

論文

UDC 669.15-194.53 : 669.14.018.44 : 669.14-157.8-175.2 : 546.
221 : 620.192.45 : 546.221 : 546.41'221 : 621.746.01

噴射分散法による CaS 分散鋼に関する研究*

長谷川 正義**・竹下一彦**

福味純一***・佐々浩司***

Study on CaS-Dispersed Steel Produced by Spray-Dispersion Method

Masayoshi HASEGAWA, Kazuhiko TAKESHITA,
Junichi FUKUMI, and Koji SASSA

Synopsis: An investigation has been made to make clear the condition for making a fine and homogeneous distribution of sulfide particles in steel which was made by Spray-Dispersion Method. Tensile properties of these steels have also been studied.

The results obtained are summarised as follows;

- 1) A homogenous distribution of fine sulfide particles is made by the addition of Zr or Ce (named distribution controlling element) in steel which has large standard free energies of sulfides formation ($-\Delta G^\circ$).
- 2) Mean particle diameter decreases with an increase of Zr or Ce content in steel and fine sulfide particles of less than 800 Å are dispersed in 0.5 at pct zirconium-steel or 0.5 at pct rare earth-steel.
- 3) Tensile strength and 0.2% proof stress of steel increase with the volume fraction of fine dispersed particles of less than 800 Å.
- 4) CaS-dispersed steels show larger work-hardening properties and elongation in tensile test than those of oxide-dispersed ones.

1. 緒言

従来より、著者らは噴射分散法による分散強化鋼の製造について検討を行なつてきた。この噴射分散法では分散粒子と溶鋼との“ねれ性”が微細分散に大きく関与し分散質を酸化物とした場合、溶鋼中に分散制御元素として酸化物生成傾向の大きい Ti, Nb などの元素を添加したときに酸化物-溶鋼間の“ねれ性”が改善され、700 Å 程度までの微細分散粒子が得られた¹⁾。

さらに噴射分散法により作製した微細酸化物分散鋼の機械的性質を調べた結果、分散粒子の体積率の増加にしたがつて引張強さ、0.2% 耐力は増加し、たとえば ZrO_2 粒子の体積率が 1.2% のとき引張強さ、0.2% 耐力とも約 10 kg/mm² 程度増加しており、このことより噴射分散法による酸化物分散強化鋼の製造が可能であることは、すでに判明している²⁾³⁾。また、著者らは噴射分散法をステンレス鋼に適用して酸化物分散ステンレス鋼を製

造し、その機械的性質について検討した結果、分散粒子の体積率の増加にしたがつて、常温、高温引張強さとともに上昇し、さらに 700°C での 1000 h クリープ破断試験の結果、2.12% ZrO_2 分散 18Cr-8Ni 鋼が 19-9DL, TIMKEN らの耐熱鋼に匹敵するクリープ強度を示し、分散強化材料の本来の目的である耐熱材料の製造に噴射分散法が適用できることが明らかとなつた⁴⁾。

そこで本報では、酸化物以外の分散質として溶鋼との“ねれ性”が酸化物よりもよく、より微細粒子の均一分散に有利に働くと考えられる硫化物⁵⁾を分散質として選び、さらに溶鋼中に硫化物生成傾向の大きい Nb, Ti, Zr, R.E. ($Ce > 50\%$)⁶⁾を分散制御元素として添加し、噴射分散法により硫化物を鋼中に噴射添加したときの分散状態について検討した。なお本実験では硫化物として CaS 粉末を選択した。

さらに得られた CaS 分散鋼の常温引張試験を行なうことにより、強化材料としての可能性について検討する

* 昭和 52 年 4 月、10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 52 年 9 月 26 日受付 (Received Sept. 26, 1977)

** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

*** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, 4-170 Nishiōkubo Shinjuku Tokyo 160)

ことを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の溶製

小型高周波炉を用いて大気中で炭素鋼 (0.25% C) を溶解し、2 kg の鋼塊を溶製した。なお全試料とも Al, Si による脱酸処理を行ない、分散制御元素として硫化物-溶鋼界面の“ぬれ性”の改善が予想される硫化物生成傾向の大きい R.E., Zr, Ti, Nb を 0~2.0 at% の範囲で添加した。CaS 粉末は金型に鋳込まれる途中の溶鋼流に加圧 Ar ガスを用いて噴射添加した。なお CaS 粉末の初期粒径は約 1 μ であり、粉末の噴射にはプラズマ溶射用給粉器を使用した。また分散状態を調べるために試

料の溶製においては噴射条件は一定とした。

分散粒子の体積率を変化させるため種々噴射条件を変化させて 2 kg の鋼塊を製造し、1000°C で 5 h の均質化焼なまし後、熱間鍛伸（鍛伸比：15）を行ない所定の熱処理 (920°C × 40 min 焼ならし) を施して引張試験片を作製した。なおここに用いた試料の化学組成、分散

Table 1. Chemical composition of specimen and mean diameter and volume fraction of dispersed sulfide particles.

Zr content (at%)	Mean diameter (Å)	Volume fraction (%)	Planar interparticle spacing (μ)
1.0	720~770	0~0.78	>0.59

C : 0.24, Si : 0.23, Mn : 0.46, P : 0.012, S : 0.017 (%)

