技 術 資 料

鋼のオーステナイト結晶粒度の現出法について

今 井 勇之進*・広 谷 宏**

ON THE METHOD FOR REVEALING THE AUSTENITIC GRAIN SIZE IN STEEL —A REVIEW—

Yûnoshin Imai, Dr. Eng., & Hiroshi Hirotani

I. 結 言

鋼の性質はオーステナイト結晶粒度によって大きく左右されるので^{1)~4)}、使用目的に応じて適当なオーステナイト結晶粒度を有する鋼材を選ばなければならないがそのオーステナイト結晶粒度を正確、迅速かつ簡単に判定できる方法が先ず必要になってくる。1922年 McQuaid, Ehn が滲炭法によりオーステナイト結晶粒の現出方法を発表し、オーステナイト結晶粒度が焼入性に関係あることを指摘して以来オーステナイト結晶粒度の現出方法が数多く発表され出し、さらにそれら現出法の適用性に関しても種々比較検討されてきている。著者らもこれら現出法を概観し、そのおのおのの長短所についてもあえて論及した。

II. 現出方法の種類ならびに分類

1. 滲炭法と黒鉛堆積法

滲炭性ガスと鋼材表面との反応および炭素の鋼材内への溶解拡散現象によつてこの現出方法は成立するのであるが、今日この方法は一般に滲炭法と呼ばれているものと黒鉛堆積法といわれているものと2種類がある。

i) 滲炭法

1922年に McQuaid, Ehn¹⁾は適当な大きさの試片を所定の滲炭剤とともに函中に密閉し、それを空气中で所定温度、時間オーステナイト化してから徐冷し、この試片の切断面を研磨仕上げしピクリン酸ソーダ溶液で煮沸、もしくは硝酸またはピクリン酸アルコール溶液で腐蝕し、過共析セメンタイトの網状組織を現出して滲炭鋼の異常組織を研究して以来今日まで広く採用されている。滲炭剤としてよく使用される炭酸バリウムの量を変えても粒度は変化しないことも明らかにされている²⁾。写真1は滲炭法による代表例である。

写真 1.

方法: 滲炭法

試料: 過共析鋼

条件: 925°C, 8h オーステナイト化
5% ピクリン酸腐蝕

(McQuaid-Ehn)

ii) 黒鉛堆積法

1952年、河上、藤は³⁾試料面の一部を検鏡出来る程度に仕上げた後、木炭粉中に埋めて 925°C, 2h 保持後試料面を全く腐蝕せず検鏡し結晶粒界に沿って黒鉛が堆積するところからその鋼材のオーステナイト結晶粒度を判定している。写真2は黒鉛堆積法による代表例である。

2. 熱処理法

熱処理法の中には徐冷法、焼入法、二回焼入法、停止焼入法、一端焼入法など多くの種類があるが、結晶粒界の現出の機構は適当な熱処理によつてオーステナイト結晶粒界に沿つてセメンタイト、フェライト、パーライトもしくはトルースタイトのいずれかを析出させ腐蝕によつてマトリックスとそれら析出物とを区別して元のオー

* 東北大学工学部教授

** 東北大学金属材料研究所

写真 2.

方法：黒鉛堆積法

試料：電解鉄

条件：925°C, 2h オーステナイト化
腐蝕せず

(河上, 藤)

ステナイト結晶粒度を測定するか、あるいは方向性のあるマルテンサイト組織の現出によってオーステナイト結晶境界を知るかのいずれかである。村上⁷⁾は1942年までの各種オーステナイト結晶粒度現出法を総括しているがその中で熱処理法を採用して結晶粒度を求めるにはつぎのような操作を行うと良い結果が得られることを明らかにされた。すなわち

(1) 徐冷法

過共析鋼または亜共析鋼 ($0.45\%C$ 以上) を炉中冷却または空中放冷するときは初析セメンタイトまたは初析フェライトが各オーステナイト結晶粒の境界に析出する。このパーライトの地を囲んだ網状のセメンタイトまたはフェライトはオーステナイトの結晶粒を示す。ゆえに試料を A_3 または A_{cm} 点以上より冷却しその断面を研磨し硝酸またはピクリン酸で検鏡すればよい。

(2) 焼入法

(i) 停止焼入法⁸⁾

試片を変態点以上の高温に熱した後、その鋼の変態範囲内のある温度に熱してある熔融 Pb, または塩浴に入れ、数秒ないし数十秒間保持後水冷する。このようにすると短時間の冷却中止中に亜共析フェライトがオーステナイト結晶粒界に析出し、つぎの焼入れによってオーステナイトの残部がマルテンサイトに変化する。この試料を研磨後酸で腐蝕するとマルテンサイトの部分を囲んで網状のフェライトまたはトルースタイトが現出されこれによって元のオーステナイト結晶粒度を測定することができる。この方法によって最良の結果を得るような停止時間と温度は試片の大きさ、組成などによってことなる。この方法は徐冷法に適用される鋼より C% が少ない

ものに用いられる。

(ii) 一端焼入法⁹⁾

直径約 15mm 長さ約 40mm の試片をとり、これを高温 (学振法では 925°C, 2h) に熱した後その一端約 10mm を水中に垂直に浸して急冷する。つぎにこの試片を表面約 5mm の深さまで縦方向に削除し、研磨してから酸で腐蝕、検鏡する。この場合水中に急冷した先端の部分は腐蝕され難いマルテンサイト、他端の空中放冷された部分はフェライトまたはセメンタイト (過共析鋼) とトルースタイト (またはパーライト) より成り水中に急冷した一端から空中放冷された他端までの間にはマルテンサイト組織の周囲にトルースタイトの網状に連なる部分があり、さらにおそく冷却された部分には低炭素鋼 ($0.45\%C$ 以下) ではトルースタイトの地にフェライトが網状に連なり、また過共析鋼 ($1.2\%C$ 以上) ではセメンタイトが網状に析出する部分があるのでこれらの個所でオーステナイト結晶粒度を知ることが出来る。“Jominy Test” は同時にこの試験も行い得る。

(3) マルテンサイト腐蝕法

焼入試料が全部マルテンサイトになっているような場合に適用されるものであり、腐蝕剤としてはアルコール 950cc, 濃塩酸 50cc, ピクリン酸 0.7g の試薬が効果的である。オーステナイト結晶粒が現われ難い場合は適当に焼戻すとよい場合がある。

(4) 二回焼入法

直径に比して数倍の長さをもつ試料を所定温度に達した後水中に焼入れ、つぎにその一端をその鋼の A_1 変態点より 40~70°C 高い温度の塩浴、または金属 Pb 中に約 30mm 浸してから試料全部を水中に焼入れ、その後表面を削除して研磨腐蝕しマルテンサイトの網状に現出した部分を検鏡する。鋼を高温より焼入れ一様なマルテンサイト組織とした後、徐々に加熱する時はマルテンサイトはトルースタイトとなりついでソルバイトとなり、 A_1 変態点に達するときは元のオーステナイト粒界より漸次オーステナイトに変化する。したがって A_1 変態点よりやや高い温度に達した時水中に焼入れると上述の変化したオーステナイトはマルテンサイトとなるのでこれを研磨し腐蝕するには元のオーステナイト結晶粒界に網状のマルテンサイトが現われる。

Davenport, Bain¹⁰⁾ は熱処理法によって良い結果を得るには鋼中に含有されている元素量によって熱処理を変える必要があることなどを明らかにしているが、この他後述のように熱処理法と他の方法とを比較試験した研究もある。

写真 3.

