円柱状アルミニウム金型鋳物の表面性状

大中 逸雄*・福迫 達一*・K. E. Höner**

Surface quality of columnar aluminum ingots cast
in metal mold

UDC 669.715-14:621.746.584:620.191

OHNAKA Itsuo*, FUKUSAKO Tatsuichi* and K. E. Höner**

Al, Al-1% and -4.5%Cu and Al-11.6%Si alloys were bottom poured in a cylindrical steel mold (70 mm dia. and 200 mm height). The cast surfaces have such patterns as spiral grooved patterns on pure Al and Al-Si ingots, spiral white bands, dappled patterns on Al-Cu ingots, small semispherical protuberances in dia. 200 to 400 μm especially on Al-1%Cu ingots, and indistinct white stripes on pure Al. Cu segregates on the surfaces of Al-Cu ingots. These surface appearances are susceptible to the rate of melt-surface rise, pouring temperature and grain refining. The experimental facts are explained on the bases of solidified structures, remelting, coarsening and resistance of meniscus to deformation.

(Received July 29, 1977)

1. 緒 言

鋳物あるいは鋳塊の表面性状は割れや吹かれなどの明らかな表面欠陥でなくとも、表面処理の均一性、圧延等の加工後の表面性状、表面で応力が大きくなるような負荷時の強度、耐食性などに影響を及ぼす重要な因子の一つである。また、鋳物の凝固機構を明らかにするために鋳物の表面を調べることは有意義である¹⁾。

金型鋳造鋳物の表面欠陥としては、湯境い、湯じわ、湯流れ模様²⁾、しみ出し、逆偏析^{3), 4)}などが知られているが逆偏析を除き、表面欠陥の詳しい報告はあまりないようである。一方、アルミニウム合金の水冷半連続鋳造法 (DC 鋳造) ではコールドシャット (cold shuts)、発汗帯、帯状偏析などの表面欠陥についていくつかの報告がなされている^{5)~11)}。

本研究は、単純な形状でありながら、従来ほとんど報告されていない円柱鋳物の表面性状の特徴とその生成機構について考察を加えたものである。このような研究は、DC鋳造における鋳塊の表面性状についても何らかの参考になるものと思われる。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すような鋳型に各種アルミニウム合金を鋳込み、円柱鋳物を作った (鋳型への湯の流入方向は接線方向ではない)。そして鋳物の表面模様や断面組織を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザなどで調べた。鋳物材質は99.99%Al と 99.99% Cu で溶製した Al-Cu 合金、およびこれを微細化処理 (Al-10% Ti 合金と Al-4 % B 合金で目標組成 Ti/B=5/1, Ti 0.3 %としたが実際には Ti 約0.15%, B 約0.01%であつた) したもの、工業用純アルミニウム (99.8%Al), およびシルミン (11.6% Si, 0.16% Fe, 0.21% Mn, 持続改良処理) とした。溶解は大気中電気抵抗炉で行ない、最高溶湯温度は 780°C 以下 (ただし、微細化処理時は約 850°C, 2 hr) とし、鋳込温度はほとんどの場合液相線温度上約 60°C とした。

金型は0.1%Cの押出し鋼管で内表面粗さは 1 μ 以下であつた。金型の塗型は黒鉛粉末をアルコールに混ぜ、刷毛塗り (厚さ約 100 μ)、炭酸ガス鋳型部にはアルコール性ジルコン塗型を施した。

金型中の湯面の上昇速度は鋳型内数ヶ所に設置した熱電対の出力信号から算出した。なお金型温度は室温 (約

* 大阪大学工学部 (吹田市)。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita).

** ベルリン工科大学 (西ドイツ・ベルリン)。Technische Universität Berlin (Berlin, B.R.D.).

Fig. 1 Mold arrangement.

Photo 1 Surface appearances of aluminum alloy ingots. V denotes the mean rate of melt-surface rise from the bottom to the half height level of the mold.

20~25℃)とした。

3. 実験結果

3.1 鋳物の外観

Photo 1および**2**に鋳物の外観を示した。

Photo 1 (a)は99.99%Alの場合で、表面はひじょうに光沢があり滑らかであったが、鋳物下部にはかすかに白く見える横あるいは針めの筋模様が生じることがあった。また上部には凹凸による縞模様が生じた。**Photo 2** (1), (2)は、この縞模様を示したもので、(2)は縞模様が熱電対

(1) 99.99%Al(a)

(2) 99.99%Al(a)

(3) Al-1%Cu(d)

(4) Silmin(e)

(5) Al-4.5%Cu(f)

(6) Al-4.5%Cu(g)

(7) Al-4.5%Cu+Ti, B (i)

(8) Al-4.5%Cu+Ti, B(j)

Photo 2 Enlargements from Photo 1. Alphabets correspond to those in Photo 1.

