

© 1990 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

ボイラ用 12Cr 鋼のクリープ破断強度に 及ぼす合金元素および熱処理の影響

伊勢田敦朗*・寺西 洋志*・増山不二光*²

Effects of Chemical Compositions and Heat Treatments on Creep Rupture Strength of 12 wt%Cr Heat Resistant Steels for Boiler

Atsuro ISEDA, Hiroshi TERANISHI and Fujimitsu MASUYAMA

Synopsis :

Creep rupture strength of 12 wt%Cr steel for boiler drastically changes due to chemical compositions and heat treatments. The relationship between microstructure, affected by alloying elements V, Nb and N and tempering conditions, and creep rupture strength was investigated by means of transmission electron microscopy. The results are summarized as follows.

(1) Finely dispersed precipitate of vanadium nitride (VN) increased linearly according with nitrogen addition for 0.25 wt%V steels. The VN which did not change in size during creep, strongly improved long-term creep rupture strength.

(2) The low niobium steels with 0.05 and 0.1 wt%Nb had high and stable creep rupture strength due to precipitation strengthening of VN and Nb (C, N) effectively. However, in case of higher niobium content, the amount of insoluble Nb (C, N) significantly increased and coarse Nb (C, N) coexisted with VN, which resulted in the deterioration of creep rupture strength.

(3) Long-term creep rupture strength at 600 and 650°C significantly dropped for the steel tempered at 750°C because of softening and recovery due to high dislocation density in tempered martensite. In case of 800°C tempering, the long-term creep rupture strength was improved.

Key words : heat resistant steel; 12 wt%Cr steel; creep rupture test; creep rupture strength; microscopy; nitride; carbide; tempering.

1. 緒 言

ボイラ用高 Cr フェライト系耐熱鋼として、従来の 9 Cr 鋼に比べさらに耐食性に優れ、かつ高温強度と溶接性を改善した新しい 12Cr 鋼 (0.1C-12Cr-1Mo-1W-V-Nb) を開発した¹⁾²⁾。最長 6 万 h 以上のクリープ破断試験により設定した本鋼の許容応力は、実用フェライト鋼では最も高い。すでに実機ボイラの過熱器管、再熱器管として約 7 年の使用実績があり、良好な特性が実証されている³⁾。

ところで高 Cr フェライト系耐熱鋼 (以下高 Cr 鋼) では析出強化元素として V と Nb が添加される場合が多い。しかし、添加量によってはクリープ強度が不安定になることがある⁴⁾。これまでにも、高 Cr 鋼の機械的性質に及ぼす成分の影響に関して、主に強度や靱性の観

点から検討した多くの報告がある^{5)~8)}が、クリープ強度と組織との関連性は必ずしも明確にされていない。クリープ強度はクリープ中に変化する組織に密接に関連しており、なかでも合金元素の相互作用による複雑な析出物変化がクリープ変形抵抗に関与していると考えられる。しかし、1 万 h 以上のクリープ試験にともなう強度や組織変化は、必ずしも温度加速試験では再現できない²⁾。実用鋼は高温高圧下で 15 年以上にわたり使用される。したがって、高温長時間使用における強度の安定性を保証するためには、クリープ強度に及ぼす組織因子を明らかにし、さらにその安定性を実証する必要がある。

本研究では、ボイラ用 12Cr 鋼のクリープ破断強度に及ぼす合金元素 V, Nb および窒素と焼もどし処理温度の影響を組織と関連づけて検討した。

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 11 月 17 日受付 (Received Nov. 17, 1989)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 三菱重工業(株)長崎研究所 工博 (Nagasaki Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

2. 成分選定と実験方法

2.1 開発鋼の成分選定

Fig. 1 に開発鋼の成分選定の経緯を示す²⁾. ボイラ過熱器・再熱器管の使用温度で、従来の 9Cr 鋼に比べ高耐食性を有する 12 wt% Cr を基本成分とした。また、従来の焼もどしマルテンサイト単相鋼の欠点である溶接性と加工性を改善する目的で、0.1 wt% C 添加鋼を選定し、 δ -フェライトを約 30% 含む 2 相鋼とした。この結果、溶接部の最高硬さは低下した。

一方、高温強度を高める目的で Mo と W の複合添加による固溶強化と、V, Nb および窒素添加による微細炭窒素化合物の析出強化を活用した。これらの添加量は靱性と長時間クリープ強度に基づいて適正化した¹⁾。

2.2 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。A は V, Nb および窒素の添加量を変化させた材料の成分範囲である。いずれも 50 kg 真空溶解、熱間鍛造により直径 18 mm 丸棒とし、1050°C×1 h 空冷焼ならし後、800°C×1 h 空冷焼もどし処理をおこなった。B~E 鋼はボイラ過熱器管で、50 t 電気炉溶解、熱間鍛造・押出製管、冷間抽伸、最終熱処理により製造した。鋼管寸法は、外径 38~50 mm、肉厚 7~10 mm で、熱処理として 1050°C×1 h 空冷+800°C×1 h 空冷の焼ならし・焼もどし処理をおこなった。また、比較として 750°C 焼もどし処理を追加した。

