

鑄 塊 の 組 織*

鈴 木 章**

Cast Structure of Ingot

Akira SUZUKI

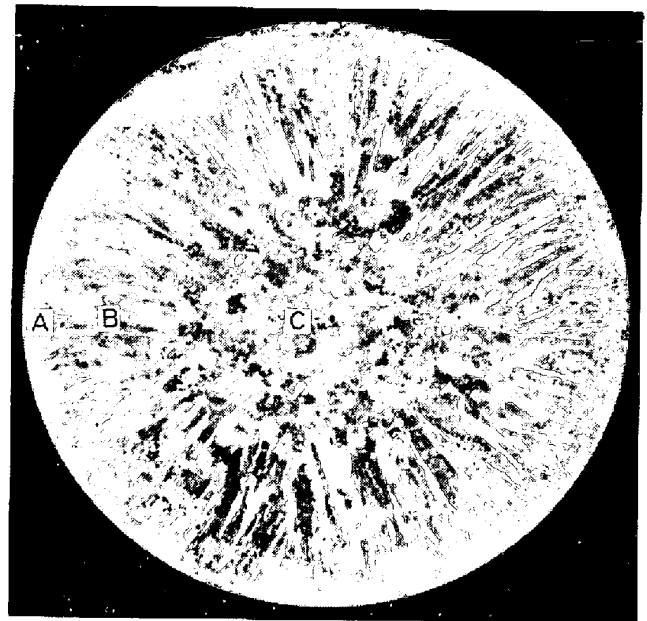
1. ま え が き

凝固は液相から固相への変態であるから、結晶の核生成と成長によつて行なわれる過程である。したがつて、凝固後の組織すなわち鑄造組織は、結晶の核生成速度と成長速度との関連により説明されるはずである。融液中における結晶の核生成速度と成長速度は過冷の大きさに依存するので、鑄造組織は凝固の際の熱的条件と深い関係がある。また合金の凝固の場合、結晶としてでてくる固体の組成がもとの融液の組成とことなるのも相変化で見られる基本的なことであるが、凝固のときには比較的高温の液体が関係するので、拡散速度が大きいことおよび対流などによる溶質の移動も考慮に入れなければならない。

さて、鑄塊のマクロ組織は“チル層”(chill zone)、“柱状晶帯”(columnar zone) および “等軸晶帯”(equiaxed zone) の一つまたはそれ以上の領域で構成されている(写真 1)。チル層は鑄型と接する鑄塊の表面付近の比較的細かい結晶粒の層で、柱状晶帯は結晶粒の長軸が鑄型壁に対してほぼ直角になつている細長い粒から成つている。さらに内部にある等軸晶帯はいわゆる等軸の形の結晶粒から成つている。これらの領域がいかんして形成されるかという問題は、鑄塊の品質や欠陥などとの関係で古くから論議されているが、最近凝固に関する研究が進展し、鑄塊の組織の生成についてもいろいろ興味ある提案がなされているので、ここにその現状を概説してみたい。

2. マクロ組織とサブ組織

鑄塊の品質や欠陥の状況を知り、その凝固過程の情報をうるために、いままで無数の鑄塊の組織がしらべられてきた。鑄塊の組織の解釈について述べる前に、鑄造組織とかマクロ組織 (macrostructure) あるいはサブ組織 (substructure) という用語の意味をはつきりしておこう。まず鑄造組織であるが、これは凝固したままの組織のことで、凝固したときの状態が変化するような加工や熱処理を加えない状態の組織をいう。凝固したままの組織としては、写真 2 に示すように肉眼で結晶粒の形状と大きさがわかるようなマクロ組織と、写真 3 に示すような結晶粒内のミクロ偏析を示すサブ組織とがあるが、サブ組



A : Chill zone
B : Columnar zone
C : Equiaxed zone

写真 1 鑄塊横断面のマクロ組織 (鈴木)
×1/2 (4/5)

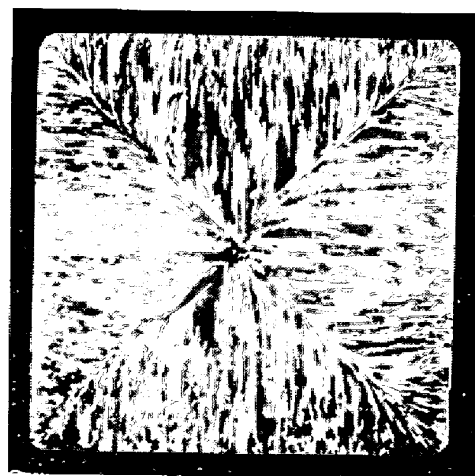


写真 2 鑄塊のマクロ組織 (オーステナイト系
ステンレス鋼) (鈴木) ×1/2 (5/6)

* 昭和45年6月5日受付 (依頼技術資料)

** (株)神戸製鋼所中央研究所

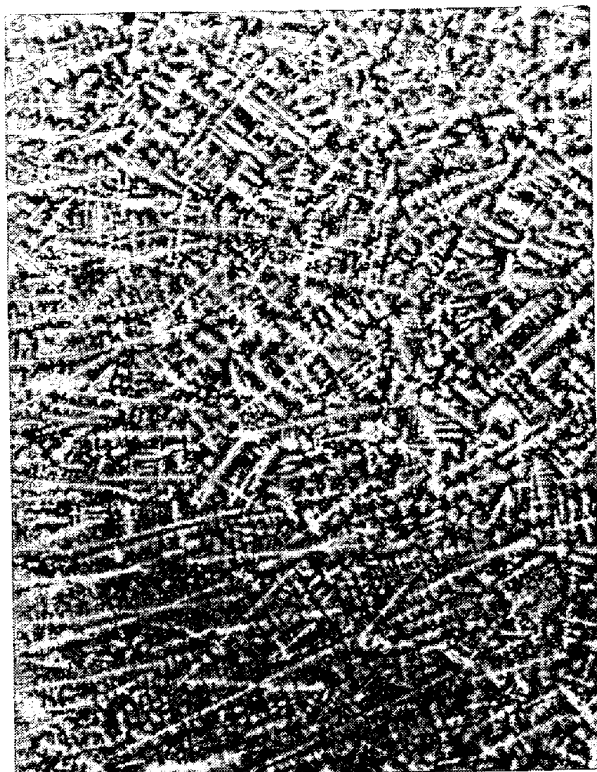


写真 3 サブ組織 (Cr-Mo 鋼) (鈴木) ×3

織は凝固後固相中の拡散がおそいので、凝固時の結晶の成長形態を示している。写真2のようなマクロ組織を観察するときには、凝固後常温まで冷却する間に粒界が移動すること¹¹⁾を考慮に入れる必要があり、とくに鋼のように凝固したあとで変態する³⁾ものでは、たいていの場合常温では凝固したときの結晶粒を示さないの、酸などによる強腐食によつてデンドライトなどサブ組織を現出させ、マクロ組織として肉眼で観察するのが普通である。

また上述のようにサブ組織は、凝固時のマイクロ偏析すなわち結晶の成長形態を示しているが、強腐食を行なつたマクロ組織では微細な組織を観察することが困難であるから、鑄塊全般をみるというようにあくまでマクロ的な観察を主体にすべきであろう。したがつて、結晶の成長形態をみるためのサブ組織は、鏡面研磨した試料を適当な液で腐食し、比較的倍率ではあるが、ミクロ的に観察するのが普通である。

結晶が融体から成長するときの固液界面の形態と、結晶の成長条件との関係については従来より多くの研究がなされており、界面前方の液相中の組成的過冷の大きさによつて、平滑な界面がセル状になり⁹⁾、さらにデンドライト状¹⁰⁾に変化することが知られている。しかし成長形態に関する定量的な研究では、とくにセルからデンドライトへの遷移に対する条件として与えられている基準に問題があるとさしているが⁹⁾、ここではこれ以上ふれないことにする。

3. チル層

現在チル層の形成については2つの理論が提案されている。一つは古くからみとめられているもので、鑄型の近くの液体層が過冷され、この部分でおびたしい核生成がおこり (copious nucleation)、多数の微細な結晶粒となるというものである¹¹⁾。一般に、金属の融液中には nucleation catalysis といわれる固体粒子が存在するので、たいていの場合不均質核生成を考えればよいが、実際に形成される核の数は、その粒子の有効さによるとされている。たとえば、熱抽出速度が一定なら核生成に必要な過冷の少ないものほど多数の核が生成し、熱抽出速度が増すと生成する核の数も増加する。これはわずかの過冷で核生成した場合には、その後の成長がおそいために発生する潜熱が少なく、熱抽出速度が大きいと、発生する潜熱が急速に除去されるので、その付近の nucleation catalysis がはたらくためであるとされている。そして熱抽出速度に影響するものとしては、鑄型温度、注入温度(過熱量)、鑄型および鑄造金属の熱的性質などがある。このほかに鑄造金属の組成も影響するが、溶質の排除はデンドライトの成長速度をおそくするので、一定の過冷量では合金含有量の多いほど多くの核ができることと説明されている。

もう一つの理論は、最近 BOWER and FLEMINGS¹³⁾により提案されたもので、チル層の形成は copious nucleation mechanism が主体ではなく、対流によつて“crystal multiplication” (結晶の増殖)をおこすことが、チル層の形成に決定的な役割りを果たしているというものである。チル層が微細な多くの等軸の結晶粒から成るのは、注入流などの対流の影響によるもので、対流がなければいくら急冷凝固しても微細な結晶粒はえられず、大きな粒となることを実験でたしかめている。すなわち内面にすすをつけた鋼鑄型にとけた Al-4%Cu 合金を吸引し、0.1, 0.32, 0.95 cm の厚さの板状試験片をつくり、その表面組織を観察した。このように薄い板状の鑄物の冷却速度は非常に早く、copious nucleation の理論からすれば、すべての試験片には細かいチル晶が生成するものと予想されるが、結果は十分高い過熱で鑄造した試験片の表面結晶粒は粗大であるが、ある過熱温度のところで表面結晶粒の大きさが不連続的に変化することを示した。この臨界温度以下では細粒組織となるが、試験片の厚さを増したり、鑄造時間を減少すると、臨界温度が下がってくる。これらの現象に対して、過熱の大きいときには、鑄型をみだす間凝固がおこらないので、対流がなくなつてから凝固したことになる、このときにはあらう表面結晶粒がえられることを示し、過熱が小さいと、鑄型をみだすための流動のある間に凝固したために、微細な等軸粒となつたものであると説明している。

BILONI and MORANDO¹⁴⁾および BILONI¹⁵⁾はこれとほ



(a)



(b)

写真 4 過熱温度が異なる場合のうす板状鋳塊の表面組織. 十文字の部分以外はすすを塗装してある¹⁴⁾. 過熱: (a) 220°C, (b) 30°C.
×0.9 (9/10)

とんど同様の実験を行なっているが、鋳型内面の一部にすすをぬらない部分をつくつた(写真 4). すすをぬつた部分の組織は上に述べたと同様の結果をえているが、さらにサブ組織もしらべ、multiplication によると思われるものを観察している(写真 5, 6). すすをぬらない部分に対応する試験片表面は、反射率が大きく、マクロ的にはサブ組織はみえないが、ミクロ的には写真 7 のように、球状の“predendritic”¹⁶⁾ な部分からデンドライトが発達して結晶粒を形成しているのがみられた. すなわ



写真 5 過熱 200°C の場合の Al-1%Cu 合金うす板状鋳塊表面のサブ組織. すすをぬつた部分. multiplication によつて生成したと思われるデンドライト片が見られる¹⁵⁾.

