

SUS304 および S45C の初期凝固における粒選択挙動

黒田 悠加*・江坂 久雄*²・篠塚 計*²・田村 学*²

Grain Selection during Initial Solidification for SUS304 and S45C

Yuka KURODA, Hisao ESAKA, Kei SHINOZUKA and Manabu TAMURA

Synopsis : In order to understand the initial solidification of the continuous casting process, the drop tests have been performed using SUS304 and S45C. The grain is defined as the group of dendrites that grow in the same direction. The grain size of SUS304 quickly increases from surface as solidification proceeds. On the other hand, the grain size of S45C remains constant in the range of experiment. This is due to the difference in the distribution of the growth direction of dendrites. The grain selection model has been modified by taking the distribution of growth direction into consideration. Then the change in number of grains with distance can be explained quantitatively. In order to clarify the difference in the growth direction of dendrites, the influence of the superheat has been evaluated. It has been found that the dendrites incline heavily and radially with increasing the superheat. This may be due to the melting of heterogeneous nuclei and enlarging the high-undercooling region near the chill plate.

Key words: initial solidification; nucleation; dendrites; grain selection; modeling.

1. 緒言

鑄片表面での凝固，すなわち初期凝固は内部組織の開始点であり，鑄片の表面品質は表面近傍で形成される凝固組織に支配されることから，表面での凝固現象は非常に重要である。よって，表面欠陥の発生を抑え，表面品質を向上させるためには，表面近傍で形成される初期凝固現象の理解が必要である。

初期凝固に関しては古くから多くの研究者が様々な合金系，手法を用いて研究している。例えば，Bower and FlemingsはAl-Cu合金の鑄塊をX線回折により詳細に分析し，チル板表面における結晶がランダムな方向に分布していることを明らかにしている¹⁾。Biloniらは同じくAl-Cu合金を用い，鑄塊表面にディスクとプリデンドライトが現れることを明らかにし，それはチル板表面で大きく過冷し，核生成したものであると述べている^{2,3)}。また，西らはディスクを中心にチル晶が成長していることを明らかにしている^{4,5)}。一方，水上らは18Cr-8Niステンレス鋼(SUS304)を用いた初期凝固の詳細な研究を行い，初期凝固時の冷却速度と過冷度，結晶粒径の関係を明らかにしている⁶⁻⁹⁾。しかし，鋼の連続鑄造においてはBiloniらの実験でのAl-Cu合金のように大きく過冷を得ることはなく，また鑄片表面でディスク，プリデンドライト等が見られたとの報告例はない。また，水上らの実験は，試料の質量が3gと少量のため，現行のスラブ連鑄などと比較すると冷却速度は1桁

以上大きい。このように，鋼の連続鑄造に近い条件での鋼の初期凝固の定量的検討はほとんどされていないのが実情である。

そこで本実験において，汎用鋼であるSUS304とS45Cを滴下実験し，連続鑄造とほぼ同等の冷却条件において，チル晶から柱状晶にかけての粒の形成過程について詳細に検討を行った。

2. 実験方法

2.1 鑄造方法

滴下実験の装置の概要をFig. 1に示す。エアシリンダーによる上下可動式となっており，上部で高周波誘導加熱を行い，下部で滴下を行った。小孔のあいた石英管内にあらかじめアルコール洗浄した約20gの鋼を入れ，アルゴン雰囲気中で高周波誘導加熱により加熱，溶解した。温度の均一化のため所定の温度で10s保持後，石英管をチル板直上まで降下させ，石英管内の圧力を上げることにより，溶鋼をチル板上に滴下させた。チル板はSS400の鋼板を用い，滴下時の鑄型温度は室温とした。なお，チル板の表面状態を一定にするため，#800耐水研磨紙で研磨した後，アルコール洗浄を行った。溶鋼を石英管から滴下する際，落下の衝撃を緩和するため，耐火物で作成した漏斗を緩衝材とした。溶鋼温度の測温は側面に設置したファイバ型赤外線放射温度計により行った。試料内部の温度は鑄型上に

平成17年11月15日受付 平成18年3月7日受理 (Received on Nov. 15, 2005; Accepted on Mar. 7, 2006)

* 防衛大学校理工学研究所前期課程学生 (Graduate Student, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239-8686)

* 2 防衛大学校機能材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, National Defence Academy)

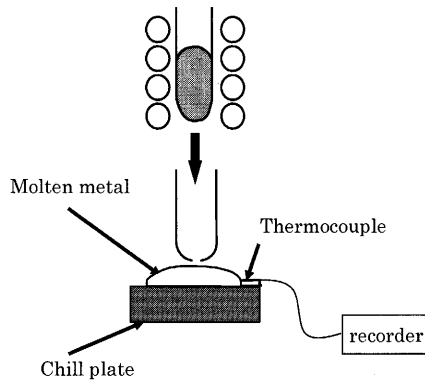


Fig. 1. A schematic drawing of the experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of the specimen for drop test (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304	0.054	0.39	1.10	0.028	0.0045	8.05	18.14	bal.
S45C	0.45	0.24	0.84	0.013	0.017	0.01	0.13	bal.

