

炭素鋼の凝固過程および凝固後の高温変形挙動

水上 英夫*・平城 正*・川本 正幸*・渡部 忠男*

Tensile Strength of Carbon Steel during and after Solidification

Hideo MIZUKAMI, Sei HIRAKI, Masayuki KAWAMOTO and Tadao WATANABE

Synopsis : Phase dependence of tensile strength of carbon steel during and after solidification has been studied by a technique for high temperature tensile test. The experimental technique enabled a sample to melt and solidify without crucible, and measured a minute load in a solidification temperature range.

A numerical model for the analysis of phase transformation during and after solidification was developed with an assumption of local equilibrium at interfaces.

The tensile strength of carbon steel was dependent on the phase state but not composition. Predicted equations of tensile strength of δ phase and γ phase were estimated from experimental results.

$$\sigma_{\delta}=0.011(T_{\delta, \text{start}}-T)+1.1, \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\gamma}=0.067(T_{\gamma, \text{start}}-T)+6.5, \text{ MPa}$$

$$0.0005 \text{ mass}\% \leq C \leq 0.55 \text{ mass}\%, 1550\text{K} \leq \text{Temp.} \leq 1800\text{K}.$$

Tensile strength of δ phase state is smaller than that of γ phase, and temperature dependence of tensile strength of δ phase is also smaller than that of γ phase.

Key words: tensile strength; carbon steel; solidification; transformation.

1. 緒言

近年、連続鋳造スラブの表面の高品質化および高速鋳造化が進められている。これには連続鋳型内で形成される初期凝固シェルに作用する応力状態を把握し、凝固シェルの不均一成長の抑制および操業条件の最適化が重要である。このため凝固シェルに作用する応力状態を示す引張強度発現温度(ZST)および延性発現温度(ZDT)に関する多くの研究¹⁻⁴⁾が行われて来た。

ところで炭素鋼の凝固過程は主に炭素濃度に依存して相変態の過程が変わり、初晶が δ 相あるいは γ 相となる場合、また凝固途中で δ/γ 変態を伴う場合がある。一方、これまでの凝固シェルの成長挙動に関する研究¹⁵⁻¹⁷⁾を見ると、凝固シェル成長の均一性は炭素濃度に依存して変化することが伺える。これより凝固シェルの高温変形挙動は凝固過程における相の状態に対応して変化すると考えられるが、従来の研究では明確にされていない。

そこで本研究では、申ら⁸⁾の開発したものと同様な微小荷重の測定が可能な高温引張試験装置を使用し、炭素鋼の凝固過程における引張強度の δ 相あるいは γ 相といった相依存性について検討した。また、炭素鋼の凝固過程における相の状態を予測するため溶質再分配モデルを構築し、高

温引張試験結果との対応を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で使用した試験片の化学組成を Table 1 に示す。実用鋼の組成をベースとして炭素濃度を変え、凝固過程における晶出相および凝固後の δ/γ 変態挙動を変化させた。いずれの試験片も高純度電解鉄および合金鉄を用いて真空溶解炉内で100 kg 鋼塊を作製した。これを Ar ガス雰囲気中で1473K、2時間の熱処理を行った後、 $\phi 25$ mmの丸棒に熱間鍛造し、この丸棒から所定の形状に削り出した。

2.2 高温引張試験装置

Fig. 1 に本研究で用いた高温引張試験装置の模式図を示す。荷重検出部は真空容器内に置かれ、 1×10^{-3} Pa まで減圧後 Ar ガス置換を行い大気圧で実験を行った。

高温引張試験装置は、高周波誘導コイル、ロード・セル、2色光温度計および高速ビデオで構成される。

試験片は直径10 mm、長さ100 mmである。試験片の上端部と下端部をフランジ形状として、水冷ジャケットと一体構造をなす固定治具への取付け精度を高めるとともに、試験片の上端部と下端部における冷却条件を同等とし試験

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

Sample	C	Si	Mn	P	S
ULC	0.005	0.01	0.12	0.014	0.0028
LC	0.04	0.04	0.19	0.026	0.006
MC	0.14	0.16	0.54	0.016	0.003
HC1	0.37	0.24	1.28	0.019	0.001
HC2	0.55	0.15	0.91	0.021	0.001

