

(解説)

凝固シミュレーション技術の現状

Recent Research for Simulations of Solidification Processes



栗 千修*(工博)

Dr. Yukinobu NATSUME



石田 斉*(工博)

Dr. Hitoshi ISHIDA



坂本浩一*(工博)

Dr. Koichi SAKAMOTO

Simulations of solidification processes have been used in order to predict casting defects, such as cavities and segregation, and several models have been developed. Models were reported for heat transfer, flow of molten metal, segregation and growth of structures during solidification. At present, simulations can be carried out for solidification phenomena from macroscopic to microscopic. This paper outlines recent research on simulations of solidification processes with a special focus on the latest research for structure growth models.

まえがき = 金属の凝固プロセスは、溶融金属が固まるという一見単純なプロセスと思われるが、高温で観察が困難な現象であることから、その科学的理解には、熱力学、伝熱学、流体力学、材料力学、結晶学などの幅広い知識が求められるうえに、実験的研究に基づいて基礎となる凝固現象を把握することが必要となる。そのため、系統的な凝固研究が進められたのは20世紀中頃のことであり、現在までに凝固伝熱や溶湯流動、偏析、凝固組織形成など、凝固現象の基礎が確立され、凝固条件の制御による鑄造、鑄塊製品の品質向上に貢献している。図1および図2は、鑄造品の一例である。破砕機コーンクラッシャ(図1(a))には高Mn鑄鋼製の耐摩耗破砕部品(図1(b))が使用されており、大型船舶用組立型クランクシャフト(図2)は鑄鍛鋼品である。凝固シミュレーション技術は、これら製品の鑄造品質制御の観点から鑄造欠陥予測などの重要性に伴って発展してきた。しかし、凝固現象は複雑であるため、すべての凝固現象を取入れた総合的な凝固シミュレーションモデルを開発することは容易ではなく、用途に応じたシミュレーションモデルが順次提案され、研究が進められてきた。近年では、計算

機性能の著しい発展もあり、より基礎的な凝固現象を取扱い、従来にない高度な数値計算モデルによる凝固シミュレーション技術の開発が進められている。

凝固シミュレーションモデルの開発(図3)は、凝固伝熱の解析からはじまり、鑄型内に充填した溶湯がどのように凝固するかを推定することで引け巣などの鑄造欠陥発生位置を予測することを目的としていた¹⁾。さらに、鑄造では鑄込時の溶湯流動が砂や気泡、酸化物を巻き込み、湯回り不良などを起こす。このため、適切な鑄造方を策定することを目的とした湯流れシミュレーション^{1)~3)}が行われるようになった。また、鑄塊内の偏析予測には、凝固時の熱移動、溶湯流動に加えて溶質移動を考慮する必要がある^{4)~6)}。溶質移動を伴う鑄塊内の溶質濃度分布は、凝固組織形成時のデンドライト成長によるミクロ偏析に起因しており、形成する凝固組織はまた鑄造品の機械的特性にも影響する。したがって、近年、目的とする組織を得るための有効な凝固組織制御ツールとして凝固組織形成シミュレーションが試みられるようになり、ミクロ組織としてのデンドライト^{7),8)}やマクロ組織としての結晶粒組織^{9)~13)}を取扱った凝固組織形成

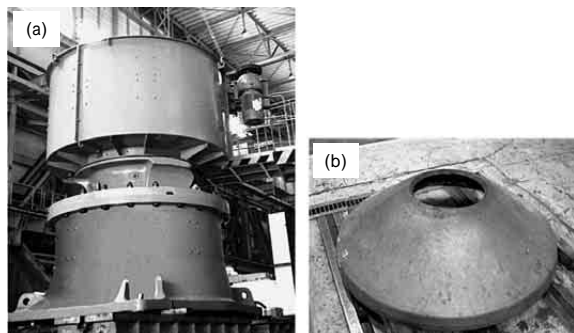


図1 (a) 破砕機コーンクラッシャ (b) 耐摩耗部材(高Mn鑄鋼品)
Fig. 1 (a) Corn crusher, (b) liner of stone crusher (high Mn steel casting)

