

Title	合金、セラミックス、半導体などの材料開発への熱力 学データベースの応用
Author(s)	田中, 敏宏; 原, 茂太
Citation	科学と工業. 1997, 71(1), p. 20-29
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26443
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka



合金, セラミックス, 半導体などの材料開発への 熱力学データベースの応用

田中敏宏,原 茂太

金属、合金、セラミックス、半導体などの熱力学量ならびに相平衡計算を主として行うことを目的に構築された各種熱力学データベースの紹介を行うとともに、その応用例として、SiO2の炭素還元反応による高温生成物質の化学平衡計算ならびに同反応を利用したプロセスシミュレーション、合金および酸化物系の平衡状態図計算、基板上に生成させた化合物半導体薄膜の準安定状態図計算などの結果について述べる。また、著者らが最近行っている熱力学データベースを利用した溶融合金および混合溶融塩の表面張力の計算方法の概略といくつかの計算例についても紹介する。

キーワード:熱力学データベース,平衡状態図,合金,セラミックス,半導体,表 面張力

1 はじめに

金属、合金、セラミックス、半導体などの材料工学の分野において、これまでに種々の熱力学データベースが構築され、これらのデータベースは主として合金や無機化合物などの状態図の計算に用いられてきた $^{13.2}$ 。これらのデータベースを構築するための熱力学データと相平衡に関する情報の蓄積・評価・計算手法は CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams) 法と呼ばれており $^{13.2}$ 、同法は材料工学のさまざまな分野でその有用性が認められつつある $^{13.2}$)。本稿では、上記熱力学データベースの現況ならびにその応用計算例を紹介するとともに、著者ら $^{33.4}$)が最近行っている熱力学データベースを利用した溶融合金および混合溶融塩の表面張力の計算方法の概略といくつかの計算例についても述べる。

2 熱力学データベース

本稿で扱う熱力学データベースは主として金属、合金、 酸化物などの無機化合物を対象とし、各物質の種々の熱 力学量と, 相平衡関係に関する実験値を基にして, 各相 におけるギブスの自由エネルギーを温度、圧力、組成の 関数として表現した際の係数をコンピュータで読み書き できるように整理・保存した情報源である。これらのデー タの規格は世界的規模でほぼ統一化されつつあるため, 平衡状態図を計算するソフトウェアや、化学平衡、局部 的化学平衡を考慮した反応容器内の物質の流れのシミュ レーションなどのプログラムを作成すれば、上記熱力学 データベースを直接利用して,各種材料の設計,物質の 合成、材料製造プロセスの検討を行うことができる。こ のような計算ソフトウェアの中には汎用性の高い優れた ものがあり、これらのソフトウエアと上記熱力学データ ベースを併せて熱力学データベースと呼ぶことも多い。 その場合には、上記熱力学データ情報源は熱力学データ バンクと呼ばれることもある。表 1 に金属、合金、無 機化合物に関する材料工学の分野で用いられている主な 熱力学データベースを示す2).5~14)。各データベースの内 容, 問い合わせ先などの詳細については文献2,5~9,14) をご参照いただきたい。 これらの中で SGTE (Scientific Group of Thermodata Europe) 熱力学データ

Application of Thermodynamic Databases to Design of Alloys, Ceramics and Semi-conductors.

Toshihiro Tanaka 大阪大学工学部材料開発工学科 助教授 工学博士(〒565 吹田市山田丘2-1)
Shigeta Hara 大阪大学工学部材料開発工学科 教 授 工学博士

