均一液滴による合金組織制御

安藤 禎一*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 7 (2008), pp. 305-311

Alloy processing with uniform droplets for improved structural control

Teiichi ANDO*

Keywords: uniform droplets, nucleation kinetics, powder sieving, rapid epitaxial solidification

1. はじめに

一般に金属材料の特性は、化学組成だけでなく、むしろ材料組織により強く依存するので、製造プロセスは、製品の成形性だけでなく材料組織の制御能に基づいて選択されるべきである。とくに凝固プロセスは、塑性加工、熱処理、機械加工、接合、表面処理など種々の後工程に供される材料の出発組織を決める最重要の工程と言え、その方法は、最終的に要求される材料特性に対してのみならず、製造工程全体に対しても最適化されなければならない。いわゆるプロセス、材料組成・組織、および材料特性の相互関係に則った最適化が必要とされる所以である。

凝固によって合金の組織を制御するには、マイクロインゴット凝固プロセスが最も有効である。このカテゴリーに属するプロセスは、アトマイズ法やメルト・スピニングなどにより急冷凝固粉末や薄帯を造りそれを固化するルートと、スプレーフォーミングや、プラズマ・スプレーイングのようにサーマルスプレーをサブストレート上に堆積させ凝固と固化を同時に得るルートとに大別される。一般に、前者では凝固速度が高く組織制御上の利点は大きい、固化技術とコストにより実用範囲が決まり、後者では組織制御能と製品成形性において前者に劣るが、固化コストを免れる。

いずれのルートでも種々のプロセス改良が加えられて来たが、それはおおむね1980年代にすでに確立していた急速凝固プロセスの形態を継承するものであり、とくにガス/水アトマイズ法やプラズマスプレー法などに代表される液滴凝固プロセスが、マイクロインゴット凝固プロセスの中でも最も広く実用化されている。これらの液滴凝固プロセスに共通するのは、スプレー中の液滴にサイズ分布があり、真に均質な液滴凝固は得られないということである。

たとえば、スプレーフォーミングは、全体としてマッシーな状態になったスプレーを堆積凝固させることで、等軸晶組織の材料を直接溶湯から得る方法であるが、スプレーフォームされた材料は、必ずしも組織的に均質ではなく、また理論密度にもなっていない。これは、スプレーを個々の液滴のレ

ベルで見れば、液滴径、凝固開始前過冷、堆積時固相率、運動量においてきわめて不揃いであることに起因する。

同じ理由で、アトマイズ粉末も、品質保証のためしばしばふるい分級される。しかも、この分級は、同一メッシュの粉末は同一の組織を有する、という仮定に基づいているので、異ロット間混用も正当化される場合があるだろう。このような粒子サイズによる分級は、デンドライトの枝間隔などの凝固組織の特徴が液滴の冷却速度により一意的に決まる、とする経験則によるものであるが、その科学的根拠は必ずしも明確でない。確かに、デンドライトの枝間隔は、最終的には凝固中のデンドライト粗大化の進行度によって決まるので、液相が存在している時間、つまり凝固時間が長いほど大きくなる。したがって、インゴットの凝固のように凝固時間が抜熱速度によって決まる場合は、デンドライトの枝間隔も抜熱速度に決定されると言える。しかし、液滴の凝固では、抜熱速度が同じであっても、凝固開始前の過冷が大きいほど凝固時間は短く、また過冷の程度も、冷却速度のみならず、合金中の不均質核生成サイトの密度、分布およびポテンシーにも複雑に依存するため¹⁾、凝固組織を冷却速度のみから予測する普遍則はない。つまり、アトマイズ粉末のふるい分級には厳密な意味での科学的根拠がないことになる。

