

入門講座

界面現象の物理化学-2

濡れ性とラプラスの式

Wettability and Laplace's Equation

田中敏宏

Toshihiro Tanaka

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル応用工学専攻 教授

1 はじめに

本入門講座の前報¹⁾では「表面張力」について解説し、特に、表面張力は表面の極薄い原子層内のミクロな機構が基本となって発現する物性であることを強調した。一方、鉄鋼プロセスにおいても我々の眼で直接観察できるような「表面張力が関与するマクロな現象」に出会うことが多い。例えば、固体基板上の液滴をはじめとする各種濡れ現象や毛細管現象などは、日常生活の中でもよく目にする現象である。このミクロな機構を発現元とする表面張力とマクロな界面現象の関連を知ることが、界面物理化学を理解する上で次に進むべきステップであると思う。固体に液体が接すると、濡れたり、濡れなかったりするが、その際、液体の表面形状は凸面（例えば、液滴の形状）や、凹面（コップ内の水面の淵に形成されるメニスカスなど）を示す。このとき、表面の凹凸面の形状によって界面の内外に圧力差が生じ、この圧力差と表面張力が釣り合っている。その関係は「ラプラス (Laplace) の式」として知られている。したがって、ラプラスの式を理解することがミクロな機構に基づく表面張力とマクロな界面現象の関連を知る鍵であると考えられる。逆に、ラプラスの式を通じて、マクロな表面形状や力の釣り合いから表面張力を測定・評価できることになる。ただし、後述のように、液体の表面の凹凸形状の形成に直接関係する「濡れ性」は、液体や固体の表面張力だけでは決まらない別の因子に基づいている。本稿では、固体に対する液体の濡れ性とラプラスの式について解説する。

2 濡れ性の定義とラプラスの式

固体の壁（一般に基板という）と液体との「濡れ性」については、図1に示した角度が 90° よりも小さければ濡れやすいと定義する。この角度を「接触角」と呼んでいる。一方、接

触角が 90° よりも大きければ濡れにくいという。接触角が 0° ならば完全に濡れることになり、 180° ならば全く濡れないことになる。

濡れが関与するマクロな現象としては、「毛細管現象」が有名である。これは液体がそれに接する固体に濡れるときには、例えば、図2 (a) に示すように液体に立てた細い管の中を液体が上昇するという現象である。このとき、液体表面は凹面になる。一方、濡れないときは、図2 (b) のように逆に液体が管内に入りにくく、さらに液体表面は凸面になっている。

このように固体に接した液体を観察すると、液体表面にはある曲率をもった湾曲した面が存在するが、このような湾曲した面を取り扱う際には、次のラプラスの関係式を考慮する

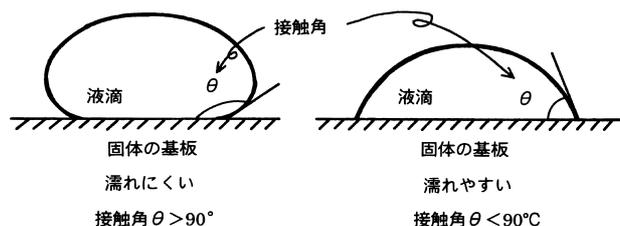


図1 固体基板と液滴の濡れ性

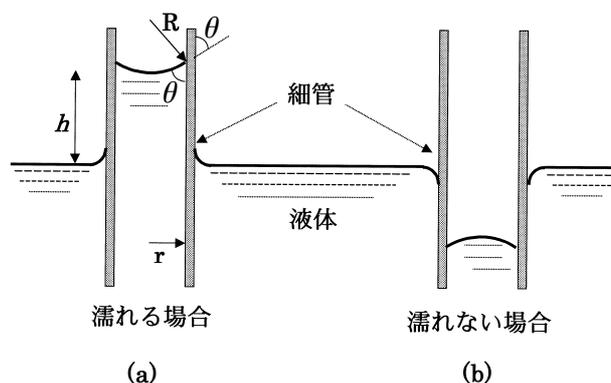


図2 毛細管現象

必要がある。

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 Δp は界面を挟む圧力差、 σ は表面張力、 R_1 、 R_2 は湾曲した面の曲率半径である。この式は次のように導出できる。

