

平成22年4月14日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20860054

研究課題名（和文） 回復を伴う酸化物液滴の動的濡れ現象の機構解明

研究課題名（英文） Dynamic wetting behavior involving recovery of oxide droplet

研究代表者

中本 将嗣 (NAKAMOTO MASASHI)

大阪大学・工学研究科・特任助教

研究者番号：80467539

研究成果の概要（和文）：

固体 Cu 基板上的 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴で観察される回復を伴う酸化物液滴の動的濡れ現象について、Cu 基板の代わりに Pt 基板もしくは Au 基板を用いて実験を行い、その機構解明を試みた。Pt、Au 基板では Cu 基板で見られた同現象は確認されず、その結果、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴と固体 Cu 基板間の Cu の移動が界面張力を変化させることによる現象である可能性が高いことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Dynamic wetting behavior involving recovery of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ droplet on solid Cu substrate was investigated by conducting wetting experiment with Pt or Au substrate instead of Cu substrate in order to attempt understand the mechanism of the dynamic wetting behavior. The dynamic wetting behavior on Pt or Au substrate was not observed. Thus, it was concluded that the behavior presumably attributes to the variation of interfacial tension between $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ droplet and solid Cu substrate due to the movements of Cu between those two substances.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,010,000	303,000	1,313,000
2009年度	960,000	288,000	1,248,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,970,000	591,000	2,561,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：界面物性、酸化物融体、濡れ性、界面張力

1. 研究開始当初の背景

固体基板上的液滴の挙動である濡れ現象

は金属精錬分野から素材製造分野まであらゆる生産プロセスでみられ、濡れがプロセスに重要な役割を果たしていることは公知の

事実である。気体-液体-固体 各界面で反応を伴う場合、濡れは時間的に変化する（動的濡れ現象）。特に反応中劇的に変化していた濡れが反応の弱まりとともに元の状態に戻る現象を回復と呼んでいる。この動的濡れ現象により反応に関与する界面積の増減、また界面そのものの不安定性が引き起こされ、プロセスの制御や効率に大きく影響する。その重要性からこれまでも同現象の機構を解明すべく数々の研究がなされてきたが、異相界面での現象を取り扱う複雑さから十分には理解されていないのが現状である。

濡れは固体基板上の液滴の観察から、図1における接触角 θ により評価され $\theta < 90^\circ$ が濡れる、 $\theta > 90^\circ$ が濡れないと一般に定義されている。動的濡れ現象は図1に描かれているような(a)気体/液滴、(b)液滴/固体基板、(c)液体/液滴の反応で引き起こされる。高温融体を取り扱う金属精錬分野において、回復を伴う動的濡れ現象は図1(c)の状態である酸化物融体中の金属液滴で確認されており、この系を用いた研究により同現象の理解が進められてきた。この場合、酸化物融体中の金属液滴を観察するためにX線透視法が用いられる。しかしながら、X線透視法により撮影される液滴の輪郭像は鮮明さに欠け、画像解析から得られる界面現象を理解するために必要な情報（接触角、界面張力）の信頼性は低く[2]、回復を伴う動的濡れ現象の機構は十分には理解されていないのが現状である。[1]

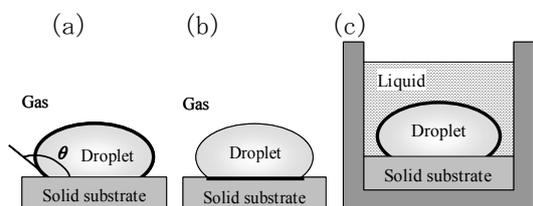


図1 (a) 気体、(b) 固体基板、(c) 液体と液滴との反応。

2. 研究の目的

申請者は新規に気体雰囲気中の酸化物液滴においても回復を伴う動的濡れ現象が起こることを発見した。図2は900℃においてCO:CO₂=1:100混合ガス中で10時間保持後、炉内を真空にした際のCu固体基板上のNa₂O-SiO₂液滴の観察結果である。CO-CO₂ガス保持中の接触角は一定であるが、真空にした後接触角は小さくなり始め、最小の値に到達する。その後、接触角は真空前と同様の値に戻る回復を示す。

本系ように気液間を主な反応界面に設定した場合、液滴の周囲が気体であるため、CCDなどにより液滴形状を直接観察する洗練された手法（静滴法）をそのまま適用できる。

それゆえ、現象中の液滴の形状をX線透視法よりも鮮明に観察することが可能であり、より信頼性の高い接触角や界面張力の値が得られ、詳細な速度論的解析を行うことが期待できる。

