

低炭素鋼中の MnS の析出におよぼす 酸化物の影響

上島良之*・湯山英俊*²・溝口庄三*³・梶岡博幸*

Effect of Oxide Inclusions on MnS Precipitation in Low Carbon Steel

Yoshiyuki UESHIMA, Hidetoshi YUYAMA, Shozo MIZOGUCHI and Hiroyuki KAJIOKA

Synopsis :

It has been known that precipitates of MnS become effective nuclei of intragranular ferrite during A_3 transformation and improve the ductility of steels. The objective of this work is to investigate the effect of oxide inclusions on MnS precipitation after solidification in order to obtain uniform distribution of precipitates. Various deoxidizing elements were added to low carbon steel melt of 1 kg. This steel melt was solidified in an alumina crucible after some killing time. The nonmetallic inclusions were analysed by two-dimensional X-ray microanalyser on a cross-section of the ingot specimen. Among deoxidizing elements, the number of oxide inclusions of Hf, Ce, Y or Zr was greater and the distribution was more uniform than that of Al or Ti. The precipitation of MnS was followed effectively on those oxide inclusions between 1 100 and 1 400°C. The kinetics of precipitation was analysed by a precipitation model taking into account solidification and δ/γ transformation. The low diffusivity of Mn causes the depletion of Mn around MnS precipitates. It was considered that this Mn depletion promoted ferrite nucleation.

Key words : diffusion ; inclusion ; interface ; microscopy ; phase transformation ; precipitation ; segregation ; solidification.

1. 緒 言

低炭素鋼の γ/α 変態において、通常は γ 粒界から粗大なフェライトが生成する。この時、適当な析出物が鋼中に存在すると、これを核として微細な粒内フェライト (Intragranular Ferrite Plate, 以下 IFP と呼ぶ) が生成し、鋼の靱性が向上する¹⁾。

その IFP の生成核としては、現在まで、REM-oxysulphide-BN¹⁾、Ca-oxysulphide²⁾、TiN³⁾、TiO⁴⁾、Ti₂O₃⁵⁾、TiN-MnS-Fe₂₃(CB)₆⁶⁾、Al-Mn-silicate/Al-Ti-Oxide/MnS⁷⁾ 等、多くの析出物が知られている。

これらの中で、MnS はその析出温度から適用範囲が広いと期待されるが、通常は凝固時に生じるマイクロ偏析部に晶出、あるいは、析出する。しかし、マイクロ偏析部は固溶元素の濃縮により一般的に焼入性が高くなっており、ここに MnS が存在しても IFP の核として有効に

作用しない。一方、TiN はマイクロ偏析部に限らず固相中に均一に析出するため、TiN を核として析出した MnS は IFP の核として十分に効果を発揮していると考えられる⁶⁾。しかし、TiN も 1 350°C と比較的低温で溶解するため、大入熱溶接を行う場合は難点がある。

そこで本研究では、より高温で安定な酸化物に MnS を析出させることを考え、まず、溶鋼の脱酸過程から MnS の析出過程に至るまでの、酸化物と MnS の晶出、析出挙動を調べることにした。

2. 実 験 方 法

2.1 1 kg インゴット凝固実験

電解鉄 1 kg を内径 20 mm、深さ 70 mm のアルミナるつばに入れ、Ar 雰囲気下で高周波溶解した。1 570°C で主成分の調整を行った後、Fe₂O₃ 1 g を添加した。その後 Al, Ti, Zr, La, Ce, Hf, および Y の各種純金

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 2 月 17 日受付 (Received Feb. 17, 1988)

* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (現:新日本製鉄(株)大分製鉄所) (Steelmaking Technology Lab., Now Oita Works, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター Ph. D. (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Table 1. Chemical composition of specimens for various deoxidation experiments (wt%).

No.	Killing time (sec)	C	Si	Mn	P	S	X	Total O
Al-1	30	0.096	0.19	0.93	0.014	0.004	Al <0.003	0.0071
Al-2	600	0.087	0.19	0.95	0.013	0.004	Al <0.003	<0.0010
Ti-1	30	0.091	0.21	0.99	0.014	0.004	Ti 0.024	0.020
Ti-2	600	0.081	0.20	0.91	0.013	0.004	Ti 0.010	0.0026
Zr-1	30	0.100	0.20	0.98	0.014	0.004	Zr 0.010	0.0057
Zr-2	600	0.090	0.22	0.96	0.015	0.004	Zr 0.002	0.0045
La-1	30	0.066	0.20	0.97	0.014	0.004	La 0.04	0.0081
La-2	600	0.068	0.22	0.94	0.015	0.004	La <0.02	0.0024
Ce-1	30	0.075	0.20	0.98	0.015	0.004	Ce 0.02	0.0082
Ce-2	600	0.067	0.21	0.95	0.015	0.004	Ce <0.02	0.0029
Hf-1	30	0.088	0.19	0.97	0.014	0.004	Hf <0.001	0.012
Hf-2	600	0.085	0.21	0.93	0.002	0.004	Hf <0.001	0.0061
Y-1	30	0.081	0.20	0.94	0.015	0.004	Y 0.03	0.012
Y-2	600	0.070	0.22	0.95	0.014	0.004	Y <0.02	0.0020

Table 2. Condition of the measurement of precipitates by two-dimensional X-ray microanalyser.

