

Al - Cu 合金の結晶成長過程のフェーズフィールドシミュレーション

島岡 三義 岩川 光善*

Phase-Field Simulation of Crystal Growth of Al - Cu Alloy

Mitsuyoshi SHIMAOKA and Mitsuyoshi IWAKAWA*

Phase-field method is useful to predict the dendritic solidification process of alloys. Fundamental theory of phase-field method for a crystal growth of metal alloy has been explained. Al - 4.5mass% Cu alloy is used as a sample alloy. The computer simulation has been performed and the effects of the undercooling of the melt, the partition coefficient and the liquidus slope in the concentration region of 85 - 100at% Al on the equilibrium phase diagram of Al - Cu alloy on the crystal growth have been examined. The results are summarized as follows: (1) Secondary dendrite arm grew fat with increasing undercooling of the melt, and also these arms grew in the 45° direction of growth of the primary dendrite arms. (2) Tertiary dendrite arms grew with increasing the partition coefficient. (3) The secondary dendrite arms did not occur at the low liquidus slope.

1 はじめに

人類の歴史において青銅器、鉄器などの金属材料の使用開始は古く、「たたら製鉄」、「東大寺大仏」など、我が国における製鉄技術や鑄造技術も古い歴史を持っている。産業革命以来、金属材料の使用量は飛躍的に増大し、使用目的に適した膨大な種類の合金が開発されてきている。しかし、近年は地球環境の保護の観点から、たとえば鉛などの有害な金属を使用しない材料の開発が進められており、資源の有効利用のためのリサイクル技術の開発も重要な課題として推進されている。それとともに凝固組織を制御して必要な機能を得ようとする研究も進められている。

「鑄造」は大変歴史の古い製造法でありながら、鑄造プロセスにおける鑄型内の湯流れ解析、引け巣や偏析などの鑄造欠陥の予測などが科学的に解明できるようになったのはつい最近のことである^{(1), (2)}。また、パーソナルコンピュータの性能向上と金属材料の熱力学データベースの整備により、合金設計において欠くことのできない平衡状態図の設計も可能になってきている。

一方、合金の結晶成長過程そのものをシミュレートしようという研究も盛んであり、フェーズフィールド法による、純金属の他、2元あるいは3元合金、共晶・包

晶・偏晶反応型合金などの結晶成長過程の計算機シミュレーションが1990年代以降急速に増えてきており⁽³⁾⁻⁽⁷⁾、フェーズフィールド法の有用性が明らかになるにつれてその解説も増えている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。

本報告では、フェーズフィールド法を概説するとともに、本法を用いてAl - 4.5mass% Cu合金の2次元的な結晶成長過程を計算した結果について、特に融液の過冷却の影響を中心に報告する。

2 フェーズフィールド法の支配方程式⁽¹⁰⁾

既報⁽¹²⁾では直交1次元の純物質の、かつ平滑凝固を仮定しての固相成長の解析手法を解説した。しかし、そのような凝固解析法では図1に示すようなデンドライトの形状予測は不可能である。2次元凝固、合金の結晶成長過程のシミュレーションの場合は、凝固(固液)界面における境界条件(温度勾配や濃度勾配など)の設定は容易ではなく、液相と固相の違いを計算機にどう認識させるかも難しい問題になってくる。フェーズフィールド法は図2に示すように、固相と液相の間に仮想的に界面領域 2λ を設定し、その領域に0から1の間で変化するスカラー関数 $\phi (= \phi(x, y, z))$ を適用している。既報⁽¹²⁾で示したマッシー領域は固相(デンドライト)と液相が混合した領域であり、固相と液相は明確に区分される(図

* 本校専攻科機械制御工学専攻学生(現在、シャープ(株)勤務)

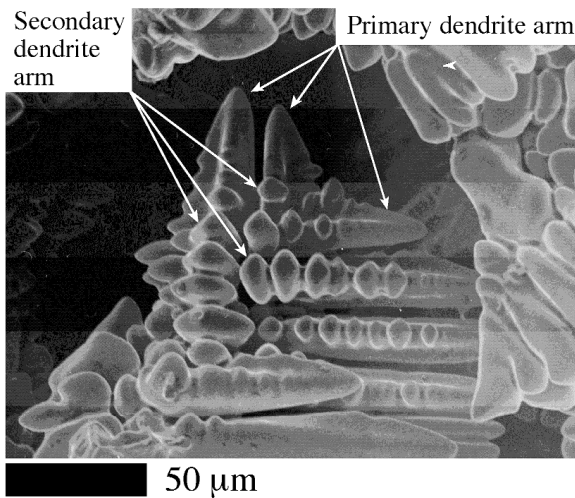


Fig. 1 Dendrite of Ni-Al-Be alloy.

