

特別講演

□第179回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演

鉄鋼のナノクラスタリング・析出制御による高強度化

Strengthening of Steels with Nanoscale Clustering/Precipitation



*脚注に略歴

古原 忠
Tadashi Furuhashi
東北大学
金属材料研究所
教授

1 はじめに

析出強化は、アルミニウム、銅、マグネシウムのような同素変態のない軽金属において結晶粒微細化強化とともに最も重要な強化機構である。鉄鋼においても、添加元素の固溶限が低いフェライトが主相である薄鋼板、焼戻しマルテンサイトを用いる機械構造用鋼やマルエージング鋼などの高合金鋼、高温強度を要求されるフェライト系耐熱鋼などで、析出物利用による高強度化が広く用いられる¹⁾。

マイクロアロイング元素として知られるTi, Nb, Vなどは、強炭化物生成元素としてフェライト相中の固溶炭素と結合して微細な合金炭化物を形成する^{2,3)}。また、内部窒化現象を通じて微細な合金窒化物を形成することで大きな表面硬化をもたらす⁴⁾。著者らのグループは、鉄鋼の高強度化で近年注目される合金炭窒化物のナノ析出におよぼす合金元素の影響について、低合金鋼のバルク材の高強度化と表面硬化の両面から系統的な検討を行い、準安定な元素クラスタリングの重要性を見出している^{5,8)}。本稿では、フェライト母相中のクラスタリング・析出の事例と特性への影響について解説する。

2 低合金フェライトの内部窒化における合金窒化物析出とその前駆現象

窒化物の析出は、鉄鋼のバルク材として窒素を意図的に添加することが容易ではないため、薄鋼板の集合組織制御やオーステナイトの粒成長抑制、微量窒素添加による炭窒化物

制御などが主で、炭化物ほど広く利用されない。しかしながら、例えば、高窒素鋼は、オーステナイト系合金として高強度・高延性・高耐食性を兼備するなど、優れた特性が見込まれることから、窒素利用の拡大が今後の鉄鋼材料開発で望まれる。

窒化処理は浸炭とともに鉄鋼の代表的表面硬化熱処理の1つである。動力伝達装置部品である歯車、ベアリング等では高い接触疲労強度が要求され、面圧強度を高める手段として浸炭や窒化、ショットピーニングなどの表面硬化が通常実施される。フェライトあるいはマルテンサイト鋼の窒化における硬化の主要因は、鉄窒化物および合金窒化物による析出強化である。Table1に鉄中で析出する種々の窒化物を示す⁴⁾。窒化物生成傾向の強い合金元素が添加された鉄合金では、表面には、Fe-N 2元素で平衡相として存在する鉄窒化物 (hcp ϵ -Fe₂Nやfcc γ' -Fe₄N) からなる外部窒化層が生成し、その内部には種々の合金窒化物が生成する。鋼材内部での γ' や準安定相 α'' -Fe₁₆N₂の析出も起こるが、これらのサイズ/数密度は粗く、硬化への寄与は小さい。フェライト中で微細分散する代表的な合金窒化物としては、B1型構造を持つTiN, VN, CrNがある。AlNは平衡相としては六方晶系(ウルツ鉱型)の構造を示すが、窒化中には主として準安定相なB1型構造を持って析出する。また、強窒化物生成元素であるTi, Vを添加したフェライト合金では、単原子層厚さの準安定クラスター析出がB1型平衡相生成の前駆段階として起こる⁹⁾。

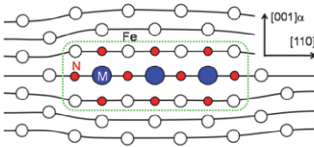
* 1985年京都大学工学修士、1989年カーネギーメロン大学 Ph.D (金属工学・材料科学)の学位を取得後、同年京都大学工学部金属加工学科助手、1997年同工学研究科材料工学専攻助教授を経て、2005年東北大学金属材料研究所教授に就任、現在に至る。

Fig.1は、種々の置換型元素を添加したFe-s二元フェライト合金の窒化材における表面硬度の深さ方向に対する変化と、硬化層中の析出物の高分解能電顕像¹⁰⁾である。準安定クラスターが生成するTi, Vを添加することによる硬度上昇は、安定相であるB1型窒化物が生成するCr添加材よりも著しく大きい。一方、Al添加したフェライト材はほとんど硬化しないが、マルテンサイト鋼では硬化は急速に起こる¹¹⁾。これは、AlNは転位上に析出しやすく、転位密度の低いフェライトでは析出が遅いためである。

