

論 文

UDC 669.14.018.292-412 : 669.046.558.5 : 546.65

高品質鋼塊の諸性質に及ぼす希土類元素の影響*

石黒 守幸**・伊藤 雅治***・大須賀立美***

Effects of Rare Earth Elements on Properties of High Quality Ingots

Moriyuki ISHIGURO, Masaharu ITÔ, and Tatsumi ÔSUKA

Synopsis:

To produce high quality high-tensile steels, rare earth metals (REM) were added into molten steel with a sulfur content 0.007% in the mould, and investigation was made on the inner quality of the 30 t big-end down ingots (amount of added REM: 0.032 and 0.052 wt%), and on the properties of the plates from these ingots. Conclusions reached are as follows:

(1) REM treatment to killed steel results in the conversion of MnS to sulphides and oxisulphides of rare earths which are hardly deformable by hot rolling. Thus, sulphide shape control can be successfully made of REM addition.

(2) REM has a stronger deoxidizing ability than Al.

(3) The separation of REM inclusions from sound ingot portions can be sufficiently made by this method as industrial process.

(4) Among inverse V-segregation in REM treated ingot, sulphur shows negative segregation. A proposal is presented to explain the cause of this negative segregation of sulphur.

1. 緒 言

最近の高級ラインパイプ用鋼は、高靱高張力の特性が要求され、特に鋼板の圧延横方向の衝撃値の高い素材が要求されている。

一般のキルド鋼では MnS が熱間圧延により伸展するため、圧延横方向 (transverse direction) の衝撃値が低下する。この鋼板の異方性を軽減するには、厚板ミルにおいてクロス圧延する方法もあるが、スラブおよび鋼板寸法に限界がある。本質的には、鋼中の S 含有量を低めて、MnS 量を低減させるか、Rare Earth Metals (以下 REM と称する) など S との結合力の強い元素を添加して、硫化物を熱間圧延中に伸展しないような形状にコントロールする必要がある。日本鋼管福山製鉄所においては、ラインパイプ用鋼の衝撃値の仕様にしたがって、脱硫および REM 処理を実施している。

ここでは、低硫鋼の REM 処理技術とその製品品質および REM 処理鋼塊の特質と REM の反応性について述べる。

2. REM 処理方法

REM の溶鋼への添加方法は、種々考えられるが取鍋内へ添加する方法、鑄型内へ添加する方法の 2 種が一般的である。REM の物理化学的性質を考慮して、両者について多くのテストを行なった結果、REM の歩留は取鍋内に添加する場合、22%であるのに対して、鑄型内添加では、87%と高いこと、および、REM 添加溶鋼が取鍋、ノズル、湯道レンガなどと接触するため溶鋼を汚濁しやすいことにより、後者の鑄型内添加法を採用するに至った。

鑄型内添加方法を Fig. 1 に示した。造塊方法は下注で、溶鋼は、①注入管及び②湯道レンガを通過して③鑄型内に注入される。④REM は、薄肉鋼管に鑄込まれており、溶鋼の上昇とともに、徐々に溶解してゆく。REM の酸化を防止するため、Ar ガス吹込み⑤により鑄型内雰囲気調節を行なっている。この REM 鑄型内添加法の特徴は、以下のとおりである。

(1) REM を薄肉鋼管に鑄込んであること、および

* 昭和48年10月本会講演大会にて一部発表 昭和50年9月12日受付 (Received Sept. 12, 1975)

** 日本鋼管(株)技術研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

*** 日本鋼管(株)福山製鉄所 (Fukuyama Works, Nippon Kokan K. K.)

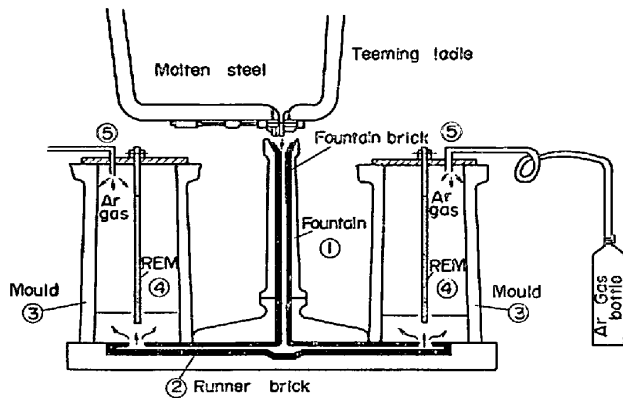


Fig. 1. Mould addition method of REM.

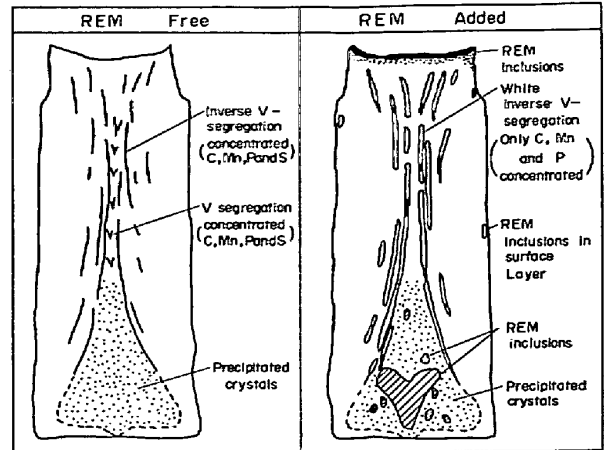


Fig. 2. Comparison of inner quality between REM-free and REM-treated ingots.

