

Fe-Si合金におけるMnS析出に対する 鋼中介在物の影響

長谷川 一*・中島 敬治*・溝口 庄三*

The Effects of Inclusions in Steel on MnS Precipitation in Fe-Si Alloys

Hajime HASEGAWA, Keiji NAKAJIMA and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : "In-situ" observation of MnS precipitation in Ce-added and Zr-added Fe-Si alloys was made on cooling using a confocal scanning laser microscope. In Ce-added and Zr-added sample, the temperature at which MnS precipitation started became higher because of the heterogeneous nucleation of MnS on Ce_2S_3 and ZrO_2 . By SEM observation, it was found that many MnS precipitates were neighbored on Ce_2S_3 and ZrO_2 . But in case of the sample contained much Ce, the temperature at which MnS precipitation started became lower and the amount of MnS precipitates became less. It was because the sulfur was consumed in Ce_2S_3 and the solubility product of manganese and sulfur became small. The number of MnS precipitates in δ and γ phase was very different in the sample contained neither Ce nor Zr, but that number became almost equal by the addition of Ce and Zr.

Key words : MnS precipitation; heterogeneous nucleation; laser microscope; "in-situ" observation; Fe-Si alloy.

1. 緒言

鋼中のMnSは、その形態や分布状態により鋼の特性に大きな影響を及ぼす^{1,2)}。一方で、最近では鋼中の酸化物をはじめとする介在物のサイズ、量、組成を制御することにより、(1)凝固核生成の析出核として、(2) γ 粒成長を抑制するためのピン止め粒子として、(3)粒内フェライトの生成核として利用し、材質を向上させようとする考え方が提案されている³⁾。このなかで、MnSは微細な粒内フェライトの生成核として作用するため⁴⁾、重要な役割を果たすと考えられる。

このように、鋼中のMnSは鋼の材質制御における極めて重要な物質であり、その生成挙動を把握し、制御することは非常に重要である。この場合、析出物の量、サイズを制御することはもちろん重要であるが、その分布状態を制御することも必要であると考えられる。

著者らは、前報⁵⁾で、Fe-Si合金を用い、共焦点レーザー顕微鏡によりMnSの析出挙動を「その場」観察し、MnS析出に対する相変態の影響について調査した。その結果、MnSは主に δ 相に析出し、 γ 相にはほとんど析出しないことを明らかにした。この事実は、Fe-Si合金のような二相が共存する系において、MnSを均一に析出させることが困難であることを示している。

そこで、MnSをなるべく均一に分散させる手法が必要となる。それに対し、著者らは、鋼中の介在物による

MnSの不均質核生成を利用することを考えた。

固体鉄中でのMnSの不均質核生成として上島ら⁶⁾、若生ら⁷⁾は酸化物の影響を調べており、Yukiら⁸⁾、木村ら⁹⁾はレーザー顕微鏡を用いて「その場」観察を行っているが、いずれも低炭素鋼を対象としたもので、Fe-Si合金のような二相が共存する系ではない。さらに、いずれも個々のMnS析出物についての検討結果であり、分散状態の調査まで踏み込んではいない。

また、Fe-Si合金のMnSの析出については、上島ら¹⁰⁾によって検討されているが、酸化物の影響まで言及されていない。

これらの背景を受け、本研究では、Fe-Si合金におけるMnSの析出に対する鋼中介在物の影響、特に分散状態に対する影響について調査することを目的とした。

なお、MnSの析出核となる介在物としては、Ce系の介在物とZr系の介在物について検討した。これは、上島ら⁶⁾の検討により低炭素鋼においてMnSが析出しやすいとされたためである。具体的な手法としては、前報⁵⁾と同様、共焦点走査型レーザー顕微鏡を用いて冷却時のMnSの析出挙動を「その場」観察した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

電解鉄約100gと所定の合金原料を混合し、タングステ

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	t-Al	X	O
Sample A	0.12	3.47	0.39	0.002	0.024	<0.002	-	0.0011
Sample B	0.16	3.54	0.38	0.003	0.015	<0.002	Ce:<0.002	0.0014
Sample C	0.16	3.46	0.40	<0.002	0.010	<0.002	Ce:0.010	0.0011
Sample D	0.14	3.50	0.38	0.002	0.015	<0.002	Zr:0.043	0.0022

ンアーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で溶解し、Fe-Si合金を溶製した。Si濃度は3.5 mass%とした。各試料の化学組成をTable 1に示す。このとき、Ceを添加した試料2種類、Zrを添加した試料1種類と、比較のためにCeもZrも添加しない試料を作製した。各試料の化学組成をTable 1に示す。さらに、得られた合金を4.3 mm径×2 mm厚の円盤状に機械加工し、表面を研磨して観察用試料とした。

