



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	過共晶Al-Si合金の初晶微細化におよぼす過冷度と冷却速度の影響
Author(s)	大参, 達也; Ohmi, Tatsuya; 田中, 康博 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 156, 1-10
Issue Date	1991-07-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42290
Type	departmental bulletin paper
File Information	156_1-10.pdf



過共晶 Al-Si 合金の初晶微細化におよぼす過冷度と 冷却速度の影響

大 参 達 也 田 中 康 博* 工 藤 昌 行
(平成3年3月26日受理)

Effects of Undercooling and Cooling Rate on Primary Silicon Size of Hypereutectic Al-Si Alloys

Tatsuya OHMI, Yasuhiro TANAKA and Masayuki KUDOH
(Received March 26, 1991)

Abstract

In order to investigate the effects of undercooling and cooling rate on primary silicon size of hypereutectic Al-32mass%Si and Al-22mass%Si alloys, three cooling methods were used. One was that a melt-filled graphite crucible with a small diameter was air-cooled or immersed in a metal bath, the second was that the melt was cast into a wedge shaped copper mold, and third was that the melt was directly injected into a lead bath.

On the other hand, the relationship between the cooling rate (R) and degree of undercooling (ΔT_m) was estimated on the basis of classical nucleation theory. This result was combined with the experimental relation between ΔT_m and mean grain size of primary silicon (D) in order to examine the effect of R on D .

The obtained results are summarized as follows: (1) Primary silicon size (D) was reduced with increasing ΔT_m and an exponential relation between D and ΔT_m was obtained. (2) Mean grain size of primary silicon of Al-22mass%Si alloy was 0.7 times as large as that of Al-32mass%Si alloy for the same undercooling. (3) Predicated cooling rate are about 500K/s for Al-22mass%Si alloy and about 590K/s for Al-32mass%Si alloy to obtain the mean grain size of primary silicon of 10 μm that is proper size for practical use.

1. 緒 言

過共晶 Al-Si 合金は、耐熱耐摩耗性軽合金としてエンジン部品等に用いられる。本合金は、Al-Si 共晶組織中に硬質の初晶 Si 粒子が分散した組織となり、この初晶 Si 粒子が耐摩耗性に寄与する。しかし、通常の凝固条件では、初晶 Si は粗大に成長し、機械的性質や加工性に悪影響を及ぼすので、実用上、初晶 Si を 10 μm ~50 μm 程度まで微細化する必要がある。一般に凝固時の冷却速度を大きくすると初晶 Si 粒径が小さくなることは知られているが、金型鑄造程度の冷却速度では実用的なレベルまで初晶 Si を微細化することは困難なため、P の添加による改良処理が必要

であった。これに対して、近年、アルミニウム合金の急冷凝固粉末を用いた粉末冶金法が注目され、本合金系に対してもその適用が検討されてきた¹⁾²⁾。過共晶 Al-Si 合金の急冷凝固粉末では初晶 Si は数 μm 以下まで微細化され、その結果として強度が向上する³⁾。しかし一方で、粉末合金材は金型鑄造材より耐摩耗性が劣るという報告がある⁴⁾⁵⁾。また、10 μm 未満の初晶は耐摩耗性の向上に寄与しないとする報告もある⁶⁾。このことは、強度と耐摩耗性のバランスのとれた材料を得るためには最適の初晶 Si 粒径があることを意味している。これは同時に、最適の冷却条件があることをも意味している。しかし、過共晶 Al-Si 合金に関して、初晶 Si 粒径と冷却速度、過冷度等を定量的に関係づける基礎データはほとんど無い。

本研究では、Al-32 mass%Si 合金および Al-22 mass%Si 合金を対象とし、種々の冷却法を用いることにより、過冷度と初晶 Si 粒径の関係を調べた。また、古典的核生成理論にもとづいて、冷却速度と過冷度の関係を検討するとともに、初晶 Si の微細化に必要な冷却速度を見積った。

2. 実験方法

2.1 合金の調製

実験に使用した Al-32 mass%Si 合金は市販の Al-25 mass%Si 母合金と金属 Si(99%)とから、また Al-22 mass%Si 合金は Al-25 mass%Si 母合金と Al(99.99%)とから各々溶製した。

