

## 技 術 資 料

### リムド鋼, キルド鋼及びセミキルド鋼の性質に就て

菊 池 浩 介\*・堀 川 一 男\*

#### ON THE PROPERTIES OF RIMMED, KILLED AND SEMI-KILLED STEEL

*Kosuke Kikuchi and Kazuo Horikawa*

##### Synopsis:

Although many investigations have been reported on the respective properties of Rimmed, Killed and Semi-killed steel, there are few papers which summarise and compare them.

In this report, authors explain and discuss the differences of properties and the use of these three kinds of steel, dividing their properties into following several items.

- 1) Difference in steel making process.
- 2) Character of ingot condition.
- 3) Segregation of chemical composition.
- 4) Mechanical properties
- 5) Some other properties
- 6) Uses

### I. 緒 言

一般市場で扱はれている鋼材, 鋼板, 鍛鋼品, 鑄鋼品などは, 多くは炭素鋼による製品である。然し製鋼上より鋼製品の材質を大別するとリムド鋼, キルド鋼, 及びセミキルド鋼の3種類に分けられる。そして各種の製品はそれぞれの適した鋼種によつて作られているのである。例えば軟質で表面の美しい板を望むときはリムド鋼を使用し, 又材質の均等性を重視する鋼板を望むときはキルド鋼で作られる。

これらの3鋼種の性質には後述する様な長所短所があるが又採算面から見ても三者は多少相違がある, 故にその製品の使用目的を考慮して且つ採算面を考えた上で材質を決定せねばならぬ。一般に取扱はれている低炭素鋼の條鋼, 鋼板等はリムド鋼が多いが, 炭素の高目の條鋼鋼板或は鋼管, 鍛造品, 鑄鋼等はキルド鋼で作られるのが普通である。然し又リムド鋼は小鋼塊では作りにくいので造塊方面からの制肘もある。

概念的にこれ等3種類の鋼種を考えるに, リムド鋼は材質は劣るが歴延歩留がよく, キルド鋼は材質が優れているが押湯付の爲又は収縮孔の切捨の爲に歩留が悪いと云える。セミキルド鋼はこの中間にあるもので, 材質は

リムド鋼に比し均一であり, 歴延歩留もキルド鋼より高くとることが出来る。即ちキルド鋼の如き材質の均等性を狙い且リムド鋼の如き高い歩留を目的としている。

近年米國に於ては, リムド鋼からセミキルド鋼への材質の切換えが相當行われてをり, 種々の面で材質の向上に努めている模様である。我國に於ても最近鋼製品の輸出の活潑化に伴い, 材質向上の要求も強く, 従来リムド鋼で作られていた造船用の鉄材, 鋼などはキルド乃至セミキルド鋼での製造が要求されている。

リムド鋼, キルド鋼及びセミキルド鋼の材質上の差異に就ては種々調査研究が行われているが, これを一括したものが少いので, この三鋼種に就て性質上の主なる差異に就て述べて参考に供する次第である。

### II. リムド鋼, キルド鋼及びセミキルド鋼の製鋼上の差異

リムド鋼, キルド鋼及びセミキルド鋼の三鋼種は共に一般に製鋼に使用されている平爐, 轉爐又は電氣爐の何れによつても製造する事が出来る。原料として平爐では屑鐵と鉄鐵, 轉爐では熔融鉄鐵, 電氣爐では屑鐵が主と

\* 日本鋼管川崎製鐵所技術研究所

して使用されるが、何れの場合にも酸化剤及び造滓剤を加えて精錬を行い、原料中に含まれている炭素を下げると共に、硫黄、磷及び其の他の不純物を鋼滓として除去するのである。精錬末期の熔鋼中には多量の酸素が含有されているので、出鋼前に満俺鐵を加え又取鍋中に珪素鐵、アルミニウム又は其の他の脱酸剤を添加して熔鋼中の酸素を低減又は除去する必要がある。

脱酸剤を多量に使用して、鋼中の酸素を充分追出して作った鋼塊は、鑄型に熔鋼を注入する際に、熔鋼からのガス放出が少く、熔鋼は静穩に凝固する。これをキルド鋼(鎮靜鋼)と云っている。

又脱酸剤として満俺鐵及び場合によつて極く少量のアルミニウムを使用するだけで作った鋼塊は、熔鋼中には尙約 0.03% 以上の酸素を含有しているので、鑄型に熔鋼を注入する際に、熔鋼中の酸素と炭素が作用して酸化炭素ガスを発生し、熔鋼が特有の沸騰攪拌運動(Rimming action と稱す)を呈しつゝ凝固する。これをリムド鋼と云う。

而して、脱酸剤として満俺鐵の他に珪素鐵とアルミニウムの適量を添加して、熔鋼中に含有する酸素をリムド鋼と、キルド鋼の中間程度(寧ろキルド鋼に近く)に調節して作った鋼塊をセミキルド鋼と稱している。

従つて凝固後の鋼中にはキルド鋼、セミキルド鋼、リムド鋼の順に残留酸素量は増加し、又鋼塊の内部の性状も當然異つている。

結局、キルド鋼、セミキルド鋼及びリムド鋼の製鋼上の根本的差異は、出鋼時に於ける鋼の脱酸の程度の差に基くものである。

然し製鋼上からは、炭素の極く低い鋼をキルド鋼で作ることは、精錬末期の熔鋼に含有する酸素が著しく高いので普通は困難とされている。又炭素を約 0.3% 以上含有する様な鋼は、製錬末期の熔鋼中に含有される酸素が低いのでリムド鋼では製造出来ない。満俺が約 0.6% 以上の高満俺の鋼も、満俺によつてリミングアクションが阻害されるのでリムド鋼では作り難い。クロム、チタン其他脱酸作用を有する元素を含有する合金鋼をリムド鋼で作ることも勿論不可能である。又斷面積の極めて小なる鋼塊や餘り高さの大なる鋼塊もリミングアクションが圓滑に行はれないので、優良なリムド鋼塊とはなり難い。

然るに、セミキルド鋼はリミングアクションを起させる必要が無いのでリムド鋼に比較すれば成分的な制限を受けることが少く、例えば炭素は 0.05~1.0% の範圍、満俺は 1.0% 以下の範圍のものならば製造することが

可能である。

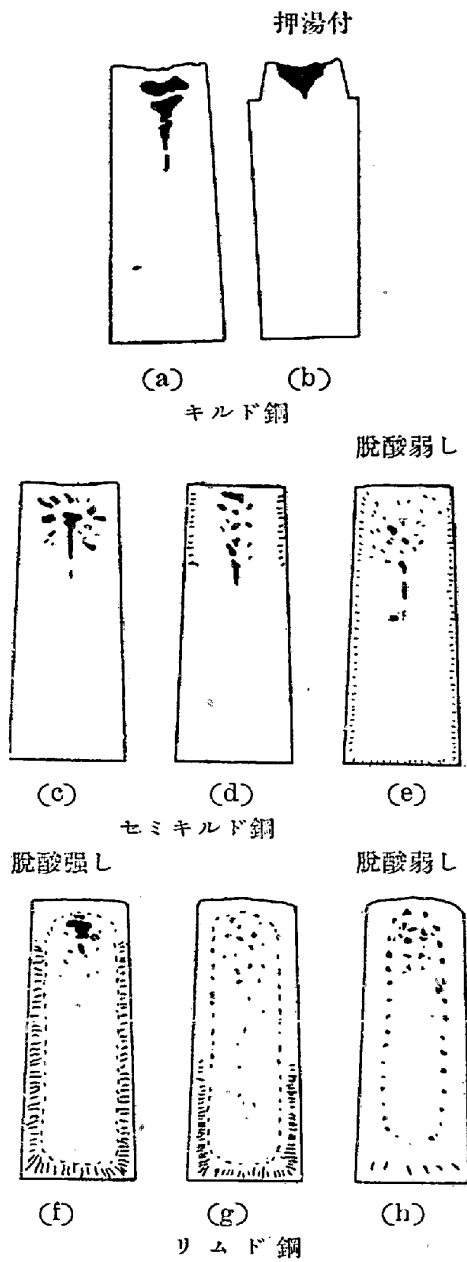
従つてこれら三者は鋼質の差異によつて自らその材質に適した製鋼法をとることになる。但し軟鋼程度では、キルド鋼、セミキルド鋼及びリムド鋼の何れでも作り得るから、鋼材の使用目的によつて經濟的觀點から夫々適當な製鋼法が擇ばれる譯である。

