

Fe-Si合金における相変態とMnS析出挙動のその場観察

長谷川 一*・中島 敬治*・溝口 庄三*

“In-situ” Observation of Phase Transformation and MnS Precipitation in Fe-Si Alloys

Hajime HASEGAWA, Keiji NAKAJIMA and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : “In-situ” observation of MnS precipitation in Fe-Si alloys was made on cooling using a confocal scanning laser microscope. The phase transformation during cooling in low Si alloys (less than 2.0 mass% Si) was from δ phase via γ phase to α phase, but that in high Si alloys (more than 3.0 mass% Si) was from δ phase to $\delta+\gamma$ phase. The MnS precipitation in low Si alloys occurred in two steps but in high Si alloys in one step. In low Si alloys some large MnS precipitates appeared in high temperature by the solute pile up, and many small MnS precipitates appeared in low temperature by the change of the solubility due to phase transformation. In high Si alloys, in which δ phase and γ phase were present at the same time, most MnS precipitate in δ phase according to the high supersaturation of Mn and S in comparison with γ phase. The precipitates in δ phase grew fast, but those in γ phase grew very slowly, since the diffusion coefficients of Mn and S in γ phase are much smaller than those in δ phase.

Key words: MnS precipitation; δ/γ transformation; laser microscope; “in-situ” observation; Fe-Si alloy.

1. 緒言

鋼中のMnSは、その形態や分布状態により鋼の特性に大きな影響を及ぼす。例えば、快削鋼では被削性に対して大きな影響があり¹⁾、方向性電磁鋼板ではインヒビターとして二次再結晶粒の制御に利用されている²⁾。

一方、最近では鋼中の酸化物のサイズ、量、組成を制御することにより、鋼の凝固後に析出物の析出核として作用させ、材質を向上させようとする考え方が提案されている³⁾。なかでも、MnSは微細な粒内フェライトの生成核として作用することが知られている⁴⁾。

このように、鋼中のMnSは鋼の材質制御における極めて重要な物質であり、その生成挙動を把握し、制御することは非常に重要である。このため、古くから多くの研究がなされ、とくに形態の分類やそれに対する鋼の組成、冷却条件などの影響に関する研究は数多い⁵⁻¹⁰⁾。しかしながら、これらの研究は凝固時のMnSの晶出に関するものが多く、凝固後のMnSの析出に関連するものはあまりない。固体鉄中でのMnSの不均質核生成として上島ら、若生らは酸化物の影響を調べている^{11,12)}。一方、Suzukiらは低炭素鋼の熱間韌性に対するMnSの影響を調べ、共焦点レーザー顕微鏡により粒界移動の直接観察を行っている¹³⁾。さらに、YukiらはFe-Ni合金におけるMnSの析出を直接観察し、アルミナ粒子上の不均質核生成を認めている¹⁴⁾。

しかし、固体鉄からのMnS析出において大きな影響を及ぼすと考えられる相変態挙動との関係を取り扱ったもの

は少なく、UeshimaらがFe-Si合金を用いてMnS生成に対する相の影響を調査した研究¹⁵⁾、木村らが低炭マグネシウムキルド鋼を用いて冷却時のMnSの析出挙動を観察した研究¹⁶⁾などがあるのみである。さらに、これらの研究においても、MnS析出に及ぼす相変態挙動の直接的な影響までは把握されておらず、またMnSの析出挙動とその後の成長挙動を分離してその詳細を検討するまでには至っていない。

これらの背景を受け、本研究では、MnS析出に対する相変態の影響について、MnSの析出およびその後の成長挙動を分離した上で詳細に調査することを目的とした。具体的には、幅広い温度領域で δ/γ 相が共存し、Si濃度により変態挙動が変わるFe-Si合金を用い、共焦点レーザー顕微鏡で冷却時のMnSの析出挙動を「その場」観察し、相変態挙動とMnS析出挙動の関連を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

電解鉄約100gと所定の合金原料を混合し、タングステンアーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で溶解し、Fe-Si合金を溶製した。Siの濃度は2.0 mass%から4.5 mass%の間で変化させた。得られた合金を直径4.3 mm×厚さ2 mmの円盤状に機械加工し、表面を研磨して観察用試料とした。各試料の化学組成をTable 1に示す。

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

	C	Si	Mn	S	Al	Ti	T.O
SampleA	0.15	1.91	0.38	0.014	<0.002	<0.002	0.0009
SampleB	0.16	2.93	0.36	0.014	<0.002	<0.002	0.0012
SampleC	0.12	3.47	0.39	0.024	<0.002	<0.002	0.0011
SampleD	0.16	4.49	0.40	0.014	<0.002	<0.002	0.0023

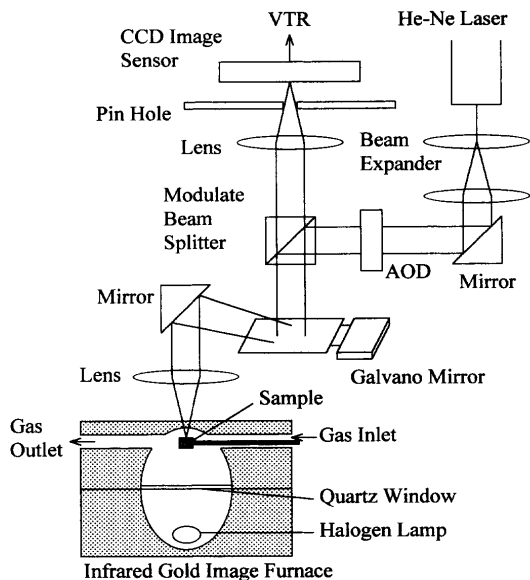


Fig. 1. Drawing of confocal scanning laser microscope (CSLM) with infrared image furnace.

