



Title	凝固遷移層における重力偏析現象
Author(s)	萩原, 巖; Hagiwara, Iwao; 高橋, 忠義 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 275-287
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40864
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_275-288.pdf



凝固遷移層における重力偏析現象

萩原 巖*

高橋 忠義*

(昭和43年1月16日受理)

Phenomena of Gravity Segregation in the Transitional Solidification Zone

Iwao HAGIWARA*

Tadayoshi TAKAHASHI*

(Received January 16, 1968)

Abstract

In order to clarify the gravitational behaviour of the enriched solute element in the dendrite arm space of the partial solidification zone (Transitional solidification zone) between the liquid region and the solid region of an ingot, the present study was carried out using Al-4% Cu alloy. The results obtained were as follows: (1) The gravity segregation of the solute element was observed in the transitional solidification zone with fully developed dendrite arms. (2) The gravity segregation of the solute element increased when the freezing rate of the alloy in the freezing range was slow, and the amount of the solid phase became nearly equal to that of the liquid phase as a result of crystal growth. (3) The flow direction of the solute element through the dendrite space was downward and inclined toward the center of the ingot. (4) The enriched solute element due to the gravity segregation produced a new equilibrium relation with the surrounding solid phase, and consequently, the pre-existing dendrite arms in the transitional solidification zone were remelted away.

1. 緒 言

一般に合金の凝固形態は合金の種類や金型、砂型などの鑄型条件、鑄込温度、鑄塊の大小および溶質の含有量などによって左右される。合金凝固の進行過程では大別して固相と半凝固の中間域と完全液相との三つに分けられ、この移行する凝固開始線と凝固完了線との間の半凝固である凝固遷移層の存在形態は従来 Ruddle, Pellini^{1)~6)}らによって検討されているが、マクロ偏析現象との関係については一般に注目されていなかった。しかるに著者らはこの層内での濃縮溶質溶液の挙動を理解することの重要性に気づき、種々実験を試み^{7)~9)}、さらにその層に対する流体力学的検討も加え¹⁰⁾、それらの結果を基にして鋼塊の重要欠陥と見られるストリン

* 冶金工学科

* Department of Metallurgical Engineering.

グゴーストの生成機構について新たな見解を報告した¹¹⁾。

本研究は Al-Cu 合金を用いて実験室的には比較的大型である鑄塊凝固での重力偏析現象を詳細な分析を行なって追究すると共に、さらに進んで大型鑄塊の凝固過程での種々な状態を再現して重力偏析にあずかる溶質の挙動を明らかにするため実験検討を行なったものである。

2. 実験と結果

実験材料として Al-4% Cu 合金を使用した。それはつぎの理由による。1) Al-Cu 系状態図は Fe-C 系のそれと対比し得る。2) Al と Cu の比重はそれぞれ 2.7, 8.96 であってその差が大きく重力偏析の現象をとらえるには都合がよい。かつ Fe の 7.87, S の 2.07, P の 1.82 という比重との関連性が考えられる。3) ただしその比重差は反対で銅濃度の高い湯は沈降するが、鋼塊中の S, P 等の濃縮液は上昇的作用がある。4) 融点が低いため、溶解その他の取り扱いが容易であるので比較的複雑な実験が試みられる。

実験は三つに分類される。

2.1 普通鑄塊凝固での凝固速度の影響

一般鑄塊に見られる重力偏析現象を理解するために凝固速度の異なる三種の比較的大きい鑄塊凝固のものについて詳細な化学分析を行なった。鑄込みおよび凝固条件は Table 1 に示した。鑄型は黒鉛製のもので、内径 120 mm、深さ 150 mm、肉厚 10 mm のものに Al-4% Cu 合金約 4200 g を 750°C で鑄込むと鑄塊高さ約 120 mm となる。凝固速度を変えるために、鑄込み前の鑄型状態はつぎの三通りにした。第一は予熱しない室温のもの、第二は 250°C に保持し、鑄込み後そのまま炉中冷却、第三は 500°C に保持し、鑄込み後そのまま炉中冷却した。また Al-Cu 合金の溶湯中の Cu 濃度は石英管で吸い上げて得たものの三回の平均値とした。

分析試料採取法は Fig. 1 に示すように、鑄塊の中心線を含む幅 15 mm の板状の試料を縦に切り出し、半径幅のものを上下に 6 等分し、それぞれについてシェパーで表面より中心部に向かって 1 mm ずつ削り取りその切粉を一個の分析試料とする。約 55 個が得られ、一鑄塊で約 330 個

Table 1. Methods for Casting

Ingot	Cu (wt) of Al-Cu alloy (%)	Casting Temperature (°C)	Initial conditions of graphite mould. diameter: 120 mm, depth: 150 mm, mould thickness: 10 mm
1	3.75	750	Room Temperature
2	3.85	750	250°C Holding
3	3.86	750	250°C Holding

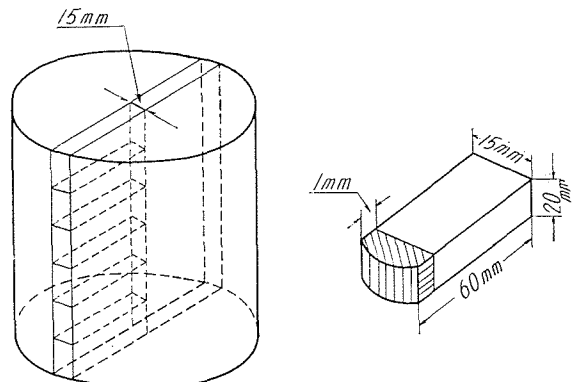


Fig. 1. Method for sampling.