2.2 変態挙動およびMnS析出挙動の「その場」観察

前報⁵⁾と同様、赤外線イメージ炉と組合わせた共焦点レーザー顕微鏡を使用し、試料表面の「その場」観察を行った。2.1で作製した観察用試料を内径4.5 mmのアルミナ製のつぼに入れ、超高純度アルゴンガス雰囲気のもとで加熱、冷却を行った。試料は1665Kまで1.67K/sで加熱し、1200s間保持し、その後0.33K/sで冷却を行った。このとき冷却時の試料表面における相変態挙動およびMnS析出挙動を観察した。また、冷却後の試料については、SEM-EDXおよびTEMによる析出物の形態調査と組成分析に供した。

3. 実験結果

3.1 共焦点レーザー顕微鏡による「その場」観察結果

試料A (CeもZrも添加しない試料)、試料B (Ce添加試料)における「その場」観察結果をFig. 1, Fig. 2にそれぞれ示す。試料A, Bともに、まず δ/γ 変態により δ 相中に γ 相が出現し、 γ 相の面積は温度低下とともに大きくなった。ただし、完全に γ 相に置き換わることはなく、つねに δ 相と γ 相が共存していた。また、試料C, Dについても同じ相変態挙動を示しており、今回作製した試料の相変態挙動はほぼ同様であった。

また、Fig. 1, Fig. 2において観察された介在物を丸印で示す。なお、それぞれの介在物については、冷却後の試料のSEM-EDX分析により組成の確認を行っている。試料Aでは高温保持中に介在物は存在せず、冷却中に出現し、1300K付近まで冷却するとその個数は増加した。一方、試料Bでは高温保持中から介在物が存在し、1500K付近まで冷却するとその個数が増加した。

3.2 MnS析出個数および析出量

次に、試料A~Dにおける冷却時の温度と析出物の個数の関係をFig. 3に示す。また、Fig. 4には試料A~Dにお

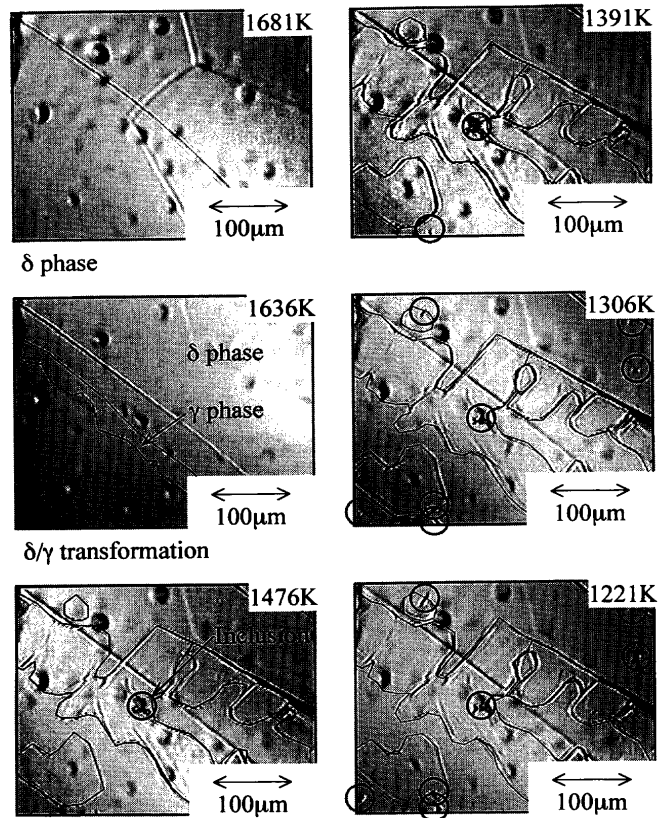


Fig. 1. "In-situ" observation of MnS precipitation in sample A.

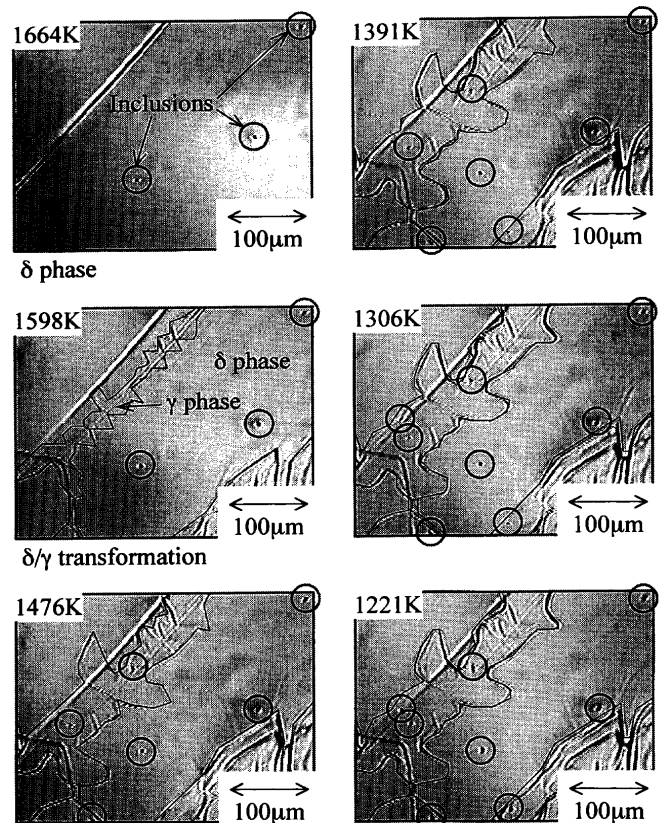


Fig. 2. "In-situ" observation of MnS precipitation in sample B.