×120 (7/8)



写真 6 過熱 100°C の場合の Al-1%Cu 合金うす板状鋳塊表面のサブ組織. すすをぬつた部分. 各結晶粒は multiplication によるデンドライト断片から成長したことを示す¹⁵⁾.

×120 (9/10)

ち熱抽出の大きいところでは copious nucleation が表面組織の起源であることを示している. このように鋳型内面のすす被膜の有無による表面組織の変化は、5cmφ×7cm の鋳塊でも同様であることが確認されている. すなわち、すすの被膜のない熱抽出の大きいところでは、対流の有無にかかわらず copious nucleation により微細な結晶粒ができ、これが鋳塊の表面組織を決定するが、すす被膜のあるときは multiplication が細粒組織の起源と

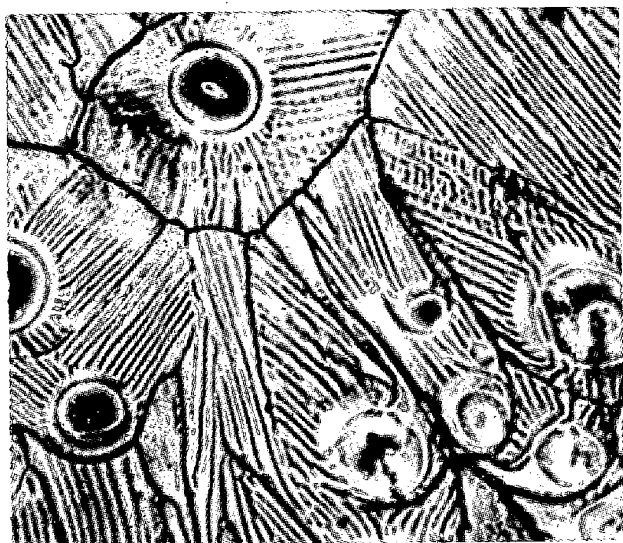


写真7 写真6と同じ鑄塊で、すすをぬらなかつた部分のサブ組織。predendriticな部分を示す¹⁵⁾。 ×120 (7/8)

なっている。したがって実用鑄塊では、鑄型の表面状態からみて、対流の作用がチル層の微細な結晶粒生成に対して決定的な役割りを果たしていると考えらるべきであろう。なお、どのようにして multiplication がおこるかは、等軸晶帯の章でふれることにする。

4. 柱状晶帯

柱状晶帯は鑄塊表面のチル層から内部へ向かつて伸びた大きな細長い結晶から成っている。これらの結晶は、鑄型に熱が流れた結果成長したものであるから、鑄型壁に対してほぼ垂直に、すなわち熱抽出と反対の方向に成長している。また、柱状晶が鑄塊の内部へ成長するにしたがい、結晶粒の数が少なくなり、残っている結晶はその太さを増すのが普通である。そして鑄塊内部の液相中に十分な等軸晶が形成されると、はじめてその成長がとめられる。

4.1 優先方位

柱状晶は細長い形をしているが、その長軸すなわち成長方向が、特定の結晶方向に一致することが多く、柱状晶帯では集合組織がみとめられる。このように集合組織ができるのは、結晶成長の優先方位に熱流の方向が一致した柱状晶が他よりもよく成長し、そうでない方位の結晶の成長が阻止されるからである。結晶の優先方位は、その成長形態によつても、ことなることが報告されているが¹⁷⁾、ここでは普通の鑄塊の柱状晶帯における優先方位の生成について述べることにする。

WALTON and CHALMERS¹⁸⁾は、純Alを過熱なしで注入したときは優先方位が生成するが、200°Cの過熱の場合には優先方位が全くあらわれないことを観察し(図1(a), (b))、次のように説明した。溶湯が鑄型に注入されると、鑄型壁付近に過冷域が生成し、この領域で核生

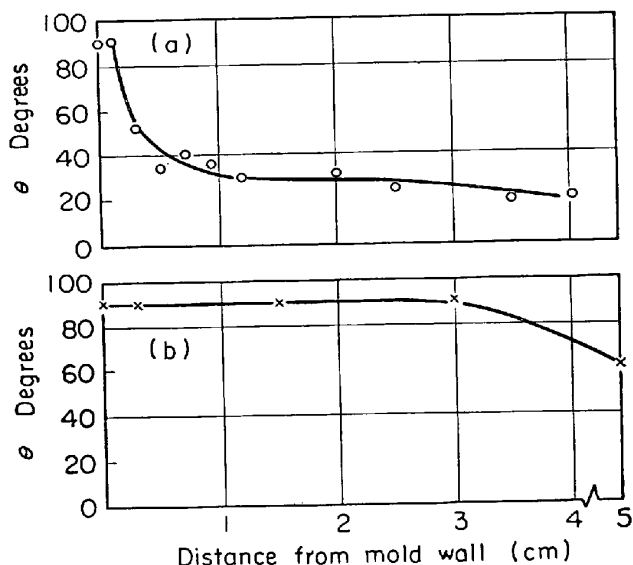


図1 純Al鑄塊の柱状晶帯における優先成長方位の発達¹⁸⁾。θは<100>と熱流方向の傾き。(a) 過熱なし、(b) 過熱 200°C。

成がおこり、過冷液中で成長するのでデンドライト状に成長する。注入温度が低いときは、過冷域が広く、生成するデンドライトの数も多い。これらのデンドライトはほぼ同じ過冷度の液中で成長するので、成長速度がほぼ等しいから、熱流方向とデンドライト方向の一致したデンドライトが先行し、その発生する潜熱により他のデンドライトは成長が阻止され、優先方位があらわれる。これに対し、大きい過熱で注入したときは、過冷域が狭いので生成するデンドライトの数も少なく、不都合な方位のデンドライトが完全に消失する時間もない。それでいるような方位のデンドライトから柱状晶が成長するのでその方位もうけつがれるが、柱状晶が成長するときには過冷が小さくなつていたので、セル状の成長形態となり、普通の結晶粒成長と同じ機構による粒の粗大化がおこる。すなわち、大きい結晶粒が小さい粒を消費して粗大化するので、優先方位に一致した粒が多少大きいために、これが粗大化し優先方位が発達するが、その速度はおそい。

また、溶質の添加は優先方位を早く生成させるが、これはチル層の結晶粒を細かくし、柱状晶がデンドライト状になるのに十分な組成的過冷を生ずるからであるとしている。そしてデンドライトの成長方向が熱流の方向と一致した結晶と、傾斜した結晶とでできている bicrystal の成長実験から、柱状晶がデンドライト状の場合の優先方位の生成機構は、セル状のときなどことなつていゝとして次のように説明されている。一つの結晶のデンドライトが固液界面に直角であり、もう一つの結晶のデンドライトは界面の進行にともない、となりの結晶から遠ざかるように傾斜し、これらの結晶間の粒界が界面に垂直であるような場合には、粒界域で新しいデンドライトが生成しなければならぬので、界面に垂直なデンド

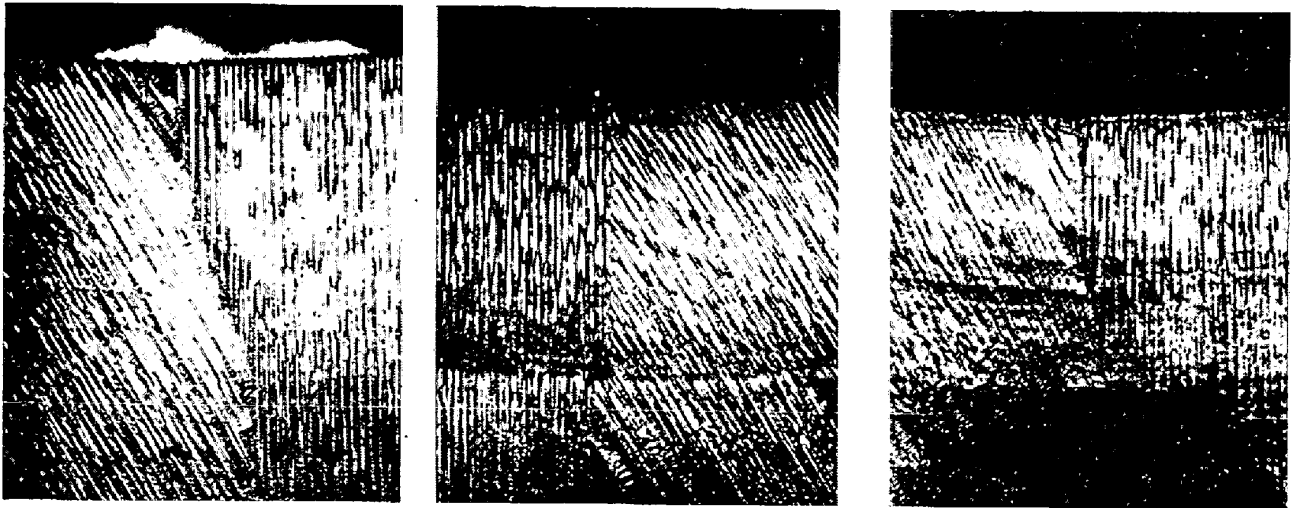


写真 8 Pb-0.01%Ag bicrystal の上表面組織¹⁸⁾. (a), (b) 温度勾配小, 凝固速度 0.01 cm/sec; (c) 温度勾配大, 凝固速度 0.001 cm/sec. ×17 (7/9)

