

「界面現象の物理化学」の解説は3回のシリーズであるが、 1回目では表面物性は表面の極薄い原子層でその性質が決ま ることを述べた<sup>1)</sup>。また2回目では、ミクロな発現機構を有 する表面物性とマクロに観察される毛細管現象や液滴の形状 との関係について解説した<sup>2)</sup>。表面エネルギーはバルクのエ ネルギーを基準として決まることも併せて述べたが、表面物 性はバルクの熱力学量とどのような関係にあるのであろう か?今回はこの点を主題として、「表面・界面を含む系の熱 力学」について解説する。

## (2) 微小粒子系の熱力学

球状の物質を考える。半径をRとすると表面積と体積の比 は次の(1)式に示すように3/Rとなるので、その比は粒子 径が小さくなるにつれて大きくなり、ミクロンサイズで約 10<sup>6</sup>、ナノサイズでは約10<sup>9</sup>となり、バルクの熱力学的性質 に及ぼす表面の影響が無視できなくなる。

(半径Rの表面積)/(半径Rの体積)

= $(4\pi R^2)/(4/3\pi R^3)=3/R$ ······(1) 今、半径Rの微粒子に対して構成成分iのモル数niが変化 することによって体積が変わり、半径Rが微小変化 (dR) す ることに伴って表面積Aと体積Vがそれぞれ次のように変化 することを考える (前報<sup>2)</sup>参照)。(Viはモル体積なので変化 しない。)

$$dV = \sum_{i} V_{i} dn_{i} = 4\pi R^{2} dR \cdots (2)$$

$$2 \qquad 2\Sigma V_{i} dn_{i}$$

表面を含む系の自由エネルギー変化は次の(4)式で表されるので、上の表面積の影響を考慮すると(5)式が得られる。

 $dG = VdP - SdT + \sum_{\mu i} dn_i + \sigma \cdot dA \cdots (4)$ 

表面の影響を考慮した微粒子の化学ポテンシャルを $\mu_i^{Particle}$ で 表現できるとすると曲率半径が無限大のバルクの化学ポテン シャル (すなわち、(4),(5) 式中の $\mu_i$ ) $\mu_i^{Bulk}$ との関係は(5) 式から次のようになる。

今、微粒子の固体が存在し、温度の上昇とともに液体に変 態するときの温度、すなわち微粒子の融点を求めることを考 える。このとき微粒子系に対する相平衡条件が次のように成 り立つ。

$$\mu_{i}^{Particle, Liquid} = \mu_{i}^{Particle, Solid}$$

$$\mu_{i}^{Bulk, Liquid} + \frac{2\sigma_{i}^{Liquid}V_{i}^{Liquid}}{R} = \mu_{i}^{Bulk, Solid} + \frac{2\sigma_{i}^{Solid}V_{i}^{Solid}}{R}$$

$$(7)$$

したがって、

$$\Delta G_i^{Fusion} = \mu_i^{Bulk, \ Liquid} - \mu_i^{Bulk, \ Solid}$$
$$= \frac{2}{R} \left( \sigma_i^{Solid} \cdot V_i^{Solid} - \sigma_i^{Liquid} \cdot V_i^{Liquid} \right) \quad \dots \dots \dots (8)$$

(8) 式において、左辺はバルクの融解の自由エネルギー変 化であり、その情報は種々の熱力学データブックから得られ る。右辺に対しては前報<sup>1)</sup> で述べた固体と液体の表面張力 の温度依存性ならびにモル体積の情報を考慮すれば、(8) 式を満たす温度が微粒子系の融点となる。図1は純Auに対 する融点の粒子系依存性を示した結果であり、図中の実線は



図1 純Auの融点の微粒子径依存性 (実験値:J.R. Sambles : Proc. Roy. Soc. Lond., A 324 (1971), 339.)

