

技術報告

UDC 620.192.45 : 546.623-31 : 669.14-147-404

## 低炭素アルミキルド鋼中の $Al_2O_3$ クラスタなどの 三次元的形態について\*

大河平和男\*\*・佐藤 憲夫\*\*\*・森 久\*\*\*\*

### Observation of Three Dimensional Shape of Inclusions in Low-C Al-killed Steel by Scanning Electromicroscope

Kazuo OKOHIRA, Norio SATŌ, and Hisashi MORI

## Synopsis:

The shapes of inclusions extracted from low-C Al-killed steel from the continuous casting process have been observed by the use of a scanning electromicroscope.

The results obtained are summarized as follows.

1) Shapes of inclusions in steel are classified into five groups, that is, dendritic type, cloud-like type, dumpling-like type, block-like type and others.

2) The inclusion of dendritic type is a crystal, but ones of cloud-like type and dumpling-like type are coagulation-products of small particles.

The inclusions of block-like type are considered exogenous ones.

(Received Jan. 27, 1973)

## 1. 緒 言

低炭素アルミキルド鋼を連続鋳造工程を経て製造する上で、群状のアルミナ系介在物に起因する成品表面欠陥が品質上の大きな問題であり、何らかの対策が必要であった一方アルミナ系介在物の生成挙動については、これまでも多くの研究者により研究されてきているが、本報告ではアルミナ系介在物の減少策の検討の一助とすべく、製造工程順に介在物の三次元的形態の変化を走査型電子顕微鏡（日本電子製U3型）により観察した結果を報告する。

## 2. 供試試料および試験方法

供試試料は転炉（容量 170 t）で溶製後、Fe-Mn および Al を所定量投入し、Table 1 に示す組成に調整した連続鋳造用低炭素アルミキルド鋼の取鍋内、およびタンディッシュ内溶鋼中より採取したタコツボ試料（40φ×70 mm）、およびこの溶鋼を 180×900 mm 断面のモールドに鋳造して製造された鋳片の 1/2 幅、1/4 厚みの位置より切り出したものを酸溶解用試料に供した。

これまでの文献には<sup>1)</sup>、介在物が観察された検鏡面を、5% 臭化メタノールで数 min 間腐食し、介在物周辺の

地鉄を溶解後、介在物の立体的形態を走査型電子顕微鏡で観察した例が報告されており、その 1 例を Photo. 1 に示した。光学顕微鏡下では小粒の集合と見えるアルミナクラスタも、樹枝状晶を呈するアルミナであることが認められる。一方、浅野ら<sup>2)</sup>、大井ら<sup>3)</sup> は同様な手法で、多数の微小のアルミナ粒が三次元的に凝集したタイプの介在物を観察している。

著者らはその調査目的上より多数の介在物の形態を観察すべく、硫酸水溶液（ $H_2SO_4 : H_2O = 1 : 9$ ）中で鉄分を溶解後過マンガン酸カリで炭素分を酸化除去し、過剰の過マンガン酸カリを過酸化水素で中和後水洗し、抽出した介在物をアルコール中に分散させておき、これをベリリウム板上に取り、乾燥後カーボン蒸着し、走査型電子顕微鏡でその形態を観察するとともに、組成の定性分析を行なつたが、微細な介在物を種類別に分離することができず、個々の構造解析をするまでには到らなかつた。また方法上介在物の原型を損う恐れがあるなど若干の問題はあつたが、所期の目的には十分であると考え、

\* 昭和48年1月27日受付

\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 Dr. Ing.

\*\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 理博

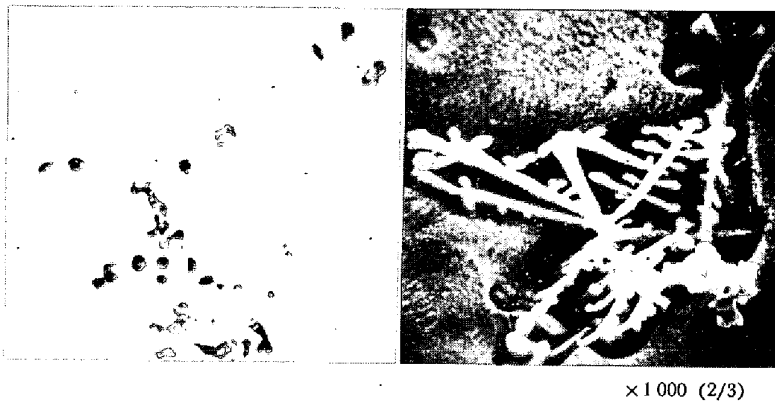
Table 1. Chemical composition of steel.

| Concentration wt% | C    | Si    | Mn   | P      | S      | Sol. Al |
|-------------------|------|-------|------|--------|--------|---------|
|                   | 0.03 |       | 0.30 |        |        |         |
|                   | }    | <0.03 | }    | <0.020 | <0.020 | <0.070  |
|                   | 0.06 |       | 0.40 |        |        |         |

