

## 論 文

含窒素 25%Cr-28%Ni-2%Mo 耐熱鋼の  
高温強度におよぼす V, W および B の影響\*

田 中 良 平\*\*・戸 部 陽 一 郎\*\*\*

Effect of Vanadium, Wolfram, and Boron on High-Temperature Strength  
of 25%Cr-28%Ni-2%Mo Heat Resisting Steels with High Nitrogen

Ryohei TANAKA and Yoichiro TOBE

## Synopsis:

On the 25%Cr-28%Ni-2%Mo austenitic heat-resisting steel containing up to 0.67% nitrogen, 2% vanadium, 5.7% wolfram, and 0.05% boron, the high temperature strengths were investigated by tensile creep rupture testing and short time tensile testing, and the correspondence of these properties with the microstructure of the steel was discussed.

Addition of nitrogen to the steel containing vanadium and boron increases not only the short time tensile strength at the temperature up to 700°C, but also remarkably the 1000 hr rupture strength at 700°C.

The 25%Cr-28%Ni-2%Mo steel, added with nitrogen, wolfram, and boron, has showed the most excellent creep rupture strength in the range of the present work that was carried out at both the temperature of 700°C and 800°C; for example, the steel containing 5.7% wolfram, 0.05% boron, and 0.67% nitrogen has showed 26.5 kg/mm<sup>2</sup> of 1000 hr rupture strength at 700°C. Further, in the lower range of nitrogen content, the 700°C-1000 hr rupture strength of the steel was increased by about 9 kg/mm<sup>2</sup> due to the addition of 5% wolfram and 0.05% boron, and this value corresponds to about 100% increase of the strength comparing to that of wolfram-boron free steel.

With addition of boron to this type of steel, the high temperature ductilities have been improved remarkably, but the creep rupture strength has not so much.

(Received June 26, 1970)

## 1. 緒 言

これまでの一連の研究で<sup>1)~4)</sup>, 25%Cr-28%Niを基本組成とする耐熱鋼に高圧窒素雰囲気中溶解法を適用することにより, 高濃度の N を安定に合金化せしめて, この種の鋼の高温強度を高めようと試みてきた. それらの結果, この種の鋼に N のみを多量に合金化せしめても高温強度はあまり改善されない<sup>3)</sup>が, 高濃度の N とともに Nb あるいは Mo を同時に添加すれば, 700°C でのクリープ破断強度がいちじるしく高められることを明らかにした<sup>2)4)</sup>. 本研究はこの種の鋼の高温強度をさらに改善することを目的として N, V, W および B の影響を検討したものである.

Mo はオーステナイト中に置換型に固溶し, 素地を強化するとともに, N とのクラスター形成あるいは CrMo N<sub>x</sub><sup>5)</sup>などの析出により高温強度を高めるものと考えられるが, これを 2% 以上添加してももはやそれほど強度

増加には寄与せず, 合金元素の効率の点から考えてあまり得策ではない<sup>4)</sup>. むしろ種々の元素を少量ずつ組み合わせ添加するのが高温強度改善の上で効果的であると考え, 本実験では Mo を 2% に一定としたものを基本組成に選び, これに Mo の類似元素である V および W を N と組み合わせて添加した. また V および W を添加すると靱性のそこなわれる<sup>6)~8)</sup>ことが予想される. そこでとくに高温靱性確保の目的<sup>9)10)</sup>で約 0.05% 程度の B 添加も試みた. これら一連の鋼について高温時効組織, 常温ならびに高温引張り特性およびクリープ破断強度などをしらべ, 上記各元素の影響を検討した.

\* 昭和43年10月, 昭和44年3月本会講演大会にて発表

昭和45年6月26日受付

\*\* 東京工業大学 工博

\*\*\* 東京工業大学

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

Series	Mark	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	B	V	W	total N
	48N10V	0.005	0.28	1.22	27.65	24.45	1.55	—	0.95	—	0.483
	42N03B	0.005	0.12	1.22	27.78	24.16	1.80	0.027	—	—	0.420
	31N22W	0.028	0.28	1.22	26.46	23.53	1.55	—	—	2.19	0.307
WBN series	04N55W	0.011	0.16	1.32	27.97	24.57	2.12	0.038	—	5.52	0.042
	08N57W	0.012	0.47	1.52	28.64	25.00	1.91	0.048	0.07	5.74	0.078
	11N51W	0.012	0.26	1.52	27.84	24.81	2.05	0.040	—	5.10	0.105
	50N52W	0.012	0.23	1.57	26.72	24.99	2.11	0.049	—	5.23	0.500
	67N57W	0.020	0.41	1.85	27.12	24.62	1.90	0.050	—	5.70	0.668
	46N37W	0.014	0.30	1.55	27.59	24.73	2.06	0.046	—	3.67	0.462
	47N16W	0.012	0.26	1.60	27.49	24.73	2.20	0.048	—	1.57	0.470
VBN series	11N18V	0.013	0.38	1.47	26.27	24.01	1.86	0.045	1.81	—	0.111
	21N21V	0.013	0.30	1.58	27.80	25.80	1.96	0.045	2.05	—	0.208
	37N20V	0.013	0.32	1.54	27.65	25.44	2.03	0.048	2.01	—	0.367

— No addition

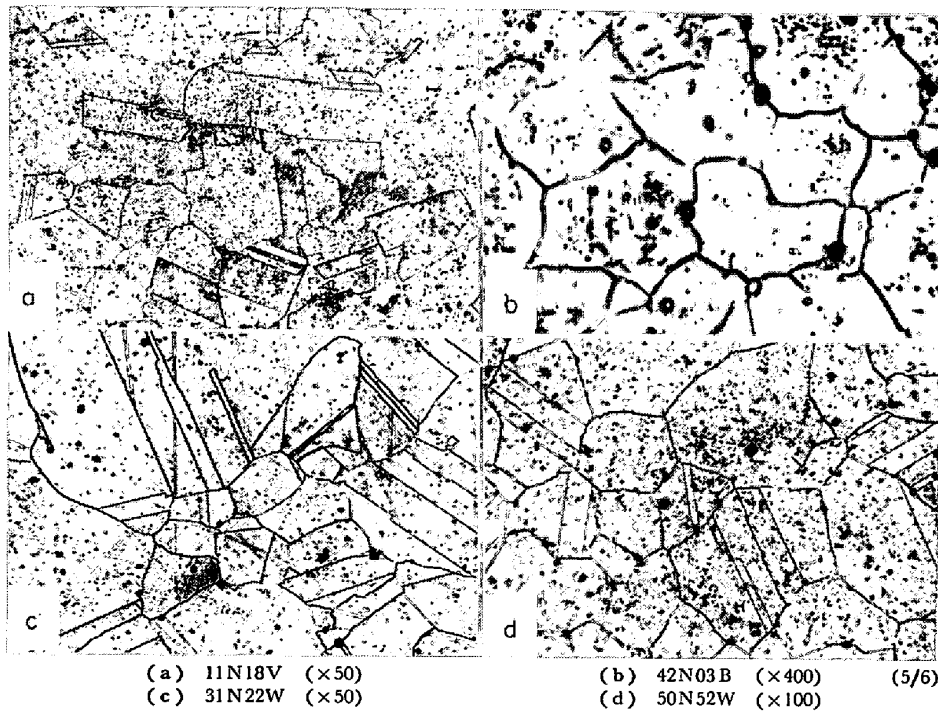


Photo. 1. Microstructures of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic heat-resisting steels after solution treatment at 1200°C for 1hr. Etched with aqua regia.

## 2. 試料および実験方法

溶製された試料の化学組成を Table 1 に示す。得られた鋼は V, B および W それぞれを N と組み合わせる添加工したもので、W と B を N とともに同時添加した WBN series, V と B を N とともに同時添加した VBN series など合計 13 種類である。各鋼の記号は N, V, W および B の含有量で区別したものである。たとえば N を 0.307%, W を 2.19% 含む鋼は 31N22W のように表わしてある。溶製された約 5 kg の鋼塊を 1170°C 付近に均熱して約 15 mm φ に鍛伸し以下の実験に供した。

本実験でとり扱う試料の組成範囲は、Table 1 に示したようにかなり広い。固溶化に必要な温度は合金元素の含有量によつて異なるが、これまでの結果から以下の実験では便宜上、全試料について固溶化熱処理を 1200°C × 1hr の加熱水冷に一定した。

引張り試験は常温、700°C および 800°C の各温度で行なつたが、V を含む鋼については 650°C と 700°C で試験した。引張り試験は上記鍛造材を 900°C ~ 1200°C で熱間圧延して約 4 mm 厚の板材とし、これを平行部断面 2 × 6 mm, 標点距離 30 mm の板状試験片に機械加工し、固溶化熱処理を行なつたものについてアムスラ

一型試験機を用いて試験した。各試験温度に約 10 min 間で昇温後 15 min 保持した後、約 4 mm/min の引張り速度で試験した。高温クリープ破断試験片は固溶化処理後平行部直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm の丸棒試験片とし 700°C と 800°C で試験した。高温時効は 700°C および 800°C で最大 2000hr まで行ない、組織変化を光顕およびレプリカ法による電顕で観察した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 固溶化熱処理

Photo. 1 におもな試料の固溶化組織を示す。N とともに V + B および W + B をそれぞれ含有する 11N18V 鋼および 50N52W 鋼では若干の析出物が残留するが、W および N を含む 31N22W 鋼ではほぼ完全な  $\gamma$  単相となっている。また N および B を含む 42N03B 鋼では他鋼種に現われる双晶が認められず、結晶粒も小さくなっていることが特徴的である。

固溶化硬さは、置換型固溶元素である V および W 量を増しても顕著な変化を示さないが、侵入型固溶元素である N 添加によつてはかなり高められる。Fig. 1 に固溶化硬さにおよぼす N の影響を示した。V 添加材および W 添加材のいずれも N を添加することにより硬さはかなり増加するが、同じ N 量に対する硬さは、2% V 添加材のほうが 5% W 添加材にくらべいちじるしく高い。すなわち V による硬化は W にくらべてかなり大きい。図中の  $\Delta$  印を結ぶ線と  $\blacktriangle$  印の関係からわかるように、V を約 1% から 2% に増加し、同時に 0.05% 程度の B を添加する場合の硬さの増加はごく小さいようである。同様に図中の  $\circ$  印を結ぶ線と  $\bullet$  印の関係から、0.05% の B とともに W を約 2% から 5% まで増加しても硬さはほとんど変化しないことがわかる。

#### 3.2 常温および高温引張り特性

Fig. 2 に常温および高温の引張り強さと添加元素との関係を示した。V 添加材では同図 (a) に明らかなように、常温、650°C および 700°C のいずれの試験温度においても、N を 0.1~0.2% 添加することにより強度はかなり増大するが、それ以上 N を添加してもほとんど効果はみられない。Table 2 および 3 は V; W および B を含まない比較材の化学組成<sup>9)</sup> と引張り強さをそれぞれ示したものである。いま N 濃度 0%~0.4% の範囲で、比較材の引張り強さが N 量とともに直線的に増加すると仮定すれば、上記 V 添加材においては、0.2% N 付近では V を含まない比較材 (Fig. 2 (b) の破線) にくらべ、常温で約 20 kg/mm<sup>2</sup>, 700°C では約 10 kg/mm<sup>2</sup> の強度上昇となり、これを比較材の強度に対する増加率に換算

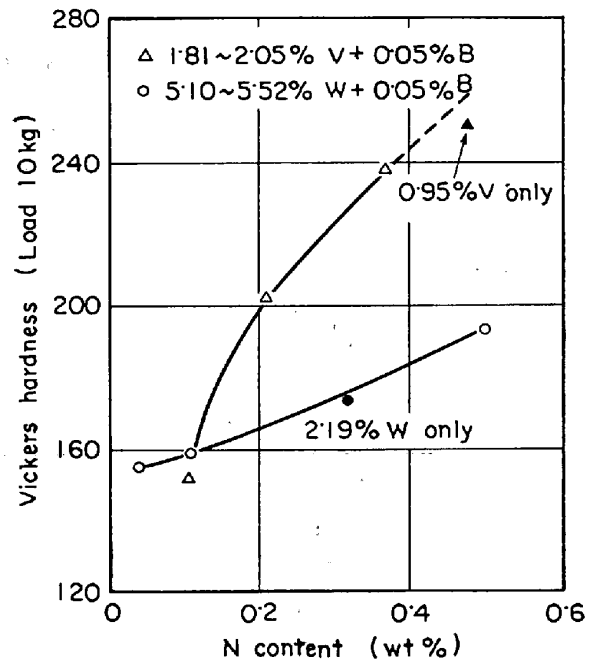


Fig. 1. Relation between hardness and nitrogen content of the 25Cr-28Ni-2Mo steels containing vanadium or wolfram solution treated at 1200°C. Solid symbols indicate boron free steels.

Table 2. Chemical composition of the steels free from vanadium and wolfram used for tensile test showed in Table 3 (wt%).

Mark	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	total N
C01N03	0.009	0.19	1.54	28.10	24.27	1.96	0.031
C01N39	0.006	0.19	1.39	28.40	23.64	1.96	0.386

Table 3. Tensile strength at various temperature of the steels showed in Table 2 (kg/mm<sup>2</sup>).

