



鉄の歴史

高潔鋼への道

—鋼中介在物低減の歴史—

Evolution of High Cleanliness Steel

—History of Reduction of Oxide Inclusions in Steel—

山陽特殊製鋼(株) 研究開発センター
研究主幹

加藤恵之 Yoshiyuki Kato

元山陽特殊製鋼(株) 元常務取締役

松永 久 Hisashi Matsunaga

1 はじめに

鉄の歴史は清浄化の歴史でもあった。ベッセマーの転炉発明(1856年)、シーメンスらの平炉製鋼法(1864年)、トーマス転炉(1878年)、エールの電気炉製鋼法(1900年)と新製鋼法が相次いで発明され、脱磷や脱炭—脱酸をはじめ現在の鉄鋼製造プロセスの原型が確立されて酸素上吹き転炉の全盛期を迎える。20世紀に入り鉄鋼業は、大量生産、設備の大型化、各種生産技術と新製品の開発と著しい発展を遂げてきた。そして第2次大戦後の復興期から第1次オイルショックを経て自動化、高品質化が進み最近では地球環境問題など、地球規模での諸問題に直面している。

鋼中には多かれ少なかれ非金属介在物と呼ぶ微小な異物が含まれている。この介在物を出来るだけ少なくした鋼が高潔鋼とよばれ、代表的な機能性を持つ鋼種がいくつか生まれた。また、最近は製鋼技術の格段の進歩によって鋼中に含まれる有害な介在物の量は極めて少なくなっている。また形態、組成をコントロールして非金属介在物を有効に活用しているものもある。今回のレビューでは最初に鉄鋼製品の品質到達レベルの紹介(表1)、次に介在物評価の歴史という視点で、中世—近世—現代における文献から見た「鉄中の酸素レベル」について推移を追ってみた。溶鋼中の介在物の低減が叫ばれ始めたのは、わずかに100~150年前である。

さらに、現代製鋼法の萌芽期とともに発展して来た「顕微鏡による介在物評価法」の変遷を述べる。

2 ここまで来た各種の高潔鋼

2.1 普通鋼鋼板

まず、自動車用鋼板、缶用鋼板、および厚板鋼板を取り上げる。我々の生活の一部として重要な位置づけにある自動車は技術革新を進めながら、燃費向上や安全性向上などの対策

を求められている。これらの目的としては車体軽量化であり衝突安全性の向上が重要な課題である。自動車用鋼板は外板、内板、構造部材、床下部材など、高強度鋼板の適用が拡大しており、プレス成形性に優れるIF(Interstitial Free)鋼をベースに更なる高潔化を図り、深絞り性、張出し性、伸びフランジ性、曲げ性など薄板の特性を改善して高強度化が図られている¹⁻³⁾。

次に、飲料缶・食缶として用いられる缶用鋼板は製缶工程の厳しさに耐えうる成形性を備えている必要がある。鋼板の品質の確保がとくに難しく、製鋼段階での非金属介在物低減技術や熱延・冷延・焼鈍など加工性向上技術などを中心に改善が行われてきた。スチール缶のリサイクル性が注目され内容物安全性保持、密封性、塗装性改善とアルミ缶との重量差縮小に向けて軽量化が取り組まれている⁴⁾。

また、造船に代表される厚板分野では加工熱処理(TMCP)技術の導入に伴う高張力化(ハイテン化)は画期的な技術開

表1 代表的な高潔鋼

鋼種	代表例	到達目標
鋼板	自動車用鋼板	燃費および高強度化。 材料強度: 980Mpa から 1180-1480Mpa クラスへの移行
	缶用鋼	フランジクラック、内容物安全性、 密封性、強度、塗装性 (350ml 缶)ネック・フランジ部: 140 μm、 缶 Wall 部: 70 μm、 缶 ボトム部: 225-240 μm
	ステンレス鋼	孔状不均一、介在物 5 μm 以下。 (打ち抜き破面不均一)
線材	バネ鋼	軽量化小型化に伴う高強度化。 10 年間、1 億回以上の繰返応力に耐えるバネ。介在物の微細化・無害化。 引張強度: 2010-2160 N/mm ²
	硬鋼線・ピアノ線	タイヤ軽量化: φ0.15-0.38 のサイズで、素線強度 3600-4000N/mm ² 、断線の原因となる 硬質介在物、偏析、表面取扱いキズ等の改善。0.02%C+Cr 添加
条鋼	軸受鋼	高炭素 Cr 軸受用鋼 特殊環境用軸受 耐久性、安全性確保、長寿命化。 異物混入潤滑下使用軸受 準高温用軸受(120-180°C)、 マルテンサイト系ステンレス鋼
	機械構造用合金鋼	耐食・耐候性用途 C V T 用鋼 高強度化、高靱性化 超寿命化

発で靱性、溶接性、加工性を損なうことなく高強度化された鋼板である。TMCP鋼は予熱なしに大入熱溶接することが可能となった。この技術革新の契機となったのはコンテナ船の大型化である。脆性破壊を起こさない靱性の確保をもとに船舶の燃料消費量、輸送速度、輸送重量などの性能向上のためには鋼板の強度を上げ船体の軽量化を図ることが重要な課題である。建造コスト低減のため工期短縮、溶接施工の効率化が大きな流れとなっている⁵⁾。

2.2 ステンレス鋼板

ステンレス鋼板の需要は厨房のシンク、バスタブ温水器などが主体であったが、最近では耐久性、美観性が高く評価され建築用材料として使われるケースが増えている。自動車排気系用部品としても注目されている。一般のステンレス鋼では外観、意匠性(鏡面、しわ、われ)が注目され、比較的大形の硬質の介在物が問題視されている⁶⁾。

また、テレビ、パソコンモニター用のシャドウマスク材やリードフレーム材ではエッチング、打抜性など微細加工性に優れた材料が不可欠となっており、介在物径は小径(5 μm)であることが要求されている。パーマロイなどでは酸化物、硫化物が磁壁の移動を妨げることからO、Sの低いこと、介在物の延性の面から組成制御が必須である。

2.3 条鋼

線材製品においても高精度な介在物制御が求められている。代表的な品種として、自動車タイヤ補強用に用いられる「スチールコード鋼」と、エンジンの吸排気弁に用いられる「弁ばね鋼」がある。いずれも自動車の軽量化、小型化に伴う高強度化が進展し、介在物の一層の微細化・無害化が要求されている。

スチールコードの製造においては断線が発生しやすい。最近では強度アップのため0.92% C + Cr添加により3600～4000 N/mm²のスチールコードが使われている⁷⁾。

高疲労寿命が要求される弁ばね鋼は、耐用目標として10年間の使用期間を想定して1億回以上の繰返し応力に耐える素材が要求されるが、最近ではSi-Cr鋼を用いたオイルテンパー線が主流になっている。弁ばねでは数10 μm の大きさの介在物から疲労破壊が発生するといわれ、高強度化に伴う信頼性低下を防ぐため、折損の原因になるアルミナなどの硬質介在物の低減が不可欠となっている⁷⁾。ここではシリコンキルド鋼による清浄化技術が開発ベースとなっている。

高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)は1905年にドイツで誕生した。その化学成分(1% C-1.5% Cr)は約100年間変わらずにむしろ世界統一規格に近い形で君臨してきた。高清浄軸受鋼の開発の契機は「新幹線の登場」と「モータリゼーション」

