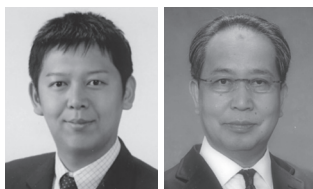


技術報告

低りんアルミニウム合金溶湯の製造技術

豊田充潤* 森中真行*



豊田充潤

森中真行

Technical Paper

J. JFS, Vol. 89, No. 4 (2017) pp. 182 ~ 188

Manufacturing Technique of Low-Phosphorus Al-Si Alloy Molten Metal

Michihiro Toyoda* and Mayuki Morinaka*

The mechanical properties of hypo-eutectic Al-Si alloys are affected by the eutectic structure. It is well known that the eutectic structure forms coarse plate shape when the quantity of P is large. For this reason, a technique for manufacturing hypo-eutectic Al-Si alloy containing a small quantity of P is being developed. Since molten metal treatments such as degassing, de-oxidation, modification treatment etc. are carried out in the manufacturing process, we performed analysis of the pre-casting process. It was found that, according to this technique, the quantity of P is as small as 10ppm or less, and it is possible to produce molten metal with relatively small quantity of gas and oxide.

Keywords : Al-Si alloy, molten metal, phosphorus, P_2O_5 binder, holding furnace, oxide measurement, thermal analysis

1. はじめに

亜共晶 Al-Si 系合金の機械的性質は共晶組織の影響を受けることが知られている¹⁾。共晶組織は P 量²⁾と改良処理^{3,4)}および冷却速度⁵⁾などの影響を受けることが報告されている。また、合金中の P 量が増加すると機械的性質の低下⁶⁾だけでなく、ポロシティの増加⁷⁾、内びけの増加⁸⁾、逆偏析の増加⁹⁾などが生じやすくなることが知られている。これらより、良い鑄造品を製造するためには、P が少ない溶湯を溶製することが必要であると思われる。そして、P 量が少ない溶湯を大量に溶製するためには、P の汚染を生じさせずに、連続的に溶湯処理が可能な保持炉が必要になる。しかしながら、現在のところ、そのような炉は市販されていないようである。

そこで、P 量が少ないアルミニウム合金溶湯を製造するための保持炉を開発する試みが行われた。開発された保持炉の例が文献¹⁰⁾に記載されている (Fig. 1)。それによると、保持炉には、溶湯処理室が設けられている。これは、最近の自動車装置部品に用いられる鑄造品に、靱性が求められるためであろう。すなわち、元々、靱性の低下を回避するために、P が混入しない保持炉が求められたわけである。よって、必然的に介在物とガス量の低減も求められたものと思われる。このため、フラックスを連続的に投入するこ

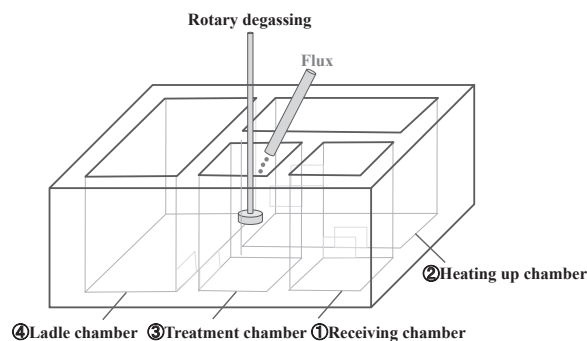


Fig. 1 Developed holding furnace¹⁰⁾.
開発された保持炉¹⁰⁾.

とと回転翼脱ガス装置 (Ar) を常に作動させるように、溶湯処理室を含む 4 室より構成される保持炉が開発されたものと考えられる。本報ではそれらの 4 室を、溶湯が移動する順に①受湯室、②加熱室、③処理室、④ラドル室と呼ぶことにする。これらの 4 室は、適切な位置に設けられた開口部により連結されている。

ここで、溶湯処理について簡単に述べれば次の通りである。一般にアルミニウム鑄造品の品質は内包する酸化物¹¹⁾や水素ガス¹²⁾の影響を受けることが知られている。そこで、これらを除去するための処理 (フラックス処理、脱ガス処

受付日：平成28年12月22日，受理日：平成29年2月3日

* アイシン・エイ・ダブリュ (株) AISIN AW Co., Ltd.

