アルミニウムの帯溶融精製とそのシミュレーション

中村 格 芳¹ 渡 邊 真 彦¹ 田中喜三郎¹ 桐 畑 敦^{2,*}
李 木 経 孝¹ 星 河 浩 介³ 田 中 一 郎³

¹広島国際学院大学工学部

²広島国際学院大学大学院工学研究科

³住友化学株式会社基礎化学品研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 77, No. 2 (2013), pp. 44–50

© 2013 The Japan Institute of Metals

Zone Refining of Aluminum and Its Simulation

Masayoshi Nakamura¹, Mahiko Watanabe¹, Kisaburou Tanaka¹, Atsushi Kirihata^{2,*},
Tsunetaka Sumomogi¹, Hiroaki Hoshikawa³ and Ichiro Tanaka³

¹Faculty of Engineering, Hiroshima Kokusai Gakuin University, Hiroshima 739-0321

²Graduate School of Engineering, Hiroshima Kokusai Gakuin University, Hiroshima 739-0321

³Basic Chemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama 792-8521

Ultrahigh-purity aluminum with a residual resistivity ratio (RRR) of 60000–65000 was obtained by the ultrahigh-vacuum melting method. However, it was necessary to reduce the concentration of the elements with distribution coefficient $k > 1$ to further improve the purity of aluminum. Therefore, we prepared a sample with reduced concentrations of $k > 1$ elements from an ultrahigh-purity (99.9999%) aluminum material by the zone-refining method, and evaluated its purity by electrical resistance measurement and glow discharge mass spectrometry (GDMS). In addition, the zone-refining process was simulated, and the distribution of the solute atoms after approximately 10 passes of zone-refining was predicted. Moreover, the refining conditions were investigated with the aim of achieving higher purity. In experiments, when the zone width was increased from 60 mm to 80 mm at a zone speed of 60 mm/h, the concentrations of the elements with $k > 1$ in the second half of the material decreased and RRR improved. When the zone speed was decreased to 30 mm/h, a marked effect was observed and RRR increased to about 85000. The distribution of the solute atoms determined from the simulation was in good agreement with the results of GDMS analysis, thus confirming the usefulness of the simulation.

(Received October 1, 2012; Accepted December 10, 2012; Published February 1, 2013)

Keywords: zone refining, simulation, ultra-high purity aluminum, ultra-high vacuum melting, glow discharge mass spectrometry analysis (GDMS analysis), residual resistivity ratio

1. 緒 言

我々は以前、残留抵抗比(以下、 RRR と略す)21000 のアルミニウム素材を超高真空溶解し、 RRR 40000 の試料を得たが、Ti, V, Cr 等の分配係数が 1 より大きい元素(以下、 $k > 1$ 元素と略す)の濃度は、素材のそれとほとんど変わらないことを報告した¹⁾。その後、以前の報告に用いた素材と同じ素材を、予め、溶融帯移動速度(以下、移動速度と略す)60 mm/h、パス回数 10 で帯溶融し、さらに試料の後半部分($k > 1$ 元素の含有量が低いと推定される)の超高真空溶解を行った。その結果、溶解に用いた試料の平均 RRR 50000～55000 が、超高真空溶解後 60000～65000 に向上した。これにより、 RRR をさらに向上するには $k > 1$ 元素を低減する必要があることが明確となった。そこで、帯溶融精製法で、 k

> 1 元素を低減した試料を作製することとした。

アルミニウムの帯溶融精製に関する報告は、Bratsberg ら²⁾、Revel ら³⁾に始まり、Kino ら^{4,5)}により 5N 素材からの精製における移動速度、溶融幅、パス回数など諸条件と精製効率の関係が詳細に検討されている。さらに、Hashimoto ら^{6,7)}により、6N 素材から刈込み法を用いたパス回数 60 で RRR 約 100000 の超高純度アルミニウムが得られたことが報告されているが、その後は見当たらない。そこで、本研究では多くのパス回数が必要である帯溶融精製のシミュレーション計算を行い、これにより 10 パス程度の帯溶融後の溶質原子の分布を予測し、帯溶融条件、特に溶融幅を決定することを目的とした。