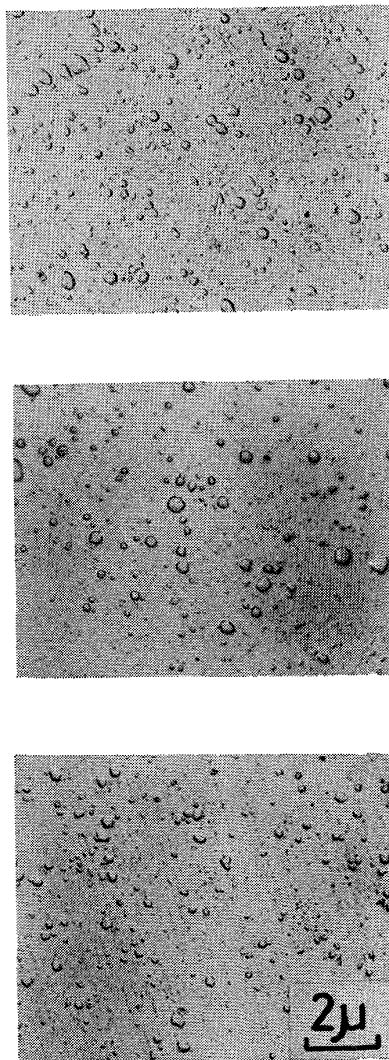
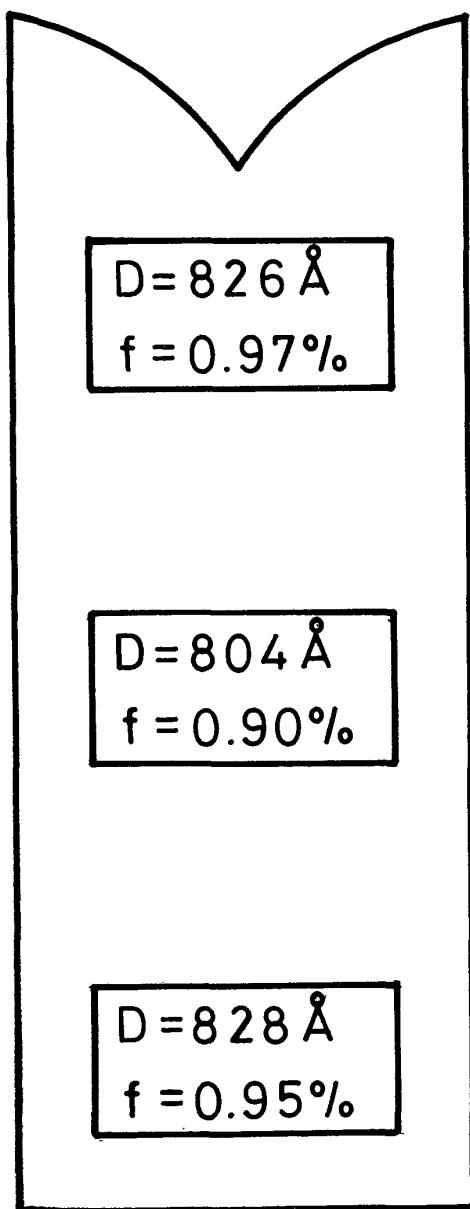


Photo. 1. Homogeneity of dispersed sulfide particles in 1.0 at% Zr steel ingot.

状態を Table 1 に示す。

2.2 試験方法

熱間鍛伸を行なつた試料以外は、すべて鉄込み状態のままで分散粒子の分散状態を検討した。分散粒子の観察方法は、カーボン2段レプリカ法による電子顕微鏡観察(0.5% ブロムアルコールで腐食)により行なつた。なお、分散状態の評価には、分散粒子の平均粒子径 [\bar{D}]、単位体積中の粒子数 [N_V]、および平均粒子間距離 [λ] を用いた。

引張試験は板厚 2 mm、平行部幅 8 mm、標点間距離 15 mm の板状試験片を用い、クロスヘッド速度 1.0 mm/min にてインストロン型試験機で行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 分散粒子の均一性

酸化物(比重 Al_2O_3 : 4.0, ZrO_2 : 5.5)を分散質とした場合、分散粒子の微細化、および金型の使用による大きい凝固速度により均一分散粒子が得られているが、本実験で用いた分散質である CaS 粉末は、酸化物の比重に比べて 2.2 と小さく不均一分散を生じる可能性があるので、あらかじめ分散粒子の均一性について検討する必要がある。

分散制御元素として 1.0 at% Zr を含有した溶鋼流に CaS 粉末を噴射添加し、2 kg の鋼塊を溶製し分散粒子の均一性を調べた。なお CaS 粉末の噴射量は 3.2 g/s で行ない分散粒子の均一性は鋼塊の上部、中部、下部における平均粒子径 [\bar{D}]、体積率 [f] を用いて評価した。その結果を Photo. 1 に示す。

Photo. 1 に示したように各部とも分散粒子の平均粒子径は 800~830 Å 程度、体積率も 0.90~0.97% の範囲であり、分散粒子はほぼ均一に分散している。その理由として、本実験では酸化物の場合と同様にインゴットケ

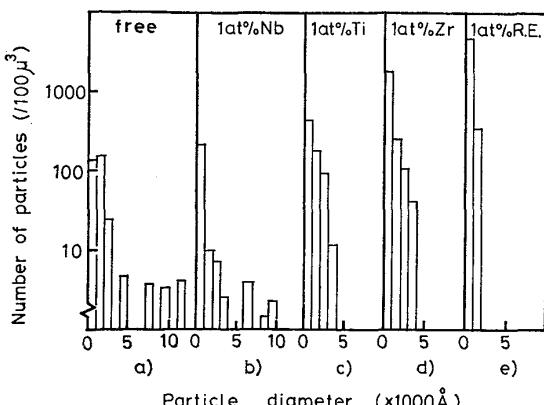


Fig. 1. Effects of the elements in steel on the distribution of sulfide particles.

ースとして金型を使用しており、また鋼塊の溶製量も 2 kg と少ないため、溶鋼の凝固速度が、大きいことがあげられる。さらに分散粒子が微細化しているため(粒子の微細化については 3.2 節以下で述べる)粒子径が小さく、そのため分散粒子の浮上分離速度が小さくなることも一因と考えられる。

3.2 分散におよぼす分散制御元素の影響

酸化物を分散質とした場合、噴射分散法では溶鋼中に酸化物生成傾向の大きい Ti, Nb などの元素を分散制御元素として添加したとき、平均粒子径が 800 Å 程度の微細な分散粒子が得られた。そこで本節では CaS 粉末を噴射添加したときの分散状態におよぼす各分散制御元素の影響について調べた。

Photo. 2, Fig. 1 に各分散制御元素を含有する鋼中における分散状態を示す。分散制御元素を添加しない場合、Photo. 2(a), Fig. 1(a) に示したように分散粒子の分布範囲は 1 μ 以上におよぶ粗大な分散粒子が分散していることが判明した。また 1.0 at%Nb 添加においても Photo. 2(b), Fig. 1(b) より明らかなように分散粒子は微細化しておらず、1 μ 程度の粗大な粒子が微細化せずに分散している(平均粒子径: 1200 Å)。一方、Fig. 2 に分散質として酸化物(ZrO_2)を分散させたときの Nb の分散制御元素としての効果を示したが¹⁾、これによると分散粒子の分布範囲は 5000 Å 以下となり、平均粒子径も、800 Å にまで低下している。したがって分散制御元素としての Nb は、分散質が酸化物の場合有効であったが、硫化物では効果が小さいことが判明した。

