

# 鉄合金の窒素の Snoek ピーク測定結果と二、三の応用例

## Nitrogen Damping Peaks of Alloyed Ferrites and Some of Their Applications

添 野 浩\* 土 屋 正 利\*\*  
Kô Soeno Masatoshi Tsuchiya

### 要 旨

Fe-5at/0 Co, Fe-5at/0 Ni, Fe-Mo ( $\leq 1.5\text{at}/0$ ), Fe-0.25at/0 V および Fe-Cr ( $\leq 1.5\text{at}/0$ ) 合金中の N の Snoek ピークを約 1 c/s のねじり振動と  $10^2$  c/s の横振動で測定した。これらの諸合金のうち、Fe-Co および Fe-Ni 合金では純鉄と類似の Snoek ピークが測定されるが、他の合金系ではいずれも Fe-N 合金にあらわれるピークと異なる温度に置換形溶質原子と N 原子との相互作用によるピークがあらわれる。ねじり振動と横振動の測定結果をまとめて相互作用ピークの緩和時間を求めるとともに、相互作用ピークのあらわれる機構を検討した。この結果、単一の緩和時間で規定されるピークの重ね合わせによって測定結果を説明する立場にはかなりの疑問があること、また鉄合金の Snoek ピークの測定結果を実際問題に適用していく場合の問題点などを指摘した。

### 1. 緒 言

C, N などの侵入形溶質原子 (以下  $A_i$  なる記号で示す) を含む  $\alpha$ -Fe に振動を与え、試料に吸収されるエネルギーの割合 ( $\Delta E/E$ ) すなわち内部摩擦を温度の関数として測定すると、振動周波数によって定まるある温度に最大値をもつ釣鐘形の曲線が得られる<sup>(1)(2)</sup>。これを Snoek ピークとよぶが、これは外部応力によって結晶格子にひずみが発生し、それにともない C, N などが格子中を移動することに原因がある。純鉄の Snoek ピークについては詳しく研究されていて、C や N の溶解度、拡散係数、析出などの測定、あるいは  $A_i$  の濃度やその存在状態と密接な関係がある降伏現象、ひずみ時効および低温時効による磁性変化の研究など、その応用は広い範囲にわたっている<sup>(3)-(5)</sup>。しかし純鉄に置換形溶質原子が含まれると、 $\alpha$ -Fe の格子にひずみを生じ、また置換形溶質原子と C, N との間に化学的相互作用も考えられるなど、純鉄に比較して一般には複雑な Snoek ピークになる。鉄合金の Snoek ピークが十分測定され、その複雑さの原因が解明されれば、純鉄と同様に定量的な応用の方法がひらけるとともに、これによって  $\alpha$ -Fe 中における置換形溶質原子の挙動をも明らかにし得る可能性が考えられる。

本報告では、Fe-5 at/0 Co, Fe-5 at/0 Ni, Fe-Mo ( $\leq 1.5$  at/0), Fe-0.25 at/0 V および Fe-Cr ( $\leq 1.5$  at/0) 合金中の N の Snoek ピークを測定した結果および N の析出、溶解度などの問題に関連した二、三の応用例について述べる。

### 2. $\alpha$ -Fe の Snoek ピーク<sup>(1)-(5)</sup>

$\alpha$ -Fe において、C, N が固溶される位置 (site) は稜の中心およびこれと結晶学的に等価な面心の位置であることが知られている。たとえば図 1 (a) において、G の位置に 1 個の  $A_i$  が固溶されている場合を考えると、G にもっとも近い 2 個の Fe 原子 (G の nearest neighbors) E および F を結ぶ方向に伸び、これと直角な方向に圧縮ひずみが生じている。このような系に z 軸方向から単純な圧縮応力が作用したとすると、EF (z 軸方向) の間隔は縮み、x 軸および y 軸方向は伸びるので G にある  $A_i$  はこれにもっとも近い  $G_1 \sim G_4$  (G の nearest neighbor sites) のいずれか一つに移動しようとする。逆に z 軸方向に引張応力が作用すると、 $G_1 \sim G_4$  のいずれか一つにある  $A_i$  は G あるいはこれと同等な位置に移動しようとする。

さて、 $A_i$  が固溶し得る位置の任意の一つに着目して、この位置の nearest neighbor に相当する 2 個の Fe 原子を結ぶ直線方向が x

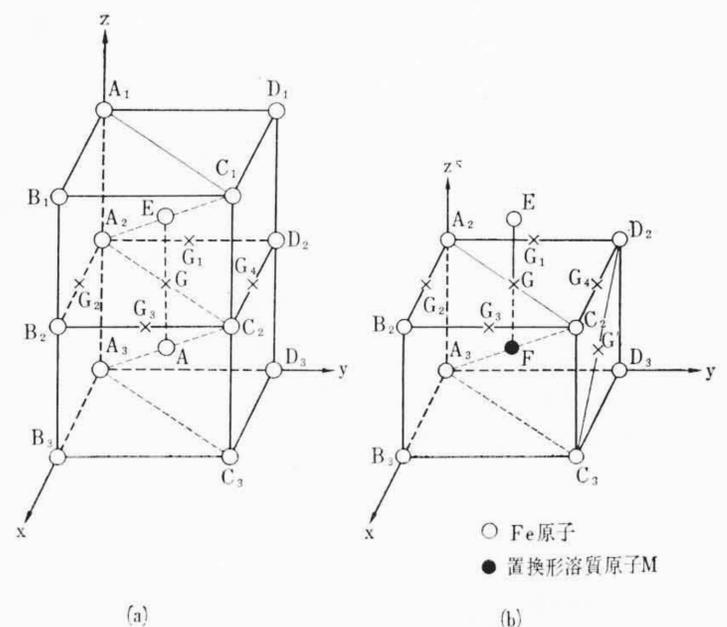


図 1  $\alpha$ -Fe の 結 晶 格 子

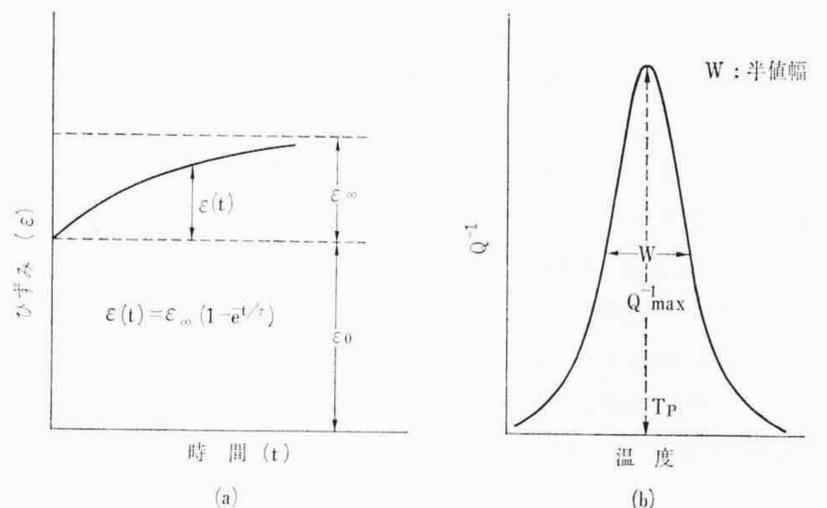


図 2 弾性余効と緩和ピーク

軸、y 軸、z 軸のいずれに平行であるかによって、これを z-, y-, z-site とよぶことにすると (図 1 (a) の場合  $G_2, G_4$  は x-site,  $G_1, G_3$  は y-site, G は z-site になる)、図 1 (a) の考察から推定されるように、外部応力が作用していない場合  $A_i$  の分布は無秩序であるから、以上 3 種の site に等しく分布されるが、外部応力が作用すると、 $A_i$  が応力を緩和するようある規則性をもつ配列 (stress induced ordering) になり、各 site に分布される  $A_i$  の数が等しくなくなる。このような  $A_i$  の移動は  $\alpha$ -Fe の弾性余効とよばれる非弾性的ふるまいの一つの原因になる。すなわち  $\alpha$ -Fe に突然弾性範囲内の一定の引張応力  $\sigma_0$  が作用すると、瞬間的に  $\epsilon_0$  のひずみが発生するが、時間の経過にともない次式であらわされるひずみがあらわれる (図 2 (a) 参照)。

\* 日立製作所日立研究所 工博

\*\* 日立製作所日立研究所

$$\epsilon(t) = \epsilon_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) \dots\dots\dots (1)$$

$\tau$ は弾性余効の緩和時間とよばれ、 $\tau$ が大きいと緩和が比較的進みにくいことになる。また  $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0$  ( $\equiv \Delta_M$ ) は弾性余効の相対的大きさをあらわす量で緩和強度とよばれる。弾性余効が  $A_i$  の stress induced ordering によって起こっている場合、緩和の難易を示す  $\tau$  は  $A_i$  の拡散と密接な関係をもつことが予想されよう。 $\tau$ は温度により、

$$\tau = \tau_0 \exp(H/RT) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $\tau_0$ : 定数  
 $H$ : 活性化エネルギー  
 $R$ : ガス定数  
 $T$ : 温度 (°K)

のように変化するが、この式にあらわれた  $H$  は  $A_i$  の拡散の活性化エネルギーに等しい。

普通内部摩擦の測定では振動体を扱うことが多いが、弾性余効のため振動応力とそれによって発生するひずみとの間に位相差  $\phi$  が生じ振動エネルギーの吸収が起こる。この場合1サイクルあたり試料に吸収されるエネルギーの割合 ( $\Delta E/E$ ) は次式のように計算される。

$$\phi = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\Delta E}{E} \right) = \Delta_M \frac{\tau\omega}{1 + (\tau\omega)^2} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $\omega (=2\pi f)$ : 角振動数 ( $f$  は振動数)

