解説



固相窒素吸収法の特徴と得られる高窒素ステンレス鋼 の特性

土山聡宏*, 高木節雄*

Characteristics of Solution Nitriding and Properties of the High Nitrogen Stainless Steel

Toshihiro Tsuchiyama and Setsuo Takaki

Synopsis

Solution nitriding (nitrogen absorption treatment) is one of the techniques to produce high nitrogen stainless steels. In this article, the merits and problems of solution nitriding, the general theory and phenomenon of nitrogen absorption, and the properties of solution-nitrided high nitrogen austenitic steels were reviewed on the basis of the results obtained by authors in the recent research. Especially, the thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption were emphasized because of their importance in the production of solution-nitrided materials. In addition, the potential of high nitrogen steels produced by solution nitriding was also briefly discussed in terms of the prospective application of nickel-free stainless steels to fine or micro-sized structural materials for biomedical uses.

1. はじめに

固相窒素吸収法とは、鋼材を高温の窒素ガス中に保持す ることで材料表面から窒素原子を固相内(オーステナイト 相)に拡散させ、材料表面近傍、または材料全体の高窒素 化を図る一種の化学熱処理法(chemical heat treatment)で ある.この手法は、相変態点以下の温度で材料表面に窒化 物を析出させて表面を硬化(析出硬化)する,いわゆる 「窒化 (nitriding)」とは本質的に異なり、固溶させた窒素原 子による固溶強化をねらうのが目的である. そのため処理 の名称には、窒化と区別して「窒素吸収処理 (nitrogen absorption treatment) $\rfloor^{1)} \sim 3$, \lceil solution nitriding $\rfloor^{1})^{2} \sim 7$, \lceil high temperature gas nitriding (HTGN)」^{8),9)} といった表現が用い られている. 固相窒素吸収法の最大の特長は, 特殊な溶解 設備を必要とせずに,ステンレス鋼に窒素ガス雰囲気焼鈍 を施すだけで高窒素ステンレス鋼製品を製造できる点で ある. また, 固溶限の大きいオーステナイトへ直接窒素を 添加する手法であるため、溶製法でしばしば問題となる凝 固時におけるブローホールの生成もあり得ない. さらに, 窒素添加量は窒素吸収処理に供する元材の化学組成で広 範囲に制御することが可能であり,十分高濃度のクロムを 含有するフェライト系ステンレス鋼を元材とすることで, ニッケルを全く添加せずとも安定なオーステナイト組織 を形成させるだけの高濃度の窒素を鋼に添加することも できる.

しかしながら、固相窒素吸収法により材料全体を高窒素化して力学特性の改善を図るには、窒素を完全に吸収させるためにかなり長時間の処理が必要である。したがって本手法を適用できる材料は必然的に細線や薄板状の小型の部材に限定されることになる。固相窒素吸収法がこれまで高窒素ステンレス鋼の製造法として注目されてこなかったのはそれが理由であろう。しかし最近、医科・歯科分野で使用される材料において、機械的性質と耐食性だけでなく、ニッケルフリーおよび小型化・微小化のニーズが高まってきたことから、固相窒素吸収法で製造される高窒素ニッケルフリーステンレス鋼が注目されるようになって

いる.

本稿では、固相窒素吸収法の特徴と有効性、そして材料 組織学的な興味深い現象を紹介させていただくことを目 的とし、著者がこれまでに行ってきた高窒素ニッケルフ リーステンレス鋼に関する研究の成果を中心として、窒素 吸収に伴う組織変化、窒素吸収現象の熱力学および速度 論、得られる材料の特性について概説する.

