

軸受鋼の炭化物と球状化熱処理

瀬戸 浩蔵*

Carbides and Spheroidizing Annealing of Bearing Steel
Kozo Seto

Synopsis: The microstructures of high carbon chromium bearing steel should consist of spheroidized carbides which are uniformly and finely dispersed. Furthermore, with the minimum banded structure, there should be no big, network or pearlitic carbides. Such a microstructure, however, is classified as a most difficult one to be obtained by standard spheroidizing heat treatment since this hypereutectoid steel tends to induce heavy segregation during solidification. The literature relevant to various carbides and spheroidizing heat treatment reported in the research of bearing steels have been reviewed.

Key words: high carbon chromium bearing steel; carbide; segregation; soaking; normalizing; spheroidizing annealing.

1. はじめに

高炭素クロム軸受鋼に求められる諸特性の中でもミクロ組織は重要なものの一つである。

軸受鋼は良好な被削性や安定した焼入性が必要であり、また転動疲労寿命やじん性に対する要求も厳しい。それらに影響をおよぼす因子の一つであるミクロ組織には、球状炭化物が微細均一に分布していて、縞状偏析が少なく巨大炭化物や網状および層状炭化物の無いことが求められる。軸受鋼の製造技術の中で、かつては球状化熱処理が重要な地位を占めていたので数多くの研究報告が残っているが、連続炉の稼働以来忘れがちになってきた。

こゝに、いっそうの生産性向上と品質改善を要するときの参考に供すべく、各種の炭化物と球状化熱処理に関する過去の研究を集約してみた。

2. 軸受鋼の炭化物

2・1 初析炭化物と共析炭化物

軸受鋼は、冷却とともに固相線でオーステナイト相になり、やがて、 A_{cm} 変態によって粒界に網状の初析炭化物が析出してオーステナイトとの共存組織になる。続いて、 A_{r1} 変態により粒内に板状の共析炭化物が層状に連なったいわゆるパーライトを析出して変態を完了する。常温では初析網状ならびに共析層状炭化物とフェライトが混在した組織である(図1)。

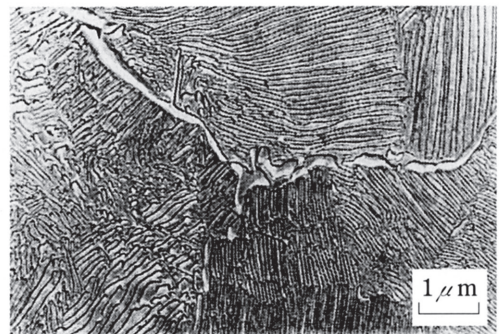


図1 圧延ままの組織 ×8,000 (×1/5)

初析炭化物と共析炭化物は、いずれも単位胞中に12ヶのFe原子と4ヶのC原子をもつ正斜方格子の M_3C 型であり、Cr原子がFe原子を最大18%まで置換できる $(Fe,Cr)_3C$ であるが¹⁾、その組成と形状はそれぞれの熱履歴によって微妙に変化する。

初析炭化物は、冷却が速いほど鮮明な網状になり、遅くなるにつれて粒状化する。結晶粒界で、過飽和なCが微細炭化物を析出し、これを核として粒界に沿って容易に凝集成長して板状となるので、顕鏡面では一見網状に見える。その組成は、冷却速度の大なるほどCr量が低い²⁾(図2)。拡散定数の小さいCrの置換が進まないうちに変態が終了するからである。

* 山陽特殊製鋼(株)顧問

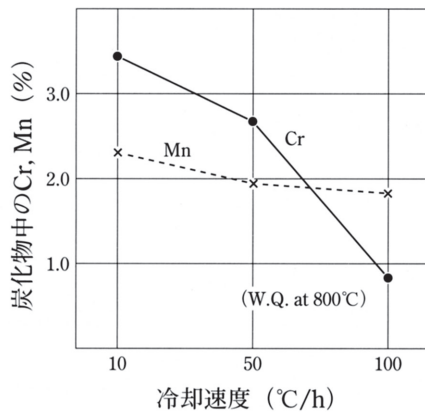


図2 冷却速度による初析網状炭化物の組成変化

共析炭化物も、冷却速度が大きいとCr量の低い微細層状炭化物（ソルバイト）になるが、遅くなるにつれて粒状化するとともにCrが富化してくる。表1は、球状化焼なましをしたときの共析炭化物とフェライトの組成である³⁾。

表1 焼なまし状態での炭化物およびフェライトの組成

	(mass.%)			
	C	Mn	Cr	Ni
炭化物	6.69	1.19	7.21	0.17
フェライト	-	0.18	0.26	0.25

各種元素の炭化物とフェライトへの分配は⁴⁾,

- ① Cr>Mn>Mo>Ni>Siの順に、炭化物中のFe原子と多く置換する。
- ② 炭化物形成元素であるCr, MnおよびMoはほとんどが炭化物に固溶してフェライト中には少ない。
- ③ SiおよびNiは炭化物に分配される量は少なく大部分はフェライト中に固溶している。
- ④ 各元素の炭化物中の濃度<M>と、フェライト中の濃度[M]の比はほぼ一定であり次式で表される。

$$\begin{aligned}
 <Cr>/Cr &= 28.0/(1+4C) & [Cr]/Cr &= 1/(1+4C) \\
 <Mn>/Mn &= 10.5/(1+1.4C) & [Mn]/Mn &= 1/(1+1.4C) \\
 <Mo>/Mo &= 7.5/(1+C) & [Mo]/Mo &= 1/(1+C) \\
 <Ni>/Ni &= 3.4/(10-C) & [Ni]/Ni &= 10/(10-C) \\
 <Si>/Si &= 0.2/(6.7-C) & [Si]/Si &= 6.7/(6.7-C)
 \end{aligned}$$