2.2 変態挙動およびMnS析出挙動の「その場」観察

木村ら¹⁶⁾と同様、赤外線イメージ炉と組合わせた共焦点レーザー顕微鏡を使用し、試料表面の「その場」観察を行った。実験装置の概要図をFig. 1に示す。第2.1節で作製した観察用試料を内径4.5mmのアルミナ製のつぼに入れ、超高純度アルゴンガス雰囲気のもとで加熱、冷却を行った。温度制御には白金製のつぼホルダーの底に溶接した熱電対を用いた。なお、試料表面温度はあらかじめ作成した制御温度との相関式により求めた。試料は溶解直前の温度まで1.67K/sで加熱し、その温度で1200s間保持し、その後0.33K/sで冷却を行った。このとき冷却時の試料表面における相変態挙動およびMnS析出挙動を観察した。また、冷却後の試料については、二次元X線マイクロアナライザー (Computer-aided X-ray Microanalyzer; 以下CMAと略す) による元素濃度分布の測定、SEM-EDXによる析出物の形態調査と組成分析に供した。

3. 実験結果

3.1 相変態挙動

試料A (Fe-2.0mass%Si), 試料C (Fe-3.5 mass%Si)における相変態挙動の時間変化をFig. 2, Fig. 3にそれぞれ示す。試料Aにおいては、まず δ/γ 変態により δ 相中に γ 相が出現し、温度低下とともにその面積は増大し、完全に γ 相に置

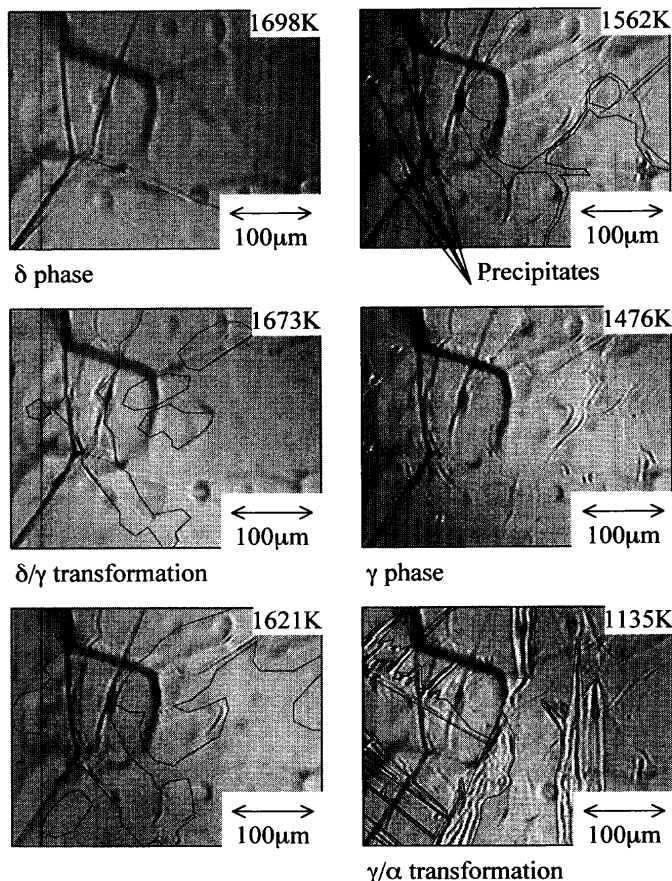


Fig. 2. "In-situ" observation on Sample A (Fe-2.0 mass%Si).

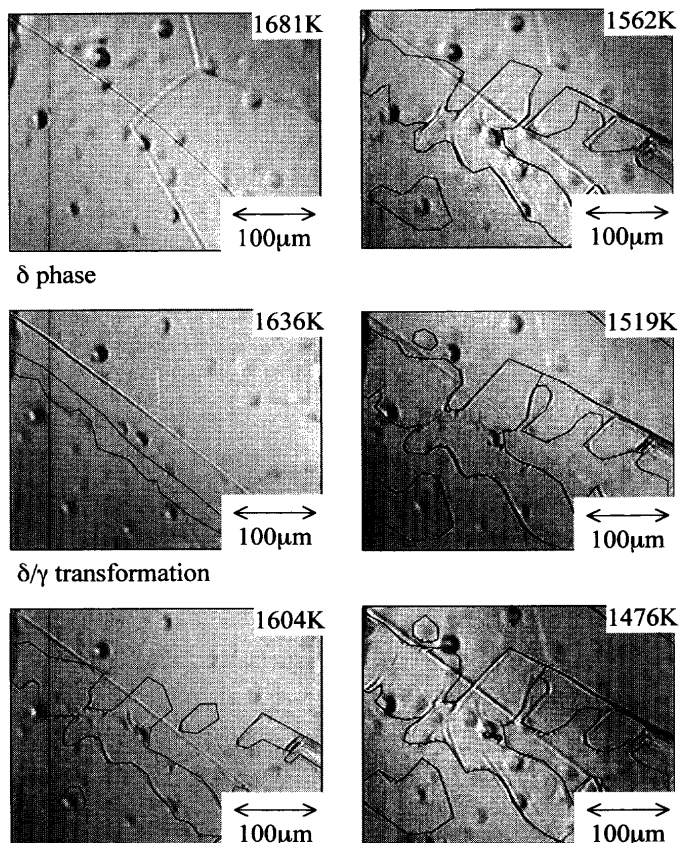


Fig. 3. "In-situ" observation on Sample C (Fe-3.5 mass%Si).

