

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.33 (2001) No.3

数値解析・形鋼特集号

熱力学平衡計算を用いた鉄鋼材料の析出・相変態挙動の解析

Analysis of Precipitation and Transformation Behavior in Steels Using Thermodynamic Calculations

山下 孝子 (Yamashita, T.)

要旨：

近年急速に発展してきた計算状態図および熱力学平衡計算の特徴について解説し、川崎製鉄における Thermo-Calc の鉄鋼材料開発への適用例を紹介する。相変態および析出挙動の熱力学平衡計算を、極薄缶用鋼板の高強度化やステンレス鋼板の鋭敏化防止、極低炭素鋼板の低 YR 化に適用した例を示す。熱力学平衡計算を活用した鉄鋼材料設計手法は、材料を冶金学的に理解する上でも有用であり、新製品およびプロセス開発の効率化と性能向上へ大きく貢献している。

Synopsis：

The history and the outline of the calculation methodology of phase diagrams (CALPHAD) are reviewed, and some applications of "Thermo-Calc" to steel product development are described. Calculations of thermodynamic equilibria such as phase boundary and equilibrium precipitates have been utilized for the following R&D items: the strengthening of thin-gauge steel sheets for cans, the prevention of sensitization in stainless steels, and the decreasing in yield ratio of interstitial-free steels. The method of materials design based on thermodynamic calculations is a very useful tool to understand metallurgical phenomena in steels. This method has made possible to achieve the efficient developments of structural steels with superior properties.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

熱力学平衡計算を用いた 鉄鋼材料の析出・相変態挙動の解析*

川崎製鉄技報
33 (2001) 3, 117-121

Analysis of Precipitation and Transformation Behavior in Steels Using Thermodynamic Calculations



山下 孝子
Takako Yamashita
技術研究所 主任研究
員(課長補)・工博

要旨

近年急速に発展してきた計算状態図および熱力学平衡計算の特徴について解説し、川崎製鉄における Thermo-Calc の鉄鋼材料開発への適用例を紹介する。相変態および析出挙動の熱力学平衡計算を、極薄缶用鋼板の高強度化やステンレス鋼板の鋭敏化防止、極低炭素鋼板の低 YR 化に適用した例を示す。熱力学平衡計算を活用した鉄鋼材料設計手法は、材料を冶金学的に理解する上でも有用であり、新製品およびプロセス開発の効率化と性能向上へ大きく貢献している。

Synopsis:

The history and the outline of the calculation methodology of phase diagrams (CALPHAD) are reviewed, and some applications of "Thermo-Calc" to steel product development are described. Calculations of thermodynamic equilibria such as phase boundary and equilibrium precipitates have been utilized for the following R&D items: the strengthening of thin-gauge steel sheets for cans, the prevention of sensitization in stainless steels, and the decreasing in yield ratio of interstitial-free steels. The method of materials design based on thermodynamic calculations is a very useful tool to understand metallurgical phenomena in steels. This method has made possible to achieve the efficient developments of structural steels with superior properties.

1 緒 言

合金状態図は、材料開発において指標となる地図のような役割を果たし、多くの材料の開発に不可欠である。鉄鋼材料においても、1897 年に発表された炭素鋼の基礎である Roberts-Austin の Fe-C2 元系状態図¹⁾ から始まり、さまざまな合金元素を含む系に対して状態図が実験的に求められてきた。いわゆる「実験状態図」の全盛期である。しかし、20 世紀後半に入ってから各材料の設計技術の進歩により合金元素の複合添加による多元系化が進み、実験状態図が材料開発を先導する地図の役割を果たさなくなった。

このような状況を打破するものとして、実験データに基づき、熱力学的解析によって相平衡を計算し、実験値の不足を補充しながら実在の多元系状態図を能率よく作成する「計算状態図」の利用が急速に進展している。計算状態図は 1960 年代後半から初歩的な試みが開始されていたが、1970 年以降に高性能のコンピュータが普及してから急速に進展し、1973 年には米国の L. Kaufman の提唱によって国際的な研究グループ CALPHAD (Computer Calculation of

Phase Diagram)²⁾ が結成された。以来、計算状態図に関する状態図解析方法を CALPHAD 法と呼び、CAD (計算機支援) の系列に属する手法として発展している。さらに、多くの研究者の参加によりソフトウェアとデータベースが整備され³⁾、実用材料開発においては、現在ではむしろ計算状態図が主流となっている。