Ar ガスシールにより REM の酸化が防止されること.

(2) REM の溶込みが均一に行なわれること.

(3) REM 添加溶鋼が耐火物と接触しないこと.

これらの特徴により, REM の歩留は, 非常に高かつ安定しており, 溶鋼の汚濁が少なく, 清浄鋼塊が得られる.

3. 試験鋼塊の製造

同一定盤上に, 30 t 偏平下広鋼塊を並べ, REM 添加量 0%, 0.32%, 0.052% の REM 棒をセットして, [%S]=0.007 の溶鋼を, 下注ぎにより注入し, REM 処理鋼塊と REM なし鋼塊を製造した. 鑄造条件を Table 1 に示した. 第一定盤の鋼塊は, 厚板に圧延し, 第二定盤の鋼塊で, 鋼塊の内質調査を行なった.

4. REM 処理鋼塊の特性

Fig. 2 に REM 処理鋼塊と REM なし鋼塊の切断調査結果を概念図で示した. 特徴をまとめると以下のようになる.

(1) S プリント上, REM なし鋼塊の逆V偏析は, S の濃厚偏析を示しているが, REM 処理鋼塊のそれは

地よりも白くぬけている. この部分のサンプルを詳細調査したところ, 後述のように C, P, Mn は REM なし鋼塊同様正偏析しているが, S はほとんど存在しないことがわかった.

(2) REM なし鋼塊には, MnS がいたるところに存在するが, REM 処理鋼塊には, ほとんど認められない.

(3) REM 処理鋼塊には, トップの下向きデンドライト部およびボトム沈澱晶部に, クラスタ状の REM 系介在物が捕捉されている. これらの介在物は, Photo. 1 に示したような Rare earths sulphides (RE_xS_y), Rare earths oxysulphides ($RE_xO_yS_z$) 単独か, 少量の Al_2O_3 を伴った介在物で, REM なし鋼の MnS, Al_2O_3 主体の介在物とは全く異なっている.

このような特徴から, 鑄型添加された REM はほぼ全量 S, Al_2O_3 などと反応し, RE_xS_y , $RE_xO_yS_z$ を形成し, 生成物の一部は, 保温剤に吸収されたり, 鋼塊トップ部デンドライトや肩部に捕捉されるが, 一部はボトムの沈澱晶部に沈積することがわかる.

Table 1 Casting conditions of tested ingots.

Grade of steel	65 kg/mm ² high toughness and tensile steel for line pipe									
Ladle analysis (%)	C	Si	Mn	P	S	Nb	Cr	Cu	Sol. Al	
	0.13	0.20	1.28	0.014	0.007	0.030	0.26	0.05	0.023	
Casting temp. (°C)	1 555									
Ingot	Bottom poured, 30 t, big-end-down flat ingot									
REM addition (wt %)	0.032, 0.052									
REM analysis (%)	Total REM		Ce	La	Fe	Others				
	95.9		50	25	3.2	0.9				

