

## レオキャスト技術の現状



市川 洸\*

## Present Status of Rheocast Process

Kiyoshi ICHIKAWA

## 1. 緒 言

金属材料の铸造欠陥の除去，偏析防止およびマイクロ組織の均質化を図るために，その凝固過程で機械的な回転攪拌を加えて結晶粒を均質微細化する手法が，最近の材料製造費削減の気運にのって注目を集めている．この手法の発端は萩原と高橋が1960年代初期に提案した鑄型回転スクレーパー法<sup>1)2)</sup>である．この方法は，鑄型の回転によつて溶融合金の鑄型近傍の凝固界面に固定棒を回転速度100 rpm程度で摺動させ，生成結晶を破碎して結晶粒を微細化する鑄造法である．この後それ以上の結晶粒微細化を狙うために，固定した鑄型で溶融合金の鑄型近傍の凝固界面に攪拌棒を最高450 rpmまでの回転速度で摺動させ，結晶粒を微細化するスクレーパー回転凝固法<sup>2)</sup>が考案された．

1970年代になると，FLEMINGSらは固液共存状態の合金材料の中心部に挿入した回転子を最高1000 rpmまでの回転速度で回転させて，結晶粒微細化をする手法を提案し，大規模な回転攪拌凝固実験を基にレオキャスト法(Rheocasting)として方法論の基礎を確立した<sup>3)~40)</sup>．最近WINTERら<sup>41)</sup>は，当初機械的な回転攪拌凝固法と定義されていたレオキャスト法を，機械的攪拌でも電磁攪拌でも攪拌方法のいかにかわらず，揺変性(Thixotropy)を発現できる良質な半固体金属スラリーを創製する鑄造法であると拡大解釈し，電磁攪拌を利用したレオキャスト技術の開発研究が実施されている<sup>41)~46)</sup>．レオキャスト法の応用技術としては，凝固中に攪拌した合金をいつたん完全に凝固させ，再度固液共存温度域に加熱し，その揺変性を利用してダイカスト機に圧入するチクソキャスト法(Thixocasting)<sup>47)~67)</sup>，固液共存攪拌凝固中に非金属微粒子や短繊維を投与して金属基複合材料をつくるコンポキャスト法(Compo-casting)<sup>68)~75)</sup>などがある．しかし近年VOVGELらは，固液共存状態で回転攪拌するこの手法には語源上RheocastingよりもStir-castingという用語を用いるべ

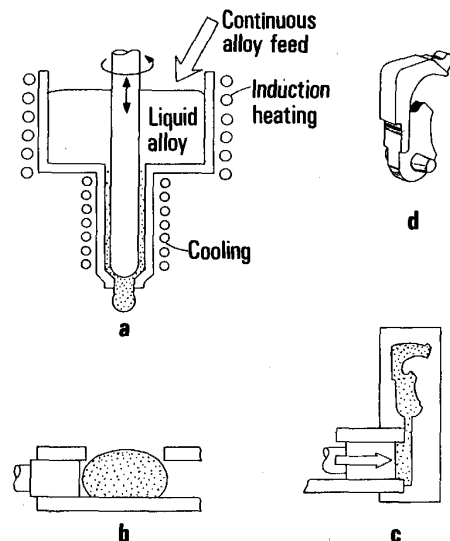
きと主張しており，国外でもレオキャスト法という用語が学術上完全に定着したとはいえない<sup>76)~81)</sup>．また超塑性などの機能特性を発現させるために結晶粒の均質超微細化を目標として，レオキャスト法の回転攪拌および冷却機構を高速化した粘鑄法も考案されている<sup>82)~91)</sup>．

本稿では，機械的攪拌や電磁攪拌を利用したレオキャスト技術と，その応用技術としてチクソキャスト法，コンポキャスト法および粘鑄法の現状について概説することにする．

## 2. レオキャスト技術

## 2.1 機械的攪拌法

レオキャスト法は，合金の固液共存温度域において機械的な回転攪拌を加えることにより，鑄造欠陥の主因となるほぼ規則的な骨組構造のデンドライト形態を破壊して半固体状の合金スラリーをつくり，均質性の高い変形



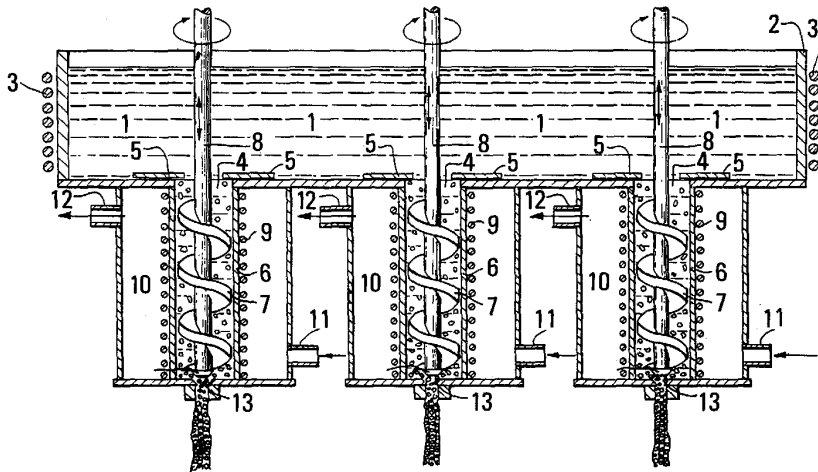
a : Continuous Rheocaster b : Slurry in shot chamber c : Slurry injected into die d : Finished casting

Fig. 1. Schematic illustration of the rheocast process.

昭和62年4月9日受付 (Received Apr. 9, 1987) (依頼解説)

\* 工業技術院機械技術研究所材料工学部主任研究官 工博 (Materials Engineering Department, Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, 1-2 Namiki Tukuba 305)

Key words : rheocasting ; rheocast process ; stir-casting ; thixocast process ; thixotropy ; compocasting.



1: Molten alloy 2: Container 3: Induction heating coil 4: Opening 5: Baffle 6: Agitation zone 7: Auger 8: Rotary shaft 9: Induction heating coil 10: Cooling jacket 11: Fluid inlet 12: Fluid outlet 13: Opening

Fig. 2. An elevational view of an apparatus having three agitation zones useful for effecting the rheo-cast process.

加工を可能にした<sup>3)~40)</sup>。しかし当初バッチ方式で行われたレオキャスト実験では、回転攪拌凝固中に周囲気体雰囲気との直接接触でいくらか気体が巻き込まれるなどの問題が生じた<sup>12)</sup>。またバッチ方式は一般に生産速度が遅く、温度制御も一般に困難である<sup>12)</sup>。FLEMINGSらはこの機械的攪拌のレオキャスト法を連続铸造に発展させ、Fig. 1に示すように連続レオキャスト機から鍛造プレス底部へ部分凝固した合金スラリーを直接輸送することにより、酸化物などの混入を防止して高品質で熱処理可能な製品を連続的に製造する研究を実施した<sup>24)</sup>。またFLEMINGSらは、Fig. 2に示す大量生産が可能な連続レオキャスト機を考案した<sup>12)</sup>。この装置は、誘導加熱溶解した上部容器内の合金を邪魔板で調整される開口から冷却用ジャケット内に設置した三つの混合攪拌槽に流入させ、溶湯の凝固中にらせん羽根を100~1000 rpmの回転速度で回転して最大固相率65 mass%まで攪拌し、同時に三つの底部排出口から半凝固スラリーを連続的に流出させる铸造機である。

