粒子分散合金の2次再結晶研究へのDSCの応用

美 野 和 明*

1. はじめに

再結晶は鉄鋼材料をはじめとする多くの金属材料の組織制御の上で重要な現象であり、多くの研究がなされてきた。実用材料は多かれ少なかれ、粒子が分散しており、再結晶挙動に影響をおよぼす。冷間加工した材料を加熱すると回復、さらに1次再結晶という過程が起こるが、その際に微細な分散粒子は再結晶の核生成や成長を抑制する。しかし、比較的大きな粒子(例えば1 μm)が、まばらに分散していると、逆に核生成を促進することもある。粒子分散合金を1次再結晶させた後、さらに加熱すると、ある程度の大きさまで比較的に均一な結晶粒成長が起こる。ところが、材料によっては比較的少数の結晶粒だけがさらに大きく成長し、他の細かい粒を食い潰して粗大な結晶粒組織が生まれる。この組織変化が2次再結晶や異常粒成長と呼ばれるものである。材料によっては単結晶にすることも可能であり、固相反応による単結晶の製造法として、古くから用いられている。

さて、示差熱分析も歴史が古く、変態温度や析出物の固溶・析出温度の測定、変形させた材料を加熱した時に起こるひずみエネルギーの解放過程の検討などに用いられてきた。示差熱分析計は相変態の開始や終了温度しか測定できないのとは比べて、示差走査熱量測定(DSC)装置では試料の吸熱・発熱を定量的に知ることができる⁽¹⁾。Al-Cu, Al-Zn-Mg, Al-Mn-Mgなどのアルミ合金における準安定相や安定相の析出や固溶に関する速度論の検討などにDSCが用いられ、定量的な議論がなされている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。したがって、DSCは透過電子顕微鏡などと併用することにより、迅速な析出物の定量的測定方法として使えよう。最近では1800 K位まで使え、しかも精度が良くなったDSC装置が商品化されている。その結果、2次再結晶のような小さな熱量の出入りに対する測定や高温での反応に関する研究

が行えるようになってきたと思われる。

DSCは一定速度で加熱した時の再結晶の開始や終了温度を求められるだけでなく、再結晶量の時間(温度)的变化を知ることができる。また、DSC曲線の任意の点で加熱を中断して組織を観察すれば、再結晶粒の成長の様子を知ることができる。以下、メカニカル・アロイング法⁽⁵⁾で製造した酸化物分散強化(ODS)合金の2次再結晶問題にこのような手法を適用した最近の研究について述べる。この種の合金では高温強度を高めるために、1次再結晶で得られたサブ・ミクロンの大きさの結晶粒組織を2次再結晶によって、加工方向に長く伸びた組織に制御される⁽⁶⁾。

2. 示差走査熱量計

高温まで使える装置の例として、Netzsch社のDSC404を挙げ、その概要構造と原理を図1に示す。アルゴン気流中において加熱炉を一定の速度で昇温あるいは降温させながら、加熱炉からレファランスつぼへの熱流束

図1 熱流束型DSCの構造と原理。DSC曲線と基線で囲まれたピーク面積 S に平均感度 $\bar{f}$ を乗じた値が遷移熱として求まる。

* 石川島播磨重工業(株)技術研究所課長
Secondary Recrystallization of Particle Dispersed Alloys—A Study using DSC—; Kazuaki Mino (Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Co., Ltd., Tokyo)
Keywords: secondary recrystallization, oxide dispersion strengthened alloy, grain growth, differential scanning calorimetry, calorimetric study, recrystallization kinetics
1992年6月12日受理

と加熱炉からサンプルるつぼへの熱流束の差をそれぞれのるつぼ台の下に取り付けた熱電対の指示温度の差から求める差熱流束方式のものである。熱流束の差と温度差の比は感度に相当するものである。感度は高温になるほど低下する。測定誤差も高温になるほど、大きくなることがある。感度は注意深く測定すれば、加熱速度にはほとんど影響されないが、るつぼの材質には影響される。アルミナ製と白金製のるつぼを比べると、低い温度範囲では、白金の方が感度は高いが、1100 K 以上では差がほとんどない。再現性の面からは白金のるつぼが良い。本装置の場合、1300 K での感度は約 0.3 mV/W である。試料およびレファランス用のるつぼに何も入れずに測定したベースラインである DSC-b、試料るつぼに比熱が既知のサファイアの DSC-s と併せて、鉄基合金 MA956 を 0.3 K/s で加熱した時の DSC 曲線を図 2 に示す。Cp は 10 K 毎に計算した比熱である。約 850 K の磁気変態による吸熱ピークが現れ

