

# 亜包晶炭素鋼のオーステナイト結晶粒形成とそれに及ぼす炭素およびフェライト安定化元素の影響

丸山 徹\*・工藤 昌行\*<sup>2</sup>・伊藤 洋一\*<sup>2</sup>

Effects of Carbon and Ferrite-stabilizing Elements on Austenite Grain Formation for Hypo-peritectic Carbon Steel

Tohru MARUYAMA, Masayuki KUDOH and Yohichi ITOH

**Synopsis** : In order to investigate the formation process from  $\delta$  dendrite to  $\gamma$  grain in a hypo-peritectic carbon steel, an unidirectionally solidifying carbon steel sample is quenched from a temperature above the solidus temperature. Three zones of primary dendrite, fine columnar grain and coarse columnar grain are observed in the sample. The dendritic zone consists of (L+ $\delta$ ) phase, the fine columnar grain is both phases of (L+ $\delta$ + $\gamma$ ) and ( $\delta$ + $\gamma$ ), and the coarse columnar grain is  $\gamma$  phase. The width of the fine columnar grain agrees with the primary arm spacing of the  $\delta$  dendrite and it is the same result as that for a hyper-peritectic carbon steel. The  $\gamma$  grain boundary in the zone of the fine columnar grain forms at the skeleton of the  $\delta$  dendrite, while that for a hyper-peritectic carbon steel forms at the position between the  $\delta$  dendrites. Since transition from the fine columnar grain to the coarse one occurs immediately after the disappearance of  $\delta$  phase, the  $\delta$  phase prevents the coarsening of the fine columnar grain. A length of the zone of the fine columnar grain decreases with increasing carbon concentration. The length extends according to the addition of ferrite-stabilizing elements. The extended effect becomes stronger in the sequence of Nb>V>Mo, while Ni as an austenite-stabilizing element have no influence on the length.

**Key words**: carbon steel; dendrite arm spacing; grain formation; grain size; peritectic reaction; phase transformation; stabilizing element; unidirectional solidification.

## 1. 緒言

現在の連続鋳造で得られるオーステナイト（以後 $\gamma$ と略する）結晶粒は粗大であるが、その後の加工熱処理によって微細な結晶粒とし、必要な材質を得ている。しかし、 $\gamma$ 結晶粒の微細化は高温における鋼の靱性の向上にとって重要な課題である。さらに、近年 Near Net Shape Casting の発達による凝固鋳造組織の微細化の要求<sup>1,2)</sup>があり、凝固過程から結晶粒を積極的に制御することが重要である。

一方、亜包晶炭素鋼は凝固するとき、縦割れが起きやすい<sup>3-5)</sup> ために、その原因と考えられる不均一凝固殻の形成<sup>6,7)</sup>、ミクロ偏析<sup>8-11)</sup> または $\gamma$ 結晶粒の成長<sup>12-15)</sup> に関する研究が多い。しかし $\delta$ フェライト（以後 $\delta$ と略する）の初晶デンドライトから $\gamma$ 結晶粒が形成される過程についての検討は少ない。これまでに、著者らは一方向凝固により過包晶炭素鋼の凝固過程で、初晶 $\delta$ のデンドライトの大きさと形を継承した微細な $\gamma$ 結晶粒が形成されることを見出した<sup>16)</sup>。微細な $\gamma$ 結晶粒は、液相のピン止め効果によりその粗大化が抑制されているが、液相率が少なくなるとピン止め効果が無くなり、微細な $\gamma$ 結晶粒は粗大化した。

本研究は、亜包晶炭素鋼を一方向凝固させたときの $\delta$ デンドライトから $\gamma$ 結晶粒が形成される過程を調査した。こ

の結果、微細な $\gamma$ 結晶粒の形成と粗大な $\gamma$ 結晶粒への遷移は過包晶炭素鋼と同様に見られたが、微細な $\gamma$ 結晶粒の成長を抑制する相は $\delta$ 相であった。この結果をふまえ、さらに微細な $\gamma$ 結晶粒の領域を低温側へ拡大する目的で、フェライト安定化元素を添加し、微細な $\gamma$ 結晶粒が存在する領域の試料縦方向の長さ変化を調査した。

## 2. 実験方法

試料の化学組成はC; 0.09~0.16 mass%, Mn; 0.08~0.11 mass% および P; 0.008~0.017 mass% である。また、添加したフェライト安定化元素の濃度は目標値として 0.2 mass% としたが、実際は Mo; 0.19 mass%, V; 0.18 mass%, Nb; 0.15 mass% となった。比較のためにオーステナイト安定化元素として Ni; 2.0 mass% を添加した。元素の添加量は、Fe-C 二元系の包晶組成および包晶温度付近の平衡状態<sup>17)</sup> を大きく変化させない程度の量として、三元状態図<sup>18)</sup> をもととして決定した。

