

溶融純金属によるダイヤモンドの濡れ性[†]

野城 清* 岡田行正^{††}
荻野和己** 岩本信也*

*大阪大学溶接工学研究所

**大阪大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 1 (1993), pp. 63-67

Wettability of Diamond by Liquid Pure Metals

Kiyoshi Nogi*, Yukimasa Okada**,
Kazumi Ogino** and Nobuya Iwamoto*

*Welding Research Iwano Institute of Osaka University, Osaka

**Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka

The wettability of diamond by liquid pure Bi, Pb, Sn, Ag and Au was measured by the sessile drop method. The results can be summarized as follows:

- (1) The wettability of diamond depended on its surface orientation.
- (2) The wettability of diamond was significantly affected by adsorption and desorption of hydrogen and graphitization on diamond surface.
- (3) The interaction between liquid metals and diamond was not the chemical one but the physical one.
- (4) The work of adhesion between liquid Bi and diamond which was measured at the lowest temperature in this work was qualitatively in good agreement with the result obtained by AFM (atomic force microscope).
- (5) It might be possible to evaluate the surface structure change of diamond from the wettability measurement.

(Received June 4, 1992)

Keywords: wettability, diamond, atomic force microscope, liquid metal, contact angle

I. 緒 言

ダイヤモンドは、すべての物質の中で最も硬度の高い物質であるだけでなく、熱伝導率も最も高く、化学的に安定で耐食性に優れ、熱膨張率が小さく、音の伝搬速度が最も速いなど数々の優れた性質を備えた物質である。また、通常、ダイヤモンドはそのエネルギーギャップが5.48 eVと高く絶縁体であるが、Ⅲ族、Ⅴ族の元素をドーピングすることによって得られるダイヤモンド半導体はキャリア移動度の速い特性を有しており、次世代半導体デバイスの主役を演じるものになると考えられている。

このようなダイヤモンドの使用時においてダイヤモンドと金属が界面を形成する 경우가多くあり、その接合性を検討することや、さらにはダイヤモンドの高圧合成時における溶媒金属のダイヤモンド中への巻き込みの回避など溶融金属とダイヤモンドとの界面における現象を把握することは非常に重要である。

またダイヤモンドはⅣ族元素で構成される結晶の中でも最も共有結合性の強い結晶であり、同族のSiやGeなどの物性(特

に共有結合に由来した物性)を研究する上で重要な知見を与えるキーマテリアルとしても注目されている。

本研究においては、表面方位の異なるダイヤモンド基盤の溶融純金属(Bi, Pb, Sn, Ag, Au)による濡れ性を測定し、得られた結果をもとに表面方位の相違によるダイヤモンドと溶融金属との界面における相互作用の相違についての検討を行った。さらに原子間力顕微鏡を用いて相互作用力を測定し、濡れ性と相関性について検討した。また、一部の金属については比較のために、炭素の同素体である黒鉛の濡れ性についても測定を行い、ダイヤモンドの濡れ性との相違について検討した。

II. 実 験

1. 試 料

本研究に用いた金属試料は炭素との化学的親和力(化合物の生成、溶解)の非常に小さい⁽¹⁾純Bi, Pb, Sn, Ag, Auで、いずれも純度4N以上のものである。固体基盤としてはIb型⁽²⁾高圧合成ダイヤモンド、黒鉛多結晶体、および黒鉛の単結晶を用い、測定はダイヤモンドの(111)面、(110)面、(100)面および一部の系については黒鉛の劈開面である(0001)面についても行った。

[†] 1992年4月日本金属学会春期大会において発表

^{††} 大阪大学大学院生、現在：日立製作所(株)

2. 実験装置および手順

実験は静滴法により行った。Fig. 1 に測定に用いた高温顕微鏡の概略図を示す。炉は水冷補助ミラー付きの赤外線放射加熱炉であり、今回の実験の最高温度、1373 K、に到達するのに要する時間は3~4 min 程度である。本装置は小型ではあるが、熱電対の先端とダイヤモンド基盤はいずれも赤外線の焦点位置にあり、試料温度と指示温度との相違は定常状態(濡れ性の測定時)では10 K 以内にあり、あらかじめ温度の補正を行った。固体基盤上の熔融金属滴の形状は顕微鏡により、250~400倍に拡大撮影した。測定は 1.3×10^{-1} Pa~ 5×10^{-3} Paの減圧下あるいは高純度水素雰囲気下において行った。雰囲気中の酸素の影響を除くために、水素ガスの浄化はシリカゲルと過塩素酸マグネシウムによる脱水、さらには白金アスベストによる脱酸、ついで液体窒素による脱水によって行い、各実験温度での酸素分圧は熱力学的計算により、853 Kでは 4.6×10^{-50} Pa, 873 Kでは 2.8×10^{-49} Pa, 1023 Kでは 6.0×10^{-45} Pa, 1273 Kでは 5.3×10^{-40} Paと推定した。また減圧下の測定では、所定の真空度に減圧後、水素ガスを導入し、再度減圧し、所定の真空度を得た。

