

## 合金化溶融亜鉛めつき鋼板表面の合金化挙動 論文

徳永良邦\*・山田正人\*

## Alloying Behavior of Galvannealed Steel Sheets

Yoshikuni TOKUNAGA and Masato YAMADA

## Synopsis:

For galvannealed steel sheets, the properties such as adherence of coated layer depend upon the degree of alloying with base steel.

It is necessary to know the moment of alloying of zinc surface in order to control the degree of alloying.

That moment was detected in the laboratory by measuring the irregular reflection intensity and the emittance during galvannealing of the specimen.

The behavior of irregular reflection intensity generally corresponds to the change of the surface roughness ( $R_{max}$ ) during the course of alloying. On the other hand, the emittance increases mainly when the liquid of zinc on the very surface of the coating changes to the crystalline solid such as  $\zeta$  or  $\delta_1$  phase. The change of the former precedes the latter.

## 1. 緒 言

合金化溶融亜鉛めつき鋼板は塗装性、塗装耐食性に優れているため<sup>1)</sup>、近年その使用分野はますます拡大している。特に、自動車の防錆鋼板化によつて、使用量は年々増加しており、こうした用途にはプレス成形によるめつき層の損傷の少ないことおよび点溶接性に優れていることが要求される。

合金化溶融亜鉛めつき鋼板がプレス成形時に受ける損傷は、一般に powdering と言われ、絞り成形部で<sup>2)</sup>めつき層が粉状に脱落する現象である。一般に、めつき層と地鉄の過合金化によつて powdering を発生しやすくなるとされ、めつき層中の鉄濃度が約 10% 程度が密着性のよいめつき層を与える<sup>2)</sup>と言われている。また、もろい  $\Gamma$  相の生成が原因<sup>3)4)</sup>とも推定されている。

厚ゲージの高強度材では、点溶接時に溶融鉄が飛散して、ナゲット内に大きな空洞を形成する爆飛現象<sup>5)</sup>が起りやすく、これも、過合金化によつて  $\Gamma$  相が厚く生成することが主要な原因<sup>6)</sup>とされている。

広瀬ら<sup>7)8)</sup>は合金化程度の測定、制御方法として、X線回折法を応用してめつき層中の  $\zeta$  相と  $\delta_1$  相の X線回折強度比を測定する方法を報告している。

めつき層の加工性は、合金化の過程でめつき層中の亜鉛相 ( $\eta$  相) が消失した時点で最も良好であることが知られており<sup>9)10)</sup>、福塚ら<sup>4)</sup>は Ti 添加極低碳素鋼等を用いて、目視で表面の合金化を捕らえて、それ以後の加熱

時間と powdering の関係を調べている。その結果、合金化直後に比べて合金化時間を長くすると powdering 性は劣化すると述べている。これらの結果に従えば、実際の製造工程の合金化炉の中で、めつき層表面の合金化を非接触的に探知して、それ以後の合金化が過度に進まないように制御してやれば最良の密着性を持つ鋼板が製造可能と考えられる<sup>11)</sup>。

こうした考えから、本研究では表面の合金化を探知する方法として鋼板面からの反射光強度の変化を捕らえたり、放射率 (放射エネルギー) の変化を捕らえたりする方法を検討した。さらに、これらの物理的測定とめつき表面の走査型電子顕微鏡観察、粗度の測定を組み合わせることで表面の合金化挙動のメカニズムを調べ、これらの物理量と合金化挙動の関係を考察した。

## 2. 供試材と実験方法

供試材は Table 1 に示すように、P-Nb 系の 45 kgf/mm<sup>2</sup> 級高強度鋼板である。この試料は、転炉で溶製して、連続製造にてスラブとなし、通常の熱間圧延、冷間

Table 1. Chemical compositions, galvanizing conditions and mechanical properties of the specimen.

Thickness (mm)	Chemical Compositions (wt.%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb
1.56	0.058	0.015	0.29	0.059	0.006	0.049	0.005
Galvanizing Conditions				Mechanical Properties			
Coating weight (g/m <sup>2</sup> )		Al content (%)		Y.P. (kgf/mm <sup>2</sup> )		T.S. (kgf/mm <sup>2</sup> )	
60/60		0.15		33.0		47.0	
				E1 (%)		33.0	

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1984)

\* 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

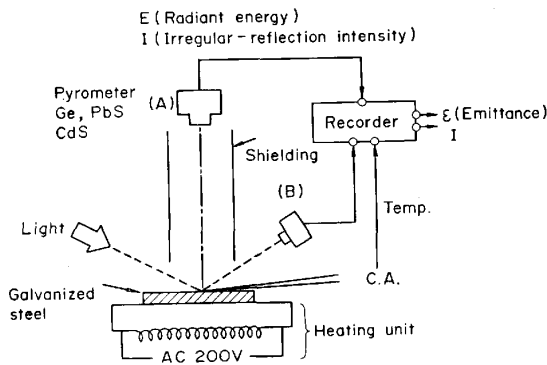


Fig. 1. Schematic diagram of experiments.