圧力差が登場するので、圧力を理解しやすいように、ここでは文献2)で述べられている説明を参考にして、図3に示すように液体中に半径 R の球状の気泡を考える。いま、この気泡が dR だけ半径が小さくなり、 $R-dR$ になったとする。半径が変化した前と後の表面積の差は次のようになる。

$$4\pi R^2 - 4\pi (R-dR)^2 = 4\pi \{R^2 - (R-dR)^2\} \approx 8\pi R dR \dots\dots\dots (2)$$

ここで $(dR)^2$ の項は他の項に比べて小さいので無視した。したがって、この表面の減少による自由エネルギーの変化は、表面張力 σ を上面積に掛けて、

$$\Delta G = (8\pi R dR) \cdot \sigma \dots\dots\dots (3)$$

となる。一方、気泡の半径が dR だけ縮んだとすれば、系は液体内部の圧力よりも Δp だけ高い気泡内部の圧力に逆らって仕事したことになる。この圧力に対抗して縮む際の仕事 w は

$$w = \Delta p \cdot \Delta V = \Delta p \cdot (4\pi R^2 dR) \dots\dots\dots (4)$$

となる。表面張力により気泡は縮まろうとするが、液体内部の圧力よりも $\Delta p = p^{Gas} - p^{Liquid}$ だけ高い気泡内部の圧力によって釣り合いがとれ、実際には変化しない。したがって、

$$\Delta p \cdot (4\pi R^2 dR) = (8\pi R dR) \cdot \sigma \dots\dots\dots (5)$$

となる。これより、次のラプラスの式が得られる。

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $\Delta p = p^{Gas} - p^{Liquid}$ は液相の圧力を基準にした気相の圧力であり、曲率半径 R は気泡から見るとプラスの値を持っているが、液体から見ると表面の形状は凹面(液体表面の曲率半径はマイナス)であることに注意しなければならない。

この式の意味は、液体の表面が凹面になっているときは、

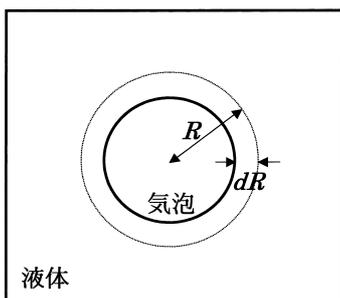


図3 液体中の気泡の収縮

液体の内部の圧力が界面を挟む外側(この場合、気相)に比べて $2\sigma/R$ だけ低くなることを示している。一方、液体の表面が凸面であれば、逆に液体の内部が界面を挟む外側(気相)よりも $2\sigma/R$ だけ高い圧力をもつことになり、いずれの場合も表面積を小さくしようとする表面張力のよる力と界面を挟む圧力差が釣り合うことを示している。考えている曲面が単純な球ではなくて、2つの曲率半径をもつ場合には、ラプラスの式は一般に先に示した(1)式のようになる。

3 毛細管現象

固体表面に液体が接触すると、その濡れ具合によって液体の表面には曲面が生じる。この曲面の存在による圧力の差が、液体の表面の形状や、表面に働く力の釣り合いを左右する。例えば、上で述べた毛細管現象は次のように説明できる。図2(a)に示すように、半径 r の毛細管を液体中に鉛直に立て、液が細管中を h 上昇したとする。液体の密度を ρ 、毛細管と液体の接触角 θ をとす。液面には大気圧がかかっている。毛細管が十分に細いときは、毛細管中の液体がつくるメニスカスの半径 R と毛細管の半径 r の間には次の関係が存在する。

$$r = R \cdot \cos \theta \dots\dots\dots (7)$$

(7)式を先の(6)式に代入すると、次式が得られる。

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \dots\dots\dots (8)$$

液体が濡れるとき、言い換えると $\theta \leq 90^\circ$ のときは液面は凹面になるので、毛細管の内部は外部の圧力に比べて負圧になり、液体が細管内を上昇することになる。この上昇した液体の単位面積あたりの力 ρgh が(8)式の Δp と釣り合うので次式が得られる。

