

© 1982 ISIJ

技術報告

Al-Ce, Al-Y 系複合脱酸剤による溶鉄の脱酸特性と脱酸生成物の形態

檀 武 弘*・郡 司 好 喜*²

Deoxidation Characteristics and Shape Modification of Deoxidation Products with Al-Ce and Al-Y Complex Deoxidizers

Takehiro DAN, and Kōki GUNJI

Synopsis :

The purpose of this investigation is to study the deoxidation characteristic of Al-Ce, Al-Y complex deoxidizers and the shape modification of deoxidation products formed in molten iron with the complex deoxidation. The complex deoxidizers used in the present work are ferroalloys consisted of aluminum and cerium or yttrium (1~10 mol%).

(1) The rate of deoxidation with complex deoxidizer and the minimum oxygen content in molten iron are only a little worse than those for aluminum deoxidation.

(2) The shape of deoxidation products changes from dendritic to globular with increasing cerium or yttrium content in the complex deoxidizer. At 10 mol% of cerium or yttrium content all deoxidation products become globular.

(3) The shape modification of deoxidation products, resulting from deoxidation with complex deoxidizer, is explained qualitatively in terms of the formation mechanism of oxide in supercooled melt.

1. 結 言

溶鋼の脱酸剤としての Al は、酸素との親和力の強さ、脱酸生成物である Al_2O_3 の溶鋼との大きな密度差および濡れ性の悪さに基づく良好な浮上分離性、および比較的安価なことなど、きわめて優れた特徴を有し、従来より常に脱酸剤の主役としての役割を果たしてきた。

しかしながら、脱酸剤としての Al に全く欠点がないわけではない。とくに大型鋼塊では底部の沈殿晶帯に Al_2O_3 クラスターが集積しがちで、これが後に加工された鋼材となつたときに欠陥の原因となることがあり、さらに近年急速に実用化の進んだ連続鋳造においても、 Al_2O_3 クラスターの集積によるタンデッシュノズルの閉塞²⁾が、操業効率を著しく低下せしめているなどの事例が挙げられる。実操業にあつては、これらの欠点を防止するために特別な対策を余儀なくされている。

本報告は、Al を主成分とし他の脱酸元素を第二成分として含有する二元合金を溶製し、これを複合脱酸剤として使用することにより、Al のもつ優れた脱酸特性を損なうことなく上述の欠点を克服しうるか、換言

すれば、Al 単独脱酸で生成した Al_2O_3 デンドライトが母体になり形成されると考えられる Al_2O_3 クラスター³⁾を別の形態に変化させうる可能性を究明することを目的とする。

なお、第二成分の選択にあつては、現状ではとくに

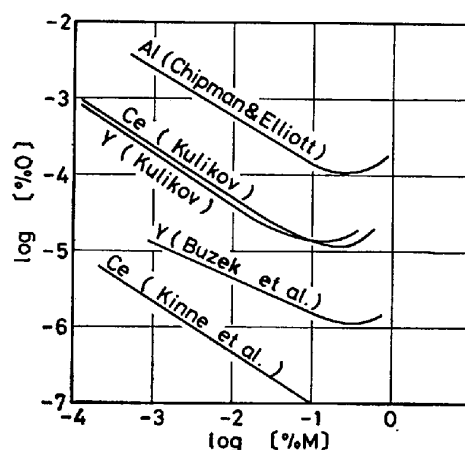


Fig. 1. Equilibrium relationship between oxygen and some deoxidizing elements in molten iron at 1600°C.

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1981)

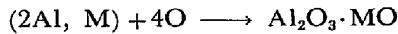
* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 (現:住友金属工業(株)) 工博 (National Research Institute for Metals, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

明確な基準がないため、本報告では脱酸力のきわめて強い Ce と Y を選んだ。参考のため本実験に関係のある脱酸元素の、溶鉄中の酸素との平衡関係^{4)~7)}を Fig. 1 に示す。

