

的条件から出発して電子計算機により数値計算を行なつたもので、その結果は具体的な数字で現わし得るから、上述のような測定値との対比には便利であるが、同時に結果が計算式化されていないために一般的結論を引出すには不便である。したがつて本研究の結果に基づき、別途に解析的にロール内の温度分布を論ずることも試みているが<sup>3)</sup>、いずれにしても主たる結論は本論文で定性的に述べたところと変わらない。

## 5. 結論

(1) ホットストリップミル仕上第1スタンド下側作業ロール胴部中央に熱電対を溶接した埋込片を挿入し、スリッピングを通して起電力を取出すことにより稼動中のロール内部温度（表面から1mm～中心）の過渡的変化を記録することを行なつた。測定値は従来の計算の結果を裏付けるものであつたが、特に1回転中にも微妙な温度変化のあることを検出した。

(2) 測定結果に基づき、温度の周期的变化の特性からロール内部を4層にわけて考えられることを示し、それぞれの最高温度および平均温度に対する圧延条件の影響を検討した。

(3) 検出された圧延条件のロール温度に与える影響は、その影響度の大きい順から示すと、水冷条件、圧下率、圧延間隔である。これに次いで圧延材長さ、圧延材

温度の影響が大きいと考えられる。回転速度の影響はさらに小さいと考えられる。

(4) 本測定の条件下では約30個程度の圧延でロールの中心温度は飽和値に近づき、同時に内外部の平均温度は同等になつてほぼ定常状態になるが、これについてはさらに長時間にわたる測定を行なう必要がある。

終りに臨み本協同研究に多大のご援助をいただいた富士鉄広畠 野田部長、加藤副部長、日立勝田、清野部長その他関係各位に深く感謝の意を表わす。

## 文 献

- 1) 新山, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2149~2151
- 2) 高見, 他: 自動制御, (1964) 12, p. 421~427
- 3) 高見, 他: 計測自動制御学会論文集, 2 (1966·3) 1, p. 31~42
- 4) 奥本, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 601~602
- 5) 新山, 他: 日立評論日立研究記念論文集, (1964·11), p. 122~126
- 6) PECK, 他: Iron & Steel Eng., 31 (1954) 6, p. 45~58
- 7) 関本: 日立評論別冊, 42 (1961), p. 43~49
- 8) 河原: 同上, 33 (1951) 3, p. 47~54
- 9) KAINATH: Arch. Techn. Messen J., 215-2 (1934)
- 10) MOULY: TAIEE, 98 (1959), p. 388~395
- 11) BELANSKY, 他: Iron & Steel Eng., 33 (1956) 3, p. 62~64
- 12) 桑原: 東洋鋼鉄, 9 (1960) 12, p. 1~24

## 18Cr-12Ni系オーステナイト耐熱鋼の高温諸性質におよぼす

### Mo, Nb, Ti, N, B組合せ、複合添加の影響\*

河部義邦\*\*・中川龍一\*\*\*

The Effect of Combined, Simultaneous Addition of Mo, Nb, Ti, N, B on High Temperature Properties of 18Cr-12Ni Austenitic Heat Resisting Steel

*Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA*

#### Synopsis:

Individual and combined effects of additional elements Mo, Nb, Ti, N and B on creep rupture strength, deformation resistance, aging hardness and microstructure of 0.2C-18Cr-12Ni austenitic heat resisting steel were investigated, and the following results were obtained.

1) Creep rupture strength increased greatly by the additions of Mo, B and increased slightly by those of Ti, Nb in that order. The effect of N was little at 700°C but increased at 750°C. Moreover, there were two effective interactions on creep rupture strength under the simultaneous additions of Mo and B which

\* 昭和39年4月、昭和40年10月本会講演大会にて発表 昭和41年6月2日受付

\*\* 金属材料技術研究所 \*\*\* 金属材料技術研究所 工博

suppressed the precipitation within the grains and at grain boundaries, and stabilized the structure, and under those of Mo and N which accelerated the fine and uniform precipitation within the grain sand gave good characteristics of age-hardening. Also, there was a useless interaction under the simultaneous additions of B and N.

2) Deformation resistance at high temperature was increased greatly by the addition of Mo, B and decreased slightly by Ti but was scarcely influenced by Nb. The addition of N increased the deformation resistance at 900°C, but scarcely influenced it at over that temperature. Especially, at 900°C under the simultaneous addition of Mo and B, Mo and N, increased the deformation resistance, but that of B and N, decreased it.

3) The hardness as solution-treated was increased by the addition of Mo, B, N, Nb in that order, but was decreased by Ti. In the simultaneous addition of those elements, the effects of single additions appeared cumulatively.

4) The characteristic of age-hardening was deteriorated by the addition of B, Nb, Ti but improved by N. Moreover, the simultaneous addition of Nb and N suppressed the age-hardening through the prevention of precipitation and that of Ti and N promoted the age-hardening through the acceleration of fine and uniform precipitation.

5) Finally, by the utilization of the effective interaction of added elements upon creep rupture strength, authors recommended two steels with the nominal compositions of 1) 0.2C-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B-0.2~0.6Ti and 2) 0.2C-18Cr-12Ni-3Mo-0.15N-0.02B-0.5~1.0Nb, which showed high creep rupture strength.

(Received 2 June 1966)

## 1. 緒 言

最近熱機関の発達はめざましいものがあり、とくに火力発電関係では1部超臨界圧条件下での蒸気の使用が実用化されつつあり<sup>1)</sup>、ますます高い蒸気温度、圧力を採用する趨勢にある。これらの用途には18-8系ステンレス鋼の高温強さ特性のみでは不十分で、一段と高温強度の高い合金、たとえば19-9DL, HS-88, Timken 16-25-6, G18Bなどの使用が検討されている<sup>1)</sup>。しかし、これらの合金はHot Cold Workingを行なつたりNi, Mo量を多くして強度を高めているので、均一な加工を加えねばならないという製造冶金上の問題と高価であるという経済上の理由からその使用は制限を受けるであろう。また、これらの合金はいずれもMo, W, V, Nb, Ti, N, Bなどの多くの元素を加え複雑化した多元系合金で、その合金中での個々の元素の効果はかならずしも明白ではなく、とくに合金元素を複合添加することにより単独添加したとき以上の効果、すなわち交互作用についてほとんど明らかにされてない。

このような観点から、著者らは1) Hot Cold Workingを行なわず簡単な熱処理のみ行ない、2) Ni, Moなどの高価な元素を多く添加せず、3) 合金元素の添加を必要最少限におさえ単純な組成とし、19-9DLと同程度の強度で実用性の高い鋼種を見いだそうという目的で一連の研究<sup>2)</sup>を行なつた。

まず、耐酸化性とオーステナイトmatrixを安定にする条件から0.2%C-18%Cr-12%Niをベースとし、さらに著者らが以前に行なつた研究<sup>3)</sup>で明らかにしたクリープチャーフィードに有効に作用する添加元素中Mo, Nb, Ti, N, Bの5元素を選定し、その一定の添加量を定め

て組合せ添加した32鋼種(25鋼種)について高温諸性質、すなわちクリープ・ラップチャーフィード、変形抵抗、時効硬さ、衝撃強さおよび組織におよぼす添加元素の単独および複合の効果を系統的に調べた。とくにその際、いままで定性的にのみいわれてきた複合添加による交互作用を定量的に求めたので、それらの結果を報告する。

## 2. 試 料

この実験に用いた試料の化学組成をTable 1に示した。

各試料とも、C 0.2, Si 0.7, Mn 1.5, Cr 18, Ni 12%と一定にした。P. 1~8はMo 3%, Nb 0.5%, Ti 0.5%を組合せ添加した試料、P. 9~16はP. 1~8の成分にNを0.15%添加した試料、P. 17~24はBを0.2%添加した試料、P. 25~32はN 0.15%, B 0.2%を複合添加した試料である。この32鋼種からMo, Nb, Ti, N, B添加の影響を求めたが、その際各元素の効果は同一量について比較してなく、それぞれ3, 0.5, 0.5, 0.15, 0.2%添加した水準での効果について比較した。

ここで注意すべきことは、たとえばTable 1のN量は1150°C溶体化処理状態での分析値であつて、Tiの添加によつてSol. N量(ほぼmatrixに固溶しているN量)は減少し、Insol. N量(ほぼ析出物として存在するN量)は増加するように、共存元素によってその存在形態が異なることである。この傾向はほぼ全量matrixに固溶するMoをのぞいてほかの元素にも多少その傾向がある。しかし、これらの存在形態まで計算に入れて添加元素の効果を求めるることは困難なので、本実験ではこれらのすべてを含めた合金元素の影響として解析した。

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

Mark	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	B	N(sol.)	N(insol.)
P. 1	0.22	0.69	1.48	17.46	11.76	—	—	—	—	—	—
P. 2	0.22	0.67	1.39	17.71	11.99	2.96	—	—	—	—	—
P. 3	0.22	0.69	1.40	17.62	12.00	—	0.43	—	—	—	—
P. 4	0.23	0.68	1.45	17.60	11.96	—	—	0.32	—	—	—
P. 5	0.23	0.71	1.42	17.51	11.94	2.97	0.42	—	—	—	—
P. 6	0.22	0.69	1.40	17.65	12.01	2.97	—	0.35	—	—	—
P. 7	0.22	0.70	1.41	17.72	11.85	—	0.46	0.29	—	—	—
P. 8	0.22	0.70	1.43	17.67	11.93	3.08	0.48	0.32	—	—	—
P. 9	0.22	0.70	1.43	17.71	12.00	—	—	—	—	0.1896	0.0015
P. 10	0.22	0.69	1.40	17.67	11.92	3.02	—	—	—	0.1893	0.0048
P. 11	0.22	0.69	1.43	17.64	11.91	—	0.51	—	—	0.1458	0.0238
P. 12	0.20	0.75	1.39	17.27	11.99	—	—	0.26	—	0.1262	0.0632
P. 13	0.24	0.70	1.44	17.62	11.92	3.10	0.48	—	—	0.1420	0.0333
P. 14	0.23	0.72	1.43	17.69	11.85	2.96	—	0.15	—	0.0948	0.0526
P. 15	0.22	0.71	1.43	17.67	11.97	—	0.44	0.19	—	0.0594	0.0798
P. 16	0.22	0.65	1.33	17.12	12.01	2.86	0.46	0.20	—	0.0641	0.0582
P. 17	0.24	0.71	1.46	17.65	12.02	—	—	—	0.15	—	—
P. 18	0.23	0.73	1.48	17.63	11.92	3.09	—	—	0.17	—	—
P. 19	0.23	0.73	1.46	17.56	11.95	—	0.50	—	0.16	—	—
P. 20	0.22	0.76	1.44	17.52	12.02	—	—	0.31	0.17	—	—
P. 21	0.24	0.74	1.44	17.78	11.96	2.99	0.44	—	0.15	—	—
P. 22	0.23	0.72	1.46	17.72	11.98	2.98	—	0.30	0.17	—	—
P. 23	0.24	0.71	1.47	17.65	11.93	—	0.52	0.34	0.17	—	—
P. 24	0.23	0.72	1.42	17.69	11.96	2.98	0.50	0.43	0.16	—	—
P. 25	0.24	0.72	1.45	17.64	11.99	—	—	—	0.18	0.0951	0.0597
P. 27	0.25	0.72	1.45	17.64	11.99	2.97	—	—	0.15	0.1100	0.0607
P. 27	0.23	0.71	1.47	17.72	11.94	—	0.48	—	0.18	0.1103	0.0658
P. 28	0.24	0.71	1.46	17.69	11.93	—	—	0.17	0.18	0.0809	0.0617
P. 29	0.24	0.72	1.46	17.59	11.95	3.00	0.44	—	0.15	0.1032	0.0731
P. 30	0.24	0.71	1.47	17.89	11.93	3.00	—	0.25	0.15	0.0250	0.1052
P. 31	0.25	0.72	1.46	17.65	11.95	—	0.47	0.37	0.19	0.0245	0.1578
P. 32	0.24	0.71	1.47	17.64	11.99	2.99	0.44	0.31	0.17	0.0298	0.1229

— No addition.

これらの試料は 15kVA 高周波炉で 6 kg 大気中溶解し、80 mm  $\phi \times 120$  mm の鋼塊とし、硬さ、組織観察用試料は 10 mm 角に、クリープ・ラプチャーテスト用試料は 18 mm 角にまで鍛造した。溶体化処理温度は合金元素をできるだけ matrix に固溶させるため高温が望ましい。しかし 1200°C 以上では B を添加した試料で共晶組織が現われるため、全試料を 1150°C で 1hr の加熱後水冷の溶体化処理を行なつた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 クリープ・ラプチャーテスト

試験片の寸法は直径 6 mm、標点間距離 36 mm で、1150°C で溶体化処理し時効しない状態で、700 および 750°C で試験した。

まず全試験の応力-ラプチャーテスト時間曲線を Fig. 1~4 に示した。N, B を添加しない P. 1 ~ 8 試料では各元素の添加で強度は徐々に増加

している。それに対し、N を添加した P. 9~16 試料、B を添加した P. 17~24 試料、N と B を複合添加した P. 25~32 試料では明らかに 2 つのグループに分かれているのが認められる。このうち、強度の高いグループに

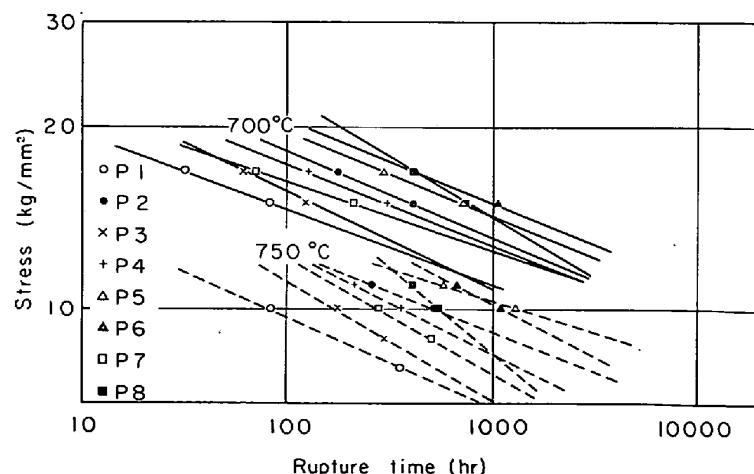


Fig. 1. Stress versus rupture time curves of specimens P.1~8 at 700 and 750°C.

