

高純度CrMoV鋼の偏析に及ぼす合金元素の影響

山田 人久*・竹之内 朋夫*・舟崎 光則*・高橋 忠義*²・岩館 忠雄*³・中田 進—*³

Effect of Alloying Elements on Macrosegregation of Super Clean CrMoV Steel

Hitohisa YAMADA, Tomoo TAKENOUCI, Mitsunori FUNAZAKI, Tadayoshi TAKAHASHI, Tadao IWADATE and Shinichi NAKADA

Synopsis : In order to clarify the mechanism of extensive segregation observed in modified, super clean CrMoV steel forgings for power industry applications ; the effect of such elements as Mn, Ni, Cr and Mo on segregations were studied ; using 8 ton sand mold ingots and unidirectionally solidified experimental ingots.

As the result, it was found that heavy carbon segregations and "A" segregations with opposite inclining angle in Mo rich and Mn, Ni poor steels formed by the sinking of markedly segregated heavy liquid because of small partition coefficient and heavy density due to high δ solidification ratio. Therefore, chemistry and ingot shape design have been developed and applied to actual ingots, resulting in relatively small segregations.

Key words : segregation ; solidification ; ingot making ; steelmaking ; super clean steel.

1. 緒言

CrMoV系低合金鋼は高温強度に優れているため、発電用材料として使用されている¹⁾。しかし近年、発電効率の向上の観点から苛酷な条件での操業が求められ、またコンバインドサイクル発電用軸材としての使用などへの対応から高靱性の付与が必要となってきた²⁾。そのため、PやSなどの不純物元素やSi, Mnなどの脆化助長元素の低減とともにNi, Cr, Moなどの合金元素の最適化が材料開発上の課題となり、化学成分の設計が行われた³⁾。

しかし、クリープ強度と靱性を兼ね備えた開発材料を工業的に製造したところ、顕著な成分偏析やマクロ偏析が生じ、予想した機械的性質を得ることができなかった。これは鋼塊の大型化によって助長される⁴⁾偏析への影響を十分に考慮していなかったためと考えられる。そこで、CrMoV系鋼の偏析に及ぼす合金元素の影響を8トン砂型鋼塊と一方向凝固実験により調査した。

2. 実験方法

2.1 試験鋼塊の製造

試験鋼塊の鑄込み化学成分をTable 1に示す。成分はCr-Mo-V材を基本とし、主にMn, Ni, Cr, MoおよびNbの量を変化させた。また、0.2Ni-0.1Mo材を比較材として製造した。なお、以後の材料の名称はNiとMoの含有量の概

Table 1. Chemical compositions of 8ton sand mold ingots.

Material	Chemical composition(wt%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb
0.4Ni-1.3Mo	0.29	0.24	0.76	0.004	0.0007	0.40	1.09	1.29	0.26	—
1.7Ni-1.7Mo	0.21	0.04	0.14	0.005	0.0011	1.68	1.44	1.68	0.26	—
1.7Ni-1.7Mo-Mn	0.22	0.05	0.47	0.005	0.0010	1.69	1.43	1.63	0.25	0.010
1.7Ni-1.7Mo-Nb	0.22	0.03	0.15	0.005	0.0011	1.72	1.49	1.70	0.26	0.019
1.7Ni-1.0Mo	0.22	0.03	0.15	0.006	0.0014	1.72	1.48	1.01	0.27	0.017
2.6Ni-1.4Mo	0.31	0.03	0.04	0.004	0.0013	2.55	1.48	1.41	0.25	0.021
3.6Ni-0.4Mo	0.26	0.03	0.02	0.004	0.0008	3.60	1.72	0.43	0.13	—
0.2Ni-0.1Mo	0.21	0.27	0.33	0.007	0.0080	0.18	0.07	0.07	—	—

略値で表し、1.7Ni-1.7Mo材でMnとNb量を変化させた材料では1.7Ni-1.7Mo-Mnおよび1.7Ni-1.7Mo-Nbと表すことにした。

材料は電気炉と炉外精錬炉により溶製した8トンの溶鋼を本体： ϕ 840mm、高さ1015mm、押湯： ϕ 1030mm、高さ600mmの砂型に鑄造した。鋼塊を軸心で縦方向に切断し、縦断面でマクロ腐食による組織の観察と化学成分の分布を調査した。なお凝固解析⁵⁾によると試験鋼塊の凝固時間は30時間であり、ほぼ100トンの金型鑄造材に相当する。

