表面張力の精密測定に関する研究⁽¹⁾浅野友一⁽²⁾, 長谷川正夫⁽³⁾

Study on the Precise Measurement of the Surface Tension of Liquids

by Tomokazu ASANO and Masao HASEGAWA

This study is intended to be a contribution to the precise measurement of the surface tension of liquids, especially of molten metals. We propose a new method for calculating the surface tension from the photograph of the pendant drop. We deal with the case in which the pendant drop has an axis of symmetry.

Notations:

p_0 = the pressure difference at the apex between in- and outside of the surface.

ρ = the difference of density between the drop and its surrounding.

σ = the surface tension of the liquid. g = the acceleration due to gravity.

A = a constant for the case ($=p_0/g\rho$). B = the capillary constant of the liquid ($=2\sigma/g\rho$).

Introducing two parameters $X = \sin \theta/r$ and $Y = z - (1/r^2) \int_0^z r^2 dz$, we have the relation $Y = A - B X$ which indicates a straight line. From this we can compute the capillary constant B by the method of least square, using the values of X and Y obtained experimentally at many points on the meridian.

As regards the accuracy of the method, we find that, through repeated experiments on distilled water, the range of errors is 0.5%. Such an accurate result can not be obtained by other drop shape methods.

1. 緒言

表面張力は液体の微粒化, 異流体の混合流動, 乳化, 沸騰, 鑄造等において考慮せねばならない重要な性質である. ことに溶融金属のそれは, 鑄造に際して, 湯の流動性に重大な影響をもつことが明らかであるにもかかわらず信頼するに足る値に乏しく, International Critical Table にも余り載録されていない状態である. よつて我々は研究の目標を溶融金属の表面張力の精密測定法の確立においた. 表面張力の測定については Richard and Coombs⁽⁴⁾, Richard and Carver⁽⁵⁾, Harkins and Brown⁽⁶⁾ 等の研究から, capillary height による方法が最も精度よく, 誤差 $1/1000$ 程度の精度をもちうることが知られている. しかし溶融金属にこの方法を用いるには, 困難があるので, 我々は静止している懸垂液滴の形状を撮影し, 写真上の寸法測定より表面張力を求める方法につき研究を進めた. この方法は, 記録を永く保存することができるばかりでなく, 表面張力に対する生成表面の時間的効果を調べるのにも便利である. さて静止液滴の形状より表面張力を求める方法についてはすでに以下数氏の研究がある. すなわち液滴表面が形成する凸面鏡によつて生ずる像の大きさから液滴先端の曲率半径を求め, これから比較的大形の液滴に適する Poisson の近似式⁽⁷⁾を用いて表面張力を求める König の方法⁽⁸⁾, 液滴表面

を多項式で近似し, これから導かれる代数方程式を解き, 前同様に液滴表面によつて生ずる像から得られる曲率半径を用いて表面張力を求める Lohnstein の方法⁽⁹⁾, また像の大きさから Bashforth and Adams の表⁽¹⁰⁾を用いて表面張力を求める Stöckle の方法⁽¹¹⁾等である. しかしこれらはいずれも測定にあたり像の大きさが最小になるように液滴の大きさを加減する必要があり, 調節に時間を要するため生成表面の時間的効果を調べるには不都合であるばかりでなく, このさい誤差の発生を招くおそれがある. ことに前の二方法は計算法としても誤差のあることが考えられる. したがつて上記の方法はいずれもあまり精度がよくななく, 誤差 0.5% 以内の精度をもつものはない. よつて我々は, 以上の方法がすべて基礎式 $\sigma(1/R_1 + 1/R_2) = p_0 - g\rho z$ [ただし, R_1, R_2 は液滴表面の主曲率半径, 以外の記号は第2節にある] より出発しているのに対し上式の積分型式ともいふべき (2) 式を使用することとし, 新しく X, Y なるパラメータを導入すれば (2) 式は簡単な直線式となり, かつこの直線の方角係数の絶対値が直ちに capillary constant になることに着目した. そして X, Y の値は写真上の多数の点において測定値より求め, これから最小二乗法によつて capillary constant の最確値を算出し, 求める表面張力の精度を高める新方法を考案した. そして, これを表面張力が最も精密に知られている蒸留水に適用し

て、容易に誤差 0.5% 以内の精度に達しうることを確かめた。なお液滴の形状については前記の諸方法のように厳密な調節の必要はなく、したがって、これに伴う不都合や欠点はない。

