

凝固時に形成される鋼中のMnSの形態制御

及川 勝成*・大谷 博司*²・石田 清仁*²・西沢 泰二*³

Morphology Control of MnS in Steel during Solidification

Katsunari OIKAWA, Hiroshi OHTANI, Kiyohito ISHIDA and Taiji NISHIZAWA

Synopsis : The morphology of MnS formed by solidification in steels and its modification by alloying of Al, Si, C and Ti have been investigated by means of optical and scanning electron microscopy.

The morphology of MnS formed after the primary crystallization of Fe phase can be classified into (i) droplet MnS formed by monotectic reaction, (ii) rod-like MnS formed by eutectic reaction and (iii) fish-bone type MnS formed by irregular eutectic reaction. The morphology of primarily formed MnS in high sulfur concentration has been observed to be (iv) spherical, (v) dendritic and (vi) angular depending on the additional elements and melting atmosphere.

The mechanism of MnS formation has been discussed on the basis of the phase diagram information. It has been shown that the spherical shape of the primary and secondary solidified MnS is formed through the metastable reactions. The eutectic, dendritic and angular MnS are formed by the stable reactions, where the dispersed particles like TiN and Al₂O₃ with high melting temperature act as nucleants of MnS crystals. The addition of C and Si promotes the stable reactions by enlarging the temperature difference between the eutectic and monotectic points.

Key words : manganese sulfide ; inclusion ; morphology ; solidification ; phase diagram ; metastable reaction.

1. 緒言

鋼中の介在物は通常は有害であるために、可能なかぎり排除する努力がなされてきた。しかし近年、介在物の分散状態を制御して鋼の諸性質を向上させようとする積極策が試みられ¹⁾、介在物はその存在が見直されつつある。

本研究で対象としたMnSは、その形態や分布状態により鋼の力学的特性に功罪両面において重大な効果をもたらすことが知られている^{2)~8)}。これまでの研究において規範とされてきたSimsら²⁾の古典的論文では、鉄鋼の铸造組織中のMnSの形態を(1)球状(Type I)、(2)微細な棒状(Type II)、(3)多面体状(Type III)に分類したが、さらに(4)デンドライト状のMnSも追加された⁷⁾。また、Al, C, Siなどの添加がMnSの形態に大きく影響することも報告されている^{2)~8)}。しかし、MnSの形成および形態変化の機構には、不明確な点が少なくない。そこで本研究では、MnSの形態を支配する因子を解明するための詳細な実験を行うとともに、それらの結果について状態図を基本とする熱力学的解析を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

各種組成の試料(300g)をマグネシアルツボを用いて高

Table 1. Content of oxygen and nitrogen in typical specimens(mass%).

Mn	S	X	O	N	Atmosphere
(2.5)	(1.3)	—	0.0135	0.0005	Ar
(1.0)	(0.3)	Si(1.0)	0.0048	0.0004	Ar
(1.0)	(0.3)	Al(0.1)	0.0017	0.0011	Ar
(1.0)	(0.3)	Al(0.2)	0.0004	0.0008	Ar
(2.5)	(1.0)	Ti(0.1)	0.0014	0.0396	N ₂

() charged value

周波炉で溶製した。溶解の際の雰囲気は一般にはArガスとし、TiNを分散させる時のみN₂ガスとした。使用した素材は電解Fe(99.9%)、電解Mn(99.9%)、FeS(99.9%)であり、その他の元素はフェロアロイで添加した。溶解温度(約1600°C)に数分間保持後、電源を断ってルツボの中で凝固させ、高さ約40mm、直径約40mmの円柱状インゴットを作製した。凝固に際しての冷却速度は、毎分約30°Cであった。

2.2 試料組成

試料の基本組成を、Fe相が初相となるFe-1%Mn-0.3%Sと、MnSが初相となるFe-2.5%Mn-(1.3~1.7)%Sの2系列とし、これらに0.05~5.0%の添加元素(C, Si, Al, Ti)を加えた。多数作製した試料の中から代表的なものを選んでO及びNの濃度を分析した結果をTable 1に示した。

2.3 組織観察

インゴットの底面から約10mmの高さの中心部を切りだし、

平成6年1月7日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Jan. 7, 1994; Accepted on Apr. 8, 1994)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

