The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	溶融金属および合金の表面張力に関する冶金物理化学的研究
Author(s)	笠間, 昭夫
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/329
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

溶融金属および合金の表面張力に関する冶金物理化学的研究

笠　間　昭　夫

目　　次

第１章　序　　論 …… 1

1.1　緒　言 …… 1

1.2　冶金プロセスにおける表面張力の重要性 …… 1

1.3　従来の研究の概要ならびに問題点 …… 3

1.3.1　実験的研究の現状と問題点 …… 3

1.3.2　理論的研究の現状と問題点 …… 7

1.4　本研究の目的と概要 …… 20

第２章　溶融金属および合金の表面張力測定法に関する
基礎的検討 …… 22

2.1　緒　言 …… 22

2.2　実　験 …… 23

2.2.1　最大泡圧法 …… 23

2.2.1.1　測定原理 …… 23

2.2.1.2　実験装置 …… 25

2.2.1.3　実験操作 …… 27

2.2.1.4　測定法に関する検討 …… 27

2.2.2　静 滴 法 …… 33

2.2.2.1　測定原理 …… 33

2.2.2.2　実験装置 …… 35

2.2.2.3　実験操作 …… 37

2.2.2.4　測定法に関する検討 …… 37

2.3　実験結果 …… 41

2.3.1　最大泡圧法および静滴法によって求められた
Sn, Pb の表面張力 …… 41
2.3.2　従来の測定値との比較 …… 43
2.4　考　察 …… 45
2.4.1　溶融金属の表面張力測定法としての最大泡圧法
と静滴法の比較 …… 45
2.4.2　測定法の選択 …… 48
2.5　結　言 …… 49
第3章　溶融金属の表面張力におよぼす希薄酸素の影響 …… 51
3.1　緒　言 …… 51
3.2　実　験 …… 51
3.2.1　表面張力の測定法および装置 …… 51
3.2.2　気相中の酸素分圧調整 …… 51
3.2.3　実験操作 …… 56
3.3　実験結果 …… 57
3.4　考　察 …… 58
3.4.1　希薄酸素濃度域における溶銅の表面張力 …… 58
3.4.2　溶銅の表面張力の温度依存性におよぼす
微量酸素の影響 …… 59
3.5　結　言 …… 62
第4章　溶融純金属の表面張力測定 …… 64
4.1　緒　言 …… 64
4.2　実　験 …… 64
4.2.1　測定法、装置および実験操作 …… 64

4.2.2　実験試料 …… 65
4.3　実験結果および考察 …… 65
4.4　結　言 …… 73
第5章　溶融純金属の表面張力に関する理論的考察 …… 74
5.1　緒　言 …… 74
5.2　融点近傍における溶融純金属の表面張力
に関する現象論的理論 …… 75
5.2.1　表面張力に関する近似式の導出 …… 75
5.2.1.1　調和振動子模型に基づく表面張力の計算 …… 78
5.2.1.2　凝集エネルギーを用いた表面張力の計算 …… 82
5.2.2　化合物融体の表面張力への本理論の適用 …… 84
5.2.2.1　表面張力と（融点）/（原子容）$^{2/3}$の関係の
物理的意味 …… 85
5.2.2.2　化合物融体の表面張力 …… 87
5.3　溶融純金属の表面張力の温度変化に関する
現象論的理論 …… 90
5.3.1　表面張力の温度式の導出 …… 90
5.3.2　未知定数α，βの決定 …… 95
5.3.3　表面張力の温度変化に対する実測値
と計算値の比較 …… 99
5.3.4　高融点金属の表面張力ならびにその温度
係数の推定 …… 101
5.4　溶融金属表面での吸着現象に関する一考察 …… 104
5.5　結　言 …… 110

第６章　溶融二元系合金の表面張力 …… 113
6.1　緒　言 …… 113
6.2　実　験 …… 113
6.2.1　測定法、装置および実験操作 …… 113
6.2.2　実験試料 …… 113
6.3　実験結果 …… 113
6.4　考　察 …… 116
6.4.1　溶体の表面張力に関する従来の理論 …… 116
6.4.2　溶融 Ag－Au 合金の表面張力への従来の理論の適用 …… 118
6.4.3　溶融二元系合金の表面張力に関する熱力学的考察 …… 124
6.4.3.1　溶融合金の表面相に対する単一層の仮定の有効性 …… 124
6.4.3.2　表面相における活量値の推定 …… 125
6.4.3.3　溶融 Ag－Au 合金の表面張力の計算 …… 129
6.4.4　従来の測定値と本計算値の比較 …… 133
6.5　結　言 …… 141
第７章　総　括 …… 143
謝　辞 …… 146
参考文献 …… 147
本論文に関連した発表論文 …… 154

第1章　序　　論

1.1　緒　　言

近年、金属製錬過程における諸現象を、基礎科学を基盤として本質的に解明しようとする気運が高まり、従来の巨視的な観点からの平衡論的（熱力学的）ならびに速度論的（動力学的）研究に加えて、微視的な立場に立脚した物性論的あるいは構造論的な研究が押し進められるようになってきた。

ところで、金属の製錬過程では、気相，液相および固相の各相を二つ以上含む不均一系が関与するため、表面または界面の問題に起因する現象が非常に多く[(1)]、したがって、製錬過程における反応などの諸現象を、基礎科学の上にたって、より本質的に解明しようとするためには、製錬に関与する高温物質の表面および界面に関する知識あるいは情報が不可欠であるといえる。しかしながら、以下にも述べるように、現在のところそれら性質に関しては必ずしも十分な知見が得られているとは言い難い。

かかる見地より、本研究では製錬に関与する高温物質の中でも、冶金学的にもっとも重要である溶融金属および合金の表面（広義には界面）の問題を取り上げ、それら性質を実験あるいは理論の両面から検討し、あわせて金属製錬プロセスの諸現象解明のための手がかりを得ようと試みた。以下に本研究の冶金学的重要性、背景、問題点ならびに本研究の目的などについて述べる。

1.2　冶金プロセスにおける表面張力の重要性

金属製錬は、一連の冶金プロセスの中でもその要となる重要な過程であることはいまさらその言をまたないが、この製錬過程では金属あるいはスラグを溶融状態で取り扱うことが多く、この場合溶融状態におけるスラグーメタル，ガスーメタルあるいはガスースラグ間の反応ならびに分離などがとりわけ重要となる。ところで、これら二相間反応においては、スラグ、メタルおよび各相への相互の物質移動がすべて界面を通しておこるため、それらの反応機構を的確に把握するには表面あるいは界面の性質を十分に理解することが必要である。このことを示す興味深い例として、冶金学的に重要なガスーメタル反応の一つで

ある溶鉄の窒素吸収あるいは脱窒の問題を取り上げてみよう。

溶鉄の窒素吸収速度が、溶鉄中に含まれる酸素や硫黄によって著しく低下することは、経験的には比較的古くから知られていた。Pehlke と Elliott[2] は、この理由を説明するため溶鉄の窒素吸収速度におよぼす酸素の影響について調べた結果、酸素を含む溶鉄の窒素吸収が液相内境界層拡散のみでなく、ガスーメタル界面における窒素の吸着あるいは脱着過程によっても律速されることを指摘した。このことは、界面反応が他の過程に比べて非常に速く進行するため、反応律速とはなりえないというそれまでの考えを否定し、反応速度論的研究における界面の重要性を示唆したものといえよう。さらに、長、井上ら[3] はこの問題に関して検討を加え、酸素や硫黄などの表面活性成分が、溶鉄表面において窒素の吸着解離を妨害する毒作用として働くために、溶鉄への窒素の吸収速度が窒素そのものの吸着速度に律速されるとの考えを明らかにし、図1に見られるような、みかけの物質移動係数と溶鉄の表面張力の間にきわめてよい相関関係の成り立つことを見い出した。

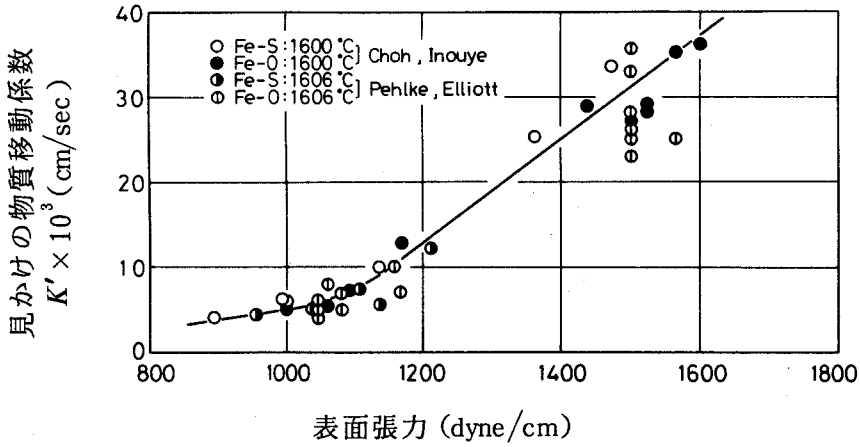


図1　1600℃における Fe-S, Fe-O融体の表面張力と窒素の見かけの物質移動係数の関係[3]

以上のことがらは金属製錬過程における表面または界面の重要性の一例を示したにすぎない。この他にも、メタルとスラグの分離、スラグの泡立ち、スラグ、メタルの耐火物に対する濡れおよび侵食あるいはメタル中での気泡や非金属介

在物の生成と凝集など、冶金プロセスにおいては、表面または界面の性質と切り離して議論することのできない現象が非常に多いといえる。しかし、それらの諸現象と表面あるいは界面の関係については、そのごく一部が明らかにされているのみで、多くは今後の問題として残されており、この意味から、融体の表面の性質をよく反映している物理量の一つである表面張力を、実験的あるいは理論的に研究することは、融体の表面構造を知る手がかりとして、さらには冶金プロセスにおける諸現象解明のための基礎知識を得る上からも、きわめて有用なことといえよう。

1.3　従来の研究の概要ならびに問題点

1.3.1　実験的研究の現状と問題点

溶融金属の表面張力の測定は、19世紀中ごろ Quincke[4]によって水銀、鉛、スズなどについて行なわれて以来、今日に至るまで Sc, Y, Tc など特殊なものを除いては、ほとんどの金属について一応はなされてきている。[5] しかし、これまでに得られた結果は、図2に純銅の場合を一例として示すように、測定者による差異が著しく、値そのものはもちろん、温度変化についても一致した値を見い出すには至っていないのが実状である。現在、溶融金属の表面張力の実測値のう

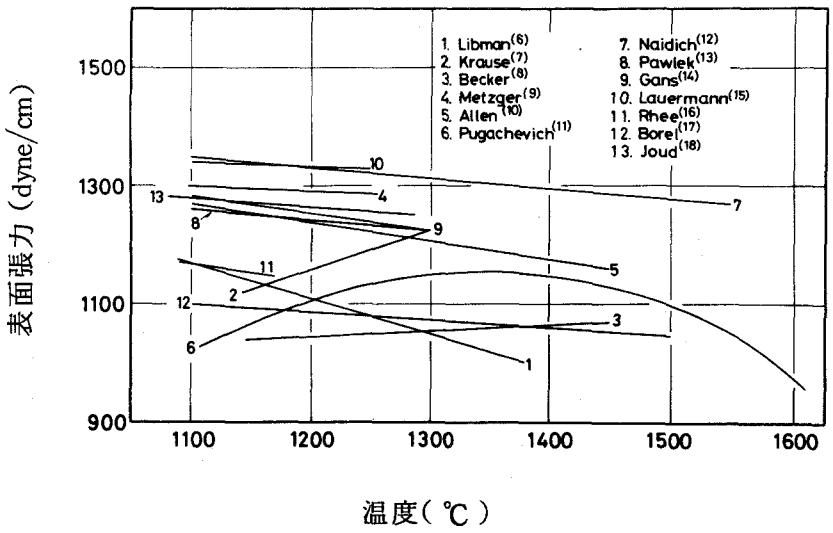


図 2　溶銅の表面張力の従来の測定値

ちで、各測定者の結果が小さなバラツキの範囲で比較的よく一致しているのは、室温における水銀の値ぐらいであろう。しかもこの値にしても、表1に示すように、その値が確立されるまでには一世紀もの永い年月を必要とし、その間、非常に多くの研究者によって繰返し測定された結果、明確となったものであることに注目したい。さて、図3および図4は、表1に一部示した室温における水銀の表面張力の測定値、ならびに、従来測定が非常に困難とされてきた

表1　室温における水銀の表面張力の測定値[19]

測定者	測定年代	測定法	測定雰囲気	測定温度 (℃)	表面張力 (dyne/cm)
Quincke	1868	P.D	水素	20	542
Sientopf	1897	S.D	空気	16	410
Schmidt	1912	O.J	〃	20	435.5
Hagemann	1914	O.J	真空	〃	472
Palacios	1920	D.P	〃	〃	402
Popesco	1921	S.D	〃	〃	436
Richard	1921	S.D	〃	〃	432
Hogness	1921	D.P	水素	25	476
Sauerwald	1926	B.P	〃	19	473
Bircumshaw	1928	D.W	真空	20	480
Brown	1932	D.W	〃	25	473
Sauerwald	1935	S.D	〃	20	420
Semenchenko	1937	D.P	〃	〃	410
Didenko	1941	D.P	〃	〃	455
Pugachevich	1951	D.P	〃	22	468
Bering	1953	D.P	〃	20	485.5±1.0
Taylor	1954	B.P	アルゴン	〃	454.7
Gratzianski	1959	D.P	真空	10	487
Fessenko	1960	B.P	ヘリウム，水素	20	475
Korolkov	1960	B.P	アルゴン	〃	500 ±15
Nicholas	1961	S.D	真空	25	483.5±1.0
Gajkazan	1968	P.D	〃	20	484.6±1.3
Roehlich	1968	B.P	アルゴン	25	480
Schwaneke	1970	B.P	真空	20	482.5±3.0
Lang	1972	B.P	アルゴン	21.5	484.9±0.3

ただし，（P.D：懸滴法，D.P：滴圧法，S.D：静滴法，B.P：泡圧法，O.J：振動液柱法，D.W：液滴重量法）

溶鉄の測定値を測定法、測定雰囲気とともに測定年代に対してプロットしたものである。これらの図から特徴的にいえることは、溶鉄の測定値のばらつきが

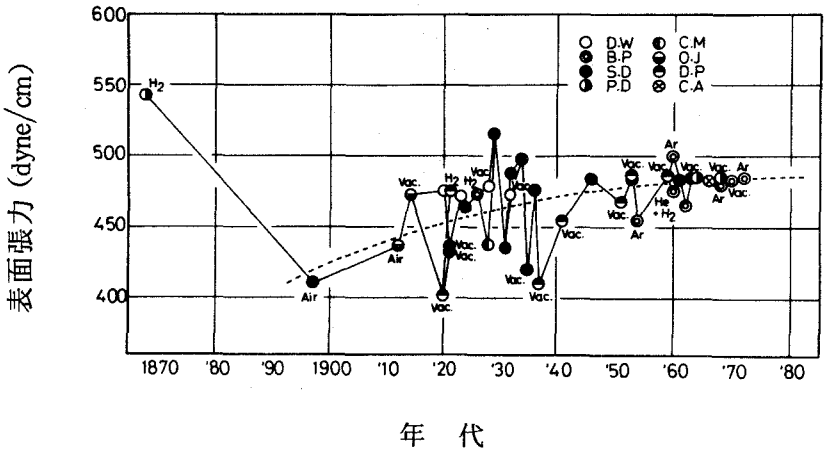


図 3　測定年代順にみた室温における水銀の表面張力
（ただし，C.M：毛管法，C.A：接触法）

水銀のそれに比べてきわだって大きいということである。すなわち、水銀のばらつきが高々 100 dyne/cm 程度（他の低融点金属についてもほぼ同様である）であるのに対し、鉄では 500 dyne/cm 以上にも及んでいる。また、図 3 からは水銀の表面張力の測定値は、年代が新しくなるに従ってそのばらつきが次第に減少し、しかも値そのものが、仮に点線で示したように、年代とともに増大してある一定値に近づき、特に1950 年代に入ってからの収束が目立ってよくなっていることがわかる。このような傾向は、図 4 の鉄の測定値においても、大まかな傾向としてはある程度認められるといってもよいであろう。また、これらの図に関する限り、測定値のばらつきは必ずしも測定法の差異によるものとは考え難い。

ところで、従来、溶融金属の表面張力の測定値がばらつく主な原因として、物理的、化学的に安定で、測定に適した耐火材料が得がたいことなどの高温測定特有の問題がよく挙げられている。もちろん著者もこのような考えを全く否定するものではないが、この事情は測定値のばらつきが比較的小さい、密度あ

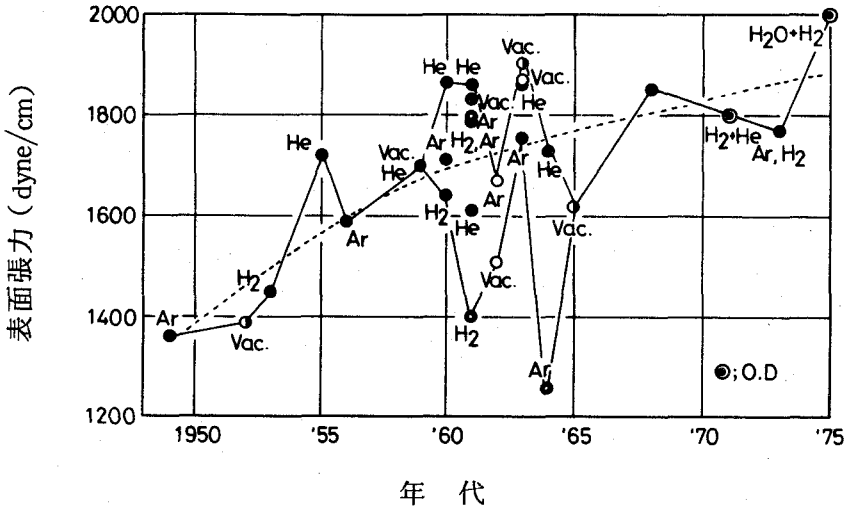


図 4　測定年代順にみた融点近傍における溶鉄の表面張力（値は文献(5)，(20)～(23)から引用、また、O.D：振動液滴法）

るいは電気抵抗などの他の物性測定においても同じであり、また、水銀の表面張力の値がごく最近まで決定できなかったことを考え合わせると、表面張力の測定値のばらつきを高温測定特有の問題のみに帰因する従来の見方は必ずしも十分ではなく、この他にも測定値のばらつきを助長する要因があるものと考えるのが妥当であろう。

ところで、液体の表面にある分子（または原子）は、液体内部の分子がそのまわりを他分子によって完全に取り囲まれているのに対し、半面を取り囲まれているにすぎないため、液体内部の分子に比べて常に高いエネルギー状態にある。このため、液体表面はエネルギーの低い、より安定な状態に移行しようとする傾向が強く、その一つのあらわれが表面における吸着現象であろう。実験事実としてよく知られているように、酸素、硫黄、セレンなどのⅣ－A族元素は表面活性元素（ surface active element ）と呼ばれ、溶融金属表面に極微量吸着しても著しく表面張力を低下させてしまう。[(20),(23)～(26)] なかでも酸素は、

容易に空気中から測定雰囲気へ混入する恐れがあり、溶融金属の表面張力測定を実施する際には、この酸素の問題に十分留意する必要がある。しかし、このことは多くの測定者にとって十分認識されていたはずであるにもかゝわらず、著者の知る限りでは、従来の研究ではこの点について必ずしも十分な配慮がなされていたとは言い難い。というのは、従来の論文の中で測定雰囲気の種類について明記したものはあっても、雰囲気中の酸素濃度などを定量的に示したもの[(23)〜(25)]はきわめて少なく、このことは従来の測定者の多くが、上記の事実を定性的には認識していても定量的な知識が不足していたため、比較的安易に見過ごされていたものと推察される。

以上述べたように、溶融金属の表面張力は、その測定が行なわれるようになってから一世紀以上の年月を経た今日においても、依然としてそれらの値が確立されるまでには至っておらず、この意味から、今後なお、より正確な値を見出して行くための実験的な努力が払われるべきである。そのためには、雰囲気、耐火物および試料中などに含まれる不純物による試料金属の汚染の問題、あるいは測定精度向上のための計測技術上の問題などを実験的立場から系統的に眺めなおしてみることが必要となるであろう。

1.3.2 理論的研究の現状と問題点

液体の表面張力に関する理論的考察は、古くLaplaceらが液体を一種の連続体とみなして、その凝縮圧から表面張力を論じて以来、今日まで、熱力学的、分子論的あるいは現象論的など、種々の観点から多くの研究者によってなされてきている。たとえば、液体の表面張力と温度との関係を表わす式として、Eötvösの式[(27)]がよく知られている。

$$\gamma = \frac{\alpha}{V^{2/3}}(T_C - T) \qquad (1.1)$$

ここで、T_Cは臨界温度(K), Vは分子容、またαは多くの液体について2.1程度の値をもつ定数である。* このEötvösの式はあくまで経験則ではあるが、これは相応状態の原理(theory of corresponding state)からも容易に導くこ

とができる。しかし、この式は臨界点付近で実測値とあまりよく一致しないため、これを修正したRamsay − Shieldsの式、[28]

$$\gamma = \frac{\alpha}{V^{2/3}}(T_C - T - \delta) \qquad (1.2)$$

ただし、δ ；温度補正項で正規液体では6程度の値

あるいは蒸気相中の密度を考慮したKatayamaの式,[29]

$$\gamma = \alpha\left(\frac{1}{V_e} - \frac{1}{V_g}\right)^{2/3}(T_C - T) \qquad (1.3)$$

ここで、V_e, V_g ；液相および蒸気相の分子容

などが提出されている。

さらに、表面張力と密度との間に

$$\gamma = C(\rho_e - \rho_g)^4 \qquad (1.4)$$

C ；温度に無関係な定数

ρ_e, ρ_g ；液相および蒸気相の密度

の関係の成り立つことがMcLeod[31]によって見出され、正規液体では臨界点付近までよく成立することが知られている。また、式（1.4）の両辺の4乗根に分子量Mを乗じて得られる値

$$P = C^{1/4} \cdot M = \frac{M}{\rho_e - \rho_g} \cdot \gamma^{1/4} \qquad (1.5)$$

は、ほとんど温度に無関係な物質に固有の定数となり、Sugden[32]によってパラコール（parachor）と定義された。このパラコールなる量は、物理的には、$\gamma = 1$のときの一種の分子容とみなすことができ、分子容が分子を構成してい

＊　非会合性の対称な分子からなる分子性液体ではαは2程度であるが、会合性の分子液体ではそれよりも小さい値となる。[30] また、金属液体に対してはαが約0.64程度になることが報告されている。[5]

る原子の原子容の和として表わされるように、分子を構成する原子のパラコールの和として求めることが可能で、液体の分子量の推定あるいは化学構造の決定などの問題と関連して重要なものと考えられている。[33]

しかし、以上に述べた関係式はどちらかといえば分子性液体の表面張力を対象として、経験的あるいは理論的に導き出されたものであるため、溶融金属の表面張力に関しては必ずしも有効なものとはいえない。たとえば、式（ 1.4 ）の McLeod の関係は溶融金属では成り立たないと言われている。[30]

一方、以上に述べた考えとは別に、表面現象が液体を構成している分子間に作用する分子間力によって生ずるものであることを、古く18世紀に Newton が著書 " Opticks " の中に書きしるして以来、液体の表面張力や表面エネルギーを分子間の力によって説明しようとする試みがなされてきた。しかし、この問題は分子間ポテンシャルあるいは液体内の分子の配列などに関する知識を必要とするため、比較的近年まで未解決の問題として取り残されていた。[34] 1932 年に Kassel と Muskat[35] は分子間力を用いて表面エネルギーを求めようとしたが、分子の配列に関して今から考えれば不適当な仮定をおいたため、彼らの理論は必ずしも実測値をよく再現するものではなかった。

1937 年、Fowler[36] は液体の表面張力あるいは表面エネルギーを分子間力および分子分布関数を使って統計力学的に論じようと試みた。彼は、表面張力が等温可逆的に新しい自由表面を単位面積（ 1 cm^2 ）だけつくるに必要な仕事として定義されることから、無限に大きな液体（ もちろん微視的にみて ）を考え、これを一つの平面によって二分割し、等温可逆的に無限の距離まで引き離すのに必要な仕事から表面張力を求めようとした。

今、図 5 に示すように無限に大きい液体を分割面 a − b によって二分し、二つの半無限大の液体に分けることを考える。同図の右側の半無限大部分に一点 p を考え、左側の半無限大部分に点 p から距離 r と $r+dr$ にあり、幅が df の円環を考える。この円環の体積は $2\pi r\cdot df\cdot dr$ * で与えられ、この体積中に存在する分子が点 p にある一個の分子とつくる分子対の数は、平均の数密度（ 単位体積当りの原子の数 ）を ρ_0 とすれば、

---

* $2\pi(r\sin\theta)\cdot df\cdot dr/\sin\theta = 2\pi r\cdot df\cdot dr$

$$2\pi r \cdot df \cdot dr \cdot \rho_0 \ g(r) \qquad (1.6)$$

で与えられる。ここで、$g(r)$は動径分布関数である。

さらに、分子間ポテンシャルを$\varphi(r)$とすれば、円環内のすべての分子と点pにある一個の分子の間に作用する力のうち、表面張力を求めるに必要な分割面a－bに垂直な方向の成分は

$$2\pi r \cdot df \cdot dr \cdot \rho_0 \ g(r) \cdot \varphi'(r) \cos\theta = 2\pi\rho_0 \cdot f df \cdot g(r) \cdot \varphi'(r) dr \qquad (1.7)$$

と表わされ、また点pの分子と分割面a－bより左側の半無限大部分にあるすべての分子との間に働く力の、分割面に垂直な成分は

$$2\pi\rho_0 \int_j^\infty f df \int_f^\infty g(r) \cdot \varphi'(r) \cdot dr \qquad (1.8)$$

と求められる。

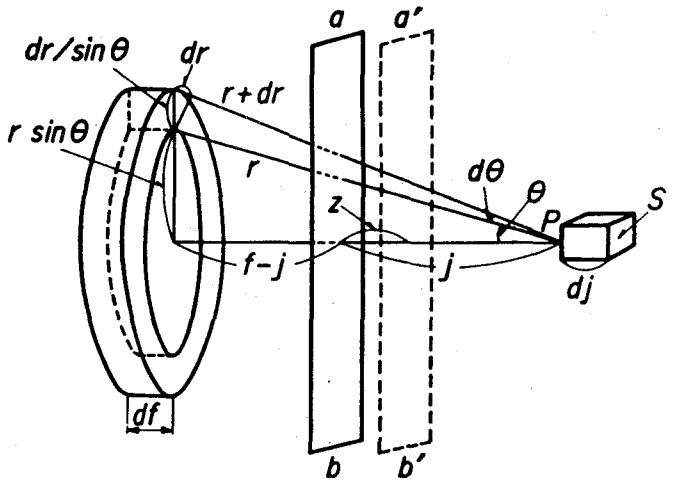


図 5　液体の表面張力の計算

ここで分割面より右側の半無限大部分に、断面積がSで幅djの体積を考える。この体積中に含まれる分子の数は$\rho_0 \cdot S \cdot dj$で、これらの分子と左側の半無

限大部分にあるすべての分子との間に働く力の、分割面に垂直な成分は

$$2\pi\rho_0^2 \cdot S \cdot dj \int_j^\infty f df \int_f^\infty g(r)\,\varphi'(r)\,dr \qquad (1.9)$$

で与えられ、結局、分割面 a − b より左側にあるすべての分子と右側の断面積が S の半無限柱にあるすべての分子との間に作用する分割面に垂直な力は

$$2\pi\rho_0^2 \cdot S \int_z^\infty dj \int_j^\infty f df \int_f^\infty g(r)\,\varphi'(r)\,dr \qquad (1.10)$$

となる。

さて、表面張力を求めるには、式（ 1.10 ）で与えられる力に逆って液体を分割面 a − b で二分割し、それを無限の距離まで引き離すに必要な単位面積当りの仕事を計算すればよい。この仕事 W は

$$W = \frac{1}{S} \cdot 2\pi\rho_0^2 \cdot S \int_0^\infty dz \int_z^\infty dj \int_j^\infty f df \int_f^\infty g(r)\,\varphi'(r)\,dr \qquad (1.11)$$

となり、仕事 W によって新しい自由表面が二つできることになるので、結局、液体の表面張力 γ は

$$\gamma = \frac{1}{2} W = \pi\rho_0^2 \int_0^\infty dz \int_z^\infty dj \int_j^\infty f df \int_f^\infty g(r)\,\varphi'(r)\,dr \qquad (1.12)$$

と求められる。ここで、上式を f, j, z について部分積分すれば、最終的に

$$\gamma = \frac{\pi}{8}\rho_0^2 \int_0^\infty r^4 \cdot \varphi'(r)\,g(r)\,dr \qquad (1.13)$$

が得られる。これが Fowler によって求められた液体の表面張力に関する理論式である。

ところで、Fowler の理論では気－液界面をあくまで均質な液相と気相が幾可学的な面で接しているような数学的境界面として取り扱い、実際の境界面では

液相の密度が気相まで連続的に変化していると考えられているが、そのような遷移層についてはまったく考慮されておらず、この点がFowlerの式の欠点となっている。そこで、Fowlerの式が提出されてから以後、そのような仮定をおかないで、液体の表面張力をより一般的に表わす理論式を求めようとする試みが二、三の研究者によってなされた。たとえば、Kirkwoodら[37]は遷移層を含む液面にそった単位長さの帯を通して、その両側の分子がお互におよぼしあう力によって生ずる圧力から液体の表面張力を計算し、またHarashima[38]は表面張力が熱力学的には液体表面が持つ（表面が存在するために余分に有する）単位面積当りの自由エネルギーとして定義されることからこの表面エネルギーを分配関数を用いて統計力学的に導き出した。両者の理論は導出の過程あるいは式の表現の仕方は異なっているが、最終結果の意味するところは本質的には同じで、また、彼らの理論式から特別解としてFowlerの式を導出することが可能である。

さて、以上に述べたように、液体の表面張力がKirkwoodあるいはHarashimaらによって統計力学的立場から考察され、その理論式が導き出されたとはいえ、これらの式を用いて一般の液体の表面張力を実際に計算しようとする場合にはまだいくつかの問題が残されている。すなわち、KirkwoodあるいはHarashimaらの式を適用しようとすれば、液相と気相の境界面付近における一体および二体密度分布関数などの知識が必要となる。しかし、最近この遷移層について、統計力学的に取り扱おうとする試みがなされてはいるが、[39]～[41]満足のできる結果を得るには至っておらず、したがって、現在、液体の表面張力を統計力学的理論を用いて計算しようとする場合には、結果として、上述したFowlerの近似式によらざるをえないのが実状である。表2はShoemakerら[42]がFowlerの近似式を用いて不活性気体について計算した結果を示したものである。遷移層についての考慮がまったくなされていないにもかかわらず、同表の結果によると計算値と実測値が数値的によく一致しているといえる。

ここで、Fowlerの式の溶融金属への適用性について少し考察してみよう。Fowlerの式を使って溶融金属の表面張力を求めようとする場合注意しなければならないのは、アルゴンやヘリウムなどのようなVan der Waals力で凝集して

いる液体の分子間力が二体力近似で有効に表わされるのに比べ、溶融金属の原子（イオン）間相互作用は自由電子の存在によってきわめて複雑であり、それらが対ポテンシャルの和によってよく表わし得るという確かな証拠はなく、厳密には多体力の問題として取り扱わねばならないということである。[43]～[45]

表 2　Fowler の式（ 1.13 ）から計算された不活性気体の表面張力の計算値と実験値の比較[42]

元　素	温　度 (k)	実験値 (dyne/cm)	計算値 (dyne/cm)
Ar	84.3	13.2	15.06
Kr	117	16.1	17.09
Xe	161.5	19.3	24.47
Ne	33.1	2.7	4.49

もし、そうだとすれば溶融金属の表面張力をFowler の式を用いて単純に計算することはできないであろう。

しかし、1960 年代に入ってからの大型計算機の進歩によって計算機実験が可能となり、その結果、溶融金属の実際の原子間相互作用は複雑であるかもしれないが、液体の大づかみな構造や物性には原子間相互作用の特徴だけが主に利いていて、このような特徴的な振舞いだけを理解するには有効二体力の仮定がかなりの有用性をもつことが明らかにされるようになってきた。[45] そこで、最近では溶融金属の原子間相互作用を多体力の影響をも含ませた“みかけ上の”二体力理論によって表わそうとする研究が盛んに行なわれている。このようにして求められた対ポテンシャルを使って下地[43] あるいは早稲田ら[46]が計算した溶融金属の表面張力の値を表 3 に示した。同表から明らかなように、金属によっては計算値と実測値がよく一致しているものもある。しかし、上述した遷移層あるいはポテンシャルなどの問題を考慮すれば、たとえ計算値と実測値がよく一致している場合でも、現段階では溶融金属へのFowler の式の適用に対してはまだ問題点が残されているものと思われる。

なお、以上に述べた分布関数を用いた表面張力の統計力学的理論とは別に、

液体の表面張力を格子理論から説明しようとする試みもなされている。[47]〜[48] 格子理論は、液体においては長範囲規則性が存在しないという液体の特徴を無視したものであるが、表面張力のように平衡状態で定義される物理量に対しては、これらの考え方も有効であることが知られている。[45],[49] しかし、著者の知る限りでは、それらの多くは分子性液体を取り扱ったもので、溶融金属の表面張力への適用例はあまりないようである。

表 3　Fowler の近似式を使って求められた溶融金属の表面張力の計算値と実験値の比較

金属	温度 (℃)	計算値 (dyne/cm)	実験値* (dyne/cm)	金属	温度 (℃)	計算値 (dyne/cm)	実験値* (dyne/cm)
Li	180	382	398	Al	850	485	848
	200	366	395		670	(1100)	911
	180	(149)	398		750	(1080)	883
Na	114	255	189	Pb	350	332	465
	203	245	181		550	277	439
	100	(232)	191		340	(330)	466
					550	(210)	439
K	70	138	115		750	(170)	413
	345	108	93				
	65	(147)	115	Mg	675	(640)	550
				Zn	450	(770)	777
Rb	40	182	85	Ga	50	(160)	716
	240	126	73	In	160	(450)	556
	40	(97)	85	Tl	315	(320)	463
Cs	30	179	70	Sn	250	(360)	543
	300	155	54		360	(320)	539
	30	(44)	70		700	(190)	511
Hg	0	465	490	Sb	660	(190)	366
	150	414	460		800	(150)	359
	−35	(170)	497				
	80	(160)	474	Bi	300	(120)	376
					500	(85)	362
Al	700	506	900				

（ただし、表面張力の計算値のうち( )内の値は早稲田ら[46] によるもので、他は下地[43] が計算した値）　* Allen の集録した値から引用[5]

さて、最後に溶融金属の表面張力を取り扱った理論のうち主なものについて簡単に触れてみることにする。

Gogate と Kothari[50] は溶融金属の表面張力が分子性あるいはイオン性液体のそれに比べて非常に大きいのは、金属中に存在する自由電子の働きによるものであると考えて、溶融金属の表面張力を電子論的立場から考察した。彼らは単分子膜からなる面の中に存在する電子の運動に Fermi − Dirac 統計を適用し、電子の運動エネルギーをビリアル定理あるいは熱力学的関係を用いて計算することによって、次式の関係を導いた。

$$\gamma = \frac{h^2 \cdot \beta}{32\pi \cdot m \cdot m_H^{4/3}} \cdot V^{-4/3} + \frac{T}{4} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \qquad (1.14)$$

ここで、m と m_H はそれぞれ電子および水素原子の質量で、V は原子容、T は温度、また h , β は定数である。ところで、彼らは式（ 1.14 ）において、溶融金属の表面張力の温度変化が小さいことから、右辺第二項が第一項に比べて無視できるとしているので、第一項の定数項を K（$\equiv h^2\beta/32\pi \cdot m \cdot m_H^{4/3}$）とおけば、

$$\gamma \approx K \cdot V^{-4/3} \qquad (1.15)$$

と表わされる。そこで、今、表面張力の値が比較的よく知られている金属について $\log\gamma$ と $\log V$ の関係を求め、その結果を図 6 に示した。 同図から明らかなように、両者の間にはよい近似で直線関係が成り立っており、これを最小二乗法で処理すれば

$$\gamma \approx 2.21 \times 10^4 \cdot V^{-1.36} \approx 2.21 \times 10^4 \cdot V^{-4/3} \qquad (1.16)$$

が得られる。上式は溶融金属の表面張力が近似的に（ 原子容 ）$^{-4/3}$に比例し、Gogate らが電子論的立場から予測した式（ 1.15 ）の関係がよく成り立っていることを示している。

しかしながら、本来、金属の性質を電子論的立場から厳密に取り扱うためには当然金属の種類（ たとえばアルカリ金属や遷移金属など ）による電子構造の

違いなどを考慮しなければならない。

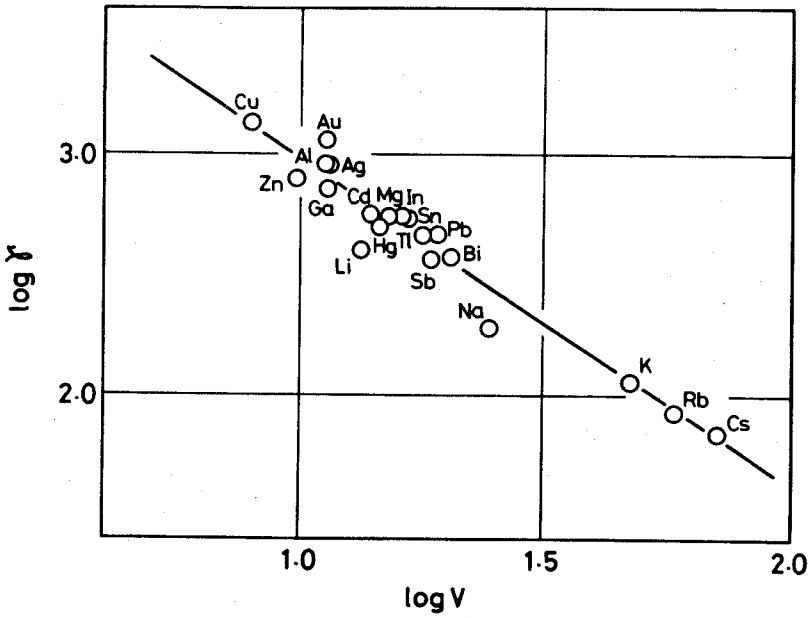


図 6　融点における溶融金属の表面張力と原子容の関係

この点Gogateらの論文には詳細に述べられていないが、彼らの議論では金属の電子的な個性を無視して、すべての金属をまったく同列に扱おうとしているところに問題があるものと思われる。試みに今、遷移金属をも含めた多くの金属について $\log \gamma$ と $\log V$ の関係をプロットしてみると図7に示す結果が得られる。もちろん表面張力の測定値自身の精度が問題となるため細かな議論はできないが、しかし、その場合でも大まかな傾向として、丸印で囲んだように、二つのグループに分けることが可能となるであろう。このようなグループ分けが金属の電子構造の違いを反映しているものかどうかをここで直ちに結論付けることは難しい問題であり、これについては今後さらに詳細な検討がなされるべきであろう。なお、図7に示した実線から求められる表面張力と原子容の関係は

$$\gamma \approx 3.87 \times 10^{4} \cdot V^{-1.45} \qquad (1.17)$$

となり、Gogateらの求めた式（1.15）の関係からは少しずれたものとなる。

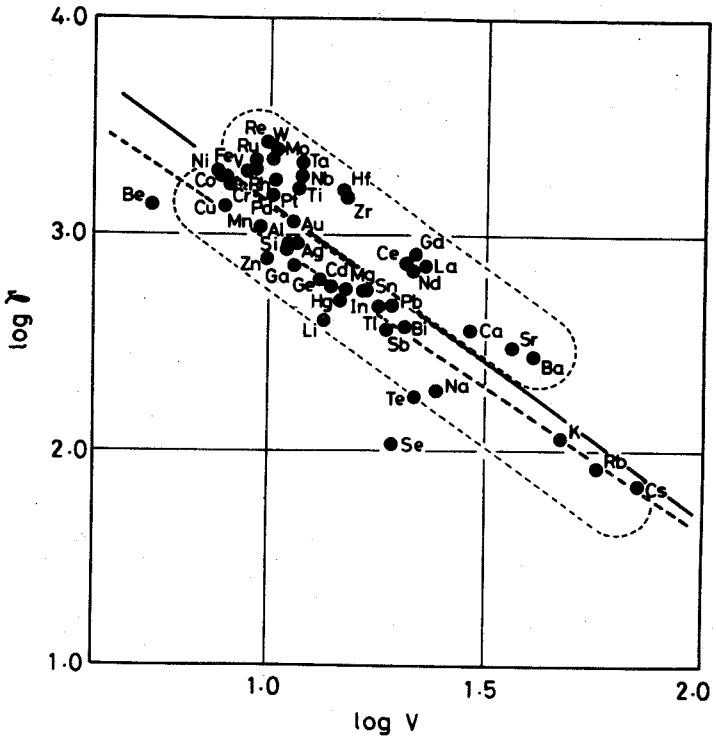


図 7　融点における溶融金属の表面張力と原子容の関係

一方、Skapski[51] は Gogate らとはまったく異なった観点から考察を試みた。すなわち、彼は Gogate らが考えたような溶融金属の表面張力が他の非金属性液体のそれに比べて大きく、この原因が金属特有の性質（自由電子の存在）にもとずくものであるとする考えを否定し、液体の表面張力の大きさを決定する要因は、液体の種類によらず、すべて同じであるとの観点に立って溶融金属の表面張力を考察した。Skapski は表面張力あるいは表面エネルギーを単位面積（1 cm²）当りの量としてではなく、次式で示される 1 モルの分子または原子が占める面積当りの量として定義しようとした。

$$\left.\begin{aligned} \gamma_M &= A \cdot \gamma \\ u_M &= \gamma_M - T \cdot \frac{d\gamma_M}{dT} = A\left(\gamma - T \cdot \frac{d\gamma}{dT}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (1.18)$$

