



入門講座

平衡状態図の活用 - 10

第2相を支配する溶質の固溶度と局所平衡

Solubility and Local Equilibrium Ruling Behaviors of Second Phase

田中浩司

Kouji Tanaka

大同大学

工学部 機械工学科

教授

1 はじめに

材料技術者は金属材料の熱処理を行うにあたって、所望の特性を得るにはどのようなミクロ組織が相応しいかを考える。これは多くの場合、炭化物等の硬質粒子や結晶構造の異なる第2相を析出・固溶させたり、球状化するという組織変化である。適切な組織変化を得るためには、各温度での保持時間や冷却速度などの時間パラメータを適正に設定しなければならない。もし組織変化が溶質元素の拡散によるものであれば、放物線則に従って拡散係数および時間の $1/2$ 乗 ($\sqrt{Dt}$) に比例して進行すると考えることができる。よって熱処理の時間は、 $\sqrt{Dt}$ の比例係数にあたる速度定数で決まる。本稿では、何らかの第2相が分散した複合組織を求める際に平衡状態図から何を読み取り、第2相における溶質固溶度から組織変化をどう予測するかについて解説を試みる。特に後半では、母相との界面における局所平衡の考え方にもとづいて、拡散律速による速度式の組み立て方を示す。硬質材料における強化相の選定や、速度式にもとづいた熱処理の短時間化などに応用し、有用性を感じ取って頂ければ望外の喜びである。

むしろ今回の速度論に関しても、これまでの講座で詳述されてきた平衡状態図の知識が大いに役に立つ。特に過去の入門講座¹⁾で異相界面における局所平衡が詳しく解説されており、共役線(タイライン)や等活量線の知識が基礎になるのでぜひ参照されたい。なお初めに申し上げておかねばならないが、多元系の実用金属材料となると、2次元の紙やディスプレイに映る状態図からは、速度論に関する情報がほとんど得られない。速度式に必要なあらゆる熱力学量は、熱力学データベースを用いた相平衡計算(CALPHAD法)により取得する必要がある。商用/フリーを問わず、主なCALPHAD法ソフトウェアを用いれば、ここで説明する局所平衡の計算は可能である。さらに、設備に合わせた専用プログラムを開発して実際の熱処理条件の適正化を図るためには、相平衡計

算を外部と連携させるインターフェースライブラリを備えるのが賢明であろう。

2 硬質粒子の分散制御

高炭素鋼では、セメンタイトや各種合金炭化物が組織の主役である。例えば軸受鋼では、浸炭によって表面近くの球状セメンタイトの粒径をいくぶん増加させ、逆に工具鋼では、粗大炭化物を固溶・再析出させて微細化する。より厳しい高負荷や高温摺動に対する部分には、重金属の化合物粉末を用いたハードフェーシングが行われることがある。ユニット部品の小型軽量化が進むにつれ、耐摩耗や耐環境性という付加価値が求められ、硬質相の複合化はますます重要な材料技術になってくる。特にトライボロジー特性には、硬質粒子の種類だけでなくその粒径や形状が強く影響する。母相金属に異質な第2相を分散させ、その形態を制御するには、平衡状態図から知られる次のことに注意を払うべきである。

(1) 液相の生成

C、B、Siはそれぞれ炭化物、ホウ化物、ケイ化物を形成するが、多くの分散粒子を求めて多量に添加すると、たいていは母相金属と共晶反応を起こして融点が著しく低くなる。Fe-C系では2.1% C以上にオーステナイト(γ)との共晶反応があり、鋳鉄の融点が低い所以である。図1²⁾はFe-Cr-Si系の1200°Cにおける等温状態図であり、フェライト(α)と Fe_5Si_3 の間に大きな液相領域が存在し、Cr濃度が増加するほど拡大している。したがってFeにケイ化物を添加した時よりも、Fe-Cr合金に同量を添加した時の方が融点は低い傾向にある。

Bは γ Fe中の固溶度がほぼゼロと考えて良く、ごく微量でも Fe_2B 等のホウ化物を形成して γ との疑二元共晶系状態図を描く³⁾。硬質材料は原料粉末を混合・加圧成形・焼結して製造されることが多いが、その平均組成が焼結温度において

γ + Liquid 領域にあれば、少量の液相が出現して緻密化が図られる (液相焼結)^{4,5)}。ただし液相が生じる下限である γ + Liquid の γ 側境界を厳密に見極め、かつ加熱速度・時間に注意しないと、部分溶融が先行して思わぬ変形や空洞を生じることがある。

(2) 副化合物の形成

母相の主元素ではなく、添加した特定の合金元素と選択的に反応させて、より高機能の化合物を形成させる in-situ 複合化法がある。例えば Fe-Cr に Ti、B を添加すれば TiB_2 が最優先に形成され、余剰の B が M_2B ($\text{M} = \text{Cr, Fe}$) を形成する⁶⁾。本節では後者を副化合物と呼んでいる。