2. 窒素吸収に伴うフェライト系 ステンレス鋼の組織変化

Fig.1¹⁾ は, 1473 K - 0.1 MPa の窒素ガス中に保持した 12.5% Cr フェライト系ステンレス鋼板 (厚さ 0.35 mm) における 平均窒素濃度の変化を示す. 保持時間の経過に伴い窒素が 材料内に吸収され,窒素濃度が徐々に上昇していくことが わかる. しかしながら, 吸収される窒素の量はやがて飽和 し、約0.27%で一定値となっている。これは窒素ガス雰 囲気と試料との間に平衡状態が成立したことを意味して おり、鋼の組成や窒素ガスの条件が決まれば吸収される窒 素量が一義的に決定されることを示している.この値を平 衡窒素吸収濃度と呼ぶ. ここで注意すべき点は, 平衡窒素 吸収濃度が状態図で示される最大の固溶窒素濃度, すなわ ち固溶限とは一致しないということである. Fig. 2¹⁾ は 1473 K での Fe-Cr-N 系等温断面状態図であり、状態図中に平衡窒 素吸収濃度を破線で示している. 窒素の吸収に伴い鋼の組 織は矢印の方向に変化し、フェライトからオーステナイト への相変態を生じる.しかし,平衡窒素吸収濃度はオース テナイト中の窒素の固溶限よりかなり低い値となってお り、オーステナイトがさらに多くの窒素を固溶させるだけ

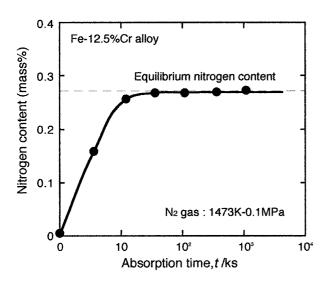


Fig.1. Change in average nitrogen content of 12.5 %Cr stainless steel sheet (0.35 mm thick) during solution nitriding in N_2 gas atmosphere of 1473 K - 0.1 MPa.

の「余力」を残していることがわかる. したがって、窒素 ガス圧を高めるなどして強制的に窒素を吸収させる処理 を行えば、12.5 %Cr鋼の場合は最大0.7 %程度までの窒素 を固溶させたオーステナイト単相組織が得られるわけで ある.一方,平衡窒素吸収濃度の値がクロム量の増加に伴 い上昇することも重要な点である. 窒素吸収により 1473 K の温度ではオーステナイト単相組織が得られても、Ms 点 が室温以下にまで低下しなければ冷却時にマルテンサイ ト変態を生じて室温で安定なオーステナイト組織は得ら れない. Fe-Cr-N 系を 1473 K で窒素吸収処理する場合は, クロムを23%以上添加した鋼で窒素濃度が約0.9%以上 となり、室温でオーステナイト組織が残留することが確認 されている. Fig.37) は、窒素吸収に伴う組織変化の一例と して, 1473 K - 0.1 MPa の窒素ガスで窒素吸収処理した Fe-25 %Cr 合金板 (厚さ 1 mm) の断面における組織変化を光 顕で観察した結果を示す。Fe-25 %Cr 合金は本来フェライ ト系ステンレス鋼であるため, 窒素吸収前の試料はフェラ イト単相組織を有しているが,窒素吸収処理に伴い試料表 面から $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が開始する. その後オーステナイトは 徐々に試料内へと成長していき, 最終的にはオーステナイ ト単相組織となる. Fe-25 %Cr 合金の場合, オーステナイ トが固溶している窒素濃度は約1.0%であるから(Fig.2参 照) Ms 点は十分に室温以下となり、生成したオーステナ イトは冷却後も全て残留することになる.

一方, 処理温度を下げて窒素の固溶限を減少させた場合, またガス圧を高めて固溶限以上の高濃度の窒素を吸収

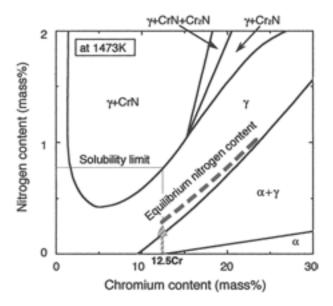


Fig.2. Isothermal phase diagram at 1473 K in Fe-Cr-N ternary alloy. The broken line shows equilibrium nitrogen content.

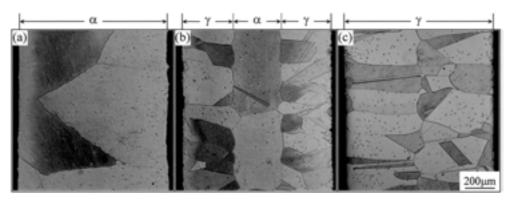


Fig.3. Optical micrographs of 25 %Cr stainless steel sheet (1 mm thick) before solution nitriding (a), and after solution nitriding at 1473 K for 36 ks (b) and 108 ks (c).

