The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	溶融合金の表面張力に及ぼす表面活性成分の影響に関する一考察
Author(s)	吉川, 健; 山本, 耕司; 田中, 敏宏 他
Citation	高温学会誌. 2006, 32(5), p. 289-294
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26043
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

溶融合金の表面張力に及ぼす表面活性成分の影響に関する一考察

Consideration on Effects of Surface-Active Components on Surface Tensions of Molten Alloys

吉川　健*・山本耕司**・田中敏宏*・森田一樹***
Takeshi YOSHIKAWA, Koji YAMAMOTO, Toshihiro TANAKA and Kazuki MORITA

(Received July 10, 2006)

Surface tensions of molten alloys are of importance for effective designs of the materials manufacturing processes such as welding and die casting, and are strongly decreased by surface active species. Although the oxygen effect is especially paid attention for the actual process, the mechanism for its adsoption on alloy surfaces has not been clarified sufficiently. In the present work, the adsoption of oxygen on metal and alloy surfaces as oxides are described successfully by Belton's equation on the basis of the assumption that the "associated compounds" form at metal atoms on the surface.

Key Words: Surface Tension, Alloy, Surface Active Element, Belton's Equation

1. 緒言

溶融金属や合金の表面張力は溶接や鋳造等の材料の製造･加工プロセス設計において，非常に重要な物性値である。そのため，各種金属及び合金の表面張力については測定や推算法の開発が盛んに行われ，信頼性の高いデータを手に入れることができる。ところで溶体の表面張力は，主成分に比べその値が小さい第二成分の溶存により大きく低下するが，とりわけ溶融金属に対しては酸素，硫黄，セレン，テルルなどは強い表面活性成分として作用するため，極微量の溶存によりその表面張力は急激な低下傾向を呈する。例えば，溶鉄の表面張力に及ぼす酸素の影響[1)]を **Fig.1(a)**に示すが，溶鉄中酸素濃度の増加に伴い顕著な表面張力の低下が見られる。実際のプロセスでは条件に応じ特に酸素による表面活性作用を考慮する必要があるが，上述の表面張力低下機構については統一的な解釈が得られているとは言い難い。さらに溶融合金への表面活性成分の影響に関する研究報告例も限られており，実際のプロセスで取り扱われる多成分系合金についての検討を行うことは現時点では不可能といっても良い。

溶融金属に関し，表面活性元素の溶存もしくは大気中同成分の分圧変化による表面張力変化について，Belton は Gibbs の吸着式と Langmuir の吸着等温式とを組み合わせることで(1)式の関係を導いている[2)]。

$$\sigma = \sigma^{o} - RT\Gamma_i^{satd} \ln(1 + K_i a_i) \tag{1}$$

ここで σ^{o} (mN/m)は純金属の表面張力，Γ_i^{satd} (mol/m^2)は表面活性成分 i の飽和吸着，K_i は吸着平衡定数，a_i は活性成分の活量を示す。同式は溶融金属の表面張力に及ぼす表面活性成分の影響を整理するにあたって広く用いられており，一例として先に **Fig.1 (a)**に示した Fe-O 系について，(1)式を基にした溶鋼中酸素の活量と表面張力の関係を **Fig.1 (b)**に示す。ここで(2)式により決定される Γ_i^{satd} は表面での単位面積あたりの最大の酸素の吸着モル数を意味する。同定数については Lupis ら[3)]は，溶融金属表面へ酸素，硫黄が吸着する際，酸化物あるいは硫化物が形成すると仮定し，各化合物結晶の酸素の稠密面での原子密度から求めた吸着モル数と良く一致することを報告している。

$$-\mathrm{RT}\,\Gamma_i^{satd} = \left.\frac{d\sigma}{d\ln a_i}\right|^{satd} \tag{2}$$

例えば，**Fig.1(b)**の高酸素活量域における傾きより Jimbo ら[1)]は Γ_o^{satd} を(1.8 ± 0.2)×10^{-5}(mol/m^2)と決定しているのに対し，室温での FeO 結晶の(111)面の酸素イオン密度は 1.82 ×10^{-5}(mol/m^2)であり，非常に良い一致を示す。また，表面で酸化物あるいは硫化物の結合様式をとるとした際，溶融酸化物の表面張力が金属と比較し遥かに小さい値であることを

＊大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻（〒565-0871 吹田市山田丘 2-1）
Devision of Materials and Manufacturing Science, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)
＊＊東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻（〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1）現; JFE スチール株式会社
Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)
(Present address; JFE steel corporation)
＊＊＊東京大学生産技術研究所（〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1）
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo (4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan)

