

# サククションによって生じる固液共存部の流動現象と V偏析の生成機構

杉山 明\*・大中 逸雄\*<sup>2</sup>

Flow Phenomena of Mushy Zone Caused by Suction and Formation Mechanism of V-type Segregation  
Akira SUGIYAMA and Itsuo OHNAKA

**Synopsis :** In order to clarify the formation mechanism of V-type segregation, flow phenomena was examined by using two kinds of samples: solid particle-water mixture and aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The former was used to simulate the slipping phenomena of equiaxed crystals in the mushy zone and the latter to simulate the remelting of mushy zone of ingot. These samples were sucked down through the outlet located at the center of the bottom of a cavity with constant velocities, which is called artificial suction. Most particles or equiaxed crystals and liquid in the upper part of the cavity moved down vertically. The V-type movement or slipping of particles were not observed. In the case of aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , equiaxed crystals moved down vertically during the artificial suction and the V-type movement or slipping were not observed. However, the V-type segregation were formed in the mushy zone. It is concluded that the V-type segregation were not formed by the slipping phenomena but by the remelting.

**Key words :** solidification; V-type segregation; solid particle-water mixture; aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; artificial suction; direct observation.

## 1. 緒言

マクロ偏析は製品の品質上大きな問題であり、従来数多くの研究がなされてきた<sup>1-4)</sup>。数値解析を用いた研究によつて<sup>5)</sup>偏析をはじめとする凝固欠陥発生のメカニズムが明らかとなり、欠陥の発生をある程度予測することが可能となりつつある。また、代表的なマクロ偏析である逆V偏析やV偏析に関しても様々な研究が行われており、特に逆V偏析に関しては多くの現象が明らかになってきた<sup>6-12)</sup>。一方、V偏析に関してもその低減のため、あるいは生成機構解明のために様々な研究が行われているが<sup>12-20)</sup>、依然として不明な部分が残っていると思われる。従来の研究によると、V偏析生成機構としては、凝固収縮によるサククションの影響が大きく<sup>16,17)</sup>、サククションによつて等軸晶帯の特定の面にすべりが生じ、すべり面に濃化溶鋼が流入して生成する<sup>18-20)</sup>とする説がある。また、逆V偏析の生成と同様に、対流によつて濃化溶鋼が鑄壁近傍から等軸晶帯内部へ移動し、等軸晶帯が再溶解して生成する可能性<sup>2,9)</sup>が提案されている。しかし、そのような固相のすべりは、凝固後の鋼塊断面を観察しただけでは<sup>18)</sup>証明できない。一方、粒子模型や有機材料を用いた直接観察では重力の効果によるすべりを提案しており<sup>19,20)</sup>、

重力と逆向きのサククションによつてV偏析が形成されるといった実験結果<sup>16,17)</sup>と矛盾する。また、再溶解によるV偏析の生成は逆V偏析の生成とまったく同じ理論によつて説明されているが、V偏析は逆V偏析のような明瞭なチャンネル偏析の形態とはならない<sup>7,14)</sup>ことから、まったく同一の機構によつて形成されているかどうかは疑問である。

そこで、本研究ではサククションの効果をより明確にし、サククションによる流動の様子を直接観察するために凝固を伴うものと伴わないものの2種類の試料を用いて、人工サククションを加え、V偏析生成機構の解明を試みた。

## 2. 方法

### 2・1 凝固を伴わない水-固体粒子混合体

V偏析生成の主たる原因が凝固収縮によるサククションによつて生じた等軸晶のすべりであるとする、凝固を伴わない水-固体粒子混合体であっても人工サククションを加えることで同様の固体粒子のすべりを実現できるはずであろう。等軸晶帯に生じるすべりを考えた場合、等軸晶を形成する個々の粒子の移動に関与する力は、液体の流動によつて受ける力、重力、固液の密度差によつて生じる浮力、粒子相

平成8年1月8日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Jan. 8, 1996; Accepted on July 15, 1996)

\* 大阪大学大学院生 (現:名古屋工業技術研究所) (Graduate Student, Osaka University, now The Government Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku Nagoya 462)

