

# 硫黄快削鋼の MnS の晶出速度と析出速度の解析

論文

上島 良之\*・磯部 浩一\*<sup>2</sup>・溝口 庄三\*<sup>3</sup>  
前出 弘文\*<sup>2</sup>・梶岡 博幸\*<sup>4</sup>

## Analysis of the Rate of Crystallization and Precipitation of MnS in the Resulphurized Free-cutting Steel

Yoshiyuki UESHIMA, Kohichi ISOBE, Shozo MIZOGUCHI,  
Hirobumi MAEDE and Hiroyuki KAJIOKA

### Synopsis:

It is necessary to investigate the behavior of MnS formation on the solidification of steel quantitatively, in order to improve machinability of resulphurized free-cutting steel. From this viewpoint, a mathematical model analyzing MnS formation on the solidification of steel was developed on the basis of the method for analyzing interdendritic microsegregation. Furthermore, analysis by this mathematical model and directional solidification tests were carried out to investigate this behavior and the effect of cooling rate on it.

The results are as follows:

- 1) The MnS particles in the low carbon resulphurized free-cutting steel are formed by crystallization and precipitation on cooling.
- 2) The rate of crystallization of MnS is regulated by the diffusion rate of solute Mn from center of dendrite to interdendrite region.
- 3) The rate of precipitation of MnS is regulated by the diffusion rate of solute Mn in the region of the order of several  $\mu\text{m}$  from the surface of precipitating MnS.
- 4) The amount of MnS is effectively increased by increase of Mn content and decrease of cooling rate on solidification.

**Key words:** resulphurized free-cutting steel; manganese sulfide; crystallization; precipitation; mathematical model; directional solidification.

## 1. 緒 言

硫黄快削鋼の被削性に対して MnS の形状、大きさ、組成等が重要な影響を与えるため<sup>1)</sup>、その被削性を改善するには、凝固時の MnS の生成挙動を定量的に把握する必要がある。従来の樹間偏析と結びつけた MnS の晶出の理論解析<sup>2)~5)</sup>では、変態時の溶質再分配や固相内拡散について十分配慮されていない。また、MnS の析出に関する速度論的解析はなされていない。一方、実験的に凝固条件と MnS の生成挙動の関係を調査した研究<sup>6)~9)</sup>は、硫黄快削鋼を対象としていない。そこで、

溶質の固相内拡散と  $\delta \rightarrow \gamma$  変態時の再分配を考慮した既報のマイクロ偏析の解析方法<sup>10)11)</sup>を発展させた数式モデルを作成し、本モデルと一方向凝固実験で、低炭系硫黄快削鋼の凝固時の MnS の晶出、析出速度と晶出、析出 MnS の分布について定量的に解析した。

## 2. 解 析 方 法

### 2.1 MnS 生成の数式モデル

計算の前提となる仮定は以下のとおりである。

(1) デンドライトの形状: Fig. 1 に模式的に示したように、デンドライトの対称性を考慮してその横断面形状

昭和 61 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 10 月 20 日受付 (Received Oct. 20, 1986)

\* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター日吉研究分室 工博 (Steelmaking Technology Lab., stationed at Hiyoshi, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 (Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp. 12 Nakamachi Muroran 050)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)製鋼研究センター日吉研究分室 Ph. D. (Steelmaking Technology Lab. stationed at Hiyoshi, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

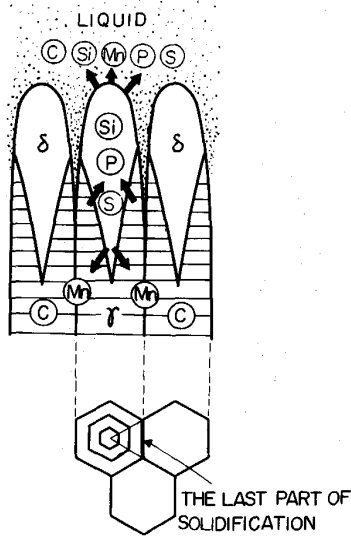


Fig. 1. Schematic drawings of the longitudinal and transverse cross sections of dendrites.

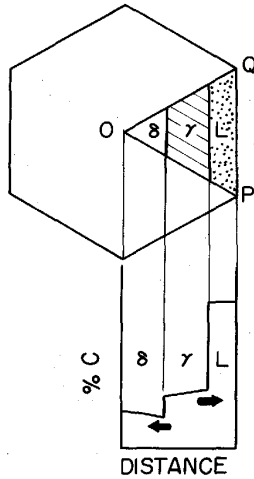


Fig. 2. Schematic drawing of solute distribution on the transverse cross section of dendrites.

