

## 論 文

UDC 669.15'24'26'28-194.56 : 669.15'24'25'26'28-194.56 :  
620.192.43 : 539.22 : 620.184.4 : 669.779

## Pを含むオーステナイト鋼の凝固組織および偏析\*

郡司 好喜\*\*・石川英次郎\*\*\*・高木 政明\*\*\*\*

## Solidification Structure and Segregation in Austenitic Stainless Steel Containing Phosphorus

Koki GUNJI, Eihiro ISHIKAWA, and Masaki TAKAGI

## Synopsis:

This paper describes an experimental study made of the solidification structure and the segregation in austenitic stainless steels containing phosphorus.

Small melts were unidirectionally solidified to simplify the freezing process. The cooling curves were also obtained in 300 kg ingots to compare the solidification structure with unidirectionally solidified ingots.

The results obtained are as follows:

1) The secondary dendrite-arm spacing in the columnar crystal zone in the unidirectionally solidified ingots was influenced by the average cooling rate during solidification and phosphorus content. The relation between the secondary dendrite-arm spacing and the average cooling rate in the above mentioned ingots was applicable to the 300 kg ingots.

2) The primary dendrite-arm spacing in the columnar crystal zone was also influenced by the average cooling rate, but the result obtained from the unidirectionally solidified ingots was not applicable to the 300 kg ingots.

3) Microsegregations around the primary and the secondary dendrite arms in the unidirectionally solidified ingots were determined by an electron probe microanalysis. The degree of microsegregation of phosphorus, chromium, and molybdenum increased with a decrease of the cooling rate.

4) An inverse segregation was found in a 300 kg ingot. It should have resulted from the solidification shrinkage in a wide mushy zone formed in the ingot.

## 1. 緒 言

鉄鋼材料中の合金元素あるいは不純物として混入する元素の偏析は材料の諸性質に大きな影響をおよぼす。なかでもPは一般に不純物元素として極力低いことが望ましいといわれている。一方、オーステナイト鋼にPを添加すると著しい時効硬化性が得られることが発表<sup>1)2)</sup>されて以来積極的にPを添加した研究成果が報告され<sup>3)4)</sup>、強力ステンレス鋼、耐熱鋼としての実用化もすすめられるようになった。ところが、Pは鋼塊の熱間加工性に悪影響をおよぼす元素でもある<sup>5)6)</sup>。この加工性におよぼすPの影響についての基礎的知識を得る目的で、20Cr-20Ni-20Co-4Mo系および20Cr-10Ni-2Mo系を基本成分としてPの含有量を変化した鋼の一方向凝固鋼塊ならびに300kg実用鋼塊を作製し、それらの凝固組織および偏析について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 一方向凝固法による実験

一方向凝固鋼塊を得るための鑄型は内径50mmのシャモット製円筒を水冷銅盤上に設置したもので銅盤上80mmの鑄型内部の温度が1000°Cおよび1200°Cになるようにあらかじめ外部より加熱しておく<sup>7)</sup>。この鑄型に高周波炉によつて溶解した試料1.8kgを過熱度200°Cおよび20°Cで注入し、上部からの冷却を防止するためにただちに発熱剤を投入した。鑄型にはその先端が鑄型の中心軸をとるようにした4本の熱電対(Pt-13Rh)を設置し、これによつて凝固時の冷却曲線を得た。

## 2.2 300kg鋼塊による実験

一方向凝固法によつて得られた結果と比較するために一部の成分について300kg鋼塊を溶製し、鋼塊中央部において鑄型壁と垂直に設置した4本の熱電対によつて

\* 昭和47年4月、10月、48年4月本会講演大会にて発表 昭和51年5月12日受付 (Received May 12, 1976)

\*\* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

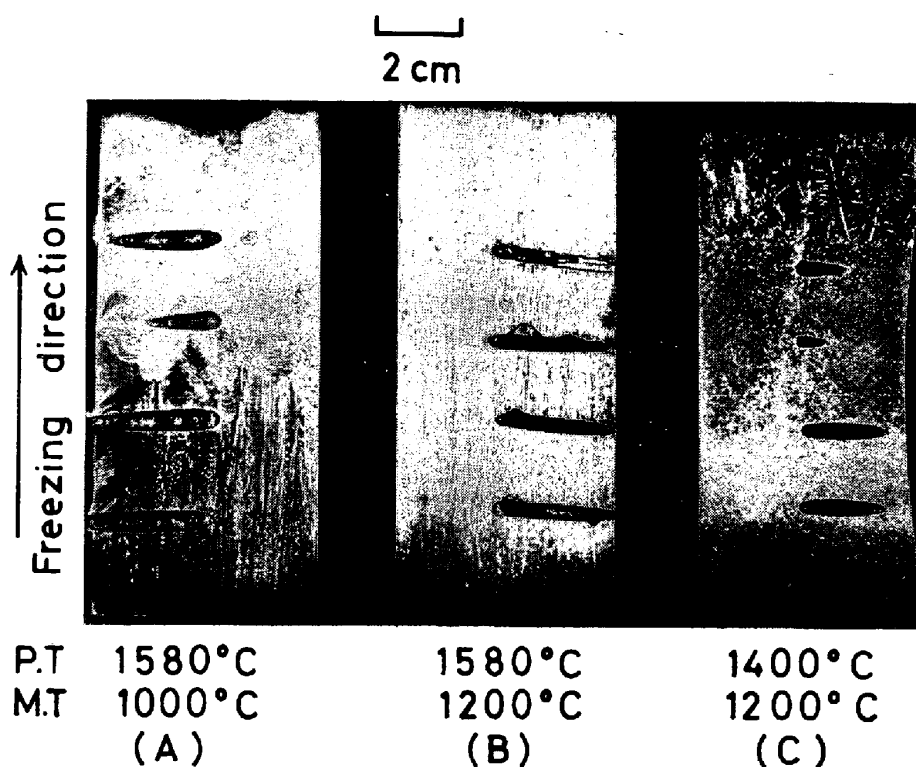
\*\*\* 特殊製鋼(株)、(現)大同特殊鋼(株) (Daido Steel Co., Ltd.)

