

加工性に優れた極低炭素鋼軟質缶用鋼板および 固溶窒素活用硬質缶用鋼板*

川崎製鉄技報
30 (1998) 3, 165-170

Hard- and Soft-tempered, Formable Ultra-thin Sheet Steels for Cans



登坂 章男
Akio Tosaka

技術研究所 薄板研究
部門 主任研究員(課
長)



奥田 金晴
Kaneharu Okuda

技術研究所 薄板研究
部門 主任研究員(掛
長)



荒谷 昌利
Masatoshi Aratani

技術研究所 鋼管・鋳
物研究部門 主任研究
員(掛長)

要旨

成形性に優れた、容器用の軟質および硬質極薄鋼板(めっき原板)を高効率な連続焼鈍プロセスで製造する方法を開発した。T1 から T2 グレードの軟質材は、極低炭素鋼を適用することで急熱、急冷の連続焼鈍プロセスでも成形性に優れた鋼板を製造できることを、また T2.5 から T3 のやや硬質な鋼板は、同じく極低炭素鋼に固溶強化元素である Mn を微量添加することで同様に製造できることを明確にした。本開発鋼板は深絞り成形性、伸びフランジ特性に優れ、これにより素材の薄肉化に寄与できるものと期待される。T5 以上の硬質材は N を添加することで安定的に製造することができる。添加した N は固溶硬化および歪み時効硬化現象により缶体強度の増加に有効に寄与し、素材の薄肉化が可能となる。円筒成形時のフルーティング(折れ模様)の発生は製缶プロセスの加工履歴条件を有効に活用することで回避できる。

Synopsis:

A method which uses a highly efficient continuous annealing process for manufacturing hard- or soft-tempered ultra-thin steel sheets (tin mill black plates), having excellent formability, for cans, has been developed. It has become clear that soft-tempered black plates of T1 to T2 grades, having excellent formability, can be manufactured by the use of an ultra-low carbon steel, even with a rapid heating-and-cooling continuous annealing process, whereas, a rather harder T2.5 to T3 grade black plates are similarly manufactured by adding a small amount of a solid-solution strengthening element, Mn, to the same ultra-low carbon steel. These newly developed black plates are superior in deep-drawing formability, elongation and flanging property and are expected to contribute to the lessening or material sheet thickness. Stable production of hard tempered black plates of T5 or greater grade can be conducted by adding N. The added N, by its solid-solution hardening and strain-aging hardening phenomena, effectively contributes to the increase of can-body strength and this enables the reduction of material plate thickness. Fluting (bending pattern), occurring during cylinder-shape forming, has been found to be avoided by effectively using the history of the working conditions of canmaking process.

1 緒 言

缶詰の生産量は全世界で年間約 800 億缶(2300 万t、20 億箱余)であり、その種類は 1200 種類におよぶと言われている。国別ではアメリカが全体の約 20% を生産しており、抜きん出た生産量、消費量を示している。わが国は、世界でも有数の缶詰の生産国であると同時に代表的な消費国でもある。特にわが国においては果汁やコーヒーなどの飲料缶詰の占める割合が高く、1996 年度時点の日本の飲料缶の生産量は 399 億缶であり、やや増加率は減少しているものの増加傾向にある。缶詰に分類されるものとしては、これら多くの飲料缶と、やや量的には少ない食缶、および種々の用途に使用される一般缶があり、これらの容器の素材となる缶用鋼板の多くは

ブリキあるいはティンフリー鋼板と呼ばれるものである。これらは全世界で約 1600 万t、わが国でも 292 万tが生産されている¹⁾。

飲料缶をはじめとして金属容器は、その構造様式から 2 ピース缶と 3 ピース缶に大別される。2 ピース缶は、上述のブリキやティンフリー鋼板を素材として各種プレス加工法で成形された缶体と天蓋の 2 つの部品で構成されるものである。従来からある DI 缶(drawn and ironed can)と薄肉化絞り缶に代表される。後者は近年開発され、昨今増加しているストレッチ・ドロー加工法あるいはストレッチアイアニング法で成形される。薄肉化絞り缶はティンフリー鋼板に PET ラミネートした素材を使用し、潤滑剤を用いないドライプロセスで製造される。2 ピース缶は成形後に塗装印刷されるという特徴があるが、薄肉化絞り缶については外面の印刷のみが行なわれる。

