

溶融Fe-Ni合金中脱酸生成物の組成形態変化

西 隆之*・眞目 薫*

Variation of Inclusion Morphology in Molten Fe-Ni Alloys

Takayuki NISHI and Kaoru SHINME

Synopsis : The morphology changes of the inclusions in molten Fe-42mass%Ni alloy were investigated in the Si-Mn complex deoxidation experiments under CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags in order to clarify the mechanism of the morphology control of the inclusions by means of the slag-metal-inclusions reactions.

An increase in the Al₂O₃ content of SiO₂-MnO inclusions was observed in the process of the deoxidation with time. As the result, SiO₂-MnO-Al₂O₃ ductile inclusions could be produced in Fe-Ni alloy. This was caused by the decomposition of Al₂O₃ in slag, and the reaction between aluminum in molten alloy and the inclusions. An increasing amount of MgO in the inclusions was also observed simultaneously in that process. That phenomenon caused the formation of MgO-Al₂O₃ spinel inclusion. It was presumed that transportation of Mg from slags to inclusions would be occurred as the result of the chemical reaction in the same manner as that of aluminum.

Key words : inclusion ; morphology control ; Fe-Ni alloy ; deoxidation ; slag ; spinel.

1. 緒言

近年、鋼材への品質要求がますます厳しくなる中、高清算化の要求も高まってきている。この高清算化技術の一つに、非金属介在物の形態制御がある。これは介在物を制御して、鋼質上問題とならない形態(延性、微細化)、あるいは浮上促進に適した形態(低融点、凝集肥大)にする技術といえる。今後超高清算鋼製造に対応する上で、この技術はますます重要になると考えられる。

この技術が必要とされる鋼種の一つに、Fe-Ni合金がある。この合金は、ガラスやセラミックスと線膨張係数が近く接着性が良いことからICのリードフレームに利用されたり、低熱膨張のインバー合金組成で高細密ブラウン管用シャドーマスクに使用される電子材料である。このような材料は、熱間・冷間圧延を経て極薄板まで加工された後、エッチングや打ち抜き等の微細加工を施されるので、高度な表面性状と加工性を要求される。この表面性状や加工性に、残留した介在物が微小径でも悪影響を及ぼすといわれている^{1,2)}。

これに対応する方法として、介在物を熱間圧延工程で伸延しやすい組成に形態制御する方法がある³⁾。これは、Fe-Ni合金をSi-Mn複合脱酸する際に、介在物を熱間圧延温度で材料と同程度の延性を有するSiO₂-MnO-Al₂O₃系の組成に制御するものである。この組成領域に介在物を制御するためには、Si-Mn脱酸時に溶鋼中微量Al量を制御して、SiO₂-MnO系介在物中Al₂O₃濃度をおよそ10mass%から30

mass%にする必要がある。この時、溶鋼への金属Al添加によりAl濃度を調整した場合、Al添加時に非延性なAl₂O₃系介在物が生成し、一旦生成したAl₂O₃系介在物は容易に延性介在物組成に変化せず、溶鋼中に残留してしまう可能性が高い。一方Si-Mn脱酸過程でAl₂O₃含有スラグを用い、スラグ中Al₂O₃を分解して溶鋼中Al濃度を調整する場合、Si-Mn脱酸時に生成したSiO₂-MnO系介在物中のAl₂O₃を増加させるので、Al₂O₃系介在物を生成することなく、介在物を延性組成に制御できる。

熱間圧延で伸展した介在物は、冷間圧延で微細化され、もはや鋼質上問題とならない。このような脱酸過程でスラグを用いる方法は、非延性介在物が有害とされる高炭素鋼線材、弁バネ材で介在物形態制御法として適用されている^{4,5)}。しかし従来の報告は、脱酸条件と介在物組成の対応を調査する実験、あるいは実操業における介在物組成調査したものであった。前述したスラグを用いる方法では、脱酸前の初期組成から脱酸後時間とともに変化すると考えられることから、介在物組成形態の経時変化を調べることが非常に重要になる。また、このような介在物組成形態の経時変化を調査すれば、鋼質に有害とされるMgO-Al₂O₃系スピネル介在物等の非延性介在物の生成機構について実験的に明らかにできると考えられる。

そこで、本研究では、Fe-42mass%Ni溶鋼をスラグ存在下でSi-Mn複合脱酸し、その過程での溶鋼中介在物の組成形態の時間変化を調査することにより、介在物組成形態制

