

# 10M6N 系合金の高温特性における Nb, Mo の機能および V, Zr, Y, Ce の影響と粒界反応型析出について\*

70543

吉田平太郎\*\*・小池喜三郎\*\*・依田 連平\*\*\*

The Functions of Nb and Mo, and the Effects of V, Zr, Y and Ce on  
the High Temperature Properties of 10M6N Type Alloys, and the  
Grain Boundary Reaction

Heitaro YOSHIDA, Kisaburo KOIKE, and Renpei YODA

## Synopsis:

The effect of Mo, Nb, Y, Ce, Zr and V on the high temperature properties of 10M6N type alloys and the grain boundary reaction (G.B.R.) occurred in this type alloys were examined.

Results obtained are as follows:

- 1) Addition of Nb causes such effects as (a) refinement of grain size, (b) increase of hardness in solution, (c) increase of tensile strength and deformation resistance at high temperatures, (d) suppression of age hardening accompanying the grain boundary reaction, (e) improvement of the properties against softening, (f) improvement of creep rupture time and elongation and so on. These are mutually related. (F) is chiefly due to (d) and (e), and also is considered to be partially due to the dispersion strengthening with Nb (C,N), from (b) and (c).
- 2) The improvement of creep rupture time by addition of Mo is due to (a) solution strengthening, (b) improvement of creep rupture elongation by strengthening in grain boundary.
- 3) G.B.R. tends to occur at a tripple point and also at the regions where two twins meet each other or where a grain and a twin meet each other. G.B.R. is accelerated by stress.
- 4) Addition of Y and Ce to 10M6N alloy and that of Zr and V to 10M6NB alloy do not remarkably improve the creep rupture properties of these alloys.

(Received May 13, 1969)

## 1. 緒 言

著者らはさきにクリープ破断強さがすぐれ、鍛造容易で経済的な合金として 10M6N および 10M6NB 合金を見出したことを報告した<sup>1)</sup>。この両合金はいずれも複雑な化学組成を有するものであり、その中に含まれる各種の元素はそれぞれいろいろの強化機構によつてこれらの合金のすぐれた高温特性に寄与していると思われるが、なかでも Mo と Nb の役割はとくに大きいものと推察される。Mo と Nb が各種耐熱鋼の高温特性を著しく改善することはよく知られているが、本系合金に添加すべき Mo, Nb の適量についてはすでに報告した<sup>2)</sup>。本報告では 10M6N 合金の高温特性における Mo と Nb の役割について詳細に検討するとともに、この系の合金の高温特性を一層改善する目的で、Y, Ce, Zr および V 添加の影響について述べる。

Y, Ce などの希土類元素は添加元素として注目され

ており、ステンレス鋼鋼塊の高温加工性が Ce 添加により向上すること<sup>3)</sup>、またその清浄度は RE-Ca-Si 添加により改善されるが、機械的性質にはあまり影響を与えない<sup>4)</sup>などの報告がある。しかし希土類元素添加が高温特性におよぼす影響は不明な点も多い。

一方 V が耐熱鋼の高温特性におよぼす影響については多くの研究がある。たとえば低 Cr-Mo 鋼のクリープ特性が V により改善され、この鋼種の高温特性にもつとも影響を与える成分は C および V であるとされている。すなわち  $V_4C_3$  の析出によりクリープ強さが向上するのであり、V/C が重要な因子と考えられる。

また Zr は溶鋼の脱酸、脱硫、脱窒に効果があり、清浄化作用を有するが、その高温特性におよぼす作用は必

\* 昭和41年10月 本会講演大会にて発表

昭和44年 5月13日 受付

\*\* 金属材料技術研究所

\*\*\* 金属材料技術研究所 工博

ずしも明らかにされていない。W. J. PENNINGTON<sup>5)</sup> は Ni 基合金のクリープ破断特性が B, Zr の併用により改善されることを示したが、これは B と Zr による粒界強化が原因と考えられる。

つぎに粒界反応型析出 (以度 G.B.R. と略記) についてであるが、Nb を含まぬ 10M6N 系合金はその生成が著しいので、主として Nb を含まぬ 10M6N 系合金および 10M6N 合金を用い、その生成について詳細な検討を加えるとともに G.B.R. とクリープ破断特性との関連についても若干の考察を行なった。

## 2. 試料および実験方法

まず Nb を含まぬ 10M6N 系合金 5 kg を溶解し、その半分を鑄込み、残りの溶湯に 1% Nb を添加して鑄込んだ。前者を Nb0 合金、後者を Nb1 合金と呼ぶことにする。また同様に 10M6N 系合金 7.5 kg を溶解し、その 1/3 を鑄込み、残りの溶湯に Mo 2% を添加してその半分を鑄込み、さらに残りの溶湯に Mo 1% を追加して鑄込み、P-0, P-1, P-2 合金を得た。つぎに同じ方法で Y 無添加、Y 0.3% および 1.0% を添加した NY0, NY1, NY2 合金を、また Ce 0.2%, 0.5% を添加した C-1, C-2 合金を、さらに 10M6NB 合金に対し同様

Zr 0.005%, 0.015% を添加した BZ0, BZ1, BZ2 合金を溶製した。BV1~BV3 合金はおおの 10M6NB 合金を 2.5kg 溶解し、これに V を 0.1%, 0.3%, 0.5% 添加したものである。これら合金の化学組成を Table 1 に示す。Nb 添加により、酸可溶窒素 (S.N.) は減少し、酸不溶窒素 (I.N.) は増加する。Mo 添加の場合もほぼ同様な現象が認められるが、Nb 添加に比べその量が少ない。Y 添加により S.N. は同様減少するが、I.N. は変わらない。Nb 添加による S.N. の減少、I.N. の増大は N が NbN として固定されるためであり、Y 添加の場合は Y が溶湯と反応し、N が N<sub>2</sub> ガスとして大気中に逸出するためである。また Ce, Y の収率はきわめて悪い。これは、Y がきわめて酸化しやすいからである。また Zr 添加は Nb 添加と同様 S.N. の減少、I.N. の増大をもたらすが、Nb 添加ほど影響を与えない。これは添加量が比較的少ないためと思われる。

これらの合金につき、適宜 700°C, 800°C の時効硬化性、電解残渣の X 線回折、組織の検討を行なうとともに、700°C~1200°C での変形抵抗、常温および 700°C の短時間引張試験、さらに 700°C でのクリープ破断試験を行なった。

また 10M6N 合金について応力の有無が G.B.R. 量お

Table 1. Chemical compositions of alloys (+charged composition).

Alloy	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	C	B	others	N			Fe
										S. N.	I. N.	T. N.	
Nb0	9.85	5.88	19.45	2+	2.39	—	0.26	—	—	0.588	0.022	0.610	Bal.
Nb1	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.27	—	—	0.455	0.115	0.570	〃
P-0	10+	6+	20+	—	—	1+	0.22	—	—	0.546	0.112	0.658	〃
P-1	9.49	6.11	18.88	1.94	—	0.77	0.23	—	—	0.500	0.126	0.626	〃
P-2	10+	6+	20+	3.01	—	1+	0.22	—	—	0.485	0.127	0.612	〃
NY0	9.59	5.99	19.30	1.92	2.36	0.80	0.22	—	—	0.625	0.110	0.735	〃
NY1	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.23	—	Y 0.005	0.588	0.109	0.697	〃
NY2	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.24	—	Y 0.017	0.524	0.101	0.625	〃
C-1	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.23	—	Ce 0.04	0.577	0.110	0.687	〃
C-2	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.23	—	Ce 0.04	0.540	0.106	0.646	〃
BV1	9.70	6.02	19.84	1.97	2.93	0.99	0.25	0.02	V 0.10	0.628	0.149	0.777	〃
BV2	9.56	6.03	19.75	2.18	3.01	0.77	0.23	0.018	V 0.27	0.683	0.137	0.820	〃
BV3	10.15	6.05	19.88	2.16	2.86	0.57	0.22	0.018	V 0.47	0.592	0.166	0.758	〃
BZ0	9.80	5.88	19.36	1.99	2.37	1.01	0.25	0.007	—	0.512	0.126	0.638	〃
BZ1	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.26	0.006	Zr 0.001	0.518	0.142	0.660	〃
BZ2	10+	6+	20+	2+	2.5+	1+	0.25	0.006	Zr 0.004	0.504	0.151	0.655	〃
50S	9.70	5.99	20.25	1.93	2.5+	0.73	0.25	—	—	0.592	0.104	0.696	〃
50T	9.93	5.97	20.13	1.90	2.5+	0.77	0.25	0.017	—	0.513	0.134	0.647	〃
A	10.10	6.20	19.6	2.14	2.92	0.56	0.23	—	—	0.779	0.084	0.863	〃
B	8.51	5.92	19.5	2.08	2.24	—	0.24	—	—	0.602	0.023	0.625	〃

よび組織におよぼす影響, および 10M6NB 合金について同様応力の有無が組織におよぼす影響について検討した. さらに G.B.R. 量におよぼす溶体化温度の影響, G.B.R. の方向性におよぼす溶体化温度と鍛造比の影響について検討した.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 時効硬化性におよぼす Nb, Mo, Y, V の影響

Fig. 1 は 650°C, 700°C, 750°C の時効硬度におよぼす Nb の影響を示したもので, Nb1 合金はいずれの温度においても 250 hr ではなお硬化の過程にあり, 時効による硬度増加は Hv で約 30~40 程度で, 時効温度による硬化挙動の差はあまり認められない. しかし Nb0 合金の 250 hr 加熱による硬度増加は 650°C の場合 Hv で約 40, 700°C, 750°C で約 100~110 程度で, いずれ

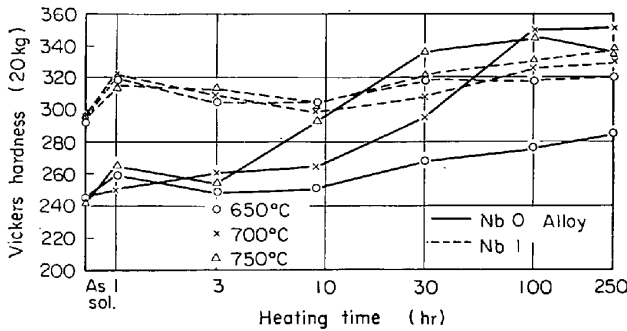


Fig. 1. Effect of niobium on change in hardness of 10M6N type alloys aged at various temperatures.

