



# 躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

## 高温物性を基軸として

Researches Based on High Temperature Chemico-physical Properties

中本将嗣 大阪大学  
Masashi Nakamoto 低温センター  
助教

### 1 はじめに

この度は研究について紹介する機会を与えていただき心より感謝申し上げます。鉄鋼業をはじめとする高温材料プロセスでは操業の指針として材料の高温物性の理解が必要とされ古くから高温物性の研究が精力的に進められており、筆者も高温材料の界面物性や粘度などに関わる研究を行ってきた。本稿では界面物性に焦点を絞り現在までの成果を顧み、これからの研究について考える場とさせていただきます。

### 2 界面物性の高精度測定・推算

筆者の研究は大阪大学工学部材料開発工学科界面制御工学領域の原茂太先生の研究室での熔融金属の表面張力の測定から始まった。物質の表面や他の物質との界面でおこる界面現象は、上述のように金属精錬プロセス、素材製造は勿論のこと、エレクトロニクス、医学、医療、生化学まであらゆる分野において重要視されていることは周知の事実である。このようなことから界面現象の理解のために界面現象を支配する表面張力や界面張力などの界面物性の測定が古くから数多くなされてきたが、各測定法には固有の誤差が残存している。そこで基板上の液滴形状から液滴材料の表面張力を測定する

静滴法と呼ばれる手法に注目し、同方法における液滴の形状や大きさの表面張力の測定値への影響をシミュレーションした。その結果、扁平した大きい滴の利用により測定精度が向上することが明らかとなり、Fig.1 a) に示す静滴法での基板の代わりに大きな液滴を支持することが可能な坩堝を利用する『大滴法』を提案した (Fig.1 b))。実際に種々の液体金属で大滴法による測定を行い、測定精度の向上を実現した<sup>1,2)</sup>。

静滴法は表面張力のみならず液体中の液滴の形状から液体と液体の界面張力を算出する際など幅広く利用されているが、同手法において常に液滴が液滴を保持するための基板などと接触し、液滴が基板表面の粗度に影響を受け、液滴が真の形状から歪み正しい液滴形状を得られず、測定精度が低下することが課題となっている。そこで筆者はFig.2に示すように液体中に浮遊させた液滴を用いて、その液面下の液滴形状からの界面張力を算出する手法を検討し、『Floating drop method』を新たに提案した<sup>3)</sup>。浮遊させた液滴の場合、接触する物質は存在せず、真の液滴形状が観察可能であり、既存の

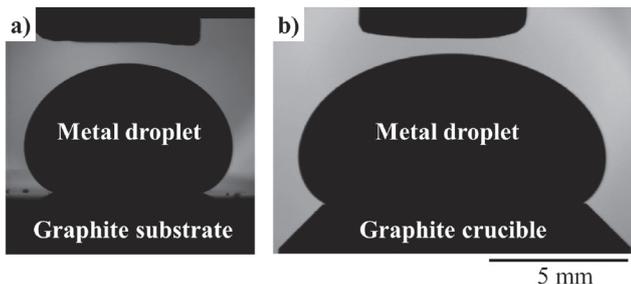


Fig.1 Images of a) sessile drop method and b) large drop method.

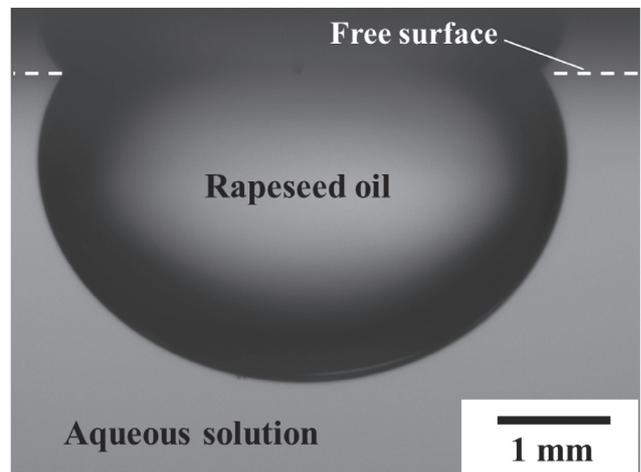


Fig.2 Floating rapeseed oil in aqueous solution.

