

# 溶融鉄およびニッケル中のイットリウムと酸素の平衡

石井不二夫\*・萬谷 志郎\*<sup>2</sup>

Equilibrium between Yttrium and Oxygen in Liquid Iron and Nickel

Fujio ISHII and Shiro BAN-YA

**Synopsis:** In order to investigate the equilibrium between yttrium and oxygen in liquid iron and nickel, the deoxidation of yttrium in liquid iron and nickel saturated with yttria has been measured at the temperature ranges from 1600°C to 1700°C using the sampling technique.

The effect of temperature on the equilibrium constant of the deoxidation reaction in liquid iron was found to be:

$$\log K_{Y(Fe)} (= a_Y^2 \cdot a_O^3) = -36160/T + 7.33$$

while the deoxidation product of iron,  $\log K_{Y(Fe)} (= [\%Y]^2 [\%O]^3)$ , was expressed as follows:

$$\log K_{Y(Fe)} = \log K_{Y(Fe)} - (-17350/T + 3.14)(3[\%Y] + 11.1[\%O])$$

$$0.02 < [\%Y] < 0.11$$

by the use of the interaction parameter,  $e_{O(Fe)}^Y = -17350/T + 3.14$ .

The temperature dependence of the equilibrium constant for the deoxidation of nickel,  $\log K_{Y(Ni)}$ , was given by the expression:

$$\log K_{Y(Ni)} = -36250/T + 6.36$$

Besides, the deoxidation product of nickel was represented to be:

$$\log K_{Y(Ni)} = \log K_{Y(Ni)} + 6.47(3[\%Y] + 11.1[\%O])$$

$$0.01 < [\%Y] < 0.11$$

with the interaction parameter,  $e_{O(Ni)}^Y = -6.47$ .

**Key words:** deoxidation equilibrium; yttrium; iron; nickel; deoxidation product; interaction parameter; superalloy.

## 1. 緒言

近年開発された改良一方向凝固用Ni基超合金では、微量成分としてB, Zrなどに加えて、HfやYが添加されている。

これら合金の耐食性などに関する研究によれば<sup>1)~6)</sup>, HfやYは粒界析出による析出強化のほか、高温環境において生成した酸化皮膜のcracking及びspallingの抑制など固着性の改善,あるいは硫黄の固定など,すなわち, Ni基超合金の高温における材料特性に重要な役割を担っている元素である。しかも,これらの元素については,最適の添加量が部分的に明らかにされつつあり,その一例として0.02~0.08mass%との報告<sup>7)</sup>もあるが,一般には公表されにくい研究分野でもあり詳細は不明である。

しかしながら,例えばCoにYを添加するとCo合金は著しく強度の劣化をきたし<sup>8)</sup>,また,0.13mass%以上を含有する鉄でも同様な事実を本研究においても確認している。したがって,高温特性改善のためHfやYを添加するには,合金溶製時に希望する最適の添加量を得ること,さらに,これら元素による非金属介在物の発生量を低く抑えるためにも,

溶融Ni中のYと酸素の挙動を明らかにしておく必要がある。

溶融鉄中のYに関する研究は,従来,硫化物の形態制御の研究<sup>9)10)</sup>においてRare Earth Metalの一部として利用されたようであるが,酸素との関係としては耐食性<sup>11)12)</sup>など材料特性に関するものが主体であり,製錬に関するものは僅かにBuzekの報告<sup>13)</sup>があるのみである。

著者らはNi基超合金の製造に関する基礎的な研究の一つとして脱酸平衡をとりあげ,溶融NiおよびNi合金について一連の研究結果を報告<sup>14)~21)</sup>した。本研究は溶融鉄およびNi中のY-酸素間の平衡関係を明らかにすることを目的として,  $Y_2O_3$ 飽和におけるYによる脱酸平衡を測定したものであり,前報のHf<sup>21)</sup>および本研究のYについては,研究当初より計画していた目的の元素である。

## 2. 実験方法

本研究で使用した実験装置および方法は前報<sup>21)</sup>と同様であるので,その概略を述べる。

### 2・1 実験装置と使用材料

平成5年12月2日受付 平成6年2月4日受理 (Received on Dec. 2, 1993; Accepted on Feb. 4, 1994)

\* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

\* 2 東北大学工学部 (現: 秋田工業高等専門学校) (Faculty of Engineering, Tohoku University, now Akita National College of Technology)

