

~~~~~  
**論 文**  
 ~~~~~

UDC 669.15'24'26-194.56 : 536.421 : 620.192.43 : 669.14-412 : 621.746.01

オーステナイト系ステンレス鋼のミクロ偏析と 铸造組織について*

梶山 正孝** · 梅田 高照** · 松山 隼也***

On Microsegregation and Microstructure in 18Cr-8Ni and 25Cr-20Ni Austenitic Stainless Steels

Masataka SUGIYAMA, Takateru UMEDA, and Jyunya MATSUYAMA

Synopsis:

In this paper an experimental study of the microsegregation and the microstructure in uni-directionally solidified 18Cr-8Ni and 25Cr-20Ni austenitic stainless steels is described. The aim of the present investigation is to provide the quantitative data of the microsegregation and the microstructure in alloys of engineering interest in order to explain the homogenization process, and moreover to interpret the mechanism of the solute redistribution in dendritic growth.

For this purpose Cr- and Ni-isoconcentration contours around the primary dendrite arm were determined and a discussion was made on the solute distribution as a function of the fraction of solid which was given by area fraction solidified in the transverse section.

The results obtained are as follows:

1) Minimum Cr and Ni concentration at the center of primary dendrite stalk is slightly decreased with increasing distance from chill. Consequently with increasing distance from chill, the effective distribution coefficient K_E decreased and on the contrary the segregation ratio I increases.

2) There is a inflection in the solute distribution curve drawn against the fraction of solid. And the value of the fraction of solid at the inflection point is increased with increasing distance from chill. Therefore, it is concluded that the diffusion layer exists ahead of the solid-liquid interface near the growing dendrite tip, that is, homogenizing in liquid is never caused during dendritic growth, at least in the initial stage, and the diffusion layer has a very remarkable effect upon the solute redistribution.

(Received Oct. 3, 1973)

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性のために、組織の均一性が一般に要求されるが、凝固時に非平衡 δ 相、炭化物が生成されるのみならず、 γ 相中で Cr, Ni が不均一に再分布する。これを均質化焼鈍すると、 γ 相の均質化、 δ 相と炭化物の消滅が行なわれると同時に、溶質元素間の相互作用により、さらに異なつた相、すなわち σ 相、2 次炭化物などが生成される。したがつて良好なステンレス鋼製造の基礎的知見を得る目的で、このような複雑な均質化過程を定量的かつ速度論的に解析するためには、初期条件として铸造時の状態を明らかにしておく必要がある。そこで一方向凝固させた 18-8、25-20 実用

オーステナイト系ステンレス鋼を用い、まず铸造時の組織とミクロ偏析について検討した。

ミクロ偏析に関しては凝固時の溶質挙動、とくに界面前方液相中の溶質挙動に着目し、古くから多くの解析的試みがなされてきた。固液界面が平滑という前提のもとで PFANN¹⁾ は液相中の混合作用を完全と仮定し、また BURTON²⁾ らは²⁾ 界面液相中に溶質の境界層を仮定して解析した。デンドライト組織においても、液相中の溶質挙動はこの 2 つの考え方に帰着できるが、本質的にどのよ

* 昭和48年4月本会講演会にて発表

昭和48年10月3日受付

** 東京大学工学部 工博

*** 川崎製鉄(株)技術研究所

うな状態にあるのかはあまり明らかでない⁹⁾。

FLEMINGS らは液相中の混合作用が完全であるとし、凝固した固相中の拡散を考慮して、デンドライト組織のマイクロ偏析を定量的に検討した⁴⁾⁵⁾⁶⁾。このモデルによれば固相内拡散のために、PFANN の式で予想されるよりかなりマイクロ偏析は軽減される。また部分凝固時間と1次デンドライトアーム間隔の半分の2乗の比が一定であれば、デンドライト組織のあらさによらずマイクロ偏析の程度は同じであると結論される⁴⁾。

この FLEMINGS らの結果に対し、これまでの報告をまとめると、合金系あるいは合金元素によつて一致したり、しなかつたりしている。またデンドライト間隙の溶質分布は FLEMINGS らの提示した式に合うが、凝固条件の上からは合致しないと考えられる報告例⁷⁾もある。

このように FLEMINGS らのモデルの妥当性については、大別して次の2点からの批判があると思われる。1) 界面前方液相には、拡散による溶質の富化層が存在する⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。2) 凝固条件からマイクロ偏析を検討すると、FLEMINGS らの予測からずれ、反対になることもある¹¹⁾¹²⁾。後者の1例としては、部分凝固時間とデンドライトアーム間隔との関係で、凝固時に均質化に向かうと思われる条件下(具体的には一方向凝固において、チル面からの距離が大きくなるにつれて通常この条件は成立する。)で逆に偏析比が大きく、実効分配係数が小さくなること¹³⁾があげられる。

この1)と2)との関連は現在のところ明確ではない。主として2)の立場から実験結果を整理し、1)に帰着できることを WINEBERG ら¹¹⁾、筆者ら¹³⁾は指摘している。このことは、デンドライト形態での凝固過程において溶質分布の素過程を正確に決定し、そこからモデルを設定する必要が生じていることを物語っている。したがって、デンドライト凝固に伴う溶質分配を直接とらえ、その溶質分配機構と凝固条件との対応性を考える必要があると思われる。

すでに筆者らは、Cu-Sn系のデンドライト主軸周辺のマイクロ偏析を2次元的に考察するため、面積率で凝固分率を整理し、溶質濃度との関係をもとめた結果、デンドライト先端近傍の液相中で溶質の拡散層が存在することを明らかにした¹³⁾。つまりこれまでデンドライトのマイクロ偏析が溶質の完全混合モデルに従うとされているものは、すべて EPMA で線分析し、走査距離を1次元の凝固分率でおきかえた濃度分布が、みかけ上 PFANN らの1次元完全混合モデルの濃度分布に一致することから、そのように論じられていたものである。

しかし実際の凝固は3次元的现象であり、今回ステン

レス鋼を用いた本実験でも、真の凝固分率に近い面積率で凝固分率を表わし、デンドライト主軸先端近傍の溶質挙動が完全混合モデルで仮定できるものか、または多少の拡散による影響を受けるものか評価しようと試みた。その結果、明らかに拡散層の存在が認められ、したがってデンドライトの主軸成長にともなう溶質挙動は、統一モデルで説明しうると考えられる。

2. 実験方法

2.1 インゴット作成と凝固条件の測定

凝固組織を単純にし、解析を容易にするため、インゴットの作成は注湯式一方向凝固法で行ない、その目標成分は実用オーステナイト系ステンレス鋼の(A) 18-8、(C) 25-20 とそれぞれに0.5% Cを添加した(B)、(D)の4種類とした。すでによく知られるように、オーステナイト系ステンレス鋼では、一つの欠点として結晶粒界の組織変化、とくに Cr 炭化物の析出に起因する粒界腐食あるいは靱性低下があげられる。これは 18-8 系においては主として古くから BAIN らが唱えたように¹⁴⁾、Cr 炭化物が析出することにより、Cr 欠乏相が形成され耐食性が劣化するためであるといわれている。また 25-20 系においては高温使用時の σ 相生成による強度低下の問題が生じる。したがって上記目標成分において、試料A、試料Cに0.5% Cを添加したのは、これによつて、 casting 時およびその後の均質化過程における Cr、Ni の偏析状態、組織変化、耐食性および機械的性質がどのように相互に影響されるかをみるためである。

そこで電解鉄をベースに、電解 Ni と低炭素 Ferro-Cr (0.02% C) および炭素量の影響をみる試料では高炭素 Ferro-Cr (7.44% C) を所定の割合で高周波炉にて溶解し、約 1500~1550°C の温度で Fig. 1 に示す発熱鑄型に注湯して一方向凝固させた。厚さ約 40 mm の水冷チル銅板上に設置した鑄型の形状は、十分柱状晶の一方向性が確保できるように、チル面から遠ざかるにつれ厚肉となる台形状に設計した。得られたインゴット

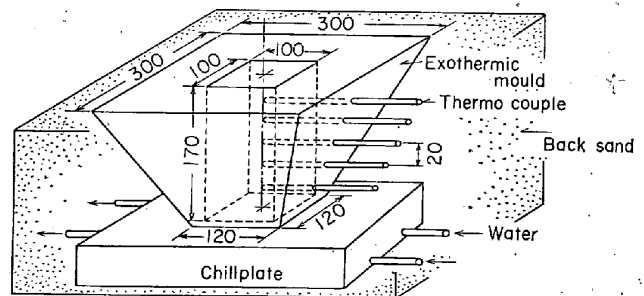


Fig. 1. Mould dimensions and locations of thermo-couples.

Table 1. Chemical composition of ingot used in the experiment.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
A*	0.05	0.02	0.02	0.012	0.014	7.71	17.70
B	0.59	0.03	0.05	0.013	0.014	8.56	17.53
C	0.08	0.07	0.06	0.014	0.012	19.11	25.56
D	0.36	0.10	0.05	0.014	0.013	19.23	25.30

* α phase 8.3 vol %

の寸法は約 100 mm×100 mm×150 mm で、その平均化学組成は Table 1 に示すとおりである。試料A～Dの組成は、それぞれオーステナイト系ステンレス鋼における分類の SCS-13, SCS-18, SCH-12, SCH-14 の成分範囲に相当している。

インゴットを鑄造する際、肉厚 0.3 mm、内径 3.5 mm の石英管で保護した 0.5 mm 径の Pt·20Rh-Pt·40Rh 熱電対を、あらかじめチル面より 20 mm 間隔で 5 か所にそう入し、各位置での冷却曲線を測定して、これからつぎの要領でチル面からの距離 h (mm) に対する種々の凝固条件をもとめた。

冷却速度は各位置での冷却曲線において、凝固温度範囲 ΔT (°C) (=液相線温度 T_L -固相線温度 T_S) を部分凝固時間 θ_f (sec) (= T_S に達した時刻 t_S - T_L に達した時刻 t_L) で割った平均冷却速度 V (°C/sec) で定義し、凝固速度は h と t_L との関係からもとめた実験式 $h = a\sqrt{t_L} + b$ (a, b は定数) を時刻 t_L で微分して、 $dh/dt_L = a/2\sqrt{t_L}$ より得られる液相線の移動速度 R_L (mm/sec) で定義した。また温度勾配 G (°C/mm) は $\Delta T/R_L \cdot \theta_f$ で定めた。このとき T_L, T_S として、試料A, Bでは $T_L=1475^\circ\text{C}, T_S=1430^\circ\text{C}^{16)}$ 、試料C, Dでは $T_L=1400^\circ\text{C}, T_S=1330^\circ\text{C}^{16)}$ の値を用いた。

2.2 鑄造組織の観察とデンドライトアーム間隔の測定

デンドライトの大きさおよび形状ならびに鑄造時の析出相を明らかにしておくことは、凝固時の溶質元素の物質移動を考える上で重要であり、またその後の均質化過程を解析するための初期条件と境界条件を決める意味で重要である。

そこで1例として Photo. 1 に示したように、王水50%水溶液で腐食したインゴット中央縦断面のマクロ組織で柱状晶が十分一方向に成長していることを確認したのち、チル面から 20 mm 間隔で 5 個の試験片を採取し、チル面に近い方から順に 1～5 の記号をつけた。

そしてインゴット中央部のものをデンドライト成長方向に垂直な面のミクロ組織用試料とし、残りを均質化用試料とした。なおデンドライト成長方向に平行な面のミクロ組織用試料は $h=20, 40, 60, 80, 100$ mmの位置

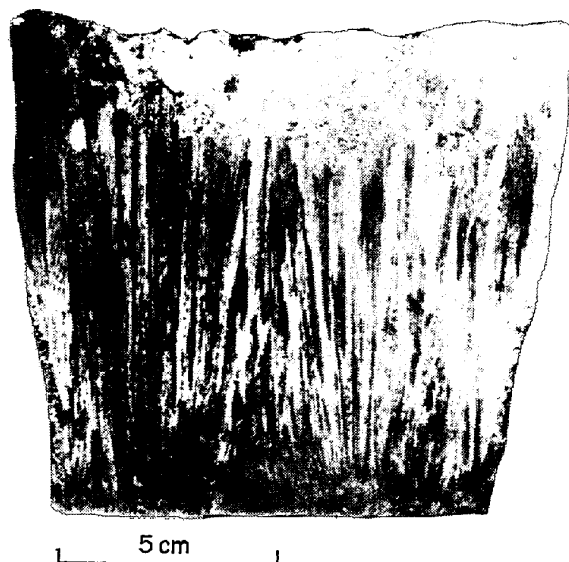


Photo. 1. An example of the macrostructure.

