

科学技術におけるデータベースの役割(3)

Role of Databases for Science and Technology (3)

馬場 哲也*、山下 雄一郎**

Tetsuya Baba, Yuichiro Yamashita

1. 流体物性のデータベース

前回(第2回)の後半において「物性データの信頼性を評価する取り組み」の重要性について述べた。そのような取り組みのひとつとして、米国化学会(American Chemical Society)による学術雑誌 Journal of Chemical Engineering Data (JCED)の出版があげられる[1]。JCEDには化学式、CAS番号で同定される純物質とそれらの混合物に関する物性データが継続的に集積され、熱工学、化学工学において重要な作動流体、冷媒、液体燃料などに関して、学術雑誌の査読制度に基づく信頼性の評価されたデータが多数掲載されている。

米国標準技術研究所(National Institute of Standard Technology, NIST)は冷媒などの流体のPVT特性や熱力学特性の推奨値を算出するプログラムREFPROPを開発し頒布している[2-4]。NISTは物性データのみならず科学・技術に関わる広範な標準データを対象とした学術論文 Journal of Physical and Chemical Reference Dataを米国物理学会(American Institute of Physics)と連携して発刊している[5]。

我が国においては流体の熱物性値プログラム・パッケージPROPATHが開発され頒布されている[6]。ドイツでは化学工学のプロセスシミュレーションに必要な熱力学、熱物性データベースとしてDortmund Data Bank (DDB)が開発された[7]。DDBはSpringer社によりLandolt Bornstein Handbook(物理科学と工学の包括的データを収録)のデータならびにLinus Pauling File(無機材料の結晶構造、X線回折、特性、状態図に関する

データベース)とともにオンラインデータベース"Springer Materials"として提供されている[8]。

有機化合物とその化学反応に関しては1881年よりBeilstein's Handbook of Organic Chemistryが編集されてきた。その内容はElsevier社によりデジタル化され、Reaxysという名称のオンラインデータベースから閲覧できる。Reaxysには熱力学データ、熱物性データも多数収録されている[9]。

2. 元素組成比による材料の表現

地球を構成する鉱物・岩石、家屋・建造物・施設の素材、機械・装置の部材は、高純度単結晶と違って化学式と結晶構造だけでは同定できない。例を挙げると、金属系の材料の多くは多結晶であり、セラミックスは焼結体であるのが一般的である。これらの材料の物性は結晶構造や微構造に依存して変化し、熱伝導率などの輸送性質は特に構造依存性が強い。

2.1 物体の構成

境界が確定し境界を越えての物質の移動がない物体内の全物質の集合を考える。温度や圧力が変化すると、固体、液体、気体、イオン、プラズマなどに状態が変化するとともに、化学反応が生じる可能性もある。しかしいずれの場合にも、この物体内に含まれる元素の原子数は放射性でない限り変化しないので、元素組成比は一定値となる。

図1の左側のように物体が1つの相からなる場合には固相、液相、気相(超臨界やプラズマ状態は当面想定しないとして)のいずれか状態にある。物体が複数の相から構成される場合には、固相と液相の2相、液相と気相の2相、固相、液相、気相の3相などが考えられる。流体である液相と気相は一般には均質であるが、固相は均質な場合と図1の右側に示されるような複合構造を有する場合がある。複合構造の構成要素の内部を微視的スケールで観察すると、再び複合構造を示す場合があり、

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
計量標準総合センター 物理計測標準研究部門
** 同 物質計測標準研究部門 熱物性標準グループ
〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第3
Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central 3, 1-1-1,
Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, JAPAN
FAX: 029-861-4236, E-mail: t.baba@aist.go.jp

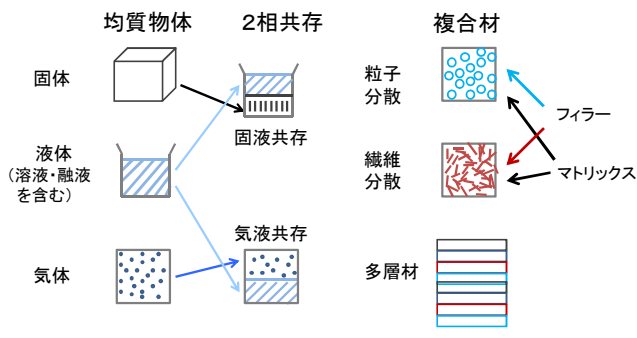


図1 物体の巨視的構造

スケール毎に階層性を考慮する必要がある。

複合構造には粒子分散、繊維分散、多層材などの幾何学的配置があり、その同定には構成要素の属性（相、ファイラー、マトリックス、多層材料の各層など、それらの密度）と構成比率（質量比または体積比）が必要である。元素組成比は化学式や物質の混合比などから計算され、化学量論的な整数モル比にはならない。

