

論 文

2¹/₄ Cr-1Mo 耐熱鋼の高温強度の改善*

田 野 崎 和 夫**

Improvement of High Temperature Strength of 2¹/₄ Cr-1 Mo Heat Resistant Steel

Kazuo TANOOSAKI

Synopsis:

In order to develop a low alloy heat resistant steel which has a higher creep-rupture strength than that of 2¹/₄ Cr-1 Mo heat resistant steel, the effects of simultaneous addition of Ta, V, Ti, Co, Nb, and B on creep-rupture strength and oxidation resistance of 2¹/₄ Cr-1 Mo steel were investigated.

The creep-rupture strength of the steel at 600°C was improved by simultaneous addition of these elements, which was mainly due to precipitation hardening by V₄C₃ and NbC. The oxidation resistance of the steel at 600~700°C was slightly improved by simultaneous addition of Co, V, Nb, and Ta, but the addition of B was not effective for the improvement of the oxidation resistance.

As the result, the steel with nominal composition of 0.15% C, 2% Cr, 1% Mo, 0.4% V, 2% Co, 0.12% Ti, 0.02% Nb, with or without 0.03% B was selected as the best. 10⁵ hr creep-rupture strength at 600°C obtained from the master rupture curve of this steel was 11.3kg/mm², which was about 2.6 times higher than that of 2¹/₄ Cr-1 Mo steel. It was concluded that this favourable creep-rupture strength for long time is mainly due to the excellent structural stability of the steel.

(Received May 2, 1970)

1. 結 言

現用ボイラ管材 2¹/₄Cr-1Mo 鋼よりも高温強度が大で、経済的なフェライト系低合金耐熱鋼を開発することを目的として、2¹/₄Cr-1Mo 鋼の熱処理特性、高温の機械的性質、クリープ破断強度および耐酸化性におよぼす C, V, W, Ti, Zr, Nb, Ta, Co などの諸元素の影響について調べた結果^{1)~5)}、Ta, V, Ti, Co および Nb はクリープ破断強度を著しく増すことが知られた。

したがって、2¹/₄Cr-1Mo 鋼にこれら有効元素 Ta, Ti, V, Co および Nb を複合添加して、その相乗効果をねらった鋼、ならびにとくに大物品のように徐冷された場合に Cr-Mo-V 鋼の高温強度の改善にきわめて有効な元素である B⁶⁾をさらに複合添加した鋼について、その高温の機械的性質、クリープ破断強度および耐酸化性について調べ、現用材との比較検討を行なった。その結果、600°Cにおける 10⁵hr の推定破断強度が、約 11 kg/mm² で、現用材の約 2.6 倍の値を示す新鋼種が見出されたので、それらの結果について報告する。

* 昭和45年5月2日受付

** (株)日立製作所日立研究所

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

Table 1 は試料の化学成分を示す。鋼 No 1~No 8 は 2¹/₄Cr-1Mo 鋼 をベースとして、No 6 以外は Co を 2% 添加した。また鋼 No 1~No 4 は C 量を変え、それに対応して V, Nb などの量を若干変えたものであり、鋼 No 5~No 7 は C 量を一定として V 量を変え、No 6 は Co を添加せず、No 8 は Ti と Nb を添加せずに Ta 量を増したものである。また鋼 No 9~No 11 は 2¹/₄Cr-1Mo-0.4V-2Co 鋼に Nb を 0.02% 添加し、焼入温度を高くして高温強度の改善をはかったものである。さらに鋼 No 10 と No 11 は Ti および B を添加したものである。また Cr 量が少ないほうが高温強度が高いことが知られているので、No 11 は Cr 量を少なくしたものである。

ベース・メタル†、白鉄、Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Si, Fe-Mn, 電解 Co (99.99%), Fe-Ti (20%), Fe-Nb (59%), 金属 Ta (Ta 99.9% 粉末), Fe-B (B 12.6%, Al 0.93%) などを用い、160 kVA 高周波溶解炉で鋼 No 1~

† 電気鉄を酸素精錬して C 約 0.02% 程度にしたもの

Table 1. Chemical composition of steels used (%).

Steel No	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Co	Ti	Nb	Ta
1	0.26	0.38	0.57	2.43	1.14	0.40	2.17	0.005	0.018	0.02
2	0.23	0.40	0.52	2.79	1.06	0.41	2.02	0.002	0.016	0.03
3	0.13	0.28	0.48	1.93	1.03	0.20	2.19	Tr	0.007	0.02
4	0.20	0.31	0.42	2.65	1.06	0.41	2.08	Tr	0.027	0.02
5	0.15	0.31	0.44	2.65	1.13	0.41	2.02	Tr	0.019	0.02
6	0.16	0.39	0.43	2.36	1.10	0.51	0.07	0.118	0.013	0.02
7	0.14	0.31	0.39	1.71	1.10	0.20	1.97	0.045	0.006	0.02
8	0.22	0.50	0.53	2.68	1.16	0.41	2.09	nil	0.006	0.12

*P: 0.005~0.008 S: 0.006~0.017

Steel No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Co	Ti	Al	B	Nb
9	0.15	0.23	0.53	0.008	0.011	2.39	0.99	0.44	1.88	0.17	0.02	—	0.024
10	0.15	0.27	0.56	0.008	0.013	2.30	1.00	0.34	1.88	0.12	0.02	0.005	0.020
11	0.16	0.23	0.52	0.007	0.009	1.82	0.99	0.34	1.84	0.12	0.01	0.004	0.022

No 8 は各 25 kg, 鋼 No 9~No 11 は各 60 kg の鋼塊を溶製した. 各鋼塊を 15 mm 角 (衝撃試験片用) および 15 mm ϕ (その他の試験片用) に鍛造し, それぞれ 120 mm および 100 mm の長さに切断して, 所定の熱処理を施した後, 機械加工により, シャルピー衝撃試験片 (JIS 3号: 2 mm U ノッチ), 引張り試験片 (8 ϕ \times 37GL) クリープ破断試験片 (6 ϕ \times 30GL) および酸化試験片 (10 ϕ \times 20 l) を採取した. なお比較材として 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1Mo 鋼を用いたが, その化学成分は C 0.12%, Si 0.39%, Mn 0.49%, P 0.029%, S 0.016%, Cr 2.33% および Mo 1.10% であり, 60 kg の鋼塊から同様にして各種試験片を採取した.

2.2 実験方法

鋼 No 1~No 8 は 950°C \times 1 hr 空冷 (300°C までの平均冷却速度は約 96°C/min) である. 以下同様なので省略する) 後 700°C \times 10hr 焼もどし, および 950°C \times 1 hr 炉冷 (400°C までの平均冷却速度は 180°C/hr) である. 以下同様なので省略する) したものを, また, 鋼 No 9~No 11 は 1100°C \times 1 hr 空冷後 725°C \times 10hr 焼もどし, および 1100°C \times 1 hr 炉冷したものについて室温~700°C で引張試験を行なった. 鋼 No 1~No 8 は炉冷試料の室温の衝撃試験, 鋼 No 9~No 11 は空冷後焼もどし試料の室温~700°C, ならびに炉冷試料の室温および 600°C の衝撃試験を行なった.

さらに, 空冷後焼もどし試料および炉冷試料について 600°C~700°C でクリープ破断試験を行なって LARSON-MILLER 法による Master 破断曲線を作成した. また, 600°C のクリープ破断試験前後における組織の観察ならびに電解抽出残渣の X線回折および化学分析による炭化物の同定を行なってクリープ破断強度と析出炭化物との

関係について検討した.

電子顕微鏡による組織の観察は二段レプリカ法 (Cr シャドウイング) を採用し, 100 kV の電子顕微鏡で行なった. 炭化物の電解分離には 5 ϕ \times 120 l の丸棒またはクリープ破断試験片を用い, 0.5N-HCl+5% クエン酸溶液により 10 mA/cm² の電流密度で行なった. また, 電解残渣の X線回折には, Co(Fe) 対陰極を用い, X線ディフラクトメータによつて同定した.

最後に, 空冷後焼もどした酸化試験片を, 乾燥した磁製のつぼに入れ, 600°C, 650°C および 700°C に保持した管状電気炉 (大気) 中で 20hr までくり返し加熱, 冷却し, その間秤量を行なって酸化増量を求めた.

なお, 比較材に用いた 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1Mo 鋼の熱処理条件は 950°C \times 1 hr 空冷 (約 96°C/min) 後 725°C \times 5 hr 焼もどし, および 950°C \times 1 hr 炉冷 (180°C/hr) である.

また空冷の場合の組織は大部分の鋼がベイナイト+少量のフェライトであるが, No 7 はフェライトが 40% くらいで多く, No 6 はフェライト+少量のベイナイトおよびパーライトの組織である. また炉冷の組織は No 1 と No 11 がベイナイト+少量のフェライトであり, 他はフェライト+ベイナイト+パーライト組織であるが, Ti 量の多い No 6 と Ta 量の多い No 8 においてはフェライトが大部分で炭化物が結晶粒界にひも状に凝集している.

3. 実験結果および考察

3.1 高温における機械的性質

Fig. 1 は鋼 No 1~No 8 を空冷後焼もどしおよび炉冷した場合の高温における引張り試験の結果である. 空

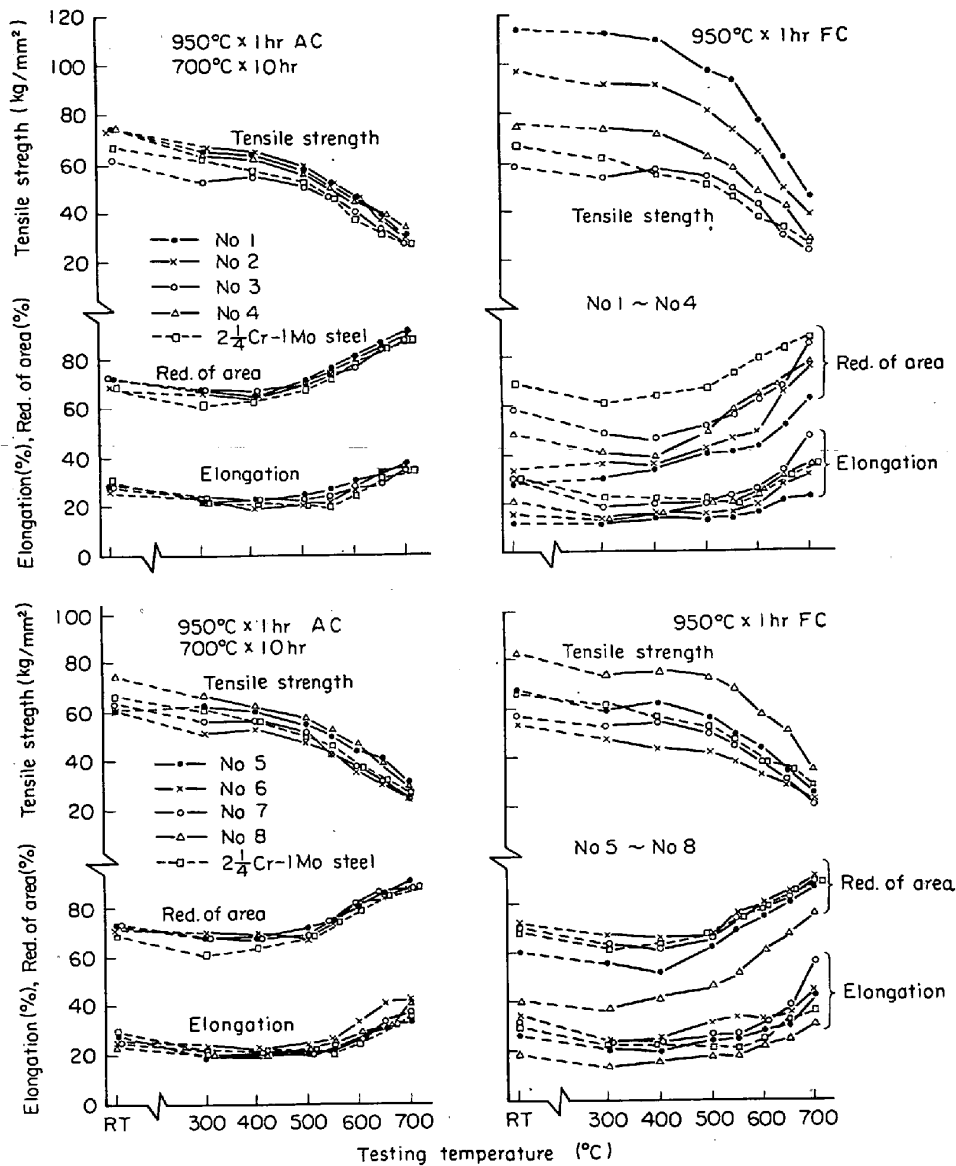


Fig. 1. High temperature tensile properties of steels No 1~No 8.

