

## ガラス融体の表面張力と濡れ性

<sup>1</sup>産業技術総合研究所 光技術研究部門 <sup>2</sup>関西大学 化学・生命工学部 <sup>3</sup>北海道大学 電子科学研究所  
 福味幸平<sup>1</sup>, 北村直之<sup>1</sup>, 平野竜彦<sup>2</sup>, 幸塚広光<sup>2</sup>, 西井準治<sup>3</sup>

### Wettability and Surface Tension of Glass Melts

Kohei Fukumi<sup>1</sup>, Naoyuki Kitamura<sup>1</sup>, Tatsuhiko Hirano<sup>2</sup>, Hiromitsu Kozuka<sup>2</sup>, Junji Nishii<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Photonics Research Institute,

<sup>2</sup>Kansai University, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,

<sup>3</sup>Hokkaido University, Research Institute for Electronic Science

#### 濡れ性

図1の教科書によく掲載されている固体表面上の付着濡れの様子を示す<sup>1,2)</sup>。ここで、 $\gamma_{sl}$ は固液界面の界面エネルギー、 $\gamma_l$ は気液界面の界面エネルギー(表面エネルギー, 表面張力)、 $\gamma_s$ は固気界面の界面エネルギーを表す。液滴と固体のなす角度 $\theta$ は接触角であり、濡れの程度

を表す尺度として用いられる。種々の系での濡れ性を比較する場合には、濡れに際しての界面自由エネルギーの変化量が用いられる。付着濡れの場合、界面自由エネルギーの変化量は、図1のような状態を考えると、

$$\omega = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl}$$

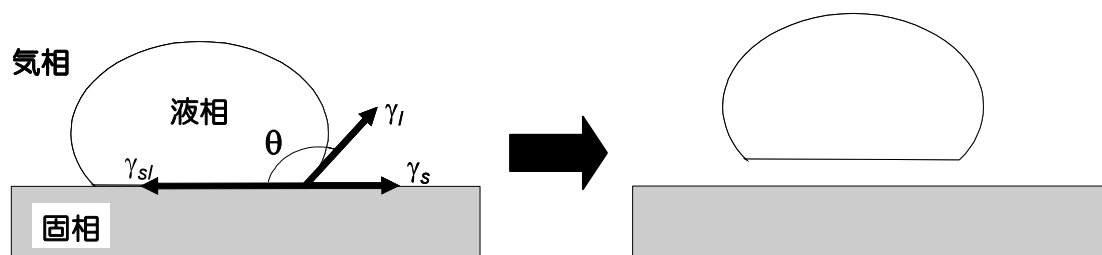


図1 固体表面上の液滴の形状

で表され、付着仕事 ( $\omega$ ) と呼ばれる。図1に示すように固、液、気の3相が境界線上の一点で力の水平成分が釣り合っているとすると、次に示す Young の式

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma \cos \theta$$

が成り立ち、これを上式に代入すると、Young-Dupre の式

$$\omega = \gamma (\cos \theta + 1)$$

が得られる。すなわち付着仕事は、表面張力と接触角だけから求めることができ、 $\gamma_s$ 、 $\gamma_{sl}$ が不要である。また、同じ基板上で異なる融液を測定した場合、固液界面張力の大小関係は、 $\theta$ と $\gamma_l$ から知ることができる。

### 表面張力の測定

液体の表面張力を測定する方法には、最大泡圧法、静滴法、液重量法、浸漬円筒法、浸漬円環法等などがある<sup>2)</sup>。ここでは、静滴法を説明する。静滴法は平板上の液滴の形状を撮影する単純な方法であり、表面張力と接触角を求めることができる<sup>3,4)</sup>。液滴の形状は、Laplace 式を出発点として、重力がある場合の式が導出されている。重力がある場合、液滴は自重によって押しつぶされ、ここから表面張力 $\gamma_l$ を求めることになる。図2に重力がある場合の液滴形状を示す。ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ は液滴の主曲率半径であり、 $R_1$ は紙面上で回転する曲率半径を、 $R_2 = x/\sin\phi$ は紙面に垂直な面上で回転する曲率半径を示す。 $z=x=0$ において、 $R_1=R_2$ であり、これを $R_0$ とおく。 $\phi$ は外縁線の接線と基準面のなす角であり、 $s$ は原点からの円弧長である。液滴形状が $z$ 軸について回転対称であるとすると、重力がある場合の液滴形状は次式で表される。

