

博士論文

溶鉄中微量元素の熱力学的性質の
測定と理論予測

上田 駿

目次

第 1 章 序論	4
1.1. 鉄鋼材料	4
1.2. 鉄鋼製錬プロセス	5
1.2.1. 二次製錬	7
1.2.2. 脱酸プロセス	8
1.3. 溶鉄中微量元素の熱力学	9
1.3.1. 化学ポテンシャルと活量係数	10
1.3.2. 溶解反応の標準ギブズエネルギー	11
1.3.3. 相互作用パラメータ	11
1.4. 溶鉄中微量元素の熱力学的性質に関する既往の研究	12
1.4.1. 実験的測定	12
1.4.2. 解析・予測手法	20
1.5. 小括	23
1.6. 本研究の目的	24
第 2 章 溶鉄中テルルの熱力学的性質の測定	25
2.1. 緒言	25
2.1.1. 鋼中テルルの性質および用途	25
2.1.2. 溶鉄中テルルの熱力学的性質に関する既往の研究	26
2.1.3. 本章の目的	26
2.2. 実験方法	27
2.2.1. 気体流通法を用いた平衡実験	27
2.2.2. 化学分析	31
2.3. 結果および考察	32
2.3.1. テルル分圧の制御	32
2.3.2. テルルガスと溶鉄の平衡実験	33
2.3.3. 溶鉄中テルルの熱力学的性質	35
2.3.4. 酸素・硫黄との比較	36
2.3.5. 化合物生成反応の標準ギブズエネルギーとの対応	37
2.4. 小括	38
第 3 章 溶鉄中テルルの熱力学的性質に及ぼす合金元素の影響	40
3.1. 緒言	40
3.2. 実験方法	40
3.2.1. 実験原理	40
3.2.2. 平衡実験	41

3.2.3. 化学分析	42
3.3. 結果および考察	42
3.3.1. 時間依存性	42
3.3.2. 雰囲気中テルル分圧の制御	43
3.3.3. テルルの溶解量に対する合金元素の影響	43
3.3.4. 溶鉄中酸素・硫黄・テルルの相互作用パラメータに関する経験式	47
3.4. 小括	50
第 4 章 溶鉄中テルルの熱力学的データを用いた考察	51
4.1. 緒言	51
4.2. CALPHAD 法によるモデル化	52
4.3. 凝固計算	57
4.4. 小括	61
第 5 章 溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質の測定	62
5.1. 緒言	62
5.1.1. 鋼中マグネシウムの性質および用途	62
5.1.2. 溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質に関する既往の研究	63
5.1.3. 本章の目的	64
5.2. 実験方法	64
5.2.1. 気体流通法を用いた平衡実験	64
5.2.2. 化学分析	67
5.3. 結果および考察	67
5.3.1. マグネシウム分圧の制御	67
5.3.2. マグネシウムガスと溶鉄の平衡実験	68
5.3.3. 既往の報告値との比較	70
5.3.4. 脱酸平衡	71
5.4. 小括	72
第 6 章 溶鉄中遷移金属の熱力学的性質の理論計算	73
6.1. 緒言	73
6.1.1. 熱力学的摂動論	74
6.1.2. 熔融金属の熱力学的性質の理論計算に関する既往の研究	75
6.1.3. 本章の目的	75
6.2. 方法	76
6.2.1. 原子間ポテンシャル	76
6.2.2. 原子構造計算	78
6.2.3. 熔融遷移金属の自由エネルギー	80
6.2.4. 活量係数と相互作用パラメータ	80

6.3. 結果および考察.....	81
6.3.1. 純熔融金属のパラメータ最適化.....	81
6.3.2. 熔融鉄合金.....	86
6.3.3. 溶鉄中微量元素の活量係数および相互作用パラメータ.....	90
6.3.4. 非鉄合金.....	93
6.3.5. 計算手法の改良案.....	95
6.4. 小括.....	96
第 7 章 結論.....	98
補遺 A 活量係数および相互作用パラメータの解析的表現.....	101
補遺 B 無限希薄溶液における TB ポテンシャル.....	102
参考文献.....	105
謝辞.....	109

第 1 章 序論

1.1. 鉄鋼材料

鉄鋼材料は現代社会に不可欠な構造材料であり、その重要性については論を俟たない。鉄鋼材料の特徴のひとつはその多様性である。鉄鋼材料は、合金元素の添加や熱処理によって機械的性質や化学的性質を制御することが可能であり、用途に応じて様々な種類のものが作られている。意図的に合金元素を添加した鉄鋼材料を合金鋼（特殊鋼）と呼び、それ以外のもは炭素鋼（普通鋼）と呼ばれる。

代表的な炭素鋼である S45C の化学成分を表 1-1 に示す。各元素の濃度範囲がパーセント以下のオーダーで厳しく規定されていることが分かる。炭素、ケイ素、マンガン、リン、硫黄は原料である鉄鉱石や還元剤であるコークスに含まれる成分であり、製法上あらゆる鋼材中に存在する元素である。ニッケル、クロム、銅はここでは不純物であり、スクラップを原料とした場合に混入する。

表 1-1 S45C の化学成分.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Ni+Cr
0.08~	0.15~	0.60~	0.030	0.035	0.20	0.20	0.30	0.35
0.13	0.35	0.90	以下	以下	以下	以下	以下	以下

(mass%)

代表的な合金鋼である SUS304（ステンレス鋼）の化学成分を表 1-2 に示す。炭素鋼では不純物として扱われていたニッケルとクロムが合金成分として多量に添加されていることが分かる。これらの元素の添加によって、ステンレス鋼は高い耐食性と強度を有する。

表 1-2 SUS304 の化学成分.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~	18.00~
					10.50	20.00

(mass%)

高い硬度が要求される工具鋼には、モリブデン、タングステン、バナジウム、コバルトといった元素が添加される。表 1-3 は高速度工具鋼の一種である SKH40 の化学成分である。普通鋼と比べ炭素濃度が高いのも特徴である。

表 1-3 SKH40 の化学成分.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Co	Cu
1.23~ 1.33	0.45 以下	0.40 以下	0.030 以下	0.030 以下	3.80~ 4.50	4.70~ 5.30	5.70~ 6.70	2.70~ 3.20	8.00~ 8.80	0.25 以下

(mass%)

精密機械用の部品など、高い加工精度が要求される場合には、被削性を高めた快削鋼と呼ばれる鋼材が用いられる。表 1-4 に快削鋼の一種である SUM24L の化学成分を示す。快削鋼では、普通鋼では不純物として扱われる硫黄や鉛が合金成分として意図的に添加される。鉛を添加したものは鉛快削鋼と呼ばれ、鉛を添加せず硫黄の添加量を増やしたものを硫黄快削鋼と呼ぶ。硫黄快削鋼には、さらに被削性を高める目的で、セレンやテルル、ビスマスといった元素が添加されることがある。

表 1-4 SUM24L の化学成分. 単位は質量%.

C	Mn	P	S	Pb
0.15 以下	0.85~1.15	0.04~0.09	0.26~0.35	0.10~0.35

(mass%)

以上のように、鉄鋼材料には様々な合金元素が添加され、それらの濃度は精密に制御されている。鉄鋼材料に含まれる主な元素をその分類と共に以下に列挙する。

基本元素：C, Si, Mn

合金元素：Cr, Ni, V, Co, B, Pb, Se, Te, Bi

不純物元素：P, S, N, Cu

1.2. 鉄鋼製錬プロセス

鉄鋼材料は添加する合金元素やその濃度を緻密に制御することで様々な特徴を付与することができることを前節で述べたが、それを実現するのが高度に制御された鉄鋼製錬プロセスである。図 1-1 は現在鉄鋼製造の主流となっている高炉一貫鉄鋼プロセスのフローである。高炉一貫プロセスにおける製・精錬工程は、高炉での鉄鋼石の還元による製銑工程と、転炉での脱炭による製鋼工程により構成される。これらの工程により得られた溶鋼は連続鑄造と圧延を経て製品化される。

このような高炉一貫プロセスに加えて、図 1-1 にも示されているように、鉄源として主

にスクラップを利用する電気炉製鋼プロセスも存在し、スクラップや電力資源が豊富な地域ではこちらが主に用いられる。

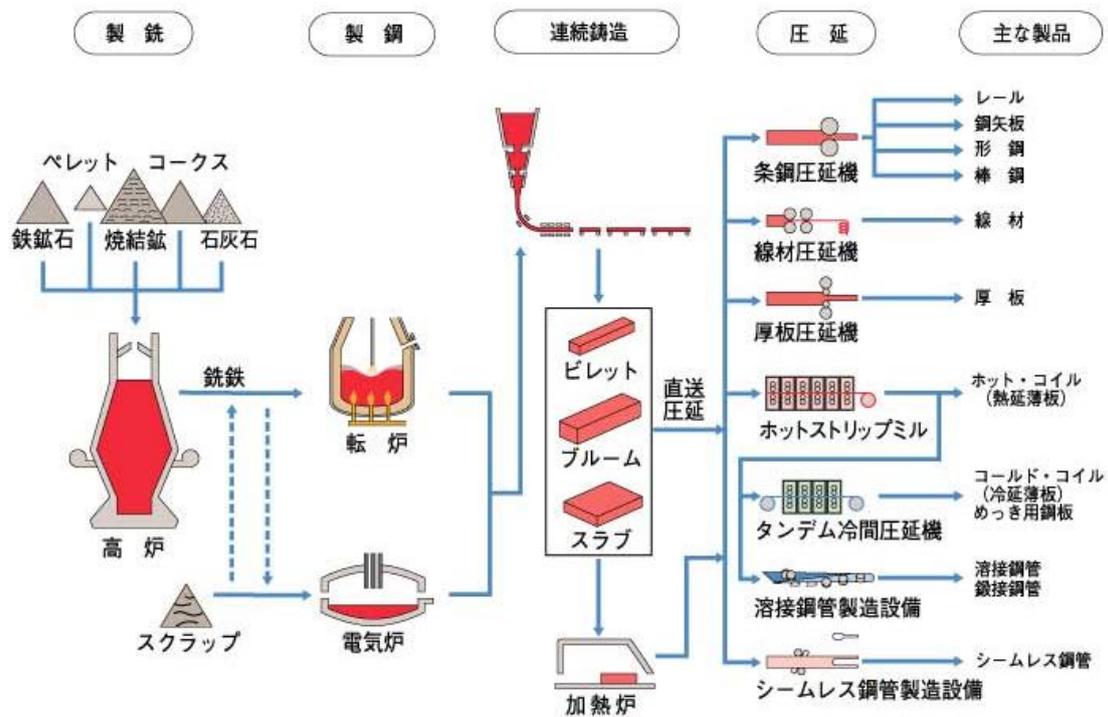


図 1-1 高炉一貫鉄鋼プロセスのフロー¹⁾。

1.2.1. 二次製錬

高炉一貫プロセスと電気炉製鋼プロセスのいずれの場合においても、鑄造工程の直前に脱ガス（水素、炭素、硫黄、酸素、硫黄）や成分調整を行う工程を設けるのが現在では主流となっている。これは二次精錬と呼ばれ、現代の鉄鋼プロセスにおいて重要な役割を果たしている。

図 1-2 は代表的な二次精錬設備を示したものである。高純度鋼の精錬に使われるのは RH (Ruhrstahl-Hausen) 真空脱ガス装置や LF (Ladle Furnace) である。RH は溶鋼を取鍋から真空槽へ吸い上げて循環させる装置であり、優れた脱ガス効率を有する。真空槽ではフラックスの添加による介在物除去や合金元素の添加による成分調整を行うこともできる。LF は取鍋中の溶鋼をアーク放電により加熱する装置である。合金元素の添加やスラグ精錬が容易であるという特徴を持ち、合金鋼に対してよく用いられる。

一方でステンレス鋼の二次精錬に用いられるのが AOD (Argon Oxygen Decarburization) 炉や VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) 炉である。ステンレス鋼に多量に含まれるクロムは強力な酸化物形成元素であるため、脱炭のためには低酸素分圧かつ低一酸化炭素分圧の条件が必要である。これをアルゴンガスによる希釈で実現するのが AOD 炉であり、減圧により行うのが VOD 炉である。

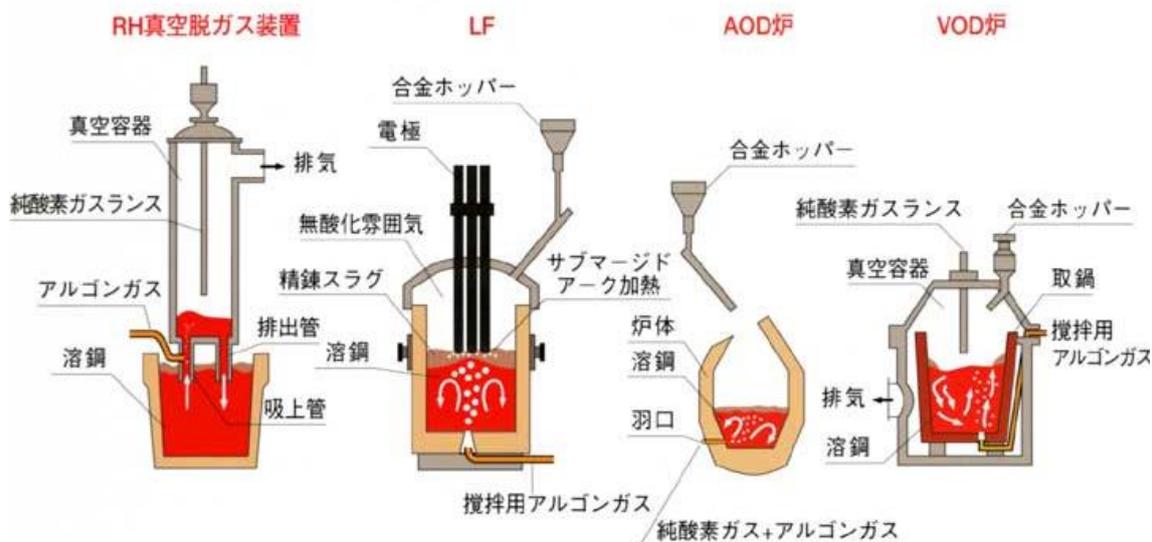


図 1-2 主な二次精錬設備¹⁾。

1.2.2. 脱酸プロセス

二次製錬において特に重要な位置を占めるのが脱酸プロセスである。図 1-3 に鋼中酸素濃度と疲労寿命の関係を示す。鋼中の酸素濃度が約半分に減少すると、軸受寿命が約一桁改善されることが分かる。

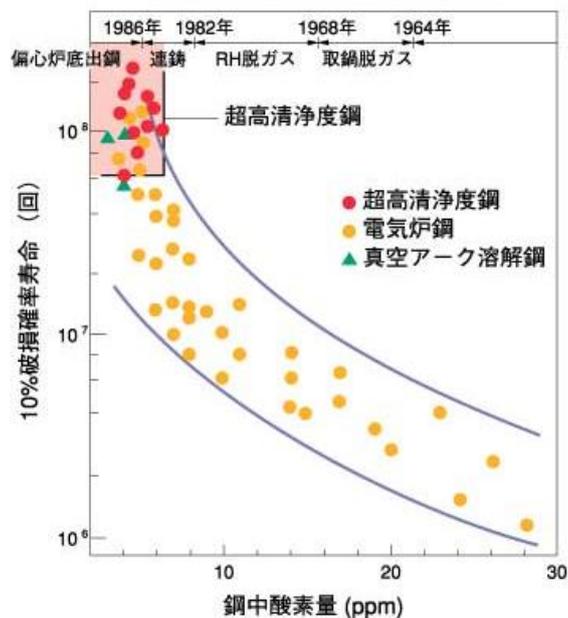


図 1-3 軸受鋼の鋼中酸素量と疲労寿命の関係¹⁾。

脱酸プロセスでは、酸素や硫黄と親和性の高い元素を溶鋼に添加し、酸化物や硫化物として酸素や硫黄を浮上分離する。例えばアルミニウムを添加し酸素を除去する反応は以下のように表される。

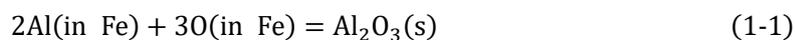


図 1-4 にアルミニウム脱酸におけるアルミニウム濃度と酸素濃度の関係を測定した一例を示す。酸素濃度はアルミニウム濃度とほぼ同じオーダーで変化することが分かる。上述のように鋼中の酸素濃度は製品の品質に大きく影響するため、添加するアルミニウム量を適切に設定することが製品の品質向上に繋がると言える。

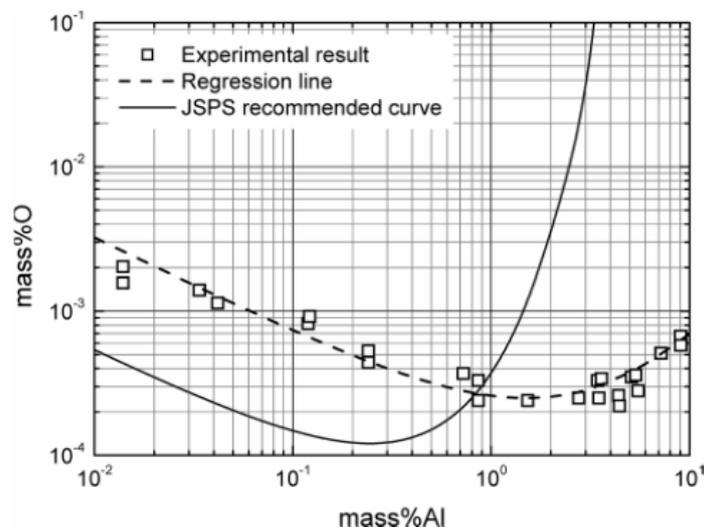


図 1-4 溶鉄のアルミニウム脱酸における鋼中アルミニウム濃度と酸素濃度の関係²⁾。

溶鋼にスラグを添加することで右辺のアルミナの活量を下げ、反応を促進することも可能であり、それを実現するのがスラグ精錬である。アルミニウムは最も代表的な脱酸・脱硫元素であるが、他にもシリコン、マンガン、チタン、マグネシウム、カルシウム、ランタン、セリウム等が用いられる。

このように、最終的に成分元素として鋼に在留しないが、鋼を仕上げる工程でプロセス中に添加される元素も存在する。このような元素を本論文ではプロセス元素と呼ぶことにする。以下に代表的なプロセス元素を挙げる

プロセス元素：Al, Ti, Mg, Ca, La, Ce

1.3. 溶鉄中微量元素の熱力学

前節までに見たように、現代の鉄鋼材料においては、合金元素や不純物元素の濃度をパーセント以下のオーダーで制御することが求められる。また、合金元素とは別に、鋼を仕上げる工程でプロセス中に添加される元素も多数存在し、これらの添加量が製品の品質を大きく左右することも述べた。しかしながら、二次精錬プロセス中に溶鋼の合金元素や不純物の濃度をリアルタイムで測定することは現実的には不可能である。したがって、二次精錬における合金元素や不純物元素の蒸発速度やスラグ-溶鋼間分配を定量的に見積もることが必要となる。その際に重要となるのが、溶鉄中微量元素の熱力学的性質に関する情報である。

1.3.1. 化学ポテンシャルと活量係数

溶鋼中における合金元素や不純物元素の熱力学的な状態を表す物理量は化学ポテンシャルである。溶体中における成分 i の化学ポテンシャルは以下のように定義される。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_k} \quad (1-2)$$

ここで G はギブズエネルギー、 N は物質質量、 T は温度、 P は圧力である。

しかしながら、化学ポテンシャルはその絶対値を直接測定することが出来ない量であり、実用的には不便である。したがって、以下のように定義される活量 a が用いられる。

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (1-3)$$

ここで μ_i° は成分 i の基準状態における化学ポテンシャルである。基準状態の取り方は任意であるが、一般的には次に挙げるもののいずれかが用いられる。

最も簡単な活量の基準状態の取り方はラウール基準と呼ばれ、純物質を基準に取る。すなわち、

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1-4)$$

$$a_i = \gamma_i = 1 \text{ when } x_i = 1 \quad (1-5)$$

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^{\circ} \text{ when } x_i \rightarrow 0 \quad (1-6)$$

となる。ここで γ_i および x_i はそれぞれ成分 i の活量係数とモル分率である。また、 γ_i° は成分 i の無限希薄溶液における活量係数である。

溶鋼中の合金元素や不純物元素の多くは数 ppm ~ 数%と微量であるから、実用的には希薄溶液を基準に取るのが有用であることも多い。次の基準の取り方はヘンリー基準と呼ばれる。

$$a_i = \gamma_i^H x_i \quad (1-7)$$

$$\gamma_i^H \rightarrow 1 \text{ when } x_i \rightarrow 0 \quad (1-8)$$

ここで γ_i^H は成分 i のヘンリー基準における活量係数である。

工学的には濃度の単位に mass% を用いることが多いため、次の 1 mass% 基準もしばしば用いられる。

$$a_i = f_i [\%i] \quad (1-9)$$

$$f_i \rightarrow 1 \text{ when } [\%i] \rightarrow 0 \quad (1-10)$$

ここで f_i は成分 i の 1 mass% 基準における活量係数である。

活量係数は一般には濃度の関数であり、溶液の組成を定めれば各成分について一意に定

まる。したがって、溶鉄中における各種元素の活量係数は、溶鋼中の合金元素や不純物元素の熱力学的な性質を定量的に示すものであると言える。特に、無限希薄におけるラウール基準の活量係数 γ_i^0 は、溶媒と溶質の組み合わせを与えれば一意に定まる定数であり、溶鉄中微量元素の熱力学的性質を端的に表す物性値として重要である。

本論文では、理論的な取り扱いの容易さから、基本的にはラウール基準の活量係数を用いて議論を行う。また、単に活量係数という場合ラウール基準の活量係数を指すこととする。

1.3.2. 溶解反応の標準ギブズエネルギー

無限希薄におけるラウール基準の活量係数 γ_i^0 と等価な熱力学量として、溶鉄への溶解反応の標準ギブズエネルギーがある。これは活量の基準としてヘンリー基準や 1 mass % 基準を用いた際にその元素の溶鉄中における熱力学的性質を定量的に表す量となる。

無限希薄溶液 (*i.d.*) を $x_i = 1$ まで外挿した状態を基準状態 (ヘンリー基準) への溶解反応は以下の式で表される。

$$i \text{ (pure substance)} = i \text{ (} x, i. d. \text{)} \quad (1-11)$$

このときの標準ギブズエネルギーとラウール基準の活量係数には以下の関係が成り立つ。

$$\Delta G^0 = RT \ln \gamma_i^0 \quad (1-12)$$

また、無限希薄溶液を [%i] = 1 まで外挿した状態 (1 mass % 基準) への溶解反応は以下の式で表される。

$$i \text{ (pure substance)} = i \text{ (%}, i. d. \text{)} \quad (1-13)$$

このときの標準ギブズエネルギーとラウール基準の活量係数には以下の関係が成り立つ。

$$\Delta G^0 = RT \ln \left(\gamma_i^0 \frac{M_{\text{Fe}}}{100M_i} \right) \quad (1-14)$$

1.3.3. 相互作用パラメータ

溶鋼は多成分溶液であり、それぞれの溶質元素が互いの熱力学的な状態に与える影響を考慮する必要がある。希薄溶液においては、これらは (Wagner の) 相互作用パラメータで表すことができる。成分 j の成分 i に対する相互作用パラメータ (相互作用母係数) は次のように定義される。

$$\epsilon_i^j = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_i}{RT} \right) \right] \quad (1-15)$$

ここで x_1 は溶媒の濃度である。相互作用パラメータは次のように活量係数を用いて定義することもできる。

$$\epsilon_i^j = \lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right) \quad (1-16)$$

濃度の単位として mass % を用いる場合、相互作用パラメータ（相互作用助係数）は次のように定義される。

$$e_i^j = \lim_{[\%1] \rightarrow 100} \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial [\%j]} \right) \quad (1-17)$$

相互作用母係数と相互作用助係数は等価な量であり、次の式を用いて相互に変換が可能である。

$$\epsilon_i^j = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^j + \left(1 - \frac{M_j}{M_1} \right) \quad (1-18)$$

ここで M は原子量である。

相互作用パラメータは、無限希薄溶液の活量係数と同様に、溶媒と溶質の組み合わせを与えれば一意に定まる定数であり、溶液中微量元素の熱力学的性質を端的に示す物性値である。

後述するように、相互作用パラメータを有限濃度の溶液に適用した熱力学計算には問題点が存在することが指摘されている。しかしながら、相互作用パラメータは無限希薄溶液においては厳密に定義することが出来る量であり、そのような問題点の存在により相互作用パラメータの物性値としての重要性が損なわれるものではないことを改めて強調したい。

本論文では、理論的な取り扱いの容易さから、基本的には相互作用母係数を用いて議論を行う。また、単に相互作用パラメータという場合、相互作用母係数を指すこととする。

1.4. 溶鉄中微量元素の熱力学的性質に関する既往の研究

1.4.1. 実験的測定

溶鉄中微量元素の熱力学性質は、その実用上の重要性から、1930年代から現在に至るまでの長い年月を掛け数多くの実験的測定が行われてきた。1974年に報告された Sigworth らによる総説論文³⁾は現在でも頻繁に参照される重要な文献であるが、この時点で既に約250件の研究論文が参照されている。

代表的な測定手法としては、化学平衡法、蒸気圧法、EMF法が挙げられる。化学平衡法は、標準物質（活量が既知の物質、典型的には純物質）と溶鉄を平衡させ、溶解度を測定す

る手法である。合金元素の純物質を標準物質とする場合、実験原理は以下のように表される。

$$i \text{ (pure substance)} = i \text{ (in Fe)}$$

$$a_i(\text{in Fe}) = 1$$

化学平衡法は ppm オーダーのような極めて低い濃度範囲における測定が可能であるため活量係数や相互作用パラメータの測定に広く用いられるが、測定温度において溶鉄と混和せず安定な標準物質が必要である。したがって、ガス性の元素や、標準物質として固体を用いることのできる元素に対して用いられる。

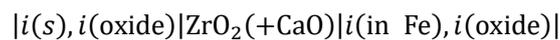
蒸気圧法は溶鉄中の対象元素の蒸気圧を測定する手法である。代表的な測定法はクヌーセンセル質量分析法や気体流通法である。発生するガス種が単原子ガスである場合、実験原理は以下の式で表される。

$$i \text{ (in Fe)} = i \text{ (g)}$$

$$a_i(\text{in Fe}) = \frac{p_i}{p_i^0}$$

ただし p_i^0 は合金元素の標準状態における蒸気圧である。溶鉄と共存できる適当な標準物質が存在しない場合でも測定が可能であるため、幅広い元素に対して適用できるのが利点である。ただし、蒸気圧が高すぎると測定中に溶鉄中における濃度が変化してしまい、また低すぎる場合は測定が困難であるため、測定対象の元素が適当な蒸気圧を有している必要がある。

EMF 法は標準物質と溶鉄中における測定対象元素の濃度の差により生じる起電力を測定する手法である。標準物質と溶鉄を酸化物と平衡させ以下のような酸素濃淡電池を構築することが多い。



ここで $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ は安定化ジルコニアであり、代表的な固体電解質である。EMF 法は測定時間が短く、幅広い濃度範囲が測定可能である。ただし、標準物質や溶鉄と酸化物や電解質との間に反応が生じると測定が困難になる。

1.4.1.1. 活量係数

表 1-5 に代表的な合金元素や不純物元素の溶鉄中における活量係数の測定値とその測定手法を示す。これまでに挙げた元素のほとんど全てについて既に測定値が存在することが分かる。しかしながら、快削鋼に添加される元素であるセレンとテルルについては未だ測定値が存在しない状況である。これは、セレンやテルルの蒸気圧が高く、溶鋼温度において安定な標準物質が存在しないため測定が困難であることが原因であると考えられる。

表 1-5 活量係数の測定値とその測定手法.

元素	γ°	温度 (K)	測定手法	文献
1/2 H ₂ (g)			H ₂ ガスを用いた化学平衡法(ジーベルツ法)	4
B (s)	0.022	1873	BN を用いた化学平衡法	3
C (gr)	0.57	1873	CO-CO ₂ 混合ガスを用いた化学平衡法	4
1/2 N ₂ (g)			H ₂ ガスを用いた化学平衡法(ジーベルツ法)	4
1/2 O ₂ (g)			H ₂ O-H ₂ 混合ガスを用いた化学平衡法	3
Mg (g)			Mg ガスを用いた化学平衡法 (等圧法)	5
Al (l)	0.027	1873	クヌーセンセル質量分析法	4
Si (l)	0.0013	1873	カロリメトリー (混合熱測定)	4
1/2 P ₂ (g)			クヌーセンセル質量分析法	4
1/2 S ₂ (g)			H ₂ -H ₂ S 混合ガスを用いた化学平衡法	4
Ca (g)	2160	1873	液体 Ca を用いた化学平衡法	4
Ti (l)	0.038	1873	酸素濃淡電池を用いた EMF 法	3
V (s)	0.08	1873	酸素濃淡電池を用いた EMF 法	4
Cr (s)	1.14	1873	クヌーセンセル質量分析法	4
Mn (l)	1.44	1843	Mn ガスを用いた化学平衡法 (等圧法)	4
Co (l)	0.55	1873	気体流通法	4
Ni (l)	0.65	1873	気体流通法	4
Cu (l)	8.58	1873	気体流通法	4
Se (l)				
Mo (s)	2.2	1823	クヌーセンセル質量分析法	4
Te (l)				
W (s)	7.6	1873	クヌーセンセル質量分析法	4
Pb (l)	837	1873	液体 Pb を用いた化学平衡法	3
Bi (l)	967	1873	Ag-Bi 合金を用いた化学平衡法	6
La (s)	1.32	1873	LaS を用いた化学平衡法	4
Ce (s)	0.322	1873	CeS を用いた化学平衡法	4

1.4.1.2. 相互作用パラメータ

表 1-6 は溶鉄中における各種元素の相互作用パラメータの測定値をまとめたものである。既に数多くの値が測定されていることが分かる。特に、水素・炭素・窒素・酸素・硫黄といったガス性の元素についてはほとんどの組み合わせについて測定値が存在している。これは、鉄鋼製錬における脱ガスプロセスが古くより重要視されてきたためであると考えられる。

しかしながら、特殊鋼に添加されるような合金元素については、未だに測定値が不足しているものも多い。また、マグネシウムやカルシウムは比較的古くから脱酸・脱硫剤としての有用性が知られている元素であるが、相互作用パラメータの測定数は限られている。これはマグネシウムやカルシウムが高い蒸気圧を有しており、実験が困難であるためであると考えられる。

相互作用パラメータの二元素の組み合わせは数百通りあり、すべてを実験的に決定するのは現実的ではない。したがって、未知の相互作用パラメータを予測する手法も重要である。

表 1-6 溶鉄中相互作用パラメータの測定値⁷⁾.

