

オキサイドメタラジー技術の進歩

Development in the Technology of Oxides Metallurgy

荻 林 成 章⁽¹⁾
Shigeaki OGIBA YASHI

抄 録

非金属介在物は元来有害なものと考えられ、除去する研究が営々となされてきた。しかし、逆に介在物のよい点を積極的に利用しそのコントロールができれば、鋼材品質の種々の改善や新機能材料の開発も可能になるはずである。新日本製鐵ではそうした発想に立ち、オキサイドメタラジー技術の開発に取り組んできた。本稿では酸化物を析出物の核生成サイトとして利用するという従来になかった新しい概念であるオキサイドメタラジーについて、その技術の基礎概念、製鋼工程での制御方法、鋼材特性の改善に関する厚板向け高HAZ韌性 Ti 脱酸鋼と機械構造用高韌性熱間鍛造非調質鋼の実例等を概説し、本技術の概要を紹介するとともに将来への展望を述べる。

Abstract

As nonmetallic inclusions are considered detrimental to the properties of steel, extensive studies have been made on their removal. However, nonmetallic inclusions may be effectively utilized for the improvement of steel quality and the development of new functional materials if their properties can be properly controlled for intended uses. Oxides metallurgy is a subject Nippon Steel has tackled based on such idea. The present paper describes this new technology in which oxides are utilized as nucleation sites of precipitates, including the fundamental concept of the technology, control method in the steelmaking process, application of the technology to the improvement of properties of Ti-deoxidized steel with high HAZ toughness for plates and high-strength and toughness non-QT forging steels for machine structural use, and future prospects.

結 言

非金属介在物は、しばしば製品の表面欠陥や内部欠陥の原因となつたため、これまでは鋼に有害なものとして認識され、その除去技術の開発が種々なされてきた。これらの有害な非金属介在物は一般には製鋼工程では50 μ m以上の大型介在物である場合が多い。一方、数 μ m下の小型酸化物は、凝固・圧延の過程で硫化物や炭・窒化物の析出サイトとなるため、これらの酸化物の分散状態、組成、サイズを図的に制御することにより鋼材の特性を飛躍的に向上させることが可能である。このような酸化物の微細分散、組成制御技術を新日本製鐵ではオキサイドメタラジー¹⁾と称し、種々の鋼材特性の改善、商品開発への応用を図ってきた。ここでは、新日本製鐵のオキサイドメタラジー技術の基礎概念、製鋼工程での制御技術、鋼材特性の応用例について述べる。

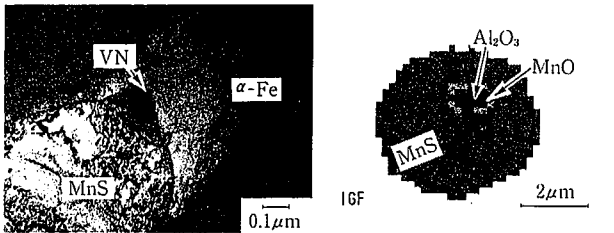
オキサイドメタラジーの基礎概念

硫化物、炭窒化物等の析出物が鋼の材質に大きな影響を及ぼすことはよく知られているが、これらの析出物は通常は結晶粒界や転位度の高いところに析出するので、鋼の材質を制御するには熱間圧及び冷却制御により結晶粒微細化や加工転位の生成を図るのが一

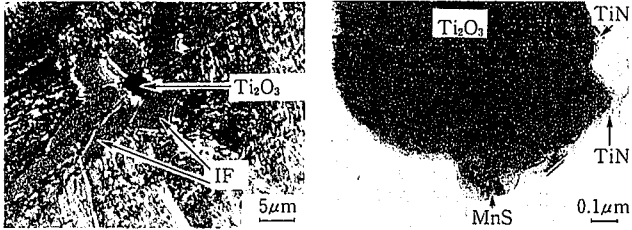
般的である。一方、これらの析出物は一般的には酸化物等の異相を核として不均質核生成を起こすと考えられるので、鋼中の酸化物を均一に分散させて鋼の凝固後にそれらを核として析出物を多数分散させることにより種々の材質制御が期待できる¹⁾。このことを確認するために、MnS析出物と酸化物の関係をCMA(Computer-aided Electron Probe Micro Analyzer)で真空溶解材と酸素含有 Mn-Si-Zr 脱酸鋼について測定し調査した²⁾。その結果、酸素濃度が9ppm以下で酸化物がほとんど存在しない真空溶解材の場合には、MnSはMnのマイクロ偏析部に偏在しているのに対して、Mn-Si-Zr 脱酸鋼では酸化物上にMnSが微細に分散していることが分かった。写真1はMnS上に析出した粒内フェライトの例を示す^{3,4)}。これはMn-Si-Al 脱酸鋼を1300°Cで溶体化処理したあと0.1~0.3°C/secで冷却した鋼で観察されたものである。MnO-Al₂O₃系複合酸化物上にMnSが析出し、その上に析出したVNを核として粒内フェライトが析出していることが分かる。写真2はTi₂O₃上に析出した粒内フェライトの例を示す^{1,5)}。これはTi脱酸鋼を γ 領域から冷却した鋼で見られたものである。さらに詳細に観察すると、酸化物はTi₂O₃系の複合酸化物であり、その上にMnSとTiNが析出している。

