

Title	6章 表面張力・界面張力・接触角
Author(s)	原, 茂太; 田中, 敏宏
Citation	
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26056
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

# 6 章 表面張力·界面張力·接触角

# 6-1 はじめに-表面張力が関わる身近な自然現象-

蓮の葉の上で水滴が丸くなったり、コップになみなみと水を注ぐとコップの 縁より上に水が盛り上がったりするのを見たことがありますか. 梅雨明けの水 溜りでは、アメンボが水面を滑るように泳いでいます. 少し近づいてその様子 (写真6-1)を観察してみましょう. アメンボの足下の水面が凹んでいるのが見 えますか. アメンボの足もとの水面は、あたかも弾力を持つゴム膜のようで す. アメンボは、浮力と重力の釣合いのみで浮かんでいるのではないことが分 かります. この現象には、「表面張力」と「濡れ」が大きな役割を果たしていま す. 地上より30 mもある巨木の先端にまで水分を運ぶのも、シャボン玉のよ うにわずか0.01~0.001 μm厚の膜が安定して存在できるのも、「表面張力」が 大きな役割を果たしています. 表面に固有の性質である「表面張力」「界面張 力」「濡れ」について、さまざまな視点からお話しましょう.



写真6-1 水面に浮かぶアメンボ

# 6-2 Young-Laplace(ヤングーラプラス)の式

表面張力測定において,多くの場合Young-Laplaceの式を利用します. ヤン グ (Thomas Young, 1773-1829)は、材料特性を表すヤング率でも知られる英国 の物理学者(生理学,エジプト学でも著名)です. また,ラプラス (Pierre-Simon Laplace, 1749-1827)は、ラプラス方程式やラプラス変換で有名なフランスの数 学者です.

さて、図6-1に示すように、表面が直交する2つの曲率半径 $R_1$ と $R_2$ を持つ曲面で表わされる場合を考えて見ましょう.

この円弧*x*と円弧*y*よりなる曲面が,それぞれ*dx*,*dy*だけ拡張する場合,その表面積の増加*dA*は(6-1)式で表すことが出来ます.

 $dA = (x+dx)(y+dy) - xy = xdy + ydx + dx \cdot dy \cong xdy + ydy$ (6-1)

その単位表面当たりに,表面張力(表面自由エネルギー)γが作用していると すれば,表面積が増加するために加えられた仕事Wは,その面積の増加の結果 生ずる自由エネルギーの増加dGと対応することとなります.

 $W = \gamma dA = \gamma (xdy + ydx) = dG$ 

また,表面を挟んで内外に圧力差ΔPが存在していると考えると,表面積xyに 加わる力Fは,(6-3)式で与えられます.



図 6-1 Young-Laplaceの式

(6-2)

$$F = xy \cdot \Delta P \tag{6-3}$$

そこで,表面の移動dzに伴う仕事W'は(6-4)式となります.

$$W' = F \cdot dz = xy \cdot \Delta P \cdot dz \tag{6-4}$$

(6-2) 式による仕事Wと(6-4) 式の仕事W'が等しいとすると次の関係が得ら れます.

$$W = \gamma (xdy + ydx) = xy \cdot \Delta P dz = W'$$

ここに相似の関係を入れると、(6-5)式が求められます.

$$\frac{x}{R_1} = \frac{x + dx}{R_1 + dz} \Rightarrow dx = \frac{xdz}{R_1} \qquad \frac{y}{R_2} = \frac{y + dy}{R_2 + dz} \Rightarrow dy = \frac{ydz}{R_2}$$
$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (\text{Young-Laplace } \mathcal{O} \neq 0)$$
(6-5)

このようにして導かれたYoung-Laplaceの式は、表面張力γの測定に利用され ます.

# 6-3 自然現象と Young-Laplace (ヤングーラプラス)の式

それでは、Young-Laplace(ヤングーラプラス)の式はどのように自然現象に 適用されるかを具体的に考えて見ましょう.

今,図6-2のように液中に半径rの清浄なガラス毛細管を立てます.ガラス と水銀とは濡れないため、管内で水銀のメニスカス(管内の曲面を持つ液面) は、外側にある水銀の面より低くなります(B).これに対して、水はガラス管



を良く濡らすので,水は管内を上昇して行きます(A). これは,メニスカス直下の水に働く圧力が,外側の大気圧よりΔPだけ低くなった結果起こるのです. 水が高さhだけ上昇したとき,密度ρの水を,圧力差ΔPによって吸い上げるために使われた力Fは(6-6)式となります.

 $F = \Delta P \times \pi r^2 = \rho \cdot g \cdot (h \times \pi r^2)$  (6-6) なお、gは重力加速度で、980 cm/s<sup>2</sup>の値を取ります.ここで、水を吸い上げ ようとする力の源は水の表面張力γなのです.

表面張力は,ガラス管とメニスカスの界面だけに働く力です.ガラス管を水 が良く濡らすと,水の吸上げに働く力Fは,水と接するガラス管内面の長さ 2πrと表面張力γの積2πr×γとなります.この力Fと吸い上げられた水柱が重 力で押し下げられようとする力との釣り合いを考えると(6-7)式が得られます.

## $F' = \Delta P \times \pi r^2 = 2\pi r \times \gamma = F$

 $\Delta P = 2 \gamma / r$ 

(6-7)

ガラス管と接するメニスカス形状が、半径rを持つ半球 $R_1=R_2=r$ と考えた 場合、(6-7)式はYoung-Laplaceの式(6-5)に一致します.また、この式を変形 すると、毛細管現象によって水がガラス管を上昇する高さhを求めることが出 来ます.

 $h=2\gamma/\rho gr$ 

(6-8)

水の表面張力 $\gamma$ は約72 mN/m (72 dyn/cm),密度 $\rho$ は1.0 g/cm<sup>3</sup>です.そこで, 毛細管半径rが1 mmの場合, 1.5 cm, 0.1 mmの場合には15 cm, 0.0001 mm (0.1  $\mu$ m)のときは15 mも水はガラス管内を上昇することとなります.しかし, 実際には水はガラスを必ずしも完全に濡らすわけではなくて,水の上昇高さhから水の表面張力 $\gamma$ を求めるのには,後ほどお話する接触角 $\theta$ を含んだ(6-8') 式が使われています.

 $\gamma = \rho g r h/2 \cos \theta$ 

(6-8')

Young-Laplaceの式を用いるとシャボン玉 (写真6-2)の膜の強さを知ること が可能です. シャボン玉の場合, 空気と接する面はシャボン玉膜を挟んで内外 の2面ですから, Young-Laplaceの式は $\Delta P=4\gamma/r$ となります.

表6-1は、直径3.8 mm~18.5 mmのシャボン玉の内圧を測定し、Young-



写真6-2 シャボン玉

直径(mm)	$\Delta P (cmAq)^{*)}$	$\gamma$ (dyn/cm)
3.824	0.456	21.3
4.589	0.377	21.1
5.002	0.365	22.3
5.466	0.322	21.6
6.858	0.273	22.9
7.683	0.243	22.9
8.014	0.231	22.7
9.591	0.194	22.8
11.314	0.164	22.7
18.563	0.103	23.5

表 6-1 シャボン玉の直径と内圧, 膜強さ

\*) cmAq:水柱の高さ

Laplaceの式で膜の表面に作用する力を求めた結果を示しています<sup>6)</sup>.水に洗 剤を加えて作ったシャボン玉液の表面張力は、約21 mN/mです.シャボン玉 膜の強さは、シャボン玉液の表面張力にほぼ等しいことが分かります.また、 シャボン玉が大きくなると膜の厚さは減少しますが、膜強さはわずかに増加し ています.このように、シャボン玉膜では、ある箇所で厚みが減るとその部分 の膜の強さが増して、シャボン玉膜が破裂するのを防いでいるのです.

万有引力で有名なニュートンやデュワー瓶で著名なデュワーたちは、シャボン玉が、なぜ壊れずに存在できるのかに関心をいだき研究しました.デュワーの作ったシャボン玉は、322日の間壊れず、また直径1.2 mまで成長できたと

伝えられています.

表面張力は、単位表面積の持つ自由エネルギー変化で、 $J/m^2$ の単位を持ちま す.しかし、古くから液体表面の単位長さにかかる力として認知されたことか ら、その単位としてdyn/cm ( $\equiv g \cdot cm^2/s^2$ )が使われてきました. SI組立単位を 使うとN/mであり、 $10^{-3}$  N/m が1 dyn/cmとなります.また、単位表面積あ たりの自由エネルギー変化は  $J/m^2$  (1 J=1 kg · m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)の単位を持つことから、 1 mJ/m<sup>2</sup>=1 mN/m=1 dyn/cmの関係があります.現在では、固体については、 表面自由エネルギーの単位としてmJ/m<sup>2</sup>、液体では表面張力の単位mN/m(ま たはdyn/cm)が慣用的に使われています.