測定は入念に研磨した固体基盤(黒鉛は劈開面の(0001)面をそのまま測定に使用した)を白金(Fig. 1の8)およびアルミナ(Fig. 1の9)で構成される試料ホルダー(Fig. 1の4)にセットした後、炉の均熱部となる位置に水平に保持する。金属試料(200~400 mg)をダイヤモンド上に静置後、排気を行う。所定の真空度に到達後、7.2 ks保持した後、炉の昇温を開始する。(水素雰囲気下での測定の際には排気後、ガス浄化装置により精製した水素ガスを導入した。)金属が溶解後、所定の温度に到達した時点をも0 sとし、以後3.6 ks間、温度を保持し、一定の時間毎に滴の形状を写真撮影した。接触角は撮影した写真から直接に読み取った。また今回の測定では基盤の表面積が小さ

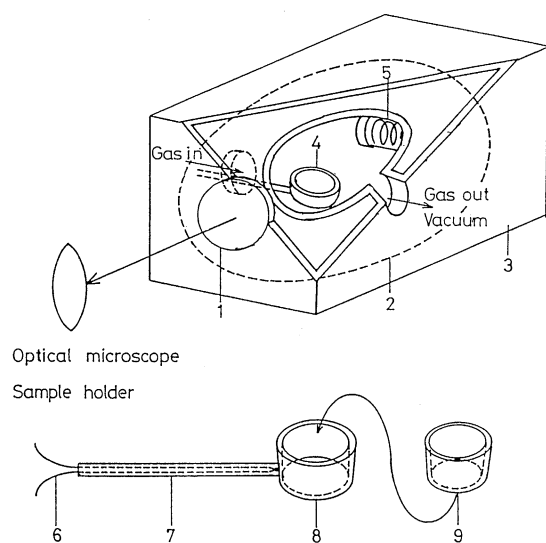


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.
1. Observation window. 2. Gold mirror 3. Water jacket.
4. Sample holder. 5. Infrared luminant. 6. Thermocouple.
7. Alumina tube. 8. Platinum holder. 9. Alumina holder.

く、表面張力を決定するために十分な大きさの熔融金属滴を得ることができなかったために、付着の仕事の計算に必要な熔融金属の表面張力の値は従来の文献のデータを引用した⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

III. 結 果

同一の実験条件において数回の測定を行い、接触角を評価した結果、熔融Au/ダイヤモンド(111)面系を除いては、本実験における測定誤差は $\pm 3^\circ$ と見積もった。熔融Au/ダイヤモンド(111)面系は後述するように、特異な濡れ挙動を示した。測定温度に到達後、3.6 ks保持したが、ダイヤモンドの(111)面と熔融Auとの接触角以外は、接触角の時間依存性は観察されなかった。

本研究で得られた接触角の値をTable 1およびTable 2に総括する。

Table 1から明らかのように、熔融金属とダイヤモンドとの接触角はダイヤモンドの表面方位に依存している。

853 Kで測定したBi系においては(100)面の接触角が最も大きく、(111)面の接触角が最も小さいが、873 K, 1023 KでのPb, Sn系では(110)面の接触角が最も大きく、(111)面が最も小さい接触角を示している。一方、1273 KのAgではPb系, Sn系とは完全に反対で、(111)面の接触角が最も大きく、(110)面が最も小さい。またTable 2から明らかのように1373 Kで測定した熔融Auとダイヤモンドとの接触角は測定開始直後に低い値を示し、数s~数十s後に急激に回復した。著しい場合には、 70° もの接触角の増加がみられた。現在までに、熔融金属/セラミックス系の接触角は多くの系で測定されているが、本研究の熔融Au/ダイヤモンド系で観察されたような時間経過に伴う接触角の急激な増大は報告されておらず、非常に興味ある現象であるといえる。また、Table 2から明ら

Table 1 Contact angles of liquid pure metals on diamond in hydrogen atmosphere ($^\circ$).

