

超 強 力 鋼*

荒 木 透**

Ultrahigh-strength Steels.

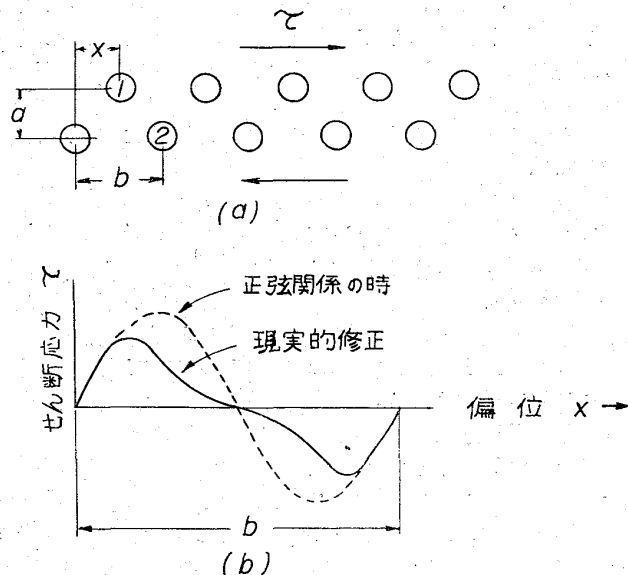
Toru ARAKI

1. ま え が き

鉄鋼はその資源が豊富で安価であり、かつ強度、延性その他の諸性質が適当に優れた構造用材料として古くから最も多く利用されてきた金属である。現在でもその量的な主流は比較的簡単な組成の鋼材料であるいわゆる軟鋼 (mild steel) が占めている。しかし、同時にその強度、性能を種々の冶金的方法によつて高める工夫もくり返し行なわれ発展してきて、高張力鋼 (high tensile steel) や強靱鋼 (tough hardening steel) と呼ばれたものも文明の進化とともに次第に多く用いられるようになってきている。前者は溶接構造用を主とし、後者は自動車、兵器などの特殊熱処理部品用として用いられてきた。

第二次大戦を境にして超音速機、ロケットなどの特殊な性質を要求する用途が生れ構造用金属材料の重量に対する強度 (とくに約 500°C 辺までの昇温強度) が重要度を増した。それまで航空用として万能であった Al, Mg 系に代つて鋼系, Ti, Be その他の性能がそれぞれその特長を再検討され、新しい種々のものが研究開発されるようになった。強度を密度で除した比は利用価値の一つの尺度となる。

鋼は比重(密度)が8に近い不利はあるが、靱性を失わないでさらに高い強度を発揮する可能性が多く存在するようである(第1図)。古くは1929年 HATFIELD¹⁾ がすでに合金鋼を熱処理することによつて 140kg/mm²の降伏点をもつ材料として応用しうることを示唆したが、この強度はその後の合金鋼の研究発展によつてすでに実用され、これを底辺としてさらに新用途に対して高い強度の新しい分野が開かれつつある。この米、英で Ultra(-high) strength steel²⁾³⁾ と呼ばれているものは、溶接用高張力鋼や強靱鋼の何れの延長ともきめ難い新しい分



第2図 (a) せん断による原子面のずれ (b) すべり方向での移動とせん断応力

科と考えられるので、訳して超高強度鋼あるいはここでは簡単に「超強力鋼」と呼んで以下その輪郭について紹介を行なうことにする。

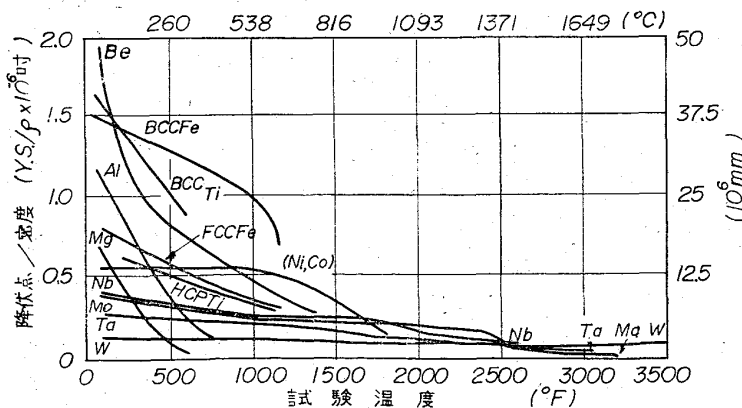
2. 鋼における強化機構と強度

2.1 鉄結晶の理論強度

鉄鋼材料の強度としての限度は、体心立方格子をなす鉄結晶の転位など欠陥によらない剪断変形に必要な理論的臨界応力により規定される。すなわち第2図のごとく原子面のずれにともなう弾性応力の変化と変位との関係を正弦関数的と仮定すれば、単純結晶のすべりに要する剪断応力は、 $G/2\pi$ で表わされることになる筈である。(ただし G は剛性率)。厳密には図の実線のごとく修正されるので理論強度は通常 $G/10$ ないし $G/20$ と考えられている。この辺のオーダーで鉄を考えると、約 500kg/mm²の剪断応力、引張強度として 800~1000kg/mm²が一応の鉄鋼の強度の目標とみられるわけである。これは鉄ホイスカーによつても確かめられている。

2.2 加工硬化と粒度

超強力鋼のレベルの強度(約 140kg/mm² 降伏点以上)を到達するには普通のフェライト、



第1図 各金属(合金を含む)の(最高降伏強度/密度)の比較

* 昭和40年11月16日受付

** 東京大学工学部 工博

パーライト組織の鋼では種々の強化機構を組合せても望みは薄い。最も強力な強化手段としては冷間加工による加工硬化がある。加工によつて転位の著しい増殖が行なわれるが、転位のタンブルやクロススリブによるサブグレインの生成によつて一応の限界(約 $10^{12}/\text{cm}^2$)に達する。転位密度を ρ とすれば、加工強度は $G \cdot b \cdot \rho^a$ に直線関係を有し、 a はほぼ 0.5 とされているから、転位密度上昇による強度増はその平方根にスライドする頭打ちの形になる。また、別の面で冷間加工による硬化は靱性延性を著しく犠牲にして行なわれるため、現実には限られた用途以外に構造用粗材としての超強力鋼には適しない。

一方、結晶粒度の寄与に関しては知られた Petch の関係がある。

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad d: \text{結晶粒直径}$$

すなわち降伏強度に関しては結晶粒の細かさ(径の逆数)の平方根にスライドする増加が認められるが、通常の冶金的手段でフェライト粒を1ミクロン以下にすることは困難であり一応の頭打ちの感があるが、靱性の向上をも伴うので高抗張力鋼の領域では極めて有効に利用されている機構である。

2.3 固溶体強化

フェライト鉄に対して置換型固溶体元素 Si, Mn, Ni, Mo などは、低濃度の場合有効な強化作用をおよぼすがその絶対上昇量はあまり大きくない。しかし、一般に前記の強化機構と相加的ないし相乗的に働らくので他の強化法と組合せて有効であり、かつ置換型によるものは靱性を害なわないで強度を上昇する傾向があるので合金鋼の利用は一般に超強力鋼として大きな価値がある。

侵入型固溶体元素として考慮すべきものは C, N であるが、何れも標準状態ではそのほとんどが化合物相としてフェライトと共存し、混合組織としての強化にあずかり、微量が過飽和に固溶して析出分散や転位との相互作用によつて加工、時効時などに著しい効果をおよぼす。

2.4 マルテンサイト強化

以上を総合して鋼の残された強化手段としては合金鋼の細粒マルテンサイトの低温焼戻し組織の利用が析出分散強化をも含めて最も有効な手段として考えられてくる。オーステナイトより焼入れられた鋼が無拡散変態により生成するマルテンサイト組織は、過飽和の C, N を規則格子的に固溶しており体心正方晶の軸比は大きく、変態歪みないし高密度の転位を内蔵して硬くかつやや脆いものである⁴⁾。しかし、適当な低温焼戻し処理によつて tetragonality の低下と微細せん移炭化物の析出分散する領域(炭素鋼では約 150°C)では強度の低下がなくかつかなりの靱性を保有するものが得られる。

現在カーボンマルテンサイト系を利用する低合金系の超強力鋼では約 $150 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ の抗張力レベルのものまでかなりの満足さをもつて利用されつつある。さらにこれと焼入直前の準安定域のオーステナイトの加工歪附与を組合せた手段(別稿、加工熱処理)を利用し、有効合金元素を増すことによつて、すでにかんりの靱性(例えば伸び率 $8 \sim 10\%$)を保有した状態で $300 \sim 330 \text{ kg/mm}^2$ の抗張力が現実を得られつつある。

一方、C など侵入型固溶元素を含まず析出強化を主体

としマルテンサイトの強度と靱性を利用した超強力鋼が新しい分野を開きつつある。すなわちマレーシング鋼を頂点とするグループであるが、これについては後章で詳説することとする。

2.5 超強力鋼の分類

単に鋼の化学成分と金属組織の点から超強力鋼を分類すると、その合金成分の点から、

(1) 低合金鋼, (2) 中合金鋼, (3) 高合金鋼の三種に大別することができ、また組織の点から、

a) 焼戻しマルテンサイト b) 特殊複炭化物による焼戻し強化組織 c) 低炭素マルテンサイトの時効硬化組織の三種類に大別され、大体において(1)(2)(3)がそれぞれ a) b) c) に対応する。

さらに具体的な名称を入れると、(1)は $C 0.25 \sim 0.45\%$ の低合金構造用鋼を改良した型であり、(2)は熱間工具鋼またはやや C 量を低めた高速度鋼に類する型のものである。(3)は PH ステンレス鋼を改良した型およびマレーシング鋼が代表するグループである。

以下このそれぞれについてその特質を述べるとともにとくに本鋼種の利用面において重要な強度を靱性の評価の問題点についても章を設けて触れたい。

3. 低合金系超強力鋼

3.1 概説

本超強力鋼はまず従来構造用強靱鋼として焼入焼戻し、ソルバイト状態を主として使用されてきたカーボンマルテンサイト系低合金鋼を、低温焼戻しによつて「焼戻しマルテンサイト」組織として用いることに始まる。その代表的なものが JIS-SNCM-8 に相当する AISI 4340 およびその改良型を中心とするグループである。第1表の最初の3鋼種はこの代表的なものの成分と機械的性質である⁵⁾。

米国において開発された 300M は Si を 1.6% まで上げて焼戻し第3段階の開始を遅らせ、いわゆる低温焼戻し脆性の発生を抑えて昇温特性と伸びを改良するとともに、若干の固溶体強化をも果している。V は細粒化による降伏点、切欠靱性の向上に役立つと思われる。

Hy-tuf は高靱性を目指して低炭素量としたもので、降伏点は充分でない。つぎの Super Hy-tuf 以下の3鋼種は Si を $2.3 \sim 2.4\%$ に高め Mo, V を補つて昇温強度を上げたもので、 10% の伸び率を保ちながら 220 kg/mm^2 の常温抗張力を得ることはこのグループとしての最大の性能と見られる。

4137 Co は低合金系としては珍らしく Co を利用したもので、その TTT 曲線⁶⁾より判断するとベイナイト域における挙動に改良がみられ、薄肉ものの焼入組織は 4340 に比して優れているとされ、後述の靱性破壊値が良好なためロケットモーターケースなどに用いられる。

ソ連規格の 37ChGNW2T 以下3種⁶⁾は W をもつて昇温強度の向上を計っており、つぎの欧州各規格は Ni, Mo を高めている。米の D6A はつぎの熱間工具鋼のグループに近ずいたものとみることが出来る。

HP-9-4 系のものは比較的高い Ni, Co を含むものである²⁾³⁾が、カーボンマルテンサイトの低温焼戻し組織の強度を用いる点は本項の範疇に入るものである。本鋼

第1表 低合金鋼系超強力鋼

	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% V	% Co	その他%	降伏強さ (0.2%) kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	絞り %
4340(AMS6415)	0.40	0.30	0.70	0.80	0.25	1.85				150	180	8	30
300-M(Tricent)	0.43	1.60	0.80	0.80	0.4	1.8	≥0.05			170	200	10	34
Hy-Tuf(AMS6418)	0.25	1.50	1.30		0.40	1.80				135	165	14	50
Super Hy-Tuf	0.40	2.3	1.3	1.4	0.35		0.20			169	202	10	35
Hi Super Hy-Tuf	0.47	2.4	1.3	1.1	0.42		0.25			180	228	10	24
Le Belle HT	0.43	2.25	1.35	1.35	0.4		0.3			180	220	10	30
UHS-260	0.35	1.50	1.25	1.25	0.35		0.20			160	190	11	40
4137Co	0.30	1.00	0.70	1.10	0.25		0.15	1.0		160	190	7	
37Ch GNW2T	0.37	0.2	1.3	1.5		1.4			0.15Ti・8W	167	200	9	41
43ChN2W3	0.43	0.2	0.4	1.5		2.3			2.9W	175	224	7	26
45ChN2SW2	0.45	1.05	0.4	1.3		2.3			2.0W	183	230	8	30
F-127(Sienr)	0.4	1.5	1.2	0.7	0.55	2.3				175	202	6	37
35NCD16	0.35	0.25	0.35	1.7	0.5	4.0							
40NCD18	0.4	0.3	0.35	1.6	0.5	4.6							
BACE165	0.42	0.3	0.5	1.2	1.0	1.7	0.3						
D6A	0.46	0.22	0.75	1.0	1.0	0.55				176	200	7.5	27
X-200	0.43	1.50	0.85	2.0	0.50		0.05			145	170	11	
HP 9-4-45	0.45	0.1	0.25	0.3	0.3	8.0	0.1	4.0		150	180		
HP 9-4-25	0.28	0.1	0.35	0.5	0.5	8.0	0.1	4.0		130	150		

はカーバイド生成元素を僅かしか含まず、もつばら Ni, Co により固溶体強化された焼戻しマルテンサイトの強靱性を評価しており、破壊靱性が優れていることが報告されている²⁾。

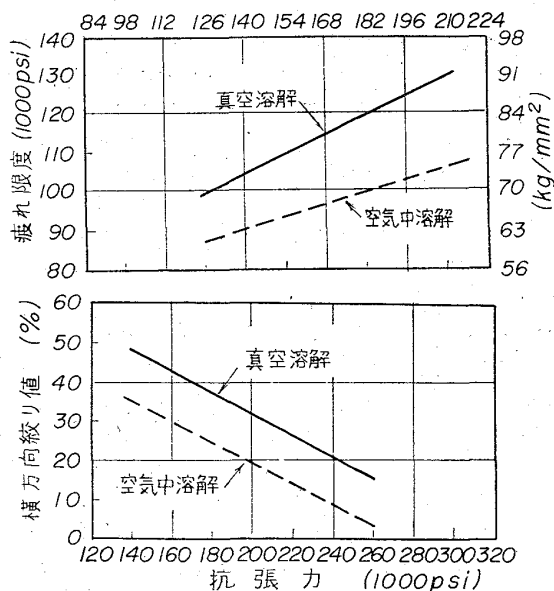
以上低合金鋼については従来も比較的良好に紹介されている事項が多い¹⁰⁾ので簡単に触れるにとどめる。

3.2 低合金鋼の特性と真空溶解

低合金超強力鋼の基本成分は 4340 など通常の強靱構造用鋼と似た程度のものである。初期には航空機の着陸装置部品¹¹⁾のような高信頼要求ではソルバイト組織の 120kg/mm² 位の強度で用いられた。今日ではこれを 190kg/mm² 級の抗張力の焼戻しマルテンサイト組織として実用に供せられる。この信頼度を高めた製造上の進歩は主として真空溶解（とくに真空アーク溶解）に帰するところが大きい。

第3図¹¹⁾は真空溶解による低合金系鋼の典型的な特性改善例を示す。異方性 (anisotropy) が軽減し、圧延に対して直角方向の靱性が向上信頼度を増すとともに、疲労強度が改善されて、疲れ限度 90kg/mm² レベルまでの可能性を示している。

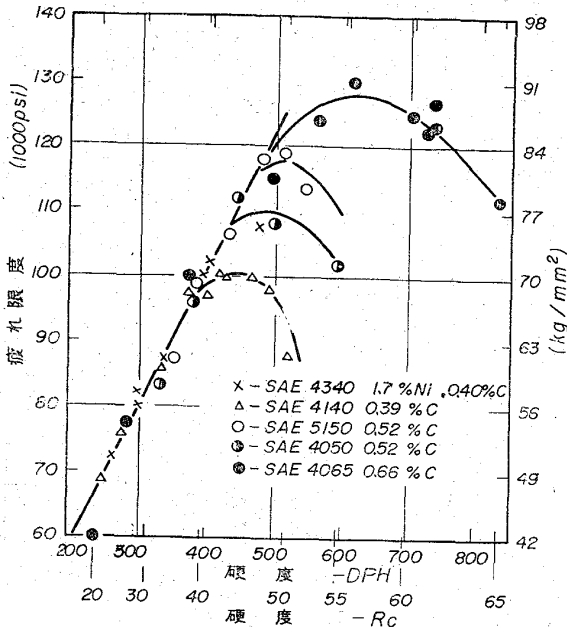
一般的に言つて、疲労強度(疲れ限度)に硬度、抗張力と比例して増大するが、材料の成分や製造プロセスに依存した最大値以上には達し得ない。真空アーク溶解による信頼度の改善は、組織の heterogeneity の減少、介在物の軽減が、材料の破壊核の発生と伝ばに著しく影響をおよぼす程度まで行なわれていることによるものである。熱処理および表面仕上げ処理などの技術的な改善とともに超強力レベルでの使用を可能としたもので



