Fe-C-Sn 鋼における CuS, MnS の高温析出挙動

山本 研一*・柴田 浩幸*・中島 敬治*²・溝口 庄三*

Precipitation Behavior of CuS and MnS at High Temperature in Fe-C-Sn Steels

Ken-ichi YAMAMOTO, Hiroyuki SHIBATA, Keiji NAKAJIMA and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : Tin (Sn) in steels is a tramp element and promotes copper (Cu) to cause surface cracking at high temperature. But the detail has not been clear enough. In this study, Fe-0.05mass%C-3mass%Sn and Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn steels were investigated to clarify the effects of tin, manganese and sulfur on the precipitation behavior of tin, copper and MnS at high temperature. Under the two heat treatment conditions, the *in-situ* observations were carried out using a confocal scanning laser microscope. The first condition was a continuous cooling procedure and the second was an annealing procedure at 1423K. After the observation the precipitates were analyzed by SEM and 200 kV FE-TEM. As a result, in Fe-0.05mass%C-3mass%Sn steels the tin carbides were found as Fe₃SnC mainly at the grain boundary. In Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn steels tin precipitates were not found at all. (Mn, Cu)S and fine CuS precipitates were found only inside the grains.

Key words : tin; copper; tramp element; precipitation; MnS; confocal laser microscope; transmission electron microscopy; CuS.

1. 緒言

製鋼工程の主原料として多量の鉄スクラップを使用する場合、スクラップ中のトランプエレメント（例えばCu, Sn）は、精錬により除去されにくい種々の問題を引き起こす。Cuは高温での酸化雰囲気下で鋼の表面に液体として析出し、オーステナイト粒界に侵入するため熱間脆性の原因となり、Snは同時に存在することで脆性を助長する¹⁻³⁾。Snが存在することによりCuのFeへの固溶限が小さくなること、すなわち液体Cuが生成しやすくなることが原因であると説明されている。またこれらの原因で生ずる表面割れはNiを添加することで改善できることが明らかになっている³⁾。しかし、Cuが存在しない条件下において、Snのみでは表面割れが生じない³⁾ことや、引っ張り特性や冷間鍛造にはSnは害を与えないということも分かっている⁴⁾。

一方、Fe-0.015%Sn合金においては、冷延圧下率60%で圧延を行った後の焼鈍で、Fe-P合金、Fe-Sb合金よりも再結晶が起こりにくいことが示され、またその再結晶挙動はFe-Sb合金と同様、熱履歴の影響を受けにくいことも示された⁵⁾。このように、材料特性に及ぼすSnの影響が明確になってきているが、未だSnの高温析出挙動に関する基本的な知見が無い。

著者らは前報⁶⁾において、Fe-10mass%Cu系合金をベースにMn, S添加有無の2種類の試料を用いて、900K以上の高温域でCuの析出挙動を調査した。試料を加熱、溶体化

処理後、降温しながら共焦点走査型レーザー顕微鏡で「その場」観察を行った。その結果を要約すると、(γFe+L)二相共存域で等温保持することにより、MnS有無に関わらず、γFe粒界に液体Cuが生成し粗大な析出物となることが分かった。また、MnSが無い場合、γFe粒内にAl₂O₃を核とするε-Cuが析出し、Mn, Sを添加すると、MnS, (Mn, Cu)S, CuSが複合析出することが分かった。

そこで今回は、Cuは通常のトランプエレメントとして存在する濃度レベルとし、Snの影響を強調するため通常存在する濃度レベルよりも高めたFe-C-Sn鋼をベースとしてSn, Cuの高温析出挙動を調査した。また、これに対するMn, S添加の影響および連続冷却と等温保持の温度履歴の影響についても調査した。

2. 実験方法

電解鉄と所定の合金原料約110gを混合し、タングステン電極アーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で、6種類の供試材を溶製した。この6種類の供試材の化学成分をTable 1に示す。Sn濃度はAシリーズが約0.3mass%で、Bシリーズが約3mass%である。A-1, B-1はMn, Sを添加せず、A-2, A-3, B-2, B-3にはMn, Sを添加してある。その供試材から、φ4.3mm×2mmのレーザー顕微鏡観察用の円柱状試料を切り出し、鏡面研磨を行った。実験装置として赤外線イメージ炉と組み合わせた共焦点走査型レーザー顕微鏡を用い「その場」観察実験を行った。これにより試料を

