Sn 基合金のデンドライト先端曲率半径の直接観察による評価

吉村 龍¹ 森下 浩平² 安田 秀幸² 江阪 久雄^{3,*} 篠塚 計³

¹防衛大学校理工学研究科前期課程学生

²京都大学大学院工学研究科

³防衛大学校機能材料工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 3 (2018), pp. 78-83

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

In-Situ Characterization of Dendrite Tip Radius in Sn-Base Alloys

R. Yoshimura¹, K. Morishita², H. Yasuda², H. Esaka^{3,*} and K. Shinozuka³

¹Graduate Student, National Defense Academy, Yokosuka 239-8686

²Graduate School of Engineering, University of Kyoto, Kyoto 606-8501

³Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, Yokosuka 239-8686

The solidification processes for Sn-2Ag alloy and Sn-2Ag-0.6Zn alloy have been directly observed *in-situ* using time-resolved X-ray imaging at SPRing-8. In case of low cooling rate, the solidification condition is in coupled zone, the primary (β -Sn) has been overgrown by the eutectic structure. In case of other cooling conditions, the solidification of primary (β -Sn) dendrites and interdendritic eutectic structure have been observed. The dendrite tip radii have been characterized. It was found that the dendrite tip radius decreased as the growth velocity increased. The tip radius in Sn-2Ag-0.6Zn alloy is found to be smaller than that in Sn-2Ag alloy, when the growth velocity is the same. The values of tip radius agreed well with the previous results which were obtained using the unidirectional solidification and quenching technique. [doi:10.2320/jinstmet.J2017057]

(Received November 30, 2017; Accepted December 26, 2017; Published February 25, 2018)

Keywords: tin-silver alloy, dendrite tip radius, *in-situ* observation, unidirectional solidification, solid-liquid interface energy, coupled zone

1. 緒 言

Pb を含まない Sn 基合金は無鉛はんだの有力候補であり、はんだ付け性や接合部の機械的性質などについて多くの研究開発がなされてきた¹⁻⁴⁾。はんだ接合部は凝固したままの状態で使用に供されるため、凝固組織の制御は重要と考えられる。我々はそのような観点から研究を行ってきたが⁵⁻¹⁴⁾、共晶組成であっても(β -Sn)の初晶が出現すること^{5,6)}、亜共晶組成では初晶の体積率が平衡状態図からの予測値と比較して過大であること⁸⁻¹²⁾などを明らかにしてきた。その研究の一環で、Sn 基合金の(β -Sn)の凝固現象を調べたところ、Zn を微量添加すると(β -Sn)の核生成のための過冷度が小さくなった¹³⁾。この現象の原因として、次の2つの仮説が考えられた。①添加したZnが酸化してZnOになり、これが(β -Sn)の異質核として作用したため、核生成が容易になった。②添加したZnが(β -Sn)の固液界面エネルギーの値を低下させることにより、(β -Sn)の核生成が容易になった。我々は上記の②の仮説を間接的にはあるが検証するために、Sn-2Ag-xZn合金を温度勾配一定の下で一方向凝固して得られた柱状デンドライトの先端曲率半径を計測することにより、(β -Sn)の固液界面エネ

ルギーを評価した¹⁴⁾。また、これに基づいて、初晶(β -Sn)の核生成に必要な過冷度の推定を行った。その結果、上記②の仮説が有力であることが結論付けられた。

前報¹⁴⁾で採用した実験法ではアルミナるつぼ内に保持したSn-2Ag-xZn合金を一方向凝固し、所定の距離を成長させた後に、るつぼごと電気炉の下部に設置しておいた水冷バケツ内に落下させ、固液界面を凍結させる方式である。この手法^{5,15-17)}は初晶デンドライト/共晶の相選択、共晶間隔の凝固条件依存性などの研究に適用してきたものであり、急冷試料を観察する手法としては優れてはいる。しかし、落下させ、急冷する間にも凝固界面の形態やサイズが変化する可能性は否めない。そこで、上記問題点を解消することを目的として、Sn-2Ag-xZn合金での初晶(β -Sn)のデンドライト成長を直接観察し、一次デンドライトの先端曲率半径の測定を試みた。さらに、前報¹⁴⁾のデータと比較することを目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 観察用母合金の作成

本実験ではSn-2 mass% Ag と Sn-2 mass% Ag-0.6 mass% Zn合金を用いた。Sn-2 mass% Ag合金は共晶系合金の亜共晶組成であり、平衡状態図に従うなら共晶温度で初晶(β -Sn)の体積率は0.43程度である¹²⁾。また前報同様、Znの添加量は