を正六角形で近似する<sup>10)</sup>。(2)溶質の拡散:デンドライト主軸方向の拡散は無視し,その半径方向の固相内および液相内拡散を Fig. 2 に示した三角形 OPQ で辺 PQ に垂直な方向の 1次元の拡散で近似する。(3)変態界面:Fig. 2 に模式的に示すように溶質は固/液, δ/γ 界面で平衡分配されるとする。固/液, δ/γ 界面位置は, 逐次計算される溶質濃度からおのおの(1)式<sup>12)13)</sup>, (2)式<sup>10)</sup> で算出される液相線温度  $T_L$ ,  $A_{r4}$  点温度  $T_{Ar4}$  が低下する試料温度と一致する位置へ進行させる。

$$T_L = 1536 - 78[\%C] - 7.6[\%Si] - 4.9[\%Mn] - 34.4[\%P] - 38[\%S] \dots\dots\dots (1)$$

$$T_{Ar4} = 1392 + 1122[\%C] - 60[\%Si] + 12[\%Mn] - 140[\%P] - 160[\%S] \dots\dots\dots (2)$$

(4) MnS の生成と成長:液相で Mn と S の濃度積が平

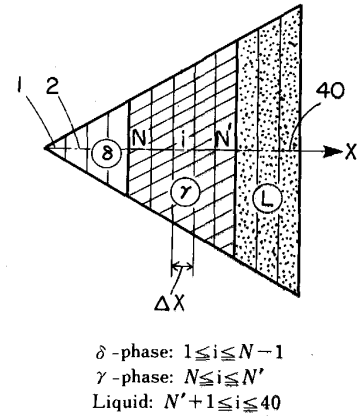


Fig. 3. Unit area of transverse cross section of a dendrite.

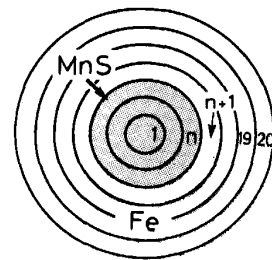


Fig. 4. Dividing area around MnS by spherical elements.

衡溶解度積を超えると MnS が晶出し, その後は MnS と液相間で平衡関係が成立するとする。MnS の組成は化学量論組成を仮定した。

一方, 固相で Mn と S の濃度積が平衡溶解度積を超えると MnS が析出し, その表面で濃度積と平衡溶解度積が常に一致するとした。MnS の析出サイトを Fig. 3 の各節点領域内に等間隔に設けた。析出する MnS は球形とし, その成長は Mn と S の拡散で律速されるとした。

上記(1)~(4)の仮定を基に, デンドライト内の溶質分布と MnS の分布について, Fig. 2 の三角形 OPQ を Fig. 3 のように 40 分割し, また, MnS の析出間隔の半幅を Fig. 4 のように 20 分割して直接差分法で計算した。

次に, Fig. 3 のように各相が占める場合の MnS 晶出量の計算方法について説明する。デンドライト内の各節点の濃度と固/液, δ/γ 界面の進行速度の具体的計算方法については既報<sup>10)11)</sup> に示したので説明を省略する。

時刻  $t$  から  $\Delta t$  後, 温度低下と液相への溶質の濃縮で, 液相の節点  $i$  で Mn と S の濃度積  $C_{Mn}^L(i) \cdot C_S^L(i)$  が平衡溶解度積  $K_{MnS}^L$  を超える場合を考える。(以降の記

号では液相を“L”で、添え字無しは固相を示す。MnS の晶出で液相の Mn, S 濃度が  $\Delta C_{Mn}^L(i)$ ,  $\Delta C_S^L(i)$  減少し、濃度積が  $K_{MnS}^L$  に低下したとすると、次式が成り立つ。

$$(C_{Mn}^L(i) - \Delta C_{Mn}^L(i))(C_S^L(i) - \Delta C_S^L(i)) = K_{MnS}^L \dots (3)$$

$$\Delta C_{Mn}^L(i) / \Delta C_S^L(i) = M_{Mn} / M_S = a \dots (4)$$

ここで  $M_{Mn}$ ,  $M_S$  は Mn と S の原子量である。その時の液相中の節点  $i$  での MnS の晶出量は、S 濃度に換算すると(3), (4)式より次のように表される。

$$\Delta C_S^L(i) = \{ (C_{Mn}^L(i) + a C_S^L(i)) - \sqrt{(C_{Mn}^L(i) + a C_S^L(i))^2 - 4a(C_{Mn}^L(i) C_S^L(i) - K_{MnS}^L)} \} / 2a \dots (5)$$

(5)式で  $\sqrt{\quad}$  の前が+の根は  $\Delta C_S^L(i) > C_S^L(i)$  となつて矛盾を生じる。また、液相内の節点領域  $i$  の MnS 晶出前の液相の Mn, S 濃度を  $C_{Mn}^L(i)$ ,  $C_S^L(i)$  とすると、晶出後の濃度  $C_{Mn}^L(i)'$ ,  $C_S^L(i)'$  は次のように表される。

$$C_{Mn}^L(i)' = C_{Mn}^L(i) - \Delta C_{Mn}^L(i) \dots (6)$$

$$C_S^L(i)' = C_S^L(i) - \Delta C_S^L(i) \dots (7)$$

刻み時間ごとに、デンドライト内の溶質分布の計算と  $N'+1 \leq i \leq 40$  の液相の節点でこの計算を繰り返す。

次に、MnS の析出量の計算手法について説明する。Fig. 3 の節点  $i$  の MnS 析出サイトで、Fig. 4 のように節点  $n$  まで成長しているとする。温度低下と拡散で MnS 表面 ( $j=n+1$ ) の濃度積  $C_{Mn}(i, n+1) \cdot C_S(i, n+1)$  が平衡溶解度積  $K_{MnS}$  になつたとき、Fig. 5 の破線のように瞬間的に節点  $n$  の Mn, S 濃度を MnS の化学量論組成の 1/1 000 の 0.063% Mn, 0.037% S 増加させる。その分節点  $n+1$  の  $C_{Mn}(i, n+1)$ ,  $C_S(i, n+1)$  が Fig. 5 の破線のように減少し、その濃度積は Fig. 6 の A から B へ低下する。MnS の析出でその近傍の Mn と S が消費され、その近傍に Fig. 5 に模式的に示す Mn と S の濃度勾配が形成される。その濃度勾配で Mn と

