

## 技術報告

Al-7%Si合金における4種類の形態の初晶 $\alpha$ -Al相の観察

森中真行\* 豊田充潤\*

## Technical Paper

J. JFS, Vol. 90, No. 4 (2018) pp. 182 ~ 187

Observation of Four Shapes of Primary  $\alpha$ -Al Crystals in Al-7%Si Alloy

Mayuki Morinaka\* and Michihiro Toyoda\*

Generally, dendritic columnar crystals and equiaxed crystals are formed in the microstructure of castings. Additionally, it is recently known that granular crystals can be obtained by giving flow. On the other hand, there are cases in which cellular columnar crystals are observed in die-castings. The difference in the forms of these primary  $\alpha$ -Al phase may possibly change the various properties of the castings. Therefore, in this report, primary  $\alpha$ -Al crystal of these four shapes were prepared, and these observed together with the characteristics of growth, particularly in comparison with dendritic equiaxed crystals for granular crystals.

**Keywords** : primary  $\alpha$ -Al, granular crystal, constitutional undercooling, molten metal flow, crystal retraction

## 1. 緒言

実用されている鑄造用アルミニウム合金の多くは亜共晶 Al-Si 系合金である。それらの基本となる AC4CH 合金は、延性な初晶  $\alpha$ -Al 相と脆性な共晶 Si 相を含む共晶セルにより形成されている。そこで、一般に共晶 Si 相を微細な棒状に変化させる改良処理が行われている。これにより靱性が向上することから、時効処理による高強度化が可能になる。他方、初晶  $\alpha$ -Al 相は柱状晶あるいは等軸晶の形態をとる。柱状晶にはデンドライト状のものと、表面が平滑なセル状のものがある。等軸晶にもデンドライト状のものと、表面が平滑な粒状晶がある。よって、4種類の形態が現われ得る。

それらのうち粒状晶について述べれば、凝固途中において流動<sup>1,2)</sup>、機械的攪拌<sup>3~5)</sup>、電磁攪拌<sup>6)</sup>、超音波加振<sup>7~9)</sup>などを付与することにより得られることが知られている。この粒状晶が得られる現象は、1965年に萩原ら<sup>10)</sup>がスクレーパ鑄造法として発見したものである。しかしながら、1973年の Flemings<sup>11)</sup>の報告により、世界中の凝固の研究者の興味の対象となった。この現象を上手く利用すると、独立した粒状の初晶  $\alpha$ -Al 相と残留液相の混合体を得られることから、流動性に優れた鑄造品を得られる可能性がある。また、初晶  $\alpha$ -Al 相が既に凝固していることから、鑄型に充填した後の凝固収縮量が小さくなる。そのため、ひ

け巣が現れにくくなる可能性がある。これらの期待から、半凝固鑄造法と半溶融鑄造法が実用化された。最近では製造コストの安い半凝固鑄造法が主流<sup>12)</sup>のようであるが十分な普及には至っていない。

いずれにしても、亜共晶 Al-Si 系合金において、初晶  $\alpha$ -Al 相の形態が変化すると、諸性質が変化する可能性がある。そこで本報告では、傾斜させた舟金型及び銅板などに注湯を行い、4種類の形態の初晶  $\alpha$ -Al 相を作製した。そして、それらの観察を行った。

## 2. 実験方法

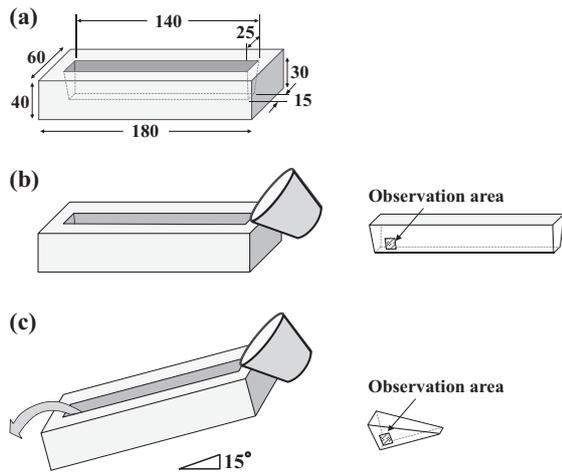
Pの混入を防止するため、釉薬を施さない10番の黒鉛るつぼを電気炉内に設置した。99.99%Alと99.9999%Siを用いて、1kgのAl-7%Si合金を740°Cで溶製した。微細化剤及び改良剤は添加しなかった。発光分光分析の結果、Si量は7.0%、P量は1ppm以下であった。また、脱ガスは施さなかった。攪拌後に溶湯温度を720°Cに低下させ、鑄型及び銅板上に注湯を行った。鑄型はFig. 1の(a)に示すサイズの片状黒鉛鑄鉄製の舟金型である。

