

マルテンサイト系ステンレス鋼における M_s 点 予測モデルの妥当性に関する実験的検証

中川 英樹*・宮崎 亨*²

Experimental Examination of the Validity of the Model for Predicting M_s Temperature for Martensitic Stainless Steels

Hideki NAKAGAWA and Toru MIYAZAKI

Synopsis : Comparisons between the experimentally measured M_s and the calculated M_s temperatures for eleven martensitic stainless steels were performed on the basis of conventional models.

Empirical formulae for the calculation of M_s temperature do not show enough ability to predict the M_s temperature of all martensitic stainless steels, i.e. available alloying elements and their composition ranges are restricted. While, the Ghosh and Olson model for the prediction of M_s temperature is shown to be reasonably good in estimating the M_s temperature for martensitic stainless steels except some conditions.

Key words : M_s temperature; martensitic transformation; stainless steel; electric resistance; grain size.

1. 緒言

鋼の M_s 点を知ることは、材料開発や製造工程を決定するうえで大変に重要である。このような背景から、 M_s 点を予測する試みがなされ、これまでに低合金鋼からステンレス鋼などの高合金鋼に至るまで、数多くの M_s 点予測式が提案されている¹⁻⁸⁾。しかしながら、これらの予測式は、特定の合金系において数多くの試料の M_s 点を実測したうえで、主要な合金元素を独立変数とする重回帰分析などにより定式化されている。そのため、考慮されている合金元素の種類が限られている。また、その適用は実験で考慮された成分範囲に限定されてしまう。

一方、 M_s 点を実験結果の解析からではなく、熱力学的見地から予測する試みも提案されている⁹⁻¹²⁾。GhoshとOlson¹²⁾は、マルテンサイト変態が開始するための臨界駆動力 ΔG_{M_s} が、マルテンサイト相生成に伴って発生するひずみエネルギーと界面エネルギー、および界面移動に対する各添加元素の固溶強化効果の総和として与えられるという考えに基づき、 ΔG_{M_s} が14種類の合金元素を独立変数とする関数で表されることを示している。そして、フェライト相とオーステナイト相の自由エネルギー差 $\Delta G_{bcc-fcc}$ が、 ΔG_{M_s} と等しくなる温度を M_s 点として予測できると報告している。このような手法により適切な予測がなされるならば、上記の問題は解消され、非常に有効な M_s 点予測の手段になると考えられる。

これら多くの M_s 点予測モデルが提案されているのに対

し、これらを検証しようとする試みは以外にも少ない^{1,13-15)}。規格鋼などの実用材料、中でも高合金であるステンレス鋼に関する報告は非常にわずかである。

そこで本研究では、汎用のマルテンサイト系ステンレス鋼およびマルテンサイト析出硬化型ステンレス鋼を供試材として、実験的に M_s 点を測定したうえで、いくつかの予測式およびGhoshとOlsonのモデルより導かれる M_s 点と実測値の比較を行い、それらの有効性を検証することを目的とする。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

マルテンサイト系ステンレス鋼6種類およびマルテンサイト析出硬化型ステンレス鋼5種類を供試材とした。供試材の組成をTable 1に示す。供試材の中でNo. 5が最も高いC濃度を有する。また、No. 6はFe-16Cr-5Ni-1Mn-1Mo系のマルテンサイト系ステンレス鋼である。No. 7~10はCおよびNb濃度を変化させた4種類のSUS630系析出硬化型ステンレス鋼である。さらに、No. 11は残留オーステナイト含有型の析出硬化型ステンレス鋼である¹⁶⁾。

これら供試材は、棒状または板状の圧延材もしくは熱処理材として入手し、熱間圧延により板厚3~5mmの板状試料とした後、冷間圧延により板厚0.7mmに仕上げ、供試材とした。

平成10年8月27日受付 平成10年10月27日受理 (Received on Aug. 27, 1998; Accepted on Oct. 27, 1998)

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555); 愛知製鋼 (株) 第1開発部 (Development Div. No.1, Aichi Steel Corporation)

* 2 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition (mass%) and T_1 temperature of specimens used in this work.

