

# 溶融合金・混合溶融塩の 表面物性の推算予測

田中 敏宏・平井 信充

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2003年3月25日受理)

## Evaluation of Surface Properties of Liquid Alloys and Molten Salt Mixtures

Toshihiro TANAKA and Nobumitsu HIRAI

Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University  
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received March 25, 2003)

Various thermodynamic databases have been compiled to be mainly applied to the calculation of phase diagrams of alloys, ceramics and so on. The accumulation and assessment of thermodynamic data and phase equilibrium information to establish those databases is sometimes called CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams) approach. The CALPHAD has been recognized to be useful in various aspects of materials science and engineering. If the thermodynamic databases could be used to evaluate surface properties of liquid solutions as well as phase equilibria, we would be able to widen not only the applicability of those thermodynamic databases but also the further understanding of the surface properties of liquid alloys and molten ionic mixtures. On the basis of the above concepts, we have applied the thermodynamic databases to the calculation of the surface tension of liquid alloys and molten ionic mixtures. In this paper, we described some of the examples obtained from the above evaluation of the surface properties.

### 1. 緒 言

溶融合金や溶融塩の表面物性については、表面極近傍の原子層でその特徴的な物性が支配されているが、その内側はバルク層と繋がっており、表面物性といえどもバルクの性質を無視して表面物性を評価することはできない。特に各種表面物性の中でも「表面張力」は最も基本的な物性のひとつであるが、基本的には表面とバルクの結合エネルギーの差を基にしてその物性が決まっている。このことから、溶融金属や溶融合金、混合溶融塩の表面張力を表面構造の特徴を考慮して、バルクの性質から推算・評価できれば、表面物性の理解のために有効であろう。一方、金属やセラミックスを対象とする分野では、バルクの熱力学的情報のデータベース化が進んでお

り、その情報を基にして多成分系・多相平衡系の状態図や化学反応の計算ができるソフトウェアや計算システムが完備されつつある<sup>1-5)</sup>。これらのバルクの情報を基にして、上記の表面張力の推算・評価ができれば、相平衡条件や各種化学反応の評価とともに表面物性の推算を同時に行えることになるため、表面を含む系の材料開発に大きく寄与できることになる。著者らは数年前から、このような考え方のもとに溶融合金・混合溶融塩の表面張力の推算システムの構築を進めている<sup>6-14)</sup>。本稿では、表面張力の計算モデルや計算例の紹介を行うとともに、バルクの熱力学的性質と表面張力の関係について述べる。

### 2. 溶融合金、混合溶融塩の表面張力の計算式

溶融合金・混合溶融塩の表面張力の計算には Butler の式<sup>15)</sup>を利用しており、まずこのモデルについて説明する。

E-mail: tanaka@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Butler は表面最外 1 原子層を“表面”とみなして、次式に示すように成分  $i$  の表面の化学ポテンシャル  $\mu_i^{Surface}$  と液体内部（以下バルク“Bulk”と呼ぶ）の化学ポテンシャル  $\mu_i^{Bulk}$  の関係を導出した。

$$\mu_i^{Surface} = \mu_i^{Bulk} + \sigma \cdot A \quad (1)$$

ここで  $\sigma$  : 表面張力,  $A$  : モル表面積である。

さらに表面に対しても活量を用いた化学ポテンシャルの定義をバルクと同様に (2) 式のように仮定した。

$$\mu_i^{Bulk} = \mu_i^0^{Bulk} + RT \ln a_i^{Bulk} = \mu_i^0^{Bulk} + RT \ln \gamma_i^{Bulk} + RT \ln N_i^{Bulk} \quad (2a)$$

$$\mu_i^{Surface} = \mu_i^0^{Surface} + RT \ln a_i^{Surface} = \mu_i^0^{Surface} + RT \ln \gamma_i^{Surface} + RT \ln N_i^{Surface} \quad (2b)$$

ここで,  $\mu_i^0^P$  は純粋成分  $i$  の化学ポテンシャル,  $a_i^P$  と  $\gamma_i^P$  はそれぞれ成分  $i$  の活量および活量係数である ( $P = Surface$  or  $Bulk$ )。

