



低炭素硫黄快削鋼のMnS系硫化物の生成挙動と被削性に及ぼす酸素濃度の影響

磯部 浩一*・草野 祥昌*・(故)前出 弘文*

The Effect of Oxygen Content on the Formation Behavior of Sulfides of MnS System and the Machinability of Low Carbon Resulphurized Steel

Kohichi ISOBE, Yoshiaki KUSANO and Hirobumi MAEDE

Synopsis : Study was made to clarify the effect of oxygen content on the formation behavior of sulfides of MnS system and the machinability of resulphurized free-machining steel and the mechanism of the effects of oxygen.

In the case of high oxygen heats about 0.02mass%O, the solid oxides rich with MnO are formed at the early stage of solidification and these oxides facilitate the heterogeneous nucleation (H.N.) on MnS crystallization. This leads the enlargement of MnS inclusions and decrease of the amount of FeS solution in MnS inclusions. In the case of low oxygen heats less than about 0.01mass%O, there aren't so many oxides which act as the site of H.N. that MnS forms at final solidification. Thereby MnS inclusions are small and the amount of FeS solution in MnS inclusions increases.

Increase of oxygen content improves the surface roughness of plunge cutting and drill life as formerly reported. The mechanism of effect of oxygen content on the machinability is estimated as follows. The difference in oxygen content affects the morphology, size and deformability of MnS inclusions. These changes in MnS inclusions have effects on the behavior of formation and falling of built-up-edge and the friction between chip and tool, through the deformation behavior of MnS inclusions in front of the top of tool.

Key words : low carbon steel; resulphurized free-machining steel; manganese sulfide; oxygen; crystallization; deformability; machinability.

1. 緒言

低炭素硫黄快削鋼の被削性は、鋼材内に分布するMnS系硫化物の生成状況に依存することが知られており^{1)~3)}、被削性の改善の観点からMnS系硫化物の分布状況や被削性に及ぼす脱酸方法の影響について検討がなされている²⁾³⁾。しかし、これらの検討では脱酸生成物が系内に残留した可能性があり、その場合は純粋な酸素濃度の差による影響と脱酸生成物による影響とが十分に分離できていないと推定される。酸素濃度の影響については、酸素濃度が高くSIMSの分類⁴⁾でI型のMnSが形成される場合に被削性が良好なことが従来報告されているが^{5)~8)}、酸素濃度の増加とともにI型のMnSが増加する理由や被削性が改善される理由については言及されていなかったり十分に明らかにされていない。

また、MnS系硫化物の变形能の被削性に対する影響については必ずしも研究者で見解が一致していない^{1)~3)}。さらに、MnS系硫化物の生成挙動に対する溶鋼酸素の影響について従来様々な機構^{9)~11)}が提案されているが、それらの機構では後述するわずかの溶鋼酸素量の差によるMnS系硫化物の形

態やサイズおよび組成の変化を十分に説明できない。

本研究では、小型溶解炉で酸素濃度を変えた低炭素硫黄快削鋼を溶製し、鋼塊やその鍛造材でMnS系硫化物の形態やMnS系硫化物と酸化物の分布状況について調査すると共に、一方向凝固実験や2次晶出モデル¹²⁾で凝固中のMnS系硫化物や酸化物の晶出挙動について調査、解析し、本快削鋼のMnS系硫化物の生成挙動に及ぼす酸素濃度の影響とその機構について検討を加えた。さらに、プランジ切削試験¹⁾、ドリル切削試験やクイックストップ試験¹⁾を行ない、被削性に及ぼす酸素濃度の影響やその影響がどのような機構に基づくのかについて検討した。

2. 実験方法および調査方法

本実験では小型の真空溶解炉を用い、マグネシア坩堝を使用して、Table 1に組成を示す低炭素硫黄快削鋼(SUM23相当鋼)の160kg鋼塊(約220mm(幅)×約220mm(厚み)×620mm(高さ))を溶製した。硫化物の形態は凝固速度に依存することが報告されているが¹³⁾、本鋼塊の凝固速度を残溶

平成6年3月25日受付 平成6年9月2日受理 (Received on Mar. 25, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994)

* 新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 (Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