	H	B	C	N	O	Mg	Al	Si	P
H	1.0	3.4	3.8		4.0		2.0	3.6	2.4
B	3.4	2.5	11.7	5.0	-13			10	1.5
C	3.76	11.7	12.8	7	-20	8	5.3	10	7
N		5.0	7	0.75	-7		1.6	6.1	8
O	4.0	-13	-20	-7	-10.8	-200	-130	-7.1	9
Mg			8		-200				
Al	2.0		5.3	1.6	-130		4.8	7.0	5
Si		10	10	6.1	-7.1		7.0	12.4	12
P	2.4	1.5	7	8	9		5	12	7.3
S	2.7	6.8	6	1	-17		5.1	9.2	4.9
Ca			-16		-38000		-7.5	-10.6	
Ti	-4			-117	-220			240	-7
V			-6	-26	-30			5	-5
Cr	-0.5		-4.9		-12			0.0	-3.8
Mn		-0.2	-1.9	-4.5	-4.8			-3.3	-7.2
Co	0.4		1.8	2.9	1.9				0.9
Ni	-0.5		2.4	1.6	1.4			1.2	0.7
Cu	-0.2		4.1	2.2	-3.6			3.6	-9.3
Se				1.5					
Mo			-6.1	-5.0	1.3			933	-0.3
Te				35					
W	1.3		-6.6	-3.8	4.1				-20.0
Pb			5.7				2.9	6.1	6.6
Bi									
La	-17		2.3		-2836				
Ce	-1.5		-3.0						

	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
H	2.7		-4	-1.5	-0.5	-0.4	0.4	-0.5	0.2
B	6.8					-0.2			
C	6	-16		-6	-4.9	-1.9	1.8	2.4	4.1
N	1		-117	-26	-9.8	-4.5	2.9	1.6	2.2
O	-17	-38000	-220	-30	-12	-4.7	1.9	1.4	-3.5
Mg									
Al	5.1	-7.5							
Si	9.2	-10.6	240	5	0.0	-3.3		1.2	3.6
P	4.9	-85115	-7	-5	-3.8	-7.2	0.9	0.7	-9.3
S	-5.7	-18180	-35	-3.9	-22	-5.9	0.6	-0.1	-2.3
Ca	-18500	-0.05						-10.7	
Ti	-35		8.4			-9.7			
V	-3.9			-42.8		1.3			
Cr	-22			2.6	0.005	0.9	-4.6	0.0	4.1
Mn	-5.9		-9.7	1.3	0.9	0.02	-0.9	-1.8	
Co	0.6				-4.6	-0.9	1.2		
Ni	-0.1				0.0	-1.8		0.1	
Cu	-2.4				3.9				-5.4
Se									
Mo	0.3				0.0	1.1			
Te									
W	6.1					3.1			
Pb	-42				4.4	-5.2	-0.1	-4.6	-7.5
Bi									
La	-10447					63			
Ce	-5289					29			

	Se	Mo	Te	W	Pb	Bi	La	Ce
H		0.4					-17	-1.5
B								
C		-6.14		-6.54	5.75		2.29	-3.01
N	1.5	-5.2	35	-3.8				
O		1.3		4.2			-2865	-36975
Mg								
Al					2.8			
Si		933			-11.3			
P		-0.3		-19.7	6.7			
S		0.4		6.0	-42		-10483	-5259
Ca								
Ti								
V								
Cr		0.0			4.4			
Mn		1.1		2.3	-5.2		61.5	29.7
Co					-0.1			
Ni					-4.7			
Cu					-7.5			
Se								
Mo					-0.7			
Te								
W					-2.3			
Pb		-0.7		-2.3				
Bi								
La							-6.0	
Ce								0.7

1.4.1.3. 脱酸平衡

金属酸化物と溶鉄が平衡状態にあるとき、溶鉄中の金属元素の溶解度と酸素の溶解度の間に一定の関係が存在する。これは脱酸平衡と呼ばれ、溶鋼のスラグ製錬を解析する上で重要な知見であり、様々な酸化物に対して数多くの測定が行われている。脱酸平衡の測定は酸化物を標準物質とした化学平衡測定であり、活量係数と相互作用パラメータの同時測定に相当する。

図 1-5 は複数の研究者によるアルミニウム脱酸平衡の測定結果を比較したものである。測定者によって大きなばらつきがあることが分かる。これはアルミニウムの活量係数やアルミニウム-酸素の相互作用パラメータの測定値が大きくばらついていることを意味している。

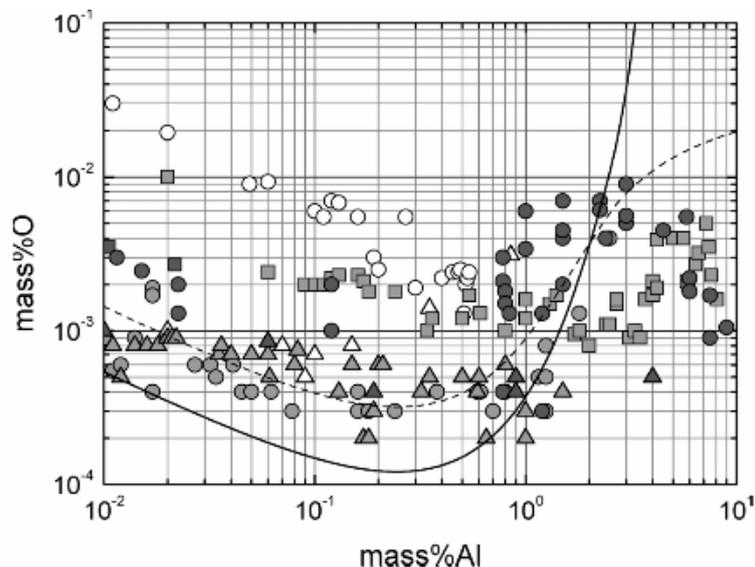


図 1-5 アルミニウム脱酸平衡の測定結果の比較²⁾。

このような測定者による実験結果の違いは、脱酸平衡だけでなく、活量係数や相互作用パラメータの測定においでもしばしば見られる。その原因のひとつとして、測定対象となる元素の濃度が低く、定量が難しいことが挙げられる。また、溶鋼温度においては合金元素や不純物元素、また溶鉄自体が高い反応性を持つため、理想的な実験系を維持するのが難しく、溶鉄中や気相中の不純物による影響が避けられない。

複数の測定結果のうち、どの結果を採用するべきかという問題に対しても、明快な指針が存在しないのが現状である。したがって、測定値の妥当性を検証するための手法が必要である。

1.4.2. 解析・予測手法

前節で述べたように、実験的測定には網羅性に限界があり、予測手法もまた必要である。また、測定値の妥当性や複数の測定値間の整合性を検証する手段も重要である。このような問題に対して、経験的・理論的なアプローチが既に試みられている。

1.4.2.1. 経験的手法

溶鉄中の相互作用パラメータについて、原子番号に対する法則性があることが古くより見出されている。図 1-6 は炭素飽和鉄中の炭素に対する相互作用パラメータの原子番号依存性である。明瞭な周期性が存在していることが分かる。

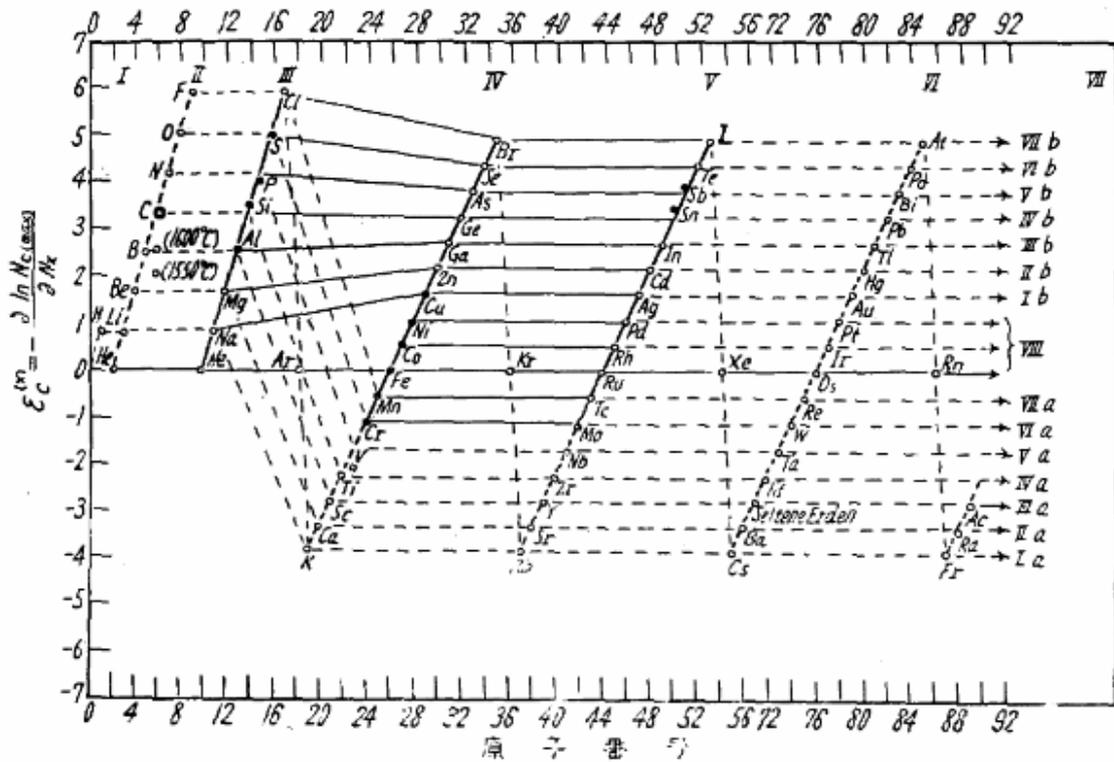


図 1-6 炭素飽和鉄中の炭素に対する相互作用パラメータの原子番号依存性⁸⁾。黒丸：測定値，白丸：推定値。

このような手法は、測定値の妥当性を検討したり、未測定値を予測したりするための手段として用いることができるが、理論的な裏付けが為されていないという問題点がある。また、ある法則性が成り立つ対象範囲が限られており、全ての元素に対して普遍的なものは存在しない。

1.4.2.2. 溶液モデル

統計熱力学的な溶液モデルに基づく理論的な研究も古くより行われている。Lupis らは、擬化学モデルにより相互作用パラメータと活量係数の間に以下の関係が成り立つことを示した⁹⁾。

$$\epsilon_i^j = -Z \left\{ \left[\frac{\gamma_{i \text{ in } 1}^0 \gamma_{j \text{ in } 1}^0}{\gamma_{i \text{ in } j}^0} \right]^{1/Z} - 1 \right\} \quad (1-19)$$

ここで 1 は溶媒を示し、Z は溶液の配位数である。特に i と j が等しいとき、すなわち自己相互作用パラメータについては以下の式が成り立つ。

$$\epsilon_i^i = Z [1 - (\gamma_i^0)^{2/Z}] \quad (1-20)$$

この式について溶鉄中の活量係数および自己相互作用パラメータの実測値を用いて検証した結果が図 1-7 である。多くの測定値について、太線で示された式 1-20 の関係が概ね成立していることが分かる。

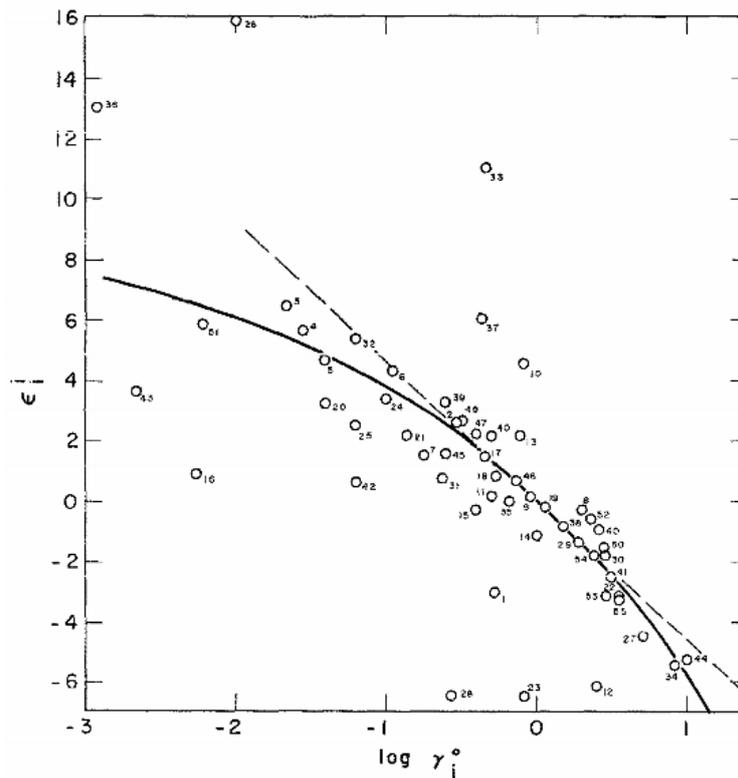


図 1-7 溶鉄中における活量係数と自己相互作用パラメータの関係⁹⁾。

しかしながら、酸素や硫黄といった軽元素については、配位数 Z を 1 から 2 程度の極端に小さい値にしなければ式 1-19 が成り立たないことが指摘されている。この問題に対して、Jacob らは修正擬化学モデルを提案しており、このモデルでは相互作用パラメータと活量係

数の間に以下の関係が成り立つ¹⁰⁾.

$$\epsilon_i^j = -n \left\{ \left[\frac{\gamma_{i \text{ in } 1}^0}{\gamma_{i \text{ in } j}^0} \right]^{1/n} [\gamma_{j \text{ in } 1}^0]^\alpha - 1 \right\} \quad (1-21)$$

ここで z は溶液中における溶質 i の周りの配位数であり α は経験的な定数である. Jacob らは $n = 4$, $\alpha = 1/2$ とおくと酸素や硫黄について妥当な値が得られると報告している.

このような手法は, 相互作用パラメータの予測のために対応する活量係数のデータが必要であることが問題である. また活量係数自体を予測することは難しい.

1.4.2.3. Miedema の方法

二元系合金の混合エンタルピーの予測手法として今日広く用いられているのが Miedema の方法である^{11,12)}. この方法では, 溶媒 j 中における溶質 i の無限希薄溶液における部分混合エンタルピーは以下の式で表される.

$$\Delta \bar{H}_{i \text{ in } j}^0 = \frac{2V_i^{2/3}}{(n_{ws}^i)^{-1/3} + (n_{ws}^j)^{-1/3}} \left[-P(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R \right] \quad (1-22)$$

ここで V は各元素のモル体積であり, n_{ws} と ϕ^* はそれぞれ各元素の電子密度と電気陰性度に対応するパラメータである. また P, Q, R は経験的な定数である. これを用いて, 活量係数は以下の式で表される.

$$\ln \gamma_{i \text{ in } j}^0 = \frac{\Delta \bar{H}_{i \text{ in } j}^0}{RT} \quad (1-23)$$

表 1-7 に溶鉄中における各種元素の活量係数を上記の方法で計算し, 実験値と比較した結果を示す. 多くの元素において計算値と実験値の間に定量的な一致が見られることが分かる.

Miedema の方法は金属電子論的な見地に基づいた半経験的なものであり, より厳密な理論によって定性的には裏付けられているが, その定量性の起源については明らかになっていない¹³⁾. また, Miedema の方法それ自体の適用範囲は二元系合金に限られており, 相互作用パラメータの計算には適用できない.

表 1-7 Miedema の方法を用いた溶鉄中における各種元素の活量係数の計算値と実験値の比較¹⁴⁾.

i	$\ln \gamma_i^0$ (cal)	$\ln \gamma_i^0$ (exp)
Al	-3.08	-3.02
Si	-4.82	-6.63
Ti	-4.75	-4.71
V	-1.86	-2.30
Cr	-0.39	0.13
Mn	0.064	0.36
Co	-0.13	-0.60
Ni	-0.39	-0.42
Cu	3.21	2.15
Pb	10.3	6.73
La	1.61	2.22
Ce	0.90	-1.14

1.4.2.4. Ueno-Waseda の方法

活量係数や相互作用パラメータを理論的に導出する試みとして、Ueno-Waseda による一連の研究が報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。彼らは、液体の統計力学理論および金属電子論に基づき、無限希薄溶液における活量係数や相互作用パラメータの理論式を導出している。

しかしながら、彼らの研究では、具体的な計算値を出すに当たっては経験的に得られたマクロな熱力学量を用いており、理論式それ自体の定量性は明らかになっていない。

1.5. 小括

鉄鋼材料には様々な合金元素や不純物元素が含まれている。鋼を仕上げる目的でプロセス中においても様々な元素が投入される。これらの元素をまとめると以下ようになる。

基本元素：C, Si, Mn

合金元素：Cr, Ni, V, Co, B, Pb, Se, Te, Bi

不純物元素：P, S, N, Cu

プロセス元素：Al, Ti, Mg, Ca, La, Ce

溶鋼中におけるこれらの元素の濃度は、鉄鋼製錬プロセスにおいて精密に制御されてい

る。そのために必要となるのが、活量係数や相互作用パラメータといった、溶鉄中の合金元素や不純物元素の熱力学的性質に関する情報である。

溶鉄中微量元素の熱力学的性質については既に数多くの研究が行われているが、未だ測定値の不足している元素も存在する。特に、セレンやテルルあるいはマグネシウムやカルシウムといった反応性・蒸気圧が高い元素は測定が難しく、データがあまり得られていない。

溶鉄中微量元素の熱力学的性質の解析や予測に関する研究も行われているが、いずれの手法においても、既存のデータに依存することや、適用できる範囲が限られるといった問題が存在する。

1.6. 本研究の目的

本研究では、測定値の不足に対する解決方策として、沸点が低く蒸気圧が高い揮発性元素の溶鉄中における熱力学的性質を高い精度で測定できる実験手法を確立することを目的のひとつとした。具体的には、蒸気圧の測定手法である気体流通法を応用した化学平衡測定手法を開発し、溶鉄中テルルおよびマグネシウムの熱力学的性質の測定を行った。

また、溶鉄中微量元素の熱力学的性質の新しい解析・予測手法として、明確な理論的根拠を持ち、既存のデータに依存しない、熱力学的摂動論に基づく理論計算の有用性を検証した。対象とした元素は、鉄と性質が近く理論的な取り扱いが容易であり、また工学的な有用性の高い、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケルとした。

本論文の構成は以下の通りである。第1章は本章であり、本論文の研究背景や先行研究、研究目的を述べた。第2章では、溶鉄中テルルの熱力学的性質について、その重要性や既往の研究を研究背景として論じ、測定手法の詳細および活量係数の測定結果を示す。第3章では、前章と同様の実験手法により溶鉄中テルルの相互作用パラメータを測定した結果と、統計熱力学的モデルに基づく考察を示す。第4章では、第2章および第3章で得られたデータを用いて工学的な問題の解析を行う。第5章では、溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質について、その重要性や既往の研究を緒言として述べ、測定手法および測定結果を論じる。第6章では、熱力学的摂動論を用いた溶鉄中遷移金属元素の熱力学的性質の理論計算について、熱力学的摂動論の特徴や関連する先行研究を緒言として述べ、計算手法および計算結果について論じる。第7章は結論である。

第 2 章 溶鉄中テルルの熱力学的性質の測定

2.1. 緒言

2.1.1. 鋼中テルルの性質および用途

2.1.1.1. MnS 介在物の改質

序論にて述べたように、テルルは硫黄快削鋼の合金元素として用いられる。硫黄開快削鋼を特徴付けるのは、被削性に寄与する球状 MnS 介在物の存在である。介在物とは合金元素あるいは不純物元素によって形成される鋼中の微小な化合物相のことを指す。MnS 介在物は切削加工時に応力集中源となり切りくずを微細化することで工具への負荷を低減する¹⁷⁾。

しかしながら、MnS 介在物は熱間圧延によって変形し、鋼の機械的性質に異方性を引き起こすことが知られている。この問題を改善するために添加されるのがテルルである。テルルは硫黄と同様にマンガンとの親和性を持っており、硫黄快削鋼に添加されたテルルは MnS-MnTe 複合型介在物を形成する¹⁸⁻²⁰⁾。MnS-MnTe 擬二元系状態図²¹⁾によれば、この介在物は共晶系であり、共晶温度は約 1100 K である。したがって、熱間圧延時に介在物の周囲に液相が出現し、それが潤滑剤として働くことで介在物の変形が抑制されると考えられている^{18,22)}。

テルルの添加が MnS 介在物の変形を防ぐメカニズムとしては、その他の説も提唱されている¹⁹⁾。本論文の第 4 章では、本章および次章で得られた結果を用いた熱力学計算による検討によって、上述のメカニズムは介在物の変形の抑制に対して支配的な働きをしておらず、別のメカニズムが支配的であることを提案する。

2.1.1.2. 界面活性作用

テルルは溶鉄中において強力な界面活性元素であることも知られている。Ogino らによって、酸素・硫黄・セレン・テルルが溶鉄の表面張力および溶鉄とアルミナ間の濡れ性に与える影響が系統的に調べられており、これらの元素の中でテルルが最も強い効果を示すと報告されている²³⁾。

溶鉄中のテルルによる表面張力や濡れ性への影響について、興味深い現象がいくつか報告されている。Nogi らは、溶鉄中へテルルを添加することによってアルミナ介在物の浮上分離が促進されることを報告している²⁴⁾。Garber らは、熔融 Fe-Si-C 合金中にテルルを

添加することによりグラファイトの凝集と浮上が起こることを報告している²⁵⁾。また Ono らは、溶鉄中へのテルルの添加によって窒素の溶解速度が低下することを報告している²⁶⁾。

以上のような報告は、製鋼プロセスにおけるテルルの新しい用途の可能性を示している。Kim らは、テルルによって溶融スズと溶融塩の間の界面エネルギーを変化させ、メタルエマルジョンの挙動をコントロールする試みを報告している²⁷⁾。同様にして溶鋼とスラグ間の界面エネルギーを変化させることによって、溶鋼とスラグの混合性をコントロールし、精錬効率を向上させるような応用が可能であると考えられる。

2.1.2. 溶鉄中テルルの熱力学的性質に関する既往の研究

前節で述べたような鉄鋼製錬プロセスにおけるテルルの重要性に対して、溶鉄中におけるテルルの熱力学的な性質はほとんど理解されていない。序論で見たように、テルルに関するデータで報告されているものはテルル-窒素の相互作用パラメータのみである。これは Ishii らによるものであり、溶鉄中にテルルを添加することで窒素の溶解度が低下することが明らかになっている²⁸⁾。しかしながら、彼らの報告では、実験中に溶鉄中のテルル濃度が蒸発損失により大きく変化しているため、実験結果の信頼性は低いとされている。溶鉄中テルルの熱力学的性質を正確に測定するためには、この問題を解決することが必要であると言える。

その他に報告されている研究は現象論的なものに留まっている。Wanibe らは溶鉄中テルルの蒸発速度を様々な条件下で測定しており²⁹⁾、テルルの蒸発速度は合金元素の中では比較的早いことが分かる。Okayama らは、溶鉄からスラグへのテルルの溶出挙動を調査しており、テルルの分配比が硫黄の分配比より大きいことを示している³⁰⁾。これらの事実は、溶鉄中においてテルルが熱力学的に不安定であることを示唆しているが、その定量性は明らかになっていない。

2.1.3. 本章の目的

製鋼プロセス中に蒸発やスラグへの溶出によって多量のテルルが溶鋼から損失してしまうことが、既往の報告の結果から推測される。テルルは鉄鋼材料の合金元素としては高価であり、また近年の市場価格は不安定であるため³¹⁾、溶鋼からのテルルの損失は製造コストの増加や変動に繋がる。さらに、テルル添加の効果は溶鉄中テルル濃度に対して急激に変化するため、製鋼プロセス中の溶鉄中テルル濃度は精密に制御する必要がある。これらの問題を解決するためには、溶鉄中テルルの熱力学的性質に関するデータが不可欠である。

先述のように、溶鉄中テルルの熱力学的性質の測定にあたっては、溶鉄中テルル濃度を一定に保持する工夫が必要である。本章では、気体流通法を応用し雰囲気中のテルル分圧を制御する手法を提案する。そして、その手法により溶鉄中テルルの活量係数を測定した結果を報告し、同族元素である酸素や硫黄との比較・考察を行う。

2.2. 実験方法

2.2.1. 気体流通法を用いた平衡実験

図 2-1 に実験装置の概略を示す。上部の加熱帯では、約 4 g の粒状テルル(純度 99.99%, 粒径 30 μm 以下)をグラファイト製の容器(外径 20 mm, 内径 11 mm, 長さ 50 mm)内で一定温度(663–683 K)に加熱保持した。そこに雰囲気ガス($\text{Ar} + 3\% \text{H}_2$)を一定流量で流通させることによって、一定分圧のテルルガスを発生させた。雰囲気ガス中の二酸化炭素および水はそれぞれ炭酸カルシウムおよび過酸化マグネシウムによって事前に除去した。下部の加熱帯では、2.0 g の電解鉄(純度 99.9%)をアルミナ坩堝(純度 99.7%, 外径 15 mm, 内径 12 mm, 高さ 30 mm)中で一定温度(1823–1873 K)に加熱保持した。このとき熔融鉄の厚さはおよそ 10 mm である。上部で発生したテルルガスを雰囲気ガスとともに下部で保持された溶鉄の表面まで輸送し、テルルガスと溶鉄を平衡させた。上部で発生したテルルガスが溶鉄表面に到達するまでの間に凝集してしまうことを防ぐために、上部の加熱帯と下部の加熱帯に掛けて温度が単調に増加するように炉内の温度分布を制御した。

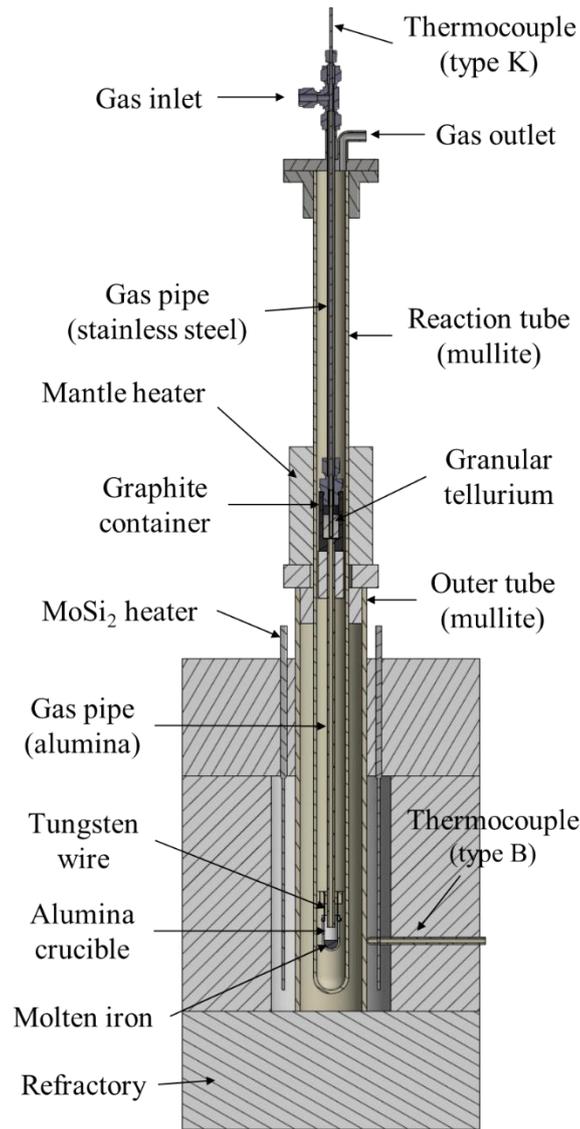


図 2-1 実験装置の概略.

図 2-2 は粒状テルル保持部の拡大図である。部材としてグラファイトを用いたのはテルルとの反応性が低いためである。ステンレス鋼製のガス管とグラファイト製の容器はねじ付きの継手で接合されており、実験毎に分解が可能である。したがって実験後の粒状テルルの質量を測定することができる。継手と容器の間には膨張黒鉛性のガスケットを挟み込み、密閉性を確保した。熱電対は容器の最下部、すなわち最高温度部まで挿入した。

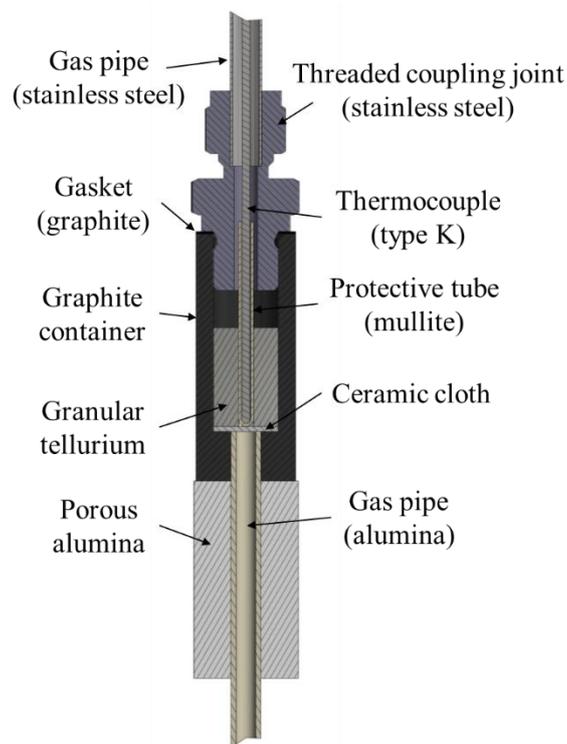


図 2-2 粒状テルル保持部の拡大図.

平衡実験の手順は以下の通りとした。

1. 図 2-1 のように装置を準備する。
2. 雰囲気ガスの流通を開始する。
3. 粒状テルルおよび下部の加熱帯を目標温度まで 3 h で同時に昇温する。
4. 所定の時間、系を保持させる。
5. 粒状テルル保持部および溶鉄を反応管内における最高位置まで上昇させ、粒状テルルおよび溶鉄を冷却する。
6. 粒状テルルの温度が 400 K 程度になった後、粒状テルル保持部および鉄試料を反応管から取り出し、鉄試料を水冷する。

図 2-3 はテルルの融点直下の温度範囲において純粋な固体テルルと平衡する各種ガス種の蒸気圧を熱力学計算ソフトウェア FactSage³²⁻³⁴⁾ により計算したものである。実験装置の上部の加熱帯で発生するテルルガスの主な種は Te_2 であることが分かる。

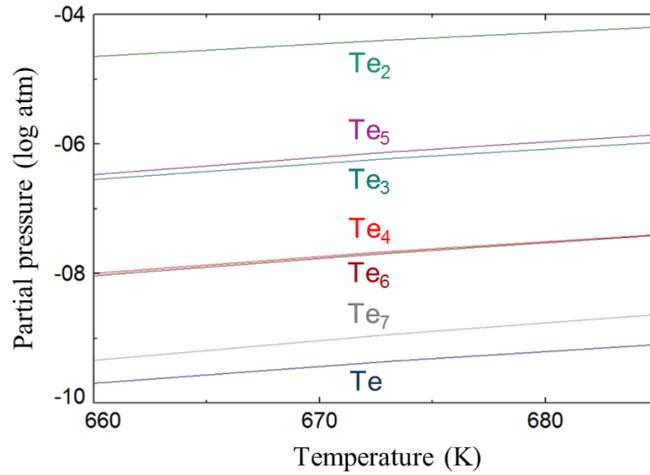


図 2-3 純粋な固体テルルと平衡する各種ガス種の蒸気圧.

発生するテルルのガス種が Te_2 のみであり，その分圧が実験中一定であると仮定すれば，実験中に発生するテルルガスの分圧が，発生したテルルガスの総物質量を流通させた雰囲気ガスの総物質量で除すことにより得られる．すなわち，テルルガスの分圧は次の式で表される．

$$P_{\text{Te}_2} = \frac{mRT_R}{2M_{\text{Te}}Ft} \quad (2-1)$$

ここで m は発生したテルルガスの総質量，すなわち実験前後での粒状テルルの質量の差である．また R は気体定数， T_R は室温， M_{Te} はテルルの原子量， F は雰囲気ガスの流量， t は実験時間である．この式の導出には，理想気体の状態方程式を用い，またテルルガスの分圧が雰囲気ガスの分圧より十分に小さいことを利用した．

図 2-4 は，673 K の固体テルルから平衡蒸発により生成したテルルガスが 1 atm の圧力下で昇温された場合にどのように分解するかを FactSage により計算したものである．この結果によれば，上部の加熱帯で発生した Te_2 ガスおよびその他の多原子ガスは温度の上昇に従って単原子の Te ガスへと分解してゆき，下部の加熱帯においてはほぼ完全に Te ガスに分解することが分かる．したがって，下部の加熱帯において溶鉄と平衡するテルルガスの分圧は以下の式で表される．

$$P_{\text{Te}} = \frac{mRT_R}{M_{\text{Te}}Ft} \quad (2-2)$$

すなわち，上部で発生する Te_2 ガスの分圧の 2 倍である．

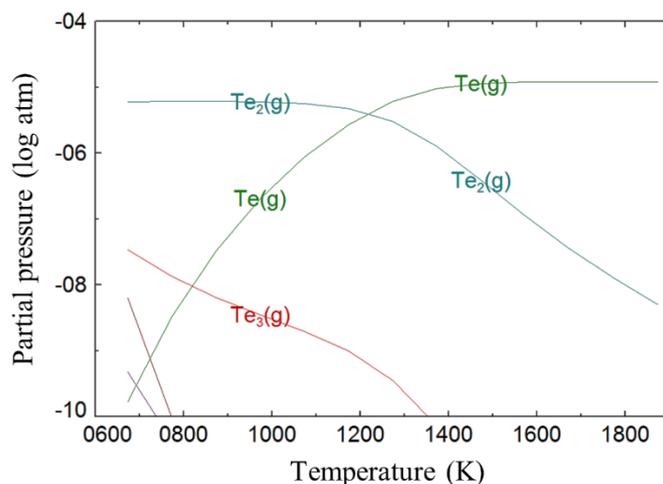


図 2-4 熱力学計算によるテルルガスの分解挙動の予測.

これらの式で得られる蒸気圧は見かけの蒸気圧であり、必ずしも真の平衡蒸気圧と一致しないことには注意が必要である。気体流通法により得られる見かけの蒸気圧は、一般にガス流量に対して負の依存性を示す。流量が小さすぎる場合、蒸気の拡散による影響により見かけの蒸気圧は真の蒸気圧より高くなる。流量が大きすぎる場合、蒸発反応が平衡に達することができず、見かけの蒸気圧は真の蒸気圧より小さくなる。これらの中間にあたる流量のとき、見かけの蒸気圧は真の蒸気圧と等しくなる。このような見かけの蒸気圧の流量依存性は実験系毎に異なるため、本研究でも蒸気圧の流量依存性を調査するための実験を行い、適切な流量を決定した。これらの実験では、キャリアガスとして純アルゴンガスを用いた。

2.2.2. 化学分析

実験により得られた鉄試料は、それぞれが約 1 g になるよう切断し、塩酸と硝酸の混合酸により表面を溶解洗浄した後、塩酸と硝酸の混合酸によって完全に溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES; SII NanoTechnology 社 SPS7700) によるテルルおよびアルミニウムの濃度分析に供した。

テルルは ICP-AES における発光強度が低く、またマトリックスである鉄の妨害を受けやすい。したがって、テルルの分析の際には、パラジウム共沈法^{35,36)}によって鉄マトリックスからテルルを分離し濃縮する処理を行った。その手順の詳細を以下に示す。

1. 共栓フラスコに塩酸 5 ml, 硝酸 5 ml, 純水 5 ml を測り取り、鉄試料 1 g を投入し加熱して完全に溶解させる。
2. 室温程度まで冷却する。

3. 硫酸 10 ml およびリン酸 10 ml を加える。
4. 1000 mg/L のパラジウム標準溶液 3 ml (パラジウムにして 3 mg) を正確に測り取り加える。
5. 300°C 程度に加熱したホットプレート上で 15 分程度加熱し、硫酸白煙を発生させ、硝酸を十分に揮発除去する。
6. 室温程度まで冷却する。
7. 水溶液が約 100 ml になるよう純水を加える。
8. アスコルビン酸 2 g を加え、フラスコに栓をし、激しく振り混ぜてアスコルビン酸を溶解させる。
9. フラスコを 3 時間静置し、沈殿を凝集させる。
10. 吸引濾過によりメンブレンフィルター (メルクミリポア社製オムニポアメンブレン, 直径 47mm, 孔径 0.2um) 上に沈殿を収集する。
11. メンブレンフィルターをコニカルビーカーに移す。
12. 硝酸-塩酸 (5:1) 1 ml を沈殿上に静かに滴下し、沈殿を溶解する。
13. ビーカーの溶液を 10 ml メスフラスコに移し、純水を加え正確に 10 ml とする。

以上の手順で作成した溶液のパラジウム濃度およびテルル濃度を定量し、鉄試料中のテルル濃度を以下の式によって決定した。

$$[\%Te] = \frac{10 \text{ ml} \times C_{Te}}{W_{Fe}} \times \frac{C_{Pd}}{300 \text{ ppm}}$$

ここで、 C_{Te} と C_{Pd} (ppm) はそれぞれ溶液中の Te と Pd の濃度、 W_{Fe} (g) は鉄試料の質量である。すなわち、ICP-AES により得られた Te 濃度を Pd の回収率で補正することで、分析操作中の Te のロスや ICP-AES のドリフトなどによる影響を緩和し、より精度の高い分析を行うことを狙いとした。

鉄試料中の酸素濃度は、燃焼赤外線吸収法 (LECO 社 TC600) により測定した。

2.3. 結果および考察

2.3.1. テルル分圧の制御

表 2-1 に、気体流通法により発生させたテルルの蒸気圧のガス流量依存性を調査した実験の条件および結果を示す。粒状テルルの損失量 m は粒状テルルの総質量に対して十分小さい。また、実験前後において粒状テルルの形状に大きな変化が見られなかった。したがって、実験中にテルルの蒸気圧が一定であったという仮定は妥当であると考えられる。

表 2-1 気体流通法による見かけのテルル蒸気圧のガス流量依存性を調査した実験の条件および結果.