装置はArとH<sub>2</sub>のガス精製装置, ガス流量計, 不透明石英反応管および高周波加熱装置よりなる。ArとH<sub>2</sub>は市販のボンベガスであり, それぞれガス精製装置を通して脱酸, 乾燥し, それぞれ100~120ml/minを使用した。

試料の溶解に用いたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のつぼは寸法の異なる2種類があり, それぞれ内径17.5mm, 外径23mm, 深さ35mmおよび内径16.5mm, 外径22.5mm, 深さ46mmである。これらのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のつぼをMgO保護るつぼに入れ, りつぼ間にはMgO粒を充填して用いた。

溶解金属には電解鉄および電解ニッケルを用い, 脱酸素素であるYには金属イットリウム, 99.99mass%を使用した。試料の溶解には10KVA真空管式高周波誘導炉を用い, 温度の測定には, 鉄とNiの融点で補正した光高温計を用いた。

2・2 実験操作

溶解金属を入れたるつぼを反応管内に設置し, Ar-H<sub>2</sub>混合ガスを導入して金属を溶解する。Y脱酸による平衡酸素濃度は十分低いことが予想されるので, 金属を溶解したのち, H<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>-Ar混合ガス気流中に3~4hr保持して金属中の溶解酸素を除去し, Ar気流中で所定の温度に調整してから初期酸素分析試料を採取する。その後, Yを添加して所定の時間ごとに溶融試料約10gを内径約3mmの不透明石英管で吸引採取し水中急冷した。

Fig. 1に溶融NiのY脱酸における酸素濃度の経時変化の数列を示したが, 溶融金属中のYは試料採取ごとに酸化物として消費され, 溶融鉄ではY濃度は著しく減少する傾向を示した。Fig. 1にはY濃度の変化が小さい溶融Niの測定結果を示したが, Y添加後, 酸素濃度は10~15min以降はほぼ一定値を示している。20~40min間隔で試料を採取した。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のつぼは特別に作製されたもので, 使用出来るるつぼの数に制約があるため, 分析試料を3~4回採取したのち, あらかじめMgOのつぼを用い, H<sub>2</sub>気流中で溶解して石英管で採取した鉄またはNiの棒状試料をY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のつぼに添加し, 再び脱酸実験を繰り返し測定した。

採取した試料中の酸素測定には不活性ガス-インパルス融解-赤外線吸収法(TC-436E)を用いた。鉄中の酸素は14~50

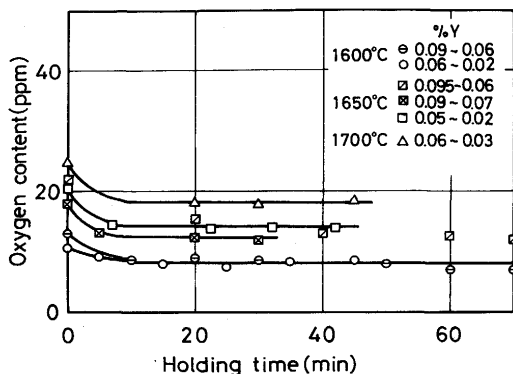


Fig. 1. Deoxidation curves of liquid nickel with yttrium.

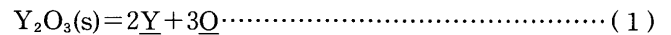
ppmであり, 酸素定量値の相対誤差は酸素濃度として±1.32 ppm, Ni中の酸素は10~30ppmを示し, その相対誤差は±1.5ppmであった。また, 試料中のYはICP発光分光分析装置(ICAP-500)を用い, Yの定量限界は約10ppmであった。

以上の方法により1600°Cから1700°Cの温度範囲で測定したが, 実験終了後のるつぼ内壁面には脱酸生成物が付着していた。Y-O系状態図<sup>22)</sup>によれば, 1600°C~1700°Cの間には相変態などは存在せず, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と考えられる。これらの付着物をるつぼ材が混入しないように削り取り, 簡単に磁選し粉末にしたのち, X線回折法により同定した。その結果, 脱酸生成物は純物質のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが確認された。

3. 実験結果および考察

3・1 イットリウムによる脱酸平衡式

溶融金属のYによる脱酸の反応式は, 脱酸生成物がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S)であるので(1)式, その平衡定数は(2)式で表される。



$$K_{Y(M)} = a_Y^2 \cdot a_O^3 / a_{Y_2O_3}$$

$$= f_Y^2 [\%Y]^2 \cdot f_O^3 [\%O]^3 \dots\dots\dots (2)$$

上式中, Yと酸素の活量 $a_Y \cdot a_O$ は濃度をmass%で表し, 活量の基準を無限希薄にとり, 活量 $a_{Y_2O_3}$ は固体Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を基準とする。本研究では $a_{Y_2O_3} \approx 1$ とみなせるので,  $K_{Y(M)}$ は活量係数を用いると(2)式となる。

