

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26'293-194.56 : 539.531 : 621.785.371 : 620.187

15Cr-14Ni 系耐熱鋼の微細組織と硬さにおよぼす Nb の効果*

山田 武海**・藤田 利夫***

Effects of Niobium on Microstructures and Hardness of 15Cr-14Ni Heat Resisting Steels

Takemi YAMADA and Toshio FUJITA

Synopsis:

The effects of niobium on the microstructures and hardness of 0.15C-15Cr-14Ni heat resisting steels, after solution treatment and isothermal aging, have been studied by means of optical and electron microscopy, electrolytic isolation technique, X-ray diffraction method, and Vickers hardness testing. The results are as follows:

The carbon solubility for the Nb free steel, and the solubility products of niobium carbide for the 1.03%Nb steel and the 2.02%Nb steel are determined by the electrolytic isolation method. The undissolved carbides, mainly NbC and $M_{23}C_6$, tend to become coarse with the increase of solution temperature or with the increase of the niobium content. The distribution density of undissolved particle has a maximum at 1.0%Nb, and decreases with the increase of the solution temperature. The distribution density of undissolved carbide affects the hardness and the austenite grain size of the steels solution treated. On aging the steels with niobium less than 1.03% in the range 600° to 750°C, massive, cubic and libbon-like $M_{23}C_6$, and thread-like NbC precipitate. In the 2.02%Nb steel, only thread-like NbC precipitates. From the results of the microstructure observation and hardness testing, we find that there is a direct relationship between the distribution density of cubic $M_{23}C_6$ and the increase in hardness. The measurements of the change in the diameter of cubic $M_{23}C_6$ and the change in the width of thread-like NbC during isothermal aging show that the coarsening process of cubic $M_{23}C_6$ is controlled by the diffusion of chromium in matrix, and the coarsening process of thread-like NbC is controlled by the diffusion of niobium.

(Received May. 4, 1973)

1. 緒 言

Nb を含有する弱析出型オーステナイト系耐熱鋼の高温強さに関する研究はきわめて多く、それに付随して微細組織などが調べられている¹⁾²⁾³⁾。しかし、これらの研究においては、微細組織と高温強さの関係を検討することをおもな目的としたもので、比較的定性的に、その微細組織を検討している場合が多い。また、微細組織と高温強さに関する研究は、その緒についたばかりであり、現状からみて、高温強さを支配すると思われるさまざまな組織学的因子の定量化が行なわれていないことが、この種の研究における重大な障害になつているように思われる。たとえ、これらの組織学的因子が定量的に明らかにされたとしても、必ず微細組織と高温強さの関係が明らかになるとは断言できない。けれども、こういった研究は少なくともこの複雑な弱析出硬化型耐熱鋼の高温強さと組織学的因子の関係の解明になんらかの方向づけ

を与え、さらに、新しい耐熱鋼を開発するための指針ともなりうると考えられる。このような観点に立脚して、著者らはすでに弱析出硬化型耐熱鋼の微細組織におよぼす Ti の影響を調べ、組織学的因子の定量化を行ない、さらに炭化物の成長過程、未固溶炭化物の形状分布などにつき新しい知見を得ている⁴⁾。

本研究では、オーステナイト系耐熱鋼の高温強さに有害である σ 相の析出を抑制し、強度を高めるため、従来の 18-8 系ステンレス鋼の C 量を増し、Cr 量を 15% に減少させ、Ni 量を 14% に増した 0.15C-15Cr-14Ni 鋼を基本組成とし、Nb 含有量を 0~2% 添加した鋼につき、試験を行なった。15Cr-14Ni-Nb 系鋼の溶体化処理

* 昭和 46 年 4 月 昭和 47 年 4 月 本会講演大会にて発表

昭和 48 年 5 月 14 日 受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition of steels investigated (wt-%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Fe
S-1	0.16	0.40	1.68	0.008	0.010	15.61	14.03	—	Bal
S-2	0.19	0.43	1.24	0.007	0.012	15.39	14.22	0.10	Bal
S-3	0.19	0.44	1.35	0.006	0.012	15.43	14.22	0.20	Bal
S-4	0.18	0.46	1.36	0.006	0.012	15.43	14.17	0.54	Bal
S-5	0.19	0.45	1.35	0.006	0.014	15.39	14.22	1.03	Bal
S-6	0.18	0.49	1.37	0.006	0.014	15.71	14.08	2.02	Bal

状態の機械的性質を支配すると思われるオーステナイト粒径(以下 r 粒径), 未固溶炭化物の分布密度および粒径, Nb および C の固溶量などを調べ, また, 時効処理状態の機械的性質変化を支配すると思われる炭化物の析出挙動とくに立方体状 $M_{23}C_6$ および糸状 NbC の形状分布の変化などを調べ, これらの組織学的因子と Nb 含有量の関係を検討した.

2. 供試材ならびに実験方法

Table 1 に示すような 6 種類の鋼を試験に供した. 各試料は 10 kg 大気中高周波溶解炉で溶製し, 6 kg の鋼塊に鑄造したものである. 溶解原料としては高炭素 Ferro-Cr, 低炭素 Ferro-Cr, Ferro-Nb, 金属 Si, 金属 Mn, 電解 Cr, 電解 Ni, 電解 Fe を用いた. 各鋼塊は 1150°C で $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ の角棒に鍛圧加工した.

S-1, S-5, S-6 につき, $900^{\circ}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ -1 hr, W.Q. の溶体化処理状態における未固溶炭化物を 10% HCl メタノール溶液中で $10\sim 30\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で電解抽出し, 単位重量の試料から抽出し得た残渣量と化学分析結果から, 未固溶 Nb および C 量を求め, 各鋼の Nb および C 含有量から未固溶 Nb および C 量を引いたものを, 溶体化処理状態における Nb および C の固溶量とした. また抽出残渣の X 線回折を行ない, 未固溶炭化物の同定を行なった. 1200°C -1 hr, W.Q. の溶体化処理をほどこした全試料の未固溶 Nb および C 量, 固溶 Nb および C 量を求め, これらと Nb 含有量の関係調べた. 溶体化処理状態における未固溶炭化物の形状分布を 1050° , 1150° , 1200°C で溶体化処理した全試料と, $900\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で溶体化処理を施した S-6 について, 抽出レプリカ法による電子顕微鏡組織観察により調べ, 未固溶炭化物の平均粒径と分布密度におよぼす溶体化処理温度と Nb 含有量の影響を検討した. 未固溶炭化物の粒径は 10 枚以上の電子顕微鏡写真より, 10 個以上の未固溶炭化物を任意に選び出し, 測定した粒径の算術平均をもつて示し, その分布密度は任意に観察した 30 視野中の炭化物の数を求め, 単位面積 ($1\mu^2$) 当りの個数に換算したものである.

1050° , 1150° , 1200°C 溶体化処理後の硬さおよび r 粒径を測定し, これらと Nb 含有量の関係を調べ, さらに未固溶炭化物の形状分布との関係を検討した.

1200°C -1 hr, W.Q. の溶体化処理を施した S-2, S-5, S-6 の時効硬化特性ならびに時効中の微細組織変化を $600^{\circ}\sim 750^{\circ}\text{C}$ で 10 000 hr まで時効して調べた. 微細組織観察は抽出レプリカを電子顕微鏡により観察し, 時効の進行にともなう析出炭化物の形状分布の変化を調べた. また S-1, S-5, S-6 について, 1200°C -1 hr, W.Q. の溶体化処理を施し, さらに 650°C で 3 000 hr まで時効した試料中の炭化物を前述の電解分離法により抽出し, 残渣の X 線回折, 残渣量測定および化学分析を行ない, 電子顕微鏡組織観察と合わせて, 時効中の組織変化を検討した. これらの資料にもとづき, 時効硬化特性と微細組織の関係を調べた.

3. 実験結果

Fig. 1 に 1050° , 1150° , 1200°C で溶体化処理した

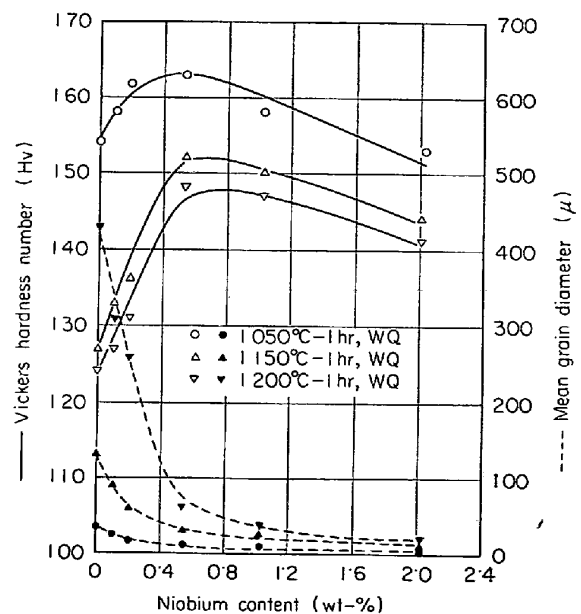


Fig. 1. Plots of hardness and grain diameter of austenite against niobium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

全試料の硬さおよび γ 粒径におよぼす Nb 含有量の効果を示した。硬さは Nb 含有量の増加にともない比較的急激に増大し、0.54% Nb で最高硬さを示したのち、漸次低下する傾向を示し、全試料で温度の上昇にともない硬さは低下する。一方 γ 粒径は Nb 含有量の増加および温度の低下にともない減少する。硬さおよび γ 粒径変化の