の時効温度においても Nb1 合金より硬化し, 700°C, 750°C ではとくにその傾向が顕著であるが, 750°C, 250 hr ではすでに過時効軟化の過程に入っているといえる.

Photo. 1 (a)~(d) は 650°C, 700°C で 250 hr 時効後の Nb0, Nb1 合金の組織であるが, 650°C 加熱の場合 Nb0 合金は Photo. 1 (a) に示すように粒界に黒く塊状の G.B.R., 粒内に方向性をもった析出が認められる. Photo. 1 (b) に示すように Nb1 合金では主として粒界析出のみで, 粒内析出はほとんど認められず, G.B.R. も生成していない. しかし 700°C の時効では Photo. 1 (c) にみるように Nb0 合金の G.B.R. は 650°C に比べ凝集成長し, その輪かくが明りようでなくなり, また Photo. 1 (d) に示す Nb1 合金には粒界, 粒内の析出が認められるようになるが, 650°C の場合と同様 G.B.R. は認められない. 上述の事実から硬化挙動と時効組は対応することがわかる. すなわち Nb0 合金の顕著な時効

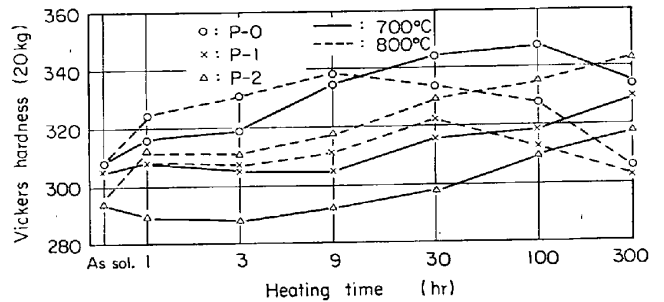


Fig. 2. Change in hardness of P-0, P-1 and P-2 alloys aged at 700°C and 800°C.

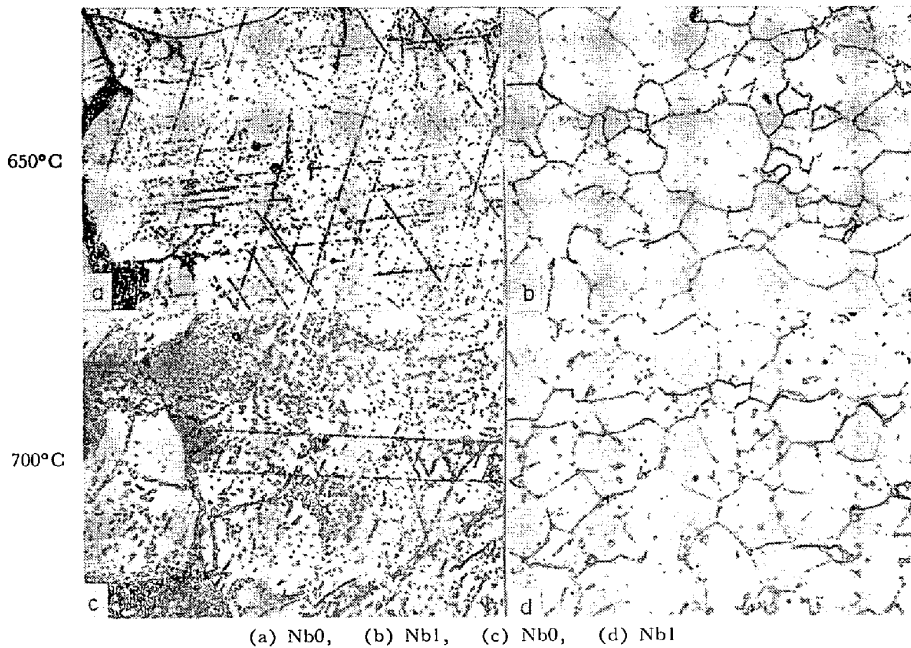


Photo. 1. Microstructures of Nb0 and Nb1 alloys heated for 250 hr at 650°C and 700°C.  $\times 400$  (3/4)

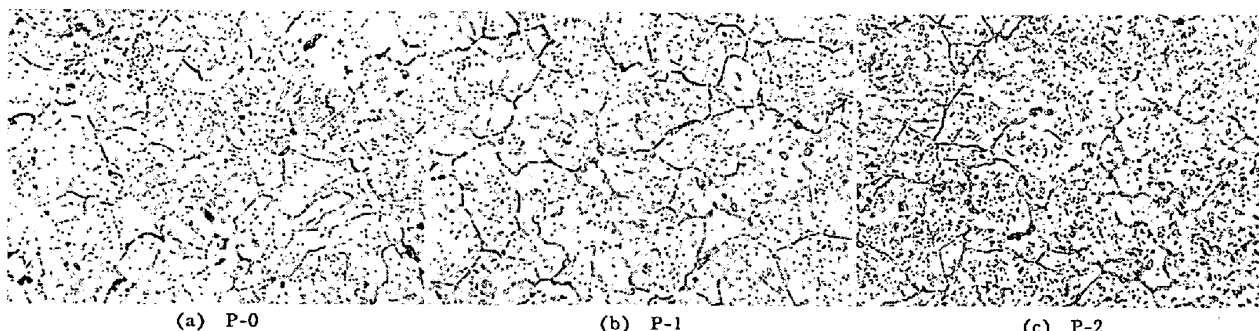


Photo. 2. Microstructures of alloys heated for 300 hr at 800°C.  $\times 400$  (3/4)

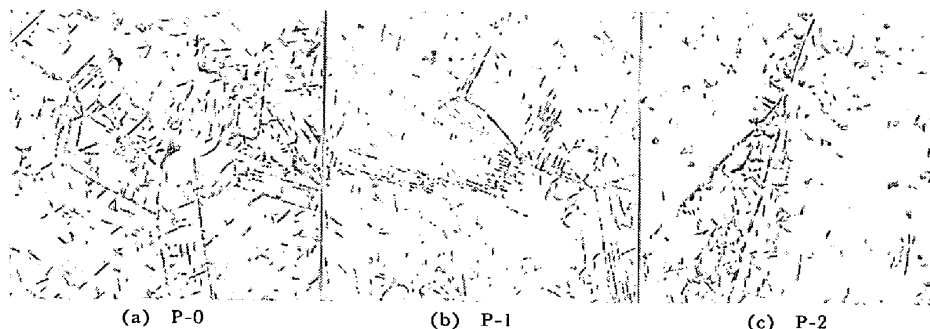


Photo. 3. Microstructures of alloys heated for 300 hr at 700°C.  $\times 3000$  (3/4)

硬化性は G.B.R. の生成によるものと考えられる。18Cr-12Ni-0.2C 鋼の時効硬化性は N と Nb の複合添加により抑制され、N と Ti の複合添加で促進されると報告されているが<sup>6)</sup>、本系合金の時効硬化性、G.B.R. は Nb により抑制される。これは Nb による S.N. の減少が一因であろうが、素地中に固溶している Nb が析出そのものに何らかの影響を与えることも考えられよう。

Fig. 2 は 700°C, 800°C の時効硬化におよぼす Mo の影響を示したもので、700°C では P-0, P-1, P-2 各合金の硬化挙動はあまり変わらない。そして 800°C では、700°C に比べ硬化が速く、P-0, P-1 合金は 300 hr で軟化しているが、P-2 合金は硬化の過程にある。

ところで、800°C $\times$ 300 hr 加熱した P-0, P-1, P-2 合金の光学顕微鏡組織を Photo. 2 (a)~(c) に示したが、Mo 含量の増すにつれ析出物が少しく凝集成長する傾向が認められ、また 700°C $\times$ 300 hr でもレプリカの電顕組織を観察すると Photo. 3 (a)~(c) にみるように、P-0, P-1 合金の相違はあまり認められないが、P-2 合金は P-0, P-1 合金に比べ粒内の析出は少なく、やはり凝集の傾向が認められる。

河部ら<sup>7)</sup>によれば含 N 18Cr-12Ni-0.2C 鋼では、Mo 添加により 700°C~800°C 加熱で微細な CrMoNx を析出し、高温強さの向上に役立つとされている。また耳野ら<sup>8)</sup>は 650°C で加熱した 304, 316 両系鋼の比較から、Mo は炭化物の凝集成長を促進するとしている。行俊<sup>9)</sup>は 50% 冷間加工した 304, 316, 321 および 347 を

