

Title	濡れ性とラプラスの式			
Author(s)	田中, 敏宏			
Citation	ふえらむ. 2003, 8(3), p. 161-166			
Version Type	VoR			
URL	https://hdl.handle.net/11094/26440			
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



濡れ性とラプラスの式

Wettability and Laplace's Equation

田中敏宏 Toshihiro Tanaka

31

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル応用工学専攻 教授

つ はじめに

本入門講座の前報¹⁾では「表面張力」について解説し、特 表面張力は表面の極薄い原子層内のミクロな機構が基本 となって発現する物性であることを強調した。一方、鉄鋼プ ロセスにおいても我々の眼で直接観察できるような 「表面張 Jが関与するマクロな現象 | に出会うことが多い。例えば、 固体基板上の液滴をはじめとする各種濡れ現象や毛細管現象 などは、日常生活の中でもよく目にする現象である。このミ クロな機構を発現元とする表面張力とマクロな界面現象の関 連を知ることが、界面物理化学を理解する上で次に進むべき ステップであると思う。固体に液体が接すると、濡れたり、 濡れなかったりするが、その際、液体の表面形状は凸面 (例 えば、液滴の形状)や、凹面(コップ内の水面の淵に形成さ れるメニスカスなど)を示す。このとき、表面の凹凸面の形 状によって界面の内外に圧力差が生じ、この圧力差と表面張 力が釣り合っている。その関係は「ラプラス (Laplace)の式| として知られている。したがって、ラプラスの式を理解する ことがミクロな機構に基づく表面張力とマクロな界面現象の 関連を知る鍵であると考えられる。逆に、ラプラスの式を通 して、マクロな表面形状や力の釣り合いから表面張力を測 **産・評価できることになる。ただし、後述のように、液体の** 表面の凹凸形状の形成に直接関係する「濡れ性」は、液体や 固体の表面張力だけでは決まらない別の因子に基づいてい る。本稿では、固体に対する液体の濡れ性とラプラスの式に ついて解説する。

(2)

濡れ性の定義とラプラスの式

固体の壁 (一般に基板という) と液体との「濡れ性」については、図1に示した角度が90°よりも小さければ濡れやすいた美術する。この角度を「接触角」と呼んでいる。一方、接

触角が90°よりも大きければ濡れにくいという。接触角が0°ならば完全に濡れることになり、180°ならば全く濡れないことになる。

濡れが関与するマクロな現象としては、「毛細管現象」が有名である。これは液体がそれに接する固体に濡れるときには、例えば、図2(a)に示すように液体に立てた細い管の中を液体が上昇するという現象である。このとき、液体表面は凹面になる。一方、濡れないときは、図2(b)のように逆に液体が管内に入りにくく、さらに液体表面は凸面になっている。

このように固体に接した液体を観察すると、液体表面には ある曲率をもった湾曲した面が存在するが、このような湾曲 した面を取り扱う際には、次のラプラスの関係式を考慮する

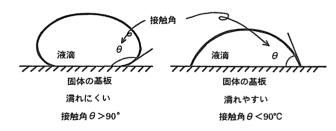


図1 固体基板と液滴の濡れ性

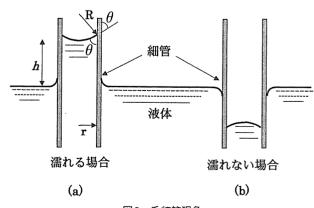


図2 毛細管現象

必要がある。

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \dots \tag{1}$$

ここで、 Δp は界面を挟む圧力差、 σ は表面張力、 R_1 、 R_2 は湾曲した面の曲率半径である。この式は次のように導出できる。

圧力差が登場するので、圧力を理解しやすいように、ここでは文献2)で述べられている説明を参考にして、図3に示すように液体中に半径Rの球状の気泡を考える。いま、この気泡がdRだけ半径が小さくなり、R-dRになったとする。半径が変化した前と後の表面積の差は次のようになる。

$$4\pi R^2 - 4\pi (R - dR)^2 = 4\pi |R^2 - (R - dR)^2| \approx 8\pi R dR$$
.....(2)

ここで (*dR*)²の項は他の項に比べて小さいので無視した。 したがって、この表面の減少による自由エネルギーの変化は、 表面張力σを上の面積に掛けて、

 $\Delta G = (8\pi RdR) \cdot \sigma$ (3) となる。一方、気泡の半径がdRだけ縮んだとすれば、系は液体内部の圧力よりも Δp だけ高い気泡内部の圧力に逆らって仕事したことになる。この圧力に対抗して縮む際の仕事w は