理)が行われている。加えて、改良処理¹³⁾が行われている。これらは、いずれも「溶湯処理」と呼ばれる。溶湯の状態でなければ、酸化物や水素ガスの除去および改良処理が行えないからである。他方、溶湯処理を行ったならば、その場で成否を判定する必要がある。溶湯処理が不十分な場合、再び溶湯処理を行うためである。このように、铸造を行って良いか否かの判別のために行う分析は「炉前分析」と呼ばれ、後に出荷のためなどに行われる正確な分析と区別されている。

本報では、開発された保持炉を用いてP量が少ないアルミニウム合金溶湯を溶製する技術について述べた。また、その技術を構成する要素である、耐火材、合金地金、改良処理、フラックス、酸化物、ガス量、熱分析について簡単に紹介した。

2. P量に及ぼす耐火材バインダーの影響

開発された保持炉に使用された耐火材について述べる。一般に、炉の耐火材には骨材となる高融点の酸化物を連結するため、低融点の酸化物がバインダーとして用いられている。バインダーの材質をP量の観点から考えると2種類に大別することができる。ひとつは日本国内において、従来から広く用いられている P_2O_5 である。 P_2O_5 バインダーは比較的低融点であることから、耐火材の焼成温度が低くて済むことや、パッチングと呼ばれる部分的な補修時の加熱が少なく済むという利点があるとされる¹⁴⁾。もうひとつはPの混入を回避する場合に使用されるCaOである。CaOバインダーは P_2O_5 に比較すると高融点であることから、焼成や過熱にやや難があるとされている。これらの2種類の耐火材による、Pの汚染の程度を比較する実験を行った。

2.1 実験方法

P_2O_5 とCaOの2種類のバインダーおよび工業用の酸化物を用いて、試験用の5番るつぼを作成した。それぞれのるつぼの化学組成は $93\%Al_2O_3$ - $5\%P_2O_5$ および $98\%Al_2O_3$ - $1\%CaO$ であった。これらの化学組成は、るつぼとしての成形および使用が可能なものを試行錯誤により選定した結果である。両るつぼを用いて、 $99.99\%Al$ と $99.9999\%Si$ により1kgのAl-7%Si合金溶湯を溶製した。溶湯温度を $700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 、 $900^\circ C$ 、 $1000^\circ C$ に変化させた。そして、一定時間ごとに試料を採取してPの湿式分析を行った。

2.2 実験結果

P_2O_5 バインダーるつぼの場合、Fig. 2¹⁵⁾に示すように、P量は $700^\circ C$ および $800^\circ C$ においては3ppmのままであった。しかしながら、 $900^\circ C$ では5ppmに増加し、さらに $1000^\circ C$ では9ppmに増加した。他方、CaOバインダーるつぼの場合、溶湯温度によらずP量は3ppmのままで一定であった。この3ppmのPは、おそらく骨材に工業用の酸化物を使用したために混入したと思われる。よって、 P_2O_5 バインダーではなくCaOバインダーを使用した耐火材を用いることにより、Pの混入を回避できる保持炉に使

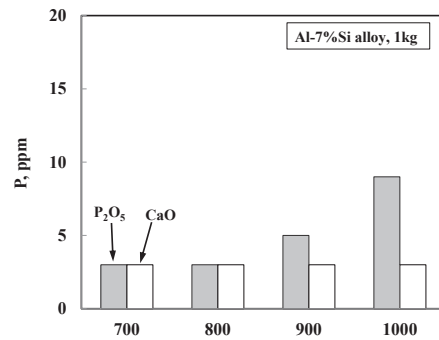


Fig. 2 Effects of molten metal temperature and binder type on P content (chemical analysis method).