レオキャスト法には次のような利点がある。(1)化学元素を添加せずにマイクロ組織の均質性および結晶粒微細化を達成できる<sup>32)92)93)</sup>。(2)レオキャスト合金は普通铸造合金に比べ、表面品質が良好で、収縮管、中心線収縮孔および高温き裂が消失する<sup>32)</sup>。(3)単一成形工程で気孔のない熱処理可能な製品が作られる<sup>66)</sup>。(4)精密鍛造や機械工作をせずに、最終製品に近い製品が作られる<sup>66)</sup>。(5)機械工程に伴う付随的な製造コストが削減できる<sup>66)</sup>。(6)レオキャスト合金はプレス前にすでに半固体状態のスラリーなので、均質変形が容易にできる<sup>66)</sup>。その高い粘性をもつスラリーは乱流を起こさずに急速変形ができ、レオキャスト合金は溶湯鍛造の対象となる完全溶融合金よりも輸送の自動化が容易に可能となる<sup>66)</sup>。(7)レオキャスト合金は通常のダイカスト合金よりも機械的性質が優れている<sup>41)</sup>。(8)レオキャスト合金は鑄型へ注入する時にすでに部分的に凝固して、凝固潜熱の大半を放出しているため、鑄型の熱衝撃

および腐食が普通铸造合金に比べ減少する<sup>41)</sup>。

しかし実際にレオキャスト技術開発に携わる米国企業研究者は機械的攪拌法に次のような問題点を提起する<sup>41)~46)</sup>。(1)回転子と混合攪拌槽内壁との間に形成される環状空間が狭く、金属スラリーの容量および体積流量速度が小さいので、生産性が悪い。(2)回転子の腐食による溶融金属の汚染が生ずる。(3)機械的攪拌法で製造される半固体金属スラリーの体積固相率は30~60%の範囲に制限される。(4)機械的攪拌法で製造される半溶融金属スラリーの体積固相率が30%以下では、デンドライト結晶が破碎されて形成される初晶粒子がその後の凝固過程で粗大化し、デンドライト形態へ発達する比率も多くなる。(5)機械的攪拌法で製造される半固体金属スラリーの体積固相率が60%以上にまで回転子の回転を継続すると、半固体金属スラリー中に浸漬した回転子が停止か破損する危険性がある。(6)連続铸造システムでは混合攪拌槽から直下の鑄型へ半固体状金属スラリーを移送する時に、金属スラリーの酸化を生ずる。(7)連続铸造システムに機械的攪拌装置を組み込むことは実用上難しい。

これらに対する反論として次のような打開策が考えられる。(1)金属スラリーの容量および体積流量速度の増大は、铸造システムの大型化で達成できる。(2)回転子の腐食による溶融金属の汚染は、高温で溶融金属と反応せずに材料特性の高い回転子を選択すれば解決できる。その回転子の候補材料は、溶融金属に対して不活性な黒鉛、ジルコニウムほう化物やチタンほう化物の非化学量論的反応性金属化合物、すず酸化物などがあげられる<sup>42)</sup>。(3)粘鑄法のように回転モーターを大容量にした機械的攪拌法<sup>82)~91)</sup>では、溶融金属の凝固開始から凝固終了直前まで回転子を全く損傷なく回転させることができるので、半固体金属スラリーは体積固相率が65~95%にまで揺変性を持続できる可能性が高い。(4)連続铸造プロセスにおいて金属スラリーを混合攪拌槽から鑄型へ移送時の酸化は、還元性雰囲気か真空容器中で

処理すれば解決できる。(5) FLEMINGS ら<sup>24)</sup>の連続式レオキャスト機の回転攪拌機構から脱出した発想の転換をすれば、連続レオキャスト鑄造システムは実用化できる。

### 2.1.1 レオキャスト合金のマイクロ組織

一般に固液共存攪拌後急冷したレオキャスト合金のマイクロ組織<sup>32)47)63)76)80)</sup>は、デンドライト結晶を破碎して生成した球状あるいは薔薇花形の初晶粒子とその周囲の液相領域に急冷で晶出した微細なデンドライト(あるいは共晶)とから構成される(Photo. 1 参照)。レオキャスト組織は、混合攪拌作用により普通鑄造組織と違い鑄塊全体にわたり高い均質性を示す<sup>32)</sup>。

Pb-19.2% Sn 合金のレオキャスト組織を観察したTAHA らの結果<sup>32)</sup>では、回転攪拌温度と無関係にいびつな卵形や薔薇花形の大きな初晶粒子と丸くてもつと規則的な形状の小さな初晶粒子の混在するのが見られる。回転攪拌温度の高い場合に初晶粒子は多角形状をし、回転攪拌温度の低い場合には温度降下とともにしだいに球状に変形する。また回転攪拌温度を下げるにつれて、初晶粒子の体積固相率は増大するが、比較的大きな初晶粒子は成長せずに、その粒径はほとんど一定で、初晶粒子の総数は新しい粒子の生成により増加することになる。

Sn-15% Pb レオキャスト合金の初晶粒子に関するJOLY らの組織観察により次の成果が得られた<sup>13)</sup>。(1) レオキャスト合金の初晶粒子径は冷却速度の増大に伴って小さくなる。(2) 冷却速度の大きい $0.42 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ の場合における初晶粒子径は、回転攪拌終了時の体積固相率 55% で剪断速度( $115\sim 750 \text{ s}^{-1}$ )にはさほど影響を受けず、ほぼ平均値の約 $50\pm 20 \mu\text{m}$ であるが、初晶粒子間に捕捉される液体は剪断速度が大きいほど少ない。(3) 初晶粒子径のばらつきは、冷却速度の低下と剪断速度の増大に伴い減少する。

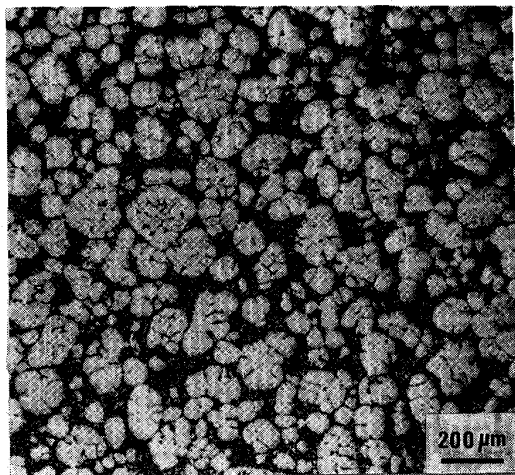


Photo. 1. Microstructure of a Sn-15% Pb alloy ingot sheared continuously at a rate of  $750 \text{ s}^{-1}$  and cooled at a constant rate of  $0.42 \text{ K/s}$  to a final volume fraction of solid of  $0.55$ <sup>13)</sup>.

MURTY ら<sup>56)</sup>は、Cu 基 CDA905 合金、440C ステンレス鋼および Co 基 X-40 合金において固液共存攪拌後に水冷および徐冷を行い、レオキャスト組織に及ぼす冷却速度の影響を調べ、レオキャスト合金の初晶粒子径を支配する主因は凝固中の冷却速度であると結論している。どの合金も回転攪拌後急冷すると、初晶粒子とそれを取り囲む微細なデンドライトとの二重組織を示す。しかし 440C ステンレス鋼と Co 基 X-40 合金を断熱鑄型中で回転攪拌し徐冷すると、初晶粒子は凝固後期に粗大化して、前述のレオキャスト二重組織は現れなくなる。

### 2.1.2 初晶粒子の生成機構

レオキャスト法では溶融合金が高液共存温度域に冷却されると、回転子によつて激しく回転攪拌される<sup>3)18)</sup>が、この回転攪拌によりデンドライト結晶は破碎され、残存溶液中に懸垂する薔薇花形あるいは球状の初晶粒子に変形させられる<sup>32)47)63)76)80)</sup>。したがつてレオキャスト合金のマイクロ組織は、丸い輪郭をもつ初晶粒子が回転攪拌終了時に未凝固溶液であつた位置に晶出した微細なデンドライト形態の中にはめ込まれたような構造を示す<sup>13)15)23)</sup>。