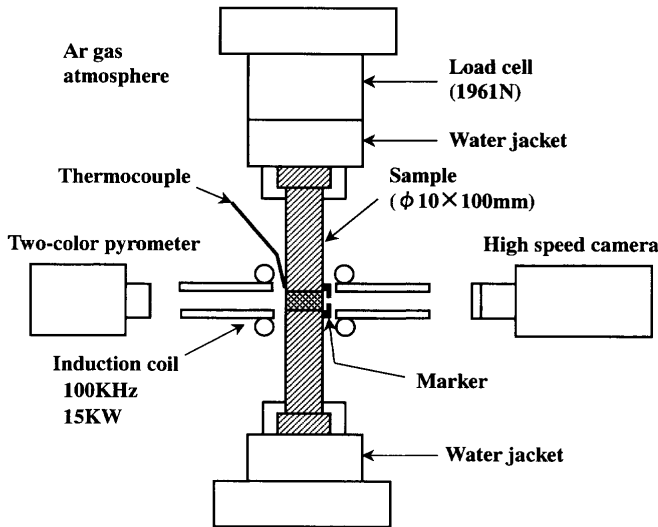


Fig. 1. Measurement system of tensile strength during and after solidification.

片の長さ方向における温度分布を均一にした。試験片の中央部で長さ5mmの領域を高周波誘導加熱により溶融させ、所定の条件に達した後、荷重の測定を行った。試験片の溶融部の形状は表面張力で維持される。溶融部の温度は、溶融部中央から5mm離れた位置で試験片表面に取付けた熱電対による測温結果と、予め作製した試験片溶融部の温度との校正直線を基に決めた。

本研究で使用した高周波誘導加熱コイルは、2枚の銅製円環を上下方向に5mm隔てて組合わせた構造をしている。円環の間隙から試験片の溶融部を直接観察することが可能なため、溶融部の温度の測定には2色光温度計も併用した。また、試験片の溶融部の直上および直下の表面に外径1mmの円筒形状のアルミナ製マーカーをアルミナ系接着剤で固定し、このマーカーの位置の変化を時間分解能 2.2×10^{-4} s、空間分解能 $2.0 \mu\text{m}$ の高速ビデオで記録した。この記録結果を基に凝固過程における試験片の歪量を算出した。

荷重の測定には最小検出荷重0.8Nのロード・セルを使用し、この出力信号を時間分解能 $1 \mu\text{s}$ のデータ・ロガーに記録した。なお、データ・ロガーと高速ビデオのトリガーを同期させ、記録開始時間を一致させ時間を対応させた。

2.3 高温引張試験の制御条件

高温引張試験では試験片の温度の制御条件に従い、試験片を加熱-溶融-凝固させた。試験片の溶融部の温度を室温から(固相線温度 $T_s - 30$)Kまで昇温し30s間保持した

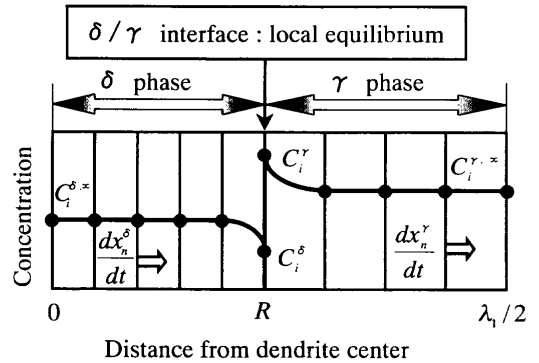


Fig. 2. Schematic diagram of solute redistribution in the volume element.

後、(液相線温度 $T_L + 30$)Kまで再度加熱し溶融状態で120s間保持し溶融部温度を均一にした。その後、申ら⁸⁾と同様に、連続鋳造スラブの1/4厚み近傍に相当する冷却速度 0.17Ks^{-1} で冷却した。なお、 T_s , T_L は汎用の熱力学平衡計算ソフト¹⁸⁾を使用して求めた。

引張試験の制御条件は、試験開始から試験片の溶融部の温度が T_s となるまで荷重ゼロ制御を、その後は変位制御を用いた。これにより試験片の熱膨張による荷重付加の影響をなくし、溶融-加熱部の圧縮による変形を防止した。引張開始温度に達した時点で試験片を申ら⁸⁾と同様の歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ で最大2.5mm下方向に引張り荷重を測定した。

3. 解析方法

凝固過程および凝固後の相変態の挙動を予測し、引張強度との対応を検討するため、溶質再分配モデルを新たに構築した。なお、前報²⁹⁾では汎用の解析ソフトを使用した。今後の拡張性を考え解析モデルを今回新たに作製した。