が分析試料となる。Al 中の銅の分析は学振法に準じて行なった。

2・1・1 実験結果 三種の鑄型条件によって得た凝固曲線を Fig. 2 に示す。自由晶凝固となる凝固後期は測定できなかった。鑄塊 1, 2 は鑄込後直ちに凝固を開始し、凝固曲線の延長より 1 は約 2 min, 2 は約 6 min で凝固を完了するが、鑄塊 3 は凝固開始に間があると共に 13 min 前後のかなり長い時間を経て凝固が完了しているようである。また凝固開始後もその曲線に見るとく、凝固速度に周期的遅速が現われているのは結晶の発達に關係する温度、濃度等の諸要素の変動に対応した結果のものであろう。

凝固速度の異なる三つの鑄塊の詳細な分析結果を Fig. 3~5 に示した。横軸は鑄塊表面からの距離を示し、縦軸の右方は鑄塊高さであり、左縦軸は銅濃度範囲を各層ごとに示したもので、各層の 1/2 厚みの位置で横に破線で示したのが初期平均銅濃度である。

Fig. 3 の凝固速度の早い場合では鑄塊表面に 2 cm 近い前後の部分は一般に平均濃度になっている。しかし上層では表面より中心に向って徐々に濃度の低下が見られ、その下の各層では底部に近づくにしたがって幾分かの変動はあるが、各層の濃度分布の最底値が鑄塊中心に移行している。三層目以下の鑄塊中心に近い部分はいずれも平均濃度より高くなっている。しかし全体的には平均濃度に対してあまり大きな変動は見られない。Fig. 4 は前者の 3 倍の凝固完了時間を要した鑄塊の場合で、全体的に逆偏析現象が見られ、表面層は平均濃度以上となり順次鑄塊中心に向って溶質濃度は低下している。下部の二層は比較的に変動はなく平均濃度に近い。Fig. 5 はもっともゆっくりした凝固の場合である。逆偏析現象が顕著に現われ、表面濃度は 1/2 鑄塊高さ付近では初期濃度 3.86% に対し最大 5% にも達し、それより急激に濃度は低下し、表面より 0.5 cm 付近で 3% 程度に落ちこみ、再び上昇し上層部の低下にともなって上部か

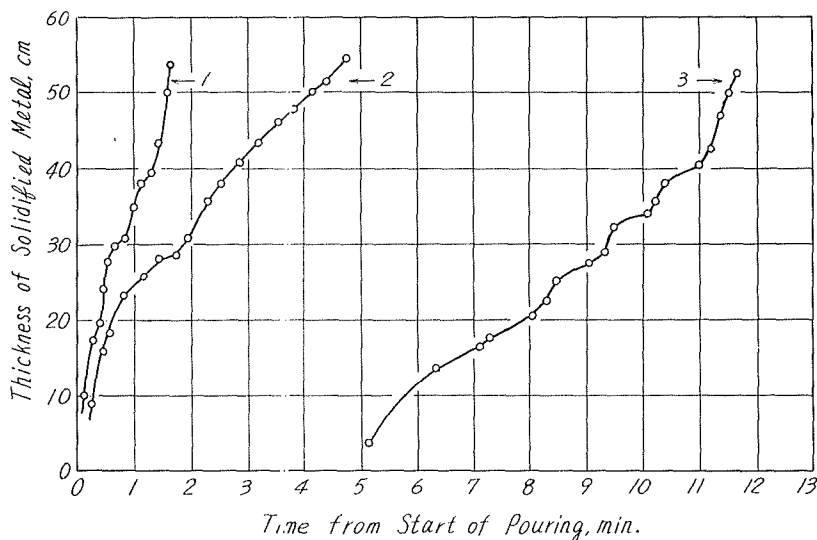


Fig. 2. The curves of freezing for casting made in mould of differing temperature.

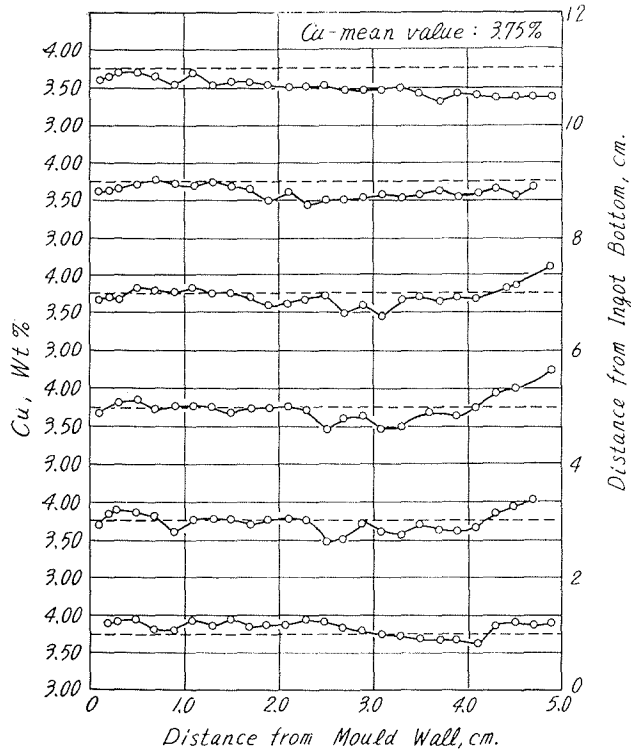


Fig. 3. Effect of gravity segregation on the cooling rates at the solidification of Al-4% Cu alloy ingot. (Number-1)