### III. 鋼塊の性状

キルド鋼は前述の如く、熔鋼を充分に脱酸して作るため、鑄型に注入後もガスの放出少く、靜かに凝固する。外殻から内質に向つて徐々に凝固するため、結晶は表層部の柱狀晶帯に續いて肥大な自由晶が發達し、各部共均質に近い。然し内質の凝固する後半期には、熔鋼中に固析化する微小な結晶片が靜かに下低部へ沈澱するので下半部は沈澱晶から成つている。キルド鋼では第1圖の鋼塊縱斷面スケッチに見る如く、鋼塊頭部多少凹形になるのが通例である。然し脱酸不充分で鋼中にガスが多く含まれていると、鋼塊の頭部は逆に凸型に膨らむ。故にキルド鋼にあつては、鋼塊の頭部の凹凸によつてその鋼塊の良否を判定する参考とすることが出来る。又頭部側に大きな收縮孔が存在する。これは、熔鋼が凝固し容積の收縮を起すために當然生ずる空洞であつて、キルド鋼としては常に免れ難いものである。

この收縮孔は壓延しても完全に壓着しないので鋼塊の頭部は不良部分として鋼材壓延の際に切り捨てられる。この收縮孔の害を除く爲には、鋼塊に押湯を附するのが最も簡便な方法である。第1圖(b)は押湯附鋼塊の縱斷面を示している。この方法によれば、收縮孔は全部押湯内に收り、この部分を切捨てれば内質の緻密なる鋼塊が得られる。

リムド鋼は、熔鋼を充分脱酸せずに作った鋼であるから、熔鋼中には酸素その他のガスを多く含んでいる。従つてリムド鋼を鑄型に注入するときは、熔鋼から盛にガスを放散し、火花を發散する。凝固の初期はこの激烈なガスの浮上で氣泡が洗い去られるので、全然氣孔の存在しない層が生成する。この健全な表層部をスキンと云つている。凝固が進むと上層部の熔鋼による静壓の増加、熔鋼の温度降下による粘性の増加、殘存熔鋼中に含有されている成分元素の濃化、熔鋼の攪拌運動による負壓等が原因となつて、柱狀晶内に氣泡が発生し始める。この氣泡は第1圖の如く柱狀晶の發生する方向に伸びて管狀を呈しているので、管狀氣泡と呼ばれる。更に凝固が進み管狀氣泡の生成條件のバランスが破れるに至ると、氣泡の生長は止る。熔鋼の温度は次第に低下し、間斷なく固



第1図 鋼種別鋼塊縦断面の比較

化し結晶片を析出するが、ガス放出による攪拌運動の影響を、熔融点以下に至つても凝固しないで粘稠性に富む粥状となり、湯面閉塞後は内質部は高圧の下に瞬間的に凝固を完了する。従つて内質部には無数の気泡が散在している。これを内質気泡と云つている。これ等の気泡は歴延によつて大部分が歴着するので歩留は良いわけである。

この様にリムド鋼は凝固に際して Rimming action を呈するのが特徴であり、その作用の強弱によつて鋼質の良否が判定出来る。又鋼塊が凝固するとき、鋼中にガスを多く含む爲に鋼塊の頭部が著しく膨脹するので、注入後適當の時期に鋼塊の上部に鐵製の押蓋を置いて鋼塊の膨脹を防ぐ。鋼塊頭部の膨れ工合を觀測することによ

つても鋼塊の良否判定の参考とすることが出来る。

セミキルド鋼は適當に脱酸して熔鋼中のガスを低めてあるので、鑄型に注入する際に、リムド鋼の如く Rimming action を呈することなく静かに外層から凝固が進行する。従つてリムド鋼に見られる様な大型の管状気泡や内質気泡は發達しない。而してキルド鋼の様に充分に酸素を追出してないので、キルド鋼に見られる様な大型の收縮孔も發生しない。第1圖に示す様に、小型の收縮孔と、その周圍に小數の内質気泡が散在しているだけである。従つて歴延歩留は良好である。然し脱酸の程度が弱目のときは、リムド鋼に近くなつて小さい管状気泡やピンホールが鑄肌接近して發生するので、歴延時表面不良を招く。反對に脱酸の程度が強目のときは、キルド鋼に近くなつて收縮孔の發達が著しくなつて頭部切り捨て量が増加し、歩留が低下する。従つてセミキルド鋼の脱酸は非常に精密に行ふ必要がある。頭部の凹凸の工合で

キルド鋼

リムド鋼



寫眞第1

鋼塊縦断面のサルファープリント

或る程度内部の状況が判定出来る。

壓延した場合の表面状況に關しては、鋼塊の性状が反映するので、一般的に云えばリムド鋼が最も良好であり次がキルド鋼で、セミキルド鋼は最も劣つている。

#### IV. 化學成分の偏析

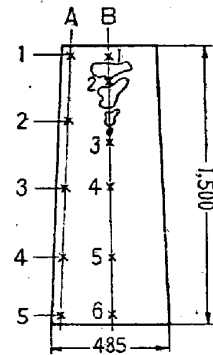
キルド鋼の鋼塊について縦断面のサルファープリントをとつて硫黄の分布状態をみると、寫眞第1の如く收縮孔の下部に稍多く、鋼塊の中心部にはV状偏析が現れ、又鋼塊の下半部には八字状の偏析が認められる。然しこれ等の偏析は後述するリムド鋼に比較すれば極めて輕微のものである。

2t ガスマン型鋼塊に就て第2圖の如き位置から採取した試料について化學分析を行つた結果は第1表の如くであつて、之を圖示すると第3圖の如くである。この結果から判る様に、收縮孔下部の B-3 は總ての成分が高く成分が正偏析していることを示し、サルファープリントの結果ともよく一致している。又鋼塊の底部より上方の B-5 では、各成分共稍々低く逆偏析を呈している。その他の部分では略一様の成分と見做される。この様にキルド鋼にあつては、中心線に沿つて成分の稍偏析する個所があるが、一般的にみれば、その偏析は局部的であり、材質の均一性に關しては、大なる障害ではない。但し鋼塊が更に大きくなり、5t, 10t 或はそれ以上になれば、キルド鋼と雖、種々の形状の偏析が顯著に現はれて來ることは云う迄もない。

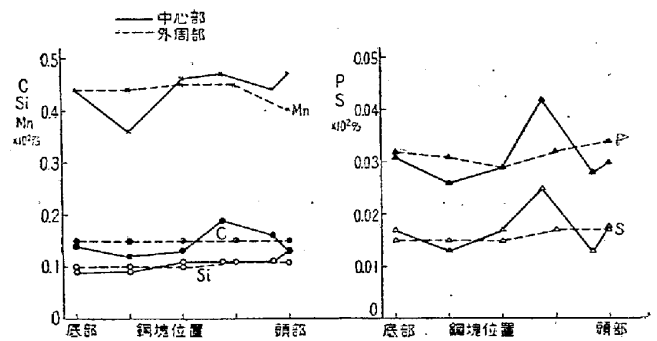
リムド鋼の鋼塊について、縦断面のサルファープリントをとつて、硫黄の分布状態をみると、寫眞第1の如く外殼と内質では硫黄の分布状態が割然と差異があり、硫黄が内質部に集つてゐることが判る。鋼塊が壓延されてビレットとなつても寫眞第2に示す如く、この状況は明かに残つてゐる。これは、融點の關係で不純物の少い部分から凝固を開始し、不純物に富んだ熔鋼が Rimming action によつて殘存熔鋼中に擴散するため、常に不純物の少い熔鋼のみが連続的に凝固することによつて生じたものである。