冷後焼もどした場合の引張り強さは試験温度の上昇とともに減少し、550°C以上の温度で低下率がやや大きくなる。鋼 No 1~No 4 においては、C量の比較的多い No 1, No 2 および No 4 はいずれも 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼よりも引張り強さが大で、600°Cまで3者とも大差がないが、650°C以上で No 1 と No 2 が大きく低下し、700°Cでは Nb量の比較的多い No 4 がもつとも大で、約 35 kg/mm²の値を示し、No 1 と No 2 はともに約 31 kg/mm²である。またC量の少ない No 3 は、500°C以下で 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼より引張り強さが小さいが、500°C以上でほとんど差がなく、700°Cでは約 28 kg/mm²の値を示す。鋼 No 5~No 8 においては、C量と Ta量の多い No 8 のみが室温で 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼より引張り強さが大きく、他はいずれも小さいが、300°C以上で No 5 が 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼

よりも大となり、No 8 と大差がなくなり、700°Cにおいては約 30 kg/mm²の値を示す。またC量が低く、Ti量のやや多い No 6 と No 7 は 500°C以上で 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と大差がなく 700°Cで 26~27 kg/mm²の値を示す。

伸びおよび絞り率は、500°C付近まで室温とあまり変わらず、むしろやや低下し、500°C以上の温度で増加する。また 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比較すればいずれも伸びおよび絞り率がやや高目であるが大差がない。

次に炉冷の場合の引張り強さは、鋼 No 1, No 2 および No 4 においては室温から 400°Cまで大差がなく、400°Cを越すと低下率が大きくなり、550°Cを越すとさらに低下率が大きくなる。No 3 のみは 400°C以下で 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼よりも引張り強さが小さいが、それ以上の温度で大差が

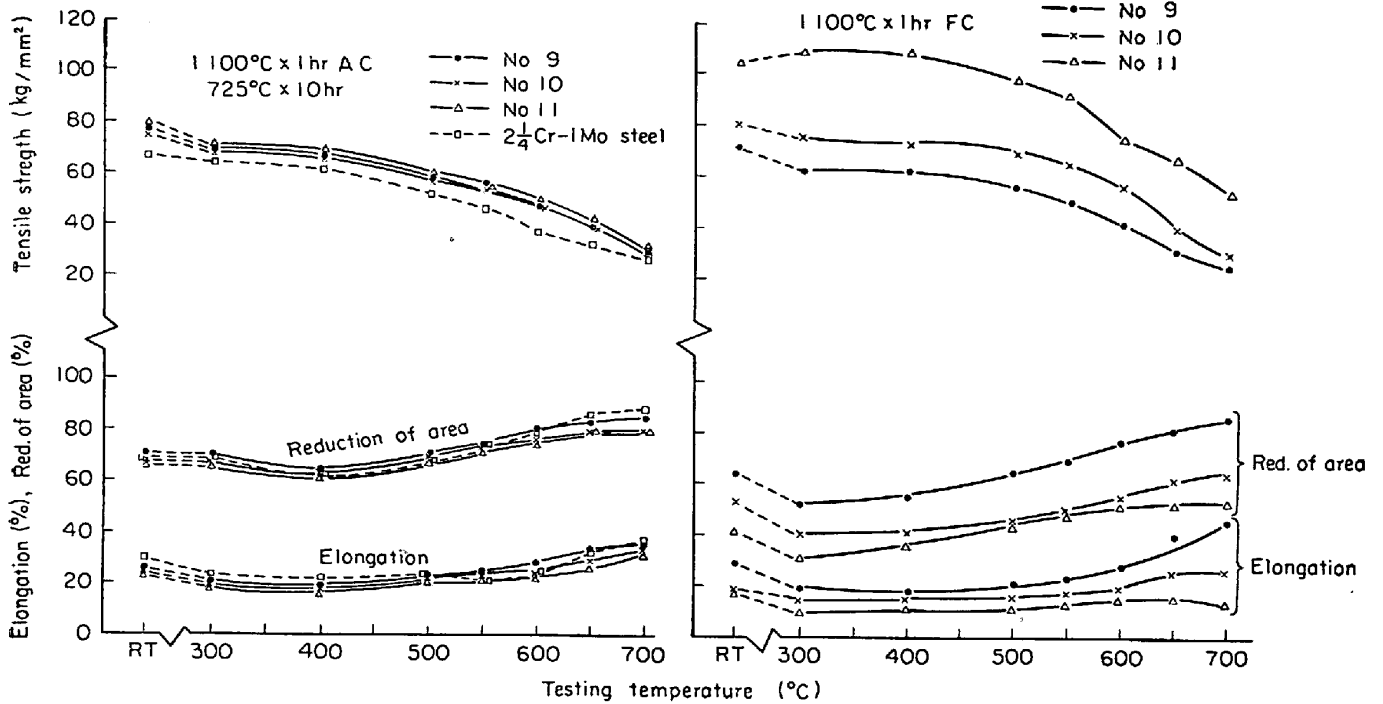


Fig. 2. High temperature tensile properties of the steels No 9~No 11.

なくなる。いずれの温度においても引張り強さはC量が多いほど大であるが、これはC量が多いほど析出炭化物の量が多いためである。700°Cの引張り強さは No 1 が 47.5 kg/mm², No 2 が 40 kg/mm², No 4 が 29.5 kg/mm², また No 3 が 25 kg/mm² である。一方鋼 No 5 ~No 8 の引張り強さは 500°C を越すと低下率が大きくなっているが、C量の比較的多い No 8 のみが、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼よりも高いが、No 5 は大差がなく、No 6 と No 7 はむしろ低い。700°Cの引張り強さは No 5 が 25.5 kg/mm², No 6 および No 7 が約 22 kg/mm², No 8 が 33.5 kg/mm² である。

炉冷の場合の伸びおよび絞り率は、500°C 以上で上昇しているが、鋼による差が大きく、引張り強さとは逆にC量の多いものほど全般に低い。

Fig. 2 は鋼 No 9~No 11 を空冷後焼もどしおよび炉冷した場合の高温における引張り試験の結果である。空冷後焼もどした場合の引張り強さは、3者とも大差がなく、550°C 以上の温度で低下率がやや大きくなる。3者いずれも 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比し引張り強さが高く、3者中ではCのやや多いB添加鋼 No 11 がやや高く、700°C において 33 kg/mm² の値を示す。また、伸びおよび絞り率は 500°C 以上で上昇する。3者とも 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と大差なく、3者中では No 11 がやや低く、No 9 がやや高い。

次に炉冷の場合の引張り強さは鋼による差が大きく、鋼 No 9 よりも B を添加した鋼 No 10 が高く、C の高目の

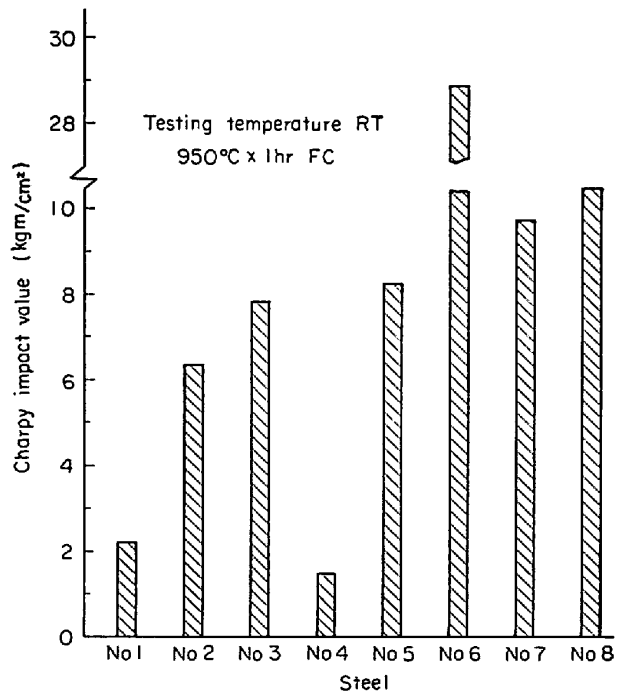


Fig. 3. Charpy impact values of the steels No 1~No 8.

B添加鋼 No 11 がもつとも高い。700°C における引張り強さは No 9 が 24 kg/mm², No 10 が 31 kg/mm², No 11 が 54 kg/mm² である。いずれの鋼も 550°C 以上で、引張り強さの低下率が大きくなる。また伸びおよび絞り率は引張り強さとは逆に No 9, No 10, No 11 の順に低くなる。伸びは 550°C 以上で、また絞り率は 500°C

以上で上昇するが、No 11 は 600°C 付近で一定となり、それ以上の温度でむしろわずかな低下がみられる。

Fig. 3 は鋼 No 1 ~ No 8 の衝撃値を示す。空冷後焼もどし試料より炉冷試料の方が引張り強さが著しく高く、靱性が低いので、炉冷試料の衝撃試験のみを行なったものである。図より No 6 および No 8 が衝撃値が高いが、この両鋼は炉冷組織が大部分フェライトのためである。また C 量が少ない No 3, No 5 および No 7 は高く、C 量の多い No 1 および No 4 が低い。

炉冷のままでは引張り強さが高すぎて製造上問題となるので、炉冷後 700°C で 10hr 焼もどして室温と 600°C で引張り試験を行なった。この結果を Fig. 4 に示す。引張り強さは炉冷のままより差が小さくなっているが、ほぼ同様な傾向が認められる。すなわち、C 量の比較的多い鋼 No 1, No 2, No 4 および No 8 が高く、C 量の少ない No 3, No 5 ~ No 7 が低い。また伸びおよび紋りは引張り強さと逆の傾向を示すが、600°C においては大差がなくなっている。

Fig. 5 は鋼 No 9 ~ No 11 の高温における衝撃試験の

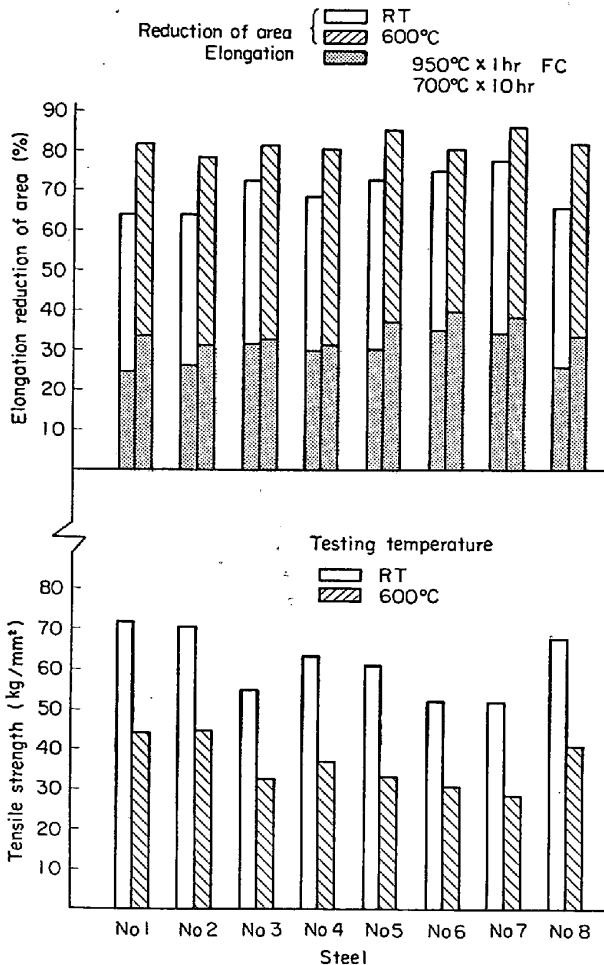


Fig. 4. Tensile properties at RT and 600°C of the steels No 1 ~ No 8.

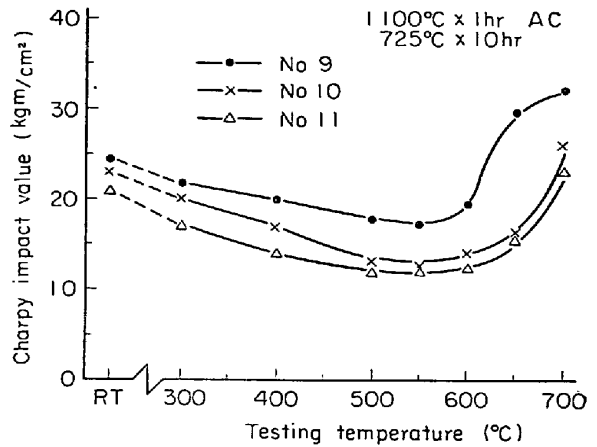


Fig. 5. Charpy impact values at high temperatures of the steels No 9 ~ No 11.