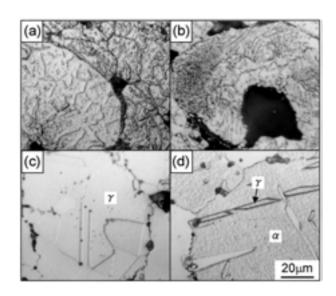


Fig.4. Optical micrographs of Fe-23 %Cr-N alloy powders solution-nitrided with $\rm N_2$ gas at various temperatures; (a) 1273 K, (b) 1373 K, (c) 1473 K, and (d) 1573 K.

させた場合には窒化物が析出する。例えば、 $Fig.4^2$)は Fe.23 %Cr 合金粉末を種々の温度で平衡濃度まで窒素を吸収させた後に空冷した試料の組織を示す。窒素吸収処理温度は 1273 K (a)、1373 K (b)、1473 K (c)、1573 K (d) であり、窒素濃度はそれぞれ 4.2 % (a)、1.6 % (b)、1.0 % (c)、0.2 % (d) となっている。1373 K 以下の低温側で高濃度の窒素を吸収させた試料では CrN や Cr_2N などの窒化物が多量に析出している。この条件の場合、1473 K 以上の高温での処理時に比べて固溶限が低いため、Ms 点が室温以上となり基地組織はマルテンサイトとなる。なお、1573 K の高温では平衡窒素濃度が低下するため多量のフェライトが未変態で残存することがわかる。このように温度を変えることによってもさまざまな組織制御が可能ではあるが、窒素吸収処理は、基本的には高濃度の窒素を過飽和に固溶させた

オーステナイト組織を得ることを目的としているので、 オーステナイト単相域で平衡に達する鋼組成および処理 条件の選定が重要である.

3. 窒素吸収現象の熱力学的解釈

高窒素オーステナイト鋼の特性は固溶窒素濃度と強い相関関係があるため、固相窒素吸収法による材料開発においては、平衡窒素吸収濃度の制御技術が極めて重要である。既述のとおり、平衡窒素吸収濃度はクロムなどの母合金組成に依存して変化するため、これを制御するためには、母合金中の各合金元素の窒素吸収挙動へ及ぼす影響を定量的に評価しておく必要がある。本章では Fe-Cr-Mn-N四元系合金について、熱力学的平衡関係から、クロムおよびマンガン濃度の関数として平衡窒素吸収濃度を表す手法1),10) について説明する。

前章で述べた「窒素ガス雰囲気と試料との間に平衡状態が成立する」という表現は、「雰囲気ガス中の窒素の化学ポテンシャルと材料中の窒素の化学ポテンシャルが等しくなる」といい換えられる。すなわち、一定温度に保持された系が平衡状態に達し上記の条件が満たされたとき、系内では窒素の活量が一定となるので、合金中の活量を化学組成の関数で表してやることで窒素濃度を合金組成と関係づけることができる。今、Fig.5に模式的に示すように、純鉄と高窒素ステンレス鋼の母合金となる Fe-Cr-Mn 合金が 0.1 MPa の窒素ガス中に共に保持され、平衡状態に達している状況を考える。このとき、雰囲気ガス、純鉄、Fe-Cr-Mn 合金中での窒素の活量は等しくなっている。材料中の窒素の活量 an は窒素濃度の関数として、

 $a_N = f_N[\%N]$ $(f_N$ はヘンリーの活量係数) …………(1) と与えられるので、純鉄と合金の平衡窒素吸収濃度を、それぞれ $[\%N^{(Fe)}]$ 、 $[\%N^{(alloy)}]$ とすると次式が成立する.

