

特別講演

□学術功績賞受賞記念

高温界面物性とその応用

Surface Properties of High Temperature Materials and Their Application

田中敏宏

Toshihiro Tanaka

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻 教授



*脚注に略歴

1 緒言

高温における各種製精錬反応や凝固現象は主として熱力学の法則に基づいて生じるが、現実の材料プロセスでは種々の界面が存在し、また物質とエネルギーが移動する非平衡状態にある。そのため熱力学の理解に加えて、表面張力や界面張力、濡れ性に代表される界面物性と粘度、熱伝導度、拡散係数に代表される移動現象に関する物性に対する理解が新たなプロセスの構築を進めるためには不可欠である。界面物性に関しては、製精錬プロセスにおける溶鋼と介在物との濡れ性をはじめとして、種々の界面現象の理解が重要であることは十分に認識されている。著者らはそれに加えて、動脈系材料プロセスから排出される付加価値の低い各種副生物、例えばスラグなどを高付加価値にする際に何が必要か？ という命題を掲げ、研究活動の一課題としている。環境工学の分野においてエクセルギーを用いた評価が行われるが、その際エネルギーが金属に比べて低い酸化物で、かつ原子またはイオン状態で異種成分が混合しているためにエントロピーの大きな状態にあるスラグは、エクセルギーが非常に低い物質の代表格とされている。もはやこのような材料から付加価値の高いものをつくるのは並大抵ではないが、もし界面を導入し、Fig.1に示すような理想的な形状の微細孔組織を有する材料を作ることができれば、不純物を含む空気や水を浄化させるためのフィルターなどに利用でき、副生物から環境に寄与できる「環境調和型」の材料を創製できることになる。ただし、このような微細組織を例えばピンセットを利用して作ったのでは実用プロセスとして不適当である。そこで、物質の持つ「自発的」変化に起因する「自己組織化」によって微細組織を形成させることが重要となる。その際「界面物性」が大きな

役割を果たす。また、微細孔組織が生じた後、例えば、水などの液体が「毛細管現象」によって自発的に細孔内に入り、吸着や反応が生じることも期待できる。この毛細管現象も我々が日常生活において目にするありふれた「自発的界面現象」である。

本稿では、著者らの研究室で行っている「自発的界面現象」を利用した微細孔組織が関与する材料プロセスの事例を紹介し、高温界面物性の課題を探ってみたいと思う。

2 界面物性とその応用

2.1 特異拡張濡れ¹⁾

鉄基板を空气中で酸化させた後、還元性雰囲気下で再加熱すると、表面の極近傍（例えば80 μm 程度の厚さ）にFig.2のような微細孔組織が生成する¹⁾。この試料の一端にFeとの相互溶解度が小さいCuなどの金属液体を接触させると、その溶融金属は鉄基板の表面を広い範囲で自発的に濡れ広が

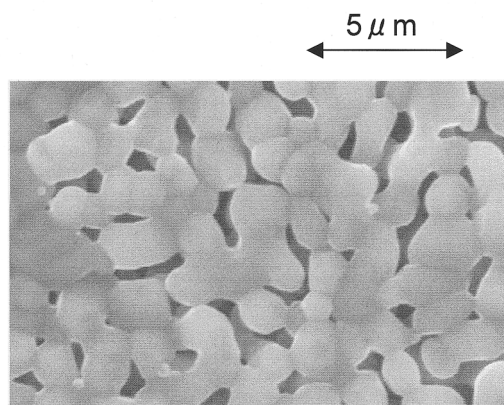


Fig.1 Micro porous structure made of CaO

*昭和55年阪大工学部冶金工学科を卒業後、同大学大学院博士後期課程を60年に修了し、工学博士の学位を取得している。阪大工学部冶金工学科（現マテリアル生産科学専攻）の助手、助教授を経て、平成14年10月に教授に就任し、現在に至っている。

