

析出物による強化機構

Strengthening Mechanism by Precipitates

高木節雄 ^{九州大学} 名誉教授 Setsuo Takaki

」緒言

金属材料の降伏は転位の運動によって生ずるので、材料を 強くするには転位を動き難くすればよい。転位の運動を妨げ る方法としては、障害物で転位をピン止めする Pinning強化 と障害物で転位を堆積させる Pile-up強化の二種類がある。 具体的な強化機構としては、前者を利用した固溶強化、転位 強化、粒子分散強化と後者を利用した結晶粒微細化強化が挙 げられる。高強度化という観点からすると粒子分散強化が最 も効果的であり、様々な高強度鋼にその強化機構が利用され ている。析出物によって材料が硬化する現象は"析出硬化" として知られているが、析出硬化とは、材料を強化する手段 や強化現象を言い、強化機構を意味する言葉ではないので注 意すべきである。析出物が母相に対して整合析出している場 合には析出物の周囲に整合ひずみが存在することがあるが、 本稿ではその影響を無視して、粒子の大きさや体積率と強化 機構の関係に的を絞って解説する。

ADと転位に加わるせん断応力の 関係

転位は縮もうとする力 (線張力:T)を有しており、それは、 材料の剛性率Gと転位のBurgersベクトルbの関数として次 式で与えられる。

 β は転位の線張力係数であり、転位の性質や分布の影響を 受けて変化するが、一般的な混合転位で、転位密度が十分に 低い場合には0.5程度の値となる¹⁾。鉄の場合、G = 80GPa、 b = 0.25nmなので、転位の線張力は約2.5×10⁹Nと見積もる ことができる。材料に引っ張り応力 σ を加えると、転位には せん断応力 τ が加わる。 τ は、Taylor因子Mを介して、 $\tau = \sigma$ /*M*で与えられる。*M*の値は、引っ張り応力の方向、原子のす べり方向、すべり面の面方位の関係で決定され、2から3.676 の間で変化する。多結晶のbcc金属については、Taylor因子 の平均値として2.75という値が用いられる²⁾。転位を動かす ためには、加えられたせん断応力 τ があるしきい応力(臨界 分解せん断応力: τ_0)を上回る必要がある。 τ_0 は、温度やひ ずみ速度、材料の化学成分などによって変化し、室温(20~ 25℃)で10⁴/s程度のひずみ速度を前提条件とした場合、純 鉄の τ_0 は20 MPa程度の値となる³⁾。多結晶体の強度を引っ 張り応力で評価した場合、 τ_0 に対応する値は摩擦力(Friction stress: σ_0)と言われ、純鉄多結晶の場合、40~60 MPa程度 の値となる。転位を動かすために実際に作用する応力は有効 せん断応力(τ - τ_0)であり、本稿ではこれを $\Delta \tau$ とする。材料 に引っ張り応力 σ を加えた時、 $\tau = \sigma/M$ という関係を介し て、単位長さの転位に加わる力は $\Delta \tau b$ [N/m]で与えられる。



転位が運動するすべり面上に強固な粒子が存在する場合、 転位は粒子間を張り出して前進しようとする。このような転 位の運動様式はOrowan modelと言われている。転位は自ら 縮もうとする性質があるため、粒子間で転位を張り出すため には付加的なせん断応力が必要となる。転位が粒子間を張 り出す様子を模式的にFig.1に示している。すべり面上での 粒子間の平均隙間間隔 λ は、正式には平均自由行程 (Mean Free Path: MFP)と言われており、長さが λ の転位に加わる 力は $\Delta \tau b \lambda$ なので、図 (a)のような状態については、線張力 *T*との釣り合い (2*T*sin $\theta = \Delta \tau b \lambda$)から次式が得られる。

 $\Delta \tau = 2\beta Gb \sin \theta \, / \, \lambda \quad \dots \qquad (2)$

 $\Delta \tau$ は、図 (b) に示すように $\theta = \pi / 2$ となった時に最大とな

る。 $\Delta \sigma = M \Delta \tau$ 、sin $\theta = 1$ と置いて式 (2) を書き換えること によって、次のような粒子分散強化の式が得られる。

 $\Delta \sigma = 2M\beta Gb / \lambda \text{ (Orowan model)} \cdots \text{(3)}$

結晶構造がbccの多結晶フェライト鋼については、M= 2.75、G=80 GPa、b=0.25 nm、 $\beta \Rightarrow 0.5$ という値を代入して、式 (3) は次のように簡略化できる。