初晶粒子径は合金の冷却速度および回転子の剪断速度に依存する<sup>13)</sup>が、主として合金の凝固中の平均冷却速度(正確には結晶化速度)が支配因子となる<sup>56)</sup>。また初晶粒子の形状は剪断速度に左右されるもの<sup>32)53)92)</sup>とされている。しかし初晶粒子の生成機構は、それを核生成<sup>92)</sup>やデンドライトの分離<sup>77)</sup>および再溶解<sup>94)</sup>に結びつける理論が種々提案されているが、いまだ解明されていないのが現状である<sup>32)</sup>。一例としてVOGEL らの初晶粒子生成機構の理論<sup>76)</sup>を示す。それは、回転攪拌によつてデンドライト側枝が曲がり、デンドライト内に液相フィルムで完全に濡れた高傾角結晶粒界が形成されると、デンドライト側枝が分断されて初晶粒子となるが、その初晶粒子は回転攪拌に伴う残存溶液中の溶質の輸送によつて加速的にオストワルド熟成を呈するようになり、初晶粒子は1次核生成かデンドライト側枝の破碎や再溶解<sup>94)</sup>で生ずる2次核生成で増殖されるというものである。

### 2.1.3 結晶粒微細化技術

1950年代から1960年代初頭にかけて化学元素の添加による金属材料の結晶粒微細化研究は隆盛を極め、アルミニウム合金やマグネシウム合金などの結晶粒微細化剤および微細化法の改善が急速に図られた。工業上重要な超合金インベストメント鑄造品の表面結晶粒微細化剤もこの時期に開発されたものである<sup>95)</sup>。しかし鋼、特にステンレス鋼に有効な結晶粒微細化剤は発見されるまでには至らなかつた<sup>31)</sup>。

化学元素の添加による不均質核生成の他に結晶粒微細化を促進する凝固因子は、デンドライトの再溶解であると考えられている<sup>31)</sup>。デンドライトの再溶解は、凝固

の初期段階において機械的な回転攪拌によるデンドライト形態の破壊で促進されるが、このデンドライト破碎機構が鑄造合金の最終結晶粒径を決定する上で非常に重要なことは明白なる事実である<sup>31)</sup>。

レオキャスト時に生成する初晶粒子（最終的に1個の結晶粒となる）の大きさを支配する主因は、凝固初期段階では回転子の剪断速度である<sup>18)</sup>が、凝固が進行するにつれて、混合攪拌に伴う残存液相中の溶質輸送の迅速化などによる初晶粒子の粗大化を無視できなくなり、初晶粒子は主として冷却速度および剪断速度に支配されることになる<sup>13)</sup>。また初晶粒子の形状は、剪断速度に左右されるものと考えられている<sup>56)</sup>。凝固中に回転攪拌が終了すると、初晶粒子はオストワルド熟成に従うか、初晶粒子の塊状集積機構による合体で粗大化することが推察される<sup>76)</sup>。

#### 2・1・4 レオキャスト合金のレオロジー的性質

レオキャスト法という新技術を実用化するには、強烈に回転攪拌した部分凝固スラリーのレオロジー的性質をよく理解しておく必要がある。

Jolyら<sup>13)</sup>は、同心二重円筒の空間に溶けた金属を注入し、内筒（攪拌棒）を静止させ、外筒（鑄型）を固液共存温度域で回転させることにより、強烈な回転攪拌をしたスラリーの特殊組織に発現するレオロジー的性質を、アルミニウム合金、Sn-Pb合金、青銅、鑄鉄、ステンレス鋼および超合金について観察した。このレオロジー的性質には、剪断速度支配の粘性、機械的衝動によつて液化し、放置しておくとも再び固化する揺変性、ずり変形率の増加と同時に見掛けの粘性あるいは粘稠性が減少する擬塑性（Pseudoplasticity）などがある。

固液共存温度域における見掛けの粘性は、体積固相率が一定の条件の下で初晶粒子径の減少とともに低下する。Sn-15% Pb合金の部分凝固スラリーは、体積固相率が30%以上で揺変性を呈する。また同合金の恒温保持したスラリーの粘性と剪断速度との関係を両対数プロットすると、ある剪断速度範囲で直線依存性がある。

#### 2・1・5 レオキャスト合金の機械的性質

合金の機械的性質がマイクロ組織に影響を受けることは周知の事実である。普通鑄造合金では、鑄塊表面から中心までデンドライト側枝間隔は冷却速度の低下に逆比例して増大しており、組織的不均質性を示すので、その機械的性質も鑄塊表面から中心に向けて変化することになる<sup>32)</sup>。また普通鑄造合金の中心領域には多数のマイクロ収縮孔が存在し、機械的性質を脆弱化させている。ところがレオキャスト合金では、マイクロ組織が鑄塊全体にわたり均質となつているので、鑄塊各位置で測定した機械的性質もほぼ同じ値を示す<sup>32)</sup>。このことは均質材料を製造する上で重要な事実である。

Al-5.7% Cu合金の普通鑄造材およびレオキャスト材の鑄塊各位置におけるTAHAらの硬度測定<sup>32)</sup>によると、

普通鑄造合金の硬度（BHN）は鑄塊表面から中心に向けて77→64と減少するが、レオキャスト合金では鑄塊のどの位置においても普通鑄造合金の硬度範囲内の一定値67を示す。これはレオキャスト合金のマイクロ組織の均質性からも推察されることである。

TAHAら<sup>32)</sup>は、真空中で17% Cr-2% Niステンレス鋼のレオキャスト実験を行い、レオキャスト鋼の機械的性質は普通鑄造合金における最大最小値の間のほぼ平均値を示す一般の傾向を得たが、例外としてレオキャスト鋼の圧縮特性において圧縮強度が引張強度の7倍、圧縮延性が引張延性の20倍という材質向上が図られたことは特筆すべきことである。

#### 2・1・6 レオキャスト合金の品質

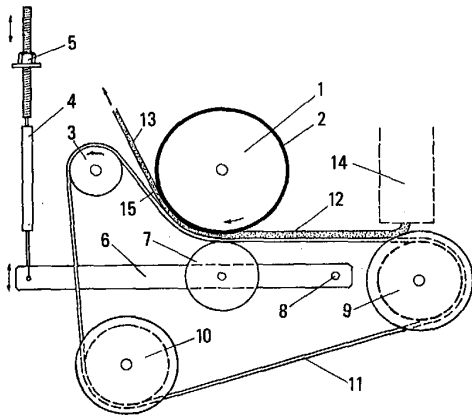
合金の凝固初期段階では生成したデンドライト結晶は自由に動くことができ、凝固収縮はデンドライト結晶と残存溶液と一緒に移動する質量給湯によるものと説明される<sup>32)</sup>。その後結晶成長が進行してデンドライトの網目を形成するようになると、凝固収縮を補うためにデンドライト間隙を通して残存溶液の給湯が行われる。しかしデンドライト間隔の流体流動は、レオキャストで生成した初晶粒子が自由に動けると異なり、かなりの制約を受ける。レオキャスト合金の凝固では質量給湯が良好で、連続的な網目結晶の形成は凝固後半に引き延ばされ<sup>31,3)</sup>、残存溶液は自由に流動することができ、凝固収縮への給湯は速やかに行われるので、収縮管、中心線収縮孔および高温き裂などの鑄造欠陥は抑制され、レオキャスト合金の品質は極めて良好な健全性を示すことになる。

TAHAら<sup>32)</sup>は、Al-5.7% Cu合金とステンレス鋼のレオキャスト材は普通鑄造材に比べ、収縮管が小さく、その収縮管の容積がAl-Cu合金で19%ほど、鋼では25%も減少することを示した。普通鑄造合金に生ずる中心線収縮孔と高温き裂は、固液共存温度域で回転攪拌するレオキャスト合金では消失し、観察されることはない。また普通鑄造した鋼塊の全容積の約25%を占める中央領域には中心線収縮により8~18%の気孔が測定される。

レオキャストAl-10% Cu合金についてのASSARらの顕微鏡観察<sup>80)</sup>によると、レオキャスト合金にマイクロ気孔が出現する。マイクロ気孔は、マトリックス気孔、粒界気孔および塊状集積粒子間気孔に大別されるが、いずれにしてもその原因は、回転攪拌凝固過程においてし烈な渦流および乱流が引き起こされ、それが合金スラリー中へ空気を捕捉させる結果生じるのである。

#### 2・1・7 レオキャスト合金の薄板製造

松宮ら<sup>96)</sup>は、Fig. 3に示す装置でレオキャストした半凝固Sn-15% Pb合金から直接薄板を製造する実験と数学モデル解析を行い、次のような結果を得た。(1)固相率が50~75%のレオキャスト合金薄板を直接連続鑄造できる。(2)一度の鑄造加工で50~70%の圧下率



1: Main roll (driven) 2: Silicone rubber 3: Driving pulley 4: Spring scale 5: Load adjusting screw 6: Lever 7: Backup roll 8: Pivot 9, 10: Pulleys 11: Belt 12: Semisolid alloy 13: Solidified sheet 14: Rheocaster 15: Straightening point  
Fig. 3. Schematic illustration of strip caster.

