



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	亜共晶Al-Si合金の半凝固スラリーとリンを添加した過共晶Al-Si合金溶湯との混合による微細初晶シリコンの生成
Author(s)	大参, 達也; 簗口, 光樹; 工藤, 昌行 他
Citation	日本金属学会誌, 58(3), 324-329 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.58.3_324
Issue Date	1994-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74677
Type	journal article
File Information	1-13.pdf



亜共晶 Al-Si 合金の半凝固スラリーとリンを 添加した過共晶 Al-Si 合金溶湯との混合による 微細初晶シリコンの生成

大 参 達 也 養 口 光 樹[†] 工 藤 昌 行
伊 藤 洋 一 松 浦 清 隆 石 井 邦 宜

北海道大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 3 (1994), pp. 324-329

Formation of Fine Primary Silicon Crystals by Mixing of Semi-solid Slurry of Hypoeutectic Al-Si Alloy and Phosphorus-Added Hypereutectic Al-Si Alloy Melt

Tatsuya Ohmi, Kouki Minoguchi, Masayuki Kudoh,
Youichi Itoh, Kiyotaka Matsuura and Kuniyoshi Ishii

Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo

The principle of a new process to produce the semi-solid slurry of hypereutectic Al-Si alloy containing fine primary silicon crystals has been proposed: the process was named "slurry-melt mixing (SMM)" process. In this process, a phosphorus-added hypereutectic Al-Si alloy melt (second-alloy melt) was mixed with a semi-solid slurry of a hypoeutectic Al-Si alloy (first-alloy slurry) under a furnace-cooling atmosphere. As the two kinds of alloys were brought into contact with each other with agitation, the second-alloy melt was rapidly quenched to precipitate numerous fine primary silicon crystals, while the equiaxed alpha solid solution in the first-alloy slurry was remelted absorbing the latent heat of fusion. And the enthalpy balance of the two alloys led the mixed alloy to a stable solid-liquid coexisting state.

Al-20 mass% Si alloy slurry was produced by the SMM process with the combination of an Al-8 mass% Si alloy and a phosphorus-added Al-32 mass% Si alloy. The arithmetic mean of area-equivalent diameters of the primary silicon crystals in the SMM slurry was 27 μm . The fluidity of the SMM slurry could be kept for about 1000 s because of the low cooling rate of the atmosphere. Sodium-addition into the SMM slurry makes it possible to achieve the modification of the eutectic silicon crystals without the coarsening of the primary silicon crystals.

(Received October 14, 1993)

Keywords: semi-solid metal, slurry, hypereutectic aluminum-silicon alloy, hypoeutectic aluminum-silicon alloy, mixing, primary silicon, refinement, eutectic silicon, modification, solidification structure

I. 緒 言

過共晶 Al-Si 合金の初晶 Si の微細化には P の添加が、また共晶 Si の微細化(改良処理)には Na の添加が有効だが、P と Na を同時に添加すると P の初晶微細化効果が阻害される傾向がある。この原因としては、P 添加処理溶湯では AIP が生成して初晶 Si の有効な異質核となるのに対し、Na が共存することにより Na-P 化合物が優先的に生成して、AIP の生成を妨げるためであると考えられている⁽¹⁾。

この問題を解決する試みとして、完全液体状態の過共晶 Al-Si 合金に P 添加を行い、砂型内で初晶 Si が晶出した後に Na 添加を行う手法を検討した例⁽²⁾がある。この手法は、P と Na

との機能する凝固段階がそれぞれ異なることを利用するという点で興味深い方法である。しかし、一般に P 添加の効果を発揮させるためには金型鑄造程度の比較的大きな冷却速度が必要であり、通常の鑄造法を前提とする限り、初晶微細化に必要な冷却速度を得ることと、Na 添加を行う時間的余裕を得ることの二つの条件を両立することは困難であると思われる。

一方、著者らは、これまで、過共晶 Al-Si 合金の初晶 Si が、複合鑄込み法(組成の異なる 2 種類の合金溶湯を液相線温度の低い順に鑄型に時間差注湯する手法)によって顕著に微細化されるのを見だし、その微細化機構を明らかにしてきた⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。複合鑄込み法の初晶微細化効果は、低温・低液相線温度(低 Si 濃度)の 1 次溶湯と高温・高液相線温度(高 Si 濃度)の 2 次溶湯との乱流混合過程において、熱と溶質との拡散速度の相違から 2 次溶湯が高 Si 濃度を維持したまま急冷されて内部に大きな過冷却を生じ、初晶 Si の多発的な核生成を引き