No.	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	Nb	T_1 (K)	Standard
1	0.130	0.30	0.42	0.10	0.17	11.62	0.099	0.002	0.011	-----	1248	SUS403
2	0.152	0.38	0.66	0.09	1.69	15.30	0.133	0.001	0.032	-----	1298	SUS431
3	0.134	0.29	0.91	0.14	0.17	12.13	0.085	0.002	0.012	-----	1248	SUS416
4	0.300	0.50	0.42	0.09	0.21	12.06	0.073	0.001	0.014	-----	1223	SUS420J2
5	0.618	0.29	0.68	0.03	0.10	12.76	0.008	0.026	0.014	-----	1323	-----
6	0.035	0.43	0.98	0.15	4.70	15.66	0.950	0.006	0.058	-----	1313	-----
7	0.030	0.33	0.71	3.23	4.70	15.50	0.000	0.006	0.013	0.02	1313	SUS630 series
8	0.026	0.25	0.49	3.60	4.80	15.76	0.049	0.006	0.012	0.16	1313	
9	0.056	0.35	0.73	3.23	3.89	15.63	0.100	0.004	0.027	0.25	1313	
10	0.043	0.35	0.76	3.25	4.61	15.42	0.020	0.004	0.019	0.39	1313	
11	0.008	0.21	0.28	1.78	7.29	15.91	1.159	0.023	0.017	0.08	1273	-----

2.2 実験方法

M_s 点の測定には電気抵抗測定装置を用いた。供試材を幅3.5 mm、長さ40 mmに切り出し、Table 1に示す温度 T_1 で1.2 ks空冷の前処理を行った後、電気抵抗測定に供した。電気抵抗測定では、定電流300 mAのもと、直流4端子法により温度に対する電圧変化を測定し、その電圧変化曲線から M_s 点を決定した。電気抵抗測定時の熱処理条件は、室温から温度 T_1 まで600 sで昇温し、 T_1 で1.2 ks保持した後、空冷とした。なお、前処理および電気抵抗測定はすべて真空中で実施した。また、測定後の試料を用いて、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察を行った。さらに、一部の試料では、前処理条件を変化させて M_s 点の測定を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 M_s 点の測定結果

Fig. 1(a)に供試材No. 9の降温過程における500~300Kの電圧変化曲線を示す。オーステナイト化温度1313Kから、温度の低下に伴って電圧は単調に減少するが、380K付近を境に急激に上昇していることがわかる。この電圧の上昇はマルテンサイト変態に起因するものであり、Fig. 1(a)に示すように、高温域の接線からのずれが生じる温度402Kを M_s 点として実測した。供試材No. 6, 7, 8, 10, 11においても、Fig. 1(a)と同様に、マルテンサイト変態に伴う急激な電圧変化が観察され、 M_s 点を測定することができた。

Fig. 1(b)に供試材No. 3の降温過程における650~500Kの電圧変化曲線を示す。本供試材においても、マルテンサイト変態に伴う電圧変化が検出されているが、その変化量はFig. 1(a)に比較してかなり小さいことがわかる。同様に高温側から接線を引き、 M_s 点を583Kと決定した。供試材No. 1およびNo. 4においても、マルテンサイト変態に伴ってFig. 1(b)と同程度の電圧変化が観察され、 M_s 点を測定することができた。また、供試材No. 2においては、Fig. 1(a)とFig. 1(b)の中間的な変化量が観察され、 M_s 点を測定することができた。

