

## 熔融金属の動的表面張力の測定法

研究代表者 大阪市立大学大学院工学研究科 加藤健司

共同研究者 大阪市立大学大学院工学研究科 脇本辰郎

### 1. はじめに

冶金プロセスの多くの工程において金属は熔融状態にあり、界面において様々な吸着や拡散、化学反応が生じる<sup>(1)</sup>。このため、冶金プロセスを的確に把握するためには、界面の物理的・化学的性質を理解しておくことが重要である。また、スラグの泡立ちや耐火物への金属の浸食等のプロセス上の問題についても、界面の性質が強く関わっている。このため、熔融金属界面に関する研究が多数なされている<sup>(2)</sup>。特に表面張力は重要な表面物性であり、これまでに様々な金属に対する測定値が得られている<sup>(3)</sup>。しかし、得られている測定値のほとんどは、表面張力が平衡値に達した後の静的表面張力である。

一方、実際の冶金プロセスでは、ガスの吹き込み等により、常に界面の生成と消失がある<sup>(4)</sup>。界面で物質移動が生じることを考えると、界面が消失するまでに表面張力が平衡値に達するとは限らない。したがって、熔融金属界面の挙動を理解するためには時間変化する表面張力、すなわち動的表面張力を明らかにする必要がある。また、微量の熔融したの液滴を電子回路基板に連続的に噴射して配線を行う技術<sup>(5)</sup>や熔融金属の液噴流を微粒化させて金属粒子を製造する技術<sup>(6)</sup>では、雰囲気中の酸素の吸着に起因する表面張力の変化が問題となっており、ms オーダーの動的表面張力を測定できる手法が求められている。

一般には、動的表面張力を測定する手法として、最大泡圧法（図1）と振動ジェット法（図2）が知られている。最大泡圧法では、液体中に気体を噴出させ、気泡を膨張させながら圧力を測定し、その最大値と経過時間より動的表面張力を測定する。また、振動ジェット法では、楕円形のノズルから噴流を噴出させ、振動しながら流下する楕円形噴流の波長を様々な位置（経過時間）で測定して表面張力を求める。界面活性剤溶液を対象とした測定にこれらの手法がしばしば用いられるが、前者は計測制御が複雑で装置が高価であり、後者は波長を精度よく測定するのが困難といった問題がある。そこで著者らは、より簡便な測定法として、水平方向に低速で噴出した直径 1mm 程度の円形液体

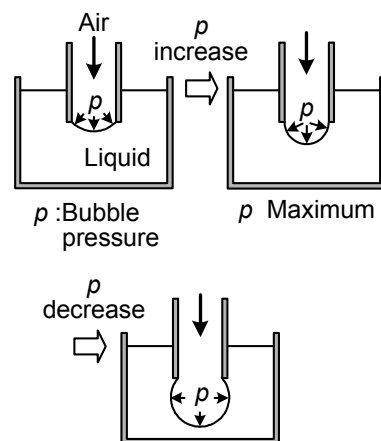


図1 最大泡圧法の測定原理

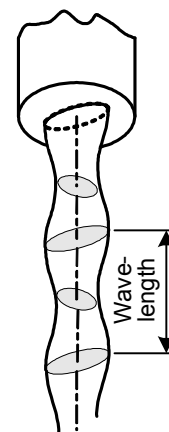


図2 振動ジェット法の測定原理

噴流（キャピラリージェット）が下降する軌跡に基づいて測定する手法を提案し，界面活性剤溶液を測定して本手法の妥当性を示した<sup>(7)</sup>．本手法は，溶液に直接接触れることなく，単純な噴流形状の測定から動的表面張力が求められる利点がある．本手法のもつ特長を活かし，従来測定例のほとんどない，高温の熔融金属の動的表面張力の測定を行うことが本課題の最終目標である．本研究では，第一段階として，低融点のウッドメタル(融点 70°C)を対象に，酸素吸着による数十 ms オーダーの表面張力の時間変化の測定を行った．

## 2. 噴流形状の解析

本研究では，噴流の軌跡を予測する理論モデルを利用して，液体の動的表面張力を測定する<sup>(7)</sup>．直径 1mm 程度の小径の孔から低速で液体を水平に噴出させ，液体の慣性力と表面張力の比であるウェーバー数を 1 程度とすると噴流の軌跡は液体の表面張力の影響を顕著に受ける．以下では，噴流形状を決定する理論モデルについて説明する．

