

## 技術報告

AC4CHに1%Cuを添加した合金の  
共晶Si相改良処理におけるSr/P比の影響森中真行\* 飯牟礼貴志\*<sup>2</sup>  
仁科芳彦\*<sup>2</sup> 豊田充潤\*<sup>3</sup>

## Technical Paper

J. JFS, Vol. 92, No. 1 (2020) pp. 028 ~ 034

DOI: 10.11279/jfes.92.028

Influence of Sr/P Ratio on Modification of Aluminum Alloy  
with 1%Cu Added to JIS AC4CHMayuki Morinaka\*, Takashi Iimure\*<sup>2</sup>,  
Yoshihiko Nishina\*<sup>2</sup> and Michihiro Toyoda\*<sup>3</sup>

In hypoeutectic Al-Si alloys, modification treatment is performed to improve mechanical properties and improve shrinkage. However, the Sr / P ratio at the time of improvement has not been clarified. Therefore, in this report, thermal analysis was performed while varying P and Sr to clarify the influence of the Sr / P ratio on the modification treatment while observing the microstructures of the alloys. As a result, it was revealed that the Sr/P ratio of modified alloy structures more or less agrees with the stoichiometric ratio of  $Sr_3P_2$ .

**Keywords** : Al-Si alloy, thermal analysis, under cooling, modification, Sr/P ratio

## 1. 緒 言

近年、自動車や産業用車両などに、軽量化が求められ続けている。そのため、アルミニウム合金を使用した部品が多く用いられている。それらのうち、複雑な形状を付与する部品には鑄造法が使用されている。この場合、初晶 $\alpha$ -Al相を主体とするいわゆる固溶体型合金では流動性、割れ性、ひけ性などに不具合が生じる。そこで歴史的に、体積率で半分程度が共晶である亜共晶 Al-Si 系合金が多く使用されている。

しかしながら、例えば Al-7%Si 合金における共晶 Si 相の形態は、P 量が 2ppm 以下であれば微細な棒状<sup>1)</sup>であるものの、3ppm 以上の場合には粗大な板状になる<sup>2)</sup>。すると、鑄物の靱性が低下する<sup>3)</sup>。そこで、100 年前から Na や Sr を添加する改良処理が行われている<sup>4)</sup>。この処理により、共晶 Si 相の形態は板状から棒状に変化する<sup>5)</sup>。その結果、靱性を向上させることが可能になる。

ところで、改良処理を行うと靱性の向上だけでなく、ひけ性も向上する場合がある<sup>5)</sup>。すなわち、改良処理により、溶湯補給が困難な内びけ型から、溶湯補給が容易な外びけ型に変化する<sup>6)</sup>。また、耐圧性を低下させるざく巣が低減する。ざく巣は、溶湯中の AlP を核物質として多量の共晶セルが等軸状に成長した際、それらの間隙の残留液相が凝

固収縮することにより形成されるものと考えられている<sup>7)</sup>。これを防止するために Sr を添加することが行われている<sup>8)</sup>。これにより、溶湯中で生成して成長する共晶セルはなくなり、鑄型壁で熱的過冷により核生成した数少ない共晶セルが、内部に向かって方向性を持ちながら成長するようになる<sup>1,9)</sup>。この場合、共晶セルはミクロ的に凝固収縮しながら、マクロ的には一方向(凝固収縮の逆方向)に成長しているものと捉えることができる。すると、適正に押し湯が設けられていれば、成長方向の前方には常に溶湯が存在する。その結果、ミクロ的な凝固収縮を常に補償することが可能になる。その結果、ざく巣が形成されにくいことが知られている<sup>10)</sup>。よって、改良処理を行うと、ひけ性も向上する場合がある<sup>11)</sup>。

改良処理に関して、Fig. 1 はミクロ組織の限度見本 (Modification Rating<sup>12)</sup> (以下、MR と略す) を示している。MR No. 1 は非改良組織である。そして、MR No. 2 以上が改良組織と認識される。ただし、靱性を向上させることを目的として改良処理を行う場合、MR No. 4 以上を求めることが多い。しかしながら、ひけ性の向上を求める場合には、MR No. 2 以上で効果が発現するものと考えられる。

これまでに、MR に及ぼす Sr/P 比の影響は明確にされていない。そこで本報では、P と Sr を変量させながら熱分析を行うとともにミクロ組織を観察し、改良処理におけ

受付日：平成31年4月19日、受理日：令和元年10月2日

\* (株)MRDC MRDC Ltd.

\*<sup>2</sup> (株)豊田自動織機 TOYOTA Industries Corporation

\*<sup>3</sup> アイシン・エイ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.