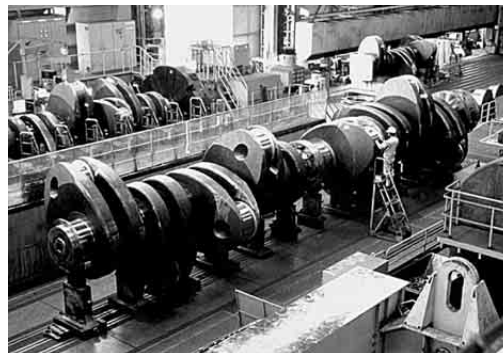


図2 大型船舶用組立型クランクシャフト(鑄鍛鋼品)
Fig. 2 Built-up type crankshaft (Casting and Forging)

*技術開発本部 材料研究所

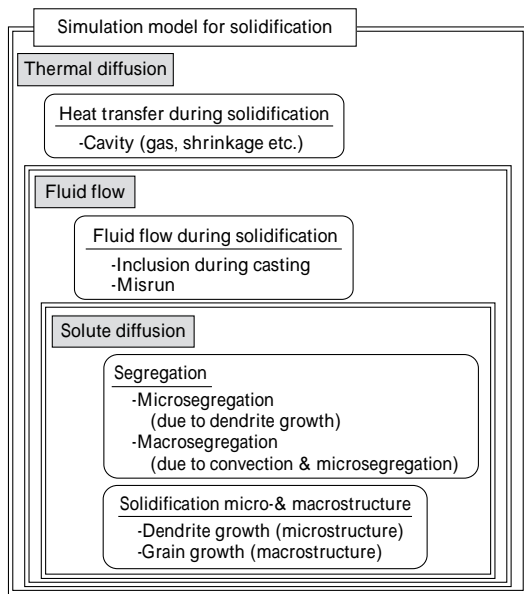


図3 凝固シミュレーションのモデル
Fig. 3 Simulation models for solidification process

シミュレーションモデルが提案されている。

当社は、鉄鋼、アルミニウム、銅、チタンなどの各種金属材料を製造しており、いずれの材料においても凝固プロセスは素材の品質を左右する重要なプロセスであることから、基盤技術の一つとなっている^{14), 15)} 鋳造・凝固シミュレーションは広く利用されている。

これまでに、大型鋳鋼品の鋳造プロセスに対しては、凝固時の相変化を考慮した熱・流動解析によって凝固進行状況の予測を行って引け巣発生位置および領域を推定するとともに、固液共存領域における溶質再分配モデルと凝固解析とを組み合わせることによってマクロ偏析を精度よく予測する技術を開発してきた¹⁶⁾。また、鉄鋼の連続鋳造プロセスに対しては、鋳片の熱伝導解析および熱応力解析を行って凝固シェルの厚みや内部ひずみを予測する計算システムを開発した。また、溶鋼の熱・流動解析によって介在物挙動を予測し、浸漬ノズル形状や電磁攪拌(かくはん)手法の最適化も行っている¹⁴⁾。このような熱・流動解析に基づいたマクロ的な凝固プロセスの解析に加え、最近ではミクロな凝固組織形成の観点での解析を進めている。

本稿では、近年盛んに研究が進められている凝固組織形成シミュレーションに注目し、そのシミュレーションモデルの概説とミクロおよびマクロ凝固組織形成への基礎的なシミュレーション事例を紹介する。また、当社の実機材へのマクロ組織形成シミュレーション適用例も紹介する。

1. 凝固組織形成シミュレーション

凝固組織形成シミュレーションの研究は1980年代後半から盛んに行われるようになり、凝固組織のスケール(サイズ)によりいくつかの方法が提案されている。

凝固組織の基本となる結晶粒は、それぞれが一つのデンドライトであり、複雑なデンドライト形態をシミュレートすることは困難であった。しかし、近年、非平衡熱力学に基づき、複雑な界面形状の変化を取扱えるフェー

ズフィールド法(PF法)が提案され、デンドライトのような結晶成長も容易にシミュレートできるようになり、ミクロ組織形成シミュレーション技術は急速に発展してきた^{7), 8), 17)~19)}。