図 3 に示すように，円形オリフィスから一様な速度分布で水平に噴出する液体噴流を考える．噴流中心軸と噴出口の交点を座標原点とし，水平方向座標を  $x$ ，鉛直上向き座標を  $y$ ，噴流の中心軸に沿った座標を  $s$  とする．オリフィス出口で形成された液表面は流れとともに下流に移動するので，表面が座標  $s$  の位置に到達するまで

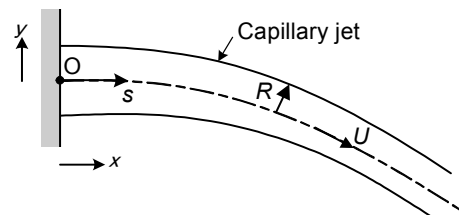


図 3 キャピラリージェット

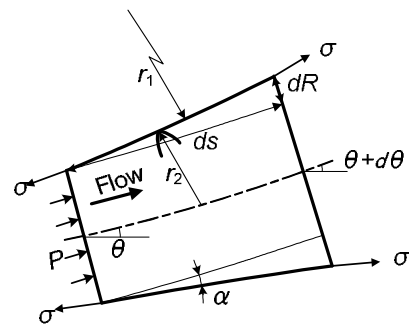


図 4 噴流の微小要素

には，ある一定の時間を要する．したがって，動的表面張力の効果により，表面張力は座標  $s$  に依存して変化する．局所の噴流の半径を  $R$ ，速度を  $U$  として長さ  $ds$  の噴流の微小要素を図 4 に示す．図中の  $P$  は圧力， $\sigma$  は液体の表面張力を表す．噴流中心軸の水平に対する傾斜角を  $\theta$ ，噴流半径の広がり角を  $\alpha$  とすると， $R$  と  $\alpha$  には以下の幾何学的関係がある．

$$\frac{dR}{ds} = \tan \alpha \quad (1)$$

この微小要素における運動量変化と作用する種々の力について考察する．なお，本実験の条件ではキャピラリー数が  $10^{-3}$  のオーダーで極めて小さく，粘性力は無視できる．噴流の断面形状を円形と仮定すると，微小要素を通過する単位時間当たりの運動量  $M$  と噴流断面に加わる圧力  $P$  は次のように求められる．

$$M = \pi R^2 \rho U^2 = \frac{\rho Q^2}{\pi R^2} \quad (2)$$

$$P = \sigma \left( \cos \alpha \frac{d\alpha}{ds} + \frac{\cos \alpha}{R} \right) \quad (3)$$

ここで、 $\rho$  は液体の密度、 $Q$  は体積流量を表す。微小要素に作用する圧力、表面張力および重力と噴流の運動量変化との釣り合いから、 $s$  方向と  $s$  と垂直な方向の運動方程式は次式で表される。

$$\frac{dM}{ds} = -\frac{d}{ds} (\pi R^2 P + 2\pi R \sigma \cos \alpha) - \pi R^2 \rho g \sin \theta \quad (4)$$

$$M \frac{d\theta}{ds} = -\pi R^2 P \frac{d\theta}{ds} + 2\pi R \sigma \cos \alpha \frac{d\theta}{ds} - \pi R^2 \rho g \cos \theta \quad (5)$$

ここで、 $g$  は重力加速度を表す。液体表面における吸着等を想定すると、表面が形成されてから経過した時間（以下、表面経過時間と表記）によって、式(3)~(5)中の表面張力  $\sigma$  が変化する。したがって、座標  $s$  における噴流の表面経過時間  $t_s$  を求めて  $\sigma$  を与える必要がある。噴流表面は噴口で形成された後、流れとともに速度  $U$  で流下するので、表面経過時間  $t_s$  は次式で表される。

$$\frac{dt_s}{ds} = \frac{1}{U} = \frac{\pi R^2}{Q} \quad (6)$$

本研究では、表面の酸化による表面張力変化を想定し、 $t_s$  における表面張力  $\sigma(t_s)$  が、無酸素環境下での表面張力  $\sigma_0$  から平衡状態の表面張力（静的表面張力） $\sigma_s$  まで単調減少または単調増加すると仮定して以下の式で与えた。

$$\sigma(t_s) = \sigma_s + \frac{\sigma_0 - \sigma_s}{1 + (t_s / t_r)^n} \quad (7)$$