る。複雑な形状をした材料の表面においてさえ、まるでめっきしたように広がることから著者らはこの現象を「特異拡張濡れ」と呼んでいる¹⁾。上述の表面微細孔は互いに3次元的に繋がっているため毛細管現象によって熔融金属が濡れ広がる。毛細管現象が理想的に生じる「連続的に繋がった微細孔組織」がなぜ生じるのかについては、その詳細は十分にわかっていない。3次元的に繋がっていることは、例えば液体Agを表面に特異拡張濡れさせて、その後酸溶液で基板の鉄を溶解・除去するとFig.3に示す薄膜が得られ、その組織が3次元的に繋がった微細孔組織であることから確認できる¹⁾。ここでAgの微細組織が鉄基板上の細孔であった部分に相当している。上記の一連の現象はすべて界面が関与する自発的現象である。

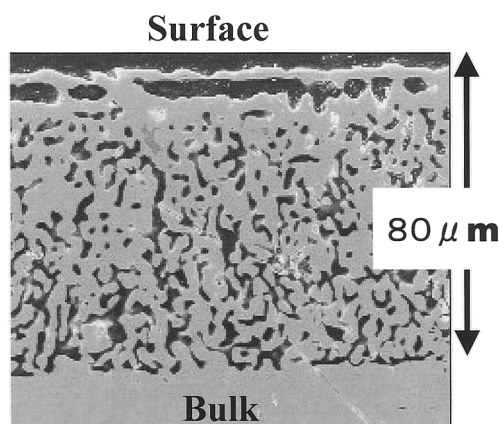


Fig.2 Porous layer formed at a surface of Fe substrate

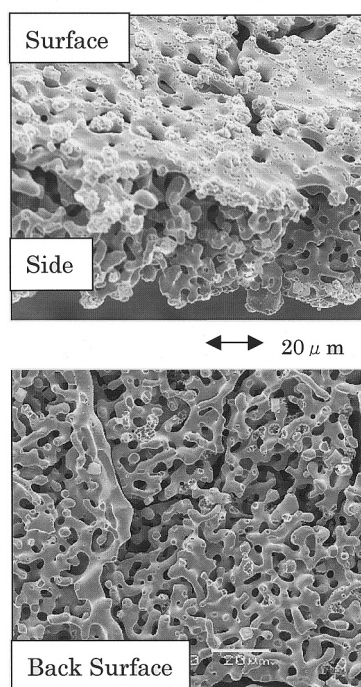


Fig.3 Porous Ag thin film

2.2 ガラスの分相²⁾

前述の例は金属を対象としているが、ガラスの場合には過冷却状態のガラスが2つの相に分離する「分相」と呼ばれる界面現象が知られている。特に「スピノーダル分解」が生じる場合には、2つの相がナノサイズからミクロンサイズで互いに絡み合ったFig.4のような組織が生成する。 B_2O_3 を含む系では片方の相を酸溶液で溶出、除去することができ、微細孔組織のガラス材ができる。著者らはスラグなどの多成分系物質から上記のスピノーダル分解とその後の微細孔材の創製を目指して、熱力学データベースを利用して多成分系酸化材料において分相が生じる温度・組成域の予測ができるシステムの構築を進めている²⁾。この場合にも副生物などから不純物除去のためのフィルターなどを作製することを目標としている。この分相組織の形成も酸化物ガラスの2相間の界面エネルギーが関与していると考えられるが、界面エネルギーそのものの定義、その評価については十分な理解は得られておらず今後の大きな課題である。

2.3 Capillary Refining³⁻⁵⁾

通常固体物質を化学反応に利用することは拡散が律速するために避けることが多いが、毛細管現象による微細孔中への液体の浸透現象を利用すれば、固体が反応物質であってもその反応速度は十分に大きいことが期待できる。著者らは液体中の不純物を固体内の細孔に浸透させて除去・固定化する「Capillary Refining」という精錬手法を提案している³⁻⁵⁾。先に示したFig.1は溶鉄の脱磷・脱硫に対するCapillary Refiningに適した固体CaOを模索している過程において $Ca(OH)_2$ の粉体を利用して試作したCaOからなる微細孔組織材料である⁵⁾。脱磷反応の場合には、酸素源の供給を必要とするが、溶鉄との界面に生成させた熔融スラグと共に磷や硫黄成分を固体CaO内に浸透・固定化できることを確認している。現在、微細孔固体CaOの外側表面を改質させて、理想的なCapillary Refiningを生じさせるフラックスの検討を進めている。溶鉄との界面を通して熔融スラグ側に入って

