

6.6 鋳鉄の凝固に及ぼす第3元素の効果 一方向凝固した Fe-C 系合金の固液界面形状に与える硫黄、 チタン、ジルコニウム添加の影響

Effects of sulfur, titanium and zirconium on shape of solid-liquid interface
in Fe-C alloy by unidirectional solidification

藤川 貴朗
Takao Fujikawa

Abstract

The effects of sulfur, titanium and zirconium on the shape of eutectic solidification front in gray cast iron were investigated by interrupting the unidirectional solidification. The specimens contain 0.012, 0.108, 0.37mass%S, 0.177mass%Ti, 0.078mass%Zr respectively. The specimens are 80g in weight, 17mm in diameter and 55mm in length. The temperature gradient at the solid-liquid interface is about 25K/cm. The oscillatory model of graphite branching is proposed by considering the shape of solidification front, protuberance length of the graphite flakes and contact angle with graphite-austenite.

Keywords: gray cast iron, unidirectional solidification, solid-liquid interface
surface active element, graphite branching

1. 緒言

Fe-C系共晶合金は、晶出する黒鉛の体積率が小さい、熔融エントロピーが大きい、黒鉛の結晶異方性が大きい、などから、共晶合金の中で特殊な位置を占める¹⁾²⁾。ねずみ鋳鉄の組織は、基本的にはラメラ共晶組織であるが、その変化は複雑で、未だにその変化の要因が完全に理解されているとは言い難い。著者らは、鋳鉄の黒鉛-オーステナイト共晶凝固組織の黒鉛の枝分かれを制御する要因を検討するため、一連の実験を行ってきた³⁾⁴⁾。ここでは、黒鉛片間隔 λ と、片状-過冷黒鉛組織の遷移速度に対して、硫黄、珪素、Ti、Zr添加の効果を調査し、表面活性元素である硫黄、酸素、窒素が大きな影響力を持つことを論じた。さらに、組織遷移速度の移動に関して、温度勾配 G がその要因の一つであることを明らかにした。

本研究では、同じく一方向凝固したねずみ鋳鉄の凝固界面形状に与えるS、Ti、Zr添加の影響を調査した。界面形状と、前報³⁾⁴⁾で報告した黒鉛片

間隔などの挙動を比較検討して黒鉛の枝分かれのメカニズムを考察し、そのモデルを提案することが本報告の目的である。

2. 実験方法

2.1 供試材の溶製

溶解原料として、電解鉄(板状)と電極棒黒鉛粉、硫化鉄、スポンジチタン、金属ジルコニウムを使用した。高周波誘導炉(容量20kg)を用いて、スピネルるつぼ中でアルゴンガスを流入しながら、電解鉄と電極棒黒鉛くずを合計8kg溶解した。所定量のスポンジチタン、金属ジルコニウム及び硫化鉄を添加し、1723Kで出湯し、直径30mmのフェノールウレタン系有機自硬性鋳型に鋳込んで溶解母材とした。Table 1に溶解母材の化学組成を示す。母材は直径16mmに切削加工した後、80gに調整して、以降の実験の供試材とした。

Table 1. Chemical composition of specimens (mass %)

| Specimen | C | Si | Mn | P | S | Ti | Zr | O | N |
|----------|------|-------|--------|----|-------|-------|-------|--------|--------|
| C-1 | 4.56 | 0.010 | 0.0018 | tr | 0.012 | — | — | 0.0023 | 0.0012 |
| C-3 | 4.69 | 0.013 | 0.0014 | tr | 0.108 | — | — | 0.0044 | 0.0014 |
| C-4 | 4.59 | 0.012 | 0.0016 | tr | 0.370 | — | — | — | — |
| E-2 | 4.45 | 0.010 | 0.025 | tr | 0.005 | 0.177 | — | 0.0055 | 0.0038 |
| F-2 | 4.52 | 0.021 | 0.005 | tr | 0.003 | — | 0.078 | — | — |

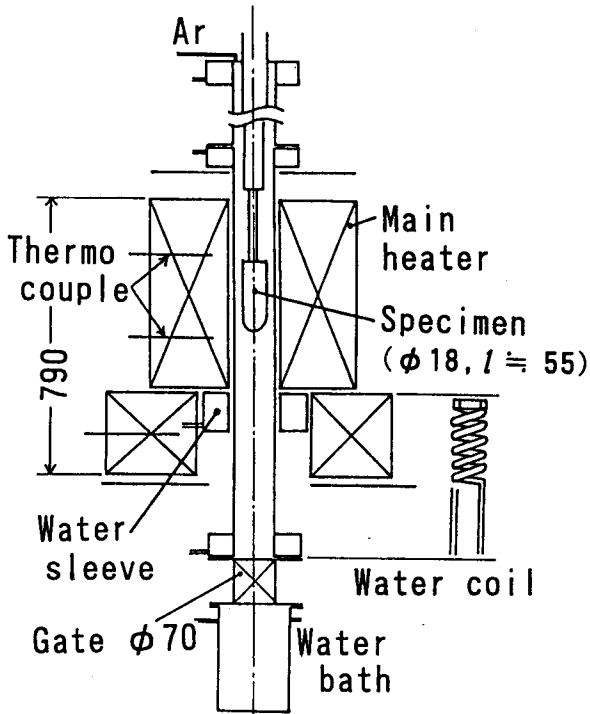


Fig. 1 Schematic illustration of unidirectional solidification apparatus

2.2 一方向凝固装置

実験に用いた一方向凝固装置は、前報^{3,4)}と同じ試料移動型のブリッジマン法によるものである。Fig. 1に装置の概略を示す。炭化珪素発熱体を用いた主加熱炉で、アルゴンガス雰囲気中で試料を溶解保持し、水冷スリーブによって温度勾配を持たせた炉心管下部へ移動させながら一方向凝固させる。Fig. 2に試料系の概略を示す。試料はアルミナ質タンマン管中(Al_2O_3 95.7 mass %, SiO_2 2.8 mass %) にホウ珪酸塩ガラス 4 g とともに挿入して

