



Title	遠心燃焼合成法により作製したNiAl鑄造材中の気孔欠陥
Author(s)	大参, 達也; 室田, 康宏; 工藤, 昌行
Citation	日本金属学会誌, 65(8), 701-706 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.8_701
Issue Date	2001-08-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74668
Type	article
File Information	1-4.pdf



[Instructions for use](#)

遠心燃焼合成法により作製した NiAl 鑄造材中の気孔欠陥

大 参 達 也 室 田 康 宏* 工 藤 昌 行

北海道大学大学院工学研究科

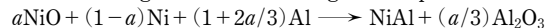
J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 8 (2001), pp. 701-706
© 2001 The Japan Institute of Metals

Porosity in the NiAl Castings Produced by Centrifugal Combustion Synthesis

Tatsuya Ohmi, Yasuhiro Murota* and Masayuki Kudoh

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

The effects of some process conditions on the porosity of the NiAl castings produced by a centrifugal combustion synthesis has been investigated. In the centrifugal combustion synthesis experiments, a green compact of reactants consisting of Al, Ni and NiO was set in an alumina container in a centrifugal caster and was ignited to produce a molten NiAl by the following reaction:



Adiabatic combustion temperature of the reaction can be varied arbitrarily by changing the value of a . The molten NiAl was then solidified in the alumina container under centrifugal force. The porosity in the present study was designated by an area percent of macroscopic pores measured on the longitudinal cross section of the specimens. The results are summarized as follows: (1) The relative density of the green compact has no influence on the porosity of the cast NiAl. (2) The porosity decreases as the value a increases. (3) The application of centrifugal force is effective for the reduction of porosity.

(Received April 18, 2001; Accepted June 19, 2001)

Keywords: combustion synthesis, thermite reaction, centrifugal casting, centrifugal force, nickel monoaluminide, intermetallic compound, solidification, casting, porosity, pore

1. 緒 言

遷移金属アルミナイドや遷移金属シリサイドなどの金属間化合物は高温構造材料としての利用が期待されているが、その多くは、一般の金属材料より機械的加工性や溶接性の点で劣る。このため、それらの成形加工の際には多量のエネルギーを要する外部熱源や精密な制御を要する大規模な設備を必要としているのが現状である。金属間化合物が構造材料として普及するためには、素材の製造から最終形状の付与に至るまでの工程を大幅に簡略化することが必要である。

最近、著者らは、燃焼合成法¹⁻⁴⁾と遠心鑄造法との複合プロセスである「遠心燃焼合成法」を用いることにより、金属間化合物 Ni₃Al を主体とする Ni-25 mol%Al 合金の合成と精密鑄造、およびステンレス鋼等の異種金属との接合を一工程で行うことに成功した^{5,6)}。本手法は、燃焼合成反応によって熔融状態の金属間化合物を合成し、同時に遠心力を利用して熔融金属間化合物を鑄型に充填するとともに、異種金属基材と接触させることにより接合するものである。

なお、金属間化合物の種類によっては、素金属粉末の混合体から出発する通常の燃焼合成反応では、生成物を熔融するのに十分な反応熱が得られない場合がある。このような場合

には、テルミット型燃焼合成反応^{7,8)}を用いることにより対処している。テルミット型燃焼合成反応は、通常の燃焼合成反応と、金属酸化物の還元により金属間化合物を得るテルミット型合成反応⁸⁾とを所定の割合で組み合わせた反応であり、反応熱の大きいテルミット型合成反応の割合を高くすることによって、熔融状態の金属間化合物を得ることができると。また、この反応は、生成物の温度の制御にも有用である。

以上の原理から、遠心燃焼合成法は他の合金に対しても適用可能と思われるが、本プロセスは基本的には鑄造プロセスであるため、合金種ごとにそれぞれ固有の問題が生じ得る。例えば、遠心燃焼合成法により作製した Ni-Al 系合金の鑄造材では、凝固時に晶出する相の構成によって気孔欠陥の程度が著しく異なることが明らかになっている⁹⁾。すなわち、凝固時に NiAl 相のみを晶出する合金は、NiAl 相と Ni₃Al 相との二相を晶出する合金に比べて多くの気孔欠陥が生成する傾向がある⁹⁾。また、安達ら¹⁰⁾は、通常重力下でのテルミット型燃焼合成により得られた NiAl 鑄造材に多くの気孔が観察されること、また、気孔率が鑄型の種類や合成反応の断熱燃焼温度により影響を受けることを報告している。しかし、遠心力下で燃焼合成された NiAl 鑄造材に関する研究例⁹⁾は、ほとんど無い。

そこで、本研究では、遠心燃焼合成法により作製した NiAl 鑄造材中の気孔欠陥に及ぼすプロセス変数の影響を調査した。検討したプロセス変数は、①反応物圧粉体の相対密

* 北海道大学大学院生、現在：日本鋼管(株) (Graduate Student, Hokkaido University, Present address: NKK Co., Ltd.)

