高温融体の界面物理化学の深化

"Capillary Metallurgy"の構築を目指して-*

田中敏宏**

1. はじめに

材料の創成においては、その物性を利用した工業化への展 開が最終ゴールであり、材料そのものの特性に着眼すること は勿論大変重要な視点であるが、その材料の特性を十二分に 発揮できるように当該の材料を「如何にして作るか?」も極 めて重要である.特に、様々な欠陥が材料の特性を左右する ことは古くから知られており、欠陥を如何に減らして材料を 製造するか?が常に問われている.一方、それらの欠陥を上 手に利用して、材料の特性を制御している場合も多々ある. 空孔や転位などをはじめとし、結晶粒界や異なった物質の界 面、さらには表面も一種の欠陥であるが、それを有効に利用 した材料開発も数多く行われている.

著者らは、金属材料や酸化物などの材料を主として対象と し、特に液体が関与する表面・界面現象を利用して、その材 料の有用性を引き出し、また対象となる材料を「如何にして 作るか?」に焦点を当てた研究活動を行っている。それら は、学問分野として「物理」かと問われるとそうでもなく、 また「化学」かと聞かれるとそうでもなく、古典的な表現で はあるが、「冶金学」と答えるのが相応しいと考えている。 「冶金学」などという漢字は、もはや当用漢字にも登録され ておらず、サイエンスの分野では耳にすることも珍しい。材 料学の分野においてすら日本国内ではめったに聞くことがな い。しかしながら、著者らは、現時点で、溶鋼一溶融スラグ の界面物性の調査のために、学習院大学の渡邊教授とともに JAXA のご支援のもと、国際宇宙ステーションで実験を進 めており⁽¹⁾、また、3D プリンターに関連する素材の物性研 究を進め⁽²⁾⁽³⁾, さらには複雑な酸化物融体の物性予測にニュ ーラルネットワークをすでに10年も前から活用してい る⁽⁴⁾. これらの研究活動はどの学問分野か?と問われると, やはり「冶金学」と答えるのが相応しいと思っている. 特に 著者らは,材料の表面,界面を有効利用した新たな材料創成 を試みており,その分野を"Capillary Metallurgy"と呼ん で,現代の冶金学を構築したいと考えている.本稿では,次 の項目に沿って,著者らが行っている"Capillary Metallurgy"の研究活動の概要を紹介したいと思う.

- 1. 溶融合金の表面張力とナノ粒子系合金の平衡状態図の推算
- 2. 水熱反応を利用した膨張ガラスの創成
- 3. 表面微細ポーラス層や表面微細クレバス構造と特異拡張 濡れ
- 4. 溶鋼-溶融スラグ間の化学反応による界面張力の動的変化
- 5. ニューラルネットワークによる融体物性の推算

2. 溶融合金の表面張力とナノ粒子系合金の平衡状態 図の推算

表面では,式(1)に示すように,バルクに比べて「表面 自由エネルギー×表面積」だけ化学ポテンシャルが高くなる という考え方を用いて,純粋金属液体の表面張力と結合エネ ルギーの関係や,2成分系合金液体の表面張力の推算を行う ことができる⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾.

$$\mu_i^{\text{Surface}} = \mu_i^{\text{Bulk}} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{A}_i \tag{1}$$

ここで、 $\mu_i^{\text{Surface}} \ge \mu_i^{\text{Bulk}} i \, \text{は成分} \, i \, \text{の表面およびバルクにおけ}$

^{* 2018}年3月19日,千葉工業大学新習志野キャンパスにおける本会第162回春期講演大会において講演

^{**} 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(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1) Deepening of Physical Chemistry of High Temperature Melts — Aiming to Establishment of Capillary Metallurgy —; Toshihiro Tanaka (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita) Keywords: *nano-particles, surface Gibbs energy, hydrothermal reaction, surface-micro-crevice-structure, neural-network computation, interfacial tension*

²⁰¹⁷年12月11日受理[doi:10.2320/materia.57.216]

る化学ポテンシャル、 σ は表面自由エネルギー、 A_i は成分iの部分モル表面積である.

また,式(1)の関係を A-B2 成分系に対して適用し,式 (2)で示す化学ポテンシャルの定義をバルクと表面に対し て利用すると次の式(3),(4)が得られる.

