

平成 21 年 4 月 21 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006 年度～2008 年度

課題番号：18560093

研究課題名 (和文) 極微小液滴の特性とそれに及ぼす材料表面の影響に関する研究

研究課題名 (英文) Study on properties of ultra small droplets and their influence on material surface

研究代表者 王 栄光

所属研究機関・部局名・職名：広島工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30363021

研究成果の概要：

大気中の水分が湿度 78%RH 前後で金属表面に付着し始め、大気有機物とともにナノスケールの付着膜として表面に現れることは原子間力顕微鏡 (AFM) によって確認された。また、有機付着物の多くは紫外線照射によって除去できた。一方、AFM のプローブを用いてマイクロな硫酸液滴を特定の表面領域まで運び、そこでの局所腐食速度を測定できた。また、金属表面にマイクロな潤滑油滴が付着され場合、マイクロな摩擦係数は増加することが判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	1200000	0	1200000
平成 19 年度	500000	150000	650000
平成 20 年度	500000	150000	650000
年度			
年度			
総計	2200000	300000	2500000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学；機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価・AFM・極微小液滴・濡れ・腐食・摩擦

## 1. 研究開始当初の背景

理論的に原子間力顕微鏡 (AFM) でマイクロな液滴を観察することは不可能なことではない。ところが、実際的にはカンチレバーの先端に液滴が付着し易く、安定した観察はきわめて困難である。ところで、Hu らは、AFM の DC ノンコンタクトモード (あるいは AC ノンコンタクトモード) で、金属コート探針と試料の間にバイアス電圧をかけ、静電力効果を利用してロングディスタンス引力を発生させて像を得る方法を用い、雲母表面での液滴観察を初めて成功させた。その後、金材技研 (当時) の升田氏は、この技術をさらに進歩させた。一方、申請者らは、これらの方法とは異なり、従来のような AFM を改造せ

ず、金属コートをしていない探針を用い、バイアス電圧をかけない AFM の AC ノンコンタクトモードを用いて、各種材料表面上でのマイクロな水滴観察に成功し、セラミックスや他の多くの金属表面に付着するマイクロな液滴の濡れ性およびそれによる金属の腐食挙動を調べた。

ところが、マイクロな液滴の特性とそれに及ぼす材料表面の影響などについては、下記のような不明な点がまだ多い。まず、大気中の水分や有機汚染物は環境湿度の変化に伴ってどのように固体表面に付着するかが明らかにされておらず、今後は定量的な検討が必要である。次に、表面付着物はどのように除去できるかがまだ不明である。さらに、バル

クな溶液やマクロ（ミリーオーダー）での液滴による金属材料表面の腐食挙動は、すでに数多い検討がなされてきているが、液滴がマイクロまで小さく（とくにナノオーダーまで）になると、電気化学分野で一般的に言われているようなアノード、カソードの分離が難しくなるものと思われる。そうした場合にける腐食挙動を実際に測定しかつ理論的に検討すべきであろう。なお、摺動部品の益々精密化によって潤滑油の使用量が制限されつつあり、マイクロな潤滑油の濡れ形態と摩擦・摩耗特性の関係を調査・把握した上でマイクロな摩擦係数および耐摩耗性の向上を図ることが要求されている。以上の諸点は、現在、国内外を問わず多く研究されてきておらず、本研究の研究対象として詳しく調査・検討していく。

## 2. 研究の目的

本研究は、マイクロ（マイクロまたはナノオーダー）での液滴を原子間力顕微鏡によって観察・制御できる新たな方法を開発し適用することを研究の中心課題とする。そのため、まず、原子間力顕微鏡（AFM）のプローブと液滴間の相互作用を明らかにしたのち、実際に材料表面のマイクロな液滴の特性を調べる。次に、マイクロな液滴による金属やセラミックス表面のマイクロな腐食および潤滑性などを明らかにする。

