

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05182

研究課題名（和文）表面微細クレバス構造上の特異拡張濡れによるReactive wettingの解明

研究課題名（英文）Elucidation of reactive wetting by super spread wetting on surface fine crevice structure

研究代表者

中本 将嗣（Nakamoto, Masashi）

大阪大学・低温センター・助教

研究者番号：80467539

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：申請者らが見出したレーザー照射で形成される金属の表面微細構造上の特異拡張濡れを利用し、溶解・化合物形成を伴う反応濡れ(reactive wetting)を定量的に評価する新手法の構築、メカニズムの解明を目指した。Cu板上に形成させた表面微細クレバス構造における熔融金属の特異拡張濡れを濡れ速度から定量的に評価し、SnとInの濡れ速度が大きく、Pb、Biが小さくなった。これは、接触角や化合物形成により説明ができる。導出した浸透速度式により、化合物を形成しない金属の特異拡張濡れの速度を表現するとともに、化合物を形成する金属の濡れを相対的に評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

古くは紀元前のはんだから近年では積層造形に至るまで、液体金属の固体金属への濡れは様々な製品の生産に巧みに利用され産業の根幹をなす現象の一つであるが、液体と固体が反応しながら濡れる反応濡れのメカニズムは明確になっていない。本研究の成果は、反応濡れを定量的に評価する手法の構築であり、反応濡れのメカニズム解明への足掛かりになることが期待される。

研究成果の概要（英文）：We aimed to construct a new method to quantitatively evaluate reactive wetting accompanied by dissolution and compound formation using super spread wetting on the surface microstructure of metals formed by laser irradiation discovered by the applicants and elucidate the mechanism of super spread wetting. The super spread wetting of the molten metal on the surface fine crevice structure formed on the Cu plate was quantitatively evaluated from the wetting speed. It was found that the wetting speed of Sn and In is large, and that of Pb and Bi is small. This can be explained by contact angles and compound formation. Based on the infiltration rate formula derived in this study, the rate of super spread wetting of metals that do not form compounds was expressed, and the wetting of metals that form compounds was relatively evaluated.

研究分野：高温融体物性

キーワード：濡れ速度 特異拡張濡れ 溶解 化合物形成 金属 合金

### 1. 研究開始当初の背景

工業製品・プロセスでははんだや溶接など液体金属と固体金属間の濡れが利用され、ほとんどの場合、液体と固体は反応し、溶解や化合物の形成を伴いながら濡れる反応濡れ(Reactive wetting)が生じており、その挙動が製品の品質および特性に影響を及ぼしている。そのため、長年に渡り学術的観点から Reactive wetting の解明に精力が注がれてきた。現在でも Review Paper[1]が掲載されるなど、学術的注目度は高く、特に、溶解・化合物形成の反応濡れへの影響の定量的な議論の基盤となる研究手法の構築が望まれている。一方で、近年の研究においても1800年代の Dupré、Laplace や Young の時代から続く固体金属上の金属液滴挙動の観察結果に基づく経験的な解析がされているのが現状であり、溶解・化合物形成が濡れ速度を促進するなどといった定性的な議論にとどまっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者らが見出したレーザー照射による表面微細クレバス構造上の特異拡張濡れ[2-5]の利用により、世界で初めて Reactive wetting に及ぼす溶解・化合物形成の影響の定量的解析に挑む。従来から濡れの研究は固体基板上に液滴を静置させる静滴法を用いた濡れ角(基板と液滴のなす角)の測定により進められてきた。濡れ角の測定は、静的状態では有効であるが、Reactive wetting の動的現象に対しては、静的状態における濡れ角から推測する経験式による定性的な評価に留まっていた。本研究で注目している特異拡張濡れは表面微細構造での毛細管現象であり、浸透の速度式の適用が可能である。つまり、溶解・合金化形成を生じる Reactive wetting を浸透式に基づく濡れ速度として定量化する。

そこで、本研究では熔融金属が直線経路状の表面微細クレバス構造上を特異拡張濡れで進行する速度に注目し、熔融金属が直線経路状の表面微細クレバス構造上を特異拡張濡れで進行する速度を測定する手法を提案し、同結果に基づき特異拡張濡れに影響する因子を検討するとともに、特異拡張濡れの速度を記述できる式の導出を試みた。