Table 1. Chemical compositions of samples (mass%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Mg	T.O	T.Al
A	0.109	<0.001	0.985	0.083	0.356	0.003	0.0006	0.0195
B	0.109	0.008	0.978	0.081	0.351	0.003	0.0005	0.0082
C	0.077	<0.001	0.872	0.093	0.351	0.001	0.0076	0.0299
D	0.102	0.001	0.986	0.090	0.333	0.001	0.0053	0.0170
E	0.106	0.009	0.999	0.090	0.346	0.001	0.0044	0.0103

鋼へのCu添加で把握した凝固速度係数から推定すると、表層5mm位置で約30mm/min、鋼塊表面と鋼塊断面中心部の中間位置である鋼塊表面から55mm位置では約2.6mm/minと推定される。

本実験では純粹に溶鋼酸素濃度のMnS系硫化物の生成挙動や被削性に及ぼす影響を把握するため、溶鋼酸素濃度を低減する場合も、Al, Si, Ti等の脱酸材を用いず、脱酸生成物がCO気泡として系外へ抜け、脱酸生成物が系内に残留して影響を及ぼすことがないカーボン脱酸を選択した。

トータル酸素濃度（以下T.Oで記述）が0.0170mass%以上の鋼塊は、 1.0×10^5 PaのAr雰囲気下で電解鉄を溶解後に鉄鉱石を添加して溶鋼のフリー酸素を高めてから合金鉄等を添加してMn, P, S, C, Nの成分調整を行なった。一方、T.Oが0.0082, 0.0103mass%の鋼塊は、事前に炭材150gを坩堝に添加して、Arの 2.7×10^4 Paの雰囲気下で電解鉄を溶解することでカーボン脱酸してフリー酸素を下げてから成分調整を行なった。

溶製した鋼塊は1200°Cに加熱して熱間鍛造で径が50mm強の丸棒に成型し、さらに切削加工で50mm ϕ の丸棒に仕上げてプランジ切削試験およびドリル切削試験に供した。それぞれの被削性評価試験における切削条件をTable 2に示す。仕上面の粗さ（Rz）あるいはドリル寿命（V_{L,1000}：1000mmの長さを切削できる限界の切削速度）でそれぞれの被削性を評価した。

また、各鋼塊とその鍛造材のMnS系硫化物の円相当径（断面積を測定し、断面積が等しい円の直径に換算。以下粒径あるいは径と称す）や形状比を画像解析で測定すると共に、2次元X線マイクロアナライザ（以下CMAと称す）を用いて、Table 1のT.Oが0.0195mass%と0.0082mass%のA, B 2種類の鋼塊と鍛造材でMnS系硫化物や酸化物の分布状況やそれらの組成を調査した。

上記硫化物の径や形状比の画像解析装置による測定にあたっては、400倍の倍率で20視野について測定し、平均値を

Table 2. Test conditions of plunge cutting and drilling.

Test	Plunge cutting	Drilling
Tool	H.S.S: JIS SKH57	H.S.S: JIS SKH51
Feed	0.035(mm/rev)	0.33(mm/rev)
Cutting oil	Spindle oil	Spindle oil
Cut size	Width:5mm	10 ϕ × Depth:30mm
Sample	50mm ϕ , Hot forged	50mm ϕ , Hot forged
Cutting speed	80(m/min) × 2.9(s)	60~85(m/min)