Testing temp.	Room temp.	700°C	800°C
C01N03	52	27	23
C01N39	88	47	28

すると、常温ならびに 700°C とも約 30% の増加に相当する。高濃度の N を含む V 量の少ない 48N10V 鋼の常温強度 (Fig. 2 (a) の  $\bullet$  印) は、V 量の多いものに比較しかなり高く、18-8 ステンレス鋼固溶化処理材の引張り強さ約 60 kg/mm<sup>2</sup> にくらべると 2 倍近い強度を有する。しかし 650°C および 700°C になると 48N10V 鋼 ( $\blacktriangle$  印および  $\blacksquare$  印) は 2% V を含む鋼とほぼ同程度の強度となる。このように高 N の場合 V 量の多いほうがかえって常温強度が低いのは固溶化熱処理で固溶しきれなかつたバナジウム窒化物が多いために、N および V による

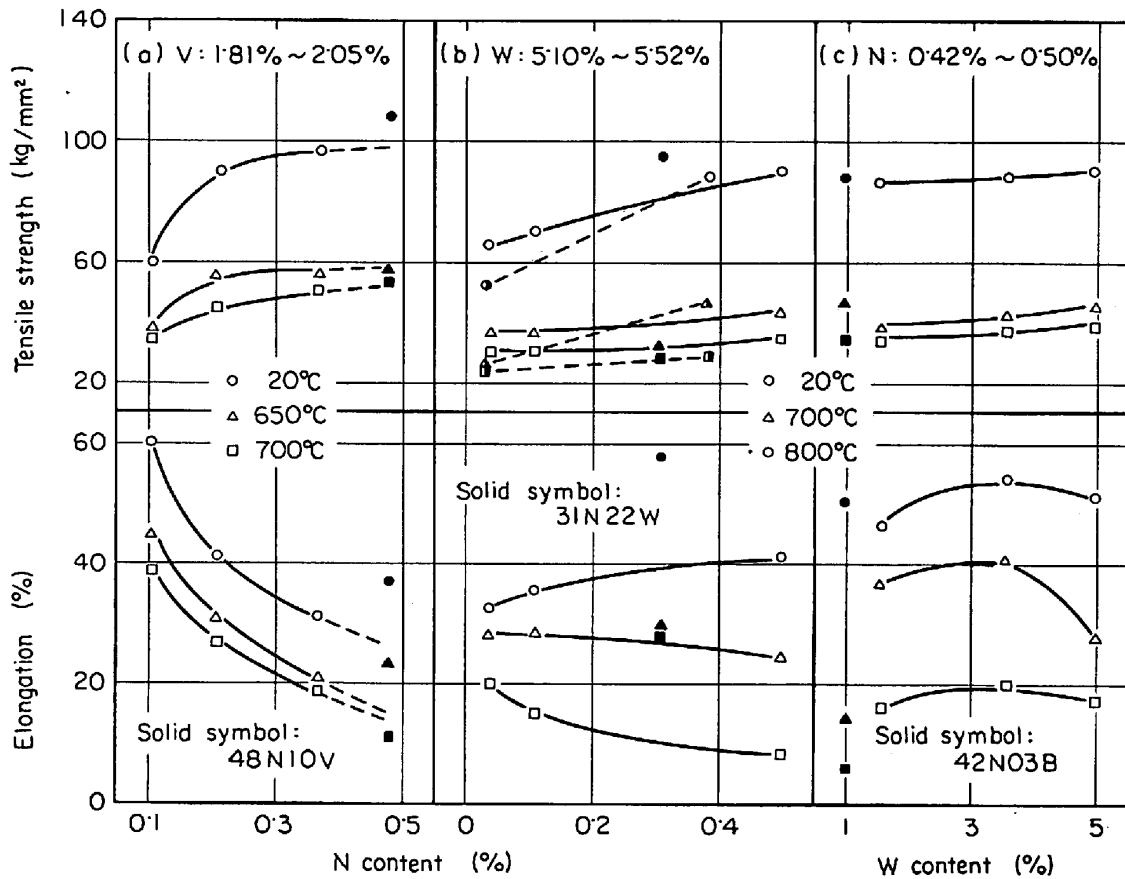


Fig. 2. Effect of nitrogen or wolfram content on tensile strength and rupture elongation of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic heat resisting steels. Semi-solid symbol indicate tensile strength of the steels free from wolfram, vanadium, and boron showed in table 2 and 3.

固溶強化が低V量の場合に比較し、かえつて少なくなるためと考えられる。また破断伸びはN量の増加とともに急激に減少する。

Fig. 2 (b)に明らかなように、Wを約5%に一定した場合のNによる効果は、Nを約0.5%まで添加することにより約25 kg/mm<sup>2</sup>の常温強度の増加をみるが、700°Cおよび800°Cになると7~8 kg/mm<sup>2</sup>の上昇となり、これらは強度の増加率ではそれぞれ約40%および約20%となる。なお、WおよびBを含まない比較材C01N39鋼(N0.386%)の常温(●印)および700°C(▲印)の強度はWおよびBを含むもの(実線)よりむしろやや高く、800°CにいたつてようやくWおよびBの効果が現われるようになる。またW量が少なくBを含有しない31N22W鋼の常温強度(●印)は、W量が多くさらにはBをも含む鋼(実線)よりかえつて高くなるが、700°Cおよび800°Cになるとこの関係は逆転しW量が多いものが高い強度を示す。破断伸びについてみると、低N側では比較的少ないが、常温ではN量とともに増加し、700°Cおよび800°CにおいてもV材におけるような極端

な減少はみられないことがW添加材の大きな特徴である。Nを約0.5%含む場合のWによる効果をFig. 2(c)に示した。各試験温度とも、1%W当たりの強度上昇は1~1.5 kg/mm<sup>2</sup>であり、破断伸びはW量によつては大きな変化は受けないが、試験温度の上昇とともにいちじるしく減少する。Wを含まない42N03B鋼の強度は常温(●印)および800°C(■印)とも、W添加材とほぼ同等であり、700°C(▲印)ではかえつて42N03B鋼が高い強度を示している。このように多量のWは、短時間引張り強度に対しては効果がないかあるいはむしろこれを低下させることがわかる。一方、42N03B鋼の伸びは700°Cおよび800°Cのいずれの場合、W添加材に比較し極端に減少するが、これは後述するクリーブ破断伸びに対するBの効果と考え合わせると興味ある事実である。

3-3 高温クリーブ破断特性

Fig. 3にNとともにW、BおよびVをそれぞれ添加した鋼(同図(a))、およびVならびにBをNとともに同時添加した鋼(以下VB N材と略す)(同図(b))のクリーブ破断曲線を示した。同図(a)でW添加材およびB添加材

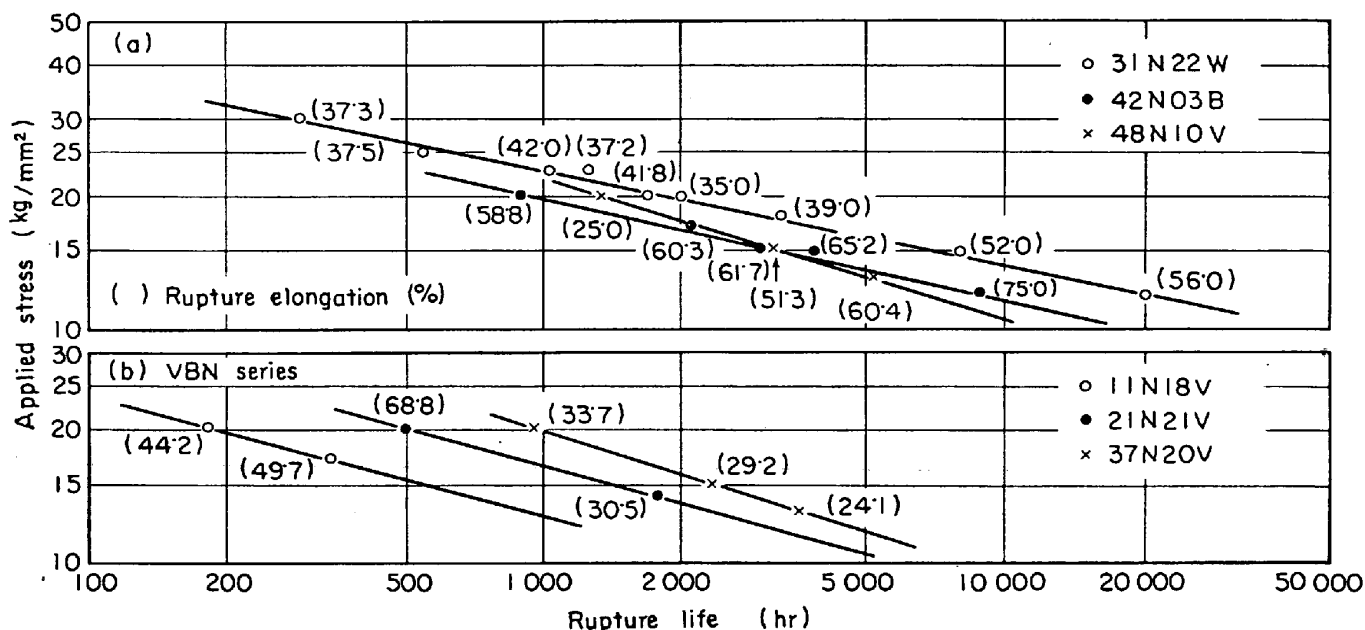


Fig. 3. Stress-rupture curves at 700°C of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic heat resisting steels solution treated at 1200°C.

とも直線の勾配はほとんど同じであるが、V添加材では他二者と比較し勾配がいちじるしく大きい。このことはV添加材の短時間側の強度、すなわち高温引張り強度がW添加材に比較してかなり高いものとなっていることとよく符合している。31N22W鋼は42N03B鋼あるいは48N10V鋼にくらべてN量は少ないにもかかわらず高い強度を示しており、これはWとNさらにはMoなどの同時添加による強化が大きく寄与しているものであろう。42N03B鋼はBを含まない鋼の強度と同程度となり、本鋼種のような高濃度のNを含む鋼に約0.03%のBを添加しても、破断強度にほとんど影響を与えないことになるが、高温靱性についてはきわめてすぐれた効果を示し、図中にみるように約60%以上ものクリープ破断伸びをもたらすとともに、とくに長時間になるほどその値は増加する傾向が認められる。

VBN材ではN量の増加とともに強度は増加するが、破断曲線の勾配も37N20V鋼ではわずかに大きくなり、高濃度のNを含む48N10V鋼と同程度となる。このように含V鋼に多量のNを添加すると短時間強度を高めることはできるが、破断曲線の勾配が大きく、長時間側の強度はあまり増加しないことになる。

VBN材におよぼすNの影響をさらに明確にするために、700°Cにおけるクリープ破断強度とN量との関係をFig. 4に示す。VBN材はVおよびBを含まない比較材と同様の強度上昇を示すが、0.2%N付近で見ると、約2%Vおよび約0.05%B添加による2 kg/mm<sup>2</sup>程度の効果が認められる。図中に48N10V鋼の

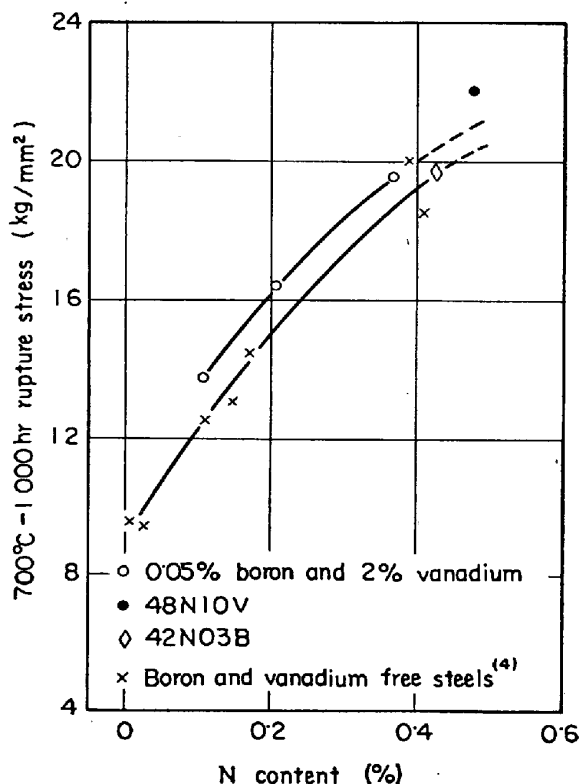


Fig. 4. Effect of nitrogen content on 1000hr rupture strength of the 25Cr-28Ni-2Mo steels containing 0.05% boron and 2% vanadium.