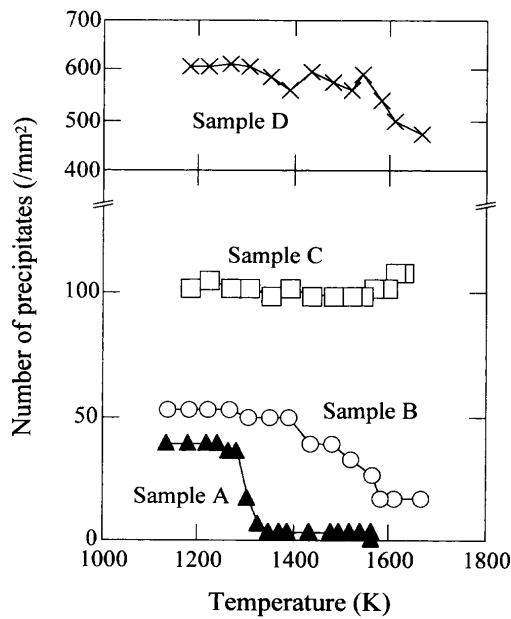


Fig. 3. Relation between temperature and total number of inclusions.

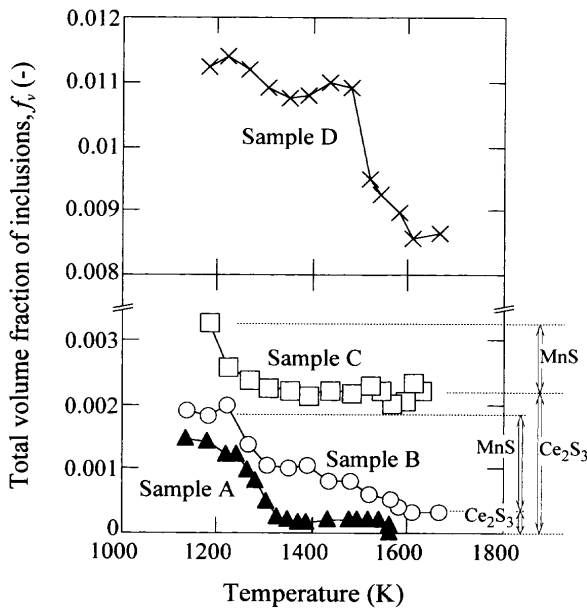


Fig. 4. Relation between temperature and total volume fraction of inclusions.

る温度と介在物の体積率 f_v の関係を示す。なお、介在物の体積率 f_v の測定は以下の方法で行った。まず、共焦点レーザー顕微鏡の画像に対して画像処理ソフトを用いて2値化処理を行い、介在物のみを選択し、その面積率 f_A を求めた。その面積率 f_A に対し、

$$f_v = f_A \dots \dots \dots (1)$$

の関係¹¹⁾を適用することにより体積率 f_v を求めた。

各試料における介在物個数および介在物体積率の変化には以下のような特徴が見られる。

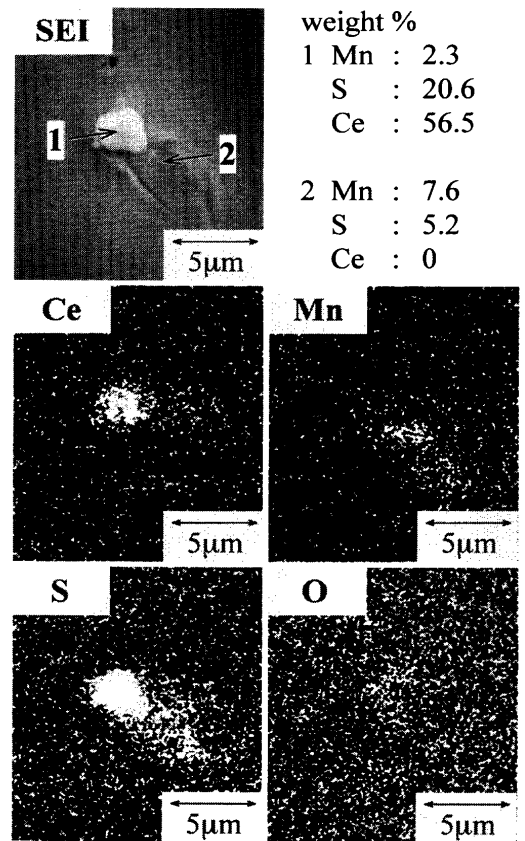


Fig. 5. SEM micrograph and characteristic X-ray images of Ce, S, Mn, O of a inclusion in sample C.