また, 脱酸の濃度積 $K'_{Y(M)}$ は(3)式で示されるので, (2)式と組み合わせ,  $e_Y^0 \approx M_Y/M_O \cdot e_O^0 = 5.55e_O^0$ を代入して整理すると,  $\log K'_{Y(M)}$ は(4)式で示される。

$$K'_{Y(M)} = [\%Y]^2 \cdot [\%O]^3 \dots\dots\dots (3)$$

$$\log K'_{Y(M)} = \log K_{Y(M)} - 2 \log f_Y - 3 \log f_O$$

$$= \log K_{Y(M)} - (2e_Y^0 + 3e_O^0) [\%Y]$$

$$- (2e_Y^0 + 3e_O^0) [\%O]$$

$$= \log K_{Y(M)} - e_O^0 (3[\%Y] + 11.1[\%O])$$

$$- (2e_Y^0 [\%Y] + 3e_O^0 [\%O]) \dots\dots\dots (4)$$

3・2 鉄-イットリウム-酸素系

Yによる溶融鉄の脱酸平衡式は(4)式より(5)式で表される。

$$\log K'_{Y(Fe)} = \log K_{Y(Fe)} - e_O^0 (3[\%Y] + 11.1[\%O])$$

$$- (2e_Y^0 [\%Y] + 3e_O^0 [\%O]) \dots\dots\dots (5)$$

(5)式の中で, 溶融鉄中の $e_O^0$ については, 学振推奨値<sup>23)</sup>(6)式が利用できる。

$$e_O^0 = -1750/T + 0.76 \dots\dots\dots (6)$$

本研究の測定温度範囲では酸素濃度が $[\%O] < 0.05\text{mass}\%$

であったので、 $f_0 \approx 1$ とすることができる。また、Buzek<sup>23)</sup>は鉄-酸素-Y系を測定して、 $e_Y^O = 0.03$  at 1600°Cを報告している。この値を1700°Cまで拡張し、Y濃度を代入して検討すると、Y濃度が0.11mass%以下の範囲では $f_Y \approx 1$ となる。しかも $e_0^O$ と $e_Y^O$ の値は符号が異なることもあり、これらの値を実際に代入して検討すると、 $\log K'_{Y(Fe)}$ と $\log K_{Y(Fe)} + (2e_Y^O [\%Y] + 3e_0^O [\%O])$ との差は極めて小さく、本研究では測定誤差の範囲で $(2e_Y^O [\%Y] + 3e_0^O [\%O]) \approx 0$ とみなすことができるので、(5)式は(7)式で表される。

$$\log K'_{Y(Fe)} = \log K_{Y(Fe)} - e_0^O (3[\%Y] + 11.1[\%O]) \dots (7)$$

すなわち、 $\log K'_{Y(Fe)}$ は $(3[\%Y] + 11.1[\%O])$ と直線関係で表され、その勾配は $e_{0(Fe)}^O$ を表す。

Y濃度約0.11mass%以下、1600°Cから1700°Cにおける測定結果を(7)式に従ってFig. 2に示す。これらの測定値を各温度ごとに最小自乗法で整理すると、切片の値から $\log K_{Y(Fe)}$ が求められ、各直線に対する測定値の標準偏差は $\sigma = \pm 0.082$ 以下であった。また、各温度における $\log K_{Y(Fe)}$ の値より $\log K_{Y(Fe)}$ の温度式は(8)式となりFig. 3に示す。

$$\log K_{Y(Fe)} = -36160/T + 7.33 \dots (8)$$

同図には、溶融鉄の主要な脱酸素元素による平衡値を比較して示したが、Yの結果はAlの値に近い。

Fig. 2の直線の勾配は前述のように $e_{0(Fe)}^O$ を表しているので、(8)式の $\log K_{Y(Fe)}$ の値を用い、(7)式より $\log K_{Y(Fe)} - \log K'_{Y(Fe)}$ と $(3[\%Y] + 11.1[\%O])$ との関係をFig. 4に示す。測定値のばらつきを考慮すると、測定温度範囲内では同一勾配で示すこともできるが、一般に温度が高くなると溶融鉄は理想溶液に近づくと考えれば、 $e_{0(Fe)}^O$ の値の変化も整合する。したがって、 $e_{0(Fe)}^O$ に温度依存性が存在するものとする、その温度式は(9)式となり、1600°Cでは $e_{0(Fe)}^O = -6.12$ が得られる。