窒化で見られる単原子層の合金元素-窒素クラスターは、フェライト母相と同じ構造を持つ準安定相であるが、その形成の素過程はフェライト中でのNおよびs原子が濃化した領域と欠乏した領域への二相分離であると考えられる^{10,12)}。Fig.2 (a) は、このようなクラスター生成条件を示したFe-s-N三元系フェライトの自由エネルギー曲面図の模式図であ

る。N-s間に強い引力相互作用が働くと、Nおよびsが濃化した固溶体が安定化されることで、FeとN-sを通る組成断面で自由エネルギーに上に凸の屈曲が生じ、二相分離が起こる可能性がある。(b) はThermo-Calcを用いてFe-Ns断面におけるフェライトの自由エネルギーを計算した結果である。Fe-Ti-N系、Fe-V-N系では実際に上に凸の屈曲が現れるのに対して、Fe-Al-N系では下に凸であり二相分離が熱力学的に起こらないことが示唆される。しかし、もともと固溶限が低いフェライトについて高濃度に溶質元素を含む自由エネルギー

Table1 Various nitrides which precipitate in iron⁴⁾.

鉄 窒化物	ε -Fe ₂₋₃ N(hcp) γ' -Fe ₄ N(fcc) α'' -Fe ₁₆ N ₂ (bct)
合金 窒化物	fcc (B1-type) : TiN, VN, CrN, AlN fct : θ -MnN _{0.9} , η -Mn _{0.6} hex: AlN(Wurzite) (α, β)-Si ₃ N ₄ , Cr ₂ N(hcp)
準安定 クラスター	Fe ₂ MN ₃ (bcc) 

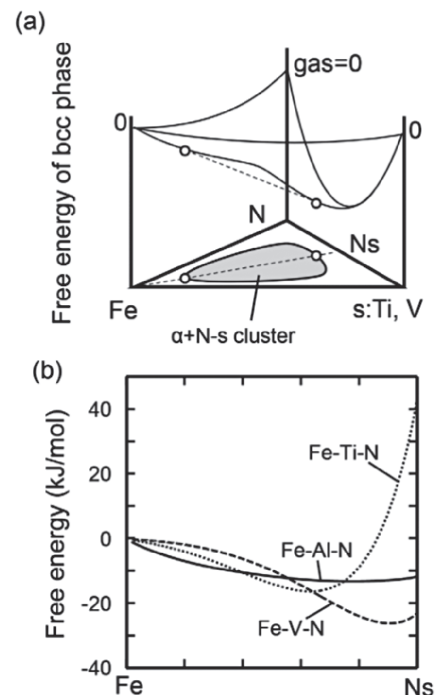


Fig.2 Thermodynamic stability of alloy nitrides and N-s clusters, (a) schematic illustration of free energy surface of bcc phase in Fe-s-N ternary system, (b) free energy curves of bcc phase along the Fe - Ns line in Fe- (Ti, V, or Al) systems at 823K¹²⁾.

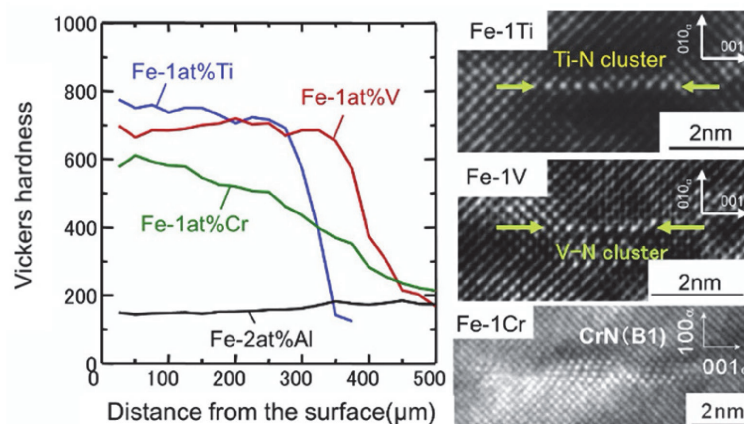


Fig.1 Hardness-depth profiles and HRTEM images of nano-sized cluster/nitride precipitated in Fe-s binary ferritic alloys nitrided at 823 K^{8,10)}.