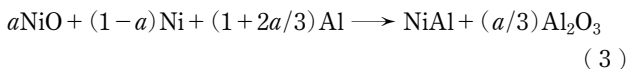
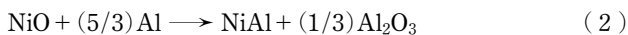
度, ②テルミット型合成反応の割合, および③遠心力の強さである.

2. 実験方法

2.1 反応物圧粉体の調製

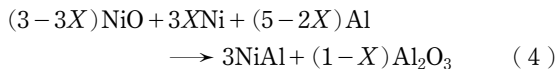
本研究で対象とした合金は NiAl の化学量論組成を有する Ni-50 mol% Al 合金である.

テルミット型燃焼合成反応は, 式(1)に示す通常の燃焼合成反応と式(2)に示すテルミット型合成反応⁸⁾とを所定の割合で組み合わせた反応であり, 式(3)のように表される.



ここで, a はテルミット型合成反応の割合である. 本研究では, a の値として, 0, 0.25, 0.43 の 3 水準を検討した.

なお, 山田ら⁸⁾は式(4)のようなテルミット型燃焼合成反応式を示している.



式(3)と式(4)とは等価であり, 式(3)の a と式(4)の X との関係は, 式(5)のように表される.

$$X = (3-3a)/(3-2a) \quad (5)$$

すなわち, a の値が 0, 0.25, 0.43 のとき, X の値は, それぞれ, 1, 0.9, 0.8 となる.

燃焼合成に供した試料は, Al, Ni, NiO の各粉末から調整した円柱状の圧粉体(直径 20 mm, 質量 30 g)である. 使用した原料粉末は市販の噴霧アルミニウム粉(平均粒径 100 μm , 純度 99.5 mass%), カーボニルニッケル粉(平均粒径 5 μm , 純度 99.8 mass%), および酸化ニッケル粉(平均粒径 5 μm , 純度 97.0 mass%)である. これらの粉末に少量のエタノールを加えて乳鉢中で約 600 s 混合した後, 大気中雰囲気下で金型成形した. 成形圧力は約 470 MPa であり, これにより得られた圧粉体の相対密度は約 80% である.

また, 圧粉体の相対密度の影響を調査するための実験として, 成形圧力を変化させて作製した相対密度 50%~85% の圧粉体を用いた燃焼合成実験を行った.

2.2 遠心燃焼合成

本研究で使用した縦型遠心铸造装置の回転部の模式図を Fig. 1 に示す. 遠心燃焼合成実験では, 装置を回転させながら, アルミナ製容器内の圧粉体試料を加熱し, 燃焼合成反応を誘起した. そして, 反応により生成した熔融 NiAl をその場で凝固させ, 直径 21 mm の円柱状鋳塊とした. 装置の回転角速度は 120 s^{-1} 一定とし, アルミナ容器の設置位置を調節することにより, 試料にかかる最大の遠心力の加速度を 40 G から 94 G まで変化させた. ここで, 回転角速度を ω , 回転軸心からの距離を r , 遠心力の重力倍数を N_G , 重力加速度を g とすると, 遠心力の加速度(γ)は以下のように表される.

$$\gamma = \omega^2 r = N_G g \quad (6)$$

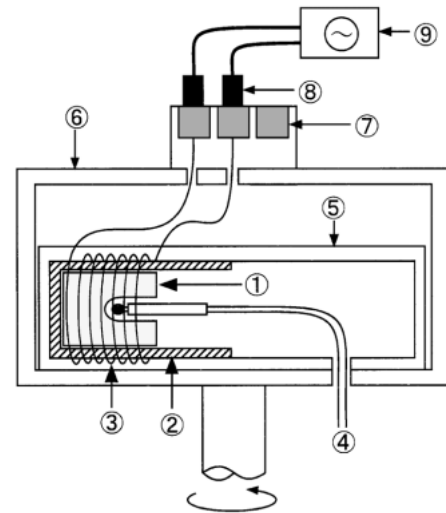


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus.