\* 2 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

互間の力などがあげられる。液体流動は自然対流と凝固収縮によるサククションによって生じるが、水-固体粒子混合体ではサククションのみを考慮した。一方、粒子を固定しようとする力は、粒子間の絡み合い(これを機械的結合力と呼ぶ)や凝固、van der Waals力によって生じる凝着力であると考えられる。従って、機械的結合力や凝着力に対し粒子を動かそうとする力が大きくなった部分で粒子が移動し、V偏析の端緒となる亀裂が生じる可能性も考えられる。

液体の流動によって受ける力は液体の粘度、速度、粒子の投影面積に比例する。また、機械的結合力は粒子の形状、寸法、固相率に依存するであろう。そこで、液体には水の他に3.2mass%の塩化ナトリウム水溶液、粘度10cStのシリコンオイルを用いた。固体粒子には球形のポリスチレン粒子(粒径1.5mm, 0.1mm)<sup>21)</sup>、及び、射出成形によって作製したデンドライト形状のハイインパクトポリスチレン粒子を用いた。デンドライト粒子はFig. 1のように3本の直交する軸からなり、軸径1mm、軸長4mmとした。また、凝着力をシミュレートするために粒子表面に非塩素合成ゴム系接着剤を噴霧した。

## 2・2 塩化アンモニウム水溶液

V偏析の生成に再溶解現象が必要である場合、実際に凝固する材料を用いて直接観察する必要がある。塩化アンモニウム水溶液は逆V、V偏析のモデル実験によく利用される材料であり<sup>9,20)</sup>、鉄-炭素系合金と同様に液相中に溶質が濃化し、融点が低下するため再溶解が生じ得ること、等軸晶を生成し得ること、逆V偏析の生成機構などでは塩化アンモニウム水溶液によるモデル実験結果がかなり実際にも適用できること(機構としては)など凝固の形態が実際の鋼の場合に良く似ている。また、水-固体粒子混合体の場合との比較、及び連続鋳造などのように非常に長い鋳塊の場合のシミュレーションとして人工サククションを加えた。

塩化アンモニウム水溶液の濃度は40mass%とし、363Kに加熱してからキャビティ内に充てんした。

## 2・3 実験装置

実験装置はFig. 2に示すように鋳型、ピストン、シリンダ、ボールネジ、ACサーボモータ等からなる。キャビティ、及

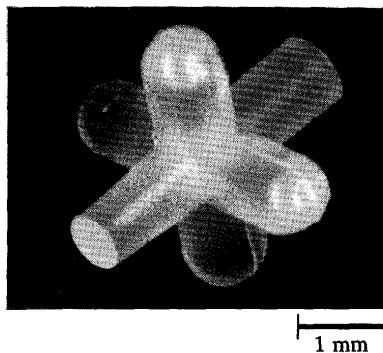


Fig. 1. Shape of artificial dendritic particle.

びシリンダ内を水-固体粒子混合体や塩化アンモニウム水溶液で充てんし、ピストンを一定速度( $1 \times 10^{-4}$  m/s)で下方に引き下げることでキャビティ下部中央に設けた吸引口から吸い出した(以後人工サククションと呼ぶ)。サククション速度は実際の鋳造を想定している。なお、これ以上のサククション速度では等軸晶粒子が単に鉛直下方に流動して吸引口から流出し、V字状のすべりなどは見られなかった。可視化のため鋳型は透明アクリル板で作製し、凝固を考慮する場合にはFig. 3に示すように左右の鋳型をAl製とした。冷却の際にはAl鋳型内をドライアイスで冷却したメチルアルコールを循環させた。キャビティ内の液相の流動を観察するためにインク(水-固体粒子混合体の場合)やKMnO<sub>4</sub>(塩化アンモニウム水溶液の場合)を注入した。キャビティ内の温

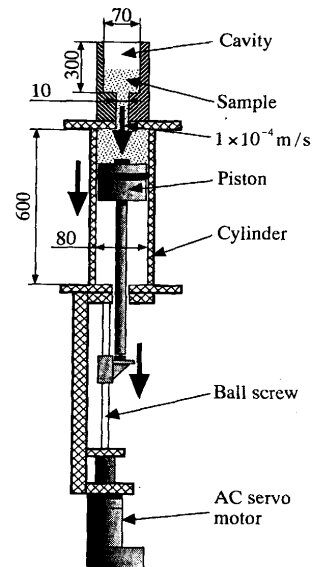


Fig. 2. Schematic diagram of experimental equipment.