(2) 式の関係をも (1) 式に代入し, さらに次の (3) 式で示す純粋成分の表面張力とバルクおよび表面の化学ポテンシャルの関係を利用すると, A-B 2 成分系溶融合金・混合溶融塩の表面張力  $\sigma$  に対して最終的に (4), (5) 式が得られる。

$$\sigma_i^{Pure} = \frac{\mu_i^0^{Surface} - \mu_i^0^{Bulk}}{A_i} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_A^{Pure} + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{N_A^S}{N_A^B} + \frac{1}{A_A} \{G_A^{E,S}(T, N_B^S) - G_A^{E,B}(T, N_B^B)\} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_B^{Pure} + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{N_B^S}{N_B^B} + \frac{1}{A_B} \{G_B^{E,S}(T, N_B^S) - G_B^{E,B}(T, N_B^B)\} \quad (5)$$

ここで, 次式の活量係数と部分モル過剰自由エネルギーの関係を利用している。

$$RT \ln \gamma_i^P = G_i^{E,P}(T, N_B^P) \quad (P = B \text{ or } S) \quad (6)$$

(4), (5) 式において,  $\sigma_i^{Pure}$  は純液体成分  $i$  の表面張力,  $A_i = LN_0^{1/3} V_i^{2/3}$  (ここで,  $N_0$  : アボガドロ数,  $L = 1.091$  (金属),  $L = 1$  : (溶融塩)) 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 B と S はバルクと表面を表わしている。  $N_i^P$  は成分  $i$  のモル分率である。  $G_i^{E,P}(T, N_B^P)$  はバルク ( $P = B$ ) および表面 ( $P = S$ ) 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。(4), (5) 式においてバルクにおける  $G_i^{E,B}(T, N_B^B)$  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  $G_i^{E,S}(T, N_B^S)$  については, Speiser ら<sup>16, 17)</sup> の提案に基づく次式を利用する。

$$G_i^{E,S}(T, N_B^S) = \beta^{MIX} \cdot G_i^{E,B}(T, N_B^B) \quad (7)$$

ここで, (7) 式は  $G_i^{E,S}(T, N_B^S)$  が  $G_i^{E,B}(T, N_B^B)$  と同じ関数形を有しているが, 濃度が  $N_B^S$  に置き換わっているこ

とを示している。さらに右辺には  $\beta^{MIX}$  が掛けられている。 $\beta^{MIX}$  は表面とバルクにおける配位数の比  $Z^{Surface}/Z^{Bulk}$  に対応するパラメータである。例えば, Speiser ら<sup>16, 17)</sup> は最密充填構造を仮定して  $\beta^{MIX} = Z^{Surface}/Z^{Bulk} = 9/12 = 0.75$  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  $Z^{Surface}/Z^{Bulk}$  の値を厳密には評価できず, さらに, 表面における緩和構造の形成など,  $Z^{Surface}/Z^{Bulk}$  以外の因子の影響も受けると考えられる。特にイオン性融体については表面における分極の効果が自由エネルギーに影響するため, 配位数の比だけでは  $\beta^{MIX}$  の値は決まらないことが明らかとなった<sup>8-13)</sup>。そこで, イオン性融体に対しては表面において電荷の中性を保持することに関係して, 表面緩和が生じることによりイオン間距離がバルクに比べて変化するという Sawada と Nakamura<sup>18)</sup> の指摘に着目し, 著者らは表面緩和の影響やイオン性融体における分極の効果を考慮して次の関係を導出した<sup>8-13)</sup>。

$$\beta^{MIX} = \frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}} = 0.83 \quad : \text{溶融合金} \quad (8)$$

$$\beta^{MIX} = \frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}} \cdot \frac{1}{\zeta^4} = 1.1 \quad : \text{混合溶融塩, 溶融スラグ} \quad (9)$$

ここで,  $Z^{Surface}/Z^{Bulk}$  は表面とバルクの見かけの配位数の比であり, 混合溶融塩に対しては 0.94 となる<sup>8-13)</sup>。 $\zeta$  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, Sawada と Nakamura<sup>18)</sup> によるとバルクのイオン間距離に対して, 表面では平均してイオン間距離が 2.5 % 小さくなることから  $\zeta = 0.97$  とした<sup>8-13)</sup>。(9) 式の詳細については著者らの前報<sup>8-13)</sup>をご参照いただきたい。

