

## 論文の内容の要旨

論文題目 溶鉄中微量元素の熱力学的性質の測定と理論予測

氏名 上田 駿

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。溶鉄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、適用できる範囲が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。



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

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。

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

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

$$\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cr}} = 1.5 \pm 0.7,$$

$$\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mn}} = -3.04 \pm 0.04,$$

$$\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Cu}} = -9.9 \pm 0.5, \quad \rho_{\text{Te}}^{\text{Cu}} = 50 \pm 20,$$

$$\epsilon_{\text{Te}}^{\text{Mo}} = 19 \pm 2$$

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、**エラー! 参照元が見つかりません。** および **エラー! 参照元が見つかりません。** 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。



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

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。