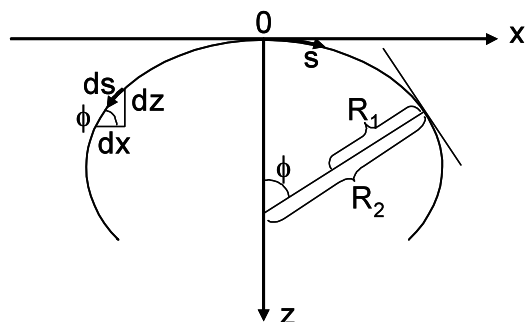


図2 重力がある場合の液滴の形状

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{(\Delta\rho)g}{\gamma_l} z - \frac{\sin\phi}{x}$$

ここで、 $\Delta\rho$ は気相と液滴の密度差、 $g$ は重力加速度である。 $R_0$ と $\Delta\rho$ と $\gamma_l$ が分かれば液滴の形状が決まることとなる。この式は解析的に解くことができないので、コンピューターで非線形最小二乗法を用いて力づくで $R_0$ と $\gamma_l$ の最適解を求める。接触角 $\theta$ は固液気3相の接触部における $\phi$ と一致する。このようにして求めた接触角は、目視で分度器を用いて測定するよりも個人差が少ないと言われている。

ガラス融体の表面張力を測定するには、電気炉中に水平に設置した基板上にガラスを静置し、その像を水平方向から高温中で撮影する。厳密に実験を行うには、上方からも像の撮影をおこない、回転対称であることを確認する。スケールは前もって撮影しておく。そして、水平方向から撮影した像の輪郭線を抽出し、それを上式でフィッティングすることにより、表面張力を計算する。密度は前もって室温で測定しておき、それを用いる。より厳密には、前もって質量を測定しておき、撮影した像から体積、密度を求める。フィッティングがうまくいくかどうかは、いかにきれいな像を撮ることができるかにかかっている。また、液滴が大きいほど、密度が大きいほど、変形が大きく精度良く表面張力を求めることができる。我々は、長距離顕微鏡を用いて雰囲気調整円筒炉の中を撮影したが、表面張力測定用の電気炉・撮影システムが

市販されている<sup>5)</sup>。

### 酸化物融液の表面張力の組成依存性と温度依存性

ガラス融液やスラグの表面張力の組成依存性については、主に珪酸塩系で求められており、表1に示すように表面張力は組成に対して加成性が成立することが知られている<sup>6-8)</sup>。図3に示すように、陽イオン一個あたりに換算した加成

性因子は、イオン場の強度 ( $Z/a^2$ ,  $Z$ は陽イオンの価数,  $a$ は陽イオン半径) に依存することが知られており,  $Z/a^2$ の小さい領域, すなわち, アルカリ金属やアルカリ土類金属の場合,  $Z/a^2$ の増加とともに加成性因子は増加し, 一方,  $Z/a^2$ が大きい領域では, 加成性因子は $Z/a^2$ の増加とともに減少する<sup>9)</sup>。一方, 酸化物融液の表面張力の温度依存性は複雑であり, 組成により符号が逆転することが知られている。

表1 表面張力の加成性因子<sup>6-8)</sup>

	表面張力 (mNm <sup>-1</sup> )						
	Appen	Dietzel	Lyon		Boni		
	珪酸塩、 1300℃ dγ/dT=-0.02-6	Na <sub>2</sub> O<25mol% 900℃ dγ/dT=-0.04	SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O~3.5:1		珪酸塩		
		1200℃	1400℃	1300℃	1400℃	1500℃	
	1 mol当たり	Ionic%	wt%		1 mol当たり		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	580	3.4	5.98	5.85		640	630
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.5	0.23	0.23		96	
BaO	470	4.0	3.70	3.80		366	366
BeO	390						
CaO	510	4.7	4.92	4.92		602	586
CdO	430						
CoO	430						
FeO	490					570	560
GeO <sub>2</sub>	260						
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600						
K <sub>2</sub> O		0.7	0.0	-0.75	168	156	
Li <sub>2</sub> O	450	4.0			430	403	
MgO	520	5.8	5.77	5.49		512	502
MnO	390					653	641
Na <sub>2</sub> O	295	2.2	1.27	1.12	308	297	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	150						
NiO	400						
PbO		-3.4			140	140	
SiO <sub>2</sub>	290	3.4	3.25	3.24		285	286
						181	203
SnO <sub>2</sub>	350						
SrO	490						
TiO <sub>2</sub>	250	2.9				380	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500						
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-10					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900						
ZnO	450	5.0			550	540	
ZrO <sub>2</sub>	350		4.1	6.5		470	
CaF <sub>2</sub>	420						