第3図 低合金鋼の真空溶解による特性改善

ある。

一般に靱性の評価に用いられる V-ノッチシャルピーによるせん移点の観察は超高レベルにおいてはあまり意味をもたなくなる。シャルピー値そのものの絶対値は何等かの目安として考えることができるが、破面は各温度を通じて擬劈開的破面(quasi-cleavage fracture¹¹⁾)で



第4図 各種低合金鋼の疲労強度の限界

あり、低レベルの高張力鋼の場合のようにシャープなせん移現象はみられない。上記の疲労試験においても、いわゆる S-N (応力-繰返数) 曲線の形状は一般に認められる疲れ耐久限度を明瞭に示さず、また低サイクルにおける高荷重による破壊特性 (いわゆる低サイクル疲労) などにも通常のものとは異なつた材質に対する敏感性が存在することは注意を要する。第4図は疲れ限度値と硬度を種々の炭素レベルのものについて比較対応を示したものである¹²⁾。

また強力鋼全体の問題としても、応力腐食、遅れ破壊¹³⁾などの特性が実用上の問題点として重要である。

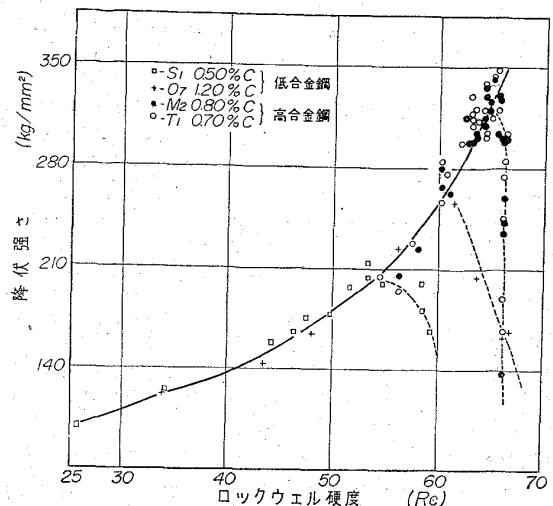
このような各種の多様性をもつた性能がsuperduty¹⁴⁾な鋼として要求されるために、低合金鋼としても製造上の品質管理はきわめて厳格なものでなければならない。

4. 熱間工具鋼系超強力鋼

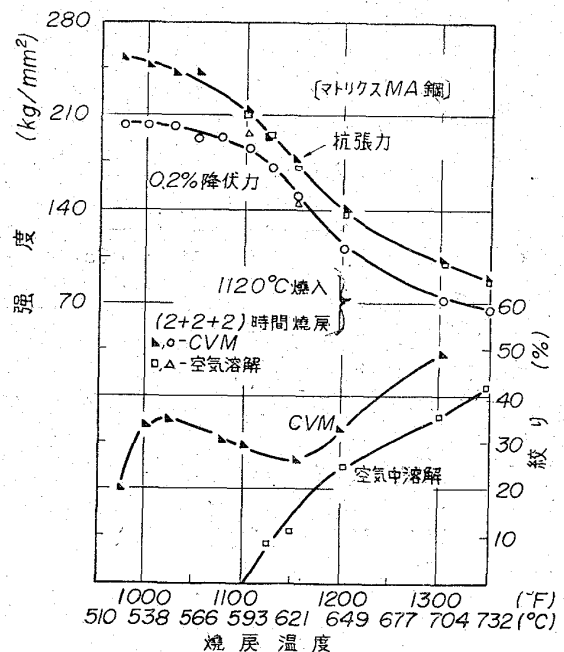
4.1 工具用合金鋼の強度

一般的に、焼戻しマルテンサイトの硬度ないし強度は前述のごとく炭素および合金元素を増すことによつて上昇するが、脆性を伴なわぬ機構によらなければ実用に向かない。焼入れた鋼の降伏点は、高硬度で不安定な破壊をするような状態では、第5図のごとく硬度とともに上昇しなくなる¹⁴⁾。低合金工具鋼 S₁ (中炭素)、O₇ (高炭素)のごとく最適の低温焼戻し硬度に相応した降伏点がそれぞれ最大値を示している。一方、高合金鋼では高速度鋼 T₁、M₂ に示すようにこれらの値は著しく高い。同様のことは他の材料にも認められる報告¹⁵⁾がある。

これらのことから工具鋼として用いられる系の合金鋼では、Cr, W, Mo, V などを含んだ二次硬化現象の著しい焼戻し処理を施す系統のものが高強度の、とくに昇温時の超強力構造用鋼としての用途に適するとされる。具体的な鋼種としては熱間ダイス鋼ないし高速度鋼であるが、後者の場合とくに炭素量を低めて複炭化物量を減じて靱性を保たせるようにしたものをVasco社ではマト



第5図 工具鋼系の硬度と降伏点の対応



第6図 真空アーク溶解の超強力鋼への効果

リクス鋼 (matrix steel)¹⁶⁾とも呼んでいる。これらはもちろん真空アーク炉溶解製などにより靱性を確保して使用に供される。

4.2 超強力鋼の種類

第2表は代表的な熱間工具鋼系鋼の成分と材力を示した。

基本成分は5%Cr系熱間ダイス鋼 AISI-H11 (JIS-SKD6相当)ないし H12(SKD61)で、他はこれを若干改良したものである。

引張強さとして200kg/mm²のレベルまで利用され、500°C前後までの昇温に耐える (昇温強度約150kg/mm²)¹⁷⁾。Mach 2.3を越えるジェット機体材料として有用である。MA鋼は高速度鋼のマトリクス鋼の一種で、焼戻し強度240kg/mm²を越すものとされる。これらの鋼はいずれも成分的にオースフォームに適しておりオースフォームによって70kg/mm²程度の強度上昇

第2表 熱間工具鋼系超強力鋼

	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%Ni	%V	降伏強さ (0.2%) kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸 び %	絞 り %
H11 (SKD6)	0.35	1.0		5.0	1.5		0.4	155 245(オース フォーム)	200 270(オース フォーム)	10 9(オース フォーム)	
H13 (SKD61)	0.35	1.0		5.0	1.5		1.0				
Vascojet 100	0.40	0.90	0.30	5.0	1.30		0.50	165	200	8	28
Potomac A	0.40	0.90	0.30	5.00	1.30		0.50				
Potomac M	0.40	1.0	0.30	5.0	1.0		1.0	160	205	12	37
Unimach 2	0.50	1.0	0.40	5.0	1.40	1.50	1.0				
Thelmold J	0.50	1.10	0.35	5.00	1.30	1.40	1.00				
56	0.40	1.0	0.55	3.25	2.5		0.35				
Halmo	0.35	0.72	0.28	5.16	5.14		0.66				
Vasco MA	0.55			(Cr, W, Mo, V)12%					(245)	(7)	

第3表 H11 および H13 熱間ダイス鋼の昇温時における引張性質

試 験 温 度 °C	抗 張 力 kg/mm ²	降伏強さ (0.2%) kg/mm ²	伸 び %	絞 り %	常温, 硬度 Rc	
					試験前	試験後
H11						
常温	184	151	10.0	35.8	50	50
150	172	139	10.1	36.1	50	50
260	163	137	9.8	34.5	50	50
345	161	134	10.0	35.2	50	50
430	154	131	11.4	38.7	50	50
480	146	117	12.2	38.9	50	50
540	127	98	11.0	35.4	50	50
595	100	74	12.8	46.2	50	47
650	60	44	18.9	66.6	50	41
H13						
480	156	—	9	37	52	—
540	144	—	11	43	52	—
595	122	—	15	49	52	—
650	83	—	22	59	52	—

が靱性、伸びの犠牲なしに達成できる¹⁸⁾点が将来の用途につながっているものといえよう。とくに後者においては300kg/mm²を越す降伏点が得られる点は注目に値する。

4.3 熱間ダイス鋼の熱処理組織と靱性

本鋼種の使用状態の組織は、合金元素を含んだカーボンマルテンサイトの焼戻しの進行によって、初期の析出セメント分散相が再固溶を伴いつつMo₂C, V₄C₃などの複炭化物を微細な形で析出する過程にある。この際二次硬度の上昇が見られ強度も最大を示すが、靱性については挙動が複雑である。シャルピー値については、Vasco社(U.S.A)のデータによれば第8図のごとく焼戻し硬化の最大点が靱性を失う。

また、他の研究によれば¹⁹⁾適温(1050°C辺)オーステナイト保持時間は永く均質化することが有効で、焼戻し温度については複炭化物の析出予備段階の低めの温度が有利とする第9図の結果を得ているが、一方衝撃破壊の塑性歪み量による評価によると短時間焼戻しでは硬度の低い程有利という報告もある²⁰⁾。

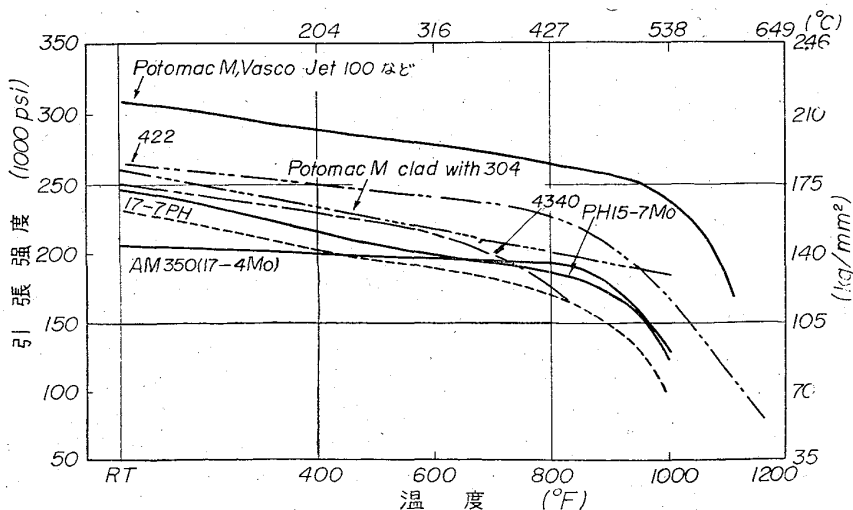
この種の鋼の靱性評価は前章に述べたと同様単に伸び率や絞り、衝撃値では不十分であり他に曲げ試験(Instrumented bend test)も利用されるが十分に実用上の破壊現象と対応しないので単なる目安として用いられる。

これに代つて破壊靱性値による評価法が深く研究されてきた。

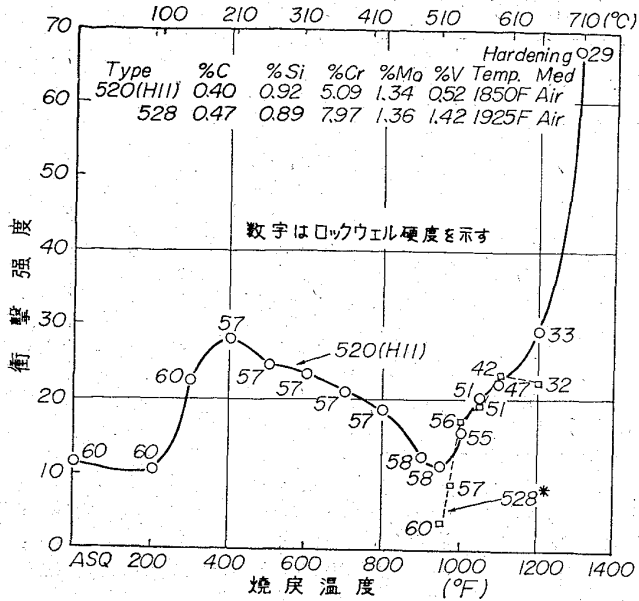
以上述べた各鋼種についての破壊靱性値測定結果の解釈は次章にまとめて解説する。

5. 破壊靱性
(Fracture Toughness)

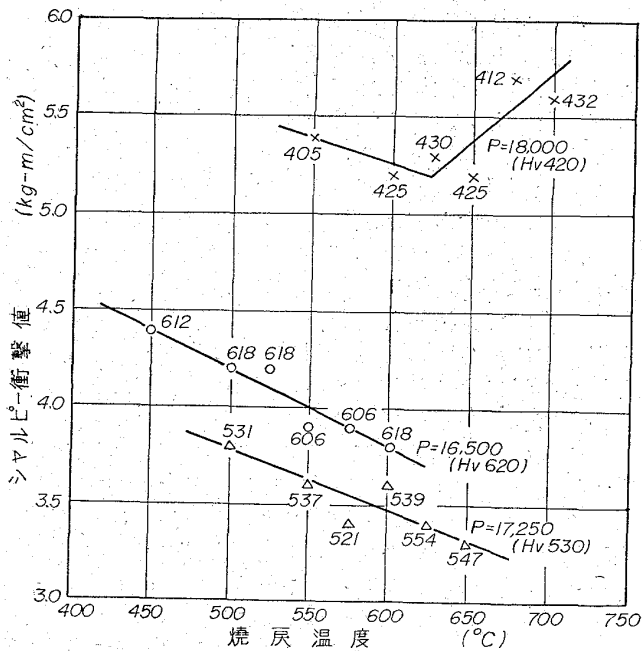
超強力鋼は一般の構造用鋼にくらべて、伸び、絞り、衝撃値が小さく、靱性の評価として、従来のこのような値によるのみでは不十分である。通常の材料試験では同程度の成績を示すものでも、200kg/mm²程度の高強度では実際の構造物に使用した場合に差があらわれてくる場合がある。また、降伏



第7図 各鋼種の昇温強度



第8図 H11鋼のVノッチ衝撃値と焼戻し温度
*(528)はH11よりC%の高い鋼種

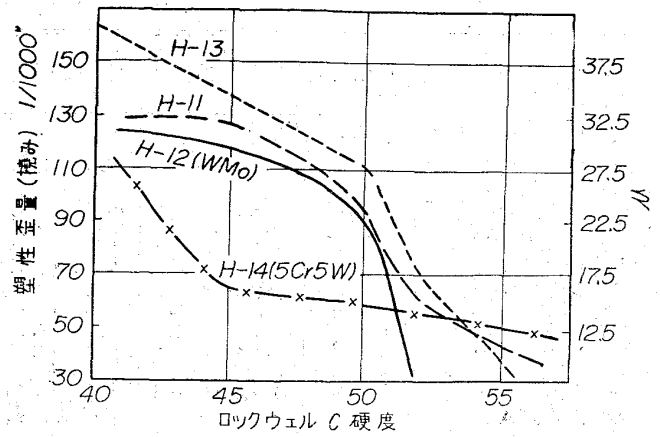


第9図 SKD6鋼の焼戻し温度と衝撃値の挙動
(各点の数值は Hv 硬さ, P: 焼戻しパラメーター)

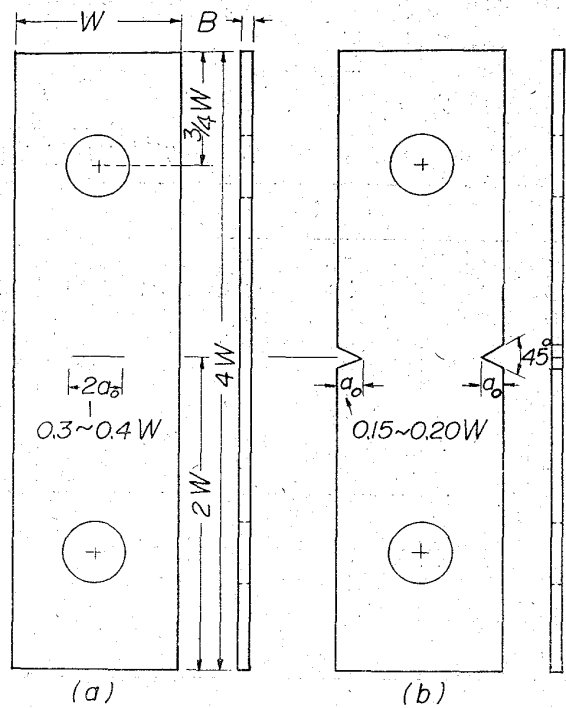
比が高いこのような材料では微小な欠陥の存在によつて破壊強度が著しく低下する場合もある。この場合破壊機構に関連した靱性を考慮する必要がある。

Irwin はクラック近傍の応力を弾性論的に解析し、これから stress intensity factor, K および strain energy release rate, G を導いた。そして非常に鋭い切欠をもつた試験片を引張つた場合、生ずる不安定破壊時の K または G の値 (これを K_c および G_c とあらわす) をもつて靱性のパラメータとすることができる。第11図のような板の切欠引張試験片の場合、 K_c は次式であらわされる¹¹⁾。

中央切欠試験片の場合



第10図 シャルピー衝撃試片の撓みと焼戻し硬度



第11図 中央切欠および側面切欠試験片

$$K_c = \sigma_1 \{W \tan \pi a_1 / W\}^{1/2}$$

$$a_1 = a + K_c^2 / 2\pi \sigma_1^2 Y_s$$

側面切欠試験片の場合

$$K_c = \sigma_1 W^{1/2} \{ \tan(\pi a_1 / W) + 0.1 \sin(2\pi a_1 / W) \}^{1/2}$$