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \dots\dots\dots (9)$$

一方、液体が毛細管と濡れなければ($\theta \geq 90^\circ$ 、 $\cos \theta \leq 0$)、液面は凸面になり、毛細管中の液体内部は大気圧よりも圧力が高くなるため、それに釣り合うように液面は毛細管中を下がる($h \leq 0$)ことになる。

4 固体基板と濡れない液滴の形

濡れ性の最も基本的な定義に登場する固体基板上的液滴の形はどのようにして決まるのであろうか? 図4に示すように、固体基板上に接触角 180° の液滴を考える。この液滴の形は、前述の(1)式のラプラスの式を解くことによって求められる。図4の液滴に対しては、(1)式の Δp は輪郭上の座標 (x, z) の点における液体の圧力、 R_1 、 R_2 はこの点にお

いて直交する2つの主曲率半径である。この場合、液体は凸面を示すので、液体内部の圧力のほうが外側よりも高い。紙面を含む平面上の曲線に対する R については次の関係がある(Appendix参照)。

$$\frac{dx}{d\phi} = R \cdot \cos\phi \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{dz}{d\phi} = -R \cdot \sin\phi \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$R = \frac{1}{\frac{\rho g}{\sigma} \cdot (h-z) + \frac{2}{b} - \frac{\sin\phi}{x}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 ϕ は垂直軸と輪郭上の点 (x, z) の法線とのなす角度である。 h は液滴の高さ、 b は液滴頂点での曲率半径、 ρ は液滴の密度、 g は重力加速度である。さらにこの式のままで扱いが難しいので差分式に書き換えると、次のようになる。

$$x_{i+1} - x_i = R_i \cdot \cos\phi_i \cdot \Delta\phi \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$z_{i+1} - z_i = -R_i \cdot \sin\phi_i \cdot \Delta\phi \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$R_i = \frac{1}{\frac{\rho g}{\sigma} \cdot (h-z_i) + \frac{2}{b} - \frac{\sin\phi_i}{x_i}} \quad \dots\dots\dots (15)$$

この式を実際に解くのは表計算ソフトでも可能である。解き方は、液滴の高さ h を与えて、適当な曲率半径 b の値を設定し、例えば $\Delta\phi = \phi_{i+1} - \phi_i = 0.01$ ごとに上式を計算する。初期値は、 $\phi_0 = 0$ 、 $\cos\phi_0 = 1$ 、 $\sin\phi_0 = 0$ 、 $R_0 = b/2$ となり、先ず、 $i=1$ に対する (x_1, z_1) を(13)、(14)式から求め、次にそれらを使って R_1 を(15)式から計算し、同様にして、 (x_2, z_2) 、 (x_3, z_3) …の計算を進める。

$(x_{Initial}, z_{Initial}) = (x_0, z_0) = (0, h)$ の位置から曲線の計算が始まり、 $(x_{Final}, z_{Final}) = (0, 0)$ の位置に収束すれば接触角 180° であることになる。もし、その位置に曲線がこなけれ