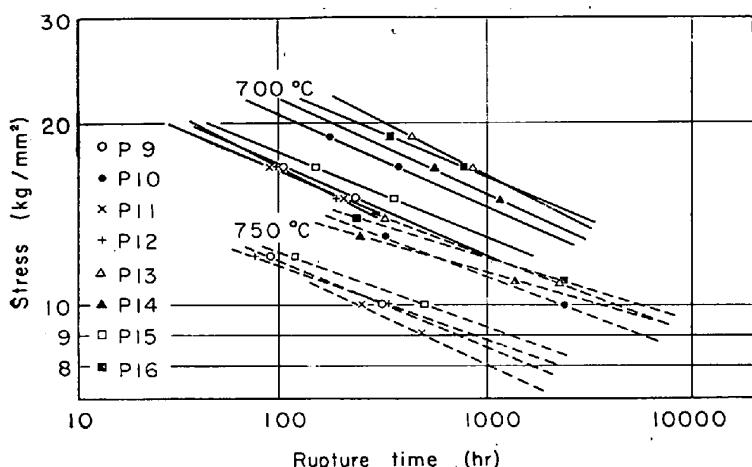


Fig. 2. Stress versus rupture time curves of specimens P. 9 ~16 containing N at 700 and 750°C.

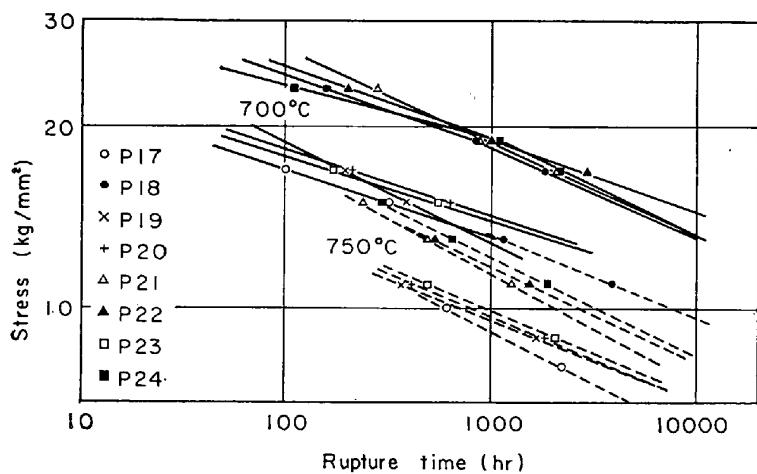


Fig. 3. Stress versus rupture time curves of specimens P. 17 ~24 containing B at 700 and 750°C.

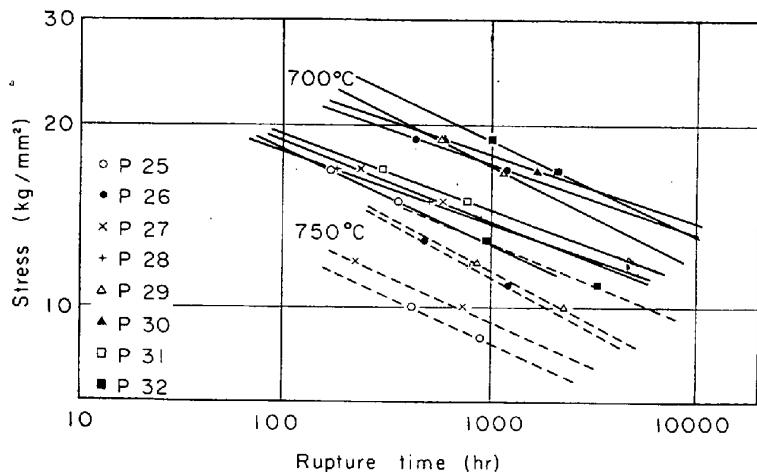


Fig. 4. Stress versus rupture time curves of specimens P. 25 ~32 containing N and B, at 700 and 750°C.

属する鋼種はすべて Mo を含んでいる。このことから Mo と N, Mo と B を同時に添加した場合にはある種の交互作用が現われることが推定できる。

この応力ーラプチャ一時間曲線より各試料の1000hr強

度を求め、Table 2 に示したが、この値をクリープ・ラプチャー強さの特性値として各元素添加の効果を解析した。まず、単純な引算で各元素単独添加の効果量を求め（たとえば、Mo と B を添加した P. 18 の 700°C の強度  $18.4 \text{ kg/mm}^2$  から B のみを添加した P. 17 の強度  $13.2 \text{ kg/mm}^2$  を差し引いた値  $5.2 \text{ kg/mm}^2$  が Mo の添加による効果量を表わすものとする）、各元素の効果量ごとに度数分布で Fig. 5 に示した。データーの数が少ないためきれいな分布曲線ではないが、つぎのこととはいえると思う。すなわち、Nb と Ti の効果は通常の正規分布を示すが、Mo, B, N の効果は単純な分布ではなく、また広範囲にばらついている。このことは、単純な引算で効果量が求められるのは、添加元素の効果が主効果のみで交互作用が無いときに限られるためである。それゆえ、Nb, Ti はどの元素とも交互作用がなく、主効果のみであると考えてよいのに対し、Mo, B, N の 3 元素には交互作用があると思われる。そして、Nb, Ti の効果が主効果のみであるため、この Mo, B, N 3 元素の効果はくり返し数を多くしたと同じ結果になり精度よく実験値を求められる。この 3 元素間の交互作用を求めるため、3 元素の効果量を共存元素ごとに分けて求めた結果を Fig. 6 に示した。このグラフで横軸は共存元素、縦軸は各元素の効果量であるから、黒くぬりつぶした値は各元素の主効果になる。交互作用量の求め方はつぎの通りである。たとえば、700°C での Mo と B の交互作用量は、B を単独添加すると  $1.7 \text{ kg/mm}^2$  向上し、さらに Mo を加えると  $5.2 \text{ kg/mm}^2$  増加するが、この  $5.2 \text{ kg/mm}^2$  が B と共に存する際の Mo の効果量であり、この  $5.2 \text{ kg/mm}^2$  から Mo 単独添加の効果  $2.3 \text{ kg/mm}^2$  を引いた値  $2.9 \text{ kg/mm}^2$  が Mo と B の交互作用量である。しかしこの Mo と B の交互作用量はまたつぎのようにしても求められる。すなわち Mo を単独添加すると  $2.3 \text{ kg/mm}^2$  向上し、さらに B を加えると  $4.5 \text{ kg/mm}^2$  増加するが、この  $4.5 \text{ kg/mm}^2$  から B 単独添加の効果  $1.7 \text{ kg/mm}^2$  を引いた値  $2.8 \text{ kg/mm}^2$  も Mo と B の交互作用量とすることができる。そこで、前記の  $2.9 \text{ kg/mm}^2$  とこの  $2.8 \text{ kg/mm}^2$  との平均値  $(2.9+2.8)/2=2.8 \text{ kg/mm}^2$

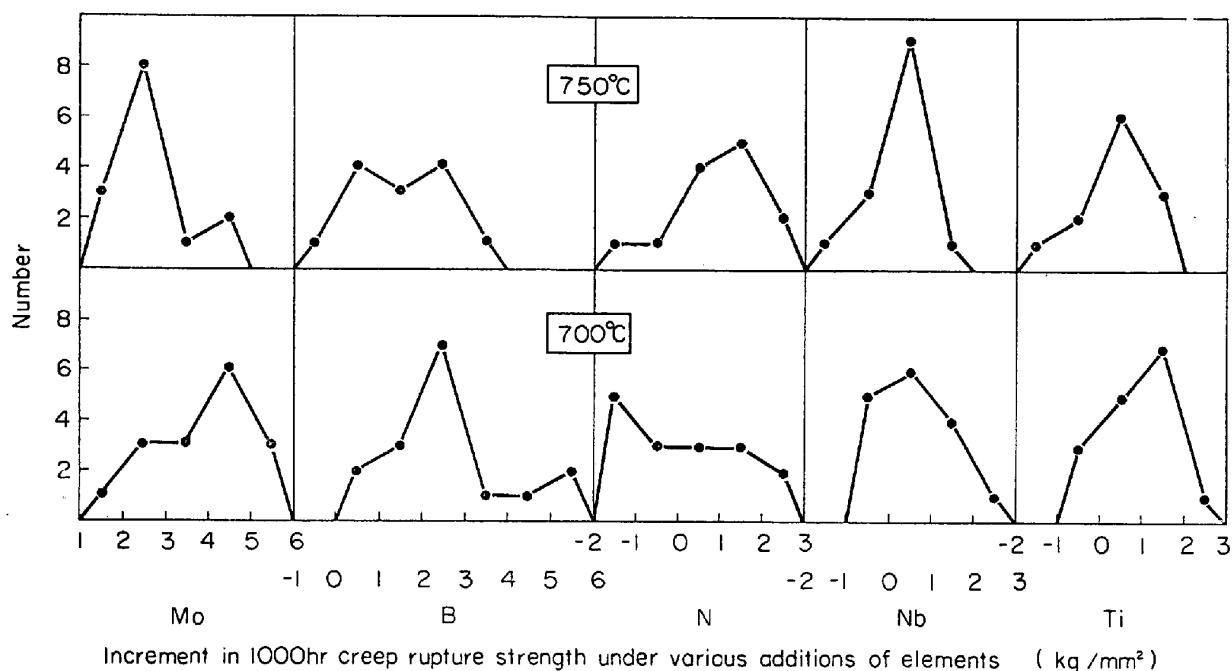


Fig. 5. Distribution curves of increment of 1000hr creep rupture strength at 700 and 750°C under various additions of elements.

Table 2. 1000hr creep rupture strength of the steels shown in Table 1 at 700 and 750°C. (kg/mm<sup>2</sup>)

Mark	700°C	750°C	Mark	700°C	750°C
P. 1	11.1	6.9	p.17	13.2	9.1
P. 2	13.2	9.2	p.18	18.4	13.1
P. 3	10.7	7.1	p.19	12.7	9.5
P. 4	12.9	8.5	p.20	14.2	9.7
P. 5	14.4	10.4	p.21	18.5	11.3
P. 6	15.0	10.2	p.22	18.9	11.7
P. 7	12.9	7.9	p.23	14.1	10.2
P. 8	14.2	9.6	p.24	19.2	12.2
P. 9	12.1	8.8	p.25	12.8	8.9
P. 10	14.4	11.3	p.26	17.2	11.3
P. 11	11.7	8.2	p.27	13.8	9.6
P. 12	11.3	9.0	p.28	13.7	—
P. 13	16.6	12.2	p.29	17.2	11.7
P. 14	15.4	11.2	p.30	17.8	—
P. 15	13.0	9.3	p.31	14.3	—
P. 16	16.2	12.1	p.32	19.0	12.9

Table 3. Effect of interaction by simultaneously added elements on 1000hr creep rupture strength at 700 and 750°C. (kg/mm<sup>2</sup>)

	Mo · B	Mo · N	B · N
700°C	2.8	1.3	-0.4
750°C	0.2	0.6	-1.3

を Mo と B の交互作用量として採用することとした。このようにして求めた交互作用量を Table 3 に示した。

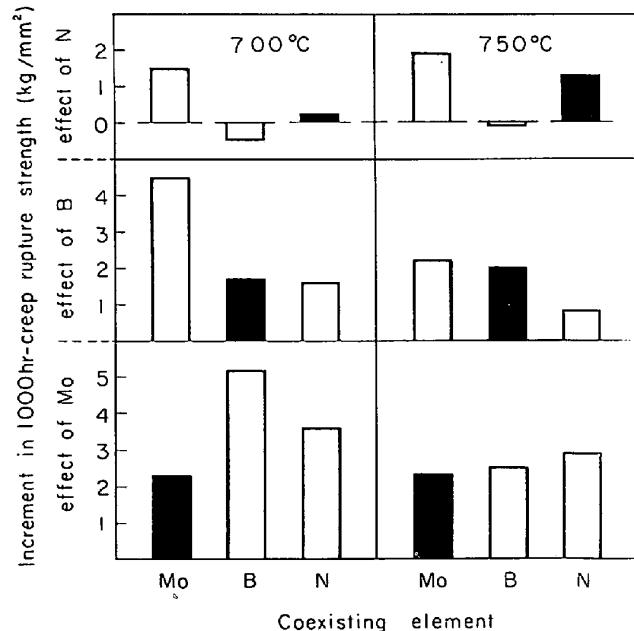


Fig. 6. Effect of coexisting element on increment in 1000hr-creep rupture strength under Mo, B and N addition.  
(■ main effect)

Mo と B, Mo と N の交互作用は正で両元素を複合添加するとおのおの単独添加した場合の和以上の効果があり、それに対し B と N の交互作用は負で両元素をおのおの単独添加した場合の効果の和よりも小さい。正の交互作用は試験温度が高くなると小さくなり、負の交互作用はそれとは逆にいつそう大きくなる。

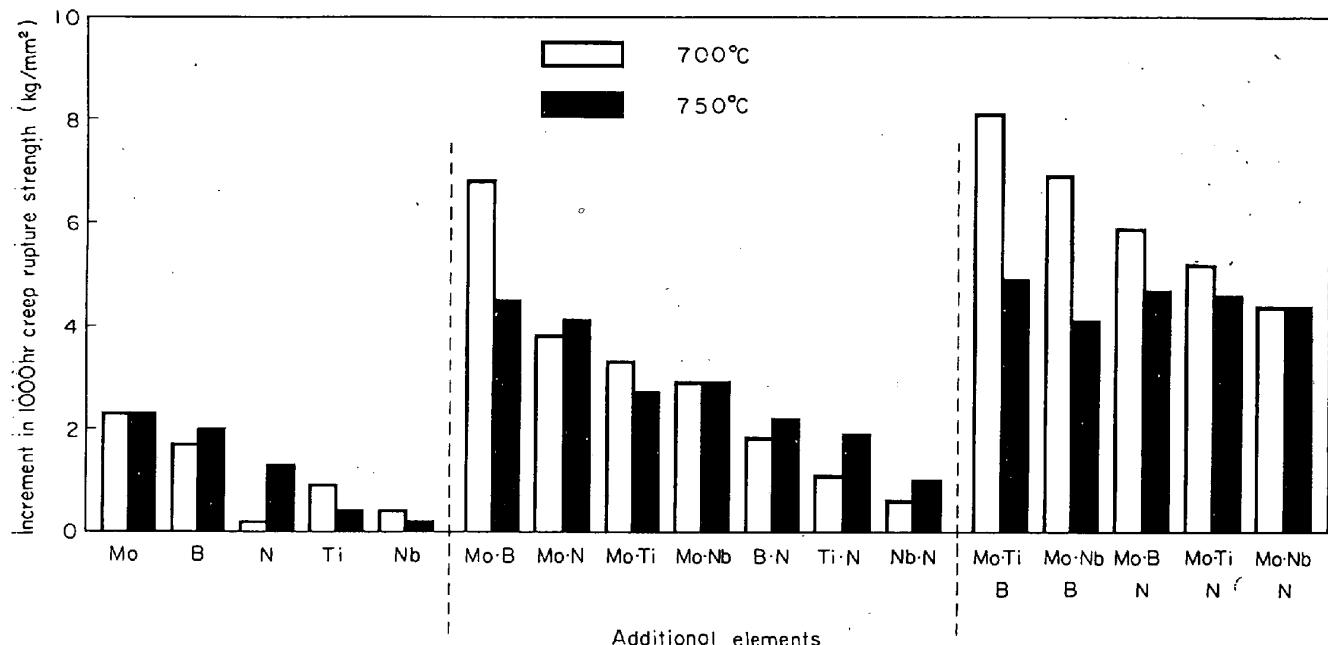


Fig. 7. Increment in 1000hr-creep rupture strength at 700 and 750°C under additions of elements.

