

# 特別講演

□第165回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演  
(平成25年3月27日)

## 鉄鋼材料の合金設計と組織制御

Alloy Design and Microstructural Control of Iron-base Alloys

石田清仁  
Kiyohito Ishida

東北大学大学院工学研究科 名誉教授



\*脚注に略歴

### 1 はじめに

筆者のこれまで行ってきた研究内容を一言で言えば、“鉄鋼と状態図”である。学生時代には週3回程度鉄鋼の講義があったように記憶しているが、45年以上経た今は鉄鋼という名の講義科目がない大学がかなり多いと思われる。しかし、鉄鋼はまだ無限の可能性を秘めた魅力あふれる金属である。これまで筆者が行ってきた鉄鋼に関する研究の一部はふえらむ<sup>1-4)</sup>、西山記念講座<sup>5-7)</sup>、研究会<sup>8-11)</sup>などで報告してきたが、本稿ではこれらの一部と最近の研究結果も含め紹介したい。

### 2 鋼中の硫化物制御<sup>3,12)</sup>

鉄鋼中に生成するFeS、MnSなどの硫化物は熱間加工性、機械的性質や耐食性等に大きな影響を及ぼす事は知られているが、オキサイドメタラジーでは組織微細化の有効因子との一面も有している。しかし、Sを含む系の状態図に関しては金子らによる先駆的研究はあるが<sup>13)</sup>、限られた系でしか行われていない。そこで筆者らはいくつかの重要なFe-S基合金の状態図について実験並びに熱力学的解析を行い、過去に報告されている熱力学データと組み合わせる事によりFe-Cr-Mn-Ni-Ti-S-C系の状態図・熱力学データベースを構築した。このデータベースよりIF鋼やステンレス鋼等の実用鋼中に生成する硫化物や炭・硫化物の相平衡が計算できる<sup>14)</sup>。Fe中に見られる典型的な硫化物のFe-MS擬二元系状態図は、液相と固相の関与する不変系反応と融点の関係から、次の5つの型式の状態図に分類できる<sup>12)</sup>。M<sub>1</sub>型:2液相分離と偏晶反応(L<sub>1</sub>→固相+L<sub>2</sub>)が存在し、金属の融点が化合物の融点より高い。M<sub>2</sub>型:2液相分離と偏晶反応(L<sub>2</sub>→固相+L<sub>1</sub>)が存在し、金

属の融点が化合物の融点より低い。E<sub>1</sub>型:液相が全率可溶で共晶反応が存在し、金属の融点が化合物の融点より高い。E<sub>2</sub>型:液相が全率可溶で共晶反応が存在し、金属の融点が化合物の融点より低い。P<sub>1</sub>型:液相が全率可溶で包晶反応が存在し、金属の融点が化合物の融点より低い。図1(a)~(d)はそれぞれFe-Cr-S、Fe-Mn-S、Fe-Ti-S、Fe-V-Sの状態図を示すがいずれも液相で2相分離が出現するのが大きな特徴である。

図2は、熱力学計算から求めた鋼中の各種硫化物の溶解度積の温度依存性を他の炭化物や窒化物の値と合せて示した。多くの炭化物、窒化物の溶解度積は、オーステナイト相の方がフェライト相よりも大きくなる。一方、硫化物の場合はオーステナイト相の方がフェライト相よりも小さくなるという逆の傾向を示すのが特徴である。

上記の硫化物の熱力学データベースを利用し、硫化物の組織形態制御を行う事によってPbフリー快削鋼の開発を行っているので紹介する。環境問題から工業製品へのPbの利用は規制されつつあり、快削鋼中に含まれるPbも例外ではない。Pbにかわる被削性改善物質としてはMnSが多く研究さ

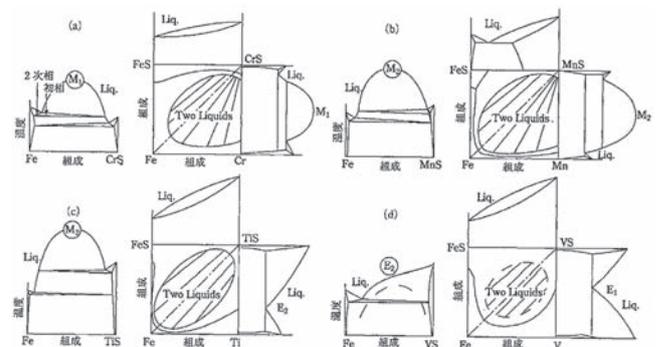


図1 Fe-M-S系の液相線の模式図とFe-MS擬二元系状態図

\* 昭和49年3月に東北大学大学院工学研究科博士課程を修了後、大同製鋼(現 大同特殊鋼)(株)に入社し、8年間の勤務後、昭和57年4月東北大助教授、平成5年4月に同教授となる。平成22年3月に定年退職し、同年4月に東北大名誉教授となり現在に至る。

