連載 講義

液体金属の物性 (IV)

液体金属の表面張力と電子輸送の性質*

飯 田 孝 道**

Physical Properties of Liquid Metals [IV]

Surface Tension and Electronic Transport Properties of Liquid Metals*

by Takamichi Iida**

キーワード：液体金属，表面張力，遷移層（表面層），電気伝導，熱伝導，ヴィーデマン-フランツの法則

1. はじめに

融接，はんだ付，ろう付，融体加工，製・精錬など液体金属を取り扱うプロセス（液体金属プロセス）では，表面または界面[†]が関係してくる問題が多い。したがって，液体金属プロセスでは，古くから表面および界面に関する研究が多数なされてきた。

ところが，液体金属プロセスにおける表面および界面の問題の基本となる，液体金属の表面張力さえ正確な測定値が得られているものは，極めて少ない。また表面および界面は，原子論の立場からみると，非常に面倒な存在である。原子論的な研究の基本となる表面，界面の構造は，1975年の成書においても，本質的には何も明確に分かっていない，と述べられている¹⁾。

*原稿受付 平成6年1月12日

**非 会 員 大阪大学工学部 Faculty of Engineering, Osaka University

[†] 界面 (interface) は，2つの相が接触している境界面である。ただし，凝縮相（液相と固相）がその凝縮相から生じる飽和蒸気だけからできている場合の界面を表面という。一般には，飽和または不飽和蒸気を含む空気と凝縮相との界面を表面としている。

この連続講義の最終回にあたる今回は，液体金属の表面張力について，従来の研究と今後の問題を要説する。また液体金属の特徴的な性質として欠かすことのできない電子輸送の性質のうち電気伝導，熱伝導について若干触れることにする。

2. 表面張力

2.1 理論的研究と表面張力の表式

(1) 模型理論

(a) 電子論的模型

液体金属の表面張力は，分子性液体やイオン性液体の表面張力に比べて大きい値を有するが，それは液体金属中の自由電子に起因すると考えて，液体金属の表面張力を定式化する試みがいくつかなされている^{2,3)}。このような電子論的模型理論として，たとえば Gogate & Kothari⁴⁾ は液体金属の表面層はフェルミーディラック統計に従う2次元的な電子気体から構成されているとして，次のような液体金属に対する表面張力 γ の式を導いた。

$$\gamma = \frac{\beta h^2}{32 \pi m (m_H V)^{4/3}} + \frac{T}{4} \frac{d\gamma}{dT} \quad (1)$$

ここで, m および m_H はそれぞれ電子, 水素原子の質量, V は原子容, β, h は定数である。

(1) 式において, 融点近傍では, 右辺の第 2 項は, 第 1 項の 10% 以下と見なして差し支えないので, これを無視すれば,

$$\gamma = K V^{-4/3}, (K \equiv \beta h^2 / 32 \pi m m_H^{4/3}) \quad (2)$$

が得られる。(2) 式は, 単純な模型に基づいた表式の割に, よく成り立つ。ただし, Cu, Ag, Au を除いた遷移金属と, Cu, Ag, Au を含めたその他の金属とにグループ分けができるようである。

(b) 剛体球模型

剛体球模型に基づいて, 次のような表面張力の式が導出されている²⁾。

$$\gamma = \frac{9 k T \eta^2 (1 + \eta)}{2 \pi \sigma^2 (1 - \eta)^3} \quad (3)$$

ここで, σ は剛体球の直径, η は充填率を表す。

また, 等温圧縮率 κ_T と関係づけた式として,

$$\gamma \kappa_T \doteq \frac{\sigma (2 - 3 \eta + \eta^3)}{4 (1 + 2 \eta)^2} \quad (4)$$