 $\mu_i^{\text{Bulk or Surface}} = \mu_i^{\circ, \text{ Bulk or Surface}} + RT \ln a_i^{\text{Bulk or Surface}} \quad (2)$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Pure}} + \frac{1}{A_{\mathrm{A}}} (G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ex, Surface}} - G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ex, Bulk}}) + \frac{RT}{A_{\mathrm{A}}} \ln \frac{x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Surface}}}{x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Bulk}}} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_{\rm B}^{\rm Pure} + \frac{1}{A_{\rm B}} (G_{\rm B}^{\rm Ex, \; {\rm Surface}} - G_{\rm B}^{\rm Ex, \; {\rm Bulk}}) + \frac{RT}{A_{\rm B}} \ln \frac{x_{\rm B}^{\rm Surface}}{x_{\rm B}^{\rm Bulk}} \quad (4)$$

ここで、 σ_i^{Pure} は成分iの純粋状態の表面自由エネルギー、 $G_i^{\text{Ex, Surface}} \geq G_i^{\text{Ex, Bulk}}$ は成分iの部分モル過剰自由エネルギ ーで下記の式(5)のように活量係数と関係している. χ_i^{Surface} $\geq \chi_i^{\text{Bulk}}$ は成分iの表面およびバルクにおけるモル分率、Rはガス定数、Tは温度を示している.

 $G_i^{\text{Ex, Surface}} = RT \ln \gamma_i^{\text{Surface}}, G_i^{\text{Ex, Bulk}} = RT \ln \gamma_i^{\text{Bulk}}$ (5)2成分系合金液体の表面張力の推算に関しては、バルク液 体の過剰自由エネルギーや活量係数に関する熱力学データを 利用し、表面での配位数のバルクからの変化を考慮して、表 面に存在する原子の化学ポテンシャルを求め、それより、式 (3),(4)を利用して2成分系溶融合金の表面張力の組成依 存性を計算することができる. 上記式(3), (4)は Butler の 式⁽⁹⁾と呼ばれている.式(3),(4)にバルクの組成,温度, 純粋成分の表面張力とモル体積を代入すると、合金の表面張 力と表面濃度の2つを未知数とする連立方程式になり、こ れらの2つの量を計算できる.多成分系に拡張することも 可能である.現在では、上記の式(3),(4)を導かなくて も,式(1),(2)を考慮して,表面を含む系全体の自由エネ ルギーを最小化する扱いから、合金の表面張力や表面濃度を 計算できる手法も提案されている(10).

例えば図1に示すようにFe-Si系やCu-Pb系の表面張力 の計算値は実験値をよく再現している⁽⁶⁾.また例えば図1 (Cu-Pb系)中の右肩の小さな四角はバルクと表面のPb濃度 の関係を示しており,この計算では,仮想的に1原子厚み と仮定した表面のPb濃度を計算できるが,バルクにおいて Pbの低濃度領域においても,表面にPbが極度に偏析し, 図1に示すようにCuにPbを20%程度添加すると,表面を Pbが覆い尽くすため,ほぼ純粋なPbの表面張力に近い値 を示すという溶融合金の表面張力の濃度依存性を説明でき る.勿論,表面は必ずしも1原子層厚みではないが,小野 による多層構造の表面を考えたモデルで計算しても同様な結 果が得られる⁽¹¹⁾.

上記の計算において溶融合金の表面張力の計算に利用する のは、純粋成分の表面張力とモル体積や、熱力学データベー スに収められている過剰自由エネルギーのデータである。特 に過剰自由エネルギーのデータは、平衡状態図や各種化学反 応を計算するために主として収められている熱力学データを そのまま利用できる。これらの熱力学データは熱力学量や平 衡状態図の実験データを基に作成されたデータであるため、 熱力学諸量や平衡状態図の計算に用いられても、実験値と計 算結果が一致することに対して当然とされる場合もあるが, 熱力学データの作成時に考慮されていない溶融合金の表面張 力の推算に利用できるとなるとその価値は俄然高くなる. さ らに,上記の手法を合金の固溶体相の表面自由エネルギーの 推算にも適用できる.これができると,液相および固相にお ける表面を含む系の自由エネルギーが任意の組成および温度 に対して計算できるので,表面の性質が顕著に現れる微小粒 子系の平衡状態図の推算に利用できる.図2,3はその一例 である⁽¹²⁾⁽¹³⁾.図2はCu-Pb系の例⁽¹²⁾であり,図3は正則 溶体近似を利用した計算例⁽¹³⁾である.これらの図に示すよ うに,微粒子の径が小さくなどと融点や液相線温度が低下 し,さらに固溶域が広がる傾向のあることがわかる.ここま では平衡状態図の単なる計算に過ぎないが,実験値との対応



に表面濃度の組成依存性の実験結果と計算結果 の比較.