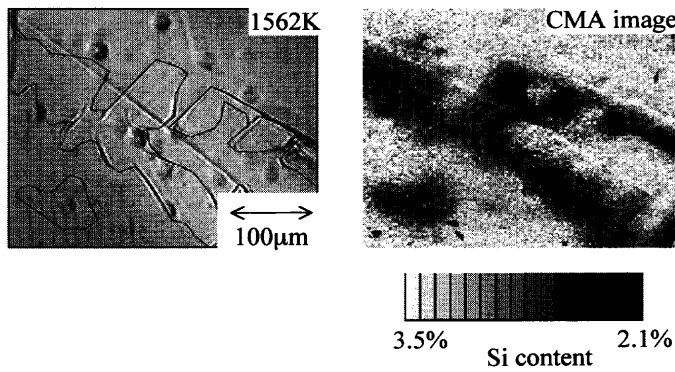


Fig. 4. Comparison between "in-situ" observation and Si distribution from CMA data on Sample C.

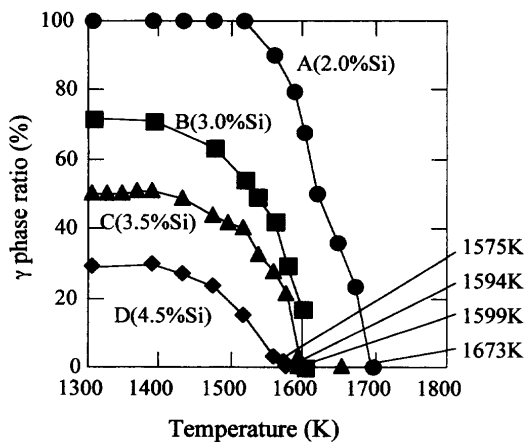


Fig. 5. Relation between temperature and γ phase ratio from "in-situ" observation.

き換わり、さらに温度が低下すると γ/α 変態により α 相が出現した。一方、試料 C においては、 δ/γ 変態により δ 相中に γ 相が出現し、 γ 相の面積は温度低下とともに大きくなるが、常に δ 相と γ 相が共存し、完全に γ 相に置き換わることはなかった。

また、Fig. 4 に試料 C における共焦点レーザー顕微鏡による観察結果 (1562K) と、同じ位置での CMA による Si の濃度分布測定結果を比較して示す。Fig. 3 で γ 相とした部分の Si 濃度が低くなっていることがわかる。 δ 相に対する γ 相の Si の分配係数 k_{γ}^{δ} を液相- δ 相、液相- γ 相の分配係数¹⁷⁾ から推定すると 0.68 であり、 γ 相の方が Si 濃度は低くなるので、Fig. 3 で示した δ 相、 γ 相の識別は妥当であるといえる。このように、共焦点レーザー顕微鏡を使用することにより、これら一連の相変態挙動を明瞭に観察することができた。

次に、試料 A~D における温度と γ 相面積率の関係を Fig. 5 に示す。試料中の Si 濃度が大きいほど、変態開始温度が低く、 γ 相の面積率も小さい。また、試料 A は δ/γ 変態が完了するのに対し、試料 B~D については δ/γ 変態が完了しない。すなわち、Si 濃度が 2.0 mass% 以下と 3.0 mass% 以上では相変態挙動が異なっていることがわかる。

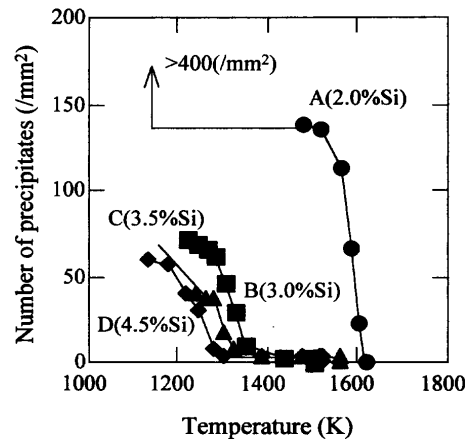


Fig. 6. Relation between temperature and total number of precipitates.

