

溶融合金・イオン性融体の表面張力の熱力学計算

田中 敏宏・鈴木 賢紀

Prediction of Surface Tension of Liquid Alloys and Molten Ionic Mixtures

Toshihiro TANAKA and Masanori SUZUKI

Abstract

Since physico-chemical properties of liquid alloys, molten salts and molten slags affects various phenomena in crystal-growth process, the information on those properties is indispensable to control and design the new technical processes. We sometimes, however, come across a situation of lacking those information, and we have to estimate the properties from some fundamental physical quantities. This paper describes some procedures to predict the surface tension of liquid alloys, molten salts and molten slags. In addition, some useful literatures will be given on the prediction of the properties.

Keyword(s): surface tension, theoretical prediction, thermodynamic database, molten alloy, molten silicate slag

1. はじめに

溶融合金・イオン性融体の表面張力は、材料プロセスのデザインには欠かせない重要な基礎物性のひとつである。これまでも数多くの表面張力の測定が行われ、数多くの物性値情報が報告されており、インターネット社会にあつてはそれらの情報の入手はそれほど困難ではない。しかしながら、これらの物性値の情報は限られた温度、組成、成分の組み合わせに対して記述されていることが多いため、新たなプロセスを設計する場合には、目的とする温度・組成に対する物性値が必ずしも入手できないことが多々ある。その際、物性値の推算がきわめて重要となってくる。特に多成分系融体に対する測定は必ずしも系統的に行われておらず、今後多様化する新規材料に対して、融体物性値を高精度に測定する技術の開発のみならず、推算技術の開発も併せて重要な課題となると考えられる。また、不純物をも考量した多成分系高温融体に対しては、第一原理計算では物性値の推算が難しい場合も多い。これに対して著者らは、合金・イオン性物質・酸化物の分野において、これまでに開発が進められてきた平衡状態図や各種熱力学反応の計算用熱力学データベースを利用して、これらの物質の多成分系における界面物性の推算を進めてきた¹⁻¹¹⁾。(Fig.1) 特に自由表面を制御する融体プロセスや、結晶成長の工程においては、平衡状態図や熱力学的反応の情報

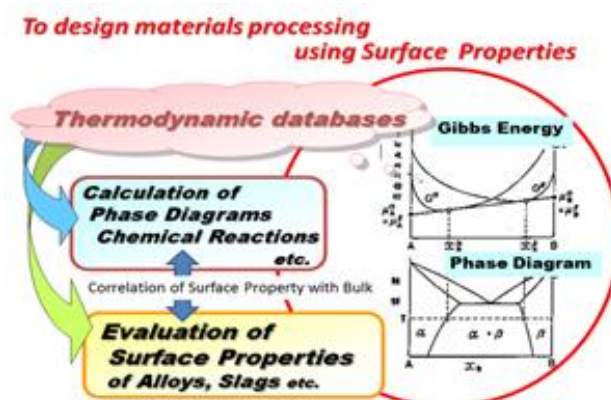


Fig.1 Concept for evaluation of surface properties from thermodynamic database.

と融体物性を密接に関連付けて評価できれば、材料プロセスの設計には非常に便利である。そこで、本稿では溶融合金・イオン性融体を主な例として、これらの融体の表面張力に焦点を当て、著者らの推算手法の概要を解説する。

2. 溶融合金・イオン性融体の表面張力の推算モデル

溶融合金の表面張力については、Speiser ら^{12,13)}が Butler の式¹⁴⁾を用いて熱力学量から表面張力を計算する

手法を提案し、多くの合金系において実測値をよく再現できる状況にある^{1,2,4)}。さらに著者らは、Butlerの仮定と同様に合金の最表面層を“表面”とみなして、合金系全体の自由エネルギーを最小化する考え方に基づいた新たな合金の表面張力の計算方法を構築しつつある¹⁵⁾。熱力学データベースを利用した熱力学平衡計算においては、一般に対象となる物質系において、多成分系・多相平衡状態に対して系全体の自由エネルギーが最小になるように、各相中の成分濃度を決定する。著者らの新たな手法は、このバルクの熱力学に対する手法を表面・界面を含む系に対して拡張した考え方に基づくものであり、表面を含む系全体の自由エネルギーを最小化するように表面張力や表面における成分の表面偏析の程度を決定することができる。この計算手法は熱力学データベースを利用した熱力学平衡計算に一般に用いられている熱力学的取扱いを拡張したものであるため熱力学データベースに直接リンクできる。またこのことは多成分系溶融合金における成分間の相互作用を考慮して表面張力の計算を容易に行えることを意味している。本手法の詳細は文献¹⁵⁾に詳述している。なお、この手法の基本的な熱力学的考え方は後述のButlerのモデルの原理と同様である。現時点では、Butlerのモデルや上述の表面の扱いは、合金系に対しては十分に活用できる。一方、イオン性混合融体については上記の手法がそのまま利用できず、イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算については、種々の問題^{1-11,16)}を残した状況にある。本節では、特にイオン性融体の表面張力の計算の問題点について述べたいため、Butlerのモデルに基づいた計算に基づいて、溶融合金・イオン性融体の表面張力の推算手法を紹介するとともに、表面張力の推算上の課題を概説する。