$$e_{0(Fe)}^O = -17350/T + 3.14$$

$$0.02 < \text{mass}\%Y < 0.11 \dots (9)$$

溶融鉄の $e_{0(Fe)}^O$ について、Buzek<sup>13)</sup>は0.01~1.85mass%の範囲で $e_{0(Fe)}^O = -0.46$  at 1600°Cを報告している。本研究では、0.11mass%Y以上の試料が数点得られたが、前述のように、これらの吸い上げ試料は表面研磨でも折れるほど脆く、酸素定量には適さないとの考えで採用しなかった。Buzekの報告値との差異は明らかではないが、前報<sup>21)</sup>のHfの結果に近い値である。

Table 1に溶融鉄の主な脱酸素元素について相互作用係数の値<sup>24)</sup>を比較する。本研究結果およびHfの結果<sup>21)</sup>を考慮すると、TiおよびSc族では原子番号が大きくなるほど相互作用係数の値は小さくなる傾向を示している。

Fig. 5は得られた値と(7)式よりY濃度と平衡酸素濃度との関係を算出して示したものであり、実測値も併せて図

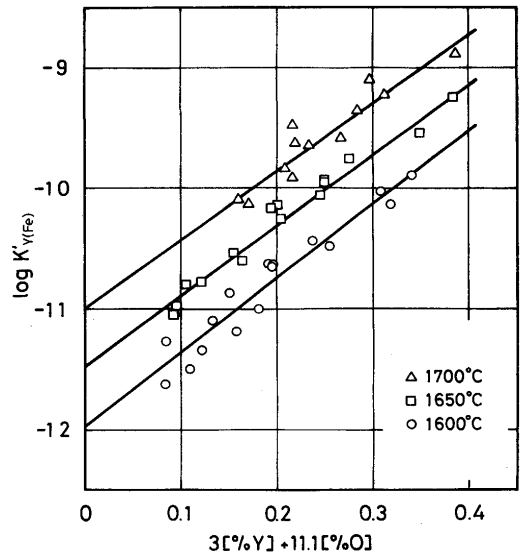


Fig. 2. Plot of  $\log K'_{Y(Fe)}$  vs.  $(3[\%Y] + 11.1[\%O])$  in liquid iron.

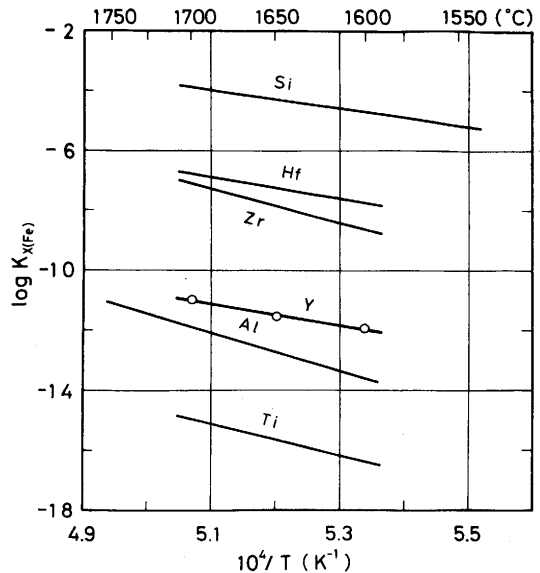


Fig. 3. Temperature dependence of  $\log K_{X(Fe)}$ .

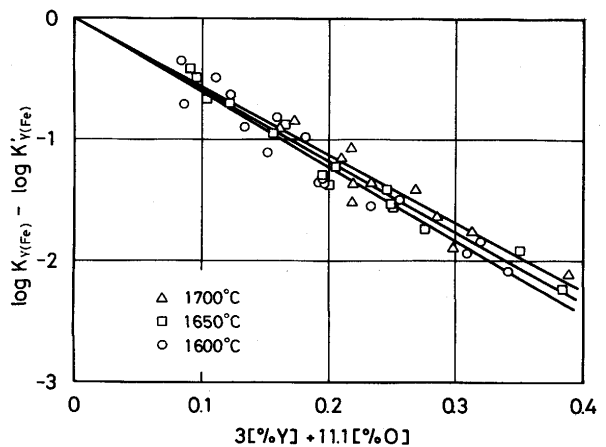


Fig. 4. Relation of  $\log K_{Y(Fe)} - \log K'_{Y(Fe)}$  against  $3[\%Y] + 11.1[\%O]$  in liquid iron.

