



ボロン添加による高炭素鋼線中の 第2相フェライト生成抑制

長尾 譲*・家口 浩*・茨木 信彦^{*2}・落合 憲二^{*2}

Suppression of Secondary Ferrite Formation by Boron Addition in High Carbon Steel Wires

Mamoru NAGAO, Hiroshi YAGUCHI, Nobuhiko IBARAKI and Kenji OCHIAI

Synopsis : Heavily cold drawn pearlitic steel filaments containing small amount of micro alloying elements were investigated to stop delamination in torsional deformation. In Nb treated high carbon steel wire, the volume of secondary ferrite increased remarkably, and delamination occurred in the steel filament that was drawn up to 3.8 in drawing strain. But in Ti and boron treated high carbon steel filament, the secondary ferrite drastically decreased. And delamination did not occur in this steel filament which was heavily drawn up to 4.2 in true strain.

From microstructural and chemical analysis, free boron seemed to suppress to generate secondary ferrite at boundary between pro-eutectoid cementite and austenite during patenting. Patenting process has very short reheating condition and very fast cooling and transformation time. The authors understood that such a very short heat treatment process is quite favorable to utilize boron to control secondary ferrite generation in high carbon pearlitic steel.

Key words: high carbon steel wire; drawing; delamination; secondary ferrite; free boron; pearlite.

1. 緒言

伸線加工によって強化して利用される高炭素鋼線は、実用鋼の中で最も強度の高い材料のひとつであり、ピアノ線、ワイヤロープ、タイヤのゴム補強用コード材料、プレストレストコンクリートの緊張材として用いられるPC鋼線や、吊橋のメインケーブルなどに幅広く利用されている。近年、高炭素鋼線材の伸線加工性を向上させる技術開発¹⁻³⁾が進んだことで強伸線加工が可能となり、着実にその実用強度レベルは向上している⁴⁾。しかし、高炭素鋼線の高強度化には伸線後の延性を確保するという課題もある。とくに、ねじり変形をかけたときに長手方向に割れが伝播してトルクが急激に低下するデラミネーションの発生を抑制することが重要である。

高炭素鋼線のデラミネーションの発生機構、防止策に関する研究、技術開発もさまざまな角度から検討がなされてきた。たとえば小川ら⁵⁾はデラミネーションの発生する条件を整理し、初期線径によって決まる限界加工度以上の加工度で発生すること、ねじり変形のごく初期に、ねじり変形により線が伸長する状況で発生することを示し、デラミネーション発生の起点が鋼線の表層ではなく、鋼線内部の中間層付近にあることを示し、デラミネーション発生に伸線材特有の集合組織形成が関与することを指摘している。高橋ら⁶⁾は伸線加工集合組織を形成したパーライト組織中のフェライト結晶粒のcompatibilityを保つための回転変形

が、捻り変形に追随できないときにデラミネーションが発生すると考え、ワイヤの高強度化に対して伸線加工による強化よりも伸線前のパテンティング材の高強度化がデラミネーション抑制に有効であると示している。Lefeverら⁷⁾は伸線加工によって生じる表層の微細さが原因であり、傷の深さ、長さが臨界サイズを超えるとデラミネーションが発生すると考察している。樽井ら⁸⁾は伸線加工ひずみおよび熱によって分解するセメンタイトから放出される炭素原子がパーライト組織中のフェライト層の転位の運動を固着することで脆化し、デラミネーションが発生すると考察している。また最近では著者らの一部⁹⁾がデラミネーション発生の起点に関して新しい考え方を提示し、強加工伸線した高炭素鋼線においてデラミネーションの起点が、ワイヤ表層下部に位置する第2相フェライトの界面で発生したボイドであることを見出し、パテンティング熱処理条件の改良により第2相フェライトの生成量、サイズを制御してデラミネーション発生を抑制することが可能であることを報告している。