さらに、供試材No. 5では、 M_s 点が室温以上にあると予測されるにもかかわらず、温度の低下に伴って電圧は単調

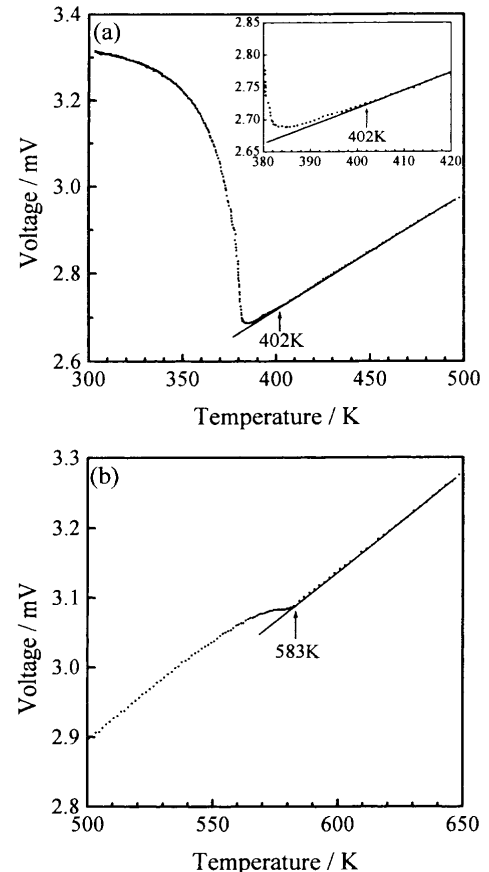


Fig. 1. Voltage changes of (a) specimen No. 9 and (b) specimen No. 3 with air cooling.

に減少するのみであり、 M_s 点を検出することができなかった。

マルテンサイト変態に伴う電圧の変化は、マルテンサイト相とオーステナイト相の温度に対する電気抵抗の相違により現れるものである。前述の実験結果から、Cr濃度の減少およびC濃度の増加に伴い、両相の電気抵抗差が小さくなるものと判断できる。したがって、刃物用ステンレス鋼や軸受用ステンレス鋼などに用いられる高炭素ステンレス鋼の M_s 点の測定に対しては、電気抵抗測定は有用でないといえる。

以上の測定により得られた各供試材の M_s 点をTable 2にまとめて示す。なお、 M_s 点の測定は各供試材で2ヶずつ行っているが、両者に大きな差は見られない。

Table 2. Measured M_s temperatures of all specimens.

No.	M_s Temperature (K)
1	599, 599
2	469, 469
3	580, 583
4	593, 584
5	not detected
6	395, 403
7	430, 427
8	392, 388
9	396, 402
10	401, 396
11	325, 324

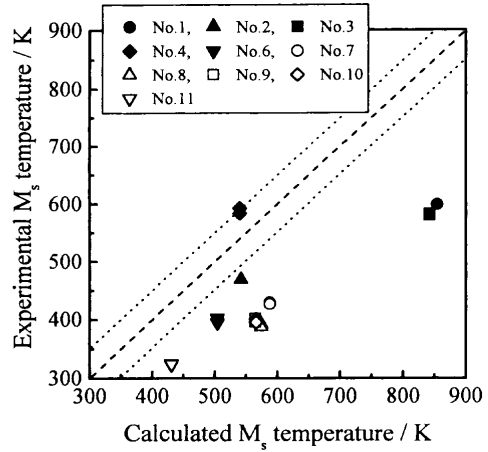


Fig. 3. Comparison between the M_s temperature calculated by Eichelman et al. model and the experimental M_s temperature.

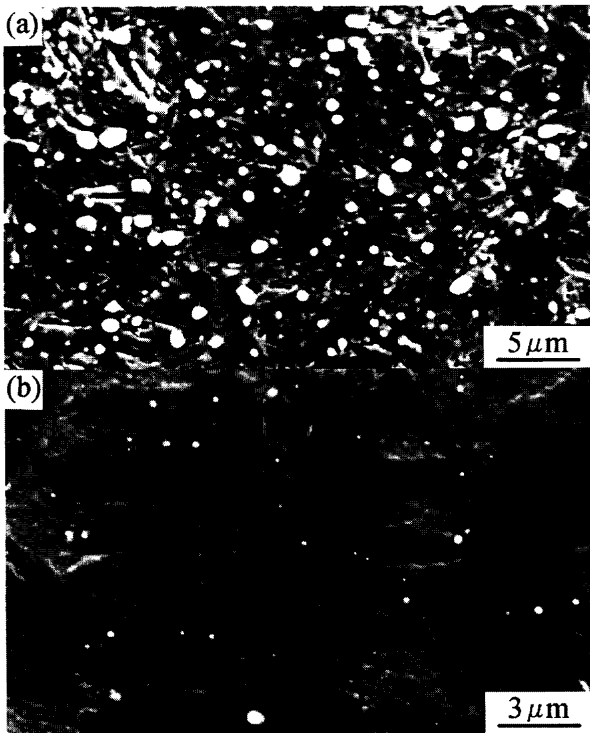


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) specimen No. 4 and (b) specimen No. 9.