2.2 冷却方法

広範囲の過冷度を得るために以下に示す三種類の手法を用いた。

(1) 黒鉛製の小径るつぼを用いた冷却：実験に用いた装置の形状を Fig.1(a)に示す。るつぼは、内径 4 mm、外径 7 mm、長さ 30 mm の円筒形であり、その上部は、アルミナ管のジョイントと石英管を介して、ろうと状の黒鉛製ホルダーに接続している。ホルダーは溶湯注入時には、鑄込み口となる。また、厚さ 5 mm のるつぼ底には溶湯注入時の空気の抜け穴として、1 mm 径の穴があけてある。るつぼ内の溶湯は表面張力のためこの穴からは漏れなかった。るつぼに入る溶湯は約 1 g である。測温用の熱電対は、0.32 mm 径の K 熱電対で、るつぼ底から 17.5 mm の高

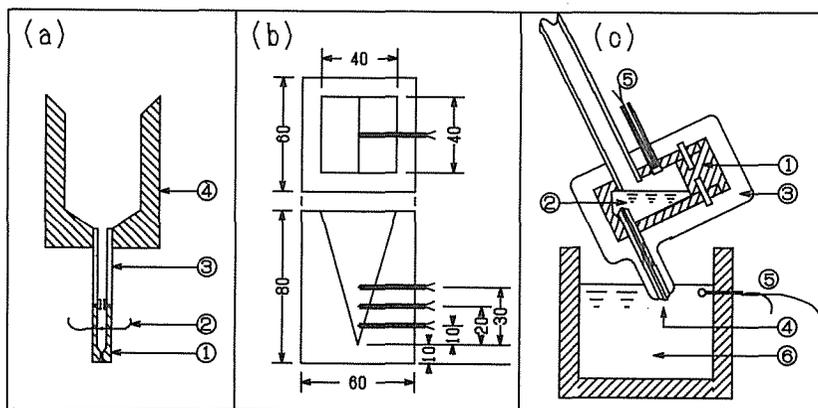


Fig. 1 Experimental apparatus.

- (a) graphite crucible for air-cool or immersion into metal bath: ①graphite crucible
②thermocouples ③quartz tube ④graphite holder
(b) wedge shaped mold
(c) apparatus for melt injection: ①graphite container ②alloy melt ③insulation
④nozzle ⑤thermocouples ⑥lead bath

さに設置した。実験手順としては、装置全体を電気炉内で液相線温度以上の所定の温度まで昇温し、小径るつぼに合金溶湯を注入した後、炉外に出して空冷するか、または小径るつぼの部分のみを金属浴へ浸漬することにより急冷した。金属浴には、853 K に保持した Al-12 mass%Si 合金と 473 K に保持した Sn-Pb 共晶合金の二種類を用いた。前者の浴を用いた場合、試料は 863 K まで浴中で冷却し、その後、空中に引き上げて空冷した。後者の浴では、引き上げる温度は 673 K とした。

(2) くさび形銅鑄型への鑄込み：鑄型形状および熱電対設置位置を Fig. 1 (b) に示す。図中では上部が平面図、下部が立面図を示している。鑄込みに使用した合金の重量は約 100 g である。鑄込み温度は液相線温度より 50 K 高い温度とし、くさび先端から 10 mm と 20 mm の高さ位置における冷却速度、過冷度と初晶 Si 粒径を測定した。また、冷却速度と過冷度の関係を調べる目的で、くさび先端から 10 mm, 20 mm, 30 mm の高さに熱電対を設置し、種々の鑄込み温度で鑄込む実験も行った。

(3) 鉛浴中への溶湯の直接噴出：液相線温度の高い Al-32 mass%Si 合金については、上記(1)と(2)の方法では、Al-Si 共晶温度まで過冷却させることができなかつたため、所定温度に制御した鉛浴中に合金溶湯を直接噴出して急冷する実験を試みた。用いた装置を Fig. 1 (c) に示す。図は溶湯噴出時の状態を示している。装置の基本的構造は、合金を溶解・保持する黒鉛製容器に、エアコンプレッサーに接続するパイプと噴出ノズルを取り付けたものである。ノズルには内径 0.8 mm のアルミナ管を使用している。実験は、はじめに合金 14 g を封入した黒鉛製容器を電気炉中で昇温し、液相線温度以上 100 K で 3600 s 保持して、合金を完全に溶解した。この際、ノズルが溶湯と長時間接触していると反応して閉塞することがあるので、容器を噴出時とは逆の角度に傾けて保持した。温度保持の後、別の炉で温度制御している鉛浴中にノズルを浸漬し、同時にエアコンプレッサーにより容器内にゲージ圧 196 kPa の圧力をかけ、試料溶湯を浴中に噴出した。噴出終了後、鉛浴の容器ごと炉から取り出して空冷し、浴温度が 673 K になった段階で、密度差で湯面に浮いた試料をすくい取り、常温まで冷却させた。噴出時の浴の温度は、903 K, 843 K, 753 K の三種類とした。