TiB_2 はいわゆるラインコンパウンドであるから、厳密に化学量論比で配合しないと、組織中に M_2B が多量に介在する。これを避けるためには図2のような、モル分率の比を変化させた縦断面状態図が計算できると良い。ここでは B : 17at% であるから、Ti がその 1/2 以上あれば硬質粒子を TiB_2 のみに制御できることが分かる。実際には酸化や TiC の介在によって Ti が消費されるため、原料粉末中の不純物濃度を考慮した状態図の計算が望ましく、その方法については専門誌⁷⁾を参照頂きたい。

3 母相と生成相の溶質固溶度

実験状態図にしる計算状態図にしる、母相と第2相との間でまず認識すべき重要な情報は、溶質の平衡固溶濃度 (以下、固溶度) である。鉄鋼材料であれば γ と α との間、およびこれらと各種炭化物の間で分配する、主要な溶質元素の固溶度に注意を払おう。例えば図3の Fe-Cr-C 系状態図⁸⁾は良く知

られており、炭化物としてセメントイト (θ) のほか、 M_7C_3 および M_{23}C_6 が存在する。1000℃では M_7C_3 の Cr 固溶度は少なくとも 25% 以上と読み取ることができるが、 θ では高々 12% 程度であって、 M_7C_3 と θ が共存する時にも明確な差が維持される。母相との固溶度の比を分配係数と言ひ、分配係数が大きい第2相が成長するには、溶質元素が第2相 (ここでは炭化物) に向かって流れ込む大きな拡散流束が必要になる。

図4に、SUJ2 相当の高炭素鋼をカーボンポテンシャル 1.29 で高濃度浸炭した時の、2種の炭化物の平均粒径変化を示

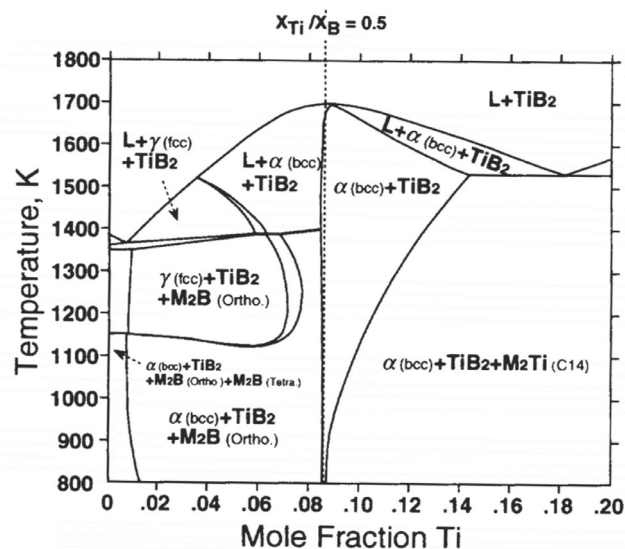


図2 Fe-Cr-Ti-17at% B 縦断面状態図⁶⁾。
Fe/Cr モル比を 0.2、B を 17at% に固定し、Ti 濃度により Ti/B モル比を変化させた

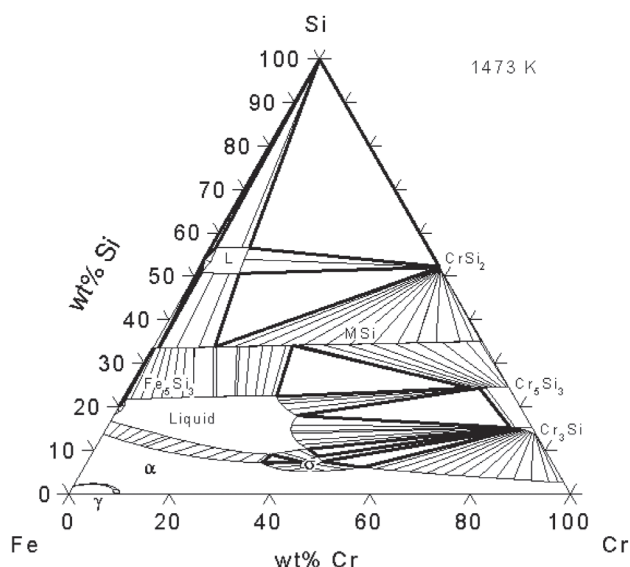


図1 Fe-Cr-Si 系の計算状態図 (1200℃等温断面)

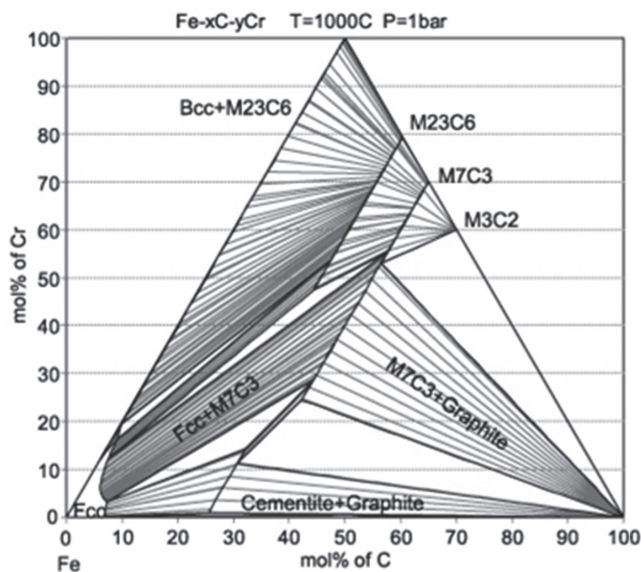


図3 Fe-C-Cr 系の計算状態図 (1000℃等温断面)

