

論 文

UDC 669.14'74'782-194 : 669.74 : 669.782 : 541.127 :
669.046.558.5 : 620.192.45固液平衡温度における δ -鉄中の Mn および Si の活量*

藤澤 敏治**・今岡 和也***・坂尾 弘****

Activities of Manganese and Silicon in δ -Iron at Solid-Liquid
Equilibrium Temperature

Toshiharu FUJISAWA, Kazuya IMAOKA, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The equilibrium relationship between solid and liquid has been studied for Fe-Mn-Si ternary system. The solid-liquid equilibrium temperature can be related to the concentrations of Mn and Si in liquid iron alloy as follows:

$$t_e(^{\circ}\text{C}) = 1538 - 4.73[\% \text{Mn}(l)] - 11.4[\% \text{Si}(l)]$$

From measured solid-liquid equilibrium distribution ratio, the activity coefficients of Mn and Si in δ -iron are calculated. The results obtained are as follows:

$$\ln \gamma_{\text{Mn}}^{\text{S}}(s) = 0.44 \quad \varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(s) = -0.9$$

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^{\text{S}}(s) = -6.83 \quad \varepsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 10.4$$

$$\varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Si}}(s) = \varepsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(s) = -13$$

where pure solid Mn and Si are taken as the standard states.

Using these results, the composition of δ -iron in equilibrium with liquid Fe-Mn-Si alloy can be calculated.

$$\begin{aligned} \log[\% \text{Mn}(s)] &= -0.144 + \log[\% \text{Mn}(l)] + 0.004[\% \text{Mn}(s)] \\ &\quad - (4.69/T)[\% \text{Mn}(l)] + 0.12[\% \text{Si}(s)] \\ &\quad + (-1838/T + 0.964)[\% \text{Si}(l)] \\ \log[\% \text{Si}(s)] &= -0.152 + \log[\% \text{Si}(l)] - 0.086[\% \text{Si}(s)] \\ &\quad + 0.074[\% \text{Si}(l)] + 0.057[\% \text{Mn}(s)] \\ &\quad + (-939.6/T + 0.495)[\% \text{Mn}(l)] \end{aligned}$$

$$T = t_e + 273$$

[%i(s)] : Weight percentage of component i in solid phase (δ -iron)

[%i(l)] : Weight percentage of component i in liquid phase

1. 緒 言

鋼中に存在する非金属介在物は、製品に至るまでの種々の熱処理過程によりその組成および形態を変化することが知られている¹⁾。介在物のこれらの挙動を明確にするためには、凝固後の鋼中に含有される脱酸元素など諸元素ならびに介在物の熱力学的性質を定量的に知ることが必要である。

著者らは、さきに²⁾、鋼の Mn-Si-Al 系複合脱酸において生成する脱酸生成物について研究し、その熱力学的性質を明らかにした。その結果は鋼の凝固後における介在物に対しても適用できる資料のひとつとなる。

一方、固体鉄中の脱酸元素の熱力学的性質について

は、Cは別として、溶鉄にくらべてその報告はきわめて少い。

本研究においては、溶鋼の脱酸元素として広く用いられている Mn と Si をとりあげ、Fe-Mn-Si 系合金について固相と液相の間の溶質の分配平衡を測定し、分配比と組成の関係から δ -鉄中の Mn および Si に関する熱力学的パラメーターを決定した。

2. 実 験

2.1 装 置

実験装置は前報²⁾と同様である。

2.2 試料作成

前報²⁾と同様、電解鉄をアルミナるつぼ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$)

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 6 月 10 日受付 (Received June 10, 1977)

** 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 (現: 名古屋工業大学) (Nagoya University, Now Nagoya Institute of Technology)

**** 名古屋大学工学部 工博 (Nagoya University)

に入れ、高周波誘導加熱により溶融し、Ar-H₂(1:1)混合ガス気流で1 h 脱酸したのち、所定量の電解 Mn および金属 Si を添加して合金を溶製する。これを石英管内に吸上げ、水中に急冷して試料を作製し、6 ϕ ×80 mm の寸法に仕上げる。合金組成は、Si<2%, Mn<2.6% である。

2.3 実験手順

前報²⁾と同様にして、固相-液相間の溶質の分配平衡を測定した。

合金試料を一端封じのアルミナ管に入れ、反応管部を組立てる。管内を精製 Ar で置換したのちアルミナ管を炉内に挿入し、試料の下部は溶融するが上部は固体のまま残り固-液両相が共存するような位置にセットする。実験中精製 Ar を反応管内外に通して試料の酸化を防ぎ、所定時間保持した後試料を炉からとり出し水中急冷する。

得られた試料を精密切断機により縦割りし、中心軸を含む縦断面をバフ研磨ののち、試料各部の Mn および Si の濃度を EPMA により定量分析する。さらに、試料の溶融部分については各成分元素の化学分析を行なう。分析方法はつぎのとおりである。

- (1) Mn: 吸光光度法 (JIS-G 1213)
- (2) Si: モリブデン青吸光光度法 (JIS-G 1212)
- (3) O: アルゴン融解自動電量滴定法
(クーロマチック“O”)

EPMA 点分析により得られた試料の濃度プロフィールによれば、固液界面近傍の固相中(未溶融部)の溶質濃度がほぼ一定の領域は数 mm であつたため、固相部分の化学分析は行わなかつた。

3. 実験結果

3.1 反応保持時間

同一組成の合金試料について反応保持時間のみを変えた一連の実験を行ない、EPMA 定量分析により固液界面の形状および Mn, Si の固液分配比の変化を調べた。この結果、界面形状がほぼ平坦となり分配比も一定値となるためには、試料を 5 h 保持すれば十分であることが確認された。したがって反応保持時間はすべて 5 h とした。

3.2 平衡温度

EPMA 分析により決定された試料中の固液界面の位置と炉内の温度分布とから固液界面の温度を求め、これを平衡温度とした。この平衡温度 $t_e(^{\circ}\text{C})$ と液相組成との関係を調べたところ、次式で示す関係が得られた。

$$t_e(^{\circ}\text{C}) = 1538 - 4.73[\% \text{Mn}(l)] - 11.4[\% \text{Si}(l)]$$

.....(1)

文献の Fe-Mn および Fe-Si 両 2 成分系状態図によれば、Fe 側の液相線のそれぞれの勾配(後出 Table 5 参照)は、(1)式の係数とかなりよく一致する。したがって Fe-Mn-Si 系合金の液相線温度が、Fe-Mn, Fe-Si 両 2 成分系状態図の液相線の勾配により近似的に表わされることがわかる。

