

技術資料

UDC 669.14.018.295 : 546.621'171.1 : 539.55/56

非調質含 AlN 高張力鋼の特性*

田知本 一雄**・雑賀 喜規***・深川 宗光***

Characteristics of AlN-Bearing High Strength Steels

Kazuo TACHIMOTO, Yosinori SAIKA, and Munemitsu FUKAGAWA

1. 緒 言

著者らは従来より種々の熱履歴を受けた低炭素鋼の低温脆性について研究を行なってきたが、適切な温度からの急冷によつて結晶粒が均一かつ微細化され、これにもなつて切欠靱性が著しく向上し、遷移温度が低下することを認めた¹⁾²⁾。そしてこの改善が鋼中に存在する窒化アルミニウム (AlN) によるものであろうとの推定に立つて人為的に Al, Be などの金属窒化物を多量に含有せしめた鋼を製造し、その結晶粒ならびに切欠靱性を調べた結果、予想通りこの種の鋼は従来の一般鋼より細粒で、切欠靱性がすぐれていることが明らかとなり、低温高靱性鋼の開発に成功した³⁾⁴⁾。

鋼中での AlN の挙動については古くから調査、研究されているが、これはたとえば非時効性深絞り用鋼板の加工異方性結晶粒に関連したもの^{5)~8)}、中炭素鋼の鋼塊割れ^{9)~17)} および熱間加工割れ¹⁸⁾に関連したもの、および肌焼鋼の結晶粒粗大化に関連してオーステナイト結晶粒成長と AlN あるいはその他の金属窒化物との関係を求めたものなどであつて^{18)~24)}、低炭素低合金の溶接構造用鋼について機械的性質、切欠靱性への AlN の影響を調査した研究は少ない。

鋼の機械的性質、なかでも降伏点、切欠靱性、非時効性などの改善の目的をもつて AlN を使用した例はドイツにおける HSB 系高張力鋼を始め 2, 3 あり、その詳細は K. BORN, W. KOCH¹⁸⁾ あるいは H. J. WIESTER^{25)~27)} らによつて報告されている。

また P. WERTHEBACH, H. HOFF らは深絞り用極低炭素鋼の時効感受性について熱処理条件を変えて調査し²⁸⁾ AlN との関連において歪時効脆性を考察している。

最近では United Steel 社 (現 BSC) の K. J. IRVINE を主とする研究グループによる大がかりな構造用鋼への AlN 添加による焼ならし状態での機械的性質、とくに切

欠靱性の向上、降伏点の上昇の研究が発表されている^{29)~31)}。

いつぼう電子顕微鏡の改良と試料作成技術の進歩は近年になつて鋼中の金属窒化物の直接観察を可能とし、1949 年 H. F. BEEGLY³²⁾ が確立した Ester Halogen 法による AlN の分離定量といつた化学分析による量的な面のみならず、その形状、析出場所、分布状態などの質的な研究も行なわれるようになり、AlN の挙動と熱処理、熱間加工との関係も相当解明されてきた²⁴⁾。

しかしながらこれらの研究は十分でなく、とくに含 AlN 鋼の製造条件を定めることは困難であつた。この問題を解決するため著者らは引張強さ 41 kg/mm² 級から 100 kg/mm² 級までの非調質および調質の含 AlN 高靱性鋼について実験を行ない、製造時の AlN の挙動と鋼の機械的性質の関係を明らかにした³⁾⁴⁾⁴⁵⁾。

本報ではこのうちおもに非調質型の含 AlN 高張力鋼について説明する。

2. AlN の固溶と析出

鋼中の AlN は他の析出物と同様に高温で分離固溶し、またいつたん固溶した AlN は温度の下降とともに再析出する。

2.1 AlN の固溶

表 1 のような Sol. Al (酸可溶アルミニウム) 0.069%, N (窒素) 0.022% 含有する低炭素鋼の高温加熱による AlN の固溶ならびに冷却時の析出の状況を図 1 に示す。試料はすべて固溶処理に先立つて 930°C × 1 hr 空冷の焼ならしを行ない、また固溶処理後おのおの水冷 (750°C ~ 550°C 平均冷却速度、約 100 deg/sec), 空冷 (同, 1~2 deg/sec) および炉冷 (同 2 deg/min) を行なつ

* 昭和 47 年 5 月 27 日受付 (依頼技術資料)

** 石川島播磨重工業(株)技術研究所

*** 石川島播磨重工業(株)技術研究所 工博

表 1 供試材の化学成分 (wt%) と機械的性質

Mark	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
IN-15	0.11	0.35	0.77	0.016	0.007	0.069

Mark	T. N.	降伏点 σ_S (kg/mm ²)	引張強さ σ_B (kg/mm ²)	伸び δ (%)	0°C 吸収エネルギー vE_0 (kg m/cm ²)	破面遷移温度 vT_r^S (°C)
IN-15	0.022	37.0	48.3	40.0	37.0	-78

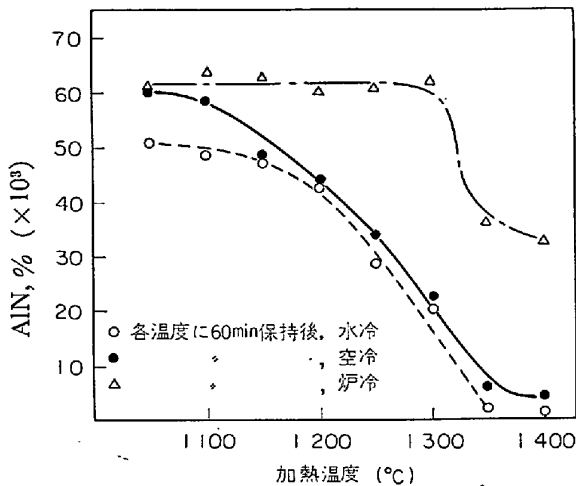


図 1 AIN の固溶曲線

た. AIN の分析は H. F. BEEGLY の ester-halogen 法を用いた.

AIN の固溶について図 1 および文献 4) から次の点が明らかである.

(1) AIN を 0.06% 含有する炭素鋼中の AIN は 1100°C までの加熱ではほとんど固溶しないが, 1100°C を越えると漸次 AIN の固溶量が増加し, 1350°C 以上に加熱すると短時間でほぼ完全に固溶する.

(2) AIN の固溶におよぼす前処理の影響は大きく, 1350°C で固溶後水冷し, 次いで焼ならしによつて析出させた AIN がもつとも低温から固溶し始め, いつぼう固溶後徐冷した試料中の AIN は固溶が遅れ, 両者には約 50 deg の温度差がある.

(3) 加熱保持時間を 15 min から 4 hr まで変えても, 各温度における AIN の固溶量はあまり変わらない. ただし数秒で急熱し, 保持時間も数秒という場合には固溶温度は 50~60°C 高温側にずれる.

(4) Sol. Al, N の増加とともに AIN 固溶曲線は高温側へ移行し, Sol. Al 0.03~0.09%, N 0.004~0.030% を含む低炭素低マンガン鋼を 15 min~4 hr 加熱した場合, AIN の完全固溶温度は平衡状態での次に示す DARKEN らの式³³⁾から求まる固溶温度に約 50 deg 加えたものとなる.

$$\log [\text{Sol. Al}] \cdot [\text{N}] = -\frac{7400}{T} + 1.95 \quad \text{DARKEN ら}$$

の式

(5) 前記 (1) の炭素鋼において 1300°C までの加熱でいつたん固溶した AIN は, 加熱後の冷却中に冷却速度が速い場合 (水冷, 空冷) には再析出しないが, 冷却速度の遅い炉冷ではほぼ全量が再析出する. しかし加熱温度が 1350°C 以上になると, たとえ炉冷でも約 50% が再析出するのみで冷却中の AIN の再析出は困難になる. これは高温になると AIN が完全に分離固溶するためと思われる.

2.2 AIN の析出

高温加熱によつて Al と N に分離固溶した鋼中の AIN は温度の低下とともに再析出する. また高温からの急冷で析出を抑制された AIN は再加熱するときに析出する. AIN のこのような固溶, 析出といった熱的取扱いによつて比較的容易に変化する性質は, たとえば鋼のオーステナイト (γ) 結晶粒の成長阻止には不都合で, このようなときにはむしろ高温で安定な窒化物 TiN, ZrN などの方が有効である²¹⁾. しかし AIN と異なつてこれらの窒化物は熱処理応答性がなく, したがつて鋼の結晶粒微細化, 降伏点, 靱性の改善には効果が少なく, 鋼中の Ti, Zr が 0.1% を越えるとむしろ靱性を損なうようになる³⁴⁾³⁵⁾. このように鋼の材質向上に AIN の固溶, 析出といった可逆的挙動はきわめて重要な役割を果たしていると考えられ³⁶⁾³⁷⁾, これらを明らかにすることは材質の優れた含 AIN 鋼の製造に必要なことと思われる.

前節と同じ試料を用い 1350°C 以上の高温加熱で AIN を完全に分離固溶させた場合と, それ以下の温度で不完全固溶させた場合について, 冷却中における AIN の等温析出曲線およびいつたん常温まで急冷後, 再加熱中の AIN の等温析出曲線を化学分析により求めた.

