

(論文)

高炭素鋼線材の用途高度化に向けた微細TiN介在物評価技術

杉谷 崇^{*1}・竹田敦彦^{*2}・酒道武浩^{*2}・太田裕己^{*3}(博士(工学))・島本正樹^{*4}・武田佳紀^{*5}

Technology of Evaluating Minute TiN Inclusions in High-carbon Steel Wire Rod for Advanced Applications

Takashi SUGITANI・Atsuhiko TAKEDA・Takehiro SHUDO・Dr. Hiroki OTA・Masaki SHIMAMOTO・Yoshiki TAKEDA

要旨

細径に加工される高炭素鋼線材では、その伸線加工工程における介在物を起点とした断線の抑制が課題である。従来は主にアルミナ介在物を起点として断線していたが、製品径の細径化に伴い、アルミナよりも微細な窒化チタン（以下、TiNという）を起点とした断線が新たに顕在化した。TiNの抑制策の検討とその効果検証には、鋼材中の微量溶存Ti濃度の分析技術や、TiN介在物の個数評価技術が必要となる。本稿では、当社グループが保有する二次イオン質量分析装置を用いた溶存Ti濃度定量方法、化学抽出法を応用して新たに開発した微量TiN粒子個数の評価技術について述べた上で、TiN粒子個数と断線頻度との相関性から極細線の品質の予測が可能となった結果についても言及する。

Abstract

In high-carbon steel wire rod to be drawn into fine diameters, it is necessary to suppress breakage caused by inclusions during the wire drawing process. In the past, breakage in high carbon steel wires was mainly due to alumina inclusions. However, with the higher reduction in the diameter of wires, breakage started from titanium nitride (hereinafter referred to as TiN), which is more minute than alumina, has become remarkable. To study the means for suppressing TiN and to verify their effects, it is necessary to establish both a technique to analyze the ultra-low Ti concentration dissolved in steel and a technique to evaluate the number of TiN inclusions. This paper describes a method for quantifying dissolved Ti concentration using a secondary ion mass spectrometer owned by the Kobelco Group and a technique for evaluating the number of TiN particles, which has been newly developed by applying a chemical extraction method. This paper also describes how the correlation between the number of TiN particles and the frequency of wire breakage has made it possible to predict the quality of extra fine wires.

検索用キーワード

窒化チタン, 介在物, 非金属介在物, 高炭素鋼線材, 極細線, 溶存Ti, 化学抽出法, 断線, 伸線加工, 介在物評価, 二次イオン質量分析装置

まえがき = 高炭素鋼線材は適正な熱処理と冷間伸線加工により高強度化することが可能である。このため、橋梁用重鉛めっき鋼線やPC鋼線、ワイヤロープなど社会基盤を支える資材のほか、スチールコードやビードワイヤなどのタイヤ補強用材料として用いられてきた。最近では用途拡大が進み、シリコンインゴットからシリコンウェーハを切り出す切断材料としても利用されている。

このような用途拡大とともに製品線径はますます細径化している。とくに、シリコンインゴットの切断材料に対しては、切り代の極少化の観点から50~130 μmの極細線が求められている。従来、製造の最終工程である伸線加工において、30~50 μmのアルミナ (Al₂O₃) などの非金属介在物（以下、介在物という）が極細線中に存在すると、その介在物を起点とする断線を誘発することが知られていた¹⁾。しかしながら最近の細径化の進展により、これまでは起点とはならなかった5~20 μmの窒化チタン（以下、TiNという）を起点とする断線が生じることが分かってきた（図1）。アルミナ系介在物と同様に、TiNを起点とする断線も伸線加工の生産性を低下させる。このため、鋼中でのTiNの生成は可能な限り抑制