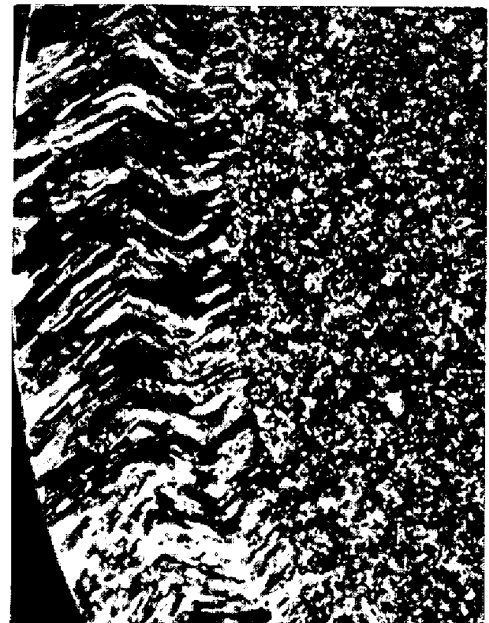
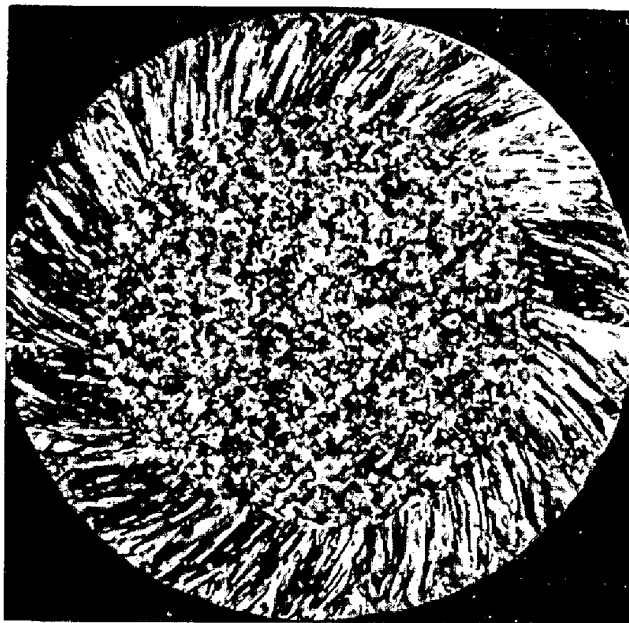


写真 9 柱状晶組織におよぼす回転の影響²¹⁾. (a) 一方向回転の場合, (b) 回転方向を反転した場合. (a) ×0.8, (b) ×2.2 (9/12)

ライトから成る結晶が, となりの結晶を食うように粒界が傾斜し, デンドライト軸が熱流方向に平行な優先方位が発達する(写真 8(a)). しかし組成的過冷が小さいような成長条件の場合(写真 8(c))とか, 2つの結晶のデンドライトが成長するにしたがい収斂(れん)するような場合には(写真 8(b)), 粒界の偏倚(い)は観察されなかつた. したがってデンドライト状の柱状晶帯では, デンドライトが成長するにつれて遠ざかるように傾斜しているところで粒界の偏倚がおり, デンドライト軸が鑄型壁にほぼ垂直な優先方位が生成する(図 2).

以上のように, 鑄塊では内部にゆくほど柱状晶帯の優先方位が発達し, それとともに結晶粒があらく(太く)なるが, もともとチル晶から発達したものであるから, 当然

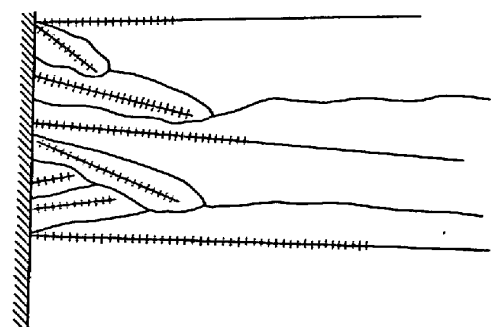


図 2 チル層から柱状晶帯への遷移. それぞれの結晶のデンドライト主軸方向を示してある²⁰⁾.

チル晶の粒度に依存する¹⁹⁾. また溶質の量がふえると柱状晶が細くなり, これは鑄塊内部溶湯の流動と関係のな

いことが報告されている²⁰⁾.

4.2 溶湯の流動の影響

鑄塊において柱状晶が成長しているとき、その成長界面に溶湯の流動があると、成長方向が変化すると報告されている。すなわち、ROTH and SCHIPPEN²¹⁾ は凝固中の Al 鑄塊を回転させたとき、柱状晶は流れをさかのぼる方向に傾斜することを観察した。写真 9(a) は回転が一方のみの場合であるが、写真 9(b) は回転の方向を途中で反転したもので、ジグザグな柱状晶に成長することを示す。また、FLEMINGS ら²²⁾ は流れの上流に向かって柱状晶が伸びること、流れの強いほど傾きの大きいことをまとめている。そして、このような溶湯の流動による柱状晶の成長方向の変化に対して、結晶粒先端部の上流側は下流側に比べて、より強く溶湯に洗われるので、溶質の濃縮により界面で凝固の障害としてはたらいっている境界層が多く取除かれ、上流側の成長速度が早くなるために、流れをさかのぼるように成長すると説明している。

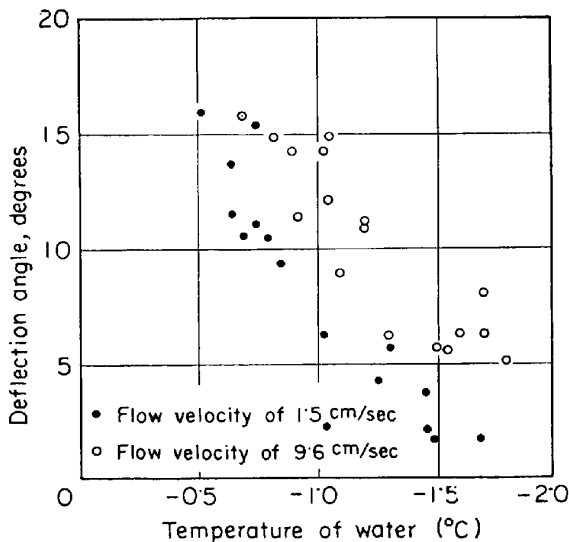


図 3 流動している過冷水中の氷 dendrait の成長方向のずれ²⁴⁾

阿部、戸叶²³⁾ は dendrait 状に成長する Al-Cu 合金の場合、融液の流動により dendrait 軸も傾斜するが、柱状晶の傾斜のほうが大きく、柱状晶の長軸と dendrait の軸方向が一致しないことを観察し、上流側に 2 次枝がよく成長することに基づいてこれを説明している。

また MIKSCHE²⁴⁾ は、過冷水中で氷の dendrait を成長させ、水流の影響をしらべた。氷の dendrait はその先端を通過する水流により、上流方向に傾いて成長し、上流側で 2 次枝の成長が促進されるが、下流側では完全に阻止されることを観察した(写真 10(a)(b))。これについては、過冷水が成長している氷により加熱され、dendrait 先端の下流のほうが上流側より温かい水にさらされるからであると説明している。また過冷度によつて dendrait の 1 次軸が傾斜する角を、2 つの流速の場合について示したのが図 3 である。傾斜角は過冷度によつて大きく変化するが、流速の影響は比較的小さいことが示されている。また 2 次枝は 1 次軸の 1.5 倍早く成長するが、これは 2 次枝のほうが 1 次よりもより上流方向に向いていたからであろうと述べている。そして金属の場合に、dendrait が上流に傾斜するのは dendrait が結晶学的方向からずれることによるか、上流の方を向いていた dendrait が選択的に成長したことによるものであろうと述べているが、前者よりは後者がおこりやすく、上流を向いた dendrait が選択されるのは、成長速度が早いからとしている。これに該当すると思われる耐熱鑄鋼の遠心鑄造材の例を写真 11 に示す。

最近鈴木ら²⁵⁾ により、成長形態がセル状の純 Al およびセルラードendrait 状の Al-0.2%Cu 合金鑄塊に対し、凝固中に回転、停止の回転振動を与えたとき、観察されたジグザグ結晶を写真 12(a)(b) に示す。セル状のときはセルがジグザグに曲がっているだけであるが、セルラードendrait 状の場合には、回転を与える前は側枝がみとめられなかつたのに、流動によつて結晶の成長方向が変化するところで側枝が生成している。これは成長形態が dendrait 状である結晶が、その成長方向を変えるとき機構を暗示しているのかもしれない。

5. 等軸晶帯

鑄塊における等軸晶帯を問題にするとき、等軸晶帯を構成する等軸粒の起源に関する問題と、柱状成長がどうして止められ等軸晶帯が形成されるかという 2 つの問題について検討しなければならない。等軸粒の生成がすなわち等軸晶帯の形成ではないので、ここでも一応分けて

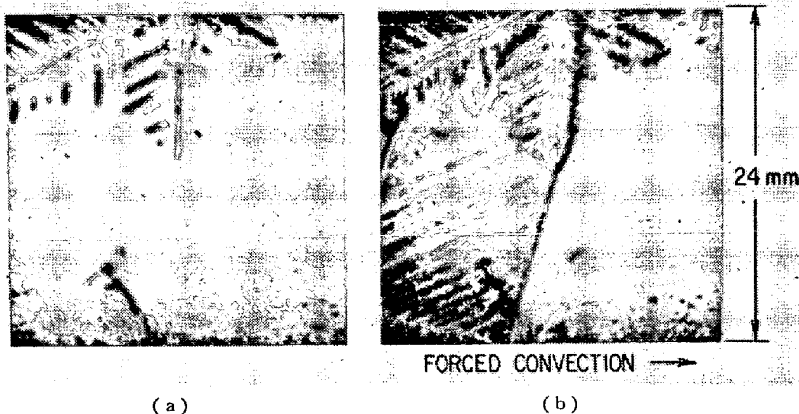


写真 10 水流による氷 dendrait の成長方向の変化²⁴⁾
(a) 強制水流開始前, (b) 開始後

考えてみたい。

5.1 組成的過冷による等軸粒の生成

WINEGARD and CHALMERS²⁶⁾ は、鑄塊の凝固界面前方の液相中に、溶質の濃縮により組成的過冷が生成し、柱

状晶はデンドライト状になるが、さらに組成的過冷が大きくなると、過冷液中で不均質核生成により新しい結晶が生成することを提案した。そしてこのようにして生成した結晶は、十分に過冷した液中で成長するのでデンドライト状に成長し等軸粒となる。

この提案が妥当であるならば、等軸粒の生成は組成的過冷に影響する因子、すなわち液体中の温度勾配 G 、界面の前進速度 V 、および合金の濃度 C_0 に依存すると考え、PLASKETT and WINEGARD²⁶⁾ は Al-Mg 合金で縦型一方向凝固によりこれをたしかめている。結果は図 4 に示すように、実験した濃度範囲では、柱状から等軸への遷移条件は、 $G/V^{1/2}$ と C_0 のグラフでほぼ直線に近い関係になっている。 $G/V^{1/2}$ については、セルからデンドライトへの遷移を示すパラメータとしても用いられており、その物理的意味に対しては、CHALMERS²⁶⁾ の提案もあるが、現在のところ疑問視されている²⁾。



写真 11 25Cr-20Ni 遠心鑄造材のデンドライト組織²⁾(鈴木) ×50 (10/13)



写真 12 10sec ごとに鑄型の回転方向をかえた鑄塊の柱状晶²⁵⁾。(a) 99.99%Al, (b) Al-0.2%Cu. ×50 (4/5)

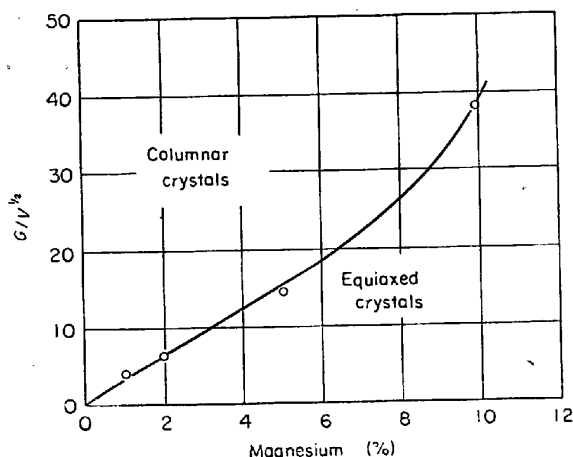


図4 Al-Mg合金鑄塊における柱状晶帯から等軸晶帯への遷移条件²⁷⁾. G : 温度勾配 °C/cm, V : 凝固速度 cm/sec.