2.2.1 冷却中の AIN の析出

完全固溶材で冷却中に等温保持したときの AIN 析出曲線を図 2 に, また不完全固溶材の AIN 析出曲線を図 3 に示した. これらの結果を要約すると;

(1) 1350°C 以上の加熱で AIN を完全固溶した試

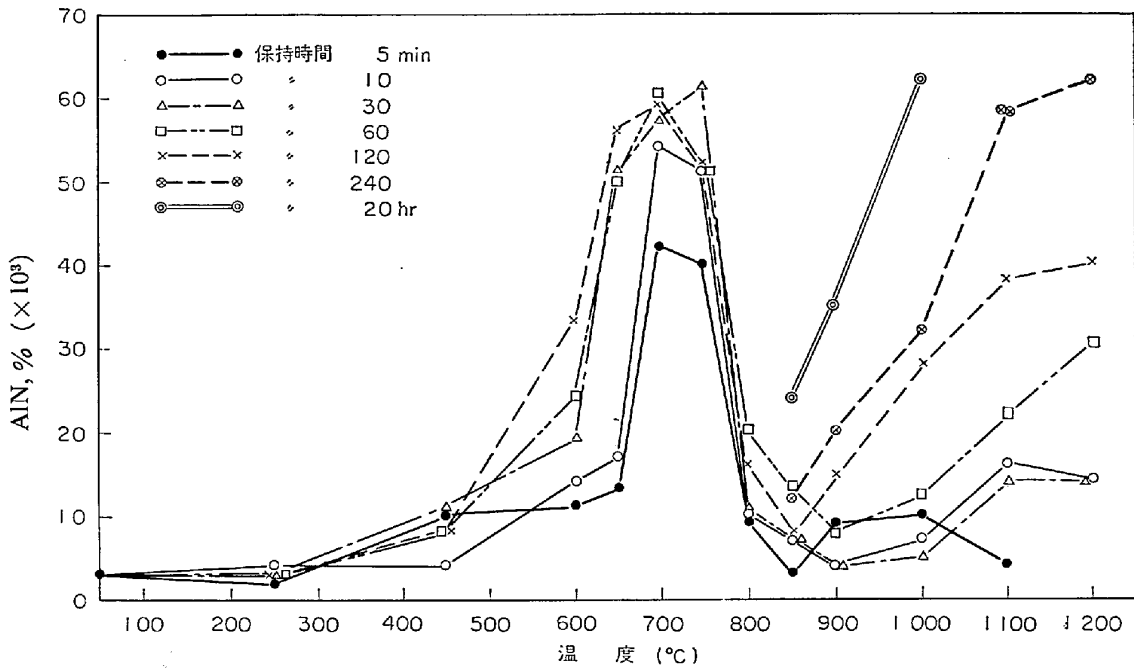


図 2 冷却時の AlN 析出曲線 (完全固溶後)

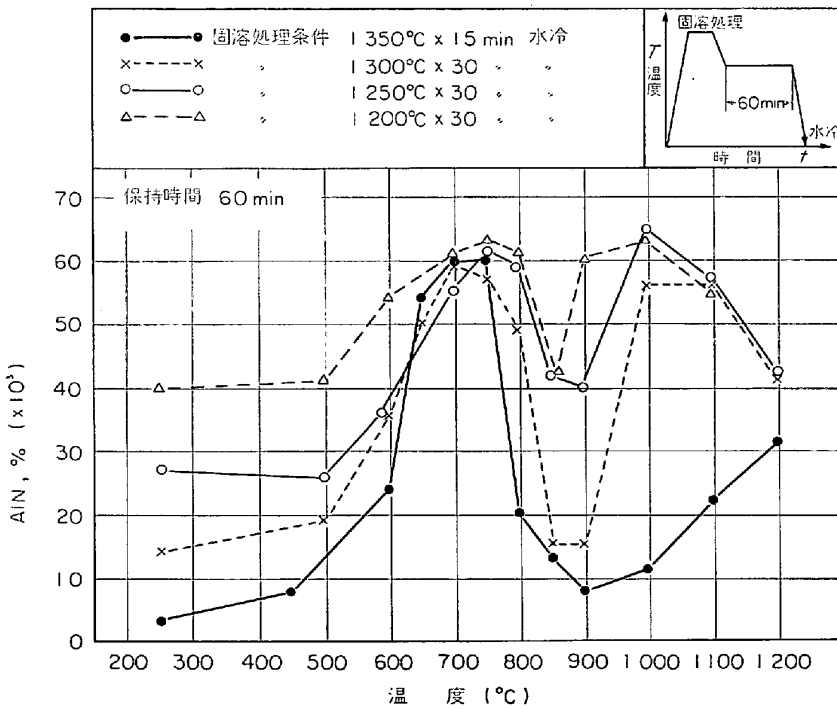


図 3 冷却時の AlN 析出へおよぼす固溶温度の影響

料の冷却中における AlN の等温析出にはピークが 2カ所に存在し、第 1 のピークは 1200~1050°C のオーステナイト(γ)域にあり、第 2 のピークは 750~600°C のフェライト(α)域にある。ただし析出速度は前者は後者に比べてはるかに遅く、60 min 以上保持しないと顕著な析出は起こらない。これに反し α 域では 10 min でほぼ 100% 析出する。両者の中間温度域 1000~800°C (γ 低

温域) では AlN の析出は起こりがたい。

(2) 不完全固溶材では冷却中の γ 域で析出する AlN が急増する。またその析出のピークは固溶温度が低くなるほど低温側へ移行する傾向がある。

2.2.2 再加熱中の AlN の析出

AlN を完全固溶後、いったん常温まで水冷し、ついで再加熱したときの AlN 析出曲線を図 4 に、また不完全固溶材の AlN 析出曲線を図 5 に示した。結果として；

(1) 完全固溶材を再加熱したときの AlN の等温析出は 600°C 付近から始まり、750~850°C でピークに達し、1000°C までピークは持続するが、1100°C では再固溶のため析出量の低下が始まる。このように、冷却中の AlN 析出には 2 つのピークがあつたのに対し、再加熱では 1 つの広い温度範囲にわたるピークしか認められない。

(2) 再加熱時の AlN 析出はきわめて速く、完全固溶後水冷した試料を 1~2 sec で 600~1200°C まで急熱し、各温度で等温保持した場合、保持時間なしでは析出量はわずかであるが、10 sec 保持では 700°C で 60%、750°C で 90% が析出し、60 sec 保持では 750°C でほぼ 100% 析出する。

(3) 不完全固溶材の加熱中の AlN 等温析出は、完

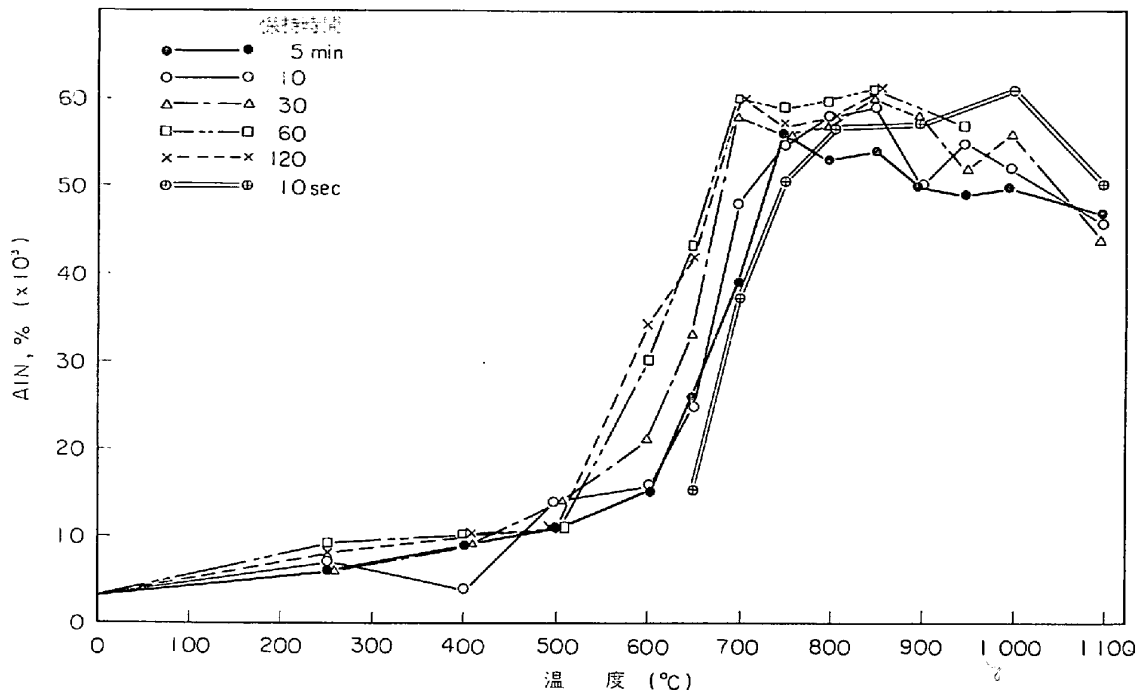


図4 加熱時の AlN 析出曲線 (前処理: 完全固溶後水冷)

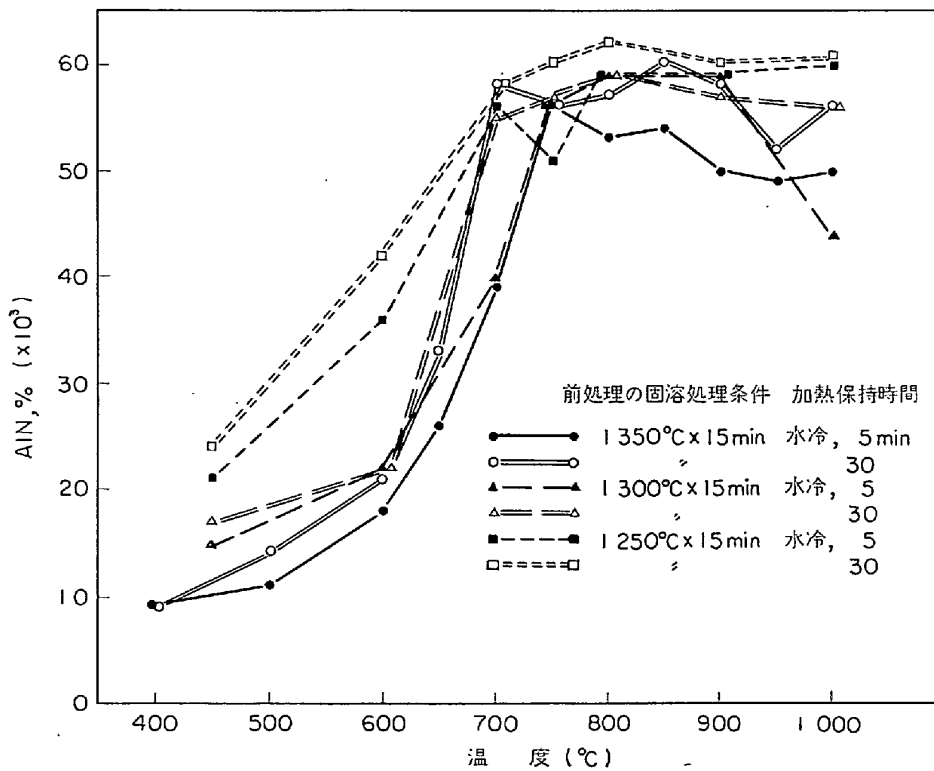


図5 加熱時の AlN 析出へおよぼす前処理の固溶温度の影響

全固溶材に比し AlN 析出が困難な低温側 (600°C 付近) で若干の析出促進効果が認められる以外、大差ない析出量が得られた。

(4) AlN の析出は Al, N の拡散とくに Al の拡散で律速されると考えられ、 γ 鉄中の Al の拡散速度は同

温度の α 鉄中のそれより相当遅いので³⁶⁾、 γ 域の低温側で AlN の析出が遅滞するはずである。したがって本来、冷却、再加熱いずれの場合でも AlN の析出には 2 つのピークが存在し、 γ 域の低温側に析出量の谷が存在するはずである。再加熱の場合この谷が存在しないのは、