# 6-4 濡れるということ - 濡れの尺度 - 接触角 -

固体表面を液体で濡らす現象は、日常生活の様ざまな場面で目にすることが 出来ます. 切手を封筒に張り付けることを考えて見ましょう. 糊面を水で湿ら し, 封筒に押し付けて乾燥すれば出来上がりです. 接着過程は, 液体にした糊 を固体の表面に広げ, 固化することで完成するのです. このように, まず液体 が固体を良く濡らすことが大切です. 高温接着プロセスでは, 固化する際に, 接着される固体との膨張率差が大きくないことも大切です.膨張率の差が大き いと冷却して固化する際に, ひずみで界面での破壊が起こります.

もうひとつ例を挙げましょう.フライパンで目玉焼きを作ります.フライパ ンの表面に油をひいて焦げ付きを防ぎます.これは,油をひいた面が水をはじ くことから焦げ付かないのです.水をはじくフッ素系樹脂でコーティングした ものが,「焦げ付かないフライパン」として売られているのもご存知でしょう. このように,濡れ性の良し悪しが日常生活では重要な役割を示します.それで は,濡れ性はどのように評価されるのでしょうか.

図6-3のように液体を固体基板上に滴下した時,基板上で液滴が丸くなる場合は濡れにくい,薄いレンズ状に広がる場合は良く濡れると言います.濡れの評価には,固体基板と液滴間の角度,接触角θが使われます.この接触角θが 90度より大きな場合は濡れない系,90度より小さい場合は濡れる系です.



図 6-3 固体基板上の液滴

それでは、この接触角 $\theta$ は、何で決まるのでしょうか、固体基板の持つ表面 自由エネルギー(表面張力)<sub>K</sub>、液体の表面張力 $\chi$ および固体・液体間の界面 張力 $\gamma_{SL}$ の間には、図6-4に示すように水平方向に作用する力の釣合いを示す Youngの式 (6-9) が成り立ちます.

 $\gamma_{\rm S} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm L} \cos\theta$ 

(6-9)

(6-9) 式からは、物質の組み合わせによって $\gamma_5$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_{SL}$ の値が決まり、接触 角 $\theta$ は自然と決まるように見えますが、必ずしもそうではありません. 固体の 表面張力 $\gamma_5$ は、その履歴により大きく変化するからです.







図 6-5 前進接触角と後退接触角

水面にアルミニウムの1円玉を浮かべたことがありますか.だけど,直前に 水で濡らした1円玉は、もはや水面に浮かべることは出来ません.前処理の影 響を受けて、アルミニウム表面状態は変化するからです.このことは、水平に 置かれた固体基板に液滴を滴下し、図6-5に示すように基板を傾けると前進接 触角と後退接触角に相違があることからも分かります.接触角は、置かれてい る表面の状況を反映して敏感に変ります.そこで、接触角の変化を利用して、 固体基板の表面状態を追跡するという実験は、誰にでも簡単に行える手法です が、基礎研究分野でも実用面からも重要な表面の研究方法なのです. - ◇◇◇ コーヒー・ブレイク (アグネス・ポッケルス嬢の物語) ◇◇◇‐

表面張力測定には、古くから手作りの装置が使われてきました.表面張 力の測定装置の話を始める前に、アグネス・ポッケルス嬢のお話をしたい と思います.ポッケルス嬢 (Agnes Wilhelmine Louise Pockels, 1862-1935: 写真6-3)は、父がオーストリアの軍人であった家庭に、1862年イタリアの ベニスで生まれました.その後、父親の病気のためザクセン王国(現ドイ ツ)のブランズウイックに移り、生涯をその地で過ごします.彼女の弟 Frederichは、物理学者として結晶の光電気効果(ポッケルス効果)にその 名前を残しています.ポッケルス嬢は、少女時代から科学に興味を持つ子 でした.両親が病気がちで、その介護と家事に忙しく、高等教育を受ける 機会には恵まれなかったのですが、自然科学に対する憧れから、家事の合 間に台所でありあわせの道具を使い、水の表面張力の測定を始めます.写 真6-4はその装置を再現したものです.

秤の一端より垂らした糸の先端に円板(最初は洋服のボタン使ったと言 われています)を付けます.円板を測定液体に浸した後,秤の他端に円板 が液面を離れるまで錘を載せます.離れたときの錘の重さから,表面張力 を求めます.そのような実験を続けて,水面の汚染による表面性質の変化 について,数多くの興味深い結果を得ます.1891年,ゲッチンゲン大学の





**写真 6-4** ポッケルスの表面張力測定装置(複製) (American Physical Society のホームページより)

写真 6-3 アグネス・ポッケルス (Agnes Pockels) 嬢

MARCH 12, 1891]	NATURE	437	
coolides with a good lader. Alth rectore-rel fact this first of any rectore-rel fact this first is may no reference to those engred in the p prove thick doubt this has hope any of the second second second work. A go and star, Wr.B. Bah a future addition it will be as well to enginee this proper thick.	ough the work has their downly, which is the descript and problem of the state of the problem of the state of the state of the redshift of the state of the same prior. Will be Addited, which is the re- troffering encounty. As the state of the the state of the same prior. The state of the same prior will be Addited, which is the redshift of the the state is the provide on the state of the same prior will be addited by the three best provide on the state of the same prior will be addited by the state of the same prior will be addited by the same prior the same prior will be addited by the will be will	sense in which he seem the word, he moved a "which" hypothesis. It is a sense of the set of the set of the set of the set of the first set of the set of the set of the set of the first set of the set of the set of the set of the first set of the set of the set of the drew and to have Therease works for the set of the set of the set of the set of the set of the set of the set is where a set of the set of the set of the set of the set of the set of the set of the set of the set of the set of the set of the set is where a set of the set	
LETTERS TO THE E (The Editr day and hild Manuf rates prived by his services and the services is return, or is surround with his measure this island of its file or any products is island or any constraints prof. Yan der Walls on the Contin and Ossevons Stitus	DITOR. DITOR. DITOR. Interfactor of Ista <sup>2</sup> contains a dag thread of Ista <sup>2</sup> contains a dag relative thread of Ista <sup>2</sup> contains a dag of Ista <sup>2</sup> contains a dag sector of Ista <sup>2</sup> conta	se probleded is your hat inner was not redicion of Alexandra Theorem beause, with all, or shows that the beause, with all, or shows that the start and set water, and from that desire the words and is any strain, restrictly not there from Marwell, desire the words and is any strain, restrictly not there from Marwell, marwers, but T way make a for this and Marwell is not solido constand the Marwell is not solido constand	
I CANNOT but thisk that my friend MA And no Fred. Yu and Yuah. I have been any dispute as in the fact that the moth open in orthodom, you that have form mainly itree. In spite of its defects the by Maxwell at the time of its publics factored. If, however, Yan der Wahl the following facts should be consideren passed <sup>20</sup> . Propose appreciation of the the following facts should be consideren passed <sup>20</sup> . Advantum Nature 1	. Battonky is a links Links the safety dagram. My mitism of Van der to be a safety and the safety of	Weak's easy to have very alread, in a like averaging and alreading and all before anoty from the second and all before anoty from the second all all were in a large research and all integration and all all and the second all all all and the second all all all all all all all all all all	
directly referred in, but the full account in Pergenergy / Account (Regionnegates quested (p. 40%). <ol> <li>(f) This reference is followed by a long personal of Andrews " (p. 407).</li> <li>(f) Op, a 20% following passage care tion of the tragereture—the critical temps in the account of passage are well as in the dr. The bosome of this remarkable datase river as to the so-catter personance or so.</li> </ol>	and rowing a good of the second secon	(cf Testica, most had vega (cf the scorespicarying try beauty spycharem has arrived at the beauty of a constantiant was, be beauty of a constantiant was, of any one ment work, so it is due of any one ment work, so it is due the beauty sectors many injectual had been been been been been be of high sectors, many injectual the degraduation beauty and the degraduat	
ef gues generally, holoige is Andrew. erg to treak this enclains free appendic to the start of the start of the start erg by the start of the start of the start erg by the start of the start of the start erg by the start of the start of the start well," which fails are the start of the start well, "which fails are the start of the start well," which fails are the start of the start well with the start of the start of the start of the well well are start of the start of the start of start of the start of the start of the start is there of the start of the start of the start "Theory of Hest" jak as and the start of the start of the start of the s	That it we are on the state of	Brannewski, Jonary 10. direction opport 11 dig to tombol oblastiko opport 11 dig to tombol oblastiko opport 11 dig to tombol director oblastiko on the adjust of ware medica, i thought is such as the second opport of the second of a thermoles adjust this second of a thermole, which i have applied to the second opport of the second opport of the second opport opp	
clearly represent in the abstract of the work of each of the section of the se	is cf. Address (Pag., plant, A remarkation in sector and a baselit reint a baselit reint and baselit reint and and and a baselit and addresside and baselit and and addresside and and and and and baselit and and and and and and and addresside and and and and and and addresside and and and and and and addresside and and and and and and and addresside and and and and and and and addresside and and and and and and and and addresside and	ye can lower, S. can while, y can high solution to its in foregin, so that the solution to its in foregin, so that the solution. The solution of the balance, S. J. Allander the particular solution. Solution is a solution in solution of the solution of the solution of the solution of the solution and solution of the particular solution is a solution of the solution solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the solution of the	
And a restrict $\frac{1}{2}$ to the west $1$ loss of $1_0$ theoretical considerations." A form of the theoretical considerations." A form of the the parage on $p$ , at the hower, he fully add the manage on $p$ , at the hower, he fully add the manage of the state of the the state of the the state of the state of the state of the state field and generate states. He only may the NO. 1115, VOL. 4.23	present to the limit of present contribution of interaction $\mathcal{L}_{i}$ in the limit of the limi	where the two lokes, it have not this of allings. The spearsus, ag any condition of transien which is the loke way of currents heraling market transien is any part of the sub-transient [N.T. acknown 1]	
	ルハぬい明又と取	, ere inaturej	