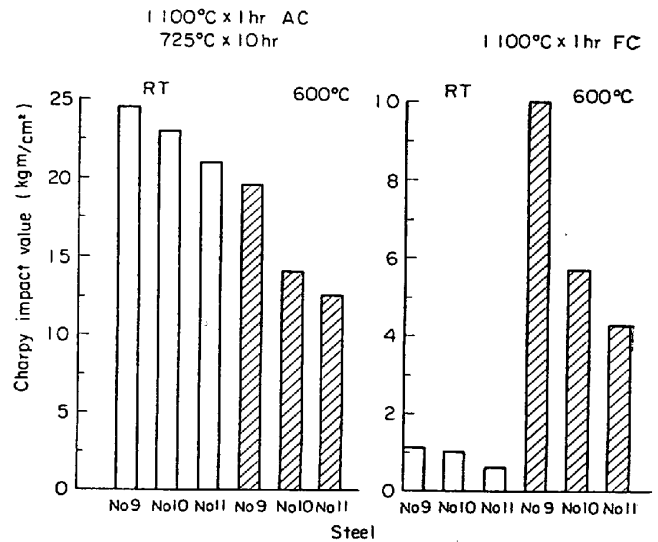


Fig. 6. Charpy impact values at RT and 600°C of the steels No 9 ~ No 11.

結果である。引張強さとは逆に B を添加しない鋼 No 9 がもつとも衝撃値が高く、B を添加した鋼は低い。No 10 より C 量の多い No 11 のほうが低いが、No 9 に比べて差は小さい。いずれの鋼も 500°~600°C で青熱脆性による衝撃値の低下が起こっている。Fig. 6 に空冷後焼もどし試料および炉冷試料の室温および 600°C における衝撃値を示す。いずれも鋼 No 9, No 10, No 11 の順に衝撃値が低下する。炉冷試料の室温における衝撃値は著しく低いが、600°C においては、10~4.3 kg·m/cm² の値に上昇する。

3.2 クリープ破断強度と組織

3.2.1 クリープ破断強度

Fig. 7 および Fig. 8 は空冷後焼もどしおよび炉冷した各鋼の 600°C におけるクリープ破断曲線である。Fig. 7 の空冷後焼もどした場合についてみると、鋼 No

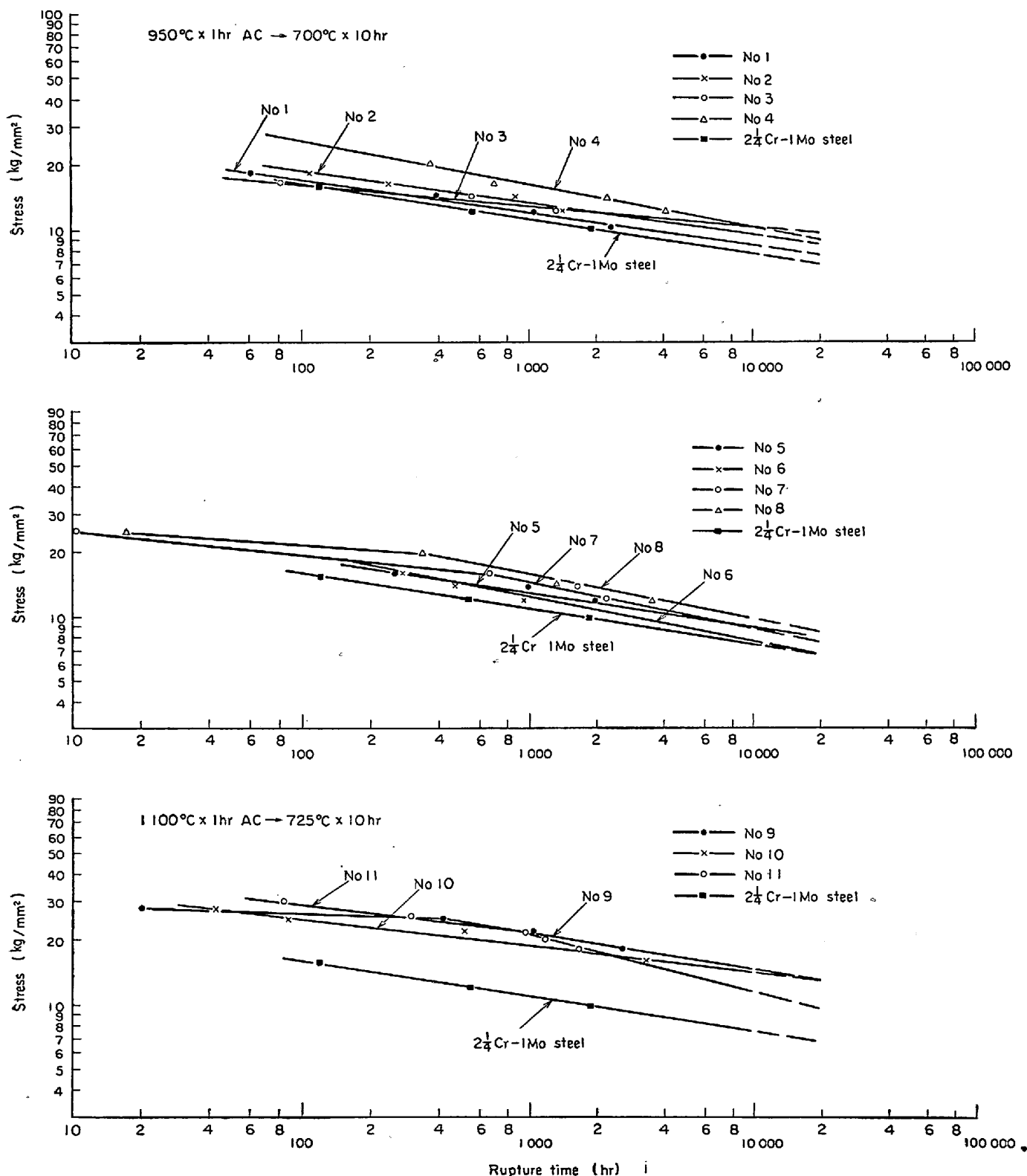


Fig. 7. Creep-rupture curves at 600°C of air cooled and tempered steels.

1 ~ No 4 においては、C量のもつとも多い No 1 のクリープ破断強度は比較的小さく、それより C 量の少ない No 2 のほうが大きく、さらに C 量が少なく Nb 量の比較的多い No 4 が破断強度がもつとも大きく、1000hr で

16.2 kg/mm² の値を示す。また C 量のもつとも少ない No 3 は 100 hr 付近の短時間側では破断強度がもつとも小さいが、破断曲線の傾斜が小さいので 1000hr 付近では No 1 および No 2 と大差がなくなる。これらの傾向

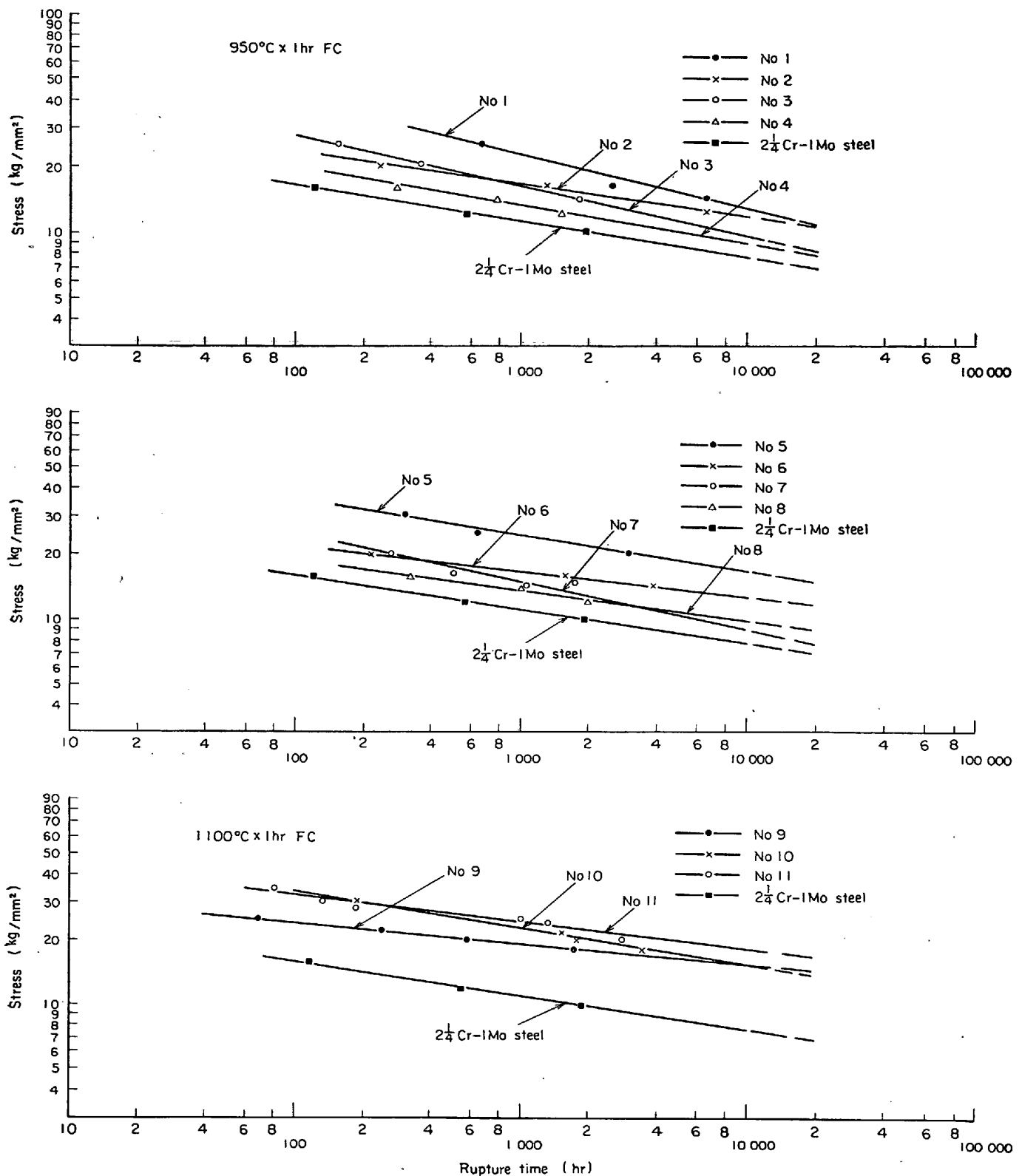


Fig. 8. Creep-rupture curves at 600°C of furnace cooled steels.

