The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高温融体の表面張力
Author(s)	田中, 敏宏
Citation	ふぇらむ. 2010, 15(1), p. 24-29
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26437
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

入門講座

高温融体物性入門－1

高温融体の表面張力

Surface Tension of Liquids at High Temperature

田中敏宏　大阪大学　大学院工学研究科
Toshihiro Tanaka　マテリアル生産科学専攻
教授

1 緒言

材料プロセスを扱う際には必ず対象とする物質の表面、界面が存在する。特に上工程の材料プロセスでは、液体金属と気相・溶融スラグ・耐火物や介在物の間にそれぞれ界面が存在し、また凝固時は液相と固相、凝固後は粒子間に粒界が存在する。その際、界面現象には表面物性、界面物性が大きな影響を及ぼす。著者らは最近、平衡論を考え方の中心として展開してきた材料プロセスからの脱皮を考え、非平衡熱力学の体系[1]に基づいた材料プロセスの在り方を検討している。そこでは、平衡論に加えて、定常状態を維持したプロセスや、自己組織化による高度な秩序構造を有した高付加価値材の創製プロセスなどが関係する。その際には必ず異相が共存し、異相界面を通じた物質移動や動的な界面物性の変化を考慮する必要があるため、著者らは表界面物性とそれに関わる界面現象の解析を益々重要視している。

本稿では、上記の表界面現象を支配する物性値である表面張力を取り上げる。特に、表面張力の値がどのような因子に支配されて決まるのかについて著者らの考えを述べ、表界面物性に関する課題について概説したいと思う。

さらに、高温物質の表界面物性については表面・界面の直視が難しいために、物性値の測定とともに推算モデルの併用が重要である。その際、関連するすべての物理量を演繹的に求めるのは不純物をも含む多成分系材料を対象とする高温材料プロセス工学分野においては対応が困難である場合が多い。著者らは、これまでに平衡状態図計算用の熱力学データベースを各種物性値の計算に積極的に利用することを提案している[2-4]。熱力学データベースにおいては、熱力学パラメータの決定に対して状態図と熱力学量の実測値を利用した「経験知」が蓄積されている。その際、この経験的パラメータには表界面物性の情報は含まれていないので、平衡状態図計算用の熱力学パラメータを利用して表界面物性を予測・推算できれば、これまでに蓄積されてきた熱力学データベースの「経験知」を有効に生かした新たな物性値予測推算システムの構築が可能となる。本稿では、この点も併せて著者らの取り組みを紹介したいと思う。

2 表面張力のモデリングと表面緩和

議論を簡単にするために、ここでは液体の表面張力を取り上げる。固体の場合には表面エネルギーが異方性を示したり、表面自由エネルギーと表面張力が必ずしも一致しないなどの付加的な重要事項に言及する必要があるが、紙面が限られているのでここでは液体を取り扱う。

表面張力がなぜ生じるかについてはいろいろな説があるが、ここでは結合を有しない表面原子の存在のために表面エネルギーが生じるという立場の考えに基づいて議論を進める。

いま簡単化のために物質内部（以下バルクと呼ぶ。）と表面の原子を考える。それぞれの最近接原子数を Z^{Bulk}、$Z^{Surface}$ とし、原子間の1対の結合エネルギーを e_{ii}、N_0 をアボガドロ数とする。表面エネルギーはバルクの原子がもつ安定なエネルギー状態に比べて、表面では一部の原子が結合を有しないためにエネルギー的に不安定な状態（エネルギーの高い状態）にあり、その過剰なエネルギーを表面積 A で割った値（単位面積あたりの値）が表面エネルギー σ であると考えると次式が成り立つ[5,6]。

$$\sigma = \frac{1}{A}\left(E^{Surface} - E^{Bulk}\right)$$

$$= \frac{1}{A}\left(\frac{1}{2}Z^{Surface}e_{ii}N_0 - \frac{1}{2}Z^{Bulk}e_{ii}N_0\right)$$

$$= \frac{1}{A}E^{Bulk}\left(\frac{Z^{Surface} - Z^{Bulk}}{Z^{Bulk}}\right) \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで、$E^{Bulk}=\frac{1}{2}Z^{Bulk}e_{ii}N_0$はバルクの結合エネルギーであり、無限遠離れた原子間のエネルギーをゼロとした際の1対の結合エネルギーe_{ii}が負の値をとると定義するとE^{Bulk}も負の値となる。