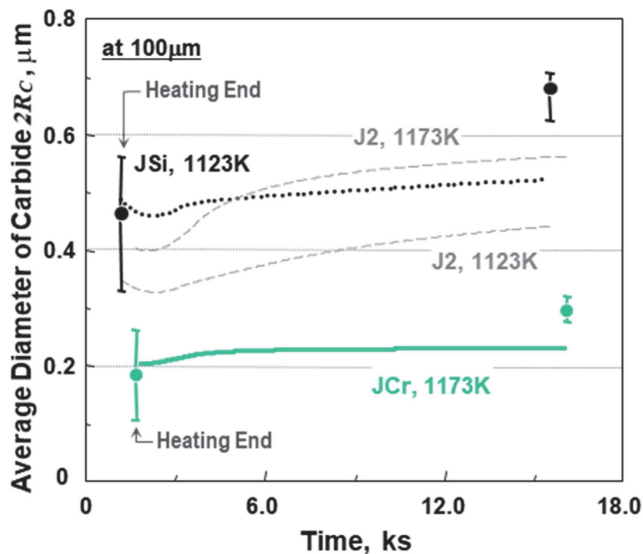


図4 SUJ2相当鋼の高濃度浸炭における炭化物粒子の平均粒径変化⁹⁾ (CP: 1.29, 850℃/900℃×4h)。同色の各曲線とマーカーはそれぞれ対応する計算と浸炭前後の実測値

す⁹⁾。点線・破線・実線は拡散シミュレーションによる結果であり、また各マーカーは浸炭の前後に表面から0.1mmの深さで測定した炭化物粒径である。試料名J2やJSiの主たる炭化物は θ 、JCrでは M_7C_3 であり、予め球状化处理がなされ、850℃もしくは900℃で4h浸炭された。シミュレーションとの比較はさておき、いずれの測定値を見ても M_7C_3 粒子は θ 粒子の1/2以下の粒径で、浸炭しても成長し難いことが分かる。このように置換型合金元素の固溶度が大きい第2相は、拡散による成長や粗大化が抑制される傾向にある。

一方、 θ にも様々な合金元素が固溶するが、その固溶度は比較的小さく、 θ 粒子は駆動力が満たされれば比較的容易に核生成・成長すると考えてよい。例えば焼き戻しの初期過程では前駆段階となる準安定炭化物がまず形成され、 θ に変化した後、高温保持されて初めて合金元素の固溶度が平衡濃度に達するような時系列変化をする¹⁰⁾。

以上のように、溶質元素の分配係数(固溶度)は、第2相の成長過程を律速する重要な情報である。しかし、それはあくまで当該元素の拡散による成長が可能な場合であって、低温での析出や連続冷却変態では、状態図の平衡分配に縛られない特殊な局所平衡をとることを知っておく必要がある。

4 非分配型の局所平衡とは

鋼の熱処理において最も重要な冶金現象は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態であろう。ここでは、置換型合金元素が非分配となる局所平衡を理解することがポイントになる。その概念についてはすでに詳しく解説されているが、状態図上ではなかなか理解し