3.2 組織観察結果

M_s 点 が測定された試料について組織観察を行った。Fig. 2に供試材No. 4およびNo. 9の走査型電子顕微鏡観察結果を示す。また、走査型電子顕微鏡に装備されたEDS装置により、炭化物の種類を同定した。No. 4ではCr系炭化物が多数観察されている。No. 4はC濃度が高いことから、これらはオーステナイト化状態において溶解込みを完了していないCr系炭化物であると考えられる。一方、No. 9ではNb系炭化物が分散している様子が観察される。供試材No. 8, 10においても同様に、Nb系炭化物が観察された。これらは溶解度積¹⁷⁾から考えて、オーステナイト化処理時に析出したものと考えられる。

光学顕微鏡観察により、供試材No. 3では圧延方向に伸びたMn系硫化物介在物が観察された。これは快削元素としてSが添加されているためである。また、供試材No. 8, 9, 10ではδフェライト相が観察されたが、その量は2%以

下とわすかであった。これは加熱と圧延を多数回繰り返したためと考えられる。そのほかは特に組織的な特徴はなく、いわゆる正常なマルテンサイト組織が観察された。

4. 考察

4.1 Eichelman et al. のモデルおよび Finkler et al. のモデル

EichelmanとHull⁴⁾は、Fe-Cr-Ni-Mn-Si-C-N系において、25種類の試料の M_s 点を実測し、次のような M_s 点予測式を提案している。

$$M_s(^{\circ}\text{F}) = 75(14.6 - \text{Cr}) + 110(8.9 - \text{Ni}) + 60(1.33 - \text{Mn}) + 50(0.47 - \text{Si}) + 3000(0.068(\text{C} + \text{N})) \quad (\text{mass}\%) \dots (1)$$

また、この式の適用成分範囲は10~18 mass% Cr, 6~12 mass% Ni, 0.6~5.0 mass% Mn, 0.3~2.6 mass% Si, 0.004~0.12 mass% Cおよび0.01~0.06 mass% Nとしている。本実験結果とこのEichelman et al.のモデルによる計算結果を比較してFig. 3に示す。ほとんどの供試材において、計算値が実測値に比べて50~250K高く、 M_s 点 が適切に予測されているとは言い難い。これは(1)式に考慮されていないCu, MoおよびNbが添加されている供試材やNiが添加されていない供試材があるなど、ほとんどの供試材が適用成分範囲を満足していないためと考えられる。

FinklerとSchirra⁵⁾は、8~14 mass% Crを含有した鋼の連続冷却変態線図を調べる中で、次のような M_s 点予測式を提案している。

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 635 - 474[\text{C} + 0.86(\text{N} - 0.15(\text{Nb} + \text{Zr})) - 0.066(\text{Ta} + \text{Hf})] - (17\text{Cr} + 33\text{Mn} + 21\text{Mo} + 17\text{Ni} + 39\text{V} + 11\text{W}) \quad (\text{mass}\%) \dots (2)$$

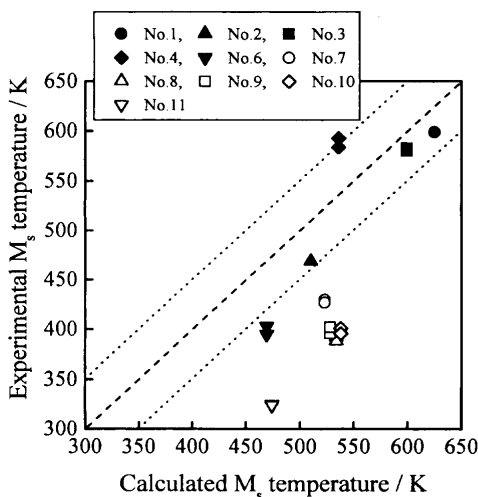


Fig. 4. Comparison between the M_s temperature calculated by Finkler et al. model and the experimental M_s temperature.