×3/4

がそれぞれ試料の高さの中心になるように、やはりインゴット中央部から採取した。

これらの試料を 10% しゅう酸水溶液中で電解腐食して鑄造時の析出相を観察し、それらの相について、X線回折試験で同定および定量分析を行なった。このとき腐食条件として電流密度 0.2 A/cm^2 、液温 30°C 、腐食時間を試料Aについて 60 sec、ほかはAにくらべひじょうに腐食されやすいので 15 sec を選んだ。

ついでさらに長時間腐食し、デンドライト組織を現出させて、1次および2次デンドライトアーム間隔 d_1, d_2 を測定し、さきにもとめた凝固条件との関係を調べた。 d_1 (μ) については、デンドライト成長方向に垂直な面において、デンドライトを約 1000 個以上含む範囲で1個のデンドライトが占める面積を測定し、この平方根を d_1 とする面積法でもとめ、 d_2 (μ) はデンドライト成長方向に平行な面において、成長軸の中心を通り少なくとも10本以上の2次アームを含むデンドライト 10 個以上測定し、それらの平均値からもとめた。

2.3 ミクロ偏析の測定

凝固時の析出相やデンドライトアーム間隔と同様、均

質化過程を速度論的に解析するために、もつとも基本的な初期条件となる凝固時のマイクロ偏析を知るため、まず通常行なわれるように、成長方向に垂直な面において、EPMA によつて2次アームと45°の方向にCr, Niの線分析を行ない、各元素の分布状態と偏析比を測定した。用いたEPMAは島津製作所製EMX-SM型で、測定条件は加速電圧15kV、試料電流0.05μA、走査速度10μ/minであり、このときのビーム径は約2μであった。したがつて共晶が生成した試料については微細な共晶をなす組成の定量には至っていない。

このようにしてもとめた濃度分布は解析をいつそう明確にするため、一般に無次元化した凝固量、すなわち凝固分率に対して整理されるが、線分析での凝固分率は単に走査距離を1次 dendrite アーム間隔に対する割合でおきかえただけの線分率にすぎない。

そこで緒言でふれたように、面積率で凝固分率を表示して線分析の結果と比較・考察するという考えのもとに、以下の方法でその測定を行なつた。面積率で凝固分率を評価する取扱いは、すでにFLEMINGSらによつて凝固面積分率に対する濃度分布を得るため、Long Random Scanning法で行なわれている⁶⁾。この場合凝固分率は dendrite 約50個程度にわたる長範囲な線分析において、ある濃度以下の距離の和を全体の測定距離で割つた値として定義されていて、確率的にもその妥当性が論じられている。しかし、1個の dendrite に注目するとはたして dendrite 周辺の面積が完全に網羅されているかどうかは大いに疑問であり、上に述べたような単なる線分率にすぎない懸念がある。つまり、このようにおおまかな濃度分布を推定する場合にはこれらの方法は適当であるが、 dendrite 主軸先端付近の溶質挙動を論じるには、もつと厳密な凝固分率を得る必要がある。

したがつて直接的に面積率を測定するために、 dendrite 成長方向に垂直な面で、1個の dendrite を完全に含み、隣接する dendrite にまでおよぶ範囲について、5~10μ間隔をなす格子上的各点で10secずつの

ステップスキャンニングを行ない、 dendrite 周辺の等濃度線分布をもとめた。ついである一つの等濃度線が占める面積を最高等濃度線が占める面積(すなわち dendrite サブグレイン1個の面積)で割つた面積率を凝固分率として、これに対する濃度分布を得た。

実際の凝固は3次元的现象であり、真の凝固分率としては、成長しつつある dendrite の体積率で立体的に評価するのがもつとも適切であると考えられるが、今回のステンレス鋼のように凝固温度範囲が比較的狭く、固液共存領域の短いものに対しては、液相線ならびに固相線通過速度がほぼ同一であり、凝固分率を同一断面内における面積率で評価しても、凝固分率としてはほぼ妥当であると思われる。

なおX線強度から濃度への補正はPhilibert, Casting-Reed, Poole-Thomas法を用い、電算機で値が収束するまで計算させて行ない、等濃度線はX-Yプロッタにて描かせた。さらに各試料について、チル面からの距離h=20, 40, 60, 80, 100mmの面で蛍光X線分析によりマクロ偏析をチェックした結果、マクロ偏析は認められなかつた。

3. 実験結果とその考察

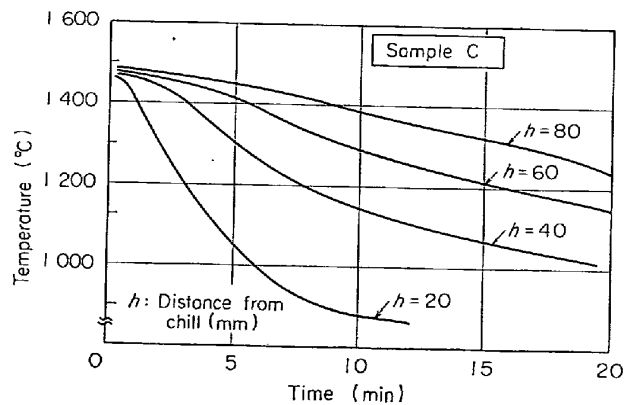


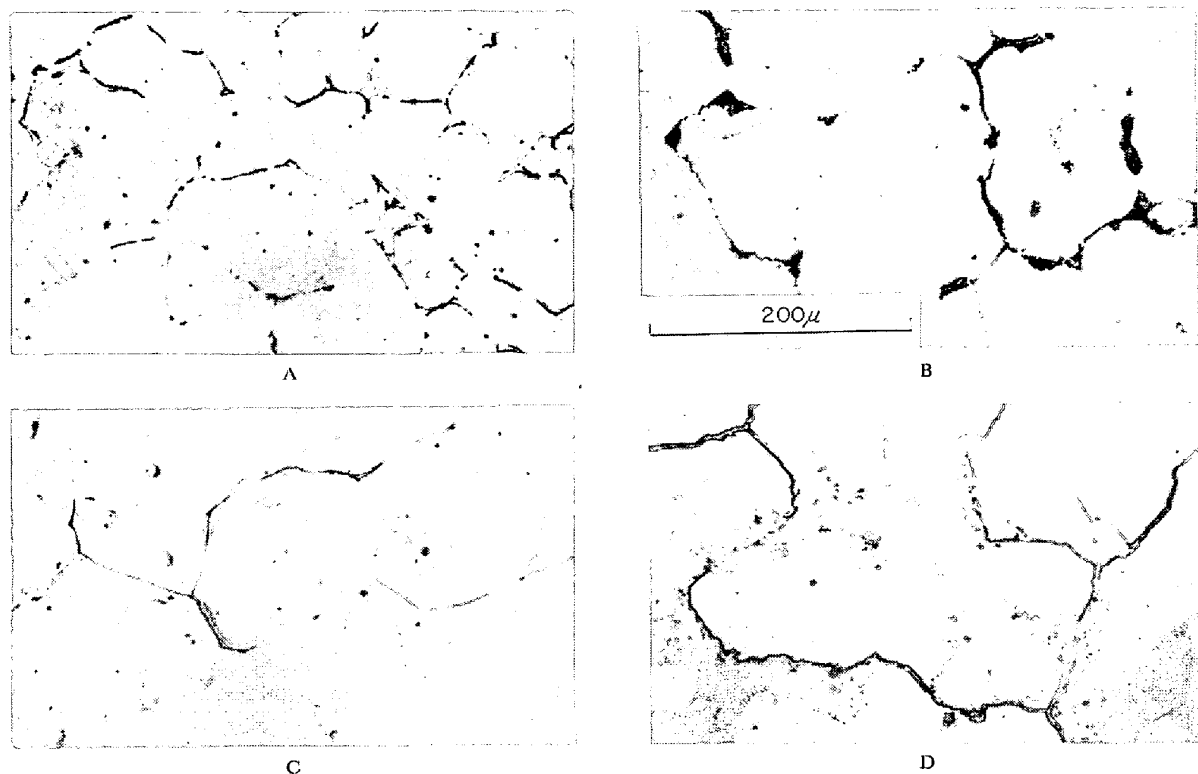
Fig. 2. An example of cooling curves for unidirectional solidification.

Table 2. Some experimental results from cooling curves of sample C.

h (mm)	t_L (sec)	t_s (sec)	θ_f (sec)	V (°C/sec)	R_L (mm/sec)	G (°C/mm)
20	74	112	38	1.64	0.23	9.6
40	185	282	97	0.72	0.15	6.6
60	342	524	182	0.38	0.11	4.8
80	552	835	283	0.25	0.09	3.9

Note T_L : Liquidus temp. (1400°C)
 T_s : Solidus temp. (1330°C)
 h : Distance from chill
 t_L : Solidification starting time
 t_s : Solidification end time

θ_f : Local solidification time
 V : Average cooling velocity
 R_L : Solidification rate
 G : Average temperature gradient

Photo. 2. Slightly etched microstructure. $\times 250$ (3/5)

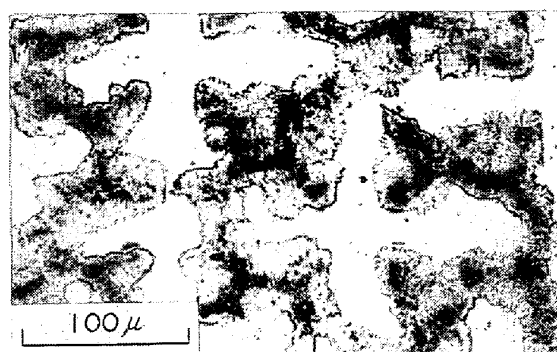
3.1 鑄造組織およびデンドライトアーム間隔と凝固条件の関係

Fig. 2 に 1 例として試料 C の冷却曲線を, Table 2 にそれからもとめた温度解析結果を示す. Table 2 において, $h = 20$ mm から 80 mm になると, R_L は約 1/3 に, V は約 1/5 に減少しており, $R_L \times \theta_f$ で定義した固液共存幅は本実験においては約 10~20 mm であつた.

Photo. 2 に 10% しょう酸水溶液中で電解腐食し, 相観察した結果を示す. 試料 A では, マトリクスである γ 相の粒界に白く網目状に存在する α 相がみられ, B では α 相にかわつて微量の共晶組織が現われている. しばらく試料 C はまったく γ 単相で凝固時から室温までもちきたらされていて, 何ら異相は存在しない. これに対し, 試料 D では白く見える γ 相のデンドライトマトリクスの周辺に, 面積の約 40% を占める共晶組織が形成されており, この共晶の内部には Cr 炭化物の大きな粒と思われる黒つぶい点が散在している.

X線回折試験によつて, 試料 A 中の α 相の定量および試料 D の共晶組織中の炭化物の同定を行なつた結果, α 相は 8.3 vol% 含まれており, 炭化物は M_7C_3 型であつた. これは 25-20 ステンレス鋼に炭素を添加した場合, 0.3% C 以上で $L + \gamma \rightarrow \gamma + M_7C_3$ の共晶反応が行なわれるという西野らの実験結果¹⁷⁾と一致する.

なお試料 D についてさらに腐食すると, Photo. 3 に示

Photo. 3. Deeply etched microstructure of sample D. $\times 200$ (3/4)

すように, 共晶部分に場所的な腐食差が現われた. すなわちデンドライト粒界および 2 次アームと 45° の方向とくに 2 次アームのつけ根付近が選択的に腐食されており, 後者は 2 次アームの肥大成長にともなつて, 残液がとじこめられた箇所であろう.

つぎに試料 A~D について, デンドライト組織が現われるまでさらに腐食し, デンドライトアーム間隔と V および θ_f との関係をもとめた結果を Fig. 3 (a), Fig. 3 (b) に, またチル面からの距離に対するデンドライトの形態変化の 1 例を Photo. 4 に示す.

JENKINS らの Fe-Cr-Ni 系平衡状態図¹⁵⁾によると, 18-8 オーステナイト系ステンレス鋼は, いったん α 相で凝固を完了したのち室温まで冷却するまでに, $\alpha + \gamma$ の

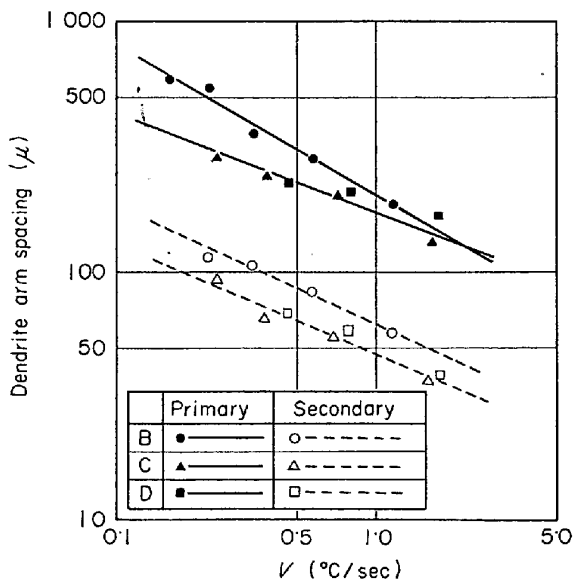


Fig. 3(a). Relation between dendrite arm spacing d and average cooling velocity V .

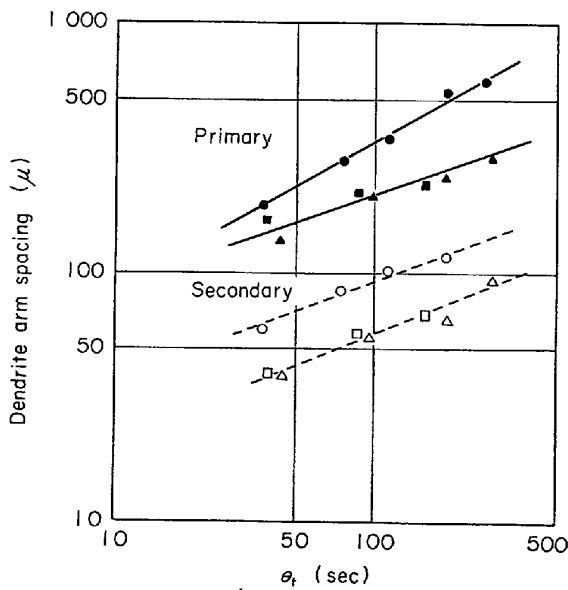


Fig. 3(b). Relation between dendrite arm spacing d and local solidification time θ_f .