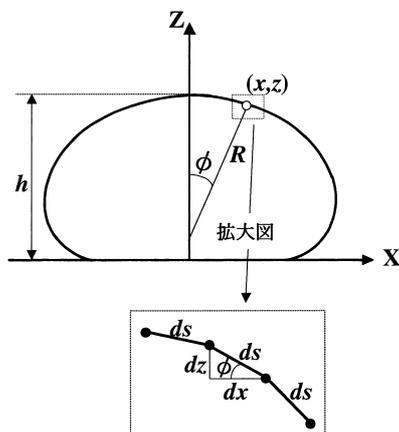


図4 液滴とラプラスの式

ば、曲率半径 b の値を計算が収束するように徐々に変える。上記の計算から、次のようなことがわかる。

- 1) 液滴の形は、その高さ h 、表面張力 σ と密度 ρ の比、接触角で決まる。
- 2) 接触角は、上記の式には含まれないので、接触角はラプラスの式だけでは決まらず、基板との関係(すなわち、濡れ性)を別途考慮しなくてはならない。上の計算の説明では、 180° という条件を予め設定している。
- 3) $(x_{Final}, z_{Final}) = (0, 0)$ を満たすように b の値を選択する必要がある。
- 4) 表面張力 σ が小さく、密度 ρ が大きい液体金属(例えばSn, Biなど)の液滴は図5に示すように扁平した形状となり、逆にSnやBiに比べて表面張力 σ が大きく、密度 ρ が小さい液体金属(例えばFeなど)の液滴は丸い形状を示す。
- 5) 重力がなければ、液滴の形状は球になる。このことは、球の表面積が与えられた体積に対して最も小さいためである。前報¹⁾で述べたように表面のエネルギーは、表面張力 \times 表面積で寄与し、表面張力の値が一定であれば、表面積が最小であることが平衡状態を決めることになる。
- 6) したがって、重力下では液滴は自重の影響で真球から形状がずれるが、そのときの質量に対応する最小表面積の形状を示していると考えられる。

基板上的液滴の形状と質量が実験的に明らかであれば、液滴の高さ h を読み取り、さらに液滴の体積を積分によって求めれば密度がわかるので、この液滴の形状を再現するように b と σ の値を求めることによって表面張力の値が得られる。

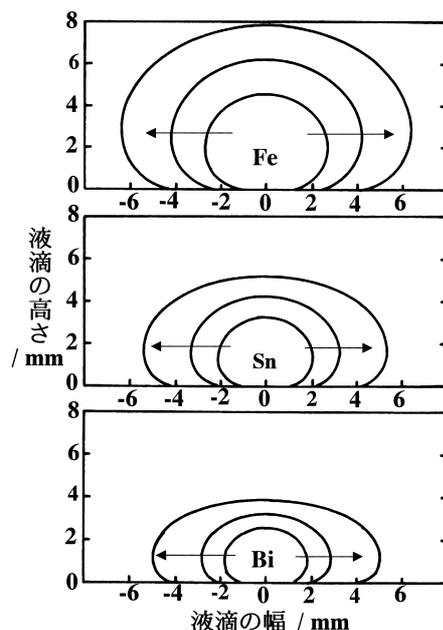


図5 液体Fe, Sn, Biの液滴の大きさをそれぞれ変化させたときの液滴縦断面形状の変化

この方法を「静滴法」という。液体金属の表面張力の測定にはよく用いられている。

5 固体基板と濡れる液滴の形

つぎに、固体基板と濡れる場合の液滴の形状は、何に基づいて決まっているのであろうか？この考察には、図6に示す「ヤング (Young) の式」がよく用いられる。

$$\sigma^{Solid} = \sigma^{Liquid-Solid} + \sigma^{Liquid} \cdot \cos \theta \quad \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 σ^{Solid} 、 σ^{Liquid} はそれぞれ固体基板、液滴物質の表面張力、 $\sigma^{Liquid-Solid}$ はそれらの固体と液体の界面張力である。図6において、固体と液体の表面張力を一定にして、固体と液体の間の界面張力の値を小さくすれば接触角 θ は小さくなる。前報¹⁾の表面張力の定義と対応させて考えると、表面で結合を持たない腕の存在はエネルギーの高い状態であるため、この腕を結合で満たすことによってエネルギーが下がる。この結合の相手が異相である場合が界面張力となる。相手の物質との結合がエネルギーを下げる相性のよいものである場合には、界面張力は下がり接触角は小さくなる。逆に、 $\theta = 180^\circ$ の時には、ヤングの式に基づくと界面張力は元の液体と固体の表面張力の和に等しくなり大きな値をもつ。この場合いずれの表面から見ても結合を避けたい相手であるためエネルギーが高くなる。このように表面の結合を持たない原子が、相手が異相であっても、相性のよい物質と接すれば濡れることになり、逆に相性が悪ければエネルギーは上昇し濡れないことになる。液体と固体の界面張力の例を表1に示

