HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鋳鋼におけるIII型MnS系介在物の形成機構について
Author(s)	伊藤, 洋一; 小林, 十思美; 松原, 嘉市
Citation	北海道大學工學部研究報告, 136, 57-68
Issue Date	1987-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42039
Type	departmental bulletin paper
File Information	136_57-68.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第136号（昭和62年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 136 (1987)

鋳鋼におけるIII型MnS系介在物の形成機構について

伊藤洋一　小林十思美　松原嘉市

（昭和62年3月31日受理）

On the Formation of Type III Sulfides in Cast Steel

Yoichi ITOH, Toshimi KOBAYASHI and Kaichi MATSUBARA

(Received March 31, 1987)

Abstract

Angular-shaped MnS inclusions (type III sulfide according to Sims' classification) observed in fully deoxydized steel are highly deformable at elevated temperatures and therefore are harmful to the short-transverse ductility of hot-rolled plates.

We have already reported the formation process of type III sulfides in low carbon steel. These are fine structured and are precipitated from solid steel. However, coarse type III sulfides in the cast steel with high carbon, silicon and/or aluminium contents seem to be formed by different processes. The condition for the formation of this type of sulfides was examined quantitatively in steels with 0.2-2 wt%C, 0-4 wt%Si and 0-1 wt%Al. Carbon among these elements was most favorable for the formation of coarse type III sulfides but the increase in cooling rate was found tobe unfavorable. The formation process of the sulfides was also investigated in steels quenched at various temperatures. Microscopic observation of these steels showed that the sulfides were crystallized from residual melt among the primary iron dendrites.

It might be concluded from the above results that coarse type III sulfides were formed by a divorced eutectic reaction.

1. 緒　　言

鋼の機械的性質，特にその靱性がMnS系介在物（以後単にMnSと呼ぶ）によって大きく損われることは古くから知られていた。[1] Simsら[2~4]は脱酸剤の種類や添加量によってMnSの害の程度が異なることに注目し，それらが鋳鋼の靱性に与える影響について系統的な研究を行なった。その結果，脱酸の程度によりMnSの形態や分布が変化すること，およびそれらが鋼の靱性と密接な関係を持つことを見出し，MnSを次の三つの型に分類した。

I型：孤立分散型の球形MnSで，しばしば酸化物を含んでいる。100 ppm以上の酸素を含む鋼において観察され，靱性に与える害は小さい。

* 金属工学科　第6講座

II型：一次粒界に沿って鎖状に分布するコロニー形成型の MnS で，酸素濃度が 100 ppm 以下になるまで脱酸された鋼に見出される。靱性に与える害は最も大きい。

III型：孤立分散傾向が強く，比較的粗大な角張った形の MnS であり，II型よりもさらに強脱酸した鋼に現れる。I型と同様，靱性に与える害は小さい。

以上は鋳鋼に対して得られた結果であるが，その後 Dahl ら[5] は熱延鋼の靱性に対しても上記の分類が利用できることを明らかにした。MnS は鋼の熱延温度において大きな変形能を持ち，圧延方向に長く伸びるため，それと直角方向，すなわち板幅方向および板厚方向の延性や靱性を大きく低下させる。この熱間変形能はI型，II型，III型の順に大きくなり，その結果板材の異方性もこの順に大きくなる。この報告を契機として Sims の MnS 分類法は多くの研究者の関心を集め，I型，II型，III型の生成条件およびそれらの形成機構が精力的に研究され始めた。これまでに得られた成果[6~10] を以下に要約する。

	生成条件	形成機構
I型	酸素濃度の高い鋼に見られる。 冷却速度の遅い方が生成し易い。	偏晶反応によって生成したマンガン，酸素，硫黄などに富む球形液滴が鉄晶に捕捉された後，凝固して MnS＋MnO 二相介在物になる。
II型	酸素濃度の低い鋼に見られる。 冷却速度が大きい程生成し易い。	II型については次の二説が提案されている。 共晶反応説：融液から共晶反応によって晶出した鉄晶と MnS 晶が互いに競合しつつ成長することによって形成される。 偏晶反応説：偏晶反応によって生じたマンガンと硫黄に富む液滴が鉄晶と競合成長することによって形成される。
III型	酸素濃度が低く，炭素，シリコン，アルミニウム，燐，チタンなどの濃度が高い鋼に見られる。 冷却速度の遅い方が生成し易い。	III型についても二説が提案されている。 初晶説：MnS が初晶として形成される。 分離共晶説：共晶反応によって晶出する鉄晶と MnS 晶が競合せず，互いに独立に成長することによって形成される。

これらの説の根拠となっているのは，いずれも MnS の形成が完了した鋼の組織観察結果に基いたものであり，形成過程を直接追跡しているわけではないので，その妥当性を判断する決め手に欠けていると言わざるを得ない。

著者らはこの諸説乱立の状態を解消し，MnS の形成機構を確立するには，Fe-Mn-S 系および Fe-Mn-S-C 系の正確な状態図が不可欠であると考え，その作成に取り組む一方[11,12] 実用低，中炭素鋼を対象に急冷組織の観察を通じて MnS の生成過程を追跡し，それらの形成機構を提案してきた[13,14] 。要約すると，

