

特別講演

□第169回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成27年3月19日)

非金属介在物分析と製鋼プロセス

Consideration of Steelmaking Process from the Viewpoint of
Non-metallic Inclusion Analysis

井上 亮

Ryo Inoue

秋田大学国際資源学部
製錬プロセス工学研究分野 教授



*脚注に略歴

1 はじめに

これまで、鉄鋼製精錬プロセスを中心に、鉄鋼製精錬反応の熱力学的検討、非金属介在物粒子による鋼結晶粒微細化から、スクラップやスラグのリサイクル、製鋼スラグを用いた環境保全、二次電池陽極材や水素透過合金などの新素材の開発、鋼中非金属介在物の迅速評価法に至るまで、広範囲に研究を行わせていただいた。いずれの研究においても、在籍していた大学研究室の伝統から、「分析を依頼する」のではなく、「分析は自分で行ってこそ、実験データに信頼と責任を持つことができる」と教えられた。「分析が困難で、定量値が得られない」ことは「研究が停滞する」ことであり、「分析法がなければ、従来の分析法を発展させて自分で新たな方法を見出し、分析値を求める」ことこそが、真の研究者の探究心であると叩き込まれた。

そのような研究環境下で、日本鉄鋼協会高温プロセス部会「超清浄鋼研究会」(1993～1998年)において、微細な非金属介在物粒子が溶接熱影響部(HAZ)における鋼結晶粒の成長抑制におよぼす影響を調べる研究を始めるに当たって、非金属介在物の安定抽出法を実験的に検討した¹⁾のが、『非金属介在物粒子の分析・評価』研究分野に入る発端であった。

本稿では、歴史的な非金属介在物粒子の分析・評価の必要性和その方法の妥当性を紹介し、非金属介在物分析分野から製鋼プロセスの改善を提案する可能性について述べたい。

2 非金属介在物分析・評価の必要性

従来、鋼中非金属介在物の低減・改質は精錬工程の使命で

あり、清浄鋼の溶製にとって介在物分析・評価は重要な役割を有した。1954～74年に日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物協議会(坂尾 弘 委員長)、1988～94年に日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会(佐野信雄 委員長)、1995～1999年に日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会(水渡英昭 主査)、1997～99年に日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会「鋼中介在物・析出物分析評価」フォーラム(雀部 實 座長)、2000～2005年に日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会「鋼中介在物の分析・制御技術の高度化」フォーラム(月橋文孝 座長)において、主に中～大型非金属介在物分析が検討された。

1990年に入って、酸化物または窒化物介在物粒子により鋼結晶粒の成長が抑制されて鋼の機械的特性が向上する²⁾ことがわかり、鋼中の酸化物、硫化物、炭窒化物のそれぞれについて個別に評価がなされてきた。さらに、微細介在物を積極的に析出させ、これを利用して鋼結晶粒の微細化、靱性向上を目指す研究^{2,5)}がなされており、例えば酸化物と窒化物、酸化物と硫化物を組み合わせた複合介在物の有効性が明らかにされている。このように介在物が複雑になってきたにもかかわらず、その評価は試料研磨面上での二次元的な観察・定量が主流であったため、表面に露出しない介在物部分についての情報が得られなかった。このため、日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会において、2006～2008年に「鋼中介在物の分析・評価技術」フォーラム、2009年に「鋼中介在物評価技術の高度化」フォーラム(いずれも著者が座長)により非金属介在物の三次元的な分析が検討された。

一方、複雑化する非金属介在物を分析・評価するための研

* 昭和52年東北大学工学研究科博士前期課程を修了後、東北大学選鉱製錬研究所助手、昭和60年工学博士(東北大学)、昭和63年同研究所講師、平成4年同研究所助教授を経て、平成25年10月より秋田大学国際資源学部教授となり、現在に至っている。