(2)項で述べたように 750~850°C における AlN の析出速度が非常に速く加熱途中で析出が完了してしまうため、見かけ上 900~1000°C の析出量が短時間に 100% となったものと考えられる。

2.2.3 AlN の析出におよぼす熱間、冷間加工の影響

AlN を含む非時効性深絞り用鋼板について行なった LESLIE らの実験では、60% 冷間圧延材は冷間加工なしの試料に比してわずかであるが明らかに AlN 析出量が増加しており、統計的な処理³⁹⁾によつて冷間加工による AlN 析出促進効果が有意と結論した。

AlN の析出へおよぼす熱間、冷間加工の影響について著者らが行なった実験結果⁴⁾によれば；

(1) 固溶処理後冷却中の AlN 等温析出に対し、その温度における 50% 圧延加工は若干の影響をおよぼし、析出速度の遅い領域すなわち 800°C 以上の γ 低温域と 650°C 以下では加工によつて等温析出量が約 2 倍に増加した。

(2) 固溶処理後、直ちに 1 パスで 50% 熱間圧延を行なつて結晶粒を微細化した後、常温まで急冷した試料の再加熱時の AlN 等温析出量は加工なしの粗大結晶粒をもつた試料と同一であつた。

(3) 固溶処理後、急冷した試料を常温で 10, 30 および 50% 冷間加工 (5~8 パス) した後、再加熱した場合、AlN 等温析出量は 10% 加工では変わらなかつたが、30, 50% 加工では 500~600°C で若干の析出促進効果が認められ、逆に 700°C ではわずかな抑制効果が認められた。

3. 含 AlN 鋼の熱間加工条件と機械的性質

AlN の固溶、析出にともなつて、鋼中の固溶 N% が増減し、また結晶粒度も変化するので機械的性質、切欠靱性が変化する。適正な加工条件によつては結晶粒が微細化され、かつ微細 AlN 析出物によつて高降伏点高靱性鋼となるが、加工を誤ると AlN の分離固溶により固溶 N% が増加し鋼の靱性を害するようになり、また AlN の析出状態によつては AlN の効果が全くなくなるばかりでなく、逆に鋼をいちじるしく脆化せしめ、しかもこの脆化はその後の熱処理では簡単には回復できない。

3.1 高温加熱にともなう AlN の固溶と機械的性質、切欠靱性の変化

前章で Sol. Al 0.069%, N 0.022% 含む低炭素鋼 IN-15 を 930~1400°C の各温度に加熱したときの鋼中の AlN の固溶を調べた。ここでは同じ供試材についてかかる高温加熱後、空冷 (AC, 750~550°C 間平均冷却速度 1~2 deg/sec) および炉冷 (FC, 同 2 deg/min)

した試料の引張り、衝撃試験を行なつて高温加熱にともなう機械的性質、低温靱性の変化を調べた。

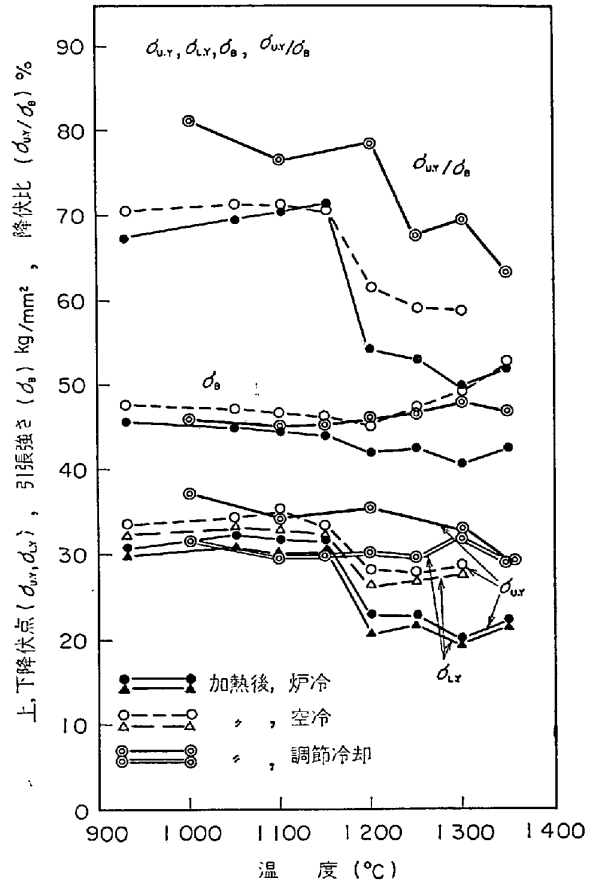


図 6 高温加熱による含 AlN 鋼の機械的性質 (引張り) の変化

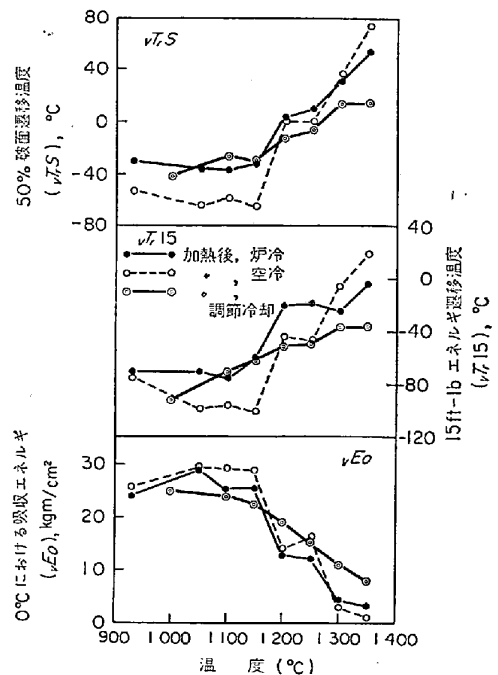


図 7 高温加熱による含 AlN 鋼の衝撃特性の変化

表 2 供試材 IN-65 の化学成分 (wt%) と機械的性質

Mark	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N
IN-65	0.12	0.35	1.37	0.013	0.016	0.090	0.023

Mark	AlN*	降伏点 σ_Y (kg/mm ²)	引張強さ σ_B (kg/mm ²)	伸 び δ (%)	0°C 吸収エネルギー vE_0 (kgm/cm ²)	破面遷移温度 vT_rS (°C)
IN-65	0.060	39.3	51.1	40.3	21.4	-78

* 焼ならし状態

得られた結果をまとめて図 6, 7 に示した. これらを要約すると次のようである.

(1) 加熱温度が 1150°C まではほとんど変化なく, 焼ならし状態と同一の機械的性質を示すが, 加熱温度が 1200°C 以上になると引張強さ σ_B はあまり変わらないが, 降伏点 σ_Y は低下し, とくに炉冷試料での低下が顕著である. 伸び, 絞り値も若干低下した.

(2) 衝撃特性 vE_0 (2 mmV シャルピー試験の 0°C の吸収エネルギー), vT_{r15} (同, 吸収エネルギーが 15 ft-lb になる温度 °C), vT_rS (同, 破断面での剪断破面が 50% を示す温度 °C) も 1150°C 加熱材まではほとんど変化しないが, 1200°C 以上の加熱によつて各特性値の劣化はきわめていちじるしい. すなわち vE_0 は焼ならし材の 20 kgm/cm² に対して 1350°C 加熱材では 1~3 kgm/cm² へ激減し, vT_{r15} も 0~20°C へ, vT_rS は 50~80°C へ上昇し, いずれも焼ならし材に比し遷移温度は 100~120 deg も大幅に上昇した.

(3) 各加熱温度で均熱後, その温度で 50% 圧下 (3 パス) の熱間加工を行なった場合, 加熱のみの場合に比し高温加熱材での σ_Y , 低温靱性の低下は減少したが, なお明瞭な σ_Y の低下と脆化が認められた.

3.2 熱間加工条件と機械的性質, 切欠靱性

圧延のまま使用する σ_B 50 kg/mm² 級の非調質型含 AlN 高張力鋼について熱間圧延の加熱温度, 加工温度, 圧延終了温度と機械的性質の関係を求めた.

供試材の化学成分を表 2 に示したが, 低炭素 Si-Mn 系で 50 kg/mm² 級高張力鋼としてもつとも一般的な鋼種である. 供試材は 3 t エル-式塩基性電気炉で溶解し, Si, Mn で強制脱酸後, N₂ ガスを媒体として石灰窒素 (CaCN₂+C) を溶鋼中に吹込み加窒を行なった. 吹込み完了 (吹込時間約 5 min) 後, 直ちに出鋼し, 出鋼中に取鍋中で Si および Al の添加を行なった.

試料は前処理として 1350°C × 30 min 空冷を行ない, 次いで 950~1350°C の各温度に 30 min 保持後, ④その温度で ⑤1100°C, ⑥950°C の 3 条件で 50% 圧下の熱間加工を行ない, 加工後は controlled cooling (C.C.,

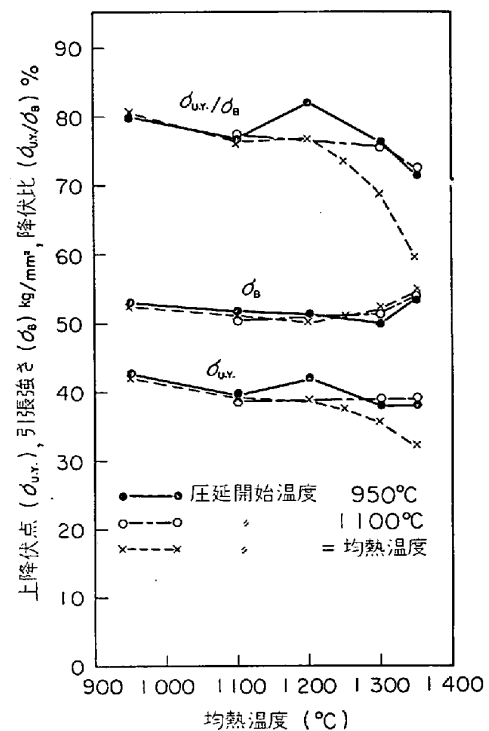


図 8 含 AlN 鋼の機械的性質へおよぼす熱間圧延条件の影響

750~550°C 平均冷却速度 0.3~0.5 deg/sec) を行なった.