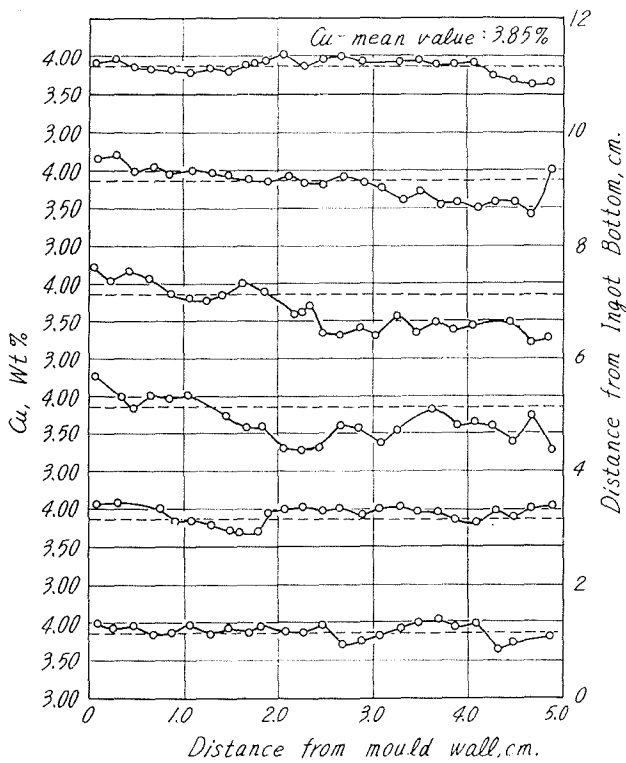


Fig. 4. Effect of gravity segregation on the cooling rates at the solidification of Al-4% Cu alloy ingot. (Number-2)

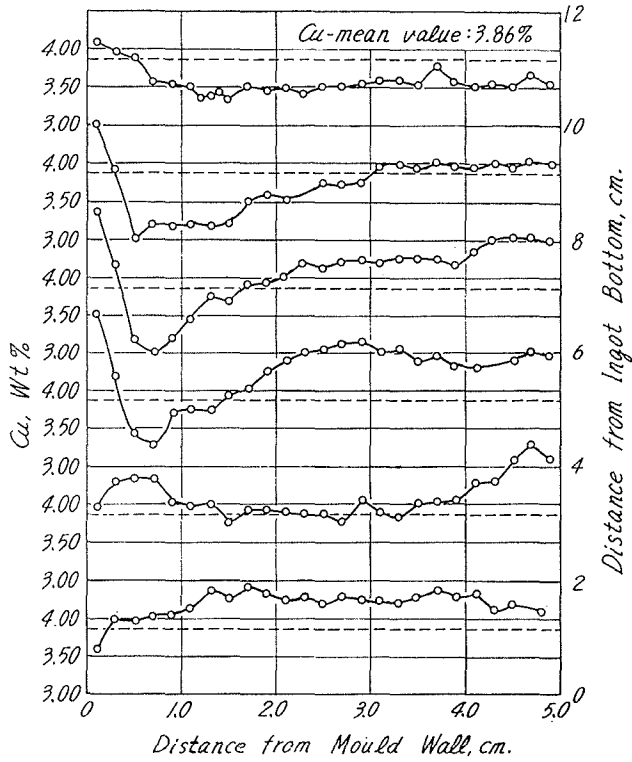


Fig. 5. Effect of gravity segregation on the cooling rates at the solidification of Al-4% Cu alloy ingot. (Number-3)

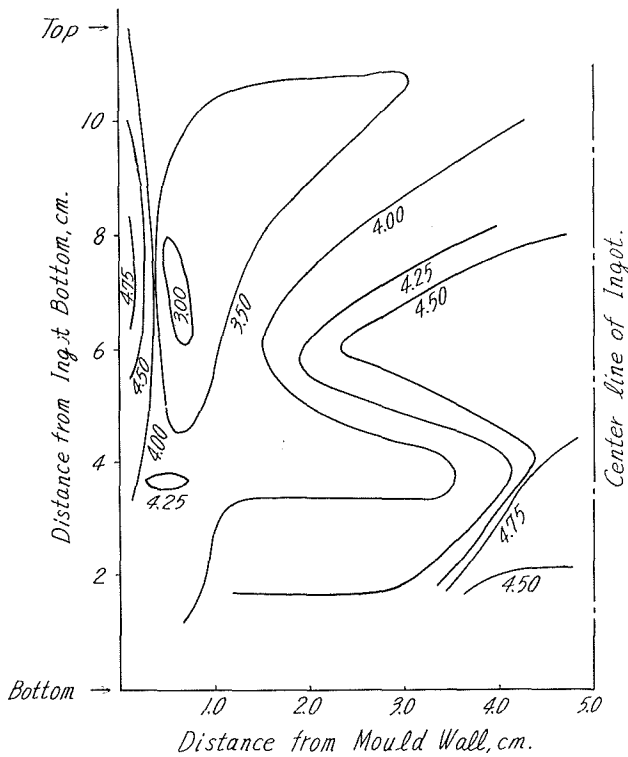


Fig. 6. The curves of iso-concentration of solute in slowly cooled ingot. (Number-3)