実験装置は過包晶炭素鋼の実験<sup>16)</sup> と同じであり、ほぼ同じ手順で実験を行った。約 185 g の試料を内径 25 mm、深さ 150 mm の丸底アルミナるつぼに入れ、アルゴン雰囲気中で 1823K まで昇温して溶解し、その温度で 3.6 ks 保持

平成 11 年 8 月 18 日受付 平成 11 年 11 月 2 日受理 (Received on Aug. 18, 1999; Accepted on Nov. 2, 1999)

\* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

\* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

後、試料を引下げた。引下げ速度は、0.003, 0.008, 0.033 および 0.083 mm・s<sup>-1</sup> の 4通りに変化させた。このときの液相線温度位置における温度勾配は 0.7~1.1 K・mm<sup>-1</sup> であった。所定の距離だけ引下げたとき、試料をるつぽごと水中へ落下させ、急冷させた。試料内温度は、試料下端から 25 mm および 40 mm の二カ所に設置した B 熱電対で測定した。凝固速度は試料の液相線温度位置の移行速度であり、本実験ではこの速度は試料の引下げ速度と対応している。

得られた試料の縦断面および横断面を研磨し、オーバーホッフ氏液でデンドライト組織を検出し、3% ナイタル液で結晶粒組織を顕出した。

デンドライト主軸間隔  $\lambda_1$  (mm) は横断面組織から次式によって求めた。

$$\lambda_1 = (A_{\lambda_1} / n_{\lambda_1})^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $A_{\lambda_1}$  は測定断面積 (mm<sup>2</sup>)、 $n_{\lambda_1}$  は測定断面積中のデンドライトの本数である。一方、 $\gamma$  結晶粒は柱状であることから、粒径は短径  $D_\gamma$  (mm) で評価し、次式によって求めた。

$$D_\gamma = 2 \{ A_\gamma / (\pi n_\gamma) \}^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $A_\gamma$  は測定断面積 (mm<sup>2</sup>)、 $n_\gamma$  は測定断面積中の結晶粒の個数である。さらに、界面活性剤を添加したピクリン酸飽和水溶液により顕出した包晶反応の組織と EPMA 分析による溶質濃度分布から、 $\delta$  相、 $\gamma$  相および液相の判別を行った。またレプリカ抽出法による TEM での析出物観察も行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 Fe-C 系の $\gamma$ 結晶粒の形成過程

##### 3.1.1 マクロ組織と相の判別

0.033 mm・s<sup>-1</sup> の速度で凝固させた 0.14 mass% C の亜包晶炭素鋼の縦断面組織を Fig. 1 に示す。試料の上から下へ向かって順に明瞭なデンドライト組織 (“Dendrite” で示した領域)、微細な柱状結晶粒の組織 (“Fine Grain” で示した領域)、粗大な柱状結晶粒の組織 (“Coarse Grain” で示した領域) が観察される。マイクロ組織の観察、温度分布および EPMA による濃度分析からこれらの相の判別を行った。またこのようなマクロ組織は凝固速度および炭素濃度によらず、すべての試料に観察された。なお、矢印で示した “Grain Boundary” については 3.1.2 節で述べる。

明瞭なデンドライト組織が観察される領域は包晶温度以上であり、この領域は初晶  $\delta$  相がデンドライト凝固している領域、すなわち (L +  $\delta$ ) 相の領域と判定した。ここで L は液相を表す。

微細な柱状結晶粒が見られる領域はその上部と下部でマイクロ組織に違いが見られた。Fig. 2(a) に上部、Fig. 2(b) に

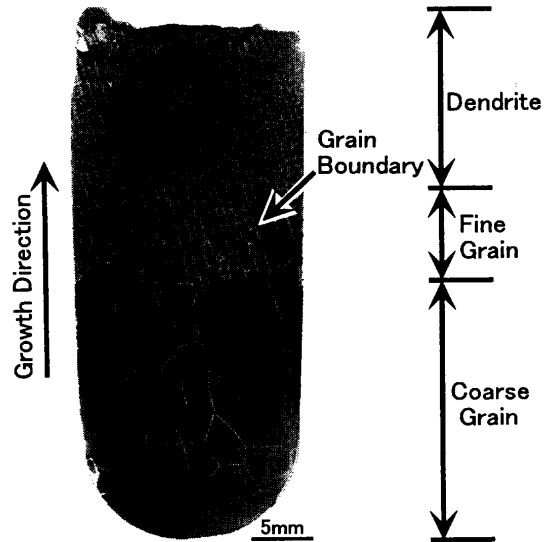


Fig. 1. Macrostructure of a unidirectionally solidifying sample quenched into water bath. (0.14 mass% C,  $V=0.033 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G=0.9 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ )

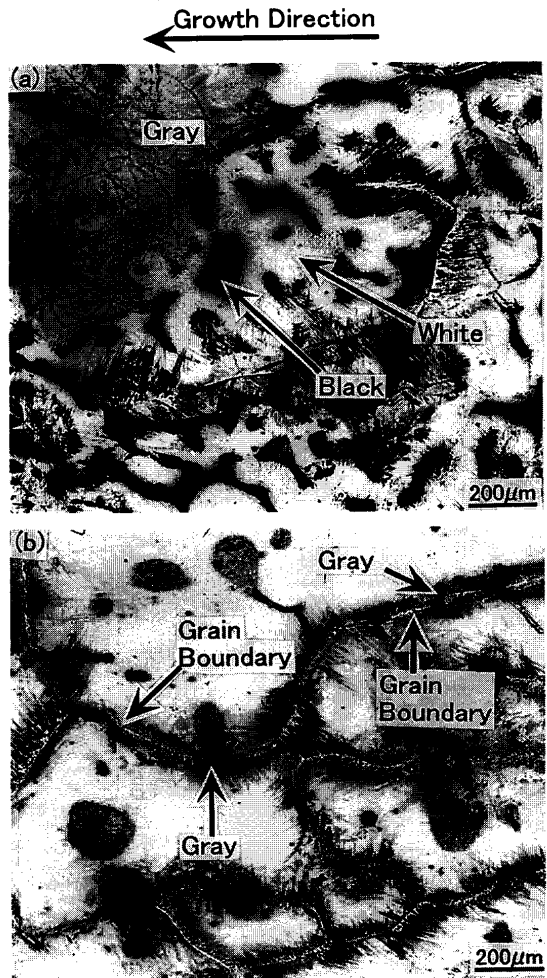


Fig. 2. Microstructure in the (a) upper and (b) lower zones of fine columnar grain.

下部のマイクロ組織を示す。Fig. 2(a) 中には、黒色の領域を包むように白色の領域さらにその外側に灰色の領域が存在する。Fig. 2(b) は、灰色の領域と白色の領域が存在し、黒

色の領域は見られない。Fig. 2(a), (b) 中に観察される黒色、白色および灰色の領域の相を判別するためにC濃度およびP濃度をEPMAで測定した。Fig. 3(a)は、濃度測定を行った微細な柱状結晶粒の上部領域の横断面マイクロ組織であり、Fig. 3(b)に濃度の測定結果を示す。黒色の領域のC濃度およびP濃度はその周辺と比較して高いことから、その領域は液相である。白色の領域の濃度は灰色の領域の濃度と比較して、C濃度は高く、P濃度は低くなっている。Cは $\delta \rightarrow \gamma$ 変態によって $\gamma$ 相へ濃化し、Pは $\delta$ 相へ濃化するので、白色の領域は $\gamma$ 相であると判定した。灰色の領域のC濃度は包晶反応時の $\delta$ 相の平衡濃度 (0.09 mass%) とほぼ一致することからその領域は $\delta$ 相と判定した。従って、Fig. 2(a)の微細な柱状結晶粒の上部領域は(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相であり、Fig. 2(b)の微細な柱状結晶粒の下部領域は( $\delta$ + $\gamma$ )相の領域である。

さらに微細な柱状結晶粒の下に存在する粗大な柱状結晶粒の領域のマイクロ組織にも灰色の領域がいくぶん見られたが、濃度分析からはそれが $\delta$ 相と判定できなかった。従って、この領域は $\gamma$ 単相と判定した。

微細な $\gamma$ 結晶粒の粒界上に $\delta$ 相が存在し、粗大な $\gamma$ 結晶粒ではそれが見られないことから、 $\delta$ 相が微細な $\gamma$ 結晶粒の成長を抑制し、 $\delta$ 相の消滅と共に微細な $\gamma$ 結晶粒から粗大な $\gamma$ 結晶粒への遷移が生じていると見られる。過包晶炭素鋼の結果<sup>16)</sup>では、亜包晶炭素鋼と同様に凝固過程において微細な $\gamma$ 結晶粒と粗大な $\gamma$ 結晶粒が形成され、液相が微細な $\gamma$ 結晶粒の粒界をピン止めしていた。これらのことから包晶反応後に $\gamma$ 相と共存する相が $\gamma$ 結晶粒界の移動を抑制すると考えられる。