	Identification		Distribution
	Ti added	Zr added	
Beam size (μm^f)	0.013	0.040	3
Area (μm^2)	12.8×9.216	40.0×28.8	1500×1500
Integration time (ms)	200	200	30
Elements	Ti, Mn, S	Zr, Mn, S, Si	Mn, S, Al, Ti, Zr, La, Ce, Hf, Y

属をそれぞれ単独で 0.02% を目標に添加して脱酸し、一定時間保定した後電流を切つてるつぼ中で冷却した。酸化物量の影響を調べるため、脱酸後の保定時間は 30 s と 10 min の二水準とした。るつぼ中で冷却したインゴットの冷却曲線は、熱電対測定により 1500°C 以上では 8°C/min, 1500~1000°C では平均 35°C/min であった。

実験試料の化学成分を Table 1 に示す。次にこのインゴットを縦方向に切断し、底部から 15 mm の位置の中央部から、約 10 mm 角の分析試料を採取した。この試料は、新二次元 X 線マイクサアナライザー⁸⁾ (以下 CMA) に供し、特性 X 線像と反射電子線像により析出物の同定、粒径分布の測定、併せて、マイクロ偏析を行った。測定条件を Table 2 に示す。

なお、特性 X 線像による析出物の認定は次のように行った。MnS については、測定した部分の Mn 濃度が母材 Mn 濃度の 1.32 倍以上で、かつ、S の X 線強度が平均値の 5 σ 以上の部分とした (σ は X 線強度の標準偏差)。Mn のしきい値 1.32 は、連铸鑄片の偏析部の酸腐食像に対応した値であり、MnS は通常この偏析部に存

Table 3. Chemical composition of specimen for unidirectional solidification experiment.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Al
wt%	0.077	0.20	1.01	0.016	0.0043	0.01	0.01	0.022

在する。酸化物についても同様に、脱酸元素の平均 X 線強度の 5 σ 以上の部分とした。ただし、3 μm のビーム径の測定でもあり、この認定方法では実際の粒子径より大きく見積もる可能性があるため、粒径、個数、生成量の絶対値の信頼性は低い。しかし、同一条件の測定値間での相対的比較は十分可能である。

一方、析出物の反射電子像では、原子番号の大きい元素ほど明るく見える。その明るさ(電子線の反射率)と原子番号の間には一定の関係があり、その明るさに応じて析出物中の相を識別した。特性 X 線像と反射電子線像の結果を組み合わせると、本実験で同時に存在する可能性のある、酸化物と硫化物すべての識別が可能である。

2.2 一方向凝固実験

電解鉄と必要な合金元素を真空溶解して鑄造した鋼塊を、熱間鍛造後切削加工して作成した、直径 15 mm、長さ 250 mm の丸棒試料を実験に用いた。この実験では、主に、MnS の析出挙動を明らかにすることを目的とし、脱酸元素は標準的な Al を用いた。試料の化学成分を Table 3 に示す。一方向凝固実験の装置と方法は既報⁹⁾ のとおりであり、本実験での冷却速度は 27, 54°C/min とした。

一定時間引き抜いて水冷した後、得られた試料の切断面を CMA で分析した。測定条件は Table 2 の右端に示した。析出物の認定は前述と同一条件である。

3. 実験結果

3.1 1 kg インゴット凝固実験

まず、Photo. 1 に析出物の分布におよぼす、保定時間の影響の一例を示す。雲のように見える部分が Mn のマイクロ偏析部で、白い点状の粒子が析出物である。Mn は凝固後の固相拡散速度が小さいこと、 δ/γ 変態による再分配がわずかであることから、Mn の等濃度線は凝固中の固液界面の形状を最も良く現している⁹⁾。

