固体銅と液体 Cu-Bi および Cu-Pb 合金間の 界面張力

原 茂太 花尾方史[†] 荻野和己^{††}

大阪大学工学部材料開発工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 2 (1993), pp. 164-169

Interfacial Tension between Solid Cu and Liquid Cu-Bi and Cu-Pb Alloys

Shigeta Hara, Masashi Hanao and Kazumi Ogino

Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

The interfacial tension between a liquid Cu-Bi or Cu-Pb alloy and solid Cu was measured by using multiphase equilibria. The results are summarized as follows:

(1) The surface tension of solid Cu coexisting with the liquid Cu-Bi or Cu-Pb alloy is significantly lower than that of pure solid Cu, because Bi or Pb vapor atoms are adsorbed on the surface.

(2) The measured interfacial tension, γ_{SL} , between the liquid Cu-Bi or Cu-Pb alloy and solid Cu is in fairly good agreement with that calculated by the Good and Girifalco's equation ($\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\Phi_G(\gamma_{SV}\gamma_{LV})^{1/2}$), in which the parameter, Φ_G , is assumed to be 0.947.

(Received August 26, 1992)

Keywords: multiphase equilibria, interfacial tension, solid copper, liquid copper-bismuth, liquid copper-lead, grain boundary free energy, dihedral angle

I. 緒 言

冶金プロセスでは、金属の固-液界面が重要な役割を演ずる場合が多数存在する。液相焼結、半田付け、ろう付け、溶融メッキ、金属の凝固過程などがその例である。このような過程の定量的把握のためには、界面における物性値、特に界面自由エネルギー(界面張力)の正確な値が望まれる。

異相界面には様々な場合があるが、液体が関与する気-液間の界面自由エネルギー(液体の表面張力)や液-液間の界面自由エネルギー(界面張力)に関しては、古くから理論的にも実験的にも研究され、その測定方法が確立している。これに反し、固相が関与する界面の自由エネルギーに関しては、測定が困難であり、測定法も必ずしも確立されていない。また、報告例を見ても、その測定方法に多くの問題を含むことから、研究者による大きな相違が認められる。

本報告は固相に銅、液相としてそれと平衡する Bi-Cu および Cu-Pb 系合金を用い、多相平衡法⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾すなわち、固体-液体間、固体-気体間の2面角測定、固体-液体間の接触角の測定を組合せて、気体-固体、固体-液体および結晶粒界面の自由エネルギーを決定し、固体を含む異相間の界面自由エネルギーの測定方法に検討を加えた。

II. 測定原理

固体基板上に、Fig. 1 のように液体が広がって、固-液-気体間に平衡が達成されていると、異相の界面が接する部分では、界面の自由エネルギーの間に、Young の式が成り立つと考えられる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

$$\gamma_{GB} = 2\gamma_{SL} \cos(\phi/2) \quad (2)$$

$$\gamma_{GB} = 2\gamma_{SV} \cos(\psi/2) \quad (3)$$

ここで、 γ_{SV} は固体の表面張力、 γ_{LV} は液体の表面張力、 γ_{SL} は固-液間の界面張力、 γ_{GB} は結晶粒界の自由エネルギー、 θ は固体表面と接する液滴と固体間の接触角、 ϕ は液体と接する固体

Fig. 1 Schematic drawing of multiphase equilibria.

[†] 大阪大学大学院生，現在：住友金属工業(株)

^{††} 大阪大学工学部，現在：香川職業訓練短期大学校

粒界の界面における二面角, ϕ は気体と接する固体粒界表面の示す二面角である.

いま, 式(1), (2), (3)を, γ_{GB} , γ_{SL} , γ_{SV} について解くと式(4), (5), (6)が得られる.

$$\gamma_{GB} = \gamma_{LV} \cos \theta / [\{1/2 \cos (\phi/2)\} - \{1/2 \cos (\phi/2)\}] \quad (4)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta / [1 - \{\cos (\phi/2) / \cos (\phi/2)\}] \quad (5)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta / [\{\cos (\phi/2) / \cos (\phi/2)\} - 1] \quad (6)$$

これらは3種の界面自由エネルギーはすべて γ_{LV} , θ , ϕ , ϕ の関数として表現されることから, 測定可能なこれらの値を調べることで, それぞれの界面自由エネルギーの値が決定されることとなる.

