

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算   |
| Author(s)    | 田中, 敏宏  |
| Citation     | 日本結晶成長学会誌. 2010, 37(2), p. 100-106  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/26059">https://hdl.handle.net/11094/26059</a> |
| rights       | 日本結晶成長学会  |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 解説

## 溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算

田中敏宏

溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の基本物性のひとつである表面張力は、良質の結晶を得るためのプロセス設計・制御に欠かせない重要な基礎情報である。これまでに膨大な物性値情報が報告されているが、新たなプロセスを設計する場合に目的とする温度・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る。本稿では溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算に焦点を当て、最近の推算手法について解説するとともに、関連する主要な文献情報を紹介する。

## 1. はじめに

溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の基本物性である表面張力は、結晶引き上げ法におけるマランゴニ対流の制御など、良質の結晶を得るためのプロセス設計・制御に欠かせない重要な基礎情報である。これまでも数多くの物性測定が行われ、膨大な物性値情報が報告されており、情報化社会にあってはそれらの情報の入手はそれほど難しくはない。ただし、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与えられていることが多い。そのため、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、推算技術の開発も重要な課題となると考えられる。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<sup>1-11)</sup>。特に結晶成長プロセスにおいては、平衡状態図や熱力学的反応の情報と密接に関連付けて融体物性を評価できれば結晶プロセスの設計に直接寄与できることが期待できる。そこで、本稿では溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算に焦点を当て、最近の推算手法について解説するとともに、紙面では述べきれない部分については主要な文献情報を紹介する。なお、文献<sup>11)</sup>においても本稿と同様の内容の解説を行っているが、本稿ではより詳細に計算手法ならびにモデルの展開上の課題・問題点を説明することとした。

## 2. 溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物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、1987年にSpeiserら<sup>12)</sup>がButlerの式<sup>14)</sup>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<sup>1,2,4)</sup>。さらに著者らは最近、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少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<sup>15)</sup>。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を残した状況にある<sup>1-11,16)</sup>。本節では溶融合金とイオン性融体の表面張力の計算方法の対比ならびに問題点について詳述したいため、Butlerのモデルに基づいた展開を基本として、溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物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整理する。

## 2.1 溶融合金の表面張力の推算

まず最初に表面張力の推算をほぼ良好に行うことができる溶融合金の表面張力の計算手法<sup>1-11)</sup>について述べる。(1)、(2)式は1932年にButlerが提案したモデル<sup>14)</sup>である。

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

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

(1)、(2)式において、 $\sigma_i^{Pure}$ 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。(1), (2) 式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<sup>12,13)</sup> の提案に基づく次式を利用する。

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

(3) 式は、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おり、大胆ながらも巧みな仮定であるといえる。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  $\beta^{MIX}$  を掛ける。 $\beta^{MIX}$  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<sup>12,13)</sup> は最密充填固体結晶構造を仮定して  $\beta^{MIX} = Z^{surf}/Z^{Bulk} = 9/12 = 0.75$  と考えている。しかしながら、 $\beta^{MIX}$  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 Tanaka 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<sup>1-11)</sup>。

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

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 (1), (2) 式に代入する。

[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 (1), (2) 式に代入する。（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] その結果, (1), (2) 式は溶融合金の表面張力  $\sigma$  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  $\sigma$  と表面濃度  $N_B^{Surf}$  を決定する。

図 1 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 Cu-Pb 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<sup>1-11)</sup>。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。特に図 1 に示すように例えば溶融 Cu-Pb 合金の場合には溶融純 Cu にわずかに Pb を添加するだけで表面張力が急激に減少し、20% 程度のバルク濃度でほぼ溶融純 Pb と同様な表面張力にまで低下することがわかる。これは図中の小さな四角に示すようにバルクで Pb 濃度が 20% でも表面では純粋な Pb に限りなく近いほど Pb が表面に偏析しているため、表面だけを見た場合には純粋な Pb とほぼ同じであり、溶融純 Pb と同程度の表面張力を示すと考えられる。これ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、Cu-Pb 系）で顕著に生じ、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。図 1 の Cu-Pb 合金に対する表面張力の濃度依存性の関係は、横軸を溶融 Cu-Pb 合金中の Pb の活量の対数にとれば Gibbs の吸着式の関係に書き換えることが可能である。