又内質部の中には數多くの氣泡が存在しているが、その氣泡の周邊には多くは硫黄の濃い部分が存在して、成分の分布が極めて不均一であり、一見甚だ材質が不良の如く感ぜられる。2t ガスマン型のリムド塊に就て第4圖に示す位置から試料を採取し、分析した結果は第2表に示す如くであつて、この結果でみると判る様に、鋼塊の外殼と内質では著しい成分の差異がある。

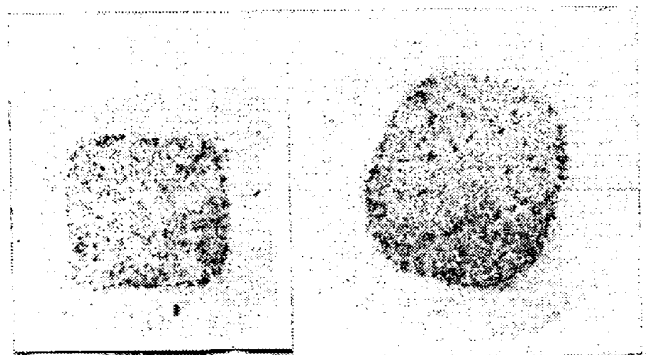
同じ鋼塊について、取鋼成分を1とした場合に於ける



第2圖 試料採取位置



第3圖 2t キルド鋼塊の成分分布状況

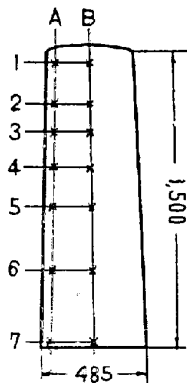


角型鋼片 丸型鋼片  
鋼片横断面のサルファープリント  
寫眞第2

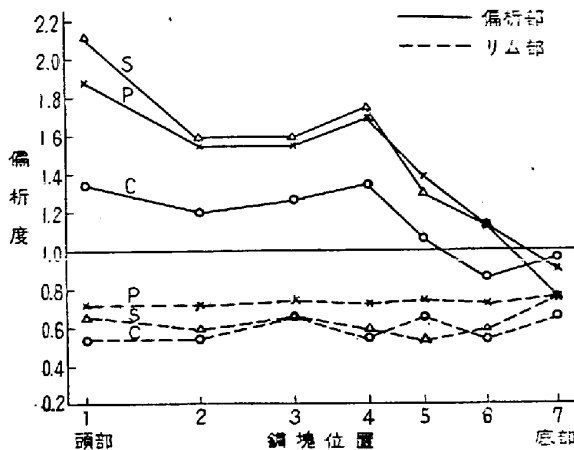
第1表 2t キルド鋼塊の各位置に於ける分析成分

試料位置	C	Si	Mn	P	S
A-1	0.15	0.11	0.40	0.034	0.017
2	0.15	0.11	0.45	0.032	0.017
3	0.15	0.10	0.45	0.029	0.015
4	0.15	0.10	0.44	0.031	0.015
5	0.15	0.10	0.44	0.032	0.015
B-1	0.13	0.13	0.47	0.030	0.015
2	0.16	0.11	0.44	0.028	0.013
3	0.19	0.11	0.47	0.042	0.025
4	0.13	0.11	0.46	0.029	0.017
5	0.12	0.09	0.36	0.026	0.013
6	0.14	0.09	0.44	0.031	0.017
取鋼分析	0.15	0.10	0.46	0.032	0.017

鋼塊各部の分析成分の値を偏析度として表はし、各位置に於ける成分の偏析状態を圖示すると第5圖の如くである。即ち鋼塊の外殻のリム部にあつては、各成分は何れも取鍋成分より低く、逆偏析をなしている。而して、鋼塊の上下に於ても成分が甚しく變動してないことは注目に値する。



第4圖 試料採取位置



第5圖 2t リムド鋼塊の成分偏析状況

第2表 2t リムド鋼塊の各位置に於ける分析成分

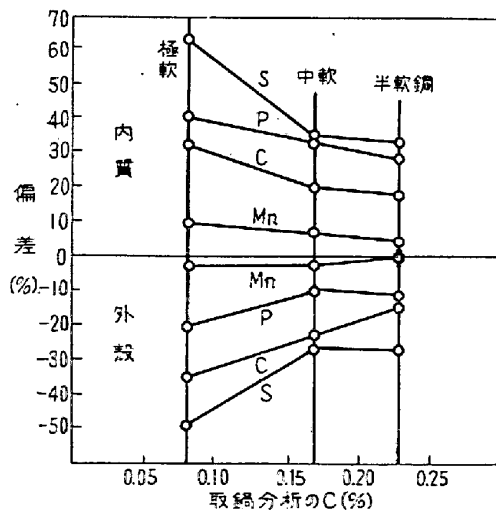
試料位置	C	Mn	P	S
A-1	0.019	0.44	0.036	0.021
2	0.019	0.42	0.036	0.019
3	0.023	0.45	0.037	0.021
4	0.019	0.39	0.036	0.019
5	0.023	0.44	0.037	0.017
6	0.019	0.45	0.036	0.019
7	0.023	0.43	0.038	0.024
B-1	0.047	0.43	0.094	0.068
2	0.042	0.44	0.077	0.051
3	0.044	0.44	0.077	0.051
4	0.047	0.42	0.084	0.055
5	0.037	0.43	0.069	0.041
6	0.030	0.41	0.056	0.036
7	0.033	0.43	0.045	0.024
取鍋分析	0.035	0.41	0.050	0.032

之に反して、鋼塊の内質に於ては、成分の變化著しく頭部近くに於ては、取鍋成分の2倍前後の高い値を示す。而して普通Sの偏析が最も甚しく、次にP、Cの順で、Mnの偏析は小さい。そして鋼塊の底部に至る程その差は減少し、底部に於ては逆に取鍋成分より低い値を示している。この様に鋼塊の成分が各位置により著しく偏析をなすのがリムド鋼の特徴である。

往々リムド鋼製品を分析して、取鍋成分と著しい差があり問題を起すことがあるが、これは前述の如く試料採取位置の如何によつて取鍋成分と可成の差を生ずる可能性があることから説明出来よう。

一般にリムド鋼塊の成分の偏析度は、鋼塊の大小、鋼質の差(炭素の差)又は鑄込条件等によつて異なるものである。前に例示したものは、トーマス鋼製リムド鋼の2t鋼塊の例であるが、偏析の程度はトーマス鋼と平爐鋼の間で、又1tと2t程度の鋼塊単重では大きさの間で、殆んど差異が認められない。

唯問題となるのは、鋼の炭素量であるが、鋼の炭素量が増すに従つてリムド鋼としての特徴が失われ、セミキルド鋼に近づいて来る。これは、炭素が一種の脱酸剤としての効果があるためである。従つて、炭素の高いリムド鋼は、熔鋼が鎮静状態に近づくため Rimming action が不活潑で製造も困難であるが、鋼塊の成分偏析も少くなつて来る。第6圖<sup>2)</sup>はこの關係を示したもので、炭素量の増加に従い偏析が少くなりセミキルド鋼乃至キルド鋼に近づくことが察せられる。



$$\text{外殻及内質の偏差 \%} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

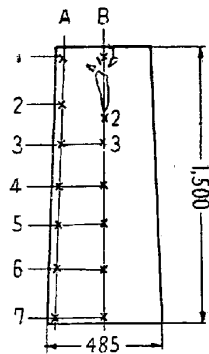
A = 取鍋分析値 B = 鋼塊分析値

第6圖 鋼質と成分の關係

3t 扁平型セミキルド鋼塊(底部断面 900×335)について、縦断面のサルファープリントをとつて硫黄の分布状

態をみると、収縮孔の下部と、微小な気泡の周辺に稍濃い個處が存在し、キルド鋼に認められる様な八字状の偏析も僅かにみられるが、リムド鋼に於けるが如く、外殻部と内質部に劃然と差が現れる様なことなく、全體としてキルド鋼に近い均等な分布を示している。