平成16年3月22日受付 平成16年6月16日受理 (Received on Mar. 22, 2004; Accepted on June 16, 2004)

* 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Katahira 2-1-1 Aoba-ku Sendai 980-8577)

* 2 東北大学多元物質科学研究所 (現：住友金属工業 (株)) (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

Sample	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cu]	[Sn]	T. [Al]	[O]
A-1	0.046	0.005	<0.002	<0.002	<0.0003	0.003	0.28	<0.002	0.0006
A-2	0.038	0.005	0.19	<0.002	0.013	0.003	0.28	<0.002	0.0007
A-3	0.037	0.005	0.58	<0.002	0.063	0.002	0.27	<0.002	0.0010
B-1	0.040	0.004	<0.002	0.002	<0.0003	0.002	3.42	<0.002	0.0039
B-2	0.048	0.004	0.20	0.002	0.017	0.002	3.62	<0.002	0.0025
B-3	0.047	0.004	0.60	0.002	0.038	0.002	3.59	<0.002	0.0012

Fig. 1. Experimental conditions of heat treatment.

アルゴンガス雰囲気下で加熱・冷却しながら観察することができる。連続冷却実験、等温保持実験としてFig. 1に示す温度条件で、昇温速度1.7K/sで加熱、1636~1673Kで1.2ks溶体化処理後、0.33K/sで連続的に降温、等温保持については1423Kで3.6ks保持後、0.33K/sで降温した。レーザー顕微鏡観察は連続的に行っており降温中の挙動として、図中で示した各時点の画像を実験結果として示す。それぞれのレーザー顕微鏡観察実験で得られた試料について、SEM, EDS分析を行い、さらに微細な析出物を詳細に調査するため、適宜SPEED法による抽出レプリカを作成し、そのレプリカを用いた200kV電界放出型透過電子顕微鏡(Fe-TEM)観察、EDS分析、 μ -ディフラクション解析を行った。

3. 実験結果

3.1 レーザー顕微鏡観察結果

Fig. 2のFe-Sn 2元系状態図⁷⁾上に、Fe-0.3mass%Sn合金、Fe-3mass%Sn合金が、溶体化温度から降温する時に通過する相を示す。Fe-Sn 2元系平衡状態図によれば、二つの合金は溶体化温度でフェライト(α Fe)単相であり、Fe-0.3mass%Sn合金は約1650Kでオーステナイト(γ Fe)相が出現する。1423Kで等温保持している間は γ Fe単相である。その後降温すると約1200Kで γ Fe相が α Fe相に変態する。Fe-3mass%Sn合金についても、同様に約1580Kで γ Fe相が出現し、1423Kでは γ Fe単相で、約1300Kで γ Feが α Feに相変態する。

次に、レーザー顕微鏡観察実験結果を示す。試料A-1の等温保持実験、連続冷却実験では、いずれも析出物は全く

Fig. 2. Equilibrium phase diagram of Fe-Sn binary system.⁷⁾

観察されなかった。観察された変態挙動のみ記述する。 α Fe相で溶体化の後、降温して1605Kで α/γ 変態が見られた。更に降温して約1120Kから非常にゆっくりとした γ/α 変態が観察された。 γ Fe粒界から針状の α Fe相が晶出して徐々に拡大していき、約980Kまで変態が継続した。試料A-2でも同様に、観察された γ/α 変態は非常にゆっくりとしたもので、 γ Fe粒界から針状の α 相が晶出し約990Kまで継続した。A-2については、この α 変態後、粒内に析出物が一部観察された。

Mn, Sの濃度が高い0.6mass%Mn-0.04~0.06mass%Sの試料A-3, B-3における等温保持実験結果と、試料B-3の連続冷却実験結果を図示する。まず、試料A-3の結果についてFig. 3に示す。Fig. 3(a)は、1673Kで1.2ks溶体化処理を行った後、降温を開始、1590Kに達したときの状態を示し、 γ Fe単相である。Fig. 3(b)は1423Kで等温保持を開始した時点の状態を示し、 γ Fe粒界と黒いくぼみ(hollow)が見える。このくぼみは、最初の昇温から溶体化までの過程で生成するものである⁶⁾。Fig. 3(c)に1423Kで3.6ks保持を行った後の状態を示すが、等温保持中、変化は無かった。この後さらに降温し、約1177Kから γ Fe粒界で析出が開始し、約1070Kから γ/α 変態が観察された。972Kに達した時点ではFig. 3(d)に示すように、くっきりとした α Fe粒界が見える。この後、粒内に析出物が一部観察された。さらに降温し、922Kでの状態をFig. 3(e)に示す。