破断強度も併記したが、700°C-1000hr強度の場合、これよりV量の多いVBN材に比較しやや高い強度を示している。したがってVを添加した場合の高温耐酸化性の劣化をも考慮すれば、25%Cr-28%Ni-2%Moを基本組

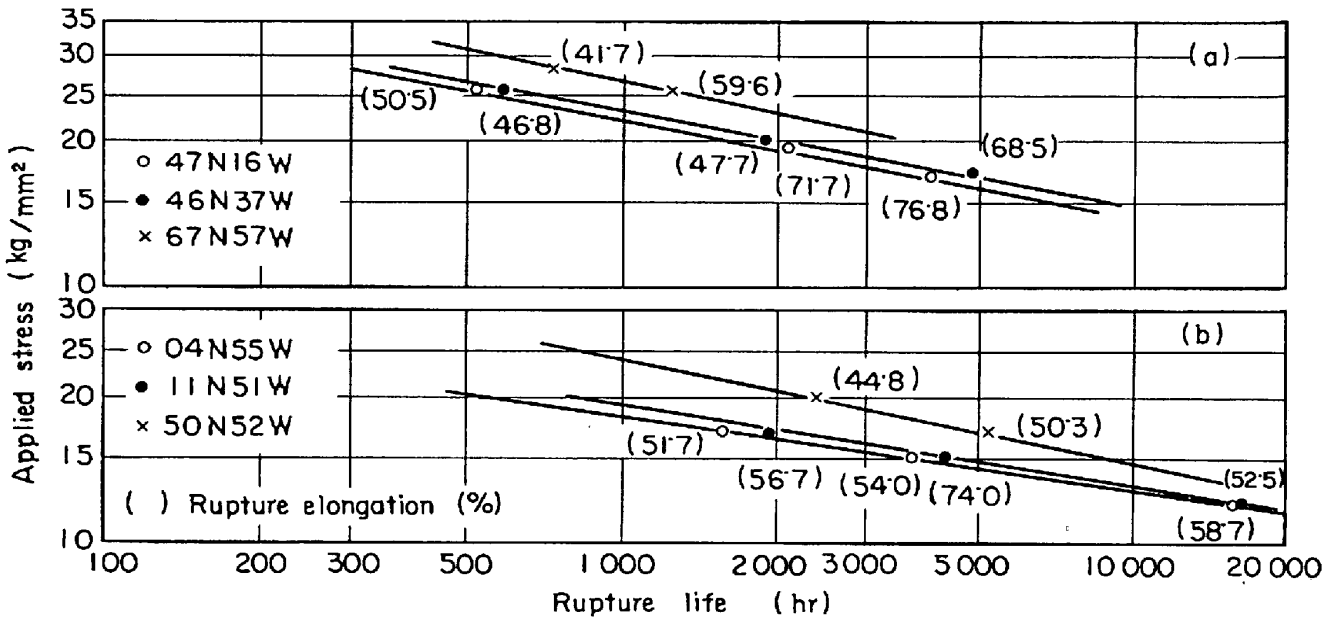


Fig. 5. Stress-rupture curves at 700°C of the 25Cr-28Ni-2Mo steels, containing wolfram, born, and nitrogen, solution treated at 1200°C.

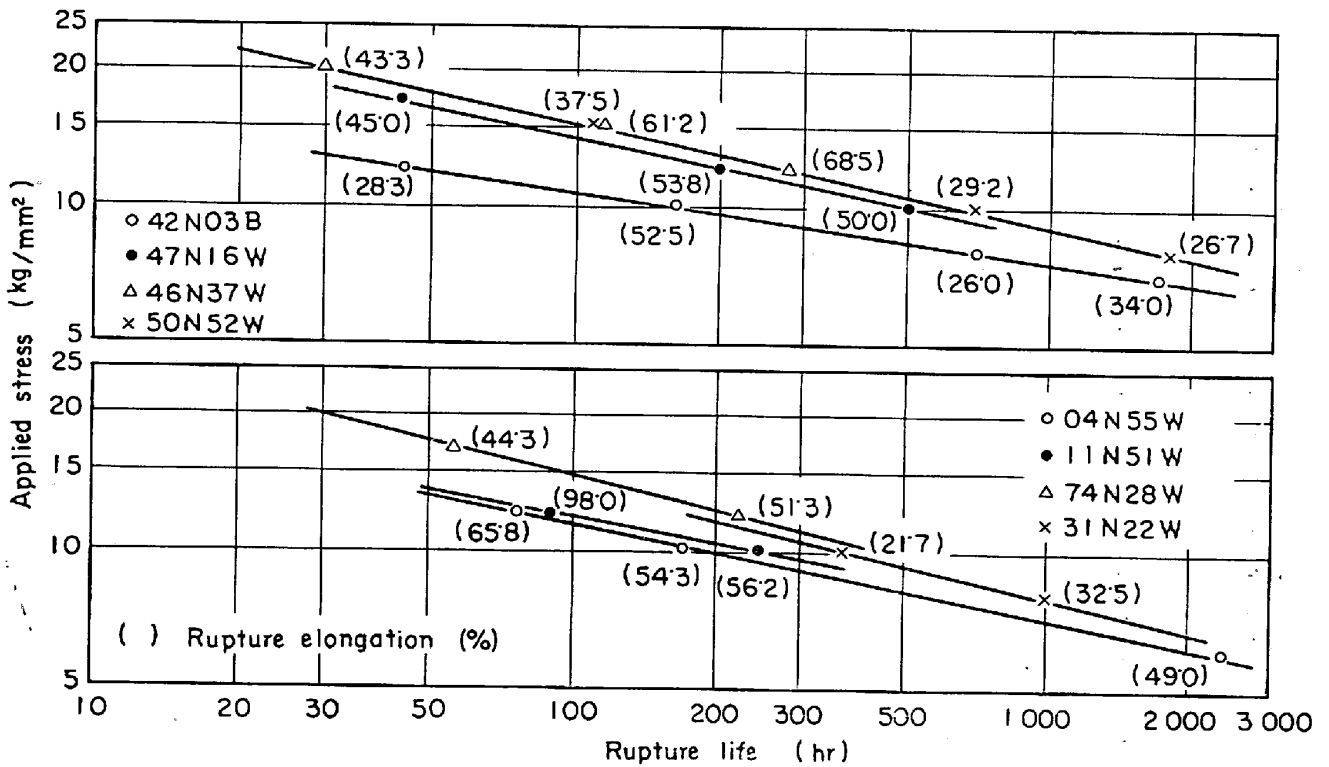


Fig. 6. Stress-rupture curves at 800°C of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic heat resisting steels solution treated at 1200°C.

成とする鋼については、Vは添加するとしても1%付近が上限であると考えてよい。また、本実験のようにVを1~2%添加した鋼は高温酸化がきわめてはげしく、700°Cを越える温度では実際の使用は不可能のように思われる。

下WBN材とよぶ)の700°Cにおけるクリープ破断試験結果を示す。同図(b)において約5%WでN量を増すと破断強度はほぼ平行のままかなり上昇するが、高N濃度の50N52W鋼の勾配がわずかに大きくなり、これはFig. 3のVBN材と類似した傾向である。一方、N量を約0.5%に一定した場合も、同図(a)にみるようにW

Fig. 5にWおよびBをNとともに同時添加した鋼(以

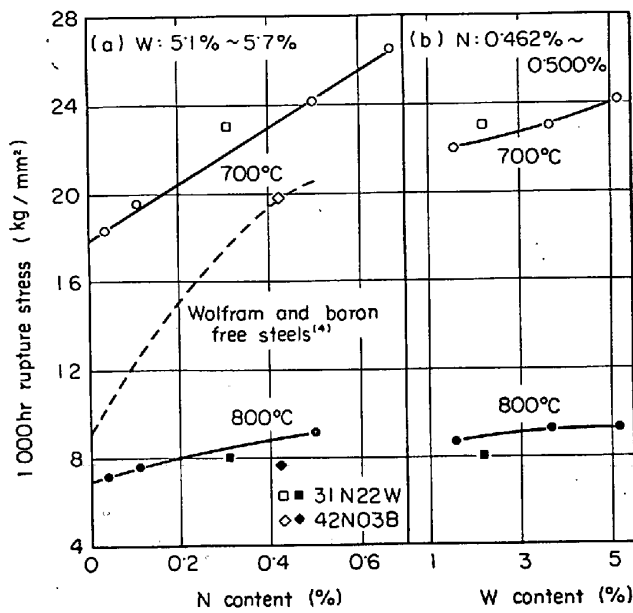


Fig. 7. Effect of nitrogen and wolfram contents on 1000hr creep rupture strength at 700°C and 800°C of the 25Cr-28Ni-2Mo-0.05B steels solution treated at 1200°C.

量を増加することにより強度は高められるが、N添加の場合ほどいちじるしい効果は認められないことが知られる。なおWBN材の特徴として非常にすぐれた破断伸び応力することがあげられる。とくに700°Cの場合、低を有長時間になるほど破断伸びが増加する傾向にある。

また試験温度を800°Cに上げると、Fig. 6に示すように、B添加鋼の特徴的な傾向として、応力-破断時間曲線の勾配が700°Cの場合にくらべてほとんど変わらないことがあげられ、とくに42N03B鋼の勾配はFig. 3に示した700°Cの結果と比較しかなり小さくなる。すなわち、Bの微量添加は800°Cでの長時間強度の改善にもかなりの効果を示すものようである。

クリープ破断強度におよぼす添加元素の影響をさらに明らかにするために、クリープ破断強度とN量およびW量との間の関係をFig. 7に示した。同図(a)にみるようにWを約5%に一定した場合、700°C-1000hr破断強度はNを添加することにより急激に上昇し、約0.67%のN添加による強度上昇は約9 kg/mm<sup>2</sup>に達し、これは0%Nにおける外挿破断強度17.9 kg/mm<sup>2</sup>に対して約50%の増加となる。図中の破線で示したWおよびBを含まない比較材の強度<sup>4)</sup>とくらべると、とくに低N側でW、BおよびNの複合添加によるいちじるしい強化作用が認められ、その程度はN量が0%の場合の強度9 kg/mm<sup>2</sup>に対して約9 kg/mm<sup>2</sup>の増加となり、実に約100%の強度増加に相当する。図中にWを含まない

42N03B鋼の700°C-1000hr破断強度を比較のために◇印で記入したが、W約5%の添加による強化は、この0.42%N付近でおよそ3.5 kg/mm<sup>2</sup>となる。また31N22W鋼の強度も図中に□で記入したが、これとWBN材の破断強度を0.31%Nの点で比較すると、700°Cの場合はW量の少ない31N22W鋼のほうが1 kg/mm<sup>2</sup>程度高いのに対し、800°Cになると逆にW量の多いWBN材がわずかに高い強度を示す。また、800°Cにおいても700°Cの場合と同様WBN材の強度はNを添加することにより向上し、0.5%のNを添加することにより約2 kg/mm<sup>2</sup>強度が増加する。これは0%Nの強度約7 kg/mm<sup>2</sup>の約30%に相当し、700°Cにおける0.5%N添加による強度増加率約35%より若干小さな値となり、Nの破断強度への寄与は700°Cのほうが800°Cよりもいくぶん大きいようである。同図(b)に示したように、Nを約0.5%に一定した場合のWの効果を見ると、700°Cおよび800°CともWの添加により、ほぼ直線的に破断強度は増加するが、上述のN添加によるほどのいちじるしい影響は認められない。なお図中に併記した31N22W鋼をWBN材と比較して明らかなように、試験°Cの場合はWBN材のほうが強度はやや低く、Wお温度700よびN量が多すぎると、かえって強度には悪影響をおよぼすようであるが、800°Cでは逆となり、高濃度のWおよびNの添加は試験温度が800°Cになつてはじめて効果を現わすものようである。このことは、高温引張り強さにおいて700°CですでにWおよびNの多量添加の効果が現われるのと若干趣きを異にしている。

以上VBN材およびWBN材のクリープ破断強度

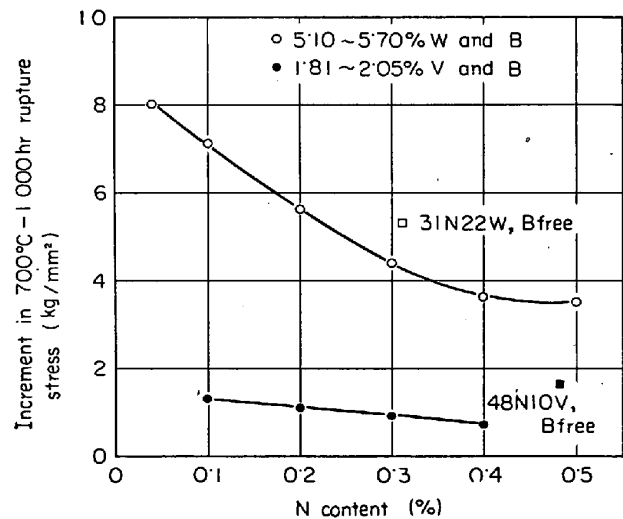


Fig. 8. Effect of nitrogen content on the increment in creep rupture strength with addition of V+B and W+B to the 25Cr-28Ni-2Mo steels.