球状化熱処理に際しては、これら元素の特性をよく理解しておく必要がある。

炭化物は、Fe₃Cでも1340HVの硬さを持つが、CrやMnが固溶するといっそう硬くなって⁵⁾ (図3)、耐摩耗性に重要な役割を果たす。しかし、発達した網状炭化物はじん性に悪影響をおよぼすのでこれを消去して、共析炭化物のみが球状に分布した組織にする。網状炭化物は焼ならしにより容易に消去できるが、共析炭化物を球状化する焼なましは

最も難しい熱処理である。

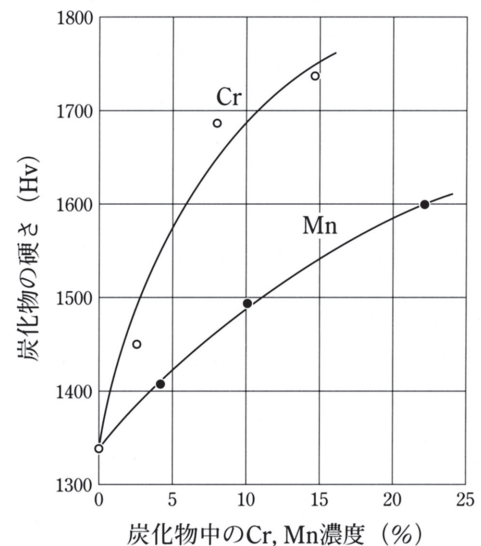


図3 炭化物の硬さにおよぼすCr, Mnの影響

2・2 偏析と共晶炭化物

液相線で晶出した純度の高い初晶の周辺に、樹枝状晶が形成され成長する。凝固界面上で成分元素が濃縮した溶鋼は樹枝間隙を埋めて樹枝状晶偏析になり、最後にいっそう濃縮された溶鋼が共晶反応による炭化物を晶出して凝固を完了する。

軸受鋼は、液相線が1410°C固相線が1220°C付近なので200°C近い固液共存域がある。このため冷却速度が遅くなると著しい成分偏析が生ずる。成分元素の偏析傾向は、固相(S)と液相(L)中の元素量の比(X%)_S/(X%)_Lをkとすると、(1-k)に比例するとして表2の計算値が示されている⁶⁾。Cはもちろんとして、不純物元素も含有量は低い偏析傾向が大なので、樹枝状晶偏析や共晶炭化物の生成に相当の影響をおよぼしている。

表2 各種元素の鉄に対する偏析傾向

元素名	C	Cr	Si	Mn	P	S
偏析係数	0.87	0.05	0.34	0.16	0.87	0.98
元素名	Cu	Ni	Mo	As	Sn	O ₂
偏析係数	0.44	0.2	0.2	~1	~0.7	0.98

実用鋼の鋼塊中心部の分析例に2.2%C-2.3%Cr-0.30%Pの値がある⁷⁾。このC%ではFe-C二元系でも共晶反応を起こすが、Fe-C-Cr三元系になると共晶点はCr量によって1145°Cから1185°Cの温度範囲に存在して、より低いC%域でも共晶反応をする⁸⁾ (図4)。共晶炭化物は液体からの晶出のため凝集成長して巨大化するが、冷却速度が遅いほど大きくて数も多くなる⁹⁾ (図5,6)。

