Al-Cu 合金の凝固過程における等軸堆積層の形成

工 藤 昌 行* 高 橋 忠 義*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 11 (1987), pp. 1076-1083

Formation of Accumulation Zone Composed of Equiaxed Crystals in Al-Cu Alloy Ingot

Masayuki Kudoh* and Tadayoshi Takahashi*

As the molten metal in the upper part of a crucible was stirred, equiaxed crystals occurred in the stirred part, settled down, and accumulated successively on the bottom of the crucible.

In this study, the method was applied to an Al-4 mass%Cu molten alloy in the graphite crucible placed in a furnace having a temperature gradient. When the temperature in the lower part of the melt was lower than that in the upper part of it, chrysanthemum-like crystals and comparatively large liquid areas are observed in the accumulation zone, and the liquid areas may result in the formations of porosity and semimacroseggregation. Inversely, when the temperature in the lower part of the melt was high, the morphology of crystals was changed from chrysanthemum shape to granular one and they were filled in uniformly in the accumulated zone. The volume fractions of solid of the specimens under both thermal conditions, which were quenched at various stages of the stirring, were larger than that estimated by Pfann's equation, but the measured values agreed approximately with the estimated ones in the cooling process after stirring. Furthermore, a fraction solid, above which the liquid cannot flow through the networks of the equiaxed crystals, is about 0.55.

(Received May 16, 1987)

Keywords: *equiaxed crystal, stirring, accumulation, liquid pore, porosity, semimacroseggregation, solidification zone, aluminum-copper alloy, ingot structure*

I. 緒 言

鋼の連続鋳造における鋳型部および2次冷却帯への電磁攪拌の適用は、凝固組織を等軸晶化し中心偏析を軽減するが、一方では等軸晶化によってV偏析あるいはセミクロ偏析が生成⁽¹⁾⁽²⁾することから、凝固組織を等軸晶化したときの等軸晶層の形成挙動についての検討が必要である。等軸晶の生成起源については従来多くの報告⁽³⁾⁻⁽⁷⁾がなされているが、生成した等軸晶が重力さらには溶湯の対流によって移動する場合には、等軸晶層の形成挙動は、柱状晶層や肥大晶層の形成より複雑であるとみなされる。

著者らは凝固組織の等軸晶化をはかる方法として上層攪拌凝固法⁽⁸⁾を提示した。本研究ではこの方法を温度勾配を有する電気炉内に設置したるつぼ内の凝固に適用し、るつぼ内の溶湯上部で生成した等軸晶を異なった温度環境の場所に沈降堆積させ、そのときの等軸晶層の形成挙動について検討した。連続鋳造では生成等軸晶が低温域に移動し、鋳塊凝固では凝固初期に溶湯上部で生成した等軸晶が高温域に沈降することが考えられることから、この温度環境を

高温領域と低温領域の二つとしている。等軸晶の移動した領域の環境がその成長と充填挙動に及ぼす影響を体積固相率で定量化するとともに、セミクロ偏析の生成起因となる液相空間の形成についても考察した。

II. 実 験 方 法

用いた試料は Al-4 mass%Cu 合金である。内径 30 mm、高さ 105 mm、肉厚 5 mm の黒鉛るつぼをるつぼ用ホルダーに固定し、Fig.1 に示す温度勾配炉内に設定した。温度勾配はニクロム線を上下方向に粗密度を変えて巻いた電気炉を、図に示すように設置して上部温度を高くした場合と、その炉を逆に設置して下部温度を高くした場合の2条件を設定した。測温には CA 熱電対を用いた。

実験手順は、あらかじめ最高温度 973 K に設定してある電気炉からるつぼをとりだし、別の炉で溶解し成分調整してある溶湯を 100 mm 高さまでそのるつぼに注入し、ふたたび電気炉内に戻して攪拌した。さらに三対の熱電対をるつぼ内底から 10 mm、35 mm、70 mm 高さとなるように上部から溶湯中心に挿入した。溶湯は 973 K より凝

* 北海道大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Fig.1 Experimental apparatus for the formation of the accumulation zone composed of equiaxed crystals.

1: crucible holder, 2: electric furnace, 3: stirring rod, 4: thermocouples, 5: molten metal, 6: graphite crucible, 7: base.