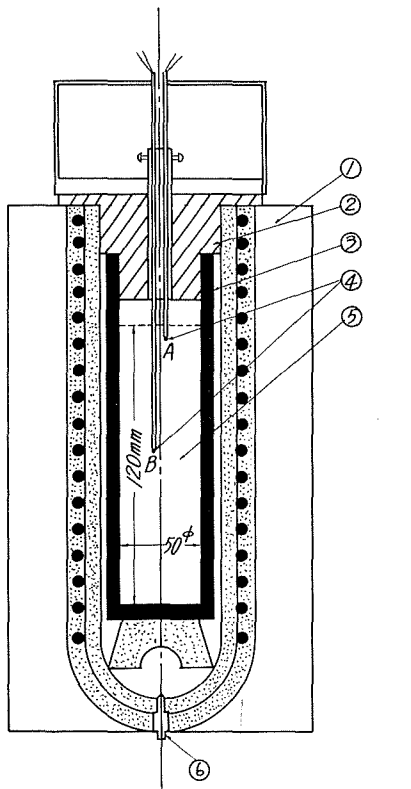
ら2層, 3層, 4層と徐々に中心に向かって平均濃度以上に増加して4層目では4.5%程度になっている。このように凝固速度が遅くなれば重力偏析および逆偏析現象が顕著になりマクロ的溶質分布の変動が大きくなる。これらはいずれも凝固過程での現象であることに注目しなければならない。Fig.6はFig.5で示した铸塊-3の分析値をもとにして濃度の等しい範囲を現わしたものである。これにより溶質が凝固の進行においてどのような流動を示したかを理解することができる。それは铸塊頂部表面より温塊中心下部の斜め方向に溶質が流下したことが認められる。すなわち表面を除き, 溶質濃度は上部表面側より中心下部に向かって3.50→4.00→4.25→4.50→4.75%としたいに銅濃度を増加し, その結果として左上隅に溶質の欠乏帯と右下隅に溶質の集積帯が見られる。すなわち著しい重力偏析が起る。また铸塊表面での逆偏析現象について従来の主な考えによれば¹²⁾, 凝固収縮による負圧のために結晶粒間の溝を通路として凝固前面の濃縮液が逆流するためで, 表面ほど結晶粒が細いので溝の数が多く, そのため多量に吸引できるとし, したいに内部に向っては結晶粒が粗くなるため溝の数も減り, 吸引するための通路が少なくなるのでしたいに濃度は低下するという考え方であるが, その機構についてはさらに検討を要する。

铸塊凝固における重力偏析現象は铸塊のかなりの範囲に涉って一連の挙動として観察されることは, デンドライトの存在する幅広い凝固遷移層内での対流の存在を予想させる。一般に凝固遷移層の厚みにおよぼすおもな要因は, 合金の状態図から予想される凝固範囲と温度勾配があげられる。この温度勾配を急にする因子としては, 熱伝導率が低いこと, 铸型の熱吸収能が大であること, さらに凝固温度の高いことなどがあげられる。したがって軽合金は凝固温度が低く, 高い熱伝導率をもつので凝固遷移層の厚みを大きくすることになる。鋼塊凝固でもエアギャップが形成されて熱伝導が輻射伝熱に移行すれば, 当然未凝固溶湯の温度の平均化が行なわれるため残溶液全体が凝固範囲に入ることになる。つぎに凝固速度の問題であるが, 普通一般に測定する凝固は見掛け上の凝固層の厚みを計るものである。すなわち一般に凝固開始線と凝固完了線との中間域の移行を示すもので, 凝固初期は両者の幅は一般に狭いのでそれ程問題にはならないが, 凝固中期および末期になればその幅が拡がるため凝固割合のいかなる位置を測定しているかを正確に示しかねる。しかし凝固速度が遅ければ铸型と溶湯の温度の平均化が行なわれるので, 凝固遷移層の厚みの大小を決める一応の目安にはなる。

2.2 温度勾配の少ない凝固遷移層の形成速度と形成温度

以上のことより凝固遷移層での溶質の挙動をより明確に知ることが重力偏析現象を理解する重要な点であることより凝固開始直前の温度からできるだけ均一温度を保ちつつ, 凝固区間内所定温度に達するまでの冷却速度を変化させて溶質元素の分布を調べると共に, さらに液相線から固相線へ下る過程における凝固割合の推移と重力偏析の関係を明らかにしようとした。

2.2.1 実験方法 Fig.7に示すごとき炉を用い約680gのAl-4%Cu合金を溶解した。炉はニクロム電気炉で均熱性を保つために炉心管の上下でニクロム線の巻数を調整するととも



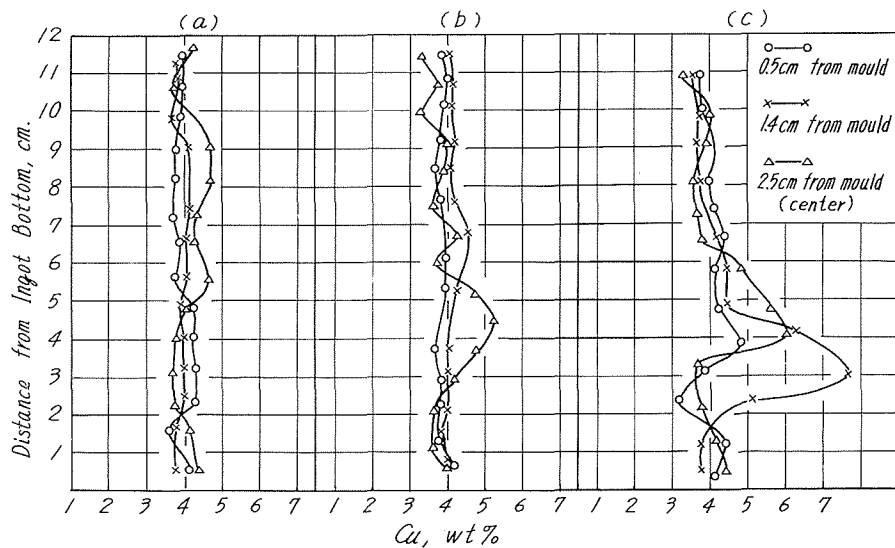
- 1: Furnace, 2: Adiabatic cap,
3: Graphite crucible, 4: Thermocouples A, B,
5: Molten alloy, 6: Plug.