方法; マルテンサイト腐蝕法

試料; 炭素鋼

条件; ピクリン酸塩酸アルコール溶液
腐蝕 (Vilella, Bain)

焼入法の一例として写真3を掲げた。

3. 酸化法

大別して一般酸化法と瞬間酸化法の2種類がある。

i) 一般酸化法

結晶粒界の方が粒内よりも物理的、化学的に“Active”であることを利用したものである。1936年にHerasymenkoが¹¹⁾試料の一面を磨きそれを電気炉の中に入れ空气中にさらしたまゝでオーステナイト化温度まで加熱し所定時間経過後水冷もしくは油冷してから酸化層を適当に取除き2%硝酸アルコール溶液で腐蝕してオーステナイト結晶粒度を判定している。その一例を写真4に示す。その後1942年に米国の“Steel Standardization Group”は¹²⁾オーステナイト結晶粒の現出法として滲炭法の外に酸化法をも推奨し、その現出方法をつぎのように規格化している。すなわち試料表面を400

写真 4.

方法; Herasymenko 酸化法

試料; 0.4% C, 1% Ni, 0.6% Cr 鋼

条件; 824°C オーステナイト化, 2%
ナイトル腐蝕

(Herasymenko)

番アラシダムを用いて研磨し、滲炭を行わない鋼材の場合は研磨面を上向きにし、871°Cに1h加熱後水中または塩水中に焼入れる。滲炭を行う鋼材に対しては927°Cに6h加熱後水中または塩水中に焼入れる。最初の5hは試片に覆いを被せて過度の酸化を抑制し最後の1hだけ完全に大気にさらす。腐蝕液としては15%塩酸エチルアルコール溶液を用い大体2~5mm腐蝕する。また1938年にTobin, Kenyon¹³⁾は試料の過剰な酸化を防ぐために試料を木炭粉、酸化鉄(Fe_2O_3)および鉄のやすりくずの混合されたものの中、もしくは塩浴槽の中に試料を入れてオーステナイト化し、オーステナイト化処理の最後の数秒間だけ自然酸化をしてから急冷しその試料表面を結晶粒界が消失しない程度に再研磨してから15%塩酸アルコール溶液で腐蝕して写真5のように鮮明に結晶粒界を現出させている。なおHerasymenkoは前述の酸化法の試験を行つた際過剰な酸化を防ぐため高真空中で試料をオーステナイト化した後約15mm自然酸化してから水冷する方法も行っている。

写真 5.

方法; 弱酸化法

試料; 0.8% C 鋼

条件; 限られた空気量の密閉容器中で
1093°C, 9h オーステナイト化
し 10% 食塩水中に焼入, 15%
HCl アルコール溶液腐蝕

(Tobin, Kenyon)

ii) 瞬間酸化法

1955年に遠藤、大竹が¹⁴⁾ 10^{-4} mmHgの真空中で鏡面に仕上げた試料をオーステナイト化し、所定時間保持後微量の酸素を炉中に導入すると個々の粒子がそれぞれことなつた方向性を持つていところから、それら結晶粒がことなつた色を呈することに着眼してオーステナイト結晶粒度を判定した。写真6にその一例を示す。また1958年に著者らは¹⁵⁾瞬間酸化の簡便法として鏡面仕上げた試料を 10^{-4} mmHgの真空中でオーステナイト化し所定時間経過後炉を開いて試料を取り出す時に試

写真 6.

方法; 高温酸化着色法

試料; セミキルド鋼

条件; 1100°C, 20mn オーステナイト
化, 腐蝕せず (遠藤, 大竹)

料表面を自然酸化させ, ただちに溶融状態の硼砂(約 900°C) に浸すと試料の表面に生成された酸化物は硼砂に溶け酸化の進行の早い結晶粒界はこのために溝状に現われることを利用してオーステナイト結晶粒度を判定している. 写真7はその一例である.

写真 7.

方法; 瞬間酸化簡便法

試料; 10% Cr-Fe

条件; 1000°C, 3h オーステナイト化
し, 溶融硼砂 (900°C) に 30sec
浸漬, 腐蝕せず

(今井, 広谷)

4. 侵蝕性ガスによる方法

高温において侵蝕性ガスを鋼に作用させれば腐蝕速度の差異により結晶粒界のみならず, その温度での素地の組織をも現出可能なところから Osmond, Cartand¹⁶⁾, その他¹⁷⁾¹⁸⁾は Cl または HCl ガスを用いて高温における組織の研究をしたものがあるがオーステナイト結晶粒度の判定用としては 1937 年に O'Neil が Cl ガスを使用して高温腐蝕を行いその結果を他の方法によるものと比較検討している. 近年には H₂ 中または N₂ などのガス

中で鏡面仕上げした多くの鋼種をオーステナイト化しその温度で HCl ガスを用いて腐蝕を行い, ガス腐蝕法が広範囲に利用できることを明らかにした河上, 染野の研究¹⁹⁾, および江口²⁰⁾のガス腐蝕面を金属顕微鏡ならびに電子顕微鏡で観察した研究がある. 写真8および9はガス腐蝕法によつてオーステナイト結晶粒を現出させた一例である.

写真 8.

方法; ガス腐蝕法

試料; 18-8 ステンレス鋼

条件; 1000°C でオーステナイト化,
HCl ガスで腐蝕

(河上, 染野)

写真 9.

方法; ガス腐蝕法

試料; 低炭素鋼

条件; 935°C, 30mn オーステナイト
化, HCl ガス腐蝕

(江口)

5. 液体溶融塩を用いる方法

1897 年 および 1898 年に Saniter は²¹⁾鏡面研磨した試料を 800°C ~ 900°C の熔融状態の塩化カルシウムに浸漬してから水冷しオーステナイト結晶粒界やマルテンサイトの針状組織を現出した. また 1900 年, Osmond は²²⁾亜共析鋼および滲炭鋼を 960°C の塩化カルシウム中で加熱し高温組織を研究している.