この観察と析出物の識別結果により、以下のことがわかった。

(1) Al, Ti より強脱酸元素の酸化物はマイクロ偏析に無関係に均一に分散している。

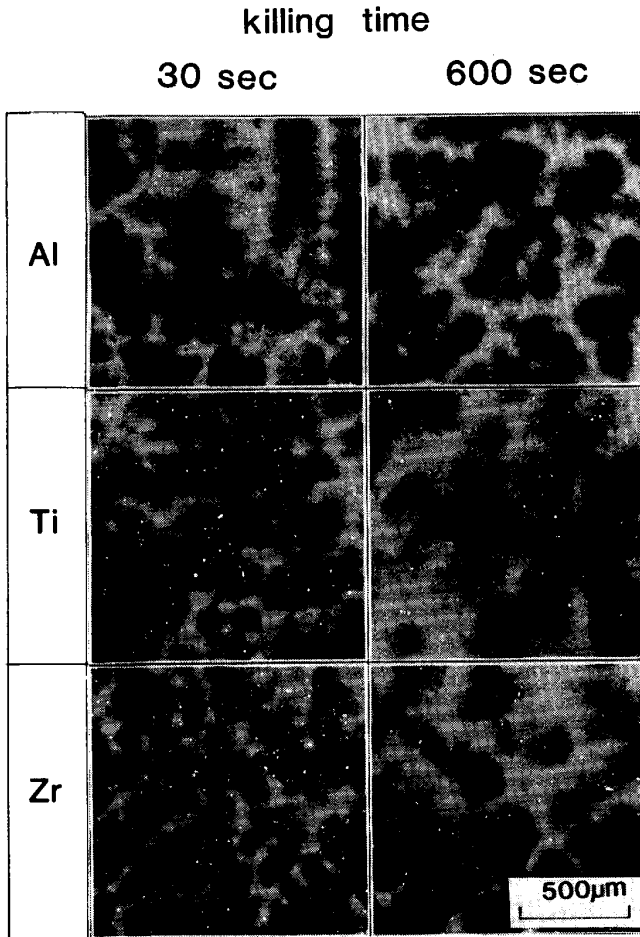
(2) Al, La 以外では MnS は酸化物と複合しているのが圧倒的に多い。

(3) 複合析出物の個数は、保定時間 30 s の方が多い。なお、La は硫化物として単独の LaS を多数形成しており、他の脱酸元素と挙動が異なる。本研究では MnS

の析出挙動に限定し、以後の解析では参考にとどめる。

Fig. 1(a), (b) に酸化物の個数と粒径を示す。脱酸元素は脱酸力の順序¹⁰⁾ に並べてある (Y と Hf は周期率表から推定)。30 s 保定後の酸化物の個数は Ti や Al 脱酸では約 130 (個/ $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$) であるのに対して、その他の強脱酸元素では約 350 (個/ $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$) と多かつた。また、粒径は前者が約 $11 \mu\text{m}$ で、後者で約 $9 \mu\text{m}$ であつた。しかし、10 min 保定後の酸化物個数は脱酸力にあまりよらず、約 80 (個/ $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$) と大幅に減少した。

次に、酸化物の個数と複合した MnS の個数の関係を Fig. 2 に示す。強脱酸元素を添加した場合酸化物個数も多く、複合した MnS も多いことは先の観察結果を裏付けている。酸化物個数と複合 MnS の粒径の関係は Fig. 3 に示す。Ti の挙動は不明であるが、その他は酸



The white network structure corresponds to microsegregation of Mn and the white spots are precipitates. The precipitates for Zr deoxidation are more numerous and uniformly dispersed

Photo. 1. Distribution of the precipitates.

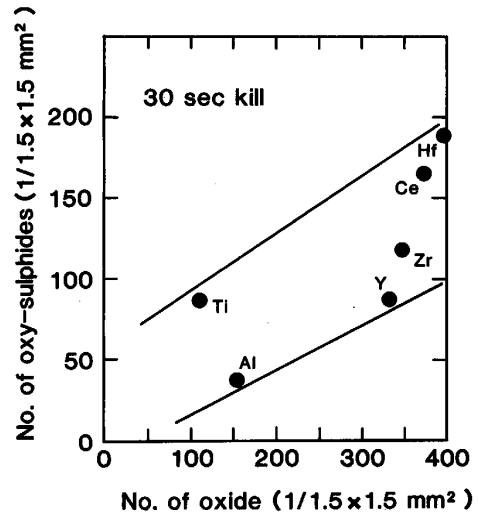


Fig. 2. Relation of the numbers of oxysulphide and oxide inclusions.

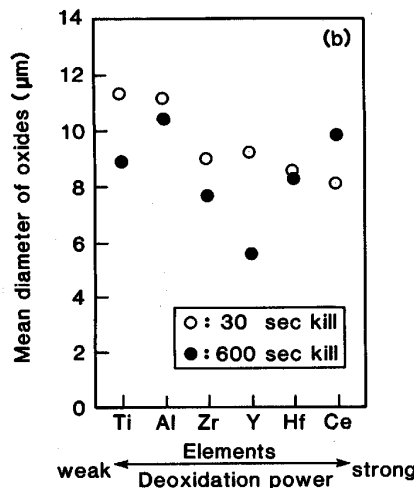
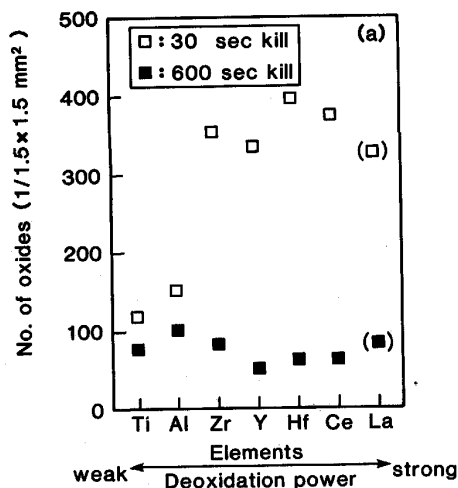


Fig. 1. Number (a) and mean diameter (b) of oxide inclusions.