圧延を経て 1.56 mm 厚の鋼板にして、箱型炉にて焼鈍した後、NOF タイプの溶融亜鉛めつきラインにて両面に 60 g/m<sup>2</sup> の亜鉛めつきを施したコイルから採取した。

2.1 合金化処理方法

Fig. 1 は上記の試料を加熱して、めつき層と地鉄の間に合金化反応を起こす実験装置の模式図である。

あらかじめ、合金化温度 ( $T_1$ ) に加熱した 20 mm 厚の鋼板上に、亜鉛めつきを施した試料を置いて合金化処理を行った。本実験では 550°C と 450°C の合金化温度の実験を行った。試料の温度  $T(t)$  は、ほぼ、以下の式で表される曲線で昇温した。

$$T(t) = (T_1 - T_0) (1 - e^{-t/\tau}) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $T_0$  は加熱前の試料温度で室温 (約 30°C)、 $t$  は時間である。時定数  $\tau$  の値は  $T_1 = 550^\circ\text{C}$  では 0.14 min、 $T_1 = 450^\circ\text{C}$  では 0.26 min であった。

合金化処理時のめつき表面の変化を有効放射率 (物質と表面状態の 2 つの要因を含んだ形での放射率なので、ここでは有効放射率と呼ぶ) や反射光強度で捕らえて、これらの変化を観察した。

有効放射率 (Emittance)  $\epsilon$  は、Ge 放射温度計を用いて放射エネルギー  $E_1$  を測定し、試料に接合されたクロメル-アルメル熱電対を用いてめつき面温度  $T_s$  を測定することにより、以下の計算から求めた (感応波長域  $\lambda = 0.9 \sim 1.8 \mu\text{m}$ )。

一般に、 $E_1$  は次式で与えられる。

$$E_1 = \epsilon \cdot E(T_s) + (1 - \epsilon) \cdot \sum_1 E(T_1) \dots\dots\dots (2)$$

- $E$  : 放射エネルギー
- $\epsilon$  : めつき面の有効放射率
- $T_s$  : めつき面温度
- $T_1$  : 周囲温度

また、Stefan-Boltzmann の法則より  $E_B = \sigma \cdot T^4$  ( $E_B$ : 黒体の放射エネルギー、 $\sigma$ : Stefan-Boltzmann の定数、

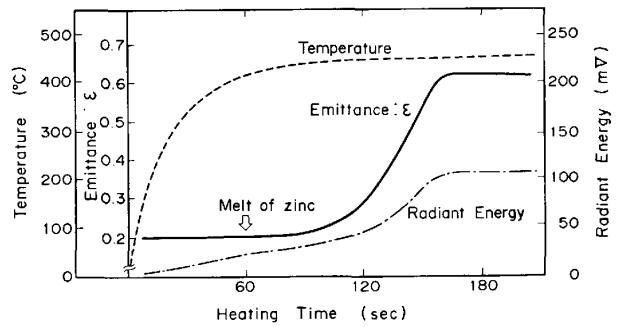


Fig. 2. Behavior of temperature, radiant energy and emittance during galvannealing experiment at 450°C.

$T$ : 黒体の温度) である。この実験条件では、 $T_s \gg T_1$  であり、かつ、外乱が入らないように筒状のおおいを設けているので、 $E(T_s) \gg \sum_1 E(T_1)$  の条件が成立する。したがって、 $E_1 = \epsilon \cdot \sigma \cdot T_s^4$  になり、 $E_1$  と  $T_s$  を測定すれば有効放射率は求められる。

Fig. 2 は、450°C の合金化温度での測定の一例を示したものである。あらかじめ 450°C に加熱された平板に試料をのせてから、約 60 s で試料表面の亜鉛 ( $\eta$  相) は溶けて液相になる。Ge 放射温度計による放射エネルギーは温度の上昇とともに増加するが、合金化の段階で一段と増加する。試料温度の測定値から有効放射率を計算すると、 $\eta$  相が液相になるまで約 0.2 で変わらず、表面の合金化の進行とともに上昇して、表面の合金化を終了したところで約 0.6 になる。このように放射エネルギーそのものを使用するのではなく、有効放射率に変換して試料の温度変化による影響を除いた方が合金化に伴う変化がはっきりと表れる。したがって、本実験では有効放射率を求めて解析を行った。