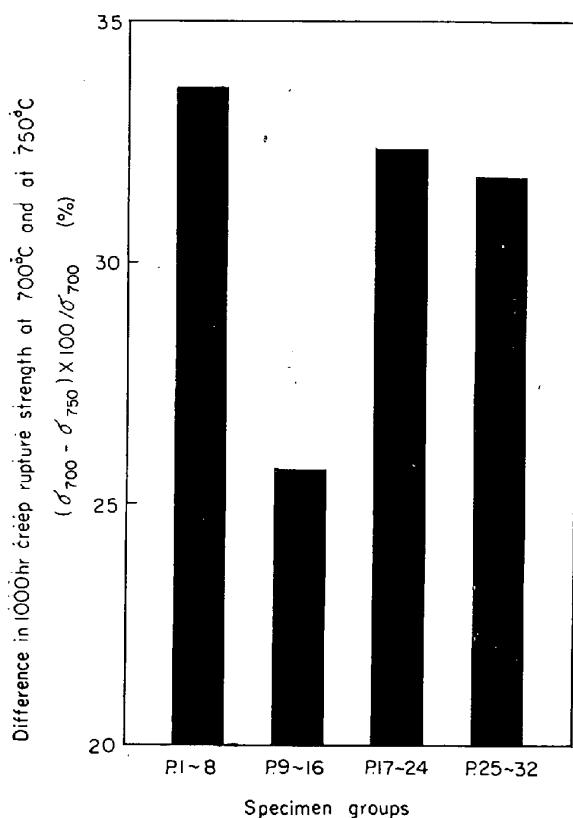


Fig. 8. Difference in 1000hr-creep rupture strength at 700°C and at 750°C in each specimen group.

つぎにこの交互作用を考慮に入れて、1000hr のクリープラブチャーフ強さの増加量におよぼす添加元素の単独および複合の効果を解析し、その結果を Fig. 7 に示した。700°C における単独添加では Mo, B, Ti, Nb, N

の順、750°C では Mo, B, N, Ti, Nb の順に強化作用が大きい。N の効果は 700°C より 750°C に試験温度が上昇すると大きくなる。さらに 700°C と 750°C での 1000hr 強度の低下率 ( $(\sigma_{700} - \sigma_{750}) \times 100 / \sigma_{700}$ ) を各グループごとに比較した結果を Fig. 8 に示したが、N を添加した P. 9~16 試料での低下率がもつとも小さく、この現象がよく現われている。2 元素複合添加では Mo と B の同時添加がもつとも効果的で、3 元素複合添加では Mo, B, Ti の複合添加が良い。この場合、Mo と B の複合添加により強度を高めたときは 750°C で交互作用が小さくなるためその効果量の低下が大きい。それに対し、N を添加した場合は 750°C での低下が少なく、むしろ増加する場合すらある。これは N の主効果が 750°C のほうが大きく、また Mo と N の交互作用が 750°C でそれほど大きく低下しないためである。これらの元素の複合添加の効果は各元素の主効果と 2 元素交互作用量を加えた値にほぼ等しく、2 元素交互作用量を上述したように求めておけば、加減算にて複合添加した場合の強度を求めることができる。

最後に全試料の破断時間と破断伸びとの関係を Fig. 9 に示した。この場合、試料間のばらつきが大きく、破断時間と破断伸びとの関係は明らかではない。しかし、破断伸びにおよぼす添加元素の影響をみると、B を添加した P. 17~32 試料の破断伸びは全般に大きく、また B を添加しない P. 1~16 試料でも Ti を添加した試料の破断伸びは大きい。したがって、B と Ti は高温韌性をも改善する有効な添加元素であることがわかる。

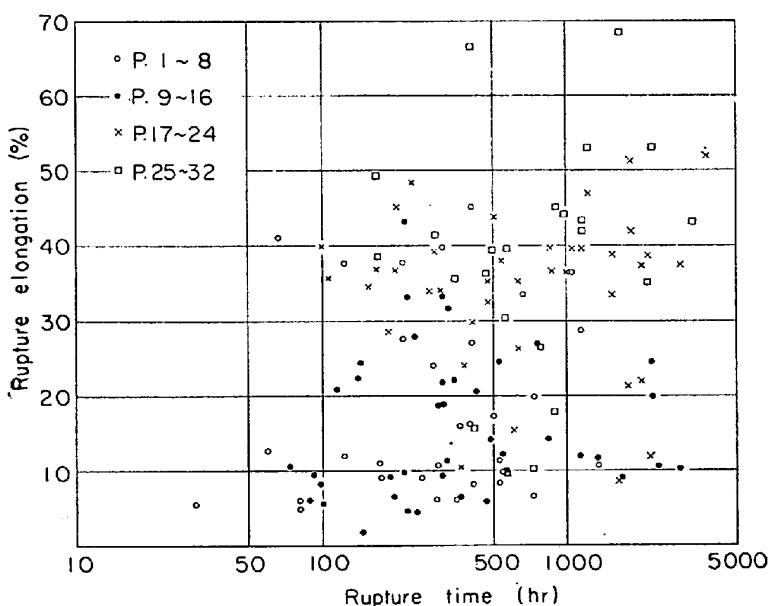


Fig. 9. Relation between rupture time and rupture elongation.

### 3.2 高温変形抵抗

材料の鍛造性は変形抵抗と変形能との測定より求めることができる。後者に対しては一般に高温振り試験が採用されている。しかし本実験では変形抵抗のみを測定し、鍛造性を判定する一助とするにとどめた。

高温変形抵抗は相打鍛造試験機を用いて測定した。試

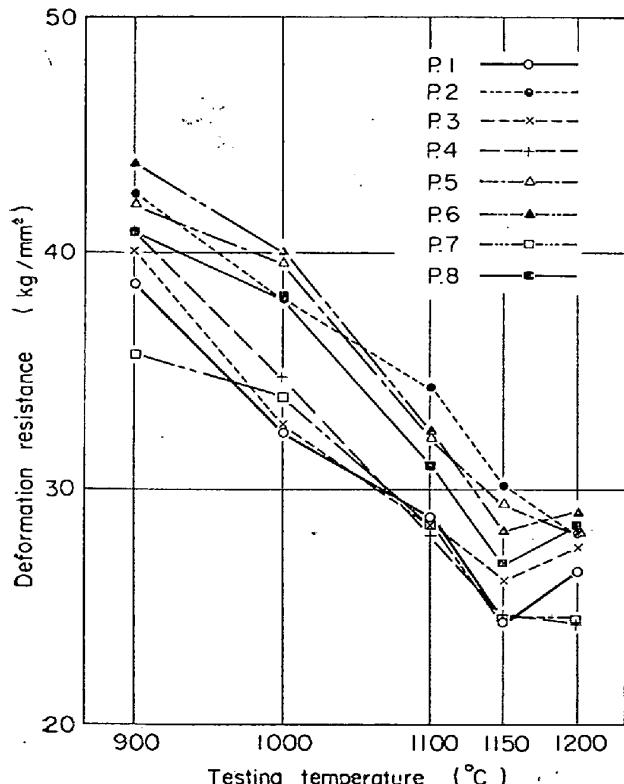


Fig. 10. Relation between testing temperature and deformation resistance of specimens P. 1~8.

料は  $1150^\circ\text{C}$  で溶体化処理後、 $10 \text{ mm} \phi \times 10 \text{ mm}$  の円柱状の試験片とし各試験温度に昇温後  $20 \text{ min}$  加熱保持し、 $7.00 \text{ kg}\cdot\text{m}$  のエネルギーを加え変形量を測定して次式から変形抵抗  $K_f$  を求めた。

$$K_f = E / (V \ln h_0/h)$$

$V$ : 体積,  $E$ : エネルギー

$h_0$ : 変形前の高さ,  $h$ : 変形後の高さ

まず各試料の高温変形抵抗と試験温度との関係を Fig. 10~13 に示した。一般に変形抵抗は試験温度の上昇とともに直線的に減少している。しかし  $1200^\circ\text{C}$  では一部わずかに増加する試料もありまた B を添加した試料では圧壊する試料もあつたので、 $1200^\circ\text{C}$  の場合を除き、 $900 \sim 1150^\circ\text{C}$  での変形抵抗におよぼす添加元素の影響をクリープ・ラップチャーティングの場合と同様にして解析した。まず交互作用の有無を検討したが、その結果、試験温度  $900^\circ\text{C}$  の場合、すなわち固溶化処理よりも時効処理の温度に加熱したときのみ、クリープラップチャーティングのときと同様に Mo, B, N 3 元素間に 2 因子交互作用が存在する。この 3 元素の効果量を共存元素ごとに分けて求めた結果を Fig. 14 に示した。このグラフで黒くぬりつぶした値は各元素の主効果に相当する。

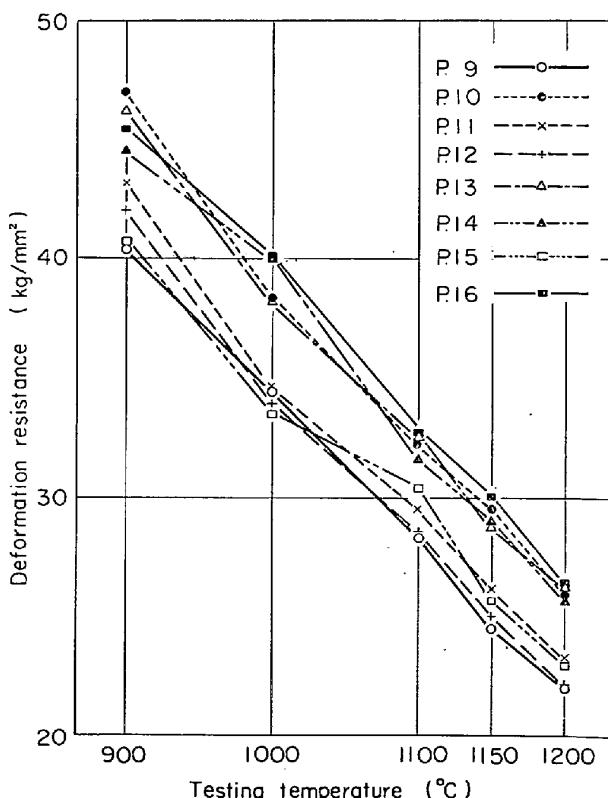


Fig. 11. Relation between testing temperature and deformation resistance of specimens P. 9~16 containing N.

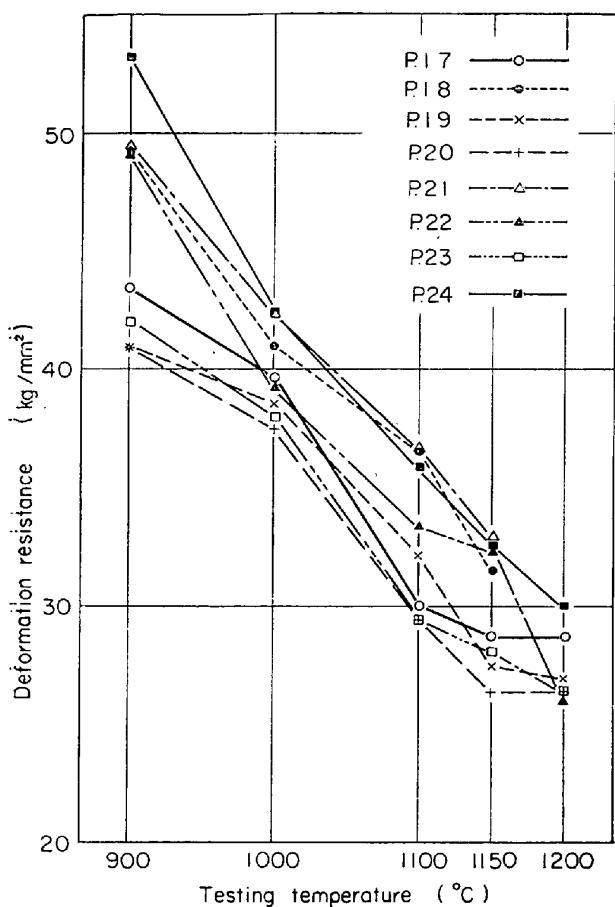


Fig. 12. Relation between testing temperature and deformation resistance of specimens P. 17~24 containing B.

Table 4. Effect of interaction by simultaneously added elements on deformation resistance at 900°C. (kg/mm<sup>2</sup>)

Mo · B	Mo · N	B · N
4.9	0.8	-5.0

これから求めた交互作用量を Table 4 に示したが、Mo と B の複合添加による交互作用量は大きく、Mo と N の場合は少ないがともに正の交互作用であるのに対し、B と N の場合は負の交互作用である。そしてこの変形抵抗におよぼす交互作用量はクリープ・ラプチャーテストの場合とまったく等しい傾向を示した。

つぎにこの交互作用を考慮に入れて各温度での変形抵抗の増加量におよぼす添加元素の影響を解析した、これより得られた試験温度と添加元素による変形抵抗の増加量との関係を単独添加の場合 Fig. 15(a) に、複合添加の場合 Fig. 15(b) に示した。単独添加では Mo と B が変形抵抗を増し、Nb, Ti の影響は少ない。しかし、Ti はいくらか変形抵抗を下げるようである。また、これらの元素の影響は温度依存性が少ない。それに対し、

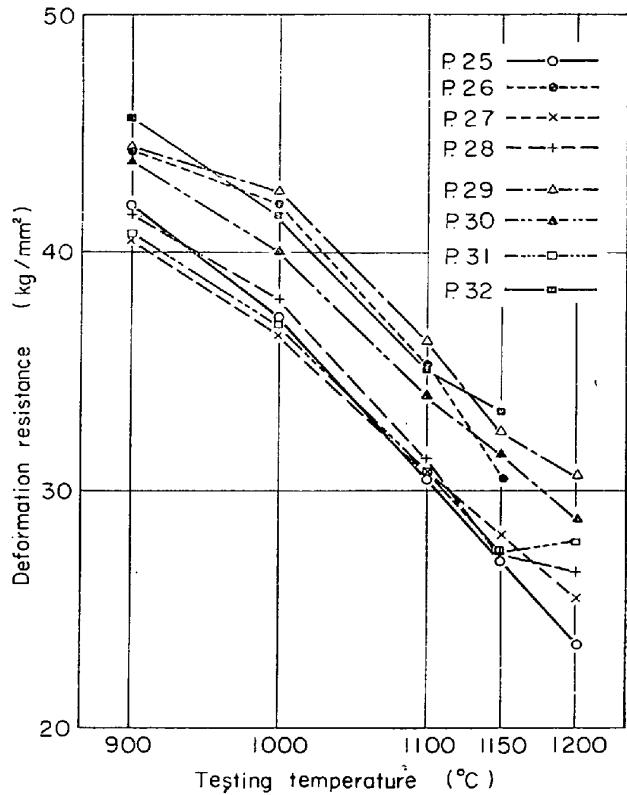


Fig. 13. Relation between testing temperature and deformation resistance of specimens P. 25~32 containing N and B.