T_{Te} (K)	F (ml/min)	t (h)	T_R (K)	m (mg)	$P_{Te_2} (\times 10^{-5} \text{atm})$
663	39	20	312	44.5	9.33
666	117	18	305	77.4	2.58
666	175	24	304	119.5	2.27
663	206	16	312	44.3	2.27

図 2-5 にこれらの実験により得られた見かけの蒸気圧のガス流量依存性を示す. 流量が増加するにしたがって見かけの蒸気圧が減少しており, 最終的にはほぼ一定になっていることが分かる. したがって, 175–200 ml/min の流量域において真の蒸気圧が得られるものと判断し, 以降の実験では 200 ml/min を雰囲気ガス流量の値として用いた.

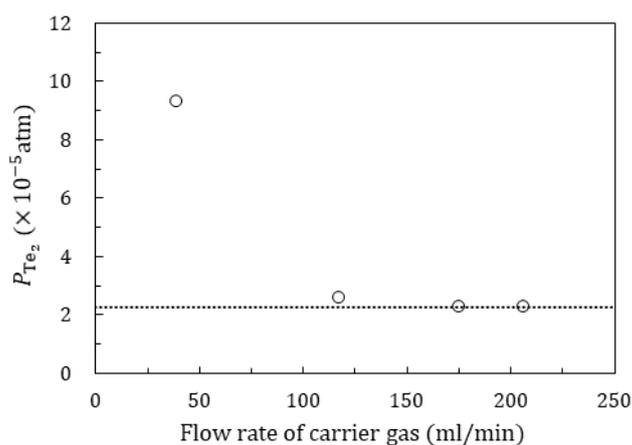


図 2-5 気体流通法による見かけのテルル蒸気圧のガス流量依存性. 点は実験データ, 点線は実験結果より推定されるテルルの平衡蒸気圧.

2.3.2. テルルガスと溶鉄の平衡実験

表 2-2 にテルルガスと溶鉄の平衡実験の条件および結果を示す. テルル濃度およびアルミニウム濃度に示した誤差は, ICP-AES による濃度分析の標準偏差から算出したものである. 酸素濃度に示した誤差は, 複数の測定試料間の標準偏差である.

表 2-2 テルルガスと溶鉄の平衡実験の条件および結果.

T_{Fe} (K)	T_{Te} (K)	Time (h)	P_{Te} ($\times 10^{-5}$ atm)	Te content (ppmw)	Al content (ppmw)	O content (ppmw)
1823	663	16	4.43	12.5 ± 0.6		
1823	673	16	7.60	19.1 ± 0.5		
1823	683	16	11.69	31.6 ± 0.8	12 ± 5	
1848	663	16	4.36	10.5 ± 0.3		
1848	673	16	6.98	16.7 ± 0.2		
1848	673	16	7.12	16.7 ± 0.7		22 ± 4
1848	673	32	6.69	15.5 ± 0.7		
1848	683	16	11.09	25.0 ± 0.8		
1873	663	16	4.51	9.3 ± 0.2		
1873	673	16	8.28	15.6 ± 0.3		
1873	683	16	12.70	27.0 ± 0.6	18 ± 3	

いくつかの試料についてアルミニウムおよび酸素濃度を測定したが、これらの値は比較的小さい値に留まった。熱力学計算ソフトウェア FactSage を用いた計算によって、これらのアルミニウムおよび酸素濃度範囲では、実験中に Al_2Te_3 や TeO_2 が溶鉄中で生成することは無いことが分かる。したがって、すべての実験においてアルミニウムや酸素濃度は十分に小さく、これらの影響は無視できるとした。この仮定を厳密に検証するためには、アルミニウムおよび酸素のテルルに対する相互作用パラメータの測定が必要である。

図 2-6 は溶鉄と平衡するテルルガス分圧と溶鉄中テルル濃度の関係を各実験温度に対して示したものである。各温度条件において、テルル濃度分析の誤差の範囲内で直線関係が成立していることが分かる。これにより、溶鉄中表面においてテルルが単原子ガスとして存在していること、また溶鉄中のテルルがこれらの実験で得られた濃度領域においてヘンリー則に従うことが確かめられた。

1848 K において 16 h と 32 h における差異がほとんど認められないため、16 h が系を平衡に至らしめるために十分な時間であったと考えられる。したがって、これらのデータをすべて同じ系列として回帰分析を行った。また、1823 K から 1873 K の温度範囲において、系内における物質移動のメカニズムが大きく変化するとは考えにくいため、1823 K および 1873 K においても 16 h で系の平衡が達成されていたとした。また、溶鉄中における各種合金元素の拡散係数は一般に 10^{-5} cm/s のオーダーである。したがって 16 h における拡散

長 \sqrt{Dt} はおよそ 10 mm となり，本実験における溶鉄の厚さと一致する．したがって，拡散以外の物質移動が存在しないと仮定しても，16 h は系が平衡に達するのに十分な時間であると言える．

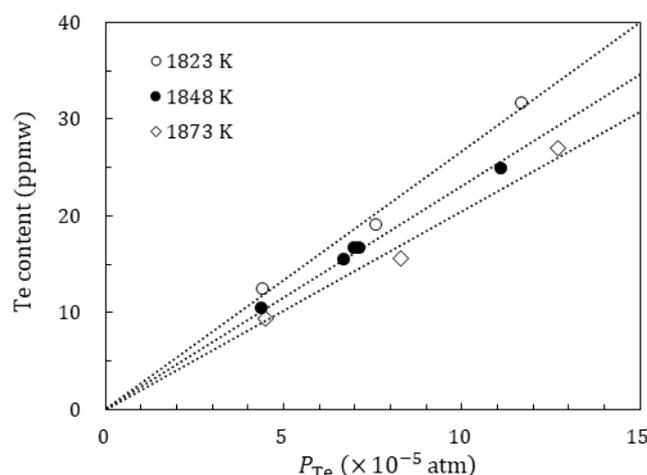


図 2-6 テルルガス分圧と溶鉄中のテルル濃度の関係.

2.3.3. 溶鉄中テルルの熱力学的性質

テルルガスの溶鉄中への溶解反応は以下の式で表される．



またこの反応の標準ギブズエネルギーは以下の式で表される．

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{f_{\text{Te}}[\% \text{Te}]}{P_{\text{Te}}} \right)$$

ここで f_{Te} は 1 mass% 基準における溶鉄中テルルの活量係数である．前節で議論したように，本実験で得られた濃度範囲では溶鉄中のテルルはヘンリー則に従う，すなわち $f_{\text{Te}} = 1$ が成り立つと見なせるため，各温度における標準ギブズエネルギーの値が，図 2-6 の回帰直線の傾きから決定できる．図 2-7 は，これらの値を温度に対してプロットしたものである．各点の誤差棒は，図 2-6 の各温度における回帰直線の傾きの標準誤差である．本研究の温度範囲では，標準ギブズエネルギーの温度依存性は直線的であることが分かった．したがって，テルルガスの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーの温度依存式が以下のように決定された．

$$\Delta G^\circ = (-147,000 \pm 6,000) + (53.6 \pm 3.2) T \quad \text{J/mol}$$

ただし，この式における誤差は図 2-7 の回帰直線の傾きおよび切片の標準誤差である．したがって，それぞれの温度における標準ギブズエネルギーの値の誤差の情報を含んでいないことには注意が必要である．

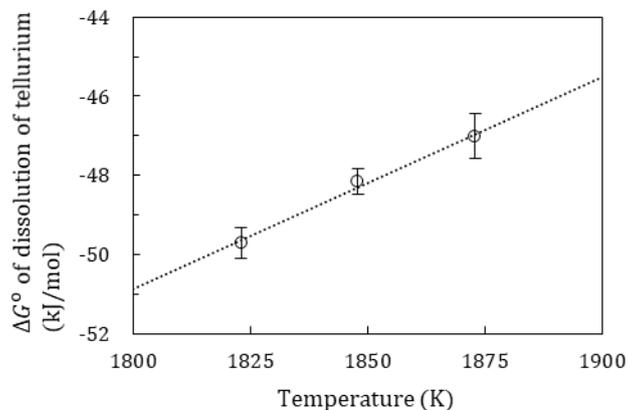


図 2-7 テルルガスの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーの温度依存性.

標準ギブズエネルギーの温度依存式を求める際に、図 2-6 の各点について算出した標準ギブズエネルギーの値を温度について回帰分析するという方法も考えられる。しかしながら、この方法では、原点からの距離が異なるそれぞれの点から求められた直線の傾きの信頼性の違いを考慮に入れることができない。したがって、先に述べた方法により求められた温度依存式がより信頼性が高いと考える。

モル分率を用いた溶解反応の式の標準ギブズエネルギー変化は以下のように求められる。

$$\text{Te(g)} = \underline{\text{Te}}(x \text{ in Fe})$$

$$\Delta G^\circ = -147,000 + 98.8 T \quad \text{J/mol}$$

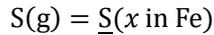
2.3.4. 酸素・硫黄との比較

テルルは酸素、硫黄およびセレンと同じカルコゲン族に属する元素である。Ogino らの研究のように、これらの元素の性質を比較することで、より興味深い知見を得ることができる。

異なる元素の性質を比較する際には、元素間の原子量の差異による影響を除外するために、質量分率ではなくモル分率を基準とした議論が適切である。Chang らは、酸素、窒素および硫黄の様々な液体金属中への溶解反応の標準ギブズエネルギーを纏めている。これらの値を用いて酸素および硫黄の単原子ガスの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーを求めると以下ようになる。

$$\text{O(g)} = \underline{\text{O}}(x \text{ in Fe})$$

$$\Delta G^\circ = -371,000 + 90.5 T \quad \text{J/mol}$$



$$\Delta G^{\circ} = -353,000 + 118.4 T \text{ J/mol}$$

ここで、酸素および硫黄の標準状態を二原子ガスから単原子ガスに変換する際には FactSage に収録されているデータを用いた。図 2-8 は、これらの式を温度に対してプロットしたものである。鉄鋼製錬プロセスの温度範囲において、溶鉄中のテルルは酸素や硫黄に比べ熱力学的に不安定であることが分かる。この結果は、Wanibe らや Okayama らによる研究の結果と対応している。

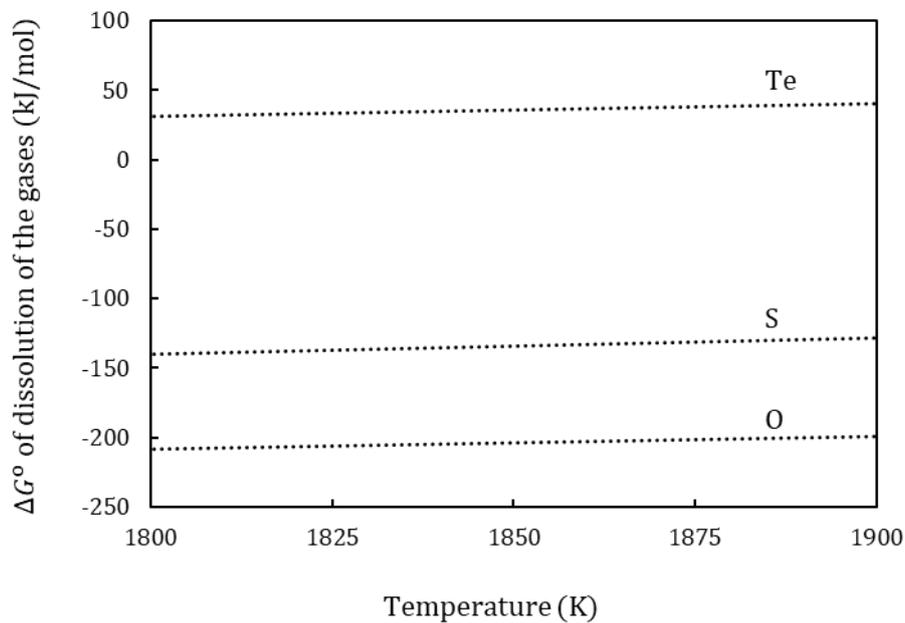
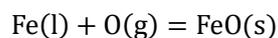


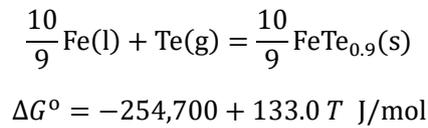
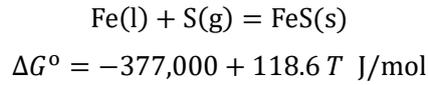
図 2-8 酸素，硫黄およびテルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーの温度依存性。

2.3.5. 化合物生成反応の標準ギブズエネルギーとの対応

Fitzner は各種溶融金属中への酸素の溶解反応の標準エンタルピーが対応する酸化物の標準生成エンタルピーと定量的に関連付けられることを示した。ここでは、同様にして、酸素、硫黄およびテルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーの違いを考察する。1873 K における酸素，硫黄およびテルルの鉄化合物の生成反応の標準ギブズエネルギーは以下のように評価されている。



$$\Delta G^{\circ} = -529,100 + 136.3 T \text{ J/mol}$$



ここでは、エンタルピー項とエントロピー項を明示的に記した。図 2-9 は 1873 K における酸素、硫黄、およびテルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーと対応する鉄化合物の生成反応の標準ギブズエネルギーの関係を示したものである。両者の間に直線的な関係が成り立つという興味深い結果が得られた。このことは、溶鉄中における酸素、硫黄、およびテルルと鉄の間の原子間相互作用のメカニズムが、対応する鉄化合物中における原子間相互作用のメカニズムと類似していることを示唆している。また、本研究で得られた結果が、既存の酸素および硫黄に関するデータと一貫性を有していることも示されたと言える。

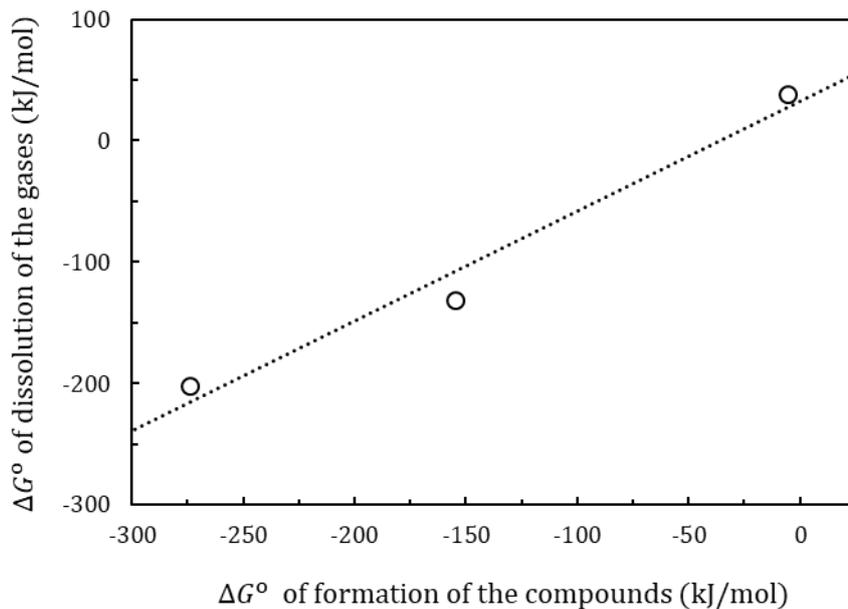


図 2-9 酸素、硫黄およびテルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーと対応する鉄化合物の生成反応の標準ギブズエネルギーの関係。

2.4. 小括

気体流通法を応用し雰囲気中のテルル分圧を制御することで任意の分圧のテルルガスと溶鉄を平衡させることのできる実験手法を確立した。1823 K から 1873 K の温度範囲にお

いて、雰囲気中のテルル分圧と溶鉄中のテルル濃度は直線的な関係を示した。それらの実験結果より、テルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーが以下のように決定された。

$$\text{Te(g)} = \underline{\text{Te}}(\% \text{ in Fe})$$
$$\Delta G^\circ = (-147,000 \pm 6,000) + (53.6 \pm 3.2) T \quad \text{J/mol (1823 - 1873 K)}$$

本研究で得られた結果を、対応する酸素および硫黄についての値と比較することで、テルルが酸素や硫黄に比べ溶鉄中において熱力学的に不安定であることが定量的に示された。また、酸素、硫黄、およびテルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーが、対応する鉄化合物の生成反応の標準ギブズエネルギーと明確に対応していることを見出した。

第3章 溶鉄中テルルの熱力学的性質に及ぼす合金元素の影響

3.1. 緒言

前章では、純粋な溶鉄中におけるテルルの熱力学的性質が定量的に明らかになった。しかしながら、快削鋼中には様々な合金元素が添加されるため、それらの元素がテルルの熱力学的状態に与える影響を考慮することが必要である。表 3-1 はテルル添加ステンレス快削鋼の組成の一例である。マンガン等の基本元素の他、ニッケル、クロム、モリブデンといった合金元素が添加されていることが分かる。これらの元素の他にも、アルミニウムなどのプロセス元素も重要である。

表 3-1 テルル添加ステンレス快削鋼の組成例.

C	Si	Mn	P	Te	S	Ni	Cr	Mo
≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.100	0.01~ 0.07	0.080~ 0.120	11.00~ 12.00	18.00~ 20.00	≦0.30

(mass%)

本章では、前章にて確立した実験手法を応用し各種合金元素のテルルに対する相互作用パラメータを測定した結果について論じる。さらに、熱力学的な溶液モデルに基づき、得られた結果を既報の酸素および硫黄についてのデータと比較し、酸素、硫黄およびテルルの相互作用パラメータが対応する化合物の熱力学的な性質と関連付けられることを示す。

3.2. 実験方法

3.2.1. 実験原理

無限希薄溶液において、雰囲気中のテルル分圧と溶鉄中のテルル濃度の関係は以下の式で表される。

$$a_{\text{Te}} = \gamma_{\text{Te}} \cdot x_{\text{Te}} = K \cdot P_{\text{Te}} \quad (3-1)$$

ここで a_{Te} と γ_{Te} はそれぞれ溶鉄中におけるテルルのヘンリー基準における活量および活量係数である（定義は 1.3.1. 参照）。また K は以下の反応の平衡定数である。



このとき合金元素 j のテルルに対する影響は以下の式で表される。

$$\ln \gamma_{\text{Te}} = \epsilon_{\text{Te}}^j \cdot x_j \quad (3-3)$$

これらの式より，以下の関係式が得られる．

$$\ln x_{\text{Te}} = \ln a_{\text{Te}} - \epsilon_{\text{Te}}^j \cdot x_j \quad (3-4)$$

したがって，テルルの活量，すなわち雰囲気中のテルル分圧が一定に保たれている場合， $\ln x_{\text{Te}}$ と x_j の間に直線関係が成り立ち，その傾きが $-\epsilon_{\text{Te}}^j$ となる．したがって，テルル分圧一定の条件下において，溶鉄中の第三元素 j の濃度を変化させ，溶鉄中のテルル濃度を測定することによって，相互作用パラメータを求めることができる．必要に応じて，二次の相互作用パラメータ ρ を以下のように導入した．

$$\ln \gamma_{\text{Te}} = \epsilon_{\text{Te}}^j \cdot x_j + \rho_{\text{Te}}^j \cdot x_j^2 \quad (3-5)$$

$$\ln x_{\text{Te}} = \ln a_{\text{Te}} - \epsilon_{\text{Te}}^j \cdot x_j - \rho_{\text{Te}}^j \cdot x_j^2 \quad (3-6)$$

3.2.2. 平衡実験

実験装置は図 2-1 に示した通りである．上部の加熱帯では，約 4 g の粒状テルル（純度 99.99%，粒径 30 μm 以下）をグラファイト製の容器（外径 20 mm，内径 11 mm，長さ 50 mm）内で一定温度（683 K）に加熱保持した．そこに雰囲気ガス（Ar + 3 % H₂）を一定流量（200 ml/min）で流通させることによって，一定分圧のテルルガスを発生させた．雰囲気ガス中の二酸化炭素および水はそれぞれ炭酸カルシウムおよび過酸化マグネシウムによって事前に除去した．下部の加熱帯では，電解鉄（純度 99.9 %）と合金元素の試薬の混合物 2.0 g をアルミナ坩堝（純度 99.7 %，外径 15 mm，内径 12 mm，高さ 30 mm）中で一定温度（1873 K）に加熱保持した．合金元素の試薬の形状および純度を以下に示す．実験手順は前章で示した通りである．

表 3-2 合金元素の試薬の形状および純度

合金剤	形状	純度 (%)
Al	粉末	99.99
FeS	粉末	99
Cr	粒	99.9
Mn	粒	99.97
Cu	粒	99.5
Mo	線	99.95

前章で用いた実験手法との本質的な違いは，粒状テルルの減少量からテルルの蒸気圧を決定することはせず，同じ合金元素を用いた複数の実験の間ある一定の値に保つことだけを要求している点である．これにより，実験時間を短くすることが可能になり，実験中の合

金元素濃度の変化を最小限に抑えることが出来る。

3.2.3. 化学分析

溶鉄中のアルミニウム，硫黄，クロム，マンガン，銅，モリブデン，テルル濃度は2.2.2.と同様に ICP-AES によって分析した。溶鉄中の硫黄濃度は燃焼赤外線吸収法 (LECO 社 CS600) によって測定した。

3.3. 結果および考察

3.3.1. 時間依存性

最適な実験時間を決定するため，予備実験として溶鉄中のテルル濃度およびマンガン濃度の時間依存性を調査した。初期マンガン濃度を 5 mass% とし，実験時間を変化させ，鉄中のテルル濃度およびマンガン濃度を測定した。図 3-1 にその結果を示す。マンガン濃度は時間経過に従って現象する傾向があり，これは溶鉄からのマンガンの蒸発によるものと考えられる。テルル濃度は 60 分までに急激に上昇し，その後マンガン濃度の変化に対応してわずかに変化している。したがって，テルルガスの溶鉄への溶解は，マンガン濃度の変化に対して十分に早いと言え，テルルガスと溶鉄の平衡は 60 分で達成されていると考えることができる。マンガンを用いた実験において合金濃度の時間依存性が最も大きかったため，以上の仮定が他の合金元素を用いた実験の際にも成立していると考え，平衡実験における実験時間をすべて 60 分とした。

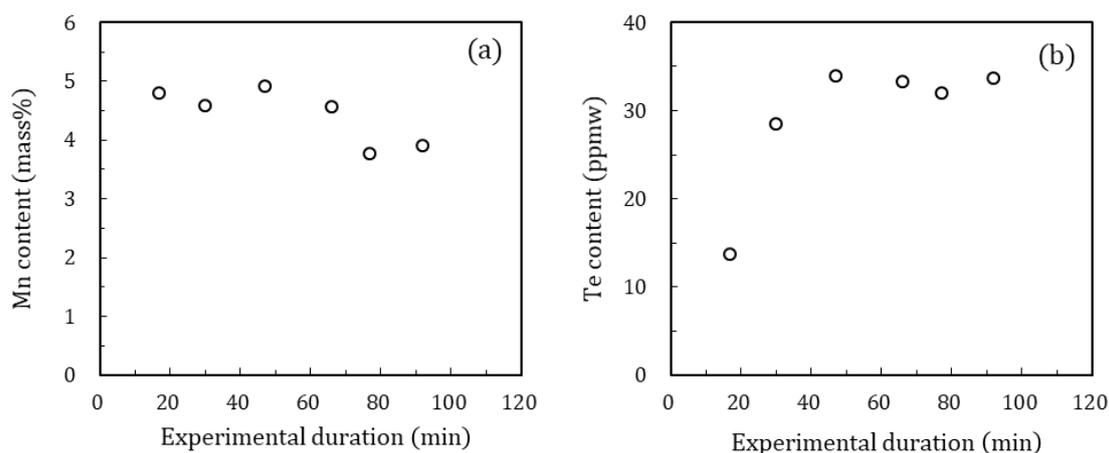


図 3-1 溶鉄中の (a) マンガン および (b) テルル 濃度の時間依存性。

3.3.2. 雰囲気中テルル分圧の制御

複数の実験間において雰囲気中のテルル分圧が一定に保たれることを確認するため、同一の実験条件において純鉄とテルルガスとの平衡実験を複数回行った。図 3-2 にその結果を示す。ただし誤差は ICP-AES による試料溶液中のテルル濃度の分析誤差から算出したものである。テルルの溶解量は誤算の範囲で一定の値を示しており、複数回の実験間でテルル分圧を一定に保つことができることが確認された。

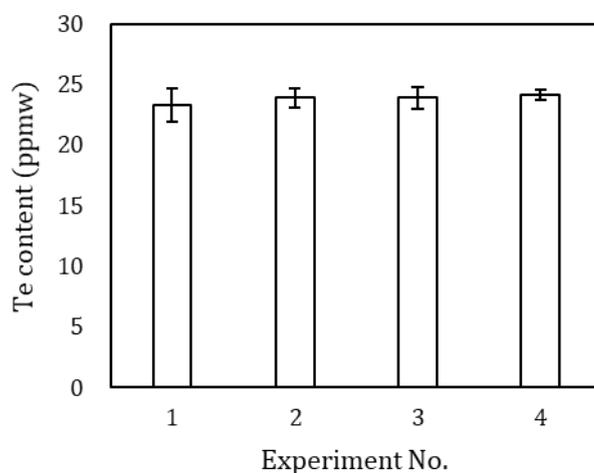


図 3-2 純鉄中へのテルルの溶解量。

3.3.3. テルルの溶解量に対する合金元素の影響

表 3-3 に、テルル分圧一定の条件下におけるテルルの溶解量に対するアルミニウム、硫黄、クロム、マンガン、銅、モリブデンの影響を調べた結果を示す。ただしテルル濃度の誤差は ICP-AES の分析誤差から算出したものである。合金元素の濃度の分析誤差はテルル濃度の誤差に対して無視できるほど小さかったため省略した。図 3-3 は合金元素の濃度とテルル濃度の関係を各合金元素について示したものである。銅の場合を除き、式(3-4)で示した直線関係が誤差の範囲で成立していることが分かる。銅の場合には、式(3-6)で示したように二次の相互作用パラメータを導入した。硫黄、マンガン、銅はテルルの溶解量を増加させ、アルミニウム、クロム、モリブデンは減少させることが分かった。また、各合金元素のテルルに対する相互作用パラメータが以下のように求められる。

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Al}} &= 5.1 \pm 0.5, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{S}} &= -17 \pm 2, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cr}} &= 1.5 \pm 0.7, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mn}} &= -3.04 \pm 0.04,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{Te}^{Cu} &= -9.9 \pm 0.5, & \rho_{Te}^{Cu} &= 50 \pm 20, \\ \epsilon_{Te}^{Mo} &= 19 \pm 2\end{aligned}$$

ただしこれらの数値における誤差は 図 3-3 に示した回帰直線あるいは回帰曲線の係数の標準誤差に対応する。

なお 図 3-3 において、各元素についての結果の間で回帰直線の切片の値が異なっているが、これは各元素についての実験に対して粒状テルルの再充填を行ったため実験装置の状態が微妙に異なっており、得られたテルル分圧が変化したためである。この切片のバラつきの大きさは、図 2-6 において見られる、同じ温度条件に対するテルル分圧のバラつきとおおよそ対応しており、実験誤差として妥当な範囲内であると判断できる。

表 3-3 平衡実験の条件および結果.

j	$x_j \times 10^2$		$x_{Te} \times 10^6$
	Initial	Final	
Al	0.00	0.00	10.6 ± 0.2
	0.84	0.69	10.5 ± 0.4
	1.04	0.89	1.02 ± 0.3
	1.60	1.41	9.7 ± 0.3
	2.15	1.95	9.4 ± 0.3
	4.75	4.54	8.5 ± 0.4
S	0.00	0.00	9.7 ± 0.1
	0.52	0.64	11.5 ± 0.3
	0.99	1.01	12.5 ± 0.5
	1.30	1.44	13.5 ± 0.4
	1.56	1.70	13.1 ± 0.5
	2.07	2.35	14.9 ± 0.3
Cr	0.00	0.00	10.6 ± 0.2
	1.88	1.81	10.7 ± 0.4
	2.11	2.01	10.2 ± 0.2
	2.84	2.79	10.2 ± 0.3
	4.37	4.42	9.9 ± 0.3
Mn	1.02	0.72	12.3 ± 0.4
	2.01	1.57	12.6 ± 0.4
	3.13	2.53	13.0 ± 0.2
	7.17	6.10	14.5 ± 0.2
Cu	0.00	0.00	10.2 ± 0.6
	0.35	0.36	10.0 ± 0.3
	0.70	0.66	10.6 ± 0.2
	1.76	1.78	11.4 ± 0.3
	3.53	3.67	13.4 ± 0.6
	5.31	5.18	14.8 ± 0.5
	7.10	7.06	15.7 ± 0.5
Mo	0.00	0.00	10.5 ± 0.5
	0.24	0.25	9.7 ± 0.4
	0.34	0.34	10.1 ± 0.4
	0.85	0.81	9.1 ± 0.2
	1.44	1.05	8.9 ± 0.4
	3.09	1.97	7.2 ± 0.2