観察個数を十分多く取るため本法を採用した。

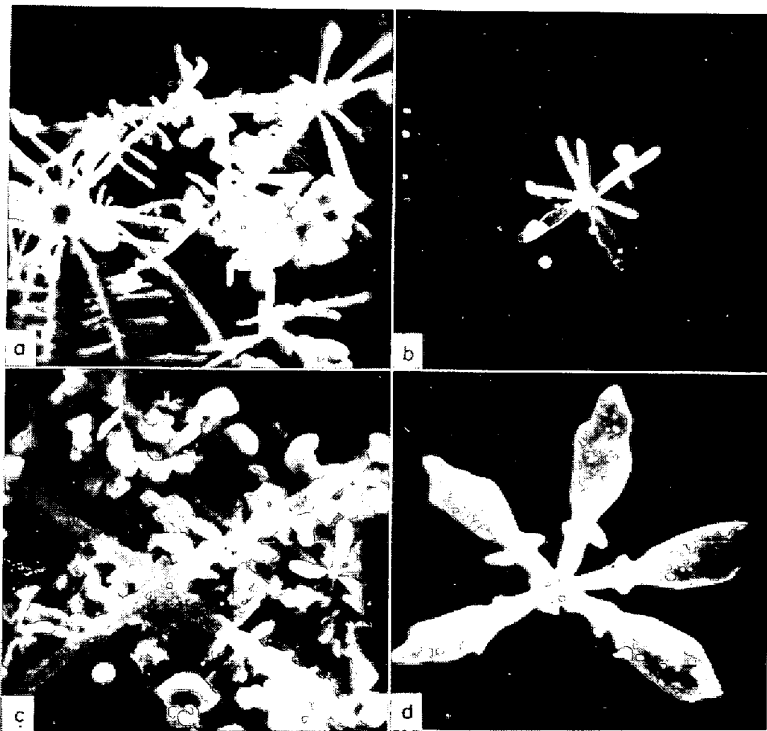
### 3. 調査結果

以下に調査結果を観察された介在物の形態の特徴と、



(a) Optical microphotograph (b) Scanning electron microphotograph

Photo. 1. Example of microphotographs of cluster-type-deoxidation product<sup>1)</sup>.



a. dendritic inclusion with secondary arms (D-I)  
 b. dendritic inclusion with primary arms ( " )  
 c. dendritic type I (D-II)  
 d. dendritic type II (D-III)

Photo. 2. Scanning electron microphotograph of dendritic inclusion. (D-type)

製造工程順に生起する介在物の形態の変化とに分けて述べる。

#### 3.1 形態の特徴

調査対象となつた低炭素アルミキルド鋼中に観察される介在物には Photo. 2 および 3 に示すごとく、樹枝状晶のアルミナと小粒子が凝集した雲状のアルミナが大半である。実験室的に Al の拡散方向を一方向に限定するような条件下で<sup>4)5)</sup> 生成させたアルミナ介在物では、光学顕微鏡下でもはつきりと樹枝状晶が認められるのに対し

て、工業的に生産される鋼の中の介在物としての両者は、光学顕微鏡による一面のみの観察ではいずれも Photo. 1 の例にみるごとく、小粒のアルミナの集合としか観察されない。介在物の形態別定性分析結果および構成粒子のサイズの概略を Table 2 に示した。なお形態上の特徴は以下のごとくである。

##### (1) 樹枝状のアルミナ (D-type)

このタイプに相当する形態には Photo. 2 に示すごとく、D-I、D-II、D-III の三つの形態が認められた。D-I の形態上の特徴は、約  $5\mu\phi$  ほどの球より放射状に伸びた  $1\mu\phi$  以上の径を有する一次枝と二次枝よりなり、 $50\sim 100\mu$  の広がりをも有する。また Photo. 2-b に示したごとく、一次枝のみしか生成していない例も観察された。D-I タイプが三次元的に発達しているのに対して、D-II および D-III タイプは二次元的に発達したと思われる例であり、D-II は  $3\sim 4\mu$  幅の一次枝が四方に伸び、これに  $2\sim 3\mu$  幅の短い二次枝を有する介在物である。また D-III のタイプはモミジ葉状に発達したものであり、いずれも  $30\sim 50\mu$  の広がりをも有し、その表面には微細な突起が観察される。Dタイプの内では、D-I タイプの発現頻度が最も高い。Table 2 に示したごとく D-I $\sim$ D-III はいずれも  $Al_2O_3$  を主成分としたものであり、溶鋼中に巻込まれた Al の小片が溶解する過程で生成発達したものと考えられる。

##### (2) 小粒集合型(雲状)のアルミナ (G-type)

このタイプの介在物には構成粒が球状のもの (G-I) と角ばつたもの (G-II) とがあり、Photo. 3 に見るごとく角ばつたもののサイズは  $5\sim 10\mu$  で、球状の構成粒が  $3\sim 8\mu\phi$  に比較して若干大きいが、Table 2 に示すごとくいずれも Al の酸化物を主成分とするものであるが、Mn, Si, Fe をともなうこともある。また発現頻

Table 2. Identification of inclusion by EPMA.