また、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

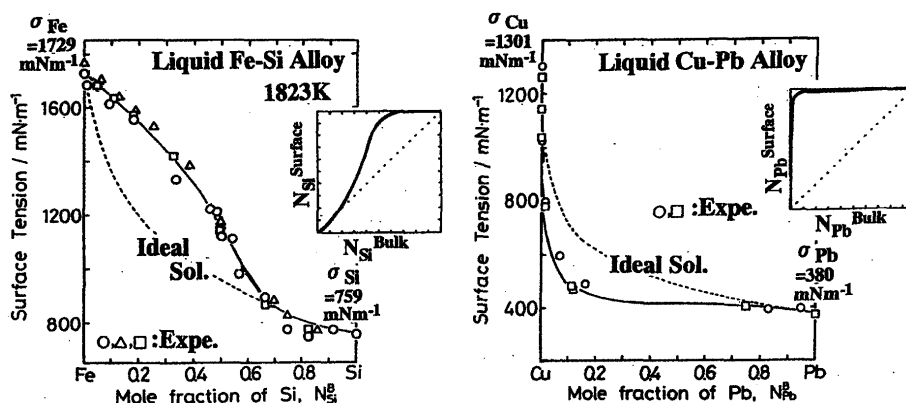


図 1 溶融 Fe-Si および Cu-Pb 系合金の表面張力

うことは表面偏析は非常に表面の極近傍の層で生じていると考えられる。なお、溶融合金の表面張力は酸素や硫黄の極わずかな存在によって大きく変化する。酸素、硫黄の影響に関する情報については、Poirier らの論文<sup>17)</sup>が参考になる。また、溶融合金の表面張力に及ぼす酸素の影響の推算については、著者らも検討を行っており、文献<sup>18-21)</sup>をご参照いただきたい。

## 2.2 イオン性混合融体の表面張力の推算の問題点

上記の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図2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  $\beta^{MIX} = 0.94$  を用いている<sup>1-11)</sup>。図2に示すように、実測値 (■)<sup>22)</sup> と計算値 (実線) は全く一致しない<sup>1-11, 16)</sup>。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。したがって図2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上記の溶融合金の場合のように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<sup>3, 5, 16)</sup>。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。

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、イオン性融体の表面では互いに対応す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<sup>3, 5)</sup>。

$$\beta^{MIX} = \frac{(Z^{surf})}{Z^{Bulk}} \cdot \frac{1}{\zeta^4} = 1.1$$

：混合溶融塩，溶融スラグ (5)

ここで、 $(Z^{surf})/Z^{Bulk}$  は見かけの配位数比 (混合溶融塩に対しては 0.94)， $\zeta$  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 ( $\zeta = 0.97$ )<sup>3, 5)</sup>。

上式を用いた計算結果を図3中に破線で示した。同図に示すように多くの系に対して計算値は実測値を再現している<sup>3, 5)</sup>。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<sup>5, 6)</sup>、さらには溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の推算<sup>7)</sup>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。

1) 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、図3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、一方、陰イオン共通系では実験値の上側にずれ、系統的な計算値の誤差が生じていることが分かる。

2) 溶融 CaO-SiO<sub>2</sub> 系のような2成分系では、バルクにおいて成分活量が組成に対して大きく変化するが、表面張力の組成依存性は比較的なだらかである。

## 2.3 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 (6), (7) の半径験式を導出した<sup>16)</sup>。すなわち、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結晶構造が変化する<sup>23)</sup>。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、次式を導出した。

$$\sigma = \sigma_{AX}^{Pure} + \frac{RT}{A_{AX}} \ln \frac{M_{AX}^{Surf}}{M_{AX}^{Bulk}} \quad (6)$$