Fig. 7. Apparatus for continuous cooling at the solidification range.

析試料採取位置は一般に縦に中心部，中間部，外周部と三列に約7 mm 間隔にし，約0.5 g の試料を1 铸塊40~50 個採取した。

2.2.2 実験結果 凝固区間内冷却速度の異なる三つの試料の铸塊縦方向および横方向の溶質分布を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。冷却速度の早い (a) の場合ではわずかの成分変動があったが，全体としてほぼ一樣な組成で，またマクロ写真によっても結晶がほぼ均一に微細化されていた。冷却速度の遅い (b) の場合では前者と異なり，铸塊底部より4.5 cm の高さ付近に最高銅濃度6.3% を示し，铸塊上部は幾分平均濃度より減少している。さらに冷却速度の遅い (c) の場合ではその傾向が一層顕著に現われ，最大濃縮部の位置も下り，底部より3 cm，高さでは最大7.5% を示した。その要因として铸塊上部の負偏析となって現われている。铸塊底部の1.5 cm から2 cm 位までの範囲はほぼ4% 前後に固定されているが，これは重力偏析の降下速度と底部からの凝固速度との関係で決まるもので，さらに冷却速度をゆっくりすれば，最大偏析位置は幾分降下するものと考えられる。以上のことは液相と固相がほぼ1:1 となる635°C の凝固

に，炉心管および坩堝上部内面に密着するイソライト煉瓦の蓋を用いた。その結果，保持中の坩堝内溶体の上下，中心部および側壁での温度差は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であることを確認した。溶体の温度調節は坩堝中央部に挿入したアルメルクロメル熱電対で行ない，所定保持温度までの冷却速度の調整は再現性の点などから自動温度調整装置を使用した。その際熱電対の先端は直接溶湯にふれるようにして温度の追隨性をよくした。溶解は一度 700°C まで上げて，しかる後に凝固開始点直上の 650°C (液相線 648°C) に30 min 保持して炉内の温度分布を定常にし，しかる後坩堝内溶湯を充分に攪拌して全体を均一にしてより 635°C (液相13: 固相15, 固相線 581°C) まで下げるのに9 min (冷却速度 $1.67^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 27 min ($0.56^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 39 min ($0.38^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の三つの冷却速度で行ない，Fig. 1 の炉の下部にある坩堝押上口6 より細い鉄棒で押上げてから，熱電対およびイソライト蓋をしたまま直ちに近くにおいた冷却槽に挿入して急冷した。このように冷却した円筒状の铸塊を中心より2 mm ずらして縦断し，大きい方を分析用に供した。分



700°C→650°C→(30 min. Keep)→agitation
 (a) 9 min. (1.7°C/mtn)
 →(b) 27 min. (0.56°C/min)→635°C→Quench
 (c) 39 min. (0.38°C/min)

Fig. 8. Effect of gravity segregation on the cooling rates at the solidification range.