本解析では、Murray¹⁹⁻²¹⁾らにより構築された Variable space network法を応用した。デンドライト1次アーム間隔の1/2領域を対象とした解析要素内に δ 相と γ 相が存在する場合の解析方法を模式的にFig. 2に示す。この方法の特徴は、 δ/γ 変態の界面 R を境界にして δ 相内および γ 相内にそれぞれ等間隔で溶質濃度を表す格子点を設け、また δ/γ 変態界面の進行に連れて格子点間隔が各領域内で常に一定となるように格子点を移動させる点である。相変態の界面が特定できることから、界面において局所平衡の仮定を設けることができ、熱力学的平衡計算と連成させることが可能である。なお、解析要素内に液相と δ 相あるいは液相と γ 相が存在する場合も取扱いは同様である。Fig. 2の場合の計算方法を以下に示す。

拡散方程式

$$\frac{dC_i^{\delta}}{dt} = \left(\frac{\partial C_i^{\delta}}{\partial x} \right) \frac{dx_n^{\delta}}{dt} + D_i^{\delta} \frac{\partial^2 C_i^{\delta}}{\partial x^2} \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{dC_i^\gamma}{dt} = \left(\frac{\partial C_i^\gamma}{\partial x} \right) \frac{dx_n^\gamma}{dt} + D_i^\gamma \frac{\partial^2 C_i^\gamma}{\partial x^2} \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{dx_n^\delta}{dt} = \left(\frac{x_n^\delta}{R} \right) \frac{dR}{dt} \quad : 0 \leq x_n^\delta \leq R \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{dx_n^\gamma}{dt} = \left(\frac{\lambda_1/2 - x_n^\gamma}{\lambda_1/2 - R} \right) \frac{dR}{dt} \quad : R \leq x_n^\gamma \leq \lambda_1/2 \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{dx_n^\delta}{dt}, \frac{dx_n^\gamma}{dt} \quad : \delta \text{相}, \gamma \text{相の格子点 } x_n^\delta, x_n^\gamma \text{の移動速度}$$

$$\frac{dR}{dt} \quad : \delta/\gamma \text{界面の移動速度}$$

λ_1 : デンドライト1次アーム間隔

境界条件

$$D_i^\delta \frac{\partial C_i^\delta}{\partial x} = 0, x=0 \dots\dots\dots(5)$$

$$D_i^\gamma \frac{\partial C_i^\gamma}{\partial x} = 0, x=\lambda_1/2 \dots\dots\dots(6)$$

δ/γ 界面での質量保存則

$$\frac{dR}{dt} (C_i^\delta - C_i^\gamma) = D_i^\delta \frac{\partial C_i^\delta}{\partial x} - D_i^\gamma \frac{\partial C_i^\gamma}{\partial x} \dots\dots\dots(7)$$

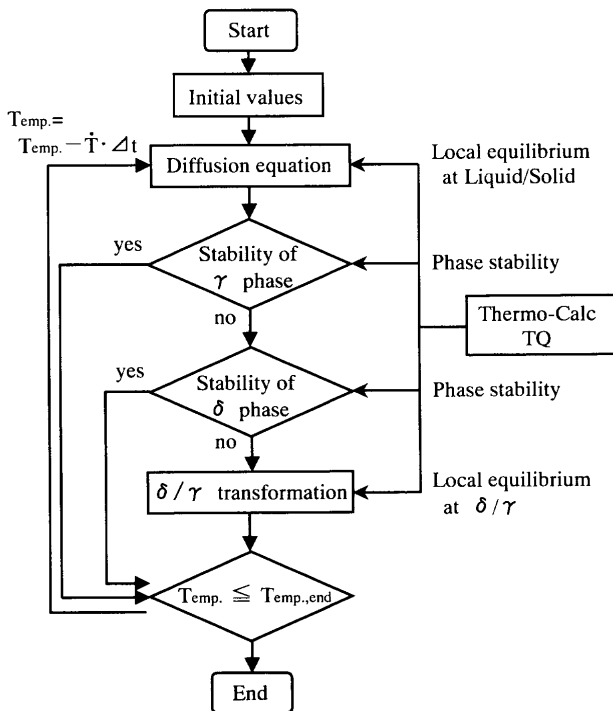


Fig. 3. Flow chart of calculation.