$\tau$  と  $\Delta_M$  は図2(a)の説明と同様な物理的意味をもつが、試料の応力状態が単純引張りの場合と異なるので、図2(a)の方法で実験的に求められる値とは等しくない。なお普通  $(\Delta E/E)/2\pi$  を  $Q^{-1}$  なる記号であらわすことが多い。さて、(3)式の右辺は  $\tau\omega=1$  で最大値  $\Delta_M/2$  ( $\equiv Q^{-1}_{max}$ ) をとるが、実際の測定では  $\omega (=2\pi f)$  を一定にして温度の関数として  $Q^{-1}$  を測定する方法がとられる。この場合、 $\tau$  は温度により(2)式のように変化するので、図2(b)のように  $\tau\omega=1$  を満足する温度  $T_p$  (°K) で最大値を示すことになる。すなわち、

$$2\pi f \tau_0 \exp\left(\frac{H}{RT_p}\right) = 1 \dots\dots\dots (4)$$

振動数  $f$  なる応力のもとで、 $\tau$  が大きくて弾性余効が進みにくいあるいは  $\tau$  が小さくて緩和が容易に進行する場合にも応力に対するひずみのおくれ  $\phi$  は減少する。図2(b)において  $T_p$  の両側で  $Q^{-1}$  が減少するのはこのためである。

(4)式を用いると、相異なる  $f$  で測定した場合の  $T_p$  から  $A_i$  の拡散の活性化エネルギー  $H$  を求めることができるが (Peak shift 法)、 $\alpha$ -Fe 中の  $C$  および  $N$  については多くの測定結果からそれぞれ次のようにまとめられている<sup>(6)</sup>。

$$\left. \begin{array}{l} C \text{ の場合: } \tau_C = 0.71 \times 10^{-15} \exp(20,500/RT) \\ N \text{ の場合: } \tau_N = 0.71 \times 10^{-14} \exp(18,200/RT) \end{array} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

一方  $A_i$  の濃度  $C_A$  (wt/0) と  $Q^{-1}_{max}$  との間にはつぎの関係が成立する。

$$C_A = k \cdot T_p \cdot Q^{-1}_{max} \dots\dots\dots (6)$$

普通 Snoek ピークは約 1 c/s のねじり振動で測定されることが多いが、この場合  $T_p$  は  $C$  で 310°K、 $N$  で 296°K になり、また  $kT_p \approx 1$  になることが知られている。  $5 \times 10^{-4}$  位の  $Q^{-1}_{max}$  を測定するのは容易であるから、 $C_A$  として約 5 ppm あるいはそれ以下の測定が可能なのがわかる。なお(4)式から明らかのように、周波数  $f$  を大きくしてピークのあらわれる温度  $T_p$  を高くすると  $C_A$  が同じ試料でも  $Q^{-1}_{max}$  が小さく測定されることになる。

さて  $C_A$  の評価に本質的重要性をもつのは  $k$  であるが、 $k$  は測定試料の preferred orientation の影響を受ける<sup>(2)(7)</sup>ので、これを避けるためには  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態を利用して集合組織を random にしておけばよい。また組織の粗密にも影響され<sup>(8)~(10)</sup>、同一  $C_A$  の試料でも組織が微細なほど  $Q^{-1}_{max}$  は小さくなる。これは  $A_i$  が粒界にトラップされて不動化するためである。

表1 試料の化学成分

試料記号	分析成分 (at/0)	試料記号	分析成分 (at/0)
Fe-5 at/0 Co	5.0	Fe-0.25 at/0 V	0.23
Fe-5 at/0 Ni	5.0	Fe-0.25 at/0 Cr	0.20
Fe-0.5 at/0 Mo	0.55	Fe-0.5 at/0 Cr	0.40
Fe-0.75 at/0 Mo	0.80	Fe-0.75 at/0 Cr	0.80
Fe-1.0 at/0 Mo	1.00	Fe-1.0 at/0 Cr	1.00
Fe-1.5 at/0 Mo	1.55	Fe-1.5 at/0 Cr	1.40

$Q^{-1}_{max}$  に関与する  $A_i$  は振動応力により結晶格子中を移動し得るものに限られるので、化合物を形成し、あるいは転位、原子空孔、結晶粒界などにトラップされると  $Q^{-1}_{max}$  に寄与しなくなる。この事実を利用して  $A_i$  の析出を精密に測定できることになる。

つぎに置換形溶質原子  $M$  を少量含む合金試料の場合、従来どのような考え方がとられてきたかを簡単に説明しておく。ここで、(1)  $M$  が互いに nearest neighbor site を占めることはない、(2)  $A_i$  は互いに nearest neighbor の関係にある site 間でのみ jump するという仮定する。(1)の仮定から、 $M$  を体心においた図1(b)の格子について、純鉄の場合と異なる活性化エネルギーの jump を考えればよい。 $M$  に最も近い  $G, G', \dots$  など面心に相当する6個の位置を (Fe-M) site,  $M$  に2番目に近い  $G_1, G_2, \dots$  など12個の位置を (Fe-Fe)' site, さらに  $M$  よりはなれた site を (Fe-Fe) site とし、また (Fe-Fe) site 間の jump の活性化エネルギーを  $H$  とする。ここでさらに、(3)  $M$  と  $A_i$  との相互作用は (Fe-M) site のみにあらわれると仮定すると、 $A_i$  の jump の活性化エネルギーは  $H$  および  $H + \Delta H$  の2種類になり、また(3)を、(3)'  $M$  と  $A_i$  との相互作用が (Fe-Fe)' site まで及ぶという仮定にかえると、 $H, H + \Delta H, H + \Delta H'$  の3種が考えられる。以上の仮定を変えることにより、さらに jump の種類を多くすることができるが、以上の考え方では一般に実測される  $Q^{-1}$  が、

$$Q^{-1} = Q^{-1}_{max(1)} \frac{\tau_1 \omega}{1 + (\tau_1 \omega)^2} + Q^{-1}_{max(2)} \frac{\tau_2 \omega}{1 + (\tau_2 \omega)^2} + \dots\dots\dots (7)$$

のように異なる緩和時間をもついくつかのピークの重ね合わせであるとする立場をとる。しかし最近合金試料での測定が進むに従い、以上の考え方の不十分な点がしだいに明らかにされつつある。

### 3. 実験方法

合金試料の組成を表1に示す。これらの合金は電子線衝撃溶解炉で繰返し真空溶解した純鉄と純度 99.5% 以上の合金元素とを用いて非消耗電極形アーク炉で溶製したものである<sup>(11)(12)</sup>。  $Q^{-1}$  の測定に先立ち、650°C で 50 h 以上湿水素焼鈍して  $C$  と  $N$  とを十分除去 ( $Q^{-1}$  の測定により確認) したうえで改めて窒化を行ない (330°~420°C 間の適当な温度で 5 min 間  $NH_3$  ガス中で加熱後均質化焼鈍)、適当な高さのピークが測定されるよう  $N$  を添加した。湿水素焼鈍後の試料を分析した結果によれば、 $C$  は検知されず  $N$  も約 6 ppm 以下に減少している。

$Q^{-1}$  は約 1 c/s のねじり振動 (試料寸法 0.7 mm  $\phi$   $\times$  160 mm  $l$ , 加熱速度約 0.7~1°C/min) と 10<sup>2</sup> c/s オーダの横振動 (試料寸法 1 mm  $\phi$   $\times$  110 mm  $l$ , 加熱速度約 1.5~2°C/min) により測定された。装置の詳細についてはすでに報告<sup>(12)~(14)</sup>したので、ここでは図3により原則的なことのみを説明しておく。すなわち、ねじり振動は  $K\delta$  のねじり振子法により、また横振動では節に相当する個所を 0.15 mm  $\phi$  の Ni 線できり、いずれも振動の自由減衰から  $Q^{-1}$  を求めた。この場合振幅は  $A_n = A_0 \exp(-n\delta)$  ——  $A_0$ : 最初の振幅,  $A_n$ :  $A_0$  から数えて  $n$  番目の振動の振幅 —— のように減衰するので、 $A_n = A_0/2$  に相当する  $n$  から対数減衰率  $\delta$  を求め、さらに  $Q^{-1} = \delta/\pi$  の関係から  $Q^{-1}$