試料B-3における等温保持実験結果をFig. 4に示す。1636Kで1.2ks溶体化処理を行った後、降温を開始し1591Kに達したときの状態をFig. 4(a)に示す。 α 単相である。Fig. 4(b)は、1423Kに達し保持を開始した時の状態を、

Fig. 3. Images by a confocal laser microscope (sample A-3 with Mn and S addition).

Fig. 4. Images by a confocal laser microscope (sample B-3 with Mn and S addition).

Fig. 4(c)は1423Kで3.6ks等温保持を行った後の状態を示す。この(b), (c)間の等温保持中に、 α/γ 変態が始まるが、 γ Fe相の成長が途中で停止する。その後、降温して952Kに達したときの状態をFig. 4(d)に示す。 γ/α 変態は、観察では確認できない。さらに降温すると、約870Kから微細な析出物が観察され、Fig. 4(e)に示すように832Kの状態では多数の微細な析出物が見える。

同じく試料B-3の連続冷却実験結果をFig. 5に示す。Fig. 5(a)ではFig. 4(a)と同様 α 単相である。Fig. 5(b)は、1423Kに達した状態を示すが変化は無い。さらに降温を続けると約1390Kで α/γ 変態を開始する。しかし、1290K程度で γ Fe相の成長が停止した。その後1278Kに達した時の状態をFig. 5(c')に示す。さらに降温すると、990K以下で微細な析出物が観察され始め、951Kの状態をFig. 5(d')に、

Fig. 5. Images by a confocal laser microscope (sample B-3 on the condition of continuous cooling).

Fig. 6. Change in the number of precipitates in the images by a confocal laser microscope.

832Kでの状態をFig. 5(e')に示すように、多数の微細な析出物が観察される。

試料B-1の等温保持、連続冷却実験では、いずれも析出物は全く観察されなかった。観察された変態挙動のみ記述する。 α Fe相で溶体化の後、降温して1150Kで α/γ 変態が開始した。約1050Kまで変態が非常にゆっくりと継続し、全体が変態することなく途中で停止した。この時、 α Fe相と γ Fe相が共存していたと考えられる。この後 γ/α 変態は確認できなかった。一方、0.2 mass% Mnの試料B-2では、1514~1470Kの間で α/γ 変態が観察され、全体が変態完了した。さらに降温し、1186~1090Kの間でゆっくりとした γ/α 変態が観察され、この変態後 α 粒内に析出物が一部観察された。

3・2 析出物個数密度の変化

各試料についてレーザー顕微鏡観察した画像を解析し、析出物の個数を計数した。求めた単位面積あたりの析出物個数変化をFig. 6に示す。試料A-1, B-1共にMn, S添加の無い0.3 mass% Sn, 3 mass% Sn試料については、析出物が観察されなかった。A-2, A-3の0.3 mass% SnにMn, Sを添

加した試料は、 γ/α 変態直前から、量は少ないが粒界に析出物が見られるようになった。変態後は、主に α Fe粒界に、一部は粒内に析出物が観察された。

B-3の3mass% SnにMn, Sを添加した試料は、等温保持か、連続冷却かに関わらず、1000K程度までは全く析出物が観察されなかった。その後、連続冷却実験では約990Kから、等温保持実験では約870Kから微細な析出物が観察された。これはいずれも α 粒内の析出であった。この二つの実験結果において、析出開始温度、析出物個数密度の変化に若干の差が見られた。