一方、3 ピース缶はあらかじめ塗装印刷された鋼板を素材とし、それを円筒状に成形した後に、溶接法あるいは接合法で接合した缶

* 平成 11 年 6 月 9 日原稿受付

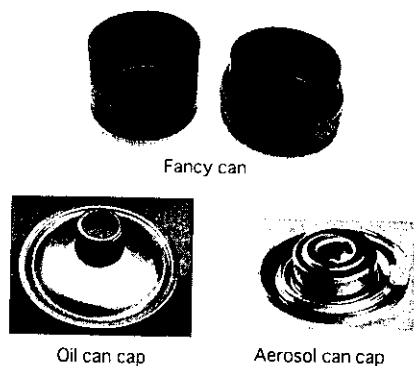


Photo 1 Example of the application of soft tempered tin plate

胴と天蓋および底蓋の合計 3 部品で構成された容器である³⁻⁵⁾。接合法には現在は溶接法と接着法がある。3 ピース缶についても、最近では、鋼板に PET フィルムをラミネートした鋼板を使用した製品が量産されている。大量に消費される飲料缶においては、内容物の保存という基本性能に加えて、種々の合理化のための技術開発が積極的に行なわれている。たとえば軽量化のための鋼板の薄肉化やネックイン加工の活用があり、これらにともなう要求特性を満足できる鋼板が必要になった⁶⁾。

缶用鋼板はまず、その製造方法と機械的性質により次の 3 種類に分類できる。

- (1) 低炭素アルミキルド鋼を素材に冷間圧延後、箱焼鈍を施す深絞り加工性に優れた非時効性の軟質鋼板
- (2) 極低炭素アルミキルド鋼を素材とし冷間圧延後に連続焼鈍される絞り加工性に優れた非時効性を有する軟質鋼板
- (3) 低炭素アルミキルド鋼を素材とし冷間圧延後に連続焼鈍を施す時効硬化性を有する比較的硬質鋼板

上記のうち、連続焼鈍プロセスが生産性、材質均一性などに利点を有するため、昨今ではより広い範囲に適用されてきている。

本論文では、これらの容器用の極薄鋼板の開発例として、軟質極薄鋼板と硬質極薄鋼板を対象として、その原板の機械的性質をいかに最適化しているかについて述べる。

2 軟質缶用極薄鋼板

極薄鋼板と呼ばれる板厚が 0.2mm 程度の缶用鋼板においても、より高い生産性を有し、均一な材質が得られる連続焼鈍の適用が求められてきた。まず JISG3303 で規定される調質度が T4~T5 (HR30T で $61 \pm 3 \sim 65 \pm 3$) の硬質鋼板に対しては連続焼鈍の焼鈍後の冷却速度が大きいことため固溶 C が残存しやすく、硬質化することが容易であるという特徴を生かして連続焼鈍法の適用が進んだ⁷⁾。これに対して、軟質鋼板については、固溶 C の低減が容易でなく、長時間の過時効、熱間圧延での高温を取りなどの適用が必要となり、連続焼鈍法の適用は困難であった。しかし、素材として C 量が 20 ppm 程度の極低炭素鋼を用いることによって連続焼鈍法によっても、従来の箱焼鈍材並みあるいはそれ以上に軟質鋼板を得る技術が開発され、現在ではこの方法で調質度 T1~T3 (HR30T で $49 \pm 3 \sim 57 \pm 3$) の軟質極薄鋼板およびそのめっき鋼板が量産されている⁸⁾。これらの鋼板は後述するように従来の箱焼鈍材以上の高い引張延性、 r 値を有することから、その用途は拡大しつつある⁹⁾。これらの鋼板の適用例を Photo 1 に示す。いずれも厳しい加工を受ける成形が困難な部品であるにもかかわらず安定した成形が