反射光強度変化の測定は、500 W の白色光源から試料に光をあてて、その鏡面反射の位置 (Fig. 1 の B) および乱反射光強度を捕らえる位置 (Fig. 1 の A) に CdS 素子 (感応波長域  $\lambda = 0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ ) を据えて行った。光の入射角  $\theta$  は 54° であった。

また、所定の合金化状態で止めて、その表面の走査型電子顕微鏡観察や表面粗度の測定に供した試料は、所定の加熱状態から直ちに加熱板から外して水中に水焼入れすることにより冷却したものである。水焼入れした試料の表面状態は、粗度計、走査型電子顕微鏡による観察の結果、室温の鋼板上で強風冷却した場合と差が見られなかった。したがって、水焼入れによつてめつき層表面は特に異常な影響を受けていないものと考えて、上記の方法を採用した。

表面粗度の測定は、市販の万能表面形状測定装置を用

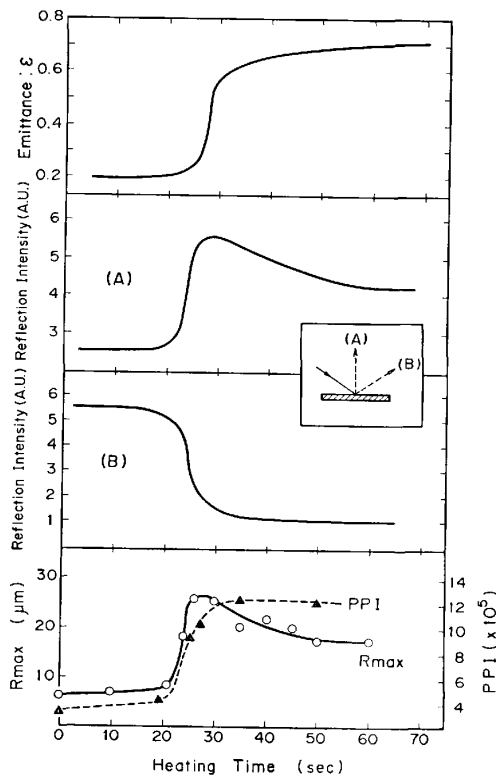


Fig. 3. Behavior of emittance, reflection intensity and surface roughness during galvannealing at 550°C.

いた。触針先端半径は  $2\mu\text{m}$  で、PPI の測定を行う場合の cut off は  $\pm 0.4\mu\text{m}$  とした。

### 3. 実験結果

Fig. 3 は P-Nb 鋼を用い、550°C にて合金化に伴う反射光強度変化および有効放射率の変化を調べたものである。反射光強度変化は正反射位置と乱反射位置で測定した。これらの特性とめつき表面の変化の対応を調べるために、各加熱時間の試料を作成して、その表面粗度を  $R_{\text{max}}$ 、PPI 値について測定した。

まず、反射光強度については、乱反射位置での測定結果は約 24s の加熱時間の付近で急激に増加して、以降、徐々に減少していく。この変化は  $R_{\text{max}}$  の変化とほぼ同様である。正反射位置では、反射光強度は約 24s で急激に減少してから、約 30s を越える加熱時間まで徐々に変化し、それ以後ほぼ一定値を保つ。この減少の終了時間は PPI 値が一定値に飽和する時間とほぼ同一である。

一方、有効放射率は、前述の諸性質と同様に、20s ぐらいからゆっくり上昇を始めるが、乱反射位置での反射光強度が最大になった直後の約 28s ぐらいから急激に増加している。すなわち、反射光強度の変化と有効放射

