

技術報告

Al-7%Si合金の共晶Si相の微細化機構の検討

森中真行* 豊田充潤*

Technical Paper

J. JFS, Vol. 90, No. 1 (2018) pp. 017 ~ 022

Investigation of Modification Mechanism of Eutectic Si Phase in Al-7%Si Alloy

Mayuki Morinaka* and Michihiro Toyoda*

Currently, castings and die-castings with ductility are needed. For this reason, modification treatment is necessary. However, no theory of modification mechanism has been established to date. Therefore, in the present study, Al-7%Si molten alloy added with Sr was water quenched as the starting point for developing the technique for improving the Si phase of the eutectic crystal. Furthermore, we summarized information on conventional representative theory and recent knowledge about the growth mechanism of the eutectic crystal.

Keywords : Al-Si alloy, eutectic solidification, modification, rapid cooling, cluster

1. 緒言

現在、自動車部品を鉄からアルミニウム合金に置換することによる軽量化の対象は、エンジンブロックやシリンダヘッド及びトランスミッションケースなどの段階から、ボディやサブフレームなどの段階に遷移しているものと認識されている¹⁾。このため、今後は高延性のアルミニウム合金鋳物、ダイカストが求められるようになる可能性がある。実際、トランスミッションの内部に使用されるような強度部材にも、高延性のダイカストが使用され始めている²⁾。そこで、このような需要に対応するアルミニウム合金として、亜共晶 Al-Si 系及び亜共晶 Al-Mg₂Si 系合金が開発された^{3,4)}。

ただし、これらの合金を使用した場合、共晶の第2相として晶出する共晶 Si 相あるいは共晶 Mg₂Si 相は脆性である⁵⁾。これを緩和するためには、第2相の粒子を微細にする必要がある。何故なら、共晶 Si 相などの粒子が損傷しない応力は、そのサイズが微細であれば高くなるものと説明されているからである⁶⁾。また、冷却速度の増加や改良処理などにより共晶 Si 相の形態を板状から棒状に変化させると延性になるためである⁷⁾。これらの微細化と棒状化は同時に生じるようである。この現象に関して Lu ら⁸⁾は、成長速度が 1mm/s 以上の場合に微細化と棒状化が生じることを報告した。このような場合、共晶 Si 相のサイズの多くは 1 μ m 程度以下であることが数多く報告されている^{8,9)}。

このため、共晶 Si 相の微細化及び棒状化のひとつの目安として、1 μ m 程度以下のサイズにする技術が求められていると言える。

従来から、成長速度を上昇させれば、共晶の相間隔とともにサイズが小さくなることが知られている¹⁰⁾。しかしながら、単に冷却速度を増加させても、共晶凝固の核生成物質である P (AIP) 量が多い場合、結晶 (共晶セル) の成長速度の増加は緩慢になることが報告されている¹¹⁾。その理由は、著者らのこれまでの研究^{12~16)}から、次のように考えられる。すなわち、亜共晶 Al-Si 合金中に P が存在する場合、AIP 粒子が形成されて分離共晶 Si 相¹⁷⁾と呼ばれる塊状の相が数多く核生成される。すると、その相を中心として、共晶セルが成長する。その結果、共晶 Si 相の成長速度が上昇することを期待して冷却速度を増加させたにも関わらず、ひとつの共晶セルの成長速度の増加は緩慢になるものと考えられるからである。この場合、共晶 Si 相は微細にならない可能性がある¹⁸⁾。あるいは、亜共晶 Al-Mg₂Si 擬2元合金中に P が存在する場合、AIP 粒子の (220) 面と Mg₂Si 結晶の (311) 面の原子間距離の不整合度が 6.5% であることから¹⁹⁾、塊状の共晶 Mg₂Si 相²⁰⁾を核生成し得るものと考えられる。よって、両合金とも共晶凝固の核生成物質である P (AIP) 量を低減する必要が生じる。その上で、冷却速度を増加させることが望ましい。

これを実現するためには、合金地金の製造業者がアルミニウムの精錬業者に低 P の地金を求める必要がある。また、

受付日：平成29年7月27日，受理日：平成29年10月6日

* アイシン・エイ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.