つぎに Nb よりも硫化物生成傾向の大きい Ti を添加した場合、Photo. 2(c), Fig. 1(c) 示したように分

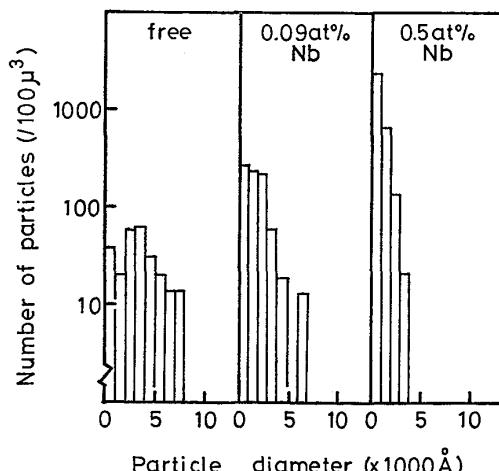


Fig. 2. Effect of niobium on the distribution of ZrO_2 particles in steel.

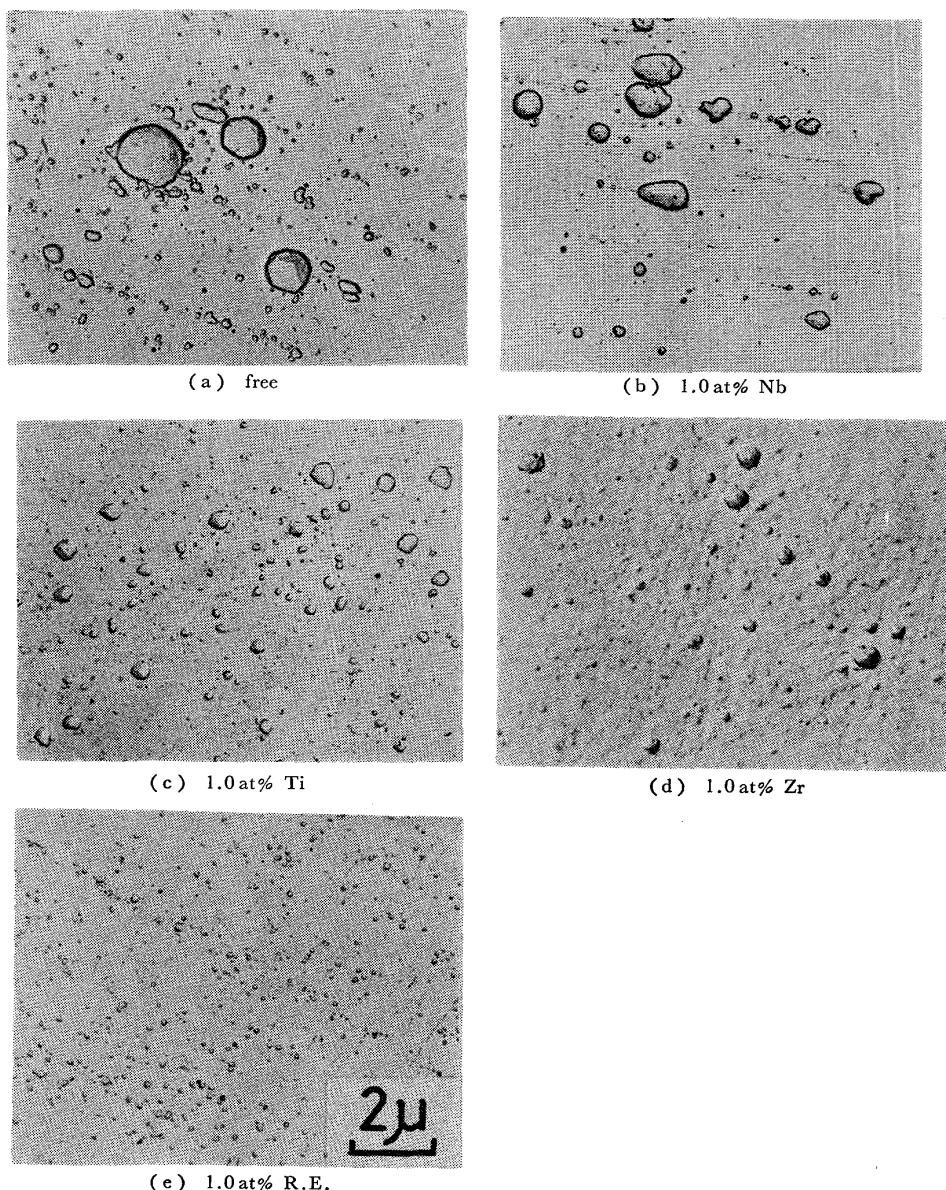


Photo. 2. Effect of controlling element on the distribution of sulfide particles in steel.

散粒子は微細化し、粒子の分布範囲は 4000 \AA 以下となることが判明した。さらに Ti よりも硫化物生成傾向の大きい Zr, R.E. を添加した結果、Photo. 2 (d), (e), Fig. 1 (d), (e) に示したように分散粒子の微細化は一そう進行し、1.0 at% R.E. において分散粒子の分布範囲は 2000 \AA 以下となり、同時に 1000 \AA 以下の微細な粒子が極度に増加した。以上のことより分散質が硫化物の場合、分散制御元素として硫化物生成傾向の大きい元素ほど有効であることがわかる。

そこで粒子の分散状態を表わすパラメータである平均粒子径 [\bar{D}]、体積率 [f]、平均粒子間距離 [λ] を、Fig. 1 の粒子分布より算出し、各分散制御元素の硫化物生成標準自由エネルギー⁷⁾⁸⁾⁹⁾との関係を求め Fig. 3

に示した。なお R.E. の硫化物生成標準自由エネルギーの値は Ce の値を用いた。Fig. 3 より明らかなように硫化物標準自由エネルギー ($-\Delta G^\circ$) の絶対値が大きい元素を添加した鋼ほど分散粒子の平均粒子径は減少し(体積率、平均粒子間距離については 3・3 節で述べる)。R.E. 添加で 560 \AA にまで減少することが判明した。

すでに報告したように外部から強制的に酸化物を溶鋼中に噴射分散させる場合、溶鋼中に酸化物生成傾向の大きい元素を添加しておくと、酸化物-溶鋼間の界面張力、接触角を小さくし、分散粒子の微細化を促進する¹⁾。本実験結果もこれと一致するものであるが、酸化物(CeO_2)の場合にもつとも微細化したときの平均粒子径が 700 \AA