平成9年6月12日受付 平成9年10月15日受理 (Received on June 12, 1997; Accepted on Oct. 15, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-02)

御機構を明らかにすることにした。

2. 実験装置および方法

スラグ存在下でのFe-Ni合金の脱酸実験は、15kg高周波誘導炉を用いて行った。母材には、あらかじめ酸素濃度約0.05mass%に調整したFe-42mass%Ni合金15kgを用いた。脱酸剤にはMn(純度99.9mass%)とSi(純度99.4mass%)を、スラグには試薬特級CaO, MgO, CaF₂, 試薬一級SiO₂, Al₂O₃粉末を、所定組成になるよう混合したものを用いた。

脱酸条件としてスラグ塩基度, 脱酸剤量, 精錬温度を選択し, 種々の条件下で介在物組成形態の経時変化と, そのときの溶鋼およびスラグ組成を調査した。基本スラグ組成は, CaO-SiO₂-20mass%Al₂O₃-12%MgO系とした。温度および脱酸元素濃度を变化させた実験では, スラグを溶融させるためにAl₂O₃を10mass%に減じ, CaF₂を約8mass%添加した。なおスラグ組成および脱酸元素濃度は, 実験中に变化したが, これらは, 実験後半に試料採取したスラグおよび溶鋼組成で実験結果を表した。実験温度は1873Kを基本に, 1793K, 1953Kの3水準で行った。温度制御は出力制御で行い, その制御範囲は試料採取時の温度変化のため約±7Kであった。

実験手順については, Ar雰囲気下でFe-Ni母合金15kgを緻密質MgOルツボで所定温度に溶解し, Mnを約0.5mass%になるよう添加した。次に所定組成に混合したスラグを450g添加し, 溶融を確認した後, 脱酸剤として所定量のSiを添加した。Si添加後, 純鉄製金型で適時溶融金属およびスラグを採取した。また必要に応じてジルコニア固体電解質で, 溶存酸素濃度を測定した。スラグ-メタル反応を促進するため, 高周波攪拌以外に炉底のMgO多孔質レンガからArガスを吹き込み攪拌を行った。試料は組成分析に供するとともに, 鏡面研磨した試料中の介在物の組成および形態を, 走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDS)で調査した。介在物組成は, 各サンプルから直径1-10 μ mの介在物を無作為に10個選んで分析し, その平均を介在物組成とした。

3. 結果および考察

3.1 脱酸による溶融金属組成の変化

最初にSi添加後の脱酸過程における, 溶鋼中全酸素濃度変化の一例をFig. 1に示す。Si添加直後から酸素濃度は減少し, この実験では[%Si]=0.18mass%で酸素約30massppm前後の値になった。実験の後半には酸素プローブで溶存酸素濃度を測定したが, この値はほぼ20ppmの一定値を示した。実験前半で全酸素濃度が高値から減少したことと比較して, 溶存酸素濃度が一定した差は, 懸濁した介在物によって生じたものと考えられる。

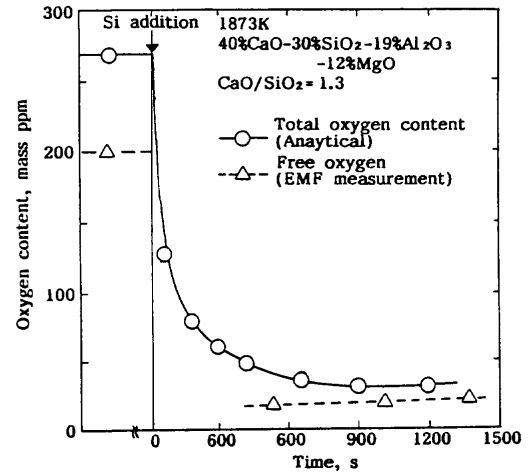


Fig. 1. Variation of oxygen content in Fe-Ni alloy with time after Si addition.

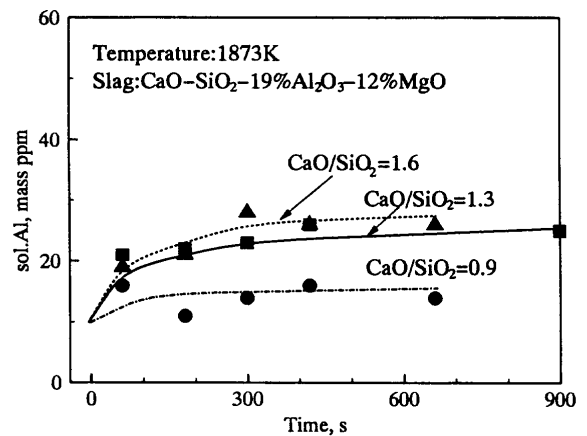


Fig. 2. Variation of aluminum content with time after Si addition.