- (1) 試料A (CeもZrも添加しない試料)
高温保持中には介在物が存在せず、冷却すると出現する。1300K付近まで冷却するとその個数および体積率が急激に増加する。
- (2) 試料B (Ce添加試料—低濃度)
高温保持中から介在物が存在するが、その個数は少ない。1500K付近まで冷却すると介在物個数および体積率が増加する。
- (3) 試料C (Ce添加試料—高濃度)
高温保持中から介在物が存在し、その個数は多い。冷却中の介在物個数はほとんど変化しない。しかし、1200K付近まで冷却すると個数は変化しないものの、介在物の体積率が増加する。
- (4) 試料D (Zr添加試料)
高温保持中から介在物が存在し、その個数は非常に多い。1500K付近まで冷却すると介在物個数はさらに増加し、体積率も同様に増加する。

3.3 各試料における介在物の特徴

次に、各試料で観察された介在物について、SEM-EDXにより介在物の形状および組成の分析を行った。Fig. 5に試料B (Ce添加試料)で観察された介在物、Fig. 6に試料D (Zr添加試料)で観察された介在物のSEM二次電子像、EDXによる組成分析結果、EPMAによる元素分布測定結果の例を示す。

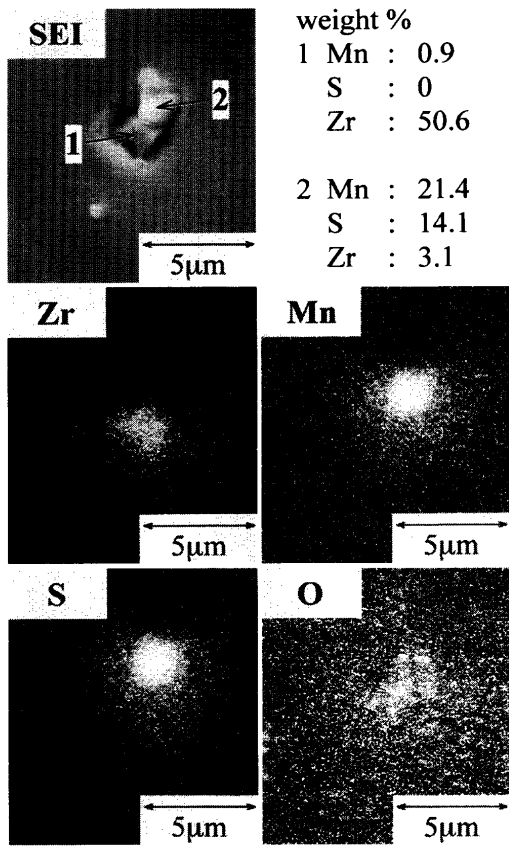


Fig. 6. SEM micrograph and characteristic X-ray images of Zr, S, Mn, O of an inclusion in sample D.

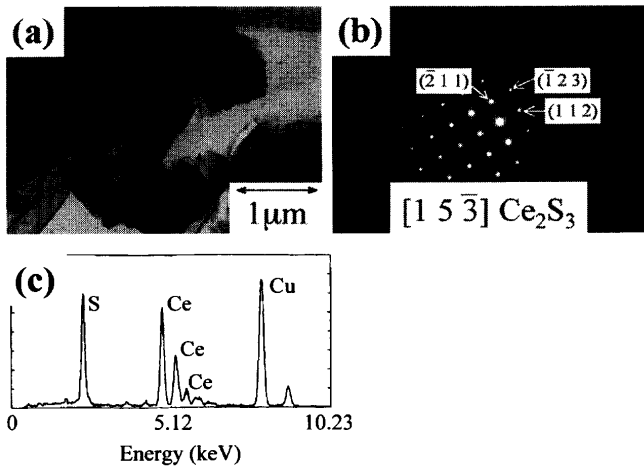


Fig. 7. TEM micrograph, electron diffraction pattern and chemical composition of Ce inclusion in sample B.