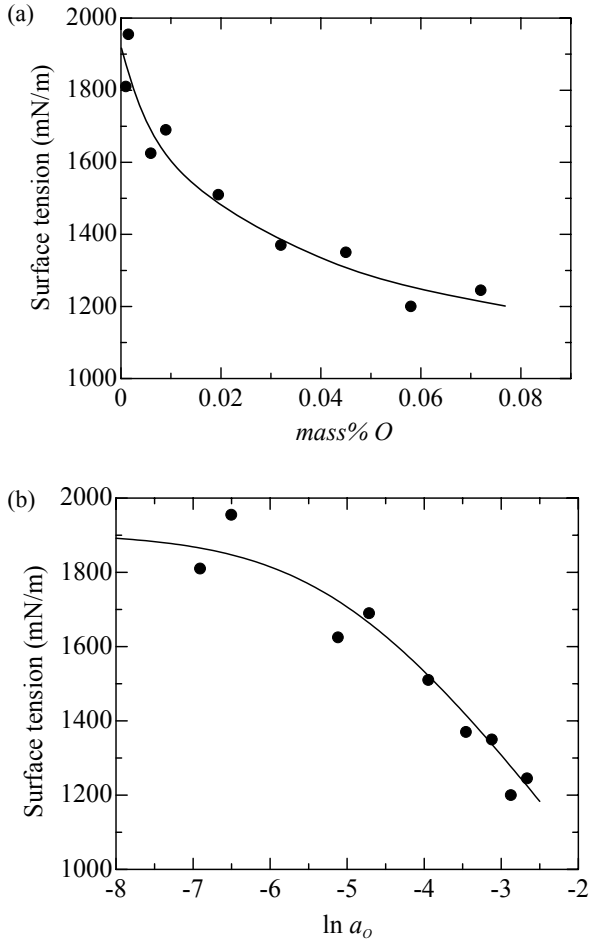

Fig.1 Surface tension of Fe-O melt at 1823 K against (a) oxygen content and (b) oxygen activity.[1)]

考慮すると，酸素や硫黄が金属に対して表面活性作用を示すことが合理的に説明される。したがって，表面での酸素や硫黄の吸着様式は，原子もしくはイオン状態としての吸着よりむしろ化合物としての吸着を議論する方が妥当と考えられる。

溶融合金への表面活性作用について活性成分を化合物とした取り扱いについては，著者の一人[4)]を含め，後述する Butler の式に基づいた検討により行っているものの，界面構造モデルが構築されておらず十分な理解には至っていない。そこで本研究では，酸化物を表面活性成分とした Belton の式を導出し，合金系の表面活性機構の解明に向け，その表面張力に及ぼす酸素の影響について検討を行うことを目的とする。

2. 酸化物の活量を指標とした合金系の表面活性作用の検討

本節では，合金中の酸化物の活量より，溶融合金の表面張力に対する酸素の影響の検討を行う。第一に，溶融金属 A—酸素系での酸化物 A_xO の表面吸着に関する Belton の式を考察する。同系での A_xO の活量は(3)式の生成反応の平衡定数 k_{A_xO} より(4)式のように表される。これを(1)式の Belton の式に代入することで(5)式の関係が得られる。

$$x\,A + \underline{O} = A_xO \tag{3}$$

$$a_{A_xO} = k_{A_xO} a_A{}^x a_O \tag{4}$$

$$\sigma = \sigma^{\circ} - RT\Gamma_O^{satd} \ln\left(1 + \frac{K_O\, a_{A_xO}}{k_{A_xO} a_A{}^x}\right) \tag{5}$$

通常，溶融金属中溶存酸素濃度が十分に小さいことから，(5)式中の金属 A の活量は 1 と近似できる。よって，(5)式より(6)式の関係が得られ，表面活性成分を酸化物 A_xO とした場合の Belton の式が得られる。

$$\sigma = \sigma^{\circ} - RT\Gamma_O^{satd} \ln(1 + K_{A_xO} a_{A_xO}) \tag{6}$$

(6)式について(1)式と比較すると変数が酸化物の活量へと変わっているが，式の形に変化は見られない。したがって，これまで一般的に Belton の式を用いて，溶融金属に対し酸素や硫黄といった元素の吸着の影響に関して議論が行われてきたが，化合物を表面活性成分とした場合もそれらと矛盾はしないことが分かる。