 $f_N^{(alloy)} = f_N^{[N]} f_N^{[Cr]} f_N^{[Mn]}$ (3) と表されるので、式 (2)、式 (3) について両辺の対数をとって整理し、かつ相互作用係数について相互作用助係数を用いて二次の項まで展開すると、 $[\%N^{(alloy)}]$ (以後単に[%N]と表記)と合金組成[%Cr]および[%Mn]との関係式が以下のように与えられる。

log [%N]

= $-1.65 - e_N^{[N]} [\%N] - r_N^{[N]} [\%N]^2$

$$\begin{split} -e_N^{[Cr]}[\%Cr] - r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 - e_N^{[Mn]}[\%Mn] - & r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 \\ -w_N^{[N,Cr]}[\%N][\%Cr] \end{split}$$

 $-w_N^{[N,Mn]}[\%N][\%Mn] -w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] - \cdots (4)$ ただし, e_N , r_N , w_N は相互作用助係数である。文献 $^{[0],[1]}$ から各相互作用助係数を引用し、式 $^{(4)}$ を解くことで [%N] の値を算出することができる。ただし、式 $^{(4)}$ には右辺にも [%N] に関する項が存在し、このままの形では本方程式の解析解を得ることは難しい。ある程度の近似が必要となる。クロムおよびマンガン量の少ない合金で吸収される窒素濃度が低い場合には、右辺の [%N] に関する項は無視することができるので、[%N] は、相互作用助係数の値を代入して次式によって簡単に算出できる。

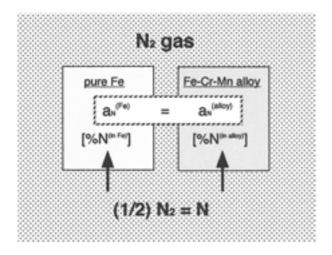


Fig.5. Schematic illustration showing nitrogen absorption phenomenon. The a_N denotes activity of nitrogen in the materials.

[%N]

= $10^{\circ}(-1.65 + 9.0 \times 10^{-2} [\%Cr] - 7.6 \times 10^{-4} [\%Cr]^{2} + 3.4 \times 10^{-2}$ $[\%Mn] - 2.59 \times 10^{-5} [\%Mn]^{2} - 5.0 \times 10^{-4} [\%Cr] [\%Mn])$

(at 1473 K)·····(5)

ところが窒素濃度が約 0.8% 以上となる高合金では,窒素原子間の相互作用が大きくなり式 (5) では整理できなくなる.そこで式 (4) における [%N] に関する項のうち最も寄与の大きい一次の項 $e_N^{[N]}[\%N]$ のみを残してやると方程式の解は以下のように表すことができる.

[%N

= 5.11 product log { 0.196 × 10^(-1.65 +9.0 × 10⁻²[%Cr] -7.6 × 10⁻⁴[%Cr]²+3.4 × 10⁻²[%Mn] -2.59 × 10⁻⁵[%Mn]² -5.0 × 10⁻⁴[%Cr][%Mn])} (at 1473 K) (6) ただし, product log 関数 ¹²⁾ は市販の関数電卓では通常取り扱うことができず, Mathematica などの特殊な計算ソフトを要する. そこで product log 関数を単純な指数関数にフィッティングさせて使用しやすくした近似式を紹介しておく.

[%N]

= 0.9 exp{ $1.7 \times (-1.65 + 9.0 \times 10^{-2} [\%Cr] - 7.6 \times 10^{-4} [\%Cr]^2 + 3.4 \times 10^{-2} [\%Mn] - 2.59 \times 10^{-5} [\%Mn]^2 - 5.0 \times$

10⁻⁴[%Cr][%Mn])} (at 1473 K) ·····(7)

Fig.6 は,式 (7) で得られる予測値と,実験で得られた Fe-Cr-Mn 合金の平衡窒素吸収濃度の関係を示している.2%近くの高濃度窒素域まで予測が可能であることがわかる.

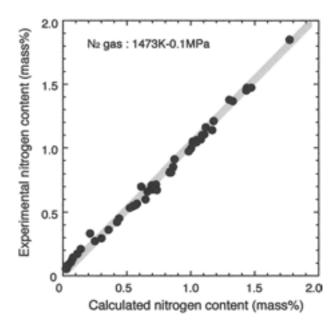


Fig.6. Relation between experimentally measured equilibrium nitrogen content and calculated one with the equation (7); [%N] = 0.9 exp{ $1.7 \times (-1.65 +9.0 \times 10^{-2} [\%Cr] -7.6 \times 10^{-4} [\%Cr]^2 +3.4 \times 10^{-2} [\%Mn] -2.59 \times 10^{-5} [\%Mn]^2 -5.0 \times 10^{-4} [\%Cr] [\%Mn])}.$