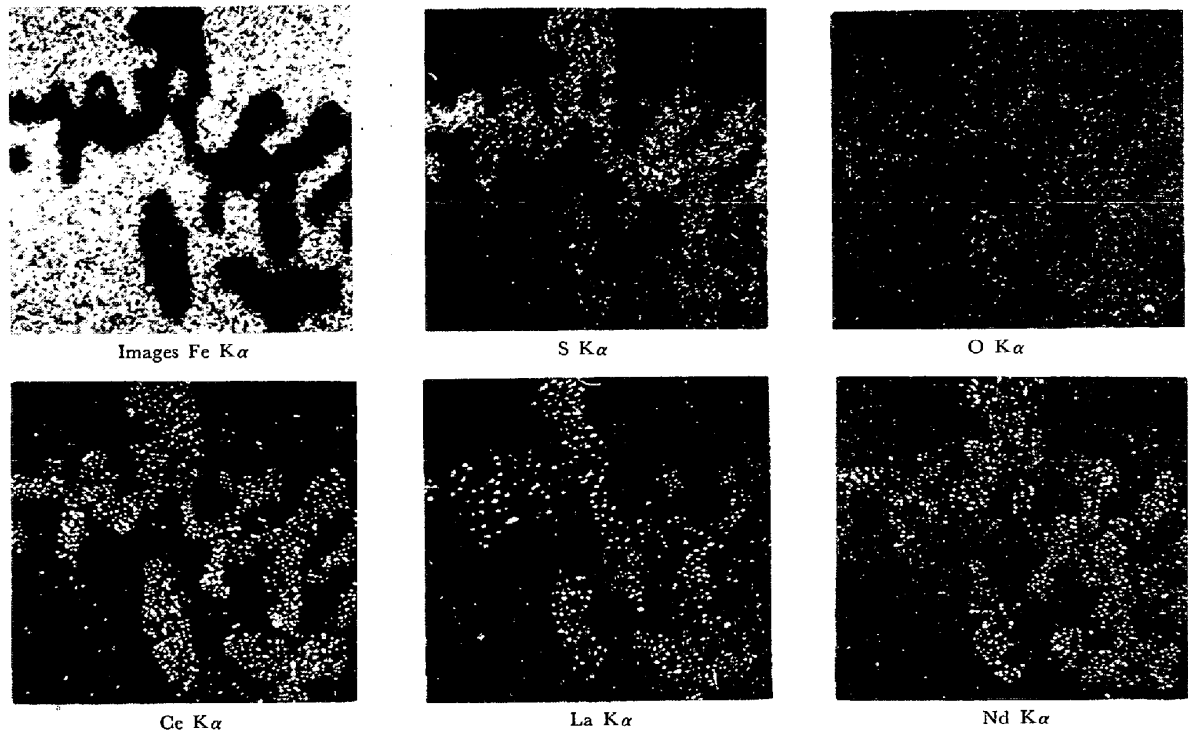


Photo. 1. Microstructure and characteristic X ray images (by EPMA) of typical cluster-like REM inclusions.

* Type	Typical example in photo	Composition	Ingot
A-Type		MnS	REM free
B-Type		RE (S) RE (OS)	REM added (0.032% added)
C-Type		RE (S) RE (OS)	

* Based on J. S. P. S. classification

Photo. 2. Typical inclusions in plate.

5. REM 処理鋼板の特性

鋼塊を縦方向に圧延し、Controlled Rolling 後、約 8 mmとした板の各位置からサンプルを切り出しシャルピー衝撃試験、介在物、清浄度などの調査を行なった。

REM 処理鋼板の介在物は、MnS が非常に少なく、 RE_xS_y 、 $RE_xO_yS_z$ が主体である。この形状は、Photo. 2に示したように、B系、C系介在物で、これら介在物は、圧延方向の延性が非常に小さいことがわかる。

Fig. 3に鋼板の清浄度を、鋼塊位置別に示した。REM

free 鋼板は、A系(MnS)、C系(Al_2O_3)が主体であるのに対し、REM 処理鋼はいずれも、鋼塊 Top 部相当位置に、若干 A 系介在物が残留するのみで、大部分 RE_xS_y 、 $RE_xO_yS_z$ を主体とする B系、C 系介在物に変化している。更に、清浄度そのものも改善されている。

Fig. 4には、REM free 鋼板と REM 処理鋼板の圧延横方向の Charpy 試験で得られた Shelf energy を示した。REM 処理鋼板の圧延横方向の Shelf-energy は著しい向上が認められ REM による Sulphide の Shape control が達成され、介在物による鋼板の異方性が改善

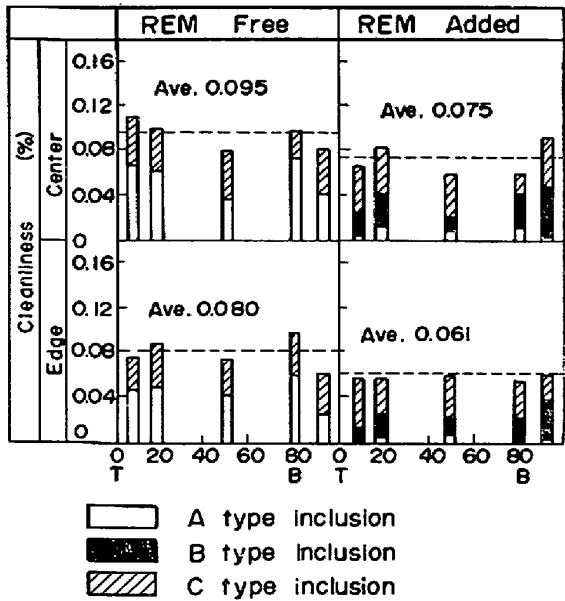


Fig. 3. Improvement in steel plate cleanliness by REM treatment (S=0.007%).

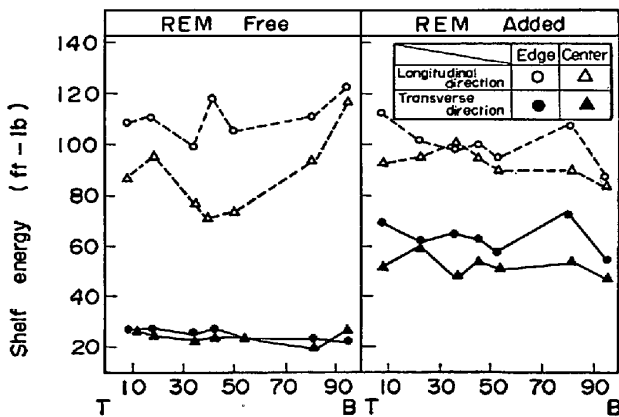


Fig. 4. Effect of REM treatment on shelf energy in transverse direction of plate (S=0.007%).