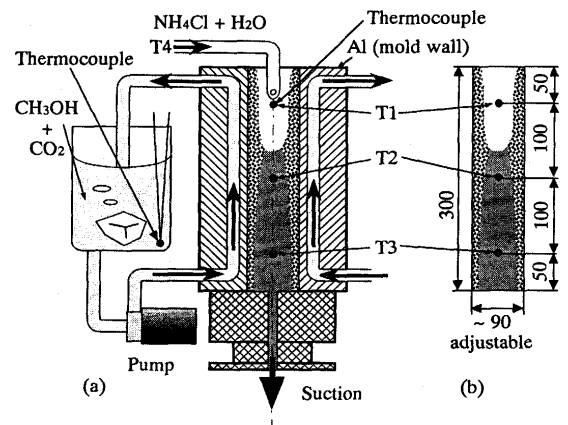


Fig. 3. Schematic diagram of mold for solidification experiment for  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .  
(a) cooling system.  
(b) size of cavity and location of thermocouples.

度はFig. 3に示すように3点にK熱電対を挿入し測定した。メチルアルコールの温度は循環用タンク内で測定し223(±3)Kに保った。キャビティの大きさは70<sup>w</sup>×300<sup>h</sup>×20<sup>d</sup>mmとし、凝固用の場合は幅を90mmまでの範囲で可変とした。吸引部は10<sup>w</sup>×20<sup>d</sup>mmとしたが、水-固体粒子混合体の実験では40mm幅のものも用いた。塩化アンモニウム水溶液の場合、人工サクシオンによって残った液相が引き抜かれるため、キャビティ上部より塩化アンモニウム水溶液を追加供給した。追加供給する塩化アンモニウム水溶液はキャビティ上部の温度測定点(T1)とほぼ同じ温度で、その温度での飽和濃度の溶液とした。すなわち、キャビティ上部の液体が上方に続いて存在しているような状態とした。また、人工サクシオン開始条件はV偏析が得られる条件を観察により求め、その結果、等軸晶粒子の沈降、堆積がほぼ完了した段階(T2 = 330 ± 5 K)とした。キャビティ内の様子はCCDカメラを用い、透過光で撮影し、VTRに記録した。記録した映像の一部は画像処理を行い、キャビティ内の任意の直線上での固相の分布を0から255までの輝度データとした。輝度データはフーリエ解析を行いV偏析の周期性を検討した。

### 3. 結果及び考察

#### 3・1 水-固体粒子混合体の流動

##### 3・1・1 粒子形状の影響

球形粒子を用いた水-固体粒子混合体の場合、粒子間にはほとんど機械的結合力はなく、Fig. 4 (a)及び着色した粒子をトレースしたFig. 4 (b)に示すように吸引部近傍を除いてキャビティ内全体の粒子がほぼ鉛直下方に移動した。球形粒子の径を小さくした実験でも結果は変わらなかった。また液体の流動を観察するために水-固体粒子混合体内に鋳型背部からインクを注入すると、吸引部を除いてインクは

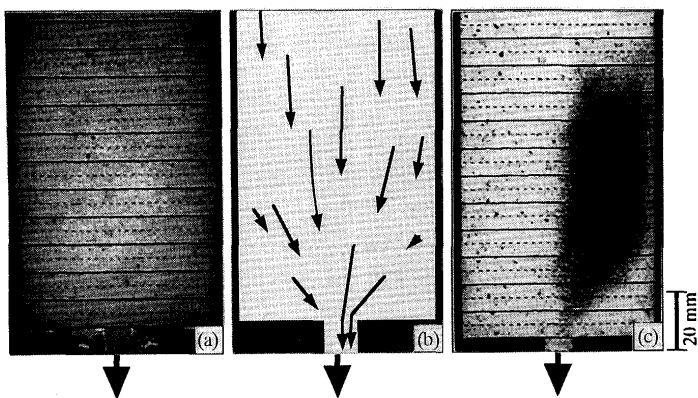


Fig. 4. Movement of spherical particles and water caused by the artificial suction.  
 (a) particle diameter = 1.5mm.  
 (b) schematic diagram of particles movement during 220sec.  
 (c) flow pattern of ink.