を経験的な熱力学計算により適切に評価できているかどうかは疑問である。このような原子のクラスタリング現象は、炭素や窒素の転位の固着によるひずみ時効とも深く関わるものである。ひずみ時効現象はLeslieの教科書¹³⁾に詳しくまとめられているが、置換型元素sが添加された合金では原子対の形成段階からi-s相互作用が関与する。したがって、希薄合金における元素間相互作用の実験的測定や第一原理計算熱力学を用いた新たな理論的検証が必要である。

Numakura¹⁴⁾はフェライト希薄合金における侵入型溶質元素(i)のスノーク緩和におよぼす置換型溶質原子(s)の影響および、i元素の固溶度のs濃度依存性を調べ、フェライト中のi-s相互作用を系統的かつ定量的に評価した。その結果では、周期律表でFeよりも左側の元素(V, Cr, Mn)は、Feから離れるほどNに対する引力相互作用が強くなるのに対して、右側にある元素(Ni, Al, Si, P)は相互作用が小さいか、反発の相互作用を有することが示されている。一方で、C-s間相互作用はNに比べて小さく、周期律表でFeよりも左側の元素でも、強い引力相互作用は示さない。詳細は原著論文¹⁴⁾および前述の解説⁸⁾を参照していただきたい。最近、TiやNbとNの相互作用についても、Vと同等もしくはそれ以上の引力相互作用を有することが明らかとなっている¹⁵⁾。著者らは、浸窒焼き入れ処理で作製したMo, Cr添加合金での窒素マルテンサイトの焼戻し挙動を調べ、焼戻し初期に単原子層厚さの準安定クラスターが生成した後、時効の進行によってB1型窒化物に遷移することを見出している¹⁶⁾。これらの結果より、窒化時に準安定N-sクラスターを形成する元素は、原則的にNに対して強い引力相互作用を有することが言える。

現在、相安定性や溶質相互作用、粒界や界面の構造の評価に第一原理計算が広く利用されるようになってきている。大谷らは、第一原理計算に基づくクラスター展開法を用いて、種々の3元系の相安定性を系統的に評価している¹⁷⁾。その中では、クラスターサイズと配列の自由度を持たせることで、同じ組成であっても規則性の異なる固溶体の自由エネルギーを評価することができる。Table1のような準安定クラスターはNとs原子がフェライトの{001}面内で規則配置をしていることから、クラスター生成の検討においても種々の規則構造を考慮した固溶体の安定性評価が重要である。榎木ら¹⁸⁾は、Fe-N-s合金に含まれるN, s原子の数や配置を変えた第一原理計算により得られた各種規則構造のエネルギーを再現するように、種々の溶質原子数からなるクラスターの有効クラスター相互作用を決定した。さらに、クラスターの体積を最もエネルギーが安定となるよう緩和させた場合と純鉄と同じとする体積緩和の両方についてモンテカルロシミュレーションを行い、体積緩和条件では球状クラスターが形成するのに対して、体積緩和なし条件では実験で見られた{001}面に沿っ

た単原子層のTi-Nクラスターが形成されること、弾性的効果が板状クラスター生成には大きく影響することを明らかにしている。上杉ら¹⁹⁾は、フェライト中の一つのs原子と複数個のN原子からなるクラスター中の相互作用エネルギーを第一原理計算により評価している。その結果、N-Ti, N-Vクラスターの場合にはN原子数の増加にともなってN-s引力相互作用が単調増加するのに対して、N-Al間には最初反発の相互作用が働くが、N原子数がある程度増えると相互作用が引力型に転じることを見出している。これはTi, V添加材ではクラスター成長がAl添加材よりも容易であることも定性的に一致している。

Fig.1に示した通り、Alの単独添加ではフェライト相の窒化処理による強化を行うことは困難である。しかしながら、Alとともにクラスターや窒化物を均一に生成させる元素を複合添加すると、AlNの均一分散化による硬化の増大が期待される²⁰⁾。Fig.3(a)は、Fe-1.9Al-0.1Ti合金における溶質元素分布の3DAP解析結果¹²⁾を示すが、Tiを0.1%微量添加しただけでAlNの微細析出が顕著に起こることがわかる。(b)にAlと複合添加元素の総添加量を2mol%に保って、Fe-Al合金にTi, Vを添加した場合の表面硬度を示す。Ti, Vの微量複合添加がAlNの微細析出を誘起して著しい表面硬化を達成することが明らかである。今後の鉄合金のクラスタリング制御において、元素種の異なるs原子が混在した多体クラスターにおけるN-s相互作用の解明も重要な課題である。また、ここでは内部窒化層における微細析出の事例について述べたが、