P量に及ぼす溶湯温度とバインダー種類の影響(湿式分析法)。

用することが可能であるものと考えられた。

3. P量の少ない合金地金

開発された保持炉を用いて溶製された溶湯は、薄肉部と厚肉部で構成された円形のオートマチックトランスミッション部品にダイカストされる。また、その部品には伸びと耐力が求められる。そのため、AC4C系合金が選定された。この際、P量はなるべく少ないことが望ましい。しかしながら、工業的には許容量を設ける必要がある。そこで、報告されているP量とSi量および共晶組織(改良/非改良)の関係¹⁶⁾、および実用化されているSilafont-36合金¹⁷⁾の例を考慮して、P量の規格を10ppm以下と定めた。

現在、铸造業者がフラックスによる脱りん処理^{18,19)}を行わなくても、あらかじめ塩素ガスにより脱りん処理²⁰⁾された合金地金、あるいはP量の低い原材料を配合された合金地金が市販されている²¹⁾。本実験で使用した合金地金の場合、P量が2ppmと特に少ないことが特徴であった。このため、Sr、Na、Caなどの改良元素を含まないに

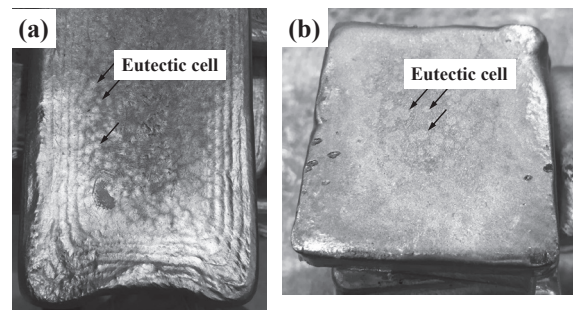


Fig. 3 Eutectic cell of free solidification surface of AC4C alloy ingots (a) and K-mold taken from ladle chamber (without Sr) in holding furnace (b). Both eutectic cells (round) were observed.

(a) AC4C合金系の地金の自由凝固面と、(b) 保持炉のラドル室(Srなし)から採取したのKモールドの共晶セル。いずれも共晶セル(丸形)が観察された。

も関わらず、共晶組織は自己改良²²⁾されていた。合金地金の自由凝固面を観察したところ、Fig. 3の(a)に示すように、自己改良および改良処理時に生じる大きな共晶セルが肉眼で認められた²³⁾。また、Fig. 3の(b)は、本炉において合金地金だけを溶解した際、④ラドル室から採取した溶湯(Sr添加なし)をKモールド鑄型に鑄造した結果である。合金地金の場合と同様に、大きな共晶セルが肉眼で認められた。そして、共晶組織は自己改良されていた。

4. 改良処理

本実験で使用した合金地金の共晶組織は、P量が2ppmと特に少ないことから自己改良されていた。しかしながら、Al-7%Si合金の場合、P量が3ppm以上になると非改良組織に変化するとされている^{22, 24)}。本技術においてはP量の規格を10ppm以下と定めたことから、常に改良組織を得るためには改良処理が必要である。そこで、開発された保持炉において、Al-10%Sr母合金(ロッド状)によるSrの添加が行われた。

5. 改良処理の炉前分析法

改良処理を行った場合、その効果を炉前で判定する必要がある(溶湯処理と炉前分析の関係)。当然ながら、SrとPの発光分光分析法は行われるものの、金型から取り出した試料を分析室に運び、旋盤加工の後に分析を行うと、20分程度を要すると思われる。この間、20個程度の鑄造製品が製造されることになる。これに対して、熱分析法は炉前でシェルカップに溶湯を注ぐことにより、5分後には判定結果を得られる可能性がある。また、発光分光分析法は単独の元素の含有量を示すのに対し、熱分析法は改良元素(Sr, Na, Caなど)と改良阻害元素(P, Bi, Sbなど)との総合的な結果(改良/非改良)を示すものと考えられている。

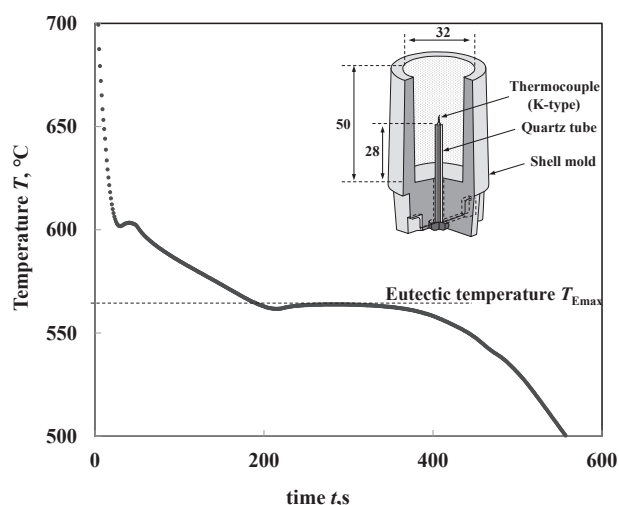


Fig. 4 Shape of shell cup for thermal analysis and example of cooling curve.