2の境界領域幅が0と厳密には言えないまでも)。しかし、フェーズフィールド法では固相と液相の境界がぼやけたものとする。この ϕ を「フェーズフィールド」と称するが、0と1の間のある任意の値の等高線を描くと、あるいは、0と1の間でグラデーション処理を施すと固液界面形状が浮かび上がってくるというものである。

フェーズフィールド法では、式(1)のフェーズフィールド方程式と式(2-a)の拡散方程式もしくは式(2-b)の熱伝導方程式を連立させて ϕ を求める。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left[\epsilon^2 \cdot \nabla^2 \phi - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right] \quad \dots(1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left\{ \frac{D(\phi)}{\partial^2 f / \partial c^2} \nabla \frac{\partial f}{\partial c} \right\} \quad \dots(2-a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a(\phi) \cdot \nabla^2 T + h(\phi) \cdot \frac{L}{C_p} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \dots(2-b)$$

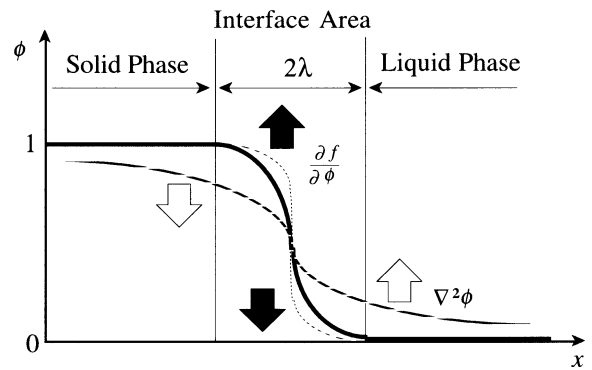
式(1)における $\partial f / \partial \phi$ の項は ϕ をステップ状に近づけるが、 $\nabla^2 \phi$ とのバランスによりフェーズフィールド ϕ の形状が図2のように決まる。ここで、 M 、 ϵ は後述するフェーズフィールドパラメータである。 f ($f = f(\phi, c, T)$)、純金属の場合は $f = f(\phi, T)$ は自由エネルギー密度で、

$$f(\phi, c, T) = h(\phi) \cdot f^s(c_s(x, y), T) + \{1 - h(\phi)\} \cdot f^l(c_l(x, y), T) + W \cdot g(\phi) \quad \dots(3)$$

であり、 $f^s(c_s(x, y), T)$ 、 $f^l(c_l(x, y), T)$ は固相、液相の自由エネルギー密度、 $h(\phi)$ は固相率で、 $h(0) = 0$ および $h(1) = 1$ を満たす単調増加関数であればよい。 $W \cdot g(\phi)$ は固液界面領域のエネルギー障壁に対応した過剰自由エネルギーであり、 $g(\phi)$ は2重井戸型関数であればよい。本研究では $h(\phi)$ 、 $g(\phi)$ はそれぞれ以下の関数形を用いることとした。

$$h(\phi) = \phi^3 \cdot (6\phi^2 - 15\phi + 10) \quad \dots(4)$$

$$g(\phi) = \phi^2 \cdot (1 - \phi)^2 \quad \dots(5)$$

Fig. 2 Distribution of phase field, ϕ , near the solid-liquid interface.

なお、固液界面領域においては固相・液相の区別はつけられないので、式(3)中の固相濃度 c_s と液相濃度 c_l を仮定しなければならないが、それには固液各相の濃度を平均化処理する式(6)と、固相、液相の等化学ポテンシャル条件式(7)を連立させて解く。

$$c(x, y) = h(\phi) \cdot c_s(x, y) + \{1 - h(\phi)\} \cdot c_l(x, y) \quad \dots(6)$$

$$\frac{C_L^e}{C_S^e} \cdot \frac{1 - C_S^e}{1 - C_L^e} = \frac{C_L(x, y)}{C_S(x, y)} \cdot \frac{1 - C_S(x, y)}{1 - C_L(x, y)} \quad \dots(7)$$