なお, 上述の表面とバルクの見かけの配位数の比は次のようにして評価した<sup>7, 8, 11)</sup>。今, 純粋成分 X について考える。表面に存在する原子とバルクに存在する原子の結合エネルギーを原子対のエネルギー  $\epsilon_{XX} (\leq 0)$  と配位数  $Z$  で近似することを考える。バルクでの配位数を  $Z^{Bulk}$  とし, その一部が引き剥がされて, 配位数  $Z^{Surface} (< Z^{Bulk})$  の表面ができたとする。それに要する単位面積あたりのエネルギーを表面張力と近似する。すなわち, 表面における 1 モル当たりの結合エネルギー  $U_X^{Surface} = Z^{Surface} \cdot \epsilon_{XX} \cdot N_0/2$  とバルクにおける結合エネルギー  $U_X^{Bulk} = Z^{Bulk} \cdot \epsilon_{XX} \cdot N_0/2$  を用いて,

$$\begin{aligned} \sigma_X^{Pure} \cdot A_X &= U_X^{Surface} - U_X^{Bulk} \\ &= Z^{Surface} \cdot \frac{\epsilon_{XX}}{2} \cdot N_0 - Z^{Bulk} \cdot \frac{\epsilon_{XX}}{2} \cdot N_0 \\ &= \left\{ -Z^{Bulk} \cdot \frac{\epsilon_{XX}}{2} \cdot N_0 \right\} \cdot \left( 1 - \frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}} \right) \end{aligned}$$

$$= \{-U_X^{Bulk}\} \cdot \left(1 - \frac{Z_{Surface}}{Z_{Bulk}}\right) \quad (10)$$

ここで、バルクの1モル当たりの結合エネルギーを近似的に融点における純粋液体金属の蒸発熱<sup>19)</sup>  $\Delta H_X^{Vap}$  ( $= -U_X^{Bulk}$ ) で置き換え、また、モル表面積  $A_X$  は上述のようにモル体積の (2/3) 乗に比例すると仮定する。

$$A_X = \left(\frac{V_X}{N_0}\right)^{2/3} \cdot N_0 = V_X^{2/3} \cdot N_0^{1/3} \quad (11)$$

これより、(10) 式は次のようになる。

$$\sigma_X^{Pure} = \left(1 - \frac{Z_{Surface}}{Z_{Bulk}}\right) \cdot \frac{\Delta H_X^{Vap}}{V_X^{2/3} \cdot N_0^{1/3}} \quad (12)$$

この (12) 式の関係を用いて融点における種々の純粋液体金属に対して図示すると Fig. 1 の関係が得られる<sup>7, 8, 11)</sup>。同

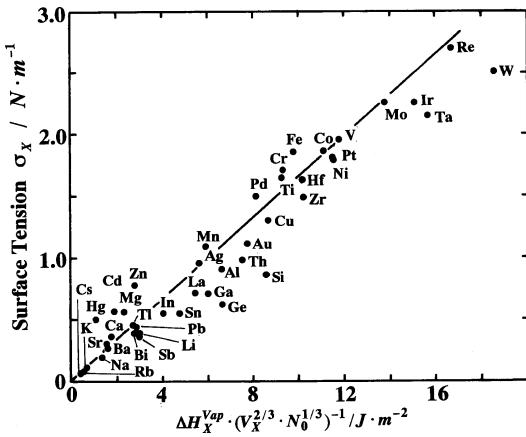


Fig. 1 Surface tension of pure liquid metals.

図中の直線関係の傾きから表面とバルクの見かけの配位数を求めると (8) 式に示すように 0.83 となった<sup>7, 8, 11)</sup>。溶融塩に対しても同様な関係を求め、見かけの配位数の比として 0.94 という値を得た<sup>7, 8, 11)</sup>。

### 3. 溶体の表面張力の計算手順

溶体の表面張力  $\sigma$  は (4)~(9) 式を用いて次の手順で計算できる。

1) 温度  $T$  と溶体の濃度  $N_B^B$  を設定し、そ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 (4), (5) 式に代入する。

2) 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求め、(4), (5) 式に代入する。

3) これより、(4), (5) 式は  $N_B^B$  と  $\sigma$  の2つを未知数とする連立方程式になる。そこで、(4), (5) 式を数値解析により解いて  $N_B^B$  と  $\sigma$  を求める。

