

## 審査の結果の要旨

氏名 韓 雄熙

希土類金属は超高性能バッテリーの負極物質、超高性能ネオジウム磁石など工業的に広い分野で用いられており、資源が偏在することもあるリサイクルプロセスの研究および開発が進んでいる。また、鉄鋼における新たな組織形成添加剤としても検討されており、希土類金属を工業的に製造、利用するためには、希土類金属および他の元素等との反応を定量的に理解しなければならない。その際正確な熱力学的数値が必要となる。しかし活性物質として知られている希土類金属は酸素等との親和力が大きく、反応性が高いため過去の熱力学的研究では正確な結果が得られていない可能性があった。本論文は、酸素等の不純物の影響を最小化した超清浄雰囲気下で測定するマルチクヌーセンセル質量分析法を開発し、希土類元素純金属の蒸気圧(Sc、Y、La、Ce)および希土類金属合金(Y-O、Y-Fe、La-Fe 合金)の活量を測定し、得られた結果を用いて熱力学的な妥当性を考察したものである。本論文は以下の7章よりなる。

第1章では、希土類金属の工業的な最近の需要に関して、熱力学的な特性の必要性を調べた。そこで過去に熱力学結果を得るために行った様々な研究方法の特徴、問題点などを調査し、過去の研究の問題点を解決する方法として本研究ではマルチクヌーセンセル質量分析法を開発し、研究の目的を明確している。

第2章では、本研究で用いたマルチクヌーセンセル質量分析法の原理、歴史を説明し、この方法の元になる高温質量分析法、クヌーセンセル法およびシングルクヌーセンセル質量分析法等で用いた希土類金属の熱力学研究より、本研究で用いた測定方法が過去の方法より発展点および長所について論じている。また、本研究で用いたクヌーセンセル質量分析装置および実験方法について説明している。

第3章では、マルチクヌーセンセル質量分析法により活量、蒸気圧が正しく測定されることを検証するため、Fe-Cu 合金中 Cu の活量および Cu-P 合金から蒸発した P<sub>2</sub> の蒸気圧の測定が行っている。この結果、Fe-Cu 合金は、1200 から 1650 K において、 $\gamma$ Fe 固相単相、 $\gamma$ Fe 固相+液相と  $\gamma$ Fe 固相+Cu 固相の二相共存、液相単相の相領域で Cu の活量変化を明らかにしている。次は、Cu-P 合金から蒸発した気体は P<sub>2</sub> を 1202 から 1476K まで、Cu 固相、Cu 固相+液相の二相共存および液相単相の相領域で P<sub>2</sub> の蒸気圧を、温度および組成変化について明らかにしている。Fe-Cu および Cu-P 合金の状態図の相平衡関係等について考察を行っている。

第4章では、希土類合金系の活量測定の標準試料として利用するため、純物質の希土類金属が本研究の実験方法で正確に測定されることを確かめるため、Sc、Y、La、Ce の蒸気圧の測定を行っている。標準試料に Cu、Ni を用いて Y の蒸気圧測定を行い、YY

の蒸気圧の関係式を求めている。同様に、Sc の蒸気圧を標準試料 Y と Cu を用いて測定して、また La と Ce の蒸気圧は標準試料 Y を用いて測定を行って Sc、La、Ce の蒸気圧の関係式を求めている。さらに、従来の結果との比較等を行って、結果の正確性について考察を行っている。

第5章では、酸素の固溶度が高い Y を用いて、1473 K から 1573 K まで、 $\alpha\text{Y(s)}$ 、 $\beta\text{Y(s)}$ 、 $\alpha\text{Y(s)}+\beta\text{Y(s)}$  および  $\beta\text{Y(s)}+\text{Y}_2\text{O}_3\text{(s)}$  の二相共存の領域相で Y の測定を行っている。測定の結果については、Y-O 合金に存在している様々な相、温度変化、組成変化に対しての活量変化を明らかにしている。この結果、 $\beta\text{Y(s)}+\text{Y}_2\text{O}_3\text{(s)}$  の二相共存領域で過去の研究結果と比較し、 $\beta\text{Y(s)}/\beta\text{Y(s)}+\text{Y}_2\text{O}_3\text{(s)}$  における平衡酸素分圧、自由エネルギーについて考察している。

第6章では、Y-Fe および La-Fe(s)合金中の活量測定を行っている。Y-Fe 合金は 1473 から 1573 K まで、 $\text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{(s)}+\text{Fe}_{23}\text{Y}_6\text{(s)}$ 、 $\text{Fe}_{23}\text{Y}_6\text{(s)}+\text{Fe}_3\text{Y(s)}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Y(s)}+\text{液相}$ 、 $\text{液相}+\alpha\text{Y(s)}$  の二相共存と液相単相の相領域での Y と Fe の活量の測定を行って、様々な相、温度変化、組成変化に対しての活量変化を明らかにしている。同様に、La-Fe 合金は 1473 から 1598 K まで、 $\gamma\text{Fe}$  固相 + 液相の二相共存の相領域と液相単相で La と Fe の活量の測定を行って、様々な相、温度変化、組成変化に対しての活量変化を明らかにしている。得られた Y-Fe 合金中の Y と Fe の活量および La-Fe 合金中の La と Fe の活量を用いて、様々な方法で熱力学的考察を行っている。

第7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、マルチクヌーセンセル質量分析法を用いて、希土類金属中、Sc、Y、La、Ce の蒸気圧を測定し、Y-O、Y-Fe、La-Fe 合金中の活量を測定し、これらを測定するため様々な実験条件で行って、得られた結果が熱力学的に妥当であることを証明している。これら一連の研究成果は、従来の熱力学の測定方法における誤差になる可能性の問題点を解決し、正確な結果を求めて様々な熱力学的な計算および検証ができる、土類金属系の熱力学研究に要素する研究方法であり、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。