図4 Bi-Sn 系平衡状態図の粒子径依存性と微粒子系に おける相変化の観察結果.

を図るために, Lee ら⁽¹⁴⁾は電子顕微鏡内で, Bi-Sn 系合金 の融解挙動を観察し, 上記のようにして得られたナノ粒子系 合金の平衡状態図の計算結果との比較を行っている(図4). この実験では,電子顕微鏡内において, Biをまず蒸発させ て,電子顕微鏡内に設置した黒鉛基板上に Biのナノ粒子を 固体として晶出させる.次に Sn を蒸発させて, Biのナノ粒 子に Sn を溶解させて合金化を図っている.純粋 Bi は図4 から固体であることがわかるが, Sn が溶解するにつれて液 相が現れ,バルクサイズでは融解しないはずの温度で液体合 金が得られることを示しており,計算で得られたナノ粒子系 の平衡状態図と対応していることがわかる.

以上のように、熱力学データベースを利用して、合金相の 表面自由エネルギーやナノ粒子系の平衡状態図の計算ができ ることがわかった.そこで、同じ手法を用いて混合溶融塩の 表面張力の推算を試みた.しかしながら、アルカリハロゲン 系という最も単純な溶融塩に対しても、上記の手法はそのま までは適用できないことがわかった.化合物系では、陽イオ ンと陰イオンのイオン半径を結晶構造の説明に利用されるこ とが多い.特に、鈴木は、図5に示すように、純粋溶融塩の 表面張力が陽イオンと陰イオンの半径比で系統的に対応する ことを示している⁽¹⁵⁾.そこで、陽イオンと陰イオンの半径 比をモル濃度に掛けて、上述のButlerの式を式(6)のよう に書き換えると、図6に示すように一連のアルカリハライド 系の2成分系混合溶融塩の表面張力の実験値を再現できる ことがわかった.ただし、式(6)は陰イオン共通系の場合 の式を例示している⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾.

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{AX}}^{\mathrm{Pure}} + \frac{RT}{A_{\mathrm{AX}}} \ln \frac{M_{\mathrm{AX}}^{\mathrm{Surface}}}{M_{\mathrm{AX}}^{\mathrm{Bulk}}}, \ \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{BX}}^{\mathrm{Pure}} + \frac{RT}{A_{\mathrm{BX}}} \ln \frac{M_{\mathrm{BX}}^{\mathrm{Surface}}}{M_{\mathrm{BX}}^{\mathrm{Bulk}}} \quad (6)$$

$$\vec{z} \vec{z} \vec{v}, \quad M_{AX}^{P} = \frac{\frac{r_{A}}{r_{X}} \cdot x_{AX}^{P}}{\frac{r_{A}}{r_{X}} \cdot x_{AX}^{P} + \frac{r_{B}}{r_{X}} \cdot x_{BX}^{P}}, \quad M_{BX}^{P} = \frac{\frac{r_{B}}{r_{X}} \cdot x_{BX}^{P}}{\frac{r_{A}}{r_{X}} \cdot x_{AX}^{P} + \frac{r_{B}}{r_{X}} \cdot x_{BX}^{P}}$$

PはSurface or Bulk を表しており, $r_{ion}(ion = A \text{ or } B)$ は陽 イオンの半径を表している. r_X は陰イオンの半径である.



図5 溶融塩における表面張力と陽イオン/陰イオン半 径比の関係.



図6 共通イオン系混合溶融塩の表面張力の実験値と 計算結果の比較.

特に陽イオン共通系では,表面張力は濃度に対して比較的直 線的に変化し,一方,陰イオン共通系では濃度に対して,下 に凸の濃度変化をする傾向を計算値は再現している.