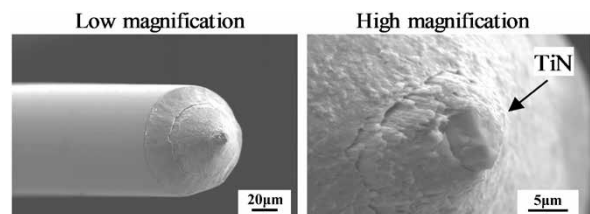


図1 窒化チタンを起点とする極細線の断線破面
Fig.1 Fracture surface of extra fine wire starting from TiN

する必要がある。

TiNの生成条件や抑制手段を検討するためには、鋼中の溶存Ti濃度やTiN個数の定量分析が必要である。とくに、溶存Ti濃度が極微量の場合には定量精度の確保が課題となる。そこで本稿では、断線の起点となるTiNの生成を抑制するための臨界Ti濃度の推定結果を述べる。また、高精度の定量分析手段として、当社グループが保有する二次イオン質量分析装置を用いた溶存Ti濃度定量方法、および今回新たに開発した微量TiN粒子個数の定量評価技術について紹介する。さらに、実機で製造した高炭素鋼線材の断線試験を行い、TiN粒子個数との相関性からTiN起点の断線頻度の予測が可能となった

^{*1} 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 製鋼開発部 ^{*2} 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 線材条鋼開発部
^{*3} 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 製鋼開発部 (現 鉄鋼アルミ事業部門 加古川製鉄所 製鋼部)
^{*4} 技術開発本部 材料研究所 (現 事業開発部) ^{*5} ㈱コベルコ科研 高砂事業所 化学分析センター

結果についても報告する。

1. 鋼中におけるTiNの生成メカニズムと臨界Ti濃度の推定

鋼材中の介在物は、溶鋼と接する耐火物やスラグから混入する外来系と、鋼中に溶存する成分の化学反応によって生成する内生系とに大別される。外来系介在物は、その発生機構から酸化物が主体でかつ比較的粗大である。このため、断線起点となるTiNは内生系と考えられ、その抑制には生成メカニズムの解明が必要である。

そこでまず、製鋼プロセスにおける溶鋼中の溶存TiとNとの反応によって、鋼中のTiNが晶出する可能性について検討した。溶存TiとNとの反応によってTiNが生成する場合のTiN溶解度積は式(1)で表される²⁾。

$$\log[\text{Ti}]_L[\text{N}]_L = -14,000/T + 4.70 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $[\text{Ti}]_L$: 溶鋼中のTi濃度 (mass%)

$[\text{N}]_L$: 溶鋼中のN濃度 (mass%)

T : 溶鋼温度 (K)

当社の一般的な高炭素鋼線材について、各製鋼工程で実測した全Tiと全Nの濃度積範囲を図2に示す。全Tiおよび全Nの濃度はそれぞれJIS G 1258, JIS G 1228に準じて測定した。ただし、全Ti濃度はいずれも定量下限未満であったため、定量下限値に等しい10 ppmと仮定して全Tiと全Nとの濃度積を計算した。またTi濃度を10 ppm, N濃度を測定実績の最大値を使用して式(1)で算出したTiN溶解度積も合わせて図示した。

式(1)の左辺が右辺を上回った場合、すなわち図2においてTiとNの濃度積がTiN溶解度積より上位に位置する場合にTiNが生成する。Ti濃度には実態よりも高い値を用いたにもかかわらず、TiとNの濃度積実績範囲はいずれの温度域においても溶解度積曲線を下回っている。したがって、図2から判断する限り、平衡計算上TiNは生成し得ない。

鋼材中のTiNは、 casting工程以降の熱処理によって析出する可能性もある。しかし、固相拡散で生じる析出TiNは粒子径が極めて小さく、一般的にはサブミクロンオーダーであり³⁾、本稿で評価対象としている5~20 μm程度の断線起点TiNとはサイズが一致しない。