3.3 固液平衡分配比の決定

試料断面の固液界面部分の固相および液相中の Mn, Si の濃度を EPMA 定量分析により測定し、これより固液平衡分配比、 $L_{\text{Mn}} = [\% \text{Mn}(s)] / [\% \text{Mn}(l)]$, $L_{\text{Si}} = [\% \text{Si}(s)] / [\% \text{Si}(l)]$ を決定した。EPMA 分析値(未補正)と化学分析値とは一致しないが、両者の比は本研究の測定範囲内では濃度に依存せず一定しており、分配比の決定には EPMA 分析値をそのまま使用した。また濃度の絶対値としては、液相組成としては化学分析値をとり、固相組成は液相濃度に分配比を乗じて決定した。EPMA 分析値には $\pm 4\%$ の相対誤差が含まれており、決定した分配比には最大 $\pm 8\%$ の誤差がみこまれる。Table 1 に結果を示す。表から明らかなように、Fe-Si, Fe-Mn 合金に Mn もしくは Si が加わることにより、 L_{Si} , L_{Mn} はともに大きくなる。これより Mn と Si との間には相互作用が存在することが推察される。

4. 考 察

4.1 解析原理

厳密に言えば本系は Fe-Mn-Si-O 4 成分系であるが Table 1 に示すように液相中の酸素濃度はかなり低く、固相中の酸素濃度はこれよりさらに低いものと考えられ

Table 1. Equilibrium distribution ratio between liquid and solid in Fe-Mn-Si alloys.

No.	Composition of liquid iron alloy			Distribution ratio		$t_e(^{\circ}\text{C})$
	Mn(%)	Si(%)	O(ppm)	L_{Mn}	L_{Si}	
K-15	0	1.990	9	—	0.72	1517
K-19	0	1.967	9	—	0.73	1515
K-6	0.26	0.660	14	0.77	0.73	1531
K-25	0.32	0.762		0.75	0.76	1524
K-10	0.43	0.582	13	0.74	0.73	1529
K-8	0.47	0.432	18	0.74	0.68	1534
K-7	0.52	0.431	20	0.74	0.75	1532
K-23	0.64	0.690		0.73	0.74	1527
K-21	0.67	0.237	30	0.75	0.77	1523
K-22	1.01	0	34	0.71	—	1534
K-13	2.56	0	19	0.73	—	1527
K-12	2.62	0	19	0.70	—	1526

る。よつてここでは Fe-Mn-Si 3 成分系として解析を行う。

Fe-Mn-Si 系に対して、固液平衡に関する溶媒の化学ポテンシャル式から導かれる次式を適用する。

$$\frac{L_f(T_0 - T)}{RT_0 T} = \ln \frac{N_{Fe}(s)}{N_{Fe}(l)} \quad (2)$$

L_f : 純鉄の溶融熱 (cal/mol)

R : 気体定数 1.987 cal/mol·K

T_0 : 純鉄の溶融温度 1811K

$N_{Fe}(s)$: 温度 T (K) における固相中の鉄のモル分率

$N_{Fe}(l)$: 温度 T (K) における液相中の鉄のモル分率

この式を用い、Table 1 に示す全測定値から純鉄の溶融熱を求めると、

$$L_f = 3640 \pm 980 \text{ cal/mol}$$

となる。この値は ORR & CHIPMAN³⁾ が Fe の熱力学的関数において採用した値 $3300 \pm 100 \text{ cal/mol}$ とかなりよく一致する。

つぎに Fe-Mn-Si 系について液相中の Mn(l) と固相中の Mn(s) との平衡を考えると次式が成立する。

$$\frac{\Delta G_{f,Mn}^0}{RT} = \ln \frac{\gamma_{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s)}{\gamma_{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l)} \quad (3)$$

$\Delta G_{f,Mn}^0$: Mn の溶融自由エネルギー変化
3500 - 2.31T (cal/mol)⁴⁾

$\gamma_{Mn}(s)$, $\gamma_{Mn}(l)$: 固相中および液相中の Mn の活量係数

$N_{Mn}(s)$, $N_{Mn}(l)$: 固相中および液相中の Mn のモル分率

(3) 式において、活量の標準状態は、液相中の Mn の場合には液体純 Mn, 固相の場合には固体純 Mn(δ) をとる。

$\gamma_{Mn}(s)$ および $\gamma_{Mn}(l)$ に対して WAGNER⁵⁾ による展開の一次近似を適用すると (3) 式はつぎようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{f,Mn}^0}{RT} = & \ln \left(\frac{N_{Mn}(s)}{N_{Mn}(l)} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{Mn}^0(s)}{\gamma_{Mn}^0(l)} \right) \\ & + \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) - \epsilon_{Mn}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \\ & + \epsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) - \epsilon_{Mn}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) \quad (4) \end{aligned}$$

ここにおいて ϵ_j^i は i-j 元素間の相互作用母係数, γ_i^0 は無限希薄溶体における i 元素の活量係数である。

Si に関しても (4) 式と同様の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{f,Si}^0}{RT} = & \ln \left(\frac{N_{Si}(s)}{N_{Si}(l)} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{Si}^0(s)}{\gamma_{Si}^0(l)} \right) \\ & + \epsilon_{Si}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) - \epsilon_{Si}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) \\ & + \epsilon_{Si}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) - \epsilon_{Si}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \quad (5) \end{aligned}$$

$\Delta G_{f,Si}^0$: Si の溶融自由エネルギー変化
12110 - 7.18T (cal/mol)⁴⁾

なお式中の記号は Mn の場合に準ずる。

これらの式に既知の熱力学的パラメーターの値を代入して測定結果を解析することにより δ -鉄中の Mn, Si に関する熱力学的パラメーターの値を推算する。(4), (5) 式において、現在までのところ未知のパラメーターは $\gamma_{Mn}^0(s)$, $\epsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\epsilon_{Mn}^{Si}(s)$ ($=\epsilon_{Si}^{Mn}(s)$) である。

4.2 Fe-Mn-Si 系溶融合金に関する熱力学的パラメーター

この方法では、別個の測定で得られた多くの熱力学的パラメーターの値を測定値と組合せて解析を行うため、各数値の選択には十分注意する必要がある。そこでまず

Table 2. Activity coefficient and interaction parameter of Mn in liquid Fe-Mn alloy.