| Classification                 |               |       | Elements         |        |     |     |     |     |     |               | Size of ( $\mu$ )<br>inclusion |
|--------------------------------|---------------|-------|------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|--------------------------------|
|                                |               |       | Al               | Si     | Mn  | Fe  | Ca  | Ti  | Zr  | Mg            |                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dendritic     | D-I   | ◎                | —      | —   | —   | —   | —   | —   | —             | 50~100                         |
|                                |               | D-II  | ◎                | tr.    | tr. | —   | —   | —   | —   | —             | ~50                            |
|                                |               | D-III | ◎                | —      | —   | —   | —   | —   | —   | —             | 25~50                          |
|                                | Cloud-like    | G-I   | ◎                | ○      | tr. | tr. | tr. | tr. | —   | tr.           | ~50                            |
|                                |               | G-II  | ◎                | tr.    | —   | —   | —   | —   | —   | tr.           | ~50                            |
|                                |               | G-III | (not identified) |        |     |     |     |     |     |               | ~40                            |
|                                | Dumpling like | M-I   | ◎                | ○      | ○   | ○   | —   | —   | —   | —             | 50~100                         |
|                                |               | M-II  | (not identified) |        |     |     |     |     |     |               | ~50                            |
|                                |               | M-III | ◎                | tr.    | —   | —   | —   | tr. | —   | —             | ~20                            |
|                                | Block-like    | B-I   | ◎<br>or<br>◎     | —<br>○ | —   | —   | —   | —   | tr. | —             | ~50                            |
|                                |               | B-II  | ○                | ○      | ○   | ○   | ○   | ○   | —   | ○             | ~30                            |
|                                |               | B-III | ◎                | tr.    | tr. | tr. | —   | —   | —   | —             | ~50                            |
| SiO <sub>2</sub>               | Pole-like     | P     | tr.              | ◎      | tr. | —   | —   | —   | —   | 5 $\phi$ × 50 |                                |

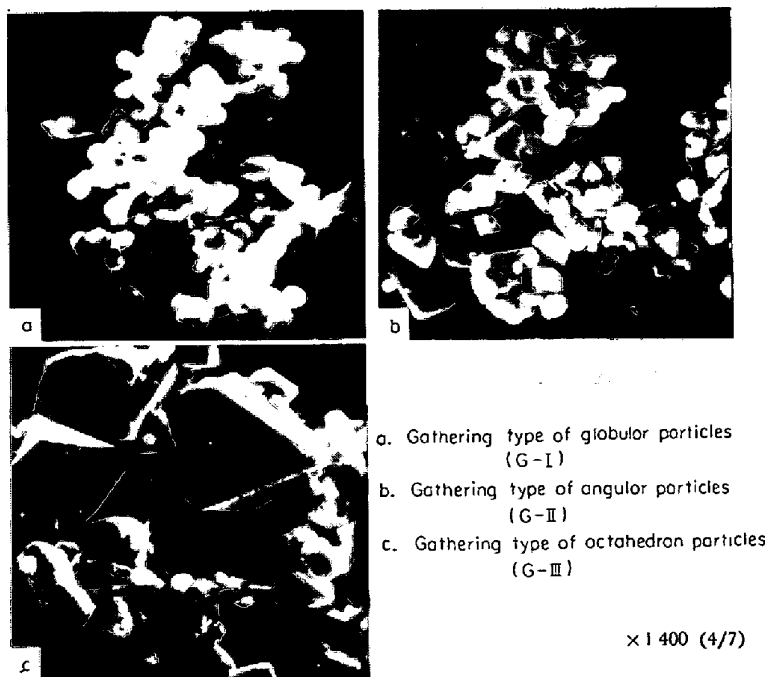


Photo. 3. Scanning electron microphotograph of cloud-like inclusion. (G-type)

度はきわめて低く組成の同定はできなかつたが、Photo. 3-c に示すとき  $15 \times 25 \mu$  ほどの大きさの八面体の形状を呈する G-III タイプの介在物が観察された。

### (3) ダング状の介在物 (M-type)

Photo. 4 に示した種々の小介在物がほぼ球状に集合成

長した介在物をダング状の介在物と称する。大きさは数十 $\mu$ であり、Al の酸化物を主成分とする介在物である。M-I タイプは 280 倍と 1400 倍に拡大して示した。これによると、G-III タイプの角状介在物を中心にし表層に小球状介在物を凝集しており、各構成粒子のおおのの輪郭が明りようなのに対して、M-I タイプでは構成粒子の輪郭が不明りようであり、さらに M-III タイプでは表面が半溶融状に見える外皮でおおわれている。

### (4) 塊状の介在物 (B-type)

Photo. 5-a に示す介在物は Table 2 に見るごとく、Al, Si, Fe, Ca などの元素の酸化物よりなり破碎されたような複雑な断面を有する。使用前のタンディッシュ内張り材の写真を Photo. 5-b に示したが、両者の外観および破面を比較して、5-a が外来の介在物であることはまず間違いない。Photo. 5-c に示す B-II タイプは表面が滑らかでなく羽毛状の表面を有し、Al, Si, Mn, Fe, Ca, Ti, Mg などの種々の元素が認められる。また B-III は集合した小粒が融合発達したものであろうと推測され、成分は Al の酸化物が主体である。