Table 1. Interaction parameters in liquid iron at 1600°C.

| $e_b^i$  | Conc. range (mass%)                | Temp. dependence [Temp. range(°C)] | Investigators  |
|--|------------------------------------|------------------------------------|--|
| $e_O^i = -1.17$<br>$e_O^i = -0.066$  | 0.002-0.08<br><3                   | 1550-1700                          | Rohde et al. <sup>24)</sup><br>Matoba et al. <sup>24)</sup>  |
| $e_O^{Ti} = -1.12$<br>$e_O^{Ti} = -2.1$<br>$e_O^{Hf} = -0.28$<br>$= -5.85$ | <1<br><0.2<br>0.07-1.2<br>0.01-0.1 | 1600-1700                          | Fruehan <sup>24)</sup><br>Kitamura et al. <sup>24)</sup><br>Buzek <sup>24)</sup><br>Ban-ya et al. <sup>18)</sup> |
| $e_O^Y = -0.14$  | <12                                | $-1050/T + 0.42$<br>[1550-1650]    | Kay, Kontopoulos <sup>20)</sup>  |
| $e_O^{Nb} = -0.12$   | <3                                 | $-3440/T + 1.717$<br>[1550-1650]   | Narita et al. <sup>24)</sup>   |
| $e_O^{Ta} = -0.1$  | <2                                 | $-1830/T + 0.874$                  | Koyama et al. <sup>24)</sup>   |
| $e_O^{Sc} = -1.3$<br>$e_O^{Sc} = -0.46$<br>$= -6.12$                       | 0.01-1.85<br>0.02-0.11             | $-17350/T + 3.144$<br>[1600-1700]  | Buzek <sup>24)</sup><br>Buzek <sup>13)</sup><br>This work  |

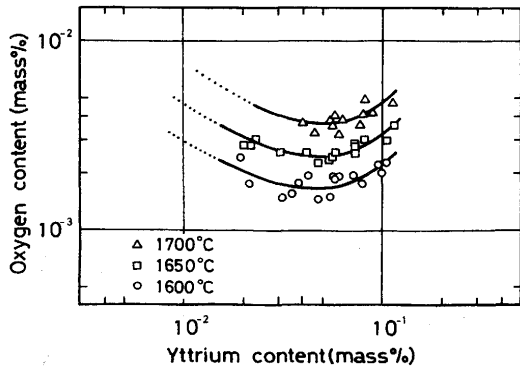


Fig. 5. Equilibration between Y and O in liquid iron.

示した。すなわち、0.05mass%Y付近に極小値をもつ曲線となり、1600°Cでは測定した範囲の酸素濃度は約20mass ppmを示している。従来報告されている脱酸素濃度と平衡酸素濃度との関係をFig. 6に比較して示す。すなわち、Yは酸素との親和力は強いがAlに較べて脱酸素力は小さく、硫黄と

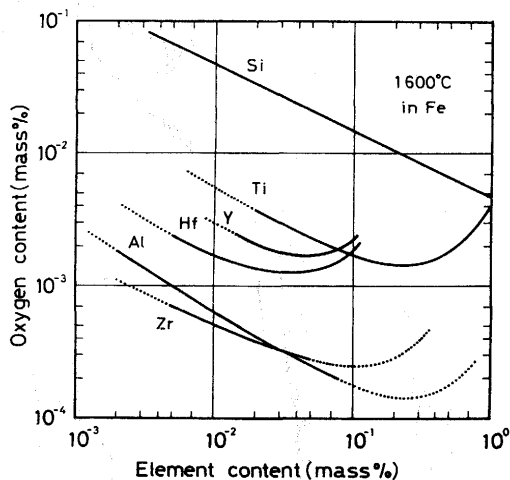


Fig. 6. Deoxidation equilibria with various elements in liquid iron.