である⁸⁾。新幹線は1964年の運行開始から現在まで高速化に伴って技術的に大きく変遷してきた。荷重をもっとも大きく受ける車軸用軸受の材料に改良が求められた。一方、自動車については重要保安部品である駆動部品の信頼性向上と燃費改善に向けた軽量化と強度アップである。ここで始まったのが「真空脱ガス処理をした軸受用鋼」^{9,10)}であり、脱ガス処理は軸受鋼の耐久性〔疲労寿命〕を大幅に向上させた。製鋼メーカーに課せられた課題は破壊起因となる鋼中の大型介在物の大幅な低減であった。

3

古代から中世は「錆びない鉄」、近世は錬鉄から鋼へ、現代は高純鋼に至る鋼中の酸素量の推移

鋼の品質の歴史を語るとき、やはり古代から延々と現在まで存在する「錆びない鉄」の特性に注目が集まる。世界的には、いくつか例をあげると

- ①西暦BC2571-2508年 クフ王のピラミッド調査時、いくつかの石の層を爆破した際に石の間から鉄片を発見した。この鉄片は隕鉄でなく鍛鉄で、発見された世界最古の鉄といわれる¹¹⁾。
 - ②西暦BC384-323年アリストテレス、ピリマカス「火と戦う石」(スラグを形成する溶媒材?)^{12,13)}。
 - ③西暦87年頃: アグリコラ将軍、古代ローマ時代のブリタニア城砦跡から発掘された鉄釘¹³⁾、西暦23-79のプリニウス「博物誌」の展延鉄(軟鉄)と硬い刃(高炭素鋼)との鍛接技術の記述¹³⁾。
 - ④西暦4世紀頃: インドデリーのイスラム寺院の錆びない鉄(ウーツ鋼、錬鉄小塊の鍛接、7m柱)¹⁴⁾。
 - ⑤西暦8世紀: 法隆寺飛鳥釘¹⁵⁾は低P、低S、低Mn、低Siで純粋な炭素鋼。
- などが現存する「錆びない古代鉄」の主なものである。

3.1 鉄あるいは鋼の酸素値の変遷

3.1.1 和鉄(釘、かすがい、刀剣素材)の酸素値の変遷

これまでに文献に報告されている中世から現代までの和鉄の調査結果の中から酸素分析値の分布を図1に示す。和鉄(和釘、かすがい、刀剣等)の酸素分析例はあまり多くないが、それでも90～4900ppmとバラツキが大きい。製鋼法は中世から江戸、明治初期まで大きな差はないと考えられるが鋼中酸素量は数100ppmと低いものから、数1000ppmと高いものがある。たたら鉄の化学成分では玉鋼の酸素値は0.0115%、0.0267%、また流鉄の酸素値は0.0131%、0.0176%と低い値が報告されている¹⁸⁾。大鍛冶工程以降の「下げ」、「卸し」の工程、折り返し工程もしくは、鍛錬工程における酸化物巻込みの程度により鋼中酸素量のばらつきが

生じるものと考えられる¹⁶⁻¹⁹⁾。

薬師寺の伽藍再建において1990年、旧日本鋼管(株)で製造された高純度鋼NKK-SLCMの棒鋼が和釘素材として使われた。ここで棒鋼鍛造工程における素材の酸素値(%) = 0.002%のものが、折り返し鍛造後で0.050%に上昇しているのは興味深い¹⁹⁾。ちなみに、今回砂鉄を原料として製造された木炭銑、刀剣素材の調査を行い、木炭銑の酸素分析値は[O] = 38-50ppmと低く、折返鍛錬後の刀剣素材では[O] = 792~2280ppmを確認した(木炭銑、刀剣素材は兵庫県多可郡、真鍋純平氏のご提供)。

また、俵²⁰⁾の「日本刀の科学的研究」によると日本刀(鎌倉、室町、江戸期)の化学成分は、Mn、P、Sが痕跡程度と低い。酸素値を表す指標は鋼滓〔介在物〕として示されており、ここで鋼滓の点算法による介在物含有量は平均0.632%(n=20、min=0.15、max=1.69)である。狭雑物を酸化物と想定しても[O]レベルは高く、少なくとも1000ppm以上と推定される。

一方、「和釘」はある意味では当時のリサイクルの終点(処女性が高い)という広い見方もでき、素材の酸素値評価に対し鍛錬時の介在物搾り出し後の分布と狭雑物の残存、製造法

について改めて注目する必要がある。

3.1.2 1800年錬鉄～昭和初期鋼鉄の酸素値の変遷

1800年から1945年の間、鋼中酸素値の推移を(図2)に示す。文献に見る錬鉄(Wrought Iron)の酸素値は高い。錬鉄の化学成分はPが高いものがあり、その他のC、Si、Mn、S等は低い²¹⁾。たとえば、1807年米バージニア州のリッチモンド市のメーソニックホールで使用されていた「錆びない古釘」は、インドの古代鉄と似た低C、低Mn、高Pの成分で有名であるが、この錬鉄の酸素値は[O] = 1500ppmである²²⁾。

また1862年英国建造船で坂本龍馬率いる海援隊の蒸気船「いろは丸」(160トン)は紀伊藩の船と衝突、鞆の浦で沈んだ。引き上げられた船体の鉄の酸素値は[O] = 5000ppmと報告されている²²⁾。

ここで現存する錬鉄について、衣川良介氏(姫路市、製鎖業)ご提供の2個の試料の化学成分、酸素値および介在物を調査した。その結果を表2に示す。錬鉄A(鋼板)の化学成分は錬鉄の特徴である低C、低Mn、低Sを示し、酸素値は[O] = 2200ppmと高い。錬鉄B(錨鎖用)はPが高く(P = 0.26%)、耐食性を狙ったものと思われるが、酸素値は

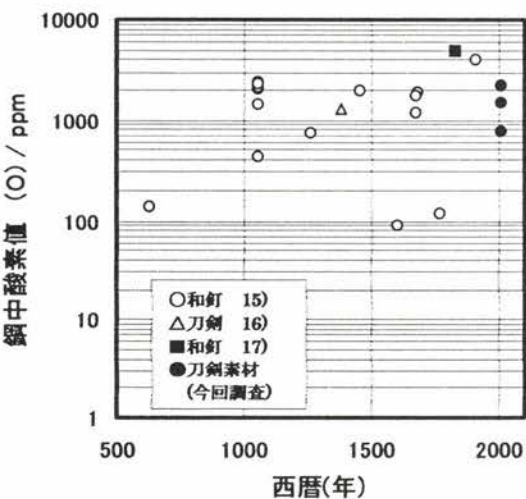


図1 文献に見る和鉄の酸素分析値

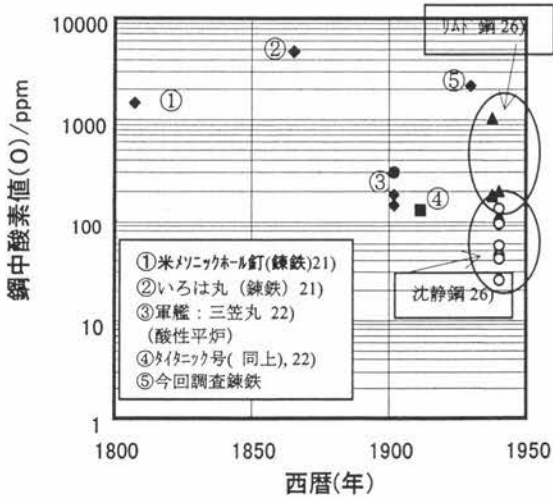


図2 1800年—1945年の錬鉄、鋼中酸素値の推移

表2 錬鉄の化学成分例(鉄板材A、錨鎖材B)