ところで高炭素鋼線のパテンティング材にて上述のような第2フェライトが生成するという事実に関する報告はきわめて少ない。本研究では高炭素鋼線中の第2相フェライトの抑制を加工熱処理以外の手段、すなわち成分面から検討を試み、第2相フェライトの生成原因、抑制指針の獲得を目指した。具体的には微量添加で作用を及ぼす元素がないのか、遷移炭化物生成元素であるNb、低中炭素鋼にて

平成14年7月1日受付 平成14年9月10日受理 (Received on July 1, 2002; Accepted on Sep. 10, 2002)

* (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsuka-dai Nishi-ku Kobe 651-2271)

*2 (株) 神戸製鋼所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.)

初析フェライトの生成抑制効果を積極的に活用しているボロンをとりあげ、これらの元素の第2相フェライト抑制、さらにはデラミネーション抑制への効果を確かめた。

2. 実験方法

実験に用いた鋼材は高周波真空溶解にて製造した0.99mass% C–0.2mass% Si–0.4mass% Mn–0.2mass% Cr鋼、この成分にNbを添加したもの、微量のボロン、Tiを添加した3種である。それぞれの化学組成をTable 1に示す。溶製インゴットを熱間鍛造にて角型ビレットに成形し、熱間圧延にて直径5.5 mmの線材を得た。得られた線材の表層酸化スケールを除去後、磷酸亜鉛潤滑皮膜処理を施したのち、直径1.3~1.5 mmまで乾式伸線を行った。得られた鋼線を加熱炉設定温度940~960°C、鉛浴設定温度560~575°Cにてパテンディング処理を行い、微細パーライト組織を得た。パテンディング線はさらに拡散プラスめっき後、直径0.18 mm~0.2 mmにまで湿式伸線を行い、加工硬化特性、捻回特性を確認し、電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)にて伸線フィラメントの組織を確認した。

上記の線材の熱処理とは別に、パテンディングの加熱条件による固溶ボロン量の変化を確認するため、直径8 mm、高さ12 mmの円柱状試験片を溶解鍛造した角型ビレットから採取し、高周波熱処理にて昇温速度50°C/s、保持温度960°Cにて10 s、あるいは600 s の熱処理を行いHeガスにて急冷し、組織を凍結した。固溶ボロン量は化合物として存在するボロン量をクルクミン吸光光度法(JIS G 1227-1980)にて測定し、トータルボロン量から差し引いた値として求めた。

さらに、高炭素鋼線中の第2相フェライトの生成挙動を確認するため、5 mm角、長さ50 mmの棒状試験片を溶解鍛造した角型ビレットから採取し、ソルトバスにて900°Cに10 min加熱後、620°Cに温度調整したソルトバスに急冷し、3 s保持後に水冷して組織を凍結した。得られた鋼材を試料調整後、FE-SEMにて組織観察し、パーライト変態開始直後の第2相フェライトの発生状況を確認した。

3. 実験結果

3.1 パテンディング処理材のパーライト組織

Fig. 1にTBのパテンディング処理したパーライト組織のFE-SEM像を示す。パーライトコロニーを形成するラメラフェライト、ラメラセメントタイトはいずれも通常のラメラ組織を有している。とくに異常な組織は観察されない。この傾向はPC、NBでも同じである。Fig. 2は観察倍率を低くし、パーライト組織全体像を示したものである。微量元素を添加しないPCに比べ、NBでは何らかの界面に沿って生成したと思われる粒界がフラットな第2相組織が多数観察

Table 1. Chemical compositions (mass%).