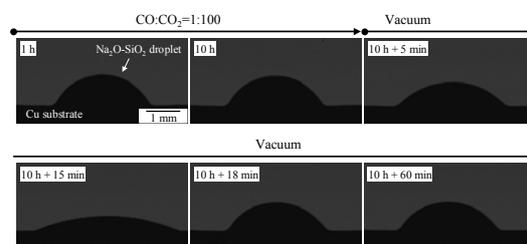


図2 固体Cu基板上のNa₂O-SiO₂液滴の回復を伴う動的界面現

本研究ではCO₂-CO雰囲気下に保持し、その後、雰囲気を真空もしくは不活性雰囲気へ切り換えた際の固体金属基板上のNa₂O-SiO₂液滴の挙動を観察することにより、得られた液滴像から界面物性（接触角、界面張力）の時間変化を高精度で調査し、回復を伴う動的濡れ現象の機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Na₂O-SiO₂液滴と固体Cu基板との接触角の測定

Cu基板上に40.7mol%Na₂O-SiO₂試料0.01gを静置して900℃まで昇温し熔融させ、Ar 100 ml/min (s. t. p.) + CO₂-COガス (CO₂/CO = 100/1) 100 ml/min (s. t. p.)を流通させた状態で10h保持して、スラグ液滴がCu基板上にて安定した液滴形状をとることを確認した。その後、炉内にArガスを流量100, 200, 300 ml/min (s. t. p.)にて流入、もしくは真空排気を行った。Na₂O-SiO₂液滴の輪郭形状を撮影し、その形状から接触角を決定した。

(2) Na₂O-SiO₂液滴と固体Pt、Au基板との接触角の測定

Na₂O-SiO₂液滴との反応がないと考えられる固体Pt基板、固体Au基板を用いて、液滴-基板間の同現象への影響を排除し、Na₂O-SiO₂液滴の動的界面現象の観察を試みた。PtもしくはAu基板上に40.7mol%Na₂O-SiO₂試料0.01gを静置して900℃まで昇温し熔融させ、CO₂ガス70ml/min (s. t. p.)を流通させた状態で10h保持して、スラグ液滴がCu基板上にて安定した液滴形状をとることを確認した。その後、炉内にArガスを流量300 ml/min (s. t. p.)にて流入させた。Na₂O-SiO₂液滴の輪郭形状を撮影し、その形状から接触角を決定した。

4. 研究成果

(1) Na₂O-SiO₂液滴と固体Cu基板との接触

角

図3に、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴と固体 Cu 基板との接触角の時間依存性を示す。ここでは Ar 雰囲気下における接触角も併せて示している。測定開始後 10h 以内では、Ar 雰囲気下も含めて全ての試料の接触角は時間に対してほぼ一定の値をとり、その値は $60\sim 70^\circ$ である。一方、測定開始後 10 h 以降、つまり、雰囲気を Ar 流入もしくは真空排気へと変更した場合、接触角は一旦 $20\sim 30^\circ$ 以上減少し、その後、Ar 雰囲気下での接触角へと変化している。接触角の低下は、真空排気を行った際に最も顕著に見られており、流入する Ar の流量の減少に従い、接触角の低下が抑制される傾向にあった。いずれの条件においても接触角は時間に対して極小値をとった後、Ar 雰囲気中での接触角に向けて漸近する挙動を示した。

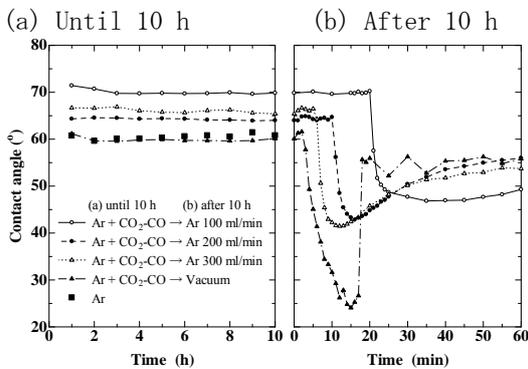


図3 接触角の時間変化.

(2) $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴と固体 Pt、Au 基板との接触角

固体 Pt 基板の場合、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ との濡れ性(接触角)が 6° 程度と非常に良いことがわかった(図4)。しかしながら、良好な濡れ性のため動的な界面物性値(接触角)の評価が困難であった。一方、固体 Au 基板の場合、接触角が 55° 程度であり(図5)、動的な界面物性値(接触角)の評価が可能であったが、固体 Cu 基板で観察された動的濡れ現象は観察されなかった。



図4 固体 Pt 基板上的の $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴.