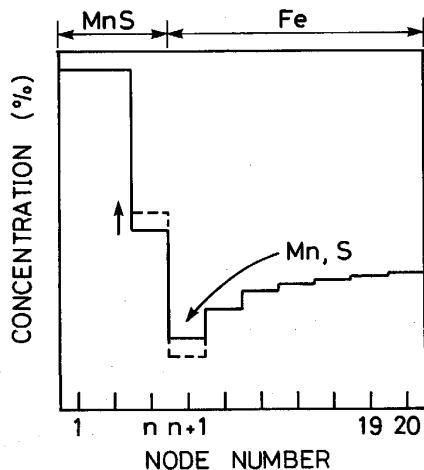


Fig. 5. Schematic drawing of distributions of Mn and S concentrations around MnS.

S が MnS 表面へ拡散するとすると、Fig. 4 の MnS 周囲の Mn, S 濃度の変化速度は次のように表される。

MnS 表面 ( $j=n+1$ ) において、

$$\frac{\Delta C(i, n+1)}{\Delta t} = D \frac{A(n+1)(C(i, n+2) - C(i, n+1))}{V(n+1)\Delta r} \dots (8)$$

$\Delta r$  は節点間距離、 $A(j)$  は Fig. 4 の節点  $j$  と  $j+1$  の境界面積、 $V(j)$  は節点領域  $j$  の体積である。 $D$  は固相  $\delta$  相または  $\gamma$  相での Mn, S の拡散係数である。

$n+2 \leq j \leq 19$  において、

$$\frac{\Delta C(i, j)}{\Delta t} = D \{ A(j)(C(i, j+1) - C(i, j)) - A(j-1)(C(i, j) - C(i, j-1)) \} / V(j)\Delta r \dots (9)$$

$j=20$  において、

$$\frac{\Delta C(i, 20)}{\Delta t} = -D \frac{A(19)(C(i, 20) - C(i, 19))}{V(20)\Delta r} \dots (10)$$

$\Delta t$  s MnS が析出した後のデンドライト内節点  $i$  の析出物を除く平均固溶濃度  $C_{Mn}(i)'$ ,  $C_S(i)'$  は、次式で表される。

$$C_{Mn}(i)' = \frac{\sum_{j=n}^{20} C_{Mn}(i, j)' V(j)}{\sum_{j=1}^{20} V(j)} = C_{Mn}(i) - 0.063 V(n) / \sum_{j=1}^{20} V(j) \dots (11)$$

$$C_S(i)' = \frac{\sum_{j=n}^{20} C_S(i, j)' V(j)}{\sum_{j=1}^{20} V(j)} = C_S(i) - 0.037 V(n) / \sum_{j=1}^{20} V(j) \dots (12)$$

$C_{Mn}(i, j)'$ ,  $C_S(i, j)'$  は節点  $(i, j)$  の析出後の濃度である。

さらに時間が経過すると Fig. 6 のように Mn と S の濃度積は拡散で上昇し、 $K_{MnS}$  は温度低下で減少する。両者が一致する C 点で、前述の操作を繰り返す。節点  $n$

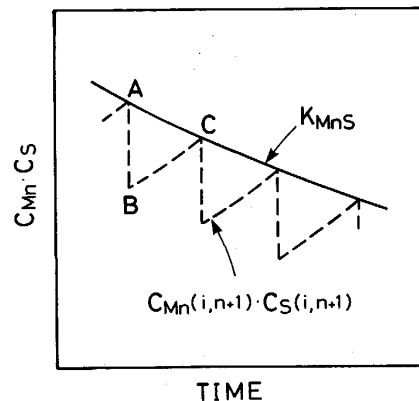


Fig. 6. Change in concentration product of Mn and S.

で Mn と S 濃度が MnS の化学量論組成に達すれば、界面を次の節点に進める。このようにして各時刻の溶質濃度分布と MnS の晶出、析出量を同時に逐次計算する。

なお、計算では平衡分配係数と拡散係数は前報<sup>10)</sup>と同じ値を用い、 $\underline{Mn}(\%) + \underline{S}(\%) = \text{MnS}$  の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ(\text{cal/mol})$  は以下の式から算出した。