れている。しかし、MnSをステンレス鋼中に分散させることは耐食性や磁気特性を劣化させることになるため望ましくないで、著者らはTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>に着目した。図3にフェライト系ステンレス鋼であるSUS430をベースとした合金の800℃における等温状態図を示す<sup>12)</sup>。種々の炭化物や硫化物の安定性が接近しているため、僅かなC、S濃度の違いにより析出する化合物が変化する。また、フェライトマトリックス中にTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>のみが析出するα+Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>相領域は非常に狭く、実際の製鋼工程において成分コントロールすることは困難であることが示唆される。一方、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>やTiCなどの炭化物は硬い化合物であり、工具摩耗を助長すると考えられ、被削性への悪影響の観点からその析出を避ける必要がある。従って、被削性や耐食性への影響が小さいTiSが共存するα+Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>+TiSの3相領域でTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>がより多く析出する組成範囲がステンレス快削鋼として好ましい。このような合金設計指針のもとに、Pbフリー快削ステンレス鋼を開発し、実用に供する事ができた<sup>15,16)</sup>。このように、CALPHAD法によるTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>を利用

した合金設計を行い、軟磁性鉄合金、インバー合金、Ti合金、Ni合金の快削化にも成功している。

一方、低合金快削鋼として知られるAISI 12L14の代替鋼の開発も行った。合金設計の指針としては硫化物サイズが大きい程被削性が向上するというVan Vlackによる<sup>17)</sup>報告に基づいた。すなわち硫化物のサイズは、液相が凝固するまでの温度範囲が広い程大きいと考えられる。硫化物の状態図データベースを用いて計算した結果、Crを添加した合金で形成される硫化物(Mn, Cr)Sの凝固温度区間は、図4に示すようにAISI 12L14鋼よりかなり広く、硫化物サイズも図5のように凝固温度区間の増大とともに大きくなり、その結果良好な被削性が得られた<sup>18)</sup>。これも計算状態図を合金設計にうまく取り入れた例であろう。

### 3 高Mn低比重高強度鋼

自動車をはじめ、輸送機器の軽量化は燃費向上、CO<sub>2</sub>排出の削減につながるため鉄鋼材料の高強度化は永遠の研究テーマである。軽量化には高強度化による薄肉化の他に、Al、Si等の低比重元素の添加も有効である。しかし、これらの元素の添加量を増やすとフェライト相が規則化し、B2相やD0<sub>3</sub>相

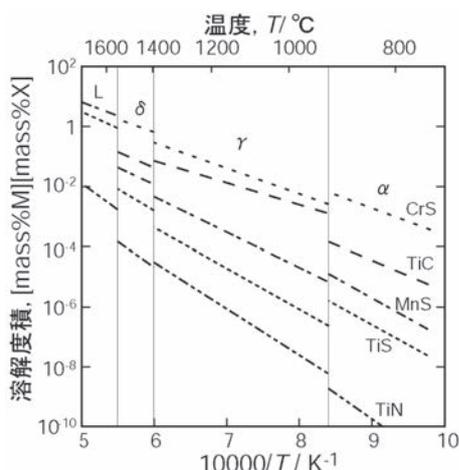


図2 Fe中における硫化物の溶解度積

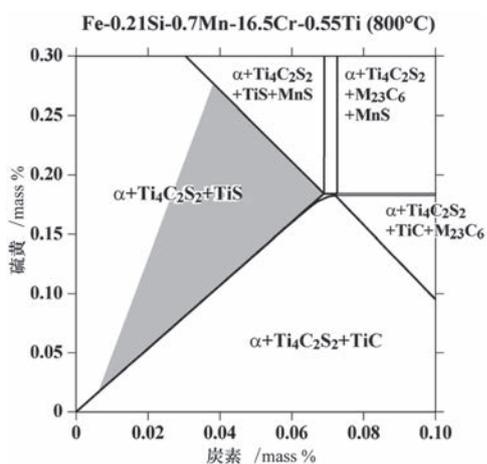


図3 Fe-0.21Si-0.7Mn-16.5Cr-0.55Ti-C (質量%) 合金の800℃における等温状態図

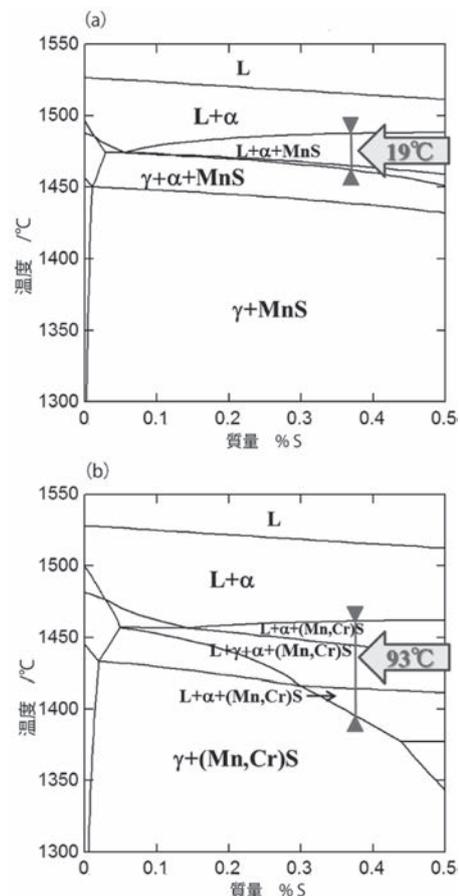


図4 硫化物凝固温度域の計算 (a) 12L14鋼 (b) 開発鋼 (1Cr-0.4S)

