

Ti添加極低炭素鋼における オーステナイト域での硫化物の析出挙動

吉永 直樹*・潮田 浩作*²・赤松 聡*・秋末 治*

Precipitation Behavior of Sulfides in Ti-added Ultra Low-carbon Steels in Austenite

Naoki YOSHINAGA, Kohsaku USHIODA, Satoshi AKAMATSU and Osamu AKISUE

Synopsis : The influences of S and Ti contents as well as slab reheating temperature on the precipitation behavior of sulfides in hot-rolled bands in Ti-added ultra low-carbon steels have been investigated. The results obtained are as follows: In the specimens with the same 0.02% Ti content, $Ti_4C_2S_2$ decreases and TiS increases in number as S content increases while in the specimens with the same 0.008% S content, TiS decreases and $Ti_4C_2S_2$ increases in number as Ti content increases. The number of TiS increases when the slab reheating temperature is high.

The solubility products of TiS and $Ti_4C_2S_2$ in austenite have been also experimentally determined as follows:

$$\log[Ti][S] = -3252/T - 2.01$$

$$\log[Ti][C]^{0.5}[S]^{0.5} = -5208/T - 0.78$$

The experimental results above agree well with the results calculated using these solubility products.

The reliability of solubility products determined in this study are checked and it is confirmed that the solubility products in this study is in good agreement with the published experimental results.

Key words : TiS; $Ti_4C_2S_2$; MnS; austenite; ultra low-carbon steel; precipitation behavior; solubility product; Ti-bearing steel.

1. 緒言

Ti添加極低炭素(IF)鋼においては、TiN、 $Ti_4C_2S_2$ 、TiS、TiCなどの析出物が存在すること、また、それらが材質特性に大きな影響を及ぼすことは広く知られている^{1)~10)}。

これらの析出物のうち、TiNやTiCなどは古くから注目され、冷延鋼板における再結晶集合組織の制御などに活用されてきた¹¹⁾。さらに、これらの析出物の平衡溶解度積についても様々な検討^{12)~17)}によってほぼ明らかになっている。

これらの炭窒化物に対して、Ti添加IF鋼における硫化物の析出挙動と材質特性との関係に関してもいくつかの報告がある。佐柳ら^{3)~6)}は、オーステナイト(γ)域での均熱温度、熱間圧延の有無、さらには熱延後の巻取り条件による析出物の変化を詳細に調査し、優れた材質特性を得るための熱延条件として低温加熱、高温巻取りを提唱している。すなわち、これらの熱延条件によって微細なTiCに代わって粗大な $Ti_4C_2S_2$ が析出することにより、再結晶温度が低下し、r値や伸びが向上するものと考えている。また、Obaraら⁷⁾は、Ti量とS量を変化させた試料において、S量が極端に低い成分系では、塗装焼付硬化性能(BH性)に優れることを報告している。彼らは、この結果について、S量の低減によって、Cを含有する硫化物である $Ti_4C_2S_2$ が減少することに加えて、

TiCの析出核となるであろうTiSや $Ti_4C_2S_2$ のような硫化物が減少し、固溶Cが確保されることに起因するものと推測している。しかしながらこれらの研究においては、硫化物の析出挙動に及ぼす化学成分の影響、とくに、S量とTi量の影響については系統的に検討されていない。また、TiSや $Ti_4C_2S_2$ の平衡溶解度積については、Liuら¹⁸⁾¹⁹⁾の報告があるが、その精度については十分に検討されたとは言い難い。

そこで本研究においては、Ti添加IF鋼においてS量あるいはTi量を系統的に変化させた場合、あるいは熱延加熱温度を変化させた場合の析出挙動を、とくに硫化物の種類の変化に着目して検討した。また、TiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の平衡溶解度積を実験的に決定するとともに、この溶解度積を用いた平衡計算を行うことによって、本実験結果およびこれまでに報告されている種々の実験結果との比較を行い、その信頼性を検証した。

2. 実験方法

供試鋼は、真空溶解により溶製した極低炭素鋼である。化学成分は、Table 1に示すとおりであり、Ti量が0.02 mass%と一定でS量が0.0002~0.017 mass%の範囲で4水準変化したS1~S4、およびS量が0.008 mass%と一定でTi

平成5年5月17日受付 平成5年9月10日受理 (Received on May 17, 1993; Accepted on Sep. 10, 1993)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

* 2 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (現: 君津技術研究部) (Steel Research Laboratories, now Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels used. (mass%)

