

Si/Al-Si, Ni/Al-Ni系による非平衡ぬれ

中江 秀雄*

Nonequilibrium Wetting in Si/Al-Si and Ni/Al-Ni Systems

Hideo NAKAE

Synopsis : Wetting phenomena have been investigated for a long time. The investigation of the wetting phenomena originated from the field of adhesion and waterproof treatment, but the chemical reaction or the mass transfer between liquid and solid have not been considered. In this paper, the influence of the reaction and the mass transfer on wetting were studied.

During the contact angle measurement of metal/metal and ceramics/metal systems at high temperature, we have to take care with interfacial reactions and mass transfer at the interface. The influence of the interfacial reactions and the mass transfer is microscopically inspected on the interface between solid and liquid after the contact angle measurement.

Key words : wetting phenomena ; nonequilibrium wetting ; reactive wetting ; interfacial reaction ; mass transfer.

1. 緒言

ぬれは熔融金属による複合材料の製造や鋳造、メッキ、凝固時の不均質核生成などなど、多くの分野で重要な物性である。ぬれの研究は当初、接着や防水加工の面から¹⁾、水或いは有機物を対象に²⁾、平衡状態を想定して行われてきた。従って固液界面での物質移動や化学反応といった非平衡状態は考慮されてこなかった。しかしぬれの現象を冶金分野で用いると、物質移動や化学反応を無視して論じることは非常に難しい。物質移動や化学反応を伴うぬれの現象は極めて複雑で、未だに完全に理解されているとは言い難い。ここでは、これまでに出された出版物¹⁻³⁾や特集号⁴⁾、解説^{5,6)}などを参考にして、非平衡のぬれに及ぼす化学反応や物質移動の影響⁷⁻⁹⁾(非平衡のぬれ)を取り上げる。

2. ぬれに影響する要因

2.1 非平衡のぬれ

固体と液体が接触し、互いに付着する平衡状態での物性を“ぬれ”という。そこでぬれは液滴が固体表面上にあり、a) 固液間で物質移動がなく、初めから固液が平衡組成になっている場合(平衡のぬれ)と、b) 固体から液体に物質移動がある場合(非平衡のぬれ、Fig. 1)がある。

“ぬれ”とは固体と液体と気体の3相が関与する物性(3つの界面エネルギー、 $\gamma_{L/V}$: 液体の表面エネルギー(表面張力)、 $\gamma_{S/V}$: 固体の表面エネルギー、 $\gamma_{S/L}$: 固体と液体の界面エネルギーのバランス)である。この3相が関与する点を三重点、

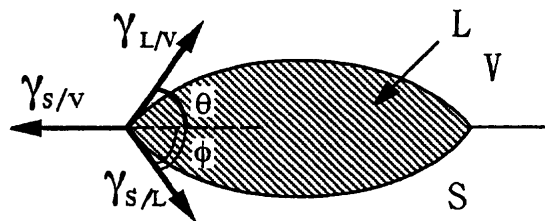


Fig. 1. Model of a sessile drop for nonequilibrium system. [Initial liquid is not saturated with the solid.]

或いは3相線(three phase line, triple line, contact line)と呼んでいる¹⁰⁻¹²⁾。即ち、この点でx軸方向だけ(正確には平面内のx、y軸方向)のエネルギーバランスにより、接触角 θ は次式のように表わされている。

$$\gamma_{S/V} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \cdot \cos \theta$$

しかし非平衡のぬれの場合、1) 固体から液体に物質移動がある場合には、液体の濃度変化に伴って $\gamma_{L/V}$ は変化するし、2) 固液界面で化学反応が生じる場合には固液界面が変化し、従って $\gamma_{S/L}$ も変化する。また、ぬれは平衡状態の物性として取扱われており、固体の表面が液体の蒸気と平衡に到達していなければならず、当然のことながら $\gamma_{S/V}$ も変化するであろう。この固体の表面エネルギーは、真の固体の表面エネルギー(物性値)とは異なる¹³⁾。更には、x軸方向とy軸方向(Fig. 1)のエネルギーバランスを考える必要があり、Neumannの三角形を用いることが必要になる^{14,15)}。