2. 複合脱酸の基本的特徴

複合脱酸の単独脱酸に比すべき特徴の一つは、たとえば



なる脱酸反応により、複合の脱酸生成物が形成されると、各成分酸化物の活量が低下するため、脱酸元素の濃度が同一であつても脱酸限が向上することである。

さらに、複数の脱酸元素により脱酸反応が並行して進行する場合には、

(1) 単一成分の脱酸生成物が別々に生成するよりも、二成分から成る複合脱酸生成物の生成する方が、熱力学的にみて有利である。

(2) 単独脱酸では過飽和度が1を越えなければ核生成は起こり得ないが、二種類の脱酸元素による脱酸では、それぞれの過飽和度の和が1を越えれば核生成が可能である。すなわち各脱酸元素についてみれば、過飽和度が1より小さくても核生成が起こりうる。

(3) 界面張力が生成物の組成に大きな影響を及ぼし、界面張力の低い成分酸化物が脱酸生成物中に富化される。

などの特徴を有する⁸⁾。

さらに、本実験のごとく脱酸剤を合金の形で使用する場合、脱酸剤が溶鉄中に入ると、拡散速度によほどの差のない限り最初の濃度比を保つたまま合金の溶解拡散が進行し、各成分の酸素との反応領域の大部分はオーバーラップすると考えられる。各成分の脱酸力の差が大きい場合でも反応時期は前後するが反応領域のずれはそれほど大きくない。このため脱酸生成物の複合化は、これらの脱酸元素を別々に溶鉄中に投入する場合に比べてきわめて容易であろうと推定できる。

つぎに、本報告で取り扱う複合脱酸生成物は、その状態図^{9)~11)}が共晶型であることを考慮すると、各単独成分から成る脱酸生成物の場合に比してその融点はかなり低下する。その結果、脱酸生成物が溶融状態で生成する可能性も生じてくる。また、この融点の低下は、脱酸生成物生成時の温度を溶鉄温度と仮定すると、過冷度の減少を意味し、このことは脱酸生成物のデンドライト成長を抑制し¹²⁾、脱酸生成物の形態を変化させる可能性もある。

3. 実験方法

電解鉄を溶製して造つた。酸素を 600~800 ppm 含む鉄 1 kg を精製 Ar-3% H_2 雰囲気下で高周波溶解し、溶け落ち後すみやかに 1600°C まで昇温し、溶鉄とるつぼ (Al_2O_3 製) との間に十分な平衡状態が得られるよう 30 min 同温度に保持した。なお测温は二色高温計により行つた。4.1.2 に述べるように 0.15% (添加量) の Al の脱酸能力に相当する量の複合脱酸剤を溶鉄に添加し、その前後一定時間ごとに 5 mm ϕ の石英管により溶鉄表面下ほぼ一定の深さから溶鉄を吸引採取し水中へ急冷した。このようにして得られた試料の酸素含有量を真空溶融ガス分析装置により分析するとともに、試料中の脱酸生成物を光学顕微鏡・走査電顕により観察し、さらに X 線マイクロアナライザー (EPMA) により分析した。

なお、走査電顕観察には、10% アセチルアセトン、1% テトラメチルアンモニウムクロライドのメチルアルコール溶液を電解液とし、電流密度 1 mA/mm² の 15 min 電解により深腐蝕した試料を用いた。また、EPMA による線分析結果には、Poole-Thomas 法による原子番号、Philibert 法による吸収、Read 法による蛍光の各補正を行つた¹³⁾。

本実験で用いた複合脱酸剤は、その融点が溶鉄温度よりもかなり低くかつ組成により 600~1000°C の広い範囲にわたつて変化する。そこで溶鉄への添加時における溶解条件をできるだけ相互に近づけるため合金鉄の形で使用した。Table 1 にその化学組成と添加量を示す。

4. 実験結果

4.1 予備実験の結果

4.1.1 溶解雰囲気中の溶鉄酸素量に及ぼす影響

溶解に際して使用した Ar-3% H_2 ガスが、溶解実験中溶鉄酸素量に何らの影響も及ぼさないことを確認するため予備実験を行つた。

溶鉄を溶け落ち後 1 h にわたつて Ar-3% H_2 ガス雰

Table 1. Chemical composition of complex deoxidizers and the amount of addition.

