

© 1984 ISIJ

鉄基 3 元系合金における溶質元素の固液間
平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響

論 文

森 田 善一郎*・田 中 敏 宏*2

Effects of Solute-interaction on the Equilibrium Distributions of Solute
Elements between Solid and Liquid Phases in Iron Base Ternary System

Zen-ichiro MORITA and Toshihiro TANAKA

Synopsis:

In order to describe the effects of solute-interactions on the equilibrium distributions of solute elements between solid and liquid phases in iron base ternary system, Distribution Interaction Coefficient (DIC), k_i^j , was defined in this work. The coefficient k_i^j is shown as the ratio of the equilibrium distribution coefficient of solute i in Fe- i - j ternary system to that in Fe- i binary one and this is considered to be the parameter indicating the change of the equilibrium distribution coefficient of solute i with the addition of the alloying element j . The influences of solute-interaction on the equilibrium distributions of some solutes in Fe-C, Fe-N, Fe-H, Fe-P and Fe-S base ternary systems could be discussed by the use of the coefficient DIC.

1. 結 言

鉄合金における溶質元素の平衡分配係数の値は、それらの鋼中におけるミクロ偏析などとの関連で重要な因子であることが知られている。特に、多元系においては、それらの平衡分配係数の値が溶質間の相互作用のために、2元系の値と異なると考えられるが、多元系における溶質の平衡分配挙動はきわめて複雑であり、それに関する詳細な情報はいまだ十分に得られていない。そのため、平衡分配係数の溶質間相互作用による影響を簡単なパラメータで表すことができれば、実用的な立場からもきわめて有用であると思われる。そこで、本研究では鉄基 3 元系合金における溶質元素の平衡分配係数の溶質間相互作用による変化を表す簡単な式を導出し、これを用いて、Fe-C 基 3 元系合金における各種合金元素の平衡分配係数の炭素濃度による変化を求め、実測値との比較検討を行った。さらに、Fe-N, H 基 3 元系および Fe-P, S 基 3 元系についても溶体熱力学の立場から種々の検討を行った。

2. 平衡分配係数の溶質間相互作用による
影響を表す式の導出

本節では、まず前報¹⁾と同様に溶体熱力学の立場から平衡分配係数を活量係数、相互作用母係数などを用いて記述し考察を進めることにする。今、溶質 i を含む Fe- i - j 3 元系を考えると、2 元系、3 元系における溶質 i の平衡分配係数 $k_i^{j,2}$ および $k_i^{j,3}$ は、それぞれ次の (1) 式および (2) 式で与えられる¹⁾。

$$\ln k_i^{j,2} = \frac{\mu_i^j - \mu_i^s}{RT} + \ln \frac{\gamma_i^j}{\gamma_i^s} + (\epsilon_i^{j,1} - \epsilon_i^{j,s} \cdot k_i^{j,2}) \cdot N_j^1 \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln k_i^{j,3} = \frac{\mu_i^j - \mu_i^s}{RT} + \ln \frac{\gamma_i^j}{\gamma_i^s} + (\epsilon_i^{j,1} - \epsilon_i^{j,s} \cdot k_i^{j,3}) \cdot N_j^1 + (\epsilon_i^{j,1} - \epsilon_i^{j,s} \cdot k_i^{j,3}) \cdot N_j^2 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 μ_i は溶質 i の標準状態における化学ポテンシャル、 γ_i は溶質 i の無限希薄基準の活量係数、 ϵ_i^j は溶質 i の自己相互作用母係数、 $\epsilon_i^{j,s}$ は添加元素 j の溶質 i に及ぼす相互作用母係数、添字の $1, s$ はそれぞれ液体状態および固体状態を表す。

Fe- i - j 3 元系に対する (2) 式の右辺第 4 項は溶質 i の平衡分配係数に及ぼす合金元素 j の影響を表している。また、溶質 i の濃度が十分希薄な場合には、(1)、(2) 式の右辺第 3 項は他の項に比べて無視でき、その結果 (2) 式の右辺第 1 項から第 3 項までは、(1) 式の $\ln k_i^{j,2}$ に近似的に等しいとおくことができる。これより次の (3) 式および (4) 式が導かれる。

$$\ln k_i^{j,3} = \ln k_i^{j,2} + (\epsilon_i^{j,1} - \epsilon_i^{j,s} \cdot k_i^{j,3}) \cdot N_j^2 \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln \frac{k_i^{j,3}}{k_i^{j,2}} = (\epsilon_i^{j,1} - \epsilon_i^{j,s} \cdot k_i^{j,3}) \cdot N_j^2 \dots \dots \dots (4)$$

