入門講座

界面現象の物理化学-1

界面物理化学の基礎

―表面張力とは？―

Fundamental Physical Chemistry of Interfacial Phenomena

―Surface Tension―

田中敏宏　大阪大学　大学院工学研究科
Toshihiro Tanaka　マテリアル応用工学専攻　教授

1 はじめに

鉄鋼プロセスでは、高温界面を通じて種々の反応が進み、また界面における濡れ性などがプロセスの効率を大きく支配する場合も多い。さらに筆者らは、リサイクルなどの環境問題に対処するため、“グリーン・メタラジー（GreenMetallurgy）”や“静脈系材料プロセッシング”の分野の構築を目指しているが、原子レベルの混合を伴うプロセスを主体とすると物質の再資源化が困難になることから、異相界面をできる限り利用したアプローチを模索している。このような表面・界面を対象とする取り扱いでは、現象の解析に“表面張力”という物性が問題になることが多い。表面張力は言葉としては聞き慣れていても、他の融体物性である、密度、粘度、熱伝導度、拡散などに比べて、その値が意味する内容を説明しようとすると容易ではないことに気づく。筆者も、高温界面物性に興味をもったきっかけは、表面張力が、他の物性に比べて直感的にその発現機構を頭の中に描くことが非常に難しいため、その物理的な意味を理解したいと思ったことから表面・界面物性との付き合いが始まっている。しかしながら、いまだ、十分に理解したとは言い切れず、いろいろな実験を試み、またモデルを利用した計算を行って、直接観察することが難しい高温界面における様々な現象を解釈しようと奮闘している。本稿では、筆者がこの数年界面物性を噛み砕いて理解しようとした試みの一部を紹介したいと思う。表面物性に関する著書は多数出版されており（例えば後述の文献2，6，7，8）など）、優れた解説文などの報告も多く（例えば後述の文献11，17）など）、そこでは熱力学の厳密な定義から始まって、Gibbsの吸着式などが丁寧に演繹的に紹介されているので、本稿では少し異なったアプローチで表面現象を3回シリーズで考えてみたいと思う。初回は、表面張力についていろいろな関連情報を示しながら表面張力の物理的な意味を考え、2回目、3回目で、表面物性の評価手法や、少し詳しい熱力学的取り扱いなどを紹介する予定である。

2 溶融金属の表面張力

最初に純粋な溶融金属の表面張力の値の大きさを紹介することから始めたいと思う。図1は種々の純粋液体金属の表面張力の融点における値 σ_X と蒸発熱 ΔH_X^{Vap} をモル体積 V_X の(2/3)乗で割った値の関係を示す（図中 N_0 はアボガドロ数）。この図から、いろいろなことが読み取れる。例えば、

1）表面張力の単位はN/mと定義されており、単位長さ当たりの力であるが、横軸の物理量はJ/m²であり、単位面積当たりのエネルギーに相当する。ただし、N/mの分母、分子にmをかけると（N×m）/（m×m）＝J/m²であるので、表面張力は単位面積当たりのエネルギーに相当すると解釈できる。

2）概ね、融点が高いものほど液体金属の表面張力の値は大きく、Snは0.5N/m、Alは0.8N/m、Cuは1.3N/m、

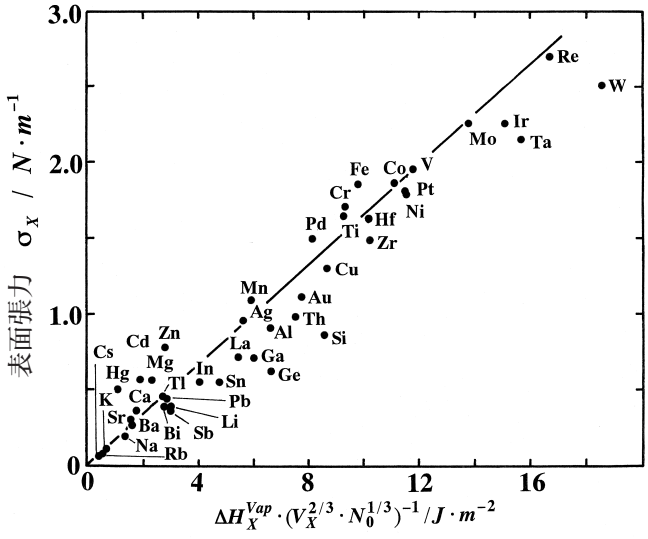

図1　溶融純金属の表面張力

Feは1.8Nm程度である。ただし、やや年代の古い論文や物性データ集はcgs単位系のdyne/cmを用いてFeの表面張力を1800dyne/cmと表示したので、SI単位系でも、mN/mを用いて1800 mN/mという表示の文献も多い。なお、溶融金属の表面張力の詳細なデータは、Keeneの収録集[1]にまとめられている。