650°C, 700°C, 750°C で 3000 hr まで加熱し、その硬度変化を Larson-Miller パラメーターで整理すると 316 は温度依存性が著しいとしているが、上述のように 18-8 系オーステナイト鋼の炭化物の析出挙動におよぼす Mo の影響が研究者により必ずしも一致した結果が得られないのは、Mo の影響の温度依存性が大きいためと考えられる。いずれにしても、本系合金においては Mo 添加により、析出物は微細化することはなく、むしろ凝集する傾向があるといえよう。

析出物の凝集成長におよぼす Mo の影響としては、諸元素の拡散、溶質元素の時効温度における固溶度、さらに析出物に対する Mo の固溶度などの因子が挙げられるが、より本質的には析出物と素地の界面エネルギーにおよぼす影響を考慮すべきであろう。フェライト鋼中の V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> は V/C の比が 4 より大きいと成長が速くなるとされているが<sup>10)</sup>、これはこの比以上の V は素地中に固溶してフェライトの格子定数を変え、界面エネルギーが大きくなるため、Mo を添加すれば、これが素地と V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の両方に固溶して V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の成長速度は減少する。

18-8 系オーステナイト鋼に Mo を添加すれば、700°C, 3000 hr では光学顕微鏡組織によると析出物の凝集成長が抑制され、素地の格子定数、700°C $\times$ 100 hr 時効による M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の (511) の面間距離はともに増大することを認められているが<sup>11)</sup>、いずれにしても 10M6N 系合金におよぼす析出物が Mo により微細化せずむしろ凝集しやすくなるのは、析出物と素地の界面エネルギーの増大によ

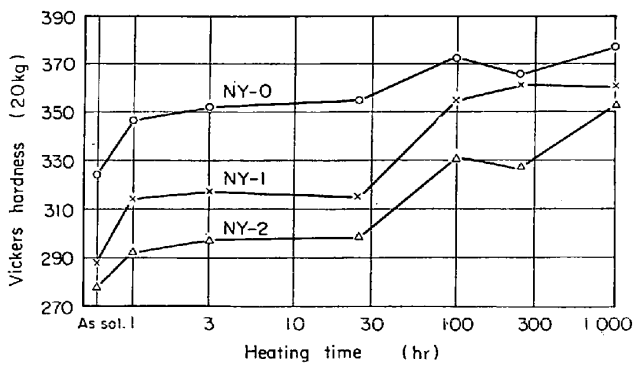


Fig. 3. Change in hardness of NYO, NY1 and NY2 alloys aged at 700°C.

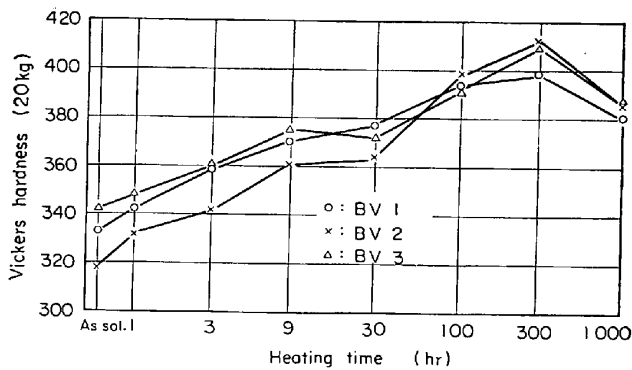


Fig. 4. Change in hardness of BV1, BV2 and BV3 alloys aged at 700°C.

るものであろう。

Fig. 3 は 10M6N 合金の時効硬化性におよぼす Y の影響を示したもので、溶体化処理状態の硬さは Y 量の増加とともに低下するが、これは Y 添加による S.N. の減少のためである。700°C での時効硬化挙動は、Y 添加量によってあまり差は認められない。また BV1, BV2, BV3 合金の 700°C の硬化挙動も、Fig. 4 に示すようにほぼ同じである。

Table 2 は溶体化温度によるオーステナイト結晶粒度と硬度の変化におよぼす Nb の影響を示したもので、溶体化温度の高まるにつれ、結晶粒は成長し、硬度は低下する。また溶体化温度が同じであれば、Nb 添加により

Table 2. Effect of niobium and solution temperatures on grain size and hardness.

Alloy	Grain size, hardness	Sol. temp.(°C)				
		1 100	1 150	1 200	1 250	1 300
Nb 0	G. S. H.	5~6 258	4~5 247	4 242	2~3 236	2 233
Nb 1	G. S. H.	>8 305	>8 299	7~8 294	6~7 269	3~4 263

結晶粒は微細化され硬度は増大する。溶体化温度 1 300 °C の場合も未固溶の Nb(C, N) が存在するが、オーステナイト鋼中の Nb の固溶度について、KAUTZ ら<sup>12)</sup> は、0.72% Nb を含む 16Cr-13Ni-0.06C 鋼中の Nb の固溶度は溶体化温度に 1/2 hr 保持する場合、1 100°C では 0.2%~0.35% の範囲であり、1 300°C では約 0.4%~0.5% であるとしており、また NbC, NbN の硬度<sup>13)</sup>はそれぞれ 2 400, 2 030 Hv とされている。

10M6NB 合金の結晶粒度におよぼす Zr の影響を BZ0, BZ1, BZ2 合金を用い調べたが、0~0.004% の範囲では結晶粒度におよぼす Zr の影響は認められない。足立ら<sup>14)</sup>は純 Fe のオーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響を検討し、固溶 Zr は影響を与えず、ZrO<sub>2</sub> では Zr 量として約 0.02%, ZrN では Zr 量として約 0.03% で微細化が顕著に認められ、それ以上 Zr を増しても粒度に著しい変化はないとしている。本系合金の場合、Zr 添加が粒度に影響しないのはその量が少ないためであろう。また V, Y 添加も、同様粒度にあまり影響を与えない。

### 3.2 変形抵抗と加工硬化材の耐軟化性におよぼす Nb の影響

Fig. 5 は 10M6N 合金の変形抵抗におよぼす Nb の影響を示したもので、いずれの温度においても Nb1 合金の変形抵抗は Nb0 合金に比べて高いが、低温ほどその傾向が顕著である。

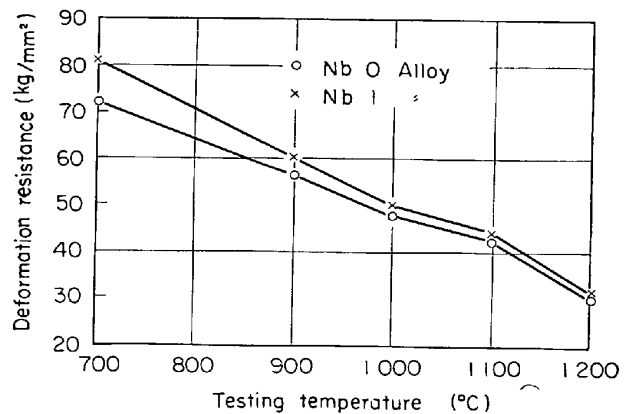


Fig. 5. Effect of niobium on the deformation resistance of 10M6N type alloys.

中川ら<sup>15)</sup>は、種々の C, Nb 量を含む 18Cr-12Ni 鋼の変形抵抗は、素地に固溶する Nb 量によって定まるとしている。また著者らは、種々の C 量を含む 304 系、316 オーステナイト鋼の変形抵抗は、900°C, 1 000°C, 1 100°C いずれの温度においても C 含量の高いものほど、大であることを認めて試験温度において存在する炭

化物の量が変形抵抗の増加にかなり寄与しているものと推論した<sup>1)</sup>。素地中に固溶している C, N, Nb 量の多少が変形抵抗に影響する因子であることはもちろんであるが, Nb1 合金が Nb0 合金より変形抵抗が高いのは, 304 および 316 系鋼における残留炭化物が変形抵抗の増大に寄与するのと同様, Nb(C, N) の存在が主たる因子と考えられる。

Fig. 6 は 1200°C で溶体化処理後 60% 冷間加工した Nb0, Nb1 合金を 400°C~1100°C で 1 hr 加熱水冷し, その硬度変化を示したものである。溶体化処理した両合金の硬度は Table 2 に示すように Nb1 合金は Nb0 合金に比べ Hv で約 50 程度高いが, 冷間加工状態では両者にあまり相違がみられない。ところで Nb0 合金は 650°C~900°C での硬度低下は Nb1 合金に比べると大きく, 軟化曲線中の最高硬度と再結晶を完了している 1100°C の硬度の平均硬度を示す温度を  $T_{1/2}$  とすると, Nb0 合金は約 850°C, Nb1 合金は約 870°C となり約 20°C 高い。一般に冷間加工材を加熱し, 粒界あるいは粒界析出が生じるとその周辺での素地の溶質元素濃度が低下し, これらの領域付近は再結晶しやすい。したがって Nb0 合金が Nb1 合金に比べ硬度低下が大き

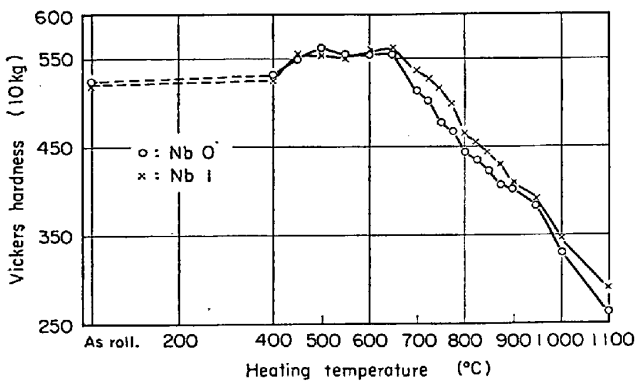


Fig. 6. Effect of niobium on change in hardness of 10M6N type alloys heated for 1 hr at various temperatures after cold rolling to 60%.