液相,  $\Delta G^\circ = -39469 + 21.71 T \dots\dots\dots (13)^{14)}$

$\delta$  相,  $\Delta G^\circ = -48450 + 19.53 T \dots\dots\dots (14)^{15)}$

$\gamma$  相,  $\Delta G^\circ = -42250 + 13.84 T \dots\dots\dots (15)^{16)}$

2.2 一方向凝固実験

低炭系硫黄快削鋼 (SUM23) の 80 mmφ 圧延材より切り出した直径 15 mm, 長さ 250 mm の丸棒を試験片とし、縦型の高周波間接加熱方式の一方向凝固装置で実験を行った。試験材の組成を Table 1 に示す。実験装置と実験方法の詳細は前報<sup>10)12)</sup>で述べたとおりである。炉内軸方向の温度勾配は 54°C/cm である。試料の引抜速度は 1, 3, 10 mm/min とし、各引抜速度での冷却速度は、5.4, 16, 54°C/min であった。得られた一方向凝固試料の縦断面と横断面で Mn, P, S の濃度と MnS の分布を CMA<sup>17)</sup> で調査した。さらに試料縦断面で画像解析装置を用いて MnS の粒径、個数と生成量(面積率で評価)を、一部位の測定視野 1 mm<sup>2</sup> で、粒径 1 μm 以上の MnS を対象に測定した。

3. 解析結果と考察

3.1 計算結果

成分は Table 1 の SUM23 に準拠した 0.08% C-0.01% Si-1.00% Mn-0.075% P-0.35% S とし、一次 dendrite アーム間隔と MnS の析出間隔は、後述する Photo. 2 a~d を参考におのおの 500 μm, 50 μm を仮定して計算した。

冷却中の MnS 生成量の変化を Fig. 7 に示す。図の実線は冷却速度が 30°C/min, 破線は 50°C/min の場合である。本結果より次のことがわかる。凝固開始直後から  $\delta$  相に MnS が析出し始め、固相率が 0.5 の 1490°C から晶出が始まる。凝固が完了する約 1430°C まで大量に晶出し、凝固完了後は MnS はほとんど生成しない。また、冷却速度が小さい方がその生成量は増大する。

次に 1300°C まで 30°C/min で冷却したときの dendrite 内の MnS と固溶 Mn, S の分布を Fig. 8 に示す。Fig. 8(a) より樹芯から 170 μm の範囲で MnS は少量析出し、170~250 μm の樹間近傍で大量に晶出することがわかる。また、Fig. 8(b) の示すように、固溶 S は樹間へ向かいわずかに濃縮するが、S の初期濃度 ( $S_0$ ) に比べ大幅に低下する。一方、固溶 Mn は多量の MnS が晶出した樹間近傍で樹芯や Mn の初期濃度 ( $Mn_0$ ) に比べ著しく低下する。

Table 1. Chemical composition of the sample (SUM23) (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	O
0.08	0.01	1.04	0.075	0.351	0.01	0.018	0.036	0.004	0.003	0.0207

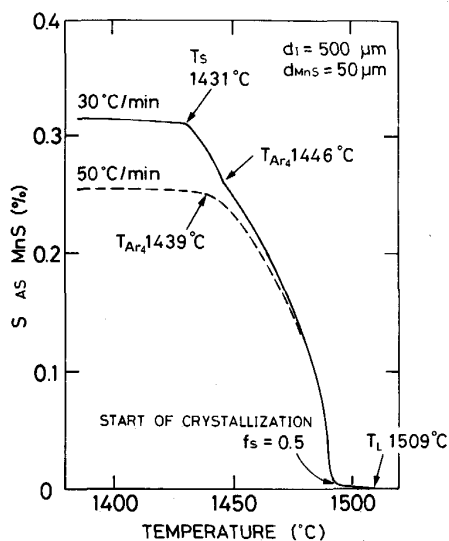


Fig. 7. Change in the calculated amount of MnS on cooling.

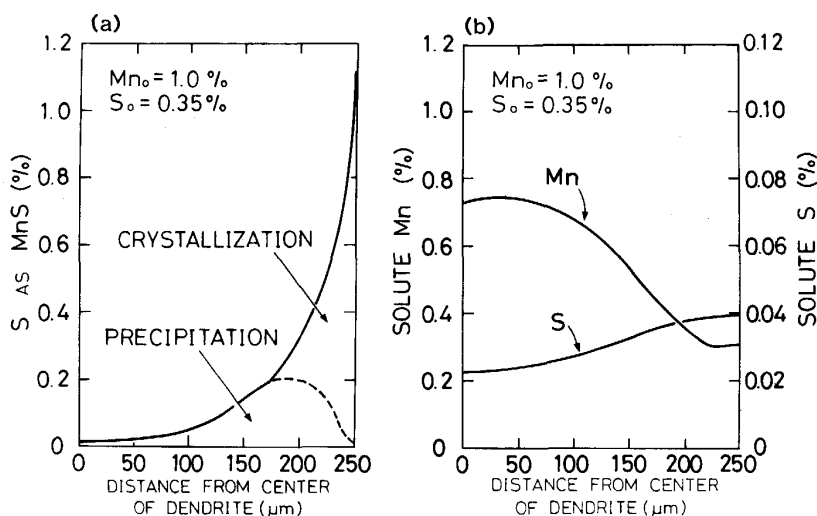


Fig. 8. Calculated distributions of (a) MnS and (b) solute Mn and S in dendrites on cooling to 1300°C.