このような難点にもかかわらず、ガスアトマイズ法など既存のサーマルスプレー法は、その汎用性と経済性の故に、粉末製造やスプレーフォーミングなどの分野で今後も基幹技術であり続けるのは疑いない。このため、種々の面で更なる改良が求められるのはもちろん、その液滴凝固過程についてはもっと科学的な理解を深めることが重要である。一方、既存のサーマルスプレー法が革命的な液滴ベースの材料技術に繋がるとは考えにくいことも確かで、このためには従来法とは異なる液滴凝固プロセスの開発が必要である。

本稿では、サーマルスプレー中の液滴凝固過程を基礎的に調べるための方法として、この数年電子部品パッケージング用はんだ球の製造などに用いられるようになった、均一液滴スプレー法^{2)~6)}の原理を紹介し、それを応用したガスアトマイズ粉末等の科学的分級法について論じるとともに、均一液

* Professor, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Northeastern University, Boston, MA 02115 USA. E-mail: tando@coe.neu.edu

受付日：平成20年1月21日 受理日：平成20年2月11日

滴スプレー法を用いた新しいサーマルスプレー・プロセスの原理とその材料開発への可能性に言及する。

2. 均一液滴スプレー法

2.1 原理

「均一液滴スプレー」は、サイズと運動が均一で凝固挙動の揃った液滴のみからなるサーマルスプレーと定義される。均一液滴スプレー法 (uniform-droplet spray process, 以下 UDS 法) はそのようなスプレーを作る方法として考案された^{2)~6)}。これは表面張力により液柱が球状の液滴に分解する現象 (Rayleigh instability⁷⁾) を利用したスプレー法であり、インクジェット・プリンタ技術と同じ起源を持つ。図 1 に示すように、るつぼ内の溶湯に規則的な振動を与えながらオリフィスから液柱を押出すと、液柱上に摂動が規則的に成長し、液柱の均一液滴への分解に至る。ここで液柱径を d_j とすれば、最も速く成長する摂動の波長 λ_m はおよそ $4.5d_j$ であるので⁷⁾、オリフィスの直径、液柱の押出速度および振動数を $\lambda_m \approx 4.5d_j$ を充たすように選べば、望みのサイズの均一液滴を連続的に造り出すことができるわけである。また液滴を液柱からの離れ際に電界をくぐらせ帯電させることで、液滴の合体を防ぎサイズの均一性を保つこともできる。この方法では液滴のサイズ分布を平均値の $\pm 3\%$ 以内に収めることができ

図 1 均一液滴スプレー法の原理。(a) 均一液滴ジェネレーターの模式図、(b) るつぼ下部のオリフィスから押し出された液柱が均一な液滴へ分解する様子。

るので¹⁾、比較的狭いサイズ分布の粉末製造が可能とされる回転電極法⁸⁾などに比べても格段に均一な液滴が得られる。UDS 法により安定して作ることのできる液滴の直径の実用下限は現在 50 ミクロン程度であるが溶湯清浄度を向上させればそれ以下のサイズも可能であろう。ノースイスタン大学ではすず合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、銀合金、銅合金、鉄合金、コバルト合金、シリコンなど、幅広い材料をプロセスしている。図 2 に UDS 法により造られた均一粉末粒子を示す。UDS 法以外にも同様な均一液滴製造法がいくつか研究されている^{9)~12)}。

2.2 液滴凝固過程

静止液滴の凝固過程についてはすでに多くの基礎研究があり、その方法もホットステージ上に液滴を置き観察する方法^{13)~15)}、エマルジョン法^{16)~20)}、レビテーション法^{21)~23)}など多岐にわたる。また、ガス中を飛行する比較的大きい液滴

図 2 UDS 法により造られた均一粉末粒子。(a) 50 μm すず基はんだ合金ボール、(b) 1 mm Mg 合金ボール (AZ91D)、(c) 200 μm Fe-B 合金ボール。