\*\*\*\* 特殊製鋼(株)、(現)大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd. 2-30, Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

Table 1. Chemical composition (%) and liquidus-and solidus temperature of alloys.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	P	$T_l(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
M-0	0.29	1.12	1.30	20.58	21.14	4.60	20.36	0.01	1381	1330	51
M-2	0.27	1.05	1.20	19.73	21.71	4.60	19.76	0.21	1380	1088	292
M-4	0.28	0.53	1.27	19.86	20.47	4.84	20.09	0.41	1364	1100	264
M-10	0.20	0.98	1.69	19.16	19.05	4.31	19.86	0.90	1348	1064	284
M-50	0.29	0.97	1.66	19.54	19.23	4.06	19.50	4.64	1224	1068	156
N-0	0.30	0.64	1.07	10.17	19.89	2.46	0.40	0.009	1420	1380	40
N-2	0.30	0.63	0.93	10.53	19.89	2.44	0.29	0.20	1420	1366	54
N-4	0.36	0.61	0.95	10.52	19.94	2.50	0.46	0.41	1420	1376	44

$T_l$ : Liquidus,  $T_s$ : Solidus,  $\Delta T = T_l - T_s$ .



PT: pouring temperature MT: mould temperature  
Photo. 1. Macro structure of unidirectionally solidified ingots for M-2.

凝固時の熱分析を行なった。用いた鑄型の形状、寸法その他実験に用いた熱電対保護管の構造については著者らの一部がすでに報告した<sup>7)</sup>。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 一方向凝固鋼塊の凝固組織

##### 3.1.1 マクロ組織およびミクロ組織

前述した方法で溶製した一方向凝固鋼塊の化学成分ならびに融点測定によつて得られた液相線温度および固相線温度を Table 1 に示した。また、得られた鋼塊の縦断面を王水で強腐食したマクロ組織の一例を Photo. 1 に示す。マクロ組織は実験条件によつてことなり次の三つに分類される。

##### 1) 高温注入-低温鑄型の場合

試料底部は柱状晶であるが、上部には等軸晶が認められる:

##### 2) 高温注入-高温鑄型の場合

等軸晶は認められず、試料全体が柱状晶から成つている。

##### 3) 低温注入-高温鑄型の場合

試料底部は等軸晶であるが上部には柱状晶が認められる。

1) の場合は  $1000^{\circ}\text{C}$  の鑄型に過熱度の溶鋼を注入したもので、注入温度が高いためにチル面からは柱状晶が発達するが、試料の融点にくらべて鑄型の温度が比較的低いために、鑄型壁からも結晶が発達し、底部で生成した柱状晶の発達を阻止したものである。2) の場合は  $1200^{\circ}\text{C}$  の鑄型に過熱度  $200^{\circ}\text{C}$  の溶鋼を注入したも

ので、鑄型温度が高いために、鑄型壁からの結晶の発達はなく試料全体が柱状晶になつたものである。3) の場合は鑄型温度は  $1200^{\circ}\text{C}$  であるが、注入温度が過熱度  $20^{\circ}\text{C}$  と低いため、注入の際、ロート壁や鑄型壁で生成した dendrait が注入流によつて分断され、その dendrait 片が再溶解しないでそのまま凝固して等軸晶帯を形成するが、再溶解する時間があれば、等軸晶帯上部で柱状晶が発達するものと思われる。これらの試料をオーバーホッパー代液によつて腐食し、マイクロ組織を観察した結果の一例を Photo. 2 に示す。これからもわかるように、高温注入-低温鑄型の場合、柱状晶帯ではセルラー dendrait であるが、等軸晶帯ではその方向が無秩序な等軸 dendrait が認められる。高温注入-高温鑄型の場合、マクロ組織と対応して試料全体がセルラー dendrait であり、鑄塊上部、すなわち、冷却速度が小

さくなるほど1次および2次の dendrait・アーム・スペーシングは大きくなつている。さらに低温注入-高温鑄型の場合、試料底部の等軸晶帯では前述のごとく dendrait 素片よりなつており、上部になるほどそれらが大きくなつている。またそれらが再溶解し、柱状晶帯を形成した領域ではセルラー dendrait である。

### 3.1.2 2次 dendrait・アーム・スペーシング

鑄塊の柱状晶帯における dendrait の2次アーム・スペーシング  $S_{II}(\mu)$  と凝固温度範囲における平均冷却速度  $R(^{\circ}\text{C}/\text{min})$  とのあいだには  $\log S_{II} = a \log R + b$  ( $a, b$  は定数) が成立する<sup>8)~14)</sup>。本研究で用いた試料の柱状晶帯における  $S_{II}$  と  $R$  との関係を測定した結果の一例を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。また、P含有量との関係を Table 2 にまとめて示した。これらから dendrait の2次アーム・スペーシングは平均冷却速度