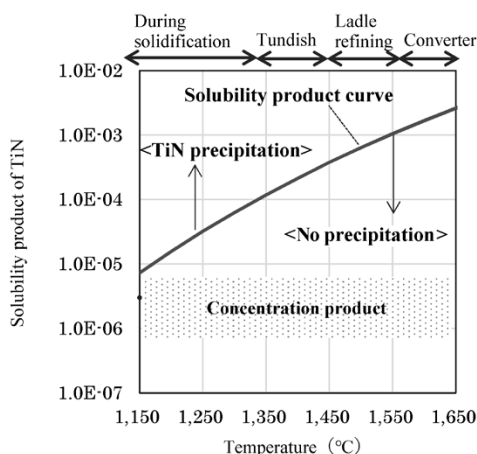


図2 溶鋼温度とTiN溶解度積の関係²⁾

Fig.2 Relation between temperature and solubility product of TiN in molten steel²⁾

以上から、断線起点TiNは凝固時の温度低下に伴う溶質濃化、すなわち偏析によって局部的に溶解度積を上回ったことにより生成すると推定した。そこで、偏析によるTiN生成メカニズムとTiN生成を抑制する臨界Ti濃度について検討した。

偏析形態は、デンドライト樹間の微小領域で生じるミクロ偏析と、ミクロ偏析による濃化溶質が凝固収縮や対流などの影響で広範囲に移動して生じるマクロ偏析とに大別される。ミクロ偏析による溶質成分の濃化については、液相を均一組成とし固相内拡散はしない前提のScheilの式や⁴⁾、固相内拡散を考慮したBrody-Flemingsの式⁵⁾によって予測可能である。これらの式に基づけば、初期Ti濃度がppmオーダーの溶鋼であっても、凝固の進行に伴う偏析によって図2におけるTiN溶解度積を上回る可能性がある。ただし、10 μm径のTiNが、100 μm径のミクロ偏析領域において生成することを想定した場合、マスバランス上初期濃度に対して数百から数千倍のTi濃化が必要であり、実操業で生じる可能性は極めて低い。したがって、断線TiNはミクロ偏析ではなくマクロ偏析により生じたと推定し、そこからTiN抑制のための臨界Ti濃度を検討した。

臨界Ti濃度の検討は以下の方法で行った。まず、当社ブルーム連铸機で溶製した高炭素鋼鑄片の縦断面において、マクロ偏析部位のMn濃度をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により定量化した。つづいて、MnがこのEPMA分析値まで濃化する時の固相率を算出した。固相率の算出には上島らの偏析計算モデル^{6)~8)}を活用した。計算には表1に示したパラメータを用いた^{6), 9)~11)}。また、γ単相領域で凝固が進行する高炭素鋼を対象とするため、液相線温度 T_L の算出には式(2)を用いた¹²⁾。

$$T_L(°C) = 1625 - 110[\%C] - 25[\%Si] + 3[\%Mn] - 35[\%P] - 71[\%S] - 2[\%Ni] - 7[\%Cr] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $[\%M]$: 液相中成分Mの濃度 (mass%) である。液相中 $[\%Ti]$ と $[\%N]$ との積がTiNの平衡溶解度積²⁾を上回った場合において、化学量論組成のTiNが晶出するとした。また、晶出後は要素間を移動せずに安定して存在するとした。

つづいて、初期Ti濃度を段階的に変化させた条件に

表1 ミクロ偏析計算に用いたパラメータ^{6), 9)~11)}

Table 1 Parameters for numerical calculation of micro segregation^{6), 9)~11)}

| Elements | $K^{\gamma/L}$ | $D^{\gamma}(\text{m}^2/\text{s})$ |
|----------|----------------|---|
| C | 0.33 | $7.61 \times 10^{-6} \exp(-1.35 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| Si | 0.52 | $3.00 \times 10^{-6} \exp(-2.51 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| Mn | 0.13 | $5.50 \times 10^{-6} \exp(-1.83 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| P | 0.79 | $1.00 \times 10^{-6} \exp(-2.49 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| S | 0.035 | $7.50 \times 10^{-4} \exp(-2.23 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| Ti | 0.07 | $1.50 \times 10^{-5} \exp(-2.51 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| N | 0.48 | $3.60 \times 10^{-5} \exp(-1.69 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |

