

# Fe-Cr-Ni 系鉄高濃度領域における 液相面および固相面の計算

山田 朗\*・梅田 高照\*<sup>2</sup>・木村 康夫\*<sup>3</sup>

## Calculation of Liquidus and Solidus Surfaces of Iron-rich Corner of Fe-Cr-Ni System

Akira YAMADA, Takateru UMEDA and Yasuo KIMURA

### Synopsis :

The liquidus and solidus surfaces of iron-rich corner of Fe-Cr-Ni system was calculated.

The purpose of this calculation was to reproduce sufficiently accurate informations concerning solidification process, such as liquidus and solidus temperatures, tie-lines, peritectic-eutectic line.

The Gibbs energy of the system was expressed by use of the extended regular solution model, and the necessary thermodynamical parameters were evaluated by the least square method, to fit experimental phase diagrams and published thermodynamic values.

Evaluation for binary system concerning of ternary system was conducted with great attention, because binary parameters play critical role on the tie-lines of ternary system. Precise fitting on the limited area was made to avoid the number of parameters having low physical meaning to increase.

The calculated liquidus and solidus surfaces showed a good agreement with experimental ones, concerning to the purpose cited above. The validity of this phase diagram was confirmed by applicating the same method to other published phase diagram.

**Key words :** solidification ; phase diagram ; computer ; solidus ; liquidus ; tie-line ; ternary alloy.

## 1. 緒 言

近年、連続鋳造の導入など製鋼工程の効率化や、用途に応じた鋼種調整が鉄鋼産業の大きな課題となっている。このためには鋳造段階におけるより細かな品質制御が必要であり、鉄鋼材料の特性を左右する偏析や、その原因となる凝固時の溶質挙動の定量的な解明が急務となっている。定量的な凝固計算を行うためには、凝固温度近傍の広い組成範囲にわたる状態図上の情報が必要となるが、実験等によってこれらの情報を取得するのは極めて困難であり、計算状態図の応用が考えられる。計算状態図は、ある合金系の自由エネルギーを熱力学的な関数を用いて表現し、関数内の熱力学的パラメーターを実験データから評価し、任意の状態図を計算する手法である<sup>1)~3)</sup>。この手法により、状態図上の任意の組成における平衡組成や液相点温度など凝固解析に必要な情報を得ることが可能となる。また、熱力学的パラメーター評価

の過程において、フィッティングの対象となった実験状態図の検証を行うことも可能である。

本研究では、前報<sup>4)</sup>で発表した Fe-Cr-Ni 系鉄高濃度領域における液相面・固相面 (Fig. 1) を対象として、凝固計算への利用を前提とした計算状態図の作成を行った。

対象となる領域では、初晶 fcc ( $\gamma$ ) 相領域と初晶 bcc ( $\delta$ ) 相領域が、Fe-Cr 二元系の包晶点、Fe-Ni 二元系の共晶点を結ぶ包共晶線によって境界づけられており (Fig. 1)、凝固挙動に大きな複雑さを与えている。この包共晶線は単に初晶晶出相を定めるのみならず、第 2 晶出相の反応形態とも密接な関連を持っている。このような複雑な領域を再現するには、対象領域を重点的にフィッティングするなど、組成的な情報を重視したパラメーター評価を行う必要がある。本研究では、凝固過程をより正確に再現できるよう、特に以下の点に留意した熱力学的パラメーターの評価を行った。

平成 2 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1990)

\* 東京学芸大学教育学部 工博 (Faculty of Education, Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikitamachi Koganei, Tokyo 184)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

\*<sup>3</sup> 東海大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokai University)