デンドライト状の柱状晶が主体の鑄塊を得る目的で、溶湯の入った黒鉛るつぼをFig. 1の(b)に示すように室温の舟金型的一端に近づけて静かに注湯を行った。注湯量は220g、注湯時間は3秒間であった。

これに対して、デンドライト状の等軸晶が主体の鑄塊を

受付日：平成29年11月13日，受理日：平成30年2月2日

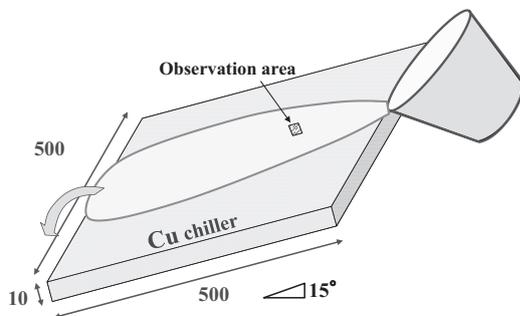
\* アイシン・エィ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.



**Fig. 1** (a) Schematic drawing of permanent mold (unit:mm), (b) pouring method for obtaining columnar dendrite and observation position of microstructure, (c) pouring method for obtaining equiaxed dendrite and observation position of microstructure.

(a) 金型の模式図 (mm), (b) デンドライト状の柱状晶を得るための注湯方法とマイクロ組織の観察位置, (c) デンドライト状の等軸晶を得るための注湯方法とマイクロ組織の観察位置.

得る目的で, Fig. 1 の (c) に示すように室温の舟金型を  $15^\circ$  傾斜させた. そして, 溶湯の入った黒鉛のつぼを舟金型の上端に近づけて注湯を行った. 舟金型を傾斜させた理由は, 初晶  $\alpha$ -Al 相が室温の鑄型壁で核生成した後, ある程度成長した段階で後続の溶湯の流動により鑄型壁から剥離させ, 溶湯中を移動させるためである. この際, Fig. 1 の (c) に示したように, 舟金型の下側に位置する側面部から (以下, 下面部と略す) 溶湯を溢れさせた. すなわち, 下面部を河川工学における洗堰 (あらいぜき)<sup>13)</sup> のように作用させた. 洗堰は底部の水をせき止めながら, 表層部の水は堰の上を越流させるというものである. それと同様に, 本実験においても底部を移動して来た等軸晶を, 下面部でせき止めることを試みた.



**Fig. 2** Schematic drawing of Cu plate (unit:mm), pouring method for obtaining columnar cells and granular crystals and observation position of microstructure.

銅板の形状 (mm) 及びセル状の柱状晶と粒状晶を得るための注湯方法とマイクロ組織の観察位置.

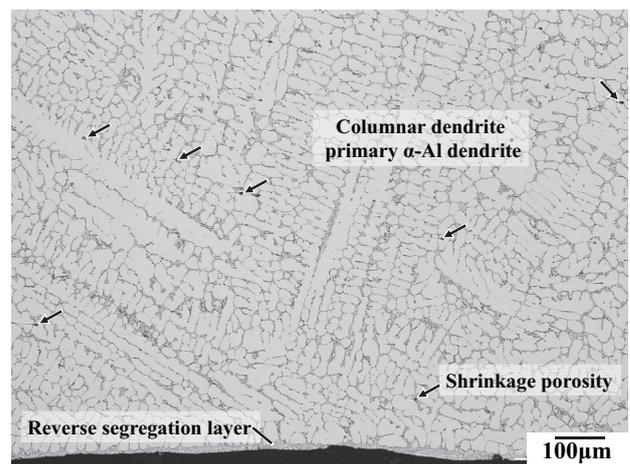
他方, 固液界面が平滑であるセル状の柱状晶と粒状晶を得る目的で, Fig. 2 に示すように  $15^\circ$  傾斜させた室温の銅板に同じ溶湯を注湯した. これは傾斜冷却板<sup>14, 15)</sup> として知られている方法である. この場合も, 溶湯の入った黒鉛のつぼを舟金型の一端に近づけて注湯を行った. この場合の注湯量は 1.5kg, 注湯時間は 5 秒間であった.