垂直下方に流動した(Fig. 4 (c))。以上のように球形粒子を用いた場合、固体粒子、液体ともに吸引部以外では垂直下方に流動し、V偏析の端緒となるようなV字状の不連続な流動は見られなかった。

デンドライト粒子を用いるとFig. 5 (d)のように粒子の移動が不連続となり逆V字状に液相率の高い領域が発生した。観察は透過光で行っているため固相率が低く、液相率の高い領域は図中では白く現れている。

逆V字状の高液相率領域の生成過程を順を追って説明する。Fig. 5 (a)に示すようにまず吸引口付近の固体粒子が流出し、液体だけが存在する楕円形の部分となる。固液共存帯とこの液相域の境界形状は、液体の流動によって粒子が受ける力や重力と機械的結合力のバランスで決定されると思われる。境界近傍の固体粒子が外力に耐えきれなくなり崩れ始めると、崩れ残った境界もやはり逆V字状となる。このようにして吸引部近傍の液相領域が広がってくると、境界の曲率半径が大きくなり、境界から崩れる固体粒子の量が吸引口から流出する固体粒子の量より多くなるため吸引口付近で粒子が停滞する(Fig. 5 (b))。停滞した固体粒子は徐々に流出するが、完全に流出するよりも早く粒子が落下するため、流出せずに残った固体粒子と、新たに崩れてきた固体粒子との間には液相が挟まれる(Fig. 5 (c))。固体粒子の移動はキャビティ中央部で生じ、鋳型に近い部分の固体粒子は移動しない。このようにして、キャビティ中央

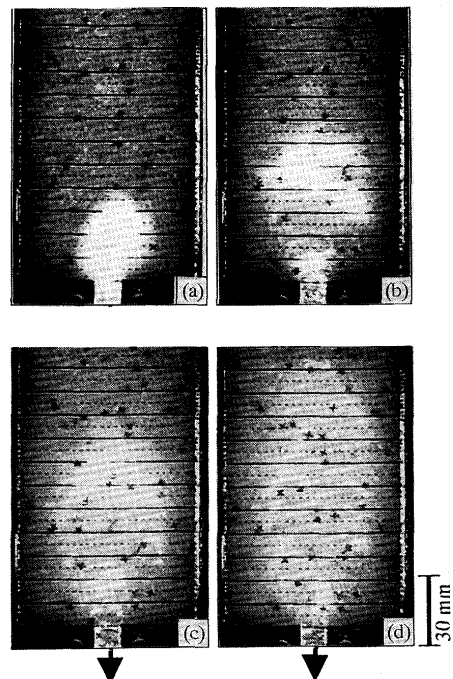


Fig. 5. Formation of inverse V-type high liquid fraction regions.  
 (a) 1st stage (t=0s)  
 (b) 2nd stage (t=9s)  
 (c) 3rd stage (t=12s)  
 (d) 4th stage (t=18s)

部に逆V字状の高液相率領域が生じた。吸引口の幅を40mmとした場合、初期段階での固体粒子の移動による高液相率領域の形態が吸引口が狭い場合とは異なり明瞭な楕円形状とならなかった。しかし、最終的に形成された高液相率領域は逆V字状となった。同様の実験を高粘度の液体を用いて、あるいはサクシジョンの速度を上げて行ったが、結果は変わらなかった。デンドライト粒子を用いた場合の液体の流動は(Fig. 6), 球形粒子の場合と同様に吸引口付近を除いてほぼ鉛直となっていた。また, Fig. 6 (b)に矢印で示すように、逆V字状高液相率領域に逆流する様子も観察できた。しかし、デンドライト粒子の場合もV偏析の端緒となるようなV字状の流動は生じなかった。