また、試料Bについては、実験後、表面から抽出レプリカ法により介在物を採取し、TEM観察を行ってCe系介在物の構造を調査した。観察したCe系介在物の写真、回折像、EDXによる組成分析結果の一例をFig. 7に示す。この結果より、Ce系介在物は Ce_2S_3 である。

SEMによる観察結果によると、試料Bでは Ce_2S_3 とMnSが隣接して存在した介在物が多数観察された。同じくCeを添加した試料Cでも同様の介在物が観察された。また、試料Dでは ZrO_2 とMnSが隣接して存在した介在物が観察

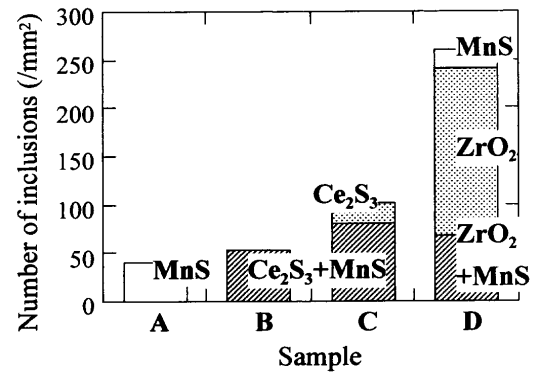


Fig. 8. Ratio of MnS, MnS-inclusion complex and inclusion in each samples.

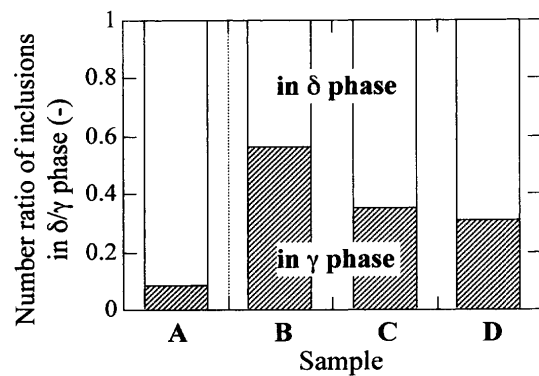


Fig. 9. Comparison of the number of inclusions in δ and γ phase.

された。一方、比較用の試料Aでは単独のMnSのみが観察された。これらの事実は、Ceを添加した試料ではMnSが Ce_2S_3 を核として、Zrを添加した試料では ZrO_2 を核として不均質核生成したことを示している。

Fig. 8に各試料で観察された介在物を組成別に分類した結果を示す。試料A (CeもZrも添加しない試料)の場合、観察された介在物はすべて単独のMnSであった。試料B, C (Ce添加試料)は大部分が Ce_2S_3 とMnSの複合介在物であり、Ceの含有量が増加すると単独の Ce_2S_3 も観察されるようになった。試料D (Zr添加試料)は ZrO_2 とMnSの複合介在物も存在したが、単独の ZrO_2 も多数存在し、逆に単独のMnSも観察された。これらの事実は、CeやZrを多量に添加し、鋼中介在物を多くした場合でも、そのすべてがMnSの析出核として機能するとは限らないことを示唆している。

3.4 δ 相, γ 相における介在物個数の比較

次に、試料A~Dにおける δ 相, γ 相の単位面積あたりの介在物個数比をFig. 9に示す。試料Aの場合、介在物は大部分が δ 相に存在していたのに対し、試料B~Dの場合にはその差が小さくなっている。すなわち、CeやZrを添加することにより、MnSの分散状態を均一に近づけることができた。

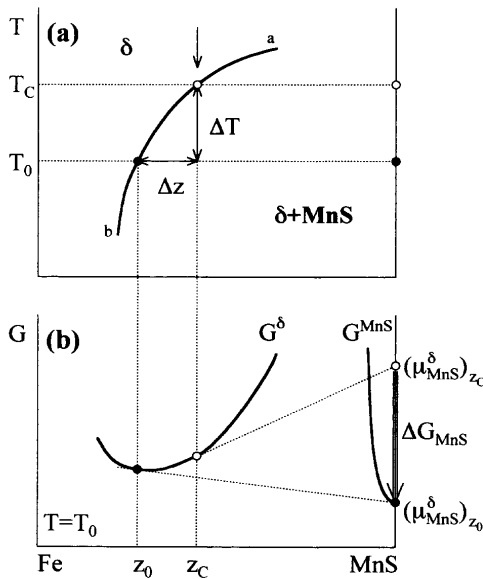


Fig. 10. Schematic diagrams for Fe-MnS pseudo-binary. (a) Phase diagram and (b) free energy diagram.

4. 考察

4.1 古典的核生成理論に基づく核生成頻度の推定式

今回の実験ではCeやZrを添加することにより、Ce₂S₃やZrO₂が生成し、それらを核としてMnSが不均質核生成したものと考えられる。そこで、古典的核生成理論に基づき、介在物が存在する場合としない場合について温度と核生成頻度の関係を推定する。なお、ここではδ相に析出するMnSについて考える。

4.1.1 δ相へのMnS溶解度の式

まず、δ相へのMnS溶解度の式を導出する。Oikawaら¹²⁾は溶鉄中のMnS溶解度の式を求めており、その手法に基づいてδ相へのMnS溶解度の式(Fig.10(a)の曲線ab)を導出する。なお、このときFeとMnSを両成分とする擬二元系として取り扱っても本質を損なうことはないので、以下、そのように取り扱う。