上記の手法を利用すれば、一見、溶融塩の表面張力は推算 が可能なように見えるが、同じアルカリハライド系におい て、陽イオンと陰イオンがそれぞれ異なる、例えば NaCl-KF 系のような Reciprocal 系に対しては、上述の計算方法を そのまま適用しても実験値を全く再現できない.まだまだ基 本的な対象に対しても課題が残されていることがわかる.第 一原理計算や分子動力学法などの計算方法を用いて表面張力 の計算を行う研究も多々行われているが、熱力学的な性質と の対比を考える上では、上記のようなマクロな熱力学計算も 価値があると考えている.

3. 水熱反応を利用した膨張ガラスの創成

スラグやガラスなどの酸化物は安定で,かつ,多成分系で あるため,金属に比べてエネルギーが低く,かつ混合のエン トロピーが高いため,次の式(7)で示す材料の価値の指標 となるエクセルギーは低い.

Exergy= $\Delta H - T_0 \cdot \Delta S$ (7) ここで、 ΔH , ΔS , T_0 はそれぞれ系のエンタルピー、エント ロピー、室温である.

言い換えると、ガラスのリサイクルを試みて、その付加価 値を高めるには、何とかしてエクセルギーを高める工夫が必 要となる.ひとつの試みとして、もし表面を活用して、ガラ スをポーラス化できれば、均一構造でなくなるのでエントロ ピーが下がり、また表面積が増えるので、系全体の表面エネ ルギーが高くなり、結果的にエクセルギーを高めることが期 待できる.しかしながら、ガラスを高温度で加工するとエネ ルギーを消費することになり、リサイクル工程でエネルギー を有効に活用できないため、有効な手法ではない. そこで, 著者らは,水熱反応を利用することにした.水熱反応では, 図7に示すH₂Oの平衡状態図に基づいて,高温・高圧の水 を利用する.この高温・高圧の水はガラスやセラミックスを 250℃程度の温度で溶解できる.オートクレーブに試料と水 を入れ250℃に加熱するだけでその状態を作ることができ る. さらに250℃という温度は、カルノーの理論によると室 温に対して付加価値の低い廃熱である. さらに, このように して溶解したガラスには10%程度のH₂Oが溶解することが わかった. さらに高圧で溶解した H₂O を含むガラスを常圧 で再加熱するとH₂Oが気体となり、ガラスの軟化点を越え る温度でH₂O 蒸気はガラスの外に排出され,その際,気泡 ができ、H₂Oの放出とともにガラスの軟化点が上がって硬 くなり,図8に示すようにポーラスガラスができることを見 出した⁽²⁰⁾. またこのポーラスガラスは, 膨張する際に, そ の容器の形状に沿って膨らむことがわかり、パイプの中で膨 張させて、その中に汚水を流すと水の浄化に応用できる可能 性もわかった.

以上の一連のプロセスは,廃棄ガラスを用いて,廃熱を利 用し,水を利用するだけのプロセスである.また用いている 原理はすべて冶金学の基礎だけである.

表面微細孔組織や表面微細クレバス構造と特異拡張濡れ

鋼に Cu 成分が混入すると, 圧延の際に赤熱脆性が生じる ことが古くから指摘され, そのため, 鉄芯の周りに銅線が巻 いてあるモーターのような材料をそのままリサイクルするこ とができないため, 鉄と銅を分離する必要がある. 機械的に 分離することが難しいので, 例えば, 鉄は酸化するが銅は酸 化しない雰囲気に保持し, 銅の融点以上に保持すると, 酸化 した材料には液体金属は濡れにくいので, 液体銅と表面を酸 化させた鉄を分離できると考えられる⁽²¹⁾. そこで, 著者ら は, 表面を酸化させた鉄と液体銅の濡れ性を実際に測定する ところから実験を始めた. 図9に示すように, 表面を酸化さ せた鉄棒と表面酸化させない鉄棒を用意し, 黒鉛板の上で融 解させた銅液滴に上部から鉄棒を近づけて, 濡れ性を確認す る実験を行った. ただし, 用いた炉が黒鉛をヒーターとタン



図8 水熱反応によって得られた H₂O 含有ガラスの常 圧下での加熱による膨張の様子.