図 2 鉄基合金(MA956)の DSC 曲線と比熱の変化。

図 3 DSC 曲線に及ぼすレファランスの効果。
DSC 曲線(a)レファランス使用せず、(b)レファランスに再結晶材を使用。

ている。

再結晶の研究には、レファランスとしてすでに再結晶させた、ほぼ同じ質量の材料を用いると、図 3 に示すように、精度よくピークを検出できる⁽⁷⁾。再結晶による解放エネルギーの検出限界から適用材料に制限があるだけでなく、2 次再結晶粒が DSC サンプル(最大直径 5 mm、高さ 2 mm)並の大きさになるような材料では、大きなサンプルで求めた再結晶温度より高くなる。

3. 分散粒子に誘起される 2 次再結晶

すでに述べたように、分散粒子は 1 次再結晶を加速することがあれば、減速することもある。図 4⁽⁸⁾はその具体例である。冷間加工材を 753 K で加熱した時、鉄中に分散したアルミナ粒子の大きさと粒子の中心間距離が、50%再結晶到達時間および再結晶粒径にどう影響するかを示したものである。分散粒子平均半径が 0.27 μm 以下では、1 次再結晶は減速されるが、0.36 μm では加速されている。分散粒子が小さい材料ほど、再結晶平均粒径は大きく、粒子径が 0.17 μm 以下では純鉄より大きくなっている。見掛けの核発生速度、粒成長速度で整理すると、粒子径 0.22 μm を境にして、粗大側では核発生を促進させる効果があり、微細粒子は逆に抑制する。粒子分散鉄の粒

図 4 アルミナ粒子分散パラメータによる鉄の 1 次再結晶特性の変化⁽⁸⁾。

$\bar{d}$ は分散粒子の中心間距離であり、 ∞ は純鉄を意味する。平均粒子半径 $\circ$: 0.15 μm, $\triangle$: 0.17 μm, $\square$: 0.19 μm, $\bullet$: 0.22 μm, $\blacktriangle$: 0.27 μm, $\blacksquare$: 0.36 μm. $\dot{N}$, $\dot{G}$ は相対値を示す。

成長速度は純鉄と比べて小さく、分散粒子が微細で、粒子間距離が小さい材料ほど成長を妨げる効果大きい。

1 次再結晶粒の成長を抑制するものには、(1)材料の表面、(2)溶質原子、(3)分散粒子、(4)集合組織が挙げられる。このような抑制が働くと、粒成長はある大きさで停滞する。それまでの粒成長速度は次式などによって表せる⁽⁹⁾。

$$dR_g/dt = C(1/R_g - 1/R_u) \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

分散粒子による場合、式(1)における粒成長の限界値(半径) R_u はおおよそ次式で表される⁽¹⁰⁾。

$$R_u = (4/9)(r/F_v) \quad (2)$$

与えられる。ここで、 r は粒子半径、 F_v は粒子の体積比である。Hillert⁽¹¹⁾はさらに R_u を検討しているが、 R_u の値自身は式(2)とあまり異ならない。結晶粒径が加熱時間とともに R_u に近づいても、分散粒子が粗大化すると R_u が増大するため、それにつれて結晶粒はさらに大きなサイズで平衡する。

鋼中に窒化物を形成する Al の添加量を増やしていくと、ある量までは分散粒子の抵抗により粒成長が抑制されるが、それ以上では粒成長温度が低下する⁽¹²⁾。これは分散粒子によって 2 次再結晶が誘起されるためである。詳細な検討や Nb, Ti, V など他の窒化物・炭化物形成元素の影響についての論文は例えば、文献(9)に収録されている。

