金属の蒸発エントロピーと融点近傍の表面張力

吉 田 秋 登*

Akito Yoshida : The Relation between Vaporization Entropy and Surface Tension at Temperatures near Melting Point. An investigation of surface tension has been done on the basis of the following assumptions: (i) There is an analogy between surface formation and vaporization. (ii) The surface tension as a function of temperature is given by the equation, $\gamma \propto (1-T/T_c)^B$ where T_c is the critical temperature and B is the exponent.

Based on the above assumptions the relations among the quantities participating in surface formation are considered. Then the following expressions for the relations are determined by statistical analysis of experimental data: (1) The surface entropy is given by the equation, $s=0.1S$ where S is the specific vaporization entropy in $\text{J}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$, defined as the vaporization entropy per unit area of the mono-atomic layer in bulk. (2) The surface tension is given by the equation, $\gamma=1.536 \times 10^4 S^{1.62}$ where γ is the surface tension in N/m . (3) The surface tension is given by the equation, $\gamma=0.152+4.61 \times 10^{-4} E_V/V^{2/3}$ where E_V is the formation energy of a vacancy in eV and V is the atomic volume in m^3 .

(Received February 1, 1979)

I. 緒 言

金属の表面張力は精錬、溶接の界面現象の理解に重要な要素で、多くの実験的、理論的研究が行われている。

理論的研究としては、Fowler の式による統計力学的な方法と簡単な物理量で表面張力を表現する近似モデル法がある。

Fowler の式による表面張力の計算には、下地⁽¹⁾、早稲田ら⁽²⁾の研究があり、近似モデル法には、Gogate ら⁽³⁾の原子体積による表面張力の表現 $\gamma = KV^{-4/3}$ (γ : 表面張力, V : 原子体積)、飯田ら⁽⁴⁾の融点、原子体積による表現 $\gamma = 4T_m/V^{2/3}$ (T_m : 融点)がある。

著者は近似モデルの立場で

(1) 表面形成と蒸発との間の空孔生成についての相似性。

(2) 温度上昇とともに表面張力は減少し、臨界点において表面張力は消失する。

を前提として蒸発エントロピー、表面張力、表面エントロピー間の関係を求めることにした。

II. 理 論

1. 表面形成と蒸発の相似性

蒸気と液体の共存系では、密度は液体内部、液体表面、蒸気相の順に減少している。

この系を原子と空孔の合金とすると、空孔密度は、液相、表面相、蒸気相の順に増加しているの、空孔によるエントロピーも液相、表面相、蒸気相の順に増加する。

ここで、1 mol の原子の蒸発ならびに表面形成のエントロピー増加を液体内部を基準として S_V , S_m とすると

$$S_m = \xi_m S_V \quad (\xi_m < 1) \quad (1)$$

ξ_m : 金属の種類による係数。

の関係が成立するので、空孔生成の観点から、表面形成は2次元空間への弱い蒸発と見做され、この見地から表面張力を検討する。

2. 表面張力の表現

(1) 熱力学的表現

単位面積あたりの表面エネルギー、表面エントロピーを u, s とすると、温度 T の表面張力 γ は

$$\gamma = u - Ts \quad (2)$$

で表わされる。

表面エントロピー s は式(2)から

$$s = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (3)$$

で与えられるので、表面エネルギー u も

$$u = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (4)$$

となる。

(2) 現象論的表現

純粋な物質では、臨界点に近づく、液相と気相の境界が不鮮明になり、臨界点で液相と気相の区別が消失し、表面張力は0になる。

したがって、表面張力 γ は

$$\gamma \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^B \quad (5)$$

で表わされる。ここで、 T_c は臨界温度、 B は指数である。

なお、表面エントロピー s も臨界点で0になるので、 s は

* 熊本大学工学部(Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto)

$$s \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (6)$$

の形で表わされる。ここで、 β も指数である。

3. 表面エントロピーによる表現

臨界点で

$$\gamma_{T=T_c} = u - T_c s = 0 \quad (7)$$

で

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{u}{s} = T_c \quad (8)$$

あるので、臨界点の近傍では、表面張力は

$$\gamma = s(T_c - T) \quad (9)$$

で表わされる。

その他の温度でも、式(9)の形で表面張力を表わすため、 T_c' を

$$T_c' = \frac{u}{s} \quad (10)$$

で定義すれば、表面張力は

$$\gamma = s(T_c' - T) \quad (11)$$

で表わされる。

さらに、 T_c' は T の関数で、臨界点で T_c に一致するので、式(11)の右辺の $T_c' - T$ も

$$T_c' - T \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\delta \quad (12)$$