設置した $\phi 0.1$ mmのB型熱電対を用いて、熱電対の起電力をサンプリング周期1 msで収集、記録した。用いた鋼は市販のSUS304とS45Cであり、それらの化学組成はTable 1に示す。

2・2 組織観察方法

滴下した試料は直径約20 mm、高さ約7 mmのボタン状となる。それを切断し、試料のチル板に接する面を試料表面とし、試料表面に対して平行な面をZ断面、垂直な面をC断面とし、切断した試料の中心付近を観察した。得られた試料のマイクロ組織の現出は、Z断面、C断面ともに耐水研磨紙(#80~#4000)で研磨し、パフ研磨後、SUS304は硝酸電解で、S45Cは塩化第二銅、界面活性剤を加えたピクリン酸飽和液により腐食した。光学顕微鏡で凝固組織の観察を行った。

3. 実験結果

3・1 凝固組織観察

Fig. 2にSUS304およびS45Cを1550°Cで溶解した試料のC断面の凝固組織を示す。表面から内部に向けて成長したチル晶から柱状晶の領域であり、固液界面形態は共にデンドライトである。S45Cのデンドライトは表面付近では不明瞭である。Fig. 2には示されていないが、両試料共に、柱状晶は途中で成長が止まり、内部は等軸晶となっている。デンドライトは一次枝と二次枝が確認でき、SUS304とS45Cを比較すると、SUS304の二次枝の発達はより明瞭であり、一次デンドライトアーム間隔はSUS304に比べてS45Cの方が大きい。SUS304の試料では、表面近くに水上市らが報告している二次枝のみられないセル状を呈する結晶

Mold side

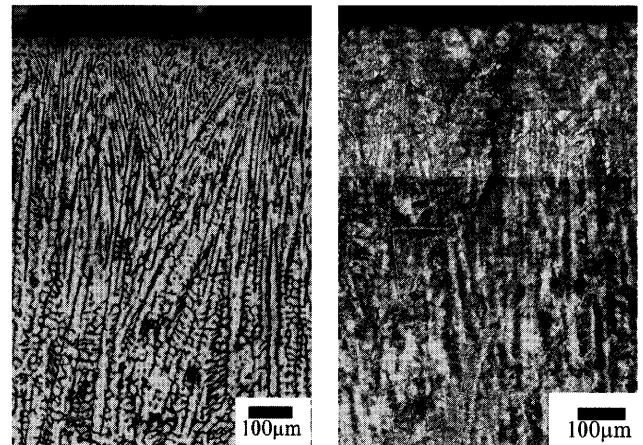


Fig. 2. Solidification structure of the specimen observed by an OM on the cross-section. (Left: SUS304 right: S45C)

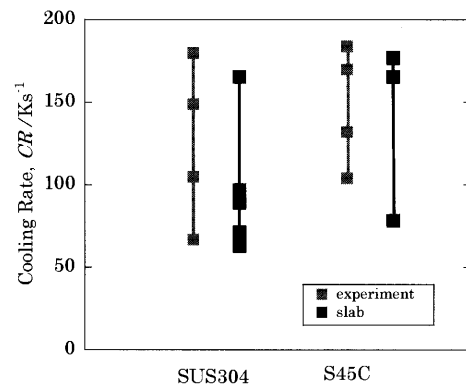


Fig. 3. Comparison between the cooling rate in drop test and that in the continuously cast products.

も存在しており、核生成時に十分過冷をしていたと思われる。S45Cでは、本エッチング法により凝固組織と同時に、凝固中から凝固後に変態で生じた γ 相の粒界も観察できる。

3・2 冷却速度の評価

滴下実験の試料と別途入手した一般的な操業で得られる実铸件の試料の冷却速度を、二次デンドライトアーム間隔から見積もり^{10,11)}、その結果をFig. 3に示す。SUS304、S45Cともに滴下実験の試料での冷却速度は実铸件の冷却速度とほぼ等しかった。

