

大阪大学工学部

材料開発工学科界面制御工学講座



研究室紹介

原 茂 太*

1. はじめに

本講座は、昭和63年4月に冶金工学科が名称を材料開発工学科の変更されると共に、冶金工学科第3講座(冶金物理化学)が名称を変更して発足した。荻野和己教授が最初に本講座を担当され、平成6年3月より、原茂太が担当している。現在、研究スタッフは、池宮範人助手との2名、学生は大学院前期課程6名、学部学生7名の総計13名の陣容である。

本講座の特徴は冶金物理化学講座時代より行われてきた、金属製錬過程にみられるさまざまな界面要素現象、すなわち、吸着、濡れ、付着、泡、分散、表面流動、電気界面現象などの解析の基礎となる固体や液体の表面とバルクの性質を室温より2000℃を越える高温まで測定出来る技術を有しており、その技術を生かして材料開発のために高温界面化学の体系化を目指していることがまずあげられる。また、界面制御工学講座と名称変更して以来、新たに表面構造解析や表面における反応過程を原子スケールでその場観察する手法として走査型プローブ顕微鏡の一つである原子間力顕微鏡(図1)を積極的に利用した研究をスタートさせた。

研究室に現有の主な装置はD. I. 社製の原子間力顕微鏡Nanoscope 2台を始めとして、高温走査型電子顕微鏡(観察温度、RT-800℃、倍率20万倍)、高温顕微鏡(RT-1500℃)、赤

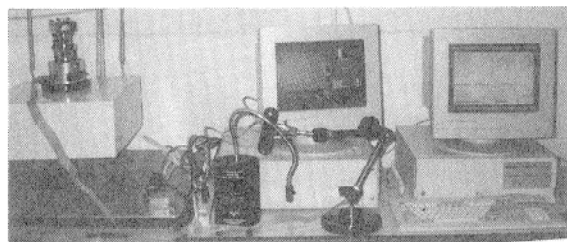


図1 材料表面を観察するための原子間力顕微鏡

外線加熱型高温顕微鏡(RT-1400℃)などの顕微鏡群と研究室において設計製作された、高温融体と固体間の濡れ性の測定装置や高温融体の密度、粘度、表面張力などの測定装置群を有している。

2. 研究内容

本講座の研究は多岐にわたるがその代表的なものを以下に示す。

(1) 黒鉛層間化合物の層間構造の解析

黒鉛はその層間に原子、分子、イオンなどを挿入するとさまざまな新しい特性が発現する。このような化合物である黒鉛層間化合物は電池材料、導電材料など新たな用途開発が期待される材料である。黒鉛層間化合物の層間構造は、2次元の黒鉛層に対して垂直な、いわゆるC軸方向に対する周期性を欠いているものが多いため、電子線やX線回折などの手法でその構造を定めることが困難であり、層間構造が不明の場合も多い。これらの化合物のへき開は層界面で起こることから、へき開面を原子間力顕微鏡を利用して観察し、層間の構造を決定している。

フッ素-黒鉛層間化合物を例とすると、層間におけるフッ素の安定な配置は、 $(1 \times \sqrt{3})$ と $(2 \times \sqrt{3})$ の構造の2種類のみであることを原

*Shigeta HARA

1940年12月1日生

昭和40年大阪大学大学院工学研究科冶金学専攻修士課程修了

現在、大阪大学工学部材料開発工学科、教授、工学博士、界面制御工学、製錬工学

TEL 06-879-7465



子間力顕微鏡観察より明らかにした。前者は C_2F 、後者は C_4F に相当するが、フッ素黒鉛層間化合物では、この2つ層間構造がC軸方向に対してランダムに配置しており、周期性を欠くことから回折法による構造の決定が困難であるとの結論を得ている。この手法は酸化黒鉛や塩化黒鉛層間化合物の層間構造の決定へと展開中である。

(2) 溶液中で金属表面の酸化還元過程のその場観察

原子間力顕微鏡は真空下のみならず大気中、溶液中においても原子レベルでの観察が可能である。この特徴を生かして超純水よりなる溶液中において、金属単結晶表面を電気化学的に酸化し、その反応の初期過程を原子レベルで観察した。結晶方位の異なる金や銅の表面における酸化の初期反応過程がどの様にして進行するかを明らかにしている。

他方、溶液中に金属イオンを加えて電気化学的に還元を行うと電析の初期過程の研究となる。図2には Au(111) 面に銅を単原子層だけ電析出せて、いわゆる $Cu(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ を作り、次いで、6nm \times 6nm の範囲で表面を右から左へと掃引しながら表面電位を徐々に正方向にシフトさせていったときに得られた原子間力顕微鏡像を示す。 $Cu(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造を示す電析した銅原子は、試料電位が 250mV(vs Ag/AgCl) 達すると直ちにイオンとして溶出し、