δ相に対するMnSの飽和溶解度積は、Wriedtらの結果¹³⁾より以下のように表される。

$$\log([\%Mn][\%S]) = -\frac{10590}{T} + 4.092 \quad \dots\dots\dots(2)$$

上式からMnSの溶解度zの式が次のように求められる。(2)式をモル分率の式に変換すると、

$$\ln(x_{Mn} \cdot x_S) = -\frac{24385}{T} + 0.792 \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、Fe-MnS擬二元系として取り扱っているため、 $x_{Mn} = x_S = z/2$ が成立し、MnS溶解度の式として、

$$z \approx 2.97 \exp\left(-\frac{101324}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(4)$$

が得られる。

4.1.2 MnS析出の駆動力

次に、MnS析出の駆動力を導出する。MnSのモル分率が z_c のときの平衡状態での析出温度 T_c より ΔT 過冷し、温度が T_0 となった場合を考える(Fig.10(b))。なお、温度 T_0 での溶解度を z_0 とする。

過飽和のδ相からMnSが析出するときの駆動力は、MnSの化学ポテンシャルを μ_{MnS}^δ とすると、

$$\Delta G_{MnS} = (\mu_{MnS}^\delta)_{z_c} - (\mu_{MnS}^\delta)_{z_0} \quad \dots\dots\dots(5)$$

となる。

低濃度域の化学ポテンシャルは

$$\mu_{MnS}^\delta \approx G_{MnS}^\delta + RT \ln z \quad \dots\dots\dots(6)$$

と近似されるので、

$$\Delta G_{MnS} \approx RT \ln \frac{z_c}{z_0} \approx RT \cdot \frac{\Delta z}{z_c} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここで、飽和溶解度曲線が $z = A \exp(-Q/RT)$ と表される場合、溶解度zと温度Tの関係は

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{Q}{RT} \frac{\Delta T}{T} \quad \dots\dots\dots(8)$$

となる。

MnSのモル分率 z_c 、温度 T_c ならば、

$$\frac{\Delta z}{z_c} = \frac{Q}{RT} \frac{\Delta T}{T_c} \quad \dots\dots\dots(9)$$

従って、温度 T_c から ΔT 過冷したときの核生成の駆動力は次式のように表される。

$$\Delta G_{MnS} \approx Q \cdot \frac{\Delta T}{T_c} \quad \dots\dots\dots(10)$$

4.1.3 古典的核生成理論への適用

古典的核生成理論¹⁴⁾によれば、内部歪の項を無視した場合、上述のような ΔG_{MnS} の駆動力でδ鉄中にMnSの均質核生成が発生する際の臨界半径 r^* と自由エネルギー変化 Δg^* は以下のように表される。

$$r^* = -\frac{2\gamma V_{MnS}}{\Delta G_{MnS}} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\Delta g^* = \frac{16}{3} \pi V_{MnS}^2 \frac{\gamma^3}{\Delta G_{MnS}^2} \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここで、 V_{MnS} はMnSのモル体積、 γ はδ鉄とMnSとの界面エネルギーである。

このときの核生成頻度は

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots(13)$$

で表される。

一方、不均質核生成の場合は、接触角 θ の関数 $f(\theta)$ を用いて、自由エネルギー変化 $\Delta g_{\text{hetero}}^*$ は以下のように表される。

$$\Delta g_{\text{hetero}}^* = f(\theta) \cdot \Delta g^* = f(\theta) \cdot \frac{16}{3} \pi V_{\text{MnS}}^2 \frac{\gamma^3}{\Delta G_{\text{MnS}}^2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

ここで、

$$f(\theta) = \frac{(\cos \theta - 1)^2 (\cos \theta + 2)}{4} \quad \dots\dots\dots(15)$$

従って、核生成頻度は

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta g_{\text{hetero}}^*}{kT}\right) = I_0 \exp\left(-f(\theta) \cdot \frac{16\pi V_{\text{MnS}}^2 \gamma^3}{3kT \cdot \Delta G_{\text{MnS}}^2}\right) \quad \dots\dots\dots(16)$$

となる。このとき、温度 T は以下の式により求められる。

$$T = T_c - \Delta T \quad \dots\dots\dots(17)$$

(16)式に、(10)式より ΔG_{MnS} と、(17)式より T を代入すると、核生成頻度として、

$$I = I_0 \exp\left(-f(\theta) \cdot \frac{16\pi V_{\text{MnS}}^2 \gamma^3}{3k(T_c - \Delta T) \cdot Q} \frac{T_c^2}{\Delta T^2}\right) \quad \dots\dots\dots(18)$$

が得られる。

4.2 核生成頻度の推定結果

上記の式を用い、核生成頻度を推定した。計算に使用した値は Table 2 に示す通りである。接触角 θ については、25°, 35°, 40°, 55° の 4 通りについて計算した。なお、前指数因子 I_0 は臨界核となりうるエンブリオの密度であり、本来は鋼中の Mn, S 濃度等に依存するが、今回は 20 個の S が集まりうる数と考え、 $I_0 = 10^{18}/\text{cm}^3$ とした。