2相共存領域を経て、 γ 単相組織となる複雑な固相変態過程をたどる。したがって通常の凝固のような非平衡凝固の場合、冷却過程はさらに複雑で、一般にその凝固時の組織を再現することは困難であり、本実験においてもしゅう酸水溶液中の電解腐食以外に2, 3の腐食法で試みたが、試料Aの dendrait 組織を現わすことができなかった。

このような変態のために凝固時の組織形態が不明になる合金系に対しては、急冷法が有効であろうと考えられており¹⁸⁾、またそれらの均質化過程を定量的に取り扱うために、境界条件を dendrait アーム間隔以外のもの

で定義する必要がある。いつぼう試料Bでは、 dendrait 組織が明らかに現われ、また析出相として微量の共晶組織がみとめられたように、試料Dと同様凝固過程が炭素添加によつて大きく影響されている。

Fig. 3(a) と Fig. 3(b) において、それぞれ対数表示された θ_f , V と dendrait アーム間隔の関係は d_1 , d_2 とともに直線関係にあり、Photo. 4 に対応してチル面からの距離 h が大きくなるにしたがい、すなわち θ_f 大, V 小となるにしたがつて d_1 , d_2 は増加している。本実験範囲内において d_1 は約 150~600 μ , d_2 は約 40~100 μ であり、 d_1 , d_2 はともに試料Bの方が試料C, Dよりも大きい。

試料Bにおいては h が大きくなるほど高次の dendrait アームが発達して、 θ_f , V に対する d_1 のふえ方は試料C, Dよりも急であり、 d_2 はほぼ平行に増加している。また試料C, Dの d_1 , d_2 はほとんど同一直線上のつていて、0.5% C を添加したことによる dendrait アーム間隔への影響はみとめられない。

なお Photo. 4 の成長方向に平行な面での組織でみとめられるように、試料B~Dの dendrait 2次アーム間隔は板状にみとめられており、いわゆる plate like な dendrait 形態をなしている。また試料C, Dの場合、この板状をなす2次アームはほぼ等幅で肥大成長するのではなく、Photo. 3, 4の成長方向に垂直な面で見られるとおり、根本がくびれ、先端にいくほど太くなる形態をとっている。

3.2 ミクロ偏析とその評価

2次アームと 45° の方向に線分析を行なつた結果を Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示す。

試料B, C, DのCr, Ni濃度はともにチル面からの各位置によらず dendrait の中心で最小である。そして中心での濃度 C^* は図中の各試料の各1~4(番号○はチル面直上)の分布曲線でみられるとおり、チル面からの距離 h の増加にしたがつて、わずかながら低下している。そのため実効分配係数 $K_E = C^*/C_0$ もチル面からの距離の増加によつて減少する。そして Fig. 5の試料CのCr, Ni濃度は dendrait 中心から遠ざかるにつれ、ともに増加し、2次アームの間隙で最高濃度 C_{max} となるが、一方 Fig. 4, Fig. 6 に示すように、共晶組織が生成された試料B, Dでは、 dendrait マトリックスをはずれるとCr, Ni濃度はいずれも急激な変化を示し、Crは増加、Niは減少している。これは共晶中に M_7C_3 型Cr炭化物が形成されるためであり、 M_7C_3 型炭化物中でNi濃度が著しく低下するという西野らの報告¹⁷⁾と一致する。したがつて試料B, Dの場合、Crは共晶中で最高濃度 C_{max} を

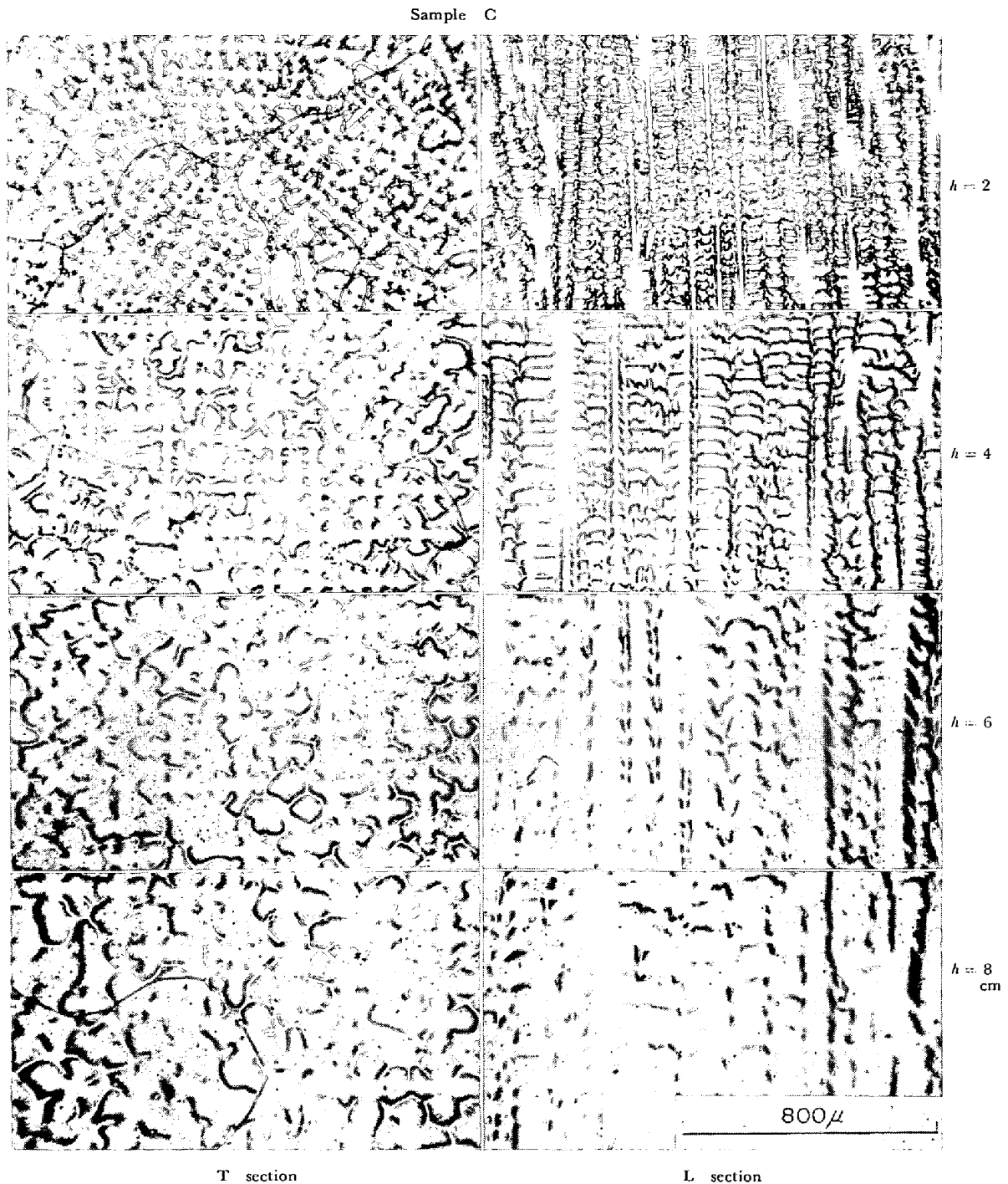


Photo. 4. Microstructure of sample C, where T section means the transverse section and L section means the longitudinal section parallel to heat flow direction. $\times 60$

とり、また Cr の γ 相中ならびに Ni の最高濃度 C_{\max} の位置は、デンドライトマトリクス γ 相と共晶組織との境界である。とくにこれらの試料における Cr の C_{\max}^* は、チル面からの距離 h の増加に対しかなり上昇しているが、炭化物中の Cr 濃度の冷却速度依存性は考えにくく、これは炭化物粒度の影響によつて、みかけ上このような C_{\max}^* をとつていていると考えられる。

なお試料 A について、ランダムな方向に約 1000μ の

線分析を行なつたが、 α 相、 γ 相が混在するだけで、周期性のある分布は得られなかつた。

これらから $I=C_{\max}/C^*$ で定めた偏析比を Ni については γ 相のみについて、Cr に関しては γ 相のみと共晶組織を含むものとの両方について測定した。その結果を Table 3 と Fig. 7 に示す。また実効分配係数については Table 4 に示す。

Table 3, Fig. 7 で γ 単相についての偏析比は Cr,

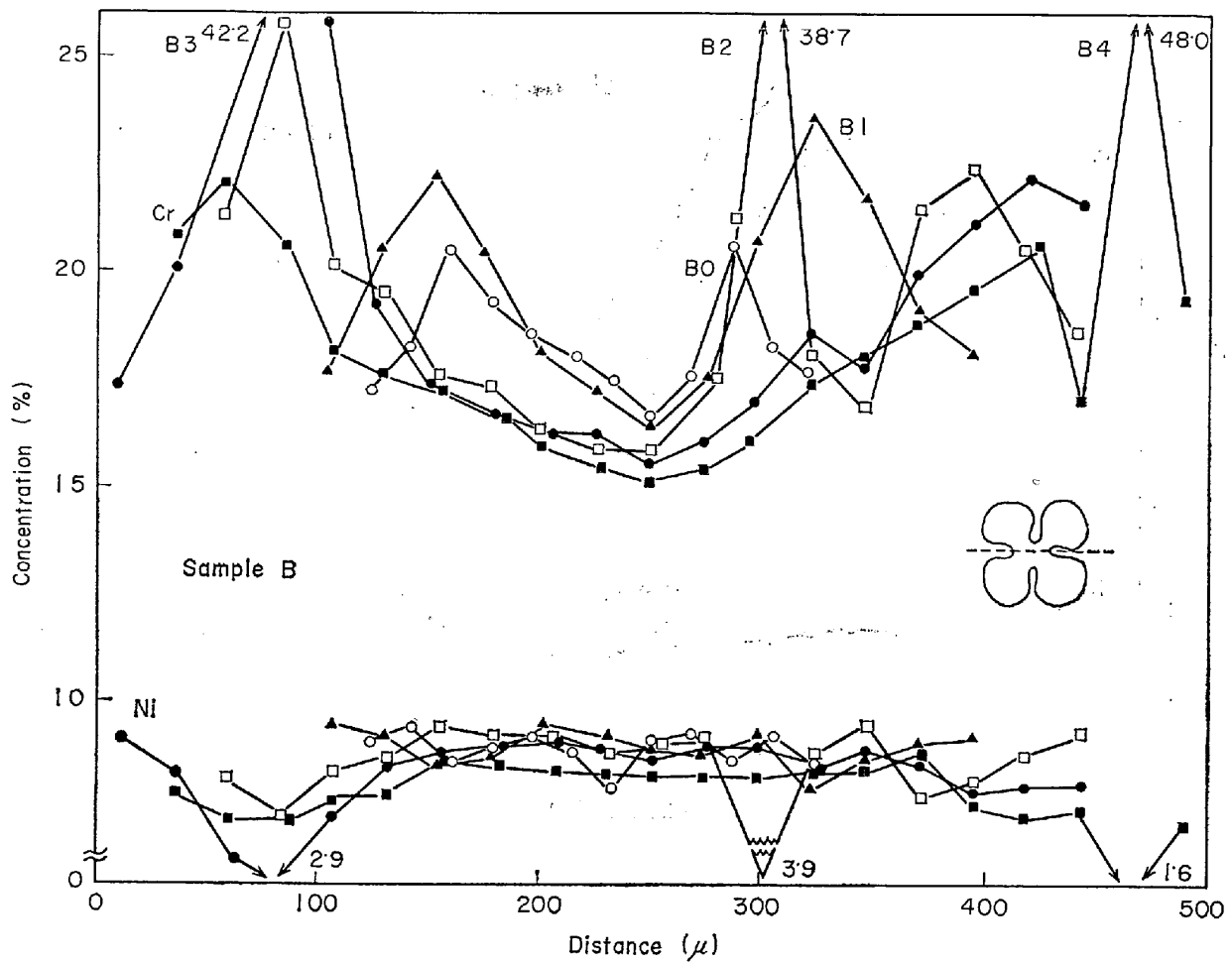


Fig. 4. Solute distribution of sample B.

Table 3. Some experimental results on microsegregation in γ single phase.