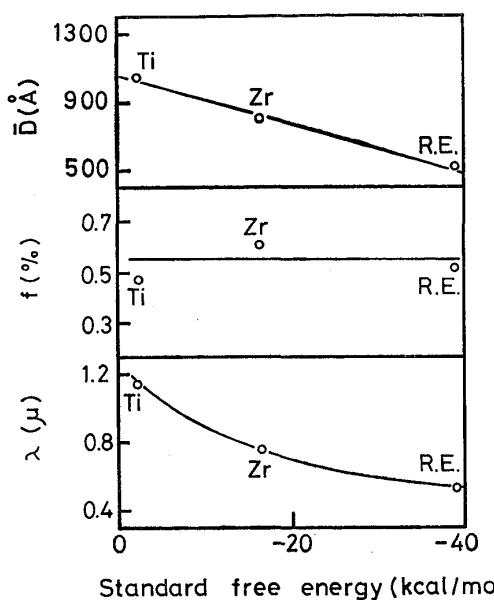


Fig. 3. Relations between mean diameter, (\bar{D}), volume fraction, (f), interparticle spacing, (λ) and standard free energy of sulfide formation (at 1500°C) of the element in steel.

であるのに対して、 CaS の場合は 1.0 at% R.E. 添加で 560 \AA にまで低下している。これは酸化物よりも硫化物の方が溶鋼との“ぬれ性”がよいことに起因しているものと考えられる。

3.3 分散におよぼす分散制御元素量の影響

前節では、分散制御元素の種類により分散粒子の分散状態が異なることを示した。このことは、分散制御元素の種類により溶鋼-分散質間の界面張力の低下に差が生じたためと考えられる。そしてこの界面張力の低下には分散制御元素の溶鋼-分散質界面への吸着、および界面における分散制御元素と分散質との置換反応 ($\text{CaS} + \text{Zr} \rightarrow \text{ZrS} + \text{Ca}$) が大きく関与すると考えられ、分散制御元素量によつても粒子の分散状態は影響を受けることが予想される。酸化物の場合も Nb 量の影響を受け、Nb 量の増加とともに平均粒子径は減少し、0.5 at% Nb において微細化が飽和することが判明している。そこで本節では、各分散制御元素の量を 0~2.0 at% まで変化させたときの粒子の分散状態について検討した。

Zr 量の増加による分散状態の変化を Fig. 4 (a)~(d), Photo. 3 (a)~(d) に示す。なお、Zr 量が 0 および 1.0 at% のときの分散状態は Fig. 1 (a), (d) および Photo. 2 (a), (d) に示してある。その結果、Zr 量が 0.1 at% では分散粒子の分布範囲は 0.9μ 以下となり、0.3 at% までに急激に微細化が進行し、分散粒子の分布範囲は 5000 \AA 以下となつた。そして 0.5 at%

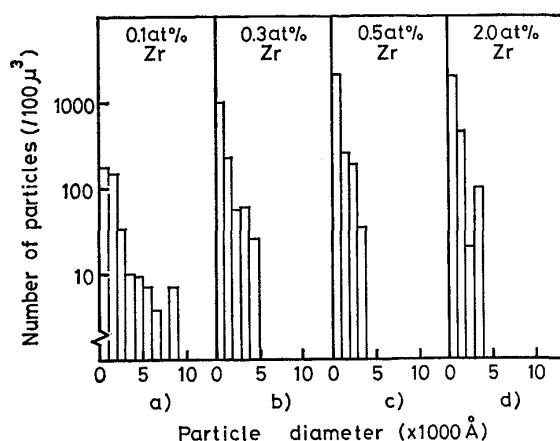


Fig. 4. Change in the distribution of sulfide particles with zirconium content in steel.

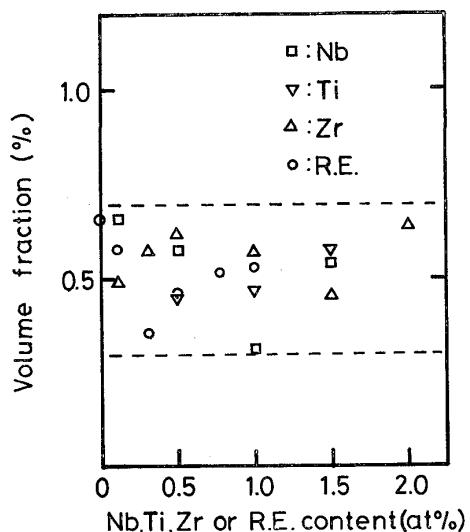


Fig. 5. Relations between volume fraction of sulfide particles and niobium, titanium, zirconium or rare earth contents in steel.

で微細化は飽和に達し、1.0, 1.5 at% と Zr 量を増しても微細化は進行しないことが判明した。なお他の分散制御元素を添加したときの粒子分布は省略したが、Nb 以外の分散制御元素も Zr とほぼ同様の傾向を示した。

つぎにこれらの粒子分布より分散粒子の体積率 [f]、平均粒子径 [\bar{D}]、平均粒子間距離 [λ] を算出し、各分散制御元素量との関係を求めた。その結果を Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に示す。

分散粒子の体積率 [f] と分散制御元素量との関係を Fig. 5 に示したが、分散制御元素の種類、量による変化は認められない。したがつて分散粒子の体積率を上昇させるには、噴射条件を変えて行なう必要があると考えられる。