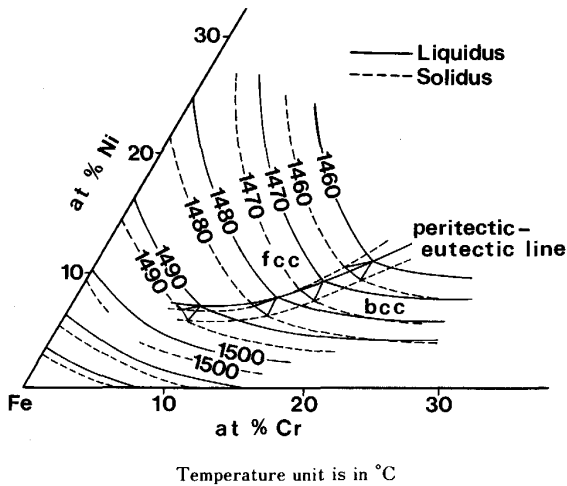


Fig. 1. Liquidus and solidus surfaces of iron-rich corner of Fe-Cr-Ni system obtained by experiments<sup>4)</sup>.

1. 液相面・固相面温度の十分な精度での再現。
2. 各組成における共役線の再現。
3. 初晶 bcc 相領域, 初晶 fcc 相領域の再現。
4. bcc, fcc 領域を分割する包共晶線の再現。

熱力学的モデルは, 西沢・長谷部らによる拡張正則溶体近似<sup>5)~7)</sup>を用いた。フィッティングには最小二乗法を用いた。

## 2. 計算手法

### 2.1 熱力学的モデル

合金系の自由エネルギーを表現するために用いられた熱力学的モデルは, 正則溶体近似を温度と組成について拡張した拡張正則溶体近似法<sup>5)~7)</sup>(Table 1)である。このモデルにおいて, 合金系の自由エネルギーは理想項  $G_{ideal}$  と過剰項  $G_{ex}$  に分けられ, 過剰項はさらに, 二元

相互作用パラメーター  $\Omega_{i-j}$ , 三元相互作用パラメーター  $\Omega_{i-j-k}$  へと分解される。これらの相互作用パラメーターは, パラメーター A, B, を介して組成, 温度の多項式となっている。

三元系状態図の計算では, 三元系を構成する各二元系の過剰自由エネルギーから直接的に三元系の過剰自由エネルギーを計算することがよく行われているが, 拡張正則溶体近似では三元相互作用パラメーターを付加することにより, 形式的統一性を保ちながらさらに高次元への拡張を可能としている。このような方法は, 物理的に意味の乏しいパラメーターが増加するなどの問題を含むものの, データの精度を十分考慮することにより有意のフィッティングを行うことが可能である。

### 2.2 最小二乗法

フィッティングには, 最小二乗法を用いた。

まず, フィッティングの対象となるエントロピー, エンタルピー等の熱力学的データや, 液相線温度, 共役線等の状態図情報をすべて二元相互作用パラメーター  $\Omega_{i-j}$ , 三元相互作用パラメーター  $\Omega_{i-j-k}$  の関数として記述した。全体で  $q$  種の測定データがあり, それぞれの測定データの個数を  $P_q$  とすると, 測定データ種  $l$  の  $m$  番目のデータ  $A_{lm}$  は,

$$A_{lm} = A_{lm}(\Omega_{i-j}, \Omega_{i-j-k}) = A_{lm}(\Omega) \quad (l=1 \cdots q, m=1 \cdots P_q)$$

ここでパラメーターの組  $\Omega_{i-j}, \Omega_{i-j-k}$  を  $\Omega$  で統一的に表記している。パラメーターの組  $\Omega$  に対する測定値と計算値の誤差の二乗和の合計  $E$  は

$$E = \sum_{l=1}^q \alpha_l \sum_{m=1}^{P_l} (A_{lm} - A_{lm}(\Omega))^2$$

ここで  $\alpha_l$  はデータの種別  $l$  に対する信頼度である。誤差の二乗和  $E$  を最小とするパラメーターの組  $\Omega$  は,

Table 1. Gibbs free energy by extended regular solution model.

