

Title	界面物理化学の基礎 : 表面張力とは?
Author(s)	田中, 敏宏
Citation	ふぇらむ. 2003, 8(2), p. 80-85
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26438
rights	◎日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka



し はじめに

鉄鋼プロセスでは、高温界面を通じて種々の反応が進み、 また界面における濡れ性などがプロセスの効率を大きく支配 する場合も多い。さらに筆者らは、リサイクルなどの環境問 題に対処するため、"グリーン・メタラジー (GreenMetallurgy)"や"静脈系材料プロセッシング"の分野の構築を目 指しているが、原子レベルの混合を伴うプロセスを主体とす ると物質の再資源化が困難になることから、異相界面をでき る限り利用したアプローチを模索している。このような表 面・界面を対象とする取り扱いでは、現象の解析に"表面張 力"という物性が問題になることが多い。表面張力は言葉と しては聞き慣れていても、他の融体物性である、密度、粘度、 熱伝導度、拡散などに比べて、その値が意味する内容を説明 しようとすると容易ではないことに気づく。筆者も、高温界 面物性に興味をもったきっかけは、表面張力が、他の物性に 比べて直感的にその発現機構を頭の中に描くことが非常に難 しいため、その物理的な意味を理解したいと思ったことから 表面・界面物性との付き合いが始まっている。しかしながら、 いまだ、十分に理解したとは言い切れず、いろいろな実験を 試み、またモデルを利用した計算を行って、直接観察するこ とが難しい高温界面における様々な現象を解釈しようと奮闘 している。本稿では、筆者がこの数年界面物性を噛み砕いて 理解しようとした試みの一部を紹介したいと思う。表面物性 に関する著書は多数出版されており(例えば後述の文献2,6, 7,8)など)、優れた解説文などの報告も多く(例えば後述 の文献11,17)など)、そこでは熱力学の厳密な定義から始 まって、Gibbsの吸着式などが丁寧に演繹的に紹介されてい るので、本稿では少し異なったアプローチで表面現象を3回 シリーズで考えてみたいと思う。初回は、表面張力について いろいろな関連情報を示しながら表面張力の物理的な意味を 考え、2回目、3回目で、表面物性の評価手法や、少し詳し

い熱力学的取り扱いなどを紹介する予定である。

2 溶融金属の表面張力

最初に純粋な溶融金属の表面張力の値の大きさを紹介する ことから始めたいと思う。図1は種々の純粋液体金属の表面 張力の融点における値 α と蒸発熱 $\Delta H^{V_{RP}}$ をモル体積 V_{X0} (2/3)乗で割った値の関係を示す(図中 N_0 はアボガドロ数)。 この図から、いろいろなことが読み取れる。例えば、

- 表面張力の単位はN/mと定義されており、単位長さ当たりの力であるが、横軸の物理量はJ/m²であり、単位面積当たりのエネルギーに相当する。ただし、N/mの分母、分子にmをかけると(N×m)/(m×m)=J/mであるので、表面張力は単位面積当たりのエネルギーに相当すると解釈できる。
- 2) 概ね、融点が高いものほど液体金属の表面張力の値は きく、Snは0.5N/m、Alは0.8N/m、Cuは1.3N/m。



Feは1.8Nm程度である。ただし、やや年代の古い論文 や物性データ集はcgs単位系のdyne/cmを用いてFeの 表面張力を1800dyne/cmと表示したので、SI単位系で も、mN/mを用いて1800 mN/mという表示の文献も多 い。なお、溶融金属の表面張力の詳細なデータは、 Keeneの収録集¹⁾にまとめられている。