次に 1300°C まで 30°C/min で冷却したとき析出した MnS 周囲の固溶 Mn と S の分布を Fig. 9 に示す. 図より析出した MnS の周囲で固溶 S の濃度は一様に低下するのに対し, 固溶 Mn は界面近傍の数  $\mu\text{m}$  で界面へむかい著しく低下することがわかる. これら MnS 近傍の固溶 Mn の低下は, Mn の固相内の拡散係数が小さいことと固液分配係数が 1 に近いことによる.

デンドライト内の固溶 Mn と S 分布に及ぼす冷却速度の影響を Fig. 10 に示す. 図の実線は冷却速度が 30°C/min, 破線は 50°C/min の場合である. 冷却速度が小さいと固溶 Mn, S 共に減少し, S は均一化, 樹芯よ

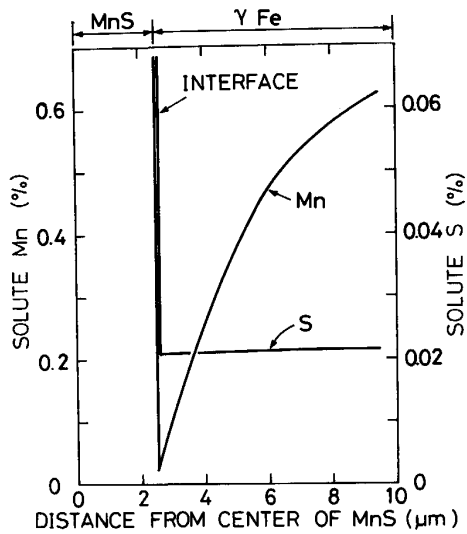


Fig. 9. Calculated distributions of solute Mn and S around MnS on cooling to 1300°C.

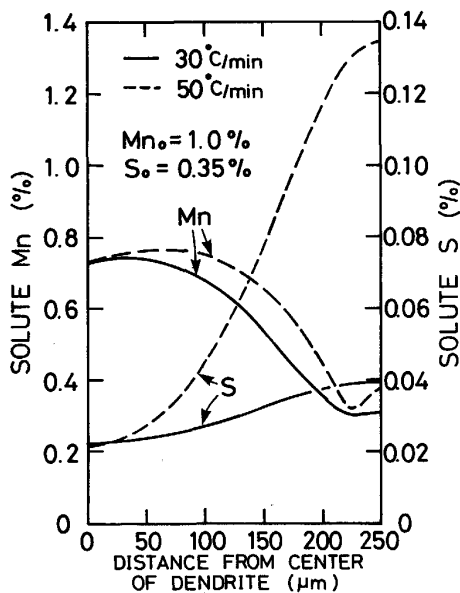


Fig. 10. Effect of cooling rate on distributions of solute Mn and S in dendrites on cooling to 1300°C.

り固溶 Mn の低い領域が樹芯から約 70  $\mu\text{m}$  まで拡大する. これは徐冷却による樹芯から樹間への Mn の拡散量の増加で MnS の生成量が増えたためである. 以上の結果から, MnS の晶出は樹芯から樹間への Mn の拡散で, 析出は MnS 近傍の Mn の拡散で律速されることがわかった.

### 3.2 実験結果

#### 3.2.1 一方向凝固試料の CMA 観察

一方向凝固試料の縦断面の CMA 像の一例を Photo. 1 に, 横断面の CMA 像を Photo. 2 に示す. これらの写真では, Mn を赤, S を緑, P を青, MnS を黄色で表示した. 各色の輝度は各元素の濃度に対応し, S はほぼ MnS 部に対応する平均 X 線強度  $+5\sigma$  以上の部分を表示した.

Photo. 1 で MnS が P の偏析位置に存在することから, その大半は凝固中に樹間に晶出することがわかる. ただし, 樹間には水冷中に晶出した MnS も一部存在する. また, Photo. 2 の b, c では, Photo. 1 のように

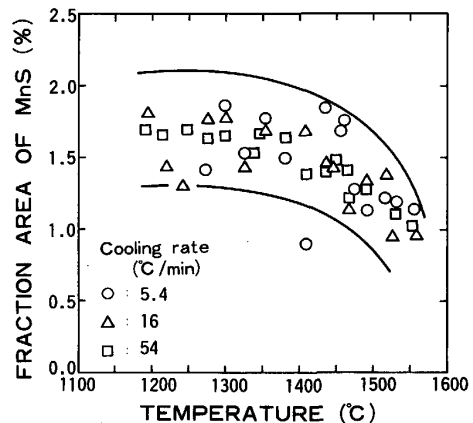


Fig. 11. Change in the fraction area of MnS on cooling.