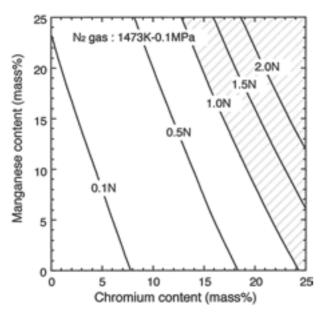


Fig.7. Iso-equilibrium nitrogen content diagram (1473 K - 0.1 MPa) in Fe-Cr-Mn system ternary alloy.

式 (6) または式 (7) を用いて平衡窒素吸収濃度をマッピングすると、Fig.7 のような等窒素量線図を作成することができる. ハッチングで示した領域が、1%以上の窒素を含む超高窒素鋼を製造するための条件となるが、おおよそ次式で与えられる組成域に対応している.

$$2.1[\%\text{Cr}] + [\%\text{Mn}] > 50 \cdots (8)$$

4. 窒素吸収の速度論

固相窒素吸収の速度論については、実用上重要であるに もかかわらず報告例はあまり多くない. 最も単純なケース は相変態, 析出を伴いオーステナイト単相鋼への吸収挙動 であるが、これについては Fick の拡散方程式を解くこと で容易に解析が可能であり,材料内の窒素濃度プロファイ ルの変化や平衡状態に達するまでの時間などを見積るこ とができる. 例えば Fig.8⁶) は, 板圧が 0.1 mm および 1 mm の SUS304 板, ならびに線径が 0.1 mm および 1 mm の SUS304線について計算した1473 Kでの窒素吸収処理に伴 う窒素濃度プロファイルの変化を示す. 時間の経過に伴い 窒素が材料内へ拡散していく様子が示されており,板材と 線材では窒素吸収速度が若干異なることもわかる. 実験に よっても同様の結果が得られている. 本計算によって, SUS304 の板材および線材に 1473 K - 0.1 MPa の条件で平 衡濃度まで完全に窒素を吸収させるために要する時間を 計算し、板厚および線径でそれぞれ整理した結果を Fig.9 に示す. 例えば, 板厚 1 mm の板材であれば約 4 時間, 線 径1mmの線材であれば約2時間の処理時間が必要である が、板厚および線径が $100 \mu m$ の場合には、それぞれ 2 分

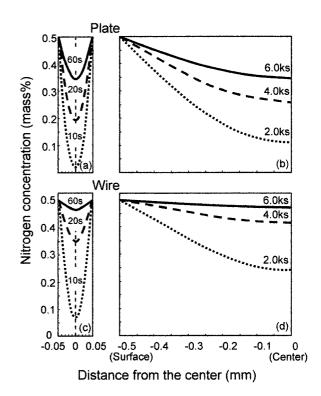


Fig.8. Profiles of nitrogen concentration in 304 austenitic stainless steel plates of 0.1 mm (a) and 1 mm thick (b), and wires of 0.1 mm (c) and 1 mm in diameter (d), which have been subjected to solution nitriding at 1473 K.

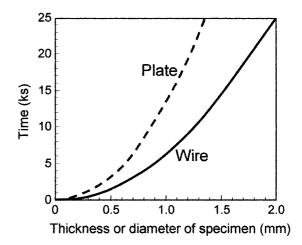


Fig.9. Relation between time for full nitrogen absorption and material size in 304 austenitic stainless steel plate and wire.

および1分程度の短時間で処理が完了することが示唆される.

以上のようにオーステナイトへの単純な窒素吸収挙動は容易に記述することができるが、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態を伴うフェライト系ステンレス鋼における窒素吸収挙動を記述するには、 α/γ 異相界面における窒素の濃度分配や反応

速度定数などのパラメータ値、およびその時間依存性を知る必要があり、未だ厳密な解析結果は得られていない。 ニッケルフリーステンレス鋼を製造する上でも極めて重要な課題であり今後の解決が期待される.

