

CO-H₂-N₂系雰囲気におけるガス浸炭の ガス組成調整による迅速化

Controlling Gas Compositions to Reduce Operating Hours of Carburizing in CO-H₂-N₂ Atmospheres

横山 雄二郎* 石神 逸男* 浦谷 文博**
Yujiro Yokoyama Itsuo Ishigami Fumihiko Uratani

(1999年9月10日 受理)

A mathematical model is proposed to describe gas carburizing behaviors according to gas compositions. The steel, S15CK, was carburized at 1173 and 1223K for times up to 14.4ks in a commercial furnace where RX gas converted from butane was employed as carrier gas. Carbon profiles were determined by a succession of grindings and emission spectrochemical analyses of the ground surfaces. Comparison between the calculated and the experimental profiles revealed that the model was able to represent the gas carburizing behaviors precisely. Carburizing rate was examined at 1173K in CO-H₂-N₂ atmospheres. Gas flow of (CO+H₂) and N₂ was maintained at 3.33cm³/s; the ratio of CO to H₂ was varied within the range of 25 to 100. The uptake amount of carbon by a specimen was measured by infrared absorptometric method after combustion in the current of oxygen. Flux of carbon was evaluated from dependence of the amount on carburizing time. The results of the flux indicated that an addition of H₂ to CO extremely increased carburizing rate and the ratio CO:H₂:N₂=25:25:50 brought about the maximum rate.

キーワード：ガス浸炭，雰囲気組成，浸炭速度，炭素流入量，数式モデル，炭素濃度分布

1. はじめに

浸炭処理は自動車や各種産業機械などにおけるもっとも重要な動力伝達部品の表面硬化法として多用されている。したがって品質保証が最優先されるあまり，省エネルギー・省資源はどちらかと言えば二次的な問題として取り残される傾向にあった。しかし最近の地球環境保護の観点から上記課題に対処することが急務となっている。本研究は処理の迅速化を図ることでその目的を達成しようとするものである。

ところで，ガス浸炭における炭素輸送は次のような各過程を経て行われる¹⁾。

- i) ガス雰囲気中での化学反応
- ii) 境界膜内での浸炭ガスの鋼表面への拡散ならびに反応生成ガスの鋼表面から雰囲気中への拡散
- iii) 鋼表面での浸炭ガスと鋼との化学反応

iv) 鋼表面から鋼内部への炭素の拡散

v) 鋼内部での化学反応(炭化物形成など:反応拡散)

浸炭の迅速化を図った例として，鋼中の合金元素を成分調整する方法については比較的多くの報告がある²⁾。これらは上記過程のうち過程 iv) および v) に注目した取り組みである。しかし過程 i)~iii) については，経験的予測に基づいて，例えば炉内雰囲気攪拌を強めて，過程 ii) の速度を増大させるなどの方策がとられてはいるものの，根本的に雰囲気組成の影響を調べ，その観点から検討を行った報告はそれほど多くない。

一方，鋼表面の炭素濃度(C_s)の経時変化に応じて浸炭挙動を大別すると，まず浸炭開始から C_s が設定したカーボンポテンシャル(C_p)に向かって上昇する過程(以下，C_s 上昇期と表す)と，C_s が C_p に達した後の鋼内部での炭素拡散によって律速される過程とに分けられる。前者の C_s 上昇期においては，鋼中への炭素流入速度は雰囲気と鋼表面における炭素の活量差に比例することが知られている。したがって雰囲気組成は C_s 上昇期の浸炭速度に大きな影響を及ぼすはずである。

* 材料技術部 金属表面改質グループ

** 評価技術部 金属分析グループ

本研究では、まずガス浸炭挙動を忠実に表す解析モデルとして雰囲気組成をも包括したモデルを考案した。次に現用生産炉で浸炭処理した鋼中の炭素濃度分布について分析結果と計算結果とを比較し、モデルの精度を検証した。さらに雰囲気組成を広範囲に変化させたときの炭素流入速度を測定し、それらの知見を基に迅速化を図るうえでの指針を提示した。