について調べたが、ここでVおよびW添加による強化量を Fig. 4 および Fig. 7 から求め Fig. 8 に示した。この図は Fig. 4 および Fig. 7 の両図から、VあるいはWを含まないときの1000hr 破断強度とN量との関係を示す曲線(Fig. 4 の×印を結ぶ線およびFig. 7 の破線)に対して、VあるいはWの添加による強度増加量を0.1%N, 0.2%N, ..., 0.5%N の各N量について内挿により求めたものである。図から明らかなように、N量の増加とともにW+B, V+Bいずれの添加による強化量も次第に小さくなるが、これはむしろNの単独添加による強化がかなり大きいといえよう。同じN量で比較すれば、W添加による強化量はV添加の場合にくらべはるかに大きいことがわかる。V添加量が約2%であるのに対しW添加量が約5%であるから、同一量のWによる強化がVより大きいかどうかは一概にはいえないが、前述のようにB添加による強化量がそれほど多くないものと仮定すると、VBN材のV量とほぼ同濃度(重量比)の2%のWを含む31N22W鋼における強化量もVBN材よりはるかに大きく、また原子比で考えてもVBN材およびWBN材は同程度のVおよびWを含んでいることなどから、Nが共存する場合のWはVの持たない特別な強化作用をもつものと推察される。

なお、本研究で試験した材料のクリープ破断伸びは、最少のものでも20%以上あり、概してすぐれた高温靱性を有するが、中でもBを添加したものとししないもの間には、この破断伸びの点で顕著な差異が認められた。すなわち、Fig. 9 に示すように、700°Cの場合NおよびBを含む42N03B鋼の破断伸びは60%以上で、NおよびWを含む31N22W鋼より20%以上多く、また同程度のNを含みBおよびWを含まない比較材にくらべてもいちじるしく伸びが大きい。WBN材の破断伸びも、上記の比較材にくらべ、概してかなり大きな値を示すとともに長時間側ではさらに伸びが増加する傾向を示している。また800°Cでは測定数が少ないために確言できないが、42N03B鋼および31N22W鋼はほぼ同程度の破断伸びを示し、これらに比較するとWBN材の伸びは少しく大きいようである。このように、W添加材に対するB添加による高温靱性確保は、ほぼその目的が達成できたものと考えられる。しかしV添加材(Fig. 9のVBN)においては測定点のバラツキが大きく、破断伸びに対するBの効果は明らかではないが、概して短時間側で大きな伸びを示し、長時間側でこれが減少して比較材とあまり差がないか、あるいはむしろ比較材よりも伸びが低下する傾向があるようにみえる。

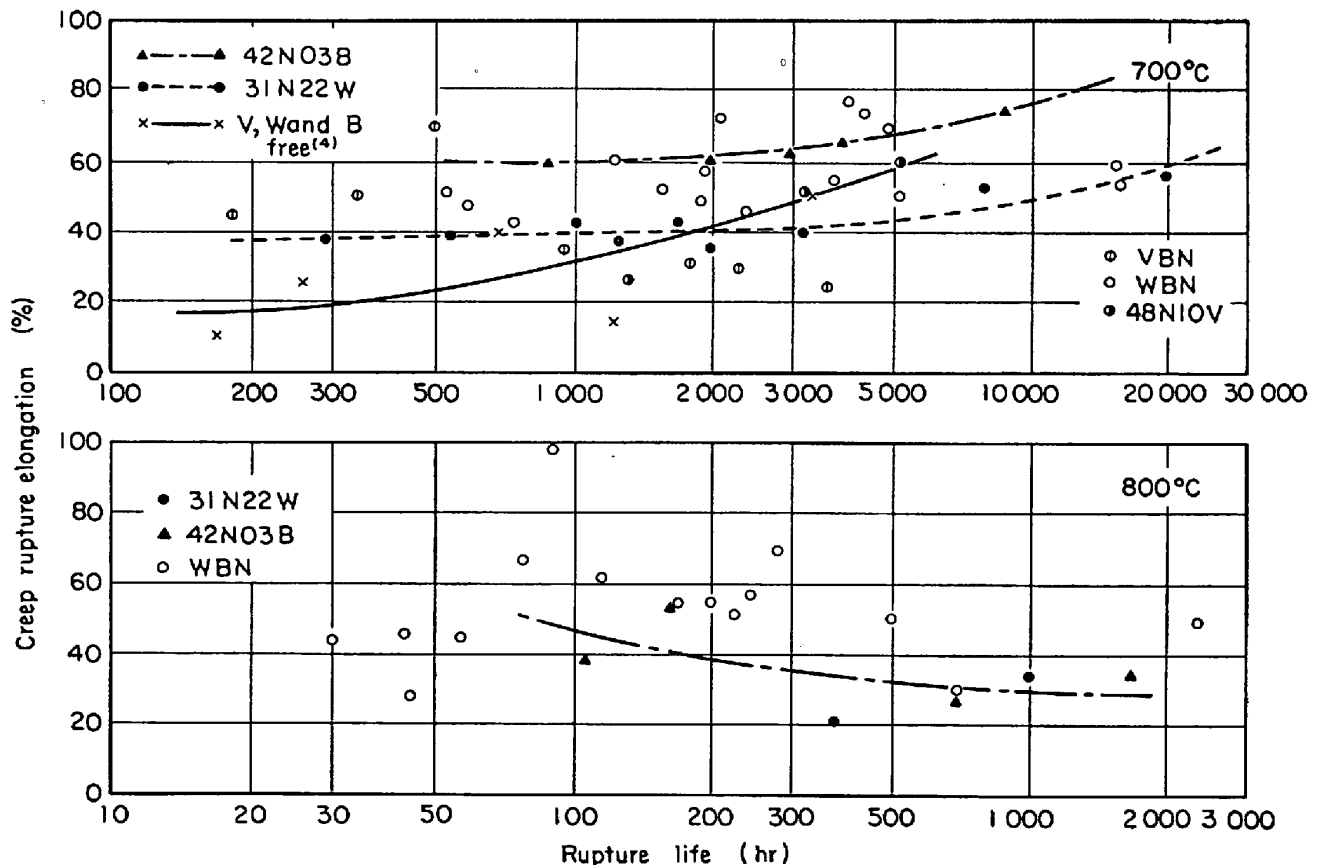


Fig. 9. Relation between rupture life and rupture elongation of the 25Cr-28Ni-2Mo steels.



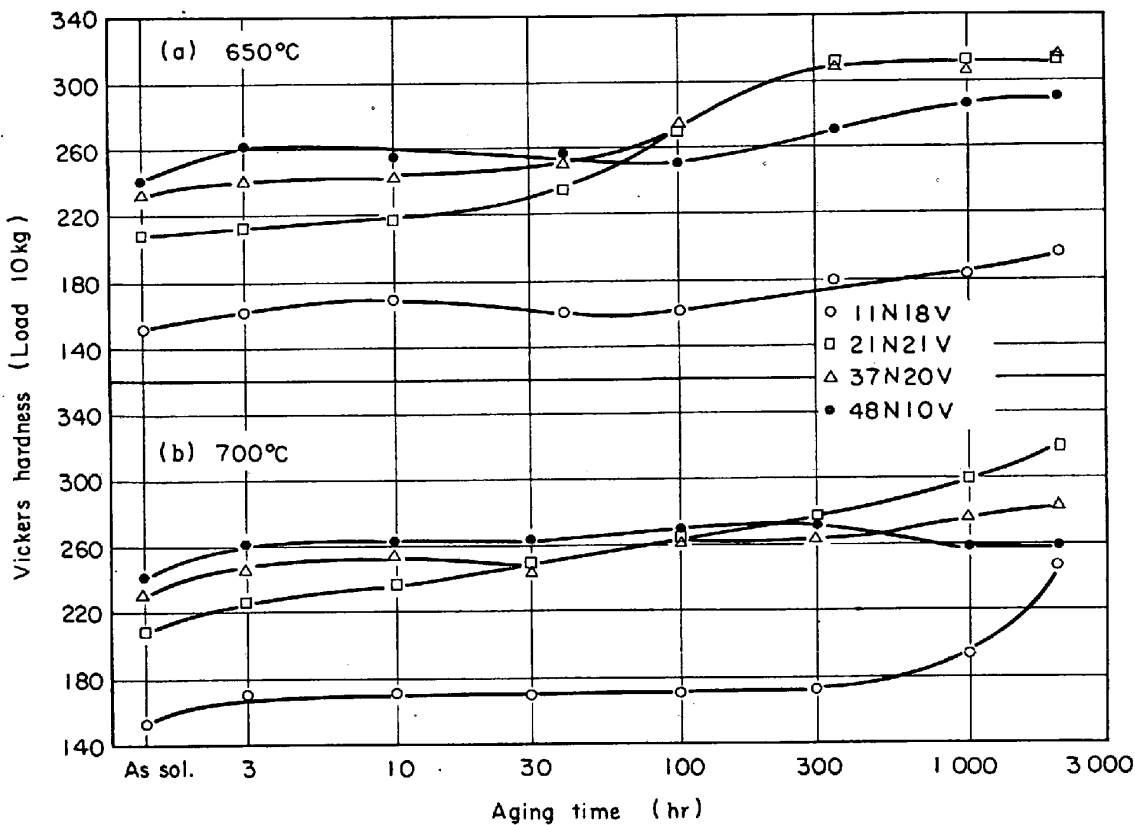


Fig. 10. Hardness changes of the 25Cr-28Ni-2Mo steels due to aging at 650°C and 700°C.

### 3.4 時効硬化性

Fig. 10 に V 添加材における時効硬さの変化を示した。前述のように V 添加材は大気中で高温に加熱する場合、800°C 以上では酸化がはげしく実用には供せられない。そのため 650°C および 700°C における時効硬化性について検討した。まず 650°C の場合、21N21V 鋼および 37N20V 鋼などの約 2%V を含み N 量の多い試料は、30hr 付近から 300hr 前後まで急激な硬化を示すが、その後はほとんど硬さが変化しない。これは V 量および N 量が多いために、時効の初期段階からこれらの合金元素が Cr<sub>2</sub>N あるいはバナジウム窒化物として析出してしまいうためと考えられ、この現象は Fig. 3 で説明したクリープ破断曲線の勾配の大きくなることとなんらかの関係をもつものと推察される。11N18V 鋼および 48N10V 鋼では、おもに N 量の差に起因すると考えられる曲線全体の上下の差はあるが、両鋼とも 100hr 付近から次第に硬化しており、ほぼ同様の時効硬化性を示している。

700°C の場合、48N10V 鋼は 100hr 付近で最高硬さに達しその後過時効軟化に転ずるが、N 量が少なく V 量が多い 11N18V 鋼では、初期の硬化を除くと 300hr まで硬さはほとんど変化せず、1000hr 以後おもに  $\sigma$  相の析出によると考えられる急激な硬化が認められる。21N21

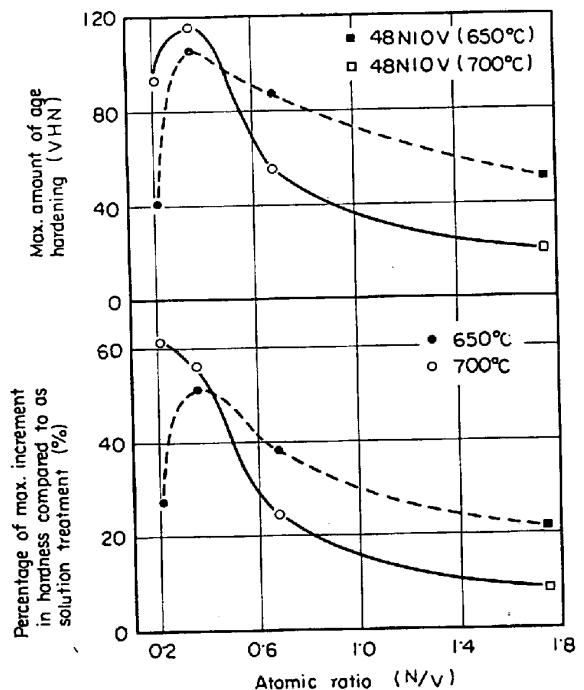


Fig. 11. Effect of vanadium and nitrogen on age hardening of the 25Cr-28Ni-2Mo-steels.