保護管*の影響で変形しているようすを示したものである。

Photo 1 (c)は99.99% Al で注湯速度を極端に遅くした場合で、全面にほぼ均一な縞模様が生じた。興味深いことは、これらのはつきりした縞模様はリング状ではなくらせん状に連続していることである（らせんの方向は鋳物によつて異なつた）。

Photo 1 (b)は工業用純アルミニウム（99.8% Al）の場合であるが凹凸より、むしろ単に白く見えるらせん状の縞模様が99.99%Al の場合より明瞭に生じた。また光沢は99.99%Al より劣つた（なお、鋳塊断面組織は等軸晶となつていた）。

Photo 1 (d), Photo 2 (3)は Al-1 % Cu の場合で明瞭な凹凸ではなく、むしろ白く見えるらせん状の縞模様と粒状の小突起が多数生じた。この小突起は縞模様部に並ぶ傾向が見られたが（Photo 2 (3)）、必ずしも縞模様部だけに存在してはなかつた。鋳物下部には、またかすかな金色状の筋模様が見られることがあつた。

Photo 1 (d), Photo 2 (4)はシルミンの場合で凹凸による明瞭ならせん状の縞模様が生じた。

Photo 1 (f), (g), (h), Photo 2 (5), (6)は Al-4.5%Cuの

場合で白いまだら模様、白い部分と光沢のある部分から成る縞模様が生じた。縞模様は鋳物下部では不明瞭で、上部ほど明瞭ならせん状となるとともに縞間隔が狭くなつていた。また下部ほど光沢があつた。Photo 1 (h) は注湯速度が極端に遅い場合で、99.99%Al の場合と同様に細かいらせん状縞模様が全面に生じた。

Photo 1 (i), (j), Photo 2 (7), (8)は Al-4.5%Cu を Ti, B で微細化処理した場合で、全面が白つぽくなる場合と光沢はあるが、白い不完全ならせん状の縞模様が生じる場合があつた。

Al-Cu 合金の場合、概して、鋳込速度が速いほど、あるいは鋳込温度が高いほど表面光沢が低下する傾向が見られた。

3.2 ミクロ観察結果

上述の鋳物の表面模様、光沢のうち、特に特徴的な点についてさらに詳しく調べた結果は次のとおりであつ

Fig. 2 Surface profile of 99.99%Al ingot shown in Photo 1(c).

* 熱電対は鋳型内壁より 5 mm 離し、鋳型上端から 100mm 挿入されている。

た。

3.2.1 凹凸によるらせん状縞模様

Fig. 2 は Photo 1 (c) に示す 99.99%Al 鋳物に生じた凹凸を表面粗さ計で測定した結果の一例で、この場合 $10\mu\text{m}$ 前後の凹凸となっていた。このような凹凸は外観上はか

なり凹凸が大きいように見えるが、局所的には滑らかで、走査型電子顕微鏡 (SEM) ではこれらの凹凸を観察することはできなかった。凹凸部の断面組織および鋳物表面の結晶粒を観察したところ、結晶粒界は凹凸とは無関係で、表面では鋳型の上下方向に細長く伸びていた。

(a)

(b)

(c)

Photo 3 SEM views and electron microprobe line analyses ($\text{Cu-K}\alpha$) for Al-4.5%Cu ingot; (a) transient region of bright and white (dull) region. (b) and (c) bright and white (dull) region, respectively.

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo 4 SEM views and electron microprobe analyses ($\text{Cu-K}\alpha$) for Al-4.5%Cu ingot refined by Ti and B; (a) and (b) bright region, and (c) and (d) show white (dull) region in Photo 1. (j).

