

© 1982 ISIJ

アルミキルド低温用鋼の母材特性, 溶接部靱性におよぼす C および Nb の影響

論文

古君 修*・鈴木 重治*・鎌田 晃郎*²

Effect of C and Nb on Strength and Toughness of Al-killed Steels for Low Temperature Service

Osamu FURUKIMI, Shigeharu SUZUKI, and Akio KAMADA

Synopsis :

The effect of C content of less than 0.04% and Nb addition on the mechanical properties of base metal and the toughness of weld bond was investigated on Al-killed steels for low temperature service.

The main results obtained are as follows :

- (1) The toughness of base metal was the highest when C content was between 0.01 and 0.02%.
- (2) The strength of Nb steel was not lowered significantly by decreasing the C content when it was less than 0.02%. This was attributed to the increase in hardenability due to solute Nb and the precipitation of Nb carbonitrides. The strength of Nb free steel, on the other hand, decreased with the decrease in C content.
- (3) The toughness of weld bond of Nb steel was the highest when C content was between 0.01 and 0.02%. In the case of Nb free steel, on the other hand, the decrease in C content below 0.04% did not improve the toughness of weld bond. This was due to the fact that the grain grew as C content decreased in the case of Nb free steel, while the grain growth was restrained by solute Nb in the case of Nb steel.
- (4) From these facts, C content between 0.01 and 0.02% and Nb addition were concluded to be the most appropriate for Al-killed steels for low temperature service.

1. 緒 言

アルミキルド低温用鋼は, 近年のガスエネルギー利用増大に伴い液化石油ガス (LPG) の貯蔵・運搬容器用鋼材として需要が増加している。同時に, 安全性の観点からこの種の鋼材の低温靱性, 特に溶接部の靱性向上に対する要求は, さらに厳しくなりつつある。

これまで, Cが溶接部靱性を劣化させることについては, 数多くの論文に述べられている¹⁾。したがって, アルミキルド低温用鋼の特性向上の過程をみると, 強度を確保するために必要な最低限までC含有量を減らすことが行われてきた²⁾³⁾。しかし, C量が溶接部靱性, 母材特性におよぼす影響を調べた論文でも C量の低減範囲は 0.05% 程度までで, さらに極低 C化した場合, 溶接部靱性の改善に有効かどうか, また最適 C量ほどの程度かについては判明していない。

一方, C量を低減するとそれに相当する母材強度の低下が生じるので, 本報告ではその対策として Nbの添加に着目した。C量が 0.05% 以上の領域における Nb添

加の効果については種々の論文⁴⁾があるが, 極低 C域での Nb添加の効果についてはまだ不明である。

以上の観点から, 著者らは極低 C化 (0.001~0.04%) した Nb添加および非添加のアルミキルド鋼の, 母材特性, 溶接部靱性からみた最適 C量, および極低 C域での Nbの作用について検討したので, その結果を報告する。

2. 実験方法

供試材は Si-Mn系アルミキルド鋼を基本とし, C量の影響をみる極低 C (0.001~0.04%) 系, Nbを 0.03% 添加したときの C量の影響をみる極低 C (0.001~0.04%)-Nb系, さらに Nb量の影響をみる極低 C (0.001%)-Nb (0.02~0.08%) 系の 3系列である。化学成分を Table 1 に示すが, これらの鋼は 100 kg 真空溶解炉で溶製したもので, 1200°C×60 min 加熱後, 熱間圧延により 16 mm 厚の鋼板とした。

2.1 母材の機械的性質と C量および Nb量の関係

Table 1 に示した供試鋼を用い, 焼ならし, 焼入れおよび焼入れ-焼もどし処理した母材の機械的性質と C量

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 3 日受付 (Received Dec. 3, 1981)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

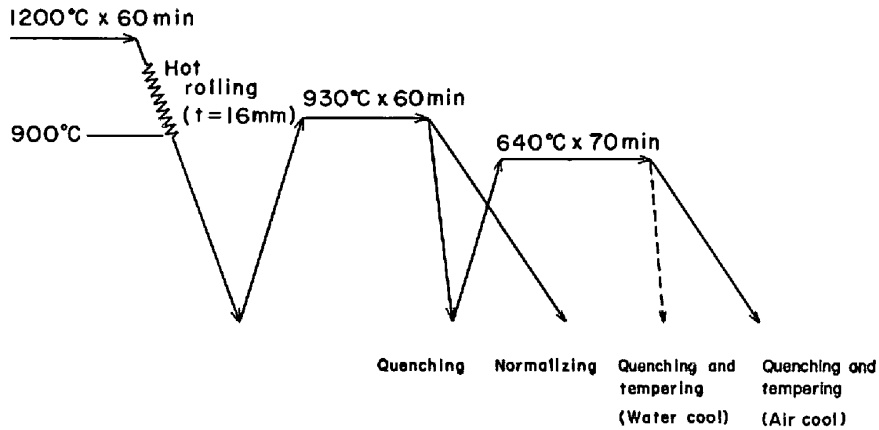


Fig. 1. Diagram of heat treatments.