物理学科の学生であったフレデリックの強い勧めがあって,この分野の泰 斗レイリー卿 (John William Strutt, 1842-1919, 1873から第3代Rayleigh男 爵) に,得られた結果を記したドイツ語の手紙を送ります.その面白さに 驚いたレイリー卿は,推薦文をつけて「Nature」誌に送ります(写真6-5). その後,彼女は,両親の介護と家事の合間に,この手製装置を用いて,年 1報のペースでNature(1894年まで)やドイツの科学誌に研究成果を発表し 続けます.1932年,70歳の誕生日には,地元ブランズウイック工科大学で 女性初の名誉博士の称号を得ます.彼女の生涯は,科学する心とは何かを 私達に教えてくれます.この手紙を「Nature」誌に送ったレイリー卿は,そ の後,空が青く見える理由を示すレイリー散乱,地震の表面波(レイリー 波)の研究を始めとする多くの仕事を残し,1904年には,気体の密度とそ の成果によるアルゴンの発見でノーベル物理学賞を受賞します.

# 6-5 高温融体の表面張力測定用材料の選択

高温融体の表面張力の測定には、室温液体で行なわれてきた多くの方法を使 うことができます、温度を上げると、表面での物理的吸着による汚染が減るこ とから、条件さえ整えば、室温や低温での測定に比べて再現性の良い測定も可 能です.ただ、高温に伴う材料の安定度の低下や化学反応による測定融体の汚 染を防ぐため、測定融体と接する容器、装置、部品などの材質選択には一定の 配慮が不可欠です。

溶融金属の表面張力の測定用材料には、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マグネシア (MgO)などの酸化物が用いられます.だが、チタン(Ti)のように酸素との親 和力の強い金属融体については、カルシア(CaO)のような安定な酸化物を用 いてもある程度の反応は起こります.溶融塩や溶融スラグ・フラックスには、 金属製容器が使われています.

表6-2には溶融フッ化物,および酸化物に用いられる容器と使用雰囲気の例 を示しています.溶融フッ化物,酸化物,およびスラグ,フラックスなど融体

 化合物	融点 (K)	容器	雰囲気	
LIF, NaF, KF, RbF, CsF	1121, 1269, 1131, 1048, 954	Pt, Rh, Ir	Ar, N <sub>2</sub>	
MgF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub>	1536, 1691, 1673, 1593	Pt-20Rh, Ir	Ar, N <sub>2</sub>	
GdF <sub>3</sub> , NdF <sub>3</sub> , LaF <sub>3</sub> , CeF <sub>3</sub>	1515, 1679, 1772, 1733	Pt-20Rh, Mo	Ar	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2323	Ir, W, Mo	Ar, N <sub>2</sub>	
Cu <sub>2</sub> O	1509	MgO	Ar, He	
GeO <sub>2</sub>	1389	Pt	Air	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1733	W	Ar	
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2293	Mo, W	Ar, Ar-10%H <sub>2</sub>	
BaTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub>	1978, 2243	Ir	Ar, $CO_2$	
BaMoO <sub>4</sub> , BaWO <sub>4</sub>	1753, 1833	Pt	Air	
CaMoO <sub>4</sub> , CaWO <sub>4</sub>	1723, 1853	Pt	Air	
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1773	Ir	N <sub>2</sub> , Ar	
Nd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1833	Ir	Ar	
$Y_3Al_5O_{12}$	2230	Ir	Ar	

表 6-2 溶融フッ化物,酸化物用測定容器の例

の測定容器には、貴金属であるAu(金,融点1337K), Pt(白金,融点2017K), Rh(ロジウム,融点2239 K), Ir(イリジウム,融点2683 K)などが多用されま す. Rh, Irについては、高温・強酸化性条件では、酸化による昇華損失が僅か に起こるので、中性もしくは弱酸化性雰囲気のもとで使われています.高融点 金属のW(タングステン、融点3683 K)やMo(モリブデン、2893 K)も使用で きますが、空気中では400℃以上で三酸化物として昇華が起こり、一部は測定 融体中に溶け込みます. MoO<sub>3</sub>(三酸化モリブデン、融点1068 K)やWO<sub>3</sub>(三酸 化タングステン、融点1743 K)の表面張力は70 mN/m、100 mN/mと低く、汚 染によって表面張力の測定値を低下させることとなります.

酸化鉄のように気相の酸素分圧に応じて酸化状態が変化する酸化物を含む融 体では、気相酸素分圧の制御と適切な容器の選択が重要なテーマです.たとえ ば、酸化鉄を白金-10%ロジウム合金のるつぼに入れて空気中で加熱すると、

空気の酸素分圧0.21気圧と平衡する酸化鉄融体  $\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}} \approx \frac{1}{3}\right)$ が得られま す.更に,酸素分圧を下げて二価の鉄イオン (Fe<sup>2+</sup>) 濃度を高めようとすると, 鉄そのものの析出がなくても,るつぼ中に溶け込んでるつぼの融点を低下させ ます.更に鉄の溶け込み量が増すと,るつぼに穴を開けてしまいます<sup>7)8)</sup>.

# 6-6 表面張力の測定方法

金属液体,溶融塩,溶融スラグなど,高温融解体の表面張力測定には,室温 で使われる,①静滴法,②最大泡圧法,③円筒,円板,円錐引き上げ法,④懸 滴法,⑤液滴重量法,⑥毛細管法などが使えます.その方法の概要と高温融体 に利用する場合の注意点を述べましょう.

(1) 静滴法

水平固体基板上の液滴の形状から,静滴法では表面張力を求めます.この場 合,液体と固体が濡れないことが不可欠です.この方法は,濡れ性の観点か ら,固体酸化物や窒化物の基板上で溶融金属の表面張力測定に適しています.



図 6-6 液滴法の説明図

溶融スラグや溶融塩にこの方法を適用する場合には,濡れ性の悪い基板材料として,もっぱら黒鉛が使われます.図6-6には固体基板上の液滴の形状を模式的に示します.

基板上の液滴は,重力の影響を受けて球体から変形し,その輪郭は前に述べたYoung-Laplaceの式(6-5)で表わされる形状を取ります.

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{6-5}$$

なお、*AP*は輪郭上の座標点 (*x*, *z*) での液体内部と外側との圧力差で、*R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub> はこの点において直交する二つの主曲率半径を表わしています. 紙面を含む平 面上の曲線に対する*R*について次の関係があります.

$$dx/d\phi = R\cos\phi \tag{6-10}$$

$$dz/d\phi = -R\sin\phi \tag{6-11}$$

$$R = \frac{1}{q_3(q_1 - z) + q_2 - (\sin\phi/x)} \tag{6-12}$$

ここで、 $q_1 = h$  (hは液滴の高さ)、 $q_2 = 2/b$  (bは液滴頂点での曲率半径)、  $q_3 = \rho g / \gamma (\rho$ は液滴の密度)を示します. (6-10)、(6-11)、(6-12)式は次のよう に差分の式に置き換えると解くことが出来ます.

$$x_{i+1} - x_i = R_i \cos \phi_i (\phi_{i+1} - \phi_i)$$
(6-10')

$$z_{i+1} - z_i = -R_i \sin \phi_i \ (\phi_{i+1} - \phi_i) \tag{6-11}$$

$$R_i = \frac{1}{q_3(q_1 - z_i) + q_2 - (\sin\phi_i / x_i)} \tag{6-12'}$$

いまi=0の時,  $x_0=0$ ,  $z_0=h$ とし, 例えば $\Delta \phi = \phi_{i+1} - \phi_i = 0.01$ と仮定して,  $\phi_i = 0$ から $\phi_i = \pi$ (=3.14)まで順に $x_{i+1}$ ,  $z_{i+1}$ を計算します.  $z_{i+1} \le 0$ になったときに計



図 6-7 静滴法による表面張力測定装置

算は終了です. パラメータであるbは次のようにして求めます. 液体が基板と 濡れない場合,接触角 $\theta$ =180°です. そこでz=0の位置で, $\phi_{z=0}$ = $\theta$ -90°が得 られるように少しずつbの値を変化させて繰り返すことで,接触角 $\theta$ =180°の 場合の液滴の輪郭が求められます.

