

凝固時の過冷度を高める溶鋼処理

/////////
論文
/////////

高橋 忠義*・大笹 憲一*²・田中 順一*²

Process for Enhancing Undercooling of Molten Steel

Tadayoshi TAKAHASHI, Kenichi OHSASA and Junichi TANAKA

Synopsis :

A process has been developed to enhance the undercooling of molten carbon steel, by controlling the heterogeneous nucleation catalysts with addition of rare earth metal (REM). Molten steel of substantial mass, processed for the enhanced undercooling, was easily undercooled even with comparatively smaller cooling rates. A chemical analysis showed that REM components didn't exist in the ingot with REM addition except for the surface layer of the ingot. Furthermore, the number of nonmetallic inclusions decreased due to REM addition. It is considered that inclusions, which are active as nucleation catalyst, are attracted to the inner wall of alumina crucible used for the experiment by interreaction between REM components in the melt and the crucible wall and the active catalysts are removed from melt.

The microstructure of specimens after solidification was investigated in relation to the degrees of undercooling and recalescence. In the specimen solidified with significant amount of recalescence, nondendritic structure of homogeneous matrix with precipitated graphite particles was observed. On the other hand, dendrite morphology was observed in the specimen solidified with little amount of recalescence even though the melt was highly undercooled.

Key words : solidification ; undercooling ; rare earth metal ; nucleation ; recalescence ; heterogeneous catalyst ; carbon steel ; solidification of supersaturated solid solution.

1. 緒 言

金属材料の材質を向上させる方法の一つとして過冷凝固を利用する方法がある。従来、純金属あるいは合金を大きく過冷させる方法として急冷法、小滴法¹⁾、エマルジョン (Emulsion) 法²⁾、レビテーション法³⁾、自由落下法⁴⁾、ガラススラグ法^{5)~7)}等が用いられてきた。これらの方法における過冷増大原理は、急冷法を除いて、溶融金属内の異質核要素を分離、除去するかあるいは溶融金属と固体壁との接触を防止することによる。しかしこれらの方法は、ガラススラグ法を除いて、比較的少量の試料にしか適用できず、また、ガラススラグ法では一般に溶解-凝固をある程度繰り返すことが必要である。工学的応用の観点からは、マスのある溶鋼をより簡便に過冷させる技術の開発が望まれる。

本研究では、希土類元素 (REM) を溶鋼に添加することにより、マスのある溶鋼を大きく過冷させる、従来

の方法とは異なる過冷増大法を新たに検討した。試料として Fe-C 二元系および一般的な実用鋼を用い、REM 添加による溶鋼の最適処理条件を検討し、さらに過冷鋼の凝固組織、濃度分布、および介在物を観察した。

2. 実験方法

試料として 0.85 mass% C の Fe-C 二元系合金および Table 1 に示す組成の二種類の実用鋼を用いた。Table 2 に添加したミッシュメタル (以後 REM と記す) の組成を示す。試料の溶解と凝固はタンマン炉で行った。内径 70 mm、外径 85 mm、高さ 160 mm、のアルミナるつぽ内で試料を溶解し、REM を添加して 2 kg の母合金を作製した。REM の添加方法は、一端を溶鋼に浸漬した内径 13 mm のアルミナ管を通して、アルゴンガスを同時に吹き込みながら、上端より 0.1 mm 厚さの小切片にした REM を数回に分けて溶鋼内に強制的に添加した。その際の REM 添加量、添加時間および添加温度を

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 7 月 20 日受付 (Received July 20, 1987)

* 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

*² 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Table 1. Chemical composition of carbon steels used for the experiment (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni
0.25 mass% C S45C steel	0.25 0.47	0.19 0.21	0.47 0.70	0.017 0.023	0.013 0.024	— 0.03	— 0.16	— 0.06

Table 2. Chemical composition of mishmetal(mass%).

Ce	La	Nd	Pr	Fe	Sm
46	35	9	4	1.6	0.5

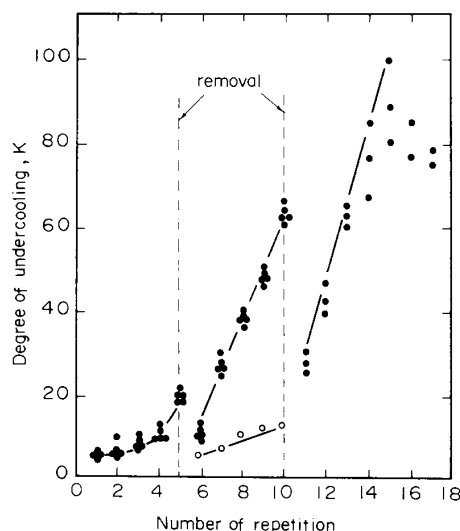
種々に変化させて、過冷させるための最適処理方法について検討した。作製した母合金鋳塊より所定の量を切り出して試料とし、タンマン炉内で溶解してその過冷度を測定した。炉内冷却時の冷却速度は 0.5 K/s を基本とした。試料の測温はアルミナ保護管を介して、試料中央にセットした 6-30% Pt-Rh 熱電対により行つた。溶解に用いたるつばは、試料の量に応じて、内径 40 mm, 外径 50 mm, 高さ 150 mm のアルミナるつばおよび内径 20 mm, 外径 24 mm, 高さ 120 mm のアルミナタンマン管を使用した。

