

NACHI-BUSINESS

Materials news

Vol. **6** A1
February/2005

マテリアル事業

■ 寄稿・論文・報文・解説

「身近な状態図(相図)」

— 水を中心として —

Phase Diagrams Related with Daily Life
---Focusing on aqueous solutions---

〈キーワード〉 状態図・水と氷・温度・圧力図・相分離
水とアルコール・水と食塩・水と空気

東北大学未来科学技術共同研究センター 教授

石田 清仁

By Prof.Dr.Kiyohito Ishida, Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University

要 旨

身近な生活に^{※1}状態図が関連していることを、水やその関連物質を例に取り上げ解説した。

水の温度—圧力状態図によって水から水蒸気になる沸点が圧力によって変化し、高い山では美味しいご飯が炊けないことや、水道水を冷蔵庫に入れてつくった氷が不透明な理由は、水の中に空気が溶けているためであること、さらに透明な氷を製造する方法を状態図を用いて述べている。

また水と食塩の状態図によって融雪剤に何故塩を撒くかや、美味しい枝豆のゆで方が状態図と関連していることを示している。最後に水とアルコールの状態図を説明し、低級ウイスキーを高級ウイスキーに変える方法について紹介している。

この様に水や水溶液に関連した状態図を中心としているが、これと類似している金属やセラミックスの状態図についても説明し、状態図が新素材開発に不可欠なものであることを強調している。

Abstract

This article presents the relation between phase diagrams and everyday life, focusing on water and aqueous solutions. The pressure-temperature diagram of water explains why it is impossible to cook delicious rice at high elevations due to the drop in the boiling point of water. The eutectic-type phase diagram of the water-air binary system shows that when tap water is used to make ice in the refrigerator, the resulting ice is cloudy and also suggests how to make clear ice. According to the phase diagram of the water-salt system, it can be explained why we use salt to melt snow and the best way of cooking a delicious green soybeans. Finally, the stable and metastable phase diagrams of the water-alcohol system is presented in relation to commercially available whiskey, where the method for transforming ordinary whiskey into high quality whiskey is suggested. Phase diagrams of alloys and ceramics, which play key roles in the development of advanced materials, are also shown.



1. はじめに

筆者の所属する未来科学技術共同研究センターは、産学連携に基づいた実用化研究を推進するセンターとして7年前に発足した。筆者はそれまで金属を中心とした状態図(相図)や組織制御といった基礎研究を行っており、応用・開発研究は殆ど行っていなかったが、企業と同じような実用化研究は大学ではやれないので、大学でしかできないテーマでかつ企業に対しても役に立つ研究として状態図の基礎から応用に関する研究を続けている。

例えば10年以上にわたって研究してきた“はんだ”の状態図は、近年のPbやCdなどの有害物質による環境汚染の問題より、Pbフリーはんだの開発に不可欠となり、そのデータベースはADAMIS (Alloy Database for Micro-Solders)として商品化され多くの企業に利用されている¹⁾。

本稿で取り上げる状態図は物質の状態を教えてくれる地図であり、材料の研究には重要な基礎資料として認識されているが、それが直接製品と結び付かないこともあり、実用材料に携わっている研究者にとってはその利用価値は低いと考えられていることも否定できない。状態図のような基礎研究に対しては、研究費を獲得することも難しく世界的にみても状態図を専門に研究しているグループは年々減少しており、本邦でも現在わずか数グループである。東北大学の本多光太郎先生や村上武次郎先生の時代には多くの研究者が状態図研究に携わり世界に優れた研究を発進していた。当時の状態図研究から多くの新材料が開発されたが、この基礎から応用への「実学」が我々にとってもお手本である。本稿では、状態図について親近感をもっていただくように、我々の生活に欠かせない水を中心とした状態図について述べる。

2. 水の圧力—温度状態図とその応用

水の状態図は、温度(T)と圧力(P)によって変化するがその圧力—温度(P-T)状態図を図1に示す。水は0°Cで氷となり、100°Cで水蒸気になることは誰でも知っているが、これは1気圧上での現象であり、図1中のA、Bが対応する。図中のBP線は、水の沸点が圧力によってどの様に変化するかを教えてくれる。即ち圧力を下げると沸点が低下するのである。