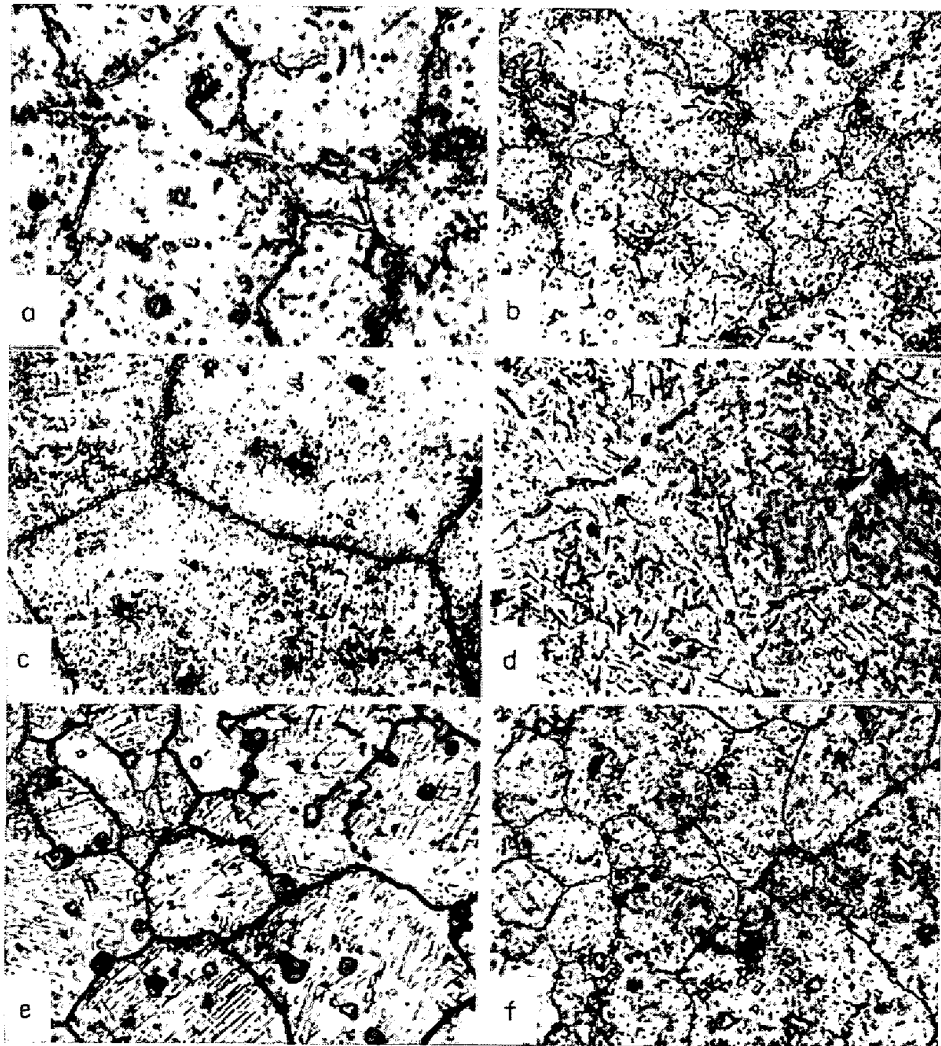
V 鋼では時効の初期から硬さの上昇が認められ、2000 hr では N 量がこれより多い 37N20V 鋼以上に高くなる。両試料の硬さ曲線の交差は 700°C の場合、約 200hr

付近で生ずるが、交差後の硬さの差は 650°C の場合誤差範囲程度に僅少であるのに対して、700°C ではかなり大きな差を生じている。これは 650°C での析出物がおもに  $\text{Cr}_2\text{N}$  およびバナジウム窒化物であるのに対し、700°C では含有N量の少ない鋼においては  $\sigma$  相をも多量に析出するためと考えられる。

時効硬化性におよぼす添加元素の影響をさらによく検討するため、Fig. 11 に N/V 原子比と 2000hr 時効による硬化量<sup>4)</sup> および硬化率 (硬化量を固溶化処理硬さで除した値  $\times 100(\%)$ ) との関係を示した。650°C および 700°C とともに N/V の値を増すと、すなわち V 量に対して N 量が増加すると、時効硬化量は N/V = 0.4 付近で最大値をとり、これ以上 N/V 比の値を増すと逆に減少する。このように、V 添加材において N をある濃度以上添加するとかえって時効硬化性が減少する原因は

共存する V 量が多いために、N 濃度を高くするとバナジウム窒化物の凝集が促進されることと、硬さ増加にあまり寄与しない  $\text{Cr}_2\text{N}$ <sup>4)</sup> の析出量が多くなるためと考えられる。硬化率は 650°C の場合硬化量と同様の変化を示すが、700°C では若干趣きを異にし N/V 比の増加とともに一様に減少するのみである。

Photo. 2 に V 添加材の時効組織の数例を示す。48N10V 鋼は 100hr 付近から粒界が幅広く腐食されるようになり、1000hr を経過すると粒界析出物は粒状に変化するとともに、粒内にも多量の析出物が現われる。この析出物は X 線回折の結果から  $\text{Cr}_2\text{N}$  と考えられる。11N18V 鋼では 100hr ですでに粒内にかなり多量の粒状析出物が認められるが、この段階の析出物は硬さにはほとんど影響を与えない。2000hr に達すると粒界の析出物はかなり成長すると同時に、粒内析出物は短い棒状の析出形態



(a) 48N10V (100hr) (b) 48N10V (1000hr)  
 (c) 11N18V (100hr) (d) 11N18V (2000hr)  
 (e) 37N20V (100hr) (f) 37N20V (1000hr)

$\times 400$  (7/8)

Photo. 2. Microstructures of the 25Cr-28Ni-2Mo-V steels.  
 Solution quenched from 1200°C and aged at 700°C.

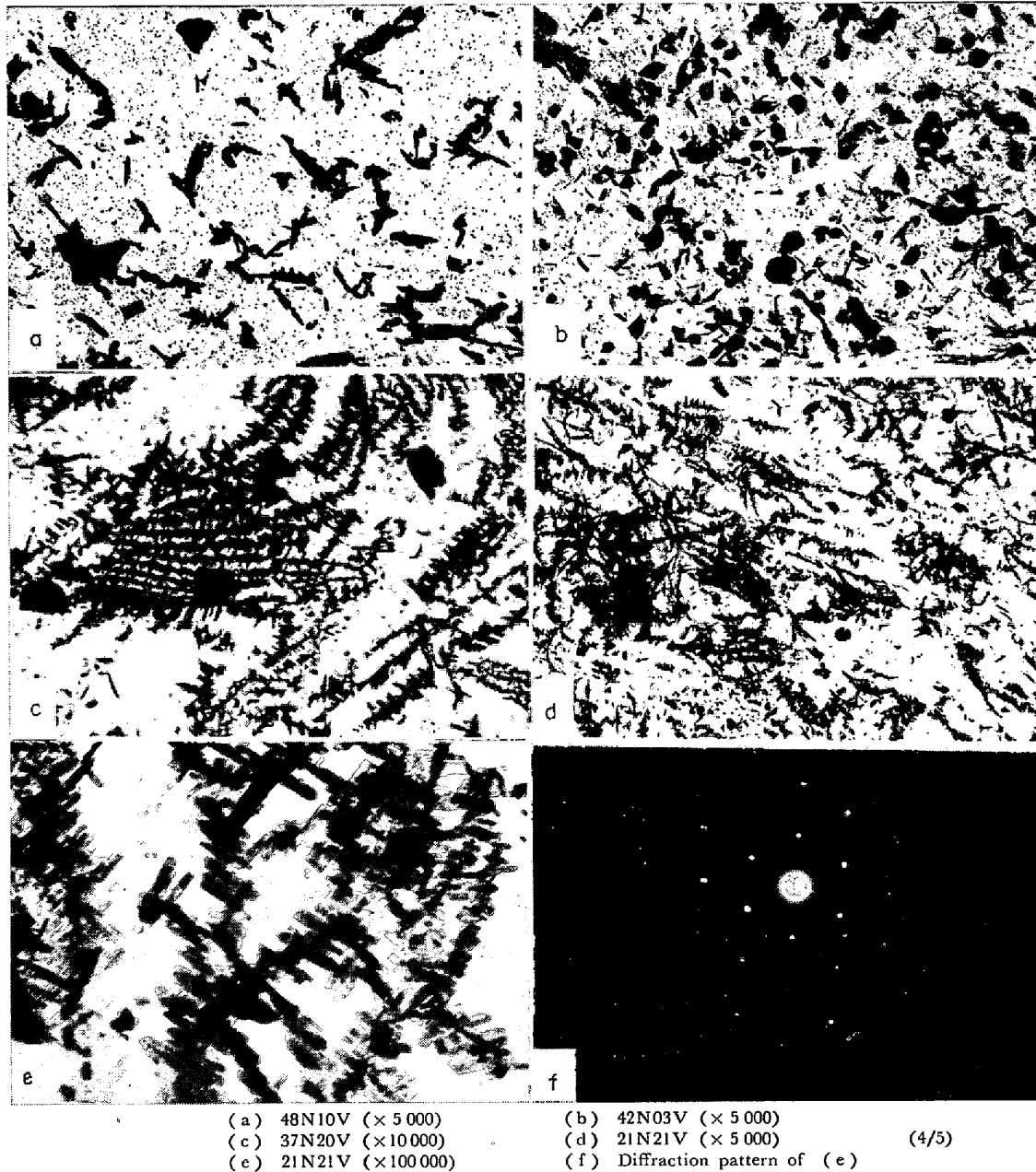


Photo. 3. Microstructures and an electron diffraction pattern of the 25Cr-28Ni-2Mo-V steels aged at 700°C for 1 000hr.

をとる。37N20V 鋼では 100hr ですでに粒内に Widmanstätten 状の析出物が現われ、粒界も幅広く腐食されたようになる。1 000hr から 2 000hr になると析出量は急激に増加するが、これにともなう硬さの上昇も少ないことから、この析出物は  $\text{Cr}_2\text{N}$  であろう。Photo. 3 は 700°C × 1 000 hr 時効処理後の抽出レプリカ組織である。48N10V 鋼では粒内に塊状とごく微細な粒状の析出物がかなり多量に認められる。21N21V 鋼および 37N20V 鋼では特徴ある析出形態がみられ、この析出物は Photo. 3 (f) に示した電子線回折の結果から  $\text{Cr}_2\text{N}$  と推定される。これが V 量を高めたために生じたもの

か、共存する B によるものかは明らかでないが、42N03 B 鋼 (Photo. 3 (b)) においても同様の析出形態をとるものがわずかに認められることから、B 添加の影響もあるようである。

Fig. 12 に W 添加材および 42N03 B 鋼の 700°C および 800°C 時効による硬さ変化を示す。700°C の場合、04N55W 鋼および 08N57W 鋼では 100hr 以後急激な硬化をみるが、これは W 量が多く N 量が少ないために  $\sigma$  (あるいは  $\lambda$ ) 相の生成が促進されたためであろう。これに反し、W 量に比較し N 量の多い 50N52W 鋼、46N37W 鋼および 47N16W 鋼では W 量が少なくなるほど硬

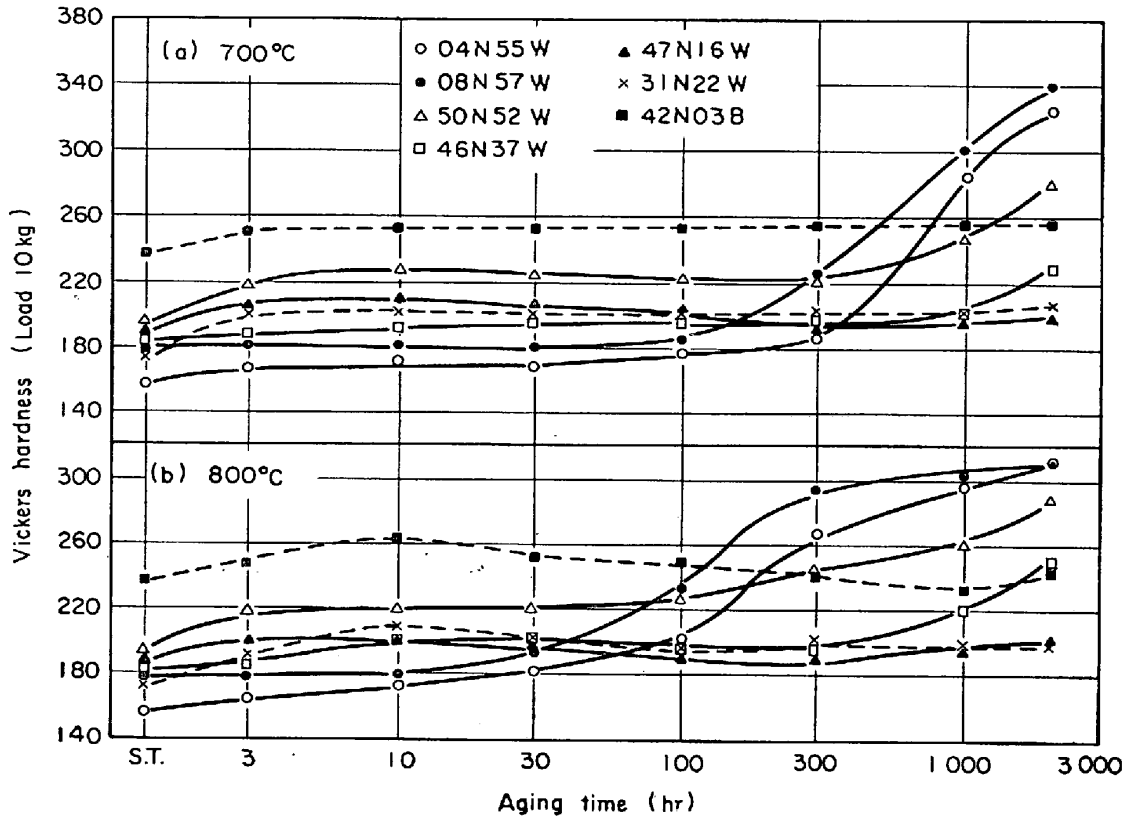


Fig. 12. Hardness changes of the 25Cr-28Ni-2Mo steels due to aging at 700°C and 800°C.