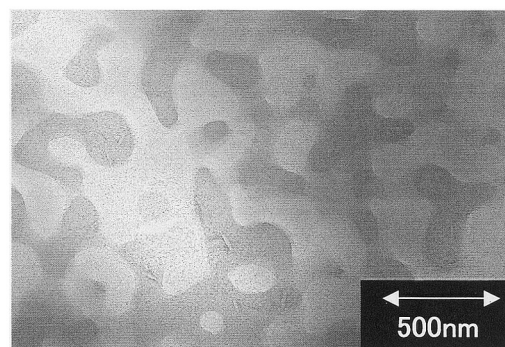


Fig.4 Microstructure of spinodal decomposition of SiO_2-Na_2O base glass

きた燐や硫黄成分が毛細管の奥に達して、CaO 表面に固定されるまでの詳細な過程はよくわかっていない。ただし、上記の微細孔固体CaOの組織形成や、不純物を含んだ熔融スラグの毛細管現象による浸透も界面が関与する自発的現象である。

2.4 ナノ粒子金属・合金における融点降下⁶⁻⁹⁾

前節までに述べた微細孔組織の生成や毛細管現象とはやや性質が異なるが、表面物性が大きく関与する典型的な現象として「ナノ粒子金属・合金」の融点降下現象をあげることができる。自由エネルギーに対して表面・界面エネルギーの寄与を考慮すると次式が得られる。

$$dG = PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad \dots\dots\dots (1)$$

上式において、 G ：自由エネルギー、 P ：圧力、 V ：体積、 S ：エントロピー、 T ：温度、 μ_i と n_i ：成分 i の化学ポテンシャルとモル数、 σ ：表面または界面エネルギー、 A ：表面積または界面積である。また、右辺第4項の表面エネルギーの寄与 $dG_{\text{Surface}}/J \cdot \text{mol}^{-1}$ は、半径 r の球に対して、モル体積 V を用いて次式のように記述できる⁶⁻⁸⁾。

$$dG_{\text{Surface}} = \frac{2\sigma V}{r} \quad \dots\dots\dots (2)$$

著者らは、熔融金属・合金さらにはイオン性混合融体の表面張力の推算を行っているが¹⁰⁻¹²⁾、任意の組成および温度に対して溶体の表面張力を推算できる場合には、上の(1)、(2)式にバルクの熱力学量と表面エネルギーを考慮して、種々の大きさの球(半径： r)に対する液相および固相の各温度における自由エネルギー曲線を描くことができる。さらに共通接線の原理を利用すれば微小粒子系の平衡状態図を作成できる⁶⁻⁸⁾。Fig.5は一例としてCu-Pb合金の平衡状態図がナノサイズになるとどのように変化するかを示している^{6,8)}。一般に純金属の融点はナノ粒子になると低下し、ま

た合金の液相線温度も低下する。以上は熱力学的計算例であるが、液相線温度が降下することをSn-Bi系のナノ粒子合金を利用して電子顕微鏡内で直接観察により確認している⁹⁾。この液相線温度の降下は表面エネルギーが影響する特徴的な現象のひとつである。ただし、上記のナノ粒子の融解現象を直接観察した結果、ナノ粒子の内部に固相-液相界面が観察できた⁹⁾。上記の計算には固液界面エネルギーは考慮していないため、上述の計算結果は実は不完全な状況にあることが明らかとなっている。しかしながら、仮に固液界面を考慮したナノ粒子の相平衡の計算式を導出したとしても、残念ながら現状では任意の合金系に対して液相線・固相線に沿う温度・組成域に対する固液界面エネルギーのデータはほとんどなく、かつその推算式は導出されていない。このように、表面・界面エネルギーに関しては、基本的な物性値の情報が欠如し、またそれを推算することすらできない状況にある。

上記の固液界面エネルギーは金属結合という同種の結合様式の界面を有する場合である。一方、溶鉄-熔融スラグや、溶鉄-固体酸化物の界面のように異種結合様式の界面が存在する場合の界面エネルギーについては実験値は報告されているが、任意の系に対して表・界面エネルギーを推算することは現状ではできない状況にある。熔融金属・合金に対して表面に酸素が吸着する場合の表面張力の評価については新たな展開もなされつつあり¹³⁾、表界面の理解が進むことが期待されるが、上記の各種界面物性値の精密な測定方法の確立と情報の蓄積、さらには推算手法の構築は今なお大きな課題である。