2. 理 論

σ : 表面張力 [dyne/cm], p_0 : 液滴先端における液滴内外の圧力差 [dyne/cm²], p : 液滴の先端から z の高さの液滴内外の圧力差 [同上], g : 測定地点の重力加速度の実測値 [cm/s²], ρ : 液滴内外の流体の密度差 [g/cm³], r , z : 液滴表面の座標 [cm]

第 1 図

第1図は鉛直においた円筒の端面に懸垂静止している液滴である。斜線を施した部分のつり合を考えると次のようになる

$$\sigma \cdot 2\pi r \cdot \sin \theta = p \cdot \pi r^2 + g\rho\pi \int_0^z r^2 dz \quad \dots\dots\dots(1)$$

上式に $p = p_0 - g\rho z$ と置き、整理すれば

$$z - \frac{1}{r^2} \int_0^z r^2 dz = \frac{p_0}{g\rho} - \frac{2\sigma}{g\rho} \cdot \frac{\sin \theta}{r} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{ここで } X = \frac{\sin \theta}{r}, Y = z - \frac{1}{r^2} \int_0^z r^2 dz \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$A = \frac{p_0}{g\rho}, B = \frac{2\sigma}{g\rho} \quad \dots\dots\dots(4)$$

とおけば、(2)式は

$$Y = A - BX \quad \dots\dots\dots(5)$$

となり、第2図のような座標に対して直線を表わす。したがって液滴表面の種々な点で、 (X, Y) を実験的に求めて図示すれば、これらの点

第 2 図

は一直線上にあり、その直線の方角係数の絶対値 $B = \tan \phi$ は capillary constant [cm²] (4) 式を示し、これから表面張力は容易に求められる。

3. 実験装置および実験

3.1 実験装置 装置の概略を第3図に示す。点光源①はレンズ②によつて平行光線となり、それによつて得られる恒温槽内の懸垂液滴④のシルエットが、写真レンズ⑤によつて乾板⑥上に像を結ぶ。像のピント

第 3 図

は、懸垂液滴の位置を微動装置で調節して合わせる。ゆがみのない尖鋭な像を得るために、Tessar f. 30cm を 1800mm の鏡筒に取付けて用いた。したがって像の拡大率は約 5.2 倍である。画面は 50mm 平方、包括角はほぼ 2° 程度で、このくらいの範囲では像のゆがみは考慮する必要がない。またプロセス乾板を用いて、あとの測定を容易にした。恒温槽の窓ガラスには光学機械の日盛用の平板を用いた。点光源を得るに

第 4 図

は第4図に示すように、スライダックで輝度を調節できるようにした自動車の前灯用ランプ①を用い、コンデンサ②で光板③のピンホール(径約 0.1mm)にフィラメントの像を結ばせた。これをレンズ④の焦点に置いて、平行光線を得たが、像がシルエットであるため、その輪廓はなお 0.01 mm 程度の幅があつた。液滴を懸垂する円筒端面は真円度のよい直径約 7.86mm のガラス管を研磨して、ほぼ軸線に垂直になるようにしてあり、これに連つて約 20 c.c. の試料溜⑤がある。更に、この上部は丁字形のガラス管に連つて、一方は常に密栓をし、他はコック⑥によつて開閉しうるようになっており、真空グリースを用いて完全に密封し、懸垂液滴の生長を確実に防ぐようにした。恒温槽は温度の調節装置を持つておらず、単に室温に近い槽内の温度をしばらく安定させる程度のもので、水ジャケット⑦の外側に更に石綿の板⑧で保温してある。水ジャケットの中には 1/10°C の最小目盛のついた Pt/R 検定付の水銀寒暖⑨が挿し込んである。恒温槽の上部は液滴の位置を多少調節することができ、かつ槽内を密封するために、水封装置⑩を用いた。また実験室の窓は暗室用の厚い幕で覆つて、外気との熱交換を少くし、