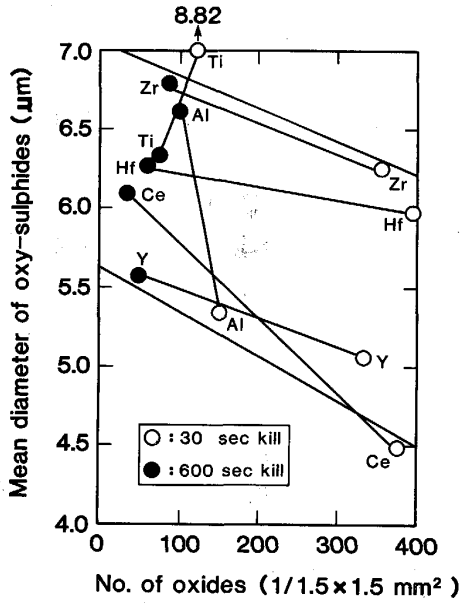
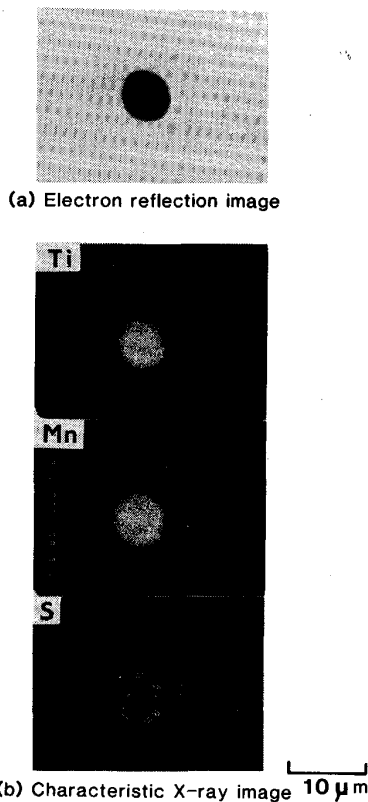


Fig. 3. Relation of the mean diameter of oxy-sulphide inclusions and the number of oxide inclusions.



MnS precipitates forms partly on Ti-Mn complex oxide inclusion
Photo. 2. Compound precipitate in the case of Ti deoxidation.

化物個数が多いほど、複合 MnS の粒径は小さくなるようである。酸化物と複合 MnS の粒径の関係には、際だつた相関は認められなかつた。

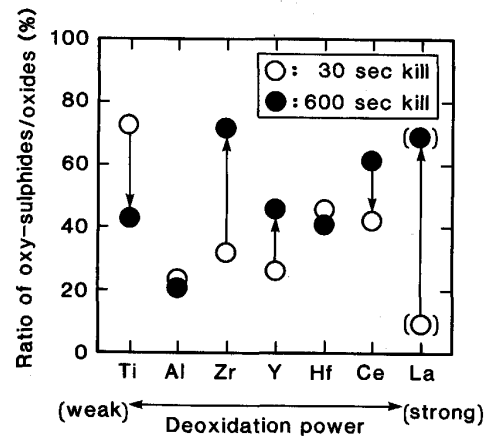
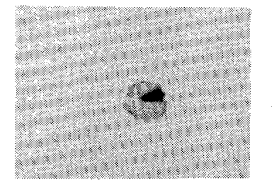
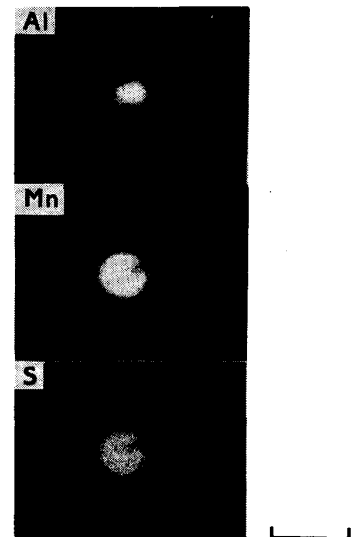


Fig. 4. Ratio of the numbers of oxysulphide and oxide inclusions for various deoxidation elements.



(a) Electron reflection image



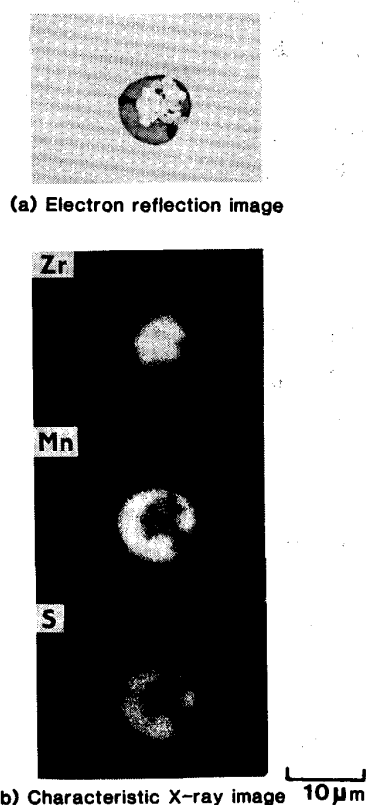
(b) Characteristic X-ray image 10 μm

MnS precipitate covers partly Al oxide inclusion

Photo. 3. Compound precipitate in the case of Al deoxidation.

