

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 三田和哲

経済性、大量生産性等に優れるため、自動車等に大量に使用されている合金化亜鉛めっき鋼板は、その合金層を構成する金属間化合物相についての熱力学的性質が知られていないため、その合金層の生成等に関する研究は、現象論的なものが主体となっており、活量等の熱力学的性質に関する研究が求められている。

本研究では、Fe-Zn 二元系および Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物と平衡する Zn 蒸気圧を精密に測定し、今まで知られていなかったこれら化合物の熱力学的性質を明らかにしたものであり、全 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、Fe-Zn 二元系および Fe-Zn-Al 三元系に関する熱力学的研究の総括を行い、低温であるために平衡に至までの時間がかかるために、この系の熱力学的性質は、必ずしも適切に記述されていないことを明らかにするとともに、これらを明確にするものの重要性について述べた。

第 2 章では、石英管内に真空封入し、所定の時間熱処理を行うことにより従来作成が困難とされた 4 種類の Fe-Zn 二元系金属間化合物相 (Γ , Γ_1 , δ_1 , ζ) の、酸化、蒸発損失なく、合成した。熱処理時間を評価した結果、Fe-Zn 二元系金属間化合物相は、1123K で 48 時間保持した後、723K で 200 時間以上保持することにより、平衡相が得られることが明らかとなった。

第 3 章では、二種類の異なった機構 (①セルホルダー一部を水平移動させるもの、②セルホルダー一部を回転させるもの) を持つ二重化クヌードセンサー質量分析装置を試作し、蒸気圧測定を試みた。その結果、いずれの装置でも高い精度で金属間化合物試料と平衡する Zn 蒸気圧の測定が可能であることがわかった。また、②の機構を持つ装置では、測定時の真空度を 10^{-4} Pa まで上げ、2つのセルの温度差を小さくしたことにより、Zn 平衡蒸気圧のわずかな差を評価するのに十分な精度が得られた。

第 4 章では、Fe-Zn 二元系金属間化合物の二相共存域組成を持つ試料と平衡する Zn 蒸気圧を測定し、623~698K における Zn 活量を求めた。また、 δ_1 単相領域における Zn 活量の組成依存性を調べることにより、従来単相とされてきた δ_1 相が、 δ_{1k} , δ_{1p} の二相に分離していることがわかった。

得られた Zn 活量データから、Fe-Zn 二元系における 623~698K の Fe 活量を計算した。

第 5 章では、Fe-Zn-Al 三元系において、Zn を 80wt.%以上含む高 Zn 組成域試料を作成し、試料と平衡する Zn 蒸気圧を測定して、Zn 活量を求めた。その結果、Zn 含有率が等しい場合、Fe-Zn 二元系に比べ、Al 含有率が高くなるに従い、Zn 活量が上昇することが明らかとなった。

また、Fe-Al 二元系金属間化合物試料を作成し、得られた試料に Zn を固溶させることにより、Zn 含有率 15wt.%以下の Fe-Zn-Al 三元系試料を作成した。そして、作成した試料と平衡する Zn 蒸気圧を測定し、Zn 活量を求めた。その結果、当該組成域の Zn 活量は、比較的 low Zn 濃度で Zn 液相と平衡するため、Zn 活量の組成変化が大きいことがわかった。

Fe-Zn-Al 三元系 δ_1 相領域内における Zn 活量を調べ、状態図を検討した。その結果、 δ_1 相は三元系においても、二元系と同様、 δ_{1k} 及び δ_{1p} の二相に分離していることが明らかとなった。

第6章では、副格子モデルを用いて Fe-Zn 二元系金属間化合物相のモデル化を行った。また、各化合物相と平衡する Zn 蒸気圧の実測値を用いて各相の Gibbs 自由エネルギーを決定し、Fe-Zn 二元系状態図の計算を行った。 δ_1 相領域における Zn 活量の組成依存性検討結果から、 δ_1 相は δ_{1k} 、 δ_{1p} の二相として Fe-Zn 二元系状態図を計算した。

第7章では、第6章までに得られた結果を、実プロセスにおける金属間化合物相の生成反応について、熱力学的な立場から考察を行った。

Fe-Zn 二元系準安定状態図を計算し、亜鉛めっき鋼板の表面層の生成プロセスについて考察を行った。その結果、 δ_{1p} 相は Fe を過飽和に固溶することにより広い範囲で準安定であり、亜鉛めっき鋼板の表面層の主生成相となることが理解できた。

また、第4章で得られた化合物相と平衡する亜鉛蒸気圧から、亜鉛めっき鋼板表面層からの亜鉛の蒸発速度を計算した。この結果を用いて、実回収試験プロセスの結果を説明し、適当な条件を提案した。

第8章は、本論文の総括である。

以上を要するに、本論文では、工業的に重要な系である Fe-Zn 二元系及び Fe-Zn-Al 三元系に存在する各金属間化合物相と平衡する Zn 蒸気圧を測定し、Zn 活量を得たことにより、合金化亜鉛めっき鋼板の表面層の生成プロセス、及びこれら鋼板スクラップからの Zn の脱離プロセスについて熱力学的な立場から考察を行ったもので、金属製錬工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。