いのは, 加工により促進される著しい G.B.R. の生成と析出による再結晶の急速な進行によるものと考えられる。

3.3 短時間引張特性におよぼす Nb, Mo の影響

Table 3 は Nb0, Nb1 合金の常温, 700°C における短時間引張特性を示したもので, 常温の引張強さは Nb の有無にかかわらず大差ないが, 破断伸びは Nb0 合金が大きい。しかし 700°C の引張強さは, Nb1 合金が明らかにすぐれている。Photo. 4 (a) は 700°C で引張破断した Nb0 合金の破断面付近の組織で粒界破断であるが, Nb1 合金は粒界が明りようには認められず, Nb0 合金の粒界析出は Nb1 合金に比べ急速に進行する。

Table 4 は 700°C における P-0~P-2 合金の短時間引張特性を示したもので, Mo により引張強さ, 0.2% 耐力, さらに高温靱性も改善される。

Table 3. Effect of niobium on the tensile properties of 10M6N type alloys.

Alloy	Test. temp.	T. S. (kg/mm <sup>2</sup> )	Elong. (%)
Nb 0	RT	92.6	55.5
	700°C	54.6	22.6
Nb 1	RT	91.5	33.5
	700°C	58.3	21.9

Table 4. Effect of molybdenum on the tensile properties of 10M6N type alloys at 700°C.

Alloy	T. S. (kg/mm <sup>2</sup> )	Y. S. (kg/mm <sup>2</sup> )	Elong. (%)	R. A. (%)
P-0 (added no Mo)	54.6	28.8	22.6	26.1
P-1 (1.94% Mo)	61.0	30.5	25.4	38.6
P-2 (3.01% Mo)	66.3	34.7	31.1	48.5

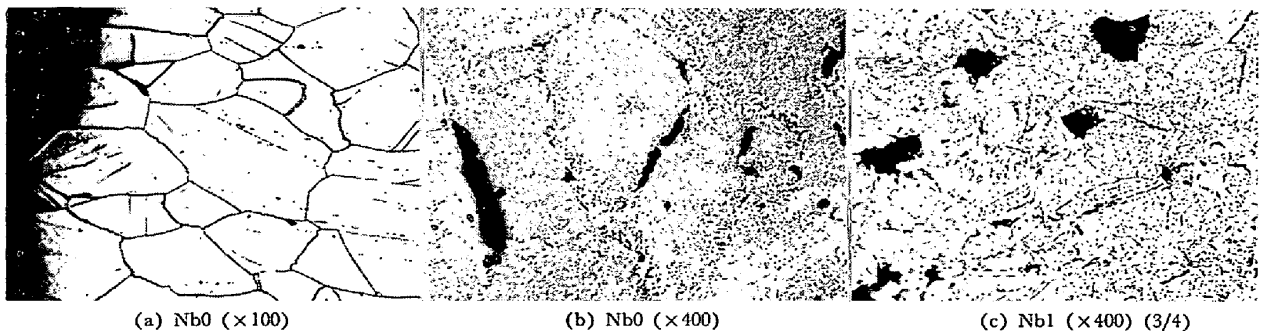


Photo. 4. Microstructures near the fractured parts of Nb0 and Nb1 alloys after short time tensile test (a) and creep rupture test at 700°C ((b), (c)).

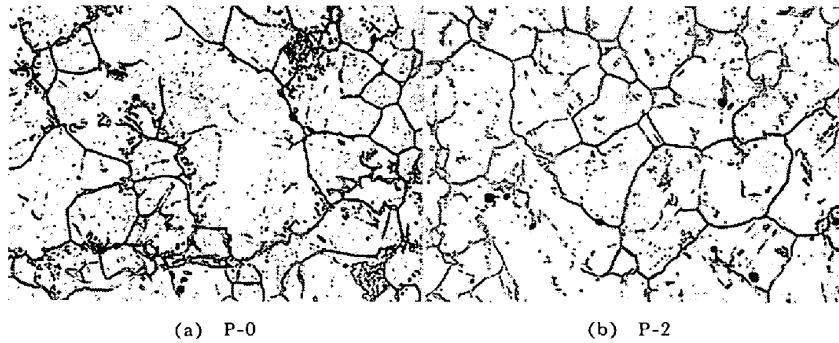


Photo. 5. Microstructures of alloys heated for 4 hr at 800°C.  $\times 400$  (3/4)

種々の C 量を含む 18-8 系オーステナイト鋼の短時間引張特性は、常温では Mo の有無によりあまり影響されないが、600°C, 700°C, 800°C では Mo を含むことにより、引張強さ、0.2% 耐力が明らかに改善され、しかも靱性が向上する<sup>11)</sup>。すなわち Cr-Ni 系オーステナイト鋼, Cr-Ni-Mn 系オーステナイト鋼いずれにおいても Mo を含むことにより、高温強さと靱性が改善される。

### 3.4 10M6N 系合金に見られる粒界反応型析出 (Grain Boundary Reaction) について

粒界反応型析出 (G.B.R.) の顕微鏡組織、動力学、析出におよぼす因子など、この反応について得られた多くの知見については、渡辺<sup>16)</sup>により総括的な報告がなされている。

この G.B.R. の生成は通常機械的性質の劣化を招き好ましくなく、たとえば 21-4N 鋼では G.B.R. の生成はクリープ破断強さにはあまり影響しないが、靱性、とくに常温靱性の劣化をもたらすとされている<sup>17)</sup>。

ところで高 Mn 耐熱 10M6N 合金にはこの G.B.R. が生成し、Nb を除いた 10M6N 系合金ではクリープ破断時間と破断伸びが劣化する。したがって本系合金の場合も G.B.R. の生成は機械的性質との関連において重要な問題と考えられる。ここでは本系合金に認められる G.B.R. について述べる。

#### 3.4.1 組織

Photo. 5 (a), (b) は 1200°C で溶体化処理後、800°C  $\times 4$  hr 加熱した P-0, P-2 合金の組織で、P-0 合金には G.B.R. が認められるが、P-2 合金には認められない。また写真では示していないが P-1 合金には、P-0 合金に比べ少ないながらも G.B.R. 生成している。渡辺<sup>16)</sup>は金尾らの結果を利用し、Fe-Ni-Al 鋼の G.B.R. が Mo により抑制されるとしている。600°C で 3000 hr 加熱した 0.42% C を含有する 304 系オーステナイト鋼、650°C で 3000 hr 加熱した 0.32% C, 0.42% C を含む 304 系オーステナイト鋼には G.B.R. が生成するが、同一 C 量、同一熱処理をした 316 系オーステナイ

ト鋼では G.B.R. は生成しない<sup>11)</sup>。Table 1 から知られるように、P-0, P-1, P-2 合金は、Mo 含量が増すにつれ S.N. が減少し、これが G.B.R. を抑制する一因とも考えられるが、Fe-Ni-Al 鋼, 18-8 系オーステナイト鋼の結果から、10M6N 系合金においても、Mo の含有されること自体が G.B.R. を抑制するものと考えられる。

Photo. 6 (a), (b) は 1200°C で溶体化処理後、800°C  $\times 4$  hr 加熱した Nb0, Nb1 合金の組織で、Nb 添加により結晶粒が微細化し、G.B.R. が生成し難いこと、また G.B.R. は粒界の多重点で生じやすく、通常の粒界および粒内にも生成することがわかる。ところでこの G.B.R. は Photo. 6 (c) から knick の認められる粒界に生成しやすいこと、さらに Photo. 6 (d) から双晶が結晶粒界と交差する領域付近で生成していることが知られる。

Photo. 6 (e) は粒内に生成した G.B.R. を示したものであるが、同様の現象は Mg-Al 合金にも認められ<sup>18)</sup>、試料被検面の下部に存在する他の結晶粒界から生成したものであるとされており、この場合も同様の理由によるものであろう。

Photo. 6 (f) は双晶の尖端から生成している G.B.R. である。これは双晶と他の双晶または迂り線との交点で生成したものと考えられる。さらに Photo. 6 (g) は迂り線と交差して生成している G.B.R. を示したものである。

以上の事実からこの系の G.B.R. は、粒界の多重点、双晶と粒界の交点、双晶と双晶、双晶と迂り線との交点などの領域で生成しやすいことがわかる。

Photo. 6 (h) は 800°C  $\times 50$  hr 加熱した Nb0 合金の粒内析出を示したもので三方位を有しているが、この方位は Photo. 6 (i) に示すようにビッカース硬さを測定した圧痕の周囲に生じる迂り線の方向とほぼ一致している。

#### 3.4.2 応力の影響

Fig. 7, Fig. 8 はそれぞれ 10M6N (50S) 合金、およ



- |                                    |                            |
|------------------------------------|----------------------------|
| a) Nb0, 800°C×4 hr, ×100           | b) Nb1, 800°C×4 hr, ×100   |
| c) Nb0, 800°C×4 hr, ×400           | d) Nb0, 800°C×4 hr, ×400   |
| e) Nb0, 800°C×4 hr, ×1000          | f) Nb0, 800°C×4 hr, ×1000  |
| g) Nb0, 800°C×4 hr, ×1000          | h) Nb0, 800°C×50 hr, ×1000 |
| i) Nb0, 700°C×30 min, ×960 (about) | j) Nb0, 900°C×20 min, ×250 |

Photo. 6. Microstructures of Nb0 and Nb1 alloys heated at various temperatures.