ここに σ_1 : 不安定破壊開始時の応力

W : 試験片の幅

a : 不安定破壊開始時の亀裂長さの 1/2

σ_{ys} : 0.2%耐力

しかし、この K_c は試験片の厚さにより変化する。 K_c は板厚が増加するにつれて減少するが、板厚が無限大のときの K_c を K_{Ic} とあらわし、これを「平面歪破壊靱性」(plane strain fracture toughness) という。この K_{Ic} は与えられた温度や環境条件のものでは材料に固有な値と考えられるので、最近では K_{Ic} をもつて靱性のパラメータとすることが行なわれるようになってきた。なおこの K_{Ic} は試験片の大きさにくらべて塑性域が非常に小さければ、スロークラックの発生時の K_c とみなすこ

とができる。K_{IC} および K_C の測定には種々の工夫がみられ、試験片も第1図に示すものの他に各種考案されている^{1)~5)}。K_C の計算に必要な不安定破壊の開始時におけるスロークラックの測定にはインクをしみ込ませる方法¹⁾や高速度カメラによる方法²⁶⁾などがある。また K_{IC} の場合のスロークラックの発生に対しては compliance-gauge による方法⁷⁾が行なわれている。切欠の鋭さについては材料によつて異なるが、H-11 鋼では切欠半径は少くとも 6.3μm 以下が必要であるという報告²⁸⁾があり、信頼性のあるものとして疲労クラックが用いられている。

なお、K_C と G_C または K_{IC} と G_{IC} との間には次のような関係がある。

$$K_C^2 = EG_C$$

$$(1 + \nu^2) K_{IC}^2 = EG_{IC}$$

ここに E: ヤング率

ν: ポアソン比

K_{IC}, K_C, G_{IC}, G_C など実際の構造物の破壊への応用が可能であるという点に大きな価値があるが、理論上では前述の条件は Griffith-Orowan の条件と本質的に同じ劈開クラックの伝播のエネルギー条件であり、破壊の発生条件は考慮されていないことに留意すべきである。また破壊のメカニズムとしてスロークラックの伝播と不安定破壊の伝播の関係の解明もまだ不十分なので、実際面への応用への限界もある。しかし、破壊靱性は遅れ破壊、応力腐食などの問題と並んで超強力鋼において検討すべき重要な特性の一つであり、現在の破壊靱性に関する種々の欠点の改善は今後の発展にまちたい。

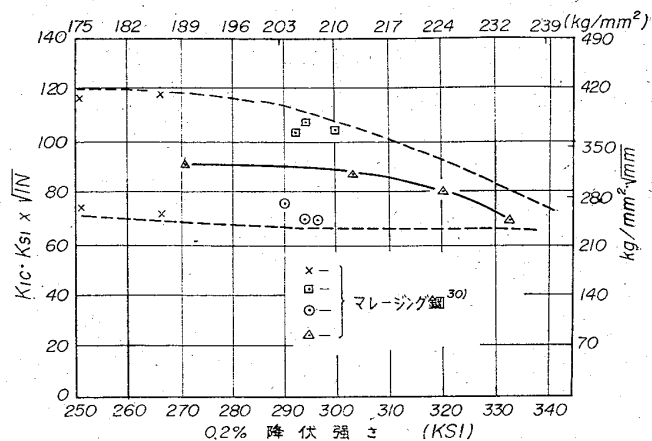
5.1 代表的な鋼種の破壊靱性

破壊靱性の測定に関しては、安定した再現性のある試験方法にはまだ難点があり、測定誤差が大きい。また破壊が組織敏感性であることも測定値のバラツキを大きくしている。従つて多少の誤差はあるが、今まで文献にみられる代表的な鋼種の室温における破壊靱性の一例をま

第4表 代表的な鋼種の室温における破壊靱性

鋼 種	状 態	0.2% 耐力 kg/mm ²	抗 張 力 kg/mm ²	K _{IC} kg/mm ² · √mm	K _C kg/mm ² · √mm	文 献
AISI 4340 //	219°C 焼もどし	143	—		723	21
	200°C //	158	210		546	29
300M // // //	316°C 焼もどし	175	208	140		25
	538°C //	149	170	210		25
	260°C //	172	211		418*	31
	457°C //	145	176		418*	31
H-11 // H-11 類似 // //	550°C 焼もどし	163	211		200*	31
	588°C //	152	176		431*	31
	482°C //	162	226		114	28
	538°C //	157	219		115	28
	580°C //	150	184		251	28
18Ni マレージング鋼 // // // // //	482°C 3hr 時効	226.5	228.0	282		30
	427°C 3hr //	213.8	217.2	310		30
	399°C 3hr //	189.7	190.7	325		30
	482°C 2hr //	187.7	190.5	450		24
	482°C 9hr //	199.0	204.9	337		24

(注) *: 図より計算



第12図 18%Ni マレージング鋼板の K_{IC} 値と降伏強さ

とめて示すと第4表のようになる。18 Ni マレージング鋼の K_{IC} は特に高強度側で良好である。

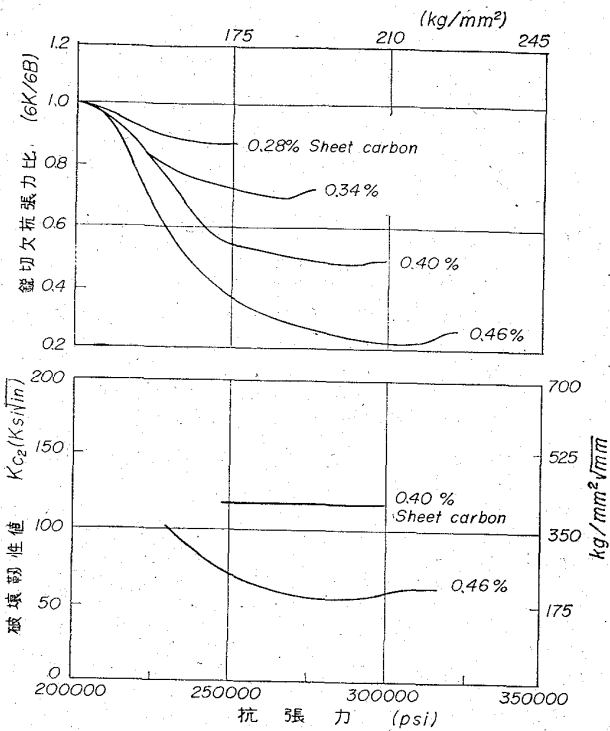
また第12図に示されるように同鋼の K_{IC} は 0.2% 耐力が約 175~225kg/mm² の範囲では同程度の値を示す³⁰⁾。

5.2 C 含有量

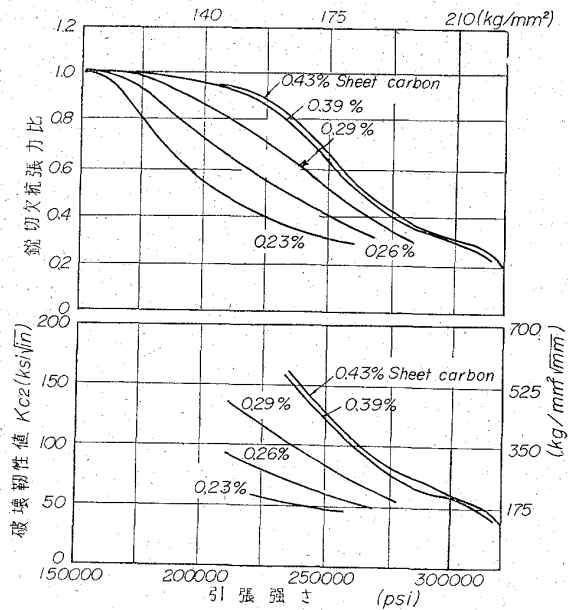
K_C 値におよぼすC量の影響は鋼種によつて異なるという報告³¹⁾がある。すなわち第13図および第14図はそれぞれ 300M および H-11鋼における C 量の影響を示したもので、300M ではC量が多いほど同一強度水準における K_C は低下するが、H-11 では反対に K_C は増加する。Cは K_C に対していつも有害であるとはかぎらず、Cが有害であるかどうかは炭化物反応などの組織形態学的な関係があるものと考えられる。

5.3 熱処理

熱処理による機械的性質の変化に伴い、破壊靱性も変化するが、その変化は組織に著しく鋭感である。第15図は市販のものおよび消耗電極真空アーク溶解した AISI 4340 鋼の焼もどし温度と G_{IC} の関係を示したもので、

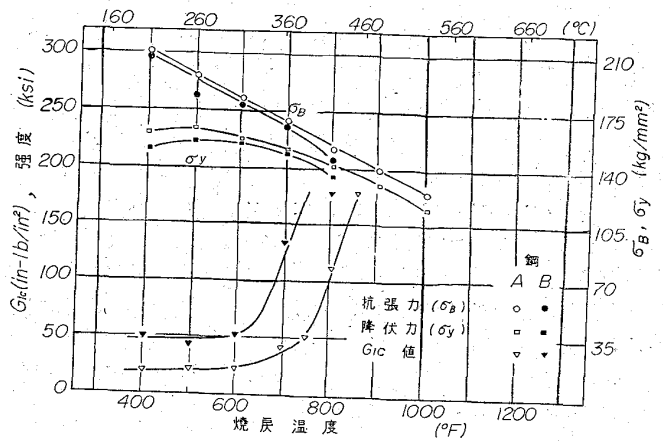


第13図 空气中溶解300M材 1.5 mm 板の切欠靱性と破壊靱性値

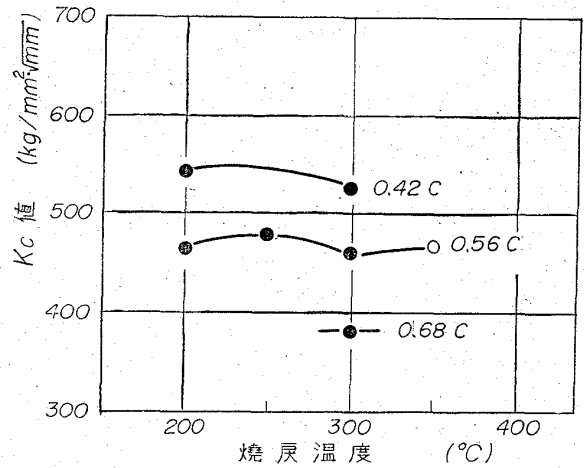


第14図 鋭切欠の引張強さ比と破壊靱性 (鋼: 空気溶解 H11 各種炭素量)

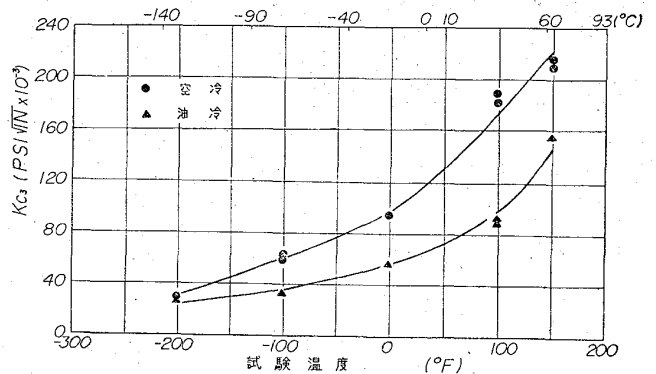
強度は焼もどし温度が高くなるにつれて徐々に低下するが、 G_{IC} はある焼もどし温度から急激に上昇する。この温度以下では G_{IC} は概略一定の値を保っている。この急激に G_{IC} が改善される温度は組織上に重要な変化が生じる温度に対応している。すなわち、この温度では結晶粒界の脆い炭化物層がなくなり、炭化物が球状化し、また再結晶により格子欠陥が減少している。なお、合金元素を添加して焼もどし抵抗を高めても破壊靱性はたいして改善されない³²⁾。



第15図 面歪破壊靱性と焼戻強度との関係 (A: 4340鋼, B: 4340真空アーク溶解)



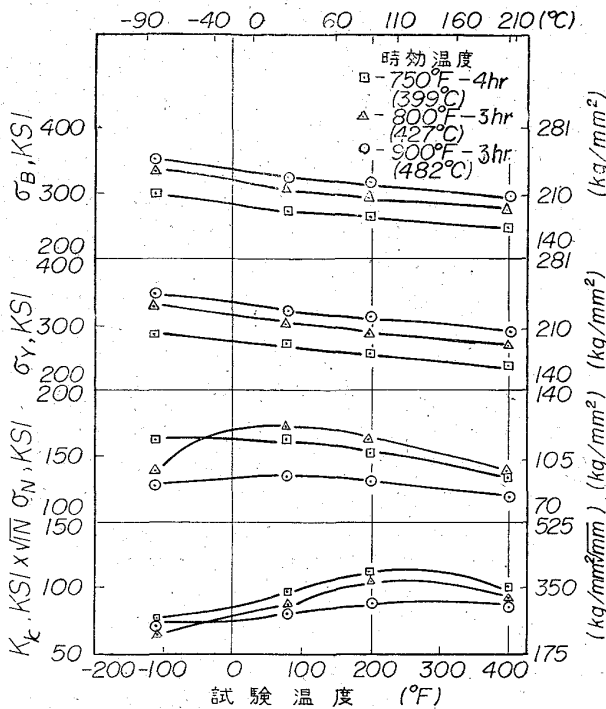
第16図 Ni-Cr-Mo鋼の K_C 値におよぼす焼もどし温度とC量の影響(焼もどし時間 1hr)



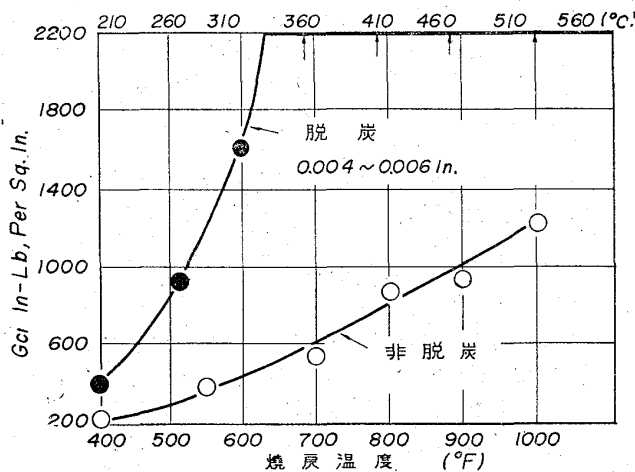
第17図 臨界破壊靱性値 K_{C3} への焼入剤の影響

AISI 4340 鋼においては第16図に示されるように 300 °C 焼もどしの場合 K_C は低下し、やはり 500 °F 脆性を示す²⁹⁾。また、H-11 鋼については焼入れが、空気焼入れと油焼入れの場合には空気焼入れのほうが良好な破壊靱性を示すと報告されている³³⁾。第17図にこれを示す。

18Ni マレージング鋼では熱処理による破壊靱性の急激な変化はなく、第18図に示されるように時効が進行して強度が上昇すると K_{IC} は低下する³⁰⁾。



第18図 引張, 切欠引張, 破壊靱性の温度との関係



第19図 脱炭鋼の破壊靱性向上

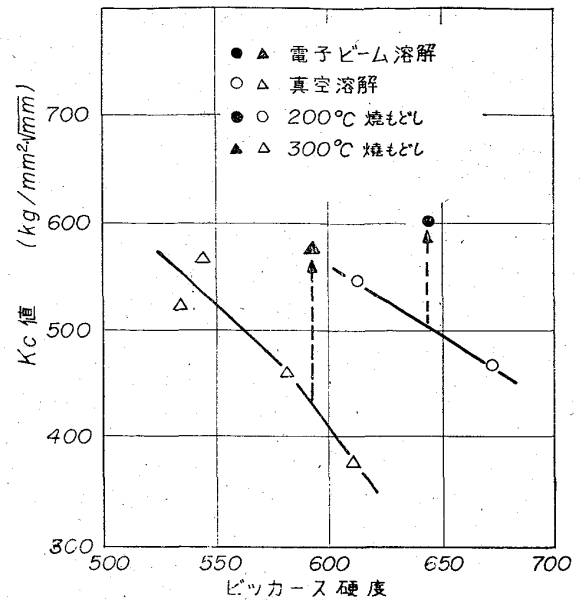
5.4 脱炭

圧力容器などにおいては表面を僅かに脱炭させることによつて破壊靱性が向上する³⁴⁾³⁵⁾。すなわち、第19図のように表面を僅かに脱炭させたものの G_c は脱炭していないものにくらべて大きい。特に高温度側で靱性の改善は著しい。なお脱炭は完全脱炭するとかえつて靱性は低下するから注意を要する。脱炭による靱性の向上は主として有害な表面欠陥を緩和することによるものと思われる。

