

論文審査の結果の要旨

氏名 徐 沅 鉀

本論文は、実験で測定が難しい高温での酸化物系融体及びハロゲン化物系融体の構造や熱力学的性質の分子動力学法による計算法を提案し、計算した構造や熱力学的性質をもとに系の状態図の予測を行った研究であり、7章からなる。

第1章は序論であり、コンピュータシミュレーション法による物質の物理化学的性質の計算可能性について検討し、本研究で用いた分子動力学法と他のシミュレーション法と比較検討し、分子動力学法による本研究を行う背景、目的について述べている。

第2章では分子動力学計算の特徴について検討し、本研究で用いたポテンシャルエネルギーの計算、運動方程式の数値解析、温度及び圧力の制御などの分子動力学法の計算方法について述べている。

第3章では、鉄鋼製錬における高塩基度の酸化バリウムを含むフラックスの熱力学的性質及び状態図を、分子動力学法を用いて計算し、分子動力学法の状態図計算への適用可能性について検討している。1400~3000K で組成の関数として CaO-CaF₂、BaO-CaO 及び BaO-CaF₂ 系の混合のエンタルピー変化を計算し、計算した BaO-CaF₂ 系状態図から BaO 飽和領域での液相線温度は CaF₂ の添加によって急激に減少することを明らかにした。また、BaO-CaF₂ 系の計算結果から融体は 50 mol% BaO で安定化することを示し、BaO-CaF₂ 系において BaO-CaF₂ のような中間化合物の生成可能性を見出している。計算により得た熱力学的パラメータをもとに CaO-CaF₂、BaO-CaO 及び BaO-CaF₂ 系の状態図を計算して得ている。

第4章では分子動力学法を用いて 1400~3000K での CaO-SiO₂ 及び FeO-SiO₂ 系の構造、物性及び物理化学的性質を計算し、得られた計算状態図についての検討結果について述べている。CaO-SiO₂ 及び FeO-SiO₂ 系融体の二体相関関数及び融体の構造的性質を分子動力学法で評価し、既往の測定結果とよく一致した計算結果を得ている。また、CaO-SiO₂ 及び FeO-SiO₂ 系の混合の Gibbs エネルギー変化から、CaO-SiO₂ 及び FeO-SiO₂ 系の SiO₂ 飽和領域で二液相共存領域が存在することを計算で明らかにした。これらより熱力学的性質から計算した CaO-SiO₂ 及び FeO-SiO₂ 系状態図についての検討結果を述べている。

第5章では実験的に測定が難しい低融点、高蒸気圧の金属ハロゲン化物系融体の反応挙動・機構を予測するために必要となる、鉄、鉛及び亜鉛の塩化物の熱力学的性質、融体の構造的性質などについて分子動力学法を用いて検討した結果について述べている。 ZnCl_2 及び FeCl_2 融体では ZnCl_4^{2-} 及び FeCl_4^{2-} のようなイオン錯合体が存在する可能性を示すが、 PbCl_2 融体では、 Pb 及び Cl イオン間はイオン錯合体形成の可能性はなく、 Pb 及び Cl イオンはランダムに配置することを示している。また、塩化物融体中 ZnCl_2 及び FeCl_2 のネットワーク構造を調べるため、各塩化物二元系の塩素種の割合を計算し、 PbCl_2 - ZnCl_2 及び FeCl_2 - PbCl_2 系融体中で PbCl_2 はネットワークモディファイアーの役割を担うことを明確にした。分子動力学法で計算した塩化物二元系の構造及び熱力学的パラメータをもとに、実験的に測定が難しい PbCl_2 - ZnCl_2 系、 FeCl_2 - PbCl_2 系、および FeCl_2 - ZnCl_2 系の計算状態図を得ている。

第6章では第3章から第5章で得た計算結果をもとに、各酸化物及びハロゲン化物系の分子動力学法による融体構造、輸送現象論的性質及び熱力学的性質の計算について検討した結果について述べている。複雑なイオン間相互作用をもつ場合の正確な状態図予測のために、(1)三体間ポテンシャル及び多体間ポテンシャル項を適用することによるポテンシャルエネルギーの計算、(2)角度依存性項を含むポテンシャルエネルギーの計算、(3)ポテンシャルモデルのパラメータの非経験的方法による決定の3点を指摘し、多元系で適用できる分子動力学計算法の開発を提案している。

第7章では本論文の統括である。

以上のように、本論文では最適化したポテンシャルモデルをもとに実験的に測定が難しい高温での酸化物系融体、及び低融点、高蒸気圧の塩化物系融体の熱力学的及び構造的性質の分子動力学計算による評価法を提案し、状態図の推定に分子動力学計算が有用であることを明らかにし、計算状態図に関する重要な知見を得ており、本研究の成果はマテリアルプロセス工学への寄与が大きい。

なお、本論文第3章は月橋文孝、周棟宏、第4章は、月橋文孝、第5章は月橋文孝、松浦宏行との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（科学）の学位の学位請求論文として合格と認められ、博士（科学）の学位を授与できると認める。