Fig. 6 に分散粒子の平均粒子径 [\bar{D}] と分散制御元素

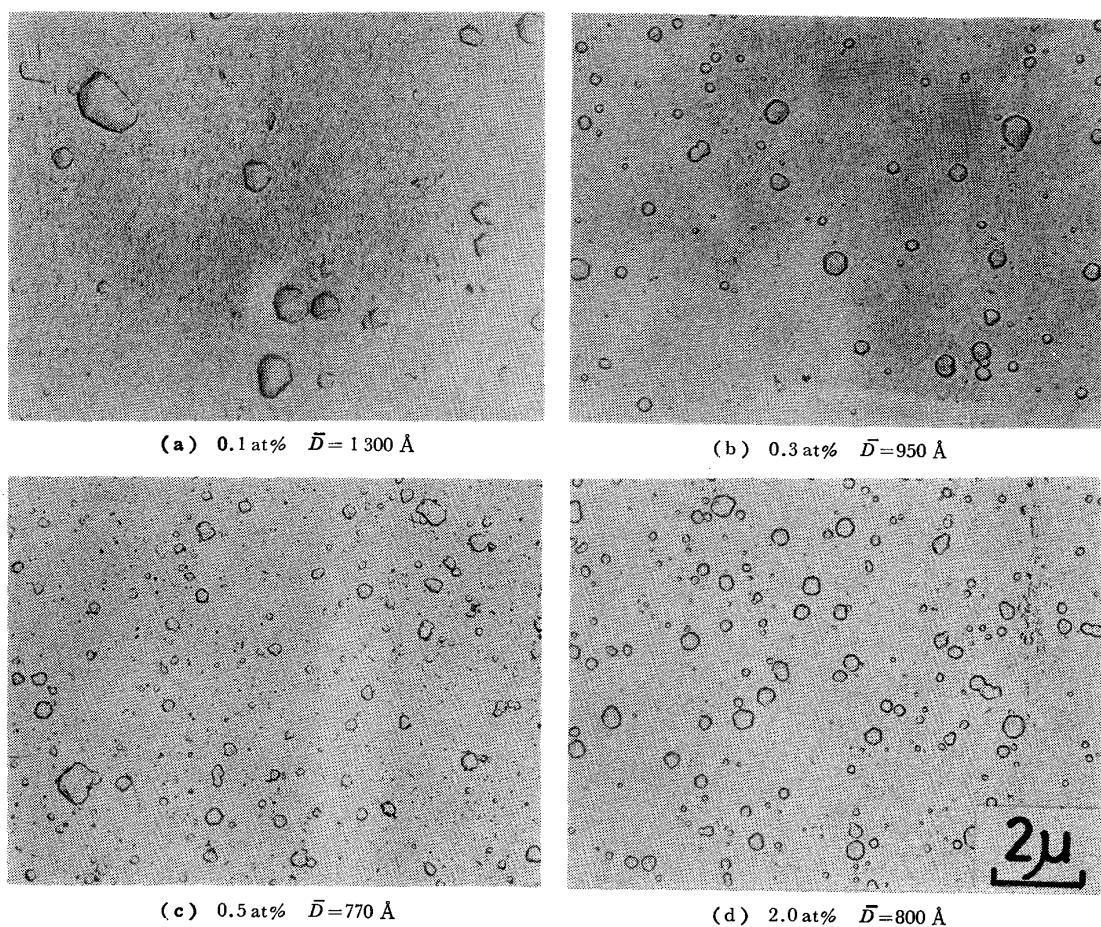


Photo. 3. Change in the distribution of sulfide particles with zirconium content in steel.
(\bar{D} : mean diameter)

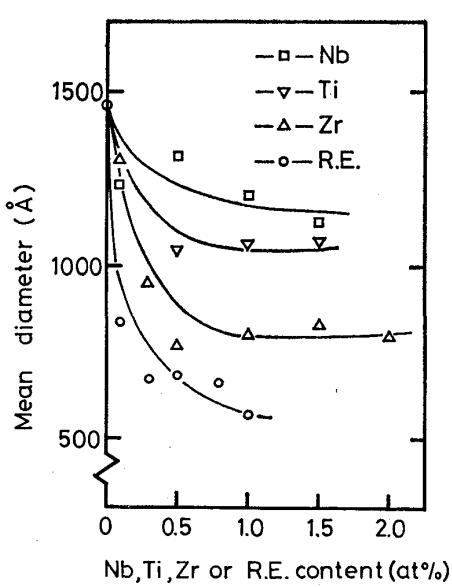


Fig. 6. Relations between mean diameter of sulfide particles and niobium, titanium, zirconium or rare earth contents in steel.

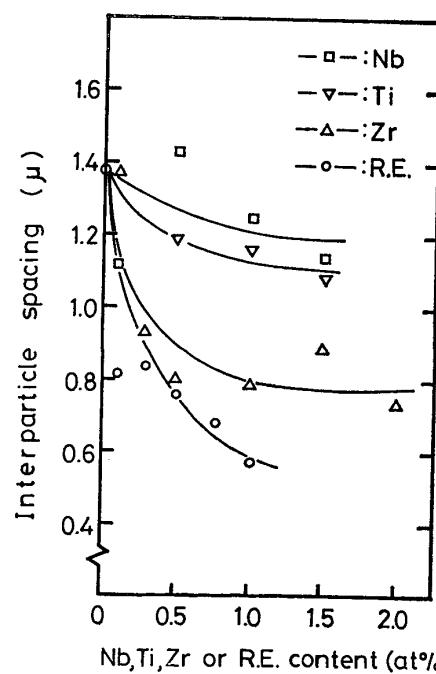


Fig. 7. Relations between interparticle spacing of sulfide particles and niobium, titanium, zirconium or rare earth contents in steel.

との関係を示す。前節で記したとおり、鋼中分散粒子の平均粒子径は減少している。いずれの場合もほぼ 0.5 at % の分散制御元素量で微細化が飽和する傾向を示し、そのときの分散粒子の平均粒子径は、Nb 添加で 1200~1300 Å, Ti 添加で 1050 Å, Zr 添加で 800 Å, R. E. 添加で 560 Å となつておる。硫化物生成傾向の大きい元素を分散制御元素として用いたときほど、少量の添加量で急激に微細化が進行することが判明した。

さらに Fig. 7 に分散粒子の平均粒子間距離 [λ] と分散制御元素量との関係について示したが、体積率が一定であるため平均粒子径の場合と同様の傾向が得られた。すなわち分散制御元素として硫化物生成傾向の大きい元素を添加した鋼ほど、平均粒子間距離は減少し、1.0 at% R.E. 添加で平均粒子間距離が 0.6 μ 以下にまで減少することが判明した。

従来の酸化物を分散質とした場合の実験結果から考えて、本実験で得られた分散粒子の平均粒子径、平均粒子間距離の低下の度合は、ZrO₂ の場合よりそれぞれ 200 Å, 0.2 μ 程度小さくなつており、このことは硫化物の“ぬれ性”的よいことに起因していると考えられる。

3.4 分散粒子の体積率におよぼす粉末の噴射量の影響

前節において、分散制御元素の種類および量による体積率の変化は少なく、体積率は噴射条件により影響をうけることが予想された。この噴射条件としては噴射圧、噴射位置、噴射ノズルの数および形状などが考えられるが、本節では粉末噴射量の制御が容易である噴射ノズル数の変化を噴射条件として選び、分散粒子の体積率におよぼす噴射量の影響を検討した。なお、その他の噴射条件、溶鋼の鑄込み速度は一定で行なつたので、溶鋼流の単位体積中に添加される粉末量は、粉末の噴射量と比例している。