熱分析用シェルカップの形状と冷却曲線の例。

熱分析装置メーカーの資料²⁵⁾によると、AC4C合金における改良/非改良の共晶温度(Fig. 4)のしきい値として568°Cが推奨されている。そこで、重力鑄造あるいは低圧鑄造の工程と同様に、本炉の近傍に熱分析装置が設置され、共晶温度のしきい値による炉前分析が導入された。

6. フラックスの選定

本技術においては、溶湯中の介在物量を低減させる必要がある。そのためは、フラックスの使用が必須であろう。一般に知られているように、脱滓を目的とした市販のフラックスには、塩化物、フッ化物、酸化剤が配合されている^{26, 27)}。塩化物は主に溶湯中に存在する滓に付着して、比重差により浮上させるために配合されている。しかしながら、本炉ではセラミック製の回転翼を作動させていることから、塩化物が溶湯中に存在する滓に付着するのと同時に、セラミック製の回転翼にも付着するという不具合が生じる。このような場合、吹き込まれたArガスのサイズが変化する可能性がある。これを防止するためには、塩化物が配合されていないフラックスが必要である。

また、フラックス中のフッ化物と酸化剤は、塩化物が浮上させた滓(ウェットドロス)を、溶湯の表面部において溶湯と分離する(ドライドロスにする)ための発熱剤として配合されている²⁶⁾。これらのフッ化物と酸化剤は、主に溶湯中のMgにより還元されるものと考えられている。すなわち、フッ化物であれば MgF_2 が生成する際に生じる大きな発熱が滓のドライ化に利用されるようである。この場合、本炉ではフラックスを常に投入することから、溶湯の表面において激しい反応が連続的に生じるという不具合が生じやすい。これを防止するためには、反応を低減させることが必要である。また、反応により生成した MgF_2 が固体(微粉)であることから、溶湯表面の上昇気流によって舞い上がる現象が生じやすい。その結果、工場内の環境を悪化させやすい。これを防止するためには、発熱反応による生成物が固体ではなく、気体になることが期待される。

これらの要求に適合する市販のフラックスとして、非ハロゲン²⁸⁾のもの(K_2SO_4 とCが主体²⁹⁾)が選定された。このフラックスは塩化物を配合していないことから、セラミック製の回転翼に付着しにくい。また、フラックスの主成分である K_2SO_4 をもうひとつの成分であるCが還元する際に生じる小さな発熱(CO , CO_2 の生成熱)を利用されていることから、その反応は穏やかなようである。さらに、生成物が気体(CO_2)であることから、微粉が舞い上がらないという利点がある。そこで現在、このフラックスの導入が検討されている。

なお、炉体の構造上、各部屋の隅部に介在物(酸化物)が堆積する可能性がある。そこで、週末時には一般の脱滓フラックスをフラックスフィーダーにより吹き込む清浄化作業を実施していることを付記する。

7. 合金地金中の介在物量

これまでに、国内外の合金地金中の介在物（滓）量が比較された結果、大きな差異のある例が報告³⁰⁾されている。そこで、本研究においても、合金地金中の介在物量の比較を行った。日本国内で生産されている複数の合金地金の状況を調査するため、代表的と思われる8社のADC12合金地金を選定した。A社は2ロット、B社は3ロットを対象とし、それら以外は1ロットを対象とした。これらについて、PoDFAの残渣率法³¹⁾による介在物量の測定を行った。

その結果をFig. 5に示す。全般的に言えば、残渣率（介在物量）は1%程度であった。しかしながら、B社には2.5%と極めて高いロットがあった。また、H社は1.5%と高かった。逆に、F社は0.47%と低かった。要するに、合金地金中の酸化物量は製造業者により、また、ロットにより異なる可能性があるということであろう。そもそも、表面の酸化被膜を含めても、1%程度の介在物を内包していること