上記の方程式を有限差分法で数値解析を行った。

Fig. 3に本解析方法のフロー・チャートを示す。初期濃度、初期温度、解析要素サイズ、冷却速度を入力し、解析要素内における溶質元素の拡散方程式を解く。解析要素内の各メッシュにおける溶質濃度と温度の関係から、初晶晶出相が γ 相であるか δ 相であるかの判定を行う。初晶晶出相が γ 相の場合は、本解析範囲において最終相は γ 相である。初晶晶出相が δ 相の時は、いったん δ 単相領域を通過して δ/γ 変態する場合と、凝固過程で δ/γ 変態を生じる場合がある。相変態界面において熱力学的平衡計算を行うとともに、各温度における相の熱力学的な安定性を検討した。最終温度 $T_{emp,end}$ に達するまで、冷却速度 \dot{T} 、タイム・ステップ Δt で温度 T_{emp} を低下させ計算を繰り返す。なお、熱力学的平衡計算は汎用の計算ソフト¹⁸⁾を使用した。

解析で使用する物性値をTable 2に、解析条件をTable 3にそれぞれ示す。デンドライト1次アーム間隔の炭素濃度依存性については従来から報告されている。Ueshima²²⁾は炭素濃度の大きい方が1次アーム間隔は小さいと報告しているが、岸武²⁴⁾や、鈴木²⁵⁾は逆の結果を報告している。また、江阪²⁶⁾は低炭素鋼領域において1次アーム間隔の炭素濃度依存性が小さいことを明らかにしている。この様にデンドライト1次アーム間隔と炭素濃度の関係が特定されていないため、本研究では申ら⁸⁾の報告を基に1次アーム間隔 $700 \mu\text{m}$ 一定と仮定し解析を行った。また、Variable space network法では晶出相あるいは析出相の初期厚みを有限な値に設定する必要があるため、本研究ではこの初期厚みを $1 \mu\text{m}$ と仮定し解析を行った。

なお、解析は以下の仮定の基で行った。

- (1) 固液界面および δ/γ 変態界面で局所平衡が成立する。
- (2) 凝固時に過冷却は存在しない。
- (3) 界面の形状は平滑である。
- (4) 解析要素内の温度は均一である。
- (5) デンドライトの成長方向への拡散はない。
- (6) 拡散係数は溶質濃度に依存しない。
- (7) 凝固および変態過程で密度変化がない。

4. 結果および考察

4.1 解析方法の評価

本解析モデルの妥当性を評価するため、解析結果と従来

Table 2. Diffusion coefficients of solute elements.

Element	$D^\delta, \text{m}^2/\text{s}^{22)}$	$D^\gamma, \text{m}^2/\text{s}^{22)}$	$D^L, \text{m}^2/\text{s}^{23)}$
C	$1.27 \times 10^{-6} \exp(-19450/RT)$	$7.61 \times 10^{-6} \exp(-32160/RT)$	8.4×10^{-7}
Si	$8.0 \times 10^{-4} \exp(-59500/RT)$	$3.0 \times 10^{-5} \exp(-60100/RT)$	5.1×10^{-8}
Mn	$7.6 \times 10^{-5} \exp(-53640/RT)$	$5.5 \times 10^{-6} \exp(-59600/RT)$	4.4×10^{-9}
P	$2.9 \times 10^{-4} \exp(-55000/RT)$	$1.0 \times 10^{-6} \exp(-43700/RT)$	1.4×10^{-9}
S	$4.56 \times 10^{-4} \exp(-51300/RT)$	$2.4 \times 10^{-4} \exp(-53400/RT)$	4.3×10^{-8}

Table 3. Calculation conditions.

Parameter	Value
Primary dendrite arm spacing, μm	700
Number of segments	300
Cooling rate, Ks^{-1}	0.17
Position of initial interface, μm	1

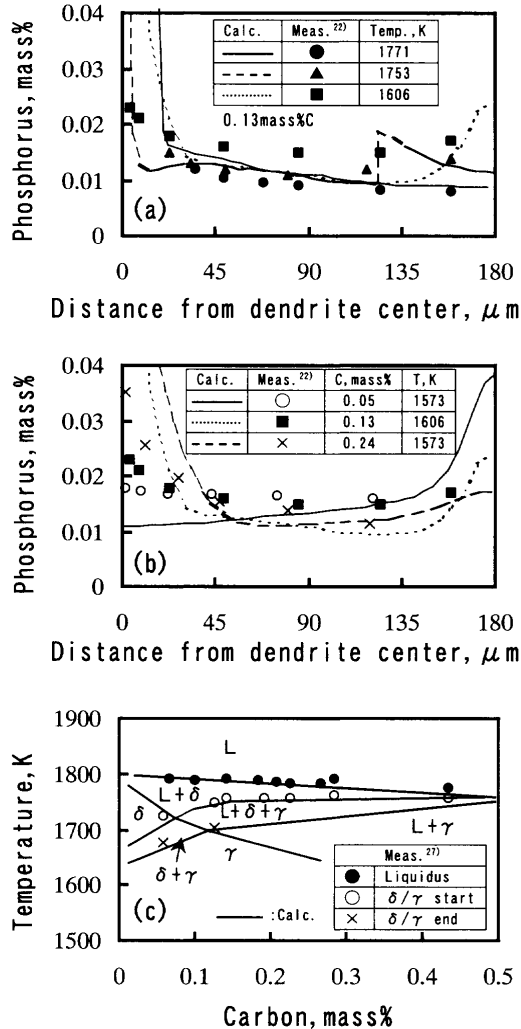


Fig. 4. Comparison between experimental results and analytical model.
 (a) phosphorus profiles at various temperature, (b) phosphorus profiles at various carbon contents, (c) transformation temperature vs. carbon contents.