2.1 溶融合金の表面張力の推算

まず最初に溶融合金の表面張力 σ の推算を良好に行うことができる手法¹⁻¹¹⁾について述べる。式(1),(2)は1932年にButlerが提案したモデル¹⁴⁾である。

$$\sigma = \sigma_A^{Pure} + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{N_A^{Surf}}{N_A^{Bulk}} + \frac{1}{A_A} \{G_A^{E,Surf}(T, N_B^{Surf}) - G_A^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk})\} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_B^{Pure} + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{N_B^{Surf}}{N_B^{Bulk}} + \frac{1}{A_B} \{G_B^{E,Surf}(T, N_B^{Surf}) - G_B^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk})\} \quad (2)$$

式(1),(2)において、 σ_i^{Pure} は純液体成分 i の表面張力、 $A_i = LN_0^{1/3} V_i^{2/3}$ (N_0 :アボガドロ数、 $L=1.091$ (金属))は純液体成分 i のモル表面積であり、純液体 i のモル体積 V_i から計算できる。添え字の *Bulk* と *Surf* は“バルク” (物質内部) と“表面”を表わしている。ここで、“表面”は表面1原子層を意味している。 N_i^P はバルク ($P=Bulk$) および表面 ($P=Surf$) における成分 i のモル分率である。 $G_i^{E,P}(T, N_B^P)$ は

バルク ($P=Bulk$) および表面 ($P=Surf$) における成分 i の部分モル過剰自由エネルギーで、括弧内の温度 T と B 成分のモル分率 N_B の関数である。式(1),(2)においてバルクにおける $G_i^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk})$ は熱力学データベースから直接得られるが、表面に対する $G_i^{E,Surf}(T, N_B^{Surf})$ についてはSpeiserら^{12,13)}の提案に基づく次式を利用する。

$$G_i^{E,Surf}(T, N_B^{Surf}) = \beta^{MIX} \cdot G_i^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk}) \quad (3)$$

式(3)は、表面における部分モル過剰自由エネルギーについては、バルクにおける過剰自由エネルギーの温度・組成依存性の関数をそのままの形で用いることを意味している。ただし、濃度は表面における濃度 N_i^{Surf} に置き換える。さらに係数 β^{MIX} を掛ける。 β^{MIX} は表面とバルクにおける配位数の比 Z^{Surf} / Z^{Bulk} に対応するパラメータである。例えば、Speiserら^{12,13)}は最密充填固体結晶構造を仮定して、 $\beta^{MIX} = Z^{Surf} / Z^{Bulk} = 9/12 = 0.75$ であると考えている。しかしながら、 β^{MIX} の値については液体に対する Z^{Surf} / Z^{Bulk} の値を厳密には評価できない。そこで著者らは、純粋液体金属の表面張力と単位表面積当りの結合エネルギーの関係から、表面とバルクの見かけの配位数の比 (Z^{Surf}) / Z^{Bulk} を次式のように提案している¹⁻¹¹⁾。

$$\beta^{MIX} = \frac{(Z^{Surf})_l}{Z^{Bulk}} = 0.83 \quad : \text{溶融合金} \quad (4)$$

溶融合金の表面張力の計算手順は次の通りである。

- [1] 与えられた温度に対する純粋成分の表面張力とモル体積から計算できるモル表面積を式(1),(2)に代入する。
- [2] 与えられた温度、濃度に対する過剰自由エネルギーのデータ (熱力学データベースに掲載されている。) を式(1),(2)に代入する。(表面の過剰自由エネルギーについては(3)式を利用する。)
- [3] これより、式(1),(2)は溶融合金の表面張力 σ と、表面濃度 N_B^{Surf} の2つを未知数とする連立方程式になる。
- [4] そこで数値解析によってこれらの連立方程式を解き、溶融合金の表面張力 σ と表面濃度 N_B^{Surf} を決定する。