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad \dots \tag{6}$$

ここで、 $\Delta p = p^{Gas} - p^{Liquid}$ は液相の圧力を基準にした気相の圧力であり、曲率半径Rは気泡から見るとプラスの値を持っているが、液体から見ると表面の形状は凹面(液体表面の曲率半径はマイナス)であることに注意しなければならない。

この式の意味は、液体の表面が凹面になっているときは、

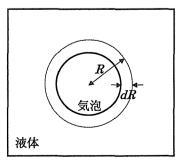


図3 液体中の気泡の収縮

液体の内部の圧力が界面を挟む外側(この場合、気相)に比べて $2\sigma/R$ だけ低くなることを示している。一方、液体の表面が凸面であれば、逆に液体の内部が界面を挟む外側(気相)よりも $2\sigma/R$ だけ高い圧力をもつことになり、いずれの場合も表面積を小さくしようとする表面張力のよる力と界面を挟む圧力差が釣り合うことを示している。考えている曲面が単純な球ではなくて、2つの曲率半径をもつ場合には、ラプラスの式は一般に先に示した(1)式のようになる。

(3) 毛細管現象

固体表面に液体が接触すると、その濡れ具合によって液体の表面には曲面が生じる。この曲面の存在による圧力の差が、液体の表面の形状や、表面に働く力の釣り合いを左右する。例えば、上で述べた毛細管現象は次のように説明できる。図 2 (a) に示すように、半径rの毛細管を液体中に鉛直に立て、液が細管中をh上昇したとする。液体の密度を ρ 、毛細管と液体の接触角 θ をとする。液面には大気圧がかかっている。毛細管が十分に細いときは、毛細管中の液体がつくるメニスカスの半径Rと毛細管の半径rとの間には次の関係が存在する。

$$r = R \cdot \cos \theta$$
(7)

(7) 式を先の(6) 式に代入すると、次式が得られる。

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad \dots \tag{8}$$

液体が濡れるとき、言い換えると $\theta \le 90^\circ$ のときは液面は 凹面になるので、毛細管の内部は外部の圧力に比べて負圧に なり、液体が細管内を上昇することになる。この上昇した液 体の単位面積あたりの力 ρgh が (8) 式の Δp と釣り合うので 次式が得られる。

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{a^{gr}} \qquad \dots (9)$$

一方、液体が毛細管と濡れなければ($\theta \ge 90^\circ$ 、 $\cos \theta \le 0$)、液面は凸面になり、毛細管中の液体内部は大気圧よりも圧力が高くなるため、それに釣り合うように液面は毛細管中を下がる ($h \le 0$) ことになる。

4 固体基板と濡れない液滴の形

濡れ性の最も基本的な定義に登場する固体基板上の液滴の形はどのようにして決まるのであろうか?図4に示すように、固体基板上に接触角 180° の液滴を考える。この液滴が形は、前述の(1)式のラプラスの式を解くことによって求められる。図4の液滴に対しては、(1)式の Δp は輪郭上の座標 (x,z) の点における液体の圧力、 R_1 、 R_2 はこの点に変

162

いて直交する2つの主曲率半径である。この場合、液体は凸面を示すので、液体内部の圧力のほうが外側よりも高い。紙面を含む平面上の曲線に対するRについては次の関係がある(Appendix参照)。

$$\frac{dx}{d\phi} = R \cdot \cos\phi \qquad (10)$$

$$\frac{dz}{d\phi} = -R \cdot \sin\phi \qquad \dots (11)$$

$$R = \frac{1}{\frac{\rho g}{\sigma} \cdot (h-z) + \frac{2}{b} - \frac{\sin\phi}{x}} \quad \dots (12)$$

こで、φは垂直軸と輪郭上の点(x, z)の法線とのなす角度である。hは液滴の高さ、bは液滴頂点での曲率半径、ρは液滴の密度、gは重力加速度である。さらにこの式のままでは扱いが難しいので差分式に書き換えると、次のようになる。

$$x_{i+1}-x_i=R_i\cdot\cos\phi_i\cdot\Delta\phi$$
(13)

$$z_{i+1}-z_i=-R_i\cdot\sin\phi_i\cdot\Delta\phi$$
(14)

$$R_{i} = \frac{1}{\frac{\rho g}{\sigma} \cdot (h - z_{i}) + \frac{2}{b} - \frac{\sin \phi_{i}}{x_{i}}}$$
 (15)