静滴法と比較して測定精度の格段の向上が期待される。液体に浮遊させた液滴の形状から液体と液体の界面張力を測定する同手法は、水溶液-油系<sup>3)</sup>でその測定手法の確かさを確認すると共に熔融塩-液体金属系<sup>4)</sup>にも適用範囲を拡げている。

液体に限らず固体金属の表面張力に関しても多相平衡法という手法を改良し、高精度での測定手法を提案した<sup>5,6)</sup>。対象とする金属において固相、液相、蒸気および系内の雰囲気との4つの相の表面、界面または粒界のエネルギーのバランスにより形成される4つの角度(接触角、3つの二面角)を測定することにより、固体の表面張力を決定する多相平衡法は古くから知られている方法である。複数の角度測定を行う同方法は、各角度測定に内在する測定誤差の蓄積により、最終的に求められる固体の表面張力も大きな誤差を持つことになる。筆者はシミュレーションにより最終的に求められる固体の表面張力に大きく影響する角度測定を抽出し、同測定の誤差を低減することにより固体の表面張力の測定精度を向上させた。具体的には固体金属Cuの表面張力測定に対して、表面の結晶粒界で形成される2面角の測定が大きな誤差の要因と予測されたため、原子間力顕微鏡を角度測定に導入し、信頼性の高い固体金属Cuの表面張力値を獲得した(Fig.3)。

製鉄・製鋼工程などの鉄鋼プロセスで重要となる物質の物性は高温下での測定が必要であり、実験環境的・時間的制約により物性の測定とともに物性を推算するモデル式の提案も数多くなされている。筆者も上述の界面物性の高精度測定手法の開発に加えて、界面物性の推算に関する研究にも携わってきた。熔融シリケートの表面張力については、Butlerの式に基づきイオン半径比をパラメータとした新しい式を導出し、多元系の熔融シリケートについてその実験値を再現する

結果を得ている<sup>7,8)</sup>。また、多元系の熔融シリケートの表面張力に対してニューラルネットワークによる推算も試み高い精度での実験値の再現を実現している<sup>9)</sup>。

### 3 界面物性を基軸として

上述のように界面物性測定・推算の研究を進める一方で、高温材料の物性を基軸とした発信ができないかということに関して模索してきた。このきっかけとなったのは学生時代に高温融体物性の立場から高効率プロセスを考えるという機会に恵まれたことであった<sup>10,11)</sup>。それは各種高温融体物性を利用したプロセスを考える際、それぞれの物性利用に伴うエネルギー効率が次式で定義され、

$$\text{効率} = \frac{\text{(取り出せるエネルギー (得られる効果・反応への寄与))}}{\text{(投入エネルギー (駆動力))}}$$

各種高温融体物性を精錬プロセスにおいて利用し、何らかの混合、分離、化学反応などへの寄与を期待するためには、それぞれの物性に特有の駆動力を与える必要があるというものである。例えば、液体の混合を攪拌機で行う場合には、対象とする液体の粘度に応じて外部から攪拌動力を加える必要がある。一方で、密度を対象とする場合にはメタルとスラグの分離など特別な外力を必要せず、自発的に生じる毛細管現象や濡れに代表される界面物性も密度と同様に投入エネルギーを必要とせず、省エネルギーの観点からも有効な物性と言える。このような観点から筆者は濡れ性を利用したプロセスとして「濡れ性の転換を利用したFe粒子の創製」の考えに至っ