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表, Trans. ISIJ, 24 (1984) 3 に掲載,
昭和 59 年 2 月 15 日受付 (Received Feb. 15, 1984)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*2 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

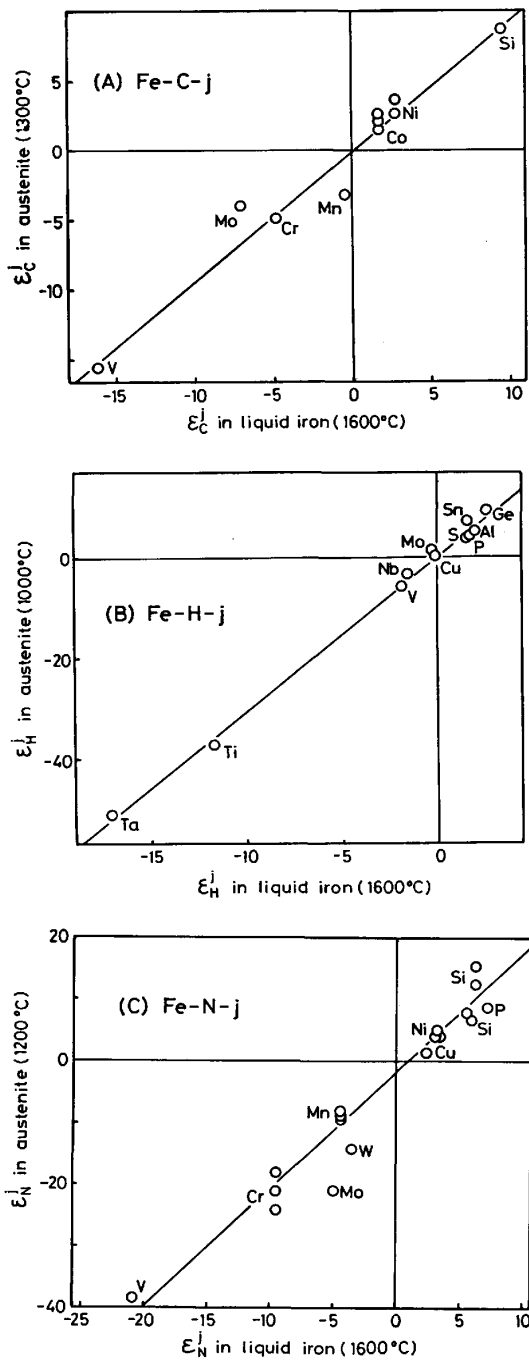


Fig. 1. Relation between interaction parameters in liquid iron and those in austenite in Fe-C-j, Fe-H-j and Fe-N-j ternary systems.

(4)式の左辺は溶質 i の平衡分配係数の 3 元系における値と、2 元系における値の比を表しており、これは溶質 i の平衡分配係数の合金元素 j の添加による影響を表すパラメータであると考えられる。そこで、この(4)式の右辺を中心にして考察を進める。まず最初に、(4)式の右辺をさらに簡単にするために、液相および固相における溶質 i に対する j の相互作用母係数 $\epsilon_i^{j,1}$ と $\epsilon_i^{j,s}$ の相関関係について検討を行った。Fig. 1 (A), (B) お

よび (C) に、Fe-C 基, Fe-H 基, および Fe-N 基の各々 3 元系について固相および液相における相互作用係数 ($\epsilon_i^{j,1}$ ~⁸⁾, $\epsilon_i^{j,1,2}$ ~⁷⁾⁸⁾) の関係を示した。同図より、各系とも固相および液相における相互作用母係数の間には直線関係が成り立つことが認められる。盛ら⁷⁾⁸⁾は、Fe-H, Fe-N 系について固相、液相の温度が同一の場合にはこれらの直線の傾きは 1 に近づくが、固相、液相の構造の相違のため厳密には 1 に等しくならないと報告している。そこで、この点について溶体熱力学の立場からさらに検討を行った。