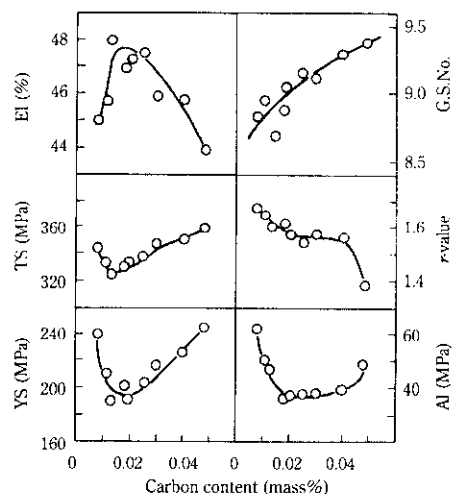


Fig. 1 Relation between the carbon content and mechanical properties

行なわれている。

一方、これらの高加工性缶用極低炭素鋼板の製造においては、熱間圧延工程では以下の問題点がある。すなわち製品の板厚が薄いこと、従来の低炭素鋼 (0.03~0.05% C 含有鋼) に比較して相対的に変態温度が上昇しているため、より厳密な圧延温度制御と鋼板の形状制御などが重要となることである。また冷間圧延工程では熱延母板に対して 90% 近い大きな冷間圧下率での圧延が不可欠となりゲージ精度、形状の確保など優れた生産技術が要求される。

2.1 製造原理と極低炭素鋼の特徴

鋼中 C 量は鋼板の機械的性質にもっとも大きな影響を及ぼすことが知られている。したがって C の挙動を知る必要がある。Fig. 1¹⁰⁾ は冷延鋼板について鋼中 C 量と機械的性質の関係を示す。鋼中 C 量の低減にともなう、鋼板の強度は低下し、延性、 r 値は向上する。これはフェライト結晶粒径の増加と硬質相であるセメンタイトの減少およびそれらに起因する再結晶集合組織の改善に対応する。また、おおむね 0.01% 程度の C 量において特異点が存在し、この領域では強度の増加、延性の低下が顕著となる。これは、鋼中に存在する炭化物が激減し、固溶 C が析出サイトを失い、多量に残存するためである。さらに鋼中 C 量を低減すると固溶 C 量が単調に低減するため強度は単調に減少し、延性が単調に増加する領域となる。これらの鋼中 C の挙動を適正に制御して最終の製品の機械的性質の最適化が達成されている。

2.2 軟質原板用の缶用極低炭素鋼に要求される特性

缶用鋼板においては、商取引上の規格である表面硬度がもっとも重要視されるが、これについて重要視される特性として、特に絞り用途ではイヤリング特性に対応する Δr 値がある。これは鋼板の集合組織と対応しており、鋼板の化学組成、熱間圧延仕上げ圧延温度、冷間圧下率などの操業因子の影響を受けることが知られており¹¹⁾、逆に集合組織からイヤリング挙動を予測することも行なわれている^{12,13)}。また加工後の外観の美観性が要求されるため、肌荒れを生じない細粒組織であることも必要となる。その他、深絞り加工性が要求される用途では高 r 値特性と延性も重要である。また、缶用鋼板では鋼板に塗装・印刷を行なった後に、すなわち加熱により時効を受けた後にプレス成形が行なわれることもあり、その際にストレ

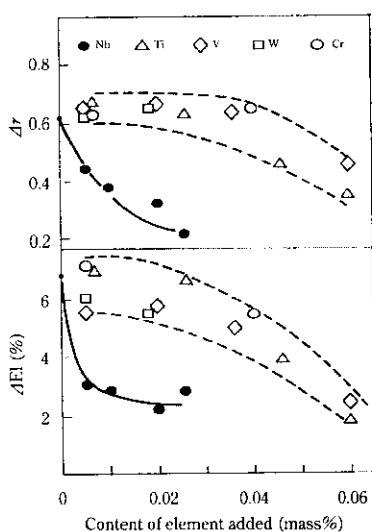


Fig. 2 Effect of the carbonitride forming element addition on the planar anisotropy of r -value and aging index