の形で表わされ、これと式(6)から $T_c' - T$ は

$$T_c' - T \propto s^{\delta/\beta}$$

になり、これを式(11)に代入すると

$$\gamma \propto s^{1+\delta/\beta}$$

を得るが、 $1+\delta/\beta$ を n 、比例係数を α とすれば、表面張力 γ は

$$\gamma = \alpha s^n \quad (13)$$

で表わされる。

4. 蒸発エントロピーによる表現

液体内部の単位面積の単原子層の金属原子の蒸発エントロピーを比蒸発エントロピーと定義し、 S で表わすと、 S は

$$S = \frac{S_V}{N_A^{1/3} V^{2/3}} \quad (14)$$

S_V : 蒸発エントロピー, V : 原子体積,

N_A : アボガドロ数

で表わされる。

ここで、比蒸発エントロピー S と表面エントロピー s との間に

$$s = \xi S \quad (15)$$

の比例関係の成立を仮定し、式(13)に代入すると、

$$\gamma = \alpha (\xi S)^n$$

が得られるが、 $\alpha \xi^n$ を χ とおくと表面張力は

$$\gamma = \chi S^n \quad (16)$$

で表わされる。

5. T_c, T_i, B, S による表現

任意の温度 T における T_c' を式(5)から求めよう。まず、融点から臨界点までの測定値のあるアルゴン⁽⁵⁾について T_c' を計算することにする。

アルゴンの表面張力は式(5)の形で表わすと

$$\gamma = 0.0388 \left(1 - \frac{T}{150.7}\right)^{1.296}$$

のようになり、Fig. 1 に示すような曲線である。

Fig. 1 The variation of surface tension and T_c' ($=u/s$) of argon.

$T_c' (=u/s)$ は、 T における $\gamma(T)$ の切線 $\overline{ab}$ の横軸との交点で式(5)から T_c' は

$$T_c' = \frac{T_c + (B-1)T}{B} \quad (17)$$

で、アルゴンの T_c' は温度とともに増加し、臨界点で T_c ($=150.7$ K) に一致している。

したがって、 $T_c' - T$ は、式(17)から

$$T_c' - T = \frac{T_c - T}{B} \quad (18)$$

で、式(11), (15), (18) から表面張力は

$$\gamma = \frac{\xi S (T_c - T)}{B}$$

となる。したがって融点 T_m の近傍では、表面張力は

$$\gamma \approx \frac{\xi S (T_c - T_m)}{B} \quad (19)$$

であるが、融点は三重点温度 T_i に近いので

$$T_m \approx T_i \quad (20)$$

として、融点附近の表面張力は

$$\gamma \approx \frac{\xi}{B} S (T_c - T_i) \quad (21)$$

で与えられる。

III. 実験値による検討

1. 検討に必要なデータ

II で導かれた関係式の検討に必要な融点、密度、蒸発エントロピー、 T_c/T_i 、表面張力、温度係数の実験値を SI 単位で表わし Table 1 に掲げた。

† 三重点温度

Table 1 Thermodynamic properties and surface tension of metals.

Metal	(8) Melting temperature (K)	(8) Density (Mg/m ³)	(8) Vaporization entropy (J/(K·mol))	(7) $\frac{T_e}{T_i}$	(6) Surface tension γ (mN/m)	(6) $-\frac{d\gamma}{dT}$ (mN/(m·K))
Li	453	0.496	82.9	7.1	398	0.16
Na	371	0.854	81.5	6.9	191	0.14
K	336	0.747	75.1	6.6	101	0.07
Rb	313	1.475	79.5	6.7	85	0.06
Cs	302	1.84	71.0	6.81	70	0.05
Cu	1356	7.93	106.7	6.56	1303	0.28
Ag	1234	9.3	104.7	6.06	966	0.24
Au	1336	17.24	105.9	7.09	1169	0.27
Al	933	2.315	109.5	9.16	914	0.26
Pb	601	10.51	88.2	9.00	458	0.13
Mg	932	1.536	94.0	4.17	559	0.24
Zn	693	6.92	98.8	4.95	810	0.25
Cd	594	8.01	96.3	5.00	570	0.23
Ga	303	5.905	92.1	25.2	718	0.18
In	430	7.026	92.5	15.6	556	0.17
Tl	576	11.29	93.8	9.52	464	0.13
Sn	505	6.834	96.3	17.2	560	0.14
Sb	904	6.45	88.7	—	367	0.09
Bi	545	10.03	93.8	—	378	0.11
Hg	234	13.115	92.3	7.50	492	0.22
Fe	1809	7	117.6	3.73	1872	0.47