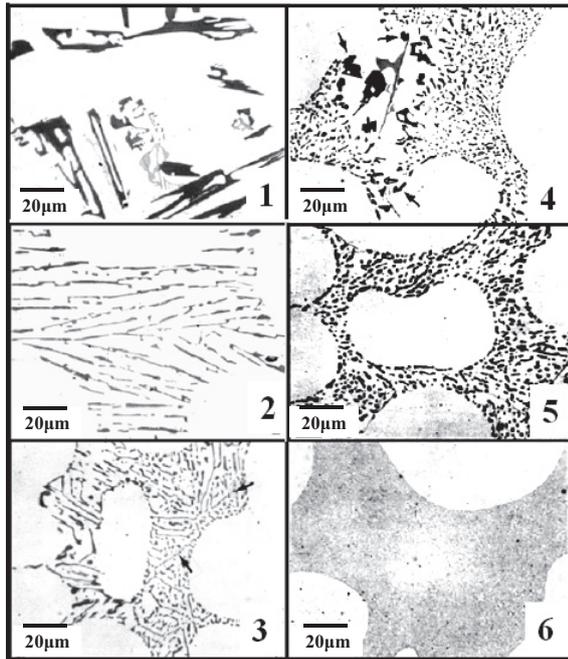


Fig. 1 Modification rating number<sup>12)</sup>.  
改良限度見本<sup>12)</sup>.

る Sr/P 比の影響を明らかにすることを試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 対象とした合金

代表的な亜共晶 Al-Si 合金である AC4CH 合金は、鋳造性と機械的性質に優れた合金である。しかしながら、シリンダーヘッドに使用する際には、高温強度に若干劣るといふ弱点がある。他方、例えば AC4B 合金は、高温強度に優れたものの靱性に劣るといふ問題がある。そこで、両者の長所を併せ持つ合金として 1% 程度の Cu を添加した AC4CH 合金（以下、AC4CH+1%Cu 合金と略す）が諸企業において使用されている。例えば、茂泉ら<sup>13)</sup> はディーゼルエンジンのシリンダーヘッド用に AC4CH+1%Cu 合金を使用するとともに、時効処理における詳細な析出挙動を明確に示した。また、オートマチックトランスミッション部品用のダイカスト合金として、AC4CH+1%Cu 合金に類似の Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg 合金が開発された<sup>14)</sup>。これらのため、本報では今後も使用量が増加するものと考えられる AC4CH+1%Cu 合金を対象とした。

### 2.2 溶解と鋳造

電気炉内において、釉薬を施していない 10 番の黒鉛るつぼを使用して、1kg の AC4CH+1%Cu 合金地金を 720°C で溶解した。P の添加には Al-19%Cu-1.4%P 合金を用いた。P 量は通常量として 5ppm、及び一般的に規格の上限と考えられている量として 10ppm、そして、それを逸脱した場合を想定した量として 15ppm の 3 水準とした。Sr 量に関しては、120ppm 程度以上の場合に過改良組織を呈する可能性が示唆されている<sup>15)</sup>。そこで、120ppm 以下の範

囲を対象にして、Al-10%Sr（ロッド状）を用いて Sr を添加した。一部の溶湯については、同温度で保持を行うことにより Sr を酸化させて減耗させた。化学成分の分析は、OBLF 社製の発光分光分析装置により行った。その結果、Table 1 に示すように、P 量は 4 ~ 5ppm, 10 ~ 11ppm, 14 ~ 15ppm の 3 水準が得られた。これらの値は発光分光分析法によることから、最大で 2ppm 程度の誤差が生じる可能性がある。しかしながら、3 水準が混同されることはない。Sr 量は 120ppm 以下の範囲内で変化させた。なお、Mg 量は 0.34 ~ 0.36% で変化した。また、Ti は 0.09% であったが、他の元素（Zn, Mn, Ni, Pb, Sn, Cr, Zr, Sb, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Ga, In, La, V, Li, Hg, Ag）は <0.01% であった。Na と Ca は定量下限の 2ppm 以下であった。これらは本実験の趣旨に異論を挟むものではない。

鋳造操作は既報<sup>16)</sup>と同様である。すなわち、鋳造の直前に溶湯温度を 725°C に上昇させた。そして、電気炉内に

Table 1 Analysis results of emission spectroscopy of test material and measurement results of eutectic temperature. Zn, Mn <0.01%.

供試材の発光分光分析法による分析結果と共晶温度の測定結果。Zn と Mn は <0.01%.