### 3. 研究の方法

Cu 板を直線経路状の表面微細クレバス構造をもつ基板試料として使用した。Cu 板にレーザーを照射し、図 1(左)に示す表面微細クレバス構造を形成させた。用いたレーザーは Nd:YAG レーザー(波長:1064 nm)であり、走査速度 10 mm/s、スポット径 0.1 mm、照射間隔 0.01 mm/s、照射モード Q-switched pulse(6.0kHz)で格子状に走査した。作製した基板は H<sub>2</sub> 雰囲気下で還元処理した(図 1 右)。濡れ速度測定では、図 2 の実験装置を用いた。この炉は上部に観察窓を有しており、上方向から観察が可能である。本方法では上部から特異拡張濡れを観察し、濡れ速度の測定を行った。液体金属試料を図 1 に示す開始地点に静置して 600 /h で昇温し、液体金属試料が特異拡張濡れを開始したら昇温を停止し、そのときの温度で保持した。上部の観察窓からカメラで液体金属試料が直線経路状の表面微細クレバス構造を特異拡張濡れで進行する様子を撮影し、一定距離進むのに要した時間から濡れ速度を測定した。

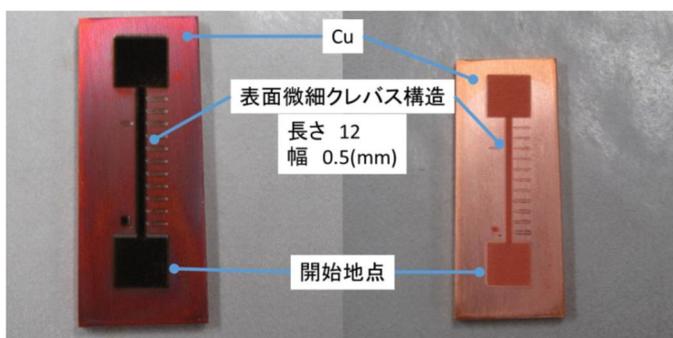


図 1 基板外観(左:還元前、右:還元後)

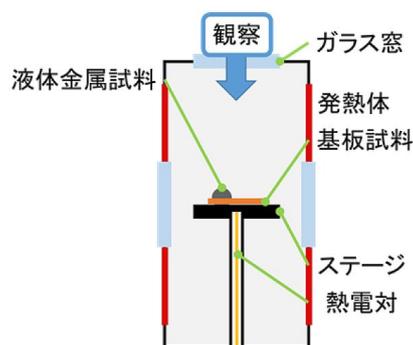


図 2 実験装置概略図

### 4. 研究成果

図 3 に直線経路状の表面微細クレバス構造上における特異拡張濡れの観察結果の一例として、液体 Sn の特異拡張濡れの結果を示す。液体 Sn が Cu 基板上に形成された直線経路状の表面微細クレバス構造を濡れ進んでいることがわかる。液体 In, Pb, Bi についても同様に Cu 基板上に形成された直線経路状の表面微細クレバス構造を濡れ進むのを観察できた。液体金属の濡れの開始温度は Sn, In で 400、Pb で 450、Bi で 500 であった。観察結果より、液体金属が開始地点を濡れ広がり、直線経路に到達した時間を 0 s として、特定の距離進む時間を測定した。図 3 の Sn の例で説明すると、液体 Sn は直線経路に到達してから 12 mm 進むのに 4 s 要してい

る。各液体金属に対し、2-4 回同様の測定を実施し、測定した時間と距離の関係から平均の濡れ速度を算出した。平均の濡れ速度は、Sn  $2710 \times 10^{-3}$  mm/s(400 ) , In  $250 \times 10^{-3}$  mm/s(400 ) , Pb  $36.1 \times 10^{-3}$  mm/s(450 ) , Bi  $1.15 \times 10^{-3}$  mm/s(500 ) であり、Sn の濡れ速度が一番大きく、In, Pb, Bi の順となった。また、その速度は桁違いに異なることが分かった。本研究ではこのように、直線経路状の表面微細クレバス構造上を特異拡張濡れで濡れる液体金属の速度を算出することにより液体金属の濡れを定量的に評価することを実現できた。

