

669.14.018.85: 669.15'24'26'74-194.3-194.56: 539.434: 669.295

高マンガン・オーステナイト耐熱鋼の開発に関する研究* 669.293

——基本組成の選定と微量 Ti, Nb 添加の影響——

耳野 亨**・木下和久**・峯岸 功**・篠田隆之***

Study on Development of High Mn Austenitic Heat Resisting Steel

—— Choice of base composition and the effect of small additions of Ti and Nb ——

Tohru MIMINO, Kazuhisa KINOSHITA, Isao MINEGISHI and Takayuki SHINODA

Synopsis:

High Mn austenitic stainless steel has been developed for high temperature applications especially for boiler tubes. The most suitable chemical composition has been found to be 18%Cr-6%Ni-8%Mn, the structure this steel is almost wholly austenitic and its properties of creep-rupture strength, resistance to oxidation at elevated temperature and hot workability are comparable to those of type 304 steel.

Small amounts of Ti and Nb have been added simultaneously to this type of steel (being called 18-6-8Ti Nb steel) to improve the elevated temperature strength. The carbon content being about 0.2%, the optimum amounts of Ti and Nb have been found to be the atomic ratio of (Ti+Nb)/C being in the range of 0.1 to 0.5. The resultant steel has considerably high creep-rupture strength in the temperature 600 to 700°C, and is believed to be very economical steel for high temperature applications.

The mechanism of raising the creep-rupture strength due to the additions of Ti and Nb is considered to be to depress the coalescence of $M_{23}C_6$ carbides in the grains and on the grain boundaries and to make the carbides dispersing very finely within the grains during its use at high temperature. This mechanism is seemed to be the same as in the case of 18%Cr-10%Ni austenitic steel.

(Received Jan. 21, 1969)

1. 緒 言

大型火力発電用ボイラを始め、高温で高強度を要する分野には多量のオーステナイト・ステンレス鋼が使われており、その中で 18-8 系ステンレス鋼の占める割合は大きい。これらの 18-8 系ステンレス鋼は通常 10% 程度の Ni を含み、AISI 316 型鋼では 12~13% を含むのが普通である。そのため、製造原価は非常に高くなっており、これを安価な合金元素におきかえて所要の高温特性がえられるならば、経済的効果は大きいものと思われる。

Ni を全然使用しない系は、Cr-Mn および Cr-Mn-N 系が考えられ、Ni を使用する場合は、一部を Mn でおきかえた Cr-Ni-Mn および Cr-Ni-Mn-N 系が考えられる。しかし、耐熱鋼として使用する場合は、高温で長時間加熱されてもオーステナイト相が安定であつて、高温での強度が低下せず、耐酸化性がすぐれていることが必要であり、このような要求を満足するものとしては Cr-Ni-Mn 系が適当であると考えられる。

Cr-Ni-Mn 系オーステナイト鋼に関する研究は、過去においてかなりなされているが^{1)~14)}、その目的は、高温

材としてよりも、耐食鋼^{7)~10)}、耐酸鋼^{11)~14)}としてのものが多い。これらの研究は、とくに欧州において盛んであつたが、現在ではアメリカ、インド、中国においてなされ、日本においてもなされているが^{1)~6)}、これは Cr-Ni-Mn-N 系である。アメリカでは AISI の規格にもとり入れられているほどであるが、その使用量は多くはないようである。このように、Cr-Ni-Mn 系を研究している国の多くはいずれも Ni 資源が乏しい国で、わが国においても真剣にとりくまねばならない問題であると考えられる。

2. Cr-Ni-Mn 系オーステナイト鋼の基本組成

2.1 目 的

緒言の項でのべたように、耐熱鋼、とくにボイラ用鋼として、Cr-Ni-Mn 系がすぐれていると考えられるが、18-8 系オーステナイト鋼の改良という目的のためには、安定なオーステナイト相を有し、機械的性質のすぐれた

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和44年1月21日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

*** 東京工業大学

合金系を決定する必要がある。

まず、従来から高マンガン鋼の場合には耐酸化性が劣化することが知られているので、なるべく耐酸化性を劣化させないように、Cr は 18% 前後とした。そこで、Ni をできるだけすくなくして、安定なオーステナイト相をうる Mn 量を決定するための実験をおこなった。

C, N はオーステナイト生成元素であり、Cr-Ni-Mn 系に添加されると、オーステナイトを安定にする作用をもつが、本実験では不純物として混入する量にとどめ、とくに C, N の添加をおこなわなかつた。これは、実用鋼としては一般に高い C レベルを考えており、また N を添加することも考えられるが、逆にある程度のフェライト生成元素の添加は必要であると考えたので、一応基本組成としては C, N を添加しない系のほうが適当であると判断したからである。

2.2 供試鋼および実験方法

供試鋼は 50 kg 高周波炉を用いて溶製し、10 kg 鋼塊に分注した。溶製された化学組成を Table 1 に示す。これらは 2% Ni 系列、4% Ni 系列、6% Ni 系列にわけ、Mn を最高 22% まで添加した。

溶解原料は電解鉄、電解ニッケル、電解マンガンを用いたが、Cr 源としては中炭素フェクロムを用いた。溶製した鋼塊は 1150~1175°C で鍛伸し、20 mm ϕ の素材として以下の実験に供した。

試験は δ -フェライトの測定、組織観察、クリープ破断試験、高温振り試験、硬度測定、耐酸化性試験などを

おこなった。溶体化処理は 1000~1200°C まで 50°C 間隔でおこない、各温度で 1 hr 保持後水冷した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 溶体化処理後の組織および硬度

Cr-Ni-Mn 系で Ni 量がすくない場合は、溶体化温度が比較的低い場合でも δ -フェライトがあらわれるという報告がある⁹⁾。Mn は Ni, Cu などと同様、オーステナイト生成元素であるが、オーステナイトを安定にする点では Ni におよばない。したがって、Ni がすくなく Mn が高い合金はオーステナイトの安定性が低下するものと予想されるので、 δ -フェライト量の溶体化温度による影響を調べるため、溶体化温度を 1000~1200°C の間で変化させた。代表的な試料の 1100° および 1200°C 溶体化材の光学顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。

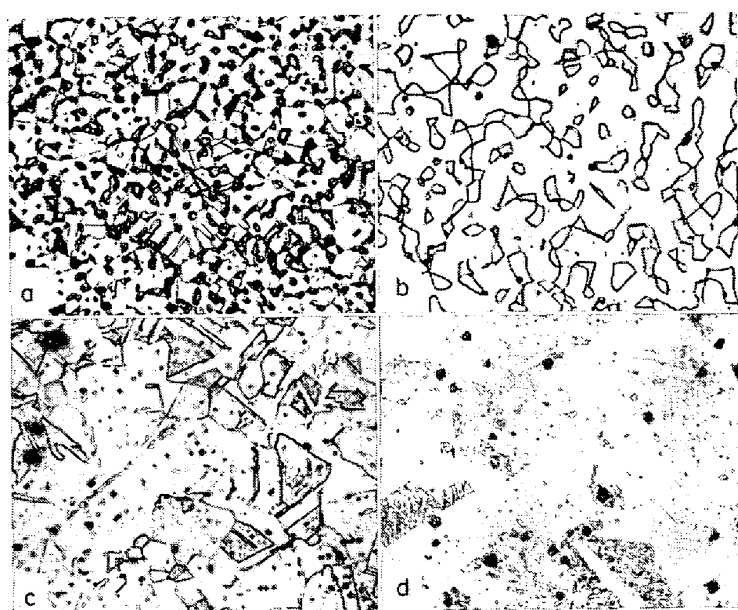
これらの試料の δ -フェライトの量を線分析法によって測定した結果を 1100°C 溶体化材については Fig. 1 に、1200°C 溶体化材については Fig. 2 に示した。

Ni を 2% 含む A 系列では、7% Mn の S2 鋼は 1000°C で溶体化しても相当量の δ -フェライトが認められ、これは 1100°C で 36.8%、1200°C で 41.9% とさらに増加する。この系列では Mn を 10% 程度添加しても 1100°C 溶体化材で 21.7% の δ -フェライトを含んでいる。

Ni を 4% 含む B 系列では、10% Mn 付近で δ -フェライト量は最小となるが、1100°C 溶体化材で 7.8%、1200°C 溶体化材で 10% 程度にしかならない。Mn をさらに増すと、Photo. 1 (a), (b) に示すように、 δ -

Table 1. Chemical compositions of high Mn austenitic steels melted for the experiment.

Series	Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	N		
									Sol. N	Insol. N	Total N
A	S 1	0.04	0.48	5.56	2.11	17.91	0.014	0.014	0.0471	0.0001	0.0471
	S 2	0.06	0.44	7.29	1.80	17.64	0.014	0.013	0.0476	0.0001	0.0477
	S 3	0.07	0.40	8.72	2.08	17.29	0.014	0.013	0.0468	tr	0.0468
	S 4	0.07	0.38	10.14	2.00	17.02	0.014	0.012	0.0460	0.0001	0.0461
B	S 5	0.06	0.43	5.72	4.18	18.17	0.012	0.011	0.0341	0.0001	0.0342
	S 6	0.07	0.37	7.78	4.09	17.73	0.013	0.010	0.0351	0.0001	0.0352
	S 7	0.08	0.33	9.30	4.04	17.29	0.012	0.008	0.0375	tr	0.0375
	S 8	0.05	0.55	10.30	3.89	17.30	0.008	0.008	0.0442	tr	0.0444
	S 9	0.04	0.53	14.27	4.11	18.27	0.014	0.011	0.0484	0.0004	0.0488
	S 10	0.04	0.50	16.46	3.93	18.01	0.014	0.010	0.0470	tr	0.0470
	S 11	0.04	0.47	19.10	3.82	17.30	0.014	0.007	0.0440	0.0002	0.0442
	S 12	0.03	0.43	22.00	3.70	16.94	0.014	0.008	0.0432	0.0003	0.0435
C	S 13	0.07	0.43	4.23	6.08	18.08	0.014	0.012	0.0390	0.0001	0.0391
	S 14	0.07	0.38	6.20	5.92	17.82	0.012	0.013	0.0382	tr	0.0382
	S 15	0.08	0.37	7.48	5.87	17.56	0.010	0.011	0.0385	0.0002	0.0387
	S 16	0.08	0.33	8.35	5.71	17.29	0.011	0.011	0.0374	tr	0.0374
	S 17	0.04	0.49	11.75	6.10	18.62	0.017	0.011	0.0416	0.0001	0.0417
	S 18	0.04	0.50	14.18	5.85	18.01	0.016	0.012	0.0418	0.0003	0.0421
	S 19	0.04	0.46	17.26	5.75	17.38	0.016	0.011	0.0418	0.0002	0.0420
	S 20	0.04	0.45	20.20	5.69	17.03	0.014	0.011	0.0382	0.0003	0.0385



×200 (2/3)

(a) S10, 18Cr-4Ni-16Mn(1100°C) (b) S10, 18Cr-4Ni-16Mn(1200°C)
(c) S16, 18Cr-6Ni-8Mn(1100°C) (d) S16, 18Cr-6Ni-8Mn(1200°C)

Photo. 1. Micrographs of 18% Cr-Ni-Mn steels after solution treatment at 1100° and 1200°C.