高い山では、ご飯が美味しく炊けないので圧力釜が必要なのは、まさにこのBP線が原因である。即ち高い山では圧力が低いので水は100°C以下で沸騰してしまうからである。またBP線の延長の高温、高压の状態では、水蒸気の気体と水の液体の区別がつかなくなる^{※3}超臨界水の状態になる。その臨界点Kの温度は374.1°C、圧力は217.6気圧(22.0MPa)である。この超臨界水は密度が、0.32gと水の1/3であり、比誘電率をかなり任意に変えることができるなどの特徴を有しているので、新しい物質の合成や、既存材料の分解など多くの応用が期待されている。

(P-T状態図を利用したセラミック微粉末の製法)

図1に示したP-T状態図を巧みに利用した例を紹介しよう²⁾。セラミックス材料の微粉末を作製する

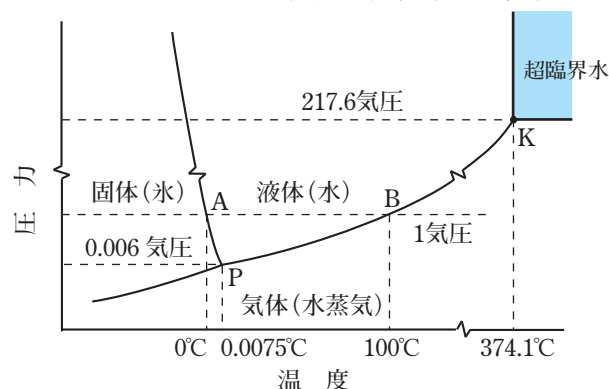


図1. 水の圧力—温度状態図

方法の一つに凍結乾燥法がある。図2にその原理となる金属塩を含む水溶液のP-T状態図を示す。図1と同じ型のP-T状態図を呈しているが、この方法は図中で黄色で示した水溶液を含む領域をいかに回避するかがポイントになる。例えばアルミナ(Al_2O_3)の粉末を作製する場合、 $AlCl_3$ や $Al_2(SO_4)_3$ などの無機塩を水に溶かし(図2の(1)の状態)、これを液体窒素などの冷媒中に噴霧することにより、微細な凍結体が得られる(図2の(2)の状態)。さらにこれを(2)→(3)→(4)の状態にするために真空乾燥することにより微細な粉末とする方法である。

急冷操作(1)→(2)は途中の「水溶液+氷」の領域を通過する時に溶液が生成しないようにするものであり、続いて行なう減圧、真空乾燥操作(2)→(3)→(4)も減圧で昇温すれば水溶液の領域を経ることなく処理できるからである。この様にP-T状態図を上手く利用することにより均一な水溶液から水分を除いた均一な粉末作製ができるのである。

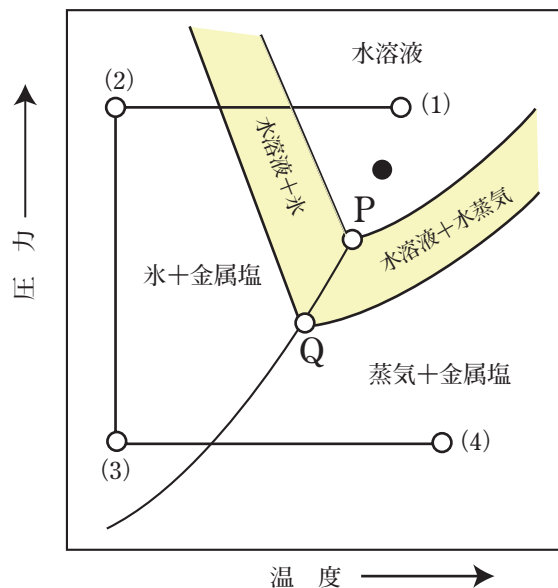


図2. 金属塩を含む水溶液系の状態図と凍結乾燥法の操作過程(●は純水の三重点)

3. 水の2成分状態図

1) 水と空気の状態図とその応用

我々が水を冷蔵庫に入れてつくった氷は白く濁っており透明ではない。それは水にわずかの空気が含まれているからである。水と空気の状態図と氷ができる様子を図3に模式的に示す³⁾。