を形成して脆化するため、オーステナイトを安定にする Mn と C のバランスが不可欠である。従って高強度低比重鋼の開発には Fe-Mn-Cr-Si-Al-C の熱力学データベースが有力な合金設計ツールとして期待される。本研究グループは Fe-Mn-Al 系<sup>19)</sup> や Fe-Mn-Al-C 系<sup>20)</sup> の相平衡の実験データとこれまで報告されているデータを基に熱力学解析を行い、上記低比重鋼のデータベースを構築した。この熱力学データベースを用いて、低比重高強度鋼の合金設計ができる<sup>21)</sup>。図6は1100°Cにおける Fe-20%Mn-Al-C (質量%) 系状態図中に一点鎖線で示した等比重線を重ね合わせている。これより Mn および C の添加により  $\gamma$  相が大きく高 Al 側へ広がる事、さらにその結果、 $\gamma$  単相で最も低比重である組成は、比重 6.5 (g/cm<sup>3</sup>) の等高線と  $\gamma$  単相領域が重なる  $\alpha + \gamma$  2相域と  $\gamma + \kappa$  2相域に挟まれた組成付近であると予想される。従って、C 量を制御し  $\gamma$  相を安定化させ、Al 濃度で低比重化を図る事が可能である。これらの知見を基に、比重 6.5 ~ 6.6 (g/cm<sup>3</sup>) を有する Fe-20%Mn-Al-C-5%Cr (質量%) 合金を作製し、1100°C で溶体化した後の機械的性質を図7に示す。低 Al 濃度の  $\gamma$  単相試料 10Al1.5C 合金は、引張強度約 900MPa かつ 60% 以上の高い引張伸びを示し、 $\alpha$  相を含む 12Al1C 合金では、伸びは低下する

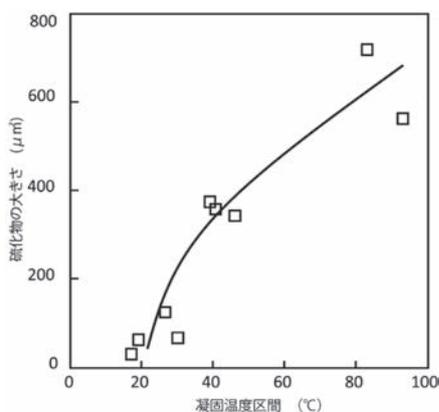


図5 凝固温度域と硫化物の大きさとの関係

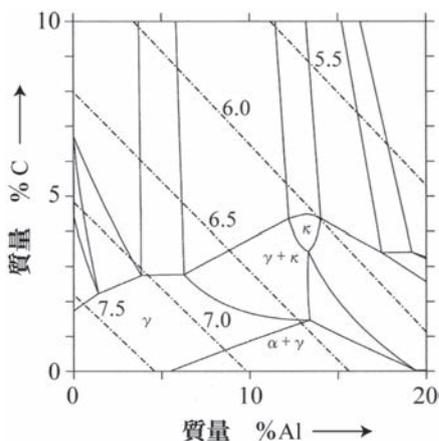


図6 Fe-20%Mn-Al-C (質量%) 合金の1100°Cの状態図と比重

ものの1000MPa以上の引張強度を示す。一方、高C濃度を有する11Al1.8Cでは1200MPaに達する降伏強度を示し、加工硬化を殆ど示さず30%程度の伸びを示す。さらに、10Al11.5C合金において、熱処理後空冷する事により、1000MPa以上の降伏強度かつ40%程度の伸びが得られる事が分かった。少量のCr炭化物を含むとはいえ、ほぼ $\gamma$ 単相を有する合金において1000MPa以上の降伏強度が実現できるとは考えにくい。そこで10Al1.5C5Cr合金空冷AC材の内部組織をTEMにより観察した。図7の挿入図にAC材の[001]入射方向の解析パターン及び暗視野像を示す。回析パターンよりペロブスカイト構造の炭化物 $\kappa$ 相 (Fe, Mn)<sub>3</sub>AlC<sub>1-x</sub>の規則反射を示す回析ピークが見受けられ、暗視野像において極微細なサイコロ状 $\kappa$ 析出相が観察された。このような組織は、Ni基超合金の $\gamma + \gamma'$ 2相組織と極めて類似しており、その方位関係はNi基超合金同様、 $\langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{\kappa}$ であることが分かる。これらの結果より、Fe-Al-Mn-C-Cr  $\gamma$ 相合金において得られる高降伏強度、高引張強度かつ高延性特性は、冷却中に $\gamma$ 相中に微細析出する $\kappa$ 相の析出強化によると考えられる。図8に本研究合金と従来材における比強度と伸びの関係を示す。マルテンサイト系の高強度鋼(図中+)に匹敵する比強度とオーステナイト系と同等の延性を有し、熱処理とその後の冷却速度を制御するといった単純な製造工程により得られる本合金は低比重鉄鋼材料として期待できるものと考えられる。