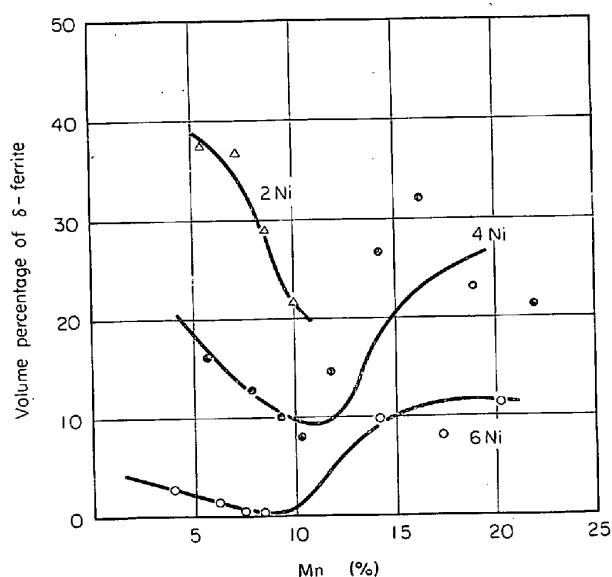


Fig. 1. Change of volume percentage of δ -ferrite vs. Mn content of the steels solution treated at 1100°C.

フェライトがかなり増加する。

Ni を 6% 含む C 系列では、8%Mn の S16 鋼 (Photo. 1 (c), (d)) は、1200°C まで溶体化温度を上げて、ほとんど δ -フェライトは検出できない程度になる。しかし、さらに Mn が増加すると δ -フェライトが多くなる。これらの事実から、Cr が 18% の Cr-Ni-Mn 系では 6%Ni に 8~10% の Mn を加えるのが最適条件であると考えられる。

Fig. 3 に溶体化処理後の硬さと Mn 量の関係を示した。いずれの系列も、Mn 量が多くなるにしたがって、硬さがわずかに低下する。また Ni 量が高くなるにしたがって、硬さは全般に低下する傾向にある。しかし AISI 304 鋼 (以下 18-8 鋼とよぶ) の 1100°C 溶体化硬度は Hv 140~160 で、この値と比較すると平均的に高い値を示している。

Fig. 4 に δ -フェライト量と溶体化後の硬さの関係を示した。 δ -フェライトが多くなると硬度が高くなる傾向がみられる。

以上に示したように、6%Ni で 8~10% Mn を含む場合の溶体化後の硬さは Hv 180 以下となつて、18-8 鋼よりやや硬いが、その差はわずかである。

2.3.2 熱間振り特性

Mn によつて熱間加工性が改善できる¹⁾との報告もあり、また本鋼は実用上熱間加工性が重視されるので、熱間振り試験をおこなつて、熱間加工性を検討した。熱間振り試験の結果のみをもつて熱間加工性を論ずることは必ずしも適当でないが、一応の目安としては利用できるものと思われ、18-8 鋼を比較の対象とした。

Fig. 5 に破断回転数と試験温度の関係を示した。2% Ni 系列では、試験温度が高くなるにしたがって破断回

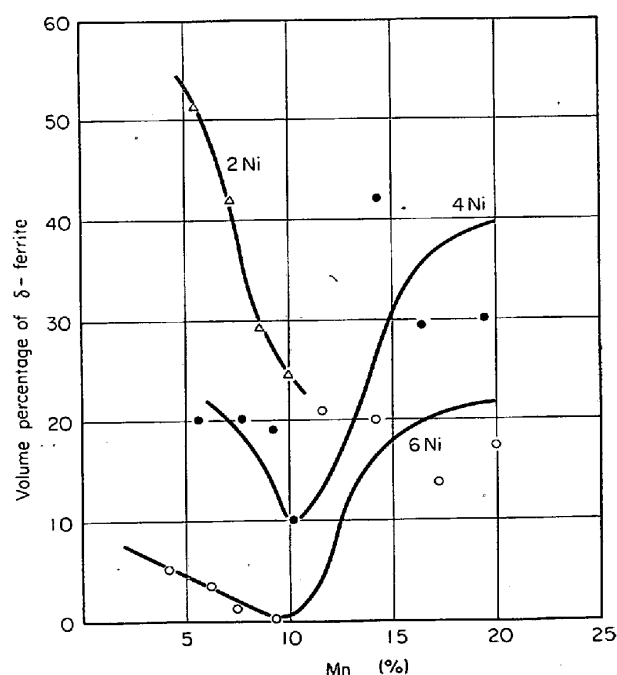


Fig. 2. Change of volume percentage of δ -ferrite vs. Mn content of the steels solution treated at 1200°C.

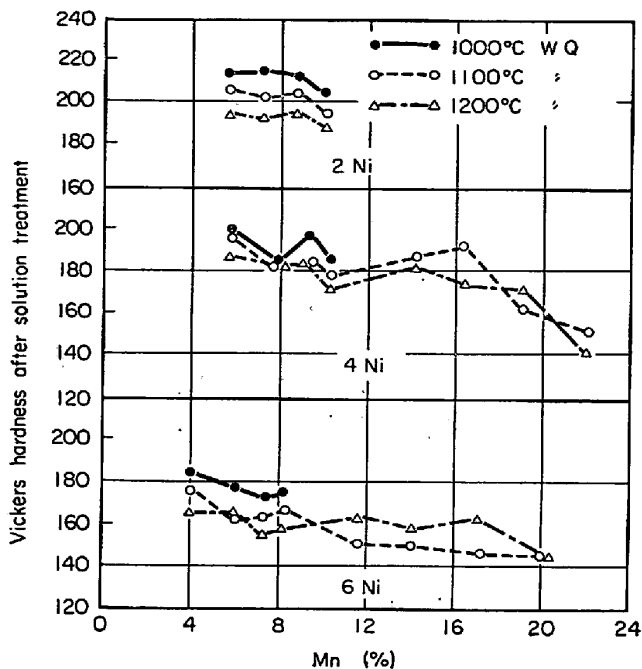


Fig. 3. Change of hardness after solution treatment vs. Mn content.

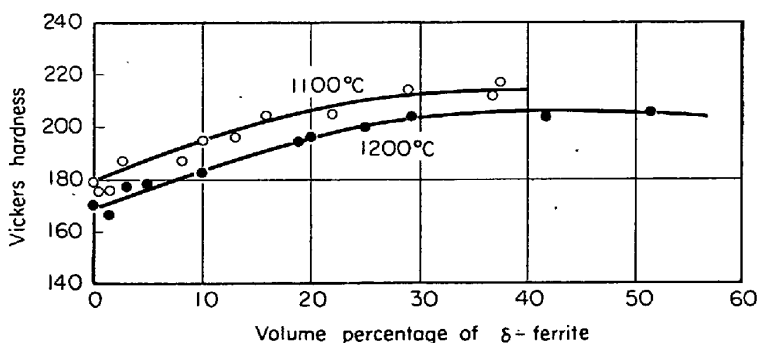


Fig. 4. Relation between volume percentage of δ -ferrite and hardness after solution treatment.

転数が増加している。

4% Ni 系列では破断回転数は試験温度によつてほとんど変化なく平均 5 回転で、18-8 鋼に比較して非常に低い値を示している。6% Ni 系列では 4% Ni 系列と同様に試験温度による変化はほとんどないが、全般に破断回転数がやや高くなつており、8% Mn 鋼は 1200°C で最も高い値を示し、14% Mn 鋼は全般に低い破断回転数を示している。

Fig. 6 に 4 および 6% Ni 系列について破断回転数を Mn 量で整理したものを示す。6% Ni 系列は 4% Ni 系列にくらべて低 Mn 側では高い破断回転数を示し、4% Ni 系列では Mn 量によつて破断回転数はほとんど変化しない。しかも、6% Ni 系列では、Mn が 8% 前後で高い値を示している。6% Ni で 8~10% Mn の領域ではオーステナイト相のみであると考えられるが、同じオ

ーステナイト相をもつ 18-8 鋼と比較すると、高 Mn 鋼はかなり劣っている。しかし、鋼塊 (10 kg) を 1150~1175°C で鍛造した際には特別な困難はなく、圧延時にも割れなどの発生はなく、18-8 鋼に比して変形抵抗もすくないようであるから、実用上さしつかえない熱間加工性をもっているものと考えられる。

熱間加工性と δ -フェライト量との関係を検討するために、破断回転数と δ -フェライト量との関係を Fig. 7 に示した。図によれば、ごく少量の δ -フェライトはあまり熱間加工性を害しないが、10~40% の δ -フェライトが存在すると破断回転数は著しく低下する。すなわち、 δ -フェライトを含まない材料は 1100°C で 10 回転、1200°C で 13 回転であるが、 δ -フェライトを 25% 含むと約 5 回転に減少する。しかし、1200°C では 50% 以上の δ -フェライトが存在すると、破断回転数は上昇する。13% Cr 鋼では¹⁵⁾¹⁶⁾、1200°C においては 20% 以上の δ -フェライト量で破断回転数は急激に上昇するが、この鋼は 1100°C では 40% になつてもまだ上昇しない。このように、 δ -フェライト量がある量より多くなると

破断回転数が増加する現象は、両鋼に類似性がある。そして、高 Mn 鋼の場合の破断回転数が立ち上がる δ -フェライト量は、13% Cr 鋼の場合よりも高い値で、しかも立ち上がり方はゆるやかである。これらの差は、両鋼の間でオーステナイト相、フェライト相、それぞれの合金元素量が異なるために変形能が相違するためであろう。

しかし、ここで扱う Cr-Ni-Mn 鋼は、その用途から、多量の δ -フェライトを含むことは不適当であるから、熱間加工温度においてもなるべく δ -フェライトが生じないような成分範囲と温度を選ぶ必要がある。また、 δ -フェライトがほとんどなければ、この程度の破断回転数の鋼でも、通常の熱間加工には差支えないことが経験的に確かめられている。

2.3.3 耐酸化特性

Mn は耐酸化性を低下させるといわれているため、耐酸化性試験をおこなつた。試験は、900°C で 250hr 加熱し、重量増加を測定した。その結果を Fig. 8 に示す。