究に対する産側ニーズについて、アンケートが数回行われた。2005年の日本鉄鋼協会製錬フォーラムにおける介在物研究課題のアンケート結果で①介在物サイズ分布の統計処理、②圧延での介在物形態・サイズの経時変化の解明、が望まれた。2006年の日本鉄鋼協会拡大主査会議において企業から提示された介在物研究ニーズとしては、①介在物量、分布、組成の評価、②迅速・大量・高精度での介在物評価、③鋼中元素のsol.濃度とinsol.濃度の分離、④全長・全幅を非破壊で製品評価すること、⑤介在物生成・核生成と成長・凝集の解明、が示された。また、2006年に鋼中介在物の分析・評価技術フォーラム、2007年の介在物研究グループ研究会（北村信也主査、後の非金属介在物の固相内組成組織制御研究会）のアンケートにおいても、①研磨面上での介在物評価の限界の明確化、②介在物評価法の確立、③介在物の迅速評価法の開発、④極値統計法による大型介在物サイズ推測の信頼性向上、が要望事項となった。これらの背景のもと、日本鉄鋼協会A型研究会として2010～13年に「鋼中介在物の多面的評

価」研究会を主宰し、研究会スタート時の企業アンケート結果も参考に、①介在物粒子の三次元的直接評価法に関する検討、②迅速評価用機器分析法の開発、③試料の元素分析値を用いた非金属介在物の間接評価、に絞り込んで分析分野の精鋭達と研究でき、研究会として日本鉄鋼協会山岡賞を受賞したことは喜びであった。当時の評価・分析・解析部会ロードマップの中には「組成・介在物分析法の開発と標準化」が明示されており、介在物分析・評価法に対する産業界の期待の高さがうかがえる。

3 非金属介在物抽出法の適性

非金属介在物の抽出では、介在物の種類や大きさによっては抽出処理中に溶損してしまうことが難点である。このことから、酸分解法、ハロゲン有機溶媒法、水溶液系電解液を用いた定電流電解による介在物の抽出分離が検討され、共同研究^{6,7)}によって種々の方法が提案された。それらの結果をまとめて表1⁸⁾に

表1 従来報告されている非金属介在物抽出法^{1,8)}

	ヨウ素マトリアル	臭素マトリアル	酸	非水溶媒系電解液を用いた電解法
Al ₂ O ₃	○	○	○	
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	○	○	○	
B ₂ O ₃ , BN	○	—	×	10%AA
CaO	×	×	×	2%TEA-BaO
3CaO·Al ₂ O ₃ , 12CaO·7Al ₂ O ₃	○	×	×	2%TEA-BaO, 3%MS 10%AA
3CaO·2SiO ₂ , CaO·SiO ₂	×	×	×	2%TEA-BaO, 10%AA
Cr ₂ O ₃	○	—	HCl, HNO ₃	
FeO, MnO, (Fe,Mn)O	×	×	×	
(Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃	○			
3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	○			
(Fe, Mn)O·Cr ₂ O ₃	○			
FeO·TiO ₂ , FeO·Ti ₂ O ₃	○			
FeO·V ₂ O ₃	○			
MgO	×	×	×	
MgO·Al ₂ O ₃			×	
Nb ₂ O ₅ , NbN, NbC	○	—	HCl, H ₂ SO ₄ HNO ₃ , HClO ₄	10%AA
NbCN				
RE-oxide	○	○		4%MS
SiO ₂	○	○	○	
TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , TiO	○	○	HNO ₃ , HClO ₄	
V ₂ O ₅	×	—	×	
ZrO ₂	○	○	cold HNO ₃	
AlN, AlO _x N _y	○			10%AA
CaS, CaS-MnS	×	×	×	2%TEA-BaO, 4%MS
Cr ₂ N, CrN			HNO ₃ , EDTA	10%AA
(Cr,Fe) ₂₃ C ₆₆ , (Cr,Fe) ₇ C ₃			H ₃ PO ₄	10%AA
(Fe, Mn) C	×	×	×	10%AA
FeS, MnS	×	×	×	TEA, MS, 10%AA
Mo ₂ C, (Fe,Mo) ₃ C			×	10%AA
RE-sulfide	×	×		4%MS
RE-oxy-sulfide	○	×		4%MS
Si ₃ N ₄	○			10%AA
TaN	○			
TiN, TiC, TiCN, TiS	○	○	×	10%AA
VN, VC, VCN	○	—	HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄	10%AA
ZrN, ZrCN	○	○	cold HNO ₃	10%AA
ZrC, ZrS, Zr ₃ S ₄	×	×	cold HNO ₃	4%MS, 10%AA