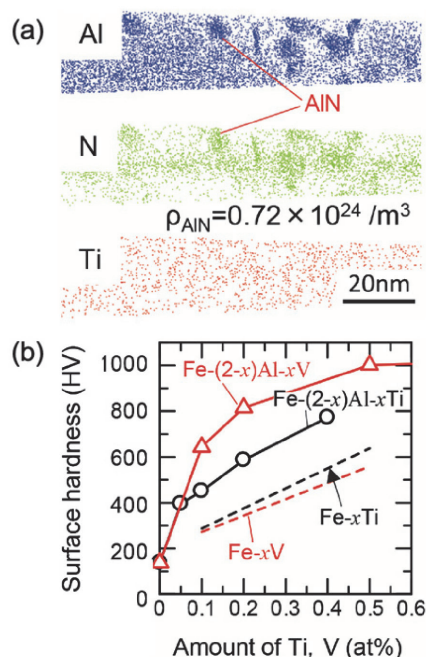


Fig.3 (a) 3D atom maps of Al, N and Ti in Fe-1.9Al-0.1Ti near the surface, and (b) variations of surface hardness with Ti or V addition to Fe-Al alloys. Both are nitrided at 823K for 16 h¹²⁾.

機械構造用部品の窒化処理においては、鉄窒化物からなる表面層（外部窒化層）の組織も、耐摩耗性、摺動性、耐食性などの点から重要である。合金設計による外部窒化層の制御指針についても、著者らの最近の論文²¹⁾を参考にされたい。

3 フェライト鋼における合金炭化物の相界面析出と高強度化

はじめに述べたように、炭化物生成傾向の強いTi, V, Nbなどのマイクロアロイ元素を含む鉄合金マルテンサイトに焼戻しを行うと、炭化物が微細析出することで二次硬化が起こることがよく知られている。著者らのグループも、Ti, V, Nbを添加した低炭素マルテンサイト鋼の焼戻しにおいて、転位の回復抑制と微細炭化物の生成が、軟化抵抗および二次硬化の

要因であることを最近報告している²²⁾。一方、マイクロアロイ元素を添加した低炭素低合金鋼において、熱間圧延後のフェライト・パーライト変態中にフェライト/オーステナイト界面で合金炭化物の析出が起こる相界面析出²³⁾が以前より知られている。自動車などの機械構造用部材に用いられる非調質中炭素鋼でも、熱間鍛造後のフェライト/パーライト変態時の相界面析出を高強度化に利用している²⁴⁾。近年の制御鍛造を利用した非調質鋼の高強度化プロジェクト²⁵⁾でも、合金設計と鍛造/冷却プロセス制御から微細組織と材質予測の一貫予測モデリングまで行われるとともに、相界面析出を利用した優れた高強度-高延性を示す自動車用低炭素フェライト薄鋼板も実用化され²⁶⁾、この特異な析出現象が注目されている。

Fig.4 (a) は、低炭素鋼フェライトにおけるTiCの相界面析出組織の事例²⁷⁾である。フェライト変態時の界面で周期的に核生成が起こることで、TiCがシート状に分布して析出している。(b) にTiCあるいは(Ti, Mo)Cのサイズと析出強化量との関係を示すが、析出物のサイズが微細なほど降伏強度は高く、バイパス型の強化機構が働いていることがわかる。(c) および(d) は、相界面析出材を引張変形した時に導入された転位組織のTEM写真である。TiCが転位運動の障害となって働くことで、フェライト母相中に転位ループが形成されており、炭化物粒子の平均半径は極めて微細であるにも関わらず、粒子は切断されずに転位に対する強い障害として働いていることが示唆される。このようなナノサイズの合金炭化物の析出による強化量は、Ashby-Orowanの式で概ね説明できる^{27,28)}。

$$\sigma_{cal, Ashby-Orowan} = \frac{0.8MGb}{2\pi\sqrt{1-\nu}L} \cdot \ln\left(\frac{x}{2b}\right)$$

(M: テイラー因子, G: 剛性率, ν : ポワソン比, x: すべり面上での平均粒子断面直径, L: 平均粒子間距離, b: バーガースベクトルの大きさ)