2.2 改良型静滴法によるぬれの測定

金属分野でのぬれの測定は主として静滴法で行われてき

た。通常はこの測定法では固体の上に液体試料を載せ、そのままの状態加熱・溶解することで接触角の測定を行っている。しかしこの方法で非平衡系のぬれの測定を行うと、昇温時に固液間での物質移動や界面反応が生じ、初期のぬれを正確に論じることができない、という欠点を有している。そこで筆者らは、所定の温度で液体試料を固体の上に滴下させるという、改良型の静滴法¹⁰⁾を用いている。測定装置の液滴滴下部の概要をFig. 2に示す。

この方法では、アルミナ製の滴下管の先端に直径0.5mmの穴をあけ、その中で固体試料を溶解する。滴下管の直下

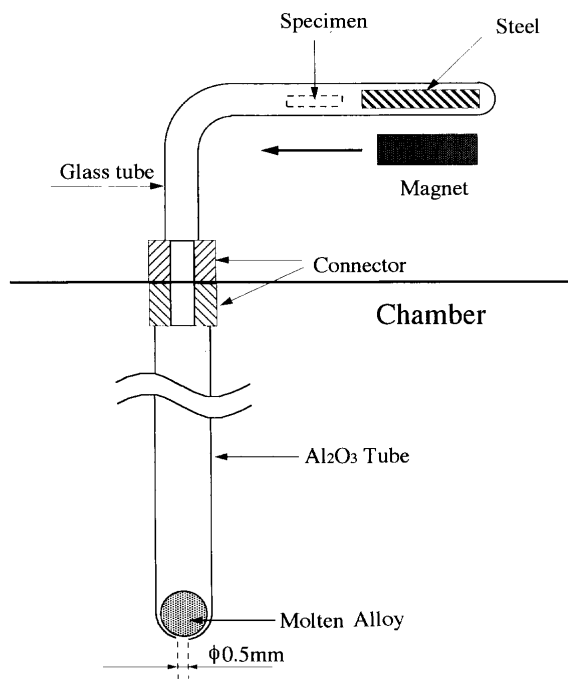


Fig. 2. Schematic illustration of dropping device for the improved sessile drop method.

に固体試料を置き、所定の温度で液体試料を固体試料の上に滴下し、測定を開始する。このような手法で、初期ぬれ(接触角の変化)に及ぼす物質移動や界面反応の影響を詳細に論じることができる。

これまでのぬれ測定は真空下で行われていることが多い。この場合には蒸気相の平均自由行程が長く、固液界面近傍で固体表面が液滴の蒸気と平衡に到達するには長時間を要するか、或いは液相の蒸気圧よりも真空度が高い場合には、物理的にもその平衡状態が達成されることはない。従って著者らはこれらの測定は1気圧下で行っており、液体の蒸気により固体表面の変質も論じることができると考えている。このため筆者らの実験では特別な場合を除いて測定雰囲気は真空を用いていない。

3. 物質移動・化学反応を伴うぬれ

物質移動・化学反応を伴うぬれのモデルとしてはAksayらのモデル⁷⁾が著名である(Fig. 3に示す)。a)は測定開始時の固体が液体に未飽和のモデル図で、固液界面に反応を生じ反応相を形成する。この場合には時刻 t_1 で、左図では反応相と液相の先端が一致し、右図では反応相が先行している。従って左図の三重点は実は、固体/反応相/液体/気体の四重点になり、右図では反応相/液体/気体の三重点であり、左右では接触角は異なる。そして平衡状態は t_∞ であり、右図と同じ形態を取ることになる。 t_0 から t_∞ までの間に、反応の進行とともに接触角の経時変化が生じる。このような現象は実際に実験で確認されている^{8,16,17)}。