Mn 量を 6% とし、Ni 量を変化させた場合についてみると、2% および 4% Ni では 18-8 鋼に比較して耐酸化性はかなり劣るが、6% Ni となるとあまり変わらず良好な値を示している。また、Ni 量を一定として Mn 量を変化させた場合は、4% および 6% Ni いずれの系列でも Mn 量の増加にともなつて酸化増量が増すが、6% Ni のほうが全般に酸化増量が小さく、4~6% Mn で

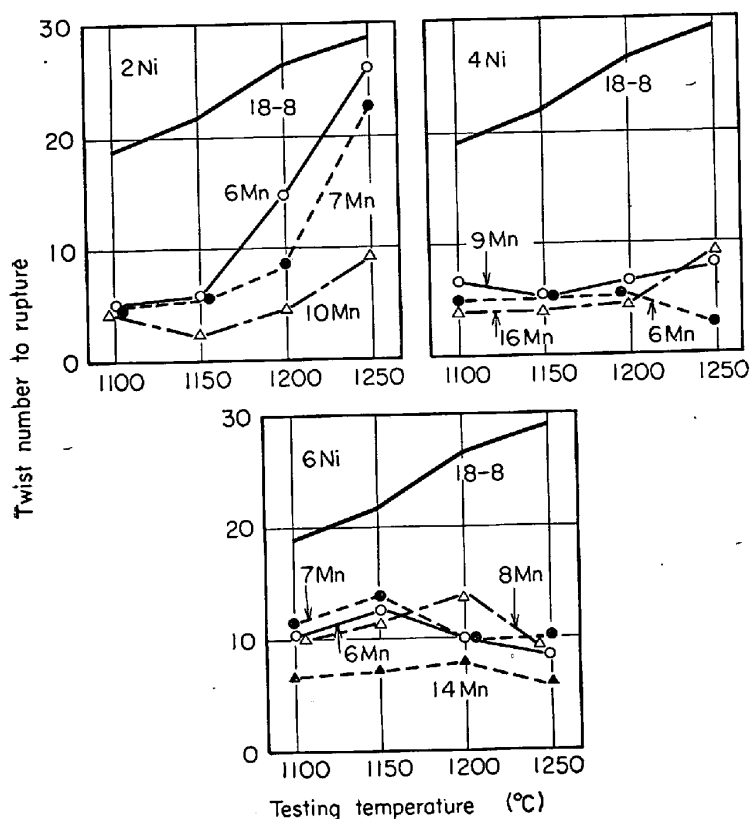


Fig. 5. Change of twist number to rupture vs. testing temperature.

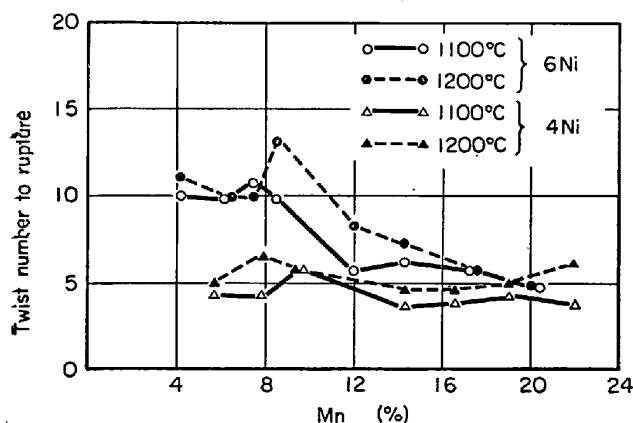


Fig. 6. Relation between Mn content and twist number to rupture.

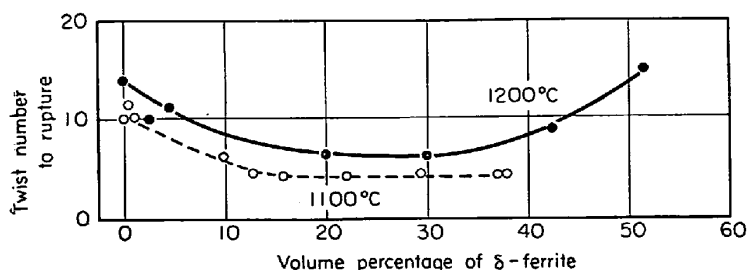


Fig. 7. Relation between volume percentage of δ -ferrite and twist number to rupture.

は 18-8 鋼とあまり変わらない値となる。したがって、耐酸化性の面からみても、Ni 量 6% は必要であると考えられる。

2.3.4 クリープ破断強度

高温強度のうちではとくにクリープ破断強度が重要であるから、4% および 6% Ni 系列についてクリープ破断試験をおこなった。試験片は平行部 6 mm ϕ $\times$ 30 mm のものを用い、600°C で 17 kg/mm²、650°C で 12 kg/mm²、700°C で 8 kg/mm²、750°C で 6 kg/mm² と各温度同一応力で試験をおこなって破断時間で比較した。650°C および 700°C における試験結果を Fig. 9 に示す。

Ni 量一定の系列はいずれも Mn 量によつてクリープ破断強度が変化し、4% Ni 系列では、1100°C 溶体化材も 1200°C 溶体化材も、650°C および 700°C いずれの温度においても Mn 量が 10% 前後で最高の強度を示し、それ以上 Mn 量が増加すると強度が低下しており、最高強度の Mn 量は、前述の δ -フェライト量の最小値に対応している。6% Ni 系列でも同様にある Mn 量で強度の最大値があらわれるが、それは 6~8% Mn の付近であり、4% Ni の場合とは異なっている。しかし、強度そのものは全般に 4% Ni 系列よりも 6% Ni 系列のほうが高くなっており、また溶体化温度による差をみると、1100°C のほうが良好である。

これらのクリープ破断強度の変化は、 δ -フェライト量と関係がありそうに思えるので、 δ -フェライト量を横軸にとつて、クリープ破断時間をプロットしたものを Fig. 10 に示した。

4% Ni 系列では δ -フェライトが 20% で最小値を示し、 δ -フェライトがすくないほど強度が高くなっている。6% Ni 系列でも同様に強度の最小値がみられるが、それは δ -フェライト量 7~8% の付近で、15% 付近まで増加しても強度はあまり増加しない。 δ -フェライトがすくない範囲では、1~2% 程度のところで強度が最大になっている。

すなわち、ほぼ 3% 以下の少量の δ -フェライトは強度を低下させないが、やや多くなると急激に強度を低下させる。

以上述べたように、高 Mn 鋼のクリープ破断強度は 6% Ni-8% Mn (S 16) 鋼が最も高いのでこれを 18-8 鋼とと比較するため、データを Larson-Miller 法で整理し、Fig. 11 に示した。

この S 16 鋼はオーステナイト相と考えられるものであるが、その強度は 304H 鋼のバン

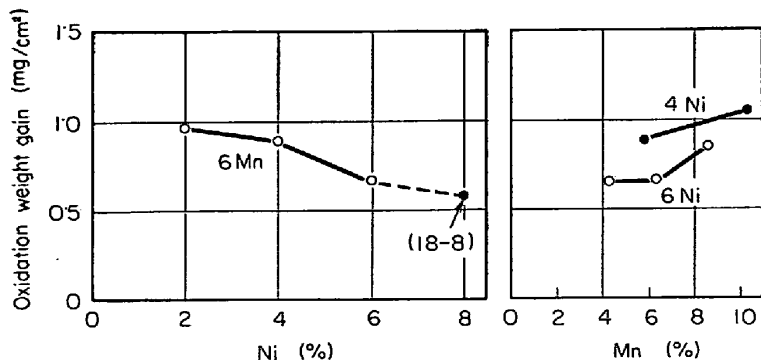


Fig. 8. Change of oxidation weight gain after heating at 900°C for 250hr, vs. content of Ni or Mn.

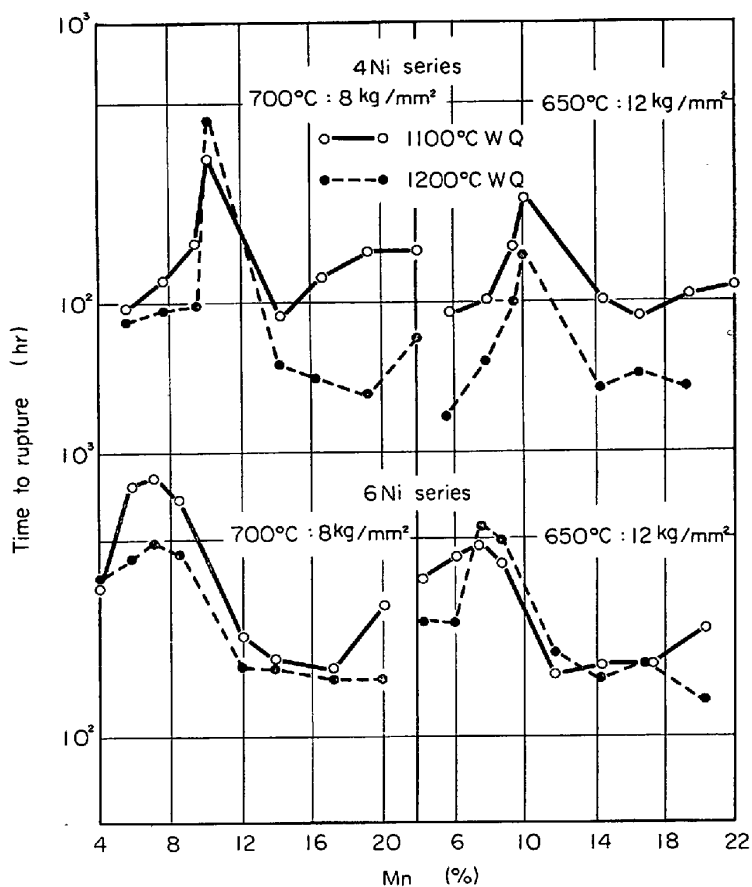


Fig. 9. Change of creep-rupture time vs. Mn content.