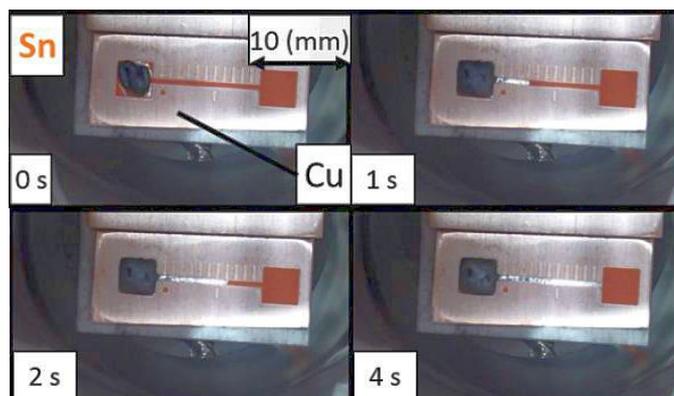


図3 直線経路状の表面微細クレバス構造上における Sn の特異拡張濡れの観察結果

直線経路状の表面微細クレバス構造上を特異拡張濡れで濡れる液体金属の速度が大きく異なったことから、各液体金属の物性値（表面張力、粘度）および基板材料である Cu との特性（接触角、溶解度、化合物形成の有無）について、濡れ速度との関連性について検討した。表 1 に表面張力[6]、粘度[7]、接触角[8-11]、溶解度[12]、化合物形成[12]に関して、濡れ速度とともに示す。特異拡張濡れは表面微細クレバス構造を浸透により濡れ拡がる現象であり、毛細管現象の速度式[13]

$$dl/dt = r\gamma\cos\theta/4\eta l \quad (1)$$

に基づくと(ここで、 $l$ :浸透距離、 $r$ :毛細管半径、 $\gamma$ :表面張力、 $\theta$ :接触角、 $\eta$ :粘度、 $t$ :時間)、表面張力が高く、粘度が低く、接触角が小さいほうが浸透速度が大きいことになる。表面張力、接触角は濡れ速度の傾向 (Sn が一番大きく、In, Pb の順で続き、Bi が一番小さい) と同じ傾向を示しており、表面張力、接触角が各金属の濡れ速度の違いに影響していることがわかる。一方で、同式に基づき、表面張力、接触角の値の違いから予測される速度の違いは、実験結果で説明される桁違いの速度の差を説明することはできない。また、同様に溶解度もある程度濡れ速度の傾向を支持する値になっており、溶解度も濡れ速度に影響するといえる。一方で、化合物形成の有無については、濡れ速度が Pb, Bi の十倍～百倍になっている Sn, In で Cu と化合物を形成し、Pb, Bi では形成しないことから、大きな濡れ速度の差は化合物形成に起因していることが示唆される。

表 1 Sn, In, Pb, Bi の濡れ速度、表面張力、粘度、Cu との接触角、溶解度、化合物形成の有無

	Sn	In	Pb	Bi
濡れ速度 $\times 10^{-3}$ mm/s	2710	250	36.1	1.15
表面張力 mN/m	536	515	445	353
粘度 mPa·s	1.34	1.05	2.14	1.40
接触角 °	20	40	42	60
溶解度 at%	12	8	1	5
化合物形成	有	有	無	無

本研究では特異拡張濡れの速度を扱っているため、浸透速度を表している式(1)から特異拡張濡れ速度の記述を試みる。表面微細クレバス構造は 3 次元的で複雑な微細構造であるため、特異拡張濡れを生じるための毛細管は半径が一定ではなく、真っ直ぐな円管ではない。一般に、そのような毛細管における浸透現象を Lucas-Washburn 式で記述する際には、半径  $r$  に迷路係数  $C$  をかけて計算する[22]。本研究では式(1)に迷路係数  $C$  を導入した  $dl/dt = Cr\gamma\cos\theta/4\eta l$  (2) を濡れ速度式として、特異拡張濡れ速度の記述を試みた。

$$dl/dt = Cr\gamma\cos\theta/4\eta l \quad (2)$$

式(2)の濡れ速度式における半径  $r$ 、迷路係数  $C$  は表面微細クレバス構造の毛細管の形状から測定することが難しい。そこで、いずれの結果においても表面微細クレバス構造の形状は一定で