化量も少なく、N/W 原子比の増加によつて硬化の原因となる析出の抑制される傾向が明らかである。800°Cにおいては析出は速やかに起こり、高W低N材は30hr前後から急激な硬化を示し、300hr付近ですでにかなりの硬さに達し、その後も徐々に硬化を続ける。また高N材でも700°Cに比較すると析出による硬化はいくぶん速い。42N03B鋼およびBを含まない31N22W鋼はともに700°Cの場合、初期のわずかな硬化を除くと2000hrまで硬さはほとんど変化しない。また800°Cでは、10hr付近で最高硬さとなり、31N22W鋼はその後あまり変化を示さないが、42N03B鋼はわずかに過時効軟化の傾向を示す。

Fig. 13に明らかなようにN/W原子比と時効硬化率との間には顕著な相関が存在する。すなわちN/W比の値が大きくなると、いちじるしい硬化の原因となっている $\sigma$ （あるいは $\gamma$ ）相の析出がNによつて抑制され、硬化率は急激に減少する。また硬化率のN/W比に対する依存性は時効温度によつてはほとんど影響されない。N濃度が高ければ長時間の時効により $Cr_2N$ や、その他の窒化物の析出量も当然増加し、それにとまつて硬さも上昇することが期待される。しかるに後述の時効組織(Photo. 5)から知られるように、高N材は長時間時効しても低N材にくらべ析出量ははるかに少ない。また一般

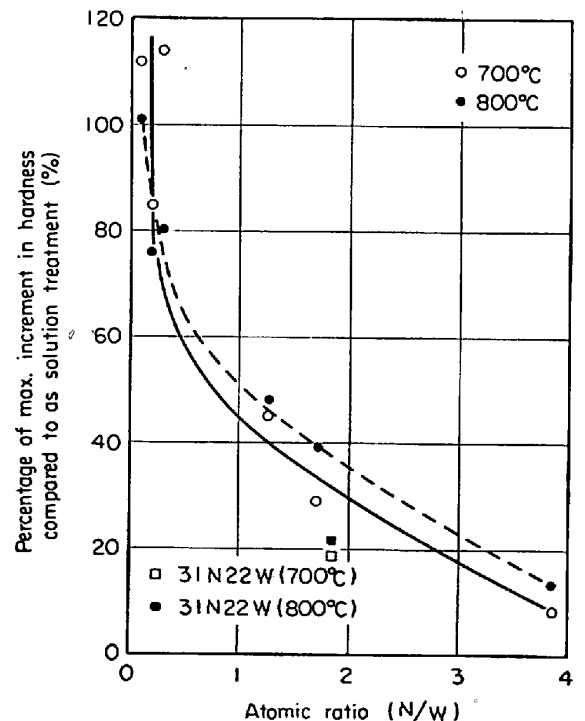


Fig. 13. Effect of walfram and nitrogen on age hardening ratio.

に $Cr_2N$ は、その析出量が同程度であつても、これにもなう硬さの増加はいちじるしく少ない。高N材の硬

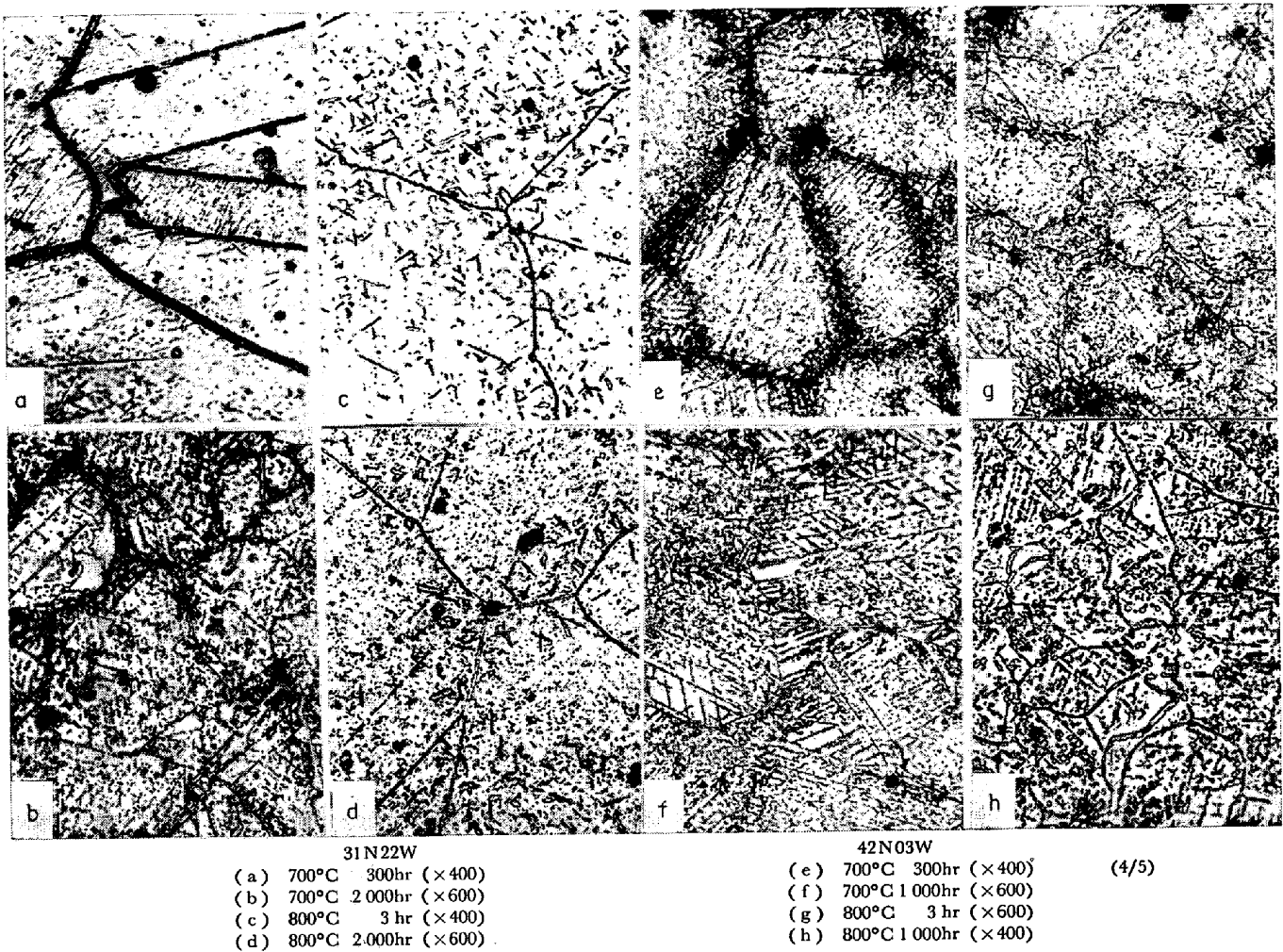


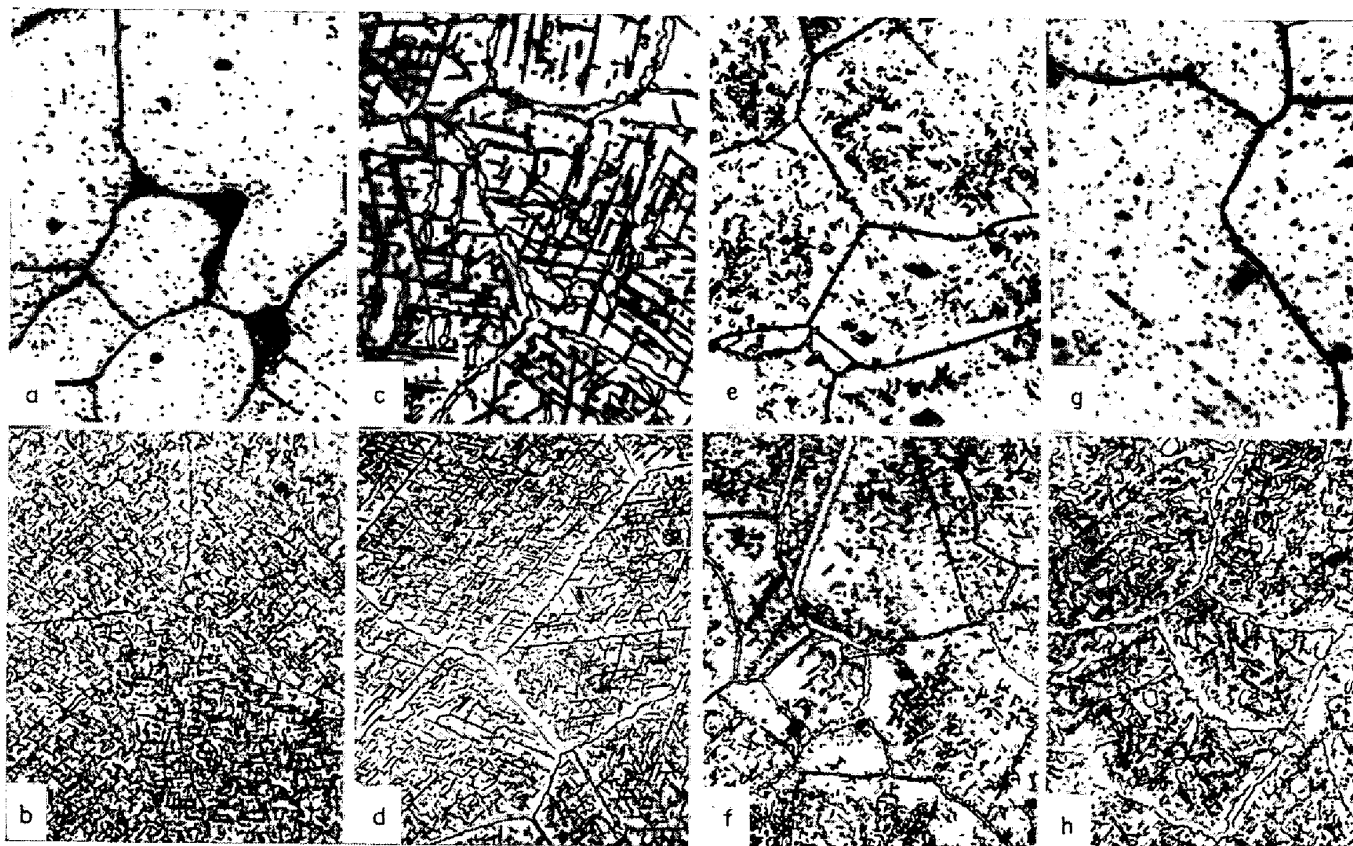
Photo. 4. Microstructures of the steels 31N22W and 42N03B aged at 700°C and 800°C.

化率が低N材にくらべ小さくなるのは、このような理由によるものであろう。また、31N22W 鋼の硬化率と W B N析を比較すると、W添加材においてBは時効硬化性を少くし高めるようである。

Photo. 4に 31N22W 鋼および 42N03B 鋼の時効組織を示す。31N22W 鋼は 700°C の組織から明らかのように、V添加材に比較し析出の遅滞が顕著である。300 hr では粒界が幅広く腐食されるほかは、粒内には析出物はほとんど認められず、2000hr 時効してもV添加材にくらべ析出量は少ない。この鋼種の析出物は化学抽出残渣のX線回析から Cr<sub>2</sub>N が確認されており、その量は時効時間の経過とともに増加していくが、硬さの変化としてはほとんど現われてこない。800°C になると析出はかなり促進され、3 hr からすでに短い棒状析出物がおもに粒界近傍に現われ、これはその後時間を経ても、析出形態および析出量ともほとんど変化しないが、粒状析出物の量は増加し粒内全面に現われてくる。他方、42N03B 鋼は 700°C ×300hr 時効できわめて特徴的な組織が観察される。すなわち粒界に沿って多量の析出物が現

われ、いわゆる precipitation denuded zone が形成されない。42N03B 鋼におけるこのような特徴ある現象は、Bによる高温靱性改善の一原因と思われる。この粒界に沿った析出物がいかなる組成を有するかは現在不明である。この試料の抽出残渣からは Cr<sub>2</sub>N のみが確認され、硼化物の回折線は観察されなかつたが、この粒界近傍の析出物中にBが固溶していることは十分推察される<sup>10)</sup>。800°C ×3 hr 付近ですでに現われる Widmanstätten 状の析出物は、1000hr になると細かい粒状に変化し、これは時効硬さ曲線で過時効軟化として現われている。

04N55W 鋼および 50N52W 鋼の時効組織を Photo. 5に示す。04N55W 鋼では 700°C ×300hr 時効で粒界反応による Cr<sub>2</sub>N の析出が認められるとともに、粒内にも粒状の析出物がわずかに現われる。さらに時間を経ると Widmanstätten 状のσ(あるいはλ)相が粒内全面に析出するにいたり、時効硬さをいちじるしく高める。このσ相は 800°C では 300hr で全面析出となり、2000 hr にいたつてわずかに過時効組織を呈する。本鋼種の



04N55W  
 (a) 700°C 300hr (×400)  
 (b) 700°C 1000hr (×600)  
 (c) 800°C 300hr (×400)  
 (d) 800°C 2000hr (×400)

50N52W  
 (e) 700°C 1000hr (×400) (4/5)  
 (f) 700°C 2000hr (×400)  
 (g) 800°C 100hr (×600)  
 (h) 800°C 2000hr (×400)

Photo. 5. Microstructures of the steels 04N55W and 50N52W aged at 700°C and 800°C.