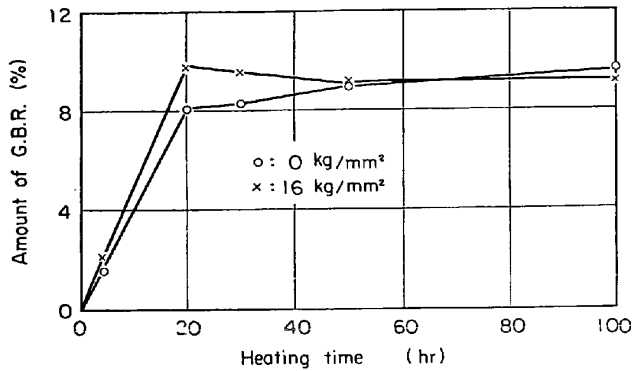


Fig. 7. Effect of stress on the amount of G.B.R. of 50S alloy at 750°C.

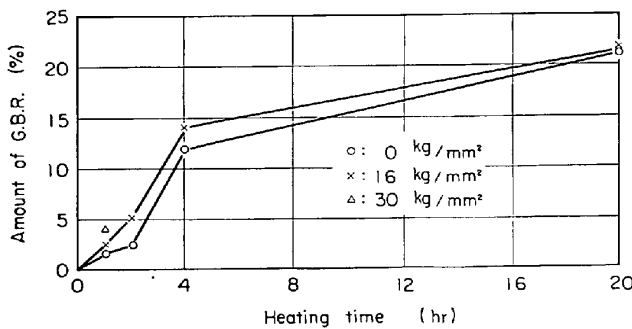


Fig. 8. Effect of stress on the amount of G.B.R. of B alloy at 750°C.

び Nb を除いた 10M6N 系 (B) 合金の G.B.R. におよぼす応力の影響を示したもので、G.B.R. が応力により促進されることがわかる。Fig. 8 から 750°C×1 hr 加熱では応力が増すほど G.B.R. 量が増大すること、およ

び両図から長時間では応力の影響はあまり認められなくなり、応力はとくに初期の析出速度を促進する傾向のあることが知られる。

ところで 50S 合金の S.N. は 0.592%, I.N. は 0.104% であり、B 合金の S.N. は 0.602%, I.N. は 0.023% で G.B.R. に関与すると考えられる S.N. はほとんど変わらない。そして両図の比較から同一条件下で生成する G.B.R. は B 合金が明らかに多い。さきに Nb0, Nb1 合金の比較から Nb 添加により G.B.R. が抑制され、その一因として S.N. の減少があげられることを述べたが、ほぼ同一 S.N. 含量の場合にも、Nb を含有しない合金の方が G.B.R. 生成量が大である。以上の事実から本系合金は Nb を含有すること自体が、G.B.R. を抑制するといえよう。

Photo. 6 (j) は 1200°C で溶体化処理した Nb0 合金を硬度測定後、900°C×20 min 加熱した場合の組織で、圧痕の周辺および粒界近傍に G.B.R. が認められるが、応力により G.B.R. が促進されることは 25Cr-28Ni 鋼につき岡本ら<sup>19)</sup>により、また Al-Ag<sup>20)</sup>、Al-Zn<sup>21)</sup> について渡辺らによつて報告されており、この挙動は 10M6N 合金についても同様である。

Photo. 7 (a)~(d)、Photo. 8 (a)~(d) はそれぞれ 10M6N (50S) 合金、10M6NB (50T) 合金を 750°C、800°C に種々の時間時効した場合、応力の有無が組織に与える影響を示したもので、応力の有無にかかわらず、尖端に析出を伴う双晶が加熱時間の長くなるにつれ数多

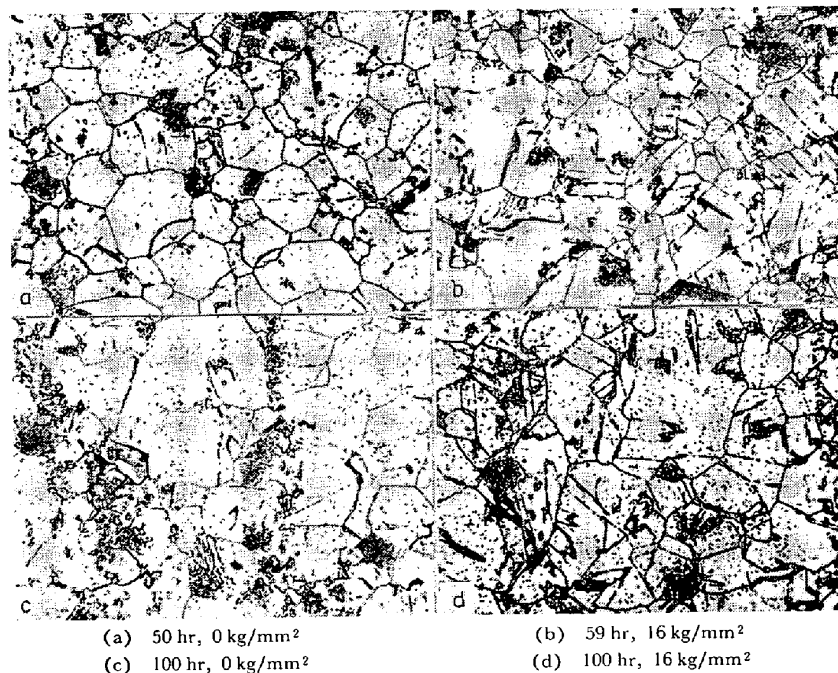


Photo. 7. Effect of stress and heating time on the microstructures at 750°C of 50S alloy. ×400 (3/4)

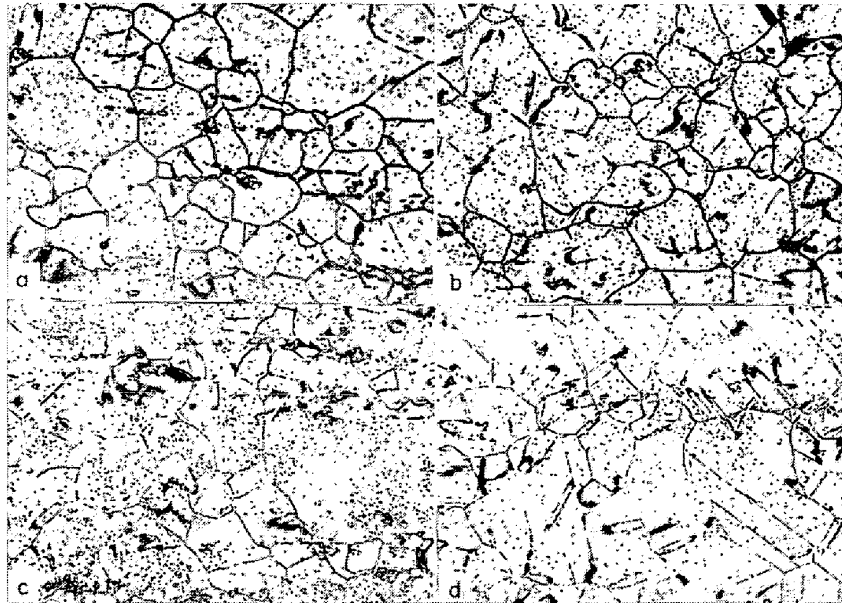


Photo. 8. Effect of stress and heating time on the microstructures at 830°C of 59T alloy.  $\times 400$  (3/4)



Photo. 9. Microstructure of 50S alloy heated for 100 hr at 750°C.  $\times 3000$  (9/10)

く出現してくるが、応力の存在する場合とくに顕著である。この双晶は溶体化処理状態で存在していたものと考えられる。

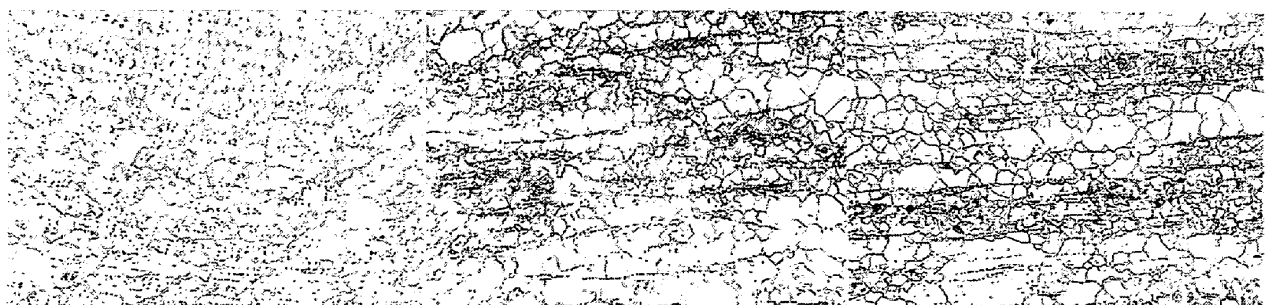
Photo. 9 は 750°C $\times$ 100 hr 加熱した 50S 合金の双晶