① green compact, ② alumina container, ③ heating coil, ④ thermocouple, ⑤ inner steel container, ⑥ outer steel container, ⑦ slip ring, ⑧ graphite brush, ⑨ electric source.

また, γ は試料の最外周位置($r=r_0$ とする)において最大となる. 以下では, この位置での重力倍数を N_{G0} と表示することにする.

また, 比較のために, 通常重力(1 G)下での燃焼合成・铸造実験を行った. この実験では, 鋳型の上部に圧粉体が位置するように装置の方向を変更した.

いずれの実験も, 外部加熱時の圧粉体試料の昇温速度は約 0.8 K/s とし, 実験雰囲気は大気中雰囲気とした.

実験により得られた試料は, 長手方向に切断して組織を観察した. また, 切断面における気孔の面積割合に着目してその鋳造材試料の健全性を評価した.

3. 実験結果および考察

3.1 NiAl 鋳造材における気孔の分布

Fig. 2(a), (b) および (c) に, それぞれ, 通常重力下での燃焼合成($a=0$), 通常重力下でのテルミット型燃焼合成($a=0.25$), および遠心力下($N_{G0}=80$)でのテルミット型燃焼合成($a=0.25$)によって作製した NiAl 鋳造材の長手方向断面の外観を示す. これらの写真は暗視野条件下で撮影されており, 鏡面研磨された金属間化合物部分が黒く見え, 気孔欠陥は白色ないし灰色に見える. Fig. 2 の各試料を比較すると, (a) の試料では, 全域に大きな気孔が数多く生成している. また, 通常重力下でテルミット型燃焼合成した (b) の試料でも, 鋳造材内部に粗大な気孔が残存している. 一方, 遠心力下でテルミット型燃焼合成した (c) の試料では, 気孔は著しく減少している. なお, (c) の試料の上部に見られる大きな空隙部は, 外部に開放されていることから, 変則的な形状の一次ひけ巣(パイプ)であると考えられる.

次に, Fig. 2 に示した各試料で観察された気孔の形状を Fig. 3 に示す. Fig. 3(a)~(c) は, それぞれ Fig. 2(a)~(c) の各試料に対応している. Fig. 3 の結果によると, 通常重力下で作製され粗大な気孔が存在していた試料(a) および (b)

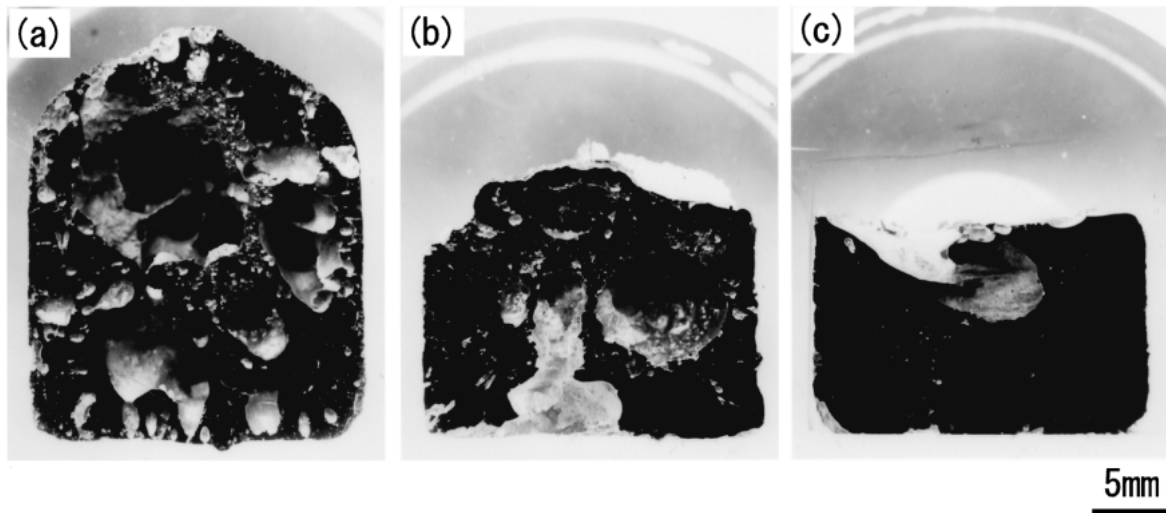


Fig. 2 Longitudinal cross section of NiAl castings produced by (a) a combustion synthesis ($a=0$) under gravity, (b) a thermite-type combustion synthesis ($a=0.25$) under gravity, and (c) a thermite-type combustion synthesis ($a=0.25$) under a centrifugal force ($N_{G0}=80$). N_{G0} : The gravity multiple of the centrifugal force at the outermost part of the NiAl casting.