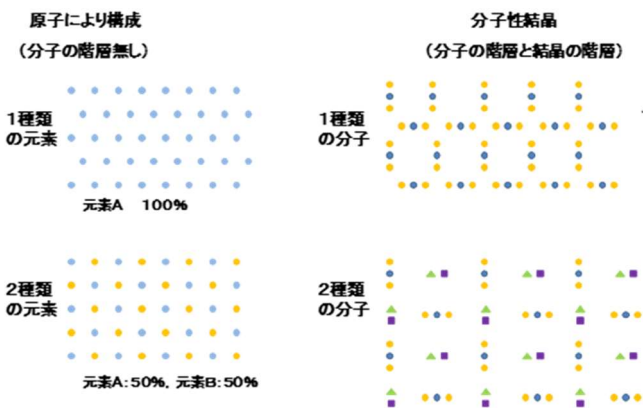


図2 物質・材料の結晶構造、分子構造による元素組成比

2.2 物体の元素組成

このような階層構造を有する物体を記述するには、原子レベルの構造から巨視的レベルの構造までのマルチスケールの情報の収録が必要である。

産業技術総合研究所の熱物性データベースグループでは、原子・分子スケールを第1階層、原子・分子の均質な混合（1種類だけの場合を含む）状態を第2階層、幾何的な配向が識別可能な巨視的および微視的な複合構造を第3階層とする物体の表現方法を提案している。以下に各階層において記述する情報を述べる

1) 第1階層

a) 原子が（分子を形成せず）巨視的スケールまで結合する場合（図2の左側）

金属：1種類の金属原子の金属結合

合金：複数の金属原子の金属結合

非金属単体結晶：炭素、珪素などの非金属原子の共有結合

イオン結晶：陽イオンと陰イオンのイオン結合
および上記の固体が融解した融体

b) 原子が複数結合して分子を形成しそれらが巨視的スケールまで結合する場合（図2の右側）

水素分子、酸素分子のような単体分子の液体、気体
水素原子と酸素原子が結合した水分子の液体、気体
ならびに、それらが分子間力により結合した固体

2) 第2階層

巨視的に均質な混合物を記述

混合物の相：固相、液相、気相

a) 固体の場合には合金、ガラスなど

単結晶、多結晶、ガラス、アモルファスなどの区分
合金の場合は構成する金属の比率
ガラスの場合、成分（酸化珪素、酸化アルミニウムなど）の質量比、モル比

b) 液体、固体の場合には

混合物を構成する分子の質量比、モル比

3) 第3階層 巨視的構造

a) 巨視的構造の種類と情報

複合材料：ファイラーとマトリックスとその分率

多層材料：各層の厚さ成分の分率

固液共存：固相、液相の比率、各相の成分

気液共存：気相、液相の比率、各相の成分

3相共存：気相、液相、固相の比率、各相の成分

2.3 元素組成比による表現の例 -花崗岩-

元素組成比による記述を花崗岩（産総研地質総合センター岩石標準試料 JG-2（岐阜県蛭川村の苗木花崗岩））に適用した例を示す [10]。この花崗岩は図3に示されるように、質量比で 76.83%の SiO_2 、12.47%の Al_2O_3 を含む。Si, Al, O, H などの原子量および SiO_2 、 Al_2O_3 などの分子量は既知であるので、質量比から化合物のモル組成比を計算し、次いで Si, Al, O, H などの元素の質量比やモル比が算出できる。図4の右下部分にこの花崗岩を構成する元素の質量比を棒グラフで示している。

この表現方法の導入に際しては、火成岩の化学組成を標準ノルム鉱物分子の比率で表示する岩石鉱物学のノルム法 [11]、および窯業で釉薬の調合の際に活用されるゼーゲル式 [12]を参考にした。

物質の組成比	分子の組成比	元素組成比	物質の階層構造
物質・材料ID	構成物質	質量比	
15	SiO ₂	0.7683	
16	TiO ₂	0.00044	
17	Al ₂ O ₃	0.1247	
18	Fe ₂ O ₃	0.0033	
19	FeO	0.0057	
20	MnO	0.00016	
21	MgO	0.00037	
22	CaO	0.007	
23	Na ₂ O	0.0354	
24	K ₂ O	0.0471	
26	H ₂ O+	0.0033	
27	H ₂ O-	0.0012	
28	T-Fe ₂ O ₃	0.0097	
29	P ₂ O ₅	2E-05	