凝固後試料の縦断面の凝固組織形態を過冷度と再熱温度との関係から検討した。また、試料鋳塊縦断面での各成分元素の濃度分布を化学分析により調査した。さらに、介在物の存在状況を、光学顕微鏡による介在物数の測定および EPMA によりその組成の測定を行うことにより調査した。

3. 結果および考察

3.1 溶解-凝固の繰返し効果

0.85 mass% C の Fe-C 二元系合金に 1 mass% の REM を 1853 K で添加して作製した母合金鋳塊内より採取した 8×10^{-2} kg の試料を溶解し、最高加熱温度 1873 K で溶解-凝固を繰り返した結果を Fig. 1 に示す。試料は最初の繰返し 5 回目で室温までいつたん冷却し、縦に二つに分割し、一方は表層部をそのままとし、他方は繰返し数 5 回ごとに表層部をグラインダーで除いて再び溶解-凝固の繰返しを継続した。図中下部の白丸で示した線は表面層をそのまま残した場合の結果を示している。試料は溶解-凝固の繰返しと共に過冷度が増加し、表面層を除去するといつたん過冷度は減少するが、その後の溶解-凝固で過冷度がいつそう増加することがわかる。一方、表面層をそのまま残した場合には、溶解-凝固を繰り返しても過冷度の増加は少ない。繰返し数が 14 回以上になると過冷度は約 80 K に集中する傾向を示すが、最大 100 K までの値が得られている。各測定値はそれぞれ異なる試料に対応したものであるにも関わら



○: The degree of undercooling of the specimen without removal of the surface layer

Fig. 1. Relationship between the degree of undercooling and the number of repetition of melting and freezing for Fe-0.85 mass% C binary alloy ingot with REM addition. The surface layer of specimen was removed after every five times repetition.

ず、繰返し数に応じてほぼ同じ過冷度を示しながら段階的に過冷が増加することは興味あることである。このことは、溶鋼中に存在する異質核要素がそれぞれ機能する臨界の過冷度を持ち、溶解凝固とともに低過冷度で機能するものから順次無能化して次の過冷度レベルの異質核要素が段階的に機能していくためと考えられ、著者の一人が以前に行つた Al-Cu 合金の過冷実験の結果⁸⁾と一致する。

Fig. 2 に 1853 K で REM を添加して作製した 0.25 mass% C 鋼の母合金鋳塊の上下 10 mm を切断し、さらに外層部を幅約 10 mm にわたり旋盤で削つて切り出した 1 kg の試料を溶解した場合の過冷度と REM 添加量との関係を示す。図中の白丸は溶解-凝固の一回目を、黒丸は三回目を表している。過冷におよぼす最適 REM 添加量は処理する鋼種、その製造履歴、溶解量およびその添加方法によつて異なると考えられるが本実験では 0.75 mass% が最も過冷しており、0.5 K/s と比較的ゆっくりとした冷却速度でも、一回目の溶解-凝固で約 65 K, 三回目で 98 K 過冷している。このように REM 添加処理した試料は、1 kg と比較的质量があつても容易に過

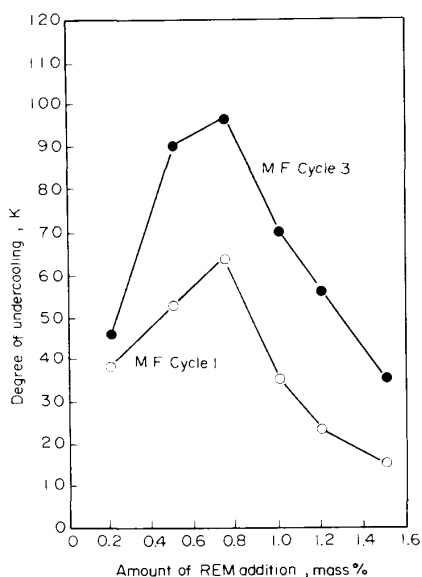


Fig. 2. Relationship between amount of REM addition and degree of undercooling in 0.25 mass% C steel ingot. M. F cycle indicates a cycle of melting and freezing.