の冷却・凝固挙動についてはドロップ・タワー法^{24)~25)}による研究がある。しかし、ガスアトマイズ法などの工業プロセスで用いられる1mm以下の液滴の飛行中の凝固挙動の基礎研究は最近UDS法を用いて初めて可能になった^{5),26)~30)}。UDS法ではスプレー中の全液滴が一様に冷却・凝固するので、液滴の運動、冷却および凝固の理論計算も、ガスアトマイズ・スプレーなどの不均一液滴の場合に比べ簡単である。現在ノースイースタン大学で用いられているUDS液滴凝固シミュレーション・モデルはいくつかのグループにより提案されたモデル^{3),31),32)}に基づいており、液滴の運動と冷却・凝固を次の2式より求めるものである。

$$m_d \frac{d\vec{v}_d}{dt} = \vec{F}_g + \vec{F}_d + \sum \vec{F}_c \quad (1)$$

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{\Delta H_f}{c_{p(d)}} \frac{df_s}{dt} - \frac{h_{dg}}{\rho_d c_{p(d)}} \left(\frac{6}{d_d} \right) (T_d - T_g) - \frac{\sigma \epsilon}{\rho_d c_{p(d)}} \left(\frac{6}{d_d} \right) (T_d^4 - T_g^4) \quad (2)$$

ここで m_d , $\vec{v}_d$, t , $\vec{F}_g$, $\vec{F}_d$ および $\vec{F}_c$ は、それぞれ液滴の質量、速度、時間、重力、ガスのドラッグ力およびクーロン力であり、 ΔH_f , $c_{p(d)}$, f_s および h_{dg} は、それぞれ凝固潜熱、液滴の比熱、固相率、および対流熱伝達係数、また ρ_d , d_d , T_d , T_g および σ は、それぞれ液滴の密度、直径、温度、ガス温度およびステファン・ボルツマン定数である。式(2)の液滴固相率 f_s は核生成直後のリカレッセンス時の急速凝固とその後の抜熱律速凝固に分けて計算される^{32),33)}。

また、UDS法においては図3に示すような熱量測定などにより統計的に有意な凝固データを得ることができ、これによりシミュレーションとのクロス・チェックが可能である。図4は直径185 μm のSn-5mass%Pb合金液滴のエンタルピーのシミュレーション値(実線)と実測値(○)をオリフィスからの飛行距離に対してプロットしたものである⁵⁾。本来液滴は飛行中ガスに熱を奪われ続けるので、そのエンタルピーは、シミュレーションの示すように、時間(飛行距離)とともに減少するはずである。たしかに実測値も、最初シミュレ-

ーション値よりやや低めながらそれにほぼ平行に減少している。しかし、実測値は飛行距離0.46mで急に0.0003J増えシミュレーション値と合致し、それより長い飛行距離ではまたシミュレーションと同様に減少している。飛行距離0.46m以下で実測値が低めに出るのは、液滴がまだ熔融状態にあり、熱量計の冷媒(オイル)中で急激に凝固するので、本来液滴が熱量計に吐き出すべきエンタルピーの一部が非平衡凝固組織(この場合は過飽和固溶体)中に蓄えられてしまうからである。これに対し、熱量計にクエンチされる前にすでに凝固を開始している液滴では、リカレッセンス後、非平衡凝固組織が液相温度近い温度にさらされおおかた失われてしまう結果、熱量計値と理論値がほぼ一致することになる。図4では、これが0.46m以上の飛行距離で起こっている。言い換えれば、直径185 μm のSn-5mass%Pb液滴は、オリフィスから下へ0.46m飛行したところで核生成していたということがわかる。

UDS液滴の核生成は、液滴のスプラット・クエンチによっても確かめることができる。たとえば、図5は飛行距離0.35mから0.60mの間でクエンチした直径288 μm のZn-20mass%Sn液滴のスプラットを示しているが、その形状と組織の変化から核生成はおよそ0.38mで起こったと推定できる。