シルミンにおいても凹凸は $10\mu\text{m}$ 以下で, SEM では観察できなかった。また X 線マイクロアナライザ (EPMA) の線および面分析では表面での Si のマイクロ偏析は特に観察されなかった。

3.2.2 白い縞模様および白いまだら模様

Photo 1 (f), (g), (h), (j), などで見られる白い部分のマイクロ構造はほぼ似たようなもので **Photo 3(c), Photo 4(d)** に示すような $20\mu\text{m}$ 前後の多数の微細粒状突起から成っていた。ただし, 微細化処理しない場合の方が, 微細化処理した場合より突起がより球状化しており, 突起の間隔も広がった。突起の根元部や結晶粒界には Cu の著しい偏析が見られた。また, EPMA の面分析によると白く光沢のない部分の方が光沢のある部分よりも Cu 濃度が高かった。

Photo 5 は Photo 1 (i) の白い縞模様部の走査型電子顕微鏡写真で, この場合には微細突起は存在せず, 湯流れ方向に平行な縦じわと微細な凹凸が観察された。

Photo 6 は Photo 1 (g) の白く見える部分の断面組織で, 微細突起が銅濃化相中に浮いているように見える場合と, 下部組織に接続している場合があった。

3.2.3 粒状小突起

Photo 7(a) は Photo 1 (d) で見られた粒状小突起の外観を示すもので, 突起の直径は $200\sim 400\mu\text{m}$, 高さ $50\sim 100$

Photo 5 SEM view corresponding to a region near the white band in Photo 2(7).

Photo 6 Microstructure of vertical section of a white band shown in Photo 1(g).

(a)

(b)

Photo 7 Small hemispherical protuberances which look like white spots in Photo 2(3); (a) SEM view and (b) a section view.

Photo 8 SEM view of an indistinct stripe appeared on 99.99% Al ingots. The arrow shows the axial direction of the mold.

μm 程度で, 根元には Cu の偏析が観察された。Photo 7(b) は突起の断面を示すもので, 突起中には気泡が存在し, 気泡の内面や突起根元部に Cu の濃化相が存在していた。

3.2.4 かすかな白い筋模様

Photo 8 は Photo 1 (a) で示した鋳塊下部に生じたかすかな白い筋を示すもので, 湯流れ方向はほぼ平行なひきつれたような縦じわとなっていた。

4. 考 察

4.1 微細突起の生成と鋳塊表面の偏析

微細突起部の断面写真 Photo 6 は, Adams³⁾ が報告している Al-3 %, 7 % Cu 合金の鋳塊表面における“くし歯構造 (toothed structure)”に似ている。ただし,

Fig. 3 Remelting and coarsening of dendrites.

Adams の場合には、外表面が銅濃化層（Adams は“しみ出し層 (exuded layer)”と呼んでいる）で覆われていることが多いのに対し、本実験ではしみ出し層は見い出せなかった。しかし、微細突起の根元部に存在する銅濃化相 (Photo 6) が“軽度”のしみ出し層で、微細突起が“くし歯”の先端に相当するとも考えられるかも知れない。Adams は、くし歯構造の生成原因について論じていないが、しみ出し層はデンドライトチャンネルを通じて、銅濃化液相が表面張力（毛細管現象）や大気圧力、湯の静圧などの作用でしみ出して生じると述べている。また Trapied⁷⁾は、Al-Mg 合金、Cu-Si-Mn 合金などの半連続铸造で、低融点の共晶液相が湯の静圧で押出されて表面に偏析層が生じたり、発汗現象が起ると報告している。しかし、本実験の場合、湯の静圧は小さく、銅濃化部は Photo 3 に示すように表面で凹形となっている点などから微細突起部の生成原因として次のような原因を考えることができよう。(1) 鑄型面およびメニスカス部に存在する、あるいは核生成したデンドライトが局部的に再溶解した後成長した。(Fig. 3 参照) (2) 粗大化現象^{12), 13)}

(Fig. 3 参照) (3) 他の部分で生成したデンドライトが溶湯に流され、局所的な溶解、分断により粒状化した後表面に達し、成長した。(1)の再溶解の原因としては鑄物-鑄型間のギャップ生成による温度上昇および後続の溶湯による加熱が考えられる。また、溶質濃化液相の流入による再溶解も考えられるかもしれない。すなわち、結晶成長が急速に鑄型表面に沿って起こると（光沢のある部分はこのような部分に相当するであろう）、溶質が鑄物内側へ排出され、後続の溶湯で流され溶質濃度の高い溶湯が上昇する。もし、この溶湯がデンドライトを通過すれば再溶解はより容易であると思われる。(2)の粗大化現象は、単なるデンドライトの曲率等の相異による粗大化^{12), 14)}のみならず上述の高濃度溶質溶湯の作用なども考えねばならぬであろう。なぜなら、冷却速度がもつとも遅い鑄物上面（自由表面凝固部）には、微細粒状突起