3.1.2 デンドライトと微細な $\gamma$ 結晶粒との関係

デンドライト主軸間隔および微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径と凝固速度との関係をFig. 4に示す。試料の炭素濃度は0.09~0.16 mass%である。微細な $\gamma$ 結晶粒の短径は、微細な $\gamma$ 結晶粒から粗大な $\gamma$ 結晶粒に遷移する境界付近で評価した。凝固速度が増加すると、デンドライトの主軸間隔および微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径はいくぶん減少するが、両者の大きさはほぼ1対1の対応関係を示している。Kurzら<sup>19)</sup>によるとデンドライト主軸間隔は凝固温度範囲( $\Delta T_0$ )の0.25乗に比例する。0.09~0.16 mass%の炭素濃度での $\Delta T_0^{0.25}$ は2.44~2.34であり、本実験条件では誤差範囲に含まれる。過包晶炭素鋼についてもデンドライトの主軸間隔と微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径との間には1対1の対応関係<sup>16)</sup>があった。しかしマイクロ組織の観察結果、亜包晶炭素鋼と過包晶炭素鋼における微細な $\gamma$ 結晶粒界の位置がそれぞれデンドライトの骨部(スケルトン、Fig. 1のGrain Boundaryの矢印を参照)と樹間部に対応する(文献16のFig. 3を参照)ことを見出した。デンドライトと微細な $\gamma$ 結晶粒の粒界との対応関係をFig. 5(a), (b)の模式図に示す。Fig. 5(a)は亜包晶炭素鋼、(b)は過包晶炭素鋼の例で

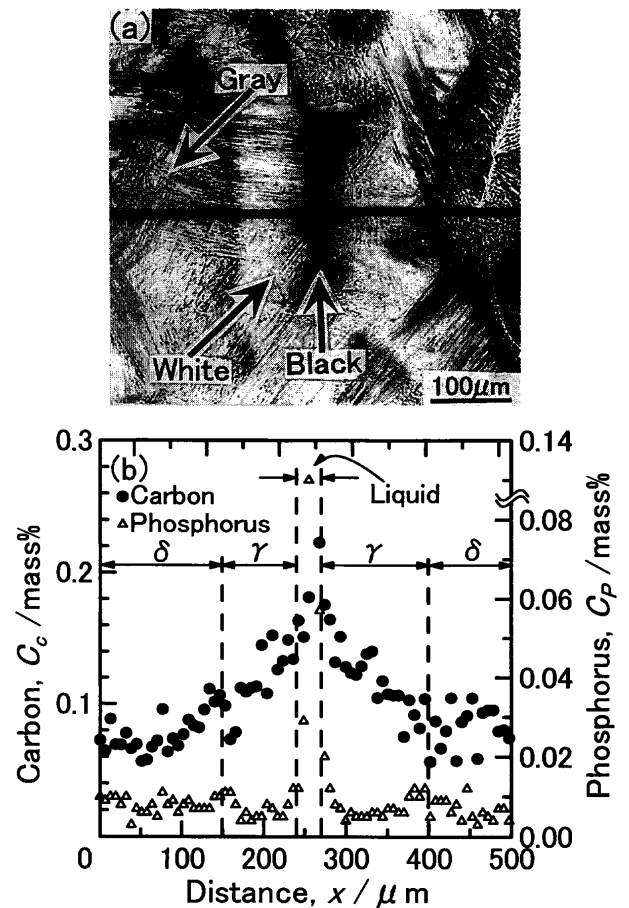


Fig. 3. (a) Microstructure in the cross section of the upper zone of fine grain and (b) result of EPMA analysis. (0.14 mass% C)

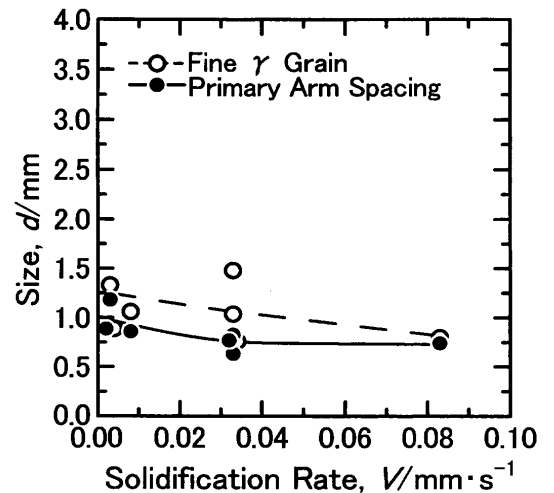


Fig. 4. Relationship among primary arm spacing, the size of fine  $\gamma$  grain and solidification rate.