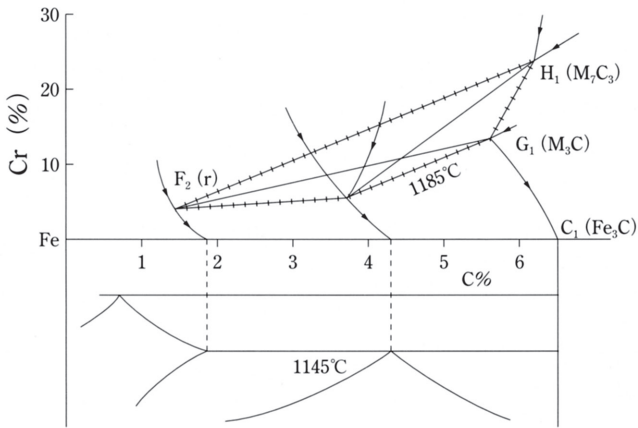


図4 Fe-C-Cr三元系平衡状態図

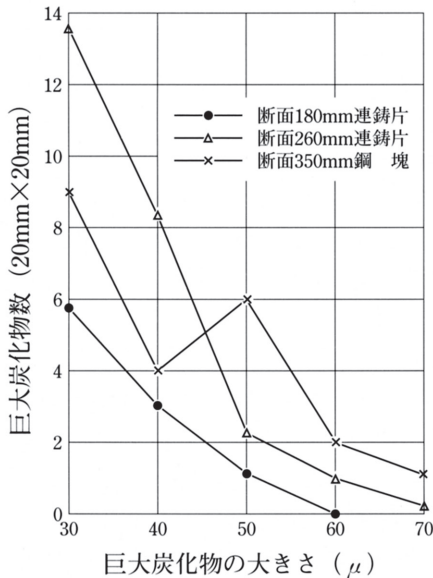


図5 凝固速度と巨大共晶炭化物数

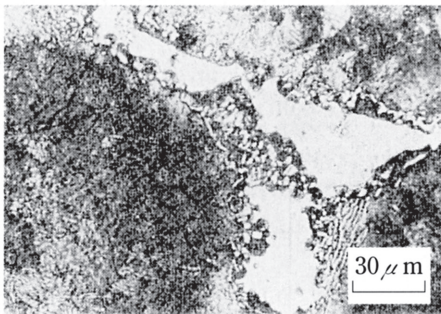


図6 巨大共晶炭化物 ×320

共晶炭化物を抽出分析して10.4~12.7%C, 8.2~8.9%Cr, 1.4~1.8%Mn⁹⁾, あるいは4.0~4.5%C, 20~25%Cr⁸⁾などの値が得られている。(Fe,Cr)₃CはCrを18%までしか固溶

せず、一方 (Fe,Cr)₇C₃はCrが36%を越えたとき炭化物反応により生成する¹⁾。分析値からは両者の混在とも考えられるが、X線回折するとM₃Cのみが検出されるので、共晶炭化物もまた初析ならびに共析炭化物と同じ (Fe,Cr)₃Cである⁹⁾。元来M₃Cは6.7%Cであるので、共晶炭化物だけを単独に分離抽出するのが困難なために得られた分析値であろう。

熱間加工を行うと、樹枝状晶偏析は伸びて炭化物密度の濃淡による縞状組織となり、共晶炭化物は固溶せずに巨大なまゝ残存する。このため固相線直下の温度で長時間保持するソーキング処理を行う。しかし、共晶炭化物は消滅するが構成元素を拡散するにいたらず、樹枝状晶偏析も軽減するにとどまる。これら局所的な成分偏析域は、元素濃度によって変態点を異にするので炭化物の挙動が複雑になり熱処理を難しくしている。

2・3 その他の炭化物

軸受鋼にはこの他、特殊な状況下で析出するε炭化物や板状炭化物と呼ばれるものがある。

ε炭化物は、マルテンサイトを昇温していくと80°C付近からC原子の拡散が始まり、100~250°Cの範囲で析出する六方格子の遷移炭化物である。この炭化物はFe₂CまたはFe_{2.4}Cであるが、300°Cを越えるとFe₃Cに変化する。Cr原子の拡散が始まるのは400°C付近なので、ε炭化物の中にCrは固溶していない。なお、300°Cを越えると羽毛状のFe₃Cが新しく析出を始め、400°C付近から析出と凝集が進んで次第に粒状となり、600°Cにいたって球状炭化物として観察されるようになる¹⁰⁾。

板状炭化物は、ベアリング作動時のころがり接触によるせん断応力が集中する部分に生成する。歪みエネルギーと振動が局部的に温度上昇をもたらす、C原子の拡散を促進して板状の炭化物にまで成長する。せん断応力の作用域に非金属介在物など応力集中源があるとさらに生成が促進され疲労剥離にいたる。板状炭化物にはε炭化物とFe₃Cの二種類がほぼ同数認められるので、200~300°C程度の低温で生成していることになる¹¹⁾。

接触面圧が大きい場合は応力作用域の温度が300~400°Cまで昇温してFe₃Cのみとなり¹¹⁾、Cr濃度は400°C付近で析出する (Fe,Cr)₃Cの値と一致してくる¹²⁾。

3. ソーキング

軸受鋼では熱間加工に先立ってソーキング処理を行う。巨大炭化物は1050°C付近で形が崩れて多数集団的な粒状になり、1160°C付近でこの粒も固溶を始め消滅するとともに成分偏析も軽減していく⁷⁾。

軸受鋼の成分中最も拡散し難い元素はCrである。元素の拡散定数Dは、単位時間に面積Sを通して拡散する原子の量を dm/dt として、濃度勾配が dc/dx の場合

$$dm/dt = D \cdot S \cdot dc/dx$$

となり、絶対温度をT、気体定数をR、活性化エネルギーをQとすると、拡散定数Dは

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$$

で表される。すなわち、拡散定数は温度の逆数の指数関数になるので時間よりもその影響ははるかに大きい。図7は実測したDの値であり、各元素の中でもCrの温度依存性が特に大きい⁶⁾。したがって、Cr量の高い巨大炭化物を消去するにはなるべく高温処理が望ましいが、こゝで固相線を越えてしまうと局部的に溶解が始まり、再び共晶反応を起こしていっそう巨大な炭化物になる(図8)。実用鋼は局所ごとに元素の偏析程度が異なり固相線も異なるので温度設定が難しいが、通常は1180~1200℃で長時間の保持を行う。