(hkl)	Bi (853 K)	Pb (873 K)	Sn (1023 K)	Ag (1273 K)
(100)	113	110	133	135
(110)	106	117	135	103
(111)	98	101	130	147

Table 2 Contact angle of liquid pure Au on diamond at 1373 K under various reduced pressures ($^\circ$).

(hkl)	Pressure		
	0.133 Pa	0.013 Pa	0.005 Pa
(100)	151	138	137
(110)	151	150	136
(111)	*1	*2	*3

*1 : 110 (0 s)-134 (3.6 ks)

126 (0 s)-130 (3.6 ks)

*2 : 98 (0 s)-131 (3.6 ks)

51 (0 s)-114 (3.6 ks)

64 (0 s)-134 (3.6 ks)

*3 : 78 (0 s)-129 (3.6 ks)

かなように接触角は真空度にも依存し、同一面では真空度の低い方が高い接触角の値を示した。Au の実験においては測定後ダイヤモンド表面が黒色に変色しているのが観察された。したがって、Au については黒鉛の劈開面である(0001)面との接触角も求めた結果、温度、1373 K、真空度、0.133 Pa において140°の接触角の値が得られた。

IV. 考 察

熔融金属とダイヤモンドとの接触角に関する測定はこれまでもいくつかの系で報告されており⁽⁶⁾、Table 3 に総括する。Table 3 の結果は測定温度が異なり、またダイヤモンドの表面方位について明らかにされておらず、本研究結果とは直接比較はできないが、Pb の接触角が最も低く、Au の接触角が最も高いことなど、定性的にはよい一致を示しているといえる。

液体を固体から引き離すのに要する仕事量として定義される付着の仕事は式(1)で表される。

$$W_{ad} = \gamma(1 + \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、 W_{ad} は付着の仕事($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)、 γ は液体の表面自由エネルギー($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)、 θ は接触角(°)である。

本研究においては液体金属滴が小さく、表面張力の値を精度良く求めることができなかったため、式(1)の計算に必要な表面張力の値は著者らの一部が以前に求めた値を採用し⁽³⁾⁽⁴⁾、Pb の表面張力については Joud ら⁽⁵⁾の値を採用した。

式(1)にそれぞれの金属の表面張力の値と Table 1 および 2 の接触角の値を代入して得られた付着の仕事の値を後述する各面の水素の脱離温度とともに Fig. 2 に示す。図から明らかなように、熔融金属とダイヤモンドとの付着の仕事はいずれの金属の場合もダイヤモンドの表面方位によって異なるが、その表面方位依存性は、低温で測定した Bi, Pb, Sn よりも高温で測定した Ag, Au の方が著しく、また最も大きい付着の仕事を示す面は金属によって異なっていることがわかる。最も大きい付着の仕事は Bi, Pb, Sn, Au では(111)面であるのに対し、Ag では(110)面となっており、とくに Ag, Au では他の面に比し、著しく大きい値を示している。また、最も小さい付着の仕事を示す面も金属によって異なっている。

このように付着の仕事が結晶の表面方位に大きく依存することは、著者らの一部が以前に熔融純金属(Bi, Sn, Pb)による単

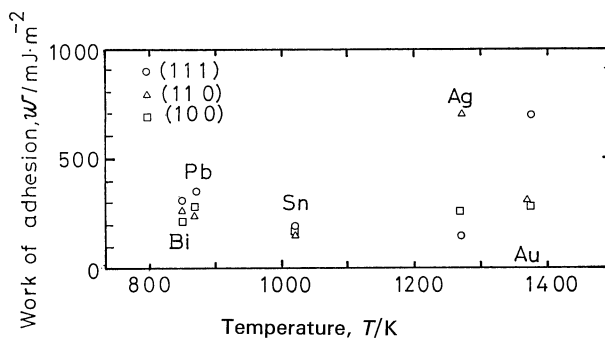


Fig. 2 Work of adhesion between various liquid metals and diamond.