この式を実際に解くのは表計算ソフトでも可能である。解き方は、液滴の高さhを与えて、適当な曲率半径bの値を設定し、例えば $\Delta \phi = \phi_{i+1} - \phi_i = 0.01$ ごとに上式を計算する。 初期値は、 $\phi_0 = 0$ 、 $\cos \phi_0 = 1$ 、 $\sin \phi_0 = 0$ 、 $R_0 = b/2$ となり、先ず、i=1に対する (x_1, z_1) を (13) 、(14) 式から求め、次にそれらを使って R_1 を (15) 式から計算し、同様にして、 (x_2, z_2) 、 (x_3, z_3) …の計算を進める。

 $(x_{linitial}, z_{linitial}) = (x_0, z_0) = (0, h)$ の位置から曲線の計算が始まり、 $(x_{Final}, z_{Final}) = (0, 0)$ の位置に収束すれば接触角 $(x_{Final}, z_{Final}) = (0, 0)$ の位置に曲線がこなけれ

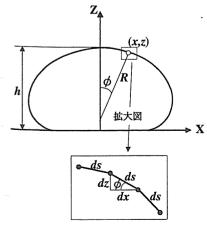


図4 液滴とラプラスの式

ば、曲率半径bの値を計算が収束するように徐々に変える。 上記の計算から、次のようなことがわかる。

- 1)液滴の形は、その高さh、表面張力 σ と密度 ρ の比、接触角で決まる。
- 2)接触角は、上記の式には含まれないので、接触角はラプラスの式だけでは決まらず、基板との関係(すなわち、濡れ性)を別途考慮しなくてはならない。上の計算の説明では、180°という条件を予め設定している。
- 3) (xFinal, zFinal) = (0, 0) を満たすようにbの値を選択する必要がある。
- 4)表面張力 σ が小さく、密度 ρ が大きい液体金属(例えば Sn, Biなど)の液滴は図5に示すように扁平した形状となり、逆にSnやBiに比べて表面張力 σ が大きく、密度 ρ が 小さい液体金属(例えばFeなど)の液滴は丸い形状を示す。
- 5)重力がなければ、液滴の形状は球になる。このことは、球の表面積が与えられた体積に対して最も小さいためである。前報¹⁾で述べたように表面のエネルギーは、表面張力×表面積で寄与し、表面張力の値が一定であれば、表面積が最小であることが平衡状態を決めることになる。
- 6)したがって、重力下では液滴は自重の影響で真球から形状がずれるが、そのときの質量に対応する最小表面積の 形状を示していると考えられる。

基板上の液滴の形状と質量が実験的に明らかであれば、液滴の高さhを読み取り、さらに液滴の体積を積分によって求めれば密度がわかるので、この液滴の形状を再現するようにbと σ の値を求めることによって表面張力の値が得られる。

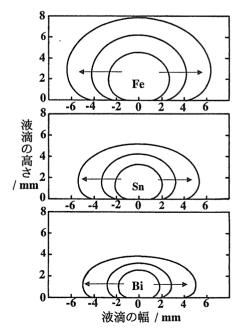


図5 液体Fe、Sn、Biの液滴の大きさをそれぞれ変化させたときの 液滴縦断面形状の変化

この方法を「静滴法」という。液体金属の表面張力の測定に はよく用いられている。

固体基板と濡れる液滴の形

つぎに、固体基板と濡れる場合の液滴の形状は、何に基づいて決まっているのであろうか?この考察には、図6に示す「ヤング(Young)の式 がよく用いられる。

 $\sigma^{Solid} = \sigma^{Liquid - Solid} + \sigma^{Liquid} \cdot \cos\theta \quad \cdots (16)$ ここで、 σ^{Solid} 、 σ^{Liquid} はそれぞれ固体基板、液滴物質の表 面張力、 $\sigma^{Liquid-Solid}$ はそれらの固体と液体の界面張力であ る。図6において、固体と液体の表面張力を一定にして、固 体と液体の間の界面張力の値を小さくすれば接触角 θ は小さ くなる。前報1)の表面張力の定義と対応させて考えると、 表面で結合を持たない腕の存在はエネルギーの高い状態であ るため、この腕を結合で満たすことによってエネルギーが下 がる。この結合の相手が異相である場合が界面張力となる。 相手の物質との結合がエネルギーを下げる相性のよいもので ある場合には、界面張力は下がり接触角は小さくなる。逆に、 $\theta = 180$ °の時には、ヤングの式に基づくと界面張力は元の 液体と固体の表面張力の和に等しくなり大きな値をもつ。こ の場合いずれの表面から見ても結合を避けたい相手であるた めエネルギーが高くなる。このように表面の結合を持たない 原子が、相手が異相であっても、相性のよい物質と接すれば 濡れることになり、逆に相性が悪ければエネルギーは上昇し 濡れないことになる。液体と固体の界面張力の例を表1に示 す³⁻⁹⁾。同種金属の固体液体間の界面張力は、溶鉄ーアル ナ間のように異なった性質をもつ物質間に比べると非常に さいことがわかる。濡れ性が向上するには、関係する成分間 に互いに引き合う相互作用が不可欠である。つまり、界面 性は、前報¹⁾ で述べたように表面で結合していない原子の 存在とその結合性に大きく関連している。この界面張力の順 り扱いについては次回詳述する。