一方、鉄鋼材料の性能に関する要求内容は非常に多様化しており、鉄鋼材料開発の効率化の要請にも合致することと相まって「計算状態図」は今後ますます利用価値が高まると考えられる。川崎製鉄では、1993 年に Thermo-Calc⁴⁾ を導入して以来、計算状態図および熱力学平衡計算を研究開発に活用することを積極的に推進してきた。その結果、熱力学平衡計算の利用においては、世界でも他に類を見ないほど活発になっている。本報告は、近年急速に発展してきた、計算状態図および熱力学平衡計算の概要を述べるとともに、実用的な鉄鋼材料開発に適用したいくつかの例を紹介する。

2 熱力学平衡計算ツールの特徴と利用体制

熱力学平衡計算は非常に古くから行われているが、ここで対象とするのは CALPHAD 法に立脚した計算熱力学である。計算機で計算させるためには Gibbs 自由エネルギーを熱力学モデルにより関数

* 平成13年5月28日原稿受付

式で表すことが必要である。熱力学モデルおよびデータベースの種類など詳細は参考文献に委ねる³⁾が、これらは熱力学データベース・平衡計算機能・作図機能を合わせたトータルシステムとして市販されている。鉄鋼材料開発においては、合金系の計算状態図作成プログラムである Thermo-Calc⁴⁾ や、化学平衡計算ソフトの SOLGASMIX⁵⁾ をベースとした ChemSage⁶⁾、F*⁷⁾、F*⁸⁾、C*⁹⁾、T¹⁰⁾ といったツールが盛んに利用されている。

鉄鋼材料に関連した成分系の熱力学データの構築については、CALPHAD 発足当初から盛んに行われている。特に、Hillert-Staffansson の副格子モデル¹¹⁾の開発により、C、N といった侵入型元素の取り扱いが可能になったことを契機に、Fe-C-X 系の熱力学パラメータの評価が精力的に行われた。Thermo-Calc はスウェーデン王立工科大学物理冶金学科で開発されたソフトウェアであり、鉄基金属の熱力学平衡計算を出発点としており、熱力学パラメータも副格子モデルによる記述に統一している。このことは、多元系へ拡張する上で重要な要素となる。副格子モデルの記述例として、炭素化合物 (A, B) (C, N) の自由エネルギーを (1) 式に示す。

$$G = G^{\circ}_{AC} \cdot y_A y_C + G^{\circ}_{BC} \cdot y_B y_C + G^{\circ}_{AN} \cdot y_A y_N + G^{\circ}_{BN} \cdot y_B y_N \\ + 1/2 RT (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C + y_N \ln y_N) \\ + 1/2 (\Omega^{\circ}_{AB} \cdot y_C + \Omega^{\circ}_{AB} \cdot y_N) y_A y_B \\ + 1/2 (\Omega^{\circ}_{CN} \cdot y_A + \Omega^{\circ}_{CN} \cdot y_B) y_C y_N \dots \dots \dots (1)$$

すなわち副格子モデルは (2) 式に示す正則溶体モデルを基本としており、異種質元素間の相互作用パラメータ Ω_{AB} (A-B2 元素の場合) を評価することによって熱力学パラメータを構築するものである。

$$G = X_A G^{\circ}_A + X_B G^{\circ}_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \Omega_{AB} X_A X_B \dots (2)$$

相互作用パラメータ Ω は、Thermo-Calc では Redlich-Kister の多項式を用いて、温度と組成の関数で記述されている。

さらに、通常の鉄鋼材料では、合金元素の添加量が小さいため希薄溶体として近似できる場合が多く、相互作用パラメータを 0 と仮定することにより比較的容易に多元系の平衡計算が可能となることも、計算の普及を加速していると考えられる。多元系への拡張は、計算状態図の最大の利点であり、実用鋼へ適用する際にも非常に有効である。しかし、S (いおう) など副格子モデルで記述しにくい元素は市販のデータベースに含まれないという欠点もある。また、スラグ系の平衡計算においてもイオン性副格子モデルや Kapoor-Frohberg-Gaye モデルを用いたデータベースが用意されているが、これらのモデルは多元系のスラグの平衡計算には適用できない。

