Cu-Se および Cu-Te 系合金の表面張力*

門 間 改 三** 須 藤 一**

Kaizo Monma and Hajime Suto: Surface Tension of Cu-Se and Cu-Te Alloys. (Fundamental Studies on Cermet, Part 6). The effects of dissolved Se and Te on the surface tension of liquid Cu have been measured by a sessile drop method at various temperatures. Se and Te are highly surface-active in liquid Cu, and the maximum surface excess of Se and Te were calculated to be about $1.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectively; these values correspond to mono-molecular layers of Se-- or Te-- . These results are similar to the findings with Cu-S and Cu-O alloys reported in our previous paper.

(Received March 17, 1960)

I. 緒 言

サーメットに関する基礎的研究として、著者はこれまで

** 東北大学工学部金属工学科

各種熔融金属および合金の表面張力を測定した結果について

* 1957年4月本会東京大会に発表；サーメットに関する基礎的研究，第6報

て報告した。そのうち最も興味深い事柄は金属表面における吸着現象である。例えば⁽¹⁾溶融銅の表面張力は少量の S や O を含有することにより著しく低下し、これより計算すれば bulk phase の S 濃度が 1 wt % (O₂ の場合は 0.01%) 程度で、溶融銅表面は S や O の単原子(あるいは Cu₂S, Cu₂O の単分子) 吸着層で殆んど完全に覆われてしまうことが明らかとなつた。このように顕著な吸着現象は同じ酸素族元素である Se や Te についても当然期待され、さらに一般に強陰性元素の通性であると思われる。これらの事実を明らかにすることは、溶融金属表面の状況を解明するうえで有力な手掛りを与えると考えられ、ひいてはサーメットの焼結性を理解するうえにも意義あるものと考えられる。以上の目的により、前報に引き続いて溶融銅の表面張力におよぼす Se および Te の影響を調べるとともに、前回の結果と比較し検討することにした。

II. 実験方法

表面張力の測定はこれまでどおり⁽²⁾ sessile drop 法を用いた。本実験に用いた試料は次の方法により調製した。すなわち、市販電解 Cu および 99.99% の Se および Te を原料として、まず約 50 wt% の母合金を溶製し、これを適量ずつ溶融銅中に投入して希望組成の合金を得た。溶解はすべて Ar 雰囲気で行い、O₂ による悪影響を極力防いだ。この合金 7~5g を試料とし、これをよく表面研磨した黒鉛(灰分<0.08%) 平板上に載せ、前報同様の要領で H₂ 雰囲気中において測定した。ただし、本系合金においては Se, Te の蒸発が烈しいため、試料溶融後は H₂ の流れを止め、反応管両端を密閉した状態で測定を行い、その後急冷した後の試料を化学分析して測定時の組成とみなした。Cu-Te 系においては測定温度を適当に選ぶことにより全系の測定が可能であつたが、Cu-Se 系では低濃度範囲のみ可能であつた。

III. 測定結果

測定は両系とも 1150° および 1200° で行つた。これら各

Fig.1 Effect of Se on the surface tension of molten Cu.

温度における試料の組成 (wt %) と表面張力との関係を示したのが Fig.1 および Fig.2 である。Cu-Te 系の Te %

Fig.2 Effect of Te on the surface tension of molten Cu.

Table 1 Surface tensions of high Te-Cu alloys.

100% Te		88.5% Te		79.2% Te		68.5% Te		60.5% Te		49.1% Te	
Temp.	γ	Temp.	γ	Temp.	γ	Temp.	γ	Temp.	γ	Temp.	γ
350	270	400	270	400	280	600	350	700	380	850	450
400	265	500	270	500	280	700	345	800	380	950	450
500	255	550	265	600	275	800	345	900	380	1030	455

γ = surface tension (dyn·cm⁻¹)

の高い合金は、高温で Te の蒸発が著しくなるため、上記温度より低い適当な温度で表面張力の測定を行つたが、この結果を Table 1 に掲げた。また Cu-Te 系の組成と表面張力の関連性を Fig.3 に示した。図中の数字は表面張力の測定温度を示している。Fig.3 によれば、Te による表面張力の低下は殆んど Cu 側融液の範囲でおこり、その後

Fig.3 Surface tension of Cu-Te alloys and a diagram of the alloy system.

の低下は僅かである。すなわち少量の Te の添加によつて溶融銅表面層に Te が吸着され、この Te 吸着層の状態は、Te % が著しく増加してもあまり変らないものであろうと推測される。これに関連して興味ある事柄は表面張力の温度係数である。すなわち Alllen ら⁽³⁾ も報告したとおり、溶融銅の表面張力は温度の上昇と共に低下する。しかしこ

(1) 門間, 須藤: 本誌, 24(1960), 374; 377.

(2) 門間, 須藤: 本誌, 24(1960), 117.

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

れに少量の Te が含有されると、Fig.2 に示したとおり、一定 Te % では温度上昇に伴い、表面張力は明らかに増加する。さらに Te % がますます Table 1 のごとく再び表面張力の温度係数は小となり、100% Te では純 Cu 同様の温度係数は負となる。この事実およびこれまでの種々の結果から、熔融純金属の表面張力の温度係数は本来負であり、たまたま正の測定結果が得られたときは、不純物の吸着がおこっているのではないかと考えて、注意を払う必要があると思われる。

IV. 実験結果に対する考察

Fig.1 および Fig.2 の曲線の形状は先に報告した⁽⁴⁾ Cu-Se, Cu-O 系の場合と非常によく似ている。このことから Cu-Se, Cu-Te 系においても、熔融銅表面に Se, Te の著しい吸着層が形成されていることが推測されるので、この吸着量を計算してみる。Gibbs によれば稀薄溶液における吸着量 (surface excess) Γ は次式により求めることができる。