Cu-Mg:%, Sr-P:ppm, T <sub>E</sub> :°C, MR: Modification Rating No.									
No.	Cu	Si	Fe	Mg	Sr	P	Sr/P	T <sub>E</sub>	MR
1	0.80	7.01	0.12	0.36	<1	5	0	571.0	1
2	0.82	6.96	0.12	0.34	10	4	2.5	570.5	1
3	0.82	7.10	0.12	0.35	17	4	4.2	566.5	2
4	0.81	7.06	0.12	0.35	23	5	4.6	565.5	2
5	0.80	7.03	0.12	0.35	26	5	5.2	564.4	2
6	0.81	7.08	0.13	0.35	33	5	6.6	564.8	2
7	0.82	7.00	0.12	0.35	38	5	7.6	564.8	2
8	0.81	7.07	0.12	0.35	120	5	24	562.7	3
9	0.82	7.01	0.12	0.35	<1	10	0	570.0	1
10	0.83	7.03	0.13	0.34	35	11	3.2	568.2	1
11	0.84	7.00	0.13	0.34	42	11	3.8	567.2	2
12	0.82	6.88	0.12	0.34	45	11	4.1	566.8	2
13	0.84	6.94	0.12	0.35	47	11	4.2	566.3	2
14	0.84	7.07	0.13	0.35	49	11	4.4	565.9	2
15	0.83	6.89	0.12	0.34	51	11	4.6	565.2	2
16	0.84	7.02	0.12	0.34	<1	15	0	569.9	1
17	0.84	7.00	0.12	0.34	55	15	3.6	568.8	1
18	0.84	6.92	0.12	0.34	59	15	3.9	568.5	1
19	0.84	6.93	0.12	0.35	73	14	5.2	564.7	2
20	0.84	6.92	0.12	0.34	81	14	5.8	564.4	2

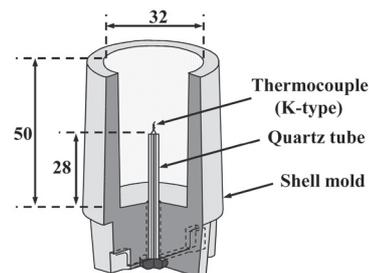


Fig. 2 Schematic of thermal analysis cup.  
熱分析容器の模式図。

において、10番の黒鉛るつぼ内の溶湯を、あらかじめ同じ炉内に入れておいた1番の黒鉛るつぼですくいき取った。そこにシーズ熱電対を浸漬したまま炉外に取り出した。溶湯温度が720°Cに低下した瞬間に、Fig. 2に示すニッサブ社製の熱分析容器（シェル製、室温）に注湯を行った。この際、わずかに山盛りに注湯を行った。そして、予熱した耐熱板を用いてすり切ることにより溶湯量を一定にした。

### 2.3 熱分析法

一般に、熱分析法により、炉前において改良処理の成否の判定が行われている。炉前で分析を行う理由は、改良阻害元素であるP量が合金インゴットのメーカーやロットにより異なるとともに、耐火物の種類の影響を受けるためである<sup>17)</sup>。また、添加したSrは歩留りの変動に加えて、時間とともに酸化減耗するためである<sup>18)</sup>。さらに、改良処理の成否は、溶湯に含まれる他の改良元素（Na, Ca）や、改良阻害元素（P, Sb）の総合的な影響を受けるためである。

熱分析法により共晶Si相の形態を推定する原理として、従来から次の考え方が提唱されている。すなわち、1 $\mu$ m/s程度以上の速度で成長するSi相のノンファセット面の谷間に堆積するAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Srクラスタが形成されるために必要な過冷を、共晶温度として測定しているというものである<sup>19)</sup>。固液界面にAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Srクラスタが堆積すると、双晶の密度が増加するものと思われる。そして、過冷による自由エネルギーと界面エネルギーが平衡したことにより、共晶Si相の形態が棒状化したものと考えられている<sup>16)</sup>。また、その際のしきい値となる過冷度は6°C程度であることが報告されている<sup>20)</sup>。ただし、そのほとんどはAC4CH (A356)合金を対象としたものである。

本報では、Fig. 3に例示した冷却曲線におけるAl-Si二元共晶における再輝最高温度を便宜上、共晶温度 $T_E$ と呼ぶ。

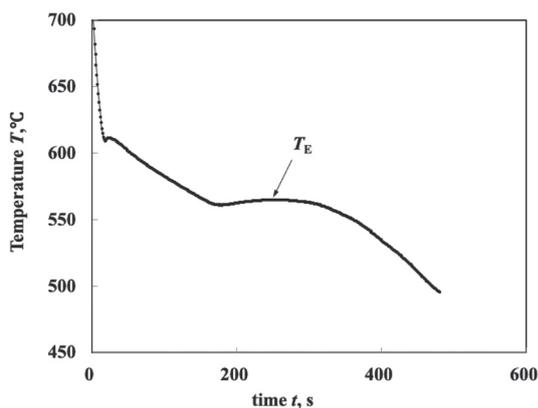


Fig. 3 Cooling curve of AC4CH+1%Cu-5ppmP-33ppmSr alloy (sample No. 6).

