

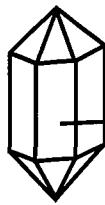


Title	表面を含む系の熱力学：表面・界面物性とバルクの熱力学量との関係
Author(s)	田中, 敏宏
Citation	ふえらむ. 2003, 8(4), p. 223-229
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26433">https://hdl.handle.net/11094/26433</a>
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka



# 入門講座

界面現象の物理化学-3

## 表面を含む系の熱力学

### —表面・界面物性とバルクの熱力学量との関係—

Thermodynamics of Surface

—Relationship between Surface Properties and Thermodynamic Properties in Bulk—

田中敏宏

Toshihiro Tanaka

大阪大学 大学院工学研究科

マテリアル応用工学専攻 教授

### 1 はじめに

「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 $10^6$ 、ナノサイズでは約 $10^9$ 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)

$$= (4\pi R^2) / (4/3\pi R^3) = 3/R \quad \dots \dots \dots (1)$$

今、半径Rの微粒子に対して構成成分iのモル数*n<sub>i</sub>*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)。(*V<sub>i</sub>*はモル体積なので変化しない。)

$$dV = \sum_i V_i dn_i = 4\pi R^2 dR \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$dA = 8\pi R dR = \frac{2}{R} dV = \frac{2 \sum_i V_i dn_i}{R} \quad \dots \dots \dots (3)$$

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。

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma \cdot dA \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$= VdP - SdT + \sum_i \left( \mu_i + \frac{2\sigma V_i}{R} \right) dn_i \quad \dots \dots \dots (5)$$

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。

$$\mu_i^{Particle} = \mu_i^{Bulk} + \frac{2\sigma V_i}{R} \quad \dots \dots \dots (6)$$

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ところを考える。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。

$$\begin{aligned} \mu_i^{Particle, Liquid} &= \mu_i^{Particle, Solid} \\ \mu_i^{Bulk, Liquid} + \frac{2\sigma_i^{Liquid} V_i^{Liquid}}{R} &= \mu_i^{Bulk, Solid} + \frac{2\sigma_i^{Solid} V_i^{Solid}}{R} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (7)$$

したがって、

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

(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

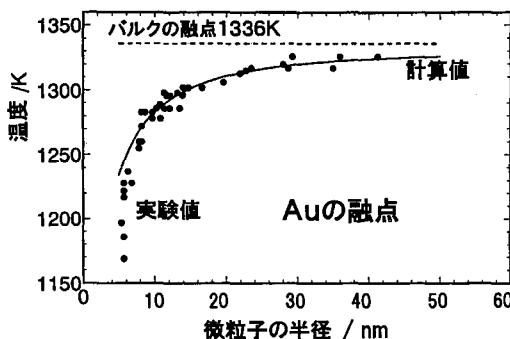


図1 純Auの融点の微粒子径依存性  
(実験値: J.R. Sambles: Proc. Roy. Soc. Lond., A 324 (1971), 339.)

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 $10^3\text{J}$ 程度である一方、表面張力は $1\text{N/m}$ 、モル体積は $10^{-6}\text{m}^3$ 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 $10^{-9}\text{m}$ 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。

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \sigma dA \quad \leftarrow (4) \text{式から} \\ &= \mu_A^{Surface} dn_A^{Surface} + \mu_B^{Surface} dn_B^{Surface} + \mu_A^{Bulk} dn_A^{Bulk} \\ &\quad + \mu_B^{Bulk} dn_B^{Bulk} \quad \leftarrow \text{Butlerの仮定} \end{aligned} \quad (9)$$

表面張力 $\sigma$ は表面の化学ポテンシャル $\mu_i^{Surface}$ の中に含まれていると考える。この(9)式がButlerが考えた仮定である。ここで、 $n_i^{Surface} + n_i^{Bulk} = const.$ なので、 $dn_i^{Bulk} = -dn_i^{Surface}$ の関係を用いると、自由エネルギー最小の条件下では、

$$dG = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) dn_A^{Surface} + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) dn_B^{Surface} = 0 \quad (10)$$

さらにA、Bそれぞれの成分のモル表面積を $A_A$ 、 $A_B$ とし、合金全体のモル表面積を $A$ とすると、

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

$$A_A \cdot dn_A^{Surface} + A_B \cdot dn_B^{Surface} = 0 \quad (12)$$

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)

$$\sigma = \frac{\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}}{A_A} = \frac{\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}}{A_B} \quad (13)$$