いずれの鑄塊においても, 図中に明記した位置のマイクロ組織を観察した. 一部の鑄塊は EBSD 解析により, 初晶  $\alpha$ -Al 相の結晶方位の測定を行った. 加速電圧は 20kV, 試料の傾斜角度は  $70^\circ$  である. この際, 試料の表面層における研磨時のひずみを受けた層を除去するためにイオンミリングを施した.

### 3. 実験結果

#### 3.1 デンドライト状の柱状晶の形成

平らに置いた室温の舟金型 (Fig. 1 の (b)) に, 静かに注湯を行った鑄塊のマイクロ組織を Fig. 3 に示す. 試料の下端は鑄型の底面に接触していた部分である. 表面には, 逆偏析した共晶層<sup>16)</sup> が観察された. その上部 (内部側) には, デンドライト状の柱状晶が観察された. 本供試溶湯には微細化剤を添加していないことから, 初晶  $\alpha$ -Al 相は室温の鑄型壁における熱的過冷により核生成したものと考えられる. そして, 溶湯の内部に向かって柱状晶が成長したものであると思われる. その際にも注湯は継続していたが, いわば溶湯を膨らますように静かに供給したことから, 成長するデンドライトにほとんど影響を与えなかったと思われる.



**Fig. 3** Microstructure of flat permanent mold casting (columnar dendrite), Arrow shows shrinkage porosity.

平らな金型に注湯した鑄塊のマイクロ組織 (デンドライト状の柱状晶). 矢印はシュリンケージポロシティを示している.

シュリンケージポロシティはわずかししか観察されなかった. これはデンドライト状初晶  $\alpha$ -Al 相が指向性凝固したことに加え, 共晶セルも指向性凝固した<sup>17)</sup> ためと思われる. すなわち, 本供試溶湯には P が含まれないこと

から、共晶 Si 相の核物質である AIP は溶湯中で形成されない。このため、共晶 Si 相は鑄型壁の接触面において、熱的過冷により核生成したものと考えられる。そして、形成された共晶セルが、柱状晶の初晶  $\alpha$ -Al 相と同様に、柱状晶的に上部に向かって凝固したものであると思われる。よって、共晶セルの成長による凝固収縮は、常に上側に存在する残留液相から補給できることにより、シュリンケージポロシティ (矢印) がわずかしか形成されなかったものと考えられる。この場合、熱の拡散だけでなく、物質の拡散も制御できたことから、Al-Si 合金における指向性凝固と言える。シュリンケージポロシティがわずかに生じた箇所は、溶質が堆積することにより融点が低下した共晶セルどうしの谷間と考えられる。

### 3.2 デンドライト状の等軸晶の形成

15° 傾斜させた室温の金型 (Fig. 1 の (c)) に注湯した試料の下面部近傍のマイクロ組織を Fig. 4 に示す。微細化剤を添加していないにも関わらず、多くのデンドライト状の等軸晶が観察された。これは、実験方法で述べたように、底部を移動して来た等軸晶が下面部でせき止められたためと考えられる。後続の溶湯はその上部を越流したものである。すなわち、物質と熱が流動した訳である。