4. 2 次再結晶理論

分散粒子に誘起された 2 次再結晶については、Hillert と Gladman による解析が知られている。Hillert の理論⁽¹⁰⁾では、粒成長の駆動力は次式で表される。

$$P = k\sigma(1/R_c - 1/R_g - z) \\ = k\sigma(1/R^* - 1/R_g) \quad (3)$$

結晶粒の収縮速度は z の符号を正にすればよい。 k は定数、 σ は粒界単位面積当たりの界面エネルギー、 R_c は臨界結晶半径、 R_g は成長結晶粒の半径、 z は粒子によるピンニング力と係わる項 $3F_v/4r$ である。結晶粒が成長するには、 P が正の値、すなわち、 R_g が限界半径 $R^*=1/(R_c^{-1}-z)$ より大きくなければならない。 R_c は z をゼロとした場合に粒成長できる結晶粒の臨界結晶半径であり、平均結晶半径に近い。均一な粒成長は前述のように、平均粒径がおおよそ $1/3z$ すなわち $(4/9)(r/F_v)$ の大きさで平衡する。 R_c が $1/3z$ の時の R^* 値 $1/2z$ は $P>0$ のためにとりうる R^* の最大値である。

粒成長の限界値に関する上述の議論は、1 次再結晶組織を単に加熱した場合に当てはまるものであり、変形が加わると該当しない。粒成長は熱間加工により促進され、2 次再結晶するための限界値以上に成長する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。そうすると、加工後、いくら加熱しても 2 次再結晶は起こらない。図 5⁽¹⁵⁾は 2.1~2.6 質量% のトリアを分散させた Ni-20%Cr 合金 TD-NiCr の結晶粒が熱間鍛造およびその後

図 5 熱間加工による結晶粒径の変化とその後の加熱による粒成長。動的再結晶により結晶を微細化させると、その後の加熱で 2 次再結晶する (Ni-20%Cr-2%ThO₂, 2 種類の素材を使用しているが、初期粒径はともに 2 μm である)⁽¹⁵⁾。

の高温熱処理によりどう変わるかを示したものである。2 種類の素材(初期粒径はともに 2 μm)とも、1255 K 以下の鍛造で顕著な粒成長を起こす。その後の 1616 K での加熱では、それ以上の粒成長は起こさない。1366 K 以上で鍛造すると、動的再結晶により 1.2 μm にまで微細化し、その後の高温加熱で 2 次再結晶によって 1~2 mm の大きさにまで粒成長する。

メカニカル・アロイング法で作った 1.1 質量% イットリア分散ニッケル基合金(TMO-2)における数値を使って、前述の限界値について具体的に検討してみる。図 6⁽¹⁶⁾は温度勾配をつけた炉中で加熱した材料の押出加工方向断面の TEM 組織である。2 次再結晶前は 0.2 μm 程度の微細粒組織であり、2 次再結晶させると、〈110〉方向の強い集合組織をもった粗大粒組織になる。この材料における分散値 $F_v=0.04$ 、 $r=0.02$ μm ($z=1.5$ μm⁻¹) の場合には(1)均一な粒成長は平均粒径(直径)が 0.3 μm になるまで起こる。(2)平均粒径が 0.4 μm を越えるような組織では、2 次再結晶は起こらないという計算になる。(2)についての実験値は 0.20~0.22 μm であり、計算値の半分である。

加熱により z が低下して、 R^* が小さくなると、種々の結晶粒の中で、結晶粒径が R^* より大きいものが存在するようになる。それらの粒では駆動力 P が正になり、成長の機会を与えられ、ますます粗大化する。成長する結晶粒の数は加熱する前の結晶粒径分布に大きく影響される。すなわち、平均より大きな、粒揃いの結晶粒が多くあれば、多数の結晶粒からなる 2 次再結晶組織が得られるし、逆に再結晶する前に平均よりサイズがかなり大きい粒が存在し、その数が極端に少なければ、粗大な 2 次再結晶組織

2次再結晶粒<110> \ 加工方向

図6 酸化物分散ニッケル合金の2次再結晶 TEM 写真。再結晶部で分散粒子がよく見える。再結晶前の結晶粒径は $0.15 \sim 0.18 \mu\text{m}$ であり、 $0.22 \mu\text{m}$ を越える大きさまで粒成長させると、2次再結晶しなくなる。