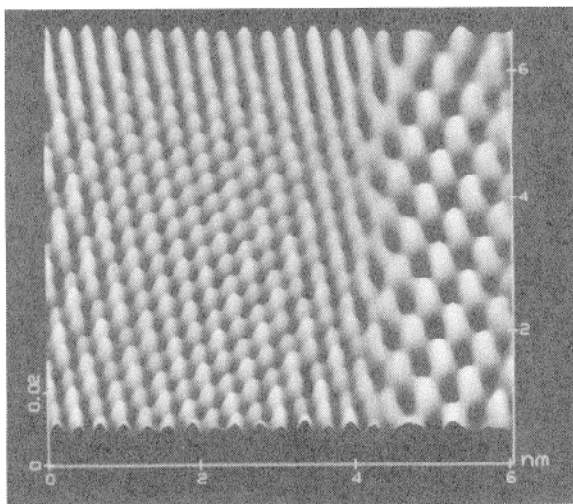


図2 Au(111) 面上に電析したCu原子の示す $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造

下地である Au(111)-(1 \times 1) 構造が出現する様子が分かる。電析した銅原子列と下地の金原子列の間には 30° のずれがあることが明確である。現在、この研究は、下地金属の上に2種の金属を交互に原子単位で析出させ、CdTe半導体の薄膜を純水中で作成する方向に発展しつつある。

(3) 濡れ性の変化による固体表面の構造変化の検出

固体基板への液体の濡れ性は、基板の表面自由エネルギーの変化を反映して変化する。この現象を利用して、加熱に伴うダイヤモンド表面の構造の変化を追いかけている。水素でターミナリットされたダイヤモンド表面の水素は、加熱により脱着する。水素脱着によりむきだしになったダングリングボンドの出現は、ダイヤモンド表面の自由エネルギーの増加に伴われる。したがって、ダイヤモンド上に熔融錫を保持しておく、その接触角は水素の脱着が起こると減少する。さらに温度を上昇すると、ダイヤモンド表面で黒鉛化が始まる。ダイヤモンド-黒鉛の変態は表面エネルギーの減少を伴うことから、この変態が表面で開始すると熔融錫の接触角は増加することになる。このように、ダイヤモンドの上で熔融錫の示す接触角の温度変化を利用して、基板となるダイヤモンド表面の構造変化がどのような条件により変化するかを調べている。これは、測定の容易な濡れ性が、固体表面の構造の変化を敏感に反映して変化することを利用して、新しい表面測定技術に発展するものと期待している。

(4) 鉄鋼プロセスにおける熔融酸化物の泡立ち現象の解析

鉄鋼製造のプロセスにおいて、溶鉄と共存する熔融酸化物が泡立ち、反応容器より制御しきれず溢れ出す現象がある。転炉や鉄鉱石の熔融還元プロセスで見られるスロッピングやスラグフォーミングがその例である。この現象には、熔融酸化物と気体の界面の性質が重要な役割を演じていることから高温界面化学興味あるテーマである。石鹼水やビールの泡立ち、また海岸

で見られる波の花など液体が泡立つ現象は身近に認められるが、なぜ泡のような界面積の大きく熱力学的に不安定な系が、安定化できるかについては必ずしも統一的な説明は出来てはいない。まして、高温の泡の安定化機構については殆ど調べられていない。そこで、基礎となる高温熔融酸化物の表面張力、表面粘性や気泡膜の強さなどの測定を行いながら、泡立ち現象の解明と泡立ちの制御法の開発を行っている。

(5) 熔融金属と固体基板の濡れ性

高温において熔融金属が固体基板を濡らす現象は半田、ろう付け、熔融メッキまたメタル・セラミックス接合、繊維強化複合材料などの開発の基礎となるものである。

これらの濡れ現象を系統的に調べ、このような高温における濡れ現象を支配する因子を明らかにして、材料プロセスの開発に結び付けるための研究を行っている。このような基礎研究の成果の一部は、自動車スクラップより銅の分離回収プロセスの開発に役立っている。

3. お わ り に

本講座は材料開発の際に遭遇するさまざまな界面特有の現象を解明するとともに、界面化学的手法による新しい材料開発を目指して研究と教育を行うために設立された。その取り扱う範囲も、高温での鉄鋼製錬プロセスから常温における固-液界面におけるエピタキシーまではなほ広い。これは、材料がさまざまな環境下においてあり、外界との相互作用が異相界面を通して進行することから当然の帰結である。今後の材料開発の方向を見通してみても、資源、エネルギーがタイトとなる21世紀においては、省エネルギーでありリサイクルが容易な材料設計が望まれるところである。このような視点で材料をながめてみると、今後の材料はバルク材としてはリサイクル性に富んだ単純な組成を持ち、表面層にのみにさまざまな機能を付与した表面高機能材料が一つのターゲットとなると考えられる。この点からも界面制御工学を研究・教育の対象とする本講座の責任は大きいと痛感している。