デンドライト成長した結晶粒はマクロ凝固組織を形成し、その組織は、鋳壁近傍のチル晶、柱状晶、等軸晶領域などにより構成される(図4)。このマクロ凝固組織形成のシミュレーションモデルには、モンテカルロ法(MC法)^{9)~11)}とセルオートマトン法(CA法)^{12), 13)}が提案されており、確率によって結晶粒の成長を取扱うMC法は、鋳塊内の温度場が結晶成長に反映されていない、優先成長方位などの結晶学的因子が考慮されていないなどの理由から物理的意味が乏しく、現在では、デンドライト成長理論が考慮されるCA法がマクロ組織形成シミュレーションモデルの主流となっている。

本章では、凝固組織形成シミュレーションモデルとして現在主流となっているPF法とCA法について解説する。

1.1 フェーズフィールド法

凝固問題におけるフェーズフィールド法(以下、PF法という)は、固相、液相および固液界面を独立して考えるのではなく、フェーズフィールドと呼ばれる一つのスカラー関数の分布からそれぞれの相領域を考える。すなわち、液相($\phi = 0$)から固相($\phi = 1$)へと連続的に変化するスカラー関数を導入し、その時間発展を計算する(図5)。界面位置は $0 < \phi < 1$ の分布から $\phi = 0.5$ と

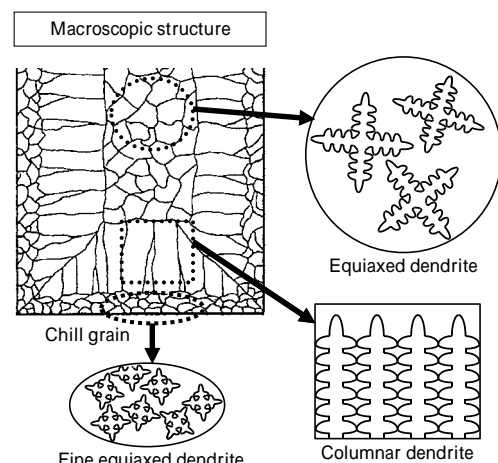


図4 凝固組織概念図
Fig. 4 Schematic illustration of solidified structures

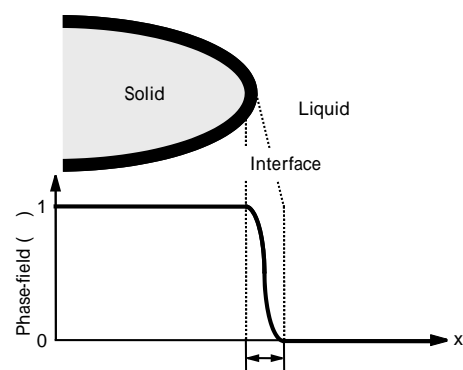


図5 固相・液相・界面領域におけるフェーズフィールド(ϕ)の変化
Fig. 5 Change in phase-field, ϕ , at solid, liquid and interface regions

して定義されるため、複雑に変化する界面位置を逐次追跡することなく取扱うことができ、デンドライトのような形態変化も容易にシミュレートできる。

の時間発展方程式はフェーズフィールド方程式と呼ばれ、の分布は、バルクの自由エネルギーと界面領域の自由エネルギーの和として与えられた系の全自由エネルギー F (式(2)) の変分により計算される。

$$\frac{\partial}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta} \dots\dots\dots(1)$$

$$F = \int \left(\chi(\phi, c, T) + \frac{\gamma}{2} (\nabla \phi)^2 \right) dV \dots\dots\dots(2)$$

$$\chi(\phi, c) = h(\phi) \chi(c_S) + (1-h(\phi)) \chi(c_L) + W_g(\phi) \dots(3)$$

$$h(\phi) = \frac{1}{2} (10 - 15\phi - 6\phi^2) \text{ or } h(\phi) = \frac{1}{2} (3 - 2\phi) \dots(4)$$

$$g(\phi) = \frac{1}{2} (1 - \phi) \text{ or } g(\phi) = (1 - \phi) \dots\dots\dots(5)$$

ここに、 c : 溶質濃度

T : 温度

c_S, c_L : 固相及び液相の溶質濃度

W, M : フェーズフィールドパラメータ

凝固組織の形成過程を計算するには、フェーズフィールド方程式に加え、温度場または溶質場の方程式を解かなくてはならない。純金属では、熱伝導方程式(式(6))を連立し、合金系では系の温度を均一として拡散方程式(式(7))を連立して、前進差分法などで解いていく。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \frac{L}{C_p} \frac{\partial \chi}{\partial t} \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{D}{f_{cc}} \right) \nabla^2 c \dots\dots\dots(7)$$