示す。表中、TEAはトリエタノールアミン—1w/v%テトラメチルアンモニウムクロライド—メタノール、MSはサリチル酸メチル—1w/v%テトラメチルアンモニウムクロリド—メタノール、AAはアセチルアセトン—1w/v%テトラメチルアンモニウムクロライド—メタノールである。これらの従来法については千野⁹⁾、高山ら¹⁰⁾によって詳細に紹介されているので参照されたい。非水系電解液を用いた電解エッチング法(スピード法)¹¹⁾では電解液への炭化物の溶損が調べられ、介在物の溶損がなく再現性が良いことが報告された。

著者らは微細な非金属介在物粒子が鋼結晶粒の成長抑制におよぼす影響を調べる研究を行った¹²⁾が、従来の酸、ハロゲン—アルコールを用いた非金属介在物抽出法において、化学的に安定と言われていた Al_2O_3 介在物粒子が微細になるほど溶損しやすくなることを見出した¹⁾。また、TEA、MS、AAといった非水溶媒系電解液を非金属介在物組成に応じて選択することによって、電解抽出法が種々の微細非金属介在物粒子の安定抽出に有効であることを実験的に証明した^{1,8,13,14)}。その成果の一例¹⁾を図1および2に示す。図1は、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ の Al_2O_3 標準粒子を 80°C の HCl-HNO_3 溶液、超音波印可したヨウ素メタノール溶液および4% MS溶液に所定時間浸漬し、粒度分布をレーザー式粒度分布計で測定した結果であるが、4% MS溶液以外はいずれも低粒度側に偏倚していることがわかる。また、図2は以下の方法で求めたものである。FeまたはFe-10 mass % Niを 1600°C で溶解後Fe-Al合金を添加し、所定時間保持した後に水中急冷した試料から、 80°C の HCl-HNO_3 溶液、超音波印可したヨウ素メタ

ノール溶液、4% MSまたは10% AAを用いた電解法により Al_2O_3 介在物を抽出した。この介在物をアルカリ融解し、Al濃度を定量してO濃度を算出した。また、メタル試料の全O濃度を分析により求め、 1600°C における平衡酸素濃度の計算値を除することにより、非金属介在物としての酸素濃度を算出した。これらの対比により、非水溶媒系電解液を用いた電解法による非金属介在物抽出の妥当性が証明された。特に、化学的に不安定なCaO系およびMgO系介在物は従来抽出が困難とされていたが、適正な非水溶媒系電解液を用いることによって抽出が可能となり^{13,15)}、これらの微細な複合非金属介在物粒子が溶接熱影響部(HAZ)における鋼結晶粒の成長を抑制できることを示した¹²⁾。

一方、TEA、MS、AA電解液は鋼の溶解許容量が少なく、抽出された介在物の代表性が課題である。これに対し、千野ら¹⁶⁾は無水マレイン酸—テトラメチルアンモニウムクロリド—メタノール(MA)を電解液として用いることにより、従来の電解液の50倍以上の鋼を電解できると報告している。著者らは、このMA電解液への非金属介在物の溶損についても検討を加えている^{14,15)}。

試薬(または合成化合物)の溶損の経時変化、および鋼試料から抽出した非金属介在物と鋼の全O(SまたはN)濃度との対比から、微細な非金属介在物粒子への各種抽出法の適用性を検討した結果^{8,13-15)}を表2に示す。