I型　偏晶型と析出型に大別される。

偏晶型：偏晶反応によって生成した球形の酸化物液滴が，鉄デンドライトに捕捉され，その後鉄晶の溶解度を超えて過飽和となった MnS を取り込んで，酸化物を含む球形 MnS を形成する。

析出型：$\delta \rightarrow \gamma$ 変態に伴い，鉄中の酸素および硫黄の固溶限が減少し，それらに富む球形の液滴が析出する。その後の降温過程で凝固し，酸化物を含む球形 MnS を形成する。

II型　共晶型と析出型に大別される。

共晶型：鉄デンドライト間隙の未凝固残液中にマンガンや硫黄が濃縮し，共晶組成に達すると，鉄晶と共に MnS 晶を晶出する。この両者が競合成長することにより，II型が形成される。個々の MnS 粒子の形態は棒状，板状など様々である。

析出型：$\delta \rightarrow \gamma$ 変態およびその前後の降温過程における鉄中 MnS 溶解度の減少によって，デンドライト樹間の溶質元素濃縮域や結晶粒界上に群落をなして析出する。個々の MnS 粒子はIII型類似の角張った形をしているものが多い。

III型　析出型のみが見出された。析出II型と同じく MnS 溶解度の減少により析出するもののうち，結晶粒内で成長したものは孤立分散傾向が強く，III型に分類された。

以上のように，I型およびII型 MnS の形成機構は鋼の凝固過程で形成される晶出型と凝固後に形成される析出型に二分されるが，III型は低，中炭素鋼に関する限り，すべて析出型であった。しかし，これまでに多くの研究者によって報告されたIII型 MnS の大部分は析出型とみなすには余りにも粗大である。

本報では，この粗大な MnS の生成量と鋼組成（炭素，シリコン，アルミニウム濃度）ならびに冷却速度との関係を定量的に評価するとともに，凝固末期を含む種々の温度から急冷した鋼の組織観察を行ない，それらに基いてこの種のIII型 MnS の形成機構を検討した結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2. 1 試　　料

低炭素鋼（C＜0.02%，Mn 0.2%）約 100 g に，所定組成となるように Fe-4.2%C 合金，Ferro-Mn，FeS，Al などを加えて溶解素材とした。これを外径 30 mm，内径 25 mm，高さ 50 mm の高純度アルミナ質るつぼ（Al_2O_3＞99.5%）に入れ，SiC 炉下部に装着した予備排気室に装入した。次いで予備排気室ならびに SiC 炉内を 5 mmHg 以下まで排気した後，アルゴンを導入し，るつぼを約 1,550℃に保持した炉均熱帯に押し上げた。溶け落ち後，溶鋼は脱酸生成物を浮上させるため約 1 時間静置された。冷却開始とともにるつぼを均熱帯から約 30 mm 下げ，溶鋼中に約 3℃/cm の温度勾配を与えて，下方から一方向凝固させた。所定温度まで冷却後，試料はるつぼごと炉下方に急速に引き出され，強攪拌水中に投入された。

得られた鋼塊の組成を Table 1 に示す。なお，鋼塊はすべて下方から一方向凝固させているため，上下方向に濃度差が存在する。それゆえ組成分析用試料は鋼塊の高さ方向中心から±5 mm の範囲，

Table 1. The compositions of steel ingots (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
A	0.22—2.06	＜0.02	0.70	＜0.02	0.031	0.02
B	0.22	0.02—4.04	0.65	＜0.02	0.028	0.03
C	0.18	＜0.02	0.72	＜0.02	0.034	0.02—0.92
D	0.58	0.02—4.42	0.70	＜0.02	0.030	0.04
E	0.60	0.02	0.63	＜0.02	0.026	0.02—0.98
F	0.62	4.18	0.66	＜0.02	0.028	0.03
G	0.58	4.10	0.74	＜0.02	0.032	0.05
H	0.20	0.23	0.69	＜0.02	0.036	0.11

すなわち次節の検鏡用試料と同じ場所から採取した。

2. 2 MnS の観察ならびに定量的測定

鋼塊を縦切断し，切断面の中心から高さ方向に±5 mm，直径方向に±10 mm の範囲を検鏡面として，MnS の形態や分布の観察を行なった。本実験において観察された MnS は Photo. 1 に示したように，形態，分布，大きさなどから四つに大別される。(a)および(b)は共にコロニーを形成する MnS，すなわちII型 MnS であり，低，中炭素鋼で観察されるものとの類似性から，前者は共晶型，後者は析出型と判断される。(c)および(d)はいずれもコロニーを形成していないIII型 MnS であり，前者は本実験の対象とした粗大III型，後者は著者らが低，中炭素鋼で観察してきたものとの類似性から析出III型である。本実験条件の下では析出II型および析出III型の大きさはそれぞれ 5 μm および 10 μm を超えるものは稀であった。従って以下の定量測定においては，II型に関しては 5 μm，III型に関しては 10 μm を超える MnS のみを対象としている。

鋼組成，冷却速度など，MnS の形態に影響を与えることが知られている諸因子と，II型および III型 MnS の形成量との関係を定量的に明らかにするため，以下の条件でそれらの数および体積率を測定した。光学顕微鏡倍率 400 倍，1 試料当りの測定視野数約 1,000 視野。なお，体積率測定は 400 格子点つき接眼鏡による点算法（JIS G0555 に準拠）によった。