ここに、 D : 熱拡散率

C_p : 比熱

L : 凝固潜熱

D : 拡散係数

式(7)の下付添字は変数 f に対する1階 (f_c) あるいは2階 (f_{cc}) の偏微分を表す。

また、上式中の3つのフェーズフィールドパラメータは、界面特性を満足させ定量的な計算結果を得るための重要なパラメータであり、各種合金系における熱力学関数と材料物性値(拡散係数、平衡分配係数、固液界面エネルギー等)から決定される。紙面の制約上各パラメータの詳細説明^{7),8),17)~19)}は省略するが、これらのパラメータは形成する組織形態に左右されるため、適切な物性値を用いたパラメータの決定が重要である。

1.2 セルオートマトン法

セルオートマトン(以下、CA法という)は、PF法のような決定論的手法ではなく、マクロレベルの凝固伝熱計算とミクロレベルの結晶粒成長の計算を連成させた確率論的手法である。凝固伝熱計算では、正方格子などに分割された伝熱メッシュに対し、凝固潜熱を考慮した熱伝導方程式を差分法などにより計算していく。結晶粒成長の計算では、伝熱メッシュを細分化した結晶成長セルに液相、固相、固液界面などの状態を与え、一定のルールに従ってセルの状態変化を計算していく。凝固組織形成においてこのルールは、核生成モデルと結晶成長モデルとなる。核生成モデルは、対象とする液相セルに核を

発生させるかどうかを過冷度に基づいた核生成頻度あるいは核生成速度の関数で確率論的に決定するものである。このような核生成モデルとしては、式(8)で与えられる Rappaz らが提案したガウス分布に基づく核生成頻度関数が最もよく用いられている(図6)^{12),13)}。

$$\frac{dn}{d(T)} = \frac{n_{max}}{\sqrt{2} \cdot T} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T - T_m}{T} \right)^2 \right] \dots\dots\dots(8)$$

ここに、 n : 核密度

n_{max} : 最大核密度

T : 過冷度

T : 過冷度の偏差

T_m : バルク平均過冷度

結晶成長モデルはデンドライト成長理論に基づいた成長動力学^{20),21)}で、核生成モデルにより発生させた核が発展していく過程を取扱う。2次元計算では、図7のように四角形の頂点をデンドライト先端と仮定し、対角線方向を優先成長方位として式(9),(10)を用いて結晶粒成長を計算する。具体的には、成長距離の比 ($L(t)/L$) が1を超えたとき固相が成長したとして隣接セルへデンドライト先端位置を進めていく。なお、このときのデンドライト先端成長速度 ($V(T)$) は、KGTモデル²⁰⁾と呼