冷する。このように過冷しやすい特性を過冷感受性が高いと表現し、また過冷させるための操作を過冷感受処理と呼ぶことにする。なお、以後に述べる実験での REM 添加量はすべて 0.75 mass% とした。

3.2 溶質濃度分布及び介在物

3.2.1 濃度分布

0.25 mass% C 鋼の母合金鑄塊の縦断面より分析用試料を採取し、化学分析により各成分元素の濃度分布を調査した。試料の採取位置は鑄塊中心の上下方向より 13 個所、半径方向から 7 個所である。REM 添加温度 1813 K および 1913 K の二つの鑄塊の分析結果を、Fig. 3~Fig. 5 に示す。

Fig. 3, 4 は REM 添加温度が 1813 K の鑄塊の上下、および半径方向の濃度分布をそれぞれ示したもので、鑄塊上部、下部および外層部に REM 成分の Ce と La が著しく濃化しているのが観察される。また、鑄塊内部での REM 濃度は約 0.01 mass% 程度の極めて低い値を示した。他の合金成分では、Al と Si が若干ながら外層部に濃化しているが、Mn の分布は均一である。一方、溶解に用いた CP 質のアルミナるつぼの内壁には、溶鋼とるつぼとが反応した形跡が観察され、るつぼ内壁に REM 成分が滲出しているのが EPMA 分析により認められた。

REM 添加温度が 1913 K の場合には、Fig. 5 に示すように、外層部での REM 成分の濃化はごくわずかであ

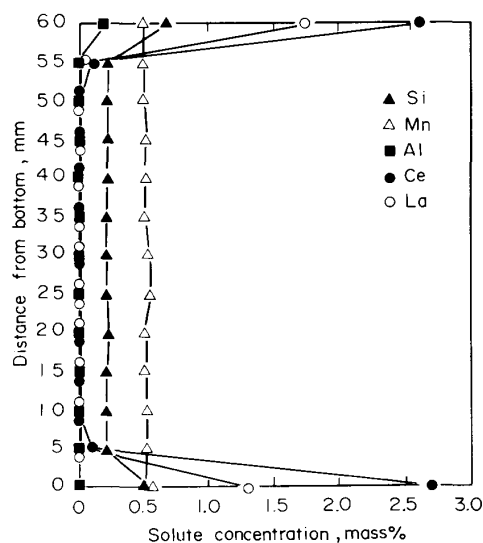


Fig. 3. Solute concentration distribution of Si, Mn, Al, Ce and La along the vertical axis at the center of the ingot with REM addition at 1813 K.

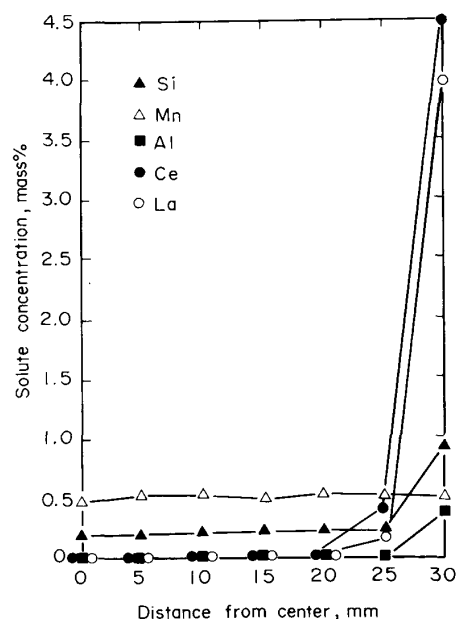


Fig. 4. Solute concentration distribution of Si, Mn, Al, Ce and La along the radial direction axis at the middle of the ingot with REM addition at 1813 K.

り、また鑄塊内部の領域では REM はほとんど検出できず、REM が鑄塊内にほとんど存在していないことがわかる。また図には示していないが、鑄塊内の S も初期組成の半分以下の濃度まで減少していることが認められた。それに対して、溶解に用いたるつぼには、溶鋼のメニスカスの位置を中心として、幅 10 から 20 mm の領

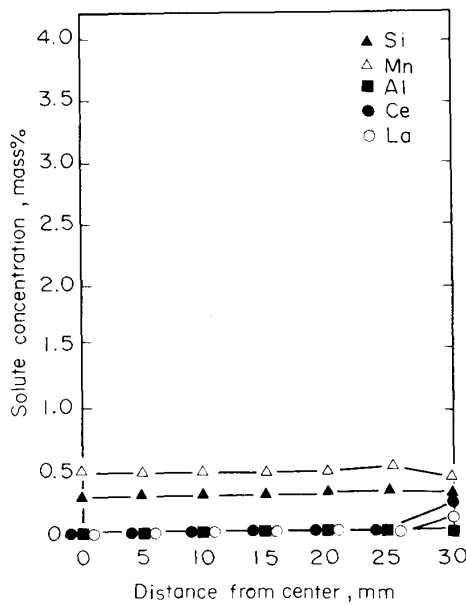


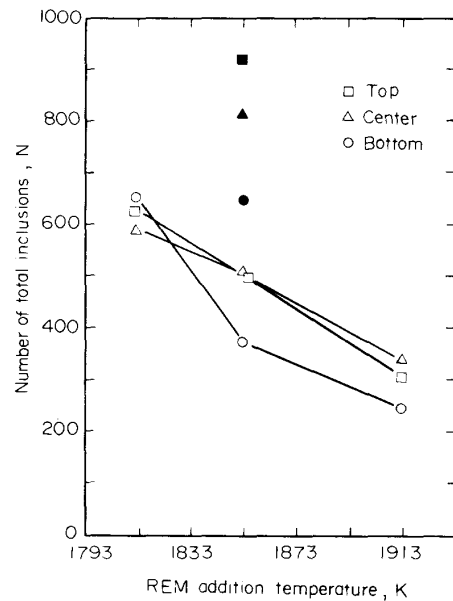
Fig. 5. Solute concentration distribution of Si, Mn, Al, Ce and La along the radial direction axis at the middle of the ingot with REM addition at 1913 K.