UDS液滴がどこで核生成するかがわかれば、その時点での過冷 ΔT は式(2)右辺の第1項を除いた式により計算できる。また、そのシミュレーションの精度を、図5のような凝固組織からリカレッセンス直後の固相率 f_s を求め、これを断熱凝固式 $\Delta T = (\Delta H_f / c_{p(d)}) \cdot f_s$ に代入して得られる値とクロス・チェックすることで確かめることもできる。

このような核生成データとシミュレーションから、飛行液滴の核生成速度をさまざまな冷却条件下で予測するモデルが提案されている^{27),29),30)}。これらのモデルは、液滴が液相温度以下で連続冷却されると、核生成の潜伏期間が加算的に消費されきったとき核が生成するという仮定³⁴⁾に基づいている。そのような条件は、核生成の等温潜伏期間を核生成速度の逆数であるとする次の式で与えられる。

$$\int_{T_L}^{T_N} \frac{\phi M}{(T_L - T)^2} \cdot \exp \left[-\frac{Q}{RT} - \frac{N}{T(T_L - T)^2} \right] \cdot \dot{T}^{-1} dt \quad (3)$$

ここで ϕ , T_L , T_N , $\dot{T}^{-1}$, Q および R は、それぞれ、核生成が起こ

図3 均一液滴のエンタルピー測定法の模式図。液滴のエンタルピーは、液滴流を熱量計に一定時間クエンチする際の熱量計の温度変化を測定し、さらに熱量計からの熱損を考慮して計算される⁵⁾。

図4 直径185 μm のSn-5mass%Pb合金液滴のエンタルピーと液滴飛行距離の関係。実線 = シミュレーション, ○印 = 実測値⁵⁾。

図5 サブストレートにクエンチした直径 288 μm の Zn-20mass%Sn 液滴のスプラット。(a) 飛行距離 0.35 m, (b) 0.40 m, (c) 0.45 m, (d) 0.60 m。液滴がクエンチされる前にすでに生成していたデンドライトは黒くエッチングされている⁴⁴⁾。

り得る液滴の有効体積もしくは面積、液相温度、核生成温度、冷却速度、液体合金の拡散活性化エネルギーおよび気体定数であり、 M と N は材料固有の定数である。

定数 M と N の値は、核生成温度と冷却曲線 ($\dot{T}^{-1}$) を先に述べた方法により 2 セット分求め、式 (3) に当てはめて得られる連立方程式を解くことで求めることができる。 M と N とは合金の化学組成のみならず、含まれる不均質核生成サイトのポテンシーと密度にも依存するので、その値を個々の合金について求めなくてはならない。しかし、いったんある合金の M と N の値がわかれば、式 (3) によりいかなる冷却条件 ($\dot{T}^{-1}$) の場合でもその合金の液滴核生成温度を予測することができる。

3. 応 用

3.1 粉末製造・分級

先述のように、不均一液滴サーマルスプレー・プロセスにより製造される粉末はふるい分級されることが多いが、スプレー中の液滴の凝固挙動を核生成温度に基づいて予測できれば、より厳密な品質保証が可能と考えられる。ここでは、ガスアトマイズ液滴の核生成挙動を式 (3) によって予測する方法を概説する。

ガスアトマイズ液滴と UDS 液滴は、ガス中を飛行しながら凝固する点で似ているが、冷却の仕方において異なっている。これは、UDS 液滴の速度が 1 秒間に数メートルの初期値から重力とガスの抵抗（ドラッグ力）によって決まる最終速度へ緩やかに変化する^{3),32)} のに対して、ガスアトマイズ液滴は最初ガス・ジェットにより秒速数十から数百メートルに加速されたのちドラッグ力により減速されるからである。この間、ガスと液滴の相対速度は高い初期値から急激にゼロを経て再び増加し、これに合せて液滴冷却の熱伝達係数も複雑に変化する。Liu ら³⁵⁾ は、ピトー管で測定したガス速度分布にもとづき、ガスアトマイズ液滴の運動と熱伝達係数を求め液滴冷却曲線を計算するモデルを示した。