固開始温度 921 K まで平均 0.017 K/s の速度で制御冷却し、凝固開始とともに電気炉の電源を切った。上層攪拌は直径 6 mm の不透明石英管を溶湯表面より 30 mm 深さまで挿入し、つば壁に沿って 1 往復 2 s で反復摺動回転することによって行った。攪拌はこの試料の平衡液相線温度より 12 K 高い温度から開始し、凝固中攪拌を継続し、種々の温度でホルダーを引きあげ試料を溶湯と一緒の水冷した。また攪拌領域に固相が液相と共存し、攪拌抵抗が大きくなる時点で攪拌を終了した。ここで冷却速度、攪拌の開始温度および試料の急冷温度は、設定した熱電対の中でもっとも低い温度指示の熱電対にもとづいた。

試料の下部温度が低い場合の冷却曲線と試料を急冷した位置との関係を Fig.2 に示す。図中の記号 s は上層攪拌を開始した点であり、凝固開始から 90 s の a, 240 s の b, 上層攪拌を終了した凝固開始から 660 s の c でそれぞれ試料を急冷した。また予測固相率 0.70 に対する 899 K の温度となる d および共晶温度の e でも急冷した。ここである温度で液相と共存する固相の割合を、固相の移動しない前提で得られている Pfann⁽⁹⁾ の式から求めた体積固相率を予測固相率とする。上層攪拌を開始する直前の鋳塊底部から 10 mm と 70 mm 高さにおける温度はそれぞれ 933 K と 941 K で両者の温度差は 8 K である。凝固を開始するとその温度差は a では 4 K, b では 5 K となってその差は小さくなるが、c では 10 K, d では 7 K となってもとの温

Fig.2 Cooling curves of the specimen cooled with the condition that the molten metal is in a vertical furnace with a positive thermal gradient in the upper direction. T_U , T_M and T_L are the temperatures in the upper, middle and lower parts of the specimen, respectively. Letter s denotes the start of stirring and letters a to e denote the quenching times of the specimens.

Fig.3 Cooling curves of the specimen cooled with the condition that the molten metal is in a vertical furnace with a negative thermal gradient in the upper direction. T_U , T_M and T_L are the temperatures in the upper, middle and lower parts of the specimen, respectively. Letter s denotes the start of stirring and letters a to e denote the quenching times of the specimens.

度差に戻ることになる。また共晶温度となる e ではその差は殆どなくなっている。

Fig.3 は下部の温度が高い場合であり、凝固開始からそれぞれ 90 s, 240 s の a と b, 攪拌を終了した凝固開始から 480 s の c, 899 K の d および共晶温度の e で試料を急冷した。上下の温度は上層攪拌開始時は鋳塊底部から 10 mm 高さで 941 K, 70 mm 高さで 933 K でその温度差は 8

K であり、凝固が開始するとその差は小さくなり、a で 3 K, b で 4 K, c で 7 K となり、d では 18 K とその差を広げることになる。また共晶凝固する e ではその温度差はなくなる。

急冷試料は切断し、その縦断面を研摩して腐食後、20 倍から 40 倍の拡大写真によって急冷時の体積固相率を試料の高さ方向にそって線分法で測定した。また 10 mm 高さ毎に水平方向に切断し、アルキメデス法によって密度の測定も行った。

III. 結果および考察

1. 等軸晶層の凝固組織

Fig.4 に上層攪拌によって生成した等軸晶が低温領域に沈降堆積したときの、鋳塊全体の凝固組織を示す。試料番号は Fig.2 の記号と一致する。この条件では上層攪拌域の温度が凝固開始温度に達する前に、試料底部のほうがさきに凝固開始温度に達するため、いずれの試料も底部から 10 mm 高さまでは上層攪拌によって得られた等軸晶ではなく、粗い等軸晶となっている。凝固を開始してから 90 s 経過して急冷した (a) の試料は底部から 40 mm 高さまで等軸晶が堆積したように見られ、240 s 経過した (b) ではほぼ 70 mm 高さまで堆積している。しかし堆積層内にはまだ多くの大きな液相領域が存在している。

Fig.5 は Fig.4 と同じ温度条件で (a) 90 s, (b) 240 s, (c) 攪拌終了 (660 s) および (d) 899 K に達したときに急冷した

Fig.4 Solidification structure of ingots in which T_L is lower than T_u . ($\times 1.0$). The ingots of (a) and (b) were quenched at 90 and 240 s from the start of solidification, respectively.