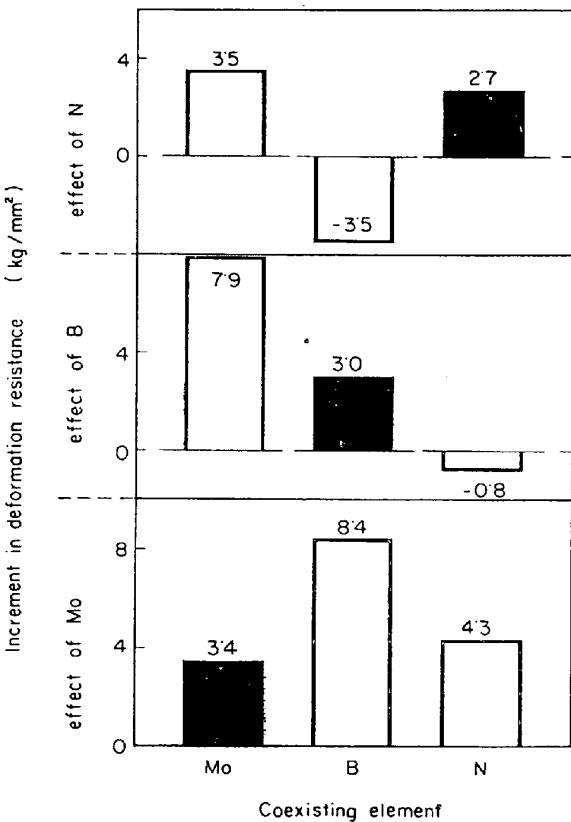


Fig. 14. Effect of coexisting element on increment in deformation resistance at 900°C under Mo, B and N addition.

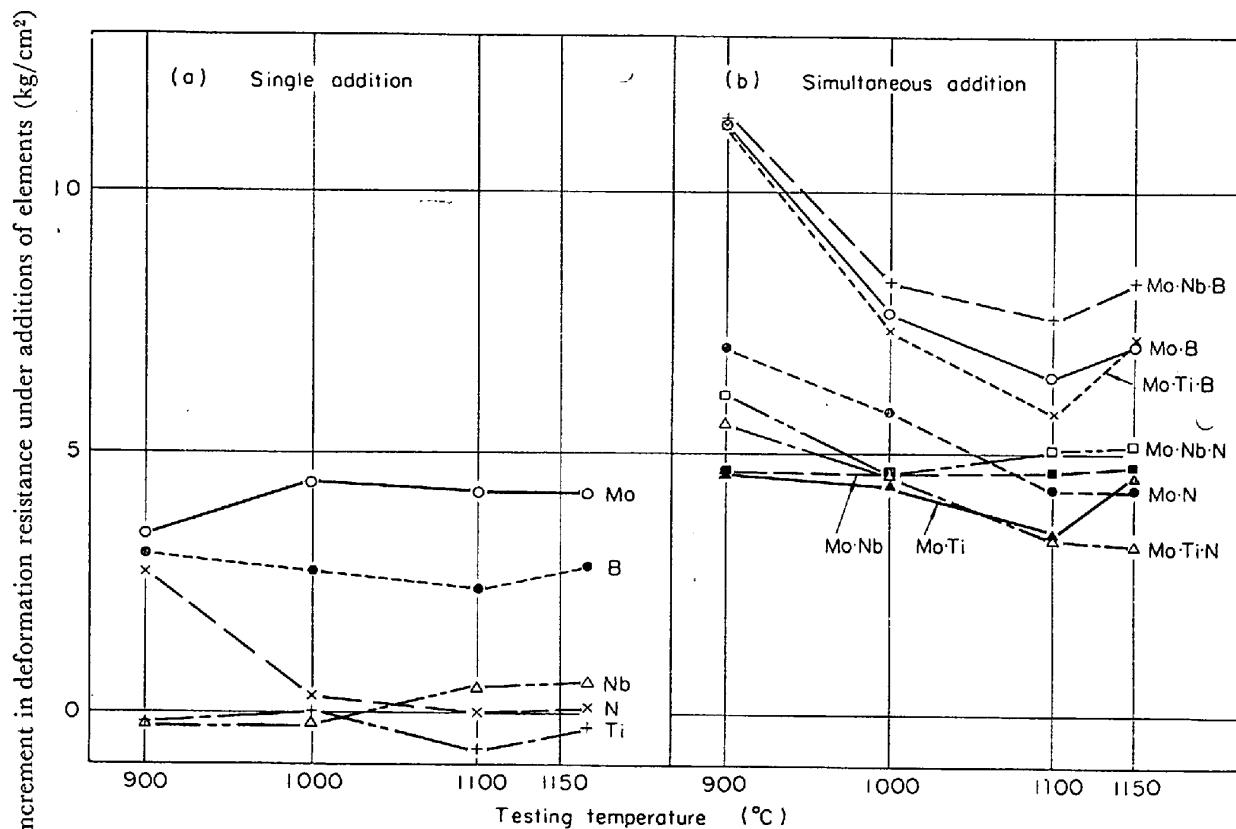


Fig. 15. Increment in deformation resistance at various temperatures under additions of elements.  
(Atomic symbols show additional elements)

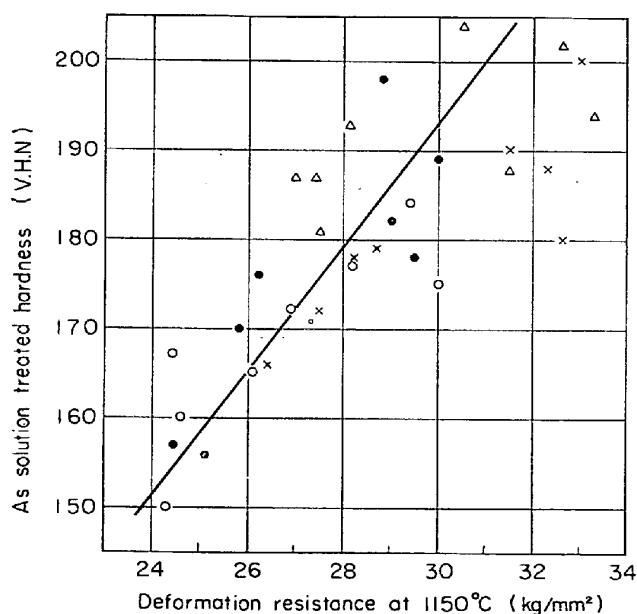


Fig. 16. Relation between as solution-treated hardness and deformation resistance at 1150°C.

Nの効果は温度依存性が大きく、900°Cでの変形抵抗を相当増すが1000°C以上ではほとんど影響がなくなる。

2元素以上の複合添加での添加元素の影響は前述した900°Cにおける場合を除き、ほぼ加算的である。ここでTiの特異な効果が注目される。MoとBを複合添加し

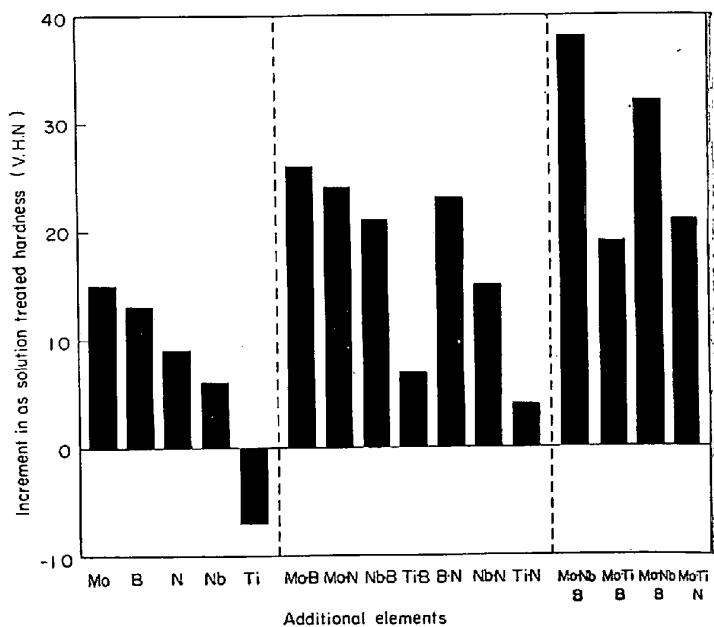


Fig. 17. Increment in as solution-treated hardness by additions of elements.

た試料では1200°Cで共晶組織が現われこの温度では試験片が圧壊するが(P. 18, P. 21試料),さらにTiを添加した試料(P. 22, P. 24)は圧壊しなくなる。そのためTiを添加した試料は1200°Cで鍛造できるほどではないが、少なくとも鍛造温度範囲をいくらか拡げる傾向は

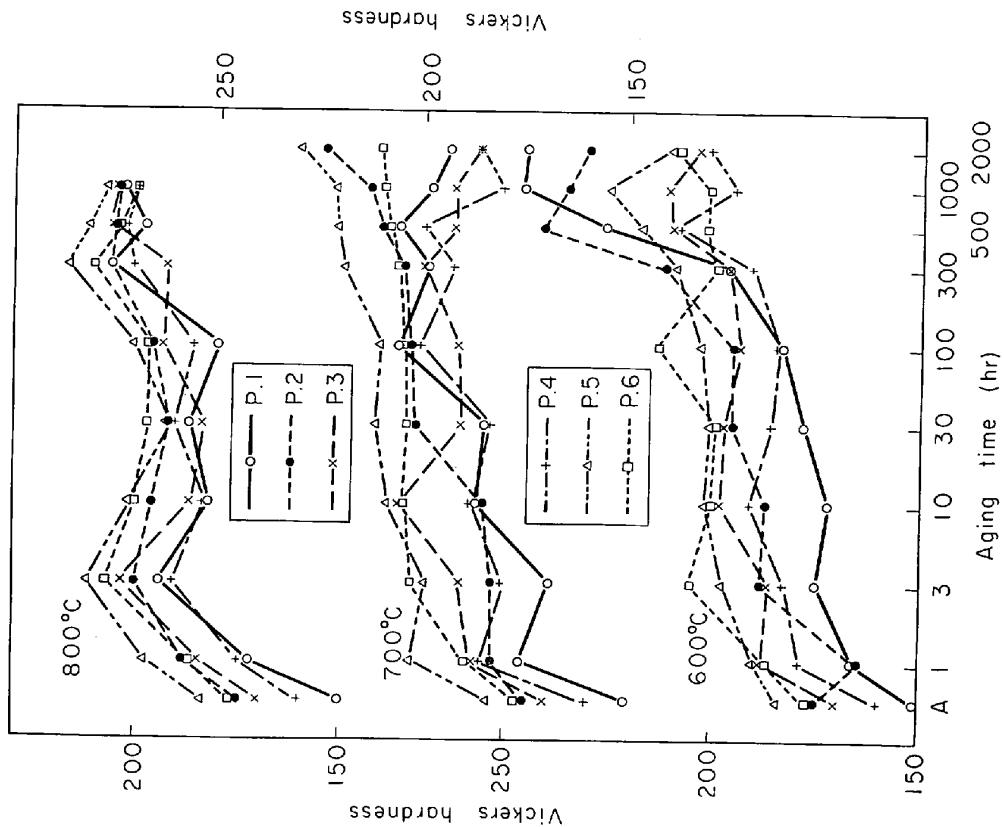


Fig. 18. Aging hardness curves of specimens P. 1~6.

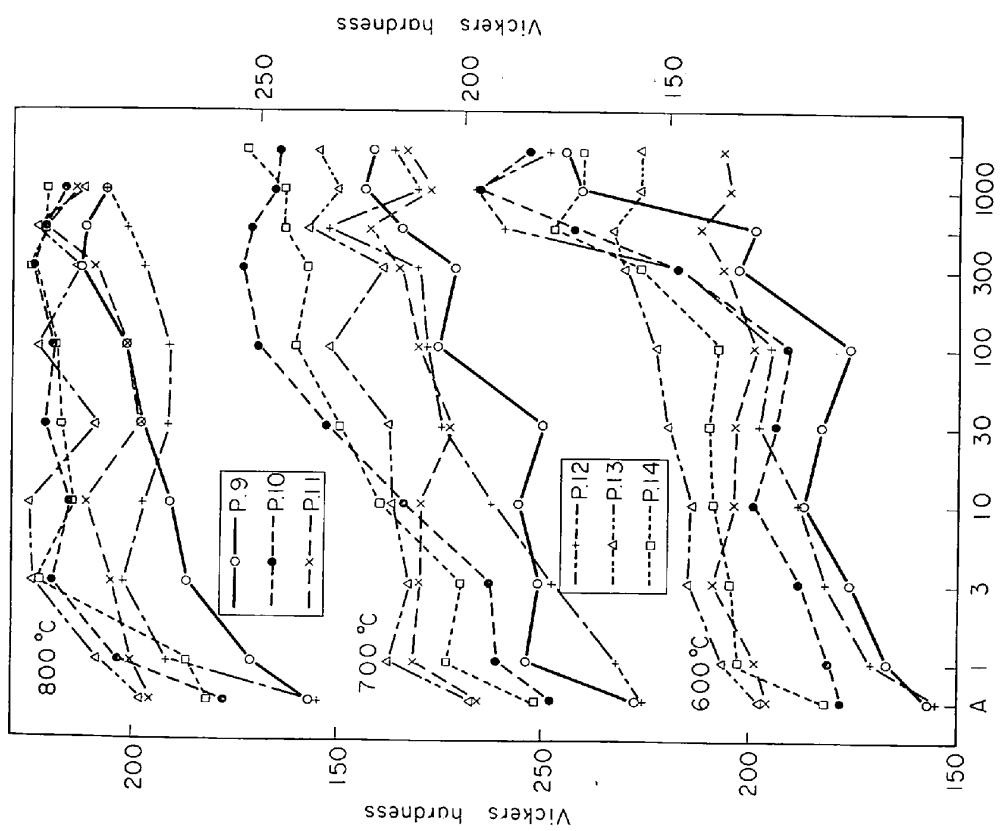


Fig. 19. Aging hardness curves of specimens P. 9~14 containing N.

