

凝固時および溶融状態における銅の 表面張力について

渡辺 俊六* 白石 裕* 斎藤 恒三**

Surface Tension of Copper at the Freezing Point and in the Liquid State. By Shunroku WATANABE, Yutaka SHIRAIISHI and Tunesō SAITŌ.

This study was carried out in order to determine several physical properties of copper at the freezing point and in the liquid state. Surface tension of copper at the freezing point was measured by the sessile drop method, and the surface tension of copper in the liquid state by the maximum bubble pressure method. From these results, it was recognized that the surface tension of copper at the freezing point was larger by about 660 to 1070 dyne/cm than the surface tension at melting point calculated by extrapolation from the relationship between surface tensions and temperatures measured by the maximum bubble pressure method.

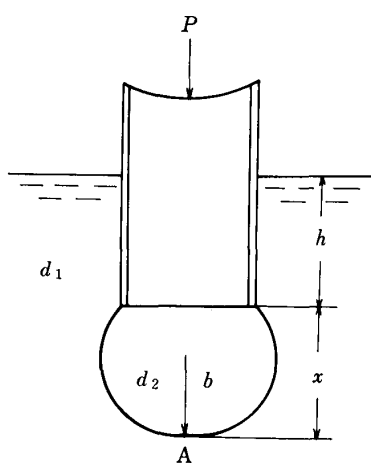
(Received June 25, 1973)

1. 緒 言

金属の凝固は温度の降下中に行なわれ、それゆえに金属の凝固現象の解明には温度変化という因子を考慮しなければならないために一定温度における研究より、より一層の困難をとまなうものと考えられる。著者らの知る限りでは、凝固時すなわち非平衡状態における表面張力に関する研究は過去においてなされていない。

本論文は凝固現象の解明の一つの手がかりとして、試料として銅を用いて凝固時における表面張力および溶融状態における表面張力を測定し、それらの測定結果について報告するものである。

2. 測定方法、測定装置ならびに測定操作



第1図 最大泡圧法による測定原理図

融点以上の温度における表面張力の測定法として最大泡圧法を用いた。測定原理は次のとおりである。液体に浸漬した吹管から気泡を放出させるために必要な最大圧力 p は、第1図を参考にすると、

$$p = d_1 g h + 2\sigma/b + g x (d_1 - d_2)$$

ここで、 d_1 は液体の密度、 d_2 は吹き込む気体の密度、 σ は液体の表面張力、 h は液面から吹管の先端までの距離、 x は吹管の先端から気泡の頂点 A までの距離、 g は重力加速度、 b は気泡の頂点 A における曲率半径、である。

上式より、気泡の内部の圧力は、吹管の先端の静水圧より、 $2\sigma/b + g x (d_1 - d_2)$ だけ大きいことがわかる。これに等しい圧力を測定液の液柱で表わしたものを考え、その高さを h_0 とすれば、

$$2\sigma/b + gx(d_1 - d_2) = gh_0(d_1 - d_2)$$

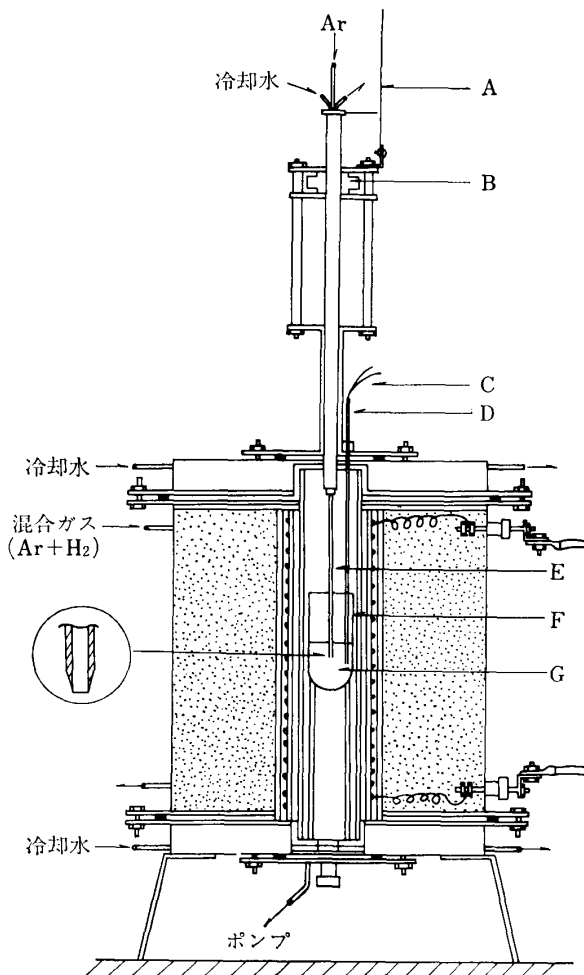
すなわち, $h_0 = 2\sigma/gb(d_1 - d_2) + x = a^2/b + x$