 $\Delta\sigma[\operatorname{Pa}] \stackrel{\scriptscriptstyle{\scriptstyle{\doteq}}}{=} 55 / \lambda \quad \dots \qquad (4)$

すなわち、粒子間の平均隙間間隔 λが分かれば粒子分散強化 量 Δ σが簡単に求まるわけである。λについては、すべり面上 での粒子の平均分散間隔Lと平均粒子径 dから次式で与えら れる。

 $\lambda = L - d \quad \dots \tag{5}$

単位面積のすべり面上に存在する分散粒子の数n [個/m²] を"面積数密度"と定義すると、粒子1個当たりの占有面積は 1/nで与えられ、それを半径が (L/2) の円の面積に等しいと すると次式が得られる。

一方、粒子の体積率をf(0<f<1)とすると、"第二相が三次元 的に均一に分布している場合、任意の切断面上に現れる第二 相の面積率は体積率に等しい"という組織学の定理がある。 すべり面上の粒子の平均切断面積は ($\pi/4$) d^2 なので、上記 の定理により、 $f \ge d$ の間には次の関係が成り立つ。

 $f = (\pi / 4)d^2 \times n$ (7)

式 (6) ならびに (7) を式 (5) に代入することにより、最終的 に次式が得られる。

 $\lambda = (4 / \pi)^{1/2} (1 - f^{1/2}) n^{-1/2}$ (8)

つまり、すべり面上の粒子の面積数密度nが大きいほど、ま



Fig.1 Schematic illustration showing the relation between the line tension of dislocation T and the shear forth $\Delta \tau b \lambda$ that is applied to bowing dislocation. $\Delta \tau$, *b* and θ denote the applied effective shear stress, Burgers vector of dislocation and bowing angle of dislocation, respectively.

た粒子の体積率fが大きいほどλの値は小さくなり、粒子分 散強化量は大きくなるわけである。

4 統計学的手法による分散粒子の 体積数密度の見積もり方

粒子の体積率fについては、分散粒子の化学組成や密度な どからその値を決定できる。したがって、すべり面上の粒子 の面積数密度nが分かれば、式(8)により入の値を計算で求 めることができる。"実測した粒子の粒度分布が真の粒度分 布を反映している"という条件が満たされている場合、nの 値は、以下のような統計学的な手法により求めることができ る。N'個の粒子について粒子の直径d_iを測定した場合のデー タ例をTable 1に示す。実測した粒子の平均直径d_a'は次式で 与えられる。

$$d_a' = \sum^{N'} d_i / N'$$
 (9)

上記の条件が満たされている場合、真の平均直径 d_a は d_a 'に 等しいと考えて良い。粒子の形状を球体と仮定すると、直径 が d_i の粒子の体積 v_i は (π /6) d_i^3 で与えられ、測定した粒子 の総体積V'は次式で与えられることになる。

 $V' = \sum^{N'} v_i$ (10)

一方で体積率fの値は分かっているので、V'に対する比をω (=f/V)と定義すると、単位体積中の粒子数N[個/m³]は 次式で与えられる。

 $N = \omega \times N'$

本稿では、Nを粒子の"体積数密度"と言うことにする。粒

No.	Diameter	Volume		
1	d,	V1		
2	d_2	V ₂		
3	d ₃	V3		
4	d_4	v_4		
5	d ₅	v ₅		
•		•		
•	•	•		
•	•	•		
•	•	•		
i	d _i	\mathbf{v}_{i}		
•	•	•		
•	•	•		
•	· ·	•		
N'	d _{N'}	$v_{N'}$		
	$\sum^{N} d_i$	$\sum^{N'} v_i$		

Table 1 Example of data list on the particle diameter d_i .