上式から得られた計算結果<sup>3)</sup>である。計算上の仮定やデー タの詳細については文献<sup>3,4)</sup>をご参照いただきたい。図1に 示すように、ナノサイズ領域から表面の影響を受けて微粒子 の融点の急激な低下が生じることがわかる。なお、(8)式の 左辺の熱力学量はSI単位系で10<sup>3</sup>J程度である一方、表面張 力は1N/m、モル体積は10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>程度である。そのため、右 辺は微粒子の径Rが非常に小さくならない限り表面の影響は 無視できる。どの程度の大きさで左辺と釣り合うかというと 10<sup>-9</sup>m程度であり、これが最近話題のナノ粒子という大き さに相当する。したがって、金属系に対する界面熱力学の立 場から言うと、「ナノ」という大きさは単純に小さいものを 表す単位というよりも、熱力学的に意味のある大きさの基準 であることがわかる。

## 3 溶融合金の表面張力と バルクの活量の関係

次に、本シリーズの1回目<sup>1)</sup>でも述べたButlerのモデル<sup>5)</sup> の導出過程について解説する。このモデルは、前報<sup>1)</sup>の図5 に示したように、物質の表面最外原子層を"表面"と定義し て、その表面の化学ポテンシャルとバルクの化学ポテンシャ ルの関係を示すモデルである。今、A-B2元系において、 表面を含む系の自由エネルギー変化は前述の(4)式で表現 できるが、温度、圧力一定のとき、(dT=0、dp=0)、"表 面"とバルクのそれぞれに対して化学ポテンシャルを考える と次式が得られる。

 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \sigma dA \leftarrow (4) \exists t_D \delta \\ = \mu_A^{Surface} dn_A^{Surface} + \mu_B^{Surface} dn_B^{Surface} + \mu_A^{Bulk} dn_A^{Bulk}$ 

$$dG = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) dn_A^{Surface} + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) dn_B^{Surface}$$
  
=0.....(10)  
さらにA, Bそれぞれの成分のモル表面積をA<sub>A</sub>、A<sub>B</sub>とし、  
合金全体のモル表面積をAとすると、

 $A_A \cdot n_A^{Surface} + A_B \cdot n_B^{Surface} = A = const.$  (11)

ここで、(10), (12) 式を同時に満たす条件を求め、さらに (4) 式から表面張力 $\sigma$ は表面積の変化に対する自由エネルギ ーの変化 ( $\sigma = dG/dA$ ) として定義されるので、次式の関係 が得られる。(Appendix参照)

これより、

すなわち、"表面"を最外原子層と仮定し、この表面とバル クを合わせた系全体の自由エネルギーが最小の条件下では、 表面の化学ポテンシャル $\mu_i^{Surface}$ はバルク $\mu_i^{Bulk}$ に比べて表面 張力の寄与による自由エネルギー $\sigma \cdot A_i$ だけ高いエネルギー 状態にあることを示している。ここで、さらに次式のように、 "表面"とバルクの化学ポテンシャルをそれぞれの活量 $a_i$ を 用いて表し、

 $\mu_i^P = \mu_i^{0,P} + RT \ln a_i^P$ 

(表面: P=Surface、バルク: P=Bulk) ……(15) さらに、純成分の表面張力 σiが

であることを考慮すると、前報<sup>1)</sup>の (15) 式に示した形式の Butlerの式となる。

このButlerのモデルを利用した溶融合金の表面張力の濃 度依存性については前報<sup>1)</sup>で詳しく述べたが、バルクの熱 力学量と対応させて溶融合金の表面張力の濃度依存性が予測 できる。すなわち、図2に示すようにバルク中で活量が理想 溶液に対するラウール (Raoult) 則から正に偏倚するときは 表面張力は理想溶液を仮定した場合よりも負に偏倚し、一方、 バルクの活量がラウール則から負に偏倚するときには表面張 力は正に偏倚する<sup>6)</sup>。特に活量が大きく正に偏倚するときは、 純粋状態の表面張力が小さな成分が表面に偏析する傾向が強 く、表面張力が急激に低下する<sup>2,6)</sup>。ただし、イオン性融体 にはこの傾向は当てはまらず、相互作用の正負の影響は溶融 合金の場合に比べて逆になる場合が多い<sup>7,8)</sup>。著者らはイオ ン性融体では表面において正負のイオンの配列が途切れるこ とから表面緩和の影響を強く受けるため、その影響を考慮し たモデルを提案しているが<sup>6.7.8)</sup>、詳細な機構については検討の余地がある。

#### 名 溶融金属の表面張力に及ぼす 酸素の影響

溶融金属の表面張力は酸素や硫黄など(「表面活性元素」 と呼ばれている)の吸着によって大きく低下することが知ら れているが、本章ではこの問題について説明する。なお、最 近、佐々木<sup>9)</sup>による溶鉄表面へのO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>などの吸着現象 の詳細な解説が報告されているので、ここでは少し異なった 観点からの話題を述べる。界面を含む系に対するギブズーデ ユーエム (Gibbs-Duhem)の式<sup>10)</sup>