b)は測定開始時の液相が固相に未飽和の場合で、固相から液相への物質移動が生じる。従って液相の濃度変化に応じて接触角も変化するはずである。Aksayらは、実際のぬ

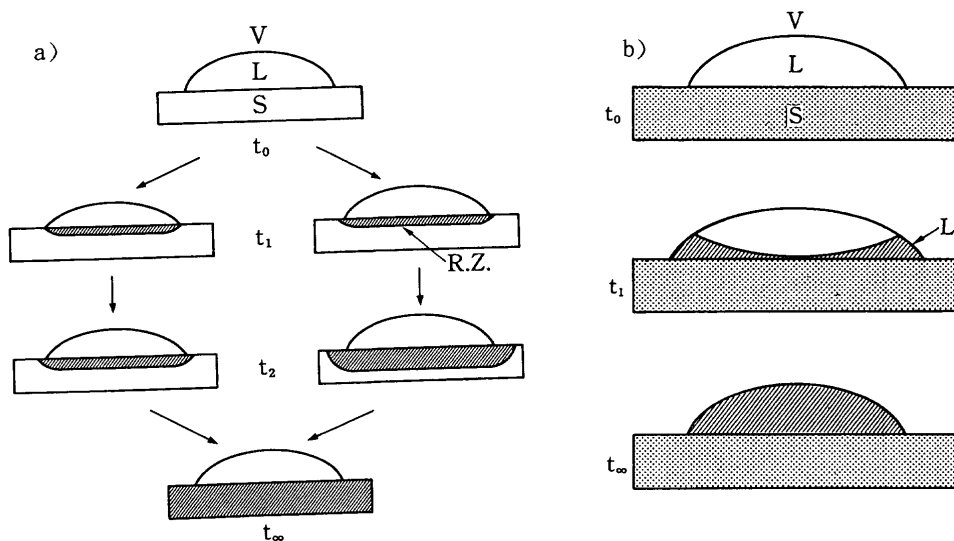


Fig. 3. Aksay's models for changes of contact angles with time.
a) Initial solid is not saturated with the liquid.
b) Initial liquid is not saturated with the solid.

れではこれらの現象は同時に生じることがあり、接触角の変化は極めて複雑になると述べているが、実測値は示されていない。しかしb)のモデルの場合、実際の固液界面の形状はFig. 1のように凹になる筈である。

4. 実験結果及び考察

4・1 Cu/Sn系の非平衡ぬれ

ハンダ合金の代表的な構成元素であるSnと、ハンダ付けされる金属の代表的なCuの系を取上げ、これらのぬれの測定結果の一例を示す。測定は改良型静滴法により、He雰囲気下で573Kで行った。液滴の滴下時を時間“0”とし、時間軸を対数目盛りで接触角の経時変化をFig. 4に示す。ここで、接触角は時間の経過とともに急激に低下し、100sで一定値に到達している。

これらの結果をSn-Cu系の状態図を下に考察すると、573KにおけるSn中へのCuの溶解度は約3 mass%であり、100sの時点でこの値に到達した、と考えられる。一方、573KでCu飽和したSn溶湯と平衡するCu合金は η 相であり、 η 相とは ϵ 相が、 ϵ 相とはCu-8mass%Sn相が平衡する。従ってこの系全体としてはSn-3mass%Cu/ η 相/ ϵ 相/Cu-8mass%Sn相~Cuから構成されているはずである。しかし固体側の反応相は極めて薄く、外見上はCu/Sn-3mass%Cuのぬれのように見える。

4・2 Si/Al-Si系の物質移動を伴うぬれ

Al-Si系は単純な共晶系であり、物質移動を伴うぬれの代表としてSi/Al系を取り上げる。これらの実験は改良型の静滴法で1273Kで行った。測定後の試料の断面形状をFig. 5に示す。この組織は苛性ソーダ水溶液により腐食し、Si/Al-Si融液の界面を現出したものである¹⁹⁾。参考のため、固液界面の位置を矢印で示す。これより、Fig. 1に示したように、物質の移動により固液界面の形状が変化しているのがわかる。