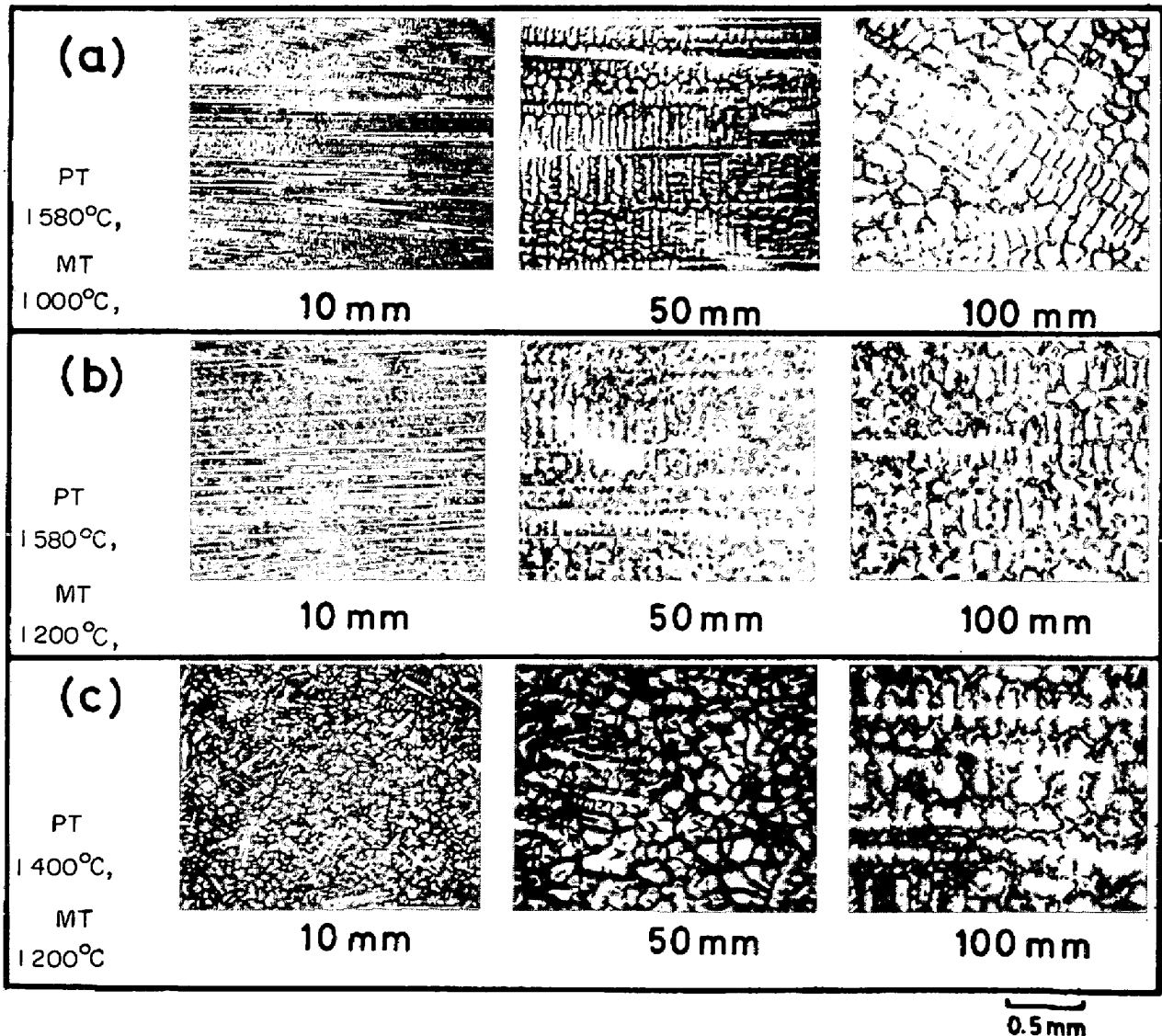


Photo. 2. Microstructure on longitudinal section at each position from bottom of unidirectionally solidified ingot for M-2.

Table 2. Relationship between average cooling rate and secondary dendrite-arm spacing.

	[% P]	Secondary arm spacing
M- 0	0.01	$\log S_{II} = -0.461 \log R + 2.423$
M- 2	0.21	$\log S_{II} = -0.494 \log R + 2.423$
M- 4	0.41	$\log S_{II} = -0.423 \log R + 2.342$
M-10	0.94	$\log S_{II} = -0.471 \log R + 2.336$
M-50	4.60	$\log S_{II} = -0.309 \log R + 1.953$
N- 0	0.009	$\log S_{II} = -0.484 \log R + 2.465$
N- 2	0.20	$\log S_{II} = -0.482 \log R + 2.484$
N- 4	0.40	$\log S_{II} = -0.409 \log R + 2.380$

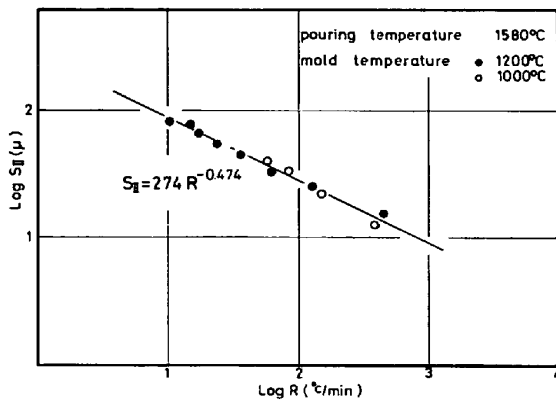


Fig. 1. Relationship between average cooling rate and secondary dendrite arm spacing in columnar zone for M-2.

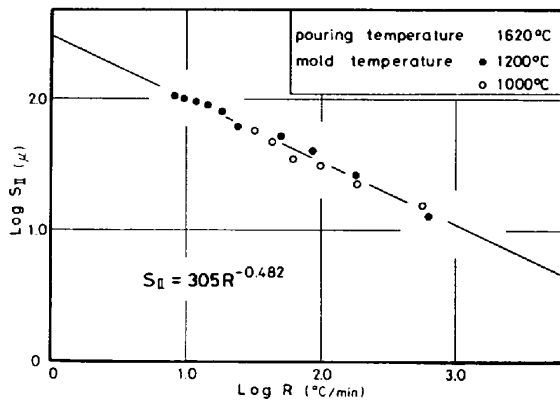


Fig. 2. Relationship between average cooling rate and secondary dendrite arm spacing in columnar zone for N-2.