この式は、Steven と Haynes が提案した低合金鋼の M_s 点予測式に、炭窒化物形成元素 (Nb, Zr, Ta, Hf) および V, W の項を追加したかたちになっている。また、この式の適用成分範囲は 8~14 mass% Cr, ~1 at% C, Mn, Ni, Mo, W, V としている。本実験結果とこの Finkler et al. のモデルによる計算結果を比較して Fig. 4 に示す。供試材 No. 1~4 の Cr 系ステンレス鋼においては、適用成分範囲をほぼ満足していることから、計算により妥当な予測がなされている。一方、Ni が添加されている供試材 No. 6 および Ni, Cu など添加されている供試材 No. 7~11 においては、計算値が実測値に比べて 60~150K 高くなっている。これは (2) 式に考慮されていない Cu 濃度の影響および Ni, Mo 濃度などが適用成分範囲外にあることによるものと考えられる。

以上 2 つのモデルのほか、実験にもとづいて提案されているいくつかの M_s 点予測モデル^{6,7)} を用いて、本実験結果と計算結果の比較を行った。しかしながら、すべての供試材に対して、満足いく対応関係を与える予測式はなかった。これらの結果は、実験に基づいて提案されている M_s 点予測式は、その適用が特定の合金系で、かつ狭い成分範囲に限定されているため、汎用性に乏しいことを示している。

4.2 Ghosh と Olson のモデル

Ghosh と Olson¹²⁾ は、マルテンサイト相生成に伴って発生するひずみエネルギーと界面エネルギー、さらに界面移動に対する各固溶合金元素の固溶強化効果の総和により、マルテンサイト変態開始のための臨界駆動力 ΔG_{M_s} (M_s 点におけるフェライト相とオーステナイト相の自由エネルギー差) が、次式で与えられることを提案している。

$$-\Delta G_{M_s} = K_1 + \sqrt{\sum_i (K_\mu^i X_i^{0.5})^2} + \sqrt{\sum_j (K_\mu^j X_j^{0.5})^2} + \sqrt{\sum_k (K_\mu^k X_k^{0.5})^2} + K_\mu^{Co} X_{Co}^{0.5} \dots \dots \dots (3)$$

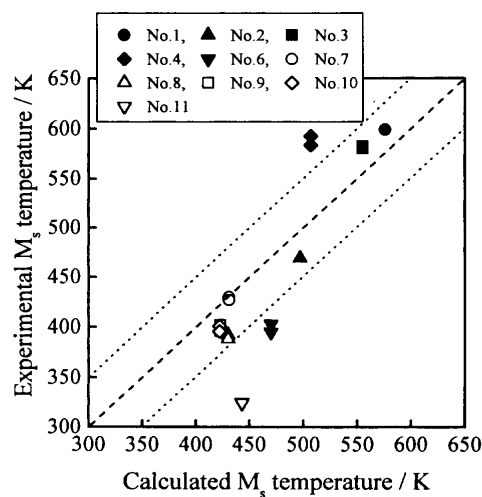


Fig. 5. Comparison between the M_s temperature calculated by Ghosh et al. model and the experimental M_s temperature.