著者らは,静滴法による溶融鉄合金の表面張力の測定には,図6-7に示す装置を使っています.静滴法の測定において重要な点は,基板上に対称性の良い液滴を形成し,その形状を正確に計測することです.この装置では,液滴の形状観察は,一方向のみですが,90度ずれた位置にさらにもう一つ観察窓を設けて,液滴の対称性を確認することも行われます.基板上に固体金属を置いて昇温融解し液滴を作る方法では,固体基板と試料金属とが始めに接していた部分とそうでない部分で濡れが異なる場合には,時として非対称な液滴が形成されます.その防止には,固体基板上に,接触面の少ないボール状の金属試料を置いて融解することも行われます.対称性の良い液滴を得るために,図6-8のような漏斗中で金属試料を溶融し,押し棒で一滴だけ滴下する方法を筆者らはよく使います.

固体基板上の液滴形状は,液体の表面張力と液体の密度により変化します. 同じ体積の液滴を作っても,表面張力が大きく密度の小さい液体ほど球形に近



く,表面張力の小さく密度の大きい液体ほど上下に押しつぶされた形状となります. Young-Laplaceの式を使って、液滴の表面張力を精度良く測定するためには、球形に近い滴の形状ではだめで、少し上下にひしゃげた形が必要です. このような条件は、滴下量を増すことで達成されますが、滴が大きくなると、 固体基板上の滴は不安定となります.水平からのわずかなずれや外部からの少 しの振動で、液滴は基板上よりすべり落ちます.このような場合、ナイフエッジの壁を持つるつぼになみなみと注がれて盛り上がった液体金属の形から表面 張力を算出する、大滴法(図6-9)を使います<sup>10)</sup>.





実際に撮影された図6-10のような液滴について,古くは,Young-Laplace式 を変形した(6-13),(6-14)式を用いて求められたBashforth & Adamsの表<sup>11)</sup> を利用して,表面張力を算出する方法が利用されてきました.

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin\phi}{(x/b)} = 2 + \frac{\beta z}{b}$$

$$\beta = \frac{g\rho b^2}{\gamma}$$
(6-13)
(6-14)

ここで、bは液滴の頂点での曲率半径で、たとえば、 $\phi=90^{\circ}$ のときでは液滴の 最大径の1/2(x)の値と最大径の位置から頂点までの高さ(z)を計測し、 Bashforth & Adamsの表から $\beta$ およびbを決定します。その値を使い(6-14)式 で表面張力 $\gamma$ を求めます。密度 $\rho$ は、Bashforth & Adamsの表から求めた液滴 の体積Vと試料の質量から決定するか、他の測定法で求めた値を使います。

最近では,輪郭線上の座標の測定値をコンピュータに入れて最もよく測定点 を再現するいわゆるカーブフィッティング法も使われています.



図 6-10 Bashforth & Adams の表による表面張力の測定

この場合,以前示した(6-10),(6-11)および(6-14),(6-15)式を連立して 最適な表面張力γを求めます.

 $dx/d\phi = R\cos\phi \tag{6-10}$ 

 $dz/d\phi = -R\sin\phi \tag{6-11}$ 

$$\beta = \frac{g\rho b^2}{\gamma} \tag{6-14}$$

$$\gamma = \frac{1}{\beta z - \sin \phi / x + 2} \tag{6-15}$$

コンピュータプログラムを利用して,液滴の形状から表面張力γと密度ρを求 める方法は最近とみに発展しています<sup>12)~14)</sup>.

### (2) メニスカス形状から表面張力を求める方法

向井ら<sup>15)</sup>は、図6-11に示すように液体に浸漬した円柱と液体の接触部のメ ニスカスの形状から表面張力を求める方法を報告しています.この場合,白金 るつぼに入れた溶融スラグの中央に白金円柱を垂直に浸漬します.円柱の周囲 にはスラグ液体の軸対称メニスカスが形成されます.この形状をYoung-Laplace の式を変形した(6-16),(6-17),(6-18)式に入れて,表面張力γを求めていま す.

$$\gamma\left(\frac{1}{R_{1}} + \frac{1}{R_{2}}\right) = \rho gh + C_{0}$$
(6-16)
$$\frac{1}{R_{1}} = (\partial^{2} z / \partial x^{2}) / (1 + (\partial z / \partial x)^{2})^{3/2}$$
(6-17)

$$\frac{1}{R_2} = (\partial z / \partial x) / [x(1 + (\partial z / \partial x)^2)]^{3/2}$$
(6-18)

ここで, 定数*C*<sub>0</sub>は変曲点*A*における条件(6-19)を(6-16)式に代入して得られる(6-20)式から求めることができます.

$$z = Z_A, \ x = X_A, \ R_1 = \infty, \ R_2 = -X_A / \sin \alpha$$
(6-19)  
$$C_0 = -(\gamma \sin \alpha / X_A + \rho g Z_A)$$
(6-20)



図 6-11 メニスカス形状から表面張力の決定 15)

この $C_0$ をYoung-Laplaceの式 (6-16) に入れて得られる (6-21) 式が、メニス カスの形状を表すことと成ります.

$$(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) = (\rho g / \gamma + C_0)(z - Z_A) - \gamma \sin \alpha / X_A$$
(6-21)

そこで,(6-21)式に表面張力γを入れて計算を繰り返し,実測されたメニスカ ス形状を最も再現できるγの値を求めることとなります.静滴法で表面張力を 測定する場合,液滴をのせる基板材料として濡れ性の悪い材料を見つけること は困難です.その例外は黒鉛ですが黒鉛との反応を配慮すると,測定温度には 限界があります.本法の長所は,酸化物融体と濡れ性のよい材料が利用できる ことにあります.

### (3) 最大泡圧法

最大泡圧法では、図6-12に示すように半径rの毛細管を液中に浸漬し、気体を送り込んでその先端に気泡をつくり、その気泡が破裂して離脱するときの最大圧力を測定し、表面張力 $\gamma$ を求めます。毛細管の先端で気泡が、毛細管半径rと同じ半径の半球状で破裂するとしてYoung-Laplaceの式(6-5)に $R_1=R_2=r$ を代入すると、表面張力が支えられる気泡圧 $\Delta P_1$ が求められます。実際は、毛細管の浸漬深さHに対応する水中圧 $\Delta P_2$ が加わるので、気泡の示す最大圧 $\Delta P$ 



図 6-12 毛細管先端の気泡形状

は(6-22)式となります.

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = \frac{2\gamma}{r} + \rho g H \tag{6-22}$$

ここで,ρは測定する液体の密度です.

水中のガラス毛細管先端で気泡の写真 (図6-12中央) に見られるように, 実際の気泡は変形した楕円形状です. そこで, その変形を考慮して, 気泡の破壊する最大圧の表面張力項 $\Delta P_1$ をSchrödinger (シュレディンガー)による補正式, (6-23) 式に代入して, 表面張力γを計算することになります<sup>16)</sup>. 表面張力の計算に必要な毛細管の内径rは, 室温で計測した値に測定温度での毛細管材料の膨張率を乗じた値を用います. 著者らは白金およびモリブデンの膨張率として次の値を採用しています<sup>17)</sup>. また, (6-22) 式の第二項 $\Delta P_2$ は, 測定液体の密度  $\rho$ の値を求めるために使われます.

$$\gamma = \frac{r\Delta P_1}{2} \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{rg\rho}{\Delta P_1} \right) - \frac{1}{6} \left( \frac{rg\rho}{\Delta P_1} \right)^2 \right]$$
(6-23)

白金の線膨張率17)

$$\begin{split} \Delta L/L = & 9.122 \times 10^{-6} (T\!-\!293) + 7.467 \times 10^{-10} (T\!-\!293)^2 \\ & + 4.258 \times 10^{-13} (T\!-\!293)^3 \qquad 293 \text{ K} \!<\! T \!<\! 1900 \text{ K} \end{split}$$

モリブデンの線膨張率17)

 $\Delta L/L \!=\! 0.760 \!\times\! 10^{-3} \!+\! 7.583 \!\times\! 10^{-6} (T\!-\! 1545) \!+\! 1.3297 \!\times\! 10^{-9} (T\!-\! 1545)^2$ 

 $+1.149 \times 10^{-12} (T - 1545)^3$  1545 K < T < 2800 K

図6-13は内径約1.6 mmの白金毛細管を用いて, 溶融フッ化カルシウム中に気 泡を作った時, 観察された最大気泡圧力と毛細管浸漬深さの関係です. 温度一 定とした場合, 浸漬深さと気泡の最大圧との間の直線関係は良好で, この直線 の勾配から測定融体の密度 ρ を求めます.

著者らが使っている気泡の最大圧を測定するシステムを図6-14に示します. 通常の液体では気泡の発生速度は約2気泡/分程度ですが,高粘度液体では,速 度を変えても測定最大圧が変化しない条件に達するまで,気泡の発生速度を遅 くします.そこで,光ファイバー用ガラス融体のような高粘度融体では1気泡 発生に10分を要することも起こります.圧力は,図6-14のように最大測定圧 100~250 mmAq.の差圧電送器で電圧に変換し,AD変換の後ノートPCのディ

138



図 6-13 最大泡圧法における浸漬深さと最大泡圧の関係(測定試料: CaF,)



図 6-14 最大泡圧法の圧力計測システム

スプレーに表示し記録します.