が得られることになる。実際に観察される2次再結晶の多くはこのような z 値の低下による機構によって起こっていると考えられている。

Gladmanの理論⁽¹⁷⁾は、加熱により上述の分散パラメータ z が小さくなって、分散粒子によるピンニング効果が減少して、粒成長するとしている。後述する粒径比が H であるような粒界が、分散粒子から離脱するには粒子半径 r が次式で与えられる限界値 r_u よりも大きくなければならない。

$$r_u = 6R_0 F_v / \pi(3/2 - 2/H) \quad (4)$$

ここで、 R_0 は食い潰される結晶粒半径、 H は成長する粒の径 R_g と R_0 の比である。 r_u が正の値であるため、 H は $4/3$ より大きくなければならない。結晶粒が成長するにつれて、 H は増大し、 r_u が小さくなる。そうすると、分散粒子からの離脱条件の満足がますます容易になり、粗大粒の選択的な成長が起こる。前述と同じ合金の例で考えてみる。この合金では再結晶温度近くまで加熱すると、酸化物の粗大化が起こり、粒子半径が当初 $0.01 \sim 0.015 \mu\text{m}$ であったのが、 $0.015 \sim 0.025 \mu\text{m}$ になる⁽¹⁶⁾。式(4)に $2R_0 = 0.2 \mu\text{m}$, $F_v = 0.04$, $r_0 = 0.02 \mu\text{m}$ を代入すると、 $H = 1.8$ になる。このことは、周りの結晶粒の1.8倍以上の大きさ

の粒は、上記の酸化物の粗大化によって成長する機会が与えられることを意味する。ODS合金に添加したイットリウムは高温加熱中に合金中のAl、余剰酸素と反応し、イットリウムとアルミナの複合酸化物になることが知られていたが、最近、酸化物の構造変化や粗大化がSchafferら⁽¹⁸⁾によって報告されている。

5. 2次再結晶温度

前章で述べた再結晶論では、分散粒子がある大きさまで粗大化したり、固溶して F_v がある値にまで低下し、2次再結晶が顕著になり始める加熱温度が、2次再結晶開始温度ということになる。析出物などの分散物が固溶して、2次再結晶が起こる場合⁽¹⁹⁾には、固溶温度と対応するために納得しやすい。しかし、粗大化が引き金となっている場合⁽²⁰⁾には、どの程度の大きさになるまで加熱するかなど、再結晶温度との関係は直観的ではない。

さて、図7に熱間加工した1.1質量%イットリウム分散ニッケル基合金(MA6000)を繰返し2度走査した時のDSC曲線を示す。1500 Kで2次再結晶による発熱ピークが見られる。1390 Kでの吸熱ピークは未確認ではあるが、化学組成から推察して炭化物の固溶によると思われる。これらのピークは2回目の走査では現れない。約1430 Kを境にDSC出力が低下しているのは金属間化合物 γ' 相の固溶に伴うものである。図8はこの析出物の固溶温度と加熱速度の関係を1回目の走査から求めたものである。挿入図のa点から求めた温度は速度依存性が小さいが、b点から求めたものは図の試験範囲で20 K変化する。どちらが固溶温度の熱平衡値に近いのかについては議論の余地がある。いずれにせよ、これらの析出物の固溶が再結晶の引き金となっている場合には、再結晶温度の加熱速度依存性は図8の曲線と同様であろう。図7で再結晶ピークは析出物の

図7 イットリウム分散ニッケル超合金のDSC曲線。2種類の析出物の固溶による吸熱反応も認められている。

図8 ニッケル超合金中の γ' 相固溶温度の加熱速度依存性.