尖端の析出を示しこものであるが、G.B.R. の一種とみなすことができよう。

MAZZA ら<sup>22)</sup>は 316 ステンレス鋼において、双晶の coherent 境界での析出は応力により促進されるが、incoherent 境界では一層顕著であるとしている。いずれにしても、本系合金の G.B.R. および双晶尖端の析出は応力により促進されることが結論される。

### 3.4.3 鍛造比の影響

Photo. 10 (a)~(c) は 10M6N (A) 合金の鍛造比を約 1.5, 4, 9 と変え、1250°C で溶体化処理後、900°C  $\times$ 1 hr 加熱した組織で、鍛造比が増すにつれ、未固溶相、および生成する G.B.R. は鍛造方向にほぼ平行に並ぶようになる。1250°C で溶体化処理したこの合金の未固溶相としては、Nb(C, N) の他に Z 相<sup>23)</sup>の存在が考えられる。溶体化処理状態で Z 相を含有する本系合金は、700°C $\times$ 1000 hr 加熱後もその Z 相が存在している。し



(a) forging ratio, about 1.5 (b) forging ratio, about 4 (c) forging ratio, about 9  
Photo. 10. Microstructures of A alloy which is solution treated at 1250°C and then heated for 1 hr at 900°C.  $\times 63$  (3/4)

たがつてこの相は、時効により容易に他の相に変化するものではない。

前報で、700°C×6 hr 加熱したMN, MB 合金の未固溶相の間に stringer 状の析出が生ずることを述べた。それ故 G.B.R. の生成に関し、これら未固溶相のうち結晶粒界上に存在するものが G.B.R. の生成に関与することが予想される。そこで電顕でこの点を検討したが、そのような挙動はあまり認められなかつた。

Photo. 10 (c) から未固溶相の存在する領域は一般に細粒になりやすく、G.B.R. はこの細粒の存在する領域で生成しやすいことは明らかである。

ところで溶体化温度が高まるにつれ、結晶粒は成長し、安定平衡に近づく。したがって細粒の粒界エネルギーは、粗粒より大きいことが定性的にいえる。それ故鍛造比を高めるとともに G.B.R. が鍛造方向に平行に並びやすくなるのは、未固溶相の存在も一因であろうが、未固溶相のため結晶粒が粗大化せず、細粒が粗粒より粒界エネルギーが大きいことが原因と考えられる。

#### 3.4.4 溶体化温度の影響

Fig. 9 は 10M6N 合金の G.B.R. 量におよぼす溶体化温度の影響を示したものである。G.B.R. 量は、核発生と成長の速度によつて支配されるが、800°C×4 hr, 900°C×1.5 hr 加熱により生成する G.B.R. 量は、いずれも溶体化温度 1200°C の場合最大となる。溶体化温度が 1150°C から 1200°C へと高まるにつれ、S.N. が増大するため、この N 量が増すことによつて G.B.R. の生成量が増すものと考えられる。

一方 Cu-Be の G.B.R.<sup>24)</sup> は焼入温度の高いほど nodule の量が少なくなることが知られているが、これは粗大粒のほうが安定平衡に近いので、粒界エネルギーが減少するためと考えられる。したがって本系合金においても、溶体化温度を 1200°C から 1250°C, 1300°C へと高まるにつれ、G.B.R. が減少するのは、結晶粒が粗大化するためであろう。それらの結果、800°C×4 hr, 900°C

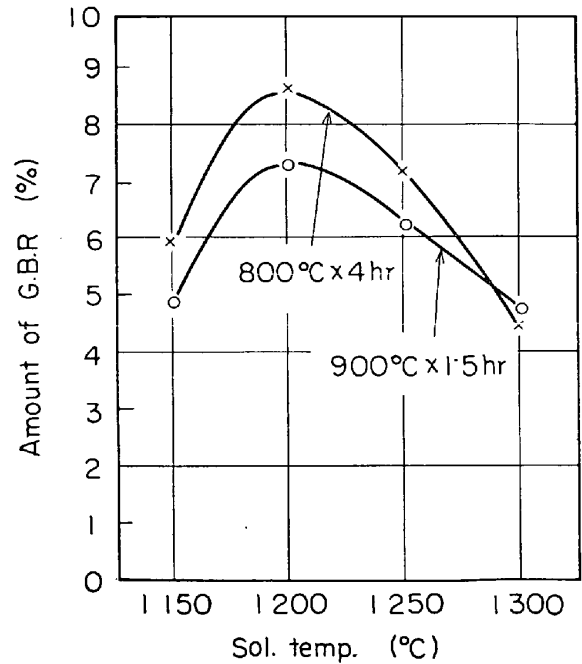


Fig. 9. Effect of solution temperatures on the amount of G.B.R. due to ageing of 10M6N alloy.

×1.5 hr 加熱による G.B.R. は溶体化温度 1200°C で最大となるものと考えられる。

Photo. 11 (a)~(c) は 10M6N (50S) 合金を 1200°C, 1250°C, 1300°C で 1 hr 加熱水冷の溶体化処理後 900°C×1 hr 加熱した場合の組織で、溶体化温度の高まるにつれ、G.B.R. の方向性が消失する傾向があるが、これは溶体化温度の上昇につれ整粒化される傾向があるためであろう。

#### 3.4.5 加熱温度の影響

Table 5 は 10M6N 系合金 (B合金) を 850°C, 900°C, 950°C に 1 hr 加熱した場合の G.B.R. 量、および G.B.R. と素地の硬度を示したもので、G.B.R. 量は 900°C で最大となる。Turnbull<sup>25)</sup> は G.B.R. の成長速度は、粒界拡散と溶質原子の過飽和度に支配されるとして

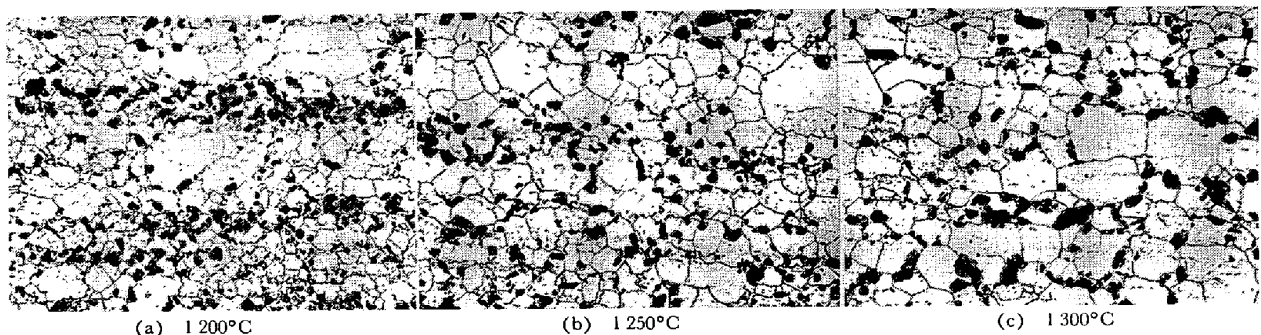


Photo. 11. Microstructures of 50S alloy which is solution treated at various temperatures and then heated for 1 hr at 900°C. ×100 (3/4)

Table 5. Amount of G. B. R., hardness of G. B. R. and matrix of 10M6N type alloy added no niobium (B alloy), when heated for 1hr at various temperatures.

Heating temp. (°C)	Amount of G. B. R. (%)	Hardness of G. B. R. (V. H. N.)	Hardness of matrix (V. H. N.)
850	46.7	414	307
900	50.2	357	296
950	45.4	360	282

いる。この説にしたがえば、B 合金の G.B.R. 量が 850°C では 900°C に比べ少ないのは、C, N などの拡散が遅く、また 950°C では 900°C に比べ同様に少ないのは、C, N の過飽和度が低下するためと考えられる。

また Table 5 から加熱温度が高まるにつれ、G.B.R. および素地の硬度は低下する傾向が認められるが、G.B.R. の硬度は素地に比べて高く、既述の Fig. 1 の結果もこれから説明される。

### 3.5 クリープ破断特性におよぼす Nb, Mo, Zr, Y, V の影響

Fig. 10 は 10M6N 系合金のクリープ破断特性におよぼす Nb の影響を示したもので、図中付記した数値は破断伸びであり、両合金とも破断時間が増すと、破断伸びは減少するが、Nb0 合金の破断伸びは Nb1 合金に比べ著しく少ない。700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup> の最小クリープ速度は Nb0 合金の  $7.1 \times 10^{-3}\%$ /hr, Nb1 合金は  $3.6 \times 10^{-3}\%$ /hr で、Nb1 合金は Nb0 合金の約半分である。

Photo. 4 (b), (c) は、700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup> でクリープ破断した Nb0, Nb1 合金の組織で、Nb0 合金には顕著な G.B.R. が生じ、応力と直角方向の粒界割れが明らかに認められる。一方 Nb1 合金の G.B.R. は明らかではなく、粒内析出も少なく、割れの大きさも小さい。両合金の 700°C の短時間引張破断伸びはともに約 20% あ

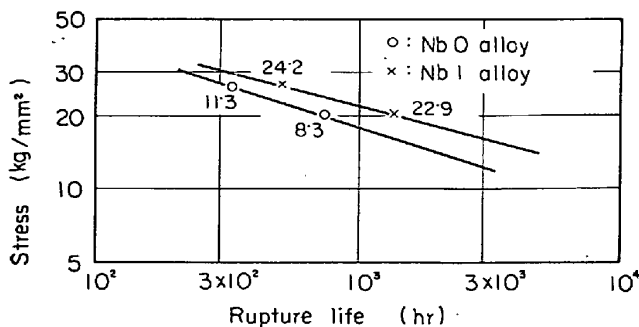


Fig. 10. Effect of niobium on the creep rupture properties of 10M6N type alloys at 700°C.