2. 実験方法

(1) 現用生産炉における浸炭

試料は表 1 の No.1 に示す市販の S15CK を用い、直径 32mm の丸棒を焼ならしした後、機械加工によって図 1(a) の形状に切り出し、表面を研削仕上げした。

処理にはマッフル構造の箱型バッチ炉を用いた。ブタンから変成した RX ガス中で鋼を所定温度まで昇温・均熱してからエンリッチを開始し、 C_p が 0.8mass% のときは 0.9ks、1.2mass% のときは 1.8ks で設定 C_p となるように調節し浸炭を行った。浸炭終了後の拡散処理は施さずに焼入れを行った。浸炭条件は温度を 1173 および 1223 K、 C_p を 0.8 および 1.2mass%、時間を 1.8~14.4ks とした。なお、浸炭時間はエンリッチ開始からの時間とした。

(2) CO-H₂-N₂ 系雰囲気における浸炭

試料は表 1 の No.2 に示す市販の S15CK を用い、直径 38mm の丸棒を焼ならしした後、機械加工によって図 1(b) の形状に切り出し、表面を研削仕上げした。

図 2 に浸炭装置の概略図を示す。反応管には内径 35mm、長さ 1m の透明石英管を用いた。あらかじめ炉内全体を Ar ガスで置換した後、加熱を開始した。所定の温度まで昇温し、その温度で 0.6ks 保持し、加熱室のみを排気した後 CO-H₂-N₂ 混合ガスを導入し浸炭を行った。浸炭終了後は直ちに試料を吊るしたヒューズを溶断して油中へ焼入れした。浸炭条件は温度を 1173 K、時間を 0.3~7.2ks、ガス流量は(CO+H₂) を 3.33cm³/s、N₂ を 3.33cm³/s とし、CO:H₂ の流量比を 25:75、50:50、75:25、100:0 と変化させた。

(3) 炭素濃度分布の決定

試料表面から順次 20~100μm ずつ平面研削し、そのつどスパーク放電発光分光分析を行うことにより求めた。測定値の定量化は 0.01~1.69mass% の炭素濃度を有する 10 種類の炭素鋼と低合金鋼の熱処理状態を種々変えた標準試料から求めた検量線を用いて行った³⁾。

(4) 炭素流入量の決定

浸炭時間の長さに応じて厚さ(0.5~1.5mm)を変えた図 1(b) の薄板試片に対して CO-H₂-N₂ 系雰囲気にお

表 1 供試材の化学組成 (mass%)

Chemical compositions of steel used (mass%).

No.	Steel	C	Si	Mn	P	S
1	S15CK	0.17	0.19	0.53	0.008	0.021
2	S15CK	0.16	0.22	0.42	0.024	0.017

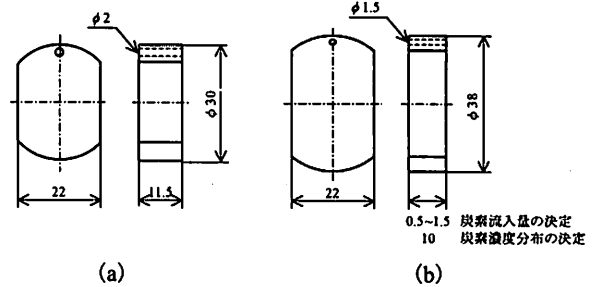


図 1 試料形状
Schematic representation of specimens used.

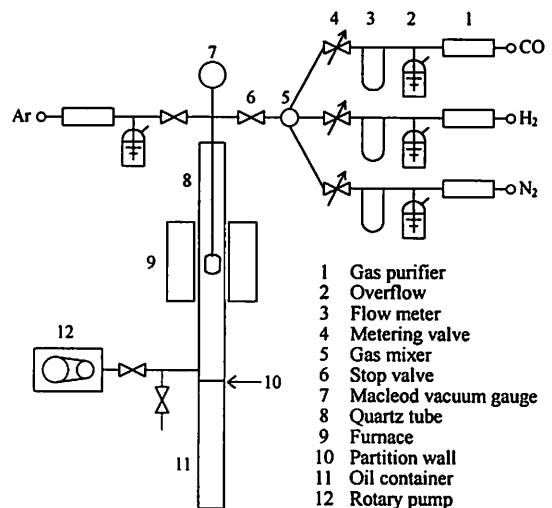


図 2 浸炭装置
Block diagram of an apparatus for carburizing of steel.