III. 実験方法

1. 液体合金の表面張力, γ_{LV} の測定

液体の表面張力の測定には静滴法を採用した. 装置の概略を Fig. 2 に示す. 覗き窓を持ち, 黒鉛を発熱体とする抵抗炉である. 炉内を排気後, Ar+10 mass% H_2 の混合ガスに置換し, 所定の温度に昇温した. 次に, 炉内にあるアルミナ製の漏斗中で Bi-Cu または Cu-Pb 合金試料を溶解し, パフ仕上げをした黒鉛板上に滴下した. 滴下後ただちに, 黒鉛板上の合金滴の形状を覗き窓を通して写真撮影し, その形状をフィルム上から万能投影機を用いて計測し, Bashforth および Adams の表⁽⁶⁾を用いて表面張力を計算により決定した.

2. 固体 Cu と合金滴間の接触角 θ の測定

液体の表面張力測定と同様な手順で固体 Cu 板上の液体合金の形状から接触角 θ を測定した. 基板にはパフ研磨した工業用純銅板を用いた. 滴の撮影は, 滴下後 30 min 経過して, 平

Fig. 2 Experimental furnace for measurement of contact angle.

Fig. 3 Experimental furnace for preparation of samples for dihedral angle measurement.

衡状態を確認後, 行った. 接触角は撮影フィルム上の像から万能投影機を用いて直接読み取った.

3. 固-液界面における二面角 ϕ の測定

二面角測定用の試料は Fig. 3 の装置を用いて作成した. まず, H_2 雰囲気中で Bi または Pb を予備溶解し, 旋盤加工により作製した工業用純銅のろつばに, 流し込んで予備試料とした. この試料を炉内の均熱部に吊し, 酸化を防止のために Ar+10 mass% H_2 混合ガス雰囲気下で加熱し, 所定の温度で3日間~1週間保持した. 試料が平衡状態に達した後, 前もって液体 N_2 冷却された炉最下部の銅製の容器中に試料移動させ, 急冷した. この方法により, 固-液間の界面の形状を平衡状態のまま保持できるように努めた. 得られた試料は様々な方向に切断し, その断面を硝酸水溶液中で電解腐食した後, 光学顕微鏡により撮影し, フィルム上の固-液界面の形状を万能投影機により直接読み取った.

4. 気体と接する固体表面の二面角 ϕ 測定

III.2 で用いた黒鉛抵抗炉の中に純 Bi もしくは純 Pb を入れた黒鉛ろつばを置き, その中央部に工業用純銅棒(直径約 17 mm, 長さ約 15 mm)よりなる固体試料を液体 Bi または Pb の浴と一端で接するように立てて, Ar+10 mass% H_2 雰囲気中で加熱し, 固体 Cu の表面が浴からの蒸気と常に接する状態とした. ついで, 所定温度に加熱し, その温度で平衡に到達するまで3日~1週間保持した. 平衡が達成されると, 炉内で冷却した. このような処理後の試料は切断し, その断面を研磨・腐食の後, 走査型電子顕微鏡により観察し, 写真撮影したフィルムより, 気体と固体表面の2面角を万能投影機を用いて読み取った.