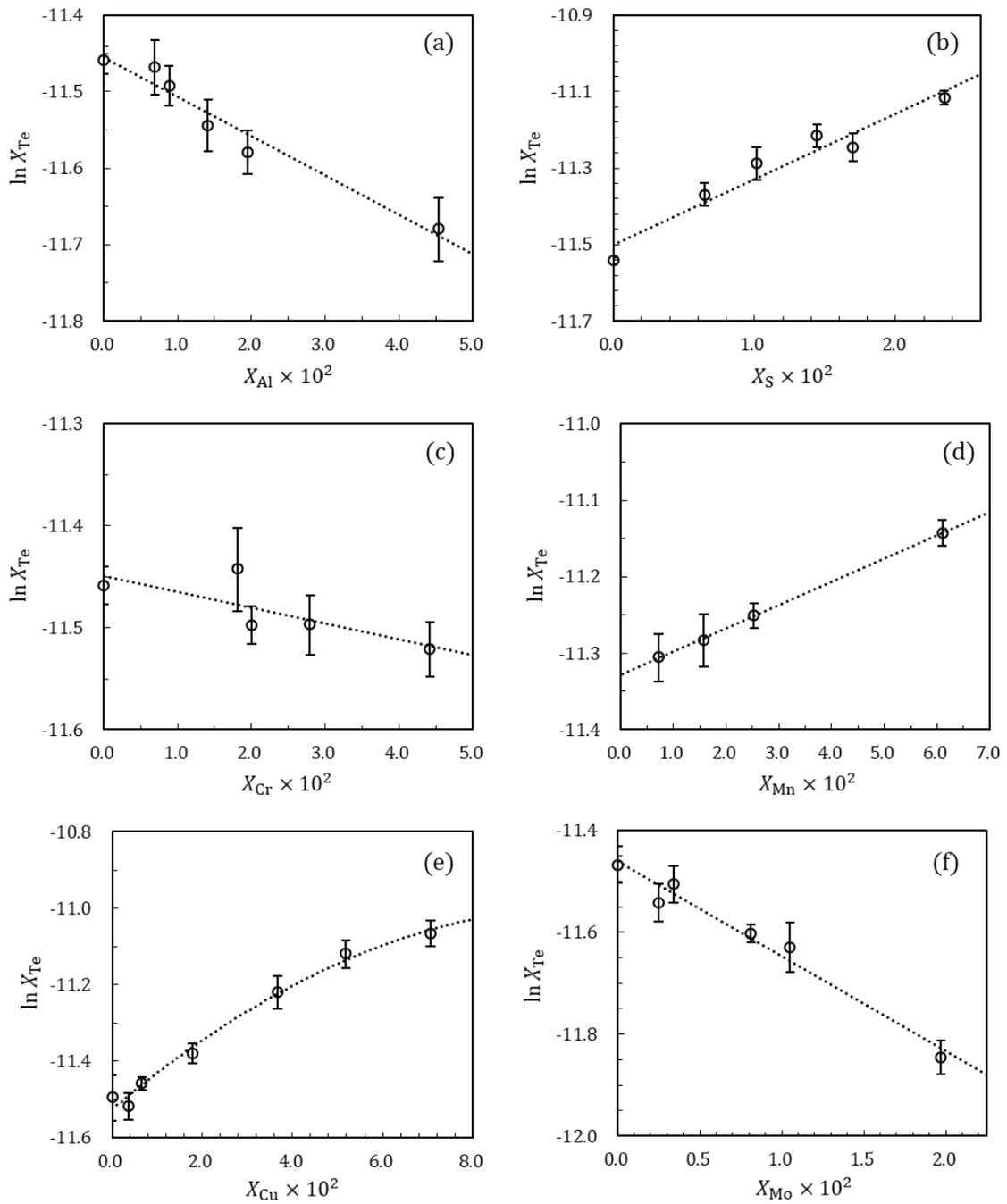


図 3-3 合金元素濃度とテルル濃度の関係。(a) アルミニウム, (b) 硫黄, (c) クロム, (d) マンガン, (e) 銅, (f) モリブデン。

図 3-4 は、これらの相互作用パラメータを、テルルの活量係数の合金元素濃度依存性として、図式的に比較したものである。

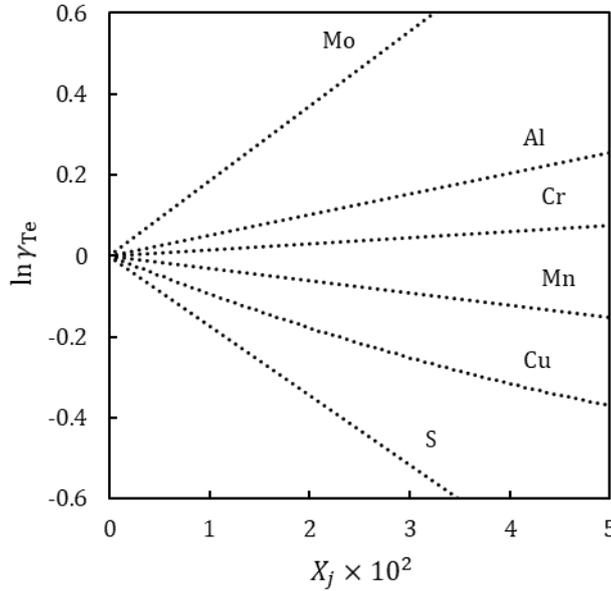


図 3-4 本研究で得られた溶鉄中テルルの相互作用パラメータの比較。

3.3.4. 溶鉄中酸素・硫黄・テルルの相互作用パラメータに関する経験式

前章において、溶鉄中の酸素、硫黄、テルルの熱力学的性質が、対応する化合物の熱力学的性質と関連付けられることを示した。ここでは、これらの元素の相互作用パラメータについて同様の考察を行う。

第 1 章において、相互作用パラメータと活量係数を関連付ける式として、擬化学モデルに基づく式(1-19)や、修正擬化学モデルに基づく式(1-21)が提唱されていることを述べた。これらは異なるモデルに基づいて導出されたものであるが、後者は前者を一般化したものになっている。そこで、ここでは式(1-21)をさらに一般化した以下の式を用いる。

$$\epsilon_i^j = -Z \left\{ \left[\frac{\gamma_{i \text{ in Fe}}^0}{\gamma_{i \text{ in } j}^0} \right]^A [\gamma_{j \text{ in Fe}}^0]^B - 1 \right\} \quad (3-7)$$

ここで Z , A , B は経験的な定数であり、正の値を持つ。しかし、 $\gamma_{i \text{ in } j}^0$ は多くの場合において未知であり、特に $i = \text{Te}$ の場合についてはほとんどデータが無い。したがって、以下の仮定を導入する。

$$RT \ln \gamma_{i \text{ in } j}^0 = p \Delta G_{j-i}^0 + q \quad (3-8)$$

ここで p , q は全ての i , j の組み合わせに対して共通の経験的な定数である。また

ΔG_{j-i}° は以下の式で表される化合物の生成反応の標準ギブズエネルギーである。



ただし a, b, α, β は反応式を成立させるための係数である。以上と同様な仮定は他の研究者によっても用いられている。式(3-8)を式(3-7)に代入することで以下の式が得られる。

$$RT \ln \left(1 - \frac{\epsilon_i^j}{Z} \right) = A \cdot [\Delta G_{Fe-i}^{\circ} - \Delta G_{j-i}^{\circ}] + B \cdot RT \ln \gamma_{j \text{ in Fe}}^{\circ} \quad (3-10)$$

ただし、ここでの A は式(3-7)における A とは同一ではない。 $i = O, S, Te$ それぞれの場合について、式(3-10)の左辺と右辺の一致が最も良くなるようにパラメータ A および B を最適化する。 Z は擬化学モデルの配位数に対応するパラメータであるため、熔融金属の配位数として一般的に用いられる値である $Z = 12$ とおいた。

ΔG_{j-i}° および $\gamma_{j \text{ in Fe}}^{\circ}$ の値は商用データベースおよび文献の値を用いた^{4,32-34}。ここで用いた各合金元素の組合せに対する $Y_{\alpha}X_{\beta}(s)$ を表 3-4 に示す。

表 3-4 考察に用いた化合物の一覧。

	O	S	Te
Al	Al ₂ O ₃	Al ₂ S ₃	Al ₂ Te ₃
Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ S ₃	Cr ₂ Te ₃
Mn	MnO	MnS	MnTe
Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ S	Cu ₂ Te
Mo	MoO ₂	MoS ₂	MoTe ₂

$\epsilon_{Te}^{Mo} = 19$ は Z として極端に大きい値 ($Z > 19$) を用いない限り今回のモデルでは説明できないため、ここでの議論からは除外する。このような相互作用パラメータの大きな値の解釈として考えられるのは原子の大きさがもたらす効果である。Ueno と Waseda は、剛体球模型を用いた理論的研究により、二種の合金元素の原子がいずれも鉄原子より大きいとき、相互作用パラメータが非常に大きな値となり得ることを示しており³⁷。テルルとモリブデンは条件を満たしていると考えられる。しかしながら、溶鉄中におけるテルルとモリブデンの原子の大きさ、すなわち有効剛体球直径の値は未知であり、ここでこの仮説を厳密に検証することは難しい。また、硫黄は式(3-9)に対応する反応を持たないため、 ϵ_{Te}^S もここでの議論から除外する。

表 3-5 に、酸素、硫黄、テルルそれぞれに対して最適化されたパラメータ A, B の値を示す。また、図 3-5 は、酸素、硫黄、テルルそれぞれについて、式(3-10)の左辺と右辺を比較したものである。左辺は実験値に、右辺は計算値に対応する。今回用いた経験式の単純さを考慮すれば、両者の一致は十分であると考えられる。この結果は、本研究で得られたテルルに

関する相互作用パラメータの値が既存の酸素および硫黄に関する相互作用パラメータの値と一貫性を有していることを示すものである。また、本経験式は未知の相互作用パラメータの予測にも用いることが可能である。

表 3-5 酸素, 硫黄, テルルそれぞれに対するパラメータ A , B の値.

i	A	B
O	0.120	0.000
S	0.040	0.164
Te	0.035	0.197

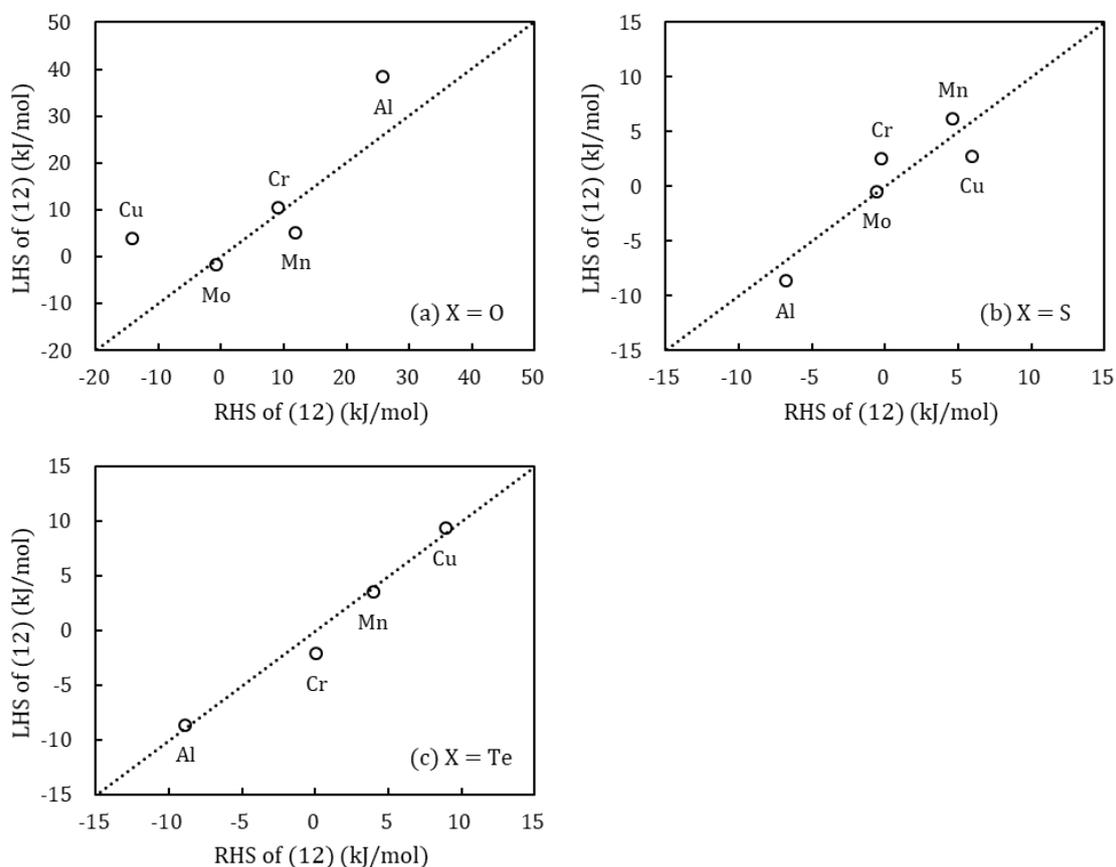


図 3-5 (a) 酸素, (b) 硫黄, (c) テルル それぞれの場合に対する, 式 (3-10) の左辺と右辺の比較. 点線は右辺と左辺が等しい状況に対応する.

酸素、硫黄、テルルそれぞれについてのパラメータ A , B の値の違いは、溶鉄中におけるこれらの元素の物理的性質の違いを反映しているものと考えられるが、今回用いた理論の範囲ではこの点について厳密に議論するのは難しい。しかしながら、これらの情報は重要な知見を含んでいると考えられるため、ここでは直観的な解釈を行うことを試みる。

パラメータ A は形式的には修正擬化学モデルに基づく式 (1-21) の n に対応しており、鉄原子に隣り合う i 原子が j 原子に置き換えられた際の影響の大きさを示していると考えられる。したがって、酸素についての A の値が大きいことは、溶鉄中において酸素と周囲の原子の間の結合がイオン結合あるいは共有結合的な性質を有していると解釈することができる。一方、硫黄とテルルについての A の値が小さいことは、これらの原子が溶鉄中において周囲の原子と金属的な結合を作っているためであると解釈できる。

パラメータ B は形式的には修正擬化学モデルに基づく式 (1-21) の α に対応しており、 j 原子の隣に i 原子が配置された際に鉄原子と j 原子の間の結合エネルギーが低下する度合いを示していると考えられる。したがって、酸素について $B = 0$ が得られたことは、酸素が溶鉄に対して侵入型元素であり、 j 原子の隣に酸素原子が配置されても鉄原子と結合を作る j 原子の数が減少しないためであると解釈できる。一方、硫黄とテルルについての B の値が大きいことは、これらの原子が置換型であるためであると解釈できる。

3.4. 小括

前章において確立した手法を応用し、溶鉄中テルルの熱力学的性質に対するアルミニウム、硫黄、クロム、マンガン、銅、モリブデンの影響が定量的に測定された。溶鉄中におけるこれらの元素のテルルに対する相互作用パラメータが以下のように決定された。

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Al}} &= 5.1 \pm 0.5, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{S}} &= -17 \pm 2, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cr}} &= 1.5 \pm 0.7, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mn}} &= -3.04 \pm 0.04, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cu}} &= -9.9 \pm 0.5, \quad \rho_{\text{Te}}^{\text{Cu}} = 50 \pm 20, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mo}} &= 19 \pm 2\end{aligned}$$

これらの相互作用パラメータは、酸素や硫黄についての相互作用パラメータと共に、擬化学モデルに基づく経験式によって活量係数や化合物生成反応の標準ギブズエネルギーといった他の熱力学量と関連付けられ、本実験の測定結果の妥当性が示唆された。

第4章 溶鉄中テルルの熱力学的データを用いた考察

4.1. 緒言

本章では、本研究で得られた熱力学データを用いて、工学的な問題に対するアプローチを行う。具体的には、第2章 および 第3章 において測定した溶鉄中テルルの熱力学的性質に関するデータを用いた熱力学計算により、溶鋼中へのテルル添加による MnS 系介在物の形態制御のメカニズムに関する検討を行う。

MnS 系介在物は、一般には鋼の凝固過程において生成する二次介在物のひとつであり、その生成過程によって大きく二種類に分類することができる³⁸⁾。一方は鉄との偏晶反応によって生成するもので、これは液相として生成した後に凝固するため最終的には球状となる。このような球状の介在物は鋼の性質に悪影響を与えにくいとされている。もう一方は鉄との共晶反応によって固相として析出するものである。これらの多くは扇状や棒状などであり、圧延によって変形しやすいため、鋼の機械的な性質を低下させる要因になるとされている。したがって、一般には前者の偏晶 MnS を優先的に生成させる工夫が行われる。

溶鋼にテルルを添加することで、MnS-MnTe 系複合介在物が生成し、これらの介在物が球状化することが知られている。この複合介在物の性質については 2.1.1.1. で述べた通りであり、球状化のメカニズムは明確にはなっていない。図 4-1 は既往の研究により報告されている、熱間圧延後の鋼中における MnS 系介在物のアスペクト比のテルル濃度（硫黄濃度に対する比）に対する依存性である。テルル添加量の増加に伴い、アスペクト比が急激に減少することが分かる。

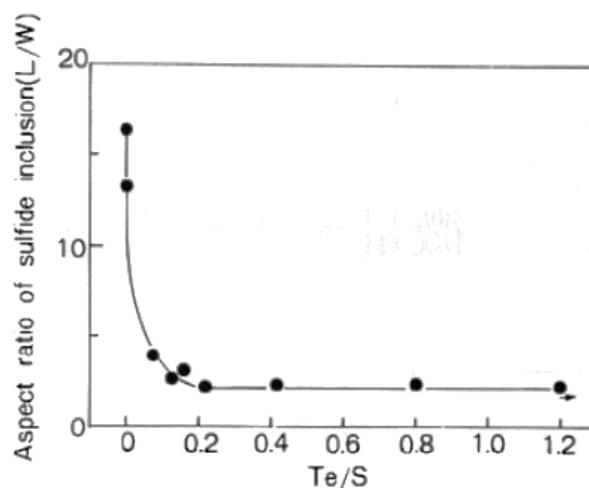


図 4-1 介在物のアスペクト比に対するテルル添加量の影響¹⁸⁾。

MnS-MnTe 複合介在物に関する熱力学的研究も行われている。Tripathi らは、この複合介在物の生成過程を調査し、MnS 介在物と同様に鉄との偏晶反応により均一な液相として晶出すること、またその後冷却により MnS リッチな固相と MnTe リッチな液相に分離することを確認した³⁹⁾。また Tripathi らは熱間圧延温度における Mn-Fe-S-Te 系の相平衡を調べており、MnS-MnTe-FeS-FeTe の擬四元系がこの系の良い近似になることを示した⁴⁰⁾。

本章では、本研究および上述の既往の研究で得られた知見をもとに、溶鋼組成、特に Te/S の違いによる、介在物の生成過程や、その組成、形態の変化について検討し、MnS-MnTe 複合介在物球状化のメカニズムや、テルル添加快削鋼の最適な組成設計のための指針についての知見を得ることを目的とする。そのための具体的な手段として、CALPHAD 法による MnS-MnTe-FeS-FeTe 系のモデル化を行い、それを用いた熱力学計算（凝固計算）を行った。

4.2. CALPHAD 法によるモデル化

MnS-MnTe-FeS-FeTe 融体のモデル化には、The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation⁴¹⁾ を用いた。このモデルは NaO-SiO₂-NaF-SiF₄ 系への適用例があり⁴²⁾、このような定比性を持った溶体に適したモデルと言える。モデルパラメータの最適化には、すでに報告されていた MnTe-MnS 系²¹⁾、MnS-FeS 系⁴³⁾、MnTe-FeTe⁴⁴⁾ 系の 3 つの擬二元系状態図と、Tripathi らによりよって報告されたデータ⁴⁰⁾ から作成した MnS-MnTe-FeS-FeTe 擬四元系の等温断面図、および Fe-Te 二元系状態⁴⁵⁾ 図の $x_{Te} > 0.5$ 部分を用いた。なお FeS-FeTe 系については報告が存在しないため理想混合を仮定した。また今回は定性的あるいは半定量的なレベルでのモデル化ができれば十分であるため、いくつかの固溶体は定比性化合物として近似した。最適化処理には FactSage 7.0 を用いた。

表 4-1 は MnS-MnTe-FeS-FeTe 系の最適化および次節の凝固計算に用いた最適化済みの熱力学モデルの一覧である。純物質については FactSage に収録されているデータを用いた。

表 4-1 最適化および計算に用いた既知の熱力学モデル.

相	モデル
(Mn, Fe)S	CEF (Fe, Mn)[S] ⁴⁶⁾
Fe _{1-x} S	CEF (Fe, Va, Mn)[S] ⁴⁶⁾
MnTe	CEF (Mn, Va)[Te, Va] ⁴⁷⁾
γ Fe	CEF (Fe, Mn, S) ⁴⁶⁾
α Fe, δ Fe	CEF (Fe, Mn, S) ⁴⁶⁾

* CEF: Compound Energy Formalism

図 4-2 に MnTe–MnS 擬二元系状態図の最適化の結果を示す. この系は共晶系であり, 共晶温度は定量的に再現された. 液相線については, Tien らの結果と Tripathi らの結果の両方をフィッティングすることが出来なかったため, Tripathi らの結果を再現するよう最適化した.

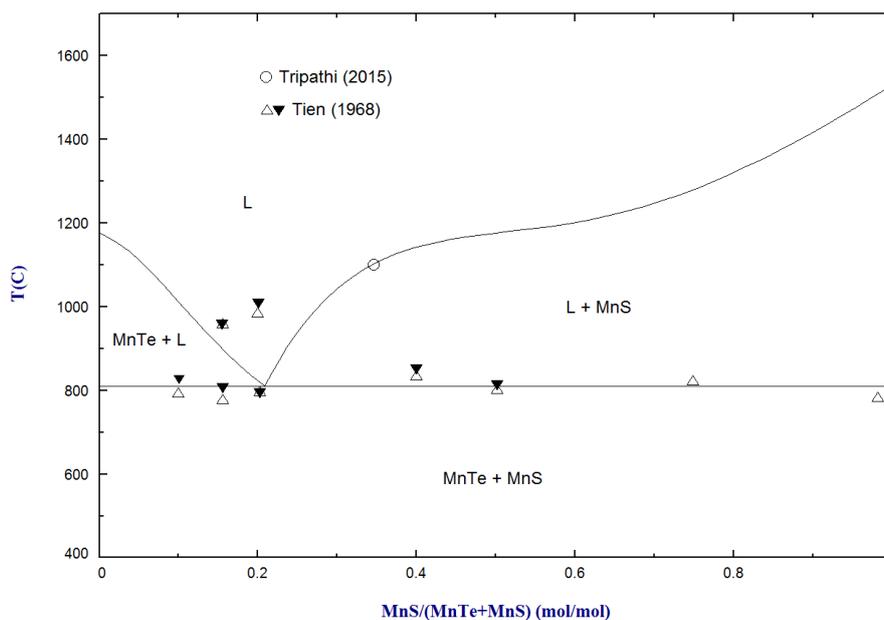


図 4-2 MnTe–MnS 擬二元系状態図の最適化結果.

図 4-3 に FeS–MnS 擬二元系状態図の最適化の結果を示す. 共晶温度および液相線において計算値と実験値の良い一致が得られた. MnS の融点については FactSage に収録されているデータを再現するようにした.

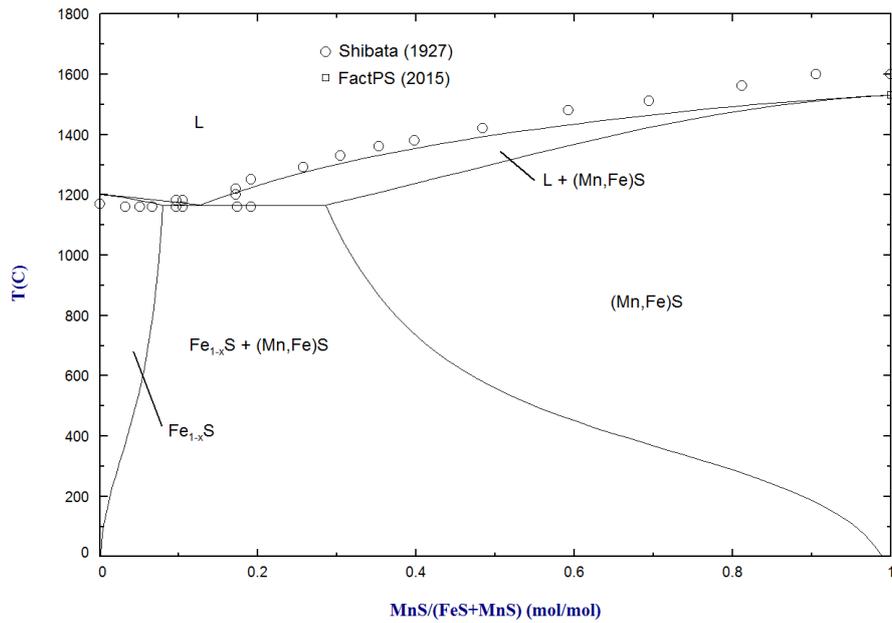


図 4-3 FeS-MnS 擬二元系状態図の最適化結果.

図 4-4 に FeTe-MnTe 擬二元系状態図の最適化の結果を示す. この系は二液相分離を示す共晶系であり, 共晶温度および二液相分離線が定量的に再現された.

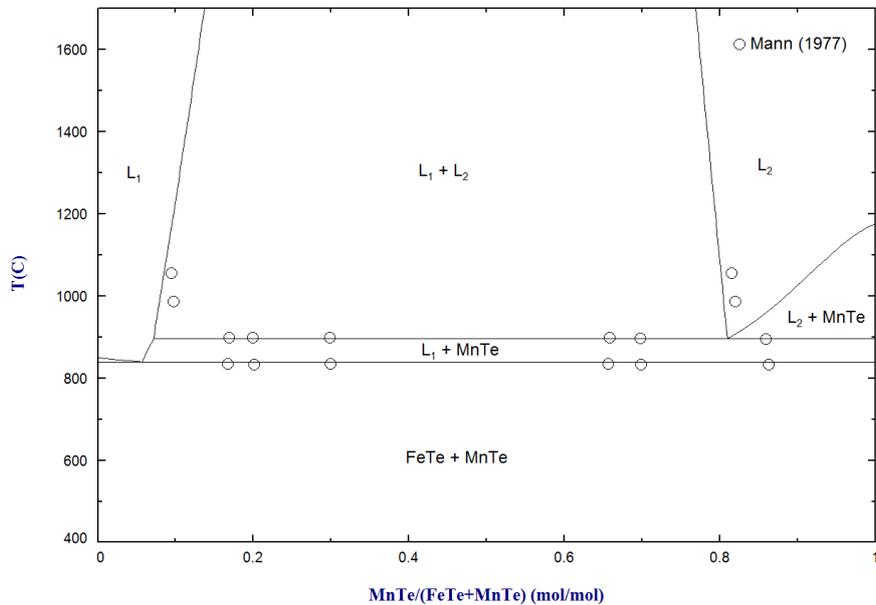


図 4-4 FeTe-MnTe 擬二元系状態図の最適化結果.

図 4-5 に Fe-Te 二元系状態図の最適化結果を示す. FeTe の液相線において不一致が見られるものの, 全体的な形状は再現されている.

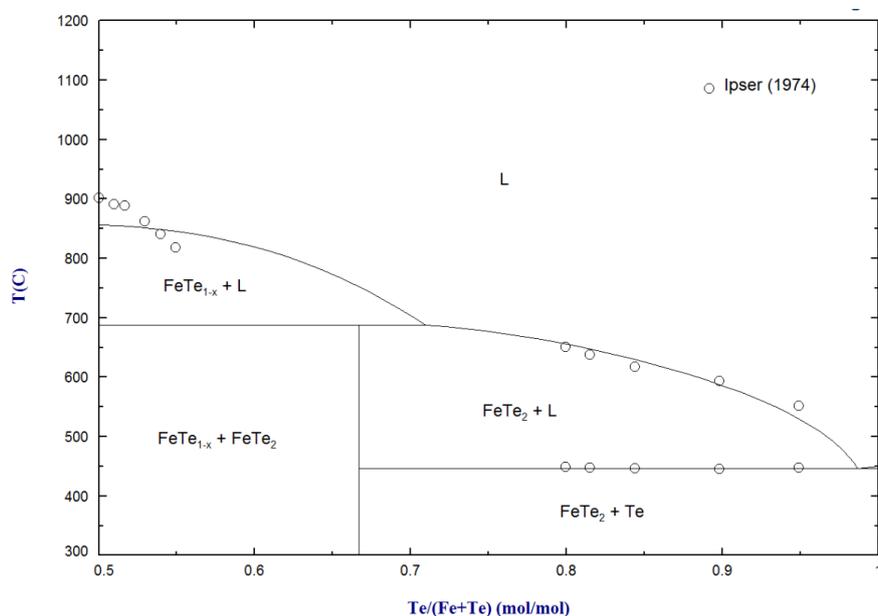


図 4-5 Fe-Te 二元系状態図の最適化結果.

図 4-6 に 1373 K における MnS-MnTe-FeS-FeTe 擬四元系等温断面図の最適化結果を示す. FeS-FeTe 系について理想混合を仮定したため, 系の定性的な相平衡関係は再現されたが, すべての組成範囲において実験値を定量的に再現することは出来なかった. そのため, 最も重要である MnS の液相線を再現するように四元系のパラメータを最適化した.

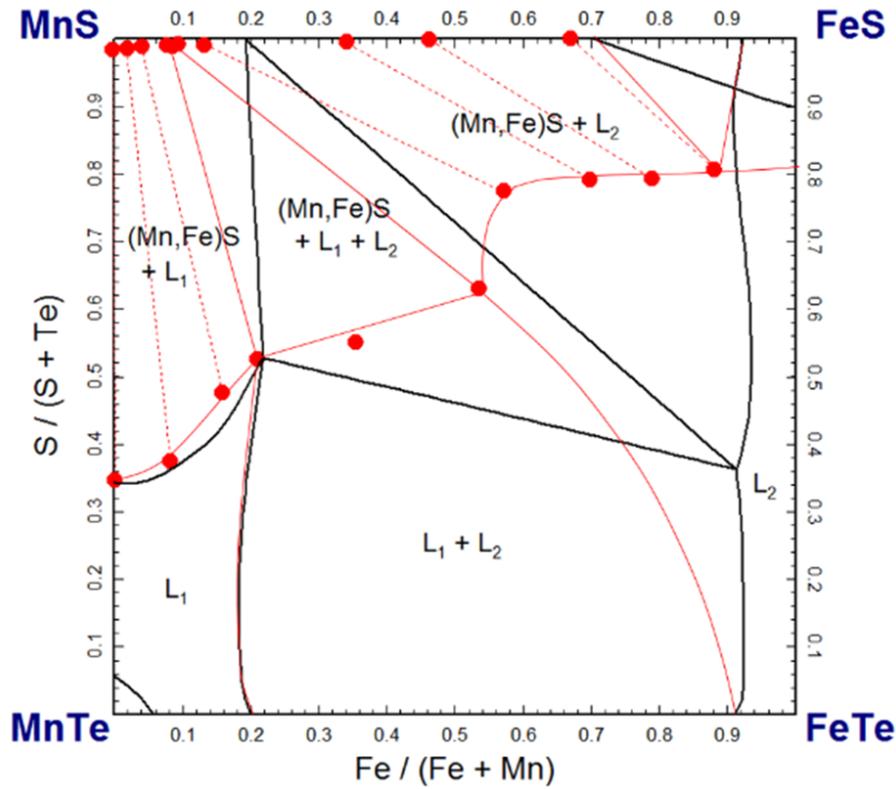


図 4-6 1373 K における MnS-MnTe-FeS-FeTe 擬四元系等温断面図の最適化結果.
 黒：計算結果，赤：実験値.

表 4-2 に最適化されたパラメータの一覧を示す.

表 4-2 最適化されたパラメータの一覧.