3・3 凝固結晶粒の挙動

Z断面、C断面いずれの面においても、同一の結晶方向を有するデンドライトの群をひとつの粒とする。SUS304、S45Cを1550°Cで溶解、滴下した試料の粒認識を行ない、粒径を測定した。著者らはZ断面で凝固組織を評価することにより粒の挙動を明らかにすることを提案しているが¹²⁾、本研究においては、チル板の接触面から数mm程度の広い範囲にわたる粒の挙動を評価するためC断面で評価を行った。Z断面で観察すると異なった粒もC断面での観

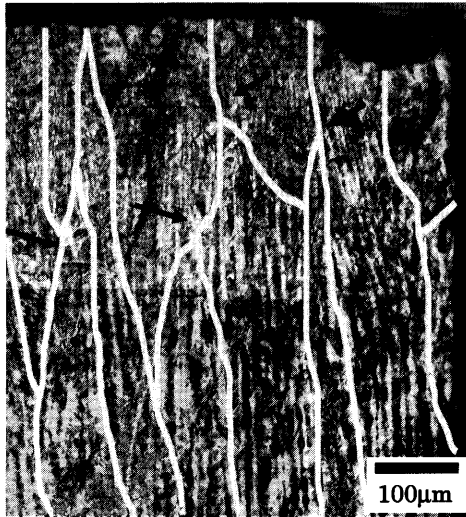


Fig. 4. Solidification structure of S45C and grain boundaries of the grain observed by an OM on the cross-section. The arrows indicate newly emerged grain across the observed plane.

察では同方向に成長していると評価する可能性も考えられる。しかし、Z断面、C断面共に、鋳型付近では顕著な二次枝の成長が見られずZ断面で測定する粒径も、C断面で測定する粒径も近い値が得られたので、C断面評価でも定量性に問題は無いと判断した。

C断面における粒認識の一例を Fig. 4 に示す。粒は数本のデンドライトで構成され、粒界は多少凹凸があるがほとんど直線に近い。そしていずれの粒も深さ方向に細長い。また、途中から新たに粒が生成しているように観察される部位もある (図中矢印)。これは観察面の前後から観察面に斜めに入ってきた粒であると考えられる。

C断面上の粒径は切断法により決定した。すなわち、表面からの所定の距離で水平の線分を引き、その線分長さを切断した粒数で除することにより粒径を算出した。なお、上述のとおり、観察している部位では粒は深さ方向に長い形状となるため、本研究で求めた粒径は粒の幅に対応する。

1550°Cで溶解した SUS304, S45C について、試料表面からの距離と粒径の関係を Fig. 5 に示す。C断面観察の結果、約 2mm 内部に進むと柱状晶から等軸晶に遷移するため、表面から約 2mm の範囲を観察領域とした。表面から 500 μm 程度までは観察面の前後から斜めに入ってきた粒があるために、粒径が減少する。最小値をとった後、どちらの鋼種についても粒径は多少の上下はあるものの大きくなっていく。鋼種を比較すると、SUS304 は速やかに粒径が増加するのに対し、S45C は表面から 1mm 内部に入ったところであってもそれほど増加しておらず、粒径は緩やかにしか増加しない。

3.4 初期凝固部のデンドライトの傾き分布

Fig. 2 に示した SUS304 と S45C の C 断面の凝固組織を比

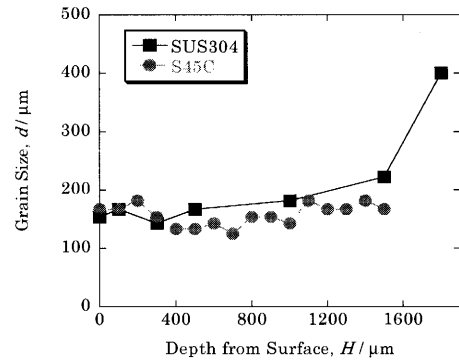


Fig. 5. Relation between depth from the surface and grain size.

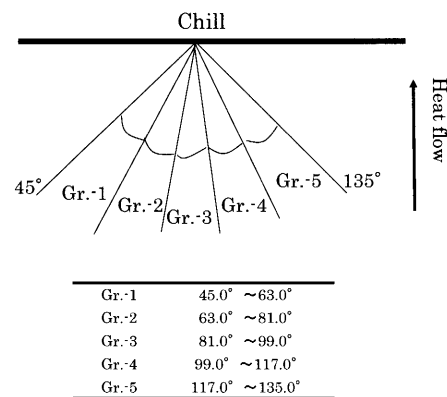


Fig. 6. Classification of deflection angles of dendrite trunks for histogram.