試料A-3, B-3の結果を同じ等温保持実験で比較すると、0.3mass% SnのA-3試料がより高温から析出を開始する。これは主に粒界での析出である。AシリーズよりBシリーズの方が、この粒界での析出が遅れていることを考えると、3mass%程度と高いSn濃度が影響しているものと考えられる。一方、この後降温しても顕著な変化に乏しいAシリーズに比べ、3mass% SnのBシリーズでは粒内に微細な析出物が多数生成した。高い濃度のSnが析出を遅らせると共に、多数の微細な析出を促進する可能性がある。このように鋼中のSnが粒界、粒内での析出挙動に影響していると考えられる。そこで、次章では詳細に析出物の種類、組成について分析し、析出時期、形態について考察する。

4. 考察

4.1 析出物の形態分類と析出挙動

4.1.1 0.3mass% Sn系試料Aの析出物

Fig. 3, Fig. 4に示した、0.6mass%Mn-0.04~0.06mass%Sの試料A-3, B-3の等温保持実験について、析出物の種類、組成について分析し、析出時期、形態について考察する。まず、試料A-3のSEM観察像をFig. 7に示す。(a) SEM像、(b) Mn K α 線像、(c) S K α 線像、(d) Sn L α 線像である。図に示したように、粒界に1 μ m程度のMnS、粒内に1~3 μ m程度のMnSが観察された。また、Snの偏析は見られず、Sn析出物も観察されなかった。レーザー顕微鏡で観察された、1177K以下での γ Fe粒界の析出物と、972K以下での α Fe粒内の析出物はFig. 7に示すようにMnSである。

次に、この試料をFE-TEMで観察した結果I_A, II_A, III_Aタイプの3種類の析出物群に分類できた。まず、I_Aタイプは、粒界に存在する1~3 μ mの大きな析出物である。ここで、FE-TEM観察像における粒界の確認は次のように行った。はじめに、低倍率（倍率×500）でFE-TEM観察した場合に、セメントタイト系の析出物がびっしりと粒界の跡と考えられる線上に明確に析出していることを確認した。次にこれをSEM像と比較し、粒界の形状、結晶粒径、粒内、粒界に観察される他の析出物の配置が同等であることを確認し、はじめに確認されたセメントタイト系析出物の線状部分を粒界と判断した。

Fig. 7. SEM micrograph of MnS precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

Fig. 8. FE-TEM micrographs of MnS and Fe-carbide precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

I_Aタイプの析出物のFE-TEM観察像をFig. 8(a)に示す。図中の(1)の部分は、EDS分析の結果、Fig. 8(b)に示すようにMnSと同定された。これはFig. 7のSEM像で示したMnSであり、1177K以下で γ Fe粒界に析出したものである。A-1, A-2の粒界には、FE-TEM観察の結果、MnSは確認されなかった。

Fig. 8(a)中(2)の部分において、EDS分析をした結果をFig. 8(c)に示す。別の部分で μ -ディフラクション構造解析をした結果、大きさが1~10 μ m程度のFe₃Cが粒界に析出していることが分かった。これはSEMでは確認できなかった。A-1, A-2試料でも同様に、粒界でcarbideが析出しており、A-1試料において、FE-TEMの μ -ディフラクション構造解析を行ったところFe₃Cであった。Sn濃度が低いAシリーズでは、MnSとFe₃CのI_Aタイプの析出が、Bシ

Fig. 9. FE-TEM micrographs of (Mn, Cu)S precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

Fig. 10. FE-TEM micrographs of CuS precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

リーズよりも高温で観察された。

Π_A タイプは粒内に在り、Fig. 9(a)のFE-TEM像に示すような比較的大きな析出物である。図中(3)の部分は、EDS分析の結果、Fig. 9(b)に示すように(Mn, Cu)Sであった。このような棒状の(Mn, Cu)Sと円形の(Mn, Cu)Sが観察され、いずれも0.1~3 μm 程度の析出物であった。これら粒内の析出物は972K以下の αFe 粒内で析出したものである。Mn濃度が低いA-2では、A-3よりも微細な50~100 nm程度の析出物のみであり、いずれも(Mn, Cu)Sであった。小さな(Mn, Cu)Sほど、MnよりもCuの濃度を示すX線の強度が比較的高くなっていた。50 nm程度の微細な析出物ほど、CuSの析出サイトとなりやすい可能性がある。A-1については粒内の析出物は観察されなかった。なお、A-2, A-3では、粒内に0.5~1 μm 程度の Fe_3C の析出物が観察された。これも972K以下で析出したものである。