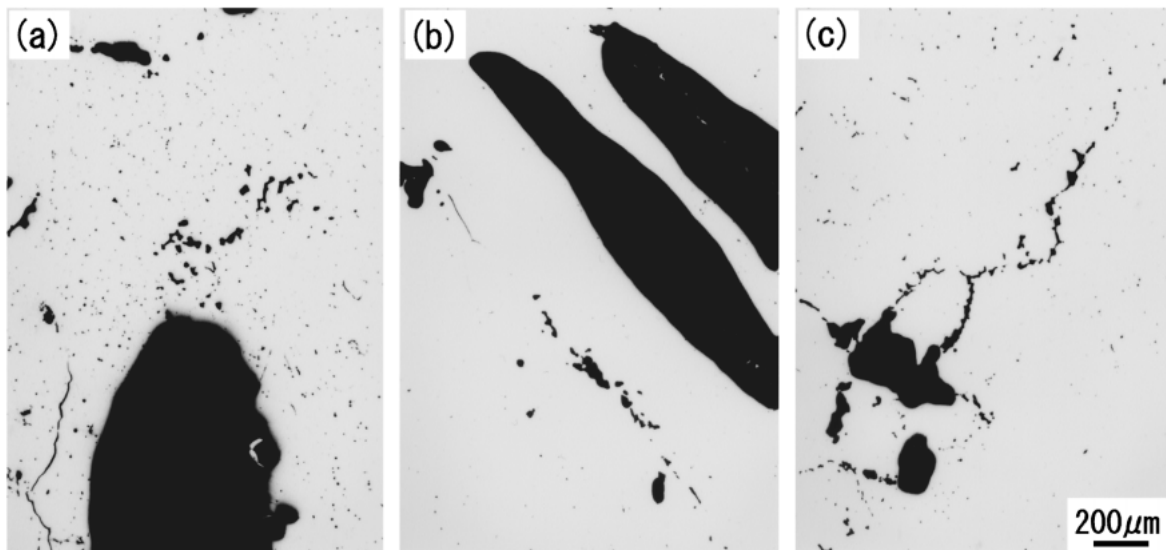


Fig. 3 Typical configurations of pores formed in the NiAl castings. (a) to (c) correspond to the specimens shown in Fig. 2 (a) to (c), respectively.

では、滑らかな輪郭を持った気孔形状と、凹凸を持った複雑な気孔形状とが混在している。また、前者の気孔の中には Fig. 3 (b)に見られるような管状に成長した気孔も含まれていた。Fig. 2 および Fig. 3 から判断すると、滑らかな輪郭の気孔は、液相内に泡状に懸垂した気泡、ないし凝固前面で固相の成長と共に成長した気泡⁹⁾を起源としているものと推測される。一方、凹凸を有する気孔は、セルないしデンドライト間隙で生成した気泡が離脱した際にその一部が残留したもの、あるいは高固相率の領域で生成した凝固収縮孔であると推測される。なお、前者の残留気泡に関しては、Fe-C 合金鋳塊の管状気孔に関する研究において、凝固時に気泡の浮上・離脱が活発に起こった試料中に観察されることが報告されている¹¹⁾。

次に、遠心力下で作製され粗大な気孔が見られない(c)の試料では、ほとんどの気孔は凹凸を持った形状となってお

り、溶融 NiAl の凝固時に生成した気泡のほとんどは、遠心力の作用によって除去されたものと推測される。

なお、気泡のガス成分は現時点では不明だが、安達ら¹⁰⁾は、溶融 NiAl に溶解した水素を挙げている。

3.2 NiAl 鋳造材の気孔欠陥に及ぼす圧粉体密度の影響

一般に、Ni₃Al の燃焼合成のように生成物が流動化しない場合には、圧粉体の相対密度が生成物の気孔率に影響を及ぼすことが知られている¹²⁾。しかし、遠心燃焼合成法のように、遠心力下で生成物全体が流動化する場合については、検討例はない。圧粉体中の空気は、凝固過程で生成するガス気泡とともに、遠心燃焼合成材の気孔欠陥の要因になり得ると考えられるが、Fig. 3 (c)に見られる気孔の形態的特徴、あるいは気孔欠陥の程度が凝固様式により著しく異なること⁹⁾などから判断する限りでは、凝固時に生成するガス気泡の影