なお、溶湯の最高過熱温度は、(1)~(3)の実験を通じて、Al-32 mass%Si 合金は 1253 K, Al-22 mass%Si 合金は 1123 K に統一した。

2.3 初晶 Si 粒径の測定

2.2 節の(1)および(2)による実験で得られた試料については、熱電対先端部近傍の 5 mm² の領域の初晶 Si の粒径を画像処理装置を用いて測定した。2.2 節(3)の実験では、試料は鉛中に分散した種々の大きさの粒として観察され、粒の径が小さいほど初晶 Si が微細となる傾向がみられたので、直径 200~300 μm 程度の比較的小きな粒を 5 個選んで、初晶 Si 粒径を測定した。なお初晶 Si の平均粒径としては絶対最大長の幾何平均値を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 冷却条件と組織

Fig. 2 に、冷却曲線の一例として、小径黒鉛るつぼの空冷により得られた冷却曲線を示す。液相線温度 (T_L) 以下の温度で冷却曲線の傾きが変化する点 (矢印で示した) を凝固開始点とみなし、液相線温度から凝固開始点までの冷却曲線の傾きから冷却速度を求めた。

Fig. 3 に、Al-32 mass%Si 合金試料の凝固組織の光学顕微鏡写真を示した。Fig. 3(a)は、小

径黒鉛るつぼを用いた空冷の結果で、初晶 Si は粗大でファセットな成長形態となっている。Fig.3 (b) は、小径黒鉛るつぼを Sn-Pb 共晶合金浴へ浸漬した結果で、初晶 Si はより微細になっているが、結晶形態は空冷の場合と良く似ている。Fig.3(c) は、くさび形鋳塊の先端から 10 mm の位置の組織であり、一部にファセットデンドライト状の初晶 Si が観察される。なお、Al-22 mass%Si 合金についても、Al-32 mass%Si の場合と同様な結果が得られた。

Fig. 3 (d) ~ (f) は鉛浴への噴出

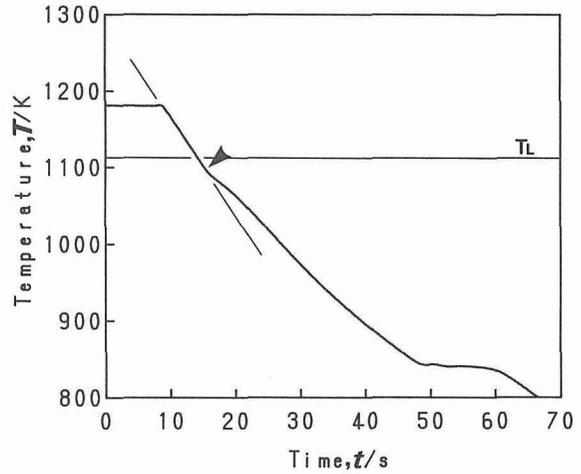


Fig. 2 Cooling curve of air-cooled Al-32mass%Si alloy.