結晶 MgO の濡れ性を 873 K で測定⁽⁷⁾した際にも得られていた。熔融純 Bi, Sn, Pb/単結晶 MgO 系では、金属の種類によらず、(100)面の付着の仕事が最も大きく、次いで(111)面、(110)面の順になることを明らかにしている。しかし、本研究は 853~1373 K の温度範囲での測定であり、得られた結果を考察するためには各温度における結晶面の特性の相違はもちろん、温度変化に伴う結晶表面の特性の変化をも考慮する必要がある。

温度上昇に伴うダイヤモンドの表面構造の変化についてはこれまでの研究⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾から以下のように考えられる。Fig. 3 に示すように、低温においてはダイヤモンド表面のダングリングボンドに水素原子が吸着した状態を維持しており、温度の上昇に伴い、吸着した水素の脱離、さらには黒鉛化へと進行すると考えられる。このような表面構造の変化に伴って定性的には表面自由エネルギーは水素が吸着した低い状態からダングリングボンドがむき出しの高い状態へと変化し、さらに水素が脱離して不安定な状態になったダイヤモンド表面は黒鉛化することにより安定化し、表面自由エネルギーの低下をもたらすと考えられる。ダイヤモンド表面から水素が脱離する温度は表面の結晶方位によって異なることが報告されており⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾、Table 4 にこれまでの結果を総括する。表から明らかなように、水素の脱離温度は(100), (110), (111)面の順に高くなっている。しかし水素の脱離は Table 4 に示した温度で急激に生じるのではなく、Table 4 の温度より 200 K も低い温度から始まっている⁽⁸⁾。したがって Fig. 3 に示したダイヤモンド表面の構造変化は Table 4 の温度よりかなり低い温度から徐々に生じていると考

Table 3 Reported values of contact angle of liquid metals on diamond⁽¹⁷⁾ (°).

Metal	Temperature, T/K	Contact angle
Pb	1273	110
	1173	125
Sn	1273	125
	1373	125
	1423	124
	1423	124
Ag	1273	120
Au	1373	151
	1423	150

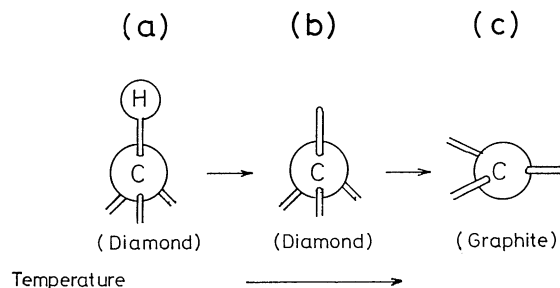


Fig. 3 Surface state change of diamond with temperature.

Table 4 Desorption temperature of hydrogen from diamond surface under UHV⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾.

(hkl)	Temperature, T/K
(111)	1273, 1373
(110)	1173, 1223
(100)	1073

えられる。また、ダイヤモンドは黒鉛の準安定相であり⁽¹²⁾、高温では容易に黒鉛化することが知られている。ダイヤモンドの黒鉛化の結晶面の方位依存性については未だ正確には明らかにはされていないが、黒鉛化は炭素の結合軌道が sp^3 混成軌道から sp^2 混成軌道へと変化することによるものであり、 sp^3 混成軌道による水素の吸着がある場合にはダイヤモンドの黒鉛化が抑制されると考えられる⁽¹³⁾。先に述べたように、本実験においては最も高温の測定である Au の場合においてのみいずれの面も実験終了後黒色に変色していることが肉眼で観察されたが、これは 1373 K と高温の測定であり、Au 以外の実験は水素雰囲気での測定であったため、他の実験に比し、黒鉛化の速度が速かったことによるものと考えられる。

Fig. 2 における Bi, Pb, Sn の実験温度では、Table 4 から明らかのようにダイヤモンドのいずれの面も Fig. 3 の a のように水素原子が吸着しており表面エネルギーの低い状態を保っている。付着の仕事を計算する際に用いた接触角の測定誤差 ($\pm 3^\circ$) を考慮すると、熔融 Bi 系では付着の仕事の値は (111) 面 > (110) 面 \geq (100) 面、熔融 Pb 系では (111) 面 > (100) 面 \geq (110) 面、熔融 Sn 系では (111) 面 \approx (100) 面 \approx (110) 面の順になる。

Ag の実験温度では (100) 面および (110) 面は Fig. 3 の b のように水素原子が脱離し、表面エネルギーが高く、活性な状態となっている⁽¹⁴⁾か、あるいは (100) 面については水素原子の脱離温度、1073 K、よりも実験温度が 200 K も高いために、Fig. 3 の c のようにすでに黒鉛化が生じ始めていることも考えられるが、Table 3 の結果から明らかのように (111) 面は未だに水素原子が吸着した状態を保っていると考えられる。このように Ag の場合にはダイヤモンド表面は低温の Bi, Pb, Sn とは異なった状態にある。