図9 表面酸化の有無による鉄製棒と液体銅の濡れ性 の実験結果.(オンラインカラー)

マン炉であった.実験を行ったところ,表面を酸化させない 鉄棒の先端部には液体銅がきれいに濡れて付着したが,表面 を酸化させた棒のほうは,棒の先端部だけでなく,先端に濡 れた液体銅が,鉄棒の上部まで重力に逆らって這い上がる現



図10 鉄基板の酸化・還元処理によって得られた表面 微細孔組織.

象を見つけた.これは実は、一旦表面を酸化させた鉄表面の 酸化物層がタンマン炉内の CO ガスで還元されて,表面に図 10に示すような微細ポーラス層ができ、その中を毛細管現象 によって液体銅が浸透し、濡れ広がったためであった(22). 著者らはこの現象を「特異拡張濡れ」と呼び、この現象を利 用した研究を種々行ってきた. 銅線や銅基板表面にも微細ポ ーラス層を作ることができたので,はんだ付けで通常生じる 肉盛(フィレットと呼ばれている)を生じない接合に利用でき る可能性を見出した.図11は、そのようにして実施した接合 実験の結果であり、基板と銅細線の断面を示したものであ る. 白い部分は接合剤として利用した液体 Bi が浸透した跡 である. ここで Bi を用いたのは, Cu と反応せず, 浸透だけ が生じる様子を確認するためである.図11に示すように, 銅細線の周りにフィレットを形成することなく、細線と基板 を接合することができた(23).しかしながら、この方法で は、接合部以外の基板表面や細線表面にも微細ポーラス層が 生じ,そこにも液体 Bi が浸透していることがわかる.言い 換えると、余分な部分まで接合剤が浸透している. そのた め、接合に必要な部分だけ、液体接合剤が浸透によって「特 異拡張濡れ」を起こし、接合に利用できる手法の開発を検討 した. そこで新たに見出したのは、必要な箇所にだけレーザ 一照射を行う方法である.図12の上の図はこのようにして作 製した表面の微細構造の表面と断面を示したものである.ポ ーラス構造ではないが微細な襞が形成されており、著者らは この構造を「表面微細クレバス構造」と名づけた.図12の 下の図は Cu 基板の一部分に表面微細クレバス構造を作製し た後,その一角に Bi の粒子を置き,昇温した結果を示して いる.同図に示すように、表面微細クレバス構造の部分にだ け,液体Biは特異拡張濡れを生じることがわかっ た⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾. さらにこの方法を2枚の板の接合部に適用し, その界面に液体 Bi の特異拡張濡れを生じさせて,図13に示 すように、2枚の板を接合できることを確認した.また、レ ーザーによる照射部として細い道筋を作ることも可能で、接 合部まで離れたところから特異拡張濡れによって接合剤の液 体合金を自発的に輸送することも可能であり、そのようにし て接合した部材の写真を図14に示す.この表面微細クレバス



図11 表面微細孔組織を有する Cu 細線と Cu 基板の特 異拡張濡れによる接合実験.(オンラインカラー)





図13 表面微細クレバス構造を有する2枚のCu板の特 異拡張濡れによる接合実験.(オンラインカラー)



 $\boxtimes 14$ 表面微細クレバス構造を有する2枚のCu 部品の 液体 Bi の自発的特異拡張濡れによる接合実験. (オンラインカラー)

構造による特異拡張濡れは、垂直な基板でも生じることを確 認している.上記の基礎実験は液体 Bi を用いて行ったが, その後, Sn を主たる成分とするはんだ合金でも同様の現象 が生じることを確認している.

5. 溶鋼---溶融スラグ間の化学反応による界面張力の 動的変化

前節までで,界面の有用性を述べたが,溶鋼-溶融スラグ が関係する現象においては、古くから両者の界面張力の測定 が行われている.特に溶鋼-溶融スラグ間の界面張力は,例 えば,両者を激しく混合して精錬反応を加速したい際には, 界面張力は小さいほうが望ましいと考えられるが、一方、精 錬を終えた後では、溶鋼上にある酸化物系融体との間の界面 張力は高く維持し、両者が混合にしにくい状態に保持できる ことが望ましいと考えられる.しかしながら,溶鋼-溶融ス ラグ間に化学反応が生じる際に、一時的に界面張力が低下す ることが古くから報告されている. 例えば, Riboud ら⁽²⁷⁾ は、図15に示すように溶融 SiO2-CaO-Al2O3 系スラグ中に Fe-Al 合金の液滴を落下させた際,次の式(8)に示す反応 によって,時間経過とともに,溶鉄液滴の形状をX線で測 定してその形状から界面張力を求めている.