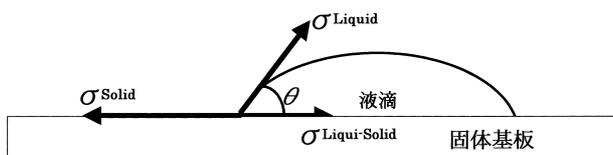


図6 固体基板上的液滴とヤングの式の関係

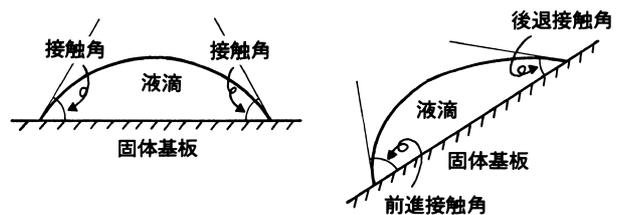


図7 前進接触角と後退接触角

表1 界面張力と接触角の例

	表面張力 / Nm ⁻¹		界面張力 / Nm ⁻¹	接触角 / °
	溶鉄	アルミナまたは固体鉄		
溶鉄 / アルミナの界面	1.872(融点) [3]	0.905 [4]	1.9 [5]~2.3 [6]	141 [7]
溶鉄 / 固体鉄の界面	1.872(融点) [3]	2.04 [8]	0.204 [9]	11*

* ヤングの式を利用して求めた計算値
[]内の数字は文献番号を示している。

6 液体の表面張力の測定方法

さて、前章で静滴法による表面張力の測定手法を述べたが、液体の表面張力の測定にはその他様々な方法がある。ここでは最大泡圧法について紹介する。この方法は液体の中に気泡をつくり、その気泡内の圧力を徐々に上昇させた際、液体の表面には表面積を最小にしようとする作用が働くため、その力と外部から与えた圧力のつりあいが破れると、気泡は破裂し、小さな気泡の集まりとなる。その際の気泡の最大圧力を測定すれば表面張力が測定できることになる。これを「最大泡圧法」という。図8に示すように、半径 r の細管を用いて液体中に気泡をつくり、気泡の最大圧力 Δp_{\max} を測定する。実際には図8に示すように細管を液体の中に挿入し、その先端の深さ h に相当する液体自身の重さによる圧力も考慮しなければならないため、力の釣り合いは次の式ようになる。

$$\Delta p_{\max} = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad \dots\dots\dots (17)$$

(17) 式において細管先端の深さ h を徐々に変化させて最大圧力 Δp_{\max} を測定すると両者の間に直線関係が得られるので、 $h=0$ の外挿値から表面張力が得られ、直線の傾きから液体の密度が評価できる。ただし、実際には、気泡の先端部と細管の先端部の間に存在する液体柱に相当する圧力差などを考慮する必要があり、その効果を考慮したシュレーディンガーの式を利用する。最大泡圧法を利用する際の実験装置や、注意事項などは著者らの解説文¹²⁾に詳述している。

液体表面に作用させた力と表面張力との釣り合いから表面張力を測定するには、その他、様々な手法が利用できるがこれらについても文献12)をご参照いただきたい。また、文献13)には、様々な表面張力の測定法が測定データの実例とともに記載されているので参考になる。

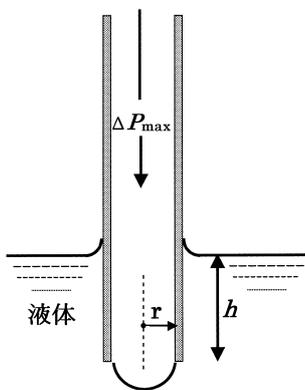


図8 最大泡圧法

7 まとめ

本稿では、固体と接触する液体の濡れ現象を中心に界面現象を紹介した。固体に液体が接する際には、その濡れ具合によって液体表面の形状が凸または凹状になり、表面張力と釣り合う圧力差が生じる。このことを利用して液滴の形状や力の釣り合いから液体の表面張力の測定ができる。一方、濡れるという現象そのものは表面張力とは直接関係なく、界面に存在する原子やイオンの結合性に依存している。表面張力は、物性値として推算・評価できそうであるが、界面張力や濡れ性を予測するには、界面に対するさらなる理解と情報の蓄積が必要である。界面のもつ特異性を上手に生かせば高温の鉄鋼プロセスにおける冶金反応に対しても新たな展開が期待できるかもしれない。例えば、著者らは、毛細管現象を利用している吸い取り紙に着目し、溶鉄中の不純物をこの吸い取り紙の原理を利用して除去できないかと考え、溶鉄の脱磷反応に対して、細孔を有する固体石灰中に磷を含む熔融スラグを吸収させて除去するプロセスに関する基礎実験を行っている¹⁴⁾。選択的に不純物を吸収分離できれば新規の反応場として利用できそうである。