ドの下限とほとんど一致している。別の報告¹⁸⁾で述べたように、この 304H 鋼のクリープ破断強度はチャージによつてバラツキが大きく、バージニティが高く不純物のすくない原料で溶製したチャージは強度が低い。そしてそれらのグループは強度のバンドの下限付近に集中するので、バンドの下限の線は、これ自体不純物のすくない 18-8 鋼の標準的強度とみて差支えないと思われる。そのようにみれば、この 18%Cr-6%Ni-8%Mn 鋼のクリープ破断強度は 18-8 鋼と同等であると考えられる。この系列で Mn を 14% に増すと、その強度は若干低下する。

以上を総合すると高 Mn オーステナイト鋼は、オース

テナイト相であればそのクリープ破断強度は 18-8 鋼とほとんど変わらないと結論される。

2.3.5 時効による組織変化

一般にこれらの鋼は高温で時効処理を受ける組織変化をおこすので、その変化の様子を知るために、600°, 700°, 800°C で各 1000hr までの加熱をおこなつた。対象鋼種としては 4% Ni 系列の 8% および 16%Mn 鋼、6% Ni 系列の 8%Mn および 14%Mn 鋼を用いた。

Fig. 12, 13 に時効処理後の硬度の変化を示した。4%Ni 系列 (Fig. 12) の 8%Mn を含む S 6 鋼は 600°C では、160hr 以前から硬さが増し、500hr で最高の硬さになっている。700°C では、100hr までにかなり硬さが増加して、それ以後はほとんど変化しない。その硬さは Hv 220 程度で、600°C における最高硬さとほぼ同じである。800°C では、溶体化時の硬さのままでほとんど変化しない。16%Mn を含む S 10 鋼は、どの温度においてもほぼ同じ傾向で、50hr 程度まで硬さが上昇して、そのあとほぼ一定になるか、1000hr 近くでやや高くなる。この中では 800°C、1000hr で最も硬く、Hv の値は約 250 となっている。

6%Ni 系列 (Fig. 13) では、8%Mn の場合 (S 16) は均一なオーステナイト相であるため、時効による硬さの変化はほとんどない。むしろ、溶体化時よりやや軟化する傾向もみられる。Mn が 14% と増加しても (S 18)、4%Ni 系列と異なつて、あまり顕著な変化はない。しかし、800°C で 1000hr となると若干硬化して Hv 200 程度となっている。これらの鋼の時効処理後の試料を顕微鏡で観察したところ、オーステナイト相中には何らの変化も認められず、 δ -フェライトがかなり変化していることがわかつた。すなわち、 δ -フェライト内には炭化物が析出し、それが温度の上昇あるいは時間の増加につれて変化している。 δ -フェライト中の炭化物の析出形態を明らかにするため、1000 倍に拡大した顕微鏡写真の例を Photo. 2 に示した。

600°C のように比較的低い温度では (Photo. 2 (a)), δ -フェライト中にこまかい炭化物が析出し、さらに温度が上がると、それが凝集して (b) のようになる。さらに 800°C と高い温度になると、凝集がいつそう進んで、 δ -フェライト中に粗大な炭化物が生成すると同時に、一部 σ 相へと変化していくものと考えられる。したがつて、

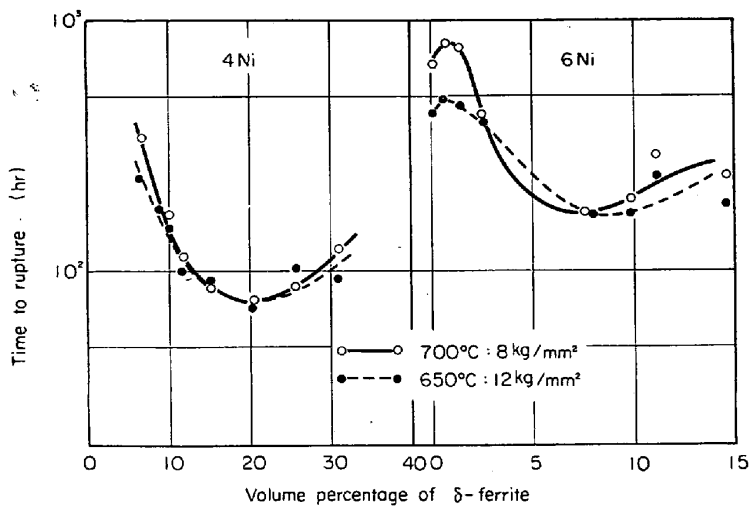


Fig. 10. Relation between volume percentage of δ -ferrite and creep-rupture time.

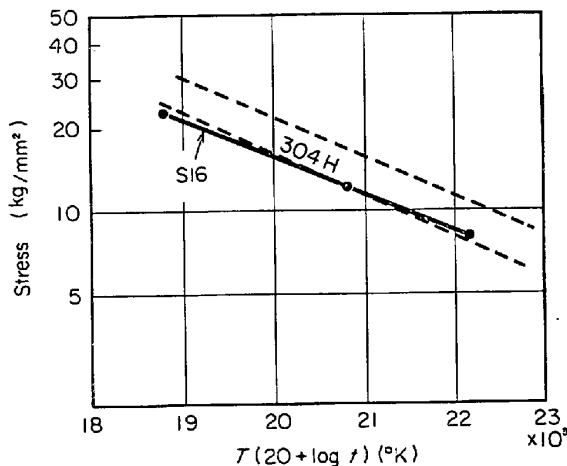


Fig. 11. Larson-Miller master curves of 18%Cr-6%Ni-8%Mn (S16) steel solution treated at 1100°C.

δ -フェライトが多い組織をもつと、 σ 相の脆い金属間化合物が生成しやすくなるので、好ましくない。すなわちたとえ高温強度が十分あつても、 δ -フェライトを含む鋼は高温に長時間さらすような用途には好ましくないと判断される。

2.4 結 論

以上述べたことにより、種々考慮すると、高Mnオーステナイト鋼としては、Niを6%、Mnを8~10%の範囲にすれば、とくにC、Nを高くしなくてもほとんど δ -フェライトを含まないオーステナイト相がえられ、かつ、耐酸化性、クリープ破断強度も良好である。したがって、Cr-Ni-Mn系オーステナイト鋼の基本組成は18%Cr-6%Ni-8~10%Mnが最も適当である。

3. Cr-Ni-Mn 系オーステナイト鋼の高温強度におよぼす微量の Ti, Nb 添加の影響

3.1 目 的

前章で Cr-Ni-Mn 系の基本組成を決定したので、つぎにこの系の合金の高温強度の向上を試みた。前に報告したように¹⁸⁾、18-8ステンレス鋼に微量の Ti, Nb を添加すると、高温強度は飛躍的に向上する。合金系は異なつても、同じオーステナイト組織であるという共通性のため、本合金系も微量の Ti, Nb の添加により高温強度が大幅に向上するのではないかと考え、以下の実験をおこなつた。(以下 18%Cr-6%Ni-8%Mn 鋼を 18-6-8 鋼とよぶ。)

3.2 供試鋼および実験方法

実験は、18-8 鋼に微量の Ti, Nb を加えた鋼 (以下 18-8 TiNb 鋼とよぶ) と同様の考え方で、C を高めにし、約 0.2% を標準とした。これに添加すべき Ti, Nb 量の最適値と、その添加の効果を知るために Ti, Nb を加えない鋼 (M0) と、C/(Ti+Nb) の原子比を変えた鋼 (M1~M4) を 4 種類溶製した。これらは 50 kg 高周波炉を用いて溶解し、50 kg または 10 kg 鋼塊とした。

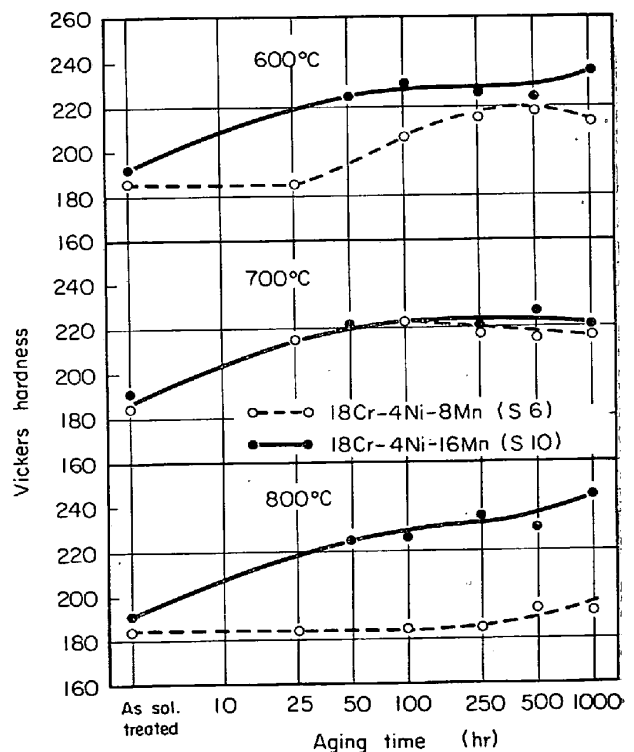


Fig. 12. Change of hardness vs. aging time at various temperatures of 4% Ni series of Cr-Ni-Mn steel after solution treatment at 1100°C.

これらの調査の結果 $C/(Ti+Nb)$ の値は、18-8TiNb 鋼におけると同様 4 付近が最適であることがわかったので、ついで同様の方法により $C/(Ti+Nb)$ の値を 4 付近にするよう目標を定めて、Ti, Nb の量をそれぞれわずかに変化させたものを 4 チャージ (M5~M8) 溶製し

た。さらに、実用鋼としての特性を調査する目的で、500 kg 高周波炉により溶解をおこなつて、マンネスマン・プラグミルにより鋼管を製造したが、これに関しては別の項で述べる。50 kg 高周波炉で溶製した実験鋼の化学成分を Table 2 に示す。

供試鋼は $1150^{\circ}\text{C} \sim 1230^{\circ}\text{C}$ で $15\text{ mm } \phi$ の丸棒に鍛伸するか、または試験圧延機で厚さ 12 mm の板に圧延した。その後 $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$ 保持後水冷の溶体化処理をほどこした。M5~M8 の試料については、溶体化処理後の試料の組織観察と高温引張試験をおこない、全試料についてクリープ破断試験 ($600^{\circ}, 650^{\circ}, 700^{\circ}, 750^{\circ}\text{C}$) をおこなつた。試験片の寸法は、高温引張試験、クリープ破断試験とも平行部 $6\text{ mm } \phi \times 30\text{ mm}$ である。高温引張試験の引張速度は耐力をこえるまで 0.1 mm/min 、それ以降 5 mm/min とした (いずれもクロスヘッド速度。平行部の歪速度はそれぞれ約 $0.2\%/min$, $15\%/min$ となる)。

クリープ破断後の試験片については、一部のものから検鏡用試料を切り出し、抽出レプリカ法によつて電子顕微鏡による組織観察をおこなつた。この場合の第一段腐食はピレラ液、第二段腐食は 10% ブロムアルコール液を用いた。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 18-6-8 TiNb 鋼のクリープ破断強度におよぼす Ti, Nb 量の影響

前項で述べたように、まず、18-6-8 鋼に Ti, Nb を添加した鋼 (以下 18-6-8 TiNb 鋼とよぶ) の Ti, Nb 量の適正值を知るために、Table 2 の M0~M4 鋼のクリープ破断試験をおこなつた。