次いで溶融合金の表面張力に対する酸素の影響について，(6)式の酸化物を表面活性成分として捉えた Belton の式により，この考え方を 2 成分系合金に拡張してみる。ここでは溶融合金がほぼ理想混合を呈する Fe-Cr 系[5,6)]，構成成分の活量が理想挙動より負に偏倚する Ag-Au 系[7)]，大きく正に偏倚する Ag-Cu 系[8)]の表面張力を取り上げる。それぞれの表面張力は各報告論文において酸素の活量，あるいは系の酸素分圧で整理されている(**Fig.2 (a)-(c)**)。これを(6)式に基づき表面張力を酸化物の活量に対して整理する。ここで表面活性成分には各合金系でより活量の大きい一成分であることを仮定し，さらに表面の金属原子は内部の金属原子との結合を有しているため，低級な酸化物が吸着するとする。Fe-Cr-O 系では CrO を，Ag-Au-O 系では Ag_2O を，Ag-Cu 系では Cu_2O を表面活性成分とし，**Fig.2 (a)-(c)**における酸素の活量の基準に従い，それぞれ(7)-(9)式の酸化物生成反応より検討する。

$$Cr(l) + \underline{O}\ (1\text{mass\%}) = CrO\ (l) \tag{7}$$

$$a_{CrO} = k_{CrO}(a_{Cr} \cdot a_O)$$

$$2Ag(l) + 1/2\ O_2\ (g) = Ag_2O\ (l) \tag{8}$$

$$a_{Ag_2O} = k_{Ag_2O}(a_{Ag}{}^2 p_{O_2}{}^{1/2})$$

$$2Cu(l) + 1/2\ O_2\ (g) = Cu_2O\ (l) \tag{9}$$

$$a_{Cu_2O} = k_{Cu_2O}(a_{Cu}{}^2 p_{O_2}{}^{1/2})$$

酸化物を吸着成分とした場合の各合金の表面張力に関する Belton の式は，(7)～(9)式の関係より，それぞれ(10)～(12)式として表される。

(Fe-Cr)
$$\begin{aligned}\sigma - \sigma^{binary} &= -RT\Gamma_{CrO}^{satd} \ln(1 + K_{CrO} a_{CrO}) \\ &= -RT\Gamma_{CrO}^{satd} \ln(1 + K'_{CrO} a_{Cr} a_O)\end{aligned} \tag{10}$$

(Ag-Au)
$$\begin{aligned}\sigma - \sigma^{binary} &= -RT\Gamma_{Ag_2O}^{satd} \ln(1 + K_{Ag_2O} a_{Ag_2O}) \\ &= -RT\Gamma_{Ag_2O}^{satd} \ln(1 + K'_{Ag_2O} a_{Ag}{}^2 p_{O_2}{}^{1/2})\end{aligned} \tag{11}$$

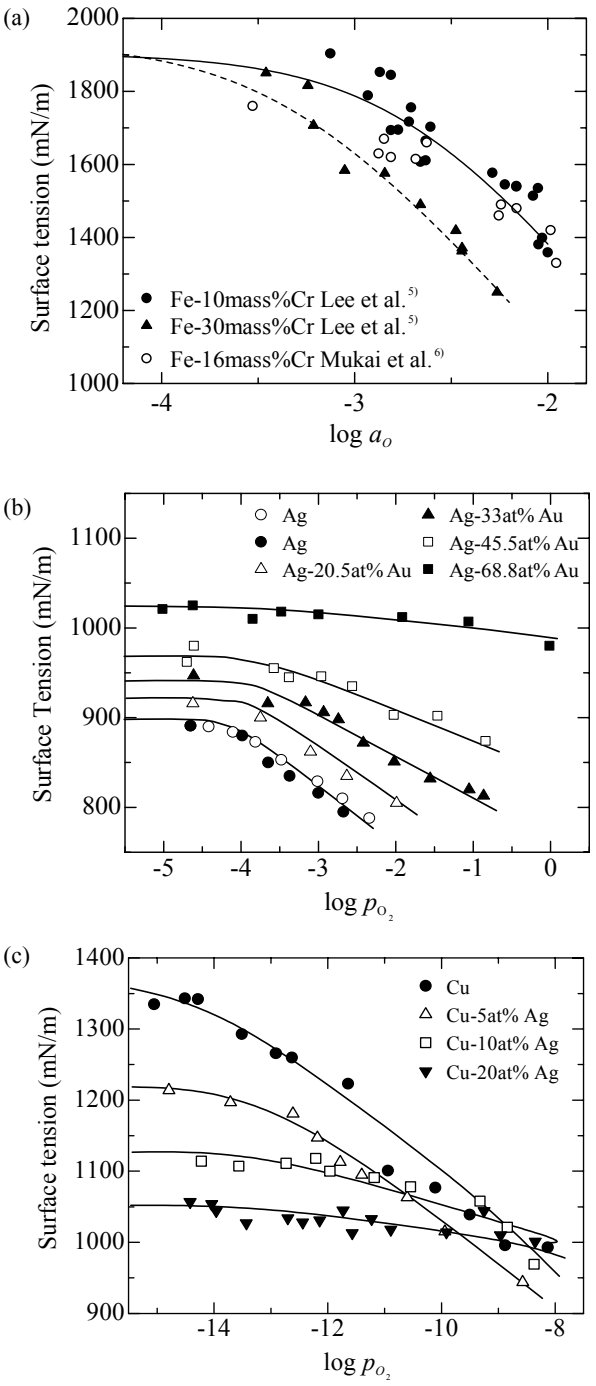

Fig.2 Oxygen effects on surface tensions of binary alloys (a) Fe-Cr system at 1823K[5,6] (b) Ag-Au system at 1381K[7] (c) Ag-Cu system at 1373K[8].