これらの素材から直径 6 mm, 標点間距離 30 mm のクリープ破断試験片を作製し、試験に供した。クリープ破断材について透過電子顕微鏡による組織観察とともに、非水溶媒電解抽出残渣の化学分析と、X線回折による析出物の同定をおこなった。非水溶媒電解抽出は、10% アセチルアセトン-メタノール系溶液中で 10 mA/cm² の定電流条件でおこなった。また、窒化物は、プロムエステル溶液により残渣として抽出した。

組織観察は、主として δ -フェライト中の微細析出物に着眼した。この理由は、約 30% の δ -フェライトを含む供試鋼の場合、強度の低い δ -フェライト部の強化がクリープ強度を支配すると考えたからである。

3. 実験結果および考察

3.1 クリープ破断強度に及ぼす Nb, V および N の影響

長時間クリープ試験に基づく V および Nb の適正添加量は 0.25 wt% V, 0.03~0.15 wt% Nb であることは既に報告した²⁾。特に 0.2 wt% 以上の高 Nb 鋼は、短時間クリープ強度は高いが、高温長時間側で著しい強度の低下を生ずることが判明した²⁾。本研究では、これらの結果から、クリープ破断強度に及ぼす微量 Nb, V と窒素の影響について検討した。

Fig. 2 に 0.1C-12Cr-1Mo-1W-0.25V-(0.05Nb) 鋼 (組成は wt%) の、600 および 650°C クリープ破断試験結果を示す。いずれも窒素添加量が増加すると強度は上

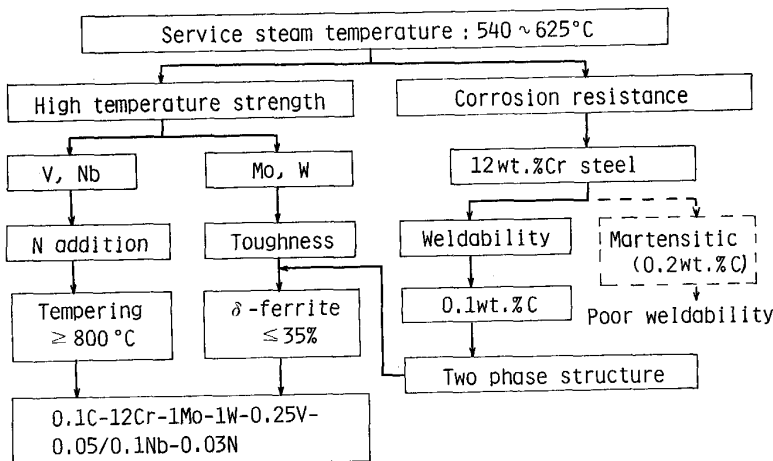


Fig. 1. Development philosophy of the 0.1C-12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tubing for boiler application.

Table 1. Chemical compositions (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Nb	N
A	0.1	0.3	0.6	<0.02	<0.01	12	1.0	1.0	0/0.25	0/0.1	0/0.05
B	0.10	0.19	0.52	0.003	0.005	12.04	1.03	0.95	0.26	0.05	0.03
C	0.09	0.32	0.51	0.014	0.005	11.95	1.01	0.99	0.25	0.05	0.05
D	0.09	0.31	0.55	0.011	0.005	12.07	0.99	1.01	0.29	0.10	0.03
E	0.11	0.30	0.54	0.011	0.008	12.12	1.01	1.06	0.27	0.09	0.02

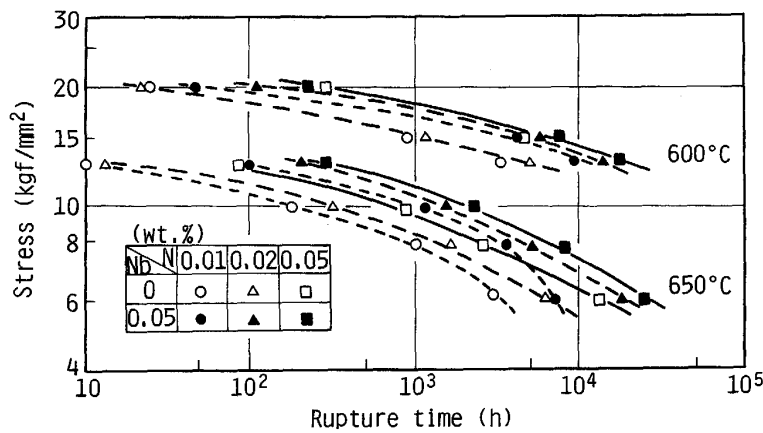


Fig. 2. Effect of nitrogen and niobium on creep rupture strength of 0.1C-12Cr-1Mo-1W-0.25V-(Nb) steels (A) tempered at 800°C for 1 h.

