熔融金属によるセラミックスの濡れの機構

野城 清* 岩本信也** 荻野和己***

1. はじめに

熔融金属によるセラミックスの濡れ性の研究の対象は以前は酸化物系セラミックスが主流であったが、近年、非酸化物系(窒化物、炭化物)セラミックスについても数多く報告されている。しかし、酸化物系、非酸化物系セラミックスを問わず、その考え方は未だに1965年に報告されたMcDonaldら⁽¹⁾や1972年のNaidich⁽²⁾の報告と同一レベルにあるのは残念なことである。もちろん、筆者らも彼らの考え方を否定するものではなく、定性的には正しいと考えている。濡れ性が金属やセラミックスの熱力学的性質と密接に関係しているのはこれまでの多くの研究によって明らかにされているが、濡れ性は材料の表面および界面の性質にも大きく影響されることも事実である。

本稿においては、これまでの考えの整理をするとともに、セラミックスの中でも一般的な酸化物系セラミックスに焦点を絞り、濡れ性に影響する種々の因子のうち、特に固体の表面状態を中心に濡れの機構に関する筆者らの現時点での考えを述べたい。

2. 濡れ性と熱力学的性質との関係

濡れ性と熔融金属あるいは固体の熱力学的性質との関係はMcDonaldらによって、明らかにされている⁽¹⁾。彼らは種々の金属と Al_2O_3 との付着の仕事と金属が酸化物を生成する際の標準生成自由エネルギー変化との間には図1の関係が成り立つことを明らかにした。付着の仕事は式(1)で表されるように固体と液体とを引き離すのに要す

図1 真空中における金属と単結晶 Al_2O_3 との付着の仕事と酸化物生成自由エネルギー変化との関係。

る仕事として定義されるものであり、金属が酸化されやすいほど Al_2O_3 の表面の酸素との相互作用が大きくなり引き離すのに大きなエネルギーを必要とする。すなわち、付着の仕事の値が大きくなるものと解釈される。この点に関しては筆者らも同一の見解をもっているが、注意すべきことは良く引用されている彼らの結果の一部は実際に測定されたのではなく、推測されたものであり、また測定値とされているものも熔融2元合金の結果を外挿したものであるということである。

$$W_{ad} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、 W_{ad} は付着の仕事(mJ/m²)、 γ_{SV} は固体の表面自由エネルギー(mJ/m²)、 γ_{LV} は液体の表面自由エネルギー(mJ/m²)、 γ_{SL} は液体と固体との間の界面自由エネルギー(mJ/m²)、 θ は接触角(°)である。

またNaidichは種々の熔融金属と酸化物との接触角の報告を整理し、図2の関係を得た⁽²⁾。この場合には、接触角と $\Delta G(=\Delta G_1 - \Delta G_2)$ 、ここで ΔG_1 は熔融金属が酸化物を生成するときの標準生成自由エネルギー変化、 ΔG_2 は酸化物を構成する金属が酸化物を生成するときの標準生成自由エネルギー変化である)との関係を表しており、結果にはかなりのばらつきがみられるが、熔融金属が酸化しやすいほど、酸化物が熱力学的に不安定であるほど、接触角が

* 大阪大学助教授；溶接工学研究所

** 大阪大学教授；溶接工学研究所

*** 大阪大学教授；工学部材料開発工学科

Wetting Mechanism of Ceramics by Liquid Metals; Kiyoshi Nogi*, Nobuya Iwamoto**, Kazumi Ogino*** (*, **Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki. ***Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: wettability, solid surface, ceramics, liquid metal, wetting, contact angle, work of adhesion

1992年1月13日受理

図2 種々の溶融金属と酸化物との接触角と ΔG との関係。

小さい、すなわち濡れやすい傾向があることが分かる。

筆者らの一部は種々の溶融純金属と固体酸化物との接触角の値を測定し、興味ある結果を得ている⁽³⁾。その一例を図3、図4に示す。図3から明らかなように、溶融純Snと固体酸化物との接触角の余弦($\cos \theta$)は温度の上昇に伴い大きくなる、すなわち接触角は減少する。またMgO, CaO との $\cos \theta$ は他の固体酸化物とは異なり、温度に対して直線的に変化するのではなくMgOについては1403 K付近、CaOについては1703 K付近で屈曲点がみられる。この屈曲点を示す温度は図5に示した酸化物の標準生成自由エネルギー変化と温度との関係を表すエリンガム図⁽⁴⁾においてもみられる。このように接触角の変化がエリンガム図と非常によい対応を示すことはMcDonaldら⁽¹⁾やNaidich⁽²⁾の考察を支持するものである。一方、図4の結果は固体酸化物の熱力学的安定性のみでは濡れ性を整理できないことを表している。図から明らかなように、もっとも熱力学的に安定なCaOは溶融Ag, SnのいずれについてもMgOやZrO₂よりも大きい表面自由エネルギー変化(これは1モル当りの付着の仕事に相当するが、この詳細については文献⁽³⁾を参照されたい)の値を示している。このことは濡れ性を整理するためには固体酸化物の熱力学的安定性に加えて、他の因子を考慮する必要があることを示

