

## 溶融金属の表面コーティングと特異拡張濡れ

Liquid Metal Surface Coating and Super Spread Wetting

大阪大学 低温センター 助教 Masashi Nakamoto 大阪大学 大学院工学研究科 教授

田中敏宏 Toshihiro Tanaka

# し はじめに

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、 材料プロセスにおいては常に材料の界面が関わってくるた め、物質の表界面で生じる濡れやエマルジョンなどの表界面 現象は様々な製品、生産プロセスに広く活用され、産業の根 幹をなす要素技術の一つとなっている。そのため、魅力ある 製品の創製、生産効率の向上を目指し、表界面現象の理解や 応用が時代を問わず求められている。以上のようなことか ら、我々の研究室では表界面を上手く利用した材料プロセス のあり方を様々な観点から検討し、基礎研究を進めている。 循環型社会形成推進基本法が制定された2000年頃、循環型 社会形成が21世紀の大きな課題として挙げられ、著者らも環 境調和型材料プロセス構築を目指して、鉄鋼材料のリサイク ルを対象としたトランプ工レメントである銅と鉄との界面に 焦点をあてた基礎実験を進めていた<sup>18)</sup>。静脈系プロセスにお ける「鉄」と「トランプエレメントである銅」との組み合わせ は、研究を実施していた以前の動脈系の材料開発では考えら れなかった組み合わせであり、単にこれまでの動脈系プロセ スの裏返しとしての静脈系プロセスを考えるだけでは到達し 得なかった非常に興味深い現象を見出すことができた。本稿 では、それらの現象の中からFe-Cu-C系の2液相分離や特異 拡張濡れを利用した表面コーティングについて紹介する。

# 2液相分離を利用した炭素飽和 Fe-Cu合金の2重構造粒子の創製<sup>1-7)</sup>

工業製品の中において鉄はリサイクルしやすい材料であ り、製品寿命を迎えた後も事実上そのぼぼすべてが鉄鋼スク ラップとして回収され、集められたスクラップを加熱・溶解 し、必要な成分の謂整を行えば何度でも再生され、用途を選 ばすあらゆる鉄鋼製品に再利用できるとされている<sup>911)</sup>。 鉄スクラップを原料とした製鉄は、鉄鉱石からの製鉄に比し て、還元熱が不要であり、その省エネ効果は約70%にも及ぶ とともにCO<sub>2</sub>の発生量も抑えられるため、スクラップ回生 技術は循環型社会構築の観点から不可欠な手段である。一方 で、市中鉄スクラップ中にはCuなどトランプエレメントと 称される鉄中から除去し難い不純物成分が混在・含有され、 スクラップ原料としての使用が制約されるといった課題があ り、様々な除去技術が検討されてきた<sup>9,10</sup>。著者らは家電や自 動車などの電子機器化が進むことによる鉄-銅混合スクラッ プの増加に焦点を絞り、鉄中に混入した銅を除去することを 試みるだけでなく、むしろ積極的に鉄と銅が混合した新たな 素材を創り出すといった観点<sup>12</sup>に立った研究を基礎的に進 めた。

鉄と銅が液体状態では均一に混ざるが、炭素が共存する場 合、水と油のようにFe-rich液相とCu-rich液相の2つの液相 に分かれる2液相分離が生じることが報告されている<sup>13)</sup>。著 者らによるFe-C-Cu系合金における相平衡実験ならびにFe-C-Cu系合金における熱力学データベースを用いて得られた 相平衡関係をFig.1に示す。炭素るつぼ内でこの2液相分離 域の組成をもつ合金を溶融させるとFig.2に示すように密度



Fig.1 Phase Equilibrium in Fe-Cu-C Ternary Alloy System at 1623 K<sup>5)</sup>.