5. 窒素吸収処理したステンレス鋼 の耐食性および機械的性質

窒素吸収処理は、当然のことながら表面改質法としても 有効であるため、とくに耐食性、耐摩耗性の改善を目的と した研究が多くなされている. 最近の研究では、Santos ら 8) によって窒素吸収処理した304Lステンレス鋼(最大表面 窒素濃度:0.48 mass%) のキャビテーション・エロージョ ン特性(流水によって起こる渦のために起こる摩耗)が調 査されており、良好な結果が得られことが報告されてい る. また, 窒素吸収処理によるステンレス鋼の耐食性向上 も試みられており13)、材料表面近傍の窒素吸収量を増大 させるほど孔食が生じ難くなることが実証されている.例 えば Fig.10 は、窒素吸収処理により窒素濃度を 0.46 % ま で増加させたオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316につ いて, 1M NaCl 溶液中 293 K の条件でアノード分極曲線を 描いた結果である. 窒素吸収処理により孔食の発生電位が 顕著に貴な方向へ移行しており、窒素の固溶がステンレス 鋼の耐食性を著しく向上させることがわかる.

一方, バルク特性の改善を目的とした窒素吸収処理の応用技術については, 材料サイズの制限もあり報告例は少ないが, 窒素雰囲気焼結法により製造した高窒素 304 系鋼種 14 および Fe-Cr-N 系鋼種 $^{2),15}$, また薄板へ窒素吸収処理を施した Fe-Cr-N $^{1),3}$, Fe-Cr-Mo-N 3 および Fe-Cr-Mn-N 系鋼種 1

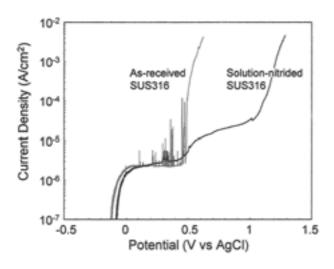


Fig.10. Anodic polarization curves of as-received and solutionnitrided 316 austenitic stainless steels in 1M NaCl at 293 K.

の引張試験結果が報告されている。Fig.11¹⁶⁾ は,Fig.10 と同様の試料(SUS316-0.46 %N)の引張試験で得られた公称応力 - 公称歪み曲線を示している。比較のため真空焼鈍した SUS316,および 30 %,90 % の冷間加工を施した SUS316 の応力 - 歪み曲線も示している。冷間加工は材料を高強度化するため簡便な手法であるが,延性の低下は避けられない。それに対して窒素吸収処理した試料では,窒素の固溶強化による耐力の上昇のみならず顕著な加工硬化の増大が認められ,延性の低下はわずかである。強度一延性バランスの観点からは他に類をみない優れた特性を有していることがわかる。Fig.12¹⁾ は窒素吸収処理により得られた種々の高窒素オーステナイト鋼の0.2 %耐力を窒素濃度(原子分率)の 2/3 乗で整理した結果を示す(オーステナイト粒径:100 μ m)。窒素濃度の増加に伴い固溶強化は顕著となり,置換型合金元素の種類や濃度によらず

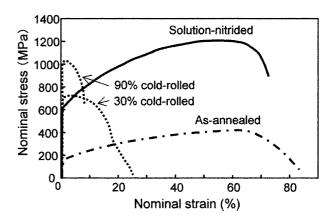


Fig.11. Nominal stress - strain curves of 316 austenitic stainless steels.

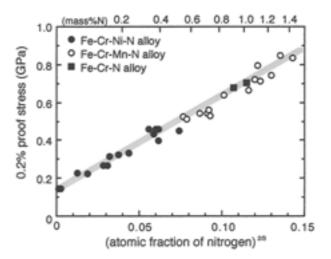


Fig.12. Relation between 0.2 % proof stress and nitrogen content; (atomic fraction)^{2/3}, in Fe-Cr-Mn-N system high nitrogen steels and the Fe-Cr-Ni-N system low nitrogen steels, which are produced by solution nitriding.