10℃の水道水には0.003wt%の空気が固溶しているが、これを徐々に冷却すると-0.002℃で液相線と交わり氷が初晶として生成される。この時にできた氷は空気が極めて少ない透明な水である。さらに冷却すると-0.0024℃の共晶温度に達し、初晶の氷20wt%と液相80%の2相共存状態となり、この液相は空気の最大限固溶量0.0038wt%を含んだ水である。さらに冷却するとこの多くの空気を含んだ共晶組成の液相が氷と空気の混合相になる。この時共晶の液相に含まれた空気は分離して気泡となるが重量でわずか0.0038wt%に過ぎない空気は容積では2.92%にも達する。これが氷が曇って見える理由である。大分前に南極の氷が販売されたようであるが、これをオンザロックにした時に出てくる気泡は、何百万年前かに氷ができた当時の空気である。

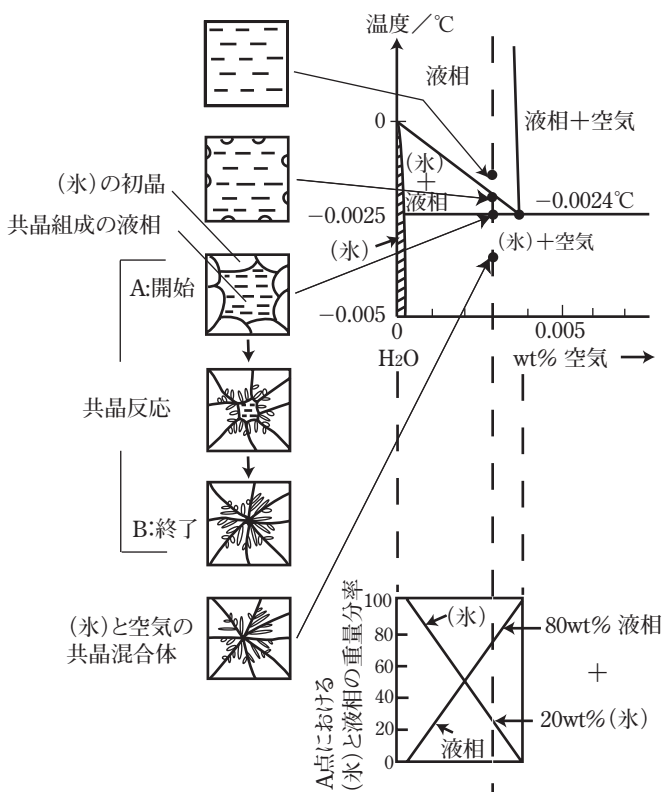


図3. 水-空気系状態図と水の凝固過程

このことを思い浮かべながら飲めば何とロマンチックなことであろうか。

(気泡のない透明な氷をつくるには)

それでは気泡のない氷、すなわち透明な氷をつくるにはどうしたら良いであろうか。気泡は共晶組成の液体からのみ生成されるので、その組成に達しない水から氷を成長させることが考えられる。図4はその原理に基づいた製氷機を示しており、実際に応用されている³⁾。成長しつつある氷のところに絶えず水道水を流してやり共晶組成の水にならないようにするのである。上図は一連のアルミニウムの冷却棒の外側で氷が成長し、下図ではアルミニウム容器中で氷が成長する。十分な大きさの氷になったら冷凍液を止めてアルミニウムを電氣的に加熱し、氷の表面を溶かして氷を取り出す。この様に図3の水と空気の状態図は濁った氷の生成原因を示唆してくれるが、これを図4のように透明な氷の製造法へ結びつけるにはテクノロジーが求められる。液体の金属は水と同様にある程度の気体を含むので凝固する時に気泡となって欠陥の原因となる。いかに液体金属の気泡を取り除くかが重要である。

(基本原理を利用して純度の高い材料の製造法)