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

* 3 東北大学工学部 (現:住友金属工業(株)) (Faculty of Engineering, Tohoku University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

光顕とSEMで組織観察した。SEM観察の場合には1%テトラメチルアンモニウムクロライド-10%アセチルアセトン-メチルアルコール溶液を電解液とし、試片の電位を100mVに調整して電解腐食した。

3. 結果

3.1 二次相として生成するMnSの形態

初晶がFe相となるFe-1%Mn-0.3%S系列の試料中には以下に示す3種類の形態のMnSが見出された。

3.1.1 偏晶MnS (monotectic sulfide)

この分類のMnSはFig. 1に示すように直径10 μ m程度の粒状であり、Simsら²⁾のType Iに相当すると考えられる。この形状のMnSは考察の項で説明するように準安定系の偏晶反応 ($L_1 \rightarrow Fe(s) + L_2$) によって生成したと推察されるので、偏晶MnSと称することにした。

3.1.2 棒状共晶MnS (rod-like eutectic sulfide)

この分類のMnSはFig. 2のように、微細な棒状の集団が初晶Fe相を取囲んで分布していて、Simsら²⁾のType IIに相当する。この種のMnSに関しては、共晶反応 ($L_1 \rightarrow Fe(s) +$

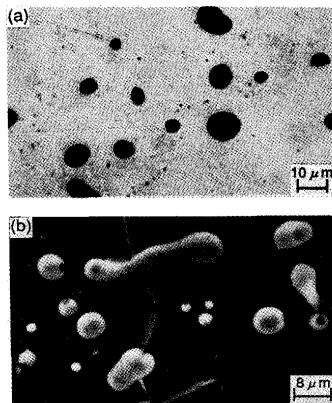


Fig. 1. Monotectic MnS (a) optical micrograph (Fe-1%Mn-0.3%S-0.1%Ti) and (b) scanning electron micrograph (Fe-1%Mn-0.3%S).

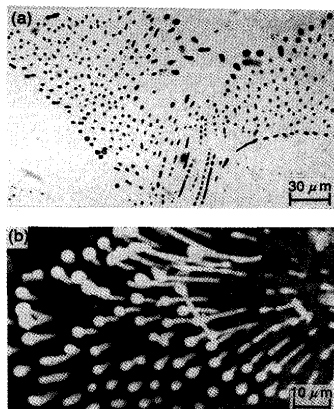


Fig. 2. Rod-like eutectic MnS in Fe-1%Mn-0.3%S-0.1%Ti, melted under N₂ (a) optical micrograph and (b) scanning electron micrograph.

MnS(s))³⁾により生成するという説と、偏晶反応 ($L_1 \rightarrow Fe(s) + L_2$)^{5)~7)}により生成するという説が提唱されている。後者の説は、Fig. 2 (b)に見られるように、棒状のMnSの末端が球状となることを論拠とするが、共晶反応末期の再熱現象 (recalescence) による局所的な温度上昇のために球状化したと推察されるので、本研究では共晶反応説を採り、棒状共晶MnSと称することにした。

3.1.3 変則共晶MnS (irregular eutectic sulfide)

この種のMnSはFig. 3のように、特定の方向に沿って成長した枝状の部分、それにつながる板状の部分とが入り組んだ形態で、Fredrikssonら⁵⁾⁶⁾がfish-born型と呼んだものに相当し、特異な共晶反応によって形成されたと解釈されるので、変則共晶MnSと称することにした。

以上の3種類のMnSと、添加元素の関係をFig. 4に示した。基本組成の試料では偏晶MnSが生成するが、CやSiを添加すると、偏晶から棒状共晶を経て変則共晶MnSへと変化する。一方Al, Ti (N₂雰囲気)の添加では、偏晶から棒状共晶へと変化するが、変則共晶MnSは見られなかった。また、Ti (Ar雰囲気)添加の場合は、偏晶MnSのみが観察された。

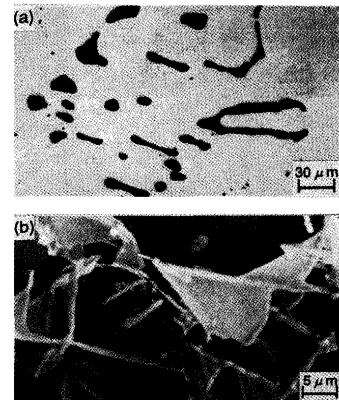


Fig. 3. Irregular eutectic MnS (a) optical micrograph (Fe-1%Mn-0.3%S-1%C) and (b) scanning electron micrograph (Fe-1%Mn-0.3%S-5%Si).