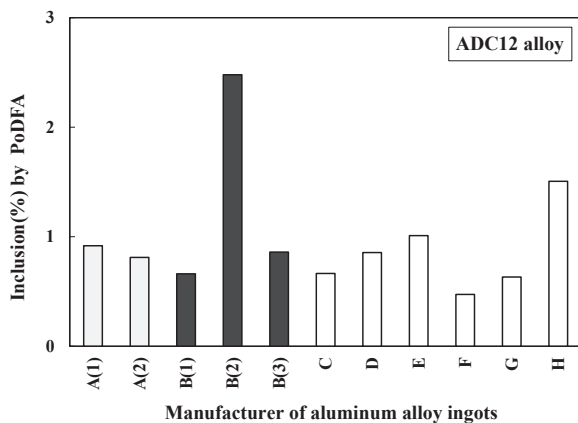


Fig. 5 Comparison of oxide content in eight manufacturers of ADC12 alloy ingots in Japan (residue ratio method by PoDFA).

日本国内における8社のADC12合金地金の酸化物量の比較（PoDFAの残渣率法）。

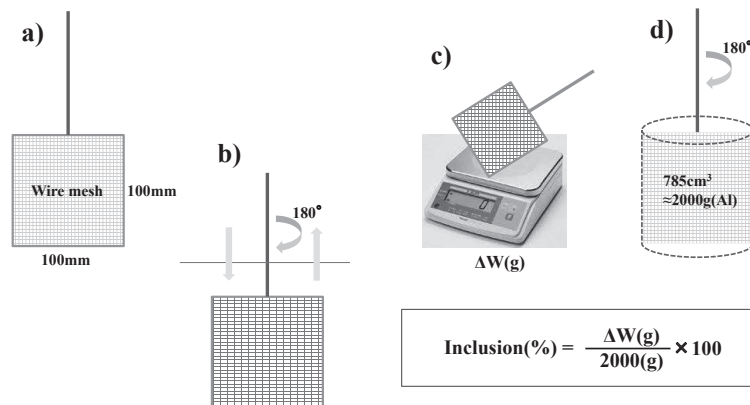


Fig. 6 Sampled oxide weighed method. 酸化物の採取重量法。

は好ましくない状態といえよう。何故なら、介在物は鋳造品の機械的性質に悪影響を及ぼすことが、既に鋳造業者の共通認識のためである。また、1本の合金地金（5kg）中に存在することになる50g（1%）の酸化物は、機械加工時におけるチッピング不良の要因になる可能性があるためである。これらのため、F社程度（0.47%）に低減されることが望まれる。

他方、我々のような鋳造業者も酸化物の生成、成長挙動を理解する必要がある。その上で、介在物量を常に測定しながら、生成量を低減させる努力を行うべきであろう。さらに、生成した酸化物（介在物）を除去するため、常にフラックス処理を行うことと、週末時などにフラックスフィーダーなどによる清浄化の努力を行うべきであろう。

8. 介在物量の炉前分析法

フラックス処理の成否を炉前分析するため、広く普及しているKモールド法に加え、採取重量法と呼ばれる測定法³²⁾が開発された。理由は、本溶湯のKモールドの破断がやや困難なためである。すなわち、Kモールド法は鋳型に鋳込まれた試験片をハンマーなどで破断して、その破面に存在する介在物を、直接的に観察を行うという簡易的でありながら精度の高い方法である。しかしながら、P量が少ない鋳物、およびそれにSrを添加した鋳物は、共晶Si相が微細なことから延性である。このため、ハンマーなどによる破断を試みても曲がることから、破面を現出することがやや困難である。そこで、溶湯状態のまま評価する方法が検討されたわけである。

採取重量法と呼ばれる方法は、あらかじめ秤量した金網を溶湯中で一定の体積分だけ移動させ、取り出した後に再び秤量し、増加した重量により溶湯中の介在物量を評価する方法である。Fig. 6はその方法を示す模式図である。試験では、金網のサイズをFig. 6のa)に示すように100mm×100mmとした。それに持ち手部が取り付けられている。