4 非金属介在物の三次元的評価^{17,18)}

電解法は非金属介在物粒子を安定して抽出できるが、操作が煩雑であるのが欠点である。そこで、非金属介在物粒子抽出操作を簡便化するために、鏡面研磨したメタル試料面をハ

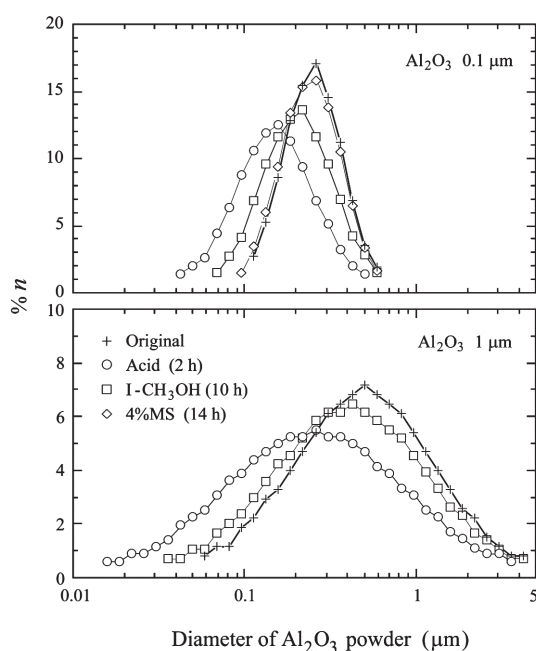


図1 種々の抽出液に浸漬したことによる Al_2O_3 粒子の粒度分布の変化¹⁾

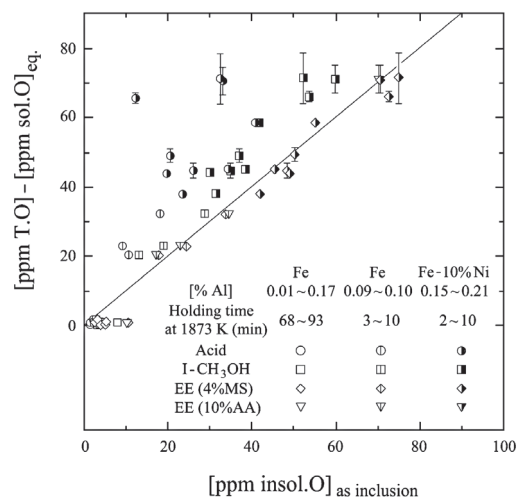


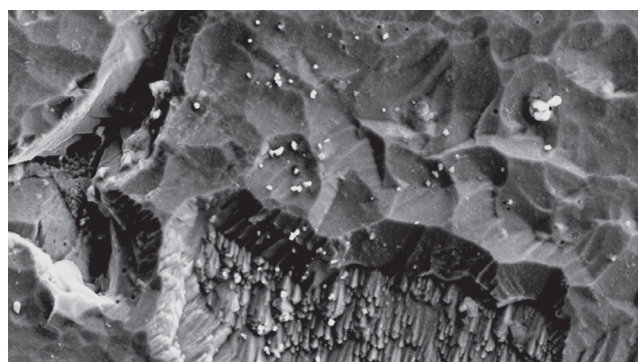
図2 抽出した Al_2O_3 介在物のAl分析値から算出した介在物中O濃度と全O分析値から算出した値との比較¹⁾

表2 微細な非金属介在物粒子の抽出法の検討結果^{8,13-15)}

	ヨウ素メタノール	臭素メタノール	酸	非水溶媒系電解液を用いた電解法
Al ₂ O ₃	×	×	×	2%TEA, 4%MS, 10%AA
CaO	×	×	×	×
12CaO·7Al ₂ O ₃	○	×	×	2%TEA, 10%AA
3CaO·Al ₂ O ₃	○	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA
CaO·SiO ₂	×	×	×	10%AA
3CaO·2SiO ₂	×	×	×	2%TEA, 10%AA
CeO ₂ , Ce ₂ O ₃	×	×	×	2%TEA
MgO	×	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA
MgO·Al ₂ O ₃	×	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA, 10%AA, 40%MA
SiO ₂	×	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA
TiO ₂ , Ti ₂ O ₃	×	×	×	4%MS, 10%AA
ZrO ₂	○	×	×	4%MS, 10%AA
CaS	×	×	×	4%MS, 10%AA
CeS, Ce ₂ S ₃	×	×	×	4%MS, 10%AA
TiN	○	×	×	2%TEA-Ba, 2%TEA, 10%AA, 40%MA