* Corresponding author, E-mail:hesaka@nda.ac.jp

微量であるため、本合金の凝固様式を大きくは変化させないと考えた。

300℃に保持をしたアルゴン雰囲気とした電気炉内で4NのSnの完全溶解を確認後、同じく4NのAgを添加してSn-2 mass% Ag合金を溶製した。その後必要に応じて4NのZnを添加して十分に攪拌した。その後、内径4mmのパイレックスガラス管に吸引し急冷サンプルを採取した。その後、室温で鍛造と研磨を行い、10mm×10mm×0.1mm[†]のSPring-8での直接観察用の試料とした。

2.2 SPring-8での凝固の直接観察

その場観察はデンドライト先端曲率半径を精度良く測定することを主眼として、高分解能観察に適した放射光施設SPring-8のビームラインBL20XUにおいて行った。21 keVの単色X線ビームを用いることにより、Sn-Ag合金中の初晶(β -Sn)を高いコントラストで観察できる。透過像の観察は可視光変換素子と高感度CMOSカメラを組み合わせたビームモニタを用いた。観察領域はおおよそ1mm×0.7mmであり、ピクセルサイズは0.475 μm ×0.475 μm である。凝固過程では、2 fpsの速度で透過像を撮影した。

2枚のサファイヤ板(厚さ150 μm)、BN板などで構成された試料ホルダーを用いて、2.1で作製した試料を2枚のサファイヤ板で挟んだ。これにより、試料の溶解時も試料厚さ100 μm を保持するとともに、試料ホルダー通過時のX線強度の低下を抑制している。

約1 Paの真空中で黒鉛ヒーターにより試料を溶解し、融液を一定冷却速度で冷却しながら凝固過程のその場観察を行った。炉内では下方が低温、上方が高温になるように黒鉛ヒーターを配置し、一定速度で冷却することにより下方から上方への一方向凝固を実現した。Sn-2 mass% Agについては1, 2, 2.5, 3 K/minの4水準、Sn-2 mass% Ag-0.6 mass% Znについては1, 2, 3, 4 K/minの4水準の冷却速度で冷却したときに凝固組織を観察した。なお、装置および試料セルの詳細は文献^{18,19)}と基本的に同じである。

デンドライト先端の曲率半径は以下の手順で行った。デンドライト先端の曲率半径は試料厚さ100 μm に比べて小さく、三次元形状になっている。透過像からデンドライト先端付近の二次元形状をFig. 1a)のようにトレーシングペーパーにより抽出した。次にFig. 1b)に示すように、2次枝の発達を開始する以前のデンドライト先端近傍の形状に対して、左右対称となるように成長軸(y軸)をとった。さらに図の黒丸で示

したように、デンドライト先端の原点を含んだ先端近傍の3点を選び、デンドライト先端近傍の二次元形状を2次関数 $y=ax^2$ で再現した。このような関数で表示すると、デンドライト先端曲率半径はその定義から次式のように求められる。

$$R = \frac{1}{2a} \quad (1)$$

また、透過像のフレーム間のデンドライト先端の移動距離とフレーム間隔からデンドライトの成長速度を算出した。

3. 実験結果

3.1 凝固組織形態

Sn-2Ag合金の1 K/minでの冷却時に観察された凝固の様子のスナップショットをFig. 2に示す。冷却の初期段階では、視野内で初晶の固相が下方から上方にセル状を呈して成長している様子が観察された(Fig. 2a))。この点での成長速度は前後の映像から2.5 $\mu\text{m}/\text{s}$ と算出できた。しばらく観察を続けると、観察視野の左下から明度が異なり、明らかに2相からなる共晶組織が大きな速度で成長してきた。共晶界面を図中に矢印で示すが、共晶はセル組織を呈する初晶を超えて成長した(Fig. 2b))。共晶界面はそのまま前進を続け、初晶(β -Sn)を全て覆い尽くした後も成長を続けた(Fig. 2c))。ここでも共晶界面を矢印で示すが、この例では共晶界面は曲がって成長していた。共晶の成長速度は界面に対してほぼ垂直に評価した。図中左側に見える共晶組織部分は主として上方に成長し、その成長速度は71 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、78 $\mu\text{m}/\text{s}$ であった。それに対し、図中右方向もしくは右上方向への成長速度は104 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、156 $\mu\text{m}/\text{s}$ と上方向への成長速度よりも大きかった。ここでは以上4点の算術平均の速度の平均値である102 $\mu\text{m}/\text{s}$ を共晶組

Fig. 1 A schematic diagram for measuring the tip radius. a) Periphery of dendrite tip. b) A parabola representing a dendrite tip radius.