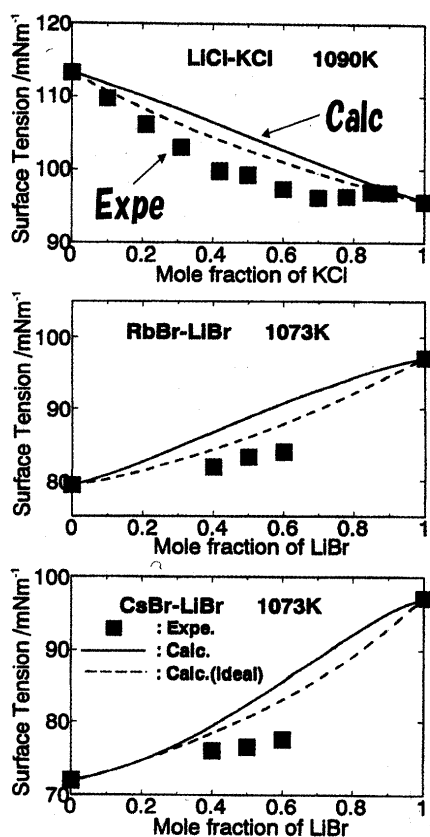


図2 アルカリ-ハライド2成分系の表面張力 ((1), (2), (5) 式を利用した計算値と文献値<sup>20)</sup>の比較)