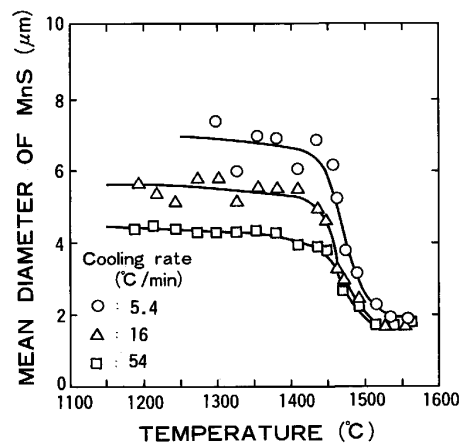
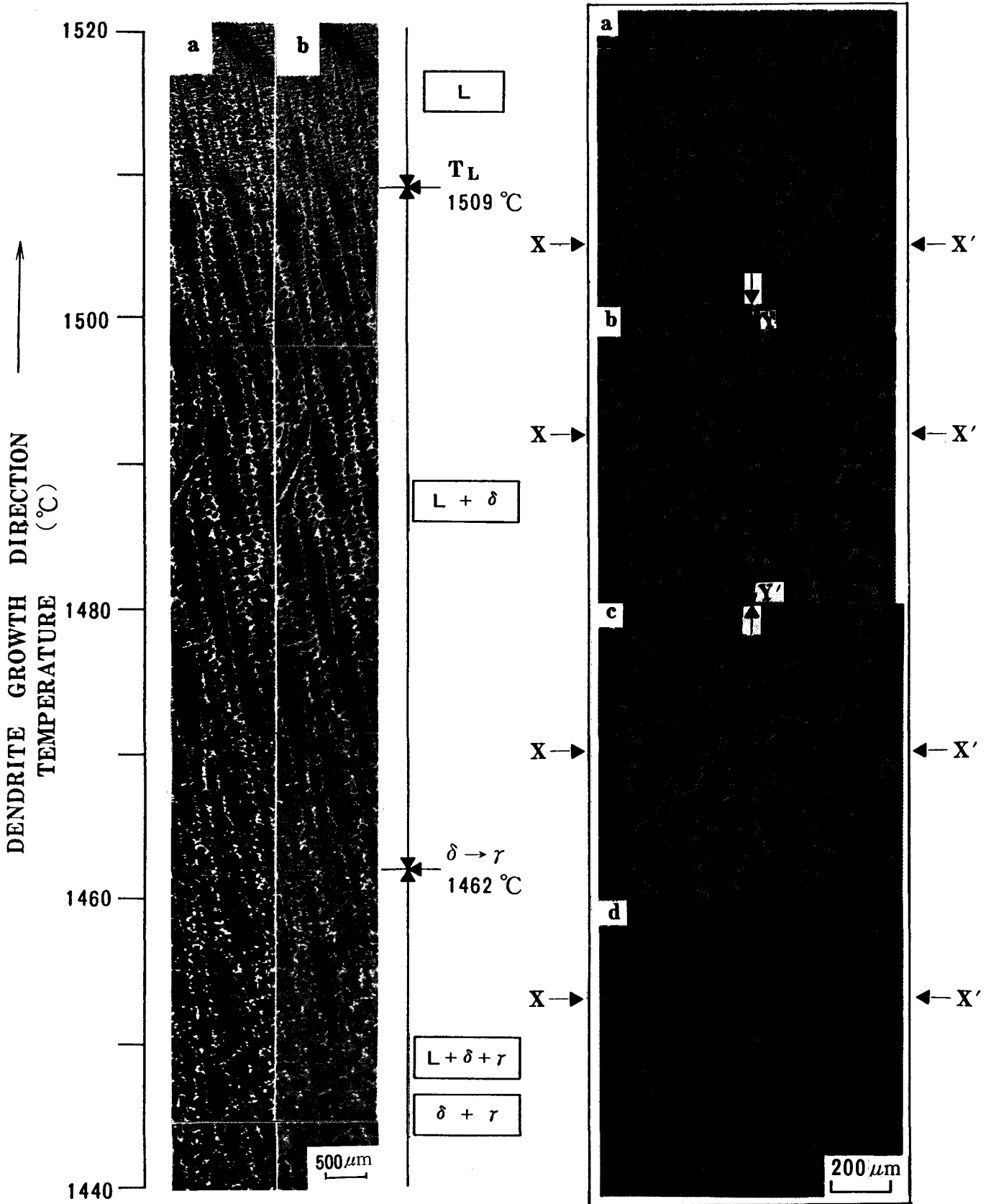


Fig. 12. Change in the mean diameter of MnS on cooling.



a: Mn, S b: Mn, P 5.4°C/min Mn: Red 0.4~1.2% P: Blue 0.05~0.15% S: Green X-ray int.  $\geq$  Av. +5 $\sigma$  MnS: Yellow  
 Photo. 1. CMA images of MnS and solute distributions on the longitudinal cross sections of dendrites. Cooling rate 5.4°C/min.

a: 1467°C, 5.4°C/min b: 1449°C, 5.4°C/min c: 1250°C, 5.4°C/min d: 1250°C, 54°C/min Mn: Red 0.2~0.9% S: Green X-ray int.  $\geq$  Av. +5 $\sigma$  MnS: Yellow  
 Photo. 2. CMA images of MnS and Mn distribution on the transverse cross sections of dendrites.