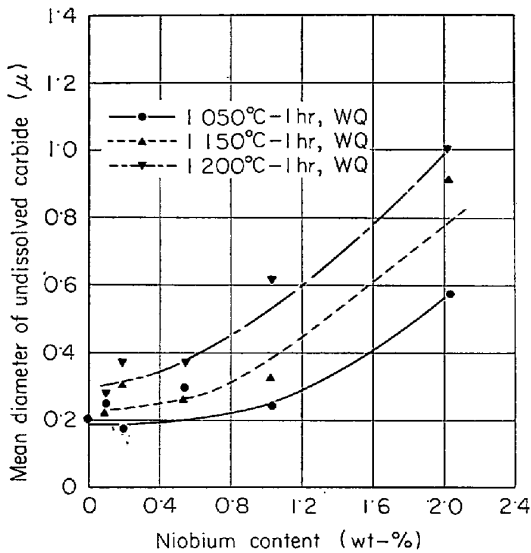


Fig. 2. Relationship between mean diameter of undissolved carbide and niobium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

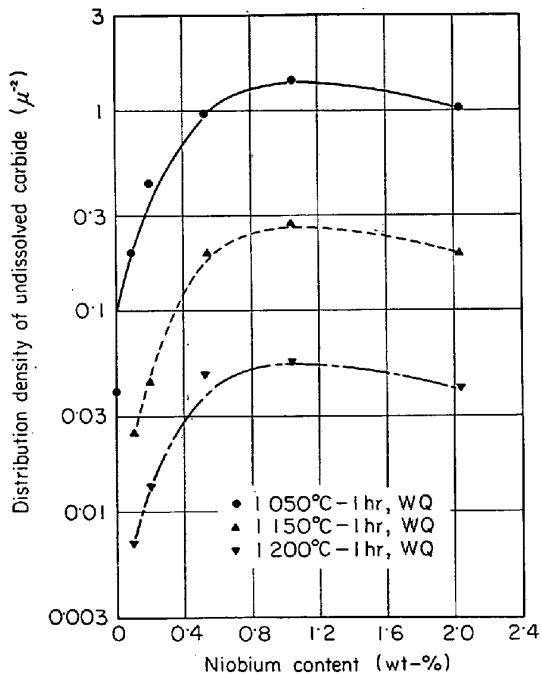


Fig. 3. Relationship between distribution density of undissolved carbide and niobium content and niobium content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steels.

Nb 含有量依存性は溶体化温度の高いときほど顕著である。Fig. 2 に 1050°, 1150°, 1200°C で溶体化処理した試料における未固溶炭化物の平均粒径と Nb 含有量の関係を示した。未固溶炭化物の平均粒径は Nb 含有量の増加および温度の上昇にともない増大する傾向を示す。Fig. 3 に 1050°C, 1150°C, 1200°C 溶体化処理状態における未固溶炭化物の分布密度と Nb 含有量の関係を示した。未固溶炭化物の分布密度は Nb 含有量の増加にともない増大し、1.03% Nb 付近で最大値を示したのち、漸次減少する。また温度の上昇にともない未固溶炭化物の分布密度は減少する傾向を示す。未固溶炭化物はすべて Nb (C, N) であることが電子線回折および抽出残査の X 線回折の結果、明らかとなった。本系鋼の場合、N 量が C 量の約 1/10 であるので、以下省略して Nb (C, N) を NbC と示す。

Fig. 4 は 1200°C の溶体化処理状態における未固溶 C 量および固溶 C 量と Nb 含有量の関係を示したものである。未固溶 C 量は Nb 含有量の増加にほぼ比例して増し、当然のことながら、固溶 C 量は Nb 含有量の増加にともない減少する。Fig. 5 に 1200°C 溶体化処理状態における未固溶 Nb 量および固溶 Nb 量と Nb 含有量の関係を示した。未固溶 Nb 量と固溶 Nb 量はともに Nb 含有量の増加にともない増す傾向を示し、ほとんどすべての試料で未固溶 Nb 量が固溶 Nb 量を上廻っている。

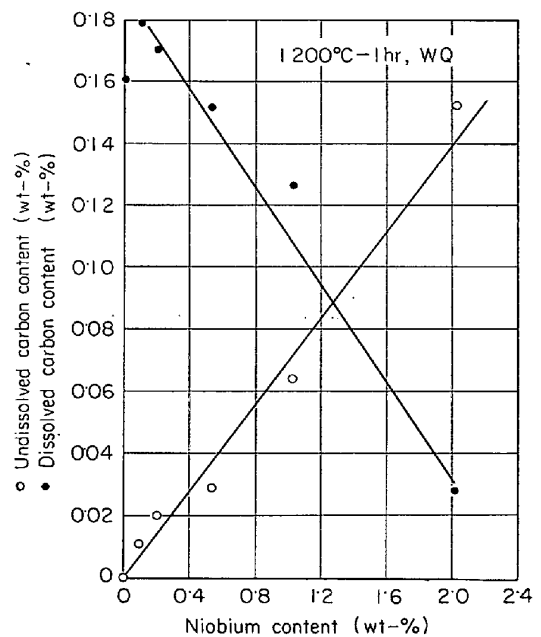


Fig. 4. Effect of niobium content on undissolved and dissolved carbon content for 0.15C-15Cr-14Ni steels, solution treated at 1200°C.

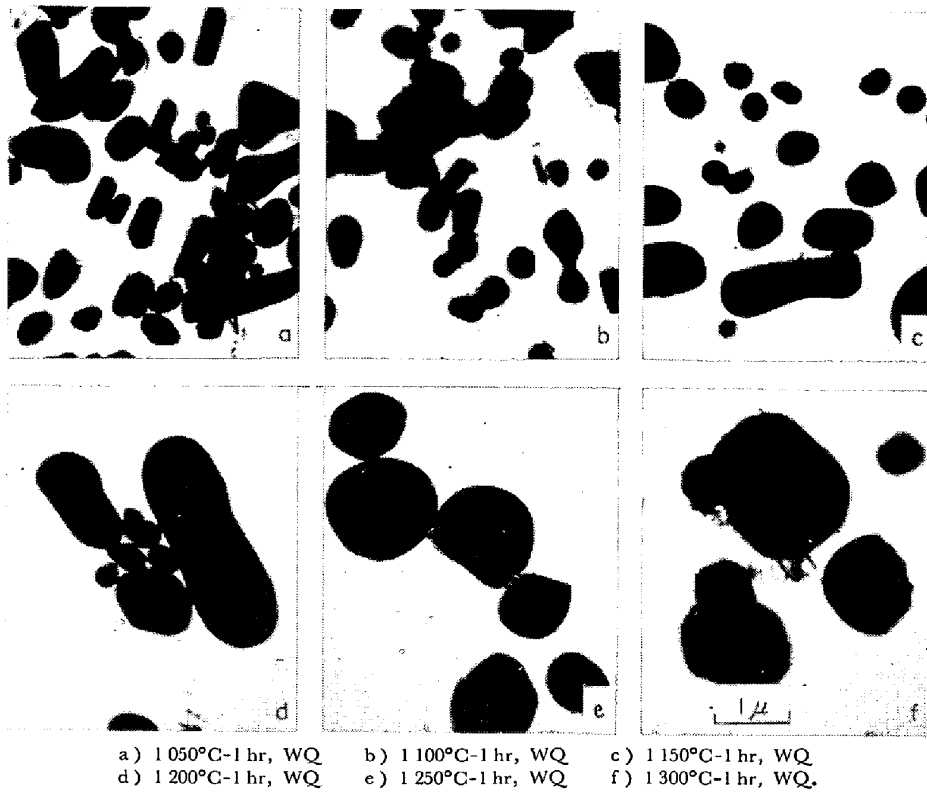


Photo. 1. Electron microstructures of S-6 after solution treatment.

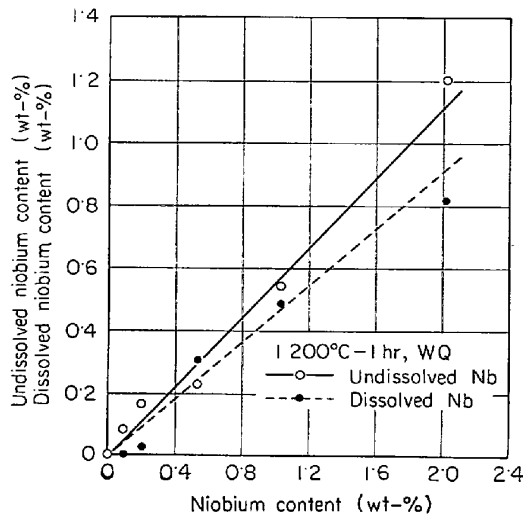


Fig. 5. Plots of dissolved and undissolved niobium content against total niobium content for 0.15C-15Cr-14Ni steels, solution treated at 1200°C.

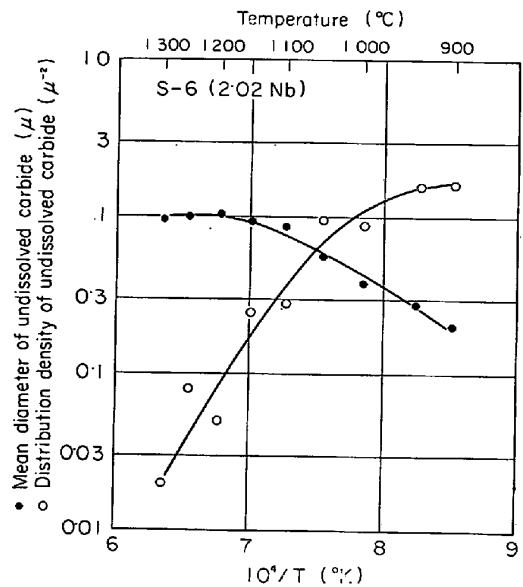


Fig. 6. Arrhenius plots for mean diameter and distribution density of undissolved carbide for S-6.