ここで、 $i=C, N, j=Cr, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, V, k=Al, Cu, Ni, W$ であり、 X_i, X_j, X_k, X_{Co} は各合金組成の mol% を表している。この (3) 式に、本研究に関連する合金元素の定数項を代入して書き下すと、次式が得られる。

$$-\Delta G_{M_s} = 1010 + \sqrt{(4009X_C^{0.5})^2 + (3097X_N^{0.5})^2} + \sqrt{(1868X_{Cr}^{0.5})^2 + (1980X_{Mn}^{0.5})^2 + (1418X_{Mo}^{0.5})^2} + (1653X_{Nb}^{0.5})^2 + (1879X_{Si}^{0.5})^2 + \sqrt{(280X_{Al}^{0.5})^2 + (752X_{Cu}^{0.5})^2 + (172X_{Ni}^{0.5})^2} \dots \dots \dots (4)$$

この式により、ある合金組成の鋼の臨界駆動力 ΔG_{M_s} が算出される。そして、熱力学計算ソフトを利用することにより、温度に対するフェライト相とオーステナイト相の自由エネルギー差 $\Delta G_{bcc-fcc}$ を計算し、これが ΔG_{M_s} と一致する温度をその鋼の M_s 点として推定することができる。このモデルには 14 種類の合金元素の影響が考慮されているほか、明確な適用成分範囲の限定もなく、実験に基づく予測式の検証で指摘された問題はない。ただし、このモデルではすべての添加元素がオーステナイト相中に固溶し、かつ非等温変態によりマルテンサイト相が形成されることが前提条件となっている。このモデルに基づいて算出した M_s 点と本研究の実測値の関係を Fig. 5 に示す。ここで、 $\Delta G_{bcc-fcc}$ の計算には熱力学計算ソフト Thermo-Calc¹⁸⁾ (SSOL データベース) を用いた。計算値は実験値とよく対応しており、No. 4, 6, 11 を除き、Ghosh et al. が示したとおり ± 40 K の精度で予測できていることがわかる。

さらに Ghosh et al. は、Fe-Cr-C 系において、(3) 式の第 3 項に含まれる Cr の項を第 2 項に移項して ΔG_{M_s} を算出する

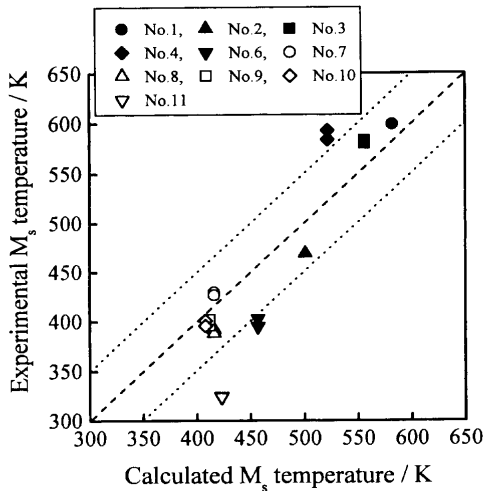


Fig. 6. Comparison between the M_s temperature calculated by Eichelman et al. model modified for Fe-Cr-C system and the experimental M_s temperature.

ことにより、より適切な予測ができるとしている。ステンレス鋼は基本的にFe-Cr系であることから、この指摘に従って同様な計算を行った。その結果をFig. 6に示す。Fig. 5とFig. 6を比較した場合、若干ではあるが、計算値と実測値が近づく傾向が認められる。

以上の結果から、Ghosh et al.により提案された M_s 点予測モデルは、実用のマルテンサイト系ステンレス鋼に対して、ある程度の汎用性をもっていると結論づけられる。

4.3 GhoshとOlsonのモデルによる計算値と実測値の相違について

Fig. 5およびFig. 6に示した結果から、供試材No. 4, 6, 11において計算値と実測値に不一致が認められた。そこで、この原因について考察する。

供試材No. 4はSUS420J2相当鋼であり、 M_s 点が求められた供試材の中で、最も高いC濃度(0.300 mass%)を有する。このように高いC濃度を有するステンレス鋼においては、焼入れ前処理条件やオーステナイト化条件により、炭化物の残留状態が変化するため、100K以上の広い温度範囲で M_s 点の変動することが知られている¹⁹⁾。本供試材においても、Fig. 2(a)で示したように、 M_s 点測定後の試料中にCr系炭化物の残留が認められている。炭化物の残留は、オーステナイト相中の固溶CおよびCr濃度を低下させ、その結果 M_s 点の上昇を招く。Fig. 5およびFig. 6において、No. 4の実測値が計算値より80K程度高い原因は、この炭化物の残留に起因するものと考えられる。また、本研究では、SUS630系析出硬化型ステンレス鋼におけるNb系炭化物の影響を考察するため、CおよびNb濃度の異なる供試材No. 7~10を準備し、実験を進めてきた。しかしながら、Fig. 2(b)で示したようにNb系炭化物の析出量が少ないため、その影響は顕著ではなかった。また、そのためにSUS630系において、計算値と実測値の間にずれが生じなかったものと考えられる。