3) 図1の縦軸、横軸の物理量の間にはほぼ直線関係が成り 立っている。

この3)の直線関係は、例えば、次のような関係式から求 められる。

純粋成分Xの表面エネルギー ΔEx は、表面を形成するた めに必要なエネルギーと定義されている²⁾。図2に示すよう に、原子を球で近似し、表面に存在する原子と液体内部(以 下、バルク "Bulk" と呼ぶ)に存在する原子の結合エネルギ ーを原子対のエネルギー ϵxx (≤ 0) と配位数Zで近似するこ とを考える。バルクでの配位数を Z^{Bulk} とし、その一部が引 き剥がされて、配位数 $Z^{Surfacek}$ ($< Z^{Bulk}$)の表面ができたとす る。それに要するエネルギー ΔEx は、表面における1モル当 たりの結合エネルギー $Ux^{Surface} = Z^{Surface} \cdot \epsilon xx \cdot No/2 とバル$ クにおける結合エネルギー $Ux^{Surface} = Z^{Bulk} \cdot \epsilon xx \cdot No/2 を$ 用 いて、単位面積当たり次のように表される。

ここで、Axはモル表面積と呼ばれ、1モルの原子の塊を表面上に並べた際の面積に相当する。

厳密には、温度において表面自由エネルギー σxと表面エ ネルギー Δ*Ex*の間には

の関係があり、この (2) 式の σxが一般に測定されている表 面張力である。

表面張力というと、前述の単位長さ当たりの力という理解 から、表面に存在する原子が互いに界面に沿った方向に引っ



図2 バルクと表面の模式図

張り合う力と考えがちであるが、(1) 式からは、表面とバル クにおける結合エネルギーの差が表面エネルギーに相当し、 バルクに比べて表面は過剰なエネルギーをもった不安定な状 態を示していることになる。すなわち、

 $\sigma_x \cdot Ax = U_X^{Surface} - U_X^{Bulk}$ (3) この式を、上で述べた原子対のエネルギー ε_{XX} と配位数Zを 用いて書き換えると次のようになる。

ここで、バルクの1モル当たりの結合エネルギーを近似的 に融点における純粋液体金属の蒸発熱³⁾ ΔH_x^{Vap} (= $-U_x^{Bulk}$) で置き換え、また、モル表面積Axは次のように、モル体積 の (2/3) 乗に比例すると仮定する。

これより、(4) 式は次のようになる。

実は図1は上の(6)式の関係を示したものである⁴⁾。(3) 式や(6)式が近似的に成り立つことから、次のようなこと がわかる。

- 表面張力とは、表面にある原子の結合エネルギーではなくて、結合すべき相手を失った原子(結合手と呼ぶこともある)がもつ単位面積あたりの(バルクに比べて)過剰なエネルギーに相当する。
- すなわち、表面では、結合すべき相手を失っているために、安定なバルクの結合状態に比べて、エネルギーの高い、不安定な状況にあり、その不安定な高いエネルギーに相当する分が表面エネルギーであると考えられる。
- 3)結合手が余っているので、ある種の原子を吸着しようと する傾向がある。その際、吸着などが生じれば、結合手 の数が減るので、表面張力は小さくなる。
- 4)表面張力は、以上のように、表面の極近傍の薄い原子層 (数原子層程度と考えられる)にある原子に支配されてい る。
- 5)ただし、表面層の厚さはわからない。物質によって、また与えられた条件に依存すると考えられる。 図1をよく見ると、Si, Geなどは直線関係からややずれ

ている。データのばらつきとも考えられるが、Siは融点が Cuなどよりも高く、融点だけに着目すればもっと高い表面 張力の値を持っていてもよさそうであるが、実際には、0.8 N/m程度である。これは、共有結合性の物質は、異方性を もった結晶構造を持つため、表面では、結合手同士が互いに 結合しあって、結合手の数を減らし、より安定な表面特有の 構造を持つために、表面張力が低下していると考えられる。 固体のSiでは、バルクとは異なる特異な表面構造が観察さ れている5)。このように、エネルギーの高い表面においては、 原子間の距離が変化したり、バルクとは異なる結晶構造に変 化したりして、バルクを2つに割って得られたそのままの表 面(「理想表面」と呼ぶこともある)よりもエネルギーの低い 安定な表面原子構造に変化する。これを「表面緩和」といい、 特に結晶構造が変化する場合を「表面再構成」が生じたとい う²⁾。いずれも、表面エネルギーは理想表面の場合に比べて 低下する。