試料の底部から 20 mm 高さで観察される等軸晶形態である。(a) で見られる等軸晶は菊花状の形態を示し、また直径 1 mm ほどの大きな領域を占める液相が多く存在している。(b) では固相の形態は全体的に丸みを帯びるが、菊花状形態の固相と、菊花状の固相の 1 ないし 2 個程度の面積に相当する液相領域がまだ存在している。このように大きくかつ偏在している液相領域を今後液相空間と呼ぶ。(c) は (b) の状態を引き継いだようにみられ、液相空間のみがその大きさを減少している。(d) では固相がほぼ完全に充填されているように観察されるが、固相間隙にはポロシティが多く存在し、液相空間がその起源になっていると考えられる。さらに (a) から (d) にいたるまでの等軸晶の大きさは、菊花状形態の直径で見ると変化しておらず約 0.5 mm から 0.8 mm の間にあるが、それを構成する花卉状の固相はいくぶん成長したように見える。

Fig.6 は試料の下部を高温にしたときの鋳塊全体の凝固組織である。(a), (b) の番号は Fig.3 の記号 a, b と一致する。凝固開始から 90 s 経過した (a) の等軸晶の堆積層の高さは約 20 mm であり、試料下部を低温にしたときより堆積速度は遅くなっている。また堆積層内には液相空間が多く存在している。240 s 経過した (b) では等軸晶が試料底部から順次沈降堆積し、液相空間の数は試料上部に向かって次第に多くなる。また凝固開始から攪拌終了までの時間は 480 s であり、攪拌時間は試料下部を低温にしたときよりも短くなっている。

Fig.7 は Fig.6 と同じ温度条件の (a) 90 s, (b) 240 s, (c) 攪拌終了および (d) 899 K の温度でそれぞれ急冷した試料の等軸晶形態である。観察位置は試料底部から 20 mm の高さである。(a) で見られる固相は菊花状形態であり、液相空間も大きくまだ固相は密に充填されていない。(b) になると固相の形態はまだ菊花状形態であるが、試料下部を低温にした Fig.5 の同じ時間の試料と比較すると、菊花状の固相の花卉の成長が少ないように見られる。これは上層攪拌中も試料は全体的に温度降下するが、それでもまだ生成した領域の温度よりも高い温度領域に沈降したため固相がいくぶん再溶解しているとみられる。固相の形態は (c) になると急速に変化している。菊花状の固相は一つ一つの花弁に分解し、その花弁は球状形態に変化している。また液相間隙も均一に分散している。(d) は (c) の状態を引き継いだように見られ、堆積層は 0.4~0.6 mm の球状粒子で充填されている。このように試料下部を等軸晶を生成した領域よりも高温にすると、菊花状固相の花弁全体を熱的に再溶解して細くし、同時にそれは花弁の根元をより細くすることになる。さらに攪拌の継続過程に固-液界面エネルギーの減少による溶質拡散によって花弁の根元が分断し、球状化が進むことになる。したがって生成等軸晶は均一に充填され液相空間も少なくなったと考えられる。

上層攪拌の開始から終了までの状況は、試料の下部を低温にしたときと高温にしたときで大きく異なる。攪拌棒を

Fig.5 Dendrite morphology in the accumulated equiaxed crystal zone.($\times 15$). T_L is lower than T_U . The specimens of (a), (b) and (c) were quenched at 90, 240 and 660 s from the start of solidification, respectively. The specimen of (d) was quenched at 899 K.

Fig.6 Solidification structure of ingots in which T_L is higher than T_U . ($\times 1.0$). The ingots of (a) and (b) were quenched as 90 and 240 s from the start of solidification, respectively.

バーテストのために用いて時間経過による堆積高さを測定すると、試料下部を低温にしたときは、攪拌によって形成された等軸晶が順次堆積しているようには見られず、攪拌領域にも固相が存在し、その量が増すことによってその領域の攪拌抵抗が徐々に大きくなって攪拌を停止するが、試料下部を高温にしたときは等軸晶が順次堆積し、攪拌領域まで等軸晶が堆積するとその領域の攪拌抵抗が急速に大きくなり攪拌が困難となる。これは試料下部を低温にすると等軸晶の形態が菊花状のまま凝固が進行し、堆積層内の固相の充填は橋架け構造が多くなり、一方試料下部を高温にすると固相は菊花状形態から粒状形態に変化し密に充填するためである。前者はスラリー域の充填構造、後者はフェニキュラー域の充填構造⁽¹⁰⁾が攪拌過程での主体的な充填構造と見られる。