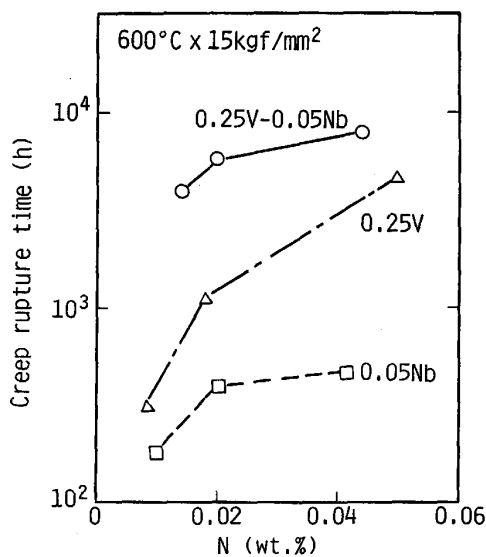


Fig. 3. Effect of vanadium, niobium and nitrogen on creep rupture time of 0.1C-12Cr-1Mo-1W-(V)-(Nb) steels (A) tempered at 800°C for 1 h (600°C×15 kgf/mm²).

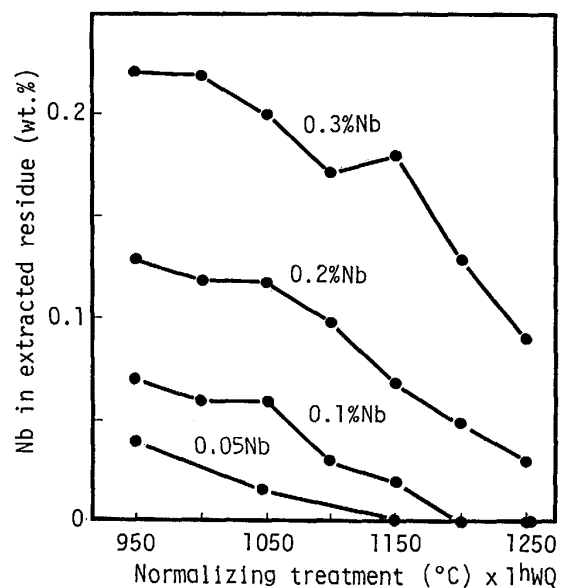


Fig. 4. Amount of niobium in extracted residues of 0.1C-12Cr-1Mo-1W-0.25V-Nb-0.02N after normalizing treatment.

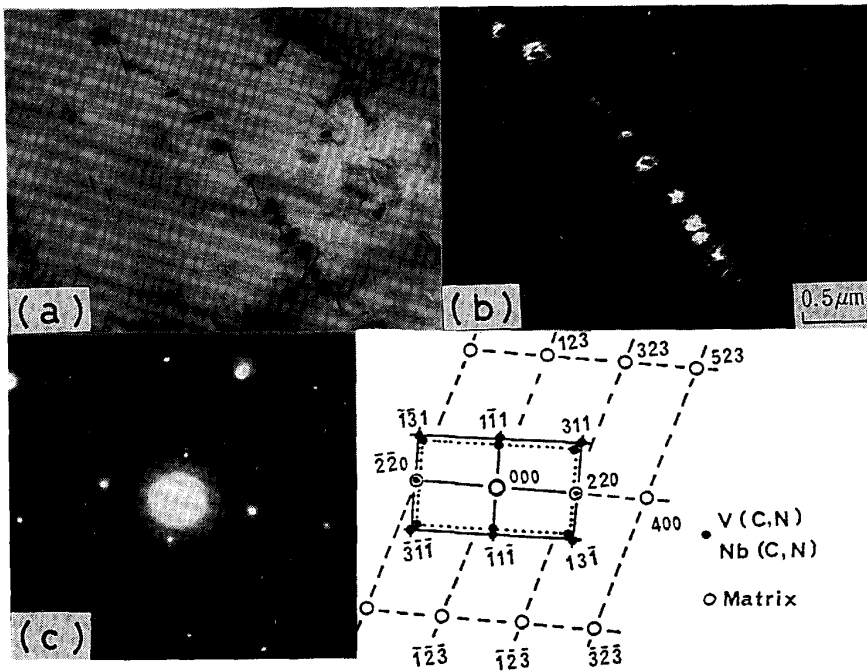
昇した。また、Nbは微量の0.05 wt%でも強度改善に寄与した。しかし、窒素量が0.01 wt%の場合、650°C、3000 h以降の長時間側で強度が低下した。これは、0.05 wt% Nbを添加した鋼でも同様であった。一方0.02 wt% N以上ではNbの有無によらず、いずれも長時間側まで強度低下は生じなかった。

次にV、Nbおよび窒素を変化させた鋼の、600°C×15 kgf/mm²におけるクリープ破断時間を比較してFig. 3に示す。0.05 wt% Nbを単独添加した鋼では、窒素添加による強度の上昇が小さいのに対し、0.25 wt% Vを単独添加した鋼は、窒素添加量とともに強度が上昇した。さらに0.25 wt% Vと0.05 wt% Nbを複合添加した鋼では、0.25 wt% Vを単独添加した鋼よりさらに強度が改善した。これらの結果を整理すると、次のようになる。

(1) 窒素添加による強度の上昇は、V添加鋼において顕著である。(2) 窒素量が低い場合(0.01 wt% N)は長時間クリープ強度が低下する。(3) 微量の0.05 wt% Nb、0.25 wt% Vおよび窒素の複合添加により、長時間クリープ破断強度はさらに向上する。