本研究で用いたシミュレーションのモデルは、古くから知られている凝固モデル^{8,9)}が基本で、溶融域には拡散域と攪拌域が存在する。しかしながら、高周波誘導による溶融では、溶融部の大部分が攪拌され、拡散域の幅 δ は非常に狭くなるため、拡散域の溶質量は誤差レベルと見なし平均化した値を用いた。また、拡散域から攪拌域へ移動する溶質の量

* Graduate Student, Hiroshima Kokusai Gakuin University (広島国際学院大学大学院生)

として、移動率 q を導入した．シミュレーション結果と実際に帯溶融精製の試料の GDMS 分析結果を比較検討し、拡散域の幅 δ および移動率 q を決定するとともに、より高純度化が可能な精製条件の検討を行った．

2. 実験方法

2.1 アルミニウムの帯溶融精製

帯溶融に用いた素材は、工業的に量産が可能となっている純度 99.9999% (RRR 21000) の超高純度アルミニウム(住友化学製)で、その形状は 18 mm×18 mm×900 mm の角柱である．素材表面の不純物からの汚染を最小限に抑えるために、溶解前に素材表面をエタノールと過塩素酸の混合液中で電解研磨した後、エタノールで洗浄した．帯溶融装置は、水平設置した石英ガラス管製真空槽(直径 50 mm, 長さ 1500 mm)をターボ分子ポンプ(ULVAC 製 150 L/min)で排気するもので、到達真空度は 1×10^{-7} Pa である．この真空槽の中心軸に沿って、黒鉛ポート(IBIDEN 製 容積 20 mm×20 mm×1000 mm)に載せた角柱素材を設置し、真空槽を取囲む高周波コイル(直径 90 mm, 3 巻)と高周波電源(富士電機製 100 kHz, 5 kW)が真空槽軸方向に移動する構造である．なお、溶融中の真空度は 1 パス目 1×10^{-4} Pa 台から 10 パス目 1×10^{-5} Pa 以下となった．本実験では、溶融帯の移動速度 60 mm/h で溶融幅とパス回数を変えて 3 条件および移動速度 30 mm/h で 1 条件行った．その条件を Table 1 に示すが、溶融幅については、溶融域の観測から高周波出力を手動により調整した．

溶融後、全長 1050 mm 程度になった試料を、Top および Tail の端部を除いて、長さ 60 mm 間隔にワイヤー放電で切断し、Fig. 1 に示す黒点の位置の試料について抵抗測定と濃度分析を行った．電気抵抗測定の試料形状は 1.7 mm×1.7 mm×60 mm の角柱とし、電圧端子間距離 50 mm とした．これを、4.2 K では 5 A, 300 K では 1 A の電流で電気抵抗を測定し、 RRR を求めた．溶質原子の濃度分析には GDMS 分析装置(サーモエレクトロン社製 VG9000)を用いた．抵抗測定および濃度分析に供する試料は、上述の素材準備と同様に電解研磨および洗浄を施し、加工中の表面汚染を除去し

た．さらに、電気抵抗測定試料については、 10^{-4} Pa 台の真空中で 500°C に 180 min 保持した後に 30°C/h で徐冷する焼鈍を施した．

2.2 シミュレーションのモデルと計算方法

本研究で用いた帯溶融精製の部分攪拌凝固モデルの模式図を Fig. 2 に示す． C 軸を固液界面とすると、溶融部には拡散域と攪拌域が存在する．あるパス回数において、分配係数 k の元素に関しては、固液界面を挟んで溶融側の濃度 C_L^0 と固相側の濃度 C_S とは、 $C_S = kC_L^0$ の関係にあり、この固相が凝固する際に溶融部に排出される溶質量は $n = (1-k)C_L^0$ である．この n は幅 δ の拡散域では図の一点鎖線のように指数関数的に分布し、拡散移動した溶質は攪拌域で C_L の濃度に平均化される．一方、本実験のような高周波加熱による溶融の場合は溶融部分のほとんどが攪拌されるので、拡散域は非常に狭いと推定される．そこで本モデルでは、簡単に計算できるよう拡散域での溶質の分布は図の実線で示された矩形になると仮定した．そして、排出されてきた溶質量 n の攪拌域への移動率 q を導入し、 δ の領域には $n(1-q)$ が残り、 n の残り nq は攪拌域に移動し平均化するとした．