### (5) その他

そのほか、Photo. 6, 7 に示すとき特異な形態を有

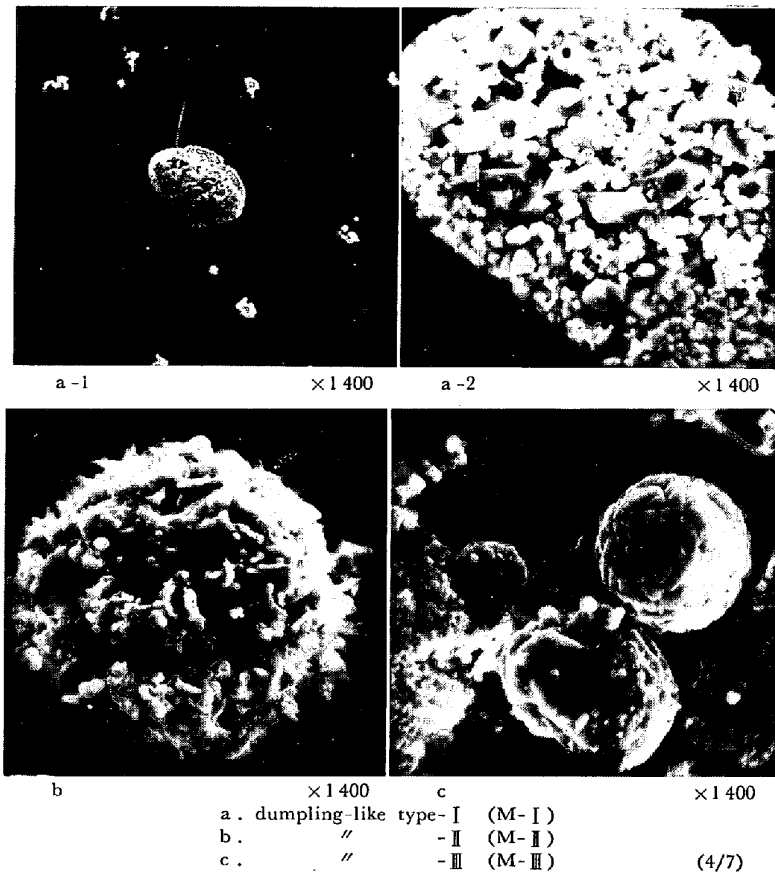
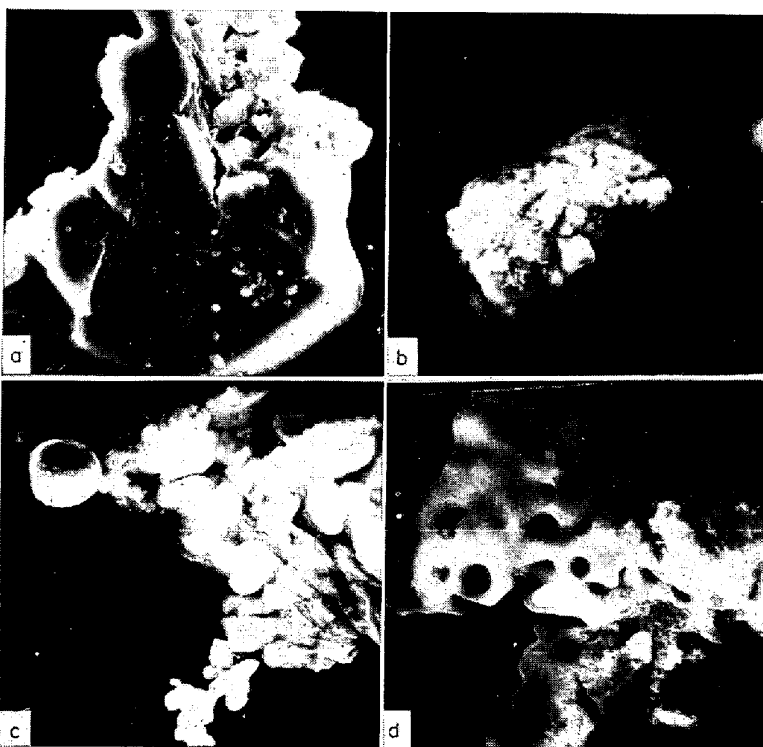


Photo. 4. Scanning electron microphotograph of dumpling-like inclusion. (M-type)



a. inclusion extracted from steel (B-I)  
 b. figure of tundish-lining material  
 c. Block-like type I (B-I)  
 d. Block-like type II (B-II) ×1400 (4/7)

Photo. 5. Scanning electron microphotograph of block-like inclusion. (B-type)

する介在物が散見された。Photo. 6 に示した介在物は  $5\mu\phi$  ほどの丸断面の微小丸棒で外観はツクシの茎のごとく節を有する。成分は Table 2 に示したごとく Si が主成分で、 $SiO_2$  系の介在物と考えられる。Photo. 7 は網目状に発達した美しい形態の介在物であるが、発現頻度が低く成分の定性分析をするまでには到らなかった。

### 3.2 工程順の形態別発現状況の変化

#### 3.2.1 溶鋼および 鋳片内介在物の形態の比較

抽出介在物をガラス板上にランダムに取り、乾燥後カーボン蒸着し、各試料について 100 視野中の介在物を観察し、形態別発現度数を百分率になおし発現傾向を調査した 1 例を Table 3 に示した。