MnS が群落状に晶出した樹間で樹芯より固溶 Mn が減少し、この減少域は冷却中に広がっている。Photo. 2

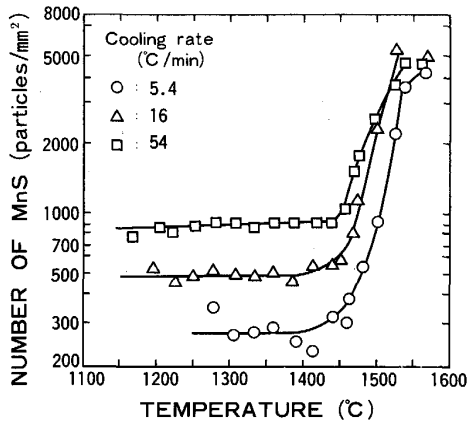


Fig. 13. Change in the number of MnS on cooling.

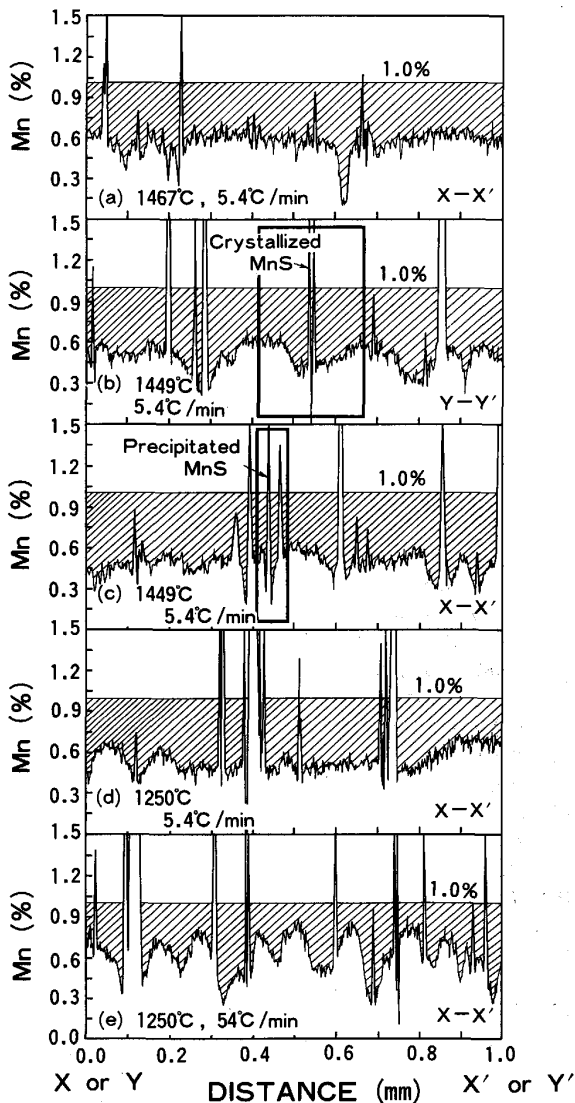


Fig. 14. Distribution of solute Mn on the transverse cross section of dendrites.

の c と d より徐冷却ほどこの減少域が拡大するのがわかる。さらに、固溶 Mn が高い樹芯に孤立して存在する MnS の析出物が認められ (Photo. 2 a), 温度が低い Photo. 2 b, c ではその周囲に Mn の減少域が観察される。

### 3.2.2 MnS の生成挙動

冷却中の MnS 生成量変化の測定結果を Fig. 11 に示す。MnS の生成量は温度低下とともに増加し、約 1400°C で一定になる。この結果は、Fig. 7 の計算結果と定性的に一致する。ただし、MnS の生成量に及ぼす冷却速度の影響は、計算結果ほど明瞭ではない。これは、冷却速度の増加で凝固組織が微細化し、溶質の拡散距離が減少するためと考えられる。

冷却中の MnS の平均粒径の変化を Fig. 12 に、個数の変化を Fig. 13 に示す。MnS の粒径は温度低下とともに増加し、MnS の個数は逆に減少する。いずれも約 1400°C 以下ではほぼ一定になる。また、冷却速度が小さいほど MnS の粒径は増大し、個数は減少する。

### 3.2.3 デンドライト内の固溶 Mn の変化

Photo. 2 の横断面 CMA 像で、X-X' または Y-Y' で示した位置の Mn 濃度分布を Fig. 14 の (a)~(e) に示す。図中に各調査位置の温度と冷却速度を示した。Fig. 14 の斜線は試験材の Mn 含有量からの固溶 Mn の低下量を示す。

Fig. 14 の (a), (b), (d) より、温度降下にともない

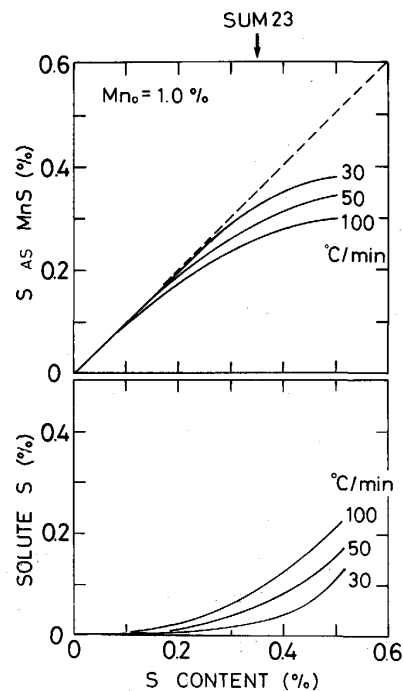


Fig. 15. Effect of S content on the amount of MnS and solute S.