報告されている濃度分布の測定結果²²⁾および相変態温度の測定結果²⁷⁾との比較を行い、その結果を Fig. 4(a), (b), (c)に示す。

Fig. 4(a)には組成 0.13mass% C–0.35mass% Si–1.52mass% Mn–0.016mass% P–0.002mass% S、デンドライト1次アーム間隔の1/2領域を対象とした解析要素サイズ 180 μm 、冷却速度 0.45 Ks^{-1} におけるリン濃度分布の解析結果を示す。本解析結果は、デンドライト中心近傍で測定結果との差が大きいものの傾向は一致している。Fig. 4(b)には、Fig. 4(a)と解析要素サイズ、冷却速度が同じで炭素濃度が異なる場合の比較結果を示す。解析結果と測定結果を比べると、デンドラ

イト中心近傍の濃度の差が大きい、炭素濃度によるリン濃度分布の変化の傾向は一致している。Fig. 4(c)には、組成 0.04~0.51 mass% C–0.01 mass% Si–2.0 mass% Mn–0.02 mass% P–0.005 mass% Sの試料を用いて冷却速度 0.5 Ks^{-1} で行った示差熱分析結果と、1次アーム間隔を 360 μm とした場合の本解析結果を示す。解析結果は測定結果とほぼ一致している。以上 Fig. 4(a), (b), (c)から、本解析モデルで相変態の予測がほぼ可能であると考えられる。

4.2 引張強度の発現挙動

Fig. 5に凝固過程における引張強度の測定結果をまとめて示す。同図中には本解析モデルを用いて予測した相と温度の関係も併わせて示す。

Fig. 5(a)には極低炭素鋼 ULCの引張強度の測定結果を示す。極低炭素鋼の凝固過程は初晶が δ 相であり、いったん δ 単相で凝固が完了し、 δ/γ 変態を経てから γ 単相となる。 δ 単相領域における引張強度は温度が低下してもさほど小さくならず、 δ 単相の下限温度 1682 Kにおいても約 2 MPaと小さい。 δ/γ 変態が開始すると引張強度は急激に増大し、変態完了時には約 6 MPaとなる。その後の γ 単相領域においては、温度の低下に連れて引張強度が増大する。 δ 相の引張強度の方が γ 相よりも引張強度は小さく、温度に対する変化も小さいという結果が得られた。

Fig. 5(b)には低炭素鋼 LCの結果を示す。LCの凝固過程も ULCの場合と同様で、初晶が δ 相であり、いったん δ 単相で凝固が完了後、 δ/γ 変態により γ 単相となる。引張強度の発現挙動も ULCの場合に似ており、 δ 相領域で引張強度は小さく、 γ 相領域では温度の低下とともに増大する。

中炭素鋼 MCの初晶は δ 相であり、凝固の進行に連れ $(L+\delta+\gamma)$ 3相領域を経た後、 $(\delta+\gamma)$ 2相領域を形成し γ 単相に変わる。引張強度の測定結果を Fig. 5(c)に示す。引張強度は試験片 ULC、LCと同様に固液共存領域で発現するが、ULCおよびLCと異なり引張強度の小さい領域がなく、温度の低下とともに引張強度が増大する。これは δ 単相領域が存在しないためと考えられる。

高炭素鋼 HC1の初晶は δ 相であり、 $(L+\delta+\gamma)$ 3相を経て $(L+\gamma)$ 2相となった後 γ 単相となる。Fig. 5(d)に示す様に、引張強度は固液共存領域で発現し温度の低下に連れて増大する。試験片 MCと同様に、 δ 単相領域が存在しないため引張強度の小さい温度域がない。

Fig. 5(e)に高炭素鋼 HC2の引張強度の測定結果を示す。試験片 HC2は γ 相が初晶として晶出し、 γ 単相で凝固が完了する。引張強度は他の試験片と同様に固液共存領域で発現し、完全凝固直後で約 6 MPaとなる。その後は温度の低下とともに引張強度は単調に増加する。