3.2 NbおよびVを複合添加した鋼の微細析出物とクリープ破断強度との関連性

Fig. 4はNbを変化させた鋼の焼ならし温度と抽出残渣中のNb量の関係である。焼ならし温度の上昇とともに残渣中のNb量は減少する。しかし、高Nb鋼の場合、通常の1050°C焼ならしでは、多量の未固溶Nb(C, N)が残存すると判断できる。NbはC, Nとの親和力が強く高温でも完全固溶しにくい。また、高Nb鋼ではしばしば微細析出物の凝集が認められた。Photo. 1は



(a) TEM (b) Dark field image
(c) Diffraction pattern

Photo. 1. Transmission electron micrographs in δ -ferrite of 0.1C-12Cr-1Mo-1W-0.25V-0.24Nb-0.02N steel heated at 650°C for 10^4 h (800°C temper).

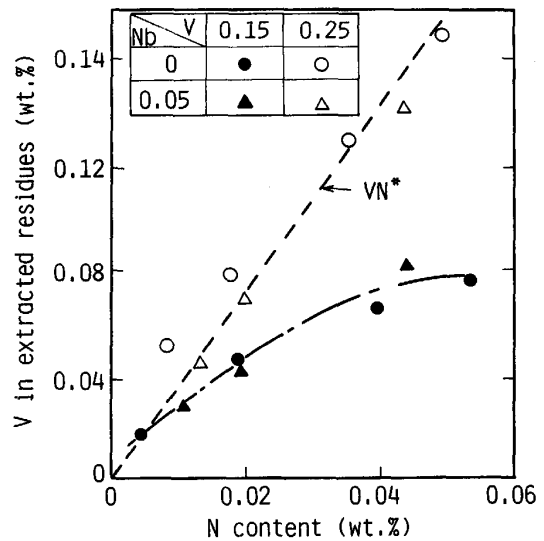
0.25 wt% V および 0.24 wt% Nb を複合添加した鋼の、650°C×10⁴ h 加熱後の δ -フェライト中の透過電顕組織である。析出物は 0.2 μ m 程度の比較的粗大な板状で回りに箔片状の析出物が凝集し、列状に析出している。回折パターンから同方位の Nb (C, N) と V (C, N) と同定された。このような重畳析出は、焼もどしマルテンサイト部にも観察された。これは、従来、炭素鋼では示唆されているものの⁹⁾¹⁰⁾、高 Cr 鋼では報告されていなかった。

既報のように 0.2 wt% 以上の高 Nb 鋼では、未固溶 Nb (C, N) が多く、さらに高温で Nb (C, N) が凝集粗大化することと²⁾、後述する強度に有効な微細バナジウム窒化物 VN が減少することが強度の低下原因と考えられる。一方、低 Nb 鋼では、焼ならし後の未固溶 Nb (C, N) が少なく、微細な Nb (C, N) と多量の VN の分散析出物がクリープ中も長時間安定に存在することが、クリープ強度を向上させる主要因と考えられる。

したがって、微量の Nb と V の複合添加の場合は、Nb (C, N) と VN の相乗効果として強度に寄与していると考えられる。

3.3 V および窒素添加による VN の微細分散析出とクリープ破断強度との関連性

V および Nb 添加量を変化させた鋼の窒素添加量と非水溶媒抽出残渣中の V 量の関係を Fig. 5 に示す。0.25 wt% V 鋼は窒素添加量に比例して抽出 V 量が増加している。これは、微量 Nb の有無によらないが、0.25 wt% V を単独添加した鋼のほうが、抽出 V 量が若干多い。



* Predicted that all of added nitrogen precipitates as vanadium nitride (VN)

Fig. 5. Relationship between amount of vanadium in extracted residues and nitrogen content of 0.1C-12Cr-1Mo-1W-V-Nb steels (A) (1050°C × 1 hAC + 800°C × 1 hAC).

すべての添加窒素が VN として析出すると仮定して引いた VN 析出線 (図中破線) に対して、抽出 V 量がおおむね一致していることから、窒素添加とともに増加する V (C, N) は、VN に近い組成と考えられる。

一方、0.15 wt% V 鋼では、VN 析出線と比した抽出 V 量がおおよそ半分程度と少なく、さらに 0.04 wt% 以上の窒素添加では VN の析出は飽和傾向にある。

Fig. 6 は、窒素添加量とブロムエステル溶液による抽出残渣中の窒素量（窒化物中の窒素）との関係である。抽出窒素量は窒素添加量に比例しており、ほとんどの添加窒素が窒化物として析出していることがわかる。この結果は 0.25 wt% V 鋼, 0.15 wt% V 鋼に関して、微量 Nb 添加の有無によらずほぼ同じである。Fig. 5 の結果とあわせ、0.25 wt% V 鋼の窒素添加による析出