この例のように“鋼中の微細な酸化物を析出核として利用することにより材質の制御を行う”技術を新日本製鐵ではオキサイドメタ

¹⁾ 技術開発本部 プロセス技術研究所
製鋼プロセス研究部 主幹研究員 工博



(a) MnS上に析出したVNに生成した粒内フェライト
 (b) MnSの断面の電子反射マップ
 写真1 MnO-Al₂O₃酸化物上に析出したVN, MnSに生成した粒内フェライト



(a) Ti₂O₃からの粒内フェライトの核生成
 (b) Ti₂O₃へのTiNとMnSの析出
 写真2 MnS, TiNを伴ったTi₂O₃に生成した粒内フェライト

ラジ-と称し、種々の新商品開発に応用している。高村ら¹⁾によれば、MnSやその他の析出物はCation-Vacancy型の酸化物上に析出しやすく、Anion-Vacancy型の酸化物は析出物の析出サイトになりにくい。又、MnSの析出には後述するように酸化物の融点やサルファイドキャパシティーが影響する。したがって、酸化物を析出核として利用するには酸化物を微細に分散させるだけでなく、その組成を同時に制御することが重要となる。図1にオキサイドメタラジ-の基礎概念を示す。図1に示すように、例えば、析出物のピンギング作用による結晶粒の成長抑制、粒内フェライト生成による組織微細化等により、熱間加工比の小さな成品や溶接用鋼等において材質の向上が期待できる。又、析出物の核としてではなく、酸化物そのものの融点を制御し、材料に応じて変形し易い酸化物組成としたり、逆に変形し難い組成とすることも製鋼プロセスにおける要素技術は基本的に同じであることから、これらを含めてオキサイドメタラジ-と総称している。

3. MnS析出制御技術

3.1 MnS析出に及ぼす酸化物組成の影響^{6,7)}

図2に酸化物上のMnS析出率に及ぼす脱酸元素の種類及び硫黄の影響を1kg溶解実験により調査した結果を示す^{2,6)}。Al, Zr脱酸の場合

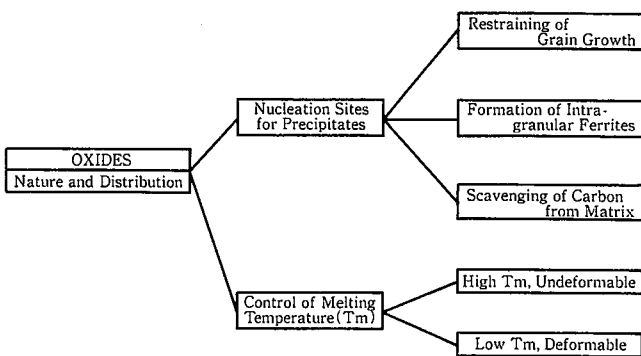


図1 鋼のオキサイドメタラジ-の基礎概念

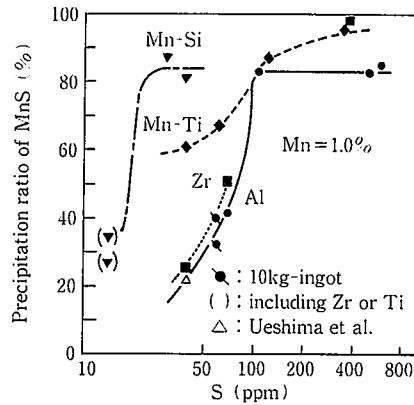


図2 硫黄濃度及び脱酸元素の種類による酸化物上のMnS析出率の変化^{2,6)}

合には酸化物はそれぞれAl₂O₃, ZrO₂であり、MnS析出率はS濃度100ppm未満ではS濃度の低下とともに急激に低下する。一方、Mn-Si脱酸の場合にはSが低濃度でも高いMnS析出率が維持される。又、Mn-Ti脱酸の場合には両者の中間的挙動を示している。このように、Sが100ppm超ではMnSは酸化物の種類によらず鋼中に存在する大部分の酸化物を核として析出するが、Sが100ppm未満ではMnSの析出は酸化物の種類に大きく依存することが分かる。

図3にMnO-SiO₂系におけるMnS析出率とマンガン・シリケートのMnS溶解度の比較を示す⁸⁾。両者の傾向はよく一致しており、MnO40%以上でMnS析出率が急増して60%以上で最大値を示している。なお、MnOが80%超の時、MnS溶解度が大きであるにもかかわらずMnS析出率が小さいのは酸化物の融点が1600°C以上となり、溶鋼中で固体になってしまうことによるものである。