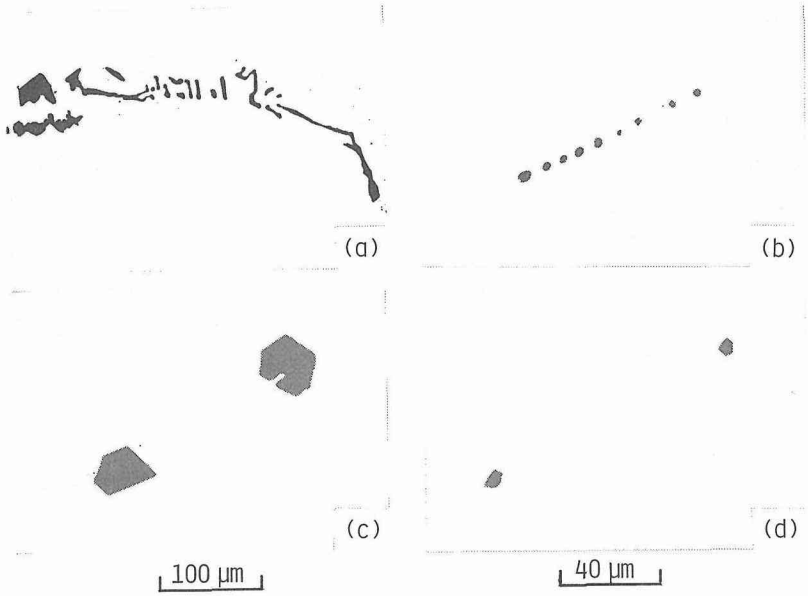

Photo. 1 Typical MnS morphology.
a) type II MnS formed by a eutectic reaction.
b) type II MnS precipitated from solid steel.
c) coarse type III MnS treated in this paper.
d) type III MnS precipitated from solid steel.

3. III 型 MnS の生成条件

3. 1 組成の影響

炭素，シリコン，アルミニウムなどが，粗大III型の形成を促進することは，すでに多くの研究者によって認められているが，それらはいずれも定性的観察に留まっている。本実験は前記諸元

素の濃度変化に伴うII型からIII型へのMnS形態遷移過程を定量的に明らかにするために行われた。試料はTable 1のA～Eを用い，すべて60℃/hで冷却された。また，急冷温度は凝固後における析出MnSの成長を抑えるため，凝固終了温度より100℃以上低くならないように注意した。

(1) 炭素の影響　　MnSの形態に与える炭素の影響Fig. 1に示す。本図に見られる最も大きな特徴は，炭素濃度によるII型MnS数の変化であろう。0.2%C鋼では1 cm² 当たり2,000個近くも観察されたII型が，0.6%C鋼で約800個，2%C鋼で300個弱と炭素濃度が高くなるにつれて激減する。体積率も同様に減少傾向を示すが，その程度ははるかに小さく，炭素濃度の増加に伴い，II型MnSが顕著に粗大化していることがわかる。一方，粗大III型MnSの数は0.6%C以下の鋼において1 cm² 当りわずかに10～20個に過ぎないが，1%Cで約100個まで急増し，その後も2%Cの130個までゆるやかではあるが増加しつづけるという，II型とは対照的な挙動を見せている。その結果，II型とIII型を合計したMnSの総数に対するIII型MnS数の割合(以後III型化率と呼ぶ)は0.6%Cから1%Cにかけて急速に増加し，炭素がIII型MnSの形成を促進するという従来の報告を裏付ける形となっている。しかし，その割合は2%C鋼ですら，たかだか0.3強に過ぎず，III型が多数派となるには至っていない。

(2) 低炭素鋼に対するシリコンおよびアルミニウムの影響　　0.2%C鋼にシリコンを最高4%まで，アルミニウムを最高1%まで，それぞれ単独に添加した結果をFig. 2および3に示した。シリコンを添加した時のII型およびIII型MnSの数密度，体積率などの変化は，炭素の場合と似て

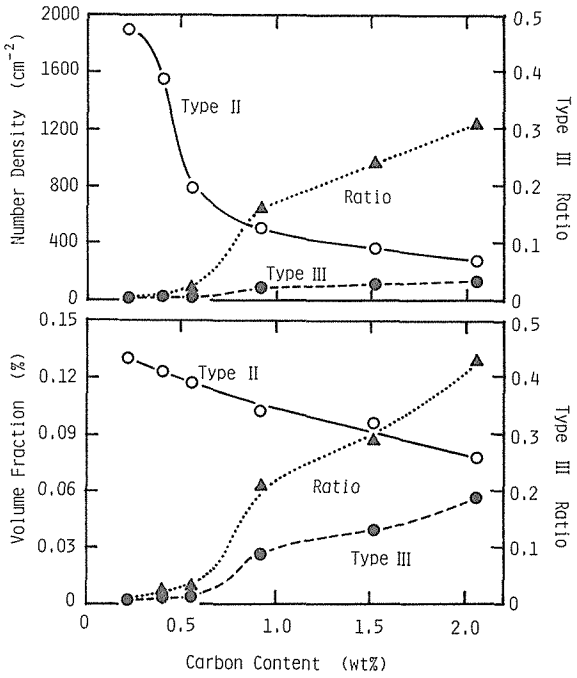

Fig. 1 Effect of carbon content on the morphology of MnS in silicon and aluminium free steels (steel A).
Type III Ratio = (Type II)/(Type II + Type III)