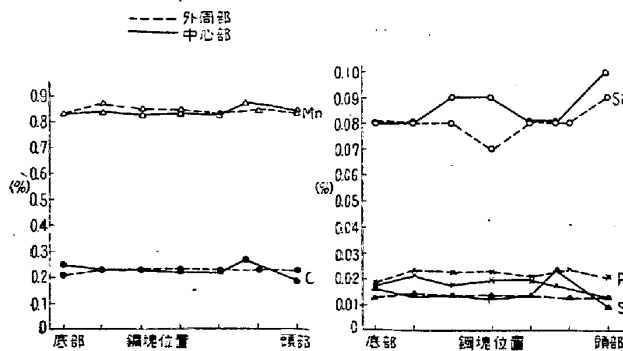
第7圖の如き位置から採取した試料について化學分析を行つた結果は第3表の如くであつて、之を圖示すると第8圖の如くである。



第7圖 試料採取位置

第3表 セミキルド鋼塊の各位置に於ける分析成分

試料位置	C	Si	Mn	P	S
A—1	0.23	0.09	0.84	0.21	0.13
2	0.23	0.08	0.85	0.24	0.13
3	0.23	0.08	0.84	0.21	0.14
4	0.23	0.07	0.85	0.23	0.14
5	0.23	0.08	0.85	0.23	0.14
6	0.23	0.08	0.87	0.24	0.15
7	0.21	0.08	0.83	0.19	0.13
B—1	0.19	0.10	0.85	0.013	0.10
2	0.27	0.08	0.88	0.018	0.24
3	0.22	0.08	0.83	0.020	0.14
4	0.22	0.09	0.84	0.020	0.13
5	0.23	0.09	0.83	0.018	0.14
6	0.23	0.08	0.84	0.022	0.14
7	0.25	0.08	0.83	0.018	0.17
取鋼分析	0.24	0.07	0.78	0.027	0.016



第8圖 3t 扁平型セミキルド鋼塊の成分分布狀況

この結果から判る様に、収縮孔下部の B-2 は大體總

ての成分が高く、成分が正偏析していることを示し、サルファープリントの結果とよく一致している。その他の部分では略一様の成分と見做すことが出来る。

この様にセミキルド鋼にあつては、中心線に沿つて頭部に近く成分の稍偏析する個處があるが、一般的にみれば、その偏析は局部的であつて、材質はキルド鋼の如く大體均一性が保たれている。

但しこゝに例示したのは 3t 鋼塊であつて、鋼塊が更に大きくなり 10t 或はそれ以上になれば、セミキルド鋼と雖、偏析が顯著に現れて來るものと考えられる。

尙セミキルド鋼で脱酸が強目のときは、キルド鋼に近づいて、大きな収縮孔を生じ、収縮孔附近の偏析は著しくなつて材質を害するし、又反對に脱酸が弱目のときはリムド鋼に近づいて、上半部に偏析を伴う細い内質気泡を又表面近くに小気泡を發生することは云う迄もない。

### V. 機械的性質

キルド鋼とセミキルド鋼は、前節に説明した如く、鋼塊各部に於ける成分の分布が略均一である故、その機械的性質も鋼塊の上下に於て略同一であるが、リムド鋼に於ては、成分が著しく偏析するため、材質が極めて不均一である。そのため鋼塊の上下に於て機械的性質にかなりの差がある。

#### 1) 抗張力

次に抗張力の二三の例を示す。

第4表は

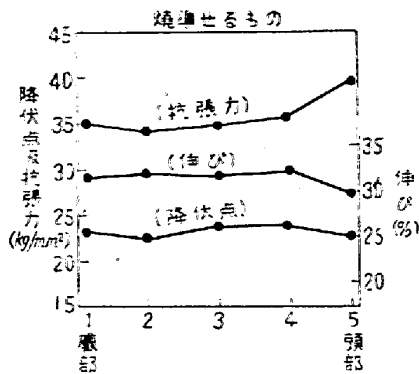
C	Mn	S	P	Cu	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
0.06	0.43	0.021	0.056	0.13	0.009	0.0184

の成分を有するトーマス鋼の 1t リムド鋼塊より壓延した 19mm 丸棒の位置別の機械的性質を示したものである。

又第9圖は同じくトーマス鋼の 1t リムド鋼塊で、次の如き成分を有するものをスケルプに壓延した後 1" 徑の鍛接管にした後抗張試験を行つた結果を、鋼塊の位置別に圖示したものである。

第4表 位置別による機械的性質の差

位置	降伏點 kg/mm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸 %
1 (底)	26.0	38.6	36.1
2	26.0	39.7	33.7
3	28.0	39.7	34.6
4	27.9	40.6	36.0
5 (頭)	28.1	40.9	37.2
平均	27.3	39.9	35.6



第9圖 鍛接管位置別抗張試験成績

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.06	tr	0.48	0.064	0.027	0.05

同様に第5表は

C	Si	Mn	P	S
0.21	tr	0.40	0.024	0.021

の成分を有する 2t 鋼塊より壓延した 6×65×65mm アングルの、鋼塊の上、中、下に當る部分の機械的性質を示したものである<sup>5)</sup>

第5表 位置別による抗張力の差

位置	抗張力(kg/mm <sup>2</sup> )	上下の抗張力の差 (kg/mm <sup>2</sup> )
上	46.9	6.0
中	44.6	
下	40.9	

これ等の例から判る様に、リムド鋼では、鋼塊の上下で、機械的性質にかなりの差異があるものである。

往々リムド鋼の取鍋成分と機械試験値の一致せぬのはこの鋼塊の位置の差異に基くもので、試験試料は常に一定位置より採取するよう注意すべきである。

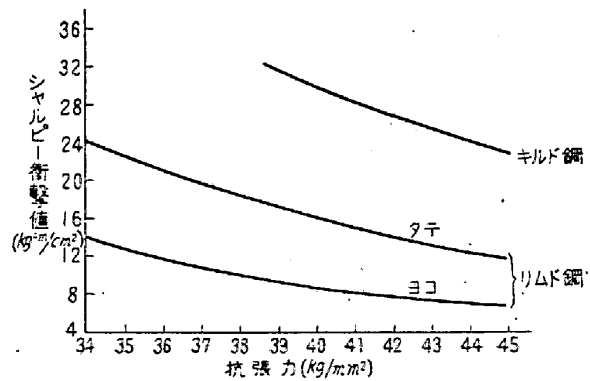
2) 衝撃値

八幡製鐵所に於て汽織用炭素鋼板についてリムド鋼の衝撃試験を行つた結果は第10圖の如くである。圖中タテとは壓延方向に對して平行に試験片を採取したものであり、ヨコとは直角に採つたものと成績である。又キルド鋼の線は日本鋼管の轉爐鋼について行つた試験結果<sup>6)</sup>から求めたものである。この圖から、リムド鋼もキルド鋼も共に抗張力の高くなる程次第に衝撃値の低下していること、並に同一の抗張力について比較すると、キルド鋼の方がリムド鋼よりも遙に優れていることが判る。