	Al	Ce	Y	Fe	Amount of addition g
	wt%				
Al-Ce (1 mol%)	51.69	1.03	—	bal	2.89
" (2.5 mol%)	48.89	6.69	—	bal	2.93
" (5 mol%)	46.45	9.92	—	bal	3.09
" (10 mol%)	39.54	22.12	—	bal	3.42
Al-Y (1 mol%)	51.49	—	1.72	bal	2.93
" (5 mol%)	48.02	—	8.33	bal	2.93
" (10 mol%)	43.96	—	16.08	bal	3.02

Table 2. Variation of total oxygen content in molten iron under Ar-3% H₂ atmosphere.

Time after melt down (min)	15	30	60
\bar{O} (ppm)	537	545	546

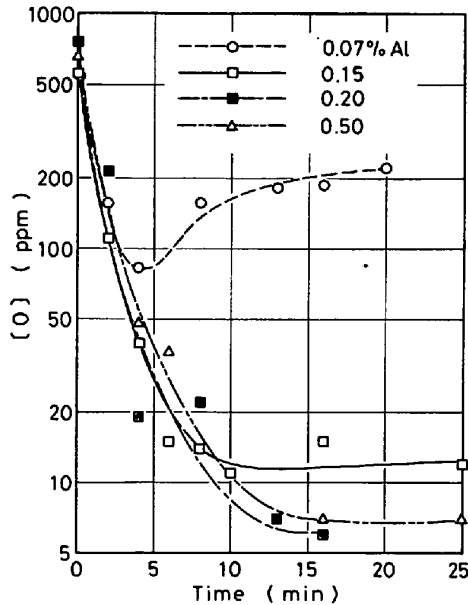


Fig. 2. Variation of total oxygen content in molten iron after the addition of various amounts of aluminum.

真空下で保持し、適当な時間間隔で石英管により吸引採取し酸素分析を行った結果を Table 2 に示す。これから明らかのように溶け落ち後 15 min で保持温度も安定化するとともに、るつぼ・溶鉄・ガス間でみかけ上平衡状態が達成され、その後は溶鉄中の酸素含有量は変化しない。

4.1.2 脱酸剤の適正添加量

脱酸剤の適正な添加量を決定するため、種々の量の Al を Fe-Al の形で溶鉄に添加し、溶鉄中の酸素の挙動を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。同図から明らかのように、0.15% 未満の添加量の Al では添加数 min 後から溶鉄中の酸素が再び増加することがわかった。前項の実験結果からこの酸素は気相から侵入したものでないことは明らかである。したがって、この酸素は脱酸反応により酸素ポテンシャルの急激に低下した溶鉄中へるつぼ壁に吸着していた酸素が溶出したもので、溶存 Al 量が不十分のため溶出酸素の除去が完全に行われなかったと推測される。

以上の実験結果から、必要にして十分な Al 添加量を溶鉄重量の 0.15% とした。複合脱酸剤についても、Ce, Y による脱酸生成物が Ce_2O_3 , Y_2O_3 であると仮

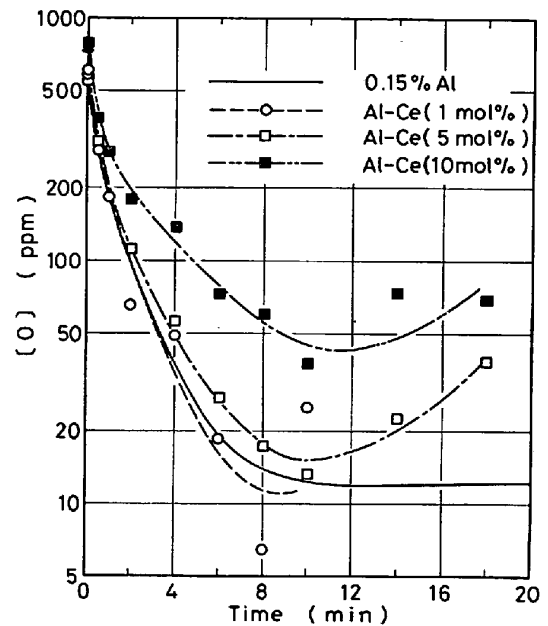


Fig. 3. Variation of total oxygen content in molten iron after the addition of aluminum-cerium complex deoxidizer at 1600°C. The amount of the deoxidizer added is determined to make its deoxidation effect equivalent to the addition of 0.15% Al.