Table 1. Chemical composition of steels used (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Nb	Al	N
1	0.001	0.21	1.39	0.009	0.004	—	0.028	0.0036
2	0.006	0.22	1.36	0.009	0.004	—	0.032	0.0040
3	0.010	0.21	1.40	0.011	0.004	—	0.027	0.0036
4	0.020	0.22	1.39	0.012	0.004	—	0.025	0.0038
5	0.030	0.22	1.43	0.012	0.004	—	0.027	0.0042
6	0.041	0.23	1.41	0.010	0.004	—	0.027	0.0040
7	0.001	0.21	1.42	0.008	0.004	0.023	0.028	0.0042
8	0.004	0.20	1.41	0.011	0.003	0.030	0.034	0.0047
9	0.006	0.22	1.36	0.009	0.004	0.036	0.032	0.0040
10	0.011	0.20	1.40	0.010	0.003	0.028	0.034	0.0044
11	0.019	0.20	1.41	0.011	0.003	0.031	0.019	0.0048
12	0.027	0.20	1.40	0.010	0.003	0.032	0.032	0.0047
13	0.030	0.20	1.43	0.011	0.004	0.027	0.028	0.0034
14	0.040	0.26	1.43	0.013	0.004	0.030	0.043	0.0038
15	0.001	0.21	1.42	0.008	0.004	0.053	0.031	0.0042
16	0.001	0.22	1.40	0.009	0.004	0.080	0.032	0.0047

および Nb 量の関係を求めた。Fig. 1 に、母材の圧延・熱処理要領を示す。なお、一部の供試鋼については、焼もどし後水冷した試料についても実験を行った。

機械的性質は、JIS 4 号試験片を用いたシャルピー衝撃試験による脆性-延性破面遷移温度 (vTs)、および平行部長さ 40 mm、径 5 mm ϕ の試験片を用いたインストロン引張試験による引張強度 (TS) で評価した。また、ナイトール腐食による顕微鏡観察および定量顕微鏡 (QTM) によるフェライト粒径の測定、薄膜による電顕観察、一部の試料についてはシャルピー破面の走査型電顕観察を行った。Nb 鋼では各熱処理において Insol. Nb の定量分析を行ったが、その方法は、試料を塩酸エチレングリコール溶液中で電解した後、0.2 μ のゲルマニウムフィルターでろ過し残渣を定量分析するものである。

2.2 溶接部靱性と C 量および Nb 量の関係

溶接部靱性は、富士電波製高周波誘導加熱-冷却装置を用いて焼入処理後 Fig. 2 に示す再現溶接熱サイクルを与えた試料の、シャルピー衝撃試験による vTs で評価した。同時に、顕微鏡組織観察を行った。なお、この再現溶接熱サイクルは、板厚 20 mm の鋼板を入熱量

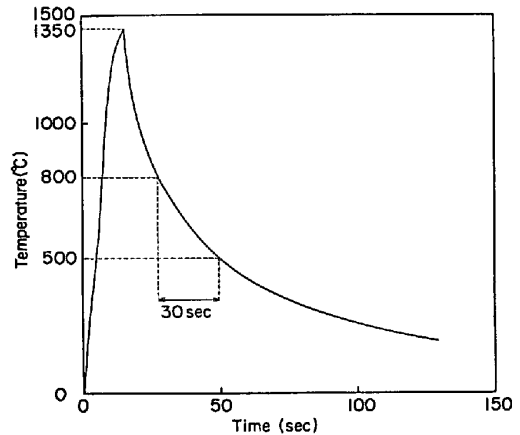


Fig. 2. Thermal cycle for bond simulation corresponding to heat input of 30 kJ/cm.

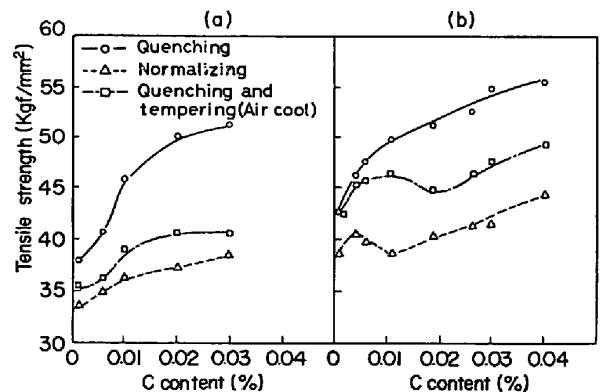


Fig. 3. Plots of tensile strength vs. C content for ultra low C steel (a) and ultra low C-Nb steel (b).