脱酸元素の挙動のうち, SiおよびMnは初期酸素濃度やスラグ組成に応じて, 添加量で濃度をほぼ制御することができた。Al濃度は, 酸可溶性Al分析(以下[sol.Al]と表現)で求めた。スラグ塩基度を变化させた実験における, Si添加後の[sol.Al]の経時変化をFig. 2に示す。図に示すようにSi添加前, [sol.Al]は約10massppmであったが, Si添加後時間とともに上昇し, 約300s後には各実験で一定値を示した。本研究では金属Alを添加しなかったが, このような[sol.Al]の上昇が観察された。またその上昇速度と到達値は, 溶鋼中の[%Si]=0.14~0.18mass%でほぼ同じでも, スラグ塩基度が高いほど大きくなった。厳密には[sol.Al]は微小径のSiO₂-MnO系介在物中Al₂O₃を含むが, 本研究では実験後半で一定値を示すことから, 溶存Alの変化を反映しているものと考えられる。なお本研究では, 全ての試料のMg分析を実施したが, 定量下限(1massppm)以下であったため, 脱酸実験中の[Mg]の変化を確認できなかった。

3.2 介在物組成形態の経時変化

本実験において, スラグ添加後に観察された介在物は, 球形のFeOを少量含有するSiO₂-MnO系であった。しかし

Si添加後に観察された介在物は、 $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系を基本とする球形に変化した。さらにSi添加直後から、これら介在物の組成形態の経時変化が観察され、この介在物組成形態変化は、脱酸条件に応じて異なった。

Si添加後の介在物中 Al_2O_3 濃度の経時変化の一例をFig. 3に示す。この実験の温度は1873K、スラグ組成は $\text{CaO-30\%SiO}_2\text{-19\%Al}_2\text{O}_3\text{-12\%MgO}$ 、スラグ塩基度($\text{\%CaO}/\text{\%SiO}_2$)=1.3、 $[\text{\%Si}]=0.18\text{mass\%}$ である。Si添加前介在物は $\text{SiO}_2\text{-MnO}$ 系であったが、Si添加後介在物中 Al_2O_3 濃度が時間とともに上昇した。この介在物中 Al_2O_3 は、その供給源から考えると、スラグ中 Al_2O_3 が一旦溶鋼に解離して、介在物中に生成したものと考えられる。さらに図示したように、この実験条件では、Si添加660秒後には Al_2O_3 濃度は

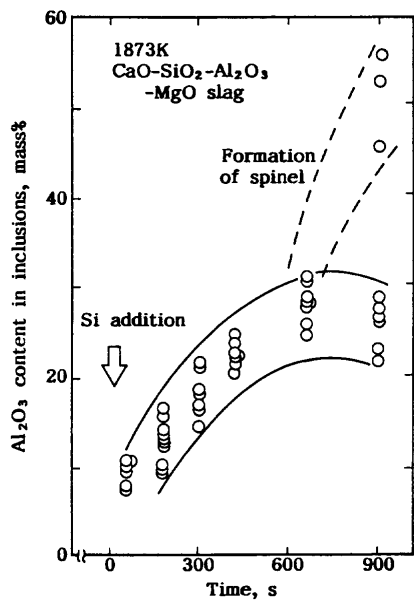


Fig. 3. Change of Al_2O_3 content in inclusions with time after Si addition.

30%前後に達し、900秒後には Al_2O_3 を約25%含む介在物以外に、約50%含む介在物が観察された。

この実験条件で、Si添加420秒後に観察された典型的な介在物をFig. 4 (a)に、900秒後に観察された典型的な介在物のSEM写真を(b)に、また(c)にはその介在物のAlおよびMgの特性X線像を示す。(a)では $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系の均一な組成を有する球形であり、(b)では $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系からなる球形の介在物中に、晶出物が認められた。これは(c)に示したようにMgとAlからなっていることから、Fig. 3に示した介在物中 Al_2O_3 濃度の急激な上昇は、この $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ スピネル系の生成に対応していることがわかった。

同じ実験におけるSi添加後の介在物中MgOおよびCaO濃度変化をFig. 5に示す。介在物中MgO濃度は、 Al_2O_3 と同様、時間とともに上昇した。またSi添加900秒後には、スピ