クリープ破断試験は $600 \sim 750^{\circ}\text{C}$ において実施したが、強度の差は、 $650^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ hr}$ あるいは $700^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ hr}$ 付近で著しい。 750°C では差は比較的小さくなる。そこで、 $700^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ hr}$ のクリープ破断強度を C と $Ti+Nb$ の原子比で整理して考察することとした。

比較検討するにあたり、 $C/(Ti+Nb)$ の比は Ti, Nb の添加量が 0 の場合 ∞ となつて、図表上に表わしにくく、横軸を $(Ti+Nb)/C$ の平方根で目盛ると、強度の分布状態が非常に良好に表示できることがわかつたので、今後この表示法によることとした。

$(Ti+Nb)/C$ の原子比と $700^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ hr}$ クリープ破断強度の関係を Fig. 14 に示す。ここでは、あとで説明する M5~M8, MT1, MT2 を始め、2.3.4 で示した S16 の値 (Larson

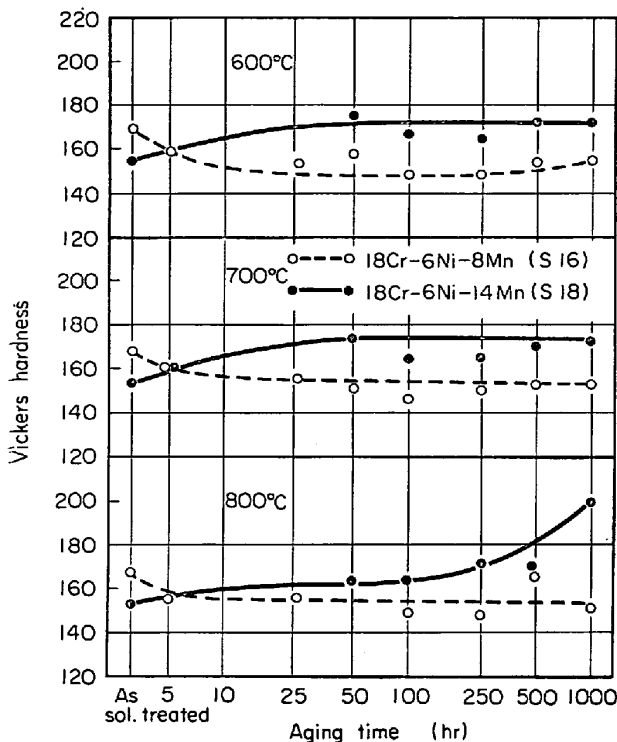


Fig. 13. Change of hardness vs. aging time at various temperatures of 6%Ni series of Cr-Ni-Mn steel after solution treatment at 1100°C .

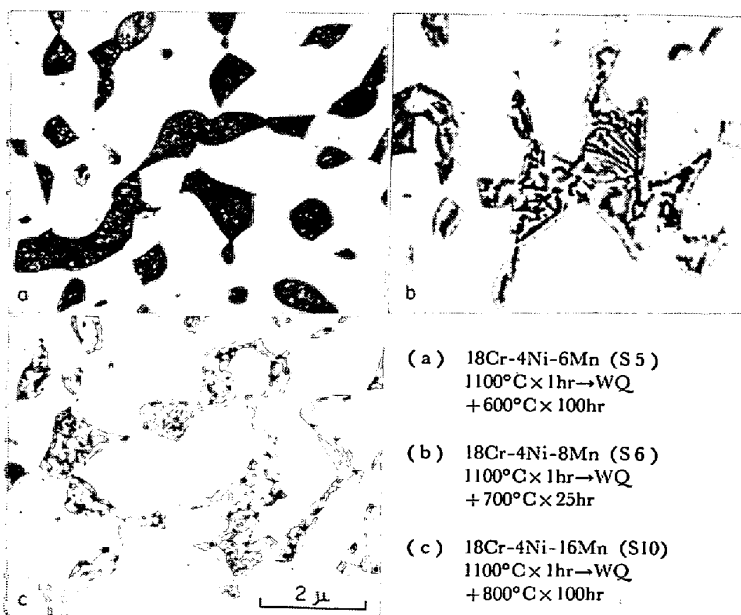


Photo. 2. Changes of δ -ferrite of high Mn stainless steels due to aging.

Table 2. Chemical compositions of the experimental heats. (%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb	N (sol.)	$\frac{\text{Ti+Nb}^*}{\text{C}}$
M0	0.18	0.57	8.65	0.006	0.010	5.98	17.84	tr	tr	0.0109	0
M1	0.19	0.54	7.84	0.029	0.013	6.02	16.68	0.48	0.63	0.0169	1.11
M2	0.20	0.60	8.10	0.031	0.013	6.08	17.85	0.21	0.21	0.0204	0.50
M3	0.19	0.61	8.10	0.032	0.013	6.16	17.89	0.094	0.11	0.0098	0.19
M4	0.20	0.59	8.10	0.034	0.013	6.13	17.77	0.048	0.055	0.0087	0.065
M5	0.18	0.61	8.12	0.036	0.015	6.34	18.15	0.060	0.11	0.0096	0.16
M6	0.20	0.62	8.10	0.034	0.013	6.34	18.23	0.060	0.20	0.0077	0.20
M7	0.21	0.48	8.62	0.020	0.012	6.28	18.57	0.080	0.11	0.0113	0.16
M8	0.22	0.50	8.38	0.032	0.012	6.22	18.57	0.100	0.20	0.0204	0.23

* Atomic ratio.

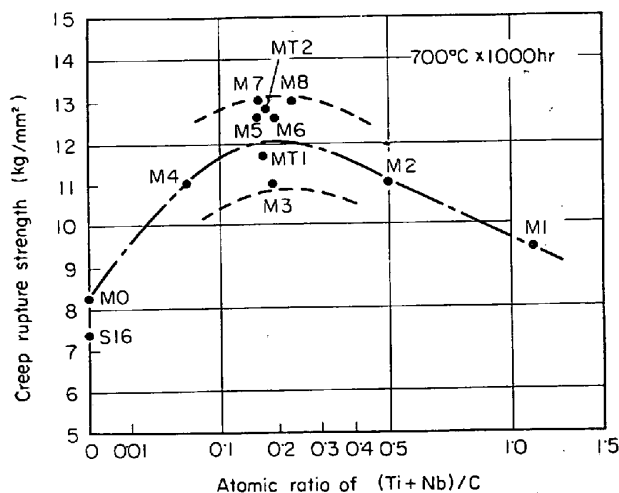


Fig. 14. Relation between creep-rupture strength at 700°C for 1000hr and atomic ratio of (Ti+Nb)/C.

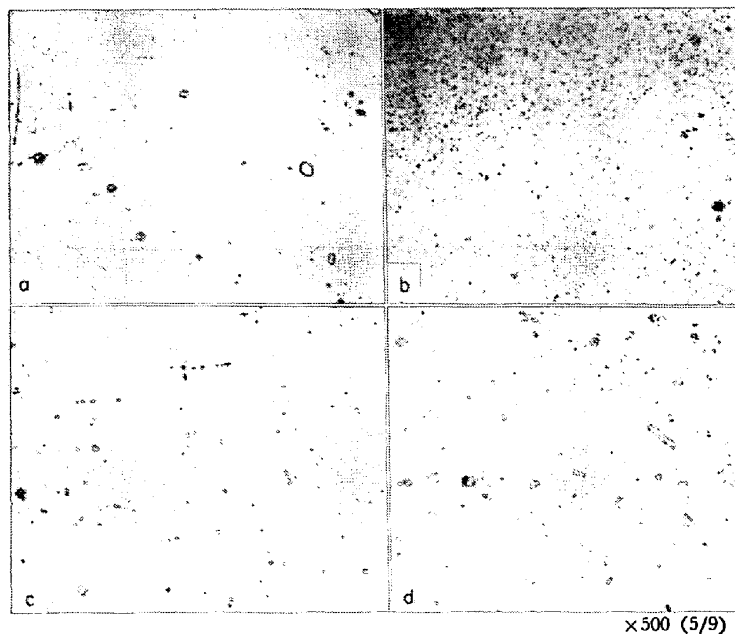
(a) M5 (b) M6
(c) M7 (d) M8

Photo. 3. Microphotographs of 18-6-8 TiNb steel after solution treatment.

-Miller 法で外挿) も入れた。S16 と M0 の強度の差は C の含有量の差によるものと考えられる。この図により、明らかに高 Mn オーステナイト鋼においても 18-8 鋼¹⁸⁾におけると同様、 $(\text{Ti+Nb})/\text{C}$ の原子比 0.25 の付近にクリープ破断強度の最大値があることがわかる。しかし、この最大値を示す $(\text{Ti+Nb})/\text{C}$ の比の値の範囲はやや広く、0.1~0.5 が適当であろうと思われる。したがって、以後の試験においては、 $(\text{Ti+Nb})/\text{C}$ の原子比は 0.25 付近を目標にすることとした。

3.3.2 18-6-8 TiNb 鋼の諸特性

つぎに、Table 2 に示した M5~M8 の標準的な 18-6-8 TiNb 鋼の諸特性について述べる。

(1) 溶体化組織

1100°C における溶体化処理後の組織を Photo. 3 に示した。写真によると、各鋼種とも若干 δ -フェライトが存在している。このうちとくに大きいフェライト粒は、再結晶粒界と独立に存在しているものが多く、これらは溶体化処理中にあらわれたものではなく、鍛造する際の加熱温度がやや高く、その際にあらわれたものであろう。

(2) 高温引張特性

高温引張試験結果を Fig. 15 に示す。図中に比較のため AISI 304H および 316H 鋼の 1100~1150°C 溶体化材のデーターのバラツキ範囲を示した。本鋼の 0.2% 耐力はチャージ間にほとんど差がなく、750°C までの各温度で 316H 鋼の上限付近にある。とくに 750°C では 304H、316H 鋼は若干低下するの、18-6-8 TiNb 鋼は 600~750°C の間ほとんど変化せず、約 15 kg/mm² の値を示している。

引張強さも同じくチャージによる差がほとんどなく、この実験の範囲内における Ti, Nb 量の変化は高温引張強さにも耐力にも強響を与えないことがわかる。常温においては 304H、316H 鋼と

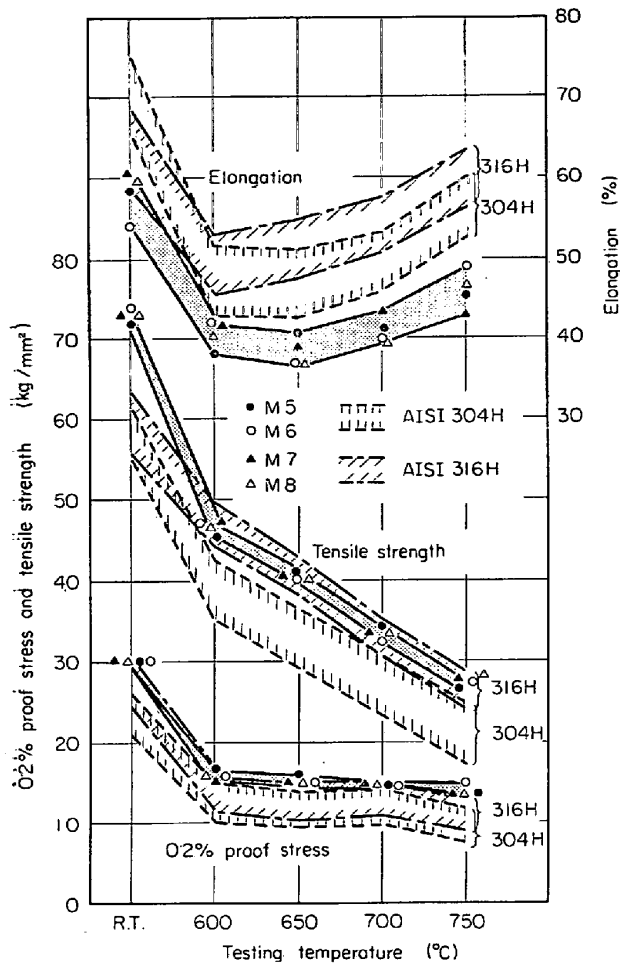


Fig. 15. Tensile properties of 18-6-8 TiNb steel at elevated temperatures.