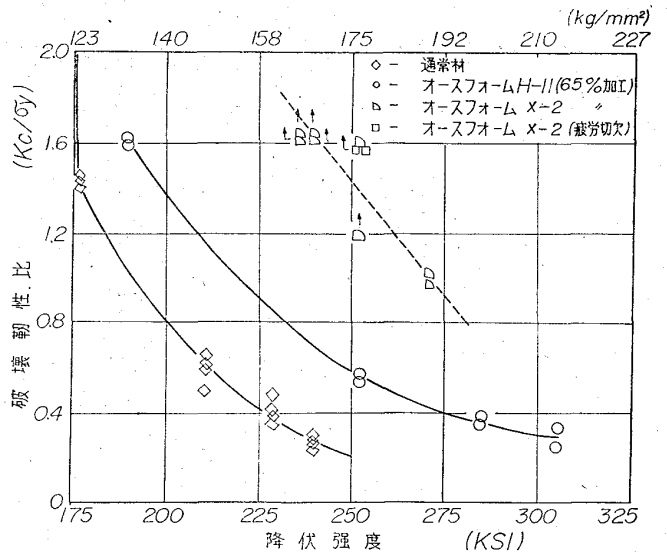
このような表面処理による破壊靱性の向上は実用上考慮すべき問題であろう。

5.5 溶解条件

破壊靱性は溶解方法によつても向上する²⁹⁾。第20図は電子ビーム溶解 (10^{-5} mmHg) したものと高周波真空溶解した Ni-Cr-Mo 鋼の K_c 値を比較したもので、電子ビーム溶解によりガス含有量および非金属介在物が減少



第20図 Ni-Cr-Mo 鋼の K_c 値におよぼす電子ビーム溶解の影響



第21図 H11鋼およびX2(0.3%)鋼の破壊靱性値とオースフォームの効果

し破壊靱性は改善されている。

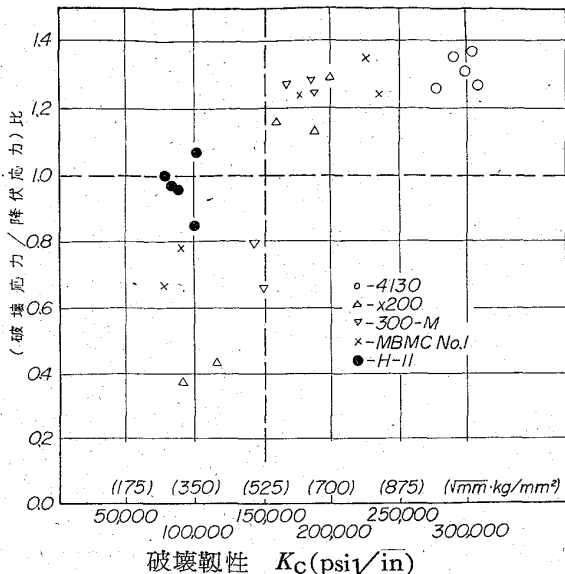
5.6 加工熱処理

オースフォームは靱性をあまり損わないで強度を増加させる方法として知られているが、破壊靱性もオースフォームによつて向上する。第21図は H-11 鋼と H-11 鋼の C を 0.23% に低くした鋼について 65% オースフォームをおこない、強度と K_c の関係をみたもので、H-11 鋼の K_c はオースフォームすることによつて増加し、また C 量を減少させれば、さらに高い K_c が得られることがわかる³⁶⁾。

ただし、オースフォーミングの場合は材料に方向性が強いことが考えられるので注意が必要である。

5.7 K_c 値と破壊強度

構造物にかかる応力がわかれば、材料中の欠陥がある



第22図 モデル圧力容器の破壊応力比と破壊靱性値の対応

程度推定することによつて K_C 値は実際に適用することが可能である。第22図は圧力容器のモデルについて、材料の K_C と破壊応力の関係を示したもので、 K_C と破壊応力との間に関係があることが実際的にも示されている³⁷⁾。

5.8 ミクロ組織と破壊靱性値

熱処理と関連して、サブミクロ組織に関し破壊靱性値を調査した研究もかなりある³²⁾³⁸⁾。4340 および H11 についての透過電顕による観察結果によると、4340 の場合は焼戻しマルテンサイトのせん移炭化物が再溶解し新たにセメンタイトの析出する際の核に転位が関与し、同様に H11 ではセメンタイト $\rightarrow M_2C \rightarrow M_6C$; $M_{23}C_6$ へのせん移と転位の相互作用を破壊靱性の低下と結びつけて考えている³⁸⁾。

6. マレージング鋼

6.1 マレージング鋼の今日まで

マレージング鋼は the International Nickel Company (INCO) の Clarence Bieber が考えついたものである。最初彼は Fe-Ni-Al 系合金が驚くべき強度をもっているのに注目し、1958年極低炭素の Fe-Ni 系マルテンサイトが簡単な熱処理で 170kg/mm^2 の降伏強度をだすことを実証した。

ここにマルエージ (mar-aging) とはオーステナイトからマルテンサイトに変態させ、引続き時効によつてマルテンサイト地に析出硬化をさせる処理のことであつた。その後簡単な組成の Fe-Ni-Ti-Al 合金をつくつたが、これは大変腐食に弱く使いものにならなかつた。そこで他の種類のマレージング鋼をさがす研究が進み、1960年 Ti や Nb を含む 20~25%Ni マレージング鋼と 18%Ni-Co-Mo 系マレージング鋼が発見された。これらは体心立方晶系の粘靱なマルテンサイトを母相とし 200kg/mm^2 前後の強度で高い靱性を示す。

現在ではマレージング鋼というと、INCO社で開発された 18%Ni, 20%Ni, 25%Ni の代表3種のマレー

ジング鋼のことを一般に指している。

しかし最近では PH ステンレス鋼にマレージング鋼の特色をとり入れた maraging stainless steel と呼ばれるべきものも発表されている。AM367 (成分: 14Cr-3.5Ni-15.5Co-2.0Mo-0.5Ti-0.03C) や AM362 (成分: 15Cr-6Ni-0.75Ti-0.03C) がそれである。これは Ni の代りに Cr を一部おきないマルエージさせたマレージング鋼とも考えられ、例えば、AM 367 は抗張力 160kg/mm^2 (伸び14%) のものである。

AM 367 は Co と Mo を中心に Ti も加えて析出硬化をねらつたもので、また Si, Mn を低くして靱性向上をはかっている。C も 0.03% と低く Ni を主体としたマレージング鋼と同じくらいである。また 18%Ni マレージング鋼よりも高温強度の大きいものとして CoMo 系の時効硬化を主体とした 12Cr-4Ni-12Co-5Mo という鋼種も発表されている³⁹⁾。

この種の鋼種はこんど発展するものと思われる。

6.2 マレージング鋼3種の代表的組成と特徴

INCO で開発されたマレージング鋼の代表的組成を第5表に示す。

第5表 マレージング鋼の代表成分

鋼種	18%Ni	20%Ni	25%Ni
元素 (%)			
Ni	17~19	18~20	25~26
Ti	0.3~0.7	1.3~1.6	1.3~1.6
Al	0.05~0.15	0.15~0.35	0.15~0.35
Co	7~8.5	—	—
Mo	4.6~5.1	—	—
Nb	—	0.3~0.6	0.3~0.6

C<0.03 Mn+Si<0.20 P<0.01

6.2.1 18%Niマレージング鋼

マレージング鋼の中では最も広く使われており高価ではあるが強靱鋼として優れた特長をもっている。

主として Co と Mo の相互作用で時効硬化しこれらの量に比例して強度は上昇する。溶接性、機械加工性は良好とされる。Ms 点は $150\sim 200^\circ\text{C}$ である。

6.2.2 20%Ni マレージング鋼

18%Ni マレージング鋼と異なつて Co, Mo を含んでおらず主に Ti, Nb によつて時効硬化する。したがつて靱性はやや劣るとされているが、加工硬化性は低い。他の機械的性質は 18%Ni マレージング鋼とほぼ似たものである。なお Ms 点は 230°C である。

6.2.3 25%Ni マレージング鋼

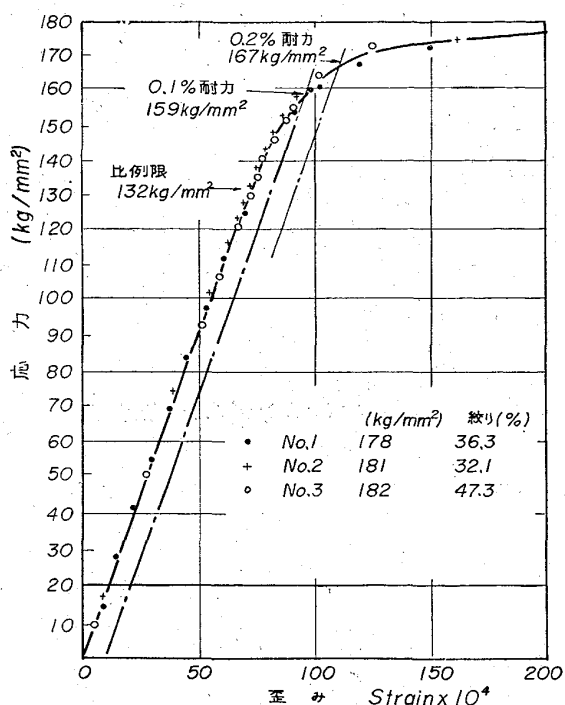
Ms 点が低い (70°C) ので焼鈍ではマルテンサイト+残留オーステナイト組織となつている。したがつて比較的軟らかく (Rc 10~15), 成型加工がしやすい。

時効処理前にオースエージングの調質処理 ($650\sim 750^\circ\text{C}$) を施して Ms 点をあげ完全にマルテンサイト変態をさせておく必要があるし、サブゼロ処理時効も硬度を得るためには有効である。

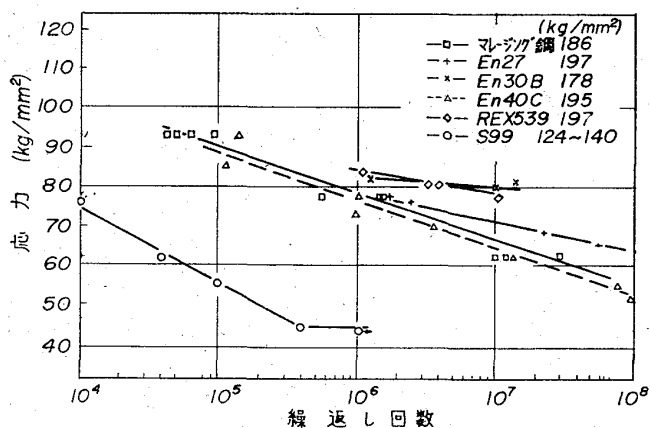
6.3 マレージング鋼の諸性質

6.3.1 マレージング鋼の応力-歪曲線

18%Ni マレージング鋼の応力-歪曲線を第23図に示す⁴⁰⁾。比例限が高く降伏点も抗張力に近い特異な姿勢を



第23図 マレージング鋼の応力-歪み線図



第24図 18%Niマレージング鋼と他鋼種の疲労強度

示す。一見冷間加工をしたものごとくであるが、伸び絞りとも大であるから、降伏後の水平部分および低下部が長く続く形となる。

6.3.2 疲労試験

18% Ni マレージング鋼と他の鋼種との疲労強度を比較した結果を第24図に示す⁴⁰⁾。これによると、マレージング鋼の曲線の勾配は 3%Cr-Mo 鋼(En40C) に比べてほぼ平行かあるいは少し高い位である。

しかし、低サイクル、高応力のもとでは優れた性能を示すとされており、飛行機の着陸用脚(ギア)などに用いられる。

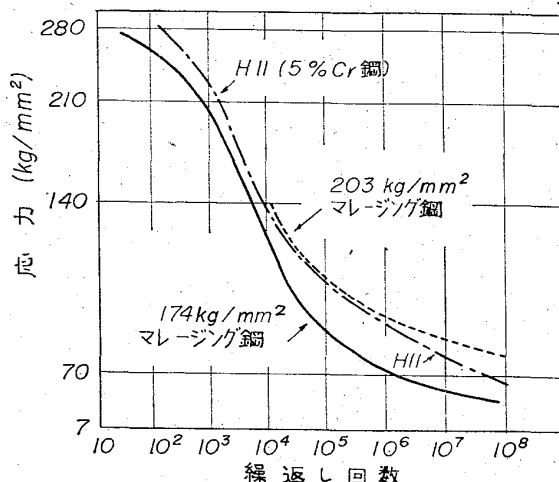
また、18% Ni マレージング鋼と H-11 鋼との疲労強度(S-N曲線)を比較した一例を第25図に示す⁴¹⁾。

6.3.3 溶接性

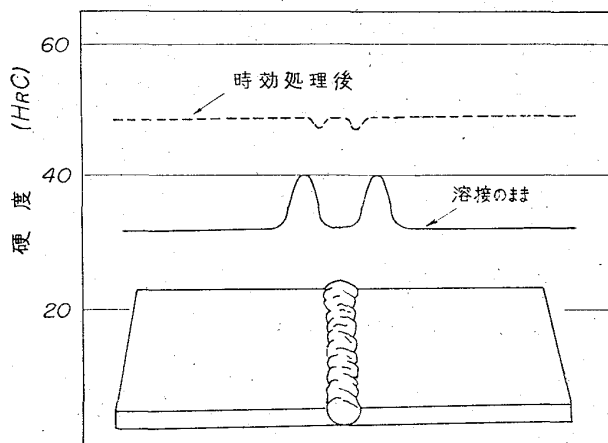
溶接性がよいので予熱、調質冷却は不要である。

焼鈍状態での溶接の結果を第26図に示す⁴¹⁾。

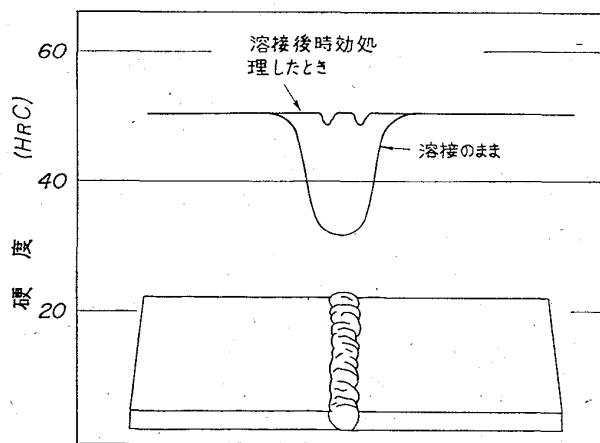
溶接のままでは、一部時効をおこして高い硬度を示す



第25図 マレージング鋼と H-11 鋼のS-N曲線



第26図 溶体化処理後溶接し、さらに時効処理したときの硬度



第27図 時効処理後溶接し、さらに時効したときの硬度

部分がであるが、時効処理によつて一様の硬度となる。しかし、650°C以上の熱影響部では多少のマルテンサイトの分解があり、そこでは Ni に富んだ残留オーステナイトが安定化し、少量のフェライトが生成されるため、その後の時効処理がきかなくていくらか硬度がおちている。

時効処理後の溶接の結果を第27図に示す。

815°C以上の領域ではオーステナイト化がおこるが、これが大変迅速なため十分な量のオーステナイトの可塑性領域をつくり、溶接後の冷却中の応力による割れを防ぐことができる。また溶接中に溶接金属や熱影響部は十分オーステナイト化してしまい、冷却によつてマルテンサイトが再び形成されるので時効処理を施すと強度は回復する。しかし、この場合も 650°C以上の熱影響部分の硬度低下は生ずる。

溶接は MIG 溶接または TIG 溶接を用いる。MIG 溶接の溶加材ワイヤーは 18%Ni マレージング鋼(Fe-18Ni-8Co-4.5Mo-0.5Ti-0.2Al C<0.03)を用いる。

MIG溶接の溶着鋼の機械的性質は第6表に示す⁴¹⁾。

6.3.4 耐食性

海岸と工場内の大気中および海水中での耐食性について18%マレージング鋼と 4340 鋼とを比較したものを第

第6表 MIG溶接の溶着鋼の機械的性質 (18%Niマレージング鋼, 厚さ1.3cmの板)

	溶接のまま	時効処理(480°C, 3hr) 後
0.2%耐力 (kg/mm ²)	85	152
抗張力 (kg/mm ²)	103	163
伸び (%)	5	7
絞り (%)	40	30
切欠強度/抗張力 HRC	—	1.2
シャルピー衝撃値 (kg-m)	32-42	49-51
	5.4(室温)	2.1(室温), 1.7(-196°C)

第7表 各種雰囲気中での腐食率 (試験日数92日間)

	18%Ni マレー ジ ン グ 鋼 (Y.S.181kg/mm ²)	4340鋼 (Y.S.166kg/mm ²)
海岸大気中 (上空24m) Kure Beach	16	58
海岸大気中 (上空240m) Kure Beach	10	41
工場内大気中 Bayonne	29	69
海水中	76	78