金属 Si の精錬業者に対しても、低 P の製品を求める必要がある。その上で、P が混入しにくい耐火物²¹⁾を用いた炉を使用して、合金地金を溶製することが望まれる。さらに、合金地金を使用する我々のような鑄造業者も、P が混入しにくい耐火物を用いた溶解炉、保持炉を使用する必要がある。しかしながら、それらの努力を払っているヨーロッパにおいても、工業的には 5ppm 程度の P が混入する例が報告されている。よって、不可避免的に 5~10ppm 程度が混入した P を中和するために、さらには共晶 Si 相を微細化するために、Sr などを添加する改良処理が必要となる。しかしながら、改良処理の発明²²⁾から 100 年近くが経過しているにも関わらず、現在までに改良機構の定説は得られていない。それにも関わらず、今後、軽量化のために、共晶 Si 相の微細化技術を開発する必要がある。

そこで本報告では、共晶 Si 相の微細化技術を開発するための手始めとして、Sr を添加した Al-7%Si 合金を水焼入れした。そして、得られた微細な共晶 Si 相の形態を観察し、その成長機構に関する従来の代表的な理論及び最近の知見をまとめることを試みた。

2. 実験方法

電気炉内に設置した釉薬を施さない 10 番の黒鉛るつぼ内で、1kg の Al-7%Si 合金を 740°C で溶製した。溶解原料は 99.99%Al, 99.9999%Si である。溶湯温度が 740°C に達した直後、ロッド状の Al-10%Sr 母合金を用いて Sr を添加した。BN で被覆した後に 740°C に予熱した攪拌具を用いて、溶湯の攪拌を行った。この際、溶湯上部の酸化膜の中央を破って攪拌具を静かに挿入した。攪拌具の下端を溶湯深さの下から 1/3 の位置で停止させた。溶湯表面の酸化膜を余分に破らないように留意しながら、攪拌具を静かに 5 回転させ、すぐに静かに引き上げた。この時、溶湯温度は 730°C であった。電気炉の設定温度を 720°C に切り替えた。10 分後、溶湯温度は 720°C に低下した。すぐに、溶湯表面の酸化被膜を静かに除去した。その後、Fig. 1 の (a) に示す砂型の熱分析容器に、低い位置から静かに注湯を行った。熱分析容器に具備された熱電対に接続されたレコー

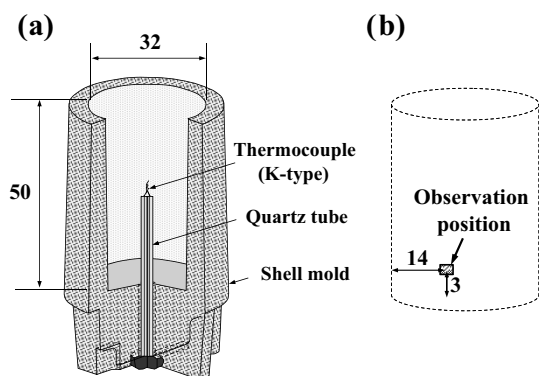


Fig. 1 Shape of thermal analysis cup (a) and observation position of microstructure (b).

a) 熱分析容器の形状と、b) ミクロ組織の観察位置。

ダの冷却曲線を観察しながら、577°C (Al-Si 2 元共晶温度) に達した瞬間に氷水中に焼入れを行った。

凝固後の試料について、Fig. 1 の (b) に示す位置におけるミクロ組織を観察した。SEM 観察時には、10%NaOH 水溶液を用いて適当量の α -Al 相を除去した。同時に発光分光分析用の金型に採取した試料を発光分光分析した結果、Si 量は 7.1%、Sr 量は 65ppm であった。また、P 量は検出下限の 1ppm 以下であった。

3. 実験結果

Al-Si 2 元共晶温度で焼入れを行った Al-7%Si-65ppmSr 合金のミクロ組織を観察した結果を Fig. 2 に示す。初晶 α -Al 相はデンドライト状であった。その 2 次枝の間隔は 50 μ m 程度と広がった。これは鑄型が砂型であることから、冷却速度が比較的遅いためである。Fig. 3 は同じ試料を拡大して観察した結果である。共晶組織は、識別が困難なほどに微細であった。これは、Al-Si 2 元共晶温度で焼入れを行ったためである。このような組織を Apelian らが提唱する Modification Rating²³⁾ により分類すると、最も微細なランク (No.6) に該当し、スーパー改良組織 (super modified