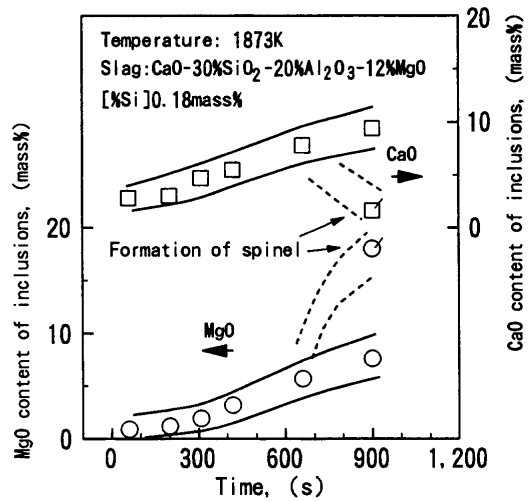


Fig. 5. Change of MgO and CaO content in inclusions with time after Si addition.

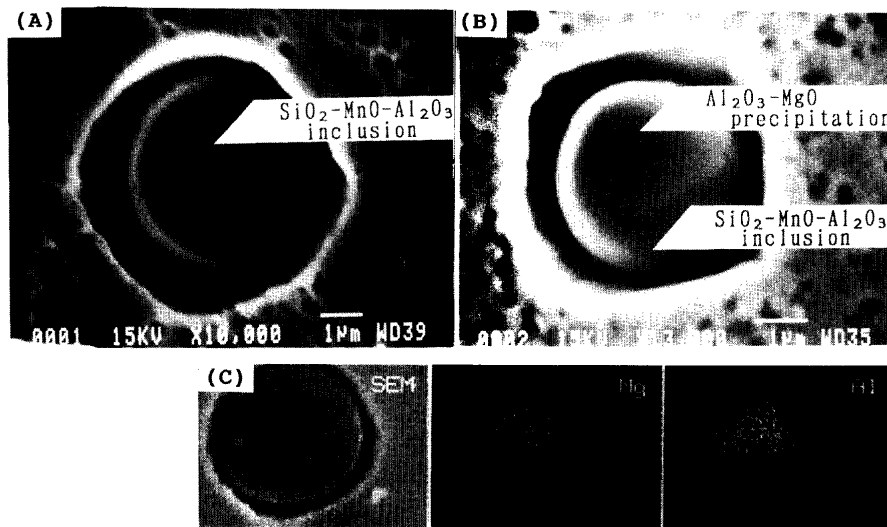


Fig. 4. Typical morphology of inclusions after Si addition.
 (a) After 420 seconds
 (b) After 660 seconds
 (c) Characteristic X ray image of spinel inclusion

ネル生成に起因すると考えられるMgO濃度が20%前後含有する介在物が観察された。一方介在物中CaO濃度も、Si添加後時間とともに上昇した。またSi添加900秒後のCaO濃度は2つの場合に分かれ、CaOをほとんど含まないスピネル系と、CaOの濃化した介在物が観察された。

3・3 介在物組成形態に及ぼす塩基度の影響

スラグ塩基度は、溶鋼中脱酸素濃度とともに、脱酸および介在物に影響する因子として重要な役割を果たす。塩基度が、介在物中Al₂O₃濃度に及ぼす影響をFig. 6に示す。黒丸はSi添加約300秒後、白丸は添加約660秒後の介在物中Al₂O₃濃度を示している。300秒後の結果では塩基度が高いほど、介在物中Al₂O₃濃度が高くなった。さらに660秒後ではその傾向が強くなり、塩基度1.56では、Al₂O₃濃度が著しく高くなった。これはSiO₂-MnO-Al₂O₃系介在物が、MgO-Al₂O₃スピネル系に変化したためと考えられる。この介在物組成形態の変化は、Fig. 2に示した塩基度の[*sol*.Al]に及ぼす影響に対応するものと考えられる。

同実験での、塩基度が介在物中MgO濃度に及ぼす影響をFig. 7に示す。Fig. 6ほど明確ではないが、塩基度が高いほど介在物中MgO濃度は増加する傾向にある。660秒後の塩基度1.56では、介在物中MgO濃度が著しく高くなっており、MgO-Al₂O₃スピネル組成に対応している。