に依存するばかりでなく、P含有量によつても変化することがわかる。2次アーム・スペーシングについては、KATTAMISら<sup>10)</sup>が粗大化理論にもとづいて(1)式を導いた。

$$S_{II}^3 \propto \frac{\sigma D_L T}{mC(1-k)H} \theta \dots \dots \dots (1)$$

ここで $\sigma$ は固液界面エネルギー、 $D_L$ は融液内での溶質拡散係数、 $T$ は温度、 $\theta$ は凝固時間、 $m$ は液相線の勾配、 $C$ は溶質濃度、 $k$ は平衡分配係数、 $H$ は溶解潜熱であ

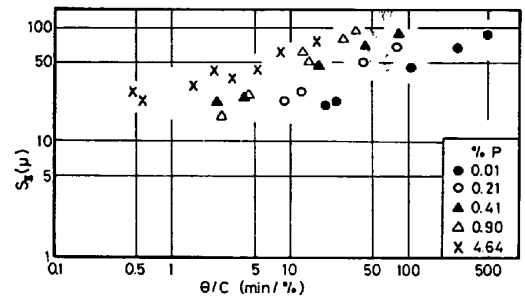


Fig. 3. Dependence of secondary dendrite arm spacing on  $\theta/c$  for M steel ingot.

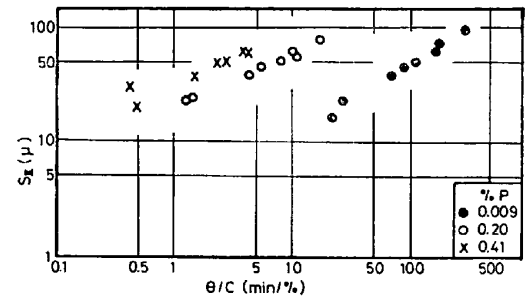


Fig. 4. Dependence of secondary dendrite arm spacing on  $\theta/C$  for N steel ingots.

る。一方向凝固鋼塊の一部を利用し、融点測定およびX線マイクロアナライザー(以下XMAと略記する)によるマイクロ偏析を測定した結果によれば、本実験で用いた合金系の $m$ および $k$ の値はほぼ一定と推定された。また $\sigma$ 、 $D_L$ および $H$ の値は不明であるが、溶質濃度や温度による変動が小さいものとし、これらを定数とみなすと(2)式が得られる。

$$S_{II} = K(\theta/C)^{1/3} \dots \dots \dots (3)$$

ここで $K$ は定数で、(2)式にもとづいてデータを整理するとFig. 3およびFig. 4になる。Fig. 3の20Cr-20Ni-20Co-4Mo系においてPの濃度が一定であれば直線の勾配はほぼ1/3であるが、Pの濃度が変わると平行移動し、同一直線上にはのらない。また、Fig. 4の20Cr-10Ni-2Mo系における直線の勾配はおおよそ2/3であり、(2)式によつて2次アーム・スペーシングを整理することは困難で、 $\sigma$ 、 $D_L$ および $H$ を定数と仮定することに無理があると思われる。

### 3.2 300 kg 鋼塊の凝固組織

#### 3.2.1 マクロ組織

一方向凝固法で得られた凝固組織と実用鋼塊のそれとを比較するためにTable 1のM2に相当する鋼の300kg鋼塊を溶製した。鋼塊の化学成分をTable 3に、熱電対先端付近のマクロ組織をFig. 5に示す。Fig. 6は一例としてNo. 3鋼塊の熱分析曲線を示した。Fig. 6から、鋼塊中心付近(鑄壁から96mm)に位置する熱電

Table 3. Chemical composition of 300 kg ingots (wt%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co
1	0.24	0.52	1.00	0.207	0.012	19.19	20.32	3.15	18.80
2	0.24	0.43	1.16	0.237	0.012	19.74	19.27	3.79	19.92
3	0.24	0.53	1.02	0.200	0.010	19.97	20.40	4.03	20.46