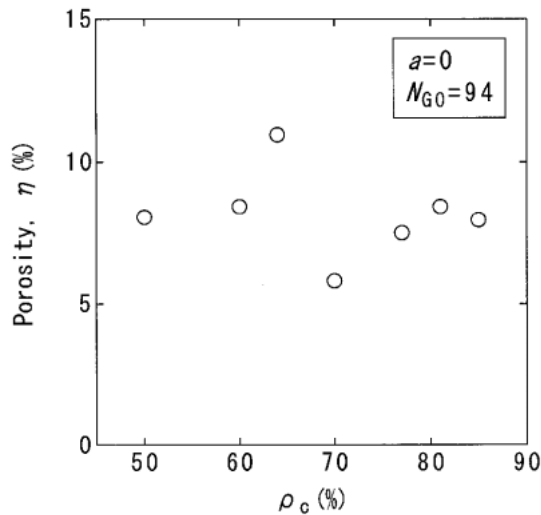


Fig. 4 Effect of the relative density of the green compact (ρ_c) on the macroscopic porosity in the NiAl castings produced by a combustion synthesis under a centrifugal force ($N_{G0}=94$). The porosity is designated by an area percent of macroscopic pores measured on the longitudinal cross section of the specimens.

響が支配的であると推測される。しかしながら、気孔欠陥の抑制法を探索する上では、各要因の影響の度合いを定量的に明らかにしておくことが重要と考えられる。このような観点から、遠心燃焼合成法により作製された NiAl 鋳造材の気孔欠陥に及ぼす圧粉体の相対密度の影響を調査した。Fig. 4 に、その結果を示す。ここで用いた反応は通常の燃焼合成反応 ($a=0$) であり、遠心力は $N_{G0}=94$ とした。なお、ここで評価した気孔割合は、Fig. 2 に示したような試料断面のマクロ写真において観察される気孔欠陥の面積割合を画像解析した結果である。Fig. 4 によると、圧粉体の相対密度と気孔割合との間には系統的な関係は見られない。この結果は、圧粉体中の空気は溶融 NiAl が凝固する前に速やかに系外に離脱したことを示唆している。

次に、溶融 NiAl からの空気の離脱に関する基礎的な知見を得るために、遠心力下における単一気泡の浮上挙動を解析的に検討する。

時刻 $t=0$ において試料の最外周位置 ($r=r_0$) に置かれた半径 R_0 の球状の気泡が Δr_0 の距離を移動するのに要する時間 Δt_0 を求める。ここで、 Δr_0 は溶融 NiAl の r 方向の深さであり、液面の位置は $r=r_0-\Delta r_0$ となる (Fig. 5 参照)。

気泡の浮上過程では、気泡の半径 (R) が位置 r により変化することを考慮する必要がある。まず、位置 r における溶融 NiAl の静水圧 $P_S(r)$ は、遠心力下では式 (7) のようになる。

$$P_S(r) = \int_{r_0-\Delta r_0}^r \rho_L \gamma dr' = \rho_L \omega^2 [r^2 - (r_0 - \Delta r_0)^2] / 2 \quad (7)$$

ここで、 ρ_L は溶融 NiAl の密度である。

また、気泡の内圧 $P_B(r)$ は次式により表される¹³⁾。

$$P_B(r) = P_S(r) + P_a + 2\sigma/R \quad (8)$$

ここで、 P_a は大気圧、 σ は溶融 NiAl の表面張力である。

位置 r および r_0 における気泡の体積をそれぞれ V および V_0 とすると、 $VP_B(r) = V_0P_B(r_0)$ より、式 (9) が得られる。

$$[P_S(r) + P_a]R^3 + 2\sigma R^2 - R_0^3[P_S(r_0) + P_a + 2\sigma/R_0] = 0 \quad (9)$$

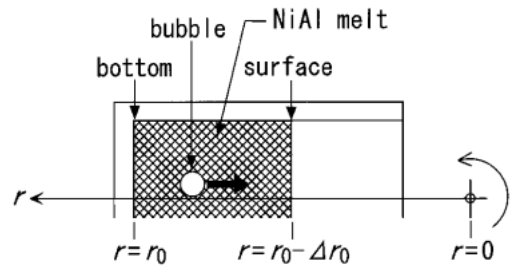


Fig. 5 Schematic illustration of a bubble floating in the NiAl melt. r : Distance from the rotation axis. Δr_0 : Depth of the NiAl melt.