図 8, 9 の結果から次のことがわかる.

(1) 加熱温度 = 圧延温度の場合, 引張強さ σ_B は加熱温度 1300°C まではほとんど変化しないが, 1350°C になると若干上昇する. これは固溶 N の増加と粗粒化による焼入組織の出現が原因と考えられる. また圧延開始温度を変えても σ_B はほとんど変化しない.

(2) 降伏点 σ_Y は 950°C 加熱では 42.5 kg/mm² と高いが, 1100~1200°C 加熱で 38.5 kg/mm² へ低下し, さらに加熱温度が 1300°C を越えると低下が大きく, 1350°C では 32 kg/mm² に減少した.

また降伏点伸びも加熱温度が高くなるほど減少し, 1350°C 加熱では圧延開始温度を 1100°C 以下に下げない限り, 降伏点は折点として現われるのみで降伏点伸

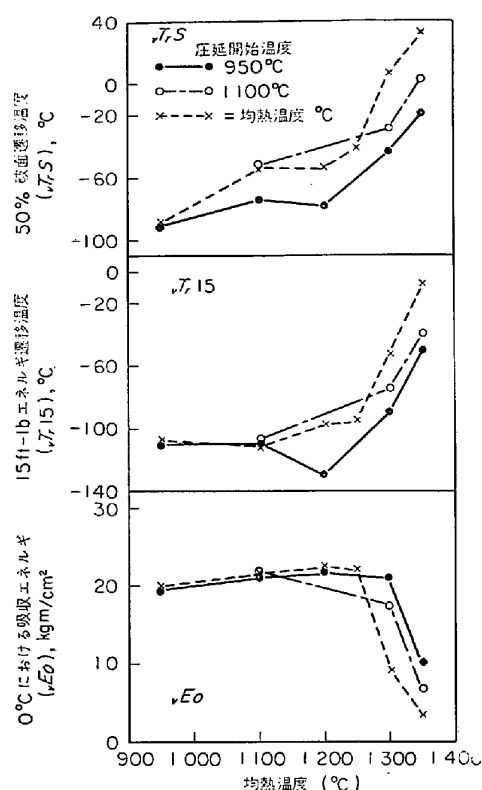


図 9 含 AlN 鋼の衝撃特性へおおよす熱間圧延条件の影響

びは 0% となつた。

(3) 各温度に加熱後950°Cまで下げて圧延すると事情が異なってくる。すなわち $\sigma_{U.Y.}$ (上降伏点) は加熱温度であまり変化せず高い値を示し、降伏点伸びも全般的に大きな値となる。圧延開始温度を 1100°C にした場合も 950°C の場合とほぼ同様の $\sigma_{U.Y.}$ が得られた。

(4) 低温靱性 vE_0 , vTr_{15} , vTr_S などの値は圧延温度により程度の差はあるが、いずれの場合にも加熱温度が 1300°C をこえると急激に劣化する。圧延開始温度を下げるほど靱性は改善され、950°C 以下で低温圧延を行なうととくに vTr_S の改善が大きい。しかし降伏点と異なり、加熱温度 1300°C 以上では低温圧延を行なつてもなおかなりの脆化を生じた。

4. AlN 析出による粒界脆化

Al キルド鋼に特有の熱間脆性については、同鋼に多発した鋼塊割れの問題として以前から製鋼関係者によつて取上げられ⁹⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁴⁾、主として高温引張りおよび光学顕微鏡観察によつて調査されてきた¹⁶⁾¹⁷⁾²⁴⁾。

また最近では抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察も行なわれるようになり、これらの試験結果から鋼塊割れの主原因は AlN が γ 結晶粒界に連なつて析出するため¹⁵⁾、この防止法としては Al より安定な窒化物を作る

元素、たとえば Ti, Zr, B などの添加が好ましいこと¹³⁾²⁴⁾、あるいは 900~1000°C で高温引張りを行なうと Al を含む鋼では破断絞りが激減し、いちじるしく脆化すること²⁴⁾⁴⁰⁾、さらにはこれらの脆化原因は Al の添加によつて硫化物の析出形態が変化し、Al 0.02~0.04% の範囲のとき結晶粒界に連なつて析出するためもつとも脆化し、Al がそれより多くても少なくとも脆化を生じなくなる⁴¹⁾⁴²⁾などの結果が得られている。

また Al 脱酸した鋳鋼が凝固後 γ 高温域を急冷され、1000~800°C を徐冷されるような冷却条件下で一次 γ 粒界脆化を生じ、“Rockcandy Fracture” と呼ばれる破面を呈することも知られており¹⁰⁾⁴³⁾⁴⁴⁾、この原因も AlN の粒界析出によると考えられている。

しかし鋼材の機械的性質とくに低温靱性との関連において、かかる γ 域で析出した AlN の影響を論じた研究は英国特許 808, 556 (西独, Mannesmann 社出願) 以外はほとんどない。この特許では 1000°C 以上の γ 域で析出する AlN が有害で、したがつて AlN を完全固溶後その温度から 1000°C までを少なくとも 90 deg/min 以上の速さで急冷することを規定しており、1000°C 以下で AlN 析出を行なわせると高靱性鋼が得られるとしている。

AlN 添加によつて結晶粒を微細化し、高強度高靱性を得た含 AlN 高張力鋼において、かかる粒界脆化の問題は製造上の重要なポイントであると考えられ、本章ではこの γ 域で析出する AlN に基づく脆化の条件、機構、原因を明らかにする。

供試材の化学成分を表 3 に示した。試料 N は前章までの実験に用いた IN 15 と同一チャージの含 AlN 鋼、K は比較材の市販キルド鋼、さらに L, H は AlN % の影響を見るため、AlN % を変えて 100 kg 高周波炉で溶製した含 AlN 鋼である。これらはいずれも圧下比 10 以上の圧延を行なつて供試材とした。実験は主として試料 N について行なつたが、4.4 項では全試料につき実験を行ない、AlN % の相違による脆化への影響を調べた。

4.1 γ 域加熱保持温度と時間の影響

1350°C で AlN を固溶後、直ちに 50% 圧下の熱間圧延を行なつた後 1200, 1100, 950°C の各温度に 10~240 min (ただし 950°C では 20hr まで) 保持、AlN を等温析出させた後空冷し、次いで 930°C × 60 min 空冷の焼ならしを行なつた試料について引張りおよび衝撃試験を行なつたこれらの熱処理線図を図 10(1) に示した。

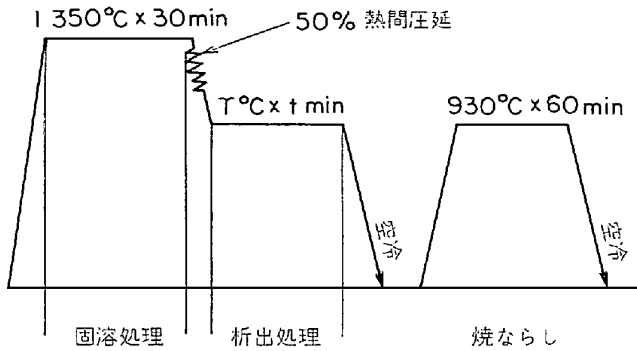
得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 降伏点、引張強さなどの機械的性質は図 11 の

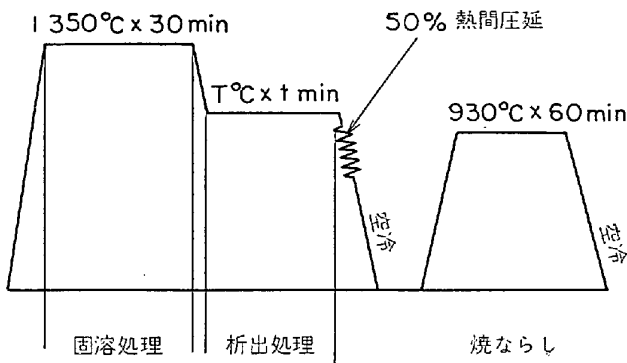
表 3 供試材の化学成分 (wt%)

Mark	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	T.N	AlN*	備 考
7 K	0.14	0.24	0.97	0.019	0.021	0.022	0.007	0.017	市販キルド 60 t 平炉, 18 t 鋼塊
7 L	0.13	0.38	0.90	0.010	0.024	0.023	0.011	0.026	含AlN 鋼 100 kg 高周波炉, 100 kg 鋼塊
7 N	0.11	0.35	0.77	0.016	0.007	0.069	0.022	0.061	// 3 t 電気炉, 3 t 鋼塊
7 H	0.13	0.45	0.78	0.008	0.021	0.087	0.030	0.080	// 100 kg 高周波炉, 100 kg 鋼塊

* 圧延後 γ 域保持なしで急冷し、930°C で焼ならしした状態



(1) 熱間加工後 γ 域に等温保持



(2) γ 域に等温保持後熱間加工

図 10 含 AlN 鋼の粒界脆化試験の熱処理線図

ように等温析出処理を行なつてもほとんど変化しない。

(2) 遷移温度曲線の変化の 1 例を図 12 に、また γ 域保持時間と各種遷移温度、衝撃値の関係を図 13, 14 に示したが、 γ 域に保持する時間が長くなると、時間の対数にほぼ比例して脆化した。析出温度を 1200, 1100, 950°C に変えた場合 1200°C での脆化は少なく、また 1100°C と 950°C では保持時間が短い側では前者の脆化が大きく、長時間になるとむしろ後者の方が脆化が大きい。また AlN の析出量の増加とともにこれらの脆化