Figure 2 に示すように、溶融合金の表面張力の計算結果 (実線) は、実験値と良い一致を示している。また過剰自由エネルギーが負の値をとる場合 (活量が負に偏倚、例えば Fe-Si 系) には、溶融合金の表面張力は理想溶体に対する値よりも正に偏倚し、一方、過剰自由エネルギーが正の値をとる場合 (活量が正に偏倚、例えば Fe-Cu 系) には、理想溶体に対する値よりも負に偏倚する傾向のあることがわかる¹⁻¹¹⁾。このように表面張力はバルクの熱力学を強く反映する物性値であることがわかる。特に Figure 2 に示すように例えば溶融 Fe-Cu 合金の場合には、溶融純 Fe に少量の Cu を添加するだけで表面張力が急激に減少し、30%程度のバルク濃度で、ほぼ溶融純 Cu と同様な表面張力にまで低下することがわかる。これは図中の拡大図に示すように、バ

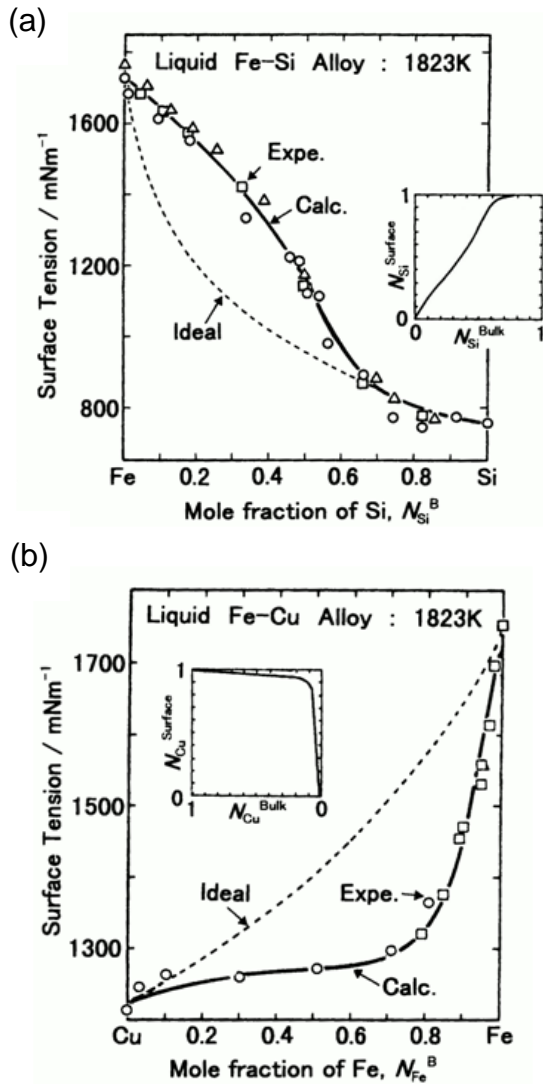


Fig.2 Surface tension of liquid Fe-Si(a) and Fe-Cu(b) alloys.

ルクで Cu 濃度が 30%でも、表面では 90%を超える濃度の Cu が表面に偏析しているために、溶融純 Cu と同程度の表面張力を示すと考えられる。この現象は純粋な成分の表面張力を比べた際に、表面張力がより小さな成分が表面に偏析することによって、系全体のエネルギーが下がるためである。特に表面偏析は、バルクにおいて活量が正に偏倚する系(例えば、Fe-Cu 系)において顕著に生じ、バルクの熱力学量と表面張力の濃度依存性は密接に関連している。上述のように、Butler のモデルは表面の単原子層を表面として扱っているため、Butler の式が成り立つということは、表面偏析は表面の極近傍の層で生じていると考えられる。