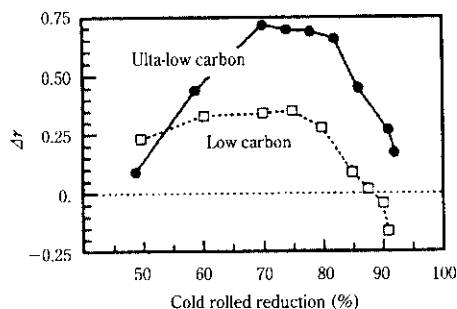


Fig. 3 Effect of primary cold-rolling reduction rate on the average r -value and planar anisotropy

ッチャーストレンを発生させない程度の耐時効特性が要求される。

2.3 製造方法の特徴

安定して上記の特性を満足する方法の一つが極低炭素鋼を素材とし、極微量の Nb を添加することで Δr を低減し、かつ耐時効特性を改善するものである¹⁴⁾。耐時効特性は時効指数 (AI) で評価されるが、これは鋼板に 7.5% の引張予歪みを付与して、除荷した後、再度引張を行なった際の変形応力の増加量である。 Δr , AI に及ぼす種々の炭窒化物形成元素添加の影響を Fig. 2 に示す。Nb 添加により大幅な面内異方性の改善と時効性の改善が可能である。連続焼鈍材の Δr に及ぼす 1 次冷間圧下率の影響を Fig. 3 に示す。 Δr については、冷間圧下率が 70~80% にピークが存在し、極低炭素鋼では全体的に値が正の大きな値を示す。缶用鋼板の製造工程においては多くの場合、冷間圧下率が 90% 以上となることを考えると Δr が負になる低炭素鋼では冷間圧下率を低減すること、すなわち熱間圧延母板の厚みを低減することが、ノンイヤリング特性の実現のために必要となる。一方、極低炭素鋼では上記の微量 Nb 添加は Δr を低減する効果があり、1 次冷間圧下率との組み合わせで、 Δr をほぼ 0 の最適範囲が存在する。一方、平均 r 値は 1 次冷間圧下率の増加とともに低炭素鋼、極低炭素鋼ともに増加傾向にあるが、極低炭素鋼ではとくにその増加が顕著であり、高 r 値の特性を得るには有利である。これは、Fig. 4 に示すように再結晶集合組織が極めて強い (111) の配向性を有することに起因する。この集合組織は、焼鈍

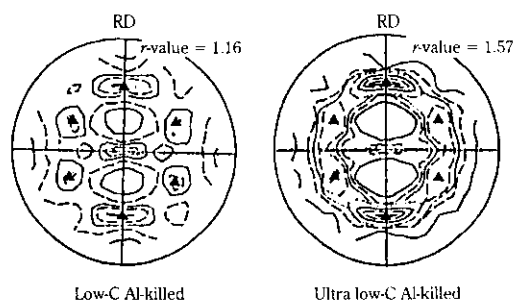


Fig. 4 Example of (200) pole figure of continuous annealed low-C and ultra-low C steels for cans

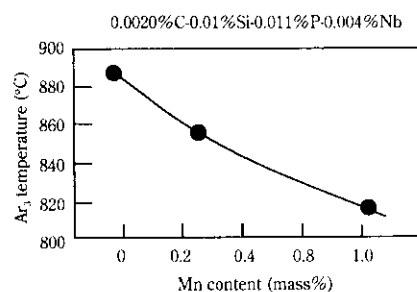


Fig. 5 Effect on Mn addition on the A_{r3} transformation temperature after hot-rolling

Table 1 Typical mechanical properties of the developed steel

	Steel	Grade	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	Y. El (%)	r -value
Batch annealing	Low-C	T1	225	348	37	0	1.3
Continuous annealing	Ultra-low C	T1	225	348	41	0	1.8