上式より、表面エネルギーは、表面に存在する原子がバルクに比べて一部結合をもっていないために（すなわち、$(Z^{Surface}-Z^{Bulk})<0$）、表面の原子がバルクの安定なエネルギーに比べてどれだけ高いエネルギーを有しているかを示しており、表面エネルギーは正の値をとる。言い換えると、表面に存在する原子が結合をもてば、安定なバルク状態になりうることを示す指標であるといえる。したがって、表面はできるだけエネルギーを下げようと自発的な振舞いをする。液体の場合には、表面に張力を作用させるとそれに対して表面を縮めようとする力（つまり、表面張力）が働くが、その間表面が拡げられても内部から原子が供給されるので、常に単位面積あたりの原子数は一定である[7]。そのため結合を有しない原子数は単位面積あたり一定となり、系のエネルギーを下げるには、表面積を小さくしようとする作用が働く。液体が丸くなるのはこれが原因である。

上述のように、表面に存在する結合を有しない原子が結合を得ることによってエネルギーは下がる。最もエネルギーが下がるのは、同種原子が結合するときであるが（つまり結晶成長）、金属の場合には金属と親和力が強く、かつ周辺に存在しやすい、例えば酸素などが表面原子と結合しやすく、表面エネルギーの値は劇的に減少する。すなわち、酸素が表面に吸着することによって表面エネルギーが低下する。

表面において結合を有しない原子がエネルギーを下げるには他にも手段がある。例えば、表面に存在する原子間においてバルクとは異なる原子間距離に変化するとか、あるいは、表面に存在する原子同士が互いに結合し、表面ではバルクと異なる結晶構造を示す場合も多々ある。これらは“表面再構成”と呼ばれている。

上述の吸着や表面再構成は、バルクを2分して得られる“理想表面”のままではエネルギーが高いため、表面が自発的に変化してエネルギーを減少させる“表面緩和”現象の一種であり、実際の物質表面では必ず生じていると考えられる。したがって、平衡状態として我々が観察・測定する表面張力は表面緩和が生じた状態での値であり、この表面緩和の程度を見積もらないと表面張力の値をモデルで正確に評価することは難しいと考えられる。

3 溶融合金の表面張力の計算と表面偏析

溶融合金の場合にはさらに次に述べるような表面偏析が生じる。図1は、溶融Fe-Si合金、溶融Cu-Pb合金の表面張力の濃度依存性を示している[5,6]。図中の右側の小さな四角は次のButlerのモデル[8]を用いて計算したバルクと表面（1原子層厚みと仮定している）の溶質濃度の関係である。Butlerのモデルは次式で与えられる[5,6]。

$$\sigma=\sigma_A^{Pure}+\frac{1}{A_A}\{RT\ln\frac{(1-N_B^{Surface})}{(1-N_B^{Bulk})}+\overline{G}_A^{Surface}(T,N_B^{Surface})-\overline{G}_A^{Bulk}(T,N_B^{Bulk})\}\quad\cdots\cdots(2)$$

$$\sigma=\sigma_B^{Pure}+\frac{1}{A_B}\{RT\ln\frac{N_B^{Surface}}{N_B^{Bulk}}+\overline{G}_B^{Surface}(T,N_B^{Surface})-\overline{G}_B^{Bulk}(T,N_B^{Bulk})\}\quad\cdots\cdots(3)$$

ここで、

σ：溶融合金の表面張力、

σ_A^{Pure}、σ_B^{Pure}：溶融純粋A、B成分の表面張力、

A_A、A_B：純粋成分A、Bのモル表面積（モル体積のデータから計算できる）、

R：ガス定数、T：温度、

$N_B^{Surface}$、N_B^{Bulk}：表面およびバルク中の成分Bのモル分率（A成分のモル分率は$N_A^{Surface}=1-N_B^{Surface}$、$N_A^{Bulk}=1-N_B^{Bulk}$）、

$\overline{G}_i^{Bulk}(T,N_B^{Bulk})=RT\ln\gamma_i^{Bulk}$：バルクにおける成分$i$＝A or Bの部分モル過剰自由エネルギーで、温度とモル分率の関数（γ_i^{Bulk}は成分iの活量係数）、

