



Title	化学反応を伴う溶融金属：溶融・固体酸化物間の界面現象
Author(s)	後藤，弘樹
Citation	大阪大学，2016，博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59601">https://hdl.handle.net/11094/59601</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 後 藤 弘 樹 )

論文題名

化学反応を伴う熔融金属－熔融・固体酸化物間の界面現象

## 論文内容の要旨

材料製造プロセスには様々な異相界面が存在する．その中でも熔融金属-熔融酸化物あるいは熔融金属-固体酸化物間の界面物性は特に理解が遅れており反応効率向上の障害となっている．その理由はこれらの界面間には常に両相間で原子のやり取り，即ち原子レベルでの「化学反応」が生じ，その結果界面物性が敏感に変化するためである．そのためこの界面物性は，界面自由エネルギーの測定手法確立という実験面，界面現象の把握および界面現象を記述可能な物理モデル構築という理論面の双方において未成熟な状態にある．本研究では熔融金属-熔融・固体酸化物間の界面物性理解を進める基礎研究として，界面での原子の挙動把握，界面自由エネルギーの高精度測定および界面現象を記述する物理モデル構築の観点から以下に挙げた「界面にて生じる化学反応のために理解が困難な熔融金属-熔融・固体酸化物間の界面現象」の4つの事象を選択し，第2章～第5章の各章にてそれぞれの界面現象の理解と解明を試みた．

- ・ 溶鉄と熔融スラグとが接触した際に観察される界面自由エネルギーが一度最終平衡値よりも減少してから回復して最終平衡値に至るといった経時変化の挙動の解析
- ・ 保持容器からの汚染を排除した溶鉄-熔融スラグ間の界面自由エネルギーの測定手法の開発
- ・ 熔融金属-固体酸化物間の界面現象を記述可能な物理モデル構築のための同濡れ性を支配する因子の特定
- ・ 熔融金属-固体酸化物間の界面自由エネルギーを利用した化学反応の制御

本論文は以下の6章で構成される．

第1章では，本論文で取り扱う4つの界面現象の課題を提示しつつ本研究の背景，目的および構成を示した．

第2章では，特定の溶鉄と熔融スラグとが接触した際に観察される，両相間の界面自由エネルギーが最終平衡値よりも大きく減少した後に回復して平衡値に至るといった複雑な動的減少挙動の機構解明を試みた．種々の組成の溶鉄と熔融スラグを用いて界面自由エネルギーの経時変化測定を行った結果，既存の理論では界面自由エネルギーの減少挙動が説明できないことが判明した．これを受けて新たなモデルとして「界面における酸素の過剰吸着モデル」を提唱した．このモデルに基づきスラグからの酸素の供給と界面での酸素の吸着・脱離反応，鉄中の酸素の拡散および鉄中Alによる界面酸素の消費反応を考慮すると，得られた実験結果を整理・分類できることがわかった．

第3章では，試料保持容器と試料との反応を回避するために行われる国際宇宙ステーションでの二重浮遊液滴振動法による溶鉄-熔融スラグ間界面自由エネルギー測定実験の予備研究として，溶鉄-熔融スラグ二重層液滴試料の作製と被覆挙動調査を試みた．結果として本来熔融スラグは組成に関わらず溶鉄との濡れ性が良好であるが，高炉スラグと溶鉄からなる二重層液滴試料は得られず，熔融スラグの中に溶鉄と二重層液滴を作らないものが存在することを見出した．さらに熱力学的シミュレーションを併せて行い，その結果が妥当であることを示した．

第4章では，多数の因子に複雑に影響されるため界面現象を的確に表現可能な物理モデルが存在しなかった熔融金属-固体酸化物間の濡れ性に対し，その濡れ性に最も支配的な因子を特定するためにニューラルネットワーク計算を用いて熔融金属-固体酸化物間の接触角の推算式作成を試みた．計算の結果，既存の物理モデルより高精度で熔融金属-固体酸化物間の接触角を推算できる推算式を得た．またこの推算式から熔融金属-固体酸化物間の接触角を強く支配する可能性が高い因子として，熔融金属への固体酸化物の溶解反応の自由エネルギー変化を特定した．

第5章では，熔融金属-固体酸化物間界面物性の基礎研究の一環として溶鉄-固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーを利用して，熔融Fe-Al合金と固体アルミナを接触させて窒素雰囲気にする手法で，溶鉄-固体アルミナ界面にAlNを結晶成長させることを試みた．その結果溶鉄-固体アルミナの界面に様々な形態のAlN，特に大量の針状結晶を得ることに成功した．AlNが鉄-アルミナ間の界面自由エネルギーを緩和するために生成するならば鉄-アルミナ界面を覆う板状に生成すると想定されるが，そうならなかった理由としてAlN生成と同時に鉄-アルミナ界面のアルミナ側に窒素が溶解したため，溶鉄-固体アルミナ間の界面自由エネルギーの緩和が生じていた可能性を挙げた．

