



# 私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

## 表面張力と熱力学データ\*

### Surface Tension and Thermodynamic Data

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

### 1 はじめに

このたびは俵論文賞に選んで頂いた拙著「二元系溶融Fe合金の表面張力からの無限希薄溶Fe中活量係数の算出」について紹介する機会をいただき誠に有難うございます。本稿ではこの研究に至った経緯、研究の概要、今後の展開等を紹介させていただきたいと思う。

### 2 研究に至った経緯

本論文は、日本鉄鋼協会「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（期間：2015-2017年度、主査：現富山大学 小野英樹教授<sup>1,2)</sup>）で担当した研究成果をまとめたものである。研究会主査の小野先生には大きなきっかけをいただいたこと、加えて、熱力学をご専門とする研究会の委員の皆様方には様々な観点からご助言いただき心より感謝申し上げる。当時の状況を振り返ってみると、同研究会設立提案書の提出締切は2014年8月29日（金）であり、自身の研究ノートには2014年8月22日（金）に「表面張力から熱力学データ（バトラーの式）」というタイトルでバトラーの式からの導出を行った最初の記載がある。物性値の研究を主体としてしてきた著者にとって、研究会で与えられた『熱力学データのモデルの検討』のテーマの中で何をするか、物性値の研究をベースに熱力学に貢献できるようなことはないのかを一所懸命に考えていた記憶が思い起こされる。その中で思いついたのが熱力学データベースに基づいた物性値の推算の関係である。熱力学データベースを用いて状態図の計算や反応の予測、さらには粘度や表面張力など物性値の推算ができる

ことが知られているが（図1）、この関係から何かできないかと思った。特に、熱力学データベースに基づく表面張力の推算に関しては、同システムの構築を進めてきた共同研究者の田中敏宏教授から話を聞くことが多く実測値を良く再現していることが頭の片隅にあり、関係式があるのであれば逆の方向に計算することにより熱力学データを精度良く推算できるのではと浅はかではあるが考えた。熱力学データベースに基づいた表面張力の推算の関係に焦点を絞ったのは良いものの、熱力学データの何を求めるのか？は深く考えておらず、また、関係式であるButlerの式<sup>3)</sup>中での未知変数と式の数の関係からそのままでは計算できないことに気が付いた。その時心掛けたのが“シンプルに”ということである。研究活動において共同研究者の田中敏宏教授は“ものごとの本質はシンプルである”と日頃から話されており、様々な場面において行き詰った際にはいつもこのことを心がけるようにしてい

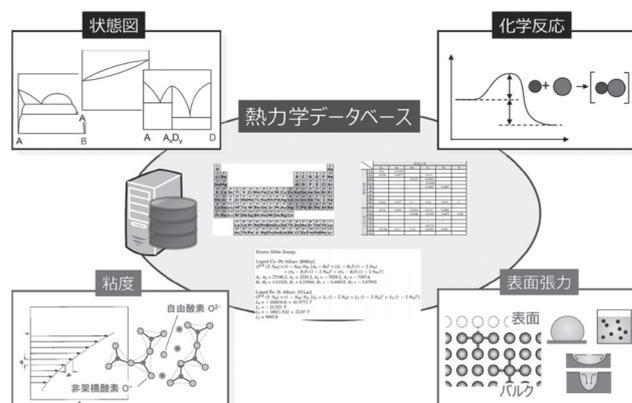


図1 熱力学データベースによる状態図、化学反応および高温融体物性値の推算

\* [今回の対象論文]

中本将嗣, 田中敏宏: 「二元系溶融Fe合金の表面張力からの無限希薄溶Fe中活量係数の算出」, 鉄と鋼, Vol.105 (2019), No.3, pp.395-399 (第83回俵論文賞受賞)

る。このシンプルさの観点から、後述するように無限希薄溶液を対象とすることを思いつきHenryの法則とRaoultの法則の利用で未知数を減少させることが可能となり、合金の表面張力から熱力学データである無限希薄溶液中の活量係数の算出の道筋を構築することができた。