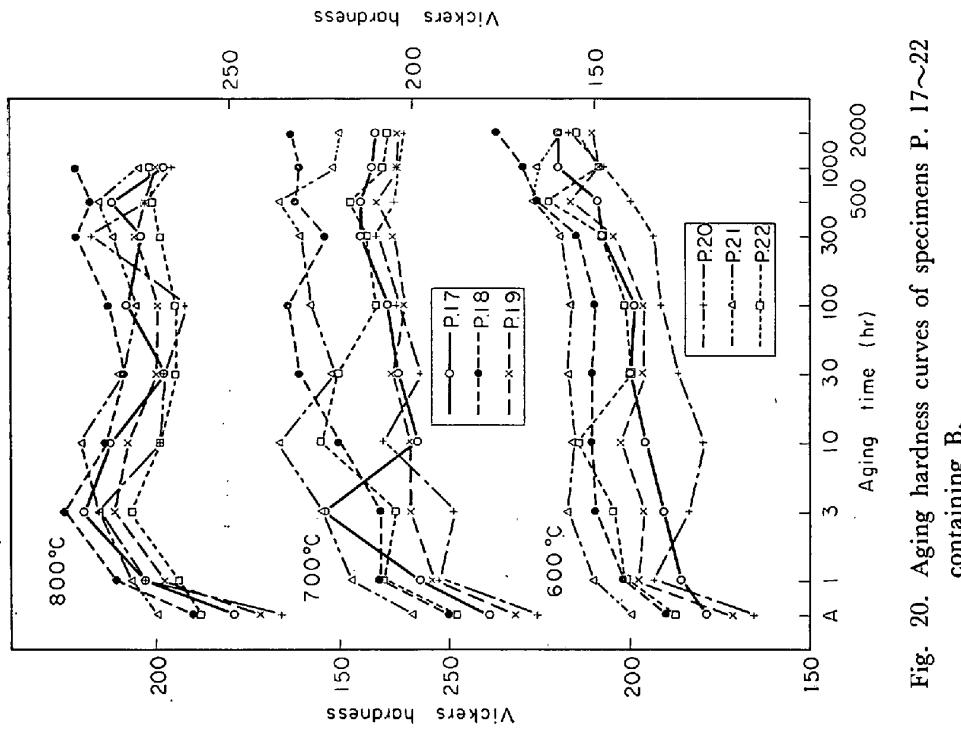


Fig. 20. Aging hardness curves of specimens P. 17~22 containing B.

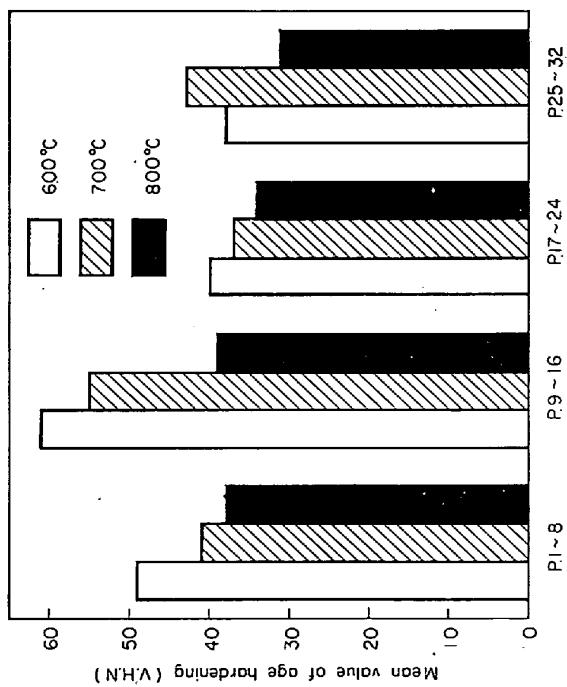


Fig. 21. Comparison of mean values of age hardening in each specimen group.

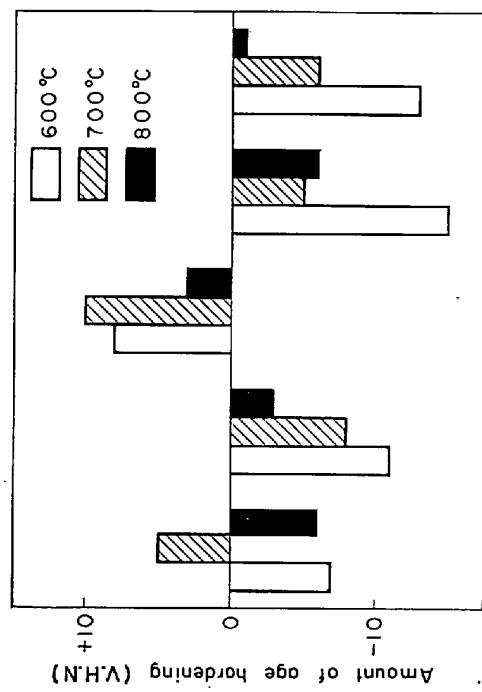


Fig. 22. Effect of additional element on age hardening characteristics of the steels at various temperatures.

あり、また事実、鋼塊の鍛造の際にも Ti を添加した試料の鍛造性はきわめて良い。したがつて、Mo と B を複合添加した組成での Ti の添加は変形抵抗を下げ、変形能をも改善する有効な添加元素であることがわかつた。

つぎに、1150°C での変形抵抗と溶体化処理状態の硬さとの相関性を検討した。その散布図を Fig. 16 に示したが、相関係数  $r = 0.84$  で有意水準 1% で相関性が認められ、寄与率  $r^2$  も 70.5% ときわめて高い。すなわち当然のことではあるが、溶体化処理状態の硬さの高い試料ほど変形抵抗も大きい。

### 3.3 時効硬さ

時効は 1150°C で溶体化処理後、600, 700, 800°C で 2000hr まで行ないその間の適当な時間ごとに室温での硬さを測定した。

まず溶体化処理状態の硬さは、一般に低くビッカース硬さで 150~200、基準になる P.1 試料の硬さは 150 である。前述したと同様の方法で溶体化処理状態の硬さ増加におよぼす添加元素の影響を解析し、その結果を Fig. 17 に示した。添加元素の影響は Mo, B, N, Nb の順に大きく、Ti は硬さを下げる。複合添加ではこの単独添加の効果を加え合わせた値とほぼ等しく、加算的である。

つぎに時効硬化性については、この材料での析出物<sup>4)</sup>はおもに炭化物で、ほかに少量の  $\sigma$  相、Laves 相が析出し、これらの析出物は matrix と結晶系、格子常数に大差があり<sup>5)</sup>、matrix と析出物間の coherency が乏しく時効硬化性は少なくおそい弱析出硬化型合金に属する。時効硬さ曲線の代表例を Fig. 18~20 に示した。この曲線から各元素の効果を知ることはむずかしいので、曲線の最高硬さ ( $H_{max}$ ) から溶体化処理状態の硬さ ( $H_s$ ) を差し引いた値 ( $H_{max}-H_s$ ) を時効硬化性の特性値とし、添加元素の影響を解析した。

まず、N, B を添加しない P.1~8, N のみを添加した P.9~16, B のみを添加した P.17~24, N と B を複合添加した P.25~32 の 4 つのグループに分け、各温度での時効硬化量の平均値を求めたのが Fig. 21 である。時効硬化性は時効温度が低いほど大きい。また N は時効硬化性を促進する傾向があり、B は時効硬化性を抑制する作用があることがわかる。この添加元素の影響をさらに明らかにするため、全試料から時効硬化性におよぼす各元素単独の効果を求め、その結果を Fig. 22 に示した。さらに N と Nb, N と Ti の間には交互作用があるので、共存元素ごとに N, Nb, Ti 添加の効果を示したのが Fig. 23 である。そしてこの値から交互作用量を求め

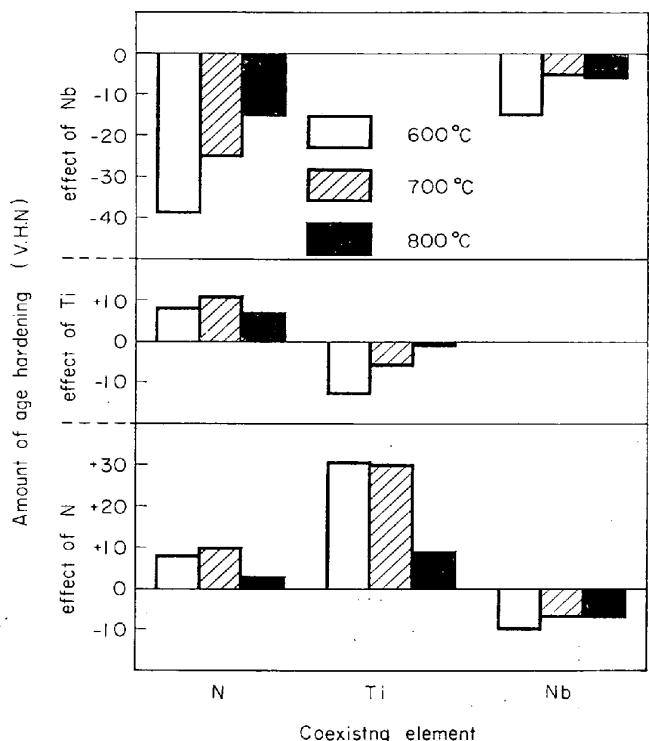


Fig. 23. Effect of coexisting element on amount of age hardening at various temperatures under N, Ti and Nb addition.

Table 5. Effect of interaction by simultaneously added elements on age-hardening at 600, 700 and 800°C. (V.H.N.)

	Nb-N	Ti-N
600°C	-21	22
700°C	-18	18
800°C	-10	7

Table 5 に示した。これらの図表から時効硬化性におよぼす添加元素の影響はつきのように総括できる。Mo は時効硬化性にはつきりした影響はない。B, Nb, Ti は時効硬化性を明らかに抑制し、N は逆に促進する。しかしこのうち、N, Nb, Ti の効果は共存元素に強く支配され、N と Nb の共存は時効硬化性を強く抑制し、N と Ti の共存は強く促進する交互作用がある。

### 3.4 衝撃値

時効による粒界での massive な析出物は衝撃値を著しく下げる<sup>6)</sup>。それに対し、B は、とくに粒界での析出を阻止する作用がある<sup>7)~9)</sup>といわれており、この B の効果を検討するために衝撃試験を行なった。

そのため B を添加しない P.1~4 試料と B を添加した P.17~20 試料を 700°C で 1000hr まで時効し、室温での衝撃値を求めた。その結果を Fig. 24 に示した。

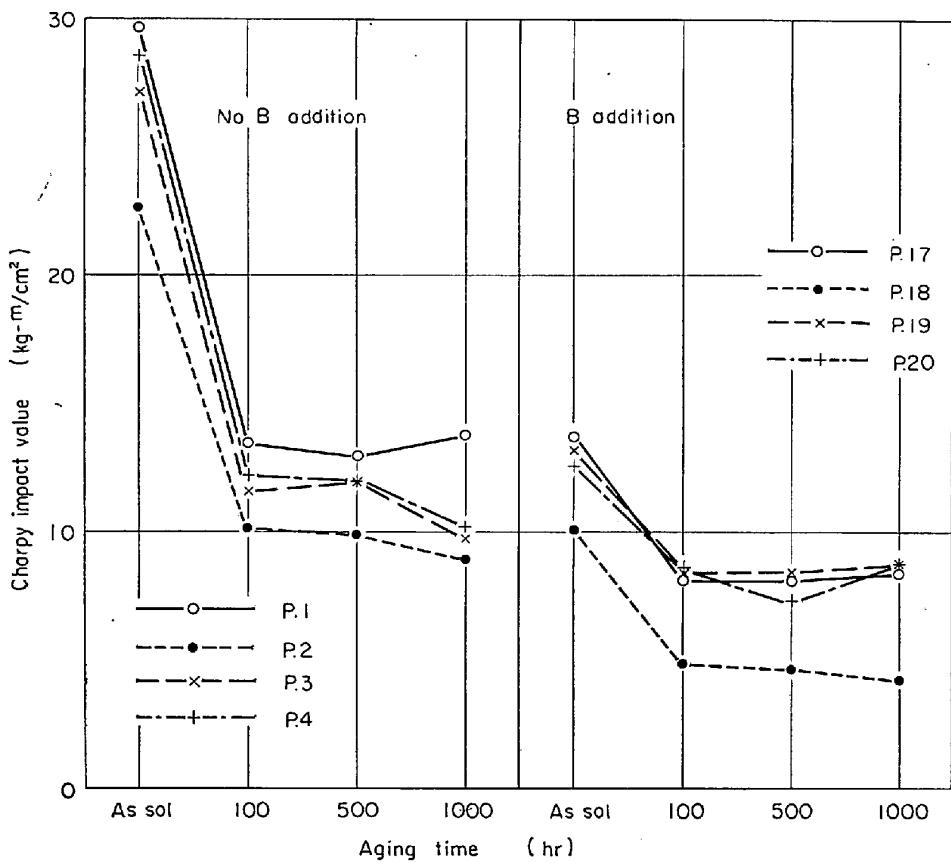


Fig. 24. Effect of aging time on Charpy impact value.

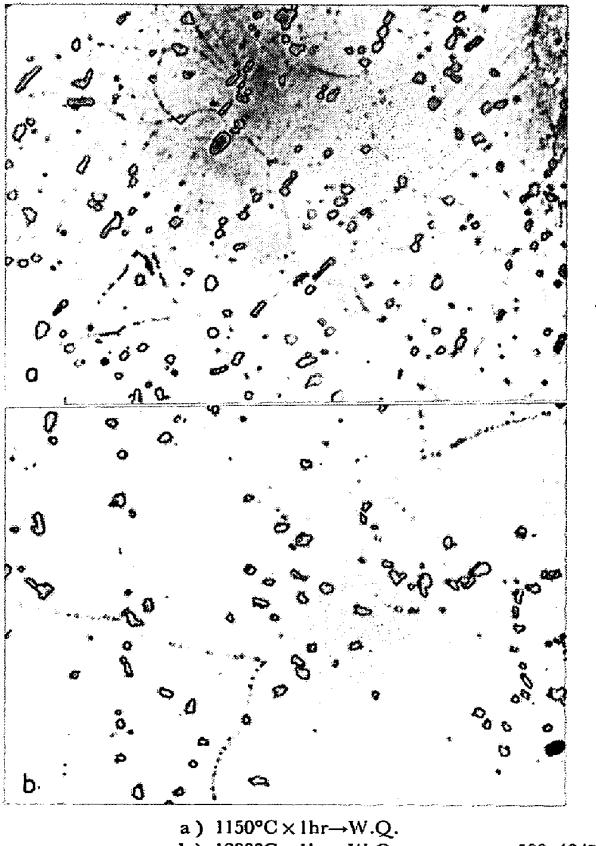


Photo. 1. Microstructures of solution treated condition of P.17.