3）図1の縦軸、横軸の物理量の間にはほぼ直線関係が成り立っている。

この3）の直線関係は、例えば、次のような関係式から求められる。

純粋成分Xの表面エネルギーΔE_Xは、表面を形成するために必要なエネルギーと定義されている[2]。図2に示すように、原子を球で近似し、表面に存在する原子と液体内部（以下、バルク“Bulk”と呼ぶ）に存在する原子の結合エネルギーを原子対のエネルギーε_{XX}（≦0）と配位数Zで近似することを考える。バルクでの配位数をZ^{Bulk}とし、その一部が引き剥がされて、配位数$Z^{Surfacek}$（$<Z^{Bulk}$）の表面ができたとする。それに要するエネルギーΔE_Xは、表面における1モル当たりの結合エネルギー$U_X^{Surface}=Z^{Surface}\cdot\varepsilon_{XX}\cdot N_0/2$とバルクにおける結合エネルギー$U_X^{Bulk}=Z^{Bulk}\cdot\varepsilon_{XX}\cdot N_0/2$を用いて、単位面積当たり次のように表される。

$$\Delta E_X=\frac{U_X^{Surface}-U_X^{Bulk}}{A_X}=\sigma_x \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで、A_Xはモル表面積と呼ばれ、1モルの原子の塊を表面上に並べた際の面積に相当する。

厳密には、温度において表面自由エネルギーσ_xと表面エネルギーΔE_Xの間には

$$\sigma_x=\Delta E_X-T\cdot\frac{\partial\sigma_x}{\partial T} \quad \cdots\cdots(2)$$

の関係があり、この（2）式のσ_xが一般に測定されている表面張力である。

表面張力というと、前述の単位長さ当たりの力という理解から、表面に存在する原子が互いに界面に沿った方向に引っ張り合う力と考えがちであるが、（1）式からは、表面とバルクにおける結合エネルギーの差が表面エネルギーに相当し、バルクに比べて表面は過剰なエネルギーをもった不安定な状態を示していることになる。すなわち、

$$\sigma_x\cdot A_X=U_X^{Surface}-U_X^{Bulk} \quad \cdots\cdots(3)$$

この式を、上で述べた原子対のエネルギーε_{XX}と配位数Zを用いて書き換えると次のようになる。

$$\begin{aligned}\sigma_x\cdot A_X&=U_X^{Surface}-U_X^{Bulk}\\&=Z^{Surface}\cdot\frac{\varepsilon_{XX}}{2}\cdot N_0-Z^{Bulk}\cdot\frac{\varepsilon_{XX}}{2}\cdot N_0\\&=\left\{-Z^{Bulk}\cdot\frac{\varepsilon_{XX}}{2}\cdot N_0\right\}\cdot\left(1-\frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}}\right)\\&=\{-U_X^{Bulk}\}\cdot\left(1-\frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}}\right)\end{aligned} \quad \cdots\cdots(4)$$

ここで、バルクの1モル当たりの結合エネルギーを近似的に融点における純粋液体金属の蒸発熱[3] ΔH_X^{Vap}（$=-U_X^{Bulk}$）で置き換え、また、モル表面積A_Xは次のように、モル体積の（2/3）乗に比例すると仮定する。

$$A_X=\left(\frac{V_X}{N_0}\right)^{2/3}\cdot N_0=V_X^{2/3}\cdot N_0^{1/3} \quad \cdots\cdots(5)$$

これより、（4）式は次のようになる。

$$\sigma_x=\left(1-\frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}}\right)\cdot\frac{\Delta H_X^{Vap}}{V_X^{2/3}\cdot N_0^{1/3}} \quad \cdots\cdots(6)$$