30 kJ/cm で溶接したときのボンド部での温度履歴に相当するものである。

3. 実験結果

Fig. 3 に、0.03%Nb 鋼および Nb 非添加鋼母材の TS と C 量の関係を示す。Nb 非添加鋼では、各熱処理

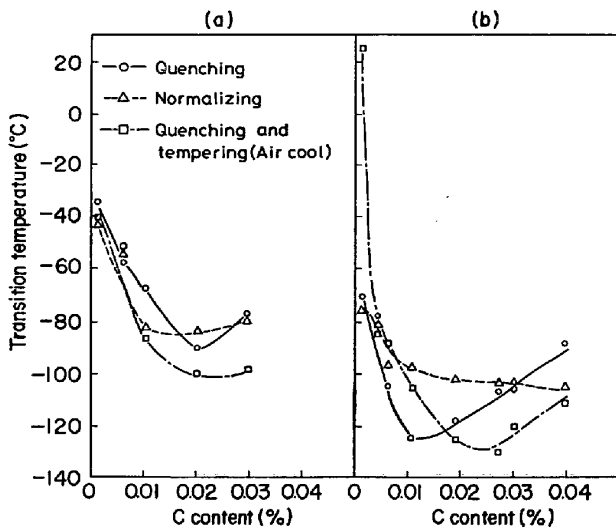


Fig. 4. Plots of transition temperature vs. C content for ultra low C steel (a) and ultra low C-Nb steel (b).

とも TS は C 量の低減とともに単調に低下するが、Nb 鋼では焼ならし、焼入れ-焼もどし処理において、C 量がそれぞれ 0.01%、0.02% 以下の領域で TS はいつたん増加する。また Nb 鋼でも、焼入処理では C 量の低減による TS の増加は認められないが、C 量が 0.02% より低い範囲では C 量の低減による TS 減少は Nb 非添加鋼よりも少なくなる。

Fig. 4 に、 vT_s と C 量の関係を示す。Nb 非添加鋼の場合、焼ならし処理では C 量が 0.01~0.03% の範囲でほぼ一定の靱性値を示し、0.01% 以下では C 量の減少に従い靱性は急激に劣化する。焼入れ、焼入れ-焼もどし処理でも、やはり C 量の低減に従い靱性が急激に劣化を始める C 量が存在し、両熱処理でその値は 0.02% と等しい。

Nb 鋼の場合、焼ならし処理では Nb 非添加鋼とほぼ同様な傾向を示す。また、焼入れ、焼入れ-焼もどし処理では靱性をもつとも良好となる C 量が存在する。C 量の低減により靱性が急激に劣化し始める C 量は、それぞれ 0.01%、0.025% であり、Nb 非添加鋼と違い両熱処理で異なる。焼入処理と焼入れ-焼もどし処理を比較すると、焼もどしにより C 量が 0.015% 以上の範囲では vT_s が 10~20°C 低くなり、0.015% 以下になると逆に上昇する。また、C 量が 0.004% までは焼もどしによる vT_s の上昇は 20°C 程度であるが、0.001% まで低減すると 90°C 上昇する。このような現象は、Nb 非添加鋼では認められない。Nb 鋼の vT_s のレベルは Nb 非添加鋼にくらべ良好であり、各熱処理におけるもつとも靱性の良好となる C 量での vT_s は、Nb 鋼で -100~-125°C、Nb 非添加鋼で -80~-100°C であ

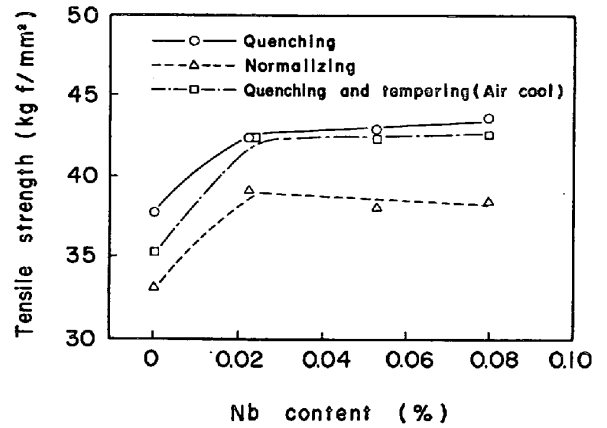


Fig. 5. Plots of tensile strength vs. Nb content for various heat treatments (C=0.001%).

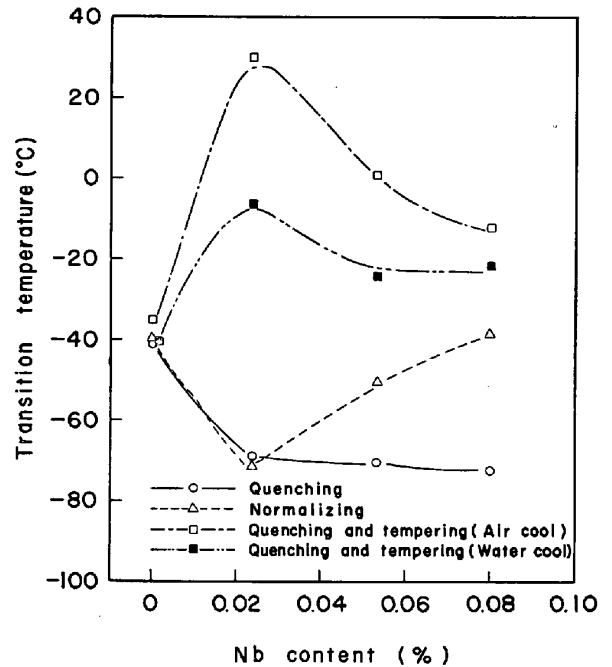


Fig. 6. Plots of transition temperature vs. Nb content for various heat treatments (C=0.001%).