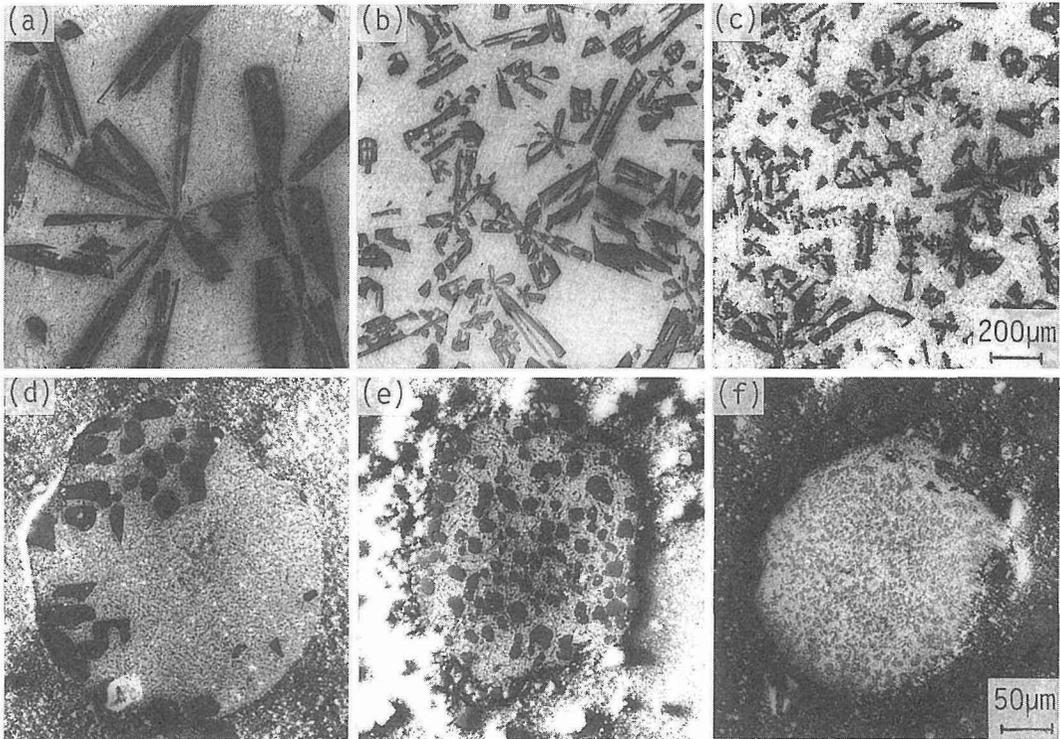


Fig. 3 Solidification structures of Al-32mass%Si alloy.

- (a) air-cooled small ingot
- (b) small ingot cooled by immersion into Sn-Pb alloy bath
- (c) ingot cast into wedge shaped copper mold
- (d) droplet injected into lead bath at 903K
- (e) droplet injected into lead bath at 843K
- (f) droplet injected into lead bath at 753K

実験により得られた粒状試料の断面組織である。鉛浴の温度が低くなるとともに初晶 Si が微細化している。

また、903 K の鉛浴に噴出した試料中には、通常の鑄造材には見られない特徴的な初晶 Si 形態を持った粒が観察された。Fig. 4 (a) および (b) にその一例を示した。Fig. 4 (a) では、粒の外周部に晶出した初晶 Si が連結して、Si 相の外殻を形成しつつある様子が観察される。また、Fig. 4 (b) では、非ファセット状の界面をもつ初晶 Si が明瞭に観察される。Fig. 4 (a) における Si 相の外殻の形成については、噴出された溶湯の液滴が鉛浴との接触により急冷される際に、最も強い冷却を受ける液滴の外周に多数の結晶が生成し、その後、鉛浴の冷却とともに徐冷凝固したことにより、結晶が相互に連結できるまで成長する十分な時間が得られたためと考えられる。一方、Fig. 4 (b) の初晶が非ファセット状になる機構については現在のところ不明である。

著者らは、共晶組成に近い Al-12 mass%Si 合金（1次溶湯）を鑄型に鑄込んだ後に適当な時間をおいて過共晶組成の Al-Si 合金（2次溶湯）を続けて鑄込むことにより、初晶 Si が顕著に微細化することを見いだしている⁷⁾が、この手法（複合鑄込み法と称している）で得られた鑄塊の組織には、Si の外殻に囲まれた微細な初晶 Si の集団が観察されることがあり、また、そのような集団内の初晶 Si はファセットではなく、丸みを帯びていることが多い。このような、本実験の結果と複合鑄込み法における凝固組織の類似性は、複合鑄込み法における初晶 Si の微細化が、2次溶湯が1次溶湯と接触して急冷された結果であることを示唆している。

Fig. 5 は、初晶 Si が最も粗大だった小径のつぼの空冷試料と、最も微細だった 753 K の鉛浴への直接噴出試料、およびくさび形鑄塊先端から 10 mm 位置の初晶 Si の粒径分布の測定結果を対数正規確立紙上にプロットしたものである。いずれもほぼ直線となり、初晶 Si 粒径分布は対数正規分布にしたがっているとみなすことができる。

Fig. 6 に初晶晶出時の過冷度 (ΔT_m) と初晶 Si の平均粒径 (D) の関係を示す。図中のプロットで、●と▲は各々 Al-32 mass%Si 合金の小径のつぼとくさび形鑄型の結果を示す。同様に○および△は Al-22 mass%Si 合金の小径のつぼとくさび形鑄型の結果を示している。図中の(a)~(f)は各々 Fig. 3 (a)~(f) の試料に対応する。

Al-32 mass%Si 合金溶湯の噴出実験では、噴出された溶湯自体の温度測定は不可能なので、噴出前後の鉛浴の温度変動範囲に対して初晶 Si 粒径をプロットした。これらは Al-32 mass%Si 合金の実測値の延長線上によくのっており、 ΔT_m と $\log(D)$ との間には直線関係が成立している。