 $\frac{3}{2}\,SiO_{2(in\,\,Slag)} + 2\underline{Al}_{in\,\,Steel} \rightarrow \frac{3}{2}\,\underline{Si}_{in\,\,Steel} + Al_2O_{3(in\,\,Slag)}$ (8)

その際,同時に溶鉄中のAl濃度を調べ,Al濃度が低下する 化学反応が生じている最中に界面張力が低下することを報告 している.この場合,鋼中のAl濃度は4.5%もあり,実用鋼 としてはあまり例がないので、低 Al 濃度でもこの現象が生 じることを確認するため、図16に示すように、著者らは溶鉄 の水平表面上に溶融スラグ滴を滴下し、レンズ状の溶融スラ グの接触から界面張力を測定し、図17に示すように、一時的 に界面張力が低下することを確認した.その際,溶鉄中の Si 濃度が増加し、Al 濃度が減少して、化学反応が生じるこ とを確認している.なお同図の結果は、溶融スラグ中の



溶鋼-溶融スラグ界面での 4[Al]+3SiO_{2flux}→2Al₂O₃+3[Si] 化学反応

図15 Riboud らによる溶融スラグ中の液体鉄合金の形 状観察の夜界面張力と液体鉄合金中の Al 濃度変 化の実験結果.



図16 溶鋼表面上にて気化した溶融スラグ液滴の接触 角からの界面張力の測定手法.

CaO, SiO₂, Al₂O₃が mass % 比で40:30:10の場合の溶融 Fe-0.042%Al合金との界面張力の測定結果である.化学反 応が生じている際に界面張力が低下する原因はよくわかって いなかったが、図18に示すように、著者らは次のような機構 を提案している.

- ①溶融スラグ滴が溶鉄表面に接触した直後は、高い界面張力 を示している.
- ②その後、スラグ中の易還元成分、例えば SiO2 が溶鉄中に 徐々に分解・溶解し、さらに溶鉄中の強酸化成分、例え ばAlによってSiO2が徐々に還元されて,溶融スラグ側 から溶鉄中に酸素とSiが移行する.その際Siは界面を通 り抜けて溶鉄中に拡散していくが、酸素は、一旦溶鉄-溶融スラグ界面に吸着して留まる.その結果,界面にお ける酸素濃度が上昇し、徐々に界面張力が低下する.
- ③溶鉄中のAlと界面に吸着した酸素が反応してAl₂O₃が形 成されるが、スラグ中への移行は停滞し、益々界面の酸 素濃度が高くなる。その後徐々に界面から酸素は離脱し て溶鉄中へ拡散し、またスラグ中にAl2O3として移行す ることによって、スラグ側から界面に供給される酸素量 と界面から離脱する酸素量とがつり合い、界面張力は最 小値を示す.



図17 CaO: SiO₂: Al₂O₃=40: 30: 10の組成を有する溶 融スラグと溶融 Fe-0.042%Al 合金との反応によ る接触角ならびに界面張力の変化.



図18 化学反応を伴う際の溶鋼 一溶融スラグ間の界面張 力の動的変化の機構説明図.(オンラインカラー)

④その後、界面に過剰に吸着していた酸素は、離脱して溶鉄中に拡散し、また Al と反応して Al₂O₃ 成分として溶融スラグ中に溶解・拡散して、界面に吸着していた酸素濃度が低下するため、界面張力が徐々に上昇し始める。

以上のような機構によって,化学反応が生じる際に一時 的に界面張力が低下することを説明できる考え方を提案し た⁽²⁸⁾.上記の考え方は過去に報告されている溶鉄一溶融 スラグ系で同様な現象が報告されている様々な実験結果を 説明でき,溶融スラグ中の易還元性成分が溶鉄中の強酸化 性成分と反応する際の界面張力の低下現象を上述の機構に よって説明できることを示した. さらに著者らは, 溶融ス ラグの粘度の影響や, 溶鉄中に強酸化性成分が含まれず, 溶融スラグ中の SiO₂ の溶鉄中への分解・溶解反応が生じ る場合などの各種溶鉄一溶融スラグの組み合わせに対して も,特徴ある界面張力の動的変化を説明できることも示し た.