### 4. 溶融合金の表面張力

ここでは計算例として、Fig. 2 に示すように、溶融 Cu-Pb, Fe-Si 合金に対する結果<sup>8, 11)</sup> を述べる。これらの系では Fig. 2 の上部の小さな図面の活量曲線が示すように、バルクの成分活量がそれぞれ大きく正および負に偏倚している (過剰自由エネルギーはそれぞれ正および負の値をとる)。過剰自由エネルギーのデータ<sup>20, 21)</sup> はヨーロッパの SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) のデータベースから引用した。Fig. 2 に示すように、表面張力の計算結果は実験値 (文献<sup>8, 11)</sup> 参照) と良い一致を示している。同図中の小さな四角の中の曲線はバルクと

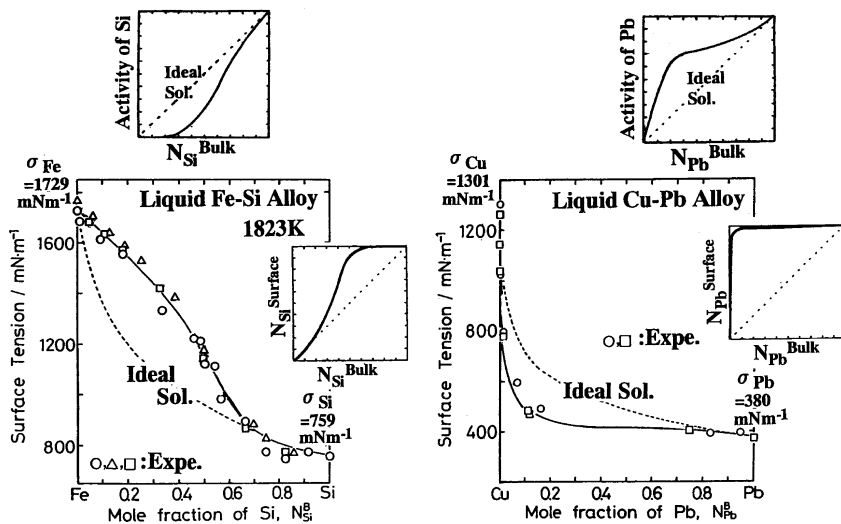


Fig. 2 Surface tension of liquid Fe-Si and Cu-Pb alloys.

表面における成分濃度の関係を示している。バルクにおいて溶媒-溶質間にプラスの相互作用が働く系（活量が正に偏倚する系、過剰自由エネルギーが正の系、例えば Cu-Pb 系）においては、表面偏析の傾向が強いことがわかる。すなわち、Cu-Pb 系においては、バルクにおいて Pb 濃度が 10% 程度でも、表面では 90% 以上の濃度で偏析していることがわかる。その結果、10% 程度 Pb を添加すると、表面がほぼ Pb で覆われるため、表面張力の値は純粋な Pb と同程度の値を示し、Cu に Pb を添加すると、急激に表面張力が減少すると考えられる。また、過剰自由エネルギーが正の値をとる場合（活量が正に偏倚する場合）には溶融合金の表面張力は理想溶体に対する値よりも負に偏倚し、一方、過剰自由エネルギーが負の値をとる場合（活量が負に偏倚する場合）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する傾向のあることがわかる<sup>8, 11)</sup>。このように溶融合金の表面張力の濃度依存性はバルクの熱力学的性質と密接に関連していることが明らかとなった。

### 5. 混合溶融塩の表面張力

前節で述べたように、溶融合金の表面張力については、バルクの熱力学量と表面/バルク間の配位数の比を考慮することによって推算できる。しかしながら、イオン性融体に対しては、溶融合金に対する表面張力の計算手法がそのままの形式では適用できないことが明らかとなったため<sup>8-13)</sup>、前述のように表面の配位数以外に表面緩和の効果も表面におけるイオン間距離の変化として考慮し、表面の過剰エネルギーの評価式 ((7), (9) 式) を導出した。Fig. 3 は混合溶融塩の表面張力の計算結果と NIST (National Institute of Standards and Technology) のデータベースに保存されている実測値<sup>22)</sup>との比較を示したものである。ここでは、Pelton<sup>23, 24)</sup>が構築した混合塩