$$\text{(Ag-Cu)}\quad \begin{aligned}\sigma-\sigma^{binary} &= -RT\Gamma^{satd}_{Cu_2O}\ln(1+K_{Cu_2O}a_{Cu_2O}) = \\ &-RT\Gamma^{satd}_{Cu_2O}\ln(1+K'_{Cu_2O}a_{Cu}{}^2 p_{O_2}{}^{1/2})\end{aligned} \tag{12}$$

ここで酸素の影響のない各合金の表面張力 σ^{binary} については，“表面”を1原子層と仮定し“バルク”との熱力学的なつりあいから導かれる(13)式の Butler の式[9]により求めた。著者の一人[10]は，溶融金属の表面張力と蒸発熱の関係から予測される表面結合性質を考慮し，(14)式中の表面における各成分の過剰部分モルギブスエネルギーとバルク中過剰部分モルギブスエネルギーとの間に(15)式の関係を導入することで合金系の表面張力を精度良く再現することに成功している。

$$\sigma=\sigma_A+\frac{RT}{S_A}ln\frac{a_A^{surface}}{a_A^{bulk}}=\sigma_B+\frac{RT}{S_B}ln\frac{a_B^{surface}}{a_B^{bulk}} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}\sigma&=\sigma_A+\frac{RT}{S_A}ln\left(\frac{1-X_B^{surface}}{1-X_B^{bulk}}\right)+\frac{1}{S_A}\left(\overline{G}_A^{Ex,surface}-\overline{G}_A^{Ex,bulk}\right)\\ &=\sigma_B+\frac{RT}{S_B}\ln\left(\frac{X_B^{surface}}{X_B^{bulk}}\right)+\frac{1}{S_B}\left(\overline{G}_B^{Ex,surface}-\overline{G}_B^{Ex,bulk}\right)\end{aligned}$$

(14)

$$\begin{aligned}\overline{G}_B^{Ex,surface}(T,X_B^{surface})&=\frac{Z^{surface}}{Z^{bulk}}\overline{G}_B^{Ex,bulk}(T,X_B^{surface})\\ &=0.83\overline{G}_B^{Ex,bulk}(T,X_B^{surface})\end{aligned} \tag{15}$$

$$S_i=1.091N_{AV}{}^{1/3}V_i^{2/3} \tag{16}$$

ここで σ_i , S_i , V_i, N_{AV} はそれぞれ純粋成分 i の表面張力，モル表面積，モル体積，アボガドロ数であり，$\overline{G}_i^{Ex}$ は成分 i の部分モルギブスエネルギーを意味する。上付きの surface と bulk はそれぞれ表面，バルク相を示す。計算に用いた純粋成分の表面張力，モル表面積，各合金系の混合のギブスエネルギーを **Table 1，2**[1,8,11-16]に示す。(10)～(12)式に基づき，**Fig.2** の各合金の表面張力を酸化物の活量に対して整理すると，**Fig.3** の関係が得られる。Fe-Cr-O，Ag-Au-O 系については表面活性成分に酸化物を想定した Butler の式を用いることにより，異なる組成の合金について酸素による表面活性作用を合理的に整理することに成功している。一方で，Ag-Cu-O 系については合金中 Ag 濃度の増加に伴い，酸化物の活量の増加による表面張力の減少傾向は緩やかとなり(6)式の関係は妥当ではない。この点に関して，以下に各合金の有する表面の組成の観点より議論する。

(13)式の Butler の式からは表面張力の組成依存性のみならず，表面の組成の推算が可能である。Fe-Cr，Ag-Au，Ag-Cu の各系の表面組成を **Fig.4** に示す。Fe-Cr，Ag-Au 系では表面とバルクの組成に大きな差異は認められないが，Ag-Cu 系では Ag が強く表面に偏析する傾向を示す。これを踏まえ先の酸化物の表面吸着による溶融合金の表面張力の減少傾向について考察すると，表面とバルクの濃度がほぼ等しい系では表面活性成分を化合物とした Belton の式が適用可能であり，表面偏析をする系では困難であるといえる。これより，溶融合金表面への吸着成分として酸化物を想定した際，表面の合金組成，すなわち特定の酸化物が吸着すべきサイトを考慮する必要性が示唆された。

3. 酸化物の吸着サイトを考慮した合金系表面活性作用の検討

本節では溶融合金への酸化物の吸着による表面張力低下傾

Table 1 Surface tensions and molar volumes of pure metals.