準化学モデルの第零近似から交換エネルギー W を用いて、溶媒が Fe である場合の溶質の無限希薄における活量係数および ϵ_i^j を表すと (5), (6) 式のようなになる⁹⁾。

$$\ln \gamma_i (\text{in Fe}) = \frac{W_{\text{Fe}-i}}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

$$\epsilon_i^j = \frac{W_{i-j} - W_{\text{Fe}-i}}{RT} \dots\dots\dots (6)$$

また、無限希薄状態での溶質 i の平衡分配係数は先の (1), (2) 式から (7) 式のようなになる¹⁾。

$$(\ln k_i^j)_{\text{Fe}-i, N_i \rightarrow 0} = \frac{\mu_i^j - \mu_i^s}{RT} + \ln \frac{\gamma_i^j}{\gamma_i^s} \dots\dots\dots (7)$$

これらの (5), (6), (7) 式を用いて液相と固相の相互作用母係数の差 $\Delta \epsilon$ を求めると次の (8) 式のようなになり、 $\Delta \epsilon$ は純粋な鉄および j を溶媒とする Fe-i および j-i 2 元系における溶質 i の平衡分配係数の差に等しくなることがわかる¹⁰⁾。

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_i^j &= \epsilon_i^{j,1} - \epsilon_i^{j,s} \\ &= (\ln k_i^j)_{\text{Fe}-i, N_i \rightarrow 0} - (\ln k_i^j)_{j-i, N_i \rightarrow 0} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

そこで (8) 式より求められる $\Delta \epsilon$ を用いて固相および液相における相互作用母係数の関係を再び検討した。Fe-C-X 3 元系を例にとつて、液相における $\epsilon_0^{X,1}$ と、上の (8) 式から得られる $\Delta \epsilon$ が $\epsilon_0^{X,1}$ と同温度で成り立つと仮定して求めた固相における $\epsilon_0^{X,s}$ すなわち $\epsilon_0^{X,s} = \epsilon_0^{X,1} - \Delta \epsilon^X$ との関係を図 2 に示す。同図より、固相および液相における相互作用係数の間には、直線関係が成り立つことが認められ、またこの直線の傾きを最小二乗法によつて求めると 1.03 となり、近似的にこれを 1 とおくことは妥当であると考えられる。これより、前述の (4) 式右辺に含まれる固相および液相における ϵ_i^j については、次の (9) 式の関係が近似的になりたつと考えられる。

$$\epsilon_i^{j,1} = \epsilon_i^{j,s} \dots\dots\dots (9)$$

以上より、(4) 式における溶質 i の 3 元系および 2 元系における平衡分配係数の値の比は、次のような簡単な式で与えられることがわかつた。

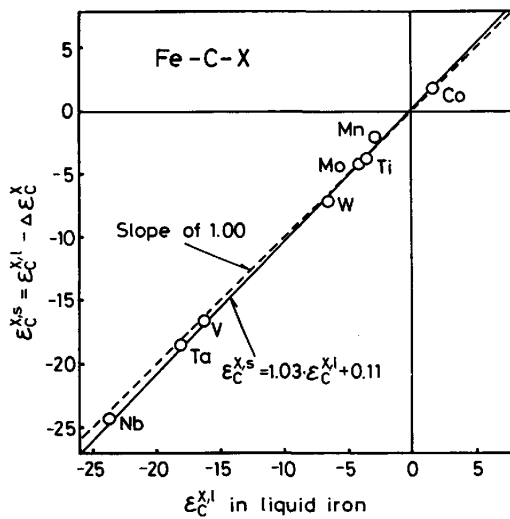


Fig. 2. Relation between interaction parameter in liquid iron and that in solid iron in Fe-C base ternary system.

$$\ln k_i^j \equiv \ln \frac{k_i^{j,3}}{k_i^{j,2}} = (1 - k_i^{j,3}) \cdot \epsilon_i^{j,1} \cdot N_j^1 \dots \dots \dots (10)$$

そこで、この $k_i^{j,3}$ と $k_i^{j,2}$ の比、すなわち溶質 i の平衡分配係数の合金元素 j による変化を表すパラメータを k_i^j で表し、3 元系合金における溶質 j の i に及ぼす分配相互作用係数 (Distribution Interaction Coefficient) と定義し、以後頭文字をとつて DIC と呼ぶことにする。また、2 元系の値が既知の場合にはこの係数 k_i^j を用いて 3 元系における平衡分配係数を求めることができると考えられる。

3. 結果および考察

3.1 Fe-C 基 3 元系における各種合金元素の固液間平衡分配に及ぼす炭素の影響

上で求めた分配相互作用係数 DIC(k_i^j) を用いて、二、三の鉄系合金における溶質の固液間平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響を検討した。