以上の様に Fe-Mn-Al-C 基合金は優れた機械的性質を示すが、機能材料としても興味深い。図9は Fe-(15,20) Mn-12Al-1C-5Cr (質量%) 合金の電気抵抗の温度依存性を示す<sup>22)</sup>。この様に本合金系の固有抵抗値は、 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  程度であり、現用の高抵抗材料に比較し約1.5倍高い。現在、抵抗器用のエレメントの線材としては、主として Cu-Mn (マンガン)、Cu-Ni系 (コンスタンタン) ( $\sim 0.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )、Fe-Cr-Al系、Ni-Cr系合金 (ニクロム線) ( $\sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) がある。Cu-Mn系、Cu-Ni系は、温度特性に非常に優れるが固有抵抗が小さく、一方 Fe-Cr系、Ni-Cr系合金は、固有抵抗が

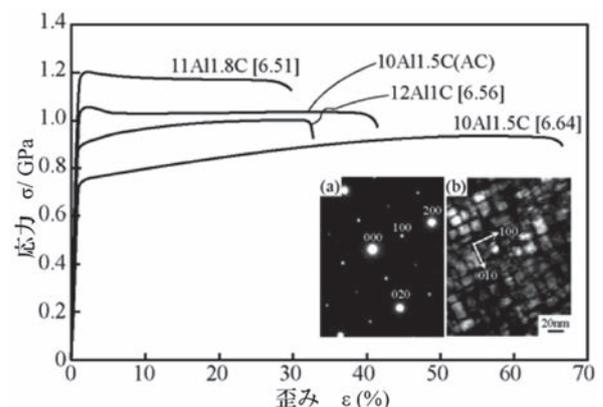


図7 Fe-20%Mn-Al-C-5Cr (質量%) 合金の応力-歪曲線とTEM像

比較的高いが、温度特性が劣っている。また、固有抵抗が最も高いとされてきたFe-Cr-Al系合金は、高い強度を有するものの加工がやや困難である。また、巻線抵抗金などに用いられる抵抗線として、現用材料は直径が0.025mm程度の線材が使用される場合が多いが、強度が低いと巻作業中の断線の問題がある。本合金は、極めて高い固有抵抗値を有すると同時に、優れた熱間・冷間加工性および1000MPa以上の引張強度を持つ。このため抵抗線の巻き作業中断線問題を解決できる。さらに、本合金の固有抵抗値は温度に対する変化が極めて小さく、その温度係数を $10 \times 10^{-6}/K$ 以下とすることができるので、精密高抵抗材料としての使用が期待される。

## 4 鉄基超弾性合金<sup>4)</sup>

鉄基形状記憶合金としてはFe-Ni基合金、Fe-Mn基合金、Fe-Pt合金などが知られているが<sup>23)</sup>、超弾性特性を示す合金はなかなか得られなかった。しかし、著者らのグループは最近Fe-Ni基合金の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態<sup>24)</sup>とFe-Mn基合金の $\alpha \rightarrow \gamma'$ 変態<sup>25)</sup>を利用した超弾性鉄合金を得ることに成功したので簡単に紹介する。