ロゲン-アルコール中にごく短時間浸漬し、非金属介在物粒子を顕出させた。このときのハロゲン濃度、ハロゲン-アルコール中のハロゲン濃度と温度、浸漬時間によって、メタル試料面の溶解量を調節できた。非金属介在物粒子の種類によっては、ハロゲン-アルコールに長時間接することにより溶損する¹⁾が、1min以下の短時間であれば、その溶損量は無視できるほど少ない。その後、目的とするメタル部位に存在する介在物粒子について、その表面を低加速電圧SEMで観察し、オージェ電子分光法を用いて粒子表面における元素のマイクロ偏析を評価した。従来の電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) では、電子線が試料深さ方向に数百nm～数μm潜り込むことから、得られる情報はその領域の平均値であるのに対し、オージェ電子分光法では試料表面から数nm程度までの深さに存在する元素情報のみを得ることができ、元素のマイクロ偏析を精緻に知るには有効な手段である。同様の電子線潜り込みがSEM観察でも起こるため、介在物粒子の表面を観察する場合には、できるだけ低加速電圧にすることが望まれる。さらに、Ga⁺イオンを用いた集束イオンビーム (FIB) により非金属介在物微粒子を切削し、得られた介在物粒子断面を低加速電圧SEMで観察すると共に、オージェ電子分光法により断面上でのマイクロ偏析を明らかにした。これらの結果を基に、複合脱酸生成物の生成機構を考察した。ここでは、例として、TiおよびAlの複合脱酸におけるTiO_x-Al₂O₃系複合介在物の生成機構について述べる。

Ar気流中でFe-0.1% Ti合金を溶解した後に、Fe-0.1% Al合金塊を反応管上部から投下して、攪拌せずに10～30秒保持してからつぼごと水中急冷した。Fe-0.1% Ti合金融体量

図3 臭素メタノールで軽エッチングした後のメタル表面のSEM像¹⁸⁾

とFe-0.1% Al合金添加量をバランスさせることにより、固体のFe-0.1% Al合金が残った状態の試料を得ることができ、Fe-0.1% Ti合金融体とFe-0.1% Al合金の反応界面が明瞭に判別できた。

得られたメタル試料を深さ方向に切断し、断面を鏡面研磨して5v/v%臭素-メタノール溶液中に30秒間浸漬することにより、表面近傍の非金属介在物粒子を顕出させた。メタル表面のSEM像を図3に与える。多数露出している介在物粒子の中でFe-0.1% Ti合金/Fe-0.1% Al合金界面近傍に存在するものについて、加速電圧10.0kVのSEMによりその表面を観察した結果を図4 (a) に示す。図4 (b)～(e) は表面におけるTi, Fe, Al, Oの元素マッピングを行った結果をそれぞれ表している。図4 (a) における介在物表面の白い部分はAl₂O₃であり濃灰部分がTiO_xであることがわかる。本研究における試料作成では、まずFe-Ti合金を溶解してからFe-Al合金塊

を添加したため、Fe-Ti合金融体中で TiO_x が先に生成し、その後に Al_2O_3 が生成したことが容易に予想できるが、実操作における複合脱酸の場合にはいずれの酸化物相が先に生成したのかは、非金属介在物粒子の表面観察からのみでは明らかでない。

非金属介在物粒子の内部情報を得るためには、粒子の断面を観察することが有効である。まず、抽出した介在物をろ過してろ過物を樹脂で固め、ダイヤモンドナイフを用いたマイクローム法によって樹脂ごと介在物粒子を切断することを試みた。しかし、この方法では、切断した介在物がメタルのど

の部分から由来したのかが明確ではなかった。そこで、先ず介在物粒子を図4のように表面観察し、その介在物粒子をPtペーストで固定してから、FIBにより切削し、断面を顕出させた。加速電圧10.0kVのSEMによりその表面を観察した結果を図5 (a) に、表面におけるTi、Fe、Al、Oの元素マッピングを行った結果をそれぞれ図5 (b)～(e) に示す。これらの図から、介在物内部に TiO_x が存在し、外殻が Al_2O_3 であることが明らかになり、先に生成していた TiO_x の外側からメタル中の[Al]と反応して、(1)式に従って Al_2O_3 が生成したことになる。