ELLIOTT²⁹⁾は鑄塊における組成的過冷の生成についての TILLER³⁰⁾による数学的解析にもとづき、Pb-Sn合金で実験を行ない、等軸粒の生成条件が G/V と C_0 のグラフで直線になることを示している。しかし CHALMERS³¹⁾は TILLERの解析が特殊な状況の場合に限られ、液体の温度が早く低下するような有限の大きさの鑄型中の金属の凝固を表わしたのではなく、等軸粒の生成についてはほとんど説明しえないものであると指摘している。

ともかく、上述のように組成的過冷による核生成が、実験によつて一応確認されているが、実際の鑄塊における等軸粒の生成を説明するには、つぎのような困難があると CHALMERS³²⁾は指摘している。たとえば柱状晶が鑄塊の表面から中心までの距離の2/3のところまで成長する間に、どうして核生成に必要な過冷が生成しないのかという疑問である。

平滑な界面が進行する場合、界面前方の溶質の濃縮が、柱状晶の長さ比べて非常に短い距離で最大値になり³³⁾、鑄塊内部の液体中の温度勾配も注入後非常に短い時間で零になるので、界面前方の液体中の組成的過冷の大きさは、早い時期に最大になつてしまう。このことは柱状晶がデンドライト状であつても同様である。そしてその後かえつて過冷が減少するものと予想される。その理由は、界面が鑄塊内部に進むにつれて、固相中の温度勾配が小さくなり、潜熱の抽出速度がおそくなるのがその一つである。界面の進行がおそくなれば、成長点から溶質が拡散するための時間が長くなるので、より高温で成長し過冷の量が小さくなる。第二の理由は、対流によつて内部に溶質が移動し、液体の液相線温度を下げるので過冷が小さくなる。したがつて、界面前方で核生成がおこるとすれば、組成的過冷が最大になる凝固の初期におこらねばならないと考えられる。

また、WALKER³⁴⁾は組成的過冷によつて固相線温度以下に過冷することがないということは、それよりも小さ

い過冷で核生成をおこす不溶解の不純物 (nucleation catalysis) を含んでいるということを意味しているので、その適応性をしらべるために 20%Cu-80%Ni合金で実験を行なつている。この合金は 40°Cの凝固温度範囲をもっているが、アルゴン雰囲気溶解し、nucleation catalysisを除去するために過熱し、合金溶湯が 50°C以上くりかえし過冷しうることを確認して鑄型に注入し、残りの溶湯についても 50°C以上過冷することを観察した。このように、鑄造の前後において合金中には nucleation catalysis が含まれていないことが確認されたので、鑄塊はチル層と柱状晶帯のみであろうということが予期された。しかし結果は広範囲の等軸晶帯がえられ、組成的過冷による不均質核生成でこれを説明することはできなかった。

5.2 等軸粒の起源に関する最近の提案

5.2.1 自由チル晶説 (free chill crystal model)

これは“big-bang” nucleationといわれるもので、古くから提案されていたが³⁵⁾、上述のような疑問を解決するものとして、実験により立証したうえで CHALMERS³²⁾が最近提案したものである。

(1) 注入の際鑄型上および冷たい鑄型と接触して過冷された領域で、おびたしい核生成 (copious nucleation) がおこる。

(2) 鑄型壁と接触して核生成した結晶は、鑄型への熱伝導によつて成長し、溶質を排出し組成的過冷により鑄型壁と接触しない粒を溶解しないよう保護する。注入温度が低いと組成的過冷域が遠くまで広がり、合金元素が多ければ、界面温度の低下がより大きくなるので、生き残る粒の数が多くなる。

(3) 液体全体が急速に界面温度に下がる。

(4) この時残存している核はすべて成長しうる。これらの核は対流によつて運ばれ、それ自身の溶質の排出と潜熱の発生によつてコントロールされる速度で成長する。それらは過冷液中にあるので、デンドライト状に成長し液の組成、温度と平衡するまで成長をつづける。そしてそれまでに、デンドライト状の等軸晶は液体中で網目状の骨格を形成する。

(5) そうする間に、界面は内部へ動きつづけ、液体中で形成されている等軸晶につきあたる。

以上のようなモデルによれば、注入温度が高いほど柱状晶帯が広くなり、等軸粒が粗大になることをよく説明できる。また図5に示すように内部と外部とが機械的に隔離されているが、熱的には分離されていないような鑄型の内外部に同時に、Al-2%Cu合金を注入した。注入温度としては、柱状晶帯が短く細粒の等軸晶帯がえられるような温度としたが、結果は内部は非常に粗大な等軸粒となり、内部の等軸粒は単に温度の低下だけでは形成されないという結論と一致し、上の提案を支持するとされている。

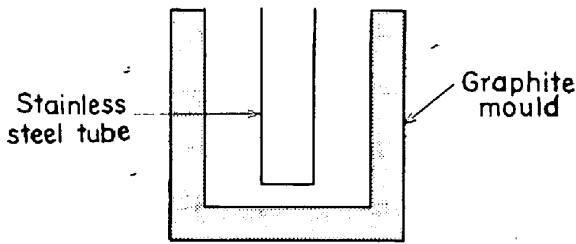


図 5 二重鑄型³²⁾

5.2.2 デンドライトアームの再溶解

JACKSON ら³⁰⁾は等軸粒の“核”がデンドライトの部分的再溶解によつておこるということを、透明な物質のデンドライト状成長のミクロ的観察結果に基づき提案している。透明な物質としては、溶融のエントロピーが小さいので³⁷⁾、金属と同様に固液界面が、いわゆる“facet”にならずセル状やデンドライト状に凝固するものを用いた。デンドライトの部分的再溶解は、次のような場合にみられている。

(1) 等温保持………デンドライトは凝固したが、デンドライト間に液体が残っている状態で一定温度に保持すると、デンドライトの2次および3次の枝が幹から分離する。

(2) 温度の変動………(1)と同じ状態で、温度をわずかに上げまたもとにもどすと、枝の分離が(1)のときよりもつと著しくあらわれる。

(3) 成長速度の変動………写真 13 に成長速度に変動を与えたときの状況を示す。デンドライトが定常状態で成長しているとき、成長速度をわずかに増大させ、また定常状態の成長速度にもどすと、早く成長した部分(写真で AA' と BB' の間)で、デンドライトの枝が幹から分離する。

以上の観察結果にもとづき、いろいろな面から再溶解の機構が検討されている。

デンドライトの先端は熱と溶質の境界層をもつて成長するので、熱と溶質の2つの拡散 flux の相互作用によつて再溶解がおこると考えられる。

まず過冷された液の凝固が断熱系でおこなわれるとすれば、デンドライトの主軸の先端は、はじめ急速に成長するので、それ自身の発生する潜熱で系の平均温度より高温で凝固し比較的純度のよい固体が生成する。しかし熱の拡散は早いのでデンドライトの幹の温度はすぐ系と同じ温度になるが、そのまわりの溶質の層は拡散する時間がない。それで枝わかれの初期すなわち枝の“neck”は、はじめ主軸が成長するときよりも低い温度で成長し、不純な液中を成長するので、形成される固体も不純になる。しかし枝が不純な層をつきぬけた後は、主軸とほぼ同様に成長するので高温で凝固し、不純な“neck”が溶解する。

つぎに非断熱系の場合を考えると、成長速度の変動に

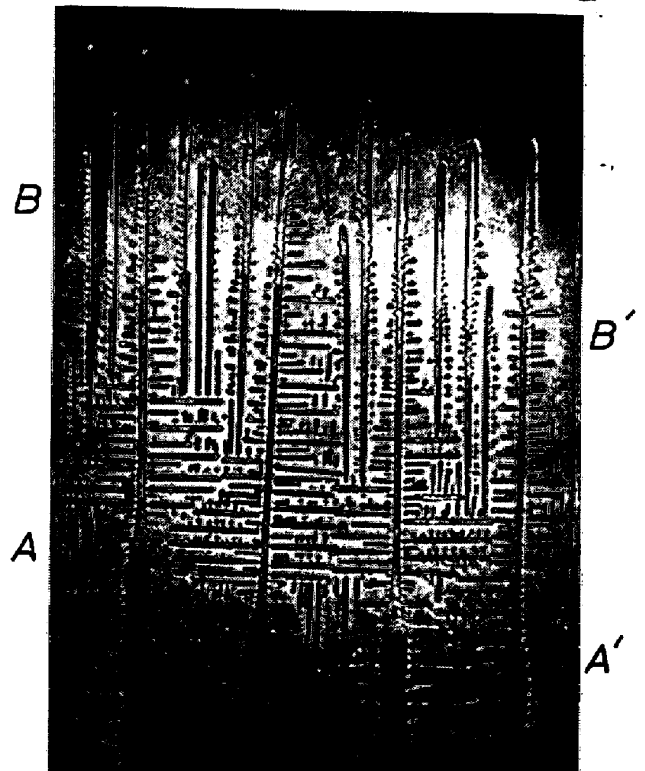
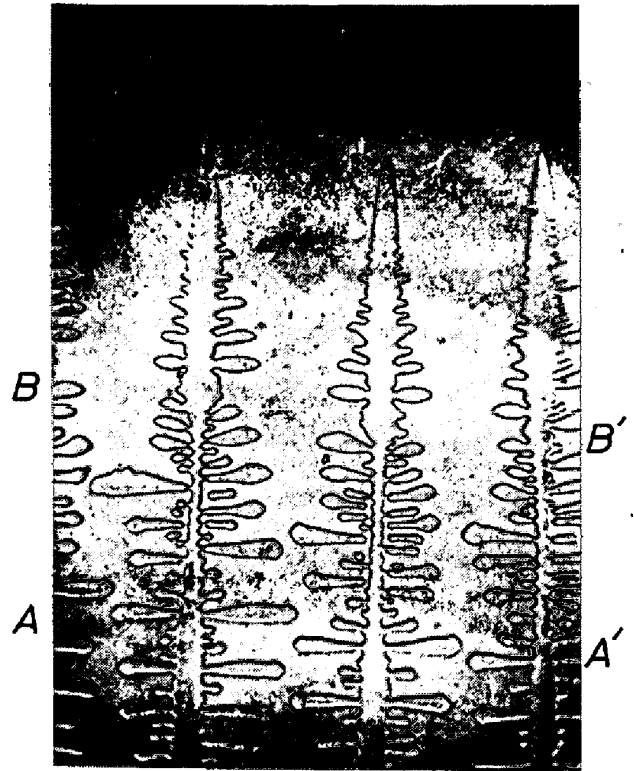