Thickness: 0.25~0.32 mm

後に鋼板の硬度を増加させる目的で冷間圧延を行なった場合でも大きな変化はない。以上のように、微量 Nb 添加極低炭素鋼は通常の熱間圧延、冷間圧延および焼鈍を行なうことで、優れた加工性を有する軟質な缶用鋼板の原板となる。極低炭素鋼を適用することで調質度 T1, T2 については焼鈍後に軽度の調質圧延を施して製造可能である。中程度に硬質な T2.5 および T3 については焼鈍後にやや高めの冷間加工を焼鈍後に加えて製造する方法もあるが、これは硬度が上昇するものの、降伏応力の増加が顕著であるため、成形時にスプリングバック量の増大などの成形性の低下が顕著となる場合がある。0.5% 程度の微量の Mn を添加することで、鋼を固溶強化および細粒化強化でき調質度 T2.5, T3 の鋼板を焼鈍後に調質圧延程度の低い圧下率で製造できる。本鋼板においては Fig. 5 に示すように、Mn が A_{r3} 変態点を低下させる効果があるため、熱間圧延工程において、仕上げ圧延条件を緩和できるという工業的な利点もある¹⁵⁾。

2.4 機械的特性の一例

上記鋼板の機械的特性の一例を Table 1 に示す。比較的低炭素鋼焼鈍材と比べて、より良好な延性を有することから張り出し成形性が優れること、また r 値が高いことから優れた深絞り性を有することが期待される¹⁶⁾。結晶粒径は低炭素鋼よりはやや大きい実用上

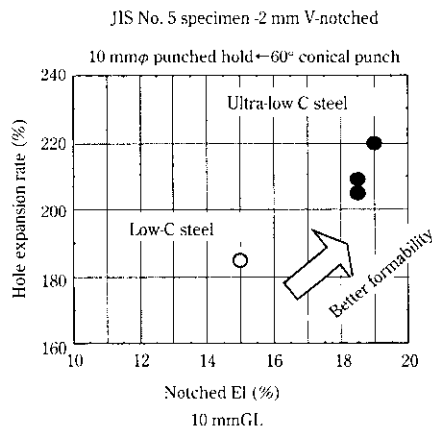


Fig. 6 Comparison of flanging formability of low C and ultra-low C steel sheets

の問題はなく、時効性も小さい。

微量な Nb と Mn を添加し、調質圧延率を最適化した鋼板は薄肉化と高ネック成形性を両立する DI 缶用素材として優れた特性を有することが確認されている^{9,17-19)}。

また、加工特性の一例として、製缶工程では重要な特性の一つである伸びフランジ特性について調査した結果を Fig. 6 に示す。従来の低炭素鋼と比較して、極低炭素鋼は伸びフランジ特性において優れた特性を示す。これは、極低炭素鋼が組織的に、クラックの起点となる炭化物を含まないため、あるいは固溶 C 量が低く局部延性が改善されることがその主要因と考えられる。

3 硬質缶用極薄鋼板

調質度で T4 以上の比較的硬質な缶用鋼板の分野においても素材のさらなる薄肉化をはかるため、より硬質な、すなわちより強度の高い鋼板の要求がある。これまでに、箱焼鈍材から連続焼鈍材に変えることによる強度上昇で薄肉化が図られてきた経緯がある。

3.1 製造原理

さらなる強度の増加を図るためには、以下に示す方法がある。

- (1) 鋼中の C, Mn などの強化元素を増加させる。
- (2) 焼鈍後にさらに 2 次冷間圧延を付与し加工硬化させる。

しかしながら、(1)の方法では、C, Mn の添加で得られる強度増加が比較的小さく、0.1mass% 程度の C 量、0.5mass% 超え程度の Mn を添加する必要がある、このため鋼板製造時の熱間および冷間圧延の変形抵抗が顕著に増加して極薄鋼板の製造が困難になるという問題点がある。また、缶用鋼板として使用する際にも、溶接缶用途では溶接部に焼入れ組織を生ずることで溶接部が顕著に硬質化し、フランジ加工性が低下するという問題点がある。

(2)の方法には鋼板の強化と同時に板厚の低減が図れるという利点があるが、素材の延性とくに均一伸びが顕著に低下すること、および降伏比の顕著な増加によるスプリングバックの増加という問題点がある。