この実験では単結晶Siの(100)面を用い、その上に共晶組成のAl-Si合金を滴下したものである。しかし図より明らか

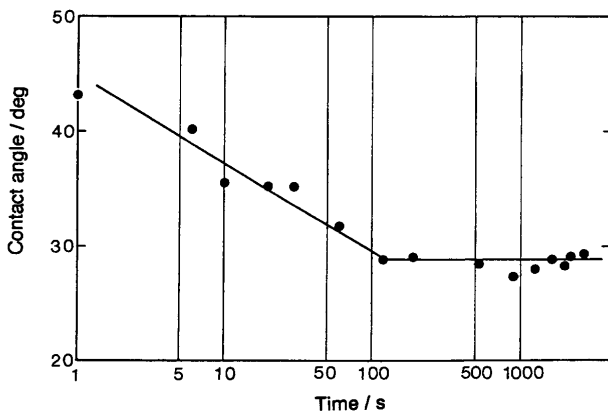


Fig. 4. Change of contact angle with time for Cu/Sn system at 573K.

のように、固気界面はSiの(100)面であるが、固液界面は(100)面から大きくずれている。接触角 θ と ϕ (Fig. 1)を写真から求め、別に測定した $\gamma_{L/V}$ より $\gamma_{S/L}$ と $\gamma_{S/V}$ を算出することができる。しかし $\gamma_{S/L}$ は前述のように特定の面での値ではなく、実験データとしての値は少ない(面により界面エネルギーは変化するため)。そこでこれら一連の実験結果から求めたSi各面の θ と ϕ に関して取りまとめをFig. 6に示す。この図からはSrがこれら接触角に及ぼす影響はほとんどないといえる。しかし0.07mass%Srの添加によりAl-Si融液の表面張力は大幅に低下する¹⁹⁾。この表面張力値から求めたSiの表面エネルギー $\gamma_{S/V}$ は従来報告されている値よりも大幅に小さい。この現象はSiの表面がAlやSrの蒸気により汚染された結果である、と考えている。また0.07mass%程度のSrが $\gamma_{S/V}$ を大幅に低下させていることも明白である。

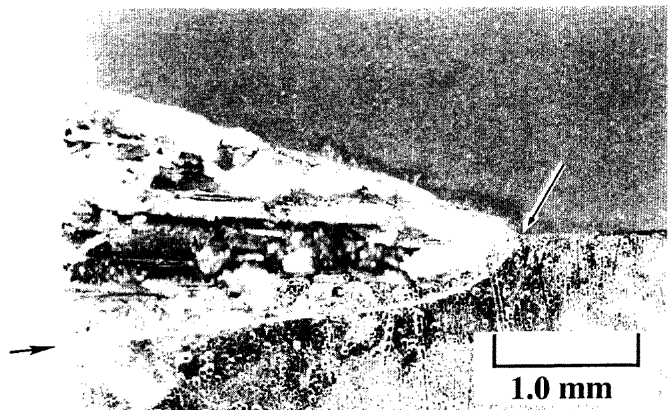


Fig. 5. Solid/liquid interface for nonequilibrium Si/Al-Si system at 1273K.