ここで、 $n$  と  $t_r$  は表面張力変化の関数形と時間スケールを定める定数である。式(7)は一般に界面活性剤溶液の動的表面張力について与えられる式であり、本研究でもこれを適用した。

4つの未知数  $R, \alpha, \theta, t_s$  を含む常微分方程式、式(1)および式(4)~(6)は、オリフィス出口における境界条件を与えることにより、数値的に解くことができる。提案する測定法では、これらの式をルンゲクッタ法により解き、噴流形状を求めて実測した噴流形状と比較する。最小2乗法により、実測の形状を最も良く近似できる  $n$  と  $t_r$  を求めて、式(7)より液体の動的表面張力を算出した。

### 3. 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図5に示す。試料となる液体金属には融点が  $70^\circ\text{C}$  のウッド合金(Bi:50%,

Pb:26.7%, Sn:13.3%, Cd:10%)を用いた。まず、試料をグローブボックス①内に入れ、ボックス内にアルゴンガスを導入して雰囲気を所定の酸素濃度 ( $C=0\sim 20.7\%$ ) に維持した。本試料は共晶合金であり、試料内に不純物が含まれていると融点でも固形物が生じる。そこで、実験前に試料を融点に維持して固形物を取り除いた。また、試料内に溶存している酸素を除去するため、熔融した試料をアルゴンガスでバブリングした。試料の体積と質量から求められる密度は何れの酸素濃度においても  $\rho=9473\text{kg/m}^3$  であった。その後、試料をステンレス容器②に移し、ヒーター③を用いて液温を  $105^\circ\text{C}$  に維持しながら直径  $1.5\text{mm}$  の真鍮製オリフィス④から水平に液噴流を噴出させた。噴出流量を重量法で測定し、液噴流が下降する形状をカメラ⑤で撮影した。本手法では式(1)および式(4)～(6)の境界条件として、オリフィス出口における噴流半径  $R$  と噴出角度  $\theta$  を与える必要があるが、噴流に縮流と僅かな偏向が起こるため、これらの値は噴口の半径( $=0.75\text{mm}$ )と設置角度( $=0^\circ$ )に一致しない。そのため、酸化が起こらない  $C=0\%$  における静的表面張力  $\sigma_0$  を別に懸滴法<sup>(8)</sup>で測定し、 $\sigma_s(t_s)$  を  $\sigma_0$  で一定として理論計算した噴流形状と  $C=0\%$  における実測の噴流形状が一致する条件から、これらの値を求めた。また、式(7)中における  $\sigma_s$  を与えるため、各酸素濃度における液体の静的表面張力も懸滴法で測定した。以上の測定結果を用いて、式(1)および式(4)～(6)を様々な  $n$  と  $t_r$  で計算して噴流形状を求め、実測結果と比較して最も良い近似を与える  $n$  と  $t_r$  から動的表面張力を求めた。