これより、

$$\mu_A^{Surface} = \mu_A^{Bulk} + \sigma \cdot A_A \quad (14a)$$

$$\mu_B^{Surface} = \mu_B^{Bulk} + \sigma \cdot A_B \quad (14b)$$

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、

$$\mu_i^P = \mu_i^{0,P} + RT \ln a_i^P \quad (表面: P=Surface, バルク: P=Bulk) \quad (15)$$

さらに、純成分の表面張力 $\sigma_i$ が

$$\sigma_i = \frac{\mu_i^{0, Surface} - \mu_i^{0, Bulk}}{A_i} \quad (16)$$

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。

## 4 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-デュエム (Gibbs-Duhem) の式<sup>10)</sup>

$$S^{\psi}dT - V^{\psi}dP + Ad\sigma + \sum_i n_i^{\psi} d\mu_i = 0 \quad \dots \dots \dots (17)$$

において、定温、定压で、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  $d\mu_i = RT d \ln a_i$  (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>。  $S^{\psi}$ 、 $V^{\psi}$  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>。

$$d\sigma = -RT \cdot \Gamma_i d \ln a_i = -RT \cdot \Gamma_i' d \log [mass \% i] \\ = -\frac{RT \cdot \Gamma_i''}{2} d \ln p_i \quad \dots \dots \dots (18)$$

ここで、 $\Gamma_i = n_i^{\psi}/A$  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

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  $\sigma$  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。

$$\sigma^{pure} - \sigma = RT \Gamma \ln (1 + Ka_i) \quad \dots \dots \dots (19)$$

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。

$$(パルク中の成分 i) + (表面の未吸着サイト)$$

$$= (表面に吸着した i) \quad \dots \dots \dots (20)$$

(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

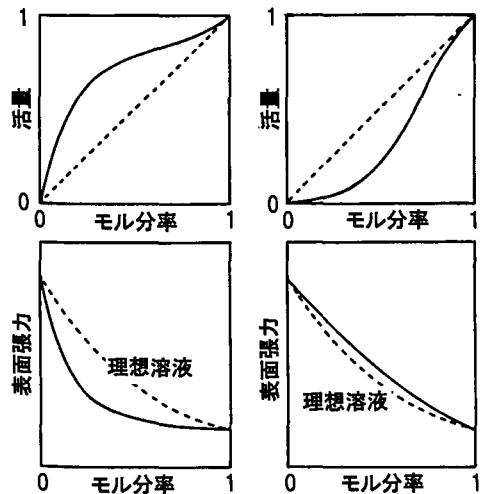


図2 溶融合金におけるバルクの活量と表面張力の関係

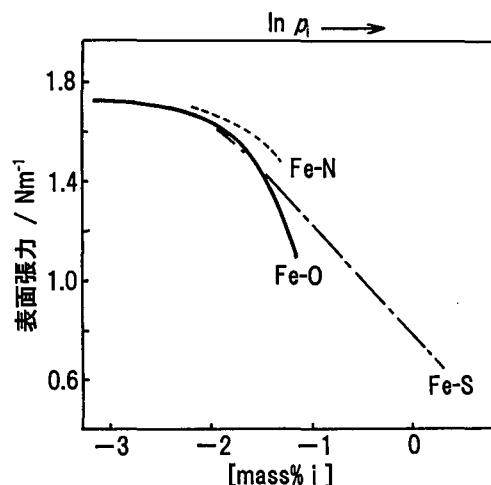


図3 溶鉄の表面張力に及ぼす酸素、硫黄、窒素の影響

うな仮定をおく。溶媒M一溶質“MO”系を考える際、

- 1) 溶媒-溶質間の相互作用を正則溶体で近似する。

$$(RT \ln \gamma^{''MO} = W_M - "MO" (1 - N^{''MO})^2)$$

- 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、次のような<sup>15)</sup>。

$$\sigma = \sigma_M + \frac{RT}{A^{''MO''}} \ln (1 - N_{^{''MO''}}^{Surface})$$

$$= \sigma^{''MO''} + \frac{RT}{A^{''MO''}} \ln \frac{N_{^{''MO''}}^{Surface}}{N_{^{''MO''}}^{Bulk}} - \frac{1}{A^{''MO''}} W_{M-^{''MO''}}$$

.....(21)

ここで、2つ目の等号で結ばれた式から次式が得られる。

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

$N^{Surface}_{MO}$  について求めると

$$N^{Surface}_{MO} = \frac{N^{Bulk}_{MO} K}{1 + N^{Bulk}_{MO} K} \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