において、定温、定圧で、化学ポテンシャルと活量の関係  $\mu i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ の微分  $d\mu i = RTd \ln a_i$  (1 mass% Henry 基準 の活量と考えて [mass%i]、さらには平衡する気相中の分 圧  $p_i$ で置き換える)を代入すると次の(18)式のGibbsの等 温吸着式が得られる<sup>10)</sup>。S<sup>4</sup>、V<sup>4</sup>は「Gibbsの分割面」と呼ば れる仮想的な界面上のバルクに対する量を基準とした過剰エ ントロピー、過剰体積、過剰吸着量である<sup>10)</sup>。

$$d\sigma = -RT \cdot \Gamma_i d \ln a_i = -RT \cdot \Gamma_i d \log[mass\%i]$$
$$= -\frac{RT \cdot \Gamma_i}{2} d \ln p_{i_2} \qquad (18)$$

ここで、 $\Gamma_i = n_i^{i} / A$ は単位面積当たりの表面への過剰吸着量 である。ただし、 $\Gamma_i$ の定義は、「Gibbsの分割面」と呼ばれ る仮想的な界面の取り方によって変化し、一般的には溶媒成

図2 溶融合金におけるバルクの活量と表面張力の関係

分の界面での過剰吸着量がゼロとなるようにGibbsの吸着面 を選んだ際の溶質成分の表面過剰吸着量として定義されるこ とが多い<sup>10,11)</sup>。また、上記の(17)式に示す「界面相」、「過 剰量」の扱いは書物によって異なっており、文献<sup>10)</sup>に詳細な 説明が記載されている。

溶融金属の表面張力に及ぼす酸素や、硫黄、窒素の影響を (18)式に従って表面張力 σ と log [mass %i]の関係として 示すと図3のようになる<sup>12)</sup>。この図の関係は古くから議論さ れ、何気なく表面張力の表面活性成分の濃度依存性として眺 めてしまうが、例えば、溶鉄中の酸素濃度が気相中の酸素分 圧によって決まることを考えると、吸着現象が明らかにバル クの熱力学的性質に支配されていることがわかる。前報<sup>1,2)</sup> で述べたように、表面には結合をもたない原子が並んでおり、 その結合を満せばエネルギーが下がるために吸着が生じるこ とを単純に考えるならば、気相の分圧が低くても十分な量の 気体分子が存在すれば一斉に表面に吸着し表面張力を低下さ せると考えられる。しかしながら、実際には図3に示すよう に、気相やバルクの熱力学量に依存して表面吸着量(図3の 曲線の傾き)や表面張力が変化している。

Gibbsの吸着式と同様に、次の(19)式に示すBelton<sup>13)</sup>が 導出したSzyszkowski型の式<sup>14)</sup>も溶融金属の表面張力の酸 素濃度・硫黄濃度依存性を再現する式として知られている。

 $\sigma^{Pure} - \sigma = RT \Gamma \ln (1 + Ka_i) \cdots (19)$ 

ここで、Kはバルク中の成分iが表面に吸着する際の次式 の平衡関係に対する平衡定数である。

(バルク中の成分i)+(表面の未吸着サイト)

=(表面に吸着したi) ……(20)
 (19)式の背景や導出過程は前述の文献<sup>9)</sup>やBeltonの論文<sup>13)</sup>
 に記載されているので省略するが、この式を先のButlerの
 モデルと対応させることができるだろうか?例えば、次のよ



図3 溶鉄の表面張力に及ぼす酸素、硫黄、窒素の影響

- うな仮定をおく。溶媒M-溶質"MO"系を考える際、
- 溶媒-溶質間の相互作用を正則溶体で近似する。 (*RT* ln γ "*MO*" = *W*<sub>M</sub>-"*MO*" (1-*N*"*MO*")<sup>2</sup>)
- 2) 溶媒中の溶質濃度を無限希薄と考える。
  - $(RT \ln \gamma^0 MO^* = W_{M-MO^*})$
- 3) 溶媒と溶質のモル表面積を近似的に等しいとする。
- 4) 表面では、溶媒-溶質間の相互作用は無視する (理想溶体と考える)