Fe-Ni基合金で板状マルテンサイトを利用した熱弾性マル

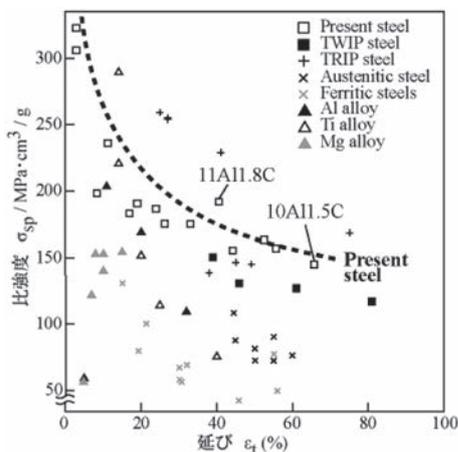


図8 各種合金の比強度と伸びの関係

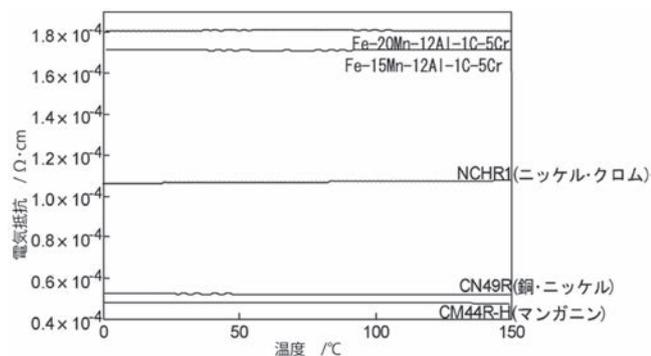


図9 Fe-Mn-Al-C-Cr (質量%) 系合金の固有抵抗値の温度依存性

テンサイト変態が報告されたのは1984年であるが<sup>26)</sup>、超弾性が得られなかった大きな原因としてオーステナイトマトリックスの強度が低く、歪みによって転位などの格子欠陥が容易に導入されるからである。そこで、母相強化のための析出相としてL1<sub>2</sub>構造の(Ni, Fe)<sub>3</sub>(Al, Ta)  $\gamma'$ 相を利用することにより、超弾性を出現させる事ができた<sup>24,27)</sup>。図10はFe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (原子%) 合金の超弾性特性を示している。Ni-Ti合金の約2倍の約13.5%の超弾性を示すが、プラトー領域の応力は約800MPa、強度は1GPaを越える高強度超弾性鉄合金である。

Fe-Mn基合金はオーステナイトからhcp構造の $\epsilon$ マルテンサイト変態を利用した形状記憶合金がよく知られており、実用化もされている。著者らはFe-Mn基合金のデータベースを利用してFe-Mn-Al基合金のTo線の計算よりフェライトからfccマルテンサイトが生ずることを予想し、事実 $\alpha \rightarrow \gamma'$ 変態が生ずることを確認した<sup>28)</sup>。Fe-Ni基合金と同様の手法でフェライトマトリックスを強化するためにNiを添加し、 $\alpha$ 相中にB2構造の $\beta$ 相(NiAl)を微細析出させる事により超弾性が発現した。そのFe-34Mn-15Al-7.5Ni (原子%) 合金の超弾性特性を図11に示すが<sup>25)</sup>、特徴的なのはマルテンサイト変態誘起臨界応力の温度依存性がNi-Tiなどの他の形状記憶合金と比較して極めて小さい事である。これはこの合金のTo線が温度軸に平行に近い事、換言すれば変態のエントロピーが異常に小さい事に起因する<sup>25)</sup>。Ni-Ti合金は図11(a)に示すように温度依存性が大きいため使用できる温度範囲が限定されるが、Fe-Mn-Al-Ni合金は-200°Cの低温から200°Cの中温度という極めて広い温度範囲で使用可能であり、宇宙や自動車等広い応用分野が期待できる。

## 5 鉄鋼における2相分離<sup>1,5)</sup>

鉄鋼材料では多くの系で2相分離が出現する。例えば図1に

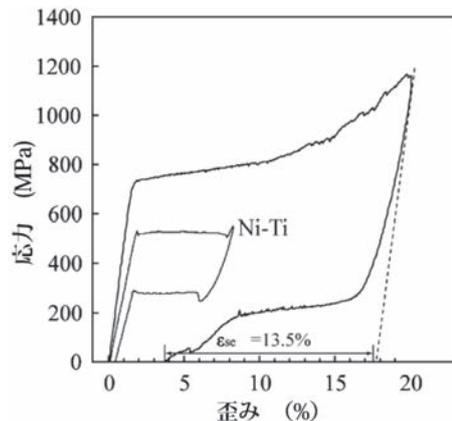


図10 Fe-26Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (原子%) 合金の超弾性特性

示した様にFe-MS系の硫化物が関与する液相、マイクロアロイド鋼の炭化物、窒化物、アルニコやFe-Cr-Coスピノーダル磁石、Fe-Cu基合金などである。ここではIF鋼、低合金鋼、ステンレス鋼の組織制御に利用されるNaCl型の炭窒化物の2相分離について述べる<sup>5,30)</sup>。Ti、Nb、Vなどの炭化物、窒化物の固溶度は図2に示したが、(A, B) (X, Y) などの複合炭窒化物は図12に示す様に2相分離が多く出現する。すなわち、通常の2相分離は、寸法因子の違いなどによってお互いに反発しあう場合に生ずるが、(A, B) (X, Y) タイプの複合固溶体においては、AX-BX、AY-BY、AX-AY、BX-BYの各擬2元系が全率固溶体を形成してもBYが他の化合物に比べて著しく安定の場合にはAX rich相とBY rich相に分解するのである。この熱力学的な安定性に起因する2相分離現象は、炭窒化物だけでなく化合物半導体<sup>29,31)</sup>など他の複合化合物に一般的に起こる。

もう一つの例として、液相2相分離型の合金設計と組織制御について触れる。

「水と油」のように液相で2相分離を示す系は合金やセラミックスでも多い。Al-PbやCu-Pb合金など潤滑に優れたベアリング材として使用されている場合もあるが、多くの液相2相分離合金は工業的に利用する事が困難であると考えられてきた。その理由として二つの液相の密度は一般に異なるため、どうしても重力のために分離してしまう事である。著者らは液相2相分離型合金のガスアトマイズした粉末を作製