実は図1は上の（6）式の関係を示したものである[4]。（3）式や（6）式が近似的に成り立つことから、次のようなことがわかる。

1）表面張力とは、表面にある原子の結合エネルギーではなくて、結合すべき相手を失った原子（結合手と呼ぶこともある）がもつ単位面積あたりの（バルクに比べて）過剰なエネルギーに相当する。

2）すなわち、表面では、結合すべき相手を失っているために、安定なバルクの結合状態に比べて、エネルギーの高い、不安定な状況にあり、その不安定な高いエネルギーに相当する分が表面エネルギーであると考えられる。

3）結合手が余っているので、ある種の原子を吸着しようとする傾向がある。その際、吸着などが生じれば、結合手の数が減るので、表面張力は小さくなる。

4）表面張力は、以上のように、表面の極近傍の薄い原子層（数原子層程度と考えられる）にある原子に支配されている。

5）ただし、表面層の厚さはわからない。物質によって、また与えられた条件に依存すると考えられる。

図1をよく見ると、Si，Geなどは直線関係からややずれ

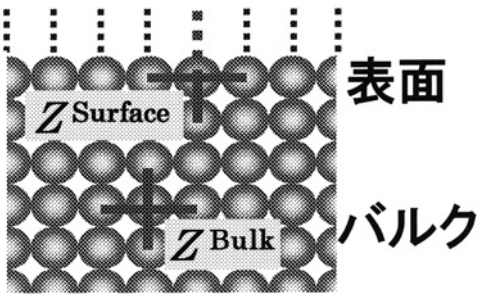

図2　バルクと表面の模式図

ている。データのばらつきとも考えられるが、Siは融点がCuなどよりも高く、融点だけに着目すればもっと高い表面張力の値を持っていてもよさそうであるが、実際には、0.8N/m程度である。これは、共有結合性の物質は、異方性をもった結晶構造を持つため、表面では、結合手同士が互いに結合しあって、結合手の数を減らし、より安定な表面特有の構造を持つために、表面張力が低下していると考えられる。固体のSiでは、バルクとは異なる特異な表面構造が観察されている[5]。このように、エネルギーの高い表面においては、原子間の距離が変化したり、バルクとは異なる結晶構造に変化したりして、バルクを2つに割って得られたそのままの表面(「理想表面」と呼ぶこともある)よりもエネルギーの低い安定な表面原子構造に変化する。これを「表面緩和」といい、特に結晶構造が変化する場合を「表面再構成」が生じたという[2]。いずれも、表面エネルギーは理想表面の場合に比べて低下する。

3 液体と固体の表面張力およびその温度依存性

次に固体と液体の表面張力とその温度依存性に着目する。図3はCu, Au, Agの融点近傍における表面張力の温度依存性を示している[6,7]。他の金属元素もほぼ同じような傾向を示し、この図からは次のようなことがわかる。

1) 融点において10～25%程度、液体金属よりも固体金属の表面張力が大きい[8]。
2) 温度依存性は、液体金属の場合は－0.0001～－0.0005N/mK程度であり[1,3]、温度が上昇すると表面張力は下がる。表面張力の温度依存性は、粘度などに比べて非常に小さい。
3) 固体の表面エネルギーは結晶面によって変化する[2]が、ここでは詳細は省略する。
4) 固体の表面張力の温度依存性は、報告値のばらつきが大きく明確ではないが、筆者らは、溶融金属の表面張力の温度依存性とほぼ等しいという近似を用いたこともある[9]。
5) 文献[6,7]には、$\sigma^{Solid} = 1.2 \cdot \sigma^{Liquid}_{MeltingPoint} + 0.45 \cdot (T_m - T)$ (ここで、σ^{Solid}：固体金属の表面張力、$\sigma^{Liquid}_{MeltingPoint}$：融点における液体金属の表面張力、$T_m$：融点) という式が報告されている。

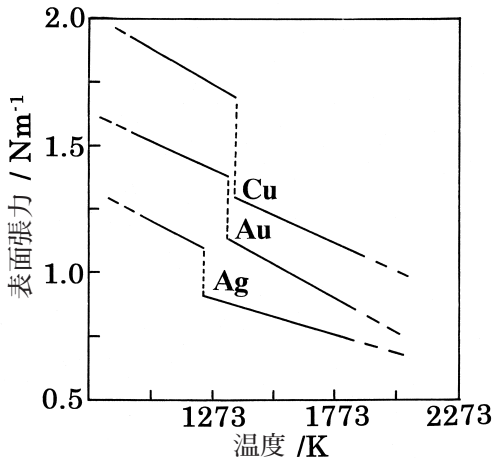

図3 Cu, Au, Agの表面張力の温度依存性

4 酸化物の表面張力

鉄鋼プロセスでは、液体金属だけでなく、酸化物も対象となることが多いが、次に酸化物の表面張力を見てみよう。表1は種々の溶融酸化物の融点における表面張力を示したものである[10]。この表から次のようなことがわかる。