Photo. 1 で 900°~1300°C で溶体化処理を施した S-6 の電子顕微鏡組織を示した。ここで観察される未固溶炭化物はすべて NbC であることが電子線回折の結果明らかとなった。Fig. 6 に 900°~1300°C で溶体化処理した S-6 における未固溶炭化物の平均粒径と分布密度の変化を Arrhenius プロットして示した。未固溶炭化物粒径は温度の上昇にともないわずかに増大するが、1200°C

付近で飽和し、それ以上の温度ではほとんど変化が認められない。一方未固溶炭化物の分布密度は温度の上昇にともない減少し、とくに高温側ではこの傾向が顕著となる。Fig. 7 に S-1, S-5, S-6 の 900°~1300°C 溶体化処理状態における C の固溶量を Arrhenius プロットして示した。図から直線近似のでる温度範囲で各試料の溶体

化処理状態における C の固溶量を示す実験式を求めると、次のごとくなる。

$$\log(\%C) = 1.35 - 2950/T(^{\circ}K) \quad (S-1, 1050^{\circ}\sim 900^{\circ}C) \dots\dots(1)$$

$$\log(\%C) = 3.52 - 6470/T(^{\circ}K) \quad (S-5, 1100^{\circ}\sim 900^{\circ}C) \dots\dots(2)$$

$$\log(\%C) = 4.53 - 8960/T(^{\circ}K) \quad (S-6, 1300^{\circ}\sim 900^{\circ}C) \dots\dots(3)$$

電解抽出残査のX線回折を行なった結果、S-1 の未固溶炭化物はすべて $M_{23}C_6$ であることがわかった。また S-5 のそれは $1000^{\circ}C$ 以上の溶体化処理状態では未固溶炭化物はすべて NbC であり、 $900^{\circ}\sim 950^{\circ}C$ 溶体化処理状態にごく弱い $M_{23}C_6$ のピークが認められた。一方、S-6 の未固溶炭化物はすべて NbC であることが明らかとなった。そこで、NbC の未固溶のみが確認された試料、溶体化処理条件で、抽出残査の収率、C および Nb についての化学分析結果から、おのおのの状態における固溶 Nb および C 量を計算した。この結果にもとづき、溶体化処理状態における NbC の溶解度積を求め、さらにそ

れを Arrhenius プロットして各試料の溶体化処理状態における NbC の溶解度積を示す実験式を求めると、次のごとくなる。

$$\log(\%Nb)(\%C) = 8.19 - 13700/T(^{\circ}K) (S-5) \dots(4)$$

$$\log(\%Nb)(\%C) = 8.28 - 15110/T(^{\circ}K) (S-6) \dots(5)$$

3.2 時効硬化特性と時効組織変化

Fig. 8 に $1200^{\circ}C$ で溶体化処理した S-5 の 600° , 650° , 700° , $750^{\circ}C$ における時効硬化特性を示した。S-2 の全温度および S-5 (Fig. 8) の 600° , $650^{\circ}C$ における時効硬化曲線は 1~100 hr に緩慢な一次硬化が認められ、3~100 hr で、急激な二次硬化に移行し、最高硬さを示したのち過時効軟化する。一方、S-5 (Fig. 8) の 700° , $750^{\circ}C$, S-6 の全温度における時効硬化曲線では、前述の一次硬化に相当する硬化はほとんど認められず、短時間で比較的急激な硬化を示す。Table 2 に S-1, S-2, S-5, S-6 の各温度における最大時効硬化量と過時効軟化の現われる時間を示した。すべての試料で、時効温度の上昇にともない、最大硬化量は減少し、過時効軟化を示す時間は短時間側へ移行するといつたごとく一般的な傾向を示す。すべての時効温度で、最大硬化量は Nb 含有量の増加にともない減少するが、高 Nb 側ではほとんど変化しないか、わずかに増すようになる。一方過時効軟化を示す時間は Nb 含有量の増加にともない、短時間側

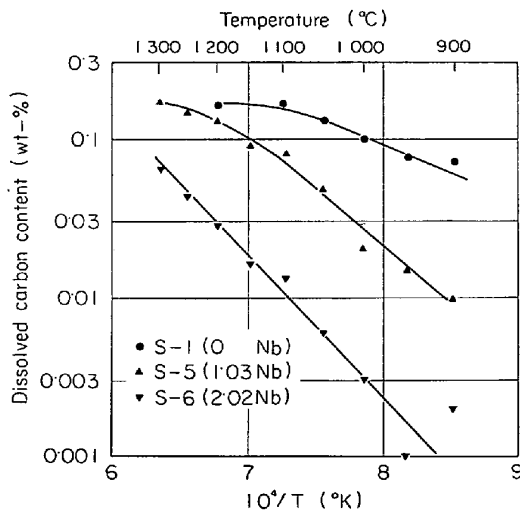


Fig. 7. Carbon solubility for S-1, S-5 and S-6.

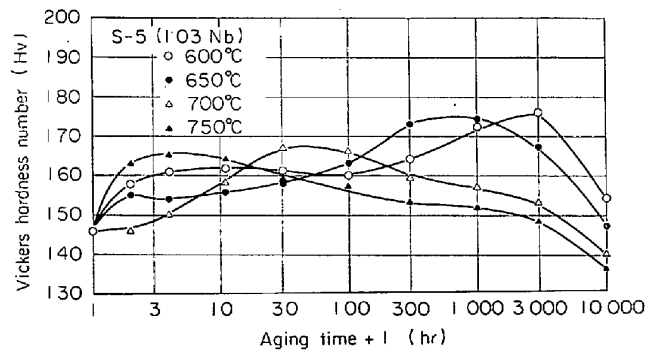
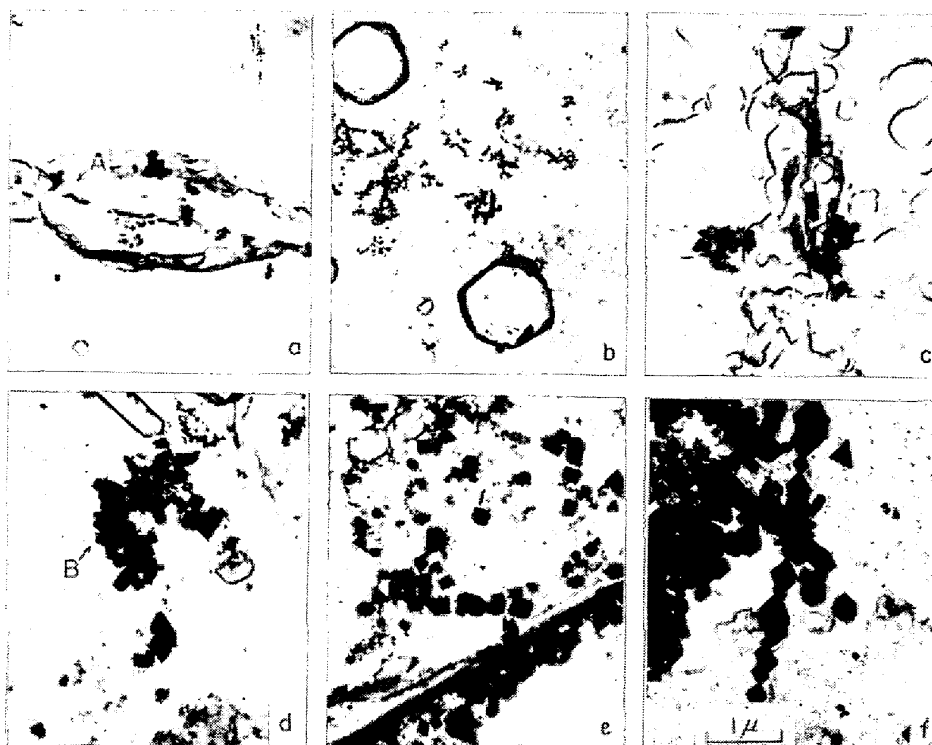


Fig. 8. Age hardening curves of S-5.