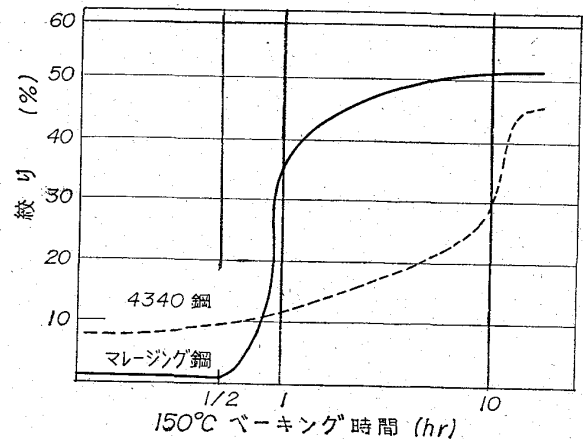
腐食率 mm/year × 10³

第8表 目に見えるほどの割れが発生するまでの日数

鋼種 \ 試験応力 kg/mm ²	138 174 206 U-曲げ試験				138 174 206 U-曲げ試験			
	142kg/mm ²	181	194	210	142kg/mm ²	181	194	210
マシ レン 1 グ 鋼	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*
	OK	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*
	OK	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*
	OK	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*	OK*
4340鋼 ¹⁾	14	14	—	14	7	1	—	2

(注) 1) 降伏強度 166kg/mm²

* は 8 カ月後に目にみえないほどの微少割れがあったことを示す。



第28図 バーキング(加熱)時間と延性の回復 7表に示す⁴¹⁾。

18% Ni マレージング鋼を 4340 鋼の大気中の応力腐食割れ試験の結果を第8表に示す⁴¹⁾。

水素脆性についてはマレージング鋼は他の体心立正方晶の高張力鋼と同様に敏感である。しかし、実験によれば 4340 鋼よりははるかに耐水素脆性がある。さらにマレージング鋼の場合は 150°C で加熱(baking)すると延性の回復が早い⁴¹⁾(第28図)。

6.3.5 機械的性質

(1) マレージング鋼のおもな機械的性質

18%Ni, 20%Ni, 25%Ni マレージング鋼の代表的機械的性質を第9表に示す。溶体化処理後の性質は極めて粘靱である。時効後耐力の著しい増加と伸びの低下がみられるが適度の靱性(絞り値)が保たれている。

時効時間と温度の機械的性質におよぼす影響については、18%Ni マレージング鋼(18.5Ni-7Co-5Mo-0.4Ti)について、これらが抗張力および降伏点(0.2%耐力)切欠強度におよぼす影響を第29図に示す⁴²⁾。

(2) 高温機械的性質

18%Ni マレージング鋼の室温より 600°Cまでの機械的性質を第30図に示す⁴²⁾。図は真空溶解による絞り値の向上をも示している。

(3) バネ特性

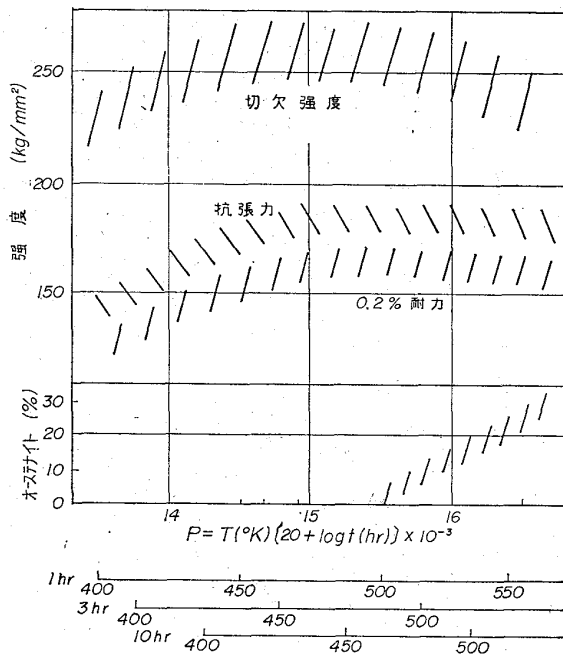
18%Ni, 15%Ni マレージング鋼の常温および高温におけるバネ特性についての実験結果⁴³⁾によると次のような性質が見いだされている。a) 温度を低くして長時間時効した方が特性がよい。b) 横弾性係数は試験温度が高いと低下する。c) 500°C以上の試験温度では比例限度が急におちる。d) 時効前の冷間加工の効果はあまり

第9表 マレージング鋼の主な機械的性質

	18%Ni		20%Ni		25%Ni	
	溶体化処理後	時効後	溶体化処理後	時効後	溶体化処理後	時効後
0.2% 耐力 (kg/mm ²)	70	168~188	81	173~180	28	172~185
抗 張 力 (kg/mm ²)	98	175~193	107	179~185	92	182~200
伸 び (%)	17	10~12	20	10~13	30	10~15
絞 り (%)	75	48~58	65	45~60	72	40~60
切 欠 強 度 (kg/mm ²)	—	260~270	—	255~259	—	180~250
硬 度 (H _{RC})	28~31	50~52	27~33	50~52	10~15	48~52

第10表 結晶粒度と伸び、絞りの関係

結晶粒度 (No.)	2	2-3	3-4	4-5	5-7
伸 び (%)	0	4.4	6.3	6.9	6.3
絞 り (%)	19.6	29.9	31.5	35.8	40.3



第29図 18 Ni マレージング鋼の時効時間と温度の機械的性質におよぼす影響

期待できない。

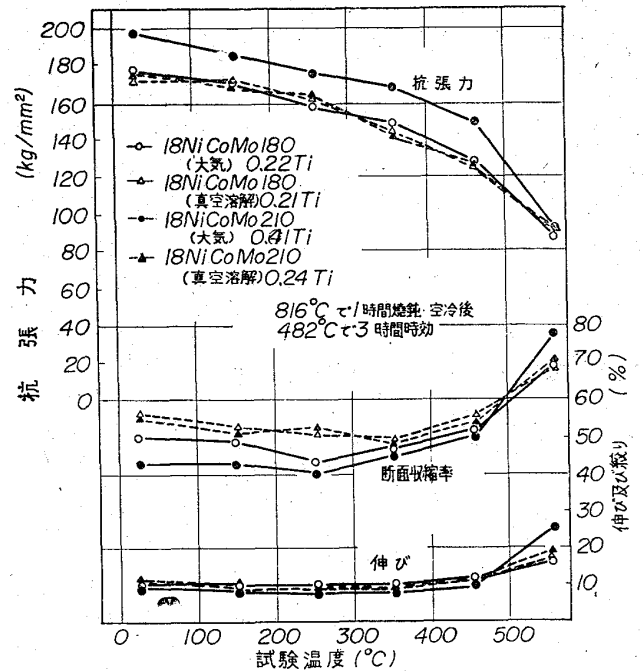
(4) 結晶粒度の影響

軟鋼などと異なつて、結晶粒度は抗張力や降伏強度にはほとんど影響をおよぼさない。しかし、著しい粗粒は伸びにはかなり影響するデータもある⁴⁵⁾(第10表)

(5) 時効前の冷間加工の強度におよぼす影響

溶体化処理後に冷間加工すると、時効後の強度は上昇するが加工後 50% をピークとしてそれ以上の加工度ではかえつて強度はさがっている (第31図)。また、冷間加工によつて時効中最大の強度に達するまでの時間と温度をわずかにへらすという結果もでている⁴⁵⁾。

さらにこの冷間加工はマレージング鋼の動的弾性率 (dynamic modulus) にも影響をおよぼす⁴⁵⁾ 弾性率は冷間加工と熱処理のサイクルによつても変わるが試料の方位によつても異なつてくる⁴⁵⁾(第32図)。



第30図 18% Ni マレージング鋼の高温機械的性質

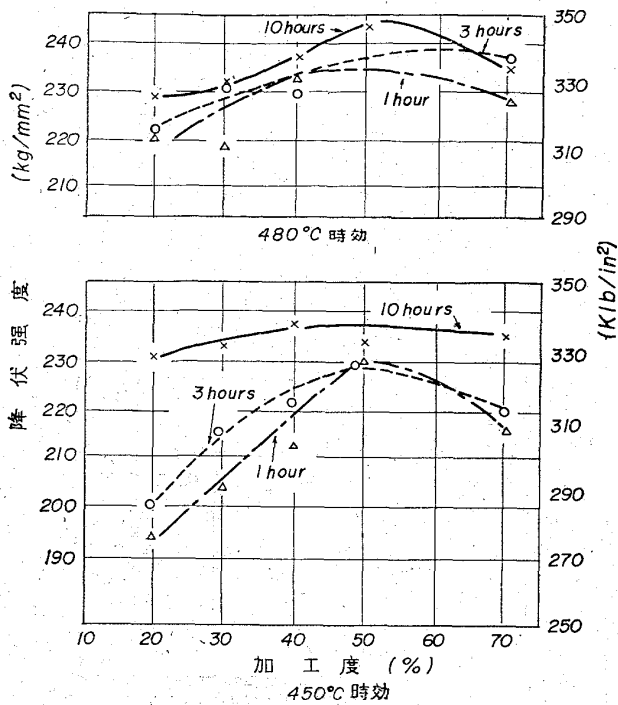
(6) 切欠靱性

マレージング鋼の高強度における切欠靱性が高いことは第11図、第33図でもよくわかる⁴¹⁾。第34図をみると、マレージング鋼は 4340 鋼にくらべてとくに引張強度 140kg/mm² 以上の領域で、切欠靱性がすぐれているということがわかる。また、マレージング鋼は延性から脆性へのはつきりした転移を示すことがなく、温度が下ると -260°C にいたるまで徐々に靱性はおちていく⁴¹⁾ (第11表)。

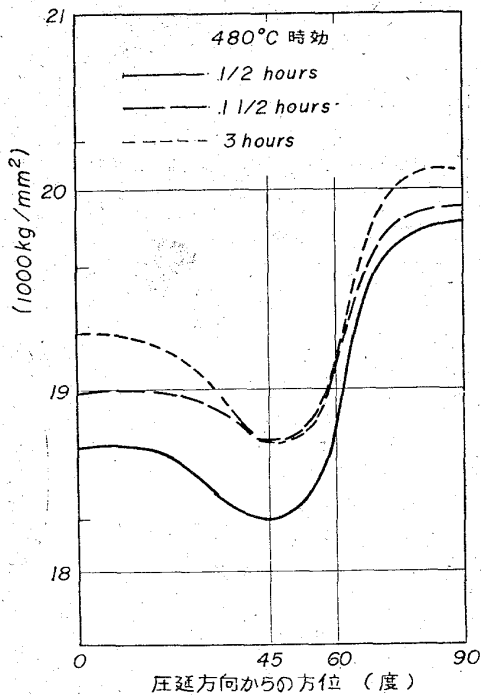
6.4 マレージング鋼におけるマルテンサイト変態の特徴

高 Ni 鋼のマルテンサイトが拡散なしのせん断機構によつて生成される点は他と変わらない。しかし、マルテンサイト反応が冷却速度に鈍感で、またオーステナイト、炭化物相等の分配に支配される高温での拡散がないので急激な冷却が不要で、また低炭素のため脱炭性も問題にならない。変態は断熱的恒温的に進行することが可能である。

炭素を極少量 (<0.03%) におさえているのでマルテンサイトの硬度は比較的 low (Rc C-25)、靱性に富んでいる。つまりマルテンサイト構造の tetragonality が低く (c/a=1.001) ほとんど体心立方晶のフェライトと似



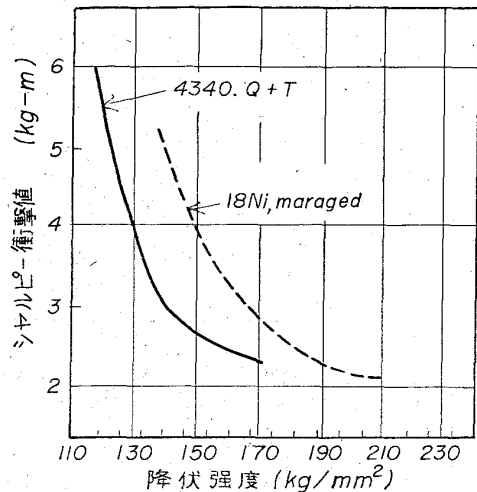
第31図 18%Ni マレージング鋼の時効におよぼす冷間加工の影響



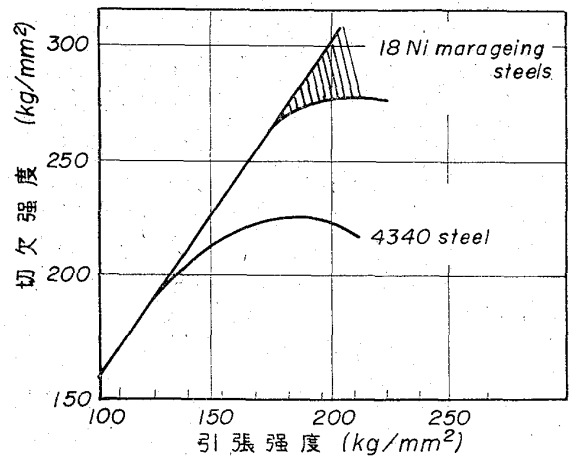
第32図 マレージング鋼の動的弾性率と方位

る。マレージング鋼の焼入組織の透過電子顕微鏡観察によると高密度の可動転位をもつたうすいマルテンサイト板がみられ、これと tetragonality の低さが伸びを保つのに寄与するものと思われる。

Fe-20%Ni(C=0.003%)合金のマルテンサイトの組織を写真1に示す⁴⁸⁾。もちろんこのマルテンサイトを加熱した場合は、Cを過飽和に固溶した体心立方晶のマルテンサイトの場合と異なり、炭化物を析出する焼戻しの現象は示さないで、主として金属間化合物による析出硬化



第33図 18% Ni マレージング鋼と4340鋼とのシャルピー値



第34図 18% Ni マレージング鋼と 4340鋼の切欠強度

第11表 18%Niマレージング鋼のシャルピー衝撃値の温度の影響

試験温度 (°C)	シャルピー衝撃値 kg-m	
	No. 1 (降伏強度170kg/mm ²)	No. 2 (降伏強度206kg/mm ²)
595	7.7	6.1
480	4.7	3.3
315	4.8	3.9
150	4.8	4.1
20	2.8~3.2	2.4
-75	2.5~2.9	2.1
-195	1.8~2.8	1.5
-250	2.2	—

時効が利用される。

第35図は JONES らによつてえられた Fe-Ni 合金の変態図である。この図をみると冷却と加熱では変態にヒステリシス領域があり、したがつてマルテンサイトを加熱した場合、この域ではオーステナイトへの逆変態をおさえてマルテンサイト中の時効が可能ながわかる。

6.5 時効処理 (マルエージ処理)

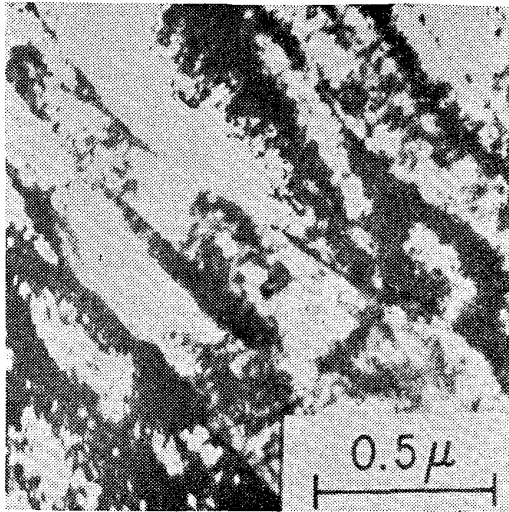
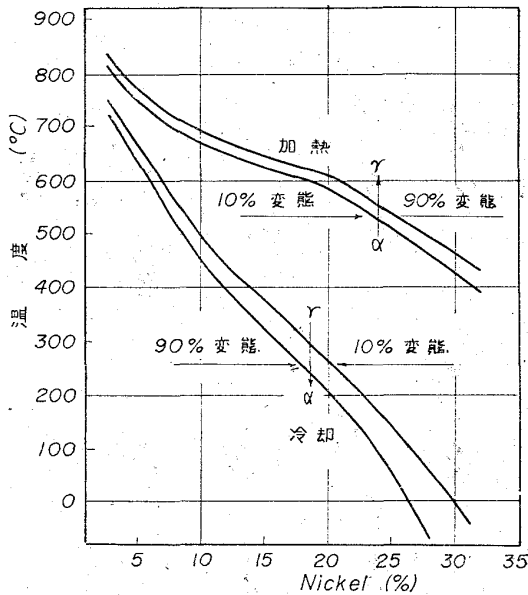