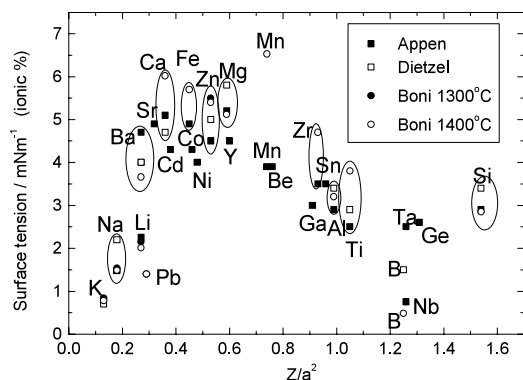


図3 表面張力の加性因子の(陽イオン1個当たり)に換算)とイオン場の強度の関係

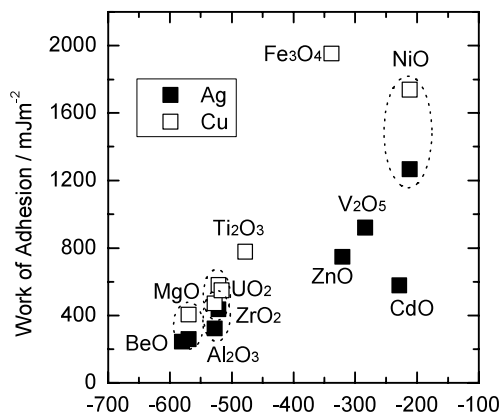


図4 各種酸化物基板上的のAg, Cu 溶融金属の付着仕事

### セラミックス基板上の金属融液の濡れ

セラミックス基板上の金属融液の濡れについて、広範な研究が行われている<sup>10,11)</sup>。種々の酸化物基板にある同一金属融液の付着仕事は、その酸化物の生成自由エネルギー(酸素1モル当たり)が大きいほど直線的に小さくなり、接触角は反対に直線的に大きくなる(図4)。一方、同一の酸化物基板にある種々の金属融液の付着仕事は、金属のWigner-Seitzセル界面の電子密度<sup>12)</sup>が大きいほど直線的に大きくなる(図5)。これらのことは、融液-基板の化学結合形成が濡れ性に影響を与えていることを示している。更に、金属-セラミックス間の接合強度は濡れ性に依存することが知られている<sup>13)</sup>。例えば、酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と金属界面の引っ張り強度は、付着仕事の大きさ、または金属の酸化物形成自由エネルギーに比例する。また、金属-セラミックス間に反応が生じる場合は、時間とともに接触角が小さくなっていくことが示されている<sup>14)</sup>。

### 基板上での過冷却ガラス融液の濡れ性

現在、我々はガラスインプリント法によりサブ波長の微細周期構造をガラス表面に転写する研究をおこなっており、モールドとガラスの融着、反応性を調べるのが重要である。金属融

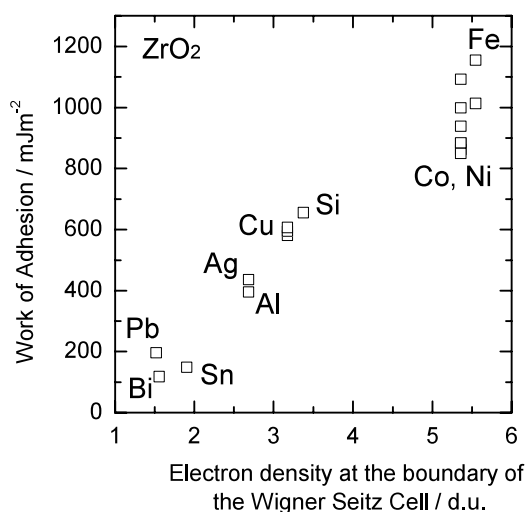


図5 ZrO<sub>2</sub> 基板上的の各種溶融金属の付着仕事

液-セラミックスの濡れ性の研究から類推されるように、ガラスとモールドの融着、反応性を調べる上で、濡れ性の評価が有効であると考えられる。ガラスインプリント法では、軟化点近傍のガラスをプレス成型するため、本来、軟化点近傍での濡れ性を評価する必要がある。しかし、この温度ではガラスはほとんど変形しないため、観測時間内で十分変形を生じる温度で測定を行った。しかし、変形を開始する温度では結晶化しやすく、見かけ上、変形が停止したり