に対する熱力学データベースを利用している。アルカリ-ハライド系混合溶融塩の表面張力についてはこれまでにさまざまな計算モデルが提案されているが、実測値を再現できるモデルはなく、上述のように配位数と表面緩和の影響を考慮することによってバルクの熱力学量から表面張力の濃度依存性を推算できるようになった。しかしながら、表面緩和の影響を過剰自由エネルギーの中に取り込む過程についてはさらに検討を進める必要があり、バルクの熱力学量と対比させた表面構造の情報の蓄積が今後の大きな課題である。

### 6. ナノ粒子系 2 元合金の平衡状態図の計算の試み

前節までの取り扱いにおいて、熱力学データベースを利用して平衡状態図と表面物性の計算を同時にできることから、単位体積当たりの表面の割合が非常に大きな微粒子系合金の相平衡に及ぼす表面物性の影響を評価できると考えられる。本節では、表面張力の熱力学計算を利用したナノ粒子系 2 元合金の平衡状態図の計算を試みた結果を述べる<sup>25, 26)</sup>。固相-液相平衡を対象とした場合、平衡状態図が液相と純粋な固相から成る場合には、純粋な固相を自由エネルギーの基準に選択すると、液相の自由エネルギー曲線だけから平衡状態図を評価できる。このとき、半径  $r$  の微粒子系全体の液相の自由エネルギー  $\Delta G^{Total}$  は次の (13)~(14) 式で表現できる<sup>25, 26)</sup>。

$$\Delta G^{Total} = \Delta G^{Bulk} + \Delta G^{Surface} \quad (13)$$

(13) 式において  $\Delta G^{Bulk}$  は A-B 2 元系合金のバルクに対する自由エネルギーで  $r = \infty$  に対する  $\Delta G^{Total}$  に相当し、熱力学データベースを用いてバルクの平衡状態図を計算する際の自由エネルギーである。(13) 式の  $\Delta G^{Surface}$  は微粒子系全体の自由エネルギーに対する表面の影響を表しており、次式で表現できる<sup>25, 26)</sup>。

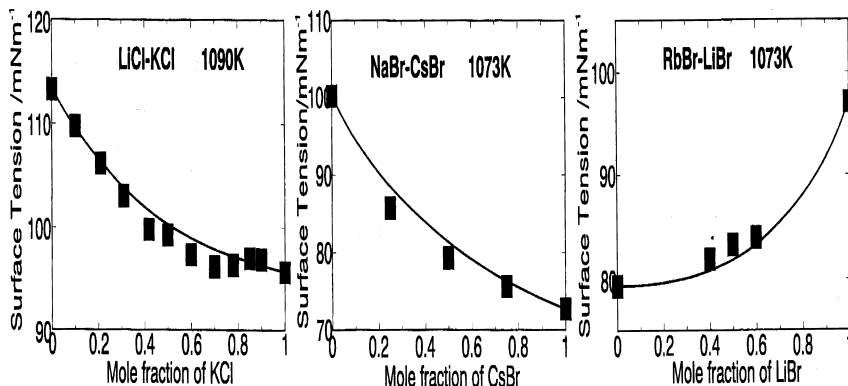


Fig. 3 Surface tension of molten salt mixtures.

$$\Delta G_{\text{Surface}} = \frac{2\sigma^L V^L}{r} - \frac{2(\sigma_A^S V_A^S + \sigma_B^S V_B^S)}{r} \quad (14)$$

ここで  $\sigma^L$  と  $V^L$  は溶融合金の表面張力とモル体積である。 $r$  は微粒子の半径,  $\sigma_A^S$  と  $\sigma_B^S$  ならびに  $V_A^S$  と  $V_B^S$  は純成分 A と B の固体状態の表面張力とモル体積である。(14) 式に示すように, 純成分  $i$  の固体状態の表面張力の値が必要となるが, 実測値を整理すると融点における純成分  $i$  の固体状態の表面張力は平均して液相のそれよりも 25% 大きいと仮定できる<sup>25)</sup>。そこで, 純固体  $i$  の表面張力  $\sigma_i^S$  を次の (15) 式のように仮定した<sup>25, 26)</sup>。

$$\sigma_i^S = 1.25 \sigma_{i,mp}^L + \frac{\partial \sigma_{i,mp}^L}{\partial T} (T - T_{i,mp}) \quad (i=A \text{ or } B) \quad (15)$$

ここで,  $\sigma_{i,mp}^L$  は融点  $T_{i,mp}$  における液相の表面張力である。また  $\sigma_i^S$  の温度依存性を液相の表面張力  $\sigma_{i,mp}^L$  と等しいと仮定した。ただしここでは  $\sigma_i^S$  に対する固体の結晶構造 (表面の結晶面) の影響は考慮していない。