3・4 [%Si],[%Mn]が介在物組成形態に及ぼす影響

溶鋼中SiとMnは脱酸素元素であり、Si-Mn複合脱酸では溶鋼中酸素ポテンシャルは正確にはSiとMn量およびその比で決定され、介在物組成形態に強く影響すると考えられた。そこで本実験では[%Mn]=0.45~0.50mass%ほぼ一定で、[%Si]=0.07, 0.13, 0.25mass%の3水準で変化させて、[%Si]/[%Mn]が介在物組成形態に及ぼす影響を調べた。なおスラグ組成はCaO-30%SiO₂-10%Al₂O₃-12%MgO-

8%CaF₂、温度は1873Kであった。

このとき[%Si]/[%Mn]比が、介在物中(%SiO₂)/(%MnO)比に及ぼす影響をFig. 8に示す。図からわかるように、[%Si]/[%Mn]の増加にしたがって介在物中(%SiO₂)/(%MnO)は増加し、実験後半ではほぼ一定値を示した。

次に[%Si]/[%Mn]比が、介在物中Al₂O₃およびMgO濃度に及ぼす影響をFig. 9に示す。[%Si]/[%Mn]比が高いほど、介在物中Al₂O₃とMgO濃度は増加し、その変化はAl₂O₃の方が顕著であった。また介在物中(%SiO₂)/(%MnO)と異なり、実験後半でも高[%Si]/[%Mn]比の実験でAl₂O₃およびMgO濃度は増加し続けた。[%Si]/[%Mn]比が高くなると、溶鋼中酸素ポテンシャルは減少し、それに応じてスラグからのAlの解離が促進され、結果的に介在物中のAl₂O₃濃度が増加したのと考えられる。また同様の機構で、介在物中MgO濃度も増加するものと考えられ、[%Si]/[%Mn]比を高くすると、MgO系介在物生成の可能性が増大することを示唆している。

3・5 温度が介在物組成形態に及ぼす影響

温度が介在物中Al₂O₃濃度とMgO濃度に及ぼす影響を

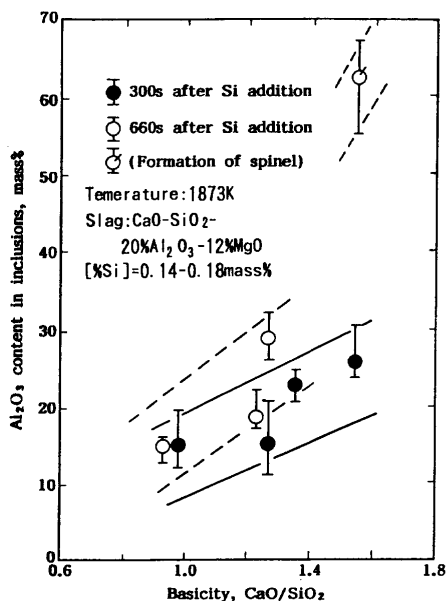


Fig. 6. Effect of slag basicity on Al₂O₃ content in inclusions.

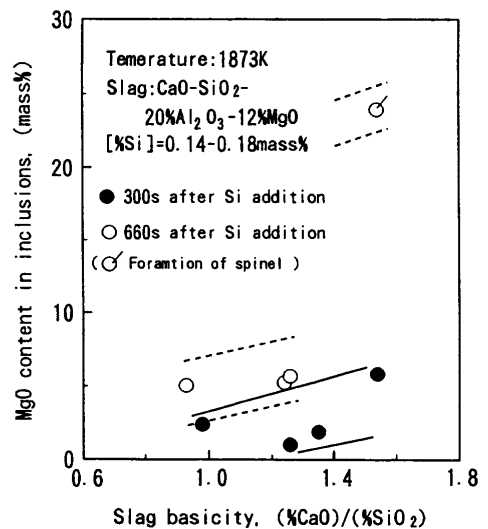


Fig. 7. Effect of slag basicity on MgO content in inclusions.

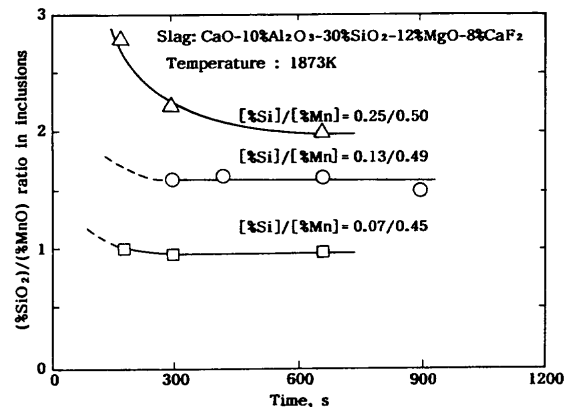


Fig. 8. Change of (%SiO₂)/(%MnO) ratio in inclusions with time after Si addition.