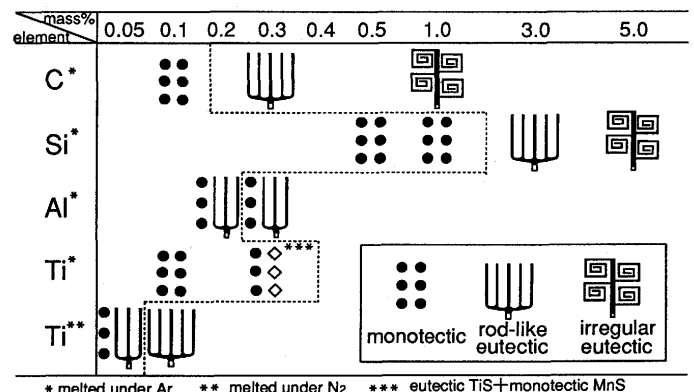


Fig. 4. Morphology of MnS in hypo-eutectic (or monotectic) specimens containing C, Si, Al and Ti.

3・2 初相として生成するMnSの形態

MnとSの濃度を増量したFe-2.5%Mn-(1.3~1.7)%S系列の試料では、初相として以下の3種類のMnSが見出された。

3・2・1 球状MnS (spherical sulfide)

この分類に属するMnSはFig. 5のように、直径が約30~50 μm の、ほぼ完全な球状であり、それが生成した時点では母相(Fe相)もMnS相も液体状態であったと考えられる。従って、Fe側の液体(L_1)とMnS側の液体(L_2)の2液相分離反応により形成されたと推定される。

3・2・2 デンドライト状MnS (dendritic sulfide)

Fig. 6に示したように、この分類に属するMnSは典型的なデンドライト状の形態であり、MnS(s)が過飽和液相から初晶として晶出したと考えられる。

3・2・3 角状MnS (angular sulfide)

この分類に属するMnSはFig. 7に示すように、8面体または14面体の形状を呈している、Simsら²⁾のTypeIIIに相当し、初晶として形成されたMnS(s)であると考えられる。

以上の3種類の初相MnSと、添加元素の関係をFig. 8に

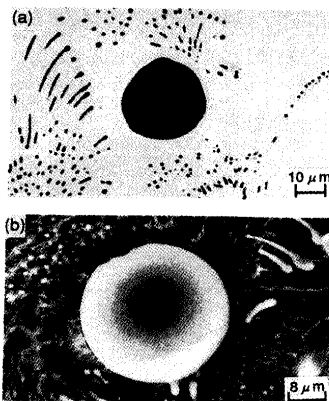


Fig. 5. Primary spherical MnS in Fe-2.5%Mn-1.3%S-0.3%C
(a) optical micrograph and (b) scanning electron micrograph.

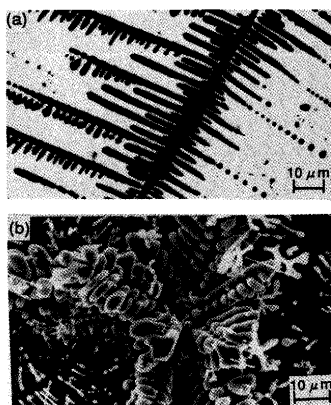


Fig. 6. Primary dendritic MnS
(a) optical micrograph (Fe-4%Mn-2%S-0.5%Al-0.3%C) and (b) scanning electron micrograph (Fe-2.5%Mn-1.3%S-0.5%Al).