較すると、初期凝固部を構成するデンドライトの成長方向に差があることがわかる。100本程度のデンドライトの成長方向を測定することにより、方位の分布を定量的に評価した。S45Cにおいて表面付近ではデンドライトを明瞭に顕出できないため、傾き分布測定は両鋼種ともに表面から 300 μm 内部に入った、明瞭にデンドライトを確認できる部分で行った。

両鋼種とも凝固時、δ相がデンドライト凝固するが、その成長方向は(100)である¹³⁾。いくつかある(100)の中で、最も熱流方向に近い方向が主軸となる。すなわち、主軸の方向は、表面から反時計回りに角度を測定した場合、45°から 135°までの範囲をとりうると思われる。この範囲を Fig. 6 の模式図に示すように 18°ごとに 5 等分し、デンドライトの傾き分布を測定した。y軸は、全体のデンドライトの本数に対する、その Gr. に分類されるデンドライトの本数の割合として表示した。

この結果を Fig. 7 に示す。いずれの鋼種についても Gr.-1 から Gr.-5 に均一に分布しているわけではなく、Gr.-3 の分布は多く、Gr.-1 および Gr.-5 の分布は少ない。Fig. 7 の表示方法に従えば、いずれの鋼種も山型分布であると言える。SUS304 では Gr.-1 と Gr.-5 の大きく傾いたデンドライトも比較的多く存在するのに対し、S45C はいずれも 1% 程度でありほとんど存在しない。傾き角度が同じである、Gr.-2

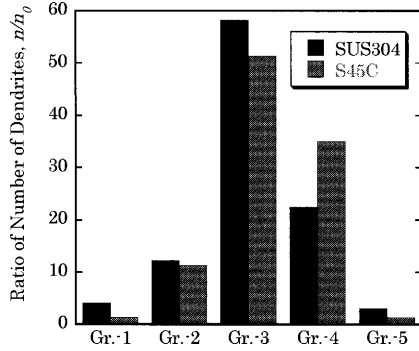


Fig. 7. Distribution of growth direction of dendrites.

とGr.-4を比較すると、どちらの鋼種もGr.-4が多い傾向が認められる。これは、デンドライトは溶鋼流動の上流方向に成長するために¹³⁾、滴下地点である試料中央部に向かってデンドライトが成長していたことを示している。

4. 考察

4.1 粒選択モデルによる解析

本研究で得られた粒の挙動について、これまで著者らが開発した粒選択モデル¹⁴⁻¹⁶⁾により検討を行った。

4.1.1 粒選択モデル

粒選択モデルの詳細は別途報告しているのので、ここでは概要について説明する。初期状態である初期粒径と成長方向を乱数で与え、隣接する粒がブランチングを起こすか、ブロッキングを起こすかを判断しながら粒選択挙動を予測するモデルである。主に二次元での解析であり、初期条件が決まればその後の成長がすべて決定する決定論的特徴を有するモデルである。また、広い領域の粒選択挙動を短時間に計算できるといった特徴を有する。一方、二次元における解析であるのでFig. 4に示したような観察面への中途出入りや中途での核生成は考慮されていない。また、一般的に実際の粒のサイズは合金組成、凝固条件により決定されるが、本モデルではサイズの予測はできない欠点がある。しかし、粒の成長長さを初期粒径で、粒数を初期粒数でそれぞれ規格化することにより、モデルと実験値の比較が可能となると考えられる。なお、ここでは初期の粒数は320とし、粒径の逆数に比例する粒数を評価指標とした。

4.1.2 モデルの補正

前報¹⁷⁾で述べたように、三次元では特定の方向に向いていないデンドライトを二次元で観察すると熱流方向に成長したものが多く観察できる。実際の測定値はFig. 7に示した通り、Gr.-3に多くGr.-1, -5はそれに比べて少ない山型分布であり、前報の結果を支持している。

粒選択モデルの基本形は二次元で考えていたため、デンドライトの成長方向の付与条件は45°~135°までの角度範囲で均一としていた。しかし、このモデルは初期条件に関しては補正が必要であり、前報¹⁷⁾での再検討の結果および

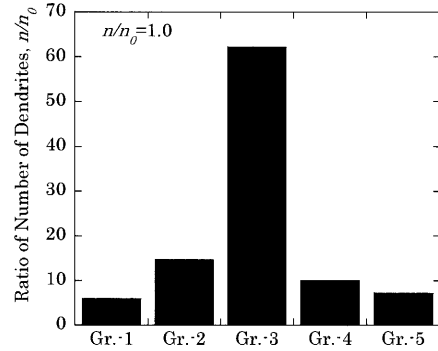


Fig. 8. Initial condition of distribution of growth direction of dendrites of the grain selection model for SUS304.