Investigator	$\gamma_{Mn}^0(l)$ 1600°C	$\epsilon_{Mn}^{Mn}(l)$ 1600°C	Method
Körber & Oelsen ⁶⁾ (1932)	1	0	Deoxidation equilibrium
Turkdogan & Pearson ⁷⁾ (1953)	1	0	Deoxidation equilibrium
Sanbongi & Ohtani ⁸⁾ (1955)	1 (1590°C)	0 (1590°C)	E M F
Chipman & Elliott ⁹⁾ (1963)	1	0	Estimation
Hultgren et al. ¹⁰⁾ (1963)	1.38 (1590°C)	-0.64* (1590°C)	Estimation
Elliott et al. ⁴⁾ (1963)	1.3 (1590°C)	-0.5* (1590°C)	Estimation
Chipman ¹¹⁾ (1964)	1	0	Estimation
Schultz et al. ¹²⁾ (1966)	1 (1538°C)	0 (1538°C)	Vapor transport
Schwerdtfeger ¹³⁾ (1967)	1.2*	-0.3*	E M F
Hultgren et al. ¹⁴⁾ (1973)	1.33 (1590°C)	-0.57* (1590°C)	Estimation
Steiler et al. ¹⁵⁾ (1973)	1.47	-0.7	Vapor transport
Janke & Fischer ¹⁶⁾ (1976)	—	0.786	E M F
Arita & Pierre ¹⁷⁾ (1976)	0.667	7.3	Vapor transport

* Estimation in this work

Table 3. Activity coefficient and interaction parameter of Si in liquid Fe-Si alloy.

Investigator	$\gamma_{\text{Si}}^0(l)$ 1600°C	$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ 1600°C	Method
Gokcen & Chipman ¹⁸⁾ (1952)	7.7×10^{-3}	—	Deoxidation equilibrium
Sanbongi & Ohtani ¹⁹⁾ (1953)	1.3×10^{-2} (1520°C)	—	E M F
Chipman et al. ²⁰⁾ (1954)	7.2×10^{-3}	3.4*	Ag-Fe distribution
Ohtani ²¹⁾ (1955)	4.3×10^{-3} (1540°C)	12* (1540°C)	E M F
Matoba et al. ²²⁾ (1959)	1.1×10^{-2}	37	Fe-SiO ₂ -H ₂ /H ₂ O equilibrium
Chipman & Pillay ²³⁾ (1961)	—	36	Fe-SiO ₂ -H ₂ /H ₂ O equilibrium
Syui Tszen-Tzsi et al. ²⁴⁾ (1961)	—	17.8	Vapor pressure
Chipman & Elliott ⁹⁾ (1963)	1.1×10^{-3}	—	Estimation
Chipman & Baschwitz ²⁵⁾ (1963)	1.25×10^{-3}	13	Ag-Fe distribution
Turkdogan et al. ²⁶⁾ (1963)	1.26×10^{-3}	14	Ag-Fe dist. & Si ₃ N ₄ equilibrium
Niwa & Shinmei ²⁷⁾ (1963)	7.0×10^{-4}	10	Estimation
Smith & Taylor ²⁸⁾ (1964)	8.5×10^{-4} *	13.2*	Ag-Fe dist. & SiO ₂ + 2C = Si + 2CO
Schwerdtfeger & Engell ²⁹⁾ (1964)	2.5×10^{-3} *	9.3*	E M F
Murakami et al. ³⁰⁾ (1967)	—	17	Ag-Fe distribution
Woolley & Elliott ³¹⁾ (1967)	1.35×10^{-3}	12.7	Heat of mixing & estimation
Fruehan ³²⁾ (1970)	4.57×10^{-3}	9.8	E M F
Sakao et al. ³³⁾ (1971)	—	9.1 (1560°C)	Fe-SiO-H ₂ -H ₂ O equilibrium
Hultgren et al. ¹⁴⁾ (1973)	1.32×10^{-3}	8*	Estimation

* Estimation in this work

必要となる熱力学的パラメーターの値の文献値の検討を試みた。なお相互作用母係数 ϵ_j^i , ϵ_i^i および助係数 e_j^i , e_i^i 相互間の交換には希薄溶体において得られるつぎの関係を用いた。

$$e_j^i = (M_j/M_i) \cdot \epsilon_j^i + \{1 - (M_j/M_i)\} \dots (6)$$

$$\epsilon_j^i = 230(M_i/M_{\text{Fe}}) \cdot e_j^i + \{1 - (M_i/M_{\text{Fe}})\} \dots (7)$$

$$\epsilon_j^j = \epsilon_i^i \dots (8)$$

ここにおいて、 M_i , M_j および M_{Fe} はそれぞれ i , j および Fe 元素の原子量である。

4.2.1 Fe-Mn 系

溶融 Fe-Mn 合金に関する報告は Table 2 に示すように、かなり多い。この系は構成元素間の相互作用が小さいためか、理想溶体、正偏移あるいは負偏移とすべての場合を含んでいる。

これらの結果によれば、Fe-Mn 溶液を理想溶体として取扱うことも考えられるが、ここでは信頼しうる測定結果の多くが正偏移を示すことから、HULTGREN ら (1973)¹⁴⁾ の推奨値を採用することにした。すなわち彼らは溶融 Fe-Mn 合金を正則溶体としてあつかっているので、

$$\ln \gamma_{\text{Mn}}^0(l) = 531/T \dots (9)$$

$$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(l) = -1062/T \dots (10)$$

4.2.2 Fe-Si 系

溶融 Fe-Si 合金に関しては、Table 3 に示すように

多くの報告がある。一般に、この系では個々の研究者の測定値のばらつきにくらべて、測定者間のばらつきが著しく、測定値の系統誤差が大きいことが特徴である。

学振推奨値³⁴⁾のもとになった場合、郡司、桑名²²⁾による $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ の値は、他のものにくらべてかなり大きい。丹羽ら²⁷⁾は、この理由として彼らの結果には副反応による SiO 生成の影響があると述べている*。

従来の文献値の検討は多くの人によって行われているが、比較的新しいところでは WOOLLEY & ELLIOTT³¹⁾ ならびに HULTGREN ら¹⁴⁾ によるものがある。WOOLLEY & ELLIOTT は、自身らによる混合熱の測定値を用いて α 関数による整理を行い、つぎの結果を報告している。

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0(l) = -15820/T + 1.84 \dots (11)$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) = 4000/T + 10.6 \dots (12)$$

また HULTGREN らは、 $\gamma_{\text{Si}}^0(l)$ についてはこれとほぼ同じ値を推奨しているが、 $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ についてはやや小さい値をとっている。最近の FRUEHAN³²⁾ ならびに SAKAO ら³³⁾ の値がこれとよく一致しているのは注意すべきである。