図3の水が氷に固まる時の状態図からわかる様に、-0.0024℃で最初に生成する氷は空気を殆ど含まない。これは状態図の中でも最も基本的な事項であり、通常大学2年生の材料系の学生は当然理解していなければならない。しかしこの基本原理を利用して純度の高い材料の製造法に結びつけたすばらしい技術がある。現在のコンピュータ世界の幕開けは、Shockleyらのトランジスタの発明に始まったと言わ

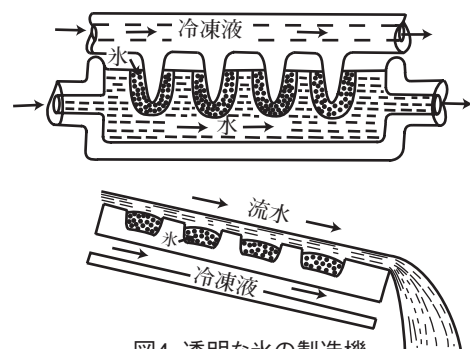


図4. 透明な氷の製造機

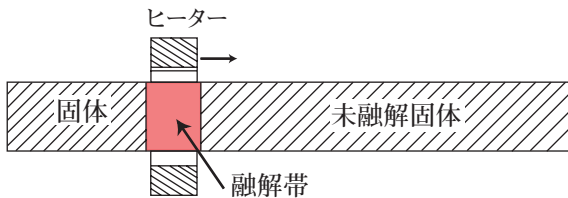


図5. 帯域融解法概略図

れるが、その陰にPfannの帯溶融精製法の開発があったのである。即ち、SiやGeが半導体特性を示すためには極めて純度の良い試料が求められるが、Pfannは液体から最初に凝固する固体は極めて純度が良いことに注目し、それを連続的に製造する方法を考案した。その概略を図5に示すが、例えばSiの棒を一度に溶かすのではなく、ヒーターを連続的に動かして端から順に溶解し、固めていく方法である。ヒーターを固定して試料を連続的に動かしても良いが、溶解前の不純物が多い液体Siから最初に凝固した固体はその不純物量が極めて少なく、これを何回も繰り返すことによって99.99999...%という極めて高純度のSiを精製することが可能になったのである。

(美味しい水を飲む生活の知恵)

ところで、東京都の水道水は美味しくないため、下町の主婦らは美味しい水を飲む生活の知恵として昭和以前より次のようなことを行っていたようである。即ちこの方法は冬の寒い時だけ適用できるが、水道水をバケツに一杯にし、外に一晩置いておく。中まで全部水にならない様にして、周辺部の水を残して中心部のまだ固まっていない水を捨て、残った水を溶かして飲むと非常に美味しいということである。これはPfannの帯溶融精製法と同じであり、彼が考案する大分前に江戸東京下町の主婦達は生活の経験として知っていたのである。

2) 水と食塩の状態図とその応用

東北大学の工学部は丘の上にあるので坂道が多く、冬の雪が積もった時は凍結して道路がすべりやすく交通事故も起きやすい。この様な時は融雪剤を散布するが、それには塩を含んでいることは子供でも知っている。しかし何故塩を撒くかとなると、これは状態図が登場するのである。図6は水と食塩の状態図を示すが、基本的には図3の水と空気と同じ型の状態図である。水に塩を添加すると氷になる温度が

低下し、23.3%の食塩を含んだ塩水は -21.3°C 以下でやっと氷が生成される。即ち塩を撒けば 0°C 以下でも凍らず溶けた状態にしてくれるからである。現在は食塩は安く手に入るが昔は極めて貴重な時代もあった。もし塩が高価であったとしたら、融雪剤に何を使ったら良いだろうか。図6と同じような状態図を呈する物質でかつ安価なものとなるとそう簡単にはみつからない。

(美味しい枝豆の作り方)

アテネオリンピックが開催されたこの夏は日本中猛暑でビールの消費量も例年に比べ大幅に増加したようであるが、ビールのおつまみと言えばまず枝豆をあげる人が多いであろう。美味しい枝豆の作り方をNHKで放送していたが、そのコツは“プリくら”の枝豆をつくることである。即ちプリプリしていてふくらした枝豆である。枝豆は塩を添加して茹でるがその塩の添加量と茹で時間がキーポイントである。答えは4%程度の塩を入れ、4~5分茹でるのが最も美味しいとのことである。その説明として4%の塩水は水の沸点 100°C よりも高い 101°C で沸騰するのでそれが短時間で菌ごたえがあり弾力性に富む枝豆をつくることができるというのである。これは図2の状態図を参考にすれば理解できるが、塩を添加すると1気圧での水の沸点が上昇するからである。あまり多く塩分を添加すると沸点が上昇し弾力性が失われ、また5分以上茹でるとアミノ酸が溶出してしまうので4%塩と4分が良い条件になる。