以上の結果から、MnS析出のメカニズムは次のように理解される⁷⁾。

(1) 溶鋼中で酸化物が固体の場合には、MnSは単に凝固後の温度低下による溶解度減少により酸化物表面にMnSが析出し、鋼マトリックスからのMn, Sの拡散で成長する。このメカニズムではMnS析出率はS濃度に依存し、Sが100ppm未満ではS濃度の低下とともに急激に低下する。

(2) 溶鋼中で酸化物が液体の場合には、溶鋼/酸化物間の分配で酸化物に固溶していたSが、凝固後の温度低下及び溶融酸化物が固体となることによる溶解度減少で酸化物表面にMnSとなって晶出し、これがエンブリオとなって、その後のMnS析出が促進される。この際、酸化物のMnS溶解度が高ければ、鋼の凝固後もMnとSが溶融酸化物へMnSとして溶解することにより、上記メカニズムがさらに

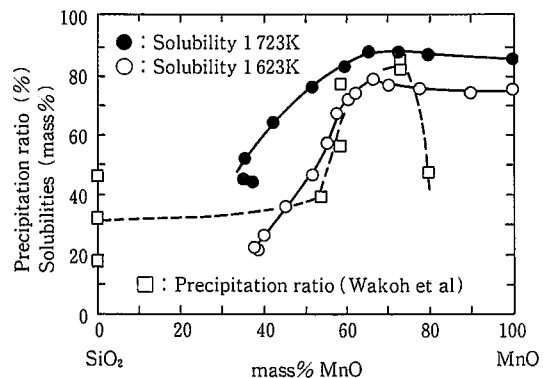


図3 溶融MnO-SiO₂におけるMnSの析出比と溶解度⁸⁾

促進され、Sが100ppm未満でも高い析出率が維持される。

以上よりSが100ppm超ではMnS析出は酸化物の種類にほとんど依存せず、MnSを微細分散させるためには酸化物を微細に分散させることが条件となる。一方、Sが100ppm未満ではMnSを微細に分散させるには酸化物を微細に分散させることに加えて、酸化物を低融点でかつサルファイド・キャパシティーの大きい組成に制御することが必要となる。

4. 酸化物制御技術

MnSの析出核として酸化物を利用するためには酸化物がMnSの析出核になりやすい組成を有し、かつ微細に多量分散することが求められる。一般にAl等の強脱酸元素を多量に添加すると酸化物組成は単体のAl₂O₃となり、かつ凝固前のフリー酸素濃度が低いために凝固中の組成変化もほとんど無視でき、酸化物の制御は比較的簡単である。しかし、これらの高融点酸化物はMnSの析出核になりにくい欠点がある。MnSの析出核となる複合酸化物を多数分散させるためには、図4に示すように強脱酸元素との組み合わせによる複合脱酸が有効である。この場合、強脱酸元素の量は酸化物がMnSの析出しやすい複合酸化物となるように適量添加することが重要となる。Mn-Si脱酸系における強脱酸元素の添加による酸化物組成の変化をラゴ実験により調査した結果を図5⁹⁾に示した。Zr添加量の増加とともにマンガ・シリケートの個数が減少し、MnS析出に有効なMn-Si-Zr系複合酸化物はZrが200ppmのとき最大となっている。この実験条件における酸化物組成をG.Erriksonらによって開発されたSOLGASMIX¹⁰⁾を応用した数学モデル¹¹⁾により熱力学的に解析した結果を図6⁹⁾に、熱力学平衡計算のアルゴリズムを図7¹¹⁾に示す。計算結果は図5の実測値とよく一致していることが分かる。Mn-Si-Ti-

Zr, Mn-Si-Ca-Al系等種々の複合脱酸系についても同様に解析することが可能である。このような多元系における溶鋼と酸化物の平衡解析は従来ほとんど不可能であったが、上記モデルにより定量的に予測できるようになった^{11,12)}。強脱酸元素を含まないMn-Si脱酸系においては取鍋内スラグの影響、さらには耐火物の影響が無視できないが、そのような系であっても上記モデルにスラグや耐火物と溶鋼との部分平衡を考慮することにより溶鋼中の酸化物の組成をほぼ定量的に予測でき、実際の溶鋼の脱酸制御に応用している。

強脱酸元素を微量にしか含まない複合脱酸系では、凝固前のフリー酸素が比較的高いため、凝固時の酸化物の生成及び組成変化の影響が大きく、酸化物の個数及び組成は凝固時の冷却速度に依存する。図8, 9にその一例を示す^{13,14)}。強脱酸元素を多量に添加したCa-Al脱酸系に比べ弱脱酸系であるTi脱酸系では冷却速度が大きいほど酸化物の個数が増加し、又、酸化物の組成は冷却速度及び酸化物粒子サイズに依存し、冷却速度が小さいほど、又粒径の小さい酸化物ほど凝固時の酸化物組成の変化は大きいことが分かる。