上で述べたように、接触角は関係する物質の表面張力と駆 面張力で決定される物性値のように思われるかもしれる。 が、界面で反応が生じた際は液体と接触している固体の表面 はその反応で生じた化合物に変化し、元の固体表面とは異常 る構造・物質に変化している場合もある。生成物質は温度を 雰囲気にも依存するので、接触角や界面張力は特定の物質の 組み合わせだけでは決まらないと考えるべきである。また 固体基板の傾きによって、図7に示すように「前進接触解 と「後退接触角」と呼ばれる動的な挙動時の接触角も定義 れている100。さらに、固体基板上の表面の粗さによって 見かけの接触角は変化する。一般的には、固体表面が粗く。 ると、濡れない場合には接触角はますます大きくなり、濡れない場合には接触角はますます大きくなり、濡れない場合には接触角はますます大きくなり、濡れるという。 る場合には小さくなる10)。究極の表面の微小粗さは、理 的なフラクタル形状のときに得られると考えられ、フラクス ル形状の表面をもつ固体表面の撥水性の研究11)も行われる いる。

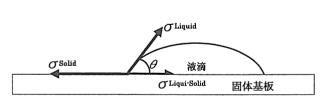


図6 固体基板上の液滴とヤングの式の関係

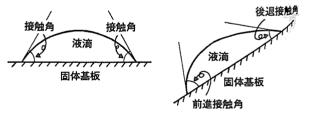


図7 前進接触角と後退接触角

表1 界面張力と接触角の例

	表面張力 / Nm ⁻¹			
	溶鉄	アルミナまたは固体鉄	界面張力 / Nm ^{·1}	接触角 / °
溶鉄 / アルミナの界面	1.872(融点) [3]	0.905 [4]	1.9 [5]~2.3 [6]	141 [7]
溶鉄 / 固体鉄の界面	1.872(融点) [3]	2.04 [8]	0.204 [9]	11*

34

^{*} ヤングの式を利用して求めた計算値

^[]内の数字は文献番号を示している。

6

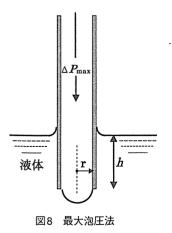
液体の表面張力の測定方法

さて、前章で静滴法による表面張力の測定手法を述べたが、 液体の表面張力の測定にはその他様々な方法がある。ここで は最大泡圧法について紹介する。この方法は液体の中に気泡 をつくり、その気泡内の圧力を徐々に上昇させた際、液体の 表面には表面積を最小にしようとする作用が働くため、その 力と外部から与えた圧力のつりあいが破れると、気泡は破裂 し、小さな気泡の集まりとなる。その際の気泡の最大圧力を 測定すれば表面張力が測定できることになる。これを「最大 泡圧法」という。図8に示すように、半径rの細管を用いて 液体中に気泡をつくり、気泡の最大圧力 Δpmaxを測定する。 実際には図8に示すように細管を液体の中に挿入し、その先 端の深さhに相当する液体自身の重さによる圧力も考慮しな ければならないため、力の釣り合いは次の式のようになる。

$$\Delta p_{\text{max}} = \frac{2\sigma}{r} + \rho g h \qquad (17)$$

(17) 式において細管先端の深されを徐々に変化させて最大圧力 Δp_{max} を測定すると両者の間に直線関係が得られるので、h=0の外挿値から表面張力が得られ、直線の傾きから液体の密度が評価できる。ただし、実際には、気泡の先端部と細管の先端部の間に存在する液体柱に相当する圧力差などを考慮する必要があり、その効果を考慮したシュレーディンガーの式を利用する。最大泡圧法を利用する際の実験装置や、注意事項などは著者らの解説文¹²⁾ に詳述している。