これまで述べてのように、界面物性や界面現象は極薄い原子層の領域で生じており、界面を制御するには界面における原子レベルの操作が必要である。しかしながら、表面や界面はバルクに繋がっており、薄膜のような特殊な材料を対象としない限り、バルクの性質を反映してその表面・界面物性が決まっている。そこで今回はバルクの熱力学的な性質と表面・界面物性との関わりについて述べたいと思う。

参考文献

- 1) 田中敏宏：ふえらむ，8 (2003) 2，80.
- 2) 岩橋慎夫：分子の熱力学，産業図書，(1996)，1 05.
- 3) T. Iida and R.I.L. Guthrie：The Physical Properties of Liquid Metals，Clarendon Press，Oxford，(1988)，134.
- 4) D.T. Livey and P. Murray：J. Amer. Ceram. Soc.，39 (1956)，363.
- 5) 荻野和巳：日本金属学会会報，11 (1972)，323.
- 6) W.D. Kingery， H.K. Bowen and D.R. Uhlman：Introduction to Ceramics，2nd ed. by，John Wiley and Sons，New York，(1976)，208.
- 7) D. Humenik and W.D. Kingery：J. Amer. Ceram. Soc.，37 (1954)，18.
- 8) E.D. Hondros：Metal. Sci.J.，36 (1967)，1.
- 9) D. Turnbull：J. Appl. Phys.，21 (1950)，1 022.
- 10) 田中敏宏，原 茂太：金属，69 (1999)，805.

- 11) 辻井 薫：固体物理, 33 (1998), 404.
- 12) 田中敏宏, 原 茂太：金属, 69 (1999), 629.
- 13) A.I. Rusanov and V.A. Prokhorov：Interfacial Tensiometry, Elsevier, (1996)
- 14) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda and K. Marukawa：ISIJ Int., 41 (2001), S70.

Appendix：(1 0) ~ (12) 式の導出の仕方

一般に表面張力 σ をもち R_1 および R_2 の主曲率半径で代表される曲面を有する液体の液面に作用する圧力差 ΔP はつぎのラプラスの式により与えられる。

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots\dots\dots (A1)$$

重力場中で重力と垂直におかれた平板上にある液滴は図4に示すような形状となり、同図のように (x, z) 座標をとる重力と圧力のバランスによりラプラスの式は次のようになる。

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g (h-z) + \Delta P \dots\dots\dots (A2)$$

ΔP は頂点における液滴の内と外の圧力差で、頂点の主曲率半径 b により、

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{b} \dots\dots\dots (A3)$$

と表される。さらに、 ϕ は液滴の輪郭上の点 (x, z) を通る法線と中心軸の交わる角で R_2 と次の関係がある。

$$R_2 = \frac{x}{\sin\phi} \dots\dots\dots (A4)$$

これより、(A1) 式に (A2), (A3) 式を代入して書き換え、 R_1 について解くと

$$R_1 = \frac{1}{\frac{\rho g}{\sigma} \cdot (h-z) + \frac{2}{b} - \frac{\sin\phi}{x}} \dots\dots\dots (A5)$$

また、曲率の定義より線素 ds を用いて R は

$$R = \frac{ds}{d\phi} \dots\dots\dots (A6)$$

となり、

$$\frac{dz}{ds} = -\sin\phi, \quad \frac{dx}{ds} = \cos\phi \dots\dots\dots (A7)$$

の関係から、

$$\frac{dz}{d\phi} = -R\sin\phi, \quad \frac{dx}{d\phi} = R\cos\phi \dots\dots\dots (A8)$$

となる。これらの (A5), (A8) 式が本文の (1 0) ~ (12) 式に相当する。

(2002年12月18日受付)