それに対して、化学平衡計算に定評のある G. Eriksson の開発した SOLGASMIX を母体とした ChemSage は、複数の熱力学モデルを使用することができるという特徴を持つ。すなわち、多元系のスラグの熱力学モデルに準化学モデルなどを適用することが可能である。それには、多くのモデルに対応できる平衡計算ロジックの工夫が必要になるが、Thermo-Calc では Newton-Raphson 法を用いているのに対して、ChemSage では Lagrange 未定乗数法をベースとした計算ロジックを使用している。さらに、ChemSage では、酸化物融体の熱力学データベースとして著名な F*⁷⁾、F*⁸⁾、C*⁹⁾、T¹⁰⁾ のデータを使用することも有効である。しかし、状態図を計算するのは手順が複雑になり、Thermo-Calc を使用することが望ましい。

したがって、川崎製鉄では、合金系の平衡計算は Thermo-Calc を、スラグ系の化学平衡計算には ChemSage を利用している。これらの使い分けによって、信頼性の高い計算結果が得られる。

さらに、川崎製鉄では、上記の熱力学平衡計算ツールの活用を推進するために、計算のサポート、メンテナンス、依頼計算を行う technical assistant (advisor) を設置し、研究開発のサポートを行う

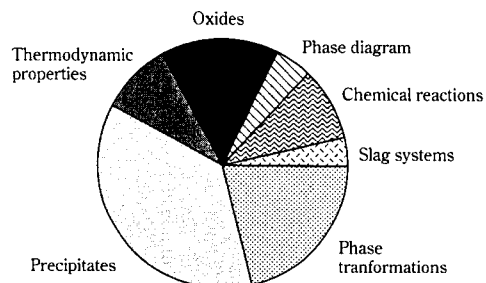


Fig. 1 The purposes of thermodynamic calculations

ている。利用頻度は、1999 年には年間 121 件、2000 年には年間 135 件依頼があり、研究員が自ら計算を実施しているものを含めるとさらに件数は増える。利用頻度は、この体制をスタートさせた 1995 年より年々増加しており、今後もこの傾向は継続すると考えられる。また、これらの依頼計算の目的を現象別にまとめると Fig. 1 のようになり、析出、相変態に関する解析例が大きな割合を占めることが分かる。具体的には、合金元素の影響の予測、添加量の推定、相分率などを計算することによって実験の方向性を熱力学的に決定することも行っており、研究開発の効率化に貢献している。

3 鉄鋼材料開発への熱力学平衡計算の適用例¹⁰⁾

一方で、計算に必要な熱力学パラメータがすべて揃っていたとしても、市販のツールによる平衡計算を実材料の評価に適用する際には次のような問題がある。

- (1) 鉄鋼材料の多くが連続冷却過程を経るために、凝固段階から非平衡状態である場合が多く、速度論の考察が必要である。
- (2) さらに加工工程を経たものは、上記の事柄に加えて歪みの影響を考慮する必要がある。

変態あるいは析出の駆動力は、化学ポテンシャルの差すなわち自由エネルギーにより導けるものであるため、化学的な駆動力を求めるのに熱力学平衡計算の利用が可能である。しかし、成長や核生成については別途考慮しなければならず、これまでも拡散律速で成長を取り扱ったものや古典的核生成理論を中心とした計算手法が多く研究され¹⁰⁾、新たな手法として Phase-Field 法やモンテカルロ法などの適用が検討されているものの¹¹⁾、これらは実材料を広く取り扱える段階にはない。そこで、川崎製鉄では熱力学的知見を実用材料開発に積極的に取り入れる研究を行った。その結果、熱力学平衡計算でも次に紹介するような使い方をすれば、研究開発を行う上で多くの指標を得ることができることが明らかとなった。

そこで、Thermo-Calc を用いた相変態および析出挙動の熱力学平衡計算を、極薄缶用鋼板の高強度化やステンレス鋼板の鋭敏化防止、極低炭素鋼板の低降伏比化に適用した 3 例を取り上げて説明する。