名 称	開 発 国		参考文献
SGTE	(ヨーロッパ4カ国)	7 研究所が共同でデータを管理し、熱力学データ バンクを運営している。	2), 5), 6), 7), 8), 9), 14)
Thermo - Calc	(スエーデン)	SGTE データベースも利用。合金状態図の分野で特に広く利用されている。鉄合金、化合物半導体などの独自のデータベースも有している。	2), 5), 6), 7), 8), 9)
Therdas/ChemSage	(ドイツ)	SGTE データベースを利用。ChemSage という 応用熱力学計算ソフトウエアのみの入手も可能。	2), 5), 6), 7), 9), 10), 13)
FACT	(カナダ)	インターネットでの利用も可能(ただし、一部の機能は利用できない)。相平衡計算には Chem	2), 5), 6), 7), 8), 9)
(http://www.crct.polymtl.ca/FACT/fact.htm)		Sageが組み込まれている。	
MTDATA	(英国)	SGTE データベースのグループのひとつ。	2), 5), 8)
THRMODATA	(フランス)	SGTE データベースのグループのひとつ。文献 情報データベースを有している。	2), 5), 8)
ASM	(米国)	合金状態図を主体とするデータベース	7), 9)
Manlab	(米国)	合金状態図を主体とするデータベース	2), 5)
MALT 2	(日本)	純粋物質中心でJANAF型の熱力学表の計算が可能。データ数は SGTE 並の規模である。 化学ポテンシャル図作成ツールもオプションで接続可。	5), 6), 7), 9) 11), 12)

表 1 金属、合金、無機化合物を対象とする主な熱力学データベース

ベースはヨーロッパの4か国7研究所が合同で作成しているデータベースで、各研究所が自らの得意分野を中心として応用ソフトウエアを作成し、データについてはSGTEのデータベースを共同で利用するという形態をとっている¹⁴⁾。また、MALT2は日本の国産の熱力学データベースである^{11, 12)}。

3 熱力学データベースを用いた応用計算例

本節では上記熱力学データベースの応用計算例を紹介 する。

3.1 SiO₂の炭素(C)による還元反応の検討(種々の温度における反応生成物の計算)

まず最初に、1 atm のもとで SiO_2 1 モルと C2 モルを混合して常温から昇温し、1600 $^{\circ}$ $^{\circ}$

表 2 ChemSageによるSiO2の炭素(C)による 還元反応生成物の計算手順

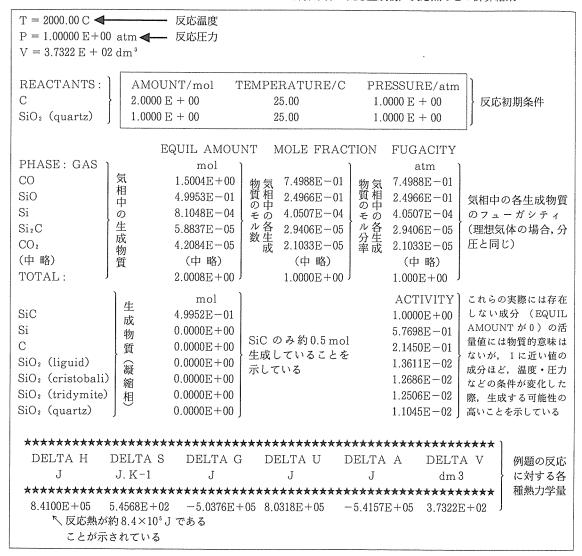
- (1) SGTE データベースから Si, O, C に関する熱力 学データの抽出ならびに Si, C, O に関するデー タファイルの作成
- (2) ChemSage への上記データファイルの読み込み
- (3) ChemSage 内の相平衡計算モジュールへの移行
- (4)温度,圧力の単位の設定
- (5)組成の入力 (SiO₂1モル, C2モル)
- (6)温度,圧力の設定
- (7) RUN
- (8) 結果の表の表示
- (9) 結果の図の作成と表示

示されている。

3.2 CO と O₂ ガスの高温における断熱反応(反応熱を制御した計算)

反応熱を制御した化学平衡も計算できる。例えば、298.15 K,全圧 1 bar で CO ガス 1 モルと O_2 ガス 1 モルを混合し、全圧を 1 bar に保ったまま昇温する例を考える。その際、断熱反応の条件下では何度で平衡状態に達し、ガスの組成はどのようになるかを知りたい場合には、表 4 のような手順で先の ChemSage というソフ