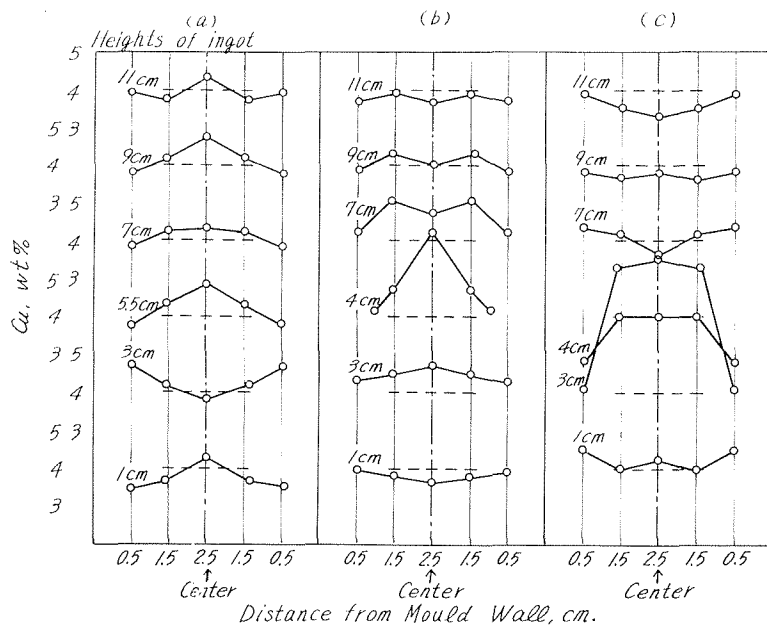


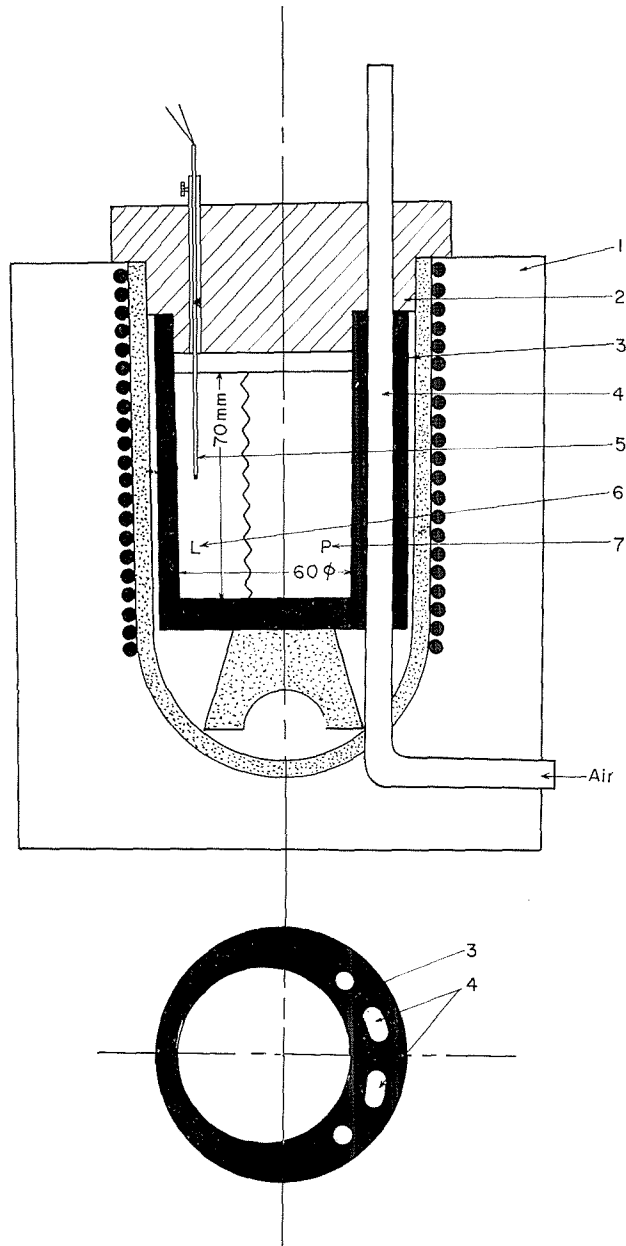
Fig. 9. Effect of gravity segregation on the cooling rates at the solidification range.

区間までの結果であるが、その途中の傾向を知るため、646°C (液相 17: 固相 3) と別に 644°C (液相 16: 固相 4) まで前記の (c) の冷却速度 (約 0.4°C/min) まで降下させた後いずれも直ちに冷却槽に挿入して得た鋳塊を分析した。その結果は図示しないが、646°C までのものは上端で局部的に銅濃度は減少するが、これは液相割合が多いため急冷したときの凝固収縮による濃縮液の下方への移動によるものと考えられ、全体として偏析変動は少なかった。また 644°C まで下げた後から急冷したものは鋳塊底部より 5 cm から 6 cm 位に濃縮部があり、それより上部では負偏析となっているが、Fig. 8 の (b), (c) の傾向から見れば偏析傾向は少なく、重力偏析を顕著に示す液相と固相割合の適当な範囲があり、かつその時期に比較的すみやかに生ずるものようである。本装置のごとく特に上下、内外での温度差の少ない (650°C から 635°C まで 39 min で冷却するときは内外での温度差は 1.5°C 位である。) 状態で徐冷された鋳塊では、その側面から中心に向かってかなり長い凝固区間をもった凝固形態が考えられ、冷却速度の遅いものほど小さなデンドライトの消失を伴いつつデンドライト骨核がよく発達し、その結果デンドライト骨核はある程度互に連携を保って網目を形成してゆき、かかる凝固形態であることは上下につながるデンドライト間隙の溝が考えられ、固相間溶体の偏析成分の濃縮とともに比重差による流下が起こり、鋳塊下部に集まるものと考えられる。また外側と内部に多少とも温度差がある以上凝固は外側よりしだいに内部に向かって凝固割合を減少するため、濃縮液は垂直に下るよりも流動抵抗の小さい中央の方向に斜めに降る方が容易になるであろう。このように重力偏析現象は明らかに凝固過程で生ずるものであって、かつ凝固時間が遅く、デンドライトの充分発達するような凝固形態においては偏析を著しく促進することになる。

2.3 温度勾配を有する凝固遷移層の形成過程

小型坩堝において横方向に温度勾配を強制的につけることによって凝固区間内の半凝固層と完全液相とを共存させて溶質の挙動を見るようにした。この形態はより実際鋳塊凝固における凝固遷移層内の溶質の挙動を知るのに有効である。

2.3.1 実験方法 種々実験を試みた結果 Fig. 10 に示すような装置によって行なうこととした。すなわち黒鉛製の鋳型の肉厚を変えて、その厚肉側に断面が楕円の通風管を通じて圧縮冷風を送り、さらに肉厚を調整するため、その両側に並列して上下につきぬける円孔をもうけた。温度調節用の熱電対は液相側の鋳塊高さの 1/2 の位置に固定し、645°C に保持するようにした。645°C はほぼ液相線直下の温度に相当している。一方反対側の凝固遷移層側の鋳壁近くの温度は冷風送ることによって 635°C 程度にすることが可能であった。実験操作は Fig. 11 に示すごとく、溶解温度 700°C から液相線直上の 650°C に下げ、炉内温度分布を定常にするため 30 min 定温に保持した。それから溶液を充分攪拌した後、ただちに圧縮冷風を送った。約 20 min で凝固遷移層と液相域との定常的共存関係が得られた。所定時間保持 (τ) 後ただちに大型魔法瓶内の氷と水で冷却してある銅製の冷却容器内で、それに密着して入る黒鉛坩堝を炉から引き出し急冷した。分析用の試料採取位置は鋳塊中央縦断面のマクロ組織をもとにして行な



- 1: Furnace, 2: Adiabatic cap, 3: Graphite crucible,
 4: Cooling pipe, 5: Thermocouples, 6: Liquid zone (*L*),
 7: Pasty zone (*P*)

Fig. 10. Schematic apparatus used for the experiments shown in Fig. 12 and 13.