Bを添加しない試料では溶体化処理状態の衝撃値は高いが、100hr の時効で急激に低下し、後 1000hr まで一定値を保つ。それに対し、Bを添加した試料では溶体化処理状態の衝撃値は低いが時効による低下率は比較的少ない。溶体化処理状態の衝撃値が異なるため明確には断定できないが、Bはいくらか粒界での massive な析出を阻止する作用があるといえる。

### 3.5 時効組織

まず溶体化処理状態の組織については、全試料δフェライトの生成は認められず、オーステナイト組織内で添加元素の影響を求めていたことが確認された。しかし、少量のNb(C,N)とTi(C,N)、相当量の硼化物の残留析出物は認められ、さらにBを添加した試料でPhoto. 1

に示すように粒界にそつて  $M_{23}C_6$  の析出物も認められた。この炭化物は  $1200^{\circ}\text{C}$  でも固溶しない。この炭化物は正確には C の一部を B で置換した  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$  硼炭化物<sup>10)</sup>で、Bによりオーステナイト中の C 固溶度が減少するため析出すると報告<sup>11)</sup>されている。そして、この粒界硼炭化物が含ボロン鋼の溶体化処理状態での衝撃値を下げる強い原因になつてゐると思われる。そのほか、オーステナイト結晶粒度の違いがあり、一般に Nb, Ti, B を添加した試料は残留析出物が多く、細粒である。このように、最初の溶体化処理状態すでに等しい粒度の均一なオーステナイト組織ではないことに留意せねばなるまい。しかし、諸性質の解析ではこれらの因子は一応考慮に入れなかつた。

時効組織についてはまず時効温度の影響を示す代表的な組織を Photo. 2 に示した。 $600^{\circ}\text{C}$  ではおもに粒界に、 $700^{\circ}\text{C}$  では粒内にも細かい析出物が少量認められるのみで、 $800^{\circ}\text{C}$  で一面に析出物が認められ、また大きく凝集している。このようにこの系統の材料は  $800^{\circ}\text{C}$  もの高温では長時間応力下で用いるのは困難であろう。

つぎに時効組織におよぼす添加元素の影響を示す代表的な組織を Photo. 3~9 に示した。Photo. 3 は基準材 P.1 の組織で、方向性を持った多くの析出物が認められる。Photo. 4~5 は N 添加の影響を示す組織で、Photo.

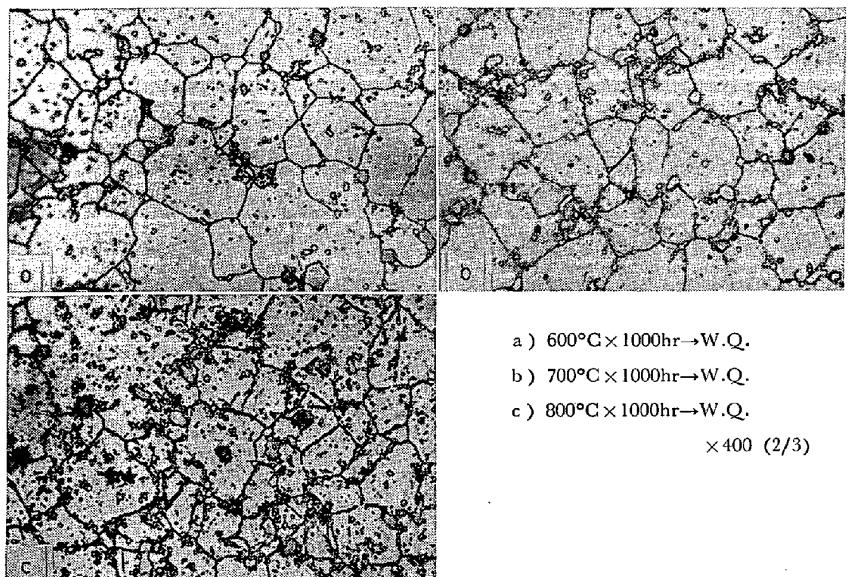


Photo. 2. Aging structures of specimen P.22 solution treated at 1150°C.

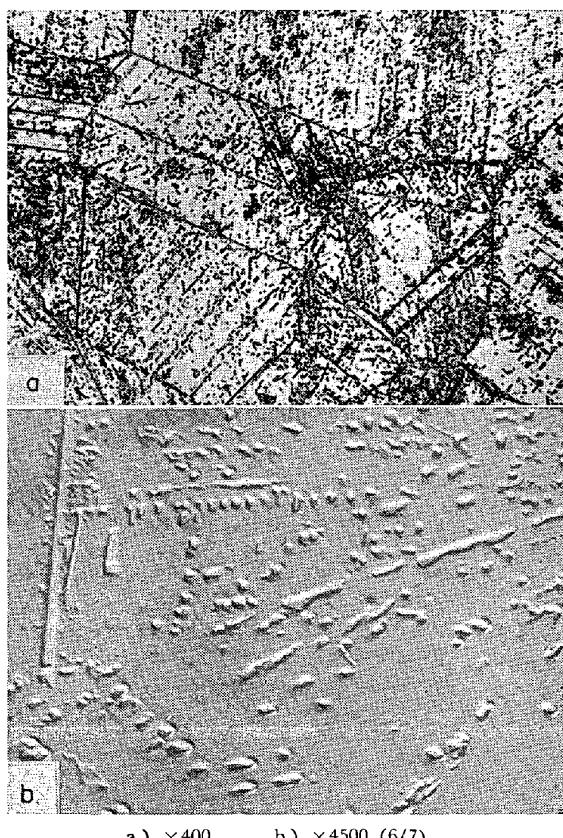


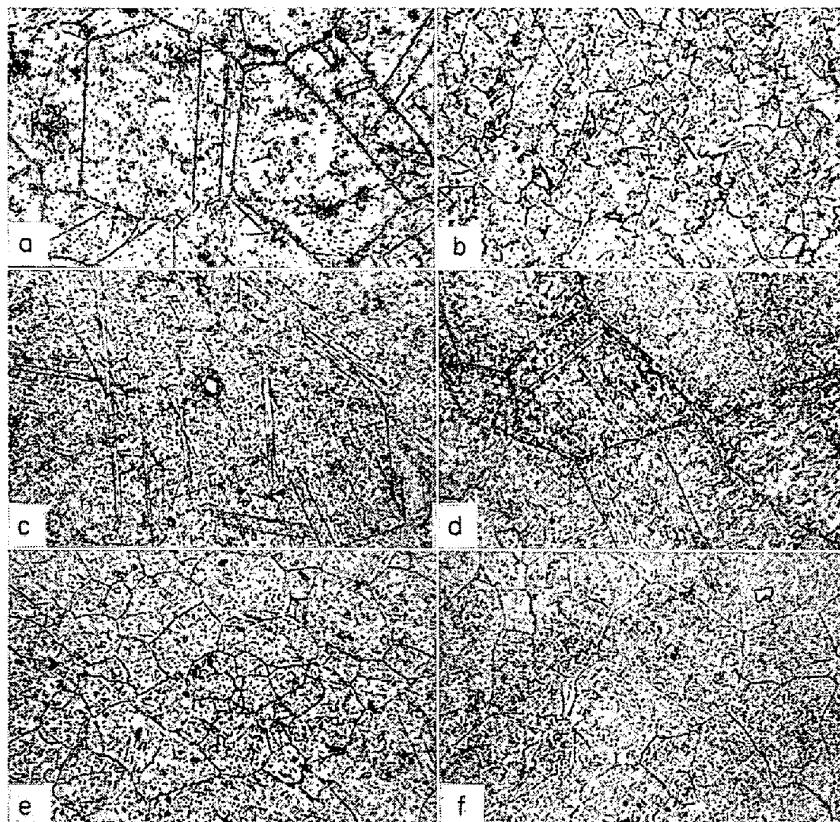
Photo. 3. Microstructure of base specimen p.1 specimen was solution treated at 1150°C and then aged 2000hr at 700°C.

5はとくに粒内での析出状況の違いを示す電子顕微鏡組織である。Photo. 3(a)(P.1)とPhoto. 4(a)(P.9)の比較からNの添加は粒内での析出を抑制し、析出物を細かくする。NbとNの複合添加(P.11)では析出物の数を著しく少なくし、また個々の析出物は大きく凝集し

ている。それに対し、TiとNの複合添加(P.12)では析出物の数を著しく増し、細かくしている。この析出状況の違いはNbとNの複合添加は時効硬化性を抑制する交互作用があり、TiとNの複合添加は時効硬化性を促進させる交互作用があることと良く対応している。これらの組成にさらにMoを添加した試料(P.10, P.13, P.14)では、Nb, Ti, の共存元素の有無にかかわらず粒内での析出物は細かく、多量になっている。すなわち、MoとNの複合添加は粒内の析出物の数を増し、細かくするよう作用する。そしてこの均一な析出を与えるMoとNの複合添加の効果は、クリープ・ラプチャー強さにおよぼすMoとNの複合添加による交互作用と対応している。

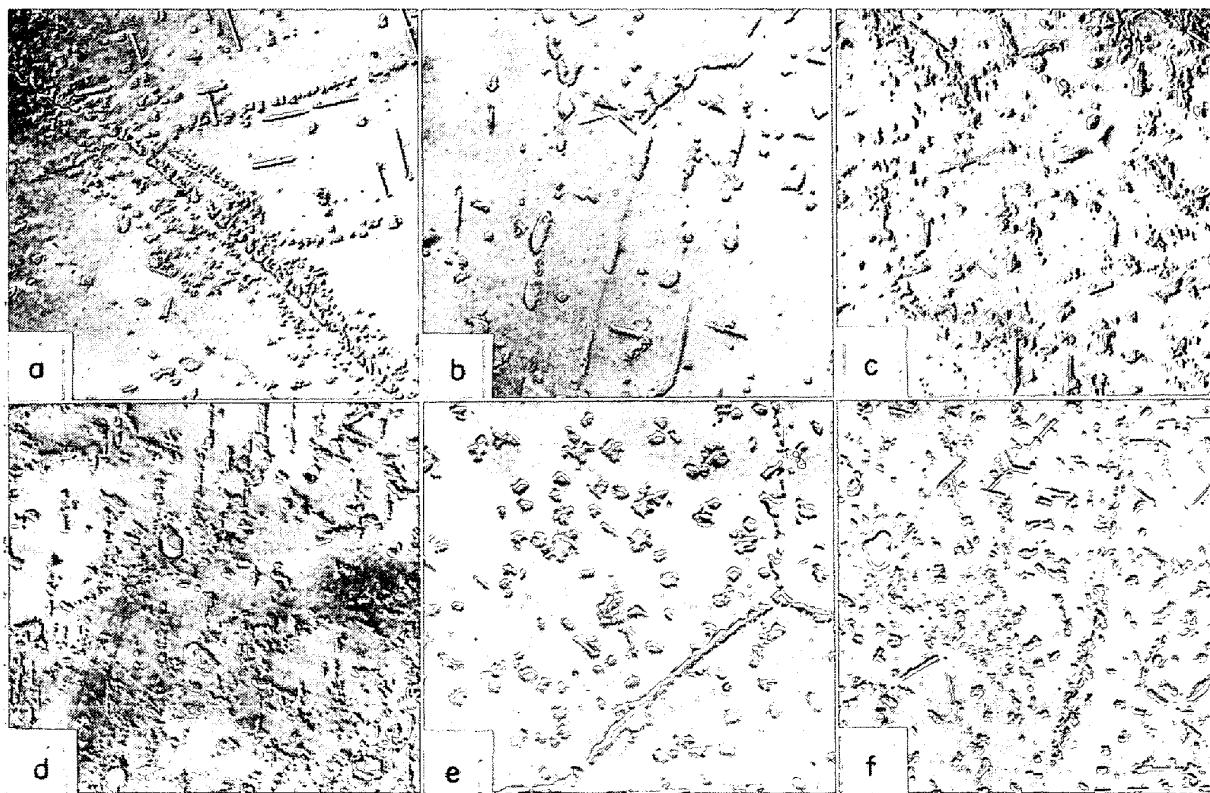
Photo. 6～7はB添加の影響を示す組織である。Photo. 3(a)(P.1)とPhoto. 6(a)(P.17)を比較すると、Bは粒界での巨大な析出を抑制し、粒内での析出物を細かく、均一にする作用があることが認められる。また、Photo. 6でMoとBを複合添加した試料の組織をd), e), f)に示したが、この組織はMoを添加しない組織に比較し、粒内での析出物は少なく、非常に細かい。すなわち、MoとBの複合添加は粒界、粒内での析出を抑制し、組織を安定化している。そしてこのMoとBの複合添加による組織安定化の効果は、クリープ・ラプチャー強さにおよぼす交互作用と良く対応している。

Photo. 8～9はNとB複合添加の影響を示す組織である。P.17とP.25試料を比較すると、Bを添加した上にさらにNを添加しても本質的な差はない。しかし、さらにNbを添加した試料(P.27)では析出物の数は非常に少くなり、逆にTiを添加した試料(P.28)では析出物の数が著しく増加し、細くなっている。この組織変化はNbとN, TiとNの複合添加によるものである。また、これらの組成にさらにMoを添加した試料(P.26, P.29, P.30)では、NbとN, TiとNの複合添加による影響はいぜんとして残つてはいるが、析出物の数はいくらか減少している。これはまた、MoとBの複合添加による組織変化と一致している。このように、BとN複合添加した試料での添加元素の影響は、BのみNのみ添加した試料での添加元素の影響が重なり合つて現われてくる。そして、組織変化におよぼす影響はNbとN, TiとN、ついでMoとBを複合添加し



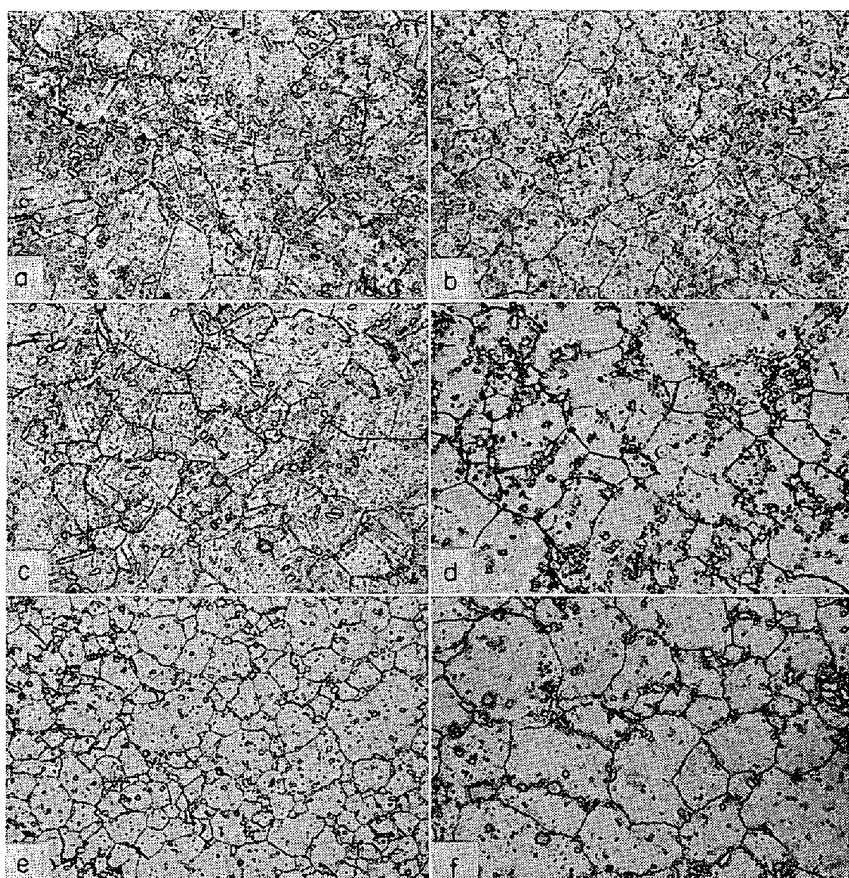
a) P.9 (N) b) P.11 (Nb, N) c) P.12 (Ti, N) d) P.10 (Mo, Nb, N) e) P.13 (Mo, Nb, N) f) P.14 (Mo, Ti, N)  
( ) additional element  $\times 400$  (2/3)

Photo. 4. Effect of additional element upon microstructure of specimens containing N.  
Specimens were solution treated at  $1150^{\circ}\text{C}$  and then aged 2000hr at  $700^{\circ}\text{C}$ .