ここで、γ_M はモル表面張力（ molar surface tension ）、u_M はモル表面エネルギー（ molar surface energy ）で、γ は 1 cm^{2}当りの量として定義される通常の表面張力である。また、A は 1 モルの分子あるいは原子を一平面内に並べたときに、分子あるいは原子が占める面積で、アボガドロ数をN、分子量（原子量）をM、また密度をdとすれば

$$A = f \cdot N^{1/3} \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} \qquad (1.19)$$

と表わされるものである。[52] なお、f は液体を構成する分子または原子の配列あるいは充填状態を表わす因子である。

彼は式（ 1.18 ）で定義されるモル表面エネルギー u_M が液体内部および表面の分子または原子がもっているポテンシャルエネルギーの差に等しいと考え、一個の分子対（原子対）をお互に無限遠まで引き離すのに必要な仕事 ε は液体の内部でも表面においても変らないものと仮定して次の関係を導いた。

$$u_M = \frac{1}{2} N \cdot z_i \cdot \varepsilon - \frac{1}{2} N \cdot z_a \cdot \varepsilon \qquad (1.20)$$

ただし、z_i z_a はそれぞれ液体内部および表面での最隣接原子数である。

さらに絶対零度での 1 モル当りの蒸発熱をL_o とし、 零点エネルギーが無視できるとすれば

$$\varepsilon = \frac{2L_0}{N \cdot z_i} \qquad (1.21)$$

となり、式（ 1.19 ）からモル表面エネルギー u_M は

$$u_M = \left(\gamma_M - T \cdot \frac{d\gamma_M}{dT}\right) = \frac{z_i - z_a}{z_i} \cdot L_0 \qquad (1.22)$$

と表わされる。* 今、図 8 に Allen[5] が求めた モル表面エネルギーと蒸発熱の関係を示す。同図から明らかなように、両者の間には比較的よい近似で式（ 1.22 ）の比例関係が成り立っている。しかし、その比例定数（ $z_i - z_a / z_i$ ）に

ついては必ずしも計算値（たとえば、金，銀，鉛などの$f.c.c$金属では$z_i=12$ $z_a=9$として比例定数が0.25となる）と図8から求まる値が一致していない。

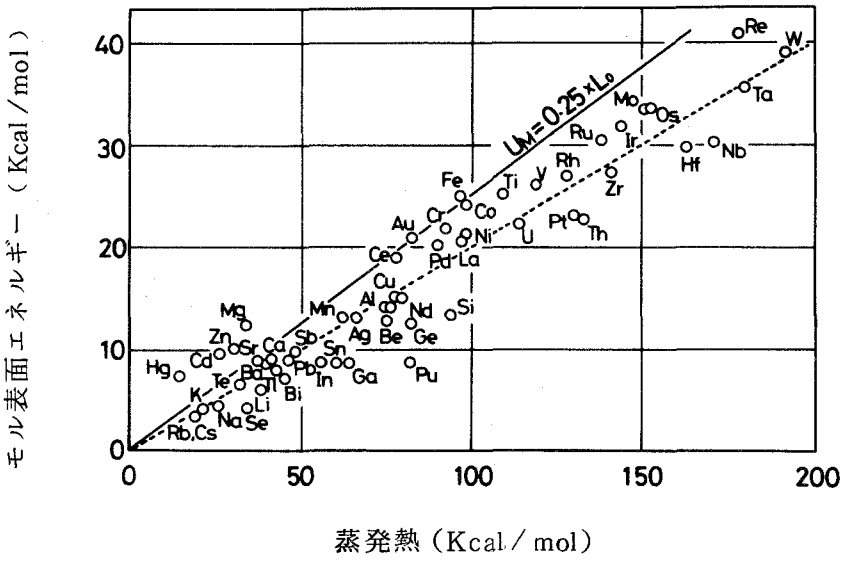


図8　モル表面エネルギーと蒸発熱の関係[5]（ただし、点線は実験値の平均的な傾向を示す）

この問題についてはOriani[53]あるいはAllen[5]らも指摘を行なっている。

以上、これまでに報告された表面張力に関する理論のいくつかを概観してきた。もちろんここで述べた以外にもいくつか報告がなされている。[5],[54]～[55]しかし、上述したことからも明らかなように、溶融金属の表面張力に関しては実験的にはもちろんのこと、理論的にも今後明らかにしていかなければならない多くの問題が残されているものといえる。

＊　式（1.22）において溶融金属の表面張力の温度変化が小さいとして無視するならば、u_Mは式（1.18）の関係から表面張力γで置換えることができ、このことは表面張力γが近似的には蒸発熱L_0に比例していることを示すものである。

1.4　本研究の目的と概要

液体の表面または界面の問題は、本章1.3にも述べたように、必ずしも十分な解明がなされているとはいえず、他の分野の研究の進歩に比べれば非常に遅れたものとなっている。

本研究は製錬に関与する融体のうちでも特に重要と考えられる溶融金属を主として取り上げ、それら融体の表面張力を実験・理論の両面から考察することによって、金属融体あるいは化合物融体などの表面の性質を明らかにし、冶金プロセスにおける反応等の諸現象を解明するための基礎的な知見を得ることを目的として行なったものである。

本論文はそれらの成果をまとめたもので、次の7章から構成されている。

第1章は序論で、ここでは本研究の目的と意義および従来の研究の概要を述べた。

第2章においては従来、溶融金属の表面張力測定法として最も標準的な方法と考えられてきた、最大泡圧法および静滴法の2つの測定法について、測定法の精度、装置あるいは測定条件などの実験上の諸問題について基礎的な観点から考察を行ない、溶融金属の表面張力測定法としての両測定法の問題点あるいは測定を行なう際の留意点等について明らかにした。

第3章においては、溶融金属の表面張力測定に際して特に留意しなければならない表面活性元素の問題を酸素を例に取り上げ、希薄酸素濃度域で行なった溶銅の表面張力の測定結果をもとに、溶融金属の表面張力におよぼす微量酸素の影響を定量的に明らかにした。

第4章においては、第2章および第3章で得られた溶融金属の表面張力測定に関する基礎的検討結果をもとに、溶融純金属の表面張力を温度変化も含め精度よく測定した結果について述べた。

第5章においては溶融純金属の表面張力を現象論的な立場から理論的に考察し、溶融純金属の表面張力およびその温度変化について原子容あるいは密度のみをパラメータとする比較的単純な理論式を導いた。それらの式を用いて計算された値は、本測定結果をはじめ、多くの金属の表面張力の実測値をよく再現していることが明らかとなった。また、それら溶融純金属の表面張力に対して

なされた理論的な考えを発展させることによって、溶融塩などの化合物融体の表面張力あるいは溶融金属表面での吸着現象について論じた。

第6章においては溶融二元系合金の表面張力について実験および熱力学的な観点から考察を行ない、理想溶体、正則溶体はもとより、より複雑な実在溶体の合金系の表面張力に対しても適用できる理論的な考えを明らかにした。

第7章は本研究で得られた諸結果を総括し、さらに本研究の今後への指針について述べた。

第2章　溶融金属および合金の表面張力測定法に関する基礎的検討

2.1　緒　　言

液体の表面張力測定法としてはこれまで各種の方法が提出されてきている。それらはあくまで便宜的ではあるが、以下に示される二つの方法に大別される。[56]

(a)　静的測定法

この方法は表面張力を力学的に静的な条件で測定するもので、この例としては、毛細管上昇法（ Capillary Rise Method ）、毛管曲線法（ Capillary Curve Method ）、毛管圧力法（ Capillary Manometric Method ）、 最大泡圧法（ Maximum Bubble Pressure Method ）、垂直板法（ Vertical Plate Method または Wilhelmy Plate Method ）、輪環法（ Ring Method ）、水平円板法（ Horizontal Plate Method ）、液滴重量法（ Drop Weight Method ）、懸垂滴法（ Pendant Drop Method ）、静滴法（ Sessile Drop Method ） あるいは静泡法（ Sessile Bubble Method ）などがよく知られている。

(b)　動的測定法

これは上記の方法とは逆に、動的な条件で表面張力を測定する方法で、さざ波法（ Ripple Method ）、振動液滴法（ Oscillating Drop Method ）あるいは振動液柱法（ Oscillating Jet Method ）などがある。

このように数多くの表面張力測定法が知られているが、それらの方法は必ずしもすべての研究条件を満足しているとはいえない。したがって、研究の目的、要求される測定精度あるいは液体の種類などによって、その研究に最適の測定法を選択することが必要となる。従来、溶融金属の表面張力測定法としては毛管上昇法、垂直板法、液滴重量法、懸垂滴法、最大泡圧法あるいは静滴法などが一般的な方法として採用されてきた。なかでも最大泡圧法と静滴法は、低温および高温のいずれの温度でも測定が可能で、温度変化を求めるのに適しており、しかも他の方法に比べて実験そのものが比較的容易であることから、溶融金属の表面張力測定法として最も標準的な方法と考えられている。[57]～[58] なお、最近、浮揚溶解装置を用いて、液滴振動法によって溶融金属の表面張力を求め

る試み[22),(59)] がなされているが、測定精度に若干の問題があるようである。

そこで、本章では溶融金属の表面張力測定法として、上記のいずれの方法を採用するかを検討するため、本測定に先立ち、最大泡圧法と静滴法の二つの測定法について実験的立場から基礎的検討を加えた。

2.2 実　　験

2.2.1 最大泡圧法

2.2.1.1 測定原理

液体中に垂直に浸漬された細管の先端から気泡を離脱させるに必要な最大圧力（これを最大泡圧という）を測って表面張力を求める方法で、Jaeger の法とも呼ばれている。

図9に示すように、液面より深さHに浸漬された吹管内に、徐々に圧力を加えて気泡を発生させることを考える。いま、ある瞬間に気泡の頂点での曲率半

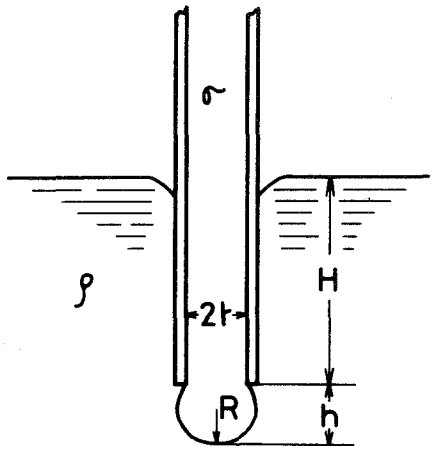


図 9　溶融金属中での気泡

径がRになったとする。このとき、液体の表面張力をγ、液体および吹管内の気体の密度をそれぞれρ，σ、さらに気泡の垂直方向の高さをh、重力加速度をgとし、圧力の基準を大気圧にとれば気泡内の圧力Pは

$$P = g(\rho-\sigma)(H+h)+\frac{2\gamma}{R} \qquad (2.1)$$

で与えられる。ところで、吹管の径が非常に小さい場合には、式（ 2.1 ）で与えられる気泡内の圧力Pは気泡が半球状になったとき（このとき$R=r=h$となる）最大となり、その直後気泡は不安定となって吹管の先端から離脱する。したがって、最大泡圧P_{max}は

$$P_{max} = P_H + P_\gamma = g(\rho-\sigma)(H+r)+\frac{2\gamma}{r} \qquad (2.2)$$

と求められる。ここで、P_Hは吹管の浸漬にともなう静圧で、P_γは表面張力に逆らって新しい表面をつくるのに必要な圧力である。さらに吹管の浸漬深さHを気泡の高さhに比べて十分大きくすれば、hはHに比べて十分小さいとして無視できることになり、また一般に、気体の密度σが液体の密度ρに比較して十分小さいことから、式（ 2.2 ）は

$$P_{max} = P_H + P_\gamma = \rho\cdot g\cdot H+\frac{2\gamma}{r} \qquad (2.3)$$

と近似される。したがって、実験的には表面張力γは、上式から明らかなように最大泡圧P_{max}と浸漬深さHの関係を正確に測定し、両者の間に成り立つ直線関係の式から求められることになる。

ところで、式（ 2.3 ）の関係をそのまま使って、溶融金属の表面張力を 0.1 %以下の誤差で測定しようとすれば、許される吹管の最大径（もちろん測定しようとする金属の種類によって異なる）は約 0.23 ～ 0.68 mm の範囲になければならない。[60] しかしながら、実際の測定においてそのような非常に径の細い吹管を使用することは、測定技術上、多くの困難さを伴うため、実質的には不可能に近いことといえる。したがって、一般には、ある程度径の太い吹管を使用し、気泡の離脱形状に対して補正を加えることによって、溶融金属の表面張力を正確に求める方法がとられている。

この気泡の離脱形状に対する補正法としては、Sugden[32),(61] の提出した補正表を用いる方法あるいはCantor[62], Ferguson [63] およびSchrödinger[64] らによって求められた補正式を用いる方法などがよく知られている。なかでも、

Sugden の方法は最も正確なもので、径の太い吹管を用いた場合にはこの方法による補正が是非とも必要といえる。

しかしながら、Cantor らの補正式を用いる方法は、吹管の径が与えられた条件さえ満足しておれば十分精度のよいもので、しかも Sugden の方法が煩雑なのに比べて比較的単純なことから、本研究では Cantor らの式を一部修正した次の Schrödinger の補正式を用いる方法を採用した。

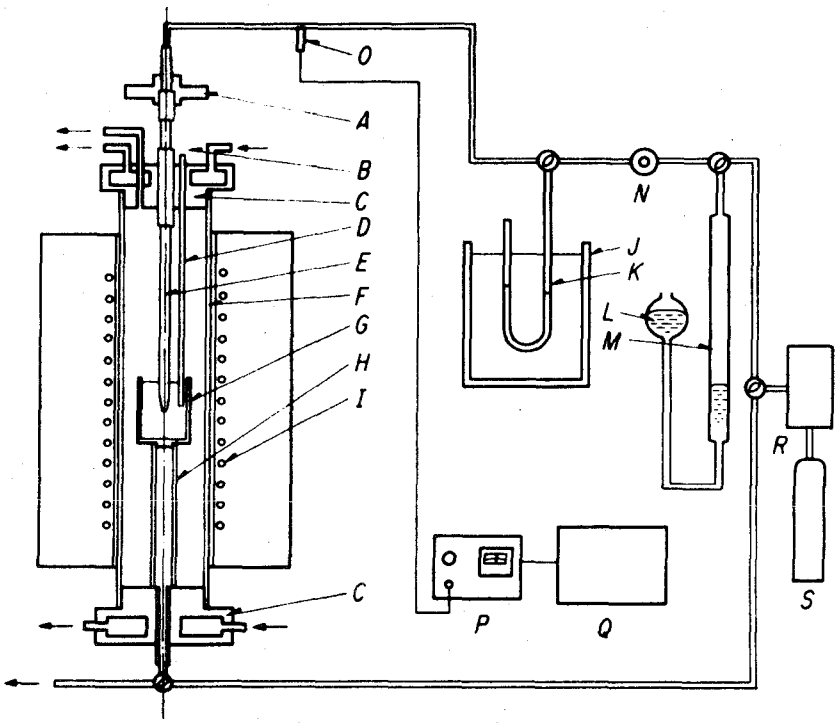
$$r = \frac{r \cdot P_r}{2}\left\{1 - \frac{2}{3}\left(\frac{r \cdot \rho \cdot g}{P_r}\right) - \frac{1}{6}\left(\frac{r \cdot \rho \cdot g}{P_r}\right)^2\right\} \qquad (2.4)$$

ただし、上式は吹管の半径 r が $r \leqq 0.2\sqrt{2\gamma/\rho g}$ の条件を満足しているときに精度よく適用され、本研究で使用した吹管は十分にこの条件を満足している。なお、Schrödinger の式は、上述したように Cantor の式を修正したものであり、Ferguson の補正式と本質的には同じものと考えられる。

2.2.1.2　実験装置

本研究に用いた最大泡圧法による溶融金属の表面張力測定装置の概略を図10に示す。試料加熱はたて型のニクロム炉によって行ない、試料温度はP.I.D自動温度調節器により、±1℃以下の精度で温度制御させることができた。また、試料温度の測定は、定点補正されたC.A熱電対を試料中に直接装入して行なった。炉内雰囲気および気泡発生用ガスとしては、高純度希ガス精製装置で浄化した超高純度アルゴンガスを使用した。なお、雰囲気ガスは、出口のところで大気の混入を防ぐため流動パラフィン中に発泡させたが、測定時には炉内圧変動を誘起し、最大泡圧の測定誤差の原因となるため直接大気中へ放出した。試料溶解用るつぼとしては内径45mm、外径50mm、高さ130mmの黒鉛るつぼを、吹管としては先端部を2000番のエメリー紙で平滑に研摩した外径約2mm、内径約1mm（先端部の寸法）の透明石英管を使用した。また、圧力測定は半導体圧力素子を用いて圧力を電気量に変換し、レコーダに自動記録させて行なった。吹管の浸漬深さは微動可能な昇降装置によって変化させ、その変化量を $1/100$ mmまで測定可能なディプス・マイクロメータで読み取った。気泡発生用

ガスの流量は真空用バリアブル・リーク・バルブを用いて微調節した。なお、1回の実験に使用した試料の量は約800 gで、溶解時のるつぼ内の試料高さにして約60 mmである。



A. Lifting device
B. Thermocouple
C. Water jacket
D. Protector tube
E. Bubbling tube
F. Stainless steel tube
G. Carbon crucible
H. Crucible holder
I. Heating coil
J. Water bath
K. Manometer
L. Mercury reservoir
M. Gas reservoir
N. Variable leak valve
O. Pressure transducer
P. Electrical equipment
Q. Recoder
R. Rare gas purifier
S. Ar gas cylinder

図 10　最大泡圧法による表面張力測定装置の概略図

2.2.1.3　実験操作

あらかじめ真空溶解によって不純物を除去した試料を、所定量黒鉛るつぼ内に入れ、系内を真空に引いた後、精製アルゴンガスを導入し、十分置換されてから昇温を開始する。所定の温度に達し、熱平衡状態が十分に得られた後、気泡発生用ガスを微量流しながら吹管を所定の深さまでゆっくり浸漬し、この浸漬深さで気泡の発生間隔が約60秒程度となるように流量を調節して、平均10～15個の気泡を発生させ、ばらつきの少ない値が得られたことを確かめ次の浸漬深さに変える。

このようにして、浸漬深さを20～40mmまで5mmごとに変え、計5点の浸漬深さで最大泡圧を測定し、式（2.3）および式（2.4）を用いて表面張力を算出した。

2.2.1.4　測定法に関する検討

最大泡圧法を用いて、実際に溶融金属の表面張力を測定する際の実験技術上の問題点について、従来からの指摘を含めて本研究での結果をもとに、二，三の基礎的検討を行なった。

(1)　吹管の形状ならびに気泡の有効半径

最大泡圧法により表面張力を測定する場合、一番問題となるのは吹管の先端部の形状である。この点については、最近川合ら[65]が詳細な検討を行なっている。

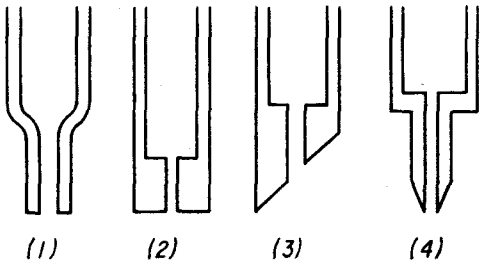


図11　種々の形状の吹管[65]

彼らは図11に示す形状の異なった4つの代表的な吹管について水、水銀、ベンゼンなどの液体を用いて検討を加え、その結果、再現性、製作の容易さなどの点から(1)の形状の吹管が最もよいことを指摘している。表4にそれらの吹管を用いて彼らが水について測定した結果を示す。

表4　各種形状の吹管によって求められた常温における水の表面張力と密度[65]

		吹管(1)	吹管(2)	吹管(3)	吹管(4)
密　度 (g/cm^3)	実験値	0.9947	1.005	1.002	0.9968
	文献値	0.9991	0.9991	0.9981	0.9941
表面張力 (dyne/cm)	実験値	73.46	68.45	73.22	57.70
	文献値	73.35	73.35	72.58	70.23

なお、同表には同時に測定される密度の値もあわせて示されている。

著者も図11の(1),(2),(4)の形状に類似した吹管を用い、標準試料としてベンゼンを使って同様な実験を試みた。その結果、一定の浸漬深さでくり返し最大泡圧を測定したところ、(2),(4)の形状の吹管では(1)のものに比べて値が一定しにくいことがわかった。この理由としては次のように推察される。すなわち、(2)の形状の吹管では先端部の肉厚があまりにも大きすぎるため、形成された気泡が吹管の先端の平面上に浮力で押しつけられた格好になり、気泡の離脱位置が一定しないためと考えられる。また(4)の吹管では逆に先端の肉厚部がほとんどないために気泡の安定性が悪く、気泡形成過程でのわずかな振動、撹拌などの外的作用で容易に離脱するために一定した最大泡圧を示さず、しかも最大泡圧に達する前に気泡離脱の可能性が高いため、得られた表面張力の値が他の形状の吹管に比べて著しく小さくなるものと推察される。

以上の結果から、(1)の形状の吹管が表面張力測定に適したものと考えられたので、本研究においては、図12に示す形状の吹管を用いることにした。

なお、表５は本測定装置を用いて常温におけるベンゼンの表面張力を測定した結果を示したものである。

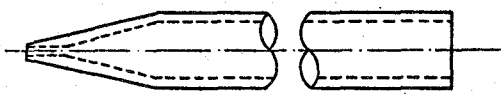


図12　本測定に用いた石英吹管の形状

表５　常温におけるベンゼンの表面張力の実験値と文献値の比較

	実験値	文献値
表面張力（dyne/cm）	28.57	28.93

ところで、以上に述べた吹管の形状の問題と関連して、さらに重要なことは、式（2.3）あるいは式（2.4）を使って表面張力を計算する際に必要な気泡の半径 r の問題である。上述した水やベンゼンのように吹管に使用された材料と完全に濡れあう液体においては、r の値として吹管の内径の半分の値を、またその逆に、まったく濡れあわない液体では外径の半分の値を用いればよい。しかしながら、溶融金属のように吹管の材料として使用される石英、アルミナなどの耐火材料と中間程度（接触角にして100～130°前後で、溶融金属ではこの程度の値を示すものが多い[66]）の濡れを示す液体において

は、この r の値が吹管の先端での肉厚あるいは濡れ性などに依存して変化するため、実験によって求められた最大泡圧の値が、気泡形成時のいかなる状態で得られたものであるかを決定しなければならない、という問題が生じてくる。したがって、このことだけからすれば、図11の(4)に示されるような内径と外径の差がほとんど零に近いナイフ・エッヂ状の吹管を用いるのが好ましいと考えられる。しかしながら、実際には吹管の作製あるいは気泡の安定性など、別の面でそのような吹管を用いることには問題が多いといえる。

気泡内圧力が最大泡圧を示すときの気泡半径の問題に関しては、これまでにいくつかの興味ある報告がなされている。[58], [67]～[69] なかでも Porter[67] は、これらの問題を理論的立場に立って考察し、本実験に用いたような先端の形状が Sharp edge 状で、その径があまり大きくない吹管においては、表面張力を計算する際に必要な有効半径 r の値は吹管の内径あるいは外径のいずれかであり、しかもどの値を採用するかは吹管の内外径の差および吹管と液体の間の接触角の二つのパラメータを知ることによって決定されることを示した。そこでいま、この Porter の考えに従い、図 12 に示した吹管を使ってスズ、鉛の表面張力を測定する場合を考えてみることにする。

ところで、従来、固体石英に対する溶融スズおよび鉛の接触角を広い温度範囲にわたって精度よく測定した例はほとんどなく、著者の知る限りでは、最近荻野ら[70] が行なったスズの結果があるのみである。彼らの測定によれば、石英に対するスズの接触角の値は、350℃ における約 140°から 950℃における約 120°まで、温度上昇とともに連続的に減少することが確かめられている。また、スズについては 900℃ で 127°[66] あるいは温度によって若干の相違は認められるが、平均的には 115°前後の接触角の値をもつ[71] という報告もある。しかしながら、鉛についての測定例は見受けられない。

そこで、ここではスズと鉛とでは、石英に対する接触角の値にそれほど大きな差異がない[70] ものとして、ともに 110 ～ 140°程度の値をもつと考え、さらに吹管の内径が約 1 mm、外径が約 2 mm として Porter の関係を適用してみた。その結果、本測定条件の範囲内ではいずれの金属も、有効半径 r の値として吹管の内径の半分の値を採用すればよいことが明らかとなった。

なお、本実験の600℃以下の温度域でのスズ、鉛の表面張力測定においては、2つの最大泡圧値が不連続に観察されるという現象が認められた。おそらくこれは、本測定条件がこの温度域でPorterのいう内(外)径から外(内)径へ有効半径が移行する遷移領域に相当したためと推察される。

(2) 脱泡間隔

最大泡圧と脱泡間隔（一つの気泡が離脱してから次の気泡が離脱するまでの時間）との関係を明らかにするため、脱泡間隔をいろいろ変化させて、そのときの最大泡圧値の変動（最大泡圧のばらつきの最大値と最小値の差を、ΔP_{max}とする）について検討した。その結果を図13に示す。同図より明らかなように、ΔP_{max}の値は脱泡間隔が短くなるに従い急激に増大する傾向が認められた。この点については斉藤ら[72]も指摘しているように、脱泡間隔が短い場合には気泡の離脱によって生ずる試料金属の撹拌が十分おさまらないうちに次の気泡が発生するため、試料金属の振動によって気泡の離脱状態が一定しないためと考えられる。試みに気泡発生によって生じた試料金属の

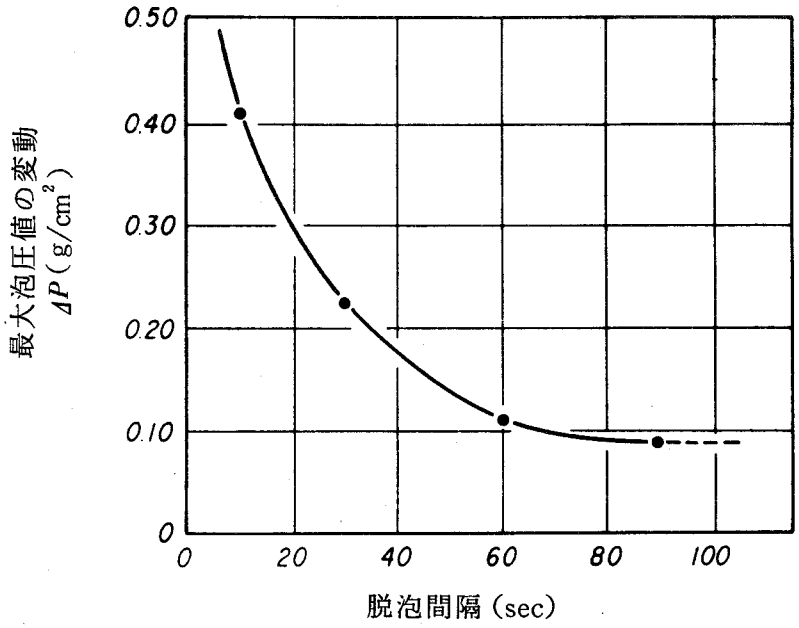


図13　最大泡圧値の変動（ΔP）と脱泡間隔の関係

振動のおさまるまでの時間を測定したところ、約50秒前後であり、これは上述の図13の結果とよく対応するものである。ところで、脱泡間隔の短いことは、流量コンダクタンスの観点からも好ましいこととはいえず、結局、総合的にみて脱泡間隔は約70秒以上で行なうのが適当であろうと結論づけられた。

(3) 炉内圧変動

一般に、炉内の温度分布は温度が高くなるにつれて、より不均一となり、雰囲気ガスの対流現象を生じさせるため、炉内の圧力は絶えず変動することになる。ここでは、この炉内圧変動が最大泡圧の測定値にいかなる影響を与えるかを検討してみた。従来の研究で、この点に関して詳しく検討されたものはないようである。

いま、最大泡圧を測定したときに P_f の炉内圧が存在したとすれば、得られた見かけの最大泡圧 P'_{max} は

$$P'_{max} = P_r + P_H + P_f \qquad (2.5)$$

と表わされる。ところで、表面張力を求めるに必要な真の最大泡圧は式（2.2）あるいは式（2.3）から明らかなように

$$P_{max} = P_r + P_H = P'_{max} - P_f \qquad (2.6)$$

でなければならないため、炉内圧の項が表面張力測定の誤差としてあらわにきいてくることになる。

そこで、炉内圧変動量をできるかぎり小さくするように留意して、本装置における変動量を600°～900℃の温度範囲で測定した。その結果を図14に示す。同図より明らかなように、変動量は温度の上昇にともない著しい増加を示している。この結果をもとに800℃での炉内圧変動量を式（2.3）および式（2.6）を用いて表面張力の値に換算すると約±5 dyne/cm程度となりこれは相対誤差にして±1％以上の誤差に相当する。

以上のように、最大泡圧法による表面張力測定においては炉内圧変動が測定値の誤差に大きく影響することが明らかであり、したがって炉内圧変動に対しては、変動量をほとんど無視できる位小さくするか、あるいは式（2.6）

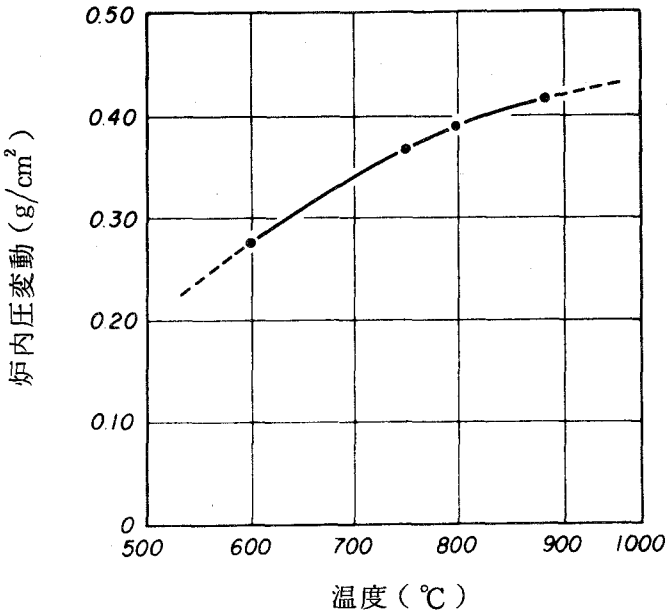


図 14　炉内温度と炉内圧変動の関係

を用いて最大泡圧測定値の補正を行なう必要がある。

4)　そ　の　他

最大泡圧法による溶融金属の表面張力測定においては、上述した以外にも留意しなければならないいくつかの問題がある。たとえば、吹管の浸漬あるいは熱膨張などに伴う液面の上昇を考慮した浸漬深さHの補正もその一つである。また、本法は気体を試料中に吹きつける状態で測定するため、気体の温度が試料温度と平衡に達していない場合には試料中に温度差を生ずることが考えられ、この点についても十分注意する必要がある。しかし、これらの問題については補正を正確に行なったり、脱泡間隔を本実験のように十分長くすることによって解決することができるものと考えられる。

2.2.2　静　滴　法

2.2.2.1　測 定 原 理

本法は、液滴と濡れあわない水平かつ平滑な台上に置かれた液滴の形状から

表面張力を求めようとするものである。

一般に、支持台と濡れあわない液滴は、重力と表面張力のつり合いによって図15に示されるような形状をとる。同図において、任意の一点Pに作用している圧力はLaplace の式[73] および静水圧の関係から

$$P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = g \cdot z \cdot d + C \qquad (2.7)$$

と表わされる。ここで、γ, dは液滴の表面張力および密度、R_1 とR_2 は点Pにおける主曲率半径、gは重力加速度、Zは液滴の頂点Oから点Pまでの垂直距離で、Cは定数である。ところで、頂点Oにおいては$Z = 0$で、しかも二つの

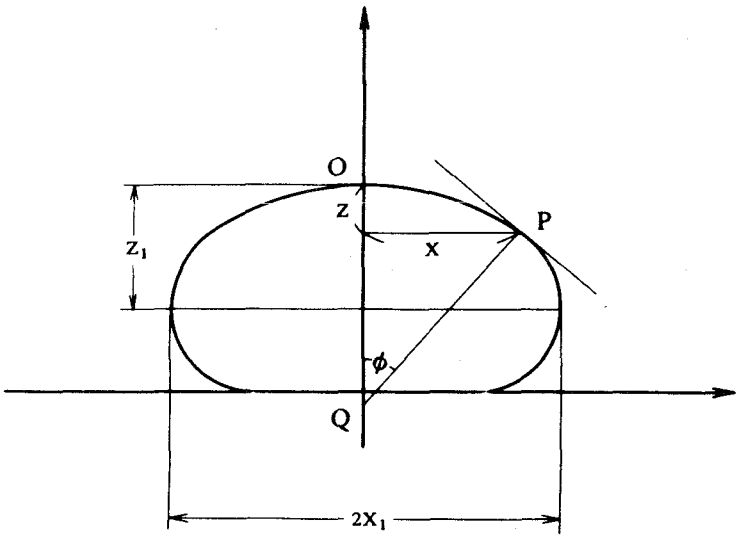


図 15　水平支持台上の金属滴の形状

主曲率半径が等しい（これを$R_1 = R_2 = b$とおく）ことから定数Cは

$$C = \frac{2\gamma}{b} \qquad (2.8)$$

と求められる。さらに点Pの法線PQと液滴の中心軸のなす角をϕとし、点Pにおける主曲率半径のうち紙面に平行な方向の曲率半径をρとすれば

$$R_1 = \frac{X}{\sin\phi} \quad , \quad R_2 = \rho \tag{2.9}$$

と書き表わされる。したがって、式（ 2.8 ）および式（ 2.9 ）の関係から式（ 2.7 ）は

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin\phi}{(X/b)} = 2 + \frac{g d b^2}{\gamma} \cdot \frac{z}{b} \tag{2.10}$$

と書き換えられる。ここで、$g\ d\ b^2/\gamma \equiv \beta$（ β は shape factor と呼ばれている）とおけば式（ 2.10 ）は

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin\phi}{(X/b)} = 2 + \beta \cdot \frac{z}{b} \tag{2.11}$$

となる。

ところで、Bashforth と Adams[74] は、式（ 2.11 ）をもとにして種々の β, ϕ に対する X/b , Z/b の値を計算し、これを表にしている。したがって、表面張力 γ は図15の液滴の任意の一点 P における X および Z の値を正確に測定し、Bashforth and Adams の表を用いて b および β の値を求めることによって、次式から算出される。

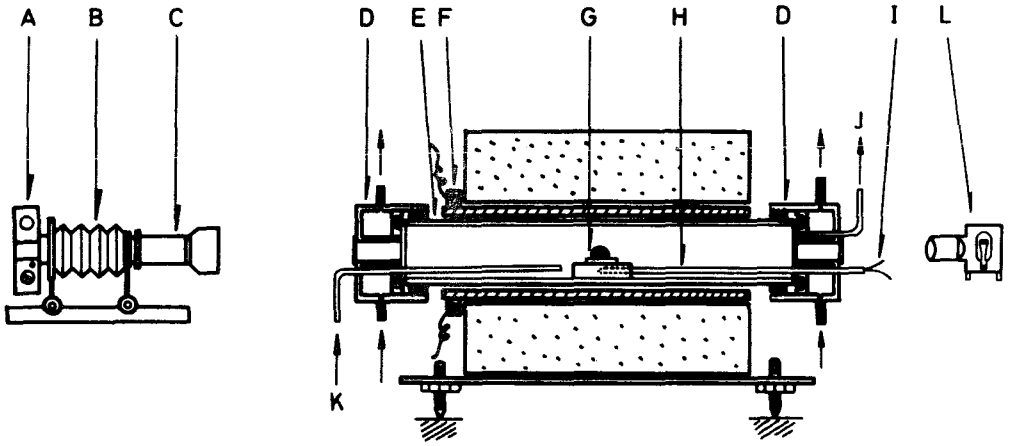
$$\gamma = \frac{g d b^2}{\beta} \tag{2.12}$$

なお、一般的には $\phi = 90°$ における X_1 および Z_1 の値から表面張力を求める方法がよくとられており、本研究においてもこの方法を採用することにした。

2.2.2.2　実験装置

本研究に用いた静滴法による溶融金属の表面張力測定装置の概略を図16に示す。試料の加熱は横型の複螺管型シリコニット電気炉によって行ない、試料温度はP.I.D自動温度調節器により± 1℃以下の精度で温度制御させることがで

きた。炉内の温度分布については1450℃で±5℃では約6～7 cm、±1℃では約2～3 cmの均熱部を得ることができた。また、試料温度の測定は、定点補正されたPt－Pt 13％Rh熱電対を試料直下に装入して、その熱起電力を10 μVまで読み取り可能なディジタルボルトメーターによって行なった。なお、本実験のような非接触法による温度測定では、一般に試料温度と読み取り温度の間に差異の生ずることが十分予想される。しかしながら、本測定では融点の異なる数種の金属を用いて検討した結果、そのような差異は認められなかった。試料支持台は、表面研摩した直径17mm、厚さ2 mmの再結晶アルミナ（純度99.6％以上）の円板を、あらかじめアルカリ、酸およびアセトンなどの溶液中で加熱洗浄した後、蒸留水で十分に水洗し、次いで1450℃で真空空焼きしたものを使用した。なお、支持台として用いたアルミナ円板の表面粗さをダイヤモンド触



A. Camera
B. Bellows
C. Telephoto lens
D. Water jacket
E. Alumina tube
F. Siliconit heater
G. Substrate
H. Protective tube
I. Thermocouple
J. Gas outlet
K. Gas inlet
L. Light source

図16　静滴法による表面張力測定装置の概略図

針による表面粗さ試験機で調べた結果、最大深さH_{max}はいずれも±2.0 μ以下であった。また、液滴の形状は200 mm望遠レンズとベローズを組合わせた35 mmカメラによって撮影した。

2.2.2.3　実験操作

所定量の試料を平滑なアルミナ円板上に載せ、水準器を用いて炉内に水平にセットする。次に系内を真空に引いた後、浄化された水素あるいはアルゴンガスを約200 cc/min の割合で流しつづけ、系内がそれらガスで十分置換されたことを確かめて昇温を開始する。所定の温度に達し、熱平衡状態が十分に得られた後、さらに1時間程度保持し液滴の形状を撮影した。撮影されたフィルムは、あらかじめ予備実験で定められた条件に従って、現像、定着および乾燥し、1/1000 mmまで読み取り可能なディジタルカウンター付の投影機によって、フィルム像を10倍に拡大してその形状を正確に読み取り、Bashforth and Adamsの表および式（2.12）から表面張力を算出した。

2.2.2.4　測定法に関する検討

溶融金属の表面張力を静滴法を用いて測定する際の測定法ならびに測定技術上の問題については、これまで比較的多くの指摘がなされてきているが、[58] それらを総括的にながめてみると、次の2点に要約される。

(a)　物理的、化学的に清浄な表面を有する回転対称な形状の液滴を得るための問題（液滴の形状に関する問題）

(b)　得られた液滴の形状を精度よく測定するための問題（液滴の形状の測定に関する問題）

そこで本研究においては本実験に先立ち、予備実験として以上の2点について検討を加えた。

(1)　液滴の形状に関する問題

測定原理からも明らかなように、静滴法においては得られる液滴の形状が回転対称なものでなければならない。しかしながら、実際には液滴の形状が支持台の水平性、支持台の表面状態、液滴の大きさあるいは液滴、支持台ならびに雰囲気の清浄さなどに影響されて微妙に変化するため、全く完全に回転対称な形状の液滴を得ることはきわめて難しい問題といえる。そこで本研究では、できるだけ回転対称な形状の液滴を得るため、上述した回転対称性からのずれを生じさせるそれら要因を可能な限り取り除くよう心がけることにした。

支持台として使用される耐火物の表面状態は組成的にもエネルギー的にも均質で、かつ平滑なものでなければならない。もしそうでない場合には、液滴の拡がりあるいは濡れ状態に方向性が生じ、その結果、液滴の形状が回転対称形からずれたものとなる恐れがある。本研究ではこの点を考慮して、支持台として金属滴に対して化学的に安定な高純度再結晶アルミナ円板を両面平行研摩して使用することにした。また、支持台の水平性は、回転対称な液滴を得るために特に留意しなければならない重要な問題の一つといえるが、本研究では、以下の方法によって支持台の水平性を確認した。