Sato¹⁸⁾ が作成した Fe-Si-C 系状態図によれば、C=0.1 mass% では Si 濃度 2.2 mass% 以下で γ 単相が出現し、それ以上では γ 単相は出現しない。すなわち、本実験において観察された Si 濃度による変態挙動の相違は、状態図から予測される結果と一致する。

3・2 MnS 析出挙動

次に、試料 A~D における冷却時の温度と析出物の個数の関係を Fig. 6 に示す。なお、析出物は SEM-EDX を用いた分析結果によれば若干の Fe を含有する MnS であり、析出物中の Mn と S の比 Mn/S (mol/mol) は平均で 0.88 であった。また、SEM による観察では MnS の析出核に相当するものはいずれの場合も見つからなかった。このとき δ/γ 変態が完了する試料 A (低 Si 合金) と δ/γ 変態が完了しない試料 B~D (高 Si 合金) で、MnS 析出挙動は大きく異なっていた。

試料 A では、1604K から MnS 個数が急激に増加し、 δ/γ 変態が完了する 1519K で析出も停止し、さらに温度が低下し、 γ/α 変態が開始した 1135K から再び MnS が析出するという、2段階の析出挙動を示した。なお、低温での析出物は非常に微細で個数が多く、急激な γ/α 変態により試料表面に凹凸が生じて粒子の識別ができなくなる部分もあったため、計数は行わなかった。

一方、試料 B~D は 1500K 付近から MnS 析出は見られるものの、その量はごくわずかであり、1280~1350K から MnS 個数が急激に増加するという、1段階の析出挙動を示した。また、鋼中の Si 濃度が大きくなると MnS 個数が増加する温度は若干低下する傾向が見られた。

3・3 析出挙動に応じた MnS の分類とその特徴

上記 3・2 で観察された MnS について、その形態、試料の変態挙動、析出位置により分類した。分類方法を Table 2 に示すが、形態については Sims⁵⁾ の形態別分類法に準じ、球状のものを Type (I)、角状/塊状のものを Type (III) とした。試料の変態挙動については、 δ/γ 変態が完了するもの (低 Si 合金) と δ/γ 変態が完了しないもの (高 Si 合金) で

Table 2. Classification of precipitates according to the shape, specimen and location.

(1) Type by Sims ⁵⁾
(1-1) Type(I) : spherical, (1-2) Type(II) : colony, (1-3) Type(III) : polygonal
(2) Sample(Phase transformation)
(2-1) Low Si : $\leq 2\%$ (Complete δ/γ transformation) (2-2) High Si : $\geq 3\%$ (Incomplete δ/γ transformation)
(3) Location of MnS
(3-1) in δ phase, (3-2) in γ phase, (3-3) in α phase, (3-4) at δ/γ interface, (3-5) in δ phase surrounded by γ phase

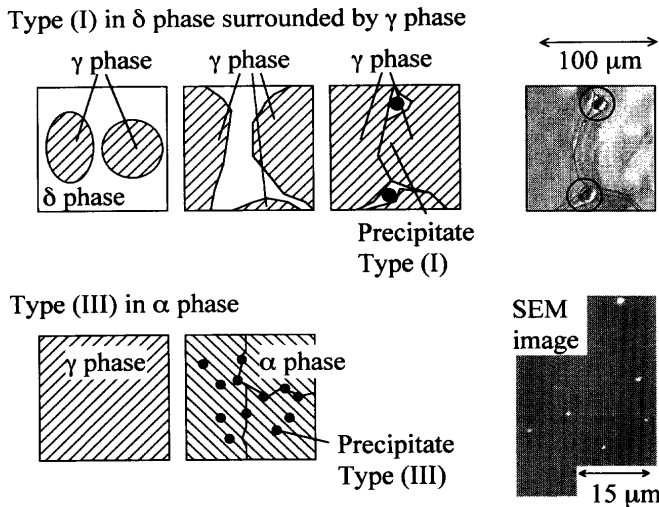


Fig. 7. Illustration and actual images of each type of precipitates in low Si alloys.

分類した。析出位置については、 δ 相、 γ 相、 α 相のほか、 δ/γ 境界と γ 相に囲まれた δ 相という分類も加えた。その結果、試料A(低Si合金)では2種類に、試料B~D(高Si合金)では4種類に分類された。それぞれの種類のMnSについて、その特徴を以下に示す。

3.3.1 δ/γ 変態が完了する場合のMnS析出(試料A—低Si合金)

高温で析出する球状のMnS(Type(I))と、低温で析出する微細かつ角状/塊状もしくは棒状のMnS(Type(III))の2種類に分類できる。それぞれの析出挙動の模式図および実例をFig. 7に示す。Type(III)についてはSEM写真を示した。

球状のType(I)は γ 相が成長し、 δ 相の面積が小さくなった場所に析出する。これは、 γ 相の成長によりSが δ 相に濃縮され、MnSの飽和溶解度積を大きく上回ったためと考えられる。

一方、角状/塊状のType(III)は、 γ/α 変態後に析出する。これは、 $T_{\alpha\beta}$ で γ/α 変態により粒界が生じ、Mn, Sの飽和溶解度積が急激に低下し、MnSの核生成が促進されたためと考えられる。木村ら¹⁶⁾の研究においても、低炭素鋼の