$$a^2 = 2\sigma/g(d_1 - d_2)$$

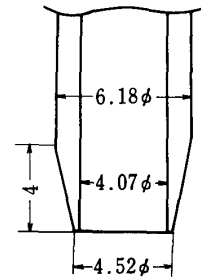
なる関係を与える。これらの関係と Sugden¹⁾による補正表を用いて、表面張力の値が求められる。

測定装置の概略を第2図に示した。発熱体として Mo 線を用い、Mo の酸化を防ぐために炉内雰囲気として H₂ と Ar の混合ガスを使用した。試料溶解用ルッポとして内径約 43 mm、外径約 50 mm、高さ約 150 mm のアルミナルツボ (SSA-H)、吹管として外径約 6 mm、内径約 4 mm のアルミナ管 (SSA-S) を使用し、吹管の浸漬端は第3図に示すような形状にした。温度の測定には Pt・6% Rh/Pt・30% Rh 熱電対を、圧力測定にはノルマルブチルフタレートを用いた U 字管圧力計を使用し、吹管に吹きこむガスとして精製した Ar を使用した。

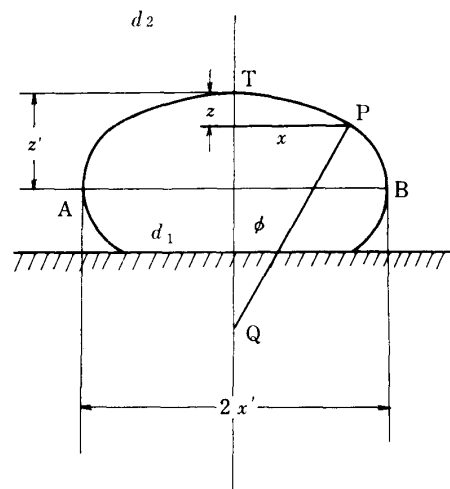
測定操作は次のとおりである。試料をアルミナルツボに入れ、炉中で溶解した後、所定温度で吹管を試料中に浸漬し、液面から約 40 mm の浸漬深さで、精製した Ar を気泡の生ずる間隔が約 60 秒程度の流速で吹管に送りこみ、最大圧力を 5 回測定し、その平均値をもって、この浸漬深さにおける最大圧力とし、表面張力を算出した。



第2図 最大泡圧法による表面張力測定装置
A: スケール, B: 昇降装置, C: 熱電対, D: 熱電対用保護管, E: 吹管 (アルミナ), F: ルッポ (アルミナ), G: 試料



第3図 吹管の先端部分の断面図 単位: mm



第4図 静滴法による測定原理図

1) S. Sugden: J. Chem. Soc., 121 (1922), 858.

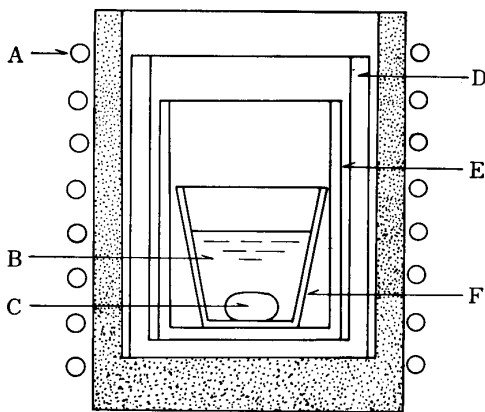
凝固時における表面張力の測定方法として静滴法を用いた。測定原理は次のとおりである。アルミナなどの水平台上の金属滴の形状は第4図に示すようなものであり、スラグ（あるいはガス）と金属間の界面張力 σ を与える基本式は次式によって示される。

$$1/(\rho/b) + \sin \phi/(x/b) = 2 + \beta (z/b), \quad \beta = (gb^2/\sigma) \cdot (d_1 - d_2)$$