定して、0.15% Al の持つ脱酸力に相当する複合脱酸剤重量を算出し、これを添加することとした。

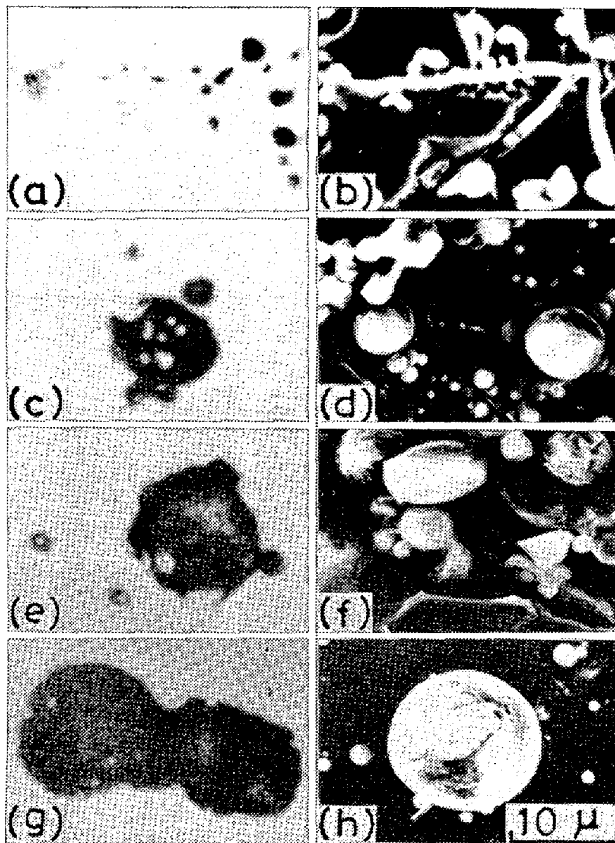
4.2 Al-Ce 系複合脱酸剤による脱酸

4.2.1 脱酸速度および到達脱酸限

脱酸剤投入後の溶鉄中の酸素含有量の経時変化を Fig. 3 に示す。同図から明らかのように初期脱酸速度、脱酸限とも Al の単独脱酸の場合のそれに比して、添加 Ce 量の増加とともに悪くなる傾向が認められる。これは Al_2O_3 に比してかなり密度の大きい Ce_2O_3 が複合化することにより、脱酸生成物と溶鉄との密度差が減少するため、浮上効果が損なわれることが原因の一つに数えられよう。なお、脱酸曲線に極小値が生ずるのは前述のようにるつぼからの酸素の溶出によるものと推定される。

4.2.2 脱酸生成物の形態および組成

Photo. 1(a), (c), (e), (g) はそれぞれ Ce 1, 2.5, 5, 10 mol% 含有する脱酸剤添加 30 s 後における吸引採取試料断面の光学顕微鏡写真である。Ce 1 mol% 脱酸剤ではなお典型的な Al_2O_3 クラスターのパターンを示しているが、脱酸剤中の Ce 含有量の増加とともに、 Al_2O_3 クラスターがしだいに消失し、かわって球状の脱酸生成物が出現しその大きさも一般的傾向としてはだいに大きくなって行くことがわかる。Ce 10 mol%



(a), (b): Al-Ce(1 mol%), (c), (d): Al-Ce(2.5 mol%),
(e), (f): Al-Ce(5 mol%), (g), (h): Al-Ce(10 mol%)

Photo. 1. The morphology of deoxidation products in molten iron at 30 s after the addition of aluminum-cerium complex deoxidizers. The left-hand photographs show the optical microphotographs and the right-hand ones the scanning electron ones.

脱酸剤では直径 20μ をこえる生成物も現れている。

Photo. 1(b), (d), (f), (h) は、これに対応する走査電顕二次電子像を示す。光学顕微鏡写真の結果と良く対応しており、Ce 1 mol% 脱酸剤では Al_2O_3 クラスタが大勢を占めている。このクラスタを詳細に観察してみると、Al 単独脱酸で生ずるそれに比して、先端部分が肥大化、球状化のきざしを見せていることがわかる。これは何らかの理由でデンドライト先端の成長が抑制され、アームの半径方向の成長がこれにまさるようになってきたことを示している。Ce 2.5 mol% 脱酸剤では Al_2O_3 クラスタは既に消滅しはじめており、球状の脱酸生成物が出現している。さらに Ce 量が増加するとともに球状の脱酸生成物のみに移行する。

つぎに、これらの脱酸生成物の組成を EPMA により線分析した結果を、脱酸生成物中の Ce_2O_3 量の最大値と最小値について Table 3 に示す。ここで定量補正にあたっては、脱酸剤が常に過剰に含まれているため生成

Table 3. Chemical composition of deoxidation products formed in molten iron with aluminum-cerium complex deoxidizers.