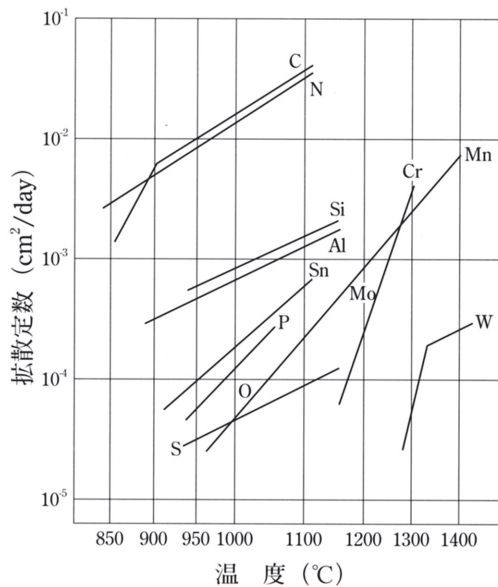


図7 鉄中における各種元素の拡散定数

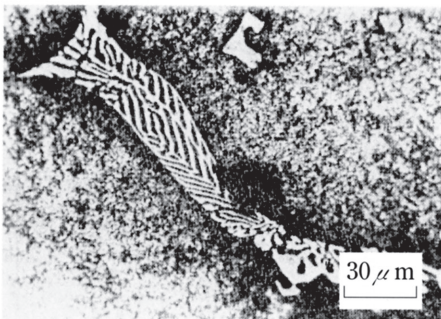


図8 再熔融巨大共晶炭化物 ×320

保持時間を少しでも短くするには、巨大炭化物が固溶してから元素の拡散による固相線の上昇を待った後、さらに

1220℃付近まで昇温保持するのも一方法である。また熱間加工後に行くと、縞状組織の間隔が狭く元素の濃度勾配も大きいので極めて短時間で済む⁶⁾(図9)。特殊溶解などの水冷塊は、共晶炭化物が小さく樹枝状晶偏析も軽いため短時間で済むが、連铸塊は同じ水冷でもキャビティが拡散を妨げるため相対的に時間が必要である。いずれにしても、保持時間は偏析の程度に応じて、実用的な範囲で実験的に決定しなければならない。

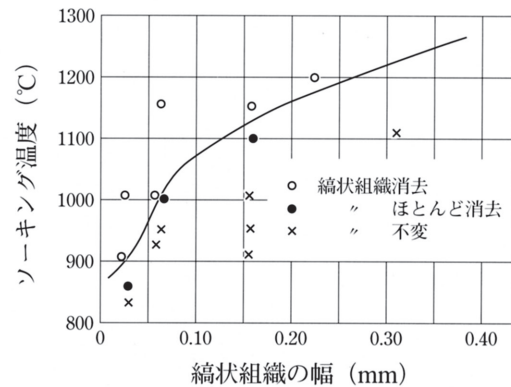


図9 縞状組織の幅とそれを消去できるソーキング温度

4. 焼ならし

軸受鋼では球状化焼なましに先立って A_{cm} 点直上の温度から強制空冷する焼ならしを行う。良好な球状化組織を得るため、あらかじめ初析網状炭化物を消去して微細な層状炭化物組織(ソルバイト)にしておく。

熱間加工後の冷却時に発生した炭化物は、昇温とともに A_{c1} 点から固溶が始まる。層状または網状にみえる板状の炭化物は昇温の過程で分断凝集して粒状になるが、中でも結晶粒界では粒状粗大化し易い。このためすぐには固溶せず、 A_{cm} 点直上では粒状の炭化物が網目状に残存した組織になる。さらに昇温してすべて固溶させ、オーステナイトのC濃度が高くなると、今度は冷却速度をかなり速くしなければ新たな網状炭化物が析出する。こゝで急冷しすぎてマルテンサイトになると、次の焼なまし時に層状炭化物が析出する。したがって、焼ならし温度は網状炭化物が残存しない範囲のなるべく低温が望ましい。また、保持時間が長過ぎたり温度が上下を繰り返すと残存炭化物が凝集して焼なまし組織を混粒にする。

図10は820~860℃の範囲に昇温保持したときの未固溶炭化物の組成変化である。Cr濃度は昇温直後は高く、高温長時間になるほど低くなる²⁾。一方、図2から初析炭化物のCr値は極めて低い。すなわち、粒径の小さい共析炭化物の固溶がCrの炭化物への拡散置換に優先した結果、大径の初析炭化物が多く抽出されてCr値が相対的に低下したものである。