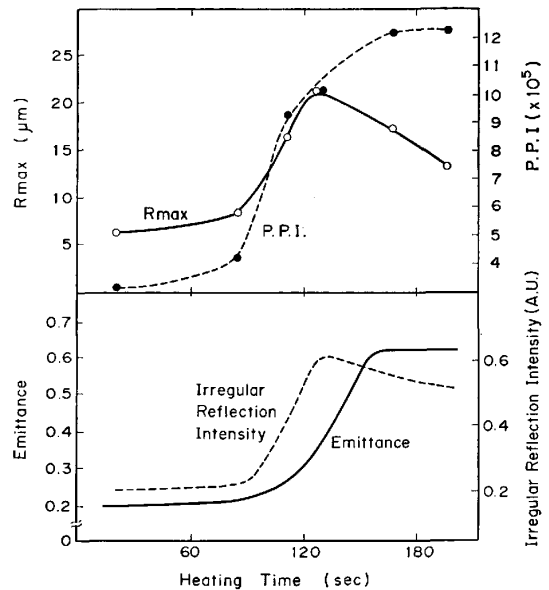


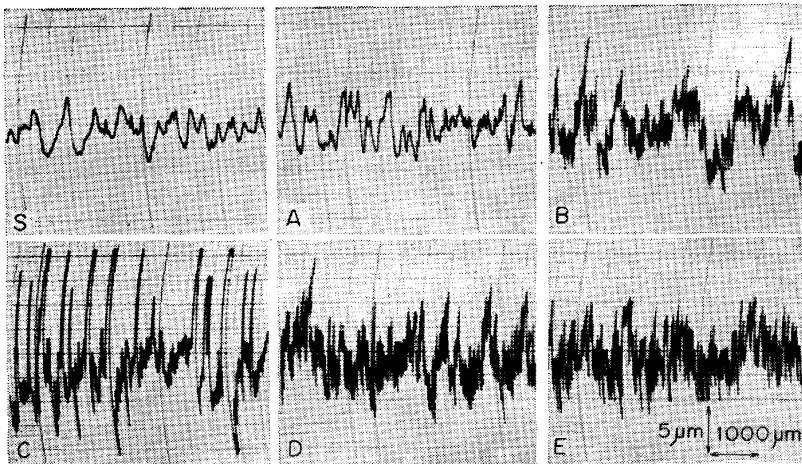
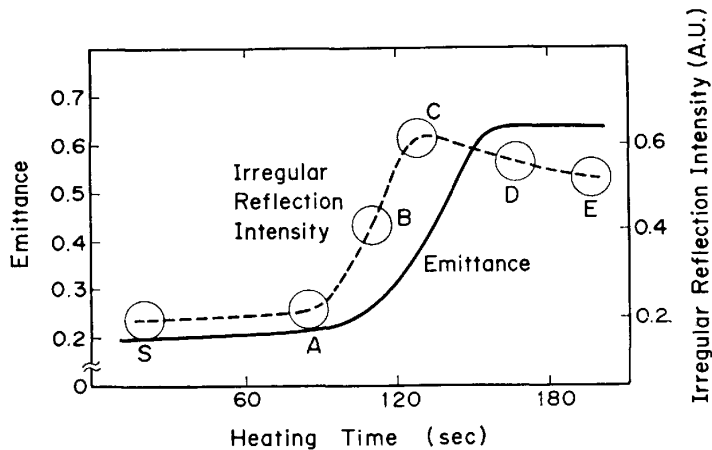
Fig. 4. Behavior of emittance, reflection intensity and surface roughness during galvannealing at 450°C.

率の変化の間には約 4s の差がみられた。

これらふたつの特性値の変化の確認するとともに、めつき層表面の変化との対応をはつきりさせるために、合金化反応の進行がさらに遅い条件での実験を行った。合金化温度が 450°C の実験結果を Fig. 4 に示す。この場合には、乱反射位置だけで反射光強度の変化を求めた。表面の  $\eta$  相が熔融する前の段階 (S 点)、乱反射光強度と有効放射率が増加し始める時点 (A 点)、乱反射光強度が急激に増加する時点 (B 点)、乱反射光強度が最大になる時点 (C 点)、有効放射率の増加が飽和する時点 (D 点)、および更に加熱を続けた場合 (E 点) に注目して、めつき層表面の粗度測定、走査型電子顕微鏡による観察を行った。それらの結果を、それぞれ Photo. 1, Photo. 2 に示す。

乱反射光強度、有効放射率が増加し始める A 点では、合金化温度 (450°C) で液相であった平滑な  $\eta$  相中に平行四辺形をした結晶が出現し始めている。これらの結晶は Photo. 3, Photo. 4 のめつき層の断面写真を見れば明らかなように、地鉄から発達した柱状晶がめつき層の表面に現れたものである。

B 点では、六角形の結晶も現れ始めており、それが液相中にグループを形成して出現するようである。Photo. 4 をみても、地鉄から発達した柱状晶から樹枝状晶が発達しており、こうした一群の結晶がひとつのグループに相当すると考えられる。これらの結晶とその周辺が PPI 値を高くするのに寄与しており、PPI 値は A 点に比べて



(S)  $R_{\max}=6.5\mu\text{m}$  (A)  $R_{\max}=8.0\mu\text{m}$  (B)  $R_{\max}=16\mu\text{m}$   
 $\text{PPI}=3.0\times 10^5$   $\text{PPI}=4.1\times 10^5$   $\text{PPI}=9.1\times 10^5$   
 (C)  $R_{\max}=21\mu\text{m}$  (D)  $R_{\max}=17\mu\text{m}$  (E)  $R_{\max}=13\mu\text{m}$   
 $\text{PPI}=1.0\times 10^6$   $\text{PPI}=1.2\times 10^6$   $\text{PPI}=1.2\times 10^6$

Photo. 1. Charts of surface roughness during galvannealing at 450°C. (Each specimen was cooled after heating for a specified time in the upper figure.)