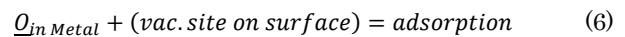
2.2 溶融金属・合金の表面張力に及ぼす酸素の影響の推算モデル

金属・合金系の材料や、シリコンのような融体を扱う際には、不純物としての酸素の表面吸着による表面張力の変化が非常に大きな問題となる。特に溶融合金の表面張力に

及ぼす酸素の影響については実験値の蓄積も少ない。そこで著者らはこれまでに、溶融合金の表面張力に及ぼす酸素の影響に関する検討を行ってきた¹⁷⁻²⁰⁾。本稿では、溶融金属・合金の表面張力に及ぼす酸素の影響に関する推算式²⁰⁾を紹介する。溶融金属の表面張力に及ぼす酸素の影響については、いくつかのモデル式が提案されているが、次の(5)式のモデルがそれをよく表すことができる。このモデルは最初に Szyszkowski が経験式として提案し、その後 Belton²¹⁾によって、Gibbs の吸着式と Langmuir の等温吸着式を組み合わせで導出されたものである。

$$\sigma^{Metal-Oxy} = \sigma^{Pure} - RT \cdot \Gamma^0 \ln(1 + K \cdot a_O) \quad (5)$$

上式において、 $\sigma^{Metal-Oxy}$: 溶融金属 - 酸素系の表面張力、 σ^{Pure} : 酸素を含まない状態の溶融金属の表面張力、 Γ^0 : Gibbs の吸着式で定義されている過剰表面吸着量、 K : 溶融金属中の酸素が表面の吸着サイトに吸着する場合の反応式(6)における吸着反応の反応定数で、式(7)で表される。



$$K = \frac{\theta_O}{(1-\theta_O) \cdot a_O} \quad (7)$$

式(7)において、 θ_O は吸着率を示している。式(5)の詳細は、文献 22)に詳述されているが、著者らは、これらの式を溶融合金系へ拡張することを試みている。吉川らは、2.1 節で述べた溶融合金における溶質成分の表面偏析に着目し、表面に偏析した成分に酸素が吸着し、その際、当該成分 A が酸素と共に、AO 型あるいは A₂O 型の会合分子種として吸着することを仮定したモデル式を提案している²⁰⁾。(Fig.3) 例えば、表面に生成する会合分子が AO 型、A₂O 型の場合にはそれぞれ(8),(9)式が得られる。

$$\sigma^{Alloy-Oxy} = \sigma^{Alloy} - RT\Gamma_{AO}^0 \ln\{1 + K_{AO} \cdot Y_A \cdot a_O\} \quad (8)$$

$$\sigma^{Alloy-Oxy} = \sigma^{Alloy} - RT\frac{\Gamma_{A_2O}^0}{4} \ln\{1 + 4K_{A_2O} \cdot (Y_A)^2 \cdot a_O\} \quad (9)$$

ここで、 Y_A は表面における成分 A のモル分率であり、前節で述べた手法を用いて計算することができる。

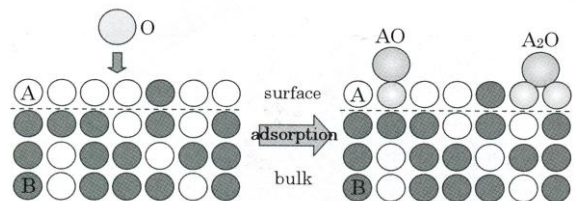


Fig.3 Schematic diagram of adsorption behavior of oxygen forming associative oxides of AO or A₂O at surface of binary A-B alloy.

熔融 Fe-Cr, Au-Ag, Ag-Cu 系合金の表面張力に及ぼす酸素の影響に対する計算結果と実測値の比較を Fig.4 に示す. 計算結果は実験値^{19,20}をよく再現していることがわかる. 特に, 表面偏析した成分の濃度が溶融合金の表面張力に及ぼす酸素の影響を考える上で極めて重要であることがわかる. なお酸素, 硫黄の影響に関する情報については, Poirier らの論文²³が参考になる. また溶融金属の表面に生成する会合分子とそれらが表面張力に及ぼす影響については Lupis の著書²⁴に詳述されている. さらに溶融シリコンの表面張力に及ぼす酸素の影響については日比谷・向井の解説記事²⁵が大変参考になる.