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad (1)$$

$$\approx -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (1')$$

上式中 γ は表面張力、 a は溶質の活量、 c は濃度 (mol %) を表わす。計算に当つては (1) 式によるほうがより正確であるが、Cu-Se, Cu-Te 系の状態図も充分明らかにされておらず、また熔融銅中における Se, Te の活量を実際に測定した報告もないため、仕方を得ず (1)' 式により Γ を求めることにした。このため γ と c との関係を明らかにしておく必要があるが、いま試みに $\log_{10} \gamma$ (γ は溶質のための表面張力の減少量で、純 Cu の表面張力と濃度 c の溶液の表面張力の差) と $\log_{10} c$ とを両軸にとつて実験値を整理してみると、Fig.4, Fig.5 のごとく略々直線の関係があることが判る (Fig.5 の場合は正確には図中で破線で示したとき曲線状ともみられるが、簡単のため直線と考えた)。すなわち

$$\log \gamma = \alpha \log c + \beta; \quad \alpha, \beta \text{ は定数} \quad (2)$$

$$\therefore \Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} = \frac{\gamma}{RT} \cdot \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \\ = \frac{\gamma}{RT} \cdot \frac{d \log \gamma}{d \log c} = \alpha \gamma / RT \quad (3)$$

Fig.4 Relation between $\log_{10} \gamma_{Se}$ and $\log_{10} C_{Se}$.

Fig.4, Fig.5 により α, β を求めれば Table 2 に示す値となり、これを用いて (3) 式より Γ と C の関係を求めれば Fig.6 および Fig.7 のごとくなる。Cu-Se 系, Cu-Te

系状態図の 2 液相範囲の組成は判然としないが⁽⁴⁾, Cu 側液体の溶解度はおよそ 4 at% Se, 1 at% Te 程度と思われる

Fig.5 Relationship between $\log_{10} \gamma_{Te}$ and $\log_{10} C_{Te}$.

Table 2 α and β values for Cu-Se and Cu-Te systems at 1150° and 1200°.

Temp. (°C)	Cu-Se		Cu-Te	
	α	β	α	β
1150	0.245	3.08	0.285	3.23
1200	0.245	3.08	0.295	3.34

Fig.6 Surface excess of Se on the surface of molten Cu as a function of Se concentration in bulk phase.

ので、この濃度における吸着量 (最大吸着量) を前記の結果から求めると、Cu-Se 系では $1.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、Cu-Te 系では $1.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度の値となる。

Zachariasen⁽⁵⁾ によれば、Se--

Fig.7 Surface excess of Te on the surface of molten Cu as a function of Te concentration in bulk phase.

および Te-- の室温におけるイオン半径はそれぞれ約 $1.98 \text{ \AA}$, $2.21 \text{ \AA}$ である。熔融状態においても、その値はそれほど変わらないであろうから、この値を用いて、Se⁺⁺ や Te⁺⁺ が六方稠密配列に一平面上

に敷きつめた場合を計算すると Se では $1.22 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、Te では $1.14 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。

これは前述の最大吸着量の実測値に近い値である。こ

(4) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958).

(5) W. H. Zachariasen: Z. Krist., **80** (1931), 137.

のことから熔融銅表面における Se や Te の吸着層の厚みは、ほぼ 1 原子程度であろうと考えられるが、この結果は

Fig.8 Adsorption curves of solute elements on the molten copper alloys at 1200°.

Cu-O, Cu-S 系⁽¹⁾における場合と一致する。

さて、溶質濃度 C と表面張力減少量 F とは実験的に

$$\text{Cu-O 系: } F = \alpha_1 \ln C + \beta_1 \quad (4)$$

$$\text{Cu-S 系: } \ln F = \alpha_2 \ln (\ln 10^5 \cdot C) + \beta_2 \quad (5)$$

$$\text{Cu-Se, Cu-Te 系: } \ln F = \alpha_3 \ln C + \beta_3 \quad (6)$$

なる関係であることはすでに述べたとおりである (Cu-Te 系の場合はやや (6) 式よりはずれ、(5) 式と (6) 式の間中間的な関係にあるように思われる)。従つて濃度 C の増加にと

もなう吸着量 Γ の増加の速度は、溶質原子がすべて酸素族に属しても一様でなく、例えば 1200° における吸着曲線は Fig.8 に示したごとくであり、最大吸着量に近づく速さは $O \rightarrow S \rightarrow \text{Se, Te}$ の順に緩やかになる。すなわち陰性の強い元素ほど著しい表面活性を示すといえよう。

V. 総 括

熔融銅の表面張力に及ぼす Se および Te の影響をしらべ、これら元素の少量の添加によつて熔融銅の表面張力は著しく低下することを明らかにした。この結果に基づき熔融銅表面における Se, Te の吸着量を計算したところ、最大吸着量はそれぞれ $1.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度であることが判つた。このことから熔融銅表面の吸着層の厚みはいずれの場合も 1 原子 (分子) 程度であることが確かめられたが、この結果は前報で報告した Cu-S, Cu-O 系の場合と一致する。しかし吸着方程式の型は一様ではなく、最大吸着量に近づく速さは $O \rightarrow S \rightarrow \text{Se, Te}$ の順に緩くなる模様であり、このことは一般に強陰性元素ほど著しい表面活性を示すものであることを物語っている。このことは理論的にも容易に証明することが可能であるが、この点については後報で述べる予定である。

最後に、本実験の遂行に当り当時卒業研究として協力された現 (株) ソニー勤務、栗原祥一郎工学士の労を感謝する。