

## 審査の結果の要旨

氏名 永井 崇

近年、鉄鋼業においても廃棄スラグの軽減、省エネルギー・省資源など環境負荷が小さい環境調和型のプロセスの開発が重要となっている。プロセスの改良や開発には、熱力学諸量が必要となる。本論文では特に鉄鋼業の脱リンプロセスの最適化を目標として、それに必要となる炭素飽和鉄中のリンおよび脱リン反応の生成物のカルシウム-リン酸化合物の熱力学諸量を明らかにしている。これらの熱力学諸量は、化学平衡-化学分析法などの古典的な測定法を用いて見積もられてきたが、測定手法や研究者間で大きな差が見られ、測定誤差も大きくプロセスの最適化に用いることはできない。本研究では、高温での新しい熱力学諸量の測定方法としてダブルクヌーセンサー-質量分析法が開発した。この手法を用いて炭素飽和鉄中のリンの熱力学諸量を明らかにしている。本論文では、この手法を世界ではじめて酸化物系の熱力学測定に応用しカルシウム-リン酸化合物の熱力学諸量を明らかにしている。さらに、ダブルクヌーセンサー-質量分析法の熱力学諸量の測定の可能性を広げるべく、雰囲気制御型ダブルクヌーセンサー-質量分析装置の試作を行いその可能性について検討している。本論文は以下の6章よりなる。

第1章では、鉄鋼業における脱リンプロセスの現状およびプロセス開発・改良に必要な熱力学データに関する過去の研究についてまとめ、新しい熱力学データの測定方法の開発の必要性について論じ、本研究の位置付けと目的を明確化している。

第2章では、ダブルクヌーセンサー-質量分析法により炭素飽和鉄中のリンと平衡する $P_2$  圧力の測定を行い、炭素飽和鉄中のリンの活量、活量係数および鉄中のリンと炭素の相互作用係数を明らかにしている。ダブルクヌーセンサー-質量分析法を用いることで従来の手法では、ほとんど行なわれてこなかった本来の脱リン反応に近い測定条件(鉄中のリン濃度や温度)での熱力学測定に成功している。また、過去の他の手法による測定値を比較・検討し、ダブルクヌーセンサー-質量分析法による熱力学測定が極めて有効であることを明らかにしている。

第3章では、カルシウム-リン酸化合物の熱力学測定の標準試料として使用するリン化クロム( $Cr_3P$ )の熱力学測定をダブルクヌーセンサー-質量分析法を用いて行い、リン化クロムの生成自由エネルギーを明らかにしている。

第4章では、ダブルクヌーセンサー-質量分析法を用いて  $CaO-P_2O_5$  系酸化物の熱力学測定を行い、脱リン反応の生成物であるテトラカルシウムフォスフェイト ( $(CaO)_4P_2O_5$ ) およびトリカルシウムフォスフェイト ( $(CaO)_3P_2O_5$ ) の熱力学諸量を明らかにしている。過去の研究との比較検討を行い、ダブルクヌーセンサー-質量分析法を用いた酸化物の熱力学測定が可能であることを実証している。さらに第2章で得た結果とあわせて、現状の脱リ

ンプロセスについて考察している。

第5章では、雰囲気制御型ダブルクヌーセンサー-ダブルクヌーセン質量分析装置を設計・試作し、同装置による熱力学測定の可能性について検討している。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、ダブルクヌーセンサー-質量分析法を用いて、鉄鋼業の脱リンプロセスの最適化に必要となる炭素飽和鉄中のリンおよび脱リン反応の生成物のカルシウム-リン酸化合物の熱力学諸量を明らかにし、この手法が、金属合金、金属間化合物および酸化物のいずれの熱力学測定においても有効な手法であることを実証している。これら一連の研究成果は、鉄鋼業や非鉄金属業をはじめとする高温精錬プロセスの改良・開発に必要不可欠な熱力学諸量の測定に応用することが可能であり、材料工学の発展に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。