ような低N高W材中に生ずる $\sigma$ 相は、クリープ破断伸びから判断すると、とくに高温靱性をそこなうということはないようである。一方 50N52W 鋼においては、前記のN量の少ないものにくらべ析出がかなり遅滞すると同時に、粒界が幅広く腐食されるのが特徴的である。この粒界は 800°C ではさらに広くなり、100hr ですでに700°C × 1000hr に相当する程度にまで成長する。

#### 4. 結果に対する考察

Fig. 2, 4 および 7 において V, W および N の各元素はそれぞれ高温強度を高めることを示した。これらの元素は固溶体強化あるいは析出強化によつて高温強度を改善しているものと考えられる。そこで固溶化熱処理状態における硬さと高温強度との関係、さらには時効硬化性とクリープ破断強度との関係について調べてみた。本系合金の固溶化硬さと高温引張り強さとの間には、Fig. 14 に示すように、V 添加材および W 添加材を含めてほぼ直線関係が成り立つが、Fig. 15 にみるようにクリープ破断強度との間にはもはやそのような関係は成り立たず、V 添加材および W 添加材それぞれが固溶化硬さとの間に

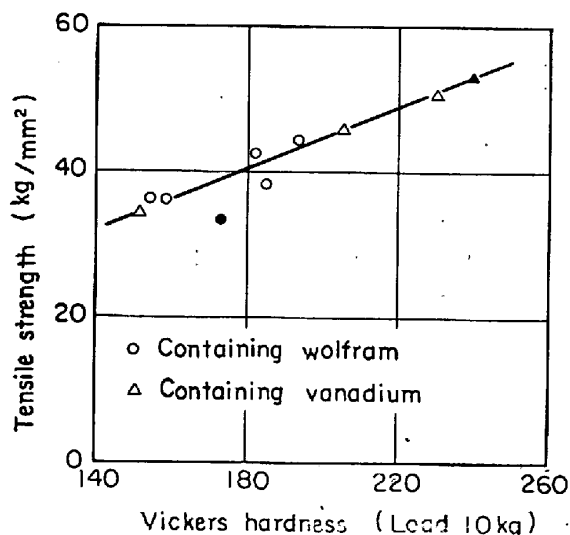


Fig. 14. Relation between solution hardness and tensile strength at 700°C of the 25Cr-28Ni-2Mo-0.05B steels.

Solid symbols indicate boron free steels.

固有の相間性を示すようになる。Fig. 14 から明らかのように、短時間強度に関するかぎり、V および W のいずれも同時に存在する N あるいは Mo とともに固溶強化に

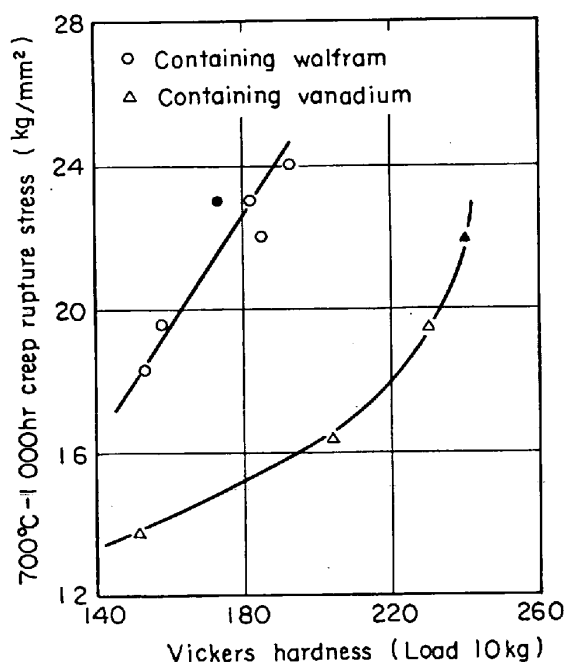


Fig. 15. Relation between solution hardness and creep rupture strength of the 25Cr-28Ni-2Mo-0.05B steels. Solid symbols indicate boron free steels.

よつて鋼を強化していることがわかるが、ひずみ速度が遅く変形が長時間にわたつて進行する場合は、同じ固溶化硬さを有する鋼でも、W添加材がV添加材に比較していちじるしく高い強度を示している。このように強度の固溶化硬さに対する依存性が、試験時間の差によつて異なる原因は、試験中に生ずる組織変化と密接な関係がある。すなわち前節で述べた時効組織の変化からも知られるように、V添加材における窒化物の析出はW添加材に比較しきわめて急速である。VおよびWともオーステナイト中に置換型に固溶して素地を強化するが、Vのように共存するNとの親和力があまりに強い元素は、クリープの初期段階からバナジウム窒化物として素地から抜出すとともに  $Cr_2N$  の析出をも促し、これらにともなう固溶Nによる強化の減殺とあいまつて、VあるいはNの固溶強化を長時間にわたつて維持することができず、また生じた析出物も析出強化にはあまりあずからないために、クリープ破断強度においてはWほどの好結果をもたらさなかつたものと考えられる。

一方、Wを添加した場合の効果は Fig. 8 に示したようにVによる強化にくらべてかなり大きく、とくに低N濃度域における強化にはいちじるしいものがある。たとえば約 0.1%N を含む鋼と比較すると Table 4 に示すように、V, W および B を含まない材料の強度に対して、V添加による強度向上率は引張り強さおよびクリープ破断強さとも同程度で12~13%にすぎないのに反し、

Table 4. Effect of 2%V and 5%W on short time tensile and creep rupture strength in the V, W, and B free steels containing 0.1%N at 700°C.

Added element	Tensile strength	1 000 hr creep rupture strength
2%V + 0.05% B	+13%	+12%
5%W + 0.05% B	+23%	+60%
Standard (V, W, and B free)	30 kg/mm <sup>2</sup>	12 kg/mm <sup>2</sup>

5%W による向上率は高温短時間引張り強さで 23%、1000hr クリープ破断強さでは実に 60% にも達する。著者らは 25%Cr-28%Ni 鋼の高温諸性質におよぼす Mo, N および C の影響を検討した報告<sup>4)</sup>の中で、0.1% 付近のN濃度で Mo のみを 2% から 6% まで増加しても、これによる 700°C-1000hr クリープ破断強さの増加量は 2 kg/mm<sup>2</sup> 程度、強度の向上率に換算して17% 弱であることを明らかにした。本実験の場合では、Mo+W=7% であり若干量的に多いことと同時に、微量の B をも含んでいるためいくぶん趣きを異にするが、700°C-1000hr クリープ破断強度だけについてみれば、Fig. 8 の 31N22W 鋼 (Mo+W=4%, B 含まず) の結果からもうかがわれるように、B の存否あるいはW量

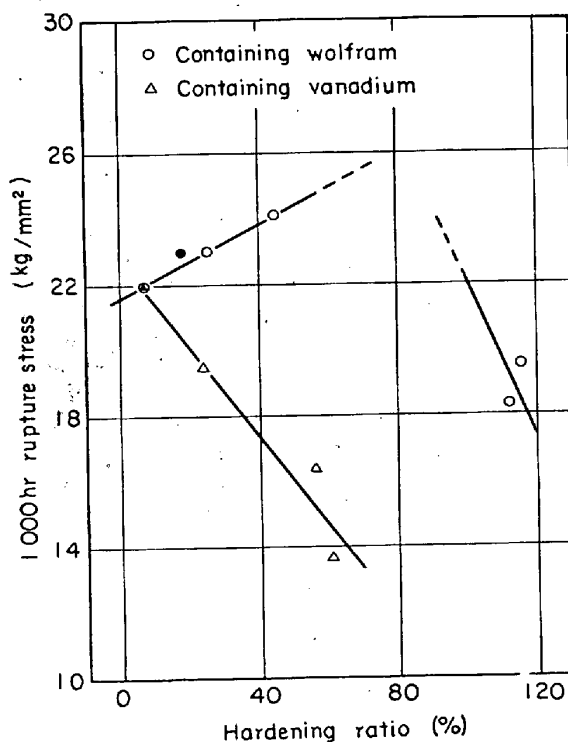


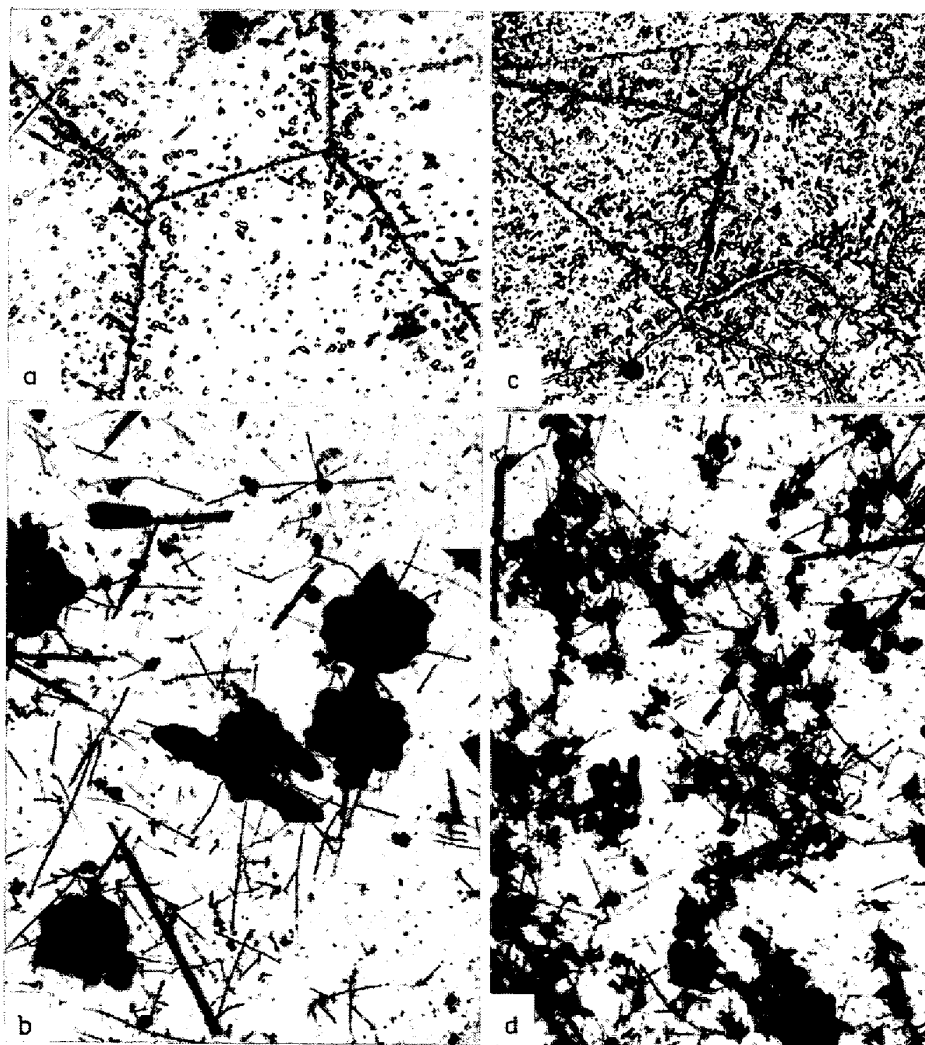
Fig. 16. Relation between age hardening ratio and 1000hr creep rupture strength at 700°C. Solid symbols indicate boron free steels.



の多少は決定的な強度差はもたらさないようであり、その反面 2% 程度の少量の W 添加によつてクリープ破断強度がいちじるしく増加することは、Mo 単独の多量添加では得られない W 独自の特別な効果によるものであることがわかる。

Fig. 16 に V 添加材および W 添加材の 700°C - 1 000hr クリープ破断強度と Fig. 11 および 13 で述べた時効硬化率との関係を示す。図に明らかなように、V 添加材では時効硬化性が大きくなると強度は急激に減少する。これはさきに述べたように、析出が急速に起こり Photo. 2 および 3 に示したように、析出物が 48N10V 鋼を除いてはきわめて粗大となるためである。他方 W 添加材においては、硬化率 60~100% の測定値がないために確言はできないが、硬化率がある値までは強度が若干増加し、それ以上硬化率が大きくなるとかえつて強度を低下させるという傾向を示している。硬化率が 60~100% の間で

強度に極大値を生ずるのは、その前後で析出相および析出量が大きく異なるためと考えられる。すなわち、硬化率 50% 以下の領域では析出物は主として  $Cr_2N$  であるのに対し、硬化率 100% 以上では、これに加えて  $\sigma$  (あるいは  $\lambda$ ) 相をも多量に析出するのである。 $\sigma$  相と高温強度の関連については種々の報告<sup>12)13)</sup>があるが、本系合金の場合  $\sigma$  相が多量に析出する鋼は同時に含有 N 量も少ないために、 $\sigma$  相の析出のみをもつて低強度を説明することはできない。ともかく時効硬化性があまり大きくない範囲では、W 添加材と V 添加材の間に逆の現象が認められるが、この W による特別な効果は、W を添加したことによつて窒化物の析出がおくれること、すなわち W あるいは共存する Mo によつて N の拡散速度が低下し、それらの固溶強化を比較的長時間にわたつて保持できることと、クリープ中に析出する窒化物が析出強化にあずかっていることによるものと考えられる。W 添加材のクリ



2 033hr (20kg/mm<sup>2</sup>)      8 002hr (15kg/mm<sup>2</sup>)  
(a) ×400 (b) ×6000      (c) ×400 (d) 6000 (5/6)

Photo. 6. Microstructures of the steel 31N22W creep ruptured at 700°C.



