

論説



Paper

熱間加工磁石の磁気特性に与える加工条件の影響

日置敬子*¹, 高野剛次*², 山本隆弘*²

Influence of Process Conditions on the Magnetic Properties for Hot Deformed Magnets

Keiko Hioki, Takeshi Takano, and Takahiro Yamamoto

Synopsis

Nd-Fe-B metal magnets are produced by different two methods. One is hot deformed method and the other is sintered one. Sintered magnets are made from cast alloy and the crystalline alignment is controlled in external magnetic field. On the other hand, hot deformed magnets are made from melt-spun ribbons with nano structure. Hot deformed magnets have so fine structure that coercivity is higher than that of sintered one. Crystalline alignment with their c-axis parallel to the press axis is promoted by plastic deformation at high temperature. It is apparent that hot deformation conditions play an important role on crystalline alignment.

The magnet samples are made by upsetting method and it is studied that the influence of hot deformation conditions (Reduction ratio: R , Upsetting temperature: T and Strain rate: $\dot{\epsilon}$) on the crystalline structures in order to obtain a high performance hot deformed magnet.

The conditions of R and T influence on the remanence, while that of R and T influence on the coercivity. It is found that the remanence of the hot deformed magnet increased with increasing R , related to a crystalline alignment associates with the predominant c-plane growth in their crystals. By optimizing these conditions, magnet with the composition of 30.4Nd-6.0Co -0.91B-0.56Ga-bal.Fe (wt%) shows high performance, and the remanence B_r , coercivity H_{cJ} and maximum energy product $(BH)_{max}$ are 1.37 T, 1138 kA/m and 347.3 kJ/m³, respectively.

1. 緒 言

RE-Fe-B 系磁石は、RE₂Fe₁₄B 三元金属間化合物を主相とする希土類磁石の中でも磁気特性とコストのバランスが優れた磁石である。そのため、1983 年に開発されてから今日まで、電子機器を構成する部品に欠かせない材料となっている。近年、環境問題が重要視され、CO₂ 削減のために低消費電力化・小型化モータの需要が伸びてきた。また、これまで石油エネルギーが利用されていた機器（自動車エンジンなど）にもモータが適用されるようになった。モータの適用範囲が急増したことにより、要求される磁気特性（磁束密度および耐熱性）の改善は必須課題となった。

RE-Fe-B 磁石は、製造方法によって熱間加工磁石および焼結磁石に大きく分類される。それぞれの磁石は、原

料の成分組成はほぼ同じであっても製造方法によって磁気特性に差異があらわれる。

本論説で紹介する熱間加工磁石では、超急冷法²⁾により得られた薄帯を～300 μm に粉碎した原料粉末を製作する。超急冷法とは、溶解した原料インゴットを回転ロール上に噴射し、急冷することにより 20～30 nm の微細な結晶組織を持つ薄帯を得る手法である。この薄帯を粉碎して冷間プレスおよび熱間プレスすることにより、高密度成型体磁石を得ることができる。磁石としての異方化の発現には、熱間塑性加工による結晶粒の配向という手段が用いられるが、この配向メカニズムについては Mishra らが報告した説^{3)～5)}が有力である。すなわち、粒界相融点付近の温度で熱間塑性加工することによって、結晶の粒界すべりと粒成長が起こり、正方晶である RE₂Fe₁₄B の c 軸（磁化容易軸）は圧縮方向と同方向にな

2008 年 3 月 13 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 理博 (Dr., Sci., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

るように配向するというメカニズムである。一方、焼結磁石は、微小に粉碎した原料を磁場中でプレスすることにより結晶粒を配向させ、その成型体を焼結して高密度化させることにより得られる。また、後工程として、高保磁力化を促進するための熱処理を行うのが一般的である。

熱間加工磁石は、微細な結晶組織を有するため保磁力は焼結磁石より高いが、結晶粒の配向度は焼結に比べて低いため残留磁束密度も低い。従って、一般的に磁気特性に有利だといわれる組織作り（結晶粒の高配向化かつ結晶組織の微細化）を可能にするために、加工条件と組織の相関関係を定量化し、粒成長と結晶粒の粒界すべりを制御できるような加工技術の確立を早急に行う必要がある。なお、本論説での加工とは、結晶粒の配向状態に直接影響を与えると考えられる熱間塑性加工を示すこととする。