液体と固体の表面張力 およびその温度依存性

次に固体と液体の表面張力とその温度依存性に着目する。 図3はCu, Au, Agの融点近傍における表面張力の温度依存 性を示している^{6.7)}。他の金属元素もほぼ同じような傾向を 示し、この図からは次のようなことがわかる。

- 1) 融点において10~25%程度、液体金属よりも固体金属の表面張力が大きい⁸⁾。
- 2)温度依存性は、液体金属の場合は-0.0001~-0.0005N/mK程度であり^{1,3)}、温度が上昇すると表面張 力は下がる。表面張力の温度依存性は、粘度などに比べ て非常に小さい。
- 3) 固体の表面エネルギーは結晶面によって変化する²⁾が、



図3 Cu, Au, Agの表面張力の温度依存性

ここでは詳細は省略する。

- 4)固体の表面張力の温度依存性は、報告値のばらつきが大きく明確ではないが、筆者らは、溶融金属の表面張力の温度依存性とほぼ等しいという近似を用いたこともある⁹⁾。
- 5) 文献^{6.7)} には、 $\sigma^{Solid} = 1.2 \cdot \sigma^{Liquid}_{MeltingPoint} + 0.45 \cdot (T_m T)$ (ここで、 σ^{Solid} :固体金属の表面張力、 $\sigma^{Liquid}_{MeltingPoint}$:融点) 点における液体金属の表面張力、 T_m :融点)という式が 報告されている。

会 酸化物の表面張力

鉄鋼プロセスでは、液体金属だけでなく、酸化物も対象と なることが多いが、次に酸化物の表面張力を見てみよう。素 1は種々の溶融酸化物の融点における表面張力を示したもの である¹⁰⁾。この表から次のようなことがわかる。

- 溶融スラグの主な構成酸化物成分の表面張力はほぼ0.3 ~0.6N/m程度であることがわかる。アルカリ酸化物や SiO₂を除けば、ほぼ0.6N/m程度と近似できる。
- 2) 融点だけから判断するとFeなどよりもかなり小さな値を もつ。
- 3) この理由は、図4に模式的に示したように、酸化物の場合は、活性な金属イオンのカチオンが原子半径の大きな酸素イオンのアニオンに表面では遮蔽されているためといわれている^{11.12)}。また、表面近傍でイオン間の相対位置や距離を変化させたり、分極の状態を変化させることにより表面緩和が生じ、表面エネルギーが低いと考えりれる。

酸化物	表面張力/ Nm-1
Na2O	0.31
MgO	0.66
CaO	0.67
FeO	0.55
MnO	0.63
SiO ₂	0.31
Al ₂ O ₃	0.61

表1 溶融酸化物の融点における表面張力



図4 酸化物の表面近傍の模式図

4) 酸化物の場合も表面張力の温度依存性はマイナスである (温度が上昇すると表面張力の値は下がる)が、SiO2の 表面張力の温度依存性はプラスと報告されている¹³⁾。

5 溶融合金の表面張力

さて、以上は純粋な物質の表面張力について概観したが、 2成分系では表面張力は濃度によってどのように変化するの だろうか?モル体積のように第0近似として加成性は成り立 つのだろうか?筆者らは、Butlerのモデル¹⁴⁾を利用して溶 融合金の表面張力の計算を行っている¹⁵⁾が、荒い近似のモ デルにもかかわらず、このモデルを利用した計算過程とその 結果からも表面張力についていろいろなことがわかる。Butlerの式は、図5に示すように"表面"を最も外側の一原子層 厚さと仮定し、バルクとの熱力学的な釣り合いから導出され た式である。Butlerの式はA-B2成分系に対しては次のよう な式で表される。(導出過程の詳細はシリーズ3回目に述べ る)