6. 熱腐蝕法

1888 年に Osmond が²³⁾水素気流中で鏡面仕上げした試料をオーステナイト化し, 試料表面は脱炭していた

がその試料表面にオーステナイトの網状組織を現出させたことから熱腐蝕法が検討されるようになった。熱腐蝕法によつてオーステナイト結晶粒界が現われる理由として Rosenhain, Ewen²⁴⁾は真空中でオーステナイト化した試料が重量減少を来しその減少率は微細結晶粒のものが粗粒の場合よりも大きいことから結晶粒と結晶粒との間には“Amorphous Cement”があつて真空加熱によつてそれが失われると仮定し、さらに Kaye, Ewen²⁵⁾も電解鉄を真空中で加熱した実験から前述の“Amorphous Cement”の蒸発によつて粒界が溝状に現われるとの仮定を立てているが表面張力説なども⁴⁹⁾ある。熱腐蝕法による鋼の高温組織の研究は Osmond に続いて Oberhoffer¹⁸⁾, O'Neill²⁶⁾ 達が行つている。さらに1940年には Day, Austin²⁷⁾が、1942年には Miller, Day²⁸⁾が検討しているが彼らはオーステナイト化する際の不活性ガスの純度特に O_2 量によつて現出される粒度に差が生じる場合があるので O_2 量をできるだけ少なくする必要があること、およびオーステナイト化処理後同一雰囲気中で徐冷すると成長前の結晶粒界、フェライトの結晶粒界などが現出されて、真の結晶粒度を判定するのに困難を招くのでオーステナイト化処理後大気にさらすことなしに Hg 中に焼入れると試料表面にしわができ、それが前記の不必要な粒界を消失させ鮮明に刻まれた真の粒度の判定が出来ることなどを明らかにしている。焼入用の媒体として Hg を用いるのは急冷もでき、酸化も脱炭もさせず、研磨面を荒すこともないからである。なお、オーステナイト化の際の不活性ガスに H_2 を使用しても試料の脱炭はごくわずかであること、 H_2 と窒素の混合気体、および窒素だけを使用しても試験可能であることを確認している。1952 年までの熱腐蝕に関する文献を Olney²⁹⁾ はとりまとめて発表しているがその後 1956 年に Færden³⁰⁾ が高 Cr 鋼に対して熱腐蝕法を適用している。写真 10, 11 は熱腐蝕法による一例である。最近熱腐蝕を応用する優秀な国産の高温顕微鏡が出来、これによるオーステナイト結晶粒の研究もされている⁵⁴⁾⁵⁵⁾。

7. 破断法（破面検査法）

オーステナイト化温度から水中もしくは塩水中に焼入れてマルテンサイト変態を生じ、いわゆる鋼材が脆化した場合その試料を破断しその破断面に光を当てると光は破断面の状態によつてそれぞれことなつた乱反射をし肉眼でその乱反射の度合いから粒の大きさを推定するのが可能であるところから 1926 年頃より破断法が適用されるようになった。

写真 10.

方法：熱腐蝕法

試料：0.4% C 鋼

条件：1000°C, 2h オーステナイト化
し真空中焼入、腐蝕せず
(Olney)

写真 11.

方法：熱腐蝕法

試料：11% Cr 鋼

条件：1070°C, 10h オーステナイト化
し、炉を除いて真空中で空冷、
腐蝕せず

(Færden)

1926 年まですウェーデンの“Uddeholm Steel Works”でこの方法を取りあげその後 Jernkontoret の指揮の下に“Swedish Iron Master's Association”で検討し、1927 年には破面検査に必要な 10 段階の“Standard Scale”およびその標本も Ragnar Arpi の指導の下に作成された。米国においては Shephard³¹⁾ がその適用性を検討しており、Jernkontoret's Shephard's chart はともに A.S.T.M. できめたオーステナイト結晶粒度番号と関連性のあることを Vilella 達は認め、さらにマルテンサイト化した試料の破断が元のオーステナイト結晶粒界に沿うて起ることも明らかにしている。近年、Færden³⁰⁾ は高 Cr 鋼を最初熱腐蝕を行つてから液体 O_2 中に投入して破断を行い写真 12 のよう

写真 12.

方法: 破断法

試料: 11% Cr 鋼

条件: 1045°C, 10h オーステナイト
化し, 液体酸素中で破断

(Færden)

(破断はオーステナイト粒界に沿って起る)

に破断が, もとのオーステナイト結晶粒界にそって起ることを認めている。

8. 金属拡散法

i) Cu 拡散法

鋼に対してCuが“Intergranular Diffusion”する性質を利用してオーステナイト結晶粒界を現出させる方法で1949年にEckel, Paprocki³²⁾オーステナイト化と拡散を同時に行うと所定温度, 時間でオーステナイト化する前に拡散したCuのために真のオーステナイト結晶粒度を現出できない場合があるところからオーステナイト化と拡散の操作を分割して実験を行っている。本現出法の大系はつぎのようなものである。オーステナイト化の時, 試料が酸化せぬよう2個の試片の片面づゝ

写真 13.

方法: 銅拡散法

試料: 0.4% C 鋼

条件: 899°C でオーステナイト化, 溶
融 15% P-Cu 中に 30mn 浸
漬→水焼入
4% ピクリン酸腐蝕

(Eckel, Paprocki)

を3/0エメリー紙で磨きSnをその二面ではさみ, Snの熔解点の上まで温度をあげて“Sandwich”を作り, これを木炭粉中でオーステナイト化する。所定時間経過後85%Cu+15%Pに適当な“Flux”を入れた溶媒状態の浴にその試料をただちに移し攪拌しながら30mn位保持後水冷し合金層を適当に削り取つてその面を4%ピクリン酸アルコール溶液で蝕腐して検鏡する。足立, 水川, 平岡もこの種類のCu拡散法を検討し良い結果を得ている。写真13はCu拡散法の一例である。なお, 笠松³³⁾はこの方法においてオーステナイト化の際の試料の酸化を防ぐための簡便法として試料を熔融している硼砂の中に入れて加熱した後, 約30mnだけCu-P合金浴に浸けて満足な結果を得ている。

ii) Pb 拡散法

足立, 水川, 平岡³⁴⁾は前記銅拡散法の場合のCu-P浴のかわりにPb浴を使用してPbを鉄鋼中に“Intergranular Diffusion”させて粒度判定に成功している。Cuの場合よりも拡散はおそいがPbを使用した方が粒界は鮮明であると報じている。なお腐蝕剤には1%硝酸アルコール溶液が効果的であること等も明らかにしている。写真14はPb拡散法による代表例である。

写真 14.