本論説は、加工条件検討の第一報として、塑性加工条件（圧縮率、加工温度、歪み速度）と磁気特性・配向状態の関係調査の結果を示した。塑性加工の手段としては、後方押し出し、前方押し出し、アップセットなどあげられるが、磁気特性が高く、加工の影響を論じやすいアップセット法を試料作製手法として選択した⁹⁾。アップセットによる試料の作製方法および塑性加工条件と磁気特性の関係についての評価方法は第2章で紹介する。原料粉末へのアップセットによる高特性化は以前報告されているが⁷⁾、今回は塑性加工が熱間加工磁石の組織に与える影響を観察するために、冷間プレス、熱間プレス後の成型体へのアップセットを行った。

塑性加工条件と磁気特性・配向状態の関係調査の結果、適当な圧縮率、加工温度、歪み速度を選択することにより残留磁束密度および保磁力が向上することが明らかになった。第3章では、具体的に塑性加工条件と磁気特性および配向度、結晶粒サイズの関係を検討した。第4章では検討結果の総括を述べた。

2. 実験方法

2. 1 試料作製

実験には、GM社製のMQ粉末を用いた。組成は30.4Nd-6.0Co-0.91B-0.56Ga-bal.Fe (wt%)である。原料粉末を冷間プレスおよび熱間プレス（アルゴン雰囲気中で成型体を800℃に予熱して820℃の金型でプレスすることにより $\phi 10 \times 20$ t (mm)の成型体を作製した。熱間加工磁石の特性に影響を与える塑性加工条件（圧縮率、加工温度、歪み速度）の影響を検討するため、この

成型体を高周波炉で所定の温度まで昇温し、所定の速度で所定の圧縮率になるまで加工し、熱間加工磁石を作製した。ここでの圧縮率Rおよび歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は、次式のように定義した。

$$R = (\text{試料の元高さ} - \text{加工後高さ}) / \text{元高さ} \times 100(\%) \cdots (1)$$

$$\dot{\epsilon} = \ln(\text{加工後高さ} / \text{試料の元高さ}) / \text{加工時間} \text{ (sec}^{-1}\text{)} \cdots (2)$$

熱間塑性加工による成型品は、部位により歪みに分布が生じる。部位ごとのばらつきを考慮するため、熱間塑性加工を行ったときの歪みの分布を材料の機械特性を考慮したシミュレーションソフトを利用して求めた。評価には、一番歪みが入っている成型体の中心部（Fig.1）から切り出した試料を使用した。試料サイズは、 $\phi 4 \times 1$ t (mm)である。シミュレーションの結果より、試料全体の圧縮率と、評価用試料の圧縮率は異なることが明らかとなったが、本論説中では試料全体の圧縮率で議論を行うことにする。

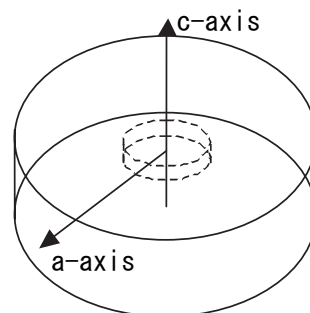


Fig.1. Schematic model of a specimen from an upset magnet. Arrows indicate the directions of c-axis (parallel to press direction) and a-axis (vertical to processing direction), respectively.

2. 2 評価方法

(1) 磁気特性、磁気配向度評価

パルス励磁式磁化測定装置により、試料サイズと形状による反磁界補正を行って、磁気特性（残留磁束密度、保磁力）を測定した。磁気配向度は式(3)で定義し、飽和磁束密度 B_s は5420 kA/mの磁界を印加したときの磁束密度とした。磁気配向度は、Stoner and Wohlfarthのモデル値に従うと、完全配向状態では1、無配向状態ではおよそ0.48となる。

$$\text{磁気配向度} = B_r / B_s \cdots (3)$$

(2) 結晶配向度評価

Co-K α 線源を用いたX線回折（ θ -2 θ 法）により、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 正方晶のc軸に垂直面(006)およびc軸と15.5°をなす面(105)からの回折ピーク強度の測定を行った。c

軸配向度は両面の強度比から推定した。

(3) 組織観察

樹脂埋めした試料の研磨面にエッチングを施し、Scanning electron microscope(SEM)によってc軸に垂直面および平行面の結晶組織観察を行った。

結晶粒サイズは、SEM写真から画像解析により求めた結晶粒面積を画面内の結晶粒の数で除することにより得た。

3. 結果と考察

3. 1 圧縮率と磁気特性・結晶組織

熱間塑性加工の温度 T と歪み速度 $\dot{\epsilon}$ をそれぞれ $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ に固定して圧縮率 R の異なる試料を作製し、磁気特性の評価を行った。試料作製時の塑性加工条件および磁気特性評価結果を Table 1 に示す。熱間加工を行っていない試料の圧縮率を 0% とした。Fig.2 に磁気特性および磁気配向度の圧縮率依存性を、Fig.3 に減磁曲線を示した。