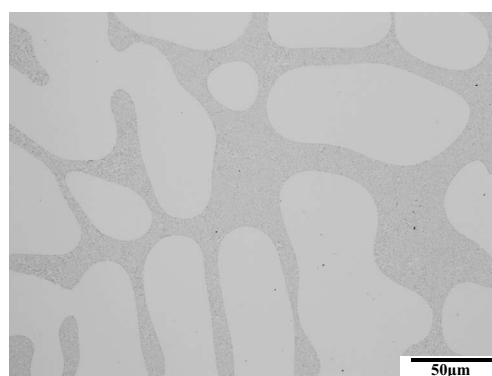


Fig. 2 OM image of Al-7%Si-65ppmSr alloy quenched at eutectic temperature.

共晶温度で焼入れを行った Al-7%Si-65ppmSr 合金の OM 像。

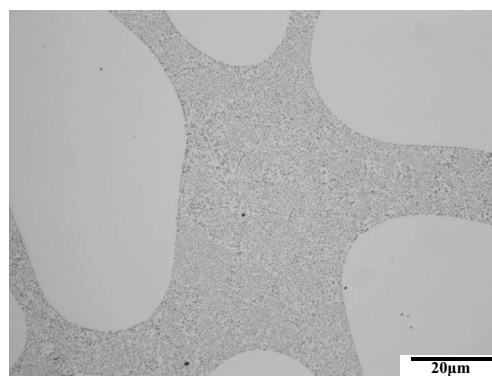


Fig. 3 OM image of Al-7%Si-65ppmSr alloy quenched at eutectic temperature.

共晶温度で焼入れを行った Al-7%Si-65ppmSr 合金の OM 像。

structure) などと呼ばれている。Fig. 4 は腐食後に SEM 観察を行った結果である。ひとつの共晶セルのサイズは破線で示したように $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度であった。大きな矢印は共晶セルの間隙を示している。共晶セル内には、共晶 Si 相がシダの葉を重畳したような状態にあった。小さな矢印は、それらの間隙を示している。これを共晶 Si 相間隔 λ と考えれば、 $1 \mu\text{m}$ 程度と狭いことから速い成長速度で成長したものと推察される。Fig. 5 は同じ視野の共晶セルの間隙部を拡大して観察した結果である。共晶 Si 相の形態は棒状で、直径 300nm 程度と思われる。それらが紙面に垂直方向に成長したようである。通常、共晶 Si 相はファセット凝固を行うとされるが、この形態からは、Hellowell ら^{9,24)} が報告したように、ノンファセットな凝固が行われたものと推察される。

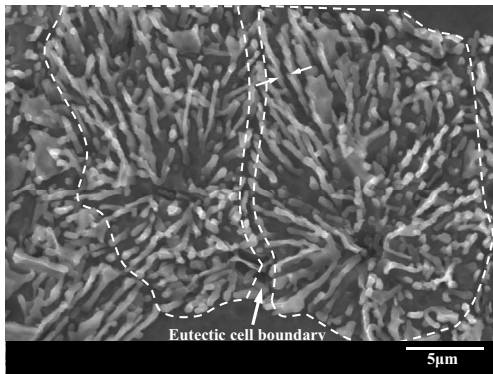


Fig. 4 SEM image of Al-7%Si-65ppmSr alloy quenched at eutectic temperature.

共晶温度で焼入れを行った Al-7%Si-65ppmSr 合金の SEM 像。

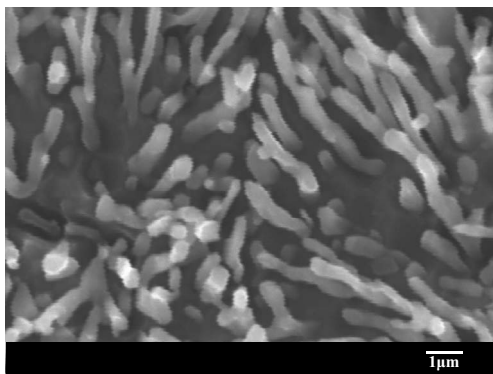


Fig. 5 SEM image of Al-7%Si-65ppmSr alloy quenched at eutectic temperature.