(14) 式の液体合金のモル体積  $V^L$  については加成性が成り立つと仮定する。液相の表面張力  $\sigma^L$  については, 組成および温度依存性を先に述べた手法によって評価すれば, 純粋固体を自由エネルギーの基準として上で述べた式から液相の自由エネルギー  $\Delta G_{\text{Total}}$  を任意の温度および組成に対して計算できる。液相の自由エネルギー曲線が得られれば, 純粋固体を自由エネルギーの基準ととっているため, 純粋固体 A および B の化学ポテンシャルがゼロとなるように液相の自由エネルギー曲線に接線を引くと, その接点から純粋固相と平衡共存する液相の組成, すなわち液相線を求めることができる<sup>25, 26)</sup>。

また, 純粋金属  $i$  の微粒子系に対する自由エネルギーは (13), (14) 式から, 次式のようになる。

$$\Delta G_{\text{Total}} = \Delta G_{i,LS}^{\text{Bulk}} + \frac{2\sigma^L V^L}{r} - \frac{2\sigma_i^S V_i^S}{r} \quad (16)$$

上の (16) 式において  $\Delta G_{i,LS}^{\text{Bulk}}$  はバルクにおける純成分  $i$  の融解の自由エネルギー変化である。(16) 式において,  $\Delta G_{\text{Total}}=0$  を与える温度  $T$  が半径  $r$  の微粒子の融点に相当する。Fig. 4 は純 Au の融点の粒子径依存性の計算結果を実測値<sup>27)</sup> とともに示している。Fig. 5 には一例として Cu-Pb 2 元系合金の平衡状態図を  $r=20$  nm, 10 nm, 5 nm およびバルクサイズに対して計算した結果を示している。固溶体が存在する場合の計算例は文献<sup>26)</sup> に記載している。これらの計算から, バルクにおいて溶媒-溶質間の相互作用がプラスの場合 (例えば Cu-Pb 系) には, 前述のように表面張力の濃度依存性が大きく下に凸の形状を示すが, その影響が微小粒子の平衡状態図にも影響し, バルクにおいて過剰自由エネルギーがプラスの系で, その過剰自由エネルギーの絶対値が大きな系ほど, 微小粒子系において平衡状態図の形状がバルクに比

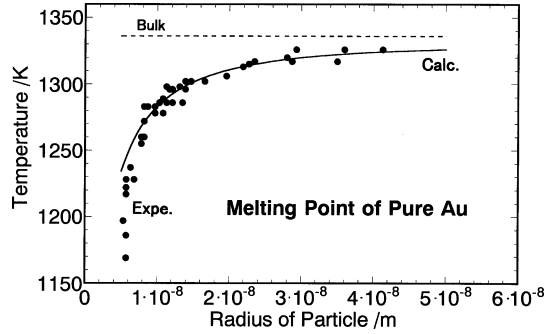


Fig. 4 Change in the melting point of pure Au with particle radius.

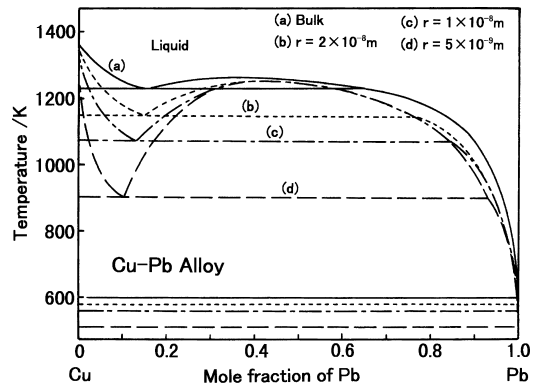


Fig. 5 Dependence of phase diagram of Cu-Pb alloy on particle size.