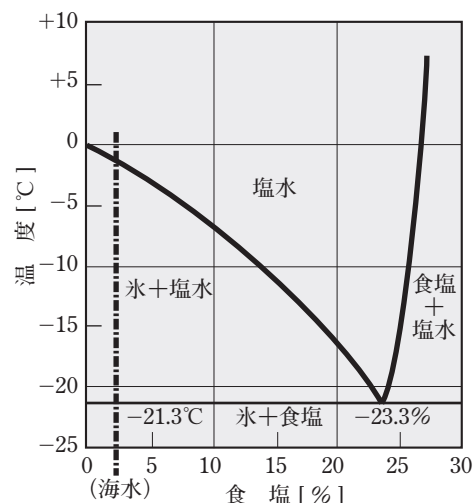


図6. 水と食塩の2成分系状態図

3) 水と油の状態図とその応用

「水と油」の言葉にあるように、水に対して油は溶けないし、逆に油に水は溶けないため、お互いに性が合わない意味に用いられる。しかしその性質をうまく利用した場合も多く見られ、例えばマヨネーズやサラダドレッシングは水と油の2相状態で構成されている。水と油は全く溶け合わず任意の割合で混ぜることは不可能であろうか。

前述した超臨界水ではそれが可能になるために様々な応用が考えられており、例えば超重質油の分解である。低温では水と油のように分離してしまうが温度を上げるとお互い溶け合うものも多い。逆に低い温度では溶け合うが温度を上げると2相に分離するものもあり、水とニコチンはこのタイプに属する。この様に組成、温度、圧力を変化させると2相に分離したり、溶け合ったりするので、金属、セラミックス、ポリマーなどで相分離を利用した材料開発は一つの重要な手法である。

(金属で「水と油」の関係の「鉄と銅」の合金)

ここでは金属で「水と油」の関係にある「鉄と銅」をベースとした合金について紹介しよう。図7に示すように鉄と銅は固体ではそれぞれあまり溶け合わないが、液相では一応どんな割合でも溶け合うことができる。しかし図7の点線は準安定ではあるが液相で相分離を示す境界線を示すが、この相分離は炭素やSiを添加すると安定になり広い組成、温度範囲に出現してくる。この様な液相で水と油の状態を示す鉄—銅合金を毎秒1000°C~10000°Cの極めて早い温度で冷却して粉末を作製すると図8の様に外側と内側の組成が異なる卵型の粉末が得られる⁴⁾。

これまで、このような構造は無重力状態の宇宙実験で得られることは知られていたが、地上の重力下でも形成されることを初めて示したものである。この卵型構造が出現するのは、分離する2つの液体との間の表面張力が温度によって大きく変化する場合であり、水と油の様に液体で分離する金属、セラミックス、ポリマーなどの材料でも十分生成され得るので、焼結剤、はんだ材料、触媒など多くの用途が考えられる。