ける浸炭を行い、その試片から約 0.5g の短冊試片を切り出し、燃焼-赤外吸収法で分析した炭素濃度から炭素流入量を算出した。

3. 結果と考察

(1) 浸炭挙動のモデル化

鋼中での拡散現象は Fick の第 2 法則で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、 C は表面からの距離 x の位置における炭素濃度、 t は時間、 D は炭素の拡散係数である。この拡散方程式を解くための初期条件、境界条件はそれぞれ

$$t=0 \text{ において、すべての } x \text{ について } C=C_0 \quad (2)$$

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}; x=0 \quad (3)$$

ただし、 C_0 は鋼母材の炭素濃度、 F は炭素が雰囲気か

ら鋼中へ流入する速度である。

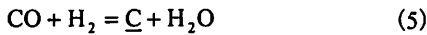
ガス浸炭の数式モデルはすでにいくつか提案されているが¹⁾⁴⁾、これらは F が $(a_g - a_s)$ もしくは $(C_p - C_s)$ に比例するとして次式のように境界条件を与えていることが多い。

$$F = \alpha(a_g - a_s) \quad (4a)$$

$$F = \beta\rho(C_p - C_s) \quad (4b)$$

ここで、 α は反応速度係数、 a_g と a_s はそれぞれ雰囲気と鋼表面における炭素の活量、 β は有効反応速度定数、 ρ は鋼の密度である。

一方、浸炭には次に示すような種々の反応が関与している。ただし、 \underline{C} は鋼中に固溶した炭素である。



したがって雰囲気から鋼中への炭素流入はこれら複数の反応を通じて行われていると考えるのが合理的である。R. Collin らはその立場から解析を行っており⁵⁾、本実験でも同様な立場から反応(5)~(7)を考慮し、雰囲気組成の影響が反映できるように境界条件を次式で与えることにより数式モデル化した。

$$F = \sum_i^n k_i f_i(p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}) \frac{a_g - a_s}{a_s^m} = -D \frac{\partial C}{\partial x}; x=0 \quad (8)$$

ここで k_i は各種浸炭反応の速度定数、 p_x はガス種 X の分圧である。

なお計算実行にあたっては各式を差分化したうえで、

表2 ブタンから変成した RX ガスを用いて S15CK を浸炭したときの諸特性値

Values of C_s , M , $x_{0.53}$ and $x_{+0.04}$ under various carburizing conditions in RX gas converted from butane.

試片 No.	T (K)	C_p (mass%)	t (ks)	C_s (mass%)	M (mol/m ²)	$x_{0.53}$ (mm)	$x_{+0.04}$ (mm)
311	1173	0.8	1.8	0.60	0.6275	0.09	0.40
312	1173	0.8	3.6	0.64	0.7487	0.13	0.49
313	1173	0.8	7.2	0.71	1.374	0.28	0.73
314	1173	0.8	14.4	0.69	1.498	0.27	0.87
321	1223	0.8	1.8	0.54	0.5527	0.04	0.39
322	1223	0.8	3.6	0.59	0.8979	0.13	0.63
323	1223	0.8	7.2	0.77	1.918	0.39	0.95
324	1223	0.8	14.4	0.67	1.864	0.33	1.14
331	1173	1.2	1.8	0.88	1.006	0.20	0.42
332	1173	1.2	3.6	1.06	1.531	0.28	0.56
333	1173	1.2	7.2	1.10	2.297	0.42	0.77
334	1173	1.2	14.4	1.17	3.547	0.65	1.07
341	1223	1.2	1.8	0.95	1.394	0.26	0.54
342	1223	1.2	3.6	1.00	1.835	0.34	0.70
343	1223	1.2	7.2	1.21	3.624	0.65	1.08
344	1223	1.2	14.4	1.21	4.565	0.82	1.48