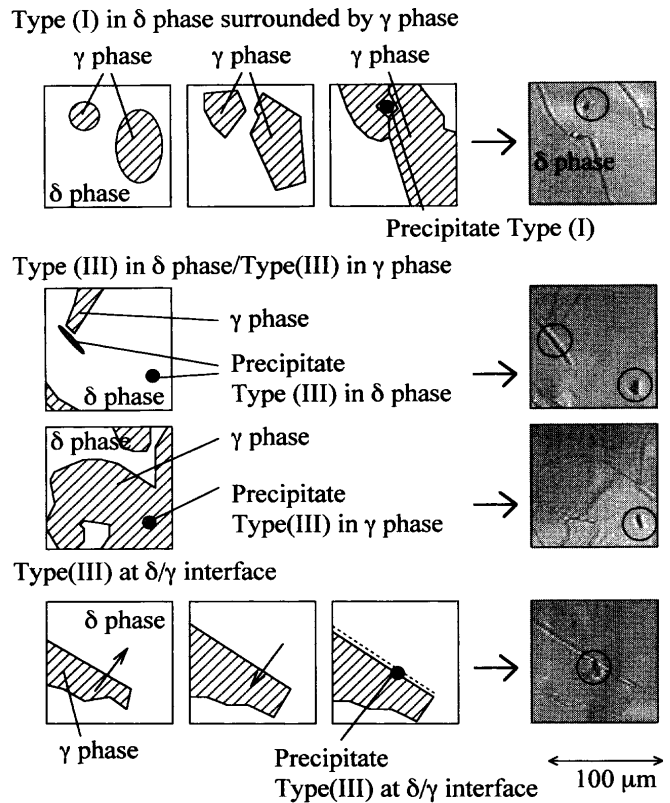


Fig. 8. Illustration and actual images of each type of precipitates in high Si alloys.

γ/α 変態後に微細なMnSが析出することが示されているが、これも同様の機構であると考えられる。

また、山田ら¹⁹⁾は γ 域、 α 域のTi系炭硫化物の析出現象について検討を行っている。この場合、 γ 域ではTiS+MnS複合析出物が析出し、 α 域ではTiS+MnS複合析出物がCを取り込みながら $Ti_4C_2S_2$ に変化するとともに、 α 粒内に微細な $Ti_4C_2S_2$ が析出する。後者の $Ti_4C_2S_2$ は、 γ/α 変態に伴う急激な固溶度の低下に伴って核生成したものと推定されており、本研究のMnSの場合も同様の現象と考えられる。

3.3.2 δ/γ 変態が完了しない場合のMnS析出(試料B~D—高Si合金)

比較的高温で析出する球状のMnS(Type(I))と、比較的低温で析出する角状/塊状のMnS(Type(III))があり、さらにType(III)はその析出位置により δ 相、 γ 相、 δ/γ 境界の違いがあるので、計4種類に分類される。それぞれの析出挙動の模式図および実例をFig. 8に示す。Type(I)は試料AのType(I)と同じようにSの濃縮により析出するものである。また、Type(III)の析出はその位置に関係なく同じであり、相変態に起因するものではなく、MnとSの濃度積が温度と相で決まる飽和溶解度積を下回り、析出したものと考えられる。

3.4 MnSの析出個数

3.4.1 球状MnS(Type(I))の析出個数

球状MnS(Type(I))について、温度とその析出個数の関

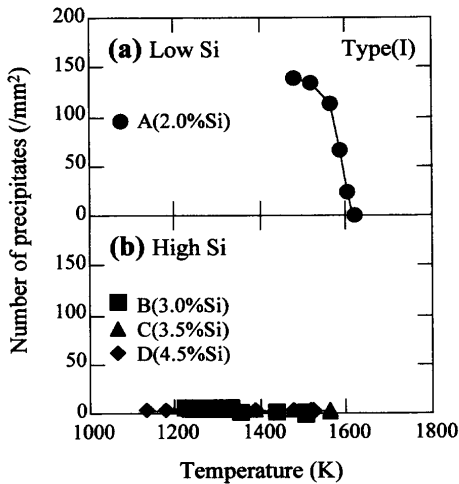


Fig. 9. Relation between temperature and number of Type (I) precipitates, (a): in low Si alloys, (b): in high Si alloys.

係をFig. 9に示す。(a)は低Si合金での結果、(b)は高Si合金での結果である。Type (I)は、析出開始温度が1604~1502Kと高い。これは、この形態のMnSが δ/γ 変態に伴ったSの δ 相への濃縮により析出するためと考えられる。また、低Si合金ではその個数が非常に多くなるが、高Si合金ではその個数が非常に少ない。これは、低Si合金では δ/γ 変態が完了するのでSが濃縮し、かつ γ 相に囲まれた δ 相の数が増大するのに対し、高Si合金では δ/γ 変態が完了しないので、Sが濃縮しにくく、析出サイトも少ないためと考得られる。

3・4・2 角状/塊状MnS (Type (III))の析出個数

角状/塊状MnS (Type (III))について、温度とその析出個数の関係をFig.10に示す。(a)は δ 相に析出したものの結果、(b)は γ 相に析出したものの結果、(c)は δ/γ 境界に析出したものの結果である。なお、低Si合金でのType (III)については析出物が微細であり、かつ変態に伴って試料表面に凹凸が生じて析出物が識別できない部分が生じたため、計数は行わなかった。まず、Type (III)はType (I)に比べると析出開始温度が低い。これは、Type (I)と異なり、MnとSの濃度積が飽和溶解度積を下回る条件で析出するので、飽和溶解度積が十分に小さくなるまで冷却する必要があるためと考えられる。また、その個数については、 δ/γ 境界の析出物および δ 相の析出物の割合が多い。このとき、 δ/γ 境界の析出物は δ 側に析出していると考えられる。これらのことから、Type (III)の析出物は主に δ 相に析出していることがわかるが、この結果はUeshimaら¹⁵⁾の知見と一致する。