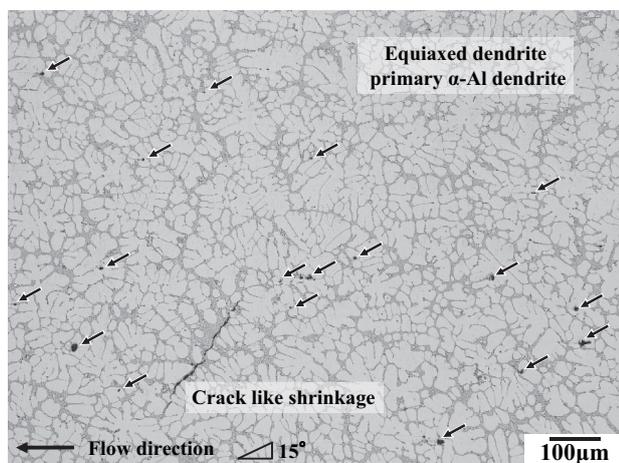


Fig. 4 Microstructure of tilted permanent mold casting (equiaxed dendrite), Arrow shows shrinkage porosity.

傾斜させた金型に注湯した鑄塊のマイクロ組織 (デンドライト状の等軸晶)。矢印はシュリンケージポロシティを示している。

等軸晶の周囲には、共晶が網目状に存在していた。その共晶領域には、図中に矢印で例示したように多くのシュリンケージポロシティが認められた。共晶セルは前節の場合と同様に、鑄型壁の接触面において熱的過冷により核生成し、柱状晶的に上部に向かって指向性凝固したものである。しかしながら、等軸晶の隙間が形成する網目状の導水経路は複雑と考えられる。そのため、共晶凝固時の凝固収縮を補給することが困難になり、等軸晶の周囲に多くのシュリンケージポロシティが形成されたものと推察され

る。また、一部の共晶が偏析した領域では、ひげがクラック状に形成されていた。

### 3.3 セル状の柱状晶と粒状晶の形成

室温の銅製の傾斜板 (Fig. 2) に注湯した試料のマイクロ組織を Fig. 5 に示した。銅板との接触面には、場所により粒状晶またはセル状の柱状晶が形成されていた。それらの中で、Fig. 5 はセル状の柱状晶が形成されていた場所を示したものである。試料の下端は鑄型の底面部である。底面部の表面には、金型の場合と同様に逆偏析した共晶層が観察された。その上部 (内部側) にセル状の柱状晶が形成されていた。柱状晶は溶湯の流動方向側に偏向する現象が知られているが<sup>18~20</sup>、本実験においては直線的に成長していた。

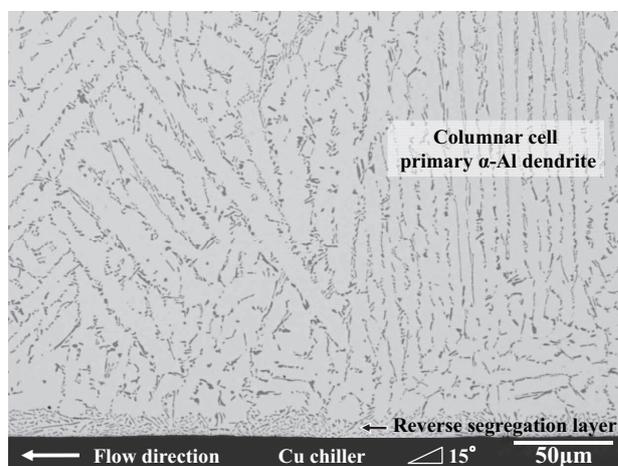


Fig. 5 Microstructure of tilted Cu mold casting (columnar cell).

傾斜させた銅板に注湯した鑄塊のマイクロ組織 (セル状の柱状晶)。

そのセル状の柱状晶よりも上側に存在する結晶は、平滑な固液界面を有する粒状晶であった。本実験では室温の銅型に溶湯を注いだ。銅型は熱伝導性に優れることから、ノンファセットの初晶  $\alpha$ -Al 相は瞬時に核生成したものである。そして、ディスク<sup>21</sup>と呼ばれる程度のサイズに成長した後、後続の溶湯により鑄型壁から剥離され、溶湯内を流動したものと推察される。銅板から 1mm 上方の位置における代表的な粒状晶のマイクロ組織と EBSD 方位マップを Fig. 6 に示した (Fig. 5 の上方)。これより、異なる方位の粒状晶が、やや矩形を呈して連結しているように思われる。