$K^{\gamma/L}$: Equilibrium distribution coefficient between γ phase and liquid

D^{γ} : Diffusion coefficients in γ phase

R: Gas constant of $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: Temperature in Kelvin

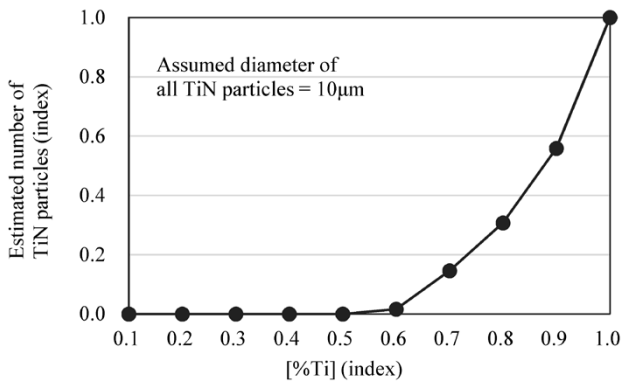


図3 初期Ti濃度とTiN個数の関係(指標)

Fig.3 Relation between initial Ti concentration and number of TiN particles (index)

において、上記固相率におけるMn以外の成分の偏析濃度を算出し、それらの濃度を初期条件としてマクロ偏析部位における晶出TiN濃度を同一モデルにて算出した。さらに、TiN粒子を一辺10 μm の立方体と仮定し、マクロ偏析部位の晶出TiN濃度をTiN粒子個数に換算して初期Ti濃度とTiN個数との関係性を導出した(図3)。図3より、当社の一般的な高炭素鋼線材のTi濃度を1とした場合において、10 μm のTiNを生成させないための初期Ti濃度指標値は、一般材の0.5以下であることが分かった。

2. 鋼中微量溶存Ti濃度の定量化手法

前章のとおり、当社の極細線用高炭素鋼線材に含まれる全Ti濃度はJIS G 1258による定量下限未満(0.001 mass%未満)であり、より精度の高いTi定量方法が必要である。また、TiNが生成するための熱力学的条件に影響するのは、全Ti濃度ではなく溶鋼中の溶存Ti濃度である。

しかしながら、前述したJIS法では全Ti濃度しか分析できず、鋼中の溶存Tiと介在物粒子中に含まれるTiとを区別することはできない。そこで当社では、当社グループが保有するCAMECA製二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectrometry, 以下SIMSという)IMS7Fを用いて溶存Ti濃度を定量化する手法を検討した。当社グループでは従来、SIMSを用いた鋼中微量溶存Al濃度の定量分析を以下のように実施してきた。SIMS分析においては、Al含有介在物の測定結果への影響を排除する必要がある。このためまず、鋼材試料表面の二次イオンマッピングを行って表面に存在する介在物の影響がない領域の選定を行う。つづいて、イオンスパッタリングによって深さ方向の分析を行い、介在物による急激な濃度上昇がなく安定した濃度プロファイルが得られることを確認したうえで、微量Al濃度を算出している¹³⁾。

本手法においては、このSIMSによる溶存成分の定量分析手法を溶存Tiの定量分析に対して適用した。その結果、ppmからppbオーダの溶存Ti濃度の定量化が可能となった。また、実機における操業改善により、前章で求めた指標値以下にまで溶存Ti濃度を低減できたか

否かを定量的に評価できるようになった。

3. 鋼中TiN粒子の抽出評価手法の開発

鋼材中介在物は品質を左右する重要な因子であり、その評価は極めて重要である。介在物評価法の中の一つに化学的抽出分離法がある。この評価法では、鋼材の素地を溶解させて介在物のみを抽出して評価する。介在物の三次元的評価が可能であり、その量や個数、化学組成を把握するのに適していることから、これまでに多くの報告がある^{14)~21)}。