溶鉄一溶融スラグ間の界面張力の測定については上述のよ うに、坩堝内の溶融スラグ中の中に存在する溶鉄液滴の形状 から測定が可能であるが、直接界面を見ることができず、白 金坩堝の壁を通してX線で観察する.またその際,密度の 情報が必要となる.一方,上述の著者らの方法では,界面張 力の算出のために、溶鉄と溶融スラグの表面張力の情報が必 要となる.そこで、溶鉄-溶融スラグの界面を直視でき、か つ表面張力や密度などの付加情報を必要とせずに単一の情報 だけから溶鉄-溶融スラグの界面張力を求める方法として, 無重力下で,溶鉄液滴の周りを溶融スラグが覆った2重液 滴を作製して,浮遊させ,振動を与えて,その共振周波数か ら、界面張力を直接求める方法が現在国際宇宙ステーション で実施されている(1). 浮遊装置としては静電浮遊炉が JAXA で開発されて宇宙ステーションに搭載されており, 学習院大学の渡邊教授をリーダーとする研究グループの研究 活動が実施されている. 著者らもメンバーに加えていただ き,溶鉄-溶融スラグの界面張力の測定手法の開発に参画し ている⁽²⁹⁾.

6. ニューラルネットワークによる融体物性の推算

冶金学の研究には,熱力学量のみならず,各種融体物性値 の評価が不可欠である.様々な物理モデルが提案され,また 最近では,第一原理計算や分子動力学法やフェーズフィール ド法など各種計算方法が提案されている.著者らも上述の溶 融合金や溶融塩の表面張力や粘度などの推算モデルを種々提 案している.しかしながら,多成分系融体の物性評価や推算 はきわめて難しく,最適な計算手法はいまだ発展途上にある と言える.

著者らは、すでに10年ほど前に、製鋼プロセスの中の連 続鋳造プロセスで使われる溶融フラックスの粘度をニューラ ルネットワークで推算することを試みた.図19は、ニューラ ルネットワーク計算による粘度と実験値、さらに比較のため Iida ら⁽³⁰⁾による物理モデルとの比較を示したものであ る⁽⁴⁾.ニューラルネットワークによる回帰性は極めて高いこ とがわかる.ただし、物理的意味づけにおいてはまだまだ問 題があるが、粘度に対してどのような成分の寄与が大きく、 またどのような成分間の相互作用が効いているかは、重み付 けされた係数の値から解釈できる.著者らはこのニューラル ネットワークによる冶金学関係の各種物理的性質の推算のた めに、溶融スラグの表面張力⁽³¹⁾や溶鋼の精錬能の指標とな る溶融スラグのSulphide Capacity 等の推算⁽³²⁾⁽³³⁾、さらに は溶融スラグのリサイクルのための凝固条件に及ぼす各種要 因の解明⁽³⁴⁾などにニューラルネットワークを利用している.



図19 ニューラルネットワークを利用した鋼の連続鋳造 用フラックスの粘度の計算結果と実測値の比較.

7. おわりに

本稿では、著者らが進めている Capillary Metallurgy の研 究内容のいくつかをご紹介した.いずれも表面・界面現象が 関わる高温融体を利用した材料プロセスに関する内容であ り、化学でも物理でもなく、冶金学の範疇であると考えてい る.ただし、冶金学という名前から連想される精錬などだけ に限った話ではなく、未来社会のデザインに広く貢献できる 課題にいずれも関係していると思っている.学問や技術の発 展には「人」が不可欠であり、若い世代の人たちにこの分野 に興味を持っていただいて、Metallurgy が日本発の新たな "クールジャパン"の一分野と認められるようにまでなれば と思っている.いろんなご批判もあるかと思うが、多様な考 えの融合が新たな分野を拓く可能性は高く、多々ご意見を賜 れば幸いである.