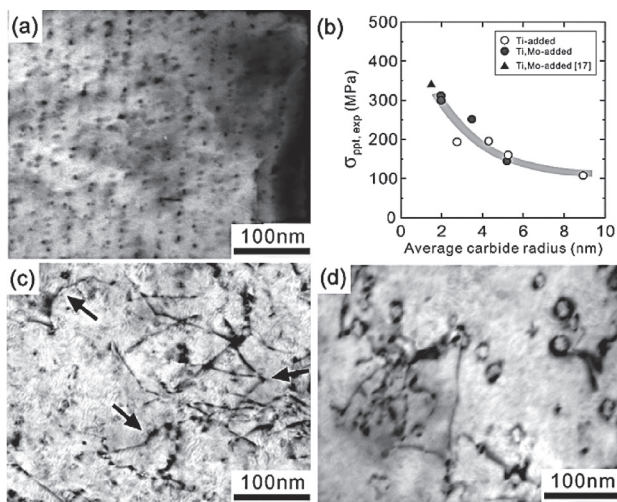


Fig.4 Microstructure and strengthening by interphase precipitation of TiC in a Ti-added low carbon steel²⁷⁾. (a) Bright field TEM of isothermally transformed at 973K for 0.5h, (b) Precipitation strengthening determined as a function of average carbide radius. Bright field TEM after deformed in tension. (c) 700°C 0.5 h, 1% deformed, (d) 700°C 48 h, 10% deformed.

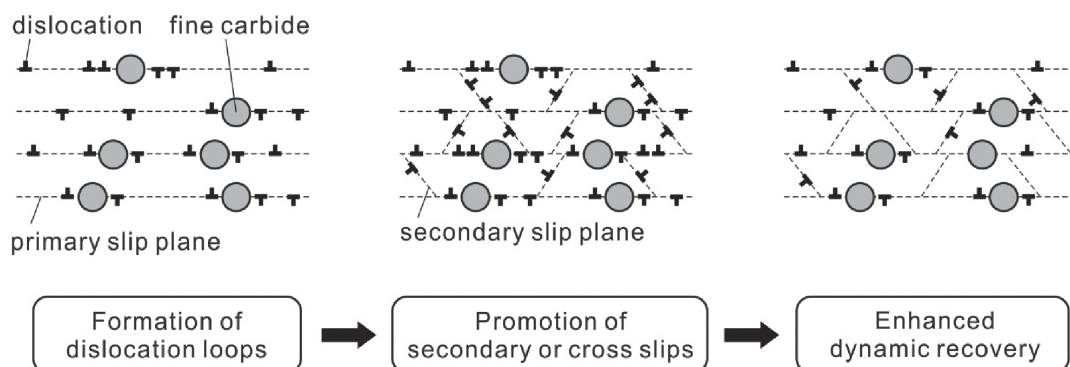


Fig.5 Schematic illustration showing the change in dislocation structures during deformation of samples with a dispersion of fine carbides²⁷⁾.

ナノスケールの相界面析出が起こることで優れた強度—延性バランスが得られるが、Fig.5はフェライトの加工硬化における炭化物の役割を模式的に示したものである²⁷⁾。ナノ炭化物は、転位の移動の障害になることで降伏強度を上げ、オロワングループを残すことで加工硬化を向上させる。一方で、析出物の間隔は数十nmレベルであることから、均一に転位が分布する。変形の進行に伴って近接する転位ループ間での動的回復が促進されるため、マイルドな加工硬化状態を達成できる。理想的には高強度と大きな均一伸びに加えて、居所的に變形が集中せずボイド形成が抑制されることで優れた局部延性が期待される。加工硬化が大きいフェライト+マルテンサイト二相鋼では、均一延性は大きい局所延性に欠ける傾向がある。しかしながら、フェライト相を相界面析出で強化すると、構成相間の強度差が小さくなり、ボイド生成が抑制されるため、高強度で延性も向上する。著者らも相界面析出と構成相の結晶粒微細化により、強度—延性バランスが向上することを確認した^{29,30)}。

相界面析出を利用した高強度化には、炭化物の微細分散化が必須であるが、析出サイトであるフェライト/オーステナイト界面構造が主要制御因子の1つとなる。Fig.6は、相界面析出における炭化物シート形成の結晶学についてHoneycombe²³⁾がまとめたものである。(a)ではフェライトがオーステナイトに対してK-S関係を持つ界面にレッジ構造が形成され、整合性が良く移動しにくいテラス界面上で炭化物の核生成が起こり、非整合で移動しやすいライザー界面がその上を掃くことによって、炭化物のシート状での分散がフェライト内に取り込まれるモデルである。一方(b)は、移動度の大きい非整合界面に炭化物が核生成することで、界面がピン留めされた結果シート状の分散が形成され、粒子間の界面が張り出した後さらに炭化物の核生成によるピン止めが