以上の仮定を先のButlerのモデル (前報<sup>1)</sup>の (15) 式) に代 入すると、次のようになる<sup>15)</sup>。

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{M}} + \frac{RT}{A^{"}_{\mathrm{MO"}}} \ln \left( 1 - N^{\frac{Surface}{MO"}} \right)$$
$$= \sigma^{"}_{\mathrm{MO"}} + \frac{RT}{A^{"}_{\mathrm{MO"}}} \ln \frac{N^{\frac{Surface}{MO"}}}{N^{\frac{Surface}{MO"}}} - \frac{1}{A^{"}_{\mathrm{MO"}}} W_{\mathrm{M-}"MO"}$$

ここで、2つ目の等号で結ばれた式から次式が得られる。

$$\ln \frac{N^{Surface}_{\text{"MO"}}}{(1-N^{Surface}_{\text{"MO"}})N^{Bulk}_{\text{"MO"}}}$$
$$= \frac{1}{RT} \{A^{"}_{\text{"MO"}}(\sigma_{\text{M}}-\sigma^{"}_{\text{"MO"}})+W_{\text{M}-"\text{"MO"}}\} = \ln K \quad \cdots (22)$$

 $N^{Surface}_{"MO"}$ について求めると

さらにこの式を(21)式の一つ目の等号で結ばれた式の右辺 に代入すると、次式が得られる<sup>15)</sup>。

ここで、

この(24)式と先の(19)式を比べると、

- 1) Γ<sub>i</sub>は溶媒の表面を2次元状に溶質が覆った状態に対する 単位面積当たりの過剰溶質濃度
- 2)係数Kについては、溶媒(M) 一溶質("MO")間の表面張 力の差(σ<sub>M</sub>-σ<sub>"MO"</sub>)が大きく、かつ、両者に正の相互作 用(W<sub>M</sub>-"MO">0)が働けば、Kの値は大きくなり、わず かな溶質濃度でも溶媒の表面張力は急激に下がることに なる。この溶媒-溶質間の相互作用の影響については、 図2に示したButlerのモデルから得られる溶融合金の表

面張力の濃度依存性とバルクの熱力学量との関係と対応 している。

溶融金属 (M) -酸素 (O) 系の溶媒 - 溶質間の相互作用 について、M-O系をM-"MO"系とし、"MO"を会合分 子のように考える取り扱いがある<sup>16-21)</sup>。例えばSpencer ら<sup>16)</sup>は、各種金属一酸素系の平衡状態図の熱力学関数を この取り扱いで整理している。実は上述の(21)~(25) 式はこの取り扱いを想定している。Fe-O系ではFe-FeO 間に2液相域があり、またFe-FeS系の活量は正に偏倚す ることから、Fe- "FeO" 間やFe- "FeS" 間に正の大きな 相互作用が働いていると考える。その結果、上述のバル クの溶媒ー溶質間の相互作用と表面張力の変化に基づい て、酸素や硫黄が表面に偏析して表面張力が急激に下が るとする考え方になる<sup>17-21)</sup>。ただし、この考え方はFe, Cu, Niなどの金属系には当てはまるが、Si-O系には必 ずしも適用できず<sup>15)</sup>、溶融金属(特に、溶融合金)の表面 張力に及ぼす酸素や硫黄の影響に関する熱力学的な解釈 にはまだ不明な点が多い。

## 5 濡れ性を支配する熱力学的因子

以上は、気相と接する表面を主に扱ったが、前報<sup>2)</sup>でも 述べた固体-液体間の界面に生じる濡れ性はバルクの性質と どのように関連しているのであろうか?界面における異相間 の異種原子同士に互いに安定な結合性があれば、界面は濡れ、 接触角は小さくなる。逆に、表面を形成する状態よりもさら に反発性の高い異種原子間の相互作用が界面に働く場合に は、濡れは生じず、接触角も大きくなる。例えば、溶鉄と  $Al_2O_3$ の接触を考えると、次の(26)式で示す $Al_2O_3$ との溶 解平衡が成り立つので、Eustathopoulos 6<sup>22)</sup>は、各種溶融 金属と酸化物との間の酸化還元反応の標準自由エネルギー変 化((27)式の $\Delta G^0$ )と酸化物(XO)の構成金属元素(X)の溶 融金属(M)への溶解熱 $\Delta H_{X(M)}$ を考慮して図4に示すような 相関があることを報告している。

 る各種金属成分、酸化物成分間の相互作用を考慮し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鉄に対する界面張力が最も大きくなることを説明してい る。今後は、前章で述べた酸素分圧依存性に関する情報を加 味して濡れ性に関する議論をすることが課題である。