1) 溶融スラグの主な構成酸化物成分の表面張力はほぼ0.3～0.6N/m程度であることがわかる。アルカリ酸化物やSiO_2を除けば、ほぼ0.6N/m程度と近似できる。
2) 融点だけから判断するとFeなどよりもかなり小さな値をもつ。
3) この理由は、図4に模式的に示したように、酸化物の場合は、活性な金属イオンのカチオンが原子半径の大きな酸素イオンのアニオンに表面では遮蔽されているためといわれている[11,12]。また、表面近傍でイオン間の相対位置や距離を変化させたり、分極の状態を変化させることにより表面緩和が生じ、表面エネルギーが低いと考えられる。

表1 溶融酸化物の融点における表面張力

酸化物	表面張力/ Nm^{-1}
Na_2O	0.31
MgO	0.66
CaO	0.67
FeO	0.55
MnO	0.63
SiO_2	0.31
Al_2O_3	0.61

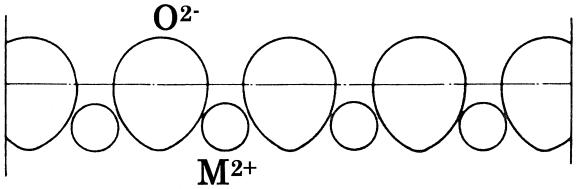

図4 酸化物の表面近傍の模式図

4）酸化物の場合も表面張力の温度依存性はマイナスである（温度が上昇すると表面張力の値は下がる）が、SiO_2の表面張力の温度依存性はプラスと報告されている[13]。

5 溶融合金の表面張力

さて、以上は純粋な物質の表面張力について概観したが、2成分系では表面張力は濃度によってどのように変化するのだろうか？モル体積のように第0近似として加成性は成り立つのだろうか？筆者らは、Butlerのモデル[14]を利用して溶融合金の表面張力の計算を行っている[15]が、荒い近似のモデルにもかかわらず、このモデルを利用した計算過程とその結果からも表面張力についていろいろなことがわかる。Butlerの式は、図5に示すように“表面”を最も外側の一原子層厚さと仮定し、バルクとの熱力学的な釣り合いから導出された式である。Butlerの式はA-B2成分系に対しては次のような式で表される。（導出過程の詳細はシリーズ3回目に述べる）

$$\sigma=\sigma_A+\frac{RT}{A_A}\ln\frac{a_A^{Surface}}{a_A^{Bulk}}=\sigma_A+\frac{RT}{A_A}\left\{\ln\frac{N_A^{Surface}}{N_A^{Bulk}}+\ln\frac{\gamma_A^{Surface}(T,N_A^{Surface})}{\gamma_A^{Bulk}(T,N_A^{Bulk})}\right\}\cdots(7)$$

$$\sigma=\sigma_B+\frac{RT}{A_B}\ln\frac{a_B^{Surface}}{a_B^{Bulk}}=\sigma_B+\frac{RT}{A_B}\left\{\ln\frac{N_B^{Surface}}{N_B^{Bulk}}+\ln\frac{\gamma_B^{Surface}(T,N_B^{Surface})}{\gamma_B^{Bulk}(T,N_B^{Bulk})}\right\}\cdots(8)$$

(7)，(8) 式において、σ_Xは純液体成分Xの表面張力、$A_X=V_X^{2/3}N_0^{1/3}$は純液体成分Xのモル表面積である（V_Xはモル体積）。添え字のBulkとSurfaceはバルクと表面を表わしている。a_X、N_Xはそれぞれ成分X（X＝A or B）の活量およびモル分率である。(7)，(8) 式では$a_X^P=\gamma_X^P(T,N_X^P)\cdot N_X^P$の関係を用いており、$\gamma_X^P(T,N_X^P)$は表面（P＝Surface）およびバルク（P＝Bulk）の成分Xの活量係数であり、括弧内の温度Tと濃度N_X^Pの関数である。(7)，(8) 式においてバルクに対する活量係数γ_X^{Bulk}の情報は熱力学データ集から直接得られるが、表面に対する活量係数$\gamma_X^{Surface}$については様々な取り扱いが考えられ、ここではYeumら[16]の提案に基づく次式を利用することにする。