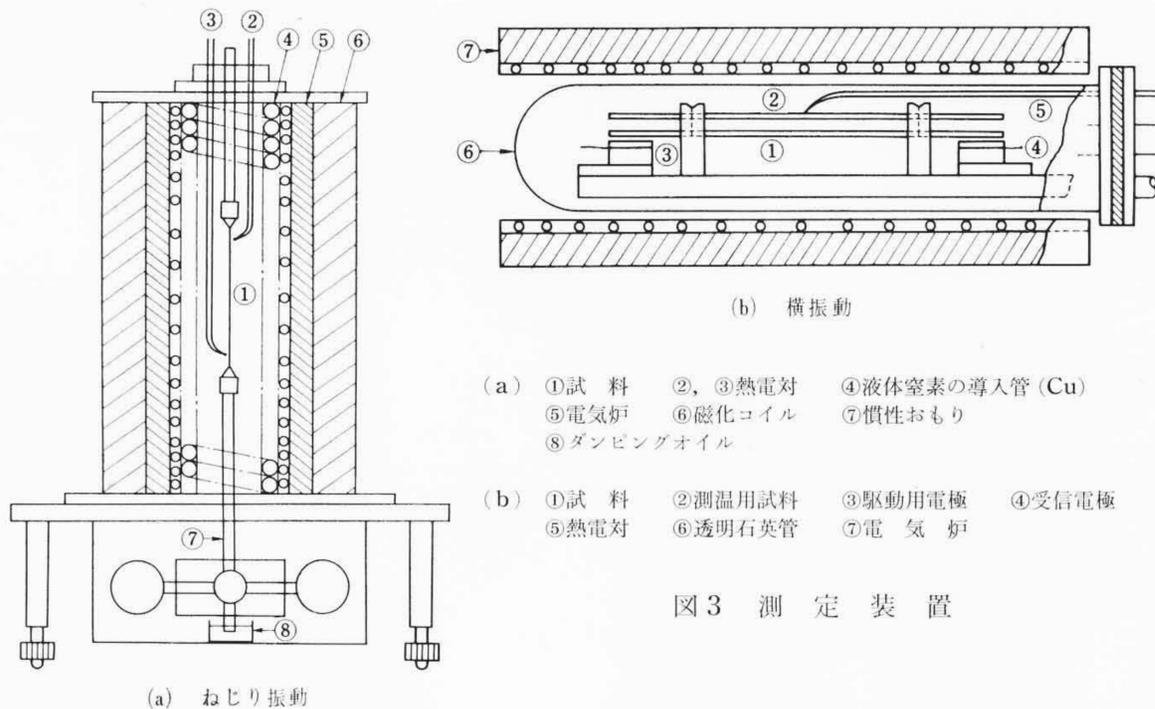


図3 測定装置

を求めた。ねじり振動の場合慣性おもりのため試料にかかる重量は  $380 \text{ g/mm}^2$ 、試料表面にあらわれる最大せん断ひずみは  $2 \times 10^{-5}$ 、また横振動では試料は  $10^{-5} \text{ mmHg}$  の真空中におかれ、最大ひずみは  $10^{-6}$  のオーダーである。鉄合金のような強磁性体では磁壁の移動による内部摩擦 (magneto-mechanical-damping) <sup>(15)~(17)</sup> の寄与がはいつてくる場合があるので、これを避けるため試料を磁氣的に飽和させた状態で測定しなければならない。ねじり振動では試料を磁場中につけて測定できるが、横振動ではこのような測定を行っていない。したがって横振動の測定結果はねじり振動の測定結果をあわせて Peak shift 法により活性化エネルギーを計算するのに用い、詳細なピークの解析を行っていない。

#### 4. 実験結果とその検討

##### 4.1 Fe-Co-N および Fe-Ni-N 合金の Snoek ピーク

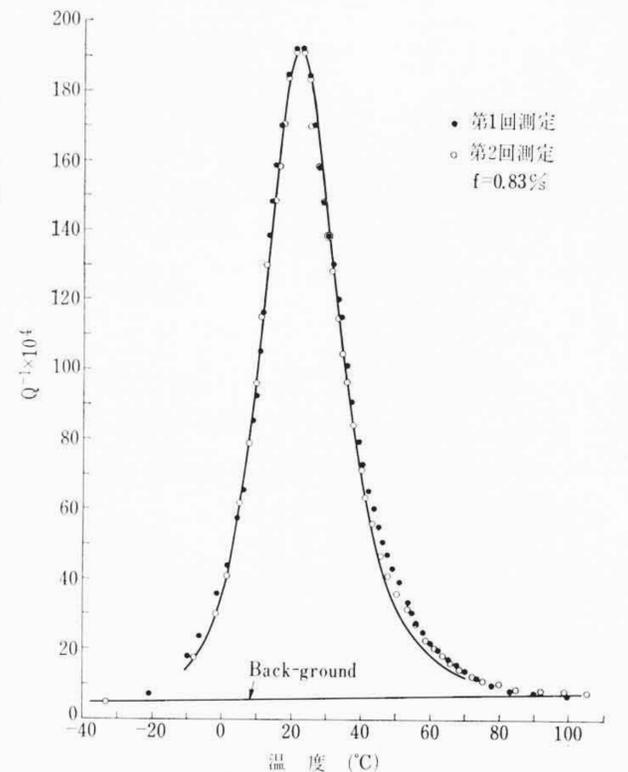
図4, 5は測定結果の一例であるが、これらの合金では Fe-N と類似した Snoek ピークが測定される。350~360c/sの横振動による測定結果と合わせ、(4)式を用いてピーク温度と周波数との関係から  $\tau$  を求めると、 $\tau = 0.95 \times 10^{-14} \exp(18,100/RT)$  になり、Fe-N, Fe-5 at/0 Co-N および Fe-5 at/0 Ni-N 合金の間に明確な差は認められない。なお図4, 5に back-ground として示したのは、装置による外部ロスも含めて問題にしている Snoek ピーク以外の諸種の原因による内部摩擦で、 $-30^\circ\text{C}$  以下および  $100^\circ\text{C}$  以上での測定値間を直線で結んだが、ほぼ装置による外部ロスに等しい。

(4)式を用い、(3)式を計算に便利な形に書き改めると次式のようになる。

$$Q^{-1} = Q^{-1}_{\max} \operatorname{sech} \left\{ \frac{H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right\} \dots\dots\dots (8)$$

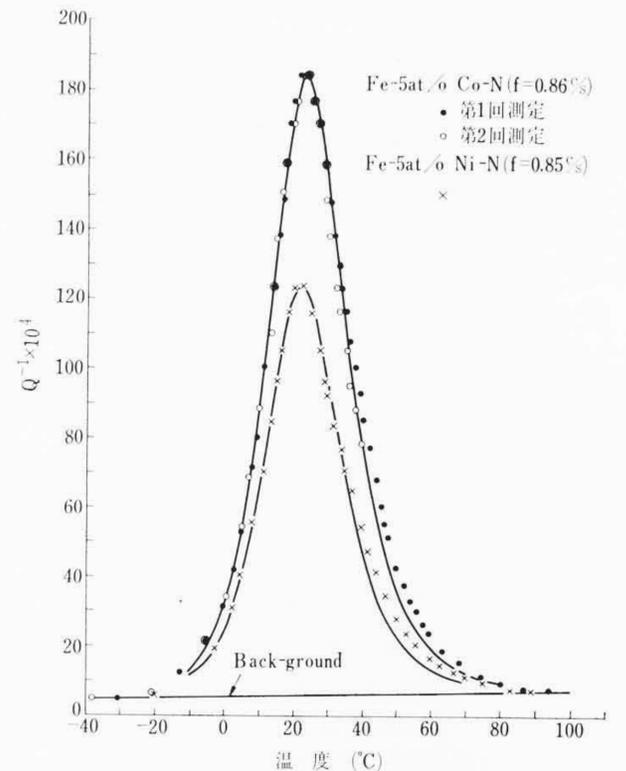
図4, 5に示された計算曲線は back-ground を差引いた残りに(8)式を適用して計算を行なった結果である。Fe-N については  $H = 18.2 \text{ kcal/mol}$  のようにまとめられていることを述べたが、これと本実験で求められた  $H$  の値との差は実験誤差程度なので、(8)式によるピークの計算には  $H = 18.2 \text{ kcal/mol}$  を用いた。約  $35^\circ\text{C}$  以上の温度領域で計算曲線と実測値間に若干の差が認められるが、この差は Co あるいは Ni の添加によりとくに増加する傾向は認められない。5~7個の測定結果から半値幅を求めた結果によると、Fe-N で  $26^\circ \pm 1^\circ$ 、Fe-5 at/0 Co-N および Fe-5 at/0 Ni-N 合金で  $26.5^\circ \pm 1.5^\circ\text{C}$  である (計算曲線の半値幅は  $25^\circ$ )。したがって Co あるいは Ni の添加により純鉄の場合と明確に異なる  $\tau$  をもつピークはあらわれないことがわかる。

$Q^{-1}_{\max}$  と固溶N量との関係を測定した結果を図6に示す。これ



曲線は計算曲線。試料のN量は図6から推定される。

図4 Fe-N 合金 ( $600^\circ\text{C} \times 20 \text{ min} \rightarrow \text{W. Q.}$ ) の内部摩擦 ( $H' = 290 \text{ Oe}$ )



曲線は計算曲線。試料のN量は図6から推定される。

図5 Fe-5 at/0 Co-N ( $600^\circ\text{C} \times 20 \text{ min} \rightarrow \text{W. Q.}$ ) および Fe-5 at/0 Ni-N 合金 ( $600^\circ\text{C} \times 20 \text{ min} \rightarrow \text{W. Q.}$ ) の内部摩擦 ( $H' = 290 \text{ Oe}$ )