起こるという現象を繰り返すモデルである。どちらのモデルも観察に基づいて提案されたものである。

しかしながら、相界面析出が起こるV添加中炭素鋼でのフェライト成長は、ランダムな方位関係を持つ界面側で優先的に起こることが、EBSD解析より明らかとなっている³¹⁾。Fig.6(c)は、V添加低炭素鋼フェライト組織について、種々の方位関係を持つ界面が移動した後VC析出分布を示す3DAP測定結果³²⁾である。K-S関係からのずれが大きいほどVC析出が高密度に起こるのに対して、ほぼK-S関係を満たすウィドマンステッテンフェライトの界面ではVC析出がほとんど見られない。その理由は、方位関係のずれが大きいほど界面エネルギーが高く核生成に有利であるとともに、成長時に界面でV偏析が起こりやすいためである。著者らは、界面性格を同定した上で界面近傍でのVC析出組織の3DAP測定とナノインデンテーションによる硬度測定を組み合わせることで、整合性の悪い界面での高密度のVC析出が高硬度化に寄与することを明らかにしている³³⁾。これより、相界面析出を用いた高強度化において、フェライト相変態の結晶学的制御が重要であることが示唆される。

析出の過飽和度は析出制御における最重要因子であるが、相界面析出は析出サイトである界面での過飽和度に支配されることから、界面付近の元素分布が重要である。また、移動界面での核生成にはフェライトの成長速度が関係するが、成長速度は界面構造(界面易動度)と変態の過飽和度で決まる。以上の通り、相界面析出は、相互に依存するこれらの因子が関与した大変複雑な現象である³⁴⁾。Fig.7は、種々のマイクロアロイ元素添加鋼において合金成分と変態温度を変化させた場合の、相界面析出したMCの分散状態と界面での過飽和度の関係を示したものである³⁵⁾。過飽和度が大きいほど、すなわち元素添加量が大きく変態温度が低いほど、析出物の数密

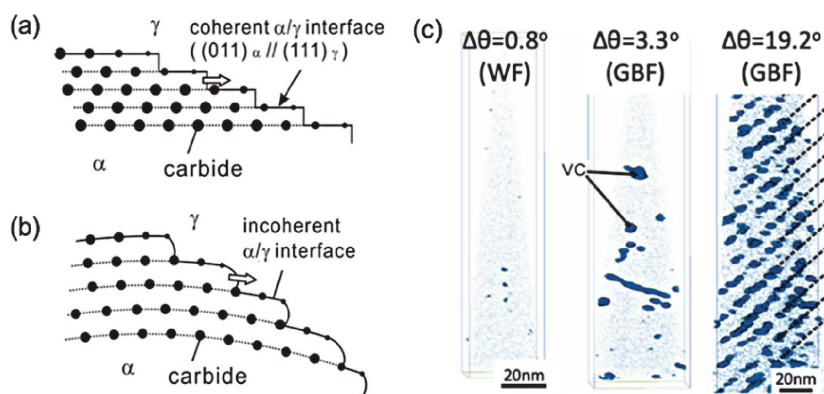


Fig.6 Representative models of interphase precipitation crystallography²³⁾. (a)edge model and (b)quasi-edge model. (c)V atom map showing VC distribution for various angular deviations of ferrite/austenite orientation relationship from the K-S one³²⁾.

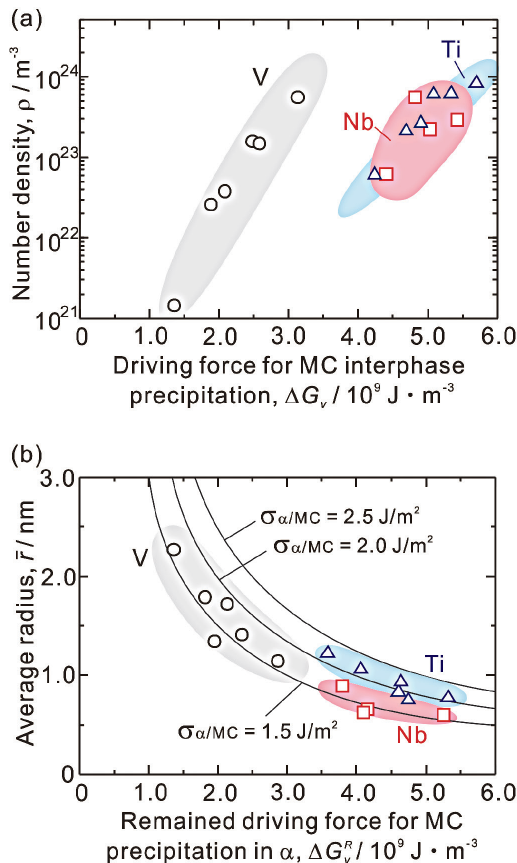


Fig.7 Effects of driving force for MC interphase precipitation on (a) number density and (b) average radius of MC precipitate, respectively. Driving force are calculated by using NPLE limit composition³⁵⁾.