式 (9) を解くことによって、 R を r の関数として表すことができる。

次に、遠心力下において溶融 NiAl との密度差によって浮上する気泡に働く力のバランス式は式 (10) のようになる。

$$(4/3)\pi R^3 \gamma (\rho_a - \rho_L) - F = (4/3)\pi R^3 \rho_a (d^2 r / dt^2) \quad (10)$$

ここで、 ρ_a は空気の密度である。また、 F は気泡に働く抗力であり、気泡の形状が球で、かつレイノルズ数が小さい場合には、式 (11) が成立する¹⁴⁾。

$$F = 4\pi \mu R (dr/dt) \quad (11)$$

ここで、 μ は溶融 NiAl の粘度である。

式 (10) において、 $\rho_a \approx 0$ とし、さらに式 (11) を用いると式 (12) が得られる。

$$(4/3)\pi R^3 \gamma (-\rho_L) - 4\pi \mu R (dr/dt) = 0 \quad (12)$$

よって、

$$\Delta t_0 = \int_{r_0}^{r_0-\Delta r_0} (-3\mu/\rho_L \gamma R^2) dr \quad (13)$$

式 (13) に式 (6)、式 (7)、および式 (9) の解を組み合わせることによって Δt_0 を求めることができる。また、通常重力下の場合には、 γ を g に置き換えることにより同様の手順で求めることができる。

Fig. 6 に計算結果の一例を示す。式 (13) の積分の計算は数値積分法によった。また、計算に用いた物性値等を Table 1 に示す。Fig. 6 によると、 $N_{G0}=94$ の遠心力下における Δt_0 の値は、通常重力下の約 1/100 である。例えば、 $R_0=25 \mu\text{m}$ の場合、通常重力下では $\Delta t_0=10.56 \text{ s}$ であるのに対し、 $N_{G0}=94$ では $\Delta t_0=0.11 \text{ s}$ であった。

本計算の範囲内では、通常重力の場合のレイノルズ数は 0.4 未満であり、式 (11) を用いることが可能である。通常重力下の燃焼合成実験において、試料の底部から 10 mm の高さの位置で测温した結果によると、反応生成物の温度が NiAl の溶融温度を超えていた時間は 14 s であった。一方、Fig. 6 の結果によると、 $\Delta t_0=14 \text{ s}$ に対応する R_0 の値は約 $22 \mu\text{m}$ であり、このサイズ以上の気泡については、ほぼ完全に浮上・離脱することになる。

一方、遠心力下の場合には、レイノルズ数は 1 より大きくなるため、式 (11) の適用可能性に関しては疑問が残る。したがって、ここでは本結果を参考値として取り扱うことにするが、通常重力下の結果との比較から判断する限りでは、圧粉体中の空気は極めて短時間のうちに浮上・離脱すると推測され、Fig. 4 の結果と矛盾しない。

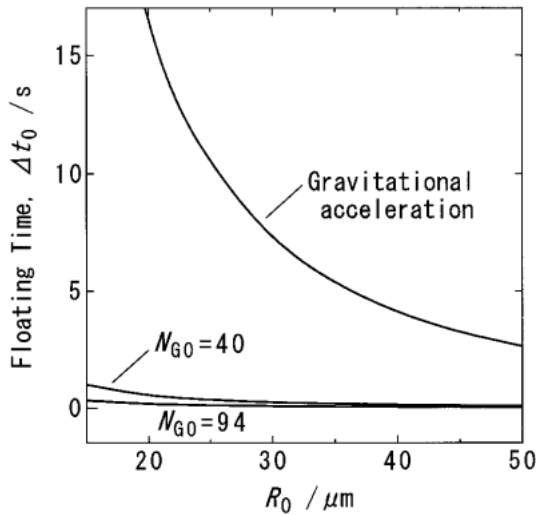


Fig. 6 Floating time of the bubble which rises from the bottom to the surface of the NiAl melt. R_0 : Initial radius of the bubble at the bottom.

Table 1 Constants used in the calculation of the motion of the bubble floating in the NiAl melt.

Density of molten NiAl, $\rho_L / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	5.9 ¹⁵⁾
Viscosity of molten NiAl, $\mu / \text{mPa} \cdot \text{s}$	8.5 ¹⁶⁾
Surface tension of molten NiAl, σ / Nm^{-1}	1.778 ^(*)
Angular velocity, ω / s^{-1}	119.38
Floating distance, $\Delta r_0 / \text{m}$	0.015

(*) Surface tension of molten Ni¹⁷⁾.