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>。

$$\sigma_M - \sigma = \frac{RT}{A''_{MO}} \ln(1 + KN^{Bulk}_{MO}) \quad \dots \dots \dots \quad (24)$$

ここで、

$$\ln K = \frac{1}{RT} \{ A^{''\text{MO}} (\sigma_M - \sigma^{''\text{MO}}) + W_{M-\text{''MO}} \} \dots \dots \dots (25)$$

この(24)式と先の(19)式を比べると、

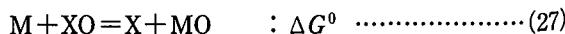
- 1)  $\Gamma_i$  は溶媒の表面を2次元状に溶質が覆った状態に対する  
単位面積当たりの過剰溶質濃度
  - 2) 係数  $K$  については、溶媒 (M) 一溶質 ("MO") 間の表面張  
力の差 ( $\sigma_M - \sigma_{MO}$ ) が大きく、かつ、両者に正の相互作  
用 ( $W_{M-MO} > 0$ ) が働き、 $K$  の値は大きくなり、わざ  
かな溶質濃度でも溶媒の表面張力は急激に下がることに  
なる。この溶媒一溶質間の相互作用の影響については、  
図2に示した Butler のモデルから得られる溶融合金の表

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)一酸素(O)系の溶媒一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一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亘り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は、濡れは生じず、接触角も大きくなる。例えば、溶鉄とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の接触を考えると、次の(26)式で示すAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との溶解平衡が成り立つので、Eustathopoulosら<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 $\Delta G^{\circ}$ )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。



しかしながら、一般に鉄鋼精鍊関係で出会う一連の酸化物の溶鉄に対する濡れ性は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が最も大きな接触角をもつとされ<sup>23, 24)</sup>、単純に上記の酸化物の分解反応だけを考えたのでは溶鉄中に金属成分の溶解度が非常に小さなアルカリ土類金属類の酸化物 ( $\text{CaO}$  など) のほうが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べて濡れ性が不良であってもよいことになるが、実験結果は必ずしもこの序列に対応しない<sup>23, 24)</sup>。したがって、図4に示す熱力学量への着目は重要ではあるが、それだけでは不十分であることがわかる。この点について Nishizawa ら<sup>24)</sup> は、上記の関連す

る各種金属成分、酸化物成分間の相互作用を考慮し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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-デューエム (Gibbs-Duhem) の式は次のように表される<sup>25, 26)</sup>。

$$Ad\sigma + \sum_i n^{\psi}_i d\mu_i + Q^{\psi} dE = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (28)$$

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。

$q = Q/A$  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期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。

$$-\frac{d^2\sigma}{dE^2} = \frac{dq}{dE} = C \quad \dots \dots \dots \quad (30)$$