式(2)で $c = c(x, y, t)$ は溶質濃度、 $D(\phi)$ は拡散係数 ($\phi \geq 0.9$ で固相の拡散係数、 $\phi < 0.9$ ならば液相の拡散係数をとる)、 T ($T = T(x, y, t)$)は温度、 $a(\phi)$ は熱拡散率 ($\phi \geq 0.9$ で固相の、 $\phi < 0.9$ ならば液相の熱拡散率をとる)、 L は凝固潜熱、 C_p は定圧比熱である。図1に示したようなデンドライト成長する場合には、結晶の成長方向に明かな方位性があることを示す。しかし、式(1)では結晶成長の方向性が示されない等方性の式であるから、このままでは図1のようなデンドライトの成長は見られない。異方性は界面エネルギー σ に関係したパラメータ ϵ に導入し、 k 回の対称性と異方性の強さ ν を与えた次式として取り扱い、本研究では $k = 4$ 、 $\nu = 0.03$ として計算する。

$$\eta = \epsilon \cdot (1 + \nu \cdot \cos k\theta) \quad \dots(8)$$

θ は固液界面と結晶の優先成長方向とのなす角度で次式で与えられる。

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\partial \phi / \partial y}{\partial \phi / \partial x} \right] \quad \dots(9)$$

また、何らかの「ノイズ」を加えなければ発達したデンドライト2次アームは見られないので、ノイズは固液界面近傍の液相領域 ($0.01 < \phi < 0.5$)の溶質濃度をランダムに $\pm 1\%$ 以内で変動させて与えることとする。この「異方性」と「ノイズ」を与えること、また、どのような与え方をするかフェーズフィールド法の重要なポイントである。固液界面領域を $0.1 < \phi < 0.9$ の範囲とすると、パラ

メータ ϵ と W は、

$$\epsilon = \sqrt{\frac{6\lambda \cdot \sigma}{2.2}} \quad \dots(10)$$

$$W = \frac{6.6\sigma}{\lambda} \quad \dots(11)$$

で与えられ、異方性を考慮した2次元フェーズフィールド方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} = M & \left[\eta^2 \cdot \nabla^2 \phi + \eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \theta} \cdot \left\{ \sin 2\theta \cdot \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] \right. \right. \\ & + 2\cos 2\theta \cdot \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial \eta}{\partial \theta} \right]^2 + \eta \cdot \left[\frac{\partial^2 \eta}{\partial \theta^2} \right] \right\} \\ & \cdot \left\{ 2\sin 2\theta \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} - \nabla^2 \phi - \cos 2\theta \cdot \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] \right\} - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right] \quad \dots(12) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{M} = \frac{\epsilon^2}{\sigma} \cdot \left\{ \frac{R \cdot T'}{V_m} \cdot \frac{1 - k^e}{m^e} \cdot \beta + \frac{\epsilon}{D_L \cdot \sqrt{2W}} \cdot \zeta(c_S^e, c_L^e) \right\} \quad \dots(13)$$

$$\zeta(c_S^e, c_L^e) = \frac{R \cdot T'}{V_m} \cdot \frac{d^2 f^S(c_S^e)}{dc_S^2} \cdot \frac{d^2 f^L(c_L^e)}{dc_L^2} \cdot (c_L^e - c_S^e)^2 \cdot$$

$$\int_0^1 \frac{h(\phi) \cdot \{1 - h(\phi)\}}{\{1 - h(\phi)\} \cdot \frac{d^2 f^S(c_S^e)}{dc_S^2} + h(\phi) \cdot \frac{d^2 f^L(c_L^e)}{dc_L^2}} \cdot \frac{d\phi}{\phi \cdot (1 - \phi)} \quad \dots(14-a)$$

合金の融液を希薄溶液近似すると、 $\zeta(c_S^e, c_L^e)$ は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \zeta(c_S^e, c_L^e) = \frac{R \cdot T'}{V_m} \cdot (c_L^e - c_S^e)^2 \cdot \\ \frac{h(\phi) \cdot \{1 - h(\phi)\}}{\phi \cdot (1 - \phi)} \cdot d\phi \\ \int_0^1 \frac{1}{\{1 - h(\phi)\} \cdot \{c_L^e - (c_L^e)^2\} + h(\phi) \cdot \{c_S^e - (c_S^e)^2\}} \quad \dots(14-b) \end{aligned}$$

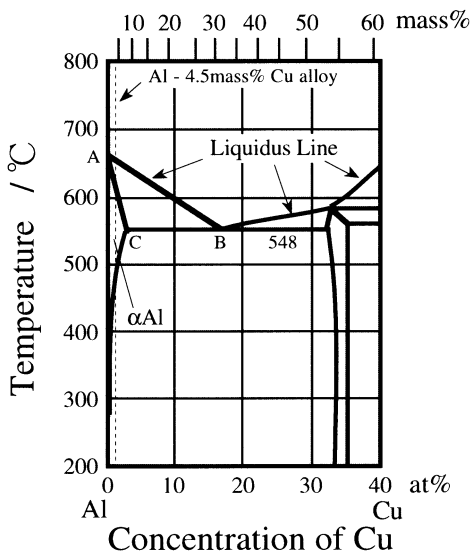


Fig. 3 Equilibrium phase diagram of Al - Cu alloy.