が得られる。(3) 固相率が75%を超えると、圧延により割れが多発し、固相率が50%以下になるとベルト表面がガラス化し、板表面の品質が悪化する。(4) 攪拌程度を下げるにつれ、板表面は粗くなる。(5) 铸造加工による初晶粒子の形状、大きさの変化は見られない。(6) 板中央に比べ板端部でPbの含有量が多いが、この傾向は圧下量が増すにつれて増加する。(7) 凝固完了前または直後に板が矯正されると割れが生ずる。(8) ロール荷重が増すにつれて板厚は薄くなるが、計算結果もこの傾向と合致する。(9) 攪拌程度を下げるにつれ、または固相率を増加させるにつれ、同じ铸造加工力での板厚は増す。

## 2.2 電磁攪拌法

レオキャスト技術は、合金の凝固中に機械的な回転攪拌を加える手法がその発端となった。しかし最近になると、WINTERら<sup>41)</sup>は、レオキャスト法が単に回転子の回転による機械的攪拌凝固法をいうのではなく、金属合金の凝固過程において生成される dendrite 結晶などを機械的攪拌や電磁攪拌によつて破碎し、そこで形成される球状に近い初晶粒子と残存液相とで構成される半固体状の揺変性金属スラリーを直接ダイカストしたり、ピレット等に製造する方法であると説明している。これによると、レオキャスト法は揺変性を発現できる良質な半固体金属スラリーの創製に主眼が置かれており、攪拌方法は問わないことになる。

電磁攪拌铸造の技術開発例は多数あり<sup>97)~106)</sup>、FLEMINGSらも電磁的攪拌法に言及しているが、具体的な手法は明示していない<sup>12)20)21)</sup>。WINTERら<sup>97)</sup>は、前述のFLEMINGSらの機械的攪拌法の問題点を解決するために、次に示す二つの誘導電磁攪拌法を铸造に適用した。その一つは、交流誘導磁界を利用する方法である。しかしこの方法には、(1) 最大電磁力およびその剪断力は

誘起した電流の侵入する深さに制限されるために、熔融金属の中心部では十分に攪拌することができない、(2) 熔融金属の周囲に凝固殻が形成されると、攪拌効果は半減する、(3) 電力消費量が多い、(4) 大電力による抵抗加熱で熔融金属の凝固進行中に結晶粒が異常に粗大化する、などの問題が生ずる。もう一つはパルス化された直流磁界を利用する方法である。この方法にも、直流電極からの距離の増加とともに、攪拌効果が及ぶ領域が急激に減少する難点がある。この方法で良質な揺変性金属スラリーを創製するには、剪断力が大きく、かつ金属の定常的な流体流動を可能にする複雑な幾何学的構造をもつ電磁攪拌機構が必要となる。それには大きな磁界が不可欠であるので、パルス直流磁界を利用した攪拌装置は必然的に大型で高価なものとなる。

従来の電磁誘導攪拌法<sup>97)~101)</sup>の問題点を解決するために、熔融金属の凝固中に回転磁界を利用した攪拌法が考案されている<sup>102)~106)</sup>。この攪拌法は、バッチ式铸造や連続铸造時に熔融金属を電磁的に攪拌するために、1台以上の多極電動機ステータを铸型または凝固中の金属の周囲に配置して回転磁界を発生させる方法である。PESTELらの連続铸造の実施例では、6極ステータが铸型を囲み、その直下に2極ステータが凝固中の熔融金属の周囲に配置される。WINTERら<sup>41)43)</sup>は、2極多相電動機ステータによつて铸造軸と直角に移動する回転磁界を発生させると、凝固中の金属内に大きい剪断速度をもつ磁気流体学攪拌運動が生じて、揺変性半固体金属スラリーが製造できる装置を考案した。これを連続铸造システムに適用しても、装置が複雑化せずに効率の良い電磁攪拌ができ、生産性を向上させることができると彼らは主張している。同装置の特徴は次に示す6項目である<sup>41)</sup>。(1) 2極電動機ステータは熔融金属の全域で零磁界部分のない磁界を発生させる。(2) 磁力線の方向が一般に dendrite の成長方向と直交するので、成長中の dendrite を剪断する効率は非常に高い。(3) 誘導磁界よりも小さな周波数を用い、凝固殻の存在による磁界強度の損失を軽減させる。(4) 電力消費量が少なく、熔融金属の抵抗加熱も非常に少ない。(5) 凝固殻が存在しても熔融金属断面の中心部まで生ずる剪断速度は大きい。(6) 熔融金属の剪断速度は従来の機械的攪拌法で報告されている値に比べ、極めて大きい。また DANTZIGら<sup>44)</sup>は、移動磁界を発生させる電源の周波数を制御し、所定の剪断速度を生じる回転磁界の達成に要する電力量を減少させた。

次にこれらの回転磁界を利用した電磁攪拌铸造で製造される金属スラリーの揺変性発現可能な体積固相率について述べる。WINTERら<sup>42)</sup>によると、直流発電機で凝固中の熔融金属に100~5000 Aの範囲の電流を流し、200~7800 Wb/m<sup>2</sup>の範囲の磁界を発生させて電磁的振動を与えれば、体積固相率が20~80%の範囲で金属スラ

リーは揺変性を発現し、その最適な揺変性発現条件は体積固相率が40~70%の範囲であるとしている。しかし、彼らの電磁攪拌装置で相互に連絡をもつデンドライト組織を破壊できる固相率は最高65%までである。またYOUNGら<sup>46)</sup>は、金属の凝固中に電磁攪拌を加えると、金属スラリーの質量固相率が95%までの範囲で残存液相が初晶粒子を外見上分離するとともに、揺変性を発現できると主張している。

### 3. レオキャスト技術の応用

#### 3.1 チクソキャスト法

レオキャスト合金スラリーは粘性が剪断速度で支配される揺変性を示す<sup>13)48)</sup>。チクソキャスト法は、Fig. 4にその製造工程を示すように、固液共存攪拌凝固させた合金を再度固液共存温度域に加熱し、この揺変性という性質を利用して成形を行う加工技術のことを言う<sup>47)~67)</sup>。チクソキャスト法は高精度を要求される製品のダイカストに適用されており、その特徴には次のような点が挙げられる<sup>4)10)19)50)51)</sup>。(1)極低温铸造なので事実上凝固潜熱の大半がすでに消散してしまい、金型などへの熱的影響が少なくすみ、製造機械の寿命が延びる<sup>19)48)</sup>。Cu基CDA 905合金のチクソキャストではダイカストに比べ、最大表面加熱温度は1/4に低下し、

表面加熱速度は1/7に遅くなり、初期表面温度勾配は1/8に減少する<sup>51)</sup>。(2)揺変性スラリーの粘性流動を制御でき、ガス吸収や凝固収縮を減少させることが可能なので、材料の健全性が向上する<sup>19)48)</sup>。(3)固液共存攪拌凝固した合金が固相率40%に相当する温度に再加熱されても、ある程度完全固相状態の剛性は得られるので、固体と同様の処理ができる<sup>51)</sup>。