2. S_V と γ との関係

蒸発エントロピー S_V と表面張力 γ との関係を Fig.2 に示した。横軸に $\log(S_V - 58.6)$ 、縦軸に $\log \gamma$ をとると、図のように直線関係を示し、回帰分析の結果

$$\log \gamma = -3.29 + 1.97 \log (S_V - 58.6) \quad (22)$$

Fig.2 The relation between entropy of vaporization S_V and surface tension.

の関係式が得られ、相関係数 r は

$$r = 0.96 \quad (22')$$

で、蒸発エントロピーと表面張力との間に高い相関が認められる。

3. S と γ との関係

Fig.3 に比蒸発エントロピー S と表面張力 γ との関係を示した。回帰分析の結果

Fig.3 The relation between specific vaporization entropy ($S_V V^{-2/3} N_A^{-1/3}$) and surface tension.

$$\gamma = 1.536 \times 10^4 S^{1.62}, \quad (r = 0.99) \quad (23)$$

の関係式が得られ、 S と γ との間に非常に高い相関が認められ、

$$\gamma = \chi S^* \quad (16)$$

の成立を示している。

4. S と $d\gamma/dT$ との関係

比蒸発エントロピー S と $-d\gamma/dT$ の関係を Fig.4 に示した。回帰分析の結果

$$-\frac{d\gamma}{dT} = 0.094 S^{0.991}, \quad (r = 0.93) \quad (24)$$

の関係式が得られ、 $S^{0.991}$ を S と見做すと、式(24)は

$$-\frac{d\gamma}{dT} = 0.094 S \quad (25)$$

Fig.4 The relation between specific vaporization entropy and $d\gamma/dT$.

となり、式(3)から、表面エントロピー s と比蒸発エントロピー S との間に

$$s \approx 0.1S \quad (26)$$

の関係が成立し、式(15)の ξ が

$$\xi \approx 0.1 \quad (27)$$

であることが明らかになった。

5. T_c'/T_i と T_c/T_i との関係

式(3)と(9)から融点において、 $T_c' - T_m$ は

$$T_c' - T_m = -r / \frac{dr}{dT} \quad (28)$$

で、 $T_m \approx T_i$ として

$$\frac{T_c'}{T_m} \approx \frac{T_c'}{T_i} = 1 - \frac{1}{T_i} \frac{r}{dr/dT} \quad (29)$$

の関係式が導かれる。

この式に Table 1 の実験値を代入して T_c'/T_i を計算し、 T_c/T_i との関係を見ると Fig.5 のようになり、回帰分析の結果

$$\frac{T_c'}{T_i} = 1.48 \left(\frac{T_c}{T_i} \right)^{0.66}, \quad (r=0.89) \quad (30)$$

の関係式が得られる。ただし、Hg は偏倚が大きいのを除かれている。

Fig.5 The relation between T_c/T_i and T_c'/T_i .

6. 指数 B

式(5)の指数 B は式(17)から

$$B = \frac{T_c - T_i}{T_c' - T_i} \quad (31)$$

となるが、三重点の近傍では

$$B = \frac{T_c - T_i}{T_c' - T_i} \quad (32)$$

となるが、式(30)から B と $T_c - T_i$ との関係が考えられるので、 $T_c - T_i$ と B との関係を図に示すと Fig.6 のように B は $T_c - T_i$ とともに増加する傾向が見られる。

ここで、Na, K, Rb, Cs はやや異った傾向にあるので、これらを除いて回帰分析を行った結果、 B は

$$B = 0.493 + 1.842 \times 10^{-4} (T_c - T_i), \quad (r=0.93) \quad (33)$$

で表わされる。

Fig.6 The relation $T_c - T_i$ and coefficient B .