[†] 北海道大学工学部学生, 現在: 三菱製鋼㈱

起こすことを主要な機構としている。このとき、先に鋳型に鋳込まれた 1 次溶湯から生成した凝固殻は、2 次溶湯との混合により再溶解する際に融融潜熱を奪って 2 次溶湯の冷却を促進することにより、初晶微細化に重要な寄与をする。

著者らは、この初晶微細化機構を応用し、Na を添加した 1 次溶湯と P を添加した 2 次溶湯とを用いた複合鋳込み法の適用を検討した⁽⁷⁾。その結果、本法による初晶の微細化と共晶の改良との同時実施の可能性を確認するとともに、複合鋳込みによる急冷効果と P 添加による異質核の供給との相乗作用による著しい初晶微細化効果を見いだした。しかし、複合鋳込み鋳塊の組織の均一性は鋳型内における溶湯混合条件に大きく影響されるため、本法を薄肉ないし複雑な形状の鋳物に適用することは困難と考えられる。

本研究では、微細な初晶 Si を含有する過共晶 Al-Si 合金スラリーを徐冷環境下で製造する手法として、複合鋳込み法を発展させた「スラリー・溶湯混合法」(SMM 法: slurry-melt mixing process)を新たに考案し、その適用性を検討した。本手法により、微細初晶粒子を含有する過共晶合金スラリー(SMM スラリー)が得られるならば、これに Na を添加して共晶の改良を実施することが考えられる。また、半溶融加工技術との関連で検討されているスラリー成形加工法を用いることにより、将来、複雑形状の成形体の製造も可能となることが期待できる。このような観点から、本研究では、まず SMM スラリー製造実験を行って初晶 Si の微細化程度を確認し、続いて SMM スラリーへの Na 添加による共晶改良の可能性について検討した。

II. スラリー・溶湯混合法の原理

SMM 法では、亜共晶 Al-Si 合金(1 次合金)の攪拌凝固により等軸 dendritic 状の α 相を含有する半凝固スラリーを生成させ、これに、P 添加処理を施した高 Si 濃度の過共晶 Al-Si 合金(2 次合金)の溶湯を攪拌混合する。この異種合金の混合過程で、2 次合金溶湯の急冷と P 添加処理とによる相乗的微細化効果が生じる。その一方で、等軸 α dendritic が再溶解して融融潜熱を吸収することにより、2 次合金の冷却を促進するとともに、最終的に混合合金をその液相線温度より低い温度にして安定な固液共存状態にする。

Fig. 1 は、共晶凝固直前の 1 次合金スラリーと 2 次合金溶湯とを同じ質量割合で混合した場合の熱的条件を検討した結果である。2 次合金溶湯の Si 濃度 c_2 と温度 T_2 をそれぞれ 32 mass% および 1173 K に設定し、1 次合金の Si 濃度 c_1 を変えた場合の、共晶温度直上における 1 次合金スラリーの固相率 f_{S1} 、混合濃度 c_M とそれに対応する液相線温度 T_{LM} 、および次式で定義される T_M^* を示している。

$$T_M^* = (T_1 W_1 + T_2 W_2 - f_{S1} W_1 L / C_p) / (W_1 + W_2) \quad (1)$$

ここで、 W_1 および W_2 はそれぞれ 1 次合金および 2 次合金の質量であり、本計算では、 $W_1 = W_2$ としている。 L は α 相 (Al) の融融潜熱 ($394 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)⁽⁸⁾ である。また、 C_p は合金の比熱である。本計算では簡単のために、比熱は温度や組成により変化しないものとし、一定値 ($1.09 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)⁽⁸⁾ を用いている。 f_{S1} は平衡状態⁽⁹⁾のレバールールから求めた。 T_M^*

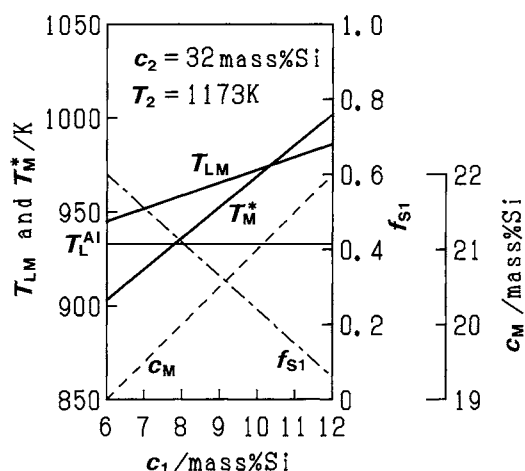


Fig. 1 Effect of silicon concentration of the first alloy, c_1 , on the SMM process conditions. The silicon concentration and the temperature of the second alloy (c_2 and T_2 , respectively) are fixed. f_{S1} : fraction of the primary α phase in the first-alloy slurry at the eutectic temperature. c_M : silicon concentration of the mixed alloy. T_{LM} : liquidus temperature of the mixed alloy. T_M^* : parameter calculated by eq. (1).