算出した。

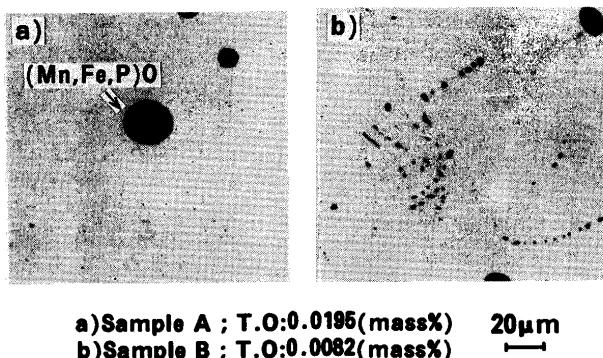
3. 実験結果

3.1 MnS系硫化物の生成状況

AとBの鋼塊横断面の中間部（鋼塊の幅、厚み方向に表面から55mmの位置、以下Q部と称す）でMnS系硫化物の形態を反射電子の組成像で観察した（Fig. 1）。T.Oが0.0195mass%と高い鋼塊Aでは、図で黒く見える微小な酸化物と結合した、SIMSの分類⁴⁾でI型の大きなMnS系硫化物（Fig. 1(a)）が多い。一方、T.Oが0.0082mass%と低い鋼塊BではII型の群落状に分布した小型のMnS系硫化物（Fig. 1(b)）が多く、この種の硫化物は酸化物と結合していないかった。また、CMAでMn, S, Pの濃度分布を調査した結果、両鋼塊共にMnS系硫化物の大半は前報¹⁴⁾と同様デンドライト樹間のMnのdepleted zoneに存在した。

鋼塊Q部のMnS系硫化物の平均粒径はT.O濃度が高いほど増加しており（Fig. 2）、これにはT.Oの増加にともなうMnSのII型からI型への形態変化も影響している。

鋼塊を鍛造した丸棒（50mm ϕ ）の表層縦断面（表面から9mm位置）でMnS系硫化物の粒径と形状比（H/V）を前述の方法で測定した（Fig. 3）。この硫化物の形状比はその粒径が大きいほど増大し、粒径が同程度ではT.Oが高い方が



a) Sample A ; T.O: 0.0195 (mass%) 20 μm
b) Sample B ; T.O: 0.0082 (mass%)

Fig. 1. Composition images of back scattered electron of MnS inclusions and oxides in ingots.

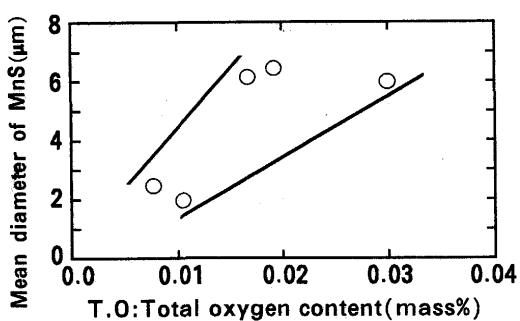


Fig. 2. Relation between total oxygen content (T.O) and mean diameter of MnS inclusions in forged samples.

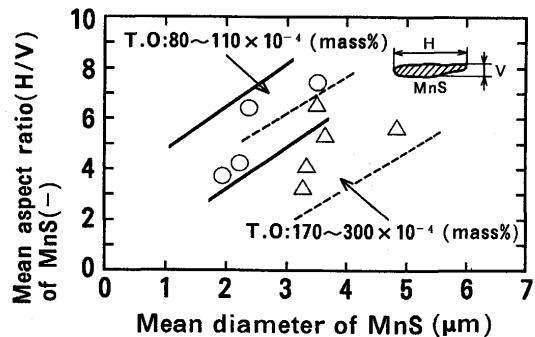


Fig. 3. Relation between mean diameter of MnS inclusions and mean aspect ratio(H/V) of MnS inclusions in forged samples.

小さく、MnS系硫化物の熱間変形能は低下している。

以上のMnS系硫化物の形態や変形能に及ぼす酸素の影響については従来の報告²⁾³⁾⁹⁾と同様な結果となっている。

また、T.Oで熱間変形能が変る原因を明らかにするためCMAでMnS系硫化物の組成を調査した。Fig. 4に個々のMnS系硫化物のFe含有量と形状比の関係を、Table 3には組成を調査したMnS系硫化物のFe含有量、O含有量と形状比の平均値を示す。Fig. 4とTable 3における個々の硫化物の形状比は硫化物の反射電子線像をCMAで写真撮影し、その写真から測定、算出した。O含有量は測定精度(約0.3%)からみて参考値であるが、高T.O材のMnS系硫化物もOはわずかにしか含有していない。Fe-MnS-MnO系状態図¹⁰⁾において、この程度のO含有量の差によるLiquidusの変化はわずかであり、この差によって硫化物の熱間変形能が大きく変化するとは考えにくい。従って、T.Oの増加とともにMnS