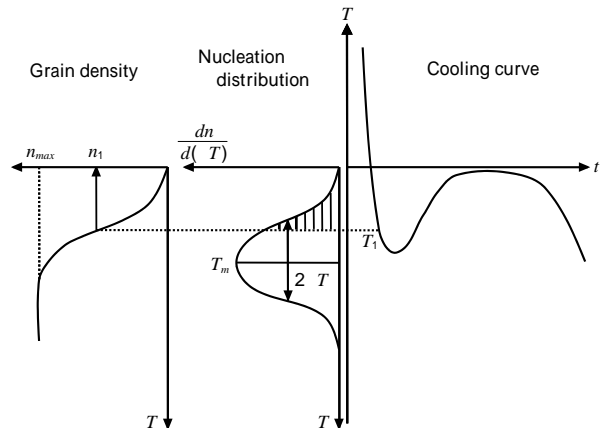


図6 ガウス分布による核生成モデル
Fig. 6 Nucleation model expressed by Gaussian distribution

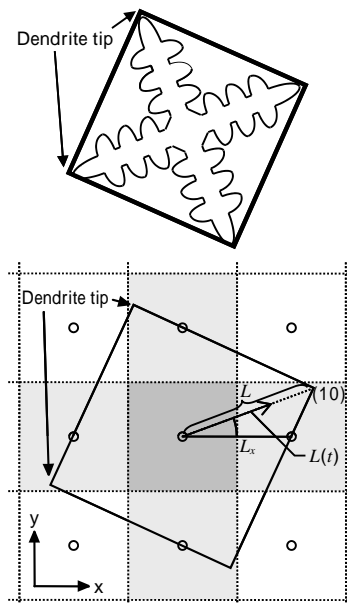


図7 セルオートマトン法での結晶成長モデル
Fig. 7 Grain growth model in cellular automaton method

ばれる dendrite 成長理論から導出された過冷度の関数を用いる。

$$L = L_0 (\cos \theta + \sin \theta) \dots\dots\dots (9)$$

$$L(t) = \int_0^t V(t) dt \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 θ : x 軸と優先成長方位との角度
 L : 四角形の頂点と固相セル中心間の距離
 L_0 : セル間隔
 $L(t)$: 時間 t から $t + \Delta t$ までに成長する距離

マクロ (伝熱) とミクロ (組織形成) の連成は、まず凝固伝熱計算での温度分布から過冷度を算出し、その過冷度に基づいて核生成および結晶成長を計算する。つぎに、各伝熱メッシュ内での結晶成長の結果から固相率を算出して潜熱計算に反映させることで達成される。

CA 法は dendrite を想定した四角形結晶の成長であるため、PF 法で計算されるような詳細な dendrite 形態の情報は包含していないが、マクロ凝固組織の予測には有効である。また、近年、CA 法を改良し、dendrite 形態をシミュレートできるフロントトラッキング法^{22)~25)}と呼ばれる手法も報告されているが、プログラミングの容易さなどから PF 法が主流となっている。

2. 凝固組織形成シミュレーションの実用例

2.1 PF 法による計算例

図 8 は、PF 法を用いて計算した Fe-0.15mass% C 合金の dendrite 形態および炭素濃度分布である。図 8 (a) は、物性値²⁶⁾として平衡分配係数 $k : 0.17$, 固液界面エネルギー $\sigma : 0.204 \text{ J/m}^2$, 固相, 液相の拡散係数 $D_s, D_L : 6.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, 2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いて 1,780K の等温条件で計算した場合の結果を示している。また、図 8 (b), (c) は、それぞれ平衡分配係数 k , 固液界面エネルギー σ の値を 2 倍にした場合の計算結果である。 k の値を 2 倍にすることで過飽和度が増加し、側枝の発達した dendrite 形態が得られる。また、 σ の値を 2 倍にすることで Gibbs-Thomson 効果より界面の安定性が増加し、側枝の発達していない dendrite 形態が得られている。このように、PF 法では物性値により形成する dendrite 形態が異なり、添加元素などによる組織制御の指針として有効な計算結果を得ることができる。また、図 8(a) の炭素濃度分布からもわかるように、dendrite は成長によってミクロ偏析を形成し、そのミクロ偏析が溶湯内の流動によってマクロ偏析へと発達して鑄造品の機械的性質に影響を与える。このような偏析低減のためにも dendrite 形態の正確な評価が必要であり^{27), 28)}, dendrite の側枝間隔は偏析の分散という観点からも重要である。とくに 2 次枝間隔は、凝固速度、冷却速度などの凝固条件の把握にも適用され、実鑄塊の組織制御には欠かせない因子である。

図 9 は、PF 法で計算した Al-Si 合金の部分凝固時間と 2 次枝間隔の関係を示したものである²⁹⁾。3 種類の組成の Al-Si 合金による計算から部分凝固時間と 2 次枝間隔の関係はほぼ一直線上にプロットされ、2 次枝間隔が部分凝固時間の 1/3 乗に比例しているといえる。各種アルミ

ニウム合金を対象とした実験報告^{30~32)}においても 2 次枝間隔が部分凝固時間の 1/3 乗に比例するとされており、その絶対値も実験報告と計算結果はほぼ一致する (図 9 破線)。このように、PF 法では凝固組織制御において重要な 2 次枝間隔の予測も可能である。

現在、当社の基盤技術として、PF 法により計算した dendrite 形態から凝固中の dendrite 間隙を流れる溶湯の透過性 (透過率) を評価する方法を提案し^{27), 28)}, ミクロ組織の情報から大型鑄塊のマクロ偏析予測への適用技術の開発を行っている。