度が大きく粒子サイズも小さい。また、相界面析出したVCの分散状態についてフェライト成長速度の依存性は弱いことも最近報告している³⁶⁾。

界面付近での過飽和度は、析出が起こると低下するが、その後のフェライト成長が起こることによって再度発達する。著者らは、フェライト変態におけるi-s相互作用を考慮した界面偏析によるソリュートドラッグモデル³⁷⁾および非定常な界面偏析に基づく相界面析出モデル³⁸⁾を構築している。実際の現象の根本的理解には、先述した界面の結晶学的特徴の同定とともに、界面での元素偏析・分配と、フェライト成長速度の同時評価が必要である。著者らのグループでは、引き続き鉄鋼の相変態における合金元素が関与する界面現象のマルチスケール／マルチディメンジョン解析に取り組む予定である。

炭素添加鋼においては著者らのi-sクラスターの観察事例はないが、大谷らの第一原理熱力学計算では、炭素鋼でも二相分離傾向の存在が予測されている。他の研究グループでは、窒素と炭素を含むNb添加鋼での単原子層クラスター生成³⁹⁾、Ti、Mo添加低炭素鋼でのクラスターから炭化物への遷移⁴⁰⁾の観察事例もある。したがって、今後、C-sの引力型

相互作用に起因した準安定クラスターの高強度化への利用が期待される。

4 おわりに

本稿では、低合金鋼フェライト母相中のクラスタリング・析出の事例と特性への影響として、相界面析出によるバルク材の高強度化と内部窒化による表面硬化の事例について紹介した。元素間相互作用に誘起された規則化を伴う二相分離は置換型合金において提唱され⁴¹⁾、スピノーダルオーダーリングと位置づけられる⁴²⁾。多元合金での多様な規則化は、最近接原子間だけではなく第二近接以上の距離の相互作用も考慮すべきもので⁴³⁾、ハイエントロピー合金のような異種元素の複雑な相互作用が働く多元系高合金固溶体の安定性とも直接関係する。鉄合金の分野でも、改めて金属間化合物のナノ析出を利用した高強度化⁴⁴⁾が近年進められている。規則化をともなうナノ析出・クラスタリングが広く注目される中で、いわゆるランダム固溶体、均一固溶体の概念の妥当性が問われていると言える。ナノレベルの不均一性の評価のマルチスケール／マルチディメンジョン解析とともに、実験的情報を取り込んだ高精度の組織形成のモデリングとを組み合わせた材料開発指針の構築が望まれる。

最後に本研究の成果は、京都大学工学研究科材料工学専攻牧研究室および東北大学金属材料研究所古原研究室で得られたもので、諸先輩、スタッフ、学生諸君より多大な協力をいただいたことを申し添える。特に、現在の研究室スタッフである東北大学金属材料研究所 宮本吾郎准教授、佐藤充孝助教、張咏杰助教、前助教であった弘前大学理工学研究科 紙川尚也准教授に深く感謝する。また、各種研究プロジェクトなどを通じて討論をいただいた多くの共同研究者、研究協力者の方々にもお礼申し上げる次第である。

参考文献

- 1) T.Senuma : ISIJ Int., 42 (2002), 1.
- 2) 谷野満 : 日本金属学会会報, 6 (1967), 23.
- 3) 谷野満 : 日本金属学会会報, 11 (1972), 203.
- 4) D.H.Jack and K.H.Jack : Mater. Sci. Eng., 11 (1973), 1.
- 5) JST-CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」研究領域, <https://www.jst.go.jp/crest/element/researchers/index.html>
- 6) JST-産学共創基礎基盤研究「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」, https://www.jst.go.jp/kyousou/pdf/ka_022_z_2019poster.pdf
- 7) 紙川尚也, 宮本吾郎, 古原忠 : まてりあ, 54 (2015), 3.