### 3 論文の概要

熱力学データである活量係数、相互作用係数、過剰自由エネルギーなどは反応や現象の理解に繋がり、鉄鋼製造の製鋼工程において操業の重要な指針となるため、不純物除去や介在物などに関係する溶鉄系の熱力学データが精力的に蓄積されている<sup>4,5)</sup>。一方で、上述のように熱力学データを利用した溶融合金の表面張力や粘度など物理化学的性質を推算するモデルが提案され、熱力学データベースに基づく計算システムの構築が進められている<sup>6-11)</sup>。その中でも溶融合金の表面張力に関しては、Butlerの式<sup>3)</sup>に基づきSpeiserら<sup>12)</sup>が提案した活量を利用する計算方法が測定値の再現が良いとの報告がなされている。そのため、熱力学データと溶融合金の表面張力はモデルに基づき十分に関連付けられているとの観点から、二元系溶融Fe合金の表面張力の値から熱力学データである無限希薄溶Fe中の各種溶質元素の活量係数の算出を試みた。

物質の最も外側の一原子層厚さを表面と仮定し、バルクとの熱力学的な釣り合いから導出されたButler<sup>3)</sup>の式に基づくと溶融A-B系合金の表面張力 $\sigma$ は以下の式で表される<sup>6-11)</sup>。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{1 - X_B^S}{1 - X_B^B} + \frac{1}{A_A} \bar{G}_A^{E,S}(T, X_B^S) - \frac{1}{A_A} \bar{G}_A^{E,B}(T, X_B^B) \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{X_B^S}{X_B^B} + \frac{1}{A_B} \bar{G}_B^{E,S}(T, X_B^S) - \frac{1}{A_B} \bar{G}_B^{E,B}(T, X_B^B) \end{aligned} \quad (1)$$

$\sigma_i, R, T, A_i$ はそれぞれ溶融金属 $i$ の表面張力、気体定数、絶対温度、溶融金属 $i$ のモル表面積 ( $A_i = LN_0^{1/3} V_i^{2/3}$ である。 $L$ は溶融金属において1.091、 $N_0$ はアボガドロ数、 $V_i$ は溶融金属 $i$ のモル体積である。 $X_i^P$  ( $P=S$  or  $B$ ) は溶融金属 $i$ の表面もしくはバルクのモル分率、 $\bar{G}_i^{E,P}(T, X_B^P)$  ( $P=S$  or  $B$ ) は溶融金属 $i$ の表面もしくはバルクの部分モル過剰自由エネルギーである。表面の部分モル過剰自由エネルギーは $\bar{G}_A^{E,S}(T, X_B^S) = \beta \cdot \bar{G}_A^{E,B}(T, X_B^S)$ <sup>18)</sup>、 $\beta = 0.83$ <sup>6-11)</sup>で表される。純物質の表面張力 $\sigma_A, \sigma_B$ 、モル表面積 $A_A, A_B$ 、バルクのモル分率 $X_B^B$ を与えると、式(1)中の2つの式で溶融合金の表面張力 $\sigma$ と表面のモル分率 $X_B^S$ が未知数となり、連立方程式を解くことで溶融合金の表面張力 $\sigma$ を求めることができる。