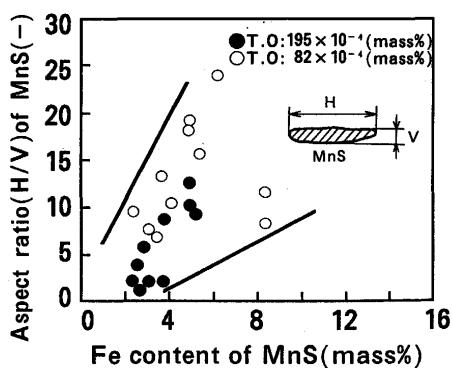


Fig. 4. Relation between Fe content and aspect ratio(H/V) of MnS inclusions in forged samples.

Table 3. Mean contents of Fe and O, and mean aspect ratio (H/V) of MnS inclusions in forged samples.

Sample	Fe content	O content	Aspect ratio(H/V)
A	3.58(mass%)	0.17(mass%)	5.17
B	5.11	0.07	12.32

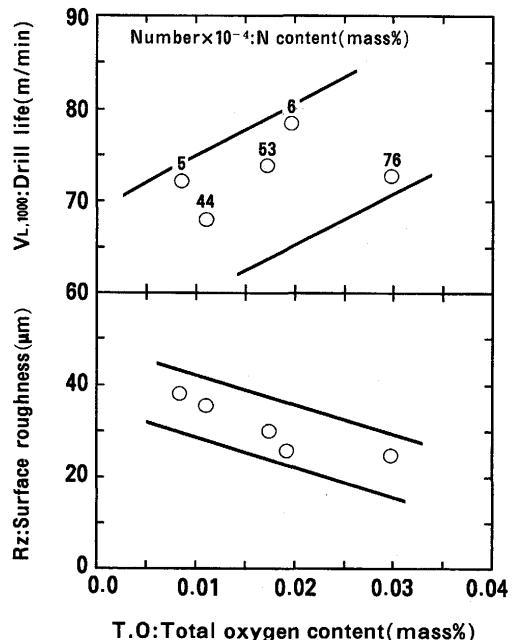


Fig. 5. Relations between total oxygen content(T.O) and surface roughness(Rz), drill life(V_{L,1000}).

系硫化物の熱間変形能の低下は、従来推定されていたこの硫化物中のOの影響²⁾³⁾⁹⁾と言うよりFe含有量(FeSの固溶量)が減少したためと考えられる。

3・2 被削性調査結果

プランジ切削試験およびドリル切削試験の結果をFig. 5に示す。従来の報告^{5)~8)}と同様にプランジ切削の仕上面粗さ(Rz)とドリル寿命(V_{L,1000})は共にT.Oの増加につれ改善されることが確認された。これらの被削性の改善は、後述するようにT.Oの増加でMnS系硫化物が大型化するとの組成変化に起因してこの硫化物の変形能が低下するためと考えられる。

4. 考察

4・1 MnS系硫化物の生成挙動に及ぼす酸素濃度の影響

従来、I型のMnS系硫化物はFe-MnO-MnS系の偏晶反応^{9)~11)}や固相析出¹¹⁾で、II型はFe-MnS系の共晶反応⁹⁾¹¹⁾あるいは偏晶反応¹⁰⁾で生成するという説が提案されている。しかし、上記の説では今回のようなT.Oが約0.01mass%弱といったわずかなT.Oの差でMnS系硫化物の形態や組成に顕著な差異が生じる理由を説明するのは無理があるようと思われる。また、T.Oが高い場合にII型のMnS系硫化物が観察されない理由も説明できない。

本研究では、酸素濃度でMnS系硫化物の形態や組成が変化する理由を解明するため、鋼塊のMnS系硫化物と酸化物の分布状況を詳細に調査すると共に、一方向凝固実験、2次晶出モデル¹²⁾による解析で凝固中のMnSや酸化物の晶出挙動について調査した。

Fig. 1のようにT.Oの値でMnS系硫化物と酸化物の結合状況が変化することに着目して、鋼塊AとBのQ部で単位面積内(0.25mm^2)に存在するMnS系硫化物と酸化物の結合状況をCMAの反射電子組成像で調査し、併せて酸化物の組成をCMAで定量分析してその種類を同定した。