パラメータ	値
G_{FeTe}^0	$G_{\text{Fe}}^0 + G_{\text{Te}}^0 - 19841.8 + 2.378T$
$L_{\text{Te,FeTe}}^0$	$-23829.7 + 7.041T$
$\Delta g_{\text{FeMn/SS}}^0$	4000
$\Delta g_{\text{MnMn/STe}}^0$	2503.0
$g_{\text{MnMn/STe}}^{02}$	-15373.3
$g_{\text{MnMn/STe}}^{10}$	273.5
$\Delta g_{\text{MnFe/TeTe}}^0$	$3580.3 + 4.98T$
$g_{\text{MnFe/TeTe}}^{20}$	-16013.5
$g_{\text{MnFe/TeTe}}^{02}$	-1100.5
$\Delta g_{\text{MnFe/STe}}^0$	3500
$g_{\text{MnMn/STe(MnS)}}$	-14500

4.3. 凝固計算

凝固計算には FactSage 7.0 を使用した。表 4-3 に計算に使用した液相のモデルの一覧を示す。MnS–MnTe–FeS–FeTe 液相の内容は前節で示した通りであり，溶鉄のモデルには本研究において測定されたデータを用いた。固相のモデルは表 4-1 に示した通りである。

表 4-3 計算に使用した液相のモデル。

相	モデル
MnS–MnTe–FeS–FeTe 液相	MQMQA (Fe, Mn)[S, Te]
溶鉄	UIPF (Fe, Mn, S, Te)

MQMQA: modified quasichemical model in the quadruplet approximation

UIPF: unified interaction parameter formalism⁴⁸⁾

図 4-7 に，マンガン 1 mass%，硫黄 0.3 mass%，テルル 0.3 mass% を含む溶鉄についての平衡凝固計算の結果を示す。この組成は Tripathi ら³⁹⁾ が MnS–MnTe 複合介在物の生成過程を調べる実験で用いたものと同じである。Tripathi らは 1673 K において MnS–MnTe 系の均一融体が存在していることを報告しているが，計算結果は少なくとも定性的にそれを再現している。したがって，本章で最適化したモデルは高温域においても妥当性を有していると考えられる。

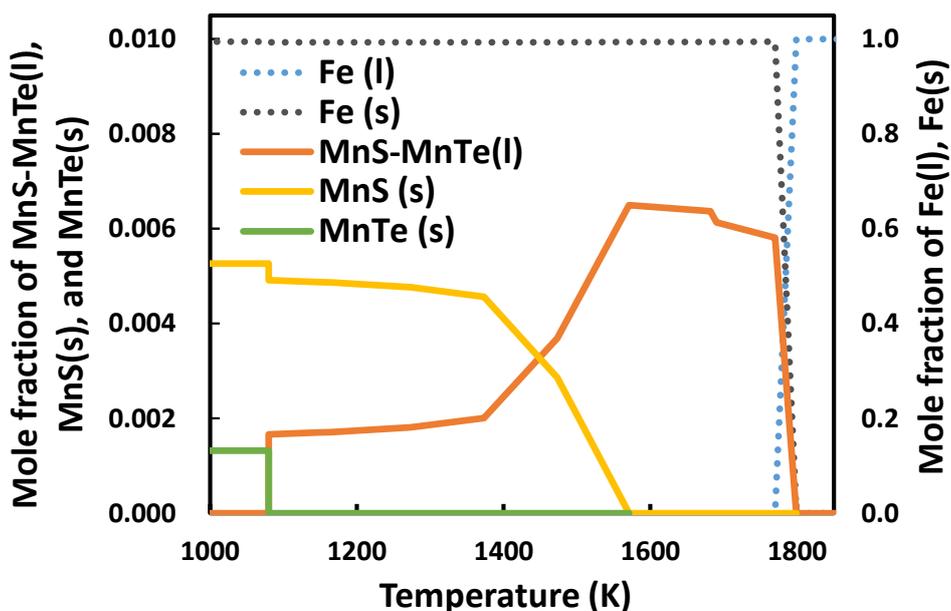


図 4-7 平衡凝固計算の結果。

図 4-8 は、マンガン 1 mass%、硫黄 0.3 mass%、テルル 0.3 mass% を含む溶鉄について、Scheil-Gulliver の式に基づく非平衡凝固計算を行った結果である。この組成は実際のテルル添加快削鋼に近い組成である。計算は溶鉄が消滅する温度で停止させた。また 図 4-9 は非平衡凝固計算における MnS-MnTe 複合介在物の平均組成の変化を示している。凝固の最終段階において介在物の量が急激に増加し、組成が FeS へと変化しているが、これは溶鉄中で過剰となった硫黄が FeS として析出したもので、今回の議論においては重要ではない。平衡凝固計算の結果と異なるのは、MnS-MnTe 系の液相と同時に MnS の固相が析出している点である。これは溶鉄中に濃縮したマンガンおよび硫黄が鉄との共晶反応により MnS として析出したと解釈できる。

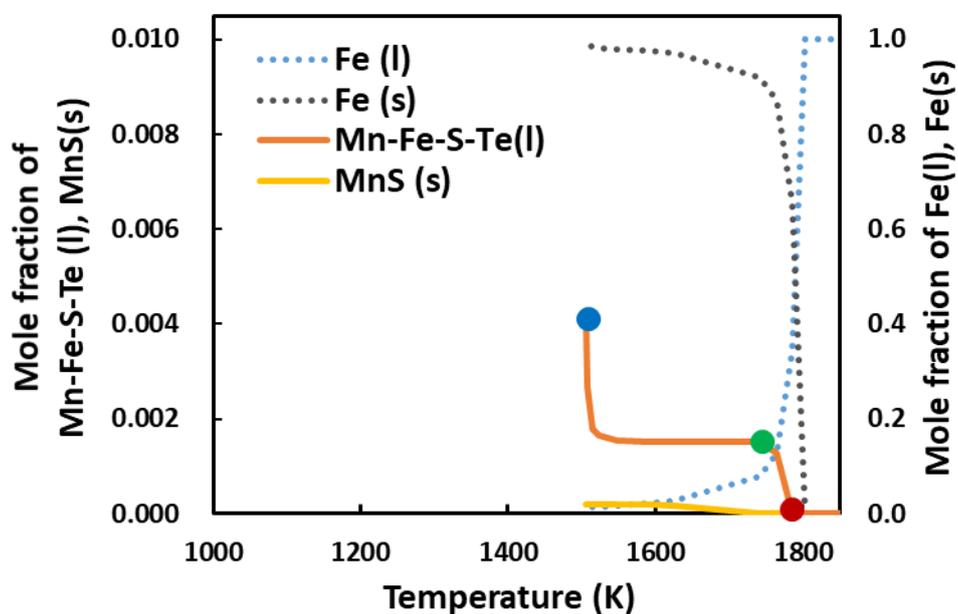


図 4-8 非平衡凝固計算の結果。

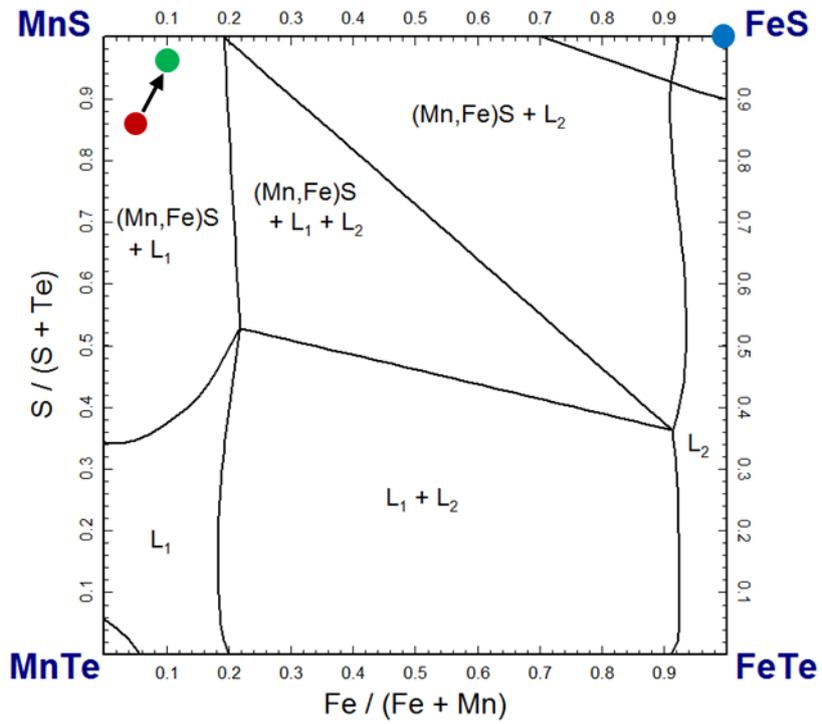


図 4-9 非平衡凝固計算における MnS–MnTe 複合介在物の平均組成の変化。

図 4-10 は、溶鉄中の硫黄濃度を 0.15～0.30 mass%，テルル濃度を 0～0.15 mass% の範囲で変化させることで Te/S 比を 0～1.0 の範囲で変化させ、最終的に得られる介在物の平均組成の変化を調べたものである。Te/S の増加に従い介在物の組成が MnTe 側に移動することが分かる。

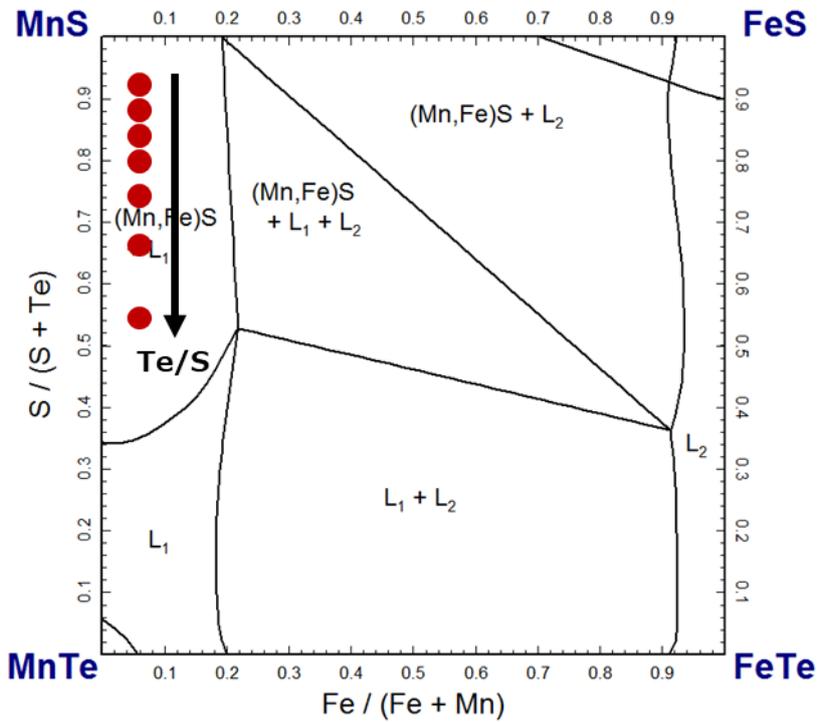


図 4-10 介在物の平均組成のテルル濃度に対する依存性.

このようにして得られる介在物の最終平均組成と、熱間圧延温度 (1373 K) における等温断面図から、熱間圧延温度における介在物の液相率を計算した結果を図 4-11 に示す。液相率は Te/S に対して直線的に増加することが分かる。この結果は、図 4-1 に示したような介在物の急激なアスペクト比の変化には対応していない。したがって、介在物の液相が球状化の主要なメカニズムであるとは考えにくい。

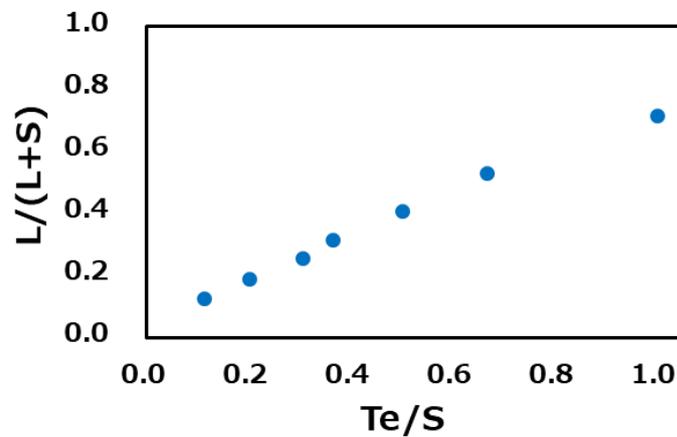


図 4-11 熱間圧延温度における介在物の液相率のテルル濃度依存性.

図 4-12 は、非平衡凝固計算において最終的に得られる介在物における共晶 MnS の生成率 $R = [\text{MnS}] / ([\text{MnS-MnTe}] + [\text{MnS}])$ の Te/S 依存性を示したものである。共晶 MnS の生成率はテルル濃度の増加に従って急激に減少することが分かる。この結果は、図 4-1 に示した介在物の急激なアスペクト比の変化とよく対応している。したがって、テルルの添加によって、本来のアスペクト比が高くかつ圧延により変形しやすい共晶 MnS の生成率が低下することで、介在物全体のアスペクト比が減少する、というメカニズムが支配的であると考えられる。すなわち、テルル添加快削鋼の組成設計の指針として、共晶 MnS の生成率を低下させることが重要であることが示唆された。

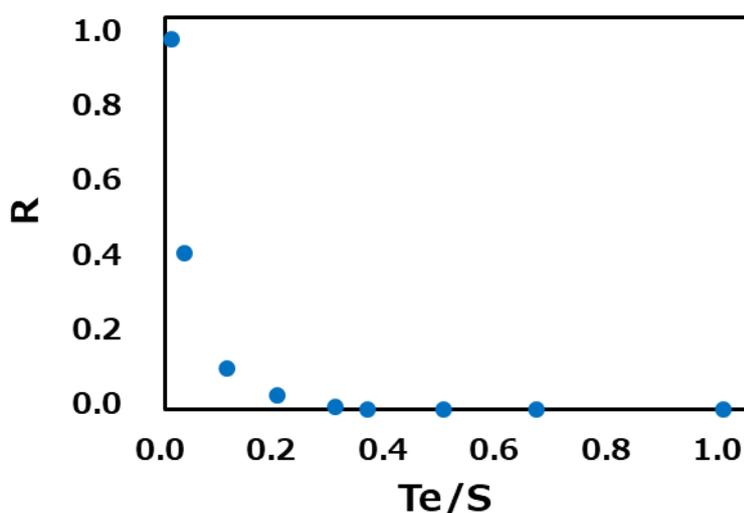


図 4-12 共晶 MnS 生成率のテルル濃度依存性.

4.4. 小括

本章では、第 2 章 および 第 3 章 において測定した溶鉄中テルルの熱力学的性質に関するデータを用いた熱力学計算により、溶鋼中へのテルル添加による MnS 系介在物の形態制御のメカニズムに関する検討を行った。CALPHAD 法による MnS-MnTe-FeS-FeTe 系融体のモデル化に成功し、MnS-MnTe 系介在物の凝固計算が可能となった。Scheil-Gulliver の式に基づく非平衡凝固計算によって、テルルの添加によって共晶 MnS の析出量が急激に減少することが示され、これがテルルの添加による介在物のアスペクト比の急激な低下に繋がるということが示唆された。一方で熱間圧延温度における介在物の液相率にはこのような急激な変化は見られず、介在物の液相がアスペクト比の低下に寄与するというメカニズムは支配的ではないことが示唆された。テルル添加鋼の組成設計の指針として、共晶 MnS を析出させないことが重要であることが分かった。

第5章 溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質の測定

5.1. 緒言

5.1.1. 鋼中マグネシウムの性質および用途

マグネシウムは酸素や硫黄と親和性の高い元素であり、鉄鋼製錬プロセスにおいてはその性質を生かし溶銑段階での脱硫剤や溶鋼の脱酸剤として用いられる。

マグネシウムの脱酸剤としての性質を調査した研究として Itoh らによる脱酸平衡測定が挙げられる⁴⁹⁾。マグネシウムを 10 ppm 程度添加することにより酸素濃度が 10 ppm 以下まで低下することが報告されており、マグネシウムはアルミニウム等の他の脱酸元素に比べ効率の良い脱酸元素であることが分かる。

脱硫剤としての性質は、より詳細に調べられている。Lindstrom らは、脱硫剤として工業的に使用されている様々な物質を同じ条件下で溶鋼に添加することでそれらの脱硫能力を比較し、酸化カルシウムとマグネシウムの混合物が高い脱硫能力を示すことを報告している⁵⁰⁾。一方でマグネシウム単体を添加した場合は、マグネシウムの気泡が激しく発生し、添加したマグネシウムの大部分が揮発してしまうため、脱硫効率が悪いことが報告されている。工業的にも、脱硫剤としてのマグネシウムは酸化カルシウムと共に用いられることが多い。

しかしながら、マグネシウム単体での脱硫には、酸化カルシウム等の他の脱硫剤と比べ融点が低いため反応効率が高いことや、熱力学的には他の脱硫剤より少ない添加量で目的の濃度まで脱硫できること、また環境への負荷が小さくスラグの生成量が小さくなることといった利点があるため、それを実現するための研究も行われている。マグネシウムを溶鋼に添加するための手法として、多孔質のコークス中にマグネシウムを含ませた脱硫剤を溶銑へと投入するマグコーク法⁵¹⁾、マグネシウムをワイヤー状で溶銑へと投入するワイヤーフィード法⁵²⁾、マグネシウムをキャリアガスにより溶鉄へと吹き込む方法⁵³⁾などが研究されている。

以上のように、マグネシウムは脱酸および脱硫剤として有用であるが、蒸気圧が高く溶鋼中で不安定なため添加が難しく、蒸発やスラグへの溶出によるプロセス中の損失の見積もりや制御が重要である。そのために必要になるのが、溶鉄中におけるマグネシウムの熱力学的性質に関する情報である。

5.1.2. 溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質に関する既往の研究

序論にて述べたように、マグネシウムは溶鋼温度において蒸気圧が高く、また耐火物として用いられる酸化物との反応性が高いため、溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質を測定する実験は困難であり、したがって報告例は限られている。

溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質を測定した報告として、Zhang による研究が挙げられる⁵⁾。彼らは、モリブデン製の容器の上部にマグネシウム、下部に鉄を装入して密閉し、上部を 1343–1373 K、下部を 1873 K に加熱することで、マグネシウム蒸気と溶鉄を平衡させ、溶鉄中のマグネシウム濃度を測定した。1873 K におけるマグネシウムの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーが以下のように求められている。

$$\text{Mg(g)} = \text{Mg}(\% \text{ in Fe})$$

$$\Delta G^\circ = 58,700 \text{ J/mol}$$

しかしながら、彼らの実験手法では、マグネシウムの蒸気圧を既存の熱力学データとマグネシウムの温度から決定している点が問題である。蒸気圧は温度に対して指数関数的な依存性を有するため、温度測定の誤差が大きな影響を与えていた可能性が考えられる。また、坩堝の材質が窒化チタンであるため、溶鉄へ溶解したチタンや窒素の影響を受けている可能性が考えられる。さらに、測定された溶鉄中のマグネシウムの濃度範囲が数百 ppm であり、工業的に用いられる濃度より高い点も問題である。

Gran らは、銀とマグネシウムの合金を溶鉄と平衡させることによって、溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質を測定している⁵⁴⁾。彼らの結果から 1873 K におけるマグネシウムの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーを計算すると以下のようなになる。

$$\Delta G^\circ = 46,300 \text{ J/mol}$$

この値は上述の Zhang らによる報告と有意に異なっており、少なくともいずれかの測定手法に問題があることを示唆している。Gran らの測定では溶鉄中に銀が混入しており、その影響が存在している可能性が考えられる。また、測定結果が銀中マグネシウムの熱力学的データに依存している点も問題である。さらに、溶鉄中のマグネシウム濃度が Zhang らの測定で得られている値よりさらに大きい。

以上のように、溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質の測定は数例報告されているが、それらの測定値の間での整合性が取れておらず、したがって信頼性が低い。それぞれの測定手法においていくつかの問題点が存在し、それらを解消することでより精度の高い測定が可能であると考えられる。

5.1.3. 本章の目的

本章では、溶鉄中テルルの熱力学的性質の測定に用いた手法を応用し、溶鉄中マグネシウムの熱力学的性質を測定した結果について論じる。本手法は、マグネシウム蒸気と溶鉄を平衡させるという点においては Zhang らによる手法と同様であるが、マグネシウムの蒸気圧を温度から決定するのではなく、マグネシウムの蒸発量から直接決定できるため、マグネシウムの蒸気圧についてより信頼性が高い値が得られると考えられる。また、溶鉄中のマグネシウム濃度を 10 ppm のオーダーに抑えることが出来るため、工業的に用いられるマグネシウム濃度に近い濃度範囲での測定が可能である。さらに、他の熱力学的データに依存しない点も既存の研究に比べ優れていると言える。

5.2. 実験方法

5.2.1. 気体流通法を用いた平衡実験

マグネシウムは鉄中における安定度がテルルより低く、定量が可能な濃度のマグネシウムを溶鉄に溶解させるためには、高いマグネシウム分圧が必要である。したがって、マグネシウムの保持温度を高くする必要があり、テルルの実験で用いたような補助加熱装置による温度制御は難しい。そこで、電気抵抗炉の温度分布を利用し、炉内の適当な位置でマグネシウムを保持することによって気体流通法による蒸気圧制御を実現した。そのため、マグネシウムの位置および温度を固定したまま溶鉄保持雰囲気のマグネシウム分圧を任意に制御できるような実験装置を考案した。

図 5-1 は実験装置の全体図である。反応管内の最高温部 (1823 K) ではマグネシア坩堝中で溶鉄 (純度 99.99%) 約 2-3 g を一定温度に保持した。その上部に存在する低温部において、ステンレス鋼製の容器中に溶融マグネシウム (純度 99.9%) 約 4 g を一定温度に保持し、一定流量のアルゴンガスを流通させることで、一定分圧のマグネシウム蒸気を発生させた。アルゴンガス中の二酸化炭素および水はそれぞれ炭酸カルシウムおよび過酸化マグネシウムによって事前に除去し、さらに約 1173 K に加熱したスポンジチタンを通すことによって酸素を除去した。装置には 3 つのガス導入部が備えられており、ガス導入部 1 および 2 から導入されるガスは溶融マグネシウム保持部へ輸送される。ガス導入部 3 から導入されるガスは、炉内のガスを逆流させることなく排気部へと流通させる役割を果たしている。反応管内の下部にはシリカウールを装填し、マグネシウム蒸気を捕集することでマグネシウム蒸気の反応管外への漏出を防止した。

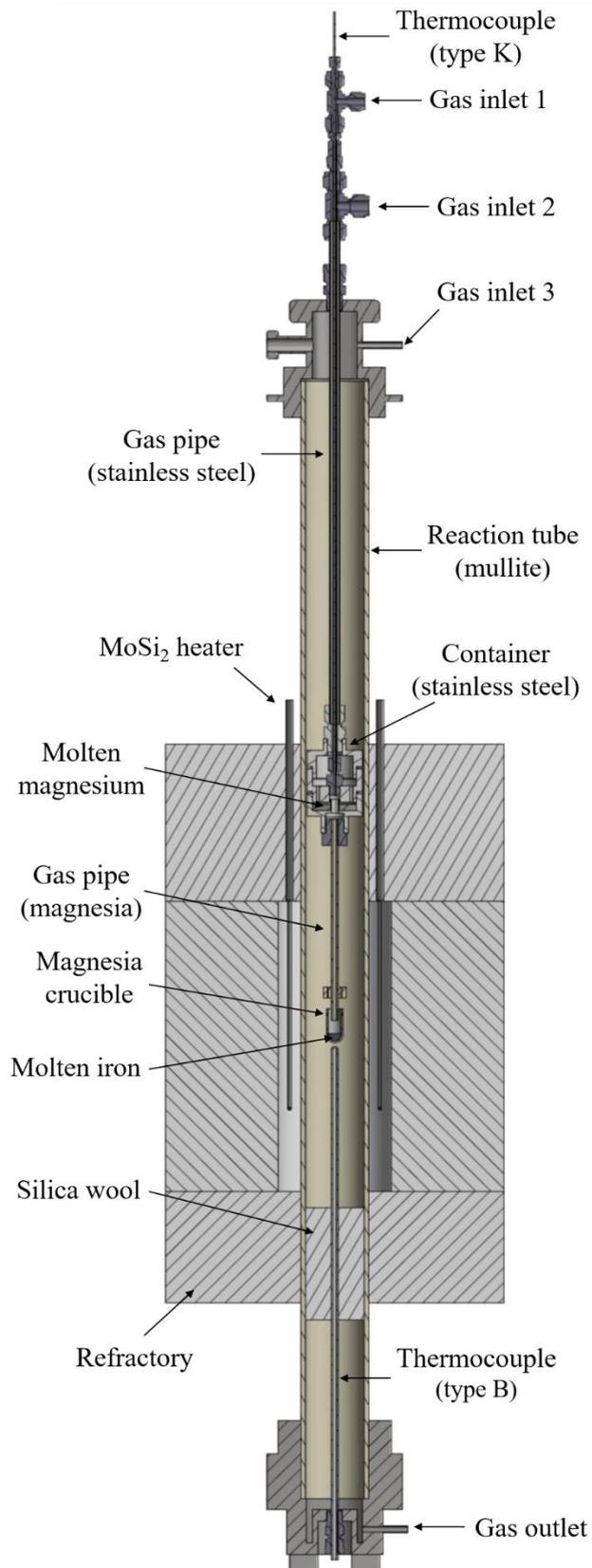


図 5-1 実験装置の全体図.

図 5-2 はマグネシウムガス発生部の拡大図である。ガス導入部 1 から導入されたアルゴンガスは溶融マグネシウムの表面を通過し、ガス導入部 2 から導入されガス発生部の中心を通過するアルゴンガスと合流し溶鉄へと輸送される。したがって、溶融マグネシウム直上におけるマグネシウム蒸気圧 $P_{Mg,1}$ と溶鉄直上におけるマグネシウム蒸気圧 $P_{Mg,2}$ は異なる値を取り、両者の間には以下の関係式が成り立つ。

$$P_{Mg,2} = P_{Mg,1} \times \frac{F_1}{F_1 + F_2} \quad (5-1)$$

ここで、 F_1 はガス導入部 1 から導入されマグネシウム直上を流通したアルゴンガス流量、 F_2 はガス導入部 2 から導入されガス発生装置の中心を通過したアルゴンガス流量である。これにより、 F_2 の設定値を変化させることで、溶融マグネシウムの保持位置および保持温度を変化させることなく、溶鉄直上におけるマグネシウム分圧を制御することができる。

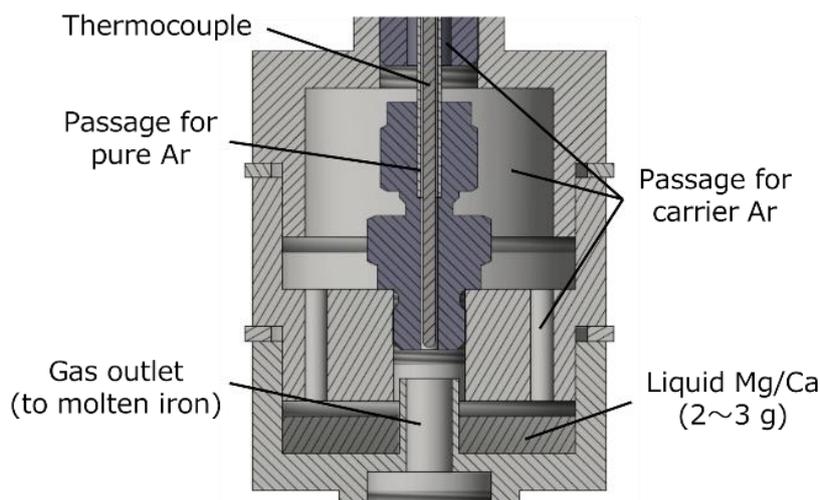


図 5-2 マグネシウムガス発生部の拡大図.

溶融マグネシウム直上におけるマグネシウム分圧は以下の式で表される。

$$P_{Mg,1} = \frac{mRT_R}{M_{Mg}F_1t} \quad (5-2)$$

ただし、 m は 実験前後のマグネシウムの質量を測定することにより得られるマグネシウム蒸発量、 T_R は室温、 M_{Mg} はマグネシウムの原子量、 t はガス流通時間である。

実験手順は以下の通りとした。

1. 反応管内にマグネシウムおよび鉄試料を装入し、炉内最高位置に保持する。
2. 真空ポンプを用いて炉内圧力を 10^{-3} atm まで減圧した後、炉内をアルゴンガ

スで置換する.

3. F_1 と F_2 を 10 ml/min, F_3 を 200 ml/min に設定しアルゴンガスの流通を開始する.
4. 炉内最高温度部を 200 K/h で 1823 K まで昇温する.
5. マグネシウムガス発生部およびマグネシア坩堝を図 5-1 の位置まで降下させ, 1 時間保持することにより加熱する.
6. F_1 と F_2 をそれぞれ所定の流量 (F_1 :50~250 ml/min, F_2 :50 ml/min) に設定し, 3 時間保持する.
7. マグネシウムガス発生部およびマグネシア坩堝を炉内最高位置まで上昇させ, F_1 と F_2 を 10 ml/min に設定し, マグネシウムおよび溶鉄を冷却する.
8. 炉内の温度が室温まで低下した後, マグネシウムガス発生部およびマグネシア坩堝を炉内から取り出す.

5.2.2. 化学分析

実験終了後のマグネシウムはガス発生部に付着した状態であり, マグネシウムのみを取り出すことが不可能であったため, マグネシウムが付着したガス発生部を塩酸に投入し, マグネシウムを含んだ溶液を回収した. その溶液中のマグネシウム濃度を ICP-AES (アジレントテクノロジー社製 Agilent5110) により定量することで, 実験後のマグネシウム残量を求めた.

鉄中マグネシウム濃度は, 実験後の試料を約 1 g の小片へと切断し, それらのいくつかについて, 2.2.2. におけるアルミニウム濃度の分析および 3.2.3. における各種合金元素濃度の分析と同様にして, ICP-AES により定量した.

5.3. 結果および考察

5.3.1. マグネシウム分圧の制御

表 5-1 に, 気体流通法によるマグネシウム分圧のアルゴンガス流量依存性を調査した結果を示す. ただし, T_{Mg} はマグネシウム保持部の温度, m は実験前後のマグネシウムの質量より求めたマグネシウムの蒸発量, $P_{Mg,1}$ はガス発生装置内の溶融マグネシウム直上におけるマグネシウム蒸気圧である. また, マスフローコントローラーによりアルゴンガス流量は全て標準温度(298 K)における流量として制御していたため, 室温は全て 298 K として計算をした. マグネシウム蒸発量は溶融マグネシウムの初期質量に比べ小さく, 定常状態が実現されていたと考えられる.

表 5-1 気体流通法によるマグネシウム分圧制御実験の条件および結果.

No.	T_{Mg} (K)	m (g)	F_1 (ml/min)	$P_{\text{Mg},1}$ (10^{-2} atm)
1	1053	0.516	100	2.88
2	1018	0.703	200	1.97
3	1035	0.716	150	2.67
4	1088	0.869	200	2.43
5	1063	1.513	200	4.23
6	1048	0.561	200	1.57
7	1054	0.304	200	0.85

流量依存性を調査する場合には試料の温度を一定にして実験を行う必要があるが、複数回の実験を通して溶融マグネシウムの温度を一定にすることは出来なかった。その原因として、ガス発生装置内部において、およそ 100 K/cm という急峻な温度勾配が存在していたことが挙げられる。すなわち、マグネシウムを加熱するために所定の位置までガスランスを降下させた際、僅かな位置のずれによってマグネシウムの温度が大きく変化したものと考えられる。

5.3.2. マグネシウムガスと溶鉄の平衡実験

表 5-2 に、マグネシウムガスと溶鉄の平衡実験の条件および結果を示す。試料 4.2, 6.1, 10.2 の溶鉄中マグネシウム濃度は他の試料に対して極端に大きい値を示している。この原因として、実験後の鉄試料に付着していたマグネシア坩堝が酸洗浄により完全に除去できていなかった可能性が考えられる。このような理由から、各試料の平均マグネシウム濃度を算出する際に、試料 4.2, 6.1, 10.2 の結果を除外した。

表 5-2 マグネシウムガスと溶鉄の平衡実験の条件および結果.

No.	$P_{\text{Mg},1}$ (atm)	F_1 (ml/min)	F_2 (ml/min)	$P_{\text{Mg},2}$ (atm)	Sample No.	[mass%Mg] $\times 10^3$	平均濃度 $\times 10^3$
3	0.0267	150	50	0.0200	3.1	1.57	1.54
					3.2	1.51	
4	0.0243	200	50	0.0194	4.1	2.04	2.50
					4.2	3.66	
					4.3	2.96	
6	0.0157	200	50	0.0126	6.1	3.03	1.92
					6.2	1.70	
					6.3	2.13	
7	0.0085	200	50	0.0068	7.1	0.95	0.94
					7.2	0.74	
					7.3	1.12	
8	0.0197	200	50	0.0158	8.1	1.88	1.67
					8.2	1.63	
					8.3	1.51	
9	0.0242	200	50	0.0194	9.1	2.27	2.38
					9.2	2.56	
					9.3	2.33	
10	0.0213	200	50	0.0171	10.1	2.02	1.97
					10.2	3.37	
					10.3	1.93	

図 5-3 はマグネシウム蒸気圧と溶鉄中マグネシウム濃度の関係を示したものである。ただしマグネシウム濃度の誤差は ICP-AES による分析の標準偏差から算出したものである。マグネシウム蒸気圧と溶鉄中マグネシウム濃度は概ね誤差の範囲で直線関係を示し、本研究の測定手法が妥当であることを示唆している。

赤点で示した実験 3 のみマグネシウムに吹き付けるアルゴンガスの流量が 150 ml/min であったが、この実験の結果のみ全体の傾向から乖離している。これはガス流量が不十分であったため、マグネシウムガスの拡散の影響にマグネシウム蒸気圧が過大評価されたため

であると考えられる。したがって以降の解析ではこの点を除外した。

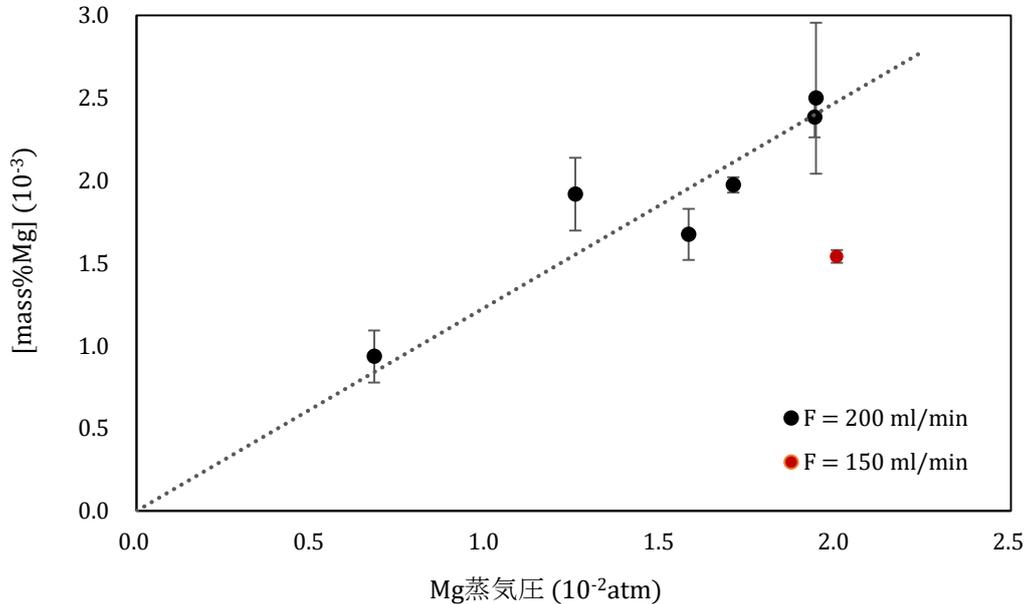


図 5-3 マグネシウム蒸気圧と溶鉄中マグネシウム濃度の関係。

ヘンリー則の成立を仮定すると、マグネシウムガスの溶鉄中への溶解反応とその標準ギブズエネルギーは以下のように表される。

$$\text{Mg(g)} = \underline{\text{Mg}}(\% \text{ in Fe})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[\% \text{Mg}]}{P_{\text{Mg}}} \quad (5-3)$$

図 5-3 の回帰分析より、1873 K における標準ギブズエネルギーの値が以下のように決定できる。

$$\Delta G^\circ = 31,700 \pm 700 \text{ J/mol} \quad (5-4)$$

ただし、誤差は図 5-3 の回帰直線の傾きの標準誤差に対応する。

5.3.3. 既往の報告値との比較

表 5-3 は、1823 K におけるマグネシウムガスの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーおよびマグネシウム分圧 1 atm におけるマグネシウム溶解度について、本研究の測定結果と既往の報告から計算される値を比較したものである。本研究で得られた値は最も小さいことが分かる。

表 5-3 マグネシウムガスの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーおよび溶解度限の比較.