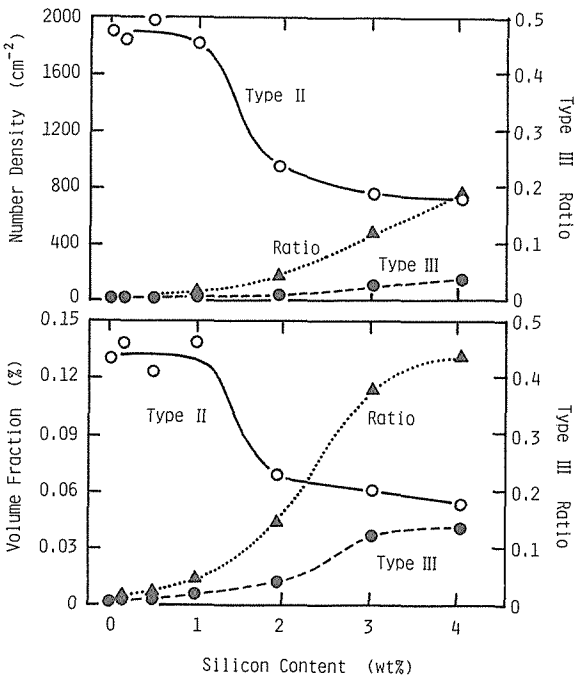

Fig. 2 Effect of silicon content on the morphology of MnS in 0.2%C steels (steel B).

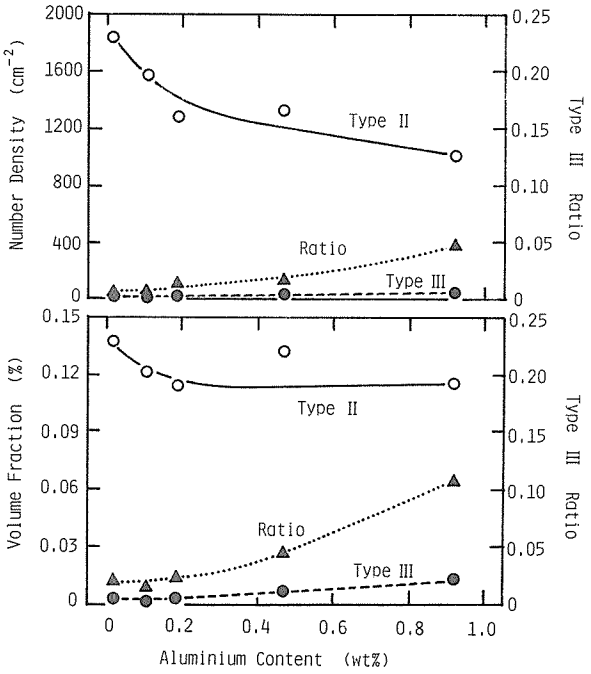

Fig. 3 Effect of aluminium content on the morphology of MnS in 0.2%C steels (steel C).

おり，シリコンがIII型化を促進することは明らかである。しかし，4%Si の添加によってもIII型化率は0.2留まりであり，炭素に比べてMnS形態に与える影響は小さい。

Fig. 3 に見られる通り，アルミニウムの添加もIII型の形成を促進する。その効果は炭素よりも乏しく，シリコン添加の場合よりは若干大きい。

(3) 高炭素鋼に対するシリコンおよびアルミニウムの影響 Fig. 4 および5は0.6%C 鋼にそれぞれシリコンおよびアルミニウムを添加した結果である。Fig. 1 によると 0.6%C 鋼のIII型化率は0.025 と極めて小さく，III型の数密度もわずかに 20 個/cm² 程度であった。このように，0.6%程度の炭素を単独添加しただけではIII型形成能をほとんど有しないにもかかわらず，これにシリコンやアルミニウムを添加すると，Fig. 2 や

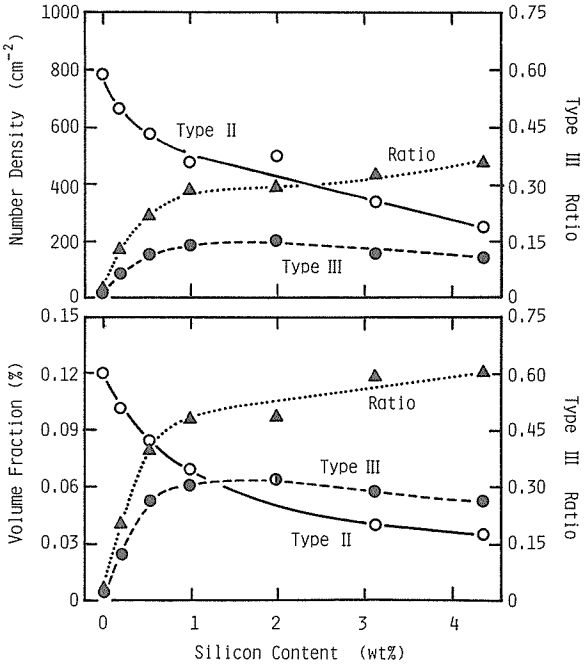

Fig. 4 Effect of silicon content on the morphology of MnS in 0.6%C steels (steel D).