域にわたり REM の著しい滲出が、つば外壁にまでおよんでいるのが認められ、さらにこの滲出域には、S の濃化も観察された。この結果は、REM 添加温度が比較的高い場合には、溶鋼内の REM 成分とつば材質のアルミナとが反応し、REM 成分および S が溶鋼側からつば側に排出されたことを示している。このように、REM 添加温度の相違が鋳塊内の REM や S の挙動に影響を与えることが明らかとなった。

3.2.2 介在物

REM 添加温度が 1813 K, 1853 K, 1913 K および REM 無添加の 4 種類の鋳塊内における介在物の存在状況を調査した。試料鋳塊縦断面での上部、中央部、下部でのそれぞれ幅 5 mm の領域内の介在物を対象として、光学顕微鏡による観察とその数の測定および EPMA によるその組成の測定を行った。介在物数の測定は、400 倍の光学顕微鏡下で平均 300 視野の領域において、識別できた介在物に対してその数を数えることにより行った。

Fig. 6 に REM 添加温度と介在物総数との関係を示す。図には、REM 無添加鋳塊の介在物数を、溶鋼状態での最高温度 1853 K を REM 添加温度に対応させて、同時に示してある。介在物数は、REM 無添加鋳塊よりも添加したものの方が少なく、また、添加温度が高いほど減少している。介在物の組成の EPMA による分析結



■▲● : The result of the case without REM addition

Fig. 6. Change in number of inclusions with respect to REM addition temperature in 0.25 mass% C steel ingots.

果は、添加温度が低い 1813 K では REM 系介在物が比較的多く観察され、特に、鋳塊表層部近傍に密集して存在しているのが観察された。一方、1913 K の鋳塊の場合には、介在物中には REM はほとんど検出されなかった。このように、REM の添加温度の相違により介在物の組成が変化することが明らかとなった。

3.3 過冷増大の要因

溶鋼に REM を添加して作製した鋳塊の外層部を除去し、再溶解した溶鋼は過冷感受性が高い溶鋼となる。Fig. 7 は REM 添加温度が 1853 K の 0.25 mass% C 鋼の母合金鋳塊 1/2 高さの、半径方向に沿った各位置から採取した、 2×10^{-2} kg の試料を再溶解して得られた過冷度と採取位置との関係を示したものである。鋳塊表層部より採取した試料はほとんど過冷していないが、鋳塊内部では過冷度が増加しており、このことは、小さい過冷で結晶を生成させることのできる、核生成機能の高い異質核要素はつば壁側に移動し、鋳塊内部が清浄化されたことを示している。

Fig. 3~5 に示した REM 成分の表層部への移動は、つばのアルミナ成分と、溶鋼中の REM 成分あるいはその反応生成物とが反応し、つばと溶鋼との界面近傍の溶鋼内の REM 成分の濃度が減少して、そのため内部にある REM 成分が表層側に拡散することによる機構が考えられる。さらに、溶鋼表面においては、中央部とつば壁付近との間に生じた REM あるいは S 等の濃度差

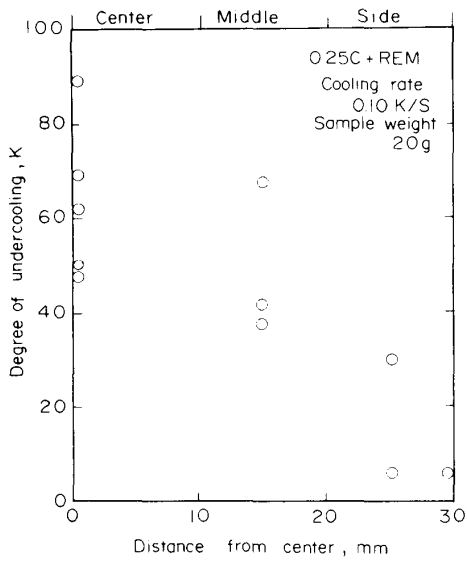


Fig. 7. Degree of undercooling observed in specimen of 20 g in weight taken from various locations in a mother alloy ingot with REM addition.