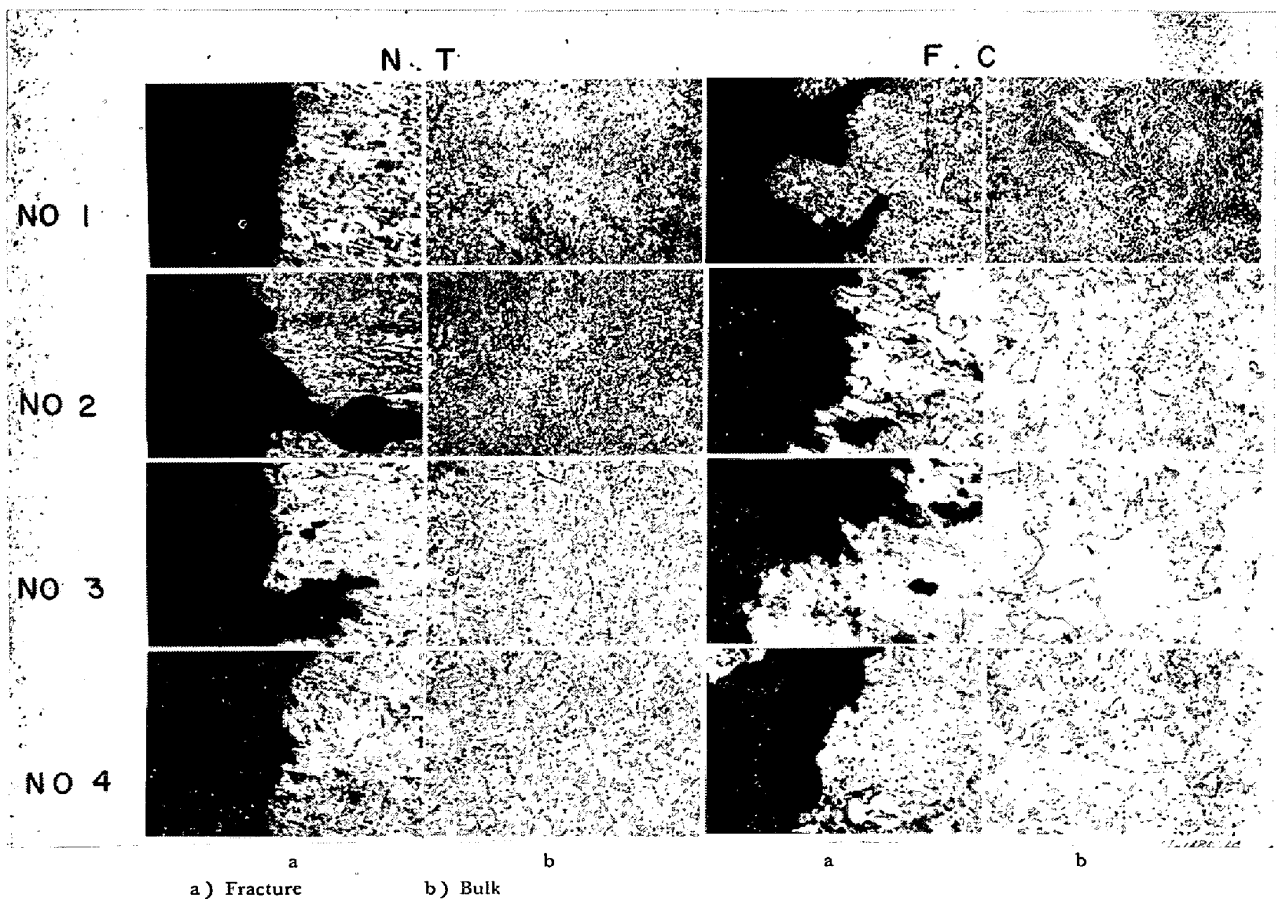
は 700°C 付近の高温引張り強さの場合とほぼ類似している。以上の結果から破断強度の最大値を示す適正C量が存在し、C量が多すぎるとかえって破断強度が低下することが知られる。すなわち空冷後焼もどし試料におい

ては炭化物の析出はほぼ終了しており、クリープ破断試験中に凝集粗大化の方向に進むのでC量が多すぎると凝集が促進されて強度が低下するのである。200hr 以上においていずれも 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比して破断強度が大き

い。鋼 No 5~No 8 においては、C 量と Ta 量の比較的多い No 8 が破断強度がもつとも大きく、No 7 がこれに次ぐ。No 5 は短時間側で破断強度が小さいが、曲線の傾斜が小さいので、3 000hr 付近で No 7 の線と交わっている。これに対し、Co を添加しない No 6 は曲線の傾斜が大で、5 000hr 付近で現用材 2½Cr-1Mo 鋼の破断強度と大差がなくなる。これは Co が炭化物の凝集粗大化を遅らせる作用をもつことから理解できる。その他の鋼はいずれも現用材よりも破断強度が大きい。鋼 No 9~No 11 の破断強度は著しい差がなく、1 000hr において 20 kg/mm² 前後の値を示し、現用材に比して著しく大きい。これは焼入温度を 1 100°C と高くしたために微量 Nb の効果が現われたものと思われるが、さらに Ti との相乗効果によつて破断強度が著しく改良されたものと考えられる。この場合、B の効果はみられないが、B は焼入冷却速度が小さい場合に有効であつて、空冷のように比

較的速く冷却した場合には、それほど有効ではない⁶⁾。

次に Fig. 8 の炉冷の場合についてみると、鋼 No 1~No 4 において、C 量のもつとも多い No 1 がクリープ破断強度がもつとも大きく、1 000hr で 22 kg/mm² の値を示し、No 2, No 3 がこれに次ぎ、No 4 がもつとも小さい。しかし、No 3 は長時間側で破断強度が低下している。これは V 量が比較的少ないためと考えられる。しかし、いずれも、現用材に比し破断強度が大きい。鋼 No 5~No 8 においては、焼入性の比較的良好 No 5 が最大の破断強度を示し、1 000hr における値は 24.5 kg/mm² である。次いで No 6, No 7, No 8 の順であるが、No 7 は傾斜が大きい。いずれも現用材に比して破断強度が大きい。鋼 No 9~No 11 の破断強度は現用材に比して著しく大で、1 000hr の破断強度は No 9 が 19.5 kg/mm², No 10 が 23 kg/mm², No 11 が 25 kg/mm² というふうに、B の効果が現われている。また B



Rupture condition (at 600°C) in Photo. 1

Steel	NT : Normalized and tempered	FC : Furnace cooled
No 1	12 kg/mm ² × 1 062hr	16 kg/mm ² × 2 494hr
No 2	12 " × 1 363hr	16 " × 1 327hr
No 3	12 " × 1 316hr	14 " × 1 753hr
No 4	14 " × 2 205hr	12 " × 1 418hr

Photo. 1. Microstructures of the steels No 1~No 8

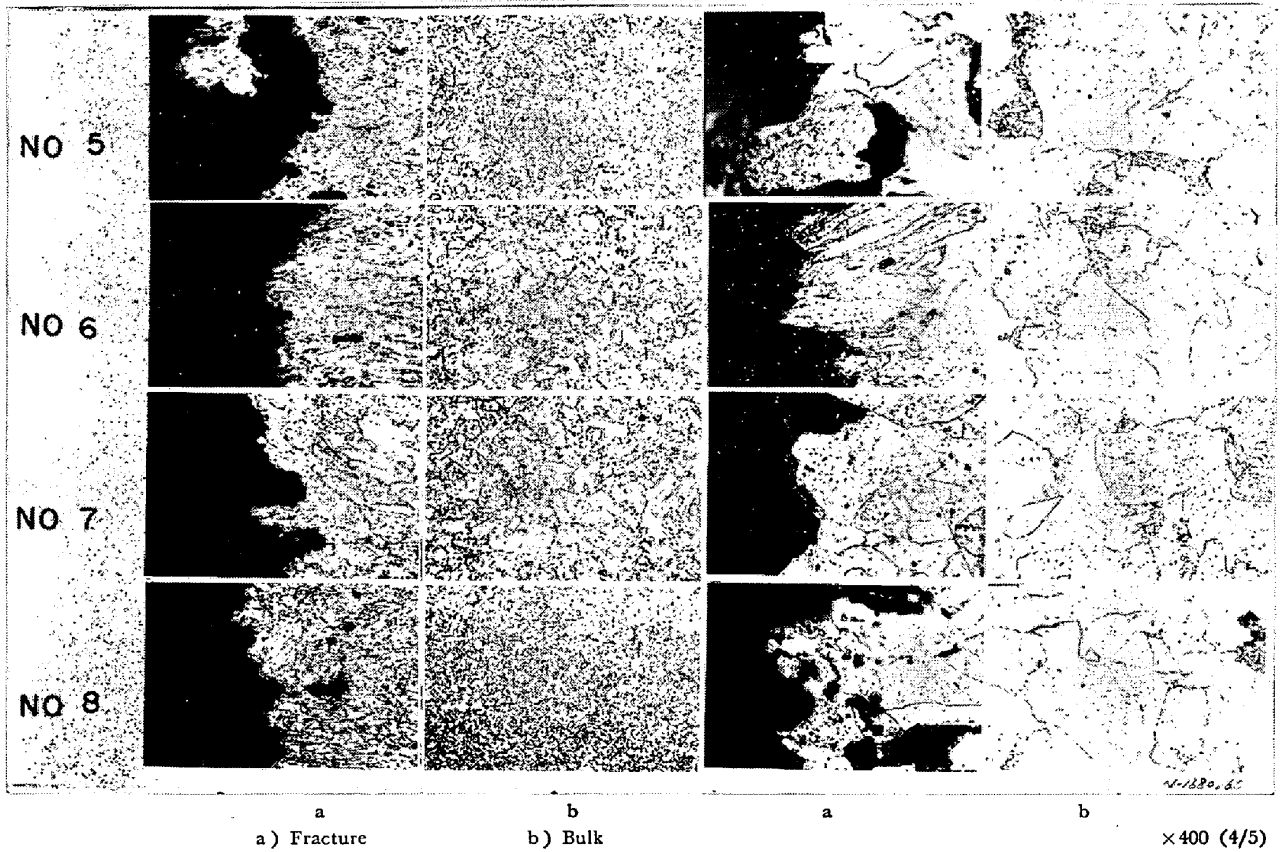
添加鋼において No 10 よりも No 11 のほうが破断強度が大きいのは、No 10 の炉冷組織がフェライト+ベイナイトなのに対し、No 11 はベイナイト+少量のフェライトでベイナイト量が著しく多いためである。Cr-Mo-V 鋼はベイナイト組織の場合に高温強度の高いことが知られている^{8)~10)}。

3.2.2 組織

Photo. 1 および Photo. 2 は空冷後焼もどし (NT) および 炉冷 (FC) した各鋼のクリープ破断試験後の顕微鏡組織である。空冷後焼もどしたものは粒界破壊と粒内破壊が混合しているが、炉冷したものはいずれも粒界破壊を生じている。空冷後焼もどし試験片の非破断部の組織はいずれも焼もどしベイナイト+フェライトであり、炭化物が凝集して比較的均一な組織となつている。クリープ破断強度の小さい鋼 No 6 の組織は著しくフェライトが多い。また鋼 No 9~No 11 はオーステナイト化温度

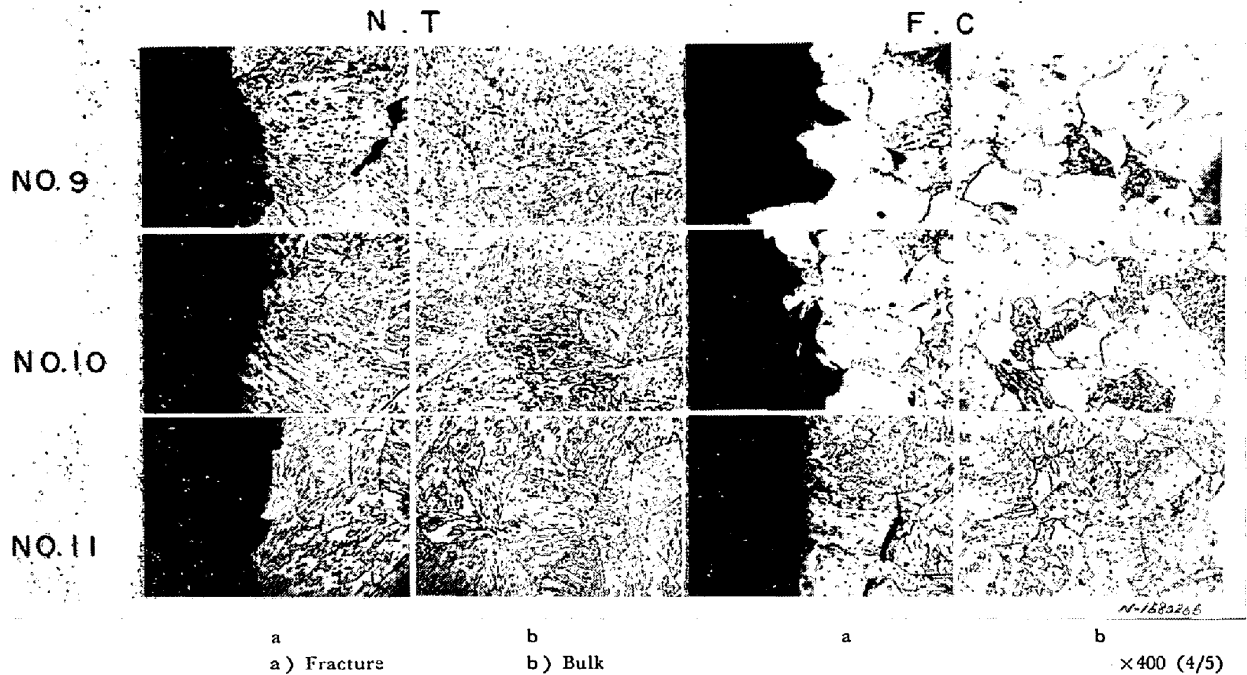
が高いために、鋼 No 1~No 8 に比べて結晶粒が大きい。炉冷したものの組織は、鋼 No 1 と No 11 のみは焼もどしベイナイト+少量のフェライトの組織であるが、他の鋼はフェライト+焼もどしベイナイト (+パーライト) 組織であり、フェライト基地にクリープ破断試験中に炭化物が析出し、ベイナイト中の炭化物が凝集して、両者の区別が不明りようになつている。しかし、破断強度の大きい鋼 No 9, No 10 および No 5 においては、ベイナイトの部分が比較的明りようで炭化物の凝集粗大化が他の鋼に比して遅いことが知られる。

Photo. 3~Photo. 5 は空冷後焼もどしおよび炉冷した各鋼のクリープ破断試験前後における電子顕微鏡組織を示す。まず空冷後焼もどしたものをみると、鋼 No 1~No 3 は破断後一部炭化物が凝集粗大化しているが、No 2 に比し破断強度の小さい No 1 が凝集の度合いが大きい。これは炭化物の析出は焼もどしによつてほぼ終了し、ク



Steel	NT	FC
No 5	14 kg/mm ² × 998hr	20 kg/mm ² × 2 907hr
No 6	12 // × 958hr	16 // × 1 672hr
No 7	14 // × 1 627hr	14 // × 1 011hr
No 8	14 // × 1 305hr	14 // × 1 040hr

creep-ruptured at 600°C.