表 3 SiO₂のCによる還元反応の2000℃における計算条件と反応生成物,反応熱などの計算結果^{6), 10)}



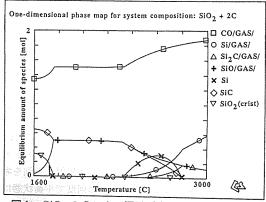


図1 SiO₂ の C による還元反応の各温度における 反応生成物の計算結果 ⁶

表 4 ChemSage による CO と O₂ ガスの高温におけ る断熱反応 (反応熱を制御した計算) の計算手順

- (1) ChemSage への Si, O, C に関するデータファイル読み込み
- (2) ChemSage 内の相平衡計算モジュールへの移行
- (3) 温度, 圧力の単位の設定
- (4)組成の入力(O₂1モル, CO1モル)
- (5) 圧力の入力
- (6) 温度が未知数であることの入力(*を入力)
- (7) 反応熱が0であることの入力
- (8) RUN
- (9) 結果の表の表示

T =	2871	.81	K
-----	------	-----	---

P = 1.0000E + 00 BAR

v = 3.9743E + 02 DM 3

r/mol temperatu	JRE/K PRESSURE/BAR
E + 00 298.15	1.0000 E + 00
E + 00 298.15	$1.0000 \mathrm{E} + 00$
MOUNT PRESSU	RE FUGACITY
L BAR	BAR
E - 01 4.4625 $E -$	4.4625E - 01
E - 01 3.5614E -	01 3.5614E -01
E - 01 1.5455 $E - 0$	1.5455E - 01
E - 02 4.3058 $E -$	-02 4.3058E -02
E - 07 1.6289 $E -$	-07 1.6289E -07
E - 12 1.1424 $E -$	1.1424E - 12
E - 20 4.4970 $E -$	4.4970 = 20
E - 26 2.1022 $E -$	2.1022E - 26
E + 00 1.0000E +	- 00
L	ACTIVITY
€ + 00	8.0155 E - 08
	E+00 298.15 MOUNT PRESSU

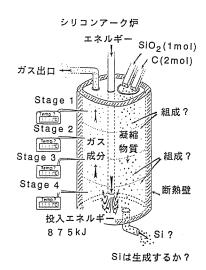


図2 (a) SiO₂ の C による還元反応炉の概略図^{13), 15)}

トウェアを操作し、表 5 の結果が得られる 13 。 同表の下欄に示すように反応熱は0 になっており、その際の反応温度は2871.81 K であることがわかる。

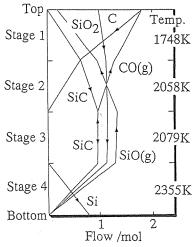


図 2 (b) SiO₂ の C による還元反応炉内の反応生成 物の計算結果^{10], 13], 15)}

3.3 SiO₂の炭素(C)による還元反応プロセスシ ミュレーション(反応器内定常状態計算)

次のような反応器内の定常状態のシミュレーションも 可能である。図 2(a) に示す縦型反応器の上部より SiO2 と C を 1:2 のモル比で投入し、反応器下部に 875 kJ のエネルギーを加えた場合、反応器下部から Si が 生成するかどうかについて検討する 100,130,150。 ただし、反 応中に生成したガスは反応器の下から上方向に移動し、また凝縮物質は上から下方向に移動する。また反応器を通しての熱の出入りは上記投入エネルギー以外はないものとする(すなわち断熱反応)。結果を 図 2 (b) に示す 100,130,150。この例の場合反応器を同図に示すように 4 分割し、各部内では熱力学的平衡状態が成り立っていると考え、各物質がそれぞれ固有の割合で隣の分割部へ移動すると考えている。各分割部の温度が 図 2 (b) に示