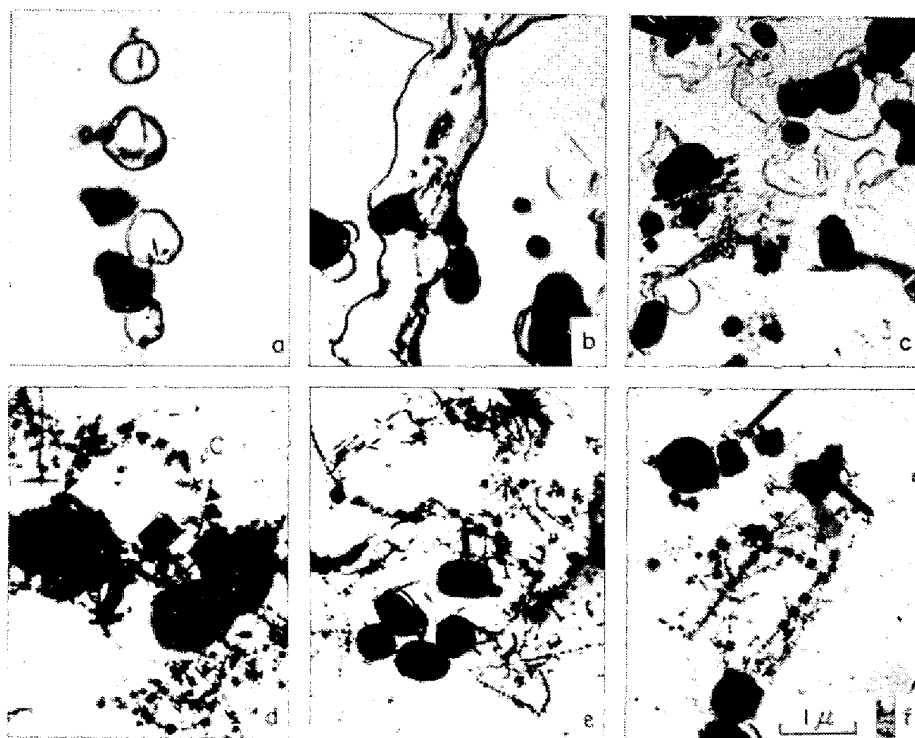
Table 2. Age hardening properties of S-1, S-2, S-5, and S-6.

	Aging temperature	Steel No			
		S-1	S-2	S-5	S-6
Onset of over-aging	$600^{\circ}C$	10 000 hr	10 000 hr	3 000 hr	1 000 hr
	$650^{\circ}C$	3 000 hr	3 000 hr	1 000 hr	30 hr
	$700^{\circ}C$	300 hr	300 hr	30 hr	10 hr
	$750^{\circ}C$	30 hr	30 hr	3 hr	1 hr
Amount of maximum age-hardening	$600^{\circ}C$	50 Hv	50 Hv	30 Hv	35 Hv
	$650^{\circ}C$	43 Hv	39 Hv	28 Hv	31 Hv
	$700^{\circ}C$	39 Hv	38 Hv	20 Hv	23 Hv
	$750^{\circ}C$	39 Hv	37 Hv	19 Hv	16 Hv



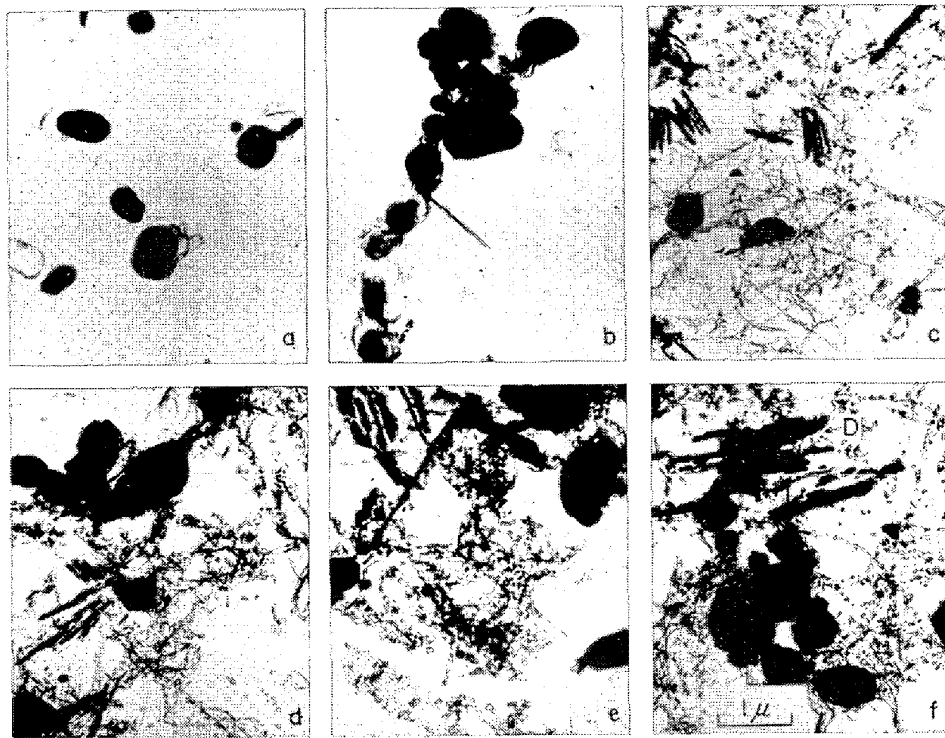
a) aged for 1 hr. b) aged for 10 hr. c) aged for 100 hr.
 d) aged for 1 000 hr. e) aged for 3 000 hr. f) aged for 10 000 hr.

Photo.2. Electron microstructures of S-2 after aging at 700°C.



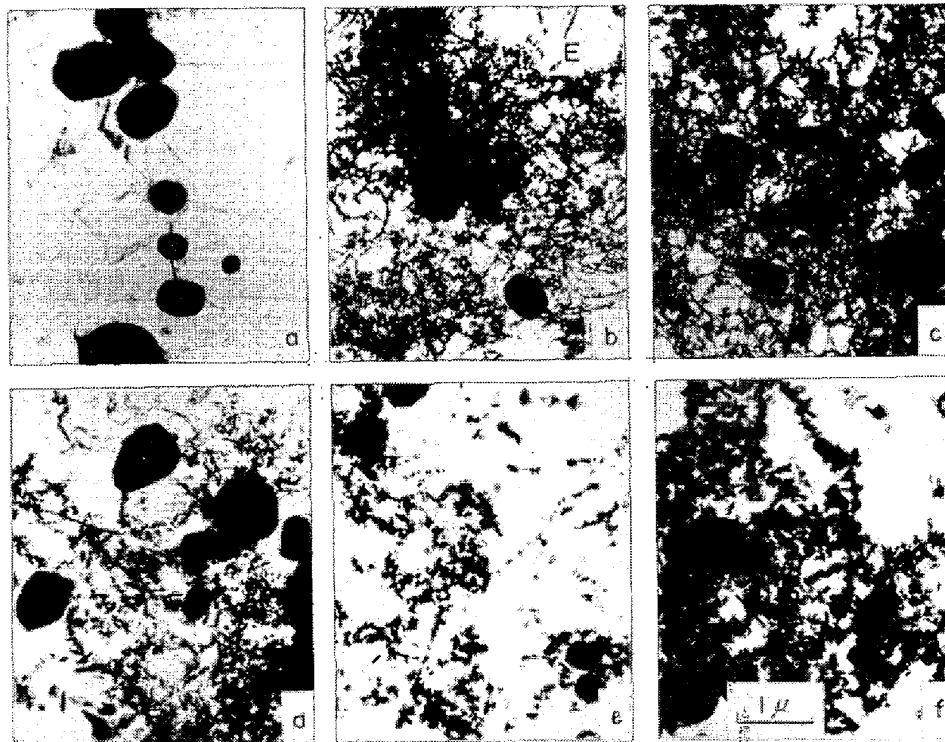
a) aged for 1 hr. b) aged for 10 hr. c) aged for 100 hr.
 d) aged for 1 000 hr. e) aged for 3 000 hr. f) aged for 10 000 hr.

Photo.3. Electron microstructures of S-5 after aging at 650°C.



a) aged for 1 hr. b) aged for 10 hr. c) aged for 100 hr.
 d) aged for 1000 hr. e) aged for 3000 hr. f) aged for 10000 hr.

Photo. 4. Electron microstructures of S-5 after aging at 700°C.



a) aged for 1 hr. b) aged for 10 hr. c) aged for 100 hr.
 d) aged for 1000 hr. e) aged for 3000 hr. f) aged for 10000 hr.

Photo. 5. Electron microstructures of S-6 after aging at 700°C.

に移行する傾向を示す。

Photo. 2 に 1200°C で溶体化処理した S-2 の 700°C 時効中の電子顕微鏡組織を示した。S-2 の時効組織変化は時効初期において、粒界またはその近傍に塊状の $M_{23}C_6$ (その一例を A で示す) が析出し、この炭化物は次第に成長し消滅する過程をとり、これにかわつて、立方体状 $M_{23}C_6$ (その一例を B で示す) が最初は粒界近傍に、漸次粒内にも析出するようになる。また長時間時効材に、わずかではあるが糸状 NbC が認められる。上記の炭化物の同定はいずれも電子線回折により行なつた結果である。Photo. 3, Photo. 4 にそれぞれ 1200°C で溶体化処理した S-5 の 650° および 700°C 時効中の電子顕微鏡組織を示した。650°C 時効組織においては塊状、立方体状および三角形状 (その一例を C で示す) $M_{23}C_6$ と糸状 NbC の析出が認められるが、700°C 時効組織においては塊状もしくはリボン状 $M_{23}C_6$ (その一例を D で示す) と糸状 NbC が認められ、700°C 以上では立方体状 $M_{23}C_6$ は認められない。Photo. 5 に 1200°C で溶体化処理をした S-6 の 700°C における時効材の電子顕微鏡組織を示した。S-6 においては、すべての時効温度で糸状 NbC (その一例を E で示す) が認められたが立方体状 $M_{23}C_6$ の析出はほとんど認められなかった。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出におよぼす Nb の効果は本研究の範囲では明らかにしえなかつたが、糸状 NbC の析出は温度の上昇および Nb 含有量の増加にともない促進されることがわかつた。

Fig. 9 に 1200°C で溶体化処理を行なつた S-2 における時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径の変化を示した。S-2 の 600°~750°C 時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の成長過程を示す実験式を図から求めると、次のごとくなる。