然し圖の曲線は、多數の測定値から得られた大體の傾

向を現しているが、個々の値を詳細に検討するとリムド鋼とキルド鋼の間には、測定値のバラツキに於て顯著な差が認められる。比較のため抗張力 38~40 (kg/mm<sup>2</sup>) の範圍について、測定値のバラツキをみても、リムド鋼の場合は、タテ 12~26 (kg-m/cm<sup>2</sup>)、ヨコ 7~14 (kg-m/cm<sup>2</sup>) の範圍に廣く分散しているのに対してキルド鋼の場合は 30~31 (kg-m/cm<sup>2</sup>) の狭い範圍で一致した結果が得られている<sup>7)</sup>。この様に、リムド鋼の衝撃値にムラの多いことは成分の局部的偏析が原因していることとは言う迄もないが更にリム部は粘く偏析部は脆いため、試験片の採取位置或はノッチをつける位置などによつて靱性に著しい相違のあるためである。

従つてムラをなくするためには脱酸してセミキルド鋼乃至キルド鋼にする必要がある。



第10圖 鋼種別抗張力對衝撃値曲線

VI. 一般的諸性質

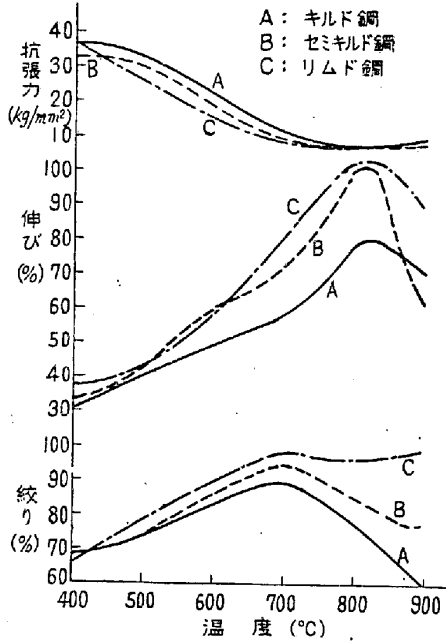
(1) 高温加工性

鋼を高温で壓延、穿孔、鍛造等の加工を行う場合に現場では、キルド鋼はリムド鋼に比して伸び難いと云はれている。これは鋼の高温に於ける機械的性質が鋼種によつて異なるためである。例えば次表の如き成分を有す

種別	記号	成分%				
		C	Si	Mn	P	S
キルド鋼	A	0.14	0.23	0.53	0.028	0.013
セミキルド鋼	B	0.14	0.06	0.54	0.031	0.020
リムド鋼	C	0.16	tr	0.47	0.014	0.013

るキルド鋼、セミキルド鋼及びリムド鋼について高温に於ける機械的性質を試験した結果は第11圖の如くであつて<sup>7)</sup>、常温では略同一の機械的性質を有していても高温ではその性質に差異を生じ、リムド鋼の方が伸、絞が大で展延性の良好なことが推察される。セミキルド鋼、キルド鋼と順次加工し難くなるので、これは含有されて

いる Si 量の影響と考えられる。



第 11 圖 キルド鋼、セミキルド鋼及リムド鋼の高温に於ける機械的性質

(2) 常温加工性

キルド鋼とリムド鋼の常温加工性を比較するため次表の如き化学成分を有する材料を使用して 5.5mm の線材より 0.7mm の線に冷牽する過程に於ける、機械的性質を試験した結果第 12 圖に示す様な成績が得られた。

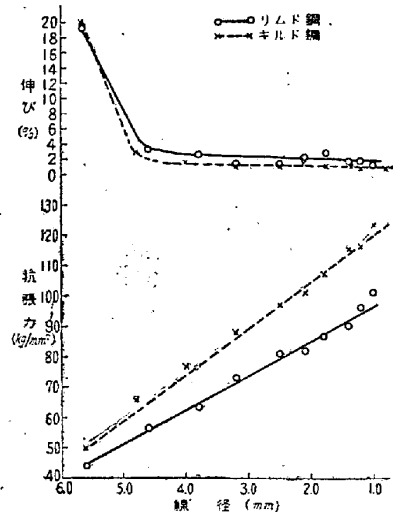
鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu
リムド鋼	0.12	tr	0.33	0.032	0.035	0.18
キルド鋼	0.12	0.10	0.52	0.037	0.024	0.16

ここで、伸は標点距離 250mm に對するものである。この成績によれば、抗張力はリムド鋼の方が明かに低く伸もリムド鋼の方が高い。従つて常温加工性は一般的にリムド鋼の方が優つていてと考えてよい。セミキルド鋼の常温加工性は、成分的にみて、これ等兩鋼種の間で當るものと推察される。

但し深絞り加工に對しては、普通のリムド鋼では割疵が入り易いので熔鋼を Al で處理する事が必要だと云われている。

(3) 鍛着性

鋼の鍛着性は材質が純なる程よいので、純鐵が最も鍛着性がよい。リムド鋼、キルド鋼を比較すると、リムド鋼は特に鍛着性が優つている。リムド鋼の鋼塊には無数の気泡を有するが、これは鋼塊を壓延して鋼材となすときは、殆んど大部分の気泡は壓着されるものであり、八



第 12 圖 伸線工程の機械的性質の變化

幡製鐵所の研究<sup>2)</sup>によれば極軟鋼に於ては鋼塊の約 1/7 の鍛造比、軟鋼に於ては約 1/10 の鍛造比によつて各気泡は略壓着すると報告している。故に一般鋼材の如き細物の製品にあつてはリムド鋼の気泡の存在は何等懸念を要しない。然しリムド鋼塊の頭部附近は不純物が多い爲、時折不壓着気泡或は鋼滓の混入も存在し得る譯で、鋼塊頂部附近の鋼片を穿孔加工する際に裂疵を生ずる危険性がある。このため内部加工をなす管材としてはリムド鋼は不純物を低めて気泡の壓着性を良好にせぬば使用は危険である。

鎖用鋼(チェーン用鋼)は特に鍛着性を要望されるのであるが、キルド鋼は鍛着性が劣るため、日本金屬規格のチェーン用鋼も次の如きリムド鋼を規定している。

金屬	C	Si	Mn	P	S
3105	0.12>	0.04>	0.50>	0.050>	0.050>

又高温で鍛着する鍛接管では、リムド鋼でなければ全く鍛接が出来ない。

このように、鍛着性に於ては、キルド鋼に比しリムド鋼は特に優れている。これは、脱酸ということにより一般のキルド鋼は Si を含むために Si 元素による鍛着度の低下と考えられる。

又薄板の重ね合せ壓延では、リムド鋼は粘着し剥離が困難であるため、P ベース又は Si ベースのものが使用される。Si ベースのものは多くはセミキルド鋼に屬す。

このように薄板壓延では特に Si 含有量がやかましい。又一方キルド鋼では、鋼塊の収縮孔が不壓着疵として製品の肉質に残存する危険性があるから壓延鋼材の頭部の切捨てには特に注意を要する。



(4) 熔接性

鋼材, 鋼板などを熔接するときにはリムド鋼, キルド鋼とも可能であるが特に最適な熔接を要望せられる造船用鋼板にあつては最近ではキルド鋼又は, セミキルド鋼が要求されている。特にユニオンメルトによる熔接に際してリムド鋼は硫黄の偏析線に沿つて割れを生ずるおそれがある。然し普通の熔接では割れは起らない。キルド鋼にはこの現象がない。米國の ABS 規格では鋼板として次の如く規定している。

成分	C	Mn	P	S	Si
級 A	—	—	0.04 > 0.05 >	—	—
級 B	0.23 >	0.60 ~ 0.90	0.04 > 0.05 >	—	—
級 C	0.25 >	0.60 ~ 0.90	0.04 > 0.05 >	0.15 ~ 0.30	—