溶解した。熱電対保護管は試料中心に挿入し、R熱電対で熱分析を行い、凝固界面の温度勾配を測定した。

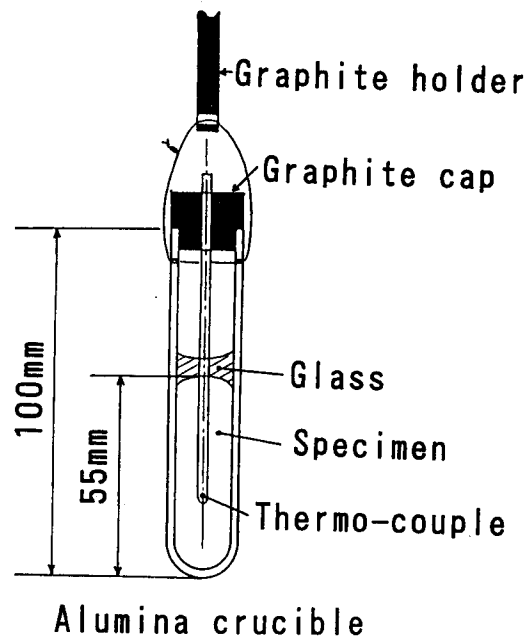


Fig. 2 Schematic illustration of crucible and specimen

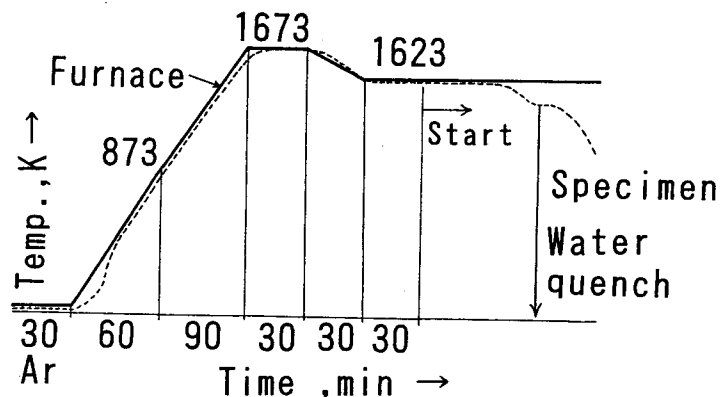


Fig.3 Program of unidirectional solidification

2.3 一方向凝固実験の方法

Fig. 3 に一方向凝固実験の溶解プログラムを示す。試料は 1673 K に 1800 s 過熱保持した後、1623 K で 1800 s 保持後所定の移動速度で、下方に移動させた。移動速度 V は 0.00020, 0.00050, 0.00100 cm/s の 3 段階で変化させた。凝固界面での温度勾配は、本実験では約 25 K/cm である (アルミナ質タンマン管を使用したことおよび試料重量が小さいことから、前報³⁾⁴⁾ よりやや大きい)。試料のほぼ半分を凝固させた時点で、Fig. 1 のゲートを開き、黒鉛保持具とともに氷水中へ落下させ、急冷凝固させた。

2.4 組織の評価方法

一方向凝固後の試料は、縦方向 (凝固方向) に切断し、固定された凝固界面の光学顕微鏡組織、SEM 観察及び EPMA 分析を行った。これにより界面のマクロ的形狀、界面先端の黒鉛-オーステナイトの形態を観察し、目視観察によって黒鉛の融液中への突出の頻度を測定した。

また、黒鉛片とオーステナイトの接触角を SEM 写真から測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 界面のマクロ形状

Fig. 4 に界面のマクロ形状を示す。これによると、界面の温度勾配/凝固速度 (G/R) の違いによって、界面形状の安定性の傾向は低速度で界面安定 (平滑)、高速度で界面不安定 (セル状) になっていることがわかる。S 量の違いに着目すると、低 S 系試料 C-1 より高 S 系試料 C-3 の方が不安定である。これらは、Tiller⁵⁾ らの組成的過冷による臨界冷却速度の理論、Mullins-Sekerka⁶⁾ の摂動理論と一致する。また、H. Nieswagg⁷⁾ や佐山⁸⁾⁹⁾ らの実験結果とも符合する。Ti, Zr を添加した試料 E-3, F-2 では、C-1 よりもやや不安定である。界面マクロ形状についての安定性は、ここで言う不安定性の波長 $\gg \lambda$ なので、 G/R に支配されるとする従来の理論に従うと考えられる。