Sample	Distance from chill, h (mm)	Ni			Cr				
		C_{max} (%)	C_{min} (%)	I	C_{max} (%)	C^*_{max} (%)	C_{min} (%)	I	I^*
A1	20	9.7	8.7	1.10	21.2	—	17.8	1.19	—
B1	20	9.3	8.8	1.06	20.8	23.7	16.4	1.27	1.45
B2	40	9.3	8.7	1.07	20.2	38.7	15.8	1.28	2.45
B3	60	9.1	8.5	1.07	20.0	42.2	15.5	1.29	2.72
B4	80	8.8	8.2	1.07	20.6	48.0	15.1	1.31	3.18
C1	20	18.8	17.8	1.06	28.3	—	22.2	1.27	—
C2	40	19.0	17.6	1.08	28.2	—	22.1	1.27	—
C3	60	18.8	17.4	1.08	27.7	—	21.8	1.27	—
C4	80	18.6	16.9	1.10	28.0	—	21.6	1.29	—
D1	20	18.9	17.2	1.10	22.8	49.2	21.4	1.10	2.30
D2	40	19.1	17.2	1.11	23.1	48.8	20.9	1.13	2.39
D3	60	18.8	17.3	1.09	23.0	54.1	20.6	1.13	2.65

C_{max} : Maximum composition

I : Segregation ratio ($=C_{max}/C_{min}$)

C_{min} : Minimum composition

C^*_{max} , I^* : Containing eutectic second phase

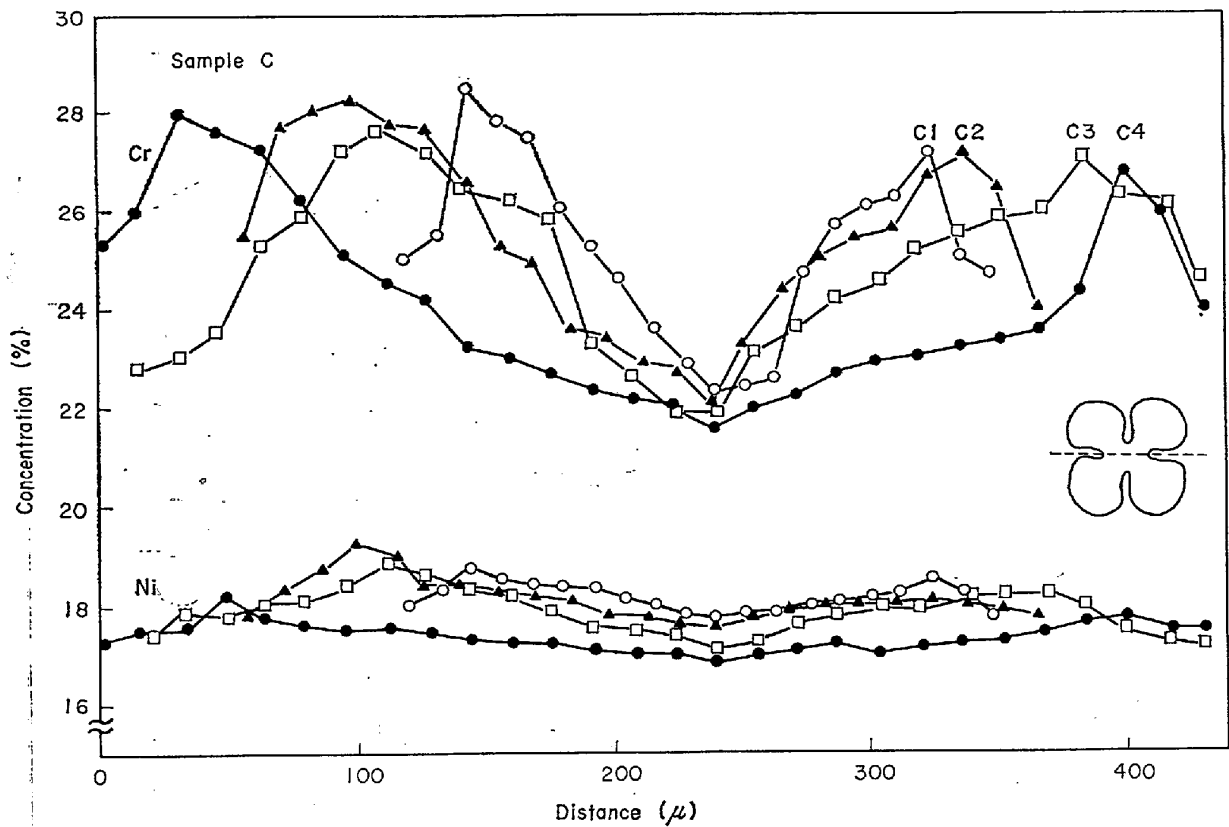


Fig. 5. Solute distribution of sample C.

Table 4. Effective distribution coefficient K_E in sample C.

h (mm)	R_L (mm/sec)	Cr		Ni	
		C^* (wt %)	k_E^*	C^* (wt %)	k_E^*
20	0.23	22.15	0.87	17.77	0.93
40	0.15	22.10	0.86	17.56	0.92
60	0.11	21.81	0.85	17.39	0.91
80	0.09	21.61	0.84	16.90	0.88

※ $K_E=C^*/C_0$, $C_{0Cr}=25.56$, $C_{0Ni}=19.12$
 C^* : Concentration at the center of dendrite

h : distance from chill

R_L : solidification rate

Ni とともにチル面からの距離 h に対しほぼ一定であり、わずかに冷却速度が小さくなるにつれ大きくなっている。しかも Ni は試料 B, C, D とともに同程度の値 $I \approx 1.1$ をとる。また Cr は試料 B, C, D の順に $I \approx 1.3 \sim 1.1$ となっている。

いつぼう共晶組織をも含めて評価した Cr の偏析比はチル面からの距離 h が增加するにしたがい、みかけ上著しく増加する。なお Table 3 にあわせて示すとおり、長範囲な線分析結果からもとめた試料 A の γ 相についての偏析比は、Cr が $I \approx 1.2$ 、Ni が $I \approx 1.1$ 程度であった。

以上のような Cr, Ni の偏析比はオーステナイト系ステンレス鋼で測定された例が少なく、直接の比較はむず

かしいが、Fe-Cr, Fe-Ni 2元系もしくは低合金鋼のそれとほぼ同様な結果であるといえよう⁶⁾⁷⁾⁹⁾。

いま Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 の走査距離を凝固分率とすると、それらの濃度分布は Pfann らの 1 次元完全混合モデルでの濃度分布にほぼ近い形をなしているといえるが、デンドライト中心近傍での挙動はあまり明確ではない。これまでの報告では、これから直接にデンドライト成長における溶質挙動が完全混合モデルにしたがっているとの議論がなされてきた。また Thresh らは¹⁰⁾、むしろ拡散のみで溶質が移動し、定常状態にいたるまでの初期遷移帯の溶質分布に近いと指摘した。しかし真の凝固分率に近い面積率で整理した場合の濃度分布が、Cu-Sn 系の実験結果と同様、線分析の結果とはかなり異

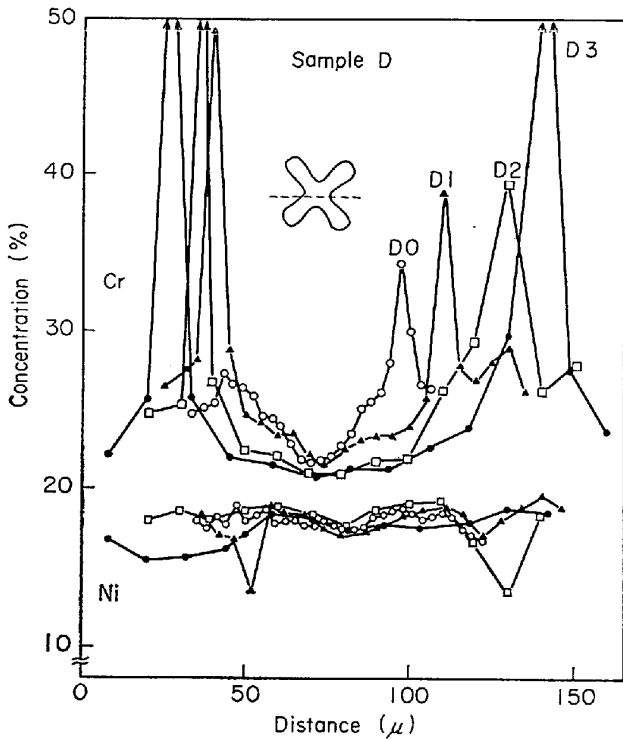


Fig. 6. Solute distribution of sample D.

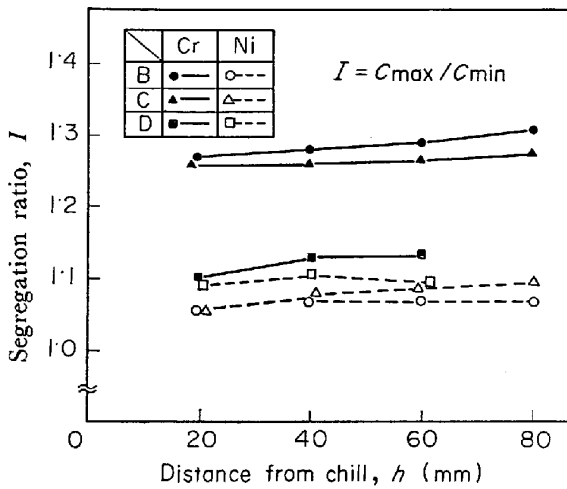


Fig. 7. Relation between segregation ratio I in γ single phase and distance from chill h .

なつた様相を呈すであろうことは、つぎに述べることから十分推定される。

すなわち dendrite の成長を Fig. 8 (a) に示すような模式的モデルで考え、少なくとも凝固初期には相似形に成長すると仮定すると、Dendrite 中心から x の距離にある等濃度線が占める面積割合 f は、Dendrite 1 次アーム間隔の半分を L として、

$$f = S_x / S_L = x^2 / L^2 \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。一方この dendrite について線分析し得られた濃度分布が Fig. 8 (b) に示すように、

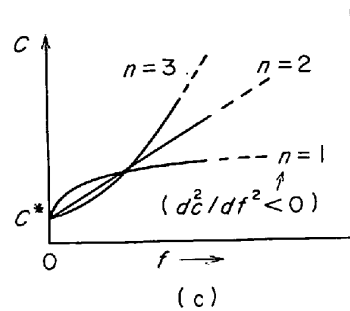
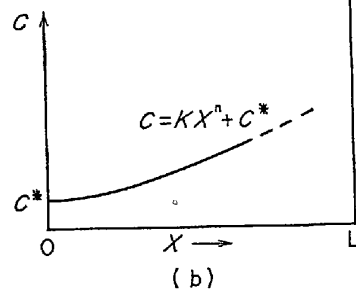
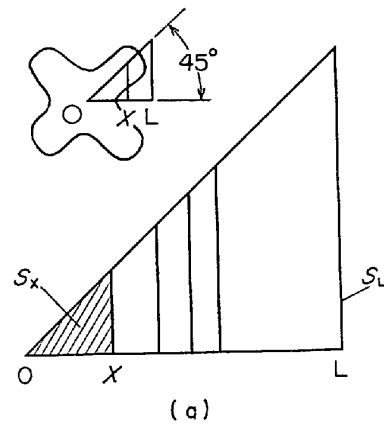


Fig. 8. Schematic models of microsegregation pattern, (a) isoconcentration contours at initial stage of dendritic growth, where $f = S_x / S_L = X^2 / L^2$ and f is the area fraction of solid. (b) solute concentration against distance from the center of dendrite stalk X . (c) solute concentration against the area fraction of solid f .

$$C = Kx^n + C^* \dots \dots \dots (2)$$

(K : 定数, C^* : dendrite 中心の溶質濃度)

で与えられる場合に、(2)式の走査距離 x を(1)式を用いて f で表わすと、 f に対する濃度分布は、

$$C = KL^n f^{n/2} + C^* \dots \dots \dots (3)$$

となる。(2)式において、たとえば n をそれぞれ $n=1, 2, 3$ と仮定すると、(3)式は、

$$\left. \begin{aligned} n=1: C &= KL f^{1/2} + C^* \\ n=2: C &= KL^2 f + C^* \\ n=3: C &= KL^3 f^{3/2} + C^* \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

となり、これらは Fig. 8 (c) のように示される。つま

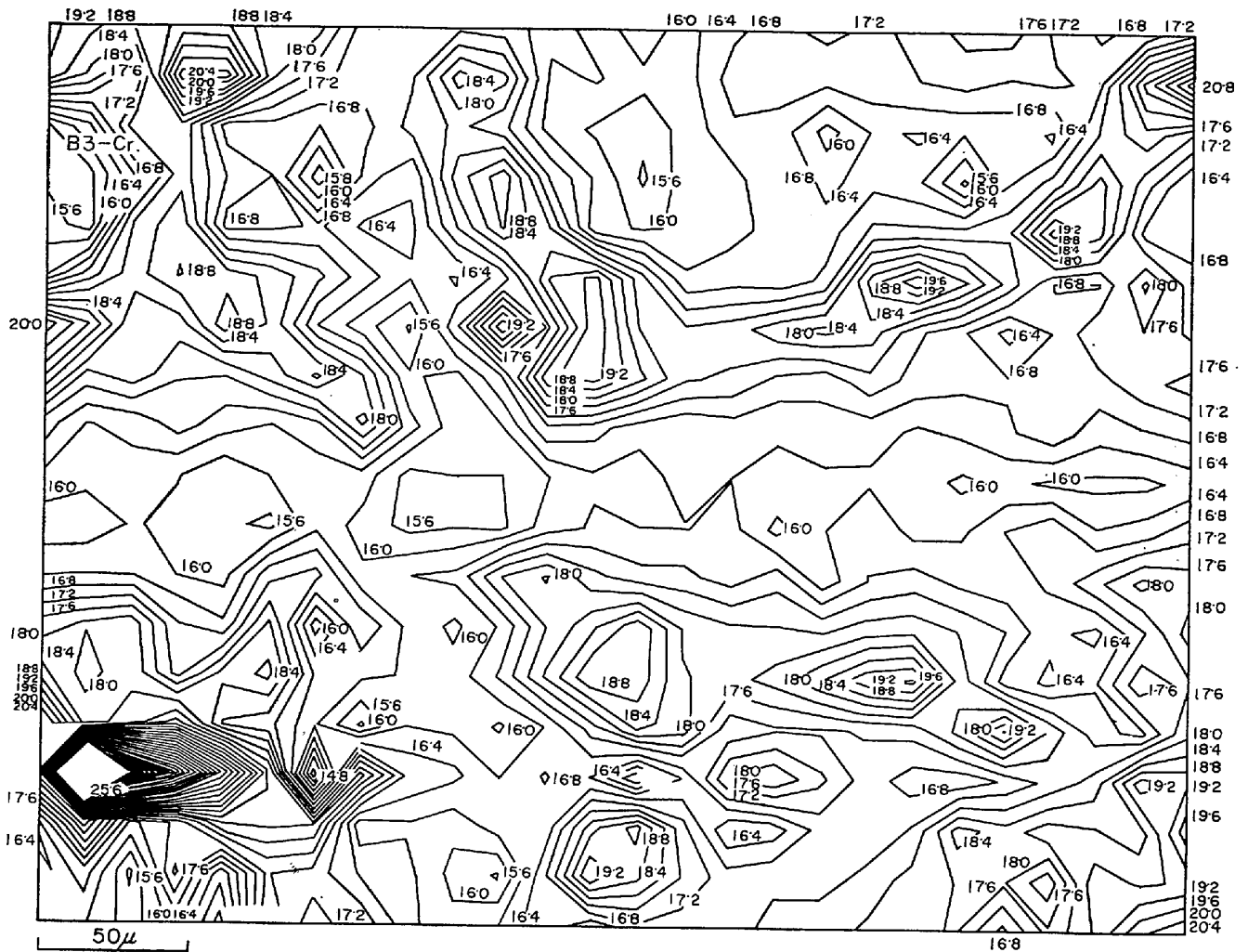


Fig. 9. Cr isoconcentration contour of sample B3.

