

表面解析手段としての濡れ性測定



野 城 清*

Wettability Measurement as a Surface Analysis Means

Key Words : Contact Angle, Surface Reconstruction, Wettability, Adsorption, Desorption

1. はじめに

材料の製造・加工プロセスにおいていわゆる「濡れ性」が関与することが多くあり、ときには濡れ性が材料の品質や特性に大きな影響をおよぼすことが知られている。筆者はこれまで主として熔融金属によるセラミックスの濡れ性の研究を行ってきたが、これは熔融金属—セラミックス系の濡れ性が鉄鋼精錬の脱酸プロセス¹⁾、金属—セラミックス接合²⁾、金属基複合材料の製造プロセス³⁾などにおいて重要なファクターとなることによる。たとえば、脱酸プロセスにおいては、熔融金属(鉄)とセラミックス(非金属介在物)とは濡れないことが高品質の鋼の製造に必要であり、一方、金属—セラミックス接合や金属基複合材料の製造プロセスにおいては、濡れることが必要とされる。工学的には濡れ性を制御することはそれほど困難ではない。熔融金属によるセラミックスの濡れ性は①雰囲気酸素分圧⁴⁾、②金属、セラミックスの熱力学的安定性⁵⁾、③温度⁶⁾、④合金元素(不純物)^{6,7,8)}、⑤固体の表面状態(粗さ、表面構造)⁹⁾などに大きく依存する。

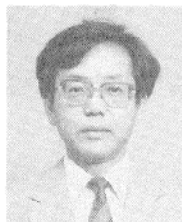
ところで、固体の表面構造の解析は、RHEED, LEED, AES, XPS, FTIR, STM,

AFMなどの機器の利用により格段の進歩を遂げてきた。しかし、これら機器による測定の多くは高真空下で行われるため、雰囲気意識的な制御はほとんど不可能である。たとえば酸素分圧を広い範囲にわたって制御しつつ、表面の吸着状態や吸着構造の変化をRHEED, LEED, AESなどにより追求することは不可能である。我々が必要とする表面の情報は種々の雰囲気、温度におけるものであって、室温、高真空下に限定されたものではない。これまでに、液体表面の吸着状態の研究のために表面の熱力学量である表面張力の雰囲気依存性や温度依存性の測定が行われてきた。たとえば、熔融Fe-O系を例にとれば、溶鉄中の酸素量が200 ppm前後で、溶鉄表面は酸素で飽和され、その際の溶鉄表面はFeOの最密面の構造をとるとされている。しかしこれらの研究は液体表面の表面エントロピーや平衡吸着量を知るため、固体表面については物性値の測定から表面の情報を得るような試みは未だに行われていない。

本稿の主題である表面解析手段として濡れ性測定を利用しようとする試みは上記因子⑤の濡れ性が固体の表面状態(粗さ、表面構造)に大きく依存することと濡れ性の測定は種々の雰囲気、温度の環境下で行うことができることに着目したものである。

2. 濡れ性とは

固体上の液体は図1に示すような形状をとる。固体と液体とのなす角度、 θ 、を接触角といい、aのように接触角が 90° よりも小さい状態を濡



*Kiyoshi NOGI
1945年9月7日生
昭和45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、大阪大学溶接工学研究所、
助教授、工学博士、高温界面科学
TEL 06-879-8653



図1 固体上の液滴の形状

れる, bのように90°よりも大きい状態を濡れないと表現する. この接触角は式(1)に示すように液体および固体の表面自由エネルギー, 固-液間の界面自由エネルギーのバランスによって決定される.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

ここで, γ_{sv} は固体の表面自由エネルギー, γ_{lv} は液体の表面自由エネルギー, γ_{sl} は固-液間の界面自由エネルギーである.

3. 表面解析手段としての濡れ性測定

固体の表面自由エネルギーが液体のそれと同様に精度良く求めることが可能であれば, その測定値から液体に対してこれまで行われているのと同様に表面の吸着状態あるいは構造変化の情報を得ることが可能であるが, これまでに開発された測定法ではこのような要求に応えられるような測定精度は保証されていない.

濡れ性は上記の(1)式から明らかなように, 固体の表面自由エネルギー, 液体の表面自由エネルギー, 固-液間の界面自由エネルギーのバランスによって決定されるが, 実験で精度よく求めることが可能な値は液体の表面自由エネルギー(表面張力)のみであり, 固体の表面自由エネルギーは限られた条件で測定できるがその精度は極端に悪く, 固-液間の界面自由エネルギーについては測定は単独では不可能である. 幸いにも接触角は単独では測定不可能な $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ と測定が可能な γ_{lv} の比で表され, 液体の表面自由エネルギー, γ_{lv} の温度あるいは雰囲気依存性はほとんどの金属について明らかにされている. また固体の表面自由エネルギー, γ_{sv} , 固-液間の界面自由エネルギー, γ_{sl} のいずれも固体の表面の状態を敏感に反映することが知

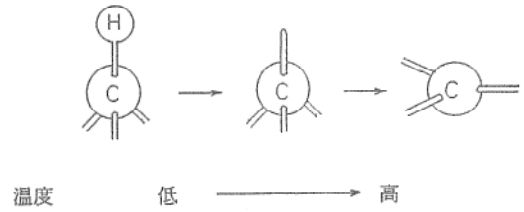


図2 ダイヤモンドの表面構造

られている.