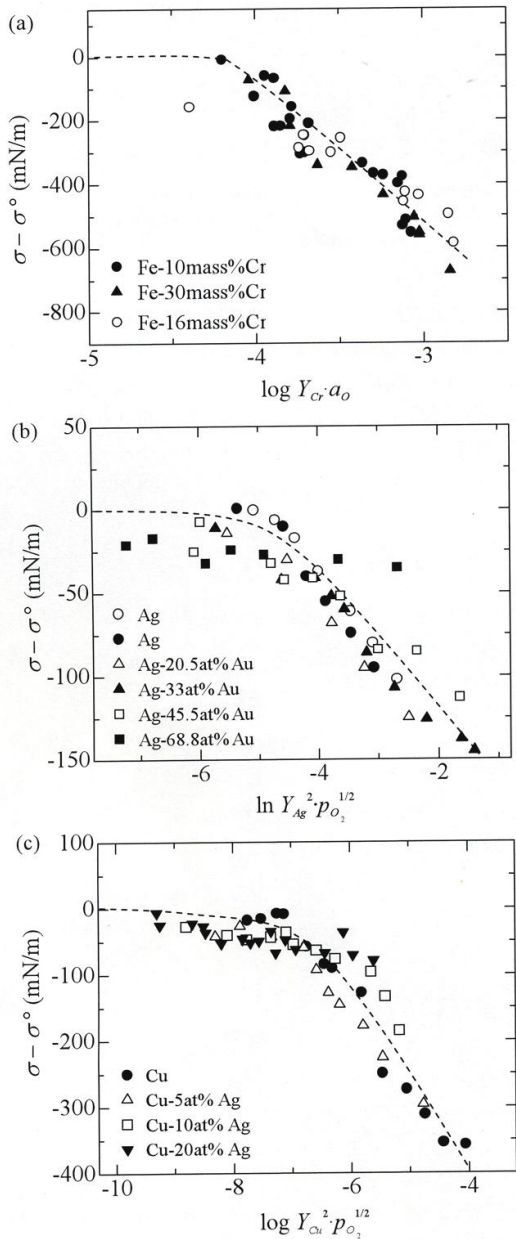


Fig.4 Surface tension of liquid binary alloys against surface “associated oxide” activity: (a) Fe-Cr at 1823 K, (b) Ag-Au 1381 K, (c) Ag-Cu at 1373K.

2.3 イオン性混合融体の表面張力推算の問題点

先に示した溶融合金の表面張力を計算する手法を用いて, イオン性混合融体の表面張力を計算した結果を, Fig.5 の中に実線で示す. ただし, ここではイオン性融体に対して求めた見掛けの配位数 $B^{MIX} = 0.94$ を用いている¹⁻¹¹. Figure 4 に示すように, 実測値(■)²⁶と計算値(実線)は一致しない^{1-11,16}. 特に, 理想溶液に対する計算値(点線)を挟んで実測値と計算値が存在する. 上述のように, バルクにおける過剰自由エネルギーの正負の値によって, 理想溶液を仮定した場合の表面張力の値からの偏倚が, 合金の場合には決まっている. そのため配位数を変化させただけではその計算値が理想溶液に対する表面張力の組成依存性を示す曲線の反対側に移行することはない. したがって Fig.5 に示す結果はバルクの熱力学量を利用して配位数を考慮しただけでは溶融合金の場合とは異なりバルクの熱力学量と表面張力の値が対応しないことを意味している^{3,5,16}. 過去には, バルク中の異種成分間の相互作用パラメータの値の符号を逆にして推算を行うモデルが提案される例があるなど, イオン性混合融体の表面張力に対する理解は, きわめて不十分であるといえる.

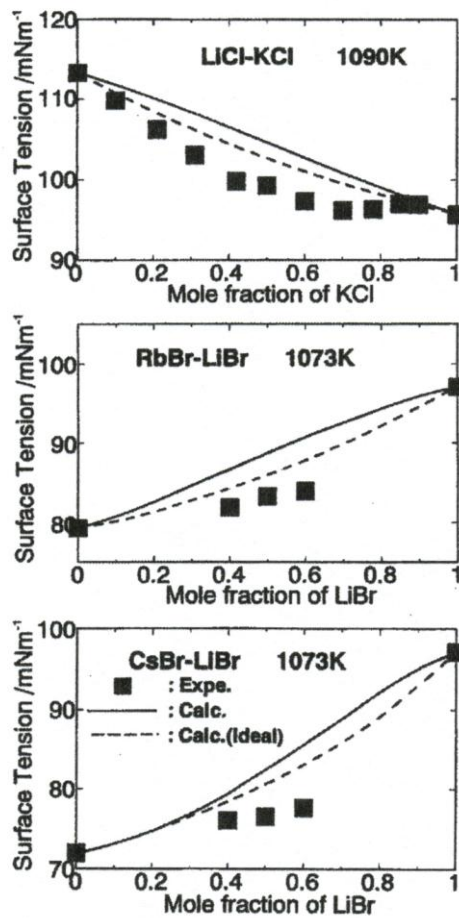


Fig.5 Surface tension of some molten salt mixtures calculated from Eqs. (1), (2) and (3).