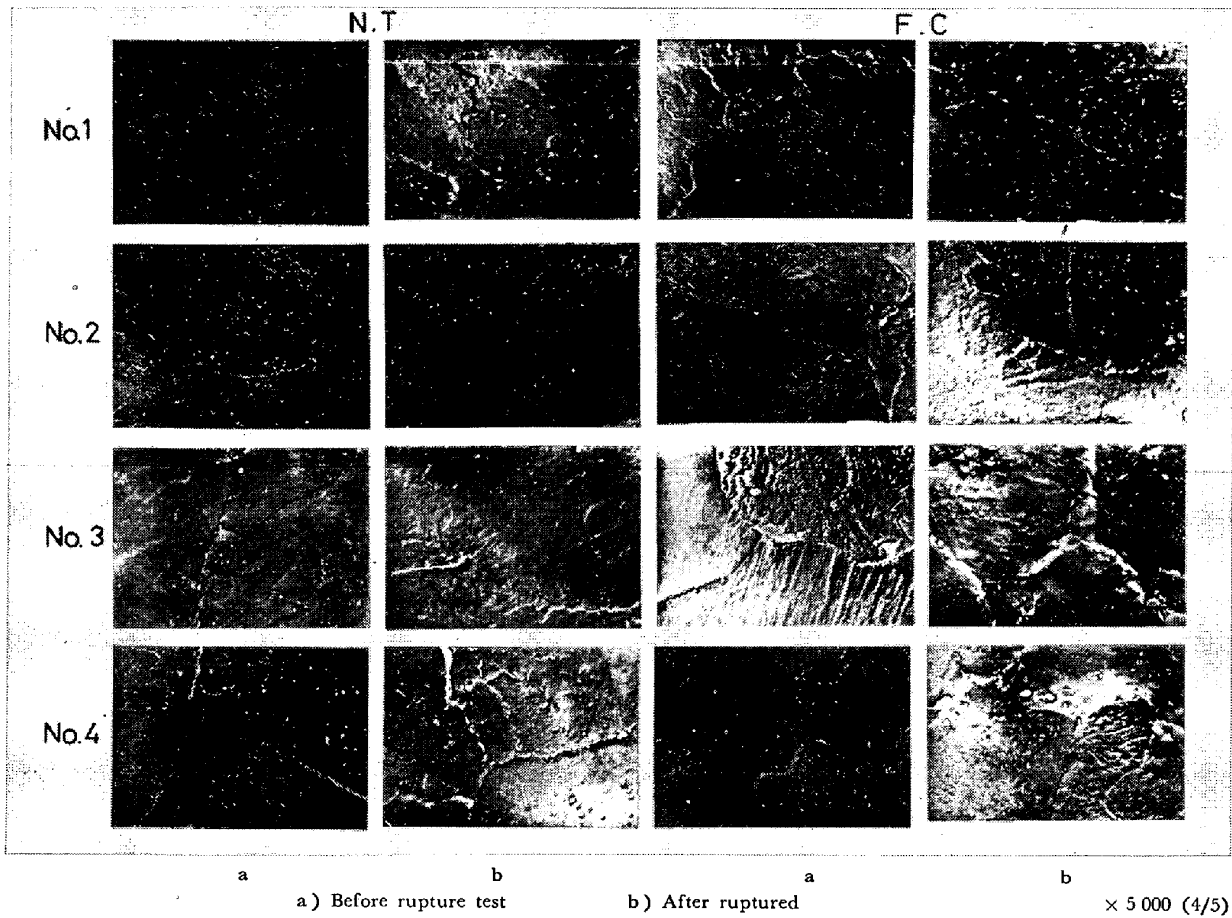
Rupture condition

Steel	NT.	FC.
No 9	22 kg/mm ² × 1 029hr	18 kg/mm ² × 1 805hr
No 10	22 " × 520hr	22 " × 1 575hr
No 11	20 " × 1 127hr	26 " × 1 086hr

Photo. 2. Microstructures of the steels No 9~No 11 creep-ruptured at 600°C.

Table 2. X-ray analysis of electrolytical residues of heat treated steels.

Steel No	Heat-treatment	Carbides identified
1	Normalized and tempered	$M_7C_3 + M_6C + V_4C_3 + (Mo_2C + M_{23}C_6)$
2		" " " " "
3		" + $V_4C_3 + M_6C + (Mo_2C + M_{23}C_6)$
4		" " " + (" " + NbC)
5		" " " + $(M_{23}C_6 + NbC)$
6		$V_4C_3 + M_7C_3 + M_{23}C_6 + (M_6C)$
7		$Cr_3C_2 + M_7C_3 + V_4C_3 + (M_6C + NbC)$
8		$M_7C_3 + M_6C + V_4C_3 + Cr_3C_2 + NbC$
9		$V_4C_3 + M_6C + M_7C_3 + (NbC)$
10		$V_4C_3 + M_7C_3 + M_6C + NbC + MoC$
11		$V_4C_3 + M_7C_3 + M_6C + NbC$
1	Furnace cooled	$M_7C_3 + V_4C_3 + (NbC)$
2		" " + (M_3C)
3		$M_6C + M_7C_3 + M_3C + (M_{23}C_6 + NbC)$
4		$V_4C_3 + M_7C_3 + M_6C + (NbC)$
5		$V_4C_3 + M_6C + (M_7C_3 + NbC)$
6		$V_4C_3 + M_6C + (M_7C_3 + NbC)$
7		$V_4C_3 + M_7C_3 + (M_6C + NbC)$
8		" " + (" ")
9		$V_4C_3 + M_6C + NbC + MoC$
10		$V_4C_3 + M_6C + M_7C_3 + NbC + (Cr_3C_2)$
11		$V_4C_3 + M_6C + M_7C_3 + NbC + (M_3C)$



Rupture condition

Steel	N T		F C	
No 1	12 kg/mm ²	$\times 1\ 062\text{hr}$	16 kg/mm ²	2 494hr
No 2	12 //	$\times 1\ 363\text{hr}$	16 //	1 327hr
No 3	12 //	$\times 1\ 316\text{hr}$	14 //	1 753hr
No 4	14 //	$\times 2\ 205\text{hr}$	12 //	1 418hr

Photo. 3. Electron microstructures of the steels No 1~No 4 creep-ruptured at 600°C.

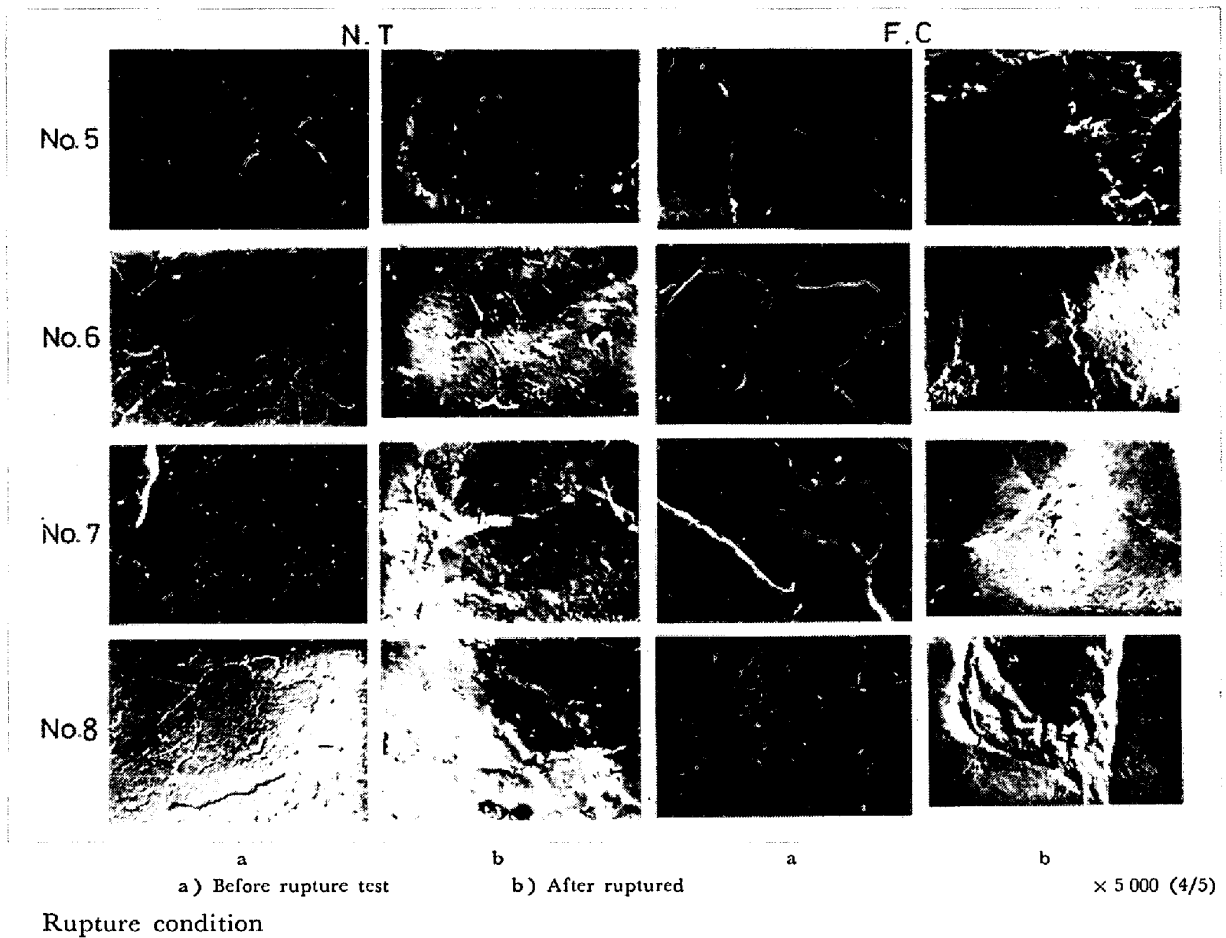
リープ破断試験中には凝集するのみであるから、C量の多い No 1 が凝集しやすいと思われる。No 4 は、破断時間が長いと一部炭化物が粗大になつてゐるが、微細な炭化物もみられる。No 6 は No 5 に比し、破断時間がほぼ等しいにもかかわらず炭化物が凝集しており、破断強度も小さい。これは炭化物の析出凝集を阻止する作用のある Co⁹⁹を添加しないためと考えられる。No 7 および No 8 は炭化物の凝集粗大化がほとんど起こらず微細であり、破断強度も大きい。鋼 No 9 ~No 11 は炭化物がいずれも微細で、破断強度が高いが、No 11 のみは一部炭化物が成長しており、クリープ破断直線が 1000hr 以上で折れている。次に炉冷したものについてみると、No 1 は基地一面に微細析出が認められ、破断強度が大きい。細長い炭化物もみられる。No 2 は一部凝集しているが微細な炭化物もあり、No 3 と No 4 は No 1 と

No 2 に比し炭化物の凝集度合が大きい。No 5 は炭化物が一部凝集しているが、基地一面に非常に微細な炭化物の析出があり、これによつて破断強度が著しく増しているものと考えられる。No 6 ~No 8 は一部炭化物の凝集がみられるが、No 9 ~No 11 は炭化物が微細で凝集粗大化はほとんどみられない。

以上のように電子顕微鏡組織における炭化物の凝集粗大化、すなわち成長の度合とクリープ破断強度とがよく対応している。

3.2.3 炭化物の同定と破断強度

Table 2 および Table 3 に 600°C クリープ破断試験前後における試験片の電解抽出残査の X線分析結果を示す。X線回折線の強度の大なる順に記入したものであり、() 内の炭化物は回折線強度の微弱なものである。炭化物の種類が多く複雑なので、全体の傾向をみるため