5. 試 料

用いた合金試料は、純度99.99%以上の純 Cu, 純 Bi および純 Pb を配合して石英容器に入れて熔融し、攪拌により均一化後、石英容器とともに氷水中に投入し、急冷する方法で作製した。固体試料となる純 Cu は、純度が99.95%以上の板状および棒状の工業用純銅である。

IV. 結 果

1. 合金液体の表面張力, γ_{LV}

純 Bi, Bi-3 at%Cu, -12 at%Cu, -42 at%Cu および-85 at%Cu の 5 組成の試料について液相線より 1~5 K 高い温度で表面張力の測定を行った。その結果を Fig. 4 に示す。Bi-Cu 系融体の液相線上での表面自由エネルギー変化は Cu 低濃度域では小さく、高濃度域になると急激な増加を示している。なお、測定誤差は 4% と評価された。他方、Cu-Pb 系においては Joud らの測定結果⁽⁷⁾を温度係数を考慮して液相線上に外挿して用いた。その値も Fig. 4 に示す。

2. 固体銅と液体合金との接触角 θ

Cu-Bi 系と Cu-Pb 系の状態図⁽⁸⁾⁽⁹⁾によれば、その形状は大きく異なるが、両系ともに固体 Cu に対して第二成分の固溶度

Fig. 4 Surface tension of liquid Cu-Bi and Cu-Pb alloys saturated with solid Cu.

Fig. 5 Contact angle of liquid Cu-Bi and Cu-Pb alloys on solid Cu as a function of Cu concentration.

は無視できるほど小さいことに特徴がある。したがって、液相線上の組成の合金液体は純粋の固体 Cu と平衡すると考えられる。合金組成に対応する液相温度で滴下した場合の接触角を、Cu 濃度の関数として Fig. 5 に示す。Fig. 6 には、温度の関数として接触角の変化を、固体 Cu に対する Bailey と Watkins の報告⁽²⁾とともに示す。両系とも 1100 K 付近で接触角が零度、すなわち拡張濡れとなる。このように、接触角は液相中の Cu 濃度の増加よりも、むしろ、液相線温度の上昇とともに大きく減少すると考えられる。なお、接触角の測定誤差は 1° 以下である。

3. 固体-液体界面の二面角 ϕ

いま、Fig. 7 のような結晶粒界の溝がある場合、溝に直交し垂直な面で切断した時にのみ、結晶粒界と液相間の真の二面角 ϕ を与える。しかし、実際には、ある傾き角 λ を持った面で粒界を切断することから、その切断面に生じる見かけの二面角 ϕ' を測定することとなる。二面角は系と温度が決まれば一定の値を持つが、任意の方向に切断すると、その系の持つ固有の値(真の値 ϕ)だけでなく、0~180°の範囲の様々な角度(見かけの値 ϕ', ϕ'')で出現することが可能である。Fig. 8 には結晶粒界の溝に対して角度 λ だけ傾いた面で切断した場合、見かけの二面角と真の二面角の関係を示す。このような見かけの二面角の値から真の値を決定する方法として、Harker と Parker⁽¹⁰⁾は、統計処理による方法を提案している。すなわち、

Fig. 6 Contact angle of liquid Cu-Bi and Cu-Pb alloys on solid Cu as a function of temperature.

Fig. 7 Relationship between true dihedral angle, ϕ , and apparent ones, ϕ', ϕ'' .

Fig. 8 Effect of sectioning direction on the values of the dihedral angle.

Fig. 9 Typical dihedral angles on solid-liquid interface.

多数の測定値(ϕ' , ϕ'')のヒストグラムと累積曲線に描き、ヒストグラムの最大頻度を示す角度と累積曲線の50%を示す角度が一致した場合、その角度を真の二面角の値とする方法である。

結果の一例として、600°Cにおいて、Cu-Bi系とCu-Pb系融体の平衡する固体銅のみかけの二面角のヒストグラムと累積曲線をFig. 9に示す。測定される標本数を600個程度に選ぶと、ヒストグラムは明らかに良好な対称性を示し、ヒストグラムの最大頻度を示す角度と累積曲線の50%を示す角度が良く一致する。この結果は測定温度や測定系の異なる場合でも共通しており、この統計処理により真の二面角の値が決定されることを示している。他方、同一試料について標本数を500, 400, 300, 200, 100と減少させるとヒストグラムの最大頻度を示す角度は

Fig. 10 Dihedral angles between liquid Cu-Bi or Cu-Pb alloy and solid Cu.