$$G = G_{ideal} + G_{ex}$$

$$G_{ideal} = X_{Fe}({}^0G_{Fe} + RT \ln X_{Fe}) + X_{Cr}({}^0G_{Cr} + RT \ln X_{Cr}) + X_{Ni}({}^0G_{Ni} + RT \ln X_{Ni})$$

$$G_{ex} = X_{Fe}X_{Cr}\Omega_{Fe-Cr} + X_{Cr}X_{Ni}\Omega_{Cr-Ni} + X_{Fe}X_{Ni}\Omega_{Fe-Ni} + X_{Fe}X_{Cr}X_{Ni}\Omega_{Fe-Cr-Ni}$$

$$\Omega_{Fe-Cr} = \Omega_{Fe-Cr}^0 + \Omega_{Fe-Cr}^1(X_{Fe} - X_{Cr}) + \Omega_{Fe-Cr}^2(X_{Fe} - X_{Cr})^2$$

$$\Omega_{Cr-Ni} = \Omega_{Cr-Ni}^0 + \Omega_{Cr-Ni}^1(X_{Cr} - X_{Ni}) + \Omega_{Cr-Ni}^2(X_{Cr} - X_{Ni})^2$$

$$\Omega_{Fe-Ni} = \Omega_{Fe-Ni}^0 + \Omega_{Fe-Ni}^1(X_{Fe} - X_{Ni}) + \Omega_{Fe-Ni}^2(X_{Fe} - X_{Ni})^2$$

$$\Omega_{Fe-Cr-Ni} = X_{Fe}\Omega_{Fe-Cr-Ni}^{Fe} + X_{Cr}\Omega_{Fe-Cr-Ni}^{Cr} + X_{Ni}\Omega_{Fe-Cr-Ni}^{Ni}$$

$$\Omega_{ij}^n = A_{ij}^n + B_{ij}^n T + C_{ij}^n T \ln T$$

$$\Omega_{ijk}^i = A_{ijk}^i + B_{ijk}^i T + C_{ijk}^i T \ln T$$

上式をそれぞれのパラメーターで偏微分して、

$$\frac{\partial E}{\partial \Omega_i} = 2 \sum_{l=1}^q \alpha_l \sum_{m=1}^{p_l} (A_{l_m} - A_{l_m}(\Omega)) \frac{\partial A_{l_m}(\Omega)}{\partial \Omega_i}$$

この式を解くことにより、解となるパラメーターの組  $\Omega$  を求めることができる。

### 2.3 フィッティングの手順

西沢らは拡張正則溶体近似モデルを用いて二元系 Fe-Cr, Cr-Ni, Fe-Ni における熱力学的パラメーターを決定している<sup>5)~7)</sup>。しかし、これらのパラメーターは二元系全領域（高温から低温、全組成）に対してフィッティングされたものであり、局所的には実験状態図との差異が認められる。例えば、RAYNOR<sup>8)</sup>, KUBASCHEWSKI<sup>9)</sup> らの実験状態図と比較すると、Fe-Ni 系の液相線温度勾配が大きいなど、平衡組成、液相線・固相線温度にも相違が認められる。

二元系における実験状態図との相違は、それが二元系全域からみた場合無視されうるような局所的な相違であっても、状態図を三元系へと拡張するにあたって無視し得ない誤差となる。今回のように限定された領域における精密なフィッティングが要求される場合においては、二元系全域において評価されたパラメーターをそのまま用いることはできず、対象となる領域が十分に再現されるよう、二元相互作用パラメーターを再評価する必要があった。

このため、西沢らのパラメーターを元に、Fe-Cr, Fe-Ni 各二元系に対する再フィッティングを行った。対象となる領域が鉄高濃度領域であるため、Cr-Ni 二元系については西沢らのデータをそのまま用いた。この後、前報で報告した当該領域における実験状態図を用いて、Fe-Cr-Ni 三元系のフィッティングを行った。

## 3. 二元系に対するフィッティング

### 3.1 Fe-Ni 系の再フィッティング

BELTON<sup>10)</sup>, SPEICER<sup>11)</sup> らは、Knudsen-Cell 法によって、また ZELLARS<sup>12)</sup> は蒸気圧法によって活量から 1873 K における液相の自由エネルギーを求めている。また、MILLS<sup>13)</sup> は Levitation 法を用いて 2473 K, 2273 K における液相の自由エネルギーを求めている。いずれも、同程度の混合自由エネルギーを報告しており、信頼性の高い値であると考えられる。