2.2 一方向凝固実験

鋼種の違いによる成分偏析傾向を比較するため、縦一方向凝固装置を用い凝固過程の成分濃化状況を調査した。実験は試験鋼塊と同じ成分の母材1kgを内径50mm、高さ90mmのアルミナるつぼで溶解し、液相線温度(TL)+10°Cで30分保持した後るつぼを0.5mm/minの速度で下方へ移動さ

平成6年5月2日受付 平成6年10月14日受理 (Received on May 2, 1994; Accepted on Oct. 14, 1994)

* (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

* 2 北海道大学名誉教授 (Professor Emeritus, Hokkaido University)

* 3 (株)日本製鋼所技術研究所 (Technology Research Center, The Japan Steel Works, Ltd.,)

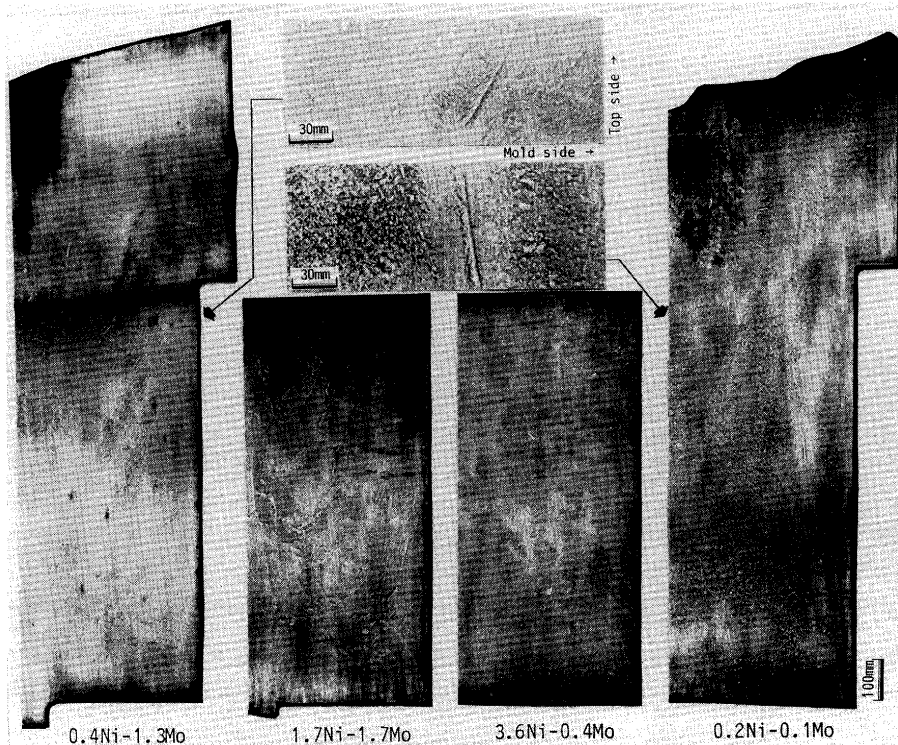


Fig. 1. Macrostructure of longitudinal section of 8 ton sand mold ingots.

せ底部から一方向凝固させた。凝固過程において内径3mmの石英採取管を上方より挿入し、凝固界面と液相部の数箇所から2grの溶鋼試料を同時に採取してCとMo濃度を分析した。なお、るつぼの移動速度は、試験鋼塊でマクロ偏析の認められる鑄肌面より50mm内部の位置の冷却速度(0.9°C/min)と等しくなる条件を選定した。

3. 実験結果

3・1 試験鋼塊の偏析状況

試験鋼塊に現出したマクロ偏析をFig. 1に示す。これらによると、比較材では約10mm幅の細い偏析線が認められる程度である。一方、0.4Ni-1.3Mo材や1.7Ni-1.7Mo材では鑄肌のごく近傍から軸心にかけて幅が30mmにもおよぶ巨大な偏析線が観察され、その傾きも比較材とは異なっている。しかし、3.6Ni-0.4Mo材では明瞭な偏析は認められず、鋼種の違いによってマクロ偏析の現出状況が著しく異なっていた。なお、その他の鋼塊では1.7Ni-1.7Mo材とほぼ同様の偏析が発生しており、鋼塊横断面ではいずれもスポット状偏析であることが確認されている。