磁気特性の結果より、圧縮率が高くなるほど残留磁束密度は向上し、保磁力は低下することが明らかとなった。また、磁気配向度 B_r/B_s と残留磁束密度はほとんど同じ変化の傾向を示していることから、磁気配向度と残留磁束密度は関連していると判断できる。なお、圧縮率 0% の試料が磁気的無配向 $B_r/B_s=0.48$ を示さないのは、前工程での熱間プレス時の応力により配向が促進されたためと推測される。圧縮率が 0 から 60% に増加するに従い、残留磁束密度は向上し、保磁力は低下するが、 60% 以上では残留磁束密度は向上するが保磁力は変化しない。圧縮率 60% と 84% では、磁気特性はほとんど同じであるが、減磁曲線を比較すると 84% の方が角形性は良く、減磁曲線の変化からも、圧縮により磁気的な配向が向上する様子が明らかになった。

次に、X線回折のパターンを Fig.4 に示す。図中の(006)は正方晶である $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の c 軸 (磁化容易軸) 方向に垂

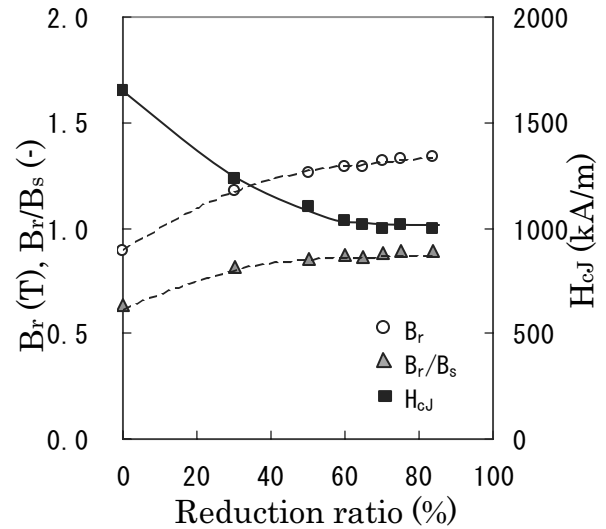


Fig.2. Reduction ratio variations of magnetic properties (B_r, H_{cJ}) and alignment (B_r/B_s).

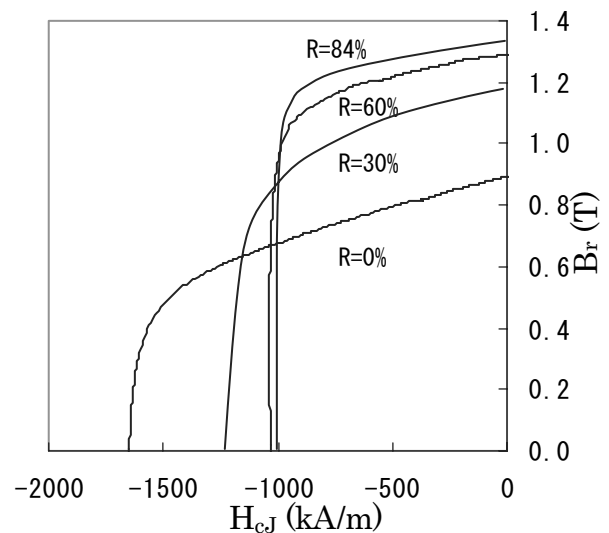


Fig.3. Demagnetization curves for hot-pressed sample (reduction ratio is 0%) and upset samples (reduction ratio are $30, 60$ and 84%). Upsetting temperature is fixed at $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ and Strain rate is $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

Table 1. Upsetting conditions and magnetic properties. (Upsetting temperature is fixed at $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ and Strain rate is $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$). Upsetting time means the time during hot deformation.

Reduction ratio (%)	Upsetting time (sec)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	B_r/B_s
0	0	0.89	1649	137	0.637
30	14	1.18	1230	241	0.812
50	23	1.26	1096	284	0.849
60	28	1.29	1032	298	0.868
65	30	1.29	1018	295	0.865
70	32	1.31	997	311	0.878
75	33	1.33	1011	310	0.889
84	39	1.33	996	321	0.887