板厚 1/2" ~ 1" ..... B

" 1" < ..... C

この中 B はセミキルド鋼と思われる。かゝる缺點以外には熔接性はリムド鋼, キルド鋼とも大差はない。

このユニオンメルトに際しての割れに就ては我が國造船界で大きな問題となり、運輸省の造船用鋼材研究会でとりあげ研究されている。セミキルド鋼は鋼板としては表面不良が増し、キルド鋼では収縮孔の爲切捨が増加し不利となるので、現在の日本では表面肌の良好なリムド鋼板が主として作られる現状である。

次に熔接棒は不鈍物の少鈍鉄に近いものが要望され S.P の低いリムド鋼が一般に使用されている。キルド鋼でも特に Mn, Si のやゝ高目のものもあるが一般的には餘り使用されてをらない。

尙電縫管の材料としては米國では、Al セミキルド鋼が最も熔接性が良好で、次がリムド鋼でキルド鋼が最も劣ると云つてゐる。

(5) クリープ特性

次表に示す如き成分を有するリムド鋼と、キルド鋼について、クリープ試験を行つた結果は第 6 表に示す通りである<sup>10)</sup>。

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu
リムド鋼	0.17	tr	0.33	0.019	0.024	0.12
キルド鋼	0.18	0.20	0.46	0.035	0.005	0.12

此の結果をみると、クリープリミットは明にリムド鋼の方が劣つてゐる。故に加熱状態で荷重を長時間受けるような場合にはキルド鋼を使用した方が耐久力がある。

第 6 表 クリープ試験成績

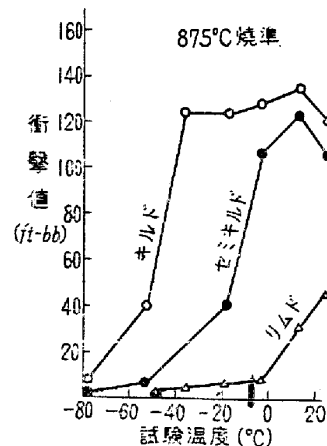
数字はクリープリミット (kg/mm<sup>2</sup>) を示す

温度	400°C	450	500	550
リムド鋼	10.8	7.4	4.0	2.8
キルド鋼	14.9	11.3	7.9	4.5

(6) 低温衝撃値

次に示す如き成分を有するリムド鋼, セミキルド鋼及びキルド鋼について、常温以下の各種の温度に於て、衝撃試験を行つた結果は第 13 圖の通りである<sup>11)</sup>

	C	Mn	P	S	Si	Al	Ni	N
キルド鋼	0.17	0.56	0.026	0.028	0.150	0.038	0.26	0.003
セミキルド鋼	0.15	0.56	0.024	0.040	0.074	0.010	0.26	0.005
リムド鋼	0.14	0.51	0.021	0.035	—	—	0.26	0.007



第 13 圖 低温衝撃値の比較

(アイゾット式ノツチのシャルピー試験)

これは 875°C から空冷した試験片についての成績であるが、リムド鋼が常温で既に衝撃値が低いのに對し、セミキルド鋼では -20°C 附近に至つて脆化が起り又キルド鋼では -40°C に於ても尙依然として可成りの靱性を保つてゐることが判る。衝撃値の絶対値や、脆化を起し始める温度は、熱処理の方法如何によつて、相當移動し調質或は焼準したもの程高い衝撃値と、低い脆化温度を示すものであるが、鋼種による脆化の傾向は變らない。従つて低温の衝撃値に關しては、脱酸の程度が大きな影響を及ぼしてゐるものと推察される。

この事實を基にして考えると、低温で用ゐられる鋼材としては、リムド鋼は危険であり、セミキルド鋼或はキルド鋼を擇ぶのが安全である。

(7) 焼鈍脆性

リムド鋼の特に C の低い場合は 900°C 前後で焼鈍し

第7表 鋼種別熱処理別機械的性質の比較

鋼種	熱処理	降伏点 kg/mm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸 %	絞 %	衝撃値 kgm/cm <sup>2</sup>
リムド鋼	焼準	25.5	36.7	38.6	73.1	29.9
	焼鈍	25.6	38.4	43.2	75.7	12.8
キルド鋼	焼準	31.3	46.3	38.2	69.8	27.2
	焼鈍	29.8	42.9	35.0	70.4	28.5

緩冷すると抗張力, 伸には著しい変化がないが, 衝撃値が著しく低下し所謂焼鈍脆性<sup>13)</sup>をおこすことがある。然しキルド鋼ではこの現象は殆ど起らない。リムド鋼 (C 0.04, Si 0.004, Mn 0.30, P 0.036, S 0.019, N 0.0119, O 0.0210) キルド鋼 (C 0.06, Si 0.14, Mn 0.42, P 0.056, S 0.034, N 0.0155, O 0.0017) の空冷 (焼準) したときと焼鈍したときの機械的性質の変化を示すと第7表の如くである。

この脆化程度は鋼種により異なる。即ちキルド鋼では焼準, 焼鈍とも機械的性質に大した変化はないがリムド鋼では焼鈍の場合は著しく衝撃値が低下する。

この原因はリムド鋼はキルド鋼に比し緩冷の際に結晶粒度の成長が大きいこと, 700°C 以下の冷却に際し粒界セメンタイトの析出が顕著な爲である。焼鈍脆性はリムド鋼の C が 0.10 以下で低いもの程又 P, N, O, が高いもの程著しい。故に低炭素リムド鋼を焼鈍して使用する場合は特に切欠の影響を考慮する必要がある。

この焼鈍による衝撃値の低下を避ける爲にはキルド鋼を使用すべきである。又焼鈍の代りに焼準処理によつても脆化が防止出来るので焼準処理の可能なものはこの處理によつても脆化を防止出来る。セミキルド鋼は一般にキルド鋼に近い性質を有するので焼鈍脆性も大して問題にならぬと思われる。

#### (8) 時効性

リムド鋼, セミキルド鋼及びキルド鋼に関して時効性を比較すると, 第8表の如くである<sup>15)</sup>。

極軟鋼に関するデータが少ないがこの表から大體次の事が云える。

リムド鋼の焼入時効性は最も顯著であるが, 特に 0.04~0.05% C の場合に甚しい。セミキルド鋼ではリムド鋼に比較すると可成り小であり, C の増す程緩和される。

Si で脱酸したキルド鋼の焼入時効性も相當なものであるが, リムド鋼に比較すれば約 1/2 位に減少している。

第8表 鋼種別時効性の比較

	C 範囲	リムド鋼	セミキルド鋼	Si-キルド鋼	Al-キルド鋼
焼入時効	0.02	中			
	0.04	極めて大		中	中
	~0.06	大	概ね大		小
	0.06~0.12	中	概ね中	小	極めて小
歪時効	0.02	大			
	0.04	極めて大			
	~0.06	極めて大	極めて大		
	0.06~0.12	極めて大	大	極めて大	小又は概ね小*

\* 豫備脱酸の程度により異なる。

Al で脱酸したキルド鋼の焼入時効性は極めて小さく特に C 含有量の増す程小さくなり 0.12~0.25% C の範囲では實際上殆んど時効性を示さなくなる。

次に歪時効に就て述べると, リムド鋼, セミキルド鋼及 Si で脱酸したキルド鋼は, いづれも極めて時効性が大きく, 假令含有 C を高めても減少せしめることは困難である。唯 Al で脱酸したキルド鋼だけは極めて小さく特に脱酸を充分に行う程時効性が低下する。