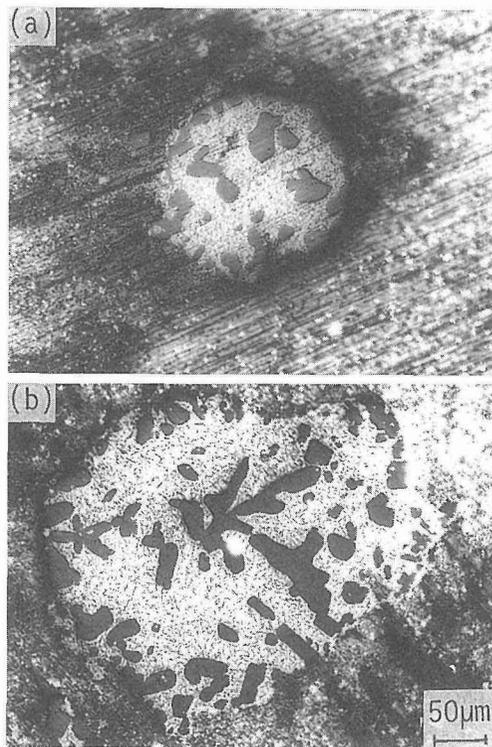


Fig. 4 Peculiar structures observed in droplets of Al-32mass%Si alloy injected into lead bath at 903K.
(a) formation of silicon shell
(b) non-faceted primary silicon particles

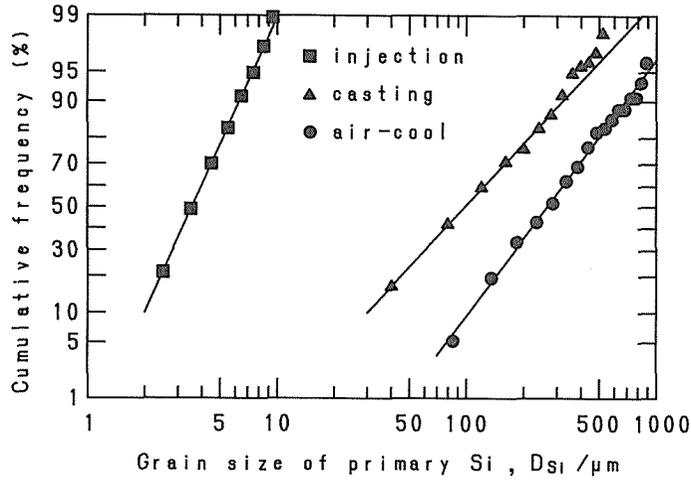


Fig. 5 Grain size distribution of primary silicon of Al-32mass%Si alloy.

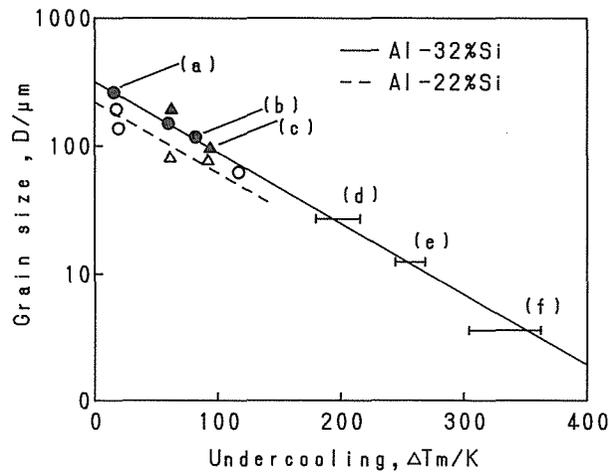


Fig. 6 Relation between the degree of undercooling (ΔT_m) and mean grain size of primary silicon (D).

噴出時に微細分散した溶湯では冷却速度が極めて大きく、このため浴温度近くまで過冷却されたものと考えられる。

Fig. 6 の関係によると、Al-32 mass%Si 合金を Al-Si 共晶温度まで過冷させた場合(過冷度 260 K)、初晶 Si 粒径は約 $10 \mu\text{m}$ となる。また Al-22 mass%Si 合金の場合は、データにややばらつきが見られるが、Al-32 mass%Si 合金の場合と同じ傾きの直線と見なすことができた。同じ過冷度で比較した場合、Al-22 mass%Si 合金の初晶 Si 粒径は Al-32 mass%Si の場合の約 0.7 倍に相当する。