これに対し、Fe-Ni 系固相 (fcc) の熱力学的データは、測定法によりばらついた値が報告されているが<sup>14)~19)</sup>, KUBASCHEWSKI<sup>18)</sup>, DENCH<sup>19)</sup> によるエンタルピーの値を採用した。

状態図上の平衡組成（液相線・固相線）の情報源とし

て、Fe > 70 at% の実験状態図 (Fig. 1) を用いたもの (Case 1) と、これに KUBASCHEWSKI<sup>9)</sup>, RAYNOR<sup>8)</sup> らの状態図による全域に対する情報を加えたもの (Case 2) との 2 とおりのケースを使用した。これは、Fe-Ni 二元系鉄高濃度領域における液相線温度勾配が、三元系のフィッティングに対して特に重要な影響を及ぼすためである。

熱力学的データと実験状態図上の fcc/Liquid 平衡組成を二元相互作用パラメーターの関数として整理し、最小二乗法を適用して両相の二元相互作用パラメーターを決定した。なお、Case 1, Case 2 いずれのフィッティングにおいても活量、エンタルピー等熱力学的な情報は二元系全域にわたるものを用いている。

Fe-Ni 系において、bcc 相は広い組成範囲に渡って準安定相であるため、信頼性の高い熱力学的データは得られにくい。このため、bcc 相については、状態図上の bcc/Liquid 平衡組成のみから bcc 相の二元相互作用パラメーターを決定した。

### 3.2 Fe-Cr 系の再フィッティング

Fe-Cr 系 bcc 相では BELTON<sup>10)</sup> らが測定した活量から推定される自由エネルギーを採用した。Liquid 相では REESE<sup>20)</sup> ら, GILBY<sup>21)</sup> らが測定した活量により推定される自由エネルギーを採用した。また、bcc 相のエンタルピーとして BELL<sup>22)</sup> の値を用いた。さらに、KUBASCHEWSKI<sup>9)</sup>, SCHÜRMAN<sup>23)</sup> (Fe > 70%) の状態図の液相線温度、固相線温度から bcc, Liquid 相の二元相互作用パラメーターを評価させている。評価に必要な熱力学データが十分に得られなかったため両相は同程度の過剰エントロピーを持つと仮定した。また、bcc, Liquid 相のパラメーター及び状態図上の bcc/fcc 平衡組成より fcc 相のパラメーターを決定した。

### 3.3 二元系におけるフィッティング結果

Fe-Ni 系におけるフィッティング結果を、Fe > 70 at% の領域、Fe-Ni 全組成領域についてそれぞれ Fig. 2 a), Fig. 2 b) に示した。比較のため、Case 1, Case 2 のフィッティング結果と共に、西沢らの二元系相互作用パラメーター<sup>5)</sup> をそのまま用いて計算されたものを Case 0 で示してある。

前述したように、Case 0 は Fe-Ni 系全組成領域に対しフィッティングされたものであるため、Fe > 70 at% の領域では液相線・固相線勾配がわずかに大きく、三元系のフィッティングには用いることができない。

これに対し、Case 1, Case 2, は Fe > 70 at% の領域を重点的にフィッティングしているため、評価されたパラメーターによる計算状態図では、同領域 (Fig. 2)) において十分な精度で実験状態図と合致していることがわ