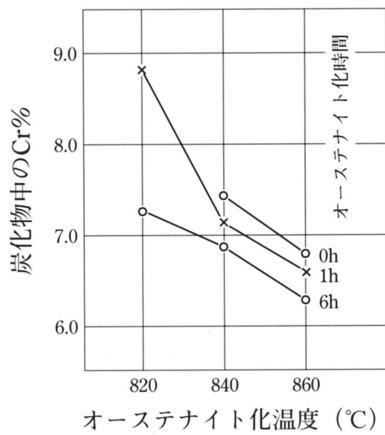


図10 オーステナイト化条件と炭化物中のCr%

Fe-C-Cr系状態図から、軸受鋼の A_{cm} 点は $850\sim 925^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるので⁸⁾ (図11) $880\sim 900^{\circ}\text{C}$ から焼ならしをすることによって、わずかに残存する粒状炭化物とソルバイトの混在組織になる。実操業では網状炭化物の発達状況と炉の構造によって温度と時間を設定しなければならない。細物鋼材や制御圧延材などは網状炭化物が発達していないので省略できるが、組織と硬さを重視する場合は焼ならしが必要である。

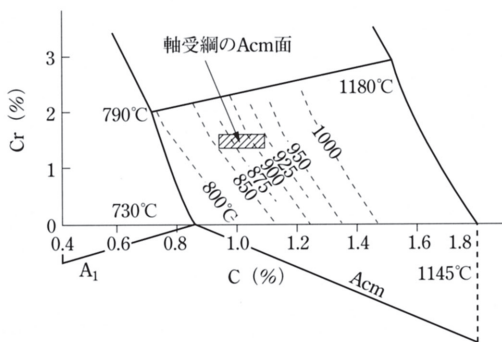


図11 A_{cm} 面の温度勾配

連続焼ならし・焼なまし炉の場合は、焼ならしゾーンを通過後 $670\sim 650^{\circ}\text{C}$ から直ちに焼なましゾーンに入るので、続いて昇温するまでの間にわずかながら恒温変態が進行して球状化を容易にする。この種の炉は、主として生産性の面から最近では実働していないが実験室的には有効な手段である。

5. 球状化焼なまし

軸受鋼では微細均一な球状炭化物がフェライト地に一様に分布した組織にする球状化焼なましを行う。 A_{c1} 点直上に昇温して、ソルバイト炭化物の一部を固溶させた後、 A_{r1} 点を徐冷して残存炭化物を核に過飽和のC原子を球状炭化物として析出させる。

5.1 オーステナイト化

オーステナイト化は、核となる炭化物を適量残存させる重要なプロセスである。

昇温とともに層状炭化物(ソルバイト)は分断を始め、 A_{c1} 点を越えると粒状化が進んで 750°C 付近で終る。次に小径粒から順次固溶消滅し、大径粒は表面が固溶して径が平準化する¹³⁾ (図12)。この未固溶炭化物が核の役目をする。図13はオーステナイト化温度と核数の関係を、図14はこれを一定条件で恒温変態した後の球状炭化物数を示す。いずれも炭化物数は高温ほど少ない¹⁴⁾。絶対数は後者の方が多いが単位体積当りに換算するとほぼ同じ値になる。すなわち、冷却中は新しい核が生成しないので、核の数が少ないほど球状炭化物の粒径が大きく良く分離した組織になる。しかし、高温すぎると核間距離が大きくなって拡散凝集しきらず層状炭化物(パーライト)が析出する。逆に低温すぎると数が多くて分離不十分な組織になる。また、昇温速度が遅いほど層状炭化物の分断が大きくなり粒状化が進んで、数が少なく大径の核になる¹³⁾ (図15)。

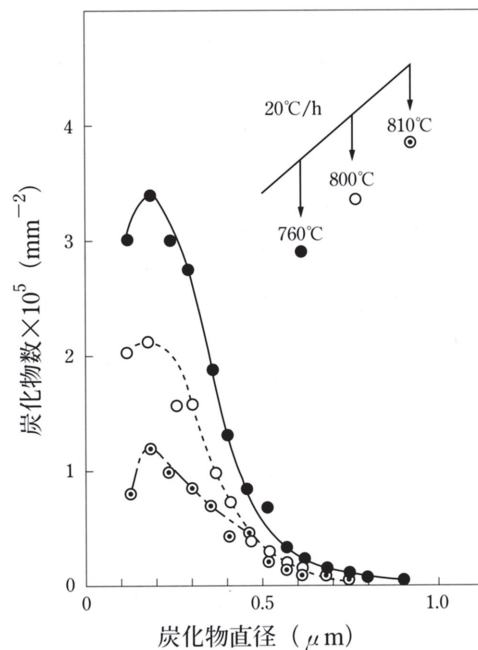


図12 加熱過程における残存炭化物の分布

最適の核数を知るため、 $760\sim 820^{\circ}\text{C}$ の範囲で1~8h保持したときの残存炭化物数を図13に、これを同一条件で恒温変態した球状化組織を図16に、その炭化物粒径を図17に示した。高温ほど核数が少なく、その結果球状炭化物粒径が大きい。しかし、 820°C では短時間で、あるいは 800°C で長時間になると層状炭化物が析出する。一方、 760°C では長時間保持しなければ粒の分離が不十分である¹⁴⁾。すなわち、 800°C で短時間か、または 780°C で最適核数が得られる。実用鋼では凝固偏析があるため、この温度域の若干高目の $780\sim 790^{\circ}\text{C}$ を採用する。