研究でターゲットとした溶融A-B系合金の表面張力 $\sigma$ からの活量係数の算出を実施するにあたり、活量係数を含む

$\bar{G}_i^{E,P} = RT \ln \gamma_i^P$  ( $P=S$  or  $B$ ,  $\gamma_i^P$ は金属 $i$ の表面もしくはバルクの活量係数)の関係式を利用すると、式(1)は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{1 - X_B^S}{1 - X_B^B} + \frac{1}{A_A} \beta RT \ln \gamma_A^S - \frac{1}{A_A} RT \ln \gamma_A^B \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{X_B^S}{X_B^B} + \frac{1}{A_B} \beta RT \ln \gamma_B^S - \frac{1}{A_B} RT \ln \gamma_B^B \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\sigma, \sigma_A, \sigma_B, A_A, A_B, X_B^B$ は既知のパラメータ、 $X_B^S, \gamma_A^B, \gamma_A^S, \gamma_B^B, \gamma_B^S$ の5つが未知数となり、このままでは活量係数を決定出来ない。そこで、無限希薄溶液を対象とすることにより、溶質Bの活量係数がHenryの法則により定数、溶媒Aの活量係数がRaoultの法則に従い1とみなせることに注目した。この場合、例えば無限希薄A溶液中の溶質Bについて考えるとすると、 $\gamma_A^B = \gamma_A^S = 1, \gamma_B^B = \gamma_B^S = \gamma_B^\circ = \text{const.}$ となり、式(3)が得られる。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{1 - X_B^S}{1 - X_B^B} \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{X_B^S}{X_B^B} + \frac{(\beta - 1)}{A_B} RT \ln \gamma_B^\circ \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、ここではバルクとともに表面においても無限希薄溶液が成り立っている、つまり、表面においても溶液Aに対して溶質Bが十分に希薄であると仮定している。式(3)に基づく無限希薄A溶液中の溶質Bの活量係数 $\gamma_B^\circ$ 、表面のモル分率 $X_B^S$ が未知数となり、2つの式を連立させて解くことにより $\gamma_B^\circ$ が算出できる。

図2は溶融Fe-i系合金の表面張力に基づいて算出した無限希薄溶Fe中の溶質 $i$ の活量係数と文献値(製鋼の熱力学データの収録集<sup>4)</sup>で推奨値)との比較を示している。プロット(●)はある程度のばらつきが存在するが、算出された活量係数は文献値とその符号がほぼ一致していること、また、破線で示

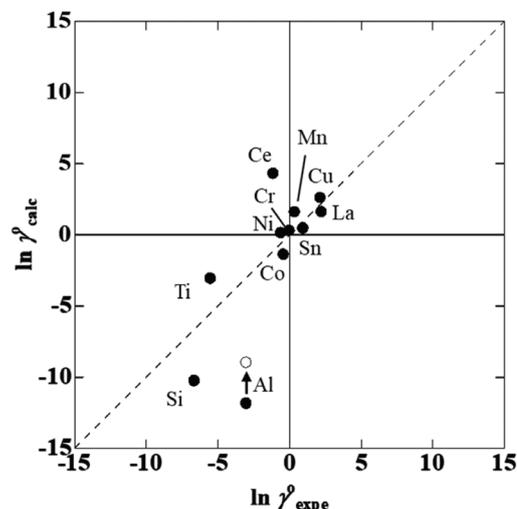


図2 無限希薄溶鉄中の活量係数の推算結果

されている計算値／文献値＝1の関係に概ね沿っており、二元系溶融Fe合金の表面張力から無限希薄溶Fe中の溶質の活量係数の算出が可能であることを結論付けることができた。

## 4 今後の展開

小野ら<sup>1)</sup>は溶鉄中の相互作用係数などの熱力学データの充足率が低い理由の一つとして測定の高難さを挙げ、従来にならぬ測定方法の確立が不可欠と報告しており、論文で提案した手法がその一助になる可能性を秘めている。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り、従来測定が困難であった反応性の高い金属<sup>13-17)</sup>、合金<sup>18-20)</sup>に対しても精度の良い表面張力値が得られるようになってきている。論文中でも計算に用いた合金の表面張力 $\sigma$ 、純金属の表面張力 $\sigma_A$ 、 $\sigma_B$ は従来の表面張力の収録集での推奨値だけではなく、収録集に含まれていない主に浮遊振動法による新しい測定値も含めて独自に論文内で可能な限り再評価している。そのため、今後さらに高精度での表面張力の測定が実施されれば、提案手法により推算される熱力学データの信頼性が向上するものと予想される。この観点から論文後に新たに実施した無限希薄溶鉄中のAlの活量係数の推算について紹介させていただく。図2には、Gheribiら<sup>21)</sup>が評価した酸素の影響を受けていない純Alの温度依存性の式を利用して、Alの活量係数を再推算した結果を○で示している。再推算した結果は、●よりも計算値／文献値＝1に近づく方向に移動しており、表面張力の測定精度の向上により更に推算の精度の向上が見込めることを示唆している。また、浮遊振動法による合金の表面張力の測定系が広がれば、提案した手法により、現存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の飛躍的な拡大に繋がることが期待できる(図3)。一方で、提案手法は無