も 55~62 kg/mm² に対して約 73 kg/mm² とかなり高い値を示すが、600°C 以上の高温においてはほぼ 316 H 鋼の強さと同等で、304H 鋼とくらべると、温度に換算して約 50°C の向上がある。

伸びについてみると、バラツキの幅があるが、チャージ間に一定の傾向はなく、全体に 304H, 316H 鋼より低くなっている。しかし、最小値でも 36% あり、実用上は十分であると考えられる。

以上をまとめると、18-6-8 TiNb 鋼はすぐれた高温引張特性をもち、微量の Ti, Nb 添加の効果が十分あらわれている。またわずかの Ti, Nb 量の変化に対してこれらの強度はほとんど変化しない。

(3) クリープ破断特性

M5~M8 鋼のクリープ破断特性を Fig. 16, 17 に示す。これらの図には、後に述べる実用試験のチャージ (MT1, MT2) の結果も同時に示してある。

Fig. 16 に示したクリープ破断強度は、600~650°C においてはほぼ 18-8 TiNb 鋼¹⁵⁾と同程度であり、700~750°C においては長時間側で同鋼の強度より低下する傾向があるが、短時間側では同程度か、やや高くなっている。したがって、304H 鋼と比較すればかなり高い強度となる。比較のために、18-8 鋼のクリープ破断強度の平均値¹⁷⁾を、600~700°C の長時間側について一点鎖線で図中に示した。10,000hr 以内では 18-6-8TiNb 鋼の 650°C におけるクリープ破断強度は 304H 鋼の 600°C

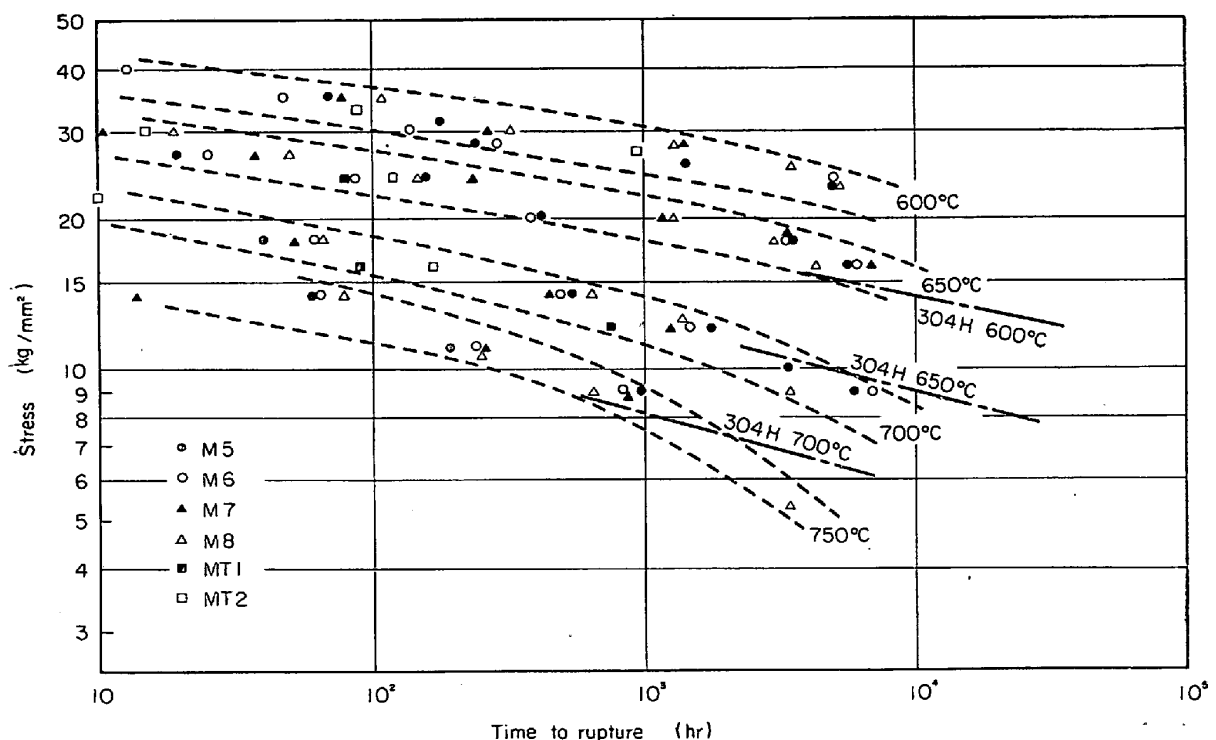


Fig. 16. Stress-rupture diagram of 18-6-8 TiNb steel.

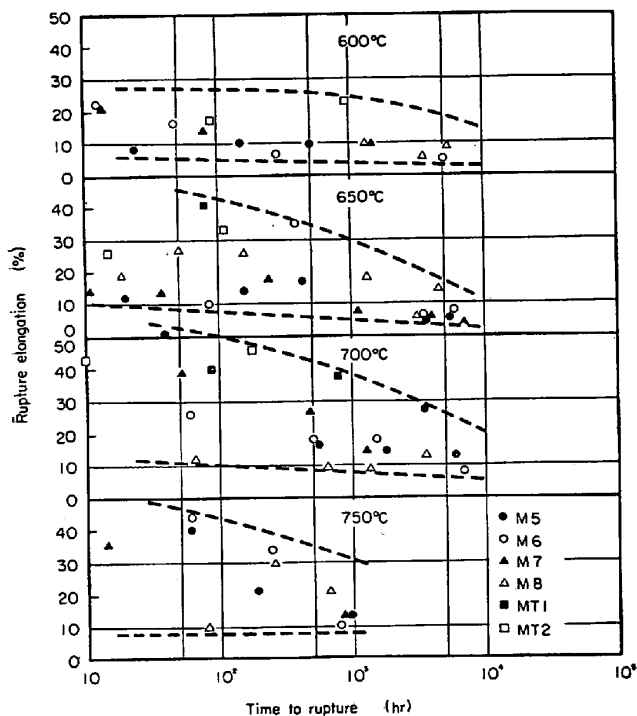


Fig. 17. Rupture elongations of 18-6-8 TiNb steel.

における強度よりやや高くなっている。

この鋼の 700°C 以上の長時間における強度は、やや低下が著しいように見えるが、これはさらに長時間の試験を実施中である。

Fig. 17 に示したクリープ破断伸びは、各温度で短時間側ではかなり高い値を示すものもあるが、10,000hr 付近の長時間になると、いずれもかなり低下し、ほとんど 5~15% の範囲にはいる傾向がみられる。これは一般に 18-8 系のステンレス鋼にみられる現象¹⁹⁾と似ていて、長時間側の破断伸びを、外挿法による考え方で推定することはできず、実際の長時間試験によつて求める以外に方法がない。現段階では 10000 hr 付近の破断伸びはほぼ 5~15% で、一般の 18-8 系ステンレス鋼とあまり変わらない値を示している。

3.3.3 実用鋼としての特性

18-6-8TiNb 鋼が高温用鋼としてすぐれた特性をもっていることを以上に述べたが、本鋼を実用に供するためには、加工性その他の実用上必要な諸特性を調査する必要がある、そのために 500 kg 高周波炉により鋼を溶製

した。その化学成分は Table 3 に示すとおりである。

鋼は、500 kg 鑄型で造塊し、鍛造によつて 130 mm ϕ ビレットに仕上げた。この際切り捨て部から熱間加工性試験用の試料を採取し、丸ビレットはピーリング後マンネスマン・プラグミル方式により鋼管を製造し、さらに冷間引抜きによつて最終的に外径 50.8 mm、肉厚 8.0 mm の鋼管製品に仕上げた。

(1) 熱間加工性

実用上最も重要である熱間加工性は、熱間振り試験と空抜き穿孔試験²⁰⁾によつて判定した。1100~1250°C における破断回転数は Fig. 18 に示すとおりで、さきに述べた S 16 鋼 (18Cr-6Ni-8Mn, Fig. 5) と比較すると、1200°C ではやや劣るが、1100~1150°C ではかえつてわずかながら上で、すくなくとも微量の Ti, Nb を添加することによつて 1100~1150°C の熱間加工性が低下することはないことがわかる。この結果から圧延温度は 1150°C 付近が適当であろうと推定される。