時効性の大きな鋼は, 常温加工を受けると, 或る時間經過後脆化するので危険であり又深絞加工が困難である。

この種の加工に適した Izett 鋼は Al で脱酸した鋼であり, 戦時中我國で鐵藥莖の製造に使用された軟鋼も Al で脱酸していた。

#### (9) 結晶粒度

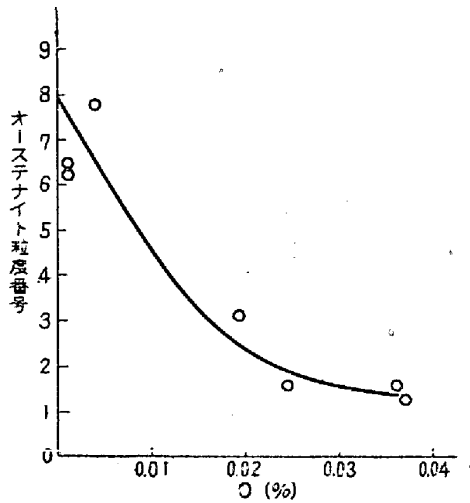
鋼のオーステナイト結晶粒度は, 焼入硬化能, 切削性及機械的性質, 特に衝撃値に影響する重要な特性の一つである。オーステナイト粒度は一般に温度の高い程粗大化するものであるが, 同一の温度で比較すると, 脱酸の仕方や程度によつて異なる。第14圖は鋼中の酸素含有量と, 925°C に於けるオーステナイト粒度の関係を圖示し

たものである<sup>13)</sup>。これで見ると酸素の少ない程粒度は微細になるものであつて、キルド鋼が最も細かく、リムド鋼が最も粗く、セミキルド鋼はその中間に位している。

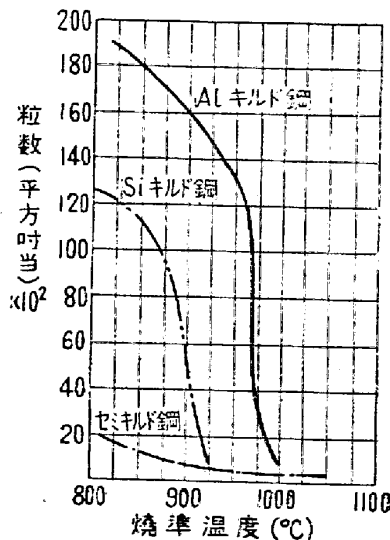
又第 15 圖は次の成分を有する鋼を各温度に 1 時間加熱した後空冷した場合の粒度を示したものである<sup>14)</sup>

	C	Mn	P	S	Si	Al
Al-キルド鋼	0.48	0.74	0.022	0.030	0.205	0.020
Si-キルド鋼	0.40	0.65	0.031	0.029	0.175	—
セミキルド鋼	0.39	0.73	0.016	0.031	0.073	—

この圖から判る様に、同じキルド鋼でも Al を多量に用いたものは、最も微細な粒を示す。然し 1000°C 以上になると、Al で脱酸した鋼も粒は粗大化する。



第 14 圖 O とオーステナイト粒度の関係



第 15 圖 鋼種別温度別結晶粒度の比較

脱酸時 Al を多量に使用したものは、粒の粗大化する温度が高温度側に移動するだけである。之等の現象は鋼中

に存在する酸素、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物等が影響して起るものと考えられているが、まだ意見が一致していない。

尙、リムド鋼は、鋼塊の位置によつて粒度が著しく相異し、又混粒の傾向があるが、キルド鋼は概ね均齊で整粒である。

(10) 切削性

炭素鋼では C の低い程削り易い。一般にリムド鋼はキルド鋼より C が低く特に外殻は C が低いので切削性はよい。特にこのことは快削鋼の場合に顕著である。

低炭素快削鋼としては JES 金属 4804 に於て次の成分が規定されている。

種別	C	Si	Mn	P	S
1種	0.05 ~0.15	0.15 ~0.35	0.40 ~0.80	0.060 ~0.150	0.100 ~0.250
4種	0.15>	0.03>	0.40 ~0.80	0.050 ~0.150	0.100 ~0.250

リムド快削鋼とキルド快削鋼の被切削速度はそれぞれ  $V_{8h} = 65m/min$ ,  $V_{8h} = 50m/min$  である<sup>15)</sup>。即ちキルド快削鋼の被切削速度は 20% 劣る。然し材質的に見るとキルド鋼は均一であるのに反しリムド鋼は均等性を缺く。故に材質を第二にし切削度大なるを望むときはリムド快削鋼を、又材質を第一に望むときは切削速度のやゝ劣るキルド快削鋼を使用すべきである。快削鋼のリムド鋼、キルド鋼の材質的の一般的の差異は普通の炭素鋼の場合と全く同様である。

(11) 腐蝕性

腐蝕現象は種々の場合があり、キルド鋼とリムド鋼が必ずしも何時も同じ傾向を示すとは云えないが、一般に云えばリムド鋼の方が腐蝕され易い。次のような歴延鋼板について 2 ヶ年大氣中では行はれた腐蝕試験ではキルド鋼の方が 11% 腐蝕量が少かつたことが報告されてる<sup>16)</sup>。

第 9 表 鋼種別腐蝕試験成績

鋼種	C	Si	P	Cu	腐蝕比
リムド	0.24	0.02	0.04	0.02	100
キルド	0.21	0.10	0.04	0.03	89

又種々の腐蝕条件の場合が前記報告に記載されている。

キルド鋼の腐蝕性の少いのは O<sub>2</sub> の含有の少い爲か又 Si の含有によるかは明でない。リムド鋼は外殻は純度が高いが内質は劣る爲、鋼材などはこの断面の露出している場合は特に腐蝕が激しい譯である。造船用リベットは鋼材断面がリベットの頭となり海水に浸されるので、S の偏折ある材料は禁ぜられ、造船用リベット鋼はキルド

鋼が使用されている。

又リムド鋼の引抜鋼管では管の内面に S, P の高い偏析部が露出される故に腐蝕に對して好ましくないので最近引抜管の大部分はキルド鋼で作られている。

然しリムド鋼, キルド鋼の腐蝕の差異は大きくないので腐蝕を重視せぬ處では何れを使用しても差支ない。

### (12) 鍍金性

鋼材に鍍金する場合に種々の方法があるが鋼板, 鋼管, 線等を大量に処理する場合には浸漬法, 電気鍍金法が行われる。亜鉛, 錫等の浸漬法によつてトタン板, プリキ板鍍金管などが作られる。このような浸漬法による場合, 鍍金材料としてはキルド鋼よりリムド鋼が優れている。リムド鋼は製品の肌が平滑である爲, 鍍金の仕上りを重視するものに對しては, リムド鋼の方がよい。但し薄板の浸漬法による亜鉛鍍金の場合には不壓着收縮孔又は不壓着気泡があれば膨れを生じ又非金屬介在物があれば膨れを生ずるか, 鍍金のスパンゲルが微小になるので外面肌と共に板の内質の状態にも特に考慮の必要がある。

亜鉛鍍金の際に亜鉛を溶解する槽は比較的短期間に孔などがあき廢却されるが, この材質としては低炭素リムド鋼が最も耐久力があるとされている。

電気鍍金の場合も同様で, 表面肌のよいリムド鋼の方がキルド鋼より製品の仕上りは優つている。

### (13) 滲炭性

リムド鋼, 特にリム部は C, Si 等が極めて低く, 又酸素も多いので, 滲炭し難く, 異状組織を呈し易いので一般には滲炭用鋼として使用されることはない。然し特別な場合には滲炭して用いられることもあるので, 滲炭部の靱性について, キルド鋼と比較すると次の如くである。次表の如き成分を有する鋼材を 925°C×6h の滲炭