は、二つの合金の平均温度から 1 次合金スラリー中の α 相の融融潜熱分を差し引いた混合温度を表すパラメータである。

ここで、1 次合金として Al-8 mass% Si 合金を用いる場合を考えると、混合直前(共晶温度直上)の 1 次合金スラリーの固相率は約 0.42、混合組成は Al-20 mass% Si となる。このとき、 T_M^* は Al の融点 T_1^{Al} より高く、かつ、混合組成の液相線温度 T_{LM} より低くなるため、2 次合金溶湯の混合によって 1 次合金スラリー中の α 相が熱的に溶解する一方、混合過程で生成した初晶 Si が、混合完了後も安定に存在することができる。すなわち、混合する 2 種類の合金のエンタルピー・バランスのみによって Al-20 mass% Si の過共晶合金スラリーが得られることになる。同様な条件は $c_1 = 8 \sim 10 \text{ mass\%}$ の範囲に存在することが、Fig. 1 からわかる。一方、この組成域より低組成側では、 T_M^* は T_1^{Al} より低くなるが、この場合、両合金の混合直後に α 相が残存するかどうかを知るには、初晶 Si の晶出による潜熱放出を含めたエンタルピー・バランスを考慮する必要がある。しかし、Fig. 1 の計算範囲内では、混合組成は過共晶組成であるため、 α 相の一部が熱的な溶解を免れても、最終的には溶質拡散により溶解することになる。また、 $T_M^* \geq T_{LM}$ となる高組成領域では、混合過程において一時的に 2 次合金溶湯内で初晶 Si が晶出しても、最終的には混合の進行に伴い再溶解する。したがって、この組成域では初晶 Si を微細化するためには合金の外部からの冷却が不可欠となる。

III. 実験方法

1. SMM スラリー製造実験

Fig. 2 に実験装置を示す。実験装置は、昇降ステージ上に設置した内径 80 mm・外径 100 mm・内底からの高さ 120 mm の黒鉛製混合容器とこれを加熱するための電熱線炉、および容器内部を攪拌するための攪拌装置から構成される。温度の計測

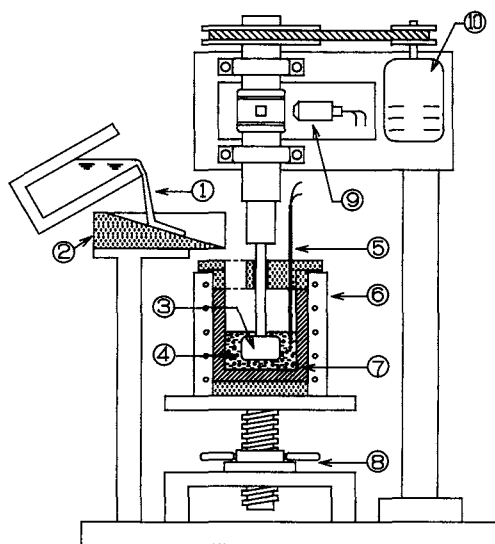


Fig. 2 Experimental apparatus.

① second-alloy melt, ② launder, ③ stirrer, ④ first-alloy slurry, ⑤ thermocouple, ⑥ electric furnace, ⑦ mixing vessel, ⑧ elevating apparatus, ⑨ optical sensor of tachometer, ⑩ motor.