T: 浸炭温度, C_p : カーボンポテンシャル設定値, t: 浸炭時間, C_s : 表面炭素濃度, M: 炭素流入量, $x_{0.53}$, $x_{+0.04}$: 有効および全浸炭層深さ(炭素濃度 0.53mass% および母材炭素濃度より 0.04mass% だけ高い濃度を示す位置までの深さ)

プログラムを作成した。

(2) 解析精度の検証

現用生産炉で処理した試片について分析結果を整理・検討して得られた諸特性値を表 2 に一括して示す。浸炭時間が増加するにつれて C_s や有効深さが減少するなど、明らかに不合理な実験値を示している試片群があり(No.311~314 および No.321~324)、実験精度はそれほど良好でなかった。しかし、No.331~334 および No.341~344 については各特性値が合理的な経時変化を示していると考えられるので、これらの試片群について解析を行った。

まず従来法による解析精度を検証した。一例として、試片 No.341 の濃度分布に対して式(4b)を境界条件とするモデルで解析を行った結果を図 3 の破線で示す。式(4b)中の β は炉内雰囲気循環の度合いや使用する炉によっては ± 2 桁のオーダーで変化するとされているが、通常は $\beta = 2 \times 10^{-5} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ とすることを推奨している⁴⁾。しかしながらその β 値を用いた計算値は実測値と大きく相違した。そこで、 β 値を種々変化させたところ $\beta = 1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ のときに比較的実測値に近い曲線が得られた。これらの β 値は確かに指摘された変動幅内にあり、 β 値が炉の固有値であるならばこの解析法は有意なものとなる。しかしながら、炉内雰囲気循環度合いは材料挿入状態で大きく変化し、当然それに応じて β 値も変わるはずである。ましてや、雰囲気組成に不測の変化が起こった場合などへの対応はこの解析法では困難である。これに対して本実験で提案した式(8)を境界条件とするモデルで解析を行った結果を図 3 の実線で示す。実測曲線に見られる偏曲点が

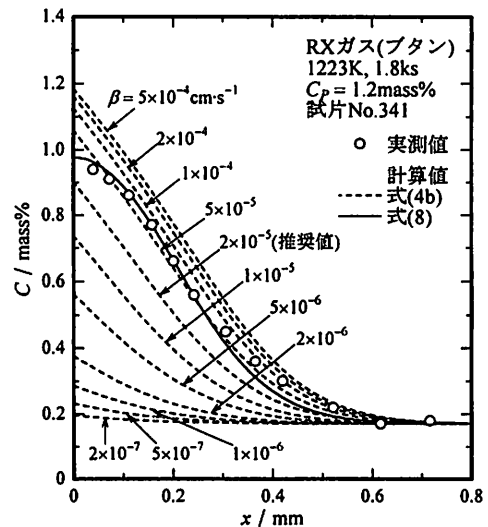


図3 炭素濃度分布に関する式(4b)と式(8)の解析精度
Carbon profiles calculated from eqs.(4b) and (8); S15CK was carburized at 1223K for 1.8ks in RX gas converted from butane.

計算曲線にも明瞭に現れており、従来法よりもかなり良好な精度で解析できる。なお計算に際しては、式(8)における a_s^m については反応(5), (6), (7)に対してそれぞれ $m_i = 0, 1, 0$ とし¹¹⁾、また D の濃度依存性については C. Wells らのデータ⁶⁾、 k_i には H.J. Grabke が整理したデータ⁷⁾を採用した。

一方、試片群 No.331~334 の濃度分布に対する解析結果を図4に示す。浸炭時間の短い1.8ksでは実測値との不一致が認められるが、3.6ks以上では非常によく一致している。少なくとも式(4a)や(4b)を用いた従来モデルよりはるかに精度が高い。