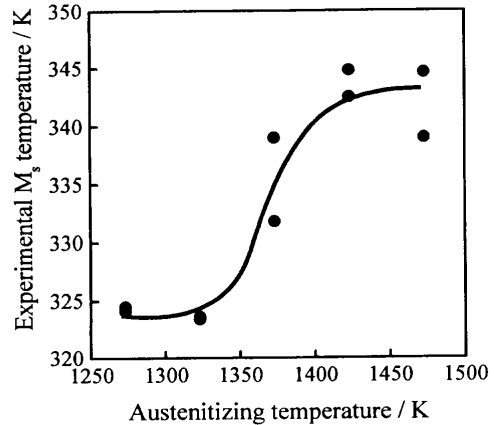


Fig. 7. Effect of austenitizing temperature on experimental M_s temperature of specimen No. 11. Specimens were austenitized at indicated temperature and then air cooled. After that, M_s temperature of those specimens were measured with air cooling from 1273K.

供試材No. 11は残留オーステナイト含有型の析出硬化ステンレス鋼であり、電気抵抗測定後の組織観察から、炭化物や δ フェライト相などの第2相は観察されなかった。この点では、Ghosh et al.のモデルの適用は妥当であると考えられる。しかし実際には、実測値は計算値より100Kも低くなっている。 M_s 点が上下する要因としては、冷却過程におけるオーステナイトの安定化や結晶粒径の影響などが挙げられる。しかしながら、No. 11はC, N濃度が低いことから、冷却過程においてオーステナイトの安定化が生じているとは考えにくい。一方、結晶粒径の影響については、以前より多くの報告²⁰⁻²²⁾があり、興味深いところである。そこで、この点を検討するために次のような実験を行った。

供試材No. 11において、前処理条件を1273~1473Kの間で変化させ、1.2ks空冷処理を行った後、電気抵抗測定装置により温度 T_1 (1273 K)にて1.2ks空冷の一定条件のもと、 M_s 点の測定を実施した。その結果をFig. 7にまとめる。これより、 M_s 点が前処理温度の影響を受け、1273Kから1473Kの間で20K程度上昇していることがわかる。Fig. 8に M_s 点測定後の試料の光学顕微鏡観察結果を示す。本供試材はエッチングによる旧オーステナイト粒界の現出が難しく、正確な結晶粒径の測定はできなかったが、Fig. 8から旧オーステナイト粒径は、1273K前処理材で20 μ m程度、1473K前処理材で120 μ m程度になっていると判断される。すなわち、これらの結果は、No. 11の M_s 点に対する結晶粒径依存性を明らかにしたものであり、大変に興味深い。さらに、これまでのいくつかの報告^{23,24)}から推察すると、このNo. 11の組成付近において、等温マルテンサイト変態の生じる可能性が高いことが予測される。しかしながら、No. 11は室温直上に M_s 点を持ち、定温保持による電気抵抗測定が困難であるため、この点を明らかにすることはできなかった。これらのことから、Ghosh et al.のモデルでは



Fig. 8. Optical micrographs of specimen No. 11 austenitized at (a) 1273K and (b) 1473K.