3.1 窒素添加高強度極薄缶用鋼板の開発

缶用鋼板は、0.2 mm 以下の薄鋼板であり、かつ製缶性という加工性に優れた材料を必要とされ、用途に応じていくつかの強度の鋼板が使分けられている。たとえば、低炭素 Al キルド鋼を用いる場合、鋼板の強化方法には固溶強化、結晶粒微細化強化、析出強化、変態組織強化、加工強化があり、実用鋼はこれらの方法が組み合わされて用いられている。しかし、製造性、加工性などから上述の強化方法には制約があるため、圧延時は軟質で熱処理などで硬質にすることが可能な固溶強化法を主体とした鋼板の開発が行われた。

固溶強化元素としての効果は C、N が優れていることはよく知ら

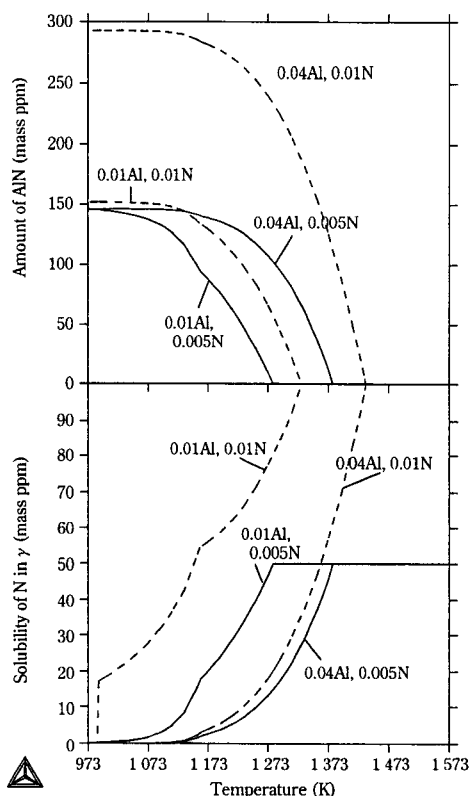


Fig. 2 Equilibrium amount of AlN and solubility of N in γ calculated by Thermo-Calc

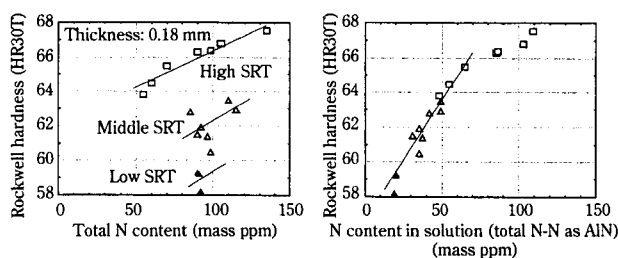


Fig. 3 Equilibrium amount of AlN and solubility of N in γ phase calculated by Thermo-Calc

れている。特に N は鉄中への溶解度が大きく微量でも効果が大きいことから、N を添加して高強度化を図る缶用鋼板が検討された。しかし、従来の技術では添加した N が析出物を形成するなどして、固溶強化元素として十分活用することができなかった。そこで、固溶 N を確保できる製造条件を熱力学的に検討するために、Thermo-Calc を用いて AlN の析出挙動と固溶 N 量を計算した。

Fig. 2 に Al 量が 2 水準の Al キルド鋼 (Fe-0.01Si-0.2Mn-0.01, 0.04Al-0.01S) の N 量が 50 ppm と 100 ppm の場合の AlN の析出挙動および γ 相中固溶 N 量の温度変化を示す。ここで、 γ 相は市販の熱力学データベースである SGTE-Solution database (以下 SSOL)、AlN の熱力学パラメータは SGTE-Substance database (以下 SSUB) から標準物質のものを引用した。Fig. 2 より、1273~1473 K 付近から AlN が析出しはじめるために固溶 N 量が増加することが分かる。

これらの結果より、熱間圧延再加熱温度により材質が変化することが想定されたので、スラブ再加熱温度 (以下 SRT) を 3 段階に変化させて鋼板の硬さを測定した。結果を Fig. 3 に示す¹²⁾。図より、SRT 温度が高い程鋼板の硬さが増加し、しかも鋼板の硬さは

固溶 N 量に依存することが明らかとなった。

また、Thermo-Calc の計算結果を用いればその後の冷却過程における N の再析出を防止する条件を決定することも可能である。このように、計算による AlN 析出挙動解析が、高強度の缶用鋼板の開発に寄与した。