固溶と明らかに温度差があり、2次再結晶がこれら析出物の固溶によるものではないことがわかる。DSCは各種の相変態温度の位置関係を見渡せるが、同時に再結晶温度の加熱速度依存性を比較的容易に調べることができる。それについて述べる前に、計算機シミュレーション手法による再結晶の研究について触れておきたい。

再結晶の核生成頻度や粒成長速度は空間的に均一ではな

図9 核生成の不均一さによる1次再結晶速度の変化。再結晶核が粒界のようにある平面に限定されるケースである。 δ はその平面における核の平均距離であり、面間隔 d との比が1と3.5の場合についてAvramiプロットしている⁽²¹⁾。

く、再結晶速度や再結晶粒径はこの不均一さに影響される。これを数値シミュレーションで検討する試みがある。

図9⁽²¹⁾は1次再結晶の核生成が平均面間隔 $\bar{d}$ の平面上に制限されるとして、再結晶量を計算し、Avramiプロットしたものである。平面上では、核は平均距離 $\bar{d}$ でランダムに分散しているとする。核生成速度を一定とした場合よりも、核生成場所がすぐに飽和とした場合の方が、曲線の勾配(Avrami指数) n の減少は顕著であり、 $n=1$ 近くまで低下している。均一な場合には、理論上それぞれ $n=4$, $n=3$ の一定値になる。このような計算は2次再結晶への展開も可能であろう。なお、結晶粒成長のモデリングで使われているMonte Carlo法は、再結晶への適用は難しいようである⁽²²⁾。計算機で扱えるモデルの大きさが実際の材料組織のスケールと比べて、小さ過ぎる。大きさによってピンニング力が異なる分散粒子を格子点で置きかえるのは問題があり、粒子分散の影響を扱いにくいなどがその理由である。

(1) 分散粒子の方向性分布とJ-M-Aアプローチ

図10⁽²³⁾はMA6000における2次再結晶温度の加熱速度依存性をDSCで求めたものである。(1)再結晶開始・終了温度が加熱速度に大きく依存すること、(2)棒材の断面上の位置によって依存性が異なることがわかる。特に中心部では加熱速度に敏感であり、0.25 K/s以上では融点近くまで加熱しても再結晶は完了していない。(2)の要因と係わる酸化物の粗大化速度が、同じ材料の断面上の位置で異なるとは考え難い。一方、再結晶に伴う発熱量はすべて 40 ± 5 J/molであることから、場所による平均結晶粒径の変化は小さいと考えられる。酸化物の粗大化は同じでも、平均より大きい結晶粒の粒度分布が中心と表面で異なっていることも考えられる。例えば、表面で平均より大きい粒の密度が高かったとすると、粗大化する結晶粒は多くなり、再結晶が加速されることも考えられる。2次再結晶組

図10 DSCにより求めたMA6000の2次再結晶温度と加熱速度の関係(素材の表面近傍と中心部で再結晶温度が異なる)。

図11 2次再結晶組織。(a)表面近傍、(b)中心部。(MA6000, 横方向が熱間加工軸である)。

組織は図11に示すように、表面に近い所と中心部ではかなり異なり、中心部は結晶粒のアスペクト比が小さい。しかし、表面で2次再結晶粒の核となる粒が多かったという傾向は認められていない。

これらの事柄から Bhadeshia ら⁽²³⁾は、粒子の分散密度について異方性を考え、再結晶速度論を展開している。酸化物の分布は均一でなく、加工方向に沿って粒子が並ぶという傾向が考えられる。このような分散状態では、加工方向とそれに直角の方向で2次再結晶粒の成長速度に異方性が生じる。均一なら両方向とも同じ速度だが、異方性があると、再結晶粒の成長は加工方向には均一な分散の場合より早い、それと直角な方向は減速させられる。このような分散状態の方向性を想定すると、次の速度論が展開できる。結晶粒成長速度 V を次式の形で表す。

$$V = dR_g/dt = M\Delta G = M(\Delta G_s - \Delta G_{pin}) \quad (5)$$

ここで、 M は粒界の移動度、 ΔG_s は粒界エネルギーによる蓄積エネルギー、 ΔG_{pin} はピンニング力である。Hillert の理論では、 V はモル容積を V_m として、式(3)から