3. 2 古典的核生成理論にもとづく過冷度と冷却速度の関係

金属の急速凝固プロセスにおける凝固過程や組織変化の解析には、しばしば古典的核生成理論

が用いられている⁹⁾⁻¹¹⁾。例えば、Pan ら¹¹⁾は、過包晶 Al-Cr 合金のアトマイズ粉における初晶金属間化合物型から過飽和 α -Al 相型への組織遷移について、初晶金属間化合物と α -Al 相との核生成の競合の問題として捉え、古典的核生成理論を用いて両相の核生成頻度を計算して、過冷度の変化にともなって、どちらの相の核生成が優先するようになるかを調べた。彼らは、初晶が異質核生成するとした場合に、実験結果によく一致する計算結果が得られたと報告している。

ここでは、初晶 Si の核生成を異質核生成と考え、過冷度と冷却速度の関係について古典的核生成理論にもとづいて検討した。

単位体積・単位時間当りに異質核生成によって生成する核数を示す異質核生成頻度 I は、過冷度 ΔT の関数として、次式により表される¹²⁾。

$$I = N_s \frac{kT}{h} S \cdot \text{sep} \left[-\frac{\Delta G_A}{kT} \right] \exp \left[-\frac{16 \pi f(\theta) \sigma^3 T_0^2}{3kTH_s^2 \Delta T^2} \right] \quad (1)$$

ここで、 T_0 : 液相線温度、 T : 温度 ($T_0 - \Delta T$)、 k : ボルツマン定数、 h : プランク定数、 σ : 固液界面エネルギー、 H_s : 融解熱、 ΔG_A : 拡散のための活性化エネルギー、 N_s : 異質核生成媒体の単位面積と接触する溶融金属原子数、 S : 溶融金属単位体積中の異質核生成媒体の表面積、 $f(\theta)$: 平衡角関数である。 $f(\theta)$ は核と異質核生成媒体の接触角 θ を用い、次式で与えられる。

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4 \quad (2)$$

$N_s(kT/h)$ および $\exp(-\Delta G_A/kT)$ は、近似的に定数として扱われる¹³⁾。また、 S と $f(\theta)$ については、合金試料中の異質核生成媒体の種類に固有の値と考えることができる。そこで、

$$A_i = S_i \cdot N_s(kT/h) \exp(-\Delta G_A/kT) \quad (3)$$

$$B_i = f(\theta_i) \cdot (16 \pi \sigma^3 / 3 k H_s^2) \quad (4)$$

$$p = T_0^2 / T \Delta T^2 \quad (5)$$

とおくと、(1)式は、

$$I_i = A_i \exp(-B_i \cdot p) \quad (6)$$

となる。(6)式は、媒体 i ($i=1, 2, \dots$) による異質核生成頻度を表す。 S_i と $f(\theta_i)$ は媒体 i に固有の値を示す。

液相線温度から過冷度 ΔT までの連続冷却過程で生成する単位体積当りの核数 N は、以下のよう表される¹⁴⁾。

$$N = \int_0^{\Delta T} \frac{I(\Delta T')}{R} d(\Delta T') \quad (7)$$

ここで、 $I = \sum I_i$ であり、 R は冷却速度である。

(7)式において、 R を一定とみなし、単位体積当りの核数が N_m となったときに、温度計測器が核生成による温度変化を感知できるものとし、このときの過冷度を ΔT_m とすると、

$$R = \frac{1}{N_m} \int_0^{\Delta T_m} I d(\Delta T') = \frac{1}{N_m} \int_0^{\Delta T_m} \sum [A_i \exp(-B_i \cdot p)] d(\Delta T') \quad (8)$$

N_m の値は、計測系の性能に依存するが、一般に、正確に決定することは困難である。

Fig. 7 は、一種類の異質核生成媒体 ($i=1$) を考え、 A_1/N_m および B_1 をフィッティング・パラメータとして、(8)式が ΔT_m と R の実測関係に一致するように計算した結果を示したものである。得られたパラメータは $A_1/N_m = 2.2$ 、 $B_1 = 0.023$ である。計算結果は Al-22 mass% Si の場合を示したが、Al-32 mass% Si の場合の結果もほとんど変わらなかった。実測値もまた、組成による相違がみられず、計算結果は実測値と比較的よく一致している。

3.3 冷却速度と初晶 Si 粒径

目標とする初晶 Si 粒径を持つ材料を製造するためのプロセスを考える上で、初晶 Si 粒径と冷却速度との間の定量的な関係が得られると都合が良い。

Fig. 6 から、過冷度と初晶 Si 粒径の関係を関数の形で表し、これと、古典的核生成理論により得られた過冷度と冷却速度の関係を組み合わせることによって、冷却速度と初晶 Si 粒径の関係を求めることができる。