次に、各鋼種の軸心縦方向のCの偏析比(I_s)の変化をFig. 2に示す。ただしマクロ腐食で明瞭に判定された偏析部は除いて分析した。1.7Ni-1.7Moを基本とした鋼種や2.6Ni-1.4Mo材の I_s は著しく大きな増加を示す。しかし、0.4Ni-1.3Mo材や3.6Ni-0.4Mo材の I_s の変化は比較的小さい。また、0.2Ni-0.1Mo材のC偏析は0.4Ni-1.3Mo材に近い増加傾向を示すが、鋼塊の底部で顕著な負偏析が生じている。

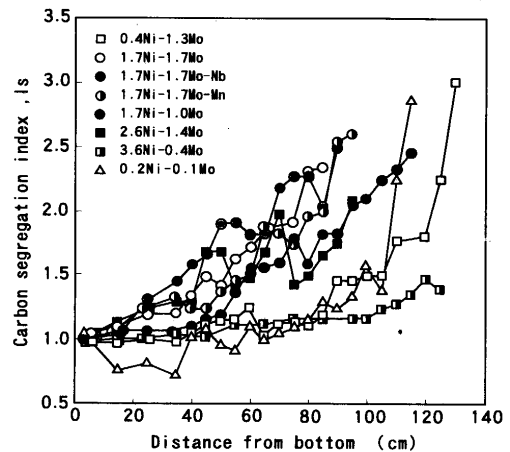


Fig. 2. Carbon distributions along the axis of 8 ton sand mold ingots.

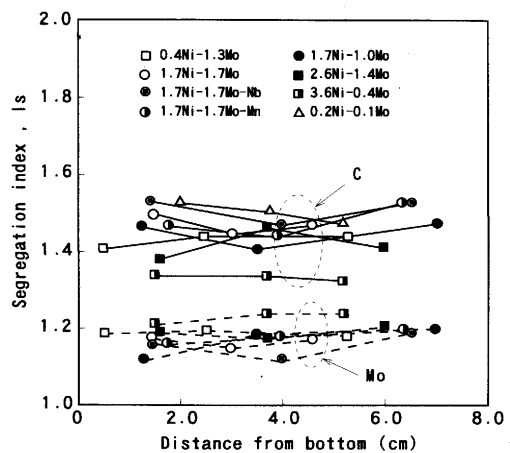


Fig. 3. Distribution of segregation index in the unidirectionally solidified ingots.

C偏析に及ぼす添加元素の影響についてはMnの添加は偏析を抑制し、MoやNbは助長する傾向が認められた。

3・2 一方向凝固試料の偏析状況

凝固過程で凝固界面と液相部より分析試料を採取し、その偏析比(凝固界面濃度/液相部濃度)をFig. 3に示す。偏析比はいずれの鋼種においても凝固中はほぼ一定の値で推移するが、鋼種による違いはC偏析は1.7Ni-1.7Mo系で大きく3.6Ni-0.4Mo材で小さい。またMo偏析はCの場合とは逆の傾向が認められた。

4. 考察

試験鋼塊の調査や一方向凝固実験から、高純度化した1.7Ni-1.7Mo系の鋼種ではマクロ偏析や成分濃化が顕著であった。しかし、中には3.6Ni-0.4Mo材のように偏析が改善される成分系もあり、偏析の発生に及ぼす合金元素の影響は極めて大きいと考えられる。そこで、鋼種によって成分偏析やマクロ偏析の発生形態が異なる点に着目し、それぞれの現象を支配する因子について検討した。

4・1 鋼種による固液間分配係数の変化

偏析現象を解明するには、合金元素の濃化程度を知る必要がある。凝固進行に伴う合金元素の液相への濃化は、Cについては(1)式、その他の元素では(2)式により推定されている⁶⁾。

$$CL = Co / [1 - (1 - ko)fs] \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$CL = Co(1 - fs)^{(ko-1)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

しかし、Fe-C二元系材料では初晶の形態により合金元素の分配係数が異なるため、仮定する値により計算される濃化量は変化する。そこで、前報で示した⁷⁾擬似Fe-C二元状態図の推定法により、鋼種ごとの状態図を計算してFig. 4のように求めた。図からCのkoが γ 品の約半分⁸⁾となる δ 晶凝固の割合を包晶反応時の固相率(fs, p)と比較すると、1.7Ni-1.7Mo材で δ 凝固量が多く3.6Ni-0.4Mo材で小さくなることがわか