写真 13 Salol を加えた carbontetrabromide の dendrite. AA' と BB' の間は成長速度が大³⁶⁾.
×35 (7/8)

よつて温度が変動することが予想される。すなわち、成長が速いと、成長温度が低く、“neck”は比較的低い温度でおこると考えられ、そのために純度が低くなる。その後成長速度がおそくなると、その部分の温度が上昇し、不純な“neck”が溶解する。

以上のような再溶解をおこすには、固体の融点が十分大きい変化をするだけの溶質（不純物）がなければならぬので、純度のよい材料では等軸晶ができにくい。

第3のものとしては、界面エネルギーによる再溶解がある。むかし PAPAPETROU³⁸⁾により検討されているが、等軸晶の起源の説明としてはこれまで用いられていなかった。これは等温保持によるデンドライト組織の粗大化と枝の分離を説明する。すなわち、枝の比較的小さいものが再溶解するのが観察されているが、これは固体の曲率の大きいところでおこっており、デンドライトの枝の“neck”は他の部分に比し細く、円筒面の曲率が大きいので、溶解はここで起こる。このような界面エネルギーによる溶解、粗大化の現象は、温度上昇 (recalescence) によるものに比しおそい速度でおこるのが特徴である。

さて、以上の考えを鑄塊に適用して考えてみると、鑄塊では凝固がはじまると、内部の液体が凝固界面よりも低温になることはないので、系全体の温度上昇による再溶解はないものと考えられるが、デンドライトのスケールでは局所的な温度上昇の可能性がある。しかし、もつと普通におこりそうな再溶解の原因は、成長速度の変動であろう。これは対流によつておこされる。すなわち、対流は高温の液と低温の液が、界面付近を界面にほぼ平行に、かわるがわる流れるので、デンドライトの成長速度もそれに応じて変動し、再溶解をおこすことが考えられ、デンドライトの断片は対流によつて鑄塊の内部に運ばれる。

5.2.3 鑄塊の上表面デンドライト層からの“showering”

SOUTHIN³⁹⁾は鑄塊の自由表面で、輻射による熱損失のためデンドライト層が生成し、これからデンドライト粒子が分離沈降し、これが成長して等軸粒になることを示した。

等軸粒は、写真 14(a) に示すように、あらいデンドライト状の組織をもつ頭部と、柱状晶と同じ組織の尾部から成っており、その形から“comet grain”と名付けられている。鑄塊の上表面デンドライト層の組織は、写真 14(b) にみられるように非常にあらい。これは上表面からの輻射による熱損失が、鑄型を通してよりもずっと小さいからである。また、鑄型の中にステンレス鋼の金網を挿入して鑄造された鑄塊では、写真 15 に示すように金網の下は完全に柱状晶帯であるが、網の上には等軸粒が堆積していた。このことは等軸粒が表面デンドライト層と関係があり、写真 14(a), (b) からわかるように comet grain の頭部がもと表面デンドライト層の一部であつたことを示している。すなわち、上表面デンドライト層から分離した粒子が、成長している柱状晶の上に落ち、柱状晶を通して熱が除去されることによつて成長し、comet grain の尾部が形成されるが、成長条件が柱状晶と同様になるので、尾部の組織は柱状晶と同様にな

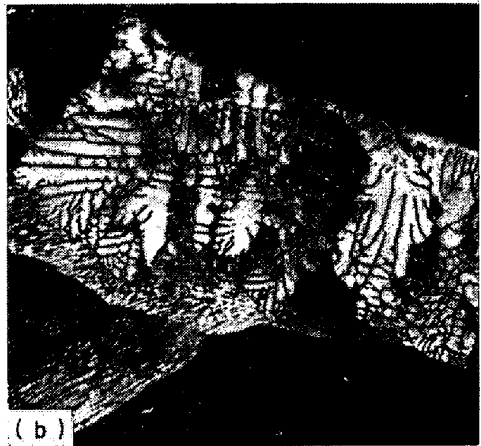


写真 14 Al-0.1%Cu 鑄塊にみられた、(a) “comet grain”, (b) 上表面デンドライト層³⁹⁾.
×3.5 (9/10)



写真 15 矢印のところにステンレス網を挿入して注入した鑄塊³⁹⁾ ×0.4 (9/10)

また、ガスで表面を加熱してデンドライト層の生成を

妨げると、鑄塊には等軸粒がなく完全に柱状晶帯になった。もちろん、上表面の加熱は自然対流を減少するので、 dendrait の再溶解も妨げるが、柱状晶がセル状の純 Al や Al-0.1%Cu 合金でも確認されているので、この機構による説明が妥当であろう。

5.3 等軸粒の起源についての各説の関係と問題点

組成的過冷による不均質核生成によつて、鑄塊の等軸粒の生成を説明するには、5.1 でのべたような問題点があり、これを解決するものとして自由チル晶説が提案された。しかし、これは前述のチル晶と同様に、copious nucleation によつて生成したものが、注入流など対流によつて鑄塊内部に運ばれるというものであつた。その典型的なものとしては、わずかの過熱で注入された鑄塊にみられる big-bang nucleation といわれているものがあるが、KONDIC⁴⁰⁾はこのときの微細な粒度は注入による流動のためであることを指摘し、JACKSON ら³⁶⁾は NH₄Cl 水溶液鑄塊で、注入途中でまさかんに結晶が生成することを観察し、注入による流動のある間におこつていたので、冷却による不均質核生成ばかりでなく、 dendrait の再溶解や衝撃による結晶の破壊も新結晶の原因であろうと指摘している。

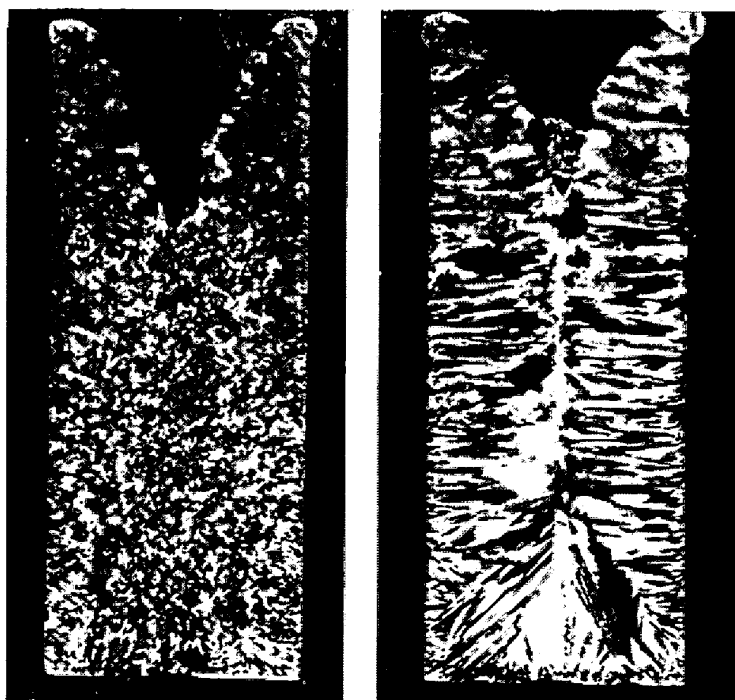
また、UHLMANN ら⁴¹⁾は、鑄型に注いだ鑄塊に磁場をかけて対流を減衰させ、組織におよぼす対流の影響をしらべた。ある量以上の過熱のとき、普通鑄塊では等軸晶帯が観察されたが、磁場を適用した鑄塊は全面が柱状晶帯であつた(写真 16)。また、磁場の強さを減少すると、

等軸晶帯の生成しないための最低注入温度が上昇する。これに対して、対流の減衰は再溶解の程度を少なくし、再溶解した dendrait の枝が、鑄塊の中心に運ばれるのを阻止するので等軸粒が生成しなくなり、磁場の強さは対流の減衰に影響するというので、その効果を説明している。しかし、小さい過熱で注入したときは、微細な等軸粒から成る等軸晶帯が、鑄塊のほぼ全面に形成され、このような条件のときは磁場を適用しても、等軸粒の大きさがややあらかなる程度であつた。それで、この場合の等軸粒の生成は、自由チル晶説による説明が妥当であろうとのべている。

しかし、SPITTLE ら⁴²⁾は、ステンレス鋼のるつぼ中の溶湯を、上と同様の小さい過熱から wood's metal 中に焼入れ凝固させたところ、柱状晶帯が発達し、微細な組織はえられず、磁場の適用は、ほぼ全面を柱状晶帯とした。これは注入流がなければ微細な等軸粒が生成しないことを意味し、磁場の適用時期についての実験から、等軸粒が凝固初期にできた結晶片から生成することを予想した。

また、COLE and BOLLING⁴³⁾²⁰⁾は回転している鑄型に Al-4%Cu 合金を注入し、そのとき発生する乱流が細かい等軸粒を生成し、液体が均一な定常回転になると柱状成長になることを報告しているが、これは CROSSLEY ら⁴⁴⁾の観察と同じである。そしてこのような等軸から柱状への遷移は、注入時の過熱が小さくなると消失し、すべてが等軸晶帯になつてしまう。これらの現象は、鑄型の回転や注入時の過熱が同じでも、溶質含有量がことなるとその程度がことなるので、このような等軸粒の生成は液の流動や熱伝達のみによるのではなく、copious nucleation と multiplication の競争¹⁴⁾によつて考えるべきであろうとしている。

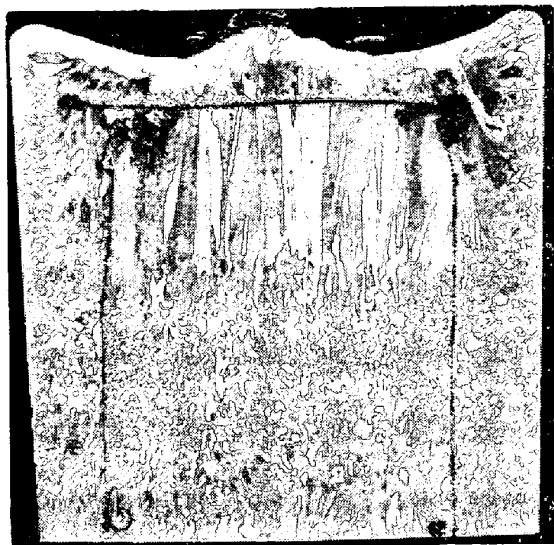
最近鈴木ら²⁵⁾⁴⁵⁾は、純 Al および Al-Cu 合金鑄塊において等軸粒の生成と注入温度および溶湯の流動の影響をしらべた。わずかの過熱で注入したときに生成する微細な等軸粒は、注入流のある場合とない場合につき、一方向凝固鑄塊により検討した結果、写真 17 に示すように、注入流のあるときのみ生成した。そして柱状晶のサブ組織がセル状を示す純 Al や Cu 含有量の少ない Al-Cu 合金でも、チル晶は dendrait 状であることが確認された。したがつて、この種の等軸粒は注入後直ちに生成したチル晶が、注入流によつて“multiplication”をおこすことによつてできたものである。また、柱状晶が dendrait 状を示すような Al-Cu 合金鑄塊で、比較的大きい過熱で注入したときの等軸粒は(写真 18(a)), 注入一方向凝固により熱的対流(thermal convection)を阻止すると、生成しなくなるので(写真 18(b)), この等軸粒はチル晶の multiplication ではなく、