3・5 MnSの成長挙動

3・5・1 球状MnS (Type (I))の成長挙動

球状MnS (Type (I))の円相当径を測定し、温度との関係をFig.11に示す。ここで、円相当径 d は粒子面積 S より以下の式を用いて求めた。

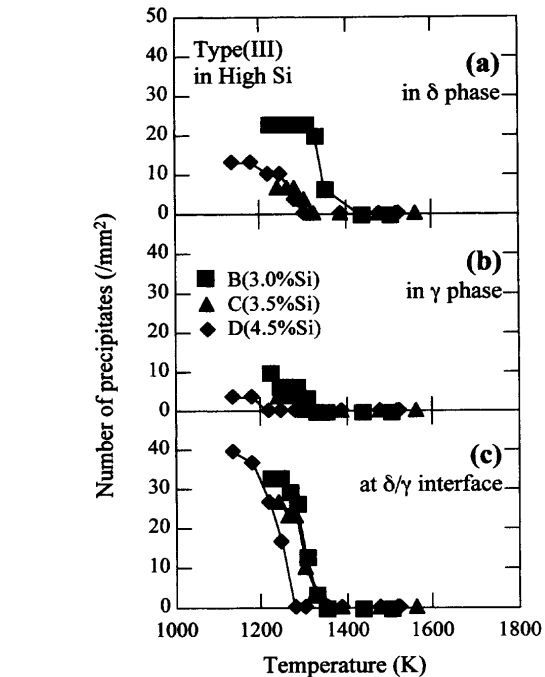


Fig. 10. Relation between temperature and number of Type (III) precipitates, (a): in δ phase, (b): in γ phase, (c): at δ/γ interface.

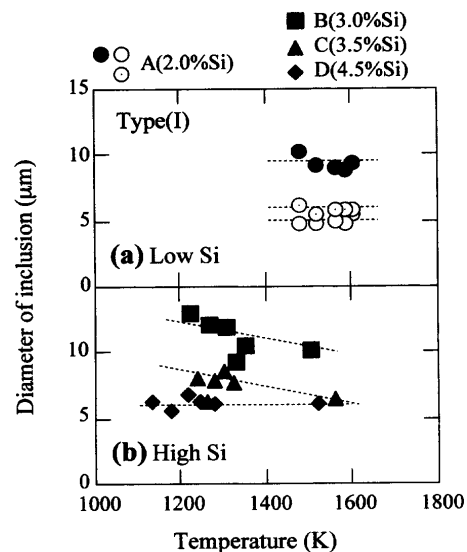


Fig. 11. Temperature dependency of the size of Type (I) precipitates, (a): in low Si alloys, (b): in high Si alloys.

$$d = (4S/\pi)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

(a)は低Si合金での結果、(b)は高Si合金での結果である。なお、図中の記号の相違は、実際にサイズを測定したMnSの違いによるものである。Type (I)は初期の円相当径は大きいものの、その後ほとんど成長しない。

3・5・2 角状/塊状MnS (Type (III))の成長挙動

角状/塊状MnS (Type (III))の円相当径を測定し、温度との関係をFig.12に示す。(a)は δ 相に析出したものの結果、(b)は γ 相に析出したものの結果、(c)は δ/γ 境界に析出した

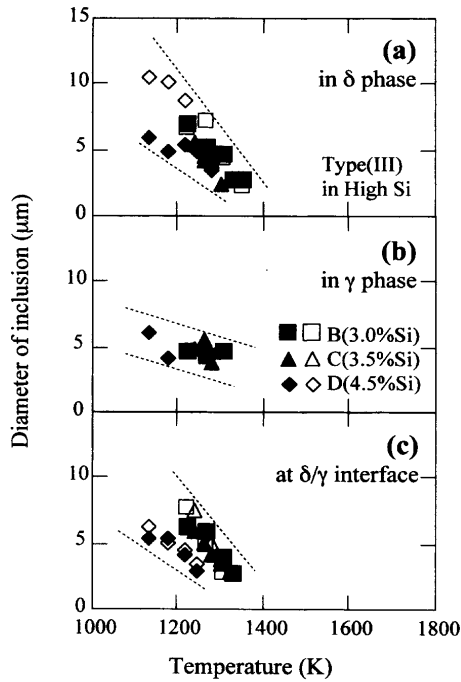


Fig. 12. Temperature dependency of the size of Type (III) precipitates, (a): in δ phase, (b): in γ phase, (c): at δ/γ interface.

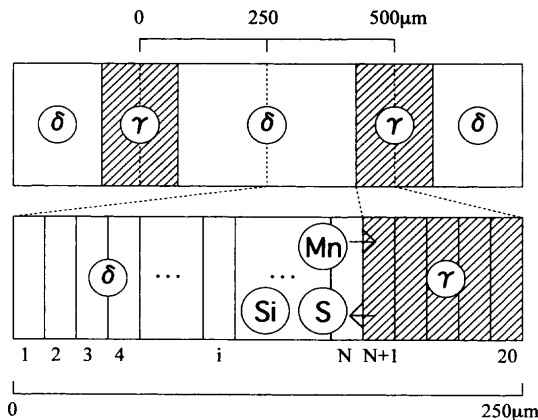


Fig. 13. Schematic model of redistribution of solute elements used for calculation.