$$\sigma = \sigma_{A} + \frac{RT}{A_{A}} \ln \frac{a_{A}^{Surface}}{a_{A}^{Bulk}}$$
$$= \sigma_{A} + \frac{RT}{A_{A}} \left\{ \ln \frac{N_{A}^{Surface}}{N_{A}^{Bulk}} + \ln \frac{\gamma_{A}^{Surface} (T, N_{A}^{Surface})}{\gamma_{A}^{Bulk} (T, N_{A}^{Bulk})} \right\} \cdots (7)$$

$$\sigma = \sigma_{B} + \frac{RT}{A_{B}} \ln \frac{u_{B}}{a_{B}^{Bulk}}$$
$$= \sigma_{B} + \frac{RT}{A_{B}} \left\{ \ln \frac{N_{B}^{Surface}}{N_{B}^{Bulk}} + \ln \frac{\gamma_{B}^{Surface}\left(T, N_{B}^{Surface}\right)}{\gamma_{B}^{Bulk}\left(T, N_{B}^{Bulk}\right)} \right\} \cdots (8)$$

(7),(8)式において、 σ_x は純液体成分Xの表面張力、 $A_x = V_x^{2/3} N_0^{1/3}$ は純液体成分Xのモル表面積である(V_x はモ ル体積)。添え字のBulkとSurfaceはバルクと表面を表わし ている。 a_x 、 N_x はそれぞれ成分X(X=A or B)の活量およ びモル分率である。(7),(8)式では $a_x^P = \gamma_x^P(T, N_x^P) \cdot N_x^P$ の関係を用いており、 $\gamma_x^P(T, N_x^P)$ は表面(P=Surface)お よびバルク(P=Bulk)の成分Xの活量係数であり、括弧内 の温度Tと濃度 N_x^P の関数である。(7),(8)式においてバル クに対する活量係数 γ_x^{Bulk} の情報は熱力学データ集から直接



得られるが、表面に対する活量係数 $\gamma x^{Surface}$ については様々 な取り扱いが考えられ、ここではYeumら¹⁶⁾の提案に基づ く次式を利用することにする。

$$RT \ln \gamma_X^{Surface} (T, N_X^{Surface}) = \frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}} \cdot RT \ln \gamma_X^{Bulk} (T, N_X^{Surface}) \dots (9)$$

ここで、(9) 式は $\gamma_{X}^{Surface}(T, N_{X}^{Surface})$ が $\gamma_{X}^{E, Bulk}(T,$ N^{Bulk})と同じ関数形を有するという近似である。ただし、(9) 式の右辺に示すように、バルクの関数を用いているが、濃度 がNx^{Surface}に置き換わっていることに注意しなくてはならな い。(9) 式の仮定は、大胆ではあるが、実際に計算を行うと 表面張力の実測値をよく再現し、有用な優れた仮定であると 筆者らは評価している。さらに、前述のように、バルクと表 面では最近接原子数が異なることから、(9) 式の右辺には表 面とバルクの配位数の比 $Z^{Surface}/Z^{Bulk}$ が掛けられている。例 えば、Yeumら¹⁶⁾は最密充填固体原子構造を仮定して $\{Z^{Surface}(=9)/Z^{Bulk}(=12)\}=9/12=0.75$ と考えている。 しかしながら、 $Z^{Surface}/Z^{Bulk}$ の値については、液体に対する 値を厳密には評価できないため、筆者らは先に示した(6) 式と図1の直線関係の傾きから溶融合金に対しては次の(10) 式の値を導出した。導出過程の詳細は文献4,15)に詳しく説 明している。