まず、接触角 θ と MnS 析出の臨界過冷度 ΔT_c の関係を求めた。このとき、本実験において MnS の析出間隔がおよそ 150 μm であったことから、 $I = 3 \cdot 10^{11}/\text{m}^3$ の条件で MnS 析出が開始するとみなし、 $I = 3 \cdot 10^{11}/\text{m}^3$ となる ΔT を臨界過冷度 ΔT_c とした。結果を Fig.11 に示す。接触角 θ が小さくなるほど MnS 析出の臨界過冷度 ΔT_c も小さくなるのがわかる。

次に、接触角 θ が、25°, 35°, 40°, 55° の 4 通りの場合について、温度と核生成頻度の関係を求めた。結果を Fig.12(a) に示す。横軸の温度 T は(17)式に基づき、平衡状態での析出温度と過冷度の差により求めた。また、Fig.12(b)には試料 A および試料 B における介在物個数の変化も併せて示す。

試料 A (Ce も Zr も添加しない試料) の場合、接触角 40° の計算結果が実験結果とほぼ一致し、試料 B (Ce 添加試料)

Table 2. Parameter values for calculation.

k : Boltzmann constant	1.38·10 ⁻²³ J/K
V_{MnS} : molar volume of MnS	2.18·10 ⁻⁵ m ³ /mol
γ : interfacial energy between MnS and iron	1.0 N/m ¹³⁾
[%Mn]: content of Mn	0.4 mass%
[%S]: content of S	0.015 mass%
T_c : MnS precipitation temperature in equilibrium state	1697 K
Q : enthalpy of formation of MnS	101324 J/mol
θ : contact angle	25, 35, 40, 55 deg.
I_0 : pre-exponential factor	1·10 ²⁴ /m ³ s

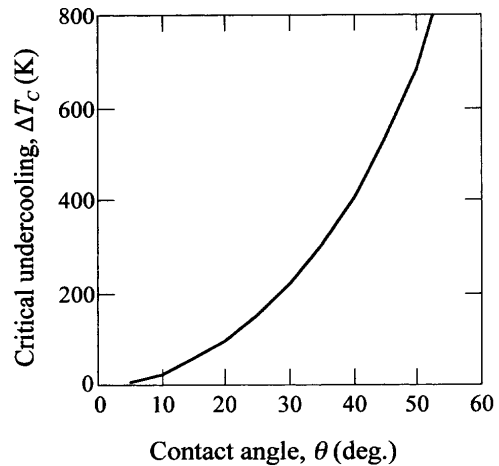


Fig. 11. Relation between contact angle and critical undercooling.

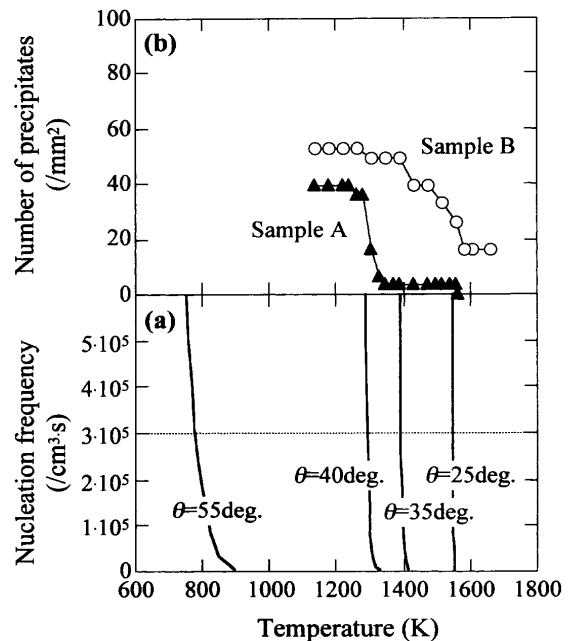


Fig. 12. (a) Relation between temperature and nucleation frequency and (b) total number of inclusions.

の場合、接触角 25° の計算結果が実験結果とほぼ一致している。この結果の妥当性について以下に述べる。

まず、鋼中に介在物が存在しない場合、MnS は鉄の結晶粒界に析出すると考えられる。そこで、接触角として、Fig.13(a)のように鉄-鉄-MnS の 3 相での接触角 θ を考えれ

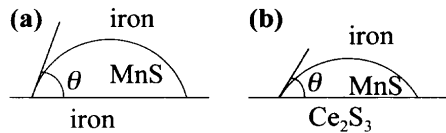


Fig. 13. Illustrations of contact angle for (a) iron-MnS-iron system and (b) iron-MnS-Ce₂S₃ system.