Complex deoxidizer	Ce_2O_3 Content	Chemical composition(wt%)	
		Al_2O_3	Ce_2O_3
Al-Ce(1 mol%)	max	28.31	3.22
	min	85.13	0
Al-Ce(2.5 mol%)	max	36.42	22.29
	min	38.05	0.25
Al-Ce(5 mol%)	max	63.82	28.72
	min	73.47	22.21
Al-Ce(10 mol%)	max	18.43	71.49
	min	40.64	15.12

物には Fe は全く含まれず、Al および Ce の酸化物のみから成ると仮定した。同表にみられるように総量が 100% に達しない場合も生じたが、これは脱酸生成物の大きさが電子ビームの径に比して小さい場合、マトリックスの Fe が影響を及ぼすためである。

Ce 1 mol% 脱酸剤では、まだ Al_2O_3 単味のものが多く、ごく一部に Ce を含む複合脱酸生成物も存在する。Ce が 2.5 mol% に増加すると、なお Al_2O_3 単味の脱酸生成物も存在するが、 Ce_2O_3 をかなり含有する複合脱酸生成物も出現しはじめている。さらに Ce 量が増大するに伴い、 Al_2O_3 単味の生成物は完全に姿を消し、かわつて Ce_2O_3 を多く含有する複合脱酸生成物が増加する。そしてついには Ce 10 mol% 脱酸剤では Ce_2O_3 リッチな複合脱酸生成物も出現するに至る。

なお、個々の脱酸生成物を詳細に調べると、Photo. 1(c) や Table 3 にみられるように、その組成は極めて複雑かつ不均一で、多数の組成の異なる部分から一つの脱酸生成物が形成されていることがわかる。このことは複合脱酸生成物の生成時の条件がきわめて複雑多岐にわたり、単純なモデル化の難しいことを示している。

4.3 Al-Y 系複合脱酸剤による脱酸

4.3.1 脱酸速度および到達脱酸限

Fig. 4 は Al-Y 系複合脱酸剤による溶鉄の脱酸曲線を示す。初期脱酸速度、脱酸限とも Al 単独脱酸のそれに比しやや悪くなる。また後者については Al-Ce 系で顕著にみられたような脱酸剤組成への依存性は認められない。これは脱酸生成物の一成分となる Y_2O_3 の密度 (4.84 g/cm^3 , 20°C) が Ce_2O_3 のそれ (7.0 g/cm^3 , 20°C) に比して小さく溶鉄との密度差がかなり大きいと推測されることと、Table 3, 4 から明らかのように脱酸生成物中に占める Y_2O_3 の割合が Ce_2O_3 の場合ほど大きくなく、脱酸剤組成への依存性も小さいことなどにより、浮上効果の減殺が明瞭に現われないためであろう。