およびモニターには、容器内側壁から 5 mm・内底から 35 mm の位置に設置した K 熱電対を用いた。攪拌子は軟鋼製の 1 枚平羽根にアルミナ被覆を施したもので、縦 30 mm・横 40 mm・厚さ 10 mm である。攪拌子の回転速度は光学式の回転速度計でモニターしながら 4 s^{-1} に調節した。このときの攪拌子周囲の平均剪断歪速度 $\dot{\gamma}$ を以下に示す式(2)⁽¹⁰⁾により評価すると、 $\dot{\gamma} = 34 \text{ s}^{-1}$ と計算される。

$$\dot{\gamma} = 2\Omega\beta / (1 - \beta^2) \quad (2)$$

式(2)において、 Ω は回転角速度 ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)、 β は容器の内径に対する攪拌子の外径(異形断面の場合は最大径)の比である。従来のレオキャスト実験で検討されている攪拌条件では、 $\dot{\gamma} = 100 \sim 1100 \text{ s}^{-1}$ の範囲にあり⁽¹⁰⁾、これと比較すると、本実験条件の攪拌強度は比較的低い。

使用した合金は、Fig. 1 の計算結果を参照して、1 次合金を Al-8 mass%Si 合金 (0.55 kg)、2 次合金を Al-32 mass%Si 合金 (0.55 kg) とした。2 次合金への P 添加には、0.2 mass%P 相当の Cu-15 mass%P 合金を用いた。

SMM 法の実験手順は以下の通りである。

① 混合容器を電熱線炉内で 973 K に予熱した後、炉の電源を切り、以後炉冷状態で実験を行った。混合容器内が 923 K になった時点で、1023 K の 1 次合金溶湯を注入した。

② 1 次合金の温度が 898 K まで降下した段階で攪拌子を浸漬し、さらに 1 次合金の液相線温度に達した段階で攪拌を開始した。以後、炉冷条件下で攪拌を続けることにより、 α 相を含む半凝固スラリーを生成させた。

③ 生成した 1 次合金スラリーが共晶凝固を開始する直前 (850 K) に、1173 K の 2 次合金溶湯を攪拌混合して過共晶組成 (Al-20 mass%Si) とし、引き続き炉冷凝固させた。このとき、攪拌は溶湯混合後、混合合金が 893 K に冷却するまで継続した。

なお、得られた過共晶合金スラリーに Na を添加する場合

は、混合合金温度が 903 K の段階で、一旦、攪拌を停止し、3.3 g の金属 Na を添加した後、攪拌を再開した。

2. 通常凝固実験

SMM 材との比較を目的として、Al-20 mass%Si 合金の通常炉冷凝固材 (1.1 kg) を作製した。Fig. 2 の装置を用い、炉冷状態で容器内温度が 850 K となった時点で、1073 K の Al-20 mass%Si 合金溶湯を鑄込み、そのまま炉冷凝固させた。また、攪拌を加える場合と加えない場合、および溶湯に 0.1 mass%P を添加する場合と無処理の場合の計 4 種類の条件について実験を行った。攪拌を加える場合は、鑄込み直後から攪拌を開始し、893 K まで継続した。

IV. 結果および考察

1. SMM 法による微細初晶 Si 粒子の生成と均一分散

(1) 温度履歴曲線

Fig. 3(a)(b) に、P 添加 Al-20 mass%Si 合金の通常凝固実験および SMM 実験における温度変化を示す。Fig. 3(a) の通

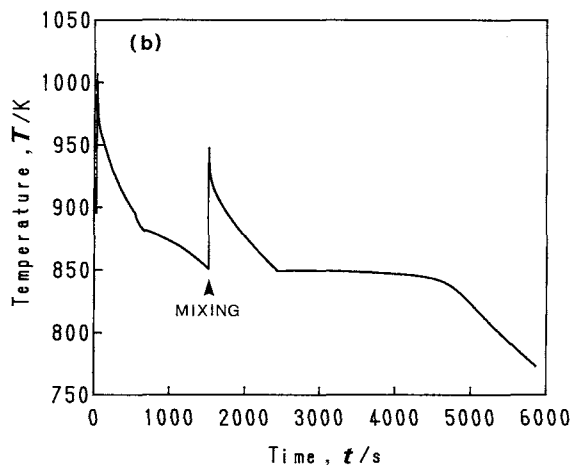
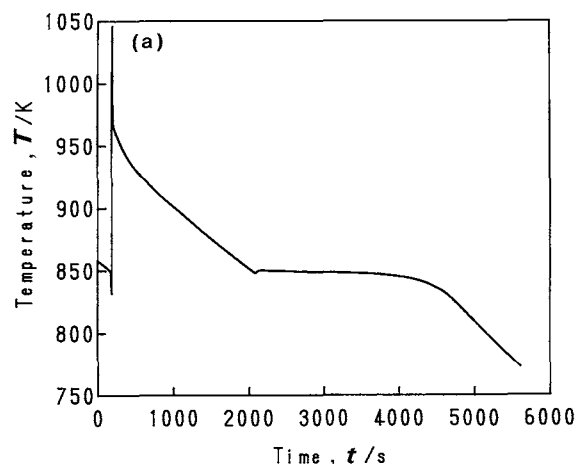


Fig. 3 Time-temperature curves of (a) conventional solidification of phosphorus-added Al-20 mass%Si alloy and (b) SMM experiment with the combination of Al-8 mass%Si alloy and phosphorus-added Al-32 mass%Si alloy.