(a)

(b)

写真 16 過熱 20°C で注入した Al-2%Cu 合金鑄塊(2 in φ)の macro 組織⁴¹⁾。(a) 磁場なし、(b) 2000G の磁場内に注入。



(a)



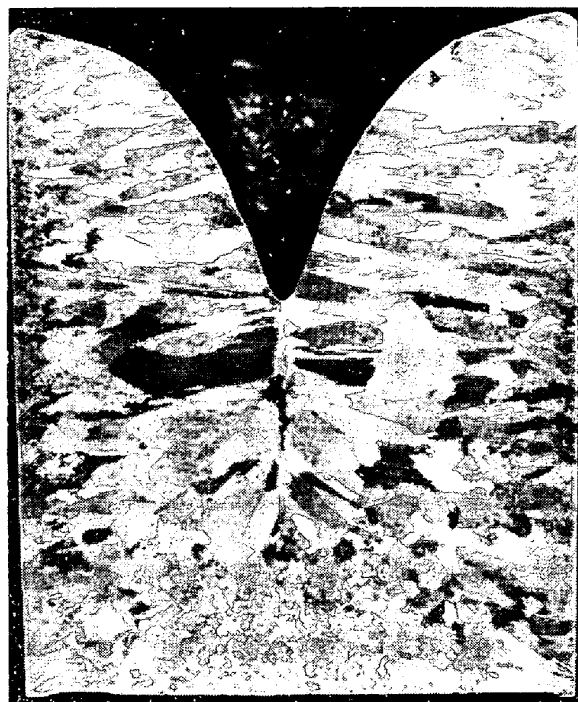
(b)

写真 17 Al-0.2%Cu 合金鑄塊のマクロ組織²⁵⁾.
(a) 注入一方向凝固鑄塊, (b) 静止一方向凝固鑄塊.
×1 (6/7)

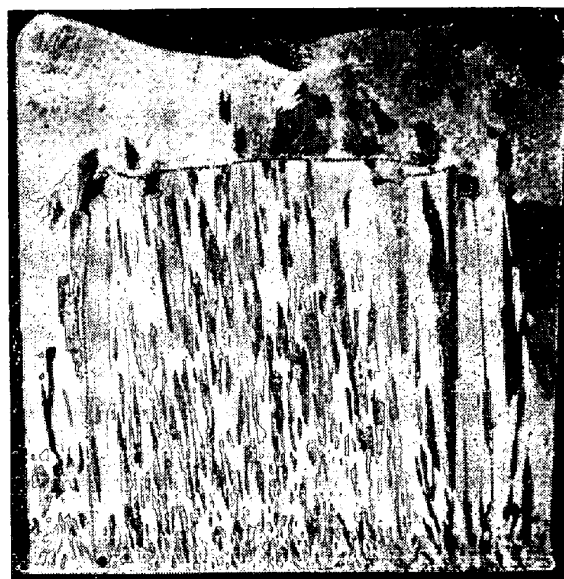
柱状 dendrait の再溶解によると考えられる。

以上の結果は、低温注入の鑄塊にみられる等軸粒の生成が自由チル晶説によつて説明しうるが、BOWER and FLEMINGS¹³⁾ が微細な結晶粒から成るチル層の形成が、対流による multiplication に起因することを示したと同じく、鑄塊の場合も copious nucleation によるよりは、チル晶 dendrait の multiplication によるものであることを示している。

また、5.2.3 にのべた “showering” も上表面 dendrait 層から分離した粒子が沈降し、等軸粒になるというものであるから、その分離の機構が明らかではないが³⁹⁾、multiplication であることはたしかである。したがつて、このように考えると、5.2 にのべた等軸粒の生



(a)



(b)

写真 18 Al-4%Cu 合金鑄塊のマクロ組織⁴⁵⁾. (a) 普通鑄塊, (b) 注入一方向凝固鑄塊.
×1 (5/6)

成に関する3つの提案は、multiplication による結晶の生成ということでは同じことになり、multiplication をおこす dendrait の生成場所だけがことなるということになる。このような意味で、各説の間には矛盾がなく、条件によつてはどの機構も十分にはたらきうと考えるべきであろう。

つぎに multiplication がどのようにしておこなわれるかが問題になる。JACKSON ら³⁶⁾ は 5.2.2 にのべたように、溶質と熱との関係による dendrait の再溶解について詳細に検討しているが、JOHNSTON ら⁴⁶⁾ は Sn およ

び Sn 合金の核生成に対し電磁かくはんの影響をしらべ、溶質の存在が結晶を細かくし、細粒化へのかくはんの効果は、過冷して核生成することによる温度上昇 (recalescence) の直後がもつとも大きいことを示した。またこのような細粒化は nucleation によるよりは multiplication によるものであることを指摘し⁴⁷⁾、さらに O'HARA and TILLER⁴⁸⁾ は溶湯の流動による凝固の際の結晶の multiplication について実験を行ない、合金の場合には流動がなくても、recalescence のときデンドライトの multiplication がおこるが、純 Sn では溶湯の流動がなければ観察されず、合金のときも流動があれば、recalescence のみのときよりもはるかに細粒がえられることを示し、multiplication にはデンドライトの再溶解のほかに、液の流動による機械的なデンドライトの分裂もあることを報告している。

JACKSON ら³⁶⁾ は透明な有機物でデンドライトの再溶解による multiplication の過程を観察したが、SCHAEFER and GLICKSMAN⁴⁹⁾ は、Sn-3%Bi 合金など金属のデンドライトの再溶解を直接観察している。しかし純 Sn および純 Bi では再溶解がみとめられず、再溶解には溶質が必要であることを示している。

5.4 等軸晶帯の形成

以上のように、鋳塊における等軸粒の起源は、デンドライトの multiplication によると考えられるにいたつたが、つぎに等軸晶帯の形成について検討しよう。

COLE and BOLLING⁵⁰⁾ は対流の減少が等軸晶帯をせまくすることを示した。対流を減少させるために、鋳型中に金網を挿入し、Pb-3%Sb 合金を 120°C の過熱温度から鋳型を急冷し、凝固させた。このときのマクロ組織は写真 19 に示すように、金網を挿入した部分は等軸晶帯がせまくなっている。また、これと反対に、試料に電流 (D. C.) と磁場との相互作用によつて、凝固界面にいろいろの強さの流動を与えて 2 方向より凝固させ、鋳塊をシミュレートした試料で、流動の大きいほど等軸晶帯が広がることを観察した⁵¹⁾。これらの結果に対して、対流は熱移動に関係し、液体中の温度勾配を変化させることにより組織を変えらるゝとしている。すなわち、対流の増大は温度勾配を小さくし、再溶解などにより生成した粒子が生き残るに必要な組成的過冷を確保することになる。

このように柱状から等軸への遷移に対して流動が大きく影響すると考え、COLE and BOLLING⁵²⁾ は凝固中の鋳塊を回転させることにより、溶湯の流動を阻止したり、回転振動により流動を増大させて等軸晶帯の形成について検討した。すなわち、円筒形の鋳型をその中心軸のまわりにゆつくりと回転させ、鋳塊はあらかじめ定められた過熱温度から、鋳型のまわりにセットされたスプレイで冷却された。写真 20 は 200°C の過熱で焼入れた静置鋳塊と 106 rpm で回転した鋳塊のマクロ組織であ



写真 19 鋳塊のマクロ組織におよぼす金網の影響、Pb-3%Sb, 120°C 過熱より急冷⁵⁰⁾
×1.7 (7/9)

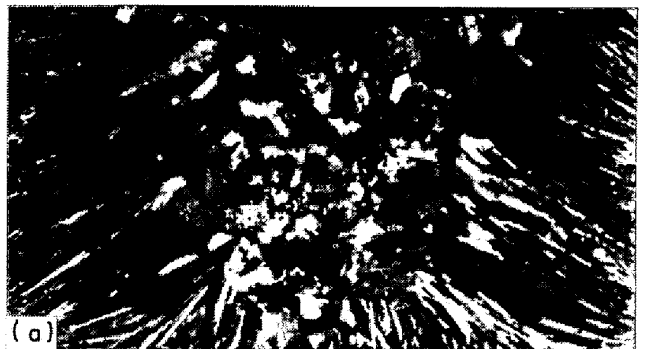


写真 20 Sn-3%Zn 合金鋳塊 (4 in ϕ × 2 in), 200°C より水冷⁵²⁾. (a) 静置鋳塊, (b) 106 rpm 回転鋳塊。

るが、回転によつて対流が減少すると熱の流れが半径方向になりデンドライトが鋳型壁に直角に成長し、等軸晶帯がなくなっている。回転により対流を減少させること

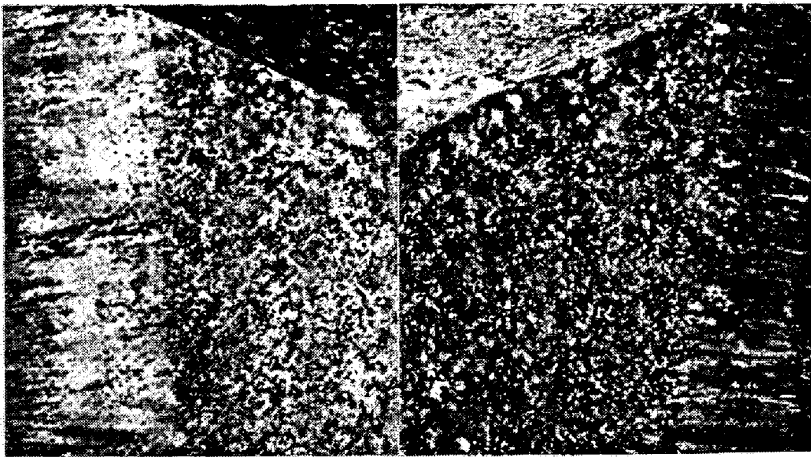


写真 21 Sn-3%Zn 合金鋳塊 (4 inφ×2 in). 200°C より水冷. 矢印は回転速度が変化 (72~106 rpm) したところに一致し, “induced grain” がみられる. 左, 右ではエッチングの方法が異なる⁵²⁾.