共晶温度で焼入れを行った Al-7%Si-65ppmSr 合金の SEM 像。

4. 考 察

本実験においては、共晶 Si 相の核物質である P を添加していない。よって、Sr の第 1 の作用である P の中和現象の検討を除外することができる。そして、第 2 の作用

である微細化現象だけを対象とすることができる。この場合、共晶 Si 相の核生成は、鑄型接触面において生じたものと考えられる²⁵⁾。そして、鑄型への温度の拡散に拘束されながら、試料の中心部に向かって連続的に成長したものと捉えられる²⁶⁾。その途中において水焼入れを行ったことから、共晶セルは極めて速い速度で成長したものと捉えられる。共晶セルのうち、共晶 α -Al 相はノンファセット凝固を行うことから、このような大きな温度の拡散に対応できるものとされている。しかしながら、第 2 相である共晶 Si 相は、通常ファセット凝固を行うことから、大きな温度の拡散に対応することは容易でないように考えられてきた。しかしながら本実験によると、直径 300nm 程度と微細な棒状（ノンファセット）で成長していた。今後、共晶 Si 相の微細化技術を開発するに際しては、このような成長機構を理解しておくことが望ましい。そこで以下に、その成長機構に関する従来の代表的な理論、及び近年並びに最近の知見をまとめた。

4.1 TPPE 成長機構（従来の成長機構）

Si 結晶はダイヤモンド構造を有していることから、固液界面の異方性が強いことが知られている。すなわち、Fig. 6²⁷⁾ に示すように、低指数面である $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 面における界面キネティクス (kinetics) は、それぞれ異なることが知られている。Si 原子には 4 つの共有結合が生じるが、それらのうちの 2 つが固体と結合されると結晶化したものと一般に扱われている。例えば、原子ステップがない平坦な $\{100\}$ 面において、1 個の原子が界面に吸着した場合、2 つの共有結合が生じることから、結晶化したものと考えることができる。しかしながら、 $\{110\}$ 面の場合、同時に吸着した 2 個の原子どうしが結合し、さらに、それぞれが固体と結合された時点で結晶化したものと扱われる。同様に、 $\{111\}$ 面では 3 個の原子が同時に吸着する必要がある。このため、 $\{111\}$ 面の成長が最も遅くなることが知られている。よって、成長速度の速い $\{100\}$, $\{110\}$ 面が優先的に成長することから、結晶の形態は主に成長速度の遅い $\{111\}$ 面で囲まれた正 8 面体を呈しやすいことが知られている²⁸⁾。

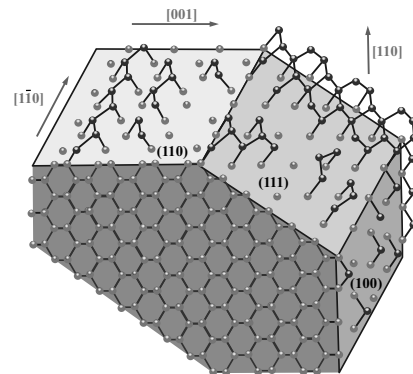


Fig. 6 Crystallization process in $\{100\}$ plane, $\{110\}$ plane, $\{111\}$ plane of Si phase²⁷⁾.

Si 相の $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{111\}$ 面における結晶化の過程²⁷⁾。

しかしながら、実際には $\{111\}$ 面であっても比較的速い速度でも成長できる現象が知られている。この現象の説明は、Hamilton ら²⁹⁾、及び Wagner³⁰⁾ により 1960 年に行われた。よく知られた説明であるが、重要な理論であることから引用しておく。Fig. 7 の (a) 示すように、原子ステップがない $\{111\}$ 面で囲まれた正 8 面体を考える。結晶の内部に示した六角形の $\{111\}$ 面において、 60° の面内回転をさせて双晶を導入すると Fig. 7 の (b) となる。この時、Fig. 7 の (c) に示したように、結晶内に導入した双晶の $\{111\}$ 面の 6 つの辺に垂直な方向は、すべて $\langle 211 \rangle$ 方向である。次に、Fig. 8 の (a) は、Fig. 7 の (b) の結晶の幅を狭くして書き直したものである。6 つの $\langle 211 \rangle$ 方向を考えると、それぞれの大きさは異なるものの、両側に $\{111\}$ 面が存在していることがわかる。その両側の $\{111\}$ 面がなす角度は、1 つおきに 141° (凹角) と 219° (凸角) である。これらのうち、 141° (凹角) の部分においては、結晶化に必要な吸着原子の数が $\{111\}$ 面における結晶化にも関