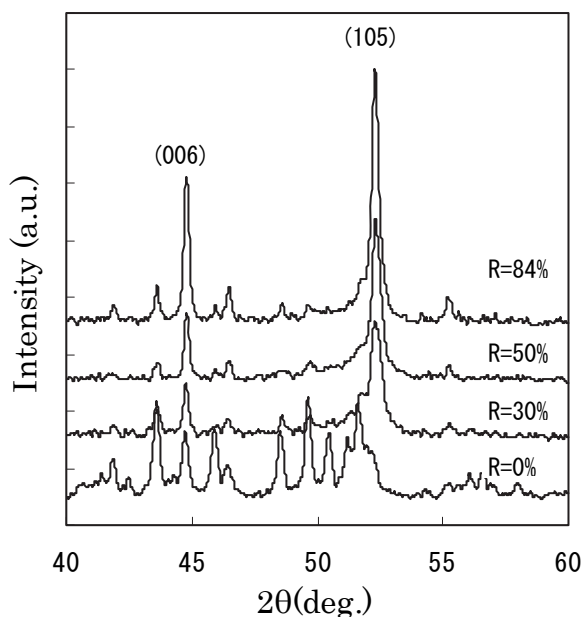


Fig.4. X-ray diffraction patterns of hot-pressed sample (reduction ratio is 0 %) and upset samples (reduction ratio are 30, 50 and 84 %).

直な面, (105) は (006) と 15.5° の角度をなす面である。圧縮率 0 % の試料の回折ピーク数は多く, 結晶組織はやや等方的であるといえる。圧縮率が増加するのに従って, (006) および (105) からの回折ピークが強調され, (105) に対する (006) のピーク強度の変化より, 圧縮率が高い試料の方が結晶的にも c 軸方向に揃っていることが明らかになった。

SEM による組織観察像を Fig.5 に示す。磁気特性および X 線回折評価に使用した試料について, c 軸に垂直面 (=c 面) および平行面 (=a 面) の組織観察を行った。Fig.6 に, (a) 結晶粒の平均体積および (b) c 面結晶粒の平均断面積, (c) a 面結晶粒断面のアスペクト比と圧縮率の関係を示した。(a) から (c) の各値は, 結晶粒の形状を a 軸を直径方向と

する円柱状と仮定して求めた。Fig.5,6 の結果より, 圧縮率が増加するに従って, 結晶粒が粗大化し, a 面結晶粒のアスペクト比が小さくなることがわかった。Fig.5 の組織観察像では, 圧縮率 70 % から 30 % へ低下するに従って, c 面結晶粒の断面積サイズのばらつきが大きくなっている。結晶粒断面のサイズがばらつくのは, 低圧縮率の試料ほど低配向, すなわち等方性の状態に近いため, c 軸に垂直な面以外の断面を含むことが理由と考えられる。また, 圧縮率の増加に伴い, 結晶粒体積の増加および a 面結晶粒のアスペクト比が小さくなることから, 熱間塑性加工により結晶粒が a 軸方向へ優先成長⁸⁾しながら粗大化していく過程が明らかになった。特に, 圧縮率 0 から 50 % では, 結晶粒の a 軸方向への優先成長による扁平化が著しいが, 圧縮率 50 % 以上では結晶粒の扁平形への変化は小さくなり, 粒成長が優勢となる。

圧縮率が増加するに従って保磁力が低下する理由は, 結晶粒の粗大化が起こるためと考えられる。粗大化の原因は, 高圧縮率ほど塑性加工時間が長くなり (Table 1 参照), 試料への加工における応力と温度の負荷が大きくなるためと考えられる。一方, 残留磁束密度および磁気配向度 B_r/B_s は, 圧縮率が高いほど向上する。保磁力と同様, 圧縮率が高いほど塑性加工時間が長くなるため, 長時間の塑性加工により各結晶粒が c 面内で粒界すべりを起こして配向が促進されと考えられる。また, a 軸方向への優先的成長による結晶粒の扁平化が進むと, 圧縮方向に対する c 面結晶粒の面積が広がるため, 応力によるすべりが容易になると考えられる。よって, a 軸方向への優先的成長による扁平化が著しい圧縮率 0 から 50 % では, 結晶粒の扁平化が結晶粒の粒界すべりを助けて配向の向上を促進するため, 残留磁束密度の向上が大きいと推測される。