### 3・1・2 固相率, 粒子間凝着力の影響

機械的結合力は、粒子形状のみではなく固相率によっても変化する。また、固体粒子の挙動は機械的結合力のみならず、粒子間の凝着力によっても影響される。そこで、球形粒子に合成ゴム系接着剤を噴霧した粒子を用いて凝着力を増加させた。また、デンドライト粒子の場合は固相率を15%として機械的結合力を低下させた。球形粒子の場合は凝着力によって粒子が塊状となって移動し、デンドライト粒子の場合は逆V字状の高液相率領域は不明瞭になったが、依然としてV字状の流動は生じなかった。

### 3・1・3 固定粒子帯の効果

実際の凝固では左右に凝固殻や柱状晶帯が発達し、移動しない領域が生じる。そして柱状晶と等軸晶とが強力に絡み合い、凝着して柱状晶に近い等軸晶はあまり動かず、中心付近の等軸晶が大きく動いてV字状のすべりが生じるという説もある<sup>20)</sup>。そこで、左右鑄壁近傍とキャビティ中央部で粒子の種類を変えた。固定層と流動層の境界は、中央部の固相率を変化させる場合には目の粗い金網を用いた。固定層、流動層ともに粒子の種類を変え、流動層に関しては固相率を変えて実験を行ったが、いずれの場合もV字状の流動

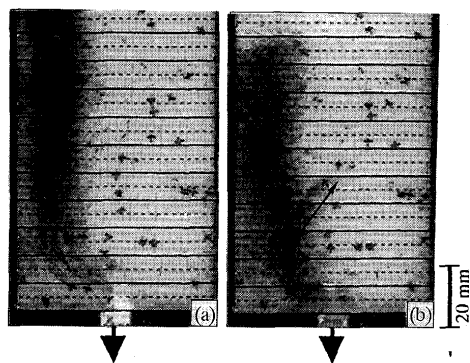


Fig. 6. Flow pattern of ink in the artificial dendritic particles-water mixture.  
(a) flow without inverse V-type high liquid fraction region.  
(b) flow with inverse V-type high liquid fraction region. Upward flow, as shown by the arrow, occurred.

は観察されなかった。

以上のように水-固体粒子混合体に人工サクシジョンを加えた実験では、粒子間の機械的結合力や凝着力が小さい場合は粒子は単に鉛直方向に移動し、機械的結合力や凝着力が液体の流動によって受ける力に比べて大きくなった場合は逆V字状の高液相率領域が生成された。すなわち、人工サクシジョンによる固体粒子の移動ではV偏析に直接結びつくようなV字状の流動は観察されなかった。

### 3・2 塩化アンモニウム水溶液凝固実験

キャビティ上部から液体を供給しつつ人工サクシジョンを加えると、水-固体粒子混合体の場合には観察されなかったV字状の高液相率領域が生じた。Fig. 7に人工サクシジョン開始直前、及び人工サクシジョン開始後600秒の様子を示す。柱状晶帯と等軸晶帯の境界部分から等軸晶体内部に向かって高液相率領域が生成した。なお、図中の黒い部分は鑄型及び完全固相領域である。

V字状の高液相率領域の生成過程を詳細に観察するために、Fig. 7において破線で囲まれたキャビティ内の一部を拡大観察した(Fig. 8)。高液相率領域が形成される過程での等軸晶の動きをトレースした結果を合わせて示す。等軸晶は次々と液相中に現れ、液相中を降下、キャビティの底から堆積して等軸晶帯を形成した。等軸晶粒子の軌跡は着目粒子が、形成されつつある等軸晶帯の最上部に堆積した直後から人工サクシジョン開始後600秒までをトレースした。その結果、粒子は等軸晶帯最上部に堆積してからさらに120~180秒間下方へ移動し、やがてほぼ停止することがわかった。さらに、粒子移動が停止した後では人工サクシジョンを加えても、V字状高液相率領域が形成されているにもかかわらず、等軸晶粒子はほとんど移動しなかった。トレースした時間内の粒子の移動量は中心付近が最も大きく柱状晶近傍が最も小さかったが、高液相率領域の生成過程において従来