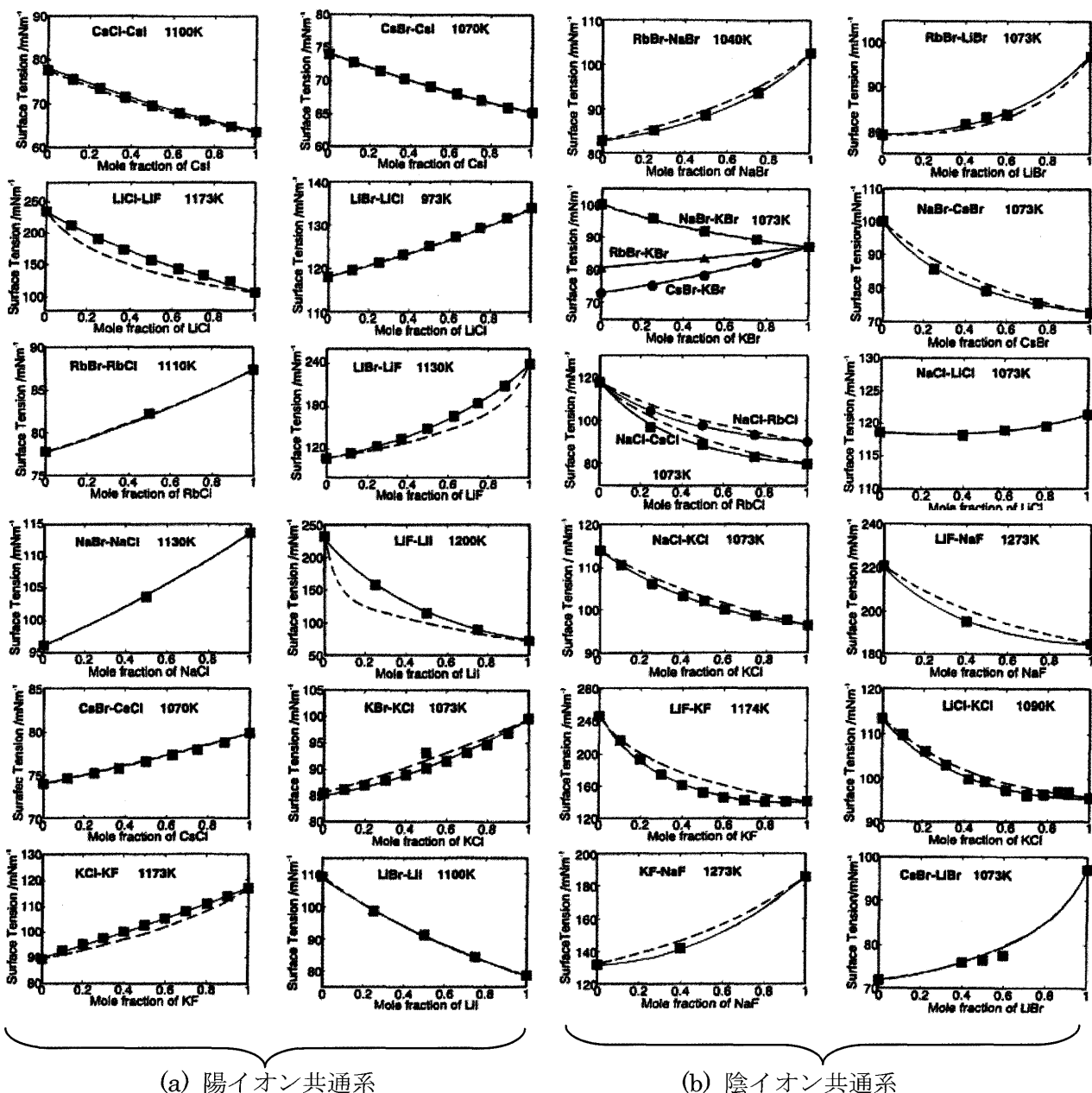


図3 アルカリハライド混合熔融塩の表面張力  
 ■ : 文献値 Ref. (22), — : 式(6)~(7)による計算値  
 - - - : 式(1), (2), (5)による計算値

$$\sigma = \sigma_{BY}^{Pure} + \frac{RT}{A_{BX}} \ln \frac{M_{BY}^{Surf}}{M_{BY}^{Bulk}} \quad (7)$$

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

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

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。  $P=Surf$  (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。(イオン径の情報は Shannon らのデータ集<sup>24)</sup> から引用できる。)

上式を用いたアルカリハライド系混合熔融塩の表面張力の計算結果を図3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(■)<sup>22)</sup>をよく再現していることがわかる。また、上記の2.2節の1)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<sup>25, 26)</sup> 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上述の (6), (7) 式を用いて推算できることがわかった。

#### 2.4 溶融 SiO<sub>2</sub> 系酸化物の表面張力の推算

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 SiO<sub>2</sub> 系の表面張力の推算に利用することを試みた<sup>16, 27-29)</sup>。SiO<sub>2</sub> 系では、SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> を単位とする錯イオンが存在することが知られている。そこで SiO<sub>2</sub> に対しては、陽イオンは Si<sup>4+</sup>、陰イオンは SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> を考え、この陽イオンと陰イオンの半径比  $R = (R_{Anion}/R_{Cation})$  が考慮した。また上述の (6), (7) 式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。SiO<sub>2</sub> 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。そのため、1600℃ 近傍の温度域ではスラグの構成成分の純粋状態の表面張力もパラメータとして扱う必要がある。

前述の (6), (7) 式は、イオン性混合融体の表面張力を系の構成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<sup>27-29)</sup>。例えば SiO<sub>2</sub> 基 3 成分系溶融スラグに適用する場合には、次の (8)~(10) 式を利用する。

$$\sigma = \sigma_{AX}^{Pure} + \frac{RT}{A_{AX}} \ln \frac{M_{AX}^{Surf}}{M_{AX}^{Bulk}} \quad (8)$$

$$\sigma = \sigma_{BY}^{Pure} + \frac{RT}{A_{BY}} \ln \frac{M_{BY}^{Surf}}{M_{BY}^{Bulk}} \quad (9)$$

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

ここで

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

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

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

上式において、添え字の  $A, B, C$  は陽イオン,  $X, Y, Z$  は陰イオンを示す。  $P = Surf$  (表面) または  $Bulk$  (バルク),  $R_A, R_B, R_C$  は陽イオン半径,  $R_X, R_Y, R_Z$  は陰イオン半径

を示している。

最近、上述のモデルを Slag Atlas<sup>30)</sup> 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た<sup>27, 28)</sup>。その際、Si については Si<sup>4+</sup> イオンと SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> イオンの半径比を仮定し、また純粋酸化物の表面張力の値については高融点の酸化物が多いために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<sup>27, 28)</sup>。多くの実測値を再現するように純粋溶融酸化物の表面張力を決定しているが、イオン半径と純粋酸化物の表面張力の値 (具体的数値は文献 27, 28 参照) から多成分系溶融シリケートスラグの表面張力の推算ができる<sup>16, 27, 28)</sup>。