ここで、 R は気体定数、 V_m は合金のモル体積、 c_S^e 、 c_L^e はそれぞれ固相、液相の平衡濃度、 c_S 、 c_L はそれぞれ固相、液相の濃度、 $f^S(c_S^e)$ 、 $f^L(c_L^e)$ はそれぞれ固相、液相の化学ポテンシャルである。 $k^e (= c_S^e / c_L^e)$ は平衡分配係数で、 m^e は平衡状態図における液相線のこう配であるが、図3に示す状態図上のAB間の液相線のこう配で、 $m^e = \{T_M - T(x, y, t)\} / c_L^e$ で与えられる。ここで T_M は合金の液相線温度である。また、 T' は $T' = T_a - \dot{T} \cdot \Delta t$ (T_a ; 初期合金融液温度、 \dot{T} ; 融液の冷却速度、 Δt ; 数値計算におけるタイムステップ) である。本研究では等温凝固、すなわち、融液が液相線温度以下に過冷、保持された状態での結晶成長を考えることとし、すなわち、 $\dot{T} = 0$ であり、 $T' = T_a$ である。また、 β は結晶成長の動力学に関する量であるが、本研究では $\beta = 0$ として無視することにする。

3 計算結果と考察

3.1 計算の流れと計算条件

合金の結晶成長の計算の大まかな流れを図4に示す。また、Al-4.5mass% Cu合金の各種物性値と計算条件、使用計算機の主要仕様を表1に示す。 $x - y$ 直交座標系第1象限の原点に、表1に示した初期固相域を設定し、固相の成長が y 軸対称であるとして第1象限のみを計算し、 y 軸対称性から第2象限データを作成して第1、2象限での成長過程を描画 (フリーソフトの「AV 似非」を使

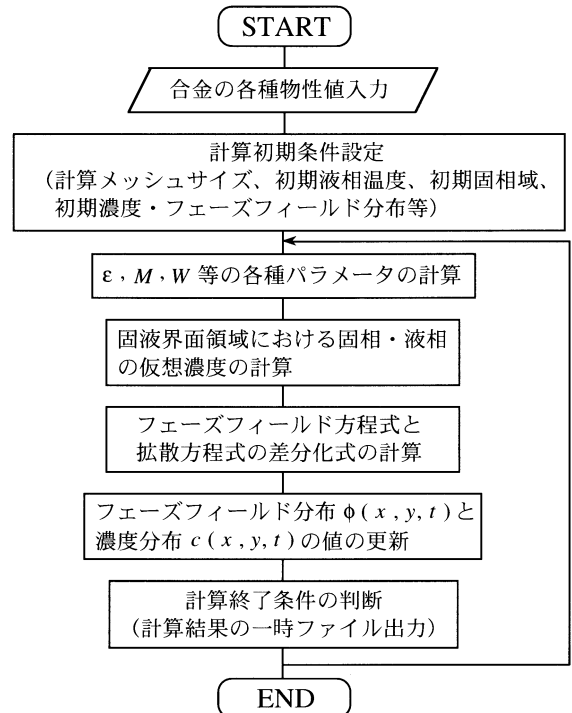


Fig. 4 Flow chart diagram of calculation.

Table 1 Physical properties of Al-4.5mass% Cu alloy, conditions on numerical calculation, specifications of computer and programming language.