Steels	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N
S1	0.0019	0.02	0.010	0.002	0.0002	0.03	0.020	0.0004
S2	0.0023	0.02	0.010	0.002	0.0030	0.04	0.017	0.0004
S3	0.0031	0.02	0.010	0.002	0.0095	0.04	0.020	0.0004
S4	0.0026	0.02	0.010	0.002	0.0170	0.03	0.020	0.0006
T1	0.0023	0.002	0.007	<0.001	0.0081	0.03	0.008	0.0004
T2	0.0020	0.002	0.006	<0.001	0.0080	0.03	0.015	0.0004
T3	0.0027	0.002	0.006	<0.001	0.0080	0.03	0.028	0.0004
T4	0.0036	0.002	0.006	<0.001	0.0081	0.03	0.057	0.0005

量が0.008~0.057mass%の範囲で4水準変化したT1~T4の計8鋼種を用いた。なお、脱酸はAlを用いて行った。

通常の熱間圧延時の硫化物の析出挙動を調査するための熱延条件は、以下のとおりである。すなわち、予備熱延により30mm厚とした鋼片を1100°Cおよび1250°Cで1h加熱したのち、熱間圧延を施し、4mm厚の熱延板とした。このときの仕上げ圧延温度は、変態点以上である930°Cとし、圧延後室温まで空冷した。さらに、巻取り相当の熱処理として、730°Cにて1h加熱後、室温まで炉冷した。

γ 域におけるTiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積の決定には、S2, S4およびT3を用いて行った。上記と同様にして1100°Cの加熱温度で熱間圧延を行い、4mm厚とした熱延板を室温まで冷却後、Arガス雰囲気中で γ 域の各温度に再度加熱し、1h保定後直ちに水中に焼入れた。

析出物の形態と分布については、抽出レプリカの透過型電子顕微鏡観察により調査し、同定には主としてEDS (Energy Dispersed Spectroscopy)を用いて行った。TiSおよび $Ti_4C_2S_2$ のEDSによる判別は、EDSにおけるTiとSのピーク高さの比から判断するのが一般的^{9)~11)}であるのでこれに従った。ただし、必要に応じて抽出残渣のX線回折によっても確認した。

また、TiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積の決定には、抽出残渣の化学分析を行い、析出量を測定した。抽出は非水溶媒を用いた定電位電解法(SPEED法²⁰⁾)により行い、硫化物が溶媒中に溶解しないように注意を払った。なお抽出残渣の採取に際しては、メッシュ径1 μ mのフィルターを用いた。

3. 実験結果

3.1 熱間圧延板の硫化物の析出挙動に及ぼすS量の影響

Ti量が一定でS量が増加したS1~S4を加熱温度1100°Cで熱間圧延を施し、S量の変化に伴う析出物の変化を抽出レプリカの電子顕微鏡観察により調査した。抽出レプリカにより採取した析出物の観察結果をFig. 1に示す。これから明らかなようにS量が0.0095%まではS量の増加とともに粗大な析出物が増加したが、さらに0.0170%まで増加させても大きくは変化しなかった。

これらの析出物をさらに詳細に観察した。代表的な析出物をFig. 2に示す。なお、EDSによってTiのピークのみが

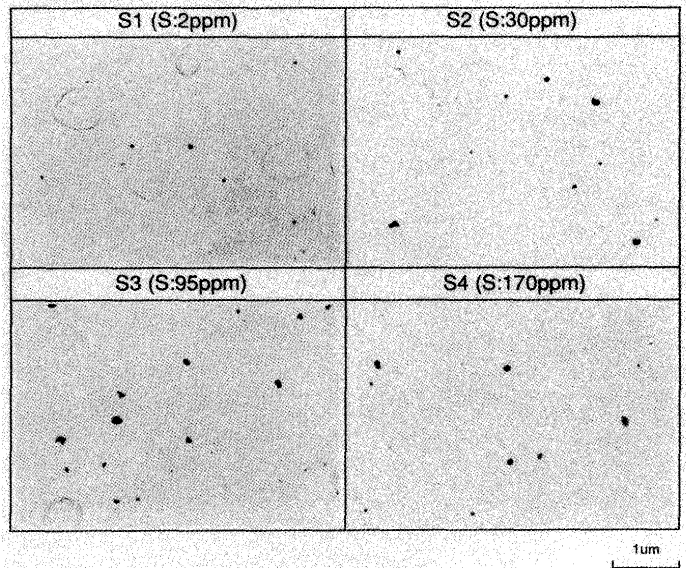


Fig. 1. TEM micrographs showing precipitates in 0.02% Ti-added steels S1~S4 after heating at 1100°C, hot-rolling and coiling at 730°C.