最大泡圧法の精度は,気泡を生成する毛細管の先端に大きく依存していま



図 6-15 毛細管先端での気泡の破壊・離脱

す.図6-15には、毛細管先端で気泡離脱の際の様子を示しています.毛細管材料と測定液体とがよく濡れる系では、内径に規制されて気泡は成長し、離脱します.濡れの悪い材料の組み合わせでは、最初は内径で規制されて気泡は成長しますが、圧力がある閾値を越すと毛細管先端を気泡は外径の方向に滑り、外径で規制されて気泡の離脱に至ります.前者と後者の違いは、図6-16のように送気中の気泡内の圧変化を観察すると明らかです.図6-16(a)は溶融塩や溶融スラグに対して白金のような金属製の毛細管を使用した場合、(b)は金属融体に酸化物系毛細管を使用した場合に見られます.後者のように濡れない組み合わせでは、表面張力の計算には毛細管の外径を用いることになります.常に内径で規制され気泡が発生・離脱するように図6-17(a)の代わりに、(b)、(c)、(d)の様な毛細管の先端形状も利用されています.



図 6-16 気泡の破壊前後の毛細管内圧力変化



図 6-18 最大泡圧法による表面張力測定装置(測定温度 1550℃以下)

図6-18には、1550℃以下で最大泡圧法による表面張力測定装置<sup>18)~20)</sup>の例 を示します. 起泡用Arガスを送り込むために先端の白金毛細管とアルミナ製 のパイプとはガラス粉末を混ぜたセラミックス系接着剤にて接着されていま す.図6-19は融点が2000℃以上の融点を持つ溶融アルミナの表面張力測定に 用いた装置<sup>20)21)</sup>を示します.この場合,測定容器であるMoるつぼを高周波 電流で直接加熱しますが,断熱のためにその外側にジルコニア粉末を充填し, また上部には熱反射板を設けています.



図 6-19 最大泡圧法による表面張力測定装置(測定温度 2300℃以下)

(4) 懸滴(Pendant Drop) 法および液滴重量(Drop Weight) 法

水道の水が蛇口から少しずつ漏れ出る時,小滴となって成長し,ついには落下します.落下直前の液滴の形状から表面張力を求める方法が懸滴法で,落下した液体の重さからそれを求める方法が液滴重量法です.図6-20には,向井らにより溶融スラグの表面張力の測定に用いられた,懸滴法の装置の例<sup>22)</sup>を示しています.パイプ先端に成長した液滴は,重力の影響を受けて下方に伸びた



図 6-20 懸滴法による表面張力測定<sup>22)</sup>

球形となります.この形状は、Young-Laplaceの式から導かれる(6-24)式で与えられます.

 $\frac{2\gamma}{b} - \rho gz = \gamma (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ (6-24)

ここで、 $\rho$ は液体の密度、bは先端 (z=0)における液滴の曲率半径、 $R_1, R_2$ は そこからzだけ上方における液滴面の直交する曲率半径を示しています.(6-24) 式に適当な表面張力値 $\gamma$ を代入して計算された液滴の形状が、測定形状を満す まで繰返し計算をすれば表面張力は得られます。一方、Fordhamは、直径 $d_i$ を 持つ円周部分に働く表面張力とそれより下の滴体積に働く重力釣り合いから表 面張力を求める (6-25) 式を提案しています<sup>23)</sup>.

 $\gamma = J \cdot g \rho d_e^2 \tag{6-25}$ 

ここで, J は液滴の形状にかかわる補正係数で, d<sub>s</sub>/d<sub>e</sub>の比により図6-21のよう に変化します<sup>23)</sup>.この方法の長所は、滴下のためのパイプの材料として、測 定液体と濡れの良い材料が使えることで,静滴法では基板の選択が困難な溶融 酸化物やフッ化物のような融体にも適用が可能です.棒状の金属を使い,先端 を加熱溶融して液滴を作る方法で,他の材料と接触による汚染なしに表面張力 を求めることもできます.高温で安定な測定用材料の選択が困難なタングステ ン(W)やモリブデン(Mo)のような高融点金属の表面張力測定に、この方法 は使われます.

一方,液滴重量法では、図6-22のように懸滴法のと同じ装置を用い,吊り下 がった液量が増して表面張力が支えきれなくなって分離し落下した後に,液滴 の重量mを測定し(6-26)式で表面張力を求めます.

 $mg = 2\pi r \gamma \cdot F$  (6-26) 実際の液滴の分離過程では、分離の前に表面張力が支えてきた液体の一部が分 離せずに残ります.そこで、HawkinsとBrownにより導入された補正項Fが、 計算に加わります<sup>24)</sup>.



図 6-21 懸滴法における液滴形状 x (=d\_/d\_) に対する補正係数 J



図 6-22 液滴重量法の説明図

(5) 円板,円筒または輪環(リング)引上げ法

よく濡れる材料でできた円板,円筒あるいは輪環を測定液体に浸漬し引き上 げると,液体は表面張力に支えられて液面よりある高さに吊り上ります.これ らの方法では,吊り上った液体が分離するさいに観察される最大の力から,表 面張力 γ を求めます.

図6-23は円筒(外径r<sub>1</sub>,内径r<sub>2</sub>)を液体に浸漬し引き上げて,吊り上がった 液体が円筒より分離する直前の様子を示しています.持ち上げられた液体を支 えている力は,円筒の内側と外側に働く表面張力です.力の釣り合いから(6-27)式,(6-27<sup>'</sup>)式が成り立ちます.

$$F = (2\pi r_1 + 2\pi r_2) \cdot \gamma + (\pi r_1^2 - \pi r_2^2) g \rho h$$

$$\gamma = \frac{F}{2\pi (r_1 + r_2)} - \frac{r_1 - r_2}{2} g \rho h$$
(6-27)
(6-27)



図 6-23 円筒引上げ法による表面張力測定

(6-27')式から求められる表面張力の値は,実際の値より若干異なる傾向があ ります.これは,円筒と液体の完全濡れ(接触角θ=0°)を仮定していること, 円筒から分離直前で液体の形が円筒ではないことにあります.T.B.Kingは, 表面張力既知の液体を用いて補正係数を定め,(6-27')式に乗じて,溶融ガラ スの表面張力を求めています<sup>25)</sup>.

円板法では、図6-24のように円筒の代わりに半径Rの円板を液体に浸漬し、 吊り上げられた液体が引き離されるときに観察される最大力Pを測定し、(6-28) 式を利用して表面張力γを求めます.



$$\gamma = \frac{P^2}{4\pi^2 R^4 \rho g} \tag{6-28}$$

MaurakhとMitinは、図6-25の2550℃まで昇温可能な装置で、円筒および円板 引上げ法による溶融アルミナの表面張力測定を行っています<sup>26)</sup>. 輪環(リン グ)引上げ法では、輪環(内径と外径の平均R, 針金の半径r)が液体に浸漬さ れ、持ち上げたときに吊り上った液体の分離するときに働く力Fを測定しま す. 針金の半径rが小さい場合、円筒引上げ法の(6-27')式で $r_1=r_2=R$ と置く (6-29)式が使用されます.実際の液滴の輪環分離過程は複雑であり、補正係数 fを乗じた(6-29')式で表面張力γは計算されます.係数fは、輪環の半径R、液 滴に体積vおよび針金の半径rの関数として式(6-30)の形で、Hawkinsらや Freudらにより与えられています<sup>27)28)</sup>.

$$\gamma = \frac{P}{4\pi R}$$
(6-29)  

$$\gamma = f \frac{P}{4\pi R}$$
(6-29')  

$$f = f \left(\frac{R^3}{v}, \frac{R}{r}\right)$$
(6-30)

## (6) Paddy のコーン引上げ法

円筒, 輪環, 円板引上げ法では, 液滴分離の際の力を測定しますが, 引き上 げ速度や引上げの際のわずかな振動により測定値が影響を受けます.この点を 改良したのがPaddyによるコーン引上げ法<sup>29)</sup>です.コーン引上げ法では, 図 6-26に示すコーン角度¢を持つコーンを測定液体に浸漬し, コーンに働く力を 測定します.コーンに働く力Fには, コーンとメニスカス界面に働く表面張力, コーンにより引き上げられた液体の重さ, およびコーンに働く浮力よりなって います. 図6-27は, コーン角度30°の石英製のコーンを脱イオン水, およびエ タノールに8~10 mm深さに漬けた後, ゆっくり引き上げたときのコーンに働 く力の変化<sup>30)</sup>を示しています. コーンを沈めていく過程では, 表面張力とコー ン上に上昇した液体の重さによりコーンに働く力は増加します. だが, 円錐型



図6-27 液中に浸漬後降下・上昇したときにコーンに働く力の変化

コーンであるため、ある深さに達すると浮力の効果が増して、コーンに働く力 は極大値を通って減少に転じます. コーンの引上げに転じると、同様な経過で 極大値を持つ曲線が得られます. 脱イオン水とエタノールについて得られる曲 線には、コーンを沈める過程と引き上げる過程の曲線の挙動に大きな相違があ ります. エタノールでは両過程の曲線が完全に一致します. この相違は、コー ン材料である石英と測定液体の濡れ性の違いにあります. この相違は、コー ン材料である石英と測定液体の濡れ性の違いにあります. この結果は、石英– エタノール系では完全濡れ (接触角 $\theta=0^{\circ}$ )であり、石英–脱イオン水系では 不完全な濡れ (接触角 $\theta>0^{\circ}$ )であることを示しています. また、水の場合、前 進接触角 $\theta_A>$ 後退接触角 $\theta_R$ の関係があり、コーンを引上げる際に観察される 最大力 $F_{max}$ .から求められる水の表面張力が $\gamma=72.2$  mN/mの値を取ることか ら、 $\theta_R=0, \theta_A>0$ であろうと推察されます. なお、エタノールについての曲線 から得られる表面張力は22.4 mN/mです. Paddyのコーン法では、測定液体と コーン間の接触角 $\theta=0$ の場合、コーンに働く力の最大値 $F_{max}$ の値から式 (6-31)を使って表面張力 $\gamma$ を計算します.