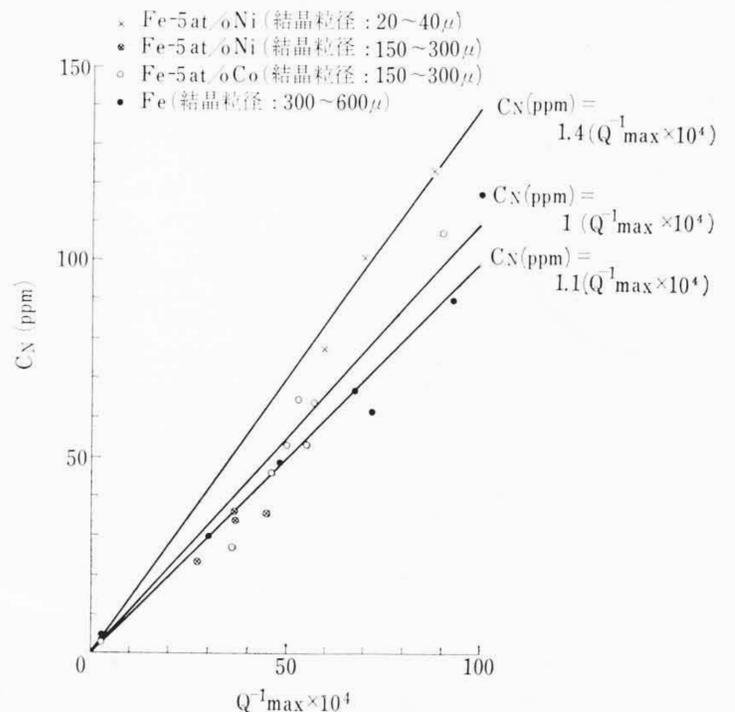


図6 固溶N濃度 ( $C_N$ ) と  $Q^{-1}_{\max}$  との関係

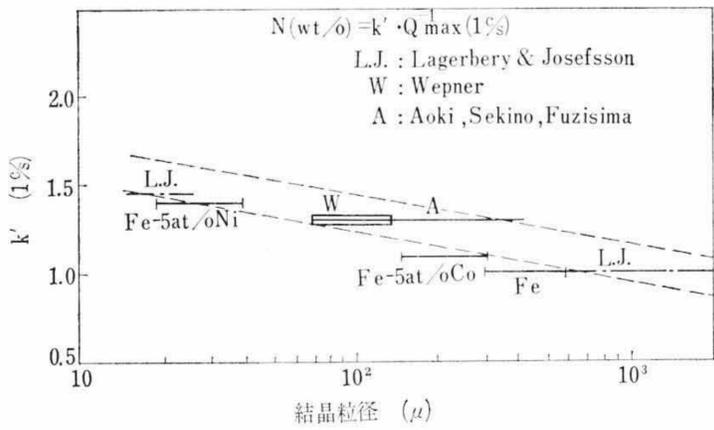
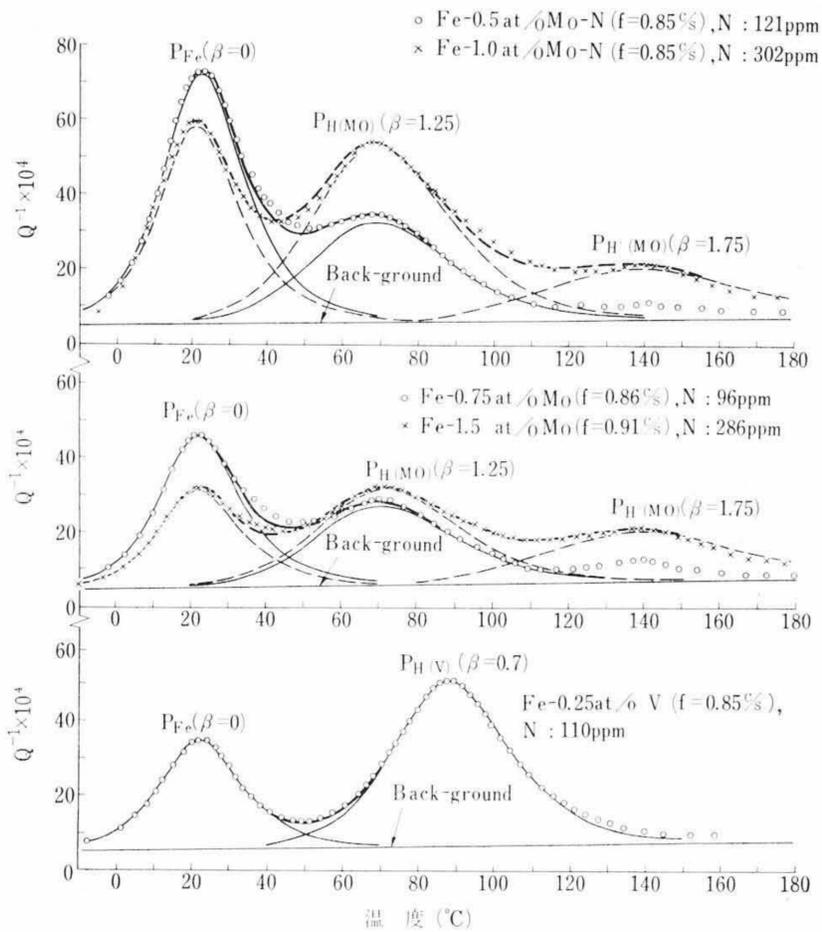


図7  $k'$  に及ぼす結晶粒径の影響



曲線はいずれも計算曲線。Fe-1.0, 1.5 at/o Mo 合金には Mo-窒化物が析出しているのが顕微鏡組織の観察で確認された。

図8 Fe-0.5 at/o~1.5 at/o Mo-N (750°C×30 min→W. Q.) および Fe-0.25 at/o V-N 合金 (1,000°C×30 min→W. Q.) の内部摩擦 ( $H'=290$  Oe)

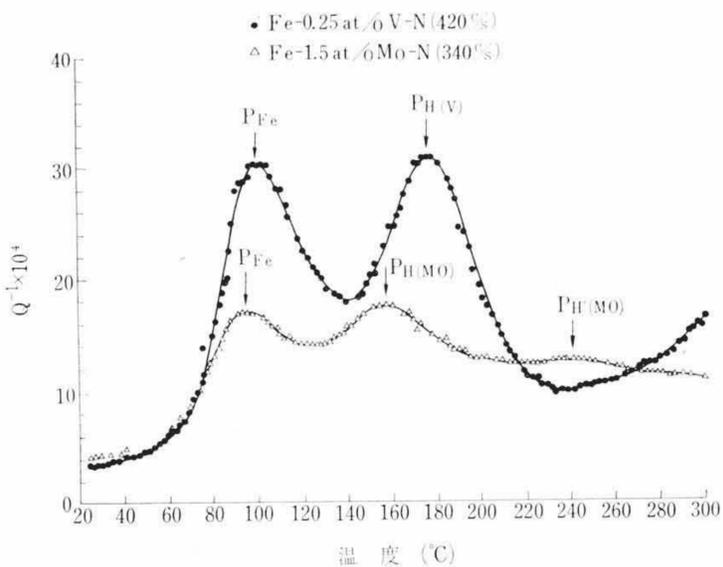


図9 横振動による Fe-15 at/o Mo-N (750°C×30 min→W. Q.) および Fe-0.25 at/o V-N 合金 (1,000°C×30 min→W. Q.) の内部摩擦 ( $H'=0$ )

は、真空溶融法によるガス分析用として  $2\text{ mm}\phi \times 120\text{ mm}l$  の試料を作成し、半分に切断して1本をガス分析し、残り半分を  $0.7\text{ mm}\phi$  に線引して  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  変態によって集合組織をランダム化した後、ねじ

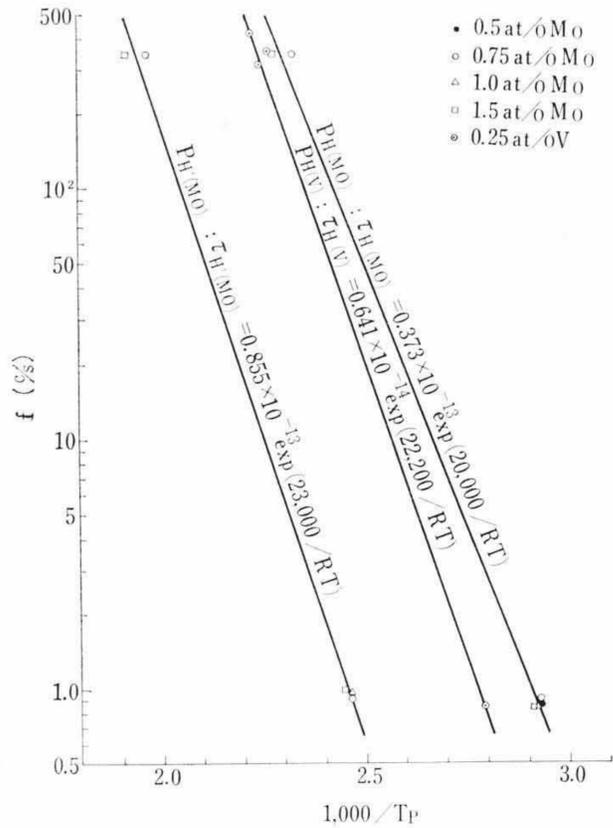


図10  $P_{H(Mo)}$ ,  $P'_{H(Mo)}$  および  $P_{H(V)}$  の緩和時間 (測定点は5~7点の平均値)

り振動 ( $1.0 \pm 0.05$  c/s) で  $Q^{-1}$  を測定して求めたものである。ガス分析装置は NRC-Type 912 で、 $1,800^\circ\text{C}$  で15分間抽出したガスを捕集して H, N, O を分析した。なお Fe-N および Fe-5 at/o Co-N 合金は  $700^\circ\text{C}$  で30min, Fe-5 at/o Ni-N 合金は  $500^\circ\text{C}$  で30 min 加熱後水冷して  $Q^{-1}_{\text{max}}$  を求めたもので、これらの焼入温度で含有されている N が十分固溶されることは  $Q^{-1}_{\text{max}}$  と焼入温度との関係を調べた予備実験で確認済みである。固溶 N 濃度を  $C_N(\text{wt/o})$  とし、これと  $Q^{-1}_{\text{max}}$  との間に  $C_N = k' \cdot Q^{-1}_{\text{max}}$  の関係をあてはめると、 $k'$  の値は Fe-N, Fe-5 at/o Co-N および Fe-5 at/o Ni-N の順序で大きい(図6の Fe-5 at/o Ni-N 合金の直線は結晶粒径  $20 \sim 40 \mu$  の試料に重点をおいて引いたものである)。 $k'$  は結晶粒径に影響され、Fe-N 合金については青木氏<sup>(10)</sup>により図7のようにまとめられているので、これに図6の  $k'$  をプロットしてみると、Fe-5 at/o Co あるいは Fe-5 at/o Ni 合金の  $k'$  が純鉄試料に比較して大差ないことがわかる。ここでは詳細な説明を省略するが、 $k'$  が合金元素の添加によって大きい影響を受けないことは緩和強度の内容<sup>(2)~(4)</sup>に立ち入って検討することによっても予想される。ただ図7によると、この実験で求められた  $k'$  の値は同一結晶粒径の試料について他の研究者<sup>(8)(10)(18)</sup>によって得られている値と比較してやや小さいようである。これは真空溶融の際石英管内壁にわずかながら分析試料の薄膜が形成され、これに N の一部が吸着されたことによるかもしれない。ちなみに他の研究者による N の分析はいずれも化学的方法で行なわれている。