方法: 鉛拡散法

試料: 鉛快削鋼

条件: 925°C でオーステナイト化→水
焼入, 1% HNO₃ アルコール溶
液腐蝕

(足立, 水川, 平岡)

9. 陰極電子顕微鏡による方法

試料を陰極として加熱しその表面より電子を放出させこれを結像させて観察する方法であり, 陰極電子顕微鏡の金相学的研究への応用は1933年Brüche³⁵⁾およびJohannson³⁶⁾が高温Niの結晶組織を観察したことから始まりその後鉄鋼に対しても使用されるにいたつた³⁷⁾。佐々木, 岸本, 上田, 黒田, 岡本³⁸⁾は鏡面仕上げした炭素鋼, Ni-Cr鋼に対してSr, Baを, それら表

面に蒸着させて活性化し、これを用いて陰極電子顕微鏡装置により高温組織を観察している。

III. 各現出方法の適用性に対する検討

現出方法の操作がいかようなものであつても試料およびオーステナイト化の条件が同じであり、一般性のある現出法であれば判定は全部一致すべきである。しかるに鋼には周知のごとく諸性質のことなつた多くの種類があるだけに、これらの鋼種全部に適用出来る現出法を見出すのは困難である。前項目において従来研究されて来たオーステナイト結晶粒の現出法を9種類に大別しその特長を簡単に記述した。

黒鉛堆積法、熱腐蝕法、酸化法の一部、ガス腐蝕法、陰極電子顕微鏡による方法、ならびに液体熔融塩を用いる方法は試料表面の粒度を測定し、酸化法の一部、金属拡散法は試料表面の近辺、滲炭法ならびに熱処理法は試料の内部を測定している。また高温組織を現出させるのに鋼材内部に他元素を導入させ元の鋼材の化学成分とことなつた状態にするものと他元素を全く導入せず直接に現出する方法とに分類することも出来る。このような分類をも念頭において以下おのおのの現出法の検討を行つてみる。

1. C導入による方法

本法は試料中に外部よりCを導入し過共析鋼にした状態、あるいは黒鉛を堆積した状態のものによつて判定している。肌焼鋼に対して、Cの導入は実際にそくしたものであるから支障はないが、そもそも滲炭法はその滲炭温度ではオーステナイト結晶粒界に炭化物が析出せず滲炭後冷却に際してAcm線に当つて初めて網状炭化物が析出し、オーステナイト結晶粒界を現わすのが原則であるのに炭化物生成元素（クロム、モリブデン、マンガシなど）を含むと滲炭の途中すでに網状炭化物を生じこれは成長途次の大きさを現わすもので希望の温度、時間のものではない。それに出来た炭化物が球状化しやすく⁴⁰⁾結晶粒界が切れるので粒度判定が困難になる。またCのような浸入型固溶原子として原子半径の大きいものが強制固溶すると応力により結晶成長を促し⁴⁰⁾粒度自体も影響を受ける。また鋼材中にO₂との親和力の強い元素たとえばAlが含まれているような場合、滲炭にともなつてO₂も入りAl₂O₃を生成するようになると、このAl₂O₃の存在する部分だけ結晶粒成長が阻止される現象も考えられ⁴¹⁾かような個所の粒度を得てもまったく無意味なことになってしまう。写真15はこの現象を明らかにしている。さらに従来の滲炭法は滲炭可能な温度

写真 15.

方法：滲炭法

試料：0.3% C 鋼

条件：925°C，6h オーステナイト化。

（滲炭試料の表面層の異なる位置で現出される結晶粒の大きさの比較）

（益子，鬼武）

および保持時間の範囲があり、一般に一定温度、一定時間（925°C，6hまたは8h）で滲炭を行つているので単なる一つの温度、時間に関しての判定にしか過ぎず実用的な熱処理粒度からかけ離れている場合が多いことも指摘されている⁹⁾¹³⁾⁴²⁾。いずれにせよ本法の根本的欠陥は上記のごとく多くの特殊鋼に実用出来ない点にある。なお亜共析部のα鉄の網をみるにも一般に細粒鋼では測定し難いようである。

黒鉛堆積法について河上、藤⁹⁾は滲炭法とことなり、粒の成長に際して粒界に堆積している黒鉛も同時に移動するので粒の過小の部分は見られないと述べ、さらに真空加熱、焼入操作、および腐蝕を不要とし操作が簡単であること、滲炭法に比較して滲炭時間も短かくて良いことなど黒鉛堆積法の利点をあげている。表1は滲炭法と黒鉛法とによる判定を比較するために掲げたものであり、電解鉄および0.1% C 鋼に関しては両者間にほとんど差のないことを示している。しかしながらこの方法も外部からのCの導入による材質変化は必然的なものであり、その上試料の表面で判定しているので表面と内部との粒度に差がないかなどの疑問な点を持つ

表 1.

	電 解 鉄	0.1% C 鋼
Mc Ehn 試 験	6.0	10.0
黒 鉛 堆 積 試 験	6.3	10.2

(925°C, 2h)

(河上，藤)

つている。足立、水川、平岡⁸⁰⁾はこの黒鉛堆積法を検討して極微量の水分があつても黒鉛の堆積は生ぜず、さらに“Sub grain”も現出しやすく判定不可能になる場合が多いことを指摘している。錦織⁴³⁾は本法と滲炭法とを比較し表2のごとき記録をとり、黒鉛堆積法による方が粒が小さくなる傾向にあることを明らかにしており不二越では⁴⁴⁾ Ni-Cr-Mo 肌焼鋼、高炭素 Cr 鋼、および高速鋼に対して黒鉛堆積法は不向きであることを指摘している。

表 2.

試 料	方 法	
	滲 炭 法	黒鉛堆積法
中 炭 素 鋼	G. 5.6	G. 7.1
滲 炭 鋼 (7)	6.8	8.5
滲 炭 鋼 (3)	7.5	8.0
Ni-Cr-Mo 鋼	6.3	8.5
〃	5.2	7.3
Cr-Mo 鋼 (2)	7.8	8.2
Cr 鋼 (4)	6.7	7.1
快 削 鋼	3.8(30%)	8.5
パ ネ 鋼 (6)	7.8(70%)	7.5(?)
	—	

(錦織)

2. 熱処理法

本法は他元素の導入によつて材質を変えることもなくしかも試料の内部で粒度判定を行つており、実用的な熱処理温度、時間にそくしたオーステナイト結晶粒度を合理的に判定できる場合が多い。以前には加熱後の適当な冷却速度の選定で苦心を要したが、今日S曲線がよく測定せられたのでその選定は容易になった。熱処理法の適用性を考察するには種々の冷却速度で冷却した組織を連続的に示してくれる一端焼入法に対する検討で大体代表できる。一般にトルスタイト（もしくは微細パーライト）を析出した状態での粒度判定が容易であるが、Hawks⁴²⁾はCr, Moが含有されている特殊鋼は普通炭素鋼のように簡単にはゆかず、パーライトが不規則に生じこのためオーステナイト結晶粒の形はみにくくなる場合があると報じている。また特にごく細粒の場合、この方法では結晶粒度をオーステナイト結晶粒度標準図の番号で言い切る程個々の結晶粒は明確に現われず“Normal”であるか“Abnormal”であるかの判定が出来ないこともあるといわれている¹³⁾また焼入法の欠点として、焼入性の良い鋼に対しては多量の針状組織のために元のオーステナイト結晶粒界が認め難くなることなどが挙げられている³⁰⁾⁴²⁾。また Eckel, Paprocki⁸²⁾は焼入法によると実際には結晶粒界はもつと多くあるべきなのに、部