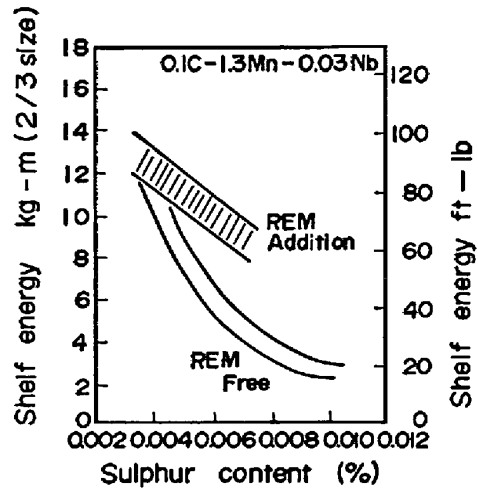


Fig. 5. Relation between shelf energy in transverse direction and [S] of low sulphur steel plate.

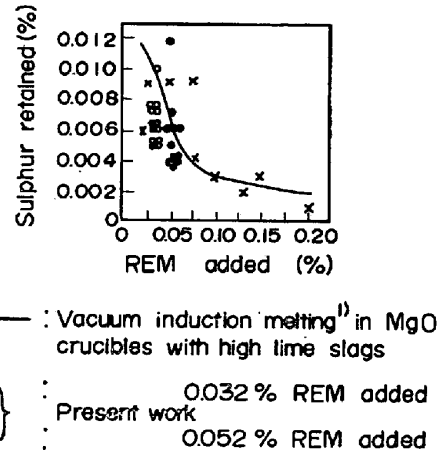


Fig. 6. Relation between amount of added REM and residual sulphur.

されている。

鋼板の Shelf energy は、S 含有量の低減とともに増加し、特に S 含有量が 0.10% 以下では効果が著しい。Fig. 5 は低硫黄域での Shelf energy を REM 処理の効果とあわせて示したもので、30 t 鋼塊から圧延した API X-60 の 12.7 mm 厚鋼板の結果である。これから明らかかなように、REM 処理により、Shelf energy が更に向上するが、S 含有量が極端に低くなると、その効果が減少し 0.003% S 以下では、REM 処理の効果がなくなる。したがって、鋼板の圧延横方向の Shelf energy を改善するには、S 含量を低めることが必要であるが、S 含有量が 0.010~0.003% では、energy の S 含有量に対する依存性が大きいので、安定した高靱性を確保した鋼板を製造するには、REM 処理が効果的である。

6. 考 察

6.1 鋼塊健全部における残留 S 量、残留酸素量、残留 REM 量の関係

鋼塊トップ部 10%、ボトム部 10% を除いた鋼塊健全部からサンプルを切り出し、残留 S、残留酸素、残留 REM の量的関係を調べた。

Fig. 6 に残留 S 量と REM 添加量の関係を示した。本研究の REM を 0.032%、0.052% 添加した場合の残留 S 量は、MgO ルツボを使い、強塩基性スラグの下で真空溶解した溶鋼に、Rare Earth Silicide を添加して得られた H. A. TUCKER et al.¹⁾ の残留 S 量と極めてよく一致している。

Fig. 7 には、鋼塊健全部の残留 REM 量と残留酸素量の関係を示した。REM により工業的に達成される脱酸の程度は、R. J. LEARY et al.²⁾ により(1)式のように

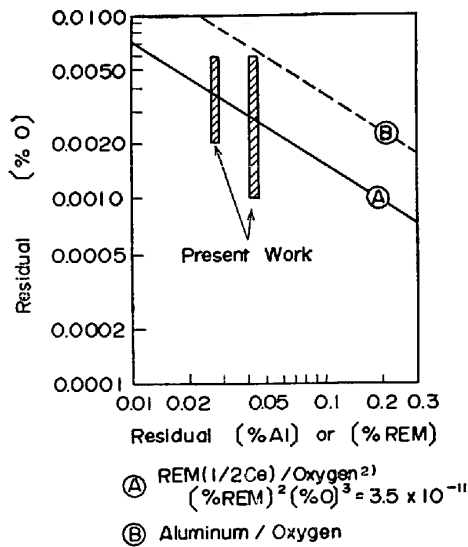


Fig. 7. Practical deoxidation relationship.

決定されている。

$$[\%REM]^2[\%O]^3 = 3.5 \times 10^{-11} \text{ (at } 1600^\circ\text{C)}$$

..... (1) 式

これを図中の①線で示したが、本研究の残留酸素量は、この直線上によく乗っている。このように、残留S量、残留酸素量に関する限り、本研究におけるREM 介在物の分離は、工業的に実現できる極めて良好な程度まで達成されている。

また Fig. 7 の②には、工業的に達成される残留 Al 量と残留酸素量の関係を示してあるが、REM による残留酸素のレベルは Al によつて達成される酸素レベルより低く、実操業におけるREM の脱酸力の強さを示している。

Table 2 Identification of REM inclusions by EPMA.