これらの粒状晶の周囲にも、等軸晶の場合と同様に共晶が網目状に存在していた。しかしながら、その共晶領域は Fig. 4 に示したデンドライト状の等軸晶の場合よりも狭く、粒状晶どうしが部分的に接触しているようであった。粒状晶とセル状の柱状晶との境界部の EBSD 方位マップを Fig. 7 に示した。連結した粒状晶どうしの間隙には、比較的粗い共晶 Si 相が存在していた。これは、三輪ら<sup>22</sup>

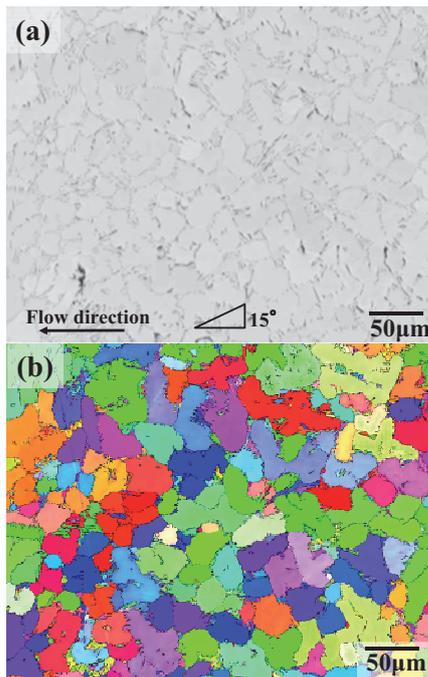


Fig. 6 Microstructure (a) and EBSD orientation map (b) of tilted Cu mold casting (1mm inner. granular crystal).

傾斜させた銅板に注湯した鋳塊の (a) ミクロ組織と (b) EBSD 方位マップ (銅板から 1mm 内部, 粒状晶).

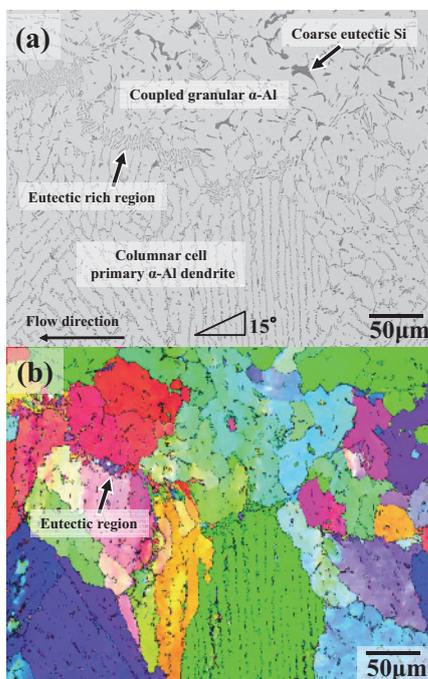


Fig. 7 Microstructure (a) and EBSD orientation map (b) of tilted Cu mold casting (300 $\mu$ m inner. Upper: columnar cell, lower: granular crystal).

傾斜させた銅板に注湯した鋳塊の (a) ミクロ組織と (b) EBSD 方位マップ (銅板から 300 $\mu$ m 内部, 下部: セル状の柱状晶, 上部: 粒状晶).

が報告した Al-Si 共晶合金を半熔融状態で機械的に攪拌した際に形成されたものに酷似している. これに対して, セル状の柱状晶と粒状晶の間隙 (図では川のように見える) の共晶が偏析した領域には, 比較的細かい共晶 Si 相が存在していた. その領域の EBSD 方位マップによると, 共晶  $\alpha$ -Al 相は何度も結晶方位を変化させながら成長したようであった<sup>23)</sup>. これは, 協調成長する共晶 Si 相が双晶を繰り返しながら, いわゆる TPPE 機構<sup>24~26)</sup>により成長したためと考えられる. 近傍の同様の組織の例を Fig. 8 に示した. このような共晶が偏析した領域は, Fig. 3 に示した傾斜させない金型, すなわち, 流動を付与しない場合には形成されていなかった. よって, 半凝固鋳造に特有の現象と言える.