本研究では、 $\gamma_{\text{Si}}^0(l)$ については WOOLLEY & ELLIOTT³¹⁾ による値、また $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ については WOOLLEY & ELLIOTT ならびに SAKAO ら³³⁾ によるつぎの値を採用す

* 的場らによる $K'_{\text{Si}} = [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2$ は十分信頼できる。彼らによる $K_{\text{Si}} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2$ から K'_{Si} を求める場合には、彼らによるパラメーターを用いる必要がある。

ることとした。

$$\epsilon_{Si}^{Si}(l) = 9.1 \dots\dots\dots (13)$$

4.2.3 Fe-Mn-Si 系

小島ら³⁵⁾ および NARITA³⁶⁾ らは, SiO_2 飽和スラグと Fe-Si-Mn-O 系溶融鉄合金間の平衡測定を行い, その結果から $\epsilon_{Si}^{Mn}(l)$ を求め, それぞれ 0.281 ($1550 \sim 1650^\circ C$) および 0.051 ($1600^\circ C$) を得た. これらの値を $\epsilon_{Si}^{Mn}(l)$ に換算すると, 小島らの値は 63.6 , NARITA らの値は 11.6 となる. 一方, 向井, 内田³⁷⁾ は closed chamber method により溶融鉄合金中の Mn の活量係数におよぼす第 3 元素の影響を測定し, $\epsilon_{Mn}^{Si}(l)$ として次式の結果を得た.

$$\epsilon_{Mn}^{Si}(l) = -1838/T + 0.964 \quad (1545 \sim 1620^\circ C) \dots\dots\dots (14)$$

これを $\epsilon_{Si}^{Mn}(l)$ に換算すると

$$\epsilon_{Si}^{Mn}(l) = -212600/T + 112.0 \dots\dots\dots (15)$$

となり, 小島らや NARITA らの値に対して負の小さな値 ($1600^\circ C$ で $\epsilon_{Si}^{Mn}(l) = -1.5$) となる.

スラグ-メタル間の平衡関係から $\epsilon_{Si}^{Mn}(l)$ を求める場合は, 別個の測定で得られた $\epsilon_{Si}^{Si}(l)$, $\epsilon_{O}^{Si}(l)$, $\epsilon_{O}^{Si}(l)$, $\epsilon_{Mn}^{Si}(l)$ など, 多くの測定値の誤差の累積を考慮しなければならない. これに対して向井ら³⁷⁾の方法は, 測定法が直接簡明なため, このような誤差の入る余地が小さい点ですぐれた方法といえる. すでに久保, 坂尾³⁸⁾が指摘し, SIGWORTH & ELLIOTT³⁹⁾が推奨したように, $\epsilon_{Si}^{Mn}(l)$ は 0 に近い値が妥当なものと考えられる. 以上のことを考慮して, $\epsilon_{Si}^{Mn}(l)$ の値には向井ら³⁷⁾の値 (15) 式を使用することにした.

4.3 δ -鉄中の Mn, Si に関する熱力学的パラメーター

4.3.1 $\epsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^0(s)$

Fe-Mn 2 成分系の測定値に対して (4) 式を適用し変形すると (4-1) 式となる.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Mn}^0(s) + \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) \\ = \Delta G_{f,Mn}^0/RT - \ln(N_{Mn}(s)/N_{Mn}(l)) \\ + \ln \gamma_{Mn}^0(l) + \epsilon_{Mn}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \dots\dots\dots (4-1) \end{aligned}$$

(4-1) 式の右辺は, 本研究の測定値および既知の $\Delta G_{f,Mn}^0$ ならびに (9), (10) 式の熱力学的パラメーターを用いれば計算が可能であり, この値と $N_{Mn}(s)$ との関係から $\epsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^0(s)$ が求められる. Fig. 1 にこの関係を示すが, この系の測定値は 3 点で, 両者の関係を統計的処理によつて求めることができない. そこでここでは低濃度の点を通り, 高濃度の 2 点の間を通る直線で近似することにした. これよりつぎの値が得られる.

$$\begin{aligned} \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) &= -0.9(\pm 2) \\ \ln \gamma_{Mn}^0(s) &= 0.45(\pm 0.08) \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

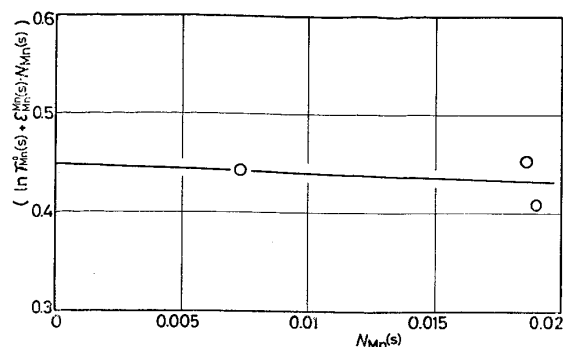


Fig. 1. Relation between $(\ln \gamma_{Mn}^0(s) + \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s))$ and $N_{Mn}(s)$ in Fe-Mn alloy.

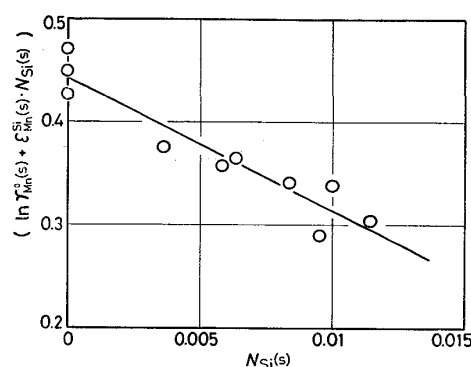


Fig. 2. Relation between $(\ln \gamma_{Mn}^0(s) + \epsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s))$ and $N_{Si}(s)$ in Fe-Mn-Si alloy.

この結果によれば, Fe-Mn 系合金は δ -鉄においても溶融状態の場合と同様に, 理想溶体からわずかに正に偏移することがわかる.