Li ら³⁶⁾ は、Liu ら³⁵⁾ の方法により計算した冷却曲線 ($\dot{T}^{-1}$) を式 (3) に当てはめ、ガスアトマイズされた Sn-5mass%Pb 合金の液滴の核生成温度を、内部に存在するカタリスト上で起こる不均質核生成と表面酸化に起因する不均質核生成の場合について計算した。図 6 は、初期ガス速度が秒速 200 メートルであった場合の核生成温度を、計算によって求めた液滴冷却曲線に基づき連続冷却変態 (CCT) 曲線のかたちで示したものである。液滴内部での核生成の CCT 曲線が表面核生成の CCT 曲線より低い温度域にあるのは、計算に用いられた M と N の値を決定した UDS 実験^{26)~28)} の対象となった Sn-5mass%Pb 合金に内在したカタリストの核生成ポテンシーが、表面酸化膜に比べて低かったからである。一方、表面核生成の CCT 曲線の位置は、雰囲気中の酸素濃度により時間方向にずれるので、同一サイズの液滴であっても酸素濃度により核生成温度は大きく異なることがわかる。

一般に、液滴核生成 CCT 曲線の位置は、合金に含まれるカタリストの濃度と種類により時間と温度の両方向に変わるので、同一組成であっても出の異なる合金のアトマイズ粉末をサイズ基準で分級し混用するのは合理的でない。とくに、マイクロ組織ベースの粉末分級を厳密に要求される用途においては、それぞれの合金について核生成 CCT 曲線を求め、それ

図6 シミュレーションで求めたガズアトマイズ Sn-5mass%Pb 液滴の表面および内部不均質核生成挙動を示す連続冷却変態 (CCT) 曲線。初期ガス速度=200 m/s³⁶⁾。

図7 均一液滴の凝固制御による均質急速凝固粉末の製造法。(a) 飛行中に液滴凝固を完了させれば図2のような球状粉末が得られる。(b), (c) 熔融液滴を飛行中にクエンチすればより一層急速凝固の粉末が得られる。クエンチ時の液滴温度を指定できる。

に基づいた組織予測により分級するのが望ましい。また、カタリストの濃度と種類は溶湯温度にも左右されるので、同じ合金の液滴でも出湯温度により異なった核生成挙動を示すことがある。このような場合でも、核生成 CCT 曲線は、プロセス条件の最適化に役立つであろう。

図8 均一液滴によるスプレーフォーミング。液滴堆積時の温度と固相率を指定でき、熔融液滴のみによってスプレーフォーミングすることもできるので従来法ではできなかった高度の組織制御が可能。

3.2 新材料プロセス

UDS 法は、上述のような飛行液滴の凝固挙動の基礎研究やガズアトマイズ粉末の分級やプロセス最適化に用いられる以外にも、それ自体が新しい材料製造技術に育成可能と考えられる。その分野は大きく分けて、均質な粉末材料の製造と形状と凝固組織が制御されたスプレーフォーミング材の製造である。いずれの場合も UDS 液滴の凝固過程が飛行距離の関数として厳密に予測・管理できることを利用するものである。