実際の計算では、Table 2 のように溶融域を m 個のセグメントに分割する．1 つのセグメント幅を a (mm) とすると、溶融幅 b は am (mm) となる．最初のセグメントが拡散域で、その濃度は、現在の計算ステップを (i) 、一つ前の計算ステップを $(i-1)$ とすると、

$$C_{L(i)}^0 = C_{L(i-1)} + (1-k)C_{L(i-1)}^0 \times (1-q) \quad (1)$$

であり、この領域は溶融部が進行した次のステップでは、

$$C_S = k\{C_{L(i-1)} + (1-k)C_{L(i-1)}^0 \times (1-q)\} \quad (2)$$

C_S : 凝固部濃度

k : 分配係数

Fig. 2 Schematic diagram of the melting zone.

Table 1 Conditions of the zone-refining process.

Sample	Zone speed, $v/\text{mm h}^{-1}$	Zone width, w/mm	Number of passes, p/times
ZR-01	60	60	10
ZR-02	60	80	10
ZR-03	60	90	5
ZR-04	30	90	10

Fig. 1 Positions used for the measurement of resistance and composition analysis.

Table 2 Schematic diagram of the computation model.

		Melting zone					
Region	Diffusion region	Stirring region					
Segment	1	2	3	4	...	m	
Composition (i)	$n(1-q)$	nq					
	$C_{L(i-1)}^0$	$C_{L(i-1)}$	$C_{L(i-1)}$	$C_{L(i-1)}$	...	$C_{L(i)}$	$C_{(i)}$
	$C_{L(i)}^0$	$C_{L(i)}$	$C_{L(i)}$	$C_{L(i)}$	...	$C_{L(i)}$	$C_{(i)}$

の濃度で凝固する．一方，攪拌域には nq が移動してくるので，それと $C_L \times (m-2)$ および新しく溶融域に加わる濃度 $C(x)$ の固相を加えたものの平均値 $C_{L(i)}$ つまり，

$$C_{L(i)} = \{(1-k)C_{L(i-1)} \times q + C_{L(i-1)} \times (m-2) + C(x)\} / (m-1) \quad (3)$$

が攪拌域の濃度となる．また，溶融部の後端が Tail に到達したときは，凝固の進行と共に熔融幅と攪拌域は狭くなるとして計算した．

$$C_{L(i)} = \{(1-k)C_{L(i-1)} \times q + C_{L(i-1)} \times (m-j) + C(x)\} / (m-j) \quad j=2 \sim (m-10) \quad (4)$$

ところで，Pfann^{8,9)} によると， k_E を生成される固体の溶質濃度と液体の平均濃度との比として，固体の溶質濃度 C_S は次の式で与えられる．

$$C_S = k_E C_0 (1-g)^{(k_E-1)} \quad (5)$$

C_0 : 初期濃度

g : 溶融領域に生成される凝固領域の割合

その後，Burton ら¹⁰⁾ は， k_E を有効分配係数として取り扱い，溶質が拡散域 δ を通して拡散する場合の有効分配係数は，

$$k_E = k_0 / \{k_0 + (1-k_0) \exp(-R\delta/D)\} \quad (6)$$

k_0 : 平衡分配係数

R : 凝固速度(移動速度)

D : 溶融液中での溶質の拡散係数

となるとしている．そこで，式の $\exp$ 項を移動率 q と見なして，

$$\exp(-R\delta/D) = q \quad (7)$$

とすると，移動率と拡散域幅の関係式が得られる．移動率 q は，溶融後の GDMS 分析結果と対応させて決めることができるので，それより δ を求めた．

3. 実験結果と考察

3.1 帯溶融精製結果

用いた素材の組成を Table 3 に示す．Table では主な元素の濃度と分配係数¹¹⁾を，分配係数 k が 1 より小さい元素と 1 より大きい元素に分けて示している．

帯溶融を行うと，分配係数 $k > 1$ の元素は，試料の溶融開始(Top)側へ移動する．一方，分配係数 $k < 1$ の元素は試料の溶融終了(Tail)側へ移動することは周知のことである．本研究に用いた素材では， $k > 1$ 元素の最大濃度の元素は Ti で

あり， $k < 1$ 元素では Si である．帯溶融後試料の GDMS 分析によるこれら 2 つの元素の結果を，Top 端からの距離と濃度の関係で Fig. 3 に示す．図から分かるように，Ti は始端からの距離とともになだらかに減少しており，Si は 700 mm 以降の Tail 側に集積しており，帯溶融の特徴がよく現れている．