る。

つぎに、0.001% C 鋼での母材特性と Nb 量の関係について述べる。

Fig. 5 に、0.001% C 鋼における TS と Nb 量の関係を示す。この図から、Nb を 0.023% 添加することにより各熱処理で 5~8 kgf/mm² の強度上昇が見込まれ、それ以上添加しても 0.08% までの範囲では変化しないことがわかる。また、焼もどしによる強度低下は、0.001% C-Nb 鋼ではあまり認められない。

Fig. 6 に、 vT_s と Nb 量の関係を示す。この図には、焼もどし後の冷却を水冷にした時の実験結果を付記してある。焼入れ、焼ならし処理では、Nb を 0.023% 添加すると靱性は良好となり、Nb 量をさらに増加すると焼入処理で vT_s の変化は認められないが、焼ならし

処理では靱性は劣化する。また、焼入れ-焼もどし処理では Nb の添加で靱性は著しく劣化し、0.023%Nb 鋼では焼もどしによる vT_s の上昇は 90°C にもおよぶ。焼もどし後の冷却を水冷にすると空冷の場合より靱性は良好になるが、焼入処理にくらべると vT_s は 60°C 上昇している。このような焼もどしによる靱性劣化は、Nb 非添加鋼では認められない。

つぎに、溶接部靱性におよぼす C 量の影響を Fig. 7 に示す。入熱量 30 kJ/cm に相当する再現溶接熱サイクルを付与した場合、C 量が $0.03\sim 0.04\%$ の範囲では Nb 鋼と Nb 非添加鋼で溶接部靱性に大きな差は認められず、 0.03% より C 量が低減されるに従い Nb 鋼では靱性が良好になるが、Nb 非添加鋼では逆に靱性がやや劣化する。また、Nb 鋼でも C 量が 0.001% まで低下すると靱性は劣化する。

Fig. 8 に、 0.001% C 鋼の溶接部靱性と Nb 量の関係を示す。Nb の 0.023% 添加で、靱性は 25°C 程度良好になるが、それ以上添加すると靱性は劣化する。

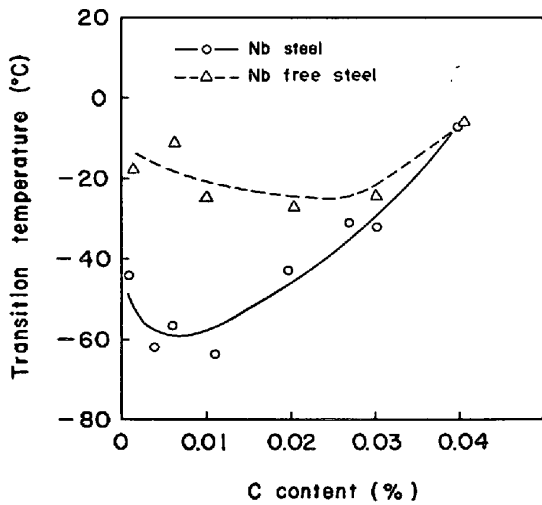


Fig. 7. Plots of transition temperature vs. C content for simulated bond.

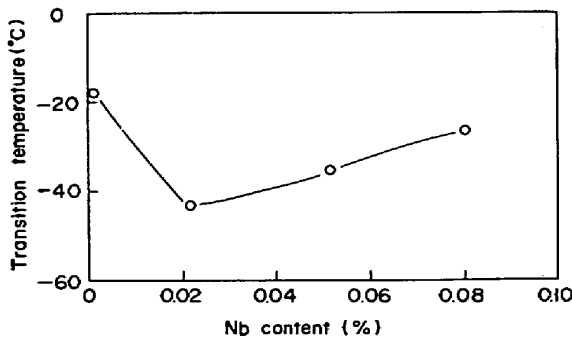


Fig. 8. Plot of transition temperature vs. Nb content for simulated bond ($C=0.001\%$)

4. 考 察

4.1 母材特性、溶接部靱性におよぼす C 量の影響

Fig. 3 に示した Nb 鋼, Nb 非添加鋼の母材強度におよぼす C 量の影響を、焼入れ, 焼ならし処理について TS レベルを 2.5 kgf/mm^2 ずらして書き直したのが Fig. 9 である。この図から、両熱処理とも Nb 添加の影響は C 量 0.02% 以下の領域で変わっていることがわか