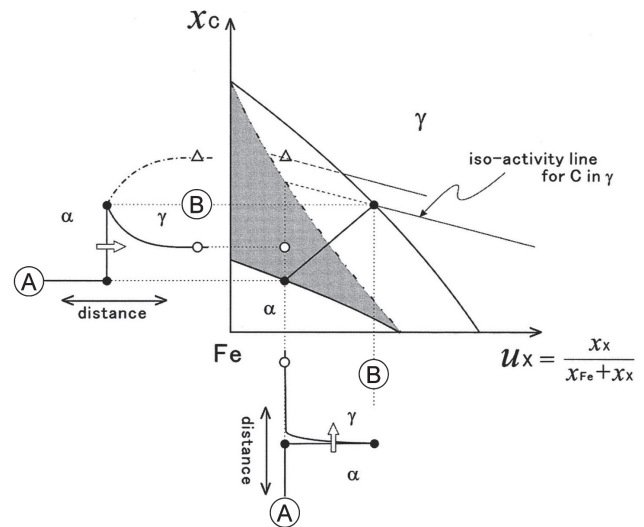


図5 NPLe型 γ/α 変態に関わる状態図と、界面付近の炭素(C)および置換型合金元素(X)の濃度分布。文献¹⁾に加筆

づらい。図5は、 γ/α 変態に関する局所平衡と、界面付近の炭素(C)および置換型合金元素(X)の濃度分布を、縦横軸に合わせて表した模式図¹⁾である。

実際に等温変態での析出 α の成長速度を丁寧に測定してみると、パラ平衡(PE)か非分配局所平衡(Negligible Partitioned Local Equilibrium: NPLe)で良く近似される^{11,12)}。ただしNPLeは $\gamma + \alpha$ 二相領域のうちハッチング部分でのみ起こり得る点に注意が必要である。つまり合金組成や温度によってこの領域を抜けると、通常の分配局所平衡(PLC、パラ平衡に対してオルソ平衡とも)やPEに変化するわけである¹³⁻¹⁵⁾。さらにNPLeは、母相 γ の界面付近でXがスパイク状に濃化することが前提であり、そのためのXの拡散が追いつかないような状況、例えば過冷度が大きく γ/α 界面の移動が著しく速い時には成立しない。よって等温変態であっても、界面の局所平衡は固定されるものではなく、時間とともに中間的な様式をとりながら遷移する可能性がある¹⁶⁻¹⁸⁾。

さてこのような特殊な化学平衡は、どのようにして求めるのであろう。ソフトウェアによっては専用機能が付いているものもあるが、ここでは熱力学的に合理的な手順を図5を使って説明しておく。まず重要なのは、系の状態変数となる合金組成である。「局所」であるから、通常用いられる合金全体の平均組成(状態図中の○)は状態変数にならない。ではどうするかというと、非分配局所平衡では生成相(ここでは α)中のXの分配係数が1、すなわちXの濃度が母相と等しいという条件が付与される。これで界面の α 側の組成(図中A)が決まり、局所平衡であるから、タイラインをたどれば γ 側の組成(図中B)が求まる。計算自体は簡単なようであるが、本当にそのような局所平衡が成り立つのかをチェックする

必要がある。 α が γ 側へ成長するためには、 γ 側へ排出されたCが散逸する方向の拡散流束を必要とする。したがって、B点のCの化学ポテンシャルは未変態の γ 内部よりも高くなければならず、少なくとも初期の γ 平均組成は、界面の局所平衡組成を通るCの等活量線より下（低活量側）にある。非分配を前提にするとX濃度は固定されるから、C拡散による成長を考えると、等X濃度のまま高C濃度方向へ延長した時、等活量線との交点がNPLEの限界となる。

なお、 γ/θ 界面の同様な局所平衡の考え方は文献¹⁰⁾に詳しいので、焼戻し炭化物の析出や急速加熱時の γ 逆変態を扱う際には一読をお勧めする。以下では、このような特殊な局所平衡をもとにした速度論的解析を行い、ある程度実験との一致が得られた例をできるだけ平易に解説する。

5 相変態の速度を決める 置換型合金元素

鉄鋼材料には多くの置換型元素が添加され、C活量や変態駆動力の増減、あるいはソリュートドラッグのような移動界面への動的な効果を通じて、焼入れ性や炭化物の析出が制御されている。均質化や時効など高温長時間の熱処理では、Cよりもむしろ置換型元素Xの分配にともなう拡散が、組織変化の速度を決めていることも多い。一方、冷却速度が大きい時や、600℃以下の焼鈍ではXの拡散がほぼ不可能なため、その分配を必要としない相変態だけが起こりうる。ここではさまざまな局所平衡を取る $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態や、 γ 粒界における θ 成長を検討してみよう。

完全なPEでない限り、分配比に従って合金元素は界面近傍で短距離拡散を始める。この時、界面がPLEかNPLEと立案することになるが、次の問題が残っている。それは、現実

には複数の置換型元素がありながら、図5のNPLEをどの元素に適用すべきなのか一般論が見当たらないことである。下記(1)はその検討例である。

実際には全ての元素が拡散するので、ある元素のPEやNPLEに集約するのは、界面移動速度を解析するための近似に過ぎない。これに対して市販ソフトのDICTRAを使えば、多元系の各元素の拡散流束から決まる界面移動速度が一致するように、局所平衡すなわちタイラインを探すことができる。つまり数値解析であるが、筆者の経験では5元系程度までなら実用レベルで収束する。そして、そのシミュレーション結果を単元素の局所平衡で近似した理論式と比較してみると、界面が「どの元素に合わせて」移動しているかが見えてくる。検討例を(2)に示す。

(1) Mn添加中炭素鋼の初析フェライト変態^{11,12)}

本節ではSMn438相当の中炭素鋼について、Mnを非分配とした局所平衡による速度式を適用した例を述べる。図6は、Mn濃度が±0.2%異なるSMn438相当鋼の655℃等温変態における初析フェライトおよびパーライトの体積率変化を計算・測定したものである。初析 α の平衡体積率は約0.2であるが、Mn濃度によって保持時間1.8ksまでの立ち上がりに顕著な差がみられる。用いた初析 α の成長速度は、Cの拡散律速による放物線則にソフトインピンジメント（ γ 粒内でC拡散領域が重畳すること）の効果を加えたものであるが、界面の γ 側C濃度をNPLEに規定して計算している。図から分かるように、本鋼ではMnをNPLEの対象元素とすることで、明確な変態速度の差を予測することができる。