Ag の場合の付着の仕事は (100) 面 > (110) 面 > (111) 面となっており、(110) 面の付着の仕事が著しく大きい。これは先に述べたように (110) 面は Fig. 3 の b のように表面に存在するダングリングボンドと Ag 原子との相互作用によるものと考えられる。また (100) 面の付着の仕事は水素の吸着によって安定化されている (111) 面のそれとあまり大きな相違がみられなかったことは、(100) 面は 1273 K の実験温度で肉眼では観察されないものの、すでに黒鉛化が生じ、Fig. 3 の c のように安定化されていることを示唆しているものと考えられる。

Au の場合には 1373 K の実験温度は Table 3 の水素の脱離温度に等しく、(111) 面も水素原子が脱離し、表面エネルギーの高い活性な状態となるが、高温のために以後急速に Fig. 3 の c のように黒鉛化し、表面エネルギーの低い状態へと移行する。そのために、Au の実験においては測定開始直後の表面

エネルギーの高い面における大きな付着の仕事が、急速な黒鉛化によってダイヤモンドの表面が表面エネルギーの低い状態へと移行するために、濡れにくくなり、付着の仕事も小さくなるものと考えられる。本研究で得られた熔融 Au と黒鉛の (0001) 面との付着の仕事は $260 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であり、熔融 Au とダイヤモンドの各面との付着の仕事の値と良い一致を示している。このことも Au の測定温度でのダイヤモンドの黒鉛化の結果と矛盾しない。

高温の測定である Ag, Au のみならず、いずれの面も水素が吸着した同一の表面状態であると考えられる Bi, Pb, Sn の場合にも付着の仕事はダイヤモンドの表面方位に依存することが明らかとなった。これは低温の水素の吸着した状態において、ダイヤモンド表面に働く相互作用エネルギーが表面方位によって異なることを示唆している。この点を明らかにするために、原子間力顕微鏡を用いて、ダイヤモンド表面の観察を行った。原子間力顕微鏡は試料の表面を原子レベルで観察できるのみならず、試料表面と探針との間に働く Van der Waals 力に起因する原子間力の値そのものも求めることができる⁽¹⁵⁾。探針として Si_3N_4 を用い、室温において探針とダイヤモンドの各表面との間に働く相互作用エネルギーを求めた結果を Table 5 に示す。Table 5 から明らかなように、相互作用エネルギーはダイヤモンド表面の結晶方位によって異なり、(111) 面が最も大きく、次いで (110) 面、(100) 面の順になっている。この値自身の大きさは探針の先端が 1 原子で形成されていないため、先端の形状に依存する。Table 5 の値はいずれの面も 10^{-17} J のオーダーである。一方、物理的な相互作用エネルギーは 1 原子当り 10^{-20} J である⁽¹⁶⁾。原子間力顕微鏡で得られた値は 1 原子当りの物理的な相互作用エネルギーの値よりも 10^3 倍も大きく、本研究で用いた探針の先端は 10^3 個程度の原子で構成されていると考えられる。しかし、同一の探針を用いているかぎりは相対的な大小関係は損なわれず、(111) 面 > (110) 面 > (100) 面の順に相互作用エネルギーは小さくなる。この結果を濡れ性の結果と比較検討するためには式 (1) で計算される単位面積当りの付着の仕事の値を 1 原子当りの値に換算する必要がある。

1 原子当りの付着の仕事, $W_{a,\text{atom}}$, は式 (2) で表される⁽¹⁷⁾。

$$W_{a,\text{atom}} = W_{\text{ad}}/n_s = W_{\text{ad}}/(\rho N_A M^{-1})^{2/3} \quad (2)$$

ここで、 W_{ad} は付着の仕事 ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)、 n_s は金属とダイヤモンドとの界面における単位面積当りの金属原子の数、 ρ は金属の密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)、 N_A は Avogadro 数 ($6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 M は金属の原子量 ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) である。

式 (2) の計算に必要な ρ は文献の値を採用し⁽¹⁸⁾、低温の Bi, Pb, Sn の場合について、 $W_{a,\text{atom}}$ の値を求めた結果を Table 6 に示す。

Table 5 Interaction energy between probe and diamond surface.

(hkl)	Interaction energy/J
(111)	4.1×10^{-17}
(110)	2.9×10^{-17}
(100)	0.8×10^{-17}

Table 6 Work of adhesion per atom between metal and carbon on diamond surface (J/atom).