4.3.2 $\epsilon_{Mn}^{Si}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^0(s)$

前項と同様 (4) 式を変形し,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Mn}^0(s) + \epsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) \\ = \Delta G_{f,Mn}^0/RT - \ln(N_{Mn}(s)/N_{Mn}(l)) \\ + \ln \gamma_{Mn}^0(l) + \epsilon_{Mn}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \\ + \epsilon_{Mn}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) - \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) \dots\dots\dots (4-2) \end{aligned}$$

前項で求めた (16) 式の $\epsilon_{Mn}^{Mn}(s) = -0.9$ を用い, Fe-Mn-Si 系の測定結果と既知の $\Delta G_{f,Mn}^0$, (9), (10), (15) 式とから (4-2) 式の右辺を計算して $(\ln \gamma_{Mn}^0(s) + \epsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s))$ を求める. この値と $N_{Si}(s)$ との関係をプロットすると Fig. 2 のとおりであり, 最小自乗法により 1 次式で解析するとつぎの値が得られる.

$$\begin{aligned} \epsilon_{Mn}^{Si}(s) &= -13(\pm 2) \\ \ln \gamma_{Mn}^0(s) &= 0.44(\pm 0.08) \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

$\ln \gamma_{Mn}^0(s)$ の値は前述の (16) 式の値とよく一致する.

4.3.3 $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ および $\ln \gamma_{Si}^0(s)$

δ -鉄中の Si の活量に関しては, EMF 法による SAKAO & ELLIOTT⁴⁰⁾ の $1100 \sim 1370^\circ C$ における測定と,

先に当研究室でおこなった SiO ガスを媒体とする化学平衡を利用した石野ら⁴¹⁾の 1400~1495°C における測定以外に報告はない。

SAKAO & ELLIOTT⁴⁰⁾によれば, δ -鉄中の Si の活量係数 $\gamma_{\text{Si}}(s)$ は

$$\log \gamma_{\text{Si}}(s) = (-7070/T + 1.19) + (18300/T - 6.30)N_{\text{Si}}(s) \quad (18)$$

であり, 本実験の平均温度 1527°C に外挿すると

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) = -6.30, \quad \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 8.9 \quad (19)$$

となる. 一方, 石野ら⁴¹⁾によれば

$$\log \gamma_{\text{Si}}(s) = (-3230/T - 1.15) + (23400/T - 8.67)N_{\text{Si}}(s) \quad (20)$$

であり, 同じく 1527°C に外挿すると

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) = -6.78, \quad \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 9.97 \quad (21)$$

となる.

両研究結果を比較すると, $\gamma_{\text{Si}}^0(s)$ に関してはかなりの差があるものの, $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s)$ は測定方法が異なるにもかかわらずかなりよい一致を示している. そこで本研究において測定した Si の固液平衡分配比から δ -鉄中の Si の活量係数を推算し, これらの報告と比較検討を行った.

Mn の場合と同様に, Si の固液分配平衡に関する (5) 式を次式のように変形して解析をおこなう.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) \cdot N_{\text{Si}}(s) \\ = \Delta G_{f, \text{Si}}^0 / RT - \ln (N_{\text{Si}}(s) / N_{\text{Si}}(l)) \\ + \ln \gamma_{\text{Si}}^0(l) + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) \cdot N_{\text{Si}}(l) \\ + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(l) \cdot N_{\text{Mn}}(l) - \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(s) \cdot N_{\text{Mn}}(s) \quad (5-1) \end{aligned}$$

$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(s)$ には前項で求めた (17) 式の $\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Si}}(s) = -13$ を利用する. 溶鋼中の Si に関する $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ としては, 先に選んだ WOOLLEY & ELLIOTT³¹⁾の値とともに, SAKAO³³⁾による 1560°C における値, $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) = 9.1$, を用いた場合についても解析をこころみた. なお WOOLLEY & ELLIOTT は $\gamma_{\text{Si}}(l)$ を 2 次までのパラメーターを用いて表わしており, この場合には (5-1) 式の右辺には 2 次の項 $\rho_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) \cdot N_{\text{Si}}^2(l)$ が加わることになる.

$$\rho_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) = 39800/T - 26.731 \quad (22)$$

本実験の測定値および既知の熱力学的パラメーターを (5-1) 式の右辺に代入して求めた $(\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) \cdot N_{\text{Si}}(s))$ と $N_{\text{Si}}(s)$ との関係は Fig. 3 のようになる. この結果を最小自乗法により 1 次式で解析すると, $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ として WOOLLEY & ELLIOTT³¹⁾の値を用いた場合には

(5-1)-W-E

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) = -6.83 (\pm 0.08)$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 15.3 (\pm 4.8) \quad (23-1)$$

となり, SAKAO³³⁾の値を用いた場合には

(5-1)-S-K-I

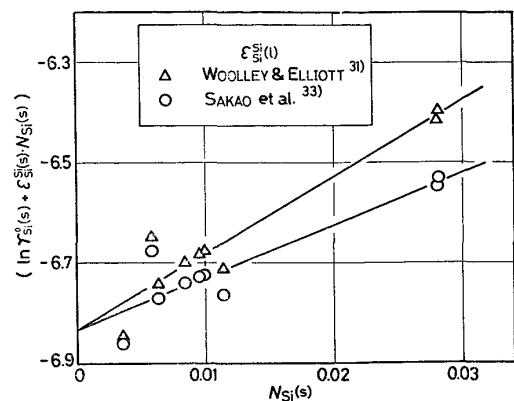


Fig. 3. Relation between $(\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) \cdot N_{\text{Si}}(s))$ and $N_{\text{Si}}(s)$ in Fe-Mn-Si alloy.

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) = -6.83 (\pm 0.08)$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 10.4 (\pm 4.7) \quad (23-2)$$

となる.

したがって, $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ としてどちらの値を用いても, 得られた $\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s)$ の値には差がなく, 石野ら⁴¹⁾の測定結果 -6.78 とよく一致する. $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s)$ の場合には, 利用した $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ の値の違いにより得られた結果は大きく異なった値となっており, 利用する $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ の値によつては大きな誤差を生じる可能性のあることがわかる. SAKAO³³⁾による $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ を用いた場合には, 得られた $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s)$ は石野ら⁴¹⁾の (21) 式および SAKAO & ELLIOTT⁴⁰⁾の (19) 式と誤差範囲内で一致しており, 本実験結果を矛盾なく説明できる値としては (23-2) 式の結果を採用しなければならない.

しかし, Fe-Mn-Si 3 成分系における Si の固液平衡分配比から求めた上記の結果にはかなりの誤差がみこまれ, 本来ならば Fe-Si 2 成分系における Si の固液平衡分配比の濃度依存性から δ -鉄中の Si の活量係数を推算するのがより好ましいことは言うまでもない.

Table 4 は, 4.3 においてこのようにして得られた δ -鉄中の Mn および Si に関する熱力学的パラメーターの値を一括して示す.