分的に現出していないことが多く、このような場合整粒であれば問題はないが混粒の場合には判定を誤るおそれがあることを認めている。村上⁷⁾は熱処理法の適用性についてつぎのように述べている。すなわち徐冷法を行う場合 0.45~0.55% C および 1.1% C 以上の炭素鋼はオーステナイト化後空中放冷が適当であるが、0.55~0.7% C および 1.1% C 鋼に対しては炉中冷却が適当であり、合金元素を加えた時は冷却速度を適当に加減する必要がある。一端焼入法は炭素鋼、または自硬性を有しない低合金鋼に対して良い結果が得られるが 0.2% C 以下の低炭素鋼の場合には冷却水は 10°C 以下の冷水または氷水を使用するのが効果的である。また 0.7% C 以上の高炭素鋼の場合には 20~30°C の水を用い試片の一端を水中に静止して冷却速度をおそくした方が良く、Ni, Mn のような自硬性元素を含有する鋼においてはその組成に応じて適当に冷却速度をおそくした方が良い。二回焼入法は操作がやや複雑であり、また焼入不可能な低炭素鋼や焼入後も炭化物の残るものまたは Ac₁ 変態機構の複雑なものは粒度現出不可能であるなどの不便があるが、自硬性特殊鋼にも適用出来る利点をもっている。

浅田、門脇⁴⁵⁾は肌焼鋼、Cr 鋼、Si-Mn-Cr 鋼を用いて高温焼戻法を実施し、その際の腐蝕液に関する検討も行つて 550°C で焼戻した場合は保持時間を 2h 以上とし、焼戻後急冷したものよりも徐冷した方が良く、Vilella 試薬よりも塩化第二鉄塩酸アルコール溶液の方が効果的であることを明らかにしている。また Snyder および Graff⁴⁶⁾は W に富んだ材料、もしくは W-Mo 系高速度鋼の微細なオーステナイト結晶粒を熱処理法で現出する場合の腐蝕に関して、10% 塩酸 + 3% 硝酸メチルアルコール溶液で強腐蝕した後、結晶粒界が消失しないように再研磨するのが効果的であると述べている。

3. オーステナイト化に際して真空炉を用いない現出方法

上記項目には滲炭法、黒鉛堆積法、熱処理法も当然含まれるが、便宜上それらは既述のように独立した項目を設けたので、こゝでは一般酸化法、液体熔融塩を用いる方法、ならびに金属拡散法に関して検討したものを挙げることにする。まず一般酸化法であるが本法は実験操作も簡単で熱処理から粒度判定までに要する時間も短かく熱処理粒度を求めるにも好都合であるところから既述のごとく米国においては 1942 年頃から広く採用されているが試料表面の酸化現象を利用して結晶粒を現出しているので鋼中に酸素が入つて材質を変化し、特に困ること

は酸化物による結晶粒成長の抑制などによつて誤つた粒度判定を行うおそれがある。酸化法によつて現出した結晶粒が他の現出法によるものと比較してしばしば小さいと判定される³⁴⁾⁴⁷⁾⁴⁸⁾のも O_2 が影響を与えている個所で測定しているからであると、いわゆる酸化物による抑制説を論ずるものが多い⁴¹⁾。写真 16 (a) (b) は Ni-Cr-Mo 鋼を用いてその事実を示したもので (a) はスケール直下, (b) はスケールより 0.5~1.0mm 下の粒を観

写真 16 (a).

方法; 写真 (b) と同じ

試料;

条件;

(スケールの直下)

(益子, 鬼武)

写真 16 (b).

方法; Herasymenko's 酸化法

試料; Ni-Cr-Mo ハダ焼鋼

条件; 925°C, 6h オーステナイト化

(スケールの 0.5~1.0mm 下)

(益子, 鬼武)

察したものであり, 前者の結晶粒が小さく認められる。また表 3 は酸化法, 焼入法, 2 回焼入法による粒度の比較を行つたものであり, 酸化法による粒は細くなつてゐる。河合⁴⁰⁾は鋼を空气中で高温加熱すると鋼の Cu が表面に富化されて, 結晶粒界に Cu 合金層を生じ, この層によつて次段階の結晶粒成長に対して影響を与えることを指摘している。益子, 鬼武⁴¹⁾は酸化により結晶粒成長抑制層の出来る事実にもかかわらず酸化法による粒度が種々の鋼種と加熱条件下で他の方法による粒度と良く一致する場合が多いことに対してつぎのような説明を行つてゐる。試料を大気中で加熱すると, 試料面は酸化されて酸化物層が形成され, 酸化物層の直下から試料内部へ向つて酸素濃度の勾配が生じる。さらに時間が経過するとスケールは漸次厚くなつてゆき, 酸素濃度の勾配も内部に向つて移動して行くのであるが, 粒界は拡散が容易であるから, 粒界の酸化前線は内部に向つて先行している。また拡散した酸素の量がある値以上になるとそれは酸化物層として析出する。試料表面にみられるスケールはこの典型的なものであるが, 内部においては析出初期の酸化物がある訳で, これはまた時間とともに成長する。しかしこの内部における酸化物の大きさはある値をはさんで二つに分けられる。すなわちその値以上に大きくなると粒界の移動を妨げることが出来る。すなわち図 1 の第 1 層は酸化物の大きさがある臨界値以上であり, こゝでは結晶粒の成長が阻止され, 第 2 層では酸化物は結晶粒の成長を妨げる程大きくはないが, すでに析出しており, しかもそれは粒界に沿うて内部に優先的に侵入している。ゆゑに粒度の測定に当りもし第 1 層付近を観測すれば, 結晶粒は細かく測定され

図 1.

表 3.

試 料	現 出 方 法		
	酸 化 法	焼 入 法	二 回 焼 入 法
0.06%C	6.5	4.5	4.5
0.14%C	6.0	4.3	4.3
0.14%C-0.82%Mn-0.87%Cr	7.3	4.9	4.5
0.16%C-0.85%Mn-0.7%Cr-0.2%V	7.1	4.2	4.8
純 鉄	6.0	4.9 (滲 炭 法)	

(足立, 水川, 平岡)

表 4.