このような凝固時の酸化物組成の変化は、凝固偏析及び酸化物の固相へのトラップを考慮した溶鋼/酸化物の平衡解析により定量的に説明できる^{11,12)}。又、酸化物組成のサイズ依存性は上記モデルに凝固時の過飽和度及び酸化物の拡散成長を考慮することにより解析できる¹⁴⁾。Ti脱酸系における凝固時の酸化物組成の変化を解析した例を図10¹⁴⁾に示す。又、種々の酸化物粒径別に酸化物組成と冷却速度の関係を解析して実測値と対比した例を図11¹⁴⁾に示す。冷却速度の減少にともない、酸化物粒径が小さい場合にはTi₂O₃濃度の増加が大きく、粒径が大きくなるとTi₂O₃の粒径依存性が小さくなっており、計算値と実測値が比較的良好一致していることが分かる。

上述のように、弱脱酸系では二次脱酸生成物の晶出の影響が大きいため、酸化物の個数と組成が凝固時の冷却速度の影響を強く受

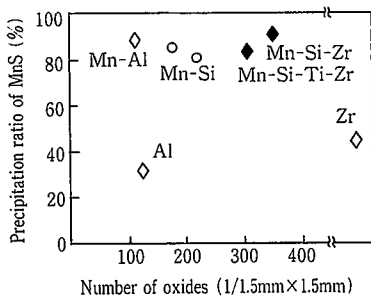


図4 MnS析出率及び酸化物個数に及ぼす脱酸元素の影響⁷⁾

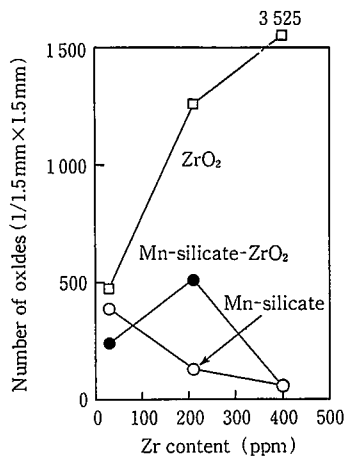


図5 Zr添加による溶鋼中の酸化物粒子数の変化⁹⁾

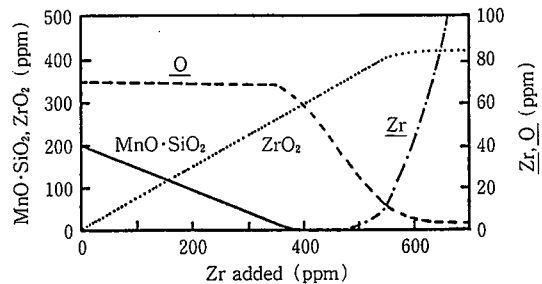


図6 酸化物生成に関するSOLGASMIXによる計算結果⁹⁾

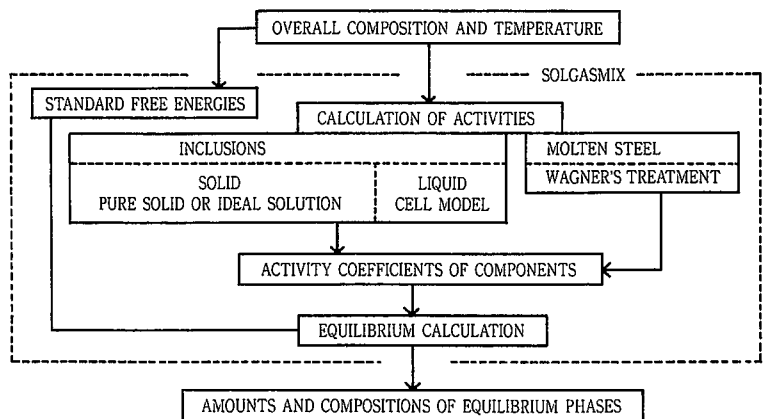


図7 溶鋼と非金属介在物との間の平衡状態の計算アルゴリズム¹¹⁾

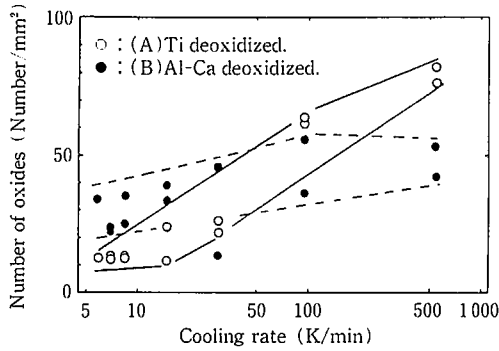


図 8 Ti脱酸鋼とAl-Ca脱酸鋼での冷却速度による酸化物数の変化¹³⁾

(A) 0.06C-0.05Si-1.20Mn-0.001Al-0.014Ti-0.0027O
 (B) 0.04C-0.26Si-1.26Mn-0.037Al-0.0020Ca-0.0019O