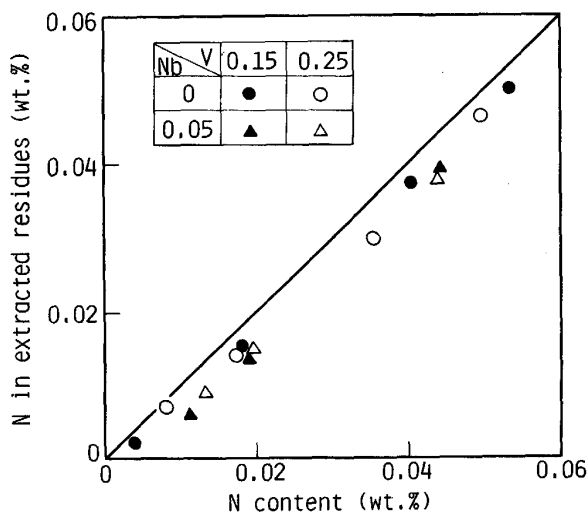
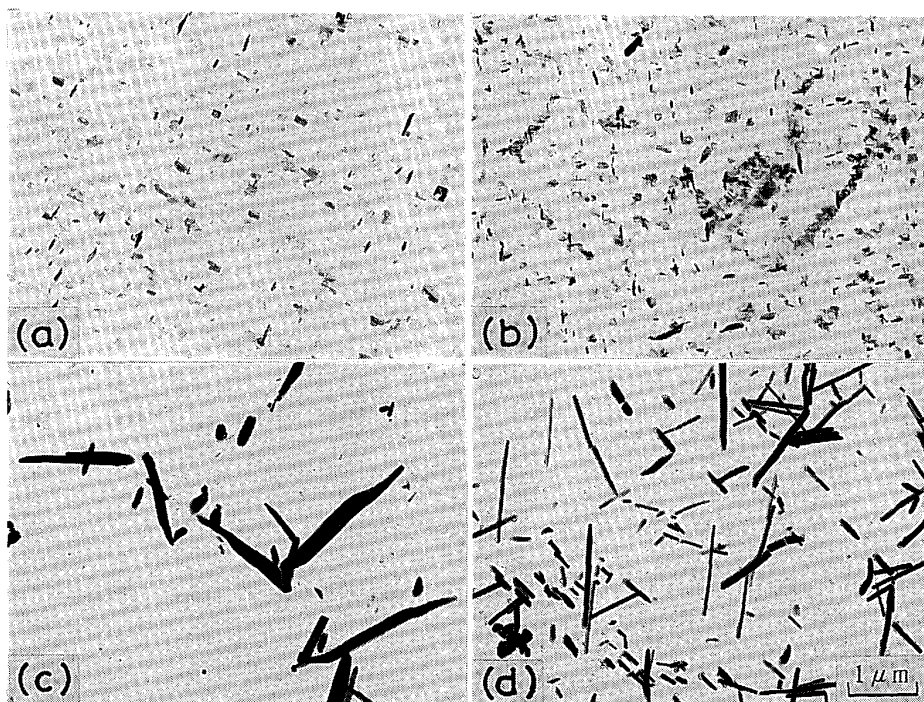


Fig. 6. Relationship between amount of nitrogen in extracted residues and nitrogen content of 0.1C-12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel (A) (1050°C × 1 hAC+800°C×1 hAC).

物の増加は、VN であると言える。一方、0.15 wt% V 鋼では、抽出 N 量に比べ、抽出 V 量が少ないことから、VN 以外の窒化物の析出が考えられる。

Photo. 2 は V と窒素を変化させた鋼の焼ならし・焼もどし後の δ-フェライト中の抽出レプリカ電顕組織である。0.25 wt% V 鋼には、微細な板状の VN が分散析出していることがわかった。一方、0.15 wt% V 鋼には、微細な板状 VN が少なく、代わりに粗大な棒状の Cr₂N が多数析出していることが判明した。これらの析出挙動は焼もどしマルテンサイト部でも同じであったが、M₂₃C₆ 主体で VN, Cr₂N の析出分布は少なかった。また、いずれの供試鋼でも、VN は 1050°C 焼ならし処理により完全固溶しており、Nb のように未固溶析出物として残存していないことを確認した。

以上の結果と Fig. 2, Fig. 3 のクリープ破断試験結果から、クリープ破断強度に及ぼす V および窒素の影響について以下のことが推察される。すなわち、0.25 wt% V 鋼では窒素添加により微細な VN が焼もどし処理中に分散析出し、クリープ破断強度を高め、しかも長時間側まで安定な強度を維持する。0.01 wt% N では、VN の析出量が少なく長時間側で組織の回復軟化とともに、クリープ破断強度が低下する。また、低 V 鋼と V 無添加鋼に窒素を添加した場合、粗大な Cr₂N が析出するが、クリープ破断強度には寄与しない。



(a) 0.25V-0.05Nb-0.01N (b) 0.25V-0.05Nb-0.05N
(c) 0.15V-0.05Nb-0.01N (d) 0.15V-0.05Nb-0.05N

Photo. 2. Transmission electron micrographs of extracted replicas.