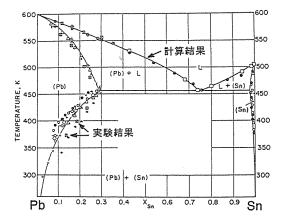


図3 Pb-Sn2元系平衡状態図の計算結果と 実験結果の比較¹⁶

すように計算され、上記エネルギー投入量に対して炉下 部より Si が得られることがわかる 100. 130. 150。

3.4 平衡状態図の計算

図 3 は Pb-Sn 2 元系平衡状態図の計算結果を示しい。また,図 4 (a),図 4 (b) は鉄鋼プロセスにおける溶融スラグに関係する CaO-SiO₂-Al₂O₃3元系の液相面温度の計算結果と実験結果を比較したものであるい。特に液相面の谷の部分を太線で示したが,両者の形状の一致の具合がよくわかる。さらに,系の構成成分の化学ポテンシャルを縦軸,横軸にとって化学ポテンシャル図を作成することも可能である。図 5 はその一例で,横川らが燃料電池の電解質のセパレータ材料を選択する際の情報として,広範囲の酸素ポテンシャルに対して安定な希土類複合酸化物の存在領域を検討するために作成したものであるい。同図から LaCrO₂ が広い酸素ポテンシャルに対して安定な酸化物であることがわかる。

3.5 準安定平衡状態図の計算

熱力学データから相平衡関係を計算する原理を 図 6 に示す。各相の自由エネルギーの組成関数である曲線に共通接線を描くことによって、その接点から相境界が決まる ¹⁸⁾。この際特定の相の自由エネルギー曲線を意識的に無視すれば、上記平衡状態図計算の手法は 図 7 に示すように、準安定相平衡関係の検討にも利用できる ¹⁸⁾。また Kobayashi らは、化合物半導体基板上に別の化合物半導体の薄膜を生成させる場合に、基板と生成膜間に生ずる機械的歪の影響を機械的なエネルギーとして

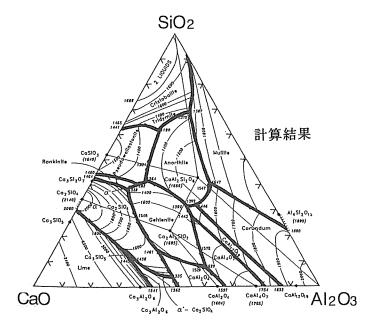


図4 (a) CaO-SiO₂-Al₂O₃3元系の液相面の計算結果⁶⁾

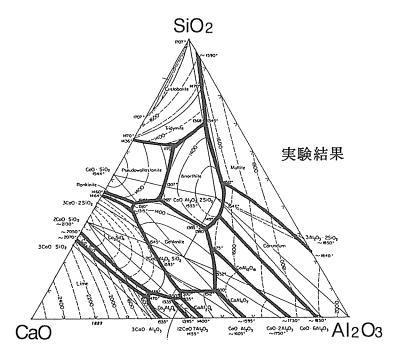


図4 (b) CaO-SiO2-Al2O33元系の液相面の実験結果⁶⁾

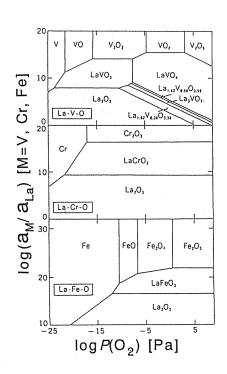


図 5 ランタン - 遷移金属 - 酸素系の化学 ポテンシャル図^{15), 17)}

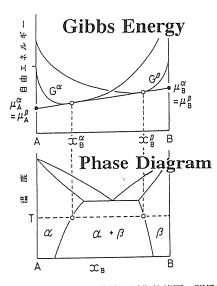


図6 自由エネルギー曲線と平衡状態図の関係®

自由エネルギーの中に考慮することにより、薄膜物質の状態図を計算している 19 。図 8 (a) から (d) にその結果を示す 19 。同図中の (a), (b) は GaAs 基板上に GaAs -GaSb の薄膜を析出させる場合で、基板との歪も小さいため、バルク物質と 薄膜の状態図には大きな差はない。しかしながら、図 8 (c), (d) の場合