$$V = MV_m k\sigma (1/R_c - 1/R_g - z) \quad (6)$$

で与えられる。ここでは、 ΔG_{pin} に異方性をもたせるために Zener のピンニングの式⁽²⁴⁾から始める。粒子1個あたりのピンニング力 F は

$$F = \pi r \sigma \quad (7)$$

で表されるから、粒界単位面積当たりでは次式になる。

$$P = N\pi r \sigma \quad (8)$$

ここで、 N は単位面積当たりの粒子数である。 x, y, z 方向の N 値をそれぞれ N_x, N_y, N_z とし、さらに異方性パラメ

ータとして $A = N_x/N_y = N_x/N_z$ を導入する。 x, y, z 方向の粒成長駆動力は

$$\Delta G_{x,y,z} = \Delta G_s - V_m P_{x,y,z} = \Delta G_s - N_{x,y,z} \pi r V_m \sigma \quad (9)$$

で表せる。

再結晶した部分の体積比を $X(t)$ とし、Johnson-Mehl-Avrami 形のアプローチ⁽²⁵⁾で次のように表す。

$$X(t) = 1 - \exp(-N_0 V_x V_y V_z t^3) \quad (10)$$

N_0 は2次再結晶粒の核となる結晶粒の単位当たりの数であり、ここでは時間に依存しない一定値とする。上式は等温加熱を対象としているが、一定速度 α で加熱した時には、下式のように修正する。

$$X(t) = 1 - \exp\left\{-N_0 \iiint V_x V_y V_z (dT/\alpha)^3\right\} \quad (11)$$

例えば、 $X(t) = 0.95$ になるときの温度を再結晶終了温度とし、計算機で再結晶終了温度の加熱速度依存性を求める。図12に示すように、中央部では $A=3$ 、表面近傍では異方性が大きくなるように $A=10$ とすると、実験データとかなり合う。活性化エネルギー Q はニッケルの自己拡散の値を用いている。再結晶開始温度については、例えば $X(t) = 0.05$ になる時の温度とする。しかし、実験データとの一致は図12の終了温度の場合より悪く、話はさらに複雑になる。

(2) Kinetic Strength の適用

‘Kinetic Strength’ の概念は金属の熱処理パラメータとして古くから使われており、熱処理の効力に相当する Kinetic Strength B は

$$\int \exp(-Q/RT) dt \quad (12)$$

あるいは、

$$\int (1/T) \exp(-Q/RT) dt \quad (13)$$

で示される。単一の活性化プロセスを前提とした単純な式であるが、非等温熱処理効果を推定する簡単な式であり、

図12 粒子が加工方向に並ぶような不均一分散を想定して、J-M-A アプローチで計算した2次再結晶温度とDSCによる測定値(棒材表面近傍では異方性が大きい)。

図13 Kinetic Strength, $B = \int \exp(-Q/RT) dt$ による2次再結晶温度の計算とDSCで求めた再結晶開始および終了温度 (T_i および T_c)。

実際に良く結果と合うことから多方面で使われてきた⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。最近では、Ashbyら⁽²⁸⁾がAl合金の溶接熱履歴パラメータとして用いている。酸化物分散合金の帯域焼鈍にも適用されている⁽²⁹⁾。前述の $X(t)$ の式の右辺にある $V_{s,y,z}$ はすべて $\exp(-Q/RT)$ で表せるから、単一の Q を想定する限り、Kinetic Strength がある同じ値になれば、 $X(t)$ も同じ値になる。

図13⁽⁷⁾は0.5質量%のイットリウムをメカニカル・アロイング法で分散させた鉄基超合金 MA956 について、DSC で求めた再結晶開始および終了温度 T_i , T_c をこのような Kinetic Strength, B で整理したものである。加熱速度に係わらず、 B がある値 B_i になれば2次再結晶が始まり、 B_c になれば完了すると考える。この取り扱いでは3つの値を決める必要があり、再結晶開始および終了のための Kinetic Strength をそれぞれ $B_i = 5.9 \times 10^{-13} \text{ s}$, $B_c = 2.4 \times 10^{-12} \text{ s}$ 、さらに $Q = 470 \text{ kJ/mol}$ としている。この Q の値は粒内拡散エネルギーの1.5倍に近い大きさである。現象を単純化すれば、このような無理が生じるのはある程度は仕方がない。多種類の材料について図13のようなデータを求め、Kinetic Strength で整理してみるのは興味深い。