前述したように、等温変態でも組成・温度を変えたり連続冷却変態させる場合、終始NPLEで良い予測計算ができる訳ではない。図7に、Fe-0.1C-2MnおよびFe-0.3C-2Mnを等温変態させた温度を、NPLE、PEの各領域を区切った計算状態

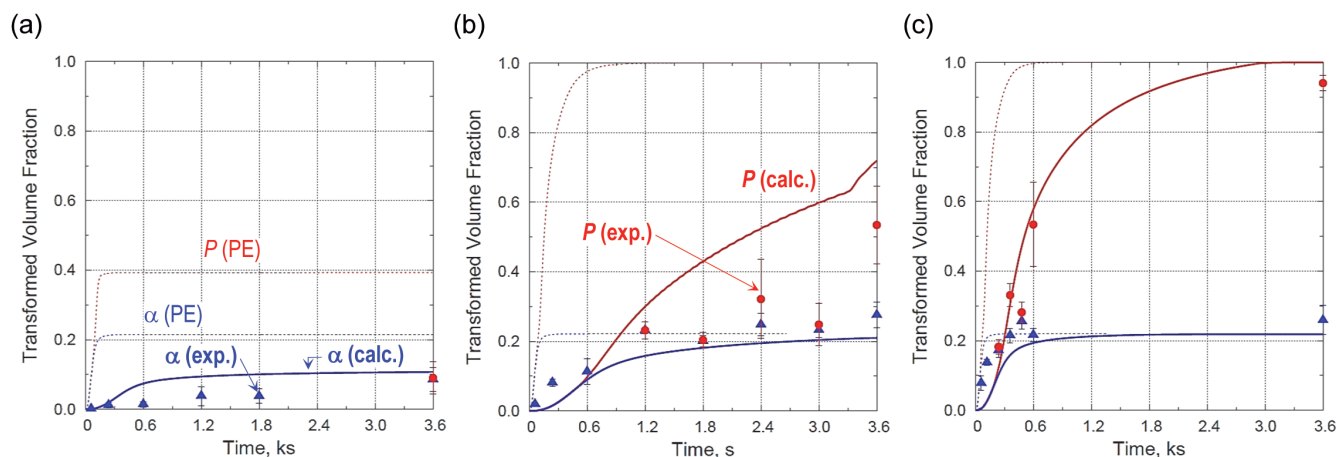


図6 SMn438相当鋼の655℃等温変態における変態体積率変化¹¹⁾。

(a) 1.69% Mn, (b) 1.51% Mn, (c) 1.29% Mn。

α ：初析フェライト、P：パーライト、各マーカー（exp.）は実測値、曲線（calc.）はNPLEでの計算結果

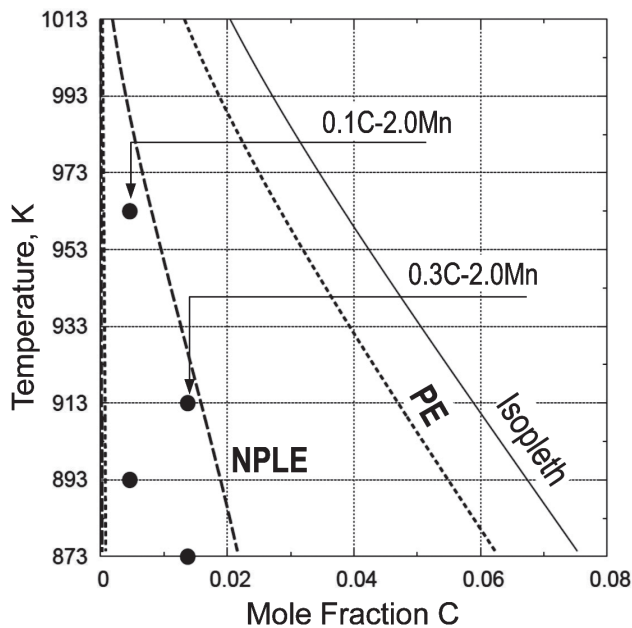


図7 Fe-2Mn-C計算状態図のPE- $\gamma / (\gamma + \alpha)$ 境界とNPLe限界¹²⁾。黒マーカーはC濃度の異なる試料を等温変態させた温度を示す

図上に示す。図中の“Isopleth”は通常の $\gamma / (\gamma + \alpha)$ 境界を、“PE”はPEでの同境界を表すが、NPLeの破線は同時にその内側、すなわち低温側か低C濃度側でNPLe型拡散変態が可能であることを意味している。このように、Isoplethから離れた過冷度の大きな領域では、NPLe型、PE型いずれの局所平衡もとりうる。