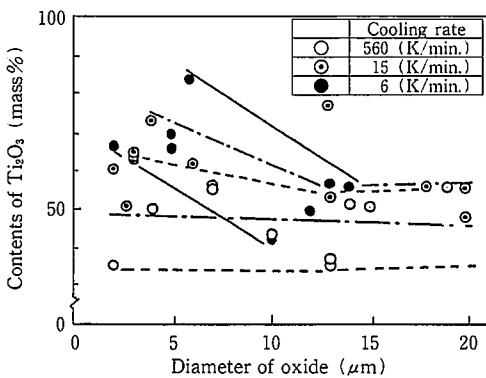


図 9 Ti脱酸鋼における(%Ti₂O₃)と酸化物粒径との関係¹⁴⁾

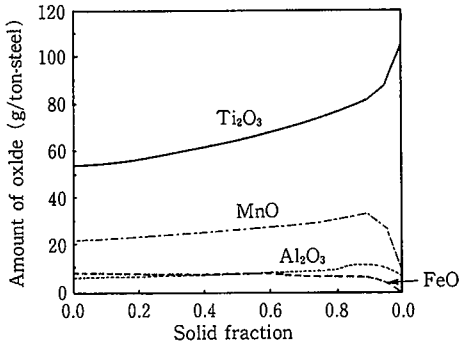


図 10 Ti脱酸鋼の凝固中の酸化物の化学組成変化の平衡モデルによる計算結果¹⁴⁾

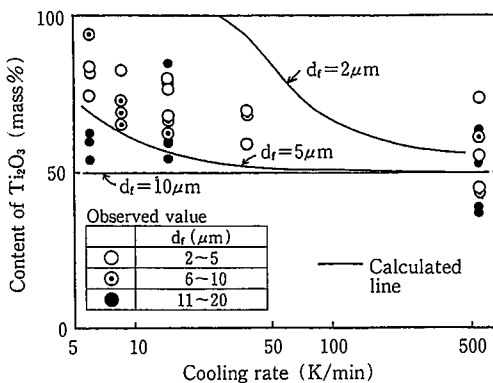


図 11 計算(%Ti₂O₃)と実測(%Ti₂O₃)の冷却速度による変化¹⁴⁾
 (d_r:凝固末期の酸化物粒径)

けるが、その結果、酸化物の粒径分布も凝固時の冷却速度の影響を強く受けることになる。図12にTi脱酸及びCa-Al脱酸系における微小酸化物の粒径分布に及ぼす凝固冷却速度の影響¹²⁾を示す。Ca-Al脱酸系では粒径分布はほとんど凝固冷却速度の影響を受けないのに対して、Ti脱酸では粒径分布に及ぼす凝固冷却速度の影響が大きく、冷却速度が大きい場合には1μm以下の微小酸化物が多数晶出する。一方、冷却速度が小さい場合には2~3μmの酸化物が多数を占める分布となる。これは冷却速度が小さいほど、二次脱酸生成物構成元素の拡散時間が長くなり、凝固中の酸化物成長が促進されるためであり、上述の数学モデルより解析できる。又、この結果から、酸化物微細分散のためには弱脱酸系による二次脱酸の活用が有効であり、凝固時の冷却速度が小さい場合には微小酸化物の個数を増加させるために微量の強脱酸元素の併用による複合脱酸が好ましいと言える。

以上述べたように、二次脱酸生成物の生成は凝固冷却速度の影響を受け、その挙動は複雑であるが、溶鋼と酸化物の平衡解析及び過飽和度と拡散成長を考慮した解析モデルにより、現在では種々の脱酸系に対して酸化物組成の予測が可能となってきた。又、弱脱酸元素と強脱酸元素の添加量を鋼種、材質に応じて適正に選択することにより、材質制御に必要なMnS, TiN, VN等の析出核となりうる酸化物の微細分散が図られている。

5. 材質制御への応用例

5.1 厚板向け高HAZ韌性Ti脱酸鋼

一般に低炭素鋼の溶接熱影響部(HAZ:Heat Affected Zone)では、溶接時の再加熱によって圧延組織が破壊され、溶接後の冷却過程で旧オーステナイト結晶粒界から粗大なフェライトが生成し、低温韌性を著しく悪化させる。このような鋼種ではオキサイドメタラジ-技術を応用し、酸化物及び硫化物を変態核として粒内フェライトを意図的に生成させることにより、HAZ部の韌性が著しく改善される。この鋼種はTi脱酸鋼と称し、現在、商品として工業的に生産されている。代表的な成分を表1¹⁵⁾に示すが、Ti, Nを適量含有し、Al濃度が20ppm程度と非常に低いことが特徴である。図13に酸化物中のTi₂O₃濃度に及ぼすAlの影響¹⁵⁾を示す。Al濃度が30ppmを超えるとTi₂O₃濃度が極端に減少するので、Alを低位に制御すること