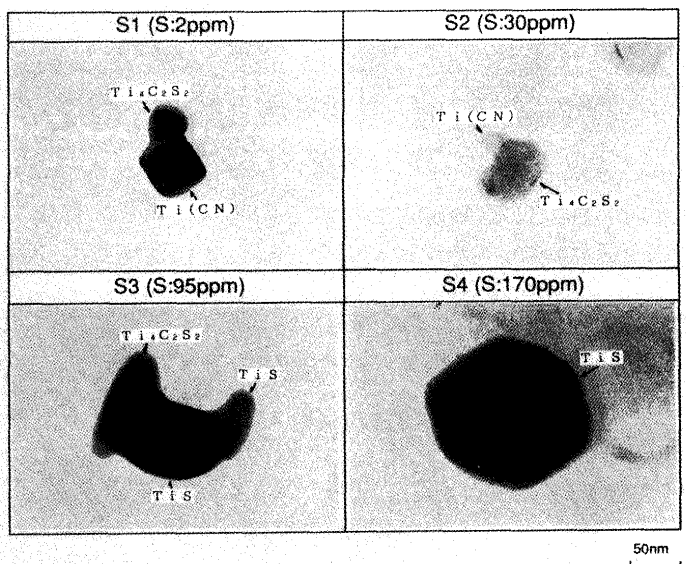


Fig. 2. TEM micrographs showing precipitates in hot rolled bands S1~S4. (High magnification).

検出された析出物については、Ti(CN)として代表させた。S量が0.0002mass%と極端に少ないS1については硫化物として $Ti_4C_2S_2$ のみが認められ、TiSは観察されなかった。 $Ti_4C_2S_2$ は観察した範囲では、いずれもTi(CN)との複合析出物として析出していた。S量が0.0030mass%のS2においても、硫化物として観察されるのは、 $Ti_4C_2S_2$ のみであった。この鋼においては、Ti(CN)と複合析出している場合とそうでない場合があった。これらの低S材に対して、S量が0.0095mass%と比較的多いS3においては、硫化物として $Ti_4C_2S_2$ とTiSの2種類が観察された。 $Ti_4C_2S_2$ とTiSとは、両方が複合して析出している場合が多く、単独で析出しているものはまれであった。さらに、S量が0.017mass%と多いS4

における硫化物はTiSのみでTi₄C₂S₂は観察されなかった。

3・2 熱間圧延板の硫化物の析出挙動に及ぼすTi量の影響

S量が一定でTi量が増えたT1～T4を加熱温度1100°Cで熱間圧延を施し、Ti量の変化に伴う析出物の変化を上記3・1と同様にして検討した。観察結果をFig. 3に示す。これから明らかなようにTi量の増加に伴って粗大な析出物が増加していることが分かる。

これらの析出物をさらに詳細に観察した結果をFig. 4に示す。Ti量が少ないT1については硫化物としてTiSのみが認められ、Ti₄C₂S₂は観察されなかった。TiSはTi(CN)と複合して析出している場合と単独で析出している場合が認め

られた。Ti量がそれぞれ0.015mass%および0.028mass%のT2およびT3においては、硫化物としてTiSとTi₄C₂S₂の両方が観察されたが、T3では、TiSよりもTi₄C₂S₂が数多く析出していた。析出形態は複雑で、TiS、Ti₄C₂S₂が単独で析出している場合の他に、Ti(CN)、TiS、Ti₄C₂S₂の2種類以上が複合して析出しているものも認められた。特に、T3においては、ほとんどの析出物が複合析出物であった。さらに、Ti量が0.057mass%と多いT4における硫化物はTi₄C₂S₂だけでTiSは観察されなかった。

3・3 熱間圧延板の硫化物の析出挙動に及ぼす熱延加熱温度の影響

S量が0.0095%、Ti量が0.020%のS3において熱延加熱温度を1100°Cから1250°Cに上昇させた場合の析出物の調査を行った。Table 2に示すとおり、加熱温度が高くなると、Ti₄C₂S₂が顕著に減少して、逆にTiSが増加した。