##### 3.1.1 チクソキャスト合金のマイクロ組織

CHENら<sup>66)</sup>は、Al基2024合金レオキャスト材の均質化熱処理がマイクロ組織の改善にどのように寄与するのかを調べた。溶体化時間が0, 0.5および10hと経過するにつれて、マイクロ組織は初晶粒子間第2相の量が減少し、10h溶体化処理した合金では初晶粒子の周辺に高密度の析出物の分布が見られ、レオキャスト時に存在した初晶粒子間第2相のフィルムは分解し、初晶粒子間の交差点に第2相が点在している。レオキャスト合金の初晶粒子径は約114 $\mu\text{m}$ と粗く、この値は普通铸造合金のデンドライト主軸間隔に匹敵し、一定条件の溶体化速度でデンドライト側枝間隔の2倍以上大きい。また溶体化処理を受けた合金が示す反応は、初晶の幾何学的形態に支配されるが、レオキャスト組織は初晶がほぼ球形態であるので、第2相の分解速度が大きい。

OBLAKら<sup>18)</sup>は、2種類のFe基合金(440Cステンレス鋼とM2工具鋼)およびNi基合金(Udimet 700とIN-100)のレオキャスト材をアルゴン雰囲気のアルミナるつぼ中で所定の固液共存温度に約30min再加熱した後急冷し、初晶粒子とそれを取り囲む微細なデンドライトで構成される二重組織を晶出させた。このマイクロ組織形態は、Sn, AlおよびCu基合金などのレオキャスト材に観察される組織と本質的には同じであるといえる。

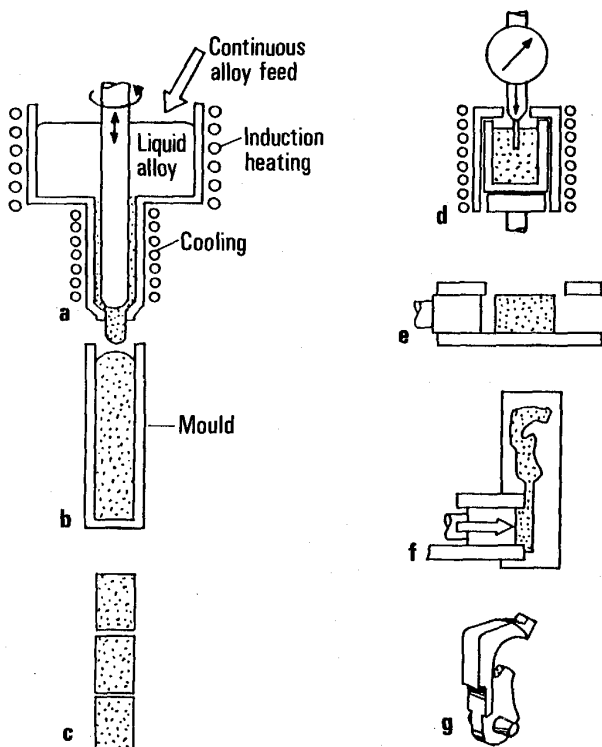
##### 3.1.2 加工熱処理技術

OBLAKら<sup>18)</sup>は、Ni基超合金Udimet 700のレオキャスト材を1604Kに再加熱して初晶粒子径を調べ、その粗大化機構を、指数法則 $\bar{d} - d_0 = kt^n$  ( $d_0$ : 1h保持後の平均結晶粒径)を用いて解析し、 $k = 64 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/3}$ ,  $n = 0.32$ を得た。通常の $t^{1/3}$ 則は、液相での拡散律速を表し、拡散律速の粗大化論からは $k \approx 35 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/3}$ が得られる。また液相中の初晶粒子の粗大化は、拡散律速の成長と粒子同士の合体によると結論している。

レオキャストで初晶粒子径を50 $\mu\text{m}$ 以下に減少させることは結晶粒微細化技術にとって重大な課題であるが、チクソキャスト法には200~400 $\mu\text{m}$ の範囲の初晶粒子径が適している<sup>18)</sup>。

##### 3.1.3 チクソキャスト合金の機械的性質

CHENら<sup>66)</sup>は、Al基2024合金をチクソフォージ(Thixoforging)および溶湯鍛造で製造したディスク部品から疲労および引張試験片をつくり、疲労試験片に768K×24h溶体化処理(T-4条件)を、引張試験片に



a: Continuous rheocaster b: Rheocast ingot c: Ingot sectioned into charges d: Charge reheated to desired softness e: Charge fed to die casting machine f: Charge is die cast g: Finished casting

Fig. 4. Schematic illustration of the thixocasting process.

はその溶体化処理後 T-6 条件の時効処理を加え、チクソフォージ合金は溶湯鍛造合金に比べ、引張特性はやや劣るが、疲労特性はやや勝る結果を得た。一例としてチクソフォージ合金の引張特性は、耐力が 340 MPa、抗張力が 455 MPa、伸びが 11.2% である。これによりチクソフォージ合金は、工業用 Al 基 2024 鍛造合金に匹敵することが明らかとなった。

銅合金のチクソキャストについては、あらかじめ 523 K に加熱した鋼鑄型へ体積固相率 50% でチクソキャストした Cu 基 CDA905 合金の円柱状プリフォームに機械加工を施して ASTM 標準試験片にし、引張試験を行った YOUNG らの実験結果<sup>63)</sup>がある。これによると、Cu 基 CDA905 チクソキャスト合金は同組成の砂型鑄造合金に比べ、耐力は同等であるが、抗張力と延性は劣る。しかしその延性は普通金型鑄造品に匹敵する値である。

YOUNG ら<sup>63)</sup>は、Cu 基 CDA905 合金と同様にチクソキャストした AISI304 ステンレス鋼の引張試験を行い、チクソキャスト鋼はインベストメント鑄造合金に比べて延性は劣るが、耐力が同等で抗張力の優れていることを示した。また ANDREWS<sup>63)66)</sup>は、レオキャストした AISI304 ステンレス鋼の小型ピレットを 1173~1223 K で静水圧押し出し (4.6:1) して機械加工した試験片で引張試験を行い、レオキャスト合金は押し出しが容易で、押し出し後の諸性質が鍛造合金に比較して同等以上であるという結果を得た。したがってレオキャスト材を直接押し出しすることにより、従来法における大型鑄塊の加工プロセスを削除して、材料製造コストを削減することが可能となる。

MURTY ら<sup>56)</sup>は、440C ステンレス鋼のレオキャスト材を 1373~1573 K で 20 h まで均質化処理を行い、機械加工で作製した圧縮試験片に標準焼入れ焼もどし処理を施した結果、873 K までの温度では均質化の時間経過と温度上昇に伴い耐力が向上することを見出した。レオキャストした 440C ステンレス鋼の室温耐力は約 1030 MPa であるが、1573 K×5 h 熱処理後では 1648 MPa に向上する。この値は同組成の鍛造合金の測定値 1853 MPa に近い。均質化熱処理に伴うレオキャスト合金の耐力の向上は結晶粒界の  $M_7C_3$  炭化物の  $M_{23}C_6$  炭化物への置換に起因し、この変態は等軸結晶粒内の  $M_{23}C_6$  炭化物の均質な再分布および炭素の拡散を伴う。また、440C ステンレス鋼レオキャスト材の機械的性質についての OBLAK ら<sup>19)</sup>の研究によれば、レオキャストした 440C 鋼に 1313 K×1 h 保持後油冷などの標準的な熱処理を加えても、耐力は 934 MPa で、440C 鍛造鋼の 1900 MPa に比べ著しく小さい。マルテンサイト変態は完全であるが、粗大な  $(Cr, Fe)_7C_3$  炭化物が完全には消滅していない。その代わりに 1423 K×98 h の均質化処理を行うと、室温耐力は 1615 MPa と著しく向上する。この均質化処理で  $(Cr, Fe)_7C_3$  はほとんど  $(Cr, Fe,$