区分		化 学 成 分 (mass%)							清浄度評価		文献
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	酸素値(%)	介在物(%)	
錬鉄 鉄板	供試材 A	0.007	0.02	0.04	0.021	0.006	<0.01	0.006	0.220	0.61	今回
	分析(文献)	0.05	0.20	0.01	0.15	0.03	—	—	—	2.8	22)
	“ “	0.05	0.10	0.17	0.15	0.012	—	—	—	0.6-1.2	“
錬鉄 錨鎖	供試材 B	0.007	0.18	0.02	0.26	0.026	<0.01	—	0.630	2.78	今回
	Hingley 製	0.02	0.13	0.10	0.238	0.003	0.06	—	—	—	23)

供試材 A, B : 今回調査材 (衣川良介氏ご提供)

[O] = 6300ppmと高い値を得た。あわせて英国の鎖メーカーで有名なHingley社製（製造年代明治～昭和初期）の鍊鉄の鎖の化学成分を示す²³⁾。

今回調査した鍊鉄は素材鍛接後に板材として圧延され、もしくは丸棒に鍛伸後に圧接されており、大きな鉄酸化物を挟雑している等の特徴があった（図3、図4参照）。

19世紀の末には製鋼法も確立され鋼中酸素値も下がって

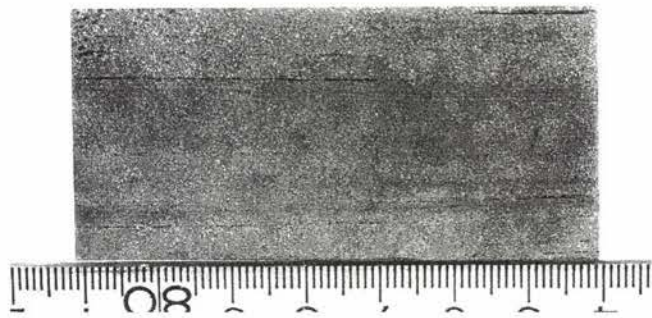


図3 鍊鉄の試験片のマクロ組織（板材）



図4 錨鎖材の鋼材試験片のマクロ組織（鍛造材）

いる。当時世界最強の海軍国であったロシアに対抗するために同等あるいはそれ以上の軍艦が必要であった。当時建艦技術は英国が世界最高水準で、日本の戦艦の大半は英国へ発注された。1902年（明治35年）英国から購入した戦艦「三笠」は日本海海戦でバルチック艦隊を迎え撃った連合艦隊の主力艦であり、現在横須賀市で記念艦として保存されている。戦艦三笠の甲板・隔壁の鋼板の特性値が報告されている²⁴⁾。それによると、酸素分析値は[O] = 143－297ppmが報告されている。19世紀末、英国の鉄鋼の製造法は酸性平炉製のリムド鋼かセミキルド鋼であった。

ちなみに1890年建築のエッフェル塔は鍊鉄製であるが、低C、低Si、低Mn、高磷（P=0.34－0.44％）で耐食性を狙った設計であるが、酸素分析値は不明である。1912年、北海で氷山と衝突して沈没したタイタニック号の鋼板P=0.045％、S=0.069％の酸素分析値は[O] = 130ppmであったとされている²⁴⁾（表3参照）。

3.2 鋼中酸素分析評価（トータル酸素）と清浄鋼操業の要素技術

わが国における鋼中酸素分析は1935年米国Bureau of Standardよりリムド鋼から各種沈静鋼に至る試料8種類の送付を受けたのが共同研究の始めのようである²⁵⁾。本試料は世界各国における酸素分析法の比較研究をする目的で英、米、ドイツ、ソビエト、イタリア、ポーランド各国へ発送されたものであるが日本では東北大学を通じて日本の15箇所の研究機関で分析された。

戦後の鋼中酸素値の変遷については、普通鋼々材は転炉－脱ガス－造塊工程を経て、スラブ連続 casting 工程が採用されて

表3 1800年－1940年の鍊鉄および鋼の酸素値の推移

区分		化 学 成 分 (mass%)							(%) 酸素値	鍊鉄・鋼 の区分	文献
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr			
1807年	メソニックホル	0.030	0.121	0.06	0.205	0.013	0.027	—	0.150	鍊鉄	21)
1862年	いろは丸	0.0078	0.190	0.06	0.340	0.010	0.015	—	0.5	〃	〃
1889年	エッフェル塔	0.0250	0.22	0.05	0.44	0.048	—	—	—	〃	〃
		—0.055	—0.065	—0.03	—0.34	—0.026	—	—	—	〃	〃
1902年	戦艦三笠	0.15	<0.01	0.37	0.077	0.060	0.02	—	0.0297	リムド鋼	22)
〃	〃（隔壁）	0.15	<0.01	0.53	0.037	0.071	0.03	—	0.0185	〃	〃
〃	〃（甲板）	0.17	0.01	0.34	0.051	0.034	0.06	—	0.0143	〃	〃
〃	〃（甲板）	0.13	0.01	0.46	0.052	0.040	0.05	—	0.0142	〃	〃
1912年	タイタニック号	0.21	0.02	0.47	0.045	0.069	0.02	—	0.0130	リムド鋼？	〃
1937年	(米)Bureau	0.03	0.002	0.31	0.011	0.036	—	0.004	0.018	リムド鋼	26)
〃	of Standard	0.42	0.260	1.15	0.020	0.025	—	0.022	0.017	Siキルド鋼	〃
〃	より入手*	0.12	0.024	0.72	0.101	0.168	—	0.006	0.017	リムド鋼	〃
〃	〃	0.17	0.090	0.65	0.014	0.029	—	0.008	0.002	Alキルド鋼	〃
〃	〃	0.22	0.140	0.45	0.020	0.042	—	0.02	0.009	Siキルド鋼	〃
〃	〃	0.43	0.200	0.47	0.014	0.027	—	0.012	0.007	〃	〃
〃	〃	0.16	0.001	0.24	0.011	0.022	—	0.009	0.106	リムド(平炉)	〃
〃	〃	0.20	0.030	0.45	0.014	0.033	—	0.012	0.017	Alキルド鋼	〃

註*：(米)Bureau of Standardより入手試料の酸素値は日本国内15研究機関の平均値である。

いる。現在の酸素水準は $[O] = 30 - 40 \text{ ppm}$ (Si脱酸)に低減されている。一方、高純度を要求される軸受鋼については過去40年間の酸素の推移が示されている(図5参照)^{26, 27)}。量産特殊鋼の製造工程である電気炉、脱ガス設備、下注造塊など優れた設備が順次導入され、さらに電気炉の偏心炉底出鋼—LF—RH脱ガス—連続鑄造の採用と徹底した工程管理のもとに安定した長連続鑄造による高純鋼製造技術が確立された。同時に鋼中酸素も順次低減されて、高炭素軸受鋼(Al脱酸)の製品酸素の平均値は $[O] = 3 - 6 \text{ ppm}$ で、さらに一層の介在物量低減により $[O] = 3 - 5 \text{ ppm}$ (Super Cleanliness Steel) になった²⁷⁾。