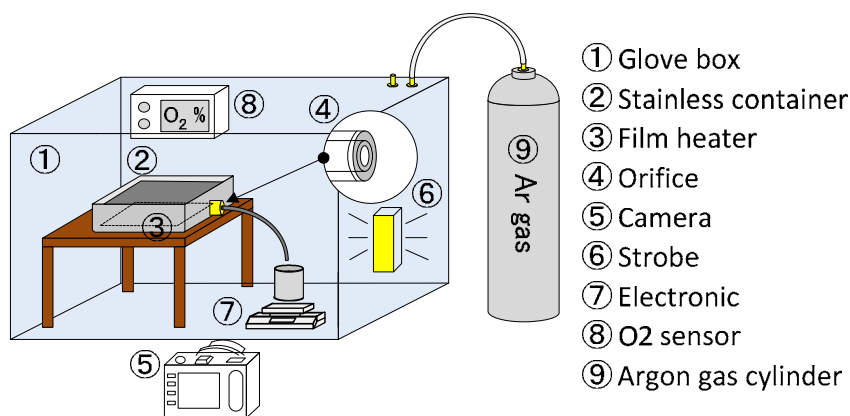


図5 実験装置

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 懸滴法による表面張力の測定結果

本節では、各酸素濃度における静的表面張力を懸滴法で測定した結果について述べる。懸滴は、ガラス製シリンジを用いて、直径  $1.25\text{mm}$  の円形ノズルから鉛直下向きにウッドメタルを押し出して作成した。 $C=0\%$  における懸滴の様子を図6に示す。図6のような画像から懸滴の輪郭形状を抽出し、ADSA 法<sup>(9)</sup>により表面張力を求めた。本測定では、懸滴を作成してから  $10, 30, 60, 90, 120\text{s}$  後の懸滴形状から測定値を求めて、この時間スケールにおける測定値の変化を確かめた。測定結果を図7に示す。横軸は懸滴生成後からの経過時間、縦軸は表面張力を表す。何れの酸素濃度においても測定値は測定精度程度(約  $3\text{mN/m}$ )しかばらついておらず、一定であることがわかる。このことから、 $10$  秒以上の時間スケールでは表面張力は

平衡値に達していると判断できる。酸素濃度による変化に注目すると、 $C=1.0\%$ における測定値は  $C=0\%$ のそれより小さくなっている。一般に酸素の吸着により表面張力は小さくなることが指摘されており<sup>③</sup>、本測定においても酸素の吸着により小さくなったものと考えられる。一方で、 $C=20.7\%$ における測定値は無酸素時より大きい。この原因については今後の検討が必要であるが、高酸素環境下で合金成分の偏析が進行するなどして、表面付近の成分割合が変化したことなどが考えられる。

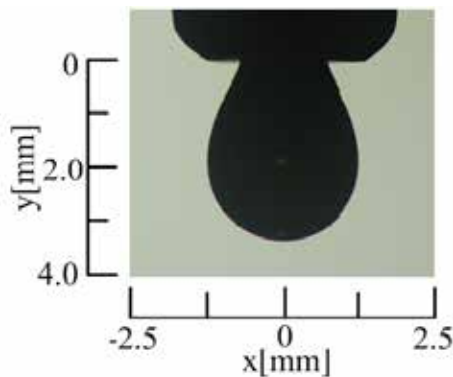


図6 懸垂液滴( $C=0\%$ )

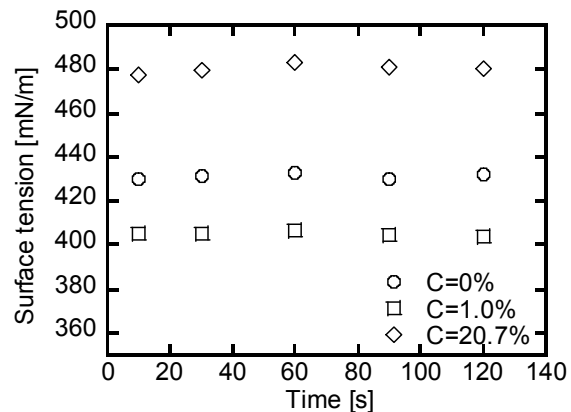


図7 懸滴法による表面張力の測定結果

### 3. 2 キャピラリージェット法による動的表面張力の測定結果

各酸素濃度におけるキャピラリージェットの様子を流量  $Q=9.2\times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$  の場合について図8に示す。本測定法では流量  $Q$  が小さいほど表面張力による軌跡の変化が大きくなり、測定精度が向上するが、様々な流量で噴流を観察したところ、低流量の特に高酸素の条件で噴流にくびれや変動が生じた。そこで、安定した噴流形状と測定精度の維持の両者を考慮して、本実験では図8の流量で測定を行った。1回の測定で図8に示す噴流の画像を20枚撮影し、噴流の輪郭を抽出・平均して噴流中心軸の座標を求めた。その結果を図9に示す。図9では軌跡の座標を酸素濃度毎に下にずらして示している。この図では酸素濃度による軌跡の差が明らかではないが、 $C=0\%$ の軌跡とその他の酸素濃度における軌跡の  $y$  座標の差  $\Delta y$  を求めると図10の通りとなる。図10より、 $C=0.1\%$ および  $20.7\%$ の軌跡は  $C=0\%$ のそれぞれ上または