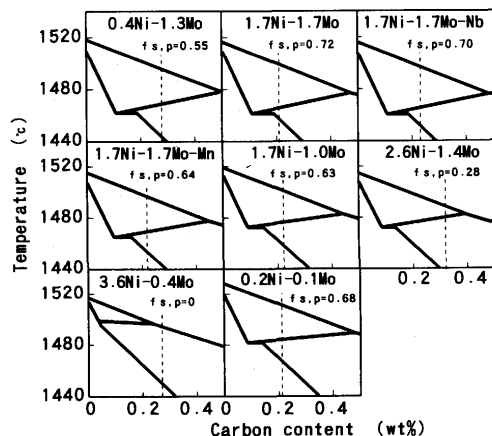


Fig. 4. Pseudo binary phase diagram of each steel grade.

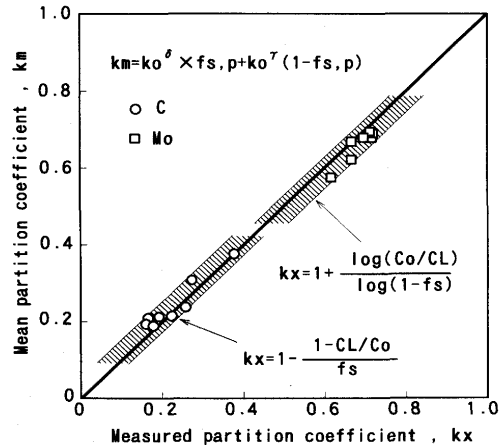


Fig. 5. Relation between measured partition coefficient and calculated mean partition coefficient.

る。このことはFig. 3において1.7Ni-1.7Mo系の鋼はC偏析が大きく、3.6Ni-0.4Mo材でC偏析が最も小さい結果となることと一致している。従って、凝固中に δ 晶から γ 晶への遷移が伴う場合には、その凝固割合によって分配係数は変化すると思われる。

一方、Fig. 3におけるIsと(1)および(2)式からサンプリング位置におけるfsが求めれば、多元系鋼中の合金元素に関する分配係数(kx)を計算することができる。そこで、サンプリングと同時にやったバーテストと、5本の熱電対により測定した冷却曲線から凝固界面温度を求め、Fig. 4の計算状態図上に当てはめてLever則によりfsを推定した。その結果、凝固界面位置のfsは鋼種の違いによらず0.38~0.41の範囲であることがわかった。ただ、fsを0.4として得られるkxは多元系鋼においてサンプリング試料と同様の凝固条件で成り立つ分配係数である。しかしながら冷却速度が比較的遅く、合金量も少ないため、実際のkx値はFe-X系で測定されたkoに近い値を持つと考えられる。また、凝固中に δ 晶から γ 晶への遷移が生じる鋼種の偏析は、 δ 晶単独で凝固した時の値から生成した γ 晶の分だけ変化する。そこで、fs, pを用いてそれぞれの晶のkoを平均化する次式を提案する。

$$km = ko^{\delta} \times fs, p + ko^{\gamma} (1 - fs, p) \quad \dots\dots\dots (3)$$

得られた平均分配係数(km)とkxの関係はFig. 5に示すように良い相関関係が認められる。また、鋼塊軸心で著しいCの濃化を示した1.7Ni-1.7Mo系の鋼はCの分配係数が小さく、本来偏析傾向の大きい鋼であったことがわかる。従って、Cの偏析を軽減するには δ 凝固量の増加を避ける成分系が望ましく、包晶温度を降下させるMoやV, 上昇させるMnやNi⁹⁾などの量の変更には注意が必要である。

4・2 材料によるマクロ偏析の成長方向変化

一般に逆V偏析線の傾きは鋼塊のTop側で軸心方向に傾く⁹⁾がしかし、認められた偏析線は比較材である0.2Ni-0.1Mo材を除いて、鋼塊のBottom側で軸心方向に傾いていた。従

来、逆V偏析は凝固遷移相内で濃化した液相が母液との密度差で上方に移動した結果発生すると考えられている⁹⁾。そのため、生成する偏析線の傾きは濃化液相の移動方向と凝固方向のベクトル和に一致する。このような観点から偏析の状況を比較すると、比較材以外は濃化液相が浮上ではなく沈降していることが予想される。