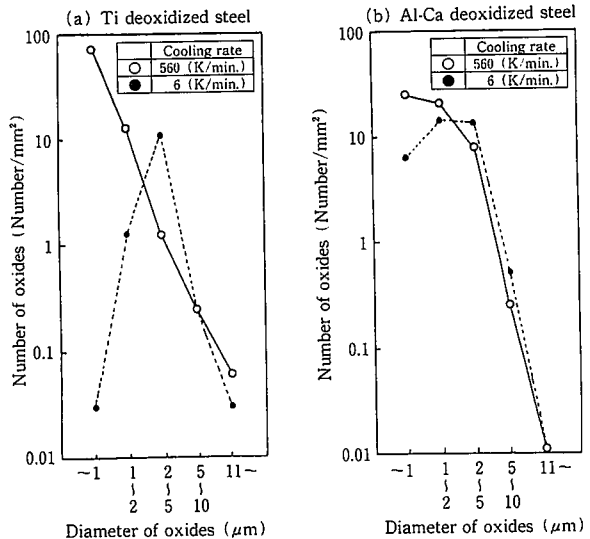


図 12 Ti脱酸鋼(a)とAl-Ca脱酸鋼(b)の冷却速度と酸化物の粒径分布との比較¹³⁾

表 1 Ti 脱酸鋼の化学組成の一例 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Nb	Al	Ti	N
0.082	0.17	1.54	0.004	0.002	0.22	0.24	0.013	0.003	0.014	0.0020

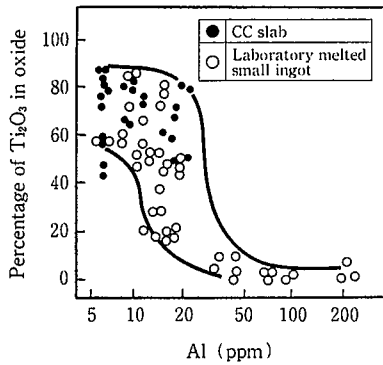


図 13 酸化物組成に及ぼす Al 濃度の影響¹⁵⁾

が重要である。Ti の添加は二次精錬工程で行われる。写真 3 に溶接熱サイクル試験で得られた HAZ 相当部の結晶組織¹⁵⁾を示す。針状の微小なフェライトが全体にわたり生成しており、その核として Ti 酸化物が見られる。X線解析による測定の結果、この酸化物は Ti₂O₃ であることが分かった。その形態は写真 2 に示したように Ti-Mn の複合酸化物であり、その上に MnS と TiN が析出している。このような複合析出物がフェライトの変態核となる機構については諸説あるが、その最大の支配要因は析出物とフェライトとの結晶格子整合性³⁾と考えられる。又 Ti₂O₃ 鋼の場合、Ti₂O₃ 粒子が多数 Cation-Vacancy を含み、酸素との価電子数のバランスから Mn の Ti₂O₃ 粒子への吸収が生じるため、酸化物の周囲に Mn 欠乏層が形成されやすいことも影響していると考えられている^{5,16)}。図 14 に Ti 酸化物粒子と粒内フェライト生成量の関係、又、図 15¹⁵⁾ に粒内フェライト生成量と V ノッチシャルピー試験での遷移温度の関係を示す。図に示すように Ti 酸化物を 5~10 個/mm² 以上存在させることにより粒内フェライト生成量が著しく増加し、粒内フェライト生成量の増加とともに遷移温度が低下して低温靱性が向上する。又、図 16¹⁵⁾ には大入熱溶接シミュレーション試験で、ピーク温度を変化させた場合の V ノッチシャルピー遷移温度を示したが、TiN 鋼の場合は溶接入熱量が増加すると遷移温度が上昇するのに対して、Ti₂O₃ 鋼ではほとんど変化しない。これは TiN が 1350°C で分解し鋼中に溶解するのに対して、Ti 脱酸鋼では酸化物を核として析出した MnS や TiN が高温で一旦は分解しても冷却時に再び高温下においても安定な酸化物を核として析出するので、溶接前とほぼ同じ析出分布が得られるためである。図 17¹⁵⁾ に CTOD 値と溶接入熱量との関係を TiN 鋼と比較して示す。Ti₂O₃ 鋼では高い入熱量においても安定した CTOD 値が確保さ

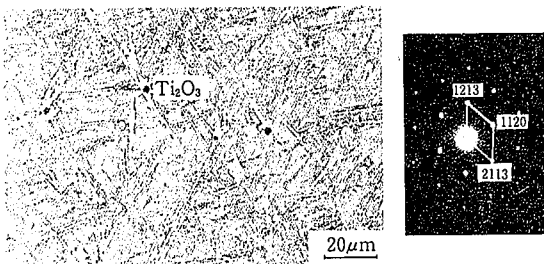


写真 3 熱サイクル試験で 600°C から急冷した試片における Ti 脱酸粒子を核にした粒内フェライト¹⁵⁾

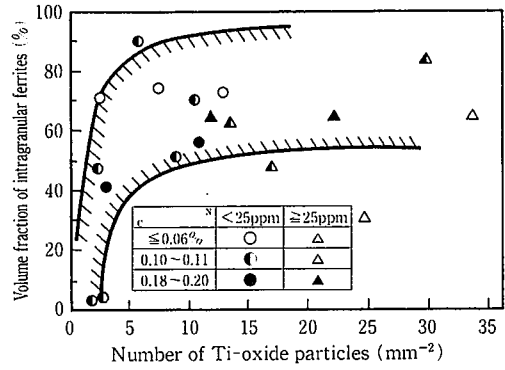


図 14 再熱 HAZ における Ti 酸化物粒子の数と粒内フェライトの容積率との関係¹⁵⁾

鋼組成: 0.05-0.19% C, 0.2% Si, 1.38-1.4% Mn, 0.0004-0.0008% S, 0.012-0.018% Ti, 0.01-0.022% sol Al, 0.0007-0.0046% N