また最近では、微量域の酸素分析について注目する技術がある。不活性ガス融解法による微量酸素分析法で昇温速度を制御(たとえば $1^\circ\text{C}/\text{min}$)することにより試験片表面に付着する低級酸化物が 1000°C 以下で分解、内部の酸化物は Al_2O_3 、 MgO 等は 1000°C 以上の高温域で分解することが報告された(酸素2段階分析^{28, 29)})。その後、分離挙動の調査で分析装置の電極水冷部に接する部分の黒鉛ルツボの空焼きが不十分なため、その後の分析でルツボからの酸素浸出の問題が指摘されている。最近、微量域の酸素分析法の規格化も検討され、酸素分析におけるルツボ乾燥方法を見直し、鋼中内部の酸素値 $[O] = 1 - 3 \text{ ppm}$ の報告が行われるようになった。酸素値のばらつきは半減以下になっている³⁰⁾。

全体的にみて、高純鋼製造に寄与した要素技術として以下の項目が上げられる。

- (1) 酸化期のスラグカット
- (2) 取鍋スラグ管理・除滓、ポーラスガスバブリング
- (3) RH脱ガス処理、長時間環流
- (4) 二次精錬全工程の高純度耐火性レンガ
- (5) 連続鑄造技術(垂直)

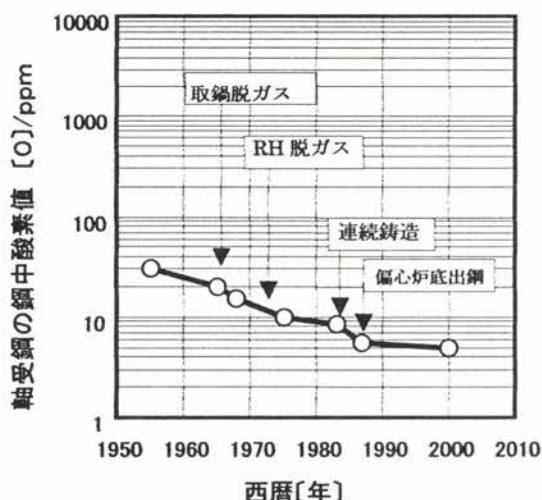


図5 最近の軸受鋼の酸素値の推移²⁷⁾

- (6) 完全断気鑄造(シールガス)
- (7) 精錬工程管理水準の安定維持確保

4 介在物評価法 (ASTM E45 : ミクロ、マクロ介在物) の制定の経緯

4.1 ASTM E45制定以前の介在物評価 (1930年前後の介在物カウント法)

金属の表面を観察するには試料を研磨して平滑に磨き、金属顕微鏡により組織を拡大して観察を行う。金属顕微鏡は1851年H.C.Sorbyによって考案され³¹⁾、さらに1878年Martens³²⁾、1880年にOsmond³³⁾によって金属顕微鏡が鉄鋼組織の研究に適用されはじめた。

量産の鉄鋼製造法が確立し鋼材の使用先がレール、船舶、高層建築、自動車、軍事部品などに広がると、より高品質の鋼材が要求され、使用条件の過酷化、磨耗や破断による寿命低下、歩留低下など品質上の問題が生じた。この原因を調査するため破断部分のマクロ・ミクロ調査が行われ、各種の分析手法、解析技術が進展した。これらの方法を用いて製鋼の物理・化学の基礎理論が確立した時代でもあった。製鋼炉の操業も管理され、鋼材の化学成分の規格化や溶鋼の高純度化、高純化の研究も進められた。

介在物規格制定についてはヨーロッパにおける各研究機関、企業の研究が集中的に行われた。1924年にイギリス鉄鋼協会ISIは第5委員会(金属組織学、物理学、化学)の中に鋼塊の均質性(偏析・非金属介在物・われなどの鋼塊欠陥)の共同研究を進める小委員会を発足させた。このISIの共同研究は20年間続けられ、活動状況・成果はイギリス鉄鋼協会編のSpecial Reportにまとめられている。このレポートの中に電気炉の各種介在物の評価に関する記述もあり、 SiO_2 、 FeO 、 Al_2O_3 、 MnO 等の化学分析法なども紹介されている。

このころ精錬反応に関する基礎研究が急速に進展し、製鋼の物理・化学が確立された。各種の製鋼炉における特徴や精錬限界が明らかにされ、効率的に操業されるようになった。小委員会の報告の中で、介在物の評価について次のような一応の結論が述べられている^{34, 35)}。

- (1) 非金属介在物を定量し、また性状を調べることは製鋼技術上極めて重要であることを認識すべきである。
- (2) 熟練者が介在物の顕微鏡検査を行っても結果は容易に一致しない。したがって介在物を規格化することは困難である。将来何とか良い方法を発見すべく努力する。

また、当時Fox法と呼ぶ標準図⁴⁷⁾がイギリスにあったが欠点として、

- (3) 標準図はあらゆる場合を示さないから観測上誤りを生じ

やすい。

- (4) とくに寸法の大きな介在物がかつても有害であるのにかかわらず、清浄係数とは無関係である。
- (5) 介在物の分布状態が考慮されていない。

4.2 非金属介在物による鋼の品質判定方法

【ASTM－E45制定前の段階：ミクロ的方法】

俵³⁶⁾によれば、1938年当時、公式に制定された顕微鏡検査の標準はわずかにスウェーデン鉄鋼協会のもののみであった。各研究者、または各工場で種々の方法を考案して実施していたようである(表4参照³⁶⁻⁵⁰⁾)。

Buchholz⁴⁴⁾らは塩基性電気炉における非金属介在物の生成について、変圧器を炉体に近づけた結果、アーク電圧が10 V上昇し冶金操作がやりやすくなり沸騰精錬が促進され介在物が減少した。また脱炭速度も速い方が介在物低減には効果があり、また過酸化状態になり終点C%が低いと介在物も多いなどの知見を報告している。

これら介在物〔酸化物・珪酸化合物〕は長さが0.5 mm以上あり、肉眼でもよく識別でき、ボールベアリング材等によく出現し、その溶解チャージが全量廃品になることがたびたびあったと述べている。

まず、1930年前後の顕微鏡的による非金属介在物の評価

方法・基礎研究の経緯を述べる。

4.2.1 【方法1】もっとも単純な方法で単位面積中の介在物の個数をカウントする方法

○Whiteley³⁷⁾の方法は、試験片の検査面に3.4 mmの間隔で平行線を引き、これと直角に5本の線を等距離に引く。これに沿って平行線の間を、倍率×400で、実視野径0.3 mmで10回検鏡する。介在物は硫化物および酸化物を1、珪酸、および珪酸物を2として大別し、両者混合のときは多いほうをとることとした。

4.2.2 【方法2】介在物の寸法により分類し、あるいはその平均寸法を測定して比較する方法。主なものは以下のとおりである。本法は相当煩雑な手段で時間を要し、計測結果はもっとも信頼するに足るが現場作業として実施上困難であった。

○Kjerrman³⁹⁾の方法は鑄込み中期の時期、鋼塊ならばM部に相当する位置より試料採取、角棒22 mmに圧延、または鍛造し、その変形方向に平行な断面を切り出す。試験片1個について5～6視野を×200倍で検鏡、0.002 mm以上の介在物の個数、寸法を計測し、1 mm²中の介在物数、介在物の平均寸法、最大介在物寸法を表示して鋼の品位判定を行うもの。Kjerrmanの方法は小径介在物に対しては満足いく測定法であった。同一ヒートにおける異なる試験片間どうしでの介在物の個数、平均サイズはかなりよい相関を得た。しかしながら最大介在物サイズについてはサンプル間の相関は低いものであった。Kjerrmanの方法の弱点はヒートの全体に及んでいるわけではなく、また発生する大型介在物の量を正確に測定するに足るだけの十分な部位を検査していなかった。