$\overline{G}_i^{Surface}(T,N_B^{Surface})=RT\ln\gamma_i^{Surface}$：表面における成分$i$＝A or Bの部分モル過剰自由エネルギーで、温度とモル分率の関数（$\gamma_i^{Surface}$は成分iの活量係数）

ここで$\overline{G}_i^{Surface}(T,N_B^{Surface})$についてはSpeiserらの提案[9,10]に基づいて、次の(4)式に示すようにバルクの部分モル過剰

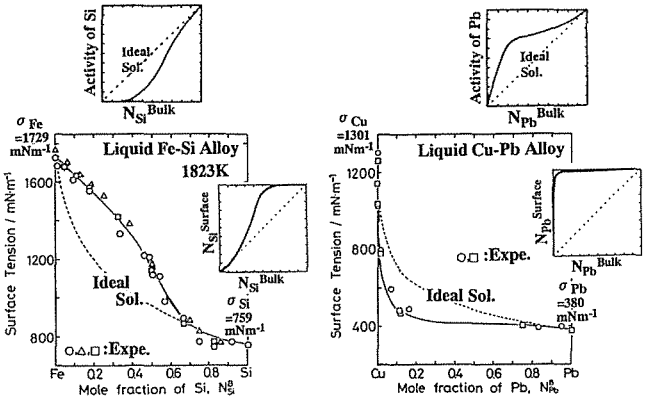

図1　溶融Fe-SiおよびCu-Pb系合金の表面張力

自由エネルギーの関数をそのまま利用し、濃度を表面濃度に置き換えた関数を用いる。ただし、表面とバルクでは最近接原子数が異なるため、表面緩和の影響を考慮した表面とバルクの最近接原子数の比βが掛けられており、その値として著者らは0.83という値を用いている[5,6]。

$$\overline{G}_A^{Surface}(T, N_B^{Surface}) = \beta \cdot \overline{G}_A^{Bulk}(T, N_B^{Surface}) \quad \cdots\cdots\cdots \quad (4)$$

バルクにおける部分モル自由エネルギーの組成・温度の関数が熱力学データベースなどによって与えられている時（関数中の係数が与えられている時）、ある温度・バルク濃度に対して上述の (1)〜(3) 式に純粋成分の表面張力とモル表面積を代入すると、(1)、(2) 式は溶融合金の表面張力σと表面のB成分のモル分率$N_B^{Surface}$の2つを未知数とする2元連立方程式となるため、数値計算によってこれらの未知数を決定できる。前述の図1の計算結果はこのようにして求めた計算値である[5,6]。

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。この表面偏析も表面緩和の一つであると考えられる。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。前述のButlerの式はその関係を表すモデルの一つである。

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。

4 溶融合金の表面張力への酸素の影響と表面偏析

前章で溶融合金においては溶質元素が表面偏析することを述べた。表面偏析が特に強く生じている場合には、バルク濃度が低濃度でも、表面がほぼ溶質原子で覆われ、その溶質元素が純粋な状態で存在する場合と似たような表面状態が生じている可能性がある。ここで、これらの合金への酸素の吸着を考える。酸素の吸着に対しては、Gibbsの吸着式を適用し、その吸着性を評価できる。すなわち、図2に示すように、酸素の吸着が生じると表面張力σと酸素活量a_O（または酸素分圧p_{O_2}）の対数の関係は直線的に変化するが、その傾きは酸素の表面吸着量を表している[7,11]。

$$d\sigma = -RT\Gamma_O \ln a_O = -\frac{RT\Gamma_O}{2} d\ln p_{O_2} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (5)$$

(5) 式においてΓ_Oは単位面積あたりの酸素原子の吸着量を表わす。

ここで、もしある組成の溶融合金において溶質元素の表面偏析が強く、ほぼ表面がその溶質で覆われている場合には、(5) 式の関係がその溶質成分が純粋状態にあるときとほぼ同じ傾きをその合金組成に対しても示す可能性がある。そこで、溶融Cu-Ag合金と溶融Ag-Sn合金について、種々の合金組成に対して表面張力の酸素濃度依存性を調べた。図3、図4にその結果を示す[12,13]。溶融Cu-Ag合金ではAgが表面に偏析し、溶融Ag-Sn合金ではSnが偏析する。（これらの合金系の表面偏析の計算の詳細については文献12、13参照）図3、4に示すように、両合金とも比較的低濃度で、合金に対する (5) 式の関係が溶融純Agならびに溶融純Snに対す