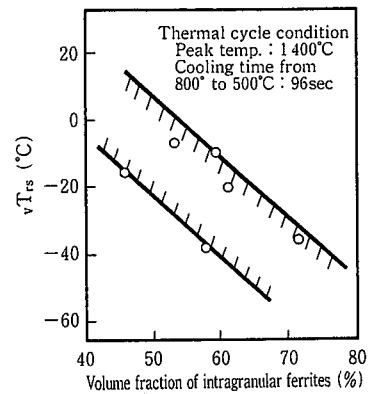
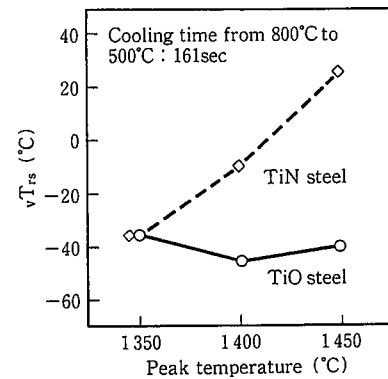


図 15 再熱 HAZ における V ノッチシャルピー遷移温度と粒内フェライトの容積率との関係¹⁵⁾

鋼組成: 0.08% C-1.5% Mn-0.013% Nb-0.003% Al-0.012% Ti-0.0023% N



Steel	Chemical composition (wt %)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	
TiO	0.08	0.20	1.4	0.01	0.001	0.002	0.012	0.0020	
TiN	0.08	0.20	1.4	0.01	0.001	0.020	0.018	0.0050	

図 16 最大到達温度による再熱 HAZ の V ノッチシャルピー遷移温度の変化¹⁵⁾

れており、Ti₂O₃ 鋼の大きな特長となっている。TiN 鋼で CTOD 値が入熱量の増加とともに急激に低下しているのは、フェージョンライン近傍に局部的に脆性領域が存在するためである。Ti₂O₃ 鋼の CTOD 値が TiN 鋼に比べて極めて優れているのは、TiN 鋼では制御できないフェージョンライン近傍を含めて HAZ 組織の微細化が達成できていることによるものである。

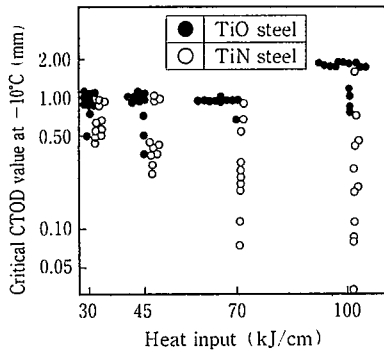


図 17 種々な溶接入熱量に対する臨界CTOD値¹⁵⁾

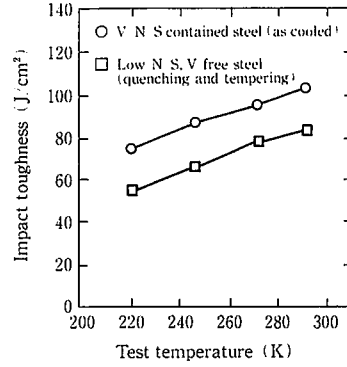


図 18 熱間鍛造非調質鋼の衝撃特性¹⁷⁾

5.2 機械構造用高靱性熱間鍛造非調質鋼

一般に自動車や産業用機械等の機械部品として使用される熱間鍛造用鋼は鍛造後に焼入・焼戻しを行うことによって靱性を確保しているが、この鋼種は MnS を核として微細な粒内フェライトを生成させることにより、非調質のまま高靱性を得るものである。代表的な成分を表 2¹⁷⁾ に示すが、0.25% C の中炭素鋼で V, S, N を添加した Al キルド鋼である。写真 4 に 1523K から 0.1K/s の速度で冷却させた試料の組織¹⁷⁾ を示す。V 無添加の場合には、旧オーステナイト粒界から発生した粗大なフェライト組織とそれに囲まれたパーライト組織がみられるが、0.13% V-0.021% N 含有鋼では、微細な粒内フェライトが多量に生成している。

