

誌 上 討 論

(論文) 溶融 Fe-O-S 合金の表面張力

荻野和巳・野城 清・細井千秋

鉄と鋼, 69 (1983) 16, pp. 1989~1994

【質問】

名古屋大学理学部 池田勝一

討論者は、GIBBS の吸着等温式を主として水溶液表面に適用してきた者であり、その立場からコメントしたい。

熱力学的平衡が成り立つていれば、GIBBS の吸着等温式によって溶鉄の表面への溶存物の吸着を論ずることができるのは明らかである。1600°C という高温でも静滴の大きさは正確に測れるであろうから、その精度は、常温の水溶液とはあまり変わらないと思われる。まして、溶鉄の表面張力は、水の 20 倍にも及んでいるから、その密度の影響を考慮しても精度は水溶液の測定とあまり相違はないと考えられる。

このような前提に立つて、この研究でとり上げられている系が理想溶液として扱えるかどうかには焦点を絞って議論する。すなわち、GIBBS の吸着等温式において、溶鉄中の溶存成分の活量をその濃度 (GIBBS の吸着式では単位にはよらない) に置き代えてもよいかどうかということを考察する。溶鉄は二成分 O と S を溶存しているから、GIBBS の吸着等温式は (1) 式ではなく

$$-d\gamma = RT(\Gamma_O d \ln a_O + \Gamma_S d \ln a_S)$$

と表す方がよい。ここで、濃度が共に薄いから、O と S を溶存した溶液は理想溶液に近似できる。さらに O と S の飽和吸着量 $23.0 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^{-2}$ と $14.9 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^{-2}$ を、水溶液表面への界面活性剤の飽和吸着量 $4 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^{-2}$ と比べると O では約 6 倍、S では約 4 倍となり、これらの飽和吸着量には、その濃度変化が強く影響するだけで、活量係数の補正はあまり影響しないと考えられ、表面過剰量を求めるのに、活量の代わりに濃度を使うのは、十分よい近似であろう。ただし、飽和吸着量が小さい場合、すなわち表面不活性である場合には、この近似は非常に悪くなることが経験される。

溶鉄中で O や S が会合していると、その効果も活量係数で表さなければならないが、Fig. 3 に示されている吸着等温線が非常に自然な形であることから、会合している可能性は低いように思われる。このことはまた、O と S との相互作用の問題ともつながり、活量係数は互いに他に影響しないと仮定してもよいことを示している。従つて、SZYSKOWSKI の式を (5) 式のように二成分溶液に拡張することは、LANGMUIR の吸着等温式の拡張と同様に、許される近似である。実験式である SZYSKOWSKI の式を拡張した (5) 式が二成分系で成り立つこと、一またそれは二成分が互いに独立に単分子層吸着していることを意味するものであるが—これは興味あることである。

著者らが飽和吸着量から計算した O と S の占有面積は、それぞれ $7.2 \text{ A}^2/\text{原子}$ と $11.2 \text{ A}^2/\text{原子}$ であり、これは、O と S それぞれの van der Waals 半径 1.40 A と 1.85 A から計算される面積 $6.28 \text{ A}^2/\text{原子}$ と $10.7 \text{ A}^2/\text{原子}$ によく対応している。しかし、これらの占有面積を、FeO や FeS のような共有結合の生成と対比するのは、界面の構造がわからない現在、必ずしも適当ではないと考える。むしろ、O と S の単なる可溶性吸着膜の形成と考えるべきではなからうか。

二成分溶液に関する SZYSKOWSKI の式すなわち (6) 式を使つて、適用限界における $(\partial\gamma/\partial \ln d_O)_{a_S}$ または $(\partial\gamma/\partial \ln a_S)_{d_O}$ から得られる吸着量をそれぞれ O または S の飽和吸着量とみなすことは、原理的には正しくない。飽和吸着量はすでに Γ_O または Γ_S で求まつており、占有面積はこれらから導かれるべきであり、Fig. 6 のような図は適当ではないと考えられる。

なお、文献 16) の年号は (1908) の誤りである。

【回答】

大阪大学工学部 荻野和巳・野城 清

(1) 本研究で採用した GIBBS の吸着等温式について

本研究では溶融 Fe-O、溶融 Fe-S 二元系の O、S の表面過剰量の算出にあつて (1) 式を採用している。これは溶融 Fe-O 二元系での S の含有量は常に 10 ppm と一定であり、溶融 Fe-S 二元系での O の含有量は 25 ~ 34 ppm と低濃度であることによる。(1) 式は O の表面過剰量の算出の際には $d \ln a_O = 0$ 、また、S の場合には $d \ln a_S = 0$ となり、質問者の式と (1) 式は等しくなる。

(2) 溶鉄中での O、S の会合の可能性について

Fig. 3 の結果から溶鉄中での O と S の会合の可能性は低いとされているが、Fig. 3 の曲線はそれぞれ溶融 Fe-O、溶融 Fe-S 二元系から求めたものであり、Fig. 3 から O と S との会合の可能性を述べることはできない。しかし質問者の予想のように、この会合の可能性は、本研究のように O と S の濃度が低い場合は考慮しなくても結果にはほとんど影響を与えない。このことは著者らが表面過剰量の算出の際に濃度を規準にとつたことと対応している。