AC4CH+1%Cu-5ppmP-33ppmSr合金(供試材No. 6)の冷却曲線。

### 2.4 ミクロ組織の判別

ミクロ組織の判別は、冷却曲線を測定した試料における熱電対の測温部近傍で行なった。得られたミクロ組織をFig. 1に示した限度見本と見比べた。そして、各試料に

MR No. を付与した。本報では、MR No. 1を非改良、No. 2以上を改良と呼ぶことにする。

## 3. 実験結果

熱分析法により得られた共晶温度、及びミクロ組織の観察結果より識別したMRの結果をTable 1に記載した。本実験における供試材数は20試料と多い。そこで、P量ごとに代表的な試料を選び、それらの結果を簡単に記述した。

### 3.1 P量が5ppmの水準における共晶組織とSr量の関係

P量が5ppmと少なく、Srを添加していない合金の共晶温度は、571.0°Cと本実験中で最も高い値であった。そこで本報では、この温度を本合金における平衡の共晶温度と仮定した。また、ミクロ組織の観察結果をFig. 4に示す。図の中央部に塊状のSi相が認められた。この塊状のSi相は、共晶凝固の初期にAIPを核物質として生成したものと考えられている<sup>21)</sup>。また、板状の共晶Si相は、その塊状のSi相から放射状に成長していた。このように、直径200 $\mu$ m程度の共晶セルが多数形成された組織は非改良の特徴とされている<sup>22)</sup>。よって、MR No. 1(非改良)と識別された。しかしながら、38ppmのSrを添加した合金

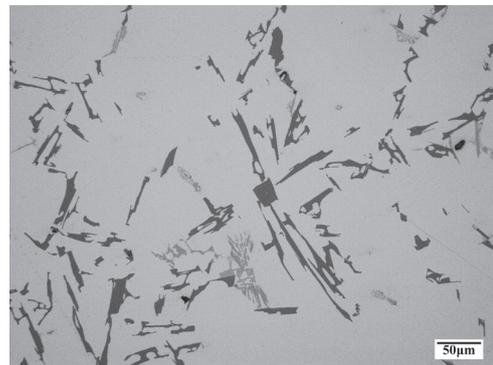


Fig. 4 Micro structure of AC4CH+1%Cu-5ppmP-0ppmSr alloy (MR No. 1, un-modification).

AC4CH+1%Cu-5ppmP-0ppmSr合金のミクロ組織(MR No. 1, 非改良)。

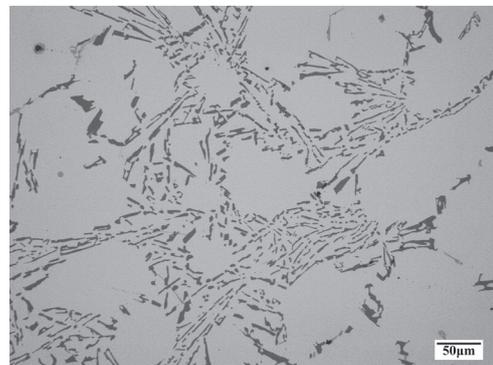
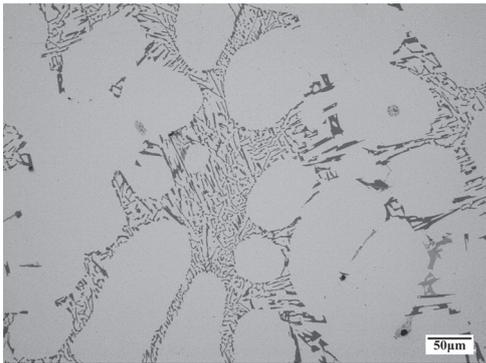


Fig. 5 Micro structure of AC4CH+1%Cu-5ppmP-38ppmSr alloy (MR No. 2, smart modification).