に起因した表面張力差による物質移動の効果（マランゴニ効果）⁹⁾が重要な役割を果たした可能性も考えられる。REM 添加鋳塊の表層部に異質核要素が集まっていることから、添加した REM 成分は、REM 単体としてばかりではなく、酸化物あるいは既存の不純物と結合した複合介在物の形で存在していると考えられ、それらがるつば壁側に移動する結果として、溶鋼内からは活性化異質核要素が除去され、過冷感受性が高い溶鋼状態になると推論できる。

ジルコニア系固体電解質を用いた酸素センサーによって 1913 K での溶鋼内の溶存酸素濃度を測定した結果では、REM を添加する直前の酸素濃度は約 40 ppm であり、添加後は 19 ppm と減少した。溶鋼の過冷感受性を高め、維持する上で、この溶存酸素濃度の減少が、必要な要因となつていることが考えられる。

Fig. 8 は過冷感受性を高めた溶鋼 800 g の冷却速度と過冷度との関係を示したものである。図の右側に同重量の過冷感受処理をしない 0.6 mass% C 炭素鋼および SUS 304 ステンレス鋼の冷却速度による過冷度変化を同時に示す。ステンレス鋼は、冷却速度の増加にともなつて比較的過冷しやすい特性を示すが、過冷感受処理をしたものが比較的小さい冷却速度でいかに容易に大きな過冷が得られるかがわかる。

4. 実用上の溶鋼処理法

過冷凝固現象を実際凝固に適用するためには、母合金

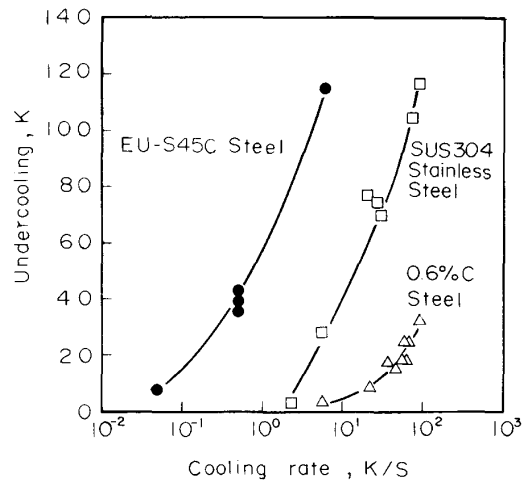


Fig. 8. Relationship between cooling rate and degree of undercooling for steels processed and unprocessed for enhanced undercooling (EU).

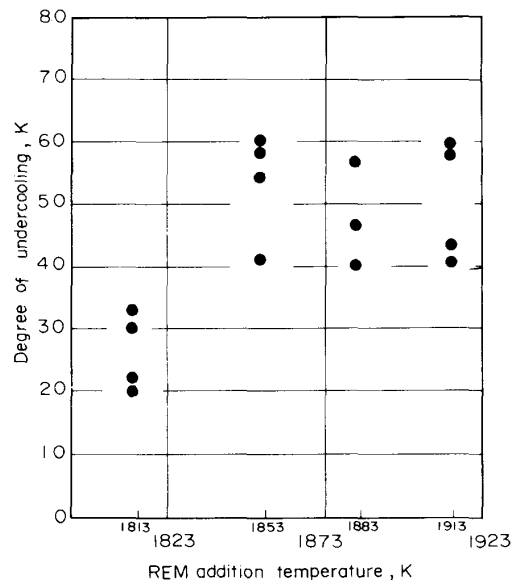


Fig. 9. Relationship between degree of undercooling and REM addition temperature in 0.25 mass% C steel ingot.

の作製、外層部の除去、溶解-凝固の繰返し等の煩雑な操作を行わず一度の溶解-凝固で過冷させる溶鋼処理法が必要である。そこで、そのための溶鋼処理法を検討した。2 kg の試料を溶解後、REM を 1200 s (20 min) にわたつて数回に分けて添加し、その後溶湯状態で 3600 s (1 h) 保持を行う。その間、600 s (10 min) ごとに機械的攪拌を溶鋼に与えた。本実験で検討した条件の範囲では、この操作が最も過冷する結果を得た。

Fig. 9 にアルミナるつばを用いて REM の添加温度を 1813 K ~ 1913 K までの 4 段階に変化させた時の過

冷度の変化を示す。添加温度が低い 1813 K では過冷度は比較的小さいが、1853 K 以上ではほぼ一定の過冷度を示すようになり、最大 60 K までの過冷値が得られている。この値は、溶解-凝固を繰り返すことにより得られた過冷度にはおよばないが、一度の過冷感受処理で 2 kg の溶鋼をこの程度の過冷度まで過冷させることは工学上重要な結果である。

Fig. 10 に REM 添加温度と試料の再熱温度との関係を示す。REM 添加温度の上昇と共に再熱温度は直線的に増加しているのが観察される。

Photo. 1 に煮沸塩酸により顕出した各試料鑄塊縦断面の凝固組織形態を REM 添加温度と対応させて示す。組織の顕出は、過冷度が大きなるほど困難となる傾向が認められ、最大 5400 s (1.5 h) 程度の顕出時間が必要であり、そのため高い過冷度の組織はあまり明確ではない。過冷度が比較的小さい Photo. 1 (a) では明瞭なデンドライト形態が観察され、ここには示していないが比較のために作製した REM 無添加鑄塊の凝固組織形態とほぼ同様の組織形態を示した。ここで、Photo. 1 (a) の右側の鑄塊の外層部近傍に注目すると、組織的に不連続な領域が観察される。この不連続領域は、Fig. 4 に示した REM 成分の濃化領域に対応している。Photo. 1 (b) では、デンドライト形態がまだ識別できるが、Photo. 1 (a) と比較して著しく微細化している。REM 添加温度がさらに高い Photo. 1 (c), (d) ではデンドライト形態は観察