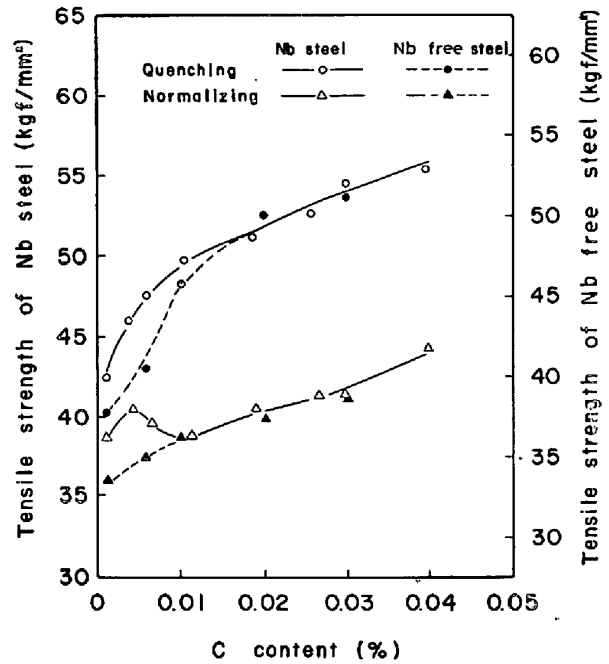


Fig. 9. Comparison of tensile strength between steels with and without Nb.

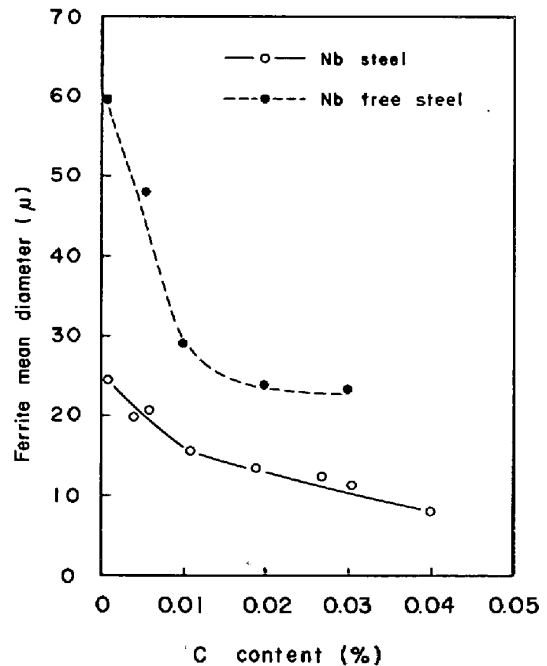


Fig. 10. Plots of ferrite mean diameter vs. C content for normalized steels.

る。C量が0.02%以上では、両熱処理でNb添加による強度上昇はほぼ等しく、2.5 kgf/mm²である。焼ならし処理でのフェライト平均粒径を Fig. 10 に示すが、Nb鋼とNb非添加鋼ではC量が0.02%以上の範囲で平均粒径に約10 μ の差があり、この相違が強度差2.5 kgf/mm²に相当するものと考えられる。しかし、焼入処理ではC量が0.02%以下になるとNb添加による強度上昇は2.5 kgf/mm²以上となり、さらに、焼ならし処理でC量を0.01%から0.004%まで低減するとNb鋼では強度はむしろ上昇する。これらの現象はNbの状態と関係があるものと推定したので、焼入れ、焼ならし処理でのInsol. Nb量を測定した。その結果を Fig. 11 に示すが、全Nb量は0.03%なのでC量を0.02%より低減すると焼入処理では30%以上のNbが固溶状態にあり、焼ならし処理でも固溶Nbが存在することが確認された。Fig. 12 に MEYER ら⁵⁾の実験式から求めた、 $T=930^{\circ}\text{C}$ におけるC量と固溶Nb量

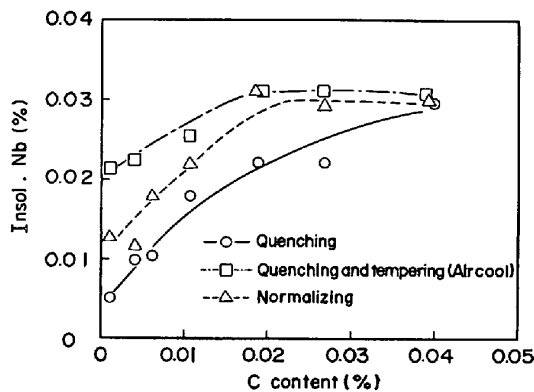


Fig. 11. Plots of insoluble Nb content vs. C content for various heat treatments.

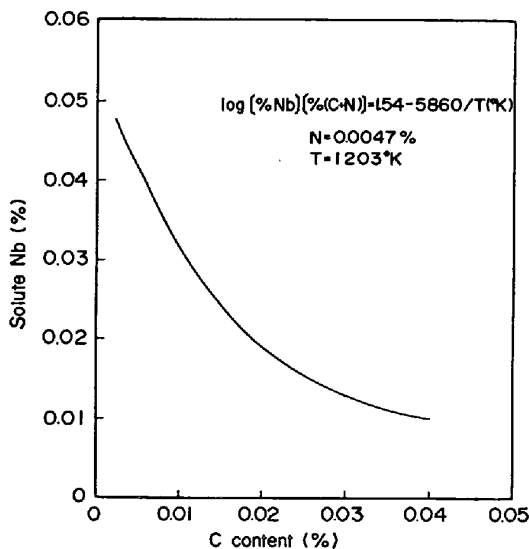


Fig. 12. Relation between solute Nb content and C content after MEYER et al.⁵⁾

の関係を示す。MEYER らの実験はC量が0.02%以上の範囲で行われていることに注意する必要があるが、この図からC量が低下すると固溶Nb量は急激に増加する傾向にあることがわかる。