4.4 溶鋼および δ -鉄中の Si の相互作用母係数間の相関性

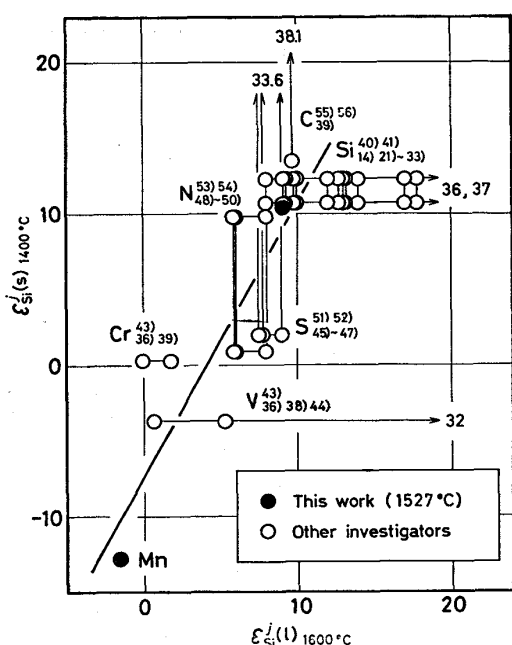
盛, 一瀬⁴²⁾は Fe-N-j 3 成分系溶体について 1600°C の ϵ_{Si} と 1200°C あるいは 1000°C のオーステナイトにおけるそれらとが置換型元素 j に関してはきわめてよい直線関係を示すことを見出した. 一方, 木村, 坂尾⁴³⁾は SiO ガスを媒体とする化学平衡を利用して δ -鉄中の Si の活量におよぼすフェライト生成置換型元素 V, Cr, Mo および W の影響を調べ, 1400°C における $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s)$ の値を決定した. その結果によれば, 溶鋼 (1600°C)

Table 4. Activity coefficients and interaction parameters of Mn and Si in δ -iron.

Eq. (16)	$\epsilon_{Mn}^{Mn}(s)$	- 0.9 (± 2)	$e_{Mn}^{Mn}(s)$	- 0.004 : < 1.9%Mn(s)
Eq. (23-2)	$\epsilon_{Si}^{Si}(s)$	10.4 (± 4.7)	$e_{Si}^{Si}(s)$	0.086 : < 1.4%Si(s)
Eq. (17)	$\epsilon_{Mn}^{Si}(s)$	- 13 (± 2)	$e_{Mn}^{Si}(s)$	- 0.12 : < 0.6%Si(s)
Eq. (17)	$\epsilon_{Si}^{Mn}(s)$	- 13 (± 2)	$e_{Si}^{Mn}(s)$	- 0.057 : < 0.5%Mn(s)
Eq. (17)	$\ln \gamma_{Mn}^O(s)^*$	0.44 (± 0.08)	L_{Mn}^O	0.72 (± 0.06)
Eq. (23-2)	$\ln \gamma_{Si}^O(s)^{**}$	- 6.83 (± 0.08)	L_{Si}^O	0.70 (± 0.06)

* Standard state : Pure solid manganese

** Standard state : Pure solid silicon

Fig. 4. Relation between interaction parameters of Si dissolved in liquid iron (at 1 600 °C) and in δ -iron (at 1 400 °C).

と δ -鉄 (1 400°C) の間の ϵ_{Si}^{Si} には、ある程度の相関性の存在が認められた。

そこで本研究において得られた $\epsilon_{Si}^{Mn}(s)$ および $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ とそれらとを比較してみると Fig. 4 のようになる。また S⁽⁵¹⁾⁵²、N⁽⁵³⁾⁵⁴ および C⁽⁵⁵⁾⁵⁶ に関しては、ガスとの平衡により δ -鉄中における各元素の活量におよぼす Si の影響が調べられており、これらから算出した $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ を同図にプロットしてみた。測定温度に差はあるものの、比較的よい相関性を示しているものとみることができる。

盛ら⁽⁴²⁾は、第3元素 j が置換型元素の場合にはきわめて高い相関関係を示すが、侵入型元素の C はこの関係から

大きくはずれると述べている。Fig. 4 には置換型、侵入型の双方の値が含まれているが、このような傾向は明瞭には認められない。また文献の $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ 、 $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ の値には図に記入できないほどはずれたもの ($\epsilon_{Si}^{Si}(s) = 33.6$ ⁽⁵²⁾、 $\epsilon_{Si}^{Si}(s) = -927$ ^{(57)*}) もある。Fig. 4 に示した相関性の検討に関してはさらに今後データの蓄積を要する。

4.5 Fe-Mn-Si 系における Mn, Si の固液平衡関係の推算式

4.3 で決定した δ -鉄中の Mn および Si に関する熱力学的パラメーターを用いることにより、任意の Mn, Si 濃度における Fe-Mn-Si 系の固相 (δ -鉄)-液相間の平衡関係を推算することが可能である。すなわち次式が成立する。

$$\underline{Mn}(l) = \underline{Mn}(s) \dots\dots\dots (24-1)$$

$$\begin{aligned} \log L_{Mn}^O = & \log ([\%Mn(s)] / [\%Mn(l)]) \\ & + e_{Mn}^{Mn}(s) \cdot [\%Mn(s)] - e_{Mn}^{Mn}(l) \cdot [\%Mn(l)] \\ & + e_{Mn}^{Si}(s) \cdot [\%Si(s)] - e_{Mn}^{Si}(l) \cdot [\%Si(l)] \end{aligned} \dots\dots\dots (24-2)$$

ここにおいて、 L_{Mn}^O は濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を活量の基準にとつた場合の (24-1) 式の平衡定数、 $e_j^i(s)$ 、 $e_j^i(l)$ はそれぞれ固相および液相中における相互作用助係数である。

Si についても Mn と同様の関係式が成立する。

$$\underline{Si}(l) = \underline{Si}(s) \dots\dots\dots (25-1)$$

$$\begin{aligned} \log L_{Si}^O = & \log ([\%Si(s)] / [\%Si(l)]) \\ & + e_{Si}^{Si}(s) \cdot [\%Si(s)] - e_{Si}^{Si}(l) \cdot [\%Si(l)] \\ & + e_{Si}^{Mn}(s) \cdot [\%Mn(s)] - e_{Si}^{Mn}(l) \cdot [\%Mn(l)] \end{aligned} \dots\dots\dots (25-2)$$

(4) 式と (24-2) 式、(5) 式と (25-2) 式との対応からそ

* 原論文の Fig. 6 より $\epsilon_{Si}^{Si}(s) = -8.02$ を求め $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ に換算した。