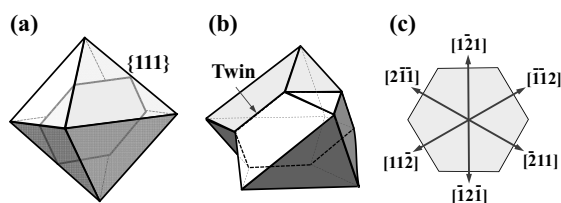


Fig. 7 (a) Octahedral crystals formed only by $\{111\}$ faces. (b) Crystal with twin crystal introduced in 60° in-plane rotation in the $\{111\}$ plane in the crystal indicated by the dotted line. (c) $\{111\}$ plane of twin crystal introduced at the crystal center.

(a) $\{111\}$ 面のみにより形成される 8 面体結晶。 (b) 点線で示された結晶内の $\{111\}$ 面において、 60° 面内回転させて双晶を導入した結晶。 (c) 結晶中心に導入された双晶の $\{111\}$ 面。

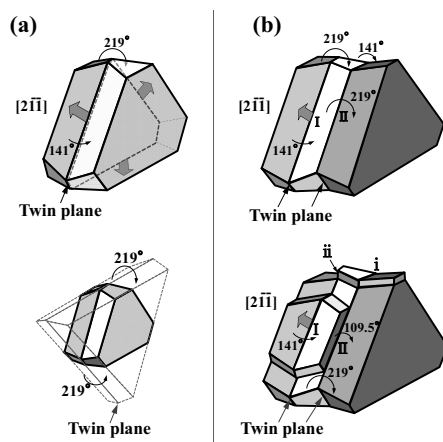


Fig. 8 (a) Crystal surrounded only by $\{111\}$ planes containing one twin crystal. (b) When it contains two twin crystals.

(a) 1 つの双晶を含んだ $\{111\}$ 面のみで囲まれた結晶。
(b) 2 つの双晶を含む場合。

わらず 2 個でよいことになる。よって、速い速度による成長が可能と考えられる。逆に、 219° (凸角) の $\{111\}$ 面での 2 次元核生成は困難であると思われる。この結果、6 つの $\langle 211 \rangle$ 方向のうち、3 つの 141° (凹角) の方向に優先的に成長するものと考えられる。すると、やがては Fig. 8 の (a) の下側に示したように、ほとんどが凸角 (219°) で覆われた形態になり、成長は止まることになる。以上は、双晶が 1 つだけの場合の説明である。

次に、双晶を 2 つ導入する (Fig. 8 の (b))。図中に I と明記した場所は凹角である。この位置において 2 次元核生成が生じ、下側の図に示したように沿面成長したものとす。図中に II と明記した場所は、最初に凸角であった場所である。しかし、前述の沿面成長により、今度は 109.5° の凹角に変化したわけである。同様の関係が生じる場所を i, ii で示した。これらより、双晶が 2 つ以上導入されたならば、結晶は凸角に囲まれることがなく、連続的に $\langle 211 \rangle$ 方向に成長できることが理解できる。このような双晶により形成される凹角に基づく成長機構は twin plane re-entrant edge 成長機構 (以下、TPRE と略す) と呼ばれている。1980 年代まで、Si 結晶はこの TPRE によってのみ成長するものと考えられていた。

これに対して、1987 年に Lu ら⁸⁾ は、Na 原子あるいは Sr 原子が Si 相の成長面に吸着されると仮定することにより、ステップやキンクで不純物誘起双晶が生じるとする impurity induced twinning 成長機構 (以下、IIT と略す) を提唱した。その詳細な説明は割愛するが、Si 原子の 1.646 倍程度の大きさの原子 (Na 原子や Sr 原子など) が吸着することにより、その後の Si 結晶は双晶を形成するという理論である。これに従えば、双晶密度が増加することから、速く成長できる可能性があると考えられる。

以上に述べた TPRE 及び IIT は $\{111\}$ 面の沿面成長であることから、キネティクスに律速されるものと思われる。よって、本実験で行った水焼入れのような著しく速い成長により、ノンファセットを呈した結果を、これらの理論だけにより説明することには疑問の余地がある。

4.2 成長速度の上昇による成長面の遷移 (近年の知見)