## **6** 電気毛管現象による 界面エネルギー制御

前章では、気体成分の吸着による表面張力の変化について 述べた。このことは表面・界面エネルギーを制御するために 溶質成分濃度や気相分圧の変化が利用できることを示唆して いるが、電気化学的な作用によっても表面張力、界面張力は 変化する。界面に電場Eが印加されると、定温、定圧下で界 面を含む系のギブズーデユーエム (Gibbs-Duhem)の式は 次のように表される<sup>25,26)</sup>。

さらに溶液中の各成分の活量が変化しないときは、次式が得 られる。

 $-d\sigma = qdE \cdots (29)$ 

 $q = Q^{e'}/A$ は単位面積当たりの界面電荷密度である。この 関係に従って、例えば溶融金属一溶融塩の界面の電位Eを変 化させると界面張力が変化し、図5に示すような関係が得ら れる<sup>25,26)</sup>。この現象を「電気毛管現象」といい、図5に示す 関係を「電気毛管曲線」という。文献<sup>26)</sup>には種々の電気毛管 曲線の実験方法や測定例が紹介されている。図5に示す曲線 の傾きから界面電荷密度が求まる。上の関係をさらに電極電 位*E*で微分すると次式が得られる。

Cは界面電荷密度の電位微分であることから単位面積当たり の静電容量に等しく、「界面電気二重層の微分容量」という。 上記の*q*や*C*は界面を挟む原子層の情報を与えてくれるの で、電気毛管曲線の測定はマクロな視点からの実験ではある が、ミクロな界面の情報を得る上で有効な手法である。著者 らは<sup>27,28)</sup>、表面偏析が激しく生じる溶融Ga-Bi合金<sup>29)</sup>に対







して、図6に示す電気毛管曲線測定装置を試作した。毛細管 内の溶融合金-溶融塩界面の高さが電位Eによって変化し、 毛細管現象に従ってこの高さ変化が界面張力の変化に対応す る(前報<sup>2)</sup>参照)。上記合金系において、Biを10~20%バ ルクに添加した合金の電気毛管曲線の形状は、純Biに対す る結果とほぼ等しく、このことはBiの濃度がバルクにおい て10~20%でもBiが界面偏析して界面を覆っている可能性 を示しており、界面のミクロな機構を考える上で参考になる<sup>27)</sup>。

# **ろ** まとめ

本稿で述べたように、表面・界面の極薄い原子層で発現す る表面・界面物性はバルクの各種熱力学的性質と密接に関係 している。Gibbsが当時、原子を見ることができなかった時 代において界面を含む系に対して見事な熱力学の体系を創り あげたことは驚くばかりであるが、今日、表面の原子を直接 観察できる時代にあって、再度、「表面を含む系の熱力学」 に多くの目が注がれることを期待したい。また、本解説では、 主として融体を扱ったが、固体の場合には結晶面の方位によ って表面張力の値が異なり、この方位依存性が結晶成長など に大きな影響を及ぼす。結晶成長の教科書<sup>30)</sup>を読むと界面 の熱力学の寄与する部分が非常に多いことに気づく。ただし、 本シリーズで述べたように、界面に関する物性値の蓄積は必 ずしも精密な議論ができる状況にはなく、また理解が進んで いない表面・界面現象の機構も多いことから、「界面の熱力 学」はまさにこれから改めて取り組むべき課題のひとつと考



図6 溶融合金一溶融塩系における電気毛管曲線の測定装置

えたい。本稿ではごく限られた内容にしか触れられなかった が、表面、界面に関する解説文には優れた資料が多い。表 面・界面物性についてさらに理解を進めていただくためには 下記の解説をお薦めする。

向井楠宏:ふぇらむ、5(2000)、725.

表面張力に温度、濃度による勾配が存在すると「マランゴ ニ対流」が生じる。本シリーズではマランゴニ現象について は一切触れていないが、詳細な説明と実験結果が紹介されて いる。

中江秀雄:金属,72(2002),57.;72(2002),147. 野城 清:鉄と鋼,84(1998),1.

濡れ性について、本シリーズでは接触角のみを扱ったが、 「付着仕事」と呼ばれるエネルギーで評価すべきであり、そ の内容や、さらには濡れ性の形態、固体表面形状の影響など が詳しく解説されている。また濡れ現象と材料プロセッシン グの関係が丁寧に説明されている。

長 隆郎, 沖 猛雄:日本金属学会会報, 28 (1989), 285.

各種界面エネルギーや濡れ性に関係する物性値とそれに対 する参考文献が詳細に紹介されており、貴重な資料である。 荻野和巳:日本金属学会会報,32(1993),135.