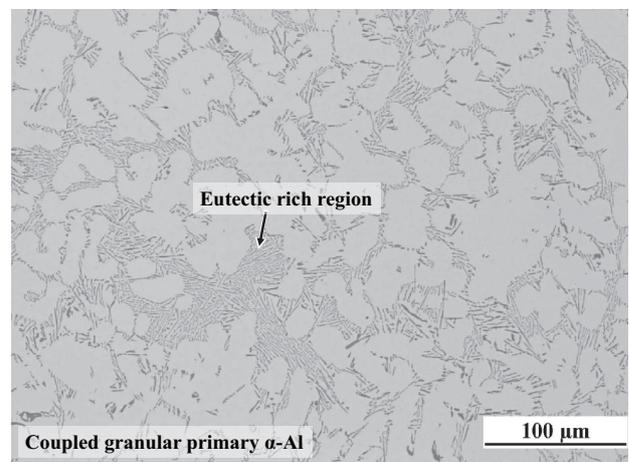


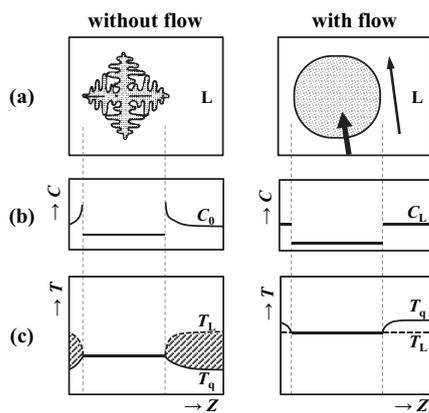
Fig. 8 Microstructure of tilted Cu mold casting. 傾斜させた銅板に注湯した鋳塊のミクロ組織.

#### 4. 考 察

本実験では, デンドライト状の柱状晶と等軸晶, セル状の柱状晶, そして粒状晶の 4 種類の形態の初晶  $\alpha$ -Al 相が得られた. それらのうち, 粒状晶に関する成長の説明はほとんど行われていない. そこで以下, デンドライト状の等軸晶と比較しながら, 粒状晶の成長の挙動についての検討を行った.

##### 4.1 デンドライト状の等軸晶の成長

Fig. 4 に示したようなデンドライト状の等軸晶の成長に関して, Kurz ら<sup>27)</sup>の説明を簡単に述べれば次のようである (Fig. 9 の左側 (without flow)). デンドライト状の柱状晶から溶断<sup>28)</sup>した  $\alpha$ -Al 相の枝, あるいは過冷した溶湯中において核生成して成長し始めた  $\alpha$ -Al 相などは, (a) のように熱流に拘束されずに溶湯中に浮遊している (自由晶). このような結晶は, (b) に濃度場を示したように溶質を等方的に排出していることから, 周囲には溶質の堆積による拡散境界層が形成されている. この時, 固液界面における液相線温度  $T_L$  は (c) に温度場を示したように, 溶質の堆積量の変化に従って変化しているものと仮定されている. 他方, 結晶が成長する際の凝固潜熱は, 結晶が鋳



**Fig. 9** (a) Schematic view, (b) concentration field, (c) temperature field in solidification of dendritic equiaxed crystals and granular crystals with and without flow. Long arrow indicates flow. Thick arrow indicates movement of the crystal.

流動の有無によるデンドライト状の等軸晶と粒状晶の凝固における (a) 模式図, (b) 濃度場, (c) 温度場. 長い矢印は流動を示す. 太い矢印は結晶の移動を示す.

型と接触していないことから周囲の過冷した溶湯に伝えられる. すなわち, 結晶の温度  $T_{\text{crystal}}$  の方が, 溶湯温度  $T_{\text{melt}}$  よりも高い状態にある ((1)式).

$$T_{\text{crystal}} > T_{\text{melt}} \quad (1)$$

このため, 実際の温度  $T_q$  の分布は, (c) の温度場に示したように負の温度勾配を呈する. この場合, 斜線部では, 実際の温度  $T_q$  が液相線温度  $T_L$  を下回っていることになる. すると, 斜線部の液相は, 自由エネルギー  $\Delta G$  が増加した準安定な状態にある. これが駆動力となり, 固液界面に摂動が生じる. その摂動が乱れに発達すると, 固液界面は不安定になるものと説明されている<sup>29)</sup>. この場合, 固体が成長した方が安定であることから, やがて枝が生じて, デンドライトが形成される. これにより, 組成的過冷により増加した自由エネルギーと平衡したものと考えられる. すなわち, 枝の形成により, 組成的過冷は消滅したものと捉えられている.