#### 4.2 Fe-Mo-N および Fe-V-N 合金の Snoek ピーク

ねじり振動および横振動による測定結果の一例を図8および図9に示す。ピーク  $P_{Fe}$  は純鉄中の N の場合に適用されている(5)式を用いてそれぞれの測定周波数について計算されたピーク温度と実験誤差程度の差しかないので、 $P_{Fe}$  の  $\tau$  としては(5)式あるいは4.1の場合と同様な式を用いて差支えない。ねじり振動と横振動の測定結果をまとめ、 $P_{H(Mo)}$ ,  $P_{H(V)}$ , および  $P'_{H(Mo)}$  の  $\tau$  を求めた結果を図10に示す。ここで  $P_{H(Mo)}$ ,  $P_{H(V)}$  は (Fe-M) site の導入に根本原因があり、 $P_{Fe}$  は Mo や V との相互作用を無視し得る領域に含まれる N 原子の stress induced diffusion によるとの考え方が妥当である。一方  $P'_{H(Mo)}$  は従来の研究<sup>(19)~(21)</sup>では知られていないピークで、0.5 at/o Mo および 0.75 at/o Mo 合金でもきわめて小さいピークと

して測定されるが、とくに 1.0 at/0 Mo および 1.5 at/0 Mo 合金で明瞭に認められるので、たとえば (Mo-Mo) site のような Mo 原子の集合に関係があるようである。P<sub>H(Mo)</sub> および P<sub>H(V)</sub> は Dijkstra 氏<sup>(19)</sup>、Fast 氏ら<sup>(20),(22)</sup> によっても測定されているが、ピークが図 10 のように求められた緩和時間で規定し得るピーク (単一緩和過程) かどうかについては十分な検討がなされていない。そこで (5) 式および図 10 に示された H を用いて実測結果と (7) 式すなわち

$$Q^{-1} = Q^{-1}_{\max(1)} \operatorname{sech} \left\{ \frac{H_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{P(1)}} \right) \right\} + Q^{-1}_{\max(2)} \operatorname{sech} \left\{ \frac{H_2}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{P(2)}} \right) \right\} + \dots \dots \dots (9)$$

との比較を行なった。その結果 P<sub>H(Mo)</sub>、P<sub>H(V)</sub> および P<sub>H'(Mo)</sub> の半値幅は単一緩和過程に相当する値\* よりかなり大きいことが明らかにされた。このような場合、さらに単一緩和過程に相当する成分ピークの個数を多くして実測結果にあうようにし、各成分ピークについて (Fe-M) site あるいは Mo 原子の pair のまわりでの N 原子の stress induced diffusion の形式を考えるか<sup>(23)~(27)(37)(38)</sup>、あるいは緩和ピークが平均値  $\tau_m$  のまわりにある分布をもつ緩和時間であらわされるとする立場<sup>(28)~(31)</sup>をとるかである。後者の場合、まず  $\tau$  の分布のしかたが問題になるが、これは Nowick-Berry 氏<sup>(28)(29)</sup>によって指摘されているように、 $\ln \tau$  が  $\ln \tau_m$  のまわりに正規分布の形をとるとするのが妥当と考えられる。すなわち  $z = \ln(\tau/\tau_m)$  とすると分布関数は、

$$\psi(z) = 1/(\beta\sqrt{\pi}) \cdot \exp[-(z/\beta)^2] \dots \dots \dots (10)$$

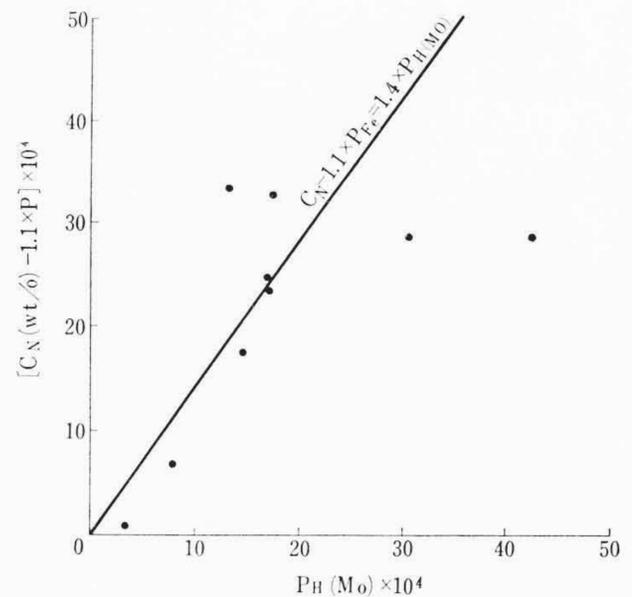
$\beta$  は分布の幅広がりをおよぼすパラメータで、 $\beta=0$  が単一緩和過程に相当し、 $\beta$  の増加にともない  $\tau$  の分布は広がることになる。P<sub>H(Mo)</sub>、P<sub>H'(Mo)</sub> および P<sub>H(V)</sub> は、これをさらに分解して扱わなければならないとしても、目下のところねじり振動、横振動いずれによっても成分ピークのピーク温度を何度にとるかの手がかりが得られないので、分布した緩和時間をとって測定結果の解析を試みた。すなわち図 8 に示された計算曲線は Nowick-Berry 氏<sup>(28)</sup>によって示された方法で計算した結果で、実測値との差は 10% 以下に押えられる\*\*。ただこの結果から、 $\tau$  に分布を認める考え方が正しいとは即断できない。いずれの立場をとるかは周波数を広汎に変化させて測定し、 $Q^{-1}$  と温度との関係を詳しく検討することによって決定される。この意味で横振動の測定結果を厳密に解析することが望ましいが、すでに指摘したように magneto-mechanical damping の影響を除いていないこと、また back-ground の値も正確に定めていないので今後の問題として残される。なお最近の Köster 氏ら<sup>(21)</sup>の研究では、P<sub>H(Mo)</sub>、P<sub>H(V)</sub> とともに  $\gamma$  相から水冷された試料でなければならぬことから、マルテンサイト相と関連したピークのように考えられている。しかし、Mo も V も特殊窒化物を形成する<sup>(21)</sup>元素なので (V については後述、また Mo については詳細を別に報告の予定)、これらの含有量に応じて適量の N を添加するよう考慮しないと、Mo や V が特殊窒化物の形成に消費され、したがって特殊窒化物が解離固溶される温度から急冷しないと相互作用ピークが観測されない場合がおこり得る。

Fe-Cu<sup>(20)</sup>、Fe-P<sup>(32)</sup>、Fe-Si<sup>(23)(33)</sup> 合金などの場合も、置換形溶質

\* (3) 式から、単一緩和過程に相当するピークの半値幅 ( $W$ ) は、 $W \cong 2.63 \times (RT_P^2/H)$  で与えられる。ここで  $T_P$  はピーク温度 (°K)、 $R$  はガス定数、 $H$  は活性化エネルギーである。

\*\* ピークの半値幅を  $W(\beta)$  なる記号で示すと、 $W(\beta=0.7)/W(\beta=0) \cong 1.14$ 、 $W(\beta=1.25)/W(\beta=0) \cong 1.37$ 、 $W(\beta=1.75)/W(\beta=0) \cong 1.61$  である<sup>(28)</sup>。

\*\*\*  $\beta=0$  に対するピークの高さを 1.00 とすると、 $\beta=1.25$  で 0.78、 $\beta=1.75$  で 0.67、 $\beta=0.7$  で 0.9 になる<sup>(28)</sup>。



(結晶粒径: 100~200  $\mu$ )

図 11 Fe-0.5 at/0 Mo-N 合金: P<sub>H(Mo)</sub> と N 濃度との関係

原子と A<sub>i</sub> との相互作用による P<sub>H(Mo)</sub> や P<sub>H(V)</sub> のようなピークが P<sub>Fe</sub> の高温側にあらわれる例とみられるが、著者らの測定によると Fe-As, Fe-Sb, Fe-Sn, Fe-W 合金などでも同様で、しかもいずれの場合も Peak-shift 法で求められた単一の  $\tau$  で規定されるピークより幅が広い (詳細は追って報告の予定)。したがって相互作用ピークのあらわれる詳細な解明は、相互作用や N 原子の jump の形式について 2. で述べたような単純な考え方では不十分で、この意味で周波数を広汎に変化させた測定を行なって相互作用ピークに詳しい検討を加えることが今後の重要課題の一つになる。

相互作用ピークを分布した緩和時間で扱う場合、ピークの高さを  $\beta=0$  すなわち単一の緩和時間に相当するピークの高さに換算できるので\*\*\*、このような補正計算を行なった後のピークの高さをそれぞれ P<sub>Fe</sub>、P<sub>H(Mo)</sub>、……などの記号で示し、またピーク温度 (°K) をそれぞれ T<sub>P1</sub>、T<sub>P2</sub>、……とすると、固溶 N 原子濃度 C<sub>N</sub> (wt/0) はたとえば Fe-Mo 合金の場合

$$C_N = (k_1 T_{P1}) \cdot P_{Fe} + (k_2 T_{P2}) \cdot P_{H(Mo)} + (k_3 T_{P3}) \cdot P_{H'(Mo)} \dots (11)$$