酸素含有量に極小値が認められないのは、本実験時間

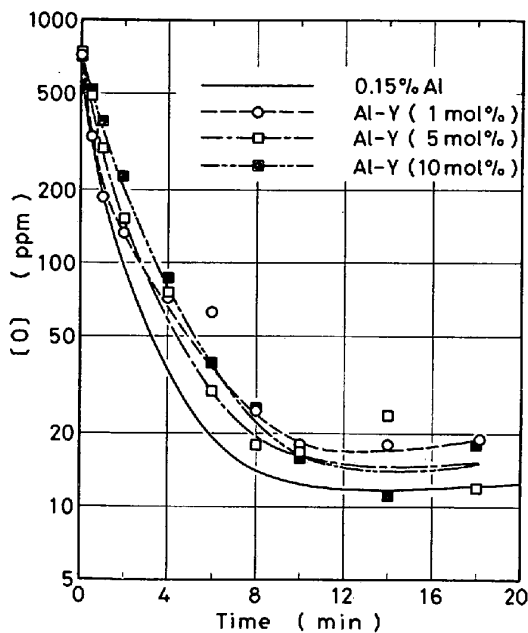
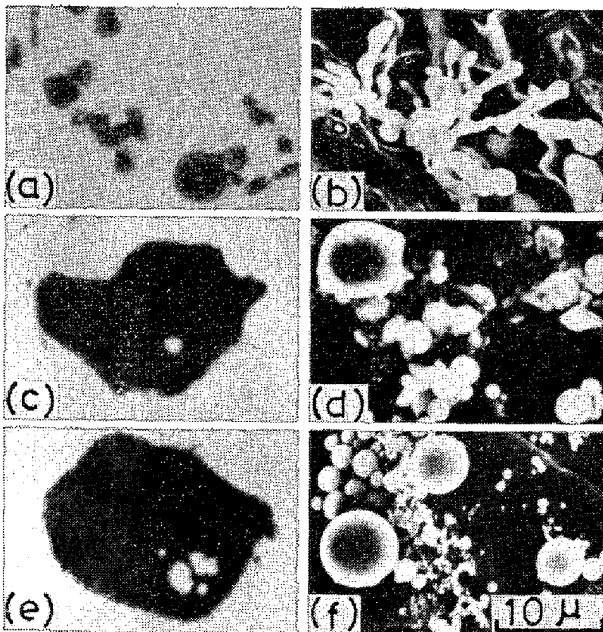


Fig. 4. Variation of total oxygen content in molten iron after the addition of aluminum-yttrium complex deoxidizer at 1600°C. The amount of the deoxidizer added is determined to make its deoxidation effect equivalent to the addition of 0.15%Al.



(a), (b): Al-Y(1 mol%), (c), (d): Al-Y(5 mol%), (e), (f): Al-Y(10 mol%)

Photo. 2. The morphology of deoxidation products in molten iron at 30 s after the addition of aluminum-yttrium complex deoxidizers. The left-hand photographs show the optical microphotographs and the right-hand ones the scanning electron ones.

Table 4. Chemical composition of deoxidation products formed in molten iron with aluminum-yttrium complex deoxidizers.

Complex deoxidizer	Y ₂ O ₃ Content	Chemical composition(wt%)	
		Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Al-Y(1 mol%)	max	—	—
	min	76.02	0
Al-Y(5 mol%)	max	53.14	20.46
	min	92.62	0
Al-Y(10 mol%)	max	32.98	47.41
	min	92.94	0.29

内では溶存Y量が十分で脱酸が完全に進行するためであろう。Al-Ce 系での結果と相違する原因については明らかでないが、溶鉄添加時の脱酸剤の歩留りの違いが一因として挙げられよう

4.3.2 脱酸生成物の形態および組成

脱酸生成物の形態を Photo. 2 に示す。Photo. 2(a), (c), (e) は光学顕微鏡写真で、Ce の場合と同様 Y1 mol% 脱酸剤では典型的な Al₂O₃ クラスターのパターンを示すが、一部球状の脱酸生成物も観察される。Y量の増加とともに Al₂O₃ クラスターは消失し、かわつて球状の生成物が多く観察される。Photo. 2(b), (d), (f) はこれに対応する走査電顕二次電子像であり光学顕微鏡写真の結果とよく対応していることがわかる。

Table 4 は EPMA による線分析の結果をまとめたものである。Y 1 mol% 脱酸剤では Al₂O₃ 単味のものが観測されるが、Y量の増大に伴い脱酸生成物中の Y₂O₃ 含有量も増大してくる。ただ Al-Ce 系複合脱酸剤による脱酸の場合に比して、Yが増加してもなお生成物が Al₂O₃ 単味に近いものが存在することが特徴である。

5. 考 察

本実験により得られた最も顕著な結果は、Al-Ce, Al-Y 系複合脱酸剤による溶鉄の脱酸において、生成した脱酸生成物の形状がデンドライトから球状へ変化している事実である。本報告では、この点にしばつて以下に若干の検討を行う。