材 料	チャージ 番 号	オーステナイト結晶粒度			差		
		Go	Gc	Gh	Go-Gc	Go-Gh	
中 炭 素 鋼 (S F50)	1	7.5	6.8		+0.7		混 粒
	2	7.5	7.2		+0.3		
	3	7.0	6.8		+0.2		
	4	2.5	2.5		0		
	5	4.8	4.8		0		
	6	7.0	6.8		+0.2		
	7	6.5	6.5		0		
	8	7.5	6.8		+0.7		
	9	6.2	6.1		+0.1		
	10	8.0	7.5		+0.5		
	11	7.5	7.0		+0.5		
	12	7.8	7.9		-0.1		
	13	7.1	7.1		0		
	14	8.0	7.4		+0.6		
	15	7.6	7.8		-0.2		
	16	7.7	7.6		+0.1		
	17	5.8	5.8		0		
中 炭 素 鋼 (S F55)	18	1.7	1.7		0		
	19	1.9	2.0		-0.1		
中 C-Cr-Mo	20	8.0	7.8	8.0	+0.2	0	
パ ネ 鋼	21	8.0	8.0	8.0	0	0	
低 C-Si-Cr-Mo 鋼	22	5.0	4.4		+0.6		
	23	6.2	5.3		+0.9		
Ni-Cr-Mo ハ ダ 焼 鋼	24	4.0	2.5		+1.5		混 粒
	25	7.0	6.8		+0.2		
	26	7.0	6.8		+0.2		
	27	7.0	7.0		0		

Go; 酸化法, Gc; 滲炭法

(益子, 大谷)

第2層近辺を観測すれば真の値が得られる訳である。表4は滲炭法の結果と良く一致することを示している。一般酸化法について、Tobin, Kenyon は Miller, Day との論議²⁸⁾でキルド鋼2種類を用いて 870°C ~ 1095°C の温度範囲で試験を行い満足すべき粒度判定ができることを明らかにし、酸化物層の消失の調整に酸化法の難点があることを指摘している。日本鋼管⁵⁰⁾では滲炭法と酸化法とを比較し 925°C 6h 保持では粗粒鋼でないかぎり両者とも良く一致するので、酸化法は実用可能であるが、粗粒鋼の場合には酸化法の方が細かに表わされ、しかもその差は一定でなく、さらに 1000°C, 1100°C とオーステナイト化温度が高温になると両者間にかなりばらつきが生じ、試料によつては酸化法の方が粗く現出することもあると報じている。富永⁴⁹⁾も酸化法と滲炭法とでは前者の粒度が細くなること、高温においては酸化面は凹凸を生じ、結晶粒の粗大化とあいまって視野撰択がやゝ困難になり、粒度差も大きくなることを認めている。真空炉を用いないで試料を高温加熱しても過

度の酸化が起らぬようにとのことから液体溶融塩中でオーステナイト化する方法も検討されている。これは従来、表面組織の研究用または鋼拡散法の予備処理として用いられたものであるが、それ自体オーステナイト結晶粒度測定法としても用いられるはずである。ただ現出機構から考えて真の粒度より細粒として現われる傾向があると思われる。金属拡散法は試料のやゝ内部を観察している有利な点を持つており多くの鋼材に対して適用性のあることも示されている³²⁾³⁴⁾⁵²⁾、オーステナイト化に既述の“Sandwich”を使用した場合、試片と試片の間にはさんだ金属と試料表面との反応の有無、硼砂浴中でオーステナイト化した場合は硼砂中への O₂ の溶解、さらに金属拡散処理の際 “Sub-grain boundary” にも金属拡散が行われるおそれがあることなどの不安がある。足立、水川、平岡³⁴⁾は金属拡散法を検討して、拡散金属として、Cu, Pb いずれを用いても結晶粒度はほとんど差がないが、Pb を使用した方が鮮明な粒界が得られやすいこと、オーステナイト化処理操作をさらに改良すべきであ

図 2.

ることなどを明らかにしている。日立製作所⁵³⁾では一般酸化法と Cu 拡散法とをセメンタイトの球状化した軸受鋼を用いて比較試験を行い、その結果図 2 のごとく銅拡散法では酸化法よりも細かく特に 880°C 以下では球状化セメンタイトの固溶に充分でないためその差がいちじるしいこと、球状化セメンタイトの固溶した温度においては両者とも比較的同一の値を示すことを明らかにしている。小林、曾我⁵²⁾は Cu 拡散後の研磨のむずかしさを指摘している。

4. オーステナイト化に際して真空炉もしくは

は不活性ガスを用いる方法

熱腐蝕法、瞬間酸化法、ガス腐蝕法、および陰極電子顕微鏡による方法がこの種類に属する。この四者とも試料の高温組織を表面で観察している。熱腐蝕法は材質を変えることなくオーステナイト結晶粒を現出するので多くの鋼材に対して適用される可能性が強く、高温顕微鏡による研究に対してもこの熱腐蝕が多く用いられている。しかしながらオーステナイト結晶粒度を判定するには所定温度、時間保持した時の結晶粒界だけが必要であるにもかかわらず熱腐蝕の原理からも明らかのように加

写真 17.

方法：熱腐蝕法
試験：25-20 ステンレス鋼
条件：1000°C，3h オーステナイト化
腐蝕せず

(今井，広谷)

熱速度および冷却速度がおそい場合は写真 17 で示されるように成長以前の結晶粒界が残存したり、試料によっては α 鉄の結晶粒界が現出されたりして判定を困惑させる場合があり、冷却速度を早めると良い結果が得られるとはいえ⁵⁷⁾焼入れを真空あるいは不活性ガス中で行わなければならないところから装置はやゝ複雑化する。オー

(a)

(b)

写真 18.

方法：(a) 熱腐蝕法

(b) 陰極電子顕微鏡法

試料：高 Si 鋼

条件：1200°C でオーステナイト化

((a)，(b) は同地域)

(遠藤，大竹)

ステナイト化後の冷却速度による粒度の差は勿論ない⁵⁹⁾。前述のような不必要な粒界が生じていても試料の同一視野を陰極電子顕微鏡によつて観察すると熱腐蝕法によつて現出された複雑な線の中に一致した結晶粒界が存在していることも明らかにされている¹⁴⁾⁵⁸⁾。写真 18 (a) (b) は上述のことを示したものであるが (a) が熱腐蝕によつた場合 (b) が陰極電子顕微鏡を使用した場合で記号 3 の線が求まるべき結晶粒界である。熱腐蝕法のもう一つの欠点として真空加熱によつて結晶粒界に存在する“Amorphous Cement”を蒸発させるには (あるいは表面張力によつて粒界を現出させるには) 高温、長時間保持の方が効果的であり、低温度、短時間では粒度判定に足りるだけ刻まれないことがある。その点高温着色法、瞬間酸化簡便法およびガス腐蝕法は求めるべきその時のオーステナイト結晶粒界を鮮明に現出するので熱腐蝕法の難点は取り除かれているが別な短所が指摘される。高温着色法およびガス腐蝕法は鋼種によつて酸化度、もしくは腐蝕度がことなり、結晶粒度の判定に適するように現出するには空気量、ガス量を調整しなければならない。高温顕微鏡での研究のように腐蝕する個所を観察しながら空気、ガス量を調整するならばともかく、腐蝕個所を観測することなしに着色の好条件を知るには経験を必要とする。かようなところから考えると瞬間酸化簡便法は自然酸化であり、その後の硼砂浴に浸す時間も鋼種が変つても大差なく、硼砂浴に浸すことによつて、たとえ液体溶