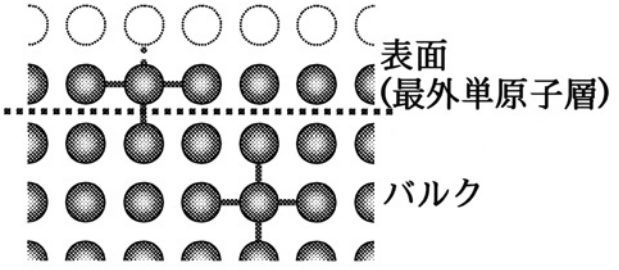

図5　Butlerのモデルにおける「表面」の仮定

$$RT\ln\gamma_X^{Surface}(T,N_X^{Surface})=\frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}}\cdot RT\ln\gamma_X^{Bulk}(T,N_X^{Surface})\cdots(9)$$

ここで、(9) 式は$\gamma_X^{Surface}(T,N_X^{Surface})$が$\gamma_X^{E,Bulk}(T,N_X^{Bulk})$と同じ関数形を有するという近似である。ただし、(9) 式の右辺に示すように、バルクの関数を用いているが、濃度が$N_X^{Surface}$に置き換わっていることに注意しなくてはならない。(9) 式の仮定は、大胆ではあるが、実際に計算を行うと表面張力の実測値をよく再現し、有用な優れた仮定であると筆者らは評価している。さらに、前述のように、バルクと表面では最近接原子数が異なることから、(9) 式の右辺には表面とバルクの配位数の比$Z^{Surface}/Z^{Bulk}$が掛けられている。例えば、Yeumら[16]は最密充填固体原子構造を仮定して$\{Z^{Surface}(=9)/Z^{Bulk}(=12)\}=9/12=0.75$と考えている。しかしながら、$Z^{Surface}/Z^{Bulk}$の値については、液体に対する値を厳密には評価できないため、筆者らは先に示した (6) 式と図1の直線関係の傾きから溶融合金に対しては次の (10) 式の値を導出した。導出過程の詳細は文献[4,15]に詳しく説明している。

$$\frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}}=0.83\cdots(10)$$

なお、(9) 式の関係は、例えば、バルクの活量係数が次のような温度と濃度の関数にある場合

$$RT\ln\gamma_X^{Bulk}(T,N_X^{Bulk})=\left(A+\frac{B}{T}\right)\cdot(C+D\cdot N_X^{Bulk})\cdots(11)$$

表面の活量係数を次のように近似するという考え方である。

$$RT\ln\gamma_X^{Surface}(T,N_X^{Surface})=\frac{Z^{Surface}}{Z^{Bulk}}\cdot\left(A+\frac{B}{T}\right)\cdot(C+D\cdot N_X^{Surface})\cdots(12)$$

ここで、A，B，C，Dは係数である。

溶体の表面張力σは (7) ～ (10) 式を用いて次の手順で計算できる。

[1] 温度Tと溶体の濃度N_B^{Bulk}、$N_A^{Bulk}(=1-N_B^{Bulk})$を設定し、その温度に対する純成分の表面張力$\sigma_X$とモル体積$V_X$のデータを (7)，(8) 式に代入する。

[2] 上記の温度、濃度に対するバルクの活量係数γ_X^{Bulk}を求め、(7)，(8) 式に代入する。

[3] $N_A^{Surface}=1-N_B^{Surface}$であるから、(7)，(8) 式は$N_B^{Surface}$

とσの2つを未知数とする連立方程式になる。そこで、(7), (8) 式を数値解析により解いて$N_B^{Surface}$とσを求める。

計算結果の例[15] を図6に示す。これらの図は、溶融Fe-Si系と溶融Cu-Pb系の表面張力の濃度依存性を示している。図中の小さな四角形の図は、それぞれの系におけるバルクと表面の溶質成分の濃度を示している。これらの図から次のことがわかる。