の親和力 ( $e_S^Y = -0.77$ )<sup>23)</sup>もあることから、Al-Yによる溶鋼の複合脱酸に興味<sup>3)</sup>もたれる。

3・3 ニッケル-イットリウム-酸素系

溶融NiのYによる脱酸平衡式は(4)式より(10)式となる。

$$\log K'_{Y(Ni)} = \log K_{Y(Ni)} - e_O^Y (3[\%Y] + 11.1[\%O]) - (2e_Y^Y [\%Y] + 3e_O^O [\%O]) \dots (10)$$

溶融Ni中の $e_O^O$ の値はWriedtら<sup>25)</sup>、Tankinsら<sup>26)</sup>およびBowers<sup>27)</sup>により $e_{O(Ni)}^O = 0$ と報告されている。また、Ni-Y-O系では $e_{Y(Ni)}^Y$ の値は不明であるが、Yおよび酸素濃度が十分低い範囲であるから、鉄の場合を考慮して $f_Y^Y = 1$ と仮定すると、 $\log K'_{Y(Ni)}$ は鉄の場合と同じく次式で表示することができる。

$$\log K'_{Y(Ni)} = \log K_{Y(Ni)} - e_O^Y (3[\%Y] + 11.1[\%O]) \dots (11)$$

Y濃度を0.01から0.11mass%，1600°Cから1700°Cの範囲で測定した結果より脱酸の濃度積を求め、(11)式に従ってFig. 7に示す。測定値はほぼ直線的に変化しており、各温度の勾配に温度依存性が認められないものとするれば、各直線は(12)式で表され、各温度における標準偏差は $\sigma = \pm 0.087$ 以下であった。

$$\log K'_{Y(Ni)} = \log K_{Y(Ni)} + 6.47(3[\%Y] + 11.1[\%O]) - 0.01 < \text{mass}\%Y < 0.11 \dots (12)$$

また、各温度の切片から得られる $\log K_{Y(Ni)}$ の値の温度式は(13)式となる。

$$\log K_{Y(Ni)} = -36250/T + 6.36 \dots (13)$$

著者らが先に求めたSi<sup>14)</sup>(15)20)、Al<sup>28)</sup>およびHf<sup>21)</sup>による $\log K$ の値を比較すると次式のようにFig. 8に示す。

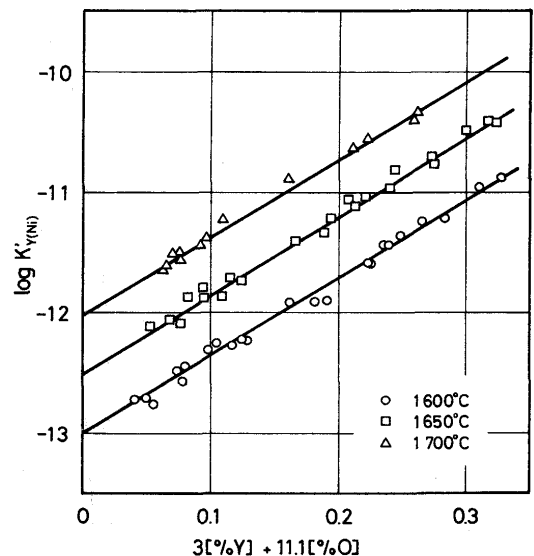


Fig. 7. Plot of  $\log K'_{Y(Ni)}$  vs.  $(3[\%Y] + 11.1[\%O])$  in liquid nickel.

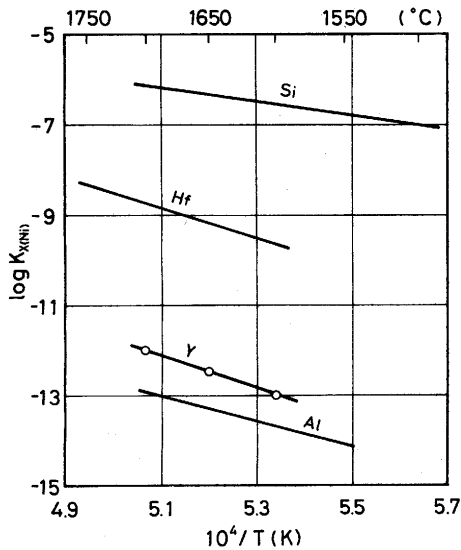


Fig. 8. Temperature dependence of  $\log K_{X(Ni)}$ .

$$\log K_{Si(Ni)} = -15680/T + 1.83^{(14)(15)(20)} \dots (14)$$

$$\log K_{Al(Ni)} = -28770/T + 1.67^{(28)} \dots (15)$$

$$\log K_{Hf(Ni)} = -33800/T + 8.40^{(21)} \dots (16)$$

すなわち、鉄の場合と同じようにAlの結果に近い値である。

Fig. 7の直線の勾配は相互作用係数 $e_{O(Ni)}^0$ の値を示し、(12)式にしたがい、 $\log K_{Y(Ni)} - \log K'_{Y(Ni)}$ で整理するとFig. 9となる。最小自乗法による各温度の傾きとしては、 $-6.45 \sim -6.50$ の範囲であったので、本研究の温度範囲では $-6.47$ と