が見られぬこと、Photo 3 (b)のデンドライトアーム間隔*は約20 μm 、Photo 3 (c)の突起間の距離は約40 μm で、文献¹³⁾によれば部分凝固時間は各々10 sec, 70 sec くらいとなっており、説明がつきにくいからである（鑄塊中心部の凝固時間は約40 secであつた）。

本実験のみでは(1)~(3)のような原因のうち、どれが主要原因かを論議するのは困難であるが、いずれにしても、再溶解と自由表面凝固（エヤギャップ部やメニスカス部の凝固で、未凝固の液相は凝固収縮により、鑄物内側に引かれ凹形の最終凝固表面形状を示す）が関係しているものと思われる。これにより、鑄込温度が高く、鑄込速度の大きい場合に鑄物全体が白つぼくなる傾向や微細粒状突起部の方が光沢のある部分より銅濃度が高いことなどが説明される。また、まだら模様は、エヤギャップが、均一でないことを示しているとも考えられる。

4.2 縞模様

Biloni¹⁾は銅鑄型にAl-5% Cu を鑄込み、鑄塊表面に反射率の相異によつてはつきりわかる“メニスカスマーク”が生じ、メニスカスマーク部には結晶増殖作用が働いていることが明らかであると報告しているが、メニスカスマークの生成原因については述べていない（本実験中、Al-4.5% Cu などで生じた縞模様が、このメニスカスマークに相当しているものと思われる。なお、本実験ではプレデンドライト領域¹⁵⁾は観察されなかつた）。

また、Trapied⁷⁾は、アルミニウム合金の半連続铸造（Trapied 法）において、凝固層の収縮と溶湯の表面張力、粘性により、鑄塊表面に凹凸が生じると述べているが、本実験の場合とは条件がかなり異なっている。さらに Bergmann⁶⁾、Doyle⁹⁾、室町⁹⁾らはアルミニウム合金のDC铸造法におけるコールドシャットについて述べている。この場合には、鑄型内で凝固した部分に溶湯が重なって凝固して生じるものと理解されているようであるが、あまり詳しい考察はなされていない。本実験の場合、凹凸部断面の組織を観察した限りでは溶湯が重なりあつて凝固して凹凸による縞模様が生じたとは思われない。

そこで本実験において観察された凹凸によるあるいは白く見える縞模様の生成を説明するため次のようなモデルを考えてみた。(1)湯面がある距離 h 上昇する間にメニスカス部は凝固および酸化皮膜により変形しにくくなる。(Fig. 4 P点) (2)このメニスカス部の形状を残存させたまま（多少は変形するであろうが）、後続の湯はさらに上

* Photo 3 (b)に見られる微小突起は主に二次デンドライト樹端であると思われる。したがってこれらの微小突起間の距離をデンドライトアーム間隔と呼んだ（正確には鑄型に対する一次デンドライトの生成方向の傾きを α として $\cos \alpha$ 倍する必要がある）。

Fig. 4 Schematic diagram of proposed model for the striped pattern.

昇する。(3)温度の不均一、溶湯内流速の不均一などにより、メニスカスの強度は均一でなく、メニスカスの強度の最も弱い所が静圧により変形あるいは破断され鋳型に押付けられる。(4)この位置を起点として、メニスカスの変形は周方向に伝播する。なぜなら、リング状に強度を持ったメニスカスを一挙に変形させるよりはこの方がより小さい静圧で可能と思われるからである。(5)この間にも湯面は上昇しており、時間も経過するからメニスカス根元の強度は上昇し、変形する領域はらせん状に変化するであろう。(6)一度このようなメニスカスのらせん状の変形が生じると、これは連続的な現象であり、安定したららせん状の変形が続くであろう。