○Epstein⁴²⁾の方法はIllinois Steel Co.の方法であるが、鑄造の注入時期であればその初期、中期、末期、また鋼塊であれば頂部、中央、低部を代表する部位で試料を採り、圧延または鍛造でφ50 mmの丸棒とし、1溶鋼に付き、少なくとも9個の試験片を採取する。加工による変形方向(圧延方向)に、中心線に沿って、長さ12 mmに切り出し、×100倍にて検鏡する。このときの検鏡視野は0.5 mm²とし、介在物長さは0.005 インチ(0.125 mm)以上のものを計測。また介在物はその寸法に応じ0、1、2、4、6の数字をもって代表させる。評点および見かけ寸法(mm)：0(<12)、1(12～30)、2(31～50)、4(50～75)、6(>75)。

評価は全視野中の評点の総和(上記)を試験片数で除しその商をその溶解ヒートあるいは鋼塊の清浄係数とした。とくに大きな介在物は別に図示することとした。

4.2.3 【方法3】方法2の計測結果はもっとも信頼性があると

表4 ASTM-E45制定の参考となった非金属介在物の顕微鏡検査方法の研究例(1930-1940年)

方法	検査基準	表示方法	著者	文献
1	介在物の数を数える。	単位面積中の介在物数を示す	Whiteley(1937)	37)
2	介在物の数を数えかつその寸法を実測する。	(1) 介在物比含有量を算出する (2) 単位面積中の介在物数および介在物平均寸法 (3) 単位面積中の介在物数および寸法の総和 (4) 単位面積中の介在物数および介在物の寸法に応じて係数を乗じた積の総和。	Herty(1930) Kjerrman(1929) Kinzel-Crafts(1931) Skrodijewskij(1937) Epstein(1931) Zieler(1931) Buchholz(1938) 吳工廠(1938) 住友製鋼(1937)	38) 39) 40) 41) 42) 43) 44) —
3	分布を示す標準図と比較する。	(1) 任意の標準図と比較しその相当番号を示す。 (2) 分布標準図と比較し、その相当番号にある係数を乗じその平均値を示す。 (3) 分布標準図の相当番号に視野数を乗じ、または介在物番号に応じて重量比を乗じ平均比含有量を算出する。ただし参考のため平均寸法を併記する。	Sherry(1929) Benedicks(1930) Bolsover(1939) Waker(1939) 住友製鋼(1937) Bolsover(1939) Jernkontret(1936) Jernkontret(1936)	45) 46) 47) 48) — 47) 49) 49)
4	分布ならびに寸法を示す標準図と比較する。	(1) 分布と寸法の標準図とを比較しその相当番号を示す。 (2) 分布の標準図と比較して平均比分布を算出し、寸法の標準図と比較し平均寸法を判定する。	川崎製鋼(1937) Diergarten(1936) 学振第19委・小委員会(1939)	— 50) 36)

思われたが、現場作業として鋼材の品位判定に活用するには実際上問題があり、この対応策として、介在物の分布状態を標準図にして迅速かつ相当の精度をもって知ることができればということで考案された方法。

○Jernkontoret⁴⁹⁾の方法：スウェーデンのSKF SteelのHofors工場で1927年に検査標準が制定されて、実際に使われていたが、この方法を原案としてJernkontoretで審議し、1936年に検査用の標準図として制定された。非金属介在物を4種類に分類し、Aは硫化物、Bはアルミナを、Cは珪酸物を、Dは粒状酸化物を表示し、介在物量に応じて1～5級に分類し介在物番号を呼称し、標準図はこれらの平均厚みを異にする2つの系列を示す直径80 mmの図40枚で構成され、JK Chartと称している(図6参照)。試料は圧延、鍛造材で変形方向【圧延方向】と正確に平行な断面をあらかじめ焼入後研磨・検鏡する。試験片の採取法、加工率等は規定されていないが、検査位置は直径の2/3にわたる面で、直径75 mmの丸棒では図7⁴⁹⁾に示すように約50 mmにわたるYの面を検査する。研磨面積はおおよそ750 mm²である。検査倍率×100とし、実視野は径φ80 mmとし、スクリーン

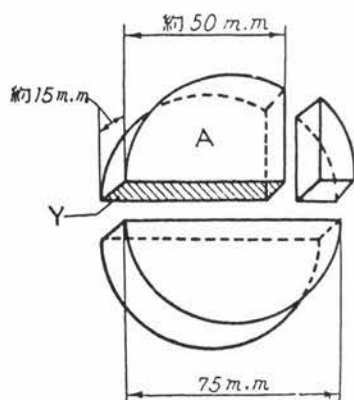


図6 スウェーデンのJernkontretの検査位置

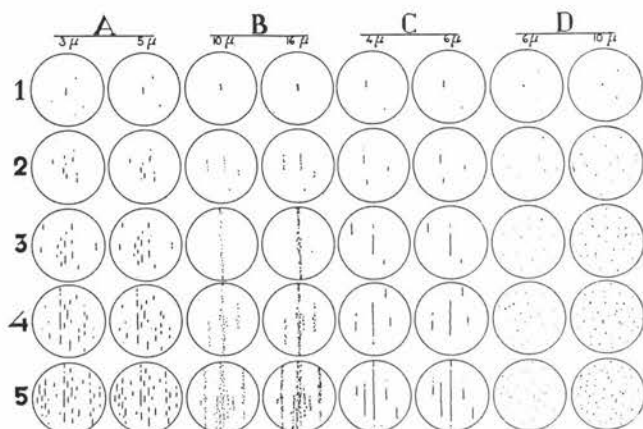


図7 スウェーデンのJernkontretの標準図

に投影して検査する場合は像を径φ80 mmの円と規定している。検査結果はa) 顕微鏡写真を示すときは介在物の分類、級および平均厚(μm)を示し、試験片の履歴を付記、b) 全検査結果中の最高番号を示す、c) 平均介在物番号の表示。視野数と介在物番号との積の総和を求め視野数で除す、d) その他、介在物重量比、頻度曲線などの表示、の規定がある。

(Jernkontoret: The Swedish Steel Producers Association, previously The Swedish Ironmasters' Associationのスポンサー名に由来する。)

4.2.4 【方法4】分布ならびに寸法を示す標準図を比較する。

○Diergarten⁵⁰⁾の方法はさらに介在物をその種類、形状に応じて分類し、かつ各介在物の種類を寸法に応じて一連の標準図を準備し、各実視野と比較してその相当番号を表示する。介在物種類、炭化物偏析、硫化物、酸化物球状、楕円、状線状、重線状、点在に区分されてランク分けされている。これはドイツのDIN規格(SEP1570, DIN50602)のもととなった⁵⁰⁾。

○学振法³⁶⁾

日本では、昭和13～15年に、溶鋼、鋼塊、鋼材の品位判定を目的として諸外国の諸法を参考にしつつ共同研究が行われた。最近はあまり使われていない。

4.3 介在物評価法規格ASTM-E45の制定公布とその後の経緯⁵²⁾

4.3.1 ASTM-E45の制定

1898年にASTM(American Society for Testing and Material)は創設されている。創設以来の運営の原則は、製品と材料の性能および総合的な質を高めるために、売り手と買い手が一同に会して問題点を明確にしながら協力し合うこと、またそのための価値と必要性を強調してきたといわれる。公開すること、正当なプロセス評価、利害のバランスおよびコンセンサスの原則が基礎的土台として確立され、世界中のパートナーらによって100年の成長と成熟が支えられてきた。2001年からASTM Internationalとして名称を変更した。