できなくなっており、さらに外層部での組織的不連続も観察されない。

REM 添加温度を高くすると溶鋼の過冷感受性が高まるのは、溶解に用いたるつばの内面の清浄性から判断して、反応性の向上と共に反応生成物の浮上性の向上が、溶鋼を清浄にする上で重要な役割をはたしていることが

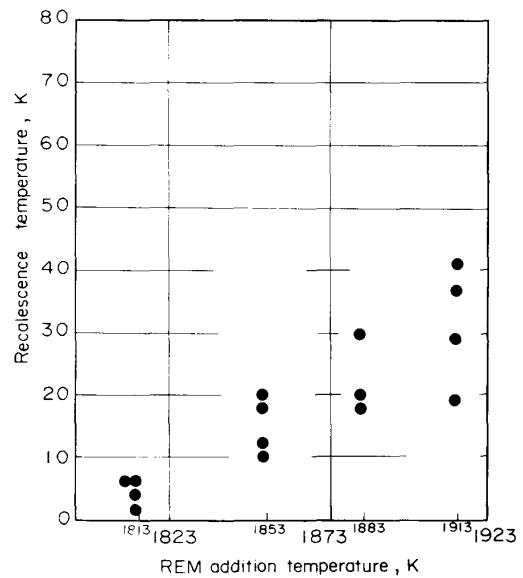
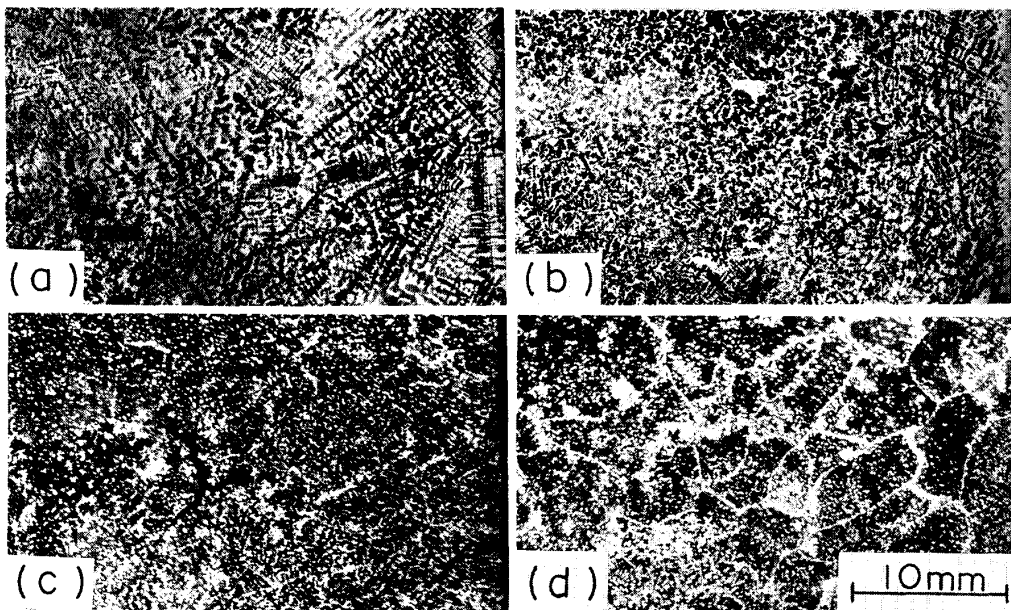


Fig. 10. Relationship between difference in recalescence temperature and REM addition temperature in 0.25 mass% C steel ingot.



(a) 1813 K ($\Delta T=20$ K) (b) 1853 K ($\Delta T=54$ K) (c) 1883 K ($\Delta T=57$ K) (d) 1913 K ($\Delta T=60$ K)

Photo. 1. Change in solidification structure with increasing REM addition temperature in 0.25 mass% C steel ingot.

考えられる。

5. 過冷度と再熱度および組織

Fig. 11 に REM を添加した S45C 鋼の母合金鑄塊中心部より採取した 2×10^{-2} kg の小鋼塊試料を溶解し、0.67 K/s と 0.69 K/s の二種類の冷却速度で冷却し、115 K、および 100 K の過冷度が得られた際の冷却曲線を示す。前者の試料は溶解に用いたタンマン炉内の還元性雰囲気のもとでそのまま炉冷したものであり、一方、後者の場合には、冷却過程において、液相線温度より 5 K 上から凝固を開始するまでの間、試料溶鋼表面に内径 4 mm のアルミナ管を通して湯面位置より 30 mm の高さから 50 cc/min の流量で酸素を吹きつける操作を行った。過冷度 115 K の試料の場合には再熱度は 70 K、一方、酸素を吹きつけた試料の場合には過冷度が 100 K と比較的大きいにも関わらず再熱はほとんど観察されない。Photo. 2 にピクリン酸飽和水溶液により顕出した両者の組織を示す。過冷度が 100 K で、再熱がほとんどない Photo. 2 (b) では微細なデンドライト形態が観察されるが、過冷度が 115 K で再熱が 70 K と比較的大