Fig. 2 Snapshots of solidification sequence of Sn-2Ag alloy at a cooling rate of 1 K/min.

織の成長速度とした。これは初晶(β -Sn)の成長速度よりも大きかった。初晶(β -Sn)は当初は成長していたが、共晶界面に追い越されてからは、形態はそのままであり、全く変化はしなかった。

Fig. 3 に Sn-2Ag 合金の 2 K/min の冷却時に観察された凝固の様子を示す。初晶(β -Sn)のデンドライトが観察され、少し右に傾いているが基本的には下方から上方に成長していた(Fig. 3a)。二次枝は一次枝の左側、すなわち温度勾配側に顕著に発達している様子が確認できる。観察視野の最下部に明度の異なる部分が見られるが、これは共晶凝固している部分である。時間が経過すると、初晶(β -Sn)のデンドライト、共晶ともに上方に成長していた(Fig. 3b)。観察の範囲内ではデンドライト先端と共晶界面との距離は一定であり、共に 12.8 $\mu\text{m/s}$ から 13.0 $\mu\text{m/s}$ の速度で成長していたと判断できた。ここでは共晶が初晶の凝固を追い越すようなことは観察されなかった。デンドライトとその樹間を共晶組織が埋めるという、典型的な亜共晶組織であった。

Fig. 4 に Sn-2Ag-0.6Zn 合金を 1 K/min での冷却時に観察された凝固の様子のスナップショットを示す。冷却の初期段階では、視野内で初晶の固相が下方から上方にセル状を呈して成長しているのが観察された(Fig. 4a)。Fig. 2 と同様に観察を続けると矢印で示すように下方から明度が異なり、2 相からなる共晶組織が大きな速度で成長してきた(Fig. 4b)。そして共晶組織はそのまま成長を続け、観察視野の大半を占めた(Fig. 4c)。Fig. 4b)と Fig. 4c)を比較しても初晶(β -Sn)の形態には全く変化が見られなかった。ここでは当初の初晶(β -Sn)の成長速度は 2.7 $\mu\text{m/s}$ 、共晶組織の成長速度は 6.3 $\mu\text{m/s}$ であった。

Sn-2Ag-0.6Zn 合金を 2 K/min での冷却時に観察された凝固の様子のスナップショットを Fig. 5 に示す。観察視野内で少し左に傾いてデンドライトが成長している(Fig. 5a)。視野内には 5 本のデンドライトが見られるが、c,d と名付けたものは他の a,b,e よりも遅れており、二次枝の発達もほとんど見られない。隣接している b,e のデンドライトの形成する溶質拡

Fig. 3 Snapshots of solidification sequence of Sn-2Ag alloy at a cooling rate of 2 K/min.

Fig. 4 Snapshots of solidification sequence of Sn-2Ag-0.6Zn alloy at a cooling rate of 1 K/min.

Fig. 5 Snapshots of solidification sequence of Sn-2Ag-0.6Zn alloy at a cooling rate of 2 K/min.

散層による影響のために成長の駆動力が小さくなったものと考えられる。さらに観察を続けると、a,b,e の 3 本はそのまま成長を続けた (Fig. 5b))。成長が遅れていた c,d の 2 本も遅れたまま成長していることが確認できる。これら 2 本のデンドライトの二次枝がほとんど発達していないのは Fig. 5a) と同じである。また、観察視野の一番下には矢印で示すように、明度が異なり、2 相からなる共晶組織が下方から成長してきたことが確認できた。前と同様に前後のスナップショットからデンドライトの成長速度を求めたところ、 $15.4 \mu\text{m/s}$ であった。必ずしも成長速度が同じではないが、Fig. 5a) のデンドライト先端と Fig. 3a) のデンドライト先端を比較すると、Fig. 5a) に見られるデンドライト先端の方が微細であると判断できる。

3 K/min で冷却した場合の凝固の様子は画質の関係から Sn-2Ag-0.6Zn 合金のみを示す。デンドライト成長している部分のスナップショットが Fig. 6 である。ここに見られるデンドライトの成長速度は前後の映像から 25.2 もしくは $31.2 \mu\text{m/s}$ と測定できた。Fig. 5a) に見られるデンドライト先端と比べると、成長速度の大きな Fig. 6 に見られる成長速度の大きなデンドライトの方がデンドライト先端は微細であると判断できる。

Fig. 6 Snapshot of solidification of Sn-2Ag-0.6Zn alloy at a cooling rate of 3 K/min.