溶鋼中では D-I タイプならびに微小粒の凝集した G-I タイプが多いのに対して、鋳片内では G-I より構成粒子の大きい G-II タイプおよび外来介在物と考えられる B タイプの介在物の比率が高くなっている。

また介在物量のメジャーとなる鋼中全酸素量は取鍋内溶鋼から鋳片の間で半減しており、この間で D-I、G-I タイプの一部は浮上し去り、構成粒子が成長肥大したと考えられる G-II タイプとなるとともに、タンディッシュ内張り用耐火物などの混入により B タイプの介在物の比率が増すものと考えられる。

#### 3.2.2 Sol. Al 水準および取鍋内スラグ性状が異なる際の介在物形態の比較

成品板の疵の調査結果より疵の主因は G-タイプおよび D-タイプの介在物と考えられるので、取鍋内ならびにタンディッシュ内溶鋼中および鋳片内での介在物の形態を G-I、G-II、Dタイプに分けて、

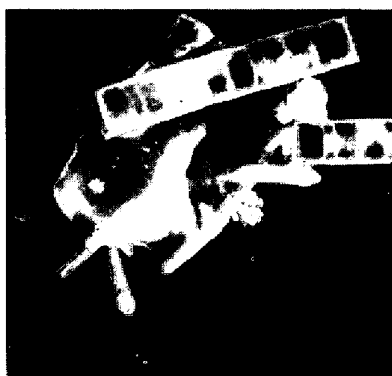
- Sol. Al 水準が大幅に異なる場合
- スラグの酸化能を大幅に変えた際

について形態別発現傾向を比較した。図中には同時に全酸素量および Sol. Al 量の変化を破線と実線で示した。

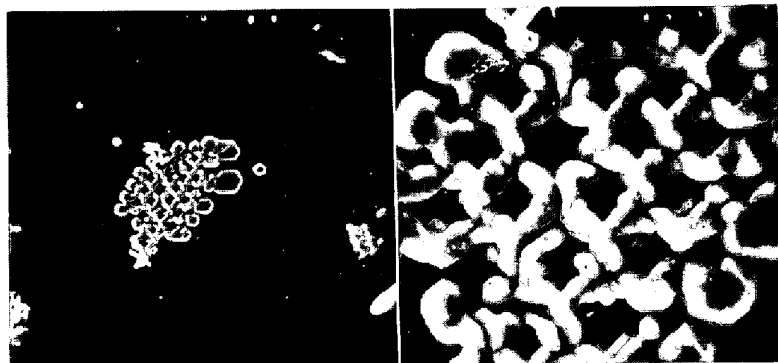
Fig. 1 は Sol. Al 水準が大幅に異なる場合の比較例である。Fig. 1-a は Sol. Al が  $0.060\sim 0.040\%$  の場合であり、b は  $0.010\%$  以下の場合である。Sol. Al の高い a の場合には、アルゴンガス攪拌前の溶鋼中には樹枝状晶の形態を

Table 3. Change of inclusions-shape with sampling period.

| Shape of inclusion<br>(Sol. Al T-O) |                | D-type |     |     | G-type |      |     | M-type |    |     | B-type |     |     | P-type | Chemical composition<br>of steel |                |
|-------------------------------------|----------------|--------|-----|-----|--------|------|-----|--------|----|-----|--------|-----|-----|--------|----------------------------------|----------------|
|                                     |                | I      | II  | III | I      | II   | III | I      | II | III | I      | II  | III |        | Total oxygen<br>(ppm)            | Sol. Al<br>(%) |
| In ladle                            | After tapping  | 50.3   | —   | —   | 38.3   | 7.7  | —   | —      | —  | —   | 2.3    | —   | 1.3 | —      | 121                              | 0.082          |
|                                     | Before teeming | 5.1    | 1.5 | 1.0 | 62.0   | 7.0  | —   | 4.6    | —  | —   | 16.2   | 0.5 | 2.0 | 0.1    | 82                               | 0.081          |
| In tundish                          |                | 5.4    | —   | 4.3 | 32.4   | 42.0 | —   | —      | —  | —   | 15.8   | —   | —   | 0.7    | 45                               | 0.059          |
| In slab                             |                | 25.2   | —   | —   | 34.4   | 26.6 | —   | —      | —  | —   | 13.8   | —   | —   | —      | 44                               | 0.056          |



×1400 (4/7)

Photo. 6.  
Scanning electron  
microphotograph of  
pole-like inclusion.

a ×280 b ×1400 (4/7)

Photo. 7. Scanning electron microphotograph of  
network-like inclusion.