Fig. 6(a), (b)に引張強度あるいは歪と固相率の関係をそれぞれ示す。固相率の算出には前述の溶質再分配モデルを用いた。

Fig. 6(a)の関係を見ると、引張強度は固相率 0.6~0.8で発

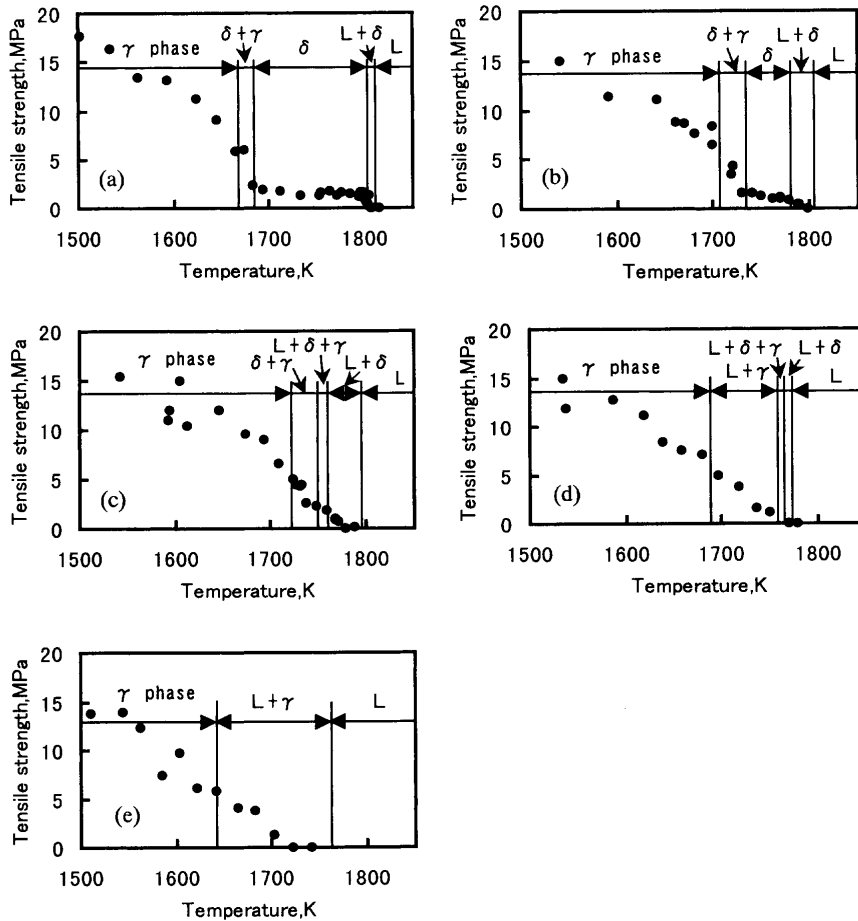


Fig. 5. Tensile strength behavior during and after solidification. (a) sample ULC, (b) LC, (c) MC, (d) HC1 and (e) HC2.

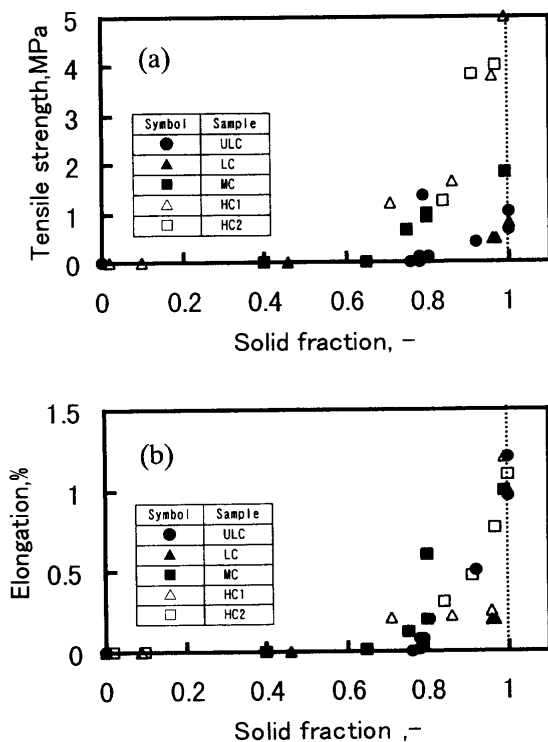


Fig. 6. Tensile strength and elongation vs. solid fraction.