が提出されている²⁾。液体金属の場合, 融点における η の値は約 0.45 であるので²⁾, (4) 式から融点において次のような簡単な関係が得られる。

$$\gamma \kappa_T \doteq 0.05 \sigma \quad (5)$$

なお, ゆらぎ理論から, (5) 式と類似の関係が得られている²⁾。すなわち

$$\gamma \kappa_T \doteq l \quad (6)$$

ここで, l は表面層の (有効) 厚さを表す。

(2) 統計力学理論

この連載講義の (II) (液体金属の構造と (数) 密度) において, 統計力学理論に基づいた表面張力の表式として Fowler による理論式を示した。Fowler は, 境界面で密度が不連続的に液体の密度から気体の密度まで変わり, かつ気体の方を無視すると仮定したが, このような仮定をおかないで, 液体の統計力学に基づいて表面張力の厳密な一般式を導くことができる。

Kirkwood & Buff⁵⁾ は, Gibbs の分割面[†]に垂直

に立てた (これを z 軸とする) 遷移層を含む液面に沿った単位長さの帯を通して, その両側の原子がお互いに及ぼしあう力によって生じるストレス (圧力) の計算から表面張力の式を導出した。すなわち, Kirkwood & Buff は, 表面張力の力学的定義に従って表面張力を定式化した。一方, Harashima⁶⁾ は, 液面の面積を等温的に変化させるときの自由エネルギーの増し高として, 表面張力の熱力学的定義に従って, 分配関数から表面張力の式を導いた。Kirkwood & Buff と Harashima の理論は, 式の導出過程や表現方法は異なっているが, 本質的には同じ内容のものである。いずれも 2 体分布関数と 2 体ポテンシャルを用いて, 表面張力が定式化されている。しかしながら, Kirkwood & Buff の式, Harashima の式を解くためには, 境界面付近における 2 体分布関数あるいは数密度 $n(z)$ が必要であるが, 現在, 計算に必要な細部にわたるこれらの情報は得られていない⁷⁾。現在, 数値計算が可能な方法は, $n(z)$ が分割面の下では液体の数密度 n_0 に等しく, 分割面より上では真空になっているという近似である。すなわち, 分割面の位置を $z=0$ とすれば,

$$\left. \begin{aligned} n(z) &= n_0 \quad (z < 0) \\ &0 \quad (z \geq 0) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

である。この近似を Kirkwood & Buff および Harashima による式に用いれば, いずれも Fowler が導出した表面張力の式と一致する。

遷移層 (表面層) の厚さは, 古くは, 100 nm 程度と見なされていたが, 現在は, 1 nm 程度 (数原子層, すなわち 2, 3 原子から 5, 6 原子層程度) と考えられている⁷⁾。

(3) 半理論式, 経験式

液体金属の表面張力については, 古くから数多くの研究が行われているので, 種々の立場から, いくつもの半理論式や経験式が提出されている^{2,3)}。

表面張力の定義に従えば, 表面張力は, 無限の液体を考え, これを仮想的に 2 分割して新しい自由表面を等温可逆的に作るに必要な仕事 (エネルギー) である。したがって, 表面張力は凝集エネルギーと密接な関係があると考えられる。このようなわけで, 従来, 表面張力は凝集エネルギー[†]を反映する物理量 (融解温度 T_m , 臨海温度 T_c , 蒸発のエン

[†] 1 モルの液体をばらばらの原子に分解するために必要なエネルギー。凝集エネルギー (結合エネルギーともいう) が大きいほど結合力は強い。

[†] 遷移層内にとった数学的な平面。

ルピー ΔH_v , 原子容 V など)と関係づけられている²⁾。たとえば, $\gamma_m \propto T_m/V_m^{2/3}$ (この関係は (3) 式からも導かれる.), $\gamma_m \propto \Delta H_v/V_m^{2/3}$ などがよく知られている。ここで, 添字 m は融点における値を表す。また $V^{2/3}$ は1モルの原子が占める面積に相当する。なお金属の場合は, 主として伝導電子(自由電子)が凝集エネルギーの原因になっているので, 表面張力に対する電子論的取り扱いが妥当であることが分かる。