の高いCu-rich液相が底部に、密度の低いFe-rich相がその 上部に存在する2液相分離が生じる。ここで2つの液相の界 面形状が下向きの凸状で、Cu-rich液相がるつぼ側面を這い 上がったような形状を示している。著者ら14)は、炭素飽和 Fe-Cu合金と黒鉛基板との濡れ性を調査しており、Cu濃度が 低い場合つまり Fe-rich 液相では黒鉛に良く濡れるが、Cu濃 度が高いCu-rich液相は黒鉛への濡れ性が悪くなる結果を得 ている。この濡れ性の結果に基づくと、黒鉛坩堝底部のCurich液相よりも上部のFe-rich液相が坩堝と接触する面積を 増加させるように濡れ広がり、Cu-rich液相を包み込むよう に上向きに凸の界面形状をとることが予測される。しかしな がら、実際の実験結果はFig.2に示すように、界面形状は下 向きに凸の形状をとっており、濡れ性の実験結果からの予測 とは逆の傾向を示している。一方、Fe-rich液相がるつぼの側 壁に接しないようにFe-rich液相の量を少なくした場合には、 Cu-rich液相はるつぼの側壁に沿って上昇しなかった。以上 の結果から、黒鉛と濡れ性の悪いCu-rich液相が坩堝の側壁 を上昇する現象は、黒鉛坩堝壁とFe-rich液相の隙間をCuirich液相が這い上がる毛細管現象に起因するのではと考え た。

細い管や2枚の板の隙間を液体が上昇する毛細管現象は、 固体との濡れ性が良好な液体は細管や隙間に液体が浸透し、 濡れ性が悪い液体は細管や隙間から排出される現象として 知られているが、例えば、液体が2枚の板の片方とのみ濡れ 性が良い場合であったとしても液体が毛細管現象によって 上昇する可能性がある。Cu-rich液相の挙動の詳細なメカニ ズムについては更なる検討が必要ではあるが、上述の毛細管



Fig.2 Two immiscible liquids in Fe-Cu-C system.

現象が関係しているとすれば、2液相に分離した液体全体を 黒鉛と接触させる、つまり、黒鉛るつぼの壁で包み込むこと によって、Fe-rich液相と黒鉛との隙間をCu-rich液相が浸透 し、Cu-rich液相がFe-rich液相の周りをコーティングした2 重構造を形成させることが可能になると考えた。黒鉛るつぼ の壁で2液相分離した液体を包み込むためFig.3に示す穴を あけた蓋つきの黒鉛製またはアルミナ製の坩堝の中で試料 を溶融させ、2重構造液滴の作製を試みた。Fig.4は凝固後の 粒子試料の外観である。粒子表面はCu-rich相となっている ため粒子は外見上銅にみえるが、その内側には鉄を高濃度で 含むFe-rich相が存在するため、磁石にひきつけられている。 このような液滴の作製には必ずしも固体の壁を利用する必 要はなく、ガラス材とともに上記組成の高炭素Fe-Cu合金を 溶融すると2重構造の液滴が得られ、凝固後の周囲のガラス を粉砕することによって2重構造の微粒子の作製が可能とな る。合金系の2重構造はFe-Co系においてYamaguchiら<sup>15)</sup>に よって見出されており、Wangら<sup>10</sup>はガスアトマイズにより Fe-Cu系試料において2重構造、3重構造の粉末の作製を実現 している。

### 3、特異拡張濡れ 6-8)

前節では、鉄-銅混合スクラップに対して炭素飽和におけ るFe-Cu合金の2液相分離を活用し、鉄と銅の分離を試みた 研究において、界面で興味深い濡れ現象が生じることを見出 し、銅が鉄を内包した2重構造の形成が可能であることを紹 介した。トランプエレメントの一つであるCuのスクラップ からの除去に関しては、1950年代から現在に至るまで様々な 観点から数多くの試みがなされてきたが、経済的に満足でき



Fig.3 Illustration of Crucible for Fabricating Sample with Doublelayered Structure.



Fig.4 Apparent of Sample with Double-layered Structure<sup>5)</sup>.

る除去技術の開発は未だ実現されていない<sup>17)</sup>。鋼中のCuは 熱間圧延時において赤熱脆性を起こすことが知られている。 鋼(鉄)と比較して酸化しにくい傾向にあるCuは、鋼材を炉 内で加熱すると表面近傍のFeが優先的に酸化される。この ことから、酸化されにくいCuは表面で富化され、低融点の CuあるいはCu-Fe系の合金が形成され、赤熱脆性はこれら 低融点のCuや合金による結晶粒界の溶融によって起こると されている<sup>18)</sup>。ここにおいて液体Cuは鋼材表面で酸化され たFeと共存していることから、液体Cuによる赤熱脆性現象 の理解、その対策のために表面酸化した固体Feに対する液 体Cuの濡れ性に関する研究を進めた。その実験の過程で特 異な濡れ現象<sup>68)</sup>を見出したので、その内容について紹介す る。