計算メッシュ寸法	$\Delta x = \Delta y = 0.01 \mu\text{m}$
計算メッシュ数	$x 750 \times y 750$
固液界面領域長さ	$2\lambda = 6 \cdot \Delta x$
初期固相域 (種結晶)	$x 0.28 \mu\text{m} \times y 0.14 \mu\text{m}$ の二等辺三角形
タイムステップ	$\Delta t = 6.7 \text{ nsec}$
液相の拡散係数	$D_L = 3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
固相の拡散係数	$D_S = 3.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
界面エネルギー	$\sigma = 0.093 \text{ J m}^{-2}$
合金の液相線温度 (\equiv Al融解温度)	$T_M = 933 \text{ K}$
液相線のこう配	$m^e = -640.0 \text{ K mol}^{-1}$ (at 900 K)
平衡分配係数	$k^e = 0.14$ (at 900 K)
合金のモル体積	$V_m = 10.547 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
パーソナルコンピュータおよびプログラム言語	
機種	Dell Computer社 Dimension 8100
CPU (クロック周波数)	Intel社 Pentium 4 (1.4 GHz)
RAM & HD	256 MB & 60 GB
プログラム言語	Compaq社 Visual Fortran Professional Edition Ver. 6.5 (FORTRAN 90/95)

用)することとした。溶質濃度場 c とフェーズフィールド場 ϕ により描かれた凝固界面形状の例を図5に示すが、結晶の形状はほぼ同一とみなせるので、今後は溶質濃度場により結晶成長過程を描画することとする。なお、溶質濃度は0~1に正規化して描画している。

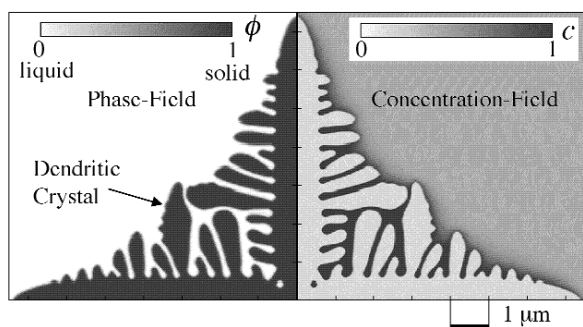


Fig. 5 Comparison of the view of crystal growth by the phase-field with that by the concentration-field.

3.2 結晶成長におよぼす異方性とノイズの影響

前章で異方性とノイズを与えなければ dendrite 成長や発達した二次アームが見られないと述べたが、過冷度 $\Delta T \cong 20\text{K}$ についてその様子を Fig. 6 に示す。ノイズと異方性を与えない場合 (Fig. 6 左)、結晶は放射状に成

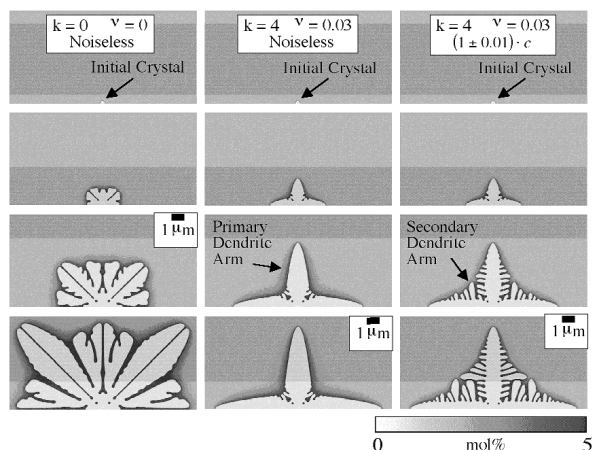


Fig. 6 Effects of the anisotropy and the noise added to the concentration at the solid-liquid interface on the crystal growth.

長して dendrite の形状を描かず、先端が分裂している。異方性を導入することにより dendrite 一次アームの成長がみられるようになるが (Fig. 6 中)、ノイズを考慮することによってはじめて二次アームが成長するようになる (Fig. 6 右)。ノイズの物理的意味合いが不明確ではあるが、二次アームがドッキングしないで相互に干渉し合い、成長していく様子は実際の現象と符合している。

3.3 結晶成長におよぼす融液過冷度の影響

Fig. 7 に Al-Cu 合金融液の過冷度と結晶成長の様子を示す。過冷度が大きい場合、dendrite 二次アームの成長は水平、垂直方向だけでなく、 45° 方向にも見られ、二次アーム間の隙間はほとんどなく、三次アームの成長も観察される。過冷度が 40 K の場合は、一次アームと二次アームの成長がほぼ同じタイミングで行われているため、三角形の種結晶がそのまま三角形を保つように結晶が成長している。過冷度が小さくなると、水平、垂直方向の dendrite 一次アームの成長が先に起

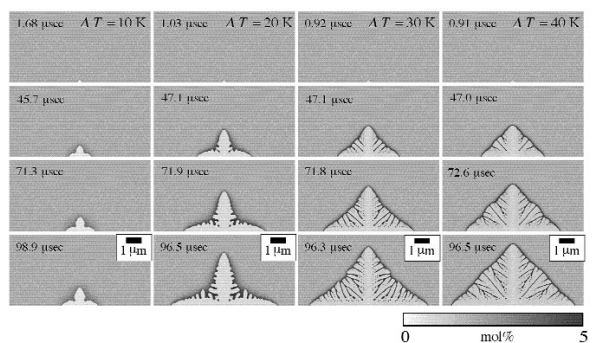


Fig. 7 Effects of the undercooling of the melt of Al-Cu alloy on the crystal growth.