浸炭時間が短いときの解析精度が低い理由は次のように考える。試片群 No.331~334 の浸炭処理における C_p はエンリッチ開始後の約 0.3mass% から設定値の 1.2 mass% まで 1.8ks で上昇させた。一方、本実験での浸炭時間とはエンリッチ開始からの時間を意味している。したがって、図4の1.8ksでは C_p が終始上昇し続けたときに浸炭が行われたものであり、 C_p は一度も定常状態に移行していない。このような状況の浸炭に対して、 C_p の詳細な経時データが得られなかったため、計算では C_p が設定値に達するまでは二次関数的に上昇したものと仮定して計算を行った。すなわち 1.8ks の浸炭に対する解析結果は実際のデータを忠実に反映したものではない。

また式(8)においては炉内雰囲気ガスの組成を直接投入するのが本来の計算方法であるが、保有分析装置の都合上、必要なデータの一部しか得られなかったため C_p 値から p_{CO} および p_{H_2O} を逆算し、また p_{CO} と p_{H_2} はブタン変成による RX ガスの理論組成値を用いた。これらのことも誤差要因となったことが考えられる。

したがって雰囲気組成の分析値や浸炭初期の C_p 変動値を逐一投入する方法を採用すればより精度の高い結果が得られるものと思われる。

(3) 雰囲気組成と浸炭速度の関係

現用 RX ガスの原料にはメタン(天然ガス)、プロパンおよびブタンが使用されることがほとんどであり、そのため浸炭雰囲気は $CO:20\sim24, H_2:40\sim30$ 、残り N_2 を主成分としたものになっている。しかしながら、前節の結果から炉内の雰囲気組成は浸炭速度に大きく影響していると考えられる。そこで以下では CO および H_2 の組成を広範囲に変化させた雰囲気中での浸炭速度を調べた。

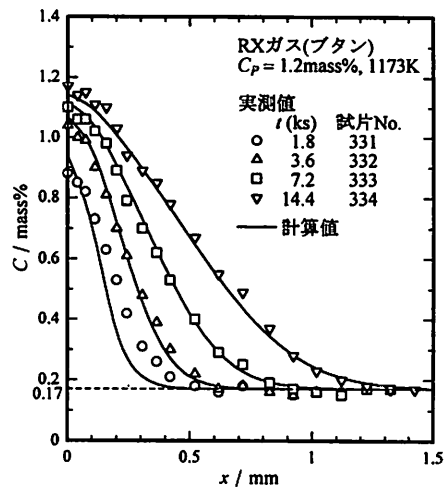


図4 炭素濃度分布の実測値と計算値の比較
Measured and calculated carbon profiles; S15CK was carburized at 1173K in RX gas converted from butane.

温度 1173K において、 $CO:H_2=25:75$ 、時間を 0.3~3.6ks として厚さ 0.5~1.5mm の試片に浸炭を行ったときの炭素流入量 M と t の関係を調べた結果を図5に、時間 0.9ks および 7.2ks とし、 CO と H_2 の比を変化させて浸炭を行ったときの炭素濃度分布を図6に示す。濃度分布を関式積分することで炭素流入量 M を求めることができるが、図5には図6(b)から求めた 7.2ks における M 値も記入している。この時間内では M は t に対して直線的に上昇しており、また図6(b)のいずれの C_s も 1173K での炭素固溶限 1.23 mass%⁸⁾には達していないことから、浸炭は炭素拡散律速に移行する前段階で行われていると考えられる。

次に図6の濃度分布から求めた M 値を $CO\%$ に対してプロットしたものを図7に示す。図からも明らかのように組成比の影響が顕著に現れている。前述のよう

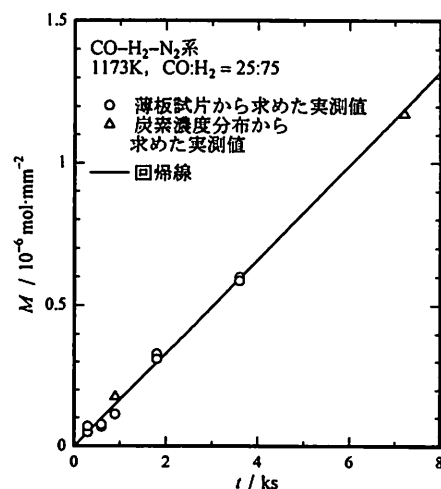


図5 $CO-H_2-N_2$ 系雰囲気中で浸炭した S15CK の炭素流入量と浸炭時間の関係
Relation between uptake amount of carbon and time of carburizing at 1173K in 25% $CO-75\%H_2$ atmosphere.