非対称な形状を呈したりすることがしばしばある。図6, 7に, 窒素雰囲気中でリン酸塩系ガラスを加熱した際の変形の様子を示す。このガラスの軟化点は415°C, 液相温度765°Cであるが, 有意な速度での変形が観測される温度である550°Cで測定を行った。この温度における静滴法で求めた表面張力は226 mNm<sup>-1</sup>であった。時間0分(試料が液滴形状に軟化変形した後, 変化がなくなった時刻を起点とした)では, カーボン上における接触角は, SiC上における接触角よりも大きく, 付着仕事小さいことがわかる。時間変化を比べると, カーボン上では接触角は変化しないのに対し, SiC及びSiO<sub>2</sub>上では時間とともに接触角が減少し反応が進行したものと考えられる。実際, 実験後にカーボン表面には, ガラス融液の痕跡は見られないが, SiC上にははっきりと確認でき, SiO<sub>2</sub>上に至ってはガラスが固着していた。このように, 接触角の時間変化を調べることにより, モールドとガラスの反応性が評価できるのではないかと考えている。

#### 謝辞:

本研究は, 革新的部材産業創出プログラム「次世代光波制御材料・素子化技術」の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて行われた。

#### 参考文献

- 1) 向井楠宏 高温融体の界面物理化学 (アグネ技術センター, 2007)
- 2) 荻野和己 高温界面化学 (アグネ技術センター, 2008)
- 3) Y. Rotenberg, L. Boruvka and A. W. Neumann, *J. Colloid and Interface Sci.*, **93** (1983) 169.
- 4) F. K. Skinner, Y. Rotenberg and A. W. Neumann, *J. Colloid and Interface Sci.*, **130** (1989) 25.
- 5) アルバック理工(株) 高温濡れ性接触角測定装置
- 6) A. A. Appen, *The Chemistry of Glass* (Japanese translated version), Izd. Chimia, Leningrad, 1970, pp. 343-345.
- 7) M. B. Volf, *Glass Science and Technology*, **9**, "Mathematical Approach to Glass", (Elsevier, Am-

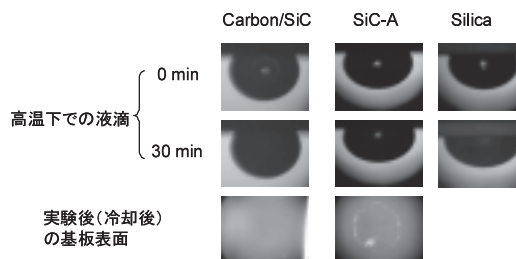


図6 カーボンコート SiC, SiC, シリカガラス上におけるリン酸塩ガラスの変形 (撮影の都合上, 上下反転)

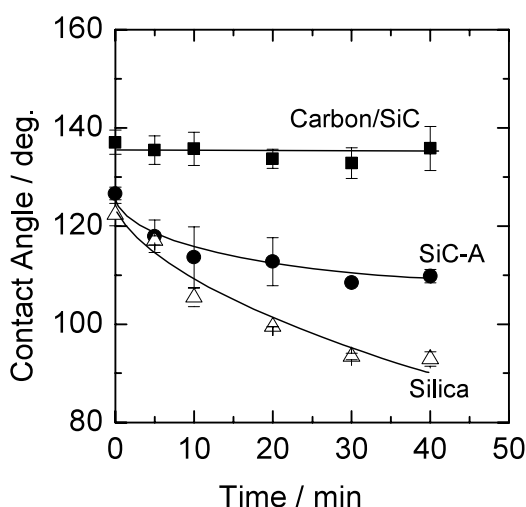


図7 カーボンコート SiC, SiC, SiO<sub>2</sub>上のリン酸塩ガラスの接触角の時間依存性

sterdam, 1988), pp. 315-318.

- 8) R. E. Boni and D. Derge, *Trans. Met. Soc. AIME*, **206** (1956) 53.
- 9) M. B. Volf, *Glass Science and Technology*, **7**, "Chemical Approach to Glass" (Elsevier, Amsterdam, 1984), pp. 88-94.
- 10) Jian-Guo Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 3118.
- 11) Jian-Guo Li, *Rare Metals*, **12** (1993) 84.
- 12) A. R. Miedema, P. F. Chatel and F. R. de Boer, *Physica* **100 B** (1980) 1.
- 13) M. G. Nicholas, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, Vol. 173, *Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials*, edited by L.-C. Dufour, C. Monty and G. Petot-Ervias (Kluwer, Dordrecht, 1989) pp. 393-417.
- 14) Jian-Guo Li, *J. Mat. Sci. Lett.*, **11** (1992) 1551.