溶融シリケートに対して古くから引用されている Boni & Derge<sup>31)</sup> による SiO<sub>2</sub> 基 2 成分系の表面張力を上記の手法で計算した結果を図 4 に示す。同図は Si<sup>4+</sup> と SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> イオンの半径比  $R = (R_{Anion}/R_{Cation})$  を 0.5 とした場合の計算結果である。SiO<sub>2</sub> 成分の陽イオンと陰イオンの比を 0.5 と仮定することによって種々の SiO<sub>2</sub> 系の表面張力の組成依存性が再現されている。上述のように CaO などの高融点酸化物の純粋液体状態の表面張力の値は正確には不明であり、図中に示した値をここでは近似値として用いている。溶融 3 成分系シリケートの表面張力の計算結果の一例を図 5 に示す。表面張力の組成依存性について過去に報告されている文献値<sup>32, 33)</sup> を再現していることがわかる。

上述のシリケートイオンの半径や純粋酸化物の液体状態の表面張力の値はパラメータとしての扱いでしかないが、先の (6)~(10) 式は一連の SiO<sub>2</sub> 基溶融酸化物の表面張力の組成依存性を再現できることがわかる。しかしながら、酸化物はイオン結合性のみならず共有結合性を有し、特にシリケートは共有結合性が強いいため、さらに厳密な取り扱いを行うには、(6)~(10) 式の熱力学的な意味、特に活量係数に相当する項の修正が必要であると考えられ、今後の

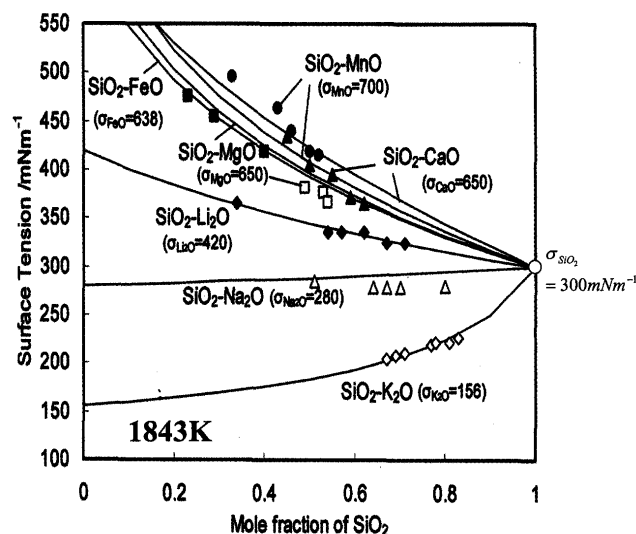
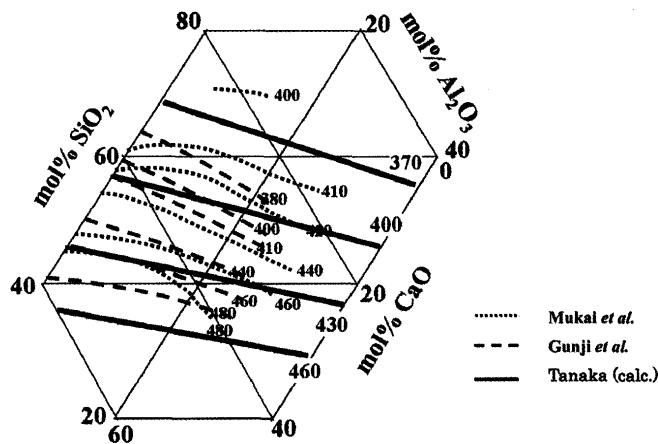


図 4 SiO<sub>2</sub> 基 2 成分系溶融酸化物の表面張力

図5 SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3成分系溶融酸化物の表面張力(1873 K)

大きな課題のひとつである。

### 3. 表面・界面物性値の推算に関するさらなる展開

前節において、溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算手法を紹介した。合金系の表面張力に関しては固溶体への拡張も可能である。また、計算は複雑になるが多成分系への拡張も可能である。上述のように、多成分系溶融合金の表面張力の計算に関しては、表面を含む系全体の自由エネルギーを最少化する手法を構築しつつある。詳細は文献15)をご参照いただきたい。さらに上述のように、これらの計算に必要な熱力学量は平衡状態図を計算するために構築された熱力学データベースを利用して、液相・固相の表面張力とこれらの両相の平衡関係を同時に計算することによってナノ粒子系合金の平衡状態図を推算することができる。詳細は文献34-37)に記載している。