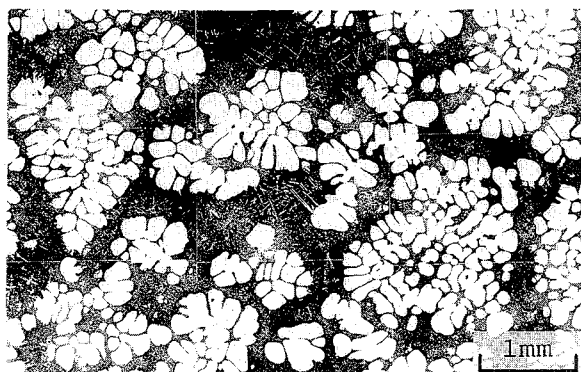


Fig. 4 Micrograph of Al-8 mass%Si alloy slurry quenched just before the eutectic solidification.

常凝固では、混合容器および炉内雰囲気温度が Al-Si 共晶温度 (850 K) まで冷却した時点で溶湯を注入しているため、初期の冷却速度は比較的大きい。一方、初晶凝固区間の平均冷却速度は 0.061 K/s である。従来のレオキャスト法の実験条件⁽¹⁰⁾では冷却速度は 0.01~20 K/s の範囲内とされており、本実験の冷却速度は溶湯注入直後を除けば比較的小さい部類に属すると考えられる。また、Smith ら⁽¹¹⁾による Al-19 mass%Si 合金の攪拌凝固実験では、冷却速度は約 0.04~0.11 K/s、また攪拌子の回転速度は約 3.3~18.3 s⁻¹ であり、本実験条件に比較的近いが、P 添加処理は行っていない。

一方、Fig. 3(b) の SMM 法では、1 次合金の凝固開始直前の冷却速度は 0.111 K/s、初晶 α 相凝固区間の平均冷却速度は 0.036 K/s、1 次合金の共晶開始直前の冷却速度は 0.058 K/s となっている。また、SMM スラリーの共晶開始直前の冷却