黒鉛の準安定相であるダイヤモンドは図2に示すように, 低温ではその表面に水素が吸着されやすく, 高温では吸着した水素が脱離し, さらに高温では安定な黒鉛構造をとる. このような温度上昇による表面状態の変化にともない, ダイヤモンドの表面エネルギーも変化する. 表面エネルギーは低温での水素の吸着した低い状態から水素の脱離による高い状態を経て, 黒鉛化することによって再度低い状態へと移行する.

通常の液体金属の表面張力は温度の上昇にともなって, 直線的に減少することが知られているのに対し, 水素の脱着および黒鉛への構造変化をとるダイヤモンドの表面自由エネルギーは温度の上昇に対して, 直線的には減少せず, 脱着や構造変化を生ずる温度で屈曲点を示すと考えられる. この固体の表面自由エネルギーの変化は(1)式の接触角の温度変化として捕らえることが可能である.

4. 結果

本研究で得られた結果の一例を図3に示す.

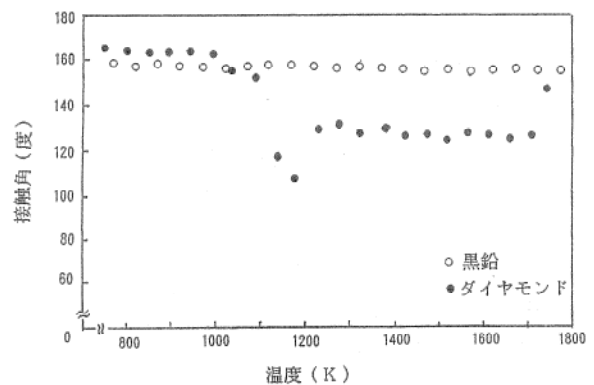


図2 ダイヤモンドおよび黒鉛上の溶融Snの接触角の温度変化

図から明らかなように、熔融Snとダイヤモンドの(100)面との接触角は1050K付近から減少しはじめ、1170K付近で極小値を示した後回復し、1750K前後でさらに大きくなる。一方、熔融Snと黒鉛との接触角は温度の上昇により、ごくわずかに減少の傾向を示すが、ダイヤモンドの場合に観察されたような接触角の急激な変化は生じない。得られた結果はダイヤモンドの表面構造(表面自由エネルギー)が1050K～1170Kおよび1750Kで大きく変化していることを示唆している。

以前の報告で¹⁰⁾、ダイヤモンドの(100)面に吸着した水素の脱離温度は超高真空下においては、1073Kであるとされている。Ar-10%H₂雰囲気で行った本研究と以前の報告¹⁰⁾とは測定雰囲気が異なるために単純には比較できないが、本研究の結果からダイヤモンド表面からの水素の脱離は1050Kから徐々に始まり、1170Kで終了するものと考えられる。また1750Kでの変化は熔融Snと黒鉛との接触角の値と良い一致を示していることからダイヤモンドの黒鉛化温度に対応しているものと考えられる。

5. ま と め

濡れ性の測定に用いる液体は対象とする固体との反応性、溶解度がないものを選択する必要があるが、濡れ性の測定は固体表面の構造変化を明らかにする手段として極めて有効であるこ

とを明らかにした。濡れ性の測定は測定雰囲気、測定温度などの制約を受けないため、濡れ性の測定からこれまでの表面解析手段では明らかにされていなかった条件での固体表面の情報を得ることが可能である。

文 献

- 1) K. Nogi and K. Ogino: Can. Met. Q., 22 (1983)
- 2) K. Nogi, H. Takeda and K. Ogino: ISIJ International, 30 (1990), 1092
- 3) 野城 清, 上坂伸哉, 荻野和己: 日本金属学会誌, 53(1989), 828
- 4) 荻野和己, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, 59(1973), 1380
- 5) 野城 清, 大石恵一郎, 荻野和己: 日本金属学会誌, 52(1988), 72
- 6) 野城 清, 荻野和己: 耐火物, 41(1989), 27
- 7) 野城 清, 大西慶治, 荻野和己: 軽金属, 38(1988), 588
- 8) 野城 清, 荻野和己: 高温学会誌, 15 (1989), 204
- 9) K. Nogi, M. Tsujimoto, K. Ogino and N. Iwamoto: Acta Metall. Mater. 40(1992), 1045
- 10) B. B. Pate: Surf. Sci., 165(1986), 83