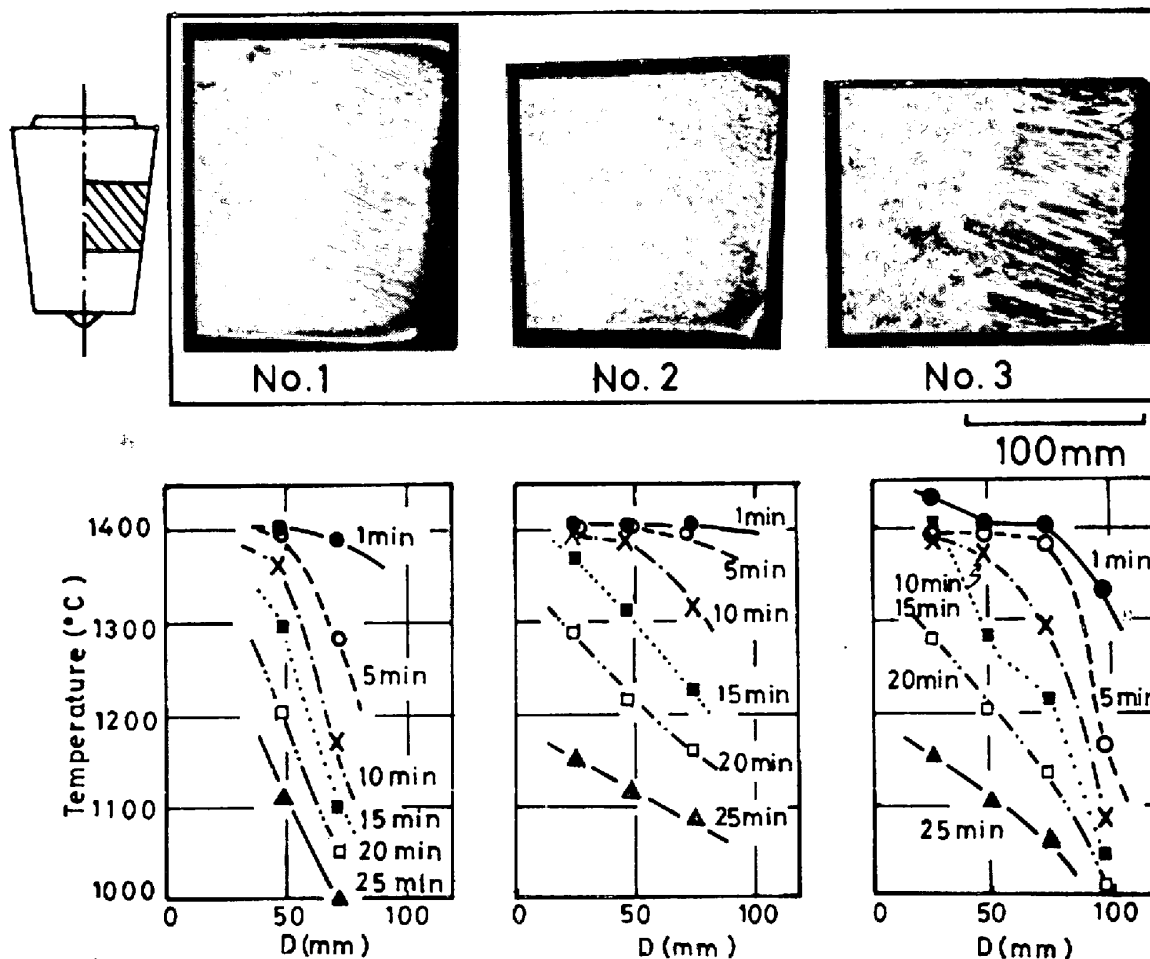


Fig. 5. Macrostructure and temperature distribution in 300 kg ingots after pouring (D: Distance from the center of the ingot).

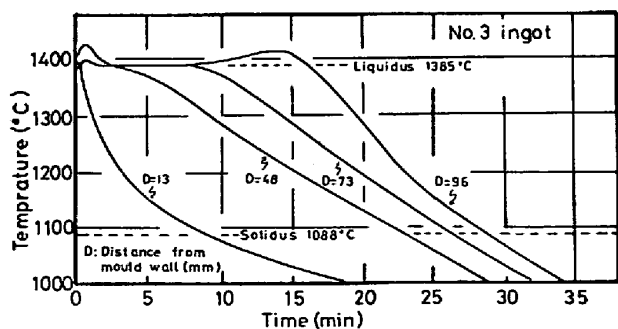


Fig. 6. An example of cooling curve obtained in a 300 kg ingot (pouring temperature: 1522°C, mould temperature: 135°C).

対による冷却曲線は注入後 3 min 程度で液相線に達しそのまま一定温度を保持しているが、8 min 以後再び温度が上昇し、最大過熱度 20°C を示したのち急速に温度が低下している。Fig. 5 に示すように、No. 1 ならびに No. 3 鋼塊の柱状晶帯の長さは 60~80 mm であるが、No. 2 鋼塊のそれは 20 mm 程度と短く、等軸晶帯の面積率が最も大きかった。これは他の 2 鋼塊と注入温度および鑄型温度がことなるためと思われる。鋼塊における等軸晶の生成機構に関しては古くから研究され、組成的過冷説<sup>15)~17)</sup>、自由チル晶説<sup>18)</sup>、デンドライトの溶断分離説<sup>19)</sup>、シャワリング説<sup>20)</sup>、など報告されているが、最近江見ら<sup>21)</sup>は鋼塊の沈澱晶帯は凝固初期において湯面で生成沈降すると等軸晶と側面の熱対流によつて運ばれる

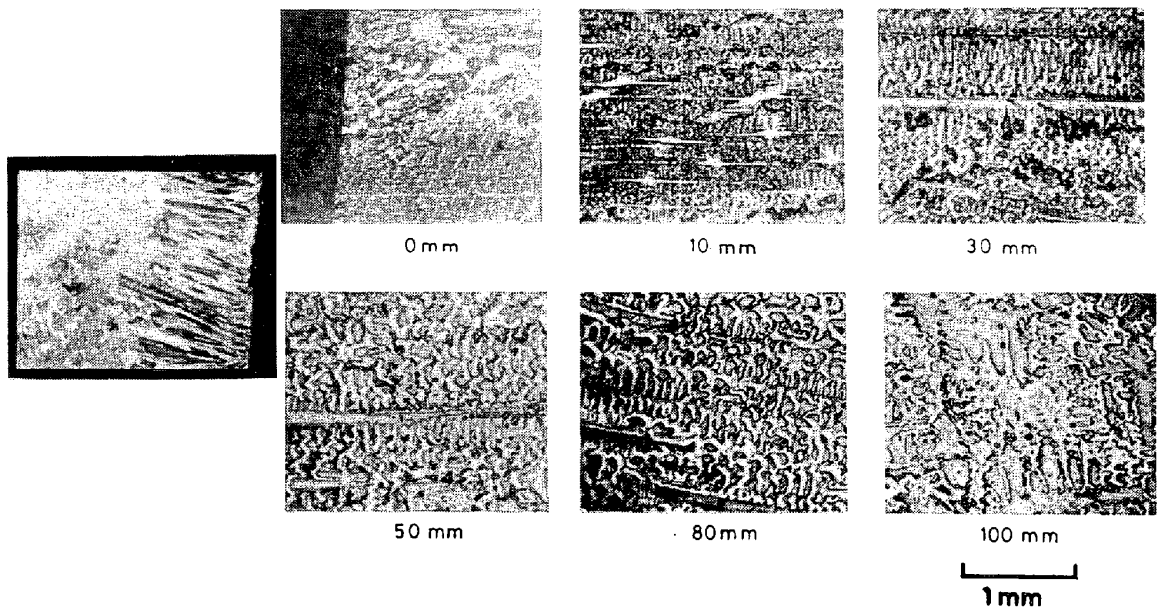


Photo. 3. Microstructure on longitudinal sections at each position from mould surface of the 300 kg ingot No. 3.