金属組織学に関する委員会(E-4)は1916年に初めて組織され、さらにその中で介在物に関する小委員会が1940年に発足し、当時Bethlehem Steels社の研究部門のEpstein(既述)が委員長となった。Epsteinは以前に勤めていたIllinois Steelで開発した介在物測定法をさらに発展させた。そしてスウェーデンのJ-Kチャート評価法⁴⁹⁾をベースとし、またEpstein⁴²⁾自身が開発したチャートによらない方法(図8)を含めて1942年に“Standard ASTM E45、Practice for

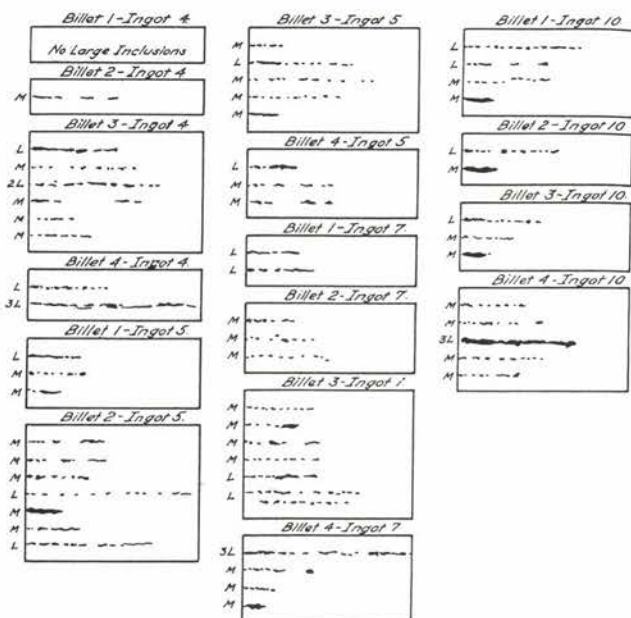


図8 Epsteinのチャートを使わない方法
M=Medium Inclusions 1/2in.or3/4in.to1-1/4in. long at 100X.
L=Large Inclusion 1-1/4in.to about 2in.long at 100X.
2L=Double Large Inclusion 2in.to3in. long at 100X.
3L=Triple Large Inclusion over 3in. long at 100X.
(各級の介在物の厚み、連続性は記録線図から判断)

Determining the Inclusion Content of Steel”の初版が発行された。

4.3.2 ASTM E45の規定と関連する評価方法

マイクロ介在物評価法として、A法(最悪視野)、B法(長さ)、C法(酸化物および珪酸塩)、D法(低介在物量)、E法(SAM等級)の5つの方法が規定されている。E法は1987年改訂版に追加された(すでにASTM-A295-84の補遺に規定あり)。マクロ介在物評価法として、マクロ腐食試験法、破面試験(ブルーフラクチャ試験)、段削り試験(ステップダウン法)、磁粉探傷法の4種類の方法が規定されている。ASTM-E45の適用される関連製品規格として各種の軸受鋼に適用されている。とくにASTM A295はいまや世界共通規格として君臨している軸受鋼の規格である。参考までにこの規格の変遷を見ると、1942年にEs5a(Emergency Specification)として第2次世界大戦中に制定された戦時規格をベースに、ASTM-A295の初版1946T(1946TのTはTentative Specification(仮規格)の意)が発行されている^{53,54)}。Es5aの規定がシビヤーであったこともあり見直しが行われた。最終承認は年月をかけて1961年に合意を得た。1970年には全形状・区分の規格が一本化されている。さらに1984年には清浄鋼用の評価法としてSAM法が追加された(表5参照)。

さらに小委員会は、1976年に超音波法ASTM E 588“超音波による軸受鋼中の大型介在物の探傷法”、1988年ASTM E1245“画像解析より介在物量を得るための自動方法(実施

表5 ASTM-A295高炭素クロム軸受鋼規格の変遷について

発行年	区分	AT	AH	BT	BH	CT	CH	DT	DH	用途
1942	ES-5a	3	2	2	1	3	1.5	2	1.5	棒鋼、レール
1946	初版(46T)	2	1.5	1.5	1	2.5	1	1.5	1	棒鋼、レール
	暫定'61承認	2	1.5	2	1.5	2	1.5	1.5	1.5	棒鋼、レール
1970	統合、改訂	2.5	1.5	2	1.5	2	1.5	1.5	1.5	レール、棒鋼、ローラー
1984	改訂 SAM法補遺	2.5	1.5	2	1	0.5	0.5	1	1	同上
1998	現行	2.5	1.5	2	1	0.5	0.5	1	1	SAM-B≤15、D≤10

例) AT: A系Thin(薄型)、AH: A系Heavy(厚型)、(↑: 規格値緩和箇所)

要領”、1996年ASTM E1122“E45のAおよびD法に従った自動画像解析法を用いたJKタイプの格付け法”を制定して現在に至っている。また極値統計法はASTM規格化が検討されている。

5 高清浄鋼開発を支える技術の進歩 (耐火物、センサー、介在物評価技術)

5.1 耐火物技術の進歩⁵⁵⁾

第一に、溶鋼の高温処理、強攪拌、長時間処理など溶鋼の耐高負荷処理に対して、耐火物との接触における溶鋼の汚染の阻止効果を果たした。

ほとんどの鉄鋼プロセスがその操業条件において負荷の増大する方向、とりわけ温度上昇の方向に進んできた。耐火物の品位アップは耐火物が高耐火性に変化して粘度質($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系)から高 Al_2O_3 系へ、またドロマイト系から高 MgO 系へと移行した。耐火物のメーカーでの加工・仮組み、現地あわせなど、慎重な施工などの配慮が処理の安定化に大きな寄与をしたことも忘れてはならない。

第二には、機能性耐火物の開発である。一つはスライディングノズルであり、これはストッパー方式に代わるもので溶鋼温度上昇、長時間の取鍋内滞留、流量制御、RHなど脱ガス処理、連続鋳造などを可能にした。もう一つは取鍋のポラスプラグがあり、耐火物の気孔を通してガスを溶鋼中に吹き込み溶鋼攪拌を可能にした。この他浸漬ランス、連続鋳造の浸漬ノズル、最近では直流電気炉の炉底電極などが有る。耐火物設備として機能材の開発は寿命延長、耐火性、耐溶損性に貢献した。

5.2 センシング技術の進歩⁵⁶⁾

5.2.1 製鋼工程、連铸工程におけるセンシング技術

【精錬工程】製鋼プロセスにおけるセンシングの機能は「温度」、「濃度」、「距離」に大別される。精錬工程における溶鋼温度、溶鋼成分は鋼種を問わず操業管理上、品質管理上必要不可欠の管理項目である。溶鋼と接する耐火物の損傷状況情報を得て、局部損傷対策・原単位向上などが取り組まれてき

た。転炉の生産性向上には温度、溶鋼成分のセンシング技術の寄与が大きい。

【鑄造工程】鑄造工程においては溶鋼温度・鋳片温度に加えて「モールド内溶鋼レベルセンサー」はスライディングノズル開度の調整、鋳型内の流動の検出に関連し、自動化・安定操業化への重要な要素技術となっている。また「ブレイクアウトの予知」技術においてモールドの多点連続測温情報から総合的にモニターリングするシステムが構築されてきた。「取鍋注入末期のスラグ流出検出センサー」(導電率・画像処理)等も適用された。その他鋳片熱間キズ発生予測・判定、鑄造偏析予測・シェル厚均一性予測等がある。