III_A タイプは同じく粒内に在り、Fig. 10(a)のFE-TEM像に示すように20~40 nm程度の極めて微細な析出物である。図中(4)の部分は、EDS分析の結果、Fig. 10(b)に示すようにCuSであった。また、Fig. 10(c)に示した μ -ディフラクションの構造解析の結果、CuSはfcc構造で、格子定数 $a=5.57 \text{ \AA}$ の $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ と同定された。多数の超微細な析出物はいずれもCuSである。しかし、その析出サイトを同定することはできなかった。試料A-2においても、同様に超微細

Fig. 11. SEM micrographs of MnS and Fe_3SnC precipitates in sample B-3 on the conditions of continuous cooling and 1423K×3.6 ks with Mn and S addition.

なCuS析出物が観察された。A-1のMn, Sを添加しない試料においては、他の粒内の析出物同様、CuSも観察されなかった。以上のようにMn, Sを添加することで、Cuが超微細なCuSとして析出することが分かった。Mn, Sが何らかの極微細な析出サイトの提供に寄与しているものと考えられるが、詳細は今後の課題である。

Aシリーズ全ての試料について、粒界、粒内のいずれにおいても、Snの析出は認められなかった。

4・1・2 3 mass% Sn系試料Bの析出物と連続冷却、等温保持の比較

Fe-3mass%Sn-0.6mass%Mn-0.04mass%Sの試料B-3についてSEM観察像をFig. 11に示す。(a)は連続冷却実験、(b)は等温保持実験を行った試料である。レーザー顕微鏡観察実験においては、析出開始温度、析出物個数密度の変化に若干の差が見られたが、SEM観察像では、差が無いと考えられる。組織、粒界の析出物の大きさと形状、粒内の析出物の大きさと形状については、差が見られない。Fe-0.015%Sn合金における報告⁵⁾でも、冷延後の再結晶挙動であるが、Fe-Sb合金と同様、熱履歴の影響を受けにくいことが分かっている。本研究のSn濃度は高いものの、連続冷却、等温保持の熱履歴が析出挙動へ大きく影響しないことは、これまでの報告と齟齬が無い。

次にB-3の等温保持実験について析出物の種類、組成について分析した結果を考察する。試料Aシリーズと同様、BシリーズについてもFE-TEMで観察した結果 I_B , II_B , III_B タイプの3種類の析出物群に分類できた。まず、 I_B タイプは、粒界に存在する0.5~3 μm の大きな析出物である。この析出物のFE-TEM観察像をFig. 12(a)に示す。図中の(5)の部分は、EDS分析の結果、Fig. 12(b)(c)に示すように、1~3 μm の Fe_3SnC (cubic, 格子定数 $a=3.86 \text{ \AA}$)と同定された。すなわちSnを含む炭化物である。B-1, B-2の粒界にも同様の Fe_3SnC が確認された。なお、B-1についてのみ Fe_3SnC に Fe_3C が一部混在して析出していた。

図中の(6)の部分は、Fig. 12(d) (e)に示すように、0.5 μm

の(Mn, Cu)Sであり, fcc構造(格子定数 $a=5.224\text{ \AA}$)を持つ。この析出物はB-2, B-3の粒界で見られた。これらI_Bタイプの粒界析出は, レーザ顕微鏡では, 直接観察することができなかった。

また, II_B, III_Bタイプは粒内の析出物であり, これらを

Fig. 12. FE-TEM micrographs of Fe_3SnC and MnS precipitates in sample B-3 with Mn and S addition.

Fig.13(a)に示した。50~500 nm程度のものをII_B, 20~40 nm程度のものをIII_Bとした。図中(7)で示した20 nm程度の析出物は(b) (c)に示すように μ -ディフракション結果を構造解析した結果 $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ である(fcc, 格子定数 $a=5.46\text{ \AA}$)と同定された。B-2においても20~40 nmの $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ の析出物を確認した。

50 nm程度の図中(8)の析出物は(Mn, Cu)Sであった。B-2, B-3では0.2~0.5 μm 程度の(Mn, Cu)Sが確認された。これらII_B, III_Bタイプの微細な析出物はMn, S添加の無いB-1では確認できず, B-1にのみ, 粒内に0.1~0.2 μm のFeSn carbideが確認された。Aシリーズと同様に, Mn, Sを添加

Fig. 13. FE-TEM micrographs of $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ and (Mn, Cu)S precipitates in sample B-3 with Mn and S addition.