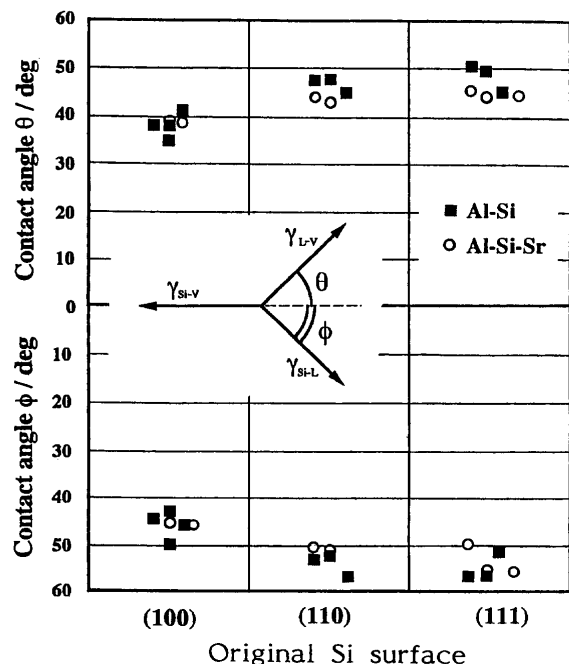


Fig. 6. Influence of Sr on θ and ϕ for nonequilibrium Si/Al-Si systems at 1273K.

Fig. 2 に示した滴下管の先端に予めAl合金中へ溶解する以上の量のSiを置き、その上に共晶組成のAl-Si, Al-Si-Sr合金を落下させ、Siで飽和したAl液滴を用いてぬれの測定を行うと、固液界面の形状は光学顕微鏡で見ると完全に平滑になる (Fig. 7)。しかし接触角 θ はFig. 8 に示すように、両方の系で滴下後100s付近で低下が認められる。これは前述のようにSiの表面が液滴の蒸気により汚染された結果、 $\gamma_{Si/V}$ が変化したと考えるのが妥当であろう。

4・3 Ni/Al-Ni系の化学反応を伴うぬれ-1

Ni/Al-Ni系の実験はNiの上に純AlとAl-19mass%Ni合金の液滴を1073Kで滴下させた。Ni/Al系は状態図からみて1073KでNiと平衡するAl合金の液相はない。これらの実験結果を接触角の経時変化でまとめてFig. 9 に示す。両者の測定温度は同一であり、平衡組成は同一のはずである。しかしNi/Al系の方がNi/Al-19mass%Ni系よりも接触角が小さく、更に1800sを経過した後も両者の値は大幅に異なり、接触角は低下し続けている。これは界面反応が進行中であることを推察させる。即ち、液相は平衡濃度に到達しているが、固液界面の形態或いは固液気界面の三重点の位置の変化は進行中であることが考えられる。

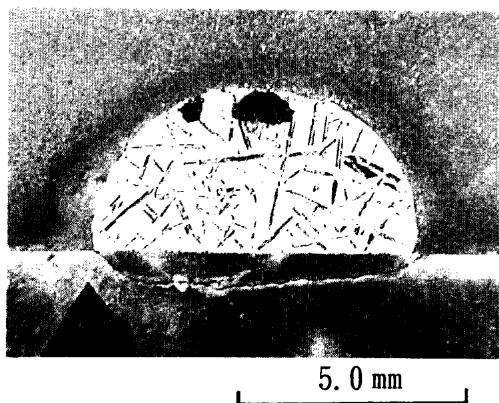


Fig. 7. Shape of Si(100)/liquid interface in equilibrium systems at 1273K.

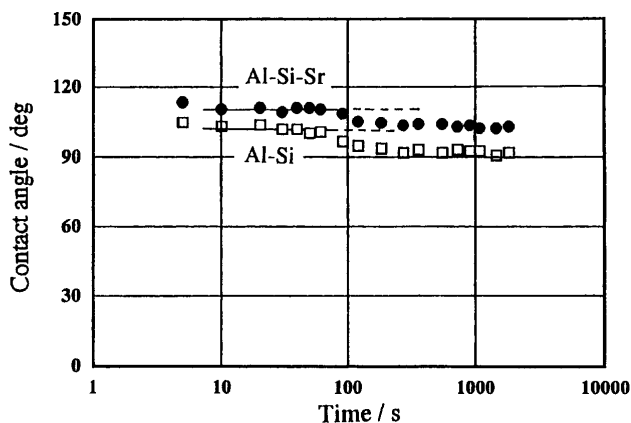


Fig. 8. Change of contact angle for equilibrium Si(100)/Al-Si systems at 1273K.