ある、つまり、半径  $r$ 、迷路係数  $C$  が常に一定であるとして、Bi の濡れ速度を基準にして各濡れ速度を相対的に評価した。Sn、In、Pb の濡れ速度を Bi の濡れ速度を基準にした各濡れ速度の実測値比と式(2)による計算値比を示す。表 2 よりいずれの場合も実測値比と計算値比の差は大きなものとなり、式(2)の濡れ速度式では実測値の傾向を再現することができなかった。Bi と同様に化合物形成反応を生じない Pb は浸透現象のみで特異拡張濡れ現象を生じるため、本来であれば式(2)で特異拡張濡れ速度を記述できるはずだが、実際は実測値比と計算値比の差が約 30 倍と大きな差が開いていた。Sn、In は実測値の比と計算値の比の差が約 100 倍以上と、化合物形成反応による影響を考慮しても非常に大きな差であった。以上より、一般的な濡れ速度式では特異拡張濡れ速度の実測値比よりも小さな値が計算されたため、特異拡張濡れ速度を正確に記述できないことが分かった。

表 2 Sn, In, Pb の濡れ速度を Bi の濡れ速度を基準にした各濡れ速度の実測値比と式(2)による計算値比

	Sn	In	Pb	Bi
濡れ速度 $\times 10^{-3}$ mm/s	2710	250	36.1	1.15
実測値の比 $v_X/v_{Bi,Exp}$	2357	217	31.4	1
計算値の比 $v_X/v_{Bi,calc}$	2.98	2.98	1.33	1

式(10)の Lucas-Washburn 濡れ速度式では特異拡張濡れ速度を正確に記述できない原因について考察した。本来 Lucas-Washburn 式は完全な円管を対象にしており、完全な円管の場合の浸透駆動力は式(6)で与えられる。このとき、式(6)より接触角が  $90^\circ$  以下であれば浸透駆動力が 0 より大きくなり、浸透が生じる。しかし、接触角が  $70^\circ$  の Bi (400 ) は表面微細クレバス構造へ浸透せず、特異拡張濡れを生じなかった。これは、表面微細クレバス構造が、片側が開いた微細構造で、完全な円管のように壁面が閉じた構造ではないため、式(6)の浸透駆動力を用いるのが適切ではないためであると考えられる。特異拡張濡れ速度を正確に記述できない原因も上記にあると考えられる。実際に種々の構造における浸透駆動力が検討され、浸透濡れを引き起こす接触角が構造に依存することが報告されている[21]。そのため、表面微細クレバス構造を適切に表現できるモデルを考案し、そのモデルにおける浸透駆動力を用いた濡れ速度式により特異拡張濡れ速度の記述を試みる必要がある。

表面微細クレバス構造における浸透駆動力を導出するため、同構造を適切に表現できるモデルの考案を試みた。表面微細クレバス構造が、片側が開いた構造であることに注目し、同構造を図 4-5 のようにモデル化した。

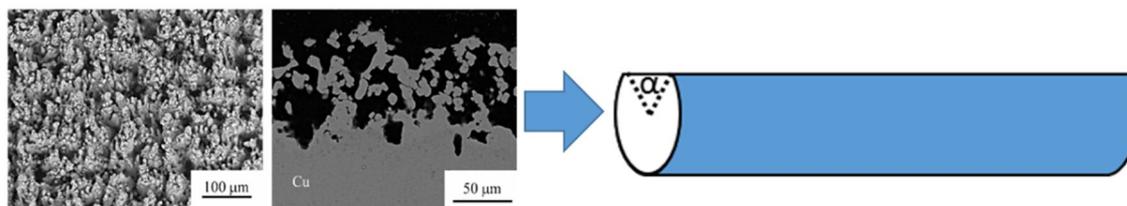


図 4 表面微細クレバス構造のモデル化

図 4 のように、表面微細クレバス構造を壁面の一部が開管角  $\alpha$  で開いた円管とモデル化した。この場合における浸透駆動力を濡れ速度式と同様に導出し、以下の式を得た。

$$\frac{dl}{dt} = \frac{C\pi r\gamma}{4\eta l} \frac{\pi \cos\theta \frac{360-\alpha}{360} - \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\left\{\pi \frac{360-\alpha}{360} + \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right\}^2} \quad (3)$$