融塩を使用して現出する方法の場合のように脱炭現象がともなつても硼砂浴に浸す前に存在したオーステナイト結晶粒界は固定されてしまっているため脱炭に無関係であるゆえ広範囲に適用されることが考えられるが真空炉もしくは不活性ガスを用いる方法としての共通な疑問点を有している。それは前述のようにこの種の現出法は試料表面の粒度を判定しているが果して内部の粒度が表面と同一であるか否かの点である。熱腐蝕法によつて現出したオーステナイト結晶粒は他の方法によるものと比較して小さく判定されることが多いといわれている²⁸⁾³¹⁾³⁴⁾³⁵⁾。この原因として一般酸化法で述べたことと同じようなことも考えられている。一般酸化法の項でオーステナイト化処理の際酸化物生成によつて結晶粒度の判定を誤らせる可能性が多くあることを述べたが真空炉および不活性ガスを使用する大きな目的はオーステナイト化の時の酸化を防ぐことにあるので、その真空度ならびに不活性ガスの清浄度、特に酸素の存在量に注意を払わなければ真空炉などを用いない場合と同じような結果を招くようなことになる。Miller, Day²⁸⁾ は 0.6% C, 0.1% Al を含有した鋼材を使用して熱腐蝕法と熱処理法とを併用して表面で測定した粒度とやゝ内部で測定したものでは値がことなることを認めた。写真 19 はこの鋼を水素中で熱腐蝕し、真空中でやゝ焼戻してから表面を 5~10° の角度で切断して表面の結晶粒成長が阻止されていることを示したものであり、細粒層の厚さは大体 0.001 inch ある。このような現象の起つた原因として、水素の清浄度を取りあげ、水素中に残存している酸素が試料表面の

写真 19.

方法: 熱腐蝕法 (表面) および焼戻マルテンサイト腐蝕法

試料: 0.6% C, 0.1% Al 鋼

条件: 1205°C, 30 mn オーステナイト化

(熱腐蝕中、表面および表面付近のオーステナイト結晶粒におよぼす水素中の酸素の影響) (Miller, Day)

(a)

(b)

写真 20.

1205°C, 30 mn の熱腐蝕法により生ずる 0.6% C, 0.1% Al 鋼のオーステナイト結晶粒におよぼす酸素の影響

a) 磁製管

b) 焼結純アルミナ管

(Miller, Day)

Al と結合して Al_2O_3 を生成し、これが結晶粒成長を阻止していることを挙げている。さらにその裏付け実験として熱処理に用いるチューブの違いによつても外部からの酸素の侵入度がことなり、これによつて結晶粒度が左右されることを明らかにしている。写真 20 (a) (b) は磁性管と Al_2O_3 管の比較であり、酸素の侵入しやすい磁性管を用いた場合結晶粒が微細化されている。また水素の清浄度を変えてオーステナイト化温度の上昇にともなう結晶粒の変化を求めている。写真 21 (a) (b) および図 3 はその例であるが、清浄度の良い場合は熱処理法と熱腐蝕法とで差はないが、清浄度が悪いと熱腐蝕法によるものの方が細かくなっている。微量 Zr が含有されている場合も Al の場合と同じような現象を認めている。結晶構造上からみて上述のような結晶粒成長阻止因子の有無の考えを入れなくても、金属それ自体の状態が自由表面と内部とで果して同一であるか一層の検討を要するが³⁵⁾ 不活性ガス中で熱腐蝕した結果の中表

写真 21.

0.6% C, 0.1% Al 鋼を 1205°C, 30mn
熱蝕腐して現出するオーステナイト結
晶粒におよぼす酸素の影響

a) スケールのついた研磨しない側の
試料 b) スケールの含まない試料
(Miller, Day)

図 3.

曲線 A: 3 方法で測定した正しいオーステナイト粒度
+ フェライト網目
● 焼戻マルテンサイト
○ 適当な雰囲気中で熱腐蝕
曲線 B, C および D: (それぞれ●, ●, および□) 適当
でない雰囲気中で熱腐蝕, 酸素圧は B から D に
向い増大する
全試料は所定温度に 30mn 保持
(by Miller & Day)

表 5.

種々の現出法による 0.94% C 鋼の結晶粒度の比較						
処 理		結 晶 粒 度 (A.S.T.M. No.)				
保 持 時 間 11mn		1450°F	1550°F	1650°F	1750°F	1850°F
熱 腐 蝕 法 焼 戻 + 粒 度 腐 蝕		8~7	7	6	4	3
		8~7	7	6~5	5	4~3
		8~7	7	6	5~4	3
保 持 時 間 60mn						
熱 腐 蝕 法 焼 戻 + 粒 度 腐 蝕		8~7	7~6	5	4~3	3
		8~7	7~6	6~5	4	3

(Day, Austin)

(Day, Austin)

図 4.

5 および図 4 のごとく他の 現出方法と一致することも
認められているので、この不安もいくらか取り除かれて
はいる。このようなことよりこの真空炉ならびに不活性
ガスを使用する現出法はその雰囲気清浄度
に細心の注意を払えば一層広範囲に適用され
るようになると思われる。ただしこの場
合、清浄装置も必要であるため試験装置の複
雑化することは免がれないようである。

5. 破面検査法

本法は試験方法の簡単なこと、および材質
を変化することなく結晶粒度を求めることが
出来るところから古くから採用されておりオ
ーステナイト化後急冷によつて多量のマルテ
ンサイトが生じるような鋼材に適用性がある
といわれている⁹⁾³⁰⁾⁴²⁾。Shepherd³¹⁾ は粒度
判定の際、判定者を多くすること、多くの試
料について試験を行のうなどの細心の注意を
払いさえすれば正確に粒度を求めることが出

表 6.

	滲炭	第 1 回 焼 入	第 2 回 焼 入	破 面 粒 度			
				Case		Core	
				A	B	A	B
a	925°C×6h (滲炭)→炉冷(850°C まで)→油焼入			7・0	5・0	3・5	2・5
b	925°C×6h 炉冷	880°C×30' 空冷	830°C×30' 油焼入	7・5	5・0	6・0	3・0
c	〃 〃	〃 油焼入	〃 〃	7・5	7・0	6・0	3・5
d	〃 〃	〃 水焼入	〃 〃	7・5	7・0	6・5	5・0
e	〃 〃	850°C×30' 油焼入		7・5	7・0	5・0	3・5

A, B, 2 種のハダ焼鋼(鉋織)