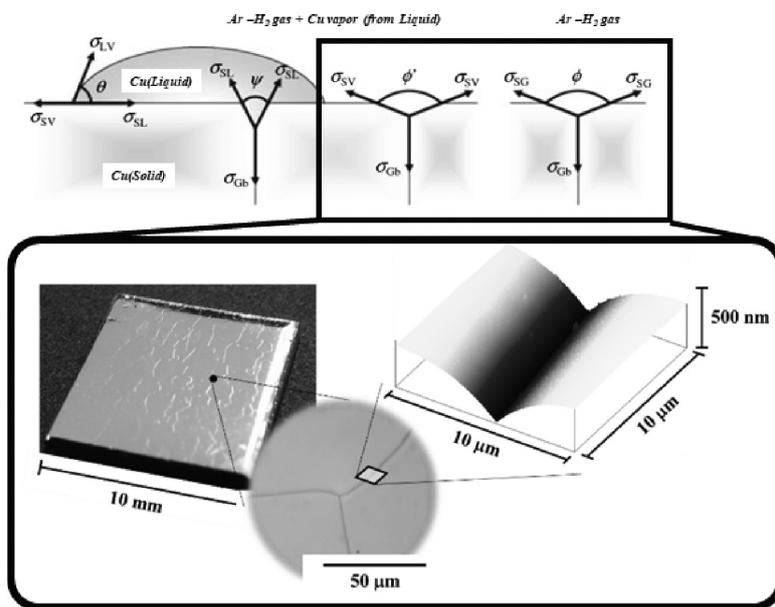


Fig.3 Improved multi-phase equilibrium method.

た<sup>12)</sup>。Fig.4にFe粒子の形成メカニズムを示す。FeSとCaO多孔体を出発原料として接触させると熔融FeSはCaOと濡れるため熔融FeSはCaO多孔体中の粒界や粒子間に毛細管現象により浸透する。浸透すると同時にCO雰囲気下では $FeS + CaO + CO \rightarrow Fe + CaS + CO_2$ の反応が生じ、反応前とは逆に液体FeとCaSが濡れなくなるため液体Feが逆の毛細管現象により粒界より大きなCaSの粒子間のみ存在することになり、粒子間でFe微粒子が形成される。同研究ではプロセスの提案とともに、実験的に数 $\mu m$ のFe微粒子の作製に成功している。

界面物性が関わる現象の理解も物性を基軸とした発信の一つであり、連続鑄造プロセスの浸漬ノズルのアルミナ介在物凝集による閉塞におけるアルミナ介在物の凝集への界面物性の関わりについて研究する機会をいただいた<sup>13)</sup>。同研究においては、熔融鉄中のアルミナ粒子の凝集(焼結)を調べる手法を考案し、熔融鉄中のアルミナ粒子の焼結が気相中の焼結より速くなることを実験的に明確にした。この溶鉄中の焼結速度の促進はアルミナに溶鉄が濡れないことに起因するとし、焼結部であるネックからの溶鉄の排出で生じる毛細管力がアルミナ粒子同士を押し出す力として働くと考え(Fig.5)、焼結の式に同圧力を導入することにより溶鉄中のアルミナ粒子の焼結挙動を再現する焼結式を提案している。

最近では、「高度循環製鉄に向けた鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究会(主査:大阪大学(現:富山大学)小野英樹先生)に参画し、物性と熱力学データとの関係を見つめ直すきっかけを得た。従来から熱力学データベースを用いて状態図のみならず表面張力や粘度などの物性が計算されているが、従来手法とは逆の方向性を見出し、熱力学データベースに基づく熔融合金の表面張力の算出に用いられるButlerの式を修正し、高温融体の物性値である熔融合金の表面張力から熱力学データを算出する手法を提案した<sup>14)</sup>。提案手法に基づき、種々の熔融2元系Fe合金の表面張力から1873 Kにお

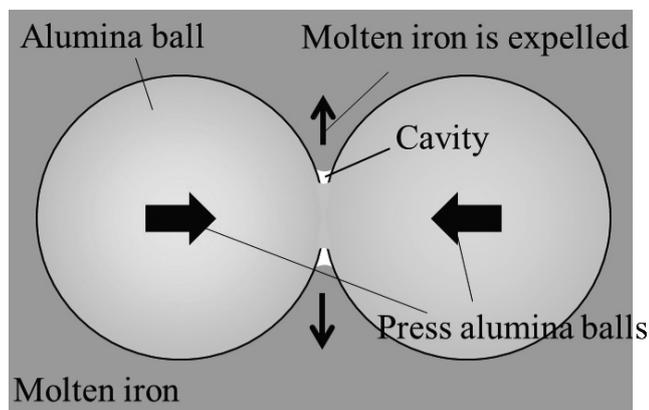


Fig.4 Illustration of improvement of sintering between alumina balls due to non-wettability between molten iron and alumina ball.