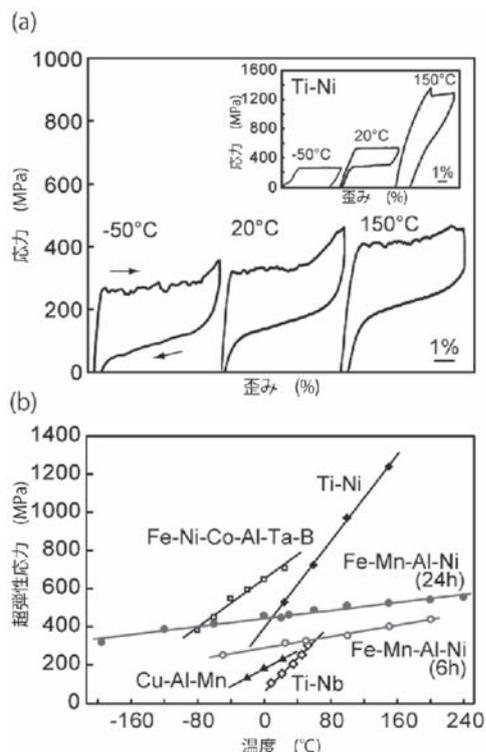


図11 (a) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni (原子%) 合金の超弾性特性  
(b) 各種形状記憶合金のマルテンサイト変態誘起臨界応力の温度依存性、Fe-Mn-Al-Ni合金は200°Cにおける時効時間6hと24hのデータ

し、その組織形態を調べた結果、図13に示す様に状態図と密接な関係がある事がわかった<sup>32,33)</sup>。すなわち、液相の2相分離領域の臨界組成を境にして、(i) Aリッチ側とBリッチ側の組成域でコア相とシェル相が逆転する事、また(ii) 2相分離領域の両端近傍の組成では、第2相が母相中に微細且つ均一に分散した球状粉末が得られる事を明らかにした。典型的な組織を図14(a)に示す。この様な卵型構造のマイクロ組織形成は、これまで無重力状態での実験では得られていたが、通常の重力下においては初めて発見された現象である。この特異な組織は図14(b)に示した様に、体積分率が少ない第2相液相粒子がマランゴニ効果によって中央部に凝集・合体する結果、コア相とシェル相の2相に分離して形成される。この様な組織は、粉末だけでなくCu-Fe-X基多元系合金の円柱状の鑄造インゴットにおいてもCu-rich相とFe-rich相が円柱の芯部と外周に明瞭に2相分離する事を確認している<sup>34,35)</sup>。この様な特異な組織を利用すれば、異なる機能を有するコア相

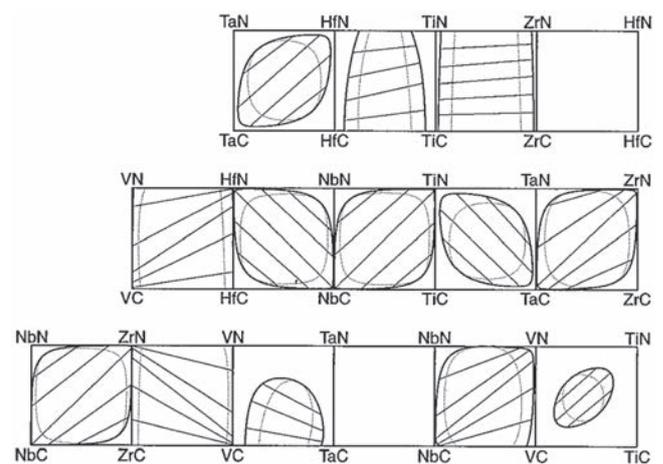


図12 IVa、Va族遷移金属から成るNaCl型複合炭窒化物擬4元系の1000°Cにおける2相分離領域、実線はタイライン、点線はスピノーダル線

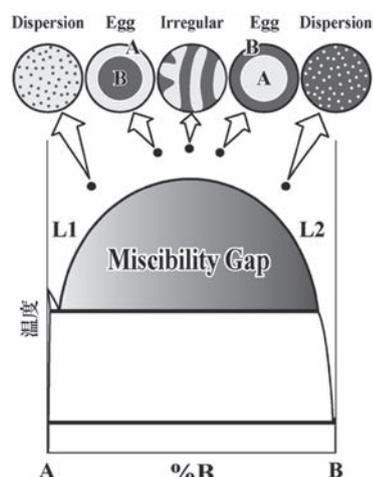


図13 液相2相分離型合金粉末の組織形態と状態図

とシェル相を適切に配置してハイブリッド化する事により、様々な用途への応用が期待できる。なお図14に示す卵型組織は、Phase field法によってシミュレーションできる<sup>36)</sup>。

## 6 鉄鋼の摩擦撹拌接合

摩擦撹拌接合 (FSW) は、溶融溶接が困難なアルミニウムを中心に実用化が先行しているが、鉄鋼に対してはあまり進展していない。その最大の理由はツールにある<sup>37)</sup>。すなわち、アルミニウムのFSWでは、ツール材質として工具鋼が使用されているが、鉄鋼材料では1000℃以上で接合が行なわれるため工具鋼ツールでは軟化あるいは溶融して接合できない。そのため、高温強度、耐摩耗性、被接合材との非反応性を有するツールが求められている。MoやW合金、多結晶立方晶窒化ほう素 (PCBN) などのセラミックスが開発されているが、高価な事や信頼性に欠ける等の理由で実用レベルに達していない。