(3) 溶融 Fe-O、Fe-S 合金の表面構造について

O、S などの表面活性元素を含んだ溶融金属の表面張力については現在までに数多くの報告¹⁾があり、それらの結果にもとづいて種々の表面構造が提案されている。しかしその表面構造についてはご指摘のようにいまだに明確になつていない。その意味からは FeO や FeS の生成と対比するのは適当ではないと考えられるが、しかしそうであるが故に表面の構造について検討する必要があるものと考えている。著者らの一部が以前に報告している溶融 Fe-Se、Fe-Te 系²⁾、溶融 Ni-O 系³⁾ あるいは

は他の報告⁴⁾で求められた表面活性成分の占有面積の値が Me-(O, S, Se, Te) の稠密面あるいはイオンとして存在すると考えた値と良い一致を示していることから、いまだ明らかにされていない表面構造に対する著者らの一つの見解を述べたものである。しかしこれは本文中にも述べているように残念ながら表面張力の測定結果のみでは判断できないことはいうまでもない。

(4) Fig. 6 の解釈について

質問のように飽和吸着量は明らかに Γ_0 または Γ_s で求まっている。しかし、 Γ_0 , Γ_s は熔融 Fe-O または熔融 Fe-S 系について求めたものであり、したがってそれぞれの占有面積は当然二元系における占有面積となる。このことは Fig. 6 における $\text{wt}\%O/(\text{wt}\%O+\text{wt}\%S)=0$ および 1 に相当する。ところで熔融 Fe-O-S 三元系においては Fig. 5 の実験結果からも明らかのように $\text{wt}\%O+\text{wt}\%S$ が一定であれば $\text{wt}\%S/\text{wt}\%O=0.5$ 付近で極小値を示す。このことは表面層において O と S とが共存する場合の方がそれらが単独で存在する場合よりも溶鉄の表面張力に与える影響が大きいことを示唆しているものと考えられる。溶鉄中での O, S の濃度が低く、それらの相互作用を考慮する必要がない場合でも、溶鉄表面では吸着により、これら元素の濃度が著し

く高められており、吸着種間の相互作用を考慮する必要があるものと考えられる。このことは熔融金属-酸素二元系においてさえ、O 濃度がある程度以上高くなつた際には LANGMUIR の仮定が成立しない⁵⁾⁶⁾ ことから明らかであると考えられる。

文献 16) の年号はご指摘のとおりです。

有意義なコメントをいただき、非常に感謝しています。熔融金属の表面構造についてはいまだ解明されておらず、今後さらに多くの系の測定、検討を行う必要があるものと考えております。

文 献

- 1) 本論文の文献 1)~8)
- 2) 荻野和巳, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 179
- 3) 荻野和巳, 泰松 育: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 871
- 4) P. KOZAKEVITCH: Surface Phenomena of Metals, Society of Chemical Industry Monograph, 28 (1968), p. 223
- 5) T. E. O'BRIEN and A. C. D. CHAKLADER: J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974), p. 329
- 6) V. N. EREMENKO and Y. V. NAIDICH: The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, ed. by V. N. EREMENKO (1963), p. 65 [Consultants Bureau, NY]

書 評

形 状 記 憶 合 金

舟久保 熙 康 編

形状記憶合金は形状記憶・擬弾性現象を示す新しい機能性材料として近年大きな注目を浴びている。形状記憶合金が示すその特異な現象にみとれていた時代から、いよいよ実際にそれを利用する実用の段階に入ってきた。

形状記憶合金について書かれた解説や本はすでに多くある。しかしこれらのほとんどは、その見かけの現象を知るには役立つが、実際にそれを使いこなして応用していくようにする者にとっては、はなはだ不十分なものであった。材料を使いこなす、それがもつ特性を最大限に発揮させるには、単に現象を知るだけでは役に立たず、特性出現のメカニズムを理解し、各々の材料についてその特性出現を支配する金属学的要因を知ることが不可欠である。本書はその要求を満たしてくれる好著である。

本書は基礎から応用に至るまで、形状記憶合金の全容について理論的、段階的にまとめられたものであり、第

1章「形状記憶効果のメカニズム」、第2章「形状記憶合金の種類と機械的性質」、第3章「形状記憶合金の応用」から成っている。第一章では、熱弾性マルテンサイトの基本的特性およびこれが形状記憶現象、擬弾性現象をなぜひきおこすのかについて基礎的にしかも平易に書かれている。第2章では、現在実用に供されている Ti-Ni 系および Cu 系形状記憶合金における変態の特性、合金組成と熱処理の影響、形状記憶効果、種々の機械的性質などについて豊富なデータをもとに述べられている。第3章では、工業および医学への応用について多くの実例が示されている。しかも単なる事例紹介ではなく、それぞれの場合について応用の原理や問題点がわかるように書かれている。

本書の著者らは、形状記憶合金研究の草分けともいえる基礎研究の段階から現在に至るまで常に日本はもとより世界をリードしてきた一流の研究者である。本書は著者たちの長年の研究の集大成ともいえるものであり、形状記憶合金に関心のある人はもちろんのこと、マルテンサイト変態を勉強しようとする人にとつても極めて有益である。

(牧 正志)

A5 版 223 ページ 定価 3,400 円
昭和 59 年 6 月 産業図書(株)発行