これらの試料の抵抗を測定し，それをサイズ補正¹⁾して得られた RRR を Fig. 4 に示す．ZR-02 の最高値は約 70000 で，ZR-01 より RRR が高い．これは溶融幅を広くした効果であると思われるが，これについての詳細は後述の 3.4 節で述べる．ZR-03 はパス回数が 5 パスで ZR-01 と ZR-02 の 10 パスの半分であるため， RRR は小さい．

3.2 シミュレーション

3.2.1 実験結果からの移動率 q の決定

実験方法で述べたように，本シミュレーションでは，凝固

Fig. 3 Chemical composition at each position.
(a) Result for Ti and (b) result for Si.

Table 3 Concentrations and distribution coefficients of main elements in the raw material.

$k < 1$ Elements			$k > 1$ Elements		
Element	Concentration, C/at-ppm	Distribution coefficient, k	Element	Concentration, C/at-ppm	Distribution coefficient, k
Mg	0.11	0.51	Ti	0.015	2.1
Si	0.33	0.14	V	0.014	3.3
Fe	0.043	0.03	Cr	0.014	1.7
Cu	0.059	0.14			
Subtotal of other 25 elements (Li, Be, Mn, Ni, Co, Ga, Ag, In, Ba, La, Ce, Pb, etc.)	<0.043		Subtotal of other 3 elements (Se, Zr, Mo)	0.011	
Total composition, C/at-ppm	<0.59			0.054

Fig. 4 Residual resistivity ratio at each position.

の際に排出される溶質が、拡散域に留まる割合と攪拌域に移動する割合を考え、両者の間の移動率 q を導入した。そこで、まずその q を決めるために、いかなる q の値が実験結果と合うかを探った。

濃度変化の小さい $k > 1$ 元素である分配係数 2.1 の Ti (濃度 0.015 at-ppm) を用いて、 q の違いによる濃度プロファイルを求めた。拡散域の幅 δ は、とりあえずセグメントを 1 mm に分割して計算した。その結果と GDMS 分析結果を比較して示したのが Fig. 5 である。なお、素材の長さは 900 mm であったが、最終的には 1050 mm に伸びたので、試料長は 1000 mm で計算した。

ZR-01-Ti および ZR-03-Ti とともに移動速度は 60 mm/h で、ZR-01-Ti は溶融幅 60 mm で 10 回パスした結果であり、ZR-03-Ti は溶融幅 90 mm で 5 回パスした結果である。(a) の ZR-01-Ti および (b) の ZR-03-Ti 両者ともに、 q を 0.5~0.7 としたときのシミュレーション結果が GDMS 分析結果とよく合っている。したがって、移動速度が 60 mm/h 場合には、 q の値として 0.6 を用いることにした。

3.2.2 拡散域幅 δ の決定

移動率 $q = 0.6$ が決まれば、拡散域の幅 δ は式 (7) より求められる。式 (7) に $R = 60 \text{ mm/h}$ (0.017 mm/s)、および、溶融アルミニウム中の溶質原子の拡散係数 $D = 6 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ ¹²⁾ を用いて求めた結果、 $\delta = 0.18 \text{ mm}$ であった。

3.3 シミュレーションと帯溶融結果

3.3.1 移動速度の影響

溶融幅 90 mm で、移動速度 60 mm/h と 30 mm/h のときのシミュレーションによる濃度プロファイルを Fig. 6 に示す。図によると、Si の場合は試料位置 800 mm までは、両者の間にほとんど違いがなく、この傾向は Fe, Cu などと同様である。一方、Ti の方は、試料位置 400~800 mm の間で 30 mm/h の方が濃度が減少しており、この傾向は V, Cr などと同様である。この減少分が主に RRR 向上の理由と考えられる。

3.3.2 溶融幅の検討

前述の 3.1 節で述べたように、Fig. 4 では溶融幅が 60 mm より 80 mm のときの RRR が高い。そこで、溶融幅がより大きいときの濃度プロファイルの変化をシミュレーションにより検討した。Fig. 7 に示すよう、Si は試料位置 800 mm までは全く違いがなくなっている。一方、Ti は溶融幅

Fig. 5 Composition profiles obtained by simulation and analysis for Ti.