まず最初に、Fe-C- i 3 元系について溶質 i が希薄である場合の溶質 i の係数 DIC の炭素濃度による変化を求めた。また、これより Fe-C 基 3 元系におけるオーステナイト-融液間の平衡について、共晶点近傍までの炭素濃度範囲にわたる溶質 i の平衡分配係数を求め、実測値との比較検討を行った。溶質 i の係数 DIC の炭素濃度による変化は、次の (11) 式で与えられる。

$$\ln k_i^c = \ln \frac{k_i^{c,3}}{k_i^{c,2}} = (1 - k_i^{c,3}) \cdot \epsilon_i^{c,1} \cdot N_c^1 \dots \dots \dots (11)$$

ここで、溶質 i は無限希薄であると考えているため (11) 式の $k_i^{c,3}$ には Fe-C 2 元系における炭素の平衡分配係数を用いることができると考えられる。また、 $\epsilon_i^{c,1}$

については任意の温度および高炭素濃度域まで成り立つ値を用いなければならない。しかしながら、任意の炭素濃度および温度において成り立つ ϵ_i^c の値は報告されていない。そこで、本研究においては以下のようにして ϵ_i^c を求めた。

まず、SIGWORTH ら²⁾ によつて報告されている溶鉄中の炭素の無限希薄における相互作用係数および炭素飽和状態において NEUMANN ら¹¹⁾ によつて求められている相互作用係数を用い、 ϵ_i^c が炭素濃度および温度の逆数に比例すると仮定することによつて任意の炭素濃度および温度で成り立つ ϵ_i^c を求めた。この際、炭素飽和状態で求められた相互作用係数は炭素活量一定のもとで得られた相互作用活量母係数、 ω_i^c であるため、これを任意の濃度で展開できる相互作用濃度母係数に変換しなければならない。また、最後に ϵ_i^c を ϵ_i^s に変換する際には任意の炭素濃度で成り立つ ϵ_i^c から ϵ_i^s への変換式を用いなければならない。これらの変換については次のように行った。

相互作用活量母係数から相互作用濃度母係数への変換式を (12) 式に示す¹²⁾。

$$\begin{aligned} (\epsilon_i^c)_{N_C=N_c^c, N_i=0} &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_i} \right)_{N_C=N_c^c, N_i=0} \\ &= \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_C} \right)_{N_i=0, N_C=N_c^c} \cdot N_c^c \right\} \\ &\cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_i} \right)_{a_C=a_c^c, N_i=0} \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

同式において、左辺の項が相互作用濃度母係数であり、右辺最後の項が相互作用活量母係数である。また、{ } 内の第 2 項は炭素の自己相互作用母係数に相当し、これについては BAN-YA ら¹³⁾ による Fe-C 2 元系における炭素の活量係数の報告値を用いて求めた。

次に、 ϵ_i^c と ϵ_i^s の関係式は (13) 式で与えられる¹⁴⁾。

$$(\epsilon_i^s)_{N_i} = (\epsilon_i^c)_{N_C} + (\epsilon_i^s)_{N_Fe} \dots \dots \dots (13)$$

上式において、溶質 i および C の無限希薄域では、 ϵ_i^s は ϵ_i^c に等しくなるが、任意の濃度では最後の項が必要となる。この項は、鉄の活量係数の炭素濃度による変化を示しており、本研究では CHIPMAN¹⁵⁾ による報告値を用いた。以上のようにして求めた任意の温度および炭素濃度で成り立つ相互作用母係数について、Fe-C 2 元系の液相線に相当する炭素濃度および温度における値を各種元素に対して計算した。その結果を Fig. 3 に示す。

また、上で求めた相互作用母係数を用いて先の (11) 式より計算した Fe-C 基 3 元合金中の各種合金元素 i の係数 DIC の炭素濃度による変化を Fig. 4 に示す。同図においても、図中の炭素濃度および温度は Fe-C 2 元系

の液相線に相当するものである。Fig. 4 から明らかのように、炭素と正の相互作用を示す Si, Al, Ni などの DIC は炭素濃度の増加とともに増加しており、一方、炭素と負の相互作用を示す Cr, V などの DIC は減少していることが認められる。

さらに、上で求めた係数 DIC を用いて各種元素の Fe-C 基 3 元系における平衡分配係数を求め、従来報告されている実測値^{1)16)~24)} との比較検討を行った。その結果を Fig. 5 に示す。同図において、実線が計算値、