	本研究	Zhang ら ⁵⁾	Gran ら ⁵⁴⁾
ΔG° (J/mol)	31,700	60,200	46,300
$[\%Mg]_{lim}$	0.12	0.02	0.05

Zhang らによる標準ギブズエネルギーの測定値が本研究による値より大きい原因としては、マグネシウム温度の測定値が実際のマグネシウム温度より高くなっており、マグネシウム蒸気圧を過大評価していた可能性が考えられる。あるいは、上部の加熱帯と下部の加熱帯の中間部において温度降下が存在しており、マグネシウム蒸気が凝集し、下部の溶鉄保持部におけるマグネシウム蒸気圧が低下していた可能性も考えられる。

Gran らの測定値が本研究の値より大きい原因としては、溶鉄中に混入した銀の影響が考えられる。すなわち、溶鉄中における銀のマグネシウムに対する相互作用パラメータが正であると推定されるが、この仮説を検証するためには相互作用パラメータの測定が必要である。

5.3.4. 脱酸平衡

本節では、本章で得られた溶鉄中マグネシウムの熱力学的データを用いて、工学的に重要となる脱酸平衡の評価を行う。酸化マグネシウムの生成反応の標準ギブズエネルギーは次のように報告されている⁵⁵⁾。



また酸素の溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーは以下のように報告されている³⁾。



式 (5-4), (5-5), (5-6) を用いて、マグネシウム脱酸平衡の標準ギブズエネルギーが以下のように表される。

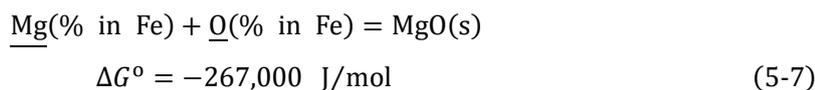


図 5-4 に、式 (5-7) と Itoh らにより報告された相互作用パラメータを用いて脱酸平衡を計算した結果を示す。また Itoh らにより報告された脱酸平衡曲線も同時に示した。これにより、10 ppm 程度の添加により酸素濃度を ppm オーダーまで低下できることが示唆された。また、マグネシウムが従来報告より強力な脱酸素元素である可能性が示唆された。

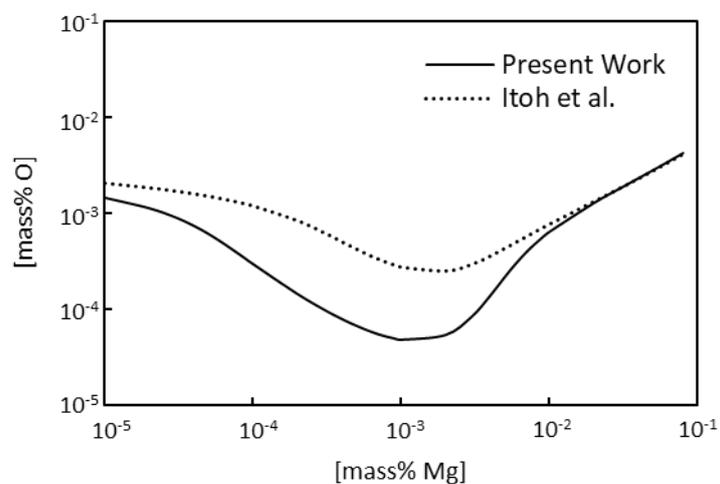
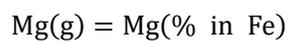


図 5-4 本研究により得られたデータを用いた脱酸平衡の計算結果.

5.4. 小括

気体流通法を応用し雰囲気中のマグネシウム分圧を制御することで任意の分圧のマグネシウムガスと溶鉄を平衡させることのできる実験手法を確立した. 1823 Kにおいて雰囲気中のマグネシウム分圧と溶鉄中のマグネシウム濃度は直線的な関係を示した. 1823 Kにおけるマグネシウムの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーが以下のように決定された.



$$\Delta G^\circ = 31,700 \pm 700 \text{ J/mol (1823 K)}$$

この結果は先行研究と比べ溶鉄中においてマグネシウムが熱力学的により安定であり, より強力な脱酸元素であることを示唆するものである.

第 6 章 溶鉄中遷移金属の熱力学的性質の理論計算

6.1. 緒言

現在、溶融合金の熱力学的性質の予測に広く用いられているのは CALPHAD 法である。CALPHAD 法は、統計熱力学的な溶液モデルによって合金を記述し、実験データ（状態図・混合エンタルピーなど）を再現するようにモデルのパラメータを最適化することで、その合金系についての平衡計算や状態図計算、凝固計算が幅広い組成・温度で行えるようになるというものである。今日では対象となる合金系や用いられる溶液モデルが複雑化・多様化しており、CALPHAD 法に基づく実験データの解析には溶液モデルに関する専門的知識やパラメータの最適化に関するノウハウが必要である。しかし、CALPHAD ソフトウェアを利用し平衡計算や状態図計算を行うにあたっては専門的な知識はあまり要求されず、また計算が高速なため汎用のコンピュータ上でソフトウェアが動作し、様々な条件について瞬時に結果を得ることができる。この点が、製鋼プロセス研究者の間で CALPHAD 法が広く普及している要因であると言える。しかしながら、実験的知見が全く存在しない合金系に対しては、CALPHAD 法は基本的には無力である。

実験的知見の存在しない合金系の性質の予測手法は、他の合金系に関する既知の実験データに基づく経験的（統計的）手法と、第一原理計算のような非経験的（理論的）手法に大きく区別することができる。今日製鋼プロセス研究の分野でよく知られているものは前者がほとんどである。これら経験的手法の問題点のひとつは、予測値の信頼性が既知の実験値の信頼性に大きく依存するという点である。例えば相互作用パラメータに関しては、 ϵ_{0}^{Ca} のように絶対値が極端に大きく統計処理に大きな寄与を持つデータほど信頼性が低い傾向があることが問題である。さらに、個々の手法が適応できる対象が限られることや、系統的な改良が難しいことも問題である。

一方、非経験的手法では、物質の様々な性質がその電子状態と原子構造から統一的に求められるため、上述のような問題に悩まされることのない普遍性の高い手法を構築できる可能性がある。今日では第一原理計算によって固体の各種物性や熱力学的性質を求めることは一般的になっているが、非周期原子構造を持ち有限温度においてのみ安定である液体の取り扱いはまだ容易ではない。第一原理計算で液体を扱う際には、数十から数百原子を含んだ巨大な単位胞に対する電子状態計算と分子動力学法を組み合わせた手法（第一原理分子動力学法）が用いられるが、計算コストは非常に大きい。このような手法によって溶融合金の熱力学的性質を算出した研究も報告されているが^{56,57)}、対象となる合金系が限定された各論的なものにとどまっており、また計算結果は必ずしも実験結果と一致していない。実験結果との不一致は、第一原理計算に含まれる各種の近似、すなわち内殻電子の影響や電子

相関作用の近似法といった物性物理における最先端の問題に起因しており、我々が冶金学的な立場からアプローチするのは難しい。また、その計算コストの大きさから、様々な合金系について系統的な研究を行うことが難しく、CALPHAD 法のように製鋼プロセス研究者にとって使いやすい手法になるとは考えにくい。

6.1.1. 熱力学的摂動論

非経験的手法でありながら計算コストが小さいのが、熱力学的摂動論 (thermodynamic perturbation theory) に基づく理論計算手法である。熱力学的摂動論は、与えられた粒子間相互作用に対応する系の構造を求める手法であるが、分子動力学法のように有限個の粒子の配置をシミュレーションによって求めるのではなく、無限の大きさをもつ系の平均構造 (分布関数) を統計力学に基づく近似理論によって求めるものである。分子動力学法と比べて計算コストが圧倒的に小さいことが工学的な観点での特長である。一方で、粒子間相互作用が二体ポテンシャルによって記述されていなければならないという制約がある。これは熱力学的摂動論が二体分布関数に基礎を置く理論であるためである。したがって、溶融合金に応用する際には、原子間相互作用を求めるために第一原理計算ではなく何らかの近似理論を用いる必要がある。

熱力学的摂動論は、系の内部エネルギーおよび粒子間ポテンシャルを無摂動項と摂動項に分けることに理論の基礎を置く。すなわち、

$$U = U_0 + U_1 \quad (6-1)$$

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 \quad (6-2)$$

と表される。このとき、無摂動項に対応する粒子間ポテンシャル φ_0 は参照ポテンシャルと呼ばれ、元のポテンシャルの主要な特徴、特に斥力部分の寄与、を抽出した解析性の良いポテンシャルである。そのポテンシャルを持つ系 (参照系) の構造によって系の構造を近似するのが熱力学的摂動論である。どのような参照ポテンシャルを用いるかによって様々なバリエーションが存在するが、多くの理論の基礎となり重要な働きを担うのが剛体球模型 (hard-sphere model) である。剛体球模型の二体分布関数が解析的に得られ、そしてその構造によって多くの液体の構造がよく近似できるためである。剛体球模型をそのまま参照系として用いるのも有力な手法のひとつである。

熱力学的摂動論を利用して溶融合金の性質を求めるという課題は、金属の原子間相互作用をどのように記述するのかという問題と、液体の構造をどのように求めるかという問題の、二つの問題の組み合わせであると捉えることができる。それぞれの問題が高度な課題であり、それぞれの専門家によって数多くの研究が行われている。しかし、それらをいかに組み合わせる実用的な問題にアプローチするか、という取り組みは十分に行われていないよ

うに思われる。したがって、そのような研究を冶金学的な立場から行う余地と意義が大いにあると考える。

6.1.2. 溶融金属の熱力学的性質の理論計算に関する既往の研究

熱力学的摂動論を用いた溶融合金の理論的研究は Na-Cs のようなアルカリ金属や Ag-In のような典型金属の合金について多く報告があり⁵⁸⁻⁶³⁾、原子構造や熱力学的性質について実験結果とよい一致を示す結果が得られている。このような合金は、自由電子的な電子構造を持つため、擬ポテンシャル摂動法と呼ばれる金属電子論の近似理論によって原子間相互作用が二体ポテンシャルによってよく近似でき、さらにそのポテンシャルがほとんど相加的 (additive) であるため剛体球模型によって原子構造をよく近似できる。したがって熱力学的摂動論にとって相性の良い対象である。しかし、鉄に代表される遷移金属を含む合金は自由電子的な電子構造を持たず、局在化した d 電子を持つため、擬ポテンシャル摂動法の適用が難しく、したがって二体ポテンシャルによる原子間相互作用の近似が難しい。また d 電子の持つ共有結合的な性質によって原子間相互作用は非相加的 (non-additive) になり、剛体球模型と大きく異なる原子構造を持つ場合がある。このような理由から、遷移金属合金を対象とした研究はあまり進んでいなかったが、近年になって、鉄を含む二元系合金の熱力学的性質を対象とした一連の研究が Dubinin らによって報告されている⁶⁴⁻⁶⁶⁾。彼らは、局在化した d 電子を持つ系の最も簡単なモデルのひとつである Wills-Harrison モデル⁶⁷⁾によって原子間相互作用を記述し、溶融合金の構造を剛体球模型によって近似している。

Wills-Harrison モデルを合金に適用する際の問題点のひとつは、d 電子の状態密度を共通バンドモデルで記述していることである。このモデルは、原子番号が近い Fe と Co のような金属の合金には適しているが、原子番号の離れた Fe と V の合金などには不適である。実際に Dubinin らの研究対象は Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni 合金に限られており、それ以上の拡張は難しいと考えられる。もうひとつの問題は、解析的な二体ポテンシャルが得られないという点である。そのため、より高度な熱力学的摂動論の手法を適用することが難しく、構造計算の精度を上げることができない。したがって、手法の改良には、より高度な原子間相互作用モデルを採用する必要がある。

6.1.3. 本章の目的

Hausleitner-Hafner モデル^{68,69)}は、Wills-Harrison モデルと同様に NFE-TB (ほとんど自由な電子と強結合) 近似に基づくモデルであり、NFE 部分は Wills-Harrison モデルと共通であるが、TB 部分の記述にボンドオーダー理論を用いており、上述の二つの問題点が解決されている。Hausleitner と Hafner らによる一連の研究により、分子動力学法と組み合わせ

せることによって遷移金属のアモルファス合金の構造がよく再現できることが報告されている。溶融合金の熱力学的性質の計算にこのモデルを利用した例は筆者らが知る限りでは報告されていないが、Wills-Harrison モデルに比べ、より広範な対象において良い結果が得られることが期待できる。

しかし、Hausleitner-Hafner モデルを熱力学的摂動論と組み合わせて用いる際には、原子間ポテンシャルの非相加性をどう扱うかという問題が生じる。Dubinin らの研究で用いられた剛体球模型は参照系として不適である。統計力学の分野における近年の研究成果として、非相加的剛体球模型 (non-additive hard-sphere model) の構造や熱力学的性質の解析的な表現が報告されているが⁷⁰⁻⁷²⁾、これらの成果を溶融合金の性質の理論計算に応用した例は報告されていない。

本章では、熱力学摂動論を用いた理論計算により溶鉄中微量元素の熱力学的性質を非経験的に算出する試みの第一ステップとして、遷移金属合金の混合自由エネルギーについて系統的な解析を行い、さらに溶鉄中の遷移金属の活量係数および相互作用パラメータの算出を行う。原子間相互作用の記述には Hausleitner-Hafner モデルを用いる。構造計算には熱力学的摂動論の一種である Weeks-Anderson-Chandler 法を採用し、その参照系として非相加的剛体球模型を用いる。具体的に取り扱う元素は Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni とする。これらの純金属や合金については熱力学的性質や原子構造に関する実験的情報が豊富に存在し、計算結果と比較することにより計算手法の妥当性を検討できるためである。

6.2. 方法

6.2.1. 原子間ポテンシャル

本研究では Wills と Harrison により提唱された NFE-TB 近似⁶⁷⁾ に基づき溶融合金の 1 原子当たりの自由エネルギー (ヘルムホルツエネルギー) を計算する。本章では単に自由エネルギーと言うとき 1 原子当たりの自由エネルギーを指すものとする。この理論では、遷移金属の自由エネルギーを NFE と TB の寄与の足し合わせによって近似する。

$$F = F^{\text{NFE}} + F^{\text{TB}} \quad (6-2)$$

NFE 項は金属結合的、TB 項は共有結合的な原子間相互作用に対応している。

6.2.1.1. 自由電子の寄与

自由エネルギーへの NFE の寄与は擬ポテンシャル摂動法により求められる。本研究では Harrison らの手法に従った^{73,74)}。この項は、体積にのみ依存する項、原子構造に依存する

項, エントロピー項に分けられる.

$$F^{\text{NFE}} = U_{\text{vol}} + F_{\text{str}}^{\text{NFE}} - TS^{\text{NFE}} \quad (6-3)$$

構造に依存する項は二体ポテンシャル $\varphi_{ij}^{\text{NFE}}$ と二体分布関数 g_{ij} により表される.

$$F_{\text{str}}^{\text{NFE}} = 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty \varphi_{ij}^{\text{NFE}}(r) g_{ij}(r) r^2 dr \quad (6-4)$$

ここで ρ は合金の数密度, x_i は成分 i のモル分率である. 二体ポテンシャルは次のように表される (ここではハートリー原子単位系を用いる).

$$\varphi_{ij}^{\text{NFE}}(r) = \frac{z_{si} z_{sj}}{r} \cosh(\kappa r_{ci}) \cosh(\kappa r_{cj}) \exp(-\kappa r) \quad (6-5)$$

ここで z_{si} は成分 i の s 電子数, r_{ci} は成分 i のイオン芯半径であり, κ は次式で表される Fermi-Thomas 遮蔽パラメータである.

$$\kappa = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (6-6)$$

ここで k_F は次式により与えられるフェルミ波数である.

$$k_F = (3\pi^2 \bar{z}_s \rho)^{1/3} \quad (6-7)$$

ただし $\bar{z}_s = \sum c_i z_{si}$ は原子 1 個あたりの電子数である. 自由電子のエントロピーは次の式で表される.

$$S^{\text{NFE}} = \bar{z}_s T \left(\frac{\pi k_B}{k_F} \right)^2 \quad (6-8)$$

NFE の体積依存項は以下のように表される.

$$U_{\text{vol}} = U_{\text{eg}} + U_{\text{core}} + U_{\text{bs}} + U_{\text{es}} \quad (6-9)$$

U_{eg} は均一電子ガスの内部エネルギーであり, 交換・相関相互作用の効果を含んでいる.

$$U_{\text{eg}} = \frac{3k_F}{10} - \frac{3k_F}{4\pi} - (0.474 + 0.0155 \log k_F) \quad (6-10)$$

U_{core} は擬ポテンシャルによる一次の摂動項であり, イオン核との相互作用により生じる電子の運動エネルギーの増加分に相当する.

$$U_{\text{core}} = \bar{z}_s \cdot \frac{2k_F}{3\pi} \sum_i x_i r_{ci}^2 \quad (6-11)$$

U_{bs} は擬ポテンシャルによる二次の摂動の対角項であり, イオンと遮蔽電子の間に生じる静電エネルギーに相当する.

$$U_{\text{bs}} = -\frac{\kappa}{2} \sum_i x_i z_i^2 \cosh(\kappa r_{ci}) \exp(-\kappa r_{ci}) \quad (6-12)$$

U_{es} はイオンと自由電子の間に生じる静電エネルギーである.

$$U_{\text{es}} = -\bar{z}_s \cdot \frac{2k_{\text{F}}^3}{3\pi\kappa^2} \quad (6-13)$$

6.2.1.2. 共有結合性電子の寄与

一方, TB の寄与は Hausleitner と Hafner によるボンドオーダーポテンシャル⁶⁸⁾ によって求められる. この寄与は原子構造に依存する項とエントロピー項によって構成される.

$$F^{\text{TB}} = F_{\text{str}}^{\text{TB}} - TS^{\text{TB}} \quad (6-14)$$

$$F_{\text{str}}^{\text{TB}} = 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} \varphi_{ij}^{\text{TB}}(r) g_{ij}(r) r^2 dr \quad (6-15)$$

φ_{ij}^{TB} は結合エネルギーと反発的相互作用の二つの寄与からなる.

$$\varphi_{ij}^{\text{TB}}(r) = \varphi_{ij,\text{bond}}^{\text{TB}}(r) + \varphi_{ij,\text{rep}}^{\text{TB}}(r) \quad (6-16)$$

前者は次の式で表される.

$$\varphi_{ij,\text{bond}}^{\text{TB}}(r) = \frac{\sqrt{r_{\text{di}}^3 r_{\text{dj}}^3} \left[\frac{\eta_{\text{dd}\sigma}^2 + 2\eta_{\text{dd}\pi}^2 + 2\eta_{\text{dd}\delta}^2}{5} \right]^{1/2}}{r^5} \Theta_{ij} \quad (6-17)$$

ここで r_{di} は成分 i の d 軌道半径である. Θ_{ij} はボンドオーダーであり, 結合性軌道と反結合性軌道を占める電子数の差として定義される. ボンドオーダーは, 配位数 12 のベーテ格子における原子のランダム分布について強結合ハミルトニアン of グリーン関数を求めることで得られる. ボンドオーダーの計算には各成分のパラメータ E_{d} すなわち d 軌道エネルギーが影響する. 反発的相互作用の寄与は次の式で表される.

$$\varphi_{ij,\text{rep}}^{\text{TB}}(r) = -\frac{2}{5} \sqrt{z_{\text{di}} z_{\text{dj}}} \frac{\sqrt{r_{\text{di}}^6 r_{\text{dj}}^6}}{r^8} (\sigma_{\text{dd}\sigma} \eta_{\text{dd}\sigma} + 2\sigma_{\text{dd}\pi} \eta_{\text{dd}\pi} + 2\sigma_{\text{dd}\delta} \eta_{\text{dd}\delta}) \quad (6-18)$$

ここで z_{di} は成分 i の d 電子数である. σ_{adm} および η_{adm} ($m = \sigma, \pi, \delta$) は定数であり Wills-Harrison によって与えられている⁶⁷⁾. TB 電子のエントロピーは以下の式で表される.

$$S^{\text{TB}} = \frac{\pi^2}{3} k_{\text{B}}^2 T D(E_{\text{F}})$$

ただし $D(E_{\text{F}})$ はフェルミエネルギーにおける状態密度である.

6.2.2. 原子構造計算

系の総自由エネルギーは, 原子構造に依存せず体積にのみ依存する項, 原子構造に依存する項, および電子系のエントロピー項に分けられる.

$$F = U_{\text{vol}} + F_{\text{str}} - TS_{\text{el}} \quad (6-19)$$

U_{vol} は式(6-9)で表され, すなわち NFE の寄与のみを含んでいる. F_{str} は NFE と TB 両方の寄与を含んでいる.

$$\begin{aligned}
F_{\text{str}} &= F_{\text{str}}^{\text{NFE}} + F^{\text{TB}} \\
&= 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} \varphi_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr
\end{aligned} \tag{6-20}$$

ここで,

$$\varphi_{ij}(r) = \varphi_{ij}^{\text{NFE}}(r) + \varphi_{ij}^{\text{TB}}(r) \tag{6-21}$$

は完全な原子間ポテンシャルである. ここでは F_{str} を Weeks-Chandler-Anderson (WCA) 法⁷⁵⁾ により求める. WCA 法では二体ポテンシャル $\varphi_{ij}(r)$ が短距離的かつ反発的な部分 φ_{ij}^0 と長距離的で引力的な部分 φ_{ij}^1 に分けられる.

$$\varphi_{ij}(r) = \varphi_{ij}^0(r) + \varphi_{ij}^1(r) \tag{6-22}$$

$$\varphi_{ij}^0(r) = \begin{cases} \varphi_{ij}(r) - \varphi_{ij}(r_{ij}^0), & r \leq r_{ij}^0 \\ 0, & r > r_{ij}^0 \end{cases} \tag{6-23}$$

$$\varphi_{ij}^1(r) = \begin{cases} \varphi_{ij}(r_{ij}^0), & r \leq r_{ij}^0 \\ \varphi_{ij}(r), & r > r_{ij}^0 \end{cases} \tag{6-24}$$

ここで r_{ij}^0 は $\varphi_{ij}(r)$ の最小値を与える距離である. これにより, 一次の熱力学摂動論に基づき, 式 (6-20) は次の式で近似される.

$$F_{\text{str}} = F_0 + 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} \varphi_{ij}^1(r) g_{ij}^0(r) r^2 dr \tag{6-25}$$

ここで F_0 と g_{ij}^0 はそれぞれ参照系, すなわち二体ポテンシャル φ_{ij}^0 を持つ系の, 自由エネルギーと二体相関関数である. WCA 法では, g_{ij}^0 は次の式で近似される.

$$g_{ij}^0(r) = y_{ij}^{\text{HS}}(r) \exp[\beta \varphi_{ij}^0(r)] \tag{6-26}$$

ここで y_{ij}^{HS} は適当に選ばれた (非相加的) 剛体球系の空洞分布関数であり, β は逆温度である. 剛体球直径 σ_{ij} は次の条件を満たすように決定される.

$$\int_0^{\infty} [g_{ij}^0(r) - g_{ij}^{\text{HS}}(r)] r^2 dr = 0, \quad \text{for all } i \text{ and } j \tag{6-27}$$

ここで g_{ij}^{HS} は剛体球系の二体相関関数であり, その解析的表現は Fantoni-Santos による $\text{RFA}_+^{(1)}$ 近似によって得る⁷²⁾. この剛体球直径を系の有効剛体球直径と呼ぶことにする. 剛体球直径の内側における y_{ij}^{HS} は, g_{ij}^{HS} とその一次微分が接触径 ($r = \sigma_{ij}$) において連続であるという仮定の下, g_{ij}^{HS} の外挿によって近似する. 以上により式 (6-25) は次のように書き換えられる.

$$F_{\text{str}} = F_{\text{HS}} + 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \left[\int_0^{\infty} \varphi_{ij}(r) g_{ij}^{\text{HS}}(r) r^2 dr - \int_0^{\infty} \varphi_{ij}^0(r) g_{ij}^{\text{HS}}(r) r^2 dr \right] \tag{6-28}$$

ここで F_{HS} は剛体球系の自由エネルギーであり, Santos らによる理論式^{70,71)} を用いて求められる. 数種類の理論式が導出されているが, 負の非相加性を持つ系に対して良い結果を示す, Hamad の式を元に導出されたものを採用する. 後に見るように, 今回対象にする系の多くが負の非相加性を示すためである.

6.2.3. 溶融遷移金属の自由エネルギー

以上に述べた理論により，溶融遷移金属の自由エネルギーはいくつかの寄与の和により表すことができる．

$$F = U_{\text{vol}} + F_{\text{HS}} + F_{\text{str}}^{\text{NFE}} + F_{\text{str}}^{\text{TB}} - TS_{\text{el}} \quad (6-29)$$

ただし，

$$F_{\text{str}} = F_{\text{HS}} + F_{\text{str}}^{\text{NFE}} + F_{\text{str}}^{\text{TB}} \quad (6-30)$$

$$S_{\text{el}} = S^{\text{NFE}} + S^{\text{TB}} \quad (6-31)$$

である．

合金の計算においては，原子容および密度について Vegard 則が成立することを仮定する．二元系合金の混合自由エネルギーは次式で計算できる．

$$\Delta F_{\text{m}} = F_{\text{alloy}} - x_1 F_1 - x_2 F_2 \quad (6-32)$$

ただし， F_1 および F_2 はそれぞれ成分 1 および成分 2 の純粋な状態における自由エネルギーである．混合自由エネルギーもいくつかの寄与の和として表すことができる．

$$\Delta F_{\text{m}} = \Delta U_{\text{vol}} + \Delta F_{\text{HS}} + \Delta F_{\text{str}}^{\text{NFE}} + \Delta F_{\text{str}}^{\text{TB}} - T\Delta S_{\text{el}} - T\Delta S_{\text{id}} \quad (6-33)$$

ここで ΔS_{id} は理想溶液の混合エントロピーである．

6.2.4. 活量係数と相互作用パラメータ

合金中の成分 i の活量係数 γ_i は次のように与えられる．

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + k_{\text{B}}T \ln \gamma_i + k_{\text{B}}T \ln x_i \quad (6-34)$$

ここで μ_i および x_i はそれぞれ合金中における成分 i の 1 原子当たりの化学ポテンシャルと濃度であり， μ_i° は成分 i の標準状態（ここでは純粋な液体）における 1 原子当たりの化学ポテンシャルである．本章では単に化学ポテンシャルと言うとき 1 原子当たりの化学ポテンシャルを指すものとする．また，相互作用パラメータは以下の式で表される．

$$\epsilon_i^j = \lim_{x_i \rightarrow 1} \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_i}{k_{\text{B}}T} \right) \right] \quad (6-35)$$

したがって，化学ポテンシャルが濃度の関数として得られれば，活量係数および相互作用パラメータが求められる．化学ポテンシャルは次の式で与えられる．

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(j \neq i)} \quad (6-36)$$

ここで G' は示量変数としてのギブズエネルギーであり，系の粒子数を N とするとき 1 粒子当たりのギブズエネルギーを用いて $G' = NG$ と書ける．また n は粒子数である．ギブズエネルギーと自由エネルギー（ヘルムホルツエネルギー）は以下の関係にある．

$$G = F + PV \quad (6-37)$$

金属溶液などの凝縮系では、混合に伴う圧力および体積の変化の影響は通常無視できるほど小さい。したがって本章では理論的な取り扱いが容易である自由エネルギー（ヘルムホルツエネルギー）をもってギブズエネルギーを近似し、化学ポテンシャルを求める。1 粒子当たりの化学ポテンシャルは 1 粒子当たりの自由エネルギーと濃度を用いて以下のように表される⁷⁶⁾。

$$\mu_i = F + \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_l(l \neq i)} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)_{P,T,x_l(l \neq j)} \quad (6-38)$$

前節までにおいて示したように、溶融合金の自由エネルギーは濃度の関数として解析的な表現が与えられているため、偏微分を解析的に行うことが可能であり、化学ポテンシャルが求められる。これらの偏微分の解析的な表現については補遺 A に示した。ただし、原子間ポテンシャル、二体相関関数、エントロピー項については、濃度について解析性が悪く偏微分を行うことが困難であるため、濃度依存性が小さいと仮定し定数として扱った。

無限希薄溶液における化学ポテンシャルを求める際には、原子間ポテンシャルおよび非相加的剛体球系の二体相関関数の無限希薄溶液についての解析解が必要である。無限希薄溶液における非相加的剛体球系の二体分布関数は Fantoni らにより求められており、それを利用した⁷⁷⁾。原子間ポテンシャルの NFE 成分は、6.2.1.1. において示した各式から明らかのように、溶質の濃度に 0 を代入することで無限希薄における値が容易に求められる。原子間ポテンシャルの TB 成分については、Hausleitner-Hafner⁶⁸⁾の手法を無限希薄溶液に適用することで得られる。その導出については補遺 B に示した。

6.3. 結果および考察

6.3.1. 純溶融金属のパラメータ最適化

計算に必要な各元素に関するパラメータは以下のように決定する。数密度 ρ は Waseda によりまとめられた実験データを参照する⁷⁸⁾。s 電子数 z_s および d 電子数 z_d は Hausleitner-Hafner⁶⁸⁾と同じ値を用いる。彼らの値は結晶の第一原理計算から求められたものである。d 軌道エネルギー E_d も彼らと同じ値を用いる。これらのパラメータの一覧を表 6-1 に示す。

表 6-1 各元素のパラメータ. 溶融温度 T , 数密度 ρ , s 電子数 z_s , d 電子数 z_d , d 軌道エネルギー E_d .

	T (K)	ρ (a_0^{-3})	z_s	z_d	E_d (E_h)
Ti	1973	0.00722	1.39	2.61	-0.077
V	2173	0.00938	1.36	3.64	-0.097
Cr	2173	0.01074	1.42	4.58	-0.115
Mn	1533	0.00969	1.43	5.57	-0.132
Fe	1833	0.01122	1.42	6.58	-0.150
Co	1823	0.01167	1.43	7.57	-0.166
Ni	1773	0.01176	1.40	8.60	-0.181

残り 2 つのパラメータ, イオン芯半径 r_c および d 軌道半径 r_d は, 純金属の自由エネルギーが実験的に得られている密度において最小値を取るという条件のもと, 原子構造について計算結果が実験結果⁷⁹⁾を最も良く再現するように最適化する. 表 2 はその結果である. 原子番号の増加に従って r_c , r_d , σ の値が増加する傾向が見られ, これはイオンの質量が増加するに伴い原子が収縮することに対応している. r_c および r_d の値は既往の研究⁸⁰⁻⁸²⁾において異なる方法で求められた値とおおよそ一致しており, 物理的に妥当な値であると判断できる.

表 6-2 パラメータ最適化の結果. イオン芯半径 r_c , d 軌道半径 r_d , 有効剛体球直径 σ .

	r_c (a_0)	r_d (E_h)	σ (a_0)
Ti	2.039	2.843	4.825
V	1.932	2.446	4.396
Cr	1.796	2.326	4.340
Mn	1.684	2.144	4.344
Fe	1.469	2.017	4.278
Co	1.181	1.817	4.221
Ni	0.855	1.506	4.215

図 6-1 は溶融遷移金属の二体相関関数について計算結果と実験結果を比較したものである. 全体的に両者の一致は良好であると言えるが, Ti と V においてやや悪い. Ti や V について構造の再現性が悪いことについては本研究と同様の手法を用いた既往の研究でも報告されており^{80,82)}, NFE-TB 近似の問題であると考えられる.

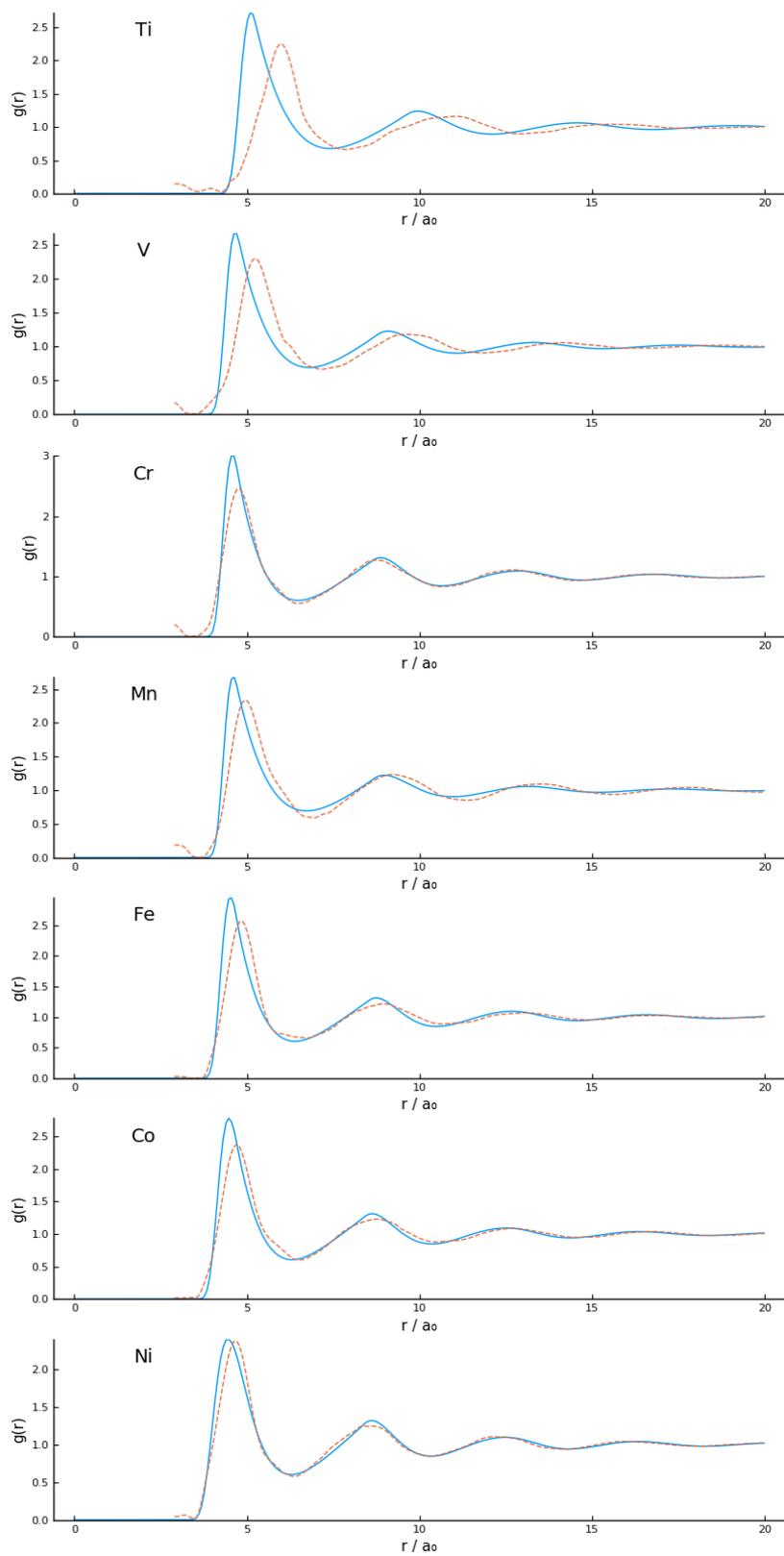


図 6-1 純遷移金属の二体分布関数の計算結果と実験結果の比較. 実線 (青) : 計算結果, 破線 (赤) : 実験結果.