AC4CH+1%Cu-5ppmP-38ppmSr合金のミクロ組織、(MR No. 2, 弱い改良組織)。

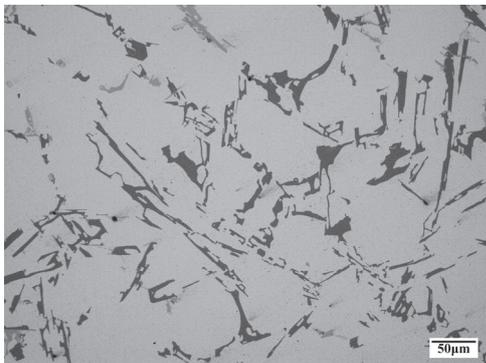


**Fig. 6** Micro structure of AC4CH+1%Cu-5ppmP-120ppmSr alloy (MR No. 3, modification).  
AC4CH+1%Cu-5ppmP-120ppmSr合金のマイクロ組織 (MR No. 3, 改良組織).

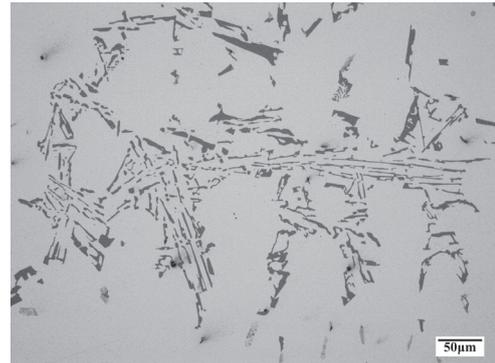
の共晶温度は 564.8℃に低下した。マイクロ組織の観察結果を **Fig. 5** に示す。共晶 Si 相の間隔が狭くなっていた。また、成長に方向性がみられた、これらは弱い改良時の特徴である。よって、MR No. 2 と識別された。そして、Sr 量が 120ppm と最も多い合金の共晶温度は 562.7℃と本実験中で最も低い値を示した。そのマイクロ組織は **Fig. 6** に示すように、共晶 Si 相の間隔が極めて狭くなっていた。よって、MR No. 3 と識別された。

### 3.2 P 量が 10ppm の水準における共晶組織と Sr 量の関係

P 量が 11ppm で、Sr 量が 35ppm の場合の共晶温度は 567.2℃と比較的高い値であった。マイクロ組織の観察結果を **Fig. 7** に示す。共晶 Si 相間隔が比較的広いことから MR No. 1 と識別された。しかしながら、Sr 量を 51ppm に増加させた合金の共晶温度は 565.2℃に低下した。マイクロ組織の観察結果を **Fig. 8** に示す。共晶 Si 相の間隔が狭くなるとともに、共晶 Si 相に方向性がみられた。これは、Si 相の核物質であった AIP が Sr により還元され、核生成能を有さない  $Sr_3P_2$  に変化したためと考えられる。その結果、鑄型壁で核生成した共晶セルが鑄塊の中心部まで成長したため、方向性を示したものと思われる。また、その成



**Fig. 7** Micro structure of AC4CH+1%Cu-11ppmP-35ppmSr alloy (MR No. 1, un-modification).  
AC4CH+1%Cu-11ppmP-35ppmSr合金のマイクロ組織 (MR No. 1, 非改良).

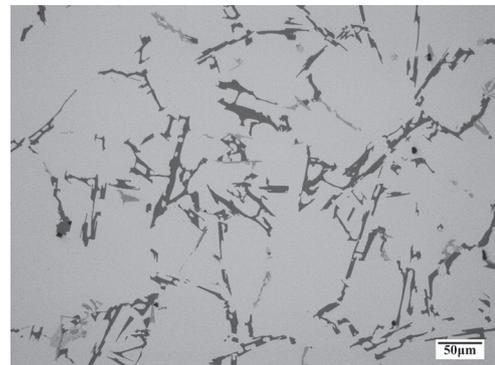


**Fig. 8** AC4CH+1%Cu-11ppmP-51ppmSr (MR No. 2, smart modification).  
AC4CH+1%Cu-11ppmP-51ppmSr合金のマイクロ組織 (MR No. 2, 弱い改良組織).