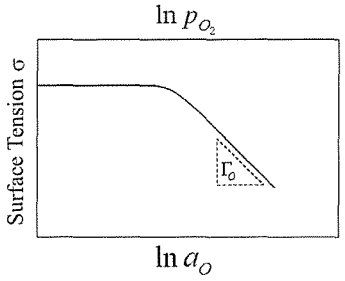

図2　溶融金属の表面張力と酸素の活量または分圧の関係

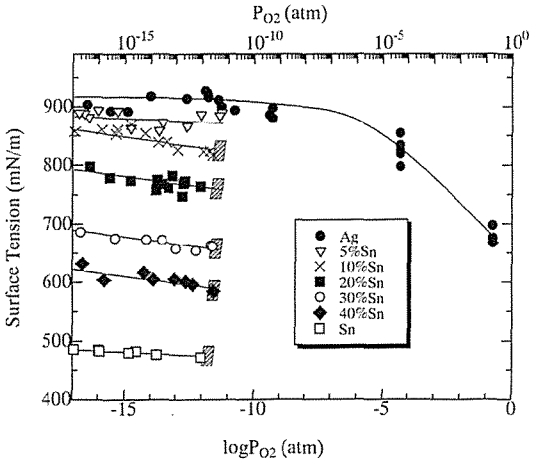

図3　溶融Ag-Sn合金の表面張力に及ぼす酸素の影響（1253K）

る酸素濃度依存性と同じ傾きを示し、その濃度ですでに表面がこれらの溶質元素で覆われている可能性があることを示している。表面偏析は表面の極薄い層で生じている可能性があるが、それを直視することができないため、何らかの間接的な手段で確認する必要があり、本章で述べた実験結果はその傍証の一つと考えている。なお、著者らは、溶融合金の表面張力に及ぼす酸素の吸着の影響を表すモデルを提案している[14]。

5 イオン性混合融体の表面張力

前章までに、Butlerの式を利用した表面偏析と表面張力の計算方法を述べた。本章では、(1)−(3) 式で示したButlerのモデルによる表面張力の濃度依存性の計算は合金に対しては有効であるが、イオン性融体に対しては成り立たないことを述べる。図5は、表面とバルクの配位数の比を0.94として、前章と同じ手法で計算した溶融アルカリーハライド2成分系混合融体の表面張力と文献値[15]の比較を示したものである[16]。同図に示すように、イオン性融体の中でも最も単純なアルカリーハライド系においてさえ計算結果と文献値は全く一致しない。特に計算結果と文献値が理想溶体に対する計算値を挟んで対峙しており、これは単純に表面とバルクの配位数を変化させても計算値と文献値は絶対に一致しないことを意味している。このイオン性混合融体の表面張力の推算に関する問題は、イオン性融体では電荷の中性を保持しなくてはならないという制限があり、特に表面では近接イオンが欠如するために、表面における配位数の変化に加えて、表面特有の制限が増し、イオン間の距離が変化したり、イオンの配列が変化するなどの“表面緩和”が生じていることに起因していると考えられる[16]。著者らはこの点を考慮し、いくつかのモデルを提案してきた[16-20]。現時点では最終的に導出した次式[19,20]がこの問題を解決するモデルとして有効であると考えている。すなわち、AX-BY2成分系イオン性混合融体（A、Bが陽イオン、X、Yが陰イオン）の表面張力σは

$$\sigma = \sigma_{AX}^{Pure} + \frac{1}{A_{AX}} RT \ln \frac{M_{AX}^{Surface}}{M_{AX}^{Bulk}} \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\sigma = \sigma_{BY}^{Pure} + \frac{1}{A_{BY}} RT \ln \frac{M_{BY}^{Surface}}{M_{BY}^{Bulk}} \quad \cdots\cdots (7)$$