また、総酸化物個数のうち、MnS の複合した個数の割合を Fig. 4 に示す。脱酸力にはあまり依存しないが Al の場合が特に低い。保定時間の影響は明確ではないが、Zr や Y では MnS の複合化がしやすいようである。

Photo. 2~4 に析出物の形態を示す。今回の 1 kg の凝固実験では、析出形態は 2 種類に分類できる。まず Ti 脱酸の場合は Ti 酸化物と MnO が混在した上に、



MnS precipitate covers Zr oxide inclusion

Photo. 4. Compound precipitate in the case of Zr deoxidation.

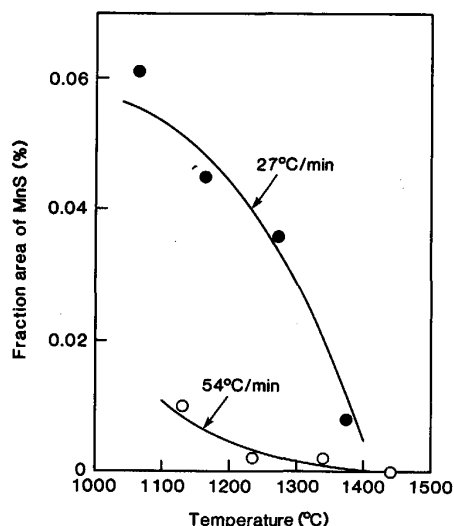


Fig. 5. Fraction area of MnS precipitates at various temperatures obtained in a unidirectional solidification experiment.

MnS が部分的に析出している (Photo. 2). その他の脱酸元素の場合は、角状の酸化物のクラスターを核にして、その周囲を MnS が皮のように包んでいる (Photo. 3, 4).

いずれの場合も、酸化物と硫化物の結晶構造の関係や、相互の固溶状態は明らかでない。

3.2 一方向凝固実験

この実験では、凝固温度から MnS の析出温度まで、連続的な変化を調べることができる。解析の方法はインゴット試験と全く同様である。

Fig. 5 は各温度での MnS の面積率 (測定視野に占める面積割合) を示したものである。1400°C 付近の温度で MnS の析出が開始し、27°C/min の冷却速度では 1050°C 付近まで増加する。一方、54°C/min では MnS の析出が極端に抑制されており、27°C/min の場合に比べ、1100°C でただだか 20% の量であった。

4. 考 察

各脱酸元素によって酸化物の分布、個数、および、その後引続く MnS の生成挙動に違いが見られる。すなわち、通常の脱酸元素である Al に比べて Ti の方が、さらには、Zr の方が MnS の核生成に適している。この理由としては、一般的には酸化物と硫化物の界面エネルギーや、結晶格子間の整合性の影響が考えられるが明らかではない。本実験結果からだけでは、MnS の付着程度の差の原因は議論できないので、工業的見地から重要と思われる Ti と Zr をとりあげて凝固、析出過程における酸化物と硫化物の晶出、析出挙動を解析する。

4.1 酸化物の晶出モデル

凝固時の溶質元素の固液分配、 δ/γ 変態、固相内拡散を考慮した数学モデル⁹⁾¹¹⁾に、今回さらに、酸化物の晶出モデルを加え差分法によって逐次計算する。解析した元素は、C, Si, Mn, P, O と脱酸元素 (Ti, Zr) である。この計算方法は既報¹²⁾で述べた MnS 晶出モデルと基本的には同一である。そこで、ここでは詳しい計算手法は省略し、設けた仮定と変更点のみ述べる。

- (1)六角形 dendrite 凝固とし、一次枝のみ考慮する。
- (2)固液界面、 δ/γ 界面で、溶質元素は平衡分配する。
- (3)溶質元素は液相内では均一濃度で、固相内で dendrite の半径方向に拡散する。
- (4)逐次計算して得られた溶質濃度を式(1)-(2)に代入して求めた液相線温度、および、 A_4 変態温度が実験装置で与えられた温度と一致するように、固液界面と δ/γ 界面を移動させる。

$$T_L = 1536 - 78[\%C] - 7.6[\%Si] - 4.9[\%Mn] - 34.4[\%P] - 17.6[\%Ti] - 9.1[\%Zr] \quad (^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