まず、加熱前に精密水準器を用いて支持台を正確に炉内に水平にセットし、次に光軸が液滴の中心部に一致するよう、あらかじめ調整された光学系に内蔵している目盛付の十字線を、支持台の水平線と一致させる。このようにすることによって、たとえ昇温時の支持台あるいは炉心管などの不均一な熱膨張によって支持台の水平性がくずれた場合でも十字線を基準として調整することが可能となる。しかしながら、このような方法では光軸に垂直な方向の水平性についてのみ可能で、光軸に平行な方向については確認することができない。そこで本研究では、光軸に平行な方向の水平性については、支持台が完全に水平に保たれている場合には、光学系を通して観察される支持台の上面が一本の水平な直線となり、水平でない場合には、直線とならず曲線として観察されることに着目して、一応光学系を通して認められる支持台上面の水平線の変化によって調べることにした。ところで、本測定装置においては温度変化に伴う支持台の水平性からのずれは、上述の方法による限りは全く認められなかった。したがって、加熱前に試料を載せた支持台を正確に炉内に水平にセットすれば、測定中の水平性は保たれているものと推察される。

次に重要となる点は液滴の清浄度に関する問題であろう。たとえば、液滴の表面に酸化物などの不純物が浮遊している場合には液滴の形状が回転対称形からかなりずれたものとなることが観察された。これら不純物の問題は液滴の形状に関してのみならず、表面張力の値そのものにも大きく影響をおよぼすため、表面張力の測定において最も注意しなければならないこととといえる。この点に関して、本研究においては第3章で詳細に述べるように特に留意し、そ

の結果非常に清浄な液滴を得ることができた。また、液滴の大きさについては表面張力の測定精度の上からは大きくすることが好ましいと考えられる。しかし、液滴の大きさをあまりに大きくすることは、液滴の形状の回転対称性を悪くする恐れがあり、かえって測定精度を低下させることになるため、本実験では一回の測定に使用する試料の量を0.3 ～ 0.4 cm^3程度とすることにした。

以上述べたごとく、本研究においては液滴の回転対称性に影響を及ぼすと考えられる因子をそれぞれ考慮することによって、一例として写真１および写真２に示すように、回転対称性のよい液滴を得ることができた。なお、写真２は、測定終了後の凝固した試料を上部から撮影したものである。

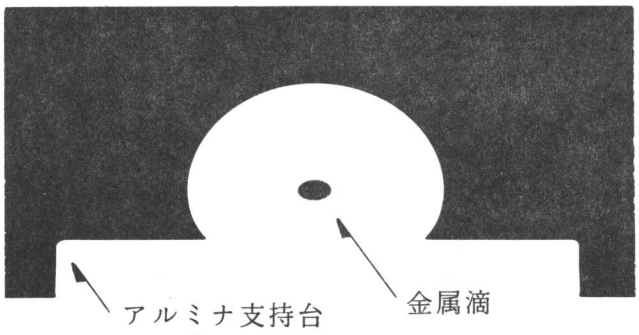


写真１　表面張力測定時の金属滴

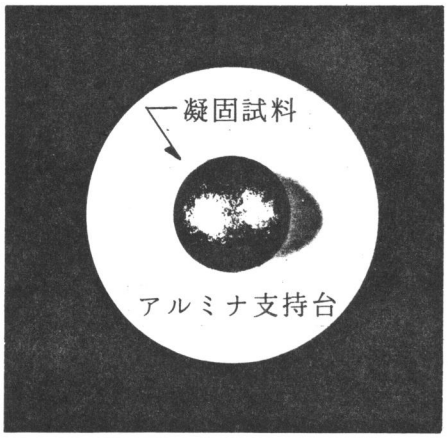


写真２測定終了後の凝固試料
（凝固試料を上部から見た写真）

2) 液滴の形状の測定に関する問題

表面張力を算出するに必要な液滴の形状の読み取りは、できれば液滴自体を直接測定するような直接的な手段を用いて行なうのが好ましいと考えられる。しかし、そのような測定技術が確立されていない現時点では、従来から多く用いられている液滴の形状を写真撮影によっていったん乾板あるいはフィルム上に写しとり、これをもとに液滴の形状を読み取るという間接的な手段に依らざるを得ないといえよう。そこで、本研究においても前述したように200 mm望遠レンズとベローズを組合わせた35mmカメラによって液滴の形状を撮影し、得られたフィルム像を $^{1}/_{1000}$ mmまで読み取り可能なディジタルカウンター付の投影機によって、10倍に拡大して読み取る方法を採用することにした。

ところで、上述の方法を用いて液滴の形状を測定する場合に注意しなければならないことは、撮影像の歪あるいは撮影倍率の問題であろう。本研究ではこの点を寸法精度ならびに真円度のきわめてよい5 mmおよび10mm の2種類の鋼球を用いて基礎的に検討した。その結果、撮影像の歪については最大の場合でも読み取り誤差（最大で± 0.005 mm）以下であり、本光学系装置においては十分無視し得ることがわかった。さらに撮影倍率については、撮影条件（たとえば照明を用いる場合と用いない場合、あるいは絞り、シャッタースピードなど）によって若干変化することが明らかとなった。この一例として、絞り一定条件でシャッタースピードを変えたときの撮影倍率の変化を図17に示す。

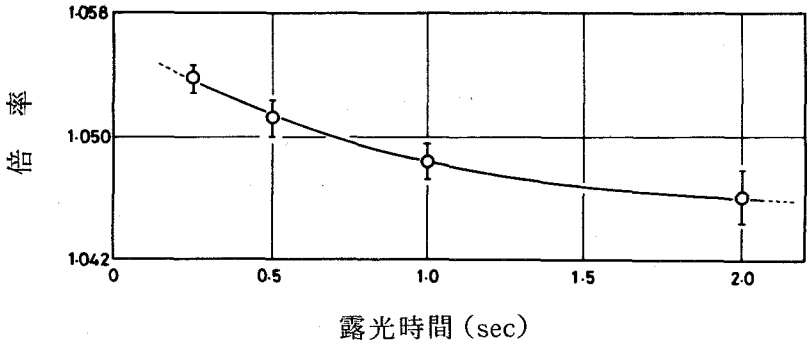


図 17　シャッタースピード（露光時間）と撮影倍率の関係

本実験ではこれら撮影あるいは測定条件の違いによって撮影倍率が変化するのを避けるため、あらかじめ予備実験において、たとえ温度などの測定条件が変っても常に一定の撮影倍率が得られるよう、撮影、現像処理条件を決定するとともに、条件によっては撮影倍率に補正を加えることにした。* このようにすることによって、測定条件のいかんにかかわらず常に一定の撮影倍率の使用が可能となった。なお、本光学系装置の通常条件での撮影倍率は 1.052 ± 0.003 である。

2.3　実験結果

2.3.1　最大泡圧法および静滴法によって求められた Sn,Pb の表面張力

測定法を比較するため、上述の最大泡圧法ならびに静滴法の各測定装置を用いて溶融錫、鉛の表面張力を 600 ～ 900℃ の温度範囲にわたって測定した。その

＊　本光学系装置においては、950℃以下の温度ではもはや液滴自身の発光のみを利用して撮影することは不可能であり、照明を行なう必要があった。照明による撮影と照明によらない撮影とでは撮影倍率に 0.5 ～ 1％ 程度の相違が認められたので、本実験では約 950℃ の温度での液滴を両手段で撮影し、その結果をもとに撮影倍率に補正を加えた。

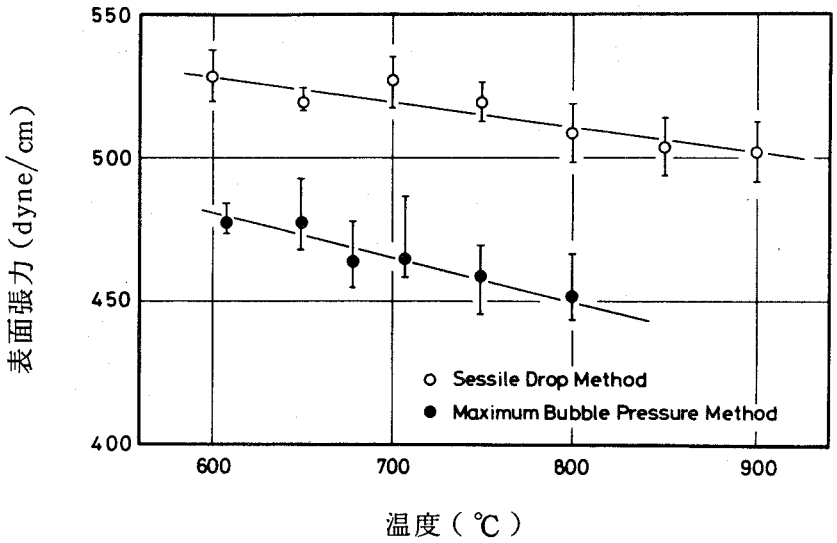


図18　最大泡圧法ならびに静滴法によって求められたスズの表面張力

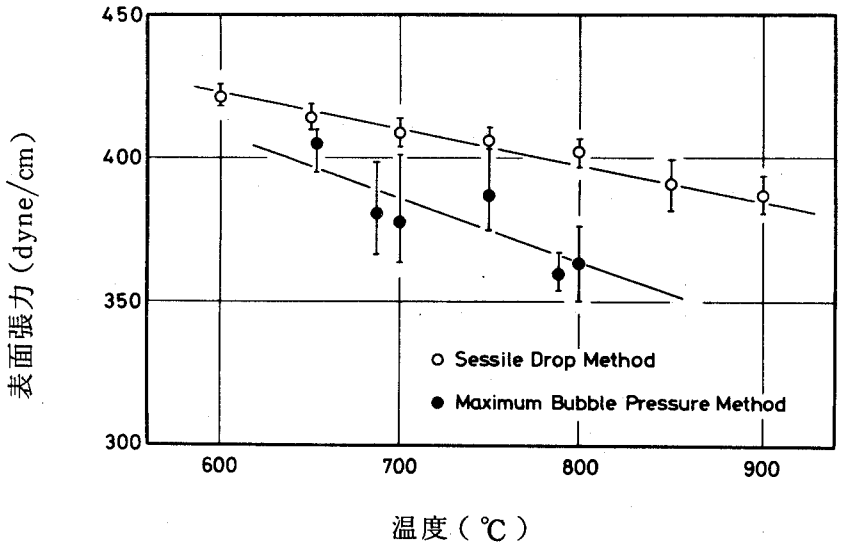


図19　最大泡圧法ならびに静滴法によって求められた鉛の表面張力

結果を図18および図19に比較して示す。同図にみられるように、両測定法によって得られた結果は必ずしもよい一致を示しているとはいえず、特にその傾向はSnにおいて著しいといえる。すなわち、Sn,Pbともに静滴法によって求められた表面張力の値は、最大泡圧法のそれよりも5～10%程度大きく、また、表面張力の温度変化については、最大泡圧法による方が逆に若干大きくなるという結果が示されている。一方、測定値の再現性（繰り返し精度）という点に関しては、図19のPbの結果に顕著に見られるように、静滴法による値の方がばらつきの少ない再現性のよい結果が得られているといえる。

ところで、測定値の測定誤差を考慮すれば、いずれの場合も表面張力は温度の上昇とともに直線的に減少している。そこで最小二乗法によって測定結果を処理し、その結果を式で示すと次のごとくになる。

Sn（最大泡圧法）：　$\gamma = 626 - 0.22_2 \times t$（℃）

Sn（静　滴　法）：　$\gamma = 581 - 0.091_1 \times t$（℃）

Pb（最大泡圧法）：　$\gamma = 548 - 0.23_3 \times t$（℃）

Pb（静　滴　法）：　$\gamma = 500 - 0.12_8 \times t$（℃）

2.3.2　従来の測定値との比較

両測定法によって得られたSn,Pbの表面張力の本測定結果を従来の測定値と比較するため、これまでに求められた主な測定結果を図20および図21にまとめて示した。同図から明らかなように、従来の測定値の間にはかなりの差異があり、本実験のいずれの測定法の結果ともよく対応する値が報告されている。たとえばSnの場合のMatuyama[77], Lang[19]の結果は本実験の最大泡圧法によって求められた値と非常によく対応しているといえる。

しかしながら、上述したように従来の測定値の間にかなりの差異が認められ、またどの値が絶対的に正しいと言い切ることが困難な現状では、本測定値との比較もあくまで相対的な観点から行なわざるを得ないであろう。そこで、そのような観点から最大泡圧法および静滴法のSn,Pbの結果を眺めてみるならば、どちらかと言えば、静滴法によって求められた値の方がより従来の測定値の平均的な値に近いと言えるであろう。

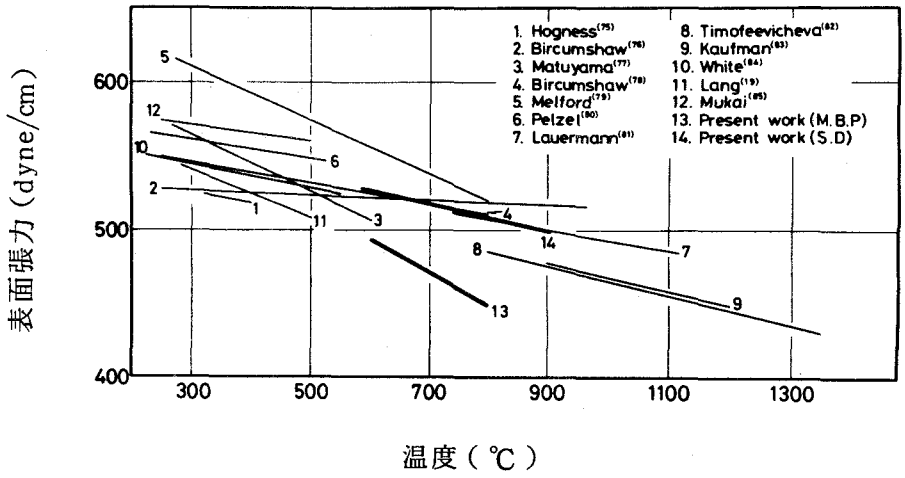


図 20　溶融スズの表面張力の本測定値と従来の実測値の比較

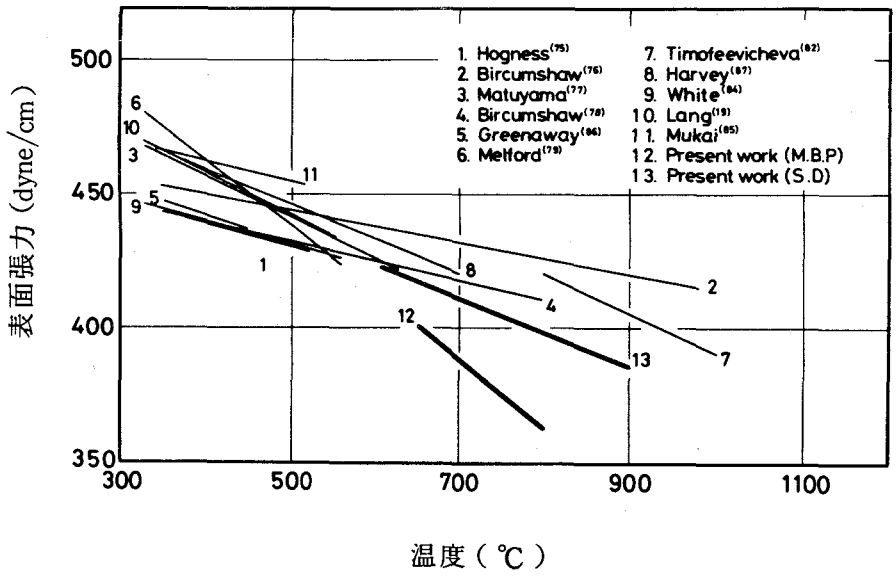


図 21　溶融鉛の表面張力の本測定値と従来の実測値の比較

2.4 考　　察

2.4.1 溶融金属の表面張力測定法としての最大泡圧法と静滴法の比較

測定法を選ぶ上での選択の基準は、実験の目的によって多少異なったものとなるのは当然であるが、そのような場合でも何にもまして重要なことは、その測定法によって常に正確な再現性のよい結果が得られるかどうかという点であろう。しかし、実際に測定を行なう観点からは、装置の作製の容易さ、測定のしやすさ、あるいは結果の処理の単純さなどの2次的な要素も決して無視できない重要な問題となってくる。

そこで、ここでは溶融金属および合金の表面張力測定法としての最大泡圧法と静滴法を比較するため、本実験の両測定法による溶融錫、鉛の表面張力測定を通して得られた結果をもとに、上述の各点について考察を加えた。

(1) 装置の作製に関して

装置製作の面から両測定法を比較した場合、前述したようにいずれの装置においても製作上注意しなければならない点はいくつかあるが、総合的に判断すれば、静滴法の装置の方が最大泡圧法のそれに比べていくらか単純で、しかも製作技術上困難とされる点も少ないように思われる。

最大泡圧法の場合、吹管の形状あるいは寸法精度が表面張力の測定精度に重要な意味を持つため、その作製には特に注意を払わなければならない。しかしながら測定原理のところでも述べたように、測定理論から要求される0.2～0.6 mm程度の薄肉細管を、溶融金属に対して高温でも安定な耐火材料を用いて作製することは、現時点では非常に難しい問題で、本実験に用いた比較的加工のしやすいと考えられる透明石英においてさえもそのような細管を作ることは容易ではない。また、たとえそのような細管ができたとしても、それを溶融金属の測定に実際に適用するには測定技術の上から問題があるものと思われる。このように最大泡圧法においては、この吹管の問題が装置の作製上あるいは測定の上で大きな障害の一つとなっている。

これに対して、静滴法の装置作製においては光学系の光軸の調整、支持台の水平性など技術的に難しい問題はもちろんあるが、測定精度に直接影響をおよぼすような解決困難な問題はみられず、また装置自体も単純なことから、

装置としては静滴法の方が最大泡圧法よりも問題が少ないように思われる。

(2) 測定および結果の処理に関して

静滴法の場合、一回の測定に使用する試料の量は最大泡圧法の約 1/400 程度と極めて少なくてすむため、経済性あるいは試料温度の均一性という点では優れている。しかし静滴法では最大泡圧法のように新しい自由表面が気泡発生ごとに試料内部に形成されるのと違って、試料全体の自由表面が表面張力の測定に重要となるため、試料表面にごくわずかの不純物が存在しても測定値に与える影響は大で、試料の作製及び取り扱いには最大泡圧法の試料以上に厳重な注意が必要で、実験的にはそれだけ難しいものとなる。本実験結果によれば、最大泡圧法の場合、試料表面に酸化物などの浮遊性の不純物が存在しても、それら不純物が試料に対して非可溶性で、単に物理的に浮遊している限りにおいては、測定値に与える影響がそれ程大きくないのに比べ、静滴法においてはそのような不純物が極くわずか存在するだけでも、極端な場合には表面張力の値が本来の値に比べて10～20％程度も大きくずれることが観察された。

さらに静滴法は、前述したように液滴の形状を直接読み取って表面張力を求めるのではなく、あくまで写真撮影されたフィルム像から間接的に表面張力を求めなければならないため、結果を導くまでの過程は最大泡圧法に比べて非常に煩雑なものとなる。結果の処理がこのように複雑なものであるということは、実験中に測定自体の有効性を確かめることができないという不便さを抜きにしても、計測学的にみてそれだけ多くの測定誤差を含むことになる恐れがあり、あまり好ましいこととはいえない。

以上述べたことからも明らかなように、測定のしやすさあるいは結果の処理の単純さという面だけからすれば、最大泡圧法の方が静滴法よりも取り扱い易いように思われる。

(3) 測定誤差および測定値の再現性について

最大泡圧法および静滴法のいずれの測定法においても、測定原理自体の誤差すなわち表面張力を求めるための理論式を導出する過程で導入された仮定や近似などに伴なう理論誤差は、極めて小さなものといえる。したがって、実験

が測定理論通り厳密に行なわれているものとすれば、たとえ測定法が異なっても、同一金属について求められた表面張力の値は当然一致しなければならない。しかし実際には、図18および図19の結果から明らかなように、両測定法によって求められた溶融錫、鉛の表面張力の値には5～10%程度もの相違が認められる。

この原因として、従来からよく言われているように試料の汚染の問題、温度測定の不備あるいは装置自体の不完全さなど、種々の要因を列挙することは簡単であるが、具体的に指摘するとなると非常に難しい問題が残されていると言える。特に本研究においては、従来から指摘されてきた測定上の問題点も含めて、それら測定誤差要因についてはかなり慎重な配慮を行なったはずである。にもかかわらず、予想に反して両者の値は結果的にはあまりよい一致を示しているとはいえない。

ただ一つ気掛りとなる点は、最大泡圧法における吹管の有効半径の問題で、本研究ではPorter[67]の考察をもとに、気泡の大きさが吹管の内径に等しいとき気泡内の圧力が最大値を示すものと考え、表面張力を算出するに必要な有効半径rの値として一応吹管の内径の$1/2$の値を採用することにした。しかし前述したように、表面張力測定時の吹管と溶融金属の濡れ状態を正確に予想することが非常に難しいこと、また吹管と濡れあわない液体中での気泡の離脱が必ずしもPorter[67]の指摘する過程を経ないで、実際には吹管の内径と外径の中間のいろんな位置でおこっているというWolfら[69]の報告があることなどを考えあわせると、有効半径の値として、上述の吹管の内径の値を採用することが必ずしも気泡の実際の状態を的確に反映しているものとは断言できなくなる。もちろん、有効半径rの値が吹管の内径の$1/2$よりも小さいということは、吹管の熱膨張あるいは溶融金属による吹管の浸食等の問題を考えてみても決してあり得ない。ただ、可能性としては最大泡圧測定時の実際の有効半径rの値が、吹管の溶融金属による浸食，あるいは気泡内の圧力が最大となるときの気泡と吹管の接触位置が、本研究で考えているような吹管の内側の縁（inner edge）ではなくもう少し外径よりにずれたものである、などの原因によって、熱膨張を考慮して常温での測定値から求められた吹管の内径の$1/2$の値よりも大きい場合

が考えられる。

ところで、有効半径rの値をそのように仮定することは、式（ 2.3 ）あるいは式（ 2.4 ）から明らかなように計算で求められる表面張力の値が増大することを意味し、結果として図18および図19に示した最大泡圧法の結果が静滴法の値により近づくことを示唆していると言える。

そこで、いま、最大泡圧法と静滴法の結果の差がすべて有効半径rの値の不確かさによるものと仮定して、両者の値が一致するよう有効半径の値を変化させてみた。その結果、有効半径rの値が本実験で採用した値よりもわずかに 0.02 ～ 0.05 mm 程度大きければ両者の測定値がまったく一致することが明らかとなった。もちろん、静滴法の結果が絶対的に正しく、両測定値の差がすべて最大泡圧法における有効半径の値の不確かさによるものとすることには問題がある、

しかし、有効半径rの値の百分の数ミリ程度の差異が、求められる表面張力の値に 20～50 dyne/cm もの違いを生じさせるということは、最大泡圧法において、それらの値の正確な決定がいかに重要な意味をもつものであるかを示すとともに、溶融金属のような有効半径の正確な値を求めることの難しい液体への最大泡圧法の適用が、測定精度の上で問題のあることを示唆しているものと推察される。

2.4.2　測定法の選択

最大泡圧法は測定自体が比較的容易で結果の処理も単純であることから、もし有機液体に対するガラス、石英、あるいは溶融塩、スラグに対する白金、ニッケルなどの金属のように、溶融金属および合金に対して反応することなしに濡れあい、しかも精密加工が比較的容易な吹管材料が見出されるならば、表面張力測定法として非常にすぐれた方法の一つと言える。しかし、現時点でそのような材料を見出すことは不可能であろう。したがって溶融金属の表面張力を最大泡圧法を用いて測定しようとする場合には、常に有効半径の不確かさの問題が未解決のまま取り残されていることになり、表面張力の値の相対的な変化ではなく、値そのものを問題とする本研究においてはあまり適当な方法とは

言えない。

以上の観点から、本研究では、たとえ測定あるいは結果の処理に或る程度の煩雑さを伴ったとしても、計測的見地からみて測定誤差の不確定因子が少なく測定精度、再現性の点で優れていると考えられる静滴法を採用することにした。

2.5 結　　言

これまで溶融金属および合金の表面張力測定法として一般に多く用いられてきた最大泡圧法および静滴法の各方法を、実験的立場から基礎的に検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 静滴法では、液滴の形状を直接読み取って表面張力を求めるのではなく、あくまで写真撮影されたフィルム像から間接的に表面張力を求めなければならないため、結果を導くまでの過程は最大泡圧法に比べて煩雑と言える。すなわち、測定のし易さあるいは結果の処理の単純さという面だけからすれば、最大泡圧法の方が静滴法よりも取り扱いやすいと考えられる。

(2) また、静滴法では最大泡圧法のように新しい自由表面が気泡発生ごとに試料内部に形成されるのと違って、試料全体の自由表面が表面張力の測定に重要となるため、試料表面に極くわずかの不純物が存在しても測定値に与える影響は大で、試料の作製および取り扱いには最大泡圧法の試料以上に厳重な注意が必要で、実験的にはそれだけ難しいものとなる。

(3) しかし、溶融金属のような吹管と濡れあわない液体の表面張力を最大泡圧法を用いて測定する場合には、常に有効半径 r の値の不確かさという問題が生じ、しかも、本実験結果によれば、有効半径の値の百分の数ミリ程度の違いが表面張力の値に20～50 dyne/cm もの差異を生じさせることから、表面張力の値の相対的な変化ではなく、値そのものを問題とする研究においてはあまり適当な方法とは言えない。

(4) 最大泡圧法および静滴法の両測定手段によって求められた図18および図19の錫、鉛の表面張力の結果から明らかなように、静滴法による値の方が、ばらつきの少ない再現性のよい結果が得られていると言える。

(5) そこで本研究では、たとえ測定あるいは結果の処理にある程度の煩雑さ

を伴ったとしても、計測的見地から見て測定誤差の不確定因子が少なく測定精度、再現性の点で優れていると考えられる静滴法を採用することにした。

第3章　溶融金属の表面張力におよぼす希薄酸素の影響

3.1　緒　　言

従来、溶融金属および合金の表面張力を実験的に求めようとする試みは数多くなされてきているが、測定者による差異が著しく、融点での値はもちろん、温度係数についても確定的な値を見い出すには至っていない。このように溶融金属の表面張力の測定値が測定者によって大きく異なる原因としては、高温で物理的、化学的に安定で測定に適した耐火材料が得がたいことなど高温測定に特有な測定技術上の問題、さらには表面張力が他の諸物性に比べて極微量の不純物に対しても敏感に大きく変化し、特に酸素，硫黄などの表面活性成分と呼ばれている元素の影響を受けやすいなどの点を挙げることができる。

そこで本章では、実際に溶融金属の表面張力測定を行なう上で、特に留意せねばならない測定雰囲気中の酸素の問題を取り上げ、従来のこの種の研究の多くが比較的高酸素濃度域でしか行なわれていない点を考慮して、溶銅の表面張力におよぼす希薄酸素の影響について測定し、得られた結果をもとに考察を加えた。

3.2　実　　験

3.2.1　表面張力の測定法および装置

本実験においては、表面張力測定法として静滴法を採用した。この測定原理および装置については第2章2.2.2節のところで詳述したので、ここでは省略することにする。

3.2.2　気相中の酸素分圧調整

本実験では気相中の酸素分圧 P_{O_2} を H_2/CO_2 混合ガスを用いて調整した。H_2/CO_2 混合ガスを用いたときの酸素分圧は、以下に述べる方法によって求めることができる。[88],[89]

H_2/CO_2 混合ガスは、高温においては次式の反応によって、H_2，H_2O，CO_2 およびCOの混合ガス（H，O，O_2 はきわめて少ないとして無視しうる）として

存在する。

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO \tag{3.1}$$

$$K = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}} \tag{3.2}$$

いま、室温における混合ガスの各分圧を $(P_{H_2})_i$, $(P_{CO_2})_i$ とし、高温における混合ガスの各分圧を P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{H_2O} および P_{CO} とすれば、水素と炭素に対する物質収支によって

$$\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} = \frac{P_{CO_2} + P_{CO}}{P_{H_2} + P_{H_2O}} \tag{3.3}$$

の関係が成り立ち、さらに式(3.2),(3.3)および $P_{H_2O} = P_{CO}$ を用いて

$$\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} = \frac{P_{CO_2}(1 + P_{CO_2}/P_{CO})}{P_{CO}(1/K + P_{CO_2}/P_{CO})} \tag{3.4}$$

の関係が求められる。ここで、

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2 \tag{3.5}$$

$$K_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}{}^{1/2}}{P_{CO_2}} \tag{3.6}$$

の関係を式(3.4)に代入すれば、H_2/CO_2 混合ガス中の酸素分圧 P_{O_2} は

$$P_{O_2} = \frac{1}{4}K_1^2\left[\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} - 1 + \sqrt{\left\{\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} - 1\right\}^2 + \frac{4}{K} \cdot \frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i}}\right]^2 \tag{3.7}$$

と表わされる。

本実験では H_2/CO_2 混合ガス中の初期の混合比 $(P_{CO_2})_i/(P_{H_2})_i$ を図22に示す装

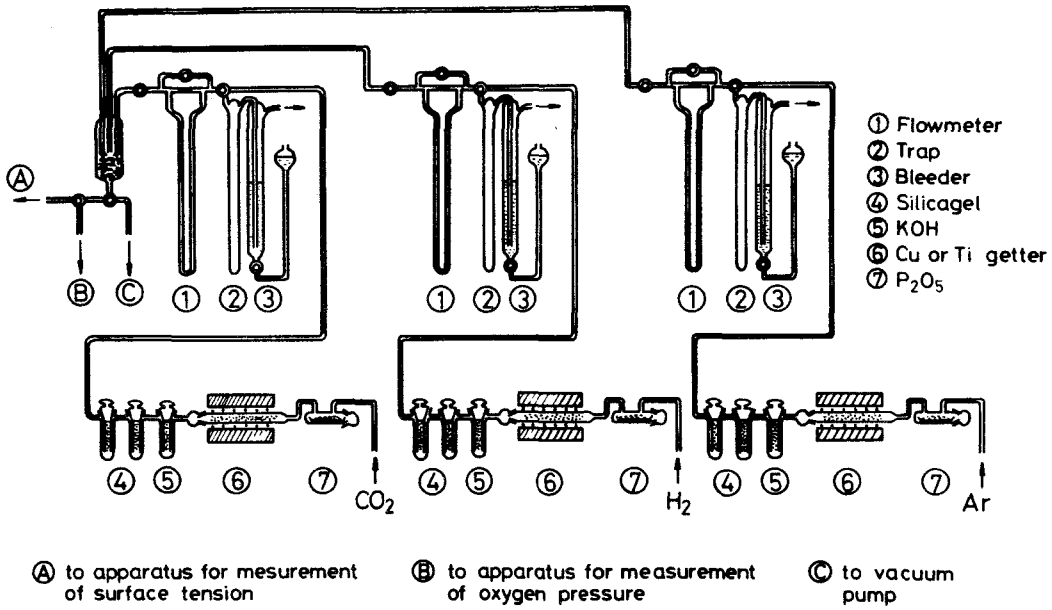


図 22　気相中の酸素分圧調節装置

置を用いて正確に決定し、気相中の酸素分圧を調整した。ところで、式（3.7）に $(P_{CO_2})_i/(P_{H_2})_i$ の値と従来の熱力学データ*を代入して求められる P_{O_2} の値が、確かに本装置で実際に得られる酸素分圧の値と一致しているかどうかを検討するため、図23に示されるカルシア安定化ジルコニアを固体電解質とした酸素分圧測定装置を用いて測定し、両者の値を比較した。

その一例として、本測定のほぼ中間の温度である1250℃での結果を図24に示した。同図から明らかなように、混合比の極端に異なるグラフの両端部分ではわずかに両者の間に差異が認められるが、計算値の誤差（主として平衡定数の誤差に起因する）を考慮すれば両者の値はよく一致しているといえ、したがって、本装置によって十分正確に所定の酸素分圧が得られているものと思われ

＊　平衡定数 K は文献値[(88),(89)]を用い、また K_1 については $\log K_1 = -14564/T + 4.420$ の式[(90)]から計算した。

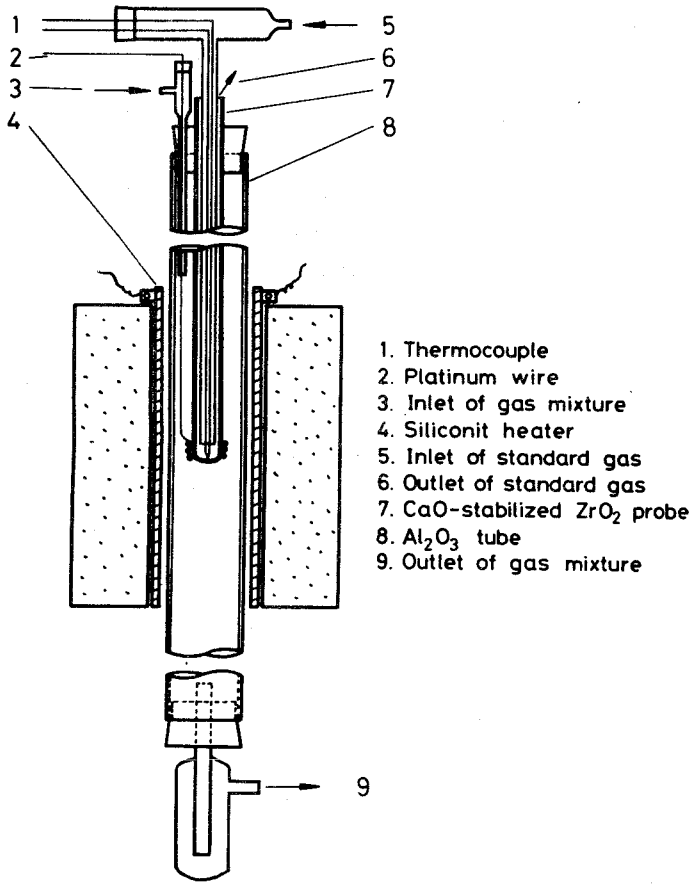


図 23　気相中の酸素分圧測定装置

る。

ところで溶銅中の酸素溶解量は、従来の測定では表面張力測定後に試料を急冷して酸素分析を行ない、溶解酸素量を決定する方法が多くとられてきたが、この方法による場合試料の急冷が十分でないと、試料の酸素分析値が必ずしも表面張力測定時の真の酸素量を表わしていない点に注意しなければならない。さらに、本実験のように溶解酸素量のきわめて小さい濃度域では、溶解量を十分正確に決定することは分析精度からみて非常に難しいことが予想される。

そこで本研究では、気相中の酸素分圧を先に示した方法によって厳密に調整し、溶解酸素量はこれまでに提出された熱力学データをもとに、以下に述べ

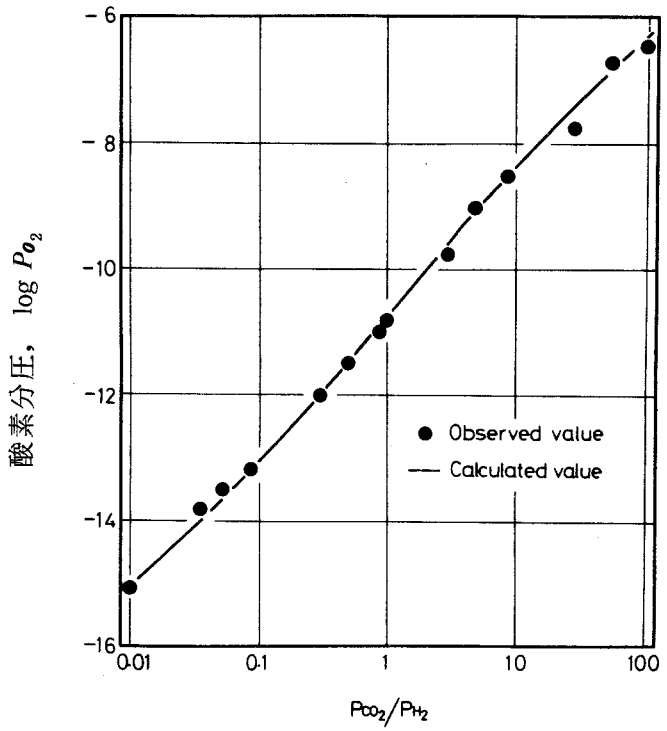


図 24　混合ガス中の酸素分圧の実測値と計算値の比較

る方法によって計算で求めることにした。

溶銅中に溶解した酸素と気相中の CO_2/CO 混合ガスの間には次の平衡関係が成立する。

$$\underline{O}\,(\text{in liquid Cu}) + CO = CO_2 \qquad (3.8)$$

このときの平衡定数 K_2 は

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot a_0} \qquad (3.9)$$

で表わされ、佐野ら[91]によれば、平衡定数 K_2 は

$$\log K_2 = \frac{10600}{T} - 3.820 \qquad (3.10)$$

と与えられる。したがって、式（3.4）と式（3.9）より、溶銅中の酸素の活量 a_0 は

$$a_0 = \frac{1}{2K_2}\left[\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} - 1 - \sqrt{\left\{\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} - 1\right\}^2 - \frac{4}{K}\cdot\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i}}\right] \quad (3.11)$$

と表わされ、さらに本実験のように酸素濃度のきわめて低い領域では、a_0 = 〔% O〕と近似されるので、一定酸素分圧と平衡する溶銅の溶解酸素量は、結局

$$〔\%\,O〕 = \frac{1}{2K_2}\left[\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} - 1 - \sqrt{\left\{\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i} - 1\right\}^2 - \frac{4}{K}\cdot\frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{H_2})_i}}\right] \quad (3.12)$$

で与えられる。

ところで、式（3.12）を使って求められる値と試料中に実際に含まれている酸素量を比較するため、比較的高酸素濃度側での測定試料を、できるだけ急冷し、Heガスキャリアー熱伝導度型酸素分析装置によって分析した。この場合、装置の関係で試料を十分に急冷することができず、分析値は表面張力測定時の平衡酸素量を必ずしも再現するものではない。しかし、そのような場合でも、両者の値は数位的によく一致することが確められ、このことから、表面張力測定時の気相－液相間の平衡は十分達せられていたものと推察された。

3.2.3　実験操作

所定量の純銅をアルミナ支持台の上に載せ、精密水準器を用いて炉内に水平にセットする。次に系内全体を真空に引いた後、水素ガスを約200 cc/min の割合で流しつづけ、系内が水素ガスで十分に置換されたことを確めて昇温を開始する。所定の温度に達し、熱平衡状態が十分に得られた後、液滴の状態および表面張力の値が正常であるかどうかを検討するため、純水素ガス雰囲気中（$P_{O_2} < 10^{-20}$ atm）で液滴の形状を撮影する。次に、図22に示したガス混合装置を用いて所定の割合に混合したCO_2/H_2 混合ガスを全流量約 200 cc/min

の割合で導入する。

ところで予備実験の結果、混合ガスを流し始めてから約2時間後には、液滴が気相と十分平衡していることが形状変化あるいは表面張力の値の経時変化などから確認されたが、本実験では念のため、3時間以上経過後に測定を行ない表面張力を求めた。なお、表面張力を算出するに必要な密度値は、希薄酸素濃度域での銅－酸素系二元合金の密度は純銅のそれとほとんど異ならないとして、渡辺ら[92]の純銅の測定値を採用した。

3.3 実験結果

本実験によって得られた1100，1200，1300および1400℃の各温度における溶銅の表面張力と、気相中の酸素分圧および溶銅中の溶解酸素量との関係をそれぞれ図25および図26に示した。同図から明らかなように、測定値にばらつきは認められるが、全体的な傾向として溶銅の表面張力は、このような希薄酸素濃度域においても酸素量の増加とともに減少し、その傾向は低温ほど顕著であるといえる。