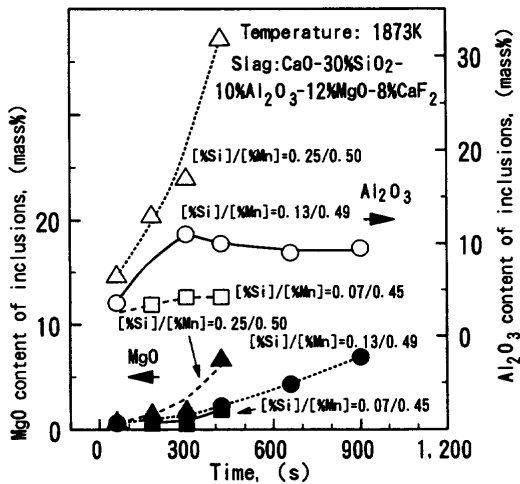


Fig. 9. Effect of [%Si]/[%Mn] ratio in the alloy on Al₂O₃ and MgO content in inclusions.

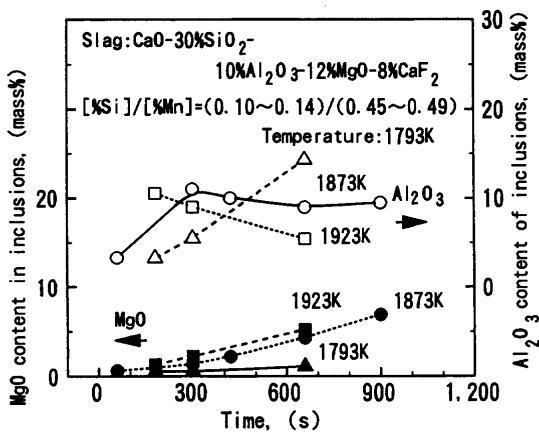


Fig. 10. Effect of the experimental temperature on Al₂O₃ and MgO content of inclusions.

Fig.10に示す。図はスラグ中Al₂O₃濃度が10mass%、溶鋼中Si濃度が0.10~0.14mass%の結果である。Si添加後300秒までは、温度が高いほど介在物中Al₂O₃濃度の上昇は速くなったが、300秒以降での到達Al₂O₃濃度は、温度が低いほど高くなった。これは温度が高いほどスラグからのAlの解離反応は速いが、温度が低いほど平衡論的に到達できる介在物中Al₂O₃濃度が高いためと考えられる。

一方介在物中MgO濃度は、温度が高いほど高く、またその上昇も早くなった。これも介在物中MgO濃度の上昇が、スラグ中Mgの解離によるためと考えられ、スラグ-メタル-介在物間の反応を傍証するものと考えられる。

3.6 スラグ-メタル-介在物反応による介在物反応機構

本研究では、Si添加前にSiO₂-MnO系介在物であったものが、添加後にはSiO₂-MnO-Al₂O₃系に変化し、さらには介在物中Al₂O₃、MgOおよびCaO濃度の上昇が観察された。さらに時間が経過すると、SiO₂-MnO-Al₂O₃系介在物中に、MgO-Al₂O₃系介在物の形成が観察された。この変化の過程を模式的にFig.11に示す。Siを添加すると、SiO₂-MnO系介在物のSiO₂濃度が増加するだけでなく、[Si]とスラグ

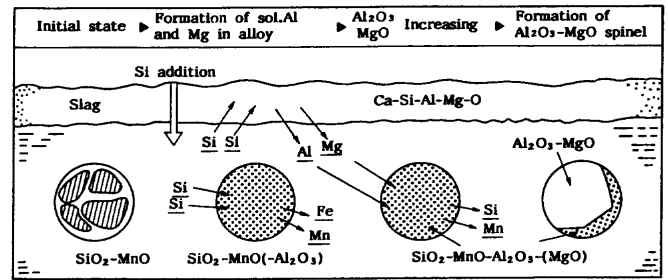


Fig. 11. Schematic illustration of inclusion morphology change in molten alloy.