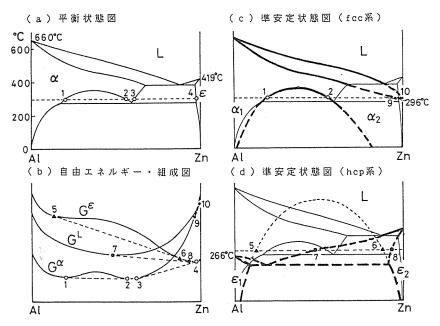


図7 Al-Zn 系の自由エネルギー曲線と平衡状態図ならびに準安定状態図®

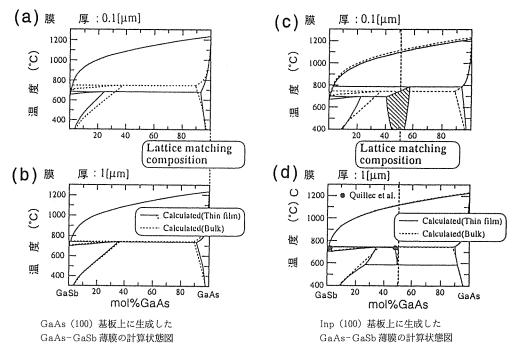


図8 GaAs-GaSb 系におけるバルク物質と薄膜の状態図¹⁹⁾

には、InP 基板に GaAs-GaSb 薄膜を生成させたため歪が大きく、中間組成域でバルク物質には存在しない化合物相の現われることが計算から明らかとなり、Qui llec G^{20} の実験結果とも対応している。

4 熱力学データベースを利用した溶液の表面 張力の計算

前節までで紹介した熱力学データベースを相平衡関係

の計算のみならず多成分系融体の物性値の評価にも利用することができれば、熱力学データベースの有用性をさらに高めることができるだけでなく、多成分系融体の物性の理解のためにもきわめて有効であろう。 著者らい は最近このような観点から熱力学データベースを利用して、実験的情報が少ない液体合金や混合溶融塩の表面張力の計算を試みており、本節ではその手法と計算例を紹介する。

4.1 A-B2元系溶体の表面張力に体する Butler の式

熱力学データを利用した溶体の表面張力の計算は、例 えば次のグループで行われてきた。

- 1) Hoar·Melford 21); 2) 門間·須藤22,23);
- 3) 笠間ら^{24~26)}; 4) Speiser ら^{27), 28)}

学上記のグループは液体 2 元系合金に対して表面張力の計算を行っており、いずれのグループも Butler の式²⁹ を利用している。A-B 2 元系溶体の表面張力 σ に対する。Butler の式は次のように表わされる。

$$\sigma = \sigma_{A} + \frac{RT}{A_{A}} \ln \frac{(1 - N_{B}^{S})}{(1 - N_{B}^{B})} + \frac{1}{A_{A}} \overline{G}_{A}^{E, S} (T, N_{B}^{S})$$

$$- \frac{1}{A_{A}} \overline{G}_{A}^{E, B} (T, N_{B}^{B})$$

$$= \sigma_{B} + \frac{RT}{A_{B}} \ln \frac{N_{B}^{S}}{N_{B}^{B}} + \frac{1}{A_{B}} \overline{G}_{B}^{E, S} (T, N_{B}^{S})$$

$$- \frac{1}{A_{B}} \overline{G}_{B}^{E, B} (T, N_{B}^{B})$$
(1)