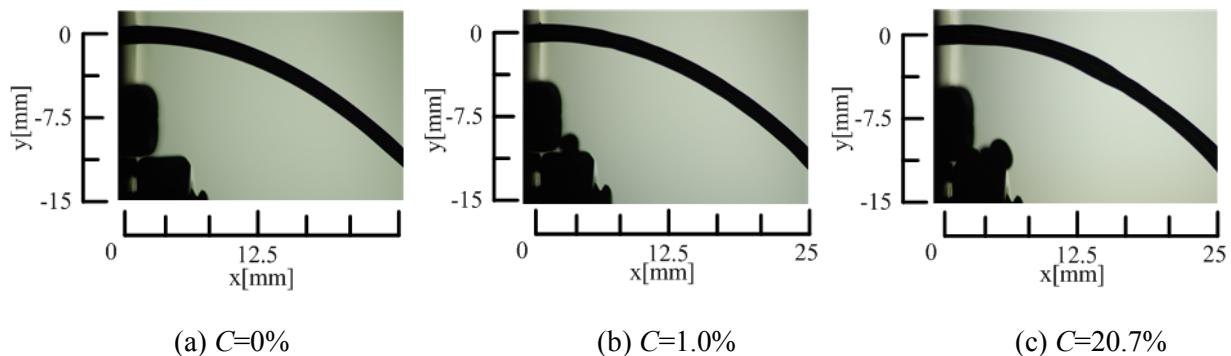


図8 噴流の様子 (流量  $9.2\times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ )

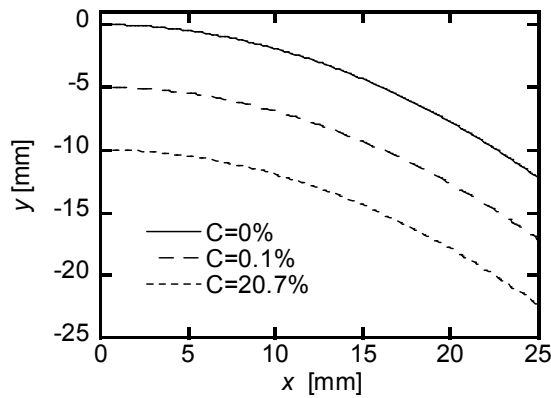


図9 噴流中心軸の軌跡

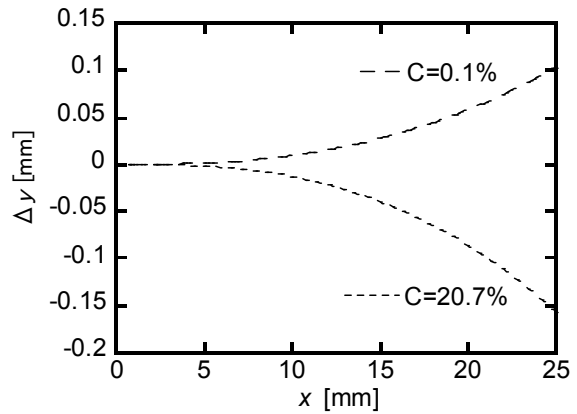


図10 軌跡の差

下にあることがわかる. 複数回の測定を行ったところ, その差は  $x=25\text{mm}$  においてそれぞれ  $+103\pm 10\mu\text{m}$ ,  $-157\pm 15\mu\text{m}$  であり, 画像の測定精度( $=10\mu\text{m}$ )よりも有意に大きい値となった. 液体の密度および噴流の噴出速度は同じであることから, この軌跡の差は表面張力の変化に由来するものである. 最終的な動的表面張力の算出には 6 回の軌跡の測定結果を用いた.

動的表面張力の測定結果を図 11 に示す.