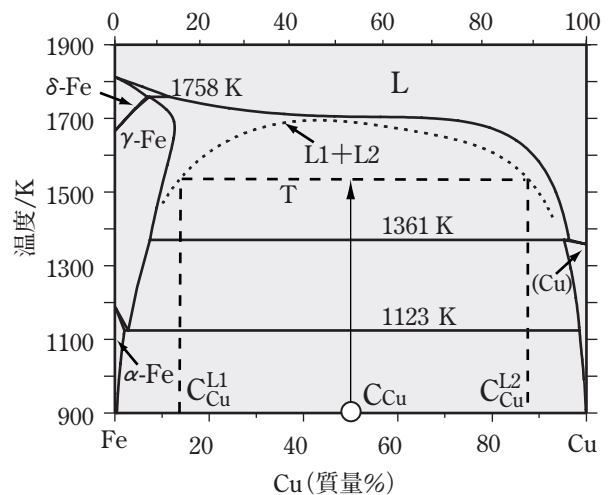


図7. Fe-Cu系の平衡状態図

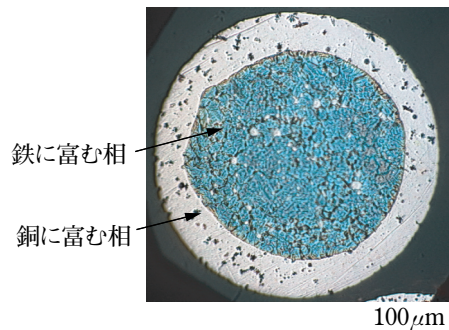


図8. Fe-Cu-Si-C合金の卵型コア構造粉末

4) 水とアルコールの状態図とその応用

ビール、ワイン、日本酒、焼酎、ウイスキーなどお酒にはアルコール分が明記されている。その基本となる水とエタノールの状態図を図9に示す⁵⁾。

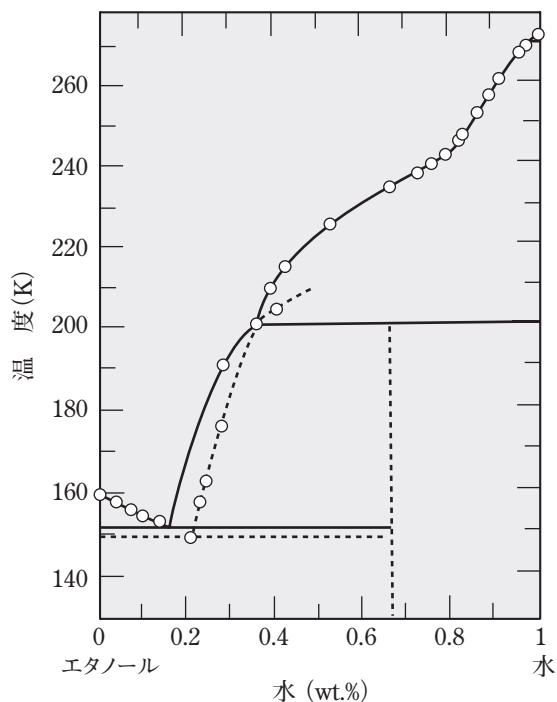


図9. 水-エタノール系状態図 (J.B.Ottらによる)

水とメタノールも同様の状態図を示すが、図中の点線は、図7の鉄と銅の状態図と同様に準安定相を示している。状態図を実験的に決定する時には、いろいろな方法を用いるが、その一つに熱分析法がある。状態変化があると熱が発生したり吸収するのでそれを捕まえる方法である。この方法によってウイスキーを調査した結果が報告されている⁶⁾。

(安物ウイスキーが高級ウイスキーに変わる)

図10は市販のウイスキーを冷却した時の熱分析曲線である。破線は最初にウイスキーを冷却した時の曲線であり、 -39°C で発熱が始まるが、これは図9の水とエタノール状態図上で、氷の初晶に対応する。次に -52°C にも発熱が観察されるがこれは状態図では説明できないのでXピークと名付ける。次にこの

ウイスキーをさらにもう一度冷却した時の熱分析曲線を図10の実線で示している。 -52°C に相当するXピークの高さが大きく異なり、これはウイスキーの銘柄や種類に関係なく必ず出現する。驚くべきことに最初に冷却したウイスキーよりも2回冷却した実線のものが素晴らしく美味しく、そのまろやかさはXピークの高さに比例するという。Xピークによる準安定相が出現し高級ウイスキーに変わるのである。このXピークの現象の理由は不明のようだが、水は 4°C 以下でサッカーボールの様な籠状の構造を残している^{※7)}のでこの籠の中にエタノールのOH基が入り込んだ包接化合物と関連があるのではないかと考察している。ウイスキーを -50°C まで冷却しなくとも -5°C で48時間の保持でもこのXピークが高く出現しまろやかになる。いづれにせよ、安物のウイスキーを買ってすぐに飲まず冷蔵庫に2昼夜入れておけば高級ウイスキーへ変わるのである。