等軸堆積層を形成する等軸晶の沈降速度を、粘性流体中を固体球が重力作用で自由落下するストークスの式⁽¹¹⁾で求めた。試料下部を高温にした温度条件では堆積層内の固相の成長は少ないと見られることから、沈降中に堆積層内の等軸晶の大きさになっていると見られる。そのときの等軸晶の平均直径 0.5 mm を用いると、沈降速度は 20 mm/s となる。ここで計算に用いた液相の密度は 2.47 Mg/m^3 ⁽¹²⁾、固相の密度は 2.55 Mg/m^3 ⁽¹²⁾、粘性係数は $0.55 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ⁽¹³⁾ である。一方、等軸晶が沈降堆積するときの平均堆積

Fig.7 Dendrite morphology in the accumulated equiaxed crystal zone. ($\times 15$). T_L is higher than T_u . The specimens of (a), (b) and (c) were quenched at 90, 240 and 480 s from the start of solidification, respectively. The specimen of (d) was quenched at 899 K.

速度は凝固開始から 90 s までで 0.22 mm/s となり、沈降速度は大きく異なることになる。したがって上層攪拌によって晶出した固相は攪拌による上部での停滞中あるいは小さな速度での降下中に、堆積層を形成する固相の大きさまで成長し沈降したと考えられる。等軸晶の沈降速度がこのように小さければ、自然対流速度よりも遅いことになり、実際の連続鋳造や造塊過程での等軸晶の移動は対流に乗って移動することが支配的であり、等軸晶は対流内で成長してその流れから離脱すると考えられる。

2. 体積固相率分布

結晶が生成した場所から他の場所に移動するとき、その固相割合は移動場所の温度に対応して存在できる固相量とは無関係になることが考えられる。そこで温度条件の相違による鋳塊高さに沿う体積固相率分布を測定した。なお Fig.5 および Fig.7 の (a), (b) でみられるように急冷によるデンドライト先端の成長が観察されるので、測定時にこの成長量を除き、(c), (d) も (a), (b) に対応する量を除いた。Fig.8 は鋳塊底部を低温にしたときの、鋳塊高さに沿う固相率分布である。凝固を開始してから 90 s (a) 経過したときの上層攪拌によって生成した等軸晶の堆積高さは鋳塊底部から 40 mm であり、固相率は堆積層上部でいくぶん減少している。また 20~30 mm 位置での固相率は 0.35

Fig.8 Profiles of fraction solid in the accumulation zone of equiaxed crystals. T_L is lower than T_u . The specimens of a, b and c were quenched at 90, 240 and 660 s from the start of solidification, respectively. The specimen of d was quenched at 899 K.

から 0.37 であり、この位置の温度から予測される固相率 0.27 より大きくなって、結晶の沈降堆積によって過剰な固相率となっている。240 s(b)経過すると見掛的には堆積層は試料上部まで形成されたようになるが、攪拌による影響で鑄塊高さ方向の固相率分布は変動が大きくなっている。また鑄塊底部から 35 mm 高さでの固相率は 0.55 であり、予測固相率は 0.32 となることから、堆積層の固相率はさらに過剰となっている。攪拌が終了した段階での固相率分布(c)は 40 mm から 50 mm 高さで 0.68 の固相率となっている。この固相率分布の 35 mm 高さで実測固相率と予測固相率を比較すると、それぞれ 0.65, 0.53 であることから、実測固相率は予測固相率に近づくことになる。鑄塊底部から 10 mm 高さ位置の温度が 899 K となったときに急冷した試料の固相率分布(d)はより予測固相率分布に近づくことになる。すなわち予測固相率が 35 mm 高さで 70 mm 高さでそれぞれ 0.69 と 0.62 であるのに対して、同じレベルで見た実測固相率は 0.69 と 0.65 となり、温度降下とともに実測固相率は予測固相率により近づくことになる。

Fig.9 は試料下部を高温にしたときの鑄塊高さに沿う体積固相率分布であり、等軸晶の形態は攪拌過程で菊花状から粒状へと変化し、液相間隙が均一に分散した堆積層を形成している。凝固開始から 90 s 経過したときの固相率分布(a)は堆積層内で 0.40 となり、試料下部を低温にしたときよりもいくぶん密に充填されている。また温度から見た予測固相率は 10 mm 高さで 0.03 であることから過剰