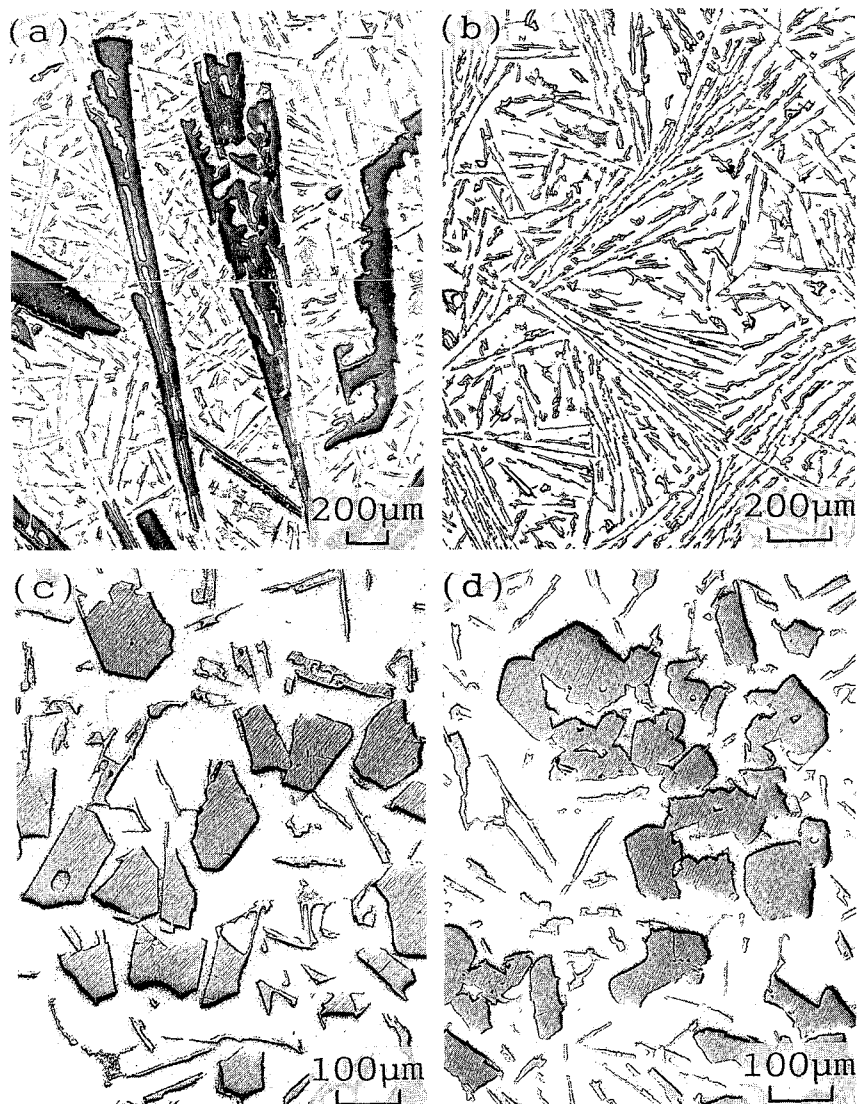


Fig. 5 Micrographs of phosphorus-added Al-20 mass%Si alloy conventional solidified with or without stirring.
 (a) giant primary crystals in the vicinity of the vessel wall (solidified without stirring).
 (b) "Primary Silicon Free Zone" which occupied the lower half of the ingot except for the vicinity of the vessel wall (solidified without stirring).
 (c) finest primary crystals observed in the upper part of the ingot solidified without stirring.
 (d) finest primary crystals observed in the ingot solidified with stirring.

速度は 0.058 K/s である。なお、本実験では、2 次合金溶湯の混合直後から共晶凝固を開始するまでの約 1000 s の間、混合合金は良好な流動状態を保っていた。

(2) 1 次合金スラリーのデンドライト組織

Fig. 4 は、1 次合金スラリーが共晶温度に達した時点でその一部を採取して水中急冷した試料の組織である。およそ 1~2 mm 径の等軸状の α デンドライトが分散している様子が観察される。

複合鋳込み法においては、1 次合金中の固相は外周凝固殻として生成するため、未溶解凝固殻⁽²⁾の残存を防ぐために固相割合を低く制限する必要がある。これに対し SMM 法では、1 次合金中の固相を分散させて溶解を容易にすることにより、比較的高固相割合にすることが可能となり、冷却媒体としての能力の向上を図ることができる。

(3) SMM 材および通常凝固材の凝固組織の比較

SMM 法の初晶微細化効果を確認するため、種々の条件で作製した通常凝固材と SMM 材との凝固組織の比較を行った。いずれの試料も、最終凝固に至るまで容器内で炉冷することにより得られた炉冷鋳塊である。

Fig. 5(a)~(d) に、P を添加した Al-20 mass%Si 合金の通常凝固材のマイクロ組織写真を示す。通常材では攪拌の有無にかかわらず著しいマクロ偏析がみられた。静置凝固材では、容器壁接触部から Fig. 5(a) に示すような巨大な板状初晶 Si の発達が見られる一方、溶湯内の初晶 Si 粒子は密度差により浮上し、容器壁近傍を除く鋳塊下半部の大部分は、Fig. 5(b) のような初晶 Si の存在しない領域 (Primary Silicon Free Zone⁽¹⁾) となっていた。また Fig. 5(c) は、静置凝固材において初晶 Si の最も微細であった鋳塊上部のマイクロ組織である。一方、Fig. 5(d) は攪拌凝固材における初晶の微細な部位の組織であるが、攪拌の影響による初晶 Si の凝集傾向がみられる。攪拌凝固材では、このような初晶 Si の集合体が鋳塊内の不規則な場所に偏在した組織となっていた。また、容器壁近傍の一部に静置凝

固材 (Fig. 5(a)) と同様の巨大な初晶 Si が観察されたが、静置凝固材ほど顕著ではなく、攪拌により巨大初晶 Si の成長が抑制される傾向がみられた。しかし、Fig. 5 の (c) と (d) とを比較すると、微細な初晶 Si の粒径に対する攪拌の影響はほとんどみられない。

なお、無処理の通常凝固材では、静置・攪拌いずれの場合も、P 添加合金以上に初晶 Si の粗大成長傾向と偏析の度合いが顕著であった。

Fig. 6(a) に SMM 材のマイクロ組織を示す。通常凝固材の組織と比較すると微細な初晶 Si が均一に分散した組織が得られた。一方、Fig. 6(b) は無処理の 2 次合金を用いた SMM 実験により得られた比較材の組織である。初晶 Si は SMM 材よりは粗大で、攪拌を加えた P 添加通常凝固材の初晶微細化領域 (Fig. 5(d)) に比較的類似した組織となっている。しかし、通常凝固材にみられるような巨大な初晶 Si は皆無であり、また、初晶は鋳塊内全域に分散していた。