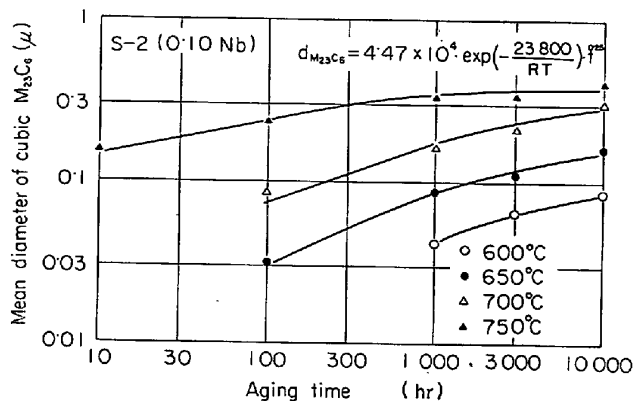


Fig. 9. Relationship between mean diameter of cubic $M_{23}C_6$ and aging time for S-2, solution treated at 1200°C.

$$d_{M_{23}C_6} = 4.47 \times 10^4 \exp(-23800/RT) \cdot t^{0.25} \dots (6)$$

ここで、 $d_{M_{23}C_6}$ は立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径 (μ)、R は気体定数、T は絶対温度 (K°)、t は時効時間 (hr) である。したがつて、高温長時間側をのぞいて、立方体状 $M_{23}C_6$ はほぼ $t^{1/3}$ 則にしたがつて成長していることがわかる。Fig. 10 に 1200°C で溶体化処理を行なつた S-5 の時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径 (600°~650°C)、リボン状 $M_{23}C_6$ の平均幅 (700°~750°C)、および糸状 NbC の平均幅 (600°~750°C) の変化を示した。立方体状 $M_{23}C_6$ および糸状 NbC の成長過程を示す実験式を図から求めると、次のごとくなる。

$$d_{M_{23}C_6} = 8.57 \times 10^3 \exp(-21900/RT) \cdot t^{0.29} \quad (600^\circ \sim 650^\circ C) \dots (7)$$

$$d_{NbC} = 7.78 \times 10^2 \exp(-21200/RT) \cdot t^{0.29} \quad (600^\circ \sim 750^\circ C) \dots (8)$$

立方体状 $M_{23}C_6$ および糸状 NbC はほぼ $t^{1/3}$ 則にしたがつて成長するが、リボン状 $M_{23}C_6$ は $t^{1/3}$ 則にはしたがわず、きわめて緩慢な成長を示す(700°~750°C)。

Fig. 11 に 1200°C で溶体化処理を行なつた S-6 の 600°~750°C 時効中の糸状 NbC の平均幅の変化を示した。試験した範囲内では糸状 NbC は $t^{1/3}$ 則にしたがつて成長することがわかる。図から糸状 NbC の成長過程を示す実験式を求めると次のごとくなる。

$$d_{NbC} = 1.48 \times 10^3 \cdot \exp(-21600/RT) \cdot t^{0.37} \dots (9)$$

ここで d_{NbC} は糸状 NbC の幅 (μ) を示す。立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径変化の頻度因子項、活性化エネルギー、糸状 NbC の平均粒径変化の活性化エネルギーの Nb 含有量の変化にともなう系統的变化は認められない。一

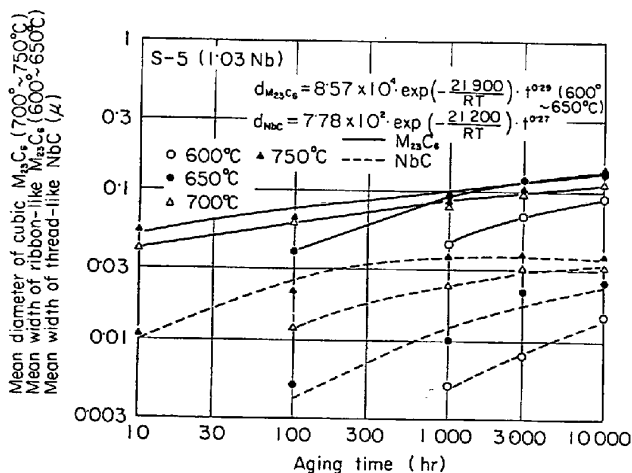


Fig. 10. Plots of mean diameter of cubic $M_{23}C_6$ (600°-650°C) mean width of ribbon-like $M_{23}C_6$ (700°-750°C) and mean width of threadlike NbC against aging time for S-5, solution treated at 1200°C.

方, 糸状 NbC の平均粒径変化の頻度因子項は Nb 含有量の増加にともない増大する傾向を示す. 立方体状 $M_{23}C_6$ の成長速度は Nb 含有量の増加にともないわずかに増大する傾向があるが, その変化量は少い. 一方, 糸状 NbC は Nb 含有量の増加にともない, 著しく粗大化する傾向を示す.

Fig. 12 に 1200°C で溶体化処理した S-2 の 600°~750°C 時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度の変化を示した. 立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度は時効の進行にとも

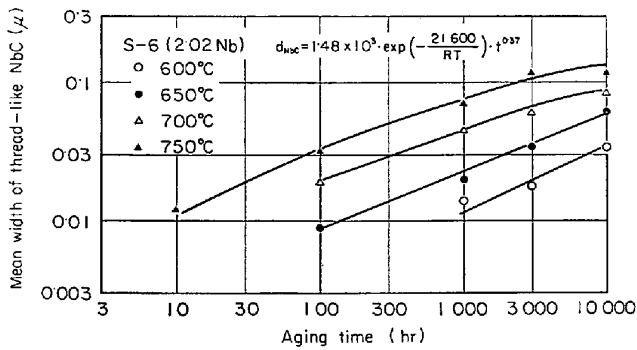


Fig. 11. Relationship between mean width of thread-like NbC and aging time for S-6, solution treated at 1200°C.

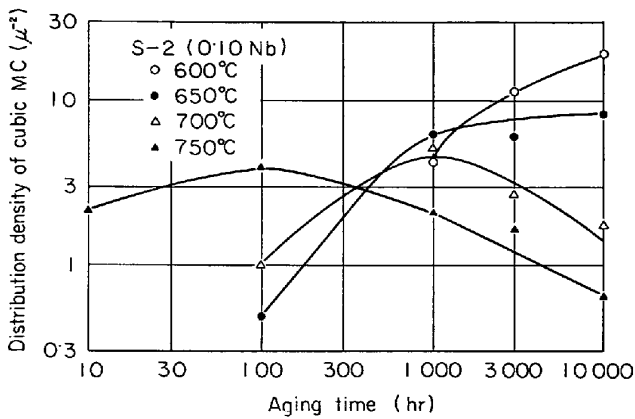


Fig. 12. Relationship between distribution density of cubic $M_{23}C_6$ and aging time for S-2, solution treated at 1200°C.

ない増し, 最大分布密度を示したのち, 漸次低下する傾向を示す. この最大分布密度は時効温度が低い場合ほど大きな値を示す. また S-2 と S-5 の分布密度をくらべると, S-5 について測定可能な温度および時間の範囲では, S-2 の分布密度は S-5 のそれにくらべ著しく大きく, 最大分布密度に早く達する傾向を示す.

Fig. 13 に 1200°C で溶体化処理を施した S-1, S-5, S-6 の 650°C 時効中の未固溶および析出 C 量の和の変化を示した. これらの C 量の和は電解抽出残渣の化学分析から算出したものである. 抽出残渣の X 線回折の結果は Table 3 に示すごとくである. S-1 と S-5 においては 3 hr 以上時効すると $M_{23}C_6$ が析出し, S-5 と S-6 においては溶体化処理状態において, すでに NbC が認められる. S-5 においては, X 線回折結果および電子顕微鏡組織観察 (Photo. 4, 5) から析出炭化物は $M_{23}C_6$ と NbC であるので, 残渣の Nb についての分析結果から, NbC を形成する C 量を計算して求め, 残りの炭

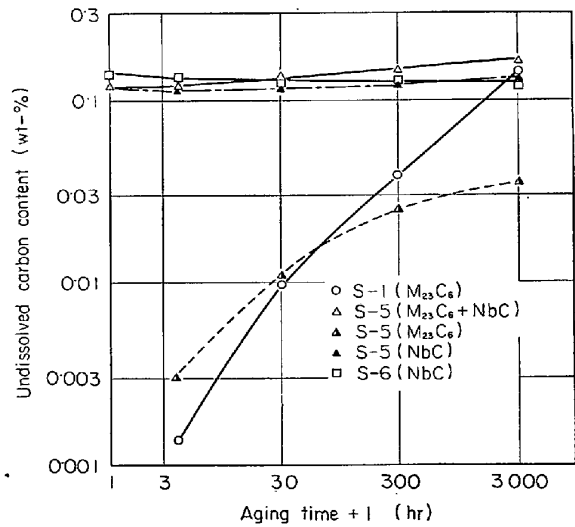


Fig. 13. Changes of undissolved carbon content of S-1, S-5, and S-6, during aging at 650°C.

Table 3. X-ray analyses of extracted residue from S-1, S-5, and S-6.