ある。図はデンドライトの成長方向に平行な面を示している。亜包晶炭素鋼の場合、包晶反応開始直前では $\delta$ 相の固相率が高く、液相率は少ない段階にある(Fe-C二元系の平衡状態図<sup>17)</sup>からレバールールを基に計算すると包晶反応が始まるときの固相率は0.82以上)。この段階で液相と $\delta$ 相の界面から $\gamma$ 相が生成し、液相側への $\gamma$ 相変態と $\delta$

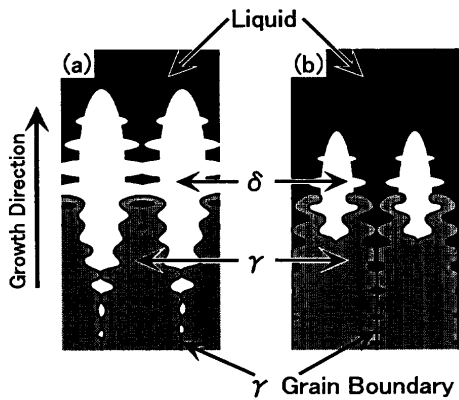


Fig. 5. Schematic views of the formation of the fine  $\gamma$  grain boundary; (a) hypo-peritectic carbon steel; (b) hyper-peritectic carbon steel.

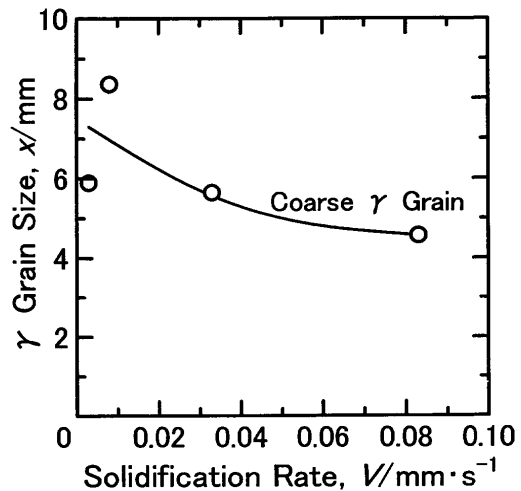


Fig. 7. Relationship between the size of coarse  $\gamma$  grain and solidification rate.

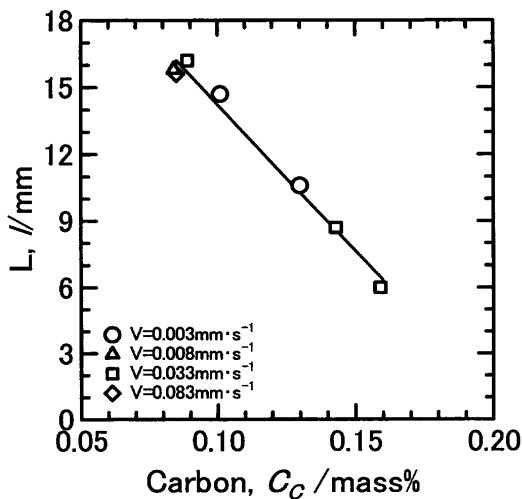


Fig. 6. Dependence of carbon content on the longitudinal length of the fine  $\gamma$  grain zone;  $L$ : the longitudinal length of the fine  $\gamma$  grain zone;  $V$ : solidification rate.

相側への $\gamma$ 相変態が同時に進行する。さらに変態が進行すると液相が先に消滅し、包晶反応を終了して $\gamma$ 相と $\delta$ 相が残ることになる。この段階で残存する $\delta$ 相の位置は凝固組織から見ると dendrite の骨部に対応する。従って $\gamma$ 相の結晶粒界は dendrite の骨部に沿って形成すると思われる。一方、過包晶炭素鋼の場合、包晶反応が終了した段階では液相と $\gamma$ 相が残り、液相は dendrite 間隙に存在することから $\gamma$ 相の結晶粒界は dendrite 間隙に形成すると思われる。見かけ上、1本の dendrite に対応して1個の $\gamma$ 結晶粒が形成しているように見えるが、亜包晶鋼と過包晶鋼では $\gamma$ 結晶粒界の形成位置は異なる。