呈する介在物が約5割あり、Sol. Al の高いチャージでは攪拌後から、タンディッシュ内という過程で樹枝状晶の形態を示す介在物の比率は大幅に減少するが、鋳片段階で再び増加している。これに対してアルゴンガス攪拌中に大幅に溶鋼中の Al が酸化され、Sol. Al が 0.010% 以下となつたチャージでは Fig. 1-b に示すごとく、攪拌処理以降樹枝状晶の形態を示す介在物はほとんど認められなくなつている。

Fig. 2 は、取鍋内スラグ中の FeO 量を大幅に変えて、スラグの酸化能に大きな差がある際の溶鋼中の介在物の形態を比較して示した。Fig. 2-a はスラグ中 FeO

量が 16% であり、Fig. 2-b は 1.9% の場合である。スラグ中 FeO 量が高い a の場合には、Sol. Al 量の時間経過とともに減少が著しい一方、全酸素量の低下はあまり大きくなく G-I タイプの介在物が非常に多く、スラグ中 FeO 量が低い b の場合には、Sol. Al 量の低下が少なく、したがつて介在物の新たな生成は少ない反面、全酸素量は時間経過とともに 136 ppm から 36 ppm まで大幅に減少し、相当量の介在物の浮上があつたものと考えられる。このような条件下では介在物の形態は、最初は G-I タイプの介在物の比率が非常に多いが、時間経過とともに G-I タイプの比率は減じ、G-II タイプが多くなり、スラグの性状の相違によつても溶鋼中に存在する介在物の形態は変化することがうかがわれる。a, b の比較より、スラグによる酸化生成物は G-I タイプの形態を有するものと考えられる。

#### 4. 考 察

上述のごとく、低炭素アルミキルド鋼中には  $Al_2O_3$  系の介在物でも種々の形態のものが認められ、それらの存在比率は時間経過およびスラグの酸化能、溶鋼中の Al の水準によつてもかなり異なることが認められた。このような介在物形態に差が生ずる機構を以下に考察した。

代表的な形態として、Photo. 2 および Photo. 3 に示したような樹枝状に発達した介在物と小粒集合型のアルミナとがあげられるが、凝固に際してこのような樹枝状晶を呈するのは過冷却下での晶出に限られることは広く知られている。一方、一般に溶鋼中で異相が析出するためにはある値以上の過飽和度が必要であるが、700~400 ppm の酸素を含有する溶鋼中に Al を投入した際の核の生成速度は大きく、核としては溶鋼との界面張力の差

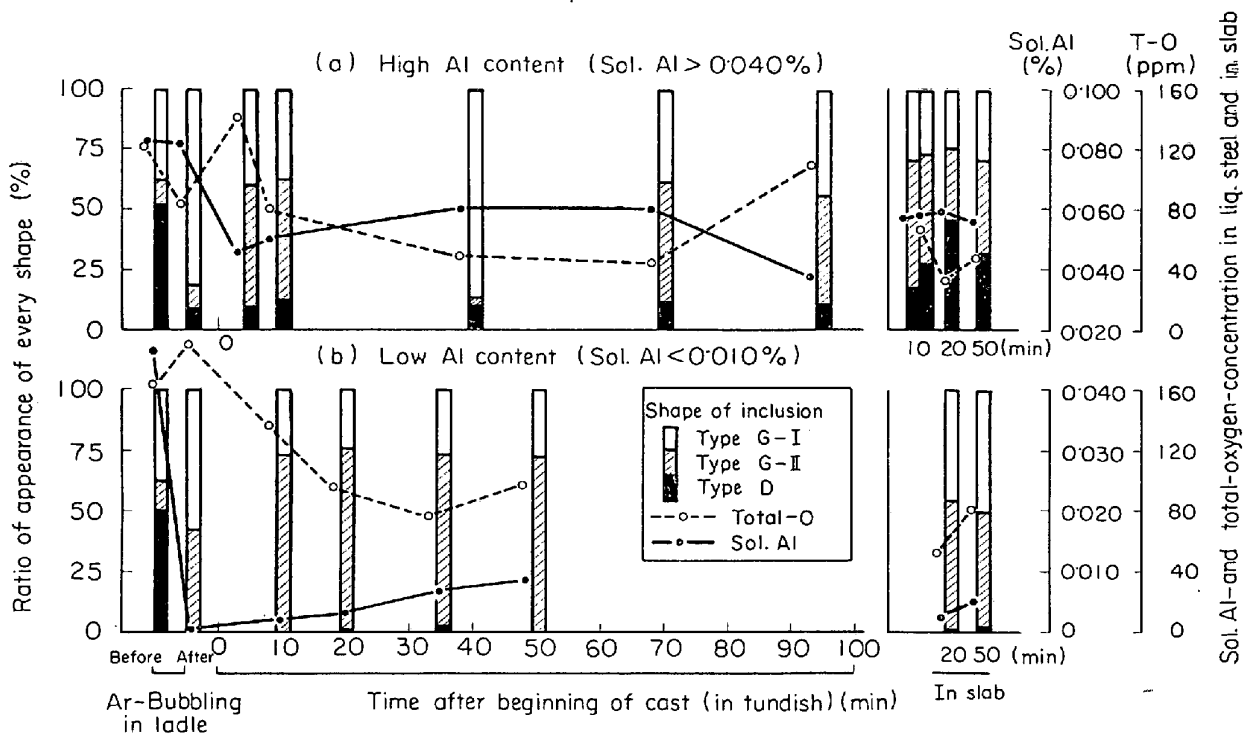


Fig. 1. Change of shape of inclusions, sol. Al and total-oxygen-concentration.