## 3. 研究の方法

- (1) 精密研磨した金属（純鉄およびステンレス鋼）試験片を湿度制御した大気中で所定の時間に暴露し、暴露前後の表面を原子間力顕微鏡（AFM）のコンタクトモードおよび AC ノンコンタクトモードを併用して高分解的な観察を行った。これによって、試験片表面に付着した水分や有機汚染物様相および暴露時間の延長による変化を調べた。また、表面成分の変化と水濡れ性との関係を考察した。
- (2) 表面に付着するマイクロな汚染物を除去するため、大気中で暴露した表面を超音波および紫外線照射によって洗浄を行った。さらに、洗浄効果は AFM, XPS およびマクロ・マイクロな水濡れ法によって評価した。さらに、紫外線照射したステンレス鋼の耐食性を調べた。
- (3) 原子間力顕微鏡のプローブを用いてマイクロな硫酸液滴を特定のマイクロな表面領域まで運び、そこでの局所腐食速度を測定した。

- (4) ステンレス鋼表面のマイクロな摩擦特性に及ぼす表面に吸着したマイクロな水分や濡らしたマイクロな潤滑油の影響を AFM の摩擦力モード（LFM モード）を用いて調べた。

## 4. 研究成果

- (1) 原子間力顕微鏡(AFM)の AC ノンコンタクトモード、コンタクトモードおよび弾性/粘性モードを併用して多種類の固体表面を観察し、大気に暴露する場合の固体表面に厚さ約 1.2~2.4nm の液膜状吸着水および有機汚染物が存在していることが発見した。
- (2) 表面湿度が 78%RH 前後で大気中から凝縮してきたマイクロな水膜が金属 (Fe) 表面に現われ始め、表面湿度がおおよそ 100%RH になるとマクロな水滴が金属表面に現れ、さらに水滴の生成と合体が繰返して水滴は成長することがわかった。また、鉄が大気に暴露された場合の水濡れ性は、曝露時間が短い場合は有機汚染物に及ぼす影響が大きい、曝露時間が長い場合では、腐食生成物に及ぼす影響が大きい。
- (3) 金属表面上に存在するマイクロな有機汚染物に紫外線・オゾン照射すると、その大部分が除去できることは AFM 観察、XPS 分析およびマクロな水濡れ測定法を用いて判明した。また、照射時に表面で生じる微量酸化現象を利用してステンレス鋼の表面を洗浄するとともにその耐食性も上昇させることが実現できた。
- (4) 原子間力顕微鏡のプローブを用いてマイクロな硫酸液滴を特定のマイクロな表面領域まで運び、そこでの局所腐食速度を測定できる方法を開発・提案した。さらに、マイクロな液体を特定の箇所だけ付着させ、基板との反応による局所表面改質法を提案した（特許出願）。
- (5) 固体表面のマイクロな摩擦特性に及ぼす表面に吸着したマイクロな水分や濡らしたマイクロな潤滑油の影響を AFM の摩擦力モード（LFM モード）を用いて調べた。曲率半径約 20nm の窒化珪素プローブと擦る SUS304 鋼表面の摩擦係数は、10nN~50nN の垂直荷重の場合では約 5 であるが、10nN 以下になると急激に上昇する。また、その摩擦係数は測定環境の湿度変化(40~80%RH)による影響は見られない。一方、マイクロな潤滑油滴(高さ:約 130nm)を測定箇所に置く場合、潤滑油がない場合に比べて摩擦係数は垂直荷重が小さいうち (<10nN)では大きい、垂直荷重が高くな

ると(10nN~50nN)潤滑油の有無に関係がなく両者がほとんど同じである。また、潤滑油の量が多くなると(厚さ:約200nN)粘性力により摩擦係数は増加する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (すべて査読付:計7件)

- (1) 王栄光, 徳山貴路, 木戸光夫, SUS304 鋼表面でのミクロな大気汚染物の付着および紫外線・オゾン処理によるそれらの除去, 日本金属学会誌, Vol. 72, No.11 (2008), pp.856-862.
- (2) Rongguang Wang, Observation of Micro-contaminants on Pure Chromium Surface by AFM and Removing Them by UV Light, *Surface and Interface Analysis*, Vol.40 (2008.) pp.1284-1288.
- (3) Rongguang Wang and Mitsuo Kido, Corrosion Behavior of Pure Iron by Different Droplet Volume of Sulfuric Acid Solution, *Materials Transaction*, Vol.48 No.06 (2007) pp.1451-1457.
- (4) 王栄光, 木戸光夫, 鈴木文寛, 向井宏治, 硫酸液滴の付着量が純鉄表面の腐食挙動に及ぼす影響, 日本金属学会誌 Vol. 70, No. 11, (2006), pp.929-935.
- (5) Rongguang Wang, Mitsuo Kido, Corrosion behavior of pure iron beneath a micro-droplet of sulfuric acid solution investigated by atomic force microscopy, *Scripta MATERIALIA*, 55 (2006), pp.633-636.
- (6) WANG Rongguang, Mitsuo KIDO, Analysis of air adsorptive on solid surfaces by AFM and XPS, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.16 (2006.6) pp.s753-s758.
- (7) WANG Rongguang, Mitsuo KIDO, Koji MUKAI, Producing a micro-droplet of dilute sulphuric acid on a pure iron surface and observing its corrosion behaviour by means of atomic force microscopy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.16 (2006.6) pp.s749-s752.