写真1 Fe-20Ni合金の焼入れマルテンサイトの組織

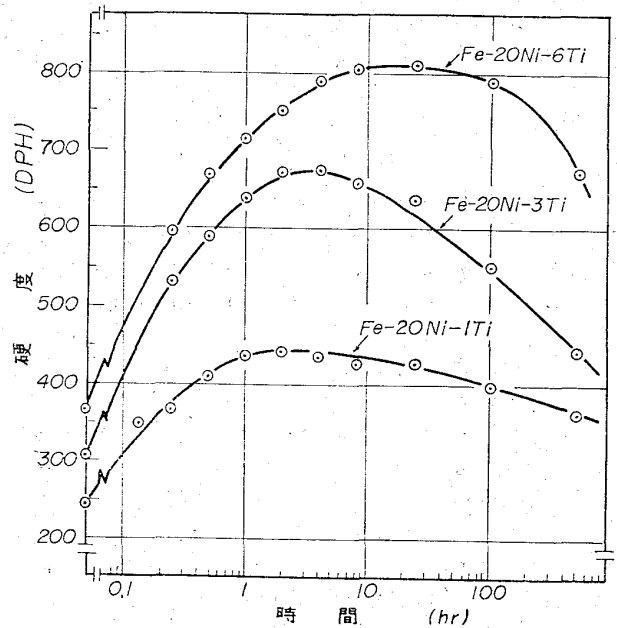


第35図 Fe-Ni合金の加熱および冷却時の変態図

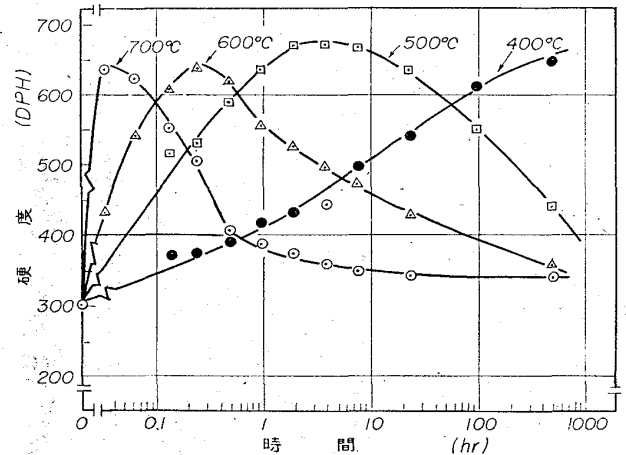
SPEICH⁴⁸⁾によると Fe-20%Ni マレージング鋼をマルテンサイト変態後、時効すると次のプロセスを経るとしている。

- (1) マルテンサイトの構造欠陥の回復
- (2) 金属間化合物の析出
- (3) オーステナイトの生成

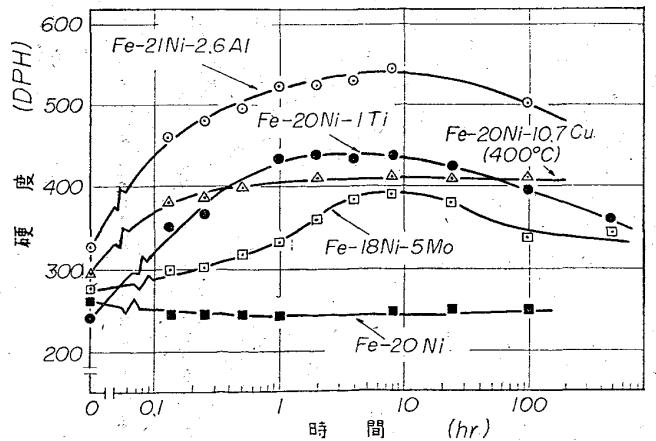
ここで(1)はあまり意味がない。時効に際し合金元素の拡散移動が行なわれると同時に、マルテンサイトは回復現象をも伴うのであるが、析出に先だつ溶質原子の拡散は格子欠陥に相互作用をおよぼして転位を釘づけし、初期に低傾角境界に再配列するのをおさえるので回復は容易におこらないと考えられる。焼入状態のままの体心立方晶状のマルテンサイトにあつては転位密度が高く、これに析出物の核(あるいはzone状)の発生が生起する場合も多いと考えられているがまだ不明の点も多い。いずれにせよ時効によつて、過飽和固溶体から置換型固溶原子が金属間化合物(または短範囲オーダーやクラスター)に凝集、分布して析出硬化の段階に入ると考え



第36図 Fe-20Ni-Ti合金のマルテンサイトを500°Cで時効させたときの時効硬化とTi添加量との関係



第37図 Fe-20Ni-3Tiの時効硬化におよぼす温度の影響



第38図 Fe-18~21Ni合金にAl, Cu, Mo, Tiを添加し溶体化処理後500°Cで時効

られる。

第36図, 第37図は Fe-20Ni 合金に Ti を 1~6% 添加して時効させた結果である。また第38図は Ti, Mo 他の元素を添加して時効させたものである。

このように時効による析出硬化のピークは種々の条件で変化する。

またもし、析出の初期にまず小さなコヒレント析出物が全般的に発生する場合を考えると、転位はこれによる相互作用により易動度に影響をうける。時効が進むと転位の移動は抵抗力をうけ、析出物間の距離が理論的に、

$$b/4\epsilon C$$

C: 析出物体積比

b: バーガースベクトル

ϵ : マトリックスに対する析出物の格子常数差率となつたとき、もつとも抵抗を受ける。これがこの機構での最大の硬度に対応している。また、降伏応力に寄与する内部応力 τ は $\tau = 2\mu\epsilon C$ (μ : 合金の剛性率) となり Fe-Ni 合金のマトリックスとの原子半径との差の大きい Ti, Al などは固溶体析出硬化が大きいことが定性的にわかる。さらに時効を続けると析出物は凝集 (coalesce) し成長しすぎて析出物間の距離も大きくなるので転位はかえつて移動しやすくなつて、硬度は急に落ちいわゆる過時効の状態となる。写真2は著者らが Ni の一部を Cr でおきかえたマレージング鋼の時効組織を電顕直接観察したものである。図中 a は最高硬度、b は過時効に対応しており後者には方位をもつた析出物がみられる。

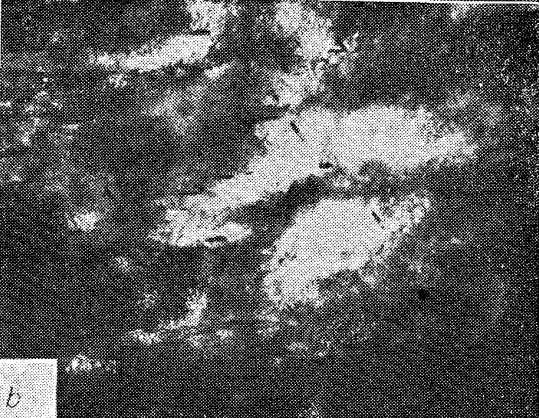
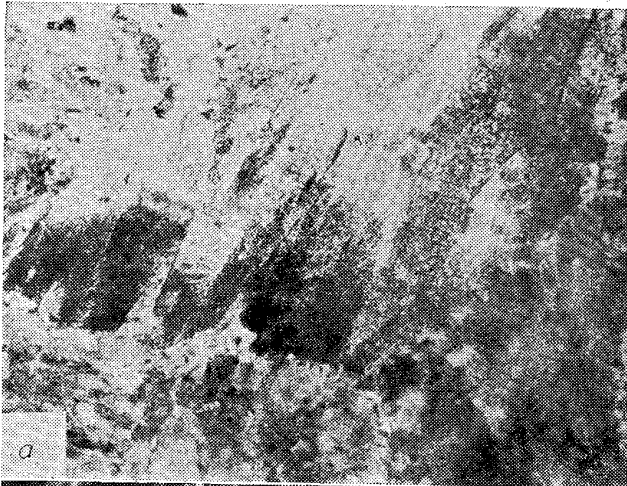
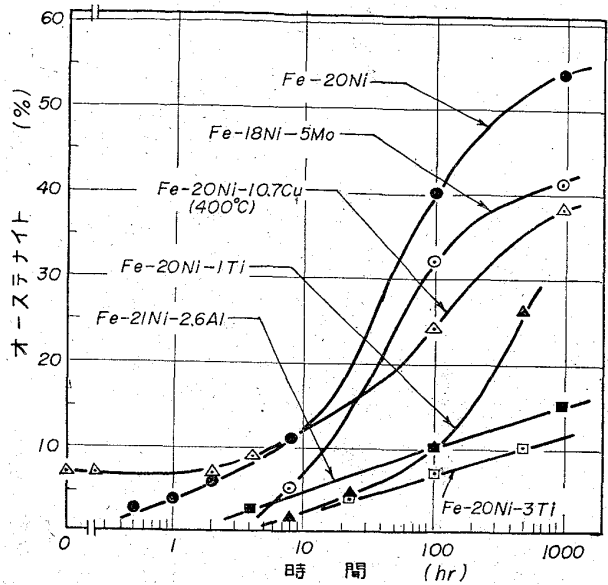


写真2 ×50000 (3/7)



第39図 Fe-18~20Ni 基のマルテンサイトを 500°C で時効したときのオーステナイトの生成

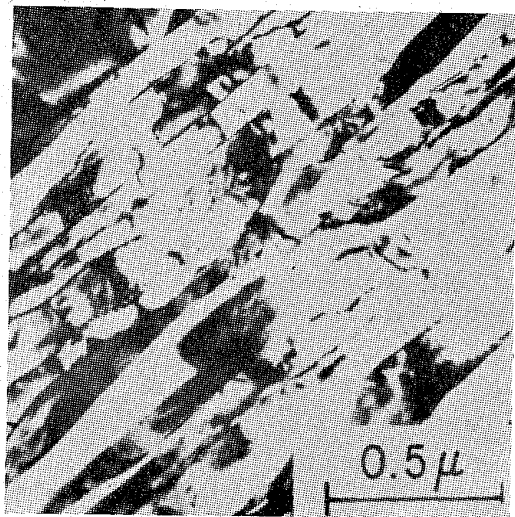


写真3 Fe-20Ni合金のマルテンサイトを 500°C, 100hr 時効した時のオーステナイト生成

次に時効中のオーステナイトの生成について述べよう。第39図は Fe-20Ni 合金に Ti などを添加し 500°C で時効させたときのオーステナイトの生成量を示している⁴⁸⁾。

時効時間とともにオーステナイトの生成量は増える。そしてこのオーステナイトはマルテンサイトの急熱時逆せん断変態 (reverse shear transformation) によつて生じる機構のものでなく平衡的に生じたオーステナイト (equilibrium austenite) であるといわれている。最初針状マルテンサイトの境界にうすいフィルムのように発生し、最終的にはフェライトとオーステナイトのかさなつた層をつくる (写真3)。

Ti, Al, Mo はオーステナイトの生成をおさえる効果がある。しかし、マレージング鋼の場合、一般に時効によつて硬度が最大になるまでの間ではオーステナイトの生成はほとんどないので実際はあまり問題にはならない。

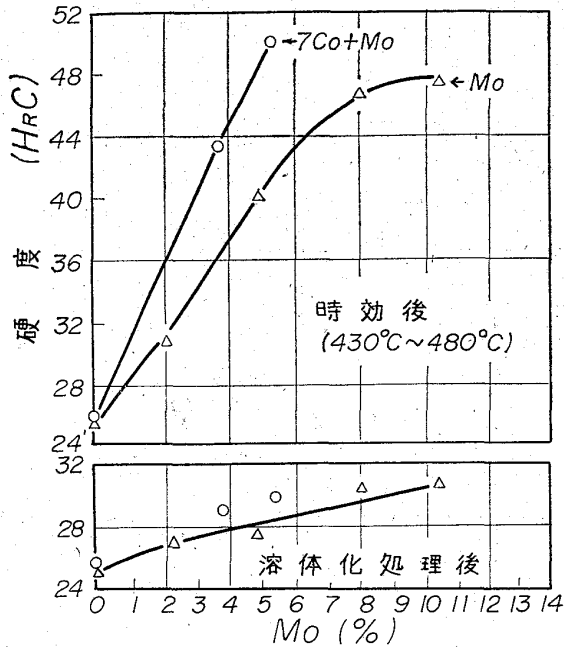
また一方、Fe-30~33Ni合金のマルテンサイト変態とその逆変態をくりかえすことによつて、オーステナイトの降伏点、抗張力が上昇するという実験結果もある⁴⁰⁾。

6.6 マレージング鋼における各元素の影響

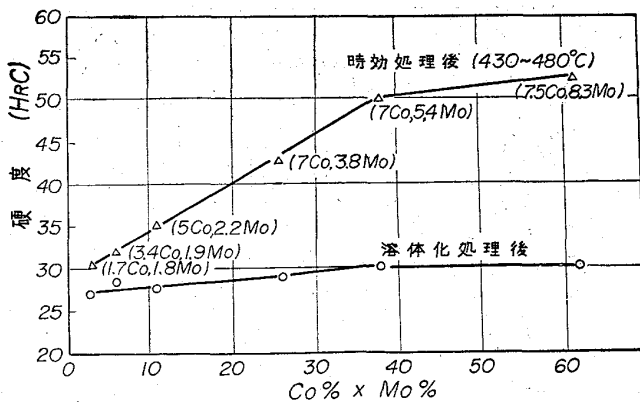
マレージング鋼におけるFe以外の各種元素の影響は今まで実験的に求められてきた⁴¹⁾⁴⁴⁾⁴⁸⁾⁵⁰⁾。それらをもとにまとめると次のようになる。

1) Ni...Niはマトリックスとして抗張力と靱性をだす。したがつて少なすぎるとよくないが、一方Niは1%につき約4°CずつMs点を下げるのであまり多すぎると残留オーステナイトが増える。

2) Co, Mo...CoとMoは共存する場合に効果がある(第40図)。Coは1%につき約6kg/mm²、Moは1%につき約14kg/mm²の降伏点の上昇がある。また、強度がCoとMoの積に比例ともいわれている(第41図)。

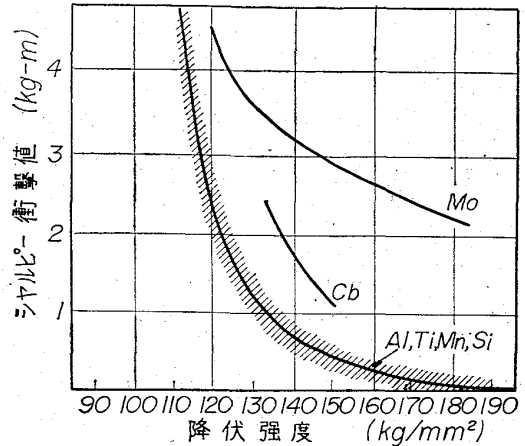


第40図 Mo および Mo+7%Co を添加したときの硬度 (870°C, 1hr 溶体化処理後, 3~10hr 時効)

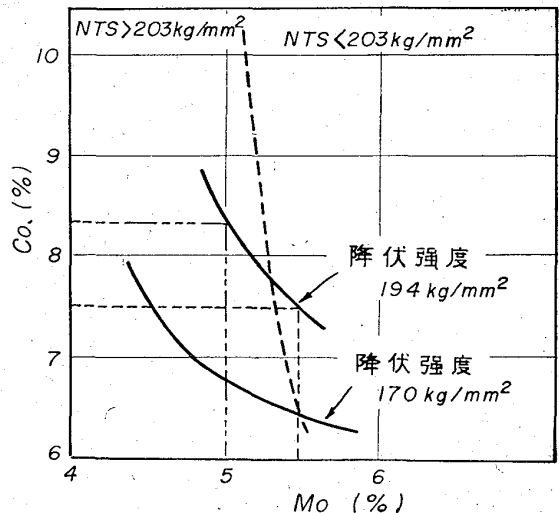


第41図 Fe-18.5~20Ni合金の硬度におよぼすCo% x Mo%の影響 (870°C, 1hr 溶体化処理後, 430~480°Cで3~10hr 時効)

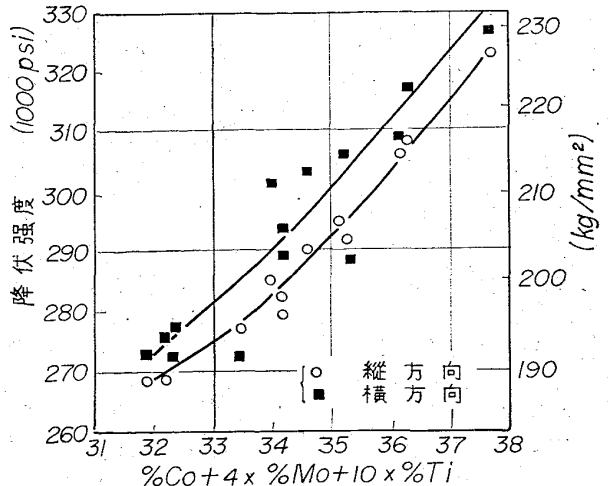
FLOELEN らによれば Co はマルテンサイト中への Ni₃Mo の溶解を困難にし、その結果分散した Ni₃Mo をつくるので強度上昇の原因となるといわれる⁴¹⁾。また、Co は他の元素とちがつて Ms 点をほとんど減少させな



第42図 Fe-18%Ni-8%Co に各元素を単独に添加したときの衝撃値と降伏強度



第43図 18%Niマレージング鋼の降伏強度および切欠き強度におよぼすCoとMoの相互関係



第44図 Co, Mo, Ti 3元の降伏強度への効果

いこともマルエージした組織のマトリックスを強化させる。一方、Mo はオーステナイトの粒界での析出や吸着をおさえ、靱性を保持するといわれている。第 42 図は Fe-18Ni-3Co 合金に Mo ほかの元素を入れた場合の降伏強度とシャルピー衝撃値との関係を示し⁴¹⁾、Mo、Nb の有効なことがわかる。

また、DECKER らは Fe-18Ni-0.4Ti のマレージング鋼に Co と Mo を添加し切欠強度と降伏強度の関係を調べた⁴⁴⁾(第43図)。これによると、たとえば 7.5%Co、5.5%Mo では 194kg/mm² の降伏強度はでも切欠強度が 203kg/mm² 以下におちている。一方、Mo を 5% にして Co を 8.5% くらいまで上げると 194kg/mm² の降伏強度で切欠強度は 203kg/mm² 以上を保つことが可能である。そしてさらに降伏強度を上げかつ切欠強度を高く維持するには Mo を 5% におさえおいて Ti および Co を増加させるとよい。