室温の急激な変化を防ぐようにした。

3.2 実験および測定 試料の蒸留水は本工学部化学工学教室において調製したものを用いた。試料に接するガラス器具は、まず、みがき粉でみがいて後水洗し、更に、濃硫酸と重クロム酸ソーダとの混合液中で数時間加熱して、有機物を除き、後十数時間水道水の放流中に沈積し、更に数回蒸留水で洗滌して、試料中に不純物の混入するのを防いだ。予備実験として、銅コンスタンタン熱電対と電位差計とを用いて、水ジャケットと懸垂液滴および恒温槽内との間の温度差を測定したが、20~30分後にはそれらの間の温度差は測定できず、また光線照射の温度に及ぼす影響も10分間程度の照射では、何ら認められなかつたので、以後水ジャケットの温度を液滴の温度とした。振動に対しては十分留意し、装置全体を、地中から築き上げた強固なコンクリート製の実験台の上に置いたが、なお附近を交通する自動車等の影響を受けて、液滴が振動したので、実験はすべて深夜に行つた。像のピントは7.5倍の拡大鏡で検査調整し、ガラス管の端面はピントグラスにあらかじめ記入した水平線に比較して正しく水平位置に固定した。露出時間は5秒程度が最も好い結果を与えた。液滴は常に新しいものを用い、その形状は種々異なるものを撮影した。像の寸法測定に用いた工具顕微鏡は $1/1000$ mmまで読めるようになっていたが $1/100$ mm程度しか信頼できないものであつた。しかし同一点の測定を数回繰返して平均値を求め、以後の計算による誤差を考慮して小数位5けたまで採用した。写真の測定には、あらかじめ工具顕微鏡のテーブルの横移動方向に正しく一致させた顕微鏡視野のクロスワイヤーに、まず円筒端面を合わせ、次に液滴の先端の位置を定め、これを原点として、第5図のように z 軸上の等間隔の区分点 z_i における直径を測定し、それから半径 r_i を求めた。 z 軸の区分は0.5 mm, 1 mm, 2 mmと種々の場合について行つて見たが、我々の撮影した写真の場合には、1 mmが最もよい結果を与えた。

第5図

4. 測定値のまとめ方

測定値から各点の (X_i, Y_i) を(3)式によつて求めるとき、微分および積分には次のような近似式を用いた。

$$\cot \theta = \frac{dr}{dz} = \frac{1}{h} \left[\frac{\Delta r_{i-1} + \Delta r_i}{2} - \frac{\Delta^3 r_{i-2} + \Delta^3 r_{i-1}}{12} + \frac{\Delta^5 r_{i-3} + \Delta^5 r_{i-2}}{60} \right] \quad (6)$$

$$\int_0^z r^2 dz = \int_0^{z_1} r^2 dz + \int_{z_1}^{z_2} r^2 dz + \dots + \int_{z_{j-1}}^{z_j} r^2 dz + \dots + \int_{z_{i-1}}^{z_i} r^2 dz \quad (7)$$

なお、上式において

$$\int_{z_{j-1}}^{z_j} r^2 dz = \frac{h}{24} (9r_{j-1}^2 + 19r_j^2 - 5r_{j+1}^2 + r_{j+2}^2) \quad (8)$$

ここに、 h は z 軸上の区分の間隔である。

以上のようにして得た $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_i, Y_i), \dots$ から最小二乗法を用いて、 B の最確値を求めた。ただし写真上の測定値を直接用いて計算したcapillary constant B' は真の値を示さない。今、液滴実体の代表寸法を L cm, これに対応する写真像の代表寸法を L' mmとし、 $L = \eta L' \dots (9)$

とすれば、(2)式から

$$z' - \frac{1}{r'^2} \int_0^{z'} r'^2 dz' = \frac{p_0}{\eta g p} - \frac{2\sigma}{\eta^2 g p} \frac{\sin \theta}{r'} \quad (10)$$

したがつて $B = B' \eta^2$ すなわち、写真上の寸法をそのまま用いて得た B' の値に η^2 を乗せねばならない。

$$\text{よつて } \sigma = B' \eta^2 g p / 2 \quad (11)$$

なお、撮影時と測定時との室温の差および測定時の室温と標準温度との差による補正は、 η の中に包含されるわけであるが、室温 $10^\circ \sim 30^\circ \text{C}$ では η の変化は、その値の0.012%以下で、この実験の精度に比して補正の必要がない。よつて実測値からすべて一様に $\eta = 0.019121$, $\eta^2 = 0.0003656$ とした。

(a) 第6図 (b)

5. 実験例

第6図(a),(b)に示す液滴の写真について測定し、液滴の輪郭上の種々な点について、 X, Y の値を計算し、その結果を第2図のような座標をとつて図示すると第7図となる。図中 Δ で囲つた点以外はほとんど一直線上にある。 Δ で囲つたものは写真上で液滴の先端から3 mmの点の値を示しているが、この点の曲率は比較的大きく、(6)式のような近似式では不十分であることが考えられ、またこの点の傾斜角が小さいため、測定精度が悪いと見られるので、以後の計算からは除外した。このことは他のほとんどすべての例にお