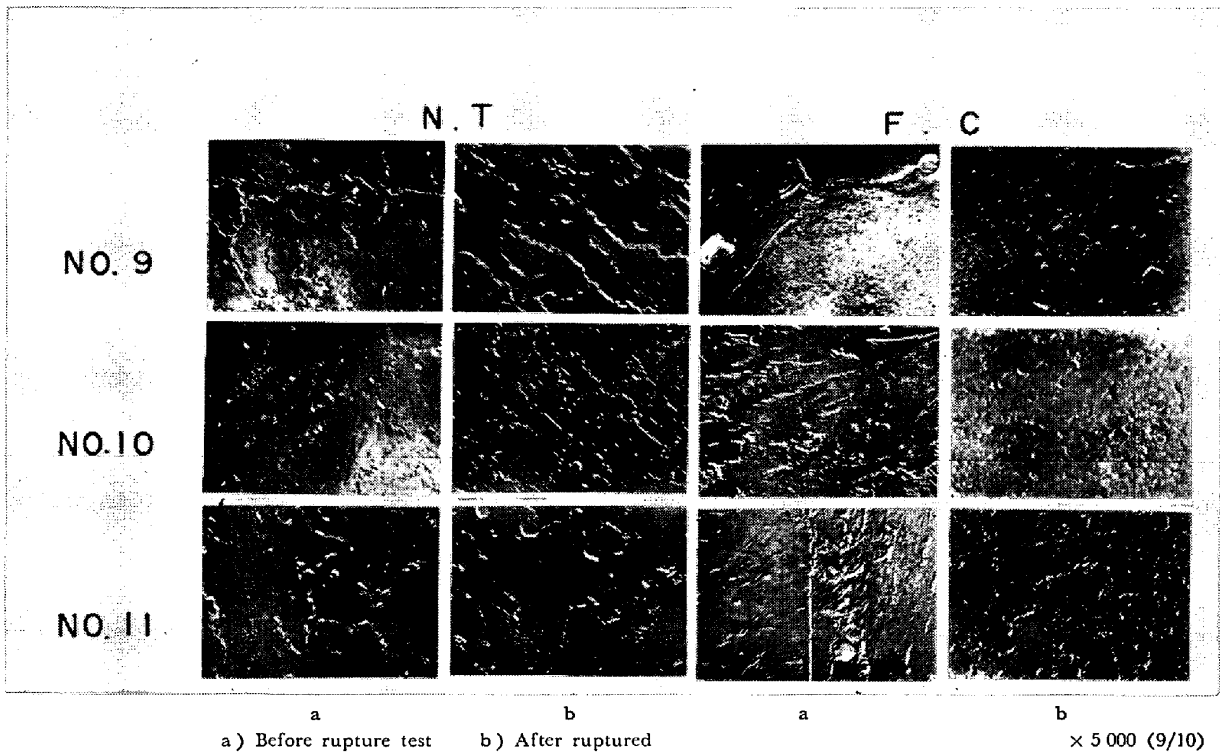
Steel	N T		F C	
No 5	14 kg / mm ²	× 998hr	20 kg / mm ²	× 2 907hr
No 6	12 //	× 953hr	16 //	× 1 672hr
No 7	14 //	× 1 627hr	14 //	× 1 011hr
No 8	14 //	× 1 305hr	14 //	× 1 040hr

Photo. 4. Electron microstructures of the steels No 5~No 8 creep-ruptured at 600°C.

に、これらの結果を単純化してまとめたものが Table 4 である。これより、量の多少はあるが、空冷後焼もどし (NT) および 炉冷 (FC) の両熱処理およびクリープ破断試験の前後を通じて、ほとんどの場合に存在している主要な炭化物は V, Mo および Cr の炭化物 V_4C_3 , M_6C および M_7C_3 であり、また添加量が少ないため回折線の強度は微弱であるが、大多数の試料に NbC が認められる。すなわち、クリープ破断試験後も炭化物の種類がほとんど変わっていない。したがって、前述の電子顕微鏡組織からも知られるとおり破断強度は、主としてこれら主要炭化物 V_4C_3 , M_6C , M_7C_3 および NbC の析出量およびその凝集成長の難易によつて決まり、しかも炭化物の成長の難易は炭化物中の合金元素の濃度によつて左右されるものと考えられる。とくに V_4C_3 と NbC とは、ともに面心立方晶でもつとも成長し難く、クリープ

抵抗を著しく増すことが知られている¹²⁾。いずれの鋼も現用材 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1Mo 鋼に比して破断強度が大きいのは、 V_4C_3 および NbC の析出分散強化によるものである。

Table 5 に熱処理状態における炭化物の化学分析の結果を示す。鋼 No 9 ~ No 11 については試験片の都合で Nb の分析はできなかった。これと X 線分析の結果から、鋼 No 9 ~ No 11 は他の鋼に比し炭化物中の V および Mo 量が多く、Cr 量が少なく、破断強度が著しく大きいのは、 V_4C_3 , M_6C および NbC の析出分散強化によることが知られる。また鋼 No 5 が空冷後焼もどしよりも炉冷したほうが著しく破断強度が大きいのは、炭化物中の V と Nb 量が多くて、Cr 量が少なく、 V_4C_3 と NbC の析出分散強化によるものである。同様に No 1 と No 6 が空冷後焼もどしよりも炉冷した方が破断強度が大きいのは、炭化物中の V と Mo 量が多くて、Cr 量



Rupture condition

Steel	N T	F C
No 9	22 kg/mm ² × 1 029hr	18 kg/mm ² × 1 805hr
No 10	22 " × 520hr	22 " × 1 575hr
No 11	20 " × 1 127hr	26 " × 1 086hr

Photo. 5. Electron microstructures of the steels No 9~No 11 creep-ruptured at 600°C.

が少ないためであり、No 3 が他の鋼より破断強度が小さいのは炭化物中のV量が少なく（鋼へのV添加量も少ない）、Cr量が多いためである。

以上は主としてクリープ破断試験前に析出した炭化物の凝集および成長について述べたものであるが、クリープ破断試験中に炭化物反応が進行する場合には、炭化物の成長からくるクリープ抵抗の劣化を改善することが報告^{18)~19)}されており、本実験において炉冷したもののほうが空冷後焼もどした場合よりも破断強度が大きいのは前述のようにクリープ破断試験中に炭化物反応が進行するためと考えられる。

3.2.4 10⁴hr および 10⁵hr 推定破断強度

Fig. 9 は、空冷後焼もどし (NT) および炉冷 (FC) した各鋼の 600°~700°C におけるクリープ破断試験の結果を LARSON & MILLER 法¹⁹⁾を用いて整理した Master 破断曲線である。この図から各鋼のクリープ破断強度の温度依存性を知ることができる。いずれの鋼も現用材 2¹/₄Cr-1Mo 鋼より破断強度が大であるが、とくに鋼 No 9~No 11 は現用材に比し著しく破断強度が大きく、し

かも高温になつてもその差は縮まらずかえつて大きくなる傾向さえみられる。

ボイラ鋼管材の設計に際して問題となるのは 10⁵hr のクリープ破断強度である。Fig. 10 は Master 破断曲線から求めた各鋼の 600°C における 10⁴hr および 10⁵hr の推定破断強度を現用材 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の場合と比較したものである。また合金元素を単独添加した場合に著しく破断強度が上昇した 0.7% Ta⁴⁾ および 0.53% V³⁾ 添加鋼の場合についても示した。合金元素を複合添加した鋼はいずれも現用材に比べて破断強度が大きい、単独添加鋼の場合には、Ta 添加の空冷後焼もどしおよび V 添加の炉冷したものの 10⁴hr の推定破断強度が現用材よりも小さい。合金元素複合添加鋼のうちでも鋼 No 9~No 11 が著しく破断強度が大きく、とくに No 11 の炉冷したものがもつとも大きく、10⁴hr において 17.0 kg/mm²、10⁵hr において 11.3 kg/mm² の値を示す。これは現用材に比し、10⁴hr において 2.3 倍、10⁵hr において 2.6 倍の値であり、1.8~2.4Cr-1Mo-0.4V-2Co-Ti-Nb-B 鋼は新鋼種としてきわめて有望なことが知ら

Table 3. X-ray analysis of electrolytical residues of steels creep-ruptured at 600°C.

Steel No	Heat treatment*	Rupture condition	Carbides present
1	NT	14 kg/mm ² × 398 hr	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃
〃	〃	12 〃 1062 〃	〃 + 〃 〃
〃	FC	25 〃 663 〃	〃 + 〃 〃 + (NbC)
〃	〃	16 〃 2494 〃	〃 + 〃 〃 〃
2	NT	16 kg/mm ² × 243 hr	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃
〃	〃	12 〃 1363 〃	〃 〃 〃
〃	FC	20 〃 231 〃	〃 〃 〃
〃	〃	16 〃 1327 〃	〃 〃 〃
3	NT	14 kg/mm ² × 5548 hr	Mo ₂ C + M ₆ C + M ₃ C
〃	〃	12 〃 1316 〃	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃
〃	FC	18 〃 447 〃	〃 〃 + MoC + (NbC)
〃	〃	14 〃 1753 〃	M ₆ C + M ₇ C ₃ + V ₄ C ₃ + (NbC)
4	NT	16 kg/mm ² × 696 hr	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃ + (NbC)
〃	〃	14 〃 2205 〃	〃 〃 + MoC + (NbC)
〃	FC	16 〃 287 〃	〃 〃 + V ₄ C ₃ + Cr ₃ C ₂ + (NbC)
〃	〃	12 〃 1418 〃	〃 〃 〃 + (NbC)
5	NT	16 kg/mm ² × 252 hr	V ₄ C ₃ + M ₆ C + (NbC)
〃	〃	14 〃 998 〃	M ₆ C + V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + (NbC)
〃	FC	30 〃 308 〃	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃ + (NbC)
〃	〃	20 〃 2907 〃	M ₆ C + M ₇ C ₃ + V ₄ C ₃ + (NbC)
6	NT	14 kg/mm ² × 470 hr	V ₄ C ₃ + M ₆ C
〃	〃	12 〃 953 〃	〃 〃 + M ₇ C ₃
〃	FC	20 〃 215 〃	〃 〃 〃 + (NbC)
〃	〃	16 〃 1672 〃	〃 〃 + (NbC)
7	NT	16 kg/mm ² × 663 hr	V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + MoC + (NbC)
〃	〃	14 〃 1627 〃	M ₆ C + V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + (NbC)
〃	FC	16 〃 500 〃	M ₇ C ₃ + V ₄ C ₃ + (NbC)
〃	〃	14 〃 1011 〃	V ₄ C ₃ + M ₆ C + Cr ₃ C ₂ + (NbC)
8	NT	20 kg/mm ² × 354 hr	V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + M ₆ C + MoC + (NbC)
〃	〃	14 〃 1305 〃	M ₆ C + M ₇ C ₃ + V ₄ C ₃ + MoC + (NbC)
〃	FC	16 〃 332 〃	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃ + (NbC)
〃	〃	14 〃 1040 〃	V ₄ C ₃ + M ₆ C + (NbC)
9	NT	22 kg/mm ² × 1029 hr	V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + M ₆ C + (NbC)
〃	FC	18 〃 1805 〃	V ₄ C ₃ + M ₆ C + (NbC)
10	NT	22 kg/mm ² × 520 hr	V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + M ₆ C + (NbC)
〃	FC	22 〃 1575 〃	〃 + M ₆ C + (NbC)
11	NT	20 〃 1127 hr	V ₄ C ₃ + M ₇ C ₃ + MoC + (NbC)
〃	FC	28 〃 190 〃	M ₇ C ₃ + M ₆ C + V ₄ C ₃ + (NbC)

* NT: Normalized and tempered
FC: Furnace cooled

れる。また鋼 No 1, No 2, No 5 および No 6 も炉冷の場合には比較的破断強度が大きい。空冷後焼もどしの場合には低下しており、熱処理に対して不安定である。これに対し、鋼 No 9 ~ No 11 は空冷後焼もどしと炉冷の場合において大差がなく、熱処理に対して安定であり実用的価値が大きい。

3.3 高温酸化

Fig. 11 は空冷後焼もどした各鋼の 600°, 650° および 700°C における酸化試験の結果である。一般に温度

が高いほど酸化増量が増すが、とくに 700°C で酸化が著しい。また鋼間の酸化増量の差も温度が高いほど大きくなる。

鋼 No 1 ~ No 4 についてみると、600°C では大差がないが、650°C では、Cr 量のもつとも少ない No 3 が酸化増量をもつとも多く、Cr 量のもつとも多い No 2 が酸化増量をもつとも少ない。また中間の Cr 量の No 1 および No 4 が中間の酸化増量を示している。しかし、700°C では No 1 が酸化増量をもつとも多く、No 2,

Table 4. Carbides present before and after creep-rupture test at 600°C.