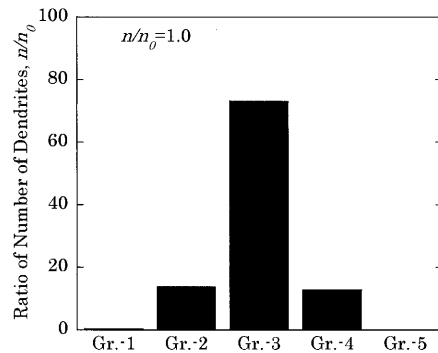


Fig. 9. Initial condition of distribution of growth direction of dendrites of the grain selection model for S45C.

Fig. 7に示した測定結果から、三次元現象として起こっている粒選択を二次元の観察面内で検討する場合には、初期条件を45°~135°での角度範囲で均一分布と考えてはいけなことが明らかになった。すなわち、Fig. 7に示したような山型分布になるように初期条件を与える必要がある。また、いずれの鋼種も山型分布であるが前述の通りSUS304とS45Cでは差が見られたので試行錯誤により初期条件に合致するように次のように調整した。SUS304に関しては、角度範囲は基本形通り45°から135°のままとした。初期に与える乱数の分布を変化させ、傾き角度をGr.-3の分布が多い山型分布となるように補正した。またS45CはGr.-1, Gr.-5に分類されるデンドライトがほとんどないので、山型分布でなおかつ角度範囲Gr.-2, -3, -4のみに分布するように、63°~117°の間で乱数を与えるように補正した。補正方法の可否を確かめるためにSUS304およびS45Cについて補正後の初期条件としてのデンドライトの傾き分布をそれぞれFig. 8, Fig. 9に示す。Fig. 8, 9の結果とFig. 7のSUS304, S45Cの傾き分布は溶鋼の流動を考慮するとおおむね一致する。

4.1.3 モデルと実験値の比較

SUS304, S45Cの粒数の変化について、実験値と補正前の基本モデルでの計算結果とを比較したものをそれぞれ、Fig.10, 11に示す。

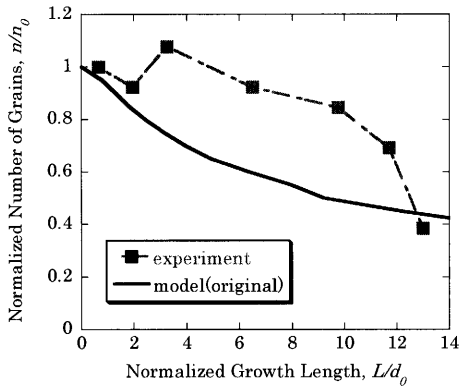


Fig. 10. Comparison between experiment and original model for number of grains obtained in SUS304.

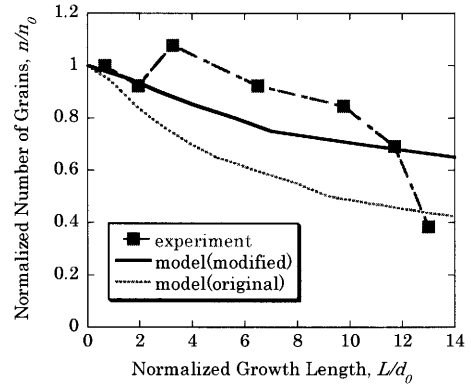


Fig. 12. Comparison between experiment and modified model for number of grains obtained in SUS304.

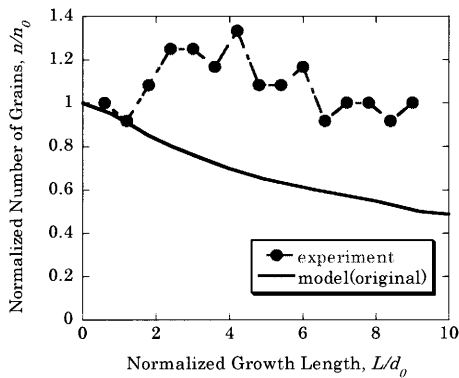


Fig. 11. Comparison between experiment and original model for number of grains obtained in S45C.

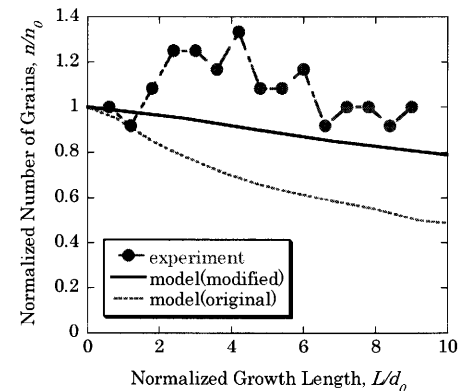


Fig. 13. Comparison between experiment and modified model for number of grains obtained in S45C.