図 6-2 に溶融遷移金属の原子間ポテンシャルを示す。NFE の寄与は反発的であり、TB の寄与は引力的であることが分かる。またポテンシャルの深さは同様のモデルを用いた既往の研究⁸⁰⁻⁸²⁾とおおよそ一致しており、最適化されたパラメータの値が妥当であることを示唆している。ポテンシャルは Cr において最も深くなり、原子番号が Cr から離れるに従って浅くなっている。これは一般に知られているこれらの金属の原子間結合の強さの傾向と定性的に一致している。

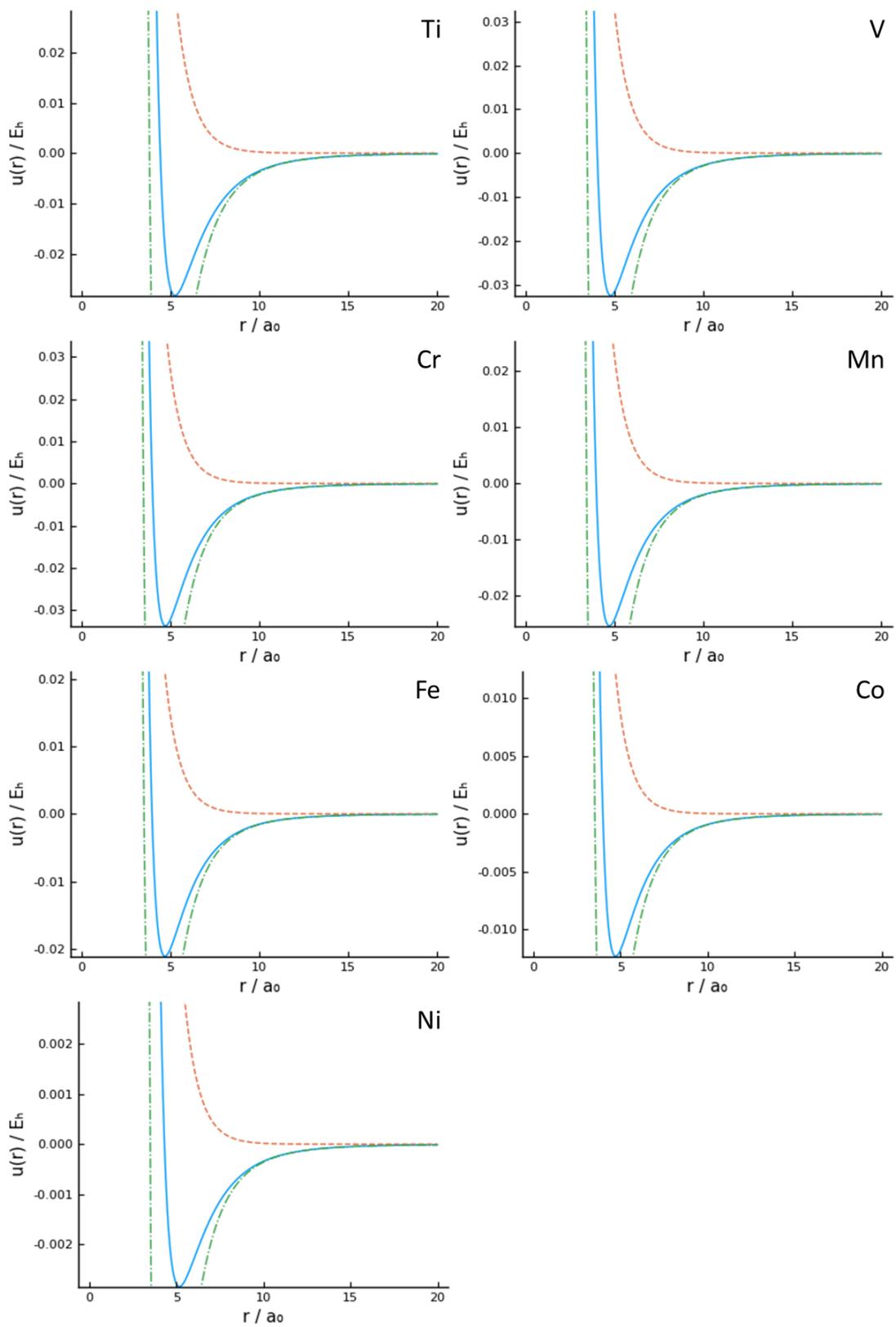


図 6-2 純金属の原子間ポテンシャル. 実線 (青): 総ポテンシャル, 破線 (赤): NFE の寄与, 一点鎖線 (緑): TB の寄与.

6.3.2. 溶融鉄合金

図 6-3 に 1:1 溶融鉄合金の原子間ポテンシャルを示す。全ての合金において、異種原子間のポテンシャルは同種原子間のポテンシャルのおおよそ中間に位置していることが分かる。また、同種原子間のポテンシャルが純金属におけるポテンシャルから大きく変化していることが分かる。

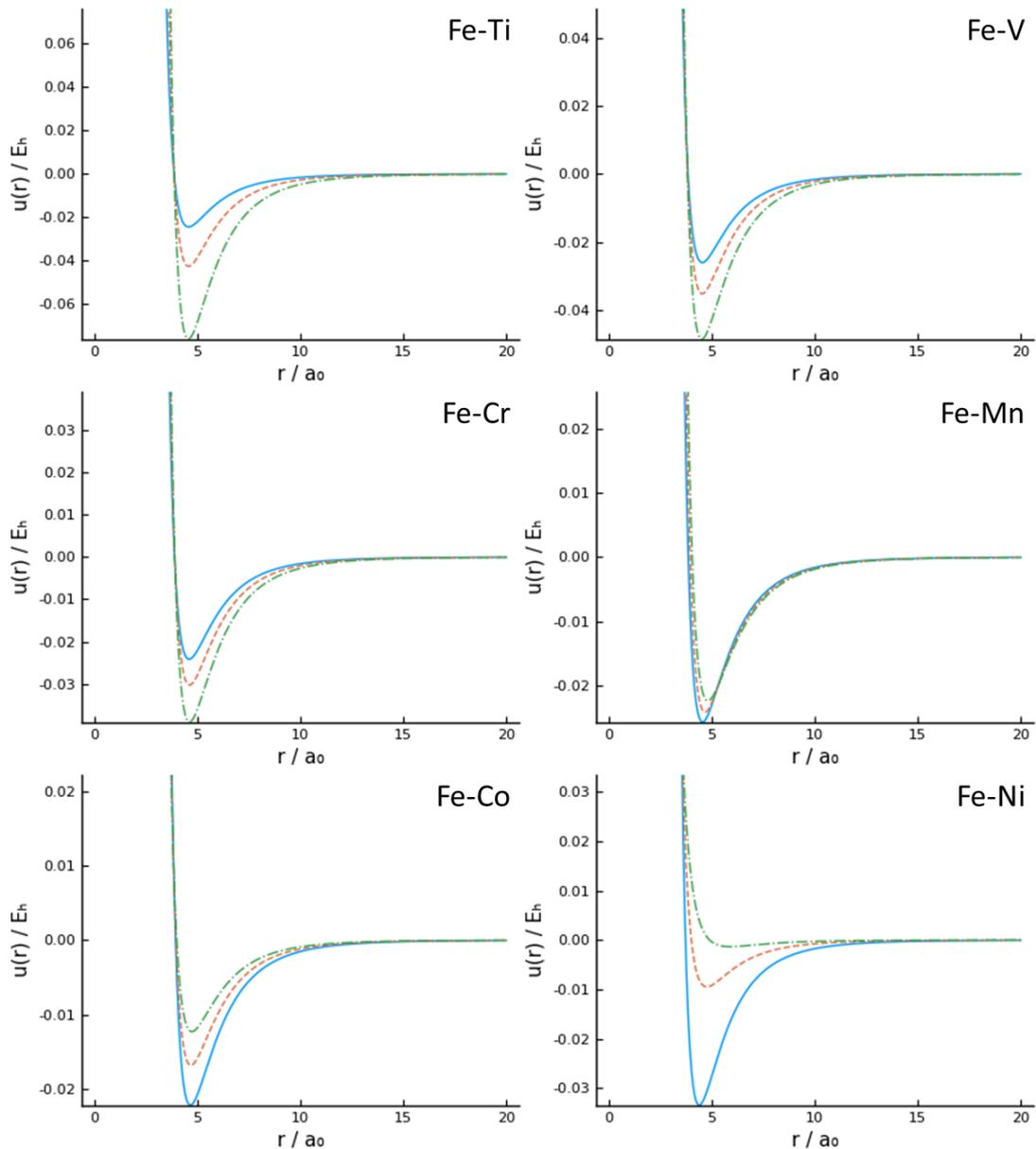


図 6-3 遷移金属合金 Fe-X の原子間ポテンシャル。実線 (青) : Fe-Fe, 破線 (赤) : Fe-X, 一点鎖線 (緑) : X-X.

図 6-4 は実験値が報告されている系について 1:1 溶鉄合金の二体相関関数の計算値と実験値を比較したものである。これらの合金においては 3 つのピークがおおよそ等しい強度を示すことが実験的に示されているが、Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Co 合金においては計算結果がそれを定性的に再現している。Fe-Ni 合金については計算結果において Ni-Ni のピークが著しく小さくなっており、実験結果との不一致が見られる。これは 図 6-3 から分かるように Fe-Ni 間の原子間ポテンシャルが浅いことに起因していると考えられる。図 6-2 に示したように純ニッケル中における Ni-Ni のポテンシャルも他の金属のポテンシャルに比べて顕著に浅い。比較的 d 電子の寄与が小さいニッケルに対して NFE-TB モデルを適用することに問題がある可能性が考えられる。しかしながら、物理的に妥当と考えられる原子間ポテンシャルが得られている Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Co 合金では実験結果と概ね一致する原子構造が得られたことから、本研究で用いた構造計算手法は溶融遷移金属合金に対して有効であると結論付けられる。

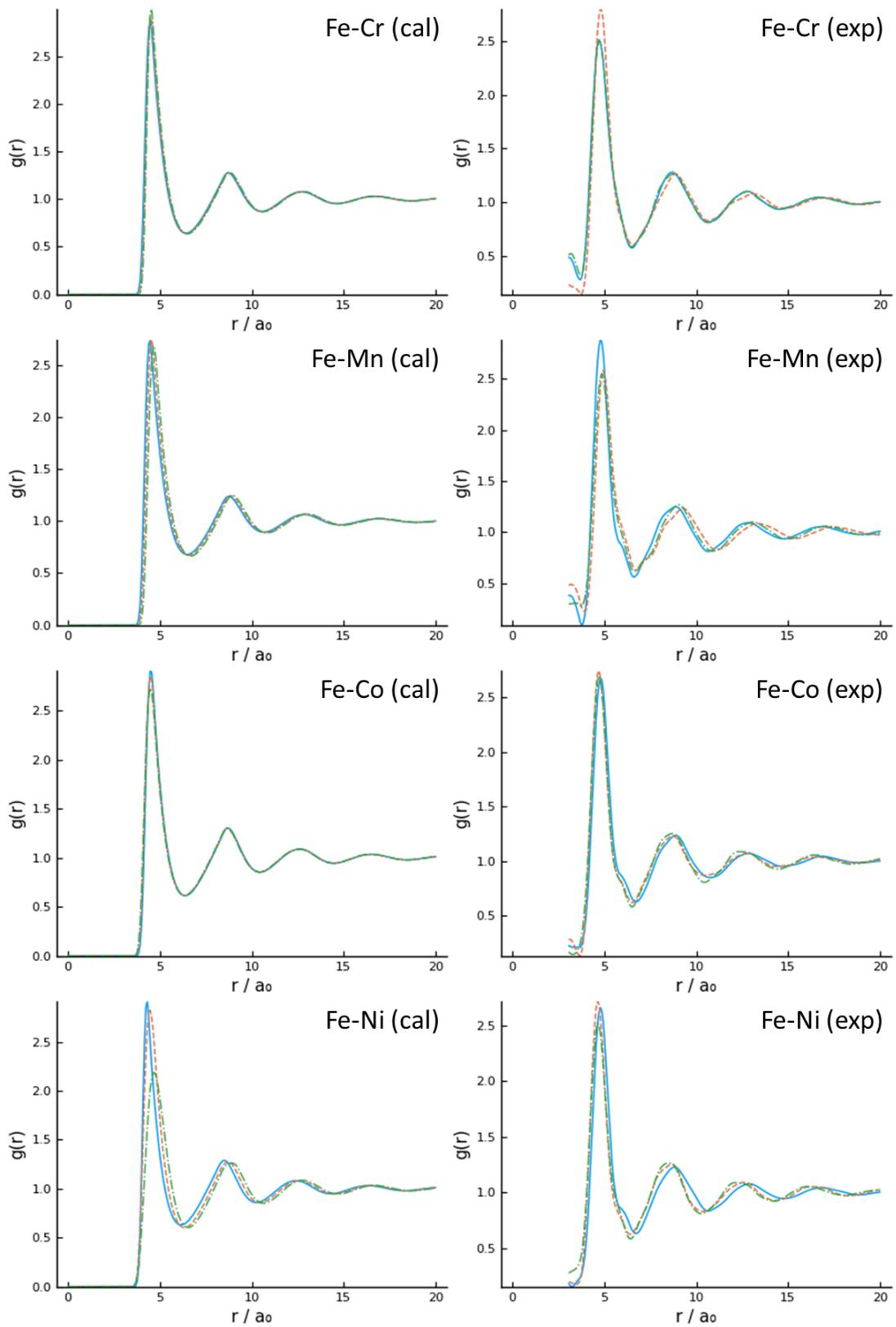


図 6-4 遷移金属合金 Fe-X の二体分布関数の計算結果と実験結果の比較. 実線 (青) : Fe-Fe, 破線 (赤) : Fe-X, 一点鎖線 (緑) : X-X.

表 6-3 に 1:1 溶融鉄合金の有効剛体球直径の非相加性 $\Delta = \sigma_{12} - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ を示す。この値は合金の原子間ポテンシャルの非相加性を定量的に表す。これらの合金の原子間ポテンシャルはほぼ相加的であることが分かるが、鉄より原子番号が小さい金属との合金では正の非相加性、すなわち反発性を示しているのに対し、鉄より原子番号が大きい金属との合金では負の非相加性、すなわち親和性を示している。

表 6-3 溶融鉄合金 Fe-X の有効剛体球直径の非相加性。

X	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
Δ	0.0192	0.0136	0.0033	-0.0039	-0.0018	-0.0037

表 6-4 は、1:1 溶融鉄合金中におけるそれぞれの成分の同種原子間の有効剛体球直径の、純金属における値に対する変化率を示したものである。ほとんどの合金について各成分の剛体球直径が小さくなる、すなわち結合が強くなる変化がみられることが分かる。

表 6-4 溶融鉄合金 Fe-X の同種原子間の有効剛体球直径の変化率。

X	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
$\Delta\sigma_{Fe}$	-0.030	-0.032	-0.021	-0.030	-0.012	-0.057
$\Delta\sigma_X$	-0.161	-0.093	0.018	-0.008	-0.029	-0.028

表 6-5 は 1:1 溶融鉄合金の混合過剰自由エネルギーの計算値と実験値を比較したものである。ただし実験値は各合金系に関する CALPHAD アセスメント⁸³⁻⁸⁷⁾に基づき計算した混合過剰ギブズエネルギーの値である。Co, Ni との合金については両者の間に定量的なレベルでの一致が見られる。一方で他の金属との合金については定性的なレベルでの差異が見られる。これは、今回用いた Hausleitner-Hafner ポテンシャルが、性質の大きく異なる金属の合金について合金化の効果を大きく見積もりすぎているためであると考えられる。すなわち、図 6-3 や表 6-4 に示されているように、合金化によって同種原子間の結合が強くなるという結果が得られているが、実在合金ではこのような傾向は大きくないと考えられる。

表 6-5 1:1 溶融鉄合金 Fe-X の混合過剰自由エネルギーの計算値と実験値の比較。単位は kJ/mol.

X	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
exp	-12.41	-4.19	-0.77	-0.77	-2.33	-1.87
cal	-252.1	-111.0	-48.4	-8.90	-1.98	-2.13

6.3.3. 溶鉄中微量元素の活量係数および相互作用パラメータ

表 6-6 は溶鉄中遷移金属の無限希薄溶液における活量係数の実験値⁴⁾と計算値を比較したものである。チタン、バナジウム、クロム、コバルトにおける原子番号に対する傾向は実験値と定性的に一致しており、混合自由エネルギーの結果と対応している。したがって、本研究における熱力学的摂動論による無限希薄溶液の熱力学的性質の計算が妥当であることが示された。しかしながら、マンガンとニッケルにおいては極端に大きい正の値が得られ、これは実験結果および混合自由エネルギーの計算結果のいずれとも対応しない結果である。

表 6-6 溶鉄中遷移金属の無限希薄溶液における活量係数の実験値と計算値の比較.

X	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
$\ln \gamma^0(\text{exp})$	-7.8	-2.5	0.0	-0.3	-0.6	-0.4
$\ln \gamma^0(\text{cal})$	-27.9	-6.6	-4.7	10.9	0.01	13.9

図 6-5 に溶鉄中遷移金属の無限希薄溶液における原子間ポテンシャルを示した。図 6-3 に示した 1:1 合金における原子間ポテンシャルとおおよそ同じような傾向を示している。マンガンとニッケルのみ、純金属から合金化することにより原子間ポテンシャルが浅くなっており、このことがマンガンとニッケルの活量係数の計算値が著しく大きい正の値を示した原因であると考えられる。

表 6-7 に溶鉄中 Cr, Mn, Co の無限希薄溶液における活量係数に対する各成分の寄与を示した。共有結合性の d 電子の親和的な寄与が支配的であり、それを相殺するように自由電子の寄与が存在していることが分かる。Ti, V については Cr, Co と、Ni については Mn と同様の傾向が見られた。

表 6-7 溶鉄中 Cr, Mn, Co の無限希薄溶液における活量係数の計算値（対数值）に対する各成分の寄与の比較.

	F	F_{HS}	$F_{\text{str}}^{\text{NFE}}$	$F_{\text{str}}^{\text{TB}}$	U_{eg}	U_{core}	U_{bs}	U_{es}
Cr	-4.68	-0.35	0.56	-5.88	-0.03	1.00	0.00	0.03
Mn	10.92	2.31	-3.20	10.72	-0.27	1.00	0.10	0.27
Co	0.01	-0.59	0.29	-0.58	-0.03	0.89	0.00	0.03

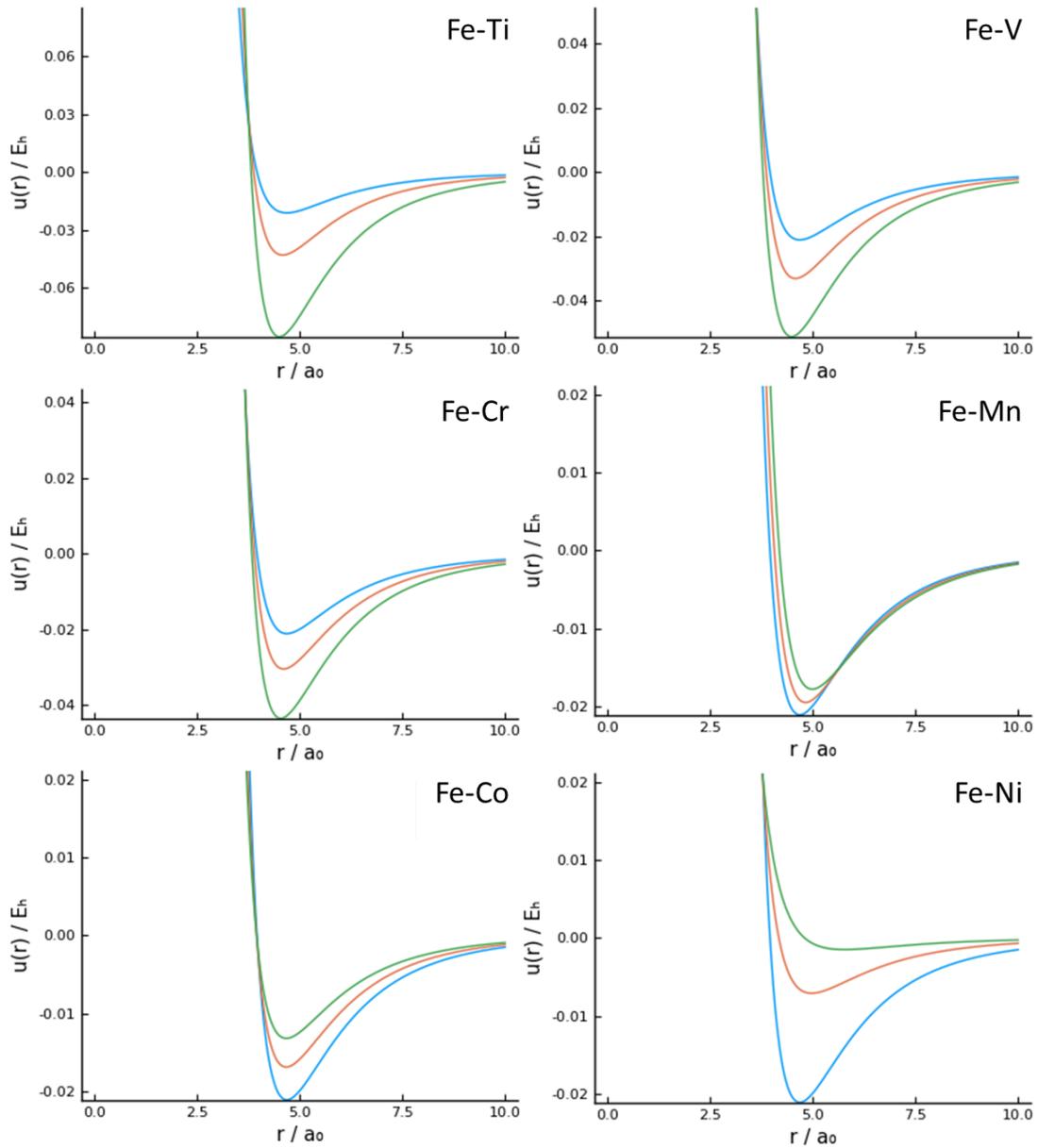


図 6-5 溶鉄中遷移金属の無限希薄溶液における原子間ポテンシャル. 青：Fe-Fe, 赤：Fe-X, 緑：X-X.

表 6-8 に、溶鉄中遷移金属元素の相互作用パラメータの実験値⁷⁾と計算値の比較を示す。一部の組み合わせについて両者の間に定性的あるいは定量的な一致が見られるが、不一致が大きい組み合わせも存在する。特にニッケルについては絶対値が極端に大きい計算結果が多く組み合わせにおいて得られているが、これは先述のように本研究で用いた原子間ポテンシャルのモデルにおいてニッケルを適切に扱うことが出来ていないためであると考えられる。

表 6-8 溶鉄中遷移金属元素の相互作用パラメータの実験値と計算値の比較. 上段:実験値, 下段:計算値.

	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
Ti	8.43 -6.06	-6.18	-6.89	-9.73 3.78	3.21	10.51
V		-42.8 -6.01	2.62 -7.43	1.28 2.62	1.01	8.85
Cr			0.00 -8.21	0.90 3.45	-4.65 2.44	0.00 9.56
Mn				0.02 4.63	-0.93 2.63	-1.80 -0.13
Co					1.18 -3.05	-7.06
Ni						0.12 -16.2

図 6-6 に溶鉄中バナジウムおよびマンガンの無限希薄溶液の原子間ポテンシャルおよび二体相関関数を示す. V-Mn のポテンシャルは他の成分間のポテンシャルに比べ深くなく, V-Mn の相互作用パラメータが正であることと対応している.

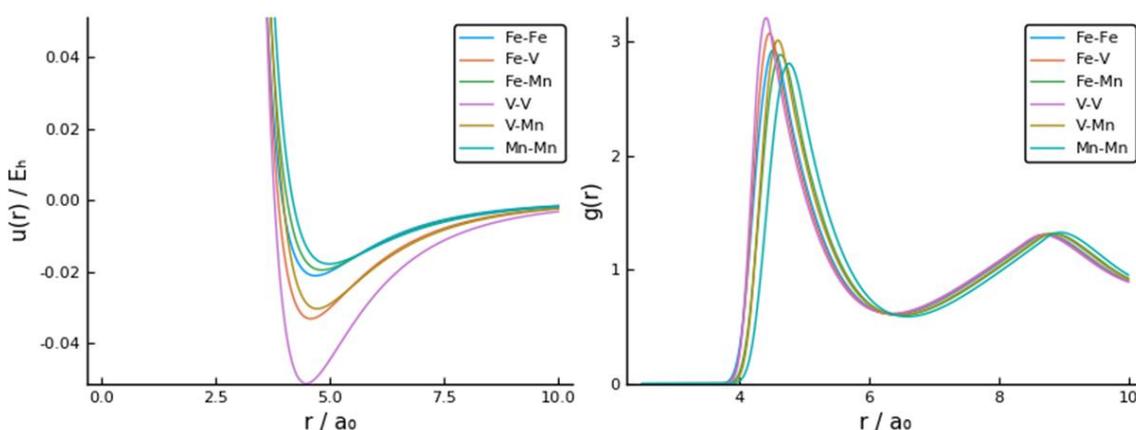


図 6-6 溶鉄中バナジウムおよびマンガンの無限希薄溶液の原子間ポテンシャル (左) および二体相関関数 (右).

以上のように, 相互作用パラメータの計算値は実験的に報告されている値と同程度の絶対値を示しており, 溶鉄中微量元素の原子構造も原子間ポテンシャルや相互作用パラメー

タの計算値に対応し物理的に妥当なものが得られた。したがって、熱力学的摂動論を用いた溶鉄中微量元素の相互作用パラメータの計算が可能であることが確かめられた。

6.3.4. 非鉄合金

本節では非鉄合金の熱力学的性質について計算結果を示し、本研究の計算手法の妥当性について議論する。表 6-9 は 1:1 溶融遷移金属合金の混合過剰自由エネルギーの実験値と計算値を比較したものである。ただし実験値は各合金系に関する CALPHAD アセスメント⁸⁶⁻¹⁰⁰⁾に基づき計算した混合過剰ギブズエネルギーの値である。鉄合金の場合と同様に、原子番号に対する定性的な傾向は制限されているものの、絶対値は過剰評価している。

表 6-9 1:1 溶融遷移金属合金の混合過剰自由エネルギーの実験値と計算値の比較。

Cr-X						
X	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni
exp	-0.09	-5.06	3.66	-0.09	-1.87	-3.25
cal	-85.7	-13.6	-11.5	-49.1	-77.1	-77.6

Mn-X						
X	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni
exp	-0.27	-2.85	1.48	-0.81	-7.37	-10.2
cal	-172.6	-54.9	-10.5	-8.7	-20.8	-21.2

Co-X						
X	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni
exp	-33.9	-9.37	-2.27	-7.37	-2.32	0.34
cal	-305.6	-147.9	-75.9	-21.3	-20.1	-1.36

Ni-X						
X	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
exp	-21.5	-3.61	-2.71	-10.0	-1.94	0.33
cal	-317.7	-147.8	-76.1	-21.5	-2.25	-0.95

表 6-10 は溶融コバルトおよび溶融ニッケル中の遷移金属の無限希薄溶液における活量係数の実験値と計算値を比較したものである。コバルトについては前節において示した鉄と同様の傾向が認められる。ニッケルについては実験値と計算値の乖離が大きく、先述のよ

うに今回用いた原子間ポテンシャルによるニッケルの取り扱いに問題があることが示唆された。

表 6-10 溶融コバルトおよび溶融ニッケル中遷移金属の無限希薄溶液における活量係数の実験値と計算値の比較.

Co-X						
X	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni
$\ln \gamma^0(\text{exp})$	-7.0	-3.0	-0.6	-0.3	0.5	-0.8
$\ln \gamma^0(\text{cal})$	-25.4	-6.8	-8.8	11.4	-1.4	14.1

Ni-X						
X	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
$\ln \gamma^0(\text{exp})$	-8.6	-4.5	-0.9	0.0	-1.0	-0.8
$\ln \gamma^0(\text{cal})$	100.0	101.7	-8.8	-5.0	19.0	-19.2

以上の結果を鉄に関する結果と併せて考察すると次のような結論が得られる。本研究で用いた手法では、鉄を含む遷移金属の合金について、原子番号に対する定性的な傾向、すなわち、原子番号が近い金属同士の合金は理想混合に近い挙動を示し、原子番号が離れるに従い親和的な相互作用が強くなる、という傾向を再現できるが、その程度については過大評価する。ただし、ニッケルについては原子構造と熱力学的性質の両者において実験値と計算値の乖離が大きく、本研究で用いた原子間ポテンシャルによるニッケルの取り扱いに問題があることが示唆された。

6.3.5. その他の計算手法

多くの先行研究では、NFEの寄与の記述にフリーデル振動を寄与したモデルが利用されている。しかしながら、本研究の条件でそのようなモデルを採用した場合、フリーデル振動の影響により不自然な原子間ポテンシャルが得られたため、活量係数や相互作用パラメータの計算には採用しなかった。図 6-7 はフリーデル振動を考慮したモデルによる溶鉄中 V, Cr の無限希薄溶液における原子間ポテンシャルおよび二体分布関数である。V-V 間などの原子間ポテンシャルにおいて極端に小さい原子間距離において急峻なフリーデル振動が存在しており、その結果計算される二体分布関数も非物理的なものになっていることが分かる。

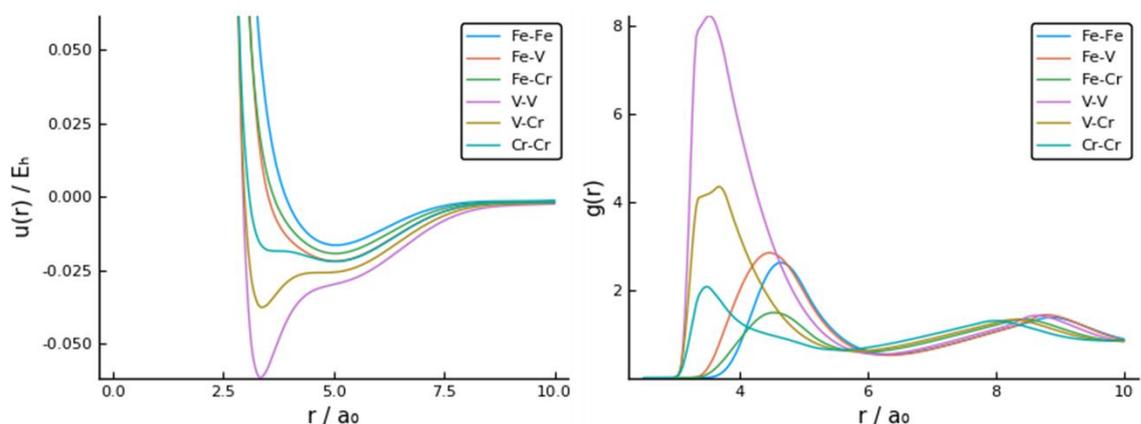


図 6-7 フリーデル振動を考慮したモデルによる溶鉄中 V, Cr の無限希薄溶液における原子間ポテンシャル (左) および二体分布関数 (右).