横軸は表面経過時間  $t_s$ , 縦軸は表面張力を

表す. 図中の水平線は  $C=0\%$ における表面張力の値  $\sigma_0=431\text{mN/m}$  を示している.  $C=1.0\%$ の場合, 表面張力は  $\sigma_0$  から時間とともに減少し, 平衡値である  $405\text{mN/m}$  に達する. 変化の時間スケールを定める  $t_r$  の値は  $10.1\text{ms}$  となった. この値は表面張力の減少の  $50\%$  が完了する時間, すなわち表面張力が  $\sigma_s+0.5(\sigma_0-\sigma_s)$  の値になるまでの時間を表す. この計測結果から, 極めて短い時間で液面に酸素が吸着されるものと考えられる. 一方,  $C=20.7\%$ の場合, 表面張力は  $\sigma_0$  から時間とともに増大して平衡値  $480\text{mN/m}$  に達する.  $t_r$  の値は  $16.4\text{ms}$  であり, やはり短い時間で表面張力が変化することが明らかとなった.

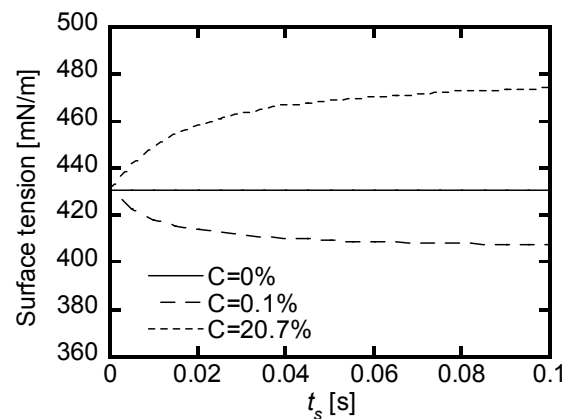


図11 動的表面張力

本測定法の測定精度は噴流の軌跡の測定誤差で定められ, その誤差は画像の測定精度と噴流の僅かな変動による軌跡のばらつきに基づいて発生する. 今回の測定では, 軌跡の測定誤差は  $C=0\%$  で  $\pm 5\mu\text{m}$  程度,  $C=1.0\%$  および  $C=20.7\%$  で  $\pm 10\sim 15\mu\text{m}$  程度であり, これによる  $t_r$  の誤差は  $\pm 1.5\text{ms}$  程度になると見積もられる.

#### 4. 結 論

水平に噴出する液噴流の形状に基づいて, 液体金属の動的表面張力を簡便に測定する方法を提案した. 噴流の形状を予測する理論モデルを構築し, 理論解析による噴流形状と実験による噴流形状が一致する条件を用いて低融点液体金属 (ウッド合金) の動的表面張力を測定した. その結果, 雰囲気中の酸素濃度が  $1.0\%$  の場合には酸素の吸着により  $10\text{ms}$  程度のごく

短い時間スケールで表面張力が低下すること，および酸素濃度が 20.7%の場合には，16ms 程度の時間スケールで表面張力が上昇することを明らかにした。

## 謝 辞

本研究は 2012 年度 JFE21 世紀財団技術研究助成より援助を受けた。ここに感謝の意を表する。

## 参考文献

- (1) 日本金属学会編，金属物理化学，日本金属学会発行(1982),115-136.
- (2) 坂尾弘，向井楠宏，”鉄鋼製錬過程における界面現象”，鉄と鋼，63-3(1977),513-536.
- (3) 飯田孝道，”液体金属の物性(IV) 液体金属の表面張力と電子輸送的性質”，溶接学会誌，63-3(1994),140-145.
- (4) 日本金属学会編，鉄鋼製錬，日本金属学会発行(1979),204-306.
- (5) D. J. Hayes, D. B. Wallace, M. T. Boldman, et al, “Picoliter solder droplet dispensing,” Microcircuits and Electronic Packaging 16(1993), 173–180.
- (6) 鈴木孝司，加藤聖美，水野剛彦，玉木賢治，”電氣的に雰囲気制御された液体金属噴流の分裂挙動（金属粒子製造プロセスの模擬実験研究）”，混相流，24-5(2011),649-656.
- (7) 脇本辰郎，加藤健司，谷 俊也，”キャピラリージェット形状を利用した動的表面張力の測定法（第 2 報，動的表面張力の測定）”，日本機械学会論文集 B 編，76-762 (2010), 291-297.
- (8) A.W.Neumann, J. K. Spelt, Applied Surface Thermodynamics, surfactant science series volume 63, Marcel Dekker, Inc. (1996), 441-508.