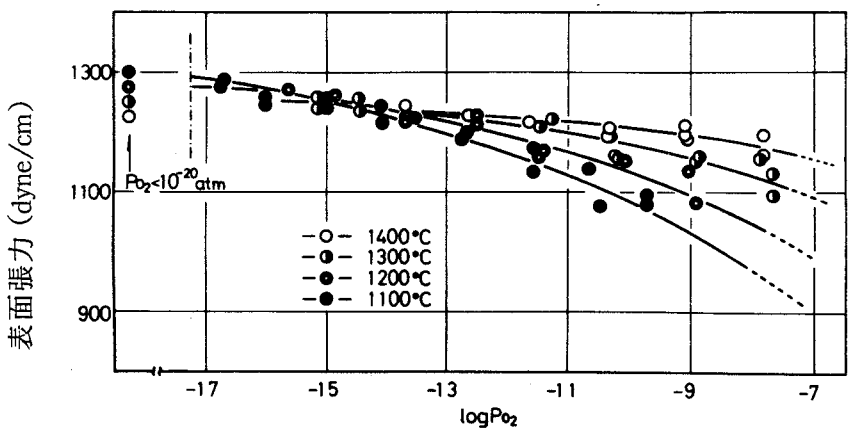


図25　溶銅の表面張力と気相中の酸素分圧の関係

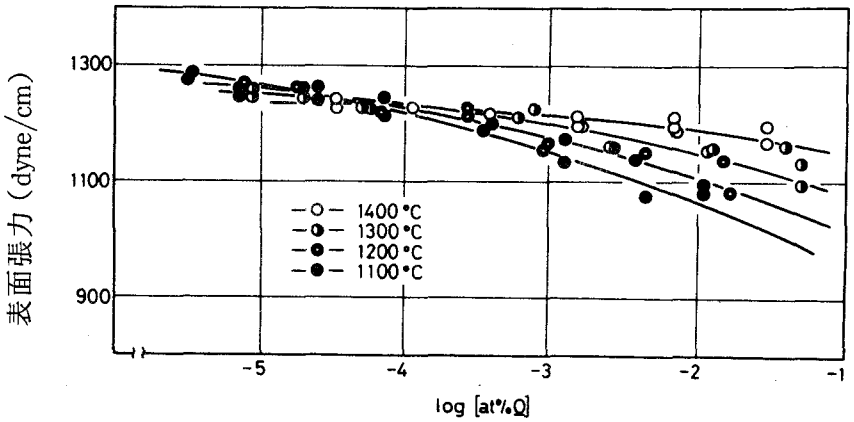


図 2 6　溶銅の表面張力と溶解酸素量の関係

3. 4　考　　察

3. 4. 1　希薄酸素濃度域における溶銅の表面張力

溶融金属の表面張力におよぼす酸素の影響についてのこれまでの実験の多くは、比較的酸素濃度の高い領域で行なわれたもので、本実験のような希薄酸素濃度域での系統的な研究はほとんどなされていない。ただ、最近、著者とは別の目的で行なわれた O' Brien ら[25] の研究の中に、気相中の酸素分圧が約 10^{-16} ～ 10^{-4} atm の範囲で行なった 1200 ℃ での溶銅の表面張力の測定結果が示されている。それを本実験結果と比較して図27に示す。なお、同図中にあわせて示した門間ら[24]の結果は、彼らの 1230 ℃ での実測値を 1200 ℃ に外挿して求めたものである。

同図から明らかなように、本結果では溶銅の表面張力が酸素濃度の増加とともに連続的に減少しているのに比べ、O' Brien らの結果は溶解酸素量が約 2×10^{-2} at % （気相中の平衡酸素分圧について約 10^{-9}atm ）まではほとんど変化せず一定で、それ以上の濃度では〔at % O〕の対数に対してほぼ直線的に変化している。このことは、よく知られた Gibbs の吸着理論に従えば、溶銅表面での酸素の吸着（単分子層吸着といわれている[24]）が飽和に達するまで溶銅の表面張力がほとんど変化しないことを意味しており、一般に水に対するメチル

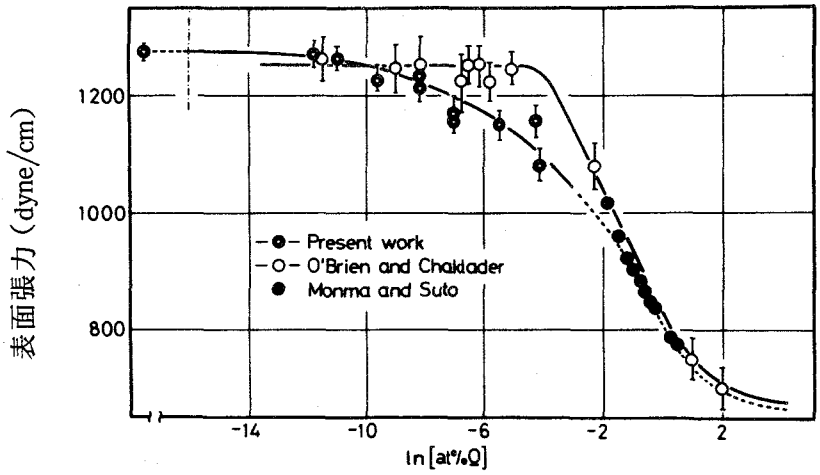


図 27　溶融銅－酸素系合金の表面張力の
本測定値と従来の実測値の比較

アルコールなどの有機物の吸着実験で、それら水溶液の表面張力が吸着未飽和濃度でも相当変化する[93]のに比べ異なった挙動を示していることになる。もちろん、金属と水溶液とでは直接比較することは困難であるが、しかしその場合でも溶銅の表面張力が吸着飽和酸素濃度付近までほとんど変化しないということは、上例に対比して理解し難いといえる。

3.4.2　溶銅の表面張力の温度依存性におよぼす微量酸素の影響

溶融純金属の表面張力の温度変化についての実験的研究は、モリブデン，タングステンなどのきわめて融点の高い金属を除いては、比較的多くの金属について行なわれている。これまでの報告の多くは、溶融純金属の表面張力がほとんどの金属について温度の上昇とともに直線的に減少することを示している。ただし、カドミウムについては例外的で、これまでの測定結果の多くは図28に見られるように、この金属の表面張力の温度変化が直線的でなく、融点付近では正の温度係数をもち、さらに融点より約１００℃ 以上の温度では他の金属と同様に負の温度係数をもつことを示している。しかし、その理由については現

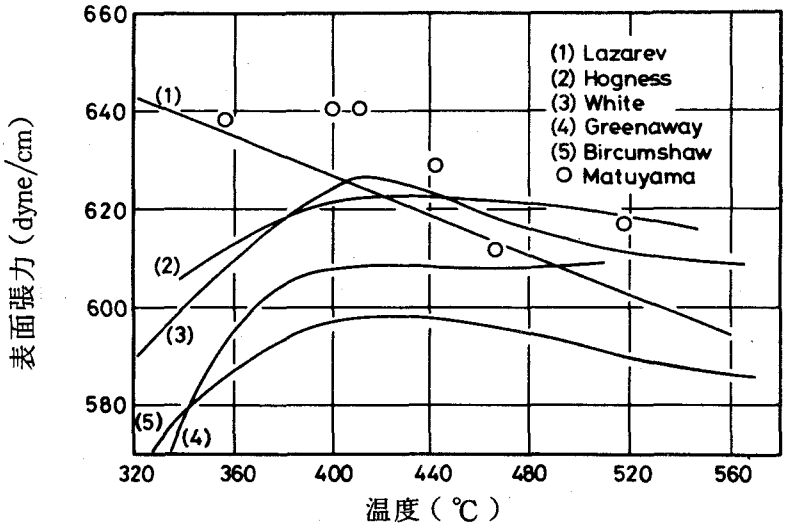


図 28　カドミウムの表面張力の温度変化
(White の文献(94)より引用)

在のところ不明であり、また融点近傍でも温度係数は負で、直線的に変化するという報告もある。[95] さらに銅についても、融点からかなり広い温度範囲にわたって、温度の上昇とともに表面張力の増大することが Krause[7] をはじめとする2，3の研究者によって報告されている。この溶銅の表面張力の温度変化に対する特異な挙動の原因についてもあまりよくわかっていない。

ただ、一つの定性的な解釈としては、溶銅の表面張力を低下させる表面活性な不純物が試料中に微量存在し、これが温度の上昇とともに蒸発あるいは脱離(desorption)することによってしだいに減少するため、見かけ上、温度の上昇とともに表面張力が増大したのであろうとする見方がある。[14],[17] また、一方、White は Zn, Cd, Pb, Sn などの比較的融点の低い金属について行なった一連の精度よい実験結果をもとに、溶融金属の表面張力の温度変化は、これまで多くの金属について報告されているような直線的なものではなく、特に融点近傍においては、表面原子の秩序的配列(White のいう surface ordering)によって表面エントロピーが液体内部のそれよりも小さくなるために、金属によっては表面張力の温度係数が正になることもありうるという考えを明らかにしている。[84],[94],[96]

そしてこのような挙動を示す金属としてCd，Zn さらにはCuを挙げている。

しかしながら、Cuの場合にはCd とは違って、融点からかなり高い温度まで表面張力が温度の上昇とともに増大していること、また、温度上昇とともに直線的に減少する測定結果が数多く報告されていることなどを考え合せると、必ずしもCdとは同等に扱えないものと思われる。

ところで、本研究によって得られた測定結果は、上述したこれら溶銅の表面張力の温度依存性の問題に対して、定量的な観点から有益な示唆を与えているものと思われる。すなわち、さきに示した図25の結果から、溶銅の表面張力は、従来ほとんど無視しうると考えられていた非常に希薄な酸素濃度域においても変化し、さらに溶銅の表面張力におよぼす気相中の微量酸素の影響は低温ほど顕著で、1400℃以上の高温ではほとんど無視できる位小さなものであることなどが明らかとなった。そこでいま、溶銅の表面張力の温度依存性におよぼす酸素の影響を調べるため、図25の結果を用いて一定酸素分圧下での溶銅の表面張力を温度に対してプロットした。その結果を図29に示す。なお、同図中には第4章に後述する純水素雰囲気中での測定結果も合わせて示されている。図29は溶銅の表面張力の温度係数が気相中の酸素分圧に大きく依存し、酸素濃度の増加とともに温度係数が負から正へと連続的に変化していることを示している。

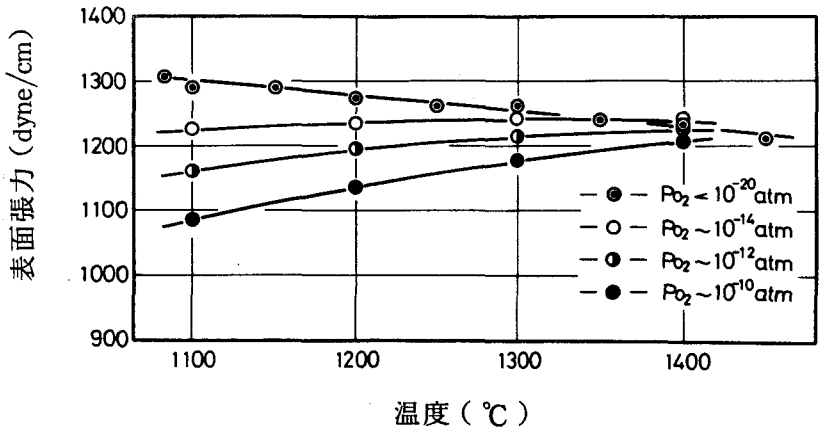


図 29　一定酸素分圧下での溶銅の表面張力の温度変化

すなわち、本来溶銅の表面張力は他の多くの金属と同様に温度上昇とともに単純に減少し、同族の金，銀とよく似た負の温度係数をもつものと考えられるが、ただ気相中に微量の酸素などの表面活性成分が存在した場合、その影響によって溶銅本来の性質とはまったくかけはなれた挙動を示すのではないかと思われる。したがって、Krause[7] あるいは Becker[8] らが求めた正の温度係数の結果も上述した原因によって生じたものと推察される。

さらに、本研究では装置の関係上、1400℃以上の温度では測定がなされていないが、このような高温領域では、溶銅の表面張力におよぼす希薄酸素の影響がきわめて小さいものと考えられるので、この点を考慮すれば、たとえ融点から1400℃付近の温度範囲で酸素の影響により正の温度係数を有する場合でも、それ以上の温度では温度の上昇とともに溶銅の表面張力が銅本来の性質によって減少しはじめることが十分想像される。このことは Pugachevich ら[11] の報告した溶銅の表面張力が融点から温度の上昇とともに増加し、1350℃付近で最大となり、それ以上の温度では減少しはじめるという結果とよく対応する。

ところで、溶銅の表面張力が気相中の酸素濃度の変化によって図25あるいは図29に示したような挙動をとることについては、定性的には次のように説明しうる。すなわち溶銅の場合、気相中の酸素分圧を温度によらず常に一定とし、温度のみを変化させたとき平衡溶解酸素量は温度の上昇とともに減少する、と同時に溶銅表面への吸着酸素量も一般に温度の上昇にともなって減少する。したがって、温度の増加は溶銅の内部、表面いずれの酸素量をも減少させることになり、一定酸素分圧のもとでの溶銅の表面張力におよぼす酸素の影響は、低温ほど著しい。以上のような理由により、本研究では図25に示されるように約 10^{-16}atm 以上の酸素分圧において、低温ほど溶銅の表面張力が小さくなるという結果が得られたものと推察される。

3.5 結　　言

気相中の酸素分圧が 10^{-8}atm 以下の希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力を静滴法によって測定し、得られた結果をもとに溶融金属の表面張力におよぼす吸着酸素の影響について考察した。その結果を要約すると次のごとくである。

(1) 溶銅の表面張力は、気相中の酸素分圧が 10^{-16}atm 程度の従来の考えからすれば十分無視できるような希薄酸素濃度域においてさえもわずかに減少する傾向が認められた。

(2) 希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力は、気相中の酸素分圧の増加とともに減少し、その傾向は低温ほど顕著であった。また、1400℃以上の高温では、溶銅の表面張力に与える希薄酸素の影響はきわめて小さいものと推察された。

(3) 溶銅の表面張力の温度依存性は気相中の酸素分圧に大きく依存し、酸素分圧の増加とともに温度係数が負から正へと変化することが明らかとなった。このことから、Krauseらによってこれまでに報告された溶銅の表面張力が温度の上昇とともに増大する結果は、気相中ないしは試料中に存在する微量の酸素などの表面活性成分の影響によって生じたものと推察され、本来、溶銅の表面張力は他の多くの金属と同様に負の温度係数をもつことがわかった。

第4章　溶融純金属の表面張力測定

4.1　緒　　言

これまで溶融金属の表面張力は、多くの研究者の実験的努力にもかゝわらず、正確な確立された測定値を見い出すことができなかったため、どちらかといえば測定の非常に困難な物性値の一つと考えられてきた。

しかし、本論文の第2章および第3章に詳述されているように、溶融金属の表面張力測定においては、測定原理に基づく装置上の問題はもちろんのこととして、従来定性的には認識していても定量的な知識が不足していたため比較的安易に見過されてきた試料、雰囲気あるいは耐火物などの中に含まれる極微量の表面活性な不純物の問題、特に測定雰囲気中の希薄酸素の問題などに対して十分慎重な配慮を行えば、ばらつきの少ない再現性のよい結果が得られることが明らかとなった。

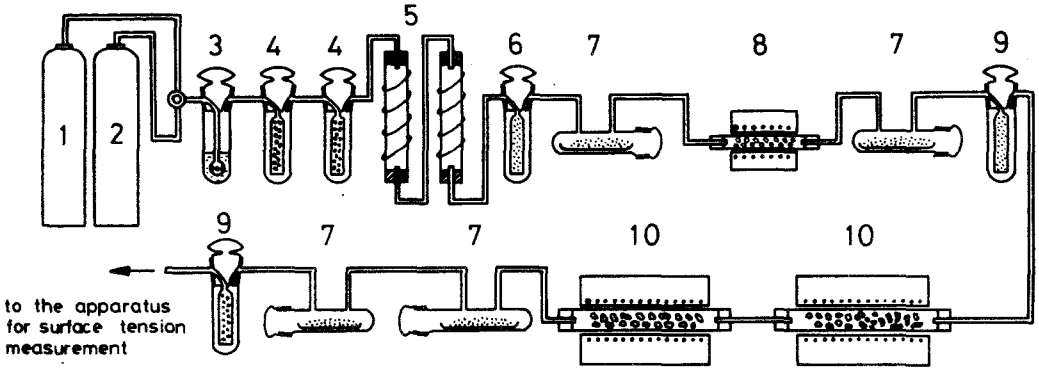
そこで本章では、溶融純金属の表面張力を温度変化も含めて精度よく求めるため、前章までに述べた測定に関する基礎的検討の結果をもとに銅、銀、金、錫および鉛の各金属について、それぞれの融点から最高1450℃（たゞし鉛については1100℃）までの広い温度範囲にわたって測定を行なった結果について述べる。

4.2　実　　験

4.2.1　測定法、装置および実験操作

本研究に用いた静滴法の測定原理、実験装置および操作については、第2章2.2.2節で詳細に述べたのでここでは省略する。ところで、前章での考察から、溶融金属の表面張力は雰囲気中の極微量酸素によっても大きく変化することが明らかとなった。そこで、本実験では図30に示されるガス浄化系を通過した水素あるいはアルゴンガス中の酸素分圧を、カルシア安定化ジルコニアを固体電解質とする酸素分圧測定装置（図23の装置を改良し新たに作りなおしたものであるが、本質的には同じものと考えてよい）で常に確認しながら表面張力測定を行なった。その結果、水素ガスでは10^{-20} atm以下、アルゴンガスで

は 10^{-19}～10^{-20}atm 程度であり、第3章の結果から雰囲気中の酸素が溶融金属の表面張力に及ぼす影響はきわめて小さく、十分無視しうるものと考えられた。



1. Hydrogen tank
2. Argon tank
3. Liquid paraffin
4. Potassium hydroxide
5. Activated copper
6. Silica-gel
7. Phosphorous pentoxide
8. Ti or Al getter
9. Magnesium perchlorate
10. Mg getter

図 30　ガス浄化装置

4.2.2　実験試料

測定用試料としては純度 99.999 %以上のCu, Ag, Pb, Sn および純度99.99%以上の Auをあらかじめ水素ガス雰囲気中で溶解し、さらに脱ガスのため真空処理したものを所定量だけ切り出し、鏡面状態まで表面研摩して使用した。一回の測定に使用した量は各金属とも 0.3 ～ 0.4 cm^3 程度である。

4.3　実験結果および考察

本実験によって得られたCu, Ag, Au, Sn およびPb各金属の表面張力と温度の関係を図31から図35に示す。同図から明らかなように、測定値には若干のばらつきが認められるが、測定誤差を考慮すればいずれの金属についても表面張力は温度の上昇とともに直線的に減少しているといえる。そこで最小二乗法によって測定結果を処理し、その結果を式で示すと次のごとくになる。

Cu：$\gamma = 1{,}555 - 0.23_3 \times t$（℃）（1,083 ～ 1,450 ℃）

Ag：$\gamma = 1{,}142 - 0.18_5 \times t$（℃）（961～1,450℃）

Au：$\gamma = 1{,}452 - 0.25_1 \times t$（℃）（1,063～1,450℃）

Sn：$\gamma = 581 - 0.091_1 \times t$（℃）（232～1,450℃）

Pb：$\gamma = 500 - 0.12_8 \times t$（℃）（327～1,100℃）

たゞし、（ ）内の数字は測定温度範囲を示す。なお、表面張力を算出する際に必要な密度値はCuについては渡辺ら[92]、Ag，Auについては Gebhardt ら[97]、さらにSn，Pb については Thresh ら[98]の値を用いた。

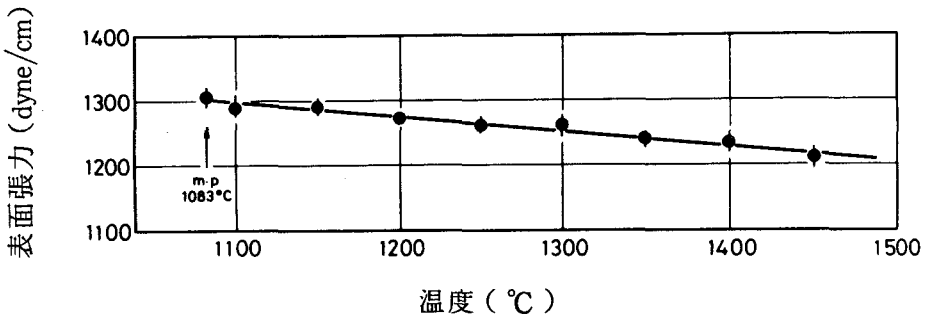


図 31　銅の表面張力の測定結果

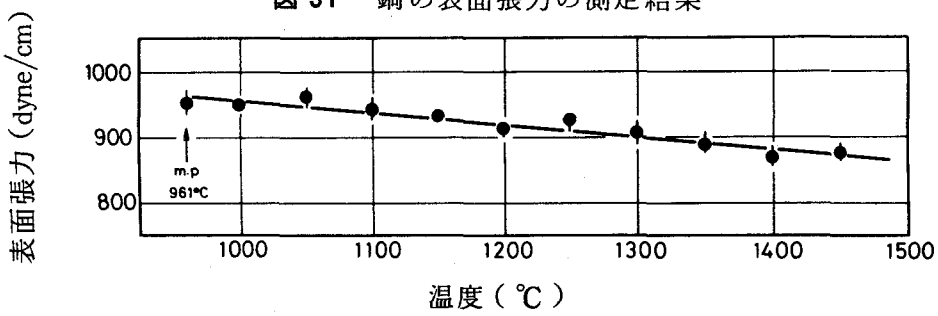


図 32　銀の表面張力の測定結果

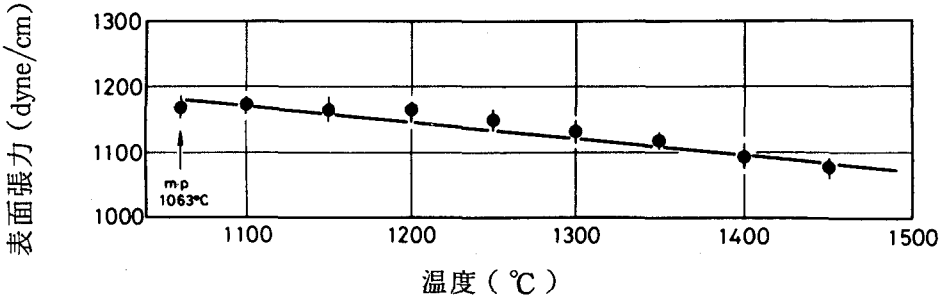


図 33　金の表面張力の測定結果

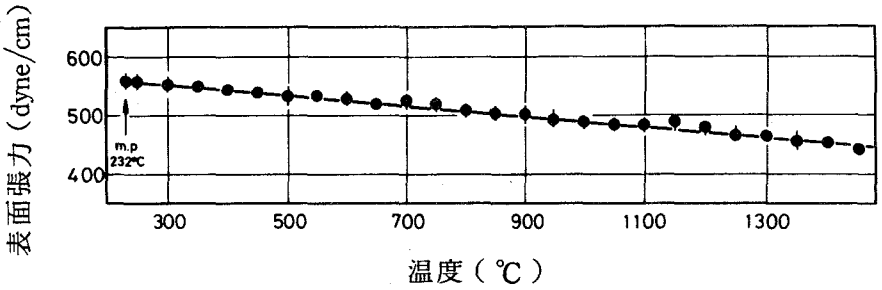


図 34　スズの表面張力の測定結果

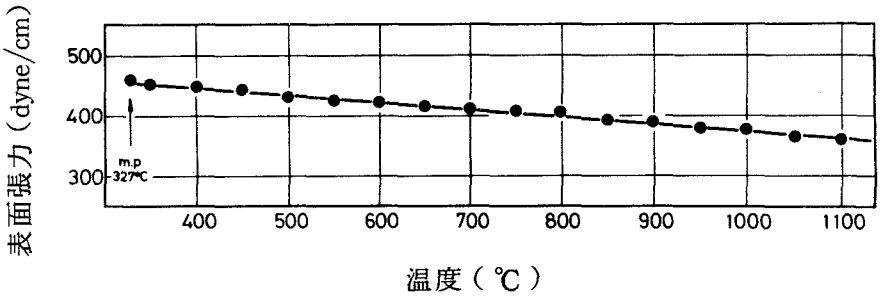


図 35　鉛の表面張力の測定結果

ところで、図31から図35に示す結果は、各金属について数回行なった測定値の平均値を値のばらつきとともにプロットしたもので、同図から明らかなように、Sn，Pb については全測定温度範囲にわたりきわめて再現性のよい結果が得られた。一方、Sn，Pb に比べ、比較的融点の高いCu，Ag，Au ではわずかにばらつきが大きく、また直線性からのずれもSn，Pb に比べて大きい。しかしその場合でも最大で約±20 dyne/cm で、相対誤差にして約 1.5 %程度である。

なお、測定雰囲気として水素あるいはアルゴンを用いた場合の雰囲気ガスの相違による表面張力の値の差異は、測定誤差を考慮すればほとんど認められなかった。

次に、本実験によって得られた結果を従来の測定結果と比較するため、それらを図36から図40に図示するとともに、表 6 から表10に各測定者によって求められた温度係数の値を比較して示した。同図および同表から明らかなように、各金属とも従来の測定値の間にはかなりの差異が認められる。中でも特に著しいのは、図36あるいは表 6 に示されたCuの場合で、各測定値の間には 20 %以

上ものひらきがあり、さらにその温度変化についてはKrause[7], Becker[8]あるいはPugachevich[11]らの結果に見られるように、本測定結果とは全く逆の傾向を示すという報告すらなされている。なお、この溶銅の表面張力の温度係数が正になるというKrauseらの測定の問題点については、すでに第3章の考察で指摘した。

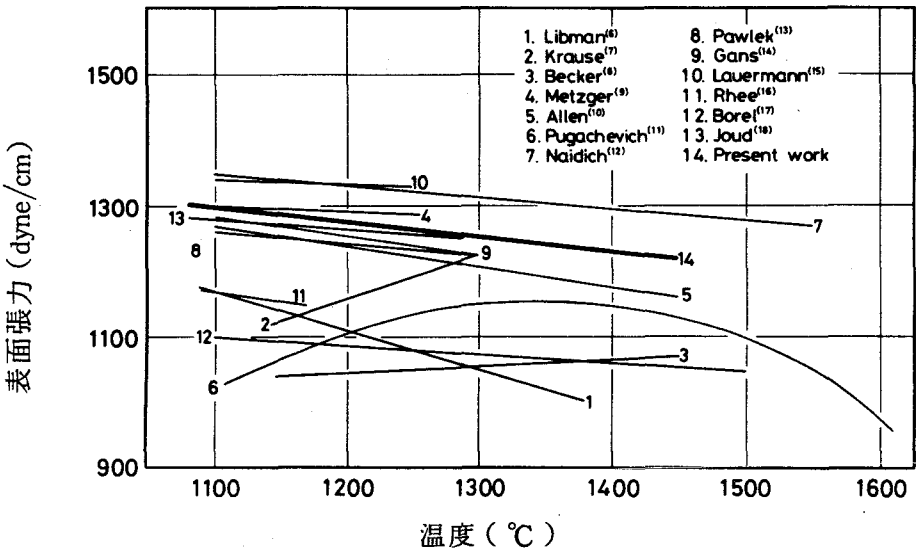


図 36　溶融銅の表面張力の本測定値と他の実測値の比較

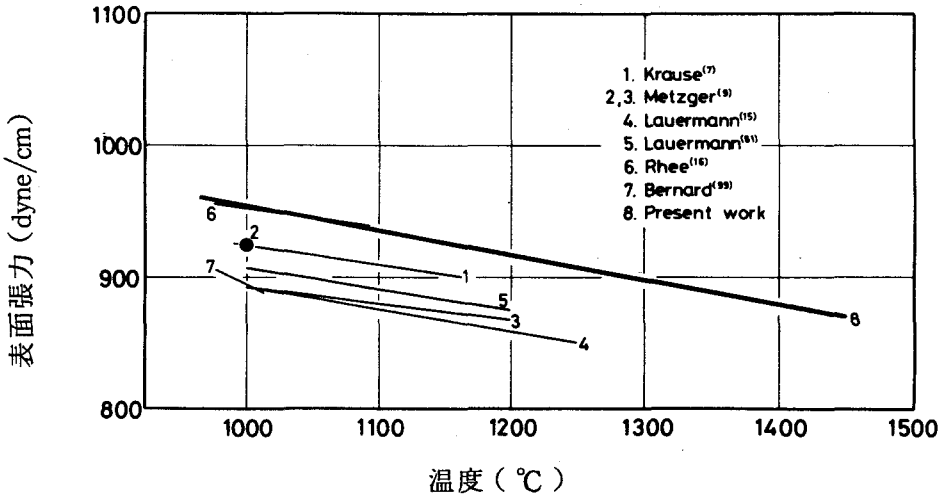


図 37　溶融銀の表面張力の本測定値と他の実測値の比較

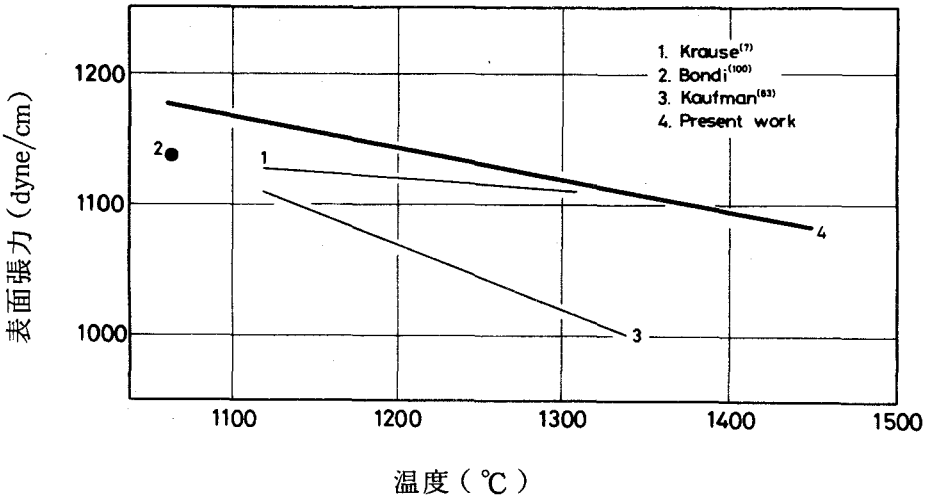


図 38　溶融金の表面張力の本測定値と他の実測値の比較

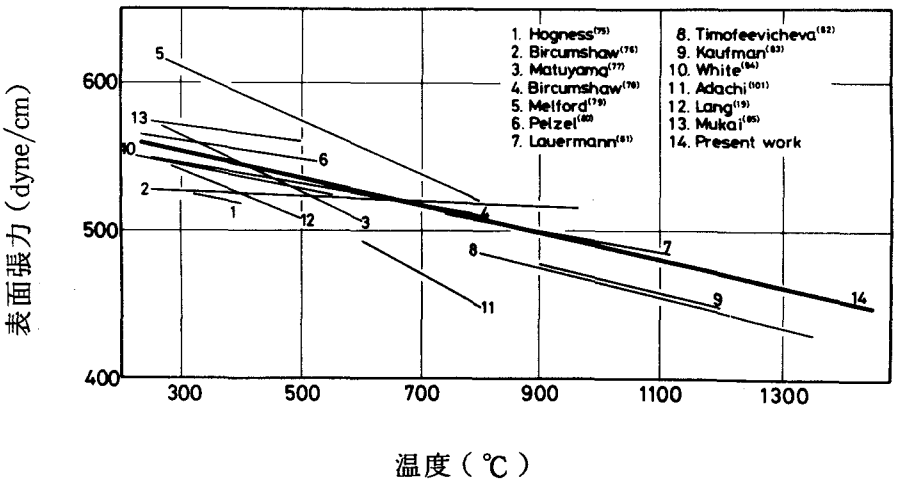


図 39　溶融スズの表面張力の本測定値と他の実測値の比較

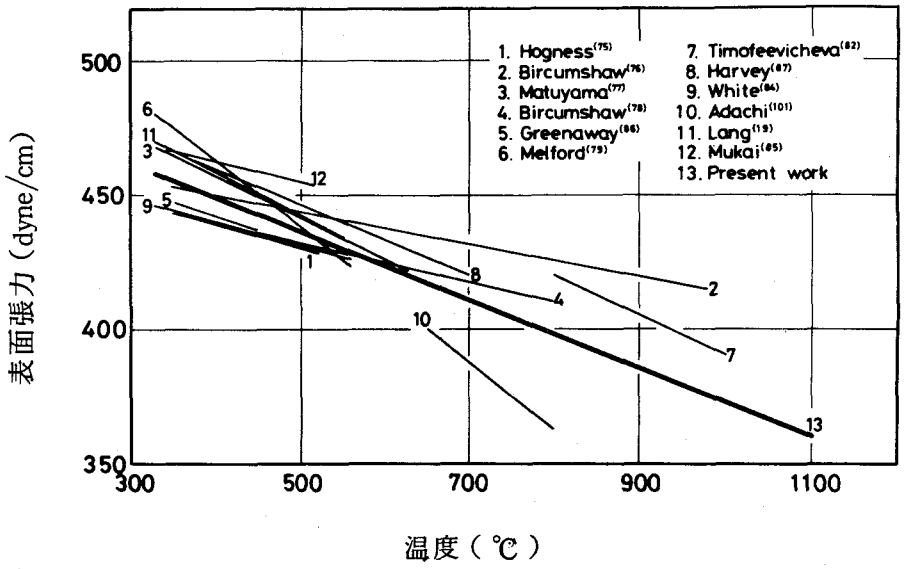


図 40　溶融鉛の表面張力の本測定値と他の実測値の比較

表 6　各測定者によって求められた溶融銅の表面張力とその温度係数の値

測定者	測定年代	測定法	測定雰囲気	融点における表面張力 (dyne/cm)	表面張力の温度係数 (dyne/cm·deg)	文献
Libman	1927	C.M	—	1210	−0.30	(6)
Krause	1929	B.P	水素	1082	+0.66	(7)
Becker	1949	S.D	アルゴン	1037	+0.10	(8)
Metzger	1959	B.P	水素と窒素混合	1301	−0.10	(9)
Allen	1959	S.D	水素，真空	1275	−0.31	(10)
Pugachevich	1959	B.P	窒素	1018	+0.68＊	(11)
Naidich	1961	S.D	ヘリウム	1353	−0.17	(12)
Naidich	1961	B.P	〃	1359	−0.21	(12)
Pawlek	1961	S.D	アルゴン	1274	−0.23	(13)
Gans	1963	S.D	〃	1285	−0.28	(14)
Lauermann	1964	B.P	水素と窒素混合	1342	−0.08	(15)
Rhee	1970	S.D	真空	1170	−0.27	(16)
Borel	1972	D.P	アルゴン	1102	−0.13	(17)
Joud	1973	S.D	ヘリウム	1282	−0.16	(18)
Present work	1973	S.D	アルゴン，水素	1303	−0.23	—

＊ 温度に対して曲線的な変化を示す

表 7　各測定者によって求められた溶融銀の表面張力とその温度係数の値

測定者	測定年代	測定法	測定雰囲気	融点における表面張力 (dyne/cm)	表面張力の温度係数 (dyne/cm·deg)	文献
Krause	1929	B. P	水素	927	−0.13	(7)
Metzer	1959	B. P	水素と窒素混合	898	−0.14	(9)
Lauermann	1961	B. P	〃	900	−0.18	(15)
Lauermann	1964	B. P	〃	913	−0.16	(81)
Rhee	1970	S. D	真空	957	−0.14	(16)
Bernard	1971	S. D	アルゴン，水素 アルゴンと水素混合	911	−0.14	(99)
Present work	1973	S. D	アルゴン，水素	964	−0.19	—

表 8　各測定者によって求められた溶融金の表面張力とその温度係数の値

測定者	測定年代	測定法	測定雰囲気	融点における表面張力 (dyne/cm)	表面張力の温度係数 (dyne/cm·deg)	文献
Krause	1929	B.P	水素	1134	−0.10	(7)
Kaufman	1965	S.D	ヘリウム	1140	−0.52	(83)
Present work	1973	S.D	アルゴン，水素	1169	−0.25	—

したがって、このような状況下では、従来の測定値のどの値が絶対的に正しいと言い切ることは困難であり、本測定値との比較もあくまで相対的な観点から行なわざるを得ないであろう。そこで、本測定結果をそのような観点から眺めてみるならば、Cu，SnおよびPbの本結果は、数値的にもまた温度係数の値にしても従来の比較的信頼できると思われる値のほゞ平均的なところに位置している。さらに、Au，Ag については従来のデータが少なく直接比較することは困難であるが、数値的にはこれまでの測定値の一番高い値とよく一致しており、温度係数についてはCu，Sn，Pb と同様に従来の測定値の平均に近い値を

表 9　各測定者によって求められた溶融スズの表面張力とその温度係数の値

測定者	測定年代	測定法	測定雰囲気	融点における表面張力 (dyne/cm)	表面張力の温度係数 (dyne/cm·deg)	文献
Hogness	1921	D.P	水素	532	−0.08	(75)
Bircumshaw	1926	B.P	〃	526	−0.02	(76)
Matuyama	1927	D.W	真空	591	−0.20	(77)
Bircumshaw	1934	B.P	水素	551	−0.08	(78)
Pelzel	1948	B.P	窒素	622	−0.18	(80)
Melford	1957	C.M	水素	566	−0.07	(79)
Lauermann	1961	B.P	〃	544	−0.07	(81)
Kaufman	1965	S.D	真空	545	−0.10	(83)
White	1971	S.D	〃	550	−0.08	(84)
Adachi	1971	B.P	アルゴン	574	−0.22	(101)
Lang	1973	B.P	〃	552	−0.18	(19)
Mukai	1973	C.M	水素	575	−0.06	(85)
Present work	1973	S.D	アルゴン，水素	560	−0.09	−

表 10　各測定者によって求められた溶融鉛の表面張力とその温度係数の値

測定者	測定年代	測定法	測定雰囲気	融点における表面張力 (dyne/cm)	表面張力の温度係数 (dyne/cm·deg)	文献
Hogness	1921	D.P	水素	445	−0.08	(75)
Bircumshaw	1926	B.P	〃	454	−0.06	(76)
Matuyama	1927	D.W	真空	467	−0.16	(77)
Bircumshaw	1934	B.P	水素	443	−0.08	(78)
Greenaway	1948	B.P	−	449	−0.10	(86)
Melford	1956	C.M	水素	480	−0.24	(79)
Harvey	1961	B.P	アルゴン	469	−0.13	(87)
White	1971	S.D	真空	445	−0.09	(84)
Adachi	1971	B.P	アルゴン	470	−0.23	(101)
Lang	1973	B.P	〃	470	−0.16	(19)
Mukai	1973	C.M	水素	469	−0.09	(85)
Present work	1973	S.D	アルゴン，水素	458	−0.13	−

有しているといえる。

4.4 結　言

溶融金属の表面張力およびその温度変化を実験的に明らかにするためCu, Ag, Au, Sn およびPbの各金属の表面張力を静滴法によって、融点から最高 1450 ℃（Pb については 1100 ℃）までの広い温度範囲にわたって繰り返し測定を行ない、次に示すような結果を得た。

(1) 酸素分圧が10^{-20}atm 程度の水素あるいはアルゴンガス雰囲気中で求められたCu，Ag，Au，SnおよびPb各金属の表面張力は、本測定温度範囲においては、いずれの金属とも温度の上昇とともに直線的に減少していることが明らかとなった。

(2) 測定雰囲気として水素あるいはアルゴンガスを用いた場合の雰囲気ガスの相違による表面張力の値の差異は、測定値のばらつき（最大で±2％程度）を考慮すればほとんど無視されるものであった。

(3) 従来の測定値の間にはあまりにも大きな差異があり、またどの値が絶対的に正しいと言い切ることが現時点では非常に困難であるため、本測定値との比較もあくまで相対的な観点からしか行なえなかった。その結果、Cu, Sn, Pb については、本測定値が温度係数の値も含めて数値的に従来の比較的信頼できると思われる測定値のほゞ平均的なところに位置していることがわかった。

さらに、Ag, Au については、従来のデータが少ないため直接比較することはそれほど意味をなさないが、数値的にはこれまでの測定値の一番高い値とよく一致しており、温度係数についてはCu, Sn, Pb と同様に従来の測定値の平均に近い値を有していることが明らかとなった。

第5章　溶融純金属の表面張力に関する理論的考察

5.1　緒　　言

溶融金属の表面張力が、金属製錬における溶融金属／スラグ間の反応あるいは物質移動などの界面現象の理解に必要であるとともに、耐火物との濡れ性あるいは非金属介在物の凝集などの現象を支配する因子として、工学的にさらには物理的にきわめて重要な性質であるとの観点からこれまでに多くの理論的研究がなされてきている。特に統計力学的立場から表面張力を理論的に考察したものとしてFowler[36]あるいはKirkwoodら[37]の研究がよく知られているが、これらの理論によれば液体の表面張力は分子間ポテンシャルと2体分布関数を基本量として求められ、分子間ポテンシャルの比較的よく知られた液体アルゴンなどのファン・デァ・ワールス液体の表面張力についてはかなりの成功をおさめている。しかしながら、溶融金属については前述したようにポテンシャルに関する知識もいまだ不十分であり、かつ伝導電子が存在することからポテンシャルをファン・デァ・ワールス液体のように単純には取り扱うことができずFowlerの式の適用にはかなり注意を要するであろう。現在、溶融金属のポテンシャルに関しては電子論的[102]あるいは実験的[103),(104]に求める試みがいくつかなされてきているが、いずれにしてもこれら基本量すなわち2体分布関数と分子間ポテンシャルから、あらゆる物質の表面張力を実験せずに計算で直接求めることは現段階においては不可能であると考えられる。

ところで、表面張力を液体のもつ物理的性質の一つとして物理的にその本質までも明らかにしようとすればより厳密な理論的取り扱いを必要とする。しかし、それを実際に利用していく工学的立場からすれば、たとえ取り扱いにある程度の厳密さを欠いたとしても、より簡単な物理量で表面張力が近似でき、しかもそれが溶融金属のほとんどすべてに適用できるようなものであれば、実験の非常に困難な溶融金属の表面張力の推定を可能とし、さらにはより厳密な理論を発展させる際の手がゝりともなりうるであろう。