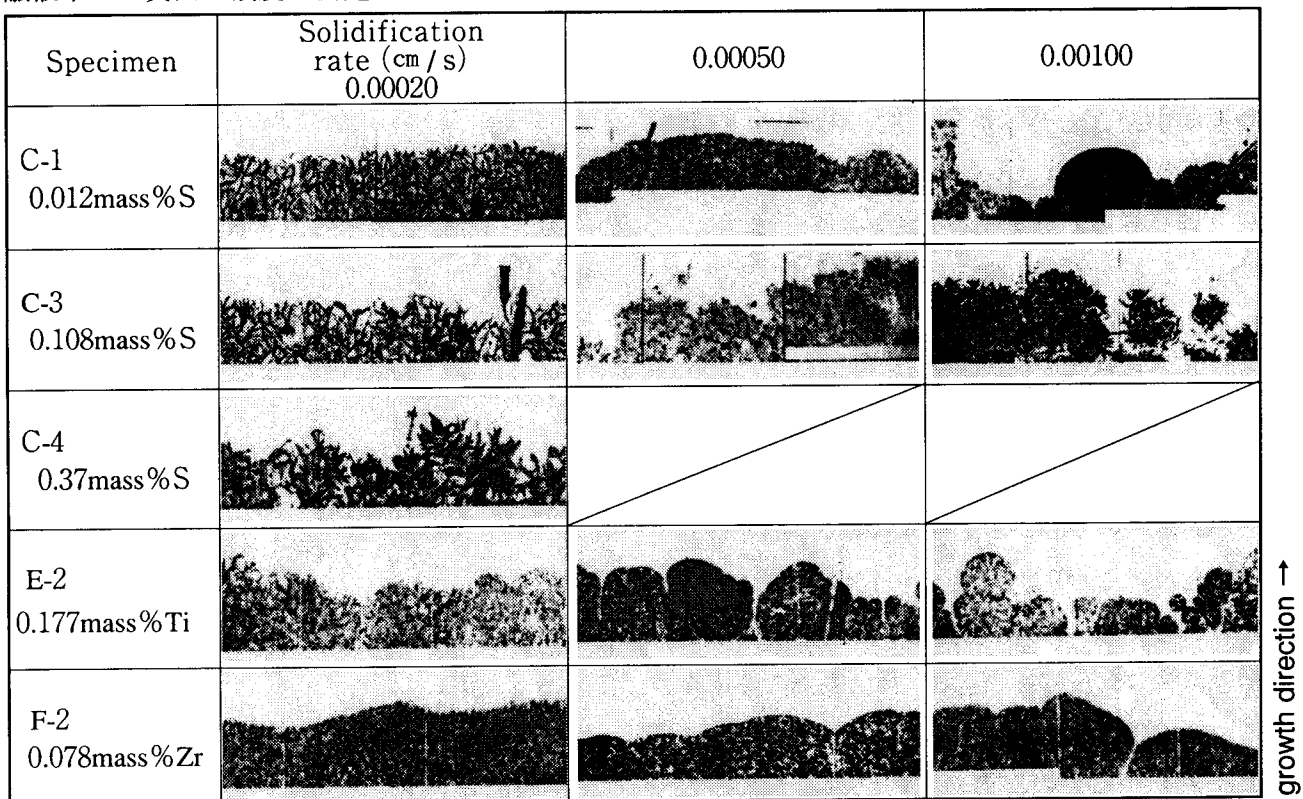


Fig. 4 Macro morphologies of the solid-liquid interface |—| 1 mm
Longitudinal section, nital etched.

3.2 界面のマイクロ形状

Fig. 5 に界面のマイクロ形状のSEM 観察結果を整理して示す。

試料C-1 (Fig. 5 (a)) では、界面の凝固速度が 0.00020 cm/s において片状黒鉛を晶出し、界面は笹の葉状である。凝固速度 0.00100 cm/s (Fig. 5 (c)) においては、過冷黒鉛を晶出し、笹の葉状界面は見られない。いずれの速度においても、黒鉛は融液中へ突出せず、オーステナイトに取り囲まれた形態をとる頻度が高い。

C-3 (Fig. 5 (b)) では、いずれの速度においても片状黒鉛を晶出し、界面は笹の葉状である。これは前報³⁾ において報告した様に、高S 溶湯での片状黒鉛晶出である。そしてこのとき、黒鉛は融液中へ大きく突出することがわかる。(突出長さおおよそ $10 \mu\text{m}$)

さらに高S の溶湯C-4 (Fig. 5 (d)) では、すべて片状黒鉛を晶出し、黒鉛突出も顕著である。界面は笹の葉状であるが、ごく先端に小さな溶湯のポケットをつくる場合がある。

Ti を含有した試料E-2 (Fig. 5 (e), (g)) では、凝固速度 0.00050 cm/s から過冷黒鉛が晶出し、黒鉛はC-1 の場合よりさらに顕著にオーステナイトに取り囲まれる。Zr を含有したF-2 (Fig. 5 (f), (h)) においてもこの傾向は同様である。凝固速度 0.00100 cm/s においては、界面は急冷せずともセメンタイト共晶に移行する。

これらの結果から、片状黒鉛一過冷黒鉛遷移の凝固速度が変化する現象と界面形状とは密接な関係があることがわかる。界面形状についての詳細な研究が、大和田野¹⁰⁾ ら、中江¹²⁾ らによって報告されている。大和田野らは、凝固速度が小さいときの笹の葉状界面の形状、特に先端の曲率半径について報告し、この界面の形態は主にオーステナイトを介しての炭素の拡散に律則されたものであると考察している。また中江らは、Fe-C-S 系のS の活量をCe添加によって変化させた溶湯について一方向凝固を行い、界面形状を詳細に観

察してオーステナイトに取り囲まれた黒鉛を報告している。Ce添加によってS の活量が低下し、黒鉛一溶湯間の界面エネルギーが上昇してこれを起こしたと考察している。

つまり、本実験は、この現象がより一般的に、低S であっても、またTi, Zr 添加によっても起こりうることを示すものである。

Fig. 6 に界面のマイクロ構造を模式図として示す。まず、凝固速度が小さいとき、界面は笹の葉状に成長する。このとき炭素はオーステナイトを介しての固相内拡散で供給される。炭素が溶湯中の拡散で供給される領域は笹の葉状のごく先端の部分だけとなる。S 量が低い、もしくはTi, Zr が添加され、黒鉛一溶湯間の界面エネルギーが高ければ、黒鉛はオーステナイトに取り囲まれる頻度が高くなる。逆に界面エネルギーが低ければ、黒鉛は融液中へ突出できる。界面エネルギーが高い溶湯でかつ、凝固速度が大きいと、界面はまた平坦となり、過冷黒鉛が晶出しやすい。過冷黒鉛が晶出しやすいということは、片状一過冷黒鉛遷移速度が凝固速度小の側へ移動するということである。