$Mo)_{23}C_6$  に変化し、均質化過程ではじめ初晶粒子の縁に見られた  $M_{23}C_6$  は、時間の経過に伴い結晶粒内に広がっていき、強度は向上するのである。

Co 基 X-40 超合金のレオキャスト材に 1373 K×5 h の熱処理および 973 K×5 h の時効処理を加えると、チクソキャスト合金の圧縮耐力は炭化物の粗大化により低下し、普通鑄造合金に匹敵するようになる<sup>56)</sup>。

さらにチクソキャスト合金の材質改善を図るには、レオキャスト時に生成するマイクロ気孔の除去と最適熱処理条件を確立することが必要である。

### 3.1.4 チクソキャスト合金の品質

米国の Newton-New Haven Die Casting Co. では Al 基 380 合金と Cu 基 836 および 905 合金のチクソキャストをダイカストに応用する研究が行われている<sup>48)49)</sup>。また YOUNG ら<sup>63)</sup>は、ダイカストによつて固相率 50~60% の合金スラリーをチクソキャストした 76 個の Cu 基 CDA905 合金の品質をラジオグラフで解析し、その 5 段階評価において最高品質の鑄造品が全体の 85% を占めることを示した。

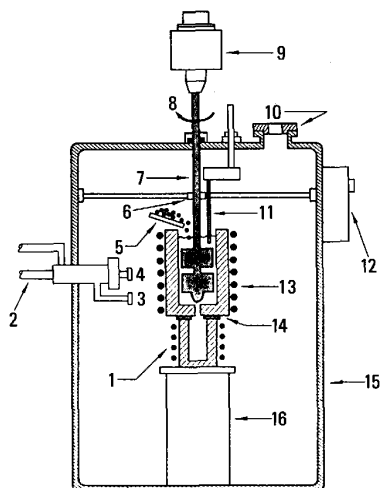
MIT では鉄合金のチクソキャストをダイカストに応用する研究が行われている<sup>63)</sup>。体積固相率 30% の合金スラリーから製造した約 50 g 重量の AISI304 ステンレス鋼製 M16 ライフル打金約 300 個のラジオグラフ解析結果によると、ほとんどすべてのチクソキャスト製品は良好な表面品質を示し、内部割れの検出不可能な範疇に属することが判明した。これは、初期の Sn-Pb 合金および銅合金の研究における予測と一致し、チクソキャストにより金型充填特性の改善がもたらされることになった。

## 3.2 コンポキャスト法

金属合金と非金属微粒子の複合材料は一般に、機械的混合、焼結および溶浸などの粉末冶金技術を用いて製造されている。これを鑄造法でつくれば、飛躍的な製造コストの削減が期待できる。またこの鑄造法は大きな寸法や複雑形状の製品をつくるのに適している<sup>74)</sup>。しかし完全に熔融状態の合金材料に非金属微粒子 (セラミックスや黒鉛など) を添加しても、その多くは溶湯に濡れないので、溶湯の表面に排出されてしまう。これを打開するために、次に示す三つの方法<sup>107)~111)</sup>が提案された。

(1) 前処理として非金属微粒子の被覆により濡れ性を改善する。(2) 非金属微粒子を溶湯に添加する前に濡れ性促進剤を溶湯中に投与する。(3) 溶湯に濡れない非金属粒子を強烈に攪拌した部分凝固スラリーに添加する。

BADIA ら<sup>107)~109)</sup>は、熔融 Al-Si および Al-Zn 合金をニッケルで被覆した  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , SiC および黒鉛などの微粒子を 3 mass% 以上一様に混合させることに成功した。HERALD ら<sup>110)</sup>は、溶湯を耐火物粒子の陰イオンで飽和することで両者間の濡れ性が促進されることを



1: Water-cooled graphite mould 2: Power cables 3: Outlet 4: Inlet 5: Feeder trough 6: Bearing 7: Shaft and blade assembly 8: Rotation 9: D.C. motor 10: Sight port 11: Thermocouple 12: Motor and feeder control 13: Water-cooled induction coils 14: Insulation 15: Water-cooled stainless steel chamber 16: Stand

Fig. 5. Schematic illustration of the compositing apparatus.

発見した。IMICH<sup>111)</sup>は、溶湯中に Li, Mg, Si, Ca などの濡れ性促進剤を投与することにより非金属微粒子の濡れ性を改善する方法を提案した。また RESTALL ら<sup>112)</sup>は、Al-SiC 系における濡れ性を、STANDAGE ら<sup>113)</sup>は、アルミニウム溶湯と SiO<sub>2</sub> の反応について報告している。

コンポキャスト法は、合金材料の固液共存状態において回転子による機械的な回転攪拌を加えると同時に、非金属の微粒子や繊維を投与して、均質性の高い金属基複合材料をつくる溶製法である。MEHRABIAN ら<sup>68)</sup>は、Al-5% Si-2% Fe 合金の固液共存状態において、混合翼を回転速度 400 rpm、るつぼを 4rpm で回転させて強烈に攪拌するとともに、同合金の固相率が 40~45% において、粒径が 14~340 μm で 10~30 mass% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC および 21 mass% 以下のガラス微粒子の投入に成功を収めた。

HOSKING ら<sup>75)</sup>は、Fig. 5 に示す装置で母材にアルミニウム合金、強化材に 2~30 mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や 5~20 mass% SiC 微粒子を用いた粒子分散強化複合材料の製造実験を行った。その製造工程は次のとおりである。まず真空チャンバー内のアルミなるつぼ中でアルミニウム合金を溶解し、等温保持する。その後、回転翼で攪拌を開始し、同合金の凝固開始後も 240 rpm の一定速度で攪拌を続行し、半固体スラリーの固相率が 40~50% になるように温度制御する。次いで初晶粒子とセラミック粒子の合計の固相率が 50% 以上にならないように温度制御して、この半固体スラリー中にセラミック粒子を添加し、マトリックスとセラミック粒子の界面反応が濡れ性を促進するまで、連続的に攪拌する。その後、合金の液相線温度直上まで加熱する。さらなるつぼ底部の注湯口から

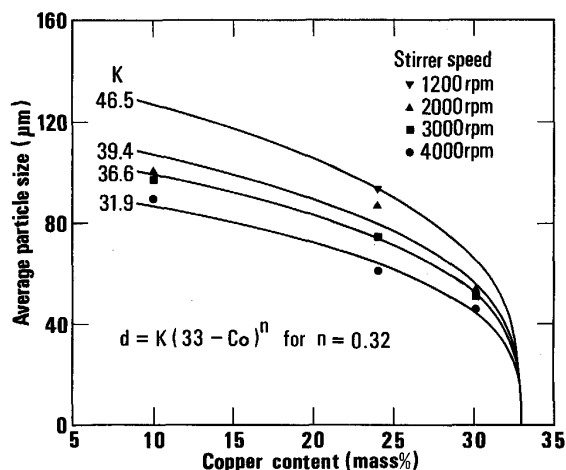


Fig. 6. Correlation between average size of primary solid particles, copper content and rotation speed of stirrer in Al-Cu binary alloys.