Fig. 5(c) (d) と Fig. 6(a) との比較から、SMM 法による初晶 Si の微細化効果が確認される。また、これらと Fig. 6(b) とを比較すると、P 添加を行わなかった SMM 比較材の初晶 Si は、P 添加通常凝固材の初晶微細化領域と同程度水準まで微細化している。以上の結果から、SMM 材における初晶 Si の微細化には、2 次合金溶湯の急冷と P 添加処理との相乗効果が寄与していることがわかる。

また、共晶凝固を開始する直前の SMM スラリーを採取して水中急冷した試料について初晶 Si 粒径を測定した結果、絶対最大長による評価では、算術平均値が 42 μm 、幾何平均値が 36 μm であり、面積等価直径による評価では、算術平均値が 27 μm 、幾何平均値が 24 μm であった。

2. SMM スラリーへの Na 添加による共晶組織の改良

IV. 1. (1) で述べたように、SMM スラリー製造実験では、微細な初晶を含有した過共晶合金の流動性を長時間保つことが

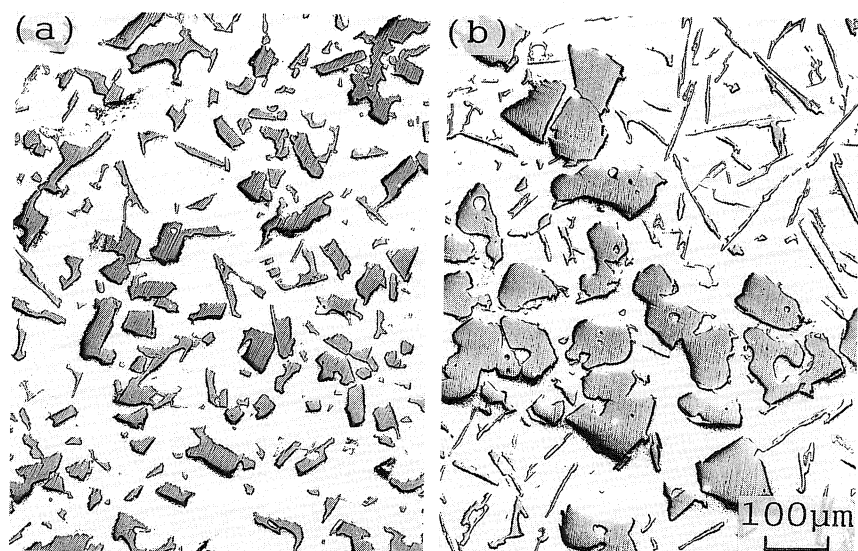


Fig. 6 Micrographs of Al-20 mass%Si alloy slurry samples which were produced by SMM process with the combination of Al-8 mass%Si and Al-32 mass%Si alloys, and were fully solidified under furnace-cooling condition. The effect of phosphorus-addition to the second alloy on the refinement of the primary silicon crystals is shown: (a) with phosphorus-addition, (b) without phosphorus-addition.

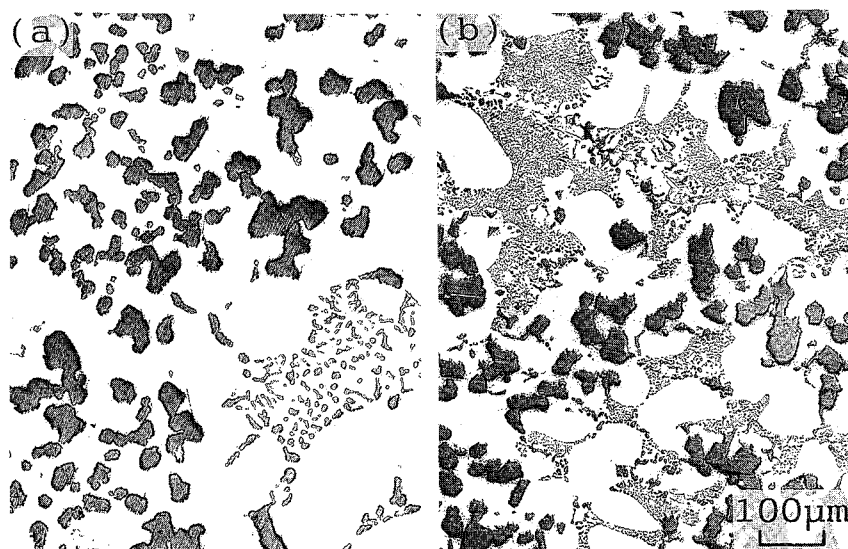


Fig. 7 Micrographs showing the effect of sodium-addition to the SMM slurry.
(a) furnace-cooling. (b) sand mold casting.