しかし、Ni および Ti を低めた铸造用マレージング鋼では Co が 11% 以上になると切欠強度は急激におちる⁴¹⁾というデータもある。

3) Ti…マレージング鋼の硬度を上昇させるのに大変効果がある。すなわち 0.1% につき約 7kg/mm² も降伏強度を上昇させる。しかし、あまり多く添加すると靱性はおち、同時に残留オーステナイトの band をつくるので望ましくない。

Co、Mo、Ti の三元素添加量の降伏強度におよぼす影響を第44図に示す⁴⁵⁾。

4) その他の元素

Al…脱酸剤として含まれてくる。硬度上昇には Ti 同様かなりの効果があるが、0.20%以上あると靱性がおちるので通常 0.1~0.15% が望ましいといわれている。

Si と Mn は切欠靱性を減少させるので標準鋼ではその和が 0.20% 以下になるようにおさえられている。しかし Mn は 2% までは増し得ることがある⁴⁷⁾。

B と Zr は粒界析出をおさえるので靱性向上に効果があるといわれてきたが、最近の研究によると衝撃値にはほとんど効果がないといわれる。

S は大変有害な元素で、できれば 0.005% 以下におさえるべきである。0.010% 程度でも有害な TiS の粒界析出が extraction fractography⁴⁶⁾ により衝撃試片破面に検出されている。また、脱酸剤として Ca を添加すると有効である。

Cr、Cu、W などは通常スクラップの中に含まれている。これらはいずれも Ms 点を若干さげるほか、それぞれ特長ある挙動を示す。

P、Sb、As、Sn、Bi などは低合金鋼におけるほど敏感な焼戻脆性を示さないが一応有害元素と推察される。

C、N、O などの格子間原子は脆性を防ぐために低くおさえられている。Ti、Nb や Al の添加はこれら格子間原子をおさえるのにも効果がある。

C は 0.03% 以下が望ましい。本質的に立方晶マルテンサイトの諸特性を生かしたものが本鋼種であり、余分の炭素量は TiC や Mo₂C をつくって強度上昇に必要な Ti や Mo を減少させ、またある時は粒界に析出⁴⁶⁾して有害とも考えられる。DECKER らによると、0.03% 以上

の C は切欠強度を減少させるとしている。

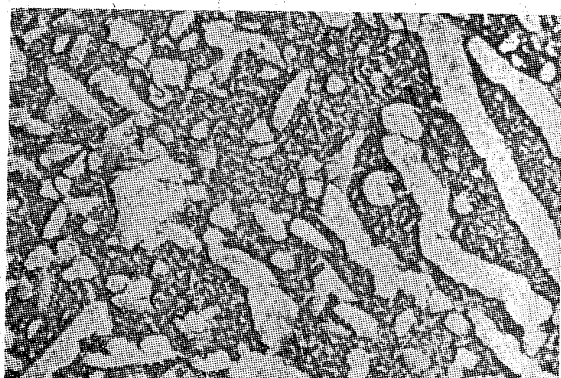
N も C と同様の意義があると同時に Ti の窒化物をエージング前に分散させてしまう影響が考えられ望ましくない。

6.7 析出物の同定

マレージング鋼における析出物の同定は電子線回折やマイクロアナライザーなどで試みられてきた。しかし、実験技術が困難のためはつきりした結果は得られていない。REISDORF らは 18%Ni マレージング鋼を 810°C で焼鈍空冷してから 480°C で 3hr 時効させ析出物を電子線回折で同定して、Ni₃Mo にほぼちかいとしている⁵¹⁾。

一方、540°C で 10hr 時効すると過時効の状態になり、マルテンサイトからオーステナイトに逆変態がおこり、抽出レプリカ電子顕微鏡でみると写真 4 のようになる⁵⁰⁾。ここで小さい析出物が (Ni, Fe, Co)₃Mo であり、粗大化した相がオーステナイトである。前者は、Ni₃Mo の Ni 原子の位置に Fe、Co が置換したものである。Ni₃Mo は直径約 400Å、厚さ約 75Å の円析状をしているといわれる。なお最近この Ni₃Mo は Ni₃Ti と Fe₂Mo の混在であるとする新しい観察⁵²⁾も出されている。

つぎに 20%Ni マレージング鋼では時効によつて Ni₃Ti が析出するとされている。写真 5 は Fe-20Ni-1Ti 合金



×32000(1/2)

写真 4 18%Ni マレージング鋼を 540°C, 10hr 時効させたものの電顕写真

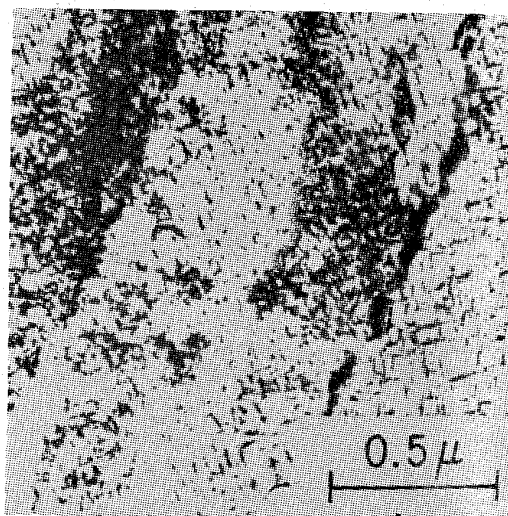


写真 5 Fe-20Ni-1Ti 合金のマルテンサイトを 500°C, 24 hr 時効

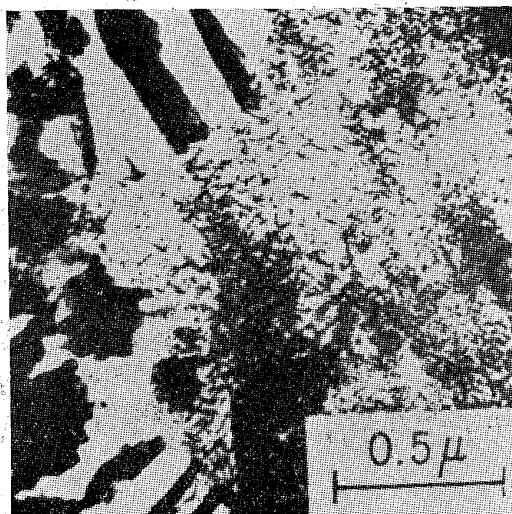


写真6 Fe-20Ni-3Ti 合金のマルテンサイトを 500°C, 24hr 時効

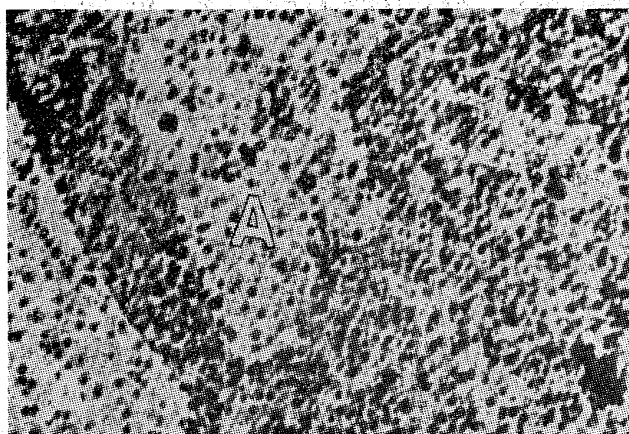


写真7 25%Ni マレージング鋼を 450°C, 1hr 時効させたものの抽出レプリカ電顕写真

を 500°C で 24 hr 時効したものの透過電子顕微鏡写真である⁴³⁾。Ni₃Ti は長さ約 600Å, 厚み約 100Å の針状形で非常に細かく析出している。この Ni₃Ti は溶体化処理後存在する転位の上に時効によつて生成されたものと考えられる。Fe-20Ni-3Ti合金ではこの Ni₃Ti (稠密六方晶) は過時効によつて写真6のようにしだいに安定相の (Fe, Ni)₂Ti を含むセル状の析出物にかわつていく挙動がみられる。また Ni の少ない部分では Fe₂Ti (Laves相) も同定されている。

25% Ni 鋼は完全にマルテンサイト変態をしないので析出物も複雑で同定しにくい。

写真7は抽出レプリカ電子顕微鏡写真である⁴⁴⁾。直径約 100~200Å の小さな球状の析出物がありその構造は格子定数 3.58Å の面心立方晶と推定される。超格子回折線は弱くて観測されなかつたが、かなり規則性をもつた析出物とみられる。Aの部分はおステナイト地であり、したがつてこの析出物はオステナイトにもマルテンサイトにも発生するものと思われる。

なお、最近 ASHBY らは透過電子顕微鏡によつてフォイルにある偏析相析生物 (segregate phase particles) の

まわりの弾性的歪場 (strain field) から析生物に関する定量的な知識を得ることを試みている。これは歪場での明暗のコントラストと電子線回折像から歪場の大きさや、さらには析出物の大きさや coherency について調べたものである⁵³⁾(写真8, 写真9)。

6.8 マレージング鋼の用途

マレージング鋼は、初めは昇圧機や外装板等主に板 (plate) 材として使用されてきた。そして、その溶接性の良さと熱処理が簡単なこと (脱炭や焼入寸法変化がほとんどない) から最近幅広い種々の用途が開発されている。たとえば、ヘリコプターの着陸用のギア (写真10) 飛行機の静止かぎ (写真11), ロケットのモーターケース (写真12), 押出用ラム (写真13) や種々のファスナー、接

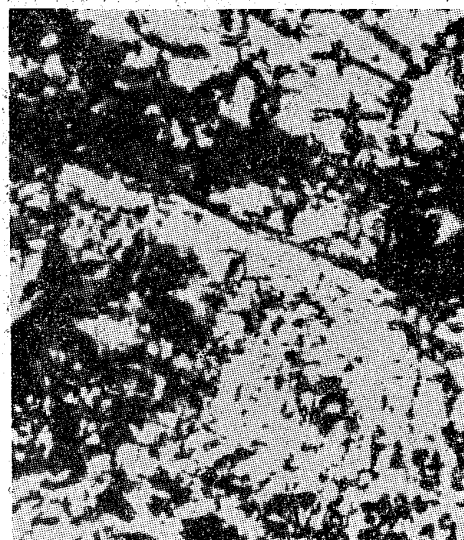


写真8 Fe-18Ni-Co-Ti 合金を 480°C, 80hr 時効したもの電顕写真
歪コントラストが析出物と界面でみられる

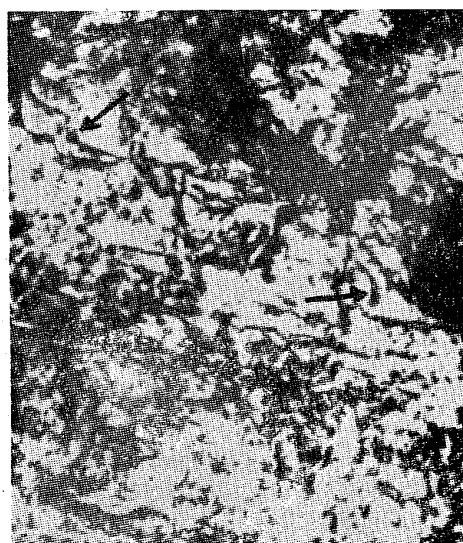


写真9 18Ni マレージング鋼を 480°C, 3hr 時効後 2% 引張加工したものの電顕写真転位 (弓形にわん曲している) が析出物と作用しているのがわかる。

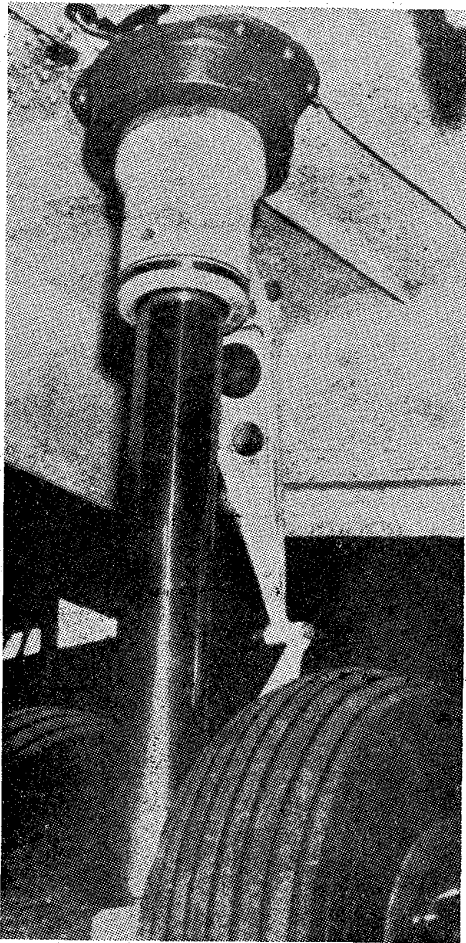


写真10 着陸装置

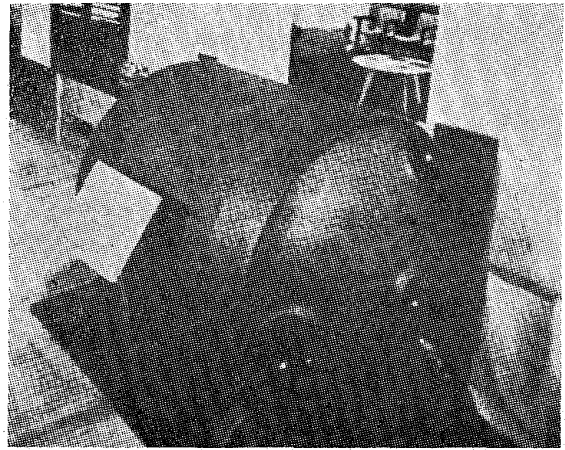


写真12 ロケットモーターケース

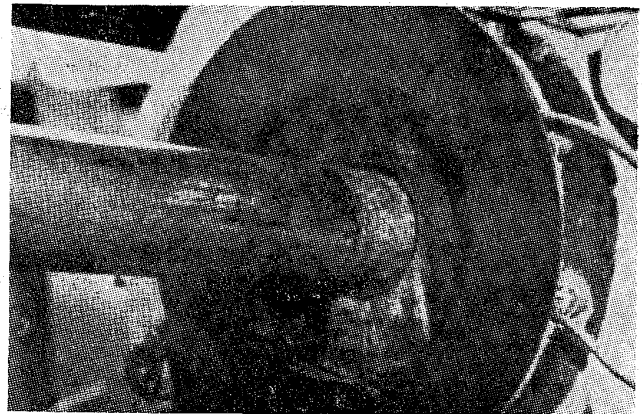


写真13 押出用ラム

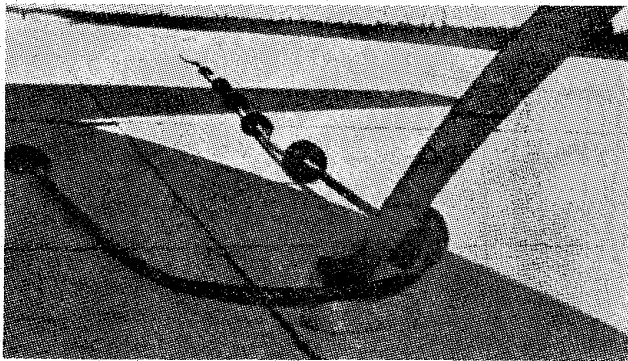


写真11 着陸フック

管, シャフトなどである⁴⁾。

7. マルテンサイト系PHステンレス鋼

ステンレス鋼のすぐれた耐食性を保ちながらさらにそれよりもはるかに大きな機械的強度をもつ鋼種として、析出硬化型のマルテンサイト系PHステンレス鋼は古くから注目されていた。現在これらの種類のもの強度の上限が超強力鋼としての下限と接する領域に存在するものと考えられ、用途上にも似たものが多い。

Cr系ステンレス鋼から出発した17-4PHステンレス鋼や18-8ステンレス鋼から出発した17-7PHなどはいずれもその母体が第2次大戦中に開発されている。前者

はCu, 後者はNi-Alによりそれぞれ低炭素のマルテンサイト地における析出硬化をねらっているものであり靱性, 溶接性なども良好である。

PH 15-7Moは17-7PHにMoを加え, 高温強度の改良をはかっている。また, AM350, AM355はC, Nが比較的高くオースエージング処理などにより, Ms点を上昇させて変態を調節して使用するもので, むしろ焼戻しの効果の現象がみられるものである。