そこで本章では、以上に述べた現象論的な観点から溶融純金属の表面張力およびその温度変化について理論的に考察するとともに、それら溶融純金属の表

面張力に対してなされた理論的な考えをもとに、溶融塩などの化合物融体の表面張力あるいは製錬反応等を解明する上での基礎となる表面吸着の問題に関しても考察を行なった。

5.2　融点近傍における溶融純金属の表面張力に関する現象論的理論

5.2.1　表面張力に関する近似式の導出

液体の表面張力の大きさは自由表面を単位面積だけ等温可逆的に露出させるに必要な仕事として定義される。したがって、理論的には無限の液体を考え、これを仮想的に二分割して新しい自由表面を等温可逆的に作るに必要な単位面積当りの仕事を算出すればよいことになる。この仕事は液体の内部構造を保持したまま二分割するに要する単位面積当りの仕事W_1と、分割してできる新しい二つの単位表面を実際の自由表面と同じ原子分布に変化させるに必要な仕事W_2とに分けて考えることができよう。ところで、仕事W_2を考える場合には遷移層に関する知識を必要とするが、現在のところ遷移層については十分な解明がなされていないので仕事W_2を正しく評価することはきわめて困難な問題である。

しかしながら、Fowlerの理論式は遷移層の存在をまったく無視して導びかれたものであるが、この式を用いて液体アルゴンなどについて求めた結果（第1章の表2参照）は実測値とそれ程大きな差異は認められないので、近似的には仕事W_2が仕事W_1に比べて十分小さなものであるとしても本質的な誤りはないものと思われる。そこで、ここでは仕事W_2の表面張力の大きさに対する寄与は仕事W_1に比べて十分小さいとして考慮しないことにし、仕事W_1が表面張力の大きさを決定するものと考えていくことにする。

さて、図41に示される無限に大きな液体をa－bで示された面で二分割するとき、a－b面上の単原子層内にある一個の原子（原子1）に着目して、この原子1をそれより下の部分(II)にあるすべての原子から作用する力に逆らって無限遠まで引離す場合を考えることにしよう。

このとき厳密な理論からすれば溶融金属の場合、原子1に作用するポテンシャルは伝導電子の存在により相当遠くの原子からも影響をうけていること、さらには分割を行ないはじめ数原子間距離移動させた後では分割面の付近に原子

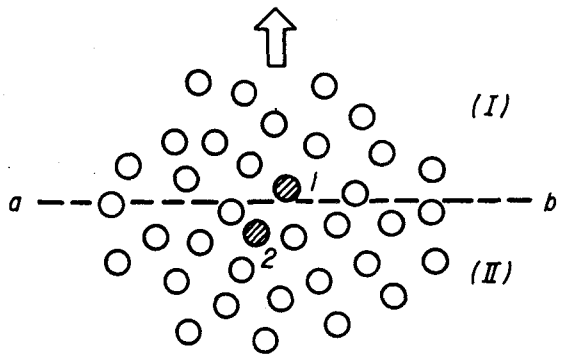


図 41　液体の表面張力の計算
（a－b；分割面）

および電子の非常に希薄な部分ができるので、ポテンシャルの形も液体内部（bulk）のものとして求めたポテンシャルとは異なったものとなることなどを考慮する必要がある。しかし、ここでは大胆な仮定としてこれらの問題を次のように取り扱っていくことにする。

原子を引離すに必要な仕事を求める場合、一番大きな影響をうけるのは最隣接原子からの寄与であろう。そこで、ある原子に作用するポテンシャルは、そのまわりにあるすべての原子とのクーロン相互作用あるいは伝導電子を間に介した間接相互作用などすべての相互作用の結果であるが、このような種々の相互作用については詮索せず、結果として作用しているポテンシャルがあたかも最隣接原子のみによって構成されているものとして取り扱う。すなわち、最隣接原子以外の原子からの寄与はすべて最隣接原子の中に組込まれてしまい、したがって力の作用する距離も高々原子間距離程度であると考えることにする。

いま、図42の(a)に示すように原子1を分割面a－bに垂直な方向（y軸方向）に原子2から作用する力に逆らって、原子2の力のおよぶ範囲外まで移動させるに必要な仕事をwとする。ところで原子1のまわりにあって原子2と等価の関係にある原子の数は最隣接原子数をZとすれば$Z/2$であり、またそれは動径分布関数を$g(r)$，数密度をρ，最隣接原子間距離の最大値をr_1とすれば

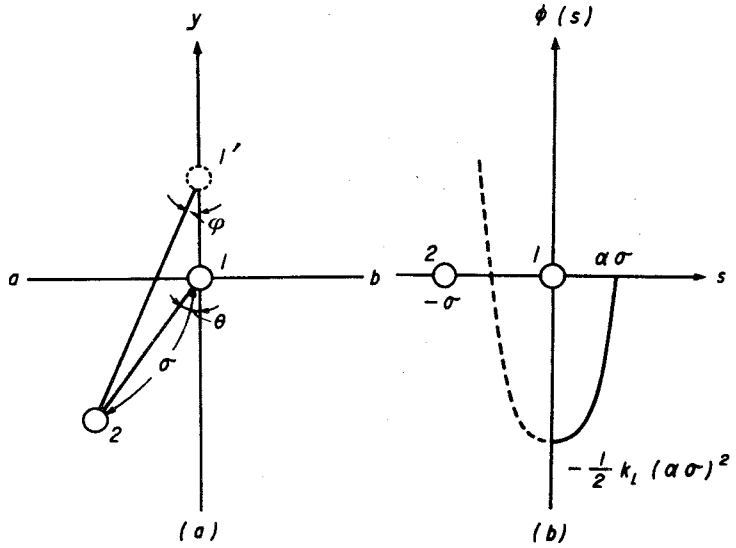


図42　表面張力の計算

$$\frac{1}{2}z = \int_0^{r_1}\int_0^{\pi/2} 2\pi r^2 \rho\, g(r)\ \sin\theta\, d\theta\, dr \qquad (5.1)$$

で与えられる。さらに、最隣接平均原子間距離をσとすれば1個の原子が占める面積はσ^2である。したがって、分割面の単位面積中に存在する原子の数は平均として、

$$\frac{1}{\sigma^2} = \rho\sigma \qquad (5.2)$$

となる。以上のことから分割の仕事W_1によって新しい二つの単位表面を露出させることになるので、溶融金属の表面張力γは

$$\gamma \approx \frac{1}{2}W_1 = \frac{1}{2}\rho\sigma w\frac{Z}{2} \qquad (5.3)$$

と表わされる。

ところで、式（5.3）に含まれている仕事wを簡単な物理量で定量化することはきわめて難しい問題であるが、ここでは次の二つの立場から考察していくことにする。すなわち、一方は融点近傍での溶融金属の原子振動が固体のそれ

に類似しているとしており、さらに原子の振動が調和振動であると仮定して、原子間に作用する力を求めようとするものであり、他方は直観的ではあるが仕事wが凝集エネルギーUcに比例するとして取り扱っていくものである。なお、上述の仮定から考えて本節では一応融点近傍での溶融金属の表面張力に限って考察を進めていくことにする。

5.2.1.1　調和振動子模型に基づく表面張力の計算

Lindemann[105]の融解理論によれば原子がポテンシャルの谷の中で振動しているとき、融点における固体の振動数ν_mは次式で与えられる。

$$\nu_m = C\sqrt{\frac{T_m}{MV^{2/3}}} \qquad (5.4)$$

ここで、Cは定数（$2.8\times10^{12}\sim3.1\times10^{12}$），$T_m$は融点（$K$），$M$は原子量で$V$は原子容である。

ところで、いま液体状態での原子の振動数ν_eは固体のそれよりも小さいであろうから、βを1より小さい数として

$$\nu_e = \beta\nu_m \qquad (0<\beta<1) \qquad (5.5)$$

で一般的に関連づけられるものとしよう[106]。一方、原子がポテンシャルの谷底で調和振動子的に振動しているとすれば、そのときの振動数ν_eと力の定数K_eとは原子の質量をmとすれば

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_e}{m}} \qquad (5.6)$$

で表わされる。したがって、式（5.4），（5.5）と（5.6）から力の定数K_eは

$$K_e = 4\pi^2\beta^2C^2\frac{T_m}{NV^{2/3}} \qquad (5.7)$$

となる。したがって、ここで考えているポテンシャルは、その谷底近傍では力の

定数が式（5.7）のK_eで与えられるようなものである。

ところで、この力の定数K_eは谷底近傍以外では原子間距離とともに変化するであろうがその変化の仕方は明らかではない。そこで、K_eは原子間距離によらず一定で、作用のおよぶ範囲が$\alpha\sigma$（αは1より小さい定数）であるようなポテンシャルを考えることにする。さらに、前述したように相互作用のおよぶ範囲は高々最隣接原子間距離程度と考えているので、このポテンシャルは全ポテンシャル（total potential）を最隣接原子数Z個の原子との対ポテンシャル（pair potential）の重ね合せの結果生じたものとすれば、一個の原子対に働く力$f(s)$は平均的にならして、

$$f(s) = -k_e \cdot s \tag{5.8}$$

ただし、$k_e = K_e / Z$,　S：平衡位置からの変位量

と表わすことができる。

以上の仮定に基づき一個の原子対を引離すに必要な仕事wを求めることにする。図42の(a)において原子1を分割方向（y軸方向）に距離yだけ引離したときに、原子1から距離σでy軸に対して角度θのところにある原子2が原子1におよぼす力のy軸方向の成分f_yは

$$f_y = -k_e\left(\sqrt{y^2 + 2\sigma y\cos\theta + \sigma^2} - \sigma\right)\cos\varphi \tag{5.9}$$

ただし、　$\cos\varphi = \dfrac{y + \sigma\cos\theta}{\sqrt{y^2 + 2\sigma y\cos\theta + \sigma^2}}$

である。ところで、仮定よりポテンシャルのおよぶ範囲y_1は

$$\sqrt{y_1^2 + 2\sigma y_1\cos\theta + \sigma^2} = \sigma + \alpha\sigma \tag{5.10}$$

であるから、

$$y_1 = \sigma\left(\sqrt{\cos^2\theta + \alpha(\alpha+2)} - \cos\theta\right) \tag{5.11}$$

となる。したがって、原子1を原子2の力のおよぶ範囲外に移動させるに必要

な仕事wは

$$w = -\int_0^{y_1} f_y \, dy = \int_0^{y_1} k_e \left(\sqrt{y^2 + 2\sigma y \cos\theta + \sigma^2} - \sigma \right)$$

$$\times \frac{y + \sigma \cos\theta}{\sqrt{y^2 + 2\sigma y \cos\theta + \sigma^2}} \cdot dy = \frac{1}{2} k_e (\alpha\sigma)^2 \qquad (5.12)$$

と求められる。なお、以上のことから、ここで考えているポテンシャルはその深さが$1/2 \cdot k_e (\alpha\sigma)^2$で図42の(b)に示されるようなものであろう。

さらに、仕事wは式（5.7），（5.8）から

$$w = \frac{2(\pi \cdot \alpha \cdot \beta \cdot C \cdot \sigma)^2 T_m}{N \cdot Z \cdot V^{2/3}} \qquad (5.13)$$

と表わされる。この関係を前に示した式（5.3）に代入することにより、融点近傍での溶融金属の表面張力γ_mは

$$\gamma_m \approx \frac{(\pi \cdot \alpha \cdot \beta \cdot C)^2}{2N} \cdot \rho_m \sigma_m^3 \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.14)$$

となり、$\rho_m \sim 1/\sigma_m^3$の関係を用いれば、

$$\gamma_m \approx \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{(\alpha \cdot \beta \cdot C)^2}{N} \cdot \frac{T_m}{V_m^{2/3}}$$

$$\approx 68 (\alpha\beta)^2 \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.15)$$

と書き表わされる。

さらに、ここで定数α，βの値は個々の金属について明らかではないが、もしこれらの値が金属の種類によってそれほど大きくは異ならないものとすれば

$$\gamma_m \propto \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.16)$$

の関係が多くの金属について成り立つことになる。

そこで、前章で示した本測定結果ならびに文献値[(5), (107)]をもとに融点近傍における表面張力γ_mと$T_m/V_m^{2/3}$の関係を図43に示した。同図から明らかなように

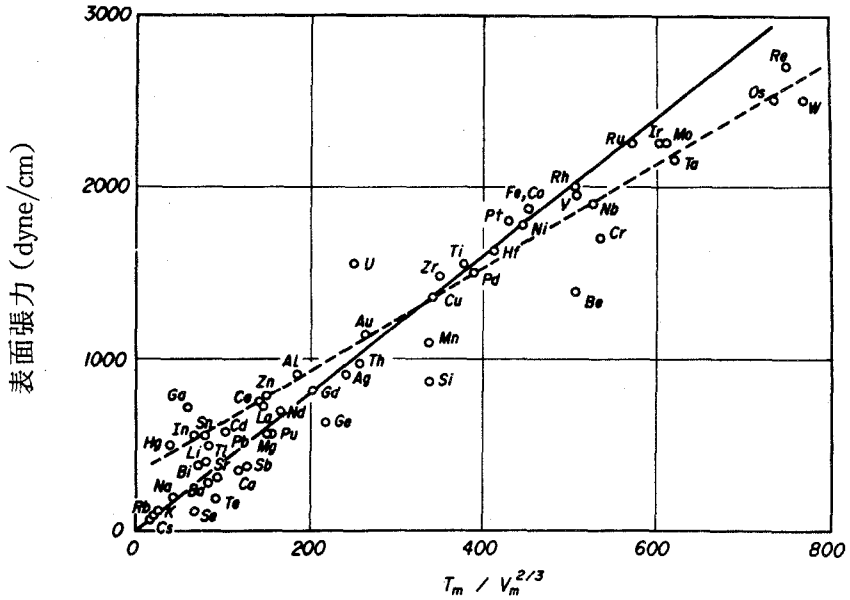


図 43　融点における溶融金属の表面張力と（融点）/（原子容）$^{2/3}$ の関係

かなりよい近似で式（5.16）の関係が満足されているといえよう。また図43から比例定数は大体4が適当である。*

したがって、融点近傍の溶融金属の表面張力と（融点）/（原子容）$^{2/3}$ の間には近似的に次の関係が成り立つことが明らかとなる。

---

*　実験事実から比例定数がほゞ4ということは式（5.15）から明らかなように$\alpha \cdot \beta \approx 0.24$となる。ここで、もし$\beta = 0.6$程度[(44)]とするならば$\alpha \approx 0.4$となり、ポテンシャルのおよぶ範囲を平均原子間距離の半分程度と考えたことになる。

$$\gamma_m \approx 4 \times \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.17)$$

なお、式（5.16）の関係はAllenら[107),(108)]によっても指摘されているものであるが、本研究はこれを別の立場から導き出したものである。

5.2.1.2　凝集エネルギーを用いた表面張力の計算

凝集状態にある原子を互に無限に遠くはなれた自由原子（中性原子）にするに要するエネルギーを一般に凝集エネルギーとよんでいる。したがって、一個の原子対を考え、その一つの原子を固定して他方をポテンシャルを感じなくなるまで引離すに必要な仕事wは、直観的ではあるが凝集エネルギーに比例すると考えてよいであろう。

すなわち、いま各々の溶融金属の融点近傍における1モル当りの凝集エネルギーをU_c^eとすれば、一個の原子対を引離すに必要な仕事wは

$$w = \frac{2U_c^e}{NZ} \qquad (5.18)$$

とおくことができるであろう。*この関係を式（5.3）に代入することにより融点近傍における溶融金属の表面張力は

$$\gamma_m \approx \frac{1}{2}\rho_m \cdot \sigma_m \frac{U_c^e}{N} \qquad (5.19)$$

となる。さらに、ここで次の近似関係

$$\rho_m \cdot \sigma_m \approx \left(\frac{N}{V_m}\right)^{2/3} \qquad (5.20)$$

＊　前述したように、原子間の相互作用のおよぶ範囲は高々最隣接原子間距離程度であり、さらにポテンシャルを重ね合せと考えているので、N個の原子からなる液体中の原子対の数は最隣接原子数をZとすれば$1/2 \cdot N \cdot Z$となる。

を用いれば式（5.19）は

$$\gamma_m \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{N^{1/3}} \cdot \frac{U_c^e}{V_m^{2/3}}$$

$$\approx 6 \times 10^{-9} \frac{U_c^e}{V_m^{2/3}} \qquad (5.21)$$

と書き表わされる。ところで、融点近傍での溶融金属の凝集エネルギーU_c^eの値はあまりよく知られていない。しかしながら、近似的には$U_c^e \approx U_c^s - L$ で表わされるものとして、室温における固体の凝集エネルギーU_c^s[109]と融解の潜熱L[110]の値を用いて溶融金属の融点近傍での凝集エネルギーを推定することは可能であろう。そこで、この関係を用いて実測のγ_mの値[5]を$U_c^e/V_m^{2/3}$に対してプロットしたものが図44である。なお、前章で本実験によって求められた金属のγ_mと

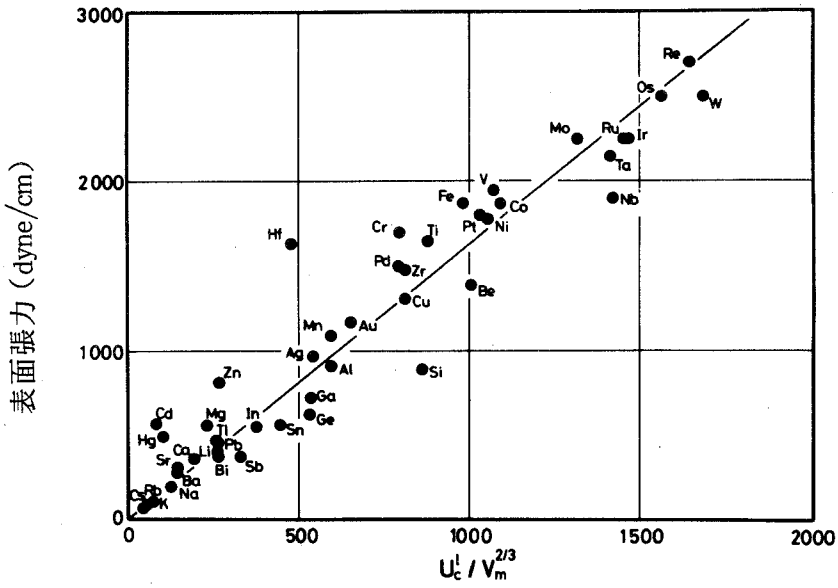


図 44　融点における溶融金属の表面張力と（凝集エネルギー）/（原子容）$^{2/3}$の関係

$U_c^e/V_m^{2/3}$の関係を特に取り出して図45に示した。両図から明らかなようにγ_mと$U_c^e/V_m^{2/3}$の間にはよく比例関係が満足しているといえる。

ところで、グラフから求まる比例定数は約 1.7×10^{-9} 程度で、式（5.21）に

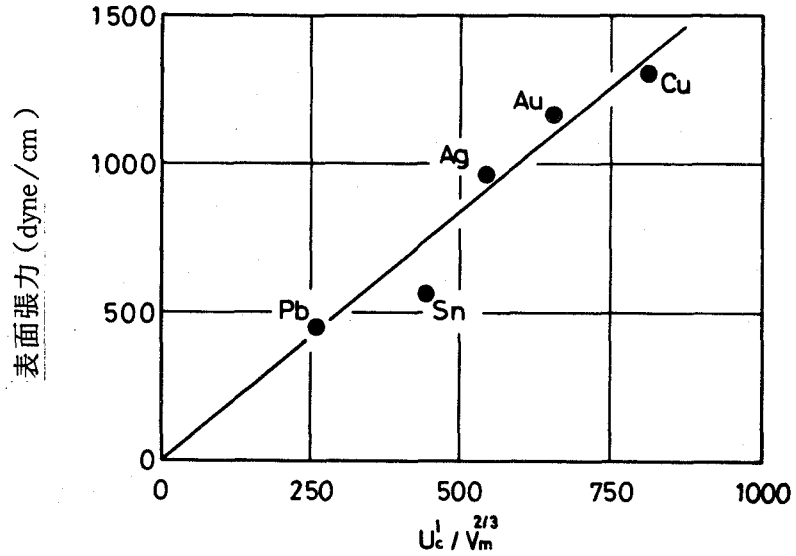


図 45　本測定によって求められた各金属の表面張力と（凝集エネルギー）/（原子容）$^{2/3}$ の関係

示される計算結果 6×10^{-9} に比べて約 1/3 程度の値である。この理由としては式の導出過程で用いたいくつかの近似あるいは U_c^e の値の見積りに対する近似などが考えられるが、さらには表面張力の導出過程で考慮しなかった遷移層に関する仕事 W_2 の寄与が、計算値と実測値の相違にいくぶん反映しているものとも考えられよう。したがって、実用的立場からみれば式（5.21）は実験事実から求めた比例定数を用いて

$$\gamma_m \approx 1.7 \times 10^{-9} \frac{U_c^e}{V_m^{2/3}} \qquad (5.22)$$

と表わす方が妥当であるように思われる。

5.2.2　化合物融体の表面張力への本理論の適用

金属の製錬過程における諸現象をより基礎的に究明しようとする上からは酸化物、硫化物あるいは溶融塩などの化合物融体の表面または界面の性質も、溶融金属のそれと同様にきわめて必要なものと考えられる。しかしながら、それら物質の溶融状態における性質については実験的困難さに加えて理論的取り扱い

が複雑なため必ずしも十分な解明がなされているとは言い難い。そこで、本節では一つの試みとして融点近傍での溶融純金属の表面張力に対して求められた上述の関係を化合物融体に対しても適用し、それら融体の表面張力について考察した。

5.2.2.1　表面張力と（融点）/（原子容）$^{2/3}$ の関係の物理的意味

5.2.1.1 節における溶融純金属の表面張力に関する理論的考察から融点近傍での溶融純金属の表面張力と（融点）/（原子容）$^{2/3}$ との間に

$$\gamma_m \approx K \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.23)$$

の比例関係が成り立ち、また実験事実から上式の比例定数 K が溶融純金属ではほゞ 4 程度の値をもつことを明らかにした。

ところで、この式（5.23）の関係は対応状態の温度 T_c（臨界温度）あるいは体積 V_0（原子最密充填の体積）を用いて相応状態の原理の形に書き換えることが可能である。すなわち、還元された変数 T_m/T_c および V_m/V_0 によって

$$\gamma_m \frac{V_0^{2/3}}{T_c} \approx K \frac{T_m}{T_c}\left(\frac{V_m}{V_0}\right)^{-2/3} \qquad (5.24)$$

となり、これは一種の還元された状態方程式（換算状態式）を表わすものである。また、相互作用の相似なよく似た物質（相似物質）では V_m/V_0 は T_m/T_c のみの関数であるから、K は物質によらない定数でなければならない。

したがって、以上のことから式（5.23）は何も溶融金属に限って成り立つ関係ではなく、他の多くの融体に対しても適用できるものと考えられる。そこで、式（5.23）の関係を溶融金属以外の融体に対しても適用してみることにするが、その前に定数 K の意味を前述したものとは別の観点からもう少し眺めなおしてみることにする。

いま、Allen[5] が行なったように Eötvös の関係が溶融金属の表面張力に対しても適用できるものとすれば、融点における溶融金属の表面張力は式（1.1）から

$$\gamma_m = \frac{\alpha}{V_m^{2/3}}(T_c - T_m) \qquad (5.25)$$

と表わされる。たゞし、ここでのαは前述したように相似物質ではほゞ等しい値をもつ定数である。

さらに、上式に従来からよく知られている臨界温度と融点の近似関係

$$\frac{T_c}{T_m} \approx 一定 = k \qquad (5.26)*$$

を代入すれば、

$$\gamma_m \approx \alpha(k-1)\frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.27)$$

となる。したがって、上式を式（5.23）と比較することによって定数Kは

$$K = \alpha(k-1) \qquad (5.28)$$

と置くことができる。

すなわち、式（5.28）は式（5.23）の比例定数Kが古くから知られている2つの定数α，kに比例する量であることを示すとともに、定数αおよびkが相似物質ではほゞ等しい値をもつことから、ここでも定数Kが相互作用の相似な物質では物質によらない定数となることを示唆しているものといえる。なお、溶融金属における$\alpha \approx 0.64$ [5]，$k = 4 \sim 8$として式（6.6）から定数Kを計算し

＊ アルゴンやキセノンなどの簡単な物質においては$T_c / T_m = 1.6 \sim 1.8$となることがよく知られているが、[45] 溶融金属については臨界温度の値がよくわかっていないため厳密にkの値を求めることはできない。しかし、近似的にはYoungら[111]の求めたT_cの理論値を用いて計算することは可能である。このようにして求められた各金属のkの値は2，3の例外を除けばほゞ4～8程度の値となり、平均的にはGrosse[112]が別の立場から導き出した$T_c / T_m = 6.6$の関係をほゞ満足しているものといえる。

てみると$K=3\sim5$となり、実測値から求められた$K\approx4$とよく一致している。

さらに表11はαおよびkの値のよくわかっている[29]有機化合物について両者の値を比較したものである。同表から明らかなように両者の値には非常によい対応が認められ、またこれら物質では定数Kがほゞ3程度の値をもつことがわかる。

表 11　有機化合物における定数Kの値

物　　質	臨界温度 T_c (K)	融　点 T_m (K)	k	α	$\alpha(k-1)$	K
ベンゼン (C_6H_6)	561.5	278.5	2.016	2.036	2.1	2.0
モノクロルベンゼン (C_6H_5Cl)	632.2	228	2.773	2.019	3.6	3.3
四塩化炭素 (CCl_4)	556.2	248.5	2.238	2.044	2.5	2.5
エチルエーテル ($(C_2H_5)_2O$)	466.8	156.7	2.979	2.050	4.1	3.7
酢酸エチル ($CH_3CO_2C_2H_5$)	523.1	189.4	2.762	2.147	3.8	3.6
ギ酸メチル (HCO_2CH_3)	487	174	2.799	1.968	3.5	3.4
平　均　値	—	—	2.596	2.044	3.3	3.1

5.2.2.2　化合物融体の表面張力

前節5.2.2.1での考察から式（5.23）の関係は溶融金属に限らず他の融体でも成り立つことを明らかにしたが、ここではまず化合物融体の中でも比較的多くの測定がなされており、しかも冶金学的にも重要と考えられる溶融塩について考察してみることにする。

図46は周期律表でＩＡ族に属するアルカリ金属のハロゲン化物について融点近傍における表面張力と（融点）/（分子容）$^{2/3}$ の関係を図示したものである。

同図から明らかなように両者の間にはよい比例関係が成り立っており、その比例定数Kはグラフから約1.2と求まる。したがって、これらハロゲン化物に対しては

$$\gamma_m \approx 1.2 \times \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.29)$$

と書き表わすことができる。

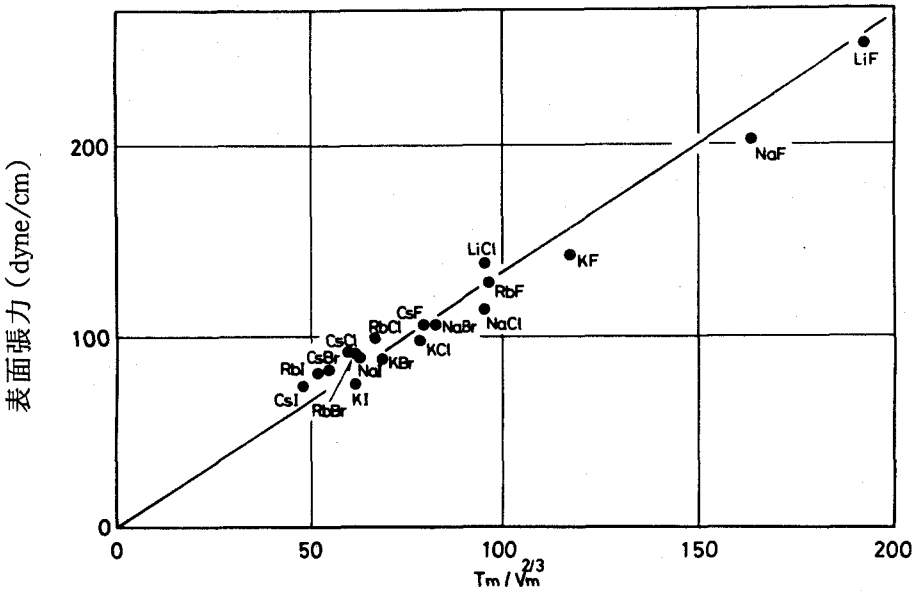


図 46　アルカリ金属のハロゲン化物の融点近傍での表面張力と（融点）/（分子容）$^{2/3}$の関係

さらに、図47はその他の溶融塩をいっしょにまとめて図示したものである。図47に示された物質においては図46のアルカリ金属のハロゲン化物ほど直線への収束性はよくない。これはおそらく図47に示した物質が必ずしもすべて相互作用の相似な相似物質とはみなされない[45]ためであろうと推察される。しかしその場合でも、大まかな傾向としては同図に示した直線でよく近似されており、しかもその直線の傾き、すなわち比例定数Kの値が3程度で、結果的には表11に示した有機化合物のそれとよく一致しているといえる。

さて、次に金属製錬で重要な役割を演じている溶融スラグを基本的に構成している酸化物を取り上げてみることにする。

ところで、一般に酸化物はその融点がきわめて高いために測定が非常に難しく、それら物質の溶融状態での物理的性質については現在のところあまりよくはわかっていない。それでも数種の溶融酸化物についてはその表面張力を測定

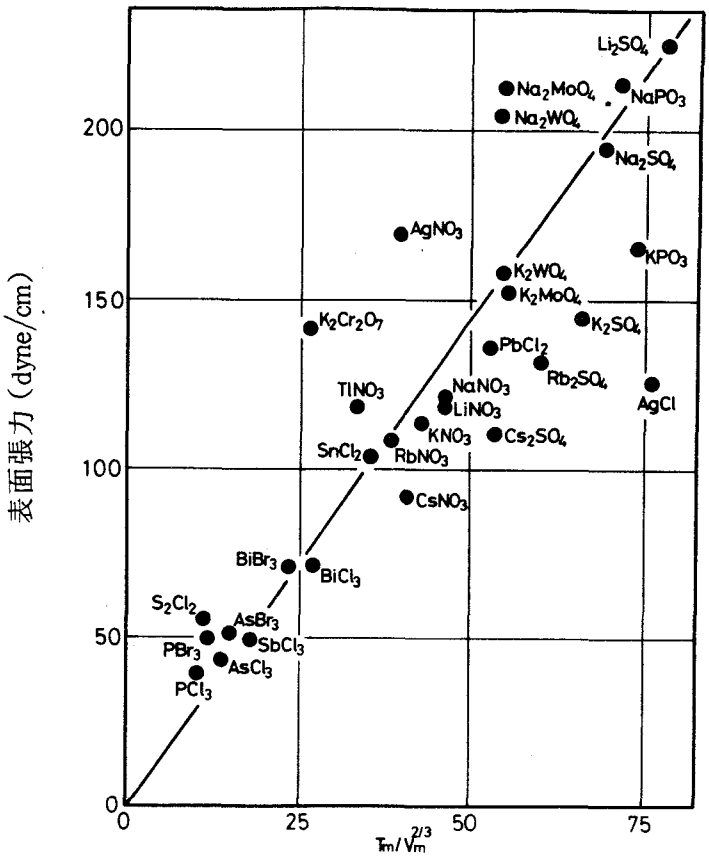


図 47　溶融塩の表面張力と（融点）/（分子容）$^{2/3}$ の関係

した例がこれまでに報告されている。[20], [113]

そこで、それら酸化物について γ_m と $T_m/V_m^{2/3}$ の関係をプロットしてみると図48に示すような結果が得られた。もちろん、溶融酸化物については上述したように測定が難しいため測定例も少なく、図48に示した値が必ずしも十分正確なものであると断言することはできない。しかし、たとえそうだとしても定性的には同図から明らかなように他の融体と同様に比例関係が成り立っており、

$$\gamma_m \approx 2 \times \frac{T_m}{V_m^{2/3}} \qquad (5.30)$$

と書き表わすことができるであろう。

以上述べたことから明らかなように、溶融金属の表面張力に関する理論的考

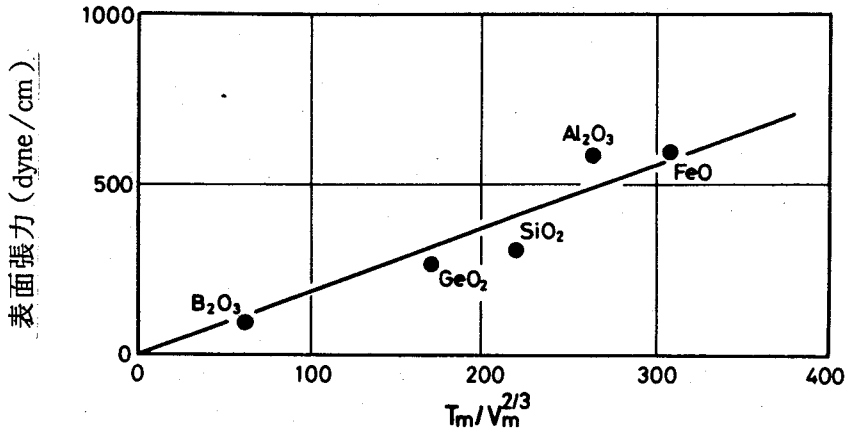


図 48 溶融酸化物の表面張力と（融点）/（分子容）$^{2/3}$ の関係

察によって求められた式（5.23）の関係は、溶融金属に限らず他の多くの化合物融体に対しても十分適用できるものであり、しかもその比例定数Kは物質の分子構造ならびに結合様式の違いによって1～4程度の値の変化を示すが、相互作用の相似な相似物質においてはほゞ一定の値をもつものと考えられる。したがって、式（5.23）の関係は表面張力のわかっていない融体のそれらの値を予測したり、さらには製錬に関与する多くの融体の表面あるいは界面の性質を推察していく上で有力な手がかりを与えるものと思われる。

なお、ここでは硫化物について具体的に示さなかったが、それら融体においても上述の関係が成り立つものと考えられる。[114]

5.3 溶融純金属の表面張力の温度変化に関する現象論的理論

5.3.1 表面張力の温度式の導出

5.2節において溶融金属の表面張力を工学的な観点からできるだけ簡単な物理量で定式化することを試み、溶融金属の表面張力に関して式（5.3）で示される近似式を導き、さらに、溶融金属の原子振動が融点近傍では固体の原子振動に類似しており、しかも調和振動子的であるとの仮定のもとに原子に作用する複雑なポテンシャルを最隣接原子間にのみ働く簡単なポテンシャルに置換え、それにLindemann[105]の融解理論から導かれた関係を用いて仕事wを融点あるいは原子容などの簡単な物理量で表現するとともに、このようにして求められた

仕事wを使うことによって融点近傍での溶融金属の表面張力が十分よく説明されることを明らかにした。

そこで、いま、この融点近傍の溶融金属の原子間ポテンシャルなどに対してなされた上述の考えが、融点からそれほど高くない温度の溶融金属に対してもある程度まで成り立つものと仮定し、それら溶融金属の原子間ポテンシャルが図49の(b)に示されるものと考えて、融点よりあまり高くない温度Tにある一個の原子対を引離すのに必要な仕事W_Tを求めてみることにする。

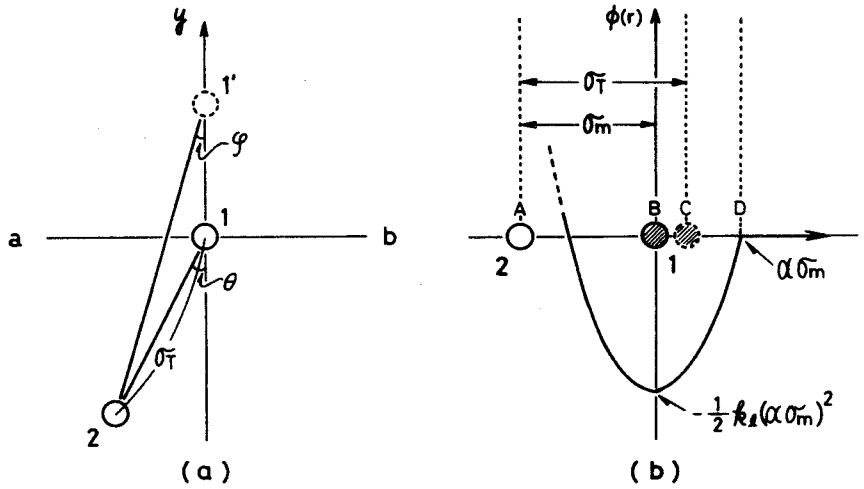


図 49　表面張力の温度変化の計算

もちろん、前節でも述べたように実際の溶融金属の原子間ポテンシャルは伝導電子の存在によって図49の(b)に示すような単純なものではないであろうが、ここではあくまで仕事W_Tを単純な形で表現することを目的としているので、その一手段として図49の(b)に示すような調和振動子模型に基づく単純なポテンシャルを仮定し、またW_Tに対する温度の影響は同図に模式的に示したように、主として熱膨張による平均原子間距離の変化によって表わされるものと考えた。

このような仮定のもとに、図49の(a)に示される分割面a－b上にある原子1と、原子1から距離σ_Tで分割方向（y軸方向）に対して角度θのところにある原子2からなる一個の原子対を引離すとき、原子1を分割方向に距離yだけ引離したときに

原子２が原子１におよぼす力のｙ軸方向の成分f_yは、式（５.９）と同様に

$$f_y = -k_e\left(\sqrt{y^2 + 2\sigma_T y\cos\theta + \sigma_T^2} - \sigma_T\right)\cos\varphi \tag{5.31}$$

ただし、 $\cos\varphi = \dfrac{y + \sigma_T\cos\theta}{\sqrt{y^2 + 2\sigma_T y\cos\theta + \sigma_T^2}}$

で与えられる。ここで、k_eは一個の原子対間の力の定数である。

ところで、力の定数k_eはポテンシャルの谷底近傍以外では原子間距離とともに変化し、さらに熱膨張にともなう原子間距離の変化などから温度にも依存するものと考えられるが、ポテンシャルの形が十分に解明されていない現段階ではその変化の様子も明らかではない。また前述したように本研究では、ポテンシャルをあくまで図49の(b)に示されるように、力の定数 k_e が原子間距離によらず一定で作用のおよぶ範囲がせいぜい$\alpha\sigma_m$（α：１より小さい定数、σ_m：融点における最隣接平均原子間距離）であるようなものと考えているので、ここでは力の定数k_eの原子間距離による変化を厳密には考慮せず、Lindemannの式を使って求められた次式の関係で示されるように、k_eが、結果として原子容あるいは密度の温度変化で導かれる程度の温度依存性のみを有するものと考えることにする。

もちろん別の見方として、力の定数k_eがあくまで温度によって変化せず常に一定であると考えることも可能であり、そのような考えのもとでは次式の$V_T^{2/3}$の項は$V_m^{2/3}$と置換えられる。しかし、ここでは一応k_eが温度によって変化するものとする。

$$k_e = 4\pi^2\beta^2C^2\frac{T_m}{Z\cdot N\cdot V_T^{2/3}} \tag{5.32}$$

ここで、πは円周率、βは定数、Cは定数（$2.8\times10^{12}\sim3.1\times10^{12}$）、$T_m$は融点、$N$はアボガドロ数、$V_T$は温度$T$における原子容である。

さて、このような仮定のもとでは図49の(a)から明らかなように、ポテンシャルのおよぶ範囲のｙ軸方向の距離y_1は

$$\sqrt{y_1^2 + 2\sigma_T\, y_1 \cos\theta + \sigma_T^2} = (1+\alpha)\,\sigma_m \qquad (5.33)$$

の関係から

$$y_1 = \sqrt{(\cos^2\theta - 1)\,\sigma_T^2 + (1+\alpha)^2\,\sigma_m^2} - \sigma_T \cos\theta \qquad (5.34)$$

となる。ところで、図49の(b)に示されるように融点 T_m でBの位置に存在した原子1は、融点以上のある温度 T では熱膨張、すなわち平均原子間距離の増加（$\Delta\sigma = \sigma_T - \sigma_m$）を考慮すれば見かけ上Cの位置を占めることになり、このことはCの位置にある原子1を、原子2から作用する力に逆らって原子2の力のおよぶ範囲（ここではDの位置）外まで移動させるのに必要な仕事が熱膨張の分だけ少なくてすむことを意味している。もちろん、ここで考えている調和振動子型のポテンシャルでは、ポテンシャルの形が非対称でないため熱膨張はあり得ないことになる。しかしポテンシャルをこのように考えたのはあくまで仕事量を既知のパラメータで表現するためであり、実際には熱膨張が存在する。

したがって、融点以上のある温度 T での一個の原子対を分割するに必要な仕事 W_T は

$$w_T = -\int_0^{y_1} f_y\, dy = \int_0^{y_1} k_e \left(\sqrt{y^2 + 2\sigma_T\, y \cos\theta + \sigma_T^2} - \sigma_T\right) \cos\varphi\, dy$$

$$= \frac{1}{2} k_e \left\{(1+\alpha)\,\sigma_m - \sigma_T\right\}^2 \qquad (5.35)$$