Photo. 1 に、0.004%C-Nb鋼を焼入れ、焼ならし処理したときの薄膜による電顕組織を示す。各熱処理とも低温変態組織が観察される。Nb鋼では、C量を低減し再加熱時に固溶状態のNbを存在させると、焼ならし処理のような比較的冷却速度の遅い場合でも低温変態組織が生成され強度は上昇する。同様に、Photo. 2 に0.019%C-Nb鋼を焼ならし処理したときの電顕組織を示すが、低温変態組織は認められずパーライトが観察された。

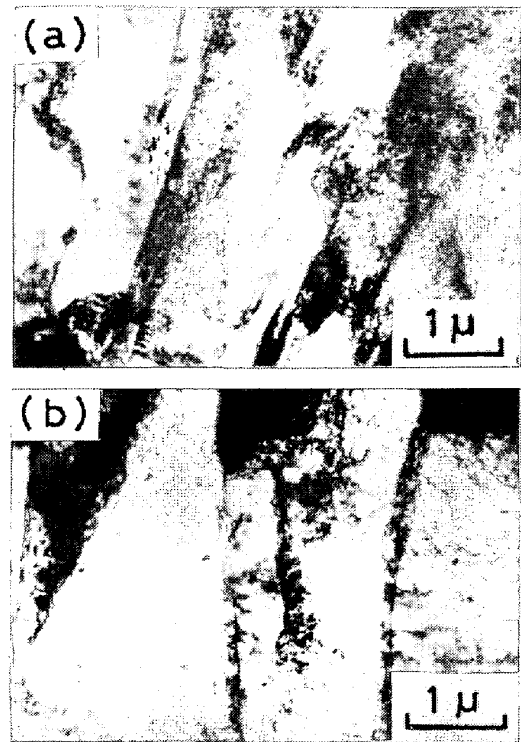


Photo. 1. Electron micrographs of quenched (a) and normalized (b) 0.004%C-Nb steels.



Photo. 2. Electron micrograph of normalized 0.019%C-Nb steel.

以上の結果から、C量を0.02%以下にするとNb鋼とNb非添加鋼の強度差が2.5 kgf/mm²以上になる現象は、一つには固溶Nbによる焼入性増加に起因すると考えられる。

一方、焼ならし処理では冷却時にNbが析出し、その量はFig. 11によると約0.007%である。C量が0.03%以下ではこの析出物による強度上昇も考えられるが、低温変態組織生成による強度上昇と分離することは難しい。なお、加熱時に存在するマトリックスと整合性を持たないNb析出物は強度上昇に寄与しないことは、従来の報告⁹⁾から明らかである。また、焼入れ-焼もどし処理ではC量を0.03%以下にすると0.01~0.015%のNbが焼もどし過程で析出することがFig. 11からわかり、その量は焼ならしの冷却過程で析出する量より多い。したがって、Fig. 3に示したようにC量の低減に従うTSの上昇幅は、焼入れ-焼もどし処理にくらべ焼ならし処理の方が小さくなっている。

以上述べたように、極低C域での強度におよぼすNbの影響としては、①再加熱時に固溶したNbにより焼入性が増加し、焼ならし処理のような比較的冷却速度の遅い場合でも低温変態組織が生成され強度が上昇する、②再加熱時に固溶したNbが、焼ならし処理の冷却時あるいは焼もどし処理時に析出物となり強度が上昇する、という2点が挙げられる。

母材靱性とC量の関係はFig. 4に示したが、Nbによる低温変態組織の生成およびNb析出物の靱性におよぼす影響は強度の場合ほど明白でない。しかし、靱性の最良となるC量がNb非添加鋼では焼入処理と焼入れ-焼もどし処理で等しくNb鋼で相違するのは、焼もどし時に析出したNb析出物による靱性劣化が原因と考えられる。Nb鋼、Nb非添加鋼ともに各熱処理でC量を低減すると靱性が劣化し始め、その時のC量は0.01~0.02%である。この現象はNb鋼のみに認められるわけではないので、低温変態組織およびNb析出物が関与するものではなく、結晶粒の粗大化が原因と考えられる。Fig. 10に示したように、C量が0.01~0.02%以下に低下することによって結晶粒は粗大化しているが、Nb鋼のほうがC量0.01%以下での粒の粗大化の程度は少なく、これは小林⁷⁾によつていわれている固溶Nbの粒粗大化阻止効果のためと解釈できる。Fig. 4に示されたC量の低減による靱性の劣化の程度は、0.001% C-Nb鋼の焼入れ-焼もどし処理を除けばNb鋼の方が少なく、このことは結晶粒粗大化の差異に対応している。ただし、Nb鋼では同時に低温変態組織、Nb析出物の影響が重畳しているため、本実験ではこれらの効果