しかしながらサンプルに複数の介在物が混在する場合、介在物抽出時のフィルタ上に複数種の介在物が過剰に残留して定量困難となる。いっぽう、評価対象とする化学種の介在物のみを抽出するためには、複雑な分離手順・操作を踏まざるを得ず、その一連の操作によっては所望の介在物まで消失する可能性がある²¹⁾。本稿で対象とした高炭素鋼線材においても、TiN以外に炭化物や酸化物などの複数の介在物が存在しており、従来技術ではTiNを定量することが困難であった。そこで、高品質線材の製造プロセス開発の基盤として、本鋼材の成分やTiN以外の介在物種などを考慮した新たなTiN粒子個数評価技術の開発に取り組んだ。

TiNは、品質向上を目的に鋼材に積極的に利用されることも多く^{22), 23)}、鋼材中のTiNを抽出して評価する方法についても過去に多くの報告例がある。例えば、塩酸や硫酸などの酸を用いてTiN粒子を抽出する酸溶解法¹⁵⁾のほか、10%AA系(10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール)溶液を用いた定電流電解法と10%臭素メタノール溶液による二次処理とによってTiNを分離する電解法が知られている²⁴⁾。

評価手法開発にあたっては、電解法では鋼材の溶解許容量が少なく²⁵⁾、今回対象としている不純物レベルで混入するTiを起源とする微量TiNの評価には不適と判断し、電解法よりも評価許容量の多い酸溶解法を用いることとした。また、酸溶解法ではTiNがわずかに溶解するとの報告があるものの²⁶⁾、極細線の断線を引き起こす因子となるのは10 μm 相当以上の比較的粗大なTiN粒子の個数である。このため、わずかにTiNが溶解したとしても個数を評価することには大きくは影響しないと考え、塩酸を用いた酸溶解で抽出を行うこととした。

塩酸を用いた酸溶解後のフィルタ上の残渣(ざんさ)を対象にSEM観察を行った。その結果を図4に示す。エネルギー分散型X線分析による評価結果を基に描いたフィルタ上の残渣の模式図も合わせて図4b)に示す。酸溶解ではTiN以外の介在物も溶解せずに残存するため、TiNに加えてSiO₂や炭化物由来の炭素、P化合物がフィルタ全域にわたって残留している様子が観察された。

そこで、TiNのみを抽出するための追加処理について検討を行い、表2に示すプロセスを確立した。表2に示したプロセスの特徴は、大気雰囲気処理によって炭素を燃焼除去したうえで、TiNを難溶性のTi酸化物に改質する点である。これは、後工程におけるTi系以外の残渣

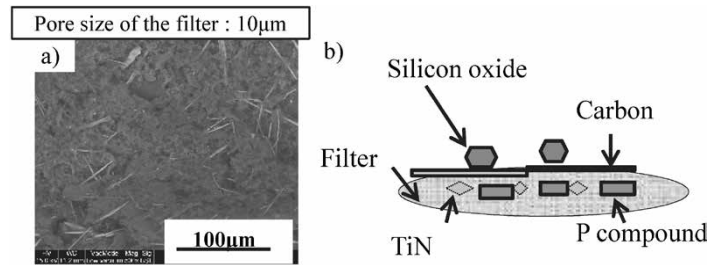


図4 塩酸による酸溶解後の残渣 (a: SEM観察結果, b: フィルタ上の残渣の模式図)
 Fig.4 Residue after acid treatment with HCl (a: SEM Image, b: Schematic diagram of residue on filter)