	Ce (%)	La (%)	Nd (%)	S (%)	O
RE (OS)	40-50	10-40	10-20	15-40	Undeterminable
RE (S)	25-45	10-35	10-20	10-30	Undeterminable

6.2 REM と溶鋼中S, 酸素との反応平衡について

本研究における REM の反応生成物は RE_xS_y , $RE_xO_yS_z$ が主体であり、その組成は Table 2 のようになり変化し単一の相としての同定が困難である。また同定ができたとしても、 $RE_xO_yS_z$ の活量に関するデータが、現状では全く未知である。したがって本研究の S, 酸素について平衡論的な検討を行なうことは、非常にむずかしい。ここでは、鋼塊健全部における残留 S, 残留酸素が、従来報告されている Ce との平衡値のどのレベルにあるかについての検討にとどめた。

Fig. 8 は、鋼塊内の残留 Ce 量と残留酸素量を Ce-酸素平衡濃度積と比較して示したものである。鋼塊内の Ce と酸素との関係は 1600°C における W. A. FISCHER et al.³⁾ の濃度積よりかなり小さく、 1680°C における R. J. FRUEHAN⁴⁾ のそれに近い。

REM 処理鋼塊の介在物は、前述のように RE_xS_y , $RE_xO_yS_z$ が主体であるが、 Al_2O_3 の量は、REM free 鋼塊の介在物に比較して圧倒的に少ない。これは W. A. FISCHERS et al.³⁾ が、高 Ce 濃度の実験で認めているように、REM による鋼中の Al_2O_3 粒子の還元が行なわれていることを示している。 1600°C における Al の脱酸平衡濃度積は Fig. 8 に示したように $[\%Al]^2[\%O]^3 =$

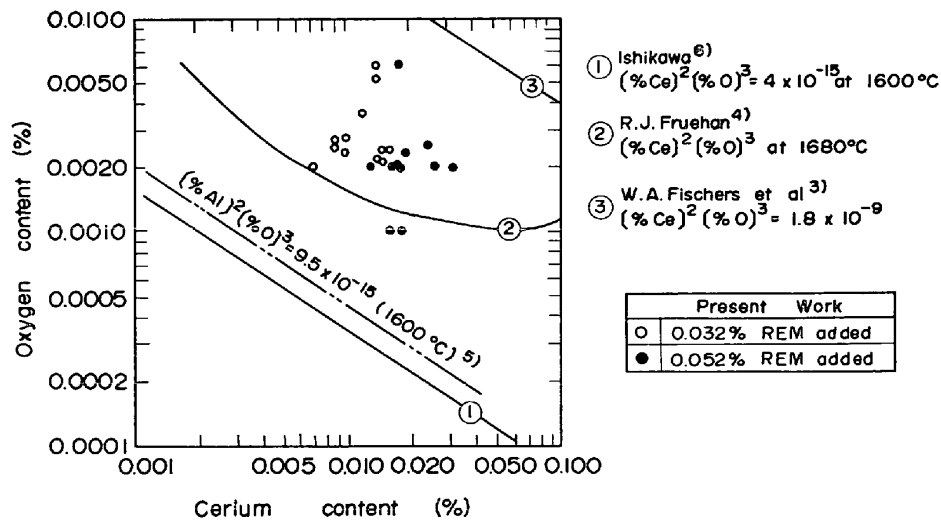


Fig. 8. Effect of cerium on the solubility of oxygen in liquid iron.

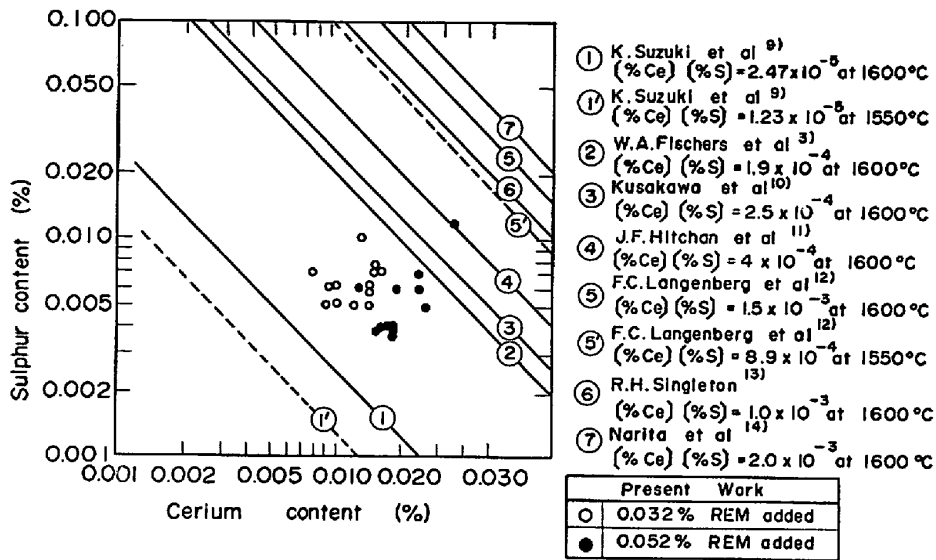


Fig. 9. Effect of cerium on the solubility of sulphur in liquid iron.