MnS系硫化物と酸化物の結合状況の調査結果と同一位置のMnS系硫化物の平均粒径と面積率をTable 4に示した。T.Oが 0.0195mass\% の鋼塊Aでは酸化物と結合したMnS系硫化物の割合が高いが、T.Oが 0.0082mass\% の鋼塊Bでは酸化物と結合していない小さなMnS系硫化物が大幅に増加して、酸化物と結合した硫化物の割合が低い。また、MnS系硫化物の平均径、面積率は鋼塊Aに比べBの方が小さい。

Table 4の半分の視野で酸化物の種類を調査した結果をTable 5に示す。T.Oが高い方が酸化物が多く、それらはMnOを主成分とするオキサイドあるいはオキシサルファイドであった。なお、調査した視野内に存在した酸化物は $1\mu\text{m}\phi$ 以下とCMAの電子ビームの径より小さく、しかもMnS系硫化物の縁に存在するため、オキサイドとオキシサルファイドの区別はできていない。

一方向凝固実験は、鋼塊AとBの鍛造材から切出した直径 15mm 、長さ 250mm の試料を用いて、前報¹⁴⁾と同様縦型の高周波間接加熱方式の装置で行なった。本実験では試料中央部を 1550°C に加熱、溶融させた後、 4.3 または $25.8^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却しながら下方へ引き、所定の距離を引抜き後、水焼入れして凝固中の状態を凍結した。

Fig. 6に冷却過程におけるMnS系硫化物の粒子径変化を示す。T.Oが 0.0195mass\% では固相率(fs)で約0.55の約 1485°C からMnS系硫化物の晶出、成長が認められ、T.Oが 0.0082mass\% ではfsで0.85の 1460°C 付近からMnS系硫化物が晶出、成長し始め、その時期は高酸素材に比べ遅い。

また、一方向凝固試料でMnS系硫化物のFe含有量を調査

Table 4. Numbers and ratio of MnS inclusions combined with and without oxides and mean diameter, area fraction of MnS inclusions at quarter of ingots.

Sample(Ingots)	A		B	
	With	Without	With	Without
Number/ 0.25mm^2	27	41	21	357
Ratio(%)	39.7	60.3	5.6	94.4

Mean dia. of MnS(mm)	6.34	2.40
Area frac. of MnS(%)	2.14	1.54

Table 5. Numbers and kinds of oxides at quarter of ingots.

Sample A(Ingots)		Sample B(Ingots)	
Kinds	Number/ 0.125mm^2	Kinds	Number/ 0.125mm^2
Mn-Fe-(M)-O-(S) (M:P, Si, Ti)	64	Mn-Fe-O-(S) Mn-Fe-(M)-O-(S)	29 9

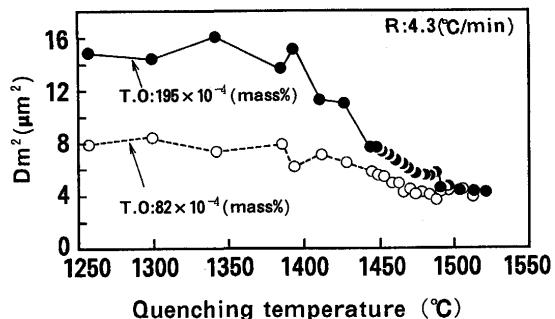


Fig. 6. Change of mean diameter (D_m) of MnS inclusions on cooling.

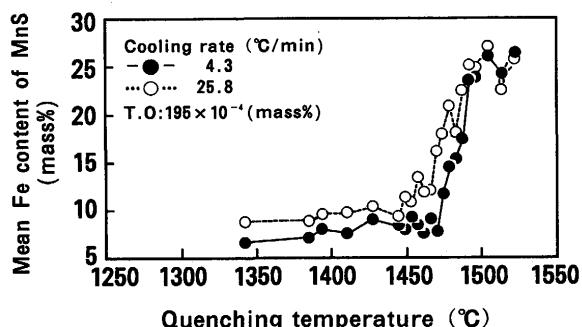


Fig. 7. Change of mean Fe content of MnS inclusions on cooling.