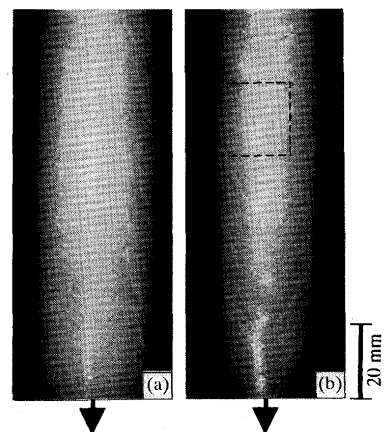


Fig. 7. Formation of V-type segregation caused by the artificial suction during solidification of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Enlargement of the dashed square region shows in Fig.13.  
(a) before artificial suction.  
(b) 600sec after artificial suction.

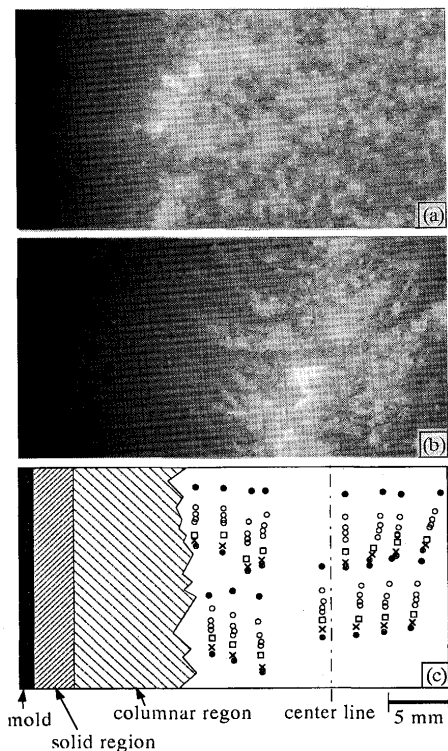


Fig. 8. Behavior of equiaxed crystals. (a) before artificial suction. (b) 600sec after artificial suction. (c) position of some equiaxed crystals. ● : starting point. ○ : every after 30s. □ : 240sec after starting. × : artificial suction start. ⊗ : 600sec after artificial suction start.

提案されているような等軸晶粒子の高液相率領域方向へのすべり<sup>20)</sup>は見られず、むしろ粒子はほぼ鉛直下方へ移動した。

次に、人工サクシオンを加えている間に室温(296K)で飽和濃度のKMnO<sub>4</sub>水溶液を柱状晶帯と等軸晶帯の境界部分に注入し、液相の流動の様子を調べた結果をFig. 9に示す。KMnO<sub>4</sub>は柱状晶帯から等軸晶帯の中心へ向けて斜めに流動しており、V字状高液相率領域内の液相の流動方向がV字状になっているものと考えられた。また、Fig.10に示すように写真上の直線部分(Fig.10(a))における、距離に対する輝度の増減をフーリエ解析した。距離は写真上の直線の下端を0とした。Fig.10(c)に示す解析結果から、5~10mm程度のところに小さなピークらしきものが見られる。これは明確な周期性を示すようなはっきりとしたピークではなかったが、おそらく、本実験の条件ではこの程度の間隔で優先流路が現れているものと考えられる。ある優先流路のすぐ近傍に生じた優先流路は統合され1本の優先流路となり、大きく離れた優先流路の間には新たな優先流路が生じるのであろう。従って、本研究における解析結果からは、V字状高液相率領域の形成に明確な周期性があるとは言えないが、ある程度の周期的間隔を保って優先流路が形成されると言える。なお、フーリエ解析はFig.10(a)の直線だけではなく、

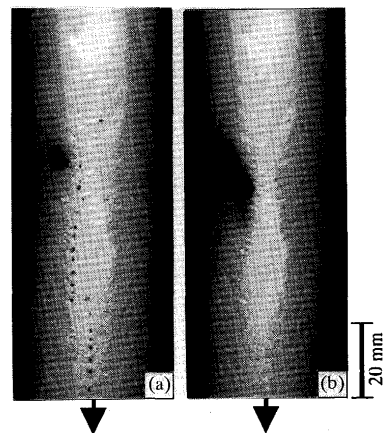


Fig. 9. Flow pattern of KMnO<sub>4</sub> in the mushy zone during artificial suction of NH<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>O. (a) immediately after injection of KMnO<sub>4</sub>. (black dot was splashed and solidified NH<sub>4</sub>Cl on the surface of mold) (b) 100sec after injection.