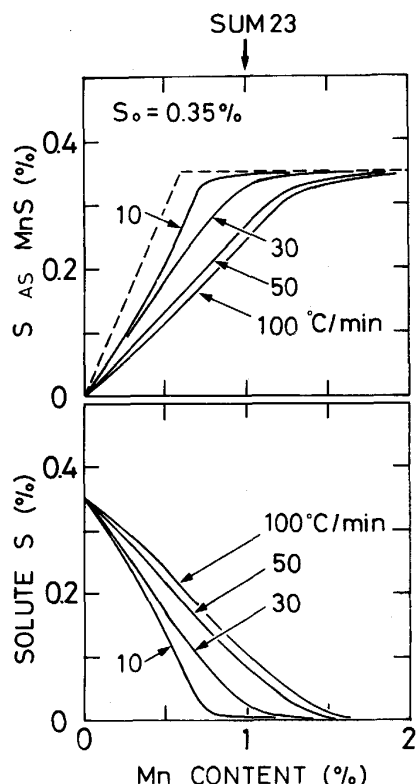


Fig. 16. Effect of Mn content on the amount of MnS and solute S.

固溶 Mn が低下し、MnS のピーク周辺で固溶 Mn の低下域が広がるのがわかる。また、Fig. 14 の (b), (c) の太枠内の濃度分布は、樹芯から樹間へ約 150  $\mu\text{m}$  の範囲で約 0.3% まで Mn が減少する点や析出した MnS の周辺約 10  $\mu\text{m}$  の範囲で固溶 Mn が著しく低下する点で、Fig. 8(b) や Fig. 9 の計算結果と一致する。Fig. 14 の (d) と (e) より、冷却速度が小さいほど、樹芯から樹間への Mn の拡散量が増大し、Mn の低下域が拡大するのがわかる。この結果も Fig. 10 の計算結果と定性的に一致する。

### 3.3 MnS 生成量に及ぼす Mn, S 濃度の影響

以上の結果は数式モデルの妥当性を証明するものと考えられる。そこで本モデルで MnS の生成量に及ぼす Mn, S 濃度の影響について検討した。その結果を Fig. 15 と Fig. 16 に示す。図の破線は添加した S, Mn がすべて MnS になった場合を示す。Fig. 15 に示すように本鋼種で S を 0.4% 以上添加しても MnS の生成量はそれほど増加せず、固溶 S が増加する。また、Fig. 16 より、Mn の添加量増加と冷却速度の低下により、MnS の生成量は増加し、固溶 S は低下することがわかった。

## 4. 結 言

溶質の固相内拡散と  $\delta \rightarrow \gamma$  変態時の再分配を考慮したミクロ偏析の解析方法を発展させ、MnS の晶出と析出を同時解析する数式モデル作成し、その妥当性を一方向凝固実験との比較で検証した。さらに本モデルと一方向凝固実験と低炭系硫黄快削鋼の凝固時の MnS の晶出、析出速度とそれらに及ぼす冷却速度や成分濃度の影響について解析した。その結果以下のことがわかった。

低炭系硫黄快削鋼の MnS は凝固中の晶出と析出で生成され、晶出は樹芯から樹間への Mn の拡散で、析出は MnS 近傍数  $\mu\text{m}$  の範囲の Mn の拡散で律速されると考えられる。また、凝固中温度低下にともない MnS の生成量、粒子径は増加するが粒子数は減少する。低炭系硫黄快削鋼の MnS 生成量は Mn の添加量増加と冷却速度の低下で増加するが、S 量の増加はその生成量増加にあまり寄与しないと考えられる。

## 文 献

- 1) 鉄鋼製造法第4分冊 (日本鉄鋼協会編), p. 437 [丸善]
- 2) V. K. SCHWERTFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 923
- 3) E. T. TURKDOGAN and R. A. GRANGE: J. Iron Steel Inst., **208** (1970), p. 482
- 4) 松宮 徹, 大橋徹郎: 鉄と鋼, **71** (1985), S1069
- 5) 鉄鋼基礎共同研究会: 第5回凝固部会 (1973年8月) 日新製鋼(株)
- 6) 高田 寿, 別所 勇, 伊藤孝道: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1319
- 7) 伊藤洋一, 成田信弘, 松原嘉市: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 755
- 8) 松浦清隆, 伊藤洋一, 松原嘉市: 北工学部研究報告 (1982) 110, p. 1
- 9) 伊藤洋一, 米澤 襄, 松原嘉市: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1569
- 10) Y. UESHIMA, S. MIZOGUCHI, T. MATSUMIYA and H. KAJIOKA: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 845
- 11) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1551
- 12) T. MATSUMIYA, H. KAJIOKA, S. MIZOGUCHI, Y. UESHIMA and H. ESAKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 873
- 13) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1978), p. 205 [丸善]
- 14) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASCHEWSKI: Thermochemical properties of inorganic substances (1973) [Springer Verlag]
- 15) H. A. WRIEDT and H. HU: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 711
- 16) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), p. 349
- 17) 田口 勇, 浜田広樹, 谷誠一郎: 製鉄研究 (1984) 313, p. 93