以上のS量、Ti量および熱延加熱温度の変化に伴う硫化物の種類の変化は、抽出残査のX線回折によっても確認された。

3・4 γ域におけるTiSおよびTi₄C₂S₂の溶解度積の決定

上記の熱間圧延板における硫化物の調査を基本にして、以下のような実験によってTiS、Ti₄C₂S₂のオーステナイト域における溶解度積を決定することを試みた。

TiSの溶解度積は、S4とT3をそれぞれ1100°Cおよび1250°Cにて、また、Ti₄C₂S₂の溶解度積は、S2を1000°Cおよび1100°Cにて加熱した後、直ちに水中に焼入れた試料を用いて求めた。この熱処理によって、硫化物としてTiSまたはTi₄C₂S₂のいずれか1種類を析出させることができた。すなわち、S4とT3においては、硫化物としてTiSが、また、S2においては、Ti₄C₂S₂がほぼ、互いに競合することなく析出していることを抽出レプリカの電顕観察によって確認した。ここでT3においては、前述したとおり、1100°C加熱の熱間圧延を施したときには、硫化物としてTiSとTi₄C₂S₂の両方が認められたが、1250°Cで加熱して焼入れることにより、ほぼTiSのみとすることができた。析出物の化学分析の結果を

Table 2. Changes in precipitation behavior with slab reheating temperature in steel S3.

Slab reheating temperature (°C)	
1100	1250
TiS	TiS
Ti ₄ C ₂ S ₂	<Ti ₄ C ₂ S ₂ >

< >:scarce

Table 3. Ti content of electrolytically extracted Ti-sulfides in steels soaked at various temperatures followed by water-quenching.

	Steels	Temp.(°C)	Ti content (mass%)
for TiS	T3	1250	0.008
	S4	1100	0.015
for Ti ₄ C ₂ S ₂	S2	1000	0.007
	S2	1100	0.004

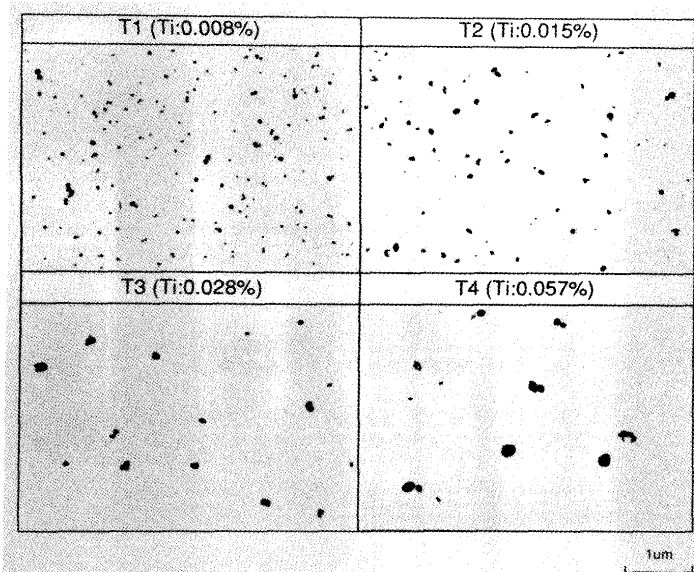


Fig. 3. TEM micrographs showing precipitates in 0.008% S-added steels T1～T4 after heating at 1100°C, hot-rolling and coiling at 730°C.

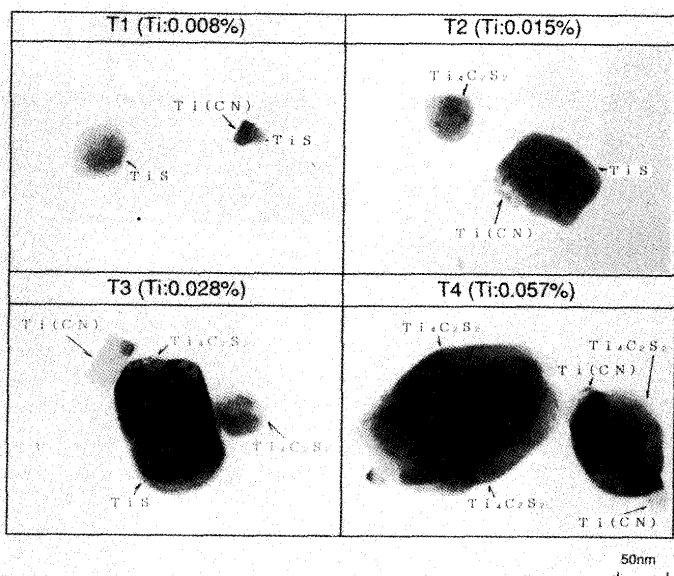


Fig. 4. TEM micrographs showing precipitates in hot rolled bands T1～T4. (High magnification).