は、デンドライトの再溶解をおこすような温度の変動をなくし、温度勾配を大きくし、分離した結晶片を溶解してしまうので、柱状から等軸への遷移を阻止すると説明されている。また、5 sec ごとに反対方向に回転するような回転振動の下で凝固した鋳塊には、広い等軸晶帯が生成し、等軸粒は微細になった。このように流動を強めると、デンドライトの再溶解や機械的な分裂が促進され、広い等軸晶帯が形成される。また回転方向は同じであるが、速度を 5 sec ごとに 72 および 106 rpm に変えて凝固させた鋳塊で、回転速度の変化したところで “included grain” がみられ (写真 21)、これは “核” が有効であつても、柱状から等軸への遷移がおこるとは限らないことを示すとされている。

この問題をさらに検討するために、COLE and BOLLING²⁰⁾ は Cu 濃度をかえた Al-Cu 合金で、回転振動の下で凝固させた鋳塊の等軸晶帯の形成について実験を行なつている。結果は 0.1%Cu 以下の場合、中心帯の体積は Cu 含有量とともにわずかに増大するが、新しい粒も柱状品と同様に伸びている (写真 22)。この場合には、柱状成長を止めて完全な等軸晶帯を形成しなかつたが、0.25~0.5%Cu 以上になるとはじめて等軸晶帯が形成されている。これら鋳塊の等軸晶帯のマイクロ組織は、写真 23 で白くみられる “dendrite bit” が Cu 含有量によつてその形、大きさ、数の変化することを示した。そしてこの “bit” 自体は Cu 含有量が低く、したがつて高温で凝固したものであるから、デンドライトの断片が生き残つたものであるとしている。また、この “bit” が完全な等軸晶帯の形成前に存在し、柱状晶帯の中にも存在することが認められている (写真 24)。このように、Cu

含有量の少ない合金では、“bit” は生成しても等軸晶帯は形成されず、また、等軸晶帯が形成されたものでも、柱状晶帯の中に “bit” がみとめられている。このように見えてくると、“bit” といつているものは、上述の “included grain” と同じであり、BILONI and CHALMERS¹⁶⁾ が柱状晶帯の中で観察した等軸粒 (写真 25) の “predendritic” な部分、および SOUTHIN³⁹⁾ が “comet grain” と名付けたものの頭部がこれにあたるものである。SOUTHIN もこのように等軸粒になりうる粒子が生成しても、等軸晶帯が形成するとは限らないことを指摘している。

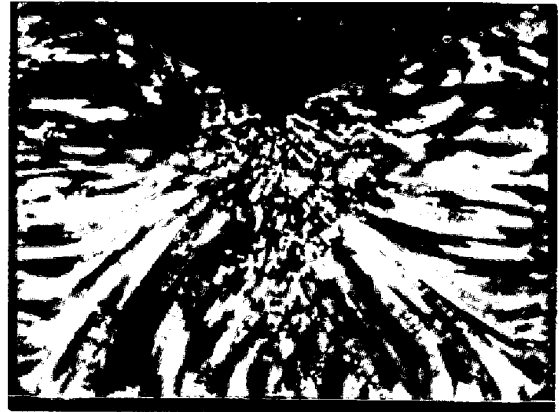
このように、柱状晶の成長界面前方の固体粒子が、柱状晶帯の中にとり込まれるか、あるいは押し出されるかということについての研究はき

わめて少ない。UHLMANN ら⁵³⁾ は有機物および水の固液界面と各種粒子の相互作用をしらべ、粒子を固体中にとり込むためには臨界成長速度があり、この速度以下では粒子が固液界面によつて押し出されることを報告している。また、SPITTLE ら⁵⁴⁾ は半熔融の高純度 Al を凝固させ、柱状成長により固体 Al 粒子が押し出されることを認めている。しかし合金鋳塊の柱状晶のように、デンドライト状の界面の場合には、それほど単純ではないものと思われる。

等軸粒を押し出すことによつて、最後には鋳塊の中央部に等軸晶帯が、形成されるかどうかは問題であるが、SOUTHIN³⁹⁾ は comet grain の数が増せば粒の大きさが小さくなり、粒形が comet 型より真の等軸型に近くなり、等軸晶帯が形成されることのでべており、WOJCIECHOWSKI and CHALMERS⁵⁵⁾ は柱状晶の成長が前方に存在する等軸晶の network により止められることを報告している。SOUTHIN⁵⁶⁾⁵⁷⁾ もこれに賛成し、さらに等軸晶帯の形成には界面前方に十分な “核” が存在することはもちろん、これらの “核” が十分な大きさに成長し、柱状粒の成長を機械的に止めることが必要であると提案している。しかしこれに対して、BILONI¹⁵⁾⁵⁸⁾ は柱状成長を止めるのは、“核” の物理的な存在ではなく、そのまわりの溶質の拡散層によるものであり、したがつて純金属などでは、拡散層の作用が弱いので、comet grain ができても等軸晶帯はできないと反論している。COLE and BOLLING²⁰⁾ は等軸晶帯の形成には、bit が小さいときは多数の bit が必要であることなどから、物理的に柱状成長を止めると考えられるが、柱状晶と bit の成長競争によるであろうとのべている。



(a)



(b)



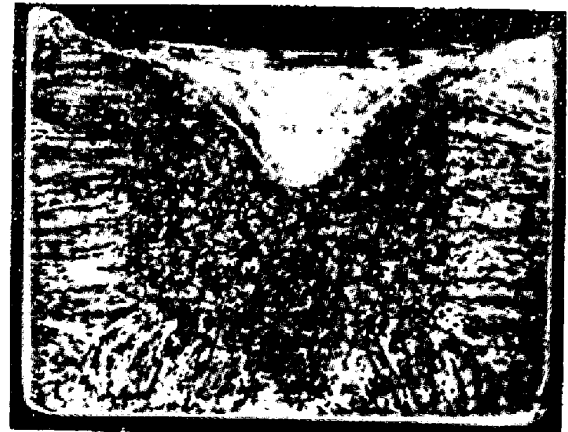
(c)



(d)



(e)



(f)

写真 22 Al-Cu 合金鑄塊. 過熱 125°C で水冷黒鉛鑄型に注入. 鑄型は 150 rpm で回転し 2 sec ごとに反転した²⁰⁾⁴³⁾.

(a) 純 Al, (b) Al-0.05%Cu, (c) Al-0.1%Cu

(d) Al-0.25%Cu, (e) Al-0.5%Cu, (f) Al-1%Cu

×2/3 (9/10)

6. 鋼塊組織への適用

いままで述べた鑄造組織とその生成機構は、鋼塊の場合にも適用することができるのは当然である。ただし、鋼塊のときは、一般にその大きさが大きく、凝固温度が高く、さらに大気をはじめ耐火物などとも反応しやすいことなどに注意しなければならない。大きさが大きいと

いうことは、注入に時間がかかり、注入による流動のある間に相当凝固が進行し、鋼塊の高さが高いので自然対流も無視しえないうえに、凝固完了までに長時間を要することなどの問題を含んでいる。また凝固温度が高いため、精度のよい測温ができず、とくに長時間の測温もむずかしい。そのうえ、2章でのべたように、鋼では凝固後に凝固したときの結晶粒を見ることができないの

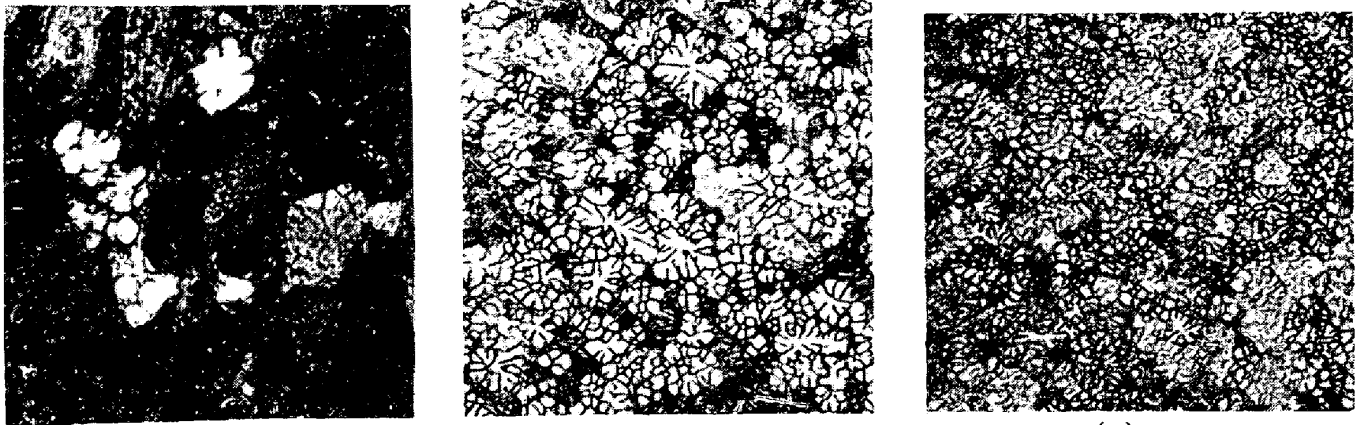


写真 23 Al-Cu 合金, 回転振動鑄塊の等軸晶帯のマイクロ組織²⁰⁾
 (a) 0.1%Cu, (b) 0.75%Cu, (c) 2.0%Cu ×9 (4/5)



写真 24 Al-0.5%Cu 回転振動鑄塊. 柱状晶帯内の bits と等軸晶帯²⁰⁾.