2.2 CA 法による計算例

図 10 は CA 法で計算した AC2A 鑄造合金のマクロ凝固

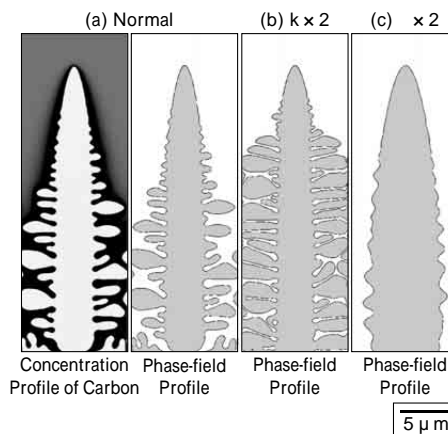


図 8 フェーズフィールド法で計算した Fe-0.15mass% C 合金の dendrite 成長形態
 Fig. 8 Dendrite morphologies for Fe-0.15 mass% C alloy calculated by phase-field method

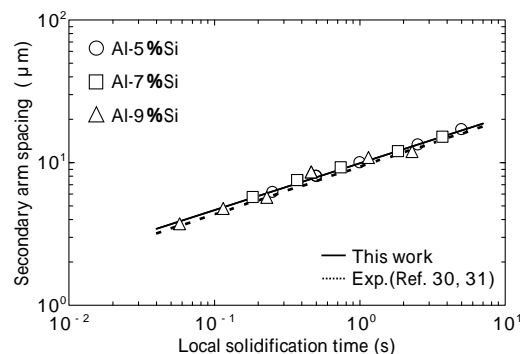


図 9 Al-Si 合金の部分凝固時間と共晶温度における 2 次枝間隔の関係
 Fig. 9 Relationship between local solidification time and secondary arm spacing at eutectic temperature for Al-Si binary alloys simulated by phase-field method

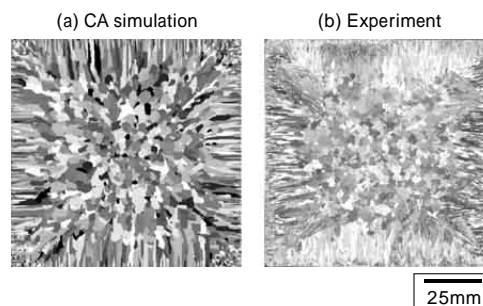


図 10 AC2A 鑄造合金のセルオートマトン計算 (a) および実験でのマクロ凝固組織 (b)
 Fig. 10 Macrostructures for AC2A casting alloy, (a) simulated by cellular automaton method, (b) experiment

組織および実験での AC2A 鋳造合金のマクロ組織を示す³³⁾。なお、AC2A 鋳造合金は主要元素として Si を 4.0 ~ 6.0mass%，Cu を 3.0 ~ 4.5mass% を含む合金である。シミュレーションでのマクロ組織は、鑄壁近傍でのチル晶、柱状晶そして鑄塊内部での等軸晶とも実験でのマクロ組織をよく再現していることがわかる。このような組織の再現には、核生成モデルにおける各種核生成パラメータの決定が重要となる。核生成モデルとして式(8)のガウス分布を用いると、未知の核生成パラメータは n_{max} , T , T_m の三つであり、試行錯誤的にパラメータフィッティングを行わなければならない、パラメータの決定が困難である。そこで、図 10 でのシミュレーションでは、より簡易的な核生成モデルを提案し、核生成頻度関数として式(11)の核生成速度 (R_{Nu}) を用いた。

$$R_{Nu}(T) = \frac{1}{t \cdot V_{CA}} \left(\frac{T}{a} \right)^n \dots\dots\dots(11)$$

ここに、 t : 時間ステップ

V_{CA} : CA セル領域 (面積 2D), 体積 3D))

n : 核生成頻度因子

a : 最大核生成過冷度

上記核生成モデルでは、核生成パラメータは n, a の二つであり、両パラメータの兼合いで核生成速度が決定される。鑄造での異質核生成の過冷度は数度程度であり、最大核生成過冷度 a の値を数十度程度の十分大きな値であると仮定すると、変数は核生成頻度因子 n のみとなり変数 n だけをフィッティングパラメータとして評価することで実際の組織を再現できる核生成速度 R_{Nu} が決定できる。したがって、凝固組織と核生成の関係の一つのパラメータ n のみで評価可能となり、核生成能の評価が容易になる³³⁾。