溶融酸化物の場合には成分間の相互作用についてさらなる考慮が必要である。著者らは多成分系融体の物性値の推算に対して、過去に得られている様々な情報、言い換えると「経験知」を有効に利用し、純粋に理論的に導出できるモデルの不十分な点を補う試みも重要であると考えている。その際、考える種々の物理量をどのように組み合わせべきであるかを演繹的に考えることは極めて難しいが、回帰式を導入してその係数を求めた後、その係数の物理的意味を検討する手法も有効であると考えている。この回帰式として著者らは最近各種情報処理に利用されているニューラルネットワーク計算法を用い、多成分系溶融酸化物の粘度、表面張力などの推算を行っている<sup>38,39)</sup>。現状では、入力情報は種々の組成・温度に対する当該物性値の組み合わせであるが、入力情報としては融体の構成成分の基礎物理化学量と当該物性値の組み合わせも可能であり、この場合には当該物性値を支配する基礎物理量との相関を得ることができる。この手法を用いれば互いに異種結

合様式からなる相間の界面物性の推算にも拡張できる。特に異なる結合様式をもつ異種相間の界面物性については熱力学的平衡論では異種結合様式の相に含まれる成分が界面で対峙した際の相互作用を記述することは不可能である。その際には、例えば、「活性化状態」のような中間状態を考慮することによってこれらの相互作用を記述できるかもしれない。そのためには、平衡状態の表面・界面物性情報の蓄積のみならず、動的界面現象の情報の蓄積を進め、その一極限として平衡状態の界面物性を考えることも有効な方法の一つであると考えている。

### 4. おわりに

本稿では、溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算方法について紹介した。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。実プロセスの新たな設計などの展開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, and 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, and 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, and K. Yeum: *Scripta Metall.*, **21** (1987) 687
- 13) K.S. Yeum, R. Speiser, and 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) D.R. Poirier, H. Yin, M. Suzuki, and T. Emi: *ISIJ Intern.*, **38** (1998) 229
- 18) T. Tanaka and S. Hara: *Steel Research*, **72** (2001) 439
- 19) J. Lee, T. Tanaka, M. Yamamoto, and S. Hara: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 625
- 20) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano, and S. Hara: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 2719
- 21) 吉川 健, 山本耕司, 田中敏宏, 森田一樹: *高温学会誌*, **39** (2006) 289
- 22) NIST molten salt database, National Institute of Standards

- and Technology, 1987.
- 23) 佐久間健人：セラミックス材料学，海文堂，(1990) 24
  - 24) R.D. Shannon: Acta Cryst., **A32** (1976) 751
  - 25) H. D. B Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, and L. Glasser: J. Chem. Ed., **76** (1999) 1570
  - 26) H. D. B Jenkins and H. K. Roobottom: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 80th edition, 1999-2000.
  - 27) M. Nakamoto, A. Kiyose, T. Tanaka, L. Holappa, and M. Hamalainen: ISIJ Intern., **47** (2007) 38
  - 28) M. Nakamoto, T. Tanaka, L. Holappa, and M. Hamalainen ISIJ Intern., **47** (2007) 211
  - 29) M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto, and K. Takatani: SIJ Intern., **47** (2007) 935
  - 30) B. J. Keene: SLAG ATLAS 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, (1995) 403.
  - 31) R.E. Boni and G. Derge: J. Metals, **206** (1956) 53
  - 32) 向井楠宏，石川友美：日本金属学会誌，**45** (1981) 147
  - 33) K. Gunji and T. Dan: Trans. ISIJ, **14** (1974) 162
  - 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) 207
  - 37) J. Lee, J. Lee, T. Tanaka, H. Mori, and K. Penttila: JOM, March (2005) 56
  - 38) M. Hanao, M. Kawamoto, T. Tanaka, and M. Nakamoto: ISIJ Intern., **46** (2006) 346
  - 39) M. Nakamoto, M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto, L. Holappa, and M. Hamalainen: ISIJ Intern., **47** (2007) 1075

(2010年5月9日受理)

Review

**Prediction of Surface Tension of Liquid Alloys,  
Molten Salts and Molten Slags**

Toshihiro Tanaka

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 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.

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University