るにもかかわらず、クリープ破断伸びは、Nb1 合金が約 20% とあまり変わらないが、Nb0 合金は約 8% と著しく減少するのは、Photo. 4 (b) に示すように、顕著な G.B.R. の生成によるものであり、10M6N 系合金のクリープ破断特性に対し、G.B.R. の生成は靱性の点から好ましくないことがわかる。

さて Fig. 10 から明らかなように、Nb 添加によりクリープ破断強さは増加するが、その原因として G.B.R. の抑制、Nb(C, N) による分散強化、あるいは結晶粒度の変化などが考えられる。

ところでオーステナイト鋼の高温強さに対し、E.C.T. (equicohesive-temperature) が存在するとされているが、結晶粒度を変えようとするれば、素地中に固溶する溶質元素濃度が増え、純粋の意味での結晶粒度の影響は、通常の溶体化処理によつては求め難いが、河部ら<sup>26)</sup>は窒素を含有する 18Cr-12Ni-3Mo 系オーステナイト鋼について、1150°C 溶体化材と 1300°C で溶体化処理後 1150°C で溶体化した二段溶体化材のクリープ破断強さを比較し、結晶粒の大きいものは破断伸びが 10% 以上ならば、高温長時間側の強さがすぐれているとしている。したがって Nb 添加によるクリープ破断強さの改善に果す結晶粒微細化の効果は、ほとんどないといつてよからう。さらに Nb 添加による 700°C の引張強さの改善と変形抵抗の増大は、Nb(C, N) の分散強化によるものと思われる。

また Nb 添加により、G.B.R. を伴う時効硬化性が抑制されるが、これが耐軟化性とクリープ抵抗の改善に役立ち、破断時間と破断伸びの向上に働くものと考えられる。すなわち Nb 添加による本系合金の高温特性の改善は、G.B.R. を伴う時効硬化の抑制によるものと考えられるが、Nb(C, N) の分散強化も一因と思われる。

Fig. 11 は 700°C における P-0, P-1, P-2 合金の応力-破断時間曲線を示したもので、Mo 2% 添加により破断時間は著しく改善されるが、2% から 3% へ増加し

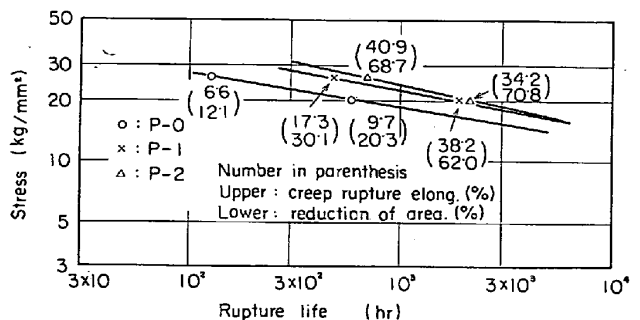


Fig. 11. Effect of molybdenum on the creep rupture properties of 10M6N type alloys at 700°C.

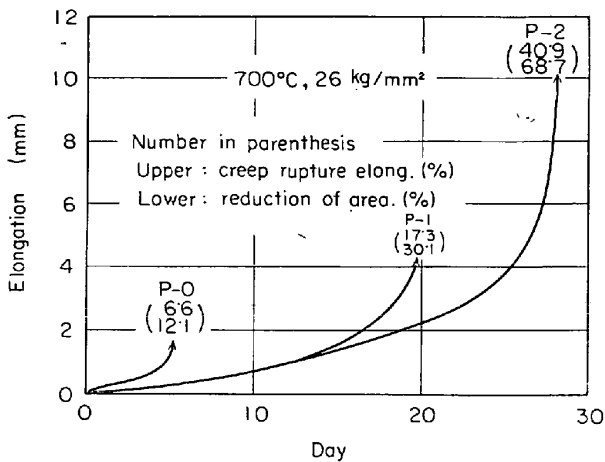


Fig. 12. Creep curves of P-0, P-1 and P-2 alloys.

でもその改善効果はわずかである。なお( )内に付記した上の値は破断伸び、下の値は断面減少率であるが、Mo 添加により両者とも著しく改善される。すなわち Mo 添加は破断時間と破断伸びをともに改善することがわかる。

Fig. 12 は 700°C, 26 kg/mm<sup>2</sup> における P-0, P-1, P-2 合金のクリープ曲線を、プルロード間の伸びから求めた伸びを用いて示したもので、P-1, P-2 合金の最小クリープ速度は P-0 合金に比べ著しく改善されるが、P-1, P-2 両合金はほぼ同じ値を示す。これらの事実から、Mo 添加により本系合金のクリープ抵抗は増大するとともに、粒界が強化されるといえる。

Table 6 は 800°C, 10 kg/mm<sup>2</sup> の条件における P-0, P-1, P-2 合金のクリープ破断特性を示したもので、P-2 合金の破断時間は P-1 合金に比べ劣るが、Fig. 11 から知られるように、P-2 合金の長時間側の破断時間も、P-1 合金に比べ同等ないし若干低下する傾向を示し、これは析出がより進行しやすいためと考えられる。Photo. 2 (a)~(c), Photo. 3 (a)~(c) において、Mo 含量を高めても、700°C, 800°C の両温度において、析出物が微細化する傾向は認められないことを示した。したがって本系合金の Mo 添加によるクリープ破断時間の改善は、主として固溶強化によるものと考えられ、析出強化

Table 6. Creep rupture properties of P-0~P-2 alloys at 800°C, 10kg/mm<sup>2</sup>.

Alloy	Rupture life (hr)	Rupture elong. (%)	Reduction of area (%)
P-0	179.1	21.4	27.4
P-1	618.2	38.0	56.7
P-2	520.7	20.1	48.8

はあまり寄与しておらず、さらに粒界を強化し、高温靱性を改善することによるものと思われる。

Fig. 13 は 10M6N 系合金の応力-クリープ破断時間曲線におよぼす Y の影響を示したもので、700°C, 16 kg/mm<sup>2</sup> の条件下では NY2 合金のクリープ破断時間はもつとも長く、また NY2 合金のクリープ破断伸びは応力一定で比較するともつともすぐれている。すなわち Y 添加により高温靱性が改善される傾向がある。

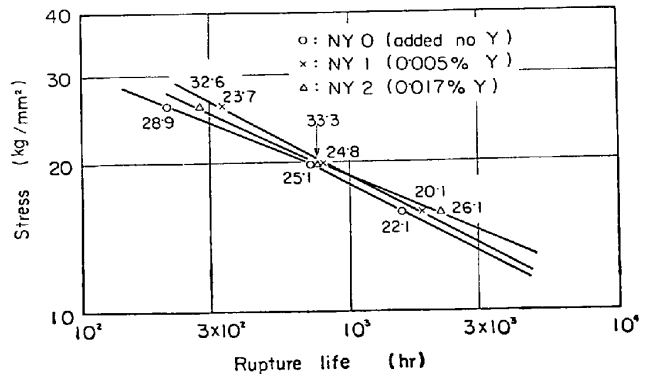


Fig. 13. Stress-rupture time curves of NY0, NY1 and NY2 alloys at 700°C.

302, 316 系ステンレス鋼に対する Y 添加は合金を清浄化し、硬化挙動、最小クリープ速度にはあまり影響を与えず、高温靱性を改善し、クリープ破断時間の向上に役立つことが明らかにされている<sup>27)</sup>。

700°C, 16 kg/mm<sup>2</sup> の NY0, NY1, NY2 合金の最小クリープ速度はあまり変わらないが、第3次クリープへの移行が Y 添加により遅れる傾向がある。したがってこの系の合金の Y 添加によるクリープ破断時間の改善は、302, 316 系ステンレス鋼に対する場合と同様、クリープ抵抗を改善する効果はなく、主として靱性を改善することによるものと考えられる。

Fig. 14 は 10M6NB 合金の応力-クリープ破断時間曲線におよぼす V の影響を示したもので、その勾配は

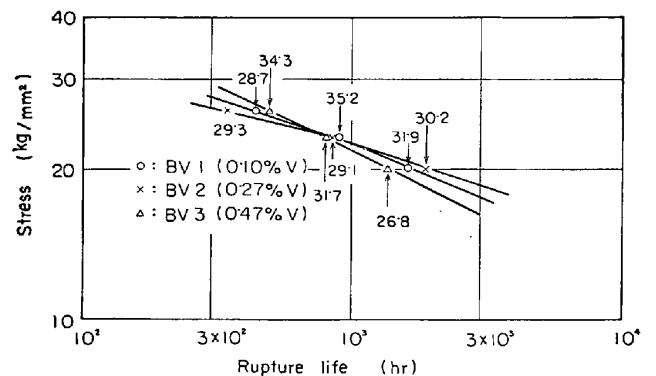
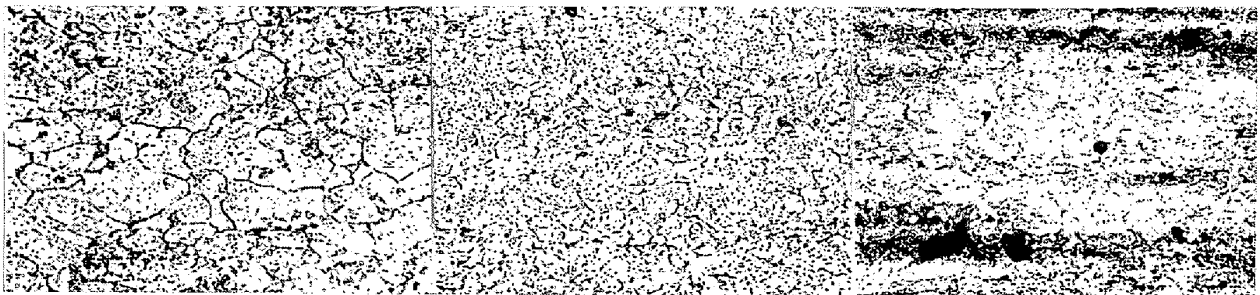


Fig. 14. Stress-rupture time curves of BV1, BV2 and BV3 alloys at 700°C.



a) BV1 (700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup>) ×400      b) BV<sub>3</sub> (700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup>) ×400      c) BV1 (700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup>) ×100 (3/4)  
Photo. 12. Microstructures of alloys after creep rupture testing.