結果を Photo. 4 に示す。分散制御元素として 0.5 at % Zr を添加した溶鋼において、CaS 粉末を 1.6 g/s から 3.2 g/s と 2 倍にして噴射すると、分散粒子の体積率は 0.57% から 0.67% とわずかに上昇する傾向を示すが、分散粒子の平均粒子径は 770 Å から 1000 Å 以上となり粗大化している。一方分散制御元素量を 1.0 at % とし、CaS 粉末を 3.2 g/s で噴射させると Photo. 4 (c) に示したように平均粒子径は 800 Å とほとんど変化せず、体積率が 0.9% とほぼ 2 倍に増加することが判明した。このことは、粉末の噴射量を増し、かつ適量の分散制御元素を選ぶことにより、微細分散状態のまま体積率が上昇することを示している。しかし同一条件での酸化物の実験では、体積率は 2% 近くまで増加しており、硫化物の場合、体積率は増加しにくいこと

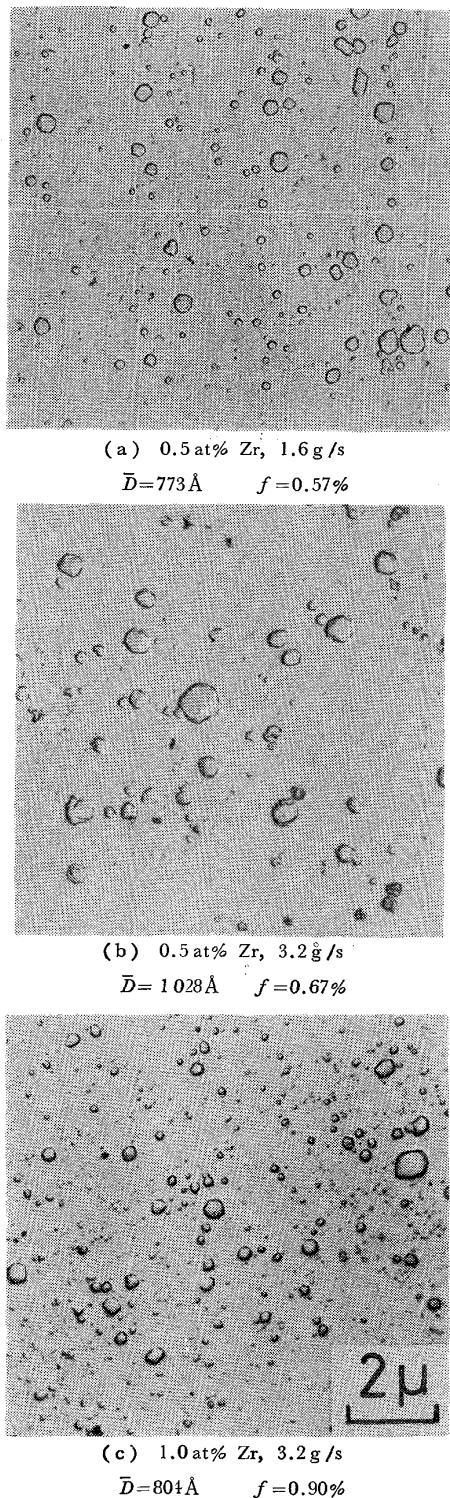


Photo. 4. Effect of the quantity (g/s) of sprayed CaS powder on volume fraction, f , and mean diameter, \bar{D} , of sulfide particles in 0.5 or 1.0 at% Zr steel.

がわかる。これは分散粒子の比重の差によるものと考えられる。また著者らが行なつた酸化物についての実験¹⁰⁾でも体積率におよぼす分散質の比重の影響が認められており、比重の大きい ThO₂ (比重: 10.0) を噴射分散法

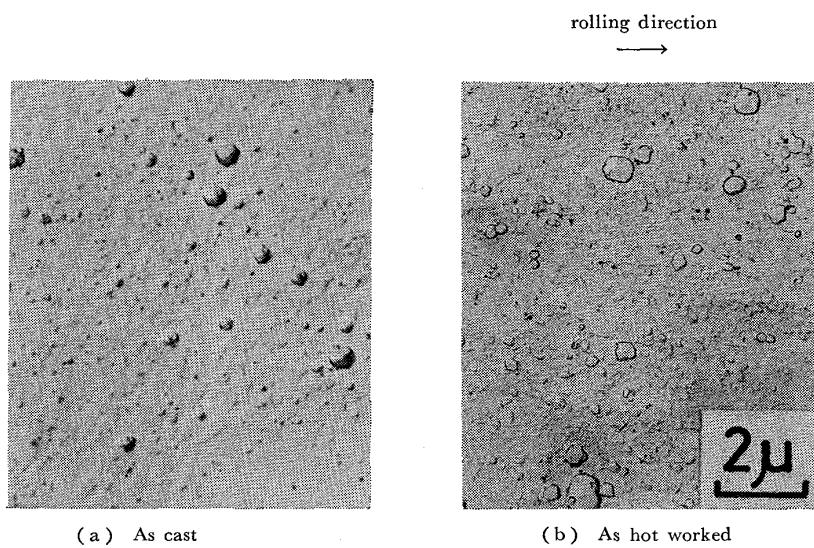


Photo. 5. Effect of hot working on sulfide particle morphology in 1.0 at% Zr steel.

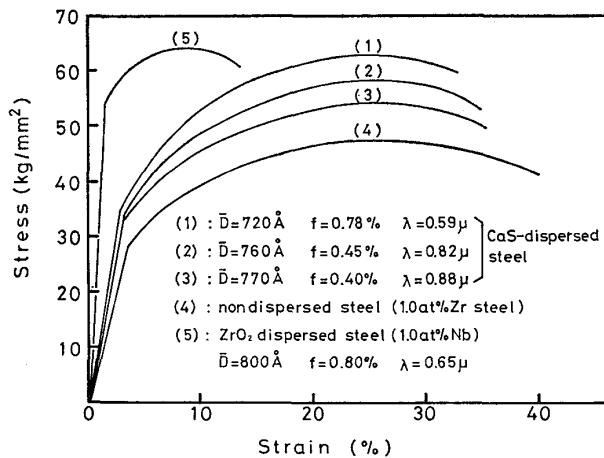


Fig. 8. Effects of dispersed particles on stress-strain curves of steels.