金網を Fig. 6 の b) に示すように縦方向にして溶湯中に静かに浸漬した。そのまま、静かに 180° 回転させた。そして、静かに引き上げた。Fig. 6 の c) に示すようにその重量を測定し、あらかじめ測定した金網の重量との差 (ΔW) を算出した。この際、金網を溶湯中で半回転させたことから、785cm³ の溶湯が金網を通過したものと考えることができる (Fig. 6 の d))。溶湯の比重は合金組成と温度により異なるであろう。しかしながら、本法は炉前分析法であることから、2.5g/cm³ と単純に仮定することにより、通過した溶湯の重量を 2000g と見積ることができる。この 2000g という溶湯重量は、一般に PoDFA 法において濾過される溶湯の重量と同程度である。このため、Fig. 5 に示した PoDFA の残渣率法によるデータ、あるいは、これまでに蓄積したデータとの比較検討が可能かも知れない。介在物の重量率 (inclusion (%)) を (1) 式により算出した。

$$\text{inclusion}(\%) = (\Delta W(\text{g}) / 2000(\text{g})) \times 100 \quad (1)$$

ここで、介在物 (%) は溶湯中の介在物の重量率、 ΔW (g) は増加重量である。

Fig. 7 は採取重量法と K モールド 10 倍拡大観察法 (K_{10} 法)³³⁾ の関係例を示している。 K_{10} 法は明るい無影照明下の実体顕微鏡を用いて、双眼で観察する方法である。その場合、PoDFA 法における残渣率との相関が認められている。同図によると、両者間には比較的良い相関関係が認められている。このため、現在、採取重量法の導入が検討されている。ただし、同図の関係は操業中の溶湯を対象としたことから、比較的酸化物量が少ない範囲内における結果であることを付記する。また、金網は 2 次元のフィルターであることから、3 次元のフィルターを使用する PoDFA 法よりも捕獲できる介在物量は少ない (測定範囲が狭い) 可能性がある。なお、介在物量が極めて少ない溶湯の場合、 K_{10} は 0.1 と低い値を示すにも関わらず、採取重量法 (inclusion (%)) は 0.25% 程度とやや高い値を示した。こ

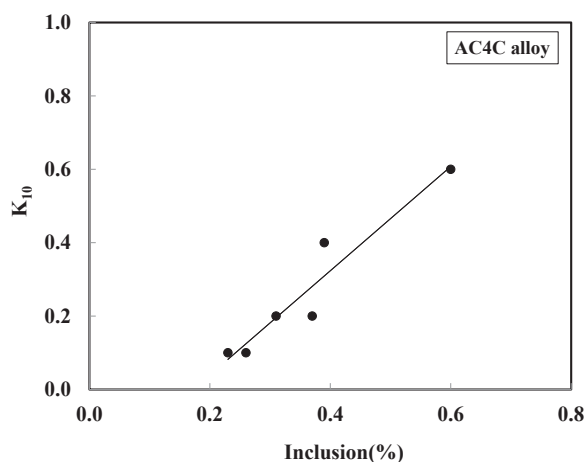


Fig. 7 Relationship between sampled oxide weighed method and K_{10} method.

酸化物の採取重量法と K_{10} 法の関係。

の差異は、金網に不可避免的に付着するメタル分により生じたものと思われる。

9. ガス量の炉前分析法

回転翼脱ガス処理による脱ガス処理の成否の炉前分析を行うため、減圧凝固法が導入された。これは 0.5kPa において凝固させた試料を切断して研磨し、その断面をあらかじめランズレー法により作成された限度見本³⁴⁾と比較するものである。

10. コーティング剤

耐火材の場合と同様に、溶湯と接触する機会のあるラドル、ひしゃくなどに施すコーティング剤からも P が混入する可能性がある。そこで、 P_2O_5 を配合しないコーティング剤が開発された³⁵⁾。この際、 Fe_2O_3 を配合したことにより、コーティング剤の色は赤色を呈した。これは、母材 (ラドルやひしゃくなど) の色 (黒色) と明瞭に区別することにより、コーティング剤の塗り忘れを防止するためである (品質の問題)。さらに、 TiO_2 を配合することにより、高温時には黄色を呈するように配慮された。これにより、ラドルやひしゃくなどが高温であることが識別される (安全の問題)。現在、この P_2O_5 を配合しないコーティング剤の導入に向けて、テストが行われている。