¹¹⁾ 式(8)に関して、R. Collin らは反応(5), (6), (7)に対してそれぞれ $m_i = 0, 1, 1$ としているが⁹⁾、本文中の値が正しいように思われる⁷⁾。

に本実験での M 値は時間に比例して増加しており、図 7 は炭素流入速度 F の組成依存性を示したものにほかならない。すなわち CO に H_2 を添加することによって炭素流入速度は急激に増大し、 CO が 50% のとき極大値を示す。しかしながら過剰の H_2 添加は逆に流入速度を低下させている。

(4) 本実験の $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 混合ガス雰囲気中における浸炭挙動

通常的气体浸炭では、浸炭反応(5)~(7)によって生じた酸化性ガス H_2O , CO_2 および O_2 をエンリッチガスによって再び CO と H_2 に変えた雰囲気を経由して循環させながら、所定の C_p 値を保つように浸炭を行っている。しかしながら、本実験の場合は $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 混合ガスを反応管の上方から下方に向かって連続的に流しており、浸炭によって生じた酸化性ガスは試片表面から下方へ押し流され、絶えず新たな $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 混合ガスが供給されていると考えられる。また、通常的气体浸炭では F が $(C_p - C_s)$ に比例するため $M-t$ 曲線の接線勾配は時間とともに小さくなる傾向を示す(表 2 参照)。ところが図 5 では $M-t$ 曲線が直線、すなわち接線勾配は終始一定であったことを示している。このように本実験の浸炭は通常的气体浸炭とはその挙動が異なっていると考えられる。これを調べるために得られた濃度分布に対して式(8)を境界条件とする本実験で提案したモデルで計算した結果を図 8 に示す。本実験では処理開始から一定の流量でガスを流しているのも、もし雰囲気にある固有の C_p 値が存在するならばその値は浸炭時間に関係なく一定となるはずである。それにもかかわらず図 8 では 0.9ks のときは $C_p = 0.6 \text{ mass\%}$ 、7.2ks のときは $C_p = 1.0 \text{ mass\%}$ といったように、それぞ

れの浸炭時間に対して異なった C_p 値を用いた計算を行わないと炭素濃度分布の実測値を近似することができなかった。すなわち本実験の浸炭は通常的气体浸炭とは異なる浸炭挙動を示していると考えざるをえない。

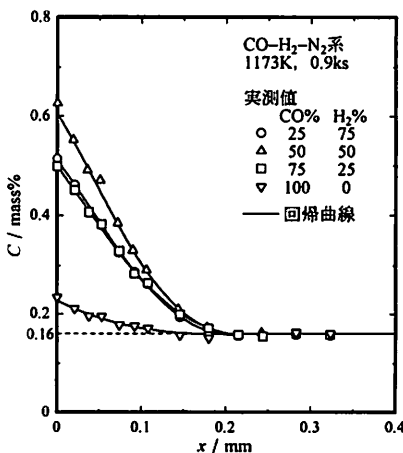
まず図 7 の $\text{CO} 100\%$ における M 値は非常に小さいにもかかわらず、 H_2 を添加することによって急激に増大したことから推察すると、浸炭は反応(6)および(7)が寄与する割合は小さく、主に反応(5)によって行われたと考えられる。その場合、新たな浸炭性ガスが供給される状況で、式(5)の左方向への反応が無視できるとすれば、浸炭速度 v は次式によって与えられることになる。

$$v = k \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} \quad (9)$$

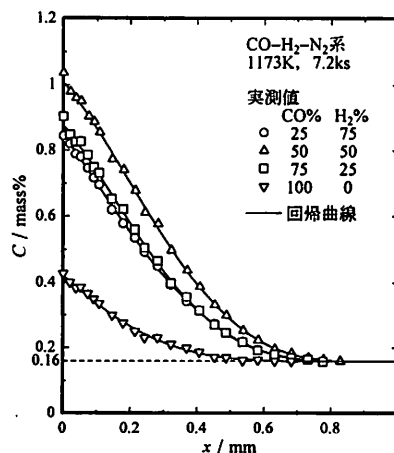
ここで、 k は反応速度定数である。 p_{CO} を X と置くと $p_{\text{H}_2} = 1 - X$ となり式(9)は次のように変形できる。

$$v = kX(1 - X) \\ = k \left\{ - \left(X - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right\} \quad (10)$$