と求められ、さらに式（5.32）の関係を代入して

$$w_T = \frac{2(\pi\beta C)^2 \left\{(1+\alpha)\,\sigma_m - \sigma_T\right\}^2 \cdot T_m}{N \cdot Z \cdot V_T^{2/3}} \qquad (5.36)$$

と表わされる。

ゆえに、任意の温度Tにおける溶融金属の表面張力は式（5.36）と式（5.3）の関係から

$$\gamma \approx \frac{1}{2}\frac{\pi^2\beta^2C^2T_m}{N}\cdot\rho_T\,\sigma_T\cdot\frac{\{(1+\alpha)\sigma_m-\sigma_T\}^2}{V_T^{2/3}} \qquad (5.37)$$

と求められる。また、上式は$\rho_T \sim 1/\sigma_T{}^3$および$\sigma_T \sim (V_T/N)^{1/3}$の関係を用いれば

$$\gamma \approx \frac{1}{2}\frac{\pi^2\beta^2C^2T_m}{N}\frac{\{(1+\alpha)V_m^{1/3}-V_T^{1/3}\}^2}{V_T^{4/3}} \qquad (5.38)\ *$$

となり、さらに$V_T=M/d$（M：原子量、d：密度）の関係より

$$\gamma \approx \frac{1}{2}\frac{\pi^2\beta^2C^2T_m}{N\cdot M^{2/3}}\left(\frac{d_T}{d_m}\right)^{2/3}\left\{(1+\alpha)\,d_T^{1/3}-d_m^{1/3}\right\}^2$$

$$=(\text{定数})\times\left(\frac{d_T}{d_m}\right)^{2/3}\left\{(1+\alpha)\,d_T^{1/3}-d_m^{1/3}\right\}^2 \qquad (5.39)$$

と表わされることになる。したがって、各温度における溶融金属の表面張力は、結果として各金属の原子容あるいは密度のみの関数として表現されることになり、いま多くの金属の液体状態での密度の温度式が$d=a-b\cdot T$（a, bは定数）の直線関係で示されるものとすれば、表面張力の温度係数は式（5.39）を温度で微分することにより

$$\frac{d\gamma}{dT}=-\frac{1}{3}\cdot\frac{\pi^2C^2}{N}\cdot\frac{T_m\cdot b\cdot\beta^2}{M^{2/3}}\left\{2(1+\alpha)^2d_T^{1/3}\cdot d_m^{-2/3}+d_T^{-1/3}-3(1+\alpha)\,d_m^{-1/3}\right\} \qquad (5.40)$$

と表わされる。

＊　前述したように、もし式（5.32）の力の定数k_eが温度によらないものとすれば、式（5.38）の$V_T^{4/3}$の項は$(V_m\cdot V_T)^{2/3}$と表わされる。

5.3.2　未知定数α，βの決定

以上の関係式を使って求められる各金属の表面張力の温度変化の計算値と実測値を比較してみることにするが、ここで問題となるのは式（5.39）あるいは式（5.40）に含まれている定数α，βをどのように評価するかという点である。

ところで、ここでの定数αは一個の原子対を引離すに必要な仕事wを具体的に計算する際、式の取り扱いをできるだけ単純化する目的で実際のポテンシャルを調和振動子模型にもとづくポテンシャルに置換えたときに導入された物理量であり、また定数βは液体状態における原子の振動数ν_eと固体状態での振動数ν_sの比を表わす量である。この定数αおよびβに関しては、前節で融点近傍における各金属の表面張力の実験結果とβの近似値から定数αが約1/2程度の値であると推察した。しかし、現在のところ個々の金属のαおよびβの値を厳密に評価することは非常に難しいといえる。そこで、本研究ではこれらの各定数を次のように取り扱っていくことにする。

一般に液体の表面張力γは臨界点において零となる。もちろん、式（5.39）の関係は常圧程度の圧力下における表面張力に対して導出されたもので、圧力効果を考慮しなければならない臨界点近傍での表面張力に対して直ちに適用できるものではない。しかし高圧下での密度測定の結果[115]などから類推して、溶融金属の表面張力が圧力にそれほど依存しないものとすれば、臨界温度T_cにおいて式（5.39）のγを零と近似してもよいであろう。したがって、各金属の融点および臨界点における密度をそれぞれd_m, d_cとすれば定数αは、

$$\alpha \approx \left(\frac{d_m}{d_c}\right)^{1/3} - 1 \qquad (5.41)$$

と表わされることになる。

ところで、近年、高温高圧実験の技術的進歩にともない臨界点近傍での金属液体の物性測定が実施されるようになり、特に比較的実験の行ないやすい水銀、アルカリ金属を中心として研究が進められてきている。[116]一方、多くの金属の臨界定数を理論的立場から推定しようとする試みもなされており、最近のものとしてはファン・デァ・ワールス模型にもとづくYoungら[111]の研究がある。そ

こで今、式（5.41）の関係を使って定数αを算出する際に必要な臨界密度d_cの値について、実測値（たゞし、これらの多くは液相と気相の密度の間に直線径の法則が成り立つものと仮定して臨界点近傍の測定値を臨界点まで外挿した値）と理論値とを両者の値がともに明らかな水銀およびアルカリ金属を用いて比較検討してみた。その結果を表12に示す。

表 12　水銀およびアルカリ金属の臨界密度の実験値と理論値の比較

金属	測定者	臨界点における密度*(g/cm³)	融点における密度(g/cm³)	文献	α
Hg	Bender	4～5	13.680	(117)	0.40～0.51
	Hensel	4.2±0.4			0.48
	Kikoin	5.7±0.2			0.34
	Postill	5.3			0.37
	Young	4.0**			0.51
Li	Dillon	0.120±0.033	0.509	(110)	0.62
	Young	0.147**			0.51
Na	Dillon	0.206±0.041	0.931	(118)	0.65
	Young	0.269**			0.51
K	Dillon	0.196±0.037	0.827	(110)	0.62
	Young	0.237**			0.51
Rb	Dillon	0.346±0.009	1.48	(119)	0.62
	Young	0.427**			0.51
Cs	Dillon	0.428±0.012	1.84	(119)	0.63
	Bonilla	0.445			0.61
	Alekseev	0.4±0.02			0.66
	Young	0.534**			0.51

*詳細は文献(116)参照、**ファン・デァ・ワールス模型に基づく理論値

同表から明らかなようにYoungらによって理論的に求められた臨界密度の値は、水銀では測定値のばらつきを考慮すればよく一致しており、一方、アルカリ金属では実測のそれに比べてわずかに大きくなっている。しかし、実験によって求められた臨界密度d_cの値が必ずしも十分なものといえない点[116]を考慮すれば両者の値は比較的よく一致しているといえよう。このことから本研究では、一応Youngらによって理論的に求められた臨界密度を表わす式が、水銀、アルカ

リ金属に限らず他の多くの金属についても十分適用できるものと考えることにする。もちろん、今後の研究によって臨界密度の値が多くの金属について精度よく測定されたならば、それらの値を用いることによって定数αをより正確に決定することができるであろう。

さて、Youngらのファン・デァ・ワールス模型にもとづく理論的考察によれば、各金属の臨界原子容V_cは

$$V_c = 2.417 \times 10^{24} \cdot \sigma_H^3 \qquad (5.42)$$

で与えられる。ここで、上式のσ_Hは剛体球模型から導かれる各金属の有効剛体球直径（effective hard - sphere diameter）である。ところで、Ashcroftら[120]は剛体球模型にもとづく溶融金属の構造に関する研究から、融点近傍での各金属の充填密度因子（packing density parameter）ηが

$$\eta = \frac{1}{6} \cdot \frac{\pi N \sigma_H^3}{V_m} = 0.45 \qquad (5.43)$$

と近似されることを示した。そこで、多くの金属に対して式（5.43）の関係がなりたつものと仮定すれば、式(5.42)と式（5.43）から

$$\frac{V_c}{V_m} = \frac{d_m}{d_c} \approx 3.45 \qquad (5.44)$$

となり、この関係を式（5.41）に代入すれば定数αは

$$\alpha \approx 0.51 \qquad (5.45)$$

と求められる。すなわち、定数αは金属の種類によらずほゞ1/2程度の値となり、このことは前節で別の観点から予測した結果とよく一致している。なお、Wasedaら[121]が最近報告した$3d$-遷移金属液体のX線回折実験の結果によれば、それらの金属のηが0.4～0.6程度の値であることが示されている。このように、もし式（5.43）のηが金属の種類によって0.4～0.6の範囲で変化するものとすれば定数αは0.45～0.65程度のばらつきをもつことになる。

一方、定数βは前述したように液体状態における原子の振動数ν_eと固体状態での振動数ν_sの比として表わされる量である。したがって、βの評価に対してはこれまでに報告された原子振動に関するMottの理論[106]あるいは他の結果[34],[44]を用いて定数βを決定することは可能であろう。しかしそれが必ずしもここでの取り扱いをより厳密なものにするとは思われないので、ここでは一応融点における各金属の表面張力の値γ_m*と式（5.38）あるいは式（5.39）の関係から次式によって定められるものとする。

$$\beta = 0.12 \times \frac{V_m^{1/3}}{\alpha}\left(\frac{\gamma_m}{T_m}\right)^{1/2} = 0.12 \times \frac{1}{\alpha}\left(\frac{M}{d_m}\right)^{1/3}\left(\frac{\gamma_m}{T_m}\right)^{1/2} \qquad (5.46)$$

このようにして求められた各金属のβの値を表13に示す。なお、βの値を算

表 13　各金属における定数βの値

金属	融点における表面張力（dyne/cm）	文献	β	金属	融点における表面張力（dyne/cm）	文献	β
Li	398	(122)	0.57	Hg	492	(123)	0.84
Na	191	(118)	0.49	Al	914	(80)	0.52
K	101	(122)	0.46	Ga	718	(5)	0.82
Rb	85	(5)	0.47	In	556	(5)	0.68
Cs	70	(5)	0.47	Tl	464	(5)	0.55
Cu	1,303	P.W*	0.47	Ge	621	(5)	0.40
Ag	966	P.W	0.47	Sn	560	P.W	0.64
Au	1,169	P.W	0.49	Pb	458	P.W	0.55
Mg	559	(80)	0.45	Sb	367	(15)	0.40
Ca	361	(5)	0.41	Bi	378	(75)	0.54
Ba	277	(5)	0.43	Fe	1,872	(5)	0.48
Zn	810	(80)	0.58	Co	1,873	(5)	0.48
Cd	570	(5)	0.55	Ni	1,778	(5)	0.48

＊ P.W：本測定値

＊　γ_mの値は測定者によってかなりの差異が認められるが、式（5.46）から明らかなように定数βに対しては平方根できいてくるため、結果としてγ_mのばらつきはあまり問題にはならないようである。

出するに必要な各金属の融点での表面張力の値は同表に示されている文献値を採用した。同表から明らかなように、式（5.46）によって求められたβの値はHg, GaおよびSbなどの金属を例外的と考えるならば多くの金属について0.5程度であり、このことは上述したβの意味から考えて、多くの純金属の原子の振動数が液体状態では固体状態に比べて約半分程度に減少することを示唆している。もちろん、ここに示したβの値はその導出過程にいくつかの仮定を含み、また決して厳密な理論に立脚するものではないが、しかし現象論的立場からは溶融金属の原子の振動に関する一つのパラメータとなりうるであろう。

5.3.3　表面張力の温度変化に対する実測値と計算値の比較

上述の仮定にもとづき式（5.38）あるいは式（5.39）から求められる計算値を、まず前章で述べた本実験によって得られたCu, Ag, Au, SnおよびPbの実測値と比較した。その結果を図50および図51に図示するとともに温度係数の値を表14に比較して示した。同図および同表から明らかなように、表面張力の計算値は図示した温度範囲では温度に対して直線的に減少し、しかも本測定結果と非常によく一致している。なお、表14には力の定数k_eが温度に依存しない（このことは式（5.32）の$V_T^{2/3}$を$V_m^{2/3}$とおくことに相当する）として求めた温度係数の値を参考までに示した。

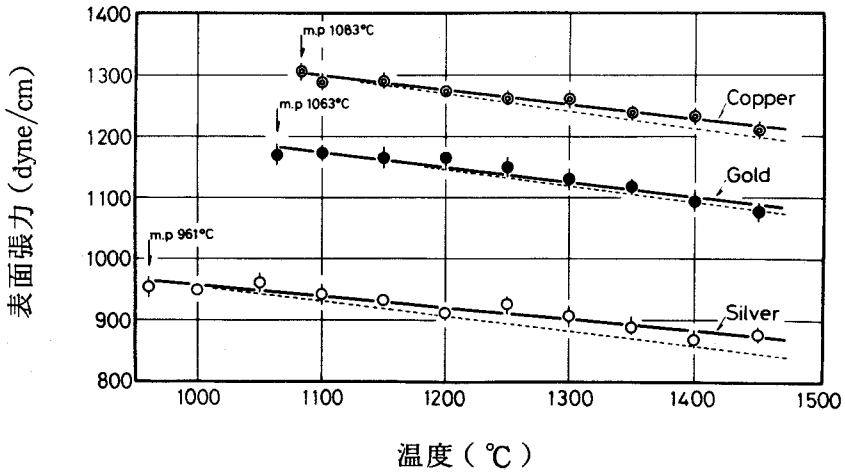


表 50　銅、金および銀の表面張力の温度変化の実測値と計算値（点線）の比較

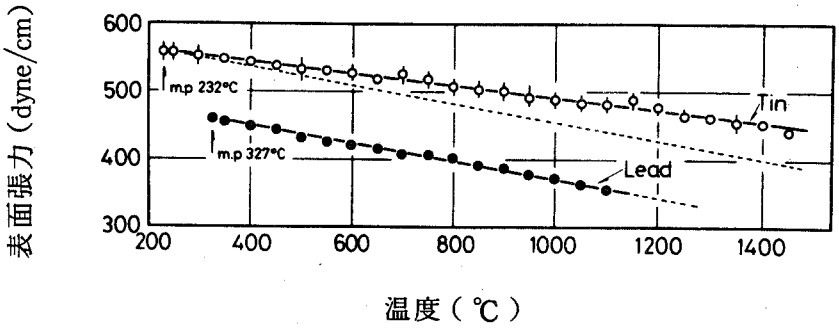


図 51　スズおよび鉛の表面張力の温度変化の実測値と計算値（点線）の比較

表 14　溶融金属の表面張力の温度係数の実測値と計算値の比較

金　　属	表面張力の温度係数の実測値 (dyne/cm·deg)	表面張力の温度係数の計算値 (dyne/cm·deg)	表面張力の温度係数の計算値* (dyne/cm·deg)
Cu	−0.23	−0.28	−0.22
Ag	−0.19	−0.24	−0.19
Au	−0.25	−0.27	−0.21
Sn	−0.09	−0.14	−0.11
Pb	−0.13	−0.13	−0.10

＊力の定数 kl が温度に依存しないとしたときの値

次に、他の測定者によってこれまでに求められた多くの金属の表面張力の実測値について計算値と比較し、その結果を表15に示した。従来の実測値は測定者によるばらつきが大きいため直接比較することは困難であるが、相対的にみてよく一致しているといえよう。

以上のことから本研究によって得られた溶融純金属の表面張力の温度式は、多くの金属の実測値をよく再現しているものと考えられる。

表 15　溶融金属の表面張力の温度係数の実測値と計算値の比較

金　属	表面張力の温度係数の実測値 (dyne/cm·deg)	表面張力の温度係数の計算値 (dyne/cm·deg)	金　属	表面張力の温度係数の実測値 (dyne/cm·deg)	表面張力の温度係数の計算値 (dyne/cm·deg)
Li	−0.14	−0.16	Hg	−0.20	−0.22
Na	−0.05〜−0.10	−0.14	Al	−0.14〜−0.35	−0.26
K	−0.06〜−0.11	−0.07	Ga	−0.10	−0.18
Rb	−0.06	−0.06	In	−0.09	−0.17
Cs	−0.06	−0.05	Tl	−0.08	−0.13
Cu	+0.68〜−0.31	−0.28	Ge	−0.26	−0.14
Ag	−0.13〜−0.19	−0.24	Sn	−0.02〜−0.22	−0.14
Au	−0.10〜−0.52	−0.27	Pb	−0.06〜−0.24	−0.13
Mg	−0.30〜−0.35	−0.24	Sb	0.00〜−0.05	−0.09
Ca	−0.10	−0.14	Bi	−0.13	−0.11
Ba	−0.08	−0.06	Fe	−0.02〜−0.50	−0.47
Zn	−0.17〜−0.25	−0.25	Co	−0.38	−0.40
Cd	曲線的変化、−0.26	−0.23	Ni	−0.49	−0.45

5.3.4　高融点金属の表面張力ならびにその温度係数の推定

Mo, W, Ti, V, ……などの一般に高融点金属と呼ばれている金属は、特に耐熱鋼、高速度鋼などの特殊鋼の製造過程でなくてはならない重要な添加元素であるが、これら金属の溶融状態での物理的性質については融点が高く測定が非常に困難であるためあまりよく知られていない。もちろん表面張力についても例外的でなく、たゞ比較的信頼できるものとして最近 Allen がそれら金属の表面張力を懸滴法を用いて測定した例がある。[107] しかし、その場合でもあくまで融点近傍における値のみで、温度変化については求められていない。

そこで、ここでは 5.2.1 および 5.3.1 節における理論的考察によって求められた式（5.17）および式（5.22）、あるいは式（5.40）の関係をもとにそれら高融点金属の表面張力ならびにその温度変化について推察し、冶金プロセスの実際に役立てようとした。

表16にそれら計算結果をまとめて示した。なお、同表には Allen[5] が最近、式（1.1）の Eötvös の式を使って求められる

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{\gamma}{T_c - T}\left[\frac{2(T_c - T)}{3\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} - 1\right] \qquad (5.47)$$

ここで、ρは密度（g/cm^3）である。

の関係から算出した高融点金属の表面張力の温度係数の値があわせて示されている。同表を見る限りにおいては本研究の式（5.40）から求められる温度係数の値と、Allenが式（5.47）を使って求めた値は比較的よく一致しているといえる。しかし、式（5.47）の関係を使って溶融金属の表面張力の温度係数の値を求めようとすれば、現在あまりよくわかっていない臨界温度T_cの値が必要となり、しかもそのT_cの値の不確かさが温度係数の値の精度にあらわにきいてくるためその取り扱いには十分な注意が必要であろう。したがって、ここではあくまで両者の値を示すにとどめ、より詳しい議論については臨界温度などに関する今後の研究の成果を待つことにしたい。

表 16　高融点金属の表面張力ならびにその温度係数の推定値

金属	融点における密度 ρ (g/cm³)	密度の温度係数 $-d\rho/dT\times10^4$ (g/cm³·deg)	融点における表面張力の計算値(a) (dyne/cm)	融点における表面張力の計算値(b) (dyne/cm)	融点における表面張力の実測値(c) (dyne/cm)	表面張力の温度係数の計算値(d) (dyne/cm·deg)	表面張力の温度係数の計算値(e) (dyne/cm·deg)
Ti	4.13	2.3	1,515	1,495	1,650	−0.24	−0.26
Zr	5.93	3.2	1,374	1,382	1,480	−0.21	−0.20
Hf	12.0	6.3	1,650	814	1,630	−0.22	−0.21
V	5.36	3.2	1,937	1,829	1,950	−0.30	−0.31
Nb	7.83	4.0	2,067	2,419	1,900	−0.25	−0.24
Ta	15.0	6.9	2,486	2,405	2,150	−0.26	−0.25
Mo	9.35	5.0	2,442	2,245	2,250	−0.31	−0.30
W	17.5	7.9	3,071	2,865	2,500	−0.30	−0.29
Re	18.7	8.2	2,984	2,793	2,700	−0.31	−0.34
Ru	10.9	10.9	2,513	2,479	2,250	−0.58	−0.31
Rh	11.1	11.1	2,029	2,138	2,000	−0.52	−0.30
Pd	10.49	12.3	1,558	1,356	1,500	−0.45	−0.22
Os	20.1	20.1	2,658	2,660	2,500	−0.64	−0.33
Ir	20.0	20.0	2,413	2,496	2,250	−0.58	−0.31
Pt	18.91	28.8	1,724	1,755	1,800	−0.70	−0.17

(a)　式（5.17）の関係を使って計算された値
(b)　式（5.22）の関係を使って計算された値
(c)　文献（5）および（107）から引用した値
(d)　式（5.39）または式（5.40）を用いて計算した値
(e)　式（5.47）の関係を使ってAllenが計算した値[5]

5.4　溶融金属表面での吸着現象に関する一考察

序論でも述べたように製錬反応の多くはスラグ－メタル、ガス－メタルあるいはガス－スラグなどの異相間での反応であり、これら異相間反応ではすべての物質移動が表面または界面を通しておこっている。したがって、反応の速度論的研究を微視的な観点から従来にもましてより基礎的に行なおうとすれば、直接的あるいは間接的にせよ、現在あまりよくわかっていない表面または界面の構造、性質に関する知識が必要となり、なかでも吸着現象はそれらの問題を考える上での基礎となる重要なものといえる。

そこで、本節では一つの試みとして第3章で実験的に求められた希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力の結果をもとに、溶融金属表面での吸着の問題に関して現象論的立場から考察を加えた。

図52は第3章で求められた1,100℃での溶銅の表面張力の値ならびに門間ら[24]の1,150℃の結果を1,100℃に外挿して得られた値を酸素濃度の対数に対してプロットしたものである。ところで、図52の関係は同図に示すようにグラフの形状およびその物理的内容からみて大きく3つの部分Ⅰ、Ⅱおよび Ⅲに分類することができよう。すなわち、Ⅰ：溶銅の表面張力が酸素濃度の増加とともにしだいに大きく曲線的に減少している領域（Gibbs の吸着式で表わされる酸素の表面過剰量が酸素濃度の増加とともに増大する領域）、Ⅱ：表面張力が酸素

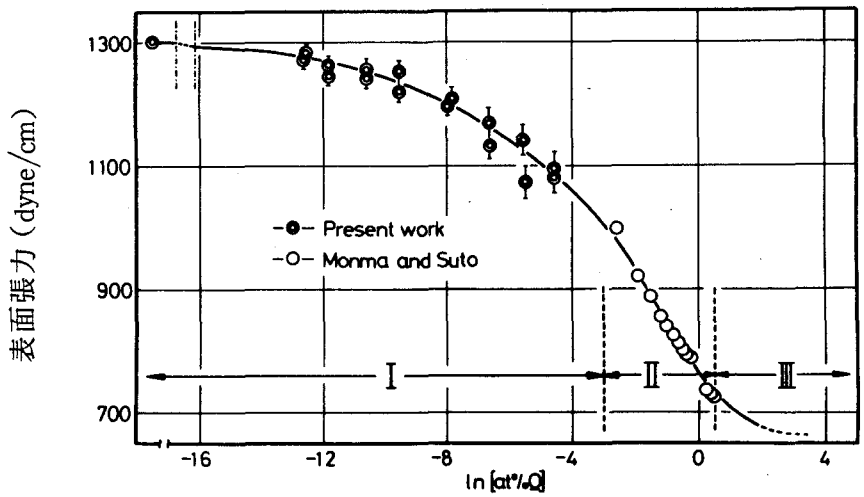


図 52　溶銅の表面張力と溶解酸素濃度の関係

濃度の対数に対してほゞ直線的に変化し、酸素の表面過剰量が酸素濃度にあまり依存しない領域、Ⅲ：表面張力が酸素濃度にあまり依存せずある一定値に近づく領域、である。このような傾向はCu-O系の1,100℃に限らず、図27および図53の1,200，1,300℃の温度でも、さらにはFe−O, Fe−S[26]あるいはCu−S[24]などの他の系についてもあてはまるものと考えられる。

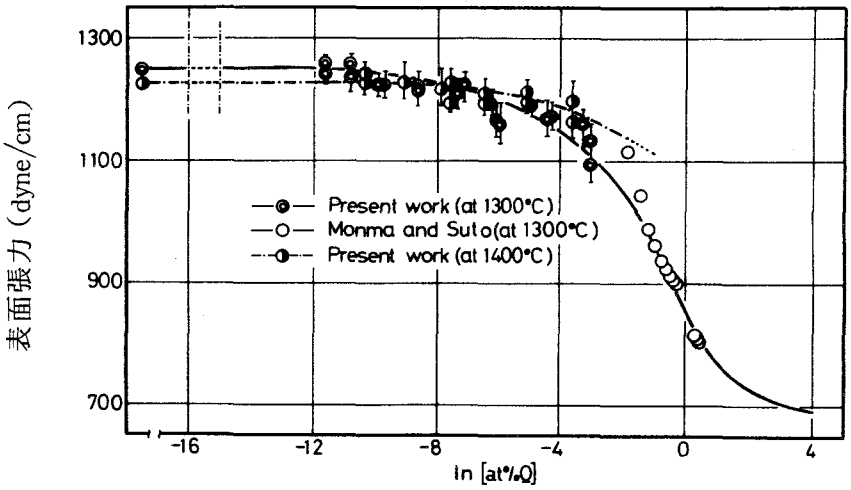


図 53　溶銅の表面張力と溶解酸素量の関係

ところで、溶銅表面での酸素吸着の問題を厳密な理論によって取り扱おうとすれば、酸素が吸着することによって生ずる溶銅表面の原子分布あるいは電子状態などの変化に関する基礎的な知識が必要となる。特にそれら状態の変化は、酸素濃度の増大するⅡおよびⅢの領域で著しいものと推察される。

最近、物質の表面構造に関する分子論的あるいは電子論的研究が、固体を中心として盛んに行なわれるようになってきたとはいえ、必ずしも十分な知見が得られているとはいえず、特に液体表面に関してはいまだ不明な点が多い。そこで、ⅡおよびⅢの領域は合金系の表面張力を考える上で非常に興味深い多くの問題を含んでいると思われるが、ここではあくまでⅠの希薄酸素濃度域に限って考察を進めていくことにする。

Ⅰの希薄酸素濃度域では、溶銅内部に溶解している酸素原子の数は濃度の高いところでも高々銅原子 10^4 個に対して1個程度であり、このような溶銅内酸素

原子が溶銅の表面張力に与える影響はきわめて小さいものと推察される。したがって、この領域での溶銅の表面張力の変化は主として溶銅表面の吸着酸素の影響によって生じたものと考えても本質的な誤りとはならないであろう。

そこで図54に示すような溶銅表面に酸素原子が吸着した場合を考えてみる。

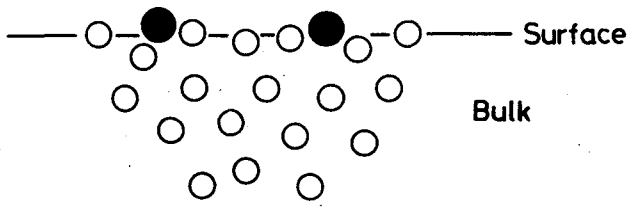


図 54　溶銅表面への酸素（黒丸）の吸着

溶銅表面への酸素の吸着は化学吸着であるので、吸着酸素はまわりのいくつかの銅原子に対してある程度＊の相互作用をおよぼすものと思われる。したがって、溶銅表面あるいはその近傍では吸着酸素の影響によって原子分布あるいは電子状態などに変化が生じ、その結果銅原子間のポテンシャルも酸素が吸着していないときのそれとは異なることになるため、一個の銅原子対を引き離すに必要な仕事も当然変化するであろう。しかし、前述したようにそれらについてはよくわかっていないので、ここでは大胆な仮定として次のように取り扱っていくことにする。

すなわち、溶銅表面に吸着した酸素原子は最隣接するまわりの銅原子はもちろん、実際にはそれよりも遠い距離にある銅原子に対しても影響をおよぼしているものと考えられるが、それらは小さいものとして、ここでは吸着酸素の影響は高々最隣接銅原子までで、それ以外の銅原子への影響あるいは吸着酸素間の

＊　結合のイオン性は双極子能率あるいはイオン－共有共鳴エネルギーなどから求めることが可能である。(124) しかし、いまPaulingの考え(125) に従ってイオン性を評価してみると、Cu－O結合でのイオン結合の割合は約20％程度で比較的共有結合性の強いことがわかる。

相互作用については考慮しないことにする。さらにまた、銅原子からなる一個の原子対を引き離すに必要な仕事wも、吸着酸素の影響によって当然変化するであろうが、その変化の仕方が明らかではないので、吸着酸素の影響をうけた銅原子と影響をうけていない銅原子とによってつくられる一個の原子対を引き離すのに必要な仕事w'は、一応$w'=aw$（a：定数）で与えられるものと仮定する。

さて、以上のような仮定のもとでは希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力は仮想的には次のように考えてもさしつかえないものと思われる。すなわち図55に示すような吸着酸素の影響をうけた銅原子を含む溶銅表面をお互に重ね合せてできる無限液体を仮想し、この無限液体を合体面を分割面として再び二分割するに必要な単位面積当りの仕事を評価し、それより表面張力を求めようとする考えである。なお、図55中の黒丸は吸着酸素の影響をうけた銅原子を、また白

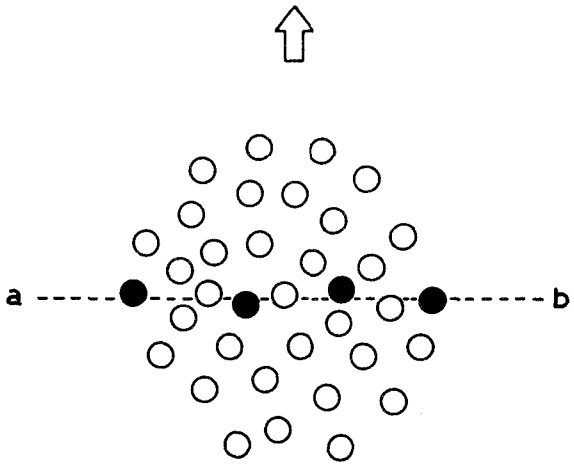


図 55　表面張力の計算のための模式図
（a－b；分割面）

丸は酸素の影響をうけていない純粋な銅原子を仮想して図示したものである。

そこでいま、酸素原子の吸着による溶銅表面の銅原子の配列の乱れについては現時点ではよくわからないので、大胆な仮定ではあるが考慮しないことにして、単位面積中に存在する平均的な銅原子の数をN_S^0，またこのうち酸素の影響をうけている銅原子の数をN_Oとすれば、酸素の影響をうけていない純粋な銅原子の数N_Sは

$$N_s \approx N_s^0 - N_0 \tag{5.48}$$

と与えられる。したがって、図55に示される無限液体を分割面 a－b で二分割するに必要な仕事W_1は 5.2.1 節での考察から

$$W_1 = N_s \cdot w \cdot \frac{Z}{2} + N_0 \cdot w' \frac{Z}{2}$$

$$= \frac{Z}{2} w (N_s + aN_0) \tag{5.49}$$

となり、さらに一個の吸着酸素原子が平均的にみてまわりの b 個の銅原子と相互作用をもつとすれば、$N_0 \approx b \cdot N_A$（N_A：単位面積中の吸着酸素原子の数）と表わされるので、式(5.49)は式（5.48）の関係とから近似的に

$$W_1 = \frac{Z}{2} w \cdot N_s^0 \left\{ 1 - b(1-a) \frac{N_A}{N_s^0} \right\} \tag{5.50}$$

と求められる。したがって、希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力γ_Aは

$$\gamma_A \approx \frac{1}{2} W_1 = \frac{1}{2} N_s^0 \cdot w \frac{Z}{2} \left\{ 1 - b(1-a) \frac{N_A}{N_s^0} \right\} \tag{5.51}$$

と表わされることになり、さらに純銅の表面張力をγ_0，定数項 $b(1-a) \equiv C$ とおけば式（5.51）は

$$\gamma_A \approx \gamma_0 \left(1 - \frac{C}{N_s^0} \cdot N_A \right) \tag{5.52}$$

となる。

ところで、定数Cは厳密には吸着酸素濃度N_Aの関数であろうが、それほど大きくは依存しないものと仮定すれば、温度一定ではγ_0, C およびN_s^0はほゞ定数とみなされるので式（5.52）は希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力が吸着量N_Aのみの関数で、しかも吸着量N_Aに対して直線関係の成り立つことを示唆してい

る。そこで、第3章で求められた結果から得られる各酸素濃度での吸着酸素量を図56に、また吸着酸素量と表面張力の関係を図57に示した。同図から明らかなように両者の間にはかなりよい近似で直線関係が成り立っており、式(5.52)の関係を満足しているものと思われる。また、図57の直線の傾きから求められ

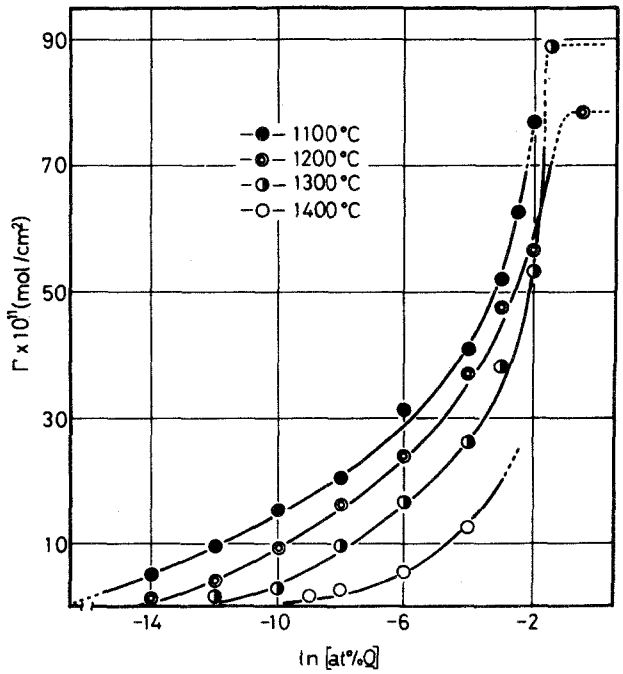


図 56　溶銅表面での酸素の表面過剰量

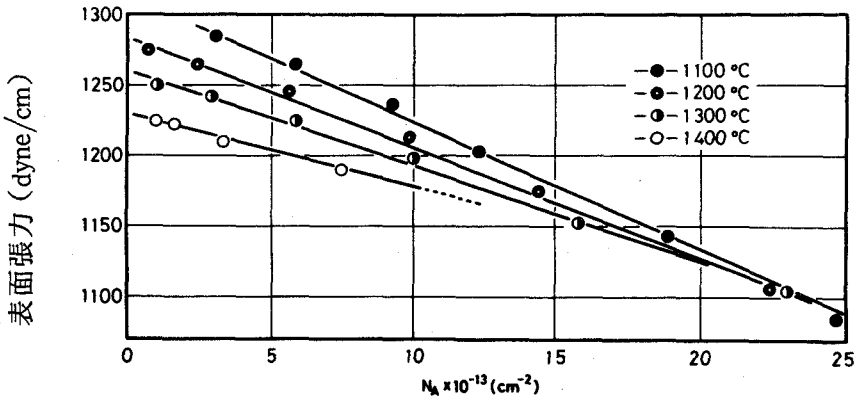


図 57　溶銅の表面張力と吸着酸素量の関係

る定数Cの値は温度の上昇にともなって小さくなる傾向が認められ、このことは溶銅の表面張力におよぼす吸着酸素の影響が低温ほど著しいことを意味するものであろう。

以上に述べた希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力に関する式（5.52）の関係は、その導出過程に大胆な仮定を含み厳密な理論からすれば若干の問題があるものと考えられるが、結果的には実験結果をよく再現しており、このことはこれまで直接的には結びつけることのできなかった吸着と表面張力の関係を、比較的単純な形で表現しえたとともに、上述の考えが何も溶銅表面への酸素の吸着にのみ限定されるものではないことから、一般の溶融金属における吸着の問題を考える上での一つの有効な手がゝりを与えるものと思われる。

5.5 結　言

溶融純金属の表面張力を工学的な観点に立って、できるだけ簡単な基本的な物理量で定式化することを目的として現象論的な立場から理論的に考察した。

さらに、それら溶融純金属の表面張力に対してなされた理論的な考えをもとに、溶融塩などの化合物融体の表面張力あるいは製錬反応を理解する上での基礎となる表面吸着の問題等に関しても考察を行なった。それらの結果を要約すると次のごとくである。

(1) 原子間に作用する複雑なポテンシャルを最隣接原子間のみに働く簡単なポテンシャル（調和振動子のポテンシャル）に置き換え、このようなポテンシャルのもとで液体を二分割するに必要な仕事から表面張力を求めた。その結果融点近傍においては多くの溶融純金属に対して

$$\gamma_m \approx 4 \times \frac{T_m}{V_m^{2/3}}$$

の関係式がかなりよい近似で成り立つことが明らかとなった。このことは複雑なポテンシャルを調和振動子模型で置き換えることにより、結果として最隣接原子からの寄与だけを考慮して表面張力を定式化できることを意味するものと考えられる。

(2) 一個の原子対を引離すに必要な仕事が直観的に凝集エネルギーに比例す

るものとして表面張力を求めた。その結果、融点近傍での溶融純金属の表面張力は$U_c^e/V_m^{2/3}$に比例することが明らかとなり、その関係は次のように表わされた。

$$\gamma_m \approx 1.7 \times 10^{-9} \frac{U_c^e}{V_m^{2/3}}$$

(3) 融点近傍の溶融純金属の表面張力に関して求められた式（5.23）の関係は、相応状態の原理の形で書き表わすことが可能で、このことから式（5.23）の関係は溶融金属に限らず、他の多くの化合物融体に対しても適用できるものであることが推察された。

(4) そこで、式（5.23）の関係をアルカリ金属のハロゲン化物、溶融塩あるいは酸化物などの多くの化合物融体の表面張力に対して適用したところ、非常によい一致で成り立つことが明らかとなった。また比例定数Kは物質の分子構造ならびに結合様式の違いによって1～4程度の値の変化を示すが、相互作用の相似な相似物質においてはほゞ一定の値をもつことがわかった。したがって、式（5.23）の関係は表面張力のわかっていない融体のそれらの値を予測したり、さらには製錬に関与する多くの融体の表面あるいは界面の性質を究明する上で有力な手がゝりを与えるものと推察された。

(5) 上述の融点近傍の溶融純金属の表面張力に対してなされた考察をもとに溶融純金属の表面張力の温度依存性について考察し、原子容あるいは密度のみをパラメータとする比較的単純な温度式を導いた。このとき、実際のポテンシャルを調和振動子模型にもとづくポテンシャルに置き換える際に導入された定数αを、臨界温度で表面張力が零であるとして導かれた式(5.41)に、Youngらがファン・デァ・ワールス模型から理論的に求めた臨界密度の値を代入することによって算出した。その結果、定数αはいずれの金属も0.5程度の値をもつことが明らかとなった。

(6) 上述の表面張力の温度式から求められる計算値を、前章で求められたCu，Ag，Au，SnおよびPbの本実測値と比較したところ両者は非常によい一致を示した。

(7) さらに、他の測定者によって求められた多くの金属の表面張力の実測値についても計算値と比較したところ相対的によく一致しており、このことから本研究によって得られた溶融純金属の表面張力の温度式は、多くの金属の実測値をよく再現するものと考えられた。

(8) そこで、それら温度式が多くの金属の実測値をよく再現するものであることから、それらの温度式を使って従来温度変化について実測されたことのない冶金学的にも重要な高融点金属の表面張力の温度係数の値を推定した。

(9) 希薄酸素濃度域での溶銅の表面張力を、溶融純金属の表面張力に対する理論的取り扱いと類似の考えにより考察した。その結果、これまで直接的には結びつけることのできなかった吸着と表面張力の関係を比較的単純な形で表現することができた。さらにこれらの考えが何も溶銅表面への酸素の吸着にのみ限定されるものではないことから、一般の溶融金属表面における吸着あるいは反応等の問題を考える上での一つの手がゝりとなるものと思われる。

第6章　溶融二元系合金の表面張力

6.1　緒　　言

これまでは主として純金属などの純粋な物質の溶融状態における表面の問題について、実験・理論の両面から一連の考察を行なってきた。しかしながら、実際の冶金プロセスでは純物質の融体を取り扱うことは少なく、一般的にはむしろ2種類以上の成分を含む多成分系融体を扱うことが多い。したがって、実際の製錬反応等の諸現象を解明しようとする上からは、それら多成分系融体の表面または界面の性質を明らかにせねばならないであろう。

そこで本研究ではそれら多成分系融体の表面の問題を明らかにすることを目的として、ここではまず製錬に関与する融体の中でもその要となる溶融二元系合金を取り上げ、特に本章では従来から理想溶体に近い合金系の一つと考えられている溶融Ag－Au二元合金の表面張力についても静滴法を用いて測定を行ない、得られた結果ならびに従来の研究成果をもとに合金の表面の性質について熱力学的な観点から考察を行なった。

6.2　実　　験

6.2.1　測定法、装置および実験操作

溶融Ag－Au二元合金の表面張力測定には純金属の場合と同様に静滴法を採用した。その測定原理、装置および実験操作についてはすでに詳述したのでここでは省略する。

6.2.2　実験試料

測定用合金試料としては純度99.999％以上のAgと純度99.99％以上のAuを、一回の測定に必要な量が全量となるよう目的組成に配合し、これを水素ガス雰囲気ならびに真空中で溶解凝固させたものを、鏡面状態まで表面研磨して使用した。