り線分析での濃度分布が2次曲線以下で仮定できる場合凝固分率を面積率で表わすと、 dendrait 主軸先端近傍の溶質挙動、すなわち Fig. 8(c) で $f=0$ に近い所での曲線の挙動は、もとの線分析の結果とはかなり異なつたものになると考えられる。

これを体積率について考えると、(1)式の f は $f=x^3/L^3$ で与えられ、したがつて(3)式は $C=KL^n f^{n/3}+C^*$ となり、 $n=3$ までについて上と同様のことがなりたつ。つまり体積率で凝固分率が整理されるならば、ほとんどの場合、線分析による濃度分布とは異なる結果になり、線分析を行なつて dendrait 成長の溶質挙動を論じることが無意味になる。また面積率で整理して線分析の結果とは異なる挙動が示された場合、必ず真の凝固分率である体積率に対しても同様であることは明らかである。

そうした目的のためにもとめた dendrait クロス周辺の等濃度線分布の例を、試料 B, C, D についてそれ

ぞれ Fig. 9, Fig. 10~13, Fig. 14, 15 に示す。試料 C については冷却速度の影響をみるために、チル面からの距離に応じて、Cr 等濃度線を Fig. 10~12 に、Fig. 12 と同じ場所での Ni 等濃度線を Fig. 13 に示した。これらの等濃度線は 0.2~0.4% きざみで描かれている。なおステップスキニングの際に、格子点が多少ずれることによつて、全体の像がゆがみ、また最小濃度位置が dendrait 中心からずれて描かれている場合がある。

このような2次元的な溶質分布の報告は少ないが¹⁰⁾、凝固途中とその後の冷却過程において、溶質の拡散が凝固完了直後の溶質分布をあまり変えないとすれば、これらの図の等濃度線は固液界面の形状、したがつて凝固時の dendrait の発達形態を表わしていると考えられる¹³⁾。

1次の幹、2次の枝にあたる場所では濃度も低く、また等濃度線もゆるく、したがつていわゆる dendrait

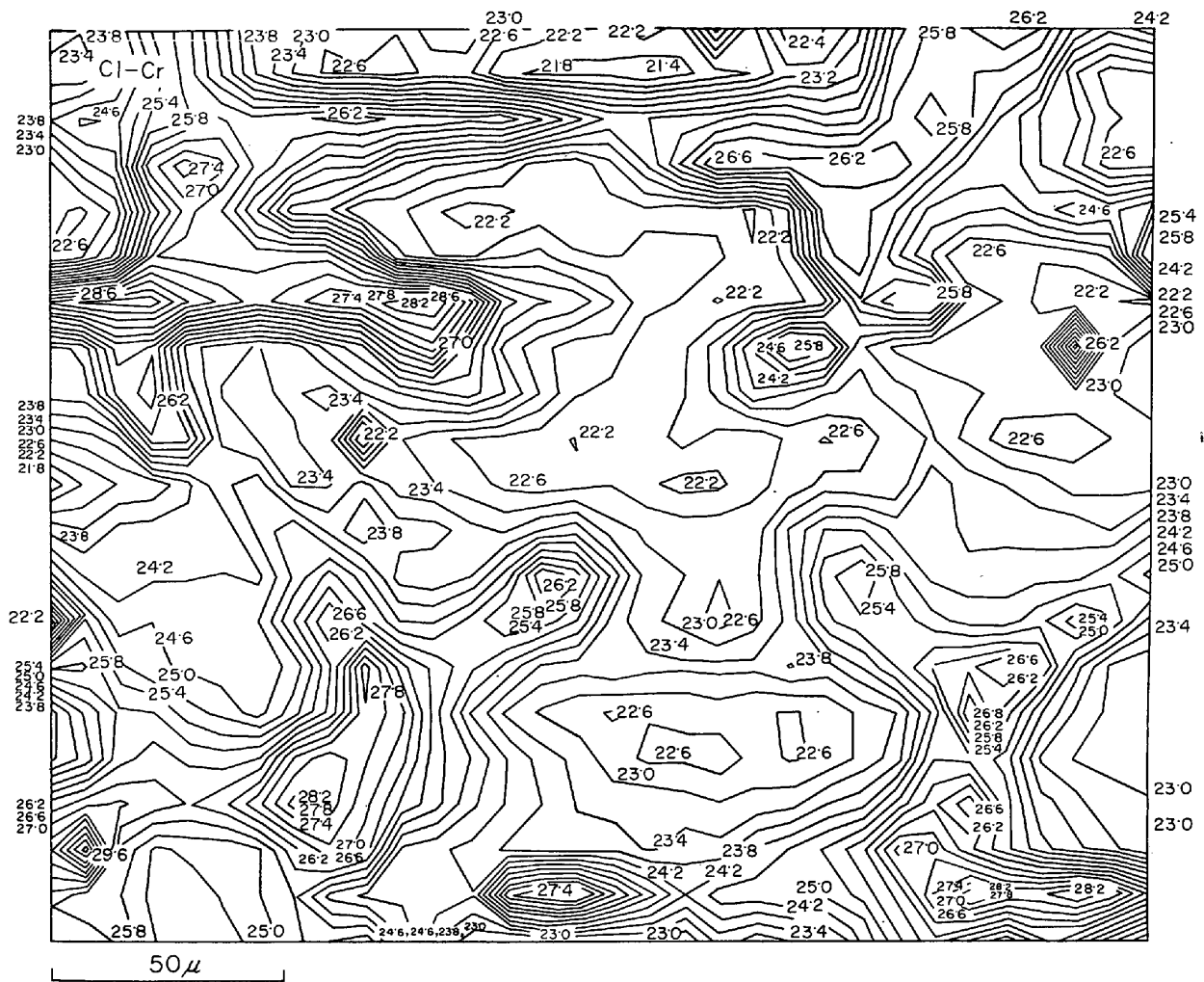


Fig. 10. Cr isoconcentration contour of sample C1.

トクロスを明瞭にしている。観察面はデンドライト成長に対して任意の面であるが、1次プレート、2次プレートの形成過程に応じた形態を呈していると思われる。すなわち1次プレートの形成と同様に、デンドライトの2次アーム間も板状につながり、1次プレートと直交するが、この2次プレートはデンドライト全体からみれば成長の初期段階に属している。したがって1次アームを含み、観察面がたまたま2次プレートと一致すれば、これに直角な比較的広い領域が低濃度部に囲まれることになる。Fig. 10 の下部, Fig. 11 の中央左方にこのことが現われている。

そして2次アームと45°の方向あるいは2次プレート同志が会交するあたりでは、等濃度線の間隔はせまく濃度勾配が大きい。また共晶が生成する試料 D では Fig. 14, Fig. 15 に示すように、デンドライトマトリクスをはずれた共晶部で Cr, Ni の濃度勾配が大きい。高濃度の部分は2次アームのつけ根および隣接するデンドラ

イト境界部に存在しており、Photo. 3 および線分析の結果と一致する。

以上の傾向は Cr 等濃度線図においてとくに明らかであるが、Ni の等濃度線はすでに述べたように偏析の程度が少ないだけにそれほど明らかとはいえない。

これらの等濃度線図からある等濃度線が占める面積を測定し、デンドライトサブグレインの全面積で割った値を凝固分率として、これと濃度の関係をもとめた。その1例として、試料Cの Cr を Fig. 16(a)に、Ni を Fig. 16(b)に、試料Dについての結果を Fig. 17 に示す。

等濃度線図においては、たとえば Fig. 12, Fig. 13 のように Cr と Ni でみかけ上かなり異なつた分布を示しているが、このような面積率で凝固分率を整理すると、ほぼ同一の挙動を示すことがわかる。

Fig. 16(a), (b), Fig. 17 における濃度分布は線分析の結果と異なり、 $f = 0$ の近傍で明らかに $\frac{d^2C}{df^2} < 0$ となり、ある f に対し図中で矢印で示すように変曲点を

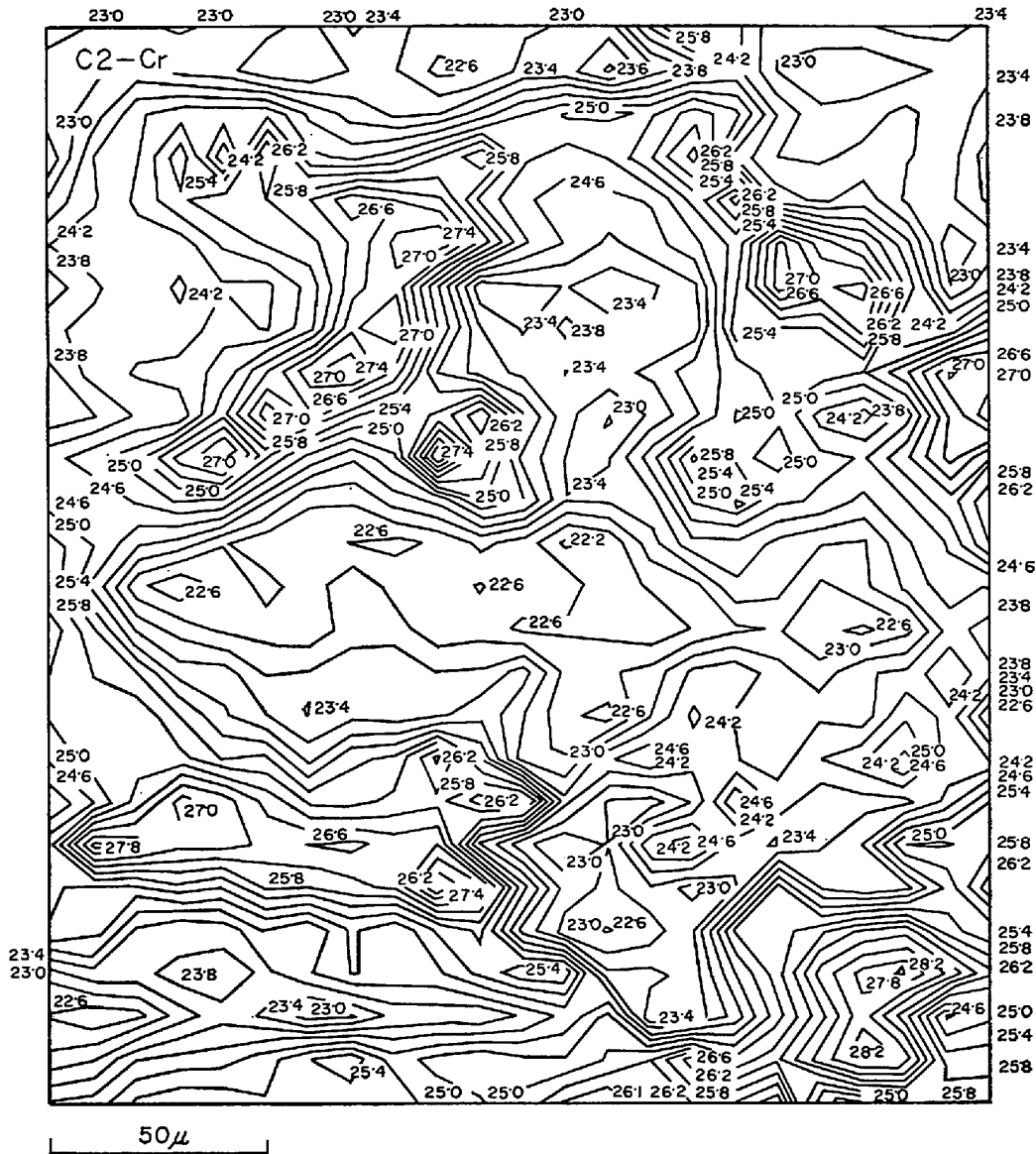


Fig. 11. Cr isoconcentration contour of sample C2.