$C$ 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

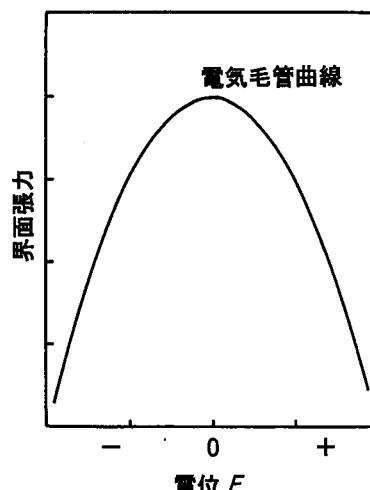


図5 電気毛管曲線

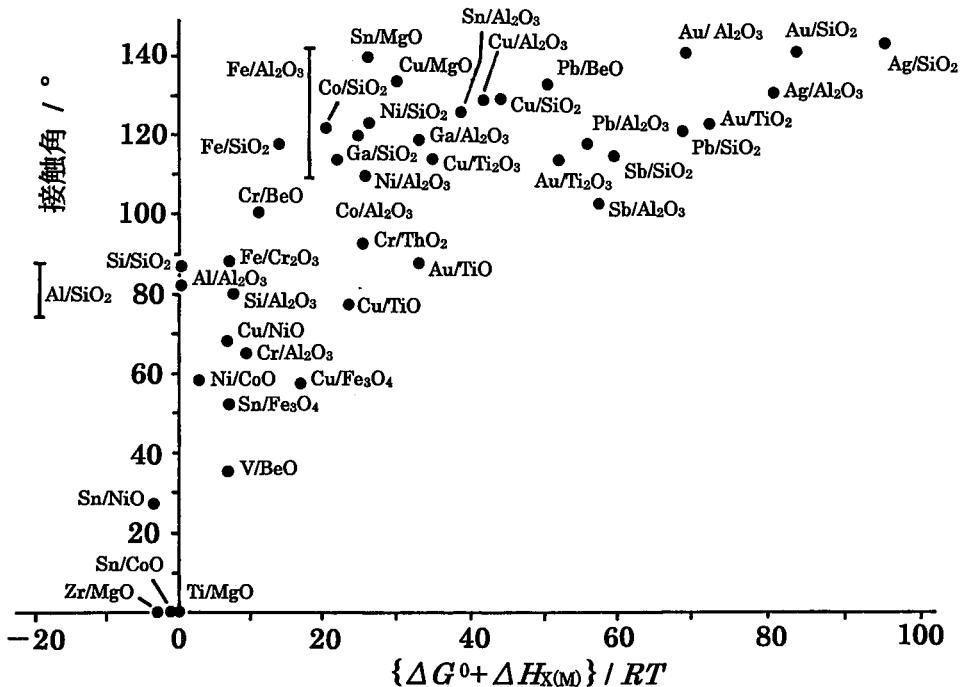


図4 各種固体酸化物と溶融金属の接触角

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一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>。

## 7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ではなく、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える。

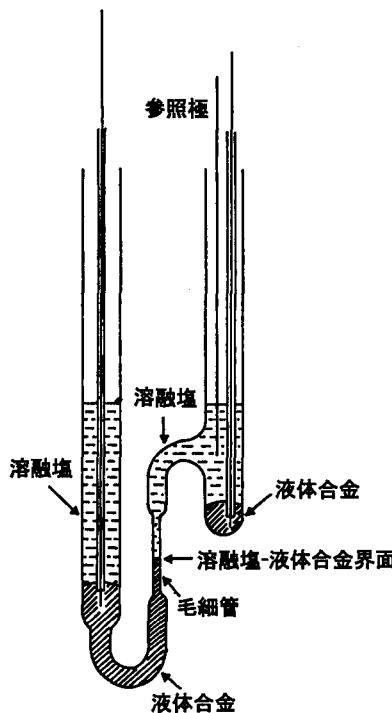


図6 溶融合金一溶融塩系における電気毛管曲線の測定装置

えた。本稿ではごく限られた内容にしか触れられなかつたが、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：ふえらむ，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：ふえらむ，8 (2003) 2, 80.
- 2) 田中敏宏：ふえらむ，8 (2003) 3, 169.
- 3) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 92 (2001), 467.
- 4) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 92 (2001), 1236.
- 5) J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 135 (1932), 348.
- 6) 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：ふえらむ，8 (2003), 31.
- 10) 小野 周：表面張力，共立出版，(1980)
- 11) 岩橋慎夫：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.
- 14) 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. Silbergliitt, 314 (1993), 15.
- 23) 萩野和巳, 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) 萩野和巳, 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, 斎藤幸夫 : 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 :

$$dG = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) dn_A^{Surface} + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) dn_B^{Surface} = 0 \quad (10)$$

$$A_A \cdot dn_A^{Surface} + A_B \cdot dn_B^{Surface} = 0 \quad (12)$$

(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、

$$dn_A^{Surface} = -\frac{A_B}{A_A} dn_B^{Surface} \quad (A1)$$

次に (10) 式から

$$dn_A^{Surface} = -\frac{\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}}{\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}} dn_B^{Surface} \quad (A2)$$

(A1) 式と (A2) 式を等しいとおいて変形すると、

$$\frac{\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}}{A_A} = \frac{\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}}{A_B} \quad (A3)$$

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

$$A_A \cdot \Gamma_A + A_B \cdot \Gamma_B = 1 \quad (A4)$$

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、

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

(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、

$$\sigma = \frac{dG}{dA} = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) \Gamma_A + (\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}) \Gamma_B \\ = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) \left\{ \Gamma_A + \frac{A_B}{A_A} \Gamma_B \right\} \uparrow (A3) \text{ 式の関係を利用} \\ = (\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}) \frac{A_A \Gamma_A + A_B \Gamma_B}{A_A} \quad (A6)$$

これより、(A3) と (A4) 式を利用して最終的に次式が得られる。

$$\sigma = \frac{\mu_A^{Surface} - \mu_A^{Bulk}}{A_A} = \frac{\mu_B^{Surface} - \mu_B^{Bulk}}{A_B} \quad (A7)$$

(2003年1月20日受付)