そこで、鋼種による密度差 $\Delta\rho$ (=母液相密度-濃化液相密度)の変化を、濃度増加と温度降下による比容積変化を求め、次式から計算した¹⁰⁾。

$$V = \alpha_1 + \alpha_2 CL^\epsilon + (\beta_1 + \beta_2 CL^\epsilon) T + \sum_{i=1}^n \eta_i CL^i \dots\dots\dots (4)$$

また、Tは前報⁷⁾で示した各成分のTL降下係数 ξ から(5)式で得られる。

$$T = 1536 + \sum_{i=1}^n \xi_i CL^i \dots\dots\dots (5)$$

ただし、母液相密度はCLに初期濃度を、また濃化液相密度は(1)および(2)式において $fs=0.3$, $ko=km$ としてCLを計算し、それぞれ(4)ならびに(5)式に代入して得られたVから $\Delta\rho$ を求めた。結果をFig. 6に示すが1.7Ni-1.7Mo系の鋼種では濃化液相の密度が母液相よりも重く、凝固界面に濃化した液相は鋼塊の底部へと沈降する可能性が示される。

一方、凝固遷移相内の液相流動が D_{ARCY} 則に従うとすると、その時の運動量保存則は次式のようになる¹¹⁾。

$$U = \frac{K}{\mu \cdot f \cdot L \cdot L} \{ (p_b - p_i) + \Delta\rho \cdot g \cdot (y_b - y_i) \} \dots\dots\dots (6)$$

そこで、まず凝固解析により試験鋼塊本体高さの2/3位置での径方向温度分布を計算した。結果は鋼塊の軸心部では約1°Cの加熱度が残存していた。次に得られた各位置の温度からFig. 4より固相率を求め、(1)(2)(4)および(5)式に代入し $\Delta\rho$ を計算したが、母液とした軸心部の温度がTLより高いため、Fig. 6よりは負の方に変移する結果となった。さらに(6)式において鋼塊の径方向各位置で圧力差がゼロとなる条件の液相流動速度(U)を求めた。ただし、Kの値は(7)

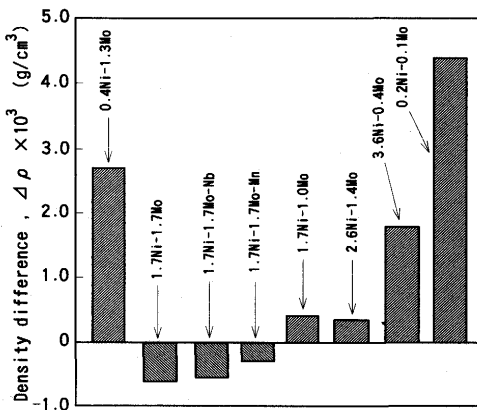


Fig. 6. Density difference of each steel grade.

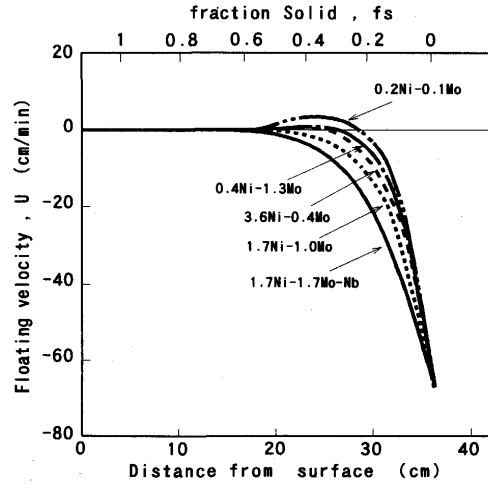


Fig. 7. Floating velocity of each steel grade.

式を用いて計算した¹²⁾。

$$K = 2.049 \times 10^{-11} \times fL^6 \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 7に铸込み後6時間経過した時の径方向における液相の流動速度の分布を示す。図では流動方向がBottom側の場合を負、Top側を正として示した。これによると、いずれの鋼種でも低 fs 位置では大きな下降流が生じているが、 fs の増加に伴いだいに速度は減少し、0.2Ni-0.1Mo材では fs が約0.2以上で上昇流に変化している。しかし、1.7Ni-1.7Mo系の鋼では fs が大きくなって上昇流の存在が認められず、凝固遷移相内の液相の流動方向やその強さは鋼種によって異なっているものと考えられる。