なお、実際の現象では気泡は単一ではなく、正確には気泡群としての取り扱いが必要となる。この場合は、気泡間の相互作用や気泡同士の合体などを考慮する必要があるが、これらの問題については今後の検討課題である。

3.3 気孔率に及ぼすテルミット反応と遠心力の影響

Fig. 7 は、反応式 (3) に基づいて計算した断熱燃焼温度 (T_{ad}) とテルミット型合成反応の割合 (a) との関係を示している。本計算では、反応物の初期温度 (T_{ig}) として 913 K (Al-Al₃Ni 共晶温度) と 933 K (Al の融点) との二つの場合を検討した。また、 $T_{ig}=933 \text{ K}$ の場合については、反応物中の Al の初期液相率 (f_{LAl}) として、0 および 1 の両極端の場合について検討した。計算に使用した物性値は、Kubaschewski らのデータ集¹⁸⁾ による。Fig. 7 によると、 $a=0$ における断熱燃焼温度は、いずれの場合も NiAl の熔融温度を超えており、NiAl が熔融状態で得られた Fig. 2 の実験結果と矛盾しない。また、NiAl の過熱度は、 $a=0.25$ では約 720 K 以上、 $a=0.43$ では約 1100 K 以上となる。すなわち、 a の値を調節することによって NiAl の過熱度を広範囲にわたって変化させることが可能である。

Fig. 8 に、遠心燃焼合成法により作製した NiAl 鋳塊の気孔割合に及ぼす a の影響を示す。これらの実験では $N_{G0}=94$ とした。次に、Fig. 9 に、気孔割合に及ぼす遠心力の影響を $a=0$ および $a=0.25$ の場合について示す。

Fig. 8 によると、 a の増加とともに気孔割合は単調に減少している。また、Fig. 9 においては、遠心力の強さに関わら

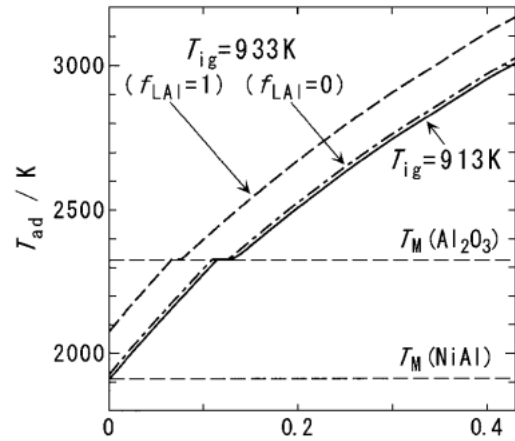


Fig. 7 Calculated adiabatic combustion temperatures, T_{ad} . T_{ig} : Initial temperature of reactants. f_{LAl} : Initial fraction liquid of Al. T_M : Melting temperature of NiAl or Al₂O₃.

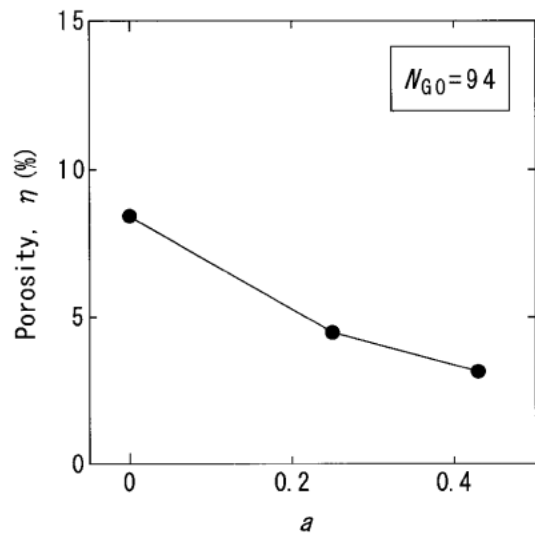


Fig. 8 Effect of a on the macroscopic porosity in the NiAl castings produced by a centrifugal combustion synthesis.