(4) 合金の表面張力

液体合金(溶体)の表面張力については, 熱力学的あるいは統計熱力学的な観点から, いくつかの式が提出されている²⁾。たとえば, Butler は溶体の表面層が1原子層(monolayer)から成り立っていると仮定し, 熱力学的な立場から, 次のように表面張力を活量(濃度)の関数として定式化した³⁾。

$$\begin{aligned}\gamma_M &= \gamma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{a_1^S}{a_1} \\ &= \gamma_2 + \frac{RT}{A_2} \ln \frac{a_2^S}{a_2} \\ &= \dots\end{aligned}\quad (8)$$

ここで, γ_M は液体合金の表面張力, $\gamma_1, \gamma_2, \dots$, は液体純金属(成分)1, 2, ..., の表面張力, $A_1, A_2, \dots$, は成分1, 2, ..., の1モルが1原子層をなして占める表面, $a_1, a_2, \dots$, および $a_1^S, a_2^S, \dots$, は合金の内部, および1原子からなる表面における成分1, 2, ..., の活量を表す。

筆者らは, 熱力学データベースを用いて, (8) 式(Butler の式)から液体2元合金・3元合金の表面張力を算出し, 実測値とよく一致する結果を得た³⁾。

2.2 表面張力の測定値

液体金属の表面張力は, 融点近傍においてだけ測定されているものも含めて, 約70種類測定されている³⁾。これらの結果を表1(a), 1(b)に示す³⁾。液体金属の表面張力は, その性質上微量の不純物の存在によって, また試料容器や雰囲気からの汚染によって, 一般に著しい影響を受ける。ことに雰囲気中には必ず酸素が存在し, しかも液体金属の表面張力は, 酸素の吸着によって著しく低下することが知られている。一例として, 図1に, 液体銅の表面張力の酸素分圧による影響を示す³⁾。また, 図2に, 液体鉄に対する表面張力の年代による変化を示す。図2から明らかなように, 鉄の表面張力は年代が新し

表1(a) 液体金属に対する表面張力の測定値³⁾

Element	γ_m^* $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$d\gamma/dT$ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Al ¹⁾	871 (890)	-0.155 (-0.182)
Sb	371 (382)	-0.045 (-0.063)
Bi	382 (389)	-0.080 (-0.097)
Cd	637	-0.15
Cs	69	-0.047
Cr ²⁾	1642	-0.20
Co	1881 (1928)	-0.34 (-0.44)
Cu	1330 (1374)	-0.23 (-0.26)
Dy*	648	-0.13
Er*	637	-0.12
Eu*	264	-0.05
Gd ³⁾	664	-0.058
Ga	711 (724)	-0.070 (-0.072)
Ge	607 (631)	-0.12 (-0.12)
Au	1145 (1162)	-0.20 (-0.18)
Ho*	650	-0.123
In	556 (561)	-0.090 (-0.095)
Ir ⁴⁾	2264	-0.247
Fe	1862 (1909)	-0.39 (-0.52)
La	728	-0.10
Pb	457 (471)	-0.11 (-0.156)
Li	399	-0.15
Lu*	940	-0.073
Mg	557	-0.26
Mn	1152	-0.35*
Hg	489 (498)	-0.231 (-0.215)
Nd**	687	-0.088
Ni	1796 (1834)	-0.35 (-0.376)
Pd	1482	-0.279
Pt ⁵⁾	1746	-0.307
K	110 (118)	-0.070 (-0.065)
Pr	716	-0.081
Rh ⁶⁾	1925	-0.664
Rb	89.6	-0.056
Sm*	430	-0.0715
Sc*	939	-0.124
Se	103 (109)	-0.15 (-0.21)
Si ⁷⁾	775	-0.145
Ag	925 (955)	-0.21 (-0.31)
Na	197 (203)	-0.09 (-0.08)
Sn	286	-0.08
Te	239	-0.104
Tb*	669	-0.056
Tl	459 (465)	-0.106 (-0.095)
Sn	562 (586)	-0.103 (-0.124)
U	1552	-0.27
Yb*	320	-0.102
Y*	872	-0.0859
Zn	789 (817)	-0.21 (-0.227)

Values based on the highest one-third of all the values are given in parentheses.