11. 保持炉の性能

開発された保持炉を定常的に使用した際の④ラドル室における P 量の分析結果 (発光分光分析法) を Fig. 8 に示す。P 量は使用した合金地金のメーカーにより、2~6ppm の場合 (F 社) と 7~10ppm の場合 (A 社) に 2 分された。両メーカーに聞き取り調査を行ったところ、それぞれの溶解炉において使用されている耐火材のバインダーに、Fig. 2 に示したような差異がある可能性が示唆された。

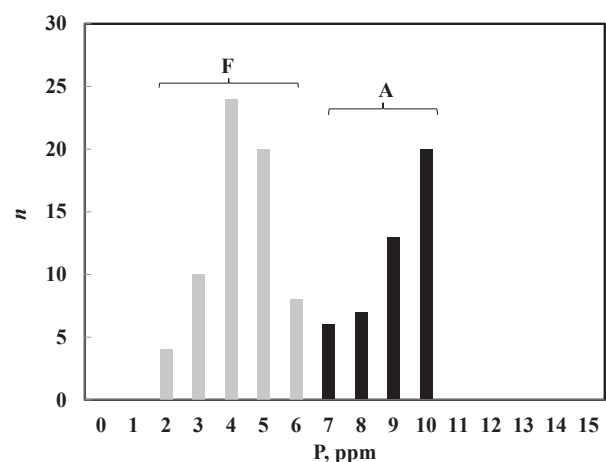


Fig. 8 Measurement result of P content (emission spectroscopy analysis).

P 量の測定結果 (発光分光分析法)。

また、両メーカーとも、ロットによるP量の違いのひとつは、配合された金属Siの種類による可能性²²⁾が考えられた。いずれにしても、本炉内において製造された溶湯中のP量は10ppm以下であった。データは割愛したものの、本炉による溶湯中の酸化物量とガス量は、比較的少ないことが示された。また、Sr量は安定的に添加されていることが示された。

この低Pの溶湯を用いて層流ダイカストを行った鑄造品のマイクロ組織をFig. 9に示す。初晶 α -Al相は粒状の花弁状晶(等軸晶)であった。これは初晶凝固時に流動がともなったためと考えられる³⁶⁾。共晶相は改良組織を呈していた。花弁状の初晶グレイン間がやや広い理由は、ダイカスト時の増圧により、共晶リッチな残留液相が圧入されたためと思われる。他方、溶湯中のPはAIPを形成して、共晶凝固時に分離共晶Si相⁵⁾と呼ばれる塊状のSi相を核生成するものと考えられている。そして、緒言に述べたような悪影響を及ぼすものと捉えられている。しかしながら、この合金溶湯にはSrが添加されたことから、AIPは Sr_3P_2 に変化したものと推察される。このため、AIPに核生成すると考えられる単相の Al_2Si_2Sr 相はほとんど観察さ

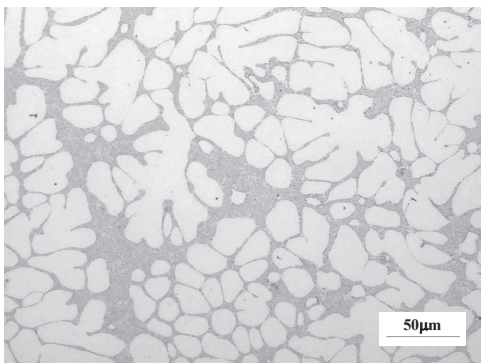


Fig. 9 Microstructure of die-cast.
ダイカスト製品のマイクロ組織。

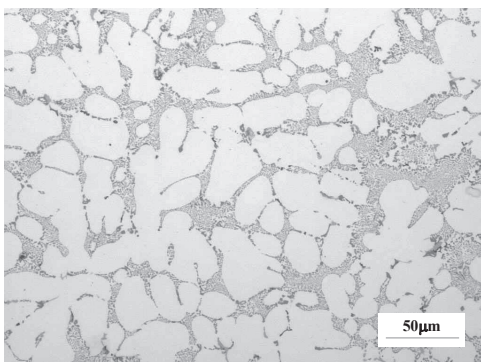


Fig. 10 Microstructure of feeder section in die-cast.
Eutectic Al_2Si_2Sr phase was frequently observed.
ダイカストの厚肉部のマイクロ組織。共晶 Al_2Si_2Sr とと思われる相が多く観察された。