1987 年、Devaud ら³¹⁾ は大きく過冷させた Ge において 4 回対象性を有する $\langle 100 \rangle$ デンドライトを発見した。これは双晶を含まないことから、金属のように連続成長したものと考えられた。後に、Si においても同様の結果が得られた³²⁾。2005 年、長汐ら³³⁾ は原子間力顕微鏡 AFM により、急冷凝固を行った Si 結晶における $\langle 100 \rangle$ デンドライトのファセット面の粗さを測定した。すると、原子レベルでは平坦ではなく、多くの島状 (突起状) の組織が集合していることが判明した。

これらの現象を説明するために結晶の成長過程を考えると、2 つの律速過程があることが知られている。ひとつは、原子が固液界面に取り込まれる過程 (キネティクスが律速) であり、もうひとつは凝固時に生じる潜熱を除去する過程 (熱拡散が律速) とされている。金属の凝固にお

いては、固液界面が原子レベルで荒れている（ノンファセット）ことから、原子の取り込みは速いものとみなされる。よって、キネティックスは律速にならずに、潜熱を除去する過程が律速になるものと考えられている。他方、Siの成長面をJacksonの α パラメータで示せば、{111}面は $\alpha=2.71$ と平坦（ファセット）であり、{110}面は $\alpha=1.80$ 、及び{100}面は $\alpha=0.90$ であることから荒れた面（ノンファセット）となる。よって非改良の場合、成長速度が比較的遅いことから、平坦な{111}面における沿面成長が生じているものと思われる。しかしながら、本実験の場合、成長速度が速いことから平坦な{111}面における沿面成長では間に合わず、荒れた{110}面及び{100}面の連続成長に遷移したものと推察される。この場合、金属の凝固の場合と同様に、熱拡散が律速することになるものと考えられる。このような変化は、成長速度の上昇に対応して、固液界面での原子の取り込みを促進させるため、Si結晶が自ら成長方向や成長形態を変化させて成長界面を遷移させた結果と捉えることができる。ただし、これらの面での成長は不安定であることから、大きな結晶を成長させることが容易でないものと思われる。このため、クラスタが結合したような、凹凸の激しい形態であるものと推察される。そのため、前述の長汐らによる急凝固のSi結晶には、多くの島状の結晶が連結されていたものと考えられる。おそらく共晶Si相には、多くの格子欠陥が存在しているものと推察される。これは、Si結晶の成長面がファセットである{111}面から、ノンファセットである{110}面及び{100}面に遷移し得ることを説明したものである。しかしながら、この成長面の遷移だけにより、本実験結果に示された極めて微細な共晶Si相の形態を説明することは、やや困難のように思われる。

4.3 Al-Si-Srクラスタとともに成長する共晶Si相（最近の見聞）

2012年、Timpelら³⁴⁾はアトムプローブトモグラフィー（APT）とTEMを用いて、Al-10%Si-200ppmSr合金における共晶Si相の詳細な観察を行った。その結果、共晶Si相の双晶面において、Sr原子だけでなく多くのAl原子の存在も認めた。Al原子の半径はSi原子の1.646倍でないことから、前述したIITが疑問視されることになる。2016年には、Barrireroら³⁵⁾もAPTとTEMを用いて、Al-7%Si-150ppmSr合金における共晶Si相の詳細な観察を行った。その結果、Fig. 9に再掲したように、多くの双晶の存在とともに、共晶Si相中に多く存在する10nm程度のAl-Si-Srのクラスタを観察した。そのクラスタの組成を分析した結果、Al/Sr=2.92±0.46の量比を示していた。この比はAl₂Si₂Sr化合物の比とほぼ一致する。このため、Al-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶のクラスタが共晶Si相中に取り込まれたものと考察した。

ここで、クラスタについて簡単に述べる。近年、固体状の原子集団であるクラスタの概念は、例えば金属ガラスの製造時などに用いられているようである³⁶⁾。融点よりも高

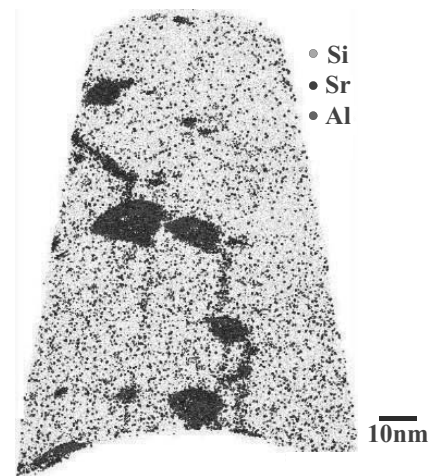


Fig. 9 Distribution of Al atoms and Sr atoms in eutectic Si phase by atom probe tomography (APT)³⁵⁾.