3.2 ステンレス鋼板の鋭敏化に及ぼす不純物元素の影響の検討

ステンレス鋼板は、11 mass% 以上の Cr を含有するため耐食性、耐候性に優れ、さまざまな用途に利用されている。また、高付加価値化を目的として、Ni, Mo, Zr, Ti などの元素が添加されることが多いが、低炭素鋼などの鉄をベースとした鉄鋼材料に比べて、これらの添加元素の Fe-Cr 合金中での各添加元素の溶解度など基礎データに乏しいのが現状である。しかし、スウェーデン王立工科大学では Fe-Cr-Ni-C-N をベースとした鋼への合金添加について、熱力学データの構築を精力的に行ってきたために、多元系のステンレス鋼板の平衡状態図が計算可能になっている¹³⁾。

一方、ステンレス鋼板では、通常、耐食性を向上するために必要な Cr が、C, N などの不純物元素により Cr_{23}C_6 あるいは Cr_2N といった析出物を形成することで不足する鋭敏化という現象が生じる。したがって、有効 Cr 量が不足しないような成分設計、あるいは製造条件を決定する必要がある。これに対しては、鋼の高純度化により鋭敏化を防止することができるという一連の研究報告もあるが¹⁴⁾、実際に、近年における製鋼技術の進歩により鋼中の不純物レベルが画期的に低減し、高純度化という項目が材質向上の 1 つになりつつある。そこで、C, N 濃度を低減した場合の Cr_{23}C_6 および Cr_2N の析出挙動について Thermo-Calc を用いて検討した。

Fig. 4 にステンレス鋼板の代表的な冷間圧延焼鈍温度である 1173 K における 18 mass% Cr 鋼の C, N 量を変化させた等温状態図を Thermo-Calc で計算したものを示す。用いたデータベースは SSOL である。図より、 $\text{C} \geq 60$ ppm, $\text{N} \geq 85$ ppm で Cr_{23}C_6 あるいは Cr_2N が析出するようになることがわかる。これらの結果より、Cr 化合物を析出させないためには C が 60 ppm 以下かつ N を 85 ppm 以下にする必要があることが推測された。

そこで、C, N の固定能の大きさから IF 鋼などに用いられている Ti 添加を応用して、Fig. 4 中の (1)~(3) の C, N 組成について、Ti 添加量による析出物挙動を計算した。ここで、Ti (C, N) は長谷部らによって検討された熱力学パラメータ¹⁵⁾を用いている。結果を Fig. 5 に示す。C, N = 100 ppm の場合は Cr 化合物の析出を抑えるには Ti 添加量が 0.06 mass% 必要であるが、特に C を低減する