9.5×10^{-15} ⁵⁾ であることから、1600°CにおけるCeと酸素の平衡濃度積は少なくともこの値より小さいはずである。現在報告されていて、これに該当する値は、石川⁶⁾の求めた(2)式と、G. KINNE et al.⁷⁾の(3)式およびW. G. WILSON et al.⁸⁾の(4)式である。

$[\%Ce]^2[\%O]^3 = 4 \times 10^{-15}$ (at 1650°C) ... (2)式

$[\%Ce]^2[\%O]^3 = 4 \times 10^{-20}$ (at 1600°C) ... (3)式

$[\%Ce]^2[\%O]^3 = 3 \times 10^{-21}$ (at 1600°C) ... (4)式

Fig. 9には、鋼塊内の残留Ce量と残留S量との関係を、すでに報告されている平衡濃度積と比較して示した。鋼塊内の濃度積は、

$[\%Ce][\%S] = 7 \times 10^{-5}$ のレベルにあり、W. A. FISCHER et al.³⁾の値と鈴木ら⁹⁾の中間にあり、大部分の平衡濃度積より低いレベルにある。

6.3 REM系介在物の浮上分離と沈澱晶帯への集積について

REM介在物 RE_xS_y , $RE_xO_yS_z$ の真比重は Al_2O_3 ($\rho=4$), SiO_2 ($\rho=2.5$)などに比べ、5~7と大きい。従来、球状介在物の浮上分離については、ストークスの

法則などにより検討されているが、REM介在物は Al_2O_3 同様、クラスター状であるから、J. H. DERRY et al.¹⁶⁾ 浅野、中野¹⁶⁾によつて取扱われた方法により、浮上速度を計算した。すなわち、クラスター状介在物は、溶鋼中で、3次元的につながつて群落を作つているため、この群落を単位とする大きな代表径で浮上すると考え、クラスターの密度 ρ_c は、(5)式で表わした。

$\rho_c = \rho \cdot \epsilon + \rho_{inclusion}(1 - \epsilon)$ (5)式

$\rho_{inclusion}$: 介在物の真比重

ϵ : クラスター内で溶鋼の占める割合 (0.97)

ρ : 溶鋼の密度 (7.1 g/cm³)

静止溶鋼中での浮上速度の計算結果をTable 3に示した。

REM介在物の平均直径が500 μ の場合、浮上速度は同一平均径の Al_2O_3 クラスター浮上速度の約1/3となる。これが30tインゴットの高さ2.4mを浮上するには、約40minかかることになり、容易には浮上分離されないことがわかる。

キルド鋼凝固時には、凝固層前面に、熱対流にもとづく下降流が発生するとされ、この流速として森ら¹⁷⁾は、

Table 3. Floating velocity of cluster-shaped inclusions.

Cluster size (μ)	50	100	300	500	1000	3000	5000
$v_{REM\ inclusion} \left(\frac{cm}{sec} \right)$	4×10^{-4}	4×10^{-3}	4×10^{-2}	10^{-1}	3×10^{-1}	1.1	1.9
$v_{Al_2O_3} \left(\frac{cm}{sec} \right)$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	3×10^{-1}	6×10^{-1}	2.3	4.0

10~100cm/min, ROMANOV ら¹⁸⁾は, 165cm/min と報告している. Table 3 の計算から, 平均直径 1mm の REM 系介在物でも, 浮上速度は 18cm/min であり, この下降流速より小さく, 凝固前面に存在する介在物の下方への移動は, 十分考えられる.

また鋼塊の沈澱晶部には, 鋼の結晶沈降がたえまなく生じており¹⁹⁾, 浮上途中の REM 系介在物を捕捉して, 沈澱晶部での REM 介在物集積の一因となる.

桜谷ら²⁰⁾は, 高張力鋼に REM 処理を実施し, 沈澱晶帯への REM 介在物の集積を防止する条件として, $[\%REM]/[\%S] \geq 2.7$ で $[\%REM][\%S] (=K_{REM}) \leq (1.0 \sim 1.5) \times 10^{-4}$ であることを見出した.

また, 江見ら²¹⁾は, 沈澱晶帯での集積が縞状に生成されること, K_{REM} の値が, CeS の溶解度積に近いことから, 鑄型壁に平行な凝固前面における過飽和による REM-S の周期的晶出, および晶出した REM-S の熱対流による沈澱晶帯上面への運搬推積を組合わせたモデルを考え, REM 介在物の沈澱晶帯への集積を説明している.

6.4 REM 処理鋼塊の逆V偏析の特徴とその生成機構

6.4.1 REM 処理鋼塊の逆V偏析の特徴

Photo. 3 に, REM 処理鋼塊の逆V偏析のSプリントの1例を示した. 逆V偏析は, Sプリント上白くぬけている. この部分を化学分析すると, Table 4 に示したようになり, C, Mn, P は REM free 鋼塊同様正偏析し

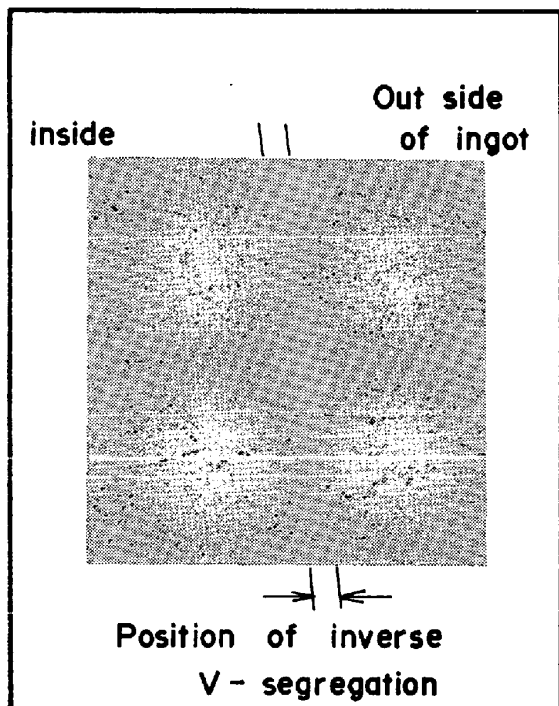


Photo. 3. Example of inverse V-segregation of REM treated ingot. (s-print)

Table 4. Investigation of inverse V-segregation by chemical analysis.