6.3　実験結果

本測定によって得られた溶融Ag－Au合金の各組成における表面張力と温度の関係を図58に示す。同図から明らかなように測定値には若干のばらつきが認められるが、測定誤差を考慮すればいずれの合金組成においても表面張力は温度の上昇とともに直線的に減少しているといえる。そこで測定結果を最小二乗法によって処理し、その結果を式で示すと次のごとくになる。

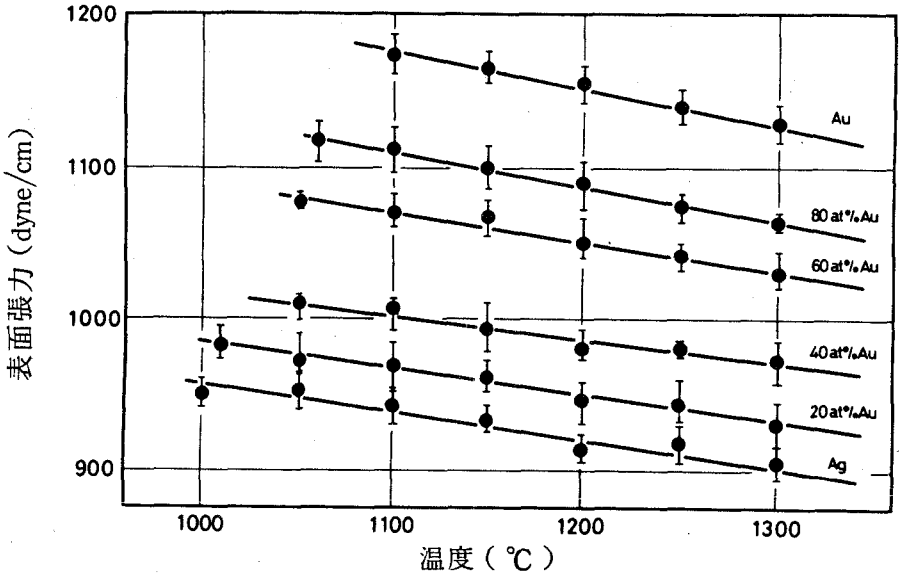


図 58 溶融Ag－Au合金の表面張力の実測値

なお、表面張力を算出する際に必要な本系合金の各組成における密度値はGebhardtら[97]の測定値を外挿して使用した。

Ag　：$\gamma = 1142 - 0.18_5 \times t$（℃）（961～1450℃）

Ag－20 at％Au：$\gamma = 1159 - 0.17_5 \times t$（℃）（1010～1300℃）

Ag－40 at％Au：$\gamma = 1168 - 0.15_2 \times t$（℃）（1050～1300℃）

Ag－60 at％Au：$\gamma = 1288 - 0.19_8 \times t$（℃）（1050～1300℃）

Ag－80 at％Au：$\gamma = 1364 - 0.23_1 \times t$（℃）（1060～1300℃）

Au　：$\gamma = 1452 - 0.25_1 \times t$（℃）（1063～1450℃）

ただし、( )内の数字は測定温度範囲を示す。

ところで、本合金系の表面張力測定に関する研究としては、著者の知る限りにおいては1108℃において行なわれたBernardら[99]の報告があるのみで、温度変化についても行なった研究は本測定が初めてのようである。いま、本測定結果とBernardらによって求められた値を図59に比較して示した。同図から明

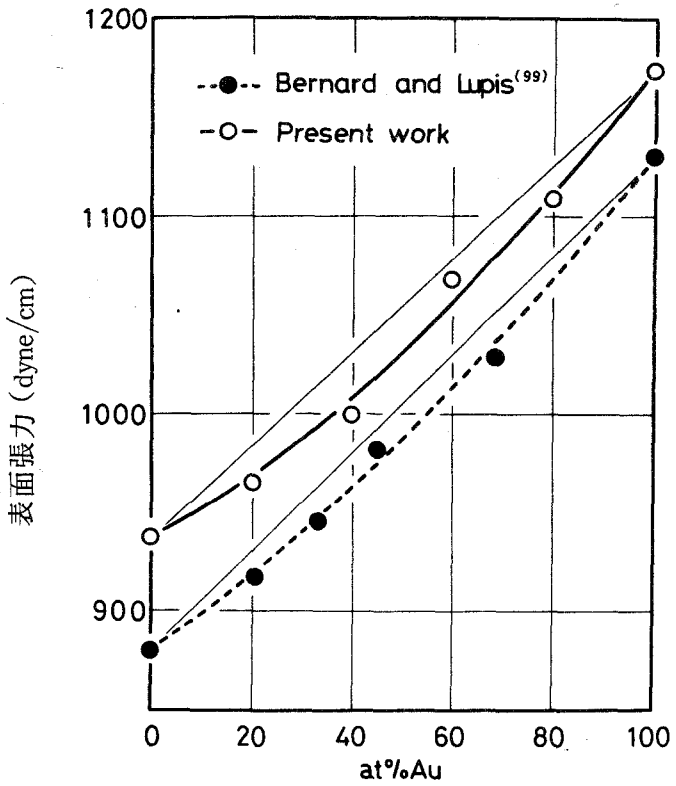


図 59 1108℃における溶融 Ag — Au 合金の表面張力の本測定値と他の実測値の比較

らかなように組成依存に対する傾向は両者非常によく似かよっているが、Bernardらの結果は本測定値（もちろん本測定結果は各組成において数回行なった測定値を平均した値で、図58に見られるように第4章で述べた純金属の場合と同程度の最大で±20 dyne / cm前後のばらつきが認められる）に比べて全組成域にわたり約40 dyne / cm程度低い値を示しているといえる。

6.4 考　　察

6.4.1　溶体の表面張力に関する従来の理論

溶体の表面張力に関してはこれまで熱力学的あるいは統計熱力学的などの種々の観点から理論的考察がなされ、特にGibbs[126]、Butler[127]、Guggenheim[128]、Belton[129]らの研究がよく知られている。なかでもButlerは溶体の表面相が単一層（monolayer）から成り立っているとの仮定のもとに溶体の表面張力を熱力学的な立場から考察し、次式に示されるような表面張力と濃度の関係を初めて明らかにした。

$$\begin{aligned} \gamma_M &= \gamma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{a_i^s}{a_i} \\ &= \gamma_j + \frac{RT}{A_j} \ln \frac{a_j^s}{a_j} \\ &= \cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad (7.1)$$

ここで、γ_Mは溶体の表面張力、γ_i、γ_jは成分i、jの純粋状態における表面張力を表わし、a_i、a_jおよびa_i^s、a_j^sはそれぞれ溶体の内部相（bulk phase）ならびに表面相における成分i、jの活量を示す。またRは気体定数、Tは絶対温度でA_i、A_jは成分i、jのそれぞれ1 molを同一平面上に押し並べたときに占める有効面積である。

ところで、式（7.1）の関係は2成分系理想溶体においては活量が各成分のモル分率に等しいことから

$$\begin{aligned} \gamma_M &= \gamma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^s}{x_i} \\ &= \gamma_j + \frac{RT}{A_j} \ln \frac{x_j^s}{x_j} \end{aligned} \qquad (7.2)$$

と書き表わされる。ここで、x_i、x_jおよびx_i^s、x_j^sはそれぞれ溶体の内部相ならびに表面相における成分i、jのモル分率である。

一方、Guggenheim[128]はButlerとは別の統計熱力学的な立場から2成分系溶体の表面張力を考察し、理想溶体については

$$\exp\left(-\frac{\gamma_M \cdot A}{RT}\right) = x_i \exp\left(-\frac{\gamma_i \cdot A}{RT}\right) + x_j \exp\left(-\frac{\gamma_j \cdot A}{RT}\right) \qquad (7.3)$$

また、2成分系正則溶体の表面張力については

$$\gamma_M = \gamma_i + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_i^s}{x_i} - \frac{m \cdot W}{A} x_j^2 + \frac{l \cdot W}{A}\left(x_j^{s\,2} - x_j^2\right)$$

$$= \gamma_j + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_j^s}{x_j} - \frac{mW}{A} x_i^2 + \frac{l \cdot W}{A}\left(x_i^{s\,2} - x_i^2\right) \qquad (7.4)$$

と表わされることを示した。ここで、l、mは配位数に関する定数で、Wは混合熱をΔH_Mとすれば$W = \Delta H_M / x_i \cdot x_j$と表わされる混合のエネルギーである。また、$A$は式（7.1）の$A_i$および$A_j$と同じ意味をもつもので、Guggenheimの式では$A_i = A_j = A$として取り扱われている。

ところで、Guggenheimによって求められた理想溶体の表面張力の式（7.3）はButlerとは全く別の観点から導き出されたものであるが、式（7.2）の有効面積A_iとA_jが等しいとしてこれをAとおけば両者の式は全く一致することがわかる。また、Guggenheimによって導かれた式（7.4）の正則溶体の表面張力に対する理論式は、その後金属溶体への適用に際してHoarら[130]あるいは門間ら[131]によって次式のように書き改められている。

$$\gamma_M = \gamma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^s}{x_i} + \frac{W}{A_i}\left\{l'(1-x_i^s)^2 - (1-x_i)^2\right\}$$

$$= \gamma_j + \frac{RT}{A_j} \ln \frac{x_j^s}{x_j} + \frac{W}{A_j}\left\{l'(1-x_j^s)^2 - (1-x_j)^2\right\} \qquad (7.5)$$

ここで、l'は式(7.4)のlと同じ物理的意味をもつ定数で、HoarらはPrigogineら[52]

の考えに従って0.5〜0.75程度の値であろうと述べている。[130]これに対して門間らの研究によれば l' は液体の種類によって変化する定数で、溶融金属の場合には0.82という値をもつことを示唆している。

6.4.2 溶融Ag－Au合金の表面張力への従来の理論の適用

溶融Ag－Au合金は合金を構成しているAgとAu原子が共に周期律表の***IB***族に属する金属元素で、お互の電子的性質ならびに原子の大きさなどが非常によく似かよっており、しかも状態図が図60に示すように非常に単純な形をしていることから、[132]従来きわめて理想溶体に近い挙動を示す合金系の一つと考えられている。

そこで、いま一つの試みとしてそれら合金が理想溶体であると仮定して式（7.2）あるいは式（7.3）を適用してみることにする。図61および図62はそれぞれ1100、1300℃におけるそれら合金の表面張力の組成依存の計算値と、融点からそれほど高くない温度範囲での温度係数の計算値を、本測定結果と比較して示したものである。同図から明らかなように本測定値には約1〜2％程度

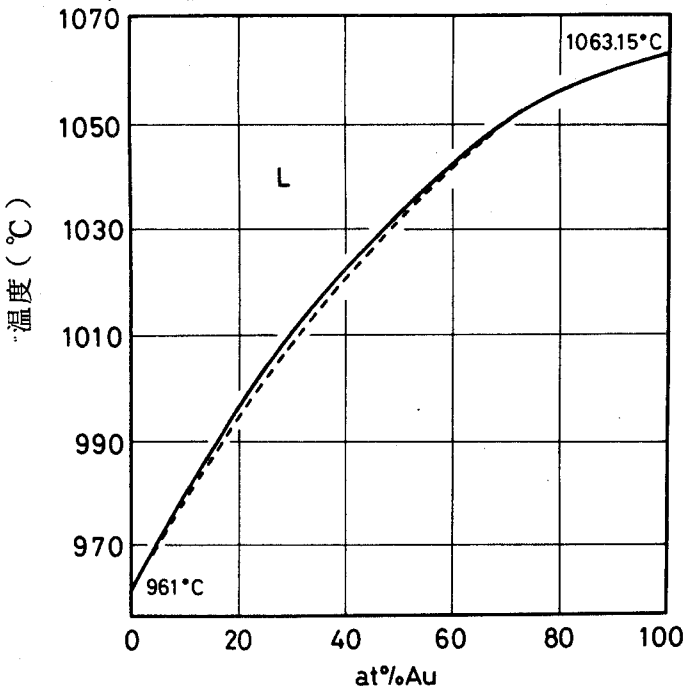


図 60 Ag－Au合金の状態図

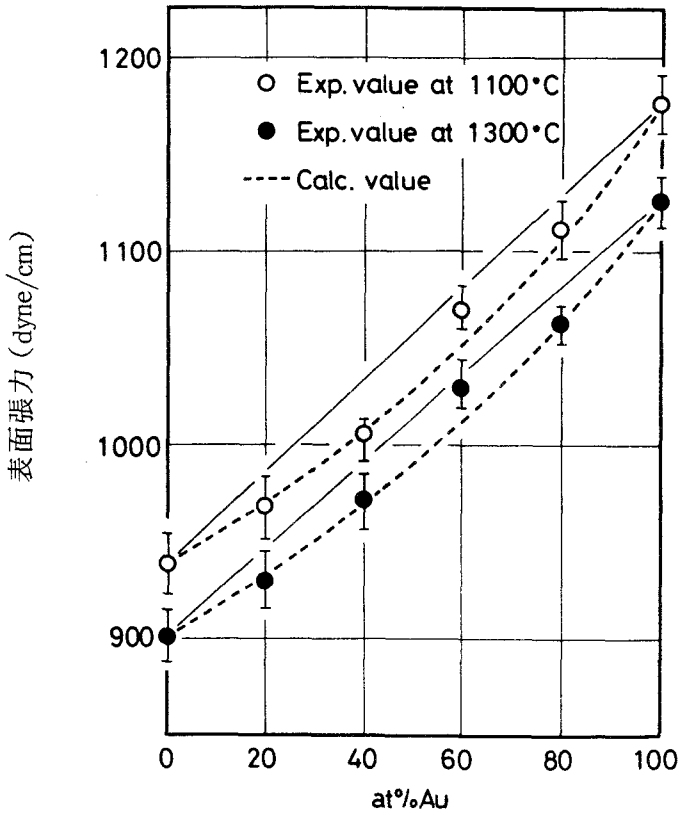


図 61 式（7.2）あるいは式（7.3）から求められる溶融 Ag－Au 合金の表面張力の計算値と実測値の比較

のばらつき（温度係数についてはもっと大きくなる）があるため完全に一致しているとは言い難いが、全体的にみれば理想溶体としての計算値は実測値の傾向を比較的よく満足しているといえる。このことは Butler あるいはGuggenheim によって求められた理想溶体の表面張力の式（7.2）および式（7.3）が、これまで主に取り扱われてきた有機溶体のみならず、金属溶体の表面張力に対しても十分適用できることを示すとともに、見方によっては、一般によくいわれている溶融 Ag－Au 合金が理想溶体に近い挙動を示す合金系の一つであることを表面

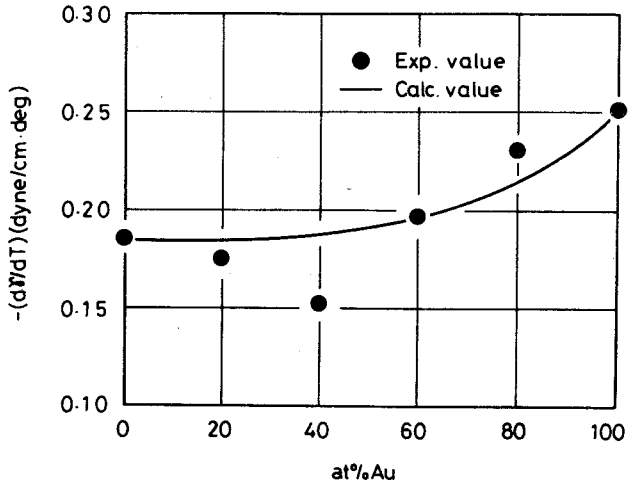


図 62 溶融 Ag－Au 合金の表面張力の温度係数の実測値と計算値の比較

張力の観点から示唆したものとも考えられる。

なお、本系合金を理想溶体とみなしたときの実測値と式（ 7.3 ）との比較は前述した Bernard らによっても行なわれている。

さて以上の考察では溶融 Ag－Au 合金が一応理想溶体であると仮定して話しを進めてきたが、よく知られているように熱力学的な定義からすれば理想溶体の混合のエンタルピーは零でなければならない。しかし、図63に見られるように Ag －Au 合金の混合熱は値自体はそれほど大きなものではないにしても決して零ではなく、50 at ％ Au の濃度で絶対値が最大の約－ 1 Kcal /mol程度の値を有している。このことは溶融Ag － Au 合金が物理的には理想溶体に近い合金系とみなすことができるが決して完全な理想溶体ではなく、むしろ混合熱の値が比較的小さいこと、あるいは混合熱の組成に対する変化が放物線的な形をしていることから、熱力学的な意味においては本系合金を正則溶体とみなすべきであろうと考えられる。

そこで、そのような観点から次に溶融 Ag － Au 合金が正則溶体であるとして

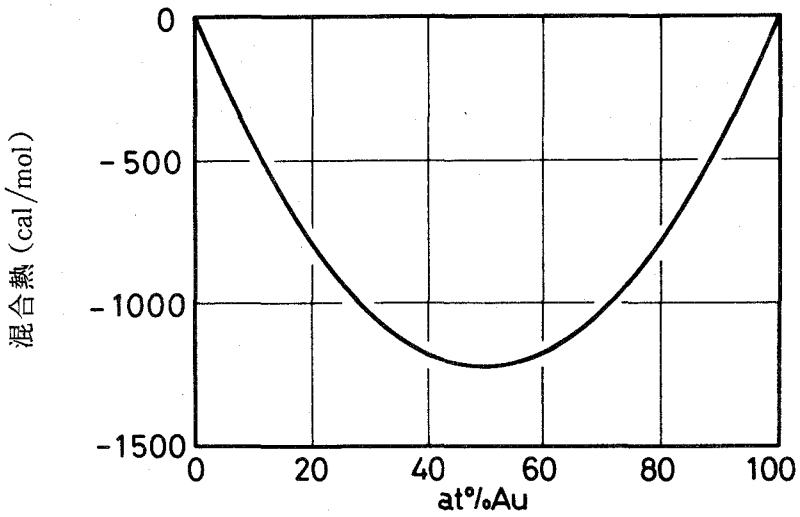


図 63　1077℃におけるAg － Au 合金の混合熱[133]

考察を進めて行くことにする。前述したようにGuggenheimおよびHoarらの考えに従えば、正則溶体の表面張力は理論的には式（ 7.4 ）あるいは式（ 7.5 ）によって与えられる。図64はそれらの式を用いて求められる表面張力の計算値と本測定結果を比較したもので、また表17は各式から計算で求められる表面相の濃度 x^s_{Ag} および x^s_{Au} の値を示したものである。

同図および同表から明らかなように本測定結果は60 at ％ Au での値が幾分高いようではあるが、測定誤差を考慮すれば組成に対してほぼ下に凸の曲線的な変化を示しているのに対して、式（ 7.4 ）および式（ 7.5 ）の正則溶体の表面張力の理論式から求められる計算値は、Hoar とMelford の式で $l'=0.5$ の場合を除けば値自体は比較的実測値に近いものであるが、いずれの計算値も40 at ％ Au 付近の濃度を境にAu 濃度が増すにつれて下に凸なる曲線から上に凸な曲線へと連続的に変化しており、実測値とは幾分異なった傾向を示している。もし、式（ 7.4 ）および式（ 7.5 ）がGuggenheimらの指摘するように正則溶体の表面張力を表わすものとすれば、理想溶体としての計算値よりもより一致する方向に向うはずである。しかし実際にはむしろ図61にみられるように理想溶体としての

計算結果の方がより実測値に近い傾向を示しているように思われる。

このようにGuggenheimらの正則溶体の表面張力の式は、本測定値のばらつきを考慮しても必ずしも実測値の傾向をよく再現しているものとは言い難く、特にHoarとMelfordの式においては物理的意味のあまりはっきりしない定数l'の取り方によって計算値にかなりの任意性があるなど若干の問題が残されているといえる。もちろん、門間らによれば定数l'は表面相と内部相における混合エネルギーの比として表わされ、金属溶体に対しては約0.82という値をもつことが報告されているが、そのような値を用いても図64に見られるように必ずしも実測

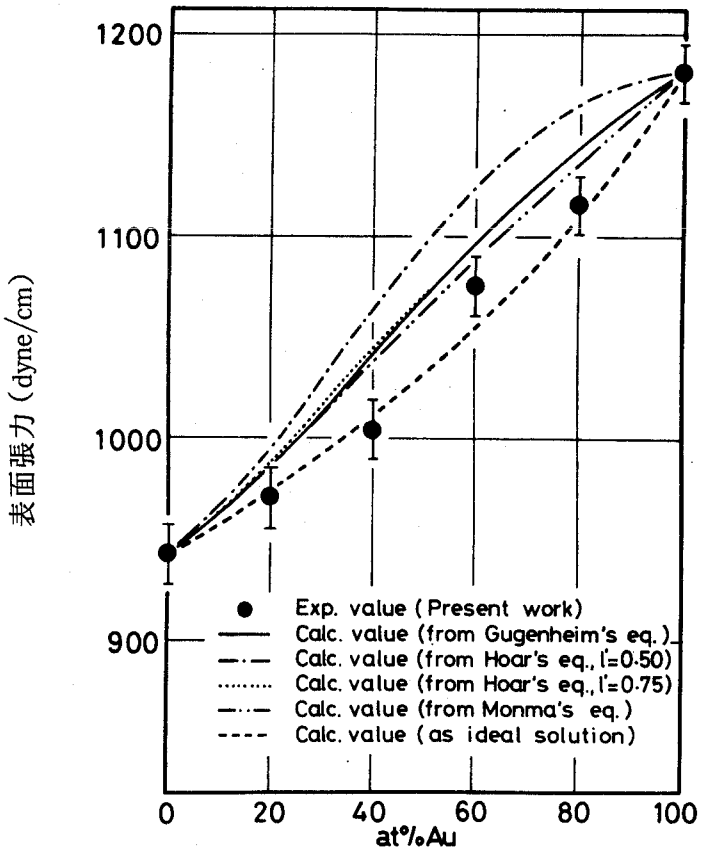


図 64 1077℃における溶融Ag — Au合金の表面張力の実測値と計算値の比較

表 17　各理論式から求められた 1077 ℃における溶融 Ag－Au 合金の表面相の濃度と表面張力

x_{Ag}	混合熱 (cal/mol)	Guggenheim の式			Hoar-Melfordの式(ι'= 0.5, 0.75)*			Monma-Suto の式		
		表面相における Ag の濃度 (モル分率)	表面相における Au の濃度 (モル分率)	表面張力の計算値 (dyne/cm)	表面相における Ag の濃度 (モル分率)	表面相における Au の濃度 (モル分率)	表面張力の計算値 (dyne/cm)	表面相における Ag の濃度 (モル分率)	表面相における Au の濃度 (モル分率)	表面張力の計算値 (dyne/cm)
1.0	0	1.0000	0	943	1.0000 (1.0000)	0 (0)	943 (943)	1.0000	0	943
0.9	−443	0.9690	0.0310	963	0.9778 (0.9669)	0.0222 (0.0331)	967 (964)	0.9632	0.0368	963
0.8	−787	0.9202	0.0798	988	0.9361 (0.9128)	0.0639 (0.0872)	996 (989)	0.9058	0.0942	986
0.7	−1033	0.8525	0.1475	1014	0.8702 (0.8387)	0.1298 (0.1613)	1029 (1016)	0.8302	0.1698	1012
0.6	−1181	0.7674	0.2326	1042	0.7795 (0.7485)	0.2205 (0.2515)	1063 (1044)	0.7407	0.2593	1038
0.5	−1230	0.6674	0.3326	1069	0.6679 (0.6461)	0.3321 (0.3539)	1095 (1071)	0.6410	0.3590	1064
0.4	−1181	0.5552	0.4448	1096	0.5405 (0.5347)	0.4595 (0.4653)	1124 (1097)	0.5333	0.4667	1089
0.3	−1033	0.4327	0.5673	1120	0.4032 (0.4157)	0.5968 (0.5843)	1147 (1121)	0.4187	0.5813	1113
0.2	−787	0.3009	0.6991	1143	0.2618 (0.2896)	0.7382 (0.7104)	1165 (1143)	0.2965	0.7035	1137
0.1	−443	0.1586	0.8414	1163	0.1234 (0.1543)	0.8766 (0.8457)	1176 (1163)	0.1627	0.8373	1159
0	0	0	1.0000	1182	0 (0)	1.0000 (1.0000)	1182 (1182)	0	1.0000	1182

* (　) 内の数値が ι' = 0.75 としたときの計算値である。

値の傾向とよく一致しているとは言い難い。

なお、Guggenheim あるいは Hoar らの正則溶体の式の金属溶体への適用性については後にもう一度触れることにする。

6.4.3　溶融二元系合金の表面張力に関する熱力学的考察

冶金プロセスの実際操業における反応等の諸現象を工学的な観点から基礎的に解明しようとする上からは、上述の理想溶体、正則溶体はもちろんのこと、より現実的な実在溶体（ actual solution ）の表面の性質についても十分に知る必要がある。ところで現在、有機溶体の表面張力に関しては格子理論などの考えをもとにかなり研究が進められてきているが、[134]～[138]問題点も多く、それらの考えを直ちに製錬に関与する多くの実在合金溶体の表面張力に適用することはきわめて難しいことと考えられる。

そこで、本研究では前述した Butler の式（ 7.1 ）が溶体の表面張力を一般的に表わす式であることに着目して、それらの式をもとに溶融二元合金の表面張力を熱力学的な立場から考察することにした。

6.4.3.1　溶融合金の表面相に対する単一層の仮定の有効性

Butler によって求められた式（ 7.1 ）の関係を溶融合金の表面張力に対して適用しようとする場合には、それらの式があくまで表面相に対する単一層の仮定を前提に導き出されたものであることから、そのような仮定が有機溶体におけると同様に、溶融合金の表面相に対しても有効な近似であるか否かをまず考えてみる必要がある。

以前に門間らはO、S、Se、Te などの非（半）金属元素をわずかに含んだ溶融希薄合金の表面張力測定結果から、それら合金においては単一層の仮定がきわめて有効なものであることを報告した。[131]しかし、O、S、Se、Teはきわめて表面吸着の傾向の激しい表面活性な元素であり、また本研究はそのような合金系のみを対象としているのではないため、上例のみから直ちにすべての溶融合金に対して単一層の仮定が有効であると結論づけることはできない。むしろ溶融合金の場合には有機溶体と違って自由電子の存在により、原子間に働くポテン

シャルが相当遠くの原子からも影響を受けている点などを考慮すれば、門間らの報告した合金系が例外的で、一般の溶融合金においては単一層の仮定が有機溶体の場合のように良い近似であるとは必ずしも断言できないようにも思われる。しかしながら、これもあくまで推測の域を脱し得ないもので、前述したButlerあるいはGuggenheimの理想溶体の表面張力の式が、ともに単一層の仮定をもとに導出されたものであるにもかかわらず、Ag－Au合金などの理想溶体に近い溶融合金の表面張力の実測値の傾向を非常によく再現していること、あるいは単一層と考えた表面相と内部相の間に遷移層的な中間相を考慮しても、表面相の濃度には若干の変化が認められるが、表面張力の値自体にはほとんど差異がないというDefayら[139]の報告等を考え合せると、溶融合金の表面相に対する単一層の仮定をまったく意味のない近似であると言い切ることもあながちできないと推察される。

したがって、以上のことから厳密な意味からは溶融合金の表面相を単一層とみなすことには問題があろうが、特に表面張力を問題にする場合には一応有効な近似であるとしてもそれほど大きな誤りはないものと考えて、ここでは単一層の仮定が本研究で対象としている溶融合金に対してもあてはまるものとして考察を進めていくことにする。

6.4.3.2　表面相における活量値の推定

単一層の近似が溶融合金に対してもある程度まであてはまるものとして、Butlerの式（7.1）の関係を溶融合金の表面張力に実際に適用しようとする場合にもう一つ問題となるのは、同式に含まれている表面相における活量の値をどのように評価するかという点である。これまでButlerの式は、形そのものは非常に単純なものであるにもかかわらず実際への適用[135]があまり試みられていないのは、この表面相における活量の値が現在のところ実験によって求めることが不可能で、あくまで理論的に推定せざるを得ない物理量であったためと考えられる。

ところで現在、表面の問題を構造論的あるいは電子論的な観点から究明しようとする試みが盛んに行なわれるようになってきたが、それらの研究の多くは主に固体表面を対象としたもので、[140]～[142]液体および溶体表面に関しては依

然として不明の点が多いように思われる。したがって、そのような状況のもとでは溶体、特に金属溶体の表面相における活量の値を厳密な理論によって正確に求めようとすることは、きわめて難しい問題であると言わざるを得ない。そこで、本研究ではそれらの問題を一応次のような観点から取り扱っていくことにする。

一般にA、B２種類の金属（ここではB原子の方がA原子よりも表面活性であるとする）からなる溶融A－B二元合金の、ある任意の組成における表面相付近の原子分布状態は、模式的には図65の(a)に示されるようなものと推察される。同図においてa－b間は表面相付近の遷移層部分を表わしたもので、この領域では吸着によってB原子の濃度が表面相に近づくにつれて次第に増大しているものと考えられる。また、aより上の部分(G)、あるいはbより下の部分(L)はそれぞれ合金と平衡する蒸気相および内部相を示しており、これら各相での濃度は場所によらず一定である。

ところで、溶融合金の表面相が単一層から成り立っていると仮定することは、上述のa－b部分を図65の(b)に示されるような一原子程度の厚さを有し、しかも内部相とは不連続な濃度変化を示すa'－b'相で置き換えたことに相当している。したがって、式（7.1）の関係を用いて実際に表面張力を計算しようとする場合には、このa'－b'相における各成分の活量を評価すればよいことになる。しかし、前述したように表面相における各原子間のポテンシャルあるいは原子分布状態などの詳細が十分に解明されていない現時点では、そのような仮想的な表面相の活量を予測することは決して容易なことではなく、その手がかりすらなかなか得にくいというのが実状である。

そこで本研究では、もちろん厳密な意味からは表面と内部ではたとえ濃度が同じであっても、原子あるいは電子の状態が異なるために原子間の相互作用も当然違ったものと考えられるが、一つのあらい近似として、表面相の原子であっても原子間に作用する同種あるいは異種原子間のポテンシャルの形は、表面相の濃

度に等しい内部相のそれとそれほど大幅には異ならないものと一応考え、*溶融二元合金を構成する各成分金属間の相互作用は、液体内部(bulk)においても液体表面(surface)においてもあまり大きな差異はないものとして考察を進めて

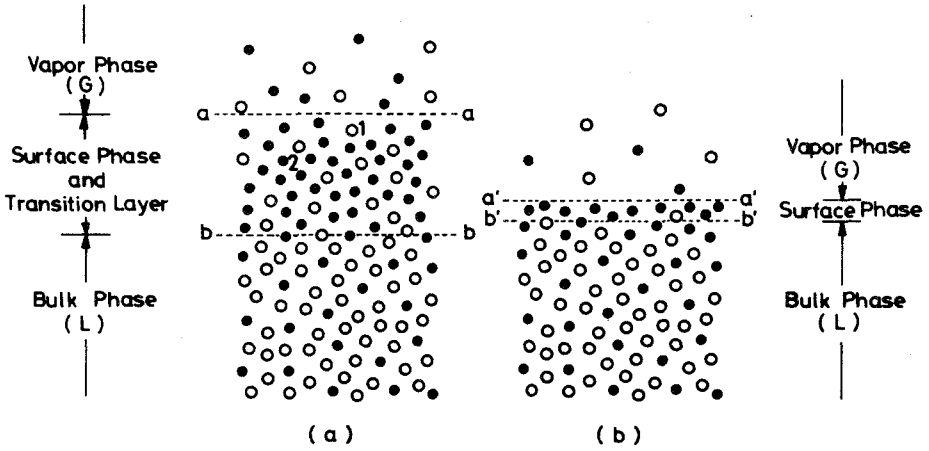


図 65 溶融二元系合金の表面相付近での原子分布状態
(O : A原子、● : B原子)

いくことにする。

なお、図65の(a)からも明らかなように実際の溶体においては表面相の原子といえども、すべてが原子1のように他原子によってほぼ半面しか取り囲まれていないという表面の影響を顕わに受けているわけではなく、原子2のように比較的液体内部の原子状態に近いと考えられるものも実際の表面相には多く存在している。したがって、個々の原子(特に原子1のような原子)について見れば、原子間の相互作用は同一濃度における液体内部のそれと大きく異なったものであるかもしれないが、表面相全体としては比較的類似していると考えられなくもない。

---

*前述したようにFowlerの式はあくまで液体内部のポテンシャルのみを使って表わされたものであるにもかかわらず、それらの式から計算される値が実測値に比べて全く無意味なものであるとは言い切れない。

さて、以上のような仮定のもとでは溶融二元合金の表面相における活量の値は次のようにして求められる。

すなわち、前述した溶体の表面張力に関するButlerの式（7.1）からγ_Mを消去すれば

$$\frac{(a_j^s)^{A_i/A_j}}{a_i^s} = \exp\left\{\frac{A_i}{RT}(\gamma_i - \gamma_j) + \ln\frac{(a_j)^{A_i/A_j}}{a_i}\right\} \qquad (7.6)$$

の関係が導かれる。

一方、溶体内部の活量とモル分率の関係

$$a_i = f(x_i), \qquad a_j = g(x_j) \qquad (7.7)$$

はモル分率の和が1（$x_i + x_j = 1$）であることから、次のような活量一活量の関係に書き換えることができる。

$$a_i = F(a_j) \qquad (7.8)$$

同様に、表面相の活量についても

$$a_i^s = F^s(a_j^s) \qquad (7.9)$$

の関係が成り立ち、さらに、表面相における各成分原子間の相互作用に関する上述の仮定から、溶体内部での活量一活量の関係が表面相においてもそのまま成立すると近似しているので、関数F^sは

$$F^s \simeq F \qquad (7.10)$$

と置くことができる。したがって、式（7.9）は近似的には

$$a_i^s = F(a_j^s) \qquad (7.11)$$

と表わされることになる。

さて、式（7.6）に式（7.8）および式（7.11）の関係を代入すれば最終的に

$$\frac{(a_j^s)^{A_i/A_j}}{F(a_j^s)} = \exp\left\{\frac{A_i}{RT}(\gamma_i - \gamma_j) + \ln\frac{(a_j)^{A_i/A_j}}{F(a_j)}\right\} \qquad (7.12)$$

が求められる。

上式において左辺の a_j^s 以外のパラメータは、すべてそれらの値を実測あるいは計算によって求めることが可能な物理量である。したがって、溶体の表面相における活量 a_i^s および a_j^s は式（7.12）ならびに式（7.11）を使って算出することができる。

6.4.3.3　溶融Ag－Au合金の表面張力の計算

以上のようにして求められる表面相での各成分の活量の値をButlerの式（7.1）に代入すれば、溶融二元合金の表面張力を理論的に算出することができる。そこで、ここではまず本研究によって求められた溶融Ag－Au合金の表面張力の実測値をそれら計算値と比較検討してみることにする。なお、その前に1077℃におけるAg－50 at％Au合金を例にとって本計算法をもう少し具体的に示す。

図66はこれまでに報告された活量の実測値[133]をもとに1077℃における溶融Ag－Au合金の内部相の活量－活量関係を図示したものである。ところで、Ag－50 at％Au合金における各成分の内部相での活量は $a_{Ag} = 0.386$, $a_{Au} = 0.415$ で同図のP点で示される。さらに、本系合金の $A_{Ag} = 4.765\times10^8$ cm²/mol、$A_{Au} = 4.663\times10^8$ cm²/mol、$\gamma_{Ag} = 943$ dyne/cm, $\gamma_{Au} = 1182$ dyne/cmで、また $R = 8.3144\times10^7$ erg/deg・mol である。したがって、これらの値を式（7.12）に代入すれば、表面相の活量のみを変数とする次式の関係が得られる。

$$\frac{(a_{Au}^s)^{1.022}}{F(a_{Au}^s)} = \frac{(a_{Au}^s)^{1.022}}{a_{Ag}^s} = 0.3824 \qquad (7.13)$$

ここで、上式の関係を満足する点を図66の活量－活量曲線上の一点として求めると、同図にQ点で示されるような $a_{Ag}^s = 0.585$、$a_{Au}^s = 0.231$ を得る。これらの値を式（7.1）に代入して1077℃におけるAg－50 at％Au合金の表面張力は

1041 dyne / cm と求められる。

さて以上のようにして求められた 1077 ℃での溶融 Ag－Au 合金の表 面張力の計算値を本測定値と比較して図67に、また計算によって求められた表面相における活量の値を表18に示した。なお、図67には比較のために前述した

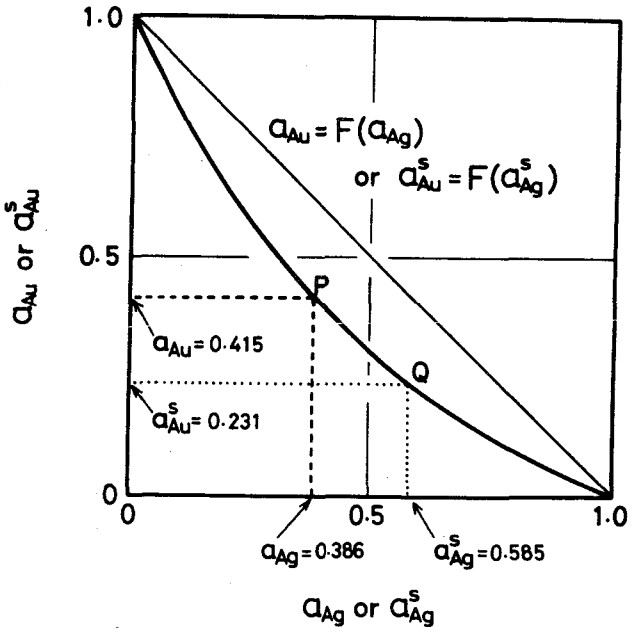


図 66　1077 ℃における溶融 Ag －Au 合金の活量一活量曲線

Guggenheim あるいは Hoar らの式から計算される値もあわせて示した。同 図から明らかなように本研究によって求められた計算値は、他の方法に比べ非常によく実測値の傾向をとらまえているといえる。

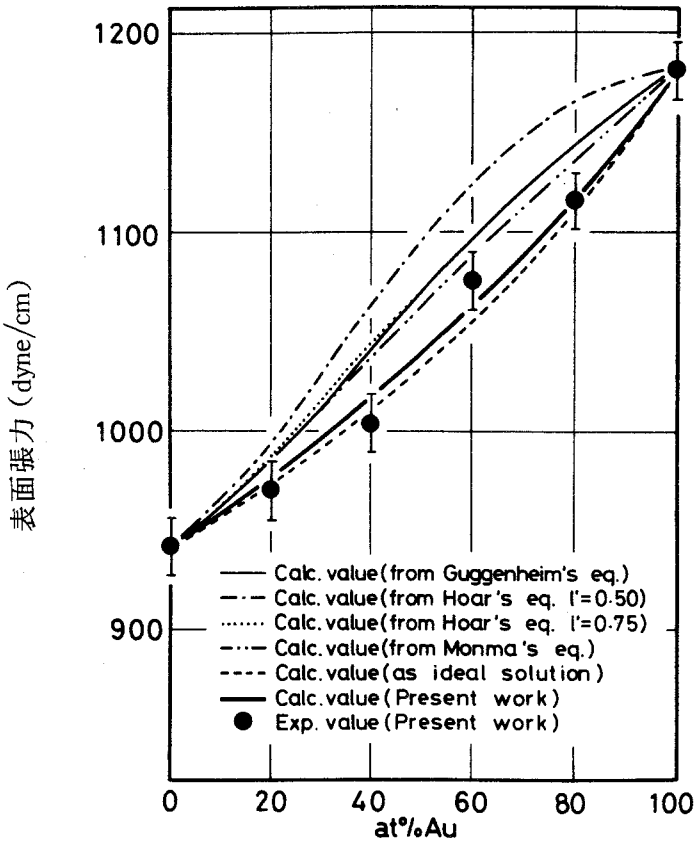


図 67　1077 ℃における溶融Ag －Au 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較

表18　1077℃における溶融Ag－Au合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Ag}	x_{Au}	内部相における Ag の活量＊	内部相における Au の活量＊	表面相における Ag の活量	表面相における Au の活量	表面張力の計算値（dyne/cm）
1.0	0	1.000	0	1.000	0	943
0.9	0.1	0.889	0.045	0.954	0.018	960
0.8	0.2	0.762	0.111	0.883	0.048	977
0.7	0.3	0.631	0.197	0.796	0.092	997
0.6	0.4	0.504	0.299	0.694	0.151	1018
0.5	0.5	0.386	0.415	0.585	0.231	1041
0.4	0.6	0.281	0.538	0.470	0.330	1064
0.3	0.7	0.191	0.662	0.354	0.449	1088
0.2	0.8	0.115	0.782	0.239	0.593	1115
0.1	0.9	0.052	0.895	0.123	0.770	1145
0	1.0	0	1.000	0	1.000	1182