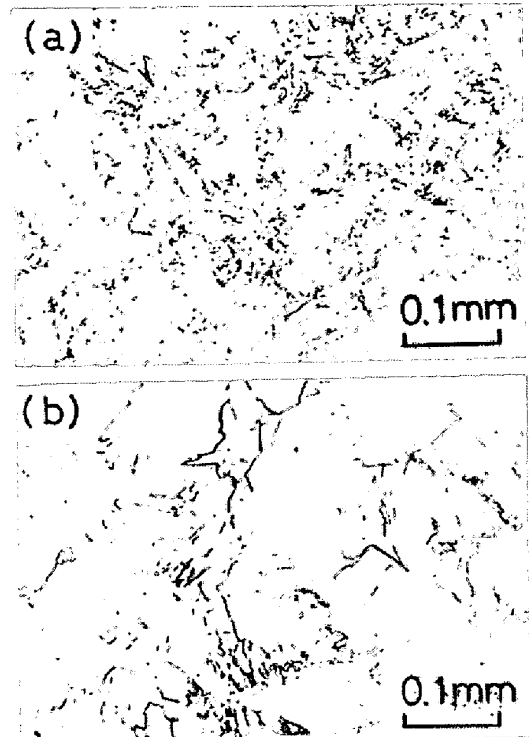


Photo. 3. Optical microstructures of simulated bond of Nb (a) and Nb free (b) steels.

を分離定量化できなかつた。

固溶Nbによるオーステナイト粒粗大化阻止効果は、溶接部の組織にも影響をおよぼす。Photo. 3に0.006% CのNb鋼、Nb非添加鋼に再現溶接熱サイクルを付与した試料の光顕組織を示すが、Nb鋼の方が粒は微細である。したがって、Fig. 7に示したC量が0.02%以下の範囲における溶接部靱性のNb鋼、Nb非添加鋼での差異は、固溶Nbによる焼入性増加の影響よりも結晶粒度の効果の方が大きかつたことによると結論できる。

C量が0.05%以上での溶接部靱性におよぼすNbの影響については報告⁹⁾されており、単層熱サイクルではNb添加によって溶接部靱性は劣化するといわれている。本実験でも、C量が0.03%以上ではNb添加による溶接部靱性の改善は認められない。しかし、C量を0.02%以下にするとCによる粒粗大化阻止効果が極めて小さくなり、固溶Nbの粒粗大化阻止効果が顕著に表れ、その結果Fig. 7に示されるように溶接部靱性は改善される。

4.2 0.001% C鋼の母材特性におよぼすNb量の影響

極低C鋼における固溶NbおよびNb析出物の作用をより明確化するために、0.001% C鋼のNb量を変え母材の強度と靱性を求めた。Fig. 5に示すように、母材強度はNbを0.023%添加すると各熱処理とも5~7 kgf/mm²上昇するが、それ以上の添加では変化しない。

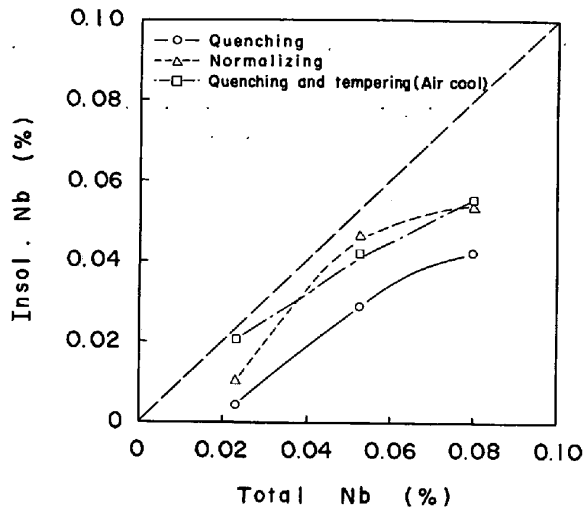


Fig. 13. Plots of insoluble Nb content vs. total Nb content for various heat treatments (C=0.001 %).

Fig. 13 に, 電解抽出分析法により求めた, 各熱処理における Insol. Nb 量と Total Nb 量の関係を示す。ここで,

$$\text{Total Nb} - \text{Insol. Nb} = \text{Sol. Nb} = \text{固溶 Nb}$$

とすると, Nb の 0.023% から 0.08% への増加により各熱処理で明らかに固溶 Nb 量も増加するが, 0.001% C 鋼の場合に強度は上昇しない。したがって, この範囲の固溶 Nb 量の増加では焼入性は変化しないといえる。つぎに, 母材靱性におよぼす Nb 量の影響について述べる。

Fig. 6 に示すように, 焼入処理では, 0.023% Nb の添加により結晶粒が微細化され高強度化とともに靱性も良好となり, それ以上添加しても靱性は変化しない。Fig. 13 によると, Nb 量の増加とともに Insol. Nb 量および固溶 Nb 量は増加しており, したがって, 焼入処理の加熱時に析出しているマトリックスと整合性を持たない Nb 析出物, および固溶 Nb は靱性に影響をおよぼさないことがわかる。また, この範囲の固溶 Nb 量の増加では, 焼入性が変化しないことはさきに述べた。