	C	Si	Mn	P	S
リムド鋼	0.15	tr	0.48	0.040	0.023
キルド鋼	0.13	0.19	0.42	0.015	0.015

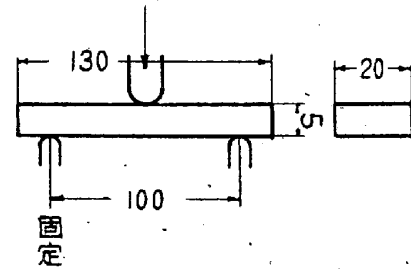
処理をなしたる後鹽浴を用い, 900°C×1min, 780°C×3min 水冷の一次, 二次焼入を行い, 第 16 圖の如き状態で曲げ試験を行い, 龜裂を生じた時の荷重と撓みを測定した。その結果は第 10 表の通りであつて<sup>17)</sup>, キルド鋼の方が靱性が大きい。故にリムド鋼では滲炭焼入によつて硬度は得られるが, 靱性が低いので應力の集中する部分に使用するのはキルド鋼より劣ると思われる。

## VII. リムド鋼及びキルド鋼で作られる製品

リムド鋼で作られるのは C 0.30% 以下の鋼である故

第 10 表 鋼種別曲げ試験成績

種	類	龜裂發生時の荷重 (kg)	撓み (mm)	ロックウェル C 硬度
リムド鋼	偏析部	245	1.80	61.43
	リム部	280	1.90	59.75
キルド鋼		625	3.35	62.20



第 16 圖 曲げ試験要領

抗張力は大体 50kg/mm<sup>2</sup> 以下である。鋼の製品別にリムド鋼又はキルド鋼で作られるかを示すと大凡次の如くである。但しこの分類は J I S 又は J E S の成分規格を参考にした。

### 1) リムド鋼で作られる鋼材の種類

- i) 鍛接管用帯鋼
- ii) 被覆電弧熔接棒心線
- iii) チェン用鋼

以上の鋼種は J I S 又は J E S に於て Si 0.03% 以下に規定されている。即ち鍛接性を要求せられる材料及び熔接性のよい心線はリムド鋼によらねばならぬ。キルド鋼で鍛接管, 熔接棒, チェン等を作ることが不可能か又極めて困難であることを留意すべきである。但し熔接棒では特殊目的に對し Si を高めたものも有る。

### 2) リムド鋼及びキルド鋼で製造される鋼材の種類

次のものはリムド鋼及びキルド鋼で作られる。

- i) 構造用壓延鋼材
- ii) 線材
- iii) 管材
- iv) 鋼板
- v) 帯鋼
- vi) 快削鋼

構造用壓延鋼材は, 丸鋼, 形鋼, 平鋼その他のものに行われているが従来はリムド鋼で大部分が作られていた。然し最近 A B S ロイド等の造船規格では大部分がキルド鋼乃至はセミキルド鋼を要求している。

リムド鋼では材質の不均等がある故, 重要な構築物にはキルド鋼が次第に使用されている。線材も一般用のリベット, 針金, 螺子, 釘等には低炭素リムド鋼及びキルド鋼が使用されている。管材は特に軟質を必要とするボ

イラー管などにリムド鋼が使用されている。従来一般継目無管としてはリムド鋼の使用が多かつたが最近キルド鋼の使用が増加して来た。

鋼板の中、高級仕上鋼板は J I S に於ては Si 0.08% 以下となつており、リムド鋼或はセミキルド鋼を要求している。従来深絞用鋼板はリムド鋼が規定されていたが材質の軟いのを多少減じても材質の均等が要求されたものである。

帯鋼は軟質のものはリムド鋼で作られる。荷作り用フープ或は電縫管材料、磨帯鋼としてもリムド鋼の方が一般に希望される。

快削鋼はリムド鋼の軟質のものの方が切削性が良い。

螺子、磨ボルト、ナット、機械小部品等の如き特に荷重のかゝらぬものにはリムド鋼快削鋼が用いられる。キルド鋼快削鋼は切削性を多少犠牲にしても材質均等の必要ある場合に使用する。

### 3) キルド鋼で製造される鋼材の種類

C 0.30% 以上の炭素鋼は殆んどキルド鋼で作られる。低炭素鋼でもキルド鋼で製造されているものをあげると

- i) 機械構造用炭素鋼
  - ii) 特殊鋼
  - iii) 鍛鋼品
  - iv) 鑄鋼品
- 等である。

鋼塊は押湯を付けて完全な部分のみを使用する。この種のキルド鋼は主として機械の重要部分の製造に使用されるもので特に材質の良質な事が望まれる。リムド鋼材が機械の部品に作られ、事故を起した例もあるので機械部品には特にキルド鋼を使用するよう機械製造者の注意を特に望むものである。

以上の様にリムド鋼は熔接棒や鍛接性を目的とする材料等に優先的に使用され、又軟質を要求されるものに使用されている。然し最近材質の均等と良質が重要視され、軟質のものさえセミキルド鋼、キルド鋼の材質に移行して居る状態である。米國に於てはセミキルド鋼の發達は著しいと聞いているが、我が國に於ては最近新しく研究に着手された程度である。従つてセミキルド鋼による製品分野は明確でない。機械部分の製造に當つては規格のキルド炭素鋼或は、特殊鋼を使用すべきである。この様に鋼材の使用に際してはリムド鋼、キルド鋼の鋼質の差異を認識して適材を適所に使用するように心がくべきである。

## VIII. 結 言

リムド鋼とキルド鋼は製鋼上では脱酸剤の使用の有無の差であるが鋼質の上には大きな差がある。

キルド鋼では材質均一であるが、リムド鋼では成分の偏析が大きく材質が不均一である。セミキルド鋼はキルド鋼に近い性質を有す。リムド鋼は特に鍛着性がよく、又熔接棒として傑れて居る。又軟質の點でキルド鋼に勝るのでこれらの目的のものに使用される。その他リムド鋼は従来構造用、壓延鋼材、鋼板、管材その他に多く使用されていたが、最近材質の向上が要望されて次第にキルド鋼及びセミキルド鋼に材質が變更されている。リムド鋼、キルド鋼の諸性質に就て比較検討したが、要するにこの3鋼種の鋼質の特徴を把握して使用目的に適した鋼材を使用することが肝要で殊に機械製造者にあつては良質のキルド鋼を使用することに留意すべきである。

(昭和 26 年 4 月寄稿)

### 文 献

- 1) Summary of Lectures for Metallurgy of Iron and Steel. Carnegie Illinois Steel Corp. 1945
  - 2) 小平: 日鐵八幡研究報告, Vol XIV, No.1
  - 3) 菊池, 岩藤: 鐵と鋼, 26年 12 號 (昭 15-12) 866
  - 4) 菊池, 岩藤: N.K.K. 技研 3 卷 (昭 18) 219
  - 5) 菊池: 同上 1 卷 (昭 16) 62
  - 6) 岩藤: N.K.K. 技研報告 372 號 (昭 19)
  - 7) 柏原: N.K.K. 技研冶金課報告第 1505 號 (昭 15)
- 次の報告にも同様の結果が記載されている。
- 森寺: 鐵と鋼, 24 年 7 號 (昭 13) 600
  - 8) 菊池: N.K.K. 技研 2 卷 2 號 (昭 17) 57
  - 9) 小田: 鐵と鋼, 36 年 9 號 (昭 25) 40
  - 10) 小島: 鐵と鋼, 29 年 5 號 (昭 18) 407
  - 11) C.H.Herty Tr: The Physical Chemistry of Steel Making, Bulletin 67 (1934)
  - 12) 菊池: 鐵鋼協會, 昭和 26 年春季講演
  - 13) C.H. Herty, Tr: The Physical Chemistry of Steel Making, Bulletin 66 (1934)
  - 14) 同上: Bulletin 65 (1934)
  - 15) W. Pagel: St u Eisen (1936) 861~863
  - 16) The Iron and Steel Inst. Special Report No.21 5th Report of the Corrosion Committee 1938, 48
  - 17) 菊池, 根守: N.K.K. 技研 4 卷 1 號 (昭 19)