MARK	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Nb	B
PC	0.98	0.22	0.72	0.003	0.004	–	–	–	–
NB	0.97	0.20	0.42	0.003	0.004	0.20	–	0.040	–
TB	0.99	0.20	0.40	0.002	0.005	0.20	0.01	–	0.0020

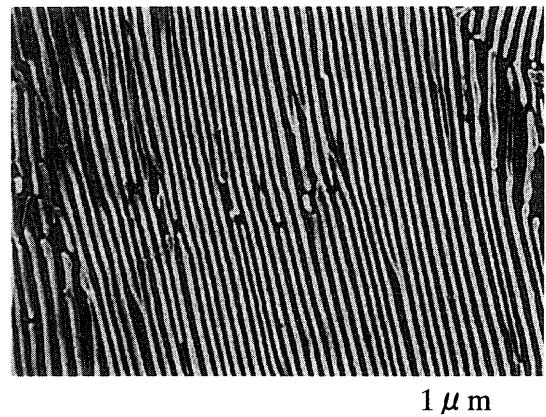


Fig. 1. Lamellar structure of TB.

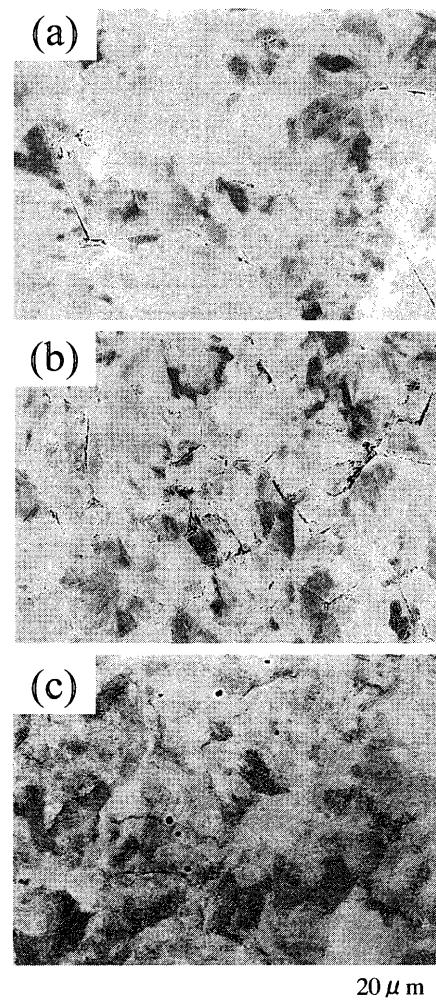


Fig. 2. FE-SEM images of patented wires.
(a) PC, (b) NB, (c) TB.

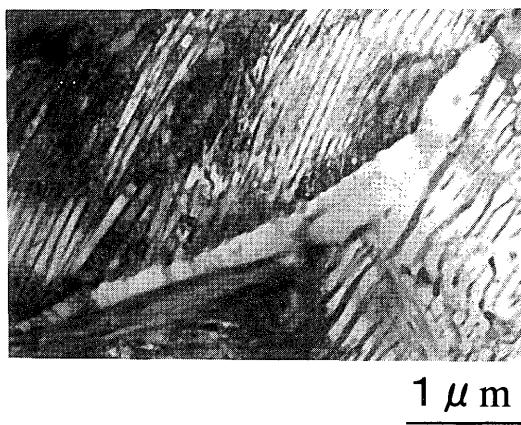


Fig. 3. TEM image of secondary ferrite in TB.

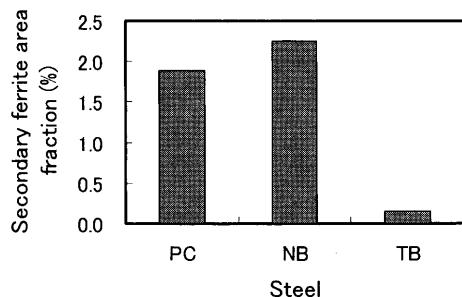


Fig. 4. Secondary ferrite fraction in each steel.