図3 溶融純Snと種々の固体酸化物との接触角の余弦の温度依存性。

図4 表面自由エネルギー変化と酸化物標準生成自由エネルギー変化との関係。

図5 エリンガム図。

している。

一般に、イオン結晶の表面は結晶内部とは異なり、図6に示すように結晶表面ではアニオン(酸素イオン)が露出し、カチオン(金属イオン)は内部に存在するとされている⁽⁵⁾。一般に、アニオンはカチオンよりもイオン半径は大きく、そのためアニオンはカチオンよりも分極されやすい。この分極の程度はカチオンのイオン半径が小さいほど、イオン間の距離が短いほど、すなわちカチオンが外部の電子を引きつける力が大きいほど、大きくなる。表1に種々の元素のイオン半径を示す。

表1から明らかなように、Caのイオン半径は他の金属のイオン半径よりもかなり大きい。酸化物を構成する金属

図 6 イオン性結晶の表面構造モデル.

表 1 種々の元素のイオン半径(nm).

金属	イオン半径	金属	イオン半径
Si	0.041	Al	0.050
Mg	0.065	Zr	0.080
Ca	0.099	0	0.140

のイオン半径が大きい場合には表面のアニオン(酸素イオン)を酸化物内部に向かって引きつける力が弱く,このような表面においては熔融金属との相互作用が大きくなる.このためにイオン半径の大きいCaイオンで構成されるCaOは熱力学的には安定であっても,その表面においては金属との相互作用が大きくなり,付着の仕事も大きくなる.

Humenik ら⁽⁶⁾は種々の熔融金属による固体酸化物の濡れ性を測定し, 熔融NiとBeO, ThO₂との接触角はそれぞれ152°, 132°, 熔融FeとBeO, ThO₂との接触角はそれぞれ147°, 111°といずれの金属についてもThO₂との接触角の方がBeOとのそれよりも小さいことを報告している. 彼らはこの点については考察していないが, 熱力学的に安定なThO₂の方がBeOよりも小さい接触角が得られた理由もイオン半径を考慮することによって説明される. Beイオンのイオン半径は0.031 nmであるのに対し, Thイオンのイオン半径は0.102 nmと著しく大きい. このように, 濡れ性を考える場合には, 酸化物の熱力学的安定性のみならず, 酸化物表面の電子状態を評価する必要がある.

3. 濡れ性と固体の表面構造との関係

濡れ性が液体および固体の熱力学的性質のみに関係するものであれば固体が単結晶の場合, その結晶の表面方位に無関係であると考えられるが, 第2章で述べたように, 表面の酸素イオンの分極の程度にも依存する.

筆者らの一部は最近の研究⁽⁷⁾で濡れ性が結晶方位に大きく依存することを明らかにした.

表 2 873 Kにおける熔融純Sn, Pb, BiとMgO単結晶との接触角.

	Sn	Pb	Bi
(100)	140°	134°	138°
(110)	170°	163°	154°
(111)	147°	148°	148°

表 3 873 Kにおける熔融純Sn Pb, BiとMgO単結晶との付着の仕事(mJ/m²).

	Sn	Pb	Bi
(100)	121	97	88
(110)	8	14	32
(111)	84	63	52

表2に873 Kにおける熔融純Pb, Bi, SnとMgO単結晶との接触角の値を示す. 表から明らかなように, 接触角は結晶の表面方位に依存し, いずれの金属についても(110)面の値が最も大きく, (100)面の値が最も小さい. また表3に表2の結果をもとに付着の仕事を計算した結果を示す. 付着の仕事もいずれの金属についても同じ傾向を示し, (100)面の値が最も大きく, (110)面の値が最も小さい.

このように接触角, 付着の仕事がMgO単結晶の表面の方位に依存する理由は表面の酸素イオンの数および表面の酸素イオンと第2層のMgイオンとの間の相互作用力が結晶面によって異なることに起因すると考えられる.

このような接触角の結晶の表面方位依存性は酸化物系セラミックスに限らず, 熔融金属によるダイヤモンド⁽⁸⁾や金属(Cu)⁽⁹⁾の濡れ性の場合にも見いだされている.