べて大きく変化することなどが明らかとなった<sup>25, 26)</sup>。

以上の計算では表面張力に及ぼす粒子径の曲率の影響や, 固相の面方位の影響などを無視しており, これらの影響の考慮が今後の課題である。

## 7. 結 言

本稿では, 溶融合金と混合溶融塩の表面張力をバルクの熱力学データを利用して計算する手法を紹介した。また, これらの熱力学データは平衡状態図を計算するためのデータベースに収録されているので, 表面物性の計算を併用すれば微小粒子系の相平衡の推算にも利用できる可能性があることを示した。さらにこれらの計算を通じて, 溶融合金や混合溶融塩の表面張力はバルクの性質を反映して決まることも明らかとなった。混合溶融塩については, 表面における電荷の中性保持という条件を満たすために表面緩和が生じていると考えられ, 計算の精度を向上させるためには, 今後イオン系物質の表面構造に関する詳細な情報の蓄積が必要である。

## 文 献

- 1) C.W. Bale and G. Eriksson: Can. Metall. Quar. **29**, 105 (1990).
- 2) T. Nishizawa: Mat. Trans. JIM. **33**, 713 (1992).
- 3) 田中敏宏, 飯田孝道: 日本金属学会会報 **32**, 535 (1993).
- 4) 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, アグネ, 147 (1996).
- 5) 田中敏宏, 飯田孝道: 熱測定 **18**, 174 (1991).
- 6) T. Tanaka and T. Iida: Steel Research **65**, 21 (1994).
- 7) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara: Z. Metallkunde **87**, 380 (1996).
- 8) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: MRS Bulletin **24**, 45 (1999).
- 9) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda: Z. Metallkunde **89**, 368 (1998).
- 10) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda: Molten Salt Forum **5/6**, 213 (1998).
- 11) T. Tanaka and S. Hara: Electrochemistry **67**, 573 (1999).
- 12) T. Ueda, T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkunde **90**, 342 (1999).
- 13) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkunde **90**, 348 (1999).
- 14) T. Tanaka and S. Hara: Steel Research **72**, 439 (2001).
- 15) J.A.V. Butler: Proc. Roy. Soc. A. **135**, 348 (1932).
- 16) R. Speiser, D.R. Poirier and K. Yeum: Scripta Metall. **21**, 687 (1987).
- 17) K.S. Yeum, R. Speiser and D.R. Poirier: Metall. Trans. B, **20 B**, 693 (1989).
- 18) S. Sawada and K. Nakamura: J. Phys. **C 12**, 1183 (1979).
- 19) T. Iida and R.I.L. Guthrie: “The Physical Properties of Liquid Metals” (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- 20) J. Lacaze and B. Sundman: Metall. Trans. A, **22 A**, 2211 (1991).
- 21) F.H. Hays, H.L. Lukas, G. Effenberg and G. Petzow: Z. Metallkunde. **77**, 749 (1986).
- 22) NIST molten salt database, National Institute of Standards and Technology (1987).
- 23) A.D. Pelton: CALPHAD **12**, 127 (1988).
- 24) “Phase Diagrams for Ceramists”, Vol. VII, ed. by L.P. Cook and H.F. McMurdie (The American Ceramic Society, Westerville, 1983).
- 25) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkunde **92**, 467 (2001).
- 26) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkunde **92**, 1236 (2001).
- 27) J.R. Sambles: Proc. Roy. Soc. Lond. A **324**, 339 (1971).

## Bookstand

## 材料学シリーズ 結晶成長

後藤芳彦著

(発行 内田老鶴圃 A5判 196ページ (定価本体 3200円+税))

最近、新材料にたいする開発がめざましいスピードで進み、実用材料の小型化、高機能化がなされている。このような新材料の開発の基礎となるのが結晶成長メカニズムの解明となる。そのため、結晶成長の原理などの基礎理論を理解してこの結晶成長メカニズムを研究することにより、高純度で物性の優れた材料や薄膜を作製することができるようになる。本書では、基礎的な相平衡の熱力学的な取り扱いから解説し、結晶成長を支配する要因のひとつの表面エネルギーを議論し、結晶面での核形成が表面エネルギーにより支配されることを説明している。金属の表面エネルギーの値は付録に参考値として添付されている。さらに結晶は平衡形で成長を行うこと、2次元核形成から成長すること、薄膜結晶の各種成長形式と不純物元素の振舞いから格子欠陥などのテーマについて幅広く解説が行われている。また実際に結晶を作製している読者にたいして理解しやすいように具体的に実験的検証法による成長過程の観察などの説明を行うことで実験者への理解ができるような配慮がなされている。このように、結晶成長メカニズムの基礎から応用まで総合的に解説されているため新材料の開発を行う研究者にたいして非常に参考になると考える。

(境 悠治)