Metal	σ (mN / m)	V (10^{-6} m^3 /mol) [14]
Fe	1918−0.43 (T−1811) [1]	7.94 (1 + 1.3 ×10^{-4}(T−1811))
Cr	1780−0.544 (T−2148) [11]	8.30 (1 + 1.0 ×10^{-4}(T−2148))
Ag	911−0.142 (T−1234) [12]	11.6 (1 + 0.98 ×10^{-4}(T−1234))
Au	1130 ; 1373K [13]	11.3 (1 + 0.98 ×10^{-4}(T−1337))
Cu	1340 ; 1373K [8]	7.94 (1 + 1.0 ×10^{-4}(T−1356))

Table 2 Excess Gibbs energy for mixing of binary alloys.

$$G_{1-2}^{ex} = X_1 X_2 \sum_{j=0} L^j (X_2 - X_1)^j \quad \text{(J/mol)}$$

1-2	L^0	L^1	L^2
Fe -Cr [15]	–17737 + 7.997 T	–1331	
Ag- Au [16]	–20587 + 7.838 T	1.221 T	
Ag- Cu [16]	16990 – 2.060 T	2747 +2.058T	2779-1.714T

向について，表面での吸着サイトを考慮し検討する。ここでは，表面の状態を次のように想定する; (1) A-B 合金の表面は酸素の有無に依存せず，合金成分から構成される一原子層の表面相を形成する。(2) **Fig.5** の概念図に示すように，酸素ポテンシャルが増加する際，表面相中の A，B 原子との結合により会合成分‘AO’，‘BO’あるいは‘A_2O’，‘B_2O’が吸着する。ただし，本稿で取り扱う合金系については，合金を構成する 2 成分間での被酸化性の大きな相違を考慮し，A 原子の酸化のみを考慮するとする。すなわち，表面での酸化物会合成分の形成は表面相の A 原子のサイトに限られる。

以下に‘AO’，‘A_2O’それぞれの吸着に関しての Belton の式を検討する。ただし，表面相はバルク相と熱力学的に平衡関係にあり，その組成は(13)式の Butler の式で予測されるものとし，同相中 A のモル分率を Y_A とする。

3.1 吸着成分が‘AO’の場合

溶融合金の表面相の A と溶存酸素の反応により，表面に‘AO’が構成される際の反応は(17)式で与えられる。

$$A^{surf} + \underline{O} = \text{‘AO’}^{surf} \tag{17}$$

上式の吸着平衡定数を K_{AO} とし，表面での各成分の理想吸着を仮定する。表面での‘AO’の吸着率を θ_{AO} とすると A の空孔分率は $Y_A(1-\theta_{AO})$ であるため(18)式が得られ，θ_{AO} について(19)式の関係が得られる。

$$K_{AO} = \frac{a_{AO^{surf}}}{a_{A^{surf}} a_O} = \frac{\theta_{AO}}{Y_A(1-\theta_{AO}) a_O} \tag{18}$$

$$\theta_{AO} = \frac{K_{AO} Y_A a_O}{1 + K_{AO} Y_A a_O} \tag{19}$$

(19)式の吸着率を(20)式で示す酸素に関する Gibbs の吸着式に代入することで，(21)式の関係が得られ，この積分により(22)式が得られる。ここで表面の酸素は‘AO’として吸着するため，$\Gamma_{AO}^{satd} = \Gamma_O^{satd}$ が成立する。