表2 TiN粒子個数評価工程

Table 2 Procedure for evaluation of TiN particle number

| Procedure | Purpose |
|---|--|
| Sample preparation | — |
| ↓ | |
| Acid treatments with HCl | Extraction of inclusion |
| ↓ | |
| Filtration | — |
| ↓ | |
| Heated in air atmosphere | Dissolution of residue derived from carbon Modifying of TiN |
| ↓ | |
| Treatment with ammonium hydrogen fluoride | Dissolution of residue derived from SiO ₂ |
| ↓ | |
| Treatment with mixed acid | Dissolution of residue derived from Phosphorus |
| ↓ | |
| Filtration | — |
| ↓ | |
| SEM observation | Evaluation of size and number of Ti oxide derived from TiN |



図5 混酸処理後のフィルタ上のTi酸化物
 Fig.5 Ti oxide on filter after mixed acid treatment

低減を目的とする混酸処理によってTiN粒子が消失するのを回避するための処理である。表2のフローによって最終的に得られるフィルタ上の残渣は、TiN由来のTi酸化物のみであり(図5)、その他の化学種の介在物は認められなかった。

この介在物のサイズおよび個数をSEMで測定することにより、鋼材中に存在していたTiN粒子個数を定量評価することが可能となった。

4. 分析評価手法の適用例

前章で述べた新たな分析手法を用い、当社における生産材の品質評価を行った結果について述べる。

4.1 溶存Ti濃度およびTiN粒子個数評価結果

高炭素鋼線材を溶製する際には、溶鋼精錬時に複数の合金、副原料を添加するが、それらに含まれるTi濃度を適宜管理しつつ、当社加古川製鉄所にて4ヒート溶製し(250トン/ヒート)、当社の線材工場でφ5.5mmまで熱間圧延した。

4ヒートの化学組成を表3に示す。溶存Ti濃度は2章で述べた手法で測定を行い、10ppm未満の濃度であっても定量可能であることを確認した。表3では、当社の一般的な高炭素鋼線材に相当するSteel Cの溶存Ti濃度を1.0とした指標値で示しており、Steel Dが1章の図3で示した改善指針を満足する材料に相当する。なお、これ以降の結果についても、Steel Cを1.0とした指標値で述べる。

Steel A~Dの溶存Ti濃度と、開発したTiN粒子抽出法により評価したTiN粒子個数との関係を図6に示す。溶存Ti濃度とTiN個数との間に正の相関があることを確認した。また、溶存Ti濃度の改善指針を満足するSteel DではTiN粒子は検出されなかった。

4.2 TiN粒子個数が断線頻度に及ぼす影響

鋼中のTiN粒子個数が、伸線中に断線する頻度に及ぼす影響を以下の方法で検証した。断線頻度を評価した伸線工程を図7に示す。φ5.5mmの線材を粗伸線に続いて中間伸線でφ0.78mmまで伸線した。その後、パテン

表 3 生産材の化学組成

Table 3 Chemical compositions of production materials (mass%)

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Dissolved Ti (index) |
|---------|------|------|------|-------|-------|------|----------------------|
| Steel A | 1.05 | 0.20 | 0.29 | 0.004 | 0.005 | 0.22 | 1.2 |
| Steel B | 1.04 | 0.19 | 0.30 | 0.006 | 0.006 | 0.21 | 1.5 |
| Steel C | 1.04 | 0.20 | 0.31 | 0.008 | 0.004 | 0.22 | 1.0 |
| Steel D | 1.04 | 0.19 | 0.29 | 0.004 | 0.005 | 0.20 | 0.5 |

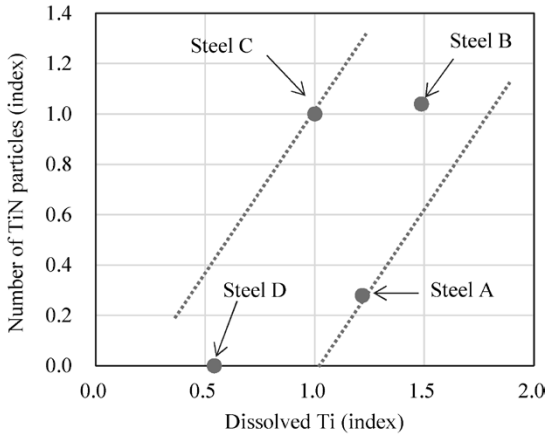


図 6 溶存 Ti 濃度と TiN 個数との関係 (Steel C の指標 : 1.0)
Fig. 6 Relationship between dissolved Ti concentration and number of TiN particles (both of index in Steel C: 1.0)