5.1 状態図の検討

Al₂O₃-Ce₂O₃ 系の状態図は作成途上にあるが⁹⁾¹⁰⁾、最も融点の低い組成は Al₂O₃ 75 mol% で、その融点は 1800°C 程度と推定される¹⁰⁾。一方、Al₂O₃-Y₂O₃ 系については比較的明確な状態図¹¹⁾が得られており、3Y₂O₃, 5Al₂O₃ と Al₂O₃ の共晶組成 (Al₂O₃ 約 60 wt%) の複合酸化物の融点が最も低く 1760°C である。これらの状態図および Table 3, 4 に示した脱酸生成物の組成からみて、Al₂O₃-Ce₂O₃, Al₂O₃-Y₂O₃ 両系の複合酸化

物とも、1600°C の溶鉄中では固体で生成し成長することは疑いを入れない。したがって本実験で見出された球状の脱酸生成物が液体状態で生成し、それ故に球状を呈していると考えすることはできない。しかし、純 Al_2O_3 の融点 2050°C と比較すると、 Ce_2O_3 、 Y_2O_3 を複合することにより脱酸生成物の融点がかかなり降下することは注意すべきであろう。

5.2 脱酸生成物の生成反応熱

従来より、Al 脱酸における球状 Al_2O_3 の生成に関して、生成反応熱による温度上昇と Al_2O_3 の溶融を結びつけようとする議論が行われている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。しかし、生成した Al_2O_3 が孤立系をなしているのではなく、周囲を溶鉄にとりかこまれているという条件の下では、発生した熱量はきわめて短時間のうちに溶鉄へ伝達され、数十度の溶鉄温度の上昇となつて現れるにすぎず、 Al_2O_3 が溶融状態を経る可能性はきわめて小さいと考えるのが妥当であろう^{(16)~(18)}。

脱酸生成物が複合酸化物の場合、すなわち Al_2O_3 - Ce_2O_3 、 Al_2O_3 - Y_2O_3 系の場合、純 Al_2O_3 に比して生成反応熱がやや大きく、融点は低下するけれども複合酸化物が溶融する可能性は純 Al_2O_3 同様きわめて小さい。なおこの際、脱酸剤が溶鉄に溶解する際に発生する混合熱も考慮すべきであろうが⁽¹⁹⁾、その絶対値は小さく、上述の結論に影響を与えない。

5.3 デンドライトの生成機構

溶鉄中に高融点の酸化物相が生成する過程は、酸化物の融点と溶鉄温度の差だけ過冷された状態で酸化物が生成する過程であると考えることができる。おそらく個々の酸化物は、生成した核の表面に O および溶解脱酸元素が移動してくることにより成長するであろう。したがって、この過程は過冷液体中での結晶成長過程に類似したものであると考えることができる。

TILLER ら⁽²⁰⁾によつて提案された組成的過冷説によれば、過冷度の増大にもなつて固液界面の乱れが大きくなり、凝固組織は、平面→セル→デンドライトと複雑になつてくる。さらに MULLINS と SEKERKA⁽²¹⁾によつて提案された固液界面の動揺理論によつても、大きな過冷度は界面の乱れを大きくすることが分かる。一方、デンドライト先端の成長速度 v と過冷度 ΔT の間には、 $v \propto (\Delta T)^n (n > 2)$ なる関係のあることが、多くの物質について実験的にも理論的にも明らかにされている^{(22)~(24)}。このように過冷度の大きい液体中で成長する結晶はデンドライトになりやすく、その成長速度も大きいことが定性的に理解されよう。

脱酸生成物が純 Al_2O_3 の場合と、 Ce_2O_3 あるいは

Y_2O_3 を含む複合酸化物の場合を比較すると、前々項でみたごとく後者では融点が低下し、液体状態で生成することはないとしても、生成時の過冷度は前者と比べてかなり小さくなつており、デンドライトの生成が大幅に抑制されると考えてよい。

一方、脱酸生成物が生成する際に発生する生成反応熱を考慮しても、前項で検討したごとく脱酸生成物が溶融する可能性はきわめて小さいが、局所的な溶鉄の温度上昇が脱酸生成物の生成時の過冷度の低下に少なからず寄与することが考えられる。

なお、固液界面の安定性が界面エネルギーに依存す⁽²¹⁾ることから、酸化物と溶鉄の間の界面張力も形状変化に寄与すると考えられるが、著者らの知る限り Ce_2O_3 、 Y_2O_3 に関するデータが存在せず、 Al_2O_3 と複合酸化物の溶鉄との間の界面張力の差を検討することができなかつた。