以上の問題点を解決する手段として、従来、積極的には使用されていなかった強化元素である N を SR (single reduce) 材に適用するという方向で、3 ピース缶用素材の研究をおこなった。その結果、この鋼板は N 添加による時効性の増大に対応して、当初懸念されたフルーティング (円筒成形時に生ずる折れ) の発生などの製缶上の不具合もなく、むしろ Fig. 7 に示すように、成形時には軟質で、

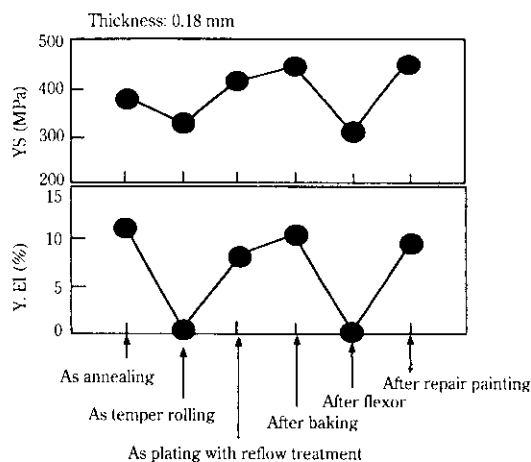


Fig. 7 Change of the mechanical properties of sheet steels during making can body

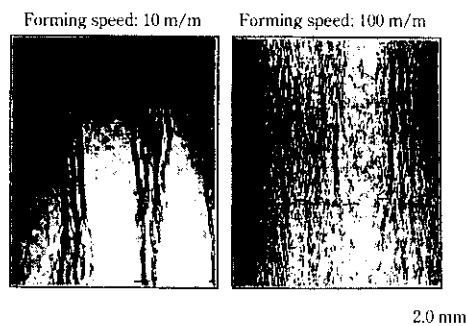


Fig. 8 Effect of forming speed on the appearance of can body with and without fluting phenomena

製缶後は急速な歪み時効により、有効に高強度化するという極めて優れた特徴を有することが明らかとなった^{20,21)}。フルーティングの発生形態におよぼす成形速度の影響を Fig. 8 に示す。フルーティング現象であられる変形部分が細かな束状のリュースダース帯の集合体で形成されており、この分散状態が変形速度により顕著に変化することがわかる。すなわち、鋼板の厚み、成形寸法および成形温度などで決まる、ある臨界値以上の速度で成形することによりリュースダース帯がより均一に分散し、歪みの不均一性が低下することで、目視上はフルーティングの発生しない均一変形と認識されることが考えられる²²⁾。また、多くの製缶装置において適用されているフレキサー (一種のインライン・レベラーに類似した機能を有する機構で鋼板に曲げ-曲げ戻しの変形を与えることで Bauschinger 効果により降伏点を低下させ、形状凍結性を改善するものと考えられる) もフルーティングの抑制に有効であることが明らかになっている。

3.2 製造方法の概要

この鋼板では鋼中に添加した N の大部分を最終製品の段階まで固溶状態で残存させる必要がある、この目的で熱間圧延条件をはじめとして各工程条件の厳密な制御が必要とされる。Fig. 9 に熱力学計算の結果を示すが、熱力学的な平衡条件のもとでは N を多量に添加した低炭素アルミキルド鋼においては、N が AlN として析出する傾向が極めて強い、これを避けて有効に、安定して固溶状態の N の量を確保することが重要であることがわかる。AlN の析出が Al の拡散に律速されることと、フェライト中での N の溶解度が十分大きいことを考えると、高温域での析出挙動の重要性が示唆

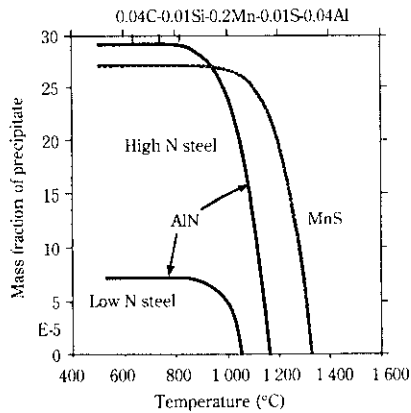


Fig. 9 Calculated equilibrium diagram of the precipitation for N added steel

Table 2 Typical mechanical properties of the developed steel comparing with conventional steel