した結果、Fig. 7に示すようにFe含有量、すなわちFeSの固溶量は凝固中に低下し、冷却速度が小さいほど減少することが分った。

さらに、凝固中の硫化物や酸化物の晶出挙動を2次晶出モデル¹²⁾で解析した。本モデルでは溶鋼と晶出物の内部も含め両者間に熱力学平衡が成立し、晶出物は $dfs/(1-fs)$ の割合で固相に取込まれ、その後は反応に関与しないとし、ミクロ偏析を考慮して晶出する介在物量を逐次計算する。本解析では液相でのMnSの平衡溶解度積は前報¹⁴⁾と同じ式で推定し、mass%で $0.1\text{C}-1.0\text{Mn}-0.09\text{P}-0.35\text{S}$ の組成でT.Oを $0.01\sim 0.05\text{mass\%}$ の範囲で変えて計算した。

T.Oが 0.01mass\% 、 0.02mass\% で酸化物と硫化物の晶出量を計算した結果をFig. 8に示す。T.Oが 0.01mass\% ではfsが 0.57 付近から固体のMnOやFeOが 0.59 からはMnSが晶出するのに対し、T.Oが 0.02mass\% では固体のMnOやFeOがfsが 0.17 付近から晶出し始め、MnSが晶出するfsが 0.6 では既にかなりの量の固体酸化物が存在する。

また、Fig. 6の実験結果と比較するとT.Oが 0.02mass\% ではMnSの晶出時期は計算と実験でほぼ一致するが、T.Oが 0.01mass\% では計算より高fs側で晶出する。

さらに上記モデルで酸素濃度の影響について解析した結果、T.Oの増加につれ凝固中に生成するMnOの量は増加して、その分MnSの量は減少し、Table 4のMnS系硫化物の面積率の測定結果と逆の結果となった。

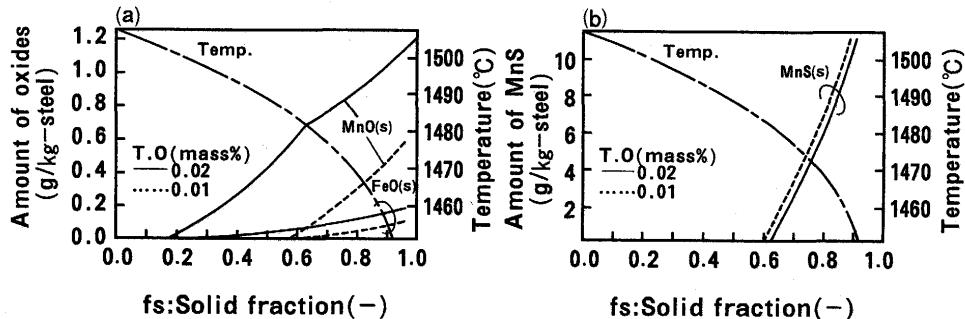


Fig. 8. Changes of amount of oxides and MnS inclusions during solidification calculated by mathematical model of crystallization.

これらの計算結果と実験結果の不一致は、MnS系硫化物の晶出が実際には非平衡で進行し、T.O.が低いほど平衡からのズレが大きいことを示唆していると考えられる。

以上を総合すると、酸素濃度の差でMnS系硫化物の生成挙動が変化する理由は以下のように考えられる。

T.O.が 0.02mass\% 程度と高いとMnS系硫化物の晶出核となる固体のMn-Fe-(M)-O系のオキサイドが多数存在し、異質核生成でMnSの晶出が促進され、平衡晶出に近い状態、すなわち、凝固のより早い時期からMnS系硫化物が晶出する。その結果、MnS系硫化物は成長して大きくなると共にこの硫化物中のFeのMnへの置換が進みFeSの固溶量は減少する。一方、T.O.が 0.01mass\% 程度ではMnS系硫化物の晶出核となるオキサイドが少なく、大半のMnS系硫化物は凝固末期に過飽和状態から晶出するため、小型のMnS系硫化物が群落状や列状に並び、FeのMnへの置換も進まないためFeSの固溶量も高い。