3 結言

本稿では界面物性を中心に著者の研究室で行っている研究例をいくつか紹介した。界面現象は、自発的变化を伴うことが多く、温度や組成などのマクロな環境を調整して、微細な物質構造とその現象を制御できる場合がある。ただし、そのプロセスの設計に対して必要となる表面・界面エネルギーの推算は現状では満足に実施できない状況にある。界面物性以外の物性値もプロセスの構築には勿論不可欠である。例えば粘度に関しては、種々の推算モデルの提案がなされているが¹⁴⁾、著者らはニューラルネットワークを利用した新たな計算手法を最近試みている。詳細は下記の文献¹⁵⁾をご参照いただきたい。

著者は学生時代に「鉄冶金学」という学問体系に魅せられた一人である。残念ながら公に「冶金学」という言葉を使うことは少なくなったが、未だ達成できていない界面物性値の予測と界面現象のさらなる理解を進め、熱力学をはじめとする種々の高温物性を駆使して新規の材料プロセスを構築でき

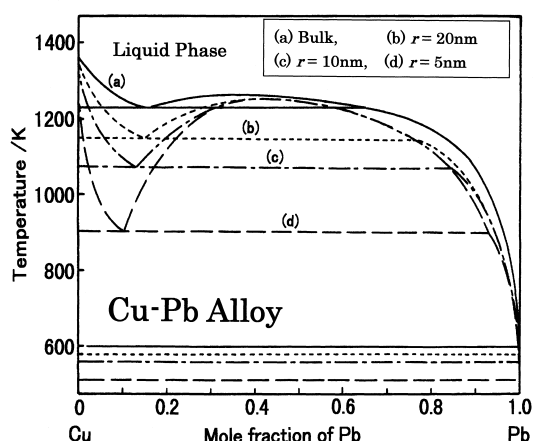


Fig.5 Phase Diagram of Nano-sized Cu-Pb Binary Alloy

れば、「21世紀のメタラジー」として改めて冶金学のすばらしさが次世代を担う若い人たちを魅了することを期待している。著者自身本稿で述べた考えに対して新たなご批判をいただいて更なるステップを踏み続けたいと思う。

本稿で述べた「高温融体の物性とその応用に関する研究」は学内外の恩師、諸先輩の先生方からのご指導、さらには研究室のメンバーとの共同研究の賜物であり、心から謝意を表します。

参考文献

- 1) N. Takahira, T. Tanaka, S. Hara and J. Lee : Materials Transactions, 46 (2005), 3008.
- 2) M. Suzuki and T. Tanaka : ISIJ Int., 46 (2006), 1391.
- 3) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda and K. Marukawa : ISIJ Int., 41 (2001), S70.
- 4) T. Tanaka, M. Ueda, Y. Ogiso and K. Marukawa : Proc. ASIA STEEL International Conference 2006, Fukuoka, Japan, (2006), 460.
- 5) 大町優史, 上田満, 田中敏宏 : 材料とプロセス, 19 (2006), 118.
- 6) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., 92 (2001), 467.
- 7) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., 92 (2001), 1236.
- 8) T. Tanaka, J. Lee and N. Hirai : Chemical Thermodynamics for Industry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, ed. by T.M. Letcher, (2004), 209.
- 9) J. Lee, T. Tanaka, H. Mori and K. Penttila : JOM, (2005), 56.
- 10) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back : ISIJ Int., 46 (2006), 400.
- 11) M. Nakamoto, A. Kiyose, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen : ISIJ Int., 47 (2007), 38.
- 12) M. Nakamoto, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen : ISIJ Int., 47 (2007), 211.
- 13) 吉川健, 山本耕司, 田中敏宏, 森田一樹 : 高温学会誌, 39 (2006), 289.
- 14) M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka : ISIJ Int., 45 (2005), 651.
- 15) M. Hanao, M. Kawamoto, T. Tanaka and M. Nakamoto : ISIJ Int., 46 (2006), 346.

(2007年5月9日受付)