破線が実測値を示している。ここで、3 元系における平衡分配係数を係数 DIC より求めるためには 2 元系における値が必要となるが、本研究では高橋ら²⁵⁾の平衡分配係数に関する報告集の値を 2 元系の値に近似的に等しいと仮定して用いた。Fig. 5 より、各系ともに係数 DIC による計算値は実測値と良い一致を示していることが認められる。

以上より、本研究で定義した係数 DIC は溶質の平衡分配係数に及ぼす溶質間相互作用の影響を示すパラメータとして有効であると考えられる。

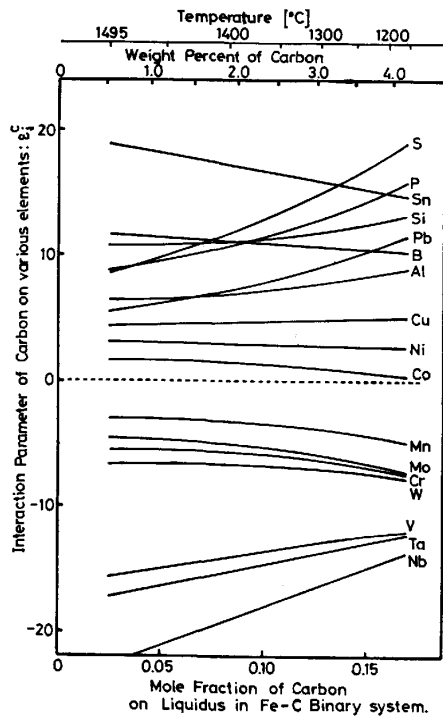


Fig. 3. Change of interaction parameter of various elements with carbon concentration in Fe-C base ternary system.

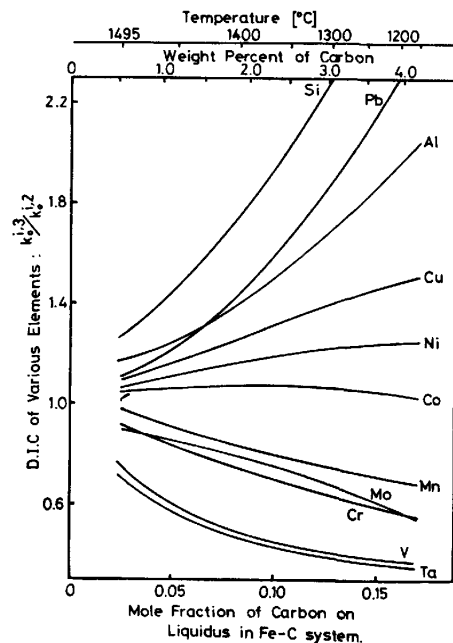


Fig. 4. Change of DIC of various elements with carbon concentration in Fe-C base ternary system.

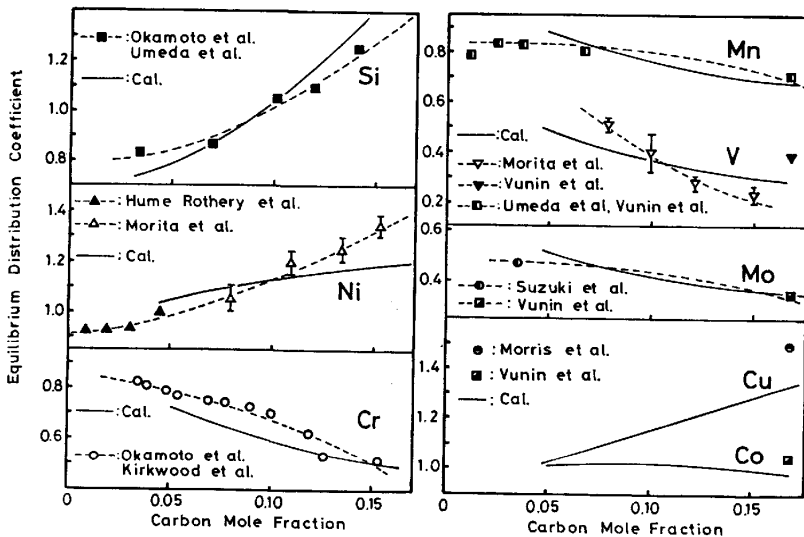


Fig. 5. Change of the equilibrium distribution coefficient of some elements with carbon concentration in Fe-C base ternary system.