液体表面に作用させた力と表面張力との釣り合いから表面 張力を測定するには、その他、様々な手法が利用できるがこ れらについても文献12)をご参照いただきたい。また、文献 13)には、様々な表面張力の測定法が測定データの実例とと もに記載されているので参考になる。



<**7**) まとめ

本稿では、固体と接触する液体の濡れ現象を中心に界面現 象を紹介した。固体に液体が接する際には、その濡れ具合に よって液体表面の形状が凸または凹状になり、表面張力と釣 り合う圧力差が生じる。このことを利用して液滴の形状や力 の釣り合いから液体の表面張力の測定ができる。一方、濡れ るという現象そのものは表面張力とは直接関係なく、界面に 存在する原子やイオンの結合性に依存している。表面張力は、 物性値として推算・評価できそうであるが、界面張力や濡れ 性を予測するには、界面に対するさらなる理解と情報の蓄積 が必要である。界面のもつ特異性を上手に生かせば高温の鉄 鋼プロセスにおける冶金反応に対しても新たな展開が期待で きるかもしれない。例えば、著者らは、毛細管現象を利用し ている吸い取り紙に着目し、溶鉄中の不純物をこの吸い取り 紙の原理を利用して除去できないかと考え、溶銑の脱燐反応 に対して、細孔を有する固体石灰中に燐を含む溶融スラグを吸 収させて除去するプロセスに関する基礎実験を行っている14)。 選択的に不純物を吸収分離できれば新規の反応場として利用 できそうである。

これまでに述べたように、界面物性や界面現象は極薄い原子層の領域で生じており、界面を制御するには界面における原子レベルの操作が必要である。しかしながら、表面や界面はバルクに繋がっており、薄膜のような特殊な材料を対象としない限り、バルクの性質を反映してその表面・界面物性が決まっている。そこで次回はバルクの熱力学的な性質と表面・界面物性との関わりについて述べたいと思う。

参考文献

- 1) 田中敏宏:ふぇらむ,8(2003)2,80.
- 2) 岩橋槇夫:分子の熱力学,産業図書,(1996),105.
- 3) T. Iida and R.I.L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, (1988), 134.
- 4) D.T. Livey and P. Murray: J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956), 363.
- 5) 荻野和巳:日本金属学会会報,11(1972),323.
- 6) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman: Introduction to Ceramics, 2nd ed. by, John Wiley and Sons, New York, (1976), 208.
- 7) D. Humenik and W.D. Kingery: J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954), 18.
- 8) E.D. Hondros: Metal. Sci.J., 36 (1967), 1.
- 9) D. Turnbull: J. Appl. Phys., 21 (1950), 1022.
- 10) 田中敏宏,原 茂太:金属,69(1999),805.

- 11) 辻井 薫:固体物理, 33 (1998), 404.
- 12) 田中敏宏, 原 茂太:金属, 69 (1999), 629.
- 13) A.I. Rusanov and V.A. Prokhorov: Interfacial Tensiometry, Elsevier, (1996)
- 14) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda and K. Marukawa: ISIJ Int., 41 (2001), S70.

Appendix: (10)~(12)式の導出の仕方

一般に表面張力 σ をもち R_1 および R_2 の主曲率半径で代表される曲面を有する液体の液面に作用する圧力差 ΔP はつぎのラプラスの式により与えられる。

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \dots \tag{A1}$$

重力場中で重力と垂直におかれた平板上にある液滴は図4に示すような形状となり、同図のように (x, z) 座標をとる重力と圧力のバランスによりラプラスの式は次のようになる。

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \rho g(h-z) + \Delta P \qquad \dots (A2)$$

 ΔP は頂点における液滴の内と外の圧力差で、頂点の主曲率半径bにより、

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{b} \dots (A3)$$

と表される。さらに、 ϕ は液滴の輪郭上の点 (x, z) $を通る 法線と中心軸の交わる角で<math>R_2$ と次の関係がある。

これより、(A1) 式に (A2), (A3) 式を代入して書き換え R1について解くと

$$R_1 = \frac{1}{\frac{\rho g}{\sigma} \cdot (h-z) + \frac{2}{b} - \frac{\sin \phi}{x}} \dots (A_5)$$

また、曲率の定義より線素dsを用いてRは

となり、

の関係から、

$$\frac{dz}{d\phi} = -R\sin\phi, \quad \frac{dx}{d\phi} = R\cos\phi \quad \dots \tag{As}$$

となる。これらの (A5), (A8) 式が本文の (10) ~ (12) に相当する。

(2002年12月18日受情