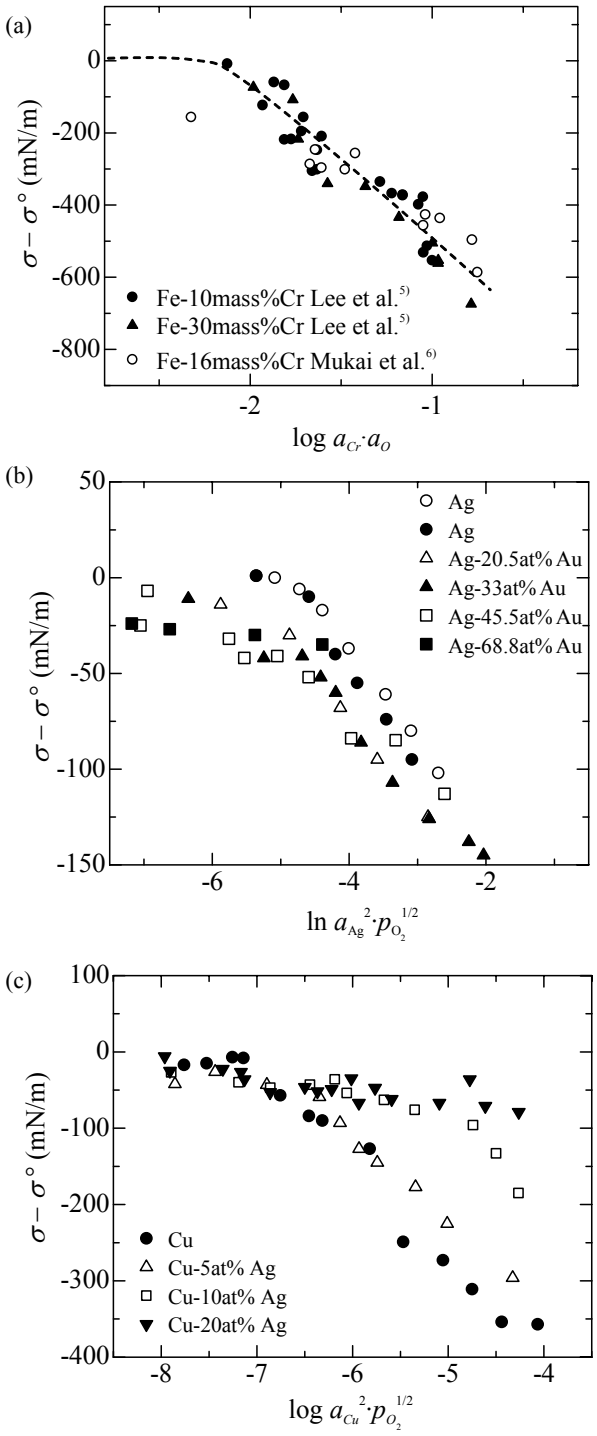

Fig.3 Surface tensions of binary alloys against oxide activity (a) Fe-Cr system at 1823K (b) Ag-Au system at 1381K (c) Ag-Cu system at 1373K.

$$-RT\Gamma_{AO}^{satd}\theta_{AO} = \frac{d\sigma}{d\ln a_O} \tag{20}$$

$$-RT\Gamma_{AO}^{satd} K_{AO} Y_A \int_0^{a_O} \frac{1}{1 + K_{AO} Y_A a_O} da_O = \sigma - \sigma^{\circ} \tag{21}$$

$$\sigma = \sigma^{\circ} - RT\Gamma_{AO}^{satd} \ln(1 + K_{AO} Y_A a_O) \tag{22}$$

したがって合金表面での A との反応により‘AO’が吸着

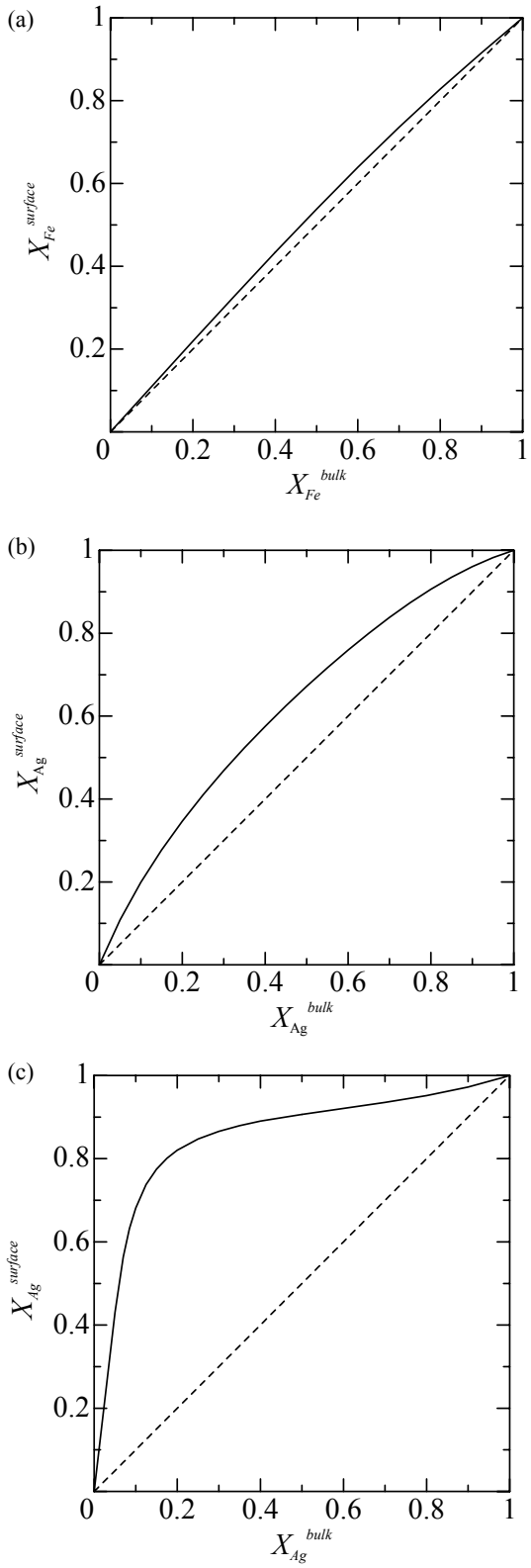

Fig.4　Surface compositions of binary alloys (a) Fe-Cr system at 1823K (b) Ag-Au system at 1381K (c) Ag-Cu system at 1373K.