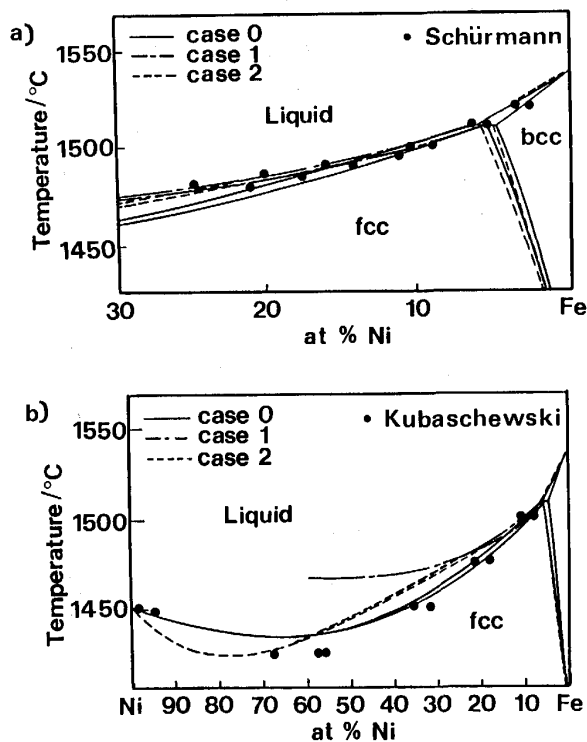


Fig. 2. Comparison between experimented and calculated phase diagram of Fe-Ni system, at a) Fe > 70 at% and b) full area.

Case 1 show the result of binary fitting using only limited area informations, and Case 2 show the result of fitting including full area informations. Case 0 is calculated from the parameters by NISHIZAWA *et al.*<sup>5)</sup>.

Black points were reported from the phase diagram by KUBASCHEWSKI<sup>9)</sup>.

かる。

特に、Case 1 は Fe-Ni 二元相互作用パラメーターの最終的な採用値となった。

Fig. 3 に Fe-Cr におけるフィッティング結果を示した。Fe-Cr 系では全組成域にわたるフィッティングを行っており、結果も全組成域に対し精度のあるものとなっている。

各二元相互作用パラメーターの評価において、採用したデータに対し推定される信頼度に応じパラメーターの組成項を制限した。例えば、活量測定により信頼性の高い自由エネルギー値が得られている Fe-Ni 系の液相については組成項を 3 次まで求めたが、状態図上の情報のみにより推定せざるを得ないパラメーター (Fe-Ni 系 bcc 相, Fe-Cr 系 fcc 相) に対しては 1 次, 2 次の項を求めるにとどまっている。しかしながら、三元状態図の再現に大きな影響を持つ Fe-Ni 系については、熱力学的データの不足にもかかわらず、高次のパラメーターま

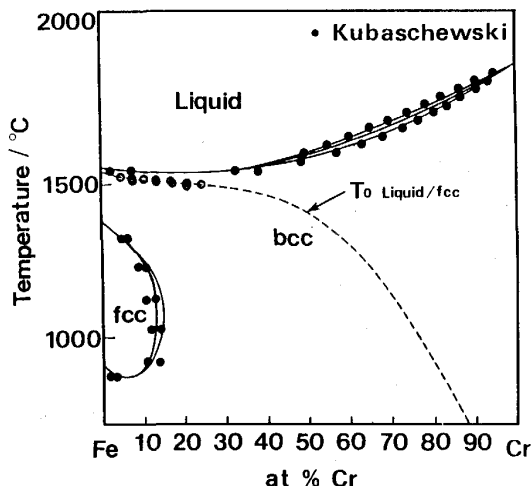


Fig. 3. Comparison between experimented phase diagram and calculated phase diagram of Fe-Cr system. Black points were reported from the phase diagram by KUBASCHEWSKI<sup>9)</sup>.

で評価を行った。これは、Fe > 70 at% の組成領域を重点的にフィッティングしているため、これによりこの領域で実験状態図の液相線・固相線とよく合致した計算状態図を得ることができた。また、二元相互作用パラメーターは状態図の再現に必要な部分以外は西沢らの値を用いている。

#### 4. 三元系に対するフィッティング

##### 4.1 Fe-Cr-Ni 系三元状態図

フィッティングの対象として、実験により得られた Fe-Cr-Ni 系鉄高濃度領域の液相面・固相面<sup>4)</sup>を用いた (Fig. 1)。Fig. 1 において、共役組成の測定値は直径 3 mm の棒材を黒鉛発熱体炉内において溶解し、溶解・静止界面法 (Stationary melting method)<sup>24)</sup> によって平滑界面を作成、試料急冷後 EPMA で濃度分析を行い求められたものである。また液相面温度はシリコニット炉における示差熱分析によって得られたものである。包共晶線近傍の組成に対しては、成長速度実験により初晶を決定している。三元状態図の縁にあたる Fe-Cr, Fe-Ni 二元系については SCHÜRMANN, KUBASCHEWSKI らの状態図を参考としている。