Steel No	HT	V ₄ C ₃		M ₆ C		M ₇ C ₃		NbC		Mo ₂ C		M ₂₃ C ₆		Cr ₃ C ₂		MoC		M ₃ C		
		b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	
1	NT	○	○	○	○	○	○			○		○								
2	//	○	○	○	○	○	○			○		○								
3	//	○	○	○	○	○	○			○	○	○								
4	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○					○			
5	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○								
6	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○								
7	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○						
8	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○			○			
9	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○										
10	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○						○				
11	//	○	○	○	○	○	○	○	○	○										
1	FC	○	○		○	○	○	○	○											
2	//	○	○		○	○	○	○	○											○
3	//		○	○	○	○	○	○	○			○								○
4	//	○	○	○	○	○	○	○	○					○						○
5	//	○	○	○	○	○	○	○	○											○
6	//	○	○	○	○	○	○	○	○											○
7	//	○	○	○	○	○	○	○	○					○						○
8	//	○	○	○	○	○	○	○	○							○				○
9	//	○	○	○	○	○	○	○	○											○
10	//	○	○	○	○	○	○	○	○					○						○
11	//	○	○	○	○	○	○	○	○											○

b) Before creep rupture a) After ruptured

Table 5. Chemical composition of electrolytical residues of heat treated steels (%).

Steel No	Heat treatment	C	Cr	Mo	V	Nb
1	NT	7.22	26.3	4.90	10.1	0.68
2	//	6.99	26.3	4.16	11.0	0.13
3	//	7.77	27.0	3.86	2.60	0.07
4	//	6.66	26.7	4.06	9.04	0.16
5	//	6.08	22.1	4.60	13.1	0.34
6	//	6.64	12.7	4.70	20.1	0.54
7	//	5.72	17.7	3.24	10.1	0.46
8	//	6.74	21.1	3.76	14.1	0.08
9	//	2.64	14.7	16.4	18.4	—
10	//	4.55	20.0	12.2	12.3	—
11	//	8.44	5.95	15.1	24.3	—
1	FC	8.84	16.2	6.20	13.1	0.61
2	//	8.52	15.9	4.44	13.5	0.77
3	//	7.46	15.0	4.68	2.94	1.42
4	//	8.18	17.3	4.12	11.2	0.04
5	//	9.46	16.8	4.60	22.5	0.81
6	//	7.71	9.57	6.00	31.0	0.07
7	//	7.85	13.4	4.24	13.1	0.32
8	//	7.62	16.2	4.00	19.0	0.98
9	//	9.03	3.80	18.8	19.7	—
10	//	10.0	7.15	13.4	31.9	—
11	//	5.95	14.3	13.8	29.4	—

NT: Normalized and tempered

FC: Furnace cooled

No 3 とこれに続き、No 4 がもつとも少ない。すなわちほぼC量の順になっているが、これは 700°C では酸化のほかに脱炭反応も起こり、CO や CO₂ ガスによつて、Cr 酸化物の保護皮膜が破られてスケールが剝離す

るためと考えられる。ただし、No 3 は No 4 よりC量が少ないのに酸化増量が多いのは Cr 量が少ないためである。

また鋼 No 5 ~ No 8 においては、600°C で大差がな

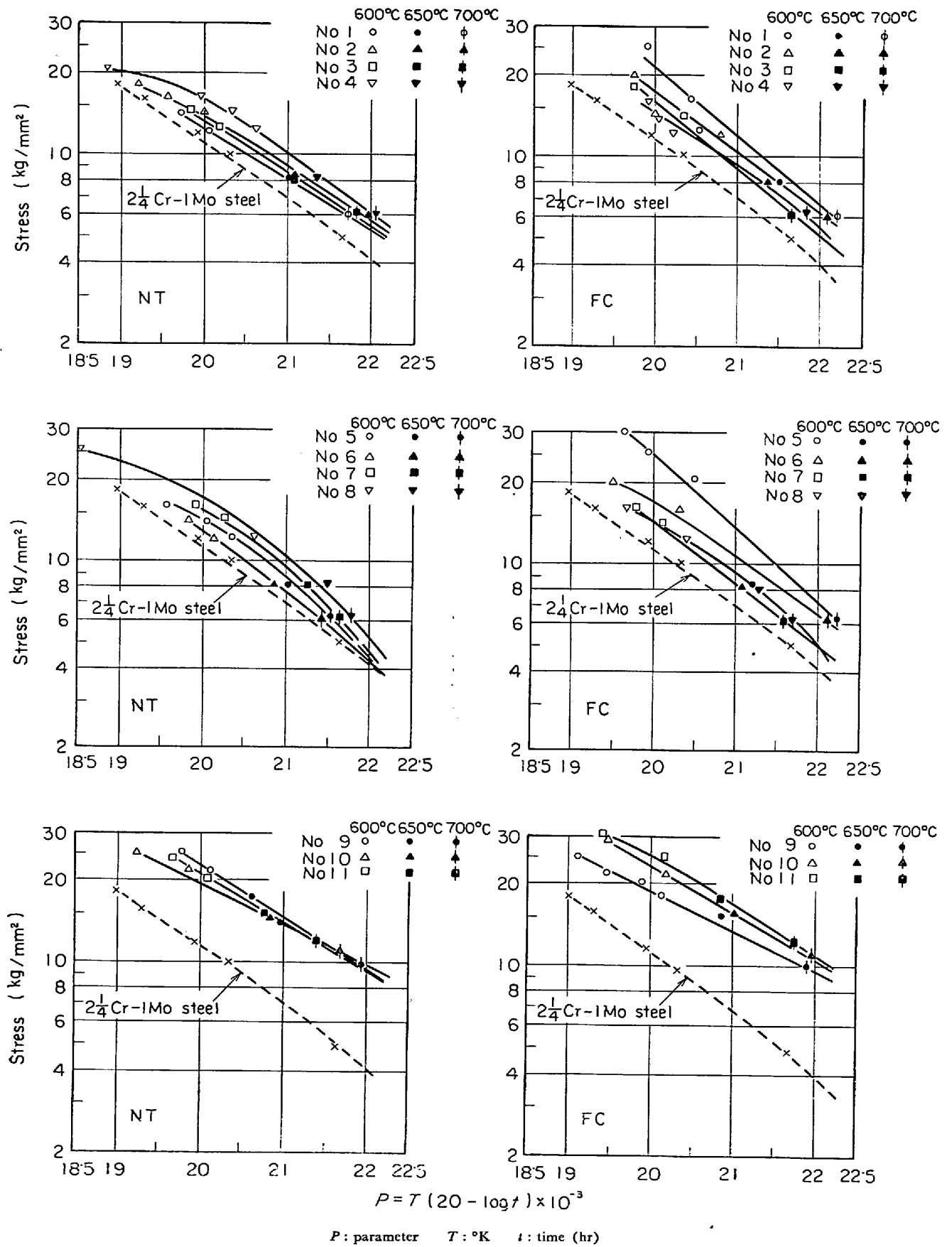


Fig. 9. Master rupture curves of steels No 1~No 11.

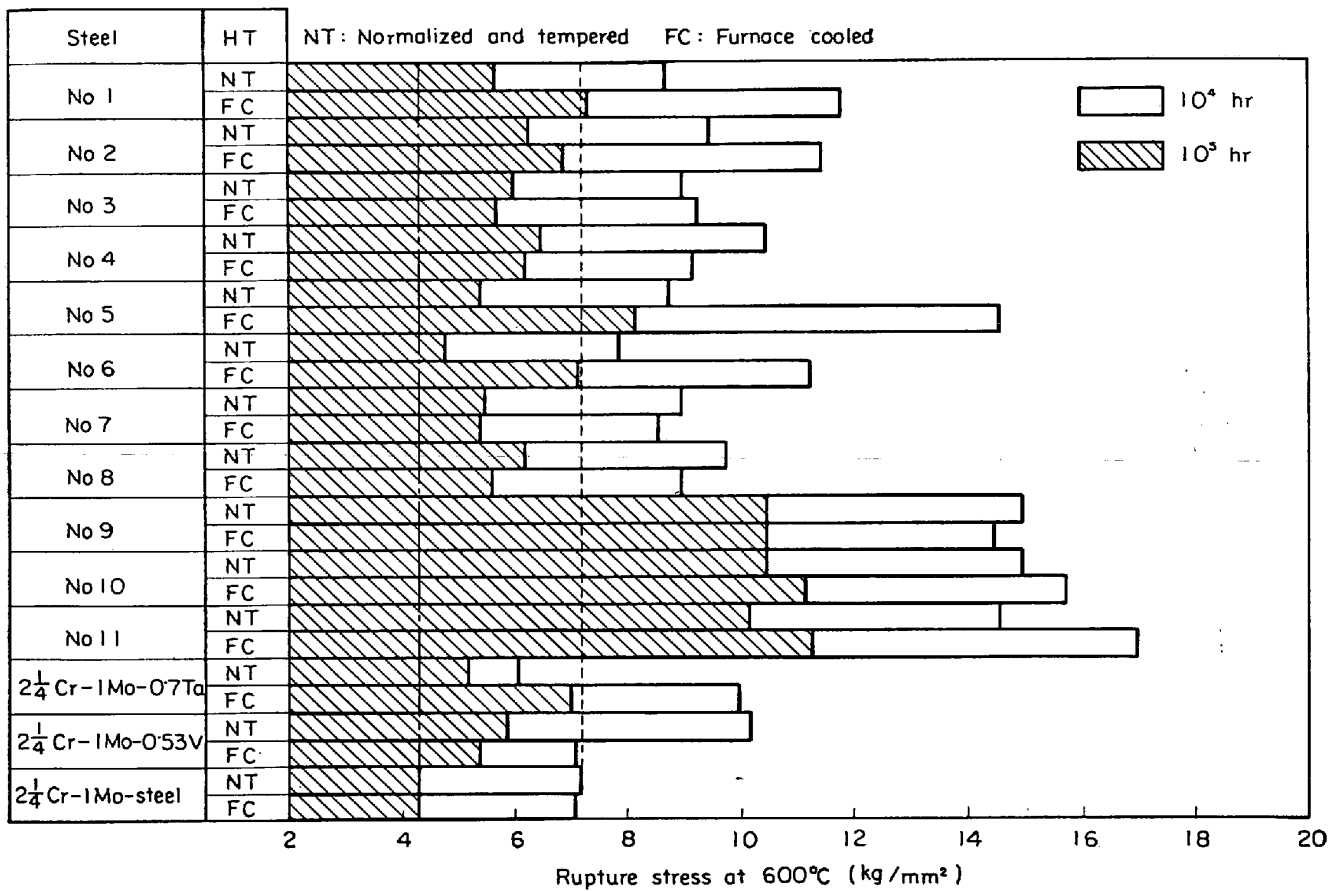


Fig. 10. 10⁴hr and 10⁵hr rupture stress at 600°C obtained from Master rupture curves of the steels tested.

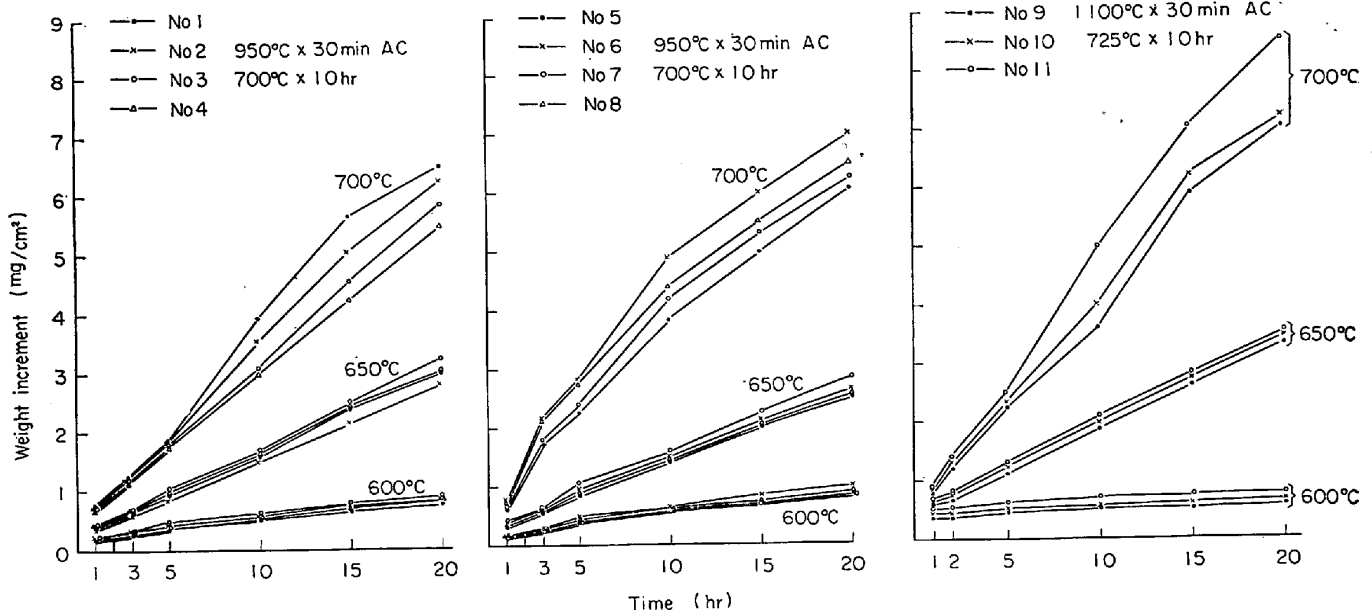


Fig. 11. High temperature oxidation curves of air cooled and tempered steels No 1~No 11.