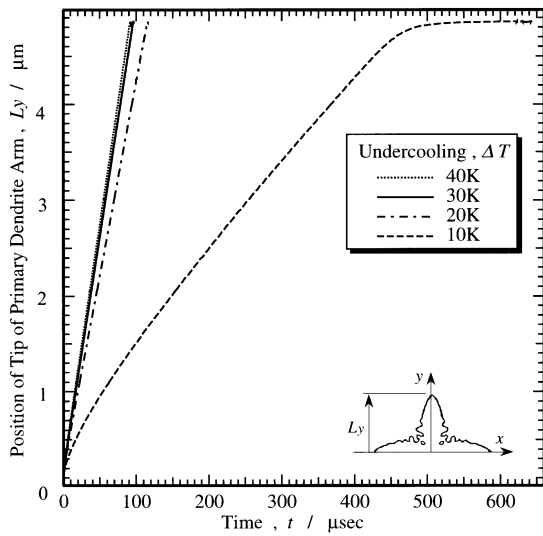


Fig. 8 Relation between the position of the tip of primary dendrite arm and time.

こり、遅れて二次アームが成長している。過冷度が小さくなるにつれて、デンドライト二次アーム間の隙間が広くなり、二次アームの成長方向も一次アームに対し垂直になっている。なお、過冷度が10Kのときは、デンドライト二次アームの成長は見られなかった。

図8に結晶成長過程における垂直方向の先端位置の時間変化を示す。各過冷度における界面位置は時間に比例して変化している。すなわち、 y 軸方向に関する結晶成長速度はほぼ一定である。ただし、過冷度が10Kの時は、デンドライト主軸の長さが $48\mu\text{m}$ 付近からデンドライトの成長が見られなくなった。また、デンドライト主軸が $74\mu\text{m}$ まで成長するまでの所要時間は、過冷度が20Kの時で、 0.178msec 、過冷度30Kの時で 0.148msec 、過冷度が40Kの時では 0.142msec であり、成長速度は過冷度に単純には比例していない。

固液界面付近のフェーズフィールド ϕ の分布について、過冷度の影響を図9に示す。水平方向のデンドライト先端の位置がおおよそ $L_x = 1.7\mu\text{m}$ における場合を示す。過冷度が20K～40Kの場合では、 $0.5 \leq \phi \leq 1$ では過冷度の増大とともに ϕ は大きくなり、 $0 \leq \phi \leq 0.5$ では逆に過冷度の増大とともに ϕ は小さくなっているが、過冷度が10Kでは全般的に界面領域の ϕ 値が大きくなっている。過冷度が10Kではある程度結晶が成長した後、成長が停止し計算は収束しなかったが、このような ϕ の分布と関係があると考えられる。

また、図10に固液界面付近の溶質濃度分布を示すが、凝固によって固相(α Al相)から溶質(Cu)が排出されるので、固相の濃度が低下し、固液界面で溶質の濃度が急激に増加している。濃化した溶質は固液界面から遠ざ

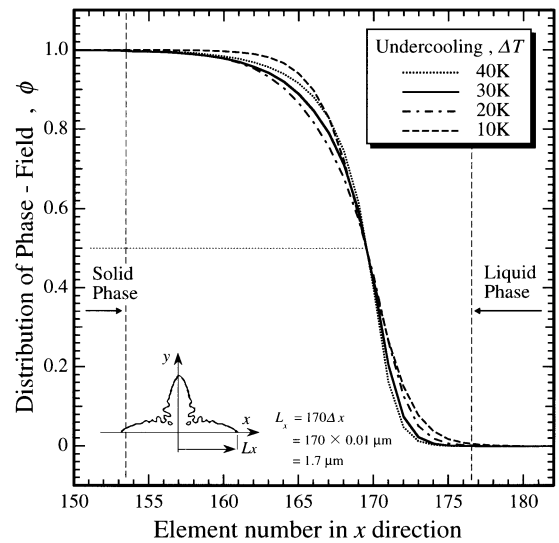


Fig. 9 Distribution of Phase-Field, ϕ , in the region of the solid-liquid interface.