		As solution treated	Aging duration at 650°C (hr)			
			3	30	300	3 000
S-1	$M_{23}C_6$	—	○	○	○	○
S-5	$M_{23}C_6$	—	○	○	○	○
	NbC	○	○	○	○	
S-6	$M_{23}C_6$	—	—	—	—	
	NbC	○	○	○	○	

○ : presence — : absence

素量を $M_{23}C_6$ を形成する C 量とした. S-1 では析出 C 量はすべて $M_{23}C_6$ として析出し, 3~30 hr では $t^{0.86}$, 30~300 hr では $t^{0.60}$, 300~3000 hr では $t^{0.57}$ に比例して増す. S-5 では析出 C 量は時効の進行にともないわずかに増す. S-5 において, $M_{23}C_6$ を形成する C 量はそれぞれの時間で $t^{1.04}$, $t^{0.37}$, $t^{0.15}$ に比例して増す. また NbC を形成する C 量は時効の進行にともないわずかに増す. 一方, S-6 において, 析出 C 量はすべて NbC を形成するもので, 時効の進行に対してほとんど変化しない.

4. 考 察

4.1 溶体化処理状態の組織と性質

Nb を含むオーステナイト系耐熱鋼の高温強さを考えるうえで, 溶体化処理状態における C および NbC の固溶度, γ 粒径, 未固溶炭化物の形状分布を知ることはきわめて重要なことである. GLEN⁶⁾ と IRVINE⁷⁾ の提案を総合すると, 高温強さは初期組織における固溶体効果, 分散効果, 粒界の効果などに依存する固有的な高温強さと, 析出効果などに起因する潜在的な高温強さにより説明される.

NbC の平衡溶解度積については, 今日まで, かなり多く研究されている⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾. その多くは γ -Fe 中への NbC の溶解度を求めたもので, 実験方法は硬さを測定する方法⁸⁾, NbC を電気化学的に分離する方法⁹⁾, Nb 含有量の異なる鋼について, H_2 - CH_4 混合気との平衡濃度を測定する方法¹⁰⁾ などさまざまである. 近年, NORDBERG と ARONSON¹¹⁾ はこれらの γ -Fe 中への NbC 溶解度についての報告を検討し, 900°~1300°C における平均的な NbC の固溶度を示す次のような式を提案している.

$$\log (\%C)^{0.87} (\%Nb) = 3.11 - 7520/T \pm 0.1 \quad \dots \dots \dots (10)$$

今井と庄野¹²⁾ は高純度 0.2%炭素鋼に 0.02~0.09%Nb を添加した試料につき, 925°~1200°C で 1 および 6 hr 加熱後水焼入れした試片を 6N-HCl 中で溶解し, 亜硫酸ナトリウムタンニン分離吸光度法により Nb_{sol} と Nb_{insol} をそれぞれ定量分析し, γ 中への NbC の見かけの溶解度積を求め次式を得ている.

$$\log (\%Nb) (\%C) = 7.58 - 14000/T \quad \dots \dots \dots (11)$$

また DEIGHTON¹³⁾ は 20Cr-25Ni-0.6Nb 鋼の C 含有量を 20~1000 ppm の範囲で変化させた鋼について, 900°~1300°C で 1~2 hr 加熱したのち, 電子顕微鏡組織観察を行ない, NbC の有無を調べて, C の溶解度を求め, 次式を得ている.

$$\log (C \text{ ppm}) = 8.326 - 8358/T \quad \dots \dots \dots (12)$$

本研究で得られた溶体化処理状態における C の溶解度

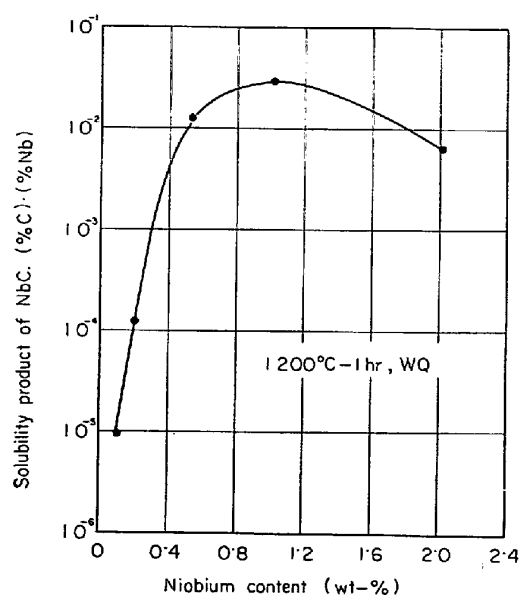


Fig. 14. Relationship between solubility product of NbC and niobium content for 0.15C-15Cr-14Ni steels, solution treated at 1200°C.

および NbC の溶解度積は, NORDBERG と ARONSON の求めた平均的な NbC の溶解度積¹¹⁾ よりも, 今井と庄野の結果¹²⁾ および DEIGHTON の C の溶解度¹³⁾ に近い値を示す.

本研究で用いた 15Cr-14Ni 系耐熱鋼の溶体化処理状態における C の溶解度は Fig. 4, Fig. 7 から明らかのように, Nb 含有量の増加にともない低下する傾向を示す. また Fig. 4, Fig. 5 から容易に予想されるところであるが, Fig. 14 に示すように, NbC の溶解度積は 1.0%Nb で最大値を示す上に凸の Nb 含有量依存性を示す. したがって今日まで慣例として, 一つの溶解度積を示す式を用いて, 組成の異なる試料の溶体化処理状態における NbC の溶解度積を算出し, 高温強さと NbC の固溶量との関係を論じてきたが, 特に, Nb 含有量が異なる場合, これはきわめて危険なことである.

溶体化処理後の組織と性質がどのような因子により支配されているかを知ることは, 工業的にも, 学問的にも興味深いことである. まず, 溶体化硬さと未固溶炭化物の分布密度の関係について検討する. Fig. 1 で未固溶炭化物の存在しない 0%Nb の 1150° と 1200°C 溶体化処理状態に見られる硬さの差は約 3 であるのに対して, γ 粒径のそれは約 280 μ である. したがって, 当然のことであるが, 硬さにおよぼす γ 粒径の効果は非常に小さなもので, ほとんど無視することができると考えられる. そこで, 1150°C で溶体化処理した S-1 の硬さを基準硬さとし, すべての試料の溶体化硬さの増分と未固溶炭

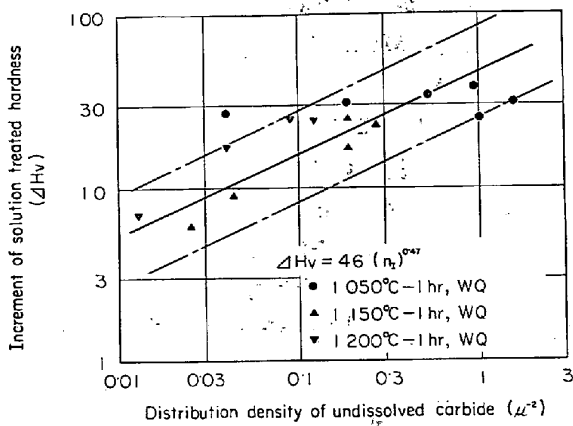


Fig. 15. Relationship between increment of solution treated hardness and distribution density of undissolved carbide.

化物の分布密度の関係を Fig. 1 と Fig. 3 から調べ、Fig. 15 に示した。図から硬さの増分 (ΔH_v) は未固溶炭化物の分布密度 (n_1) の増加にともない増す傾向を示す。 ΔH_v と n_1 の関係を示す実験式を求めると次のごとくなる。

$$\Delta H_v = 46(n_1)^{0.47} \dots\dots\dots (13)$$

著者らはすでに 15Cr-14Ni 系耐熱鋼の微細組織と硬さにおよぼす Ti の影響を調べ、溶体化硬さの増分 (ΔH_v) と未固溶炭化物 (TiC と $M_{23}C_6$) の分布密度 (n_1) の間に、

$$\Delta H_v = 64(n_1)^{0.56} \dots\dots\dots (14)$$

なる関係があることを見出した⁴⁾。したがって、前報⁴⁾と同様の理由により、硬さの増分は未固溶炭化物 (NbC, TiC, $M_{23}C_6$) の Orowan 型分散強化機構により説明される。

一般に、 γ 粒径は常温ならびに高温の引張特性、クリープ特性などを支配する重要な因子であると考えられている。本研究結果から、 γ 粒径 (Fig. 1) と未固溶炭化物の分布密度 (Fig. 3) の関係をプロットすると Fig. 16 のようになる。 γ 粒径 (D_r) は分布密度 (n_1) の増加にともない減少し、両者の関係を示す実験式を求めると、次のごとくなる。

$$D_r = 8 \cdot 2(n_1)^{-0.63} \dots\dots\dots (15)$$

著者らは、前述の研究で、未固溶炭化物 (TiC と $M_{23}C_6$) の分布密度 (n_1) と γ 粒径 (D_r) の関係を求め、次の実験式を得ている⁴⁾。

$$D_r = 7 \cdot 6(n_1)^{-0.61}$$

係数、指数に多少の差はあるが、 γ 粒径におよぼす未固溶炭化物の効果はほぼ同様な関係式によって示される。GLADMAN と PICKERING¹⁴⁾ は炭素鋼のオーステナイト結晶粒の粗大化温度におよぼす Nb の効果を調べ、次のこ

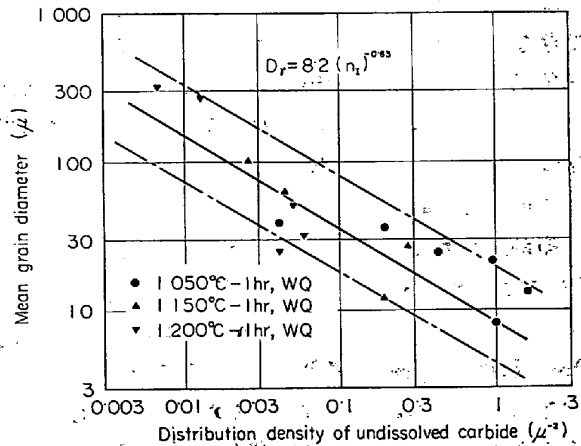


Fig. 16. Relationship between mean grain diameter and distribution density of undissolved carbide.