れなかったようである。このような場合、 Al_2Si_2Sr 相はSi相および α -Al相との3元共晶を形成するものと考えられている³⁷⁾。しかしながら、その3元共晶の Al_2Si_2Sr 相もほとんど観察されなかった。そこで、厚肉部のマイクロ組織を観察したところ、Fig. 10に示すように共晶 Al_2Si_2Sr と思われる相³⁸⁾が比較的多く存在していた。この現象は指向性凝固を行わせた鑄造品において、共晶の固液界面に堆積したSrに富む拡散境界層が移動し、厚肉部において共晶セルどうしの境界で停止した結果と推察された。これは合金設計および凝固設計にほぼ沿った結果であった。

12. おわりに

本報では、P量が少ない亜共晶Al-Si合金溶湯の製造技術を述べた。この際、脱ガス、脱酸化物、および改良処理などの溶湯処理が行われることから、炉前分析についての検討が行われた。この技術によると、P量が10ppm以下と少なく、ガス量と酸化物が比較的少ない溶湯を、大量に溶製できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 小林俊郎, 新家光雄, 山岡充昌, 原田俊宏, M. F. Hafiz: 軽金属 **43** (1993) 471
- 2) 森中真行: 鑄造工学 **75** (2003) 325
- 3) A. Pacz: U. S. Patent No. **1387900** (1921)
- 4) S. Bercovici: Colloq Metall **20** (1977) 455
- 5) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 81
- 6) 豊田充潤, 森中真行, 戸田裕之: 鑄造工学 **86** (2014) 832
- 7) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 703
- 8) 森中真行, 下村勇一, 豊田充潤, 茜谷宗明: 鑄造工学 **83** (2011) 125
- 9) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 197
- 10) 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
- 11) 北岡山治: 鑄造工学 **72** (2000) 66
- 12) 日本鑄物協会: 研究報告 **41** (1986)
- 13) 安達 充: 軽金属 **34** (1984) 430
- 14) カリデリス(株): アルミ炉用耐火物カタログ (2015)
- 15) 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
- 16) S. M. Liang, R. Schmid-Fetzer: Acta Materialia **72** (2014) 41
- 17) <http://www.j-imonon.com/column/daredemo/76.html>
- 18) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 262
- 19) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **88** (2016) 332
- 20) 大城直人, 鈴木喬雄, 加藤鋭次: 軽金属 **47** (1997) 341
- 21) <http://www.dik-net.com/product/gokin04.html>
- 22) 森中真行: 鑄造工学 **74** (2002) 383
- 23) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2012) 334

- 24) T. H. Ludwig, P. L. Schaffer, L. Arnberg: Metallurgical and Materials Transactions A **44A** (2013) 5796
- 25) 森中真行：アルミニウム合金の熱分析の手引き (2008) ((株)ニッサブ) 8
- 26) 仁科皓一郎：軽金属 **41** (1991) 373
- 27) 常川雅功：軽金属 **54** (2004) 75
- 28) 森中真行：アルミニウム合金フラックスの手引き (2007) ((株)ファウンテック)
- 29) 日本国特許第 5503848 号
- 30) 北村真, 鈴木勇雄：日本鑄造工学会研究報告 **74** (1996) 172
- 31) <http://www.dik-net.com/product/youtou.html>
- 32) 特許出願中
- 33) 山田洵, 森中真行：K モールド 10 倍拡大観察法 (大信軽金属(株)) (1984) 7
- 34) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 781
- 35) 特許出願中
- 36) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **87** (2015) 627
- 37) 佐藤英一郎, 河野紀雄, 佐藤一慈, 渡辺久藤：軽金属 **35** (1985) 71
- 38) 日本鑄造工学会：研究報告 **68** (1994) 50