Fig. 7 に G/R で整理した遷移速度とS, Ti, Zr の添加量の関係を示す⁴⁾。この図において、線より左側の領域で、過冷黒鉛が晶出することになる。ここでは、吉田¹¹⁾ による結果を併せて示す。

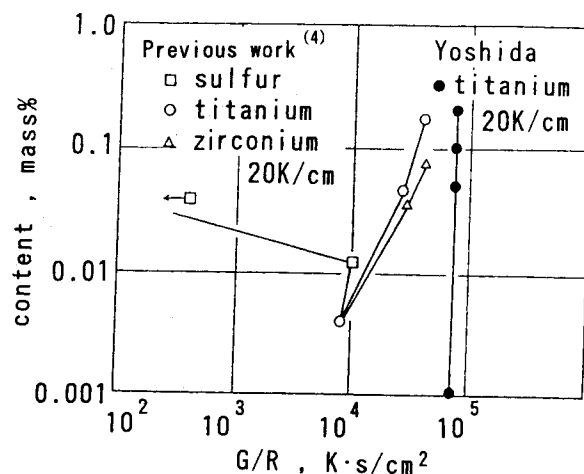


Fig. 7 Effect of G/R and additives content on inter-graphite spacing

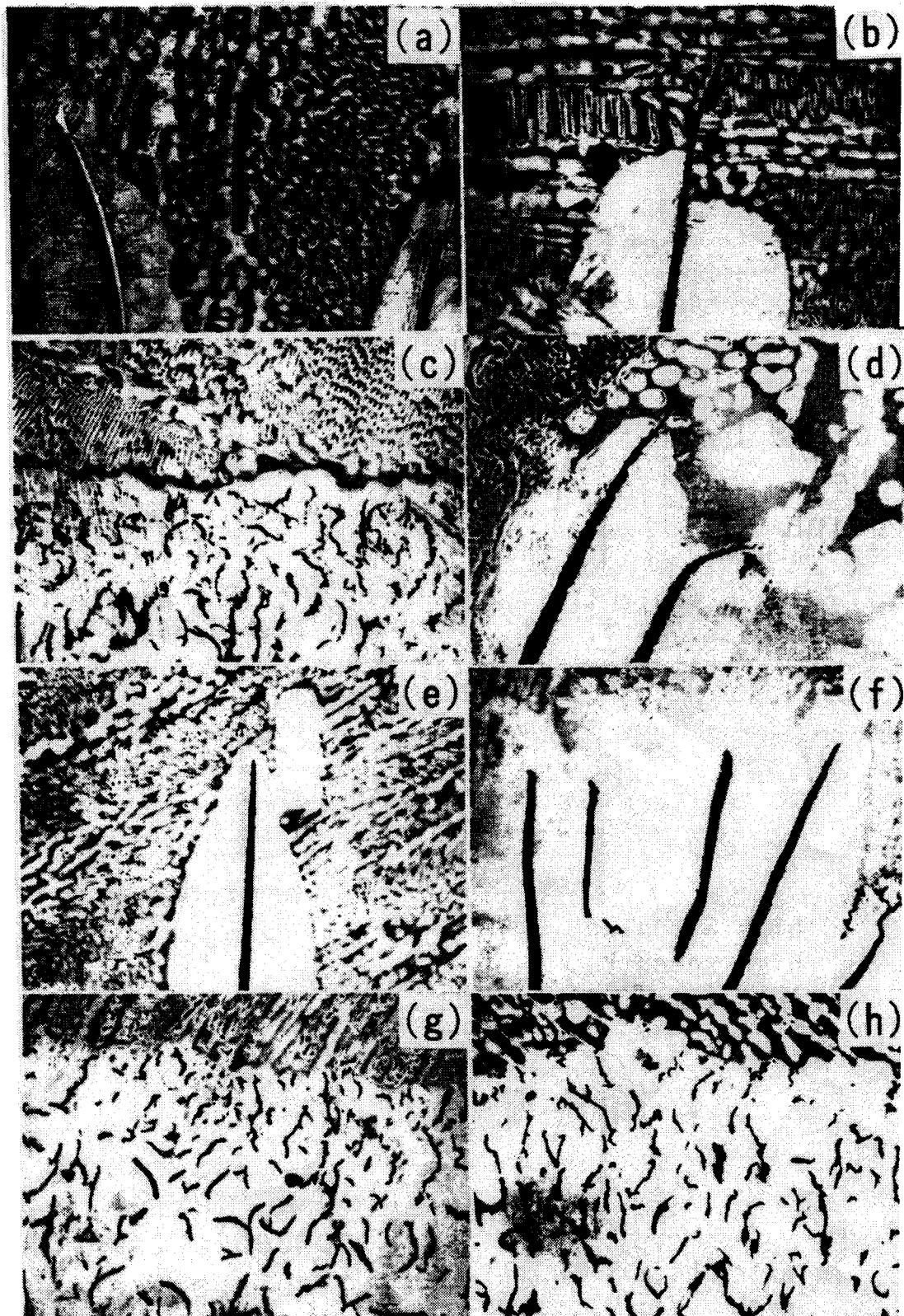


Fig. 5 Microstructures of specimen
nitric etched, scanning electron microscope.