が広くなると全体的に滑らかに減少する曲線となり、特に試料位置 400~800 mm で濃度が減少する。このことから、溶融幅をより長くすることで、試料後半部の $k > 1$ 元素をさらに減少できる見込みがあるが、この点についてはさらに検討を要する。

3.3.3 シミュレーションと実験結果の対応

シミュレーションでは、セグメントの幅を 0.18 mm で分割し、移動速度と溶融幅は Table 1 の条件で行った。得られた濃度プロファイルと比較のための GDMS 分析結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。なお、計算には Table 2 に示した Ti の濃度 0.015 at-ppm、分配係数 2.1 を、また、V の濃度 0.014 at-ppm、分配係数 3.3 を用いた。Fig. 8 は ZR-01、Fig. 9 は ZR-03 であり、それぞれ、(a) は Ti、(b) は V の結果である。

拡散域の幅 δ の決定には Ti の結果を用いたので、ZR-01 および ZR-03 の Ti のシミュレーション結果と GDMS 分析結果が一致するのは当然のことであるが、分配係数 k が異なる V の結果もよく一致していることが分かる。このことから本シミュレーションの有用性が確認できた。

次に、 $k < 1$ 元素についてシミュレーション結果と GDMS 分析結果を比較してみる。ZR-01 における Si ($k = 0.14$, 素材濃度 0.33 at-ppm) と Mg ($k = 0.51$, 素材濃度 0.11 at-ppm) の結果を Fig. 10 に示す。(a) は Si の場合であり、濃度 0.1 at-ppm までの拡大図も示す。GDMS 分析結果はやや

Fig. 6 Composition profiles obtained by simulation for zone speeds of 60 mm/h and 30 mm/h and a zone width of 90 mm.

Fig. 8 Composition profile and analysis results for ZR-01.

Fig. 7 Composition profiles obtained by simulation for zone widths of 80–160 mm.

Fig. 9 Composition profile and analysis results for ZR-03.

Fig. 10 Composition profiles obtained by simulation and analysis for Si (a) and Mg (b).

Fig. 11 Composition profile and analysis results for ZR-04.

ばらつきがあるものの、溶融アルミニウム中の拡散速度の遅速を考慮すると GDMS 分析結果とはほぼ一致している。一方、(b)の Mg では、GDMS 分析結果はシミュレーションよりかなり少ない。これは、Mg は蒸気圧が高いため、帯溶融中の真空雰囲気中で蒸発消失したものと考えられる。今後は、この蒸発消失による減少を考慮した検討を行う必要がある。

3.4 移動速度 30 mm/h の場合のシミュレーションと RRR 値

3.2 節で述べた結果は移動速度が 60 mm/h の場合であったが、ここでは移動速度を 30 mm/h とした結果を示す。用いたアルミニウム素材はこれまでと同じで、その組成は Table 3 である。3.2.2 項で求められた拡散域の幅 δ は 0.18 mm であるから、 $D=6 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $R=30 \text{ mm/h}$ (0.0083 mm/s) のとき、式 (7) から $q=0.76$ が得られる。そこで、 $q=0.76$ として、セグメント幅 0.18 mm でシミュレーションを行った。

Fig. 11 に、3.2 節と同様、ZR-04 の Ti と V の濃度プロファイルと GDMS 分析結果を示す。Ti および V とともにシミュレーション結果と GDMS 分析結果はよい一致が見られる。このように、溶融幅および移動速度が変わった場合でも、シミュレーションの結果は、GDMS 分析結果とはほぼ一致し、その有用性が再確認できた。

さらに、これまでの 10 回パスの帯溶融結果の RRR に、

Fig. 12 Residual resistivity ratio at each position.

ZR-04 の結果を加えて示したのが Fig. 12 である。ZR-01 は移動速度 60 mm/h、溶融幅 60 mm、ZR-02 は移動速度 60 mm/h、溶融幅 80 mm、そして、ZR-04 は移動速度 30 mm/h、溶融幅 90 mm である。RRR は ZR-01 から ZR-04 の順に向上している。特に ZR-04 の場合は移動速度を遅くし、かつ、溶融幅を広くとった効果がよく現れており、RRR は最高 85000 程度まで向上している。この RRR 85000 程度を示した試料 (ZR-04、位置 500~600 mm) の GDMS 分析結果を素材のそれと比較して、Table 4 に示す。この結果から、 $k < 1$ 元素が大きく低減していることに加えて、比抵抗寄与係数¹¹⁾が大きい $k > 1$ 元素も低減していることが明らかである。これにより、 $k > 1$ 元素を低減した高 RRR の素材

Table 4 Concentrations of main elements in the raw material and ZR-04 zone-refined specimen.