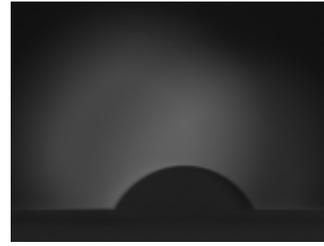


図5 固体 Au 基板上的の $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴.

(3) 固体 Cu 基板上的の $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴の動的濡れ現象の要因

図6に示すように固体基板上的の液滴の濡れ性は、液滴の表面張力、固体の表面張力、固体-液体間の界面張力によって決定される。

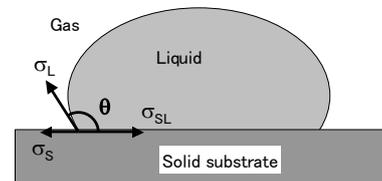


図6 固体基板上的の液滴における接触角と各種張力との関係

液滴の表面張力の変化が本研究での動的濡れ現象に関わっている場合、Pt 基板、Au 基板を用いた場合においても同濡れ現象が観察されるはずである。しかしながら、Pt 基板、Au 基板上では同現象が生じず、液滴の表面張力が同現象への主要因ではないと考えられる。

固体の表面張力、固液界面張力に関しては、雰囲気の変化を考慮に入れる必要がある。 CO_2 rich 雰囲気から不活性雰囲気への変化ということで、酸素分圧が高い状態から低い状態へ変化していると仮定する。固体の表面張力については、Pt、Au とも酸素に対して安定な金属であることからその変化はないと言え、動的界面現象が生じない理由となり得る。一方、固体 Cu の酸素分圧依存性は Hondros and McLean [3]、Bauer *et al.* [4]によって測定されており、酸素分圧の違いにより特異な傾向が報告されている。低酸素分圧では一定の値を示すが、酸素分圧の上昇とともに酸素の表面への吸着により表面張力は減少する。さらに酸素分圧が上がると表面張力は不連続に上昇し、その後緩やかに減少する。この酸素分圧依存性は、一旦濡れ性が良くなり、その後、濡れ性が戻る本動的濡れ現象と傾向としては一致している。しかしながら、固体の表面張力の変化を考えた場合、同濡れ現象を示すためには固体 Cu の酸素分圧依存性とは逆に、酸素分圧の低下とともに一度高くなり、その後、低くなるという変化をする必要がある。そのため、固体の表面張力の変化で

は同現象への説明はできない。

固液界面張力の報告例はないが、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴との反応がない固体 Pt 基板、固体 Au 基板については界面張力の変化はないと言える。Cu については、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴中への Cu の溶解量を熱力学計算により確認した。 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 雰囲気 ($\text{CO}_2:\text{CO}=100:1$) では、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 中に CuO として 0.015 mol 溶解することがわかった。この結果から溶解した CuO の挙動について検討すると、高い酸素分圧中で液滴中に酸化して溶解していた Cu が不活性雰囲気になった際に、還元されて Cu 基板上に戻るということが考えられる。この場合、液滴と基板との界面で Cu が移動することから、その際に一旦界面張力が減少し、移動終了後、界面張力は元の値に戻るという変化が予測される。この傾向は濡れ性が一度良くなり、その後、回復するという傾向と一致している。以上のことから、本研究で取り扱っている固体 Cu 基板上の $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴の動的濡れ現象は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 液滴と Cu 基板間の Cu の移動により引き起こされている可能性が高いことが結論付けられた。

本研究成果では界面現象の 1 つである濡れ性の動的な挙動を実験的に解明することに成功しており、動的界面現象研究の一助になると考えられる。今後は濡れ性を決定する表面張力、界面張力等を直接的に測定し、動的濡れ現象を理論付ける予定である。

[1] M. A. Rhamdhani, K. S. Coley and G. A. Brooks: *Metallurgical and Material Transactions B*, **36B** (2005), 591-604.

[2] 荻野和己: *日本金属学会会報*, **32** (1993), 135-142.

[3] E.D. Hondros and M. McLean: *La Structure et les Proprietes des Surf Solides*, CNRS Conference, Paris, (1969), 219-229.

[4] C.E. Bauer, R. Speiser, J.P. Hirth: *Metall. Trans.*, **A7** (1976), 75-79.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

中本将嗣, 山本高郁, Marko Hamalainen, Lauri Holappa: “ $\text{CO}_2\text{-CO}$ 雰囲気下における固体 Cu 上の $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 液滴の動的濡れ挙動”、日本鉄鋼協会、平成 21 年 9 月 16 日、京都大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中本 将嗣 (NAKAMOTO MASASHI)
大阪大学・工学研究科・特任助教
研究者番号: 80467539