される。TBでは逆にこの第2相組織が減少しており、ほぼ全面がパーライト組織となった。Fig. 3にTB中の第2相組織のTEM像を示す。第2相組織内には析出物、転位構造は観察されず、単結晶のフェライト粒であることがわかった。以後、この組織を第2相フェライトと呼ぶ。

Fig. 4に線材横断面にて表層から50 μm中心に向かって入った位置で任意に選んだ85 μm×120 μm四方の、3視野の画像解析から求めた各試料の第2相フェライト量を示す。PCに比べて明らかにNBで第2相フェライトの分率が上昇している。遷移炭化物生成元素の微量添加により高炭素鋼中に第2相フェライトが生成しやすくなるという本結果は、V添加により第2相フェライト量が増加することを報告したHanら¹⁰⁾の結果と一致する。PC, NBとは逆にTBは第2相フェライト量が減少している。同じ遷移炭化物生成元素としてTiを添加しているが、同時にボロンを添加しており、ボロン添加が第2相フェライトの生成頻度を低減させていることを示唆している。

3・2 第2相フェライトの生成サイトと生成時期

過共析鋼で観察される第2相フェライトの生成サイトとなる界面を特定するために、パーライト変態開始直後の組織を観察した。Fig. 5はソルトバスにて620°Cに3s恒温保持したTBで観察されたパーライト変態開始直後のFE-SEM像である。パーライトノジュールがオーステナイト粒界から生成、成長している。さらに詳細に観察すると、オーステナイト界面にはFig. 5に示すように、一部に初析

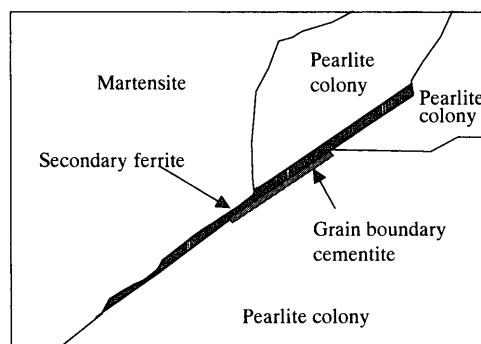
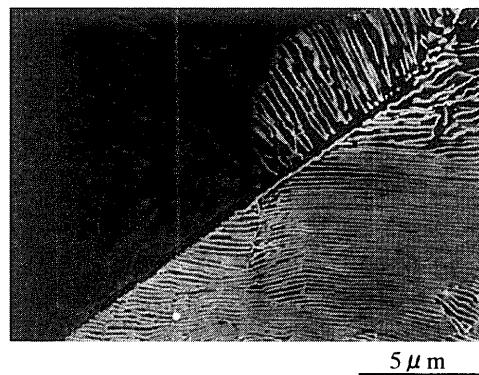


Fig. 5. FE-SEM image of secondary ferrite at the beginning of pearlitic transformation.

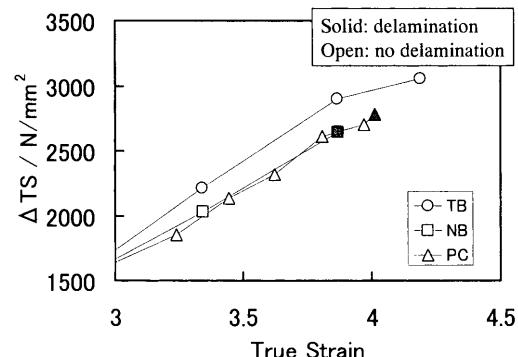


Fig. 6. Work-hardening and torsional properties in each steel filament.

セメンタイトが認められ、初析セメンタイトとオーステナイト粒の界面に沿って第2相フェライトが観察された。このように、高炭素鋼中の第2相フェライトは初析セメンタイトとオーステナイト粒の界面にて、パーライト変態開始の初期に生成することが明らかとなった。

3・3 伸線加工材の加工硬化特性と捻回特性

Fig. 6に各試料のパテンティング組織を有した鋼を湿式にて伸線したときの加工硬化特性を示す。グラフの傾きが加工硬化指数を示しているが、高炭素鋼線の伸線加工硬化率に及ぼす因子としてラメラ間隔¹¹⁾、炭素量¹²⁾が影響することが報告されている。PC, NBに比較してわずかにTBの伸線加工硬化指数、すなわちFig. 6では同一伸線加工ひずみでの ΔTS の値が大きくなっているのはこれら、炭素含有量、伸線加工前のラメラ間隔が影響を及ぼしていると考