Table 3に示す。なお、NはすべてTiNとして固定されていることを仮定し、Tiの分析値からTiNとして析出している分のTi量を差し引いた値を硫化物として析出しているTi量とした。

TiSあるいは $Ti_4C_2S_2$ のどちらかだけを析出させるための化学成分および温度が限られているため、溶解度積を決定するためのデータ数は少ないものの、本実験によって、TiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積はそれぞれ(1)式および(2)式のように求められた。

$$\log[Ti][S] = -3252/T - 2.01 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\log[Ti][C]^{0.5}[S]^{0.5} = -5208/T - 0.78 \quad \dots\dots\dots (2)$$

なお、ここでの熱処理条件が平衡状態に達しているか否かについては十分な検討は行っていない。しかしながら、例えば1000°Cで1hの加熱によって、Tiは2 μ m以上拡散し得ることが拡散定数から推測され、これが析出物の平均間隔よりも大きいこと、凝固過程で形成されたと考えられる著しく粗大な析出物が観察の範囲内では、認められないこと、さらに試料T3で熱処理温度を変化させることによって、析出物の種類が極端に変化することなどから類推すると、本熱処理条件は平衡条件に近いものと推察される。

4. 考察

4.1 γ 域でのTi硫化物の平衡計算と実験結果との比較

Ti量およびS量の変化さらには熱延の加熱温度の変化に伴って、硫化物の種類が顕著に変化することを、熱力学的な立場から解釈することを試みた。

(1)式および(2)式のTiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積をThermo-Calc (VersionG)²¹⁾に導入することにより、多相間の平衡計算を行った。ここで析出物として考慮したのは、Ti(CN)、TiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の3種類である。なお、Ti(CN)については仲田²⁴⁾および鶴崎²⁵⁾の熱力学データを用いた。Fe-0.0025%C-0.0004%N-S-Ti系における1100°Cでの等温断面図ならびに3・1, 3・2で述べた析出物の観察結果をFig. 5に合わせて示す。これから明らかなように、各試料において観察された析出物の種類と熱力学計算の結果とは、よく一致している。ここで、Ti量が0.057mass%、S量が0.008mass%を含有するT4においては、計算結果と観察結果に若干の相違が認められる。これは、実際の試料では、C量が、0.0036mass%であるのに対して、計算では、C量を0.0025%として行っていることに起因するものである。C量を0.0036mass%として計算した結果、実験結果とよく一致していることが確認された。

次に熱延加熱温度の上昇に伴う析出物の変化について検討する。熱延加熱温度の増加により、 $Ti_4C_2S_2$ が減少し、代わってTiSが増加することは既に佐柳ら⁵⁾⁶⁾および岡本ら⁹⁾によって報告されており、本実験結果はこれを支持するもの

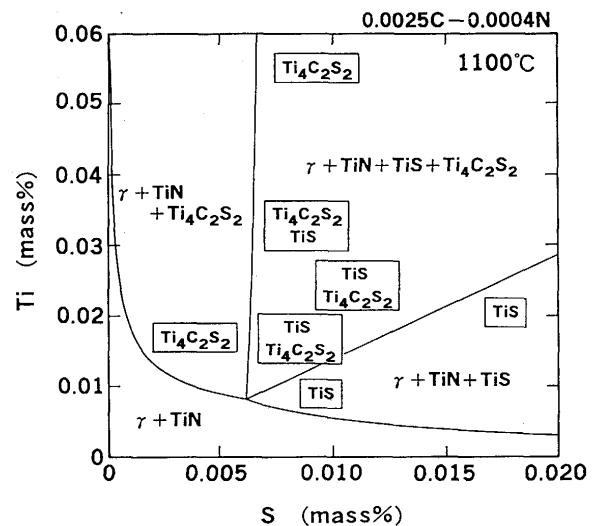


Fig. 5. Comparison between observed precipitates and calculated phase diagram using the solubility products determined by present study. \square represents observed precipitates.