5.2.2 期待されるセンシング機能

スラグ分析については塩基度、T・Feなどの迅速分析が必要であり、一方では環境・廃棄物の分別にむけてリサイクル・用途から見たスラグ成分制御の必要性も出てきた。

高純度鋼の操業においては介在物の濃度(個数、粒径分布)組成のリアルタイム計測が期待される。溶鋼中の介在物分布と凝固後の介在物の分布には大きな差があり、これからの研究課題の一つである。また、自動化によって作業は簡略化されてきた現在、試料の採取などプローブコストが注目されている。更なるサンプリングレス、オペレーターレスの方向にある。

5.3 最近の鋼中介在物評価技術

5.3.1 溶鋼中の介在物分析(ESZ法)

介在物の分布評価の適正化とともに、製鋼工程の溶鋼段階での存在形態(個数、サイズ、組成)を評価する手法が開発されている。やっと溶鋼中の介在物個数のカウントに目処がついたが⁵⁷⁾、脱酸条件、溶鋼加熱度・粘性、溶鋼酸素量と溶鋼の安定した吸引条件、たとえば溶鋼のオリフィス通過における閉塞(温度低下時)、ガス発生の影響(介在物との識別分離判別)などの課題がある。

5.3.2 鋼中介在物の光学顕微鏡評価の進展(画像解析法)⁵⁸⁾

介在物の評価は光学顕微鏡を用いて主にJIS法、あるいはASTM法(A法、D法)により行われている。顕微鏡による介在物評価法は評価精度(代表性)、迅速性などの問題がある。最近では色による分類方法を取り入れ検査員の判定に近づける手法に成功している。介在物識別の精度向上のため複合介在物の識別、視野間のまたがる介在物の処理の高度化、光量変動に対するパラメーター自動追従、SEM画像へ適用拡大などが検討されている。最近では統計的手法を活用した極値統計法による累積分布グラフを利用した解析が行われている。

5.3.3 超音波探傷法による介在物評価と現状

これまで条鋼の場合、超音波探傷の周波数は1から7 MHzで全長全領域探傷が行われてきた。最近では探傷条件とくに周波数を10-25 MHzにあげて、検出能を改善した探傷方法が各所で検討されている^{59, 60)}。また最近の探傷では主に焦点型の探触子が使われているが、焦点から離れることによる反射波強度の減衰と、縦横の探傷ピッチ、螺旋状探傷のため必ずしも介在物の真上で探傷されないなどの問題がある。すなわち欠陥の個数、連続する長さ、位置などは検出されるが、介在物の大きさは正確に評価し難いのが実状である。

従来からアレイ探触子を用いた探触子回転方式で探触子を配置したローターを回転させて高速探傷する方法がある。また最近ではフェーズドアレイ式と呼ぶ装置でアレイ探触子を円周状に配置し多くの振動子を並べ電子的に回転させると同時に、発信タイミングを遅延させることにより任意の位置に焦点を形成・移動させることのできる超音波探傷装置が考案されている⁶¹⁾。

一方、鋼板とくに、薄鋼板では従来板波探傷、漏洩磁束探傷で介在物探傷が行われてきた。介在物の微小化に伴い、リニアアレイタイプの送信・受信プローブを対向させて被検査材を間に挟みラインフォーカス超音波ビーム(周波数25 MHz、振動子径6.35 mm、焦点距離38 mm)を被検査材に発信して介在物欠陥および被検査材の表面、裏面で各一回反射した欠陥反射波を受信プローブで収集する方法が報告されている。検出可能な介在物は長さ60×幅30 μmで一定幅の線状の領域を一回の超音波送受信波で探傷できるようになり、鋼板の搬送ラインで連続探傷が可能となったと報告されている⁶²⁾。

5.3.4 コールドクルーシブル浮揚溶解法

EB溶解法の低融点介在物の溶解問題を解決する手段として開発された手法で、電流を流すコイルの内側にスリットによりいくつかのセグメントに分割されている水冷銅製ルツボが設置され、この中に塊状の試験片を装入する。試料は電磁力と重力が釣り合った状態でルツボから浮遊し、このとき試料表面に流れる誘導電流のジュール熱により加熱されて溶解し、内部に存在していた介在物は溶鋼の対流によって試料表面に浮上する。溶解は100 g程度、分析時間5分程度、浮上した介在物は蛍光X線で量、組成を分析する⁶³⁾。

5.3.5 超音波疲労試験

超音波疲労試験機とは試験を縦方向にセットし、振動子による加振と試験片の自由振動を共振させることにより試験片に20 kHzで繰り返し応力を発生させる試験機で、原理的に完全両振りの軸荷重試験である。10¹⁰回は100 Hzでは3年を

要するが、20 kHzで試験可能な超音波疲労試験では約1週間で完了できる。当初試験片の発熱、疲労亀裂伝播に関する局所的な塑性変形が繰返し速度に追従できないといった問題点が指摘されていたが、試験片を冷却空気で空冷し、内部破壊の場合、塑性変形領域が応力集中部に限られるため試験片全体での発熱量は少なく、発熱を抑制しやすくなるという報告がある⁶⁴⁾。

5.3.6 分析・解析技術

介在物・析出物の分析において高潔鋼の製造に当たっては析出物の粒度、分布、場所、および形態等が要求され、推奨抽出法と二次分離を組み合わせた形態別定量法の開発や介在物迅速評価法が開発されている。

介在物の評価については、プロセスの良否(製品の清浄性の予測)をいかに迅速に、正確に評価できるかにかかっている。介在物分析に関してはEPMAの高性能化と画像解析の導入によってミクロンオーダーまで高精度に解析ができるようになった。EPMA法(CMA法)の発展、AES(オージェ電子分光法)、ESCA(光電子分光分析法)、SIMS(二次イオン質量分析法)などの開発があり、製鋼の介在物低減に寄与した。

6 今後の方向と課題

鉄の歴史という視点の中で、清浄鋼の歴史—酸化物系介在物低減の道—として現存する古代鉄、数少ないが中世—近世の鋼中酸素値の推移、一方で酸素分析・介在物の評価法の経緯、最近の介在物評価技術を述べた。それぞれの時代で鉄に関わる技術は時代の最前線にあったと思われるが、歴史の中での鉄片へのアプローチ、これからも期待される現代清浄鋼への技術開発への課題についてまとめた。

(1) 古代鉄の対象となる和鉄は和釘、かすがい等、建築資材と刀剣類である。古代からの和鉄の酸素値推移を見るとき、「錆びない鉄」が注目され、その現存場所は、古代から近世における建築物の遺品の中にある。文献から和鉄の酸素値の分布を見ると90—4900ppmとバラツキが大きい。和鉄の多くは酸素値が高いが、中にはもとの素材の玉鋼の酸素値100—300ppmに近い、酸素の低いレベルのものが散見されることは興味深い点である。

最近、古代製鉄分野における大鍛冶工程の研究がやっと緒に着いたところでもあり、「下げ」、「卸し」の各種工程の研究において、酸素値に注目した介在物、トータル酸素値、とくにミクロ組織の品質調査が進められることを期待したい。

(2) 高潔鋼について、これまで高潔鋼溶製技術の確立のために冶金学上、取りうる方策は取り込んできた。鉄鋼製造工程の中で品質に対するコストの占める比重は大きい。今後

の方向と課題は以下のとおりである。

- a) 対象となる生産材全量をより高度な欠陥検出能で、迅速(高検査能率性)、かつ低コストで評価できること。具体的例では超音波探傷法による欠陥検出能力向上であり、データ処理における介在物の清浄度評価の高速化が期待される。
- b) 清浄鋼製造プロセスの工程簡略化。
- c) 製鋼工程での溶鋼のサンプリングによる製品品質評価、品質予測技術の確立。
- d) 対象となる鋼種の特性の適正評価と新評価技術の創出への飽くなき挑戦。今までに構築されてきた評価技術をベースとして、新しく設定される評価能向上、評価のための生産能率向上、センサー技術の拡大がターゲットとなると思われる。