著者らのグループは最近Co-Al-W基合金でL1<sub>2</sub>構造の3元化合物γ'相Co<sub>3</sub>(Al, W)を発見した<sup>38)</sup>。図15はCo-9.2Al-10.2W (原子%)におけるγ+γ'2相組織を示すが、Ni基スーパーアロイの組織と極めて類似している。このCo基合金はNi基合金と同等以上の高温強度を呈する事からCo基の新しいスーパーアロイとして期待されている<sup>39)</sup>。著者らのグループはこのCo基合金をFSWのツールとして適用したところ、鉄鋼、Ti合金、Zr合金、Cu合金の接合に極めて優れた性能を

有する事がわかった。図16は軟鋼をCo基合金ツールでFSWした後の外観を示しており、接合面も滑らかでツールの摩耗もほとんど見られない<sup>40)</sup>。このツールは切削加工が比較的容易なので再使用も可能であり、コスト的にも耐久性においても現状の他のツールに比べて格段に優れているので商品化もされている。また炭素鋼では本ツールを用いて9mm厚のFSWに成功している<sup>41)</sup>。今後、高張力鋼、高炭素鋼、ステンレス鋼への適用も十分展開できると考えており、鉄鋼のFSW技術開発の進展が大いに期待できる。

## 7 おわりに

鉄鋼の状態図とそれを利用した合金設計と組織制御についてこれまでの研究の一端を紹介した。鉄鋼は他の金属では見られない相平衡や相変態が出現するので大変魅力的であり、その組織制御法も千変万化である。この鉄鋼の相安定性と組織設計は他の合金系やセラミックスなどの研究に携わっている研究者や技術者にとっても非常に役に立つであろう。鉄鋼ファンが増える事を心から望んで筆を置きたい。

最後に、これまでご指導いただいた西澤泰二東北大学名誉教授に厚く御礼申し上げます。また鉄鋼の研究を一緒に行い支えてくれた大谷博司九州工業大学(現 東北大学)教授、東北大学の貝沼亮介教授、及川勝成教授、大沼郁雄准教授、大

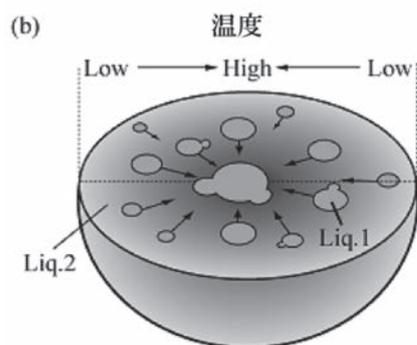
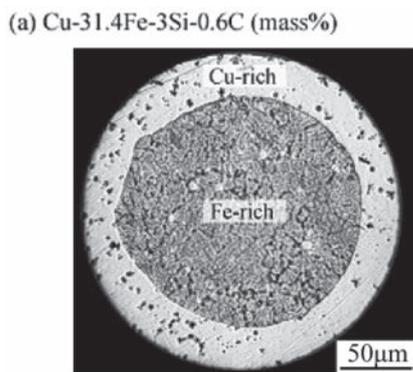