等軸晶によつて形成されるが、シャワリングによる寄与が大きいとしている。本実験で得られた鋼塊の等軸晶がこれらの機構のいずれによるものかを決定することはできなかつたが、熱分析曲線において再過熱が認められたこと、および柱状晶の成長方向が鑄壁と垂直になつていないことから観察すると、300 kg 程度の小鋼塊でも熱対流はかなり強く、 dendrite の溶断分離による等軸晶の生成も関与していると思われる。

3.3.2 ミクロ組織

ミクロ組織の一例を Photo. 3 に示す。写真からわかるように、柱状晶帯はセルラー dendrite、等軸晶帯は等軸 dendrite から成つており、一方向凝固鋼塊の場合と同様、粒状晶は認められなかつた。これら dendrite の他に、共晶が存在しており、その量は鋼塊外周部ほど多く、X線回折ならび XMA によつて分析した結果、共晶はオーステナイトと P を含む  $M_7C_3$  型炭化物であることがわかつた。西野ら<sup>22)</sup>は 25-20 ステンレス鋼に炭素を添加すると 0.14% C 以上で 1310°C 付近に共晶が現われることを認めており、本合金鋼の P を含まない場合と一致するが、約 0.2% の P が添加されると 1100°C 付近に低下することが融点の測定からわかつた。

3.2.3 dendrite の 1 次アーム・スペーシング

柱状晶のよく発達した No. 1 鋼塊および No. 3 鋼塊の柱状晶帯における 1 次アーム・スペーシングを測定し一方向凝固法によつて得られた結果と比較すると Fig. 7 のようになる。図からわかるように、1 次アーム・スペーシングと平均冷却速度とのあいだには両対数で直線関

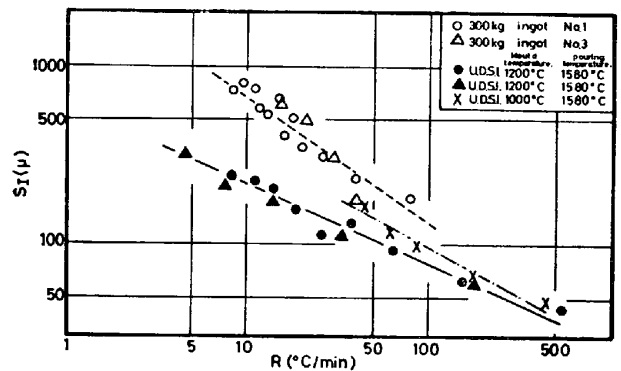


Fig. 7. Relationship between primary dendrite arm spacing and cooling rate in columnar zone for M-2 (U.D.S.I. : Unidirectionally solidified ingot).

係が認められるが、実験条件によつてその勾配はことなつてゐる。岡本ら<sup>23)</sup>は二元系非鉄合金の 1 次アーム・スペーシングは (3) 式によつて表わされることを示した。

$$S_1 = 2 \epsilon \left[ \frac{m D_L C (k-1)}{R} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $S_1$  は 1 次アーム・スペーシング、 $\epsilon$  は定数である。さらに岡本ら<sup>24)</sup>は高融点の Fe-Ni, Fe-Si, Fe-P 二元合金についても (3) 式が適用できるとしている。(3) 式によれば、一定組成の合金で  $m$ ,  $D_L$  および  $k$  が一定であれば、1 次アーム・スペーシングは平均冷却速度の平方根に反比例することになるが、Fig. 7 の結果はこれを全面的に肯定していないようである。すなわち平均冷却速度だけでは一義的に整理できず、温度勾配など平均冷却速度以外の凝固条件を考慮する必要があり、特に実

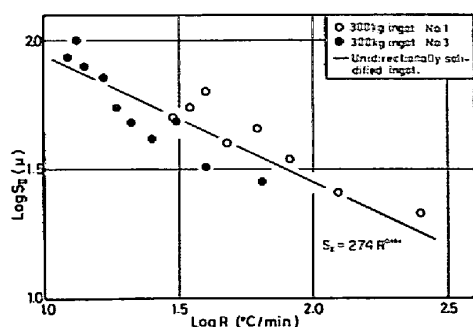


Fig. 8. Relation between cooling rate and secondary dendrite arm spacing in columnar zone.

用鋼塊では鋳型内における溶湯の対流なども考慮すべきであると考えられる<sup>25)</sup>。

#### 3.2.4 デンドライトの2次アーム・スペーシング

300 kg鋼塊の柱状晶帯におけるデンドライトの2次アーム・スペーシングの測定結果を Fig. 8 に示す。図中の実線は一方方向凝固鋼塊での測定結果であり、300 kg鋼塊の実測値とよく一致している。したがって、本合金鋼についても他の合金と同様、実測の困難な鋳塊の各位置における平均冷却速度を2次アーム・スペーシングを測定することによって知ることができる。

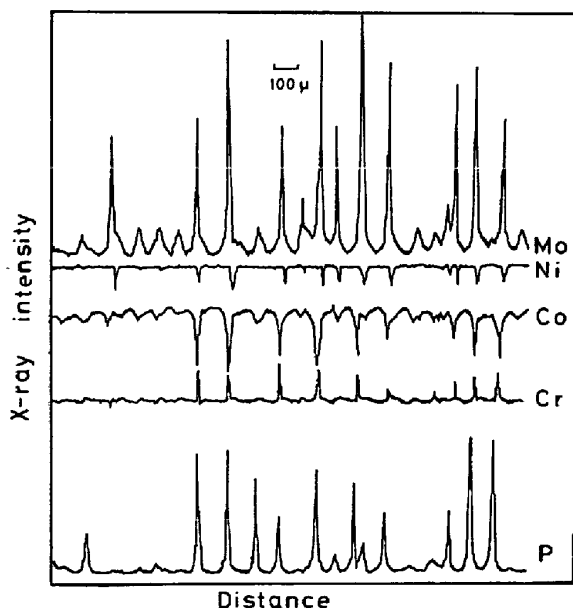
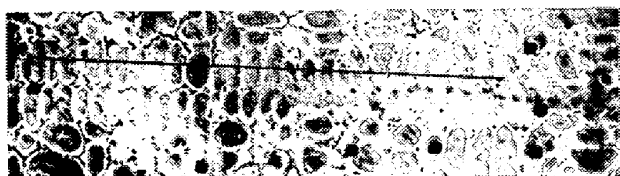


Fig. 9. Solute distribution across secondary dendrite-arms in equiaxed region at 100 mm from chilled surface for M-2 steel ( $R=16.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $S_{II}=90.5\mu$ ).