ここで、R はガス定数、T は温度、 σ_X は純液体成分 X の表面張力、 A_X は純液体成分 X のモル表面積であり次式から計算できる(X=A or B)。

$$A_{\rm X} = L N_0^{1/3} V_{\rm X}^{2/3} \tag{2}$$

 $N_{\rm o}$ はアボガドロ数, $V_{\rm X}$ は純液体 X のモル体積である。 L は液体金属に対しては最密充填を仮定して1.091という値が使われ,イオン性融体に対しては近似的に L=1 とする。Butler は 式 1 をバルク相と仮想的な単原子層の"表面相"との熱力学的平衡関係から導出した²⁹。 $\overline{G_{\rm X}}^{\rm E.S}(T,N_{\rm B}^{\rm S})$ は表面相における成分 X の部分モル過剰自由エネルギーで,括弧内の温度 T と B 成分の表面相におけるモル分率 $N_{\rm B}^{\rm S}$ の関数である。 また $\overline{G_{\rm X}}^{\rm E.B}(T,N_{\rm B}^{\rm B})$ はバルク相における成分 X の部分モル過剰自由エネルギーで,温度 T と B 成分のバルク相におけるモル分率 $N_{\rm R}^{\rm B}$ の関数である(X = X or X

4.2 バルク相と表面相の過剰自由エネルギーの関係

察式 \mathfrak{I} においてバルク相に対する $\overline{G}_{\mathtt{x}}^{\mathrm{E,B}}(T,N_{\mathtt{B}}^{\mathrm{B}})$ は

熱力学データベースから直接得られるので、表面相における $\overline{G}_{X}^{E.S}(T,N_{B}^{S})$ の情報が必要となる。Speiserら 270,280 ,Hoar・Melford 21 ,門間・須藤 220,220 ,笠間ら $^{24\sim26)}$ は $\overline{G}_{X}^{E.S}(T,N_{B}^{S})$ に対する彼等独自のモデルを導出し、それらのモデルをまとめると次のように表現できる。

$$\overline{G}_{X}^{E,S}(T, N_{B}^{S}) = \beta \cdot \overline{G}_{X}^{E,B}(T, N_{B}^{S})$$
 (3)

ここで、式 3 は $\overline{G_X}^{E.S}$ (T,N_B^S) が $\overline{G_X}^{E.B}$ (T,N_B^B) と同じ関数形を有しているが、 N_B^S が N_B^S で置き換えられ、さらに β が掛けられていることを示している(X=A or B)。 β は表面相とバルク相における配位数 Z の比 Z^S/Z^B に対応するパラメーターである。例えば、Speiserら $z^{27,283}$ は過剰自由エネルギーが配位数に比例すると仮定し、表面相ではバルク相における原子に比べて最近接原子との結合が Z^S/Z^B の比に相当する原子数だけ減少するため、最密充填を仮定して $\beta=Z^S/Z^B=9/12$ と考えている。しかしながら、 β の値は例えば表面相における結合エネルギーの変化や原子再配列など、 Z^S/Z^B 以外の因子の影響を受けると考えられる。さらにイオン性融体に対しては Z^S/Z^B に関する情報は得られていない。そこで、著者らは門間、須藤 $z^{20,20}$ の提案した考え方を利用して、次のような β の値を得た $z^{20,20}$ の

$$\beta = 0.83: 溶融合金 \tag{4}$$

$$\beta = 0.94$$
:混合溶融塩,混合溶融酸化物 (5)

4.3 溶体の表面張力の計算手順

溶体の表面張力σは次の手順で計算できる。

- 1) 温度 T と溶体の濃度 N_B を設定する。
- 2)上記の温度に対する純成分の表面張力とモル体積のデータを式 1,2に代入する。
- 3)上記の温度、濃度に対するバルク相の部分モル過剰自由エネルギーを熱力学データベースから求め、式1に代入する。
- 4) これより 式 1 は $N_{\rm B}{}^{\rm S}$ を未知数とする方程式になる。そこで、式 1 を数値解析により解いて $N_{\rm B}{}^{\rm S}$ を求め、再度、得られた $N_{\rm B}{}^{\rm S}$ の値を式 1 に代入することによって溶体の表面張力 σ の値を求める。
 - 4.4 溶融合金,混合溶融塩の表面張力の計算に対する熱力学データベースの応用