実験値は3.3で述べたように観察面の前後から観察面に粒が入ってくるために一旦粒数は増加するがその後減少している。モデルの計算結果は粒の流入などは考慮していないので成長距離と共に一様に減少する。いずれも成長距離の増加につれて粒数が減少する点で一致している。Fig.10に示したSUS304の場合、一旦増加した後の実験値の減少の様子とモデル計算結果はほぼ一致していると言えるが、モデルの方がやや勾配が大きいようである。一方、Fig.11に示したS45Cの場合、実験値の減少の様子とモデル計算結果は一致せず、モデルの勾配の方が大きい。これはモデルで予想するよりも実際におこった粒選択の頻度が低かったことを示している。

次に初期凝固部の dendrait の成長方向分布を補正後の Fig. 8 (SUS304), Fig. 9 (S45C) のように与えた場合の、モデル計算結果と実験結果との比較を Fig.12, 13 に示す。なお、これらには Fig.10, 11 の補正前のモデル計算結果を破線で示す。Fig.12 に示した SUS304 のモデル計算結果では、Fig.10 でのモデル計算結果よりも勾配が緩やかになっており、実験値の勾配により近くなっていると判断できる。Fig.13 の S45C の場合、補正後の勾配は Fig.11 よりも緩やかになっており実験値の減少の様子に極めて近い。これは、熱流方向に近い Gr.-3 に成長する dendrait が多くなり、

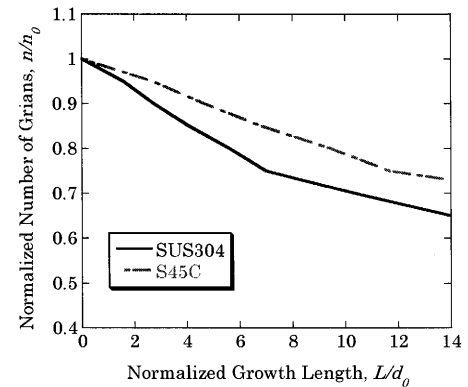


Fig. 14. Comparison between number of grains in SUS304 and that in S45C obtained by the grain selection model.

ブロッキングが生じにくく、粒選択が起りにくくなるためである。

ここで、SUS304 と S45C の粒数の挙動を比較するために、粒選択モデル計算結果を1つの図にまとめたものを Fig.14 に示す。SUS304 は成長距離と共に粒数が速やかに減少するのに対し、S45C はゆるやかにしか減少しないことが明らかである。この差は dendrait の傾き分布の違いによる。すなわち、SUS304 は大きく傾いて成長する dendrait が多いために、ブロッキングが頻繁におこり、粒数が

すぐに減少する。一方、S45Cは熱流方向であるGr.-3に分類されるデンドライトが多くなるために、ブロッキングは生じにくく、粒選択が起こらず、粒数は緩やかにしか減少しない。以上のことより、デンドライトの傾き分布が、粒径の大きさ変化挙動に大きな影響を与えることが明らかとなった。

なお、本研究では初期凝固部のデンドライトの傾き分布測定は表面から300 μm の位置で行っており、この間の粒選択も考えられるが、Fig. 5からわかるようにSUS304もS45Cも表面近くにおいては、粒径はそれほど変化しないので、300 μm までの粒選択の影響はないと判断できる。

4.2 初期凝固部のデンドライトの傾き分布に及ぼす溶解温度の影響

Fig. 2をみると、表面付近でSUS304とS45Cのデンドライトの成長の様子が異なることがわかる。SUS304はある点を起点に放射状にデンドライトが成長しており、S45Cはほぼ熱流方向に成長している。また表面から300 μm の位置のデンドライトの傾き分布はFig. 6に示したように鋼種により大きく異なる。SUS304とS45Cでは、固液界面エネルギー、液相線温度などの物性値が異なるため形成される凝固組織が異なることが予想される。しかし本研究では、そのうちのSUS304とS45Cの液相線温度の差に着目した。SUS304の液相線温度¹⁸⁾は1460 $^{\circ}\text{C}$ 、S45Cの液相線温度¹⁹⁾は1494 $^{\circ}\text{C}$ と34 $^{\circ}\text{C}$ 異なる。一方、溶解温度は一定として実験しているため、スーパーヒート(ΔT_s)が異なる。したがって、 ΔT_s の差がデンドライトの傾き分布の違いに寄与しているのではないかと考え、溶解温度を変化した実験を行った。