攪拌羽根を上昇させることにより黒鉛鑄型へ複合化された溶湯を注入する。

このようにコンポキャスト法は、メカニカルアロイングなどの粉末冶金法の代替技術として将来有望な手法である。

### 3.3 粘鑄法

従来のレオキャスト法では、回転攪拌凝固時に周囲雰囲気気体の巻き込みによる気孔の形成を防止するために、回転子の剪断速度(回転速度)が 1000 rpm 以下に抑えられていた<sup>76)</sup>。そのためデンドライト結晶の破碎が不完全で、生成する初晶粒子は寸法形状にばらつきが大きく、規則性に乏しいのが一般的傾向であった。粘鑄法は結晶粒微細化制御技術を高度化し、超塑性などの機能特性の発現を目指す上で、従来のレオキャスト法における冷却機構と回転子の回転速度およびその形状に着目し、この方法を真空中で回転速度が 1000 rpm 以上の高速回転攪拌凝固に発展させたものである。<sup>82)~91)</sup>

市川ら<sup>87)</sup>は、Al-10% Cu, Al-24% Cu および Al-30% Cu 合金の高速回転攪拌凝固実験を基に、初晶粒子径  $d$  と溶質元素量  $Co$  との間に次の経験式  $d = K(33 - Co)^n$ :  $n = 0.32$  を導き出し、回転攪拌凝固における合金設計の可能性を示した (Fig. 6 参照)。ただし  $K$  は回転子の回転速度によつて決定される定数である。また市川らは高速回転攪拌凝固した Al-Cu 合金の高温引張挙動を、試験温度 773 K, ひずみ速度  $1.19 \times 10^{-3} s^{-1}$  の引張条件で調べた<sup>85)87)89)</sup>。その試験結果は、Al-30% Cu 合金の 2000 rpm 回転攪拌凝固材の最大応力と全伸びが 24.0~28.5 MPa と 71% であり、Al-24% Cu 合金の 2000 rpm 回転攪拌凝固材の最大応力と全伸びが 19.7~21.2 MPa と 63~86% である。また Al-24% Cu 合金の 4000 rpm 回転攪拌凝固材の最大応力と全伸びは同一引張条件で、21.2~22.7 MPa と 79~91% である。



## 4. 結 言

合金材料の凝固組織を直接制御し改善を図るには、同組織が一般に鑄造欠陥の主因となるデンドライト形態という宿命を打破しなければならない。その最も直接的で簡便な鑄造法がレオキャスト技術である。レオキャスト技術が高度化し、金属材料のマイクロ組織制御が容易になれば、均質微細結晶粒合金の創製およびその合金設計が可能となり、機械構造部材の各所をその目的に応じて最適なマイクロ組織を晶出させる自在結晶制御技術へと発展できる。

## 文 献

- 1) 萩原 巖, 高橋忠義: 日本国特許出願公告 (昭 38-1858)
- 2) 萩原 巖, 高橋忠義: 日本金属学会誌, **29** (1965), p. 637
- 3) D. B. SPENCER, R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1925
- 4) E. F. FASCETTA, R. G. RIEK, R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: AFS Cast Metals Research J., **9** (1973), p. 167, Trans. AFS, **81** (1973), p. 95
- 5) M. C. FLEMINGS and R. MEHRABIAN: Trans. AFS, **81** (1973), p. 81
- 6) M. C. FLEMINGS and R. MEHRABIAN: US Exchange Paper to 40 th International Foundry Congress, Moscow (1973)
- 7) M. C. FLEMINGS: Solidification Processing (1974) [McGraw-Hill]
- 8) E. F. FASCETTA, R. G. RIEK, R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: Trans. AFS, **82** (1974), p. 95
- 9) R. MEHRABIAN, D. R. GEIGER and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans., **5** (1974), p. 785
- 10) R. G. RIEK, A. VRACHNOS, K. P. YOUNG, N. MATSUMOTO and R. MEHRABIAN: Trans. AFS, **83** (1975), p. 25
- 11) R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: Aluminium, **51** (1975), p. 710
- 12) M. C. FLEMINGS, R. MEHRABIAN and R. G. RIEK: U. S. Patent No. 3902544 (1975年9月)
- 13) P. A. JOLY and R. MEHRABIAN: J. Mater. Sci., **11** (1976), p. 1393.
- 14) M. C. FLEMINGS, R. G. RIEK and K. P. YOUNG: Mater. Sci. Eng., **25** (1976), p. 103
- 15) R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: New Trends in Materials processing (1976), p. 98 [American Society for Metals]
- 16) M. C. FLEMINGS: Scand. J. Metall., **5** (1976), p. 1
- 17) M. C. FLEMINGS, R. G. RIEK and K. P. YOUNG: AFS Cast Metals Research J., **1** (1976), p. 11
- 18) J. M. OBLAK and W. H. RAND: Metall. Trans. B, **7** (1976), p. 699
- 19) J. M. OBLAK and W. H. RAND: Metall. Trans. B, **7** (1976), p. 705
- 20) M. C. FLEMINGS, R. MEHRABIAN and D. B. SPENCER: U. S. Patent No. 3948650 (1976年4月)
- 21) M. C. FLEMINGS, R. MEHRABIAN and D. B. SPENCER: U. S. Patent No. 3954455 (1976年5月)
- 22) U. FEUER and U. SCHRANER: Deutsches patentamt No. 2707774 (1977年9月)
- 23) T. Z. KATTAMIS: Proc. Int. Sympo. on Quality Control of Engineering Alloys and the Role of Metal Science, Delft University (1977), p. 189
- 24) M. C. FLEMINGS: Sheffield International Conference on Solidification and Casting, The Metals Society (1977)
- 25) M. C. FLEMINGS: Proc. Workshop on Rheocasting (1977), p. 3, p. 33 [Army Materials and Mechanics Research Centre]
- 26) M. C. FLEMINGS: Rheocasting, ed. by R. D. FRENCH and F. S. HODI (1978), p. 33 [Metals and Ceramics Information Center]
- 27) K. P. YOUNG: Rheocasting, ed. by R. D. FRENCH and F. S. HODI (1978), p. 79 [Metals and Ceramics Center]
- 28) M. C. FLEMINGS and K. P. YOUNG: Yearbook of Science and Technology (1978), p. 49 [McGraw-Hill]
- 29) S. KOU, D. R. POIRIER and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 711
- 30) 市川理衛, 三輪謙治: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 1023
- 31) M. C. FLEMINGS: Solidification and Casting of Metals (1979), p. 479 [The Metals Society]
- 32) M. A. TAHA and N. A. EL-MAHALLAWY: Proc. Int. Foundry Congress (1979), p. 15
- 33) M. A. TAHA and N. A. EL-MAHALLAWY: Proc. Int. Conf. Mechanical Behaviour of Materials (LCM-3), University of Cambridge, **2** (1979), p. 537
- 34) A. EL-SAWY, N. A. EL-MAHALLAWY and M. A. TAHA: Proc. 7th Light Metal Congress (7 ILMC), Leoben-Wien (1981), p. 114
- 35) 渋谷明彦, 有原和彦, 中村 泰: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1550
- 36) 市川理衛, 三輪謙治: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 189
- 37) 三輪謙治, 市川理衛: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 853
- 38) P. R. PRASAD, S. RAY, J. L. GAINDHAR and M. L. KAPOOR: Z. Metallkd., **73** (1982), p. 420
- 39) P. R. PRASAD, S. RAY, J. L. GAINDHAR and M. L. KAPOOR: Z. Metallkd., **73** (1982), p. 714
- 40) 森 信幸, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 936
- 41) J. WINTER, J. E. DANTZIG and D. E. TYLER: U. S. Patent No. 15250 (1979年2月)
- 42) J. WINTER, D. E. TYLER and M. J. PRYOR: U. S. Patent No. 859132 (1977年12月)
- 43) J. WINTER, J. E. DANTZIG and D. E. TYLER: U. S. Patent No. 15059 (1979年2月)
- 44) J. E. DANTZIG and D. E. TYLER: U. S. Patent No. 279917 (1981年7月)
- 45) J. E. DANTZIG and D. E. TYLER: U. S. Patent No. 289572 (1981年8月)
- 46) K. P. YOUNG, D. E. TYLER and H. P. CHESKIS: U. S. Patent No. 384019 (1982年6月)
- 47) R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: Trans. AFS, **80** (1972), p. 173
- 48) Machinery and Production Engineering (1974年7月), p. 146
- 49) Machinery and Production Engineering (1974年11月), p. 594
- 50) R. G. RIEK, A. VRACHNOS, K. P. YOUNG, R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: Proc. 8th S. D. C. E. International Die Casting Exposition and Congress (1975), p. G-T75-153
- 51) K. P. YOUNG, R. G. RIEK, J. F. BOYLAN, R. L. BYE, B. E. BOND and M. C. FLEMINGS: Trans. AFS, **84** (1976), p. 169
- 52) M. C. FLEMINGS, R. G. RIEK and K. P. YOUNG: AFS Int. Cast Metals J., **1** (1976) 9, p. 11
- 53) K. P. YOUNG, R. G. RIEK and M. C. FLEMINGS: Sheffield International Conference on Solidification and Casting,