#### 4.2 粒状晶の成長

しかしながら, 室温の銅製の傾斜板に注湯を行った場合, Fig. 6 に示されたように, 固液界面が平滑である粒状晶が形成された. 粒状晶の成長は, 2つの仮定を設けることにより, 説明することが可能になる. 1つは Fig. 9 の右側 (with flow) の (a) に大きな矢印で模式的に示したように, 銅板の接触面において液相線温度で生成した初晶  $\alpha$ -Al 相が, 後続の流動により銅板から剥離されて, 溶湯の内部 (温度は液相線温度よりも高い) に運ばれたという仮定である. つまり, 結晶の温度  $T_{\text{crystal}}$  よりも溶湯温度  $T_{\text{melt}}$  の方が高い状態におかれたと考えるのである ((2)式).

$$T_{\text{crystal}} < T_{\text{melt}} \quad (2)$$

すると, 結晶の周囲における実際の温度  $T_q$  の勾配は正で

ある. この温度勾配が周囲の液相線温度  $T_L$  の勾配を上回るならば, 組成的過冷は生じないことになる.

よって, もう1つは成長する結晶の周囲の液相線温度  $T_L$  の分布に関する仮定である. すなわち, Fig. 9 の右側 (with flow) の (a) に長い矢印で模式的に示したように, 結晶が運ばれた溶湯の内部において, 周囲の液相が相対的に流動しているという仮定である. 液相の流動により混合が生じると, (b) に濃度場を示したように結晶の固液界面から等方的に排出された溶質は周囲に堆積せず, バルク液相に拡散して一様 ( $C_L$ ) になったものとみなすことができる. このような場合のモデルとして, Scheil<sup>30)</sup> および Pfann<sup>31)</sup> による (3)式が知られている.  $C_S$  は固相濃度,  $k$  は平衡分配係数,  $C_0$  は初期濃度,  $f_S$  は固相率である.

$$C_S = kC_0 (1 - f_S)^{k-1} \quad (3)$$

また, (c) に温度場を示したように, 周囲の液相線温度  $T_L$  はバルク液相と同じである. すると, 液相線温度  $T_L$  の勾配がゼロであるのに対し, 前述したように実際の温度  $T_q$  の勾配は正であることから, 組成的過冷は生じないことになる. そのため, 固液界面に摂動を生じさせる駆動力が存在しないことにより, 固液界面が平滑な粒状晶が形成されたものと考えられる.

また, (2)式より, この結晶には周囲の溶湯の熱が流れ込んだことになる. この結晶は鑄型に接触していないことから, その熱は結晶に蓄積されたものと考えられる. その蓄積量が溶融潜熱を上回ると, やがて結晶は退縮し始めたものと解釈される (負の成長, つまり溶解). 特に, 結晶の表面に突起が存在した場合, その突起部の先端の温度勾配は大きくなる. 熱流速は温度勾配に比例することから, 温度勾配が正の場合の突起部には, 相対的に多くの熱が流入する. その結果, 突起部は優先的に退縮したものと推察される.

以上の2つの仮定を設けることにより, 粒状晶の成長を説明することができる. これを同時に達成する手段が, 凝固途中の流動<sup>1,2)</sup>, 機械的攪拌<sup>3~5)</sup>, 電磁攪拌<sup>6)</sup>, 超音波加振<sup>7~9)</sup>などの付与と考えられる.

#### 4.3 デンドライト状の等軸晶と粒状晶の成長の特徴

Table 1 は成長の特徴をまとめたものである. デンドラ

**Table 1 Comparison of growth of dendritic equiaxed crystals and granular crystals.**

デンドライト状の等軸晶と粒状晶の成長の特徴.