現していることが分かり、この結果は申ら⁸⁾の結果と同様である。固相率1における引張強度が異なるのは、試験片の種類により固相率1での相の状態が異なるからであり、試験片 HC1, HC2 の様に γ 単相で凝固が完了する場合の方が大きな値を示している。

Fig. 6(b)に延性と固相率の関係を示すが、延性の発現する固相率は0.6~0.8であり、引張強度の発現する固相率の範囲と同様である。延性の発現挙動は炭素濃度に依存せず、延性が固相率の増加に連れて増大する。いずれの試験片の場合も、固相率1における延性は約1%である。

なお、引張強度の発現温度と延性発現温度が異なるという報告⁴⁻⁷⁾があるが、本研究の結果では鈴木ら²⁸⁾と同様に引張強度と延性の発現温度は一致した。

4.3 引張強度の相依存性

Fig. 5の結果から、引張強度は凝固過程で晶出あるいは析出する相の状態に依存することが明らかになった。この関係を定量化するため、 δ 相単相あるいは γ 相単相の引張強度を変態開始点からの温度差で整理し Fig. 7 に示した。

Fig. 7(a)は試験片 ULC, LC における δ 単相領域の引張強度と δ 単相となる開始点温度からの差の関係を示す。引張強度は温度差の増加に連れ直線的に増大し、試験片の種類による差は小さい。

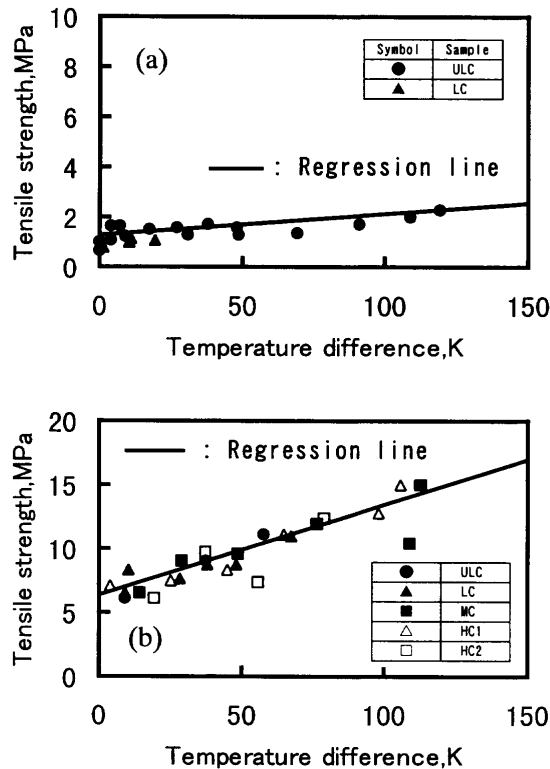


Fig. 7. Tensile strength vs. temperature difference. (a) δ phase region and (b) γ phase region

Fig. 7(b)は、 γ 単相領域における引張強度と γ 単相となる開始点温度からの差で整理した結果である。 δ 相単相の場合と同様に、引張強度は温度差と直線関係にあり、試験片の組成による違いは小さいという結果が得られた。なお、ステンレス鋼においても引張強度が δ 相および γ 相といった相の状態に依存して変化することが明らかにされている²⁹⁾。

Fig. 7(a), (b)で得られた回帰式を以下に示す。

$$\sigma_{\delta}=0.011(T_{\delta,\text{start}}-T)+1.1, \text{ MPa} \quad R^2=0.82$$

$$\sigma_{\gamma}=0.067(T_{\gamma,\text{start}}-T)+6.5, \text{ MPa} \quad R^2=0.85$$

ただし、上式の適用範囲は $0.0005\text{mass}\% \leq C \leq 0.55\text{mass}\%$, $1550\text{K} \leq T_{\text{emp}} \leq 1800\text{K}$ である。

なお、 σ_{δ} : δ 相の引張強度 [MPa], σ_{γ} : γ 相の引張強度 [MPa], $T_{\delta,\text{start}}$: δ 相の開始点温度 [K], $T_{\gamma,\text{start}}$: γ 相の開始点温度 [K], T : 温度 [K], R^2 : 寄与率を表す。

引張強度が δ 相の方が γ 相より小さいのは、BCC型の結晶構造を持つ δ 相の方が、FCC型の構造を持つ γ 相よりも結晶のすべり面が多いためと考えられ、今後詳細な検討が必要である。

5. 結言

本研究では、高温引張試験装置を用いて凝固過程における炭素鋼の引張強度の測定を行った。また、熱力学的平衡計算を連成させた溶質再分配モデルを構築し、凝固過程に

おける相の状態を予測した。引張強度と相の状態の関連を比較検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 凝固過程および凝固後の引張強度は、炭素鋼の δ 相あるいは γ 相といった相の状態に依存して変化する。なお、本研究の実験条件下では、炭素鋼の組成の影響は認められなかった。