3.2 Fe-N, H 基 3 元系における窒素・水素の固液間平衡分配に及ぼす各種合金元素の影響

ガス成分の固液間平衡分配挙動を知ることは、凝固時の気泡の発生などの問題に関連して極めて重要であると思われるが、これに関する研究は従来あまりおこなわれていない。そこで、本研究では先に定義した係数 DIC を用いて代表的なガス成分である窒素および水素について、その固液平衡分配におよぼす各種合金元素の影響を検討した。Fe-i-X 3 元系 (i : N or H) における窒素および水素の係数 DIC の各種合金元素濃度による変化は次の (14) 式で与えられる。

$$\ln k_i^X = \ln \frac{k_0^{i,3}}{k_0^{i,2}} = (1 - k_0^{i,3}) \cdot \varepsilon_i^{X,1} \cdot N_X^1 \dots \dots \dots (14)$$

ここで、右辺の各種合金元素の平衡分配係数 $k_0^{i,3}$ については、窒素、水素の溶解度が小さいため、3 元系におけるこれらのガス成分の $k_0^{i,3}$ に及ぼす影響は小さいと思われる。そこで本研究では、(14) 式中の $k_0^{i,3}$ に対しては鉄基 2 元系における各種合金元素の平衡分配係数の値を採用した。また、 ε_i^X については SIGWORTH ら²⁾ 石井ら²⁶⁾²⁷⁾ および森田ら²⁸⁾ の値を用いた。(14) 式を用いて計算した窒素、水素の係数 DIC の各種合金元素濃度による変化を Fig. 6 (A), (B) にそれぞれ示す。同図において、実線は α 相が初晶として晶出すると仮定し、(14) 式に α 相に対する合金元素の平衡分配係数を代入して得られた結果を示している。同様に、一点鎖線は γ 相が初晶として晶出する場合の結果を示している。Fig. 6 より明らかなように、窒素、水素と正の相互作用を示す C, Si などの元素は窒素、水素の DIC を増加させ、一方、負の相互作用を示す Cr, Ti などの元素は窒素、水素の DIC を減少させることが認められる。

これらの系について係数 DIC を用いて鉄基 3 元合金中の窒素・水素の平衡分配係数を計算する際、2 元系における窒素・水素の平衡分配係数の値としては、前報¹⁾ で述べたように純鉄中の窒素および水素の溶解度曲線を用いて求めることができると考えられる。

3.3 Fe-P 基および Fe-S 基 3 元系における P, S の固液間平衡分配に対する分配相互作用係数 DIC の応用

一般に鋼中における P, S の濃度はきわめて希薄であるが、これらの元素のミクロ偏析は鋼の材質に密接に関係していることが知られている。そのため、これらの元素のミクロ偏析の機構の解明および偏析の改善を目的とした多くの研究が従来なされてきた。しかしながら、これらの元素の固液間平衡分配に及ぼす各種合金元素の影響はまだまだ十分に明らかにされていない。そこで本研究