ける無限希薄溶Fe中の溶質元素の活量係数を求めることが可能となった。近年、非接触により不純物の影響を最小限にした浮遊振動法による金属、合金系の表面張力の測定が増加しており、従来測定できなかった反応性の高い金属、合金に対しても測定が行われるようになってきている。提案した方法は熔融合金の表面張力の測定が可能なすべての合金系に適用できるため、現存の熱力学的データの測定法では原理上不可能であった合金系での熱力学データの蓄積に繋がることが期待される(Fig.6)。

## 4 終わりに

上記成果は私個人の力ではなく様々な先生方、学生との出会いにあったと考えている。学生時代には大阪大学で原茂太先生(学部)、碓井建夫先生(博士課程前期)、田中敏宏先生(博士課程後期)の研究室で学ばせていただき、学位取得後はFinlandのHelsinki University of Technology(現Aalto University)でLauri Holappa先生の研究室で2年間過ごした。帰国後は山本高郁先生の下、大阪大学の大阪大学一住友金属(合併後は新日鐵住金)(鉄鋼元素循環工学)共同研究講座で7年半所属し、また、京都大学の安田秀幸先生の研究室にも半年間お世話になった。その後も内閣府主導の戦略的イノ

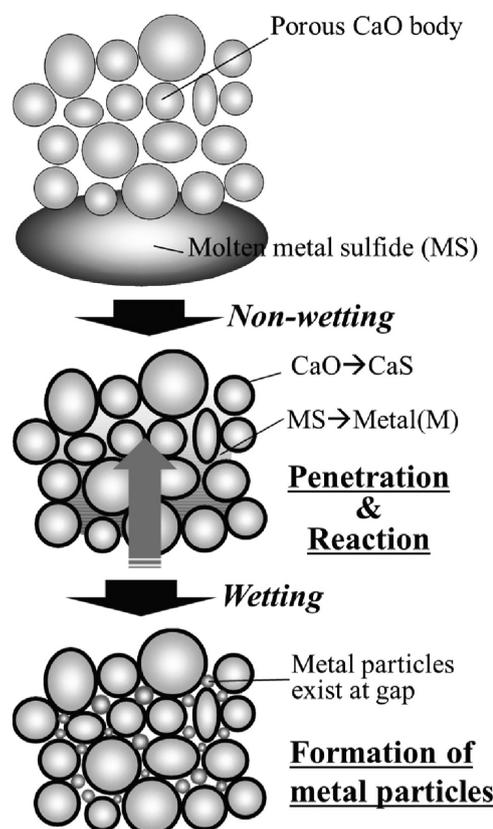


Fig.5 Mechanism of fabrication of metal particles by wettability conversion.

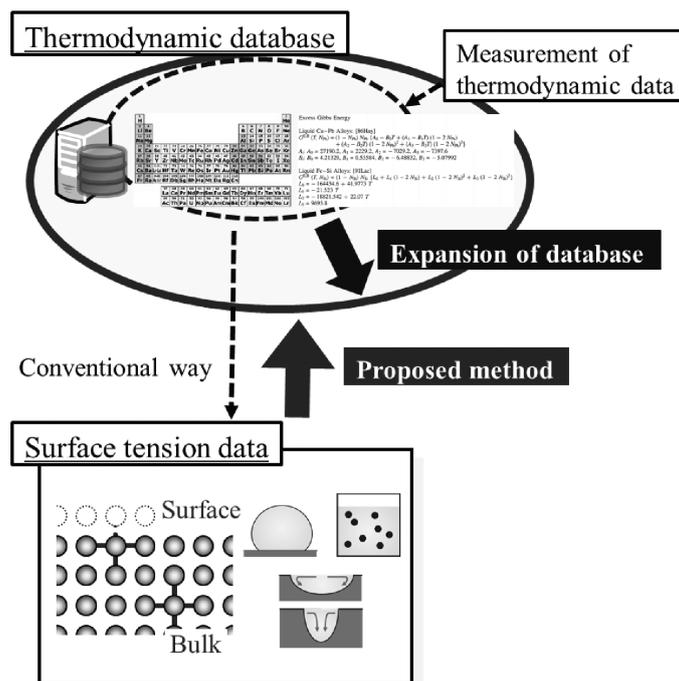


Fig.6 Concept of proposed method for calculating thermodynamic data based on surface tension data.