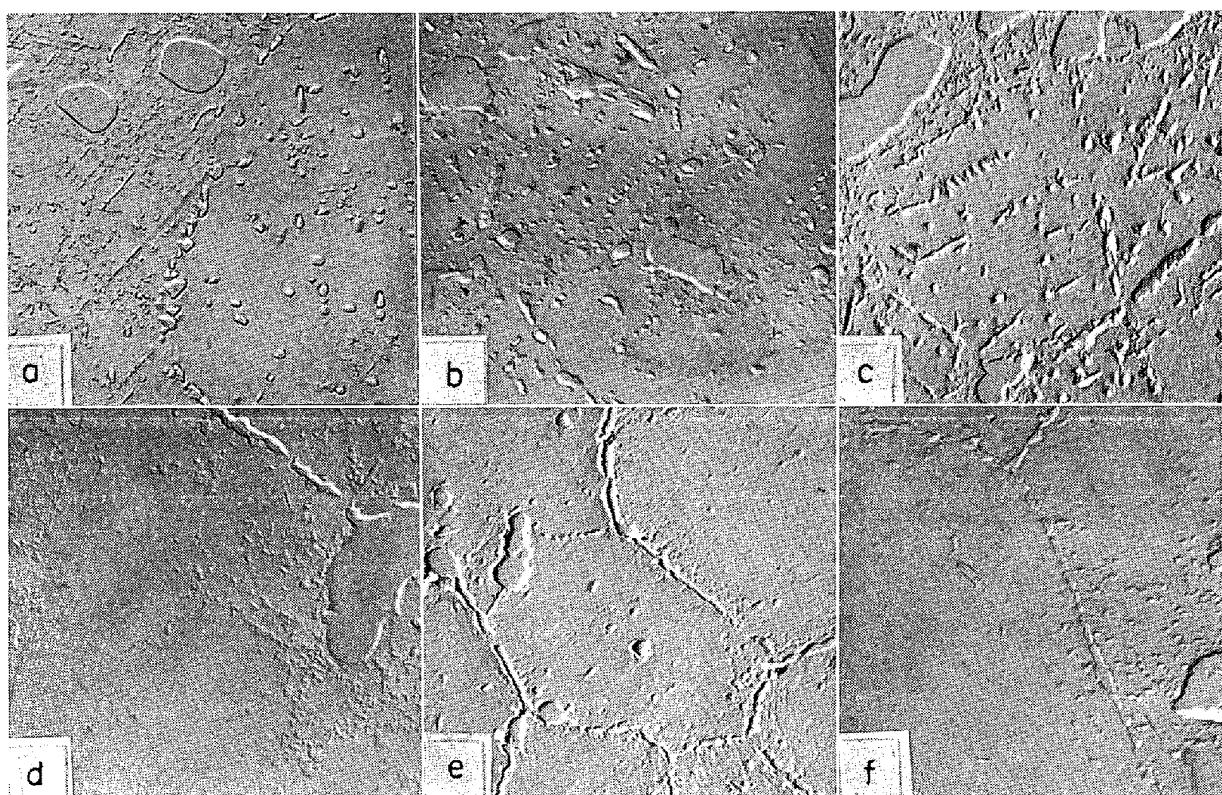
a) P.9 b) P.11 c) P.12 d) P.10 e) P.13 f) P.14  $\times 3000$  (2/3)

Photo. 5. Effect of additional element upon electron microstructure of specimens containing N:  
Specimens were solution treated at  $1150^{\circ}\text{C}$ , and then aged 2000hr at  $700^{\circ}\text{C}$ .



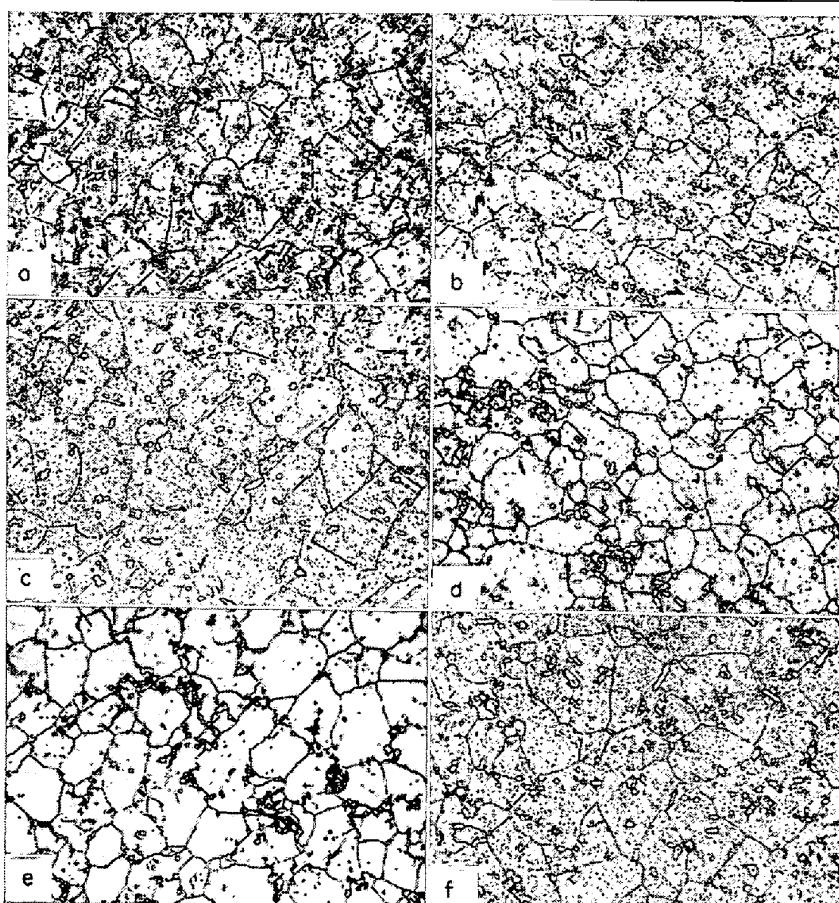
a) P.17 (B) b) P.19 (Nb, B) c) P.20 (Ti, B) d) P.18 (Mo, B) e) P.21 (Mo, Nb, B) f) P.22 (Mo, Ti, B)  
 ( ) additional element  $\times 400$  (2/3)

**Photo. 6.** Effect of additional element upon microstructure of specimens containing B.  
 Specimens were solution treated at 1150°C, and then aged 2000hr at 700°C.



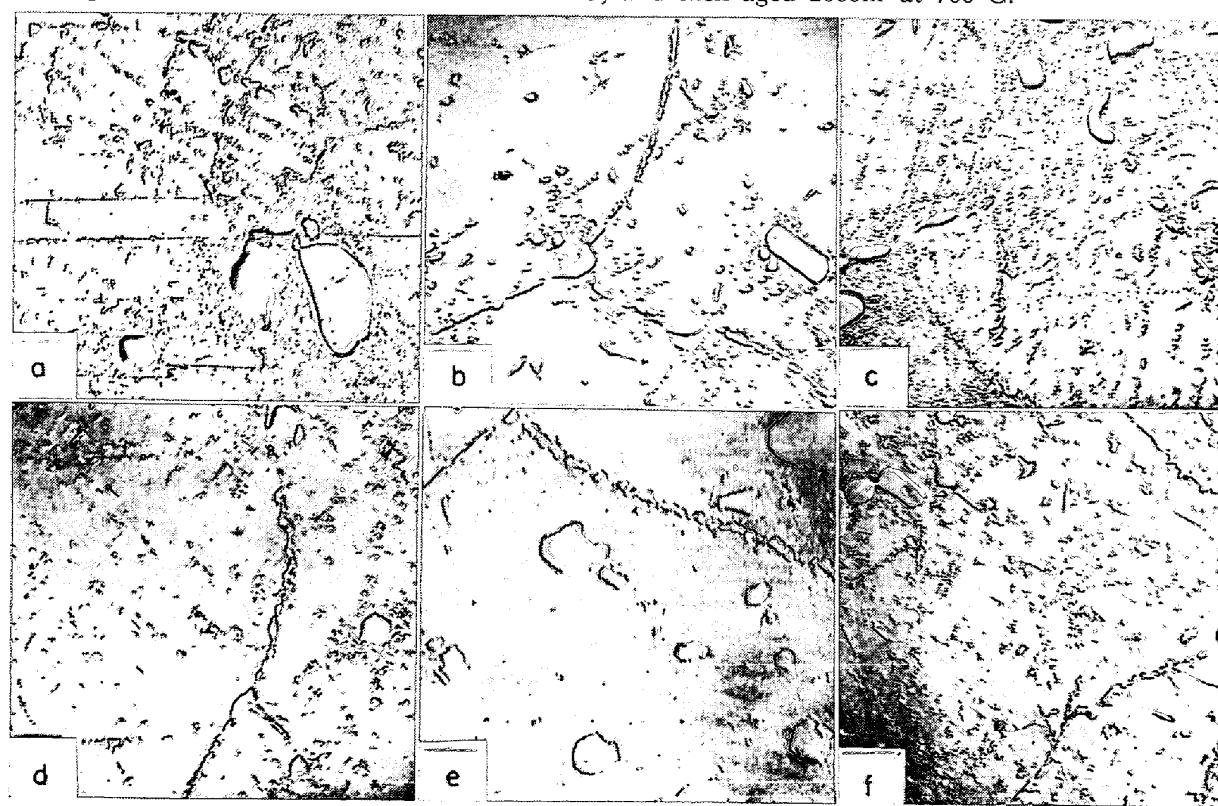
a) P.17 b) P.19 c) P.20 d) P.18 e) P.21 f) P.22  $\times 3000$  (2/3)

**Photo. 7.** Effect of additional element upon electron microstructure of specimens containing B.  
 Specimens were solution treated at 1150°C, and then aged 2000hr at 700°C.



a) P.25 (N, B)   b) P.27 (Nb, N, B)   c) P.28 (Ti, N, B)   d) P.26 (Mo, N, B)   e) P.29 (Mo, Nb, N, B)   f) P.30 (Mo, Ti, N, B)  
 ( ) additional element  $\times 400$  (2/3)

Photo. 8. Effect of additional element upon microstructure of specimens containing N and B.  
 Specimens were solution treated at 1150°C, and then aged 2000hr at 700°C.



a) P.25 b) P.27 c) P.28 d) P.26 e) P.29 f) P.30  $\times 3000$  (2/3)  
 Photo. 9. Effect of additional element upon electron microstructure of specimens containing N and B.  
 Specimens were solution treated at 1150°C, and then aged 2000hr at 700°C.

た場合の順に大きく、Mo と N 複合添加の影響は比較的小さいと思われる。

#### 4. 考 察

Fig. 7において、Mo, Nb, Ti, N, B はそれぞれ高温強度を高める元素であることを示した。これらの元素は固溶体強化と時効硬化性により高温強度を改善していると思われるので、溶体化処理状態の硬さと高温強度との関係、時効硬さまたは時効硬化量と高温強度との関係を調べ、どちらの機構により多く支配されているか検討した。時効硬化特性と高温強度との間には相関性はまつたくない。したがつて、この系統の材料では組成をせまい範囲にでもかぎらないかぎり、クリープ・ラプチャーハードネスを時効硬化特性から推察するのは困難である。それに對し、溶体化処理状態の硬さと高温強度との間にはFig. 25にその散布図を示すように、700°C, 1000hr 強度との相関係数  $r = 0.75$ , 750°C, 1000hr 強度との相関係数  $r = 0.75$  とともに有意水準 1% で相関性が認められる。またその寄与率  $r^2$  はそれぞれ 55%, 57% で強度変動の約 60% は溶体化処理状態の硬さから説明がつく。このように、これらの添加元素によりおもに固溶体強化の機構で高温強度が向上していることがわかる。

しかし、この散布図を詳細に眺めると Mo と B を複合添加した試料（高強度側での×印）は高強度側にずれる傾向があり、B と N を複合添加した試料（△印）は低強度側にずれる傾向が認められる。また Table 3 に示

したように Mo と B, Mo と N の複合添加は高温強度に対し有効な交互作用があり、B と N の複合添加は有害な交互作用があることを明らかにした。このような点から、もう一つの変動要因としてこの交互作用を考えねばなるまい。以下この交互作用の内容と、この交互作用を利用してどのような組成の鋼種が望ましいかという点について考察する。

これらの交互作用は溶体化処理状態の硬さと 1150°C での変形抵抗では認められずに、固溶化処理よりもむしろ時効処理の温度である 900°C での変形抵抗とクリープ・ラプチャーテストで認められることから時効に関与した現象である。そして、時効に関与した現象であるから、長時間側での強度変化、すなわち長時間強度の問題を含んだ重要な現象である。

Mo と B の交互作用は 700°C で著しく、試験温度が 750°C になるとほとんど認められなくなる。また、Mo と B を複合添加した試料は時効中組織の変化が少ない。このことからして、この交互作用の内容はクリープ時効中の析出をおさえ、組織を安定にし、材料の劣化を防いでいることであり、900°C の変形抵抗でもこの交互作用が認められるのは歪速度が著しく速いためと思われる。その原因としては析出物がおもに炭化物であるため、C の固溶度が増加する、あるいは核発生および拡散を抑制する機構が考えられる。前者に対しては、B, Mo は C 固溶度を下げる元素として知られており<sup>29)</sup>、相反する。後者に対しては、B は C, N に比較し原子半

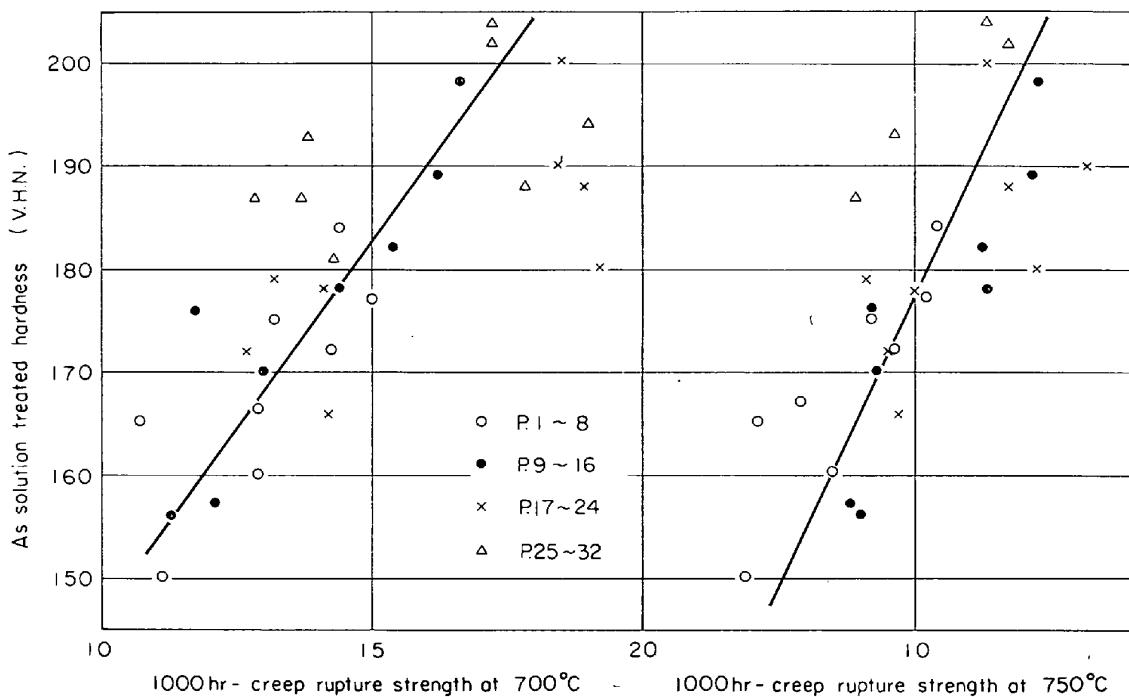


Fig. 25. Relation between as solution treated hardness and creep rupture strength.