なお、(9) 式の関係は、例えば、バルクの活量係数が次の ような温度と濃度の関数にある場合

$$RT \ln \gamma_X^{Bulk} (T, N_X^{Bulk}) = \left(A + \frac{B}{T}\right) \cdot (C + D \cdot N_X^{Bulk})$$
(11)

表面の活量係数を次のように近似するという考え方である。

$$RT \ln \gamma x^{Surface} (T, N_x^{Surface}) = \frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}} \cdot \left(A + \frac{B}{T}\right) \cdot (C + D \cdot N_x^{Surface}) \quad \dots \dots \dots (12)$$

ここで、A, B, C, Dは係数である。

溶体の表面張力 σ は (7) ~ (10) 式を用いて次の手順で計 算できる。

- [1] 温度*T*と溶体の濃度 N_B^{Bulk} 、 N_A^{Bulk} (=1 $-N_B^{Bulk}$)を設定 し、その温度に対する純成分の表面張力 σ_x とモル体積 V_x のデータを(7),(8) 式に代入する。
- [2] 上記の温度、濃度に対するバルクの活量係数 γ x^{Bulk}を求め、(7),(8) 式に代入する。
- [3] $N_A^{Surface} = 1 N_B^{Surface}$ であるから、(7),(8) 式は $N_B^{Surface}$

と σ の2つを未知数とする連立方程式になる。そこで、 (7),(8)式を数値解析により解いて $N_B^{Surface}$ と σ を求める。

計算結果の例¹⁵⁾を図6に示す。これらの図は、溶融Fe-Si 系と溶融Cu-Pb系の表面張力の濃度依存性を示している。 図中の小さな四角形の図は、それぞれの系におけるバルクと 表面の溶質成分の濃度を示している。これらの図から次のこ とがわかる。

- 計算モデルは実測値をよく再現しているので、モデルの 仮定は、ある程度表面の特徴を反映したものと考えてよ い。
- 2) すなわち、表面ではこのモデルの仮定(表面を最表面の1 原子層と考える)のように非常に薄い層でその性質、す なわち表面張力が決まる(純粋成分の場合と同じ)。ただ し、表面を一原子層厚さとする仮定は、過去にGuggenheimのモデルに対するPrigogineの批判^{17,18)}などの経 緯があり、あくまでも荒い近似と認識すべきである。
- 3) バルクにおいて活量が負に偏倚する系 (Fe-Si系)では、 表面張力は理想溶体に対する値 (図中の点線) よりも正に 偏倚し、表面張力の小さな成分 (この場合はSi) が表面 に偏析する。
- 4) バルクにおいて活量が正に偏倚する系 (Cu-Pb系)では、 表面張力は理想溶体に対する値 (図中の点線) よりも負に 偏倚し、表面張力の小さな成分 (この場合はPb) が表面 に偏析する。
- 5)理想溶液を仮定しても、表面張力の組成依存性に対して は、加成性は成り立たない。

- 6)合金の構成成分の純粋状態に対する表面張力の値に差が あれば、表面張力の低い成分は、その合金が理想溶液で あっても表面偏析すると考えられる。
- 7)特にバルクで活量が大きく正に偏倚する系の場合(Cu, Pb系がこの例に相当する)には、表面張力の高い溶媒に 表面張力の低い成分をわずかに添加するだけで、溶融合 金の表面張力は急激に低下する。これは、Pbが表面に偏 析する傾向が非常に強く、バルクで20%程度の濃度でも、 表面では95%以上偏析し、表面はほぼ純粋なPbで覆わ れるためと考えられ、低いバルク濃度でも、表面張力の 値は純粋なPbとほぼ同様な値を示す。このことからも、 表面張力は表面の極薄い層に支配されていることがわか る。
- 8) バルクで活量が正に偏倚する系では溶質成分が表面に偏 析しやすい傾向は、溶媒であるCuがバルクからPbを表 面に追い出し、表面からも逆にPbはバルクに押し込まれ ようとするが、表面ではバルクに比べて最近接原子数が 少ないために表面に押し込めるエネルギーがバルクに比 べて小さくなり、表面に過剰に偏析すると解釈できる。 すなわち、ここでも表面の結合を失った原子の存在が表 面張力を支配していることがわかる。
- 9) 溶融鉄合金の表面張力のデータは文献19,20) にまとめ られている。