一方、微量の 0.05 wt% Nb, V および窒素の複合添加では、VN の析出が十分であれば、Nb (C, N) の強化との相乗効果があらわれる。しかし高 Nb 鋼では、前述のように微細析出物の凝集粗大化とともに、窒素が Nb (C, N) として析出する（大半は粗大な未固溶析出物）ため、VN の析出量が減少すると考えられる。

3.4 12Cr 鋼中の VN 析出挙動

Photo. 3 に B 鋼の δ-フェライト中の薄膜透過電顕組織を示す。微細分散析出した板状の VN は、およそ 300Å の大きさで、母相に対して整合析出していることがわかった。本結果では、回折点 (011)_α と (020)_{VN} が平行関係にある。炭素鋼の (011)_α の面間隔 *d* は 2.03Å で、(020)_{VN} の *d* は 2.05Å と極めて近い。一般に NaCl 型析出物 MX と母相 α の間には、次の方位関係がある¹¹⁾。

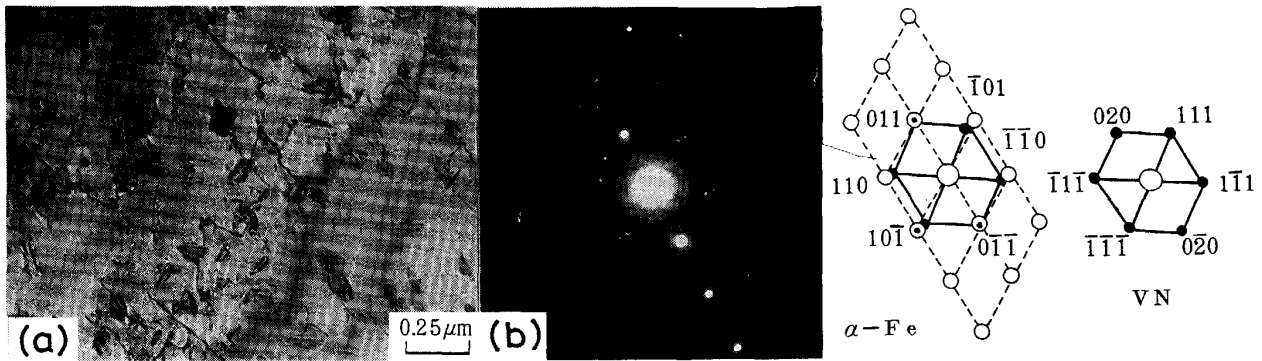
$$(100)_\alpha // (100)_{MX} [011]_\alpha // [010]_{MX}$$

$$[011]_\alpha // [001]_{MX}$$

ここで (100)[001]_α と (100)[011]_{MX} のミスフィットを ASTM カードの格子定数 (VN: 4.09Å, V₄C₃: 4.19Å, NbC: 4.47Å, α-Fe: 2.87Å) から計算すると、VN, V₄C₃ および NbC の順に 1%, 2% および 10%

となる。VN は他の MX 析出物に比べ、整合性が高いと言える。また、VN はミスフィットが小さいことから V₄C₃, NbC に比べ成長粗大化しにくいと考えられる。BALLINGER らは α-Fe 中の VN の成長速度が V₄C₃ の 1/50 と報告している¹²⁾。これらの事実から、長時間クリープ破断強度の安定性は、この VN の安定性によるものと推定される。

次に本供試鋼 (800°C 焼もどし) の抽出残渣分析結果 (Fig. 5, Fig. 6) を用い、V と窒素の固溶量を求め溶解度積 [wt% V][wt% N] を計算した。結果は V および微量 Nb (0.05 wt% 以下) 量によらず 2~5×10⁻⁴ であった。これは、FOUNTAIN らの求めた α-Fe 中の溶解度積の式¹³⁾ から計算した 800°C の値や小山らの炭素鋼の測定値¹⁴⁾ に比べ約 10 倍大きい。高 Cr 鋼では Cr 添加とともに窒素の固溶量が増加する。成田らは、1150°C における γ-Fe 中の VN 溶解積に及ぼす Cr の影響を調べ、12Cr 鋼ではおよそ 10 倍になることを報告している¹⁵⁾。したがって、本実験結果は、おおむね VN 溶解度積に従った析出であると考えられる。また、多量の Nb を添加した場合は、未固溶 Nb (C, N) が残存し VN の析出量は減少すると考えられる。



(a) TEM (b) Diffraction pattern

Photo. 3. Transmission electron micrographs in δ-ferrite of steel B (0.25V-0.05Nb-0.03N) tempered at 800°C for 1 h.

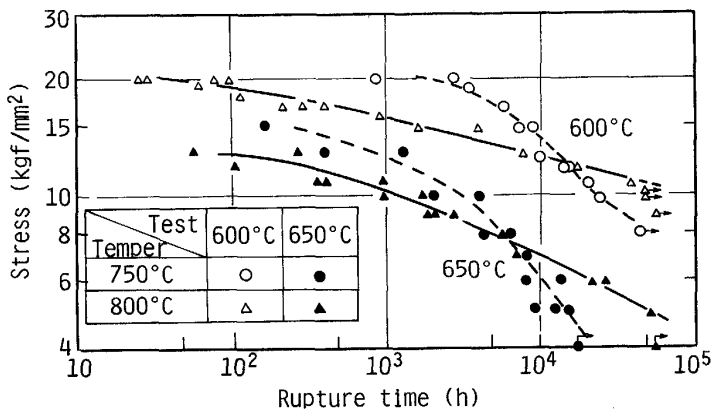


Fig. 7. Effect of tempering temperature on long-term creep rupture strength of steel D and steel E (0.25V-0.1Nb) tempered at 750°C and 800°C for 1 h.