 $\gamma = g \rho^{1/3} (F_{\text{max.}}/C)^{2/3}$  (6-31) ここで、Cはコーン角度 $\phi$ で決まる定数で、Paddyにより次のように与えられ ています<sup>29)</sup>. KiddとGaskellはPaddyのコーン法を用いて溶融スラグの表面張 力を測定しています<sup>31)</sup>.

コーン角度 (°)	5	10	15	20	30	45	60	90
コーン定数 <i>C</i>	2.270628	3.664734	3.870544	8.216649	14.92655	35.54834	97.57062	$\infty$

### (7) 毛細管法

毛細管現象の項でお話したように,液体中に毛細管を立てると,液体と毛細管材料がよく濡れる場合,液体は毛細管を上昇しますが,濡れない場合(接触角 $\theta>90^{\circ}$ ),液体は逆に毛細管中を下降します.図6-28は,黒鉛ブロックに大小3個の孔を開け,炭素が溶け込まない銅のような金属の表面張力を測定した例を示します<sup>32)</sup>.この場合,容器内の金属の形状は,X線透過法で求めています. 半径 $r_1$ の毛細管中で元の液面から降下した距離を $h_1$ ,半径 $r_2$ についてのそれを $h_2$ とし,黒鉛と液体金属との接触角を $\theta$ とすると(6-32)式が成り立ちます.



図 6-28 毛細管法による表面張力測定

$$\rho g h_1 + \frac{2\gamma \cos\theta}{r_1} = \rho g h_2 + \frac{2\gamma \cos\theta}{r_2}$$
(6-32)

$$\gamma = \frac{\rho g(h_1 - h_2)}{2\cos\theta} \times \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} = \frac{\rho g H}{2\cos\theta} \times \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$$
(6-33)

そこで、(6-33) 式から表面張力γを求めることになります.

(8) レビテーション法

Rayleighは液滴の自然振動数が表面張力に関わるとして式(6-34)を与えま した<sup>33)</sup>. 質量m(g)液滴試料を自由振動させ、その振動数 $\omega$ (Hz)を測定する と表面張力 $\gamma$ を求めることが可能となります.

 $\gamma = \left(\frac{3}{8}\right)\pi m\omega^2 \tag{6-34}$ 

この式の導出には、液滴が球形に近い、液滴の液体の粘性が低く振動減衰効果 が無視できる、液体は非圧縮性であるとの仮定があることから、金属液体の表 面張力測定にもっぱら使われます.特に、高周波磁場による浮遊溶解技術の発 展とともに使用されるようになりました.使われる高周波コイルの例を図6-29 に示します<sup>34)</sup>.高周波コイルは、液滴の磁気浮揚と共に誘導加熱にも使われ るため、測定試料は金属に限られます.浮揚力の確保から投入する電力量が試 料加熱にも使われるため、温度制御に限界があり、雰囲気ガスとして熱伝導の



図 6-29 表面張力測定用レビテーションコイルの例 34)

高いHeや高くないArおよびその混合ガスを使うことと合わせて, 温度制御は行われます.

# 6-7 界面張力の測定方法

溶融金属 – 溶融スラグ(または溶融塩)間の界面張力の測定には、表面張力 の測定に用いられた静滴法、毛細管法、懸適法、滴重量法と共に新たな手法で ある浮遊レンズ法が利用されています.静滴法、毛細管法、懸滴法では、溶融 スラグ中の金属形状を知ることが必要で、透光性の材料であるパイレックスや 石英製の容器に入れられた溶融スラグ(または溶融塩)の中で、溶融金属試料 の形状を撮影するか、透過X線によるシルエットの撮影が行われます.円筒形 容器中にある金属滴の形状の光学的撮影は、その形状測定に問題があるため、 毛細管法による高さの測定以外はほとんど行われません.図6-30には、透過X 線を用いた静滴法の装置の例を示します<sup>35)</sup>.液滴の形状からYoung-Laplaceの 式(6-13)と(6-14)式の液体の密度 $\rho$ を二相間の密度差 $\Delta\rho$ で置き換えた式で界 面張力は計算されます.

$$\frac{1}{(\Delta\rho/b)} + \frac{\sin\phi}{(x/b)} = 2 + \frac{\beta z}{b}$$

$$\beta = \frac{g\Delta\rho b^2}{\gamma_{MS}}$$
(6-35)

図6-31は液体金属と溶融塩系の界面張力の測定に毛細管法を適用した例で



図 6-30 透過 X 線による表面張力測定装置<sup>35)</sup>



図 6-31 毛細管法による界面張力の測定

す. 容器は, パイレックスや石英製で大小の毛細管中の液柱差Hを光学的に測定します. 毛細管法の表面張力についての (6-33) 式の密度 $\rho$ の代わりに, 二相間の密度差 $\Delta \rho$ を入れた (6-36) 式で界面張力 $\gamma_{MS}$ を計算します.

$$\gamma_{\rm MS} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)gH}{2\cos\theta} \times \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} = \frac{\Delta\rho gH}{2\cos\theta} \times \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \tag{6-36}$$

図6-32のように金属液体の自由表面上に滴下された溶融スラグ小滴の形状か ら界面張力を測定する方法もよく使われています<sup>36)</sup>. この場合,スラグ滴は, 金属液体の表面をレンズ状に広がります. 横からは接触角 $\alpha$ のみが観察されま すが,スラグの表面張力 $\gamma_{s}$ ,金属液体の表面張力 $\gamma_{M}$ と溶融スラグー金属液体 間の界面張力 $\gamma_{Ms}$ 間には,図6-33 (a)のように(6-37)式の釣り合いが成立する と,界面張力 $\gamma_{Ms}$ は(6-38)式を使って求めることができます.

 $\gamma_{\rm S} \sin \alpha = \gamma_{\rm MS} \sin \beta, \ \gamma_{\rm M} = \gamma_{\rm S} \cos \alpha + \gamma_{\rm MS} \cos \beta \tag{6-37}$  $\gamma_{\rm MS}^2 = \gamma_{\rm M}^2 + \gamma_{\rm S}^2 - 2\gamma_{\rm M} \gamma_{\rm S} \cos \alpha \tag{6-38}$ 



図 6-32 浮遊レンズ法による界面張力の測定



図 6-33 浮遊レンズ法による界面張力の計算

液滴が球体の一部である(図6-33(b))と仮定すると, 観察されるレンズ状の 液滴の接触角αは, レンズの幅(2x)と高さ(h)の値から(6-39)式を用いて容 易に求めることができます.

$$\cos\alpha = \frac{x^2 - h^2}{x^2 + h^2} \tag{6-39}$$

この方法では,スラグの表面張力と金属液体の表面張力をあらかじめ知る必要 があります.スラグの表面張力は測定条件(特に測定雰囲気)の影響は少ない ので文献値の利用も可能です.測定雰囲気のわずかな違いにも敏感に影響を受 ける液体金属の表面張力については,同じ雰囲気中において静滴法などで同時 に決定することが望ましいのです.

# 6-8 界面張力測定の面白さ

となります.

二つの相A, Bの表面張力 $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ から, A, B相間に働く界面張力 $\gamma_{AB}$ を予測 することは,非常に困難ですが,各相内における結合様式が類似している組合 せほど,界面張力は小さくなります. GirifalcoとGoodは $\gamma_{AB}$ と $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ との間に (6-40)式の関係を導入しています<sup>37)</sup>.

 $\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi \sqrt{\gamma_A \gamma_B}$  (6-40) ここで $\phi$ は0~1間の値を取る二相間の相互作用に関する定数で,二相間の相 互作用の大きい場合 $\phi$ は1に近づき,相互作用の弱い組み合わせほど小さな値

Fowkesは、「二相が接して界面を作る場合、二相の表面は同じ量の表面エネ ルギー (Δγ)を減少させる. その減少量は、それぞれの相で表面張力を構成す る成分の中で、共通する結合エネルギー項の幾何平均である」と考えて(6-41) 式を与えました<sup>38)</sup>.

$$\gamma_{AB} = (\gamma_A - \Delta \gamma) + (\gamma_B - \Delta \gamma) = \gamma_A + \gamma_B - 2\Delta \gamma = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A \gamma_B}$$
(6-41)

このことは,結合エネルギーを構成する成分(分散力,分極性結合,水素結合など)が共通する場合にのみ,界面張力は元の表面張力の和より減少すること



図 6-34 付着の仕事

を意味しています.元の二相の表面張力の和 ( $\gamma_A + \gamma_B$ )から生成された界面張 カ $\gamma_{AB}$ を引いた値は、付着の仕事 $W_{ad}$ と言い、図6-34に示すように二相が接す る界面を元の二相に分離するのに必要な仕事((6-42)式)と考えられています.