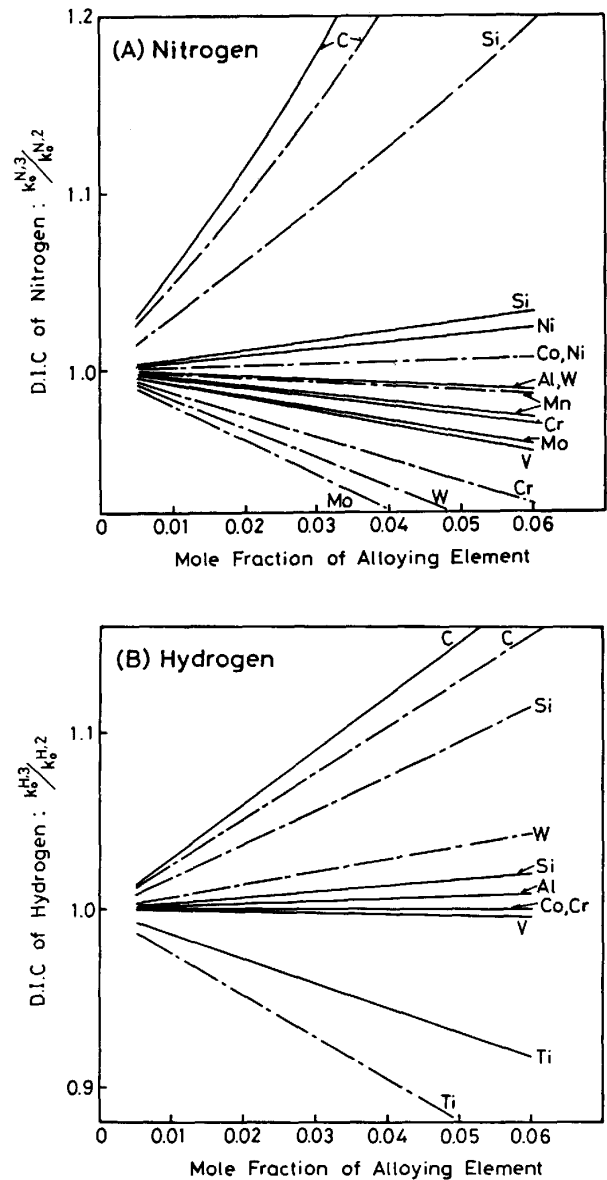


Fig. 6. Change of Distribution Interaction coefficients of nitrogen and hydrogen with the concentration of alloying elements. solid line : α phase, chain line : γ phase.

では、実用鋼の立場から Fe-P, S 基 3 元系について、P, S が希薄である場合の P, S の平衡分配に及ぼす各種合金元素の影響を、先の係数 DIC を用いて検討した。P および S の係数 DIC の各種合金元素による変化は次の (15) 式で与えられる。

$$\ln k_i^X = \ln \frac{k_0^{i,3}}{k_0^{i,2}} = (1 - k_0^{i,3}) \cdot \varepsilon_i^{X,1} \cdot N_X^1 \dots \dots \dots (15)$$

今、P, S の濃度は希薄であると考えているため、(15) 式中の各種合金元素の平衡分配係数 $k_0^{i,3}$ については Fe-X 2 元系の平衡分配係数を用いることができると考えられる。また、 ε_i^X については SIGWORTH ら²⁾ および萬谷ら²⁹⁾ の報告値を用いた。(15) 式を用いて計算した P およ

4. 結 言

鉄基3元系合金における溶質元素の固液間平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響を検討するために、溶質の3元系と2元系の平衡分配係数の値の比を示す分配相互作用係数 (Distribution Interaction Parameter) k_i^j を定義した。係数 k_i^j は、溶質 i の平衡分配係数の合金元素 j の添加による変化を示すパラメータであると考えられ、これを用いて Fe-C, Fe-N, Fe-H, Fe-P, Fe-S 基の各々3元系合金における平衡分配係数の溶質間相互作用による影響を検討することができた。その結果、Fe-C 基3元系においては、炭素と正の相互作用を示す Si, Al, Ni などの DIC は炭素濃度の増加とともに増加し、一方、炭素と負の相互作用を示す Cr, V などの DIC は減少することがわかった。また、Fe-N, H 基および Fe-P, S 基3元系については、N, H, P および S と正の相互作用を示す C, Si などの元素は、N, H, P ならびに S の DIC を増加させ、一方、負の相互作用を示す Cr, V などの元素は N, H, P および S の DIC を減少させることがわかった。

文 献

- 1) Z. MORITA and T. TANAKA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 826; 森田善一郎, 田中敏宏: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1575
- 2) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 3) E. J. GRINSEY: J. Chem. Thermo., 9 (1979), p. 415
- 4) T. WADA, H. WADA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Metall. Trans., 2 (1971), p. 219
- 5) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 35
- 6) T. WADA, H. WADA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Metall. Trans., 3 (1972), p. 286
- 7) 盛利貞, 一瀬英爾: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 949
- 8) A. MOROOKA and T. MORI: The reports of the Third Japan-USSR Joint Symposium of Physical Chemistry of Metallurgical Processes (1971), p. 141
- 9) 和田春枝, 斎藤恒三: 日本金属学会誌, 35(1961), p. 159
- 10) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 613
- 11) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 477
- 12) 藤村侯夫, 盛利貞, 東敏宏, 浦川智志: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 222
- 13) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1313
- 14) 盛利貞, 諸岡明: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 947
- 15) J. CHIPMAN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2163
- 16) 鈴木真, 梅田高照, 木村康夫: 学振 19 委-