- 8) 宮本吾郎, 沼倉宏, 榎木勝徳, 上杉徳照, 大谷博司, 古原忠 : まてりあ, 59 (2020), 128.
- 9) D.S.Rickerby, S.Henderson, A.Hendry and K.H.Jack : *Acta Metall.*, 34 (1986), 1687.
- 10) G.Miyamoto, Y.Tomio, H.Aota, K.Oh-ishi, K.Hono and T.Furuhara : *Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011), 742.
- 11) Y.Tomio, S.Kitsuya, K.Oh-ishi, K.Hono, G.Miyamoto and T.Furuhara : *Metall. Mater. Trans. A*, 45 (2014), 239.
- 12) 朱萌, 宮本吾郎, 古原忠 : 鉄と鋼, 105 (2019), 324.
- 13) W.C.Leslie : *The Physical Metallurgy of Steels*, Hemisphere Pub., (1981), 79.
- 14) H.Numakura : *Arch. Metall. Mater.*, 60 (2015), 2061.
- 15) 沼倉宏, 石井朝晃, 林思龍, 宮本吾郎 : 日本金属学会秋期講演大会予稿集, (2018), 246
- 16) 楊少文, 佐藤充孝, 嶋田雄介, 宮本吾郎, 古原忠 : *CAMP-ISIJ*, 32 (2019), 677, CD-ROM.
- 17) 大谷博司, 榎木勝徳 : ふえらむ, 19 (2014), 841.
- 18) 榎木勝徳, 大谷博司 : 鉄と鋼, 105 (2019), 334.
- 19) 上杉徳照, 瀧川順庸 : *CAMP-ISIJ*, 31 (2018), 748, CD-ROM.
- 20) G.Miyamoto, S.Suetsugu, K.Shinbo and T.Furuhara : *Metall. Mater. Trans. A*, 46 (2015), 5011.
- 21) 孟凡輝, 宮本吾郎, 古原忠 : 熱処理, 59 (2019), 336.
- 22) 張咏杰, 趙超, 佐藤充孝, 宮本吾郎, 古原忠 : 鉄と鋼, 106 (2020), 362.
- 23) R.W.K.Honeycombe : *Phase Transformations in Ferrous Alloys*, ed. by A.R.Marder and J.J.Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1984), 259.
- 24) S.W.Thompson and G.Krauss : *Metall. Trans. A*, 20 (1989), 11, 2279.
- 25) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プロジェクト第1回シンポジウム講演予稿集 (2009) . 第2回シンポジウム講演予稿集, (2012)
- 26) Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto and E.Matsuda : *ISIJ Int.*, 44 (2004), 1945.
- 27) 紙川尚也, 阿部吉剛, 宮本吾郎, 船川義正, 古原忠 : 鉄と鋼, 99 (2013), 352.
- 28) N.Kamikawa, K.Sato, G.Miyamoto, M.Murayama, N.Sekido, K.Tsuzaki and T.Furuhara : *Acta Mater.*, 83 (2015), 383.
- 29) N.Kamikawa, M.Hirohashi, Y.Sato, E.Chandiran, G.Miyamoto and T.Furuhara : *ISIJ Int.*, 55 (2015), 1781.
- 30) E.Chandiran, Y.Sato, N.Kamikawa, G.Miyamoto and T.Furuhara : *Metall. Mater. Trans. A*, 50 (2019), 4111.
- 31) G.Miyamoto, R.Hori, B.Poorganji and T.Furuhara : *Metall. Mater. Trans. A*, 44 (2013), 3436.
- 32) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo and T.Furuhara : *Scr. Mater.*, 69 (2013), 17.
- 33) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo, T.Furuhara, T.Ohmura, T.Suzuki and K.Tsuzaki : *Acta Mater.*, 84 (2015), 375.
- 34) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo and T.Furuhara : *Acta Mater.*, 128 (2017), 166.
- 35) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo and T.Furuhara : *Metall. Mater. Trans. A*, (2020), 投稿中.
- 36) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo and T.Furuhara : *Acta Mater.*, 186 (2020), 533.
- 37) G.Miyamoto, K.Yokoyama and T.Furuhara : *Acta Mater.*, 177 (2019) . 187.
- 38) T.Murakami, H.Hatano, G.Miyamoto and T.Furuhara : *ISIJ Int.*, 52 (2012), 616.
- 39) F.Danoix, T.Epicier, F.Vurpillot and D.Blavette : *J. Mater. Sci.*, 47 (2012), 1567.
- 40) J.-T.Wang, M.Weyland, I.Bikmukhametov, M.K.Miller, P.D.Hodgson and I.Timokhina : *Scr. Mater.*, 160 (2019), 53.
- 41) S.M.Allen and J.W.Cahn : *Acta Metall.*, 20 (1972), 423.
- 42) D.De.Fontaine : *Acta Metall.*, 23 (1975), 553.
- 43) W.A.Soffa, D.E.Laughlin and N.Singh : *Philos. Mag.*, 90 (2010), 287.
- 44) Z.B.Jiao, J.H.Luan, M.K.Miller, Y.W.Chang and C.T.Liu : *Mater. Today*, 20 (2017), 142.

(2020年5月12日受付)