Fig. 11 Dihedral angles between solid Cu and the gas phase.

不明確にはなるが、累積曲線の50%を示す角度は $\pm 1^\circ$ 以下の相違しか示さないことが分かった。そこで、本研究では、標本数を400以上と定めた。Fig. 10はCu-Bi系とCu-Pb系の二面角の測定結果を、Cu-Pb系についてのIkeuyeとSmith⁽¹¹⁾、Eustathopoulosら⁽¹²⁾の報告値とともに示す。673 Kにおける本結果は、従来の報告とよく一致するが、873 Kでは従来の報告値より低値を示した。いずれの系でも、測定される二面角は温度の上昇とともに減少する傾向を持つ。なお、同じ条件で繰り返した場合、測定値は $\pm 2^\circ$ 以内で再現された。

4. 気相と平衡する固体表面の二面角 ϕ

気相と平衡する固体表面の二面角 ϕ の測定も固-液界面の二面角の決定のデータ処理法と同様である。Fig. 11にはその結果を示す。気相と平衡する固体表面の二面角 ϕ の場合は、固-液界面の二面角 ϕ と異なり、温度の上昇とともにその角度は大きくなる傾向を示した。

5. 固体 Cu の表面張力, γ_{SV} , 固-液間の界面張力, γ_{SL} および固体 Cu 銅の結晶粒界自由エネルギー, γ_{GB}

測定で求められた各々の系についての γ_{LV} , θ , ϕ , ψ の値を用い、式(4), (5), (6)を連立して求められた γ_{SV} , γ_{GB} , 固体 Cu/液体 Cu-Bi 系の γ_{SL} および、固体 Cu/液体 Cu-Pb 系の γ_{SL} をそれぞれ Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15 に示す。

Fig. 12 Surface tension of solid Cu.

Fig. 13 Grain boundary free energy of solid Cu.

Fig. 14 Interfacial tension between liquid Cu-Bi alloy and solid Cu.

V. 考 察

1. 固体 Cu の表面張力, γ_{sv}

Bi-Cu 系, Cu-Pb 系の測定結果から, 式(5)により算出した固体 Cu の γ_{sv} の値 (Fig. 12) は, ゼロクリープ法による報告値, 950~1050°C で 1500~1750 mN/m⁽¹⁶⁾ に比べると著しく小さい。この相違は, ゼロクリープ法の測定は還元性もしくは不活性雰囲気下で行われており, 本測定は金属蒸気の共存のもとで行われたためでないかと考えられる。

いま, 液相 (Bi-Cu, または Cu-Pb 合金) からの Bi または Pb 蒸気が, 固体 Cu の表面に Gibbs および Langmuir の吸着

Fig. 15 Interfacial tension between liquid Cu-Pb alloy and solid Cu.

Fig. 16 Relationship between $\log K (\equiv \theta / (1 - \theta) \cdot p_1)$ and reciprocal temperature ($1/T$).

等温式にしたがって単分子吸着するとすれば, 吸着に伴う表面張力の低下 $\Delta\gamma$ は次式で与えられる。

$$\Delta\gamma = RT\Gamma \ln \{1 / (1 - \theta)\} \quad (7)$$

ここで, $\Delta\gamma$ は表面自由エネルギーの減少量, Γ は金属蒸気の吸着量, θ は金属蒸気原子の表面被覆率で, $\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{sat}}$ (Γ_{sat} は飽和吸着量) で与えられる。また, 金属蒸気と固体 Cu 表面との吸着反応の平衡定数 K は, 次のように書くことができる。