### 3.1.3 微細な $\gamma$ 結晶粒が存在する領域の長さおよび炭素濃度の影響

微細な $\gamma$ 結晶粒が存在する領域の試料縦方向の長さおよび炭素濃度の関係を Fig. 6 に示す。微細な $\gamma$ 結晶粒の領域の長さは、凝固速度に依存しないが炭素濃度の増加と共に直線的に短くなっている。Fe-C二元系の平衡状態図<sup>17)</sup>による

と亜包晶炭素鋼の( $\delta+\gamma$ )相の温度範囲は炭素濃度の増加と共に直線的に減少する。このことが微細な $\gamma$ 結晶粒の領域の長さを炭素濃度の増加と共に短くしたと考えられる。

一方、凝固速度が増すと変態のための拡散時間は減少するが微細な $\gamma$ 結晶粒の領域の長さに影響しない。 $\gamma$ 相は dendrite と液相の界面から包晶反応によって生成し、最後に $\delta\rightarrow\gamma$ 変態が終了する場所は Fig. 5(a) で示すように dendrite の主軸中心部であると考えられる。従って、 $\gamma$ 相へ変態するために拡散距離は dendrite 主軸間隔の1/2と考えられる。凝固速度が増加すると $\gamma$ 相へ変態するための拡散時間は減少するが、拡散距離に対応する dendrite 主軸間隔も減少する。このことから、 $\delta\rightarrow\gamma$ 変態終了温度がほとんど変化せず<sup>20)</sup>、微細な $\gamma$ 結晶粒が存在する領域の長さは凝固速度に影響しなかったと考えられる。

### 3.1.4 $\gamma$ 結晶粒の粗大化

0.09~0.10 mass% C 組成の試料における粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径と凝固速度との関係を Fig. 7 に示す。粗大な $\gamma$ 結晶粒の短径は凝固速度の増加と共にいくぶん減少している。この粗大化の傾向は過包晶鋼<sup>16)</sup>と同様である。また、短径の大きさも亜包晶鋼では4.6~8.4 mm に対し過包晶鋼では4.4~8.6 mm<sup>16)</sup>とほぼ同じである。いま、微細な結晶粒から粗大な結晶粒への遷移温度は、亜包晶鋼(0.09~0.16 mass% C)で1722~1752K、過包晶鋼(0.22~0.25 mass% C)で1755~1760Kとなっている。しかし、 $\gamma$ 結晶粒の粗大化の程度はほぼ同じであり、これらの遷移温度は $\gamma$ 結晶粒の粗大化に影響しないと考えられる。

## 3.2 フェライト安定化元素の影響

### 3.2.1 マクロ組織

$\delta$ 相が $\gamma$ 結晶粒の成長を抑制するならば、 $\delta$ 相が共存する領域を拡大させれば微細な $\gamma$ 結晶粒の領域を拡大させることができると考えられる。このことを確認するために、フェライト安定化元素として Mo, V および Nb, オーステ

ナイト安定化元素としてNiの合計4種類を添加した。試料の炭素濃度は 0.10~0.14 mass%，凝固速度は  $0.003 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  である。

各元素を添加した全ての試料において (L+ $\delta$ ) 相, (L+ $\delta$ + $\gamma$ ) 相, ( $\delta$ + $\gamma$ ) 相,  $\gamma$ 相の順に変態が進行しているマクロ組織が観察された。Fig. 8(a), (b) に, 0.19 mass% Mo, 0.15 mass% Nb をそれぞれ添加した試料の縦断面組織を示す。Moを添加した Fig. 8(a) では, Fig. 1 に示した組織と同様に  $\delta$ デンドライト, 微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒および粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒の領域が存在する。VおよびNiを添加した試料でも同様な組織である。一方, Fig. 8(b) の Nb を添加した場合も,  $\delta$ デンドライト, 微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒および粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒の領域が存在するが, 粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径はMoを添加した試料より小さくなっている。

### 3.2.2 微細な $\gamma$ 結晶粒の領域の長さ

微細な $\gamma$ 結晶粒が存在する領域の試料縦方向の長さや炭素濃度との関係を Fig. 9 に示す。直線は安定化元素を添加

しない Fig. 6 の結果である。Niを除いた他の元素はすべて微細な結晶粒の領域が拡大している。添加元素による微細化領域の拡大長さを測定値から直線までの差として求めると, Nb が 5.2 mm, V が 5.0 mm, Mo が 3.0 mm である。添加元素量がそれぞれ異なっているので, その影響を 1 mass% 当たりで換算すると, Nb は 34.7 mm, V は 27.8 mm, Mo は 15.8 mm となり, これはフェライト安定化傾向の強い元素の順 (Nb>V>Mo)<sup>21)</sup> に対応している。一方, オーステナイト安定化元素であるNiも微細な $\gamma$ 結晶粒の領域が観察されたが, その長さは無添加の場合と同程度であり, Ni添加の影響は認められない。以上の結果は, フェライト安定化元素の添加により微細な $\gamma$ 結晶粒が存在する範囲を低温側まで拡大できることを示している。