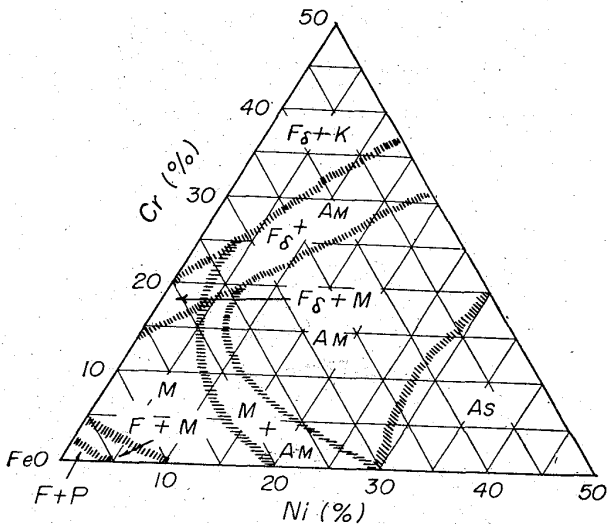
最近の発展では, PH 15-7MoのAlをTiにかえ, Cuを添加したFV 520が航空宇宙材料などに常用されるといわれる。また, AM367は極低炭素地にMo, CoおよびTiによる時効硬化を狙ったもので被加工性が優れた点が着目されており, むしろマレージング鋼の一種とも考えられる。

以下簡単に, super duty steel⁸⁾の一種と呼ばれているこれら鋼種の紹介を行ない, 本稿の結びとする。

第45図はFe-Ni-Cr合金の常温組織図である⁵⁴⁾。すなわち溶体化処理温度から冷却して常温にもつてきた場合, Ni, Crのいろいろの組合わせによつてMs点に変化するので常温での組織が異なってくる。マルテンサイト系PHステンレス鋼でも17-4PHやステンレスWはMs点が常温より高いので容易に完全なマルテンサイト組織がえられる。しかし, 17-7PH他多くのこの鋼種では, Ni, Cr, Cなどがいくらか多くMs点が低くなるために急冷しただけではオーステナイトが幾分残留す

る。そのため溶体化処理状態で軟かく加工しやすい特長を有するが、処理後に冷間圧延するかあるいはオースエージによる Cr 炭化物の析出による Conditioning 処理や深冷処理などをほどこしてマルテンサイト変態を完了させることが行なわれる。後者のこの型の鋼種を半オーステナイト型と呼ぶわけである。

代表的なマルテンサイト系 PH ステンレス鋼の化学組成と機械的性質を第12表、第13表に示す。



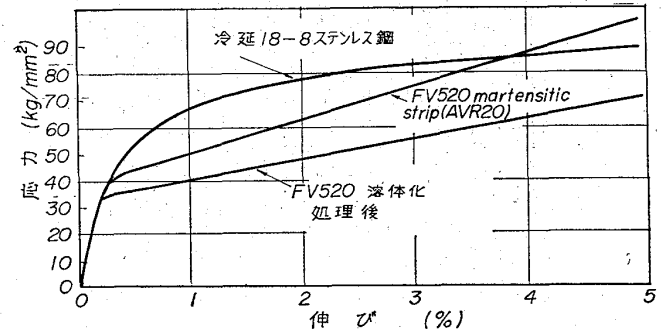
第45図 0.1% C を含有する Fe-Ni-Cr 合金の常温組織図
[E. C. BAIN & R. H. ABORN]
AM: 準安定オーステナイト, As: 安定オーステナイト, F: フェライト, Fδ: δ フェライト, K: 炭化物, M: マルテンサイト, P: パーライト

本鋼種の耐食性は、当然 Cr 系ステンレス鋼よりはすぐれているが使用目的により、強度の上昇や溶接性を重視する鋼種では若干耐食性が損なわれることもありうる。また、化学組成や熱処理条件のちがいでよつて、各々の耐食性は異なるものと考えらるべきである。

第14表は 17-4PH, 17-7PH, PH15-7Mo ステンレス鋼の耐食性を比較したものである⁵⁵⁾⁵⁶⁾。数字は腐食率 (g/m²/hr) をあらわす。

マルテンサイト系 PH ステンレス鋼には 1) 成形性の良さ, 2) 熱処理方法の多様性, 3) 極度の薄板圧延が可能なこと, 4) 強度と剛性の高さ, 5) 板, 棒, 鍛造, 鑄造などの用途の種類の豊富さなどの特長がみとめられる。

第46図に FV 520 および 18-8 ステンレス鋼の応力-歪曲線を示す⁵⁷⁾。これを見ると冷延した 18-8 ステンレス鋼の応力-歪曲線は伸びが小さいため局部的なくびれ (necking) による破壊がおこりやすいから板材の引張成形加工がむずかしい。一方 FV 520 のそれは伸びが 1% から 8% の領域では直線的であり、これは薄板を破壊



第46図 応力歪曲線の比較

第12表 アルテンサイト系 pH ステンレス鋼の組成

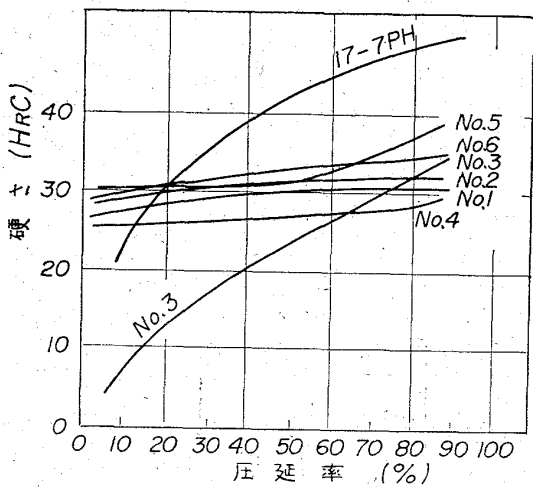
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Al	Cu	Mo	Nb	Co	N
17-4PH ステンレスW	0.04 0.07	0.5 0.5	0.5 0.5	17 17	4 7					0.35		
半ト オ型 ー ステ ナイ	17-7PH	0.07	0.6	0.4	17	7						
	PH15-7Mo	0.07	0.6	0.4	15	7	1.15					
	16-6CuMo	0.07			16	6		1.5	2.25			
	AM 350	0.10	0.9	0.4	17	4			1.5			
	AM 355	0.13	0.95	0.5	15	4			2.75			0.1
	FV 520	0.07	0.7	0.7	16	5.5	0.3		2	2		0.1
AM 367	0.03			14	3.5	0.5		2	2		15.5	

第13表 マルテンサイト系 pH ステンレス鋼の主な機械的性質

	0.2%耐力 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸 び (%)	絞 り (%)	硬 度 (H _R C)	備 考
17-4pH ステンレスW	125	140	12	48	44	484°C×1hr 時効
17-7pH	126~148	137~158	8~10	—	38~47	510°C×1/2hr "
pH15-7Mo	147	158	6~9	—	47	510°C×1hr 時効 (RH 950)
AM 350	136~158	155~169	6~11	—	38~48	510°C×1hr " (")
AM 355	123	145	12	—	46	454°C×3hr " (SCT)
FV 520	127	153	3~19	—	48	454°C×3hr " (")
AM 367	129	116	19T	52	—	450°C×2hr "
	172	179	14T	—	—	426~510°C×24hr "

第14表 17-4 pH, 17-7 pH, pH 15-7 Mo の耐食性 (数字は腐食率 g/m²/hr)

腐食条件	17-4 pH		17-7 pH		pH 15-7 Mo		13Cr 鋼 焼 入
	溶体化処理後	時効処理後	溶体化処理後	時効処理後	溶体化処理後	時効処理後	
5% H ₂ SO ₄ 沸騰 8hr	178	429	307	完 溶	37.0	完 溶	1,323
10% H ₂ SO ₄ 常温 48hr	4.64	6.30	7.96	52.78	0.40	3.01	22.2
40% HNO ₃ 沸騰 8hr	0.26	0.29	0.10	0.17	0.18	0.52	0.33
10% HCl 30°C 48hr	0.50	0.49	14.40	35.80	1.16	23.0	17.3



	C	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	組織
No.1	0.006	4.88	15.00	—	—	0.97	M
No.2	0.007	9.58	11.56	—	—	0.97	M
No.3	0.008	10.05	16.08	—	—	1.05	A
No.4	0.005	14.85	8.09	—	—	0.97	M
No.5	0.011	11.99	7.89	2.88	5.50	0.98	M
No.6	0.009	13.87	3.34	1.92	15.40	0.55	M

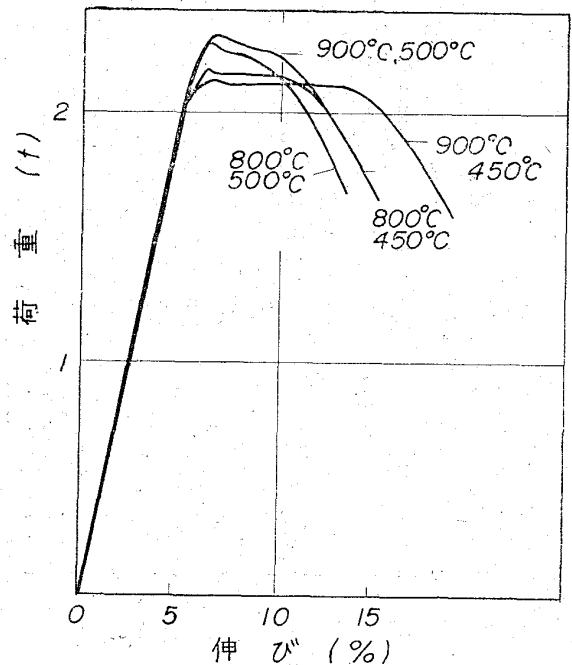
第47図 各種極低炭素合金鋼の冷間延率と加工硬化の関係

せずに成形が容易にできることを示している。なお、第47図は筆者等による含クロム、マレージング系鋼⁵⁸⁾の加工硬化特性に関する研究データを示したもので、立方晶マルテンサイト系の加工特性の良好なことを示している。また第48図はその代表鋼種の荷重-歪曲線の一例で、約 180kg/mm² の引張強さと 10% 以上の伸びを示している。

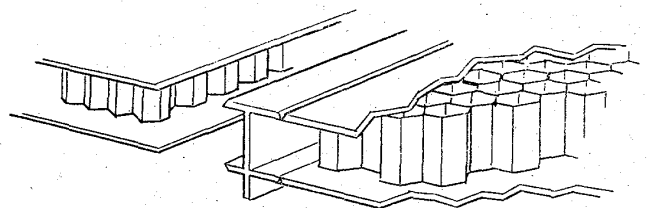
第49図は成形によつてできた波形に溶接で薄板を張りあわせてつくつたサンドウィッチ構造であり、第50図は同じく蜂の巣サンドウィッチ構造である⁵⁷⁾。これらはいずれも重量制限のある超音速航空機等のフレーム材に用いられている。

このように、種々のすぐれた性質をもつマルテンサイト系 pH ステンレス鋼は、航空機工業などを中心として発展が期待される。

今後切欠強度の増加や応力腐食の防止などの難問題が解決されてゆくに従い、ますます用途は広く開発されて



第48図 No. 5 鋼種の時効処理条件と引張りの挙動

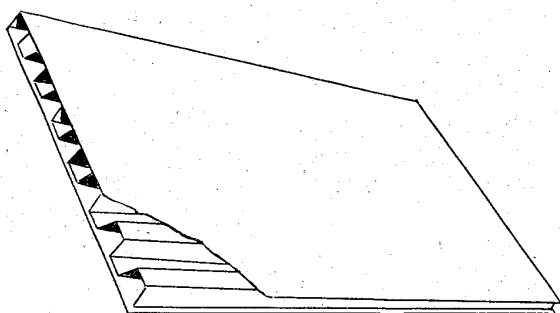


第49図 蜂の巣形サンドウィッチ構造

いくものと思われる。

文 献

- 1) W. HATFIELD: Trans. Amer. Soc. Metals, 15 (1929), p. 474
- 2) Material Requirements of the Space Age: Proceedgs. of Electr. Furn. Conference (1962) p. 308
- 3) Structure and Properties of Ultra high-strength Steel: ASTM Spec. Tech. Pub. No. 370 (1963), p. 30



第50図 波形状サンドウィッチ構造

- 4) V. ZACKEY: High strength materials (1965), J. Wiley
- 5) M. COHEN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963), p. 833
- 6) E. KEIL: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 57, 107, 174
- 7) Proceedgs. High strength Steels for the missile industry, A.S.M. (1961) p. 160
- 8) Proceedgs. Met. Soc. A.I.M.E., Quality Requirement of Superduty Steels (1958) Interscience Pub.
- 9) T. PERRY: Proceedgs. of Electric Furnace Conf. (1962), p. 308
- 10) 依田: 金属材料, 2 (1962) 6, p. 25
- 11) A. HALL: ASME Publication, 60-MD-9 (1960)
- 12) W. ALEXANDER: J. Inst. Metals, 63 (1956), p. 145 ~6
- 13) 山本, 藤田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2098
- 14) J. HAMAKER JR. et al: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 550
- 15) H. MUIR, B. AVERBACH and M. COHEN: Ibid, 47 (1955), p. 380
- 16) J. HAMAKER JR: Yates, Preprint of Amer. Soc. Metals, (1965), p. 13
- 17) R. NEKERVIS et al: Iron Age, 6 (1958)
- 18) 荒木: 鋼の加工熱処理 (日本金属学会セミナー) (1964), p. 113~116
- 19) 渡辺, 荒木, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) p. 1023
- 20) R. HARVAY and J. BERGEN: Metal Treatm, Drop Forg., 32 (1965), p. 162
- 21) A. Report of a Special ASTM Committee, ASTM Bulletin No. 243, Jan. (1960), p. 29~40
- 22) R. W. BOYLE, A. M. SULLINAN and J. M. KRAFFT: Welding Journal, Research Suppl. Sept. (1962), p. 428S~432S
- 23) A. M. SULLIVAN: Materials Research & Standards, Jan. (1964), p. 20~24
- 24) H. W. MAYNOR JR. and C. C. BUSCH: Welding Journal, Research Suppl. Nov. (1964), p. 492S 499S
- 25) R. P. WEI and F. J. LANTA: Materials Research & Standards, June (1965), p. 305~310
- 26) P. M. LORENZ: Trans. Amer. Soc. Metals, 54 (1961), p. 466~480
- 27) R. W. BOYLE: Materials Research & Standards, Aug., (1962), p. 646~651
- 28) Third Report of a Special ASTM Committee, Materials Research & Standards, Nov. (1961) p. 877~885
- 29) 荒木, 安中, 谷地: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2074 ~2076
- 30) A. W. BRISBANE, J. M. HAMN and R. T. AULT: Materials Research & Standards, Aug. (1965), p. 395~405
- 31) J. L. SHANNON JR., G. B. ESPEY, A. J. REPKO and W. F. BROWN, JR.: Proceedings Amer. Soc. Test. Mat., 60 (1960), p. 761~777
- 32) A. J. BAKER, F. J. LANTA and R. P. WEI: ASTM Spe. Tech. Pub. No. 370 (1963), p. 3~22
- 33) H. W. MAYNOR, JR., R. E. BLAIR: Welding Journal Research Suppl. Sept., (1963), p. 428S ~429S
- 34) J. M. LYNCH: Metal Progress, March (1961), p. 79~81
- 35) C. L. M. COTTRELL and M. J. TURNER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), May (1962), p. 380~388
- 36) L. RAYMOND, W. W. GERBERICH and C. F. MARTIN: Trans. Amer. Soc. Metals, 58 (1965), p. 95~98
- 37) R. D. MANNING, W. J. MURPHY, H. J. NICHOLS and K. E. CAINE: Materials Research & Standards, June (1962), p. 469~475
- 38) B. BANNERJEE: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p. 166
- 39) 横田, 江波戸: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2076
- 40) CHAIRMAN and J. E. RUSSELL: Iron & Steel Inst., Spec. Rep. (U.K.), 86 (1964), p. 134 "Discussion four (Metallurgical Development in High-Alloy Steels)"
- 41) W. STEVEN: Iron & Steel Inst. Spec. Rep. (U.K.), 86 (1964), p. 115, "Maraging Steels (Metallurgical Development in High-Alloy Steels)"
- 42) 横田: 「鋼の加工熱処理」, (日本金属学会セミナー) (1964), p. 184
- 43) 金井, 関, 上正原, 内山: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2079
- 44) R. F. DECKER, J. T. EASH and A. J. GALDMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 58 "18%Ni Nickel Maraging Steel"
- 45) Battelle Memo, Institute, DMI Report 198 (1964)
- 46) A. BIRKLE and D. DABKOWSKI et al: ASM Trans. Quarterly 58 (1965), p. 285
- 47) News: Metal Progress, July (1965), p. 9
- 48) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1426
- 49) George KRAUSS JR., and M. COHEN: Trans. Met.

- Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 224 (1962), p. 1212
- 50) C. J. NAVAK and L. M. DIRAN: Journal of Metals, March (1963), p. 200
"What are The Effects of Residual Elements in Maraging Steels"
- 51) Bart G. REISDORF: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963), p. 783
- 52) G. MILLER and W. MITCHEL: J. Iron Steel Inst. (U.K.), 203 (1965) 9, p. 899
- 53) M. F. ASHBY and L. M. BROWN: Phil. Mag., 8 (1963), p. 1083
- 54) ステンレス鋼便覧 (1961) p. 42, 他
- 55) J. HALBIG and O. B. ELLIS: Corrosion, 14 (1958), p. 53
- 56) 塚本: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1282
- 57) J. FIELDING: Iron & Steel Inst., Spec. Rep. (U.K.), 86 (1964), p. 101
"User experience with controlled transformation steels (Metallurgical Development in High-Alloy Steels)"
- 58) 川原, 荒木, 他: 日本金属学会昭和39年春季講演大会発表