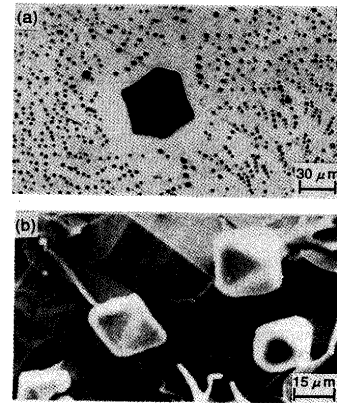


Fig. 7. Primary angular MnS
(a) optical micrograph (Fe-2.5%Mn-1.3%S-1%Al) and (b) scanning electron micrograph (Fe-2.5%Mn-1.3%S-0.5%Al-0.1Ti, melted under N_2)

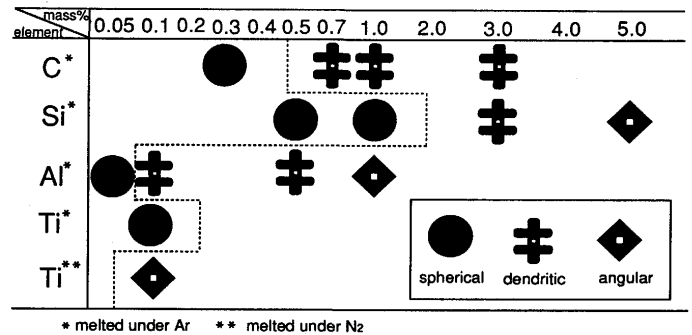


Fig. 8. Morphology of primary MnS in hyper-eutectic (or-monotectic) specimens containing C, Si, Al and Ti.

示した。基本組成では、球状MnSが生成するが、Si, Al, Ti (N_2 雰囲気)の添加により、球状からデンドライト状を経て角状のMnSとなる。一方、Cを添加した場合は、球状からデンドライト状へと変化するが角状MnSは見出されなかった。Ti (Ar雰囲気)の添加では、球状MnSのみが見出された。

4. 考察

上記の実験より、MnSが二次相として出現した場合はFig. 4に示す3種類の形態、また初相として生成した場合にもFig. 8に示した3種類の形態が確認された。以下では、これら形態変化の機構を熱力学的に検討する。ただし、本来はFe-Mn-S 3元系について考える必要があるが、FeとMnSを両成分とする擬2元系として取り扱っても本質を損なうことがないので、以下ではFe-MnS擬2元系に基づいて考察する。なお、Fe-Mn-S 3元系状態図に関しては、多くの研究^{10)~12)}が行われているので、これらを参照して解析した。

4・1 安定系と準安定系

Fig. 9 (a)に示した模式的なFe-MnS擬2元系状態図によれば、Fe-MnS系合金が平衡関係を保ちながら凝固する場

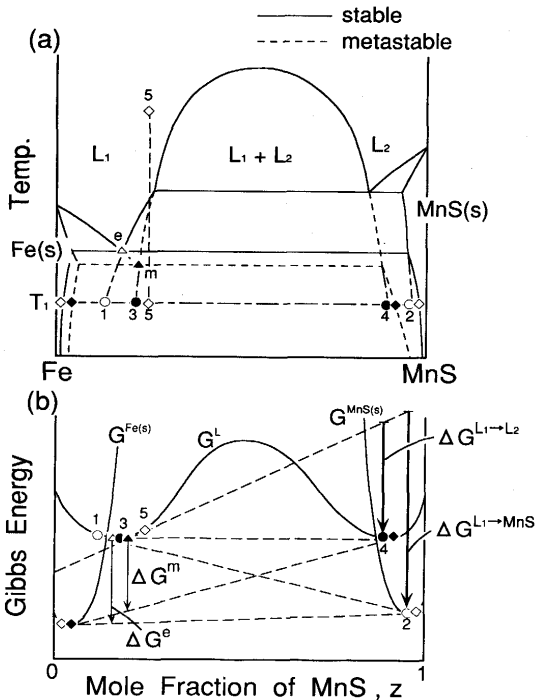


Fig. 9. Schematic diagrams for the Fe-MnS pseudo-binary in stable and metastable systems (a) phase diagram and (b) free energy diagram at T₁.