本研究の計算結果を改善する手法の一つとして、二元系パラメータの導入が考えられる。そこで、Hausleitner-Hafner ポテンシャルにおける $\sqrt{r_{di}r_{dj}}$ をパラメータ α を含む $\alpha_{ij}\sqrt{r_{di}r_{dj}}$ で置き換え、 α を混合自由エネルギーの実験値を再現するよう最適化することを試みた。しかしながら、図 6-8 に示したように、同種原子間の原子間ポテンシャルが極端に深くなってしまい、得られる二体分布関数が不自然なものとなった。したがって、Hausleitner-Hafner において二元系パラメータを導入することは有効でないと結論した。

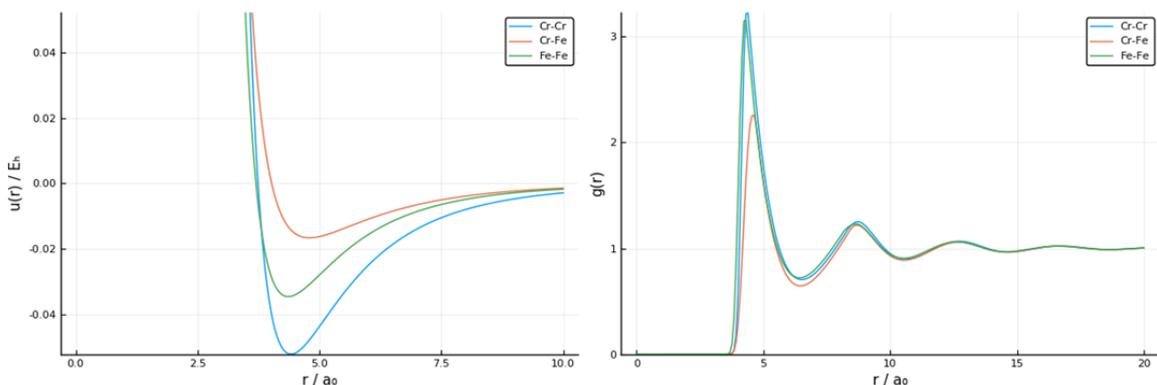


図 6-8 最適化された二元系パラメータによる Fe-Cr 合金の原子間ポテンシャル (左) および二体分布関数 (右).

6.3.6. 計算手法の改良案

本研究では、先行研究で用いられていた Wills-Harrison ポテンシャルではなく、Hausleitner-Hafner ポテンシャルを採用したため、原子番号が離れた金属同士の合金について妥当な結果が得られることが期待されたが、定量的には実験値との乖離が大きい結果

となった。したがって、これら 2 つのポテンシャルに共通する NFE-TB 近似に問題がある可能性が考えられる。d バンドの占有率が高く結合に対する d 電子の寄与が小さいニックルの取り扱いに問題があったことも、この可能性を支持している。

したがって、原子間ポテンシャルとして、より一般的な TB 理論を用いることで、より妥当な結果が得られる可能性が考えられる。例えば、Shi らは Wills-Harrison モデルを用いた遷移金属の電子構造の計算結果は第一原理計算による結果との乖離が大きいと指摘し、s 電子および p 電子を d 電子と共に TB 法により取り扱う改良モデルを提案している¹⁰¹⁾。このモデルを Hausleitner-Hafner ポテンシャルで用いられているようなランダム系における電子構造計算手法と組み合わせることで、熔融金属への応用が可能である。

また、構造計算手法については、本研究で用いた WCA 法が原子間ポテンシャルの引力の影響を考慮していないことが問題であった可能性も考えられる。原子間ポテンシャルの引力の影響を考慮した熱力学的摂動論の一手法として、ORPA (optimized random-phase approximation) 法¹⁰²⁾ が提案されている。また、熱力学的摂動論の枠組みを超え、より一般的な分布関数理論に基づく手法ではあるが、RHNC (reference hyper-netted chain) 法¹⁰³⁾ なども有力な手法である。また、原子構造と電子構造を self-consistent に求める手法も提案されている¹⁰⁴⁾。

以上のように、本章で用いたような理論計算手法の枠組みにおいては、各要素手法を系統的に改良することが可能であり、将来的な改善の余地は大きい。本研究においてその技術的基礎を提示出来たことは大きな意義があると考えられる。

6.4. 小括

熱力学的摂動論は与えられた原子間ポテンシャルに対する液体の原子構造を計算する手法のひとつであるが、分子動力学法のようなシミュレーション手法と異なり、液体の平均構造を理論計算により直接的に求める点の特徴であり、効率性に優れる。また無限希薄溶液の取り扱いが可能であり、溶鉄中微量元素の熱力学的性質の計算に適している。そこで、本章では熱力学的摂動論を用いた溶鉄中微量元素の熱力学的性質の計算手法の開発を行った。

熔融遷移金属合金の熱力学的性質を理論計算により求めた先行研究として Dubinin らによる一連の報告が存在するが、原子間ポテンシャルに共通バンドモデルに基づく Wills-Harrison モデルを用いていることで研究対象となる合金系に限られているのが問題であった。そこで本研究では部分状態密度を考慮する Hausleitner-Hafner モデルを採用し、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルを含む幅広い合金系について

系統的な研究を行った。また構造計算手法も原子間ポテンシャルに対応し先行研究と比べ発展的な手法を採用した。さらに、先行研究では取り扱いのない、無限希薄溶液における活量係数および相互作用パラメータの計算を行った。

各元素について原子間ポテンシャルのパラメータを最適化することにより、純溶融金属の密度および原子構造は計算値と実験値の間で良好な一致を示した。溶融合金の原子構造は、実験的測定が存在するいくつかの合金系について、計算値と実験値が良い一致を示し、本研究で用いた構造計算手法の妥当性が示唆された。溶融合金の混合自由エネルギーについては、原子番号に対する定性的な傾向は再現されたものの、その絶対値は過剰評価する傾向が見られた。

活量係数については、溶融合金の混合自由エネルギーにおおよそ対応する結果が得られ、原子番号に対する定性的な傾向が再現された。一部の元素において、著しく大きい正の値が得られたが、これはそれらの金属の原子間ポテンシャルが合金化に伴い大きく変化していることに原因があると考えられ、Hausleitner-Hafnerポテンシャルの問題点であると考えられる。相互作用パラメータについては、物理的に妥当な範囲の絶対値を持つ計算結果が得られ、熱力学的摂動論を用いた溶鉄中微量元素の熱力学的性質の計算が可能であることが示された。

本研究で用いた原子間ポテンシャルおよび構造計算手法では実験値の計算値の一致は定性的なものに留まったが、これらの手法についてはより高度なものが種々提案されているため、それらを適用することにより計算手法の系統的な改良が可能であり、将来的な改善の余地は大きい。本研究においてそのための技術的基礎を確立できたことは大きな意義があると考えられる。

第7章 結論

鉄鋼材料には様々な合金元素や不純物元素が含まれる他、鋼を仕上げる目的でプロセス中においても様々な元素が投入される。溶鋼中におけるこれらの元素の濃度は、鉄鋼製錬プロセスにおいて精密に制御されている。そのために必要となるのが、活量係数や相互作用パラメータといった、溶鉄中の合金元素や不純物元素の熱力学的性質に関する情報である。溶鉄中微量元素の熱力学的性質については既に数多くの研究が行われているが、反応性・蒸気圧が高い元素は測定が難しく、データがあまり得られていない。溶鉄中微量元素の熱力学的性質の解析や予測に関する研究も行われているが、いずれの手法においても、既存のデータに依存することや、適用できる範囲に限られるといった問題が存在する。

本研究では、測定値の不足に対する解決方策として、沸点が低く蒸気圧が高い揮発性元素の溶鉄中における熱力学的性質を高い精度で測定できる実験手法を確立することを目的のひとつとした。具体的には、蒸気圧の測定手法である気体流通法を応用した化学平衡測定手法を開発し、溶鉄中テルルおよびマグネシウムの熱力学的性質の測定を行った。また、溶鉄中微量元素の熱力学的性質の新しい解析・予測手法として、明確な理論的根拠を持ち、既存のデータに依存しない、熱力学的摂動論に基づく理論計算の有用性を検証した。

第1章では、溶鉄中微量元素の熱力学的性質に関する研究の重要性を述べ、先行研究とそれらの問題点について論じ、本研究の目的を示した。

第2章では、気体流通法を応用し雰囲気中のテルル分圧を制御することで任意の分圧のテルルガスと溶鉄を平衡させることのできる実験手法を確立し、テルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーを以下のように決定した。



$$\Delta G^\circ = (-147,000 \pm 6,000) + (53.6 \pm 3.2) T \quad \text{J/mol (1823 - 1873 K)}$$

本研究で得られた結果を、対応する酸素および硫黄についての値と比較することで、テルルが酸素や硫黄に比べ溶鉄中において熱力学的に不安定であることが定量的に示された。また、酸素、硫黄、およびテルルの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーが、対応する鉄化合物の生成反応の標準ギブズエネルギーと明確に対応していることを見出した。

第3章では、前章において確立した手法を応用し、溶鉄中テルルの熱力学的性質に対するアルミニウム、硫黄、クロム、マンガン、銅、モリブデンの影響を定量的に測定し、溶鉄中におけるこれらの元素のテルルに対する相互作用パラメータを以下のように決定した。

$$\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Al}} = 5.1 \pm 0.5,$$

$$\epsilon_{\text{Te}}^{\text{S}} = -17 \pm 2,$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cr}} &= 1.5 \pm 0.7, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mn}} &= -3.04 \pm 0.04, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cu}} &= -9.9 \pm 0.5, \quad \rho_{\text{Te}}^{\text{Cu}} = 50 \pm 20, \\ \epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mo}} &= 19 \pm 2\end{aligned}$$

これらの相互作用パラメータは、酸素や硫黄についての相互作用パラメータと共に、擬化学モデルに基づく経験式によって活量係数や化合物生成反応の標準ギブズエネルギーといった他の熱力学量と関連付けられ、本実験の測定結果の妥当性が示唆された。

第4章では、第2章および第3章において測定した溶鉄中テルルの熱力学的性質に関するデータを用いた熱力学計算により、溶鋼中へのテルル添加による MnS 系介在物の形態制御のメカニズムに関する検討を行った。CALPHAD 法による MnS–MnTe–FeS–FeTe 系融体のモデル化に成功し、MnS–MnTe 系介在物の凝固計算が可能となった。Scheil-Gulliver の式に基づく非平衡凝固計算によって、テルルの添加によって共晶 MnS の析出量が急激に減少することが示され、これがテルルの添加による介在物のアスペクト比の急激な低下に繋がるということが示唆された。一方で熱間圧延温度における介在物の液相率にはこのような急激な変化は見られず、介在物の液相がアスペクト比の低下に寄与するというメカニズムは支配的ではないことが示唆された。テルル添加鋼の組成設計の指針として、共晶 MnS を析出させないことが重要であることが分かった。

第5章では、気体流通法を応用し雰囲気中のマグネシウム分圧を制御することで任意の分圧のマグネシウムガスと溶鉄を平衡させることのできる実験手法を確立し、1823 K におけるマグネシウムの溶鉄中への溶解反応の標準ギブズエネルギーを以下のように決定した。

$$\text{Mg(g)} = \underline{\text{Mg}}(\% \text{ in Fe})$$

$$\Delta G^\circ = 31,700 \pm 700 \text{ J/mol (1823 K)}$$

従来の報告と比較すると、溶鉄中においてマグネシウムが熱力学的により安定であり、より強力な脱酸元素であることが示唆された。

第6章では、熱力学的摂動論を用いた溶鉄中微量元素の熱力学的性質の計算手法の開発を行った。原子間ポテンシャルおよび構造計算手法に先行研究と比べ発展的な手法を採用し、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルを含む幅広い合金系について系統的な研究を行った。また、先行研究では取り扱われていない、無限希薄溶液における活量係数および相互作用パラメータの計算を行った。溶融合金の原子構造について、実験的測定が存在するいくつかの合金系について、計算値と実験値が良い一致を示し、本研究で用いた構造計算手法の妥当性が示唆された。活量係数については、溶融合金の混合自由エネルギーにおおよそ対応する結果が得られ、原子番号に対する定性的な傾向が再現された。相互作用パラメータについては、物理的に妥当な範囲の絶対値を持つ計算結果が得られ、

熱力学的摂動論を用いた溶鉄中微量元素の熱力学的性質の計算が可能であることが示された。本研究で用いた原子間ポテンシャルおよび構造計算手法では実験値の計算値の一致は定性的なものに留まったが、これらの手法についてはより高度なものが種々提案されているため、それらを適用することにより計算手法の系統的な改良が可能であり、将来的な改善の余地は大きい。本研究においてそのための技術的基礎を確立できたことは大きな意義があると考えられる。

以上のように、本研究では溶鉄中における揮発性元素の熱力学的性質を測定するための新しい手法を開発し、テルルおよびマグネシウムについて新しい熱力学的データの測定に成功した。これらのデータは工学的な問題を解析するための有用な情報となる。本研究の測定手法は、セレンやカルシウムといった未だにデータの乏しい他の揮発性元素にも応用が可能であり、本研究の成果は今後のさらなる熱力学データの拡充にも貢献するものと考えられる。また、溶鉄中微量元素の熱力学的性質の新しい予測手法として、熱力学的摂動論を用いた理論計算手法を初めて適用し、溶鉄中微量元素の熱力学的性質の非経験的な算出が技術的に可能であることを示した。計算の定量性には課題が残されたが、本研究の手法を基礎とし系統的な改良を続けることで、将来的に実用性の高い手法となることが期待できる。

補遺 A 活量係数および相互作用パラメータの解析的表現

6.2. 節において示したように、溶融合金の自由エネルギーは自由電子 (NFE) の寄与と共有結合性電子 (TB) の寄与に分けられる。6.2.1.1. に示したように、NFE の体積依存項は全て濃度の関数としての \bar{z} , k_F , κ の合成関数として与えられる。NFE の体積依存項の濃度微分は、自動微分ソフトウェア ForwardDiff¹⁰⁵⁾ を用いて行った。

一方、NFE および TB の寄与の構造依存項は式 (6-20) で表される。ここで、

$$I_{ij} = 2\pi \int_0^\infty \varphi_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr \quad (\text{A-1})$$

および

$$\Omega = \frac{1}{\rho} = \sum_i x_i V_i \quad (\text{A-2})$$

とおく。ただし V_i は定数であり、成分 i の純物質の状態における原子容である。以上を用いると、

$$\frac{\partial F_{\text{str}}}{\partial x_i} = -\frac{V_i}{\Omega^2} \sum_{i,j} x_i x_j I_{ij} + \frac{2}{\Omega} \sum_i x_j I_{ij} \quad (\text{A-3})$$

となる。また、相互作用パラメータは、三元系溶液において溶媒成分を 1、溶質成分を 2 および 3 で指数付けすると、

$$k_B T \epsilon_2^3 = \frac{2}{\Omega} (m n I_{11} - n I_{13} - m I_{12} + I_{23}) \quad (\text{A-4})$$

と求められる。ただし、 $m = V_3/V_1$, $n = V_2/V_1$ である。

補遺 B 無限希薄溶液における TB ポテンシャル

式 6-17 に示したように, Hausleitner-Hafner モデルによる原子間ポテンシャルの TB 項はボンドオーダーによって表される. $\alpha - \beta$ 原子間のボンドオーダーは次の式で表される⁶⁷⁾.

$$\Theta_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} \left[\frac{1}{2} (G_{ij}^{\alpha\beta} + G_{ij}^{\beta\alpha}) \right] dE \quad (\text{B-1})$$

ただし G_{ij} は非対角グリーン関数である. ここでは, Hausleitner ら⁶⁷⁾ と同様にして, Renormalized perturbation expansion¹⁰⁶⁾ を用いて無限希薄溶液に対応するベータ格子上的グリーン関数を求める. なお以下では数式上の記号の表記は Hausleitner らと同様のものを用いる.

まず無限希薄溶液における溶質サイトの対角グリーン関数を導出する. サイト i に溶質 α が存在し, その他全てのサイトに溶媒 0 が存在する状況を考えて,

$$\Delta_i^\alpha = Zh_0^2 G_{i+1, i+1[i]} \quad (\text{B-2})$$

$$G_{i+1, i+1[i]} = \frac{1}{E - E_0 - \Delta_{i+1[i]}} \quad (\text{B-3})$$

$$\Delta_{i+1[i]} = (Z-1)h_0^2 G_{i+2, i+2[i+1]} \quad (\text{B-4})$$

したがって,

$$G_{i+1, i+1[i]} = \frac{1}{E - E_0 - (Z-1)h_0^2 G_{i+2, i+2[i+1]}} \quad (\text{B-5})$$

同様にして,

$$G_{i+2, i+2[i+1]} = \frac{1}{E - E_0 - (Z-1)h_0^2 G_{i+3, i+3[i+2]}} \quad (\text{B-6})$$

サイト i 以外は全て溶媒であることから, $G_{i+2, i+2[i+1]} = G_{i+3, i+3[i+2]}$ である, したがって, $S_0 = h_0 G_{i+2, i+2[i+1]} = h_0 G_{i+3, i+3[i+2]}$ とおくことにより,

$$S_0 = \frac{h_0}{E - E_0 - (Z-1)h_0 S_0} \quad (\text{B-7})$$

これは S_0 についての二次方程式であり, 解析的に解が得られる. 式 (B-3) および (B-4) より,

$$\Delta_{i+1[i]} = (Z-1)h_0 S_0 \equiv \Delta_0 \quad (\text{B-8})$$

$$G_{i+1, i+1[i]} = \frac{1}{E - E_0 - \Delta_0} \quad (\text{B-9})$$

以上の結果を用いると,

$$G_{ii}^\alpha = \frac{1}{E - E_\alpha - \Delta_i^\alpha} \quad (\text{B-10})$$

$$\Delta_i^\alpha = \frac{1}{E - E_0 - \Delta_0} \quad (\text{B-11})$$

無限希薄溶液に対応するベーテ格子上的原子配置は図 A-0-1 に示した 4 通りの局所構造で表すことができる。したがってそれぞれの場合における非対角グリーン関数を求めれば良い。

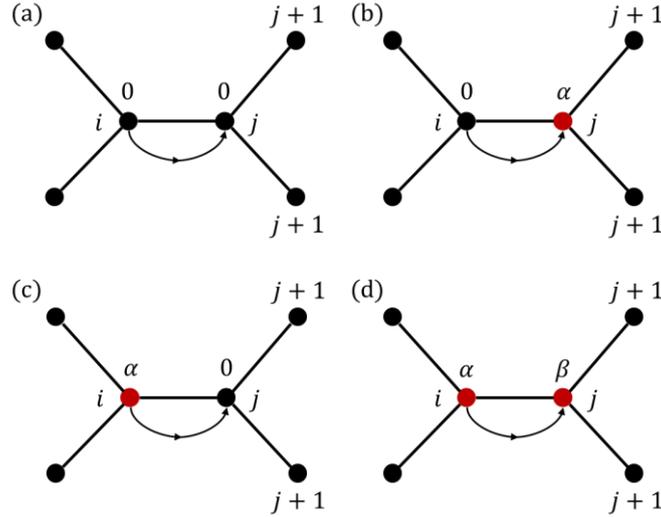


図 A-0-1 無限希薄溶液に対応するベーテ格子上的原子配置. 黒：溶媒, 赤：溶質.

(a) は溶媒原子間のグリーン関数であり, 溶媒成分の 1 成分系における非対角グリーン関数⁶⁷⁾と等しい, したがって,

$$G_{ij}^{00} = \frac{h_0 G_{ii}^0}{E - E_0 - \Delta_0} \quad (\text{B-12})$$

ただし 0 は溶媒成分を表すものとする.

(b) の場合は,

$$G_{ij}^{0\alpha} = G_{ii}^0 h_{0\alpha} G_{jj[i]}^\beta \quad (\text{B-13})$$

$$G_{jj[i]}^\beta = \frac{1}{E - E_\alpha - \Delta_{j[i]}} \quad (\text{B-14})$$

$$\begin{aligned} \Delta_{j[i]} &= (Z-1) h_{0\alpha}^2 G_{j+1, j+1[j]}^0 \\ &= \frac{(Z-1) h_{0\alpha}^2}{E - E_0 - \Delta_0} \end{aligned} \quad (\text{B-15})$$

(c) の場合は,

$$\begin{aligned}
G_{ij}^{\alpha 0} &= G_{ii}^{\alpha} h_{0\alpha} G_{jj[i]}^0 \\
&= \frac{G_{ii}^{\alpha} h_{0\alpha}}{E - E_0 - \Delta_0}
\end{aligned} \tag{B-16}$$

(d) の場合は,

$$G_{ij}^{\alpha\beta} = G_{ii}^{\alpha} h_{\alpha\beta} G_{jj[i]}^{\beta} \tag{B-17}$$

$$G_{jj[i]}^{\beta} = \frac{1}{E - E_{\beta} - \Delta_{j[i]}} \tag{B-18}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{j[i]} &= (Z - 1) h_{0\beta}^2 G_{j+1, j+1[j]}^0 \\
&= \frac{(Z - 1) h_{0\beta}^2}{E - E_0 - \Delta_0}
\end{aligned} \tag{B-19}$$

以上で, すべての α, β の組み合わせに対して $G_{ij}^{\alpha\beta}$ が求められた. なお, これらの導出に用いた以下の関係式

$$G_{i+1, i+1[i]}^0 = \frac{1}{E - E_0 - \Delta_0} \tag{B-20}$$

は式 (B-9) と同様にして求められる.

参考文献

- 1) JFE 21st Century Foundation: 鉄鋼プロセス工学入門, (2003).
- 2) Y. Kang, M. Thunman, D. Sichen, T. Morohoshi, K. Mizukami, K. Morita: *ISIJ international*, **49** (2009), 1483.
- 3) G. Sigworth, J. Elliott: *Metal Science*, **8** (1974), 298.
- 4) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補, (1984).
- 5) X. Zhang, Q. Han, D. Chen: *Metallurgical and Materials Transactions B*, **22** (1991), 918.
- 6) L. Chang, S. Malhotra, M. Schlesinger: *Steel Res*, **69** (1998), 359.
- 7) M. Hino, K. Ito: *Thermodynamic Data for Steelmaking*, Tohoku University Press, (2010).
- 8) F. Neumann, H. Schenck, W. Patterson: *Giesserei*, **23** (1959), 1217.
- 9) C. H. . Lupis, J. . Elliott: *Acta Metallurgica*, **14** (1966), 1019.
- 10) K. T. Jacob, C. B. Alcock: *Acta Metallurgica*, **20** (1972), 221.
- 11) A. R. Miedema, F. R. de Boer, R. Boom: *Calphad*, **1** (1977), 341.
- 12) A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. de Châtel, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema: *Calphad*, **7** (1983), 51.
- 13) J. Hafner, J. Hafner: *From Hamiltonians to Phase Diagrams*, (1987).
- 14) S. Ueno, Y. Waseda: *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, **52** (1988), 204.
- 15) S. Ueno, Y. Waseda: *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, **51** (1987), 208.
- 16) S. Ueno, Y. Waseda, T. Jacob, Tamaki: *Steel Res.*, **59** (1988), 474.
- 17) N. Ånmark, A. Karasev, P. Jönsson: *Materials*, **8** (2015), 751.
- 18) T. Katoh, S. Abeyama, A. Kimura, S. Nakamura: *DENKI-SEIKO*, **53** (1982), 195.
- 19) H. Yaguchi, N. Onodera: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, **28** (1988), 1051.
- 20) E. Costa, N. Luiz, M. da Silva, A. Machado, E. Ezugwu: *Industrial Lubrication and Tribology*, **63** (2011), 420.
- 21) T. Y. Tien, R. J. Martin, L. H. Van Vlack: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **242** (1968), 2153.
- 22) N. E. Luiz, Á. R. Machado: *Proc Institution Mech Eng Part B J Eng Manuf*, **222** (2008), 347.
- 23) K. Ogino, K. Nogi, O. Yamase: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, **23** (1983), 234.

- 24) K. Nogi, K. Ogino: *Canadian Metallurgical Quarterly*, **22** (1983), 19.
- 25) S. Garber: *Journal of the Iron and Steel Institute*, **181** (1955), 291.
- 26) H. Ono, H. Fukagawa, K. Morita, N. Sano: *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1996** (1996), 848.
- 27) S.-J. Kim, S. Ueda, S. Kitamura: *Current advances in materials and processes*, **28** (2015), 668.
- 28) F. Ishii, Ban-ya S, T. Fuwa: *Tetsu to Hagane*, **68** (1982), 946.
- 29) Y. Wanibe, K. Sawada, T. Fujisawa, H. Sakao: *Tetsu to Hagane*, **66** (1980), 1468.
- 30) A. Okayama, T. Nishi: *Proceedings of the Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, (2012).
- 31) M. Green: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **119** (2013), 256.
- 32) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen: *Calphad*, **26** (2002), 189.
- 33) C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen: *Calphad*, **33** (2009), 295.
- 34) C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A. Ende: *Calphad*, (2016), DOI 10.1016/j.calphad.2016.07.004.
- 35) T. Ashino, K. Takada, K. Hirokawa: *Analytica Chimica Acta*, **297** (1994), 443.
- 36) T. Ashino, K. Takada: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** (1996), 577.
- 37) S. Ueno, Y. Waseda: *Journal of Japan Institute of Metals and Materials*, **50** (1986), 788.
- 38) Oikawa, Ohtani, Ishida, Nishizawa: *ISIJ International*, **35** (1995), 402.
- 39) G. Tripathi, S. Ueda, K. Morita: *CAMP-ISIJ*, **28** (2015), 605.
- 40) G. Tripathi, K. Morita: *Asia Steel 2015 Proceedings*, (2015), 202.
- 41) A. Pelton, P. Chartrand: *Metallurgical Mater Transactions*, **32** (2001), 1355.
- 42) G. Lambotte, P. Chartrand: *J Chem Thermodyn*, **43** (2011), 1678.
- 43) Z. Shibata: *Tech. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **7** (1928), 279.
- 44) G. S. Mann, Van V. H. Vlack: *Metallurgical Transactions B*, **8** (1977), 53.
- 45) H. Ipsen, K. L. Komarek: *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **105** (1974), 1344.
- 46) Y.-B. Kang: *Calphad*, **34** (2010), 232.
- 47) P. Y. Chevalier, Fischer-, Marbeuf: *Thermochimica Acta*, **223** (1993), 51.
- 48) C. Bale, A. Pelton: *Metallurgical Transactions*, **21** (1990), 1997.

- 49) H. Itoh, M. Hino, S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 623.
- 50) D. Lindström, D. Sichen: *Steel Res Int*, **84** (2013), 48.
- 51) H. Sugita, T. Adachi, S. Yamaguchi, T. Nagahata, S. Tsujita: *Tetsu-to-hagane*, **62** (1976), S530.
- 52) S. Hosohara, Y. Kato, H. Nakato, K. Sorimachi: *Tetsu-to-Hagane*, **88** (2002), 129.
- 53) K. Nakanishi, A. Ejima, T. Suzuki, F. Sudo: *Tetsu-to-Hagane*, **64** (1978), 1323.
- 54) J. Gran, D. Sichen: *Metallurgical Mater Transactions B*, **42** (2011), 921.
- 55) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980).
- 56) J. Qin, S. Pan, Y. Qi, T. Gu: *J Non-cryst Solids*, **433** (2016), 31.
- 57) J. Han, W. Wang, C. Wang, Y. Wang, X. Liu, Z.-K. Liu: *Fluid Phase Equilibria*, **360** (2013), 44.
- 58) D. Stroud: *Phys Rev B*, **7** (1973), 4405.
- 59) I. H. Umar, A. Meyer, M. Watabe, W. H. Young: *J Phys F Metal Phys*, **4** (1974), 1691.
- 60) N. E. Dubinin, A. A. Yuryev, N. A. Vatolin: *Thermochimica Acta*, **316** (1998), 123.
- 61) N. E. Dubinin, T. V. Trefilova, N. A. Vatolin: *International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Metal Technologies*, (2002).
- 62) G. M. Bhuiyan, A. Z. Ahmed: *Physica B: Condensed Matter*, **390** (2007), 377.
- 63) M. Kasem, G. M. Bhuiyan, M. Maruf: *J Chem Phys*, **143** (2015), 034503.
- 64) N. E. Dubinin, L. D. Son, N. A. Vatolin: *J Phys Condens Matter*, **20** (2008), 114111.
- 65) N. E. Dubinin: *Journal of Physics: Conference Series*, **144** (2009), 012115.
- 66) N. E. Dubinin, N. A. Vatolin: *Doklady Physics*, **61** (2016), 527.
- 67) J. M. Wills, W. A. Harrison: *Physical Review B*, **28** (1983), 4363.
- 68) C. Hausleitner, J. Hafner: *Phys Rev B*, **45** (1992), 115.
- 69) C. Hausleitner, J. Hafner: *Phys Rev B*, **45** (1992), 128.
- 70) A. Santos, L. M. de Haro, S. B. Yuste: *The Journal of Chemical Physics*, **122** (2005), 024514.
- 71) A. Santos, L. M. de Haro, S. B. Yuste: *J Chem Phys*, **132** (2010), 204506.
- 72) R. Fantoni, A. Santos: *Physical Review E*, **84** (2011), 041201.
- 73) W. Harrison, J. Wills: *Phys Rev B*, **25** (1982), 5007.
- 74) W. Harrison: *Elementary Electronic Structure*, Worldscientific, (2004).
- 75) J. Weeks, D. Chandler, H. Andersen: *The Journal of Chemical Physics*, **54** (1971), 5237.
- 76) M. Hillert: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, (2007) 64.
- 77) R. Fantoni, A. Santos: *J Chem Phys*, **140** (2014), 244513.

- 78) Y. Waseda: *Prog Mater Sci*, **26** (1981), 1.
- 79) Y. Waseda: *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, (1980).
- 80) J. L. Bretonnet, G. M. Bhuiyan, M. Silbert: *J Phys Condens Matter*, **4** (1992), 5359.
- 81) W. Jank, C. Hausleitner, J. Hafner: *J Phys Condens Matter*, **3** (1991), 4477.
- 82) N. Jakse, J.-F. Wax, J. L. Bretonnet, A. Pasturel: *J Non-cryst Solids*, **205** (1996), 434.
- 83) K. C. H. Kumar, P. Wollaiits, L. Delaey: *Calphad*, **18** (1994), 223.
- 84) K. C. Kumar, V. Raghavan: *Calphad*, **15** (1991), 307.
- 85) W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **35** (2010), 125.
- 86) W. Huang: *Calphad*, **13** (1989), 243.
- 87) A. F. Guillermet: *Calphad*, **13** (1989), 1.
- 88) G. Ghosh: *J Phase Equilib*, **23** (2002), 310.
- 89) B.-J. Lee: *Metallurgical Transactions A*, **24** (1993), 1919.
- 90) W. Huang: *Calphad*, **13** (1989), 231.
- 91) W. Huang: *Calphad*, **15** (1991), 195.
- 92) I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand: *Thermochemical Database for Light Metal Alloys*, European Commission, EUR 18499 EN, Luxembourg, (1998).
- 93) G. Cacciamani, R. Ferro, I. Ansara, N. Dupin: *Intermetallics*, **8** (2000), 213.
- 94) C. Guo, Z. Du: *Intermetallics*, **13** (2005), 525.
- 95) P. Gustafson: *Calphad*, **12** (1988), 277.
- 96) E. Kabanova, V. Kuznetsov, G. Zhmurko: *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **84** (2010), 755.
- 97) K. Santhy, K. C. Kumar: *Journal of Alloys and Compounds*, **619** (2015), 733.
- 98) Z. Li, H. Mao, P. Korzhavyi, M. Selleby: *Calphad*, **52** (2016), 1.
- 99) J. Bratberg, B. Sundman: *Journal of Phase Equilibria*, **24** (2003), 495.
- 100) L. Byeong-Joo: *Calphad*, **17** (1993), 251.
- 101) L. Shi, D. Papaconstantopoulos: *Physical Review B*, **70** (2004), 205101.
- 102) H. Andersen, D. Chandler, J. Weeks: *J Chem Phys*, **56** (1972), 3812.
- 103) F. Lado: *Molecular Physics*, **52** (1984), 871.
- 104) M. Winn, G. Kahl: *Journal of Chemical Physics*, **100** (1994), 7836.
- 105) J. Revels, M. Lubin, T. Papamarkou: *arXiv*, 1607.07892 (2016).
- 106) E.N. Economou: *Green's Function in Quantum Physics*, Springer (1983), 357.

謝辞

まず始めに、修士課程と博士課程の6年間に渡り指導教員として常に適切なご指導を頂きました森田一樹教授に心より感謝いたします。大変興味深い研究テーマに携わらせて頂き、研究の醍醐味の片鱗に触れられた思いです。

また吉川健准教授には、論文の共著者および本論文の副査として貴重なご指導を頂きました他、研究活動や学生生活においても大変お世話になりました。心より感謝いたします。

木村薫教授には過去に卒業論文の指導教員としてお世話になり、今回こうして本論文の副査として再びご指導頂けることになり大変嬉しく思います。暖かいご指導に心より感謝いたします。

伊藤公久教授、松浦宏行准教授には、本論文の副査として貴重なご助言を多数頂きました。心より感謝いたします。

新日鐵住金株式会社の西隆之様、岡山敦様には、共同研究者として様々な面よりご支援頂きました。心より感謝いたします。

白山栄助教、徳光和人助教、木村久雄様、江口敬祐様、中屋直美様には、研究活動におきまして多大なご協力を頂きました。心より感謝いたします。

鈴木駿平様には、本論文の実験手法の基礎の確立者、そして論文の共著者として、大変お世話になりました。心より感謝いたします。

松木優一氏には、相互作用パラメータの測定を行って頂き、論文の共著者として大変お世話になりました。心より感謝いたします。

最後になりましたが、山田素行様、李亜瓊博士、陳誌遠博士、王燁博士、金永宰博士、游毓鑾博士、鳴海大翔博士、石井誠様、任永生氏、ゴウロウ・トリバシ氏、汪涵氏、北野遼氏、楯宗幸氏、藤田清香氏、榊田俊也氏、川本亮介氏、村井朱光氏、深田恒氏、三井洋平氏、永田風彦氏、前河智之氏、八馬健太氏、何宣逸氏、羅中元氏、青木穂高氏、水谷智洋氏、ガルシア・ロレーナ氏、井上翔太氏、竹内義貴氏、中島彰子氏をはじめとする材料製造・循環材料研究室の皆様には、研究室生活におきまして様々な面で協力して頂きました。心より感謝いたします。