なお、溶融スラグのように多成分系の溶融酸化物溶液の素 面張力は、前述のように各純粋成分の表面張力の値に大き 差がないため、その組成依存性は小さく、ほぼ0.4~ 0.6N/m程度である²¹⁾と考えられる。



図6 溶融Fe-SiおよびCu-Pb合金の表面張力(実線が計算値)

本稿では、溶融金属、酸化物、溶融合金の表面張力を紹介 しながら表面張力の意味を考えてみた。厳密な表現をあえて 癖けたので、かえってわかりにくい内容や、厳密さを欠く表 現が多くなったが、シリーズの2,3回目を通じて、徐々に、 軌道修正し、詳しい説明へと展開する予定である。表面張力 は、結合の相手を失った表面の原子がもつ単位面積あたりの **過剰なエネルギーに相当し、バルクの安定な状態に戻ろうと** する不安定な状態を表しているものである。そのため、でき るだけ表面積(厳密には、表面張力×表面積)を小さくする ように液滴は形状を示し、その形から逆に表面張力が測定評 価できる。また、界面現象のひとつである濡れ性も、結合を 失った表面の原子が、満足できる相手と接すれば結合を形成 して濡れる状態をつくり、界面エネルギーを下げ、一方、折 角、他の物質と近接したにもかかわらず、結合の相手を失っ ていた状態よりも、新たな結合の相手がさらに相性が悪いと きは濡れない状態となり、界面エネルギーを増加させること になる。このように、結合の相手のない状態が表面張力を決 定づける本質であることを理解することが種々の界面現象を 理解する基礎となる。このような考え方に基づいた表面張力 の測定原理、測定手法や、濡れ性との関連事項については第 2回目で説明し、表面・界面の熱力学については、シリーズ の第3回目で取り上げ、表面偏析や、前述のButlerのモデル の導出過程なども説明する予定である。

参考文献

- 1) B.J. Keene: Intern. Mater. Rev., 38 (1993), 157.
- 近澤正敏,田嶋和夫:界面化学,丸善,(2001),8, 13.
- 3) T. Iida and R.I.L. Guthrie : The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, (1988), 8, 133, 134.
- 4) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara : Z. Metal-

lkd., 87 (1996), 380.

- 5) 志村史夫:したしむ固体構造論,朝倉書店,(2000)
- J.M. Howe : Interface in Metals, John Wiley & Sons, New York, (1997), 58.
- 7) L.E. Murr : Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Pub., London, (1975), 126.
- 8)小野 周:表面張力,共立出版,(1980)
- 9) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 92 (2001), 1236.
- N. Ikemiya, J. Umemoto, S. Hara and K. Ogino : ISIJ Int., 33 (1993), 156.
- 11)長 隆郎,沖 猛雄:日本金属学会会報,28(1989), 285.
- D.T. Livey and P. Murray : J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956), 363.
- NIST Molten Salt database, National Institute of Standards and Technology, (1987)
- 14) J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 135 (1932), 348.
- 15) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara : MRS Bulletin, 24 (1999), 45.
- 16) K.S. Yeum, R. Speiser and D.R. Poirier : Metall. Trans., B 20 (1989), 693.
- 17)下地光雄,伊丹俊夫:金属物理セミナー,4(1979), 58.
- R. Defay and I. Prigogine : Trans. Faraday Soc., 46 (1950), 199.
- 19) B.J. Keene : Intern. Mater. Rev., 33 (1988), 1.
- 20) 田中敏宏,原 茂太:まてりあ,36(1997),47.
- T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkd., 90 (1999), 348.

(2002年11月13日受付)