子の体積数密度Nが決まれば、以下に述べる要領で、すべり 面上の粒子の面積数密度n [m/m²] を求めることができる。 直径が d_i の粒子が一つのすべり面で切断される確率は (d_i /1) なので、すべり面上の粒子の面積数密度nは次式で与え られる。

一方、粒子の平均粒子径daは次式で定義されている。

 $d_{a} = \sum^{N} d_{i} / N^{\dots}$ (13)

したがって、式 (12) と式 (13) より、次のような関係式が得 られる。

すなわち、粒子の体積数密度Nに平均粒子径d_aを掛けた値が 面積数密度nに相当するわけである。析出物の粒子径測定は 手間がかかるが、Image J⁴⁾などの解析ソフトを利用すると便 利である。

5 粒子分散強化に関する計算値と 実験値の比較

析出反応を利用して第二相を分散させた例として、ここで はFe-0.194mass % C-0.96mass % V合金について紹介する。 CとVの原子量はそれぞれ12.0107と50.9415なので、VCの 炭素含有量は19.08%である。すべてのCがVC炭化物(密 度:5.48g/cm³)を形成するために消費されていると仮定す ると、フェライトの密度(7.874g/cm³)との関係から、粒子 の体積率は0.01455と見積もられる。VC粒子の形態は球状で あり⁵⁾、313個の粒子について電子顕微鏡を用いて計測した 粒子径の粒度分布をFig.2に示す。析出反応を利用した場合、



Fig.2 Size distribution of VC-precipitates in a ferritic steel (Fe-0.194%C-0.96%V alloy) .

粒度分布は、この図に示すような対数正規分布を呈すること が多いが、分散粒子がオストワルド成長を起こすようになる と次第に正規分布へ移行する⁶。ここに示した例では、計測 した粒子の総体積V'は1.087×10⁻²⁰m³であった。したがって、 式(11)の係数ωは1.339×10¹⁸となり、粒子の体積数密度N は4.190×10²⁰個/m³と見積もられる。平均粒子径は36.3 nm なので、式(14)に基づいてすべり面上の粒子の面積数密度n を計算すると、1.521×10¹³個/m²という値が得られる。この 値を式 (8) に代入して、λ = 254.4 nm という結果が得られ、 これを式(3)に代入して、粒子分散強化量は約216MPaと見 積もられる。 後述するように本鋼の摩擦力は71.0 MPaなの で、降伏応力は約287 MPaになると予想される。実際に引っ 張り試験で得られた公称応力-ひずみ曲線をFig.3に示す。 引っ張り試験で得られた降伏応力は約290 MPaであり、計算 値とほぼ一致している。計測する粒子の数が多いほど解析精 度は高くなるが、時間的な制約から計測数にも限界がある。 計測数の妥当性については、"粒度分布を滑らかな対数正規 分布や正規分布で近似できるか否か"で一応判断できるが、 計測数を増しながら λ の値を計算し、その値が一定値に収束 したことで評価すると良いであろう。

過飽和固溶体からの析出反応を利用する場合、析出物の体 積率を10%程度にまで大きくすることは困難であるが、粉末 冶金的な方法を用いると多量の硬質粒子を分散させた鋼を製 造できる。製造方法については省略するが、著者らは、粉末 冶金法で製造したTiO₂粒子分散鋼、ならびにFe₃C析出鋼に ついても分散粒子の粒度分布を調査している⁶⁾。フェライト 鋼の摩擦力 σ_0 は、固溶した侵入型元素 (C+N)⁷⁾ や置換型元 素⁸¹⁰⁾の影響を受けて変化するが、20~25℃で10⁴/s程度の ひずみ速度という条件下では、おおよそ次式で見積もること ができる。ただし元素量は質量%である。



Fig.3 Nominal stress-strain curve in a ferritic steel containing VC precipitates (Volume fraction ; *f*=0.01455).

$\sigma_0[MPa] =$	50+4500(%C+%N)+720(%Be)+155(%Si)
	+114(%Ti)+61(%Al)+60(%Mn)
	+40(%Mo)+42(%Ni)+24(%W)
	+21(%V)+14(%Co)+10(%Cr)
•••••	

著者らがこれまでに使用した鋼の化学成分から見積もった 摩擦力の値をTable 2に示す。摩擦力の見積もりにおいて注 意すべきことは、元素の含有量ではなく固溶量を採用せねば ならないことである。例えばVC steelの場合、Vの含有量は 0.96%であるが、0.82%のVはVCの形成に使用されているた め、固溶しているVの量は0.14%と見積もられる。当然、炭 素はすべてVCを形成するために消費されているので、固溶 炭素量はゼロと見做してよい。