きい Photo. 2 (a) の試料では長時間腐食しても明瞭なデンドライト形態は顕出できず、平均直径が 5~10 μm 程度の球状で黒色の析出物のみが観察された。

Fig. 12 に Photo. 2 (a) の試料表面を加速電圧 15 kV、ビーム径 5 μm の EPMA で走査し、C 濃度分布を測定した結果を示す。マトリックスの C 濃度は平均約 0.40 mass% の均一な濃度分布を示し、試料の初期 C 濃度

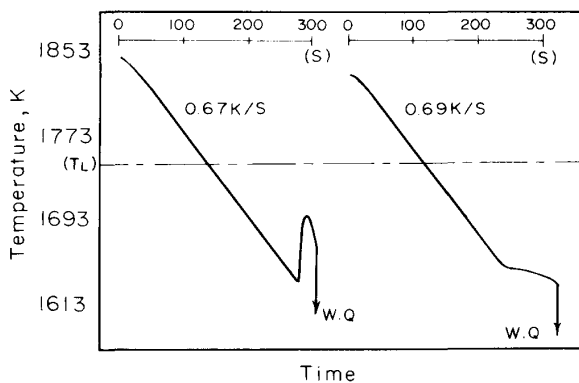


Fig. 11. Behavior of undercooling and recalescence in S45C steel.

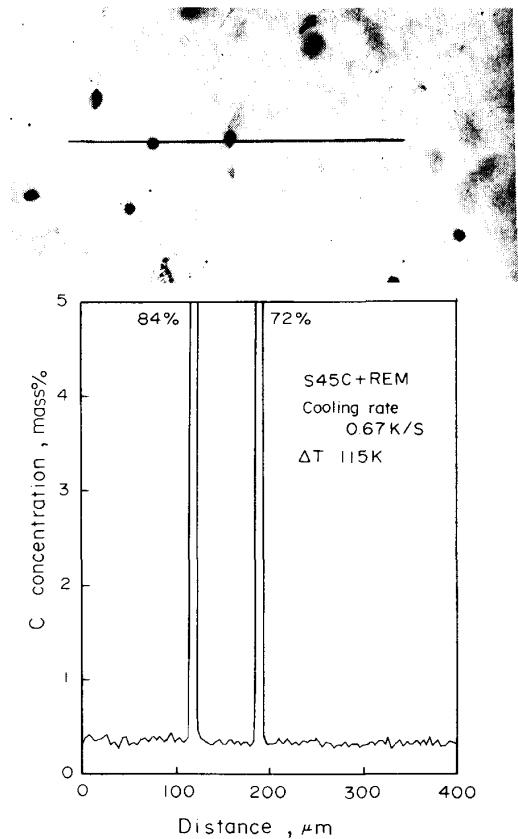
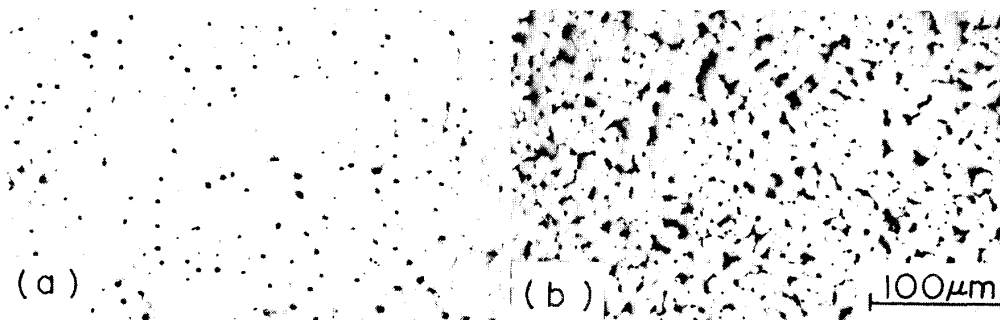


Fig. 12. Microstructure and carbon concentration distribution of an undercooled S45C steel solidified with significant amount of recalescence.



(a) $\Delta T=115$ K Recalescence=70 K (b) $\Delta T=100$ K Recalescence=2 K

Photo. 2. Change in solidification structure due to degree of undercooling and recalescence behavior in S45C steel.