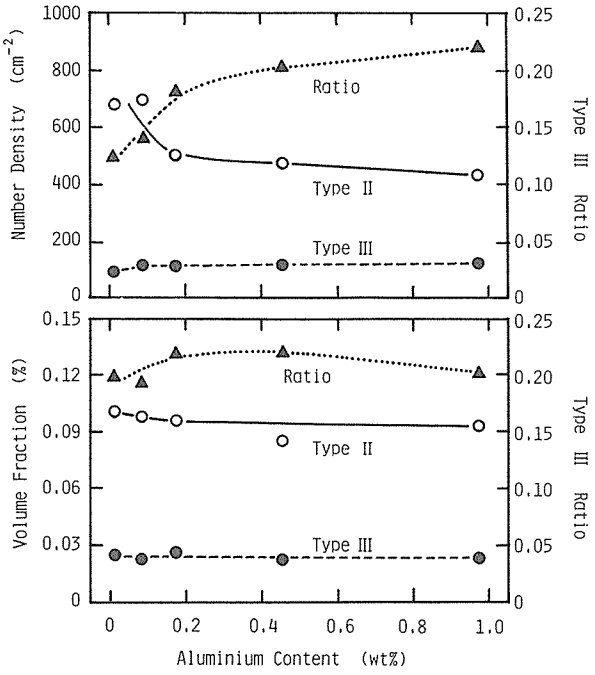

Fig. 5 Effect of aluminium content on the morphology of MnS 0.6%C steels (steel E).

3 に示した 0.2%C 鋼に対する場合に比べて，III型化率は明らかに増加しており，炭素とこれらの元素の間に相乗作用のあることが認められた。

3. 2 冷却速度の影響

Mohla ら[6] は 0.6～340℃/sec の間で冷却速度を変え，これが小さくなるとII型からIII型へと MnS の形態が遷移することを見出した。その後も MnS の形態遷移に対する冷却速度の重要性は多くの研究者によって言及されながら，その影響を系統的に調べた報告は彼らのものが唯一と言って良い状態であり，定量的調査を行なった例は皆無である。それゆえ，本実験では Fig. 1～5 の中で最大のIII型化率を示した 0.6%C-4%Si 鋼（Table 1 の F 鋼）について，冷却速度を 30～220℃/h の間で変化させ，それに伴うIII型化率の変化を調査した。急冷温度は前節と同様である。結果は Fig. 6 に示した。この図に見られるII型の挙動，すなわち冷却速度が大きくなると数密度が顕著に増加し，体積率も

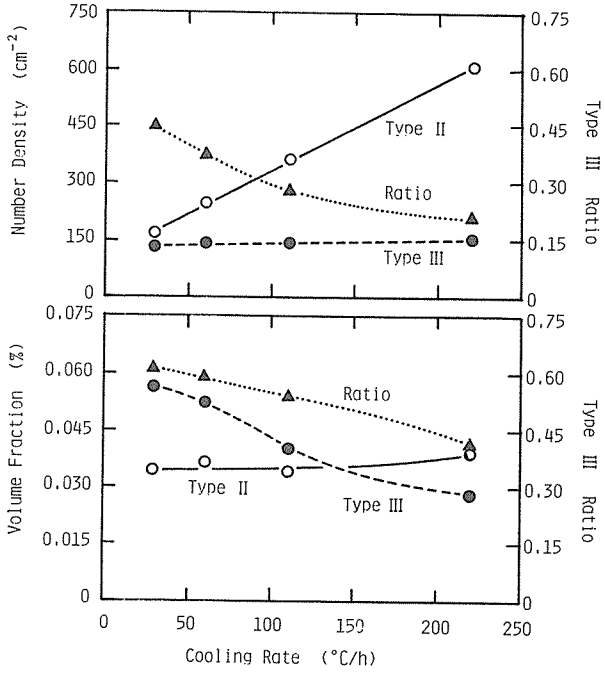

Fig. 6 Effect of cooling rate on the morphology of MnS in 0.6%C-4%Si steels (steel F).

わずかながら増加するという傾向は共晶生成相に一般的に見られる現象[13]である。これに対し，III型 MnS の数密度はほとんど一定であり，冷却速度が大きくなると個々の MnS 粒子が微細化することを反映して体積率は大きく減少した。このように，冷却速度に対するII型とIII型の数密度の挙動には大きな違いがあり，その結果冷却速度が大きくなる程，III型化率は減少するという結果が得られた。