(hkl)	Bi	Pb	Sn
(111)	3.7×10^{-20}	3.9×10^{-20}	2.0×10^{-20}
(110)	3.1×10^{-20}	2.7×10^{-20}	1.6×10^{-20}
(100)	2.6×10^{-20}	3.2×10^{-20}	1.7×10^{-20}

Table 6 から明らかなように、いずれの値も 10^{-20} J のオーダーであり、これら金属とダイヤモンドの間では物理的な相互作用が支配的であることが明らかである。また Bi については Table 5 に示した原子間力顕微鏡による測定結果とも対応していることがわかる。しかし、Pb については(100)面の値の方が(110)面の値よりも大きく、また Sn については面による相違はみられない。この点については明確ではないが、(100)面の方が(110)面よりも水素の脱離温度が低いこと、水素の脱離が Table 4 の温度よりかなり低い温度で開始し、その開始温度が面によって異なること、他の吸着物質(酸素、水)の影響、ダイヤモンド表面の再構成する温度が面によって異なることなどによるものと考えられる。しかし、現時点ではダイヤモンドの表面構造の温度依存性に関する詳細な報告がなく、今後の検討課題である。

本研究で明らかになったように、濡れ性はダイヤモンドの表面状態の変化を鋭敏に反映することから、蒸気圧の低い低融点の金属とダイヤモンドとの接触角の温度依存性を測定することにより、温度変化によるダイヤモンド表面の構造変化を予測することも可能であると考えられる。

V. 結 言

熔融純金属(Bi, Pb, Sn, Ag, Au)によるダイヤモンドの濡れ性を測定し、以下の結果が得られた。

- (1) 熔融純金属によるダイヤモンドの濡れ性はダイヤモンドの表面方位に依存した。
- (2) 濡れ性はダイヤモンド表面の水素の吸着、脱離、黒鉛化に著しく影響される。
- (3) 本研究で測定した系においては物理的な相互作用が支配的であった。

(4) 最も低温の測定である熔融 Bi とダイヤモンドとの付着の仕事の表面方位依存性は原子間力顕微鏡によって得られた相互作用エネルギーの表面方位依存性と定性的により一致を示した。

(5) 濡れ性の測定よりダイヤモンド表面の構造変化を予測することも可能である。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金ならびに(財)材料科学研究助成基金の援助によって遂行されたことをここに記し、感謝の意を表します。また本研究において使用したダイヤモンドは住友電工(株)からの提供を受けました。感謝致します。

文 献

- (1) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 11, 189, 302, 348, 371.
- (2) 辻 一夫, 角谷 均: 機能材料, (1990), No. 5, 21.
- (3) 野城 清, 大石恵一郎, 荻野和己: 日本金属学会誌, **52**(1988), 72.
- (4) A. T. Hasouna, K. Nogi and K. Ogino: Mater. Trans. JIM., **32**(1991), 74.
- (5) J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard and P. Desre: J. Chim. Phys. et Phys., **70**(1973), 1290.
- (6) Ju. V. Naidich and G. A. Kolesnichenko: *Vzaimodeystvie metallicheskih rasplavov s poverhnostju almaza e graphita*, Naukova Dumka, Kiev, (1968), 97, 98.
- (7) K. Nogi, M. Tsujimoto, K. Ogino and N. Iwamoto: Act. Metall. Mater., **40**(1992), 1045.
- (8) B. B. Pate: Surf. Sci., **165**(1986), 83.
- (9) B. B. Pate, P. M. Tefan, C. Binns, P. J. Jupiter, M. L. Sheck, I. Lindau and W. E. Spicer: J. Vac. Sci. Tech., **19**(1981), 349A.
- (10) V. Hamza, G. D. Kubiak and R. H. Stulen: Surf. Sci., **206**(1988), L-833.
- (11) S. V. Pepper: J. Vac. Sci. Tech., **20**(1982), 643.
- (12) R. Berman: *Proc. 1st Int. Cong. on Diamonds in Industry*, Paris, (1963), 291.
- (13) 大塚直夫: 表面・薄膜分子設計シリーズ10「ダイヤモンド薄膜」, 共立出版, Tokyo, (1990), 110.
- (14) J. Ihm S. G. Lourie and M. L. Cohen: Phys. Rev., **b17**(1978), 769.
- (15) 野城 清, 辻本実佳子, 荻野和己: バウンダリー, **7**(1991), No. 8, 2.
- (16) 塚田 捷: 表面物理入門, 東京大学出版会, (1989).
- (17) V. N. Eremenko: *The Role of Surface Phenomena in Metallurgy*, ed. by V. N. Erenmenko, Consultation Bureau, New York, (1963), 1.
- (18) *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperature*, Iron and Steel Inst. Japan, (1988), 2.