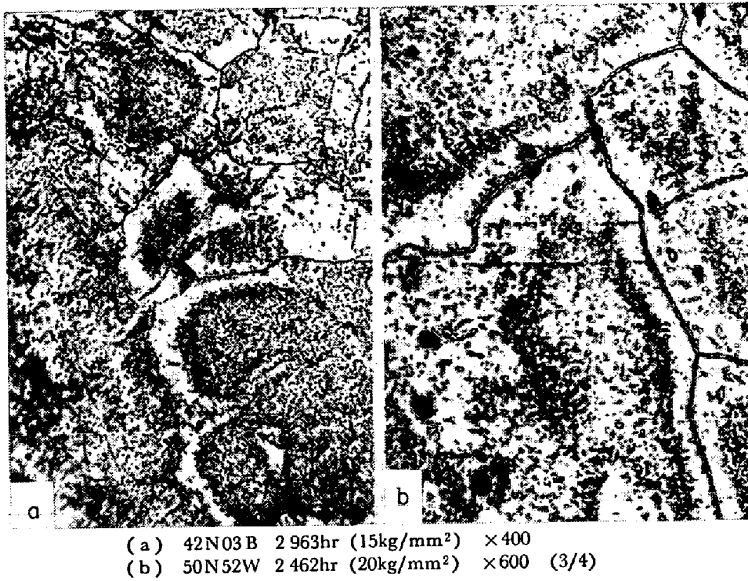


Photo. 7. Microstructures of the steels 42N03 B and 50N52W creep ruptured at 700°C.

ープ中に析出する窒化物は、Photo. 6 に示すように塊状、棒状あるいは針状と種々の形態をもつて現われるがそのほかにごく微細な析出物が認められる。この微細析出物がなんであるかは解析困難であるが、おそらく河部<sup>16)</sup>らの指摘する CrMoN<sub>x</sub> 型の窒化物(本系合金の場合はCr(Mo, W)N<sub>x</sub> 型の窒化物と考えられる)であり、これが析出強化にあずかっているものと考えられる。

以上のようにN, WさらにはMoの共存による高強度は、これら合金元素の固溶強化およびクリープ中に形成されると考えられるNとMoあるいはWとのクラスターによるI-S効果<sup>14)</sup>的な作用、さらにはCrMoN<sub>x</sub>の微細析出などによつてもたらされたものと推察される。

本系合金にBを添加した目的は、高温靱性の確保にあつたわけであるが、Fig. 9 に示したようにB添加によりクリープ破断伸びが増加している。Bが高温靱性を改善する原因の一つは、Bを添加すると時効組織(Photo. 4)に認められたように、時効の初期段階で現われる粒界近傍の多量の析出物が、粒界付近の precipitation denuded zone の形成を妨げ、これがクリープ破壊を遅らせることがあげられるが、確かなことは明らかでない。Photo. 7 にBを含む 42N03 B 鋼および 50N52W 鋼のクリープ破断後の組織を示したが、両者ともに粒界近傍に denuded zone が認められる。しかし、42N03 B の 700°C × 300hr 単純時効材では粒界に沿つた多量の析出が生じ、上記のような zone は認められなかつた。(Photo. 4)。Photo. 7 は応力下の時効であるのに加え、時効時間がいちじるしく長いこともあり、このような条件の違いが原因で組織の差として現われたものであろう。クリープ破壊の原因となる結晶粒界の微細な空隙は、一般に

伸びが1%程度(したがつて本鋼種の場合クリープのごく初期の段階)のわずかな時点で起こる<sup>15)</sup>ため、300hr 程度の時効の初期段階で粒界近傍に denuded zone が存在しないことは、やはりクリープ破壊をおくらせる上に大きな効果があるものと思われる。

Bはクリープ破断強さを高める<sup>9)16)</sup>といわれているのに対し、本実験の場合 0.03% 程度のBを添加した 42N03 B 鋼の 700°C - 1 000hr 破断強さは、Bを添加しないものと同程度であり、Bの効果はほとんど認められなかつたが、この点はさらに検討を要する問題と考えている。しかしFig. 6にも示したように、Bは800°Cではクリープ破断強さを若干増加させる効果をもち、その原因としてBのオーステナイト粒界への偏析量が高温になるほど多くなる<sup>10)</sup>ことがあげられよう。Bはまた

N(あるいはC)に比較し原子半径が大きく、粒界あるいは粒内などの格子欠陥部に偏析しやすい<sup>10)</sup>のために、析出の核発生および成長を抑制する<sup>17)18)</sup>といわれている。C01N39鋼<sup>19)</sup>と42N03 B 鋼の時効硬化率を比較すると、700°Cの場合前者で25%、後者で9%、800°Cになると、それぞれ17%と12%なつており、B添加鋼のほうが硬化率は少ない。この事実は河部<sup>16)</sup>らが18Cr-12Ni鋼において、Bによるクリープ破断強さの増加はBによるクリープ中の析出の抑制と組織の安定化作用によるものであり、この作用はMoが共存するとより大きくなると指摘していることと符合している。しかし、Fig. 13にも示したように、W添加材においてはBを添加した鋼のほうが、逆に高い時効硬化性を示しており、本系合金におけるBの役割についての統一的な説明は現段階では困難である。

最後に Table 5 に従来の Fe 基超耐熱鋼と本実験でえられた 2, 3 の鋼の 700°C - 1 000hr 破断強度を比較した。これにみるとおり、31N22W 鋼および 67N57W 鋼などは Incoloy T および N-155 合金などに比較し、まさるとも劣らない強度を有する。とくに、31N22W 鋼は熱間における鍛造圧延が比較的容易なこと、高温靱性もかなりよいことなども考え合わせると、きわめてすぐれた材料といえよう。

## 5. 結 論

高圧窒素雰囲気中溶解法で溶製した含窒素 25%Cr-28%Ni-2%Mo 耐熱鋼について、高温時効による組織変化ならびに高温強度特性におよぼす 2%までのV、5%までのWおよび 0.05% のBの影響をしらべたが、その結

Table 5. Comparison of composition and rupture strength of the steels obtained by the present work with that of the past works.

Steel	Chemical composition (wt%)							700°C-10 <sup>3</sup> hr creep-rupture strength (kg/mm <sup>2</sup> )
	C	Cr	Ni	Mo	Co	W	Other elements	
A-286	0.05	15.5	26	1.25	—	—	1.95Ti, 0.2Al, 0.30V	21.5
Incoloy T	0.04	20	33	—	—	—	1.0Ti	20
16-25-6	0.08	16	25.5	6	—	—	0.15N	15.5
Discaloy	0.04	13.5	26	2.75	—	—	1.75Ti, 0.07Al	20
N-155	0.15	21	20	3	20	2.5	1.0Cb, 0.15N	21.5
31N22W*	0.03	23.5	26.5	1.6	—	2.2	0.31N	23.0
67N57W*	0.02	24.6	27	1.9	—	5.7	0.67N, 0.05B	26.5

\* Present work

果を要約すればつぎのとおりである。

(1) 1200°C × 1hr 固溶処理硬さはN量とともに増加し、その割合はW添加材よりV添加材のほうが大きい。

(2) 700°C 時効ではV, BおよびWをそれぞれNとともに添加した鋼は、長時間時効によりおもにCr<sub>2</sub>Nと思われる析出物が現われ、その量はV添加材のほうが多く、またその形状も粗大となりやすい。W, BおよびNを添加した材料では、高W低Nの場合1000hr 付近からσ相の析出にともなういちじるしい硬化を示すが、N量を増すことによりその析出は認められなくなる。

(3) 800°C 時効では、W, BおよびNを含むいずれの鋼においても析出はかなり促進され、高W低N材では100hr 付近から硬化をはじめ300hr すでに過時効現象を生ずる。また高W高N材でも300hr 付近から硬化をはじめ、700°C および800°C いずれの温度においても時効による硬化率はほぼ同程度であるが、この硬化率はN/W 原子比に対して顕著な相関をもち、原子比が大きくなると硬化率は減少する。V材は800°C で大気中時効すると高温酸化がはげしく、この材料の700°C を越える温度での長時間使用は不可能である。

(4) VおよびB添加材の引張り強さは、常温および高温いずれの場合でも、N量が0.2~0.3% まではN量とともに急激に増加し、とくに常温の引張り強さは1% V+0.48%N 添加材で約108 kg/mm<sup>2</sup> となり、18-8ステンレス鋼固溶処理材の60 kg/mm<sup>2</sup> にくらべると2倍近い。しかし伸びは窒素量とともに急激に減少する。またこの材料の700°C-1000hr クリープ破断強さは、N量とともにかなり上昇するが、その傾向はNのみを単独に添加した場合とほとんど同じであり、V添加による強化量はおおむね1 kg/mm<sup>2</sup> 前後である。

(5) WおよびB添加材の引張り強さも、NおよびW量の増加とともに上昇するが、Wによる強化作用はNに比較し少ない。伸びはN量によつてはほとんど変化しな

いが、試験温度が高くなると急激に減少する。またこの材料の700°C-1000hr クリープ破断強さは、N量とともにいちじるしく増大し、0.67% のNを添加することにより最高26.5 kg/mm<sup>2</sup> というすぐれた強度のものが得られた。とくに低N側における5%W+0.05%B 添加による強化量は約9 kg/mm<sup>2</sup> におよび、この値はWを含まない鋼の強度の約100% に相当する大きな増加である。高N材ではW添加によるクリープ破断強度の改善効果は、700°C および800°C とも比較的僅少で、Wを5%まで添加することによる強化量は、700°C-1000hr クリープ破断強さの場合で約2 kg/mm<sup>2</sup> にとどまる。

(6) WおよびN, さらにはBを組み合わせて添加することにより、高温クリープ破断強さはいちじるしく高められる。すなわち、700°C-1000hr クリープ破断強さをとると、5.7%W+0.05%B+0.67%N 材で前述の26.5 kg/mm<sup>2</sup>, また2.2%W+0.31%N 材で23.0 kg/mm<sup>2</sup> を示し、これらはN-155 あるいはIncoloy T など一連の超耐熱鋼にくらべ同等あるいはそれにまさるものである。

(7) W, Mo およびNの共存により高いクリープ破断強さが得られる原因として、短時間側ではこれら合金元素の固溶強化が、長時間側ではW, Mo とNとのクラスターの形成あるいはCr(Mo, W)N<sub>x</sub> などの微細析出などがあげられる。またBの微量添加によるクリープ破断伸びの増加はいちじるしく、Bはこの種の耐熱鋼の高温靱性を確保する上で非常に有効である。

#### 文 献

- 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 613
- 岡本, 田中, 深海: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1565
- 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) 12, p. 1802; 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 4 (1963) 1, p. 21
- 田中, 篠田, 戸部: 鉄と鋼, 56 (1970) 8, p. 1014
- 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 473

- 6) 斉藤, 藤原: 鉄と鋼, 45 (1959) 11, p. 1265;  
46 (1966) 1, p. 34
- 7) 小柴, 九重: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1031
- 8) D. L. LOVELESS and F. K. BLOOM: Iron Age,  
179 (1957) June, 20, p. 95
- 9) W. J. PENNINGTON: Metal Prog., 73 (1958)  
Mar., p. 82
- 10) R. M. GOLDHOFF and T. M. SPRETNAK:  
J. Metals, 9(1957), p. 1278
- 11) K. W. ANDREWS and P. E. BROOKS: Metal  
Treat. Drop Forg., 18(1950), p. 301
- 12) G. J. GUARNIERI, J. MILLER, and F. J. VAUTER:  
Trans. ASM, 42(1950), p. 98i
- 13) C. L. CLARK and J. W. GREAMAN: Trans.  
ASM, 38(1947), p. 148
- 14) 門間, 須藤, ほか: 日本金属学会誌, 29(1965)2,  
p. 191; 10, p. 194; 30 (1966) 6, p. 554
- 15) D. McLEAN: Mechanical Properties of Metals,  
田中ら訳: 金属の機械的性質, (昭和42年)p. 335  
[共立出版]
- 16) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 17) R. F. DECKER and J. W. FREAMAN: Trans.  
Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 277
- 18) C. CRUSSARD, J. PLATEAU, and G. HENRY:  
Joint International Conference on Creep, 1  
(1963), p. 91