1) 計算モデルは実測値をよく再現しているので、モデルの仮定は、ある程度表面の特徴を反映したものと考えてよい。
2) すなわち、表面ではこのモデルの仮定 (表面を最表面の1原子層と考える) のように非常に薄い層でその性質、すなわち表面張力が決まる (純粋成分の場合と同じ)。ただし、表面を一原子層厚さとする仮定は、過去にGuggenheimのモデルに対するPrigogineの批判[17,18] などの経緯があり、あくまでも荒い近似と認識すべきである。
3) バルクにおいて活量が負に偏倚する系 (Fe-Si系) では、表面張力は理想溶体に対する値 (図中の点線) よりも正に偏倚し、表面張力の小さな成分 (この場合はSi) が表面に偏析する。
4) バルクにおいて活量が正に偏倚する系 (Cu-Pb系) では、表面張力は理想溶体に対する値 (図中の点線) よりも負に偏倚し、表面張力の小さな成分 (この場合はPb) が表面に偏析する。
5) 理想溶液を仮定しても、表面張力の組成依存性に対しては、加成性は成り立たない。
6) 合金の構成成分の純粋状態に対する表面張力の値に差があれば、表面張力の低い成分は、その合金が理想溶液であっても表面偏析すると考えられる。
7) 特にバルクで活量が大きく正に偏倚する系の場合 (Cu-Pb系がこの例に相当する) には、表面張力の高い溶媒に表面張力の低い成分をわずかに添加するだけで、溶融合金の表面張力は急激に低下する。これは、Pbが表面に偏析する傾向が非常に強く、バルクで20%程度の濃度でも、表面では95%以上偏析し、表面はほぼ純粋なPbで覆われるためと考えられ、低いバルク濃度でも、表面張力の値は純粋なPbとほぼ同様な値を示す。このことからも、表面張力は表面の極薄い層に支配されていることがわかる。
8) バルクで活量が正に偏倚する系では溶質成分が表面に偏析しやすい傾向は、溶媒であるCuがバルクからPbを表面に追い出し、表面からも逆にPbはバルクに押し込まれようとするが、表面ではバルクに比べて最近接原子数が少ないために表面に押し込めるエネルギーがバルクに比べて小さくなり、表面に過剰に偏析すると解釈できる。すなわち、ここでも表面の結合を失った原子の存在が表面張力を支配していることがわかる。
9) 溶融鉄合金の表面張力のデータは文献19, 20) にまとめられている。

なお、溶融スラグのように多成分系の溶融酸化物溶液の表面張力は、前述のように各純粋成分の表面張力の値に大きな差がないため、その組成依存性は小さく、ほぼ0.4～0.6N/m程度である[21] と考えられる。