図14 (a) Cu-31.4Fe-3Si-0.6C (質量%) 合金粉末組織  
(b) 卵型組織形成の模式図

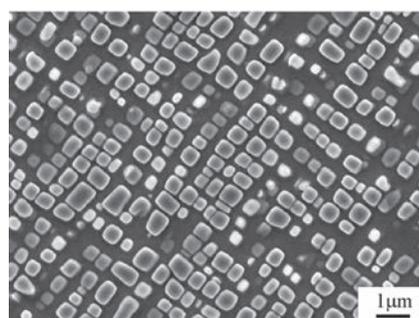


図15 Co-9.2Al-10.2W (原子%) の1000℃におけるSEM像

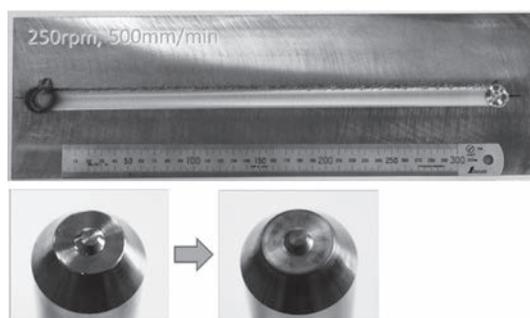


図16 Co基合金ツールを用いてFSW接合した軟鋼の外観と接合後のツール形状

森俊洋助教を始め、多くの研究員、学生諸君に心から感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 石田清仁：ふえらむ, 8 (2003), 565.
- 2) 及川勝成, 大沼郁雄, 石田清仁：ふえらむ, 9 (2004), 900.
- 3) 石田清仁：ふえらむ, 15 (2010), 623.
- 4) 貝沼亮介, 大森俊洋, 田中優樹, 石田清仁：ふえらむ, 16 (2011), 613.
- 5) 石田清仁, 大谷博司：第161回および第162回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1996), 31.
- 6) 石田清仁, 大沼郁雄：第180回および第181回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (2004), 1.
- 7) 石田清仁：第198回西山記念講座, 日本鉄鋼協会, (2009), 49.
- 8) 石田清仁：鉄鋼の高強度化の最前線 日本鉄鋼協会, (1995), 87.
- 9) 大谷博司, 石田清仁：トランプエレメントの鉄鋼材料科学 日本鉄鋼協会, (1997), 113.
- 10) 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁：鉄鋼の高強度化と信頼性向上 日本鉄鋼協会, (1997), 76.
- 11) 大沼郁雄, 石田清仁：日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 再結晶・集合組織研究会, 再結晶・集合組織とその組織制御への応用, (1999), 138.
- 12) 及川勝成, 光井啓, 石田清仁：まてりあ, 43 (2004), 515.
- 13) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置継昭：日本金属学会誌, 27 (1963), 299.
- 14) K.Oikawa, H.Mitsui and K.Ishida：Mater. Sci., Forum Vols., 500-501 (2005), 711.
- 15) K.Oikawa, H.Mitsui, T.Ebata, T.Takiguchi, T.Shimizu, K.Ishikawa, T.Noda, M.Okabe and K.Ishida：ISIJ Int., 42 (2002), 806.
- 16) T.Ebata, T.Takiguchi, T.Shimizu, K.Oikawa, H.Mitsui and K.Ishida：Adv. Eng. Mater., 6 (2004), 889.
- 17) L.H.Van Vlack：Trans. ASM, 45 (1953), 741.
- 18) 村上俊之, 白神哲夫, 三瓶哲也, 及川勝成, 石田清仁：まてりあ, 43 (2004), 136.
- 19) R.Umino, X.J.Liu, Y.Sutou, C.P.Wang, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：J. Phase Equilib. & Diffusion., 27 (2006), 54.
- 20) K.Ishida, H.Ohtani, N.Satoh, R.Kainuma and T.Nishizawa：ISIJ Int., 30 (1990), 680.
- 21) Y.Sutou, N.Kamiya, R.Umino, I.Ohnuma and K.Ishida：ISIJ Int., 50 (2010), 893.
- 22) 石田清仁, 貝沼亮介, 須藤祐司, 海野玲子：特許第4543171号
- 23) D.P.Dunne：in Phase Transformations in Steels, ed. by E. Pereloma et. al., Woodhead Publishing, 2 (2012), 83.
- 24) Y.Tanaka, Y.Himuro, R.Kainuma, Y.Sutou, T.Omori and K.Ishida：Science, 327 (2010), 1488.
- 25) T.Omori, K.Ando, M.Okano, X.Xu, Y.Tanaka, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：Science, 333 (2011), 68.
- 26) T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and I.Tamura：Scr. Metall., 18 (1984), 1105.
- 27) 田中優樹, 大森俊洋, 檜室義幸, 須藤祐司, 貝沼亮介, 石田清仁：まてりあ, 50 (2011), 339.
- 28) K.Ando, T.Omori, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：Appl. Phys. Lett., 95 (2009), 212504-1.
- 29) K.Ishida：Phase Equilibria and Microstructural Control of Iron-base Alloys, in Computational Materials Design, Springer Series in materials Science, ed. by T. Saito, Springer-Verlag, 34 (1999), 135.
- 30) 石田清仁：計算機シミュレーションを用いた材料開発の基礎と応用, 金属学会 (1998), 1.
- 31) K.Ishida, H.Tokunaga, H.Ohtani and T.Nishizawa：J. Crys. Growth, 98 (1989), 140.
- 32) C.P.Wang, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：Science, 297 (2002), 990.
- 33) Y.Takaku, I.Ohnuma, R.Kainuma, Y.Yamada, Y.Yagi, Y.Nishibe and K.Ishida：J. Electr. Mater., 35 (2006), 1926.
- 34) C.P.Wang, X.J.Liu, Y.Takaku, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：Metall. Mater. Trans., 35A (2004), 1243.
- 35) C.P.Wang, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：J. Mater. Res., 23 (2008), 933.
- 36) C.P.Wang, X.J.Liu, R.P.Shi, C.Shen, Y.Wang, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 141904.
- 37) Techno Scope, “FSW鉄鋼材料への新展開” ふえらむ, 16 (2011), 660.
- 38) J.Sato, T.Omori, K.Oikawa, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida：Science, 312 (2006), 90.
- 39) T.M.Pollock, J.Dibben, M.Tsunekane, J.Zhu and A.Suzuki：JOM, 62 (2010), 58.
- 40) Y.S.Sato, M.Miyake, H.Kokawa, T.Omori, K.Ishida, S.Imano, S.H.C.Park and S.Hirano：Friction stir Welding and Processing VI, TMS, (2011), 3.
- 41) I.Sugimoto, A.Sato, S.H.C.Park, S.Hirano, S.Imano, Y.Sato, H.Kokawa, T.Omori and K.Ishida：Friction Stir welding and Processing VII, TMS, (2013), 101.

(2013年3月19日受付)