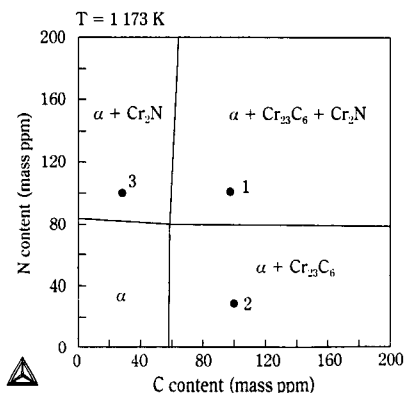


Fig. 4 Isothermal phase diagram of Fe-18 mass% Cr-C-N system at 1173 K

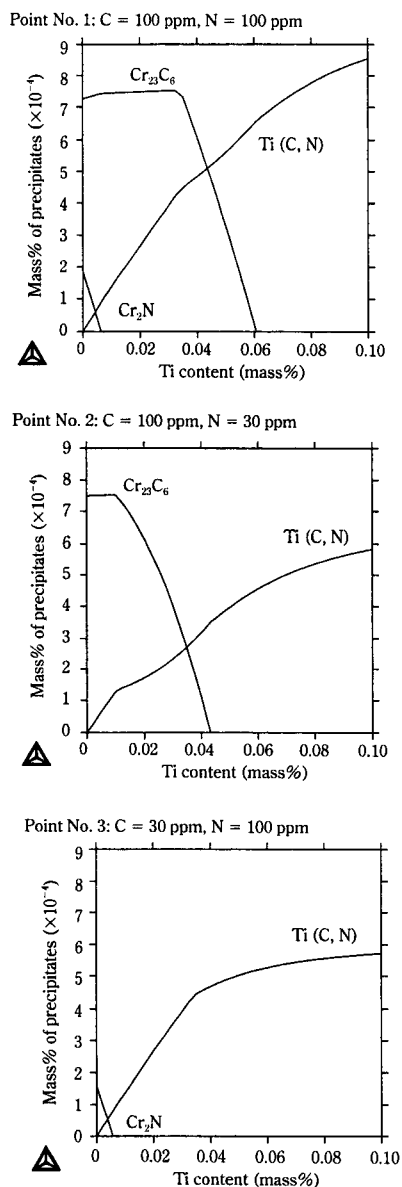


Fig. 5 Effects of Ti, C and N contents on the amount of precipitates in Fe-18 mass%Cr alloys

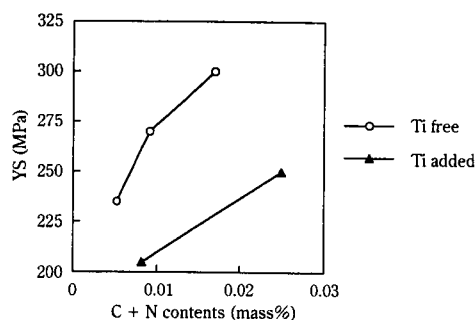


Fig. 6 Effects of Ti and (C + N) contents on yield strength of Fe-18 mass%Cr alloys

ことが有効であり、(3) のように C を 30 ppm にすることによって 0.005 mass% だけ Ti を添加すれば Cr_2N の析出は抑制できることが推定できた。

また、18 mass%Cr 鋼において C, N および Ti 量を変化させた鋼を溶製し、機械特性を調べると Fig. 6 のようになり¹⁶⁾、機械特

性は鋼中の C, N 量に依存し、Ti が添加されていれば C, N 量が多くても固溶 C, N が低減し、YS が下がることが明らかになった。

このように、Thermo-Calc は、目的とする特性を持つ鋼の成分を熱力学的に決定し、より高度な材質を持つ鋼板を開発するのに有効であり、これらの知見をもとに開発された鋼板が製品化されている^{17,18)}。

3.3 変態組織を利用した固溶強化 IF 鋼の低降伏比化への適用

最後に相変態の計算の適用例を示す。

自動車用高強度鋼板は、優れた加工性に加えて、高い強度を維持しながら降伏応力はできるだけ低くすることが要求される。極低炭素鋼板は非常に優れた加工性を有するが、固溶強化機構によって強度を向上させる場合は、降伏強度の増加も避けられない。一方、Mn などの焼き入れ元素を添加した低炭素鋼板では、2 相域 ($\alpha + \gamma$) 焼鈍後、 γ 相をマルテンサイト化することにより、非常に低い降伏比 (=YS/TS) が得られる。そこで、極低炭素鋼板においても組織強化を利用し、2 相域焼鈍中における合金元素の分配を利用すれば降伏比 (YR) を低減できる可能性があると考え検討を行った。

ここでは、添加元素による 2 相域の温度範囲の広さと組織強化の安定性に着目して Thermo-Calc による検討を行った。Fig. 7 に SSOL を用いて Thermo-Calc で計算した、2 相域の温度幅の Mn, P 添加量による変化を示す。温度幅は模式図にある温度範囲を用いた。図には同じ強度レベルで組成の異なる A, B の 2 鋼の組成を示してあるが、Mn 添加量の高い B 鋼の方が 2 相領域の温度範囲はわずかに広い。また、これらの鋼の γ 相の Si, Mn, P の固溶度の計算結果を Fig. 8 に示す。すなわち、B 鋼は γ 相の安定性に対して有利であるが、 γ 相率が低い場合に顕著に Mn の γ 相への濃化が進む

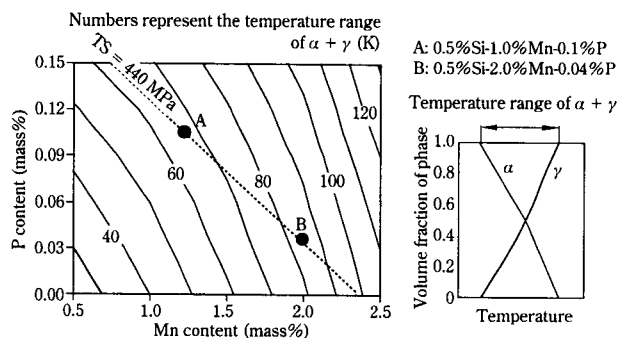


Fig. 7 Change of the temperature range of $\alpha + \gamma$ region with Mn and P contents