＊文献（133）のHultgrenの集録から引用

6.4.4　従来の測定値と本計算値の比較

溶融二元合金の表面張力の測定に関する研究が、最近比較的多く試みられるようになったとはいえ、その数は決して多くなく、また得られた測定値がすべて十分満足な結果を与えているとは必ずしも言い難い。したがって、従来報告された測定結果がすべて正しいとして本計算値と比較することには問題があると思われる。そこで、ここでは測定が比較的最近行なわれたもののうちで、測定値の信頼度が比較的高いと考えられるいくつかの合金系を選んで実測値と本計算値の比較を行なった。それらの結果を図68から図73に図示するとともに、各合金の表面相における活量の値を表19から表24に示した。

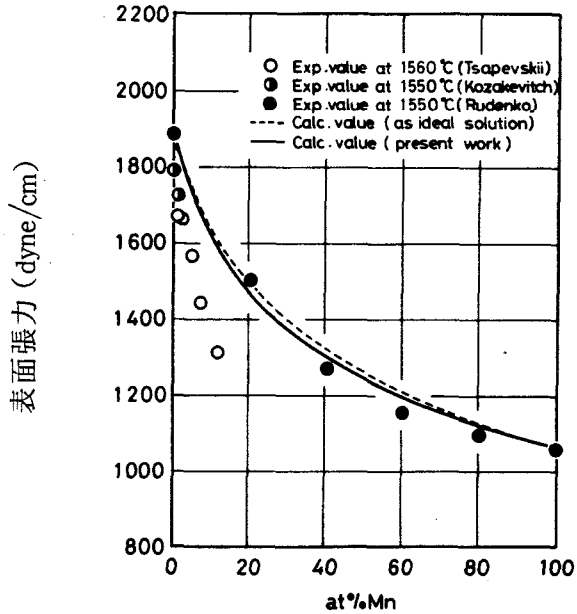


図 68　1590℃における溶融 Fe－Mn 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較（ただし、実測値は文献(20)より引用）

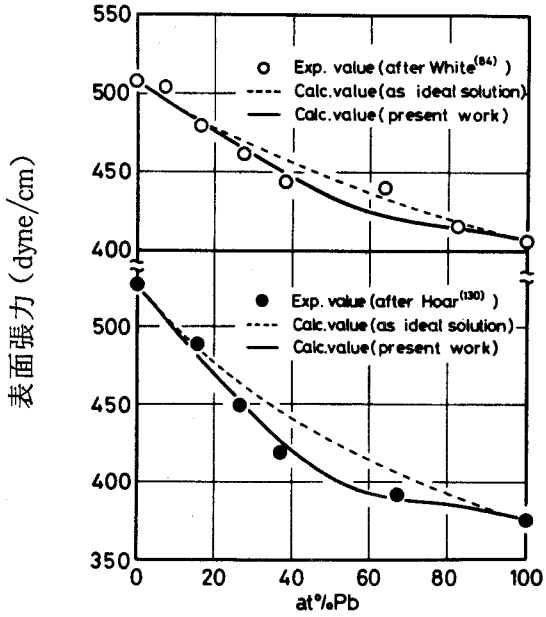


図 69　777 ℃における溶融 Sn − Pb 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較

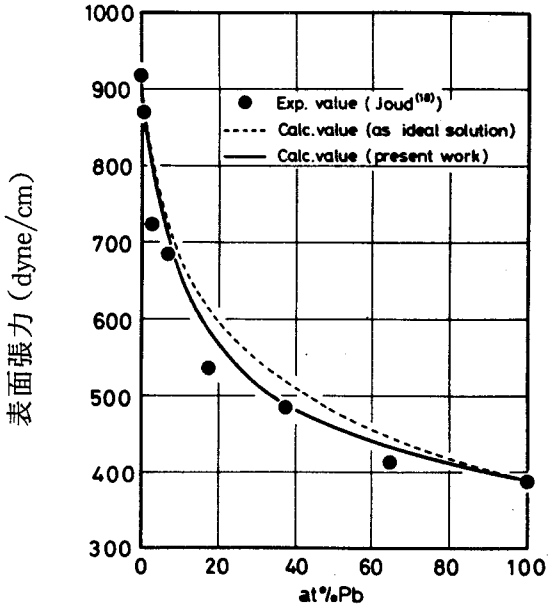


図 70　1000 ℃における溶融 Ag − Pb 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較

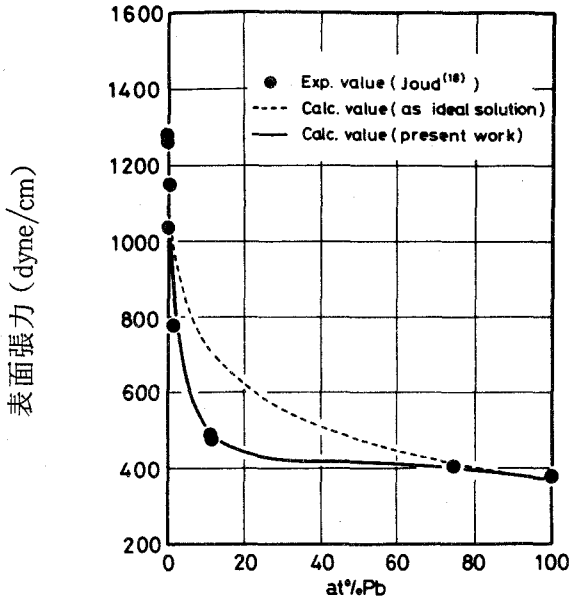


図 71　1200 ℃における溶融 Cu − Pb 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較

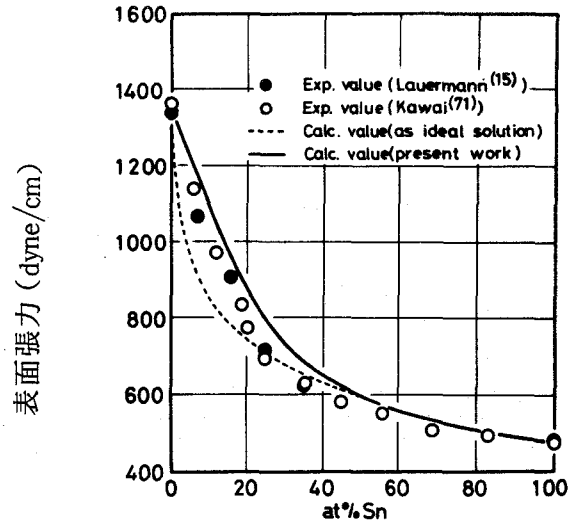


図 72　1127 ℃における溶融 Cu − Sn 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較

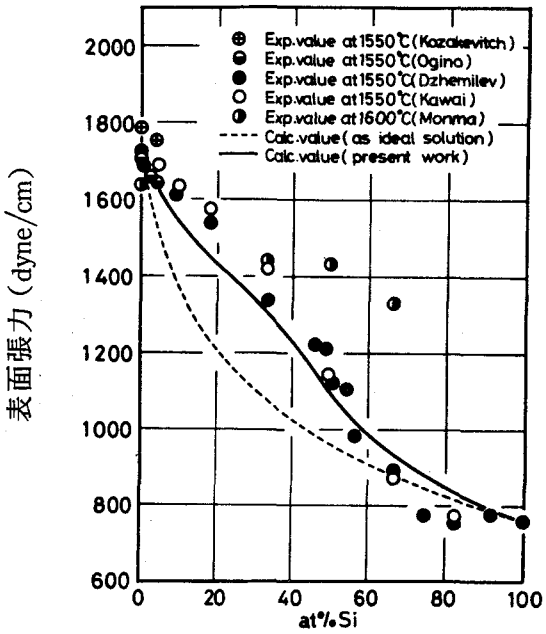


図 73. 1600 ℃における溶融 Fe — Si 合金の表面張力の本計算値と実測値の比較（ただし、実測値は文献(20)より引用）

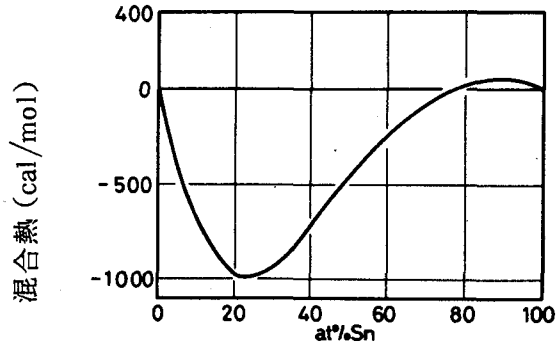


図 74 1127 ℃における溶融 Cu — Sn 合金の混合熱[133]

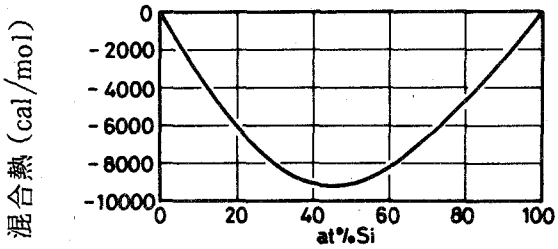


図 75 1600 ℃における溶融 Fe－Si 合金の混合熱[133]

表 19. 1590 ℃における溶融 Fe －Mn 合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Fe}	x_{Mn}	内部相における Fe の活量*	内部相における Mn の活量*	表面相における Fe の活量	表面相における Mn の活量	表面張力の計算値 (dyne/cm)
1.0	0	1.000	0	1.000	0	1882
0.9	0.1	0.902	0.126	0.469	0.603	1608
0.8	0.2	0.809	0.240	0.298	0.760	1463
0.7	0.3	0.718	0.345	0.211	0.833	1368
0.6	0.4	0.628	0.443	0.156	0.877	1298
0.5	0.5	0.537	0.537	0.117	0.909	1243
0.4	0.6	0.443	0.628	0.0865	0.932	1197
0.3	0.7	0.345	0.718	0.0612	0.952	1157
0.2	0.8	0.240	0.809	0.0391	0.968	1121
0.1	0.9	0.126	0.902	0.0190	0.984	1088
0	1.0	0	1.000	0	1.000	1058

＊文献（ 133 ）の Hultgren の集録から引用

表 20 777℃における溶融Sn－Pb合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Sn}	x_{Pb}	内部相における Sn の活量*	内部相における Pb の活量*	表面相における Sn の活量	表面相における Pb の活量	表面張力の計算値(dyne/cm)
1.0	0	1.000	0	1.000 (1.000)	0 (0)	528 (507)
0.9	0.1	0.904	0.204	0.726 (0.804)	0.539 (0.396)	497 (491)
0.8	0.2	0.814	0.380	0.536 (0.650)	0.804 (0.656)	470 (476)
0.7	0.3	0.729	0.529	0.397 (0.527)	0.914 (0.820)	444 (462)
0.6	0.4	0.650	0.656	0.299 (0.422)	0.944 (0.903)	420 (447)
0.5	0.5	0.578	0.757	0.236 (0.339)	0.958 (0.932)	404 (433)
0.4	0.6	0.517	0.829	0.156 (0.283)	0.967 (0.948)	394 (424)
0.3	0.7	0.471	0.872	0.171 (0.248)	0.971 (0.956)	388 (418)
0.2	0.8	0.430	0.899	0.152 (0.221)	0.974 (0.961)	385 (415)
0.1	0.9	0.346	0.931	0.119 (0.174)	0.980 (0.972)	381 (412)
0	1.0	0	1.000	0 (0)	1.000 (1.000)	375 (407)

( )内の数値はWhite[84]の純スズおよび純鉛の表面張力の実測値を用いた場合である。

＊文献（133）のHultgrenの集録から引用

表 21 1000℃における溶融Ag－Pb合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Ag}	x_{Pb}	内部相における Ag の活量*	内部相における Pb の活量*	表面相における Ag の活量	表面相における Pb の活量	表面張力の計算値(dyne/cm)
1.0	0	1.000	0	1.000	0	920
0.9	0.1	0.887	0.138	0.278	0.840	660
0.8	0.2	0.787	0.278	0.163	0.913	567
0.7	0.3	0.695	0.407	0.114	0.941	514
0.6	0.4	0.615	0.512	0.087	0.955	482
0.5	0.5	0.544	0.595	0.070	0.963	461
0.4	0.6	0.456	0.687	0.054	0.973	440
0.3	0.7	0.377	0.761	0.042	0.978	426
0.2	0.8	0.289	0.831	0.030	0.984	413
0.1	0.9	0.170	0.909	0.017	0.991	401
0	1.0	0	1.000	0	1.000	388

＊文献（133）のHultgrenの集録から引用

表 22　1200℃における溶融Cu－Pb合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Cu}	x_{Pb}	内部相における Cu の活量*	内部相における Pbの活量*	表面相における Cuの活量	表面相における Pbの活量	表面張力の計算値(dyne/cm)
1.0	0	1.000	0	1.000	0	1263
0.9	0.1	0.912	0.417	0.094	0.978	512
0.8	0.2	0.852	0.630	0.072	0.983	442
0.7	0.3	0.832	0.683	0.067	0.984	429
0.6	0.4	0.815	0.709	0.064	0.985	422
0.5	0.5	0.791	0.736	0.061	0.986	416
0.4	0.6	0.755	0.764	0.057	0.987	410
0.3	0.7	0.691	0.800	0.051	0.988	402
0.2	0.8	0.577	0.848	0.042	0.990	393
0.1	0.9	0.370	0.913	0.026	0.994	381
0	1.0	0	1.000	0	1.000	366

＊文献（133）のHultgrenの集録から引用

表 23　1127℃における溶融Cu－Sn合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Cu}	x_{Sn}	内部相における Cu の活量*	内部相における Sn の活量*	表面相における Cu の活量	表面相における Snの活量	表面張力の計算値(dyne/cm)
1.0	0	1.000	0	1.000	0	1367
0.9	0.1	0.802	0.007	0.354	0.241	1110
0.8	0.2	0.539	0.072	0.115	0.701	884
0.7	0.3	0.389	0.197	0.052	0.855	740
0.6	0.4	0.284	0.340	0.029	0.914	654
0.5	0.5	0.220	0.467	0.019	0.942	603
0.4	0.6	0.169	0.580	0.013	0.960	567
0.3	0.7	0.125	0.681	0.009	0.972	539
0.2	0.8	0.082	0.784	0.005	0.983	517
0.1	0.9	0.038	0.892	0.002	0.994	500
0	1.0	0	1.000	0	1.000	477

＊文献（133）のHultgrenの集録から引用

表 24　1600℃における溶融Fe－Si 合金の表面相の活量ならびに表面張力の計算値

x_{Fe}	x_{Si}	内部相における Fe の活量＊	内部相における Si の活量＊	表面相における Fe の活量	表面相における Si の活量	表面張力の計算値（dyne/cm）
1.0	0	1.000	0	1.000	0	1729
0.9	0.1	0.860	0.0003	0.558	0.0032	1546
0.8	0.2	0.621	0.0019	0.311	0.0146	1437
0.7	0.3	0.333	0.0122	0.131	0.0688	1334
0.6	0.4	0.128	0.0713	0.0389	0.291	1227
0.5	0.5	0.0511	0.223	0.0114	0.612	1094
0.4	0.6	0.0249	0.406	0.0043	0.807	987
0.3	0.7	0.0128	0.581	0.0018	0.910	909
0.2	0.8	0.0061	0.742	0.0008	0.962	845
0.1	0.9	0.0022	0.885	0.0002	0.990	796
0	1.0	0	1.000	0	1.000	759

＊文献（133）のHultgrenの集録から引用

同図から明らかなように本計算値はいずれの合金系においても実測値と非常によく一致しているといえる。ところで、ここで取り上げた合金のうちFe－Mn、Sn－Pb、Ag－PbおよびCu－Pbについては混合熱の結果[133]から判断して、比較的理想溶体ないしは正則溶体に近い合金系であると考えられるが、Cu－Sn、Fe－Siについては図74および図75に示す混合熱の実測値[133]に見られるように、もはや正則溶体としては取り扱えない合金系である。しかし、そのような合金に対しても本計算値は十分よく成り立っているものと考えられる。

これに対して前述したGuggenheimあるいはHoarらの導いた正則溶体の表面張力の式においては、その適用範囲が主として混合のエネルギーW（$=\Delta H_M/x_i \cdot x_j$）の大きさに依存し、Guggenheimの式では混合熱の値にして約2000 cal/mol程度、またHoarらの式はより実在溶体にまで適用範囲を拡張しようとしてGuggenheimの式を修正したものであるにもかかわらず、結果として高々1000 cal/mol程度の合金系に対してしか適用できないようである。[144]

以上のことから本研究によって求められた溶体の表面相の活量に対する式（7.12）の関係は、その導出過程において成分原子間の相互作用などに関する上述の仮定を導入するなど、必ずしも厳密な理論に立脚するものとは言えないが、そ

れにもかかわらず、そのようにして求められた表面相での活量の値を用いて計算される表面張力の値は、結果として多くの溶融合金の表面張力の実測値を非常によく再現することがわかる。このことはある意味では逆に、本研究での表面相の活量などに対する取り扱いが厳密なものではないにせよ、それ程大きな誤りをおかしていることにはならないことを示唆するものともいえよう。したがって、従来、実験的にはもちろん理論的にも予測し難い物理量と考えられた、溶融合金の表面相における活量の値を比較的単純な式で評価しえたことは、今後それら融体の表面の性質、あるいは製錬反応等の問題を基礎的にとらえる上できわめて意義深いものといえる。

6.5 結　言

実際の冶金プロセスにおける製錬反応等の諸現象を解明しようとする上からは、純物質の融体はもちろん2種類以上の成分からなる多成分系融体の表面あるいは界面の性質についても明らかにする必要があるとの観点から、本研究では製錬に関与する融体の中でもその要となる溶融二元合金を取り上げ、従来から理想溶体に近い合金系の一つと考えられている溶融Ag－Au合金の表面張力を静滴法を用いて測定するとともに、得られた結果ならびに従来の研究成果をもとに合金の表面の性質について熱力学的立場から考察を行なった。その結果を要約すると次のごとくである。

(1) 本測定によって求められた溶融Ag－Au合金の表面張力は、いずれの組成においても温度の上昇とともに直線的に減少していることがわかった。また、本測定値は以前に報告されたBernardらの結果に比べ組成依存の傾向は非常によく似かよったものであるが、値自体は約40 dyne/cm程度大きいものであった。

(2) 溶融Ag－Au合金が理想溶体であると一応仮定して、ButlerあるいはGuggenheimによって導びかれた理想溶体の表面張力の式を適用してみた。その結果、理想溶体としての計算値と本測定値は比較的よく一致しており、このことから理想溶体の表面張力の式が有機溶体のみならず金属溶体に対しても十分適用されることがわかった。

(3) 溶融Ag－Au合金は理想溶体に近い合金系ではあるが、熱力学的定義からす

れば、厳密には正則溶体として取り扱わねばならない。そこで、これら合金にGuggenheimあるいはHoarらによって導かれた正則溶体の表面張力の式を適用してみた。その結果、それらの式から計算された値は必ずしも実測値の傾向を十分よく再現しているとは言い難く、むしろ理想溶体としての計算値の方がよく一致していることが明らかとなった。このことはGuggenheimらの正則溶体の表面張力の式が、必ずしも正則溶体と考えられているすべての溶融合金に適用できるものではないことを示唆しているものと推察された。

(4) 溶融二元合金を構成する各成分金属間の相互作用が、液体内部においても液体表面においてもあまり大きな差異はないものと仮定して、溶体表面相での活量を表わす比較的単純な関係式を導き、さらにそれらの式から求められる活量の値をButlerの式に代入することによって、Ag－Au合金をはじめとする多くの溶融二元合金の表面張力を理論的に求めることができた。

(5) そのようにして求められた表面張力の計算値は、理想あるいは正則溶体はもちろん実在溶体と考えられる複雑な合金系の表面張力に対しても実測値の傾向をよく再現しており、このことから本研究によって求められた表面張力の計算法は、多くの溶融二元合金に対して適用されるものと考えられる。

第7章　総　　括

本研究は、冶金プロセスにおける製錬反応等の諸現象を基礎的に解明しようとする上で不可欠な融体の表面または界面の性質を明らかにすることを目的として、製錬に関与する融体の中でも特に重要な溶融金属および合金を主として取り上げ、それら融体の表面張力について実験的ならびに理論的観点から考察を行なったものである。

第1章は序論で、溶融金属および合金の表面張力を研究することの冶金学的意義ないしは重要性について述べるとともに、従来の研究の現状ならびに問題点について指摘した。

第2章においては、従来、溶融金属の表面張力測定法として最も標準的な方法と考えられてきた静滴法および最大泡圧法の二つの測定法について、測定法の精度、装置あるいは測定条件など、溶融金属の表面張力測定に関する実験上の諸問題について基礎的な観点から考察を行ない、静滴法が測定あるいは結果の処理のし易さという面では最大泡圧法に比べて若干劣っているが、測定誤差の不確定因子の少なさ、測定精度および再現性という点からは優れた測定法であることを明らかにした。

第3章では、溶融金属の表面張力測定において特に留意しなければならない表面活性成分の一つである酸素の問題を定量的な観点から取り上げ、希薄酸素濃度域で行なった溶銅の表面張力測定結果をもとに、それらの問題について考察した。その結果、従来、無視できると考えられてきた非常に希薄な酸素濃度域においてさえも表面張力が減少し、その傾向は低温ほど顕著であることが明らかとなった。さらに、溶融金属の表面張力の温度係数の値が酸素濃度によって変化することを確め、このことから、これまでKrauseらによって報告された溶銅の表面張力が温度の上昇とともに増大する結果が、気相中ないしは試料中に存在する微量酸素などの表面活性成分の影響によって生じたものであることを指摘するとともに、従来の測定値の大きなばらつきの原因についても言及した。

第4章においては、第2章および第3章において得られた溶融金属の表面張力測定に関する基礎的検討結果をもとに、Ag、Au、Cuなどの溶融純金属の表面張

力を広い温度範囲にわたって精度よく測定し、得られた結果を従来の測定値と対比させながら本測定値の有意性について考察した。その結果、本測定値はばらつきも小さく（最大で±２％以下）、従来の比較的信頼できると思われる測定値のほぼ平均的なところに位置していることがわかった。

第５章では、溶融純金属の表面張力を工学的観点に立ち、できるだけ簡単な基本的な物理量で表現することを目的として、現象論的立場から理論的に考察した。その結果、原子間に作用する複雑なポテンシャルを、最隣接原子間のみに働く簡単なポテンシャル（調和振動子のポテンシャル）に置き換えることによって、溶融純金属の表面張力およびその温度変化を原子容あるいは密度のみをパラメータとする比較的単純な式で表わすことができ、それらの式を用いて計算された値は、第４章で求められた本測定値をはじめ多くの金属の表面張力の実測値をよく再現していることが明らかとなった。さらにそれら溶融純金属の表面張力に対してなされた理論的な考えを、冶金プロセスにおけるより実際の問題と関係づけていくために、溶融金属と同様に製錬過程で重要と考えられる酸化物などの化合物融体の表面張力、さらには製錬反応を理解する上での基礎となる表面吸着の問題等に関して考察を行なった。その結果、融点近傍における溶融純金属の表面張力に関して求められた表面張力と、（融点）／（原子容）$^{2/3}$ の関係は物理的には相応状態の原理が成り立っており、このことから溶融金属に限らず他の多くの化合物融体に対しても適用できる関係であることがわかった。そこで、アルカリ金属のハロゲン化物、溶融塩、酸化物などの多くの化合物融体にそれらの関係を適用してみたところ、非常によい一致で成り立っていることが明らかとなった。また、溶融金属表面での吸着に対しても、これまで直接的には結びつけることのできなかった吸着と表面張力の関係を比較的単純な形で表現することができた。さらに、測定がきわめて難しく冶金学的にも重要なMo、W、Ti などの高融点金属の表面張力の温度係数の値を予測することができた。

第６章では、実際の冶金プロセスにおける製錬反応等の諸現象を解明しようとする上からは、純物質の融体はもちろん多成分系融体の表面あるいは界面の性質についても明らかにしなければならないとの観点から、溶融二元系合金の表面張力について実験、理論の両面から考察を行なった。その結果、溶融二元合金を

構成する各成分金属間の相互作用が、液体内部においても液体表面においてもあまり大きな差異はないとの仮定のもとに、溶体表面相での活量を表わす式を導き、それらの式から求められる活量の値をButlerの式に代入することによって溶融二元合金の表面張力を理論的に求めることができた。そのようにして求められた表面張力の計算値は、理想あるいは正則溶体はもちろん、実在溶体と考えられる複雑な合金系の表面張力に対しても実測値の傾向をよく再現しており、このことから本研究によって求められた表面張力の計算法は、一般の多くの溶融合金に対して適用されるものであることが明らかとなった。さらに、従来、実験的にはもちろん理論的にも予測し難い表面相での活量を比較的単純な式で評価しえたことは、融体表面の性質あるいは反応等の問題をより基礎的に把握していく上で益するところ大であるといえる。

ところで、現在の冶金プロセスにおいて表面または界面現象の関与する諸現象は、鉄鋼製錬過程一つをとってみてもメタルの耐火物への浸透、耐火材へのスラグアタック、スラグの泡立ち、脱酸生成物の拡散凝集成長、介在物の凝集、分離あるいは連鋳メニスカスの形状などきわめて多いといえる。本研究によって求められた製錬に関与する融体の表面または界面の性質に関する体系的な成果は、それらの問題を基礎的に解明するための有益な情報を提供するばかりでなく、工業的な問題に対する解決策を見い出す上で裨益するところが大きいと思われる。

謝　　辞

本研究は大阪大学工学部冶金工学教室において、大阪大学名誉教授足立彰博士、元大阪大学教授徳元清二博士ならびに大阪大学教授森田善一郎博士の御指導と御鞭撻をいただいて遂行し得たものであります。ここに心から謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学教授荻野和巳博士、幸塚善作博士、稔野宗次博士ならびに三谷裕康博士には、有益な御討論と御助言をいただきましたことを厚く御礼申し上げます。

また、研究を遂行するにあたって、種々の御助言をいただいた大阪大学講師飯田孝道博士、同助手喜多善史氏、同技官上田満氏および研究室内外の皆様に深く感謝致します。

なお、本研究の経費の一部は文部省科学研究費の補助によったことを附記して謝意を表します。

また、本研究遂行中、財団法人作行会より研究助成金を賜わりました。記して深謝の意を表します。

参　考　文　献

(1) 坂尾　弘、向井楠宏：鉄と鋼、63 (1977), 513.

(2) R.D.Pehlke and J.F.Elliott：Trans.AIME, 224 (1963), 844.

(3) 長　隆郎、井上道雄：鉄と鋼、54 (1968), 19.

(4) G.Quincke：Pogg.Ann.Phys.Chem., 105 (1858), 1. Phil.Mag., 38 (1869), 81.

(5) B.C.Allen：Liquid Metals, Chemistry and Physics, editor, S.Z.Beer, Marcel Dekker Inc., New York (1972), 161.

(6) E.Libman：Phys.Rev., 29 (1927), 911.

(7) W.Krause, F.Sauerwald and M.Michalke：Z.anorg.u.allg.Chem., 181 (1929), 353.

(8) G.Becker, F.Harders and H.Kornfeld：Arch.Eisenhüttenwes., 20 (1949), 363.

(9) G.Metzger：Z.Phys.Chem., 211 (1959), 1.

(10) B.C.Allen and W.D.Kingery：Trans.AIME, 215 (1959), 30.

(11) P.P.Pugachevich and V.I.Yashkichev：Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim. Nauk, (1959), 782.

(12) Y.V.Naidich and V.E.Eremenko：Fiz.Met.i Metallov., 11 (1961), 62.

(13) F.Pawlek, W.Thielsch and W.Wuth：Metall., 15 (1961), 1076.

(14) W.Gans, F.Pawlek and A.Ropenack：Z.Metallk., 54 (1963), 147.

(15) I.Lauermann and F.Sauerwald：Z.Metallk., 55 (1964), 604.

(16) S.K.Rhee：J.Amer.Ceramic Soc., 53 (1970), 639.

(17) J.P.Borel：Compt.Rend., 275 [C] (1972), 845.

(18) J-C.Joud, N.Eustathopoulos, A.Bricard and P.Desré：J.Chim.Physique, 70 (1973), 1290.

(19) G.Lang：J.Inst.Met., 101 (1973), 300.

(20) 日本鉄鋼協会編：溶鉄、溶滓の物性値便覧、(1972).

(21) 荻野和巳、野城　清、越田幸男：鉄と鋼、59 (1973), 1380.

(22) M.E. Fraser, W−K. Lu, A.E.Hamielec and R.N. Murarka : Met. Trans., 2 (1971), 817.

(23) R.N.Murarka, W−K. Lu and A.E. Hamielec : Canadian Met. Quar., 14 (1975), 111.

(24) 門間改三、須藤　一：金属学会誌、24 (1960), 374, 377, 544.

(25) T.E.O' Brien and C.D. Chaklader : J. Amer. Ceramic Soc., 57 (1974), 329.

(26) P. Kozakevitch and G. Urbain : Mém. Sci. Rev. Mét., 58 (1961), 517.

(27) R. Eötvös : Wied. Ann., 27 (1886), 456.

(28) W. Ramsay and J. Shields : J. Chem. Soc., 63 (1893), 1089.

(29) M. Katayama : Sci. Rep. Tohoku Univ., 4 (1915), 373.

(30) 中垣正幸：表面状態とコロイド状態、東京化学同人、(1968).

(31) D.B.McLeod : Trans. Faraday Soc., 19 (1923), 38.

(32) S. Sugden : J. Chem. Soc., 125 (1924), 1177.

(33) たとえば、近藤　保：界面化学、三共出版、(1970), 23.

(34) 原島　鮮：液体論、岩波書店、(1954).

(35) L.S. Kassel and M.Muskat : Phys. Rev., 40 (1932), 627.

(36) R.H. Fowler : Proc. Roy. Soc., A 159 (1937), 229.

(37) J.G. Kirkwood and F.P. Buff : J. Chem. Phys., 17 (1949), 338.

(38) A. Harashima : J. Phys. Soc. Japan, 8 (1953), 343.

(39) M.V. Berry and S.R. Reznek : J. Phys. A, 4 (1971), 77.

(40) C.A. Croxton and R.P. Ferrier : J. Phys. C, 4 (1971), 1909.

(41) G.M.Nazarian : J. Chem. Phys., 56 (1972), 1408.

(42) P.D. Shoemaker, G.W. Paul and L.E.Marc De Chazal : J. Chem. Phys., 52 (1970), 491.

(43) 下地光雄：金属学会報、5 (1966), 551.

(44) P.A. Egelstaff : An Introduction to the Liquid State, Academic Press, (1967).：廣池和夫、守田　徹訳：液体論入門、吉岡書店、(1971).

(45) 戸田盛和、松田博嗣、樋渡保秋、和達三樹：液体の構造と性質、岩波書店、

(1976).
(46) 早稲田嘉夫、大谷正康：金属学会誌、36(1972), 1016.
(47) S. Ono：Memoirs Fac. Eng. Kyushu Univ., 16(1947), 195.
(48) G. W. Woodbury：J. Chem. Phys., 57(1972), 847.
(49) J. A. Barker：Lattice Theories of the Liquid State, Pergamon Press, (1963).
(50) D. V. Gogate and D. S. Kothari：Phil. Mag., 20(1935), 1136.
(51) A. S. Skapski：J. Chem. Phys., 16(1948), 389.
(52) R. Defay and I. Prigogine：Surface Tension and Adsorption, Longmans, Green and Co Ltd., (1966).
(53) R. A. Oriani：J. Chem. Phys., 18(1950), 575.
(54) D. W. G. White：Met. Rev., 13(1968), 73.
(55) J. W. Taylor：Metallurgia, 50(1954), 161.
(56) たとえば、日本化学会編：実験化学講座、界面化学、丸善、(1956).
(57) たとえば、関根幸四郎：表面張力測定法、理工図書、(1957).
(58) 向井楠宏、坂尾　弘、佐野幸吉：鉄鋼基礎共同研究会、溶鋼溶滓部会シンポジウム資料、(1967), 103.
(59) R. N. Murarka and W-K. Lu：Met. Trans., 2(1971), 2949.
(60) D. W. G. White：Trans. ASM, 55(1962), 757.
(61) S. Sugden：J. Chem. Soc., 121(1922), 858.
(62) M. Cantor：Wied. Ann., 47(1892), 399.
(63) A. Ferguson：Phil. Mag., 28(1914), 128.
(64) R. Schrödinger：Ann. Physik, 46(1915), 413.
(65) 川合、白石、山田：鉄鋼基礎共同研究会、溶鋼溶滓部会第5分科会資料、(1970).
(66) Yu. V. Naidich：Kontaktnuie Yavleniya v Metallicheskif Rasplavaf, Naukova Dumka, Kiev, (1972), 66.
(67) O. W. Porter：Phil. Mag., 9(1930), 1065.
(68) K. I. Vashchenko and A. P. Rudoi：Izv. Vusov. Chernaya Metal, 9(1959),

133.

(69) F. Wolf and F. Sauerwald : Kolloidh Zh., 118 (1950), 1.

(70) 荻野和巳、野城　清、大石恵一郎：私信

(71) 川合保治、岸本　誠、鶴　博彦：金属学会誌、 37 (1973), 668.

(72) 斎藤恒三、天辰正義、渡辺俊六：東北大学選鉱製錬研究所報告、25 (1969), 67.

(73) P. S. de Laplace : Mechanique celeste, Supplem. au Livre, 10 (1806).

(74) F. Bashforth and S. C. Adams : An Attempt to Test the Theories of Capillary Action, Cambridge Univ. Press, (1883).

(75) T. R. Hogness : J. Amer. Chem. Soc., 43 (1921), 1621.

(76) L. L. Bircumshaw : Phil. Mag., 2 (1926), 341.

(77) Y. Matuyama : Sci. Rep. Tohoku Univ., 16 (1927), 555.

(78) L. L. Bircumshaw : Phil. Mag., 17 (1934), 181.

(79) D. A. Melford and T. P. Hoar : J. Inst. Metals, 85 (1956-'57), 197.

(80) E. Pelzel : Berg-u. Hüttenmänn. Monatsh. Montan. Hochschule Leoben, 93 (1948), 248.

(81) I. Lauermann, G. Metzger and F. Sauerwald : Z. Phys. Chem., 216 (1961), 43.

(82) O. A. Timofeevicheva and V. B. Lazarev : Izv. Akad. Nauk. Met. i Topl., (1961), 147.

(83) S. M. Kaufman and T. J. Whalen : Acta Met., 13 (1965), 797.

(84) D. W. G. White : Met. Trans., 2 (1971), 3067.

(85) 向井楠宏：金属学会誌、 37 (1973), 482.

(86) H. T. Greenaway : J. Inst. Metals, 74 (1948), 133.

(87) D. J. Harvey : Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), 266.

(88) R. F. Bunshah, Ed. : Techniques of Metals Research Vol. IV, Part 1, Physicochemical Measurements in Metals Reseach, Part 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1970), 328.

(89) 幸塚善作、森山徐一郎：金属学会報、 10 (1971), 28.

(90) G. Derge, Ed. : Basic Open Hearth Steelmaking, AIME, 3rd Ed. (1964), 576.

(91) 佐野幸吉、坂尾　弘：金属学会誌、19 (1955), 432, 435.

(92) 渡辺俊六、斎藤恒三：金属学会誌、35 (1971), 554.

(93) たとえば、E. A. Guggenheim : Mixture, Oxford Press, (1952), 169.

(94) D. W. G. White : Met. Trans., 3 (1972), 1933.

(95) V. B. Lazarev : Russ. J. Phys. Chem., 36 (1962), 211.

(96) D. W. G. White : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 796.

(97) E. Gebhardt and S. Dorner : Z. Metallk., 42 (1951), 353.

(98) H. R. Thresh, A. S. Crawley and D. W. G. White : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 819.

(99) G. Bernard and C. H. P. Lupis : Met. Trans., 2 (1971), 555.

(100) A. Bondi : Chem. Revs., 52 (1953), 417.

(101) 足立　彰、森田善一郎、喜多善史、笠間昭夫、浜松茂喜：金属学会誌、35 (1971), 1188.

(102) W. A. Harrison : Pseudopotentials in the Theory of Metals, W. A. Benjamin Inc., New York, (1966).

(103) M. D. Johnson, P. Hutchinson and N. H. March : Proc. Roy. Soc., A282 (1964), 283.

(104) Y. Waseda and K. Suzuki : Phys. stat. sol., b49 (1972), 643.

(105) F. A. Lindemann : Phys. Z., 11 (1910), 609.

(106) たとえば、N. F. Mott : Proc. Roy. Soc., 146 (1934), 465.

(107) B. C. Allen : Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 1175.

(108) F. Schytil : Z. Naturforsch., 4 (1949), 191.

(109) C. Kittel : Introduction to Solid State Physics, 2nd and 4th Ed., John Wiley & Sons, (1956).

(110) R. N. Lyon : Liquid-Metals Handbook, 2nd Ed., (1952).；理化学辞典、岩波書店、(1971).

(111) D. A. Young and B. J. Alder : Phys. Rev., A3 (1971), 364.

(112) たとえば、文献(111)にGrosseらの求めたT_cの値がまとめて示されている。

(113) A. V. Vanyukov and V. Ya. Zaitsev : Slag and Matte in Non-Ferrous Metallurgy, Izdatelistvo Metallurgir, Moskva (1969).

(114) S. Tokumoto, A. Kasama and Y. Fujioka : Tech. Rep. of Osaka Univ., 22 (1972), 453.

(115) たとえば、I. K. Kikoin and A. P. Senchenkov : Phys. Metals and Metall., 24 (1967), 74.

(116) 米沢富美子、渡部三雄、遠藤裕久：物理学会誌、29 (1974), 665.

(117) 東京天文台編纂：理科年表、丸善、45 (1972), 物21.

(118) J. W. Taylor : J. Inst. Metals, 83 (1954-'55), 143.

(119) D. J. Steinberg : Met. Trans., 5 (1974), 1341.

(120) N. W. Ashcroft and J. Lekner : Phys. Rev., 145 (1966), 83.

(121) Y. Waseda and S. Tamaki : Phil. Mag., 32 (1975), 273.

(122) J. W. Taylor : Phil. Mag., 46 (1955), 867.

(123) L. L. Bircumshaw : Phil. Mag., 12 (1931), 596.

(124) たとえば、クールソン著、関　集三ら共訳：化学結合論、岩波書店、(1953).

(125) L. Pauling : The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, (1960).

(126) J. W. Gibbs : Collect. Works, 1 (1878), 219.

(127) J. A. V. Butler : Proc. Roy. Soc., A135 (1932), 348.

(128) E. A. Guggenheim : Trans. Faraday Soc., 41 (1945), 150.

(129) J. W. Belton and M. G. Evans : Trans. Faraday Soc., 41 (1945), 1.

(130) T. P. Hoar and D. A. Melford : Trans. Faraday Soc., 53 (1957), 315.

(131) 門間改三、須藤　一：金属学会誌、25 (1961), 65.

(132) 久保亮五編：大学演習熱学・統計力学、裳華房、(1961), 147.

(133) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley : Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American

Soc. for Metals, (1973).

(134) M.M. Chaudhri, P.K. Katti and M.N. Baliga : Trans. Faraday Soc., 55 (1959), 2013.

(135) F.B. Sprow and J.M. Prausnitz : Trans. Faraday Soc., 62 (1966), 1105.

(136) S.K. Suri and V. Ramakrishna : J. Phys. Chem., 72 (1968), 3073.

(137) G.L. Gains : Trans. Faraday Soc., 65 (1969), 2320.

(138) G.L. Gains : J. Phys. Chem., 73 (1969), 3143.

(139) R. Defay and I. Prigogine : Trans. Faraday Soc., 46 (1950), 199.

(140) S.G. Davison and J.D. Levine : Solid State Physics, 25 (1970), 1.

(141) K. Kalkstein and P. Soven : Surface Sci., 26 (1971), 85.

(142) N.D. Lang : Solid State Physics, 28 (1973), 225.

(143) V.A. Rudenko and N.V. Talstoguzov : Izv.VUZov. Cher. Met., No. 12 (1968), 6.

(144) 笠間昭夫、乾　隆信、森田善一郎：金属学会誌投稿中.

本論文に関連した発表論文

1. "最大泡圧法による溶融Pb－Sn 系合金の表面張力測定について"
   金属学会誌、35（1971），1188.
2. "Surface Tension of Liquid Pb－Sn Alloys Measured by the Maximum Bubble Pressure Method"
   Technology Reports of the Osaka Univ., 22（1972），93.
3. "Measurements of Density and Surface Tension of Copper Matte"
   Technology Reports of the Osaka Univ., 22（1972），453.
4. "融点近傍における金属液体の表面張力について"
   金属学会誌、38（1974），177.
   学振第19委員会第3分科会製鋼反応協議会資料、19委－9838，反応－390（1975）.
5. "希薄酸素濃度域における溶銅の表面張力について"
   金属学会誌、40（1976），787.
6. "溶融金属の表面張力の温度変化について"
   金属学会誌、40（1976），1030.
   学振第19委員会第3分科会製鋼反応協議会資料、19委－9958，反応－410（1976）.
7. "溶融金属の表面張力"
   金属学会報、15（1976），743.
8. "溶融二元系合金の表面張力に関する一考察"
   学振第19委員会第3分科会製鋼反応協議会資料、19委－10082，反応440（1978）
9. "溶融Ag－Au合金の表面張力について"
   金属学会誌、投稿中.
10. "溶融Cu－(Fe,Co,Ni)合金の表面張力について"
    金属学会誌、投稿予定.