BV2, BV1, BV3 の順に大きくなり、その結果 700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup> の破断時間は V 0.27% で最長となり、それより V が多くても少なくてもかえって劣化する。

Photo. 12 (a), (b) は 700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup> でクリープ破断した BV1, BV3 合金の組織で、BV3 合金の析出物は凝集成長している。V の多量添加が本系合金のクリープ破断時間を劣化させるのは、V が C や N との親和力が強く、析出物が凝集成長するためと考えられる。事実、残渣の X 線解析から、BV3 合金には M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub>N, Z 相のほかに、V(C, N) と考えられる相が認められる。

Photo. 12 (c) は BV1 合金の破断面付近の組織で、バンド状に析出物が生成している。これは Photo. 10 (c) に示すように鍛造方向に G.B.R. が生成しやすいためであり、Photo. 12 (c) に示すようにこの領域ではクリープ破断時のクラックが多い。

C-1, C-2 合金のクリープ破断時間は、1 000 hr 付近までならば、C-2 合金は C-1 合金に比べすぐれているが、700°C, 16 kg/mm<sup>2</sup> では両合金とも約 2 600 hr となり、その差が認められなくなる。Photo. 13 は 700°C, 26 kg/mm<sup>2</sup> でクリープ破断した C-2 合金の組織で、G.B.R. の周辺でクラックが生じていることが明瞭に認められる。G.B.R. は一種の再結晶型の析出と考えることができ、その尖端付近は一種の結晶粒界と考えられよう。そしてその付近では写真にみるように、析出物は球状化し



Photo. 13. Microstructure of C-2 alloy creep ruptured at 700°C, 26 kg/mm<sup>2</sup>. ×400 (5/6)

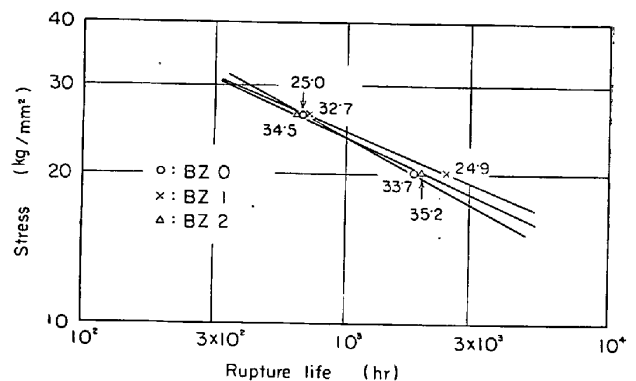


Fig. 15. Creep rupture properties of BZ0, BZ1 and BZ2 alloys at 700°C.

ている。そのためこの領域付近は、Cr, C, N などの濃度が低下し、したがって高温強さが劣化し、クラックの起点となるものと考えられる。

Fig. 15 は 10M6NB 合金の応力-破断時間曲線におよぼす Zr の影響を示したもので、700°C, 26 kg/mm<sup>2</sup>, 20kg/mm<sup>2</sup> いずれの条件下においても Zr 0.001% の BZ1 合金が最長の破断時間を示す。

以上本系合金のクリープ破断特性におよぼす Mo, Nb の有無および Y, Ce, Zr, V 添加の影響について検討した結果、10M6N 合金の構成元素である Mo, Nb は本系合金のすぐれた高温特性を発揮する上に重要な元素であり、また 10M6N 合金に対する Y, Ce 添加、10M6NB 合金に対する Zr, V の添加は、Mo, Nb 添加にみるような高温特性に対する顕著な改善効果は認められない。

#### 4. 結 言

10M6N 合金の構成元素である Mo, Nb がその高温特性におよぼす影響と本系合金に見られる G.B.R. について検討するとともに、10M6N 合金に対する Y, Ce の添加および 10M6NB 合金に対する Zr, V の添加がクリープ破断特性におよぼす影響を調べて次の結果を得た。

1) Nb 添加により、10M6N 合金の結晶粒は微細化し、溶体化硬度は増大するとともに 700°C の引張強さ

は向上する。さらに G.B.R. を伴う顕著な時効硬化性は抑制され、破断時間、破断伸びとも改善される。このクリープ破断特性の向上については、G.B.R. を伴う時効硬化性の抑制とともに Nb(C, N) による分散強化も一因と考えられる。

2) Mo 量が 2%, 3% と増すにつれ、10M6N 合金の 700°C における引張強さ、クリープ破断時間および破断靱性はいずれも改善される。700°C, 800°C×300 hr の時効組織から、Mo 量が増すにつれ、析出物はいくらか凝集成長しやすくなる傾向が認められ、本系合金の Mo によるクリープ破断時間の向上は、固溶強化と靱性の改善によるものと考えられる。

3) G.B.R. は粒界の三重点、粒界と双晶、双晶と双晶の交点などの領域で生成しやすい。G.B.R. は応力により促進される。800°C および 900°C 加熱による G.B.R. 生成量は、溶体化温度 1200°C の場合に最大となるが、これは素地中の S.N. と結晶粒の相違による粒界のエネルギーから説明される。また 850°C, 900°C, 950°C で 1 hr 加熱した場合 Nb を含まない 10M6N 合金の G.B.R. 量は 900°C で最大となるが、これは溶質元素の固溶度と拡散から説明される。G.B.R. はクリープ過程中、クラックの起点となりやすく好ましくない。

4) 10M6N 合金の Y 添加によるクリープ破断時間の向上は主として靱性の改善によるものと考えられる。Y, Ce の収率はきわめて悪く、0.3% および 1.0% の Y 添加で残留 Y はそれぞれ 0.005%, 0.017% となり、また 0.2% および 0.5% の Ce を添加した合金の残留 Ce 量は、いずれも 0.04% 程度であり、この程度の Ce 添加はクリープ特性にあまり影響しない。

10M6NB 合金に対する V 添加は V 量 0.27%, Zr 添加は 0.001% でもつともすぐれた破断時間を示したが、いずれにしても Y, Ce, Zr および V の添加により 10M6N 系合金のクリープ破断特性を大きく向上させることはできない。

## 文 献

- 1) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1979  
依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 51(1965), p. 982
- 2) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1152
- 3) 加藤, 今井, 阿部: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1268
- 4) 長谷川, 三沢, 田辺: 鉄と鋼, 48(1962), p. 638
- 5) W. J. PENNINGTON: Met. Prog., 73(1958), p. 82
- 6) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53(1967), p. 46
- 7) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54(1968), p. 473
- 8) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼 (講演概要集), 54(1968) No. 10, S 631
- 9) 行俊: 鉄と鋼 (講演概要集), 54(1968) No. 10, S 651
- 10) E. SMITH and J. NUTTING: J. Iron Steel Inst., 187(1957), p. 314
- 11) 依田, 吉田, 小池, 松尾: 学振耐熱金属材料研究委員会報告, 9(1968) No. 3, p. 91
- 12) H. R. KANTZ, H. F. KLARMAR, u. E. SCHMIDT-MAR: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 571
- 13) 今井, 増本: 日本金属学会会報, 1(1962), p. 411
- 14) 足立, 氷川: 鉄と鋼, 48(1962), p. 683
- 15) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 3(1960), p. 11
- 16) 渡辺: 日本金属学会会報, 6(1967), p. 435
- 17) 嵯峨, 宮川: 学振耐熱金属材料研究委員会報告, 5(1964) No. 2, p. 105
- 18) 渡辺, 幸田: 北海道学芸大学紀要 (第2部), 8(1957), p. 65
- 19) 岡本, 田中, 藤本: 学振耐熱金属材料研究委員会報告, 4(1963) No. 1, p. 126
- 20) 渡辺, 幸田: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 173
- 21) 渡辺, 泉, 幸田: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 707
- 22) J. A. MAZZA and G. WILLOUGHBY: J. Iron Steel Inst., 196(1966), p. 718
- 23) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼, 56(1970), p. 69
- 24) P. BECK: J. Appl. Phys., 20(1949), p. 666
- 25) D. TURNBULL: Acta. Met., 3(1955), p. 55
- 26) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 55(1969), p. 161
- 27) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼 42年秋本会北海道大会に発表