このXピークの原因と考えられている包接化合物はメタンを始め酸素、二酸化炭素、塩素などのガスを含むことができる⁷⁾。とくにメタンを大量に含んだ水はメタンハイドレートと呼ばれ、その鉱床は世界各地で見つかっている。

本邦においても極く最近新潟沖と下北半島沖で氷状メタンが発見され、さらに天然ガスを包んだNGH(天然ガスハイドレート)とともに21世紀のエネルギー資源として期待されている⁸⁾。

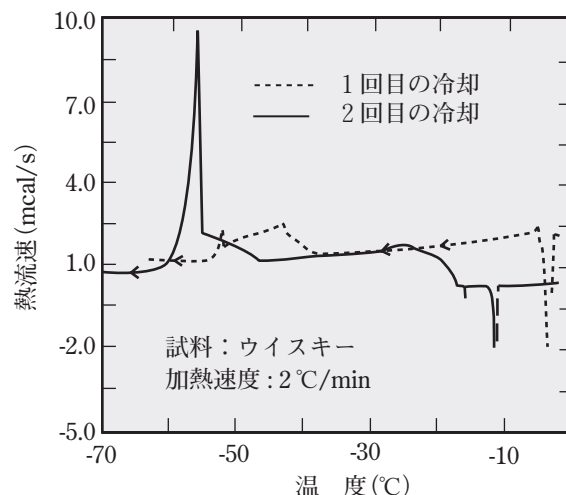


図10. ウイスキーのDSC曲線

4. おわりに

筆者は水の専門家でもなく、水の研究を行なっているわけでもないが、状態図の重要性を理解していただくために身近な物質として水および水溶液を中心とした状態図について述べた。状態図には新素材開発の多くの宝が存在しており、その奥の深さには驚かされる。状態図は熱力学的性質とも表裏

一体の関係にあるので、これらの基礎研究は大学が中心となって遂行すべきものと考えている。しかしこのような地道な研究に対するサポートはなかなか得られないのが実状である。状態図研究に対するご理解とご支援をお願いする次第である。

用語解説

※1 状態図

温度、圧力および組成によって、物質の状態がどのように変わるかを描いた図。

※2 ADAMIS

状態図の計算に必要なデータベースの一つ。主として、ほんだの状態図計算に使われる。

※3 超臨界水・臨界点

水として存在できる限界（＝臨界点）を越えた温度と圧力領域に存在する水を超臨界水という。原子炉の臨界は一定出力を保っている状態を示しており、これとは異なる。

※4 初晶

液体または融液を冷却したとき、最初に析出する結晶。

※5 共晶温度

冷却の過程で、1つの融液から2つ以上の固相が密に混合した組織への変化を開始する温度。また、このような変化をするときの組成を共晶組成という。

※6 表面張力

液体または融体の分子間力（凝集力）を言う。これが大きいほど丸くなりやすい。

※7 包接化合物

2種の分子が適当な条件下でともに結晶化し、一方の分子が作る包接格子（トンネル型、層状あるいは立体網状構造をもつ格子）の隙間に他方の分子が入り込んだ構造を持つ化合物のことをいう。

参考文献

- 1) 大沼郁雄・劉 興軍・石田清仁：金属、73(2003)642.
- 2) 守吉佑介・笹木 忠・植松敬三・伊熊泰郎：
セラミックスの基礎科学、内田老鶴圃、(1990)94.
- 3) M.F.Ashby and D.R.H.Jones, Engineering Materials 2:
An Introduction to Microstructures, Processing and Design, Pergamon Press, (1986) 39.
(堀内 良・金子淳一・大塚正久共訳、材料工学—材料の理解と活用のために—、内田老鶴圃、(1989)51.)
- 4) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida:
Science, 297(2002)990.
- 5) J. B. Ott, J. Goates and B. Waite, J. Chem. Thermodynamics,
11(1979)739.
- 6) 江原勝夫、前園明一：金属、12月号(1994)11.
- 7) 松井健一：水の不思議、日刊工業新聞社、(2002)27.
- 8) 日経ビジネス、10月号(2004)78