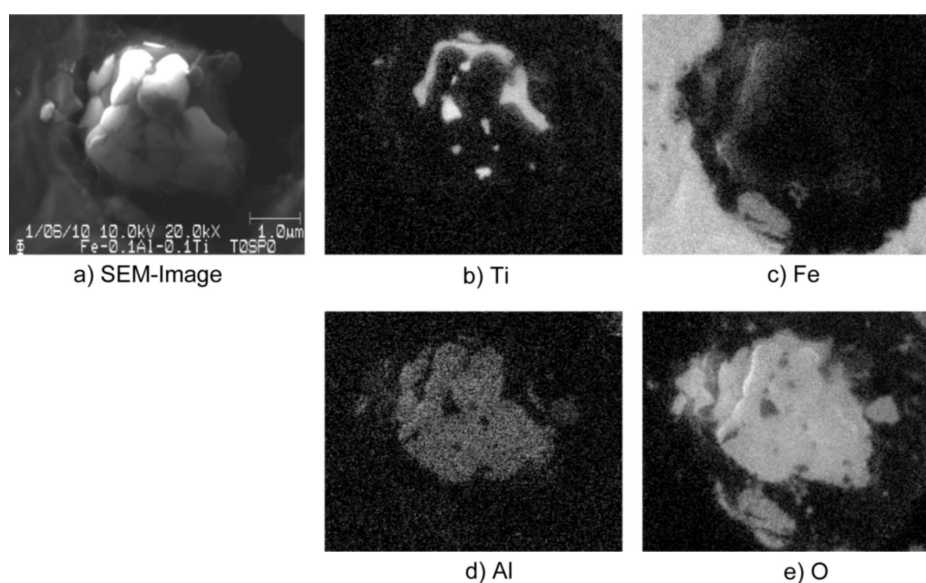


図4 介在物粒子表面の濃度マッピング結果¹⁸⁾

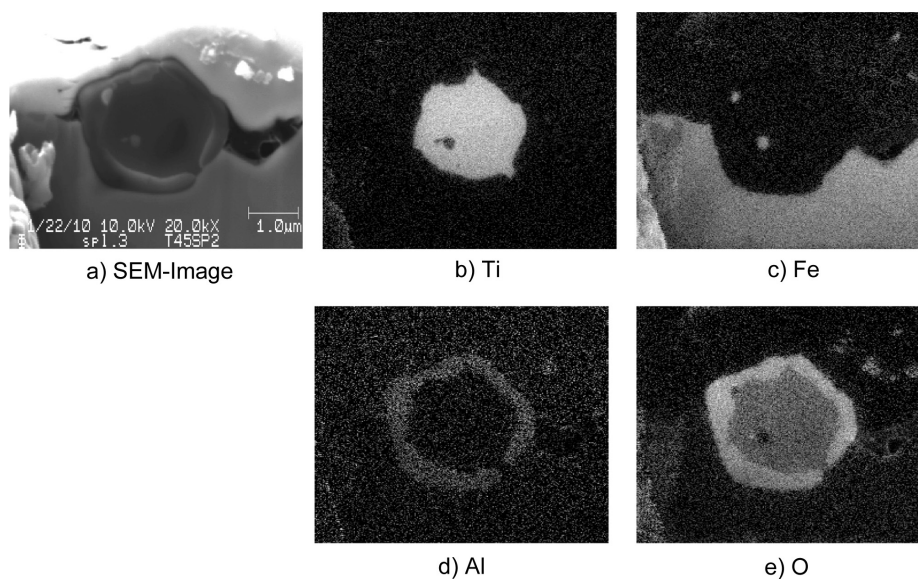


図5 介在物粒子断面の濃度マッピング結果¹⁸⁾



$\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図によれば、1600℃において Ti^{4+} は $\text{Al}_2\text{Ti}^{4+}\text{O}_5$ として Al_2O_3 と共存する¹⁹⁾。あるいは、微量の Ti^{3+} を含む $(\text{Al}, \text{Ti}^{3+})_2\text{Ti}^{4+}\text{O}_5$ が Al_2O_3 と共存する²⁰⁾。しかし、図5において TiO_x 相と Al_2O_3 相は分離しており、 $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶相は認められないことから、Fe-Al-Ti系融体中の酸化物相安定図²¹⁾を基に、本実験条件下では TiO_x は Ti_2O_3 として存在するとみなすことができる。

$\text{TiO}_x\text{-M}_y\text{O}_z$ 系複合介在物の生成機構は、次の2つが考えられる。

Case-1：Ti脱酸で生成した TiO_x が、後から添加された強脱酸剤M（本研究ではAl）と反応して、 TiO_x の表面から $\text{TiO}_x\text{-M}_y\text{O}_z$ が生成し、最終的に M_yO_z となる。