6. おわりに

高温まで使え、しかも精度の良いDSC装置によって、2次再結晶の加熱速度依存性が比較的容易に求められるようになった。その結果、速度論的検討に必要な定量データが蓄積されつつある。再結晶過程のモデリングには、ミクロ的な分析機器によるトリガー機構の理解が必要であるが、DSCで得られるマクロ的なデータは速度論の構築に効力を発揮すると思われる。

新技術事業団とケンブリッジ大学の共同研究テーマの1つとして、一方向再結晶のモデリングが試みられてい

る。本文の一部はその研究プロジェクトによるものである。

文 献

- (1) W. Hemminger and G. Hohne: *Calorimetry-Fundamental and Practice*, Verlag Chemie, Weinheim, (1984).
- (2) H. K. Hardy and T. J. Heal: *Progress in Metal Physics*, **5**(1954), 143.
- (3) J. M. Papazian: *Metall. Trans.*, **13A**(1982), 761.
- (4) A. K. Jena, A. K. Gupta and M. C. Chaturvedi: *Acta Metall.*, **37**(1989), 885.
- (5) J. S. Benjamin: *Metall. Trans.*, **1**(1970), 2943.
- (6) G. H. Gessinger: *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworth & Co., (1984).
- (7) K. Mino, H. Harada, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Yamazaki: *Materials Science Forum*, **88-90**(1992), 213.
- (8) C. W. Corti: ref. 593 in P. Cotterill and P. R. Mould: *Recrystallization in Metals*, Surry Univ. Press, (1976).
- (9) P. Cotterill and P. R. Mould: *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, Surry Univ. Press, (1976), 289.
- (10) M. Hillert: *Acta Metall.*, **13**(1965), 227.
- (11) M. Hillert: *Acta Metall.*, **36**(1988), 3177.
- (12) J. W. Halley: *Trans. AIME*, **169**(1946), 224.
- (13) R. F. Singer and G. H. Gessinger: *Metall. Trans.*, **13A**(1982), 1463.
- (14) J. Tsuji and K. Mino: *Structural Applications of Mechanical Alloying*, Conf. Proceedings, Ed. by F. H. Froes and J. J. deBarbadillo, ASM International, Materials Park, Ohio, (1990), 57.
- (15) A. M. Filippi: *Metall. Trans.*, **6A**(1975), 2171.
- (16) K. Mino, Y. G. Nakagawa and A. Ohtomo: *Metall. Trans.*, **18A**(1987), 777.
- (17) T. Gladman: *Proc. Roy. Soc.*, **A294**(1966), 298.
- (18) G. B. Schaffer, M. H. Loretto, R. E. Smallman and J. W. Brooks: *Acta Metall.*, **37**(1989), 2551.
- (19) J. Calvet and C. Renon: *Rev. Met.*, **57**(1960), 347.
- (20) T. Gladman and F. B. Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, London, **205**(1967), 653.
- (21) T. Furu, K. Marthinsen and E. Nes: *Materials Sci. Tech.*, **6**(1990), 1093.
- (22) F. J. Humphreys: *Materials Sci. Tech.*, **8**(1992), 135.
- (23) K. Murakami, K. Mino and H. K. D. H. Bhadeshia: To be published in *Metall. Trans. A*.
- (24) C. Zener: Private Communication to C. S. Smith, *Trans. AIME*, **175**(1949), 15.
- (25) J. W. Christian: *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I, 2nd Edition., Pergamon Press, Oxford, (1975), 478.
- (26) P. J. Alberry and W. K. C. Jones: *Metals Technology*, **4**(1977), 557.
- (27) J. C. Ion, K. E. Easterling and M. F. Ashby: *Acta Metall.*, **32**(1984), 1949.
- (28) H. R. Shercliff and M. F. Ashby: *Materials Sci. Tech.*, **7**(1991), 85.
- (29) M. Baloch and H. K. D. H. Bhadeshia: *Materials Sci. Tech.*, **6**(1990), 1236.

略 号

DSC : differential scanning calorimetry, 示差走査熱量測定.

ODS : oxide dispersion strengthened, 酸化物分散強化.