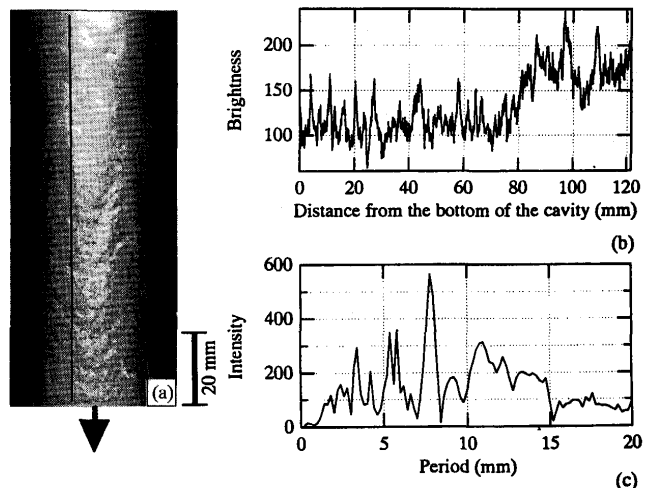


Fig. 10. Periodicity of high liquid fraction region. (a) solidified structure for analysis (line part). (b) distribution of brightness. (c) results of fourier transform.

等軸晶帯全域にわたって2mm間隔で行ったが、いずれの結果も同様であった。

### 3.3 V偏析生成機構

以上から、V字状高液相率領域は固相粒子のすべりではなく固相の再溶解によって形成され则认为られる。また、実際の連続鋳造において柱状晶組織でも柱状晶を貫通する形でV偏析が生じることがあり<sup>22)</sup>、この場合、粒子のすべりでは説明がつかず再溶解で説明せざるを得ない。再溶解によるV偏析の生成機構に関しては対流によって生じる不安定現象による可能性<sup>2,9)</sup>が提案されている。しかし、サクシオンの効果及び濃化液相がV字状に流動する原因は明らかとなっていない。本研究の結果から、再溶解を伴わない場合の

水-固体粒子混合体内部のサクシオンによる液体の流動は鉛直下方であると考えられる。塩化アンモニウム水溶液の凝固中に人工サクシオンを加えた場合も再溶解によってV偏析が生じるまでは人工サクシオンによる液相の流動は鉛直下方であり、キャビティ下部中央から吸い出されているために等軸晶帯の中心部分の流れが最も速い。ところで、柱状晶帯と等軸晶帯の境界部分には固相率の不均一な分布が見られる。等軸晶帯が下方へ移動しなくなると固相率の高い部分は流体にとって流動抵抗の大きな領域となるため、液体は透過率の低い高固相率の領域を避けてより透過率の高い低固相率の等軸晶帯内部、すなわち内側へ流動する。このとき、流速の速い、より中心よりの液体が内側への引き込みを助長するかもしれない。このような内向きの流れは溶質濃度が高いため周囲の固相を再溶解する。固相が再溶解すると流れ抵抗の低い優先流路ができていくため、さらに濃化液相の流動が進み再溶解が行われる。このようにしてV偏析が形成される可能性があると考えられる。

ところで、固相率の不均一分布によってV偏析生成の原因となる優先流路が形成されるとすると、固液共存領域のどの部分からでも優先流路が形成される可能性がある。しかし先のフーリエ解析の際に述べたように、近い位置で生じた優先流路は統合され、結果としてある程度周期的な間隔を隔てて優先流路が形成される可能性があると考えられる。

逆V偏析とV偏析のチャンネル形状の相違点は、チャンネル形状の形成時間、固相率分布の均一性に依存すると思われる。V偏析は凝固末期の比較的短い時間内に、固相率分布が不均一な領域で形成されるため、逆V偏析と比べて明確なチャンネルを形成しないものと思われる。