急激に増加する。また、Photo. 2 B の写真の矢印部分のように、液相であつてもその表面に凹凸ができる場所も現れて、PPI 値を高めている。

乱反射光強度が最大になる C 点では  $R_{\max}$  値も最大になる。C 点では、Photo. 2 の写真に見るように、表面のかなりの部分は晶出結晶の集合体が成長してそれらにおおわれるようになるが、一部液相が残っている。しかし、これら晶出結晶の境界には、走査型電子顕微鏡写真にみるように溝ができていて、これが粗度チャートの細かな粗度ピークに対応しているものと考えられる。溝の周辺では、明確な形状をした晶出結晶はできていない。したがって、実際には最表面の大部分は Fe-Zn 合金固相ではなく、液相の亜鉛であると考えられる。また、平均 0.25 mm の間隔でめつき層表面上に約 10  $\mu\text{m}$  の凸部ができてることが表面粗度のチャートからわかる。Photo. 3 と Photo. 4 は C 点直前の試料を室温に急冷後、試料を樹脂に埋め込み、めつき層の断面を調べたものである。地鉄からめつき層の表面に向かって伸びている白色の部分は Fe-Zn 合金固相であり、柱状に発達しているものが多い。黒色部は液相が急冷されてできた  $\eta$  相である。Photo. 3 の 2 つの○印の場所では、特に、局

部的に合金相の発達が著しい。写真から判断すると、めつき層表面が約 10  $\mu\text{m}$  高くなつており、これらの間隔も約 0.25 mm であることから、これら○印の場所が粗度チャートの C 点での大きなピークに相当するものと考えられる。一方、粗度チャートの大きな溝に当たる部分は Photo. 3 の矢印で示したように表面が凹んでいる場所に相当すると思われる。これらの場所は概して合金相の晶出が遅れている場所に相当して、残留液相が多い傾向にある。

C 点以後に有効放射率はかなり増加する。その増加が飽和した D 点では、写真にみるように、めつき層の表面は明確な形状をした晶出結晶に全面がおおわれるようになる。それとともに、粗度チャートに示すように、大きな凹凸部は小さくなつて、 $R_{\max}$  は減少する。しかし、PPI 値は C 点以後 D 点までにくらか増加する。有効放射率と PPI 値の飽和はほぼ D 点近くで起こっているようである。

さらに加熱を続けると E 点の写真にみるように、それぞれの晶出結晶がしだいに連結し合つていく。それに伴つて、PPI 値は D 点以後変化しないが、 $R_{\max}$  は減少していく。