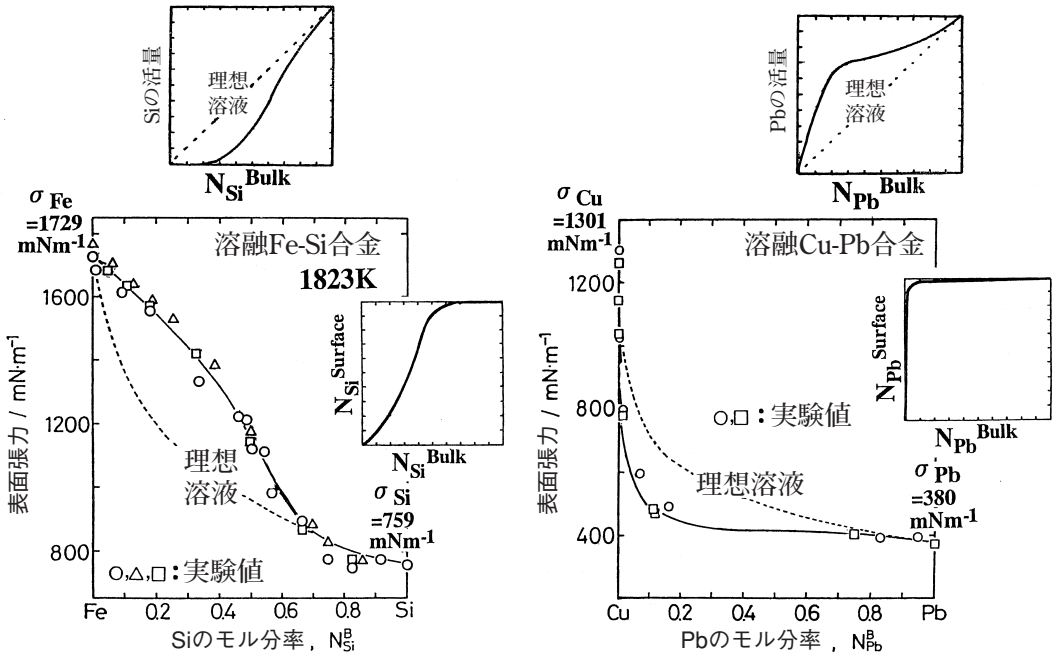

図6　溶融Fe-SiおよびCu-Pb合金の表面張力 (実線が計算値)

6 まとめ

本稿では、溶融金属、酸化物、溶融合金の表面張力を紹介しながら表面張力の意味を考えてみた。厳密な表現をあえて避けたので、かえってわかりにくい内容や、厳密さを欠く表現が多くなったが、シリーズの2，3回目を通じて、徐々に、軌道修正し、詳しい説明へと展開する予定である。表面張力は、結合の相手を失った表面の原子がもつ単位面積あたりの過剰なエネルギーに相当し、バルクの安定な状態に戻ろうとする不安定な状態を表しているものである。そのため、できるだけ表面積（厳密には、表面張力×表面積）を小さくするように液滴は形状を示し、その形から逆に表面張力が測定評価できる。また、界面現象のひとつである濡れ性も、結合を失った表面の原子が、満足できる相手と接すれば結合を形成して濡れる状態をつくり、界面エネルギーを下げ、一方、折角、他の物質と近接したにもかかわらず、結合の相手を失っていた状態よりも、新たな結合の相手がさらに相性が悪いときは濡れない状態となり、界面エネルギーを増加させることになる。このように、結合の相手のない状態が表面張力を決定づける本質であることを理解することが種々の界面現象を理解する基礎となる。このような考え方に基づいた表面張力の測定原理、測定手法や、濡れ性との関連事項については第2回目で説明し、表面・界面の熱力学については、シリーズの第3回目で取り上げ、表面偏析や、前述のButlerのモデルの導出過程なども説明する予定である。

参考文献

1）B.J. Keene：Intern. Mater. Rev.，38 (1993)，157.
2）近澤正敏，田嶋和夫：界面化学，丸善，(2001)，8，13.
3）T. Iida and R.I.L. Guthrie： The Physical Properties of Liquid Metals，Clarendon Press，Oxford，(1988)，8，133，134.
4）T. Tanaka，K. Hack，T. Iida and S. Hara： Z. Metallkd.，87 (1996)，380.
5）志村史夫：したしむ固体構造論，朝倉書店，(2000)
6）J.M. Howe：Interface in Metals，John Wiley & Sons，New York，(1997)，58.
7）L.E. Murr： Interfacial Phenomena in Metals and Alloys，Addison-Wesley Pub.，London，(1975)，126.
8）小野　周：表面張力，共立出版，(1980)
9）T. Tanaka and S. Hara： Z. Metallkd.， 92 (2001)，1236.
10）N. Ikemiya，J. Umemoto， S. Hara and K. Ogino： ISIJ Int.，33 (1993)，156.
11）長　隆郎，沖　猛雄：日本金属学会会報，28 (1989)，285.
12）D.T. Livey and P. Murray：J. Amer. Ceram. Soc.，39 (1956)，363.
13）NIST Molten Salt database， National Institute of Standards and Technology，(1987)
14）J.A.V. Butler： Proc. Roy. Soc. London， Ser. A 135 (1932)，348.
15）T. Tanaka，K. Hack and S. Hara：MRS Bulletin，24 (1999)，45.
16）K.S. Yeum， R. Speiser and D.R. Poirier： Metall. Trans.，B 20 (1989)，693.
17）下地光雄，伊丹俊夫：金属物理セミナー，4 (1979)，58.
18）R. Defay and I. Prigogine：Trans. Faraday Soc.，46 (1950)，199.
19）B.J. Keene：Intern. Mater. Rev.，33 (1988)，1.
20）田中敏宏，原　茂太：まてりあ，36 (1997)，47.
21）T. Tanaka and S. Hara： Z. Metallkd.， 90 (1999)，348.

(2002年11月13日受付)