著者らは表面酸化した固体Feと液体Cuの濡れ性を調べ るため、還元性雰囲気のタンマン炉内において銅の液滴を黒 鉛基板上で作製し、Fig.5に示すように上部から鉄の棒もし くは表面を酸化させた鉄の棒を液体銅に接触させる実験を 行った。Fig.6 (a) は鉄の棒と液体銅を接触させた結果であ る。接触した部分においてよく濡れていることがわかる。一 方で、鉄の棒の表面を酸化させた試料では Fig.6 (b) に示す ように液体の銅は直接接触していない鉄の棒の表面を重力に 逆らって上部まで這い上がり、鉄の棒全体を濡らすことが分 かった。次に複雑な形状を有する物体に対して、同様の濡れ が生じるか調査した。Fig.7に示すようにボルトをくり貫い て孔をあけた試料を作製し、予め酸化させて、くり貫いた部 分に銅の粒を入れ、10%水素を含むArガス中で銅の融点以 上に昇温した。液体の銅はくり貫いたボルトの内壁を這い上 がり、外側にも濡れ広がり、Fig.8のようにボルトの表面全体



Fig.5 Experiment for Wettability of Liquid Cu on Solid Iron Rods without and with oxidized surface<sup>8)</sup>.

を自発的な流動によって濡らした。

著者らは、この液体金属の異常な濡れ現象を「特異拡張濡 れ」と呼んでいる<sup>68)</sup>。特異拡張濡れのメカニズムについては、 当初、鉄の表面が酸化されている試料が良く濡れていること から、酸素濃度つまり酸素の化学ポテンシャルが関係してい ると考えていた。つまり、初期の段階において鉄試料の酸化 被膜の酸素の化学ポテンシャルが液体Cu中の酸素の化学ポ テンシャルよりも高く、両者の酸素の化学ポテンシャルの差 がなくなるまで液体Cuが酸化鉄を分解しつつ這い上がって



Fig.6 Results of Wettability of Liquid Cu on iron rods (a) without oxidized surface and (b) with oxidized surface<sup>8)</sup>.

きたためにこのような濡れの挙動が見られたと理解していた。一方で、様々な条件で実験を繰り返していく過程で還元 性雰囲気のタンマン炉内で酸化鉄被膜が還元されていること が特異拡張濡れに大きく影響していることがわかってきた。 すなわち、実験炉内が還元性雰囲気になっているため表面に 形成された鉄酸化物が還元され、表面に微細な空隙が多数生 じた構造内を毛細管現象によって液体Cuが浸透し、拡張す ることで特異拡張濡れが生じていると推測しているが、この 現象の機構については未だ不明な点も多い<sup>68</sup>。

# 4 おわりに

ここで紹介した研究をきっかけにして、界面に関連する基 礎的な研究および応用展開を進め、新しい現象が見出されて おり、多くの成果が生まれ<sup>19-29)</sup>、現在も派生した研究課題に 取り組んでいる。本稿で紹介した金属表面を酸化・還元して 形成する構造以外にも、レーザーで金属表面を照射すること にって得られる構造<sup>21-24)</sup>、金属メッシュ<sup>25)</sup>、金属酸化物を還 元・焼結することによって形成される構造<sup>26)</sup>など様々な構造 において特異拡張濡れが生じることを見出している。また、 これらの構造を利用した異種金属間接合<sup>27)</sup>、セラミックス表 面のメタライズ<sup>28)</sup>、金属ーセラミックス間接合<sup>29)</sup>なども実 現している。一方で、振り返ってみると、これら多種多様な 研究の発端となった上述の「2液相分離を利用した炭素飽和 Fe-Cu合金の2重構造粒子の創製」は原著論文として成果は 発信されておらず、どのような研究が芽となり研究が発展し



Fig.7 Procedure of Wettability of Liquid Cu on Bolt with a Hole<sup>8)</sup>.



Fig.8 Cu-coated Bolt by Super Spread Wetting<sup>8)</sup>.