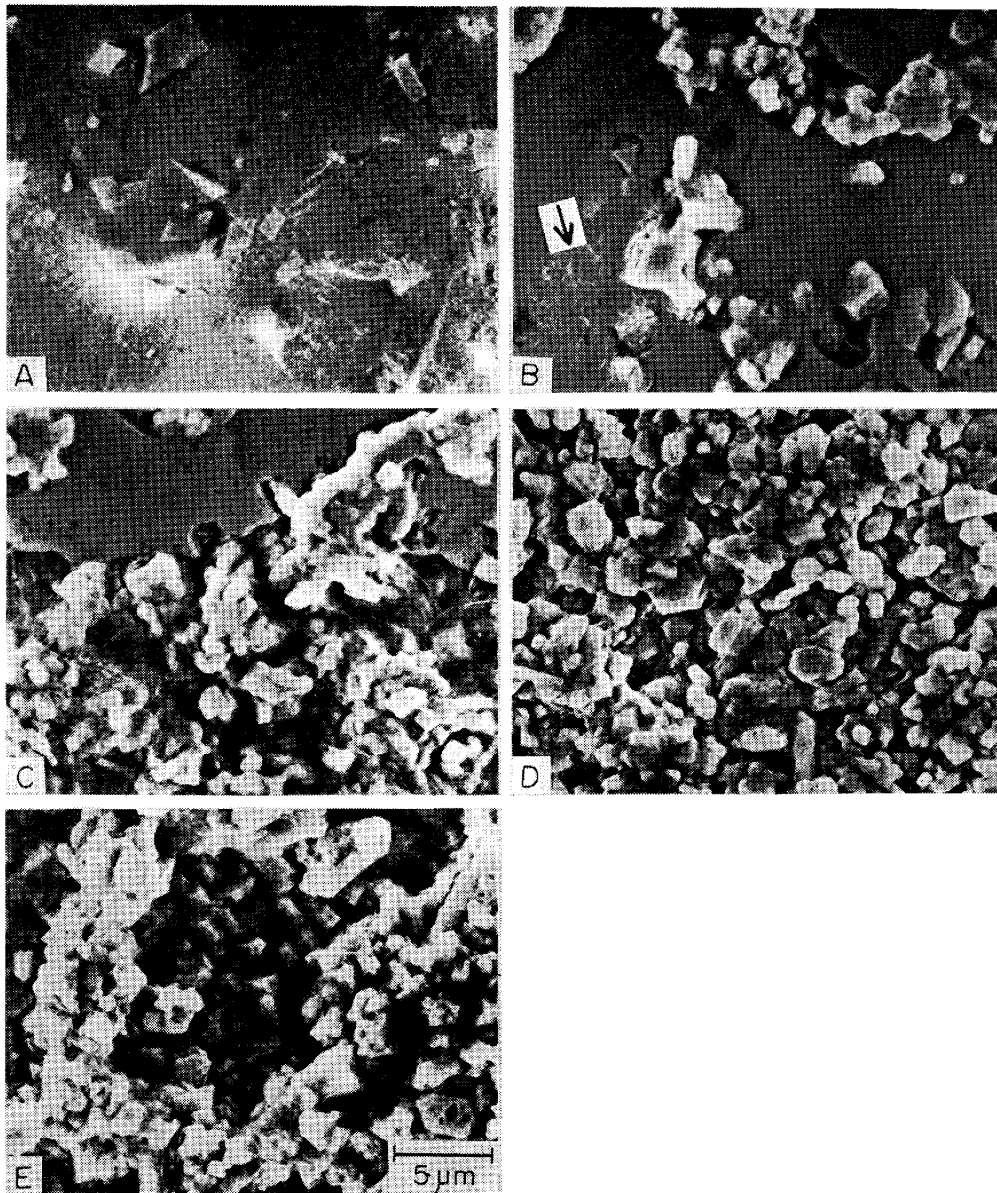


Photo. 2. Scanning electron micrographs showing a surface of the specimens cooled after heating for a specified time in the figure in Photo. 1. (Arrow in the "B" micrograph indicates the waving surface of liquid zinc.)

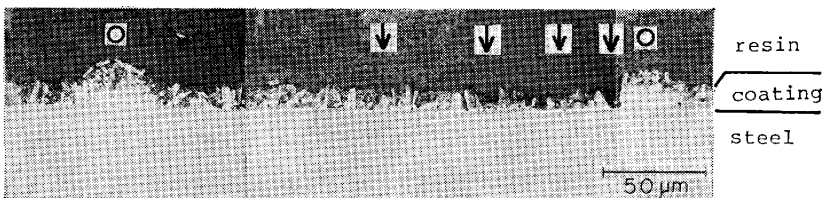


Photo. 3. Photomicrograph showing a crosssection of a coated layer of the specimen galvanized nearly for the same time as "C" in the figure in Photo. 1.

("○": The protuberance of a coated layer.) ("↓": The hollow of coated layer.)

一般に、Fig. 3, Fig. 4 に示すように、乱反射光強度の変化は  $R_{max}$  の変化とほぼ同じ傾向を示す。これらが最大になる時点Cでは、写真にみるようにまだ表面の合金化は終了していない。これらの特性値の変化の大部分は表面の合金化の前段階ですでに終了している。それに対して、有効放射率の変化は、乱反射光強度の変化より

も遅れて起こり、 $R_{max}$  や PPI 値の変化とも対応していない。しかし、有効放射率の変化が始まる点はA点、すなわち、合金結晶が液相中に出現する時点であり、その変化が終了する点は表面が完全に晶出結晶におおわれるD点とほぼ一致している。

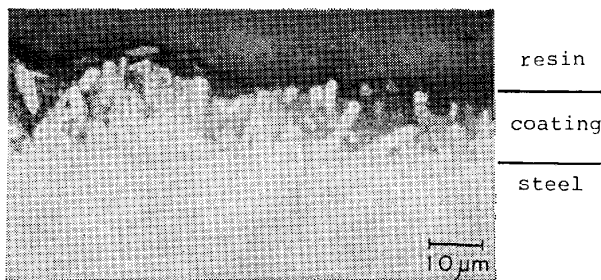


Photo. 4. Another photomicrograph showing a crosssection of a coated layer of the same specimen as in Photo. 3.