Fig.4は、上記のVC析出鋼も含めて、計算で見積もった λ の値と引っ張り試験で求めた0.2%耐力の関係を示す。な お、摩擦力については、Table 2で示した値をプロットしてい る。いずれにせよ摩擦力を σ_0 [MPa] とすると、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ [MPa] についてはいずれも次式で与えられることが分かる。

 $\Delta \sigma_{0.2} \lceil MPa \rceil = \sigma_0 + 55 / \lambda [\mu m] \dots (16)$





上式で粒子分散強化量を与える係数は式(4)と同じであり、 この結果は、転位の線張力係数に関して $\beta \doteq 0.5$ という設定 が妥当なことを示唆している。ただし、 $\beta \doteq 0.5$ という関係 は、転位密度が低い場合にのみ成り立ち、転位密度が高いマ ルテンサイト鋼などには適用できないので注意が必要であ る。 β の値に及ぼす転位密度や転位分布の影響については、 今後の検討課題として残されている。

6 Orowan model が成立する臨界 粒子径の見積もり

分散粒子の体積率fが一定であれば、粒子径が小さいほど 粒子分散強化量は大きくなる。また、平均粒子径は同じで あっても、粒度分布の分布幅が狭いほど粒子の体積数密度Nは大きくなるので、粒子分散強化量は大きくなる。ここでは、 現象を簡略化するために、"すべての分散粒子の大きさが同 じ"という理想状態を仮定して、粒子の大きさと粒子分散強 化量の関係を説明する。粒子の直径を d_p とすると、粒子1個 の大きさは (π /6) d_p^3 なので、理想状態での粒子の体積数密 度 N_t は次式で与えられる。

$$N_t = 6f / (\pi d_p^{3}) \dots (17)$$

ちなみに、f= 0.01455、 d_p = 36.3nm としたとき、 N_t = 5.810× 10²⁰ [個/m³] という値になるが、前述のように、粒度分布が ある場合にはN= 4.190×10²⁰ [個/m³] という結果が得られ ている。 N / N_t を分散効率として定義すると、Fig.2に示した 試料の分散効率は0.72ということになる。粒度分布の幅が狭 いほど分散効率は高くなるため、分散粒子の体積率が同じで あってもより高い強度が期待される。

理想状態を想定した場合、すべり面上の粒子の面積数密度 n_t については、 $n_t = d_p \times N_t$ で与えられるので、次式が成立する。

 $n_t = 6f / (\pi d_p^2)$ (18)

式 (18) を式 (8) に代入することで d_p と λ の関係が得られ、 λ を式 (16) に代入することにより、 d_p と $\sigma_{0,2}$ の関係を求める ことができる。f=0.01として計算した結果をFig.5に示す。 ここに示した値は、あくまでも粒度分布が全くない状態を想

Table 2 Chemical composition (mass%) and the friction stress ; σ_0 estimated by Eq. 15.

Steel	С	Si	Mn	Ni	Cr	V (Solute V)	σ_0 [MPa]
Fe ₃ C steel	0.16	0.45	0.47	0.5	0.4	0	173.0
TiO ₂ steel	0	0.18	0.45	0	0	0	104.9
VC steel	0.194	0.08	0.09	0	0	0.96 (0.14)	71.0



Fig.5 Effect of particle size d_{ρ} on the yield stress σ_{γ} in ferritic steel. Friction stress is shown by the broken line (50 MPa).

定して得られた理想強度であって、粒子分散強化で期待され る最大値と考えて良い。興味深い点は、粒子の大きさが0.1µm 以上ある場合には粒子分散強化の影響が小さいということで ある。言い換えれば、粒子分散強化を期待する場合、分散粒 子の大きさは数十nmレベルにまで小さくしなければならな い。Orowan modelが成立する条件下では、粒子の大きさが 小さいほど粒子分散強化量が大きくなるが、粒子の大きさが あまりにも小さくなりすぎると、転位によって粒子がせん断 されてしまうという事態が生ずる。以下、Orowan modelが 成立するための臨界粒子径について検討する。

転位が粒子に及ぼす力の最大値は2*T*(=2β*Gb*²)である。 一方、すべり面上で直径が*d*の粒子をせん断するのに要する せん断力*F*は次式で与えられる。

 $F = \tau^* b_n d$ (19)