### 3.2.3 $\gamma$ 結晶粒の短径

Fig.10 に, 粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒と微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径とフェライト安定化元素, オーステナイト安定化元素

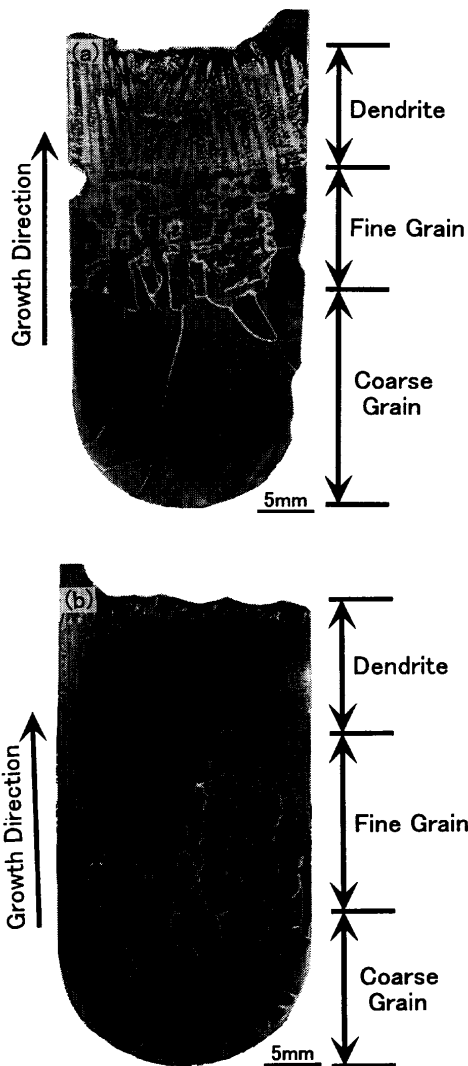


Fig. 8. Macrostructure of unidirectional solidified samples quenched into water bath; (a) 0.19 mass% Mo (0.14 mass% C,  $V=0.003 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G=1.0 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ ); (b) 0.15 mass% Nb (0.13 mass% C,  $V=0.003 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G=1.1 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ ).

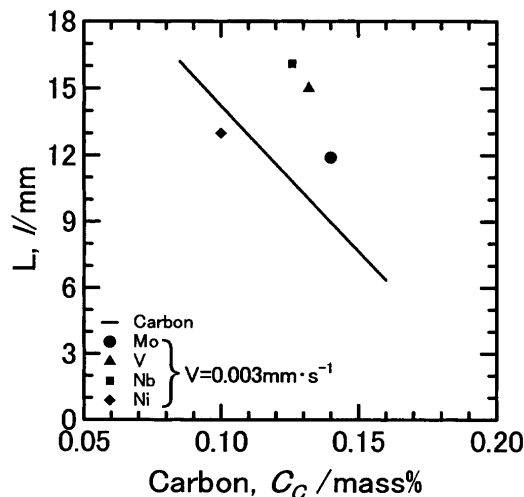


Fig. 9. Effect of added elements on the longitudinal length of the fine  $\gamma$  grain zone;  $L$ : the longitudinal length of the fine  $\gamma$  grain zone;  $V$ : solidification rate.

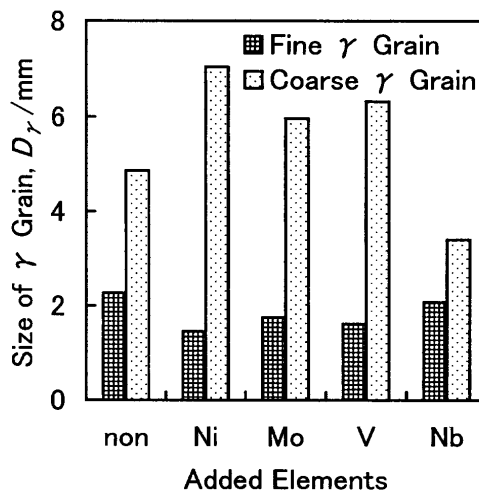


Fig. 10. Relationship among the sizes of fine and coarse  $\gamma$  grain and ferrite- and austenite-stabilizing elements.