Fig. 7 Relation between growth velocity and dendrite tip radius of Sn-2Ag and Sn-2Ag-0.6Zn alloys directly observed in SPring-8.

3.2 デンドライト先端曲率半径

得られた映像から最も鮮明に観察できるデンドライトを選定し、適当な大きさにまで拡大した。その後、式(1)を用いて先端曲率半径を測定した。また、測定した時点の前後の複数のスナップショットから注目したセルもしくはデンドライトの平均成長速度を求めた。成長速度とデンドライト先端曲率半径の関係を Fig. 7 に示す。成長速度が大きくなるほどデンドライト先端曲率半径は小さくなることが明瞭である。また、Zn の添加の有無によって明確に層別でき、Zn を 0.6 mass% 添加するとデンドライト先端曲率半径は小さくなることがわかった。デンドライトの間隔や先端曲率半径などの特性長さは成長速度や温度勾配などの凝固パラメーターに対して、古くからべき乗の形で表現されることが多い²⁰⁻²⁴⁾。ここでもそれにならい、合金ごとの成長速度とデンドライト先端曲率半径との関係について、式(2)で示すようなべき乗回帰式を求めた。

$$R = k' V^n \quad (2)$$

ここで k' は定数である。両対数グラフとした時、勾配に相当するべき数 (n) は Sn-2Ag 合金および Sn-2Ag-0.6Zn 合金のそれぞれについて、 -0.29 , -0.33 であった。

4. 考 察

4.1 カップルドゾーン

筆者の一部は Sn-Ag 二元系合金の Ag 濃度を種々変更して一方向凝固実験を行い、Sn-Ag 二元系でのカップルドゾーンの領域について定性的に検討した⁵⁾。

Sn-Ag 系合金の場合、ノンファセット相 (nf 相) の (β -Sn) とファセット相 (f 相) の Ag_3Sn の共晶組織であり、成長速度が極めて小さい時を除いて Ag_3Sn は棒状を呈する。このような二元共晶系では、共晶組成からずれても共晶組織だけで凝固する現象が生じる組成領域を意味するカップルドゾーンは f 相側へ傾くことが多いことが知られている²⁵⁾。Sn-Ag 系のカップルドゾーンの模式図は Fig. 8 に示すように、共晶点に対して左右対称ではなく、 Ag_3Sn 側へ傾いて広がっていると

Fig. 8 A schematic diagram for the coupled zone in Sn-Ag binary system.

した⁵⁾。

ところで、成長相がどのように選択されるかについては、Kurz and Fisher²⁶⁾が解析しており、一方向凝固の場合には成長界面の温度が高い相が選択されると考えられている。亜共晶組成の成長界面温度の成長速度依存性を模式的に Fig. 9 に示す。温度勾配がゼロの時には、初晶 α の界面温度および共晶界面の温度は成長のための過冷度が増加するために、どちらも太点線および太破線で示したように、一様に成長速度の増加によって低下する。ところが、温度勾配がゼロでない時、—具体的には $G = G_1$ である時—共晶界面については影響を受けないが、初晶 α は成長速度が小さい場合には界面形態の影響を受け、界面温度が大きく低下する。その結果、初晶 α の界面温度は成長速度に対して太実線で示すように山形となり、中間的な成長速度で最高値を取る。ここで、Kurz and Fisher²⁷⁾によると、温度の最高点付近はセル/デンドライトの遷移点と考えられており、一部実験的にも確認されている²⁸⁾。セル界面を取る場合、図中の A 点で示すように、共晶温度以下になることもありうる。ここでは共晶温度界面温度の方が高いため(B 点)、初晶は見られず、共晶組織のみとなることが予測される。

平衡状態図中にカップルドゾーンを模式的に示したものを Fig. 10 に示す。Fig. 10a) はカップルドゾーンの形状がわかる

Fig. 9 A schematic diagram for the relation between the growth velocity and interface temperature of primary α and eutectic phases in hypoeutectic alloy. The change in interface temperature can predict the solidified structure.