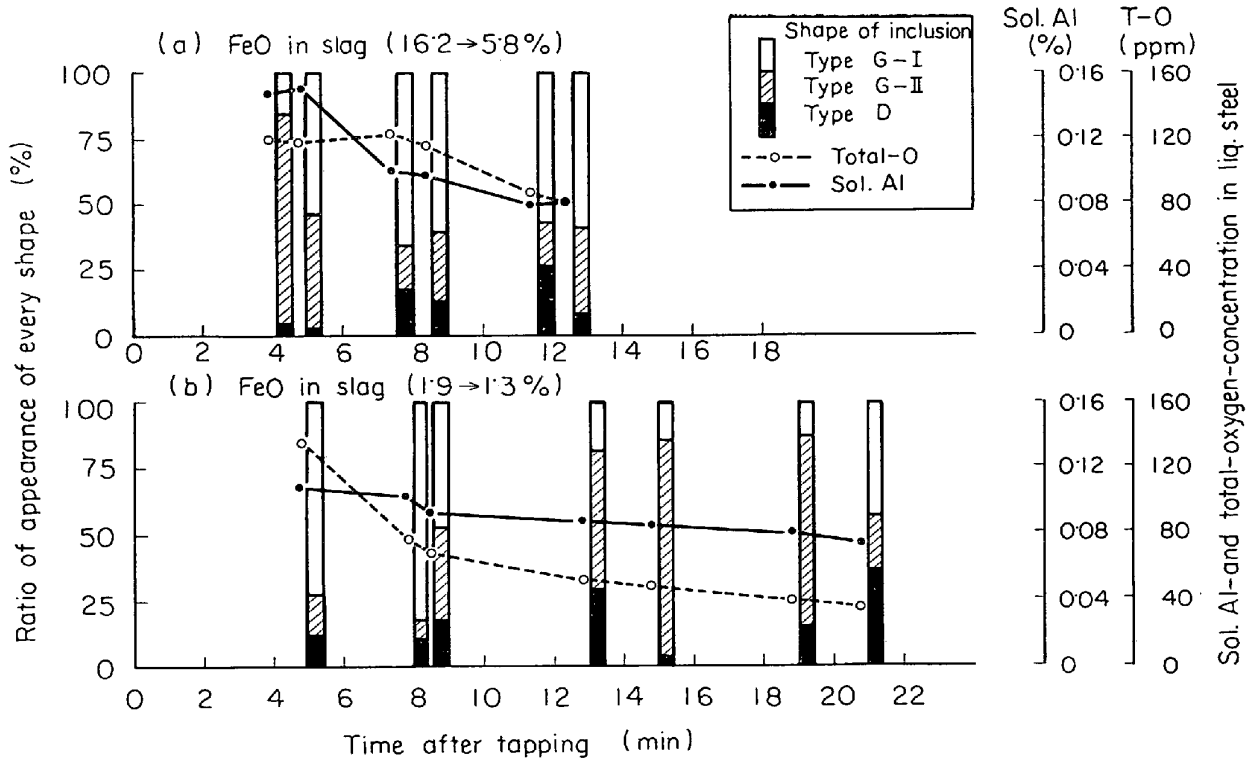
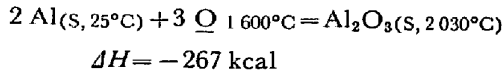


Fig. 2. Change of shape of inclusions, sol. Al and total-oxygen-concentration.

より  $Al_2O_3$  より  $FeO \cdot Al_2O_3$  の方がより析出しやすいと考えられている<sup>6)</sup>。また核の生成につぐ成長の機構として TORSSEL<sup>7)</sup> は次のように分類している。

- (1) 拡散による成長
- (2) 介在物の大きさによる溶解度の差にもとづく拡散凝集成長
- (3) Brawn 運動による衝突にもとづく凝集成長
- (4) 浮上速度の差による衝突にもとづく凝集成長
- (5) 溶鋼の運動による衝突にもとづく凝集成長

一方 BOGDANDY<sup>4)</sup> ら、鱗部<sup>8)</sup> らの観察結果によると、過飽和の状態が長く続くにつれて  $Al_2O_3$  介在物は小球から樹枝状晶へと発達し、さらにその大きさも時間経過とともに数百 $\mu$ にまで成長していくことを認めている。鱗部<sup>8)</sup> らはアルミナ系介在物の成長を論じ、約 10 $\mu$  の大きさまでは球形に成長し、それを越えると樹枝状に成長し、数十 $\mu$  の樹枝状晶にまで発達するには過飽和の状態が 100 sec ほど持続しなくてはならないことを示している。また樹枝状晶の大きさと過飽和状態の持続時間との関係より、樹枝状晶の成長は  $Q$  あるいは  $Al$  の拡散により律速されるのではなく、 $Al_2O_3$  単分子の拡散により律速されると仮定するとよく説明できるとしている。この説に立てば、溶鋼中に溶解している状態から 2030 $^{\circ}C$  という高い溶融点を有する  $Al_2O_3$  結晶が、1600~1650 $^{\circ}C$  という溶鋼中から晶出する際、脱酸反応時の発熱による昇温は、



初酸素濃度 0.070% の溶鋼中で  $Al_2O_3$  として析出するとしても、たかだか 30 $^{\circ}C$  ほどであり、

$$(\text{比熱}) \times (\text{溶鋼の mass}) \times \Delta T = \text{反応熱}$$

$$0.14 \times \frac{48 \times 100}{0.07} \times \Delta T = 267 \times 10^3 \quad \Delta T = 28^{\circ}C$$