これより v は $X = 1/2$ すなわち $\text{CO}:\text{H}_2 = 50:50$ のとき最大値となることが導かれ、それは図 7 と一致している。したがって $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 混合ガスを一方向から連続的に流したときの浸炭は C_s が固溶限に達するまでは表面化学反応律速によって行われていると考えられ、そのときの浸炭挙動はメタンを用いた真空浸炭における数式モデル⁹⁾で近似できるはずである。その場合、拡散方程式(1)に対する初期条件は式(2)、 C_s が固溶限に達するまでの境界条件は式(3)で与えられる。図 9 に炭素濃度分布に対する計算結果を実測値と比較して示す。その際、式(3)に必要な F 値は図 7 より $F = M/t$ で求めた。計算値は実測値とよく一致している。したがっ



(a) $t = 0.9 \text{ ks}$



(b) $t = 7.2 \text{ ks}$

図 6 $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 系雰囲気中で浸炭した S15CK の炭素濃度分布の実測値

Carbon profiles for S15CK carburized at 1173K in $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ atmospheres.

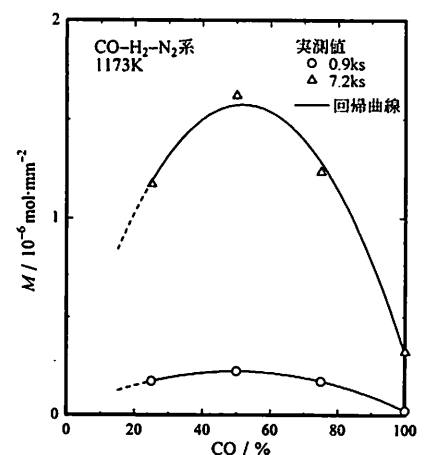


図 7 $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 系雰囲気中で浸炭した S15CK の炭素流入量と $\text{CO}\%$ の関係

Relation between uptake amount of carbon and $\text{CO}\%$; S15CK was carburized at 1173K in $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ atmospheres.

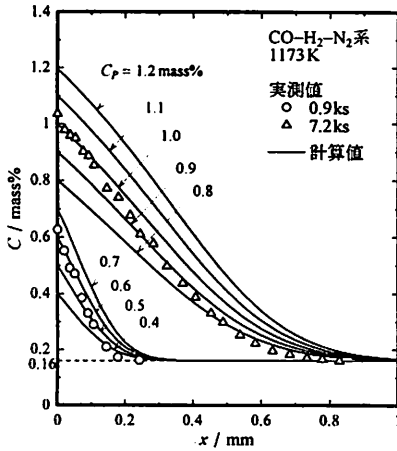
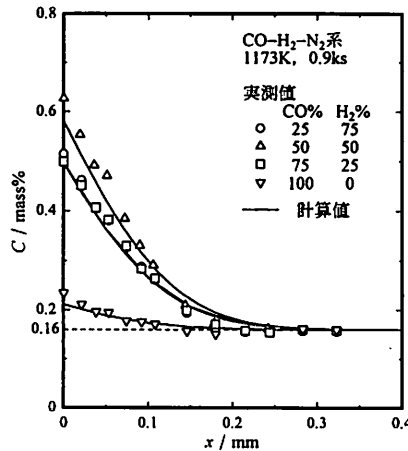
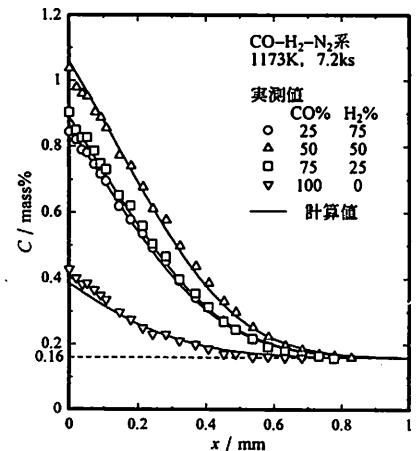


図8 CO-H₂-N₂系雰囲気中で浸炭したS15CKの炭素濃度分布に関する式(8)による解析

Carbon profiles calculated from eq. (8); S15CK was carburized at 1173K in CO-H₂-N₂ atmospheres.