ように全体像を示したものであり、ここでは左右対称の例を示した。亜共晶組成である C_0 の組成の合金について、共晶温度付近での界面温度の挙動を固相の成長速度の増加と共に示したものが Fig. 10b) である。界面温度が共晶温度からカップルドゾーンの下限温度までの [a] 領域の場合に共晶組織のみからなる凝固組織となる。それより成長速度が上昇し、[b] 領域ではセル状組織 + 共晶組織が得られ、界面温度は急上昇する。さらに成長速度が上昇する [c] 領域ではデンドライト + 共晶組織となり、界面温度は成長速度と共に徐々に低下してゆく。

今回の実験ではいずれの合金であっても、1 K/min の実験での初晶 α の固液界面形態はセル状であった。そのため、成長速度および界面温度は例えば Fig. 9 の A 点であったとする。同一速度で界面が移動するなら、共晶凝固の界面温度は上述した議論から B 点となり、界面温度が高いために共晶凝固が起こることが理解できる。

今回の直接観察では、セル状の初晶の凝固が共晶凝固に追い越される、という過渡現象が観察できた。共晶凝固の成長速度は追い越す時にはいずれの合金であってもセル組織の成長速度の数倍の速度であった。あくまで定性的な議論であるが、数倍の界面移動速度であっても、A 点で示すセル組織の界面温度よりも、例えば B' 点のように共晶温度の界面温度の方が高かったということを示しているものと考えられる。その後、凝固の様子は観察できていないが、成長速度は低下した後、共晶界面が冷却速度に見合う速度で成長したものと推察される。

4.2 デンドライト先端曲率半径

Kurz and Fisher は柱状デンドライトの先端曲率半径について、デンドライト先端の形状を半球状キャップとして近似して、解析した²⁷⁾。これによると、二次枝の十分に発達するデンドライト成長領域では、デンドライトの先端曲率半径は凝固条件等に対して式 (3) のように示される²⁷⁾。

$$R = 2\pi \sqrt{\frac{D\Gamma}{V(1-k)C_0(-m)}} \quad (3)$$

ここで、 D は液相中での溶質の拡散係数、 Γ は Gibbs-Thomson 係数、 k は溶質の固液間での平衡分配係数、 C_0 は合金の初期

Fig. 10 A schematic diagram for the region of coupled zone (a) and the sequence of the interface temperature as a function of growth velocity (b).

組成, m は液相線勾配である. 式(2)には温度勾配は含まれていないことから, デンドライト成長領域であれば, デンドライト先端曲率半径は温度勾配には依存せず, 成長速度の0.5乗に反比例する. Fig. 7 に示した通り, 成長速度に対するべき数は Sn-2Ag 合金, Sn-2Ag-0.6Zn 合金に対して, それぞれ -0.29 , -0.33 であった. 上記した理論値(-0.5)と比較すると少し小さいが, 負の相関を示している点は理論と合致している.

4.3 一方向凝固実験結果との比較

今回の研究で得られたデンドライト先端曲率半径の値を前報¹⁴⁾で報告した値と比較したものを Fig. 11 に示す. Zn を含まない Sn-2Ag 合金を丸, Sn-2Ag-0.6Zn 合金を四角で示し, 今回の研究で得られたものを大きな記号, 前報の一方向凝固実験で求めた値を小さな記号で示す. すべてのデータは右下がりであり一致しており, 同一記号でグループ化すると, 今回得られたデータは一方向凝固実験で得られたデータとよく一致していることが確認できる. これは, 温度勾配は不明である今回のデータと温度勾配が 4.7×10^3 K/m と一定であった場合のデータとよく一致したことを示している. すなわち, デンドライト先端曲率半径は成長速度だけで整理することができ, 式(3)で示される先端曲率半径が成長速度だけで記述できるということを再確認できる事象である.

また, 同一記号で見ると, Sn-2Ag 合金と Sn-2Ag-0.6Zn 合金で明らかに区別できることがわかる. なお, 上述のように Zn を 0.6 mass% 含んだ合金のデンドライト先端曲率半径は含まない合金に比較して小さい. これは前報¹⁴⁾で述べたように, Zn の添加により, (β -Sn)相の固液界面エネルギーが低下していることを示していると考えられる. 合金別に, 式(2)に示すべき乗の回帰式を求めたものを図中に示す. Sn-2Ag 合金および Sn-2Ag-0.6Zn 合金のそれぞれのべき数は -0.37 , -0.49 である. これらの値は正の温度勾配のもとで成長するデンドライト先端曲率半径の理論値(-0.5)に近く, 改めてデンドライト成長理論に従って成長していたことが確認できた.