式(3)における開管角  $\alpha$  について検討する。ここでは図 2 の液体金属試料を静置する手法とは別に、実験温度に到達した後に濡れ実験が可能な装置系を使用し、600 における Bi の濡れ速度を測定し ( $28.5 \times 10^{-3}$  mm/s)、その結果を基に開管角  $\alpha$  を算出した。式(3)における Bi (600 )/Bi (500 )の濡れ速度の計算値比が実測値比 24.7 (=28.5/1.15) と一致するように開管角  $\alpha$  を決定すると、 $\alpha=141^\circ$  となる。この値を用いて、再度 Bi の濡れ速度を基準にして各濡れ速度を相対的に評価した。表 4-5 に Sn、In、Pb の濡れ速度を Bi の濡れ速度を基準にした各濡れ速度の実測値の比と式(3)による計算値の比を示す。表 3 より、化合物形成反応を生じない Pb の場合、計算値比は実測値比に近い値となり、式(3)で濡れ速度を記述できた。一方、化合物形成反応を生じる Sn と In は、濡れ速度式の場合よりも計算値の比が実測値の比に近づいたものの、未だ数 ~ 10 倍以上の差があった。これは、化合物形成反応の影響が考慮されていないためだと

考えられ、今後化合物形成反応の影響を考慮した式の導出が必要である。一方で考慮されていないことによる差が数～10倍程度あり、化合物形成反応により特異拡張濡れ速度は大幅に上昇することを示唆している結果であると考えられる。以上より、本研究で導出した濡れ速度式である式(3)により、化合物形成反応を生じない系の特異拡張濡れ速度を記述できることが分かった。

表3 Sn, In, Pb の濡れ速度を Bi の濡れ速度を基準にした各濡れ速度の実測値比と式(3)による計算値比

	Sn	In	Pb	Bi
濡れ速度 $\times 10^{-3}$ mm/s	2710	250	36.1	1.15
実測値の比 $v_X/v_{Bi,Exp}$	2357	217	31.4	1
計算値の比 $v_X/v_{Bi,calc}$	105	78.5	35.0	1

本研究では、特異拡張濡れの定量的評価を目指して、熔融金属が直線経路状の表面微細クレバス構造上の特異拡張濡れで進行する速度を測定した。その結果により得られた知見を以下に記す。

(1) 直線経路状の表面微細クレバス構造上における熔融金属の特異拡張濡れを、濡れ速度から定量的に評価することに成功した。金属種間で比較すると、Sn と In の濡れ速度が大きく、Pb、Bi と続いた。

(2) 熔融金属と基板試料間の接触角が小さく、化合物形成反応を生じる系の場合、濡れ速度が大きくなる傾向にあることがわかった。

(3) 本研究で導出した浸透速度式により、基板試料と化合物形成反応を生じない熔融金属の特異拡張濡れの速度を記述することに成功した。相対的な評価に留まるが、化合物形成反応が特異拡張濡れに与える影響を評価することができた。

#### <引用文献>

- [1] Eustathopoulos and R. Voytovych: *J. Mater. Sci.*, **51** (2016), 425.
- [2] A. Fukuda, H. Goto, M. Suzuki, M. Nakamoto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka, *Mater. Trans.*, **56**, 1852-1856 (2015).
- [3] M. Nakamoto, A. Fukuda, J. Pinkham, S. Vilakazi, H. Goto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka, *Mater. Trans.*, **57** (2016), 973.
- [4] 福田敦, 佐竹義旦, 後藤弘樹, 鈴木賢紀, 中本将嗣, 松本良, 宇都宮裕, 田中敏宏, *スマートプロセス学会誌*, **5** (2016), 153.
- [5] V. Siboniso, J. Yeon, C. Grozescu, H. Goto, M. Nakamoto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka: *Mate. Trans.*, **58** (2017), 1227.
- [6] A. Kasama and T. Iida: *J. Japan Inst. Metals*, **40** (1976), 1030.
- [7] 平居正純: *鉄と鋼*, **78** (1992), 61.
- [8] M. Yokota and M. Nose: *J. Japan Inst. Metals*, **44** (1980), 770.
- [9] B. B. Apchagirov and V. S. Novosadov: *Naukova Dumka (Kiev)* (1976), 103.
- [10] G. B. J. Bailey and H. C. Watkins: *Proc. Phys. Soc.*, **63B** (1950), 350.
- [11] N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka: *Mater. Trans.*, **48** (2007), 3126.
- [12] T. B. Massalski: "Binary Alloy Phase Diagrams Plus Update on CD-ROM Version 1.0", ASM International, Materials Park, Ohio (1996).
- [13] 門屋卓: *紙パ技協誌*, **38** (1984), 717.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------