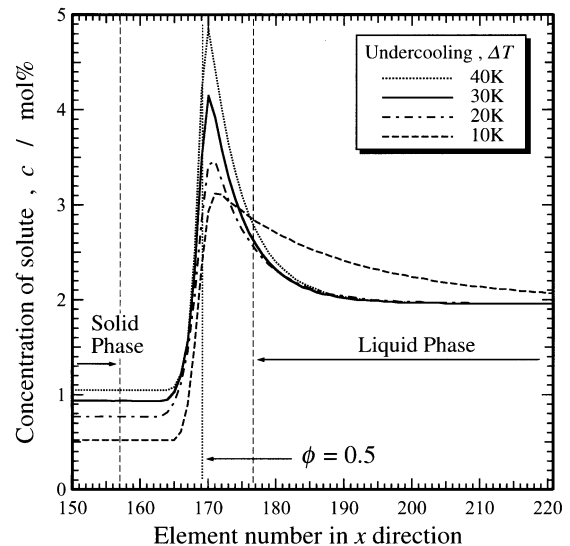


Fig. 10 Distribution of the concentration of solute, c , in the region of the solid-liquid interface.

かるにしたがって、拡散によってその濃度を低下させている。過冷度の増大に伴い結晶成長速度が増大（過冷度のおよそ2乗に比例）するので⁽¹³⁾、溶質が十分に拡散しきれないために溶質濃度のピークは過冷度の増大と共に増大しているものと考えられる。

3.4 結晶成長におよぼす平衡分配係数と液相線のこう配の影響

平衡分配係数を $k^e = 0.14$ から2倍の $k^e = 0.28$ に増大させた場合、また、図3におけるAB間の液相線のこう配を $m^e = -640\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ から $m^e = -960\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ に増大させた場合の結晶成長の様子について検討する。平衡分

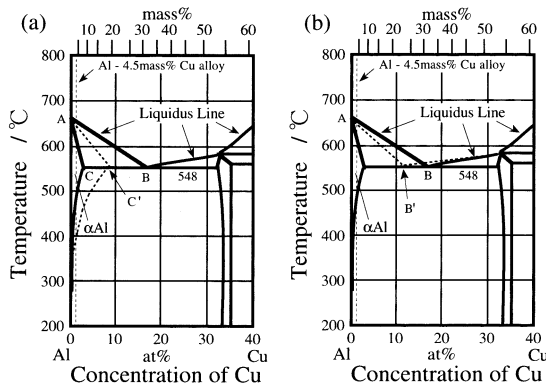


Fig. 11 Modified equilibrium phase diagrams of Al - Cu alloy .

配係数や液相線のこう配を変えることは、図11(a)においてC点をC'点に、(b)においてB点をB'点への移動させたことを意味する。図12に結晶成長過程の様子を示す。平衡分配係数を2倍にした場合、相当濃化した固相

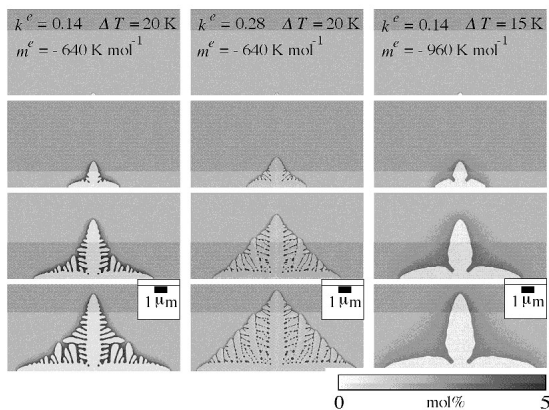


Fig. 12 Effects of the equilibrium partition coefficient and the liquidus slope of the melt of Al-Cu alloy on the crystal growth.

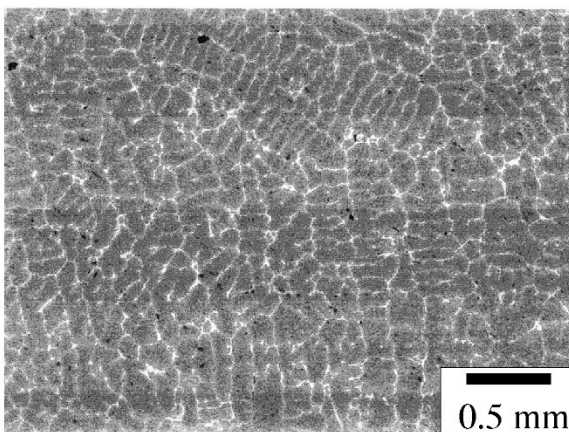


Fig. 13 SEM View of microstructure of slowly solidified Al-4.5mass%Cu alloy.