Fig. 11 Relation between growth velocity of primary β -Sn dendrite and tip radius in Sn-2Ag and Sn-2Ag-0.6Zn alloys. large symbols: in-situ observation (SPRING-8). small symbols: unidirectional solidification + quenching technique.

5. 結 論

SPRING-8により, Sn-2Ag 合金と Sn-2Ag-0.6Zn 合金を種々の冷却速度で冷却した際の凝固現象を直接観察した. その結果, 以下の点が明らかになった.

(1) いずれの合金でも冷却速度が小さく, ゆっくりと凝固する場合には共晶凝固が初晶の凝固を追い越して, 共晶組織のみになる現象が観察できた. これはカップルドゾーンの考え方で説明できる.

(2) いずれの合金でもデンドライト先端曲率半径はデンドライトの移動から算出した成長速度に対して負の相関が認められた. また, Zn を 0.6 mass% 含む合金の方がデンドライト先端曲率半径は小さいと認められた.

(3) 今回求めたデンドライト先端曲率半径の値は一定の温度勾配の下で実施した一方向凝固実験から求めたデンドライト先端曲率半径の値と良い一致を示した.

文 献

- 1) S. K. Kang and A. K. Sarkhel: J. Electron. Mater. **23**(1994) 701-707.
- 2) K. Suganuma: Scr. Mater. **38**(1998) 1333-1340.
- 3) M. E. Loomans and M. E. Fine: Metall. Mater. Trans. A **31A**(2000) 1155-1162.
- 4) I. E. Anderson, J. C. Foley, B. A. Cook, J. Harringa, R. L. Terpstra and O. Unal: J. Electron. Mater. **30**(2001) 1050-1059.
- 5) H. Esaka, K. Shinozuka and M. Tamura: Mater. Trans. **46**(2005) 916-921.
- 6) Y. Miyauchi, H. Esaka, M. Tamura and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 804-811.
- 7) Y. Miyauchi, H. Esaka, M. Tamura and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 732-741.
- 8) Y. Takamatsu, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 341-347.
- 9) Y. Takamatsu, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Electron. Mater. **41**(2012) 2035-2044.
- 10) Y. Nagatomo, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Met. Mater. **77**(2013) 473-478.
- 11) R. Yoshimura, H. Esaka and K. Shinozuka: Mater. Sci. Forum **827-829**(2015) 73-77.
- 12) R. Yoshimura, M. Nagaoka, Y. Nagatomo, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Met. Mater. **81**(2017) 80-88.
- 13) R. Yoshimura, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Met. Mater. **81**(2017) 257-263.
- 14) R. Yoshimura, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Met. Mater. **81**(2017) 264-269.
- 15) H. Esaka and S. Ogibayashi: Tetsu-to-Hagané **84**(1998) 49-54.
- 16) J. Machida, H. Esaka, M. Tamura and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **70**(2006) 73-79.
- 17) H. Esaka, J. Machida, Y. Takamatsu, K. Shinozuka and M. Tamura: Mater. Trans. **52**(2015) 707-714.
- 18) H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi and K. Umetani: ISIJ Int. **51**(2011) 402-408.
- 19) G. Zeng, S. D. McDonald, C. M. Gourlay, K. Uesugi, Y. Terada, H. Yasuda and K. Nogita: Metall. Mater. Trans. A **A45**(2014) 918-926.
- 20) A. Suzuki, T. Suzuki, Y. Nagaoka and Y. Iwata: J. Japan Inst. Metals **32**(1968) 1301-1305.
- 21) H. Jacobi and K. Schwerdtfeger: Metall. Trans. A **7A**(1976) 811-820.
- 22) K. P. Young and D. H. Kirkwood: Metall. Trans. A **6A**(1975) 197-205.
- 23) T. Okamoto and K. Kishitake: J. Cryst. Growth **29**(1975) 137-146.
- 24) C. M. Klaren, H. D. Verhoeven and R. Trivedi: Metall. Trans. **11A**(1980) 1853-1861.
- 25) L. M. Hogan: J. Aust. Inst. Metals **9**(1964) 228-239.
- 26) W. Kurz and D. J. Fisher: Int. Metals Rev. **24**(1979) 177-204.
- 27) W. Kurz and D. J. Fisher: Acta Metall. **29**(1981) 11-20.
- 28) H. Esaka and W. Kurz: J. Cryst. Growth **72**(1985) 578-584.