それぞれつぎの関係が成立する.

$$\ln L_{Mn}^0 = \Delta G_{f,Mn}^0 / RT + \ln \gamma_{Mn}^0(l) - \ln \gamma_{Mn}^0(s) \quad \dots\dots\dots (24-3)$$

$$\ln L_{Si}^0 = \Delta G_{f,Si}^0 / RT + \ln \gamma_{Si}^0(l) - \ln \gamma_{Si}^0(s) \quad \dots\dots\dots (25-3)$$

これらの式に本研究の結果を代入すれば,

$$L_{Mn}^0 = 0.72 (\pm 0.06) \quad \dots\dots\dots (24-4)$$

$$L_{Si}^0 = 0.70 (= 0.06) \quad \dots\dots\dots (25-4)$$

したがって各相互作用助係数の値を (24-2), (25-2) 式に代入すると, それぞれ (24-5), (25-5) 式となる.

$$\begin{aligned} \log [\%Mn(s)] = & -0.144 + \log [\%Mn(l)] \\ & + 0.004 [\%Mn(s)] - (4.69/T) [\%Mn(l)] \\ & + 0.12 [\%Si(s)] \\ & + (-1838/T + 0.964) [\%Si(l)] \quad \dots\dots (24-5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [\%Si(s)] = & -0.152 + \log [\%Si(l)] \\ & - 0.086 [\%Si(s)] + 0.074 [\%Si(l)] \\ & + 0.057 [\%Mn(s)] \\ & + (-939.6/T + 0.495) [\%Mn(l)] \quad \dots (25-5) \end{aligned}$$

T : 固液平衡温度 (K) $T = t_e + 273$

これらふたつの式と平衡温度推算式 (1) 式とを組合せることにより, 任意の Mn および Si 濃度の Fe-Mn-Si 系溶融鉄合金と平衡する δ -鉄中の Mn および Si 濃

度が計算できる.

これらの式によれば, Fe-Mn 2 成分系における Mn の固液平衡分配比 L_{Mn} は Mn の濃度に関せず, したがって温度に依存しないで, $L_{Mn} = 0.72$ でほぼ一定である. これに対して, Fe-Si 2 成分系における L_{Si} は, たとえば 0.5%Si(l) で $L_{Si} = 0.715$, 1%Si(l) で $L_{Si} = 0.725$, 2%Si(l) で $L_{Si} = 0.741$ となり, Si 濃度に依存して変化することがわかる.

鋼中に合金元素として, あるいは不純物として含有される諸元素の偏析は, 鋼材品質に悪影響をおよぼすため, 各元素の偏析程度の指標となる固液平衡分配比に関しては数多くの報告がある. また平衡状態図の固相線と液相線との関係からも平衡分配比の算出が可能である.

2 成分系鉄合金における Mn および Si の固液平衡分配比について, 本実験結果と文献の値とを比較すると Table 5 のようになる. L_{Mn} の場合は HUME-ROTHERY & BUCKLEY⁶¹⁾ および FISCHER & FRYE⁶³⁾ の値に, L_{Si} の場合は ÜBELACKER⁶⁸⁾ の値に近い.

表によれば熱分析法などの方法により得られた状態図から計算した平衡分配比に比べ, zone melting 法による測定結果はいくぶん大きめの値となつている傾向が見られる. しかし, Mn, Si に関しては zone melting 法

Table 5. Comparison of solid-liquid equilibrium distribution ratios of Mn and Si in binary iron alloys.

X	Investigator	Distribution ratio of X		Slope of liquidus line ($^{\circ}C/\%X$)	Method
		L_X	$\%X(s)$		
Mn	Hansen ⁵⁸⁾ (1958)	0.123	0~0.4	- 2.2	Phase diagram
	Tiller ⁵⁹⁾ (1959)	0.15	—	—	Taken from phase diagram
	Fischer & Uberoi ⁶⁰⁾ (1962)	0.80	0.76, 0.77*	—	Zone melting
	Chipman & Elliott ⁹⁾ (1963)	0.90	—	—	Taken from phase diagram
	Elliott et al. ⁴⁾ (1963)	0.768	0~10	- 4.82	Phase diagram
	Hume-Rothery & Buckley ⁶¹⁾ (1964)	0.734	0~5	- 5.19	Thermal analysis
	Ooka et al. ⁶²⁾ (1968)	0.85	0.1*	—	Zone melting
	Fischer & Frye ⁶³⁾ (1970)	0.73 (± 0.04)	0.042~0.22*	—	Zone melting of alloyed steel
	Metals Handbook ⁶⁴⁾ (1973)	0.627	0~4.5	- 5.16	Phase diagram
	This work	0.72 (± 0.06)	0~1.9	- 4.73	Solid-liquid equilibrium
Si	Kurnakow & Urasow ⁶⁵⁾ (1922)	0.66	0~2	- 11.37	Cooling curve
	Haughton & Becker ⁶⁶⁾ (1930)	0.67	0~3.4	- 14.0	Thermal analysis & Quenching
	Osawa & Murata ⁶⁷⁾ (1940)	0.81	5	—	Thermal analysis
	Hansen ⁵⁸⁾ (1958)	0.60	0~1.2	- 11.7	Phase diagram
	Tiller ⁵⁹⁾ (1959)	0.7	—	—	Taken from phase diagram
	Fischer & Uberoi ⁶⁰⁾ (1962)	0.85	2.01, 2.03*	—	Zone melting
	Chipman & Elliott ⁹⁾ (1963)	0.83	—	—	Taken from phase diagram
	Elliott et al. ⁴⁾ (1963)	0.607	0~3	- 13.96	Phase diagram
	Übelacker ⁶⁸⁾ (1967)	0.756	0~2	- 11.37	Balance magnétique
	Hoffmann ⁶⁹⁾ (1968)	0.80	0.004~5.1*	—	Zone melting
	Fischer & Frye ⁶³⁾ (1970)	0.77 (± 0.04)	0.83~3.81*	—	Zone melting of alloyed steel
	Metals Handbook ⁶⁴⁾ (1973)	0.834	0~2.5	- 15.83	Phase diagram
	This work	0.70~0.74 (± 0.06)	0~1.5	- 11.4	Solid-liquid equilibrium