文 献

- 渡邉匡人,田中敏宏,塚田隆夫,石川毅彦,田丸晴香,水野 章敏: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 32(2015), 320102.
- (2)掛下知行,田中敏宏,中野貴由:まてりあ,54(2015),496-497.
- (3)田中敏宏,中野貴由,中本将嗣,井手拓哉:まてりあ,54
 (2015),498-499.
- (4) M. Hanao, M. Kawamoto, T. Tanaka and M. Nakamoto: ISIJ Int., 46 (2006), 346–351.
- (5) K. S. Yeum, R. Speiser and D. R. Poirer: Metall. Trans. B, 20B (1989), 693–703.
- (6) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara: Z. Metallk., 87 (1996), 380–389.
- (7) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: MRS Bulletin, 24(1999), 45– 50.
- (8) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara: CALPHAD, **24**(2001), 465–474.
- (9) J. A. Butler: Proc. Roy. Soc. A, **135**(1932), 348–375.
- (10) R. Pajarre, P. Koukkari, T. Tanaka and J. Lee: CALPHAD, 30

(2006), 196–200.

- (11) S. Ono and S. Kondo: Structure of Liquids/Struktur der Flussigkeiten. Encyclopedia of Physics/Handbuch der Physik, vol 3/10. Springer, Berlin, Heidelberg, (1960), 134–280.
- $(12)\;$ T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallk., $92(2001),\,467\text{--}472.$
- (13) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallk., ${\bf 92}(2001),\,1236\text{--}1241.$
- (14) J. Lee, J. Lee, T. Tanaka, H. Mori and K. Penttila: JOM, March, (2005), 56–59.
- (15) M. Suzuki and T. Tanaka: The 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry, Matsushima, Sep. (2012), 23–27.
- (16) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back: ISIJ Int., 46 (2006), 400–406.
- (17) M. Nakamoto, A. Kiyose, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen: ISIJ Int., 47 (2007), 38–43.
- (18) M. Nakamoto, T. Tanaka, L. Holappa and M. Hamalainen: ISIJ Int., 47 (2007), 211–216.
- (19) M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto and K. Takatani: ISIJ Int., 47 (2007), 935–939.
- (20) T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka: ISIJ Int., 48(2008), 130–133.
- (21) R. R. Brown and F. E. Block: U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations, 7218 (1968), 1–15.
- (22) N. Takahira, T. Tanaka, S. Hara and J. Lee: Mater. Trans., 46 (2005), 3008–3014.
- (23) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa: Mater. Trans., 48 (2007), 3126–3131.
- (24) A. Fukuda, H. Matsukawa, H. Goto, M. Suzuki, M. Nakamoto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka: Mater. Trans., 56 (2015), 1852–1856.
- (25) M. Nakamoto, A. Fukuda, J. Pinkham, S. Vilakazi, H. Goto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka: Mater. Trans., 57 (2016), 973–976.
- (26) V. Siboniso, J. Yeon, C. Grozescu, H. Goto, M. Nakamoto, R. Matsumoto, H. Utsunomiya and T. Tanaka: Mater. Trans., 58 (2017), 1227–1230.
- (27) P. V. Riboud and L. D. Lucas: Can. Metall. Quar., 20(1981), 199–208.
- (28) T. Tanaka, H. Goto, M. Nakamoto, M. Suzuki, M. Hanao, M. Zeze, H. Yamamura and T. Yoshikawa: ISIJ Int., 56 (2016), 943–951.
- (29) 中本将嗣,後藤弘樹,鈴木賢紀,田中敏宏: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 32 (2015), 320103.
- (30) T. Iida, H. Sakai and Y. Kita: J. High. Temp. Soc., 20(1999), 93.
- (31) M. Nakamoto, M. Hanao, T. Tanaka, M. Kawamoto, L. Holappa and M. Hamalainen: ISIJ Int., 47 (2007), 1075–1081.
- (32) B. Derin, M. Suzuki and T. Tanaka: ISIJ Int., 50 (2010), 1059– 1063.
- (33) B. Derin, E. Alan, M. Suzuki and T. Tanaka: ISIJ Int., 56 (2016), 183–188.
- (34) H. Tobo, K. Watanabe, M. Kuwayama, S. Goto, H. Goto and T. Tanaka : ISIJ Int., 55 (2015), 2499–2508.