ば良い。このような条件の接触角のデータとしてL. H. Van Vlackら¹⁵⁾は35~94°という値を得ている。今回導出した接触角40°という値はこの結果に含まれ、比較的妥当なものと考えられる。

次に、Ce₂S₃が存在する場合であるが、この場合はFig.13(b)のように鉄-Ce₂S₃-MnSの3相での接触角 θ を考える必要がある。このとき、MnSとCe₂S₃は同じ硫化物であることからお互い濡れやすいと考えられ、接触角 θ は上記の場合に比べて小さくなることが予想される。今回導出した接触角25°という値は、上記の35~94°という値に比べて小さく、比較的妥当なものと考えられる。

以上のことから、Ceを添加した場合にはCe₂S₃が生成し、それに伴う不均質核生成にともない、より過冷度の小さい条件でもMnSが核生成するようになるため、MnSの析出開始温度が上昇したものと推定される。また、ZrO₂を添加した場合についても同様の機構によりMnS析出開始温度が上昇したものと考えられる。

4.3 Ce添加量の影響について

次に、Ce添加量を変化させた場合の影響について、Sの消費先の観点から考察する。3.2で述べたように、Ce量が多くなった場合には、MnSの析出開始温度が逆に低下する。この原因としては、鋼中の硫黄がCe₂S₃として消費されてしまったことが原因と考えられる。そこで、鋼中の硫黄の消費先について、定量的な評価を試みた。Fig. 4に示すように、冷却前に存在した介在物はすべてCe₂S₃、冷却後に増加した分はすべてMnSと仮定し、Sの消費割合を求めた。結果をFig.14に示す。その結果、試料BではCe₂S₃として消費された硫黄はわずかであったのに対し、試料Cでは全硫黄の半分以上がCe₂S₃として消費されていた。このことは、冷却開始時のMn、Sの溶解度積が試料Bでは十分に大きかったのに対し、試料Cでは小さかったことを示している。このため、Ce量が多くなった場合にMnSの析出開始温度が低下し、析出量も少なくなったものと考えられる。

5. 結言

Fe-Si合金を用いて、CeおよびZr添加時のMnS析出挙動を「その場」観察した結果、以下のことを示した。

(1) Ce (10 ppm程度) およびZr (400 ppm程度) 添加により、MnS析出開始温度が上昇した。これは、Ce₂S₃お

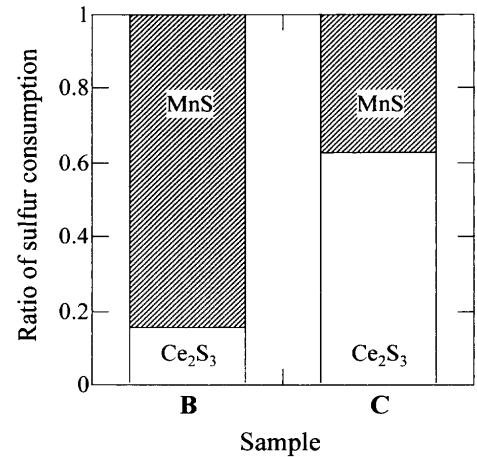


Fig. 14. Comparison of sulfur consumption in low-Ce sample and high-Ce sample.

よびZrO₂による不均質核生成にともない、過冷度が小さくなったことが原因と考えられる。

(2) Ce添加量を増加した場合(100 ppm程度)、MnS析出開始温度は逆に低下し、析出量そのものも少なくなった。これは、Ce₂S₃が大量に生成し、硫黄が消費され、冷却時のMn、Sの溶解度積が低下したことが原因と考えられる。

(3) Ce (10~100 ppm程度) およびZr添加(400 ppm程度)により、Fe-Si合金における δ - γ 変態の影響が少なくなり、MnSを分散して析出させることができた。

本研究の一部は(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成および新日本製鐵(株)、住友金属工業(株)からの奨学寄付金によって行われたことを記し、感謝申し上げます。

文 献

- 1) 鉄鋼製造法第4分冊, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1972), 436.
- 2) J.E.May and D.Turnbull: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212** (1958), 769.
- 3) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong. (6th IISC), Vol. I, ISIJ, Tokyo, (1990), 591.
- 4) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 94.
- 5) H.Hasegawa, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 433.
- 6) Y.Ueshima, H.Yuyama, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 501.
- 7) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1697.
- 8) N.Yuki, H.Shibata and T.Emi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 317.
- 9) S.Kimura, S.Mizoguchi and K.Nakajima: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 593.
- 10) Y.Ueshima, Y.Sawada, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1375.
- 11) Quantitative Microscopy, ed. by R.T.DeHoff and F.N.Rhines, McGraw-Hill, New York, (1968), 128.
- 12) K.Oikawa, H.Ohtani, K.Ishida and T.Nishizawa: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 402.
- 13) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 711.
- 14) J.H.Hollomon and D.Turnbull: *Prog. Met. Phys.*, **4** (1953), 333.
- 15) L.H.Van Vlack, O.K.Riegger, R.J.Warrick and J.M.Dahl: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221** (1961), 220.