まず計算例として、溶融 Fe-Si、Cu-Pb 合金に対する表面張力の計算結果 $^{(1)}$ を図 $^{(2)}$ の $^{(3)}$ の $^{(3)}$ を図 $^{(3)}$ の $^{(3)}$ の

また Pelton³⁶⁾ は CALPHAD 法により混合塩の状態 図計算用熱力学データベースを構築しており、同データ

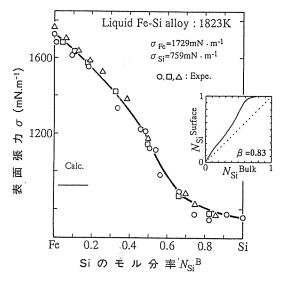


図9 溶融 Fe-Si 2元系の表面張力の計算結果と 実験結果の比較¹⁾

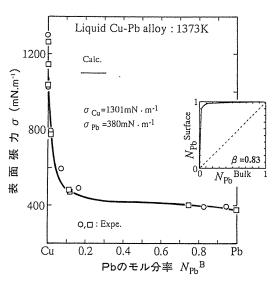


図10 溶融 Cu-Pb 2 元系の表面張力の計算結果と 実験結果の比較⁽⁾

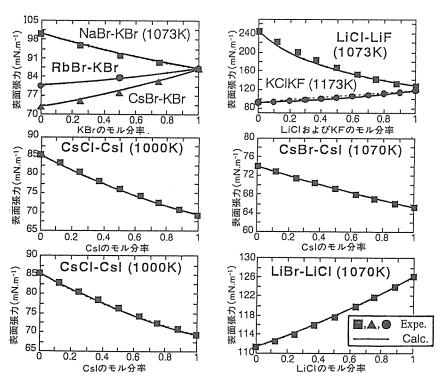


図11 混合溶融塩の表面張力の計算結果と実験結果の比較()

ベースを用いた混合溶融塩の表面張力の計算結果⁽⁾ と NIST の溶融塩データベース³⁷⁾ に保存されている実験結果との比較を 図 11 に示す。

5 おわりに

本稿では、金属、合金、無機化合物などの相平衡計算 を主として行うことを目的に構築された各種熱力学デー のベースとその応用計算例, ならびに著者らが最近行っ ている熱力学データベースを利用した溶融合金、混合溶 融塩の表面張力の計算例を示した。熱力学データベース は材料開発の実務作業に応用できる段階にまで達しつつ あるが、1)計算の元になるデータの標準化、2)推奨 値の評価方法の検討、3) データがない場合の推算方法 の検討、4) 新たなデータを蓄積するための測定値供給 源の確保などの問題が残されており、これらの問題点に ついては、著者らの解説記事5),15)をご参照いただきた い。現在、著者らは本稿で述べた表面張力などの物性値 計算への熱力学データベースの応用手法と熱力学データ ベースの推算機能を付加した多機能熱力学データバンク システムを構築する計画を進めている。このシステムで は多成分系融体の物性値と相平衡関係を同時計算により 評価し、材料開発・材料プロセス設計に必要なデータを 提供するとともに複数の物性値を同時に評価し、目的と する機能を有する材料の最適な元素の組み合わせと組成 域を推算することにより材料開発を効率的に進めること を目指している。

(平成8年9月17日受理)