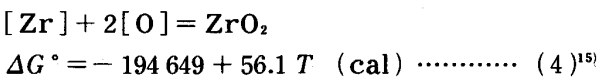
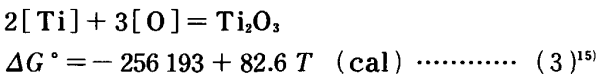
T_L は川和の式¹³⁾に、Fe-Ti, Fe-Zr 二元系平衡状態

図¹⁴⁾ から見積もつた液相線温度降下係数を追加したものである。

$$T_{A_4} = 1392 + 1120[\%C] - 60[\%Si] + 12[\%Mn] - 140[\%P] - 167[\%Ti] - 58[\%Zr] \text{ (}^\circ\text{C)} \dots\dots\dots (2)$$

T_{A_4} の係数はすべて Fe-X 二元系平衡状態¹⁴⁾ から決定した。

(5) 酸化物は液相中の溶存酸素と脱酸元素の濃度が、式(3)、(4)から計算される平衡溶解度積に等しくなるように晶出する。ここで、Ti 酸化物としては抽出残渣分析により、 Ti_2O_3 であることを確認している。



計算に用いた O, Ti, Zr の平衡分配係数 K と拡散係数 D は Table 4 に示す。その他の元素については既報⁹⁾

Table 4. Physical properties for the numerical calculation.

elements	$K^{\delta/L}$	$K^{\gamma/\delta}$	$D^\delta(\text{cm}^2/\text{s})$	$D^\gamma(\text{cm}^2/\text{s})$
O	0.022	0.025	$0.0371\exp(-23050/RT)$	$5.75\exp(-40300/RT)$
Ti	0.40	0.3	$68\exp(-62400/RT)$	$0.15\exp(-60000/RT)$
Zr	0.032	0.5	$25.6\exp(-57600/RT)$	$10.8\exp(-69600/RT)$

$K^{\delta/L}$ or $K^{\gamma/\delta}$: Equilibrium distribution coefficient
 D^δ or D^γ : Diffusion coefficients in δ or γ phase
 K for O and Ti (Ref. 16) K for Zr (Fe-Zr phase diagram in Ref. 14)
 D for O (Ref. 17) D for Ti (Ref. 18) D for Zr (estimated from self-diffusion coefficient in δ - and γ -Fe D_{Zr}/D_{Fe} (Fig. 12 in Ref. 18)

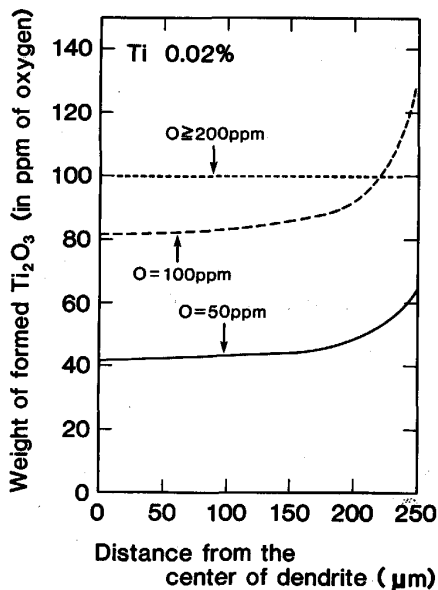


Fig. 6. Distribution of Ti-oxide calculated by a mathematical model.

に示したとおりである。

まず Ti 脱酸において、液相線温度から凝固終了温度までに dendrite 間 (500 μm) に生成する酸化物量分布の計算結果を Fig. 6 に示す。

脱酸前酸素量が 200 ppm 以上では、酸化物の分布は均一となる。これはほとんどの酸化物は、いわゆる一次脱酸で生成し、凝固中に晶出する酸化物は極めてわずかとなるためである。一方、脱酸前酸素量が 100 と 50 ppm では、凝固末期の dendrite 間への Ti と酸素の偏析に伴って酸化物量が増加する。

Zr 脱酸の場合も同様に計算したが、Ti よりもはるかに脱酸力が強いので、脱酸前酸素量が数 ppm でも一次脱酸で完了する。本実験条件では、脱酸元素添加前の溶存酸素量は約 300 ppm であり、Ti と Zr どちらの場合も一次脱酸で完了し、酸化物の分布が均一になる Photo. 1 の結果が説明できる。

4.2 MnS の析出モデル

凝固開始から終了温度までのミクロ偏析と MnS の析出の計算は、既報¹²⁾ のモデルと同一である。前述の酸化物生成モデルと同様に、溶質元素の固液間平衡分配、 δ/γ 間平衡再分配、固相内拡散をすべて考慮している。各温度での MnS の析出量を計算するために設けた仮定のみ説明する。

(1) MnS の析出は、固相内の Mn と S の濃度積が平衡溶解度積に達した時に開始し、固相中の Mn と S の拡散律速により球状に成長する。

(2) MnS の析出サイトは、dendrite 内に 3 次元的に等間隔に与える。実際には dendrite 内の各節点領域と同一の溶質濃度を持つ球体を考え、その中心に析出サイトを設ける。この球の直径が析出間隔に相当する。