合は、初相Fe (s) またはMnS (s) の形成に引き続いて、Fe側の液体L₁が共晶反応により凝固する。しかし前項で示したように、Fe-Mn-S 3元系試料では偏晶反応によると推定される粒状のMnSが形成された。この反応が生起する理由として従来は、酸素の混入によりMnSの融点が共晶点以下に下がるためと説明されてきた^{2)~8)}。しかし、MnS-MnO系状態図¹³⁾によると、MnSの融点が共晶点以下となるにはL₂相中の酸素濃度が25%以上となることを要する。またFig. 4, 8に示したように、TiやC, Siを脱酸に充分なだけ添加した場合でも偏晶MnSが見出されたので、上記の説明が正当とは言えない。

これらの矛盾を解消するには、準安定系状態図を考慮する必要がある。即ち、Fe-MnS擬2元系においてMnS (s) が生成しないと仮定すると、Fig. 9 (a) に破線で示す準安定系状態図を考慮することが出来る。Fig.10は安定系と準安定系のFe側の共晶点eと偏晶点mの近傍における相平衡を、融鉄に対するMnSの溶解度積に基づいて推定したもので、共晶反応と偏晶反応の温度差は僅かに3°C程度に過ぎないと推定された。Fig.10は次の計算によって求められた。

先づ、融鉄に対するMnS (s) の溶解度積を佐野¹¹⁾の結果を基に、次のように整理した。

$$\log[\text{Mn}\%][\text{S}\%] = -\frac{9200}{T} + 5.3 \quad \text{.....(1)}$$

上式からFe-MnS擬2元系におけるMnS(s)の溶解度z (Fig. 10の曲線ab) の式が次のように求められる。

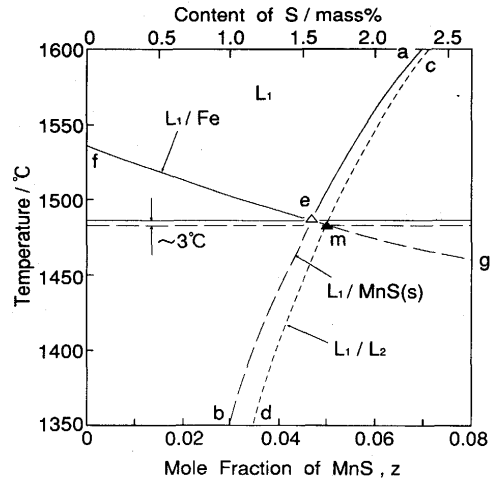


Fig. 10. Phase equilibria in the Fe-rich region of Fe-MnS pseudo-binary system, estimated from the data on solubility of MnS in molten iron.

$$z \approx \exp\left[\frac{-88,080 + 25.0T}{RT}\right] \quad \text{.....(2)}$$

また固相のMnS (s) と液相のMnS (L₂) の、MnとSの総量1モルあたりの自由エネルギー差は

$$\Delta G_{\text{MnS}}^{\text{s}-\text{L}_2} = 13,054 - 6.625T \text{ J/g-atom} \quad \text{.....(3)}$$

と見積もられている¹²⁾。(2)式の右辺[]内の分子の数値はMnS (s) の生成自由エネルギーに相当するので、これに(3)式の値を加算することにより、MnS (L₂) の溶解度z' (Fig.10の曲線cd) の式が次のように求められる。

$$z' \approx \exp\left[\frac{-75,030 + 18.0T}{RT}\right] \quad \text{.....(4)}$$

一方、Fe相の初相線 (Fig.10の曲線fg) はFe-S系における固/液平衡の解析¹³⁾に基づいて推定した。

4・2 MnSの核生成の駆動力

上記の偏晶または共晶反応を駆動する自由エネルギーは、Fig. 9 (b) に細い矢印で示したΔG^mとΔG^eであり、両者の相違は極めて小さい。ただし、これらは偏晶と共晶の両反応が定常的に進行しつつあるときの駆動力であって、両反応のいずれが優先するかを判断するには、液相L₁からのL₂とMnS(s)の核生成を誘起する自由エネルギー変化ΔG^{L1→L2}とΔG^{L1→MnS} (Fig. 9 (b) の太い矢印) について検討する必要がある。

よく知られた核生成理論によれば、Fig. 9 (a) の点5の液相L₁をT₁の温度まで過冷し、半径rの核が生成した時の、自由エネルギー変化は次式で表される。

$$\Delta g = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta G}{V} + 4 \pi r^2 \sigma \quad \text{.....(5)}$$