Steel	As temper rolled			After aging (at 210°C)		
	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)
Conventional	314	416	25	402	409	27
With 100 ppm N addition	408	454	26	427	445	26

Thickness: 0.18 mm JIS No. 5 specimen (longitudinal direction)
Base steel: 0.04%C-0.2%Mn-0.04Al

される。

3.3 機械的性質とシーム溶接性

Table 2 に代表的な特性を従来鋼と比較して示す。塗装後の焼き付けに相当する時効処理後に、固溶Nによるひずみ時効硬化により大きな強度増加を生じている。N 添加による降伏点の増加は 1 mass%N あたり 2360 MPa という値が高純度鉄の多結晶材を用いた研究において得られているが²³⁾、本鋼板の降伏点上昇はこれより 2~3 倍大きく、単なる固溶硬化のみでなくひずみ時効硬化が寄与していることが推察される。

板厚 1.0 mm のやや厚めの 100 ppmN 含有鋼板にシーム溶接を適用した場合の溶接部の硬度分布の測定結果を Fig. 10 に示す。通常の N レベルの素材と比較して、N 含有量を増加し、固溶Nにより強化した素材の溶接部の硬化はほとんど認められない。従来から溶接部の硬度はいわゆる炭素当量で整理されているが、N の寄与については明確な報告は少ない。しかし、少なくとも本材料が対象とするような 100 ppm 程度の N 含有量では影響が小さいことが確認された。

以上から、N による固溶強化、ひずみ時効強化を用いた鋼板は特に 3 ピース缶用の原板として以下の利点を有する。

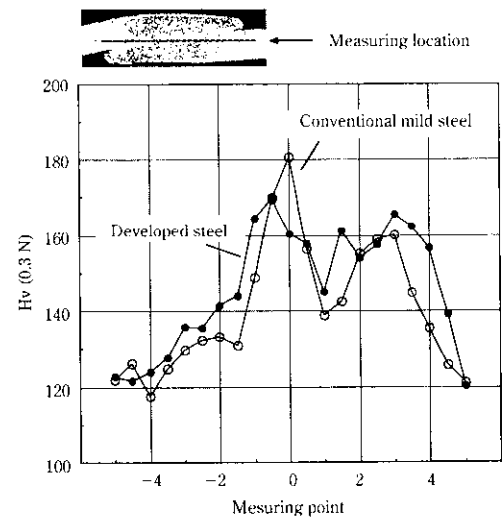


Fig. 10 Results of micro-hardness measurement of seam welded joint

- (1) 加工硬化を利用しないため、同一強度（硬度）で比較した場合延性に優れる。
- (2) 添加した N による溶接部の硬化がなく、C, Mn 添加で強化した鋼板に比べ溶接後のフランジ成形時に割れを発生しにくい。
- (3) 歪み時効硬化現象により、高い缶体強度を得ることができる。

本鋼板は上記のように、極薄の 3 ピース缶用素材として種々の優れた特性を有しており、缶体強度を維持したまま、薄肉化を達成する目的で広く利用されている。

4 結 言

製品品質、生産効率に優れた連続焼鈍法により加工性に優れた極薄缶用鋼板が製造されている。

- (1) 軟質な缶用鋼板は極低炭素鋼を素材とし、微量 Nb を添加することで、時効性改善、組織の微細化および面内異方性の低減が達成されている。
- (2) T2.5, T3 程度のやや硬質な素材には微量の Mn を添加することで固溶強化、微細化強化が図られる。
- (3) Mn 添加の極低炭素鋼では Ar3 変態点が低下し、熱間圧延時の仕上げ圧延温度の条件が緩和される。
- (4) 連続焼鈍法で製造された極低炭素鋼は従来の低炭素鋼に比して、優れた延性、絞り成形性および伸びフランジ特性を示す。
- (5) 固溶 N により強化された硬質缶用鋼板は大きな歪み時効硬化性を有し、缶体強度の増加、薄肉化に有効である。
- (6) 100 ppm 程度までの N 添加がシーム溶接性に与える影響は確認されなかった。