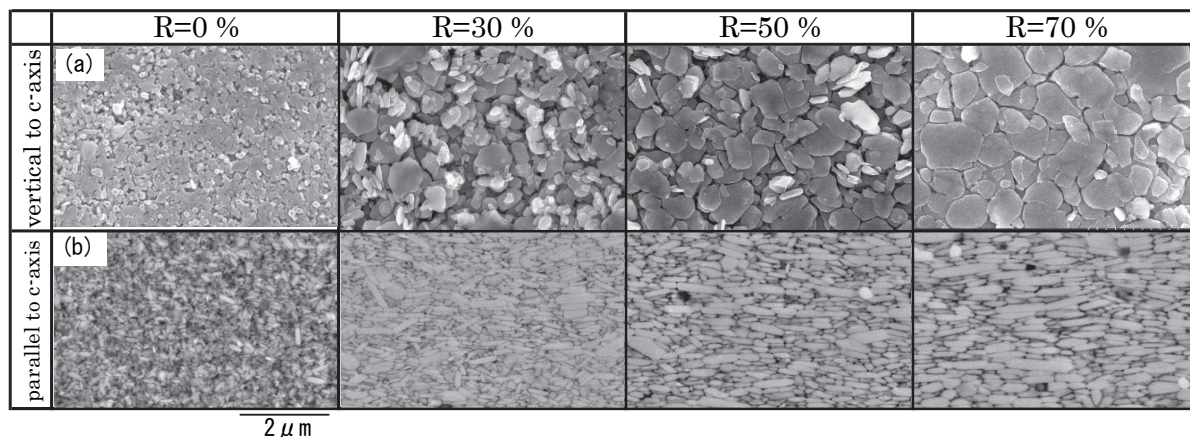


Fig.5. SEM photographs of crystalline structure (a)vertical to c-axis and (b)parallel to c-axis. Reduction ratios of these samples are 0, 30, 50 and 70 %.

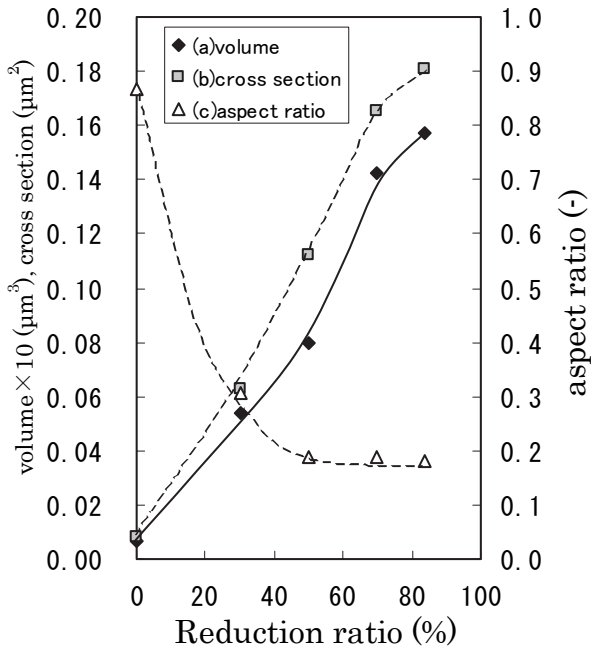


Fig.6. Reduction ratio dependence of (a) average volume of a grain, (b) average cross section of a grain vertical to c-axis and (c) aspect ratio of a grain vertical to a-axis.

3. 2 加工温度と磁気特性・結晶組織

熱間塑性加工の圧縮率 R と歪み速度 $\dot{\epsilon}$ をそれぞれ 60 % および $3.33 \times 10^{-2} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ に固定して、熱間塑性加工の温度を変えて試料を作製した。実験条件と磁気特性の結果を Table 2 に示した。また、Fig.7 に磁気特性および磁気配向度の加工温度依存性を、Fig.8 に減磁曲線を示した。さらに、結晶組織の SEM 像を Fig.9 に示した。

Fig.7 より、磁気特性は、残留磁束密度、保磁力ともに 680 °C または 730 °C の特性が一番高く、加工温度が低くなると磁気特性が、高くなると磁気特性だけでなく減磁曲線の角形性までも低下した。加工温度 580 °C から 885 °C の間で加工を試みたが、加工温度が高過ぎても (885 °C) 低過ぎても (580 °C) 試料に割れが生じてしまい作製できなかった。従って、塑性加工に適した温度が存在するといえる。

本試料の粒界相融点は 680 °C 近傍である。この温度を境に加工温度を下げると磁気特性が急激に低下すること

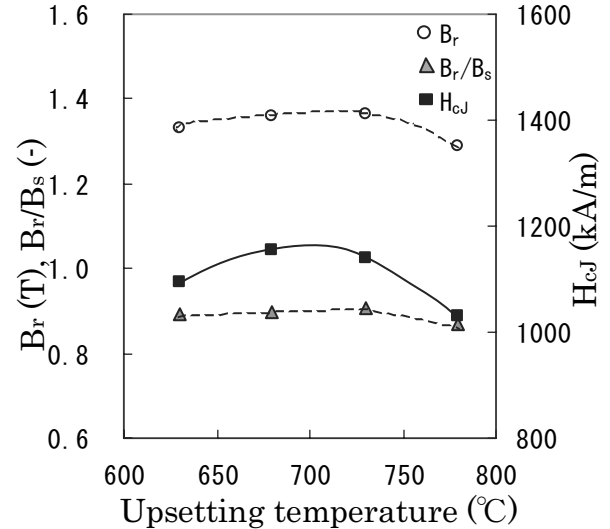


Fig.7. Dependence of Upsetting temperature on magnetic properties (B_r, H_{cJ}) and alignment (B_r/B_s).