なお、I, II型共に晶癖面でなく滑らかな曲面を有し、晶出核となったオキサイドがMnS系硫化物に取込まれずマトリックスとの界面に存在するのは、FeSの固溶によりMnS系硫化物が液体で樹間に晶出するためで、また、凝固中にMnS系硫化物中FeSの固溶量が低下するのは、MnS系硫化物の固化によりFeSの固溶限界が減少する¹⁵⁾ためと考えられる。

以上のようにT.O.の増加についてMnS系硫化物が晶出する以前に存在する固体酸化物が増え、それらが異質核生成サイトとして作用するため、T.O.が高いほどMnS系硫化物の晶出挙動は平衡に近付くといった機構では、従来の平衡論的視点に基づく機構^{9)~11)}では説明できないT.O.のわずかの差によってMnS系硫化物の形態や組成が大きく変化する理由を矛盾無く説明できる。

4・2 酸素濃度増加による被削性改善機構

本報の試験でも従来の報告と同様^{2)~8)}、T.O.の増加で被削性は改善された。この改善にはMnS系硫化物の大型化と形状比の低下が関与すると指摘されているが²⁾³⁾、その詳細な改善機構は明らかにされていない。そこで、この機構を明らかにするため、切削中の構成刃先や切り屑の生成状況や

刃先先端でのMnS系硫化物の変形挙動を調査した。

プランジ切削の工具すくい面に付着した構成刃先の厚みと仕上面粗さの関係を調査した結果、T.O.が高いほど構成刃先は薄くなり、仕上面粗さが低下した。

また、T.O.が 0.0082mass\% と 0.0195mass\% の試料でクリックストップ試験¹⁾を行ない、切り屑を採取して走査型電子顕微鏡で観察した(Fig. 9)。高酸素材の紡錘形で大型のMnS系硫化物は、工具先端の塑性流動域で工具逃げ面側の1次剪断域¹⁶⁾から工具先端を回り込み、すくい面側の2次剪断域¹⁶⁾まで貫くように伸び、その硫化物とマトリックス界面を亀裂が伝播する結果、構成刃先の成長が抑制されている。一方、低酸素材のMnS系硫化物は小型で変形能が高いため、鍛造や工具との摩擦でかなり伸ばされ、工具先端では高酸素材のように工具先端を回り込むように伸びず、亀裂の伝播に有効な経路を形成できなかったため、構成刃先が大きく

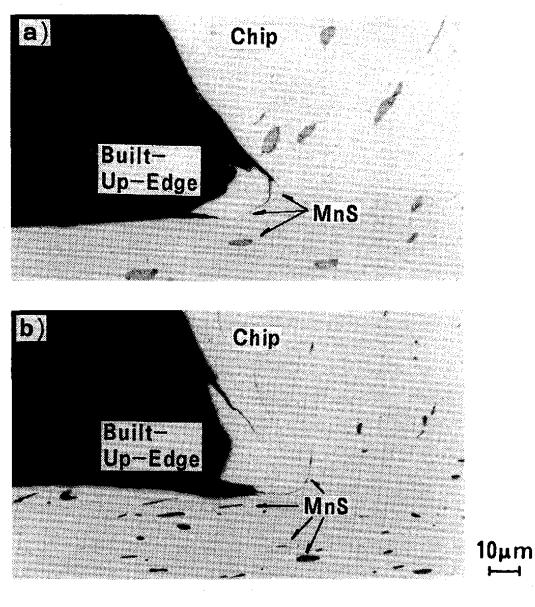


Fig. 9. Micrographs of secondary electron to reveal behavior of chip formation and deformation of MnS inclusions near tool chip.

なっている。

さらに上記材料の切削中の主分力、送り分力を測定した結果¹⁷⁾、高酸素材では低酸素材よりすくい面の見掛けの摩擦係数が小さく、構成刃先の生成、脱落を示す各分力の変動も少なかった。

以上より、酸素濃度の相違は、被削材に存在するMnS系硫化物の大きさや形状、変形能を左右し、それらに依存した工具先端でのMnS系硫化物の塑性変形挙動を通して構成刃先の生成、工具への付着、脱落挙動や切り屑、工具間の潤滑に影響して、仕上面粗さを左右していると推察される。