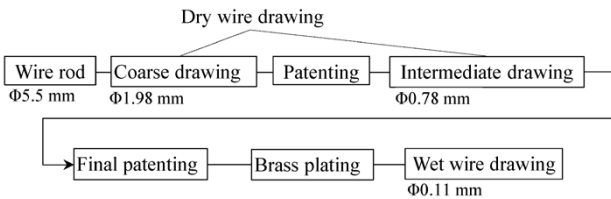


図 7 断線頻度評価を行った伸線工程
Fig. 7 Wire drawing process for evaluation of breakage rate

ティングおよびブラスめっき処理し、湿式伸線にてφ0.11 mmまで伸線して断線頻度を評価した。湿式伸線の前半19パスには通常の低角ダイスを使用し、最終5パスに高角ダイスを使用してTiN粒子周囲のせん断応力を高め、TiN粒子個数の影響を評価しやすくした。

Steel A~Dの断線頻度の評価結果を図8に示す。図中の括弧内の数値は伸線評価量を示している。断線頻度が高い場合、頻度の低い場合より少ない評価量で再現性のある結果が得られる。このため評価量は適宜変更し、評価量の差異影響を除外する目的で断線結果を伸線距離100 kmあたりの断線回数に換算した。断線した場合には断線起点を調査し、TiNとそれ以外の介在物とを区別して評価した。

今回の伸線試験において、Steel A, B, CではTiNを起点とした断線が支配的であることが断線後の破面観察によって確認されている。これは、今回の伸線条件によってTiN起点の断線特性が評価できていると考えられる。また、Steel A, B, CにおけるTiN起点の断線比率が0.3~0.9であったのに対して、溶存Ti濃度指標値がSteel Cの0.5以下のSteel Dでは、TiN起点の断線がゼロであった。この結果は、1章の図3で示した改善指針の妥当性を裏付けるものとなった。

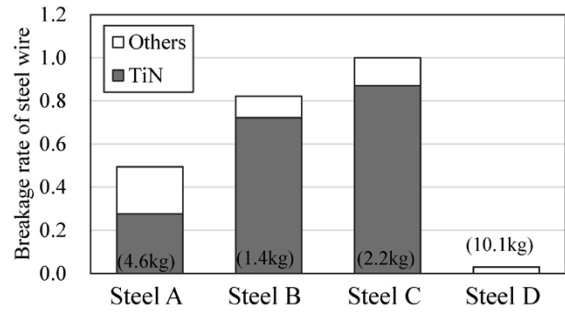


図 8 湿式伸線中の断線率評価結果 (Steel C の指標 : 1.0)
Fig. 8 Results of breakage rate of steel wire with wet drawing (index in Steel C: 1.0)

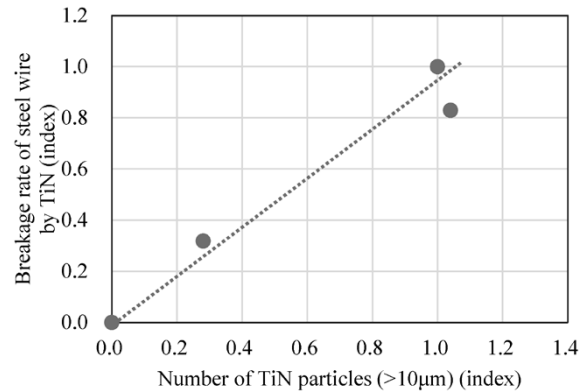


図 9 TiN 個数と TiN による断線頻度との関係 (Steel C の指標 : 1.0)
Fig. 9 Relationship between number of TiN particles and breakage rate of steel wire caused by TiN (both of index in Steel C: 1.0)