したがって、 B を

$$B = a + b(T_c - T_i)$$

で表わせば式(21)から表面張力は

$$\gamma = \xi S \{ b + a / (T_c - T_i) \}^{-1} \quad (34)$$

となる。

この式に(27)、(33)の

$$\xi \approx 0.1, \quad a = 0.493, \quad b = 1.842 \times 10^{-4}$$

Fig.7 Comparison of the experimentally determined and calculated values of surface tension.

と各金属の S 、 $T_c - T_i$ の数値を代入して得られた表面張力と実測値を比較すると Fig.7 のようになり、両者の間にかなり良好な一致を示している。

IV. 考 察

1. エントロピーと表面張力

表面張力は

$$\gamma = u - Ts \quad (2)$$

で、エントロピーの関与する $-Ts$ は表面張力のかんりの部分を占める。銅では、融点 1356 K で $d\gamma/dT$ は -0.28 mN/(m·K)、したがって $-Ts$ は 380 mN/m となり、表面張力 1300 mN/m の 30% に相当し、無視されない。

従来、融点近傍で

$$\gamma \approx u \quad (35)$$

として、表面張力は簡単な物理量で近似されたが、これは u と s との間の一定の関係の存在によると考えられる。

したがって、式(35)から表面張力の表現が可能ならば、逆にエントロピーによる表現も可能で、III. で得られた式(22), (23), (34)で多くの金属の表面張力が説明されたことは、 u と s との間の関連を示唆している。

2. $T_c' (=u/s)$

表面エネルギー u と表面エントロピー s との比 T_c' は式(34)から、融点 T_m ($\approx T_i$) の近傍では、

$$T_c' = T_i + \{b + a/(T_c - T_i)\}^{-1} \quad (36)$$

となり、 u/s は T_c, T_i の関数で s から u が求められ、表面張力は表面エントロピーで表現される。

3. 空孔生成エネルギーと表面張力

表面張力は表面における空孔の増加による現象とすると、空孔生成エネルギー E_V (eV) と表面張力 γ との間に密接な関係が想像される。

各金属について、 E_V と原子体積 V から $E_V/V^{2/3}$ を求め、この値と表面張力との関係を Fig. 8 に示した。回帰分析の結果

$$\gamma = 0.152 + 4.61 \times 10^{-4} E_V/V^{2/3}, \quad (r=0.98) \quad (37)$$

の関係式が得られた。

式(37)を単位面積の単一原子層の格子点につき書き直し、 E_V (eV) を E_V' (J) で表すと、

$$\gamma = 0.152 + 0.403 \left(\frac{N_A}{V} \right)^{2/3} E_V' \quad (38)$$

となる。

ここで、表面が l 層ならば、単位面積の表面の格子点 N は

$$N = l \left(\frac{N_A}{V} \right)^{2/3} \quad (39)$$

で、これと式(39)から γ は

† 空孔生成エネルギーの値は Doyama と Koehler⁽⁹⁾ のものを採用した。

†† 高融点金属の表面張力の値は Elliott と Gleiser⁽¹⁰⁾ のものを採用した。

Fig. 8 The relation between formation energy of a vacancy and surface tension.

$$\gamma = 0.152 + \frac{0.403}{l} N E_V' \quad (40)$$

で表わされる。ここで、 γ を N で微分して

$$\frac{d\gamma}{dN} = \frac{0.403}{l} E_V' \quad (41)$$

が得られるが、これから表面エントロピーを無視すれば、 $l=1$ のときは、空孔密度(厳密には表面と内部の空孔密度の差)は 0.4 で、 $l=4$ のときは 0.1 程度になり、いずれにしても空孔と表面張力との間に緊密な関係が認められる。

4. 表面エントロピーと蒸発エントロピー

$$s = \xi S, \quad (\xi=0.1) \quad (26)$$

について、空孔モデルから考察しよう。

表面エントロピーは表面の存在による余分なエントロピーで、表面相の空孔密度を ϵ_s 、液体内部の空孔密度を ϵ_b とすると、表面形成による混合エントロピーの増加は式(39)の N を用いて

$$k \left[\ln \frac{N!}{(N\epsilon_s)! \{N(1-\epsilon_s)\}!} - \ln \frac{N!}{(N\epsilon_b)! \{N(1-\epsilon_b)\}!} \right]$$