10 μ m

- (a) : C-1, $V = 0.00020\text{cm/s}$, (b) : C-3, $V = 0.00020\text{cm/s}$
(c) : C-1, $V = 0.00100\text{cm/s}$, (d) : C-4, $V = 0.00020\text{cm/s}$
(e) : E-2, $V = 0.00020\text{cm/s}$, (f) : F-2, $V = 0.00020\text{cm/s}$
(g) : E-2, $V = 0.00050\text{cm/s}$, (h) : F-2, $V = 0.00050\text{cm/s}$

contact angle corresponds to
interfacial energy balance

controlled by
liquidus diffusion

controlled by
solidus
diffusion

low S content, Ti, Zr added
slow speed V,
high interfacial energy σ_{G-L}

low S content, Ti, Zr added
high speed V

high S content
high speed V,
low interfacial energy σ_{G-L}

protuberance
of graphite

extra high S content
high speed V,
low interfacial energy σ_{G-L}

concentration of S
liquidus iron-sulfide

Fig. 6 Schematic microstructures of solid-liquid interface

Fig. 8 に黒鉛片とオーステナイトの接触角の測定結果を、ヒストグラムにして示す。2次元断面による測定であるから、データはある幅をもつ。凝固速度一定 (0.00020 cm/s) の場合、接触角の平均値はF-2, C-1, C-3 の順に大きい。これは黒鉛-溶湯間の界面エネルギーによる表面張力のバランスを反映したものである。ゆえにF-2の接触角が大きいのは、黒鉛-溶湯間の界面エネルギーが高いことを示すものであり、この手法で凝固中の黒鉛表面の界面エネルギーを推定することが可能である。

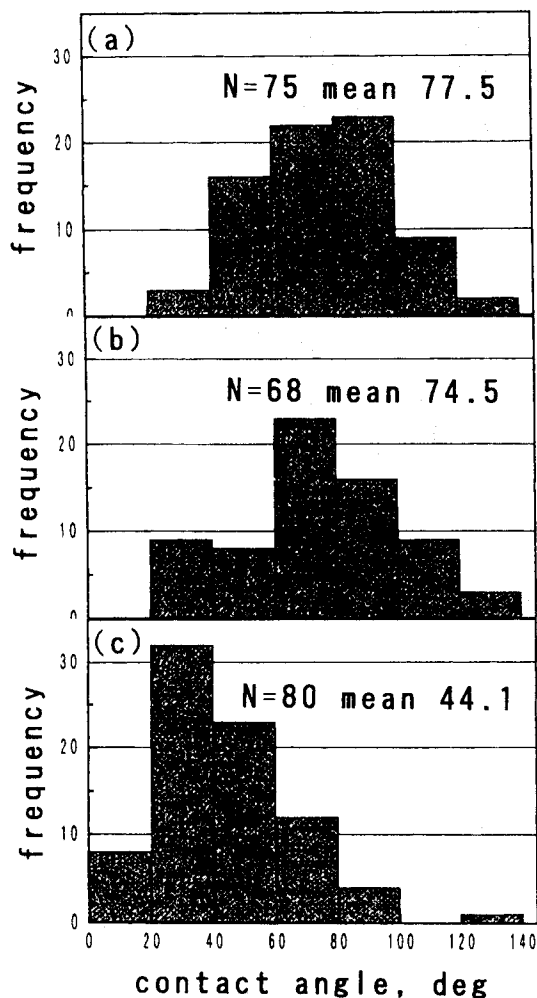


Fig. 8 The contact angle of graphite and austenite

- (a) : F-2, 0.078%Zr, 0.00020 cm/s
- (b) : C-1, 0.012%S, 0.00020 cm/s
- (c) : C-3, 0.108%S, 0.00020 cm/s

3.3 界面の形態と黒鉛の枝分かれモデル

中江ら¹²⁾ は、オーステナイトに取り囲まれる現象を頻度として測定した。これによると、S量 0.003 ~ 0.006 mass % のところに形状変化の臨界値があり、S量がこれより低いと、黒鉛がオーステナイトに取り囲まれる割合が大きい。また、凝固速度が増すと、傾向は変わらないが、高S側での割合が低下するとした。

これに従って、本実験の笹の葉状を有する組織の形態を出現頻度として測定した。ここでは、界面形状を形態1~5までに分類し、(1:黒鉛突出 2:黒鉛とオーステナイト同レベル 3:黒鉛取り囲まれる 4:オーステナイトのオーバーハング 5:分類不可) 出現頻度を測定した。その結果をTable 2に示す。C-1では、形態3の頻度が最も高く、C-3では形態2,1の頻度が高い。凝固速度が大きいと、さらに形態1の頻度が高くなり、黒鉛が突出してくる。

この結果は、中江らの結果とよい一致を見た。C-3の凝固速度 0.00100 cm/s で形態1の頻度が高いのは、温度勾配が小さいことによる界面マクロ形状の不安定性による。つまり、セル構造の溝の部分で、さらにS濃度が高くなるためと考えられる(中江の温度勾配 50 K/cm に対して本実験 25 K/cm)。

また、中江¹³⁾ ら、および宋¹⁴⁾ らはAl-Si系へのSrの影響において、同様に界面形状と界面エネルギーの関係を報告している。

以上の観察結果は、単に2次元検鏡面での結果である。

佐山⁸⁾ らは、黒鉛の枝分かれモデルをFig. 9(a)のように提案した。筆者らは、ねずみ鑄鉄がラメラ共晶であること、本実験の結果のように黒鉛突出長さが界面エネルギーに依存することを加味して、Fig. 8(b), (c)の黒鉛枝分かれを界面の振動的ゆらぎによるとするモデルを提案する。ここでは、オーステナイト界面は、黒鉛に挟まれた狭い幅をもつ振動する面と考えられる。