が反応してAl₂O₃が解離し[Al]が形成される。この[Al]によって介在物はSiO₂-MnO-Al₂O₃系に変化し、さらにAl₂O₃濃度が上昇することになる。本研究では同時に介在物中MgO濃度の上昇も観察されたことから、これらの[Mg]の挙動も同様の機構であるものと推察される。

また本研究では、Si-Mn脱酸でもMgO-Al₂O₃系介在物の生成が起こり、その生成はFig.11に示したように、SiO₂-MnO-Al₂O₃系介在物からの組成形態変化で生じることを実験的に確認した。すなわちMgO-Al₂O₃系介在物の生成原因は、従来スラグや耐火物に直接起因する外来性であるとの考え方が一般的であったが、スラグ-メタル-介在物反応を考え脱酸反応の進行する過程で生成するという視点が、今後必要であると考えられる。なおこのような考え方は、Al脱酸鋼におけるMgO-Al₂O₃系介在物生成や、Ca処理鋼における介在物中MgOの存在も説明しうるものであり、この点からも本研究の知見は重要であると考えられる。

3.7 スラグ-メタル反応による[Al]および[Mg]生成

本研究では、[Mg]の挙動は分析下限のため示せなかったが、[Al]と同様、[Si]、[Mn]やスラグ塩基度によっても影響を受けているものと推察される。そこで、その妥当性について平衡論的な検討を行った。

溶鋼中Siと溶質M(M=Al,Mg)スラグ中M_xO_yの間に次式の関係がある。

$$Y/2 \text{ Si} + M_x O_y \text{ in slag} = X M + Y/2 \text{ SiO}_2 \text{ in slag} \dots\dots (1)$$

(1)式を計算するには、Fe-42mass%Ni組成でのSi、AlおよびMgの脱酸平衡定数K'_{Si-O}、K'_{Al-O}、K'_{Mg-O}が必要となる。K'_{Si-O}はFe-Ni系で石井と萬谷の報告⁶⁾がある。K'_{Al-O}はIshiiらの[%Ni]≥50mass%、[%Al]=0.1mass%での報告⁷⁾、およびFe-30~70mass%NiでのAl脱酸平衡に関するChoとSuitoの報告⁸⁾があるが、K'_{Mg-O}は見あたらない。そこでAl₂O₃とMgOの生成自由エネルギー変化⁹⁾、Fe-Ni合金への酸素の溶解自由エネルギー変化¹⁰⁾、および無限希薄活量係数γ_{Al}、γ_{Mg}を用いて、各平衡定数を求めた。なおγ_{Al}、γ_{Mg}は、本合金が正則溶液であると仮定して次式で推定した。

$$\ln \gamma_{M(x+Y)} = N_x \ln \gamma_{M(x)} + N_Y \ln \gamma_{M(y)} - N_x \ln \gamma_{X(x+Y)} - N_Y \ln \gamma_{Y(x+Y)} \dots\dots (2)$$

Table 1. Calculation results of γ_{Si} , γ_{Al} and γ_{Mg} and those of equilibrium constants, $K'_{\text{Si-O}}$, $K'_{\text{Al-O}}$ and $K'_{\text{Mg-O}}$ in molten Fe-42mass% alloy.

Element	$\gamma_{\text{in Fe}}$	$\gamma_{\text{in Ni}}$	$\gamma_{\text{in Fe-42\%Ni}}$	Equilibrium constants, log K'	
				This work	Previous Work
Si	0.0013 ¹²⁾	0.0001 ¹³⁾	0.000526	-4.722	-5.09 ⁶⁾
Al	0.027 ¹⁴⁾	0.00022 ⁷⁾	0.00445	-12.47	-11.75 ⁸⁾
Mg	91 ¹⁵⁾	0.0079 ¹⁶⁾	2.44	-5.558	-

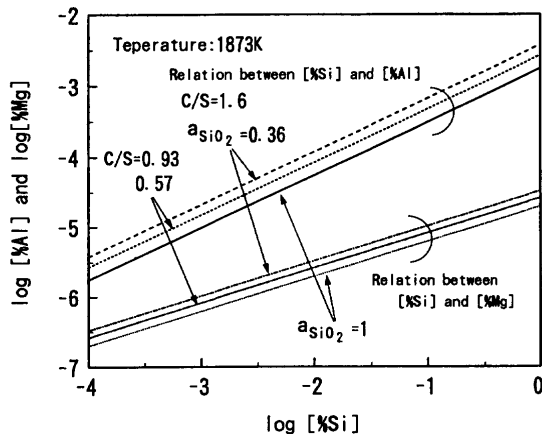


Fig. 12. Calculated [%Al] and [%Mg] as the function of [%Si] in molten Fe-42mass% alloy.