来ると述べている。

Velella, Bain⁹⁾ は Shepherd, および Jernkontoret の破面粒度番号と A.S.T.M. のオーステナイト結晶粒度番号と直線的関係のあることを明らかにし、浅田門脇⁴⁵⁾は低合金鋼を用いて高温焼炭法を行つてそれらのオーステナイト結晶粒度と、その鋼材の破面粒度を求めて、Jernkontoret 法による破面粒度番号とオーステナイト結晶粒度とやはり直線的な関係のあることを確認している。Hawks⁴²⁾ は破断法の適用性を検討して焼入性の悪い鋼材には不適当であること、混粒に対して正確な判定を行うことが出来ない場合が多いこと⁵⁰⁾などを報じている。また錦織⁵⁷⁾はオーステナイト結晶粒度のことなつた2種類の肌焼鋼を用いて表6のように滲炭後種々の熱処理を施し、破断して破面の熱処理方法との関係を調べ、滲炭後炉内で850°Cまで冷却して直接油焼入すると破面粒度が最も粗いこと、浸炭後炉冷し、850°Cに再加熱して一回焼入すると破面粒度はやや細くなるなど、滲炭後の熱処理により破面粒度はことなることを明らかにしている。

IV. 結 言

オーステナイト結晶粒の現出法に関する研究は古くから行われており、それぞれ特長を持つた方法が多く発表されている今日、個々の鋼材の結晶粒度を判定する場合、いかなる現出法を選ぶべきであるか、また今後一層一般的な現出法を見出すためにはどのような点に考慮する必要があるかの目安をつけるために従来行われてきた各種の現出法の種類を分類し、さらにそれぞれの現出法の特長を検討した。

一般に熱処理粒度を求めたい場合が多い点からみて、結晶粒度の現出法の最も大切なものは材質を変えることなく、鋼材全体の粒度を代表できるようにすることにあるが、性質のことなつた多くの鋼種に簡単に適用できる

現出法の発見は難かしい。かような状態において結晶粒度を判定するには判定すべき鋼の材質および熱処理条件と照らし合わせて目的にそつた現出法を採用しなければならない。各項目で論じて来たように幸いにして各現出法は鋼材に対する適用範囲がことなつており、そのいずれかを採用することによつて大抵の実用鋼材の真の結晶粒度を求めることが出来るように思われる。なお本資料中、従来一般に用いられている現出法の細かい技術上の問題は割愛した。(昭和 33—7 月寄稿)

文 献

- 1) H. W. McQuaid, E. W. Ehn: T.A.I.M.E. 67 (1922) 341
- 2) Grain Size Symposium: T.A.S.M. 22 (1934) 861
- 3) 日本鉄鋼協会: “鋼の処理” (1957年丸善発行) p. 214
- 4) 米国金属学会: “Metals Hand book” (1948) p. 400
- 5) 日本鋼管 K. K.: 第6回 JIS 結晶粒度試験方法 専門委員会 (1955)
- 6) 河上, 藤: 日本金属学会誌 16 (1952) 8, 447
- 7) 村上: 日本金属学会誌 6 (1942) 3, 75
- 8) Grossman: T.A.S.S.T. 21 (1933), 1079
- 9) J. R. Vilella, E. C. Bain: Metal Prog. 30 (1936) 9, 39
- 10) E. S. Davenport, E. C. Bain: T.A.S.M. 22 (1934) 879
- 11) P. Herasymenko: Metal Prog. 30 (1936), 9, 69
- 12) Steel Standardization Group: Metal Prog. 41 (1942) 3, 332
- 13) H. Tobin, R. L. Kenyon: T.A.S.M. 26 (1938) 133
- 14) 遠藤, 大竹: 日本金属学会誌 19 (1955) 2, 51
- 15) 今井, 広谷: 鉄と鋼, 44 (1958) 4, 480
- 16) F. Osmond, G. Cartaud: Ann. des Mines (9) (1900) 18, 113
- 17) A. Baykoff: Rev. de Met. (1909) 6, 829

- 18) P. Oberhoffer: Z. für Electrochem. 15 (1909) 634
- 19) 河上, 染野: 鉄と鋼, 44 (1958) 1, 33
- 20) 江口: 未発表
- 21) E. H. Saniter: J.I.S.I. 52 (1897), 115, 53 (1898) 206
- 22) F. Osmond: Ann. des Mines. 9 (1900) 17, 110
- 23) F. Osmond: Ann. des Mines (8) (1888) 14, 5
- 24) W. Rosenhain, D. Ewen: J. Inst. Met. 8 (1912) 149
- 25) G.W.C Kaye, D. Ewen: Proc. Roy. Soc. A (1913) 89, 58
- 26) H. O' Neill: J.I.S.I. 135 (1937) 187
- 27) M. J. Day, J. B. Austin: T.A.S.M. 28 (1940) 354
- 28) O. O. Miller, M.J. Day: T.A.S.M. 30 (1942) 541
- 29) M. J. Olney: Metal Treat. 19 (1952) 347
- 30) A. Færden: Metallurgia, 54 (1955) 3
- 31) B. F. Shepherd: T.A.S.M. 22 (1934) 979
- 32) E. J. Eckel, S. J. Paprocki: T.A.S.M. 41 (1949) 1204
- 33) 的場, 笠松: 学振 19 委 4075 (1956)
- 34) 足立, 水川, 平岡: 鉄と鋼 43 (1957) 11, 1129
- 35) E. Brücke, H. Johansson: Z. Tech. Phy. 14 (1933) 485
- 36) E. Brücke, W. Knecht: Z. Tech. Phy. 15 (1934) 461, & 16 (1935) 95
- 37) W. E. Burgers: J.J.A.P. Amstel, Physica, 4 (1937) 15
- 38) 佐々木, 岸本, 上田, 黒田, 岡本: 日本金属学会誌 16 (1952) 3, 165
- 39) 村上, 今井, 中島: 日本金属学会誌 7 (1943) 8, 336
- 40) 今井, 神山: 鉄と鋼 42 (1956) 3, 179
- 41) 益子, 鬼武: 住友金属 8 (1956) 236
- 42) M. F. Hawkes: Metal Tech. 14-1 (1947) T.P. No. 2170
- 43) 錦織: 学振 19 委 3573 (1954)
- 44) 不二越 K.K.: 学振 19 委 3736 (1955)
- 45) 浅田, 門脇: 鉄と鋼 42 (1956) 6, 476
- 46) R. W. Snyder, H. F. Graff: Metal Prog. 33 (1938) 4, 377
- 47) 富永: 学振 19 委 3430 (1954)
- 48) 河合: 学振 19 委 3999 (1955) & 4016 (1955)
- 49) 富永: 学振 19 委 3735 (1955)
- 50) 日本鋼管 K.K.: 学振 19 委 3570 (1954)
- 51) 小出: 学振 19 委 4386 (1956)
- 52) 小林, 首我: 学振 19 委 4073 (1956)
- 53) 日立製作 K.K.(水戸): 学振 19 委 4076 (1956)
- 54) 沢村, 盛, 藤田, 一瀬: 学振 19 委 4383 (1956)
- 55) 長谷部: 住友金属 9 (1957) 4, 13
- 56) N. F. Ward, J. E. Dorn, Met. and Alloys. 10 (1939) 115
- 57) 錦織: 学振 19 委 4071 (1956)