ここで、
$$M_i^P = \frac{\dfrac{R_i^{Cation}}{R_i^{Anion}} \cdot N_i^P}{\dfrac{R_{AX}^{Cation}}{R_{AX}^{Anion}} \cdot N_{AX}^P + \dfrac{R_{BY}^{Cation}}{R_{BY}^{Anion}} \cdot N_{BY}^P}$$

$$(i = AX \ or \ BY) \quad \cdots\cdots (8)$$

R_i^{Cation}は$i = AX \ or \ BY$の陽イオン半径（例えば$i = NaCl$の場合にはNa^+イオンの半径）
R_i^{Anion}は$i = AX \ or \ BY$の陰イオン半径（例えば$i = NaCl$の場合にはCl^-イオンの半径）
N_i^Pは$i = AX \ or \ BY$の$P = Surface$または$P = Bulk$におけるモル分率

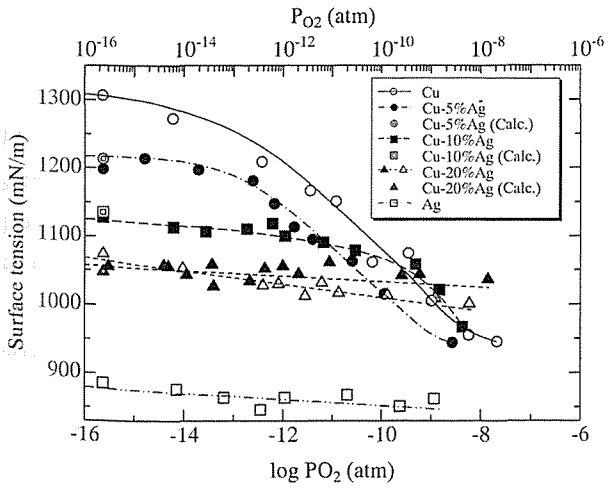

図4　溶融Cu-Ag合金の表面張力に及ぼす酸素の影響（1373K）

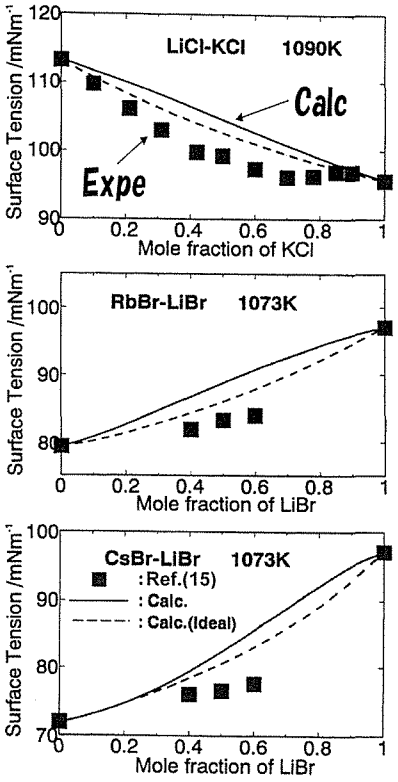

図5　アルカリーハライド2成分系の表面張力
（(2)〜(4) 式を利用した計算値と文献値[15]の比較）

A_{AX}、A_{BY}：純粋成分AX、BYのモル表面積（モル体積のデータから計算できる）

このモデルによるアルカリーハライド2成分系に対する表面張力の計算結果を図6に示す。同図に示すように、ほぼ完全にアルカリーハライド系のイオン性混合融体の表面張力を再現できる[19]。特に、陽イオン共通系では表面張力の組成依存性は比較的直線的に変化するのに対して、陰イオン共通系では、組成に対して下に膨らんだ形状の組成依存性を示す実験値の傾向をよく表している。上記のモデルはイオン半径と純粋成分の表面張力だけを入力値としており、多成分系への拡張が容易である[21]。

最近、このモデルをSlag Atlas[22]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（表1）の表面張力の推算に適用した[23,24]。その際、SiについてはSi^{4+}イオンとSiO_4^{4-}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、文献値を最大公約的に満足するように決定した[23,24]。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23、24参照）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[19,23,24]。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ため、さらに厳密な取り扱いを行うには、(6)、(7)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、今後の大きな課題のひとつである。