ここでΔGは上記のΔG^{L1→L2}またはΔG^{L1→MnS}であり両者とも負

の値で、 V はMnSのモル容積、 σ は L_2 またはMnS (s) と液相 L_1 との間の界面エネルギーである。上式から Δg の最大値と、そのときの臨界核半径が次のように求まる。

$$r_c = -\frac{2\sigma V}{\Delta G} \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta g_{\max} = \frac{16}{3}\pi V^2 \frac{\sigma^3}{\Delta G^2} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma \dots\dots\dots (7)$$

過飽和な液相 L_1 からMnSが核生成する際の駆動力 ΔG は、液相に対するMnSの平衡溶解度を z (MnSの分率)、過飽和量を Δz とすると、 $\Delta G \approx -RT \cdot \Delta z/z$ で近似される。また、溶解度曲線が $z = A \exp(-Q/RT)$ で記述される場合には温度変化 ΔT と溶解度変化 Δz の間に $\Delta z/z \approx (Q/RT) \cdot \Delta T/T$ の関係が成立する。従って、 ΔT だけ過冷した時の核生成の駆動力は次式で表されることがわかる。

$$\Delta G \approx -Q \cdot (\Delta T/T) \dots\dots\dots (8)$$

前記の(2)と(4)式から知られるように、MnS (s) とMnS (L_2) についての Q の値に大差はなく、たとえば 1500°C で比較すると、前者では 43.8kJ/mol 、後者では 43.1kJ/mol である。このことは、 $\Delta G^{L_1-L_2}$ と ΔG^{L_1-MnS} とがあまり相違しないことを意味する。故に、臨界核半径 r_c と核生成の臨界自由エネルギー変化 Δg_{\max} を支配する主要因子は(6)、(7)式中の界面エネルギー σ であると考えられる。

4・3 MnSとFe相との界面エネルギー

Fe (L_1)/MnS (L_2) の界面エネルギーは、融鉄とスラグ (MnO-SiO₂-CaO系) の界面エネルギーに対するMnSの影響についてのMikrashivili¹⁴⁾の実験値を、MnOとMnSは液体状態では全組成域で混じり合うのでMnS100%に外挿し、 0.2N/m と推定した(Fig.11参照)。この値は、Cu(L)/Cu₂S(L)の界面エネルギーの実測値¹⁶⁾の2倍であり、ほぼ妥当な値であろうと考えられる。一方、Fe (L_1)/MnS (s) の界面エネルギーの測定値は見当たらないが、Fe(s)/MnS(s)

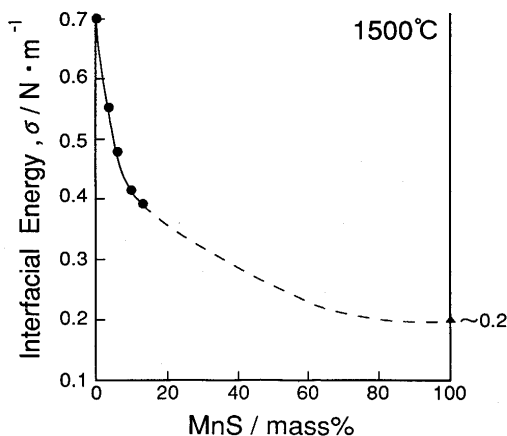


Fig. 11. Estimation of interfacial energy between Fe(L) and MnS(L) from the data on interface between Fe(L) and slag (MnO-SiO₂-CaO-MnS)¹⁴⁾.

Table 2. Estimation of interfacial energy between liquid Fe and MnS from the data on various interfaces.