ここで、 z は P を通る水平断面の頂点 T からの距離、 g は重力加速度、 d_1 は液滴の密度、 d_2 はスラグ（あるいはガス）の密度、 ρ は P 点における紙面上の曲率半径、 b は T 点における曲率半径、 ϕ は PQ なる法線と鉛直方向の中心軸となす角 TPQ である。

Bashforth および Adams²⁾は種々の β , ϕ に対する x/b , z/b を計算し表にしている。実際に界面張力 σ を求めるには $\phi = 90^\circ$ の場合、すなわち最大水平断面 AB の距離 $2x'$ およびこの断面と T 点との距離 z' から x'/z' の比を求め、この値を用いて Bashforth および Adams の表から β を求め、この β に対する x'/b , z'/b から b を求め次式によって σ を求める。

$$\sigma = g (b^2/\beta) \cdot (d_1 - d_2)$$



第5図 静滴法による界面張力測定装置
A: コイル, B: 塩化ナトリウム, C: 試料, D: 黒鉛発熱体, E: アルミナルツボ (cp), F: アルミナルツボ (SSA-H)

測定装置の概略を第5図に示した。金属滴を囲むものとして熔融 NaCl (99.9 wt%) を用い、ルツボとして平底のアルミナルツボ (SSA-H) を使用した。また熱源として高周波電動発電機による高周波炉を使用した。

測定操作は次のとおりである。ルツボに NaCl を入れ炉中に設置し、昇温し、約 1000°C 以上の温度で熔融 NaCl 中に無酸素銅 (99.99 wt%) の小片 (2~3g) を入れ、その後銅が熔融し液滴状になったのを確認してから炉の電源を切り、炉中でそのまま冷却し、銅および NaCl が凝固してからルツボを取り出し、水にて NaCl を溶解して試料をとり出し、試料を水平台上のせ、5方向から写真をとり、印画紙に拡大して焼きつけ、その後その写真から x'/z' の比を求めた。また x' の値についてはノギスで実測した。これらの値を用いて前述の計算方法で界面張力 σ を求めた。

3. 測定結果

(i) 最大泡圧法による測定結果

最大泡圧法によって求められた表面張力と温度の関係を第6図に示した。これらの関係は最小二乗法によると次式で示される。() 内の数値は測定温度範囲を示す。

$$\sigma_{\text{Cu}} (l) = 169_l - 0.27_0 \times T (^\circ\text{K}), (1227^\circ \sim 1625^\circ\text{C})$$

著者らによる測定値と他の研究者による測定値を比較するために、それらをまとめて第6図に示した。これによると著者らの測定値は川合ら³⁾の値と Allen ら⁶⁾の値の中間にあるが、やゝ川合らの測定値に近い値である。また表面張力の温度に対する変化は三者とも同じ傾向にある。一方、Lauermann ら⁴⁾および Metzger⁵⁾による測定値は著者らのそれによく一致していると考えられる

- 2) F. Bashforth and J.C. Adams: *An Attempt to Test the Theory of Capillary Action*, Camb. Univ. Press, (1883).
- 3) 川合保治, 岸本 誠, 鶴 博彦: 日本金属学会誌, **37** (1973), 668.
- 4) I. Lauermann und F. Sauerwald: *Z. Metallk.*, **55** (1964), 605.
- 5) G. Metzger: *Z. Phys. Chem.*, **211** (1959), 1.
- 6) B.C. Allen and W.D. Kingery: *Trans. AIME*, **215** (1959), 30.

が、前二者の表面張力の温度に対する変化は著者らのそれと同じ傾向にない。測定方法については、川合ら、Lauermann らおよび Metzger の測定方法は著者らの測定方法と同じく最大泡圧法であり、Allen らの測定方法は静滴法である。

表面張力を算出するために必要な銅の密度の値については著者らによる測定値⁷⁾を使用した。

(ii) 静滴法による測定結果

静滴法による測定結果を第6図中に黒の丸印で示した。界面張力を計算するためにあって、表面から凝固して、ひけすが底部にある試料のみを計算の対象とした。また、凝固時に試料を固体状態にあるとするべきか、あるいは液体状態にあるとするべきかについて明確な判定ができないが、ここでは凝固初期において瞬間的に試料の表面が薄く凝固して内部は液体状態であり、このときの形状が最後まで残っていると考えた。したがって界面張力の計算に際して凝固時における試料の密度として融点における液体状態の密度の値を使用した。