このような凝固遷移相での濃化液相の流動方向を検証するため、大型鋼塊の凝固状況をシミュレートできる横一方向凝固装置¹³⁾を用いた試験を行った。試験は電気抵抗炉内で1000°Cに予熱した角形のアルミナるつぼに15kgの溶鋼を注湯後、あらかじめ挿入してある冷却体に冷却用ガスを流し、横から一方向凝固させる過程でるつぼ底部から高さ方向距離が3, 10および17cmの3ヶ所の位置の凝固界面より溶鋼試料を採取しC濃度の分析に供した。なお試験鋼塊の冷却条件は縦一方向凝固試験と同様に0.9°C/minに一致するように制御し、冷却体側から約3cmの位置がTLより降下し始めた時期にサンプリングした。

測定された0.2Ni-0.1Mo材と1.7Ni-1.7Mo材の凝固界面の高さ位置によるC偏析比の変化をFig. 8に示す。図から0.2Ni-0.1Mo材は凝固界面上方の濃度が高く、1.7Ni-1.7Mo材では下方の濃度が高い傾向にある。このような凝固界面高さ方向の濃度勾配は凝固遷移相内での濃化液相の流動が原因で生じたものであり、濃化液相の密度が軽い0.2Ni-0.1Mo材は上方に、密度が重い1.7Ni-1.7Mo材では下方に液相流動が生じているためと考えられる。

また、流動速度を計算した位置における偏析線の角度から、式(8)¹⁴⁾を用いて偏析の成長速度を求め、Fig. 7における fs が0.3での速度で整理してFig. 9に示す。

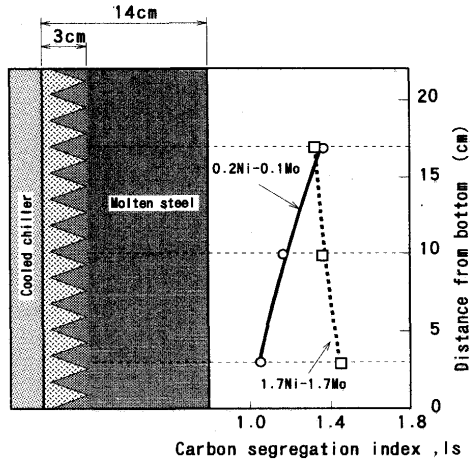


Fig. 8. Carbon segregation index of interdendrite liquid steel at each position of unidirectionally solidified ingots.

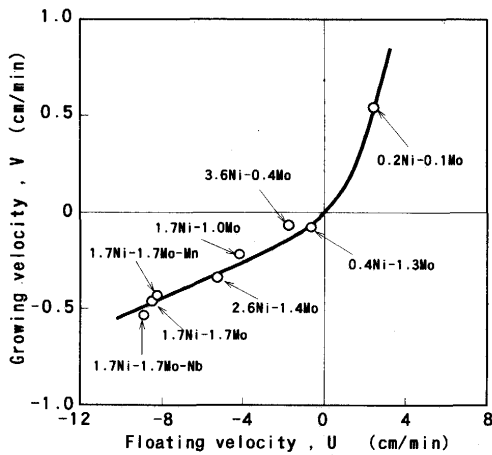


Fig. 9. Relation between floating velocity and growing velocity.

$$V = R \cdot \tan \theta \quad \dots \dots \dots (8)$$

両者は比較的良好な相関関係にあり、逆V偏析の成長方向に対する濃化液相の流動方向の影響が認められる。従って、実際の凝固過程において濃化液相の流動方向は含有する合金の種類と量に応じた密度によって異なり、液相流動の軌跡である逆V偏析の成長方向も変化したと考えられる。また、濃化液相が下方に流動する場合には成分偏析の状況も必然的に変化し、通常の鋼塊で観察されるBottom側の負偏析領域は減少し、鋼塊の最Bottomから正偏析が生じる結果になるものと考えられる。そのため濃化液相の密度に対して影響の大きなMoなどの量は偏析現象も十分考慮して決定する必要がある。

4.3 材料によるマクロ偏析肥大化傾向の変化

1.7Ni-1.7Mo材の逆V偏析は炭素鋼と比較して著しく巨大なことが特徴である。逆V偏析が生成する凝固遷移相では固相がある程度発達していることから偏析線の大きさはおのずと制限される。しかしながら、1.7Ni-1.7Mo材では幅が30mmにも達する偏析線が観察され、従来報告されている