Steel A~DのTiN粒子個数と断線頻度の相関を図9に示す。TiN粒子個数は3章で述べたTiN粒子の抽出評価手法を適用した。両者の間には直線的な相関が認められ、今回開発した手法を用いて鋼中TiN粒子個数を定量化することにより、極細線の伸線工程におけるTiN起点の断線頻度を予測することが可能となった。

むすび=高炭素鋼線材の製品径の細径化に伴ってTiNを起点とした断線が顕在化してきた。この断線を抑制することを目的に、SIMSを用いた鋼中溶存Tiの定量分析技術、および酸溶解法を応用したTiN粒子個数評価技術を確認した。

実機製造材を対象に、微量溶存Ti濃度とTiN粒子個数および断線頻度を評価した。その結果、微量溶存Tiの低減に伴って鋼中TiN粒子個数が減少し、TiNを起点とした断線が抑制されることが明らかとなった。またTiN粒子個数と断線頻度との相関関係から、今回開発したTiN粒子個数評価技術によって高炭素鋼極細線の品質予測が可能となった。

参考文献

- 1) 南田高明ほか. R&D神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.3, p.31-35.
- 2) 天野勝太ほか. 鉄と鋼. 2014, Vol.100, No.4, p.548-555.
- 3) 松田昭一ほか. 鉄と鋼. 1976, Vol.62, No.9, p.1209-1218.
- 4) E. Scheil. Z.Metallk. 1942, Vol.34, p.70.
- 5) H. D. Brody et al. Trans AIME, 1967, Vol.239, p.615.
- 6) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.11, p.1551-1558.
- 7) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1988, Vol.74, No.3, p.465-472.
- 8) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1989, Vol.75, No.3, p.501-508.

- 9) Young-Mok Won et al. Metallurgical and Transactions A. 2001, Vol.32A, p.1775-1767.
- 10) 日本金属学会. 改定4版 金属データブック. 丸善, 2004, p.22.
- 11) 日本鉄鋼協会. 鉄鋼便覧 I 基礎. 第3版. 丸善, 1981, p.194.
- 12) S. Koriyama et al. International Journal of Metalcasting. 2020, Vol.14, No.3, p.774-781.
- 13) 神崎祐一ほか, R&D神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.1, p.21-24.
- 14) 前川静弥. 鉄と鋼. 1969, Vol.55, No.5, p.381-401.
- 15) 成田貴一. 鉄と鋼. 1974, Vol.60, No.13, p.1820-1826.
- 16) 近藤裕之. 鉄と鋼. 2004, Vol.90, No.10, p.758-765.
- 17) 千野 淳. 第55回白石記念講座「鉄鋼の飛躍をリードする評価・分析技術の最前線」. 2004, Vol.55, p.57-71.
- 18) 柳田 稔. 電気製鋼. 1968, Vol.39, No.3, p.161-169.
- 19) 成田貴一. 鉄と鋼. 1981, Vol.67, No.16, p.2603-2621.
- 20) 成田貴一. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.1, p.67-83.
- 21) 日本鉄鋼協会. 鉄鋼便覧IV 鉄鋼材料, 試験・分析. 第3版. 丸善, 1981, p.327-336.
- 22) 小関敏彦ほか. 日本金属学会誌. 2001, Vol.65, No.7, p.644-651.
- 23) 金沢正午ほか. 鉄と鋼. 1975, Vol.61, No.11, p.2589-2603.
- 24) 高山 透ほか. 鉄と鋼. 1996, Vol.82, No.2, p.147-152.
- 25) 山田克美ほか. 鉄と鋼. 2014, Vol.100, No.7, p.867-872.
- 26) 川村和郎ほか. 鉄と鋼. 1971, Vol.57, No.1, p.94-104.