均質粉末材料の製造においては、UDS 液滴がガス中を飛行する間に凝固完了させ図2のような球状均質粉末を得る方法と、UDS 液滴を飛行中にサブストレート上あるいは液体中にクエンチする方法とがある (図7)。前者はすでに電子部品パッケージング用はんだ球の製造において実用化されており⁶⁾、ほかにマイクロ・ベアリングや人工関節用インプラント材³⁷⁾ など多くの分野で実用化の可能性を持つと考えられる。飛行中の凝固では、急速凝固組織がリカレンス後のプラトー凝固時に損なわれやすいが、核生成温度を低く制御し、また高熱伝導度ガス (例えばヘリウムガス) を用いることでプラトー凝固時間を短縮すれば、組織劣化を抑制できる。さらに、材料の組成・清浄度とプロセス条件を、核生成 CCT 曲線が十分長時間側に来るよう最適化すれば、均一サイズのアモルファス・マイクロボールの製造も可能である³⁸⁾。また、UDS 液滴をサブストレート上もしくは液体中にクエンチする場合、図5からもわかるように、クエンチ時の液滴の状態まで指定できるので、最高レベルの組織制御が可能である。液滴や液柱のサブストレート・クエンチ自体はすでに様々な急速凝固法に適用されているが、UDS 法では、メルトスパン・リボンのように凝固後粉碎することなく、低コストで均一な急速凝固組織を持つ粉末を製造することができる。

一方、UDS 液滴によるスプレーフォーミングでは、図8に示すように液滴が堆積する際の温度と固相率を指定できるので、従来のスプレーフォーミングではなし得なかった組織制御が可能となる。たとえば、一般にいわれる等軸晶組織を得るにはマッシーなスプレーを用いるが、UDS 法では全液滴の固相率を一様に最適化できるので、従来のスプレーフォーミング材よりも均一で気孔の少ない等軸晶材を造ることができる (図9(a))。図10(a) にそのような条件でスプレーフォームした銅の組織を示す。

図9 均一液滴スプレーフォーミングによる材料組織制御の模式図。(a) 半熔融液滴による等軸晶組織デポジットの製造, (b) 熔融液滴による柱状晶の急速凝固エピタキシャル成長, (c) 熔融液滴による単結晶の急速凝固エピタキシャル成長。

また、サブストレートを液滴が核生成する位置より上に設置すれば、熔融液滴のみによってスプレーフォーミングを行うことができる。加えて、堆積する熔融液滴を、図8に示すように、過冷状態にも過熱状態にも自在に設定できる。このような条件では、液滴スプラットを、核生成を経ず、周辺の結晶のエピタキシャル成長³⁹⁾によって凝固させることができる。図9(b) (c) はそのようなエピタキシャル液滴凝固により急速凝固柱状晶や単結晶をスプレーフォームする方法を模式的に示す。また図10(b) は過冷液滴を用いてエピタキシャル成長させた銅のデポジットのセル状急速凝固組織⁴⁰⁾、図10(c) は、すずの単結晶サブストレート上に過冷液滴をスプレーしエピタキシャル成長させた Sn-5mass%Pb 合金の急速凝固単結晶²⁶⁾を示す。このようにエピタキシャル結晶成長と急速凝固を結合させるのは均一液滴スプレーフォーミングによってのみ可能である。

さらに、UDS 法では液滴の堆積密度をスプレー密度とサブストレートの速度を変えることにより調節できるので、アモルファス材料のスプレーフォーミングへの適用も今後研究されよう。また、UDS 法ではスプレーの停止・再始動が容易なので、液滴飛行制御技術や CAD 技術などとの結合により高度のデポジット形状制御が可能と考えられ^{11),41),42)}、ネットシェープ・パーツ製造や IC パッケージング用のはんだパンプ形成⁴³⁾への応用も期待される。

3.3 量産性

UDS 法を工業化する上で最も大きい障害はその量産性であ

図10 均一液滴スプレーフォーミングによって造られた材料のマイクロ組織。(a) 半熔融液滴によってデポジットした銅の等軸晶組織。凝固後の結晶粗大化により粒界はすでに移動している⁴⁰⁾、(b) 過冷液滴を用いてエピタキシャル成長させた銅のデポジットのセル状急速凝固組織⁴⁰⁾、(c) すずの単結晶サブストレート上に Sn-5mass%Pb 合金の過冷液滴をスプレーしエピタキシャル成長させた急速凝固単結晶²⁶⁾。