ここで τ^* は粒子のせん断強度であり、粒子の硬さに比例する。 b_p は粒子を構成する物質内での転位のBurgersベクトルであり、格子定数が母相とほぼ等しい場合には $b_p = b$ と考えて良い。転位で粒子がせん断される臨界粒子径を d^* とすると、 $2\beta Gb^2 = \tau^* b_p d^*$ という関係が成り立つので、 d^* を与える式として次式が得られる。

 $d^* \doteq 2\beta Gb / \tau^* \tag{20}$

 τ^* の値については詳細なデータはないが、硬さの1/3が引っ 張り強さに相当し、引っ張り強さの約1/3がせん断応力に対 応するという経験則から、ここでは硬さの1/9の値を τ^* とし て採用する。例えば、セメンタイトのビッカース硬さは約13.1 GPa-HVなので¹¹⁾、 τ^* の値は約1.46 GPaと見積もられ、この 値を式 (20) に代入して $d^* = 13.7$ nmという結果が得られる。 つまり、鉄鋼材料でセメンタイトを分散粒子として利用する 場合、粒子径が13.7 nm以上でなければOrowan modelが成 立しないわけである。硬さが異なる様々な炭化物¹²⁾について 同様にして求めた臨界粒子径の値をFig.6に示す。30 GPa-HV



Fig.6 Relation between the critical particle size *d** and Vickers hardness *HV* in carbides.

程度の硬さを有するTiCを利用した場合には臨界粒子径は約6 nmと見積もられ、粒子の体積率が同じであっても、セメン タイトを利用した場合に比べて遥かに高い強度が期待され る。ただし、ここに示した臨界粒子径はあくまでも大雑把な 仮定に基づいて得られたものであり、炭化物のせん断強度に ついては今後詳細な調査が望まれる。

平均自由行程λについては、すべり面上の粒子の数密度*n*の関数として式(8)で与えられるが、式(7)を式(8)に代入 することにより、*fをd*の関数として次のように表すことがで きる。

 $\lambda = (f^{-1/2} - 1)d$ (21)

係数 $(f^{-1/2} - 1)$ は、分散粒子の体積率で決定される値であり、 本稿ではこれを MFPパラメーター K_f ということにする。 K_f を用いて式 (21)を書き換えると次のようになる。

すべり面上に存在する粒子をせん断する際の抵抗力は式 (19) で与えられ、その抵抗力が、長さがλの転位に加わって いる力Δτbλと釣り合っていると考えると次式が得られる。

このように、転位が分散粒子をせん断しながら運動する様式 を Cutting model という。析出物と母相の格子定数に差はほ とんどないものと仮定し、 $b_p = b$ と置いて式 (22) を式 (23) に代入することで次式が得られる。

引っ張り応力で評価した場合には、粒子分散強化量Δσは、

Taylor因子を*M*として次式で与えられることになる。多結晶のフェライト鋼について強化量を見積もる場合、*M*=2.75と置けばよい。

 $\Delta \sigma = M \tau^* / K_f (\text{Cutting model})$ (25)

すなわち、分散粒子が転位でせん断される場合、粒子分散強 化量は粒子の強度 τ^* と体積率fにのみ依存し、粒子の大きさ には依存しないという結論が得られる。一例としてセメンタ イトの体積率が1% (f=0.01)という場合を例に挙げると、 K_f =9、 τ^* =1.46 GPaなので、 $\Delta \sigma$ の値としては約446 MPa という結果が得られる。つまり、セメンタイト粒子を1%分 散させたフェライト鋼における最大降伏応力は、摩擦力(50 MPa)を加算して約496 MPaと見積もることができる。

以上のように、"分散粒子が転位でせん断される場合には 降伏応力は粒子径に依存しない"と言えるが、これは、分散 粒子の粒子径が臨界粒子径よりわずかに小さい場合に成立す る。前掲Fig.1で示したように、本来、転位は粒子を迂回して 進もうとするが、粒子が臨界粒子径以下の大きさの場合、転 位の張り出し角θがある臨界値に達した段階で転位による粒 子のせん断が始まる。ここでは、その張り出し角を限界張り 出し角θ、ということにする。θ、の値は、粒子径が大きいほど 大きくなり、粒子径が臨界粒子径の大きさに達した段階でπ /2になる。ここで問題となるのは、θ。の値によって転位と分 散粒子の相互作用の仕方が変わることである。Fig.7は、θ_cの 値が十分に大きい場合 (a) と小さい場合 (b) について、転位 と分散粒子の相互作用の仕方を模式的に示している。
θ,の値 が十分に大きい場合には、すべり面上の粒子が効率的に転位 をピン止めするため、図(a)のようにλが転位のピン止め間 隔に相当すると考えて良い。しかし、θ。の値が小さい場合、 図(b)に示すように、転位のピン止め間隔は λよりはるかに 大きくなることが予想される。このような場合には、分散粒 子による転位のピン止めが効率的に働かないため、降伏応力 は、式 (25) で得られる値よりはるかに小さくなる。