った。

2.3.2 実験結果 Fig. 12 は Fig. 11 において凝固区間内の凝固遷移層 (pasty zone : P) と液相 (L) との共存が確立後 ($\tau = 0$) 直に急冷したものである。横軸は pasty 側の鋳壁からの距離で、縦軸は鋳塊高さの各位置における溶質濃度分布である。破線で示した P \leftrightarrow L の遷移境界位置の決定は急冷鋳塊試料の中央縦断面マクロ組織をもとに行なった。図によれば各層の境界位置における溶質濃度は知られ、その各点のつながりによって示される破線は鋳塊における境界線の形態に近似したものである。また遷移域の横破線は初期溶質濃度を示したものである。

各層の濃度分布を見るに P \leftrightarrow L の共存関係が確立するまでの間にかかなりの重力偏析が起きている。すなわち 1/2 鋳塊高さまでは P 側の頂部より L 側に近づくにつれて濃度は減少し、P \leftrightarrow L 線付近で濃度は増加して液相につながっている。さらに 1/2 以下では濃度の一時的低下なしに平均化され、遷移域に至って急激に濃縮している。また下部は連続的に遷移域に向って溶質濃度が増加している。遷移域の上層の濃度はほぼ 4% であるが、しだいに底部程増加し、底部から 1.1 cm では

5.4% になっている。この遷移域の濃度はそれに連続している液相濃度に等しくなっている。このように明らかに液相の上下に濃度差のあることは重力偏析の進行中を示すものである。Fig. 13 は Fig. 11 において $\tau = 15$ min で急冷したものである。すなわち P と L の共存関係が確立してより 15 min そのまま保持したものである。P \leftrightarrow L の遷移境界は保持中に約 1 cm ほど P 相が減少して L 相が増加している。特に鋳塊底部の P 相の角は円味をもって L 相にくいこ

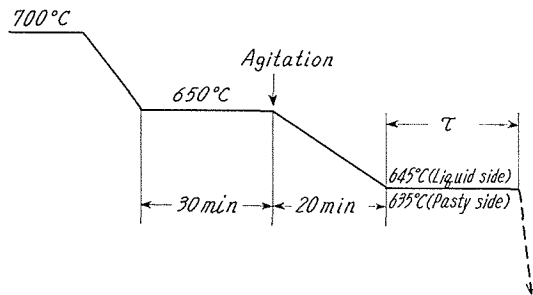


Fig. 11. Schematic diagram of experimental procedure for forming the co-existence of liquid zone and pasty zone.

τ : Keeping time in state of the co-existence of liquid zone and pasty zone.

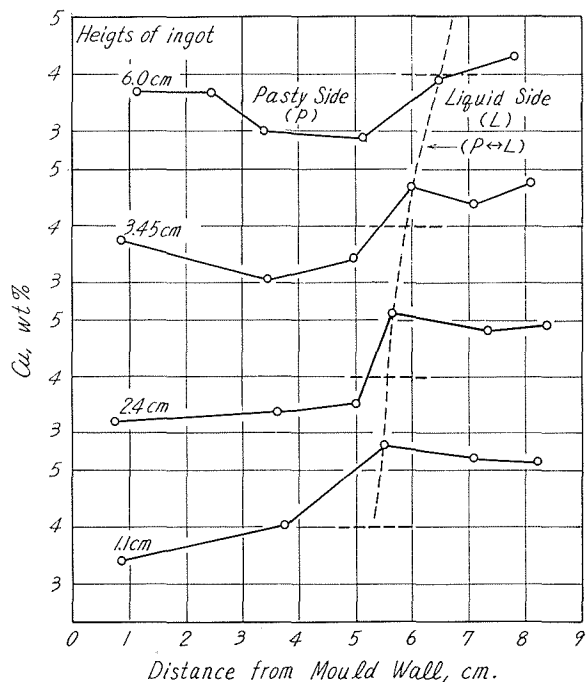


Fig. 12. Gravity segregation in the co-existence of liquid zone and pasty zone.

($\tau = 0$ min. in Fig. 11)

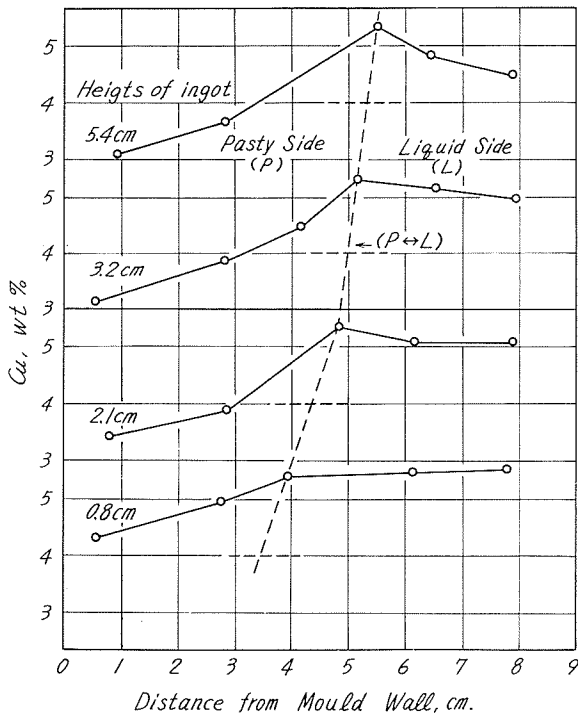


Fig. 13. Gravity segregation in the co-existence of liquid zone and pasty zone. ($\tau=15$ min in Fig. 11)