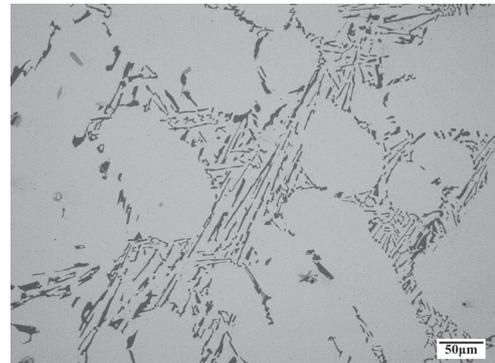
長速度が速いことから、共晶 Si 相間隔が狭くなったものと思われる。この現象は、鑄鉄における D 型黒鉛の場合と同様と考えられる<sup>23)</sup>。よって、MR No. 2 と識別された。

### 3.3 P 量が 15ppm の水準における共晶組織と Sr 量の関係

P 量が 15ppm と多い合金の場合、Sr 量が 55ppm の場



**Fig. 9** AC4CH+1%Cu-15ppmP-55ppmSr (MR No. 1, un-modification).  
AC4CH+1%Cu-15ppmP-55ppmSr合金のマイクロ組織 (MR No. 1, 非改良).



**Fig. 10** AC4CH+1%Cu-14ppmP-81ppmSr (MR No. 2, smart modification).  
AC4CH+1%Cu-14ppmP-81ppmSr合金のマイクロ組織 (MR No. 2, 弱い改良組織).

合の共晶温度は 568.8°C と高い値であった。マイクロ組織の観察結果を Fig. 9 に示す。共晶 Si 相間隔が広いことから MR No. 1 と識別された。他方、Sr 量を 81ppm に増加させた合金の共晶温度は 564.4°C に低下した。マイクロ組織の観察結果を Fig. 10 に示す。共晶 Si 相間隔が狭いことから MR No. 2 と識別された。

## 4. 考察

### 4.1 共晶温度と共晶組織に及ぼす Sr 量の影響

Fig. 11 は共晶温度に及ぼす Sr 量の影響を、3 水準の P 量ごとにまとめたものである。図中、白色のプロットは非改良であった試料を示し、黒色のプロットは改良であった試料を示している。P 量が 5ppm と低い場合、20ppm 程度以上の Sr が添加されると改良組織に変化するとともに、共晶温度は 565°C 程度と低くなった。しかしながら、P 量が規格の上限と考えられる 10ppm の場合、40ppm 程度以上の Sr が添加されることにより改良組織に変化するとともに、共晶温度は 567°C を下回った。しかしながら、P 量が規格の上限を超えたと考えられる 15ppm と多い場合、73ppm 以上の Sr が添加されることにより、ようやく改良組織に変化するとともに、共晶温度は 565°C 程度に低下した。

これらの試料の MR は、共晶温度により整理することが可能であった。すなわち、MR No. 1 の共晶温度は 568 ~ 571°C と比較的高い温度範囲内にあった。また、MR No. 2 の共晶温度は 564 ~ 567°C と比較的低い温度範囲内にあった。そして、MR No. 3 の共晶温度は 562.7°C と最も低い温度であった。

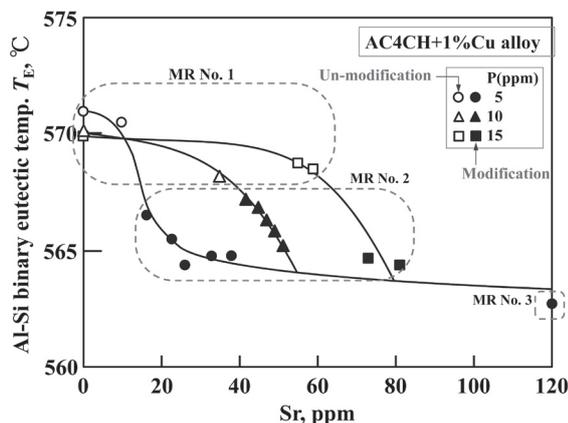


Fig. 11 Effects of P and Sr contents on Al-Si binary eutectic temperature of AC4CH+1% Cu alloy. The white plot is the un-modified structure, and the black plot is the modified structure.

AC4CH+1%Cu 合金の Al-Si 2 元共晶温度に及ぼす P 量と Sr 量の影響。白色のプロットは非改良組織、黒色のプロットは改良組織。

### 4.2 Sr/P 比と共晶温度及び共晶組織の関係

Fig. 12 に全試料の Sr/P 比と共晶温度の関係を示した。Sr/P 比が 4 以下の場合、共晶温度は 568 ~ 571°C 程度と比較的高い温度を示すとともに、MR は No. 1 であった。し

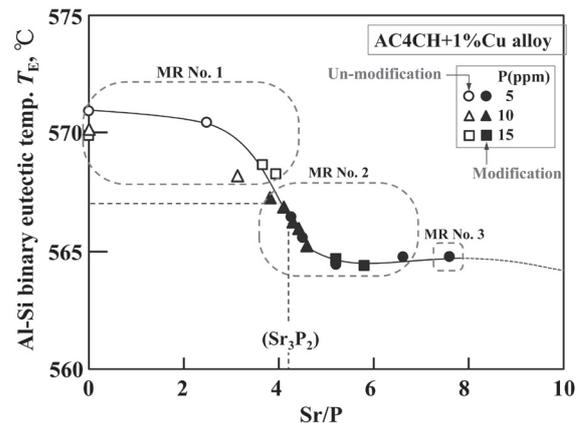


Fig. 12 Relationship between Al-Si binary eutectic temperature and Sr / P ratio, and eutectic structure (modification / un-modification) in AC4CH+1% Cu alloy. The white plot is the un-modified structure, and the black plot is the modified structure.