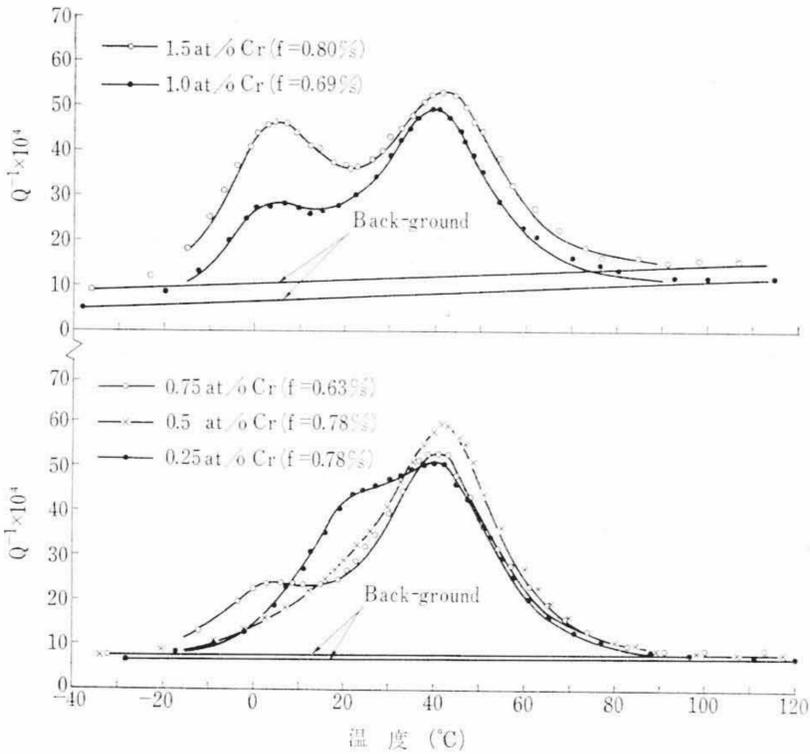
とおける。図 11 は Fe-0.5 at/0 Mo 合金について実験した結果をまとめたもので、P<sub>H'(Mo)</sub> はきわめて小さいのでこれを無視した。また  $k_1 T_{P1} = 1.1$  とした理由は、試料の結晶粒径が 100~200  $\mu$  で Fe-5 at/0 Co 合金とほぼ同様なためである。これから  $k_2/k_1$  を求めると約 1.1 になる。

#### 4.3 Fe-Cr-N 合金の Snoek ピーク

ねじり振動による測定結果を図 12 に示す。試料を  $\gamma$  相から水冷して測定したのは、Cr の窒化物を固溶させるため、また磁場をかけないで測定しても magneto-mechanical damping の影響があらわれないことは予備実験で確認済みである。(5) 式により、それぞれの測定周波数について  $\alpha$ -Fe 中の N に相当するピーク (以下このピークを P<sub>Fe</sub> とよぶ) 温度を計算すると、18~21°C になるので、これより高温側 (P<sub>H(Cr)</sub>) と低温側 (P<sub>L(Cr)</sub>) に少なくとも一つずつピークが存在することがわかる。P<sub>H(Cr)</sub> はいずれの試料にも認められるが、P<sub>L(Cr)</sub> は 0.75 at/0 Cr 以上の合金でないと明らかでない。ねじり振動のほかに 300~360 c/s の横振動で測定を行なって P<sub>L(Cr)</sub> と P<sub>H(Cr)</sub> の  $\tau$  を求めると次式のようなになる。

$$\left. \begin{aligned} \tau_{L(Cr)} &= 0.625 \times 10^{-13} \exp(1,600/RT) \\ \tau_{H(Cr)} &= 0.333 \times 10^{-14} \exp(20,000/RT) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

図 12 に示された曲線は、-30°C 以下および 100°C 以上での測定値間を直線で結んで back-ground とし、Fe-Cr-N 合金の  $Q^{-1}$  が (5) 式および (12) 式で与えられる単一の緩和時間をもつ 3 個の成分ピークからなると仮定して解析を試みた結果である (図面の煩雑さ



曲線は計算曲線。0.25 at/0 Cr 合金の N 量：109 ppm, 1.5 at/0 Cr 合金の N 量：115 ppm, その他の試料の N 量も同程度と推定される。

図12 Fe-0.25 at/0 ~ 1.5 at/0 Cr-N 合金 (950°C × 1 h → W. Q.) の内部摩擦 (H' = 0)

試料	P <sub>L(Cr)</sub>		P <sub>Fe</sub>		P <sub>H(Cr)</sub>	
	ピーク温度	ピークの高さ	ピーク温度	ピークの高さ	ピーク温度	ピークの高さ
1.0 at/0 Cr	3°C	18.0 × 10 <sup>-4</sup>	19°C	6.5 × 10 <sup>-4</sup>	40°C	38.1 × 10 <sup>-4</sup>
1.5 at/0 Cr	4°C	33.2 × 10 <sup>-4</sup>	21°C	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	42°C	37.4 × 10 <sup>-4</sup>

試料	P <sub>L(Cr)</sub>		P <sub>Fe</sub>		P <sub>H(Cr)</sub>	
	ピーク温度	ピークの高さ	ピーク温度	ピークの高さ	ピーク温度	ピークの高さ
0.25 at/0 Cr	5°C	3.4 × 10 <sup>-4</sup>	21°C	27.3 × 10 <sup>-4</sup>	42°C	36.6 × 10 <sup>-4</sup>
0.5 at/0 Cr	4°C	4.6 × 10 <sup>-4</sup>	21°C	10.9 × 10 <sup>-4</sup>	42°C	48.5 × 10 <sup>-4</sup>
0.75 at/0 Cr	2°C	13.3 × 10 <sup>-4</sup>	19°C	4.9 × 10 <sup>-4</sup>	41°C	42.8 × 10 <sup>-4</sup>

をさけるため成分ピークの図示を省略)。0.25~0.75 at/0 Cr 合金の back-ground は装置による外部ロスにほぼ等しいが、1.0 at/0 および 1.5 at/0 Cr 合金の場合約 100°C 以上でも Q<sup>-1</sup> が低下せず、100°C 付近に小さいピークが存在するかあるいはさらに高温側にピークがあってそのすそに相当しているのか明らかでない。この意味で 1.0 at/0 Cr および 1.5 at/0 Cr 合金の back-ground のとり方には若干の問題を残しているが、計算曲線と実測値との一致はかなり良好である。Fe-Mn-N 合金<sup>(25)(26)(34)(35)</sup>も P<sub>Fe</sub> の両側にピークがあらわれる点で Fe-Cr-N 合金と類似しているが、さらに約 100°C 付近にも小さいピークがあらわれることが明らかにされている<sup>(26)(36)</sup>。Fe-Cr-N 合金も約 100°C 付近にピークが存在するかどうかお検討の余地があるので、もしもこれが認められれば Fe-Mn-N 合金とまったく同様な特色をもつことになる。

さて、P<sub>H(Cr)</sub> はいずれの合金にも明瞭に認められるので、(Fe-Cr) site の導入に原因があると考えられる。ただこれが、図 1 (b) のモデルで、(Fe-Cr) site から (Fe-Fe)'site への jump (あるいはさらに拡張して (Fe-Fe) site への jump を含めても) に対応すると考えるには疑問がある。これを、P<sub>L(Cr)</sub> を無視できる場合(たとえば 0.25 at/0 Cr) を例にとって考えてみる。P<sub>H(Cr)</sub>, P<sub>Fe</sub> に関与する site をそれぞれ S<sub>H</sub>, S<sub>Fe</sub>, またこれらの site に分布している N 原子の数をそれぞれ n<sub>H</sub>, n<sub>Fe</sub> とする。N の濃度が小さい場合、近似的に次式が成り立つ。

$$\frac{n_H}{n_{Fe}} = \frac{S_H}{S_{Fe}} \exp\left(\frac{20,000 - 18,200}{RT}\right) \dots\dots\dots (13)$$

図 1 (b) から明らかなように、S<sub>H</sub> として Cr 原子 (濃度 C at/0) の second neighbor まで考えても (S<sub>H</sub>/S<sub>Fe</sub>) ≃ 6C × 10<sup>-2</sup>, またねじり振動の場合室温付近の分布に対応するピークが測定されると考えられるので RT ≃ 600, 一例として C = 0.25 at/0 を代入すると (n<sub>H</sub>/n<sub>Fe</sub>) ≃ 0.3 になる。0.25 at/0 Cr 合金の場合、P<sub>H(Cr)</sub> は以上の数値から期待されるよりもはるかに大きいピークとして測定される(図 12 参照)。これは、単に Fe-Cr-N 合金のみでなく、Fe-Mo-N, Fe-V-N 合金でも同様に問題になる点で、この難点を避けるためには一般に A<sub>i</sub> と置換形溶質原子との相互作用の及ぶ範囲を拡張して考えなければならない。この場合 P<sub>H(Cr)</sub> の τ としては (12) 式の値のまわりに分布したものを考えるのが妥当である。

P<sub>L(Cr)</sub> は、Fe-Mn-N 合金についての Enrietto 氏<sup>(25)</sup>の考え方を借

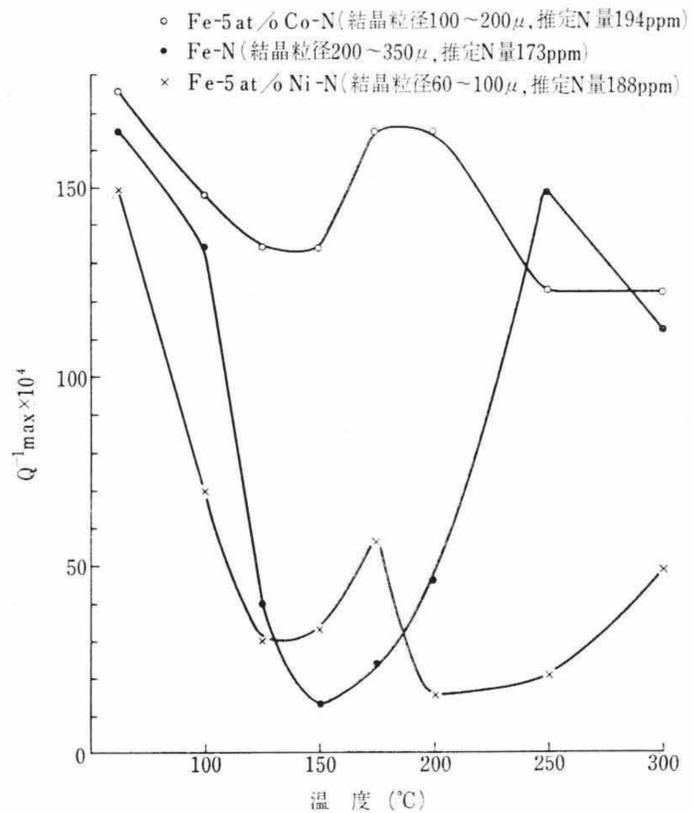


図13 等時焼鈍に伴う Q<sup>-1</sup>max の変化 (各温度 30 min)