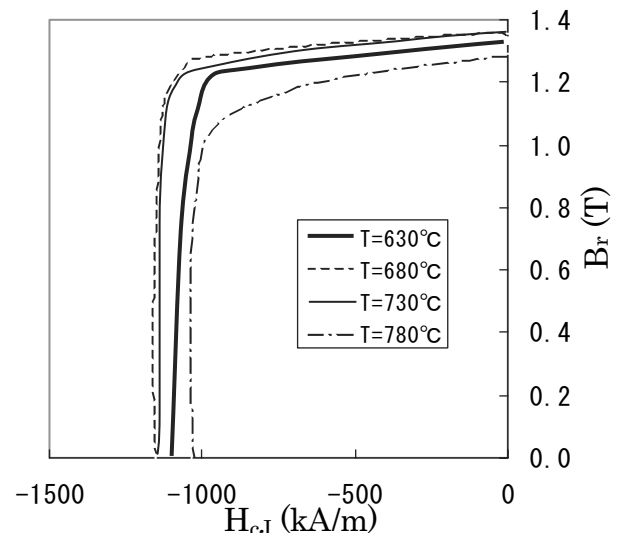


Fig.8. Demagnetization curves for samples upsetting at 630, 680, 730, 780 °C. Reduction ratio is fixed at 60 % and Strain rate is $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

から、粒界相が液化しないため難加工になり配向しにくいと考えられる。一方、加工温度が粒界相融点よりも高温過ぎる場合は、粒界相の液化が進んで結晶粒へ加工の

Table 2. Upsetting conditions and magnetic properties. (Reduction ratio is fixed at 60 % and Strain rate is $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$).

Upsetting temperature (°C)	Heatup time (sec)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m ³)	B_r/B_s
580	600	-	-	-	-
630	635	1.33	1095	327	0.892
680	703	1.36	1156	346	0.898
730	755	1.37	1138	347	0.906
780	807	1.29	1032	298	0.868
885	916	-	-	-	-

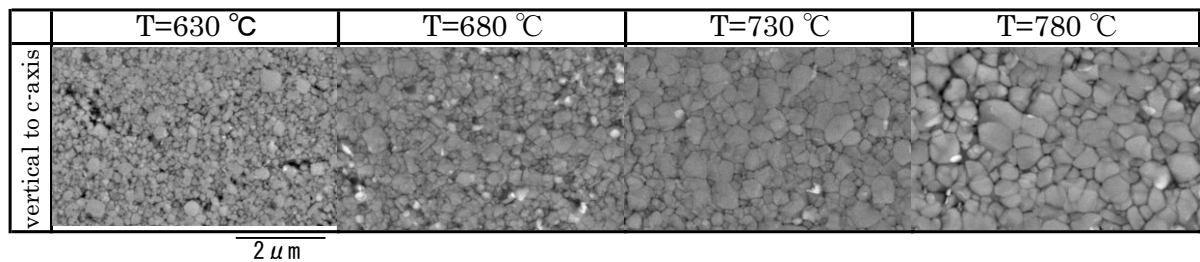


Fig.9. SEM photographs of crystalline structure vertical to c-axis. Upset temperatures are at 630, 680, 730, 780 °C .

圧縮力が伝わらないため、c面での粒界すべりが起こりにくくなり、完全配向が難しくなると推測される。本実験試料は、粒界相融点より0～50℃程度高温での加工のとき、高磁気特性を示した。

Fig.9に示したSEM像から、加工温度が高温になるほど結晶粒径は大きくなる傾向が観察された。特に、630℃から680℃間の変化が大きい。高温加工ほど熱履歴が長くなるため結晶粒の粗大化が促進されて保磁力が低下すると考えられる。しかし、加工温度630℃での保磁力は、680℃よりも低下し、減磁曲線に着目すると、角形性は大きな差がない。従って、粒界相融点(680℃)以上の温度での加工は、保磁力向上の熱処理効果があると推測されるが、このメカニズムの詳細については明らかではない。

以上の結果より、熱間塑性加工においては、粒界相融点に関連した最適加工温度領域が存在することがわかった。粒界相融点以上の温度で加工することは高磁気特性化の必須条件であるが、長時間の加工は結晶粒の粗大化を招く。従って、最適な加工温度と時間を選択することが、磁気特性の高特性化において重要となる。