実験後に試料を切断して固液界面部の組織を観察すると、Fig.10が得られる。これらの試料は、液滴の滴下直後と1800s経過後のそれぞれ2つの試料を観察した。EPMAとX線回折を用いて解析すると、両者ともに固相はNiAl₃/Ni₂Al₃/Niから構成されており、液相はNi飽和したAlと、冷却過程で晶出したNiAl₃から構成されている。1073Kでは状態図からはNi₂Al₃は生成しないはずである。そこでNi₂Al₃の生成原因について触れると、NiとAlの反応熱により、界面温度が瞬間的に1127K以上に到達した結果として生成したものと判断した²⁰⁾。ぬれ測定時の反応相に対する保持時間の影響は単に反応相の大きさの変化に現れているにすぎない。即ち、固相は全てNiAl₃となり、液相はこれと飽和するAl-Ni合金で平衡組成になるが、固相内の拡散が遅く、通常の実験では真の平衡状態を得ることはできない。

これらの状態で更に長時間保持すればNi/Al-Ni系の真の平衡接触角が得られるか、と言う疑問が湧く。測定中にAlの蒸発などによる液滴体積の減少が生じ、接触角が前進から後退に変化する現象があり¹⁶⁾、このような系で平衡接触角を求めるのは容易ではない²¹⁾。

4・4 AlN/Al系の化学反応を伴うぬれ-2

ここでは金属/セラミックスの界面反応について論じることとする。セラミックスの代表例として2種類のAlNを、金属としては純Alを用いた。AlN (B)は通常の焼結材で、Y₂O₃を含有している。AlN (A)はこれに高純度化処理を施した物である。これらの化学組成を次に示す。

高純度材, AlN (A) : 0.11mass%Y-0.30mass%O
通常材, AlN (B) : 2.0mass%Y-4.1mass%O

1373Kにおける接触角の測定結果をまとめてFig.11に示す²²⁾。これよりAlN (A)ではAlN (B)に比べて接触角は大きく、その経時変化が認められない。一方、AlN (B)では接触角もAlN (A)に比べて小さく、更に保持時間200s程度から急激に接触角は低下し始め、3000s付近で一定値に安定する。実験終了後に試料を切断し、固液界面付近を調査すると、

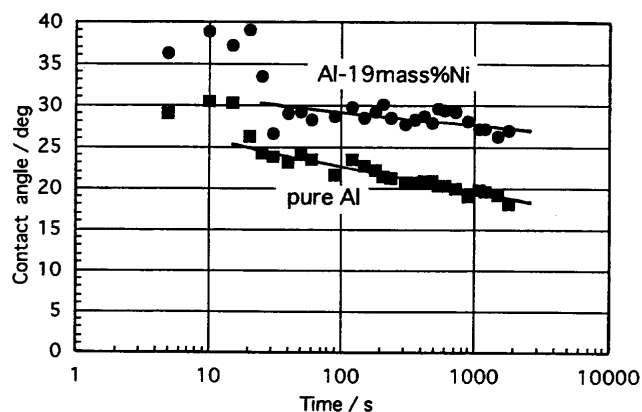


Fig. 9. Influence of original materials on contact angle for nonequilibrium Ni/Al-Ni systems at 1073K.