考慮されていない M_s 点の結晶粒径依存性や等温マルテンサイト変態の影響が、実測された M_s 点に現れているため、計算値と実測値の間に大きな不一致が現れたものと推察される。

これまでは、Ghosh et al.のモデルにより妥当な M_s 点予測ができるということを前提に議論を進めてきた。このモデルによる計算が正しく実行されか否かは、熱力学計算ソフトにより評価されているオーステナイト相およびフェライト相の自由エネルギーが、多成分系において正しく与えられているか否かに大きく依存している。しかも、本研究で用いた供試材は、高合金のステンレス鋼であり、 M_s 点が比較的低温域に存在するため、自由エネルギーの評価が適切であるか否かが懸念される。実際、Fe-Cr-Mn-N系では、Mn濃度に依存して計算値と実測値の間に誤差が現れるという指摘もある¹⁵⁾。その意味では、先に考察を加えた供試材No. 11や0.98 mass% Mnを含有する供試材No. 6などでは、自由エネルギーの評価が不十分であるために、計算値と実測値の間に大きな差が現れたとも考えられる。

5. 結言

本研究では、汎用のマルテンサイト系ステンレス鋼6種類およびマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼5種類を用いて、従来提案されている M_s 点予測式およびGhoshとOlsonのモデルにより導かれる予測 M_s 点と実測値の比較を行い、モデルの有効性を検証し、以下の結論を得た。

(1) Cr系ステンレス鋼において、Cr濃度の低下およびC濃度が上昇により、オーステナイト相とマルテンサイト相の電気抵抗の差は小さくなる。そのため、合金系によっては電気抵抗測定による M_s 点の実測は不可能である。

(2) 実験結果に基づいて提案されている M_s 点予測式は、考慮されている合金元素の種類やその適用成分範囲が限られているため、汎用性に乏しい。

(3) GhoshとOlsonにより提案された M_s 点予測モデルは、マルテンサイト系ステンレス鋼に対して、一部を除き、かなり有用である。

(4) 供試材No. 11は、 M_s 点の結晶粒径依存性を示す。

文 献

- 1) C.Y.Kung and J.J.Rayment: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 328.
- 2) W.G.Vermeulen, P.F.Morris, A.P.de Weijer and S.van der Zwaag: *Ironmaking Steelmaking*, **23** (1996), 433.
- 3) N.Murai and T.Tsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 446.
- 4) G.H.Eichelman, Jr. and F.C.Hull: *Trans. Am Soc. Met.*, **45** (1953), 77.
- 5) H.Finkler and M.Schirra: *Steel Res.*, **67** (1996), 328.
- 6) U.R.Lenel and B.R.Knott: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 767.
- 7) M.Tanino and C.M.Liu: Proc. Int. Conf. on Microstructures and Function of Materials (ICMFM 96), ed. by N.Igata et al., Science University of Tokyo, Tokyo, (1996), 29.
- 8) ステンレス鋼便覧(第7版), 長谷川正義監修, 日刊工業新聞社, 東京, (1979), 59.
- 9) V.Raghavan and D.P.Antia: *Metall. Trans. A*, **27A** (1996), 1127.
- 10) H.K.D.H.Bhadeshia: *Met. Sci.*, **15** (1981), 178.
- 11) K.Ishida: *J. Alloys Comp.*, **220** (1995), 126.
- 12) G.Ghosh and G.B.Olson: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994), 3361.
- 13) H.Ikeda, T.Isomoto and G.Abe: Sanyo Tech. Rep., **1** (1994), 28.
- 14) T.Cool and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **12** (1996), 40.
- 15) J.Kunze and B.Beyer: *Z. Metallkd.*, **88** (1997), 722.
- 16) H.Nakagawa, H.Yokota and T.Miyazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 381.
- 17) T.Shimizu, T.Tateyama and M.Okabe: *Denki Seiko*, **67** (1996), 87.
- 18) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Anderson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 19) N.Hirose and S.Yamamoto: *Netsu Shori*, **27** (1987), 17.
- 20) M.Umemoto and W.S.Owen: *Metall. Mater. Trans.*, **5** (1974), 2041.
- 21) M.Fujikura and T.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1179.
- 22) K.Takeuchi, S.Sugiura, Y.Katayama, T.Inui and J.Sunakawa: *Materia Jpn.*, **36** (1997), 358.
- 23) Y.Imai and M.Izumiyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1963), 170.
- 24) K.Ito, S.Isobe and K.Shinohara: *Denki Seiko*, **45** (1974), 83.