3. 3 歪み速度と磁気特性・結晶組織

熱間塑性加工の圧縮率Rと加工温度Tをそれぞれ60%と780℃に固定して、歪み速度 $\dot{\epsilon}$ を変えて試料を作製した。Table 3に実験条件と磁気特性の結果を示す。また、Fig.10に磁気特性および磁気配向度の歪み速度依存性を、Fig.11に減磁曲線を示した。さらに結晶組織のSEM像をFig.12に示す。

Fig.10より、歪み速度が小さいほど保磁力は低下したが、残留磁束密度についてはその影響は小さい。この理由は、Table 3に示すように、歪み速度が小さくなると実際の加工時間が長くなるため、加工中の結晶粒の粗大化が進行し、保磁力が低下したと考えられる。実際

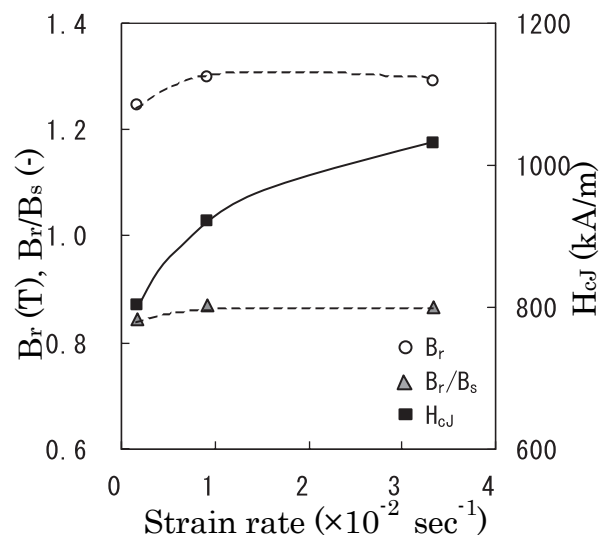


Fig.10. Dependence of strain rate on magnetic properties (B_r, H_{cJ}) and alignment (B_r/B_s).

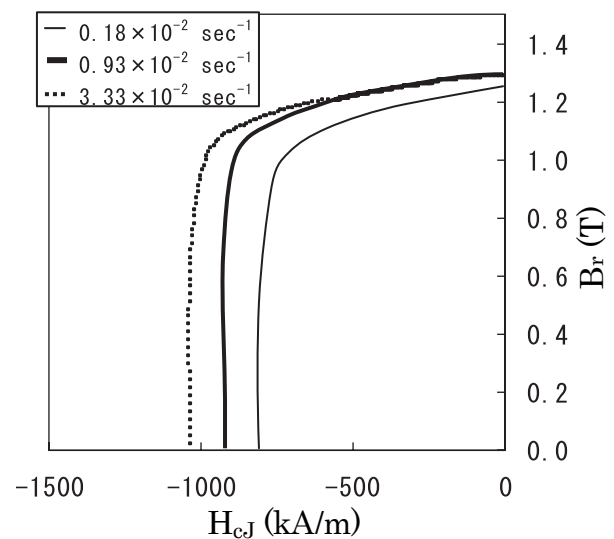


Fig.11. Demagnetization curves for samples with strain rate 22.7, 4.7, $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Reduction ratio is 60 % and upsetting temperature is fixed at 780 °C .

Table 3. Upsetting conditions and magnetic properties. (Reduction ratio and Upsetting temperature are fixed at 60 % and 780 °C , respectively). Upsetting time means the time during hot deformation.

Strain rate ($10^{-2} \times \text{sec}^{-1}$)	Upsetting time (sec)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	B_r/B_s
0.18	525	1.25	803	264	0.845
0.93	107	1.30	921	296	0.869
3.33	28	1.29	1032	298	0.868

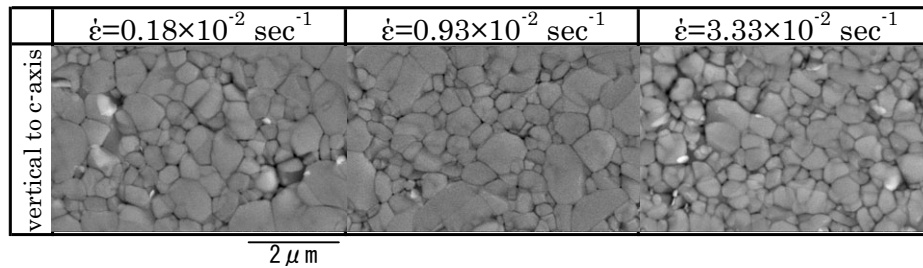


Fig.12. SEM photographs of grain structure vertical to c-axis. Strain rate are 3.33×10^{-2} , 0.93×10^{-2} , $0.18 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