とを明らかにした。 γ 粒の成長はおもに Nb(C, N) の成長挙動に支配されるが、しかし Nb(C, N) が十分に固溶する前に γ 粒の成長が生ずるので、Nb(C, N) の固溶は二次的因子であり、 γ 粒成長は Nb(C, N) 粒子のピン止め効果によつて抑制されるものであろう。したがって本研究で得られた結果では、彼らの予想と定性的にかなりよい一致がみられた。

このような未固溶炭化物の分布密度が溶体化硬さおよび γ 粒成長を支配するという事は、工業的にも、学問的にもきわめて興味深いことである。

4.2 時効硬化特性と微細組織変化

Nb を含有するオーステナイト系耐熱鋼における $M_{23}C_6$ 炭化物の形態学的分類は今日までほとんど行なわれていない。本研究で得られた結果は、S-2 と S-5 に $M_{23}C_6$ の析出が認められ、S-5 の 700°、750°C 時効中の変化を除けば、塊状 $M_{23}C_6$ が粒界もしくは未固溶 NbC 近傍に析出し、これらは成長、消滅の過程をたどり、やがて、立方体状 $M_{23}C_6$ が析出し、成長する。こういった $M_{23}C_6$ の形態上の変化は 304 ステンレス鋼について MAHLA と NIELSEN¹⁵⁾ により、0~0.6%Ti を含有する 0.15C-15Cr-14Ni 鋼について著者ら⁴⁾により、すでに観察されている。また 700°、750°C で時効した S-5 について観察されたりボン状 $M_{23}C_6$ は KINZEL¹⁶⁾ が 304 ステンレス鋼に析出する $M_{23}C_6$ の形態学的分類をした際の網目状炭化物に相当し、WOLFF¹⁷⁾ は 0.05C-33Ni-21Cr 鋼について同様な形態の Cr 炭化物を 565°~870°C 時効組織に認めている。WOLFF¹⁷⁾ によればリボン状析出は incoherent な双晶粒界に平行に sub-carbide を形成し、やがてこれは $Cr_{23}C_6$ に変態する。しかし、本研究の観察では、リボン状炭化物は双晶粒界のみでなく、未固溶炭化物近傍に多く認められ、電子線回折の結

果ではすべて $M_{23}C_6$ であり, sub-carbide の形成は確認できなかつた. また S-5 に立方体状 $M_{23}C_6$ のほかに三角形状 $M_{23}C_6$ が析出するが, TEARE と WILLIAMS¹⁸⁾ が 16Cr-10Ni-1Mo-1Nb 鋼の時効組織に同様な観察を行なっている. 一方, NbC の析出形態はその初期には糸状に析出し, 時効の進行にともない成長し, 細粒状に変化するが, これは糸状 NbC が成長した結果であり, 本質的には一つの過程であると考えべきであろう. TEARE と WILLIAMS¹⁸⁾ は 18Cr-12Ni-1Nb 鋼, 18Cr-12Ni-1Nb-1Mo 鋼の 700°, 800°C 時効中に, JENKINSON ら¹⁹⁾ は 18Cr-12Ni-1Nb 鋼の 565°~800°C のクリープ破断組織に, DEWEY ら²⁰⁾ は 20Cr-25Ni-0.7Nb ステンレス鋼の 650°C 時効組織に, 織田ら¹⁾ は 347 ステンレス鋼の 650°C 長時間クリープ破断組織に, HADRILL ら²¹⁾ は 18Cr-12Ni-1Nb 鋼に 3% の変形を与え, 650°~950°C で時効した組織に, 本研究と同様の形態を示す NbC を観察している. 一方, 織田ら¹⁾, 三好と行俊²⁾, 篠田ら²¹⁾ はそれぞれ 347 ステンレス鋼の 650°C クリープ破断組織, 600°~700°C クリープ破断組織, 650°C 時効組織を観察して, 微細粒状 NbC が析出することを報告している. 未固溶 NbC と析出した微細粒状 NbC を形態学的に分類することはきわめて困難なことであり, 粒状 NbC の分布を統計的に処理して, その有無を確認してみたが, 溶体化処理状態と時効状態での粒状 NbC の分布密度の変化は確認されなかつた. したがって, 本研究の範囲では, 微細粒 NbC の析出について, 可能性はともかくとして, 積極的に支持しえない. 篠田ら²¹⁾ は前述の研究で, 未固溶 NbC が長時間時効後には分解して微細な粒状になることを見い出している. 本研究では, 時効中の未固溶 NbC の挙動についてとくに検討したわけではないが, S-6 の時効組織では糸状 NbC が時効の進行にともない析出するにもかかわらず, 時効の進行にともなう未固溶および析出 C 量の和の変化はほとんど認められなかつた. これらを総合して推測すると, 未固溶 NbC の再固溶が時効中に起こっている可能性もあるが, 詳細はさらに検討する必要がある. また, 三好と行俊²⁾ は 347 鋼の 600°~700°C クリープ破断組織観察を行ない, 針状 Cr_3C_2 が析出していることを見出し, JENKINSON ら¹⁹⁾ が 700°~750°C でクリープ破断した 18Cr-12Ni-1Nb 鋼に認めた Fe, Cr とわずかな Nb を含む相と, BARFORD と MYERS²²⁾ が 850°C 低ひずみ速度引張試験後の組織に認めた針状 Cr_3C_2 と同一相であるとしている. しかし, 三好と行俊の結果²⁾ と JENKINSON らの結果¹⁹⁾ を比較してみると, 前者は Cr_3C_2 と同定してもよいが, 後者は Cr_3C_2 とするよりも Nb(C, N)

と同定したほうが適当である. Cr_3C_2 の析出を認めている BARFORD と MYERS²²⁾ の結果は電子線回折により得られたものであり, こういつた方法では $Cr_{23}C_6$ と Cr_3C_2 との区別は非常に難しい. 本研究で 700°~750°C で時効した S-5 に見られるリボン状 $M_{23}C_6$ は形態的に三好と行俊²⁾, BARFORD と MYERS²²⁾ の Cr_3C_2 に類似している場合があるが, 電子線回折, 一部抽出残査の X 線回折により析出物の同定を行なつたが, 積極的に Cr_3C_2 の析出を支持する資料は得られず, 本研究ではこれを $M_{23}C_6$ と同定した.

つぎに立方体状 $M_{23}C_6$ と糸状 NbC の成長粗大化過程について検討する. 著者ら⁴⁾ は LIFSHITZE-WAGNER の理論²⁴⁾²⁵⁾ 中の, 母相中の析出粒子を形成する元素の複合拡散速度 (D) の項に $D=D_0 \exp(-Q_D/RT)$ を代入した, 拡散律速で進行している析出粒子の粗大過程に関する理論式,

$$\left(\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3\right)^{1/3} = \left(\frac{2\gamma \cdot C_e \cdot V_m D_0}{\rho^2 \cdot R \cdot T}\right)^{1/3} \exp\left(-\frac{Q_D}{3RT}\right) \cdot t^{1/3} \quad (17)$$

を基に, Ti 含有量を変化させた 15Cr-14Ni 鋼中の立方体状 $M_{23}C_6$ の成長過程を検討した結果, これらの鋼の時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の成長過程は γ 素地中の Cr の拡散により律速されていることを明らかにした⁴⁾. ここで \bar{r} は時間 t における粒径, \bar{r}_0 は $t=0$ における粒径, γ は粒子と素地の界面エネルギー, D_0 は粒子を形成する元素の拡散定数, Q_D はその拡散の活性化エネルギー, C_e は無限大の粒子と平衡する母相中の溶質原子の濃度, V_m は粒子のモル体積, ρ は粒子の分布に依存する定数で, $3/2$ であり, R はガス定数, T は絶対温度である. 本研究結果から, 立方体状 $M_{23}C_6$ に関する Q_D を求めると, S-1 では 67.8 kcal/mol, S-2 では 71.4 kcal/mol, S-5 では 65.7 kcal/mol となり, SULAEV ら²⁶⁾ が求めた 18Cr-12Ni 鋼中の Cr の拡散の活性化エネルギー 70.0 kcal/mol にかなり近い値を示す. したがって, 本研究で用いたような Nb を含有する 15Cr-14Ni 鋼においても, 立方体状 $M_{23}C_6$ の析出する範囲においては, 立方体状 $M_{23}C_6$ は Cr の拡散律速により成長することが予想される. 一方, 糸状 NbC の成長について同様な検討を行なうと, 拡散の活性化エネルギーは, S-5 では 63.6 kcal/mol, S-6 では 64.8 kcal/mol となり, SPARKE ら²⁷⁾ が求めた γ -Fe 中の Nb の拡散の活性化エネルギー 82.3 kcal/mol (1180°~1320°C) とくらべ, かなり小さな値を示す. しかし高合金化による活性化エネルギーの変化などを考慮すると, 概略的に糸状 NbC の成長が Nb の拡散律速であろうことが予想さ

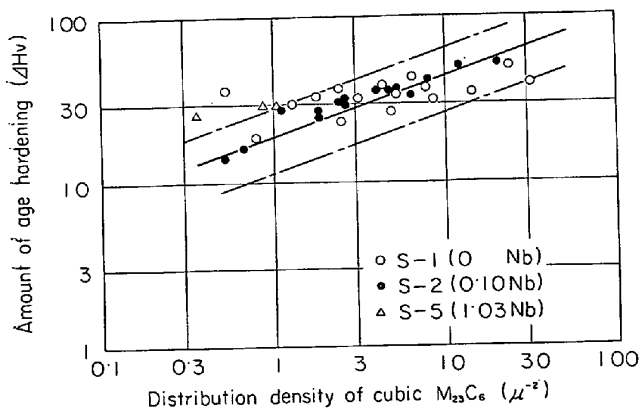


Fig. 17. Relationship between amount of age hardening and distribution density of cubic $M_{23}C_6$.