Primary $\alpha$ -Al crystal	Dendritic equiaxed	Granular
Liquidus gradient	+	zero
Temperature gradient	-	+
Constitutional under cooling	Occur	Not occur
Solidification behavior	Growth	Retraction
Solid/liquid interface	Unstable	Stable

イト状の等軸晶の場合、固液界面の液相側における液相線の勾配が正(+)であるのに対し、実際の温度勾配は負(-)である。このため、固液界面に接する液相には、組成的過冷が生じているものと考えられる。その結果、固液界面は不安定となり、デンドライトを形成しながら成長したものと説明される。

一方、粒状晶の場合、固液界面の液相側における液相線の勾配がゼロであるのに対し、実際の温度勾配は正(+)である。このため、組成的過冷は生じていないものと考えられる。また、周囲の溶湯の熱が鋳型に接触していない結晶に流れ込むことから、退縮が生じているものと推察される。これらの結果、固液界面は安定(平滑)となり、粒状晶が形成されたものと類推される。

## 5. 結 論

本報告では、傾斜させた舟金型及び銅板などに注湯を行った。その結果、デンドライト状の柱状晶と等軸晶、セル状の柱状晶、及び粒状晶の4種類の形態の初晶 $\alpha$ -Al相を得た。そして、それらの観察を行った。特に粒状晶に関しては、デンドライト状の等軸晶と比較しながら成長の特徴を検討した。

### 参考文献

- 1) 岩澤秀, 高橋正詞, 上久保佳則, 杉浦泰夫: 鑄造工学 **84** (2012) 456
- 2) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **87** (2015) 627
- 3) M. C. Flemings, R. G. Riek, K. P. Young: Mater. Sci. and Eng. **25** (1976) 103
- 4) 三輪謙治, 安藤芳康, 大橋照男: 鑄物 **56** (1984) 402
- 5) K. Miwa, T. Kakamu, T. Ohashi: Trans. Japan Institute of Metals **26** (1985) 549
- 6) 柴田良一, 金内良夫, 山根英也, 梅田高照: 鑄造工学 **69** (1997) 892
- 7) 多賀佳奈子, 福井雄太, 恒川好樹, 奥宮正洋: 鑄造工学 **81** (2009) 469
- 8) 福井雄太, 恒川好樹, 奥宮正洋: 鑄造工学 **82** (2010) 618
- 9) 大澤嘉昭: 軽金属 **61** (2011) 220
- 10) 萩原巖, 高橋忠義: 日本金属学会誌 **29** (1965) 637
- 11) M. C. Flemings, R. Mehrabian: AFS Trans. **81** (1973) 81
- 12) 板村正行, 洪俊杓, 金宰民: 鑄造工学 **77** (2005) 537
- 13) 久田真: コンクリート工学 **46** (2008) 156
- 14) 茂木徹一: 鑄造工学 **77** (2005) 526
- 15) 田辺郁, 茂木徹一, 杉浦英二: 日本金属学会誌 **67** (2003) 291
- 16) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 197
- 17) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **87** (2015) 117
- 18) 朴相漢, 江阪久雄, 篠塚計: 日本金属学会誌 **76** (2012) 189
- 19) 朴相漢, 江阪久雄, 篠塚計: 日本金属学会誌 **76** (2012) 197
- 20) 朴相漢, 江阪久雄, 篠塚計: 日本金属学会誌 **76** (2012) 240
- 21) H. Biloni, B. Chalmers: Trans. Met. Soc. AIME **233** (1965) 373
- 22) 三輪謙治, 市川理衛: 日本金属学会誌 **45** (1981) 853
- 23) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 823
- 24) D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker: J. Appl. Phys. **31** (1960) 1165
- 25) R. S. Wagner: Acta Materialia **8** (1960) 57
- 26) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **90** (2018) 17
- 27) W. Kurz, D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification (Trans Tech Publications) (1984) 63
- 28) K. A. Jackson, J. Hunt, D. Uhlmann, T. P. Seward III: Trans. Met. Soc. AIME **236** (1966) 149
- 29) W. W. Mullins, R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. **35** (1964) 444
- 30) E. Scheil: Z. Metallkunde **34** (1942) 70
- 31) W. G. Pfann: Trans. AIME **194** (1952) 747