えられる。

捻回特性はPC, NBは真ひずみ4.0前後でデラミネーションが発生したが、TBは4.2の伸線加工を行ってもデラミネーションは発生しない。TBが他の2試料に比べてデラミネーション発生が抑制されていることがわかる。

Fig. 7にTBを真ひずみ4.2で径0.2 mmまで伸線した鋼線の横断面FE-SEM像を示す。筆者らの一部はボロン無添加鋼のデラミネーション発生起点近傍では長さ3 μmに達する巨大な第2相フェライトを観察し、その界面にポイドが生成している⁹⁾ことを確認しているが、本研究の試料TBではFig. 7中の矢印で示すような微細な第2相フェライト以外は観察されなかった。以上のようにTBではデラミネーションの発生起点となるポイドの生成サイトである第2相フェライトがほとんど観察されず、しかもそのサイズが微細化しており、強加工伸線を行ってもデラミネーションが発生しなかったと考える。

4. 考察

4.1 高炭素鋼線中に第2相フェライトが生成する機構

以上のように高炭素鋼線中の第2相フェライトは、ボロンを微量添加することで生成を抑制することができ、デラミネーション発生を抑制する効果があった。過共析鋼のパーライト組織中の第2相フェライトに類似した観察の報告例としては、西田¹³⁾らが擬似パーライトや初析セメンタイト周囲の炭素欠乏層でのフェライト生成、大藤ら¹⁴⁾が準安定オーステナイトを加工することによって生成するフェライトを報告している。清水ら¹⁵⁾も粒界フェライトの存在を指摘し、デラミネーション発生の起点となる可能性を報告している。しかし、高炭素鋼線で現れる粒界フェライト組織は、まだその定義が定まっておらず、『主体組織である微細パーライトとは炭化物の形態、量が異なるフェライト組織』程度としか認識されていない。ここで過去の報告と本研究で対象とする第2相フェライトの特徴を再整理し、本研究で観察される第2相フェライトの生成原因を考察する。

西田らは擬似パーライトの観察例を示し、Crを微量添加することでその生成量が減少することを報告している¹³⁾。清水ら¹⁵⁾は擬似パーライトと同様の組織をパテンディング処理での逆変態不足が原因である未溶解ノジュールと考え、パテンディング線径が太いほど未溶解ノジュールの観察頻度が増加すること、未溶解ノジュール内部の炭化物を起点にしたポイドが伸線材に観察されることから、デラミネーション発生の線径依存性を未溶解ノジュールの発生頻度で説明できるとしている。これら擬似パーライトの特徴は、フェライト粒内に粒状の炭化物が連なって生成していることにある。しかし、本研究で観察された第2相フェライトでは、擬似パーライトの特徴である粒状の炭化

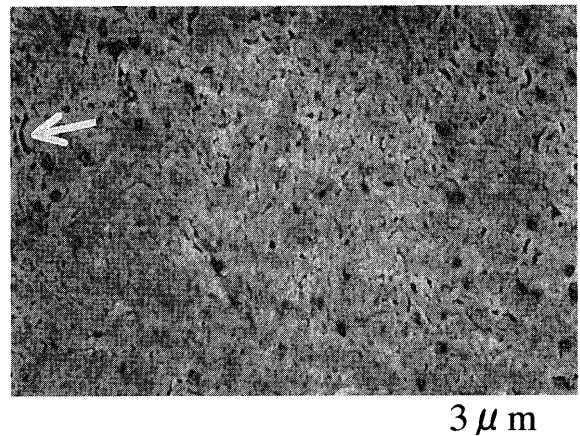


Fig. 7. Cross sectional FE-SEM image of TB (true strain 4.2).