ものの結果である。なお、図中の記号の相違は、実際にサイズを測定したMnSの違いによるものである。Type (III)に関しては、 γ 相に析出するものはほとんど成長しないのに対し、 δ 相に析出するものは良く成長している。

4. 考察

4.1 数学モデルによる溶質元素の分配と拡散の計算

冷却時の溶質元素分布変化について評価するため、冷却時の溶質元素の再分配および拡散を数学モデルにより計算した。計算はUeshimaら¹⁵⁾のモデルのマイクロ偏析に対する考え方に従い、 δ/γ 境界の移動に伴う溶質元素の再分配と各相での拡散挙動を一次元で計算するものである。なお、MnSの析出については考慮していない。計算の概要図を

Table 3. Distribution coefficient and diffusion coefficient used for calculation.

Element	$k_{\gamma/\delta}$	$D^{\delta}(\text{cm}^2/\text{s})$	$D^{\gamma}(\text{cm}^2/\text{s})$
Si	0.68	$8.0\exp(-59500/RT)$	$0.30\exp(-60100/RT)$
Mn	1.03	$0.76\exp(-53640/RT)$	$0.055\exp(-59600/RT)$
S	0.70	$4.56\exp(-51300/RT)$	$2.4\exp(-53400/RT)$

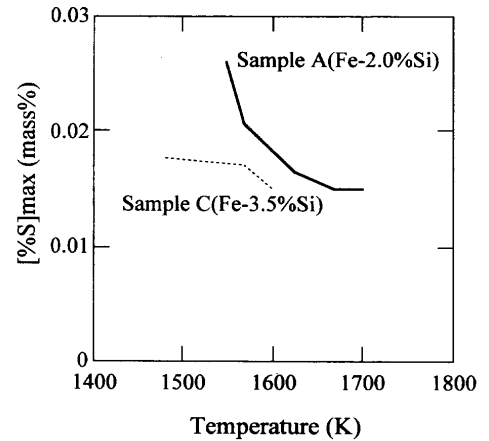


Fig. 14. Calculated values of $[\%S]_{\text{max}}$ at various temperatures.

Fig.13に示し、計算に使用した物性値^{17,20)}をTable 3にまとめた。計算の仮定を以下に示す。

- (1) γ 相は均一濃度の δ 相中を均一の間隔で層状に成長する。 γ 相の中心間隔は500 μm とする。
- (2) δ/γ 境界では両相が過冷することなく熱力学平衡状態にある。また、平衡状態に起因する溶質元素の拡散係数の変化は無視する。
- (3) 冷却時の δ 相/ γ 相の比率の変化については、Fig. 5に示した観察結果を適用する。
- (4) 計算する溶質元素はSi, Mn, Sのみとする。
- (5) MnSの析出は考慮せず、Mn, Sは常に固溶しているものとする。

なお、バルク中のMn, S濃度はMn=0.4 mass%, S=0.015 mass%とし、Si=2.0および3.5 mass%の2条件について計算を行った。

4.2 δ/γ 変態時のS濃縮と球状MnS (Type (I))の析出個数の関係

球状MnSは小さくなった δ 相にSが濃化することにより生成するため、その析出個数に対しては δ 相のS濃度が大きく影響すると考えられる。そこで、数学モデルを用いて温度とS濃度の最大値($[\%S]_{\text{max}}$)の関係を求め、結果をFig.14に示す。Si濃度2.0 mass%の場合、3.5 mass%に比べて $[\%S]_{\text{max}}$ が非常に大きくなる。この計算結果から、Si濃度2.0 mass%の条件ではSの濃化が進みやすく、球状MnSが多数析出したものと考えられる。

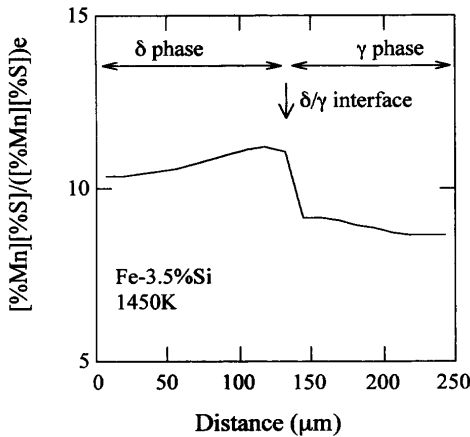


Fig. 15. Change in the supersaturation of MnS ($[\%Mn][\%S]/([\%Mn]_e[\%S]_e)$) at the phase boundary in Fe-3.5mass%Si alloy.

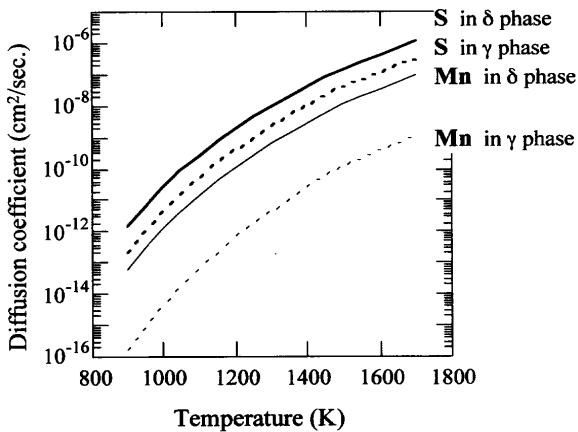


Fig. 16. Diffusion coefficient of Mn and S in δ phase and in γ phase.