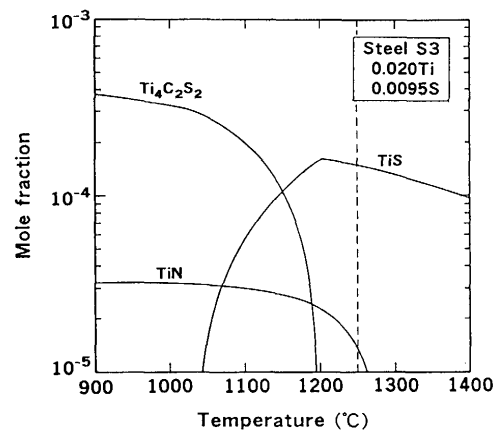


Fig. 6. Calculated mole fraction of precipitates in steel S3 using the solubility products determined by present study.

である。S3の熱力学計算結果をFig. 6に示す。これから明らかなとおり、1100°Cにおいては、TiSと $Ti_4C_2S_2$ が混在するのに対して、1250°Cでは、TiSのみが存在しており、観察結果と定性的によく一致している。観察において若干の $Ti_4C_2S_2$ が認められたのは、加熱終了後の冷却中あるいは圧延中に析出したものと推察される。

以上の結果より、Ti量とS量の変化、あるいは熱延加熱温度の変化に伴う硫化物の種類の変化は、主として γ 域でのTiSと $Ti_4C_2S_2$ の熱力学的安定性すなわち溶解度積によって支配されているものと考えられる。なお、Fig. 5およびFig. 6において計算結果にTiNと示したのは、Ti(CN)中のNがCに対して非常に多かったためである。

以上の解析から本実験結果の3・1~3・3は、熱間圧延や巻取り処理を行ったにも関わらず、平衡計算結果とよく対応していることが明らかとなった。したがって、本実験範囲内では、硫化物の種類に対する熱延条件の影響は、熱間

Table 4. Previous reports on sulfides precipitation in Ti added ultra-low carbon steels.

Researchers	Chemical compositions(mass%)					Heating temp. (°C)	Observed sulfides	Remarks
	C	Mn	S	Ti	N			
Sanagi <i>et al.</i> ⁵⁾⁶⁾	0.0033	0.2	0.01	0.037	0.0034	1000	TiS, Ti ₄ C ₂ S ₂	Quenched after heating
	0.0033	0.2	0.01	0.037	0.0034	1250		
Okamoto <i>et al.</i> ⁹⁾	0.0013	0.02	0.004	0.040	0.0026	1050	Ti ₄ C ₂ S ₂	Hot rolled after heating
	0.0013	0.02	0.004	0.040	0.0026	1200	TiS	
	0.0009	1.4	0.004	0.043	0.0030	1050	MnS	
	0.0009	1.4	0.004	0.043	0.0030	1200	MnS	
Kawasaki <i>et al.</i> ⁹⁾	0.002	~0	0.0015	0.04	0.002	1050	Ti ₄ C ₂ S ₂	Hot rolled after heating
	0.002	~0	0.0050	0.04	0.002	1050	Ti ₄ C ₂ S ₂	
	0.002	1.0	0.0015	0.04	0.002	1050	MnS	
	0.002	1.0	0.0050	0.04	0.002	1050	MnS	
Miyoshi <i>et al.</i> ¹⁰⁾	0.0008	0.06	0.0065	0.022	0.0025	1200	MnS	Quenched after heating
	0.0008	0.06	0.0065	0.035	0.0025	1200	TiS	
	0.0008	0.35	0.0065	0.022	0.0025	1200	MnS	

圧延の温度や冷却条件あるいは巻取り条件よりも加熱温度が支配的な影響を持つものと推察される。

4・2 本実験で決定した溶解度積の検証

本実験により決定した溶解度積(1), (2)の信頼性を検証するために、これまでTi添加IF鋼における析出物の観察結果との比較検討を行う。なお, MnSについては, Turkdoganら²³⁾のまた, Ti(CN)については仲田²⁴⁾および鶴崎²⁵⁾の熱力学データを用いた。

Table 4にこれまでに公表されているTi添加IF鋼中の硫化物に関する実験結果をまとめて示す。

熱延加熱温度の影響については佐柳ら⁵⁾⁶⁾と岡本ら⁹⁾の報告があり、いずれもTi添加IF鋼を低温加熱するとTi₄C₂S₂が増加し、高温加熱するとTiSのみが析出するとしている。さらに、Mnの影響についても報告されている。岡本ら⁹⁾、筆者ら⁸⁾および三好ら¹⁰⁾は、Ti添加IF鋼においてMn量が少ない場合にはTi系の硫化物が認められるが、多量のMnを添加した場合には、硫化物としてMnSのみが析出することを報告している。