物は観察されない。

過共析鋼でもパーライト変態直前にひずみを与えることでフェライト粒が生成すると大藤ら¹⁴⁾が報告している。彼らはその発生傾向、粒内に炭化物が観察されないことから、相変態の駆動力に変化が生じたためと考察している。大藤らの示すフェライトは形態が等軸であり、本研究で観察されるような直線的な粒界はみられない。

旧オーステナイト粒界に沿って生成するフェライトとしては、初析セメンタイト¹⁶⁾やV炭化物¹⁰⁾が析出することで、炭素の希薄帯が局所的に生成し、そこでオーステナイト粒界に沿ってフェライトが生成すると考えられる例の報告がある。

本研究で観察された第2相フェライトはFig. 3に示すように粒内に炭化物を含んでいないことから擬似パーライトのような粒内に粒状炭化物を含むものではなく、大藤ら¹⁴⁾のような特殊なパテンディング処理を行ったものではない。Fig. 4に示す第2相フェライト生成初期のSEM像には、第2相フェライトに沿って非常に薄い初析セメンタイトも生成しており、局所的な炭素欠乏領域の生成が最も可能性の高いメカニズムと考える。

4.2 高炭素鋼線での添加ボロンの役割

Fig. 5に示すように、第2相フェライトの生成サイトは初析セメンタイトとオーステナイト粒の界面であり、しかもパーライト変態初期に生成開始していることがわかった。

低中炭素鋼において焼入性向上に作用するボロンはオーステナイト粒界に偏析する固溶ボロンであることが報告されており¹⁷⁾、粒界偏析して粒界エネルギーを低下する結果、初析フェライトの核生成を抑制するため¹⁸⁾とされている。そこで、パテンディング処理した高炭素鋼線中に固溶ボロンが確保できているかを化学分析により求めた。

Table 2はTB鋼のパテンディング線を化学分析して求めた化合物型ボロン量、固溶ボロン量の定量測定結果である。

Table 2. Boron in patented wire of TB (ppm).

Total B	B as constituent	Free B
13	10	3

$$\text{Free B} = (\text{Total B}) - (\text{B as constituent})$$

Table 3. Reheating conditions in previous studies.

Author	Ref	Carbon content (mass%)	Reheating temperature (°C)	Reheating time(h)
Tarui et al.	21	0.431~0.44	1050	?
Hasebe et al.	22	0.09~1.18	800~1000	24~200
Yamashita et al.	23	0.8	740~800	4
This study		1.0	960	0.003

13 ppmのボロンのうち、3 ppmが固溶ボロンとして残存している。粒界フェライトの生成を抑制するために必要な固溶ボロン量は、低中炭素鋼では3~5 ppm以上¹⁹⁾といわれており、本研究でも焼入性向上に必要な固溶ボロン量は確保できていると考えられる。

その一方で、ボロンによる焼入性向上効果は鋼材の炭素量が増加すると減少し、共析組成付近で効果が消失するとの報告がある²⁰⁾。この一因として、添加したボロンがB-constituentやBoroncarbideを生成し、固溶ボロンを確保できなくなるという説がある。樽井ら²¹⁾は中炭素鋼にボロンを添加することで、フェライト中に $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ が α/γ 界面に析出すると報告している。高炭素鋼へのボロン添加の研究報告はほとんどみられないが、長谷部ら²²⁾は0.5~1.93 at% (2~9 wt%) のボロン添加高炭素鋼 (1.95~20 wt%) にて、山下ら²³⁾は0.8 mass% C鋼にて高炭素ボロン添加鋼でのボロン析出物の形態について検討を行っている。いずれの報告も、炭素量が増加すると固溶ボロンが、BNやB-constituentとなり、粒界からのフェライト生成を抑制できなくなることを報告している。しかし、従来の報告は実験用に多量の炭素、ボロンを添加した3元系合金を、平衡状態に到達するまで100 h以上加熱保持したり、マルテンサイトを得るために焼入焼戻処理や、セメンタイト球状化処理など、長時間加熱を基本とする熱処理条件となっている。Table 3に過去の報告にあるボロン添加鋼の加熱条件と、本研究での加熱条件を示す。オーステナイト化処理での加熱時間が本研究のように微細パーライトを得るパテントイング処理よりも長時間になっている。