Fig. 8 に、本研究における実測値と、Al-22 mass%Si 合金に関する計算値、および、Al-20 mass%Si 合金のアトマイズ粉について文献²⁾¹⁵⁾の報告値から見積った値を示す。太線で示したアトマイズ粉のデータは直接測定されたものではなく、Al-20 mass%Si 合金のエアアトマイズ粉における粉末径と初晶 Si 粒径の関係²⁾と、Al-4.5 mass% Cu 合金の N₂ ガスアトマイズ粉の粉末径と冷却速度の関係¹⁵⁾とを組み合わせることにより得たものである。なお、後者の報告における冷却速度は、デンドライトアーム間隔 (DAS) の測定にもとづいて算出されている。

Fig. 8 に破線で示した計算結果は、3.2 節 (Fig. 7) において得られた一種類の異質核生成媒体による核生成頻度 ($I = I_1$) を用いたものである。また実線で示した計算結果は、 I_1 に加えて、第二の異質核生成媒体 ($I_2 = A_2 \exp(-B_2 \cdot \rho)$) を考慮し、アトマイズ粉の結果に一致するようにパラメータ A_2 および B_2 を調節して得られた結果である。 I_1 のパラメータについては、Fig. 7 と同じ値を用いている。Fig. 8 によると、両者の計算結果は、実測値の分布する比較的冷却速度の小さい範囲では一致しているが、冷却速度が約 600 K/

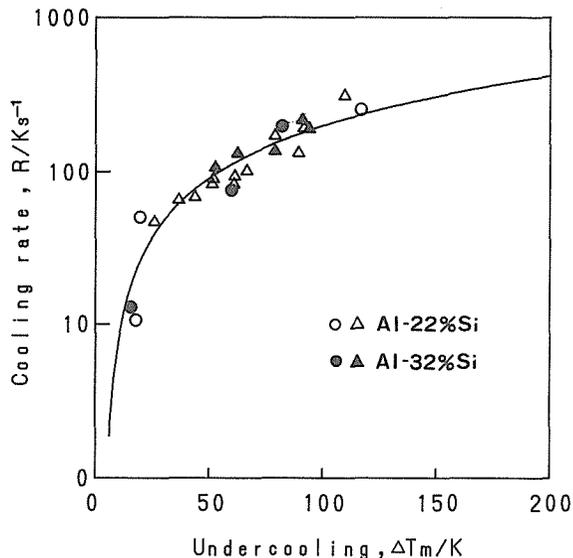


Fig. 7 Relation between the degree of undercooling (ΔT_m) and cooling rate (R). Solid line shows calculated result by classical nucleation theory.

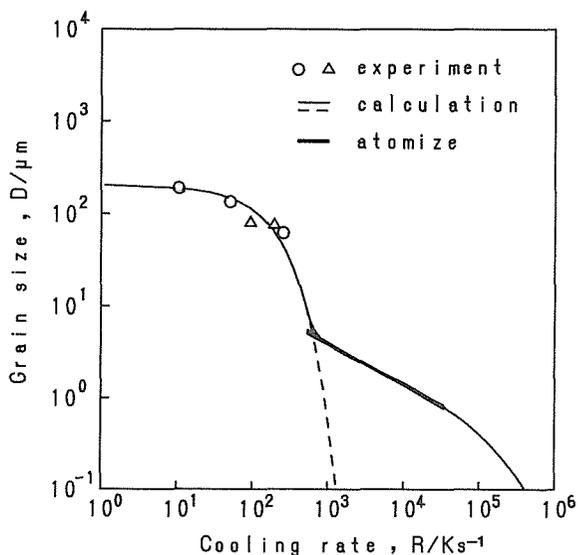


Fig. 8 Relation between cooling rate (R) and mean grain size of primary silicon (D) in Al-22 mass% Si alloy. Solid line is calculated result by classical nucleation theory considering two kinds of heterogeneous nucleants. Dashed line is calculated result considering one kind of heterogeneous nucleant. Heavy line shows estimated data for atomized powder of Al-20 mass% Si alloy.

s 以上になると、実線の値がアトマイズ粉のデータによく一致するのに対して、破線の値は大きく異なるようになる。このことは、 I_2 の項は、冷却速度が約 600 K/s 以下では計算結果に影響せず、より大きな冷却速度になると大きく寄与するようになることを示している。

一般に異質核生成が問題になる場合には、複数種の核生成媒体が共存していると考えられる場合が多い¹⁶⁾。久保田らは、独自の確率論的な核生成モデルにおいて、二種類の核生成媒体の存在を仮定することにより、硝酸カリウム水溶液における核生成挙動をよく記述できることを報告している¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。本計算においても、二種類の核生成媒体を考慮することにより、比較的小さな冷却速度における実験値と、文献値から見積ったアトマイズ粉のデータの両方によく一致する関係が得られた。