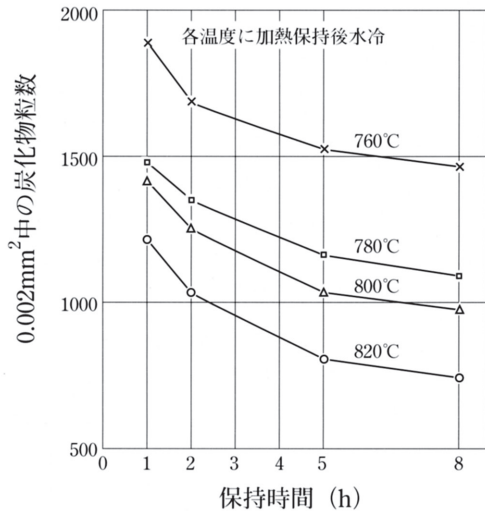


図13 オーステナイト化条件と残存炭化物数

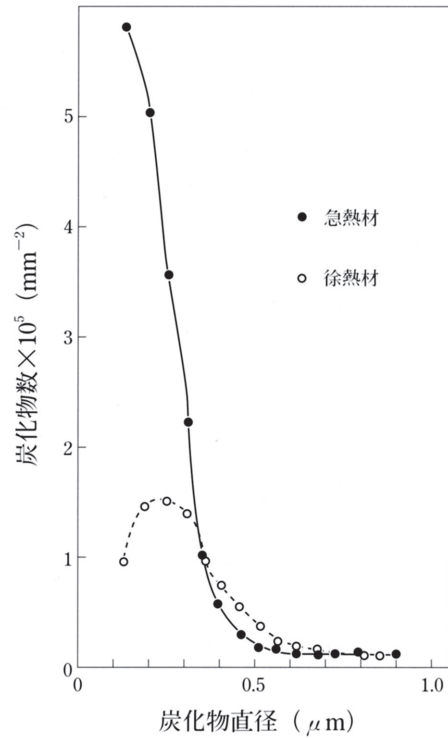


図15 昇温速度による残存炭化物の分布

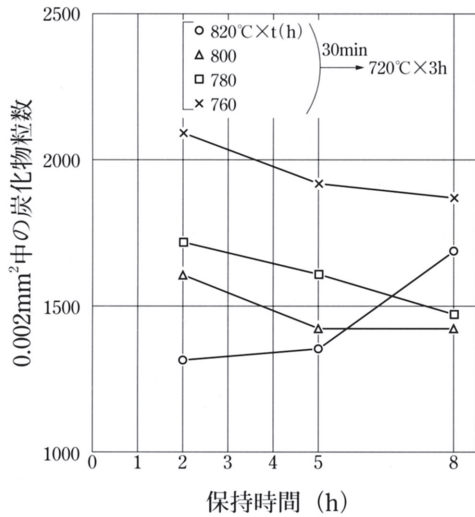


図14 オーステナイト化条件と恒温変態後の炭化物数

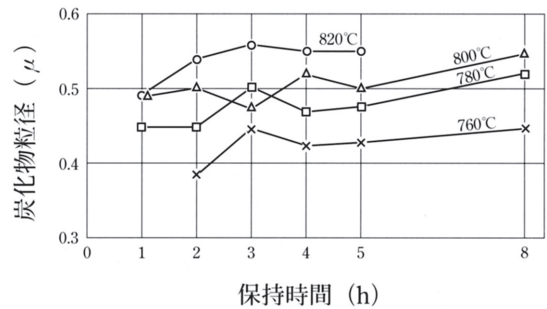


図17 オーステナイト化条件と焼なまし炭化物粒径

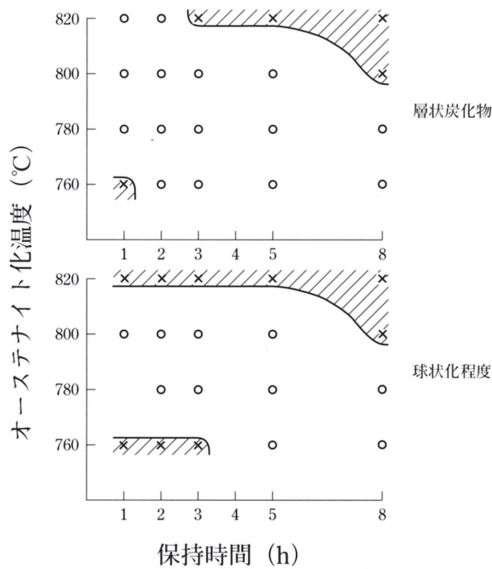


図16 オーステナイト化条件と焼なまし組織

5・2 冷却変態処理

冷却変態後の球状炭化物のフェライトに対する体積率は約15%であるが、ベアリングはマルテンサイトのC濃度が約0.5%のとき、すなわち、約7%の未固溶炭化物があるときに最も良好な転動疲労寿命を示す^{15) 16)}。この焼入組織を安定して得るため、焼なまし組織は粒径0.7~1.0μmの球状炭化物が均一に分布している必要がある。