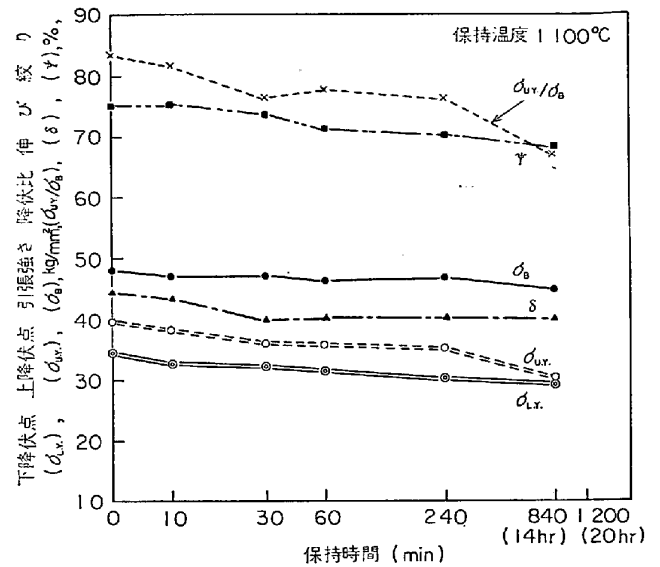


図 11 含 AlN 鋼を固溶処理後 γ 域 (1100°C) に等温保持したときの保持時間と機械的性質

は大きくなる傾向は認められるが、必ずしも比例関係になく、たとえば 1100°C で 10~30 min の短時間保持では AlN 析出量はわずかでも脆化は大きい。この場合化学分析で検出される AlN% は少ないが、 γ 結晶粒界は明らかに異常を呈した。

4.2 固溶処理温度の影響

固溶処理温度を 1350, 1275, 1200°C と変えたときの AlN 析出脆化を調べた結果、図 15 に示すごとく固溶処理温度が低くなるほどこの脆化が少なくなる。すなわち、AlN の γ 域析出脆性が生ずるのはいつたん完全に固溶処理を行なつた場合であつて、不完全固溶状態から析出する AlN はたとえ相当量あつても析出核が残存するため、 γ 粒界に沿う連続的な析出線は生ぜず、粒内に分散析出するのでほとんど脆化を示さない。これらは電顕観察から確認されている。

4.3 熱処理、熱間加工の影響

4.3.1 熱処理の影響

γ 域で析出する AlN による脆化は表 4 からわかるよ

うに、繰返し焼ならしによつて若干は改善されるが、根本的な改善は AlN が完全に固溶する温度以上に加熱し、

γ 粒界に析出した AlN を再固溶しない限り達せられない。

- ① ——— | 350°C x 30min 50% 圧延 | 930°C x 60min 空冷
- ② - - - | 350°C x 30min 50% | 1100°C x 10min | 930°C x 60min 空冷
- ③ - - - | 350°C x 30min 50% | 1100°C x 30min | 930°C x 60min
- ④ ——— | 350°C x 30min 50% | 1100°C x 60min | 930°C x 60min
- ⑤ - - - | 350°C x 30min 50% | 1100°C x 240min | 930°C x 60min

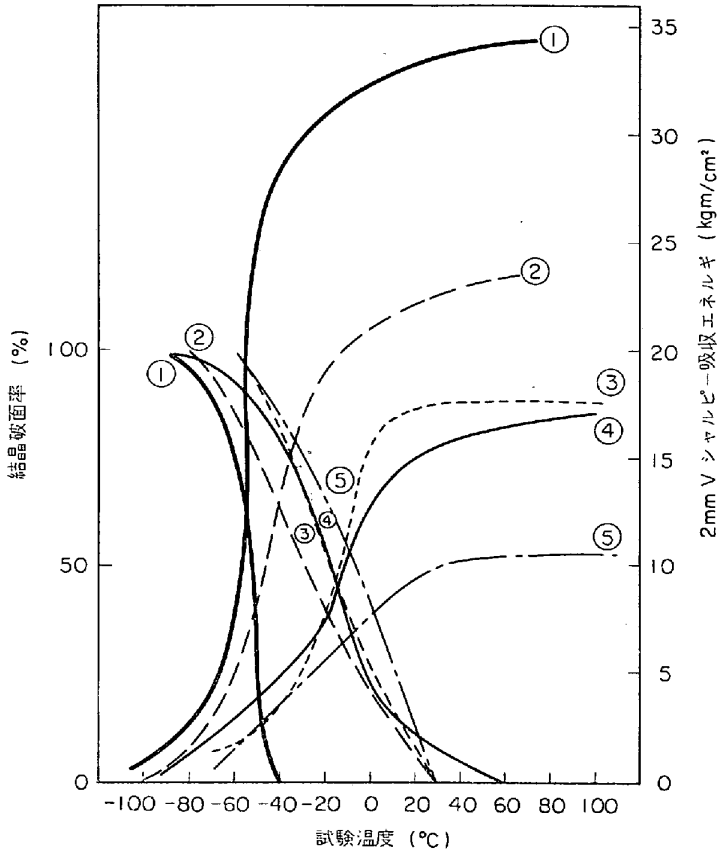


図 12 含 AlN 鋼を固溶処理後 γ 域 (1100°C) に等温保持したときの保持時間と遷移温度曲線

4.3.2 熱間加工の影響

図 10 (1) の熱処理線図に見られるように、1350°C で AlN を固溶後、直ちに 50% 圧下の熱間加工を行なつた後に γ 域に等温保持して AlN を析出させた場合と、図 10(2) のように固溶後、まず AlN の等温析出を行なつた後に同率の熱間加工した場合とで切欠靱性を比較してみると、図 16 のように遷移温度で約 25~30 deg, 吸収エネルギーで約 6~10 kgm/cm² いずれも後者の方が優れた値を示し、熱間加工による低温靱性改善の効果が認められた。しかしその改善の程度は少なく、完全に靱性を回復させるにはやはり γ 域で析出した AlN の再固溶が必要である。

4.4 AlN 含有量の影響

γ 域で結晶粒界に析出する AlN が脆化の原因であるならば、鋼中の AlN 含有量によつて脆化の程度は異なってくるはずである。表 3 に示す AlN 0.017~0.080% の 4 種の鋼について、 γ 域に等温保持しないときと保持したときの焼ならし後の低温靱性の差 (脆化量) を調べた結果、図 17 のように AlN 含有量の増加とともに脆化が大きくなることがわかつた。しかし AlN 0.080% の試料 H ではむしろ脆化の度合はかなり少なくなつた。電顕観察によると試料 H では AlN は γ 粒界に連続して析出していない。これは試料 H では Sol. Al と N% が高いため、1350°C でもなお未固溶 AlN 0.020% もあり、いわ

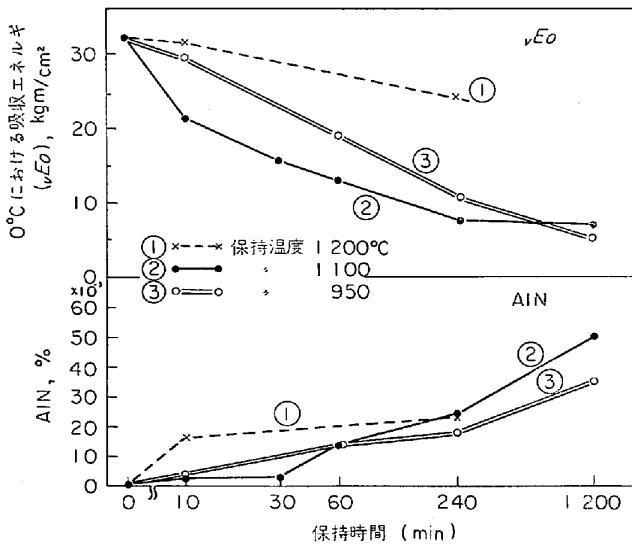


図 13 含 AlN 鋼を固溶処理後 γ 域で等温保持したときの衝撃値, AlN% の変化

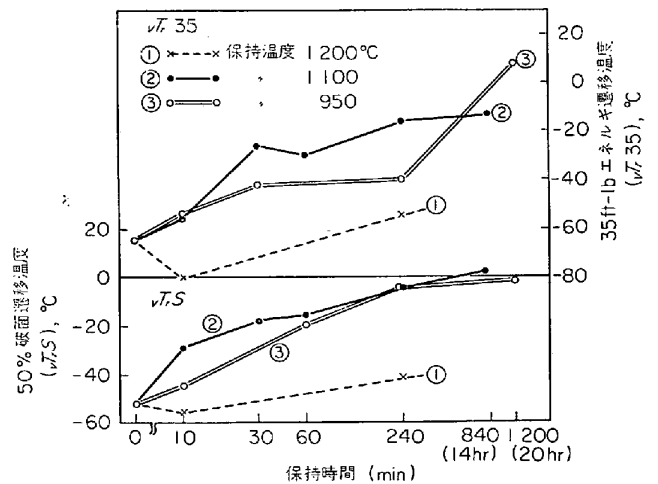


図 14 含 AlN 鋼を固溶処理後 γ 域で等温保持したときの各種遷移温度の変化

表 4 脆化した含 AlN 鋼の繰返し焼ならしによる靱性の回復

Mark	熱間加工, 熱処理	AlN (%)			引張性質					衝撃性質		
					上降伏点 $\sigma_{U.Y}$ (kg/mm ²)	引張強さ σ_B (kg/mm ²)	降伏比 $\sigma_{U.Y}/\sigma_B$ (%)	伸び δ (%)	絞り ψ (%)	0°C 吸収エネルギー v_{E0} (kgm/cm ²)	15ft-lb 遷移温度 v_{Tr15} (°C)	15% 破面遷移温度 v_{TrS} (°C)
		①	②	③								
AN41	1 350°C 圧延後空冷, 930°C × 60 min 空冷	0.010	0	0.065	41.6	47.9	86.9	39.3	74.6	32.2	-81	-52
SC 3	1 350°C 圧延後空冷,	0.011	0	0.011	35.3	56.1	70.4	36.8	69.2	8.0	-43	+25
AN27	1 350°C 圧延 → 1 100°C × 240 min 空冷	0.034	0.023	0.056	30.4	50.7	60.0	37.5	64.0	1.1	+21	+63
AN24	1 350°C 圧延 → 1 100°C × 240 min 空冷 930°C × 60 min 空冷	0.034	0.024	0.065	33.0	46.5	71.0	41.8	70.3	7.6	-47	-5
AN25	1 350°C 圧延 → 1 100°C × 240 min 空冷, 930°C × 60 min 空冷 × 5 回繰返し	0.034	0.024	0.066	35.1	47.0	74.6	43.8	81.8	9.8	-60	-24