な固相が存在している。240 s(b)経過すると、堆積層内の固相率は 0.56 から 0.60 とほぼ一定の値を示し。試料底部から順次密に充填されていると見られる。攪拌を終了した段階での固相率分布(c)は鑄塊高さ方向で 0.60~0.62 のほぼ一定値であるのに対して、そのときの 10 mm, 35 mm, 70 mm 高さのそれぞれの予測固相率が 0.42, 0.53, 0.68 であることより、試料下部の方にまだ多くの固相量が存在する。899 K になると実測の固相率は 10 mm 高さで 0.62, 35 mm 高さで 0.70, 70 mm 高さで 0.71 であり、同レベルでの予測固相率はそれぞれ 0.59, 0.63, 0.72 であることから、鑄塊全体で実測固相率は予測固相率に近い値となる。したがって試料の下部が高温または低温であっても攪拌を終了してのちの冷却過程で固相率は予測固相率に近づくことになり、本実験では固相率 0.70 前後で両者はほぼ一致すると見られる。

雄谷ら⁽¹⁴⁾は 8 g の小試料を自由晶凝固させたときの温度と固相率との関係を求め、固相率が 0.8 以下では温度から予測される固相率よりも実測固相率が大きくなり、最大では 11% もずれることを示している。本実験でも等軸晶を移動させていることから、移動した段階では予測固相率よりも実測固相率が大きくなるが、等軸晶が固定されると次第にそれらの固相率は近づくことになる。

著者らは合金凝固過程で形成される凝固遷移層⁽¹⁵⁾がマクロ偏析の形成⁽¹⁵⁾や鑄造特性⁽¹⁶⁾に直接関係することを示した。凝固遷移層は固相の発達形態と液相の流動から p と q 層の二つに分類され、q 層はさらに q_1 層と q_2 層に細分される。p 層は液相が固相によって捕捉され流動できない状態であり、 q_1 層は固相が部分的な連係から全体的な連係まで発達する過程で液相のみが流動する状態である。 q_2 層は液相、固相ともに流動できる状態である。p と q_1 層の境界固相率は冷却速度によって異なるが 0.60 から 0.70⁽¹⁷⁾ の範囲であり、 q_1 と q_2 層の境界固相率は冷却速度に依存せず 0.30⁽¹⁷⁾ の一定値である。Fig.8 と Fig.9 とを比較すると温度条件が異なるにもかかわらず等軸晶層を形成し始めるときの鑄塊高さ方向に沿う固相率の値は 0.35 から 0.40 の範囲であり、この層は攪拌を継続すると固相率 0.55 程度まで増加する。凝固開始から 240 s までのこの固相率増加はその後の攪拌終了までの固相率増加よりも大きいことより、この増加は固相の堆積と液相の上方への流動による圧密の結果と考えられる。したがって 0.35 から 0.40 範囲の固相率では等軸晶の連係はまだ不十分であり、ある程度の連係強さを有し液相が主体的に流動できるのが固相率が 0.55 程度以上とみられる。自由晶凝固で液相のみが流動できる固相率範囲は 0.4~0.8 であり、固相形状が粒状であるときには 0.45 から 0.8 と報告⁽¹⁴⁾されている。したがって q_1 層と q_2 層の境界固相率 0.55 は 0.4~0.45 の値よりも大きい、この値は固相形状によって大きく変動すると考えられるので今後固相形状との関係でこの固相率を明確にする必要がある。また堆積層の固相率が増加するとその

Fig.9 Profiles of fraction solid in the accumulation zone equiaxed crystals. T_L is higher than T_U . The specimens of a, b and c were quenched at 90, 240 and 480 s from the start of solidification, respectively. The specimen of d was quenched at 899 K.

固相間隙はデンドライト凝固の固相間隙と形態的に類似することから、 q_1 層と p 層の境界固相率はデンドライト凝固でのそれと大きく異なるものと考えられる。

3. 密度分布

Ⅲ.1 節のマイクロ凝固組織で示したように、試料下部を低温にした場合と高温にした場合の液相空間の大きさと分布形態は大きく異なり、低温にすると側枝の発達により橋架け構造が多くなり、液相空間は大きく不均一に分布している。このように大きな液相領域が、結晶の圧密過程で取り残されるとその領域は溶質の濃化領域となり、最終的にはポロシティの生成が生じ易い場所と考えられる。一方、試料下部を高温にすると液相空間は比較的小さく均一に分布している。Fig.10 は試料下部を高温にして等軸晶を密に充填させた堆積層の鋳塊高さ方向での密度変化である。白丸は上層撈拌終了直後に急冷し、黒丸は共晶温度で急冷した試料の結果である。密度の測定は 10 mm 幅で行い、その結果をその高さの中間に示してある。撈拌終了直後の試料の固相率は上方に向かっていくぶん増加し、密度は上方に向かって 0.02 ほど減少している。共晶温度で急冷した試料も、鋳塊の上方でいくぶん減少し、密度の分布形状は撈拌終了直後に急冷した試料の密度の分布形状に近似している。