する際，Belton の式として(22)式の関係が得られる。

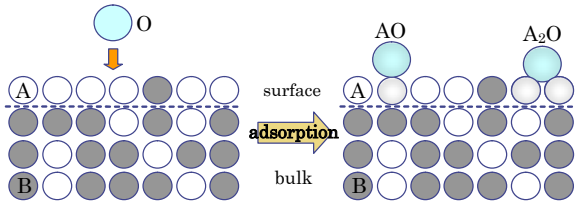

Fig.5　Schematic diagram of adsoption behavior of oxygen forming associative oxides of AO or A_2O at surface of binary A-B alloy.

3.2　吸着成分が A_2O の場合

溶融合金の表面相の A と溶存酸素の反応により，表面に‘A_2O’が構成される際の反応は(23)式で与えられる。

$$2A^{surf} + O = \text{‘}A_2O\text{’}^{surf} \tag{23}$$

上式の吸着平衡定数をK_{A_2O}とし，表面では各成分の理想吸着を仮定する。表面での‘A_2O’の吸着率をθ_{A_2O}とすると A の空孔分率は$Y_A(1-2\theta_{A_2O})$であるため(24)式が得られる。

$$K_{A_2O} = \frac{a_{A_2O^{surf}}}{a_{A^{surf}}{}^2 a_O} = \frac{\theta_{A_2O}}{Y_A{}^2(1-2\theta_{A_2O})^2 a_O} \tag{24}$$

A_2O’の吸着に関する議論を簡略化するため，その吸着率が低い場合を対象とし$\theta_{A_2O}{}^2 \approx 0$とすると，$\theta_{A_2O}$について(25)式の関係が得られる。

$$\theta_{A_2O} = \frac{K_{A_2O} Y_A{}^2 a_O}{1+4K_{A_2O} Y_A{}^2 a_O} \tag{25}$$

(25)式の吸着率を(26)式で示す酸素に関する Gibbs の吸着式に代入することで，(27)式の関係が得られ，この積分により(28)式が得られる。

$$-RT\Gamma_{A_2O}^{satd}\theta_{A_2O} = \frac{d\sigma}{d\ln a_O} \tag{26}$$

$$-RT\Gamma_{A_2O}^{satd} K_{A_2O} Y_A{}^2 \int_0^{a_O} \frac{1}{1+4K_{A_2O} Y_A{}^2 a_O} da_O = \sigma - \sigma^{\circ} \tag{27}$$

$$\sigma = \sigma^{\circ} - \frac{RT\Gamma_{A_2O}^{satd}}{4}\ln(1+4K_{A_2O} Y_A{}^2 a_O) \tag{28}$$

したがって合金表面での A との反応により‘A_2O’が吸着する際，その吸着率が低い条件下での Belton の式として(28)式の関係が得られる。

(22), (28)式により AB 合金の表面で A との反応により‘AO’あるいは‘A_2O’が吸着する際の Belton の式を導いたが，各式を用いて Fe-Cr，Ag-Au，Ag-Cu 合金にそれぞれ‘CrO’，‘Ag_2O’，‘Cu_2O’が吸着することによる表面張力の低下傾向を **Fig.6** に整理する。前節で系の酸化物の活量 a_{Cu_2O} によっては十分に記述されなかった Ag-Cu 系を含め，いずれの系についても合金の表面張力に与える酸素の影響についてより良く記述することができた。したがって，溶融金属ならびに合金への表面活性元素の吸着については，吸着様式とし