以上のごとく、球状化の決定的原因は現在までのところ見出せないが、上述のような幾つかの理由が重なり合つて、本実験で生成した複合脱酸生成物はデンドライト成長が抑えられ、球状を呈するに至つたものと考えられる。

6. 結 言

複合脱酸の特質を有効に利用することにより、脱酸生成物の形態を変化させ、Al 単独脱酸にともなう二、三のデメリットを解消しうる可能性のあることを明らかにした⁽²⁵⁾。

(1) Al-Ce、Al-Y 系複合脱酸剤を使用することにより、初期脱酸速度および到達脱酸限をあまり損なうことなく、 Al_2O_3 クラスターを消失させ、脱酸生成物を球状化させうることを明らかにした。

(2) Al_2O_3 クラスターの消失と脱酸生成物の球状化は、複合化による脱酸生成物の融点の低下および生成反応熱などによる溶鉄温度の局所の上昇による過冷度の減少にもなうデンドライト生成の抑制が原因の一半を占めると推測される。

終わりに、試料の溶製圧延、脱酸合金の溶製、分析に御協力いただきました本研工業化研究部溶解圧延室、金属化学研究部化学分析室の皆様方に厚く御礼申し上げます。また EPMA の定量補正、分析および SEM 観察に御援助いただきました板垣孟彦、本間一広、木村隆、磯田幸宏の諸氏に深く感謝の意を表します。さらに、本実験に終始協力されました当時千葉工大学生弦井利雄、東海大学生山口崇両君に謝意を表します。

文 献

- 1) たとえば, 中川義隆, 百瀬昭次: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 428
- 2) たとえば, S. N. SINGH: Met. Trans., 5(1974), p. 2165
- 3) たとえば, 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
大井 浩, 関根 稔, 河西悟郎: 同上, 59 (1973), p. 1078
- 4) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking, Vol. II (1963), p. 133, p. 135
- 5) I. S. KULIKOV: Raskislenie Metallov (1975), p. 182 [Metallurgiya]
- 6) Z. BUZEK, M. MACOSZEK, and J. SZLAVER: Hutnicke Listy, 28 (1972), p. 547
- 7) G. KINNE, A. F. VISCHKAREV, and V. I. JAVOISKIJ: Izv. VUZov, Cher. Met. (1963) 5, p. 65
- 8) D. M. LAPTEV: 同上, (1968) 4, p. 5, (1969) 2, p. 5
- 9) H. V. WARTENBERG and K. ECKHARDT: Z. Anorg. Allgem. Chem., 232 (1937), p. 18
- 10) A. I. LEONOV, A. B. ANDREEVA, V. E. SHVAIKO-SHVAIKOVSKIJ, and E. K. KELEK: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 2 (1966), p. 518
- 11) N. A. TOROPOV, I. A. BONDAR, F. Ya. GALAKHOV, X. S. NIKOGOSYAN, and N. V. VINOGRADOVA: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1964) 7, p. 1162
- 12) B. CHALMERS: Principles of Solidification (1964), p. 91 [John Wiley & Sons]
- 13) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ (1972), p. 161 [日刊工業新聞社]
- 14) A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER: Rheinstahl Tech., 4 (1966), p. 111
- 15) A. G. GABISIANI, V. A. MCHEDLISHVILI, R. G. KHARATI, and Z. Sh. KHERODINASHVILI: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally (1974) 3, p. 51
- 16) P. E. WAUDBY and W. J. M. SALTER: JISI, 209 (1971), p. 518
- 17) 大河平和男, 佐藤憲夫, 森 久: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 100
- 18) 草川隆次, 塩原 融, 荒木 敏: 同上, 64(1978), p. 2129
- 19) 塩原 融: 早稲田大学学位論文 (1979), p. 85
- 20) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Acta Met., 1 (1953), p. 428
- 21) W. W. MULLINS and R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 444
- 22) G. P. IVANTSOV: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 58 (1947), p. 567
- 23) R. TRIVEDI: Acta Met., 18 (1970), p. 287
- 24) G. E. NASH and M. E. GLICKSMAN: Acta Met., 22 (1974), p. 1291
- 25) U. S. Patent No. 4289533 (1981)