であり、また金属の空孔エントロピー s_H は $0 \sim 3k$ (k : ボルツマンの定数)であることが知られているので、 s_H を

$$s_H = \kappa k, \quad (\kappa \sim 1) \quad (42)$$

で表わすと、表面エントロピー s は、 $N! \approx (N/e)^N$ を用いて

$$s = Nk [\epsilon_b \ln \epsilon_b + (1-\epsilon_b) \ln (1-\epsilon_b) - \epsilon_s \ln \epsilon_s - (1-\epsilon_s) \ln (1-\epsilon_s) + \kappa (\epsilon_s - \epsilon_b)] \quad (43)$$

で表わされる。

ここで、III. 3. から妥当と思われる条件、すなわち

$$\left. \begin{array}{ll} l=4, & \epsilon_s=0.10 \\ l=1, & \epsilon_s=0.40 \end{array} \right\} \quad (44)$$

で、 κ, ϵ_b を

$$\kappa=1, \quad \epsilon_b=0.02 \quad (45)$$

Fig.9 Comparison of specific vaporization entropy and calculated surface entropy.

として、各金属について、式(43)から s を計算し、比蒸発エントロピー S との関係を図に示すと Fig.9 のようになる。

ここで、 $l=4$, $\epsilon_s=0.10$ の場合について各金属の s をプロットし、実線で S と計算値の s との回帰直線

$$s=0.046+0.0805S, \quad (r=0.98) \quad (46)$$

を示した。

また、 $l=1$, $\epsilon_s=0.40$ の場合は式(43)の右辺の括弧の中だけが変わるので、プロットは行わずに回帰直線

$$s=0.034+0.596S \quad (47)$$

を破線で示すに止めた。

これより式(46), (47)のいずれも

$$s=0.1S \quad (26)$$

とは近い関係を示していることがわかった。

ここで、計算に使用した式(44), (45)の数値は任意性のもので、 ϵ_s , ϵ_b , l , κ は式(41)から妥当と考えられた組合わせで、これを用いて式(26)を説明できたが、どのような数値の組合せが正しいかは今後の検討が必要である。

V. 結 論

(1) 表面張力 γ と蒸発エントロピー S_V との間に

$$\log \gamma = -3.29 + 1.97 \log (S_V - 58.6) \quad (22)$$

の関係が高い相関で成立する。

(2) 比蒸発エントロピー S と表面エントロピー s ならびに表面張力 γ との間に

$$s \approx 0.1S \quad (26)$$

$$\gamma = 1.536 \times 10^4 S^{1.62} \quad (23)$$

が高い相関で成立する。

上述の(1), (2)は表面形成と蒸発との間に密接な関係を示唆し、空孔生成の観点から表面形成と蒸発に相似であると考えられる。

さらに、

(3) 空孔生成エネルギー E_V , 原子体積 V について、表面張力は

$$\gamma = 0.152 + 4.61 \times 10^{-4} E_V / V^{2/3} \quad (37)$$

で表わされ、これから表面形成現象と空孔生成との間の密接な関連の存在が認められる。

なお、

(4) 三重点温度 T_t , 臨界温度 T_c と表面張力との間に

$$\gamma = 0.1S \{1.842 \times 10^{-4} + 0.493 / (T_c - T_t)\}^{-1}$$

の関係が認められたが、これから融点近傍の表面張力と臨界温度は深い関係にあることが明らかになった。

文 献

- (1) 下地光雄：日本金属学会会報, **5**(1966), 551.
- (2) 早稲田嘉夫, 大谷正康：日本金属学会誌, **36**(1972), 1016.
- (3) D.V.Gogate and D.S.Kothari: Phil. Mag., **20**(1935), 1136.
- (4) 飯田孝道, 笠間昭夫, 三沢正勝, 森田善一郎：日本金属学会誌, **38**(1974), 177.
- (5) Stansfield: Proc. Roy. Soc. London, **72**(1958), 854.
- (6) 森田善一郎, 飯田孝道, 笠間昭夫：日本金属学会会報, **15**(1976), 743.
- (7) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保明, 和田三樹：液体の構造と性質, 岩波書店, (1976), 268.
- (8) 日本金属学会編：金属便覧, 丸善, (1960), 110.
- (9) M.Doyama and J.S.Koehler: Acta Met., **24**(1976), 871.
- (10) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, (1974), 57.