オーステナイト域とフェライト域における炭化物の成長速度比 $G_{\alpha/\gamma}$ は、それぞれの域での過飽和度を C_γ 、 C_α とし、拡散定数を D_γ 、 D_α とすると

$$G_{\alpha/\gamma} = (C_\alpha \times D_\alpha) / (C_\gamma \times D_\gamma)$$

で表され、実際には

$$G_{\alpha/\gamma} = (0.18 \times 0.0198) / (0.22 \times 0.0099) = 18.4$$

の値が得られている^{17) 18)}。すなわち、フェライト中での球状炭化物の成長速度は、オーステナイト中での凝集成長

より一桁以上速い。したがって、冷却に際して A_{r1} 点まで急冷した後に、直下のなるべく高い温度で拡散を促進しながら球状化する。

最適の冷却変態条件を知るため、740~710℃の温度範囲で1~8h恒温変態したときの球状化組織を図18に、炭化物の粒径を図19に、焼なまし硬さを図20に示した。温度が高いほど粒径が大きくなり硬さも低い。しかし740℃では高すぎて3hまで変態が完了せず、逆に710℃では低すぎて3hを越えねば球状化が不十分である。炭化物粒径は730℃では4hでまた720℃では5hで平衡になる。したがって730~720℃の範囲で4~5h冷却変態させるのが最も望ましい¹⁴⁾。実用鋼の場合は、偏析や炉温の不均一による拡散の遅れがあるので、730℃~710℃範囲を十分徐冷してから680℃以下まで炉冷後に出炉する。連続炉ではゾーンごとに適切な温度と時間を設定することにより、粒径を調整した球状化組織を比較的短時間で得ている。

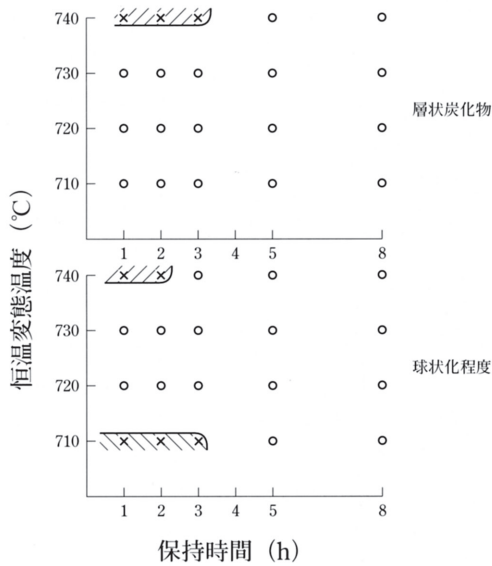


図18 恒温変態条件と焼なまし組織

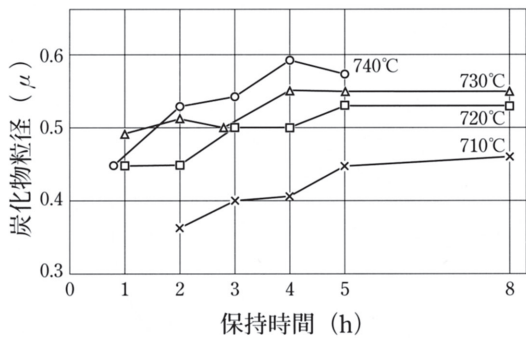


図19 恒温変態条件と炭化物粒径

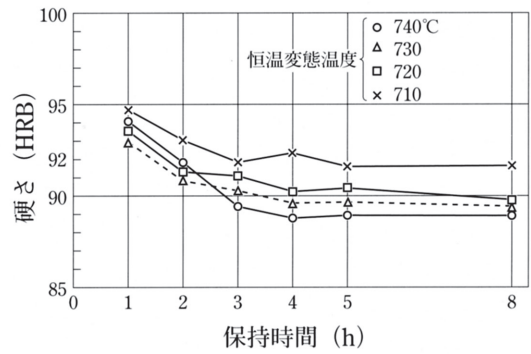


図20 恒温変態条件と焼なまし硬さ

焼なまし硬さは、フェライト中の固溶元素量と炭化物の粒間距離によって決まる。硬さを低くするには、非炭化物形成元素であるSiとNiはもちろんのこと、炭化物形成元素でも拡散定数の小さいCrやMnなどの鋼中含有量をなるべく低くしてフェライトの硬さを下げる。また、既述のとおり徐熱をしながら高目のオーステナイト化温度にして核数を減らし、なるべく高温で球状化させることによって粒径を大きくして粒間距離を大にするとよい。730~710℃の間を繰り返し上下して、拡散凝集を促進するのも一つの方法である¹⁹⁾。実用鋼は偏析を伴うので、810~820℃から徐冷して樹枝間の高C部を先に球状化した後、常温まで冷却せずに直ちに770~780℃に昇温徐冷して樹枝部を球状化する二回焼なましを行うと、最も大きい球状粒が得られ硬さも低くなる^{17) 18)}。

図21は、焼なまし過程における炭化物の組成である²⁾。オーステナイト化直後の未固溶炭化物のCr含有量は極めて低いが、保持中に著しく置換が進み、冷却変態中に僅かに増加する。昇温直後のCr量が低いのはソルバイトの未固溶炭化物のためであり、冷却変態中の増加量が少ないのは置換は進むが炭化物の析出量が多いため相対的に低い値になったものである。