- The Metals Society (1977)
- 54) M. C. FLEMINGS: Proc. 9th S. D. C. E. International Die Casting Exposition and Congress, Milwaukee (1977), p. G-T77-092
- 55) S. D. E. RAMATI, D. G. BACKMAN, Y. V. MURTY, G. J. ABBASCHIAN and R. MEHRABIAN: Proc. Workshop on Rheocasting (1977), p. 13 [Army Materials and Mechanics Research Centre]
- 56) Y. V. MURTY, D. G. BACKMAN and R. MEHRABIAN: Proc. Workshop on Rheocasting (1977), p. 95 [Army Materials and Mechanics Research Centre]
- 57) K. P. YOUNG: Proc. Workshop on Rheocasting (1977), p. 109 [Army Materials and Mechanics Research Centre]
- 58) D. G. BACKMAN, R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 471
- 59) S. D. E. RAMATI, G. J. ABBASCHIAN and R. MEHRABIAN: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 241
- 60) S. D. E. RAMATI, G. J. ABBASCHIAN, D. G. BACKMAN and R. MEHRABIAN: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 279
- 61) C. G. LEVI, G. J. ABBASCHIAN and R. MEHRABIAN: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 697
- 62) S. D. RIDER, R. C. REYES, S. CHAKRAVORTY, R. MEHRABIAN, J. D. NAUMAN, J. H. CHEN and H. J. KLEIN: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 415
- 63) K. P. YOUNG, R. G. RIEK and M. C. FLEMINGS: Solidification and Casting of Metals (1979), p. 510 [The Metals Society]
- 64) K. P. YOUNG, R. G. RIEK and M. C. FLEMINGS: Met. Technol., **6** (1979), p. 130
- 65) 牧口利貞, 中田栄一: 複合加工技術 (複合加工研究会編) (1982), p. 185 [産業図書]
- 66) C. Y. CHEN, J. A. SEKHAR, D. G. BACKMAN and R. MEHRABIAN: Mater. Sci. Eng., **40** (1979), p. 265
- 67) V. LAXMANAN and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 1927
- 68) R. MEHRABIAN, R. G. RIEK and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans., **5** (1974), p. 1899
- 69) R. MEHRABIAN, A. SATO and M. C. FLEMINGS: Aluminium, **51** (1975), p. 710
- 70) A. SATO and R. MEHRABIAN: Metall. Trans. B, **7** (1976), p. 443
- 71) R. MEHRABIAN and M. C. FLEMINGS: U. S. Patent No. 3936298 (1976年2月)
- 72) 佐藤 彰: 鋳物, **53** (1981), p. 698
- 73) 木内 学: 塑性と加工, **22** (1981), p. 767
- 74) A. BANERJI, M. K. SURAPPA and P. K. ROHATGI: Metall. Trans. B, **14** (1983), p. 273
- 75) F. M. HOSKING, F. FOLGARPORTILLO, R. WUNDERLIN and R. MEHRABIAN: J. Mater. Sci., **17** (1982), p. 477
- 76) A. VOGEL, R. D. DOHERTY and B. CANTOR: Solidification and Casting of Metals (1979), p. 518 [The Metals Society]
- 77) A. VOGEL, R. D. DOHERTY and B. CANTOR: Sheffield International Conference on Solidification and Casting, The Metals Society (1977)
- 78) A. VOGEL: Met. Sci., **12** (1978), p. 576
- 79) C. S. SIVARAMAKRISHNAN, R. K. MAHATI and R. KUMAR: Aluminium, **57** (1981), p. 821
- 80) A. ASSAR, N. A. EL-MAHALLAWY and M. A. TAHA: Met. Technol., **9** (1982), p. 165
- 81) H. I. LEE, R. D. DOHERTY, E. A. FEEST and J. M. TITCHMARSH: Solidification Technology in the Foundry and Casthouse (1983), p. 119 [The Metals Society]
- 82) 市川 洵, 木下好司, 島村昭治: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 626
- 83) 市川 洵: 塑性と加工, **25** (1984), p. 961
- 84) K. ICHIKAWA, Y. KINOSHITA and S. SHIMAMURA: Trans. JIM, **26** (1985), p. 513
- 85) 市川 洵, 石塚 哲, 木下好司: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 663
- 86) 市川 洵, 石塚 哲: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 1093
- 87) 市川 洵, 石塚 哲, 木下好司, 中沢克紀: 塑性と加工, **27** (1986), p. 403
- 88) 市川 洵, 石塚 哲: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 416
- 89) K. ICHIKAWA: U. S. Patent No. 4636355 (1987年1月)
- 90) K. ICHIKAWA, S. ISHIZUKA and Y. KINOSHITA: Trans. JIM, **28** (1987), p. 135
- 91) K. ICHIKAWA and S. ISHIZUKA: Trans. JIM, **28** (1987), p. 145
- 92) F. J. KIEVITS and K. V. PRABHAKAR: Proc. Int. Sympto. on Quality Control of Engineering Alloys and the Role of Metal Science, Delft University (1977), p. 203
- 93) U. FEUER and H. ZOLLIR: Paper presented at the 10th ALME Annual Meeting, Las Vegas (1976年2月)
- 94) K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN and T. P. SEWARD: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 149
- 95) J. A. REYNOLDS and C. R. TOTTLE: J. Inst. Met., **80** (1951), p. 93
- 96) T. MATSUMIYA and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans. B, **12** (1981), p. 17
- 97) J. WINTER, D. E. TYLER and M. J. PRYOR: U. S. Patent No. 4229210 (1980年10月)
- 98) A. A. ZAVARAS and R. E. RYAN: U. S. Patent No. 3995678 (1976年12月)
- 99) Y. ITO and Y. SUZUKI: U. S. Patent No. 4030534 (1977年6月)
- 100) R. ALBERNY and L. VEDDA: U. S. Patent No. 4040467 (1977年8月)
- 101) R. ALBERNY and L. VEDDA: U. S. Patent No. 4042008 (1977年8月)
- 102) A. A. ZAVARAS, R. SOBOLEWSKI and C. B. GRIFFITH: U. S. Patent No. 4042007 (1977年8月)
- 103) G. PESTEL, F. C. LANGENBERG and C. R. HONEYCUTT: U. S. Patent No. 2963758 (1960年12月)
- 104) K. E. MANN and E. RIEPERT: U. S. Patent No. 2861302 (1958年11月)
- 105) G. PESTEL, F. G. LANGENBERG and C. R. HONEYCUTT: British Patent No. 1525036
- 106) G. PESTEL, F. C. LANGENBERG and C. R. HONEYCUTT: British Patent No. 1525545
- 107) F. A. BADIA: Trans. AFS, **79** (1971), p. 347
- 108) F. A. BADIA, D. F. MACDONALD and J. R. PEARSON: Trans. AFS, **79** (1971), p. 265
- 109) F. A. BADIA and P. K. ROHTAGI: Trans. AFS, **77** (1969), p. 402
- 110) C. D. HERALD and D. M. SCRUGGS: U. S. Patent No. 3468658 (1969年9月)
- 111) G. IMICH: U. S. Patent No. 2793949 (1957年5月)
- 112) J. E. RESTALL, A. BURWOOD-SMITH and K. F. WALLEES: Met. Mater., **4** (1970), p. 467
- 113) A. E. STANDAGE and M. S. GANI: J. Amer. Ceram. Soc., **50** (1967), p. 101