く、650°Cでは Cr 量のもつとも少ない No 7が酸化増量をもつとも多く、次いでCr量の少ない No 6, No 8, No 5 の順となり、耐酸化性はほぼ Cr 量の順になっている。700°Cでは No 6 がもつとも酸化増量が多いが、

これは No 6 は Ti 0.12% と多く、また Co を添加しないためと考えられる。すなわち、Ti を 0.12% ほど添加すると酸化増量が増し²⁾、また Co はわずかではあるが耐酸化性を増すことが知られている¹⁾。次いでC量の

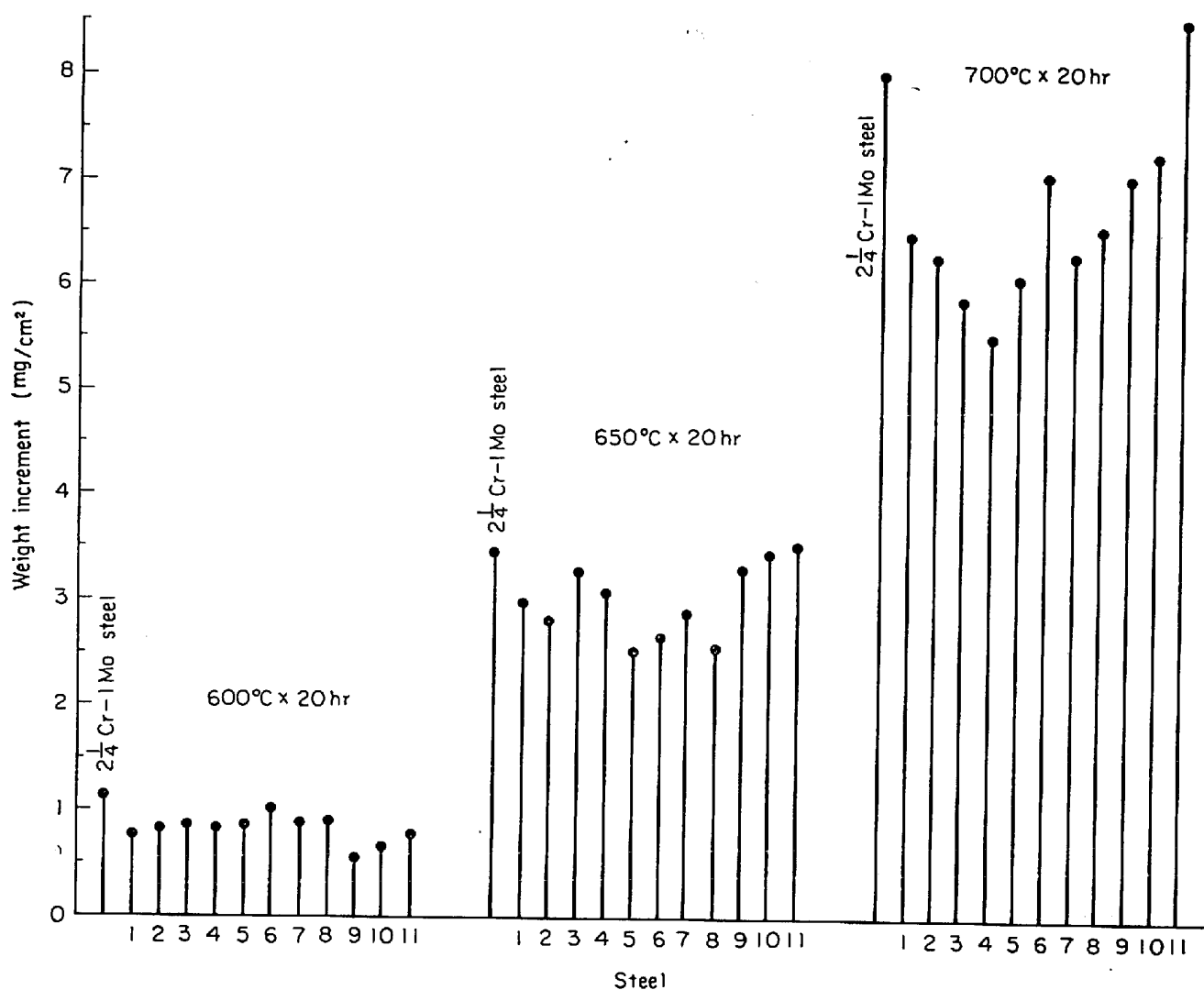


Fig. 12. Weight increment with heating at 600°, 650°C, and 700°C for 20hr of the steels No 1~No 11.

多い No 8 が酸化増量が多く、No 7, No 5 の順になっている。No 7 は耐酸化性を付与する Cr 量と V 量が少ない。すなわち、鋼 No 5~No 7 は、鋼 No 1~No 4 の場合と異なつて C 量に大差がないので、耐酸化性を左右する元素 Cr, V, Ti などの量によつて耐酸化性が決まるものと考えられる。

鋼 No 9~No 11 においては、600° と 650°C では鋼によつて酸化増量に大差がなく、700°C で差が大となっているが、いずれの温度においても No 11 が最大の酸化増量を示し、No 10, No 9 の順になっている。すなわち、B の添加によつて酸化増量が増し、とくに Cr 量の少ない場合に酸化増量が多い。B の酸化物 B_2O_3 は融点が低く (450°C)、またスケールが剝離しやすいためである¹⁸⁾。

Fig. 12 は各鋼の 600°, 650° および 700°C における 20hr 後の酸化増量を現用材 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と比較したも

のである。鋼 No 1~No 11 の酸化増量は 600°C においては 0.6~1.0mg/cm² で $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比しいずれも少ない。また 650°C においては 2.5~3.5mg/cm² であり、B を添加した鋼 No 10 と No 11 は $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と大差がないが、その他の鋼はいずれも酸化増量が少ない。700°C においては酸化増量は 5.5~8.5mg/cm² で B を添加し、しかも Cr 量の少ない鋼 No 11 のみが $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比し多いが、その他の鋼はいずれも酸化増量が少なく、耐酸化性がすぐれている。すなわち、 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に Co, V, Nb および Ta を複合添加することによつて耐酸化性が向上することが知られる。

以上クリープ破断強度と耐酸化性の結果を総合すれば $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に V, Co, Ti, Nb および Ta を複合添加した鋼 No 1~No 8 は、現用材 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比しクリープ破断強度と耐酸化性がともに大であり、また V, Co, Ti, Nb を複合添加した鋼およびこれに B を添加し

た鋼 No9～No11 はクリープ破断強度が著しく大で、耐酸化性は大差がないことが知られた。

したがって、1.8～2.4Cr-1Mo-0.4V-2Co-Ti-Nb 鋼およびこれに B を添加した鋼 (No9～No11) は、とくに高温強度の改善が要求されるボイラ管用新鋼種として有望である。

4. 結 言

現用ボイラ管材 2¹/₄Cr-1Mo 鋼よりも高温強度のすぐれた低合金耐熱鋼を開発するため、2¹/₄Cr-1Mo 鋼に Ta, V, Ti, Co, Nb および B を複合添加した 11 鋼種について、その高温の機械的性質、クリープ破断強度および耐酸化性を調べ、現用材との比較検討を行なった。結果を要約すれば次のとおりである。

(1) 高温の引張強さは、空冷後焼もどしの場合には C 量の多い鋼および 1100°C から焼入れたものは、現用材より大であるが、C 量が少なく Ti 量の多い鋼は 500°C 以下で現用材より小さく、それ以上の温度で大差がない。また炉冷の場合には、C 量の多い鋼ほど引張強さが大きい、C 量の少ない鋼は現用材より若干小さい。炉冷した場合の衝撃値は、C 量が少ないほど高い。また B を添加した鋼は高温の衝撃値が低い。

(2) 600°C におけるクリープ破断強度は、いずれの鋼も現用材に比し大きい。空冷後焼もどしにおいては、C 量と Ta 量の比較的多い鋼が、破断強度が大きく、Co を添加しない鋼は長時間側で低下が大きい。また 1.8～2.4Cr-1Mo-0.4V-2Co-0.12Ti-0.02Nb 鋼およびこれに B を添加した鋼の破断強度は 1000 hr で、約 20 kg/mm² の値を示し、現用材 (約 11 kg/mm²) より著しく大きい。炉冷の場合には、C 量が多いほど破断強度が大きい。また B の効果は空冷後焼もどしよりも炉冷の場合に認められる。

(3) 炭化物の凝集粗大化傾向の大きい鋼ほどクリープ破断強度が低い。ほとんどの鋼に認められる主要炭化物は V₄C₃, M₆C, M₇C₃ および NbC である。いずれの鋼も現用材に比し破断強度が大きいのは V₄C₃ および NbC の析出分散強化によるものであり、炭化物中の V, Mo および Nb 量が多く、Cr 量の少ない鋼ほど破断強度が大きい。

(4) Master 破断曲線から求めた 600°C における 10⁵hr の推定破断強度は、いずれの鋼も現用材に比して大きい。とくに 1.8～2.4Cr-1Mo-0.4V-2Co-0.12Ti-

0.02Nb-B 鋼の破断強度は著しく大きく、10⁵hr で 11.3 kg/mm² (現用材の約 2.6 倍) の値を示す。

(5) 600°C～700°C における耐酸化性は、現用材に比し、B 添加鋼のみは 650°C 以上の高温でわずかに劣化するが、その他の鋼はいずれもすぐれており、Co, V, Nb, Ta を複合添加することによって耐酸化性が若干向上することが知られた。

(6) これらの結果から、1.8～2.4Cr-1Mo-0.4V-2Co-0.12Ti-0.02Nb 鋼およびこれに B を添加した鋼は、ボイラ管用耐熱鋼として現用の 2¹/₄Cr-1Mo 鋼より著しくすぐれていることが知られた。

終わりに本研究において御指導を賜りました東北大学金属材料研究所今井勇之進教授、日立製作所本社根本正技師長の方々に厚く御礼申し上げます。また熱心に実験に従事された鬼原勝俊氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 根本, 田野崎: 日本金属学会, 昭和 39 年度秋期大会講演概要, p. 92
- 2) 根本, 田野崎: 日本金属学会, 昭和 43 年度秋期大会講演概要, p. 313
- 3) 根本, 田野崎: 日本金属学会, 昭和 44 年度春期大会講演概要, p. 137
- 4) 根本, 田野崎: 日本金属学会, 昭和 44 年度秋期大会講演概要, p. 245
- 5) 根本, 田野崎: 日本金属学会, 昭和 45 年度春期大会講演概要, p. 160
- 6) 根本, 田野崎: 未発表
- 7) ウォルター・シー・ヘイスほか: “高温特性が改良された合金鋼”, 特許公報, 昭 38-2655 号
- 8) H.G.A. BATES and K. A. RIDAL: Joint International Conference on Creep, 1 (1963), p. 1~99
- 9) G.J.P. BUCHI, J.H.R. PAGE, and M. P. SIDNEY: JISI, 203(1965), p. 291
- 10) 佐々木: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 975
- 11) 渡辺, 熊田, 岩崎: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 687
- 12) J. H. WOODHEAD and A. G. QUARRELL: JISI, 203 (1965), p. 605
- 13) J. GLEN: JISI, 189(1958), p. 333
- 14) J. GLEN: JISI, 190(1958), p. 114
- 15) D. A. WOODFORD and S. G. GLOVER: JISI, 201(1963), p. 873
- 16) F. R. LARSON and J. MILLER: Trans. ASME, 74(1952), p. 765
- 17) 榎山: 金属材料の加熱と酸化, (1955), p. 95 [誠文堂新光社]
- 18) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1169