またMgOの単結晶を1400 Kで短時間アニーリングすることによっても接触角に変化がみられる⁽⁷⁾. 一例として, 図7に873 Kにおける熔融純PbとMgOの(110)面との接触角の時間変化を示す. 図から明らかなように, いずれの場合も接触角の時間変化はみられない点では同じで

図 7 873 Kにおける熔融純Pbと単結晶MgOの(110)面上における接触角の時間依存性.

図8 原子間力顕微鏡による単結晶 MgO の(110)表面の観察。

あるが、アニーリングしていない MgO については接触角の値は $163^\circ \pm 2^\circ$ であるのに対し、アニーリングした MgO では $151^\circ \pm 2^\circ$ であり、アニーリングすることにより、接触角は 10° 以上低くなる。X 線回折によれば、1400 K におけるアニーリングではその結晶構造は変化しないことを明らかにしているが、X 線回折が与える情報は結晶内部のものであって、濡れ性に関与する表面の情報ではない。近年、開発された原子間力顕微鏡は非導電性材料の表面を原子レベルで観察可能であり、その観察結果の一例を図8に示す。

図8において、明るい部分は原子の存在位置を表しており、このようなデータをもとに結晶表面における酸素イオンの数を求めることが可能である。MgO の(110)面の表面における酸素イオンの数を求めた結果、アニーリングしていない試料では $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ であったものが、アニーリングすることによって $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ に減少した。このような酸素イオン数の減少は単位面積当りの溶融金属との相互作用の減少(付着の仕事の減少)、接触角の増大をもたらす。図8の結果とは矛盾する。したがって、図8の結果を説明するためには他の要因を考える必要があるが、その一つにアニーリングによって、表面の酸素イオンと第2層の Mg イオンとの距離が変化することが考えられる。アニーリングによってはじめて、図6に示した表面構造になり、表面酸素イオンと Mg イオンとのクーロン力が減少し、溶融金属との相互作用が増大したと考えられる。このようなアニーリングによる酸素イオンと Mg イオン間の距離の増大はアニーリングが表面における酸素イオン数を大きく変化させることから可能であるものと予想されるが、この点に関しては今後さらに詳細な検討が必要である。

アニーリングによって濡れ性(接触角)が変化するのは固体が酸化物の場合のみではなく、筆者らの一部が金属についても報告している⁽⁹⁾が、金属の場合にはアニーリングによって結晶方位そのものが変化することが明らかにされており、本稿で対象としているセラミックスの場合とは異なる。

4. ま と め

溶融金属によるセラミックスの濡れ性は金属あるいはセラミックスの熱力学的性質のみならず、セラミックスを構成する元素のイオン半径などの物理的性質、セラミックス表面の原子配列などにも依存するが、ここでも述べたように化学反応を伴わない系の濡れ性についても未だ明確な説明ができない現象もあり、今後さらに多くの研究者による詳細な検討が期待される。

化学反応を伴うような濡れ性については紙面の都合もあり、今回は割愛したが、溶融金属中の介在物の挙動、金属とセラミックスとの接合、複合材料の製造など濡れ性が重要な役割を果たす多くの場合には溶融金属とセラミックスとの反応はその濡れ性に大きく影響するため、別の機会に著してみたい。

また本稿は気軽に読んでいただけることを期待したため引用文献を可能な限り少なくしたが、これを補うため著者らの一人の成書⁽¹⁰⁾を引用文献として挙げておく。

文 献

- (1) J. E. McDonald and J. G. Eberhardt: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 512.
- (2) Ju. V. Naidich: *Kontaktne javlenia v metallicheskih rasplavakh*, Naukova Dumka, Kiev, (1972).
- (3) 野城 清, 大石恵一郎, 荻野和己: 日本金属学会誌, **52**(1988), 72.
- (4) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY*, International Series on Materials Science and Technology, Vol. 24, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, (1979).
- (5) W. A. Weyl: J. Colloid Sci., **6**(1951), 389.
- (6) M. Humenik and W. D. Kingery: J. Amer. Ceram. Soc., **37**(1954), 18.
- (7) K. Nogi, M. Tsujimoto and K. Ogino: Acta Metall., **40**(1992), (in press).
- (8) K. Nogi, Y. Okada, K. Ogino and N. Iwamoto: The First Intern. Symp. on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Nov. 19-22, (1991), Tokyo, Japan, Japan Soc. Appl. Phys., 225.
- (9) A. T. Hasouna, K. Nogi and K. Ogino: Trans. JIM, **29**(1988), 812.
- (10) 岩本信也, 須賀唯知: セラミックス接合工学, 日刊工業新聞社, 東京, (1990).