4. III 型 MnS の形成機構

これまでにIII型 MnS が初晶として生成すると主張した研究者達の論拠は Fig. 7 に模式的に示したように，炭素などの増加に伴い〈融液→鉄晶→ MnS 晶〉の共晶線が Fe 側に移動するという点にある。その結果，初期組成 X の溶鋼から晶出する初晶は鉄晶から MnS 晶へと変化し，それにつれて MnS の形態もII型からIII型に遷移する。Fig. 8 にかつて著者らが求めた Fe-Mn-S 系[10]および Fe-Mn-S-C 系[11]における上述の共晶線を示した。なお四元素に関しては共晶融液と共役する鉄晶中の炭素濃度をそれぞれ 0.2%および 0.5%と一定にすることにより，自由度を1つ減らして擬三元系として描いてある。この図からも明らかなように，炭素は共晶線を Fe コーナーに移動させる作用を持つ。しかし，本実験に用いた鋼のうち，この状態図の適用が可能な 0.2～0.6%C 鋼の初期組成（0.7%Mn, 0.03%S）は明らかに共晶線より Fe コーナー側に位置している。これは初晶として鉄晶が晶出する領域であるが，Fig. 1 はこれらの鋼にも極めて少数ながらIII型が存在したことを示している。この事実はIII型が初晶であるとする説に対する一つの反証を与えるが，より直接的な証拠を得るため，III型化率の最も大きかった 0.6%C-4%Si 鋼（Table 1 の G 鋼）を溶解後 60℃/h で冷却し，凝固末期を含む種々の温度から急冷して MnS の生成過程を追跡することにした。結果を Fig. 9 に示す。図には本鋼の凝固開始温度(1,425±5℃)および終了温度(1,290±10℃)が併せて記入されている。前者は熱分析により，後者は以下に述べるように組織観察によって求めた。Photo. 2 は 1,320℃から急冷した鋼で見られた形成過程にあるII型 MnS であるが，粗大な MnS と非常に微細な MnS 集団が隣接して共存している。この微細 MnS は未凝固残液から

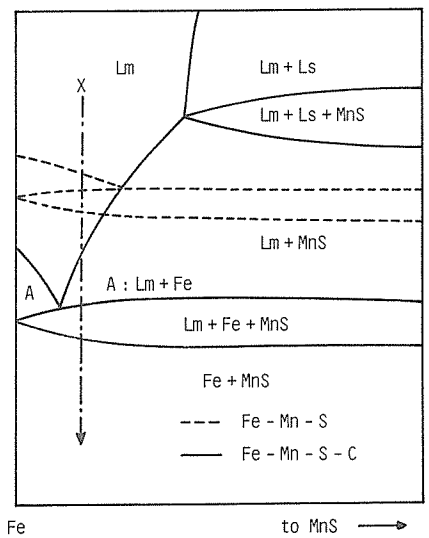

Fig. 7 Schema of Fe-MnS psuedo -binary phase diagram.

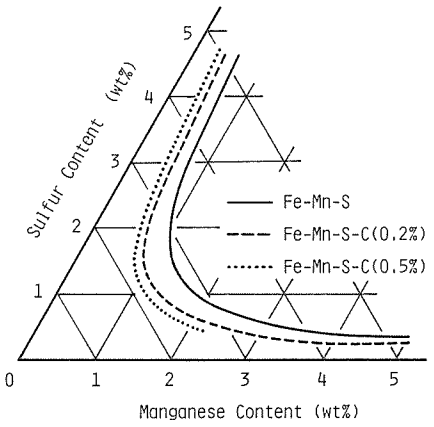

Fig. 8 Eutectic lines of Fe-Mn-S and Fe-Mn-S-C systems.

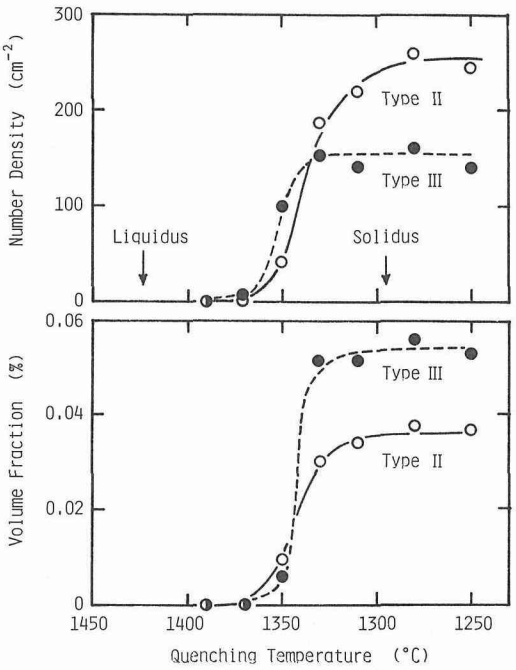

Fig. 9 Formation process of type II and type III MnS in 0.6%C-4%Si steels (steel G).

急冷に際して晶出したものと考えられ，これの消失温度が1,300℃と1,280℃の間であったことから凝固終了温度を1,290±10℃と定めた。

Fig. 9 はIII型の形成温度範囲がII型と一致しており，1,370℃から凝固終了温度までの間であることを示している。凝固開始温度からIII型形成開始温度までは初晶として鉄晶が晶出しており，本鋼におけるIII型 MnS が初晶である可能性は完全に否定された。鉄晶が初晶である鋼，すなわち初期組成が共晶線より Fe コーナ側にある鋼が凝固過程で MnS を晶出する反応は，Fig. 7 からも明らかなように〈融液→鉄晶＋MnS 晶〉の共晶反応のみであり，従ってこれらのIII型 MnS もII型と同じく共晶生成相であると判断される。

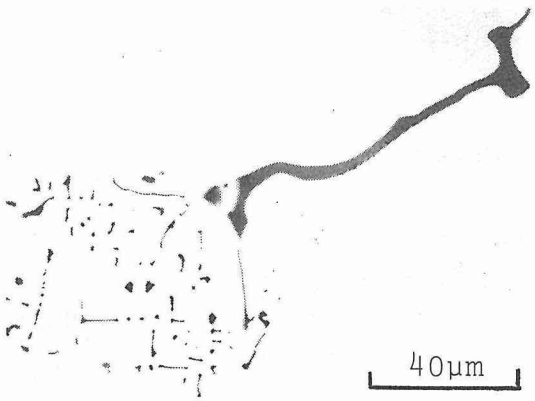

Photo. 2 Type II MnS coexisting with residual molten steel.