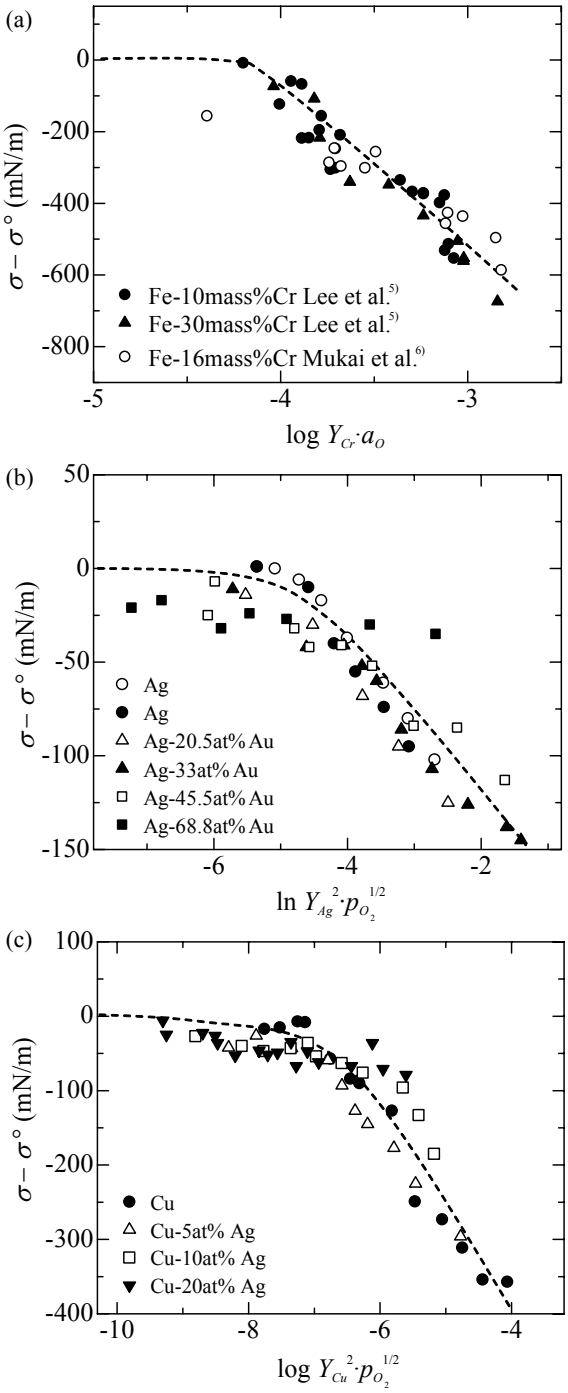

Fig.6 Surface tensions of binary alloys against surface "associated oxide" activity (a) Fe-Cr system at 1823K (b) Ag-Au system at 1381K (c) Ag-Cu system at 1373K.

て会合化合物の形態をとること，そのため吸着サイトとしては会合成分を構成する金属原子上に限られることが示唆された。ただし，ここでの議論は各成分の表面での理想挙動を仮定しており，今後溶融合金の表面活性作用をより厳密に把握するためには，吸着・被吸着成分の非理想挙動を考慮する必要がある。さらに多成分系合金の表面張力への酸素の寄与を把握する上では，表面相を構成する全ての原子についての会合酸化物形成を議論に含めなければならないと予測される。

4. 結言

溶融合金へ表面活性元素が表面吸着する際，合金表面で同元素が化合物を構成するという吸着様式に関する熱力学的な検討を行った。Fe-Cr，Ag-Au，Ag-Cu 各系の表面張力への酸素の影響について，表面で会合酸化物を形成し吸着すること，その表面での吸着サイトが酸化物を構成する金属原子に限定されることを考慮した Belton の式を適用し，表面張力の低下傾向をより良く整理することができた。したがって，溶融合金への表面活性作用は，表面を構成する金属原子と活性元素が表面で会合化合物を形成することによることが示唆された。

引 用 文 献

1) I. Jimbo and A. Cramb: ISIJ Int., **32** (1992) 26.
2) G.R. Belton: Metall. Trans. B, **7B** (1976) 35.
3) G. Bernard and C.H.P. Lupis: Metall. Trans. B, **24B** (1993) 241.
4) T. Tanaka and S. Hara: Steel Res., **72** (2001) 439.
5) J. Lee, K. Yamamoto and K. Morita: Metall. Mater. Trans. B, **36B** (2005) 241.
6) K. Mukai, Z. Li and M. Zeze: Mater.Trans. JIM, **43** (2002) 1724.
7) C.H.P. Lupis: Chemical Thermodynamics of Mateials, North-Holland, New York (1983) 433.
8) J. Lee, T.Tanaka, Y. Asano and S. Hara: Mater. Trans., **45** (2004) 2719.
9) J.A.V. Butler: Proc. Roy. Soc., **135A** (1932) 348.
10) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: MRS Bulletin, **24** (1999) 45.
11) W.B. Chung, K. Nogi, W.A. Miller and A. McLean: Mater. Trans., JIM, **33** (1992) 753.
12) I. Lauermann and F. Sauerwald: Z. Metallkd., **55** (1964) 605.
13) G. Bernard and C.H.P. Lupis: Metall. Trans., **2** (1971) 555.
14) T. Iida and R.I.L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press., Oxford, (1988) 71.
15) B J Lee: Calphad, **17** (1993) 251.
16) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser and K.K Kelly: Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Materials Park, Ohio, (1973).