\bar{D} : mean diameter, f : volume fraction,
 λ : mean interparticle spacing

により添加すると、体積率が 5 % 以上にまで増加している。

3.5 CaS 分散鋼の引張性質

前節までにおいて、噴射分散法により CaS 粉末を溶鋼中に噴射添加した結果、分散制御元素として Zr, R.E. を添加したとき、平均粒子径が 800 Å、平均粒子間距離 0.8 μ 以下の均一分散粒子が得られた。これらの値は従来の酸化物分散鋼の結果からみて、鋼の機械的性質向上させるに十分な値であると考えられる。

そこで本節では 1.0 at% Zr を分散制御元素とし、噴射分散法により作製した CaS 分散鋼の常温引張性質について検討した。体積率を変えるため噴射量を変化させ

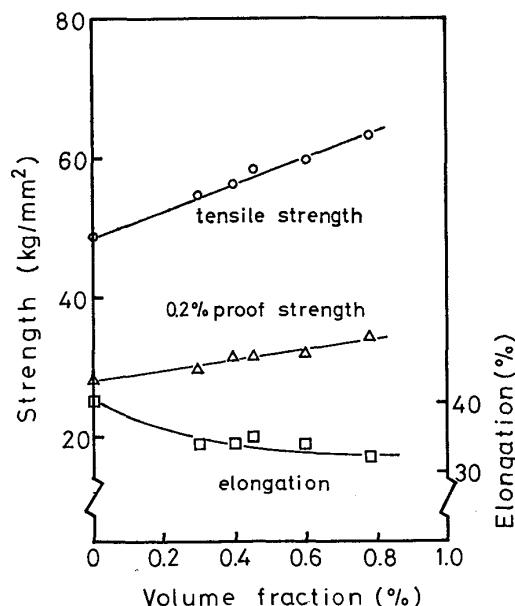


Fig. 9. Effect of volume fraction of sulfide particles on tensile properties of steels.

た ($\leq 3.2 \text{ g/s}$)。この範囲の噴射条件で 1.0 at% Zr の分散制御元素を用いた場合、3・2、3・3 節より平均粒子径はほぼ一定値を示すことが予測でき、本実験では、750 Å 前後の値を示した。

介在物としての硫化物は一般に熱間加工により伸展し鋼の機械的性質に異方性を生じさせることが問題となつていて¹¹⁾。そこでまず本試料における硫化物の熱間加工による形態の変化について調べた結果、Photo. 5 に示したとおり、熱間加工による形態の変化はみられなかつ

た。

Fig. 8 に体積率を変化させた鋼の代表的な応力-ひずみ曲線を示す。図より明らかなように体積率の増加に従つて、引張強さ、および0.2%耐力はともに増加している。Fig. 9 に体積率と引張強さ、0.2%耐力、および伸びとの関係を示したが、0.78vol%CaS分散鋼の引張強さは 63.2 kg/mm^2 となり、非分散鋼の 48.0 kg/mm^2 に比べて 15.2 kg/mm^2 増加している。また0.2%耐力も 28.0 kg/mm^2 から 33.7 kg/mm^2 と 5.7 kg/mm^2 増加している。引張性質について ZrO_2 分散鋼と、比較すると体積率の増加とともに耐力の増加はほ

とんど差異は認められないが、引張強さの増加は ZrO_2 分散鋼の場合よりも著しかつた。これは CaS 分散鋼の場合、加工硬化が大きいことに起因している。また伸びは体積率の増加に従つて若干低下する傾向にあるが、その低下の割合は小さく、いずれも 30% 以上の高い値を示している。Fig. 10 に CaS 分散鋼の伸びと引張強さの関係を示し、あわせて高張力鋼¹²⁾との比較検討を行なつた。図より明らかなように強度の増加に対する伸びの低下は認められるが、CaS 分散鋼の伸びの低下する割合は高張力鋼の強度の増加に対する伸びの低下する割合とほぼ同程度くなっている。

Photo. 6 に同程度の分散状態の ZrO_2 分散鋼と CaS 分散鋼の引張り破面を示す。いずれもディンプル破面を示しているが、CaS 分散鋼の方がディンプルの径が大きく、ディンプル密度は ZrO_2 分散鋼の約 1/2 以下と小

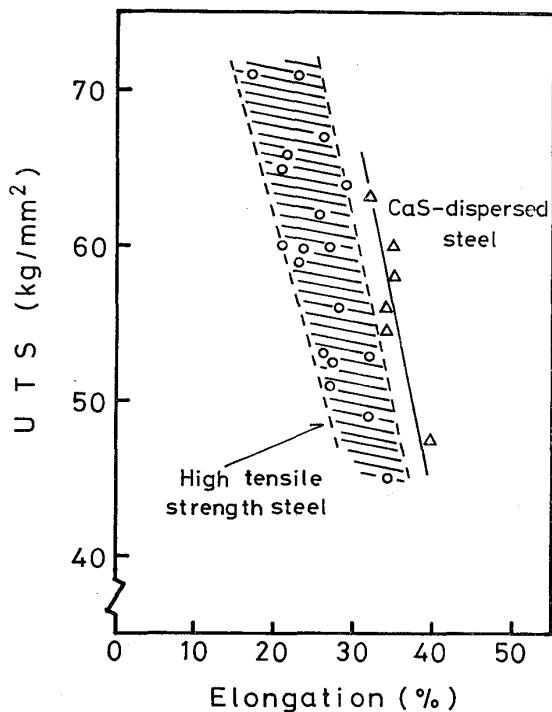


Fig. 10. Relations between UTS and elongation of sulfide dispersed steels and ordinary high tensile strength steels.