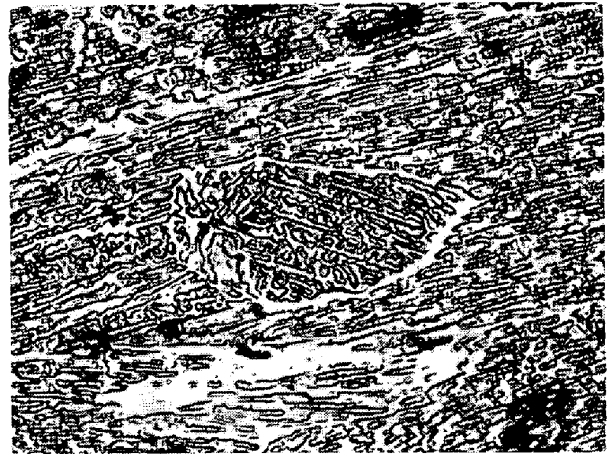


写真 25 柱状晶帯内の等軸晶¹⁶⁾ ×56 (2/3)

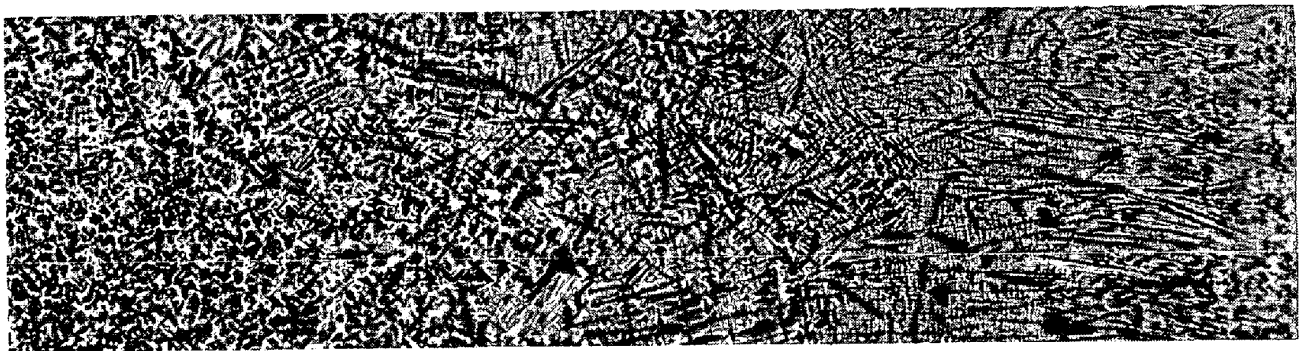


写真 26 ¹⁸²Ta のオートラジオグラフによる鑄造組織 (炭素鋼) (森, 久次米) ×2

で, サブ組織のみから凝固過程を検討しなければならない。しかしながら, これらのことを十分考慮に入れて検討すれば, 鋼塊について直接実証することは困難であつても, その組織をほぼ満足に説明することができるであろう。したがつて, ここではキルド鋼鋼塊についてよく観察され, 特有の名称のついているものについて検討してみよう。

6.1 分岐状樹枝状晶

これは柱状晶帯から等軸晶帯への遷移領域にみられるデンドライト組織で, 柱状晶帯のように成長方向がそらつていないものをさしているようであるが (写真 26, A ~ B間) 前述のような考え方からすれば, 柱状晶帯と等軸晶帯のいずれかに属すべきものであろう。分岐状樹枝状晶というのは “branched columnar” の訳語であると思

われるが、とくに分岐状といつているのは、マクロ組織でデンドライトの主軸が交差しているように見えるからと思われる。そうだとすると、分岐状樹枝状晶と称しているのは、柱状晶帯でよくみられる“superimposed structure”⁵⁰⁾をデンドライトの軸と見誤まつたか、あるいは前述の“comet grain”のようなものをさしているのではないかと思われる。もし前者であれば、明らかに柱状晶帯であるが、後者の場合は“showering”だけでなく、何らかの原因でできた“nucleus”が柱状デンドライトにつかまり、すでに温度勾配が小さくなつていたので、柱状デンドライトに対して主軸の方向が傾斜したまま、ある大きさにデンドライト状に成長したということが考えられる。このような場合には、そのデンドライトの数が少なければ“comet grain”として柱状晶帯に含まれるし、数が多ければ、その起源が同じでも等軸晶帯を形成するであろう。

6.2 粒状晶

いわゆる沈殿晶といわれているものであるが、その形態が比較的丸みをおびた形状のものが多く、その形状から粒状晶といわれている(写真 27)。これは等軸晶の起源と同じく、multiplication によつてできた結晶片が、溶鋼の流動により、または溶鋼中を沈降する間および沈殿したあとで、長時間液体中にあるので界面エネルギーにより粒状になることが考えられる。また、液体中で非常にゆつくり成長したため粒状になつたとも考えられる。このような沈殿晶帯は比較的よくつまつており、それらの間にある溶鋼にはデンドライト状に凝固するほどの過冷が存在しないので、凝固したあとで粒状の形態がみられるのであろう。

7. む す び

以上鑄塊のマクロ組織とその生成機構について概説したが、さらに結晶の成長条件を定量的に求めようとする

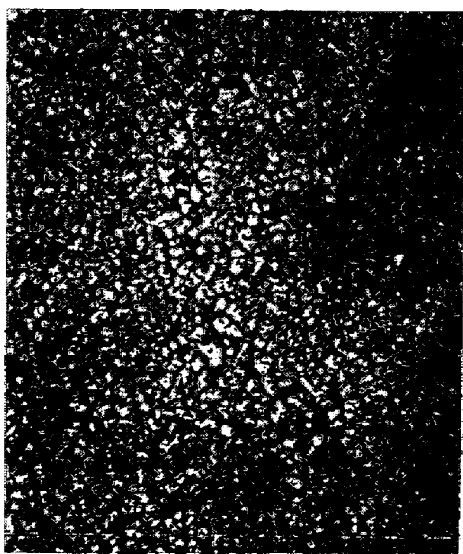


写真 27 粒状晶 (S40C)(鈴木)×3 (4/5)

ときには、凝固のサブ組織は有力な手がかりとして重要であるので、別の機会に稿を改めて概説したい。

本稿でもしばしばふれたように、溶湯の流動は最近とくに注目をあびており、鑄造組織への影響も次第に明らかにされつつあるので、溶湯の流動と深い関係があるとされている偏析などに対しても、凝固過程を示す証拠として、鑄造組織に基づいた検討がなされるべきであろう。このような意味で本稿が未解決の問題の解明に少しでもお役に立てば幸いである。

最後に、本稿をまとめるにあたって、資料の準備などにご協力をいただいた神戸製鋼所中央研究所坂本敏正君に厚く感謝の意を表したい。

文 献

- 1) H. BILONI and G. F. BOLLING: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1351
- 2) S. O'HARA and W. A. TILLER: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 497
- 3) H. WENTRUP and H. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 20(1949), p. 165
- 4) J. W. RUTTER and B. CHALMERS: Can. J. Phys., 31(1953), p. 15
- 5) D. WALTON, W. A. TILLER, J. W. RUTTER, and W. C. WINEGARD: Trans. Met. Soc. AIME, 203(1955), p. 1023
- 6) W. A. TILLER and J. W. RUTTER: Can. J. Phys., 34(1956), p. 96
- 7) W. MORRIS, W. A. TILLER, J. W. RUTTER, and W. C. WINEGARD: Trans. Amer. Soc. Metals, 47(1955), p. 463
- 8) E. L. HOLMES, J. W. RUTTER, and W. C. WINEGARD: Can. J. Phys., 35(1957), p. 1223
- 9) G. J. DAVIES: Iron Steel Inst. Pub., 110(1968), p. 66
- 10) 鈴木, 中村, 坂本: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 797
- 11) J. L. WALKER: Liquid Metals and Solidification, (1958), p. 319 [Amer. Soc. Metals]
- 12) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964), p. 259 [John Wiley & Sons]
- 13) T. F. BOWER and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 216
- 14) H. BILONI and R. MORANDO: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1121
- 15) H. BILONI: Iron Steel Inst. Pub., 110 (1968), p. 74
- 16) H. BILONI and B. CHALMERS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 373
- 17) A. ROSENBERG and W. A. TILLER: Acta Met., 5 (1957), p. 565
- 18) D. WALTON and B. CHALMERS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 447
- 19) C. W. HARWORTH and B. F. OLIVER: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1129
- 20) G. S. COLE and G. F. BOLLING: Trans. Met.

- Soc. AIME, 245 (1969), p. 725
- 21) W. ROTH and M. SCHIPPEN: *Z. Metallk.*, 47 (1956), p. 78
- 22) M. C. FLEMINGS, C. M. ADAMS, E. E. HUCKE, and H. F. TAYLOR: *Trans. Amer. Found. Soc.*, 64 (1956), p. 636
- 23) 阿部, 戸叶: *日本金属学会誌*, 33 (1969), p. 970
- 24) E. S. MIKSCH: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 2069
- 25) 鈴木, 中村, 坂本: *日本金属学会誌*, 34(1970), p. 802
- 26) W. C. WINEGARD and B. CHALMERS: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 46 (1954), p. 1214
- 27) T. S. PLASKETT and W. C. WINEGARD: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 51 (1959), p. 222
- 28) B. CHALMERS: *Principles of Solidification*, (1964), p. 166 [John Wiley & Sons]
- 29) R. ELLIOTT: *Brit. Foundryman*, 57 (1964), p. 398
- 30) W. A. TILLER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224 (1962), p. 448
- 31) B. CHALMERS: *Principles of Solidification*, (1964), p. 267 [John Wiley & Sons]
- 32) B. CHALMERS: *J. Aust. Inst. Metals*, 8(1963), p. 255
- 33) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: *Acta Met.*, 1(1953), p. 428
- 34) J. L. WALKER: *Trans. 6th Vacuum Met. Conf.*, (1963), p. 33
- 35) R. GENDER: *J. Inst. Metals*, 35(1926), p. 259
- 36) K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN, and T. P. SEWARD, III: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 149
- 37) K. A. JACKSON and J. D. HUNT: *Acta Met.*, 13 (1965), p. 1212
- 38) A. PAPAPETROU: *Z. Krist.*, 92 (1935), p. 89
- 39) R. T. SOUTHIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 220
- 40) V. KONDIC: *Acta Met.*, 6 (1958), p. 660
- 41) D. R. UHLMANN, T. P. SEWARD, III, and B. CHALMERS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236(1966), p. 527
- 42) J. A. SPITTLE, G. W. DELLAMORE, and R. W. SMITH: *Iron Steel Inst. Pub.*, 110 (1968), p. 318
- 43) G. S. COLE and G. F. BOLLING: *Iron Steel Inst. Pub.*, 110 (1968), p. 324
- 44) F. A. CROSSLEY, R. D. FISHER, and A. G. METCALFE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 221(1961), p. 419
- 45) 鈴木, 中村, 坂本: *日本金属学会誌*, 34(1970), p. 808
- 46) W. C. JOHNSTON, G. R. KOTLER, and W. A. TILLER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 227 (1963), p. 890
- 47) W. C. JOHNSTON, G. R. KOTLER, S. O'HARA, H. V. ASHCOM, and W. A. TILLER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965), p. 1856
- 48) S. O'HARA and W. A. TILLER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 497
- 49) R. J. SCHAEFER and M. E. GLICKSMAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 257
- 50) G. S. COLE and G. F. BOLLING: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965), p. 1568
- 51) G. S. COLE and G. F. BOLLING: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 1366
- 52) G. S. COLE and G. F. BOLLING: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1824
- 53) D. R. UHLMANN, B. CHALMERS, and K. A. JACKSON: *J. Appl. Phys.*, 35 (1964), p. 2986
- 54) J. A. SPITTLE, G. W. DELAMORE, and R. W. SMITH: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 1478
- 55) S. WOJCIECHOWSKI and B. CHALMERS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 690
- 56) R. T. SOUTHIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 2240
- 57) R. T. SOUTHIN: *Iron Steel Inst. Pub.*, 110 (1968), p. 305
- 58) H. BILONI: *Iron Steel Inst. Pub.*, 110 (1968), p. 403
- 59) 鈴木章, 鈴木武: *日本金属学会誌*, 32 (1968), p. 571
- 60) B. CHALMERS: *Physical Metallurgy*, (1959), p. 274 [John Wiley & Sons]