実用上、高Crフェライト鋼では0.07 wt%N添加が上限で、それ以上の窒素添加は、溶解・铸込時に欠陥や介在物を多くしがちである。したがって、窒素添加によるVNの有効析出のためには、0.25~0.3 wt%V添加が適当と判断できる。

3.5 クリープ破断強度に及ぼす焼もどし処理の影響

高温長時間クリープ破断強度に対しては、成分とともに、焼もどし条件が重要である。従来の高Cr鋼では、750~780°C×1h空冷が標準的であるが、焼もどしが不十分な場合、著しい強度低下が起こることが判明した。

D鋼とE鋼の750°Cおよび800°C焼もどし材の長時間クリープ破断試験結果をFig. 7に示す。750°C焼もどし材は、600°Cの10⁴h以上、650°Cの5000h以上において急激な強度低下が認められた。一方、800°C焼もどし材は、短時間強度が低いものの安定で、いずれの温度も長時間強度が逆転した。このような低温焼もどし材の強度低下は、組織に密接に関連していると考えられる。

650°Cクリープ破断材の試験片ネジ部と平行部の硬さ変化をクリープ破断時間で整理してFig. 8に示す。

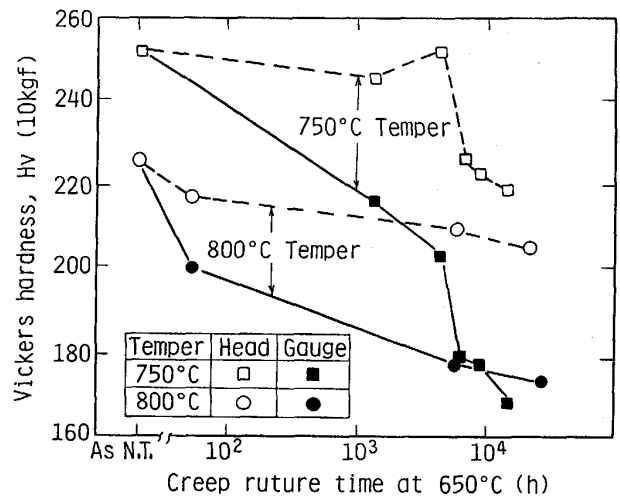
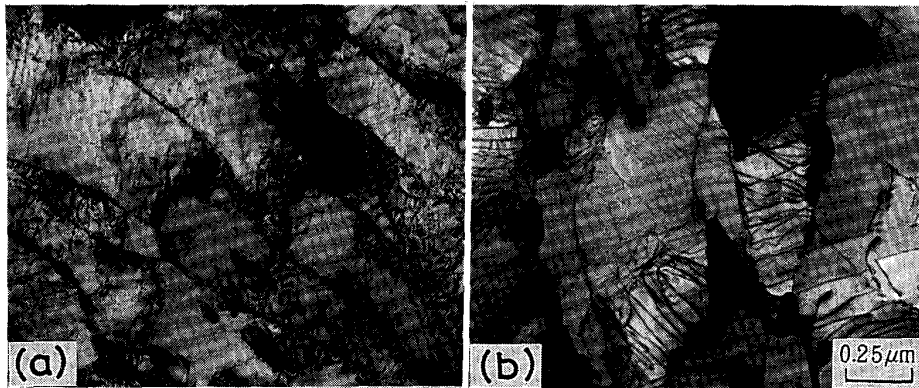
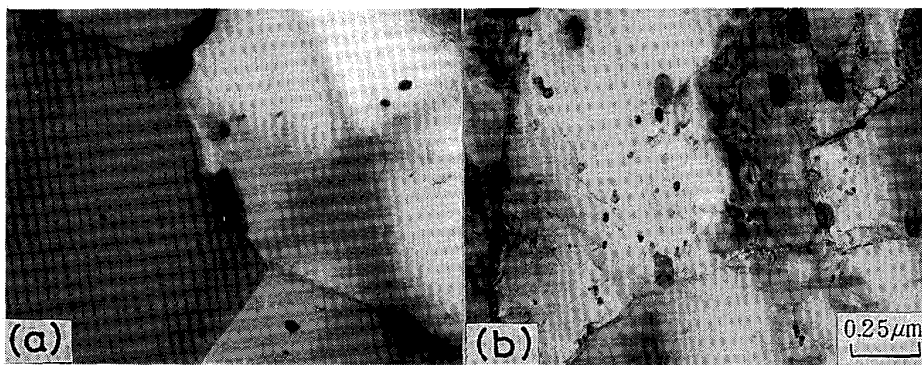


Fig. 8. Change in hardness of long-term creep ruptured specimens of steel E tempered at 750°C and 800°C for 1 h.



(a) 750°C temper (b) 800°C temper

Photo. 4. Transmission electron micrographs of steel E tempered at 750°C and 800°C for 1 h.