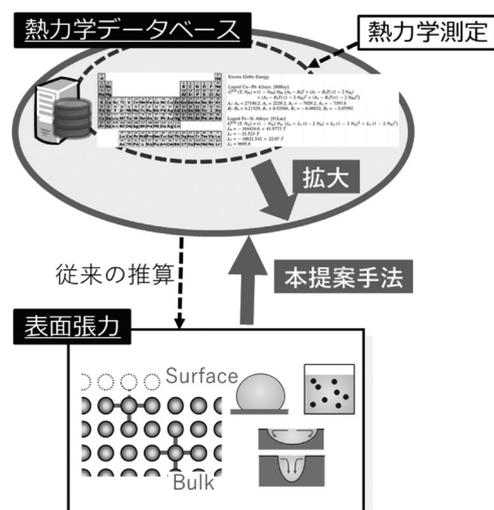


図3 本提案手法による熱力学データベースの拡大

限希薄溶液中の活量係数の算出にとどまっており、溶融金属中の相互作用係数への展開も図っていきたいと考えている。

## 参考文献

- 1) 小野英樹, 中本将嗣: ふえらむ, 23 (2018), 253.
- 2) 小野英樹: 鉄と鋼, 105 (2019), 343.
- 3) J. A. V. Butler: Proc. Roy. Soc. A, 135 (1932), 348.
- 4) The 19th Committee on Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science: Steelmaking Data Source Book, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1998).
- 5) Thermodynamic data for steelmaking, ed. by M. Hino and K. Ito, Tohoku Univ., Sendai, (2010).
- 6) T. Tanaka and T. Iida: Steel Res., 65 (1994), 21.
- 7) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara: Z. Metallkd., 87 (1996), 380.
- 8) 田中敏宏, 原茂太: まてりあ, 36 (1997), 47.
- 9) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda: Z. Metallkd., 89 (1998), 368.
- 10) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: MRS Bull., 24 (1999) 4, 45.
- 11) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: Calphad, 24 (2001), 463.
- 12) R. Speiser, D. R. Poirier and Yeum: Scr. Metall., 21 (1987), 687.
- 13) H. Kobatake, J. Brillo, J. Schmitz and P.-Y. Pichon: J. Mater. Sci., 50 (2015), 3351.
- 14) J. Brillo and G. Kollan: J. Mater. Sci., 51 (2016), 4888.
- 15) M. Leitner, T. Leitner, A. Schmon, K. Aziz and G. Pottlacher: Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017), 3036.
- 16) P.-F. Paradis, T. Ishikawa, N. Koike and Y. Watanabe: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 25 (2008), 407.
- 17) T. Ishikawa, J. T. Okada, J. Li, P.-F. Paradis and Y. Watanabe: JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-08-003E, (2009).
- 18) K. Nogi, W. B. Chung, A. McLean and W. A. Miller: Mater. Trans., 32 (1991), 164.
- 19) S. Ozawa, K. Morohoshi and T. Hibiya: ISIJ Int., 54 (2014), 2097.
- 20) J. Choe, H. G. Kim, Y. Jeon, H. J. Park, Y. Kang, S. Ozawa and J. Lee: ISIJ Int., 54 (2014), 2104.
- 21) A. E. Gheribi and P. Chartrand: Sci. Rep., 9 (2019), 7113.

(2021年8月10日受付)