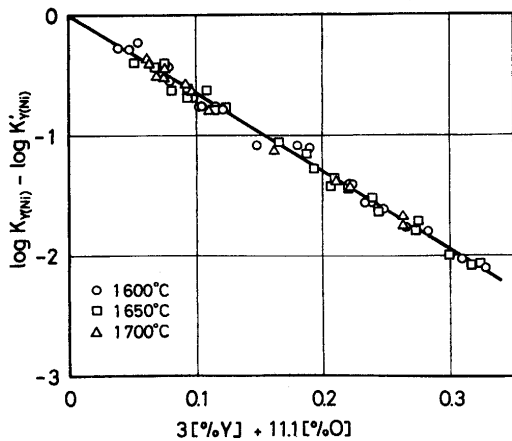


Fig. 9. Relation of  $\log K_{Y(Ni)} - \log K'_{Y(Ni)}$  against  $3[\%Y] + 11.1[\%O]$  in liquid nickel.

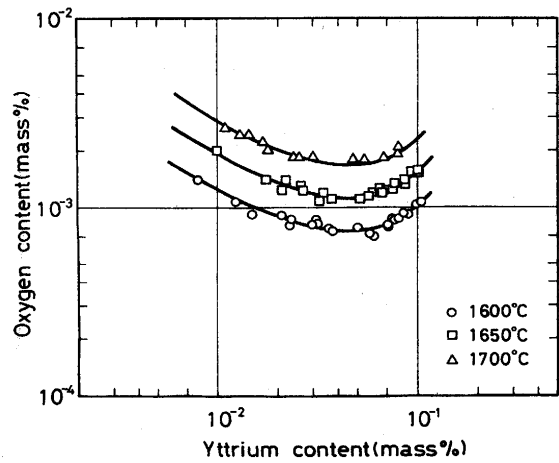


Fig. 10. Equilibration between  $\underline{Y}$  and  $\underline{O}$  in liquid nickel.

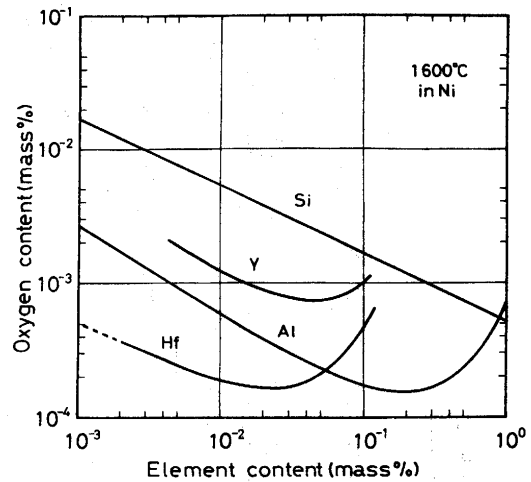


Fig. 11. Deoxidation equilibria with various elements in liquid nickel.

した。溶融Niで得られた相互作用係数をTable 2に比較する。

Fig.10は(13)式の $\log K_{Y(Ni)}$ と(12)式よりニュートン法で算出した溶融Ni中のYと酸素の平衡関係を示したものである。ちなみに、実測値を図示したが、Y濃度が0.04~0.05 mass%に極小値を持つ曲線であり、1600°Cでは実測したY濃度範囲では平衡酸素濃度は約10mass ppmを示している。

Fig.11は著者らが、既に報告した測定結果と本研究結果をまとめて示したものであり、Yの結果はSiとAlの測定結果の中間に位置している。

#### 4. 結言

$Y_2O_3$ ろつばを用いて、溶融鉄およびNiのYによる脱酸平衡を測定し次の結果を得た。

1) 溶融鉄の脱酸平衡定数と濃度積は1600°C~1700°Cの範囲で次のように得られた。

Table 2. Interaction parameters in liquid nickel at 1600°C.