最後に、CA 法に式(11)の核生成モデルを用い、当社製品である破砕機のコーンクラッシャライナ用として使用される高 Mn 鋼品 (図 1 (b)) の組織予測の適用例を示す³⁴⁾。高 Mn 鋼は、結晶粒を微細化することで、耐力、引張り強さ、伸び、疲労強度が大きく改善できるため、低温鑄造法での結晶粒微細化が有効であるとされるが、低温鑄造は湯流れ性の低下を招いてしまう。そこで、有効な微細化鑄造温度の推定のために CA 法での凝固組織予測を行った。

図 11 は鑄造方案および CA 法によるマクロ組織形成シミュレーション結果である。図 11 (a) で示すように、高 Mn 鋼鑄塊を z 軸に回転対称であるとして、その半径方向の 2 次元断面を計算対象領域とした。鑄造にあたっては図 11 (a) の左上の湯口 (sprue) より注湯し、下注ぎで製品部から押湯部 (hot top) に溶湯が充填してゆく。シミュレーションでは、溶湯が充填した状態を初期条件として行い、溶湯流動などは考慮していない。図 11 (b) ~ (d) は、それぞれ鑄造温度 1,638K, 1,653K, 1,663K (過熱度: 40K, 55K, 65K) でのマクロ組織の計算結果である。このシミュレーション結果からは鑄造温度 1,653K のマクロ組織内に柱状晶の発達が見られ、1,638K ではほぼ全面微細な等軸晶である。したがって、結晶粒が微細であり低温鑄造となる 1,640K 程度が最適な鑄造温度で

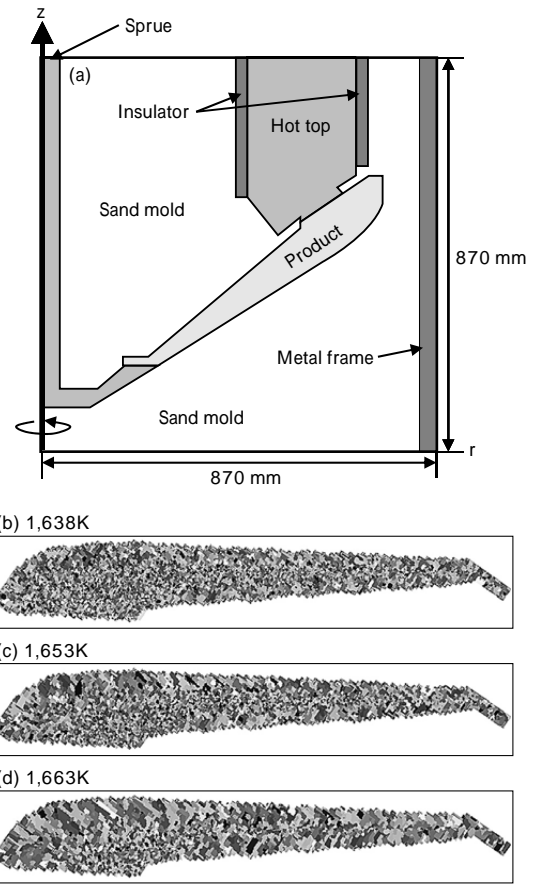


図 11 セルオートマトン法を用いた高 Mn 鋼のマクロ組織シミュレーション
 (a) 鑄造方案 (b)~(d) 異なる鑄造温度での製品部のマクロ組織
 Fig.11 Simulation of macrostructure for high Mn steel by using cellular automaton method
 (a) Schematic illustration of axisymmetric mold
 (b)-(d) Simulated macrostructures of product for different casting temperatures

あると推定できる。このような製品を対象とした CA 法による組織予測シミュレーション事例の報告はまだ少なく、当社の基盤技術として今後も多くの製品へ活用していく所存である。

むすび= 現在までの凝固シミュレーションの発展経緯からはじめ、凝固組織形成シミュレーション技術を中心に、そのシミュレーションモデルである PF 法と CA 法を概説し、当社の基盤技術としての凝固組織予測シミュレーションの活用事例を紹介してきた。