高周波誘導加熱により、液相線温度よりやや高めの1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の実験可能な温度に溶解温度を変化させた。SUS304では熔融金属の表面張力が小さくなること、粘度が小さくなること、溶解中の流動が激しくなること等の理由により、溶解途中に石英管の小孔から熔融金属が漏れてしまうため、1600 $^{\circ}\text{C}$ が本実験装置の最大溶解温度であった。また同様に、S45Cの最大溶解温度は1650 $^{\circ}\text{C}$ であった。

SUS304、S45Cそれぞれについて、溶解温度を変化させ作成した試料の、表面から300 μm のところのデンドライトの傾きを調査した結果をそれぞれFig.15, Fig.16に示す。いずれの鋼種、溶解温度でもGr.-3に分類されるデンドライトが多く、Gr.-1、Gr.-5に分類されるデンドライトが少ない山型分布であることは共通している。しかし溶解温度が高くなるにつれて、Gr.-1、Gr.-5に分類されるデンドライトが増加することがわかる。SUS304を1600 $^{\circ}\text{C}$ で溶解すると、 ΔT_s は140 $^{\circ}\text{C}$ 、S45Cを1650 $^{\circ}\text{C}$ で溶解すると ΔT_s は156 $^{\circ}\text{C}$ である。また、SUS304を1500 $^{\circ}\text{C}$ で溶解すると ΔT_s は40 $^{\circ}\text{C}$ 、S45Cを1550 $^{\circ}\text{C}$ で溶解すると ΔT_s は56 $^{\circ}\text{C}$ である。50 $^{\circ}\text{C}$ と150 $^{\circ}\text{C}$ と同じ ΔT_s での実験結果をSUS304とS45Cに

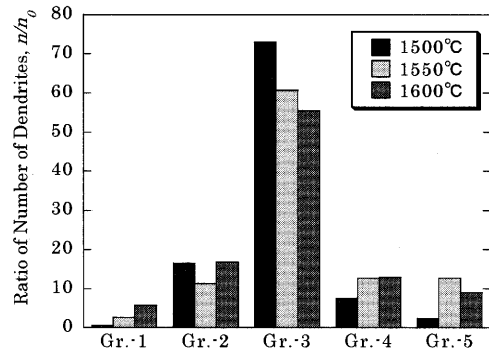


Fig. 15. Distribution of growth direction of dendrites as a function of melting temperature obtained in SUS304.

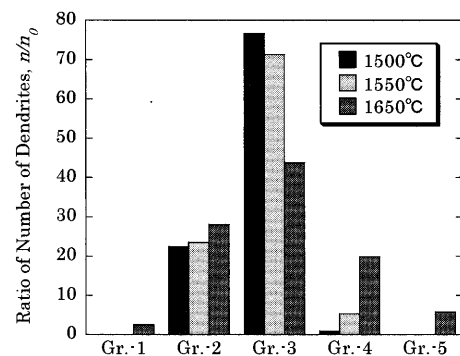


Fig. 16. Distribution of growth direction of dendrites as a function of melting temperature obtained in S45C.

ついて比較し、Fig.17およびFig.18に示す。 ΔT_s がほぼ50 $^{\circ}\text{C}$ のとき(Fig.17)は、いずれの鋼種についてもGr.-3に多く分布し、Gr.-1およびGr.-5に分類されるデンドライトは極めて少ない。それに対し、 ΔT_s が150 $^{\circ}\text{C}$ と大きくなるとGr.-3の分布はやや減少し、大きく傾いたGr.-1やGr.-5に分布が広がる傾向が認められる。同じ ΔT_s で比較すると、両鋼種のデンドライトの傾き分布の傾向が等しくなる。

このことから、デンドライトの傾き分布は ΔT_s に依存し、 ΔT_s が大きいほど大きく傾くデンドライトの割合が高くなることがわかった。この理由は次のように推定できる。溶解温度が低温で ΔT_s が小さいとき、チル板近傍での核生成が容易になり、デンドライトが熱流方向と平行に成長できる。一方、溶解温度が高温で ΔT_s が大きいとき、核生成頻度は小さくなるため、核生成する前にチル板近傍の融液が大きく過冷する。そこで核生成すると、広く大きく過冷していた液相中をデンドライトは放射状に急速に成長できる。そのためにデンドライトの傾き分布が広がる。 ΔT_s を大きくすると、核生成にある程度有効な熔融金属内の酸化物または窒化物が、高温で鋼を溶解する間に溶解してしまい、それらの持つ鋼の核生成能が消失してしまう。低温溶解であれば、それらの異質核は残存でき、核生成能を有したまま凝固が始まる。チル板表面での初期凝固の状況が変化するのはこのように推測できる。ただし、今回の研究の範囲では核生成に寄与した物質は同定できず、チル板近