0.2% 耐力と(N原子分率)^{2/3} の間には良好な直線関係が成立していることがわかる。一般に固溶強化は、溶質原子が低濃度の場合は 1/2 乗則に従うことが知られているが、溶質原子が高濃度になると個々の溶質原子の周りの弾性応力場が重なり合い、一回の転位運動の素過程に複数の溶質原子が関与するようになるため、臨界せん断応力が溶質原子の 2/3 乗に比例するという Labusch の理論 17) で説明されることが多い。窒素鋼の場合、約 0.6 at%N 以上の領域で 1/2 乗則からずれ始めることが確認されている。本結果から、窒素鋼(N<1.4 mass%)における固溶強化の寄与は以下の関係式で与えられることが明らかにされた。

 $\sigma_{0.2}$ (GPa) = 0.14 + 4.8[N]^{2/3}

([N]: atomic fraction of nitrogen)

6. おわりに ~固相窒素吸収法で 製造される高窒素ステンレス 鋼の問題点と今後の課題~

以上述べたように, 固相窒素吸収法はステンレス鋼へ高 濃度の窒素を添加することを可能とし,耐食性や機械的性 質を改善させるために非常に有効な手段である. 材料サイ ズの問題はあるが、微小サイズの材料であれば短時間で処 理が完了するため,応用分野によっては十分実用可能な技 術であると思われる.しかしその際に考慮すべき点は、微 小材料の機械的性質の材料サイズ依存性である. 固相窒素 吸収法では高温での処理を必要とするため結晶粒の粗大 化が生じやすい. 微小材料において結晶粒が粗大化し, そ の大きさが材料サイズに近くなると、著しい特性の劣化を 生じることがわかっている ¹⁸⁾. さらにニッケルフリース テンレス鋼の場合, 歪み・応力に対するオーステナイトの 安定度が不十分であり加工誘起マルテンサイトを生じや すいことが問題であるが,結晶粒の粗大化はそれを助長す ることもあり得る. 固相窒素吸収法の応用を考える際に は、組織の微細化法 7)、19) も同時に考えていくことが必要 であろう.

(文献)

- 1) T. Tsuchiyama, H. Ito, K. Kataoka and S. Takaki: Metal. Mater. Trans A, 34A (2003), 2591.
- 2) N. Nakamura and S. Takaki: ISIJ Int., 36 (1996), 922.
- 3) D. Kuroda, T. Hanawa, T. Hibaru, S. Kuroda and M. Kobayashi: Mater. Trans., 44 (2003), 1363.
- 4) H. Berns and A. Kuhl: Wear, 246 (2004), 16.
- V. G. Gavriljuk and H. Berns: High Nitrogen Steels, Springer, (1999), 215.

- 6) T. Tsuchiyama, T. Fukumaru, M. Egashira and S. Takaki: ISIJ Int., 44 (2004), 1121.
- N. Nakada, N. Hirakawa, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ Int., 46 (2006), now submitting.
- J. F. Santos, C. M. Garzon and A. P. Tschiptschin: Mater. Sci. Eng. A, 382 (2004), 378.
- C. M. Garzon and A. P. Tschiptschin: proceedings of High Nitrogen Steels 2004, GRIPS media, (2004), 205.
- 10) 今井勇之進:鋼の物性と窒素,アグネ,(1994),31.
- 11) J. Kunze: Nitrogen and Carbon in Iron and Steel-Thermodynamics, Akademie Verlag, Berlin, (1990), 133.
- 12) S. Wolfram: The Mathematica Book, 4th, ed. Cambridge University Press, Cambridge, (1999), chap. 3.2.10.
- 13) 藤沢光幸,片田康行,小玉俊明:第6回超鉄鋼ワーク ショップ新構造用鋼と神鋼増への期待,NIMS,(2002), 222.
- 14) 南 守, 中村展之, 後藤秀人, 高木節雄: 材料とプロセス, 8 (1995), 706.
- S. Takaki, N. Nakamura: Materials Science Forum Vols.
 318-320, (1999), 723.
- 16) 仲西知憲, 光安廣倫, 岩本幸英, 土山聡宏, 高木節雄: 材料とプロセス, 18 (2005), 1350.
- 17) R. Labusch: Phys. Stat. Sol., 41 (1970), 659.
- 18) 福丸大志郎,飛鷹秀幸,土山聡宏,高木節雄:鉄と鋼,91 (2005),828.
- 19) 土山聡宏,高木節雄,飛鷹秀幸,久留島真仁:材料と プロセス,**17** (2004),1191.