このようなモデルにより、縞模様に関する実験事実を次のように説明することができる。まず、高温強度が大きいあるいは再溶解にくい純アルミニウム、シルミンなどではメニスカス形状が残存し、凹凸によるらせん状縞模様が生じる。Al-4.5%Cu などでは、凹部が生じても、再溶解や強度が低い凹部が残らない。また凝固時間が比較的長く、再溶解も起こりやすく分断されたデンドライトや自由チル晶などが集まり微細突起構造になりやすい(4-1参照)メニスカス部が白く光沢のない部分に相当し、メニスカスの変形後鋳型に接し、急冷された部分が光沢のある部分となつて縞模様が生じる。Al-1%Cu や微細化処理した場合には、純アルミニウム、シルミンなどよりは変形しやすく、Al-4.5%Cu などより再溶解、粗大化などが生じにくい凹部や微細突起が生じにくいものと思われる。鋳物上部で縞模様が明瞭で下部でははつきりしないのは、鋳物下部では湯面の上昇速度が速く、溶湯温度も高いからである。すなわち、溶湯の上昇速度が早くなると、メニスカス変形の起点は一点と

Fig. 5 Interval of striped pattern, l_s , vs. position, x , from the bottom of the mold. H denotes the height of the mold.

ならず数点となり一本のらせん模様とならず、湯の乱れも大きくなり、縞模様のはつきりしなくなるのである(本実験の場合湯面上昇速度 2 cm/s, 6 cm/sec の時のレイノルズ数は約2600, 7700である)。溶湯の温度が高い場合も、過熱度が小さくなるまで湯面が上昇しなければ縞模様は生じないし、合金の場合、再溶解により模様は不明瞭になるであろう(鋳型の温度が上昇しても同様の結果となるであろう)。

さらに、このようなモデルによればらせん状縞模様間隔 l_s と湯面の上昇速度 V の間には比例関係があるはずである。Fig. 5 は l_s と鋳物の根元からの距離 x との関係を示すもので、ほぼ

$$l_s \propto \sqrt{H-x} \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係がありそうである。ここで、 H は鋳型の高さ(200 mm)でベルヌーイの定理より

$$l_s \propto \sqrt{H-x} \propto V \quad \dots\dots\dots (2)$$

となつている。また l_s と V を実測した結果(Table 1 など)も l_s が V に比例していることを示している。また、鋳型と接する Δr の層が潜熱を放出して凝固するものとする(鋳型近くでは溶湯は液相線温度 T_i になっており、溶湯側からの入熱はないと仮定する)、熱収支の式より

$$\Delta r = h(T_i - T_m)\Delta t / \rho L \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{一方 } \Delta t = l_s / V \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 h : 鋳物-鋳型間熱伝達係数(文献(4), (4)等より 0.02 cal/cm²·sec·°C とする。), T_m : 鋳型温度, ρ : 比重, L : 潜熱である。したがって、Table 1 に示すように 0.1~0.16 mm 程度の層が凝固することが予想され、メニスカス部もかなりの強度を持つようになるであろうこ

Table 1 Calculated shell thickness (Δr) solidified during rising of melt-surface.

ls : measured interval of striped pattern, $\Delta t = ls/V$, L : latent heat, V : measured rate of melt-surface rise

Material	l (mm)	V (mm/s)	Δt (s)	L (cal/g)	T_e ($^{\circ}\text{C}$)	ρ (g/cm)	Δr (mm)
99.99%Al	2	7	0.29	94.5	660	2.4	0.16
	8	31	0.26				0.15
Al-1%Cu	10	34	0.29	94.1*	658	2.4	0.16
	16	63	0.25				0.14
Al-4.5%Cu	2	9	0.22	92.5*	645	2.5	0.12
	10	52	0.19				0.10
Silmin	10	33	0.30	135.0*	572**	2.3	0.11
	16	51	0.31				0.11

* Calculated value under the assumption of ideal solution.

** Measured value.

とが十分考えられよう。

4.3 99.99% Al などで見られたかすかな白い筋模様

これは酸化皮膜によつて生じたものと思われる。すなわち、湯面に生じた酸化皮膜は湯の上昇と共に絶えず破られ、鋳型に押し付けられる（あるいは湯が酸化皮膜を押しつけながら上昇する）ため、鋳物外表面にしわ状に残存し、光を乱反射し、白く見えるのであろう。またしわ状に残存するほどの厚さの酸化皮膜を生じるにはある程度の時間が必要だから縞状になるのであろう（極端な場合にはらせん状になる可能性もあるであろう）。