$$K = \theta / (1 - \theta) p_1 \quad (8)$$

ここで, $p_1 = a_1 \cdot p_1^0$ (a_1 は液相中の吸着原子の活量, p_1^0 は飽和蒸気圧) である。阿座上と矢沢による活量値⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾, Hultgren の Bi の飽和蒸気圧の値⁽¹⁹⁾を採用し, 固体表面では金属蒸気原子が稠密充填で吸着するとして計算される Bi の飽和吸着量 $\Gamma_{\text{sat}} = 2.022 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ を用い, さらに清浄な固体 Cu の γ_{sv} は 1710 mN/m とし, 式(7)と(8)から求められる $\Delta\gamma$ と p_1 の関係から本条件では, 被覆率 θ の値は 0.99 以上であり, 固体 Cu 表面はほぼ Bi 蒸気で飽和されていることを示している。このことが, 表面自由エネルギーの低下に寄与していると考えられる。Pb に関しても同様であり, いずれの場合も, θ の値は温度が低いほど大きくなる。式(8)の平衡定数 K の温度依存性を Fig. 16 に示す。この直線の勾配から算出される固体 Cu 表面への Bi, Pb 原子の吸着熱は, それぞれ -25 kJ/mol , -23 kJ/mol であり, 液体 Cu や Fe の表面に対する O や S の吸着熱 ($-130 \sim -170 \text{ kJ/mol}$)⁽²⁰⁾ に比して 1/5 程度の値を示すことが分かる。

2. 固-液間の界面張力 γ_{SL}

本測定で得られた固体 Cu と Cu-Bi および液体 Cu-Pb 合金間の界面張力の温度による変化を Fig. 14, Fig. 15 に示した。

Good と Girifalco⁽²¹⁾によれば、異相間の界面張力の間には式(9)の関係が成立する。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\Phi_G(\gamma_{SV}\gamma_{LV})^{1/2} \quad (9)$$

ここで、 Φ_G は界面の結合様式に關係する定数であり、結合様式の類似した異相界面では 1 に近く、異なる系では 1 より小さい値となる⁽²¹⁾。そこで、文献⁽¹³⁾による純粋金属の融点における γ_{SV} , γ_{LV} , γ_{SL} の値を式(9)に代入して Φ_G の値を求め、Table 1 に示す。このように、純金属の固液界面における Φ_G の値は金属の種類に關係せず 0.947 ± 0.06 の範囲にあることが分かる。そこで、異種金属間の界面に対して式(9)の拡張を試みた。いま、 Φ_G の値として 0.947 を採用し、吸着のない固体 Cu の γ_{SV} 値は、温度に存せず 1710 mN/m ⁽¹⁶⁾として γ_{SL} を算出した。Fig. 14, Fig. 15 の実線は計算結果を示している。このように、式(9)は純金属の固-液界面張力のみならず、本測定のように異種金属を含む系の固-液間の界面張力の見積りにも利用できることが分かった。

Table 1 Surface tension of solid and liquid pure metals, γ_{SV} and γ_{LV} , interfacial tension of the solid-liquid boundary γ_{SL} at the melting point⁽¹³⁾, and the Girifalco and Good's parameter, Φ_G .

Metal	Melting point (K)	γ_{SV} (mN/m)	γ_{LV} (mN/m)	γ_{LV} (mN/m)	Φ_G
Bi	544	501	365	61	0.942
Au	1336	1400	1140	132	0.953
Cu	1357	1710	1320	177	0.949
Ni	1728	2280	1780	255	0.944
Fe	1809	2100	1880	204	0.949