空抜き穿孔試験は、一方の径が 25 mm ϕ 、他の一方の径が 30 mm ϕ で、長さ 150 mm のテーパビレットを

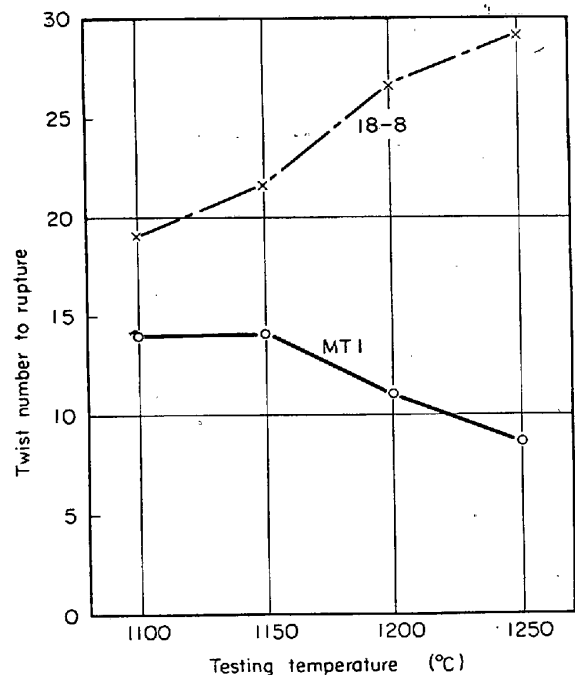
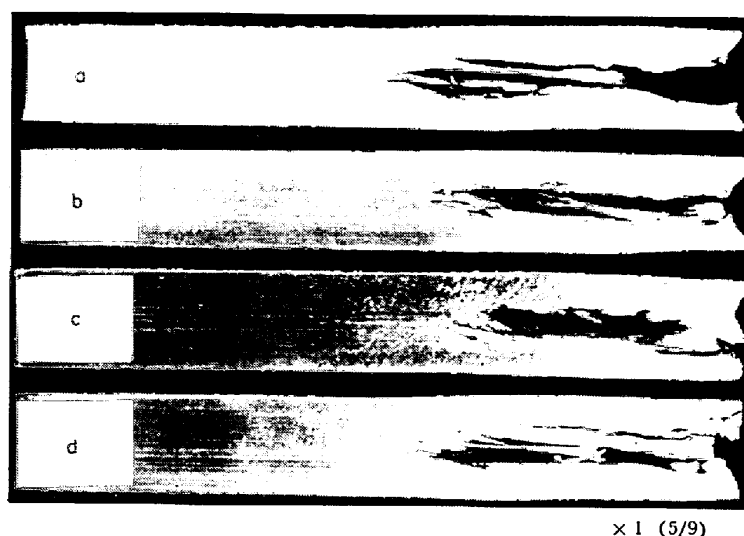


Fig. 18. Results of hot twist test of 18-6-8 TiNb steel (MT1).

Table 3. Chemical composition of 18-6-8 TiNb steel used for practical experiment. (%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb	N (sol.)	Ti+Nb*
MT1	0.17	0.60	7.64	0.030	0.021	5.81	17.56	0.07	0.10	0.0077	0.17

* Atomic ratio



(a) Rolled at 1100°C (b) Rolled at 1150°C
(c) Rolled at 1200°C (d) Rolled at 1250°C

Photo. 4. Longitudinal cross sections of 18-6-8 TiNb steel MT1 after oblique rolling.

Table 4. Critical reductions of 18-6-8 TiNb steel by oblique rolling test.

Testing temp. Heat No	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
MT1	11.5%	13.3%	13.9%	12.5%

マンネスマン穿孔機のロールに似たロールで傾斜圧延するもので、ロールを通つたあとの試験片は、一端の圧下率が 0% で、圧下率は直線的に増加して他方の端では 20% となる。この圧延による加工に耐えられない材料はある圧下率以上の部分で内部に割れを生ずる。この圧下率を限界圧下率とよんでいる。実際の穿孔圧延においてプラグによつて孔がけられる前にロールによる圧下によつてピレット内部に割れが生ずると、内面キズの原因となるので、限界圧下率は高いほうがよい。通常すくなくとも 5% 以上であることがのぞましいとされている。

空抜き試験片の縦断面の写真を Photo. 4 に示す。限界圧下率のほかに、内部の割れの形状も、材質によりかなり異なり、これも加工性の良否を判定する要因の一つであると考えられるが、まだはつきりした判定基準はない。本試験によつて測定した 1100~1250°C における限界圧下率は Table 4 のとおりで、どの温度においても 10% 以上の値を示している。これは現用鋼種では、たとえば 304H 鋼で 5~6%、316H 鋼で 4~5% という値がえられており、本鋼種のほうがかえつて高い値を示している。写真によつても、割れの形状はとくに異常では

なく、熱間加工性は十分良好であると判断される。この結果からみれば、加工温度は 1150~1200°C が適当であろうと思われる。

以上の試験結果により、ピレットの加熱温度を 1200°C にしてマンネスマン穿孔をおこなつた。プラグミルによる圧延を経た熱間仕上りの鋼管 (外径 114 mm, 肉厚 15 mm) は大きなキズは比較的すくないが、小さなキズが若干発生した。ついで、コールド・ピルガーおよび冷間引抜きによつて、外径 50.8 mm, 肉厚 9.0 mm の鋼管製品に仕上げ、最終熱処理は 1140°C × 10 min WQ の溶体化処理をほどこした。この製品からはクリープ破断試験片を採取した。クリープ破断試験結果は、前述の Fig. 16 に示してある。MT1 は鍛造ピレットの切り捨て部からとつたもので、鍛伸後 1100°C × 1hr WQ の熱処理をほどこしてあり、

MT2 は、最終鋼管製品からとつたもので、冷間加工後 1140°C × 10 min WQ の最終熱処理をうけている。

(2) 溶接性

本鋼の溶接については、共金系の溶接棒を新たに開発することと、市販品の中から適当なものを選ぶことが考えられる。ここでは、共金系として、母材と同様の化学成分の鋼を 50 kg 高周波炉で溶解して、3.2 mm φ の線にし TIG (タングステン・イナートガス溶接) 法によつて溶接試験片を作成したものと、市販品としてインコネル 82 の被覆棒を使つてアーク溶接により溶接試験片を作成した例を示す。

溶接試験片は厚さ 12 mm の板を上記の方法でそれぞれ溶接し、溶接継手を平行部の中心にもつクリープ破断試験片を作成した。溶接作業は、いずれの方法においても予熱なしでおこない、溶接後の試験片に割れはなかつた。後熱はおこなわず、溶接ままの試験片を供試材とした。650 および 700°C におけるクリープ破断試験の結果を Fig. 19 に示す。

比較すべきデータとしては、供試材の母材からとつた試験片によるものと、Fig. 16 に示した 18-6-8TiNb 鋼の強度のバンドを図中に示した。両溶接法による強度の差はほとんどなく、溶接継手の強度は、母材よりもやや高いようにみえるが、これらのデータはいずれも多数チャージの強度のバンドの中にはいつている。

クリープ破断伸びは図中に数字で示したが、これによると、溶接継手の破断伸びは母材よりかなり低くなつてゐる。しかし、Fig. 17 に示したように、このような試験条件における破断伸びは非常にバラツキが大きく、こ

の中で最も低い値を示す TIG 溶接継手の値は、バラツキの最小値あたりと同じで、それより低くはない。この場合の破断位置は溶着金属、境界部、母材などのいずれの場合もあり、溶着金属が破断した例が若干多いという程度であつた。インコネル溶接棒による場合は、溶着金属の伸びが非常に大きく、かなり絞れているが、結果的には母材で破断するという例が多かつた。

3.3.4 クリープ破断後の微細組織

添加元素を含まない高 Mn オーステナイト鋼に比べ、Ti, Nb を添加した鋼のクリープ破断強度は著しく上昇

している。この強化機構を知るために、クリープ破断後の試験片を抽出レプリカ法によつて電顕観察をおこなつた。

対象とした鋼は、Ti, Nb を含まない S 16 と、適当量含んだ M 1 である。

S 16 の 650°C, 12 kg/mm² (破断時間 506hr) と、700°C, 8 kg/mm² (458hr) のもの、M 1 の 650°C, 20 kg/mm² (432hr), 同温度 17.7 kg/mm² (3580hr), 700°C, 14 kg/mm² (556hr), 同温度 10 kg/mm² (3384hr) のものの代表的な例を Photo. 5 に示した。

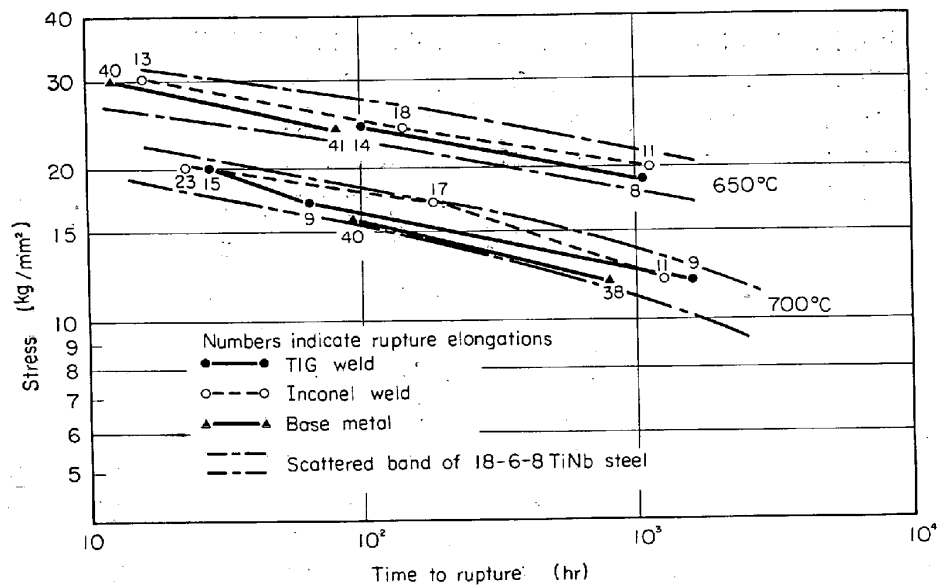
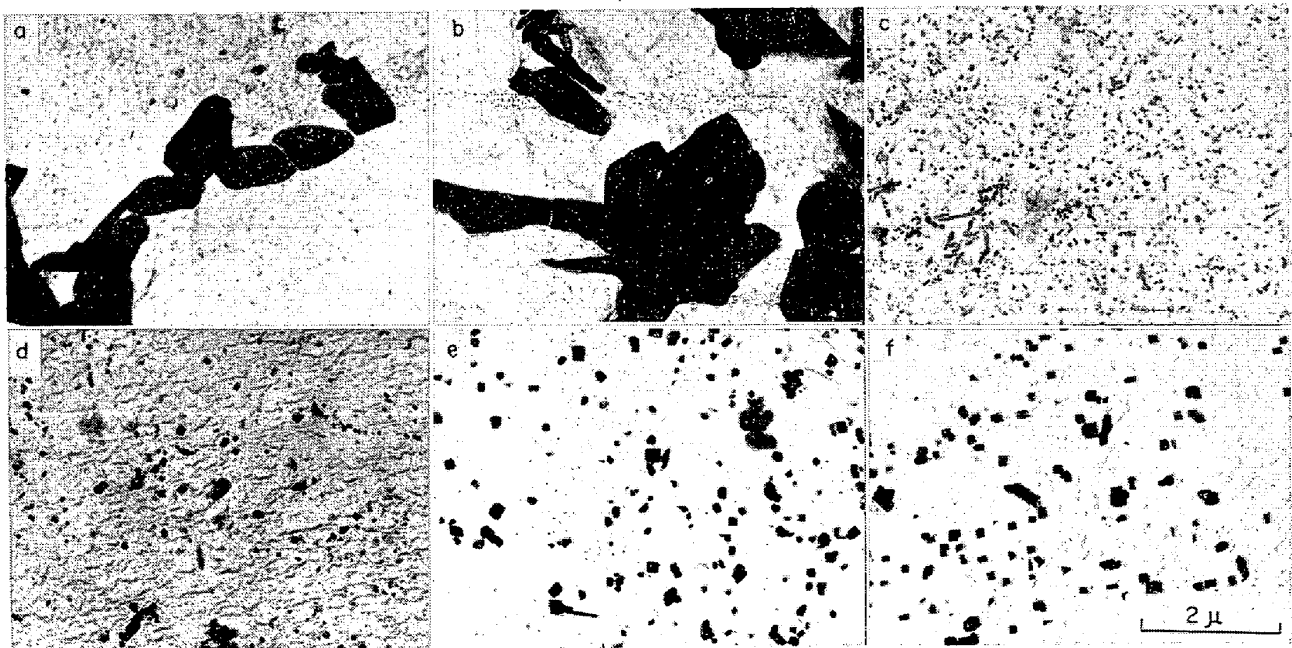


Fig. 19. Stress-rupture diagram of welded specimens of 18-6-8 TiNb steel (MT1).