| $e_0^i$            | Conc. range (mass%) | Temp. range(°C) | Investigators                        |
|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------------------------|
| $e_{Si}^0 = -1.47$ | 0.001-1.2           | 1550-1700       | Ishii et al. <sup>(28)</sup>         |
| $e_{Al}^0 = -0.06$ | 0.001-2.0           | 1500-1650       | Ishii et al. <sup>(14)(15)(20)</sup> |
| $e_{Hf}^0 = -9.75$ | 0.001-0.1           | 1600-1750       | Ban-ya et al. <sup>(21)</sup>        |
| $e_O^0 = -6.47$    | 0.01-0.11           | 1600-1700       | This work                            |

$$\log K_{Y(Fe)} = -36160/T + 7.33$$

$$\log K'_{Y(Fe)} = \log K_{Y(Fe)} - (-17350/T + 3.14) \\ (3[\%Y] + 11.1[\%O])$$

$$0.02 < \text{mass}\%Y < 0.11$$

2) 溶融Niでは脱酸の平衡定数および濃度積は次式で示される。

$$\log K_{Y(Ni)} = -36250/T + 6.36$$

$$\log K'_{Y(Ni)} = \log K_{Y(Ni)} + 6.47(3[\%Y] + 11.1[\%O]) \\ 0.01 < \text{mass}\%Y < 0.11$$

終わりに当たり、 $Y_2O_3$ るつぼを提供下さいました三井造船(株)・出川通博士、吉澤石灰工業(株)の関係各位、ならびに純金属を提供下さいましたIHI(株)・松田謙治氏に御礼申し上げます。脱酸生成物の同定に御援助いただいた東北大学素材研究所・早稲田研究室の方々、ならびに東北大学材料加工学科・マイクロアナライザー室の須田恭三氏に感謝いたします。また、本研究遂行に当時学部学生として御協力いただいた國島孝之(日新製鋼(株))および水口智司(日鉱共石(株))の両学士に感謝いたします。試料の化学分析および本稿の作成に御協力いただいた東北大学工学部技官・本津正氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) J.M.N'G. Muamba, R.Streiff and D.H.Boone: Mater. Sci. Eng., **88** (1987), p.11
- 2) A.W.Funkenbusch, J.G.Smeggil and N.S.Bornstein: Metall. Trans. A, **16A** (1985), p.1164
- 3) J.G.Smeggil, A.W.Funkenbusch and N.S.Bornstein: Metall. Trans. A, **17A** (1986), p.923
- 4) J.Jedlinski, K.Godlewski and S.Mrowec: 2nd Intern. Symp. on High Temp. Corr. of Advanced Materials and Coatings. II, Les. Embiez, France, (1989), p.22
- 5) G.H.Meier and F.S.Pettit: 16th Intern. Conf. on Metall. Coatings, San Diego, California, (1989), p.17
- 6) S.O.Mancuso, F.E.Sczerzenie and G.E.Mavrer: Superalloys, 1988, Pennsylvania, USA, (1988), p.18
- 7) S.B.Maslenkov, N.N.Burova and V.V.Xangulov: Metalloved Term Obrab. Met., **4** (1980), p.45
- 8) 松田謙治: 私信
- 9) L.Wang and T.Du: Iron Steel, **20** (1985)8, p.9
- 10) A.V.Senin and G.G.Mikhailov: Izv. V. U. Z. Chernaya Metall., (1986)4, p.4
- 11) T.Dan and K.Gunji: Trans. Nat. Res. Inst. Met. (Jpn), **26** (1984)3, p.188
- 12) M.B.Movchan: Adv. Spec. Electrometall., **3** (1987)4, p.249-252
- 13) Z.Buzek: Proc. Intern. Symp. of Metall. Chem., ISI, London (1971), p.173
- 14) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p.2188
- 15) F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ International, **32** (1992), p.1091
- 16) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p.384
- 17) F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ International, **33** (1993), p.245
- 18) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1274
- 19) F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ International, **32** (1992), p.1097
- 20) F.Ishii and S.Ban-ya: The P.E.Queneau International Symp., Proce., Vol. I, Fundamental Aspects, Ed. by R.G.Reddy and R.N.Weizenbach, (1993), p.59
- 21) 萬谷志郎, 石井不二夫, 大瀧大悟郎: **78** (1992), p.1449
- 22) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, 2nd ed., (1990), p.2832, p.2885, p.2937 [ASM Intern.]
- 23) 製鋼反応の推奨値 改訂版(日本学術振興会製鋼第19委員会編), (1984), p.106, p.262
- 24) 製鋼反応の推奨値 改訂版(日本学術振興会製鋼第19委員会編), (1984), p.259
- 25) H.A.Wriedt and J.Chipman: J.Metall. Trans., **8** (1956), p.1195
- 26) E.S.Tankins, N.A.Gokcen and G.R.Belton: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p.820
- 27) J.E.Bowers: J.Inst. Met., **90** (1961/62), p.321
- 28) 石井不二夫, 萬谷志郎: 材料とプロセス, **2** (1989), p.145