$\gamma = \gamma_m + (d\gamma/dT)(T - T_m)$

Subscript m refers to melting point.

* One set of data

** Two sets of data

1) γ_m for oxygen-free metal may be of the order of 1050-1100 (in $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)

2) Values for $d\gamma/dT$ given by only one reference

3) Another datum point given, namely,

$\gamma = 810$ at 1623K

4) Two other individual values also are given, namely, $\gamma = 2250$ and 2140 at 2717K

5) Four other individual values are given, namely,

$\gamma = 1800$ (2042K), $\gamma = 1865$ (2043K)

$\gamma = 1699$ (2073K), $\gamma = 1707$ (2043K)

6) Two other individual data points are given, namely,

$\gamma = 1940$ and 2000 at 2236K

7) Mean of the three highest values is $\gamma = 859$

表 1 (b) 液体金属に対する表面張力の測定値³⁾

Element	γ_m mN·m ⁻¹	$d\gamma/dT$ mN·m ⁻¹ ·K ⁻¹	γ mN·m ⁻¹	at temp. K
Ba	226	-0.095	---	---
	278	-0.075	---	---
	268	-0.069	---	---
Be	---	---	1100	1773
B	---	---	1060 ± 50	2373
Ca	337	-0.068	---	---
	360	-0.10	---	---
	364	-0.112	---	---
Ce	---	---	740	1077
	707	-0.078	---	---
	793	-0.074	---	---
Hf	1630	---	---	---
	1490	---	---	---
	1490	---	---	---
	1460	---	---	---
Mo	---	---	2250	2893
	---	---	1915	2893
Nb	---	---	1900	2741
	---	---	2040	2741
	---	---	1853	2741
	---	---	1839	2741
Os	---	---	2500	3323
Pr	---	---	550	913
Re	---	---	2700	3440
	---	---	2610	3440
Ru	---	---	2250	2523
	---	---	2180	2523
Ta	---	---	2150	3223
	---	---	2016	3223
Th	---	---	1006	1963
Ti	---	---	1650	1953
	---	---	1588	1953
	---	---	1410	1941
	---	---	1390	1953
	---	---	1510	1940
	---	mean	1510	
V	---	---	2500	3643
	---	---	2316	3643
	---	---	2330	3643
	---	---	2220	3643
	---	---	2300	3643
	---	mean	2333	
Y	---	---	1950	2008
	---	---	1849	2008
	---	---	1857	2008
	---	mean	1885	
Zr	---	---	1770	2161
	---	---	1480	2123
	---	---	1430	2123
	---	---	1400	2123
	---	---	1411	2123
	---	mean	1430

図 1 液体銅の表面張力の酸素分圧による変化 (T=1381 K)

い値を示しているのが分かる。このような結果から、表面張力の年代による変化は、主として試料液体に対する不純物や汚染の影響によるものと考えられる。ただし、浮揚液滴法による測定値は、一点鎖線で示したように、年代が新しくなるにつれて、低下するように見える。厳密な計測学的検討も必要である。

液体金属の表面張力は、温度が高くなると減少する。融点直上からかなりの温度まで、表面張力の温度係数 $d\gamma/dT$ は、一定値を示す^{2,3)}。しかしながら、臨界点に近づくと、表面張力は急激に小さくなり、臨界点において消滅する。表面張力の温度変化は、次式で表される¹⁰⁾。

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (9)^\dagger$$

ここで、 γ_0 , n は定数である ($n \approx 11/9$)。

液体金属の表面において、温度差、濃度差、あるいは酸素などの吸着量に差異があれば、これらの差に対応して表面では部分的に表面張力の値が異なることになる。液体金属の特徴的な性質の1つとして、液体の物性 (I) で指摘したように、微小な力で流れるので、部分的に表面張力の値が異なれば、いわゆるマランゴニ効果によって表面で流動が生ずる。

液体金属の表面張力の場合、測定値の不確かさ(精度)は、多くは、1~10%程度と考えられるが、高融点金属および特に活性な金属では、10~20%程度と推察される。液体金属の表面張力の温度係数は、かなりの不確かさ(50%程度)を有するものが多い。