(a) S 16 : 650°C, 12kg/mm², 506hr (b) S 16 : 700°C, 8kg/mm², 458hr
(c) M 1 : 650°C, 20kg/mm², 432hr (d) M 1 : 650°C, 17.7kg/mm², 3580hr
(e) M 1 : 700°C, 14kg/mm², 556hr (f) M 1 : 700°C, 10kg/mm², 3384hr

Photo. 5. Extraction replica micrographs of creep-ruptured specimens.

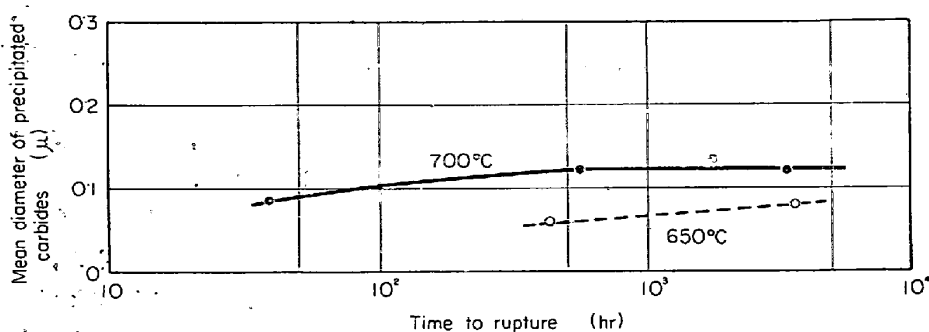


Fig. 20. Change of mean diameters of precipitated carbides vs. creep-rupture time of 18-6-8 TiNb steel (M1).

S 16 は M1 ほど C が高くないのに、結晶粒界にはかなり大きな炭化物が析出している。これは電子線回折の結果 $M_{23}C_6$ と同定された。そのほか粒内にはほとんど析出物はない。この粒界の炭化物は高温長時間になるほど成長するようで、700°C、458hr のものは 650°C、506hr のものにくらべて非常に大きくなっている。これらは 18-8 鋼とくらべると、全体に成長速度がかなり早く、650°C、560hr で個々の炭化物粒子の大きさは 1 μ 程度であり、18-8 鋼のうちでもクリープ破断強度が低く、炭化物粒子の成長速度が大きい鋼の同程度の条件のもの（筆者らの測定による）にくらべても一辺が約 2 倍の大きさになっている。これは、同じオーステナイト鋼でも、Mn の量が多い場合には高温に保持されると炭化物の凝集速度が大きいことを示している。これに対して適量の Ti、Nb を添加した M1 鋼は、結晶粒界への大きな炭化物の析出はほとんどなく、炭化物は粒内に非常にこまかく多数の粒子となつて分散する。しかも同一温度では時間の経過とともに粒子の成長は非常にすくなく、また 700°C 程度では、温度の上昇による成長も比較的すくない。粒子径を測定して、これを定量的に表わしたのが Fig. 20 である。

これらの粒子の大きさを 18-8 鋼²¹⁾、18-8 TiNb 鋼²²⁾のそれと比較してみると、650°C、700°C いずれにおいても 18-6-8TiNb 鋼の炭化物粒子は 18-8 鋼の強度が高いチャージより小さいが、18-8TiNb 鋼よりはやや大きい。また、700°C においては 18-8 鋼の炭化物粒子は時間の経過とともに成長するが、18-6-8TiNb 鋼は 18-8 TiNb 鋼よりやや大きい程度で 1000hr 以上では非常に成長が遅い。

ここで炭化物粒子の大きさとクリープ破断強度の関係を検討してみると、一般に 18-6-8TiNb 鋼の粒子が 18-8TiNb 鋼のそれより若干大きいにもかかわらず強度はほとんど同じで、18-8 鋼よりかなり上である。これは 18-6-8TiNb 鋼が $M_{23}C_6$ 炭化物の分散による強化のほ

かに Mn による固溶強化をある程度うけていて、結果的に強度が 18-8TiNb 鋼と同程度になつたものと考えられることができる。

18-6-8TiNb 鋼の炭化物粒子は、18-8TiNb 鋼にくらべれば若干成長速度が大きい傾向にあるので、さらに長時間ではその大きさの差も拡大することが予想され、クリープ破断曲線の傾斜がやや大きく、とくに 700°C の 10000hr 以上の強度がかなり低下しそうな傾向と一致している。

以上の考察にはおもに炭化物粒子の大きさのみをとりあげ、粒子間距離をとりあげなかつた。これは粒子の大きさは微視的にみて、場所による変化が比較的すくないが、その密度すなわち粒子間距離は、かなりバラツキがあり、平均的な値を定量的に測定するのがむずかしいことと、抽出レプリカ法によつたレプリカ面上の炭化物粒子密度が、レプリカ作成時の腐食の程度により必ずしも一定の厚さをもつた層の炭化物粒子をとらえていないおそれがあるからである。

しかし、炭化物の総量が一定の場合には粒子径が小さいほどその数は多くなり、平均粒子間距離は小さくなるので、以上述べた強度の差は平均粒子間距離におきかえて説明できそうであり、これらの鋼のクリープ破断強度が炭化物の分散状態によつてきまつている割合が非常に大きいと考えてもよいであろう。

3.4 結 論

基本組成を 18%Cr-6Ni-8%Mn とした高 Mn オーステナイト鋼について、C を高目にし、これに Ti と Nb を原子比で (Ti+Nb)/C の値が 0.1~0.5 になるように添加すると、600~700°C で非常にクリープ破断強度が高くなる。これは、18-8 鋼に Ti、Nb を添加した場合と同じ現象であり、高温で Ti、Nb が炭化物 $M_{23}C_6$ の分散を促進し、その後の凝集を押さえる効果があることを示すものである。

ここでえられた 18-6-8TiNb 鋼は実用鋼としてほぼ

十分な熱間加工性をもっており、適当な溶接棒を使用すれば問題なく溶接できて、その継手の強度は母材と変わらない。したがって、安価で高温特性のすぐれた非常に経済的な鋼であるといえることができる。

4. 総 括

経済的な高温用オーステナイト鋼を開発する目的で、Cr-Ni-Mn 系の基本成分を検討し、これに微量の Ti, Nb を添加することによつて目標とする鋼がえられた。各段階でえられた結論をまとめるとつぎのとおりである。

(1) Cr-Ni-Mn 系で δ -フェライトをほとんど含まないためには Ni をすくなくとも 6% 含むことが必要でそのときの Mn は 8~10% とせねばならない。

(2) 高温における耐酸化性は Cr 量を一定としても Ni, Mn の量によつて変化し、Ni も一定にすると Mn 量の増加にともなつて耐酸化性が低下する。しかし、18Cr-6Ni-8Mn 鋼は 18Cr-8Ni 鋼とくらべて耐酸化性はあまり変わらない。

(3) 多量の δ -フェライトはクリープ破断強度を低下させる。18-6-8 鋼は 18-8 鋼の強度の低いチャージと同等のクリープ破断強度をもつ。

(4) 18-8 鋼のクリープ破断強度を向上させるのに著しい効果がある微量の Ti, Nb は、Mn を多量に含むオーステナイト鋼 (18-6-8 鋼) にも同じ効果を与え、600~700°C のクリープ破断強度を最高に保つための Ti, Nb の添加量は $(Ti+Nb)/C$ の原子比の値が 0.1~0.5 の範囲である。

(5) 18-6-8TiNb 鋼は実用上ほぼ十分な熱間加工性を持ち、溶接も問題なく可能であり、高温特性のすぐれた非常に経済的な鋼である。

終わりに、本研究を始めるにあたり、貴重なお意見をたまわりました金属材料技術研究所の依田連平氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 依田, 吉田, 佐藤: 金材技研報告, 6 (1963) 2, p. 102
同上: 鉄と鋼, 49 (1963) 2, p. 166
- 2) 依田, 吉田, 小池: 金材技研報告, 7 (1964) 4, p. 274
- 3) 依田, 吉田, 小池: 金材技研報告, 8 (1965) 5, p. 378
同上: 鉄と鋼, 51 (1965) 6, p. 1152
- 4) 吉田, 小池, 依田: 金材技研報告, 9 (1966) 1, p. 27
同上: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 982
- 5) 依田, 吉田, 小池: 学振第123委報告, 7 (1966) 1, p. 57
- 6) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 49 (1963) 8, p. 1087
- 7) F. P. HUDDLE: Metal Prog., 68 (1955) 6, p. 100
- 8) R. A. LULA and W. G. RENSHAW: Metal Prog., 69 (1956) 2, p. 73
- 9) R. E. PARET: Metal Prog., 69 (1956) 5, p. 54
- 10) R. E. PARET: Metal Prog., 69 (1956) 6, p. 68
- 11) R. FRANKS, W. O. BINDER and J. THOMPSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 47 (1955), p. 231
- 12) H. KRAINER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 2, p. 81
- 13) Chi-Mei HSIAO and E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 50 (1958), p. 773
- 14) Chi-Mei HSIAO and E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 655
- 15) 耳野, 木下, 服部, 松下: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 834
- 16) 同上: 日本鋼管技報, No. 41 (1968), p. 364
- 17) 耳野, 長尾: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 710
- 18) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1472
- 19) 耳野, 木下, 井原: 日本鋼管技報, No. 44 (1968), p. 163
- 20) 両角: 鉄と鋼, 52 (1966) 13, p. 39
- 21) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, p. S631