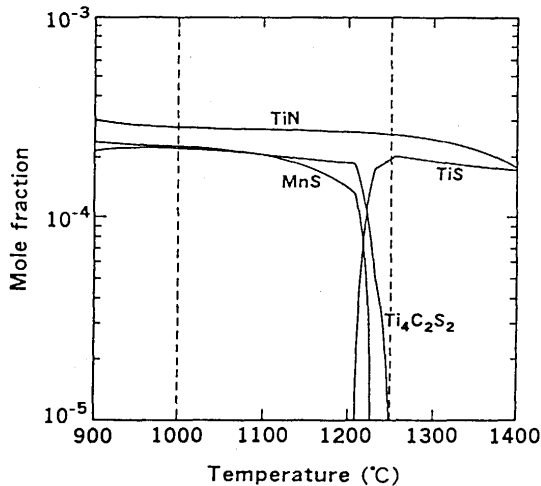


Fig. 7. Calculated mole fraction of precipitates in steels reported by Sanagi⁵⁾⁶⁾.

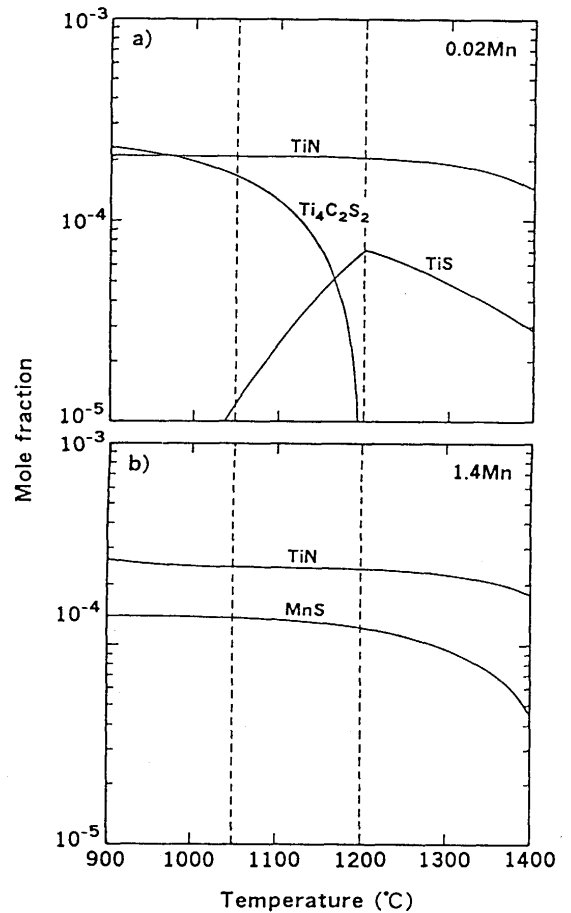


Fig. 8. Calculated mole fraction of undissolved precipitates in steels reported by Okamoto⁹⁾. a) 0.02%Mn b) 1.4%Mn

熱延加熱温度の影響に関する佐柳ら⁵⁾⁶⁾、岡本ら⁹⁾の実験結果に対しては、(1), (2)式を用いた計算結果が良く一致している (Fig. 7, Fig. 8 a)。

一方, Liuら¹⁹⁾の溶解度積を用いて計算した場合には、高温でTiSが析出することを説明できなかった。

Mnの影響についても本実験で求めた溶解度積(1), (2)を用いた計算結果によって、実験結果を矛盾なく説明でき

る。すなわち、岡本⁹⁾が報告した、Mn量が多くなった際にMnSだけが析出することを計算結果はよく再現している (Fig. 8 b))。また、筆者ら⁸⁾および三好ら¹⁰⁾の実験結果についても矛盾なく説明できることを確認した。

以上の結果から明らかなように、少なくともIF鋼を対象とする限りにおいては、本実験により決定した溶解度積は、本実験結果および各研究者が公表している実験結果をよく説明し得るものと考えられる。

5. 結言

Ti添加極低炭素鋼の熱延板における硫化物の析出挙動をS量、Ti量さらには熱延加熱温度の影響の観点から検討した。さらに、TiS、Ti₄C₂S₂のγ域での平衡溶解度積を実験的に決定した。これを用いて平衡計算を行い、実験結果との比較検討を行った。得られた結論は次の通りである。

