, 龍 福進, 朴 敏: 材料, **40** (1991), p. 27
- 55) たとえば, 橋浦広吉: 日本金属学会会報, **16** (1977), p. 681
- 56) Y. N. DATSURI and W. C. LESLIE: *Metall. Trans. A*, **12** (1981), p. 749
- 57) L. REMY: *Acta Metall.*, **26** (1978), p. 443
- 58) L. REMY and A. PINEAU: *Mater. Sci. Eng.*, **28** (1977), p. 99
- 59) 木村好里, 蓮沼 孝, 朴 敏, 友田 陽: 日本金属学会春期講演大会概要 (1989), p. 223
- 60) Y. TOMOTA, M. STRUM and J. W. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **19** (1988), p. 1563
- 61) Y. TOMOTA, M. STRUM and J. W. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **18** (1987), p. 1073
- 62) Y. TOMOTA, H. SUZUKI and Y. MORIYA: *Proc. of 5th Int. Congress on Heat Treatment of Materials*, Budapest, Hungary (1986), p. 446
- 63) M. NIKURA, and J. W. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **11** (1980), p. 1531
- 64) D. DUCHATEAU and M. GUTTMANN: *Met. Sci.*, **17** (1983), p. 229
- 65) 村上雅人, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 241
- 66) 山中和夫, 小若正倫: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1151
- 67) B. C. EDWARDS, M. NASIN and E. A. WILSON: *Scr. Metall.*, **12** (1978), p. 377
- 68) 高木節雄, 加藤 康, 徳永洋一: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 950
- 69) H. C. FENG, E. A. WILSON and C. J. MCMHON, Jr.: *Proc. of 3rd Int. Conf. on the Strength of Metals and alloys* (1973), p. 129 [Cambridge, England, Inst. Metals]
- 70) H. SUTO and T. MURAKAMI: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1979), p. 365
- 71) H. J. LEE and J. W. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), p. 913
- 72) S. K. HWANG and J. W. MORRIS, Jr.: *Metall. Trans. A*, **11** (1980), p. 1197
- 73) K. SIPOS, L. REMY and A. PINEAU: *Metall. Trans. A*, **7** (1976), p. 857
- 74) S. TAKAKI, T. FURUYA and Y. TOKUNAGA: *ISIJ Int.*, **30** (1990), p. 632
- 75) A. P. GULYAEV and T. F. VOLYNova: *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* (1979) **2**, p. 17
- 76) 松村智秀, 近藤義宏, 行方二郎: 鉄と鋼, **70** (1984), S1292
- 77) 長井 寿, J. W. MORRIS, Jr.: 鉄と鋼, **73** (1987), S1240
- 78) Y. TOMOTA and S. SHIBUKI: *ISIJ Int.*, **30** (1990), p. 663
- 79) H. SUTO and B. S. CHUN: *Technical Report*, Tohoku University, **44** (1979), p. 317
- 80) 柴田浩司, 藤田庫造: 鉄と鋼, **71** (1985), S1463
- 81) M. STRUM and J. W. MORRIS, Jr.: *Adv. Cryog. Mater.*, **34** (1988), p. 371
- 82) K. S. XUE, Z. L. RONG, X. M. JING and J. X. FANG: *Cryogenic Materials*, ed. by R. O. REE, Z. S. XING and E. W. COLLINGS, Vol. 2 (1988), p. 501 [ICMC, Beijing]
- 83) H. TANAKA, N. KONDO, K. FUJITA and K. SHIBATA: *ISIJ Int.*, **30** (1990), p. 646
- 84) J. D. DEFILIPPI, K. G. BRICKNER and E. M. GILBERT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), p. 2141
- 85) R. L. TOBLER and D. MEYN: *Metall. Trans. A*, **19** (1988), p. 1626

-
- 86) Y. TOMOTA and S. ENDO: *ISIJ Int.*, **30** (1990), p. 656
87) 石野 俊, 遠藤智守, 友田 陽, 浦尾亮一: 日本金属学会秋季講演概要 (1989), p. 522
88) 武本敏彦: 非磁性鋼における最近の進歩 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 104
89) 乾 勉, 佐々木計, 仙田嘉美: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 541
90) 沢 繁樹: 日本金属学会会報, **18** (1979), p. 573
91) 和久芳春, 西 正: 熱処理, **28** (1988), p. 307
92) J. W. MORRIS, Jr., S. K. HWANG, K. A. YUSHCHENKO, V. T. BELOTZERKOVETZ and O. G. KVANSNERSKII: *Adv. Cryog. Eng.*, **24** (1978), p. 91
93) J. W. MORRIS, Jr. and E. N. C. DALDER: 神戸製鋼技報 R & D, **34** (1984), p. 1
-