注目して欲しいのは、PEに比べてNPLeでは $\gamma / (\gamma + \alpha)$ の境界、つまり γ / α 界面の γ 側C濃度が数分の一であり、 γ 中のC拡散流速が小さくなるため、同じ温度でも拡散変態がかなり遅くなることである。つまり、NPLe/PE型は変態速度に明確な差を持つので、実験で区別しやすい。さて図中の●マーカーの組成・温度では、いずれの様式で初析 α 変態が進行するのであろうか。結果は原著¹²⁾にある通り、NPLe境界に近い温度・組成の時にNPLeで予測される成長速度に従い、離れるとPEに従う傾向にある。

(2) Cr, Si量を変化させた肌焼鋼の粒界セメンタイトの成長^{19,20)}

真空浸炭は高温減圧下に少量の炭化水素を導入し、浸炭期と拡散期を数分サイクルで繰り返すプロセスであり、材料表面の浸炭現象は通常のガス浸炭よりはるかに過渡的である。浸炭期の表面に与えられるC活量は1.0、すなわち最表面の γ は黒鉛と直接平衡する過飽和度に達すると考えられ、わずか数分で γ 粒界には $1\mu\text{m}$ を超えるフィルム状 θ が成長する。そこで標記のSCr系肌焼鋼に汎用的に適用できる、粒界 θ の成長速度式を以下のように解析した。

まずCの拡散方程式を差分法で解いて、粒界 θ を考慮しない、浸炭層全体のC濃度分布を求めておく。浸炭層内では深

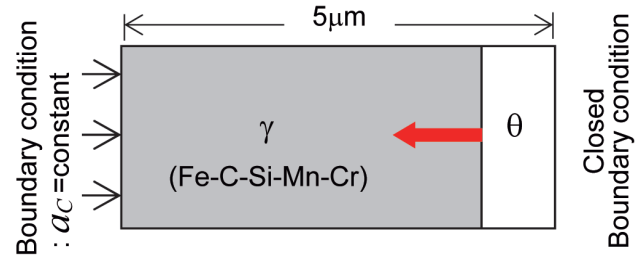


図8 浸炭によって γ 粒界から成長するフィルム状 θ の1Dモデル¹⁹⁾。 γ 領域、 θ 領域ともに局所平衡にもとづいて5元系の拡散流速を計算する

さに応じてC濃度、すなわち θ の析出に対する過飽和度が異なるので、 θ が成長する時の γ / θ 界面の局所平衡も違う。真空浸炭は 900°C 以上の高温であるため、置換型元素も短距離拡散するので、界面ではどの元素の拡散を待っているのかが鍵である。これが分かれば、場所ごとの界面の局所平衡をCALPHAD法で時々刻々計算することで、シンプルな拡散律速による θ の成長速度式を利用することができる。ここで注目するのはやはりCの拡散が圧倒的に速いことで、浸炭層内の表面に平行な面内ではCが十分に拡散しており、 γ / θ 界面から γ 粒内部にかけてのC活量はほぼ均一と仮定できる。この状況を再現するためDICTRAを活用し、多元系での θ 成長を観察することにした。計算に用いた一次元モデルを図8に示す。 γ のサイズは、直ちにC活量が均一になるよう厚さ $5\mu\text{m}$ の薄片であり、片面に1.0前後の高いC活量を与えて反対の面から内部に向かうフィルム状 θ の成長をシミュレーションした。

その結果、フィルム状 θ の厚さ方向の成長はおおよそ放物線則で表され、速度定数 (Parabolic Rate Constant、以下PRC) をいくつかの過飽和度に対して評価できた。このPRCは、多元系の中でCrやSiなど複数の元素拡散をともなった結果である。一方、この成長において例えばSiが「NPLe」ライクな拡散状態となり、その拡散が律速する簡単な速度式を考えるとPRC (α^{Si} とする) は式(1)となる。式中の濃度記号 $X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta}$ 、 $X_{\text{Si}}^{\theta/\gamma}$ はそれぞれ γ / θ 界面の γ 側、 θ 側のSi濃度 (~ 0)、 X_{Si}^0 は γ 中の初期固溶Si濃度、 D_{Si}^{γ} は γ 中のSiの拡散係数である。

$$\alpha^{\text{Si}} = \frac{X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta} - X_{\text{Si}}^0}{\sqrt{(X_{\text{Si}}^{\theta/\gamma} - X_{\text{Si}}^0)(X_{\text{Si}}^{\theta/\gamma} - X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta})}} \cdot \sqrt{D_{\text{Si}}^{\gamma}} \approx \frac{X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta} - X_{\text{Si}}^0}{\sqrt{X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta} X_{\text{Si}}^0}} \cdot \sqrt{D_{\text{Si}}^{\gamma}} \quad (1)$$

またこのような各単元素の拡散律速式で計算したPRCと、DICTRAによる値を比較した結果が図9である。これから分かるように、図の範囲で肌焼鋼の組成や過飽和度を変化させても、Siの拡散律速によるPRCがシミュレーションした値と良く一致する。つまり θ にはSiが分配されないため、 θ から