ろう。単一オリフィスの UDS 法においては液滴のできる速度は振動数と同一であり、200 ミクロンの液滴の場合、1秒間に2万個程度である。これを質量換算すれば、アルミニウムでは1時間当たり約500グラム、鉄では約1.5キログラム程度にしかならない。しかし、UDS 法では、多数のオリフィスからなる液滴ジェネレータの設計が可能であり、また1基のアトマイザに多数のジェネレータを設けることも難しいことではない⁴⁴⁾。その上、ガスアトマイズのように多量のガスを

噴射し高速の液滴を冷却するためのスペースが必要ないので、複数の液滴ジェネレータを設置しても比較的小型の噴霧チャンバで操業ができる。さらに、液滴の均一性により、材料歩留まりが100%に近いことも考え合せれば、量産プロセスとしてUDS法を適用できる製品分野も少なくないと考えられる。

4. おわりに

本稿では、均一液滴スプレー法（UDS法）の原理とその液滴凝固過程の研究を紹介し、その応用の一例として、急速凝固粉末のアトマイズ条件と分級をマイクロ組織ベースで最適化するための方法を提言するとともに、UDS法そのものを用いた新しい材料あるいは材料プロセス開発の可能性について私見を述べた。UDS法は、液滴の核生成と凝固過程を直接的に制御できる点において、従来のマイクロインゴット凝固プロセスを一步進めるものと言える。その工業化は現在のところ電子部品パッケージング用はんだ球の製造に留まっているが、原理が単純であり、また設備・操業費ともに低いと考えられることから、今後応用研究が深まれば、UDS法の実用化は粉末製造とスプレーフォーミングの両分野で進むものと期待される。