(2) δ 相の引張強度は γ 相よりも小さく、また温度変化に対する引張強度の変化も小さい。

(3) 本実験条件下において、 δ 相および γ 相の引張強度は各相が単相となる温度を基準とした温度差の関数として次式で表すことができる。

$$\sigma_{\delta}=0.011(T_{\delta,\text{start}}-T)+1.1, \text{ MPa} \quad R^2=0.82$$

$$\sigma_{\gamma}=0.067(T_{\gamma,\text{start}}-T)+6.5, \text{ MPa} \quad R^2=0.85$$

ただし、上式の適用範囲は、 $0.0005\text{mass}\% \leq C \leq 0.55\text{mass}\%$, $1550\text{K} \leq T_{\text{emp}} \leq 1800\text{K}$ である。

(4) 引張強度および延性の発現温度はほぼ一致し、いずれの場合も固液共存領域における固相率0.6~0.8で発現する。

文 献

- 1) W.T.Lankford, Jr.: Metall. Mater. Trans., **3** (1972), 1331.
- 2) 藤井博務, 織田昌彦, 大橋徹郎, 川村浩一, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **64** (1978), 2148.
- 3) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕: 鉄と鋼, **65** (1979), 2038.
- 4) E.Schmidtman and L.Pleugel: Arch. Eisenhüttenwes., **51** (1980), 49.
- 5) E.Schmidtman and L.Pleugel: Arch. Eisenhüttenwes., **51** (1980), 55.
- 6) E.Schmidtman and F.Rakoski: Arch. Eisenhüttenwes., **54** (1983), 357.
- 7) E.Schmidtman and F.Rakoski: Arch. Eisenhüttenwes., **54** (1983), 363.
- 8) 申 健, 梶谷敏之, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **78** (1992), 587.
- 9) H.Hiebler and M.Wolf: 材料とプロセス, **6** (1993), 1132.
- 10) 北条優武, 水地 功, 田中重典: 材料とプロセス, **6** (1993), 1134.
- 11) P.Deprez, J.P.Bricout and J.Oudin: Mater. Sci. Eng., **A168** (1994), 17.
- 12) T.Revaux, P.Deprez, J.Bricout and J.Oudin: ISIJ Int., **34** (1994), 528.
- 13) 水上秀昭, 村上勝彦, 北川 融: 鉄と鋼, **81** (1995), 792.
- 14) T.Nakagawa, T.Umeda, J.Murata, Y.Kamimura and N.Niwa: ISIJ Int., **35** (1995), 723.
- 15) 江阪久雄, 白神孝之, 溝口利明, 荻林成章: 鉄と鋼, **81** (1995), 631.
- 16) 梶谷敏之, 江阪久雄, 若生昌光, 三隅秀幸, 荻林成章: 鉄と鋼, **81** (1995), 1055.
- 17) S.Dong, E.Niyama and K.Anzai: ISIJ Int., **35** (1995), 730.
- 18) B.Jansson, M.Schalin, M.Selleby and B.Sundman: Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy 57 ed., ed. by C.W.Bale and G.A.Irons, The Met. Soc. of CIM, Quebec, (1993).
- 19) W.D.Murray and F.Landis: Trans. ASME, **81** (1959), 106.
- 20) J.O.Andersson, L.Hoglund, B.Jonsson and J.Agren: Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion ed. by G.R.Purdy, Pergamon Press, New York, (1990), 153.
- 21) S.Crusius, G.Inden, U.Knoop, L.Hoglund and J.Agren: Z.Metallkd, **83** (1992), 9.
- 22) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, T.Matsumiya and H.Kajioka: Metall. Trans. B, **17B** (1986), 845.
- 23) Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperature, ISIJ,

- Tokyo, (1988), 181.
- 24) 岸武勝彦, 岡本 平: 鉄と鋼, **63** (1977), 425.
- 25) 鈴木 真, 北川 融, 宮原 忍: 鉄と鋼, **71** (1985), S1034.
- 26) 江阪久雄, 荻林成章: 鉄と鋼, **84** (1998), 49.
- 27) S.Kobayashi, T.Nagamichi and K.Gunji: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), 543.
- 28) 鈴木洋夫, 中村 泰, 西村 哲: 連続铸造における力学的挙動, 鉄鋼基礎共同研究会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1985), 87.
- 29) 水上英夫, 中島敬治, 川本正幸, 渡部忠男, 梅田高照: 鉄と鋼, **84** (1998), 417.