焼ならし処理では, 0.023% Nb 鋼は焼入処理と同様に結晶粒の微細化により靱性は良好となるが, さらに Nb 量を増加すると靱性は劣化する。Fig. 13 から, 焼ならし処理の冷却中に析出する Nb 析出量は, 0.053% Nb までは Nb の増加とともに増加することがわかる。この析出物はマトリックスと整合性を持つため脆化の一因と考えられる。また, 0.08% Nb 鋼を焼ならし処理した試料のシャルピー破面には粒界破面が観察されたので, 粒界脆化も一因と考えられる¹¹⁾。

焼入れ-焼もどし処理では Nb 添加で著しく靱性は劣

化し, 焼もどし後水冷しても空冷の場合よりは良好となるが, 焼入処理, 焼ならし処理より低い。0.023% Nb 鋼の靱性もつとも低いが, この現象は Fig. 13 からわかるようにほぼ全量の Nb が焼もどし時に析出することに対応すると考えられる。しかし, Nb 量を増加しても焼もどし時の析出 Nb 量は変わらないが靱性は良好になること, さらに焼ならし冷却時に析出した Nb による脆化は同じ析出量でも小さいことなどから, 0.023% Nb 鋼の焼入れ-焼もどし処理における著しい脆化は析出物のみに起因するものではない。0.023% Nb 鋼を焼入れ-焼もどし処理した試料にも粒界破面が観察されたが, この現象と Nb 添加量の増加とともに焼もどし後の固溶 Nb 量が増加し脆化も軽減されたことを考え合わせると, 固溶 Nb が粒界脆化に何らかの影響をおよぼしていることが予想される。さらに, Fig. 4 に示すように C 量を 0.004% まで増加すると, 焼もどしによる脆化が生じないことにも注意する必要がある。

以上の現象はまだ定性的にしか議論できず, 今後さらに検討する必要がある。

5. 結 言

アルミキルド低温用鋼の母材特性および溶接部靱性におよぼす C 量低減, Nb 添加の効果を調査した結果, つぎのことが判明した。

(1) 母材強度について, Nb 非添加鋼では焼ならし, 焼入れ, 焼入れ-焼もどし処理ともに, C 量を 0.04% から 0.001% まで低減するに従い母材強度は単調に低下する。しかし, Nb を添加すると, C 量低減による低下は C 量が 0.02% より低い範囲で著しく少なくなる。焼ならしおよび焼入れ-焼もどし処理では, C 量を 0.01% から 0.006% まで低減すると, 固溶 Nb による焼入性の向上および析出強化のため強度はむしろ上昇する。

(2) 母材靱性は, Nb 鋼のほうが一般にすぐれている。Nb 鋼, Nb 非添加鋼ともに熱処理によらず C 量が 0.01~0.02% でもつとも靱性が良好となるが, それ以下の C 量では, 結晶粒粗大化のため脆化する。

(3) 0.001% C 鋼を焼ならし, 焼入れ-焼もどし処理すると, Nb 鋼では粒界脆化が生じ, この現象は C 量を 0.004% まで増加すると認められなくなる。

(4) Nb 鋼では, C 量の減少に従い溶接部靱性は漸進的に改善されるが, Nb 非添加鋼では C 量の減少に従い, C による結晶粒粗大化阻止効果が減少し, 溶接部靱性は改善されない。Nb 添加の極低 C 鋼では, 母材, 溶接部ともに固溶 Nb による結晶粒粗大化阻止効果が顕著

にあらわれる。

以上の実験結果から、母材特性、溶接部靱性ともにアルミキルド低温用鋼の最適 C 量は 0.01~0.02% で、Nb 添加が強度、靱性の向上に極めて有効であると結論できる。

文 献

- 1) 例えば関野昌蔵：第 36, 37 回西山記念技術講座 (1975), p. 151 [日本鉄鋼協会]
- 2) 鈴木重治, 三宮好史, 川崎博章, 関根稔弘, 吉村茂彦：鉄と鋼, 64 (1978), S325
- 3) 広瀬圭介, 奥村健人, 鈴木重治, 古君 修：川崎製鉄技報, 12 (1980), p.145
- 4) 例えば日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会 Nb 分科会共同研究報告書 (今井編) (1967)
- 5) L. MEYER and D. SCHAUWINHOLD: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 8
- 6) 例えば J. M. GREY and R. B. G. YEO: Trans. ASM, 61 (1968), p. 255
- 7) 小林 洋：鉄と鋼, 63 (1977), p. 73
- 8) 十河泰雄, 内野耕一：溶接学会全国大会講演概要, 23 (1978), p. 92
- 9) 志賀千晃, 波戸村太根生, 田畑綽久, 志賀 厚, 鎌田晃郎, 大橋延夫：川崎製鉄技報, 10 (1978), p. 1
- 10) 金沢正午：日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会 Nb 分科会共同研究報告書 (今井編) (1967)
- 11) 小西元幸, 小原隆史, 田中智夫, 大橋延夫, 大橋善治：鉄と鋼, 65 (1979), A97