第6章は，本論文の総括とした．

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 後 藤 弘 樹 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	田中 敏宏
	副 査	教 授	藤井 英俊
	副 査	教 授	竹内 栄一
	副 査	教 授	宇都宮 裕

論文審査の結果の要旨

材料製造プロセスには様々な異相界面が出現するが、本論文において取り上げている熔融金属 - 熔融酸化物および熔融金属-固体酸化物系の高温界面では化学反応が生じるという特徴を有している。材料プロセスの反応効率の向上や界面現象の活用のためには熔融金属-熔融あるいは固体酸化物間の界面自由エネルギーの制御が重要となる場合が多くあり、界面現象のより深い理解が求められている。しかしながら熔融金属-熔融酸化物・固体酸化物間の界面では接触しただけで金属と酸化物という化学結合種の異なる2相間を跨ぐ原子・イオンの移動が発生し、非平衡の際には界面自由エネルギーが経時変化する場合も生じ、その機構はいまだ十分に解明されていないなど、界面現象把握のために解決すべき課題は今なお多く残されている。本論文は、熔融金属-熔融酸化物または固体酸化物間の界面現象の解明を目指して行った研究成果をまとめたものであり、得られた結果は以下の通りである。

1. 界面にて化学反応が生じる際、特定の溶鉄 - 熔融スラグを接触させると両相間の界面自由エネルギーが一度減少した後に回復するという挙動が見られる。本研究では種々の組成の溶鉄-熔融スラグに対して界面自由エネルギーの経時変化を測定した結果、界面に吸着しやすい性質を有する酸素の濃度が吸着・脱着反応により変化するために界面自由エネルギーの減少・回復挙動が生じるとする「界面における酸素の過剰吸着モデル」を提唱している。このモデルに基づいて、酸化還元反応が生じる系や熔融スラグの粘度を変化させた系における界面自由エネルギーの動的変化について実験結果を説明できることを明らかにしている。
2. 保持容器と試料との間の反応に起因する界面自由エネルギーの測定精度の低下を回避するため、国際宇宙ステーションにて溶鉄-熔融スラグ間の界面自由エネルギー測定が予定されているが、浮遊熔融時に二重層液滴が得られるような組成を予め決定するために、熔融スラグによる溶鉄の被覆挙動を調査している。その結果、熔融時に溶接用フラックスは溶鉄を被覆するのに対し、高炉スラグは完全に溶鉄を覆わないことを見出し、濡れ性の良いとされる溶鉄-熔融スラグの組み合わせであっても、二重層液滴が得られるとは限らないことを明らかにしている。また、二重層が形成される要因として溶鉄中の酸素濃度が影響する可能性があることを見出している。
3. 様々な因子が複雑に影響するために高精度で推算可能な物理モデルが存在しなかった熔融金属-固体酸化物間の接触角の推算に対してニューラルネットワークの適用を試みている。その結果、高精度な熔融金属-固体酸化物間の接触角の推算式が得られ、その回帰式から接触角を主に支配する因子は、熔融金属中へ固体酸化物の構成成分が溶解する際の反応の標準生成自由エネルギー変化であることを見出している。
4. 溶鉄-固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーに対して、その界面自由エネルギーを緩和するために溶鉄-アルミナ界面にAINが生成するという考えに基づいてAINの結晶成長を試みている。その結果、窒素雰囲気中の熔融Fe-Al合金と固体アルミナの界面においてAINを結晶成長させることに成功している。また生成したAINの結晶の形態観察ならびに界面における構成成分の濃度分析から、溶鉄-固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーの緩和はAINの結晶成長だけでなく、界面のアルミナ側に窒素が固溶することによっても生じる可能性を見出している。

以上のように、本研究では熔融金属-熔融酸化物あるいは固体酸化物間の界面現象について、化学反応を伴う際の界面自由エネルギーの低下・回復の機構、溶鉄 - 熔融スラグの二重液滴形成の有無の要因、熔融金属 - 固体酸化物の接触角を支配する主たる因子、溶鉄 - 固体アルミナ間の高い界面自由エネルギーを緩和することを利用したAIN結晶成長の可能性を明らかにしている。

本論文は熔融金属 - 熔融酸化物あるいは固体酸化物間の界面物性を利用した材料プロセスの高機能化に寄与できる新たな知見を多数含んでおり、材料工学分野の発展に貢献するところが大きい。よって、本論文は学位論文として価値あるものと認める。