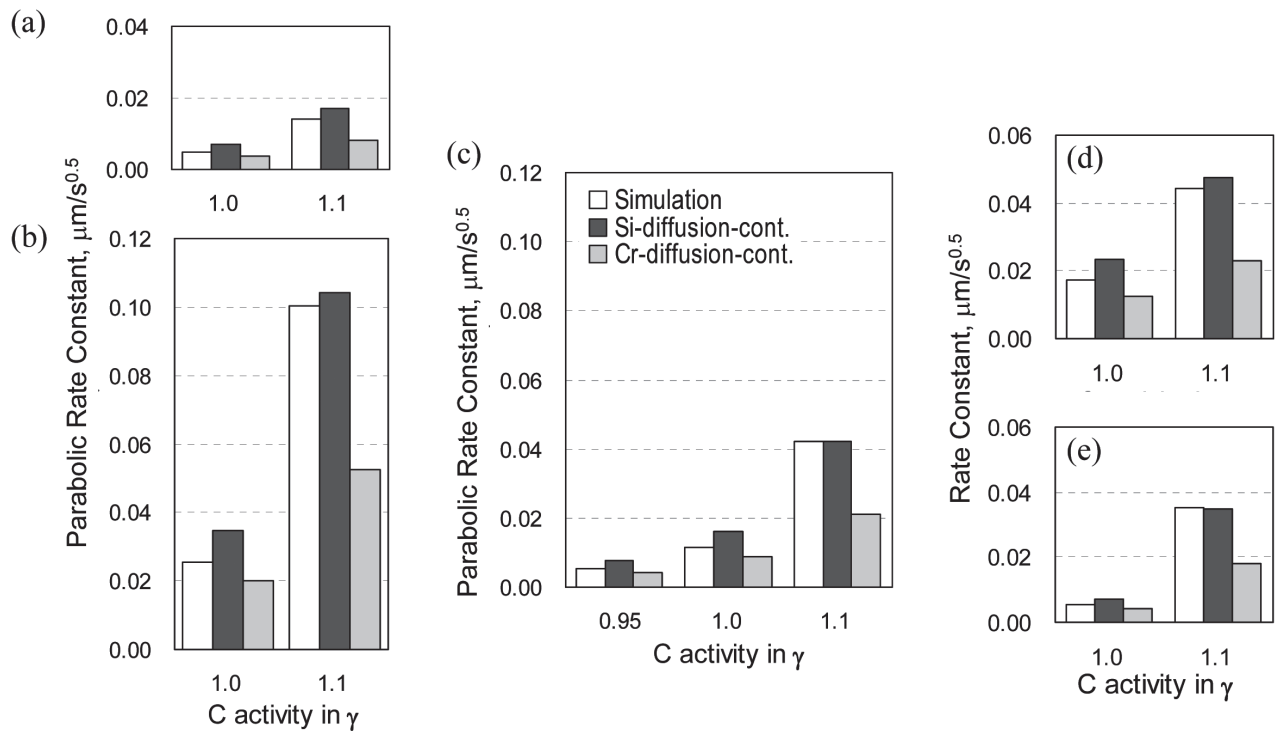


図9 SiまたはCrの拡散律速式による粒界 θ の放物線速度定数の比較¹⁹⁾。白棒は多元系拡散シミュレーションで評価した値。
(a)Fe-0.21C-0.75Si-0.78Mn-1.05Cr, (b)Fe-0.21C-0.05Si-0.78Mn-1.05Cr, (c)Fe-0.21C-0.24Si-0.78Mn-1.05Cr, (d) Fe-0.21C-0.24Si-0.78Mn-1.50Cr, (e) Fe-0.21C-0.24Si-0.78Mn-0.50Cr。

排出されたSiの γ 中の拡散が成長速度を決める、との近似が成り立つ。

式(1)には γ/θ 界面の局所平衡濃度が含まれる。図10はSCr420鋼を想定したFe-C-Si-0.8Mn-1.05Cr計算状態図上に、 $X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta}$ すなわち γ 側界面のSi濃度(Δ)を、浸炭中のC濃度($\circ \rightarrow \bullet$)に対して示したものである。 $\gamma + \theta$ 領域にある母相 γ のC濃度は過飽和であり、それぞれ等C活量線に沿って延長すると $X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta}$ が得られる。平均Si濃度は0.2%であるから、界面の γ 側にSiが著しく濃化し、濃度ピークが高い($X_{\text{Si}}^{\gamma/\theta}$ が大きい)ほど式(1)に従って粒界 θ は速く成長すると解釈できる。このように実用多元系でも、単元素に絞って局所平衡を仮定すれば、速度論的扱いを取り入れることはさほど困難ではなく、時間精度の高い組織変化の予測が可能になる。

6 終わりに

筆者が卒業した頃は、合金組成や加熱温度を決めるために、ぶ厚い状態図ハンドブックを参照していた。周知のように最近の計算熱力学の進歩は目覚ましいが、CALPHAD法ソフトウェアとデータベースの充実によって、それが早くから産業界で研究開発に活用されてきたことは特筆すべきである。ハンドブックには載っていない多元系の断面状態図や、固溶限界などの重要な指標が得られるのであるから利用しな