ず、 $a=0$ の場合より $a=0.25$ の場合の方が気孔割合が少なくなっている。これらの結果から、 a が大きくなるほど気孔割合が減少することが確認できる。

また、Fig. 9 から、遠心力の付与が気孔割合の減少に有効であることが定量的に確認できる。すなわち、気孔割合は $N_{G0}=40 \sim 65$ の範囲ではほぼ直線的に減少しており、さらに $N_{G0} \geq 65$ かつ $a=0.25$ の条件では、5%以下になっている。

次に、鋳型材質の影響について検討する。著者らが以前行った実験⁹⁾ によると、遠心燃焼合成法 ($N_{G0}=90, a=0.4$) により黒鉛鋳型に鋳造された NiAl 鋳造材では、気孔割合は約 14% であり、Fig. 9 の結果より気孔割合が高くなる傾向が見られた。また、安達らによる通常重力下でのテルミット型燃焼合成実験¹⁰⁾ においても、鋳型材質をアルミナとした場合より黒鉛とした場合の方が気孔率が高くなるという結果が得られている。このような鋳型材質による気孔割合の相違は、主として鋳型の冷却能の相違に起因するものと推測される。すなわち、鋳型の冷却能が高い場合ほど NiAl の凝固速度が

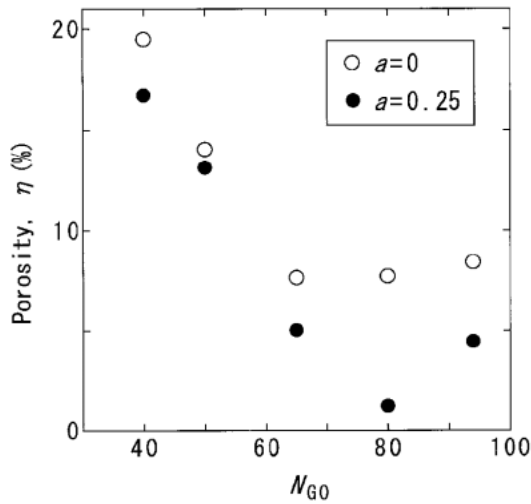


Fig. 9 Effect of centrifugal force on the macroscopic porosity in the NiAl castings produced by a centrifugal combustion synthesis.

大きくなり、気泡が凝固前面から離脱する前に固相側に取り込まれる可能性が大きくなると考えられる。

4. 結 言

遠心燃焼合成法により作製した NiAl 鋳造材の気孔欠陥に及ぼすプロセス変数の影響を調査した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 反応物圧粉体の相対密度は、遠心燃焼合成材の気孔割合には影響を及ぼさない。圧粉体中の空気は、溶融 NiAl 中から速やかに離脱するものと推測される。

(2) テルミット型合成反応の割合を高くすることにより気孔割合が減少する。

(3) 遠心力の印加は、気孔割合の減少に有効である。

文 献

- 1) A. Bose, B. H. Rabin and R. M. German: Powder Metall. Int. **20**(3) (1988) 25-30.
- 2) A. Hibino: J. Japan Inst. Metals **56** (1992) 1435-1443.
- 3) C. Nishimura and C. T. Liu: Acta Metall. Mater. **41** (1993) 113-120.
- 4) S. Miura, T. Ohashi and Y. Mishima: Intermetallics **5** (1997) 45-59.
- 5) T. Ohmi, K. Kirihara and M. Kudoh: J. Japan Inst. Metals **64** (2000) 735-738.
- 6) T. Ohmi, K. Kirihara and M. Kudoh: Mater. Trans., JIM **42** (2001) 380-384.
- 7) O. Yamada and Y. Miyamoto: J. Japan Inst. Metals **56** (1992) 938-942.
- 8) O. Yamada and H. Matsumoto: J. F. S. **67** (1995) 708-715.
- 9) T. Ohmi, Y. Murota, K. Kirihara and M. Kudoh: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 458-463.
- 10) N. Adachi, M. Sugihara, M. Tsujikawa, M. Kawamoto and O. Yamada: Reports of the 136th JFS Meeting, (2000) pp. 71.
- 11) E. Kato and A. Hirano: TETSU-TO-HAGANE **69** (1983) 1425-1432.
- 12) A. Hibino: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **42** (1995) 1264-1269.
- 13) S. Nishi, Y. Shinada and T. Kurobuchi: J. JILM **24** (1974) 89-99.
- 14) O. Sano: Fluid Dynamics of Multiphase Systems, ed. by The Japan Society of Fluid Mechanics, (Asakura, 1991) pp. 30-45.
- 15) M. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka and M. Kudoh: ISIJ Int. **38** (1998) 310-315.
- 16) L. Battezzati and A. L. Greer: Acta metall. **37** (1989) 1791-1802.
- 17) I. Ohnaka: Introduction to computational heat conduction and solidification analysis, (Maruzen, 1985) pp. 327-328.
- 18) O. Kubaschewski, and C. B. Alcock and P. J. Spencer: Materials Thermochemistry (6th ed.), (Pergamon Press, 1993) pp. 257-348.