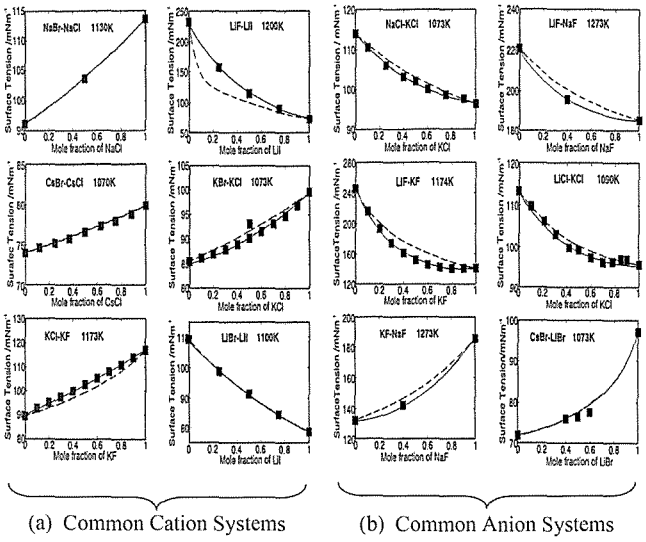

図6　アルカリーハライド混合溶融塩の表面張力
■：文献値15)、————：式(6)～(8)による計算値
--------：式(2)～(4)による計算値

表1　文献23、24において表面張力の計算を行った溶融SiO_2基酸化物系スラグ

SiO_2-CaO	SiO_2-CaO-Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3-FeO
SiO_2-FeO	SiO_2-CaO-FeO	SiO_2-Al_2O_3-MnO
SiO_2-MgO	SiO_2-CaO-MgO	SiO_2-FeO-MgO
SiO_2-MnO	SiO_2-CaO-CaF_2	SiO_2-FeO-MnO
SiO_2-Na_2O	SiO_2-CaO-B_2O_3	SiO_2-B_2O_3-Na_2O
	SiO_2-CaO-MnO	
	SiO_2-CaO-Na_2O	

上述のように表面物性はバルクの熱力学量と何らかの関係を有しており、また溶融スラグのように多成分系の複雑構造の融体に対しては、異種成分間の相互作用に対するさらなる考慮が不可欠である。その際、異種成分間の相互作用パラメータを演繹的に導出することは理想的ではあるが、当面は非常に難しいことが予想される。幸い高温材料プロセス分野においてはおよそ半世紀にわたって蓄積されてきた豊富な熱力学データが存在し、そのデータベースもかなり充実しつつある。著者らは、この熱力学データベースに蓄積された異種成分間の相互作用等に関する「経験知」を積極的に利用する物性値推算システムの構築を目指している[2-6,25,26]。さらに、多成分系溶体の物性値推算に関しては、種々の考え方に基づいたモデルによる多角的なアプローチが不可欠であり、物理モデルからの取り組みに加えて、数学的な観点からニューラルネットワーク計算法を利用した推算法の検討も進めている[27,28]。この計算法で現れる係数を各種物理モデルとの比較によって物理化学的な意味付けを行うことができれば、より一層、融体物性の理解が進むことを期待している。

6 結言

本稿では、溶融合金の表面張力を支配している表面偏析やイオン性融体において表面で生じていると考えられる表面緩和現象について述べた。表面緩和は物質表面では必ず生じている現象であり、溶融純金属や溶融合金では一部結合をもたない原子の存在から表面張力の予測が可能である。しかしながら、それ以外の系では、表面における結合をもたない原子の存在の仮定だけでは表面エネルギーを評価できない。例えば結合の向きに異方性のある物質や、イオン性物質のように電荷の中性を保つ必要がある場合などは、表面で何らかの変化が生じないと安定な表面状態を維持できないため、表面緩和が顕著に生じると考えられる。異方性は金属性結合よりも共有結合性物質で顕著であり、また電荷の中性保持は当然イオン性物質で顕著である。そのため、金属・合金では例えばButlerの式を用いて表面偏析を解析できるが、イオン性物質や共有結合性の強い物質の表面張力の評価は非常に

28

難しく、現時点では前述のようにアルカリーハライド系混合溶融塩の2成分系でようやく表面張力の推算が可能な状況になった程度である。界面エネルギーとなるとさらに難しい状況にある。