(a) $t=0.9ks$



(b) $t=7.2ks$

図9 CO-H₂-N₂系雰囲気中で浸炭したS15CKの炭素濃度分布に関する真空浸炭の数式モデルによる解析

Carbon profiles calculated using a mathematical model for vacuum carburizing; S15CK was carburized at 1173K in CO-H₂-N₂ atmospheres.

て、本実験による浸炭は通常ガス浸炭のように平衡C_pの概念はなく、メタンを用いた真空浸炭における表面化学反応律速の浸炭挙動に近いことがわかった。

(5) 浸炭の迅速化に対する提案

通常ガス浸炭でもその主たる反応は反応(5)であると考えられる。一方、少なくとも本実験の条件範囲ではCO:H₂=50:50のときがもっとも浸炭速度が速くなることがわかった。ただし、この組成はN₂も含めた雰囲気全体から見るとCO:H₂:N₂=25:25:50であり、CO:H₂=50:50に相当する組成としては、例えばCO:H₂:N₂=30:30:40のようにN₂分圧の変化に応じた多くの組み合わせが存在する。今後N₂分圧の変化も含めた雰囲気における浸炭速度のデータを集積することによってさらに迅速化が図れる可能性がある。

4. まとめ

雰囲気組成の影響を考慮したガス浸炭の数式モデルを作成し、温度1173および1223K、時間1.8~14.4ks、C_p0.8および1.2mass%の範囲で浸炭を施したS15CKの炭素濃度分布に対して解析を行った。本モデルは既存のモデルより精度よく解析できるうえ、雰囲気変動にも対応できることを確認した。次に、温度1173K、時間0.3~7.2ksとし、CO:H₂の流量比を変化させたCO-H₂-N₂系雰囲気において雰囲気組成と浸炭速度の関係を調べた。COにH₂を添加することによって炭素流入速度は急激に増大し、CO50%のとき極大値を示したが、過剰のH₂添加は逆に流入速度を低下させた。このことは主たる浸炭反応が $CO + H_2 = C + H_2O$ に

よって行われたことを示唆している。したがって浸炭の迅速化に寄与しうる雰囲気の基本組成としてはCOとH₂の比を等しくすることが推奨される。なおCO-H₂-N₂混合ガスを一方向から連続的に流したときの浸炭は通常ガス浸炭とは異なり、メタンを用いた真空浸炭における表面化学反応律速時の浸炭挙動に近いことがわかった。

本実験の一部は(財)谷川熱技術振興基金の助成によって行われたものである。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) R. Collin, M. Brachaczek and D. Thulin : J. Iron Steel Inst., 207, 1122-1128, (1969)
- 2) 神原 進, 坂本雅紀, 家永吉行, 大谷泰夫, 藤村侯夫 : 熱処理, 23, 337-341, (1983)
- 3) 浦谷文博, 石神逸男, 辻 新次, 吉仲 平 : 大阪府立工業技術研究所報告, 87, 46-49, (1985)
- 4) Metals Handbook, vol.4, ASM, 315, (1991)
- 5) R. Collin, S. Gunnarson and D. Thulin : J. Iron Steel Inst., 210, 785-789, (1972)
- 6) C. Wells, W. Batz and R.F. Mehl : Trans. AIME, 188, 553-560, (1950)
- 7) H.J. Grabke : Arch. Eisenhüttenwes., 46, 75-81, (1975)
- 8) 田中良平 : 鉄と鋼, 53, 1586-1604, (1967)
- 9) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄治 : 日本金属学会誌, 50, 845-851, (1986)