II型とIII型が共に共晶生成相であるにもかかわらず，全く異なる形態をとる理由について以下に検討を加えてみたい。II型 MnS は Photo. 2 に見られた通り，鉄晶に挟まれて成長している。初晶鉄の成長に伴い，その前面の融液中にマンガンや硫黄が濃縮し，それが共晶組成に達した時，上記の共晶反応によって鉄晶と MnS 晶が同時に晶出する。これらが互いに競合しつつ成長するという状態は，共晶凝固における通常の姿である。

これに対し，III型 MnS は Photo. 3 のように，生成初期にはデンドライト形態を持ち，微細な MnS

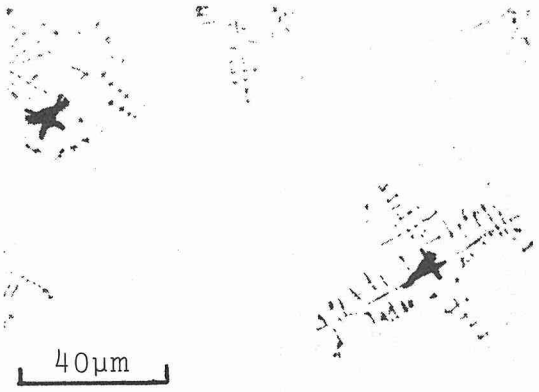

Photo. 3 Type III MnS growing dendritically in residual molten steel.

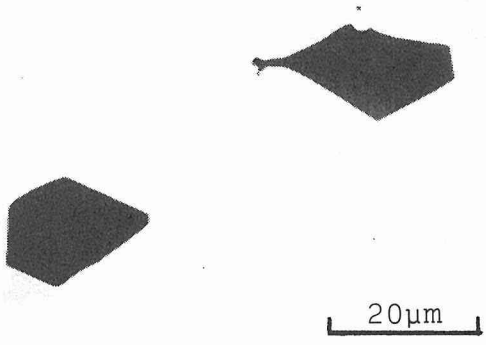

Photo. 4 Type III MnS including oxide. Dark phase is the oxide.

群に囲まれた状態で観察されることが多い。この微細 MnS は Photo. 2 におけるものと同じく融液から急冷時に晶出したものであり，従ってIII型 MnS は融液中に孤立して晶出したことを示している。このように共晶反応で晶出する二固相が互いに競合せず，それぞれ独立に成長し，しかもその一方（デンドライト状 MnS 晶）が，あたかも初晶であるかのような形態を持って成長するという現象は，分離共晶反応の特徴である。

一般に分離共晶反応は，共晶生成相の一方（この場合は MnS 晶）の核生成が困難で著しく過冷した時に生じると言われている。現在，MnS の晶出核が何であるかは明らかでないが，Photo. 4 のような微細酸化物を内包する MnS が散見されるという事実は，溶鋼中に浮遊する固体酸化物が核となり得ることを示唆している。これを裏付けるため，0.2%C-0.2%Si-0.1%Al 鋼（Table 1 の H 鋼）を溶解後，溶鋼上部が 1,550℃，下部が 1,540℃になるように約 3℃/cm の温度勾配を与えて対流を防ぎ，15 分ないし 8 時間静置して酸化物を浮上させ，その程度の違いが MnS の形態に与える影響を調べた。冷却速度は 60℃/h，急冷温度は 1,250℃である。なお，介在物の測定にあたっては，II型（5 μm 以上）およびIII型（10 μm 以上）の MnS の他に，2 μm 以上の酸化物系介在物も対象にした。測定結果は Fig. 10 に示してある。静置時間が長くなるにつれて，II型 MnS は減少し，III型 MnS は増加するという一見合理的な結果となっているが，酸化物の減少傾向と対比した時、余り良い対応を示さない。すなわち，酸化物は静置開始から 2 時間以内に急速に減少するものに対し，III型化率の増加が顕著になるのは酸化物数がほとんど変化しなくなる 2 時間以後である。比較的粗大な酸化物は速やかに溶鋼から浮上分離するが，その後も測定対象外とした微細酸化物の凝集浮上は続いているものと思われ，これが 2 時間以後における MnS 晶出核の減少，それに伴うIII型化率の増加の原因となっているのであろう。ところで，III型化率の増加は 8 時間の静置においてすら，わずか 0.06 に過ぎない。このように溶鋼静置の効果が小さかったのは，静置段階のみならず，その後の凝固過程においても未凝固残液への酸素の濃縮に伴って固体酸化物が形成され続け，刻々と新たな MnS 晶出核を供給したためであると考えられる。