れる。

時効中の硬さ変化が如何なる因子により支配されているかを定量的に知ることは、工業的にも、学問的にも非常に興味深いことである。本実験結果から、それぞれの溶体化硬さを基準硬さとしたときの S-1, S-2, S-5 の時効化量 (ΔH_v) と立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度 (n_p) の関係を Fig. 17 に示した。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が支配的な S-1 と S-2 においては、時効硬化量は立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度の増加にともない増す傾向を示し、両者の関係を示す実験式は次のごとくなる。

$$\Delta H_v = 19(n_p)^{0.37 \pm 0.11} \dots\dots\dots (18)$$

上式は信頼度を 80% とした場合の実験式であり、分布密度の指数は 0.26~0.48 の範囲にあることになる。著者らがすでに詳しく報告しているように⁴⁾、炭化物のような強固な析出物は室温での塑性変形中に変形することはほとんど考えられないこと、指数の上限が 0.48 で、Orowan 型分散硬化理論式の粒子間隔の項を分布密度に書きかえたときの指数 1/2 に近い値を示すことから、硬さの増加は立方体状 $M_{23}C_6$ の Orowan 型分散硬化機構により概略的に説明できる。式 (18) は Ti を含有する 15Cr-14Ni 鋼について著者らが求めた次の実験式⁴⁾

$$\Delta H_v = 18.5(n_p)^{0.36} \dots\dots\dots (19)$$

によく一致する。しかし糸状 NbC が多く析出する S-5 では、硬さの増分が他とくらべやや大きい。YOUNGER ら²⁸⁾は 18Cr-12Ni-1Nb 鋼の時効組織観察と硬さを調べた結果、650°C 時効中の硬さの増加量 (ΔH) と NbC の粒径 (r) の間に

$$\Delta H = Ar^3 \dots\dots\dots (20)$$

なる関係を見出し、硬さの増分は NbC の体積分率の増加に比例することを予言している。しかし本研究では、NbC の体積分率に相当する時効中の NbC を形成

する C 量の変化と硬さの変化の間、 ΔH と r の間に YOUNGER らの提案を支持する関係は見出しえなかつた。

5. 結 論

0.15C-15Cr-14Ni-Nb 系耐熱鋼の溶体化処理状態、時効処理状態の微細組織と機械的性質を調べた結果、次の結論を得た。

1) 溶体化処理状態における硬さおよび γ 粒径は溶体化処理温度の低下、Nb 含有量の増加にともない、それぞれ上昇および減少する。硬さの増分 (ΔH_v) と未固溶炭化物 (NbC と $M_{23}C_6$) の分布密度 (n_i) の間には次の実験式が得られた。

$$\Delta H_v = 46(n_i)^{0.47}$$

一方、 γ 粒径 (D_r) と n_i の間に次の実験式が見い出された。

$$D_r = 8.2(n_i)^{-0.63}$$

2) S-1 (0%Nb), S-5 (1.03%Nb), S-6 (2.02%Nb) の 900°C~1300°C 溶体化処理状態における C の溶解度および NbC の溶解度積を電解分離法により求め、次の実験式を得た。

$$\log(\%C) = 1.35 - 2950/T(^{\circ}K) \quad (S-1)$$

$$\log(\%C) = 3.52 - 6470/T(^{\circ}K) \quad (S-5)$$

$$\log(\%C) = 4.53 - 8960/T(^{\circ}K) \quad (S-6)$$

$$\log(\%Nb)(\%C) = 8.19 - 13700/T(^{\circ}K) \quad (S-5)$$

$$\log(\%Nb)(\%C) = 8.28 - 15100/T(^{\circ}K) \quad (S-6)$$

3) 溶体化処理状態における未固炭化物粒径は Nb 含有量の増加、温度の上昇にともない増大する。また未固溶炭化物の分布密度は 1.0% Nb で最大値を示す上に凸の Nb 含有量依存性を示し、すべての試料で温度の上昇にともない低下する。

4) 時効硬化量は Nb 含有量の増加にともない、1.0% まで減少する傾向を示すが、それ以上では増大する。一方 Nb 含有量の増加にともない、過時効軟化を促進する。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が支配的な条件では、時効硬化量 (ΔH_v) と立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度 (n_p) の間に、次の実験式

$$\Delta H_v = 19(n_p)^{0.37 \pm 0.11}$$

が見い出され、この硬化は Orowan の分散硬化機構により説明される。

5) 時効にともなう析出炭化物の形態上の変化は、 $M_{23}C_6$ については

塊状 $M_{23}C_6$ (粒界) : 核発生→成長→消滅

立方体状 $M_{23}C_6$: 核発生→成長

リボン状 $M_{23}C_6$: 核発生→成長

となり、立方体状 $M_{23}C_6$ は 1.0% 以下の Nb 含有量

の場合に認められ、リボン状 $M_{23}C_6$ は S-5 (1.03%Nb) の 700°C 以上の時効材に特徴的に認められた。Nb 含有量の増加にともない糸状 NbC の析出は促進される。

6) 立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径 ($d_{M_{23}C_6}$) の時効にともなう変化を示す実験式として S-2, 5 について、それぞれ

$$d_{M_{23}C_6} = 4.47 \times 10^4 \cdot \exp(-23800/RT) \cdot t^{0.25} \quad (S-2)$$

$$d_{M_{23}C_6} = 8.57 \times 10^3 \cdot \exp(-21900/RT) \cdot t^{0.29} \quad (S-5, 600^\circ \sim 650^\circ C)$$

を得た。同様に時効中の糸状 NbC の幅 (d_{NbC}) の変化を示す実験式を求めると次のごとくなる。

$$d_{NbC} = 7.78 \times 10^2 \cdot \exp(-21200/RT) \cdot t^{0.27} \quad (S-5)$$

$$d_{NbC} = 1.48 \times 10^3 \cdot \exp(-21600/RT) \cdot t^{0.37} \quad (S-6)$$

ここで R はガス定数, T は絶対温度, t は時効時間である。この結果から、立方体状 $M_{23}C_6$ の成長過程は Cr の拡散により、糸状 NbC は Nb の拡散により律速されることがわかった。糸状 NbC は Nb 含有量の増加にともない大きくなる傾向を示す。

終わりに本研究に協力された新日本製鉄、君津製鉄所、中村皓一氏に深甚な感謝を表します。

文 献

- 1) 織田, 片山, 上原, 小川: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 669
- 2) 三好, 行俊: 住友金属, 19 (1967), p. 503
- 3) 田中, 篠田, 石井, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1632
- 4) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1934
- 5) J. GLEN: JISI, 196 (1958), p. 333
- 6) J. GLEN: JISI, 197 (1959), p. 114
- 7) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY and F. B. PICKERING: Structural processes in creep, ISI (U. K.). Spec. Rep. No 70 (1961), p. 246
- 8) F. de KAZINCZY: Jernkoni. Ann., 147 (1963), p. 408
- 9) 盛, 時実, 山田, 角南, 中嶋: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 763
- 10) R. P. SMITH: Trans. AIME, 236 (1966), p. 220
- 11) H. NORDBERG and B. ARONSON: JISI, 206 (1968), p. 1263
- 12) 今井, 庄野: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1343
- 13) M. DEIGHTON: JISI, 205 (1967), p. 535
- 14) T. GLADMAN and F. B. PICKERING: JISI, 205 (1967), p. 653
- 15) E. M. MAHLA and N. A. NIELSEN: Trans. ASM, 43 (1951), p. 290
- 16) A. B. KINZEL: Trans. AIME, 194 (1952), p. 469
- 17) U. E. WOLFF: Trans. AIME, 236 (1966), p. 19
- 18) P. W. TEARE and T. WILLIAMS: JISI, 201 (1963), p. 125
- 19) E. A. JENKINSON, M. F. DAY, A. I. SMITH and L. M. HOPKIN: JISI, 200 (1962), p. 1011
- 20) M. A. P. DEWEY, G. SUMNER and I. S. BRAMMAR: JISI, 203 (1965), p. 938
- 21) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 174
- 22) J. BARFORD and J. MYERS: JISI, 201 (1963), p. 1025
- 23) D. M. HADDRILL, R. N. YOUNGER and R. G. BAKER: Acta Met., 9 (1961), p. 982
- 24) C. WAGNER: Z. Electrochem., 65 (1961), p. 581
- 25) I. M. LIFSHITZE and V. V. SLYOZOR: J. Phys. Chem. Solid, 19 (1961), p. 35
- 26) E. I. SULAEV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal, 4 (1970), p. 209
- 27) B. SPARKE, D. W. JAMES and G. M. LEAK: JISI, 203 (1965), p. 152
- 28) R. N. YOUNGER, D. M. HADDRILL and R. G. BAKER: JISI, 201 (1963), p. 693