* Initial concentration

による測定値がすくないこと、各研究者により測定結果にかなりの相違がみられることなどの理由により明確には断定できず、この点に関してはなお今後の検討を要する。

5. 結 言

Fe-Mn-Si 系合金について固相と液相との平衡を測定し、Mn および Si の固液平衡分配比を求めた。

固液平衡温度 $t_e(^{\circ}\text{C})$ は、液相中の Mn, Si の濃度により次式で表わされる。

$$t_e(^{\circ}\text{C}) = 1538 - 4.73[\% \text{Mn}(l)] - 11.4[\% \text{Si}(l)]$$

得られた固液平衡分配比と組成の関係から、 δ -鉄中の Mn および Si の活量を求めつぎのような結果を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Mn}}^0(s) = 0.44 \quad \epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(s) = -0.9$$

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0(s) = -6.83 \quad \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 10.4$$

$$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Si}}(s) = \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(s) = -13$$

活量の標準状態は固体の純 Mn(δ) および Si(dia.) である。

この結果から、任意の Mn, Si 濃度の Fe-Mn-Si 系溶融鉄合金と平衡する δ -鉄中の Mn, Si の濃度が計算できる。

$$\begin{aligned} \log [\% \text{Mn}(s)] &= -0.144 + \log [\% \text{Mn}(l)] \\ &\quad + 0.004[\% \text{Mn}(s)] - (4.69/T)[\% \text{Mn}(l)] \\ &\quad + 0.12[\% \text{Si}(s)] \\ &\quad + (-1838/T + 0.964)[\% \text{Si}(l)] \\ \log [\% \text{Si}(s)] &= -0.152 + \log [\% \text{Si}(l)] \\ &\quad - 0.086[\% \text{Si}(s)] + 0.074[\% \text{Si}(l)] \\ &\quad + 0.057[\% \text{Mn}(s)] \\ &\quad + (-939.6/T + 0.495)[\% \text{Mn}(l)] \end{aligned}$$

$$T: \text{固液平衡温度(K)} \quad T = t_e + 273$$

なお、本研究の経費の一部は、昭和 49 年度文部省科学研究費の補助によつたことを附記して謝意を表します。

文 献

- (例えば)佐野幸吉, 伊藤公允, 三輪光司, 久田秀夫: 鉄と鋼, 54(1968) No. 10, S 513
- 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1494
- R. L. ORR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 630
- J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, vol.1(1960), p.66, p.96 [Addison-Wesley]
J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol.II(1963), p. 402, p.409, p.510 [Addison-Wesley]
- C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952), p. 51 [Addison-Wesley]
- F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch., 14(1932), p. 181
- E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 393
- K. SANBONGI and M. OHTANI: Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955), p. 204
- J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking ed. by C.E.Sims, vol.II(1963), p.99, p. 133 [Interscience Publishers]
- R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, and K. K. KELLEY: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, (1963), p. 726 [John Wiley & Sons, Inc.]
- J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking 3rd ed. ed. by G.Derge, (1964), p.678 [AIME]
- C. W. SCHULTZ, N. RIAZANCE, and S. L. PAYNE: U.S.Bur. Mines Rep. Invest., No.6807(1966)
- K. SCHWERTDFEGER: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p.1276
- R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, (1973), p.840, p. 879 [ASM]
- J. -M. STEILER, P. RIBOUD, M. ONILLON, and M. OLETTE: Compt. Rend., 277C(1973), p. 1207
- D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), p. 147
- 有田 稔, G. R. St. PIERRE: 私信
- N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 194(1952), p. 171, 197(1953), p. 1017
- 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 39(1953), p. 683
- J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN, and G. R. GASKEY, Jr.: Acta Met., 2(1954), p. 439
- M. OHTANI: Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955), p. 487
- 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- J. CHIPMAN and T. C. M. PILLAY: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 1277
- Syui TSZEN-TSIZI, A. Yu. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavdenii, Chernaya Met., (1961), No. 1, p. 12
- J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 473
- E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 1258
- 丹羽貴和蔵, 新明正弘: 学振19委-7267 (1963. 7 月)
- G. SMITH and J. TAYLOR: JISI, 202(1964), p. 577
- K. SCHWERTDFEGER and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 533
- 村上昌三, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 779
- F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1872
- R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1(1970), p. 865
- H. SAKAO, A. KUBO, and Y. ISHINO: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), p. 449
- 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 40 [日刊工業新聞社]

- 35) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51(1965), p.1122
36) K. NARITA and S. KOYAMA: The Second Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No.10(1969), p. 34[The Iron and Steel Institute of Japan]
37) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 325
38) 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 54(1968), p. 314
39) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8(1974), p. 298
40) H. SAKAO and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 6A(1975), p. 1849
41) 石野義弘, 白木久史, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 58(1972) No. 4, S 65
42) 盛 利貞, 一瀬英爾: 金属学会誌, 32(1968), p. 949
43) 木村 進, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 59(1973) No. 4, S 54
44) 瀬川 清, 常富栄一, 中村 泰, 千野博孝: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1866
45) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 133
46) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 194(1950), p. 317
47) J. P. MORRIS and A. J. WILLIAMS, Jr.: Trans. ASM, 41(1949), p. 1425
48) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 1088
49) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46(1960), p. 748
50) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 533
51) T. R. MAGER: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 773
52) 西川 潔, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1467
53) N. S. CORNEY and E. T. TURKDOGAN: JISI, 180(1955), p. 344, 184(1956), p. 52
54) M. L. PEARCE: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 1393
55) R. P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 70(1948), p. 2724
56) D. A. LEAK and G. M. LEAK: JISI, 189(1958), p. 256
57) 西川 潔, 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1193
58) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys 2nd ed., (1958), p. 665, p. 713 [Mcgraw-Hill]
59) W. A. TILLER: JISI, 192(1959), p. 338
60) W. A. FISCHER and R. ÜBEROI: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 661
61) W. HUME-ROTHERY and R. A. BUCKLEY: JISI, 202(1964), p. 534
62) 大岡耕之, 三村 宏, 矢野清之助, 添田精一: 金属学会誌, 27(1968), p. 342
63) W. A. FISCHER and H. FRYE: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 293
64) ASM Handbook Committee: Metals Handbook 8th ed., vol. 8(1973), p. 303, p. 306 [ASM]
65) N. KURNAKOW and G. URASOW: Z. anorg. u. allg. Chem., 123(1922), p. 92
66) J. L. HAUGHTON and M. L. BECKER: JISI, 121(1930), p. 315
67) 大澤與美, 村田 孝: 金属学会誌, 4(1940), p. 228
68) E. ÜBELACKER: Mem. Sci. Rev. Met., 64(1967), p. 183
69) A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 191