との関係を示す。比較のために安定化元素を添加しない0.13 mass%炭素鋼の例も示した。微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径は0.13 mass%の試料では2.3 mmの大きさに対して元素を添加した試料では、1.5 mm~2.1 mmとなっている。これは元素の添加量が少量であるために各元素による影響は少ないと考えられる。

一方、粗大な $\gamma$ 結晶粒の短径は、元素によって異なっている。Ni, V および Mo を添加した試料中の $\gamma$ 結晶粒の短径は6.0 mm~7.0 mmであり、元素を添加しない0.13 mass% Cの4.7 mmより粗大化の傾向を示している。一方、Nbを添加した試料中の短径は3.4 mmであり、 $\gamma$ 結晶粒の粗大化は小さくなっている。このことは、NbC または NbN の析出による $\gamma$ 結晶粒界のピン止めが考えられるが、TEM観察の結果では二つの析出物は認められなかった。Mo, V および Ni 添加による粗大な $\gamma$ 結晶粒の粗大化および Nb 添加による粗大な $\gamma$ 結晶粒の微細化については今後の検討が必要である。

#### 4. 結言

一方向凝固法により亜包晶炭素鋼における初晶 $\delta$ のデンドライトから $\gamma$ 結晶粒の形成過程を調査すると同時に過包晶炭素鋼のそれとの対比を行い、さらにその形成過程に及ぼすフェライト安定化元素とオーステナイト安定化元素の影響を調査した。得られた結果は以下の通りである。

(1)  $\delta$ デンドライトの領域、微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の領域および粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒の領域が試料の上から下に向かって順にマクロ組織として観察され、 $\delta$ デンドライト領域は(L+ $\delta$ )相、微細な $\gamma$ 結晶粒の領域は(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相および( $\delta$ + $\gamma$ )相、粗大な $\gamma$ 結晶粒の領域は $\gamma$ 単相となっている。

(2) 微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒から粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒への遷移は、 $\delta$ 相の消滅と共に生じている。

(3) 微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径はデンドライト主軸間隔に対応している。

(4) 微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒が存在する領域の試料縦方向

の長さは炭素濃度が増加すると短くなり、凝固速度に依存しない。

(5) 亜包晶炭素鋼の $\gamma$ 結晶粒の粗大化は過包晶炭素鋼のそれと同程度である。

(6) フェライト安定化元素の N, V, Mo を添加すると微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒の領域の長さは拡大する。拡大化の程度は Nb>V>Mo の順に大きい。また、オーステナイト安定化元素である Ni を添加しても微細な $\gamma$ 結晶粒の領域の長さは変化しない。

#### 文 献

- 1) T.Maki: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), N547.
- 2) H.Takechi, K.Kawasaki and T.Suzuki: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1990), 413.
- 3) L.I.Morozeuskii, O.A.Mitenev and V.K.Krutikov: *Stal.*, (1965) Apr., 272.
- 4) R.J.Gray, A.Perkins and B.Walker: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, (1979), 300.
- 5) Y.Nuri, H.Yamauchi, H.Fuji, R.Arima, T.Ohashi and T.Hiromoto: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S807.
- 6) S.N.Singh and K.E.Blazek: *J. Met.*, **26** (1974) Oct., 17.
- 7) T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka and T.Ariyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1782.
- 8) Y.K.Chuang, D.Reinisch and K.Schwerdtfeger: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 235.
- 9) H.Fredriksson and J.Stjerndahl: *Met. Sci.*, **16** (1982), 575.
- 10) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, T.Matsumiya and H.Kajioka: *Metall. Trans. B*, **17B** (1986), 845.
- 11) Y.Ueshima, N.Komatsu, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **11** (1987), 1551.
- 12) K.Yasumoto, T.Nagamichi, Y.Maehara and K.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1738.
- 13) K.Matsuura, Y.Itoh and Y.Matsubara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 714.
- 14) K.Matsuura, H.Maruyama, Y.Itoh, M.Kudoh and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 183.
- 15) K.Matsuura, H.Maruyama, M.Kudoh and Y.Itoh: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1483.
- 16) T.Maruyama, K.Matsuura, M.Kudoh and Y.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 585.
- 17) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, ASM, Materials Park, (1990), 842.
- 18) P.Villars, A.Prince and H.Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, ASM, Materials Park, (1995), 6749, 6769, 6860.
- 19) W.Kurz and D.J.Fisher: *Acta Metall.*, **29** (1981), 11.
- 20) K.Matsuura, Y.Itoh and M.Kudoh: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 496.
- 21) 第3版鉄鋼便覧 I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1982), 397.