有している。もしデンドライト主軸先端付近の溶質挙動が完全混合モデルに従っているとすれば、PFANNらの解析した濃度分布が、デンドライトの複雑な形態による場所的なゆらぎをも包含した単なる体積分率のみに関係することから2次的に凝固分率をあらわしても、その濃度分布は1次元完全混合モデルにおける濃度分布と類型をなすはずである。

事実 HELLAWELLはデンドライト成長過程における形状変化を考慮し、そのときの液相中の溶質は完全混合の状態にあるとして、3次的な凝固分率と固相濃度の関係をもとめた²⁰⁾。単純な板状成長と比較すると、このような形状変化によつて固相内の溶質分布はかなり異なるが、この関係はやはり変曲点をもたない下に凸の曲線で表わされ、1次元完全混合モデルでの濃度分布と同様で

あることがわかる。

しかるに Fig. 16, Fig. 17 のような結果が得られたことは、少なくともデンドライトの先端近傍での溶質挙動には完全混合と異なる、すなわち拡散による境界層が関与することを示している²¹⁾。いまデンドライト1次アーム間隔の半分を L 、液相拡散係数を D 、部分凝固時間を θ_f とすると、 $L < \sqrt{D \cdot \theta_f}$ すなわち拡散距離はデンドライト間隔よりも大きいことから、凝固が進行し成長の後半にいたると、隣接するデンドライトの影響で、溶質挙動は実質的には完全混合とみなしうると考えられる。したがつて上で考慮した拡散層は凝固が完了するまでそのまま存在しているとは考えられない。とくに骨格状にデンドライトが形成されると、その様相は変化すると思われる。2次アームの形成、成長過程とその2次アーム間

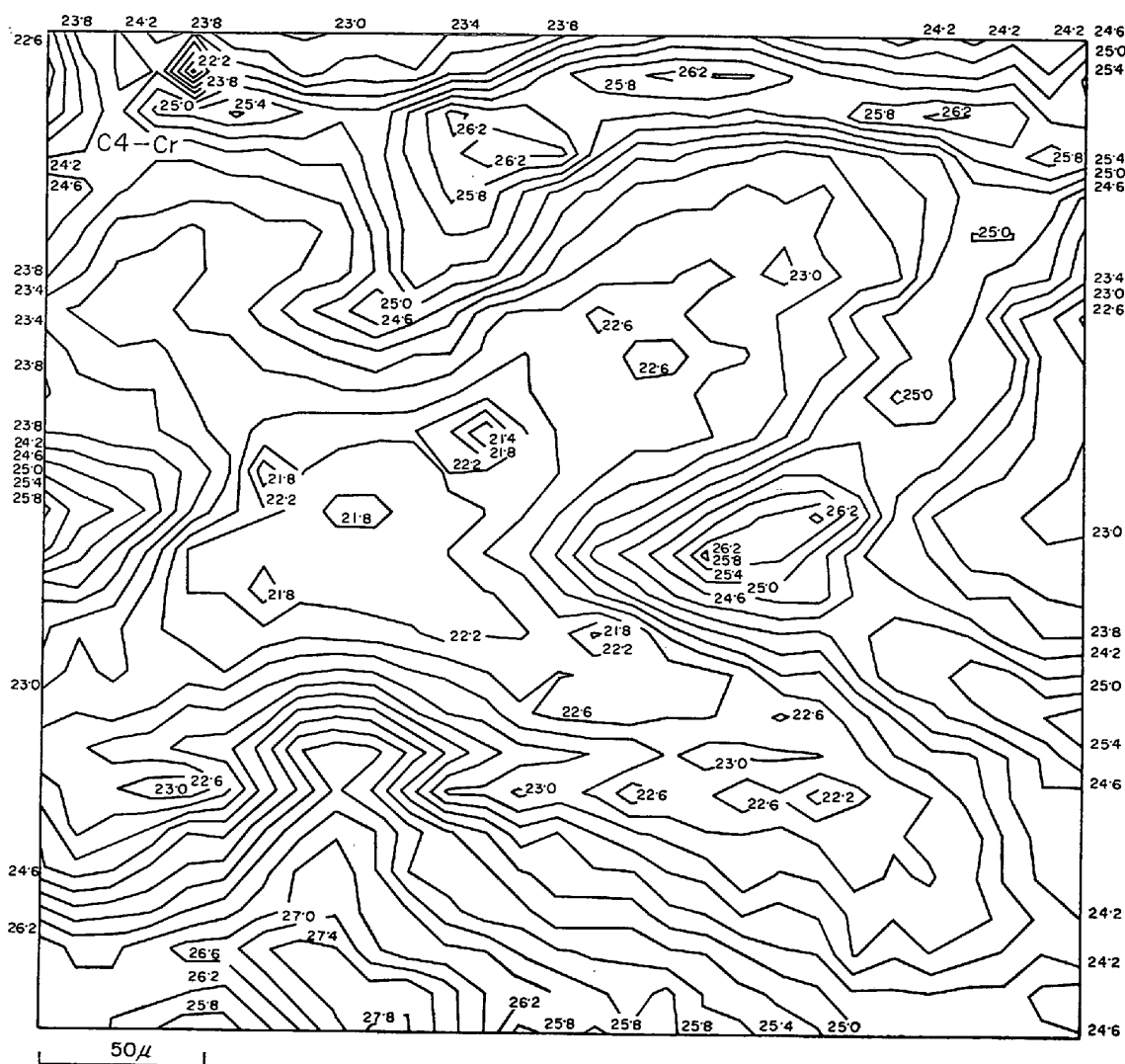


Fig. 12. Cr isoconcentration contour of sample C4.

での溶質分配に関しては後報にゆずりたい。

つぎに拡散層の影響がどの程度にまでおよんでいるかをみるための1つのめやすとして、Fig. 16, Fig. 17の変曲点近傍で部分混合から完全混合への変化が生じると仮定すれば、変曲点での凝固分率を f^* として、これと凝固速度 R_L の関係をもとめると Fig. 18 のようになる。つまりチル面に近く、 R_L が大であるほど f^* は減少している。この理由は、 dendrait先端で拡散層が存在する場合、拡散層を減じるように作用する溶湯の流動が注湯の直後、すなわちチル面に近いほど激しいことならびに凝固速度それ自身の影響であろう²²⁾と考えられる。

Fig. 18 において $h=80\text{ mm}$ の位置では f^* は約0.3となり、これを(1)式の $x^*L/\sqrt{f^*}$ の関係から、1次元長さに換算すると $x^* = \frac{1}{2}L$ に達することは興味深い。このことは模式的に Fig. 19 のように説明される。つま

り dendrait先端の形状は、ある有限の曲率をもつていて、 x^* が約 $\frac{1}{2}L$ に達しても、固液共存域の深さ方向にはあまり及んでいないと推定され、この x^* が、それ以下ではいまだ隣接する dendraitの影響を受けずに拡散層が存在しうるような臨界値を示していると考えられる。

3.3 拡散層を考慮した dendrait組織のマイクロ偏析

dendrait状固液界面先端での拡散層の指摘は、KOHN ら⁸⁾、DOHERTY ら⁹⁾によつて先駆的になされた。彼らは共に少量の試料を炉冷し、凝固途中に急冷し、急冷前液相部の溶質分布を EPMA で測定した。そこで、界面前方に溶質の富化層が存在することからただちに上述の結論を導いている。

SUBRAMANIAN ら²³⁾は dendrait状界面でのこのような富化層は急冷によつて富化されたものであつて、真の液相中の溶質分布でないことを指摘している。SHARP

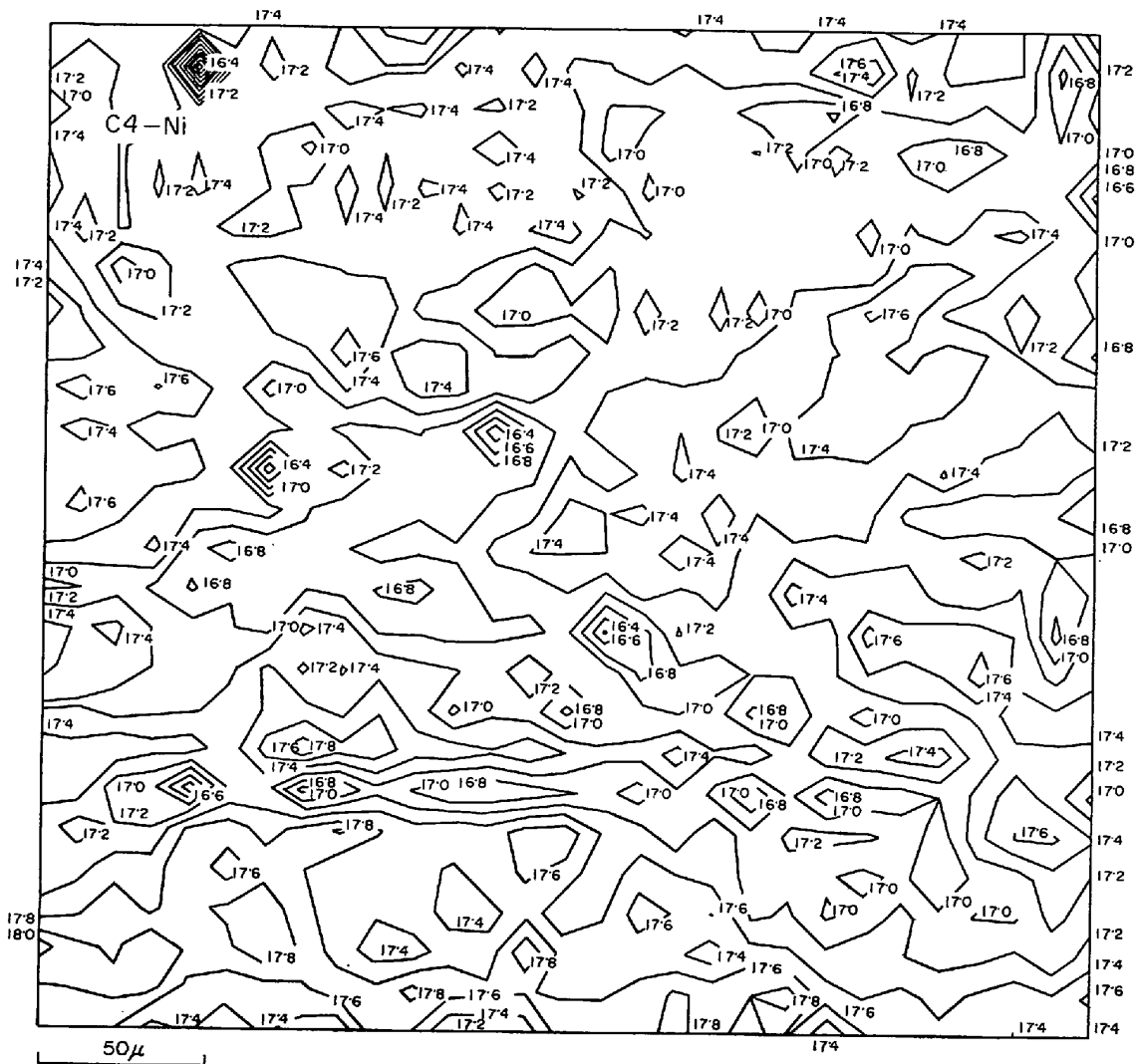


Fig. 13. Ni isoconcentration contour of sample C4.

ら²⁴⁾, 梶山ら²⁵⁾によつても急冷にともなう界面移動ならびに人為的な富化層は $30\sim 50\mu$ 存在することが指摘された. KOHN らによつて測定された富化層は約 120μ 程度であり, 急冷効果による富化層よりもかなり大きい。がビーム径が約 50μ ときわめて大きいこと, また DOHERTY らの富化層厚は約 30μ 程度であることを考えると, 彼らの結論は現時点では受け入れられないと思われる。

梶山らはセル組織から dendrait 組織への遷移が比較的初期の単純なセルラードendrait 組織においては界面前方の拡散層を認めているが, 側枝の発達した段階では明瞭に認めることができなかつた²⁵⁾。このように dendrait 状凝固においては, 現在のところ梶山らの単純な dendrait 形状を除いては, 界面前方液相中に境界層が存在することは, 層厚が小さいために実験的には認められていない。森らは最近実験条件の解析的検討か

ら, dendrait 界面前方に组成的過冷却の存在, すなわち拡散層の存在を示している²⁶⁾。したがつて本実験のように, 面積率でもつて解析した結果, dendrait 状界面において溶質の境界層が存在することを指摘した意義は大きいと思われる。

ところで dendrait 形態での凝固過程において, 界面前方液相中での溶質分布を均一とすることは, 拡散層厚 $\rightarrow 0$ としての極限の意味をもち, このようなモデル化が現象をよく説明しうるものであれば, 本質論を離れてもこのモデルは有用である。

そこで偏析比, 実効分配係数と凝固条件との対応を考えてみる。これまで冷却速度とマイクロ偏析との関係を調べた報告は非常に多い。柱状晶でしかも同相の結果を大別すると, つぎの3つに分類できる。i) 偏析比, 実効分配係数ともに冷却速度にほとんど依存しない⁵⁾⁶⁾¹⁰⁾¹⁹⁾。ii) 冷却速度の減少によつて偏析比は増大するが, 実効