バージョン創造プログラム (SIP) /革新的設計生産技術「三次元異方性カスタマイズ設計・付加製造拠点の構築と地域実証」のプロジェクト (大阪大学 掛下知行先生 (2014-2017)、田中敏宏先生 (2018)) で大阪大学 異方性カスタム設計・AM (3D プリンター) 研究開発センターで専従で活動 (現在も兼務) するとともに、2015年2月からはこれまで研究してきた高温とは真逆の低温を扱う大阪大学 低温センター (中谷亮一先生) に所属 (現職) しながら田中敏宏先生の研究室で高温物性の研究を続けている。傍目から見ると地に足のつかない研究生生活ではあるが常に新しい刺激を受け考え方を活性化させてこられたのではと思っている。2019年度から『多相流体の流動理解のためのスラグみえる化』研究会 (主査:九州大学 齊藤敬高先生) へ参画させていただくことになっており、同研究会のキャッチフレーズである「みる」という新しい視点でこれまでの高温物性研究を更に深めそうであり、この好機を存分に活かして研究の幅を広げていければと考えている。また、今後も様々な人との関わりの中で高温物性を基軸とした新しい発信ができないかを模索していきたい。

参考文献

- 1) T.Tanaka, M.Nakamoto, R.Oguni, J.Lee and S.Hara : Z. Metallkd., 95 (2004), 818.
- 2) J.Lee, A.Kiyose, S.Nakatsuka, M.Nakamoto and T.Tanaka : ISIJ Int., 44 (2004), 1793.
- 3) M.Nakamoto, T.Tanaka and T.Yamamoto : Colloid.

Surf. A, 529 (2017), 985.

- 4) 中本将嗣, 笠井夕子, 田中敏宏, 山本高都 : CAMP-ISIJ, 27 (2014), 659.
- 5) M.Nakamoto, M.Likukkonen, M.Friman, E.Heikinheimo, M.Hämäläinen and L.Holappa : Metall. Mater. Trans. B, 39B (2008), 570.
- 6) M.Nakamoto, M.Liukkonen, M.Friman, E.Heikinheimo, M.Hämäläinen, L.Holappa and T.Yamamoto : Scr. Mater., 62 (2010), 871.
- 7) M.Nakamoto, A.Kiyose, T.Tanaka, L.Holappa and M.Hämäläinen : ISIJ Int., 47 (2007), 38.
- 8) M.Nakamoto, T.Tanaka, L.Holappa and M.Hämäläinen : ISIJ Int., 47 (2007), 211.
- 9) M.Nakamoto, M.Hanao, T.Tanaka, M.Kawamoto, L.Holappa and M.Hämäläinen : ISIJ Int., 47 (2007), 1075.
- 10) 田中敏宏, 中本将嗣, 原茂太, 丸川雄浄, 横谷真一郎 : CAMP-ISIJ, 17 (2004), 37.
- 11) 中本将嗣, 田中敏宏 : CAMP-ISIJ, 17 (2004), 60.
- 12) M.Nakamoto, T.Tanaka and T.Yamamoto : J. JSEM, 14 (2014), s221.
- 13) M.Nakamoto, T.Tanaka, M.Suzuki, K.Taguchi, Y.Tsukaguchi and T.Yamamoto : ISIJ Int., 54 (2014), 1195.
- 14) 中本将嗣, 田中敏宏 : 鉄と鋼, 105 (2019), 395.