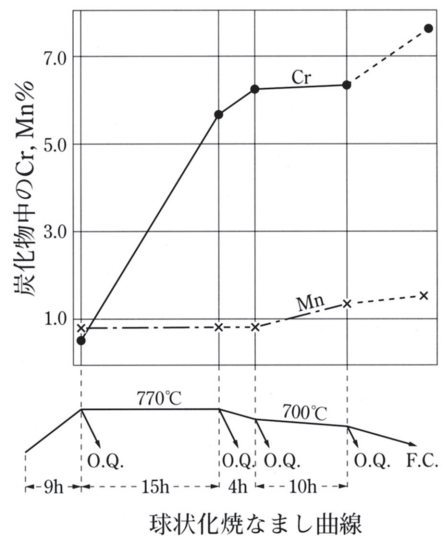


図21 焼なまし過程の炭化物組成の変化

5・3 その他

軸受鋼の球状化組織を容易に得るため、次の方法が用いられることがある。

- ① 制御圧延・制御冷却を行うと炭化物がわずかに粒状化するし網状炭化物も発達していないので、焼ならしを省略しても良好な球状化組織を得やすい^{20) 21)}。
- ② 焼なましに先立って冷間加工を行うと、層状炭化物が塑性変形して破断すると歪みエネルギーが拡散を促進して球状化を容易にする。
- ③ A_{c1} と A_{cm} の中間の温度で温間加工を行うと、炭化物がわずかに粒状化するので短時間で良好な球状化組織が得られる。加工温度が 750°C 以下では網状炭化物が残り 780°C を越えると固溶が進みすぎるので、この範囲で鍛圧比60～80%が望ましい²²⁾。
- ④ 焼なまし中の鋼材に超音波をあてると、原子間の摩擦により微視的な温度上昇をもたらす、C、Cr原子の拡散定数を高くする。また、ある周波数範囲では表面張力が増すので球状化が容易に進む²³⁾。

その他、球状化熱処理には次のような方法がある。

- ① A_{c1} 変態点まで昇温後、その上下 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の間で加熱と冷却を繰り返す。
 - ② 焼入れ後、 A_{c1} 変態点直下で長時間保持する。
- いずれも、炭素鋼に適用すると微細な球状化組織になるが、拡散定数の低いCrを含む軸受鋼では正常な組織が得られない。

6. むすび

以上、軸受鋼の各種炭化物と球状化熱処理に関する過去の研究を集約した。多方面からアプローチされ実験室的には研究し尽くされているが、各報告とも過共析鋼の強い凝固偏析が局所的な変態点の相違を招き、球状化熱処理を難しくしている。実操業に際しては、鋼材の特性を十分に把握した上で、熱処理炉の構造に応じた温度と時間を設定することが肝要である。

この解説が今後のさらなる生産性の向上と品質の改善に役立てば幸いである。

文 献

- 1) 佐藤忠雄：熱処理，13（1973），p.2
- 2) 瀬戸浩蔵：鉄と鋼，46（1960），p.976
- 3) 佐藤知雄，西沢泰二，本田裕：鉄と鋼，41（1955），p.1188
- 4) 佐藤知雄，西沢泰二：日本金属学会誌，19（1955），p.385
- 5) 西沢泰二：熱処理，2（1962），p.259
- 6) 藤原達雄：熱処理，2（1962），p.356
- 7) 出口喜勇爾：鉄と鋼，41（1955），p.277
- 8) 結城 晋：熱処理，13（1973），p.53
- 9) 太田隆美，岡本一生，中村貞男，仕幸三郎：鉄と鋼，52（1966），p.1851
- 10) 仕幸三郎，岡本一生，渡辺章三：鉄と鋼，54（1968），p.1353
- 11) 坪田一一：鉄と鋼，69（1983），p.853
- 12) 村井陽宏，山本三幸，相原賢治：材料とプロセス，7（1994），p.717
- 13) 金子晃司，井上毅，木下修司，高田寿，秋泉清春：熱処理，20（1980），p.67
- 14) 森靖之助：熱処理，13（1973），p.32
- 15) 上野 学，三橋鉄太郎，中野泰：鉄と鋼，41（1955），p.1102
- 16) 門間改三，丸田良平，山本俊郎：日本金属学会誌，32（1968），p.1198
- 17) 岡田康孝：住友金属，45（1993），p.1
- 18) 岡田康孝，大塚伸夫，森川隆，藤岡靖英，谷本征司：まてりあ，33（1994），p.647
- 19) 三好栄次：鉄と鋼，51（1965），p.1260
- 20) 鈴木伸一，松本和明，田川寿俊，関根進，大鈴弘忠：材料とプロセス，1（1988），p.841
- 21) 鈴木伸一，松本和明，田川寿俊：鉄と鋼，73（1987），p.S1364
- 22) 上原紀興，浅田千秋：電気製鋼，38（1967），p.71
- 23) 浜谷 徹：熱処理，13（1973），p.28