(3) MnS の平衡溶解度積は WRIED ら¹⁹⁾ TURKDOGAN ら²⁰⁾ の式に、Si 濃度の補正項を加えた次式で計算する。ここで、S に対する Si の相互作用助係数として、固体鉄中での値が無いので溶鉄中の値 $e_S^{Si} = 0.07^{21)}$ を用いた。

$$\log [\%Mn][\%S](\delta) = -10590/T + 4.302 - 0.07[\%Si] \dots\dots\dots (5)$$

$$\log [\%Mn][\%S](\gamma) = -9020/T + 2.929 - (215/T + 0.097)[\%Mn] - 0.07[\%Si] \dots\dots\dots (6)$$

その他計算に使用した物性値は前述のとおりである。一例として析出間隔を 150 μm とした場合の、各温度での MnS の生成量の計算結果を Fig. 7 に示す。冷却速度は一方向凝固実験条件にあわせて 27, 54 $^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。この計算結果からは冷却速度によらず、MnS は

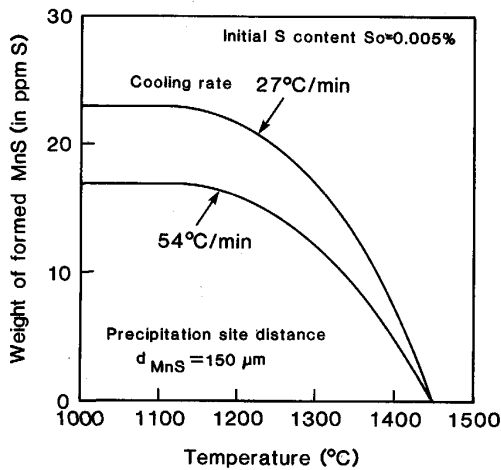


Fig. 7. Calculation of MnS precipitation at various temperatures by a diffusion model.

1450°C で析出を開始し、1150°C で完了することになる。Fig. 5 に示した 27°C/min での実測値と比較すると、析出開始点から急増する領域の傾向はほぼ一致している。

一方、54°C/min の計算値は 27°C/min に比べて、析出量は約 2 割低下する程度であるが、実測値は 8 割の低下となっている。また、1150°C 以下でも析出がさらに進行するようであり両者は一致していない。この原因としては、特性 X 線による析出物の面積率の測定におよぼす粒径の影響、MnS と地鉄の界面での平衡からのずれ等が考えられるが明確ではない。いずれにせよ、冷却速度が大きくなると、MnS の生成量はこの計算から予想されるよりも、かなり少なくなるようである。

さらに 1000°C まで冷却した時の dendrite 間の MnS 生成量分布も計算した。析出核としての酸化物が均一に分散した場合、dendrite 内の位置によらず、MnS はほぼ均一に分布する結果が得られた。この計算結果は、Photo. 1 に示したように Ti や Zr の場合、複合 MnS が均一に分布することを裏付けている。

酸化物の個数は MnS の析出サイトの間隔を決める。そこで、測定した視野の $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ に存在する、酸化物の個数 (n) に応じてその間隔 ($d_{\text{MnS}} = \sqrt{1.5 \times 1.5 / n}$) を求め、MnS の粒径を計算した。Fig. 8 に 27°C/min で 1000°C まで冷却した時の MnS 粒径におよぼす酸化物個数の影響を示す。酸化物個数が多いほど、析出サイトの間隔が短くなるので、個々の硫化物の成長に必要な Mn と S の供給が不足し、粒径が小さくなる。この計算結果は Fig. 3 の実験結果の傾向と一致している。

4.3 IFP 生成機構

一般に γ/α 変態の核としては粒界が支配的であるが、

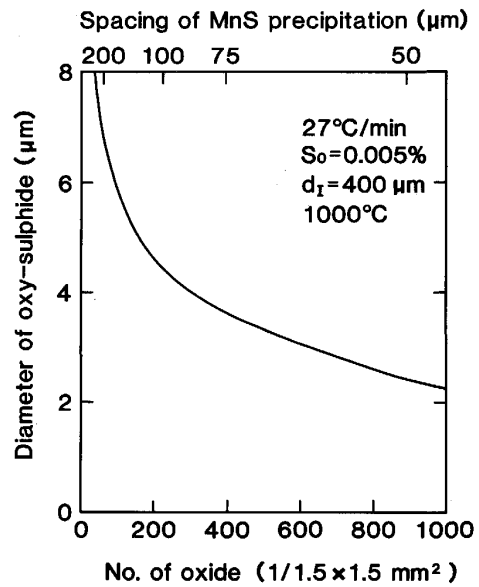


Fig. 8. Calculation of the diameter of oxysulphide inclusion as a function of the number of oxide by a diffusion model.