4.3 δ/γ 共存時の各相におけるMnS過飽和度と角状/塊状MnS (Type (III))析出個数の関係

角状/塊状MnSはMnとSの濃度積が温度と相で決まる飽和溶解度積を下回ることにより析出すると考えられるため、各相における析出個数に対しては各相のMn, Sの濃度積が大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、数学モデルによりSi濃度3.5mass%の場合の各位置でのMn, Sの過飽和度、すなわち濃度積を飽和溶解度積で除した値 ($([\%Mn][\%S])/([\%Mn]_e[\%S]_e)$) を計算した。このとき、各相での飽和溶解度積 $([\%Mn]_e[\%S]_e)$ は以下の式により求めた。

$$\delta \text{相}^{21)}: \log([\%Mn][\%S])_e = -10590/T + 4.092 \dots \dots \dots (2)$$

$$\gamma \text{相}^{22)}: \log([\%Mn][\%S])_e = -9020/T + 2.929 \\ -(-215/T + 0.097)[\%Mn] \dots \dots \dots (3)$$

各位置におけるMn, Sの過飽和度をFig.15に示す。その結果、過飽和度は δ/γ 境界の δ 相側で最も大きく、次いで δ 相, γ 相の順で小さくなる。一方、前述の通り、析出物の個数は δ/γ 境界が最も多く、次いで δ 相, γ 相の順で小さ

くなり、過飽和度の計算結果と一致する。すなわち、MnS析出個数は、各位置でのMn, Sの過飽和度により支配されていると考えられる。

4.4 MnSの成長に及ぼす溶質元素の拡散係数の影響

第3.5節で述べたように、 δ 相にあるMnSは γ 相にあるMnSに比べて成長速度が速い。これは、各相におけるMn, Sの拡散速度の違いによるものと考えられる。そこで、 δ 相, γ 相におけるMn, Sの拡散係数と温度との関係¹⁷⁾をFig.16に示す。同一温度においてMnおよびSの拡散係数は δ 相の方が γ 相に比べて1桁以上大きくなっており、このために各相におけるMnSの成長速度に差が生じたものと考えられる。

5. 結言

MnS析出に対する δ/γ , γ/α 変態の影響について詳細に調査することを目的とし、Fe-Si合金を用いて、MnSの析出挙動を「その場」観察し、相変態挙動とMnS析出挙動の関連を調べた結果、以下のことを示した。

(1) 共焦点レーザー顕微鏡を用いることにより、 δ/γ , γ/α 相変態を明瞭に観察できた。

(2) δ/γ 変態が完了する試料(低Si合金)と δ/γ 変態が完了しない試料(高Si合金)で、MnS析出挙動は大きく異なっていた。前者は、1604Kから1519KでMnSが析出した後、さらに温度が低下した1135K付近から再びMnSが析出するという、2段階の析出挙動を示した。一方、後者は1280~1350KからMnSが急激に増加するという、1段階の析出挙動を示した。

(3) 低Si合金においては、高温域では δ 相へのSの濃化により生成する球状、10 μ m程度のMnSが多数析出し、低温域では1 μ m以下の微細なMnSが多数析出する。

(4) 高Si合金では、MnSのサイズは5~10 μ m程度であり、主として δ 相に析出し、とくに δ/γ 境界近傍に多い。これは、Mn, Sの過飽和度が δ/γ 境界で最も大きく、次いで δ 相, γ 相の順番になっているためと考えられる。

(5) MnSの成長に関しては γ 相に比べ δ 相の方が速い。これは δ 相におけるMn, Sの拡散係数が γ 相に比べて1桁以上大きいためと考えられる。

本研究の実施にあたり、CMA分析を引き受けていただいた新日本製鐵(株)八幡技術研究部に感謝いたします。また、本研究の一部は科学研究費補助金および(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成、ならびに新日本製鐵(株)、住友金属工業(株)からの奨学寄付金によって行われたことを記し、感謝申し上げます。

文 献

- 1) 鉄鋼製造法第4分冊, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1972), 436.
- 2) J.E.May and D.Turnbull: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212** (1958), 769.

- 3) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. of 6th International Iron and Steel Congress (6th IISC), Vol. I, ISIJ, Tokyo, (1990), 591.
- 4) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 94.
- 5) C.E.Sims: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215** (1959), 367.
- 6) H.Takada, I.Bessho and T.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1319.
- 7) Y.Ito, N.Masumitsu and K.Matsubara: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 647.
- 8) Y.Ito, N.Narita and K.Matsubara: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 755.
- 9) K.Oikawa, H.Ohtani, K.Ishida and T.Nishizawa: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 402.
- 10) Y.Ueshima, K.Isobe, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1551.
- 11) Y.Ueshima, H.Yuyama, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 501.
- 12) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1697.
- 13) M.Suzuki, C.Yu, H.Shibata and T.Emi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 862.
- 14) N.Yuki, H.Shibata and T.Emi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 317.
- 15) Y.Ueshima, Y.Sawada, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1375.
- 16) S.Kimura, S.Mizoguchi and K.Nakajima: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 593.
- 17) 鉄鋼の凝固 付録 鉄鋼の凝固現象に関するデータ集, 日本鉄鋼協会他編, 丸善, 東京, (1977), 付32.
- 18) T.Sato: *Technol. Rep. Tohoku Imperial Univ.*, **9** (1930), 515.
- 19) K.Yamada and M.Niikura: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 197.
- 20) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 194.
- 21) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 711.
- 22) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 349.