#### 4. 考 察

Fig. 3 と Fig. 4 に示した 550°C と 450°C のめつき層表面の合金化過程と、その際に観察される反射光強度変化および有効放射率変化との関係は、以下述べるように説明できると考えられる。

まず、450°C の合金化の場合について、Photo. 2 の写真で合金化過程に起こるめつき層表面の変化を考察する。530°C 以下では、平衡状態図から考えると  $\zeta$  相が晶出する可能性がある。 $\zeta$  相は単斜晶系の構造<sup>12)</sup>なので、例えばAの写真に見られるような平行四辺形に近い形状の結晶は  $\zeta$  相であろうと考えられる。また、 $\delta_1$  相は六方晶<sup>13)</sup>といわれており、六角形の結晶は  $\delta_1$  相が晶出したものと考えられる。合金化が進んでくると、柱状の晶出結晶の間に残っている液相は晶出による体積収縮によりCの写真のような凹部を形成し、晶出結晶は凸部を形成する。Photo. 3 に示すような高さ 10  $\mu\text{m}$  にもなる凸部、すなわち、晶出結晶の異常に発達した場所がなぜできるのかはよくわからない。例えば、ロールとの接触等により鋼板表面にできた活性な新生面では合金結晶が発達しやすいということも考えられる。一方、Photo. 3 の矢印で示す凹部は、周囲の柱状晶の発達する方向によってある確率で発生することが考えられる。

C点では、表面近くまで発達してきた晶出結晶によってめつき層表面には凹凸が多くできるにも関わらず、かなりの部分では表面には液相が残留している。したがって、かなりのめつき層表面では、Fe-Zn 合金固相に変化するのはC点からD点の間で起こる。それによって  $R_{\text{max}}$  の減少、有効放射率の大きな増加が起こるものと考えられる。Photo. 1 の粗度チャートからC点からE点への変化をみると、大きな凹部や凸部は小さくなっているように見える。凹部が浅くなるのは、残留液相が Fe-Zn 合金固相になることによつて凹部を埋めるように発達したためと考えられる。C点からE点で起こっているような凸部の高さが減少するのは表面拡散により表

面の平滑化が起こっていることが考えられる。また、凸部のまわりの表面に残留している液相が晶出することによつて、平均的な表面高さが高くなつたために凸部のピークが目立たなくなつたものとも考えられる。

乱反射光強度の変化は、表面の凹凸の変化に依存するはずであり、実際、大略  $R_{\text{max}}$  の変化と対応している。しかし、それだけでは説明できないいくつかの点もある。Fig. 3 に示すように、乱反射光強度、正反射光強度が急激に変化した後、PPI 値が飽和する 30s すぎまでどちらも減少する段階があり、その後、乱反射光強度が減少するのに対して、正反射光強度は一定値を保つ段階になる。表面粗度だけで反射光強度の変化を説明するとすれば、乱反射光強度と正反射光強度とは常に反対の動きをするはずであるので、これらの挙動は説明できない。したがって、放射率の変化を考えに入れる必要がある。 $R_{\text{max}}$  が最大値をとつた直後に、有効放射率は急激に増加している。有効放射率は吸収率に等しいから、めつき層の表面で入射光の吸収が急激に増加したことを意味している。その結果として、この段階では、乱反射光強度と正反射光強度とは共に減少したものと考えられる。その後、PPI 値が飽和してから有効放射率は徐々に増加しているので、めつき層表面での入射光の吸収は増加する。一方、 $R_{\text{max}}$  は漸減しているので、めつき層表面での乱反射は起きにくい方向に行く。これらの要因が重なつて、乱反射光強度は減少する一方、正反射光強度はあまり変わらないという挙動になるものと考えられる。

一方、有効放射率の変化には、相が変わることによる物質そのものの放射率 (Emissivity) の変化と表面積が増加することによる変化の2つの要素がある。表面積の増加は、PPI 値がそのひとつの指標になると考えられる。PPI 値の変化曲線と有効放射率 (Emittance: 上記の2つの要素を含んだ意味での放射率) の変化曲線を比べてみると、前者は合金化過程の前半、すなわち、A~C 点までの上昇が大きく、後者は合金化過程の後半、すなわち、C~D 点までの変化が大きいという違いがある。特に、Fig. 3 の 550°C での合金化の場合には、有効放射率の増加は大部分が合金化の後半で起こっている。すでに述べたように、合金化の後半では表層の液相が Fe-Zn 合金固相 ( $\delta_1$  相または 530°C 以下の温度では  $\zeta$  相) として晶出する過程である。したがって、有効放射率の変化は、放射率の低い液相から、放射率の高い Fe-Zn 合金固相に表面が変化することが主要な要因になつていると考えられる。