用すると、(Fe-Fe)' site から (Fe-Cr) site への jump に相当する。しかしこの考え方では、かなり大きい P<sub>H(Cr)</sub> が測定される 0.25 at/0 Cr および 0.5 at/0 Cr 合金で P<sub>L(Cr)</sub> がきわめて小さいことを説明するのが困難である。P<sub>L(Cr)</sub> は Cr 量の増加にもなって大きくなることから、たとえば Cr 原子の pair のようなものを考える必要があるようである。ただここで注意を要するのは、Cr 量が 0.75 at/0 ですでに P<sub>Fe</sub> が減少して P<sub>L(Cr)</sub> と P<sub>H(Cr)</sub> が主要ピークになることである。これは通例用いられているような<sup>(23)(24)(34)</sup>単純な Cr 原子の pair を考え、N 原子との相互作用をきわめて近傍に限る考え方では、既述の P<sub>H(Cr)</sub> の場合と同様、P<sub>L(Cr)</sub> が P<sub>Fe</sub> よりもいちじるしく大きく測定される理由を説明するのが困難である。この意味で相互作用の及ぶ範囲を拡張するとともに Cr 原子の pair 形式の変化も考えられるので、P<sub>L(Cr)</sub> の τ としてはやはり分布したものを考えるほうがよいようである。

以上のように単一の緩和時間を仮定してのピークの解析にはかなりの問題点を残しているため、さらに精度をあげた測定を行ない、

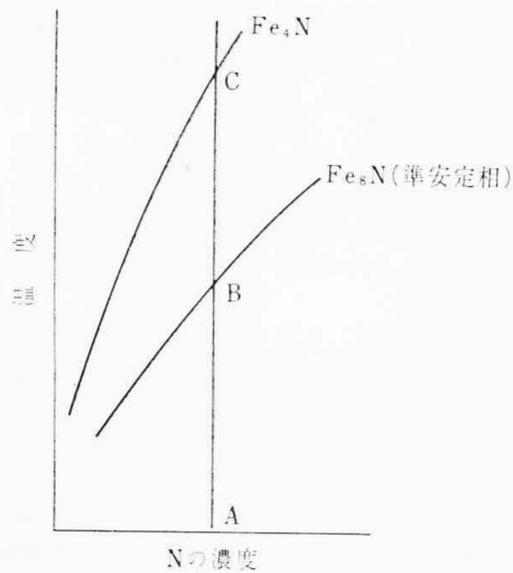
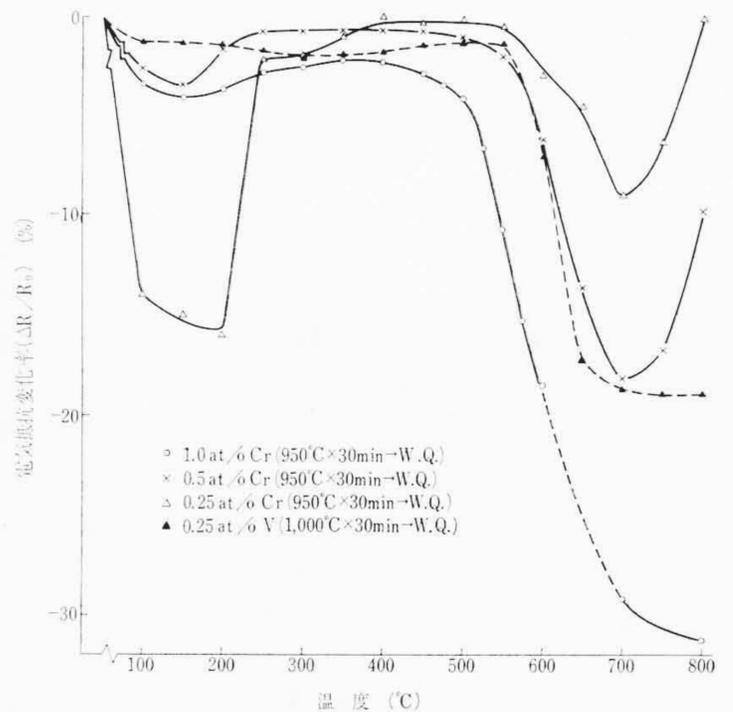


図14 Fe-N系のモデル

平均緩和時間とCr量との関係およびその分布、N量と緩和強度との関係などについて詳細な検討を行なうことが今後の問題として残される。

#### 4.4 二、三の応用例

図13は、ねじり振動用内耗測定試料を用い、含有Nが完全に固溶される温度から水冷した後、100~300°C間の各温度で30min間時効後急冷し、時効温度による $Q^{-1}_{max}$  (ねじり振動で測定)の変化を測定した結果である。この図でとくに注目されるのは、(1) 5 at/o Co合金を約150°C付近で時効した後の $Q^{-1}_{max}$ が他の試料に比較していちじるしく大きいこと、また(2) 5 at/o Ni合金を200°C以上で時効した後の $Q^{-1}_{max}$ がいちじるしく小さいことである。 $\alpha$ -Feから窒化物が析出する際、約300°C以下では最初に $Fe_8N$ が析出し、つぎに $Fe_4N$ が析出することが知られている<sup>(39)(40)</sup>。さらに $Fe_4N$ は、析出の進行にともない $Fe_8N$ が直接 $Fe_4N$ に変化する順序で形成されるのではなく、 $Fe_8N$ とは別個に析出することも知られている<sup>(40)</sup>。したがって $Fe_8N$ を準安定相として、時効性Al合金に多数の例<sup>(41)</sup>がみられるように、状態図上に図14の形式で表現されると考えられる。それでこの図から時効温度による $Q^{-1}_{max}$ の変化を考えてみると、時効温度の上昇にともない $Fe_8N$ の析出速度が大きくなるため $Q^{-1}_{max}$ が減少し、遂にある時効温度において $Fe_8N$ の溶解度曲線で与えられるNに相当する $Q^{-1}_{max}$ の値を示すようになる。さらに温度をあげると、 $Fe_8N$ の溶解度曲線に相当するNの濃度が増加するので、いったん析出した $Fe_8N$ が再固溶する現象が起こり、 $Q^{-1}_{max}$ は増加するようになる。一方約150°C以上の時効温度から $Fe_4N$ が析出することを考慮しなければならないが<sup>(40)</sup>、 $Fe_4N$ の析出速度が小さい場合時効温度が図14のBCの領域に入ると $Q^{-1}_{max}$ の値が時効前の値にまで上昇する。しかし $Fe_4N$ の析出速度が大きい場合そのための $Q^{-1}_{max}$ の減少が起こるので、時効前よりも小さい $Q^{-1}_{max}$ の極大を示した後再び減少する<sup>(40)(42)</sup>。約200°C付近に認められる $Q^{-1}_{max}$ の極大はこのような理由で生じたものと推定される。以上のような $Q^{-1}_{max}$ の変化過程から考えて、既述の(1)は、5 at/o Coの添加によって $Fe_8N$ の溶解度曲線がNの高濃度側に移されることを示し、また(2)はFe-5 at/o Ni合金からの $Fe_4N$ の析出速度が他の試料に比較してかなり大きいことを示すとみられる。 $Fe_8N$ は低温時効による磁性変化<sup>(40)(43)</sup>と関係が深いので、準安定相 $Fe_8N$ の存在領域に及ぼす合金元素の影響を明らかにしておくことは実際的にも重要であるが、いまだ研究が行なわれていないようである。著者の測定によれば、Fe-5 at/o Co、Fe-5 at/o Ni合金の場合、 $Fe_8N$ の存在し得る最高温度が純鉄に比較して低下している事実を得ているが、これについては追って報告を行なう予定である。なお(2)の問題は、内部摩擦の測定結果から推定される



Fe-0.25, 0.5, 1.0 at/o Cr合金のN量は100~150 ppm (推定値)の程度、Fe-0.25 at/o V合金のN量は110 ppm

図15 等時焼鈍に伴う電気抵抗の変化 (各温度30 min)