(1) Ti量を0.02%一定としS量を変化させると、S量の増加と共にTiSが増加し、Ti₄C₂S₂は減少する。

(2) S量を0.008%一定としてTi量を変化させると、Tiの増加と共にTi₄C₂S₂が増加し、TiSは減少する。

(3) 熱延加熱温度を高くするとTiSが増加する。

(4) TiSおよびTi₄C₂S₂のオーステナイト中での溶解度積は、

$$\log[\text{Ti}][\text{S}] = -3252/T - 2.01$$

$$\log[\text{Ti}][\text{C}]^{0.5}[\text{S}]^{0.5} = -5208/T - 0.78$$

と実験的に求められた。

(5) 上記(1)~(3)の実験結果は、この溶解度積を用いた平衡計算結果とよく一致する。

(6) 本溶解度積を用いて熱力学計算を行い、これまで報告されているIF鋼中の硫化物の析出挙動とよく一致することを確認した。

Ti添加極低炭素鋼板の材質に本研究で明らかにした硫化物の析出挙動が影響することはまちがいない。しかしながら、これらの種類、大きさ、分布等の影響を定量的に把握するには至っていないものと思われ、今後は、析出挙動の

平衡論的解釈のみならず、速度論的検討も行い、材質を定量的に制御する必要がある。

おわりに本研究を行うにあたり有益な御助言、御指導をいただいた故高村仁一京都大学名誉教授に、また、熱力学計算について適切な御指導をいただきました九州工業大学長谷部光弘助教授に心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) 福田宜雄, 清水峯男: 塑性と加工, **13**(1972), p.841
- 2) 早川 浩, 古野嘉邦, 柴田政明, 高橋延幸: 鉄と鋼, **69**(1983), S594
- 3) 高橋延幸, 佐柳志郎, 田口 勇, 早川 浩, 河野 彪: 鉄と鋼, **71**(1985), S1361
- 4) 高橋延幸, 早川 浩, 柴田政明, 河野 彪, 松田眞之: 鉄と鋼, **72**(1986), S636
- 5) 佐柳志郎, 川崎 薫, 河野 彪: 材料とプロセス, **2**(1989), p.2015
- 6) 佐柳志郎, 河野 彪, 高橋延幸, 秋末 治, 山田輝昭, 織田昌彦: 材料とプロセス, **3**(1990), p.1768
- 7) T.Obara, S.Satoh, S.Okada, S.Matsui and K.Tsunoyama: Proc. Int. Conf. on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, Japan, (1988), p.676
- 8) 川崎 薫, 佐柳志郎, 瀬沼武秀, 赤松 聡, 吉永直樹, 秋末 治: 鉄と鋼, **79**(1993), p.76
- 9) 岡本篤樹, 水井直光: 鉄と鋼, **76**(1990), p.422
- 10) 三好鉄二, 橋本俊一: 材料とプロセス, **5**(1992), p.862
- 11) 成田貴一: 日本化学雑誌, **80**(1959), p.266
- 12) K.J.Irvine, F.B.Pickering and T.Gladman: JISI, **205**(1967), p.161
- 13) 千野博孝, 和田 要: 製鉄研究, (1965)251, p.5817
- 14) H.Ohtani, T.Tanaka, M.Hasebe and T. Nishizawa: CALPHAD, **12**(1988), p.225
- 15) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, **43**(1952), p.31
- 16) 成田貴一: 日本化学雑誌, **77**(1956), p.1536
- 17) H.Wada and R.D.Pehlke: Met. Trans., **16B**(1985), p.815
- 18) W.J.Liu, S.Yue, J.J.Jonas: Met. Trans. A, **20A**(1989), p.1907
- 19) W.J.Liu, J.J.Jonas, D.Bouchard and C.W.Bale: ISIJ International, **30**(1990), p.985
- 20) F.Kurosawa, I.Taguchi and R.Matsumoto: J.Japan Inst. Metals, **43**(1979), p.1068
- 21) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Anderson: CALPHAD, **9**(1985), p.153
- 22) J.H.Swisher: Trans. Metall. Soc. AIME, **242**(1968), p.2433
- 23) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: J.Iron Steel Inst., **180**(1955), p.349
- 24) 仲田 巖: 九州工業大学修士学位論文, (1991)
- 25) 鶴崎洋士: 九州工業大学修士学位論文, (1992)