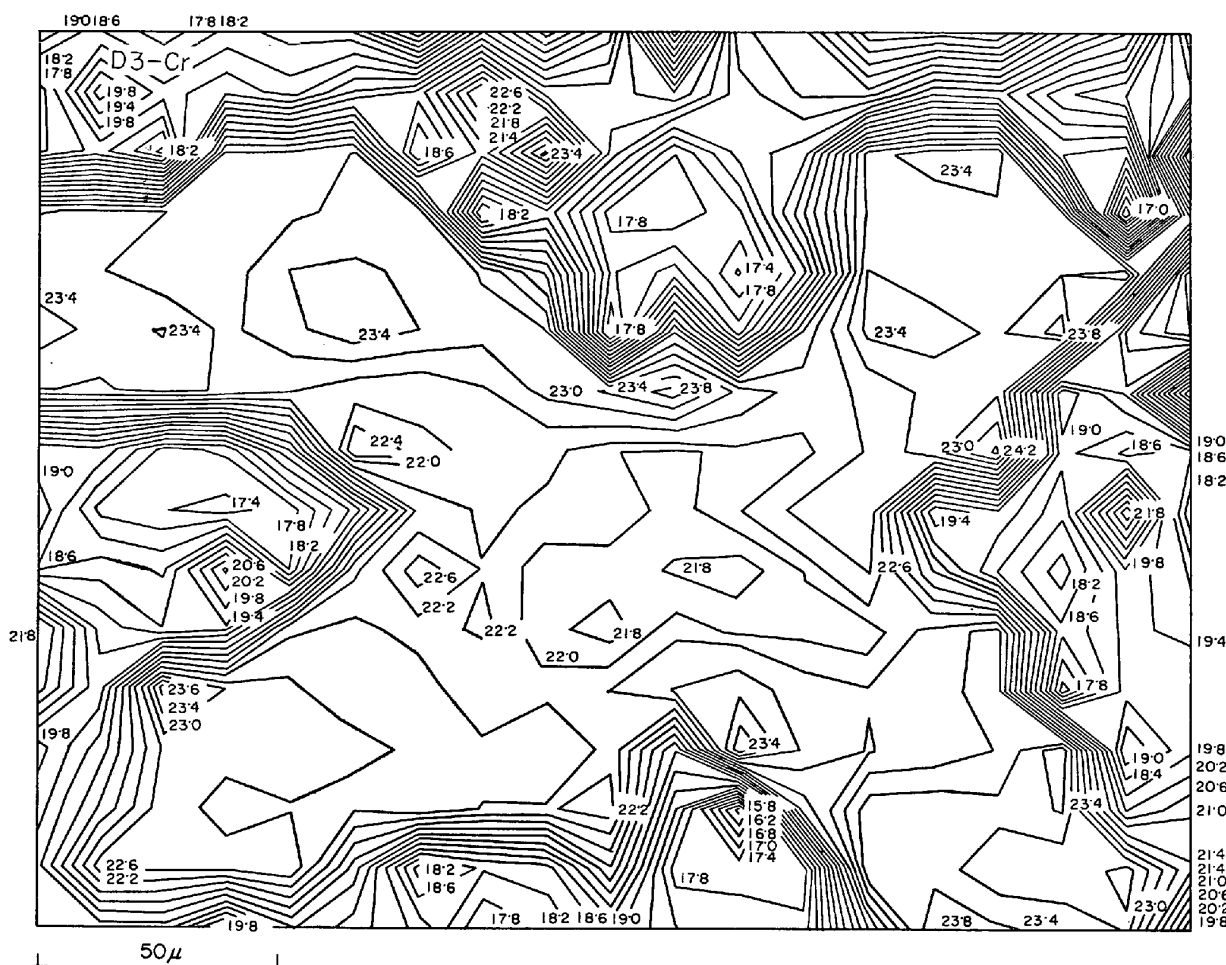


Fig. 14. Cr isoconcentration contour of sample D3.

分配係数はあまり変わらない⁷⁾⁹⁾. iii) 冷却速度の減少に伴い、偏析比は増加し、実効分配係数は減少する¹¹⁾¹³⁾. なお多元系試料においては、たとえば Cr, Ni は冷却速度にほとんど依存せず、P は著しく影響されるなどの報告がある²⁷⁾²⁸⁾. そしてこのように一般的に平衡分配係数 $K_0 < 1$ の合金系においては、 K_0 が小さい元素ほど冷却速度の影響を受けやすいといえる.

ところで上述のデータは最小濃度、最高濃度の絶対値でなく、その比であることから、定量的な検討をむずかしくしている. しかしながら実効分配係数 $K_E = C_{min}/C_0$ の値からは、 C_{min} の冷却速度依存性が考えられる. iii) によれば、鋼塊中心部にいき、冷却速度が遅くなるほど、デンドライト中心部での最小濃度が減少することを意味する. 完全混合モデルによれば、凝固進行にともなうデンドライト中心部での濃度が低下することはなかなか理解しがたい. FLEMINGS らが解析しているように、 θ_f/L^2 が大きくなれば、均質化の程度がすすみ、非平衡相である共晶の量が減じるが、これは最小濃度の上

昇をもたらすことになる⁴⁾.

一方 θ_f/L^2 の値は冷却速度が減少するにつれ、通常大きくなっている. 本実験においても、たとえば試料 C においてはチル面からの距離が 20, 40, 60, 80 mm になるにつれて凝固区間での冷却速度は減少し、 θ_f/L^2 は 8.5×10^5 , 9.3×10^5 , 1.3×10^6 , 1.4×10^6 sec/cm² と大きくなっている. したがって完全混合モデルによれば、冷却速度の低下によつて最小濃度は上昇することになる. かりに均質化の程度が小さいとしても最小濃度は一定であり、減少することはない.

したがって最小濃度 $C_{min}(=C^*)$ が冷却速度の減少につれて、わずかではあるが低下する事実は完全混合モデルからは説明しえない. そしてマクロ的な偏析がほとんどない柱状晶帯では、最小濃度が低下した量だけ最高濃度が増加し、したがって偏析比が大きくなると定性的には説明しうる. iii) の諸実験結果もこのようにして説明されよう. もちろん濃度分布の状況から最高濃度は不変、あるいは低下することもありえよう. なお本実験の

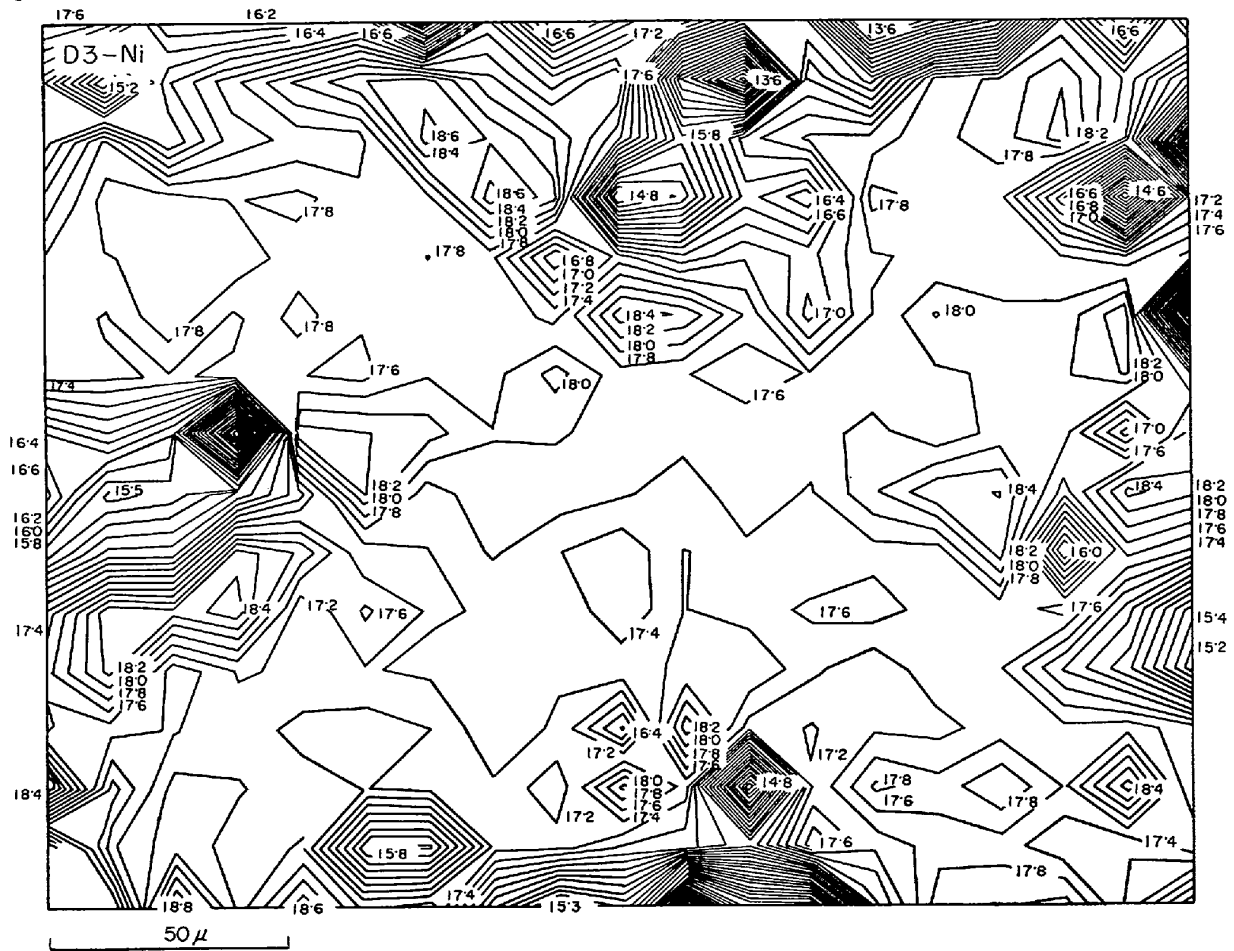


Fig. 15. Ni isoconcentration contour of sample D3.

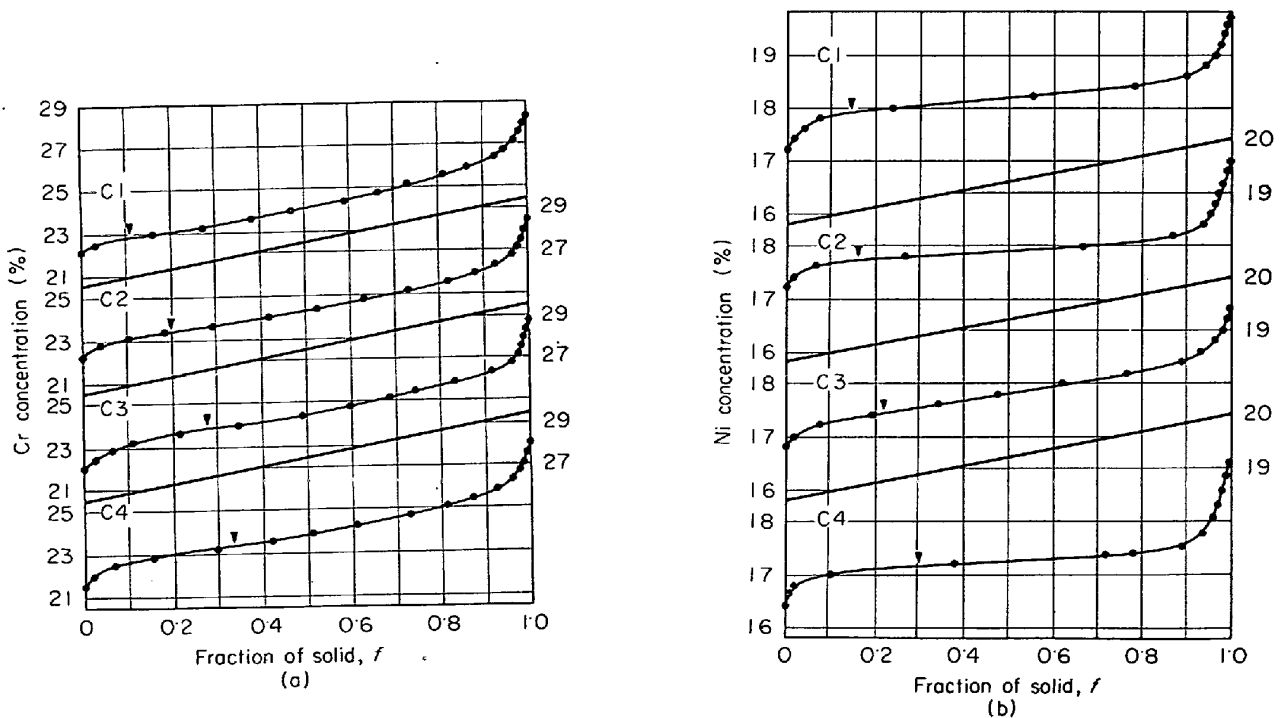


Fig. 16. Cr or Ni concentration against the area fraction of solid in sample C, (a) Cr, (b) Ni.

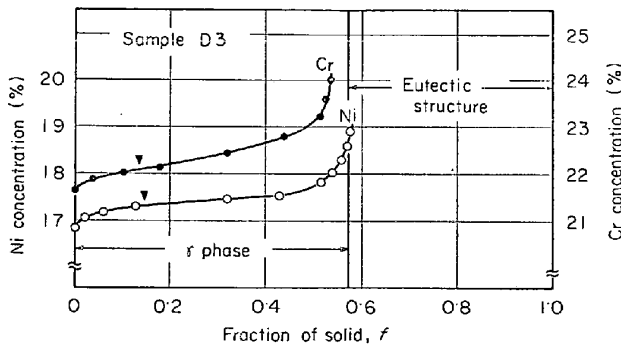


Fig. 17. Cr and Ni concentration against the area fraction of solid in sample D.

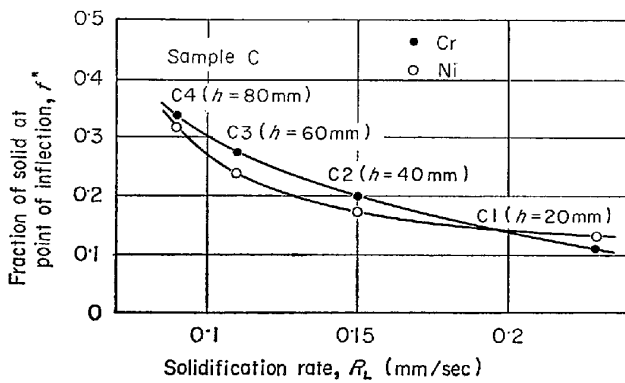


Fig. 18. Variation of the area fraction of solid at inflection point f^* against solidification rate R_L .