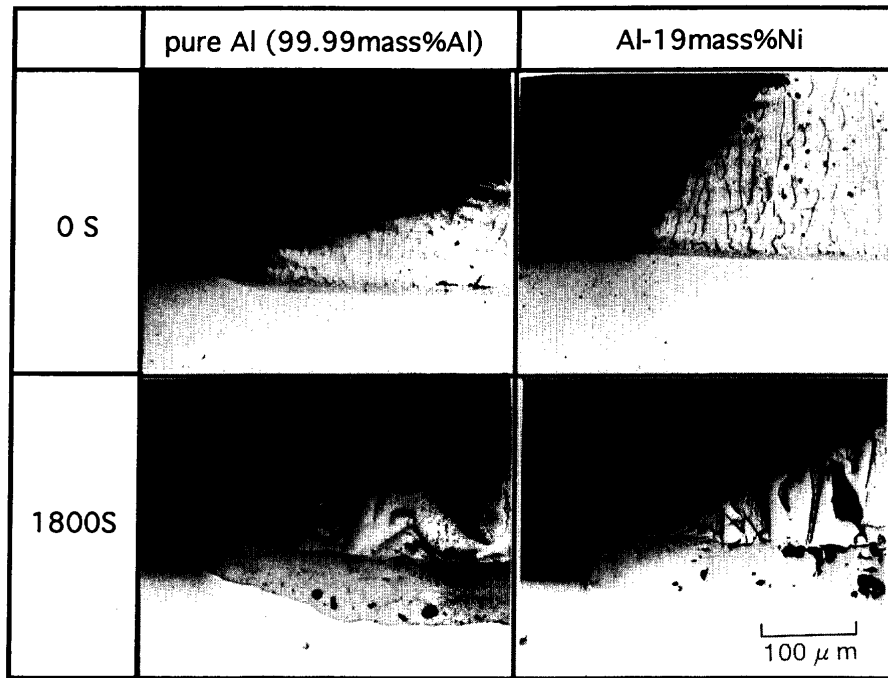


Fig. 10. Influence of original materials on shapes of solid/liquid interface for Ni/Al-Ni systems at 1073K.

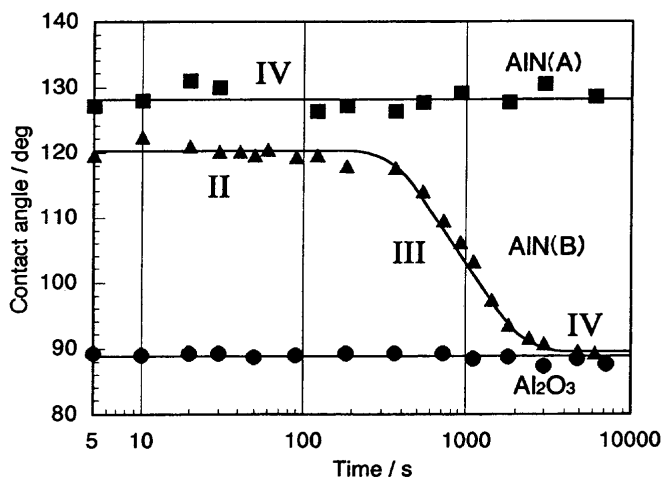


Fig. 11. Influence of chemical reaction on contact angles for AlN/Al systems at 1373K.

AIN(A)/Alの界面には反応生成物は認められず、Al-N系の状態図と一致している。しかしAIN(B)/Al界面は Al_2O_3 で完全に覆われている。更に界面近傍のAIN中にはNは存在せず、Nが存在する領域で粒界に Y_2O_3 の存在がみとめられる。これらの結果より、粒界に存在した焼結助材の Y_2O_3 がAlで還元され Al_2O_3 を形成し、YはAl中に拡散したものと判断した。

AIN(B)/Alの界面はAIN(B)/ Al_2O_3 /Alの界面に変化している。従ってAIN(B)/Alの平衡状態でのぬれ[†]は、 Al_2O_3 /Alのぬれ(接触角)を示すことになる。図中に Al_2O_3 /Alのぬ

れの測定結果を示したが、これらの値は一致している。このようにセラミックス中の不純物元素の存在がぬれの形態を大きく変化させることはMgO/Al系など多くの系で^{8,16,22)}でも経験している。またこのような場合の平衡接触角の扱いについては筆者らの報告²¹⁾をお読みいただきたい。