$\gamma_{M(X)}, \gamma_{M(Y)}$: 純X, Y中MのRoult基準の活量係数
 N_X, N_Y : 溶質XおよびYのモル分率

このうち右辺第3, 4項は、混合の過剰エネルギー変化¹¹⁾から計算できるので、純Feと純Niにおける無限希薄の活量係数から、Fe-42mass%Niでのそれを求めた。

使用した純Feと純Niでの活量係数とともに、計算結果をTable 1に示す。参考として本計算で求めた $K'_{\text{Si-O}}$ は石井らの報告とほぼ一致しており、また $K'_{\text{Al-O}}$ もChoらの実験値⁸⁾とSigworthらの報告値¹²⁾から算出した値とおおよその整合性が認められた。

そこで $K'_{\text{Si-O}}$ は石井らの値、 $K'_{\text{Al-O}}$ はChoらの実験からの計算値、 $K'_{\text{Mg-O}}$ は本研究の推定値を用いて(1)式より計算した、1873Kにおける[%Si]と[%Al]、[%Si]と[%Mg]の関係をFig.12に示す。ここでスラグ組成はCaO-SiO₂-20mass%Al₂O₃-10%MgOとし、SiO₂の活量は等活量線¹⁷⁾から読み取り、Al₂O₃とMgO活量は、理想溶液を仮定してモル分率を純粋液体基準の活量とし、さらにJANAF熱化学表¹⁸⁾を用いて固体基準へ変換した値を用いた。この結果[%Si]=0.2mass%と平衡する[%Al]は、SiO₂活量に応じて5.2から13.6×10⁻⁴mass%、[%Mg]は0.09から0.17×10⁻⁴mass%と計算された。本実験で得た[sol.Al]は、10から

25×10⁻⁴mass%程度の値で、本計算結果と整合性があり、塩基度が及ぼす影響とも一致していると考えられる。さらには計算で得られた[%Mg]は、介在物への影響が考えられる程度の値となったことから、本研究の結果を支持しているものと考えられる。

4. 結言

本研究では、スラグ-メタル-介在物間反応による介在物形態制御機構を明らかにするために、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ存在下で、Fe-42mass%Ni合金のSi-Mn脱酸実験を行い、介在物組成形態の経時変化を調査した。この結果以下のことが明らかとなった。

(1) 脱酸過程で、SiO₂-MnO系介在物中のAl₂O₃濃度の増加が観察された。これはスラグ中Al₂O₃の解離で溶存Alが形成され、このAlと介在物が反応したためである。

(2) この過程で介在物中MgO濃度の増加とMgO-Al₂O₃スピネル系介在物の生成が観察された。これはAlと同様、Mgがスラグから介在物へ移行するものと推定された。

(3) スラグ-メタル-介在物間の反応を用いて介在物組成制御を行うことが可能であり、塩基度、温度等の因子を調整することにより、MgO-Al₂O₃スピネル系介在物を生成することなく、SiO₂-MnO-Al₂O₃系延性介在物が形成できる。

文 献

- 1) 上田龍二：特殊鋼, 39 (1990), 38.
- 2) 山崎和郎：住友電気, 125 (1984), 125.
- 3) 中西恭二, 北岡英就, 桜谷俊和, 鈴木 宰, 藤井徹也：日本学術振興会製鋼第19委員会資料 (No.10806), (1987).
- 4) 奥島 敢：第126・127回西山記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1988), 147.
- 5) 小川兼広：第143・144回西山記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1992), 156.
- 6) 石井不二夫, 萬谷志郎：鉄と鋼, 75 (1989), 2188.
- 7) F.Ishii, S.Ban-ya and M.Hino: ISIJ Int., 36 (1996), 25.
- 8) S.Cho and H.Suito: Steel Res., 66 (1995), 237.
- 9) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979).
- 10) W.Fischer, D.Janke and W.Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), 361.
- 11) G.R.Belton and R.J.Fruehan: J. Phys. Chem., 71 (1967), 1403.
- 12) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: Met. Sci., 8 (1974), 298.
- 13) K.Schwerdfeger and H.Engell: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), 1327.
- 14) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞：鉄と鋼, 63 (1977), 417.
- 15) X.Zhang, Q.Han and D.Chen: Metall. Trans. B, 22B (1991), 918.
- 16) E.Samuelsson and A.Mitchell: Metall. Trans. B, 23B (1992), 805.
- 17) R.H.Rein and J.Chipman: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), 415.
- 18) D.R.Stull and H. Prophet: JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NBS, Washington, (1971).