著者らは、合金とイオン性融体の主たる違いを電荷の中性保持にあると考えた。イオン性融体の表面では、互いに対になるべき陽イオンと陰イオンの片方が欠けるため、電荷の中性を保つにはイオン間の距離が自発的に変化して、“表面構造緩和”が生じることを考慮し、表面の過剰自由エネルギーを評価するために次式を提案した^{3,5)}。

$$\beta^{MIX} = \frac{(Z^{Surf})^2}{Z^{Bulk}} \cdot \frac{1}{\zeta^4} = 1.1 \quad \text{: 混合溶融塩} \quad (9)$$

ここで、 $(Z^{Surf})^2 / Z^{Bulk}$ は見かけの配位数比（混合溶融塩に対しては 0.94）、 ζ はイオン性融体における表面緩和によるイオン間距離の変化率である（ $\zeta=0.97$ ）^{3,5)}。上式を用いた計算結果を Fig.6 中に破線で示した。同図に示すように、多くの系に対して実測値を再現している^{3,5)}。著者らはこの手法を拡張し、置換系、溶融炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩系、溶融スラグの表面張力^{5,6)}、さらには溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の推算⁷⁾を行った。しかしながら、この手法でも次のような問題が生じることがわかった。アルカリ-ハライド系において、計算値はわずかに実測値とのずれを生じており、特に、陽イオン共通系では表面張力の濃度依存性は比較的直線的になり、一方、陰イオン共通系では下に大きくたわむという実測値の傾向を必ずしも再現できない。言い換えると、Fig.6 において上記の計算結果の破線は、陽イオン共通系では常に実験値の下側にずれており、一方、陰イオン共通系では実験値の上側にずれており、系統的な誤差が生じていることがわかる。すなわち、式(9)を考慮しても、依然として系統的な計算上のずれが残っており、イオン性物質特有の考慮すべき事項がさらにあることを示唆していると考えられる。

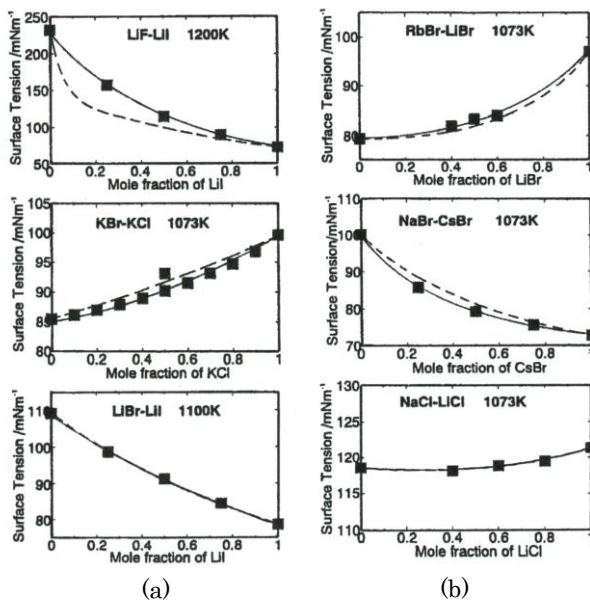


Fig.6 Surface tension of molten salt mixtures in common cation (a) & anion (b) systems.
 -----: Calc. from Eqs.(1),(2), (3) & (9)
 ———: Calc. from Eqs.(10)-(13) ■:expe.