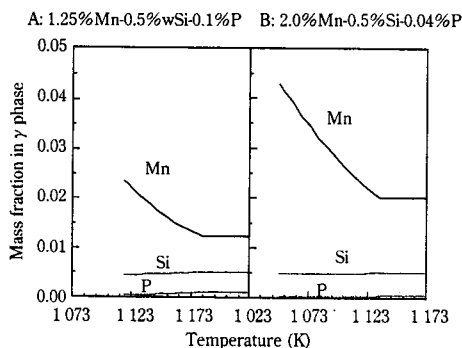


Fig. 8 Change of the amount of alloying elements in γ phase with annealing temperature

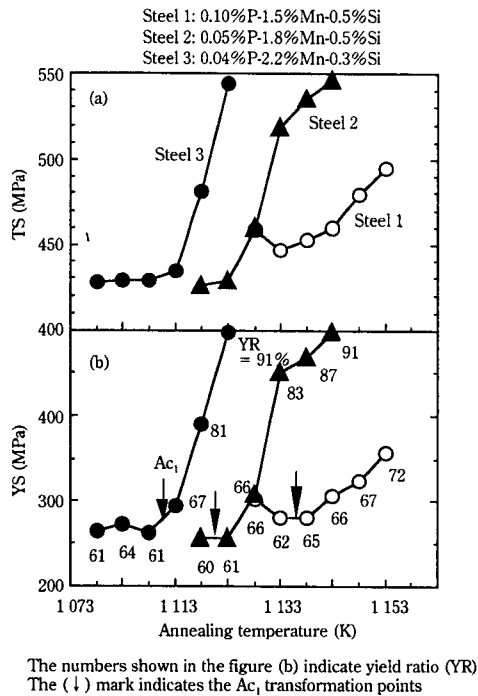


Fig. 9 Effects of alloying elements and annealing temperature on tensile properties¹⁹⁾

ことが分かる。したがって、2 相域焼鈍時の γ 相への Mn の濃化が顕著なため、オーステナイト分率が增大しても γ 相中の Mn 濃度が依然として高く、焼鈍温度の上昇により大きな強度の変化が起こる可能性があると推定される。

以上の結果をもとに Si, Mn, P 量を変えた 3 種類の鋼について、引張特性に及ぼす焼鈍温度の影響を調べた結果を Fig. 9 に示す¹⁹⁾。図中の ↓印は該当温度に 40 s 保持した場合の Ac₁ 変態点である。いずれの鋼でも TS, YS は Ac₁ 変態点直上で極小値を示した後に温度の上昇とともに増加する。

高 Mn 添加 (Mn ≧ 1.8%) の Steel 2, 3 では、焼鈍温度の上昇にともなう強度の増加が著しいのが特徴であり、組織強化が鋼の強化に影響している。このことは、Thermo-Calc の結果から予想される

ように、高 Mn 鋼では γ 相に Mn の顕著な濃化がおこるので、降伏比の低下よりも組織強化の寄与による強度上昇がより優先的に起ったものと考えられる。これに対し、Steel 1 (0.1%P-1.5%Mn-0.5%Si) は、他の成分系に比べて変態点以上に加熱した場合の強度上昇量があまり大きくない。これは、組織強化を鋼板の強度の上昇に利用する点では有利とは言えないが、2 相域焼鈍の比較的広い範囲で安定して低 YR 化が達成できる可能性を示すものである。

このように、固溶強化成分および γ 相率を選択することによって、極低炭素鋼板においても低 YR 化が図れ、操業的にも安定した鋼板を開発するうえで Thermo-Calc は有効である。

4 結 言

熱力学平衡計算を用いれば析出挙動や添加元素による変態点の変動をあらかじめ予測でき、材料開発を効率的に行えることを述べた。さらに、使い方の工夫によって、連続冷却中に晶出する炭化物の析出挙動の解析^{20,21)} やパーライト変態速度なども予測可能である²²⁾。川崎製鉄は、あらゆる製品開発を通じて、より高い技術力を持って顧客に接することができるように努力している。