Case-2：Ti脱酸で生成した TiO_x が、後から添加された強脱酸剤M（本研究ではAl）による低酸素条件下で $[\text{Ti}]$ と $[\text{O}]$ に分解し、Mと結合して $\text{TiO}_x\text{-M}_y\text{O}_z$ が生成する。Ti、O、Mの濃度条件によっては $\text{TiO}_x\text{-M}_y\text{O}_z$ ではなく、直接 M_yO_z が生成する。

図5に示した観察結果から、本実験条件下ではCase-1の機構により複合介在物が生成していることがわかった。

このような非金属介在物粒子の精緻な三次元的分析・評価によって、鋼結晶粒の成長抑制に有効な複合介在物の組成分布や元素偏析のコントロールを検討し、製鋼プロセスにおける添加剤の種類・添加量・添加順序・添加タイミングなどについて製鋼技術者に提言することが可能になる。これこそが『非金属介在物分析分野からの製鋼プロセスの検討』であろう。

本法の発展型として、FIBによる切削とSEM¹⁷⁾やTEM²²⁾

観察を繰り返し、粒子内の組成偏析を立体的に図解する方法が報告されている。他方、さらに低加速電圧のSEM（LE-SEM）による介在物粒子断面の観察が有効である。図5（a）をさらに低加速電圧で観察した結果を図6に示す。SE1電子を選択的に検出し、高分解能観察が可能であるInLens検出器は、試料帯電の影響を受けやすいため、酸化物のように導電性の低い物質は、低加速電圧で観察する必要がある。本実験試料においても、加速電圧5kVにおけるInLens像（図6右上）は周辺のAl酸化物が帯電しており明瞭でないが、加速電圧1kV（図6左上）では帯電が起きず観察可能であった。一方、試料の表面性状を観察しやすいSE2（OutLens）検出器（図6左下）、および高角度反射電子を検出するEsB検出器（図6右下）を併用することにより、試料の形状および組成分布をオージェ分析以上の分解能で推定することが可能になる。

5 新たな非金属介在物分析・評価迅速法

日本鉄鋼協会A型研究会「鋼中介在物の多面的評価」研究会では、前述したように、非金属介在物粒子の三次元的直接評価法に関する検討と並んで、迅速評価用機器分析法の開発も研究対象となった。迅速評価用機器分析法の開発では、グロー放電発光分光法²³⁾、レーザ誘起プラズマ分光法²⁴⁾、レーザ誘起-高周波誘導プラズマ質量分析法²⁵⁾、マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析²⁶⁾、3次元蛍光X線分析法²⁷⁾、波長分散型蛍光X線元素イメージング法²⁸⁾によって非金属介在物を評価する方法が検討された。これらの手法のほとんどは、非金属介在物の抽出操作を行わずに、迅速に鋼中の大型～小