Table 2 The appearance frequency of micro configuration at the ends of the "bamboo-grass" interface

| specimen | content (mass%) | solidification rate (cm/s) | appearance frequency(%) *1 | | | | | |
|----------|-----------------|----------------------------|----------------------------|------|------|------|------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| C-1 | S 0.012 | 0.00020 | 3.6 | 26.8 | 41.7 | 8.3 | 19.6 | N= 168 |
| C-3 | S 0.108 | 0.00020 | 13.3 | 33.1 | 28.9 | 10.2 | 14.5 | N= 166 |
| C-3 | S 0.108 | 0.00050 | 31.1 | 60.5 | 4.5 | 3.7 | 15.8 | N= 241 |
| C-3 | S 0.108 | 0.00100 | 53.3 | 32.7 | 3.0 | 10.9 | 15.8 | N= 165 |
| E-2 | Ti 0.177 | 0.00020 | 0.5 | 20.4 | 74.9 | 1.8 | 2.3 | N= 171 |
| F-2 | Zr 0.078 | 0.00020 | 0.0 | 11.3 | 85.3 | 1.1 | 2.2 | N= 177 |

* 1 : micro configuration No.

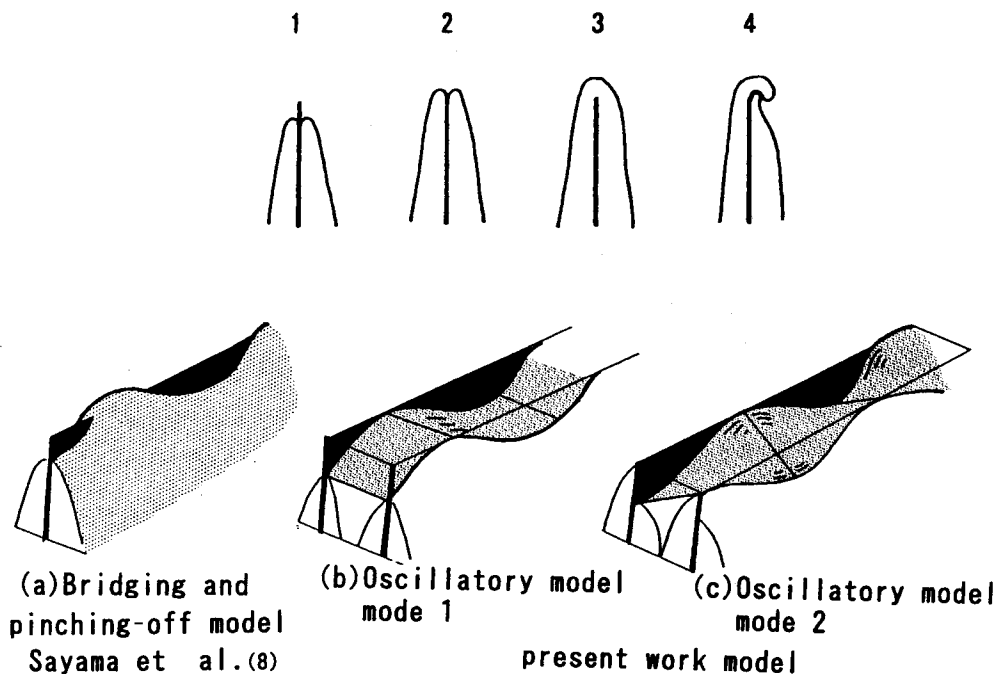


Fig. 9 Mechanism of graphite Branching

(振動の波長が λ のレベル) 両端の黒鉛の突出長さを超える振動が起こったとき、オーステナイトは黒鉛を乗り越えてゆき、上述の形態 3, 4 が観察されるのである。そして、結果的に黒鉛は枝分かれしていく。この種の面の振動モードは、Fig. 9 のように 2 つのモードが有ることが予想される (単純には、 λ , 界面張力, 拘束条件及び温度勾配から固有振動モードが決まる)。Fig. 9 (b) は黒鉛両端の、オーステナイトの位相が一致した場合に相当する。また、Fig. 9 (c) は、黒鉛両端の位相が逆になる場合に相当し、2次元断面ではFig. 5 の(b)

の様に観察されるのである。この形態は、2次元断面でしばしば観察される。

このモデルによれば、界面の一部で起こった振動が容易に周囲に伝播できる。

黒鉛-溶湯間の界面エネルギーが、S その他の表面活性元素の黒鉛表面への吸着によって下がれば¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾、黒鉛は融液中へ突出できる。表面活性元素がプリズム面に吸着した分だけ全体のエネルギーが下がり、その分基底面が融液と接触できる。しかし、異方性を有する結晶の融液からの成長時に、ステップの前進を他の元素が阻害する場

合、結晶成長速度を取り扱う方法は未完成である。加えて、温度勾配下で成長中の黒鉛が安定形をとるという保証もない。融液中へ出ているので、黒鉛は比較的自由に湾曲し、笹の葉状の界面の成長方向を定めることができる。反対に、界面エネルギーが大きく、突出長さが小さければ、活発に乗り越えが起こる。ここでもし λ が小さければ、黒鉛は過冷黒鉛となり、界面は笹の葉状にならない。炭素は溶湯中拡散で黒鉛に供給される。すなわち Jackson 理論¹⁸⁾ のモデルのように黒鉛とオーステナイトのカップリングが強いので、黒鉛は簡単には成長方向を変えられない。これが過冷黒鉛の片状黒鉛とは異なる枝分かれをもたらし、SEM 観察による 3 次元的特徴の差異¹⁹⁾ となると考えられる。