Chemical analysis (%)					
Components		C	Mn	P	S
REM-treated	Inverse-V	0.15	1.38	0.023	0.002
	Matrix	0.13	1.30	0.014	0.006
REM-treated	Inverse-V	0.15	1.36	0.030	0.012
	Matrix	0.13	1.28	0.014	0.006

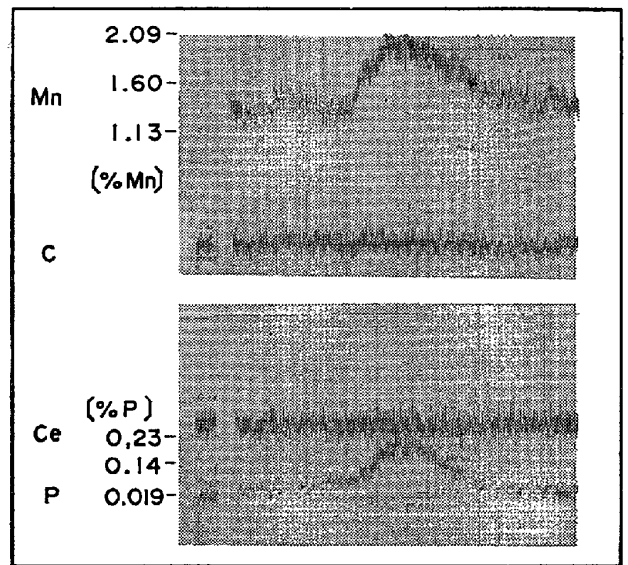


Fig. 10. Line analysis of inverse V-segregation by EPMA (REM treated ingot).

ているが, S は負偏析となっている.

また逆V偏析部の正確な濃度を求めるため, EPMA によるライン分析を行なった結果を Fig. 10 に示した. S は, EPMA の検出限界より低濃度のため分析できなかったが, C, Mn, P は, REM free 鋼塊の逆V偏析の介在物に着目して, 顕微鏡調査を行なった. 逆V偏析以外の場所では, 無数の REM 介在物が, デンドライトに捕捉された形で存在しているが, 逆V偏析部には REM 系介在物は, 少量の微細な介在物が存在するのみでほとんど認められなかった.

これらの結果を総合すると REM 処理鋼塊の逆V偏析の場合 C, Mn, P は REM free 鋼塊の逆V偏析と同程度に正偏析していること, S は逆V偏析の周囲より負偏析していること, そしてこの濃度差は, 逆V偏析部において REM 系介在物の量が, 逆V偏析部以外の部分より著しく少ないことによるものであることがわかった.

この事実は, 鋼塊の逆V偏析の生成機構を論ずる上で

重要な事項と考えられる。

6.4.2 逆V偏析の生成機構

キルド鋼の凝固は、凝固遷移層というある幅を持った凝固進行領域を形成しながら、デンドライト状に進むとされている²²⁾。遷移層の内部では、板状の樹板状晶が網目状にはりめぐらされ、この網目の間隙に、未凝固溶鋼が残留し、この残溶鋼中に C, Mn, P, S などマイクロ偏析を形成している。そしてこの残溶鋼は、凝固遷移層中で、網目間の移動が可能とされている²³⁾。

逆V偏析は、このような凝固遷移層の内部で、成長過程の樹枝状晶の間隙に生じた濃化残溶鋼の一部が、周囲との比重の差により、網目状のデンドライトのすきまから浸み出すようなかたちで、浮上を開始し、その上方の別の濃化溶鋼と合流しながら、鋼塊中心斜め上方に発達することによって生成される²⁴⁾。

REM free 鋼塊では、溶鋼中の S は C, Mn, P 同様溶鋼中に溶解状態で存在しているので、デンドライトの成長とともに、その樹間の残溶鋼中に排出され濃化する。したがって樹間残溶鋼が合流合体して成長した逆V偏析中には、C, Mn, P 同様 S が濃化し、凝固末期に MnS として析出するため、逆V偏析中には C, Mn, P 同様、S は正偏析する。

REM 処理鋼塊では C, Mn, P は溶鋼中に溶解しているため、REM free 鋼塊と同様の挙動をとるが、S は逆V偏析が生成される以前に、溶鋼中に REM 介在物として析出している。更に、REM 介在物は、クラスターを形成しているため、Fig. 11 に示したように凝固遷移層内で、デンドライトが成長するにつれて、網目状のデンドライトの樹枝に捕捉され、樹枝状晶の間隙部に生ずる残溶鋼中には、自由に動ける REM 介在物は、ほとんど存在しなくなると考えられる。したがって、残溶鋼が