4.4 粒状小突起

Al-1%Cuなどで生じる粒状小突起はガス（おそらくは水素）によるふくれであろう。すなわち、Al-1%Cuではデンドライトが板状に発達するため、溶質の濃化とともに濃化してくる水素は柱状晶の直角方向には移動しにくくなる。ここで、鋳物表面が適当な厚さ凝固すると、湯の静圧と気泡の圧力によりふくれが生じる。またふくれが生じ、ふくれの周囲にき裂が生じると濃化残留液相が毛細管現象でき裂部に侵入するものと思われる。したがって、強固な表面凝固殻ができる純Alや、凝固皮膜のできにくい銅濃度の高いアルミニウム合金ではこのような小突起は生じにくいのであろう。

4.5 光沢について

前述のように、光沢がなく白つぱく見える部分には、粒状微細突起やしわなどが見られたが、これは、このような凹凸が光を乱反射するためである（Al-1%Cuなどではデンドライト樹枝端が凸、樹枝間が凹になり光沢が低下する）。また凹凸が小さくても結晶粒が小さい場合には、結晶方位によつて光の反射が異なるため光沢が異なるし、結晶粒界での光の乱反射も光沢を低下させているように思われる。したがって光沢を低下させないためには、まず凹凸を少なくするよう、急冷による鋳型面から

の凝固が必要であろう。またデンドライト凝固する合金については微細化処理が効果的であろう。

5. 結 論

本研究により以下のような点が明らかになった。

(1) 本実験で観察された特徴的な表面性状はらせん状の縞模様、白いまだら模様あるいは表面光沢の不均一、表面における溶質の不均一分布、直径200~400 μm の小突起などであつた。

(2) らせん状縞模様は凹凸や微細な突起による光の反射の相異により認められるもので、メニスカスの変形に基づく、らせん状縞模様の生成機構を提案した。

(3) 光沢がなく白く見える部分には直径20 μm 前後の微細突起が多数存在している場合があつたが、これには少なくとも再溶解が関係しているものと思われる。

(4) 光沢のある部分の銅濃度は低く、光沢のない部分の濃度は高かつたが、これは結晶の成長の相異から説明される。

(5) 小突起は発汗現象ではなく、ガスによるふくれで、デンドライト凝固によりガスが閉じ込められるのが第1の原因であろう。

(6) 酸化皮膜が白い筋模様を生じさせる可能性がある。

(7) 本実験での鋳物の光沢は主に表面の凹凸によつて決定されているようである。

(8) プレデンドライト領域、しみ出し層などは観察されなかつた。

(9) 鋳物-鋳型間のエヤギャップは均一には生じていないものと思われる。

(10) 適切な鑄造条件を選ぶことにより、鋳物の表面性状をより向上させる可能性がある。

なお本研究の一部は、ドイツ連邦共和国アレキサンダ

ー・フォン・フンボルト研究奨学金によるものである。
またベルリン工科大学鑄造学研究室のスタッフ，大阪大学工学部山内勇，大道鉄太郎，池田信一の諸氏のご協力を得た。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) H. Biloni: Proceedings of the conference on "The Solidification of Metals", The Iron and Steel Institute, London (1967), p. 74.
- 2) H. Reuter and Ph. Schneider: Gussfehler-Atlas, Giesserei-Verlag GMBH, Düsseldorf, (1971).
- 3) D. E. Adams: J. Institute of Metals, **75** (1948), 809.
- 4) J. S. Kirkaldy and W. V. Youdelis: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 833.
- 5) W. J. Bergmann: J. Metals, **25** (1973), 23.
- 6) W. J. Bergmann: Aluminium, **51** (1975), 336.
- 7) G. Trapied: J. Inst. Metals, **92** (1963-64), 305.
- 8) W. M. Doyle: Metal Industry, Aug. (1961), 82.
- 9) 室町: 軽金属, **21** (1971), 492.
- 10) G. Siebel, D. Altenpohl and M. Cohen: Z. Metallkde, **44** (1953), 173.
- 11) 小菅, 水上: 軽金属, **25** (1975), 207.
- 12) P. K. Rohatgi and C. M. Adams: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1737.
- 13) T. Z. Kattamis, J. C. Conghlin and M. C. Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1504.
- 14) N. J. Whisler and T. Z. Kattamis: J. Crystal Growth, **15** (1972), 20.
- 15) M. Prates and H. Biloni: Met. Trans., **3** (1972), 1501.
- 16) 伊藤, 富永, 渡辺: 軽金属, **17** (1967), 198.
- 17) 梶山, 梅田, 竹内, 加藤: 鑄物, **47** (1975), 178.