が晶出することになり、図12からも明かである。水平方向に伸びた一次デンドライトからの二次アームの成長が著しく、三次アームの成長も見られ、密集した組織になっている。また、液相線のこう配を1.5倍にした場合は、液相線温度が低下するため、実質的な過冷度が20Kから15K程度に減少するので、図7にも示したようにデンドライト二次アームの成長は見られなかった。なお、液相線のこう配はパラメータ M に含まれるので、単に過冷度を小さくした場合と同じ結晶の成長の仕方を示すとは限らない。また、図13に実際の凝固組織(凝固区間の平均冷却速度は数 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度で、黒部がAlリッチ相である)を示すが、これまでに示したような結晶とは異なっている。非常にゆっくりした冷却速度での凝固であり、過冷度は極めて小さいこと、結晶核が無数に出来る上に結晶の成長方向が不特定であることによってデンドライト状組織と言うよりは、セル状組織の様相を呈している。

4 おわりに

本研究では、合金の結晶成長過程のシミュレーション手法として近年注目されているフェーズフィールド法の概略を述べ、Al-4.5mass%Cu合金融液が液相線温度以下に一樣に過冷された等温凝固について、結晶成長過程におよぼす過冷度、平衡分配係数および液相線のこう配の影響について調べた。その結果、過冷度の増大に伴い二次デンドライトアームの成長が一次アーム並に速くなり、樹枝間隙がほとんどない密な組織を呈した。平衡分配係数が大きい場合は濃化した固相が晶出し、二次アームが発達して三次アームの成長も見られるようになった。液相線のこう配をより急なものにすると、過冷度が小さい場合と同様に二次アームの成長が見られなくなった。

本シミュレーションはフェーズフィールド方程式や拡散方程式を陽解差分法で解いているため、デンドライト寸法と計算要素寸法の兼ね合いからタイムステップを大きく取れない制約があり、プログラム量が少なくてもパソコンでも十分計算可能なものでありながら、また、必要以外の計算は極力省略するなどの工夫を加えつつも、図6、図7などの最終図を得るまでに数時間あるいはそれ以上の時間を要している。計算機の性能が格段に進歩しているとは言え、シミュレートできるのはまだこの程度であるとも言える。本報告が凝固現象への興味付けと現象の理解の助けになれば、また、数値解析に対する興味付けになれば幸いである。

本研究を進めるにあたって東京大学大学院工学研究科金属工学専攻 鈴木俊夫教授並びに同専攻大学院生 大出真知子氏（現在、(財)日本学術振興会特別研究員）に懇切丁寧なご教示、ご助言を賜った。ここに深甚の謝意を表す。

参考文献

- (1) 大中逸雄：コンピュータ伝熱・凝固解析入門、丸善（1985）。
- (2) 新山英輔：鑄造伝熱工学、アグネ技術センター（2001）。
- (3) T. Suzuki, M. Ode, S. G. Kim and W. T. Kim : J. Crystal Growth, **237 - 239** (2002)、pp. 125 - 131.
- (4) B. Nestler and A. A. Wheeler : Computer Physics Communications, **147** (2002)、pp. 230 - 233.
- (5) W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann and A. Karma : Annu. Rev. Mater. Res., **32** (2002)、pp. 163 - 194.
- (6) M. Ode, S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki : Int. J. Cast Metals Research, **15 - 3** (2002)、pp. 247 - 250.
- (7) C. W. Lan and Y. C. Chang : J. Crystal Growth, **250 - 3-4** (2003)、pp. 525 - 537.
- (8) 小林 亮：日本結晶成長学会誌、**18 - 2** (1991)、pp. 209 - 216.
- (9) 鈴木俊夫：まてりあ、**38 - 8** (1999)、pp. 620 - 623.
- (10) 鈴木俊夫、金 聖均、金 元泰：ふえらむ、**5 - 4** (2000)、pp. 237 - 241.
- (11) 小山敏幸：まてりあ、**42 - 5** (2003)、pp. 397 - 404.
- (12) 島岡三義：奈良工業高等専門学校研究紀要、**39** (2003)、掲載予定.
- (13) B. Chalmers：金属の凝固（岡本 平、鈴木 章共訳）、丸善（1985）、p. 100.