Element	Concentration, C/at-ppm	
	Raw material	ZR-04
<i>k</i> < 1 Elements		
Mg	0.11	<0.001
Si	0.33	0.010
Fe	0.043	<0.001
Cu	0.059	0.014
Subtotal of other 25 elements (Li, Be, Mn, Ni, Co, Ga, Ag, In, Ba, La, Ce, Pb, etc.)	<0.043	<0.033
<i>k</i> > 1 Elements		
Ti	0.015	0.005
V	0.014	0.007
Cr	0.014	0.011
Subtotal of other 3 elements (Se, Zr, Mo)	0.011	0.010
Total composition, C/at-ppm	<0.64	<0.09

が得られたが、さらに超高真空溶解を適用して、*k* < 1 元素およびガス成分を中心に低減することにより¹⁾、さらなる高純度化が可能と考えられる。

4. 結 言

純度 99.9999% の超高純度アルニウム素材を 1×10^{-5} Pa 以下の真空中で帯溶融実験した。得られた試料は、電気抵抗測定と GDMS 組成分析を行い純度の評価を行った。さらに、帯溶融のシミュレーションを行い、GDMS 分析結果と比較検討した。これから、以下の結果を得た。

(1) 帯溶融実験では、溶融帯移動速度 60 mm/h で溶融幅を 60 mm から 80 mm にすると、10 パス後の帯溶融精製材の後半部の *k* > 1 元素が低減し *RRR* が約 70000 まで向上した。

(2) さらに、移動速度 30 mm/h と遅くすると、溶融幅を広くした効果が顕著に現れ、10 パス後の帯溶融精製材の残

留抵抗比 *RRR* が約 85000 まで向上した。

(3) 帯溶融精製により、*k* > 1 元素を低減した高 *RRR* の素材が得られたが、さらに超高真空溶解により、*k* < 1 元素およびガス成分を中心に低減することによって、より高純度化が可能と考えられる。

(4) シミュレーションの結果は、GDMS 結果と Ti のみならず Si の結果もよく一致した。また、移動速度を変えた場合も一致し、本シミュレーションの有用性が確認された。

おわりに、本研究の遂行において、広島国際学院大学顧問(広島大学名誉教授)の紀隆雄先生および広島国際学院大学名誉教授の大園洋仁先生から種々貴重なご助言をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) T. Sumomogi, M. Nakamura, M. Watanabe, H. Hoshikawa, H. Tabuchi and H. Osono: Mater. Trans. **53**(2012) 1084–1089.
- 2) H. G. Bratsberg, D. Foss and O. H. Herbjornsen: Rev. Sci. Instrum. **34**(1963) 777–778.
- 3) G. Revel: Comptes Rendus **259**(1964) 4031–4033.
- 4) T. Kino, N. Kamigaki, H. Yamasaki, J. Kawai, Y. Deguchi and I. Nakamichi: Trans. JIM **17**(1976) 645–648.
- 5) T. Kino, E. Hashimoto, N. Kamigaki, Y. Kiso and R. Matsushita: Trans. JIM **18**(1977) 305–312.
- 6) E. Hashimoto and Y. Ueda: Mater. Trans., JIM **35**(1994) 262–265.
- 7) E. Hashimoto, Y. Ueda and T. Kino: Supplément au J. de Physique III **5**(1995) C7–153–157.
- 8) W. G. Pfann: Trans. AIME, Journal of Metals **194**(1952) 747–753.
- 9) W. G. Pfann: *Zone Melting, Second Edition*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958).
- 10) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: J. Chem. Phys. **21**(1953) 1987–1991.
- 11) H. Osono, H. Maeta, K. Matsusaka and T. Kino: Mater. Trans. **43**(2002) 121–124.
- 12) B. Chalmers: *Principles of Solidification*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964).