 $W_{\rm ad.} = \gamma_{\rm L} + \gamma_{\rm S} - \gamma_{\rm LS} \tag{6-42}$ 

この (6-42) 式にYoungの式,  $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$ を代入すると (6-43) 式が得られ ます. この式によって付着の仕事 $W_{ad.}$ は,表面張力既知の液滴を固体上に滴下 して接触角 $\theta$ を測定すれば,求めることが可能な量となります.

 $W_{ad.} = (\gamma_A + \gamma_B) - \gamma_{AB} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$  (6-43) 接する二相の結合様式が同じ場合,界面張力  $\gamma_{AB} = (\sqrt{\gamma_A} - \sqrt{\gamma_B})^2$  はGirifalcoと Good (6-40) 式と一致し,最小の界面張力値を与えます.

(6-41)式の成立を仮定して,高温の溶融金属-溶融スラグ系界面について考 えて見ましょう.スラグ相の結合の100%イオン性を仮定し,その相と接する 金属側界面がスラグ相の影響を受けてイオン性をどれだけ獲得したかを計算 し,表6-3に示します.典型的な溶融スラグと接するAg,Cu,Ni,Feの金属側 の界面は,純粋な金属結合より約25%イオン性を帯びていることを示してい ます.溶融酸化鉄と接する溶鉄との界面ではその程度は67%にまで達してい ます.これは,界面においてスラグ内の鉄イオンの存在(溶鉄中の酸素濃度) の影響が大きいことを示唆しています<sup>39)</sup>.酸化鉄の溶解度の低いことで知ら れるCaF<sub>2</sub>(フッ化カルシウム)と溶鉄界面では,酸化物との界面とは異なりそ の寄与が小さいことが分かります.このような挙動は,金属が酸化して酸化物 を形成する界面やイオン溶液より金属が電析する界面のように金属結合とイオ ン結合との境界における電子分布と大きく関わっています.電気伝導度の項で

金属	金属の 表面張力 ým(mN/m)	スラグの 表面張力 ‰(mN/m)	スラグ組成 (mass%)	界面張力 γ <sub>ms</sub> (mN/m)	金属の表面 張力への イオン性 の寄与 (mN/m)	イオン性 の割合 (%)	温度 (℃)
Ag	680	580	45%CaO-50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%MgO	650	160	24	1550
Cu	1135	580	45%CaO-50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%MgO	900	286	25	1550
Ni	1500	580	45%CaO-50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%MgO	1105	410	27	1550
Fe	1600	490	40%CaO-40%SiO <sub>2</sub> -20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	404	25	1550
Fe	900	600	FeO	300	600	67	1600
Fe	1690	290	CaF <sub>2</sub>	1515	187	11	1600

表 6-3 溶融スラグと接する金属融体表面相のイオン性の割合

も触れますが,溶融アルカリ金属やアルカリ土類金属とそのハロゲン化物融体 では,共通元素を含む組み合わせでは相互に完全溶解し合うことが知られてい ます. Ca-CaF<sub>2</sub>系やNa-NaF系融体はその例です. ここでは深くは触れません が,金属-酸化物系においても界面という限定された空間では,金属結合とイ オン結合とが共存する中間状態が存在できる可能性は充分です.

# 6-9 濡れ, 付着の仕事の制御とその実用プロセスへの展開

液体の表面張力 $\gamma_L$ .固体の表面張力 $\gamma_S$ ,および固体 – 液体間の界面張力 $\gamma_{LS}$ から付着の仕事 $W_{ad}$ が求められることはすでに述べました.付着の仕事は、図6-34に示すように界面に仕事 $W_{ad}$ を加えてもとの固体面と液体の表面に戻すために必要な仕事であり、界面の接着強さに関わると考えられています.また、Youngの式と組み合わせると液体の表面張力 $\gamma_L$ と接触角 $\theta$ から求めることができる値でもあります.

ここで、問題になるのは、接触角 θ の値です。図6-35 には、Fe-Cu 合金の黒 鉛基板上の前進および後退接触角の測定手順とその時に撮影された接触角の変 化の様子を示しています<sup>40)</sup>. Step (1) では、ロート内で溶かした合金を黒鉛基 板上に滴下した直後、Step (2),(3) では上部にある黒鉛板で液滴を抑えた前 進接触角、Step (4) では上部黒鉛板を上昇させた時の後退接触角を示していま



図 6-35 黒鉛基板上の炭素飽和鉄 - 銅合金の前進・後退接触角の測定法

す.上部黒鉛板を更に上昇させると液体は上下に分離し,液体試料と黒鉛基板 間の平衡状態の接触角(平衡接触角)が求められます.この値を用いて(6-43) 式で求められた付着の仕事W<sub>ad</sub>,のCu濃度による変化を図6-36は示しています. Cu濃度が増すと合金中の炭素飽和溶解度が減少し,純Cuに対する炭素の溶解 度は著しく小さくなります.付着の仕事の減少は合金液体中の炭素溶解度と関



図 6-36 黒鉛上の炭素飽和鉄 - 銅合金の付着の仕事

わることが分かります.このような研究から,相互に固溶度を持たない接合が 困難な材料でも,両相に溶ける第3元素を添加することで付着の強さが増し, 接合が可能になることが分かります.

固体基板上の液体の示す接触角 $\theta$ は、固体基板の持つ表面自由エネルギー (表面張力) $\gamma_{S}$ 、液体の表面張力 $\gamma_{L}$ および固体・液体間の界面張力 $\gamma_{SL}$ の釣合い を示すYoung式(6-9), $\gamma_{S} = \gamma_{SL} + \gamma_{L} \cos \theta$ が成り立つことは以前にお話しました. この式を利用して,固体基板の表面に起こる変化を追跡した例<sup>41)</sup>を示します.

図6-37は、ダイヤモンド(110)面上に置かれた液体錫(Sn)の接触角のの変 化を水素雰囲気中で加熱昇温過程で観察した結果です<sup>41)</sup>.ダイヤモンドは、高 い表面自由エネルギー(表面張力)をもっていますので、外界にある原子や分 子を表面にある結合手(ダングリング・ボンドと言います)に吸着してエネル ギーを低下させています.これに対して、黒鉛は2次元シート状に広がった炭 素同士の結合は非常に強いのですが、シートとシートの間の結合力が弱く、そ の面の表面自由エネルギーもダイヤモンドに比べて小さな値です.そこで、水 素中に置かれた、水素原子を吸着したダイヤモンドの表面エネルギー 75 は低



図 6-37 ダイヤモンド(110)面上に置かれた溶融 Sn 小滴の昇温過程での接触角の変化 (雰囲気:H, ガス, 1気圧)

く、液体Snとの接触角θは約160°と大きな値です.温度が1000 Kに達すると 接触角は突然減少し始めますが、1150 Kでは再度僅かに増加します.この変 化は、脱水素により自由になったダングリング・ボンドに、温度上昇に伴って Sn液滴より,発生する量を増したSnの蒸気が吸着したことに対応します.1500 Kでは、再度,脱Snが起こり、1700 Kを越すと黒鉛化による表面自由エネルギー の減少が、接触角を増加させます.このように、固体ダイヤモンドの表面状態 の変化に伴う表面自由エネルギーの変化を、接触角の変化が教えてくれます.

もう一つの応用例を示しましょう. 接着とは接着面を接着剤でよく濡らして 後, 接着するものを押し付け接着剤が固化すれば完成と話しました. ある種の プラスチック材料は, その表面自由エネルギー(表面張力)が低く, それに対 応できる表面張力の低い接着剤が限られています. Youngの式は, 固体の表面 エネルギーγ<sub>S</sub>が高いものほど, 接触角θが小さくなることを示しています. そ こで, プラスチックの表面張力の高める方法を考えれば良いことになります. その方法として, Ar-O<sub>2</sub>混合ガスを用いた大気圧プラズマ(グロー放電)により 表面処理を行います. アクリル板を処理すると, 図6-38のように水(表面張力: 72 mN/m)やグリセリン(表面張力:64 mN/m)が板を濡らすように成ります. Dan<sup>42)</sup>や北崎と畑<sup>43)</sup>らは, 液体と基板材料との濡れ性の測定から, 前節でお 話をしたFowkesの考え方を拡張して, 基板材料の表面張力と表面張力を構成 する成分を推定しています. 図6-39には, プラスチック板の表面を大気圧プラ



グリセリン/アクリル板

図 6-38 大気圧プラズマ処理によるアクリル板上の液滴の濡れ性変化

ズマ処理し,その方法を適用して,処理前後での表面張力の変化を調べた結果 を示します<sup>44)</sup>.このように,(アルゴン+酸素)混合ガスを用いた大気圧プラ ズマ処理は,プラスチック板の表面張力を構成する成分の中で非分散力(分極 性)成分の増加に寄与し,表面張力を増大させたことが分かります.固体基板 の表面張力の増加は,付着の仕事((6-42)式)の増加を期待させます.図6-40 には,アクリル板をエポキシ系接着剤を用いて接着した場合の接着強度を引張 せん断試験で調べた結果です.未処理の接着強度1 MPaから,大気圧プラズ マ処理によって5.2~5.5 MPaと5倍以上も向上することを示しています<sup>45)</sup>.