8 まとめ

析出強化鋼の場合、溶体化処理した材料を出発材として、 時効処理によって析出反応を起こさせる。その際、粒子の大 きさは、小さい方から大きい方へ連続的に変化していく。析 出強化を利用した場合の降伏応力の変化をFig.8に模式的に 示す。ここでは、析出物の体積率はすべて同じで、粒子径の みが次第に大きくなっていくものと仮定する。析出物の大き さが小さすぎると、上述のように分散粒子が転位のピン止め に効率的に働かないために粒子分散強化量はそれほど大き くないが、分散粒子が大きくなるにつれて転位のピン止め に寄与する粒子の数が増加し、降伏応力は次第に大きくなる (Stage 1)。分散粒子の大きさが十分に大きくなって転位のピ ン止め間隔がλと等しくなると、降伏応力は粒子の大きさに



Fig.8 Change of yield stress σ_{v} as a function of particle diameter *d*.



Fig.7 Schematic illustration showing the effect of pinning strength by dispersed particles on a moving dislocation.

依存せずに一定値となる (Stage 2)。Stage 1とStage 2につ いては、転位と分散粒子の相互作用の仕方が異なるだけで、 粒子分散強化のメカニズムはCutting modelに基づいてい る。そして、分散粒子の大きさが臨界粒子径を上回ると、粒 子分散強化のメカニズムはOrowan modelに移行し、粒子径 に逆比例して降伏応力は小さくなっていく (Stage 3)。Stage 2において最大強度が実現されるが、転位によって分散粒子 がせん断されると局所的な不均一変形が誘発され、延性や靭 性が低下してしまうといった問題が生ずるために、Cutting modelに基づいた強化機構は利用すべきではない。実用材料 では、Stage 3の領域において、粒子径が臨界粒子径に近い状 態で使用され、分散粒子の粗大化に伴う強度低下は、一般的 に"過時効軟化現象"として知られている。

実用材料の熱処理では、分散粒子の体積率が次第に増大し ながらFig.7に示したような変化が起こり、材料によっては、 Stage 3の段階に至っても析出反応が完了しない場合もある。 摩擦力については、すべての合金元素を固溶した状態で最大 となり、析出物が形成されると摩擦力の値は連続的に低下す る。粒度分布が降伏応力に顕著な影響を及ぼすことは前述の 通りであるが、粒子の分布状態の均一性も降伏強度を左右す る一因となる。とくに、結晶粒界に析出した粒子は、粒子分 散強化に寄与する析出物の有効体積を減少させるので注意が 必要である。

参考文献

- 1) 高木節雄, 土山聡宏: 鉄と鋼, 104 (2018), 117.
- 2) G.Y.Chin and W.L.Mammel : Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), 1400.
- 3) K. Aono, K. Kitajima and E. Kuramoto : Scr. Metall., 14 (1980), 321.
- 4) Image J, http://rsb.info.nih.gov/ij/, (accessed 2019-09-30)
- 5) Y.Imanami, M.Murakami, N.Nakada, T.Tsuchiyama and S.Takaki : ISIJ Int., 49 (2009), 1225.
- 6)北浦知之,飛鷹秀幸,土山聡宏,高木節雄:鉄と鋼,91 (2005),796.
- 7) A. Cracknell and N.J. Petch : Acta Metall., 3 (1955), 186.
- C. E. Lacy and M. Gensamer : Trans. ASM, 32 (1944), 88.
- 9) W.B.Morrison and W.C.Leslie : Metall. Trans., 4 (1973), 379.
- (19) 矢島悦次郎ら:若い技術者のための機械・金属材料, 丸善, (1995)
- 11) 梅本実, 土谷浩一: 鉄と鋼, 88 (2002), 117.
- Japan New Metals Co. Ltd., www.jnm.co.jp, (accessed 2019-07-31)

(2019年9月30日受付)