3. 結晶粒界自由エネルギー γ_{GB}

Cu-Bi, Cu-Pb 二元系状態図⁽⁸⁾⁽⁹⁾によれば、これらの系では液相と平衡している固相 Cu に第二成分, Bi, Pb はほとんど固溶しない。そこで、結晶粒界においてもこれら第二成分の侵入が無視できるとすれば、液相として Cu-Bi 系を用いた場合や Cu-Pb 系の場合も求められる固体 Cu の粒界の自由エネルギー γ_{GB} は温度のみの関数となる。すでに、Fig. 12 に示したように、Cu-Bi, Cu-Pb 系液体と平衡する γ_{GB} の値は、平衡する液体相にほとんど依存せず、測定温度範囲では $-0.14 \text{ mN/m} \cdot \text{K}$ の温度依存性を示した。固体 Cu の結晶粒界の自由エネルギーは Murr よると 925°C で 625 mN/m である⁽¹³⁾。本結果はそれに比べて幾分高値を示す。粒界に Sb のような表面活性な微量成分の存在があると、粒界自由エネルギーが低下することが知られており⁽²²⁾、本研究で得られた粒界の自由エネルギーの高い値を示すことから、固体 Cu に対して表面活性な成分である Bi, Pb の Cu 粒界への侵入のないことを示唆している。EPMA 分析でも、結晶粒界への Bi, Pb の侵入は認められなかった。このことは、本測定温度範囲を越えると Cu の融点 (1357 K) に向かって、純 Cu の粒界の自由エネルギーは急激に低下することを示唆するものである。

VI. 結 論

固体 Cu とそれと平衡する Cu-Bi, Cu-Pb 合金液体間の二面角の測定と多相平衡法によって固体 Cu-合金液体間の界面張力、固体 Cu の表面自由エネルギーおよび結晶粒界の自由エネルギーを求めた。結果は以下に要約される。

(1) 合金液体と共存する固体 Cu 表面は液相中の第二成分の蒸気でほぼ飽和吸着しており、固体の表面自由エネルギーは純 Cu のそれと比べて大きく減少している。

(2) 固体 Cu と Cu-Bi, Cu-Pb 系合金液体間の界面張力は、温度の上昇、すなわち液相の Cu 濃度が増加するとともに減少する。また、界面張力の推定には Good と Girifalco の式が非常に有効であることが分かった。

(3) 固相に第二成分の固溶度の少ない Cu-Bi, Cu-Pb 系液体合金を用いて測定される固体 Cu の粒界自由エネルギーは、温度が決まれば第二成分の違いによらずほぼ一定の値を示し、本法が結晶の粒界エネルギーの測定法としても有効であることが分かった。

文 献

- (1) E. N. Hodkin, M. G. Micholas and D. M. Poole: J. Less-Common Metals, **20**(1970), 93.
- (2) G. L. J. Bailey and H. C. Watkins: Proc. Phys. Soc. **63**, PT, 5-B, 350.
- (3) B. C. Allen: J. Less-Common Metals, **29**(1972), 263.
- (4) C. A. Stickels and E. E. Huckle: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 20.
- (5) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 磯田幸宏: Trans. JIM, **54**(1990), 679.
- (6) F. Bashforth and J. C. Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, University Press, Cambridge, (1883).
- (7) J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bicar and P. Desre: J. Chim. Phys., **70**(1973), 1290.
- (8) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1953), 308.
- (9) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1953), 609.
- (10) D. Harker and E. R. Parker: Trans. ASM, **34**(1945), 156.
- (11) K. K. Ikeuye and C. S. Smith: Trans. AIME, **185**(1949), 762.
- (12) N. Eustathopoulos, L. Coudurier, J. C. Joud and P. Desre: J. Chim. Phys., **71**(1974), 1465.
- (13) L. E. Murr: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, (1975).
- (14) D. Turnbull: J. Appl. Phys., **21**(1950), 1022.
- (15) L. Coudurier, N. Eustathopoulos, J. C. Joud and P. Desre: J. Chim. Phys., **74**(1977), 289.
- (16) V. K. Kumikov and Kh. B. Khokonov: J. Appl. Phys., **54**(1983), 1436.
- (17) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, **82**(1966), No. 938, 519.
- (18) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, **83**(1967), No. 948, 666.
- (19) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelly and D. D. Wagmann: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Metals Park, (1973), 71.
- (20) G. R. Belton: Met. Trans., **7B**(1976), 35.
- (21) L. A. Girifalco and R. J. Good: J. C. P., **61**(1957), 904.
- (22) M. C. Inman, D. McLean and H. R. Tipler: Proc. Roy. Soc., Ser. A, **273**(1963), 538.