三元相互作用パラメーターについては、パラメーターの絶対的な値を評価するのが困難であるため、反応にあずかる二つの相の三元相互作用パラメーターの差に対してフィッティングを行った。等温状態図においては平衡関係にある固相・液相の自由エネルギーが等しい組成 ( $T_0$  点) が固液共役線上に存在する。また、これらの  $T_0$  点を結んだ  $T_0$  曲面も液相面・固相面の間にあり、

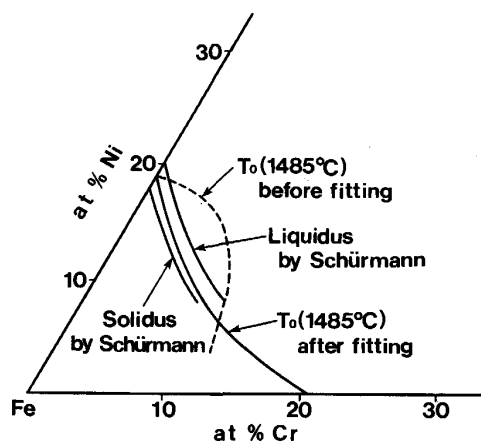


Fig. 4. Example showing the evaluation of  $T_0$  plane on isothermal section.

このことから  $T_0$  曲面は液相面・固相面形状に大きく依存する。 $T_0$  曲面は、液相・固相の二元相互作用パラメーター及び三元相互作用パラメーターの差により一意的に決定されるため、液相面・固相面形状は液相・固相の相互作用パラメーターの差に大きく依存する。

このため、最小二乗法を用いて、液相線・固相線上で両相の自由エネルギーが最小となるようなパラメーターの差を決定した。

この過程を 1758 K の等温断面図について Fig. 4 に示した。同図において、実験による液相線・固相線の間を  $T_0$  曲線が通過するようにパラメーターを定めたものである。このフィッティング法により、液相・固相間の三元相互作用パラメーターの差を決定することができる。一方、各三元相互作用パラメーターの絶対的な値は平衡組成（タイライン）そのものから最小二乗法を用いて決定した。しかしながら、平衡組成もまた、両相の三元相互作用パラメーターの絶対的な値より両相のパラメーターの差に支配的な影響を受けるため<sup>25)</sup>、三元相互作用パラメーターの絶対的な値に対する信頼性は低いと考えられる。実際、この例においても三元相互作用パラメーターの絶対的な値は共役線に対してほとんど影響を与えず、有意のフィッティングは期待できなかった。

#### 4.2 三元系に対するフィッティング結果

フィッティングされた二元相互作用パラメーター、三元相互作用パラメーターを Table 2 に示した。Fe-Ni 系の二元相互作用パラメーターは Case 1 の値を採用した。また、これらのパラメーターを用いて計算された液相面・固相面を Fig. 5 に示した。

得られた計算状態図は、フィッティングの対象となった実験状態図 (Fig. 1) とほぼ同じ液相面勾配、固相面勾配を持っている。Fe-Ni, Fe-Cr 各二元系に近い領

Table 2. Thermodynamical parameters obtained by ternary fitting.

	fcc	bcc	Liquid
$A_{Fe-Cr}^0$	19630.49	24710.0	19310.7
$B_{Fe-Cr}^0$	-19.43	-11.76	-11.2
$A_{Fe-Cr}^1$	10708.72	664	13360.3
$B_{Fe-Cr}^1$	-8.55	1.74	-5.34
$A_{Fe-Ni}^0$	-26170.0	-10270	-17141.7
$B_{Fe-Ni}^0$	81.59	0.306	4.359
$C_{Fe-Ni}^0$	-9.602	-	-
$A_{Fe-Ni}^1$	15140.0	12150	10104.5
$B_{Fe-Ni}^1$	-33.26	-3.902	-2.63
$C_{Fe-Ni}^1$	3.807	-	-
$A_{Fe-Cr-Ni}^{Fe}$	14623.7	9913.36	12814.73
$B_{Fe-Cr-Ni}^{Cr}$	32575.52	276.58	-46609.65
$C_{Fe-Cr-Ni}^{Ni}$	-2175.2	-124147.3	-44663.85