次に、初晶 Si 粒径が 10 μm まで微細化するのに要する冷却速度を見積った。Fig. 8 から、Al-22 mass%Si 合金では約 500 K/s となる。また、Al-32 mass%Si 合金についても同じパラメータを用いて同様な計算を行ったところ、約 590 K/s となった。これらの結果は、Fig. 8 に見られるように、実線と破線が一致する冷却速度の範囲内にあった。

4. 結 言

Al-32 mass%Si 合金および Al-22 mass%Si 合金について、①溶湯を入れた小径の黒鉛るつぼの空冷、または金属浴への浸漬による冷却、②銅製のくさび形鋳型への鋳込み、および③鉛浴への溶湯の直接噴出の三種類の冷却手法を用いて、冷却速度および過冷度と初晶 Si 粒径との関係を調べた。

また古典的核生成理論にもとづいて過冷度と冷却速度の関係式を導き、実測値とのフィッティングを行った。得られた結果と、実測による過冷度と初晶 Si 粒径の関係をともに、冷却速度と初晶 Si 粒径の関係を調べた。

得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 実験で得られた過冷度 (ΔT_m) と初晶 Si 平均粒径 (D) の関係は、ほぼ $\log(D) \propto \Delta T_m$ となった。Al-32 mass%Si の場合、共晶温度まで過冷却させることにより初晶 Si 粒径を 10 μm まで微細化することができる。また、Al-22 mass%Si 合金の初晶 Si 粒径は同じ過冷度と比較すると、Al-32 mass%Si 合金の場合の約 0.7 倍の大きさであった。
- (2) 古典的核生成理論にもとづき、一種類の異質核生成媒体を仮定して導いた過冷度と冷却速度の関係式は、フィッティングにより得られたパラメータ値を用いることにより、実測値と良く一致した。
- (3) (1)の結果と(2)の結果から求めた冷却速度と初晶 Si 粒径の関係によって、初晶 Si を 10 μm まで微細化するのに必要な冷却速度を見積ったところ、Al-22 mass%Si 合金では約 500 K/s、Al-32 mass%Si 合金では約 590 K/s となった。また、第二の異質核生成媒体を考慮することにより、本研究における実測値と、文献の報告から見積ったアトマイズ粉の冷却速度と初晶 Si 粒径の関係の両方に一致する結果が得られた。

参 考 文 献

- 1) 犬丸 晋, 山内重徳, 洪江和久, 佐野秀男: 住友軽金属技報, 25 (1984), 50.
- 2) 武田義信: 軽金属, 37 (1987), 639.
- 3) 平野忠男, 藤田達生: 軽金属, 37 (1987), 670.

- 4) 大畠芳昭, 福井紘一郎, 岩井一郎, 村瀬功: 日本金属学会報, 24 (1985), 307.
- 5) 藤田達生, 清田文夫, 平野忠夫, 小島陽: 軽金属, 37 (1987), 677.
- 6) 竹添修, 安田善則: R&D 神戸製鋼技報, 38 (1988), 23.
- 7) 大参達也, 工藤昌行: 日本金属学会誌, 54 (1990), 700.
- 8) T. W. Clyne: Metal. Trans., 15 B (1984), 369.
- 9) T. F. Kelly, M. Cohen and J. B. Vander Sande: Metal. Trans., 15 A (1984), 819.
- 10) N. Saunders and P. Tsakirooulos: Mater. Sci. Technol., 4 (1988), 157 .
- 11) L. -M. Pan, N. Saunders and P. Tsakirooulos: Mater. Sci. Technol., 5 (1989), 609.
- 12) 大橋徹郎, 浅野鋼一: 金属学会セミナーテキスト「凝固理論と連続铸造」, 日本金属学会, (1975), 1.
- 13) D. Turnbull: J. Appl. Phys., 21 (1950), 1022.
- 14) J. P. Hirth: Metal. Trans., 9 A (1978), 401.
- 15) 波江和久, 山内重徳, 犬丸晋: 住友軽金属技報, 25 (1984), 81.
- 16) C. C. Wang and C. S. Smith: Trans. AIME, 188 (1950), 136.
- 17) 久保田徳昭, 河上忠男: 化学工学論文集, 2 (1976), 556 .
- 18) 久保田徳昭, 河上忠男: 化学工学論文集, 3 (1977), 444.
- 19) N. Kubota, T. Kawakami and T. Tadaki :J. Cryst. Growth, 74 (1986), 259.