大きさ¹⁵⁾よりも著しく大きい。一方、濃化液相が凝固遷移相内で流動を維持するには、常に新たな濃化液相の補給が必要となる。また、補給源となる位置では時間の経過により温度が低下し、液相の濃度はしだいに上昇する。そのため、すでに生成している偏析周囲の固相と流動してくる液相とでは局所的な濃度バランスが平衡状態からずれ、濃度差による固相の再溶解が生じる可能性が考えられる。

そこで、デンドライト・モデルによる数値解析により鋼種の違いによるデンドライトの再溶解性を検討した。解析に用いた前提条件や差分式は上島ら¹⁶⁾のモデルに従ったが、再溶解モデルとして以下の項を加えて解析した。

- 1) 凝固進行に応じた凝固潜熱を温度回復法で考慮する。
 - 2) 系のfsが0.3に達した時点で液相部の濃度を置換する。
 - 3) 置換後の液相濃度は液相補給により一定に保たれる。
 - 4) 再溶解は固相部のTLが系の温度より低くなると生じる。
 - 5) 再溶解では凝固時の潜熱量に応じた溶融熱を考慮する。
- なお、置換液相の濃度はkxを用い(1)(2)式においてfsを

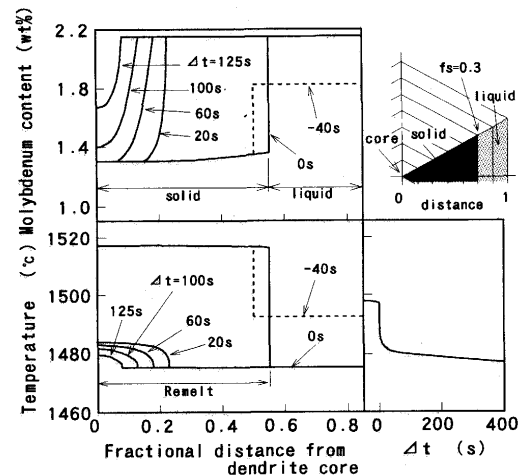


Fig. 10. Change of molybdenum content in a dendrite with the liquidus temperature after liquid substitute of 1.7Ni-1.7Mo steel.

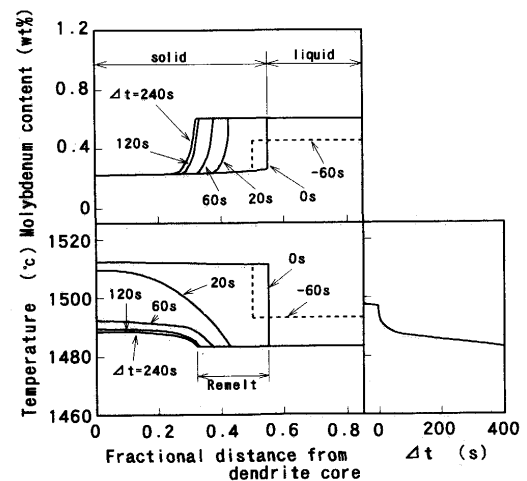


Fig. 11. Change of molybdenum content in a dendrite with the liquidus temperature after liquid substitute of 3.6Ni-0.4Mo steel.

0.67として計算される値を仮定した¹⁷⁾。計算結果をFig.10とFig.11に示す。ただし、系の冷却速度は0.9°C/minとし、図の上段は液相置換が生じる時間を0sとした置換前後の固相部から液相部にかけてのMo濃度の変化である。また下段左は、(5)式による濃度変化に伴う各位置のTLであり下段右は系全体の時間経過と再溶解に伴う温度降下を表している。従って、同じ Δt で系の温度より低いTLとなった固相部は再溶解領域となる。これによると、1.7Ni-1.7Mo材では液相置換後152秒で固相が溶解し全て液相に変化した。しかし、3.6Ni-0.4Mo材では固相部の約半分の距離までしか溶解せず、固相が完全に消失することなく凝固が完了している。なお、系の冷却速度を1.8°C/minとした場合や置換液相の濃度が再溶解固相量に応じて希釈されるとした条件ではいずれの鋼でも固相が完全に溶解されることはなかった。