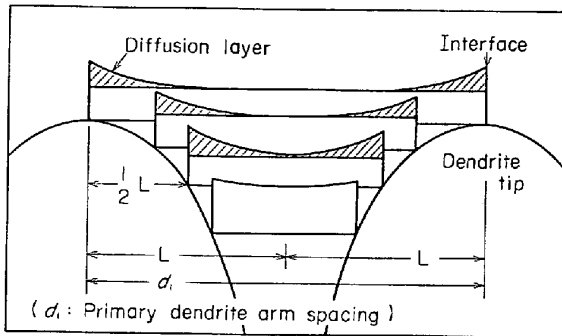


Fig. 19. Schematic drawing of the diffusion layer near the growing primary dendrite tip.

範囲内では最高濃度の冷却速度依存性は明らかにすることはできなかった。

ii) のグループも原論文によれば7) のFig. 2, 9) の Fig. 12~14 からは傾向的には実効分配係数は冷却速度の減少に応じて低下していると解釈されよう。このように ii) も iii) と同様、完全混合モデルからは説明できないと考えられる。

そして冷却速度の減少ともなう実効分配係数の低下、偏析比の上昇は、すでに示した界面前方に溶質の境界

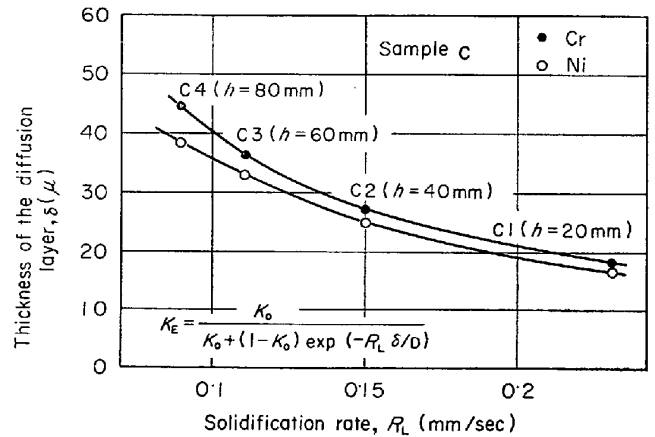


Fig. 20. Effect of solidification rate R_L on the thickness of the diffusion layer calculated from Burton's equation assuming that diffusion coefficient in liquid D is $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in Cr and $3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in Ni, and equilibrium distribution coefficient K_0 is 0.5 in Cr and 0.7 in Ni.

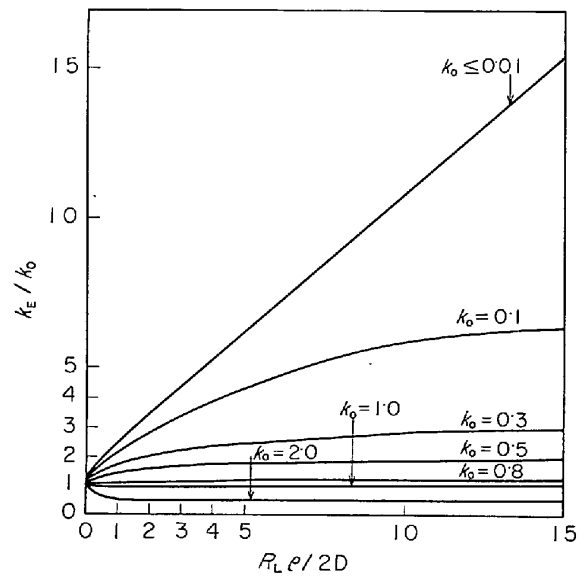


Fig. 21. The ratio of the effective distribution coefficient K_E to the equilibrium distribution coefficient K_0 as a function of the dimensionless parameter $V\rho/2D$ for several values of K_0 .

層を考えることで説明できる。すなわち BURTON ら、BOLLING-TILLER のモデル²⁹⁾ から定性的に説明できよう。BURTON の式、

$$K_E = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-R_L \delta / D)} \quad \dots\dots (5)$$

は平滑界面を前提とし、デンドライト状界面においてはそのまま適用できない。しかしながら界面先端(デンドライト先端)間を結んだ仮想的な凝固前面を考え、これ

Table 5. Segregation ratio and effective distribution coefficient of Cu-8% Sn.

<i>h</i> (mm)	<i>V</i> (°C/min)	<i>C₀</i> (wt %)	<i>C_{max}</i> (wt %)	<i>C_{min}</i> (wt %)	<i>I</i>	<i>K_E</i>
15	220	7.6	10.1	6.20	1.6	0.81
30	106	7.6	12.0	5.44	2.2	0.72
45	71	7.6	15.8	4.73	3.3	0.62
60	53	7.6	15.8	4.70	3.4	0.61
75	43	7.7	15.8	4.24	3.7	0.55

h: distance from chill *V*: average cooling velocity *C₀*: average Sn concentration

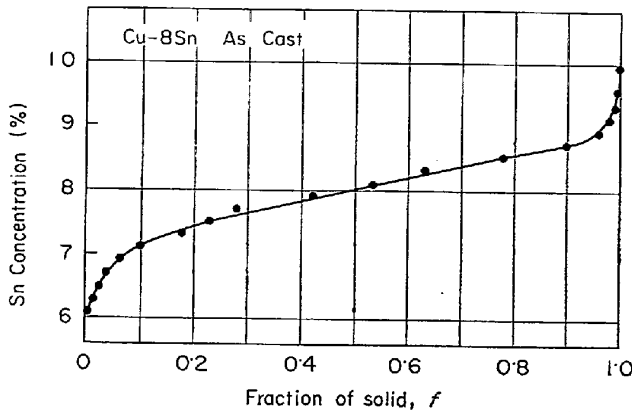


Fig. 22. Sn concentration against the area fraction solid.

に BURTON の式をあてはめることはできよう. この場合 dendrait 先端の境界層厚 δ , 凝固速度 R_L によつて, 実効分配係数は (5) 式のように変化する. そして冷却速度が減少すると, K_E は低下することがわかる.

また測定された K_E , R_L を用い, 液相中の Cr, Ni の拡散係数をそれぞれ 3.3×10^{-5} ³⁰⁾, 3.1×10^{-5} ³¹⁾ cm²/sec, Cr, Ni の平衡分配係数をそれぞれ 0.5, 0.7¹⁵⁾ としたときの dendrait 先端前方の拡散層厚を求めた. その結果を Fig. 20 に示す. これによると拡散層厚は凝固速度に応じて 15~45 μ 程度である. この層厚は 1 次 dendrait アーム間隔, Fig. 19 のモデル図から考えてほぼ妥当であろう.

BOLLING-TILLER は dendrait 形状を回転放物体とし, また液相中は拡散のみによつて物質移動すると仮定して,

$$K_E/K_0 = \frac{1}{1 + (1 - K_0)(R_L \rho / 2D) \cdot \exp(R_L \rho / 2D) E_1(R_L \rho / 2D)} \quad (6)$$

を導いている. ここに ρ : dendrait 先端の曲率半径, R_L : 凝固速度, D : 液相中の拡散係数, $E_1(-x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-a)}{a} da$ である. これによつても Fig. 21 のように,

冷却速度の減少によつて実効分配係数は低下することが示される.

これら 2 つのモデルのうちどちらが支配的であるかは, 本実験の範囲では明らかでないが, 固・液共存域, dendrait 形態を考えている点で BOLLING-TILLER モデルがより現実的であると思われる. DOHERTY らは溶質の 1 次元分布からではあるが, 凝固初期においては BOLLING-TILLER モデル, dendrait の骨組みが形成される段階ではみかけ上完全混合モデルによる考え方を比較的早い時期に提案している⁹⁾. WEINBERG らもやはり溶質の 1 次元分布の測定からではあるが, 凝固条件と組織形態の変化から考えて, 同じような考え方を述べている¹¹⁾. 本実験結果は Fig. 16 からわかるように 2 次元的溶質分布から直接拡散層の存在を明らかにし, 拡散層によるモデルの前提条件を確認した. そして凝固分率と溶質分布の関係から考えて同じような結論になることをこれまでに述べてきた.

BURTON, BOLLING-TILLER の式によると $K_0 < 1$ の合金系で K_0 が小さいほど冷却速度の影響が大きいことがわかる. すなわち鋼塊内部になるにつれ, 冷却速度が減少すると, 実効分配係数は減少する. そしてマクロ偏析のない柱状晶領域においては K_E の減少, すなわち最小濃度の減少分だけ偏析比は冷却速度の低下によつて大きくなることがわかる. ところで, K_0 が 1 に近くなるにつれて冷却速度は実効分配係数, 偏析比に影響しなくなる. 実用オーステナイト系ステンレス鋼のように, 比較的 K_0 が大きい合金系では, このように冷却速度依存性が少ないことが予想され, 本実験結果もまたこれを示している.

この K_0 の大小による効果を明確にするために Cu-8 Sn ($K_0 = 0.15$) での実験結果¹²⁾¹³⁾ とを比較してみよう. Fig. 22 は面積凝固分率と濃度との関係の 1 例である. ステンレス鋼での Fig. 16 とほぼ同様な傾向であり, 拡散層の存在を考えた同一の機構で凝固が進行することがわかる. 凝固条件とミクロ偏析との関係を考えると (Table 5), チル面から離れるにつれて, すなわち冷却

速度が遅くなるにつれ、最低濃度は著しく低下し、最高濃度は増加する (15.8% は最大固溶限)。したがって実効分配係数、偏析比はそれぞれかなり低下、増大する。この凝固条件によるマイクロ偏析への影響は Cu-Sn 合金の平衡分配係数がステンレス鋼にくらべ十分に小さいことに基因し、デンドライト成長モデルとしては Fig. 16, Fig. 22 にみられるように、 K_0 の大小によらず同一と考えられる。

4. ま と め

以上の実験で得られたことがらを要約すると、つぎのとおりである。

1) Cr, Ni 濃度はデンドライト中心で最低となり、その最小濃度はチル面からの距離にしたがつてわずかに低下し、実効分配係数も減少する。一方、共晶中では Ni 濃度が減少するため、 γ 単相についてもとめた偏析比はほぼ一定で、わずかに冷却速度が小さくなるにつれ大きくなっている。Ni の偏析比は全試料について約 1.1, Cr の偏析比は試料 B, C, D の順に 1.3, 1.2, 1.1 程度の値をとる。

2) 面積率で凝固分率を表わし、濃度との関係をもとめた結果、これまで線分析では明らかにされなかつたデンドライト先端付近の溶質挙動におよぼす拡散層の影響がみとめられた。これと Cu-8Sn 系での結果から、デンドライト主軸先端の溶質挙動は分配係数の大小によらず部分混合モデルで統一的に説明される。

最後に本研究の遂行にあたり、有益なるご討論ならびに多大のご協力をいただいた日立製作所日立研究所の児玉英世氏、東京大学工学部博士課程の加藤寛氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. G. PFANN: J. Metals, 4(1952), p. 747
- 2) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHER: J. Chem. Phys., 21(1953), p. 1987
- 3) 岡本: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1302
- 4) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 615
- 5) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 624
- 6) M. C. FLEMINGS, D. R. POIRIER, R. V. BARONE, and H. D. BRODY: JISI, 208(1970), p. 371
- 7) 鈴木, 岩田, 戸田: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 839
- 8) A. KOHN and J. PHILIBERT: Mem. Sci. Rev. Met., 57(1960), p. 291
- 9) R. D. DOHERTY and D. A. MELFORD: JISI, 204(1966), p. 1131
- 10) H. THRESH, M. BERGRON, F. WEINBERG, and R. K. BUHR: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 853
- 11) F. WEINBERG and E. TEGHTSOONIAN: Met. Trans., 3(1972), p. 93
- 12) 梶山, 梅田, 児玉: 鑄物, 46 (1974), p.116
- 13) 梶山, 梅田, 児玉, 永瀬: 日本金属学会誌, 投稿中
- 14) E. C. BAIN and J. J. B. RUTHERFORD: Trans. ASM, 21(1933), p. 481
- 15) C. H. M. JENKINS, E. H. BUCKNALL, C. R. AUSTIN, and G. A. MELLOR: JISI, 136(1937), p. 187
- 16) 鈴木, 長岡: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 658
- 17) 西野, 賀川: 鉄と鋼, 58(1972), p. 107
- 18) H. FREDRIKSSON: Met. Trans., 3(1972), p. 2989
- 19) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 992
- 20) A. HELLAWELL: The Solidification of Metals, (ISI), (1968), p. 83
- 21) B. CHALMERS: Principles of Solidification, [John Wiley], (1964), p. 143
- 22) 梶山, 梅田, 加藤: 日本金属学会誌, 38(1974) p. 1
- 23) S. V. SUBRAMANIAN, G. W. HAWORTH, and D. H. KIRKWOOD: JISI, 206(1968), p. 1027
- 24) R. M. SHARP, A. HELLAWELL: J. Crystal Growth, 5(1969), p. 155
- 25) 梶山, 梅田, 加藤: 日本金属学会誌, 38(1974), p. 154
- 26) 森, 下田, 神森, 出口: 鉄と鋼, 59(1973), p. 874
- 27) F. WEINBERG and R. K. BUHR: JISI, 207 (1969), p. 1114
- 28) 郡司, 石川, 高木: 鉄と鋼, 58(1972), S 345
- 29) G. F. BOLLING and W. A. TILLER: J. Appl. Phys., 32(1961), p. 2587
- 30) 八木, 小野, 牛嶋: 鉄と鋼, 56(1970), p. 66
- 31) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 331