に Fig.12 の SEM 像より求めた c 面結晶粒径は、 $\epsilon = 3.33 \times 10^{-2}$, 0.93×10^{-2} , $0.18 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ に対してそれぞれ $d=0.19$, 0.20 , $0.22 \mu\text{m}$ であり、歪み速度が小さいほど結晶粒断面積が増加し保磁力が低下する傾向が認められる。

4. 結 言

高特性熱間加工磁石を作製する指標を得るため、熱間塑性加工条件と磁気特性の関係を評価して、以下の結果を得た。

(1) 圧縮率が高くなるに従って、残留磁束密度が向上し、保磁力が低下した。磁気配向度も残留磁束密度と同様に圧縮率が高くなるに従って向上した。また、結晶組織観察の結果、圧縮率の増加に伴い、結晶粒が a 軸方向へ優先成長しながら粗大化していく過程が明らかになった。特に、圧縮率が 0 から 50 % では結晶粒の a 軸方向へ優先成長による扁平化が優勢だが、50 % 以上では結晶粒の扁平化は小さくなり、粒成長が優勢となった。

圧縮率が増加するのに従う保磁力の低下は、塑性加工時間が長くなることによる結晶粒の粗大化が原因と考えられる。一方、圧縮率の増加に伴う残留磁束密度の向上は、結晶すべり面の増加により、c 面内での粒界すべりが促進されて配向が進むことが原因と考えられる。

(2) 加工温度 680 °C、730 °C のとき残留磁束密度と保磁力は高特性を、磁気配向は高配向を示した。また、結晶粒径は加工温度が高くなるに従って大きくなった。試料の粒界相融点は約 680 °C であるため、熱間塑性加工においては、粒界相融点に関連した最適加工温度領域（粒界相融点 + 0 ~ 50 °C）が存在することがわかった。

残留磁束密度は、塑性加工温度が粒界相融点より低い場合、粒界相の液化が起こらずに難加工になり配向しにくいために低下し、塑性加工温度が粒界相融点よりも高過ぎる場合も、粒界相の過剰な液化により結晶粒へ圧縮力が伝わらずに配向しにくいために低下すると推測される。また、保磁力は、粒界相融点以上の温度で加工することによって、結晶粒の粗大化による低下と、熱処理効果による向上が同時に起こると考えられる。そのため、最適

な加工温度と時間を選択することが、高保磁力化において重要となる。

(3) 歪み速度が大きいほど、低保磁力となる。歪み速度が大きくなると塑性加工時間が長くなるため、加工中の結晶粒の粗大化が進行し、保磁力が低下すると考えられる。

(4) 今回の試験では、圧縮率 60 %、塑性加工温度 730 °C、そして歪み速度が $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ のとき、残留磁束密度 B_r 、保磁力 H_{ci} 、そして最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ がそれぞれ 1.37 T、1138 kA/m、そして 347.3 kJ/m³ の最高の磁気特性を有する熱間加工磁石を得た。

残留磁束密度向上のためには、粒界相を介した圧縮力により結晶粒の配向を促すため粒界相融点より 0 から 50 °C 高温で塑性加工を行う必要がある。また、圧縮率 60 % 以上では残留磁束密度は向上するが保磁力は変化しないため、圧縮率 60 % 以上になるまで塑性加工を行うことが必須である。一方、保磁力向上のためには、粒界相融点より 0 から 50 °C 高温での塑性加工を歪み速度 $3.33 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ の速度で行う必要がある。これらの条件で加工することにより結晶粒の粗大化を防ぎ、熱処理による保磁力向上効果も得られる。

(文 献)

- 1) M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto and Y.Matsuura: J.Appl.Phys., **55** (1984), 2083.
- 2) J.J.Croat, J.F.Herbst, R.W.Lee and F.E.Pinkerton: J.Appl. Phys., **55** (1984), 6, 2078.
- 3) R.W.Lee: Appl.Phys.Lett., **46** (1985), 8, 790.
- 4) Raja K.Mishra: J.Appl.Phys., **62** (1987), 3, 967.
- 5) Raja K.Mishra: J.Mater.Eng., **11** (1989), 1, 87.
- 6) 吉田裕, 木南俊哉, 吉川紀夫, 矢萩慎一郎, 渡辺輝夫: 電気製鋼, **61** (1990), 193.
- 7) 山田人巳, 中山信治, 入山恭彦: 電気製鋼, **73** (2002), 243.
- 8) P.Tenaud, A.Chamberod and F.Vanoni: Soli State Comm., **63** (1987), 4, 303.