この鋼種における S と N のフェライトパーライト組織に及ぼす影響も調査されたが¹⁸⁾、S, N の量を増すとオーステナイト組織が細かくなるとともにオーステナイト粒内に多数の微細なフェライトが析出して組織が微細化することが分かった。このオーステナイト結晶粒の微細化は 1100°C 以下では MnS, VN による結晶粒界のピン止め効果であり、1250°C の熱間鍛造温度域では主として MnS の効果によるものである。したがって、MnS は粒内変態の核としての効果と熱間鍛造時のオーステナイト結晶粒粗大化防止の効果の両方を有しているといえる。

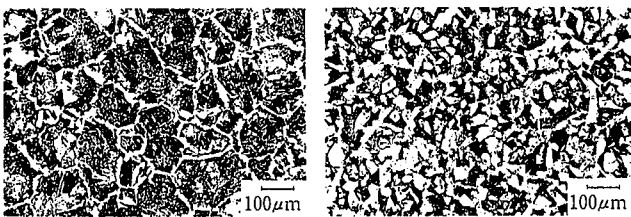
図 18 に V ノッチシャルピー試験で得られた衝撃値を V, N 無添加鋼と比較して示した¹⁷⁾。0.13% V-0.015% N-0.07% S 鋼の場合には冷却のままであっても、熱処理を施した比較材より良好な衝撃値が得られている。

5.3 その他の鋼種への応用

酸化物を析出物の核生成サイトとして利用し材質を制御する考え方は広範囲の製品に応用が可能である。新日本製鐵では上記の鋼種

表 2 V-N 含有鋼の化学組成の一例 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Al	Ti	N
0.25	0.38	1.54	0.012	0.070	0.25	0.13	0.035	<0.002	0.015



(a) V free-0.023% N (b) 0.13% V-0.021% N
写真 4 ミクロ組織に及ぼす V と N 濃度の影響¹⁷⁾

他に、棒鋼、形鋼、軌条、電磁鋼等種々の鋼種に対してオキサイドメタラジー技術を応用した新商品開発を進めている。又、酸化物の変形性制御のための組成制御技術はピアノ線、ステンレス鋼等にも応用され、良好な伸線性能を有する素材が安定した品質で効率よく生産されるようになっている。

6. 結 言

オキサイドメタラジーの基本概念、製鋼プロセスにおける酸化物及び MnS 制御技術、材質制御への応用例について述べた。酸化物を析出物の核生成サイトとして利用するオキサイドメタラジーは従来にはない全く新しい概念であり、対象としうる材料は原理的には全鋼種に及ぶものである。現在も種々の製品系列へ応用して新しい製品の開発に取り組んでいるが、将来はさらに 1) セメント析出核としての酸化物の利用、2) 急冷凝固プロセスへの応用、3) 酸化物、炭窒化物以外の析出物制御への応用等の思想を織り込み、さらに酸化物と各析出物間の析出シーケンスの関係をより明確にしていくことにより、オキサイドメタラジーの世界はさらに広がっていくことが期待される。

参 照 文 献

- 1) Takamura, J., Mizoguchi, S.: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress. 1(1990)591
- 2) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼. 78(11), 1697(1992)
- 3) 石川房男, 高橋稔彦, 榎本正人: 日本金属学会講演概要(1990.10)109
- 4) 子安善郎, 蟹澤秀雄, 越智達朗, 柳瀬雅人, 高田啓督, 内藤賢一郎, 石川房男: 新日鉄技報. (343), 30(1992)
- 5) 山本広一, 飯坂原周二, 岡本健太郎, 船木秀一: 材料とプロセス, 3, 808(1990)
- 6) 若生昌光, 溝口庄三, 荻林成章: 材料とプロセス, 6, 252(1993)
- 7) 若生昌光: 東北大学学位論文. (1993. 2)
- 8) 小山徳寿, Dub, A. V., 月橋文孝, 佐野信雄: 材料とプロセス, 5, 997(1992)
- 9) Sawai, T., Wakoh, M., Ueshima, Y., Mizoguchi, S.: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress. 1(1990)605
- 10) Errikson, G.: Acta Chem. Scand. 25, 2651(1971)
- 11) Yamada, W., Matsumiya, T.: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress. 1(1990)618
- 12) 山田亘, 松宮徹: 新日鉄技報. (342), 38(1991)
- 13) 後藤裕規, 宮沢憲一, 山口敏一, 荻林成章, 田中和明: 鉄と鋼. 79(9), 1082(1993)
- 14) 後藤裕規, 宮沢憲一, 山田亘, 田中和明: 鉄と鋼. 80(2), 113(1994)
- 15) Chijiwa, R., Tamehiro, H., Hirai, M., Mastuda, H., Mimura, H.: Proc 7th Int Conf Offshore Mech Arct Eng. Vol.5 1988, 165
- 16) 山本広一, 長谷川俊永, 高村仁一: 鉄と鋼. 79, 1169(1993)
- 17) Ochi, T., Takahashi, T., Takada, N.: Iron & Steelmaker. 16(2), 21(1989)
- 18) 子安善郎, 高田啓督, 高橋稔彦, 竹田秀俊, 石井伸幸: 製鉄研究. (337), 41(1990)