(a) 750°C temper, rupture for 6183 h (b) 800°C temper, rupture for 5946 h

Photo. 5. Transmission electron micrographs in tempered martensite region (polygonal ferrite) of long-term creep ruptured specimens of steel E. Creep rupture tests conducted at 650°C×8 kgf/mm².

750°C 焼もどし材は、長時間クリープ後の硬さの低下が著しい。この現象は応力無負荷のネジ部についても認められる。800°C 焼もどし材は、もともと硬さが低く、クリープ中の硬さの低下が小さい。

Photo. 4 に熱処理ままおよび Photo. 5 に破断時間のほぼ等しいクリープ破断後の焼もどしマルテンサイト中の薄膜電顕組織を示す。750°C 焼もどし材は転位密度が高いのに対し、800°C 焼もどし材は転位密度が低い。クリープ破断後の組織は、ともに転位の回復が認められる。しかし、750°C 焼もどし材ではマルテンサイト組織の等軸フェライト化が顕著であるのに対し、800°C 焼もどし材では、セル組織の段階であり、比較的回復が遅いことがわかった。また、マルテンサイト・ラス内に微細析出物として、VN および Nb (C, N) が存在し、転位を固着していることが確認された。これらの結果から、750°C 焼もどし材では、高い転位密度に起因した組織の急激な回復・軟化により強度低下したものと考えられる。また、800°C 焼もどし材では、組織が十分安定化され、急激な回復・軟化が抑制されたものと考えられる。

高 Cr 鋼の長時間クリープ強度の観点からは、微細分散析出強化とともに、焼もどしマルテンサイトの回復・軟化の抑制が重要である。高温で十分安定な組織とするためには、800°C 以上の高温焼もどしが有効である¹⁾²⁾。

4. 結 言

ボイラ用 12Cr 鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼす V, Nb および窒素と焼もどし処理の影響を組織と関連づけて調査した結果、以下の成果が得られた。

1) 0.25 wt% V を添加した鋼では、窒素添加量に比例してバナジウム窒化物 VN が析出し、クリープ破断強度が向上する。微細分散析出した VN は母相との整合性が高く安定で、長時間クリープ強度に対する寄与が大きい。

2) Nb を微量添加 (0.1 wt% Nb 以下) した場合、VN 分散析出強化との相乗効果でクリープ破断強度が向上する。しかし、Nb を多量に添加すると Nb (C, N) と VN が重畳析出するとともに、焼ならし時の未固溶 Nb

(C, N) が増加して強度に有効な VN の析出量が減ると考えられる。

3) 0.01 wt% N では、VN の析出量が少なく長時間強度が低下する。また、0.15 wt% V を添加した鋼では VN に加え、粗大な棒状 Cr₂N が析出するが強度には寄与しない。800°C 焼もどし材の VN の溶解度積は、 $[\text{wt}\% \text{V}] \times [\text{wt}\% \text{N}] = 2 \sim 5 \times 10^{-4}$ である。

4) 750°C 焼もどしは、転位密度が高く、600 および 650°C クリープの長時間側で著しい焼もどしマルテンサイトの回復・軟化により強度が低下する。800°C の高温焼もどしは組織を安定にし、クリープ中の急激な組織変化が抑制される結果、長時間安定な強度を示すと考えられる。

文 献

- 1) K. YOSHIKAWA, A. ISEDA, H. TERANISHI, F. MAYUYAMA, T. DAIKOKU and H. HANEDA: *High Temperature Alloys, Their Exploitable Potential*, Elsevier Applied Science (1985), p. 247
- 2) 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 吉川州彦, 増山不二光, 大黒 貴, 羽田寿夫: 火力原子力発電, **39** (1988), p. 897
- 3) F. MASUYAMA, H. HANEDA, K. YOSHIKAWA and A. ISEDA: *Int. Conf. on Advances in Met. Tech.*, Chicago (1987 年 9 月)
- 4) A. HEDE and B. ARONSON: *J. Iron Steel Inst.* (1969 年 9 月), p. 1241
- 5) 藤田利夫, 山田武海, 高橋紀夫: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1506
- 6) 高橋紀夫, 藤田利夫: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2604
- 7) J. KOUTSKY: *J. Iron Steel Inst.*, **53** (1967), p. 763
- 8) D. J. GOOCH: *Met. Sci.*, **16** (1982), p. 79
- 9) 荒木 透, 難波明彦, 青木孝夫, 金尾正雄: 鋼中微量元素としての V の影響に関する研究, 鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会報告書 (1970)
- 10) E. E. LAUFER and D. M. FEGREDO: *Canadian Metall. Quarterly*, **22** (1983), p. 193
- 11) たとえば谷野 満, 西田卓彦: 日本金属学会誌, **29** (1965), p. 794
- 12) N. K. BALLINGER and R. W. K. HONEYCOMBE: *Met. Sci.*, **14** (1980), p. 121
- 13) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc., AIME*, **212** (1958), p. 739
- 14) 小山伸二, 石井照朗, 成田貴一: 日本金属学会誌, **37** (1973), p. 191
- 15) 成田貴一, 小山伸二, 石井輝男: 鋼中微量元素としての V の影響に関する研究, 鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会報告書 (1970)