従って、濃化液相による固相の再溶解は冷却速度や濃化液相の補給形態により変化すると考えられる。すなわち、濃化液相が浮上する場合には温度の高い押湯に向かっての流動であるため偏析線は比較的早く成長し、その先端は押湯部で解放され濃化液相の排出を継続する¹⁸⁾。しかし、濃化液相が沈降する場合には低温部への流動のため鋼塊底部からの凝固相によりその流動は停止し、その後の濃化液相は周囲の固相を再溶解する偏析の肥大化に消費される。また、鋼種の再溶解性はTLを大きく降下させるCやMoなどの含有量が多く、それらの偏析傾向が大きい鋼種ほど顕著になるものと考えられる。

5. 結言

試験鋼塊により偏析に及ぼす合金成分の影響を調査するとともに、一方向凝固実験により凝固界面での成分偏析状況を測定した。得られた結果は次のようになる。

(1) Cr-Mo-V系の高純度鋼では炭素鋼とは逆向きの逆V偏析が観察されるとともに、著しいCの偏析が認められた。これらの偏析はMo量の多い鋼種で特に顕著であった。

(2) 著しいCの濃化を示した1.7Ni-1.7Mo系の鋼種はCの分配係数が小さく、本来偏析傾向の大きい鋼種であった。また、一方向凝固実験から多元系鋼種の分配係数は包晶反応時の固相率から、Fe-C二元系の平衡分配係数を用いて近似的に求めることができた。

(3) 逆向きの逆V偏析は濃化液相の密度が大きく凝固界面を沈降することにより生成し、デンドライトを再溶解して肥大化すると考えられる。

記号

Is : 偏析比

CL : 濃化液相濃度 (wt%)
 Co : 初期濃度 (wt%)
 ko : 平衡分配係数
 fs : 固相率
 km : 平均分配係数
 ko^δ : δ晶の平衡分配係数
 ko^γ : γ晶の平衡分配係数
 fs, p : 包晶反応固相率
 η : 比容積変化係数 (cm³/g・wt%)
 Δρ : 濃化液相と母液の密度差 (g/cm³)
 V : 比容積 (cm³/g)
 α1, α2, β1, β2 : C濃度の関数
 T : 温度 (°C)
 ξ : 液相線温度降下係数 (°C/wt%)
 U : 液相流動速度 (cm/s)
 K : 透過率 (cm²)
 μ : 粘度 (Pa・s)
 L : 圧力間距離 (cm)
 fL : 液相率
 y_b - y_j : 要素間の鉛直距離の差 (cm)
 p_b - p_j : 要素間の圧力差 (Pa)
 g : 重力加速度 (cm/s²)
 V : 偏析線の成長速度 (cm/min)
 θ : 偏析線の角度 (°)
 R : 径方向の凝固速度 (cm/min)
 添字のiは元素を、bとjは要素を表す。

文 献

- 1) 薄田 寛, 辻 一郎: 鉄と鋼, 57 (1971), p.1213
- 2) 角屋好邦, 後藤 徹: 鉄と鋼, 76 (1990), p.131
- 3) H.Yoshida, Y.Ikeda and Y.Tanaka: EPRI proceedings Clean Steel Review, Sapporo, Japan, Aug., (1989)
- 4) 山田人久, 桜井 隆, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, 75 (1989), p.97
- 5) 山田人久, 桜井 隆, 竹之内朋夫, 岩波義幸: 鋳物, 59 (1987), p.85
- 6) W.G.Pfann: J.Metals, 4 (1952), p.747
- 7) 山田人久, 桜井 隆, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, 76 (1990), p.132
- 8) 鉄鋼の凝固, 凝固現象に関するデータ集, 付-1 [日本鉄鋼協会]
- 9) 萩原 徹, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53 (1967), p.27
- 10) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振19委-No.9949 (凝固-197)
- 11) R.Mehrabian, M.Kean and M.C.Flemings: Met. trans., 1 (1970), p.1209
- 12) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振19委-No.10227 (凝固-271)
- 13) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1977), p.53
- 14) 平原弘章, 橋尾守規, 丸川雄浄, 白石博章: 鉄と鋼, 62 (1976), p.1641
- 15) 山田人久, 桜井 隆, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, 75 (1989), p.105
- 16) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 73 (1987), p.1551
- 17) 高橋忠義, 工藤昌行, 吉年慶一: 日本金属学会誌, 43 (1979), p.1086
- 18) 土田 裕, 中田正之, 国定泰信, 手嶋俊雄: 鉄と鋼, 73 (1987), p.1125