現在、凝固シミュレーション技術は、凝固伝熱、湯流れなどを取扱う市販コードも開発され、その発展は著しい。とくに、ヨーロッパでの鑄造・凝固シミュレーション技術の研究は非常に進んでいる。しかし、凝固伝熱、鑄造以外の組織予測技術などはまだ開発段階であり、本稿で紹介したような実用材への適用例は少なく、学術的な応用にとどまっているのが現状である。

当社としては、今回紹介した凝固組織形成シミュレーション技術を含め、凝固シミュレーション技術を今後も当社独自の鑄造・凝固シミュレーション技術へと発展させ、多くの製品へ活用していく所存である。

参 考 文 献

- 1) 大中逸雄：コンピュータ伝熱・凝固解析入門，(1985)，丸善株式会社。
- 2) 安齋浩一：鑄物，64 (1992) pp.410-416.
- 3) 安齋浩一：軽金属，44 (1994) pp.57-66.
- 4) W.D.Bennon et al.：Metall. Trans.B, 18 (1987) pp.611-616.
- 5) 大中逸雄：鉄と鋼，73 (1987) pp.1698-1705.
- 6) M. C. Schneider et al.：Metall. Trans. A, 26(1995) pp.2373-2388.
- 7) R. Kobayashi：Physica D, 63 (1993) pp.410-423.
- 8) J. A. Warren et al.：Acta metal. mater., 43 (1995) pp.689-703.
- 9) J. A. Spittle et al.：Acta metal., 37 (1989) pp.1803-1810.
- 10) J. A. Spittle et al.：J. mater. sci., 23 (1989) pp.1777-1781.
- 11) S. G. R.Brown et al.：Mater. Sci. Tech., 5 (1989) pp.362-368.
- 12) M. Rappaz et al.：Acta metal. mater., 41 (1993) pp.345-360.
- 13) Ch. A. Gandin et al.：Acta metal. mater., 45 (1997) pp.2187-2195.
- 14) 中川知和：R&D 神戸製鋼技報，Vol.55, No.2 (2005) pp.149-153.
- 15) 仲山公規ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.51, No.3(2001) pp.2-8.
- 16) 坂本浩一ほか：鑄造工学，Vol.70, No.1 (1998) pp.21-27.
- 17) A. A. Wheeler et al.：Phys. Rev. A, 45 (1992) pp.7424-7439.
- 18) A. Karma et al.：Phys. Rev. E, 57 (1998) pp.4323-4349.
- 19) S. G. Kim et al.：Phys. Rev. E, 60 (1999) pp.7186-7197.
- 20) W. Kurz et al.：Acta metall. mater., 34 (1986) pp.823-830.
- 21) J. Lipton et al.：Acta metall. mater., 35 (1987) pp.957-964.
- 22) L. Nastac：Acta metal. mater., 47 (1999) pp.4253-4262.
- 23) M. F. Zhu et al.：ISIJ Int., 41 (2001) pp.436-445.
- 24) W. Wang et al.：Acta Mater., 51 (2003) pp.2971-2987.
- 25) A. Jacot et al.：Acta Mater., 50 (2002) pp.1909-1926.
- 26) W. Kurz et al.：Fundamentals of solidification, 4th Ed(1998) pp.293-294, Trans Tech Publications.
- 27) 栗 千修ほか：日本学術振興会 製鋼第19委員会 凝固プロセス研究会第47回会議資料，No.2, (2008)
- 28) H.Ishida et al.：ISIJ Int., 48 (2008) No.12, pp.1728-1733.
- 29) 栗 千修：R&D 神戸製鋼技報，Vol.58, No.3 (2008) pp.35-39.
- 30) T.Okamoto et al.：J.Crystal Growth, 29 (1975) pp.137-146.
- 31) 岡本 平：日本金属学会会報，17 (1978) pp.731-738.
- 32) 神尾彰彦：軽金属，31 (1981)，pp.136-147.
- 33) Y.Natsume et al.：ISIJ Int., 46 (2006) pp.896-902.
- 34) H. Ishida et al.：ISIJ Int., 48 (2008) pp.1728-1733.