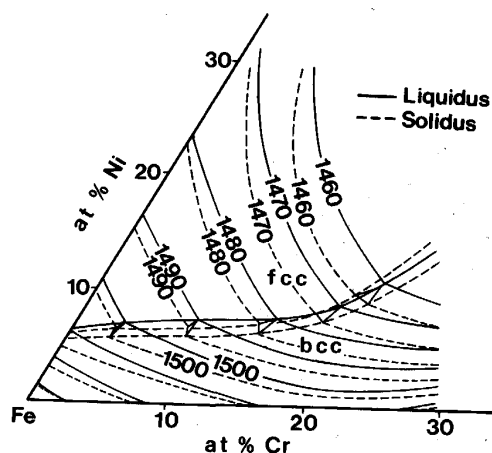


Fig. 5. Calculated liquidus and solidus surfaces of Fe-Cr-Ni system obtained by the evaluation of parameters using experimented phase diagram.

域では計算状態図の方がより狭い固液共存領域を示しているものの、液相面形状・固相面形状もよく再現されている。また、bcc・fcc 相初晶領域や両領域の境界である包共晶線も十分な精度をもって再現することができた。このように、フィッティングする領域を制限し、より精密なフィッティングを行うことによって、bcc・fcc 相初晶領域、液相面・固相面温度、共役線など、定量的な凝固解析に必要な情報を同時に再現する計算状態図を得ることができた。

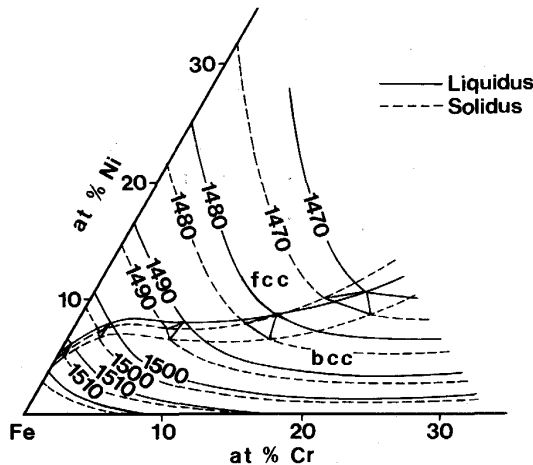


Fig. 6. Liquidus and solidus surfaces of Fe-Cr-Ni system by SCHÜRMANN<sup>23)</sup>.

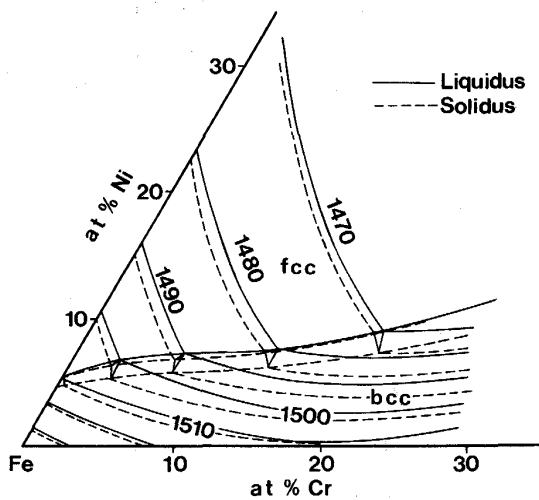


Fig. 7. Calculated liquidus and solidus surfaces of Fe-Cr-Ni system obtained by the evaluation of parameters using the work of SCHÜRMANN.