Fig. 8にTB鋼のオーステナイト化時間と固溶ボロン量の関係を示す。パテントイング処理条件に近い加熱時間10 sでは9 ppmあった固溶ボロン量が、焼入れ処理条件を想定した10 minの加熱で6 ppmにまで減少した。高炭素鋼ではボロンによる焼入性効果が減少するのは、マルテンサイト変態組織や炭化物球状化組織を得ることを想定した長時間

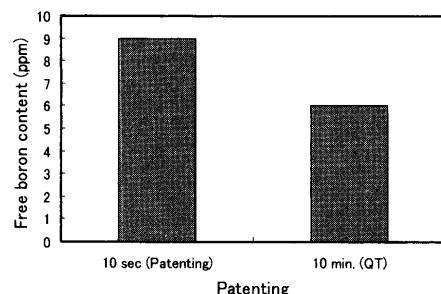


Fig. 8. Reheating condition and free boron content in TB.

加熱によって、熱力学的に安定な炭化物B-constituentを生成する条件での実験を行っていたためと考えられる。以上のように、パテントイング処理のような短時間で加熱冷却を行う高炭素鋼線の場合、第2相フェライト抑制を狙う固溶ボロンの確保に有利であると考えられる。

4・3 デラミネーションの発生メカニズム

本研究を通して、加工熱処理条件の最適化だけでなく成分面からも高炭素鋼線の第2相フェライトの生成を制御することが可能であり、これによりデラミネーションの発生を抑制できることが明らかとなった。従来考察されてきたデラミネーション発生の機構は、固溶Cのようなナノレベルの観点⁸⁾、金属材料の集合組織に起因するすべり系の観点^{4,5)}、表層の微小きず⁷⁾や、線材内部に生成するポイド¹⁵⁾など、さまざま角度から考察がなされてきたが、統一的なモデルがないのが現状である。清水¹⁵⁾らは弾塑性力学的なモデルでデラミネーションの発生についてメカニズムを検討しているが、ここではより簡便のため、単純な線形破壊力学的な考え方を用い、デラミネーション発生メカニズムを定性的に考えてみる。式(1)は、Lefever⁷⁾、茨木⁹⁾が示した線形破壊力学的なデラミネーション発生のモデルである。

$$K_C \leq K_{\text{eff}} = \alpha \sigma \sqrt{\pi a_0} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

K_C は鋼線の組織、伸線加工条件で決まる臨界応力拡大係数、 K_{eff} は鋼線の有効応力拡大係数、 α は定数、 σ はデラミネーション発生時のせん断応力、 a_0 はデラミネーション発生起点の臨界サイズである。 K_{eff} が臨界値 K_C を超えるとデラミネーションが発生する。たとえば樽井らの示す固溶Cがデラミネーション発生を支配する説⁸⁾や、小川らの表層の集合組織が影響するという考え方⁵⁾、さらに伸線加工度を高めるとデラミネーションが発生しやすくなるという現象は、 K_C の低下を示唆している。デラミネーション発生に線径依存性がある事実や、矯直加工により捻回降伏応力を制御する考え方⁴⁾は、せん断応力を示す σ を支配する現象ととらえることができる。本研究で示したボロンによる第2相フェライトの制御は、 a_0 を支配しているものと考えることができる。この考えに基づけば、過去に提案されたモデルはいずれも誤りであるとは考えられず、それぞれデラ

ミネーション抑制に効果があり、対象となる材料の線径、強度レベル、表面性状や、伸線加工条件によりさまざまな手段の有効性が提示されてきたと考えるのが妥当であろう。少なくとも、本研究で明らかとなった第2相フェライトの抑制は、従来あまり考慮されなかった起点サイズの制御が有効であることを示唆する結果と言える。