参 考 文 献

- 1) J. H. Perepezko and M. J. Uttormark: Metall. Mater. Trans. A, **27A** (1996), 533–547.
- 2) J.-H. Chun and C. H. Passow: US Patent No. 5,266,098, (1993).
- 3) C. H. Passow: MS thesis, Mass. Inst. Tech., (1990).
- 4) C. H. Passow, J.-H. Chun and T. Ando: Metall. Trans. A, **24A** (1993), 1187–1193.
- 5) C. D. Tuffile, T. Ando and J.-H. Chun: Solidification, (eds. S. P. Marsh, J. A. Dantzig, R. Trivedi, W. Hofmeister, M. G. Chu, E. J. Lavernia, and J.-H. Chun), TMS, Warrendale, PA, (1998), 359–371.
- 6) P. W. Yim, J.-H. Chun, T. Ando and V. K. Sikka: Int. J. Powder Metall., **32** (1996), 155–164.
- 7) F. R. S. Rayleigh: Proc. London Math. Soc., **10** (1878), 4–13.
- 8) K. Isonishi and M. Tokizane: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), **76** (1990), 2108–2015.
- 9) 山口辰男, 星泰二郎, 村田 清, 金子誠司, 武田邦彦: 資源と素材, **115** (1999), 111–116.
- 10) M. Ome and E. P. Muntz: U.S. Patent No. 5,171,360, (1992).
- 11) M. Ome, J. Couter, Q. Liu, C. Huang and R. Smith: Phys. Fluids, **12** (2000), 2224–2235.
- 12) K. Takagi, S. Masuda, H. Suzuki and A. Kawasaki: Mater. Trans., **47** (2006), 1380–1385.
- 13) D. Turnbull and R. E. Cech: J. Appl. Phys., **21** (1950), 804–810.
- 14) D. Turnbull: J. Appl. Phys., **21** (1950), 1022–1028.
- 15) J. Hollomon and D. Turnbull: Trans. AIME, **191** (1951), 803–805.
- 16) D. Turnbull: J. Chem. Phys., **20** (1952), 411–424.
- 17) D. H. Rassmussen, J. H. Peropetzko, and C. R. Loper: Proc. 2nd Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals, (eds. N. J. Grant and B. C. Giessen), Massachusetts Institute of Technology Press, (1976), Vol. 1, 51–58.
- 18) J. H. Perepezko and I. E. Anderson: Synthesis and Properties of Metastable Phases, (eds. E. S. Machia and T. J. Rowland), TMS-AIME, (1980), 31–63.
- 19) J. H. Perepezko and J. S. Smith: J. Non-Cryst. Solids, **44** (1981), 65–83.
- 20) D. G. MacIsaac, Y. Shiohara, M. G. Chu and M. C. Flemings: Proc. Conf. on Grain Refinement in Castings and Welds, (eds. R. Abbaschian and S. A. David), TMS-AIME, (1983), 87–95.
- 21) T. J. Piccone, Y. Wu, Y. Shiohara and M. C. Flemings: Metall. Trans. A, **18A** (1987), 925–932.
- 22) Y. Wu, T. J. Piccone, Y. Shiohara and M. C. Flemings: Metall. Trans. A, **19A** (1988), 1109–1119.
- 23) M. Suzuki, T. J. Piccone, M. C. Flemings and H. D. Brody: Metall. Trans. A, **22A** (1991), 2761–2768.
- 24) L. L. Lacy, M. B. Robinson and T. J. Rathz: J. Cryst. Growth, **51** (1981), 47–60.
- 25) N. D. Evans, W. H. Hofmeister, R. J. Bayuzick and M. B. Robinson: Metall. Trans. A, **17A** (1980), 973–981.
- 26) C. D. Tuffile, A. G. DiVenuti, T. Ando and J.-H. Chun: J. Mater. Synth. Proc., **5** (1997), 31–37.
- 27) X. T. Dong, C. D. Tuffile and T. Ando: Adv. Eng. Mater., **2** (2000), 286–289.
- 28) H. Fukuda, P. Wu, C. D. Tuffile and T. Ando: Proc. Powder Metallurgy World Congress 2000, Part 1, (eds. K. Kosuge and H. Nagai), Jap. Soc. of Powd. and Powd. Metall., (2001), 449–452.
- 29) P. Wu and T. Ando: Metall. Mater. Trans. A, **36A** (2005), 35–41.
- 30) J. Li, P. Wu and T. Ando: Mater. Sci. Eng. A, **419** (2006), 32–38.
- 31) P. D. Mathur, D. Apelian and A. Lawley: Acta. Metall., **37** (1989), 429–443.
- 32) A. G. DiVenuti: MS. Thesis, Tufts University, (1997).
- 33) A. G. DiVenuti and T. Ando: Metall. Mater. Trans. A, **29A** (1998), 3047–3056.
- 34) E. Scheil: Arch. Eisenhüttenwesen, **12** (1935), 565–567.
- 35) J. Liu, L. Arnberg, N. Backstrom, H. Klang and S. Savage: Powd. Metall. Int., **20** (1988), 17–22.
- 36) S. Li, P. Wu, W. Zhou and T. Ando: Mater. Sci. Eng. A, **473** (2008), 206–212.
- 37) S. Roy, T. Ando, M. Ishida and M. Nishida: Cobalt News, (Jan. 2008), 8–11.
- 38) V. Bialiauskaya: Unpublished work, Northeastern University, (2007).
- 39) A. R. E. Singer and R. W. Evans: Met. Technol., **10**, (1983), 61–67.
- 40) R. Ranganathan: Ph.D. thesis, Northeastern University, (2008).
- 41) A. A. Tseng and T.-W. Lee: US Patent No. 6,309,711, (2000).
- 42) R. A. Sterett, A. M. Sudhalkar: US Patent No. 5,746,844, (1998).
- 43) Y.-S. Yang, H.-Y. Kim and J.-H. Chun: IEEE Trans. Components and Packaging Technologies, **26** (2003), 215–218.
- 44) T. Ando, J.-H. Chun, C. A. Blue: Met. Powder Report, (Mar. 1999), 30–35.