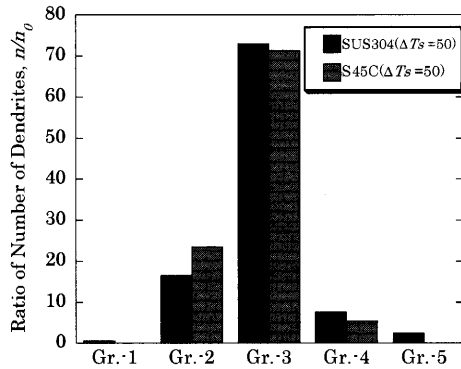


Fig. 17. Distribution of growth direction of dendrites obtained in SUS304 and S45C at about the same superheat ($\approx 50^\circ\text{C}$).

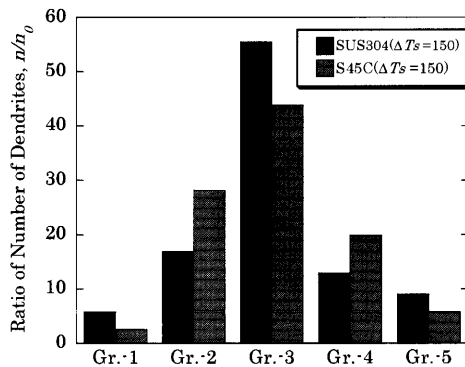


Fig. 18. Distribution of growth direction of dendrites obtained in SUS304 and S45C at about the same superheat ($\approx 150^\circ\text{C}$).

傍で作用する異質核についての解析は今後の課題である。

また、筆者らは中炭素鋼において、チル板表面粗度の変化による組織形成を検討した²⁰⁾。鑄型近傍で 20°C 過冷した場合に、凝固組織を顕出しにくい半球状の組織となることを見出している。今回の実験では過冷度の測温を行っていないので厳密な比較はできないが、 ΔT_s が大きい場合、いずれの鋼種でも dendrait が放射状に成長しているが、半球状の微細な組織とまではなっていない。したがって、 20°C よりも小さな ΔT_s で凝固が開始していたと推定される。

以上のことから、 ΔT_s がチル板表面での核生成に影響し、核生成時の過冷度が初期凝固の dendrait 成長の微細化や傾き分布に影響を与えていることがわかる。

5. 結言

連続鑄造プロセスの初期凝固現象の理解の解明のため

に、現行の連続鑄造と同等である冷却条件で SUS304 および S45C を滴下凝固させ、粒選択挙動を検討した結果、以下の点が明らかになった。

(1) 1550°C の溶解温度では、滴下すると凝固の進行と共に SUS304 は粒径が速やかに増大するのに対し、S45C は緩やかにしか増大しない。これは dendrait の成長方向の角度範囲に依存する。

(2) 合金による粒選択挙動の差は、dendrait 成長方向の分布を初期条件と一致するように改良した粒選択モデルを用いて定量的に説明できる。

(3) 初期凝固時の dendrait の成長方向分布は、過熱度 (ΔT_s) に依存し、 ΔT_s が大きいと大きく傾いた dendrait が増加する。これは、 ΔT_s が大きい場合には異質核として作用する物質が消滅するためであると推定される。

文 献

- 1) T.F.Bower and M.C.Flemings: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 1620.
- 2) H.Biloni and B.Chalmers: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), 373.
- 3) H.Biloni and B.Chalmers: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), 930.
- 4) N.Nishi, H.Takeuchi and S.Uchida: *Proc. School Eng. Tokai Univ.*, **24** (1984), 97.
- 5) N.Nishi, H.Takeuchi and S.Uchida: *Imono*, **54** (1982), 11, 718.
- 6) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1672.
- 7) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 580.
- 8) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 767.
- 9) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1369.
- 10) A.Suzuki, T.Suzuki, Y.Nagaoka and Y.Iwata: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 1301.
- 11) H.Esaka, S.Mizoguchi, H.Kajioka and H.Chida: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 268.
- 12) W.Kurz and D.J.Fisher: *Fundamentals of solidification*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, (1984), 64.
- 13) T.Takahashi, K.Ichikawa, M.Kudou and K.Shimahara: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2198.
- 14) H.Esaka, K.Fujita, H.Daimon, M.Tamura and K.Shinozuka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 1206.
- 15) H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1751.
- 16) H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 829.
- 17) H.Esaka, Y.Kuroda, K.Shinozuka and M.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 427.
- 18) A.Kagawa and T.Okamoto: *Mater. Sci. Technol.*, **2** (1986), 997.
- 19) 川和高穂: 私信 (1973).
- 20) H.Esaka, T.Shirakami, T.Mizoguchi and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 631.