AC4CH+1%Cu 合金における Al-Si 2 元共晶温度と Sr/P 比、及び共晶組織 (改良 / 非改良) の関係。白色のプロットは非改良組織、黒色のプロットは改良組織。

しかしながら Sr/P 比が約 4 ~ 7.6 の範囲では、共晶温度が 564 ~ 567°C と比較的低い温度を示すとともに、MR は No. 2 に変化した。そして、Sr/P 比が 24 と著しく大きい場合、MR は No. 3 であった。

この Sr/P 比と共晶温度の関係を示す曲線において、勾配が最も大きくなったのは、Sr/P 比が 4/1 の付近であった。ここで Sr と P の化合物を  $Sr_3P_2$  と仮定すると、その化学量論比は  $3Sr/2P=262.86/61.9476=4.2/1$  となる。この化学量論比に対応する共晶温度を同図において求めたところ、既報<sup>16)</sup> に述べた Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg 合金の場合と同じ 567°C であった (破線)。

このように、改良元素 (Sr) と P の化合物の化学量論比に対応する共晶温度が改良 / 非改良のしきい値を示した報告として 2 例を再掲する。Fig. 13 は Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg 合金における Sr/P<sup>16)</sup> の例である。Sr/P (化学量論比は 4.2/1) が 3 程度の場合には非改良組織で、5 程度の場合には改良組織であった。また、Fig. 14 は AC2B 合金における Na/P<sup>24)</sup> の例である。Na/P (化学量論比は 1.8/1) が 1 程度の場合には非改良組織で、3 程度の場合には改良組織であった。このように、2 種類の合金種及び 2 種類の改良元素において、同様の現象が報告されている。よって、本実験の対象とした AC4CH+1%Cu 合金における改良 / 非改良のしきい値も、化学量論比 (4.2/1) に対応する共晶温度 (567°C) で示されるものと類推される。

このような関係が発現する理由を簡単に述べる。例えば、日本国内の合金には 5 ~ 10ppm 程度の P が混入している例が報告されている<sup>25)</sup>。P は溶湯中で容易に AlP を形成する。しかしながら、溶湯に Sr あるいは Na あるいは Ca などの改良元素が添加された場合、エネルギー的にそ

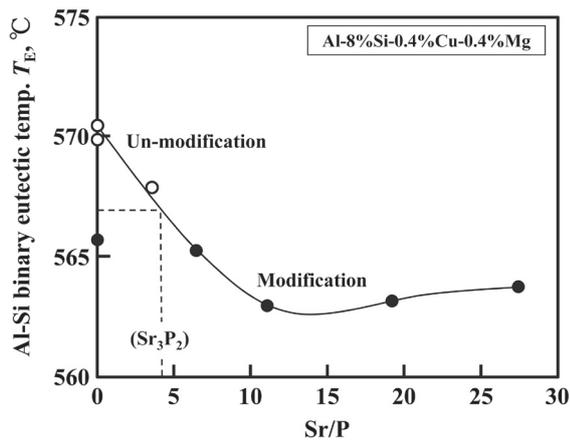


Fig. 13 Al-Si binary eutectic temperature and Sr / P ratio in Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg alloy, and the relation between eutectic structure (modification / un-modification)<sup>16)</sup>. The white plot is the un-modified structure, and the black plot is the modified structure. Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg合金におけるAl-Si 2元共晶温度とSr/P比、及び共晶組織(改良/非改良)の関係<sup>16)</sup>。白色のプロットは非改良組織、黒色のプロットは改良組織。