5. 結言

高炭素鋼線の捻り変形におけるデラミネーション発生の起点となりうる第2相フェライト組織の抑制方法を検討し、以下の結論を得た。

(1) 0.02 mass%のNbを添加すると、高炭素鋼線中の第2相フェライトの発生頻度が高まった。Hanらの報告するVと同様に、遷移炭化物の添加は高炭素鋼中の第2相フェライトの発生を助長することが明らかとなった。

(2) 微量のボロン添加は、高炭素鋼中の第2相フェライトの生成を抑制した。

(3) 第2相フェライトは、パーライト変態初期に、パーライトノジュールに隣接しつつ、初析セメンタイトとオーステナイト粒の界面に沿って生成することを確認した。このことより、高炭素鋼中の第2相フェライト生成をボロンが抑制する機構が、従来報告例の多い亜共析鋼でのボロンによる初析フェライト生成の抑制効果と類似であると考えられる。

(4) 高強度高炭素鋼線は、微細パーライト組織を獲得する一般的な熱処理条件が、短時間で加熱、冷却を行うため、固溶ボロンの確保に有利であると考えられる。

(5) 高炭素鋼線のデラミネーションは、伸線加工、熱処理条件で変化する鋼線自体の破壊靭性、鋼線強度レベル

に左右されるせん断降伏応力と、第2相フェライトや表層のき裂発生起点サイズとの相関で決まると考えられる。き裂発生起点の無害化はデラミネーション抑制を可能とする新しいアプローチであると考える。

文 献

- 1) T.Mimura, K.Ogawa, S.Maeda, T.Shibata and H.Matsumoto: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **55** (1991), 1078.
- 2) I.Ochiai, H.Ohba, H.Hida and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1625.
- 3) Y.Yamada: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **16** (1976), 417.
- 4) T.Takahashi, I.Ochiai and H.Sato: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **343** (1992), 86.
- 5) M.Ogawa, K.Kanetsuki and H.Hirai: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **35** (1985), 63.
- 6) T.Takahashi, S.Ohashi, T.Tarui and Y.Asano: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **347** (1992), 22.
- 7) I.Lefever, U.D'Haene, W.V.Reamdonck, E.Aernoudt, P.V.Houtte and J.G.Seviliano: *Wire J. Int.*, (1998) Nov., 90.
- 8) T.Tarui and N.Maruyama: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1247.
- 9) N.Ibaraki, K.Makii, K.Ochiai and Y.Oki: *Wire J. Int.*, (2000) Mar., 122.
- 10) K.Han, T.D.Mottishaw, G.D.W.Smith and D.V.Edmonds: *Mater. Sci. Technol.*, **10** (1994), 955.
- 11) S.Nishida and I.Ochiai: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 2038.
- 12) T.Tarui, H.Tashiro and H.Sato: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 2062.
- 13) S.Nishida and I.Ochiai: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1811.
- 14) Y.Daitoh, K.Aihara and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 581.
- 15) K.Shimizu and N.Kawabe: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 183.
- 16) S.Nishida and I.Ochiai: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 2064.
- 17) T.Chairuangsri and D.V. Edmonds: *Acta Mater.*, **48** (2000), 1581.
- 18) R.A.Grange and T.M.Garvey: *Trans. Am. Soc. Met.*, **37** (1946), 136.
- 19) J.C.Shyne, E.R.Morgan and D.N.Frey: *Trans. Am. Soc. Met.*, **48** (1956), 265.
- 20) F.Nakasato and M.Takahashi: *Met. Technol.*, **6** (1997), 102.
- 21) T.Tarui, H.Tashiro, H.Satoh and T.Takahashi: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1761.
- 22) M.Hasebe and T.Nishizawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** (1974), 46.
- 23) T.Yamashita, A.Matsuzaki, S.Takajo and M.Hasebe: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 708.