Table 2. Features of precipitates in samples A and B.

Sample	A			B		
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3
I type	Fe_3C	Fe_3C	Fe_3C MnS	Fe_3SnC	Fe_3SnC (Mn, Cu)S	Fe_3SnC (Mn, Cu)S
At grain boundaries	1~ 3 μm	1 - 3 μm	1 - 10 μm 1 μm	1~ 3 μm	1~ 3 μm 0.5 μm	1~ 3 μm 0.5 μm
II type	—	Fe_3C (Mn, Cu)S	Fe_3C (Mn, Cu)S	FeSn carbide	(Mn, Cu)S	(Mn, Cu)S
In grains	—	0.5~ 1 μm 50~ 100nm	0.5~ 1 μm 0.1~ 3 μm	0.1~ 0.2 μm	0.5 μm	50~500nm
III type	—	Cu sulfide	$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	—	$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$
In grains	—	20~40nm	20~40nm	—	20~40nm	20~40nm

することで、Cuが超微細なCuSとして析出する。Mn, Sが何らかの極微細な析出サイトの提供に寄与しているものと考えられるが、詳細は今後の課題である。そして、Aシリーズに比較して約900K以下の低温域で、かつ多数CuSが析出している。この析出挙動へは、高いSn濃度が影響していると考えられる。以上をTable 2にまとめた。

Bシリーズでは、Aシリーズで確認できなかったSnの析出物が、カーバイドとして粒界、粒内に析出することが分かった。

今回A, B両シリーズで得られた析出挙動においては、前報のFe-10mass%Cu系での結果^{6,9)}に比べると、(Mn, Cu)Sの析出温度が低い。前報では高温域でCu液相が生成するため、高温から析出した。今回の組成では、このCu液相が生成しないため、より低い温度での析出となったと考えられる。以上をまとめると、今回の析出挙動へは、Sn濃度の高いことと、Cu液相が生成しないことの2点が大きく影響していると考えることができ、Mn, S有無がCuSの析出サイトの提供に関与していると考えられる。

5. 結言

Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn, Fe-0.05mass%C-3mass%Sn銅をベースとして、Cuが通常のトラップエレメントとして存在する濃度レベルにおいて、 γ Fe相領域で連続冷却、もしくは等温保持して冷却する温度条件で析出挙動を調査した。またSn, Cu系の析出物とのMn, S添加の影響について調査した。その結果、以下の事実が明らかになった。

(1) I, II, IIIタイプの析出物群に分類することができ

た。

(2) MnSの有無に関わらず、0.3 mass% Sn銅においてSnを含む析出物は観察されなかった。

(3) MnSの有無に関わらず、3 mass% Sn銅において粒界に Fe_3SnC が析出した。

(4) Mn, Sを添加すると、0.3 mass% Sn銅, 3 mass% Sn銅いずれにおいても α Fe粒内に微細な(Mn, Cu)Sと20~40 nm程度の超微細なCuSが析出する。

(5) 本実験条件における、等温保持、連続冷却では、析出挙動に明確な差は無い。

本研究は、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金、住友金属工業株式会社および新日本製鐵株式会社の資金援助を受けたことを記して、深く感謝致します。また、株式会社日鐵テクノリサーチかずさ事業所、中村主志氏にはFE-TEM解析で多大のご協力を受け感謝いたします。

文 献

- 1) K.Born: *Stahl Eisen*, **73** (1953), 1268.
- 2) D.A.Melford: *J. Iron Steel Inst.*, **200** (1962), 290.
- 3) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 217.
- 4) A.Ohori, A.Matsuzaki and K.Amano: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 302.
- 5) W.C.Leslie, J.T.Michalak and F.W.Aul: *Iron and Its Dilute Solid Solutions*, ed. by C.W.Spencer and F.E.Werner [Interscience], (1963), 119.
- 6) K.Yamamoto, H.Shibata, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 781.
- 7) ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H.Baker, ASM International, Ohio, (1992), 2-203.
- 8) R.L.Rickett and W.C.Leslie: *Trans. Am. Soc. Met.*, **51** (1959), 310.
- 9) H.Hasegawa, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1021.