[学会発表] (計11件)

- (1) 徳山貴路, 王栄光, 各種温度・湿度環境下で曝露した純鉄の表面分析および水濡れ性測定, 2009年腐食防食協会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」講演集, 広島RCC文化センター, 2009年3月10日, pp.1-2.
- (2) 板岡憲, 広瀬大軌, 徳山貴路, 王栄光, 各種湿度下における金属表面での微小液滴の付着挙動および時間経過による

水濡れ性の変化, 日本機械学会中国四国学生会第39回学生員卒業研究発表講演会, 山口大学工学部, 2009年3月5日, p.190.

- (3) 王栄光, 木戸光夫, 原子間力顕微鏡によるミクロな液体の観測および濡れ性・腐食特性評価, 第38回マイクロマテリアル部門委員会, 招待講演, 2007年9月20日, 広島大学工学部.
- (4) 徳山貴路, 王栄光, 木戸光夫, 紫外線オゾン照射したステンレス鋼のAFMによる表面観察および濡れ性評価, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・中国四国支部(鉄鋼第51回, 金属第48回)大会, 2008年, p.60.
- (5) 穴吹恰, 折田将和, 王栄光, 紫外線・オゾン照射したSUS304ステンレス鋼の腐食挙動, 日本機械学会中国四国学生会第38回学生員卒業研究発表講演会, 2008年, pp.106.
- (6) 小平隼人, 松木裕一, 王栄光, AFMを用いたミクロな濡れの観察および摩擦力の測定, 日本機械学会中国四国学生会第38回学生員卒業研究発表講演会, 2008年, pp.103.
- (7) 桧垣省吾, 王栄光, 木戸光夫, 紫外線・オゾン照射を利用した清浄金属表面の作製および濡れ性評価, 日本機械学会中国四国学生会第37回学生員卒業研究発表講演会, 2007年, pp.109.
- (8) 生田敏樹, 王栄光, 木戸光夫, AFMを用いたミクロな硫酸液滴の濡れによる純鉄表面の腐食挙動, 日本機械学会中国四国学生会第36回学生員卒業研究発表講演会, 2006年, p.62.
- (9) R. Wang and M. Kido, Corrosion Behavior of Pure Iron by a Micro-Droplet of Sulfuric Acid Aqueous Solution, ICEC 2007, pp.157-158.
- (10) WANG Rongguang, Mitsuo KIDO, Koji MUKAI, Producing a micro-droplet of dilute sulphuric acid on a pure iron surface and observing its corrosion behaviour by means of atomic force microscopy, *IFMAST5*, 2006, B753.
- (11) WANG Rongguang, Mitsuo KIDO, An analysis of air adsorptive on solid surfaces by AFM and XPS, *IFMAST5*, 2006, B749.

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

- (1) 名称: 液体を用いた局所表面処理方法  
発明者: 王栄光, 木戸光夫,  
権利者: 学校法人 鶴学園

種類：特許（国内）

出願番号：特願 2007-123797.

出願日：2007 年 5 月 8 日

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

王 栄光：広島工業大学・工学部，准教授  
研究者番号 30363021

### (2)研究分担者

鈴木文寛：広島工業大学・工学部，准教授  
研究者番号 50248283

中西助次：広島工業大学・工学部，教授  
研究者番号 60164232

岡部卓治：広島工業大学・工学部，教授  
研究者番号 50160700

木戸光夫：広島工業大学・工学部，教授  
研究者番号 70087980

### (3)連携研究者