アトムプローブトモグラフィー（APT）による共晶Si相内のAl原子とSr原子の分布³⁵⁾。

い温度におけるクラスタはゆらぎにより偶然に形成されるものの、すぐに消滅すると考えられている。ただし、融点の直上であれば、残存するクラスタ数が増加することにより、粘度が上昇する現象が報告されている³⁷⁾。また、融点以下の過冷状態におけるクラスタはエンブリオと呼ばれている³⁸⁾。そのサイズが臨界核半径に達すると、均質核が生じるというBeckerの理論³⁹⁾は一般によく知られている。Donnellyら⁴⁰⁾は、Xeの固液界面の液相側の数nm上方に形成されたクラスタをTEMにより観察した。伊丹ら⁴¹⁾は、融点以下の過冷度が共晶組成から離れるほど大きくなりやすい現象を見出した。あるいは、Si薄膜を真空蒸着法で作製する際、基板結晶の方位の影響を受けたクラスタが基板結晶の数nm上部に形成される方位近接現象が生じることが知られている⁴²⁾。これらのように、近年では、クラスタの挙動が注目されている。

ところで、Al-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶温度は575°C^{43,44)}であることから、Al-Si 2元共晶温度(577°C)よりも2°Cだけ低い。また、Al-Si-AlSiNa 3元共晶温度は576°C⁴⁵⁾であることから1°Cだけ低い。さらにAl-Si-AlSiCa 3元共晶温度は576.5°C⁴⁶⁾あるいは576°C⁴⁷⁾とされることから0.5°Cあるいは1°Cだけ低い。これらのように、改良元素であるSr, Na, Caの3元共晶温度は、Al-Si 2元共晶温度よりも0.5~2°Cだけ低いという共通した特徴がある。ここで、本実験の供試溶湯（Al-7%Si-65ppmSr）のAl-Si 2元共晶が577°Cでセル成長している際の固液界面の様子を原子レベルで考える。共晶Si相の固液界面の液相側の前方には、共晶Si相及び共晶 α -Al相から排出されたSr原子が濃化して、拡散境界層と呼ばれる層を形成しているものと思われる。拡散境界層と平衡する固相の界面温度は、577°Cよりも低下するものと考えられる。すると、Al-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶温度(575°C)に近づくことから、Al, Si, Al₂Si₂Sr

が3元共晶として凝固する準備段階として10nm程度のクラスタを形成している可能性がある。そして、Sr濃度が上昇してAl-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶の濃度に到達すると、Al-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶として基板結晶である共晶Si相に取り込まれた(凝固した)ものと思われる。Al₂Si₂Srクラスタとノンフェセットの共晶Si相との間隙には、原子が適当に充填されたものと推察される。しかしながら、その直後に、拡散境界層のSr濃度がAl-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶として不十分になるものと考えられる。すると、再びAl-Si 2元共晶として数10nm程度成長しながら、拡散境界層のSr濃度を増加させた可能性がある。このような2元共晶と3元共晶の凝固が原子レベルで繰り返された結果、Fig. 9に一例を示したようなAl-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶のクラスタが共晶Si相中に取り込まれたものと類推される。

5. 結 論

本報告では、共晶Si相の微細化技術を開発するための手始めとして、Srを添加したAl-7%Si合金を水焼入れしたところ、極めて微細な共晶Si相が得られた。そこで、その成長機構に関する従来の代表的な理論及び最近の知見をまとめた。