以上、めつき層表面の合金化時の挙動を表面形状測定

装置、走査型電子顕微鏡により調べて、反射光強度、有効放射率の変化と比較して述べた。めつき層表面の合金化を、めつき層表面が液相から Fe-Zn 合金相に変化する挙動と定義するならば、それを最も正しく示すのは有効放射率の変化であると言える。しかし、反射光強度の変化および有効放射率の変化（実際のプロセスでは合金化炉内の板温はほぼ一定なので、放射エネルギーの変化に比例）は、わずかに数秒の差で起こることから、どちらも溶融亜鉛めつき鋼板製造工程での合金化制御法として利用できるだろう。

実際の製造工程では、合金化のための加熱方法としては、燃焼による直火方式と高周波による電磁誘導方式の二つの加熱方式が採られている。

めつき層での温度分布としては、燃焼ガスを吹きつける場合には外表面の方が地鉄より高くなつていられる。しかし、本研究の実験では、地鉄の側から加熱しているので、その逆になつている。この違いが表面の合金化挙動にどのような影響をおよぼすか定かではない。しかし、めつき層は Photo. 3 にみるように 10  $\mu\text{m}$  ほどのもので大きな温度差が生ずるとは考えられず、また、温度差があつたからといって合金化挙動が大きく変わる必然性はないので、原則的には本研究の結果から実ラインでの合金化挙動が理解できるものと考えられる。

## 5. 結 論

亜鉛めつき鋼板を加熱して合金化させる実験によつて以下の結論を得た。

1) 合金化に伴う亜鉛めつき層表面の変化は以下のステージに分けて考えられる。

A. 液相中に Fe-Zn 合金の固相が出現する。これは地鉄との界面から表面に向かつて発達する柱状晶で、その幹の周りに小さな晶出結晶ができて集合体を形成する。

B. 初期の段階で合金結晶が晶出した場所は凸部を形成し、残留液相部は凹部になつて、PPI 値は増加する。ある確率でめつき層には大きな凸部と凹部ができるが、凸部は局部的に合金結晶が晶出したところにあたる。局部的に合金結晶の晶出が遅れた場所では、周囲に Fe-Zn 合金固相が晶出することによる体積の収縮が起こり、凹

部になる。したがつて  $R_{\text{max}}$  は急激に増加する。

C. 凹部の周辺を中心に表面に残っている液相が晶出して表面全体が六角形または平行四辺形等の形の Fe-Zn 合金相の結晶に変態する。それによつて  $R_{\text{max}}$  は減少するようになる。

D. 表面の合金化完了後も、更に加熱を続けると、表面の凹凸はしだいに減少していく。

2) めつき層表面の合金化過程を非破壊的に捕らえるには、反射光強度の変化を測定するか、または、有効放射率（放射エネルギー）の変化を測定すればよい。

3) 反射光強度の変化は表面の凹凸の変化と略々対応する。したがつて、その急激な変化は合金化挙動の A~B の段階で起こる。

4) 有効放射率は、主として、表面が放射率の小さい液相から放射率の大きな Fe-Zn 合金固相に変態することによつて変化する。したがつて、上記 C の段階での変化が大きい。

## 文 献

- 1) 門 智, 三吉康彦, 生明忠雄: 鉄と鋼, 64 (1978), A135
- 2) 須藤忠三, 中森俊夫, 西原 実: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 73
- 3) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 公文史城, 長谷川雅司: 日新製鋼技報, 37 (1977), p. 13
- 4) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 神戸製鋼技報, 30 (1980), p. 77
- 5) 田村幸雄: 第 65-66 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編)
- 6) 日戸 元, 山崎桓友, 齊藤 亨, 矢部克彦, 山田有信, 徳永良邦, 田中徳雄, 栗山幸久: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1452
- 7) 広瀬祐輔, 井田文博, 伊藤武彦: 鉄と鋼, 62 (1976), S 587
- 8) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 井田文博: 鉄と鋼, 63 (1977), S 826
- 9) L. M. BERNICK and W. C. SIEVERT: Mechanical Working and Steel Processing IV (1965), p. 123 [AIME]
- 10) P. E. SCHNEIDER: Met. Prog., 99 (1971), p. 80
- 11) 徳永良邦, 山田正人, 関屋武之, 辺見直樹: 鉄と鋼, 69 (1983), S 342
- 12) F. HALLA, R. WEIL and F. GÖTZL: Z. Metallkund., 31 (1939), p. 112
- 13) A. OSAWA and Y. OGAWA: Z. Krist., 68 (1928), p. 177