d_1 : Primary dendrite arm spacing

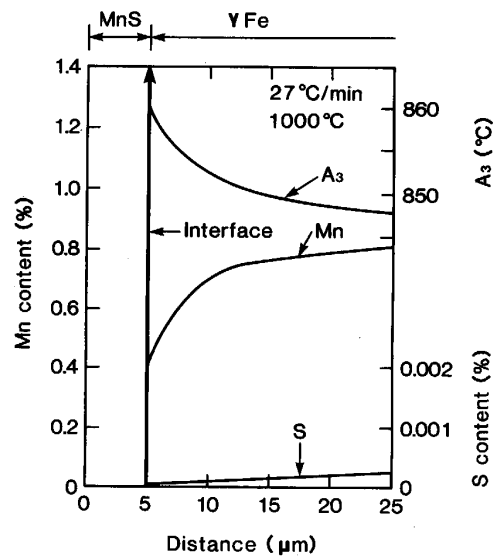


Fig. 9. Calculation of the depletion of Mn around MnS precipitate by a diffusion model and A_3 temperature.

析出物も関与している。IFP の生成メカニズムとしては、析出物の周囲にできる炭素の欠乏層⁶⁾や、酸化物と地鉄の結晶間の整合性⁴⁾²²⁾、酸化物の化学組成の影響²³⁾等が検討されているが、まだよく分かっていない。

一方、著者らは低炭素硫黄快削鋼中に生成した MnS への周囲に、Mn の欠乏層を見出しており¹²⁾、これが IFP の核となる可能性に注目した。

そこで、本実験条件における MnS の周囲の Mn 濃度分布を計算した。Fig. 9 は冷却速度 27°C/min での結果である。γ 鉄中の Mn の拡散は S より遅いので、図のように Mn の欠乏層が生成する。このような Mn 濃度の変化に対応して A₃ 変態温度²⁴⁾ が図のように上昇し、MnS の境界から α 鉄が生成する可能性も十分考えられることがわかった。しかし、析出物の周囲に Mn 欠乏層を検出できなかつた報告⁷⁾ もあり、今後さらに実験的に証明する必要がある。

5. 結 言

溶鋼中にあらかじめ生成させた酸化物を核として、MnS を析出させる研究を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) Ti₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂, Y₂O₃, Ce₂O₃ を核として MnS が複合析出する。

(2) 強脱酸元素、特に、Hf, Ce, Zr, Y 添加材では、酸化物個数が多く、複合 MnS の個数も多かつた。

(3) MnS は約 1400°C から析出を開始し、析出量は約 1050°C まで増加した。

(4) モデル計算によると、MnS の周囲の γ 鉄中に Mn の欠乏層が生成し、A₃ 温度の上昇をもたらして α 鉄の核になる可能性がある。

本研究は、新日鉄顧問東北大学名誉教授不破祐博士、および、同京都大学名誉教授高村仁一博士に、種々議論していただいたことを記して深く感謝します。また、CMA の測定に関しては、新日鉄分析研究センター、浜田広樹氏の御協力に感謝します。

文 献

- 1) 船越督巳, 田中智夫, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 303
- 2) 中西睦夫, 小溝裕一, 瀬田一郎, 中村昌明, 斉藤康之: 住友金属, 35 (1983), p. 133
- 3) 伊藤慶典, 中西睦夫: 溶接学会誌, 44 (1975), p. 815
- 4) 森 直道, 本間弘之, 大北 茂, 若林正邦: 溶接学会誌, 50 (1981), p. 174
- 5) 本間弘之, 大北 茂, 若林正邦, 松田昭一: 鉄と鋼, 72 (1986), S 625
- 6) 大野恭秀, 岡村義弘, 松田昭一, 山本広一, 向井俊夫: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1010
- 7) R. A. RICKS, P. R. HOWELL and G. S. BARRITE: J. Mater. Sci., 17 (1982), p. 732
- 8) 田口 勇, 浜田広樹, 谷誠一郎: 製鉄研究 (1984) 313, p. 93
- 9) Y. UESHIMA, S. MIZOGUCHI, T. MATSUMIYA and H. KAJIOKA: Metall. Trans. B, 17 (1986), p. 845
- 10) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 7, 8, p. 166 [丸善]
- 11) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1551
- 12) 上島良之, 磯部浩一, 溝口庄三, 前出弘文, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 465
- 13) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 205 [丸善]
- 14) O. KUBACHEWSKI: Iron-Binary phase Diagrams (1982) [Springer Verlag]
- 15) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 15, p. 19 [丸善]
- 16) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 193, p. 194 [丸善]
- 17) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenwes., 43 (1972), p. 207
- 18) 及川 洪: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1489
- 19) H. A. WRIED and H. HU: Metall. Trans. A, 7 (1976), p. 711
- 20) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 349
- 21) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 23 [丸善]
- 22) M. FERRANTE, K. AKUNE and M. ODAINAI: J. Mater. Sci., 22 (1987), p. 351
- 23) A. R. BHATTI, M. E. SAGGESE, D. N. HAWKINS, J. A. WHITEMAN and M. S. GOLDING: Welding Research Supplement, Weld. J., 63 (1984), p. 224-s
- 24) 第3版鉄鋼便覧 IV (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 21 [丸善]