#### 4. 結言

V偏析の生成機構を解明するために、凝固を伴わない水-固体粒子混合体及び、凝固を伴う塩化アンモニウム水溶液に人工的にサクシオンを加え、固体粒子、液相の流動を観察した。本研究によって以下が明らかとなった。

水-固体粒子混合体の場合：

(1)球形粒子では粒子径によらずサクシオンが生じると固体粒子は鉛直下方へ流動し、V字状の流動は観察されなかった。また、液相の流動も鉛直下方でありV字状の流動は観察されなかった。

(2)デンドライト状粒子では液体の流動に対し粒子は絡み合い、逆V字状の高液相率領域が生じた。水-固体粒子混合体の流動は不連続になったが、V字状の流動は見られな

った。

(3)実際の凝固で見られるような柱状晶帯と等軸晶帯との機械的結合をシミュレートするために鑄型近傍とキャビティ中央部の粒子の種類、固相率を変えて実験を行ったが、V字状の流動は見られなかった。

塩化ナトリウムを用いた凝固実験の場合：

(4)塩化ナトリウム凝固中に人工サクシオンを加えるとV字状の高液相率領域が現れた。

(5)液相の流動はほぼ鉛直下方であった。また、固相のV字状すべりが生じず、固相移動が無くてもV字状高液相率領域が生じた。以上の観察の結果、鉛直方向に流動する液体が、わずかに固相率の高い部分を避けて小さな内向きへの流れを生じさせ、この内向きへの流れが発端となって再溶解が生じ、V偏析が形成されると思われる。

(6)V偏析に明確な周期性は見られなかったが、優先流路の形成は近接する優先流路の統合などが行われてある程度周期的な間隔で行われるものと考えられる。

以上の結果が実際の鋼の鑄造にも適用できるかどうかはさらに検討が必要ではあるが、少なくともV偏析の形成は、すべりによる機構より再溶解機構の可能性が高いと思われる。

#### 文 献

- 1) M.C.Flemings and G.E.Nero: Trans. Met. Soc.AIME, **239** (1967), 1449.
- 2) R.Mehrabian, M.Keane and M.C.Flemings: Metall.Trans., **1** (1970), 1209.
- 3) S.Sundarraj and V.R.Voller: Int. Commun.Heat Mass Transf., **21** (1994), 189.
- 4) D.G.McCartney and S.M.Ahmady: Metall.Mater.Trans.A, Phys.Metall.Mater.Sci., **25A** (1994), 1097.
- 5) 大中逸雄, 松本雅充: 鉄と鋼, **73** (1987), 1698.
- 6) R.J.McDonald and J.D.Hunt: Trans.Met.Soc.AIME, **245** (1969), 1993.
- 7) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, **63** (1977), 45.
- 8) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, **63** (1977), 53.
- 9) 浅井滋生, 佐原崇彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, **63** (1977), 1512.
- 10) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, **65** (1979), 1571.
- 11) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, **65** (1979), 1581.
- 12) J.J.Moore and N.A.Shah: Int.Met.Rev., **28** (1983), 338.
- 13) 蒔田宗次: 鉄と鋼, **13** (1927), 1001.
- 14) 河合正吉: 鉄と鋼, **43** (1957), 431.
- 15) 河合正吉: 鉄と鋼, **43** (1957), 528.
- 16) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, **59** (1973), 431.
- 17) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, **59** (1973), 1540.
- 18) M.C.Flemings: Scand.J.Metall., **5** (1976), 1.
- 19) 杉田 宏, 友野 宏, 人見康雄, 浦 知, 寺口彰俊, 岩田勝吉, 安元邦夫: 鉄と鋼, **69** (1983), A193.
- 20) 井上 肇, 浅井滋生, 鞭 巖: 鉄と鋼, **71** (1985), 1132.
- 21) 杉山 明, 大中逸雄: 鉄と鋼, **81** (1995), 46.
- 22) 磯部浩一 (新日本製鐵(株)): 私信