一般に、層状共晶が、棒状共晶あるいは粒子を生成する共晶形態に変化する理由は、相界面の界面エネルギーを最小にする形態が、より安定であるためとされている²⁰⁾。この変化(層状共晶のターミネーションや、棒状相の切断)には、ある過剰のエネルギーが必要であり、それは一種の活性化エネルギーとも考えられる。本実験で考えると、Fig. 10 のように、黒鉛突出長さと黒鉛表面の界面エネルギー(黒鉛をオーステナイトが濡らすためのエネルギー)との複合的なエネルギーとなる。このエネルギーレベルを超えるオーステナイト界面の振動が起きたとき、乗り越えが起こり、黒鉛が枝分かれしていく。(本来黒鉛片突出長さもまたゆらぎの影響を受けるが、体積率が小さいので、これを省略する。)

また、黒鉛片-オーステナイトの接触角(すなわち、オーステナイト界面立ち上がり角度 θ)の凝固界面での実測結果も界面エネルギーが、Zrの添加により増加、硫黄の添加により減少していることを示している。この考え方によると、Ti, Zrを加えた場合、もしくは硫黄のような表面活性元素の活量を下げる元素の添加、真空溶解などによって、活性化エネルギーが小さくなり、Fig. 11 のように、より大きな λ から一気に過冷黒鉛へと組織変化が起こると理解できる。

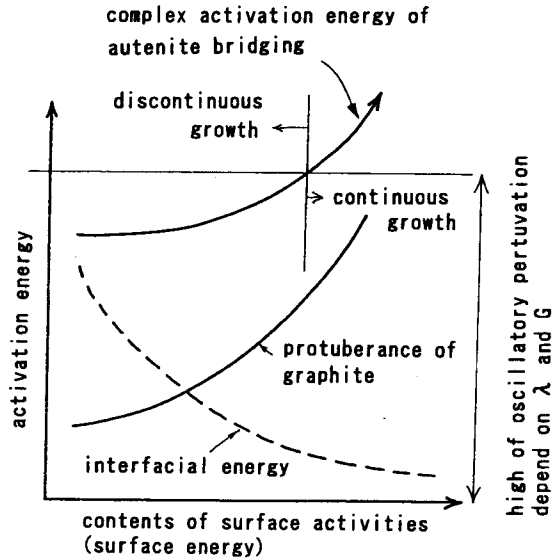


Fig. 10 The relationship between activation energy and oscillatory perturbation

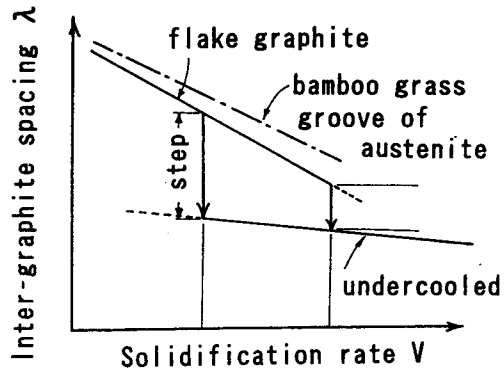
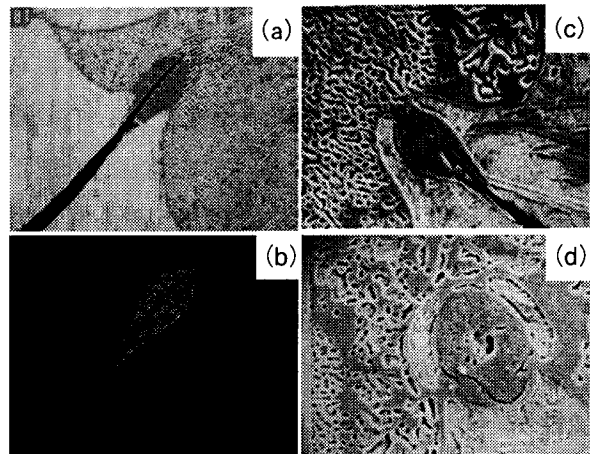


Fig. 11 The shift of transition rate and width of the transition step.



(a), (b) \perp 10 μ (c), (d) \perp 10 μ
 Fig. 12 Mono-eutectic reaction at the bamboo grass structure (C-4, $V=0.00020\text{cm/s}$)
 (a) (b) (c) (d): SEM, (b): EPMA S K α

層状共晶の界面の安定性に関して、Diesslin²¹⁾らは、時間を含む拡散方程式の解に対して、共晶の3重点に摂動を取り込んだ場合の、線形安定性解析を行っている。これによると、共晶の3重点は、界面水平方向に時間振動することがあり得ることを示している。そして、この振動には、光学、音響モードの2つが存在しており、モードの選択は、共晶系の持つ固有の物性値に依存するが、凝固速度(ピコレ数)と溶質濃度にも依存することを明らかにしている。この場合、温度、溶質濃度がゆらぐので、結果的に体積率、相間隔が振動することになる。

この解析は、従来の局部平衡が界面で守られるという前提条件を、隣り合う相間にまで緩和したものとと言える。この意味で界面が振動したり、2つのモードを持つことは興味深い。これは一種の化学反応波の分岐²²⁾と考えられ、これまでの定常凝固という概念とは異なるものである。平衡系のゆらぎの扱いは、エネルギーのボルツマン分布から、アインシュタインによって展開され、今日ではすべての物理量へと一般化されている²³⁾²⁴⁾。