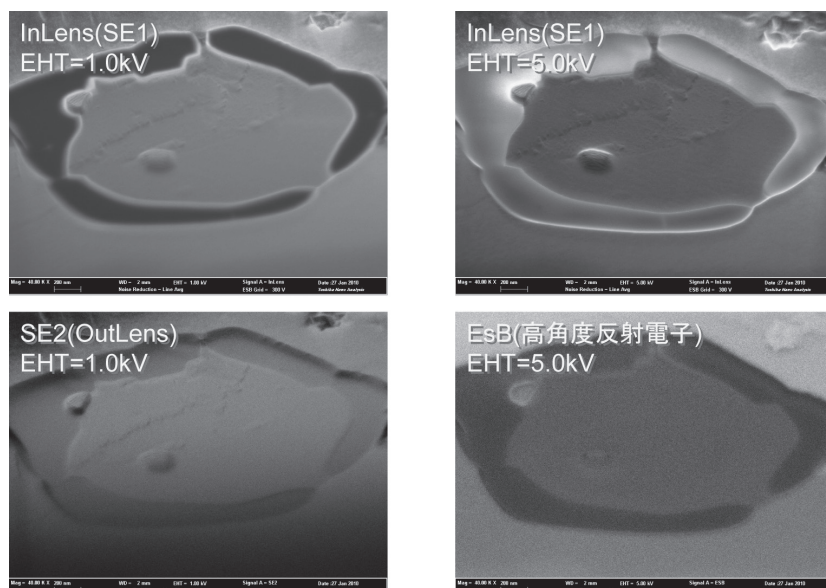


図6 低加速SEMによる介在物粒子断面観察の比較¹⁸⁾

型非金属介在物評価を行うことを主目的としており、今後の検出下限の改善によって、簡便で強力な非金属介在物の迅速分析手段になり得ると期待される。

6 おわりに

本稿では非金属介在物の分析・評価によって複合非金属介在物の生成機構が説明される例を述べた。このような解析を基に、鉄鋼プロセスにおける添加剤の添加方法を検討することにより、非金属介在物組成・数・大きさをコントロールできる可能性がある。ほぼ全ての産業において、分析無くしては製品評価が成り立たず、製造現場では製造プロセスの改善も行えない。それほど分析分野は重要な役割を担っているにもかかわらず、分析研究者は自身の分析技術の向上・発展に集中しがちで、所属する産業の製造プロセスを詳細に把握する余裕が少ないように思える。分析研究者は「分析こそが製造プロセス検討の礎」と自負し、分析研究者だからこそこの観点で「製造プロセスに提言する」くらいの意気込みを持って欲しいと期待している。

参考文献

- 井上亮, 水渡英昭: 超清浄鋼研究の最近の展開, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会編, (1999), 330, 341, 348.
- J.Takamura and S.Mizoguchi: The sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ, (1990), 591.
- 若生昌光, 澤井隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, 78 (1992), 1697.
- 荻林成章: 新日鐵技報, 32 (1994) 351, 64.
- 児島明彦, 清瀬明人, 植森龍治, 皆川昌紀, 星野学, 中島隆雄, 石田浩司, 安井洋二: 新日鐵技報, 42 (2004) 380, 2.
- 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会編, (1982)
- 河井良彦, 石橋耀一, 千野淳, 九津見啓之: 鋼中非金属介在物研究の最近の展開, 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会編, (1994), 206.
- R.Inoue, K.Kiyokawa, K.Tomoda, S.Ueda and T.Ariyama: 8th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry & Materials Characterisation in the Steel and Metals Industries (CETAS 2011), Luxembourg, Centre for Research in Metallurgy, (2011), 118.
- 千野淳: 日本鉄鋼協会第55回白石記念講座 鉄鋼の飛躍をリードする評価・分析技術の最前線, (2004), 55.
- 高山透, 佐野直幸, 蔵保浩文, 遠藤丈, 日野谷重晴: 素材物性学雑誌, 17 (2005), 23.
- 黒澤文夫, 田口勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), 1288.
- 例えば, A.V.Karasev, R.Inoue and H.Suito: Materials Science Forum, 561-565 (2007), 1058.
- R.Inoue, S.Ueda, T.Ariyama and H.Suito: ISIJ Int., 51 (2011), 2050.
- R.Inoue, R.Kimura, S.Ueda and H.Suito: ISIJ Int., 53 (2013), 1906.
- 井上亮: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 6.
- 千野 淳, 城代哲史, 小野隆俊: 鉄と鋼, 93 (2007), 105.
- 友田浩一郎, 清川圭, 福澤優子, 津々見宏明, 長久保一郎, 後藤敏文, 新井納生美, 井上亮: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 27.
- 井上亮, 植田滋, 有山達郎, 清川圭, 友田浩一郎: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 81.
- A.M.Lejus, D.Goldberg and A.Revcolevschi: C.R.Acad. Sci., Ser.C, 263 (1966), 1223.
- A.Kussmaal, H.J.Seifert, H.L.Lukas and F.Aldinger: Materialwiss.Grundlagen, Symp.7, Werkstoff-woche'96, Stuttgart, Germany, DGM, (1996), 557.
- W.Choi, H.Matsuura and F.Tsukihashi: ISIJ Int., 53 (2013), 2007.
- A.Taniyama: Abstract of 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, Korean J.of Microsc., 38 Suppl., (2008), 225.
- 松浦宗彦, 我妻和明: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 45.
- 我妻和明, 笠原岳, 柏倉俊介: 材料とプロセス, 27 (2014), 992.
- 菊地正, 大石昌弘: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 35.
- 新井勇喜, 佐藤成男, 我妻和明: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 49.
- 辻幸一: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 66.
- 辻幸一: 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価, 日本鉄鋼協会A型研究会鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会編, (2013), 74.

(2015年5月19日受付)