過冷却状態が消失されることがないので、過飽和状態が続くかぎり  $Al_2O_3$  の結晶は小球から樹枝状晶へと成長していくはずである。

つまり D-タイプの介在物は、過飽和状態がかなり長時間 (100 sec) 持続するような条件下で拡散により成長したものと考えられ、凝集により成長したと考えられるほかの介在物と区別される。一方 G-タイプの介在物の構成粒子は核の成長の過程で、 $Al$  投入量増と時間経過にともない核の数が急増するため、各々の核が成長のために専有できる溶鋼の容積つまり  $Al_2O_3$  分子の数が少なくなり、樹枝状晶を呈するに到らない間に過飽和状態が消失したもの、あるいは大気や<sup>9)</sup>、酸素ポテンシャルの高いスラグと溶鋼との界面で生ずる  $FeO \cdot MnO$  などに富

む微小粒が、 $Al$  により還元されて生じたものと推察される。

アルミナ粒は界面エネルギーのバランスより凝集する傾向にあり<sup>10)</sup>、衝突した  $Al_2O_3$  粒間の拘束力も強く<sup>11)</sup>、やがて焼結過程も進行し、より強固な結合をする。つまり G-タイプの介在物は核生成後拡散により 5~10 $\mu$  の小粒に成長し、これが溶鋼の運動などによる衝突により凝集し小粒の集合体となり、浮上速度の差による凝集効果も加え一段と速やかに凝集が進行し形成されるものと考えられる。M-タイプの介在物は Photo. 4 によれば、小型の G-タイプの介在物がさらに発達したものと考えられる。すなわち G-III タイプ角状介在物を中心に浮上速度の小さい小球状介在物をつぎつぎに凝集していったものと考えられる。M-I, M-II, M-III と順に構成粒子の輪郭が不明確になつているのは、小粒介在物の一部が粒径による溶解度差により再溶解し、大粒上に析出するという前述の成長機構(2)に相当する Ostwald ripning が起こっているものもあると推察される。

介在物の形態別に生成機構を上述のように考えると、3.2 の項で述べた工程順の形態別発現状況の変化も定性的には以下のように説明される。

実際の製鋼作業における脱酸作業は、脱酸剤の  $Al$  の投入開始から終了まで 2~3 min の時間を要するので、許容される拡散成長時間の長短により、前述のように D-タイプと G-タイプの介在物が生ずる。このようにして生じた D-タイプの介在物の内、大型のものは小粒のアルミナをも凝集し速やかに浮上し去り、小型のもののみ残留するため後の浮上はかならずしもすみやかではない。

一方アルゴンガス攪拌処理中に多量の  $Al$  が酸化ロスして、全酸素量も大幅に増大した Low- $Al$  材では、小さな樹枝状晶も、新たに生成した多量の G-I, G-II タイプのアルミナと合体し浮上するため、樹枝状晶を示す介在物は少なくなり残留するのは G-I, G-II タイプがほとんどということになる。

一方 Fig. 1-a に見るごとく、鑄片内で再び D-タイプの比率が増大するのは全酸素量の挙動で推察されるごとく、全体の介在物量は溶鋼状態より少なくなつており、残留する樹枝状晶が小さいため浮上しがたいのに対して、存在比率のより多い、G-I, G-II タイプの介在物は凝集肥大化してすみやかに浮上除去されることによる。

## 5. 結 論

溶鋼中より採取した試料および鑄片より切り出した試料を酸溶解し、抽出した介在物の形態を走査型電子顕微

鏡で観察し、種々の三次元形態の介在物があることを認め、以下のごとく分類した。

- (1) 樹枝状のアルミナ：拡散成長が長時間維持した  
もの
- (2) 小粒集合型：拡散成長の時間が短かつた  
もの  
：空気酸化一，スラグによる  
酸化生成物が  $Al$  により還  
元されたもの
- (3) ダンゴ状介在物：(2)の凝集過程が進行した  
もの
- (4) 塊状の介在物：外来系介在物
- (5) その他： $SiO_2$  系棒状介在物，網目  
状介在物

さらに時系列的な介在物の形態別発現傾向および鋼中の Sol. Al, 全酸素量の量的変化より生成機構を推察した。詳細な検討ができず定性的な推察に終わったが、介

在物の形態の変化からも清浄鋼製造法のヒントが得られることを確認した。

#### 文 献

- 1) R. A. REGE, et al.: Met. Trans. AIME, 1 (1970), p. 2652
- 2) 浅野, 中野: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1951
- 3) 大井, 関根, 河西: 鉄と鋼, 57 (1971), S66
- 4) L. Von BOGDANDY, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 238
- 5) 鱈部, 佐野: 金属学会誌, 30 (1966), p. 676
- 6) M. L. TURPIN, et al.: JISI, 204 (1966), p. 217
- 7) K. TORSELL: Jernkont. Ann., 151 (1967), p. 890
- 8) 鱈部, 佐野: 金属学会誌, 31 (1967), p. 795
- 9) 向井, 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 32 (1968), p. 1143
- 10) 向井, 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 31 (1967), p. 923
- 11) Von H. KNÜPPEL, et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 675