5. 結言

従来のぬれの概念を拡張して、固液間で物質移動や、化学反応を起こすモデルを用いて非平衡ぬれの現象を論じた。ここではSi/Al系とNi/Al系と、セラミックス/金属の系としてAIN/Al系を選定し、ぬれに及ぼす物質移動と界面反応の影響を検討した。その結果、物質移動と界面反応がぬれに及ぼす影響は極めて大きく、これを無視することはできないことが判明した。このような場合には、実験当初のぬれの系がそのまま保たれていることはない。従って、ぬれの評価には、実験後の試料で固液界面の形状、組成、構造などの調査・検討が不可欠になる。即ち、測定しようとしている系の接触角が測定されたのか、或いは別の系の接触角を測定したのか、などの点を明確にすることが不可欠である。

本研究の一部は、通産省工業技術院重要地域技術開発制度の一環としてNEDOからJSUPに委託された「低損失電力制御素子用高品質結晶材料創製技術開発」の内、JSUPと早稲田大学との再委託研究「溶融Siの表面張力と濡れの測定の研究」の成果である。ここにNEDOとJSUPに謝意を表しま

[†] ここでは単純に平衡と記述したが、正確には擬平衡である。しかし Al_2O_3 相内でのAl, Y, Oなどの拡散が極めて遅いため、平衡として取扱っても大きな誤りは生じないと考えている。

す。

文 献

- 1) Contact Angle, Wettability, and Adhesion: Advances in Chemistry Series 43, American Chemical Soc., (1964).
- 2) Contact Angle, Wettability and Adhesion: ed.by K.L.Mittal, VSP, Utrecht, (1993).
- 3) 玉井康勝: 日本金属学会報, **7** (1968), 592.
- 4) 日本金属学会報, **7** (1968), 545~631.
- 5) 中江秀雄: 軽金属 **46** (1996), 513.
- 6) 野城 清: まてりあ **35** (1996), 522.
- 7) I.A.Aksay, C.E.Hogan and J.A.Pask: Surfaces and Interfaces of Glass and Ceramics, Materials Science Research., Vol.7, (1973), 299.
- 8) H.Nakae, H.Fujii, and K.Sato: Mater.Trans. JIM, **33** (1992), 400.
- 9) 和田次康, 根本 保: 溶接学会誌, **37** (1968), 845.
- 10) C.Huh and S.G.Mason: J.Colloid and Interface, **60** (1977), 11.
- 11) J.Dreich and J.D.Miller: Langmuir, **9** (1993), 619.
- 12) H.Fujii, H.Nakae and K.Okada: Acta Metall., Mater, **41** (1993), 2963.
- 13) M.W.Barsoum and P.D.Ownby: Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems., ed. by J.Pask and A.Evans, Plenum Press., (1980), 457.
- 14) R.E.Johnson Jr. and R.H.Dettre: Surface Colloid Sci., **2** (1969), 85.
- 15) F.Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Capillarität, B.G.Teubner, Leipzig, (1894).
- 16) N.Yoshimi, H.Nakae and H.Fujii: Mater.Trans.JIM, **31** (1990), 141.
- 17) L.Espié, B.Drevet, and N.Eustathopoulos: Metall. Trans.A, **25A** (1994), 599.
- 18) 宋 基敬, 菊地俊史, 吉田 誠, 中江秀雄: 日本金属学会誌, **58** (1994), 1454.
- 19) G.Lang: Aluminium, **50** (1974), 731.
- 20) H.Nakae, H.Fujii, K.Nakajima, and A.Goto: Mater. Sci. Eng., **A223** (1997), 21.
- 21) H.Fujii and H.Nakae: Acta Mater. **44** (1996) 3567.
- 22) H.Fujii, H.Nakae and K.Okada: Metall. Trans.A, **24A** (1993), 1391.