図3 産総研地質総合センター岩石標準試料 JG-2 の化合物組成比

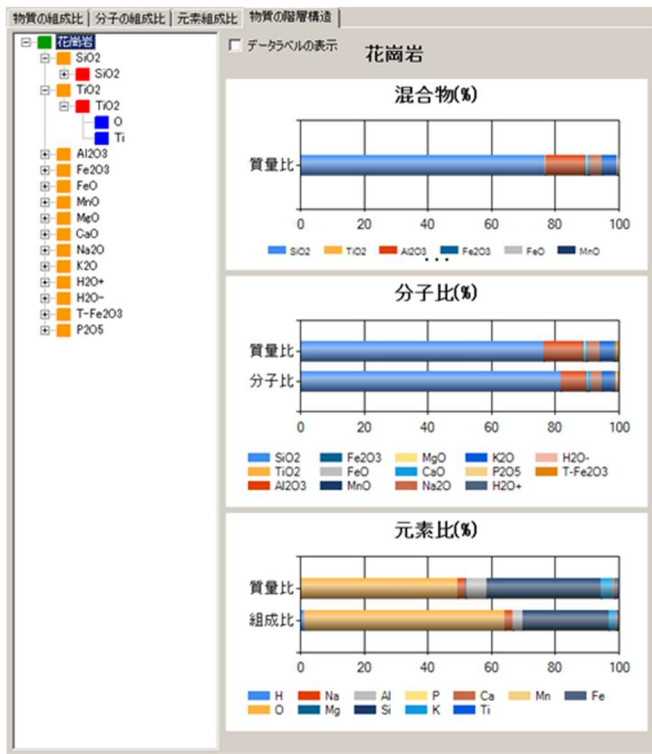


図4 産総研地質総合センター岩石標準試料 G-2 の化合物組成、元素組成のグラフ表示例

3. 熱力学関数による物質・材料の記述

元素組成比が同一でも、単体元素を物理的に混合した状態とそれらが化合した状態とは異なる物質であり、同一の化合物の結晶でも異なる相が存在する場合がある。このように同一元素組成であっても物質・材料として異なる場合は標準生成エンタルピーおよびギブス自由エネルギーが異なる値となる[13]。

図5は全質量が同一の水のギブス自由エネルギーが、

同一質量の水素と酸素の2:1の混合気体のギブス自由エネルギーより低い値となることと、元素組成比との組み合わせにより物質を同定するプロセスを例示している。同様に混合体や複合材料を含む任意の物質材料を構成する元素の組成比とギブス自由エネルギーで定量的に記述できる。

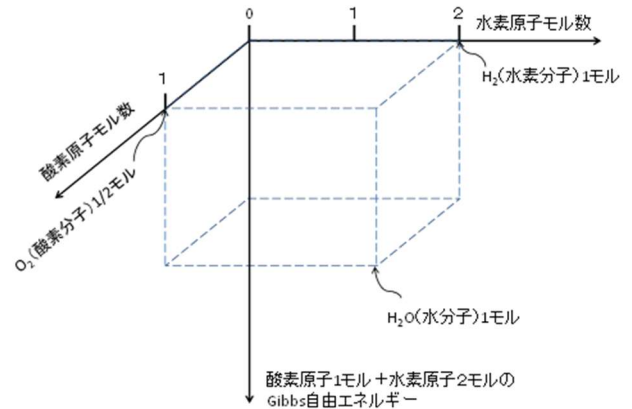


図5 物質・材料の熱力学関数による定量的記述の例 (水素分子と酸素分子の混合気体と水との比較)

4. おわりに

これまで、材料が似たものかどうかの記述は、名称や階層的分類により行われてきたが、本稿では元素の組成比により任意の物質・材料を定量的に記述する手法を提案した。異なる物質・材料に対しては元素組成比が近い場合にも、その分子構造、相、混合形態、複合構造などの定性的情報に加えて、熱力学関数の値を用いることにより定量的な判別が可能となる。

参考文献

- [1] <http://pubs.acs.org/journal/jceaax>
- [2] <http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>
- [3] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [4] <http://www.nist.gov/srd/>
- [5] <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd>
- [6] <http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~heat/propath/>
- [7] <http://www.ddbst.com/ddb.html>
- [8] <http://materials.springer.com/>
- [9] <http://www.elsevier.com/jp/online-tools/reaxys>
- [10] <https://gbank.gsj.jp/geostandards/>
- [11] 大四 雅弘、パーソナルコンピュータによる岩石分析データのリレーショナルデータベース化の試み、情報地質、11, pp. 39-56 (1986).
- [12] 山澤 逸雄、S. K. 8 磁器釉に於けるゼーゲル式のR₂O, R₂O₃, RO₂置換に関する一試験、大日本窯業協会雑誌、38(446), pp. 65-71 (1930).
- [13] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 5-4, pp. 317-425 (1991).