文 献

- 1) 西沢泰二, 日本金属学会会報, 31, 389 (1992)
- 2) C. W. Bale, G. Eriksson, Can. Matall, Quar., 29, 105 (1990)
- 3) T. Tanaka, T. Iida, Steel Research, 65, 21
- 4) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, S. Hara, Z.
- Metallkunde, 87, 380 (1996)
- 5) 田中敏宏, 飯田孝道, 日本金属学会会報, **32**, 535 (單(1993)
- 6) 山田 亘 "材料開発・設計における状態図の基礎と で 応用" (セミナーテキスト), p.93, (1994, 日本金 る 高学会)
- 4) 石田清仁,大谷博司,西沢泰二 "新熱測定の進歩"
- 鸞墨日本熱測定学会編集,p.50(1990,リアライズ社)
- 8) C. W. Bale, G. A. Iron, Proc, 2nd Intern,
- Symp. on Computer Software in Chemical Symp. Symp. Western Symp. Symp
- 9) 日本金属学会シンポジウム予稿集 "材料化学におけるデータベース利用の現状と問題点:データベー
- ス入門と製錬・凝固プロセスへの利用"(1993)
- 10) G. Eriksson, K. Hack, *Metall. Trans. B.*, 21B, 1013 (1990)
- 11) 山内 繁,熱測定,12, 142 (1985)
- 12) 横川晴美, 熱測定, 23, 70 (1996)
- 13) 田中敏宏, 飯田孝道, 熱測定, 18, 174 (1991)

- 14) I. Ansara, B. Sundman "Computer Handling and Dissemination of Data" ed. by P. S. Glaeser, p154 (1987, Elsevier Sci. Pub, North - Holland)
- 15) 田中敏宏,原 茂太 "素材プロセス研究: 希少金属素材の再資源化"「金属」臨時増刊号,p.147 (1996,アグネ)
- T. L. Ngai, Y. A. Chang, CALPHAD, 5, 267 (1981)
- 17) 横川晴美, 化学工学, 54, 736 (1990)
- 18) 西沢泰二 "状態図の基礎から応用まで" (セミナーテキスト) p.19 (1987, 日本金属学会)
- K. Kobayashi, H. Ohtani, K. Ishida, Proc. the 14th Electronic Materials Symp., p.141 (1995)
- M. Quillec, H. Launois, M. C. Joncour, J. Vac. Sci. Technol., B1 (2), 238, (1983)
- 21) T. P. Hoar, D. A. Melford, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 315 (1957)
- 22) 門間改三, 須藤一, 日本金属学会誌, 24, 65 (1960)
- 23) 門間改三, 須藤一, 日本金属学会誌, 25, 143 (1961)
- 24) 笠間昭夫,乾隆信,森田善一郎,日本金属学会春期 講演概要,p. 203 (1977)
- 25) 笠間昭夫, 大阪大学博士学位論文, p. 113 (1978)
- 26) 森田善一郎, 笠間昭夫, 田中 仁, 乾隆 信, 日本 金属学会春期講演概要, p.148 (1978)
- 27) R. Speiser, D. R. Poirier, K. Yeum, *Scripta Metall.*, 21, 687 (1987)
- 28) K. S. Yeum, R. Speiser, D. R. Poirier, *Metall. Trans.*, B. 20B, 693 (1989)
- 29) J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. A. 135, 348 (1932)
- 30) 門間改三, 須藤 一, 日本金属学会誌, **24**, 117 (1960)
- 31) G. Metzger, Z. Phys. Chem., 211, 1 (1959)
- 32) J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard,P. Desre, J. Chim. Phys., 70, 1290 (1973)
- 33) N. K. Dzhemilev, S. I. Popel, B. V. Tsarevskii: Fiz., Metall. i Metalloved., 18 (1), 83 (1964)
- 34) L. M. Shergin, S. I. Popel, B. V. Tsarevskii: [in:] Fiz., "khim. poverkl. yavlenii rasp." ed. V. N. Eremenko, p. 161; (1971, Kiev, Naukova Dumka)
- 35) 川合保治,森 克巳,岸本 誠,石倉勝彦,下田俊郎:鉄と鋼,**60**,29 (1974)
- 36) A. D. Pelton, CALPHAD, 12, 127 (1988)
- 37) NIST molten salt database (1987, National Institute of Standards and Technology)