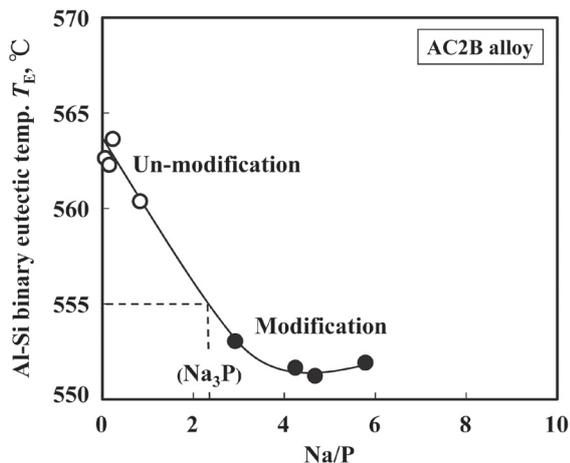


Fig. 14 Al-Si binary eutectic temperature and Na / P ratio in AC2B alloy, and eutectic structure (modification / un-modification)<sup>24)</sup>. The white plot is the un-modified structure, and the black plot is the modified structure. AC2B合金におけるAl-Si 2元共晶温度とNa/P比、及び共晶組織(改良/非改良)の関係<sup>24)</sup>。白色のプロットは非改良組織、黒色のプロットは改良組織。

これらのP化合物が優先して形成される<sup>8)</sup>。ただし、改良元素MとPの比(M/P)がそれらの化学量論比よりも小さい場合、溶湯中にAIPが残存しているものと思われる。その結果、共晶セルは残存するAIPにより形成されるものと考えられる。この場合、等軸状の共晶セルとして成長することから、共晶凝固時の凝固潜熱は溶湯中に放出されるものと思われる。そのため、Fig. 2に示したように溶湯内に設置された熱電対により共晶温度を求めると、570～571℃程度と比較的高い温度(平衡状態に近い温度)を示

したものと捉えることができる。しかしながら、改良元素MとPの比(M/P)が、それらの中で優先的に形成される化合物の化学量論比よりも大きい場合、AIPは改良元素Mにより、すべて還元されるものと思われる。この場合、溶湯中に核物質(AIP)が存在しないことから、共晶セルは溶湯中で核生成されずに、鑄型壁で熱的過冷により核形成されるものと推察される。そして、鑄塊の熱的な中心まで、柱状に成長するものと考えられる。この場合、共晶凝固時の潜熱の多くは、柱状の共晶セル自身を通して鑄型壁に伝えられるものと推察される。その結果、排出された凝固潜熱は同じであるにも関わらず、溶湯内に設置された熱電対により共晶温度を求めると、565℃程度の比較的低い温度を示したものと説明することができる。以上のように考えることにより、本実験に示されたマイクロ組織の変化(MR)と共晶温度の関係、及びSr/P比を合理的に説明することができる。

## 5. 結 言

本報では、PとSrを変量させながら熱分析を行い、そのマイクロ組織を観察しながら、改良処理におけるSr/P比の影響を明らかにすることを試みた。その結果、改良組織を示す際のSr/P比はSr<sub>3</sub>P<sub>2</sub>の化学量論比とほぼ一致することが明らかになった。

## 参考文献

- 1) 森中真行：鑄造工学 **71** (2003) 325
- 2) G. Gürtler: Zeitschrift für Metallkunde **44** (1953) 503
- 3) 豊田充潤, 森中真行, 戸田裕之：鑄造工学 **86** (2014) 832
- 4) A. Pacz: U. S. Patent No. 1387900 (1921)
- 5) 安達 充：軽金属 **34** (1984) 361
- 6) 森中真行：鑄造工学 **74** (2002) 103
- 7) 森中真行：鑄造工学 **85** (2013) 508
- 8) J. H. Li, P. Schumacher: International Journal of Cast Metals Research **25** (2012) 347
- 9) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 823
- 10) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 703
- 11) 日本鑄造工学会：研究報告 **82** (1999)
- 12) D. Apelian, G. K. Sigworth, K. R. Whaler: AFS Trans. **92** (1984) 297
- 13) 茂泉健, 手塚裕康, 里達雄：軽金属 **54** (2004) 205
- 14) 豊田充潤, 森中真行：鑄造工学 **89** (2017) 182
- 15) J. Barrirero, M. Engstler, N. Ghafoor, N. de Jonge, M. Odén, F. Mücklich: J. Alloys Compd. **611** (2014) 410
- 16) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **89** (2017) 638
- 17) 豊田充潤, 森中真行, 長谷川豊：鑄造工学 **91** (2019) 141
- 18) 上野博志, 萩野谷生郎：鑄物 **66** (1994) 205
- 19) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **91** (2019) 287

- 20) K. R. Whaler: Proceedings of the conference on thermal analysis of molten aluminum (AFS/CMI) (1984) 189
- 21) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 81
- 22) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **88** (2016) 332
- 23) 土屋大樹, 重野勝利, 川島浩一, 森中真行: 鑄造工学 **88** (2016) 624
- 24) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **89** (2017) 563
- 25) 森中真行: 鑄造工学 **74** (2002) 383