#### 4.3 SCHÜRMANN の状態図に対するフィッティング

SCHÜRMANN<sup>23)</sup> は今回フィッティングを行った領域の液相面・固相面を測定している。これを Fig. 6 に示した。これを Fig. 1 と比較すると、SCHÜRMANN は Fe≒70% 近傍において 5~10 度程度高い fcc 液相面・固相面温度を得ており、従って液相面・固相面の温度勾配はより緩やかなものとなっている。fcc 相における固相・液相共役線もより広く、共役線の方角にも差異が認められる。この実験状態図に対し、同じ過程で三元相互作用パラメーターをフィッティングし、得られた計算状態図を Fig. 7 に示した。得られた計算状態図は液相面・固相面の温度勾配を再現してはいるものの、共役線はフィッティングの対象となった SCHÜRMANN の状態図に比べ非

常に短いものとなっている。このように、拡張正則溶体近似を用いての三元系計算状態図では、SCHÜRMANN の状態図に見られるような緩やかな液相面・固相面温度勾配と広い共役線を同時に再現することはできなかった。

拡張正則溶体近似が前提となっているので、このような実験状態図に対するフィッティングの成否が直ちにその状態図の信頼性と結び付くとは言えないが、実験状態図を再現可能な熱力学的モデルとそのパラメーターが存在するという意味において、前報で示した実験状態図 (Fig. 1) は熱力学的な要請を満たしていると考えられる。

## 5. 結 言

前報で報告した Fe-Cr-Ni 系鉄高濃度領域における実験状態図に対し拡張正則溶体モデルを用いて液相面・固相面の計算状態図を作成した。

熱力学的パラメーターのフィッティングに際しては、Fe-Ni 系、Fe-Cr 系の二元相互作用パラメーターの再フィッティングが必要不可欠であり、これを限定された領域において精度よく行うことによって実験状態図とよく合致する三元液相面・固相面を計算することができた。また、他の状態図に同じ過程を適用することによって、実験状態図の有効性を検証することができた。

## 文 献

- 1) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: Computer Calculations of Phase Diagram (1970) [Academic Press]
- 2) I. ANSARA: Int. Metals Rev., **238** (1979), p. 20
- 3) L. KAUFMAN and H. NESOR: Z. Metallkd., **64** (1973), p. 249
- 4) 山田 朗, 梅田高照, 鈴木 真, 荒金吾郎, 木原 宏, 木村康夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1676
- 5) M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, ed. by G. C. CARTER (1978), p. 911 [NBS]
- 6) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1887
- 7) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2086
- 8) V. G. RIVLIN and G. V. RAYNOR: Int. Metals Rev., **248** (1980), p. 21
- 9) O. KUBASCHEWSKI: Iron-Binary Phase Diagram (1982) [Springer-Verlag]
- 10) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., **71** (1967), p. 1403
- 11) R. SPEISER, A. J. JACOBS and J. W. SPRETNAK: Trans. Metall. Soc. AIME, **215** (1959), p. 185
- 12) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS and R. L. KIPP: Trans. Metall. Soc. AIME, **215** (1959), p. 181
- 13) K. C. MILLS, K. KINOSHITA and P. GRIEVESON: J. Chem. Thermody., **4** (1972), p. 581
- 14) W. STEINER and O. KRISEMENT: Arch. Eisenhüttenwes., **32** (1961), p. 701
- 15) R. A. ORIANI: Acta Metall., **1** (1953), p. 448
- 16) 小野勝敏, 植田幸富, 山口昭雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **36** (1972), p. 188
- 17) C. GATELLIER, D. HENRIET and M. OLETTE: Compt. Rend.

- 
- Acad. Sci., **271** (1970), p. 453
- 18) O. KUBASCHEWSKI and L. E. H. STUART: J. Chem. Eng. Data, **12** (1967), p. 418
- 19) W. A. DENCH: Trans. Faraday Soc., **59** (1963), p. 1279
- 20) R. B. REESE, R. A. RAPP and G. R. St. PIERRE: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p. 1719
- 21) S. W. GILBY and G. R. St. PIERRE: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 1749
- 22) P. C. LIDSTER and H. B. BELL: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 2273
- 23) E. SCHÜRMANN and J. BRAUCKMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **48** (1977), p. 3
- 24) H. KATO and T. UEDA: J. Crystal Growth, **38** (1977), p. 93
- 25) M. HILLERT and M. WALDENSTRÖM: Scand. J. Metall., **6** (1977), p. 211
-