一方で、前述のように、特に相変態挙動においては熱力学で与えられる情報には限界があり、速度論的な解析手法を併用する必要があると考えられる。速度論的手法としては、多くの現象を一般化して取り扱える DICTRA²³⁾ という画期的な拡散律速変態解析手法が市販されている。これは、界面の異動しない脱炭挙動は解析できるが²⁴⁾、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態挙動を計算しても実験値とは一致しないのが現状である。これは核生成が考慮されていないことや、結晶粒の形態に関する考慮が適切でない、あるいは合金元素による変態の遅延が拡散係数への影響のみではないなどさまざまな理由が考えられる。

したがって、計算機による実用鋼の材料設計・評価の現状は、市販ソフトによる熱力学データおよび計算手法は急速に充実してきているものの、それらを実用材料への適用には、速度論的概念をいかに取り入れるかが今後の大きな課題になると考えられる。しかし、本報告で紹介したように、熱力学的に平衡である状態を知ることが研究開発において有効であることは明らかである。さらに、1990 年代に入ってから計算状態図が実用的に使われ始めたことを考慮すれば、まだその歴史は浅く、今後の発展に多いに期待したい。

参 考 文 献

- 1) A. Sauveur: "Metallography and Heat Treatment of Iron and Steel", 2nd Ed., McGraw Hill, (1935)461
- 2) L. Kaufman and H. Bernstein: "Computer Calculation of Phase Diagram", (1970), [Applied Science Publishers, New York]
- 3) たとえば、日本金属学会セミナーテキスト、「材料開発・設計における状態図の基礎と応用」, (1994)
- 4) B. Jansson, M. Schalin, M. Selleby, and B. Sundman: The Mat. Soc. of CIM, Quebec, (1993), 57
- 5) G. Eriksson: *Chem. Scr.*, **4**, (1973), 193
- 6) G. Eriksson and K. Hack: *Metall. Trans. B*, **21B**(1990), 1013
- 7) A. D. Pelton: *High Temp. Sci.*, **26**(1988-1989), 231
- 8) M. Hillert and L. I. Staffansson: *Acta. Chem. Scand.*, **24**(1970), 3618
- 9) T. Yamashita, K. Okuda, and T. Obara: *J. Phase Equilibria*, **20** (1999), 231
- 10) たとえば、第 131、132 回西山記念講座、「鉄鋼材料の材質予測・制御技術の将来と現状」, 日本鉄鋼協会, (1989)
- 11) 材料の組織と特性部会:「相分解による組織形成過程」最終報告書, 日本鉄鋼協会, (2001)
- 12) 登坂章男, 荒谷昌利, 久々湊英雄: 川崎製鉄技報, **27**(1995)3, 169
- 13) J. O. Andersson, P. Gustafson, M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, and J. Agren: *Metal Science*, **18**(1984), 501
- 14) 「高純度 Fe-Cr 合金の諸性質」, 日本鉄鋼協会編, 4(1995)
- 15) 長谷部光弘, 村上信義, 小林俊雄:「極低炭素鋼板研究部会報告書」, 日本鉄鋼協会, (1993), 3
- 16) 藤沢光幸, 佐藤 進:「高純度 Fe-Cr 合金の諸性質」, 日本鉄鋼協会編, (1995), 54
- 17) 加藤 康, 矢沢好弘, 宇城 工, 佐藤 進, 熊沢慎太郎, 小林 真: *CAMP-ISIJ*, **10**(1997), 1201
- 18) 矢沢好弘, 宇城 工, 佐藤 進, 小林 真, 大和康二: までりあ, **35** (1996), 573
- 19) 坂田 敬, 奥田金晴, 瀬戸一洋, 小原隆史: 鉄と鋼, **83**(1997)9, 593
- 20) 山下孝子, 松崎明博, 高城重彰, 長谷部光弘: 日本金属学会誌, **63**(1999), 708
- 21) 山下孝子, 松崎明博, 高城重彰: 鉄と鋼, **85**(1999), 486
- 22) 山下孝子, 成谷 哲, 齊藤良行: 鉄と鋼, **86**(2000), 458
- 23) J. Ågren: *ISIJ Inter.*, **32**(1992), 291
- 24) 山下孝子, 登坂章男, 荒谷昌利, 成谷 哲: 鉄と鋼, **85** (1999), 821