技術が進化するにつれ、物質の表面・界面の重要性は益々増加するものの、表界面物性の評価はまだまだこれから取り組むべき課題のひとつである。言い換えると、非常に基礎的な学問分野においていまだ未解決な問題が残されていることを意味し、界面物性はその最たるもののひとつである。また、前述のように、著者らは界面を含む系の非平衡熱力学という学問分野に基づいた高温材料プロセスの検討を試みており、動的な界面現象も含めて、この謎の多い領域をさらに深く解明したいと考えている。

本稿では、紙数の関係から広範な表界面物性の一部しか取り上げていないが、著者は本稿と関連して下記の解説記事を本誌に掲載しており、本稿と併せてご参照いただけると幸いである。

田中敏宏："界面物理化学の基礎　ー表面張力とは？ー"，ふぇらむ，8 (2003)，80-85.

田中敏宏："濡れ性とラプラスの式"，ふぇらむ，8 (2003)，161-166.

田中敏宏："表面を含む系の熱力学"，ふぇらむ，8 (2003)，223-229.

田中敏宏："高温界面物性とその応用"，ふぇらむ，12 (2007)，525-528.

また、すでに本文中でも引用させて頂いたが、高温界面物性に関しては、文献7、11）の2つの書籍が詳細な説明と豊富なデータ・文献情報が記載された資料として非常に参考になるので、ご一読されることをお薦めする。

参考文献

1) 例えば，イリヤ・プリゴジン，デイリプ・コンデプディ著，妹尾学，岩元和敏訳：現代熱力学ー熱機関から散逸構造へー，朝倉書店，(2001)

2) 田中敏宏，飯田孝道：日本金属学会会報，32 (1993)，535.

3) 田中敏宏，原茂太：科学と工業，71 (1997)，20.

4) 田中敏宏，原茂太：セラミックス，37 (2002)，524.

5) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara：Z. Metallkde., 87 (1996)，380.

6) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara：MRS Bulletin, 24 (1999)，45.

7) 向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)

8) J. A. V. Butler：Proc. Roy. Soc., A 135 (1932)，348.

9) R. Speiser, D. R. Poirier and K. Yeum：Script Metall., 21 (1987)，687.

10) K. Yeum, R. Speiser and D. R. Poirier：Metall. Trans. B, 20B (1989)，693.

11) 荻野和己：高温界面化学（上），（下），アグネ技術センター，(2008)

12) J. Lee, T. Tanaka, M. Yamamoto and S. Hara：Mater. Trans., 45 (2004)，625.

13) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano and S. Hara：Materials Transactions, 45 (2004)，2719.

14) 吉川健，山本耕司，田中敏宏，森田一樹：高温学会誌，39 (2006)，289.

15) NIST molten salt database, National Institute of Standards and Technology, (1987)

16) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda：Z. Metallkde., 89 (1998)，368.

17) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda：Molten Salt Forum, 5 - 6 (1998)，213.

18) T. Ueda, T. Tanaka and S. Hara：Z. Metallkde., 90 (1999)，342.

19) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back：ISIJ Int., 46 (2006)，400.

20) T. Tanaka：Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts, ed by S. Deki, Kobe, Japan, Nov (2008)，575.

21) M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto and K. Takatani：ISIJ Int., 47 (2007)，935.

22) Slag Atlas, 2nd ed., Verlag Stahleisen GmbH, Duesseldorf, (1995)

23) M. Nakamoto, A. Kiyose, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen：ISIJ Int., 47 (2007)，38.

24) M. Nakamoto, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen：ISIJ Int., 47 (2007)，211.

25) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara：CALPHAD, 24 (2001)，465.

26) R. Pajarre, P. Koukkari, T. Tanaka and J. Lee：CALPHAD, 30 (2006)，196.

27) M. Nakamoto, M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto, L. Holappa and M. Hamalainen：ISIJ Int., 47 (2007)，1075.

28) M. Hanao, M. Kawamoto, M. Nakamoto and T. Tanaka：Proc. of the VIII International Conf. On Molten Slag, Fluxes and Salts, ed by M. Sanchez, R. Parra, G. Riveros & C. Diaz, Santiago, Chile, Jan (2009)，373.

(2009年8月31日受付)