2.4 イオン半径を考慮したイオン性混合融体の表面張力の推算モデル

そこで著者らは、上記の問題に対して次のような仮定を行い、下記の式(10), (11)の半経験式を導出した¹⁶⁾。イオン性結晶においては、陽イオンと陰イオンの半径比によって配位数や結晶構造が変化することが知られている²⁷⁾。これより、陽イオンと陰イオンの比を考慮することが重要であり、構成成分の陽イオンと陰イオンの半径比を考慮した陽イオン、陰イオン分率を導入し、次の式(10)~(13)を導出した。

$$\sigma = \sigma_{AX}^{Pure} + \frac{RT}{A_{AX}} \ln \frac{M_{AX}^{Surf}}{M_{AX}^{Bulk}} \quad (10)$$

$$\sigma = \sigma_{BY}^{Pure} + \frac{RT}{A_{BY}} \ln \frac{M_{BY}^{Surf}}{M_{BY}^{Bulk}} \quad (11)$$

上述の式(10),(11)において、

$$M_{AX}^P = \frac{(R_A/R_X) \cdot N_{AX}^P}{(R_A/R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B/R_Y) \cdot N_{BY}^P} \quad (12)$$

$$M_{BY}^P = \frac{(R_B/R_Y) \cdot N_{BY}^P}{(R_A/R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B/R_Y) \cdot N_{BY}^P} \quad (13)$$

上式において、添え字の A, B は陽イオン、 X, Y は陰イオンを示す。 P は $Surf$ (表面) または $Bulk$ (バルク)、 R_A, R_B は陽イオン半径、 R_X, R_Y は陰イオン半径を示している。なお、イオン径の情報は Shannon らのデータ集²⁸⁾ から引用できる。

上式を用いたアルカリ-ハライド系混合溶融塩の表面張力の計算結果を、Fig.6 中に実線で示す。いずれの系においても、計算結果(実線)は実測値(■)²⁶⁾をよく再現していることがわかる。また、上記の 2.2 節で述べたように、陰イオン共通系と陽イオン共通系における表面張力の組成依存性の傾向をよく表している。さらに、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩系のように陰イオンが錯イオンを形成する系に対しては Jenkins ら²⁹⁾が報告している見掛けの有効イオン半径が利用でき、これらの錯イオン系の表面張力も推算できる¹⁶⁾ことがわかった。

2.5 溶融 SiO₂系酸化物の表面張力推算への拡張

前述の式(10), (11)は、イオン性混合融体の表面張力を、系を構成する成分の純粋状態の表面張力とモル体積、イオン半径比の情報から計算できるので、多成分系への拡張が容易である点も大きな特徴である³⁰⁻³²⁾。そこで著者らは、前節で述べた陽イオンと陰イオンの半径比を考慮した混合溶融塩の表面張力のモデルを、溶融 SiO₂系の表面張力の推算に利用することを試みている^{16,30-32)}。特に SiO₂系では、SiO₄⁴⁻を単位とする錯イオンが存在することが知られている。そのため SiO₂に対しては、陽イオンは Si⁴⁺、陰イオンは SiO₄⁴⁻を考え、この陽イオンと陰イオンの半径比 $R=(R_{Cation}/R_{Anion})$ を考慮している。また上述の式(10), (11)を溶融スラグ系に適用する場合、純粋成分の表面張力の値が必要となる。SiO₂に対しては純粋成分の表面張力の実測

値が報告されているが, CaO などの主要成分の多くは高融点であり, 目的とする温度域において, 純粋状態で液体は存在しない。そこで著者らは, 上述のモデルを Slag Atlas³³⁾に掲載されている 2 成分系および 3 成分系シリケート融体の表面張力の推算に適用し^{30,31)}, 純粋酸化物の表面張力の値についてはパラメータの扱いとして文献値を最大公約的に満足するように決定した^{30,31)}。現時点では, これらの基本的物理量を利用して多成分系溶融シリケートスラグの表面張力の組成・温度依存性の推算が可能である^{16,30,31)}(計算に用いたイオン半径と純粋酸化物の表面張力の値は文献^{30,31)}参照)。ただし, 酸化物はイオン結合性のみならず共有結合性を有しているため, さらに厳密な取り扱いを行うには, 式(10)~(13)において, 特に過剰自由エネルギー項の修正が必要であり, 今後の大きな課題のひとつである。