[†] 液体金属の臨界温度 T_c は、水銀、アルカリ金属など、少数のものについて測定値が得られているに過ぎない。

くなるにつれて、測定値の相違が小さくなるとともに、その数値が大きくなる傾向がある。水銀の場合も年代に対して同様の傾向を示したが、1960年代の中頃から一定の値(298 K, 1.013×10^5 Paにおいて、 485 ± 1 mN/m, 温度係数は -0.20 ± 0.02 mN/mK)に集束している²⁾。図2において、▼印は、試料容器からの汚染を防ぐために、液体金属を不活性気体中に浮揚させて、表面張力を測定する方法である。この浮揚液滴法による表面張力の測定値は、一般に高

図2 融点近傍における液体鉄の表面張力測定値の年代による変化

○ 静滴法, □ 最大泡圧法, △ 懸(垂)滴法, ▼ 浮揚液滴法(振動液滴法), ● 液滴重量法

3. 電子輸送の性質

固体の金属は、電気伝導度および熱伝導度が高く、このことは金属を定義するときの大きな特徴に数えられている。物性論的な立場から、このような性質は、金属中をほとんど自由に動き回る電子に起因することが明らかにされている。この特徴的な性質は、液体金属の場合も同様である。

3.1 電気伝導度(電気抵抗)

電気的性質を議論するときに、電気伝導度 σ の逆数である電気抵抗 ρ がよく用いられる。

結晶中の伝導電子は、規則正しく並んだイオンがつくる周期的なポテンシャル場で運動するために、イオンによって散乱される確率は小さく、したがって金属結晶の電気抵抗は、低い値(電気伝導度は高い値)を示す。これに対して、液体金属では、ポテンシャルの周期性は、数原子にわたる範囲にしか存在せず、またイオンの熱振動の振幅が大きくなっている。そのために、結晶中に比べて、伝導電子がイオンによって散乱される確率はかなり大きく、液体金属の電気抵抗は高い値を示す。多くの金属では、電気抵抗は、固体から液体への相転移によって(融点で)約1.5~2.3倍のとびを示し、液体になってから温度の上昇とともに、直線的に増加する。遷移金属や希土類金属は、固-液相転移に伴う電気抵抗のとび $(\rho_L/\rho_S)_m$ は、小さく、1に近いことが分かっている。 $(\rho_L/\rho_S)_m$ が2倍程度のとびになっても、液体金属の電気抵抗は、依然として金属的である。Bi, Sb, Teなどの半金属は、融解によって伝導電子の数が増加するので、 $(\rho_L/\rho_S)_m$ は1よりはるかに小さくなる。

Ge, Si など固体で半導体のものも、液体になることによって、伝導電子の数が増加し、 $(\rho_L/\rho_S)_m$ は著しく小さくなる(Si は0.03, Ge は0.05程度)。融解後は、温度の上昇とともに電気抵抗が増加し、液体状態のSiやGeは、金属的な伝導を示すようになる。

電気抵抗は、30種類余りの液体金属について、測定値が報告されている^{2,11)}。不確かさは、比較的小さく、Fe, Co, Ni などを含めて3%以下と推定される。

液体金属の電気抵抗に関する理論的研究は、1960年代にZimanによってなされた¹²⁾。すなわち、準自由電子(nearly free electron: NFE)モデルに立ち、擬ポテンシャル[†]を用いて、液体金属の電気抵抗がZimanによって定式化され、それ以来、具体的な数値計算などが活発に行われるようになった¹²⁾。

3.2 熱伝導度とヴィーデマン-フランツ(Wiedemann-Franz)の法則

固体金属および液体金属の熱伝導も、電気伝導と同様に、伝導電子によるものである。

多くの金属について、その熱伝導度 κ と電気伝導度 σ の比 κ/σ が温度に比例し、その比例定数が金属の種類によらずほぼ一定の値となる。ちなみち、その一定値をLとすれば、