できた。そこで、この SMM スラリーへの Na 添加による共晶の改良について検討した。Fig. 7(a) に、Na を添加した SMM スラリーの炉冷凝固材の組織を示す。Na を添加しない SMM 材 (Fig. 6(a)) と比較すると、Na 添加による共晶の改良効果がみられる一方、初晶 Si 粒径は Na を添加しない場合と同程度であり、Na による初晶の粗大化はほとんど起こらないことが確認できる。

つぎに、Na を添加した SMM スラリーの砂型 casting を試みた。用いた砂型は、上面を開放した縦 35 mm × 横 65 mm × 高さ 35 mm の直方体のキャビティを有し、平均的肉厚が約 30 mm となっている。铸造実験では、Na を添加した SMM スラリーが 893 K まで温度低下した段階で、予熱したレードルにより混合容器内のスラリーをすくい採り、キャビティ内に流し込んだ。得られた铸件のミクロ組織を Fig. 7(b) に示す。Fig. 7(a) の炉冷材と比較すると、初晶 Si 粒径は同程度だが共晶の改良がより進んでいることがわかる。これは、スラリー铸造後の共晶凝固段階における冷却速度が炉冷却条件と比較して大きかったためと考えられる。ただし、重力のみによる铸込みでは、スラリーの铸型充填は不十分であった。健全な铸件の製造にはダイカスト等の加圧成形法の適用が必要と思われるが、この点については今後の研究課題である。しかし、SMM スラリーの成形加工では、成形加工温度を Al-Si 共晶温度近傍の比較的低い温度に設定することができるため、現行の铸造法において問題となる金型への熱負荷や合金の溶着を軽減することが期待できる。さらに、スラリー製造段階で初晶 Si 粒径がきまるため、成形加工時の冷却条件に対する制約が少ないことも有利な点であると考えられる。

V. 結 言

微細な初晶 Si を含有する過共晶 Al-Si 合金スラリーを製造する手法として、亜共晶 Al-Si 合金スラリー中に P 添加処理

を施した高 Si 濃度の過共晶 Al-Si 合金溶湯を攪拌混合する「スラリー・溶湯混合法 (SMM 法)」を新たに考案し、その適用性を調査した。以下にその結果を要約して示す。

(1) SMM 法により、粒径 (面積等価直径の算術平均値) が 27 μm 程度の微細な初晶 Si が均一に分散した過共晶 Al-Si 合金スラリーの製造が可能であった。本法による初晶 Si の微細化には、2 次合金溶湯の急冷と 2 次合金への P 添加との相乗効果が寄与している。

(2) 本法により得られた過共晶 Al-Si 合金スラリーに Na を添加することにより、初晶 Si の粗大化を引き起こすことなく共晶を改良できることを確認した。

最後に、本研究をまとめるに際し懇切な御討論を頂いた北海道大学工学部石川達雄教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) 安達 充: 軽金属, **34**(1984), 430.
- (2) C. Debandi, C. Priotti and I. O' C de Corradi: Rev. Metal. Madrid, **21**(1985), 106.
- (3) 大参達也, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **54**(1990), 700.
- (4) 大参達也, 田中康博, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **56**(1992), 96.
- (5) 大参達也, 工藤昌行, 大笹憲一: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1064.
- (6) 大参達也, 工藤昌行, 大笹憲一, 伊藤洋一, 松浦清隆, 石井邦宜: 軽金属, **44**(1994), 掲載予定.
- (7) 大参達也, 中寺一也, 工藤昌行: 軽金属, **42**(1992), 132.
- (8) 大中逸雄: コンピュータ伝熱・凝固解析入門, 丸善, (1985), 326.
- (9) J. L. Murray and A. J. McAlister: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ed. by T. B. Massalski, ASM, (1986), 164.
- (10) 金属系材料研究開発センター半凝固加工調査部会編: 金属の半凝固加工プロセスに関する調査報告集, 日本機械工業連合会, (1988), 16.
- (11) D. M. Smith, J. A. Eady, L. M. Hogan and D. W. Irwin: Metall. Trans., **22A**(1991), 575.