Interface	Energy/N·m ⁻¹	Reference
liq. Fe/liq. MnS	0.2(estimated)	(14)
liq. Fe/liq. MnO-SiO ₂ -CaO	0.7	(14)
liq. Cu/liq. Cu ₂ S	0.1	(16)
liq. Fe/solid MnS	0.6(estimated)	
liq. Fe/solid Al ₂ O ₃	1.8	(18)
liq. Cu ₂ S/sol. Fe	0.47	(16)
liq. FeS/sol. Fe	0.4	(17)
liq. Fe/sol. Fe	0.2	(15)
sol. Fe/sol. MnS	1.0	(17)
sol. Fe/sol. Fe (random grain boundary)	0.85	(16)

については 1.0N/m という報告値¹⁷⁾があり、またCu₂S (L) やFeS (L) とFe (s) の界面エネルギー¹⁶⁾が $0.4\sim 0.5\text{N/m}$ なので両者の中間を採って 0.6N/m とした(Table. 2参照)。これらを(6)式に代入すると、同じ大きさの臨界核が生成するにはMnS (s) 相の方がMnS (L_2) 相の場合の約3倍も大きな過冷度を必要とする。その上、核生成のために越えなければならない自由エネルギーの山 Δg_{\max} も(7)式により、MnS (s) の方がMnS (L_2) の約3倍と見積もられる。従って、Fe-Mn-S系の過飽和液相 L_1 から容易に核生成する相は準安定系のMnS (L_2) であり、その結果、準安定系の偏晶反応 ($L_1 \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{MnS (L}_2)$) の方が安定系の共晶反応よりも優先すると結論される。

4・4 添加元素の効果

4・4・1 固体核生成剤の添加による安定系MnS (s) の形成

Fig. 4, 8に示したように、Ti (N₂雰囲気) とAlを添加した試料では、角状 (Fig. 7)、デンドライト状 (Fig. 6)、棒状共晶 (Fig. 2) のMnSが見出された。この現象は、先づTiNまたはAl₂O₃結晶が晶出し、これらを核生成サイトと

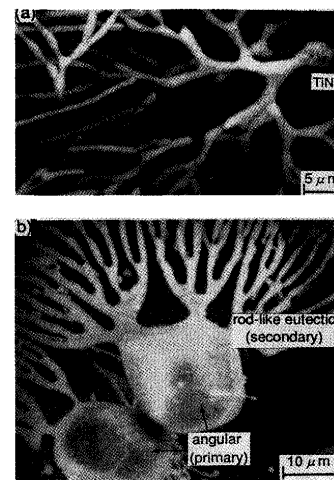


Fig. 12. Rod-like eutectic MnS developed from (a) cubic TiN in Fe-1%Mn-0.3%S-0.1%Ti and (b) primary angular MnS in Fe-2.5%Mn-1.3%S-0.5%Al-0.1%Ti melted under N₂.

してMnS(s)が晶出し、更に共晶MnSが形成したと考えられる。実際にFig.12(a)に示したように、立方体状TiNの結晶面から核生成したと見られる棒状共晶MnSがしばしば観察された。またFig.12(b)は、おそらくTiN結晶を核生成サイトとして晶出した14面体状の初晶MnS(s)から、連結して成長した棒状共晶MnSの例である。

安定系MnS(s)の核生成剤は液体よりも固体結晶の方が有効と考えられ、融鉄中に対する溶解度積が充分小さいと同時に、融点がFeよりも高いことが必要である。本研究に関連する酸化物、硫化物、窒化物の融点を整理すると、TiNが最も高く、 Al_2O_3 がこれに次ぐ。TiO₂やSiO₂は、それら自体の融点はFeよりも約200°C高いが、MnOと溶解し合うとFeの融点以下になる¹⁹⁾²⁰⁾。このため、Ti(Ar雰囲気)の添加では液体酸化物がMnS(L₂)の核生成サイトとして働きFig.1(a)のように準安定系の偏晶MnSが生成したものと考えられる。

4.4.2 Fe相の凝固温度降下による安定系MnS(s)の形成

C, Siを添加すると、Fig. 4, 8に示すように棒状共晶、デンドライト状、角状あるいは変則共晶MnSが生成した。CとSiはFe相の融点を著しく降下させ、また、融鉄中のS原子の活量を激増させる元素である。このため、Fe-MnS擬二元系の2液相領域(L₁+L₂)が拡大し、更に、Fe相の初晶線の勾配が大きくなる。この結果、Fig.13に図式的に示すように、安定系の共晶点e'と準安定系の偏晶点m'の温度差が大きくなる。

熱力学的計算によると、1%Cを添加したFe-1%Mn-0.3%S-1%C系では、共晶点と偏晶点の差が約10°Cとなる。従って、急冷などで大きな過冷が生じない限り準安定系の偏晶反応は進行せず、安定系の共晶反応が優先すると考えられる。