① γ 域保持後の全 AlN 量, ② γ 域保持によつて析出した真の AlN 量, ③ 最終熱処理後の全 AlN 量

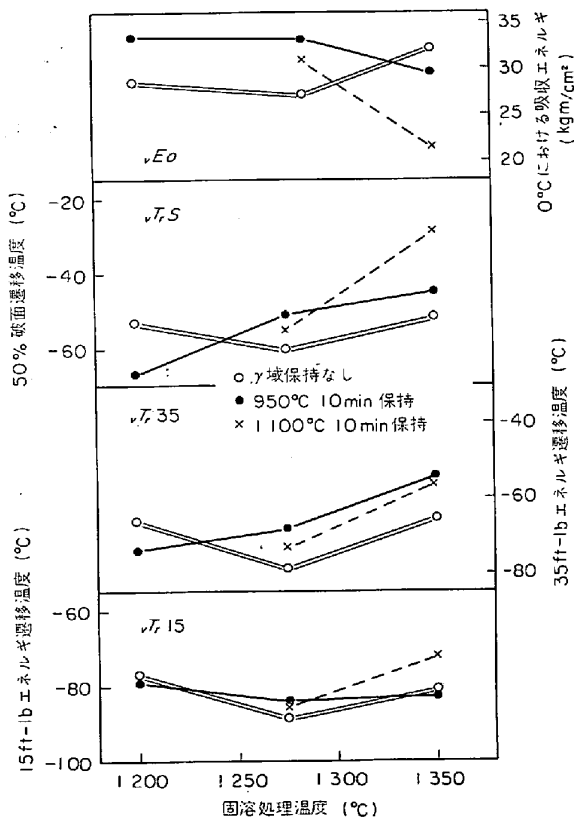


図 15 含 AlN 鋼の γ 域析出脆性へおよぼす固溶処理温度の影響

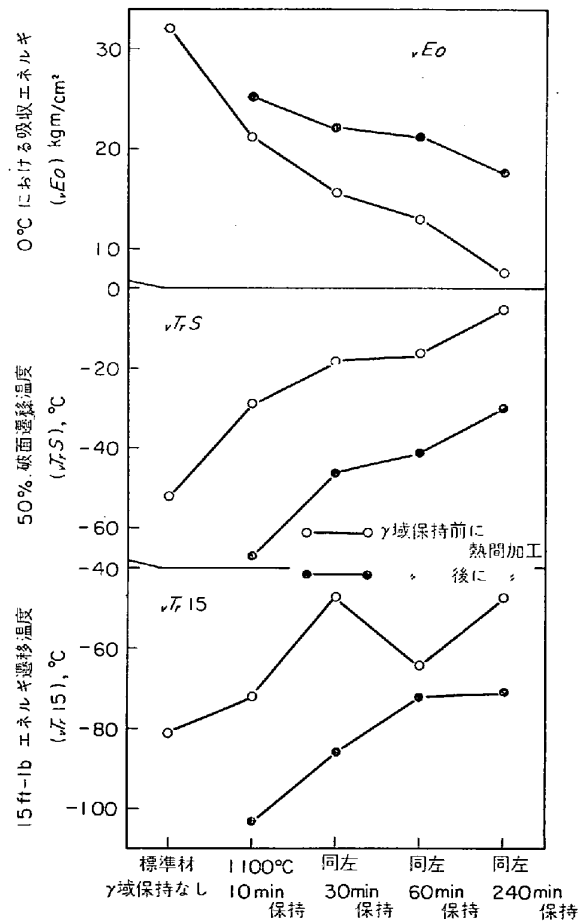


図 16 含 AlN 鋼の γ 域析出脆性へおよぼす熱間加工の影響

ゆる不完全固溶の状態のため、 γ 域で再析出する AlN は粒内の残存核に析出し、結晶粒界に析出しなかつたものと思われる。さらに AlN 含有量が非常に多い場合、AlN 析出物自体が凝集粗大化の傾向を持つため、靱性改善の効果は少なくなる反面、大きな脆化も起し難い。逆に AlN 含有量が少なくなると脆化を生じなくなるが、

その限界は軟鋼で 0.030%, 強度の高い高張力鋼で 0.015 ~ 0.020% と考えられる。

4.5 脆化機構の解明

含 AlN 鋼に特徴的な γ 域析出 AlN に起因する脆性

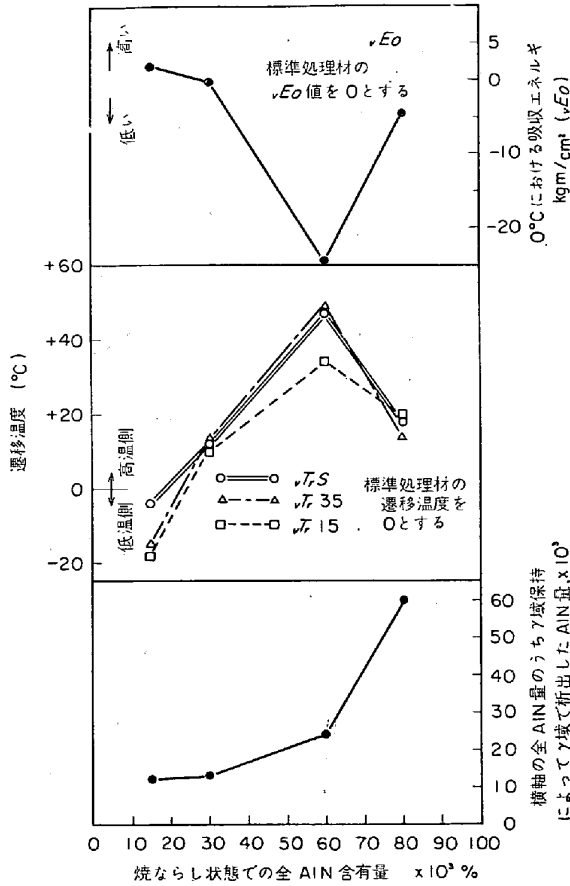


図 17 γ 域析出脆性へおおよぼす AlN% の影響 (標準処理材を 0 としての比較)

について脆化の条件を明確にしたが、次に脆化の本質を明らかにするため、高温でいつたん AlN を完全に固溶し、その温度で 50% の熱間加工を行なった後、 γ 域に保持して AlN を再析出させたものと、固溶後急冷し再加熱のとき α 域で AlN を再析出させたものについて、いずれも AlN 再析出処理後に 930°C で焼ならしを行なった状態で光学、電子顕微鏡観察を主体に AlN の析出場所、析出形態を調査し、破壊亀裂伝播の経路と AlN 析出線との関係を明らかにした。

4.5.1 光学顕微鏡によるエッチピットと組織の観察

H₂SO₄ 10%, HNO₃ 10% 水溶液で強腐食後軽くバフ研磨を行なつてエッチピットの発生状況を観察した (写真 1)。

高温で AlN を固溶後、 γ 域に保持することなく急冷し、 α 域で AlN を再析出させた高靱性の含 AlN 鋼では、エッチピットは全く不規則に発生するが、 γ 域で保持した脆化試料ではエッチピットはもとの γ 結晶粒界に沿つて網目状に連つて発生した。この網目状のエッチピットは再度 AlN

の完全固溶温度以上に加熱しない限り消失せず、また γ 域に保持後熱間加工を行なった場合には、エッチピットの網目が加工方向へかなり引伸ばされ、やや密度は減少するが、なお明りような網目状を呈しており、決して寸断されていない。いつぼう AlN をほとんど含まない鋼ではたとえ 1100°C × 14 hr 等温処理を行なつてもエッチピットの発生は全く不規則であつた。

エッチピットを現出した後、軽くバフ研磨を行なつて 3% nital で腐食し組織観察した結果、内部の組織は脆化試料でも最終の焼ならしによつてきわめて微細で α 結晶粒も小さいことがわかつた。

4.5.2 電顕, XMA による AlN 析出物の観察

抽出レプリカ法による電顕観察を行なつて連続したエッチピット線が AlN 析出物の析出線と一致していることを確認した (写真 2)⁴⁶⁾。また γ 低温域 (950°C) に等温保持した試料では、AlN の析出量が少ないにもかかわらず粒界脆化を生じたが、電顕観察の結果、かかる試料中の AlN 析出物は微細で 0.1 μ 程度であつたが、やはり γ 結晶粒界に連続して析出していた。

エッチピット線を中心にその近傍の偏析元素の同定を XMA により行なつたが、Mn, Si, P, S などの偏析は認められず、Al の偏析のみが認められた。S の偏析がないことと電顕観察の結果から、この Al は AlN として存在しているものと考えられる。

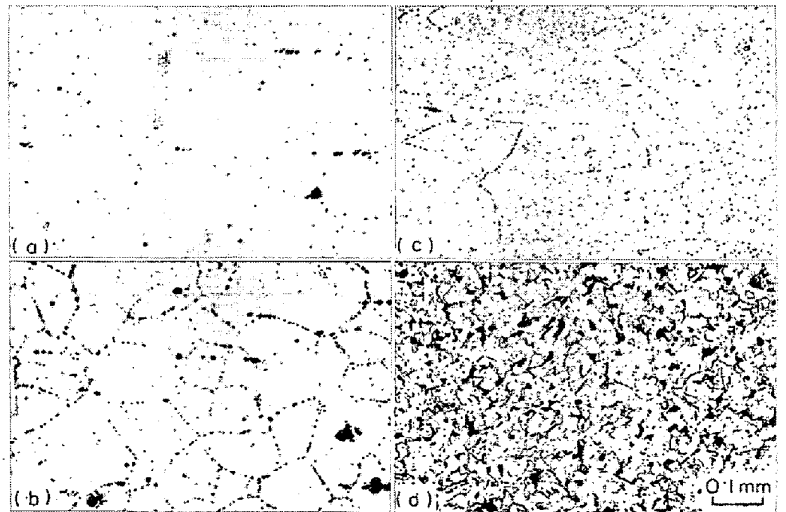


写真 1 含 AlN 鋼の γ 域保持による粒界脆化とエッチピットの関係

エッチピット現出液: 10% H₂SO₄ + 10% HNO₃ 水溶液
 (a) α 域で AlN 析出。高靱性試料。
 (b) γ 域で AlN 析出。粒界脆化試料。
 (c) γ 域で AlN を析出させた後に 50% 熱間加工。(b) よりやや靱性回復。
 (d) (b) をさらに 3% Nital で腐食。粒界脆化試料でも組織は細かいフェライト、パーライト組織である。