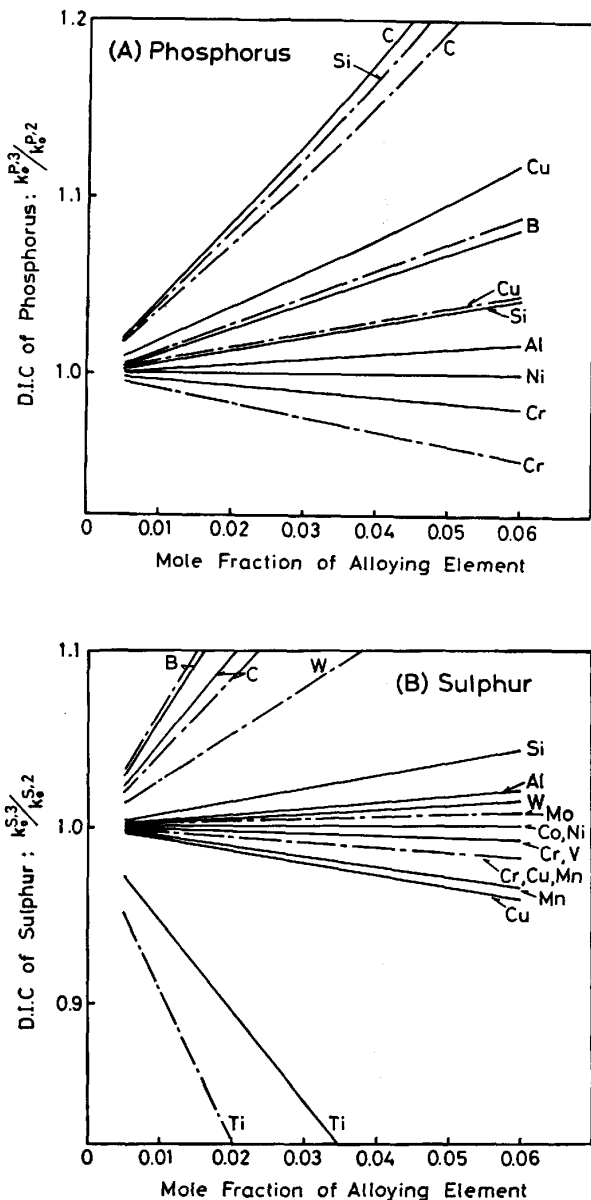


Fig. 7. Change of Distribution Interaction coefficients of phosphorus and sulphur with the concentration of alloying elements. solid line: α phase, chain line: γ phase.

び S の係数 DIC の各種合金元素濃度による変化を Fig. 7 (A), (B) にそれぞれ示す。同図においても、実線および一点鎖線はそれぞれ、 α 相、 γ 相が初晶として晶出する場合の結果を示している。これらの図より、P, S と正の相互作用を示す C, Si などは P, S の DIC を増加させ、また負の相互作用を示す Cr, V などは減少させることが認められる。

以上のように、係数 DIC を用いてマイクロ偏析に密接に関係する N, H, P および S の固液間平衡分配に及ぼす各種合金元素の影響を容易に検討することができると考えられる。

- No. 10254 (昭和 55 年 5 月)
- 17) A. KAGAWA and T. OKAMOTO: *Met. Sci.*, 14 (1980), p. 519
 - 18) A. J. W. OGILUY, A. OSTOWSKII and D. H. KIRKWOOD: *Met. Sci.*, 15 (1981), p. 168
 - 19) K. PARAMESWARAN, K. METZ and A. MORRIS: *Metall. Trans.*, 10A (1979), p. 1929
 - 20) R. A. BUCKLEY and W. HUME-ROTHERY: *JISI*, 197 (1964), p. 895
 - 21) B. A. RICKINSON and D. H. KIRKWOOD: *Me. Sci.*, 12 (1978), p. 138
 - 22) K. P. VUNIN and U. N. TARAN: "On the Structure of Cast Iron", *The new Japan Society for the Casting and Forging* (1979)
 - 23) A. KAGAWA, S. MORIYAMA and T. OKAMOTO: *J. Mat. Sci.*, 17 (1982), p. 135
 - 24) 鈴木是明, 谷口晃造, 広田 謙: *鉄と鋼*, 64 (1978), S 606
 - 25) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洵: *鉄鋼基礎共同研究会凝固部会研究報告集* (1977)
 - 26) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: *鉄と鋼*, 68 (1982), p. 1551
 - 27) 石井不二夫, 不破 祐: *鉄と鋼*, 68 (1982), p. 1560
 - 28) 森田善一郎, 田中敏宏, 矢内俊明: *学振* 19 委-No. 10421 (昭和 57 年 2 月)
 - 29) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: *鉄と鋼*, 69 (1983), p. 921