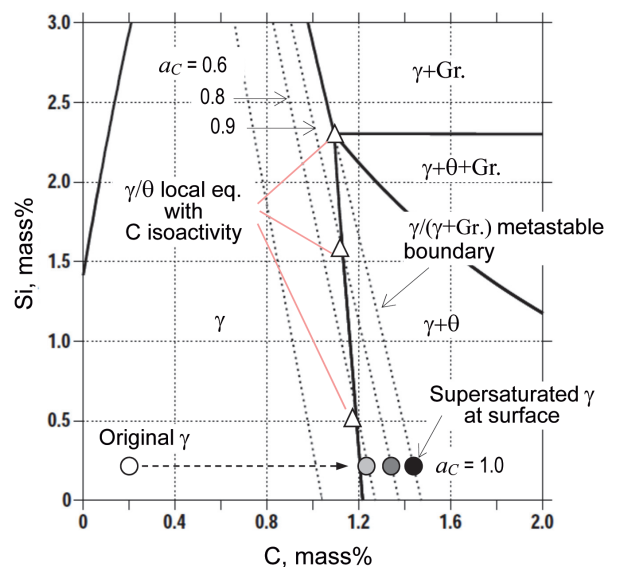


図10 Fe-C-Si-0.8Mn-1.05Crの等温断面状態図(950°C)¹⁹⁾。浸炭表面 $\bullet$ は黒鉛との準安定平衡にあり、内部は $\circ$ 、灰色は粒界 θ が析出しつつある過飽和な浸炭層に対応する。 γ/θ 界面の γ 側組成は等活量線上にある

い手はない。

ここでは日々、高性能化・低コスト化を目指す材料開発や熱処理の現場で遭遇する組織変化を念頭に、ひとひねりを加えた平衡状態図の見方、活用例を紹介した。後半で引用した

ような速度論計算におよぶ必要性はさまざまであろうが、少なくとも「この第2相は母相金属中でどんな振るまいをするか」という疑問は、適切な状態図から予見できる。結局はこのような感覚が技術者として大事であり、予見を持って実験で確認する経験を積み、自ずと添加元素や混合する粒子の質（たち）が分かってくるはずである。学生諸氏や若手技術者が状態図を深く理解されることを祈念して止まない。

参考文献

- 1) 長谷部光弘：ふえらむ, 11 (2006) 6, 349.
- 2) Calculated Phase Diagram Database : <http://steel.ndsl.kr/htm/Fe-Cr-Si.htm>
- 3) 金子秀夫, 西澤泰二, 千葉昂：日本金属学会誌, 30 (1966) 2, 157.
- 4) 井手恒幸, 中野和則, 高木研一, 渡辺忠雄：粉体および粉末冶金, 35 (1988) 1, 33.
- 5) 中村満, 鎌田公一, 平塚貞人, 野村祐司：粉体および粉末冶金, 43 (1996) 9, 1111.
- 6) 田中浩司, 大島正, 斎藤卓：鉄と鋼, 84 (1998) 8, 586.
- 7) K. Tanaka and T. Saito : J. Phase Equilibria, 20 (1999) 3, 207.
- 8) 材料設計技術研究所 : <http://www.materials-design.co.jp/catcalc/FeCrC.htm>
- 9) K. Tanaka, H. Ikehata, K. Nakanishi and T. Nishikawa: Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011) 12, 3719.
- 10) G. Miyamoto, J. C. Oh, K. Hono, T. Furuhashi and T. Maki : Acta Mater., 55 (2007), 5027.
- 11) K. Tanaka, M. Hara, K. Nakanishi and C. Capdevila: Mater. Trans., 50 (2009) 3, 556.
- 12) 田中浩司, 与語康宏, 中西広吉, C. Capdevila, 山崎真吾：日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 フォーラム成果報告書「鋼の拡散型組織形成に及ぼす合金元素の効果」, (2010), 19.
- 13) K. Oi, C. Lux and G. R. Purdy : Acta Mater., 48 (2000), 2147.
- 14) M. Hillert : Scr. Mater., 46 (2002), 447.
- 15) J. Sietsma and S. van der Zwaag : Acta Mater., 52 (2004), 4143.
- 16) H. S. Zurob, C. R. Hutchinson, Y. Bréchet, H. Seyedrezaei and G. R. Purdy : Acta Mater., 57 (2009), 2781.
- 17) C. R. Hutchinson, H. S. Zurob and Y. Bréchet : Metall. Mater. Trans. A, 37A (2006), 1711.
- 18) C. Capdevila, K. Tanaka, J. Cornide, K. Nakanishi and E. Urones-Garrote : Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011), 3719.
- 19) 田中浩司, 池畑秀哲, 高宮博之, 水野浩行：鉄と鋼, 97 (2011) 3, 130.
- 20) 田中浩司, 池畑秀哲：熱処理, 50 (2010) 6, 994, 608.

(2019年2月28日受付)