写真 2⁴⁵⁾ 含 AlN 鋼中に析出した AlN の抽出レプリカによる電子顕微鏡写真
 (a) α 域で析出した AlN
 (b) γ 域で析出した AlN
 (連続して一次オーステナイト粒界に析出)

4.5.3 破壊亀裂伝播経路の観察

引張試験片およびシャルピー衝撃試験片の破断部近傍を光学顕微鏡で観察した結果、 γ 域を急冷して高靱性状態にある含 AlN 鋼では両試験片とも破断部近傍は十分な塑性変形を起こしており、破面に近いところには多数の分岐状亀裂を生じていた。もちろん不規則に発生したエッチピットと亀裂の間には何の関連も認められなかった。いつぼう γ 域に等温保持し AlN を析出させた脆化試料では破壊亀裂はすべての場合、エッチピットの網目状組織に沿って発生、伝播した (写真 3⁴⁵⁾)。ただし引張試験片のごとく静的な破断をした場合、破断部とその近傍はかなり塑性変形しており、エッチピットの網目も引張方向に強く引伸ばされて扁平となり、エッチピット線に沿って所々に亀裂が発生、空洞を生じていた。この結果からもとの γ 粒界に連続して析出した AlN は、熱間加工ではもちろん冷間加工によつても変形速度が遅ければその析出線は比較的よく変形し、このため γ 域析出脆化は引張試験にはそれほど顕著に現われな

かつたものと思われる。

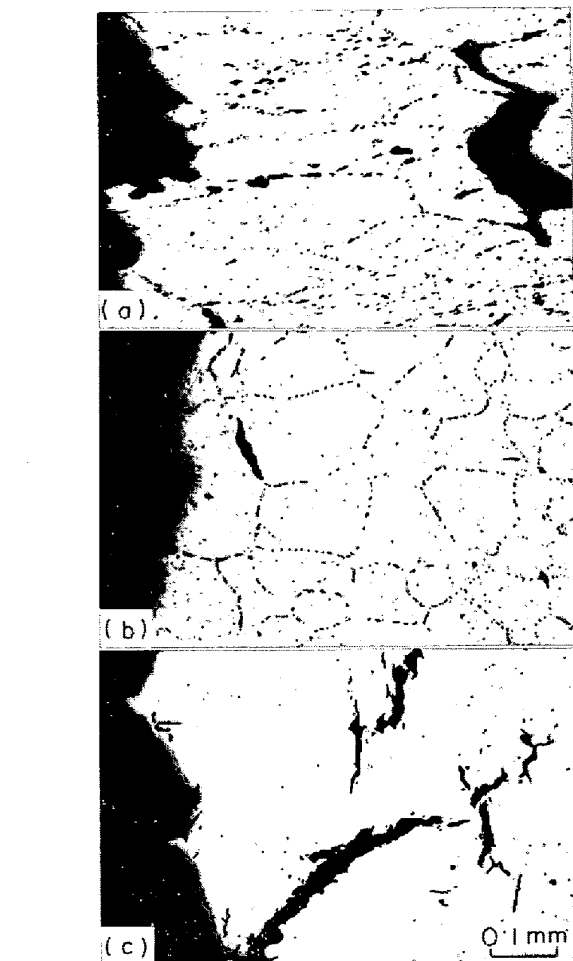


写真 3⁴⁵⁾ 含 AlN 鋼のエッチピットと破断試験片の破面近傍の亀裂伝播経路の関係
 (a) γ 域で AlN 析出, 脆化試料: 引張試験片
 (b) γ 域で AlN 析出, 脆化試料: シャルピー試験片
 (c) α 域で AlN 析出, 高靱性試料: シャルピー試験片

かつたものと思われる。

しかし歪速度の速い破断であるシャルピー衝撃試験では、たとえ試験温度を 100°C へ高めても破断部とその近傍にはほとんど塑性変形域はなく、亀裂はエッチピット線に沿って伝播した。

4.6 含 AlN 鋼の熱間脆性

以上は低温切欠脆性への AlN 析出物の影響であるが、熱間脆性と AlN 析出物の関係はどうなっているであろうか。前述のように多くの文献では含 AlN 鋼の熱間脆性は γ 結晶粒界に連つて析出する AlN に起因するとしている。

しかし著者らの実験ではいくつかの異なつた結果が得られており、AlN 析出線が熱間脆性とも (低温切欠脆性と関係あることは確実である) 一義的に結びつくか疑問

がある。

すなわち 1350°C で AlN を固溶後、そのまま 1000~900°C へ持来つて高温引張試験を行なうときには、引張る前に長時間その温度に保持したいわゆる γ 域で AlN 析出処理した試料の方が、保持なし (AlN 析出物なし) の試料に比して伸び、絞り値は低くなるが、その程度は比較的軽い。ところが 750~650°C まで急冷し、 α 域で AlN を析出させた後に 950°C で引張つた試料の脆化の方がはるかに大きい (図 18)。もちろん後者では AlN の析出は均一で連続した析出線は認められない。

また常温まで冷却後、再加熱して高温引張りを行なつた場合、図 19 のように引張温度が 700°C 以下では γ 域で AlN を析出させたいわゆる“脆化処理材”の方が靱性が低い、引張温度が 900°C 以上になると逆に α 域で AlN を均一に析出させた“高靱性材”の方がよりはげしい脆化を示した。この場合 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の

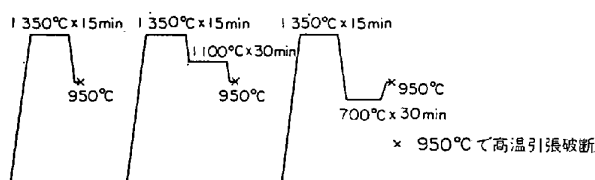


図 18 含 AlN 鋼の高温引張試験における試験片の絞り値と AlN 析出状態の関係

図 18 含 AlN 鋼の高温引張試験における試験片の絞り値と AlN 析出状態の関係

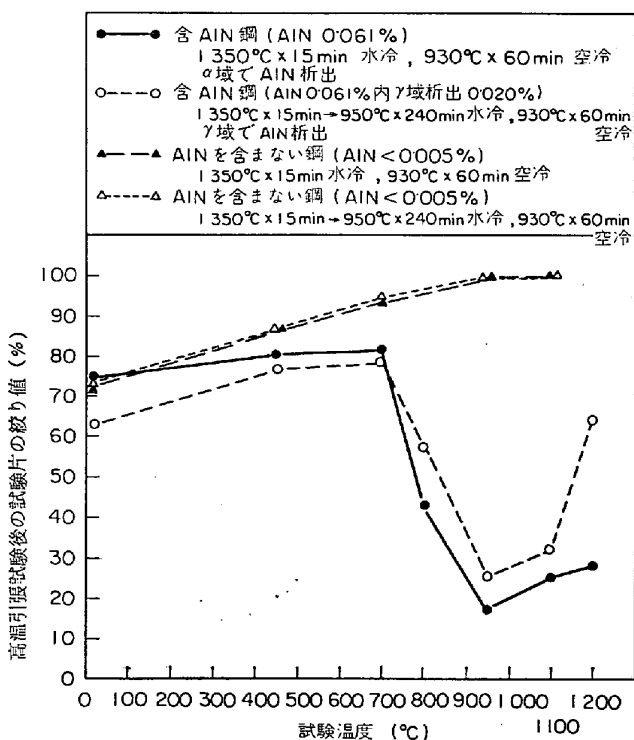


図 19 低炭素鋼の高温靱性へおよぼす AlN の影響

ときに AlN の再分布も考えられるが、電顕観察では AlN の析出状態にはほとんど変化が認められなかつた。

このように含 AlN 鋼の熱間脆性は必ずしも γ 域で連続して析出する AlN に起因するものでなく、 α 域でマトリックス中に析出した AlN によつても生ずるもので AlN の粒内強化による粒界強度の低下が考えられる。

5. 非調質含 AlN 高張力鋼の開発

従来から窒化物含有鋼では、窒化物生成のための熱処理が製造の最終工程で必要とされており、この熱処理を省略し圧延のまま製造するには、AlN の分離固溶を防ぐためスラブの加熱温度を 1000°C 以下にして加工しなければならない¹⁸⁾⁴⁶⁾。前者はコスト高で納期も長くなり、また Nb などの析出硬化型元素を利用した高張力鋼には適用できない。いつばう後者は現状の圧延設備では実用化は不可能に近い。

これに対し著者らは本研究によつて鋼中に含有される AlN の固溶、析出の挙動、機械的性質への影響などの詳細な資料を得た結果、圧延のままですぐれた強度と切欠靱性を有する含 AlN 高張力鋼の開発が可能になった。

5.1 試作材の製造と化学成分

HT 50 級の含 AlN 高張力鋼についてはすでに第 3 章で述べたので、ここではさらに強度の高い HT 60 級の含 AlN 鋼を紹介する。表 5 に代表的な数例を示した。

これらは転炉鋼スクラップを原料にして 50 kg 高周波大気炉で溶解、板厚 50 mm × 幅 80 mm の Bar に鍛伸後、圧延によつて板厚 15 mm × 幅 80 mm の板に仕上げた。

鍛造加熱温度は含 AlN 鋼の場合なるべく高い方が望ましく、最低 1275°C で通常 1300°C 以上とした。仕上げ圧延の均熱温度は 1100°C とし、圧延仕上り温度を 900°C、800°C の 2 種類に、または圧延後の冷却速度を 0.78 deg/sec (記号 F)、0.37 deg/sec (記号 M)、0.24 deg/sec (記号 L) と変化させた。

表からわかるように、含 AlN 鋼として Sol. Al 0.05~0.07%、N 0.014~0.020% 含み、さらに引張強さ σ_B 60 kg/mm² 以上の強度を得るため Si、Mn を高めたほか、V あるいは Nb の微量添加を、また電気炉鋼に含まれる程度の Ni、Cr、Cu、Mo を添加した鋼種もある。

5.2 機械試験結果

表 6 に引張り、衝撃両試験結果と α 結晶粒度を示した。これらをまとめると次のごとくなる。

(1) $\sigma_B > 60$ kg/mm², $\sigma_Y > 46$ kg/mm² を満足するには Si-Mn 系に 0.05% V-0.04% Nb (Y-3) あるいはさらに 0.4% Ni (Y-6) または 0.4% Cr (Y-10) を添加する必要がある。