訃報

松永久氏は平成17年2月4日に急逝されました。謹んで故人のご冥福をお祈り致します。

参考文献

- 1) 高橋 学：新日鉄技報，378，(2003)，2.
- 2) 小宮幸久：神戸製鋼技報，52，3 (2002)，2.
- 3) 木村英明：新日鉄技報，351，(1994)，59.
- 4) 日本鉄鋼連盟ホームページ，スチール缶，<http://www.jisf.or.jp/scans/images/steelcans.pdf>，(Dec.12，2004)
- 5) 鋼板の製造に関する技術動向調査，特許庁技術調査課，(2001)
- 6) 轟秀和，稲田爽一：ふえらむ，8 (2003)，575.
- 7) 隠岐保博：ふえらむ，8 (2003)，627.
- 8) 瀬戸浩蔵：叢書—鉄鋼技術の流れ9—軸受用鋼，日本鉄鋼協会，(1999)，110.
- 9) J.D. Murray and R.F. Johnson：Clean Steel，BISI Special Report，77 (1963)，110.
- 10) 松田亀松，大場健二，安部春夫，木庭昌輝，平居正純，岡本一生：鉄と鋼，52 (1966)，451.
- 11) ベック(中沢護人訳)：鉄の歴史Ⅰ (1)，82.
- 12) ベック(中沢護人訳)：鉄の歴史Ⅰ (2)，164.
- 13) 続・鉄の文化史，新日鉄広報室，東洋経済新報社，(1988)，168.
- 14) ベック(中沢護人訳)：鉄の歴史Ⅰ (1)，229.
- 15) 堀川一男，梅沢義信：鉄と鋼，45 (1959)，271；48 (1962)，44；48 (1962)，134.
- 16) 鈴木卓夫：たたら製鉄と日本刀の科学，雄山閣，(1990)，156.

- 17) 古主泰子：鉄と鋼，91 (2005)，91.
- 18) 矢野武彦：金属材料，9 (1969)
- 19) 梅澤修：ふえらむ，6 (2001)，805.
- 20) 俵國一：日本刀の科学的研究，東京，丸善，(1895)，64.
- 21) 下村泰人：20世紀鉄鋼技術史のトピックス，日本鉄鋼盟，(1995)，9.
- 22) 中沢護人：バウンダリー，(1990) 11，36.
- 23) 谷山巖：鉄と鋼，28 (1940)，1071.
- 24) 堀川一男：海軍製鋼技術物語，アグネ技術センター，京，(2000)，173.
- 25) 矢島忠和：鉄と鋼，24 (1938)，947.
- 26) F. Hengerer：Ball Bearing Journal，231 (1987)，2.
- 27) 上杉年一：鉄と鋼，74 (1988)，1889.
- 28) T. Ise, Y. Nuri, Y. Kato, T. Oishi and H. Matsunaga：ISIJ Int.，38 (1998)，1362.
- 29) 伊藤清孝，小池政弘：鉄と鋼，87，(2001)，756.
- 30) Proceedings and Presentations of The First International Symposium on Sensors for Iron and Steelmaking, Kyoto University，(2002)
- 31) 鎌田仁：最近の鉄鋼状態分析，アグネ，東京，(1979)，11.
- 32) A. Marten：Ueber die mikroskopische Untersuchung des Eisens, Z. Deut. Ing.，22：11. 205 (1878)，481.
- 33) F. Osmond：Microscopic Metallography，Trans. AIME，22 (1893)，244.
- 34) J.H. Andrew, T. Raine and J.B. Vickers：6th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots，ISI Special Report, No.9 (1935)，45.
- 35) Inclusions Count Sub-Committee of ISI：8th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots，ISI Special Report, No.25 (1938)，305.
- 36) 俵國一：鉄と鋼，26 (1940)，367.
- 37) J.H. Whiteley：7th Report on the Heterogeneity of Steel Ingot，ISI Special Report, No.16 (1937)，23.
- 38) C.H. Herty, Jr, C.F. Christopher and R.H. Stewart：Cooperative Bulltein No.38, Bureau of Mines & Bureau of Metallurgical research, Carnegie Institute of Technology，(1930)，25.
- 39) Hans Kjerrman：Jernkontoret Annular，4，(1929)，181.
- 40) A.B. Kinzel and W. Crafts：Inclusions and Their Effect on Impact Strength of Steel，Technical Publication No.402, American Institute of Mining & Metallurgical Engineer，(1931)
- 41) S.M. Skodijewskij：Stahl und Eisen，57 (1937)，926.
- 42) S. Epstein：Metals and Alloys，2 (1931)，186.
- 43) W. Zieler：Archiv für das Eisenhüttenwesen，5 (1931)，167，5 (1931)，299.
- 44) F.K. Buchholz, Azieler and E. Voos：Stahl und Eisen，58 (1938)，231.
- 45) R.H. Sherry：Steel Treating Practice, N.Y.，(1929)，224.
- 46) C. Benedicks and H.Löfquest：Non-Metallic Inclusions in Iron and Steel, London，(1930)，196.
- 47) G.R. Bolsover：Metallurgia，(1935)，83.
- 48) G.W. Walker：Rating of Inclusions (Dirt Chart)，Metal Progress，35 (1939)，169，170，167.
- 49) B. Rinman, K. Kjerman and B. Kjermann：Jernkonrets Annular Bd 120，(1936)，199.
- 50) H. Diergarten：Archiv für das Eisenhüttenwesen，10 (1936)，197.
- 51) K. Barteld and A. Stanz：Archiv für das Eisenhüttenwesen，42 (1971)，581.
- 52) 海外規格基礎知識シリーズ—ASTM規格の基礎知識，日本規格協会，東京，宝文社，(2001)
- 53) J.J.C. Hoo：ASTM STP 575，(1975)，38.
- 54) W.B. Green, Jr：ASTM STP 1327，(1998)，3.
- 55) 杉田清：製鉄・製鋼用耐火物，鉄鋼技術の流れ第1シリーズ3，地人書館，(1995)，87.
- 56) 日本鉄鋼協会/生産技術部門製鋼部会，私信，(2003)
- 57) 古賀道和，伊豆大助，谷澤好徳，中島英雅，寺内幸生，花崎一治，加藤木健：CAMP-ISIJ，16 (2003)，1624.
- 58) 東芝ソリューション (株)，私信，(2004)
- 59) Y. Kato, K. Sato, K. Hiraoka and Y. Nuri：ASTM STP1419，(2002)，176.
- 60) 高須一郎，雲丹亀泰和，佐藤海広：CAMP-ISIJ，17 (2004)，1494.
- 61) 村上丈子，三浦俊治，米辻栄一，南康雄：NDI平成16年度秋季大会講演概要集，日本非破壊検査協会，(2004)，73.
- 62) 高田一，山崎拓也，戸村寧男，運崎秀明，佐々木聡洋，荒谷誠：鉄と鋼，90 (2004)，883.
- 63) 近藤裕之，藤健彦，植森龍治，鈴木節雄，千葉光一，山村英明，若生昌光，竹内栄一：鉄と鋼，89 (2003)，1000.
- 64) 古谷佳之，松岡三郎，安部孝行：電気製鋼，75，1 (2004)，55.

(2005年3月31日受付)