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L \quad (9)$$

(9)式は、ヴィーデマン-フランツの法則として知られており、定数Lはローレンツ数とよばれている²⁾。

[†] 伝導電子が感じるポテンシャル。伝導電子は、内殻電子が存在するイオン近傍を避けるように運動しているので、実質的に深いポテンシャルを感じない。

この法則は、経験則として提出された。後に、自由電子模型に基づいて理論的に導かれ、その結果、定数として、 $L = (\pi k)^2 / 3 e^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ がえられた²⁾。ここで、 k はボルツマン定数、 e は電子の電荷を表す。

液体金属に対しても、ヴィーデマン-フランツの法則は、かなりの近似(約20%以内)で成り立つことが知られている¹³⁾。

液体金属の熱伝導度の測定値は少なく、現在、約20種類について報告されている^{2,11,13)}。液体金属の熱伝導度は、表面張力の場合と逆に、年代の進行とともに低い値を示す傾向がある¹³⁾。

4. お わ り に

今回は、液体金属の表面張力と電子的性質について述べた。液体金属プロセスのほとんどは、界面現象に関係しており、その基本として表面張力に関する詳細な知見が不可欠である。

液体金属は、イオンと伝導電子から、あるいは見かけ上原子(neutral pseudoatom)から構成されているので、液体金属プロセスにおいて問題となる現象は、結局、イオンと電子の集合体あるいは原子集合体の性質・挙動の現れである。なお、これまでデータベースの問題に触れなかったが、物性論の進展とコンピュータの急速な発展・普及が相まって、材料データベースを利用した材料開発・材料設計が期待されている¹⁴⁾。そのためには、高機能データベースシステムの構築が必要である。このような点を考えると、液体金属プロセスにおける種々の現象に対し、物性論すなわちイオンと電子の集合体あるいは原子集合体の性質・挙動に基づいた数学的モデルの提出、およびデータベースに収集できる信頼性の高い熱物性値の測定と蓄積が、材料工学の分野における重要な課題である。

「液体金属の物性」に関するこの連載講義は、今回で終了したが、紙数の関係と筆者の浅学非才のため、

熱容量、蒸気圧、音速など、いくつかの重要な熱物性について述べるができなかった。また、雑ばくな解説であったが、この連載講義が多少なりともこの分野の理解にあるいは研究に資すれば幸いである。

最後に、この講義の執筆をお勧め下さった溶接学会誌編集、中尾嘉邦委員長、入江宏定委員、黄地尚義委員に厚くお礼申し上げる。また、図表の作成などに多大のご協力をいただいた大阪大学工学部、喜多善史理学修士に謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) L. E. Murr: Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Massachusetts, (1975), 167.
- 2) T. Iida and R. I. L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press • Oxford, (1993).
- 3) B. J. Keene: Int. Mater. Rev., **38** (1993) 4, 157.
- 4) D. V. Gogate and D. S. Kothari: Phil. Mag., **20** (1935), 1136.
- 5) J. G. Kirkwood and F. P. Buff: J. Chem. Phys., **17** (1949), 338.
- 6) A. Harashima: J. Phys. Soc. Japan, **8** (1953), 343.
- 7) 飯田孝道、喜多善史：溶融金属と非金属存在物の界面の状態(溶融金属中における非金属存在物の挙動解析と分離技術)(シンポジウム予稿), **1**, 日本金属学会, (1992年9月8日).
- 8) J. A. V. Butler: Proc. Roy. Soc., **A 135** (1932), 348.
- 9) T. Tanaka and T. Iida: Steel Research, **65** (1994), **1**, 21.
- 10) 小野 周：表面張力(物理学 One Point), 共立出版, (1990).
- 11) Y. Kawai and Y. Shiraishi ed: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, The Iron and Steel Institute of Japan (Special Issue No. 41), (1988).
- 12) T. E. Faber: Introduction to the Theory of Liquid Metals, Cambridge University Press, (1972).
- 13) 中村 新：大阪大学博士(工学)論文, (1993).
- 14) 田中敏宏、飯田孝道：日本金属学会会報, **32** (1993) **8**, 535.