3. おわりに

本稿では, 溶融合金・イオン性融体の表面張力の推算方法について紹介した。マクロな熱力学的推算という観点から見ても, これらの融体の表面張力の特徴を種々捉えることができる。高温融体の物性値については, 勿論精密な実験が行われ, 信頼できる測定値の蓄積が進められるべきであるが, 物性値の評価に対しては, 確度の高い推算方法との組み合わせが今後益々重要性を増してくると考えている。著者らは, これらの表面物性の推算方法と平衡状態図の計算手法を組み合わせ, 表面物性がバルクの性質にも影響を及ぼすナノ粒子系の平衡状態図の推算についても検討を行っている³⁴⁻³⁸⁾。また, 溶融スラグの表面張力における複雑な組成依存性を検討するために, ニューラルネットワークを利用した物性値の推算も行っている³⁹⁾。さらに, 表面張力は界面物性の一つにすぎないため, 高温物質系の様々な界面自由エネルギーを熱力学的観点から見直し, 表面張力も含めて界面物性一般を取り扱う試みも始めている⁴⁰⁾。材料プロセスの新たな設計などの応用に, 本稿の情報が少しでもお役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) T. Tanaka and T. Iida : Steel Research, **65** (1994) 21.
- 2) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, S. Hara : Z. Metallkde., **87** (1996) 380.
- 3) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda : Z. Metallkde., **89** (1998) 368.
- 4) T. Tanaka, K. Hack, S. Hara : MRS Bulletin, **24** (1999) 45.
- 5) T. Tanaka and S. Hara : Electrochemistry, **67** (1999) 573.
- 6) T. Ueda, T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., **90** (1999) 342.
- 7) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., **90** (1999) 348.
- 8) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara : CALPHAD, **24** (2001) 465.
- 9) 田中敏宏, 原 茂太 : セラミックス, **37** (2002) 524.
- 10) 田中敏宏, 平井信充 : 表面科学, **24** (2003) 694.
- 11) 田中敏宏 : ふえらむ, **15** (2010) 24
- 12) R. Speiser, D.R. Poirier, K. Yeum : Scripta Metall., **21** (1987) 687.
- 13) K.S. Yeum, R. Speiser, D.R. Poirier : Metall. Trans. B, **20B** (1989) 693.
- 14) J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc. A, **135** (1932) 348.
- 15) R. Pajarre, P. Koukkari, T. Tanaka and J. Lee : CALPHAD, **30** (2006) 196.
- 16) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back : ISIJ Intern., **46** (2006) 400.
- 17) T. Tanaka and S. Hara : Steel Research, **72** (2001) 439.
- 18) J. Lee, T. Tanaka, M. Yamamoto and S. Hara : Mater. Trans., **45** (2004) 625.
- 19) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano and S. Hara : Materials Transactions, **45** (2004) 2719.
- 20) 吉川 健, 山本耕司, 田中敏宏, 森田一樹 : 高温学会誌, **39** (2006) 289.
- 21) G.R. Belton : Metall. Trans. B, **7B** (1976) 35.
- 22) T. Iida and R.I.L. Guthrie : The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- 23) D.R. Poirier, H. Yin, M. Suzuki and T. Emi : ISIJ Intern., **38** (1998) 229.
- 24) C.H.P. Lupis : Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier Sci. Pub., New York, (1983).
- 25) 日比谷孟俊, 向井楠宏 : 日本結晶成長学会誌, **27** (2000) 36.
- 26) NIST molten salt database, National Institute of Standards and Technology, 1987.
- 27) 佐久間健人 : セラミックス材料学, 海文堂, 1990, 24.
- 28) R.D. Shannon : Acta Cryst., **A32** (1976) 751.
- 29) H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser : J. Chem. Ed., **76** (1999) 1570.
- 30) M. Nakamoto, A. Kiyose, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen : ISIJ Intern., **47** (2007) 38.
- 31) M. Nakamoto, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen : ISIJ Intern., **47** (2007) 211.
- 32) M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto and K. Takatani : ISIJ Intern., **47** (2007) 935.
- 33) B. J. Keene: SLAG ATLAS 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, (1995)403.
- 34) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., **92** (2001) 467.
- 35) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., **92** (2001) 1236.
- 36) T. Tanaka, J. Lee and N. Hirai : "Chemical Thermodynamics for Industry", edited by T.M. Letcher, the Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (2004), p.207.
- 37) J. Lee, J. Lee, T. Tanaka, H. Mori and K. Penttila : JOM, March (2005) 56.
- 38) T. Tanaka : Materials Science Forum, **653** (2010) 55.
- 39) M. Nakamoto, M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto, L. Holappa and M. Hamalainen : ISIJ Intern., **47** (2007) 1075.
- 40) T. Tanaka, H. Goto, M. Suzuki and A. Fukuda : , Proc. 5th Intern. Cong. on the Science and Technology of Steel-making, Dresden, Germany, (2012), CD-ROM.

(2012年12月10日受理, 2013年1月10日採録)