第 7 図

第 1 表 蒸留水の表面張力

実験例	温度	測定値	Int. Crit. Tableより	測定値の誤差	誤差率
No	°C	dyne/cm	"	"	%
1	9.2	74.60	74.35	+0.25	0.34
2	9.1	74.54	74.33	+0.21	0.28
3	9.8	74.19	74.25	-0.06	0.08
4	9.9	74.46	74.23	+0.23	0.31
5	"	73.66	"	-0.57	0.71
6	10.0	74.16	74.22	-0.06	0.08
7	"	74.08	"	-0.14	0.19
8	10.1	74.13	74.21	-0.08	0.11
9	11.5	73.84	74.00	-0.16	0.22
10	12.3	73.95	73.89	+0.06	0.08
11	"	73.89	"	0	0
12	"	73.86	"	-0.03	0.04
13	12.4	73.91	73.88	+0.03	0.04
14	13.0	73.87	73.78	+0.09	0.12
15	"	73.49	"	-0.29	0.39
16	21.8	72.75	72.46	+0.29	0.40
17	"	72.22	"	-0.24	0.33
18	28.2	71.73	71.46	+0.27	0.38

いても同様である。このようにして求めた、種々の温度における表面張力の計算値を表に示す。これらの値を International Critical Table に記載された蒸留水のそれ（常圧における）と比較して見ると、実験の多くは誤差 0.5% 以内である。ただし実験例 (5) はかなり大きい誤差を示しているが、これは第 8 図 (a) に示す液滴について計算した結果で、このような短小な液滴について計算したものは、大体この程度の誤差を示した。すなわち、よい結果を得るためにはなるべく

第 8 図 (a) (b)

長い形（たとえば第 8 図 (b)）を選ぶ必要がある。

6. 総 括

懸垂液滴を撮影し、その形状の寸法より、表面張力を計算する方法について、新しい提案をした。

1. 第 1 図の記号で、(3) 式に示すようなパラメータ、 X, Y をとれば、これらは液滴輪郭上において、(5) 式のような直線を表わす。この直線の方係数の絶対値 B は (4) 式の示すように capillary constant で、これから直ちに表面張力が求められる。

2. 実験装置の概略を第 3 図に示した。密封せる恒温槽③内に作つた液滴④を平行光線によつてシルエットとして乾板⑥に撮影する。カメラの包括角は約 2° で、像のゆがみはこの点からは考慮する必要がない。

3. 像の測定には工具顕微鏡を用いた。写真の水平方向を工具顕微鏡のテーブルの横移動方向に正しく合せ、液滴の先端から z 軸上で 1 mm ごとに直径を測り、半径を求めた。

4. 以上の測定値から、(3) 式によつて、 X_i, Y_i を求める際、微分および積分は近似式 (6), (8) を用いた。以上のような X_i, Y_i から最小二乗法で B を求めた。ただし、写真上の寸法をそのまま用いた場合、(11) 式のごとく η^2 を乗ねねばならない。 η の意味は (9) 式に示した。

5. 上の方法を蒸留水に適用した結果を表に示した。International Critical Table に記載された値と比較し、長い形の液滴を用いて計算したものは、誤差 0.5% 以内にある。

注：—

- (1) 昭和 25 年 4 月 9 日 第 27 期定時総会講演会において講演。原稿受付 昭和 26 年 6 月 19 日。
- (2) (3) 正員、群馬大学工学部。
- (4) Richard and Coombs, Am. Chem. Soc., J., Vol. 37, p. 1656 (1915).
- (5) Richard and Carver, 同上, Vol. 41, p. 503 (1919).
- (6) Harkins and Brown, 同上, Vol. 43, p. 827 (1921).
- (7) Poisson, Nouvelley théorie de l'action capillaire, Par 1831.
- (8) König, Ann. d. Phys. Chem. (Wied) Bd. 16, S. I (1882).
- (9) Lohnstein, 同上, Bd. 54, S. 713 (1895).
- (10) Bashforth and Adams, An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge 1883.
- (11) Stöckle, Ann. d. Phys. Chem. (Wied) Bd. 66, S. 499 (1895).