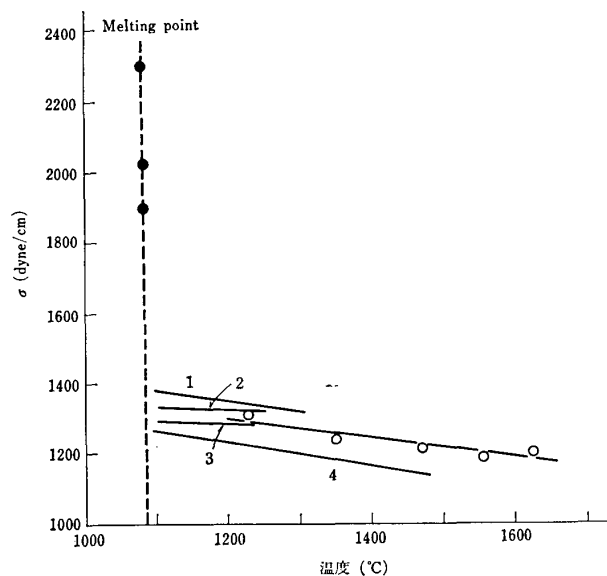
第6図に示した界面張力の値は試料によってかなりのばらつきがみられるが、最大泡圧法によって測定された結果から推測される融点直上における表面張力の値 1300 dyne/cm よりはるかに大きい値である。

界面張力を算出するために必要な銅および NaCl の密度の値として、それぞれ著者ら⁷⁾および持永⁸⁾の測定値を使用した。

4. 考 察

界面張力の研究は界面化学的現象に関連した実験的事実を導くが、中でも水と有機液体間の界面張力について、2液間の界面張力はそれぞれの液体の表面張力の差に等しいという実験的事実がある。この関係は溶鉄とスラグ間の界面張力についてもほぼ満足されており、Cu と NaCl 間の界面張力についても同様なことが考えられる。NaCl の表面張力は 1,083°C で約 100 dyne/cm⁹⁾であるから、Cu の凝固時における表面張力は測定された Cu と NaCl 間の界面張力より 100 dyne/cm 程度大きい値であると推測される。いずれにしても、前述の実験的事実が Cu と NaCl 間の界面張力の関係に十分に適用されないとしても、Cu の凝固時における表面張力は測定された NaCl と Cu 間の界面張力の値より大きいと考えられる。

以上のことを考慮すると凝固時における Cu の表面張力の値は最大泡圧法によって求められた溶融状態における表面張力と温度の関係から外挿して得られる融点直上における表面張力の値 1330 dyne/cm より約 660~1070 dyne/cm 大きい値であると考えられる。しかし凝固時における Cu と NaCl 間の界面張力の値は一定温度における値でなく、温度が約 7~10°C/min の冷却速度で降下し



第6図 溶融状態における Cu の表面張力および凝固時における Cu と NaCl の界面張力
溶融状態における Cu の表面張力
凝固時における Cu と NaCl の界面張力
1: 川合らの値³⁾, 2: Lauermann らの値⁴⁾
3: Metzger の値⁵⁾, 4: Allen らの値⁶⁾

7) 渡辺俊六, 斎藤恒三: 日本金属学会誌, **35** (1971), 554; Trans. JIM, **13** (1972), 186.

8) 持永純一, 趙 康造, 高木隆三, 黒田 正: 電気化学, **37** (1969), 654.

9) 化学会編: 化学便覧, (1966), 丸善.

ている時に瞬間的に試料の表面が凝固したときの Cu と NaCl 間の界面張力の値であると考えられることから、最大泡圧法によって測定された溶融状態における Cu の表面張力と比較できる値ではないかもしれないが、実際の凝固現象の研究にあたっては、この種の凝固時における界面張力の値は有効な値であると考えられる。

本研究においては、正確な冷却速度を測定していないが、冷却速度が凝固時における表面張力の値に影響を与えているものと考えられる。このことについては今後の研究課題として残されており、凝固現象の研究の一環として今後さらに検討する予定である。