ゆらぎの大きさは、二乗平均で扱われ、関与する物質の量が少ないほど、また温度が高いほど無視できないものになる。Diesslin²¹⁾らの解析は純粋に数学的なものであり、導入された摂動という考え方が現実の黒鉛の枝分かれ現象を十分に説明できるものとは言い難い。また、振動がもたらす共晶組織の変化について予測をするものでない。サクシロニトリル等をもちいた低温、低速下での界面安定性の実験では、この種のゆらぎは観察されていない²⁵⁾。しかし、著者らは、本報告で提案したモデルでは、比較的高温、小さな領域の現象であるので、微小なゆらぎが増幅され発展する可能性があるものと推測している。

なお、Sを0.37 mass%含有した試料の一方方向凝固界面にFig. 12 (a)のようなSの濃縮部が観察された。EPMAの分析結果によれば、この部分には、S、Fe以外の元素はほとんど見られない。

Fe-C-S 3元系の状態図では、FeS-Fe₃C側面に偏晶反応があり、そのため $L \rightarrow \gamma + Fe_3C + L$ (硫化液)なる偏共晶反応がある²⁶⁾。本実験では、その安定系 $L \rightarrow \gamma + G + L$ (硫化液)の硫化液が黒鉛表面に現れたと考えられる。凝固がさらに進行するとFig. 12 (d)のように、黒鉛は取り残され、硫化液はオーステナイトに囲まれた球体の形をとる。この場合も、黒鉛の連続的成長が阻害され、その間隙は新たな黒鉛片の枝分かれによって満たされなければならない。

4. 結 言

一方向凝固したFe-C系合金の固液界面形状に与えるS、Ti、Zrの影響を調査した結果、以下のような結論を得た。

- (1) 低S試料及びTi、Zrを添加した試料では、笹の葉状界面の先端で黒鉛はオーステナイトに取り囲まれる頻度が高い。この溶湯で、凝固速度が大きいとき、黒鉛は活発に枝分かれを起こし、過冷黒鉛となる。
- (2) 高S試料では、笹の葉状界面の先端で黒鉛は融液中へ突出する。このときオーステナイトの乗り越えは起こりにくく、黒鉛は湾曲しながら成長する。過冷黒鉛は、晶出しにくい。
- (3) 黒鉛-オーステナイトの接触角の測定から、凝固中の黒鉛-溶湯間の界面エネルギーの変化を推測できる。
- (4) 凝固界面形状と黒鉛の枝分かれとの関連を、黒鉛突出長さや界面エネルギーから考察し、オーステナイト界面の振動による黒鉛枝分かれモデルを提案した。

参考文献

- 1) W. M. Rumball and V. Kondic : *The Solidification of Metals*, (1967) 149
- 2) M. N. Crocker and W. S. Smith : *Proc. Roy. Soc.*, **335A** (1973) 15

- 3) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜: 鑄造工学 **69** (1987) 297
- 4) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜, 木口昭二: **69** (1987)
- 5) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: *Acta Met.*, **1** (1953) 428
- 6) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 444
- 7) H. Nieswaag and A. J. Zuihoff: *The Metallurgy of Cast Iron*, Co-ed., B. Lux, I. Minkoff and Morrogh (Georgi Pub.) (1975) 327
- 8) Y. Sayama, T. Sato and G. Ohira: *J. Crystal Growth* **22** (1974) 272
- 9) G. Ohira, T. Sato and Y. Sayama: *The Metallurgy of Cast Iron*, Co-ed., B. Lux, I. Minkoff and Morrogh (Georgi Pub.) (1975) 295
- 10) 大和田野利郎, 岸武勝彦, 藤井峰雄: 鑄物 **51** (1979) 93
- 11) 吉田千里, 坂本敏正, 伊藤孝道: 鑄物 **54** (1982) 277
- 12) 中江秀雄, 山内崇: 金属学会誌 **58** (1994) 30
- 13) 中江秀雄, 宋基敬, 藤井英俊: 軽金属 **42** (1992) 287
- 14) 宋基敬, 藤井英俊, 中江秀雄, 山浦秀樹: 軽金属 **43** (1993) 484
- 15) 上田倣完, 滝田光晴: 鑄物 **50** (1978) 617
- 16) 上田倣完, 滝田光晴, 砂田安俊: 鑄物 **51** (1979) 287
- 17) 川野豊: 金属学会報 **20** (1981) 497
- 18) K. A. Jackson: *Trans. Met. Soc. AIME* **236** (1966) 1129
- 19) I. Minkoff and B. Lux: *Cast Met. Res. J.*, **6** (1970) 181
- 20) たとえば, G. A. Chadwick: *J. Inst. Metals*, **93** (1962) 298
- 21) B. A. W. Diesslin and W. T. Grayhack: *Phys. Rev.*, **B50** (1994) 9111
- 22) I. Prigogine: *存在から発展へ*, 小出昭一郎, 我孫子誠也訳 (みすず書房), (1984) 111
- 23) 北原和夫, 吉川研一: *非平衡系の科学* (講談社) (1994) 68
- 24) P. Glamsdorff and I. Prigogine: *構造, 安定性, ゆらぎ*, 松本元, 竹山協三訳 (みすず書房) (1977) 90
- 25) S. R. Coriell and G. B. Mcfadden: *Handbook of crystal growth 1b* (1993) 785
- 26) 濱住松二郎: *最新金属学体系 第7卷* (誠文堂新光社), (1943) 102