## 4. Pを含むオーステナイト鋼の偏析

### 4.1 ミクロ偏析

Pを含有する鋼の熱間加工性が悪いのはPのミクロ偏析に起因していることが考えられている。そこで熱分析をおこなった一方方向凝固試料を利用し、XMAによつて各成分の偏析を測定した。分析結果の一例を Fig. 9 に示す。図は等軸晶帯に認められたデンドライトの2次アーム間を線分析したもので、ピークの間隔はデンドライト・アーム・スペーシングに対応しており、デンドライトの樹間にはP, Cr, Mo およびCが濃縮し、Ni, Coが減少している。ピークの特に高い部分にはPを含む炭化物が認められるが、この炭化物中のPは $1100^{\circ}\text{C}$ で5 h程度の加熱処理によつてマトリックス中へ拡散消失する。得られたX線強度の最高値  $I_{\max}$  と最低値  $I_{\min}$  との比を  $I_s$  として整理すると Fig. 10 が得られる。図中1次デンドライトとあるのは1次デンドライトに直角の断面で2次アームと $45^{\circ}$ の方向に線分析を行なったものである。図からわかのように、 $I_s$  と平均冷却速度の対数とのあいだには直線関係があり<sup>26)27)</sup>、平均冷却速度が小さいほど偏析は大きくなる。セルラーデンドライト

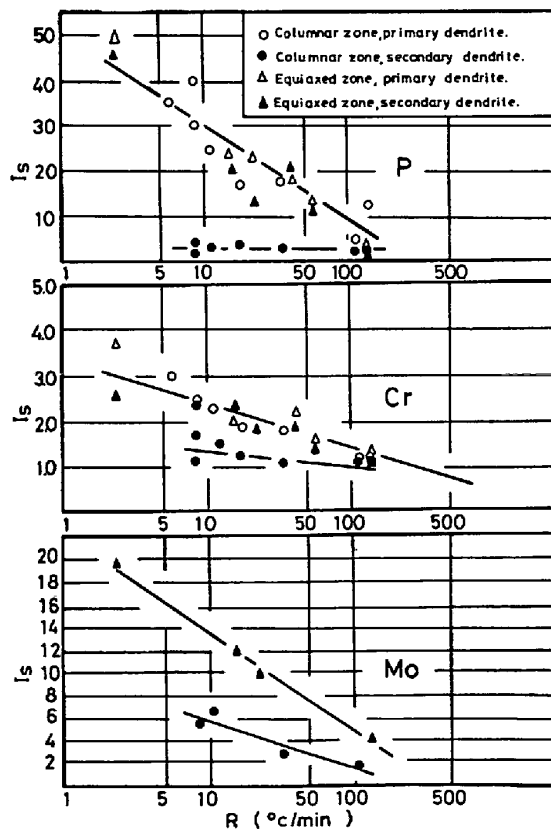


Fig. 10. Effect of average cooling rate on degree of microsegregation of P, Cr and Mo for M-2.

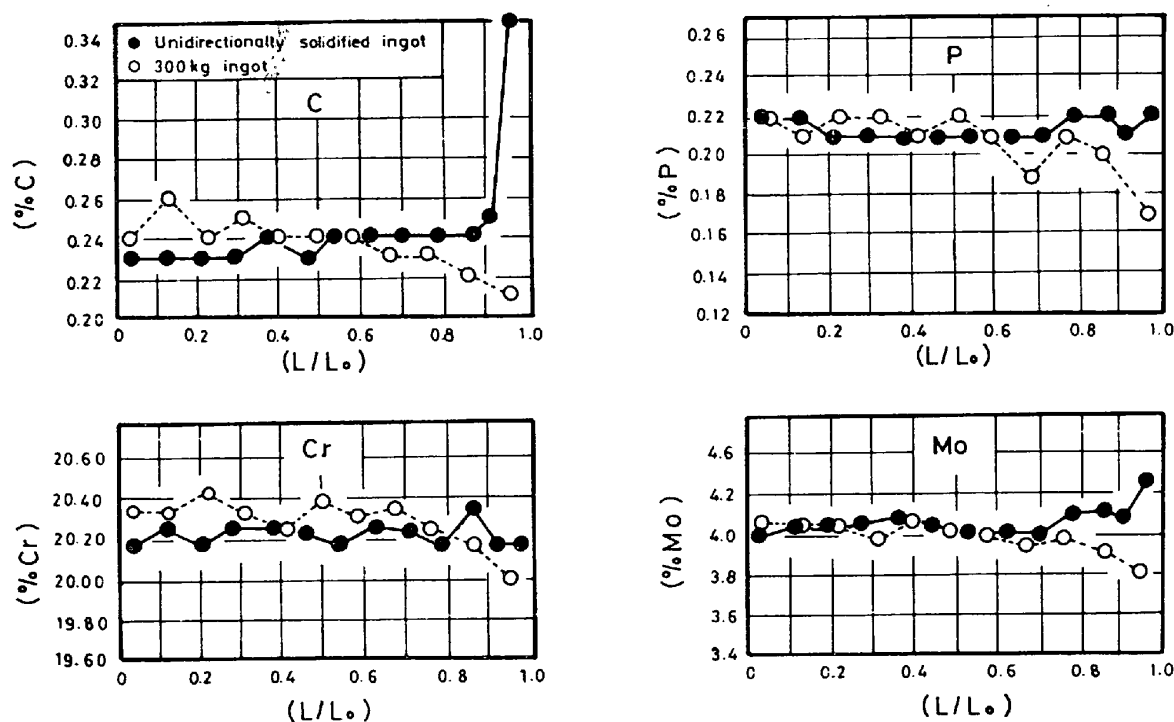


Fig. 11. Solute distribution in a unidirectionally solidified ingot and in a 300 kg ingot (L : Distance from chill face or mould wall,  $L_0$  : The length of the unidirectionally solidified ingot or the radius of the 300 kg ingot).