(2019年1月7日受付)

## 先輩研究者・技術者からのエール

九州大学 大学院工学研究院 材料工学部門 教授

中島 邦彦

中 本将嗣先生は、「熔融スラグおよび熔融金属の物性(粘度と表面張力)測定と推算」に精力的に取り組まれており、その業績は高く評価されております。今回の「躍動」の記事では、界面物性に焦点を絞り、中本先生のこれまでの研究成果が記載されており、大変興味深く拝見させていただきました。

世の中には、多種多様な表面・界面が存在します。自然界では、里芋や蓮の葉っぱの上で雨水が液滴となっていたり、木の葉の先端に落ちそうに大きな水滴が存在したりします。このような液滴の表面現象は、Capillary Phenomena の解明から広く学問対象となったと聞いております。一方、金属精錬をはじめとする高温プロセスは、不均一系であり関連するそれぞれの相の間では多くの界面現象が生じています。例えば、金属の製錬過程では固相として、耐火物、非金属存在物など、液相として熔融金属、熔融スラグなど、また気相として雰囲気ガス、反応生成ガスなどが存在します。これらの相間では、濡れ、吸着、付着、エマルジョンなど常温においても見られる多くの界面現象が生じています。高温において見られる

種々の界面現象を把握し、理解することは、高温における素材製造プロセスの開発にとって極めて重要あることは言うまでもありません。

本記事で紹介されている『Floating drop method』や原子間力顕微鏡を用いた多相平衡法による固体金属の表面張力測定など、アイデアとオリジナリティー溢れる測定法であり、高温物性値の測定精度の向上に大きく貢献するものと期待されます。また、濡れ性の転換を利用したFe粒子の創製も高温界面物性を利用した素晴らしい発想です。さらに、従来とは逆に高温融体の物性値から熱力学データを算出するという新たな手法も提案されており、熱力学データの蓄積にも繋がると期待されます。

高温融体の物性値測定は、地道な基礎研究であります。日本のものづくりの原点であると思っております。中本先生をはじめとして、若い研究者が興味を持って高温融体物性値分野の研究を牽引してくれることを大いに期待しております。中本先生の益々のご発展とご活躍を期待し、応援いたしております。

新日鐵住金(株) 技術開発本部 主幹研究員

花尾 方史

冒 頭からの私事で恐縮ですが、小生は、大阪大学の界面制御工学講座を修了して、その後の学位取得へのご指導も仰ぎました。同講座は、足立彰先生から荻野和己先生、原茂太先生、田中敏宏先生へと引き継がれ、現在へ至っています。同講座では、製銃および製鋼、熱延、スラグリサイクル等、鉄鋼製造の高温プロセスにおける界面現象の基礎的な解明および、界面物性値の測定と評価を主な内容として、学術的な研究が営まれています。近年、各大学において、鉄鋼製造に関する冶金学の研究室が減少している中で、変わらずに健在であることは、誠に有り難く、誇りに思う次第です。

中本先生とのご縁は、同講座にあり、小生が初めて先生のお目に掛ったのは、2002年頃であったと記憶しています。当時の中本先生は、まだ博士後期課程の学生でした。交流会の中で、酸化物融体からの結晶化反応や、物性値の評価について、ご研究成果をご教示下さいました。その際のスライドの内容やご説明、質問に対するご回答をお話になる様子から、慎重に考え、粘り強く地道に研究に取り組むというご姿勢を感じることができました。

その後、ニューラルネットワーク計算を利用した酸化物融体の粘度または表面張力の評価について、ともに研

究させて頂いたことには心から感謝していて、良い思い出となっています。

中本先生は、高温融体の表面張力測定について、大滴法あるいは液滴浮遊法による実験的手法の改良を試み、その精度向上に成果を上げられました。高温融体の物性値測定には時間と労力を要し、測定精度の維持には大変な努力が必要ですが、これに加えて、中本先生のように、絶えず新しい取り組みに挑戦することにより、測定技術の向上が可能になるのだということを、改めて学ぶ思いです。また、微細な界面現象に着目した諸現象の基礎的な解明や、得られた知見の新しいプロセスへの利用についても、積極的に取り組まれており、今後の展開には、大いに期待したいと思います。

中本先生は、国内外の大学や研究機関、企業に対して、多方面の連携を図られています。そこで形成されている人脈もまた、ご自身の貴重な財産となっていることと推察致します。それらの方々が同志となって、これまでの鉄鋼研究を継承し、今後も成果を蓄積していかれることと思います。中本先生のご健勝と益々のご発展を、心から祈念致します。