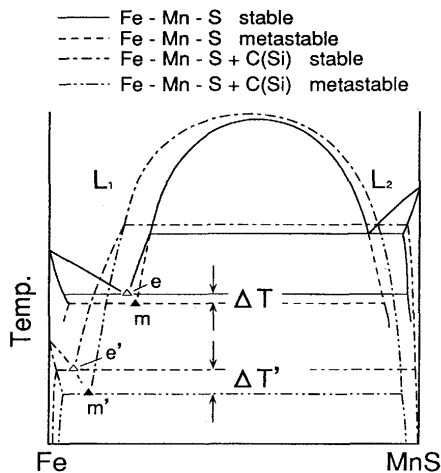


Fig. 13. Changes in phase equilibria in the Fe-MnS pseudo-binary system by alloying C or Si.

また、CやSiを多量に添加すると共晶点が著しくFe側に移行するので、共晶反応における生成相同志の協調成長が困難となり、それぞれが独自に凝固して分離共晶(divorced eutectic)を生じる。これが変則共晶MnSの生因と考えられる。

5. 結言

鋼の凝固組織中に見られるMnSの形態を調査し、熱力学的な考察を行い、以下の結論を得た。

(1) 鋼中に初相として生成するMnSは、球状、デンドライト状、角状の3種類の形態に分類される。また、Fe相の初晶出に引き続いて二次的に生成するMnSは、偏晶、棒状共晶、変則共晶の3種類の反応によって形成される。

(2) 球状と偏晶のMnSは準安定系の反応によって生成し、その他のMnSは安定共晶系の反応によって生成する。

(3) Al_2O_3 やTiNなど融鉄中に発生した微細結晶は、固体MnSの核生成サイトとなって安定系の反応を推進する。Ti-Mn系酸化物など融鉄中に液滴の状態が存在する化合物は、液体MnSの核生成を促進し、準安定系の反応を進行させる。

(4) CやSiのようにSの活量を大きくし、また鉄の融点を著しく低下させる元素は、安定系の反応を進行させる。

文 献

- 1) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., Tokyo, Vol. I (1990), p.591 [ISIJ]
- 2) C. E. Sims and F. B. Dahle: Trans. Am. Foundrymen's Ass., **46** (1938), p.65
- 3) W. Dahl, H. Hengstenberg and G. Düren: Stahl u. Eisen, **86** (1966), p.782
- 4) P. P. Mohla and J. Beech: JISI., **207** (1969), p.177
- 5) H. Fredriksson and M. Hillert: JISI., **209** (1971), p.109
- 6) H. Fredriksson and M. Hillert: Scand. J. Met., **2** (1973), p.125
- 7) T. J. Baker and J. A. Charles: JISI., **210** (1972), p.702
- 8) L. K. Bigelow and M. G. Flemings: Metall. Trans., **6B** (1975), p.275
- 9) J. H. Andrew, W. R. Maddocks and E. A. Fowler: JISI., **124** (1931), p.295
- 10) R. Vogel and W. Hotop: Arch. Eisenhüttenw., **11** (1937), p.41
- 11) 佐野信雄, 岩田瑞子, 細田秀人, 松下幸雄: 鉄と鋼, **57** (1971), p.1984
- 12) M. Hillert and L-I Staffansson: Metall. Trans., **7B** (1976), p.203
- 13) 大谷博司, 西沢泰二: 鉄と鋼, **73** (1987), p.152
- 14) Sh. M. Mikrashivili and A. M. Samarin: "Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali" Nauk., (1964), p.42
- 15) D. Turnbull: J. Chem. Phys., **18** (1950), p.769
- 16) L. H. Van Vlack: Trans. AIME, **191** (1951), p.251
- 17) L. H. Van Vlack, O. K. Riegger, R. J. Warrick and J. M. Dahl: Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), p.220
- 18) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, **59** (1973), p.1237
- 19) J. White, D. D. Howatt and R. Hay: J. Roy. Tech. Coll., (Glasgow), **3** (1933-36), p.239
- 20) J. Greive and J. White: J. Roy. Tech. Coll., (Glasgow), **4** (1940), p.661