0.47 mass% よりいくぶん低い値を示している。黒色の析出物のC濃度は 84 mass% 及び 72 mass% を示しており、EPMA の電子ビームの幅および試料表面からの 3 μm 程度の侵入領域の深さと、析出物の大きさとの関係より生じる誤差を考慮すると、この析出物は黒鉛と判断される。このような組織は、Fe-C二元系を用いた過冷実験の結果においても同様に観察されている¹⁰⁾。このような現象については、著者の一人は Al-4 mass% Cu 合金を用いた過冷実験において、過冷度 100 K 以上になると結晶組織形態は一変して、微粒な θ 相の均等分布と Cu 溶質濃度が 2 mass% の均一な基質よりなる過飽和固溶体凝固組織のものとなることをすでに見だしている⁸⁾。

Photo. 2 (a) に示した組織は、マトリックスの炭素濃度が均一で、黒鉛の析出が等分布に分散されている事実より、この場合においても過飽和固溶体凝固に基づくものと考えられる。一般に大きな過冷下での結晶生成では溶質分配係数が 1 に近づくような非平衡分配が生じ¹¹⁾、過飽和固溶体が得られやすいものと考えられ、凝固時の熱的変動過程で安定相の黒鉛の析出によつてその過飽和度が一部緩和されたものと見られる。一方、Photo. 2 (b) の組織の場合には、Fig. 11 に示した冷却曲線に見られるように、過冷度が大きいにもかかわらず、比較的ゆつくりした凝固挙動を示し、結果としてデンドライト形態を示している。

この試料の場合には、試料表面に酸素を吹きつけることにより溶鋼表面が酸化され、活性な異質核要素が溶鋼表面にのみ新たに生成して 100 K 程度の過冷度段階で機能し、まず最初に過冷溶鋼中へ急速に結晶成長が行われたものと考えられる。それに伴つて成長界面に急激な溶質濃化が生じるため凝固点降下によつて結晶成長速度は急速に減少し、その後成長界面からの溶質拡散に制御された比較的ゆつくりした成長に移行する。その間、残溶鋼内部は活性な異質核要素を含まないためこの過冷度段階ではいまだ結晶生成には安定であり、ダイナミックな同時多発的結晶生成が起こらなかつたため、急速な再熱現象が観察されなかつたものと考えられる。

6. 結 言

Fe-C二元系合金および実用鋼を試料として、溶鋼に REM を添加することにより、溶鋼の過冷感受性を高める処理法について検討した。得られた過冷鋼の組織、濃度分布、介在物の観察を行い、その結果に基づいて REM 添加による過冷増大機構について検討した。その

結果、以下に述べることが明らかとなつた。

1) REM を添加して溶製した母合金鋳塊の外層部を除去し、再溶解した溶鋼は過冷感受性の高い溶鋼となり、数回の溶解-凝固の繰返しによつて、0.5 K/s 程度の比較的ゆつくりした冷却速度でも 1 kg の溶鋼が約 100 K まで過冷する。

2) 過冷させるための REM 添加量には最適値があり、0.25 mass% C 鋼では 0.75 mass% が最も適当である。

3) 溶鋼に添加した REM 成分は鋳塊表層部に濃化し、それに伴い、鋳塊内部の過冷感受性は増大した。REM 添加温度を 1913 K まで高くすると、添加した REM 成分は鋳塊側からるつば側へと完全に排除された。

4) REM 添加温度を 1913 K と高くし、REM 添加後、溶鋼を 3600 s (1h) 保持し冷却すると溶鋼 2 kg のものを最大 60 K 過冷させることができる。この方法により、溶解-凝固の繰返しなしの単一処理でこの程度の過冷が得られることは、実用上有効なものと考えられる。

5) S45C 鋼の過冷度 115 K、再熱 70 K の過冷凝固した試料は、0.40 mass% C の均一な濃度を有する基質に約 10 μm の球状の黒鉛が均等に分布、析出している組織形態であることが観察された。これは過飽和固溶体凝固に基づくものと考えられる。

6) 大きな過冷凝固となる過冷感受性処理をした溶鋼の冷却過程で、溶鋼表面に酸素を吹きつけると、100 K 程度の大きな過冷凝固をしても再熱はほとんど認められない。このような場合には過飽和固溶体凝固とはならず、通常のデンドライト状結晶組織となる。

文 献

- 1) D. TURNBULL and R. E. CECH: J. Appl. Phys., 21 (1950), p. 804
- 2) D. H. RASMUSSEN and C. R. ROPER, Jr: Acta Metall., 23 (1975), p. 1215
- 3) G. J. ABBASCHIAN and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans. A, 14 (1983), p. 1147
- 4) L. L. LACY, M. B. ROBINSON and T. J. RATHZ: J. Cryst. Growth, 51 (1981), p. 47
- 5) G. L. F. POWELL and L. M. HOGAN: J. Inst. Met., 93 (1964-65), p. 505
- 6) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1523
- 7) T. ONO, T. TAKEO, T. UMEDA and Y. KIMURA: U. S.-Japan Cooperative Science Program Seminar on "Solidification Processing" (1983), p. 359
- 8) 高橋忠義, 鈴木敏夫, 市川 洸: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 821
- 9) 向井楠宏: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1435
- 10) 高橋忠義: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 2176
- 11) J. C. BAKER and J. W. CAHN: Acta Metall., 17 (1969), p. 575