以上を総合すると，炭素，シリコン，アルミニウムなどの添加によるIII型化の促進傾向は次のように理解される。これらの元素はいずれも溶鋼に対して強力な脱酸効果を持つ。それゆえ，それらの濃度が高くなると溶鋼中の酸素濃度は低下し，凝固過程で生成する酸化物も減少する。特

に炭素は酸素との間に固体酸化物を生じないため，核の低減，それに伴うIII型化の促進に最も有効である。

冷却速度が大きい程，すなわち初晶鉄の成長速度が大きい程，その前面の融液中のマンガンや硫黄の濃縮は著しくなる。そのため，固液界面近傍の組成的過冷が激しくなり，この領域における MnS 核生成の機会が増大する。しかし，これらは初晶鉄界面で成長を続ける鉄晶の拘束を受けるため，自由な形に成長することができず，II型となるであろう。これに対し，冷却速度が遅い時は未凝固残液中の溶質濃度勾配が小さいため，固液界面から十分離れた場所での MnS 核生成が可能になる。この時，同時に晶出する鉄晶は初晶鉄の界面で成長するため，共晶反応で晶出する二固相は互いに干渉せず分離独立して成長する。その結果，MnS はあたかも初晶であるかのように自由な成長をし，III型を形成する。この傾向は冷却速度が遅い程，顕著になるであろう。

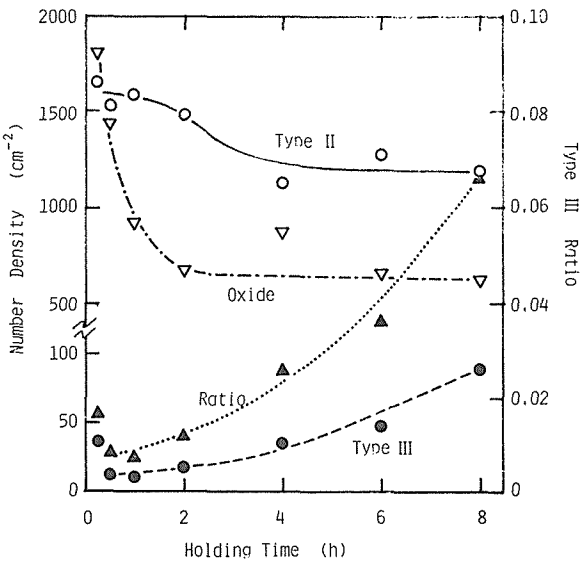

Fig. 10 Effect of holding time at 1,550℃ on the number densities of type II and type III MnS and oxides in 0.2%C-0.2%Si-0.1%Al steels (steel H).

5. 結　　言

鋼中の MnS 系介在物，特に粗大な角状形態を持つ，いわゆるIII型 MnS の形成に与える炭素，シリコン，アルミニウム濃度および冷却速度の影響を定量的に調査した。その結果，これらの元素はいずれもIII型 MnS の形成を促進し，中でも炭素の影響が最も大きいこと，また冷却速度が大きい程，MnS の総数に占めるIII型の割合が増加することなどを確認した。

以上の結果および焼入れ法により MnS の形成過程を段階的に凍結した試料の観察結果などを総合してIII型 MnS の形成機構を検討した結果，本実験に用いた鋼に分布する粗大なIII型 MnS は分離共晶反応相であることを明らかにした。

著者らはすでに，低，中炭素鋼中に見出される比較的微細なIII型 MnS が，固体鋼から降温に伴う MnS 溶解度の減少によって析出したものであることを報告してきた。本研究は高炭素鋼などに見られる粗大なIII型 MnS が，それとは異なる機構の下で形成されることを明らかにしたものであり，これによって低，中，高炭素鋼中のIII型 MnS 形成機構の全容が解明された。

文　　献

1) G. F. Comstock: Iron Age, **4** (1924), p. 1477
2) C. E. Sims and F. B. Dahle: Trans. Amer. Found. Soc., **46** (1938), p. 65
3) C. E. Sims, H. A. Saller and F. W. Boulger: Trans. Amer. Found. Soc., **57** (1949), p. 233
4) C. E. Sims: Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), p. 782
5) W. Dahl, H. Hengstenberg and C. Dürren: Stahl and Eisen, **86** (1966), p. 796

6) P. P. Mohla and J. Beech: JISI, **207** (1969), p. 177
7) T. J. Baker and J. A. Charles: JISI, **210** (1972), p. 702
8) H. Fredriksson and M. Hillert: Scand. J. Met., **2** (1973), p. 125
9) L. K. Bigelow and M. C. Flemings: Met. Trans., **6B** (1975), p. 275
10) 高田　寿，別所　勇，伊藤孝道：鉄と鋼，**62** (1976)，p. 1319
11) 伊藤洋一，米沢　襄，松原嘉市：鉄と鋼，**65** (1979)，p. 391
12) 伊藤洋一，米沢　襄，松原嘉市：鉄と鋼，**65** (1979)，p. 1149
13) 伊藤洋一，米沢　襄，松原嘉市：鉄と鋼，**68** (1982)，p. 1569
14) 伊藤洋一，木下　章，松原嘉市：工学部研究報告　第135号　掲載予定