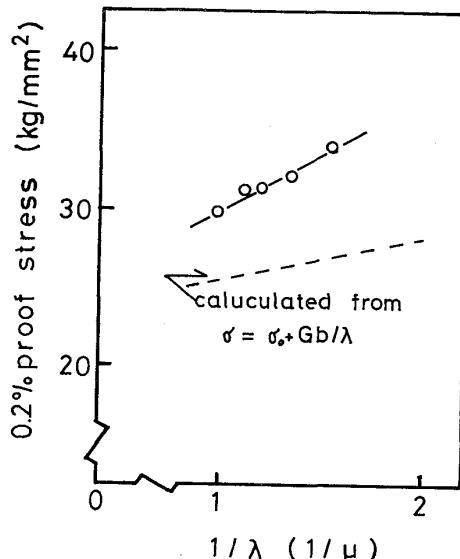
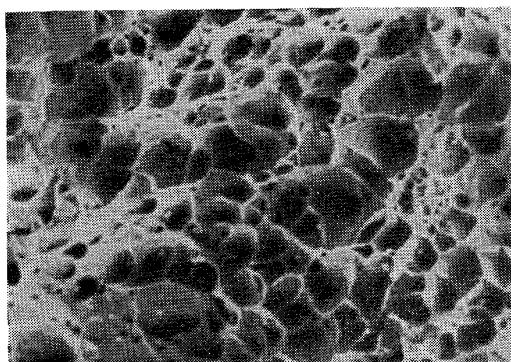
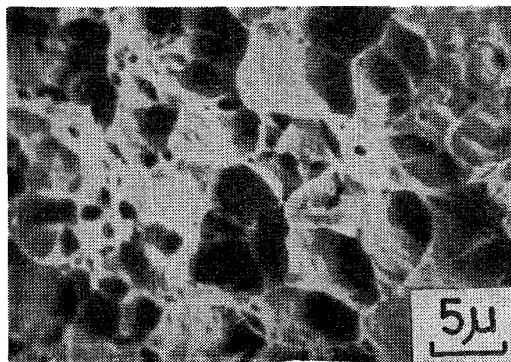


Fig. 11. Relation between planar interparticle spacing, λ (μ), of sulfide particles and 0.2% proof stress of steel.



a) ZrO_2 -dispersed steel

$$\bar{D} = 800 \text{ Å}, f = 0.80\%$$



b) CaS-dispersed steel

$$\bar{D} = 720 \text{ Å}, f = 0.78\%$$

Photo. 6. Fractographs of ZrO_2 -dispersed steel and CaS-dispersed steels.

さい。このことよりディンプル形成に関する CaS が ZrO_2 より少ないことがわかる。これは硫化物の場合、マトリックスとの“ぬれ性”がよく、引張変形中に界面での剝離が生じにくいためと考えられる。そして、このため大きい加工硬化を示したものと推察される。

つぎに 0.2% 耐力について $1/\lambda$ (λ : 平均粒子間距離) との関係について調べた結果、Fig. 11 に示したように酸化物の場合と同様に直線関係が認められた。このことより 0.2% 耐力の増加は OROWAN の by-pass 機構によつて生じているものと考えられる。

4. 結論

CaS 粉末を噴射分散法により溶鋼中の噴射添加したときの分散粒子の分散状態、および CaS 分散鋼の引張性質について検討した結果、下記のことが判明した。

1) 酸化物の場合と同様に硫化物粒子は均一分散していることが明らかになつた。これは分散粒子が微細であること、および溶鋼の凝固速度が大きいことに起因するものと考えられる。

2) 酸化物を分散質とした場合、溶鋼中に酸化物生成傾向の強い元素を添加しておくと微細分散粒子が得られたが、本実験においても同様の機構により微細分散が生じることが判明した。すなわち、R.E., Zr などの硫化物生成傾向の大きい元素を添加した鋼で微細分散粒子が得られ、硫化物が分散質の場合、これらの元素が分散制御元素として有効であることがわかつた。

3) さらに Ti, Zr, R.E. を分散制御元素とした場合、その添加量が増加するにつれて分散粒子の平均粒子径は減少し、CaS 粉末の噴射量が 1.6 g/s の場合、1.0 at% の分散制御元素の添加で分散粒子の微細化は飽和した。さらに硫化物生成傾向の大きい元素を分散制御元素として添加したときほど分散粒子の微細化は顕著に進行する。そして、R.E. 1.0 at% 添加でもつとも微細な分散粒子が得られ、平均粒子径は 560 Å、平均粒子間距離は 0.6 μ 以下にまで低下することが判明した。これらの値は酸化物を分散質としたときよりも、より一そう小さい値である。

4) CaS 粉末の噴射量を 1.6 g/s から 3.2 g/s と 2 倍にし、さらに分散制御元素を増すことにより、微細分

散状態で体積率を上昇させることができた。すなわち 1.0 at% Zr 添加鋼において分散粒子の平均粒子径が 800 Å で体積率が約 1% 近くまで上昇した。しかし酸化物の場合と比べて体積率は小さく、体積率の増加には分散質の比重が大きく影響することがわかつた。

5) CaS 分散鋼の引張性質について調べた結果、酸化物分散鋼よりも加工硬化が大きいことが判明した。すなわち体積率の増加に伴う 0.2% 耐力の増加は、 ZrO_2 分散鋼の場合と差異は認められなかつたが、引張強さの増加は ZrO_2 分散鋼よりも大きいことがわかつた。

なお今後の研究方針としては、マトリックスを変えて同様の実験をおこなうとともに、硫化物よりも“ぬれ性”がよい硼化物を分散質とした分散強化合金の製造についての研究を考えている。

終りに本研究の一部は、文部省科学研究費、および早稲田大学指定課題研究助成費によつたことを付記し、謝意を表する。

文 献

- 1) 長谷川正義、竹下一彦：鉄と鋼，62 (1976)，p. 201
- 2) 長谷川正義、竹下一彦：鉄と鋼，63 (1977)，p. 294
- 3) 長谷川正義、竹下一彦：日本金属学会会報，15 (1976)，p. 462
- 4) 長谷川正義、竹下一彦：日本学術振興会第 123 委員会研究報告，18-2 p. 201
- 5) N. A. VATOLIN: The Fifth Japan-USSR Joint Symposium (1975) p. 139
- 6) 金子秀夫、西沢泰二、玉置維昭：日本金属学会誌 27 (1963) p. 299
- 7) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for steel making Vol. 2, (1960) p. 241 [Addison-Wesley, Mass.]
- 8) 江島彬夫、鈴木健一郎、原田信男、三木木貢治：鉄と鋼，61 (1975), 13, p. 2784
- 9) 江島彬夫、鈴木健一郎、原田信男、三木木貢治：鉄と鋼，63 (1977), 6, p. 943
- 10) 長谷川正義、竹下一彦：日本金属学会誌，42 (1978), 3
- 11) 小指軍夫：鉄と鋼，61 (1975), p. 2998
- 12) 高張力鋼便覧 (1963) 日本溶接協会、圧力容器研究委員会編