参考文献

- 1) 板倉浩二：鑄造工学 **76** (2004) 957
- 2) 福武直人, 浅井真一：日本ダイカスト会議論文集 **JD-16-19** (2016) 97
- 3) 日軽エムシーアルミ(株)：合金地金カタログ (2016)
- 4) 下坂大輔, 熊井真次, F. Casarotto, 渡邊修一郎：軽金属 **61** (2011) 262
- 5) 小林俊郎, 新家光雄, 山岡充昌, 原田俊宏, M. F. Hafiz：軽金属 **43** (1993) 472
- 6) J. Gurland, J. Plateau: *Trans. ASM* **56** (1963) 442
- 7) 下坂大輔, 原田陽平, 熊井真次：鑄造工学 **85** (2013) 335
- 8) S-Z. Lu, A. Hellawell: *Metallurgical Transactions* **A18** (1987) 1721
- 9) S-Z. Lu, A. Hellawell: *J. Cryst. Growth* **73** (1985) 316
- 10) K. A. Jackson, J. D. Hunt: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966) 1129
- 11) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **84** (2012) 81
- 12) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **85** (2013) 197
- 13) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **85** (2013) 262
- 14) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 703
- 15) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 781
- 16) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **88** (2016) 332
- 17) 豊田充潤, 森中真行, 戸田裕之：鑄造工学 **86** (2014) 832
- 18) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 823
- 19) C. Li, X. F. Liu, Y. Y. Wu: *Journal of Alloys and Compounds* **465** (2008) 145
- 20) 加古博紀, 才川清二, 深谷勝巳, 堀川宏：日本鑄造工学会第168回全国講演大会講演概要集 (2016) 88
- 21) 豊田充潤, 森中真行, 福武直人, 長谷川豊：日本鑄造工学会第167回全国講演大会講演概要集 (2015) 80
- 22) A. Pacz: U. S. Patent No.1387900 (1921)
- 23) D. Apelian, G. K. Sigworth, K. R. Whaler: *AFS Transactions* **92** (1984) 297
- 24) H. A. H. Steen, A. Hellawell: *Acta Metallurgica* **20** (1972) 363
- 25) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **85** (2013) 147
- 26) 森中真行：鑄造工学 **75** (2003) 325
- 27) R. Drosd, J. Washburn: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 397
- 28) 中村春香, 岩崎 出, 門井浩太, 中江秀雄：日本鑄造工学会第159回全国講演大会概要集 (2011) 132
- 29) D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker: *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 1165
- 30) R. S. Wagner: *Acta Materialia* **8** (1960) 57
- 31) G. Devaud, D. Turnbull: *Acta Materialia* **35** (1987) 765
- 32) K. K. Leung, H. W. Kui: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1216
- 33) 長汐晃輔, 栗林一彦：日本結晶成長学会誌 **32** (2005) 314
- 34) M. Timpel, N. Wanderka, R. Schlesiger, T. Yamamoto, N. Lazarev, D. Isheim, G. Schmitz, S. Matsumura, J. Banhart: *Acta Materialia* **60** (2012) 3920
- 35) J. Barrirero, J. Li, M. Engstler, N. Ghafoor, P. Schumacher, M. Odén, F. Mücklich: *Scripta Materialia* **117** (2016) 16
- 36) 田村卓也, 三輪謙治：まてりあ **46** (2007) 739
- 37) 竹内栄, 森田善一郎, 飯田孝道：日本金属学会誌 **35** (1971) 218
- 38) B. Chalmers: *Principles of Solidification* (1964) (John Wiley & Sons, Inc., New York), 岡本平, 鈴木章 共訳：金属の凝固 (1971) (丸善)
- 39) R. Becker: *Annalen der Physik* **32** (1938) 128
- 40) S. E. Donnelly, R. C. Birtcher, C. W. Allen, I. Morrison, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, U. Dahmen: *Science* **296** (2002) 507
- 41) 伊丹俊夫, 岡田純平, 渡邊勇基, 石川毅彦, 依田真一：日本金属学会誌 **75** (2011) 690
- 42) 重田諭吉：応用物理 **59** (1990) 1636
- 43) 佐藤英一郎, 河野紀雄, 佐藤一慈, 渡辺久藤：軽金属 **35** (1985) 71
- 44) R. Ferro, O. Kubaschewski, H. Hubert, G. Ibe: *VCH* **8** (1993) 270
- 45) N. Bochvar, P. Budberg, F. Hayes, Y. Liberov, R. Schmid-Fetzer: *Al-Na-Si Ternary Phase Diagram* (Materials Science International Services GmbH) (1993)
- 46) G. Doan: *Z. Metallkunde* **18** (1926) 350
- 47) L. F. Mondolfo: *Metallography of Aluminum Alloys* (John Wiley & Sons Inc.) (1943) 92