酸素濃度の増加によるドリル寿命の改善も、MnS系硫化物の大型化と塑性変形能の低下に起因した工具先端でのMnS系硫化物の変形挙動の適正化が切り屑の生成挙動や工具と切り屑の潤滑に良い影響を及ぼした結果と推察される。

5. 結言

小型溶解炉で低炭素硫黄快削鋼を溶製し、MnS系硫化物の生成状況や被削性を調べ、それらに及ぼす溶鋼酸素濃度の影響と、それらの影響がどのような機構で起きているかについて検討し、以下の点を明らかにした。

1) 溶鋼酸素濃度(T.O.)を増加するとMnS系硫化物は大型化し、この硫化物中のFeS固溶量が減少する。この減少とともにMnS系硫化物の熱間変形能は低下する。

2) T.O.が0.02mass%程度と高いとMnO系の固体オキサイドが凝固初期から生成し、それをサイトとする異質核生成でMnS系硫化物の晶出が促進されるため、固相率で0.6附近からMnS系硫化物が晶出し始め、そのためこの硫化物は成長して大きくなり、硫化物中のFeのMnへの置換が進みFeS固溶量が低下する。

3) T.O.が0.01mass%以下と低いとMnS系硫化物の晶出核となるオキサイドが少なく、大半のMnS系硫化物は凝固末期に過飽和状態で晶出するため、小型化すると共にFeのMnへの置換が進まないためFeS固溶量が高い。

4) プランジ切削の仕上面粗さ(Rz)やドリル寿命(V_{L,1000})

は、従来の報告と同様にT.O.の増加につれ改善されることを確認した。

5) 酸素濃度の相違は、被削材に存在するMnS系硫化物の大きさや形状、変形能を左右し、それらに依存した工具先端でのMnS系硫化物の塑性変形挙動を通して構成刃先の生成、工具への付着、脱落挙動や切り屑、工具間の潤滑状況に影響を及ぼして、仕上面粗さを左右していると推察される。

6) 酸素濃度の増加によるドリル寿命の改善も、工具先端でのMnS系硫化物の変形挙動がこの硫化物の形態や変形能の変化で適正化された結果と推察される。

最後に、本研究の遂行に当り元東京大学工学部教授中村泰博士から貴重な御指導、御助言をいただきおり、深く感謝いたします。

文 献

- 1) 片山 昌、小野寺徳郎、今井達也、鈴木信一、鈴木功夫、大谷三郎、柳瀬雅人、子安善郎：製鉄研究、(1987) 326, p.62
- 2) 藤田 達、山口喜弘、萩原康禎、金田次雄、柳 義親：鉄と鋼、57 (1971), p.2100
- 3) R. B. G. Yeo : J. Met., (1967) June, p.29
- 4) C. E. Sims : Trans. AIME, 215 (1959), p.367
- 5) E. J. Paliwoda : Mecha. Work. Steel II, (1964), p.27 [AIME]
- 6) S. Ramalingam and J. D. Watson : Mecha. Work. Steel Process. XVIII, (1980), p.94 [AIME]
- 7) 山本義治、西村 隆、和田芳信、上杉浩久、新庄 豊、岡田和男：鉄と鋼、67 (1981), p.S196
- 8) 足立隆彦、水谷 誠、三崎晴夫、上野明彦：鉄と鋼、68 (1982), p.S914
- 9) R. B. G. Yeo : J. Met., (1967) July, p.23
- 10) T. J. Baker and J. A. Charles : J. Iron Steel Inst., 210 (1972), p.702
- 11) 松浦清隆、伊藤洋一、松原嘉市：北海道大学工学部研究報告、(1972) 110, p.1
- 12) 松宮 徹、山田 亘、小関敏彦、上島良之：新日鉄技報、(1992) 347, p.68
- 13) 高田 寿、別所 勇、伊藤孝道：鉄と鋼、62 (1976), p.1319
- 14) 上島良之、磯部浩一、溝口庄三、前出弘文、梶岡博幸：鉄と鋼、74 (1988), p.465
- 15) 金子秀夫、西沢泰二、玉置維昭：日本金属学会誌、27 (1963), p.312
- 16) 荒木 透、山本重男：鉄と鋼、57 (1971), p.1912
- 17) 柳瀬雅人、子安善郎：私信