参 考 文 献

- (1) (社)日本缶詰協会資料, <http://www.jca-can.or.jp>.
- (2) 「環境にやさしい 21 世紀の容器」, 社団法人鋼材倶楽部, スチール缶委員会, (1997), 12
- (3) 今津勝宏, 佐藤信行: 「製缶技術の進歩」, 金属, **65**(1995)5, 393
- (4) 今津勝宏: 鉄と鋼, **79**(1993)2, N103
- (5) 中瀬勝彦: 「アルミニウム飲料缶」, 第 12 回アルミニウムシンポジウム, 軽金属学会, (1993)
- (6) 菅沼七雄, 山田純夫, 登坂章男, 久々泰英雄: 金属, **65**(1995), 475

- 7) 森 忠州：鉄と鋼，**79**(1993)6, 619
- 8) T. Obara, K. Sakata, M. Nishida, H. Kuguminato, T. Akiyama, and N. Ota: "Development of Soft Temper Tinplates by Ultra-low Carbon Steels", *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), s409
- 9) K. Okuda, C. Fujinaga, A. Tosaka, K. Sakata, H. Kuguminato, and T. Obara: "Applications of Ultra-Low Carbon Sheet Steel to Tin Mill Black Plate", *Iron & Steelmaker*, August (1998), 49
- 10) T. Obara, K. Satoh, M. Nishida, and T. Irie: "Control of Steel Chemistry for Producing Deep Drawing Cold Rolled Steel Sheets by Continuous Annealing", *Scand. J. Metallurgy*, **13**(1984)201-213
- 11) 奥田金晴，藤長千香子，登坂章男，古君 修，佐藤 寛，久々湊英雄：CAMP-ISIJ，**9**(1996)，536
- 12) C. G. E. Tucker: *Acta Metall.*, **9**(1961), 275
- 13) H. Murakami and T. Senuma: *ISIJ Inter.*, **38**(1998), 653
- 14) H. Kuguminato, T. Kato, T. Sekine, A. Tosaka, C. Fujinaga, Y. Shimoyama, H. Ohno, and R. Asaho, "Advanced Manufacturing Process for Tin Mill Blackplate with All Temper Designations by Continuous Annealing", *Developments in the Annealing of Sheet Steels*, edited by R. Pradhan and I. Gupta, TMS, (1992), 397-410
- 15) 荒谷昌利，登坂章男，加藤俊之：CAMP-ISIJ，**8**(1995)，S751
- 16) 吉田清太監修，薄鋼板成形技術研究会：「プレス成形難易ハンドブック」，(1987)，[日刊工業新聞社]
- 17) A. Tosaka and K. Okuda: "Effect of Mechanical Properties of Tinplate on DWI Canmaking", 6th. Int. Tinplate Conf., London (UK), (1996), 170-179
- 18) M. Turumaru, K. Nishida, and K. Masuda, "Steel for Tinplate DI Cans", 6th. Int. Tinplate Conf., London (UK), (1996), 195-204
- 19) 奥田金晴，登坂章男，坂田 敬，古君 修，佐藤 寛，久々湊英雄：鉄と鋼，**83**(1997)9, 569
- 20) 登坂章男，荒谷昌利，久々湊英雄：川崎製鉄技報，**27**(1995)3, 169-176
- 21) 登坂章男，荒谷昌利，小原隆史，久々湊英雄，泉山禎男：まてりあ，**36**(1997)4, 379-381
- 22) 荒谷昌利，登坂章男，古君 修，小原隆史，久々湊英雄：鉄と鋼，**83**(1997)4, 251-256
- 23) 今井勇之進：「鋼の物性と窒素」，(1994)，[アグネ技術センター]