本シリーズでは主として溶鉄系を対象としたが、ここで紹 介とした界面の物理化学は種々の物質界面に適用できる。そ の展開の実例が多々紹介されており大変参考になる。

#### 参考文献

- 1) 田中敏宏:ふぇらむ,8(2003)2,80.
- 2) 田中敏宏:ふぇらむ,8(2003)3,169.
- T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 92 (2001), 467.
- 4) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 92 (2001), 1236.
- J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 135 (1932), 348.
- T. Tanaka. K. Hack and S. Hara : MRS Bulletin, 24 (1999), 45.
- 7) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda : Z. Metallkd., 89 (1998), 368.
- 8) T. Tanaka and S. Hara : Electrochemistry, 67 (1999), 573.
- 9) 佐々木康:ふぇらむ,8(2003),31.
- 10) 小野 周:表面張力,共立出版,(1980)
- 11) 岩橋槇夫:分子の熱力学,産業図書,(1996)
- 12) T. Iida and R.I.L. Guthrie : The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, (1988),

136.

- 13) G.R. Belton: Metall. Trans., 7B (1976), 35.
- B. Von Szyszkowski : Z. Phys. Chem., 64 (1908), 385.
- 15) T. Tanaka and S. Hara : Steel Research, 72 (2001), 439.
- 16) M. Kowalski and P.J. Spencer : Calphad, 19 (1995), 229.
- 17) J.P. Hajra, M. Frohberg and H.K. Lee : Z. Metallkd., 82 (1991), 718.
- 18) T. Utigard : ISIJ Int., 34 (1994), 951.
- 19) 門間改造,須藤 一:日本金属学会誌,25 (1961),143.
- 20) J. Lee and K. Morita : ISIJ Int., 42 (2002), 588.
- 21) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 90 (1999), 348.
- 22) N. Eustathopoulos and B. Drevet : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., ed. by A.H. Carim, D.S. Schwartz and R.S. Silberglitt, 314 (1993), 15.
- 23) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清:鉄と鋼, 59 (1973), 1237.
- 24) T. Nishizawa, I. Ohnuma and K. Ishida : J. Phase Equilib., 22 (2001), 269.
- 25) 玉虫伶太,高橋勝緒:エッセンシャル電気化学,東京 化学同人,(2000),46.
- 26) 荻野和巳,原 茂太:日本金属学会会報,12(1973), 711.
- 27) 圓尾弘樹,原田知広,田中敏宏,原 茂太:日本金属 学会講演概要,第125回,(1999),540.
- 28) T. Tanaka, T. Harada and S. Hara : Z. Metallkd., 94 (2003), (To be published)
- 29) T. Tanaka, M. Matsuda, K. Nakao, Y. Katayama, D. Kaneko, S. Hara, X. Xing and Z. Qiao : Z. Metallkd., 92 (2001), 1242.
- 30)例えば,齋藤幸夫:結晶成長,裳華房,(2002);上羽 牧夫:結晶成長のしくみを探る,共立出版,(2002)

Appendix :

(9) 式と (12) 式の両者を満たす条件 (下記の (A3) 式) を求 める。先ず、(12) 式から、

次に(10)式から

(A1) 式と(A2) 式を等しいとおいて変形すると、

単位面積当たりの表面モル数を表す

$$\Gamma_A = \frac{n_A^{Surface}}{A}, \quad \Gamma_B = \frac{n_B^{Surface}}{A}$$

を導入すると、本文(11)式から

 $A_A \cdot \Gamma_A + A_B \cdot \Gamma_B = 1$  (A4) 次に、(10) 式に対して、 $dn_A^{Surface} = \Gamma_A dA$ 、 $dn_B^{Surface} = \Gamma_B dA$ の関係を利用して、

$$dG = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) dn_A^{Surface} + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) dn_B^{Surface}$$
$$= (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) \Gamma_A dA + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) \Gamma_B dA$$
$$(A5)$$

(4) 式から、表面張力は表面積の変化に対する自由エネル ギーの変化として定義されるので、

$$\sigma = \frac{dG}{dA} = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) \Gamma_A + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) \Gamma_B$$
$$= (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) \{\Gamma_A + \frac{A_B}{A_A} \Gamma_B\}$$
↑ (A3) 式の関係を利用

これより、(A3) と(A4) 式を利用して最終的に次式が得られる。

(2003年1月20日受付)