ていくかはその時点で判断することは非常に難しく、そのよ うな芽を見逃さないよう今後も研究活動を進めていきたい。

本稿では、スクラップ問題を通して、静脈系プロセスにおいて「鉄」と「トランプエレメントである銅」という従来の 動脈系プロセスでは考えなかった、あるいは考える必要がな かった材料の組み合わせやプロセスの組み合わせを考慮せざ るを得ない状況下において新規の現象を見出した例を紹介し た。近年、資源循環の問題はSDGs、サーキュラーエコノミー やカーボンニュートラルといった技術・環境のみならず、社 会的な様々な観点から見つめ直さなければならない必要性に 迫られている<sup>30</sup>。一方で、そのような状況下は未知の材料や プロセスの組み合わせに出会い、新たな発想の場が生まれる 大きな一歩を踏み出す大きなチャンスと考えられ、その中で の界面研究のあり方を問い続けるとともに想像もしなかった 現象との遭遇を楽しみにしたい。

#### 参考文献

- 1) T.Tanaka, K.Marukawa, S.Hara, K.Kinoi and Z.Morita: Proc. The 3rd Intern. Conf. on Ecomaterials, (1997), 188.
- 2) K. Marukawa, T. Tanaka, T. Tagawa and S. Hara : Proc.4th Intern. Conf. on Ecomaterials, (1999), 263.
- 3) K. Marukawa, T. Tanaka and S. Hara : Proc. ICSS 2000, (2000), 451.
- 4) 丸川雄浄, 田中敏宏, 原茂太:工業材料, (2000), 62.
- 5) 田中敏宏, 田川智史, 浅野祐一, 原茂太: 熱処理, 41

(2001), 1.

- 6)田中敏宏:生産と技術, 55 (2003), 46.
- 7)田中敏宏:山陽特殊製鋼技報,12(2005),2.
- N.Takahira, T.Tanaka, S.Hara and J.Lee : Mater. Trans., 46 (2005) 3008.
- 9) 片山裕之, 水上義正:まてりあ, 35 (1996), 1283.
- 10) 山内秀樹, 三輪守, 小林日登志: ふぇらむ, 4 (1999), 378.
- 11) 齊藤公児:金属, 91 (2021), 17.
- 12) 大澤嘉昭:ふぇらむ,7(2002),261.
- 13) 山口勉功, 武田要一: 資源と素材, 113 (1997), 1110.
- 14) 田中敏宏, 原茂太, 岡本雅司: 鉄と鋼, 84 (1998), 25.
- I. Yamaguchi, N. Ueno, M. Shimaoka and I. Ohnaka : J. Mater. Sci., 33 (1998), 371.
- 16) C. P. Wang, X. J. Lie, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Science, 297 (2002), 990.
- 17) K.E.Daehn, A.C.Serrenho and J.Allwood : Metall. Mater. Trans. B, 50 (2019), 1225.
- 18) 柴田浩司, 国重和俊, 秦野正治:ふぇらむ, 7 (2002),261.
- 19) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa : Mater. Trans., 48 (2007), 2708.
- 20) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa : Mater. Trans., 48 (2007), 3126.
- 21) A.Fukuda, H.Matsukawa, H.Goto, M.Suzuki,

M.Nakamoto, R.Matsumoto, H.Utsunomiya and T.Tanaka : Mater. Trans., 56 (2015), 1852.

- 22) M.Nakamoto, A.Fukuda, J.Pinkham, S.Vilakazi,
  H.Goto, R.Matsumoto, H.Utsunomitya and T.Tanaka :
  Mater. Trans., 57 (2016), 973.
- 23) A. Fukuda, Y. Satake, H. Goto, M. Suzuki, M. Nakamoto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka : J. Smart Process., 5 (2016), 153.
- 24) V.Siboniso, J.Yeon, C.Grozescu, H.Goto, M.Nakamoto, R.Matsumoto, H.Utsunomiya and T.Tanaka : Mater. Trans., 58 (2017), 1227.
- 25) J.Yeon, Y.M.Yen, M.Nakamoto and T.Tanaka : Mater. Trans., 59 (2018), 1811.
- 26) J.Yeon, Y.Ishida, M.Nakamoto and T.Tanaka : Mater. Trans., 59 (2018), 1992.
- 27) J.Yeon, T.Kageyama, R.Yamada, P.Ni, M.Nakamoto and T.Tanaka : Mater. Trans., 61 (2020), 1900.
- 28) J. Yeon, M. Yamamoto, P. Ni, M. Nakamoto and T. Tanaka : Metals, 10 (2020), 1377.
- 29) J.Yeon, P.Ni, M.Nakamoto and T.Tanaka : Mater. Trans., 62 (2021), 261.
- 30) 中村崇:金属, 91 (2021), 4.

(2021年10月5日受付)