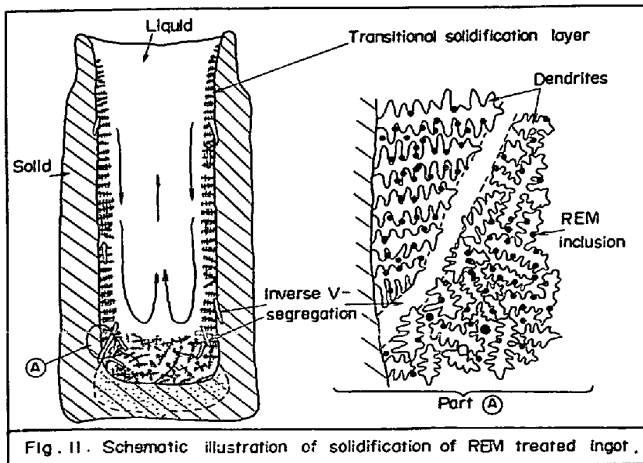


Fig. 11. Schematic illustration of solidification of REM treated ingot.

Fig. 11. Schematic illustration of solidification of REM treated ingot.

合流合体して成長した逆V偏析中には、REM 介在物はほとんど存在しない。一方凝固を終えた樹枝状晶は多量の REM 介在物が残ることになる。

このように REM 処理鋼塊では、逆V偏析生成の母体となる残溶鋼中の REM 介在物が、遷移層内の網目状デンドライトにより汙過され、成長したひも状の残溶鋼中には、REM 介在物がほとんどなくなるため、S が負偏析すると考えられる。

このような考え方は、REM free 鋼塊の逆V偏析においても、酸素が負偏析する事実²⁴⁾からも容易に理解できる。(酸素は大部分溶鋼中に酸化物系介在物として析出している。)

7. 結 論

高級高張力鋼を製造するため、低硫域 (0.07% S) における REM の鑄型内添加を実施し、製造した 30 t 下広鋼塊 (REM 添加量 0.032% と 0.052%) の内質と厚板の性状について調査し、更に REM 処理鋼塊の特質と REM の反応性について検討し、以下の知見を得た。

(1) キルド鋼中の MnS は REM 処理により、熱間圧延では、変形し難い Rare earths sulphides と Rare earths oxysulphides に変化し、REM により Sulphide shape control が完全に行なわれる。この結果、鋼板の transverse 方向の shalpy shelf energy が大幅に改善される。また、鋼塊建全部の清浄性も改善される。

(2) REM は Al より大きな脱酸力を有する。

(3) REM 介在物は、クラスター状で、その比重は 5~7 と大きいため浮上分離が困難である。そのため鋼塊沈澱晶部に集積しやすいが、本方法で製造した鋼塊の建全部の残留 REM と残留酸素および残留硫黄の関係は $[\%REM]^2[\%O]^3 = 3.5 \times 10^{-11}$, $[\%Ce][\%S] = 7.5 \times 10^{-5}$ となり、工業的に極めて良好な程度まで、分離が進行している。

(4) REM 処理鋼塊の逆V偏析は、C, Mn, P は REM free 鋼塊同様正偏析するが S は負偏析を示し、S プリントは周囲より白くぬける。

S が負偏析する理由は、S は REM 処理により溶鋼中に REM 介在物として析出し、凝固進行中に凝固遷移層内で網目状のデンドライト樹枝に捕捉され、逆V偏析となる未凝固残溶鋼中には、ほとんど存在しなくなることにある。

終わりに、本研究の遂行に当り、御協力して載きました技術研究所の宮下芳雄博士、榎井明氏ならびに分析関係の皆様にご礼申し上げます。

文 献

- 1) H. A. TUCKER, R. T. COULEHAN, and W. G. WILSON: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, R.I. 7153, June, 1968
- 2) R. J. LEARY, et al.: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, R.I. 7091, March 1968, p. 28
- 3) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 2, p. 87
- 4) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 5 (1974) 2, p. 347
- 5) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学振振興会編 (1968), p. 56 [日刊工業]
- 6) 石川: 東北大学マスター論文 (1970)
- 7) G. KINNE, A. F. VISHKAREV, and V. I. YAVOISKI: Izv. VUZov, Cher. Met. (1963) 5, p. 65
- 8) W. G. WILSON, et al.: J. Metals., 26 (1974) 5, p. 14
- 9) 鈴木, 原田, 江島, 三本木: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 97
- 10) 草川ら: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1987
- 11) J. F. W. FITCHAN, et al.: Report. Inst. Recherches Siderurgie, (1963)
- 12) F. C. LANGENBERG and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 290
- 13) R. H. SINGLETON: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 675
- 14) 成田ら: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2011
- 15) J. H. PERRY: Chemical Engineer's Hand Book (1950) [McGraw-Hill Book Co. Inc./好学社]
- 16) 浅野, 中野: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 89
- 17) 森ら: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 419
- 18) A. A. ROMANOV, et al.: Fiz-Khim. Teplofiz. Prots. Krist. Stal Slitkov, (1967), p. 133
- 19) Report on the Heterogeneity of Steel Ingots: JISI, 113 (1926), p. 39
- 20) 桜谷ら: 鉄と鋼, 59 (1973) S 449
- 21) 江見, 垣生: 第 11 回凝固部会資料
- 22) 荻原, 高橋: 日本金属学会誌, 5 (1966) 1, p. 571
- 23) 荻原, 高橋: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 27
- 24) 成田, 谷口: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 76