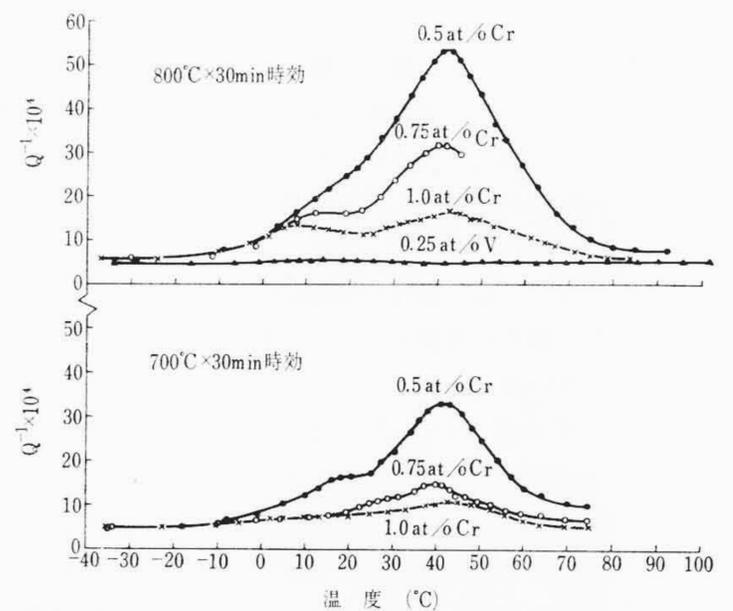


図16 特殊窒化物析出後の内部摩擦

ように、純鉄とFe-5 at/o Ni合金とでNの拡散係数に認め得るほどの変化はないとみられるので、これとは別にその原因を求めなければならない。 $Fe_8N$ と $Fe_4N$ の析出過程<sup>(40)</sup>や析出速度に及ぼす過飽和固容量の影響<sup>(44)</sup>などに関する研究結果からみて、Fe-5 at/o Ni合金の場合 $Fe_8N$ と $Fe_4N$ の溶解度曲線の間隔が純鉄やFe-5 at/o Co合金に比較してどのように変化しているか、またFe-5 at/o Niの結晶粒径が他に比較して小さいので、 $Fe_4N$ の析出速度に及ぼす結晶粒度の影響も明らかにされていないと原因は十分検討され得ない。

図15は $\gamma$ 相内で30分加熱後水中に急冷した後、100~800°Cで30min間時効して電気抵抗を測定した結果である。所定の熱処理を行なった試料を液体窒素(-196°C)の中に入れて冷却し、その温度で測定した。それぞれCrNあるいはVNの形成に基づく電気抵抗の減少が認められるが、この測定結果を参考にして特殊窒化物を析出させた後の試料の内部摩擦を測定した結果を示したのが図16である。Fe-0.25 at/o V合金ではほとんどピークが測定されないのが固溶N濃度は約5 ppm以下のオーダーと推定されるが、これは化学的に測定された結果<sup>(45)</sup>によく一致している。Fe-Cr-N合金の場合、N濃度と内部摩擦との関係については述べなかったが、700°C-時効の0.5 at/o Cr合金および800°C-時効の0.75 at/o Cr合金で約 $40 \pm 5$  ppm、800°C-時効の0.5 at/o Cr合金で $75 \pm 15$  ppmの程度と推定

される。以上きわめて局限された応用例にしかふれ得なかったが、内部摩擦の測定は鉄鋼中の侵入形溶質原子の挙動を追究するために有力な手段として用い得ることが推定されよう。

### 5. 結 言

鉄合金中のNの Snoek ピークの測定結果について、これを3種のタイプに類別して記述したが、このうちもっとも多数の合金系に認められるタイプはFe-Mo-N および Fe-V-N 合金形のものである。純鉄に類似した Snoek ピークが測定される Fe-Co および Fe-Ni 合金の場合、N原子と Co あるいは Ni 原子との相互作用はN原子と Fe 原子との相互作用にほぼ等しいとみてよいが、他の多くの合金系では Snoek ピークが複雑になる。この根本的な機構は目下の段階では十分明確にし得ないが、 $\alpha$ -Feの格子中に個々に独立するかあるいは互いに pair をなすような置換形溶質原子を考えて (Fe-Fe) site とは別の site を導入し、単一の緩和時間で規定されるピークを数個重ね合わせて説明する立場では、少量の合金元素の添加によって明瞭な相互作用ピークがあらわれるのを説明するのが困難なように思われる。この困難を避けるためには置換形溶質原子とN原子との相互作用が及ぶ範囲を拡張して、分布した緩和時間を考えるのが妥当なように思われる。

分布した緩和時間をとるか単一の緩和時間で規定されるピークの重ね合わせで説明するのが妥当かを実験的に明らかにするには、周波数を大きく変えて測定を行ない、相互作用ピークの形にどのような変化があらわれるかを詳しく検討することで、今後の重要な問題の一つとして残される。

相互作用ピークがあらわれない Fe-Co, Fe-Ni 合金などでは、ピークの高さをNの濃度に変換するのに、純鉄の場合と同様な比例定数をとっても大きい誤差を生じないこと、また相互作用ピークがあらわれる場合、その高さ  $P_i$  をNの濃度に変換する際の比例定数を  $k_i TP_i$  とすると、 $k_i$  の値は合金化によって大きく変化しないと予想されることを Fe-0.5 at/o Mo 合金で一部明らかにすることができた。しかしN量とピークの高さとの相互関係については測定をくり返して十分精密に決定しておく必要がある。これは複雑な Snoek ピークの原因を考察していくうえに必要なばかりでなく、鉄合金中のNの溶解度、析出、固溶のほか各種の実際問題に定量的な用い方をするためにも必要である。

鉄鋼の機械的性質は侵入形溶質原子の挙動ときわめて密接な関係があり、したがって侵入形溶質原子の挙動を精密に追究するに適切な内部摩擦測定が鉄鋼研究にしたいに用いられつつある。ただ鉄合金の場合本論文で述べたような複雑さがあり、今後の研究にまたなければ測定結果を十分定量化し得ないというのが現状である。

以上の研究を行なうにあたりご指導をたまわった日立製作所日立研究所根本正博士ならびに熱心に実験に従事された田口和夫君に深甚なる謝意を表す。

### 参 考 文 献

- (1) J. Snoek: *Physica*, **8** (1941), 771.
- (2) D. Polder: *Philips Res. Rep.*, **1** (1945), 5.

- (3) C. Zener: *Elasticity, and Anelasticity of Metals*, (1948)
- (4) A. S. Nowick: *Progress in Metal Physics*, **4** (1953), 1.
- (5) 市山: *富士製鉄技報*, **11** (1962), 138; **12** (1963), 14, 270, 397; **13** (1964), 27.
- (6) 青木, 関野, 藤島: *鉄と鋼*, **48** (1962), 156.
- (7) G. Lagerberg and E. G. Wolff: *Acta Met.*, **6** (1958), 136
- (8) G. Lagerberg and Å. Josefsson: *Acta Met.*, **3** (1955), 236
- (9) P. Stark, B. L. Averbach and M. Cohen: *Acta Met.*, **6** (1958), 149.
- (10) 青木, 関野, 藤島: *日本金属学会誌*, **26** (1962), 47.
- (11) 添野, 坂本, 土屋: *日立評論*, **48** 955 (昭41-8)
- (12) 添野, 土屋: *日本金属学会誌*, **30** (1966), 1011.
- (13) 添野, 馬場, 土屋: *日立評論*, **46** 2068 (昭39-12)
- (14) 添野, 土屋: *日本金属学会誌*に投稿中
- (15) A. W. Cochardt: *Trans. AIME*, **206** (1956), 1296.
- (16) R. E. Maringer, E. B. Swetnam, L. L. Marsh and G. K. Mauning: *National Advisory Committee for Aeronautics, Tech. Note 4328* (1958).
- (17) D. P. Petarra and D. N. Beshers: *J. Appl. Phys.* **34** (1963), 2739.
- (18) W. Wepner: *Arch. Eisenhütt.*, **27** (1956), 449.
- (19) L. J. Dijkstra and R. J. Sladek: *J. Metals*, **5** (1953), No. 1, 69.
- (20) J. D. Fast: *Métaux Corr. Ind.*, **36** (1961), 431.
- (21) W. Köster und W. Horn: *Arch. Eisenhütt.*, **37** (1966), 245
- (22) J. D. Fast and J. L. Meijering: *Philips Res. Rep.*, **8** (1953), 1.
- (23) D. A. Leak, W. A. Thomas and G. M. Leak: *Acta Met.*, **3** (1955), 501.
- (24) F. H. Laxar, J. W. Franse and D. J. Blickwede: *Trans. ASM*, **53** (1961), 683.
- (25) J. F. Enrietto: *Trans. AIME*, **224** (1962), 1119.
- (26) M. Nacken und U. Kuhlmann: *Arch. Eisenhütt.*, **37** (1966), 235.
- (27) W. Jäniche, J. Brauner und W. Heller: *Arch. Eisenhütt.*, **37** (1966), 719.
- (28) A. S. Nowick and B. S. Berry: *IBM. Journal*, **5** (1961)
- (29) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Acta Met.*, **10** (1962), 312
- (30) 堀田, 岩間: *名古屋市工業研究所研究報告*, **29** (1963), 8.
- (31) 堀田, 岩間: *日本金属学会誌*, **30** (1966), 406.
- (32) W. Dickenscheid und J. Brauner: *Arch. Eisenhütt.*, **31** (1960), 531.
- (33) R. Rawlings and P. M. Robinson: *J. Iron & Steel Inst.*, **197** (1961), 211, 306.
- (34) T. Gladman and F. B. Pickering: *J. Iron & Steel Inst.*, Dec. (1965), 1212.
- (35) J. D. Fast, J. L. Meijering et M. B. Verrijp: *Métaux Corr. Ind.*, **36** (1961), 112.
- (36) 今井, 香川: *第58回金属学会講演概要集* (1966), 104
- (37) 橋口, 井形, 渡辺: *第52回金属学会講演概要集* (1963), 16
- (38) 井形, 橋口: *鉄と鋼*, **52** (1966), No. 11, 145.
- (39) L. J. Dijkstra: *J. Metals*, **1** (1949), 252.
- (40) M. Nacken und J. Rahmann: *Arch. Eisenhütt.*, **33** (1962) 131.
- (41) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Progress in Materials Science*, **10** (1963), 148.
- (42) T. Ohi, K. Satô: *Trans. Japan Inst. Metals* **7** (1966), 32
- (43) C. Wert: *Acta, Met.* **2** (1954), 361.
- (44) R. H. Doremus: *Trans. AIME*, **218** (1960), 596.
- (45) R. W. Fountain and J. Chipman: *Trans. AIME*, **212** (1958), 1958.