Fig.10 の共晶温度で急冷した試料の底部 10 mm 高さで得られた密度を基準値として鋳塊高さ方向での密度差変化を Fig.11 に示す。試料下部が低温の結果が白丸であり、高温の場合が黒丸である。横軸の密度差はプラスのときが基準値より小さい値であり、マイナスのときは大きい値となる。試料下部を高温にしたときの密度は鋳塊高さ方向でほぼ一定で健全な鋳塊となるが、試料下部を低温にしたと

Fig.10 Change in solid density along the height of the ingots which were quenched at 899 K and eutectic temperature, respectively. T_L is higher than T_U .

Fig.11 Relationship between the difference in solid density, $\rho_{ref} - \rho$, and the height of the ingot. White circles are the case of positive thermal gradient, and solid circles are the case of negative thermal gradient. Greek letter ρ_{ref} is the value in the lowest part of the specimen quenched as eutectic temperature, which is shown in Fig.10.

きは密度が高さ方向で減少していることから、この温度条件での液相空間の大きさと密度とが密接に関係する。このように生成等軸晶がその場所から移動し堆積する過程で橋架け構造を形成すると、凝固欠陥に直接影響し、さらにセミマクロ偏析の生成する可能性を増すと考えられる。

IV. 結 言

生成した固相が沈降堆積して等軸晶層を形成するときの、堆積挙動を検討した。等軸晶を形成させる方法として上層撈拌法を用い、生成した等軸晶をその生成温度よりも低温の領域あるいは高温の領域に沈降させた。低温の領域に沈降した等軸晶は菊花状の側枝が成長し、堆積層内では橋架け構造となって比較的大きな液相領域すなわち液相空間が形成する。この液相空間が多くなると、密度は減少する。一方、高温領域に等軸晶が沈降すると、菊花状の形態は崩壊し、粒状の形態となって液相が均等に分散した堆積層を形成する。この場合には液相空間量は少なくなり、鋳塊高さ方向に沿っての密度はほぼ一定値を示す健全な鋳塊が得られる。このように液相空間が見られる場合には凝固後の密度の低下を招くことから、これがポロシティの生成やセミマクロ偏析に密接に関係すると考えられる。

さらに等軸晶を沈降堆積させると、堆積層内の固相率はその位置の温度で予測される固相率よりも大きくなるが、等軸晶が固定し、冷却される過程でその差は解消する。また等軸晶で構成された凝固遷移層はデンドライト凝固での凝固遷移層と異なり、固相が連係して液相のみが流動でき

る q_1 - q_2 層の境界固相率は 0.55 前後と見積もられ、デンドライト凝固での境界固相率よりも大きな値となる。

文 献

- (1) 杉田 宏, 友野 宏, 人見康雄, 浦 知, 寺口 彰俊, 岩田勝吉, 安元邦夫: 鉄と鋼, 69(1983), A193.
- (2) 土田 裕, 中田正之, 菅原功夫, 宮原 忍, 村上 勝彦, 田口喜代美: 鉄と鋼, 69(1983), A209.
- (3) W.Winegard and B.Chalmers: Trans. ASM, 46(1954), 1214.
- (4) B.Chalmers: J. Aust. Inst. Metals, 8(1963), 255.
- (5) 大野篤美: 金属の凝固, 地人書館, (1984), 12.
- (6) K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward III: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), 149.
- (7) R. T. Southin: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 220.
- (8) 高橋忠義, 工藤昌行, 萩原 巖: 日本金属学会誌, 32(1968), 826.
- (9) W.G.Pfann: Trans. AIME, 194(1952), 747.
- (10) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎: 粉体, 丸善, (1962), 501.
- (11) 同上, 108.
- (12) 高瀬孝夫: 金属の研究, 3(1939), 53.
- (13) Metal Progress, Data Sheet, Jan. (1951), 80-B.
- (14) 雄谷重夫, 神戸洋史: 日本金属学会誌, 49(1985), 1099.
- (15) 高橋忠義, 市川 洌, 工藤昌行, 島原皓一: 鉄と鋼, 65(1975), 2198.
- (16) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洌: 日本金属学会誌, 44(1980), 1089.
- (17) 工藤昌行, 高橋忠義: 北海道大学工学部研究報告, No.110, (1982), 69.