図6-40 大気圧プラズマ処理によるアクリル板の引張せん断試験による接着強度の変化 (アクリル母材:引張強度 45 MPa,接着剤:エポキシ系2 液混合型)

# 6-10 高温融体の表面張力,界面張力の予測

現在,熱力学データベースを利用して高温融体の持つ様々な性質の予測が行われています.まず取り上げられたのは,融体内部の性質である粘性でしたが,現在では表面性質である表面張力の推算が行われています<sup>46)</sup>.問題となるのは,表面層における熱力学関数を内部の熱力学関数とどのように関連付けるかにあります.合金液体の表面張力<sup>47) 48)</sup>については,配位数の相違を考慮することで予測可能です.また,混合溶融塩のようなイオン性液体<sup>49)~51)</sup>については,内部と表面原子の配位数の相違と共に電荷を持つイオン特有の表面緩和の効果を考慮して,成功を収めています.金属に対して表面活性である,酸素(O),硫黄(S),セレン(Se),テルル(Te)などを含む系の表面張力や金属-イオン性液体の界面張力の予測に関しては,界面に対するモデルの構築<sup>52) 53)</sup>が進行中で,正確な測定データの蓄積と今後の新たな展開が望まれる分野です.

# 6-11 おわりに

本章を記述するにあたり, 荻野和己博士の大著「高温界面化学」<sup>54)</sup>を再読し て,その素晴らしさを再認識することになりました.博士は,この大著で表 面・界面に関してその実験方法の詳細から,理論,多くのデータ,更に進んで は実用プロセスへの利用まで,精緻に述べられており,これから高温の界面現 象を取り扱いたい人々には最善の指導書です.本章が,屋上屋を架すことにな るのではないかと恐れます.そこで,著者は,表面や界面に関わる現象は高温 プロセスばかりではなく,身近にたくさんあり,比較的簡単な方法で学問的に も実用的にも価値のある情報が得られる自然界の界面現象についても,具体的 に示すことに心がけました.

固体の表面に関する理解は、1990年代の走査型プローブ顕微鏡による研究 の展開とともに飛躍的に発展し、現在のナノテクノロジーの基盤となっていま す.これに対して、液体の表面、特に高温液体の表面に対する理解は、測定手 法が限られていることと、その精度に限界があることなどから未だ発展途上に あります、本章を通じて読者が表面・界面に関心を持つ一助となること期待し、 また、液体表面界面の科学の新たな展開を願って本章を閉じたいと思います. (原茂太、田中敏宏)

### 参考文献

- 1) 小野周:表面張力,共立出版,(1980)
- 2) 井本稔:表面張力の理解のために,高分子刊行会,(1993)
- ドゥジェンヌ、プロシャール・ヴィアール、ケレ著(奥村剛訳):表面張力の物理 学、吉岡書店(2003)
- 4) J. R. Sambles: Proc. Roy. Soc. Lond. A324 (1971), 339-351
- 5) T. Tanaka, S. Hara: Z. Metalkd. 92 (2001), 467-472
- 6) 山本雄一:「シャボン玉膜の強度に及ぼすグリセリンの添加の効果」福井工業大学 (機械工学科)卒業論文,(2005)
- 7) S. Hara, T. Araki and K. Ogino: Proc. 2nd Intern. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes, Met So. AIME (1984), pp.445-451
- S. Hara, H. Yamamoto, S. Tateishi, D. R. Gaskell and K. Ogino: *Mat. Trans. JIM*, 32 (1991), pp.829-836
- 9) 田中敏宏, 原茂太:【手作り実験室溶融スラグ編-7】(3)表面張力,(4)濡れ性,金属, **69** (1999), pp.629-636, 805-812
- 10) T. Tanaka, M. Nakamoto, R. Oguni, J. Lee and S. Hara: Z. Metallkd., 95 (2004), pp.818-822
- F. Bashforth and J. C. Adams: An Attempt to Test the Theory of Capillary Action, Cambridge University Press (1883)
- 12) 泰松斉:「酸素を含む溶融金属と固体酸化物間のぬれ及び反応性に関する研究」(大 阪大学博士論文),(1987)
- 13) 加藤誠, 垣見英信: 材料とプロセス 2 (1989), p.143
- 14) A. S. Krylov, A. V. Vvedensky, A. M. Katsnelson and A. E. Tugovikov: J. Non-Crys. Solid, 156-1158 (1993), pp.845-848
- 15) 向井楠宏,石川友美:日本金属学会誌, 45 (1981), pp.147-154
- 16) G. Schrödinger: Annalen der Physik, 46 (1915), pp.413
- 17) Y. S. Toulokian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and P. D. Dessai: Thermophysical Properties of Matter, the TPRC data series, vol.12 (1975) p.208, p.254 (IFI/Plenum) New York-Washington

- 18) 川合保治, 岸本誠, 鶴博彦: 日本金属学会誌, 37 (1973), pp.668-672
- 19) S. Hara and K. Ogino: ISIJ Intern. 29 (1989), pp.477-485
- 20) N. Ikemiya, J. Umemoto, S. Hara and K. Ogino: ISIJ Intern. 33 (1993), pp.156-165
- 21) 原茂太,池宮範人,荻野和己:鉄と鋼,76 (1990), pp.2144-2151
- 22) 向井楠宏,石川友美:日本金属学会誌, 45 (1981), pp.147-154
- 23) S. Fordham: Proc. Roy. Soc., 194A (1948), p.1
- 24) W. D. Hawkins and F. E. Brown: J. Am. Chem. Soc. 41 (1919), pp.499-524
- 25) T. B. King: J. Soc. Glass Tech., 35 (1951), pp.241-259
- 26) M. A. Maurakh and B. S. Mitin: 高融点溶融酸化物(ロシア語), (1979)冶金出版, モスクワ
- 27) W. D. Hawkins and H. F. Jordan: J. Amer. Chem. Soc., 52 (1930), pp.1751-1771
- 28) B. B. Freud and H. Z. Freud: J. Amer. Chem. Soc., 52 (1930), pp.17522-1782
- 29) J. F. Paddy: J.C.S. Faraday Trans., I 75 (1979), pp.2827-2838
- 30) 深石健吾:「水酸基を含む2元系混合液体のPaddyコーン法による表面張力の測定」 福井工業大学(機械工学科)卒業論文,(2009)
- 31) M. Kidd and D. R. Gaskell: Metal. Trans., 178 (1985), pp.771-776
- 32) 荻野和己,西脇醇,原茂太:大阪冶金会誌,12 (1978), pp.110-118
- 33) L. Rayleigh: Proc. Roy. Soc. London, 29 (1979), pp.72-97
- 34) K. Nogi et al.: Jpn. J. Appl. Phy. 35 (1996) pp.L1714
- 35) 荻野和己, 原茂太, 三輪隆, 木本辰二: 鉄と鋼, 65 (1979), pp.2012-2021
- 36) 荻野和己, 原茂太, 足立彰, 桑田寛: 鉄と鋼, 59 (1973), pp.28-32
- 37) L. A. Girifalco and R. J. Good: J. Phys. Chem., 61 (1957), pp.904-909
- 38) F. M. Fowkes: Ind. Eng. Chem., 56 (1964), pp.40-52
- 39) 荻野和己, 原茂太, 足立彰, 桑田寛: 鉄と鋼, 59 (1973), pp.28-32
- 40) 田中敏宏, 原茂太, 岡本雅司: 鉄と鋼, 84 (1998), pp.25-30
- 41) K. Nogi, M. Nishikawa, H. Fujii and S. Hara: Acta mater. 46 (1998) pp.2305-2311
- 42) J. R. Dan: J. Collid. Interface Sci., 32 (1970) p.302
- 43) 北崎寧昭, 畑敏雄:日本接着協会誌, 8 (1972), pp.131-141
- 44) 原茂太, 茶本政直, 吉田康平: 福井工業大学研究紀要, (2008), No.38 pp.107-112
- 45) 宮澤祐輝:「アクリル板の大気圧プラズマ処理による表面改質と接着性に対する効果」,福井工業大学(機械工学科),卒業論文,(2008)
- 46) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: MRS Bulletin 24 (1999) pp.45-56
- 47) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara: Z. Metallkd. 87 (1996) pp.380-389
- 48) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: Calphad 24 (2000) pp.465-474
- 49) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa, T. Ueda: Z. Metallkd., 89 (1998), pp368-374
- 50) T. Tanaka and S. Hara: Electrochemistry 57 (1999), pp.573-580

- 51) T. Ueda, T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkd., 90 (1999) pp.342-347
- 52) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkd., 90 (1999) pp.348-354
- 53) T. Tanaka and S. Hara: Steel Research 72 (2001) pp.439-445
- 54) 荻野和己:高温界面化学上・下,(2008), アグネ技術センター