んでいる。P 相側の鑄壁に近い部分では頂部から 1/2, 高さ付近まで約 3.0% となり、底部付近では増加している。またいずれも遷移境界に向って比較的急激に溶質濃度は増加し、境界付近では上下に涉ってほぼ一定の 5.3% となっている。上部の液相では幾分それより再び低下しているが、底部ではほぼ界面濃度に等しい。これを Fig. 12 の $\tau=0$ で急冷した場合と比較すれば Fig. 13 の状態は凝固区間内の P 層のデンドライト間隙に存在した濃縮溶質は鑄塊上方より L 相側下部に向って斜めの下向流動が全体的に行なわれると共に L 相の平均化も行なわれて、新たな環境に対応するため遷移境界デンドライトが再溶解されはじめている状態と見られる。このように溶質の重力による流動によって既存のデンドライトは新た

に温度と濃度と結晶形態において平衡関係をつくらなければならない。

以上のことより凝固過程における凝固遷移層内のデンドライトは熱的、濃度的不平衡に基づく再溶解によって、やせたり、ときには分裂して微細化されることもあり、また表面エネルギーの差によって吸収、合体も考えられ、決してそのまま成長発達するものではなく、常に変化しながら移行するものである。このように凝固遷移層は誠に複雑な挙動を示すものである。

3. 総 括

従来鑄塊凝固における重力偏析現象は明確にされず、鋼塊では等軸晶の沈澱現象や P, S の濃縮溶液の未凝固溶液内の浮上等で重力偏析が認められ、非鉄合金では逆偏析現象をつけ加える程度で多くのマクロ偏析が説明されていた。実際には Al-Cu 合金のように偏析し易いものは凝固以前の溶湯中ですでに銅は溶解坩堝の底部に偏析しており、充分攪拌を行なわなければ鑄込初期のものと後期では組成的にかなり異なることが懸念されていた。少なくとも著者らは等温である Al-4% Cu 合金の溶湯では偏析は生じないことを明らかにしている⁷⁾。しかるに実験 1 で示したごとく凝固速度を変化させた普通凝固方法の鑄塊が非常に詳細な分析をしたところ、凝固速度が遅くなる程顕著に重力偏析を示すことが認められ、それより凝固遷移層内で

の挙動であることが予想され、そのため精密な温度制御のもとで凝固区間内の所定の温度にほぼ等温的に降下させることによって、デンドライト固相率の変動と降下速度より重力偏析の最も生じ易い固相と液相の割合を求めたところ1:1であることを得、さらに降下速度、すなわち冷却速度が遅くなるほど一層顕著になることも明らかにした。すなわち平均4% Cuのものがある極大位置では最大7.5%となり、そのマクロ組織観察によれば、その付近は局部的にデンドライトは再溶解されているのを認めた。また実際の凝固過程の状態を再現するため、半凝固の凝固遷移層と完全液相とを共存させる実験より、凝固遷移層と液相との溶質の流動関係を明らかにすると共に、その遷移境界域はかなり高い濃縮溶質溶液を保留するものであることも見出した。また溶質の重力による流動によって既存のデンドライトは必然的に新たな平衡関係を強いられ、デンドライトの再溶解—再配列が生じるものであることを認めた。これらのことは従来一般に凝固過程は結晶の連続的成長とのみ思われがちであったが、成長過程にある結晶は分裂して細分化し、ときには新たな結晶の核的要素にまでなることを思うと誠に変化に富む現象といわなければならぬ。また重力偏析の挙動がかなりすみやかであるのは、デンドライトの分布は相互に規則正しく、ちみつな配列をするものではなく、かなり不規則であることにより、特に温度勾配が小さくなるような部分ではデンドライトは自由に成長するため、部分的にはかなりの液相領域を凝固末期まで残存する部分（著者らは液相空孔と呼んでいる）がかなりあり、これらは不連続的ではあるが一種の溶質流動のトンネル効果を示し、予想以上に流動を促進することになるであろう。このような液相空孔が溶質流動の起点となって鋼塊の重大欠陥であるストリングゴーストが凝固遷移層内に生成するものであるという新機構を、著者らはすでに提出した¹¹⁾。このようにストリングゴーストも重力偏析の一現象にすぎないものである。

参 考 文 献

- 1) R. W. Ruddle: J. Inst. Metals, 77 (1950), 1.
- 2) R. W. Ruddle: J. Inst. Metals, 78 (1950-1951), 229.
- 3) H. F. Bishop, F. A. Brandt and W. S. Pellini: Trans. AFS, 59 (1951), 435.
- 4) H. F. Bishop and W. S. Pellini: Foundry, 80 (1952), 86.
- 5) H. F. Bishop, F. A. Brandt and W. S. Pellini: Trans. AIME, 194 (1952), 44.
- 6) F. A. Brandt, H. F. Bishop and W. S. Pellini: Trans. AFS, 62 (1954), 646.
- 7) 高橋・萩原: 金属学会誌, 29 (1965), 631.
- 8) 萩原・高橋: 鉄と鋼, 51 (1965), 4, 905.
- 9) 萩原・高橋: 金属学会誌, 29 (1965), 637.
- 10) 高橋・萩原: 金属学会誌, 29 (1965), 1152.
- 11) 萩原・高橋: 鉄と鋼, 53 (1967), 27.
- 12) D. Hanson and W. T. Pell-walpole: Chill cast Tin Bronzes, 1951, London, Edward Arnold.