径が大きく、粒界や粒内の格子欠陥部に偏析しやすく、そのため核発生を阻止し拡散をおさえるので析出およびその成長を抑制すると報告<sup>10)~12)</sup>されている。今回の実験でもBは時効硬化性を抑制し、時効による衝撃値の低下率を下げ、粒界、粒内での析出をおさえることからこの機構を支持している。しかし、BとともにMoを添加したときその効果が強調される理由は現段階では説明できない。

MoとNの交互作用は田中ら<sup>14)</sup>によつても報告されている現象である。そして、この交互作用はNがCの拡散を遅滞させ、析出炭化物の粗大化を著しくおくらせる<sup>15)</sup>ことからMoとBの場合と同様な機構が考えられる。事実、MoとNが共存するとき析出が抑制されるという報告<sup>16)</sup>もある。しかし、本実験での時効組織の観察ではMoとNの複合添加はMoとBの場合と異なり、析出が抑制されている傾向は認められず、逆に粒内で多量、均一に細かく析出している。またその時効硬さ曲線でも(Fig.19参照)、Nのみを添加した試料(P.9)に対し、NとNbを複合添加した試料(P.11)の硬化性は著しく低下するが、さらにMoを添加した試料(P.13)では時効硬化性は回復てくる。これらのことからしてMoとNの複合添加による交互作用は粒内で多量、均一な細かい析出を促進し、好ましい時効硬化特性を与えることがその原因であろう。また好ましい析出を与えることが原因となるため、MoとBの場合と異なり、試験温度750°Cでも急激には低下しないものと思われる。

つぎにBとNの有害な交互作用について述べる。まずその原因の1つとして素地中に固溶しているN量におよぼすBの影響が考えられる。Table 1のN分析値は、すべてBの添加でInsol. N量は増加している。依田ら<sup>17)</sup>、FOUNTAINら<sup>8)</sup>も同様な現象を報告している。しかし、溶解度だけの問題であるとすれば、Bが共存していてもNはいくらかは固溶しているのだから少なくとも有効には働くべきであり、おそらく時効中にもBNとして析出し、素地中で有効に働くべきこれらの元素が枯渇して行くためであろ

う。そのため、試験温度が高くなるほどこの負の交互作用は大きくなると思われるが、この考え方を支持する実験結果は無く臆測の域を出ない。しかしその原因がいざれにせよ、このように多量のB(0.2%)とN(0.15%)を複合添加する方法はいたずらに材料の鍛造性を悪くするのみで、また高い強度が得られてもその程度の強度はB添加のみで達成できるので好ましくなく、さけるべきである。

上述した2つの有効な交互作用を利用し、著者らはTable 6に示す2鋼種を発展させるべきだと考えている。

A鋼はBを添加元素の主体にした鋼種である。この鋼種は、1) MoとBの交互作用を利用して組織変化が少なく、長時間側での強度低下が少ないと、2) 比較的単純な組成で成分ばらつきが少なく安定である、という特徴を有する。また、炭化物形成元素としては高温強度と鍛造性の点からTi添加が好ましい。この鋼種の長時間側での強度低下が少ないことを確かめるため、700°Cで長時間試験を行ない、その結果をFig.26に示した。この際、比較のためさらにNb、Nを添加したC鋼の結果をも併記したがこの鋼は短時間側の強度はたしかに高いが、長時間側で強度は急激に低下している。それに対し、A鋼は10000hrまで直線で、強度低下の少

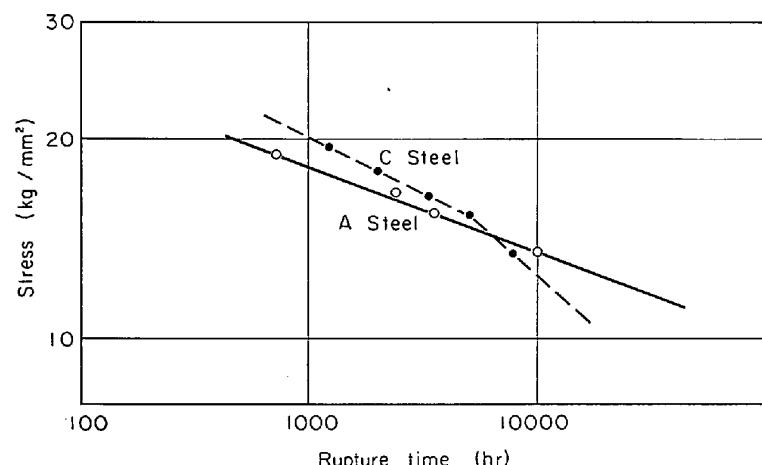


Fig. 26. Comparison of long time creep rupture strength at 700°C of A steel (0.21C-0.22Ti-0.18B-18Cr-12Ni-3Mo) and C steel (0.22C-0.99Nb-0.42Ti-0.19B-0.145N-18Cr-12Ni-3Mo).

Table 6. Chemical compositions of steels recommended by authors. (%)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N	B
A Steel	0.2	0.7	1.5	18.0	12.0	3.0	—	0.2~0.6	—	0.2
B Steel	0.2	0.7	1.5	18.0	12.0	3.0	0.5~1.0	—	0.15	0.02

— No addition.

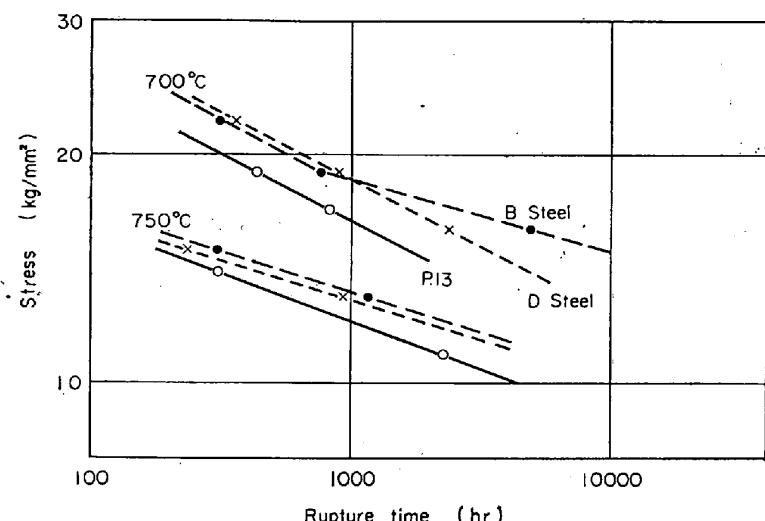


Fig. 27. Stress versus rupture time curves which show the effect of small addition of B.  
 B Steel (0.22C-0.50Nb-0.02B-0.163N-18Cr-12Ni-3Mo)  
 D Steel (0.20C-0.28Ti-0.02B-0.155N-18Cr-12Ni-3Mo)

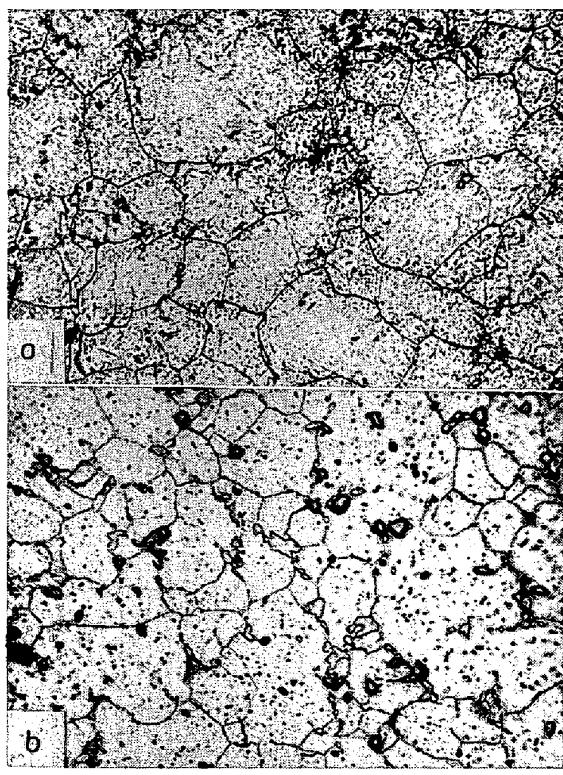


Photo. 10. Aging structure of B steel and D steel. Specimens were solution treated at 1150 °C and then aged 2000hr at 700°C.

ないことが明らかに示されている。しかし、この鋼種は多量のBを含むため鍛造性、溶接性は悪い。そのため、実用性を高めるにはB含有量を0.05%程度まで下げる必要があり、その時高温強度はどの程度になるか、交互作

用はどうなるか、炭化物形成元素Tiの量はどの程度が良いかなどの点については今後さらに検討する必要がある。

もう1つのB鋼はNを添加元素の主体とした鋼種である。この場合、MoとNの交互作用を利用するのであるが、もつとも強度の高いP.13試料でもA鋼に比較すればその強度はまだかなり低い。そのためごく微量のB添加を試みた。これはMoとNの交互作用が好ましい時効硬化性にあるため、Bを添加することによりその時効硬化性をいつそう制御し、硬化速度をおそくしようとする考え方である。また、多量のBの添加はBとNの負の交互作用が現われるから、微量添加にした。その結果がFig. 27で、この微量のB添加が著しく有効であることがはつきり認められる。そして時効組織でもPhoto. 4(e)(P.13)とPhoto. 10(a)(B鋼)を比較すると明らかなように析出物を著しく細かくしている。また、この鋼種における炭化物、窒化物形成元素としてはFig. 27に示したように長時間側の強度がすぐれており、溶体化処理状態でInsol. N量を増さず安定であるという2つの理由からNbの添加が好ましい。この長時間強度におよぼすNbとTi添加の差異は、Photo. 10に示すように、Nbを添加した試料では細かく均一な析出が認められるのに対し、Tiを添加した試料ではそのような析出はなく、適正な時効硬化性がもたらされていないためと思われる。この場合の適正なNb添加量についても今後さらに検討する必要がある。

## 5. 結 言

0.2%C-18%Cr-12%Ni系オーステナイト耐熱鋼のクリープ・ラプチャー強さ、高温変形抵抗、時効硬化性、組織におよぼすMo、Nb、Ti、N、B添加元素の単独および複合の効果を検討し、つぎのことを明らかにした。

(1) クリープ・ラプチャー強さはMo、Bの添加で著しく増大し、Ti、Nbの添加でわずか増加する。Nの効果は700°Cでは少なく、750°Cで大きくなる。さらに、MoとBの複合添加では粒界、粒内での析出を抑制し、組織を安定にすることによる有効な交互作用があり、MoとNの複合添加では粒内での析出を細かく均一にし、適正な時効硬化性をもたらすことによる有効な交互作用がある。また、BとNの複合添加では有害な交互作用がある。

(2) 高温変形抵抗はMo、Bの添加で著しく増加し、Tiの添加で逆に減少する。Nbの添加はほとんど影響な

い。Nの添加は900°Cにおける変形抵抗を高めるが、それ以上の温度ではほとんど影響がなくなる。とくに900°Cでの変形抵抗で、MoとB、MoとNの複合添加により変形抵抗を高める交互作用があり、BとNの複合添加により変形抵抗を下げる交互作用がある。

(3) 溶体化処理状態の硬さはMo、B、N、Nbの添加で増加し、Tiの添加で減少する。複合添加ではこの単独添加の効果が加算的に現われる。

(4) 時効硬化性はB、Nb、Tiの添加で減少し、Nの添加で増加する。また、NbとNの複合添加では析出をおさえ時効硬化性を抑制する交互作用があり、TiとNの複合添加では細かく均一な析出を促進し時効硬化性を高める交互作用がある。

(5) さらに、クリープ・ラップチャーチ強さにおよぼす有効な交互作用を利用して、1) 0.2C-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B-0.2~0.6Ti, 2) 0.2C-18Cr-12Ni-3Mo-0.15N-0.02B-0.5~1.0Nbの2鋼種の高温強度がすぐれていることを明らかにした。

### 文 献

- 1) 科学技術庁資源調査会：「超臨界圧火力発電の開発に関する勧告」
- 2) 河部、沼田、中川：鉄と鋼，50(1964), p.729; 51(1965), p. 2120
- 3) 中川、乙黒：鉄と鋼，45(1959), p. 1276; 46(1960), p. 566; 46(1960), p. 1758;
- 4) J. H. WESTBROOK: J. Metals, 209 (1957), p. 898
- 5) 今井、増本：日本金属学会会報, 1 (1962), p. 411; p. 466
- 6) F. B. FOLEY and V. N. KRIVIBOK: Metal Progress, 71 (1957) May, p. 81
- 7) V. V. LEVITIN: Phys. Met. & Metallog., 11 (1961), p. 67
- 8) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 531
- 9) C. CRUSSARD, J. PLATEAU and G. HENRY: Joint International Conference on Creep, 1 (1963), p. 91
- 10) 金子、西沢、千葉：日本金属学会誌, 30 (1966), p. 157
- 11) R. F. DECKER and J. W. FREEMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 277
- 12) V. V. LEVITIN and V. I. SYREISHCHIKOVA: Fiz. Metal, Metalloved., 7 (1959), p. 308
- 13) V. V. LEVITIN: Fiz. Metal. Metalloved., 10 (1960), p. 294
- 14) 田中、篠田：鉄と鋼, 51 (1965), p. 2125
- 15) 今井：鉄と鋼, 51 (1965), p. 2336
- 16) 今井、増本：鉄と鋼, 47 (1961), p. 1607
- 17) 依田、吉田、小池：鉄と鋼, 51 (1965), p. 982
- 18) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599