の2次アーム間ではその依存性が小さく、等軸晶帯における2次アーム間の偏析は1次アームの $I_S$ と同程度である<sup>27)</sup>。これは等軸晶の2次アームの生成過程が1次アームの場合と類似しているためと思われる。

#### 4.2 マクロ偏析

300 kg 鋼塊の組織には共晶が認められ、鋼塊の表面付近に最も多く、内部ほどその量が少なくなっているが、一方向凝固鋼塊の場合はその逆であった。この共晶のXMAによる分析結果からC, P, CrおよびMoが濃化しており、これらの元素が逆偏析していることが考えられた。そこで300 kg 鋼塊の1/2高さにおける熱電対先端付近および一方向凝固鋼塊を5~10 mmの間隔で切断し、化学分析によつて鋼塊のマクロ偏析を調査した。その結果をFig. 11に示す。Fig. 11から300 kg 鋼塊では明らかに逆偏析現象が認められる。この逆偏析が生じる原因については、結晶成長圧説<sup>28)</sup>、過冷却説<sup>29)</sup>、外皮収縮圧説<sup>30)</sup>ガス圧説<sup>31)</sup>体積収縮圧説などがあり、FLEMINGSら<sup>33)</sup>は理論的にも考察しているが、一般的には体積収縮による濃化溶液の dendrite 間流動が原因とされている<sup>34)35)</sup>。本合金鋼の凝固温度範囲は約300°Cであり凝固収縮に伴うサクションによつて未凝固域の溶鋼が鑄型表面付近へ移動することが考えられ、これによつて逆偏析が生じたものと思われる。

#### 5. ま と め

Pを含むオーステナイト鋼の一方向凝固鋼塊および300 kg 鋼塊の凝固組織ならびに偏析について検討した結果を要約すると次のようになる。

- 1) 本研究で用いた合金鋼の凝固組織はセルラーデンドライトおよび等軸デンドライトからなり、粒状晶は認められない。
- 2) セルラーデンドライトの1次アーム・スペーシングは平均冷却速度が小さくなると大きくなるが、その依存性は凝固条件によつて異なる。
- 3) セルラーデンドライトの1次アーム・スペーシングは凝固条件が異なつても平均冷却速度によつて整理でき、また、Pの濃度が高くなると2次アーム・スペーシングは小さくなる傾向にある。
- 4) Pのミクロ偏析は平均冷却速度によつて著しく影響される。
- 5) 300 kg 鋼塊においてはC, Pなどが逆偏析しているが、これは凝固収縮にともなうサクションによるものと思われる。

#### 文 献

- 1) A. G. ALLEN, J. G. Y. CHOW, and A. SIMON: Trans. ASM, 46(1954), p. 948



- 2) E. A. LORÍA: *Iron Age*, 29(1955), p. 65
- 3) 山中, 日下, 外岡: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1458
- 4) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: *JISI*, 199(1961), p. 153
- 5) 学振 19 委員会: 鉄鋼と合金元素 (下) (1966), p. 16 [誠文堂新光社]
- 6) 石川, 木村, 高木: 鉄と鋼, 59(1973), S 169
- 7) 郡司, 日下, 石川, 須藤: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1089
- 8) 鈴木章, 鈴木武, 長岡, 岩田: 金属学会誌, 32(1968), p. 1301
- 9) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236(1966), p. 624
- 10) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239(1967), p. 1504
- 11) 茨木, 岡本, 岸武: 金属学会誌, 30(1966), p. 1068
- 12) 茨木, 岡本: 金属学会誌, 31(1967), p. 450
- 13) 茨木, 岡本, 松本: 金属学会誌, 32(1968), p. 396
- 14) 鈴木, 長岡: 金属学会誌, 33(1969), p. 658
- 15) W. C. WINGARD and B. CHALMERS: *Trans. ASM*, 46(1954), p. 1214
- 16) T. S. PLASKETT and W. C. WINGARD: *Trans. ASM*, 51(1959), p. 222
- 17) R. ELLIOTT: *Brit. Foundryman*, 57(1964), p. 398
- 18) B. CHALMERS: *J. Aust. Inst. Met.*, 8(1963), p. 255
- 19) K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. VHLMAN, and T. P. SWARD, II: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236(1966), p. 149
- 20) K. A. SOUTHIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239(1967), p. 220
- 21) 江見, 垣生, 北岡, 北岡, 桜谷: 鉄鋼基礎共同研 凝固部会資料, 凝 11-II-4, (1975) 8 月
- 22) 西野, 賀川: 鉄と鋼, 58(1972), p. 107
- 23) 岡本, 岸武: *J. Crystal, Growth*, 29(1975), p. 137
- 24) 岡本: 鉄鋼基礎共同研, 凝固部会資料, 凝 10-I-2 (1975) 4 月
- 25) 岡本, 岸武: *J. Gystal. Growth*, 29(1975), p. 131
- 26) 鈴木, 岩田, 戸田: 金属学会誌, 33(1969), p. 839
- 27) H. D. DOHERTY and D. A. MELFORD: *JISI*, 204(1966), p. 1131
- 28) O. BOWER, H. ARND: *Z. Metalk.*, 13(1921), p. 497
- 29) G. MASING: *Z. Metalk.*, 17(1925), p. 204
- 30) R. KÜHNEL: *Z. Metalk.*, 18(1926), p. 273
- 31) R. GENDERS: *J. Inst. Metals*, 37(1927), p. 241
- 32) P. BRENNER and W. ROTH: *Z. Metalk.*, 32 p. 10
- 33) M. G. FLEMINGS, G. E. NERBO: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239(1967), p. 1449
- 34) W. ROTH: *Z. Metalk.*, 56(1965), p. 713
- 35) D. E. ADDAMS: *J. Inst. Metals*, 75(1948), p. 809