表 5 HT60 級含 AlN 高張力鋼の化学成分

Mark	C	Si	Mn	V	Nb	Ni	Cr	Sol. Al	T.N	備 考
Y 12	0.17	0.47	1.41	0.05		0.2	0.2	0.030	0.007	低 AlN 鋼
Y 2	0.18	0.47	1.43	0.05				0.066	0.018	
Y 5	0.17	0.44	1.48	0.06		0.3		0.069	0.015	
Z 9	0.15	0.46	1.40	0.05	0.03			0.017	0.006	低 AlN 鋼
Z 5	0.15	0.46	1.42	0.07	0.05			0.039	0.015	
Y 3	0.17	0.41	1.45	0.05	0.04			0.065	0.016	
Y 6	0.17	0.42	1.42	0.05	0.04	0.4		0.056	0.016	
Y 10	0.17	0.43	1.43	0.05	0.05		0.4	0.067	0.016	

表 6 HT60 級含 AlN 高張力鋼の機械的性質, 低温靱性

Mark	仕上げ圧延条件	α -結晶粒度 ASTM No	降伏点 σ_Y (kg/mm ²)	引張強さ σ_B (kg/mm ²)	伸 び δ (%)	絞 り ψ (%)	15ft-lb 遷移温度 vT_{115} (°C)	50% 遷移温度 vT_{50} (°C)	0°C 吸収 エネルギー vE_0 (kg m)	-17°C 吸 収エネルギー vE_{-17} (kg m)
Y 12	900 M	8.0	43.8	62.7	33	70	-39	10	1.04	6.4
	800 M	8.5	46.0	63.2	33	70	-63	9	8.4	6.7
Y 2	900 M	8.5	38.8	58.2	35	70	-78	-19	10.7	8.2
	800 M	9.5	40.3	58.9	35	70	-84	-8	10.0	7.8
	800 F	9.5	43.9	60.0	35	70	-88	-17	11.8	8.2
Y 5	900 M	8.5	41.8	60.3	34	71	-80	-17	12.2	10.3
	800 M	9.5	43.5	62.0	33	70	-76	-12	11.2	8.5
	800 F	10.0	45.0	63.6	33	68	-98	-18	14.4	10.5
Z 9	800 F	9.0	46.0	61.0	34	69	-68	27	4.8	4.1
	800 M	9.0	44.0	59.0	33	70	-66	8	6.0	4.5
	800 L	8.5	43.0	59.0	33	70	-61	-2	8.7	6.0
Z 5	800 F	10.0	46.0	61.0	33	70	-72	-14	14.2	6.6
	800 M	9.5	43.0	59.0	34	71	-86	-23	18.0	14.6
	800 L	9.5	41.0	57.0	34	75	-74	-21	15.4	12.7
Y 3	900 M	8.5	43.2	61.4	33	64	-82	-1	7.0	5.9
	800 M	10.5	48.0	63.0	34	68	-75	-39	13.0	10.6
	800 F	10.0	47.0	63.5	33	70	-102	-18	11.6	9.0
Y 6	900 M	9.0	43.3	62.6	33	69	-89	-11	10.4	7.9
	800 M	10.5	49.1	63.9	35	71	-89	-33	13.0	10.3
	800 F	10.0	51.0	66.9	32	70	-100	-10	10.8	6.5
Y 10	900 M	9.0	46.0	64.8	31	68	-84	-5	11.6	7.2
	800 F	10.0	46.0	63.4	33	72	-77	-20	13.6	5.9
	800 F	9.5	50.7	66.2	32	74	-100	-20	12.2	7.2

* 圧延仕上り温度(°C), 圧延開始温度はすべて1100°C

** 圧延後の冷却速度 (750~550°C 平均)

F 0.78°C/sec, M 0.37°C/sec, L 0.24°C/sec

(2) 含 AlN 鋼に比し AlN (とくに Sol. Al) の少ないものは粗粒で降伏点, 切欠靱性が劣る. また同一成分の場合, 粗粒のため圧延後の冷却速度が速い (0.76 deg/sec) と, 一部にペーナイトを生じ切欠靱性がとくに低下する.

(3) 最終圧延の均熱温度を 1000°C 以下に押えると強度, 切欠靱性ともによく, 1100°C 以上になると逆に劣化が大きくなる. 実用可能な 1100°C にした場合, 圧延加工終了温度が 900°C 以上では切欠靱性が低下するが, 830~800°C まで下げると切欠靱性は向上する.

(4) 仕上げ圧延後の冷却速度は一般には速いほう (0.76 deg/sec) が細粒化し切欠靱性もよいが, Nb を含

む鋼ではむしろやや遅いほう (0.4 deg/sec) が細粒化し, 強度は同一で切欠靱性とくに vT_{50} が大きく改善される. ただしあまり遅くなりすぎる (0.2~0.25 deg/sec) と再び靱性は低下する傾向となる.

6. 結 言

圧延のまま使用される非調質含 AlN 高張力鋼において, その製造上のポイントとなるいくつかの基本的な問題点につき, 主として著者らの研究結果をもとに解説を試みた. さらに HT 60 の開発について V, Nb 添加の効果を確認したが, とくに含 AlN 鋼においてこれらの効果が大きいことを強調したい. 最近話題の造船用の新しい

高降伏点 HT 50 ($\sigma_Y > 36 \text{ kg/mm}^2$) の開発も当然この方向のアプローチが考えられよう。

また電気炉鋼と転炉鋼の切欠靱性の相違についても、AlN の効果を見捨てることはできないと思われる。

ただし必要以上に多い AlN は無意味で Sol. Al = 0.03 ~ 0.05%, N = 0.010% あれば十分な結果が得られよう。

文 献

- 1) 中村, 雑賀, 深川: 石川島技報, 17(1960), p.63
- 2) Y. SAIKA, M. FUKAGAWA, Y. KURIYAMA, and H. NAKAMURA: Proc. 5th Japan Congr. Test Mat., (1962), p. 79~81
- 3) 中村, 栗山, 雑賀, 深川: 石川島播磨技報, 3(1963), p.7~13, 3(1963), p.14~26, 3(1963), p. 117~127, 128~135, 3(1963), p. 233~239, 325~336, 4(1964), p. 673~687
- 4) 中村, 深川: 材料科学, 1(1964), p. 273, 2(1965), p. 30, 2(1965), p. 65, 2(1965), p. 166
- 5) H. HOFF: Stahl u. Eisen, 75(1955), p. 949
- 6) R. L. SOLTER, C. W. BEATTIE: Trans. Met. Soc. AIME, 191(1951), p. 721
- 7) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. ASM, 45(1954), p. 1470
- 8) 青木, 関野, 藤島: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 47~51, 26(1962), p. 437~442, 26(1962), p. 678~684
- 9) B. L. BIGGS: JISI, 192(1959), p. 361~377
- 10) C. H. LORIG, A. R. ELSEA: Trans. Amer. Foundrymen's Assoc., 55(1947), p. 160~174
- 11) 沖, 小幡: 日本金属学会誌, 16(1952), p. 517, 17(1953), p. 243
- 12) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING: JISI, 187(1957), p. 219
- 13) S. C. DESAI: JISI, 191(1959), p. 250
- 14) 谷口, 栗山, 井上: 鉄と鋼, 46(1960), p. 291
- 15) 長谷部: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1284
- 16) B. C. WOODFINE, A. G. QUARRELL: JISI, 195(1960), p. 409~414
- 17) J. A. WRIGHT and A. G. QUARRELL: JISI, 200(1962), p. 299~307
- 18) K. BORN and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 72(1952), p. 1268
- 19) 高尾, 下瀬: 水曜会誌, 12(1949) 10, p. 537
- 20) E. HOUDERMONT and H. SCHRADER: Arch. Eisenhuettenw., 12(1939), p. 393
- 21) 足立, 水川: 鉄と鋼, 44(1958), p. 426, 47(1961), p. 422, 43(1962), p. 1436
- 22) 高尾, 成田, 国井: 鉄と鋼, 41(1955), p. 965, 42(1956), p. 195
- 23) 成田, 宮本, 川口ほか: 鉄と鋼, 47(1961), p. 1512
- 24) 長谷部: 鉄と鋼, 47(1961), p. 1514, 47(1961), p. 510, 43(1962), p. 761, 43(1962), p. 157; 日本金属学会誌, 1(1962), p. 527
- 25) H. J. WIESTER, W. BADING, H. RIEDEL, and W. SCHOLZ: Stahl u. Eisen, 77(1957) 12, p. 773~784
- 26) H. J. WIESTER, H. A. VOLGELS, and H. ULMER: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 1120~1129
- 27) H. J. WIESTER, W. DAHL, and H. HENGSTENBERG: Stahl u. Eisen, 82(1962), p. 1176~1186
- 28) P. WERTHEIMACK and H. HOFF: Stahl u. Eisen, 78(1958), p. 736~643
- 29) K. J. IRVINE: JISI, 230(1962), p. 820~836
- 30) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: JISI, 201(1963), p. 944~959
- 31) L. A. ERASMUS: JISI, 202(1964), p. 32~41
- 32) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21(1949) 12, p. 1513
- 33) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: Trans. AIME, 191(1951), p. 1174
- 34) 深川, 雑賀, 田知本: 未発表
- 35) 中原, ほか: 特許公報, 昭 37-1557
- 36) N. J. GRANT and O. PRESTON: Trans. AIME, 209(1957), p. 349
- 37) 下瀬, 成田: 鉄と鋼, 40(1954), p. 242~243
- 38) J. D. FAST, M. B. VERRIJIP: JISI, 176(1954), p. 24
- 39) W. J. DIXON and F. J. MASSEY, Jr.: "Introduction to Statistical Analysis" (1951), p. 247 [McGraw-Hill Book Co.,] New York
- 40) 大竹, 守田: 日本金属学会誌講演概要(1954春,)
- 41) S. L. CASE and K. R. VAN HORN: "Aluminum in Iron and Steel", [J. Wiley & Sons Inc.] New York (1952), p. 93
- 42) 長谷部: 溶接学会誌, 23(1959), p. 511~516
- 43) C. H. LORIG: AIME Electric Furnace Conference (1954)
- 44) T. N. ARMSTRONG: Foundry, 79(1951), p. 114
- 45) M. FUKAGAWA, Y. SAIGA and K. TACHIMOTO: Proceedings ICSTIC, Suppl. Trans. ISIJ, Vol. 11, 1971, p. 1092
- 46) 沢村, 盛, 鉄と鋼, 41(1955), p. 1082, 41(1955), p. 1175, 43(1957), p. 31