

審査の結果の要旨

氏名 スンカル アフメット セミヒ

本論文は、フェロボロンの新たな溶製プロセスの検討に必要な溶融 Fe-B 基合金および B₂O₃ 含有スラグの熱力学的性質を測定した研究であり、全 5 章よりなる。

第 1 章では、緒言としてフェロボロン合金の溶製法をボロンの資源とともに示し、被還元性の低いボロン原料の問題点を指摘し、生産性の高いプロセス開発の必然性を述べている。また、既往の研究として Fe-B 基合金および B₂O₃ 含有スラグのこれまで報告された熱力学的性質について纏め、それを踏まえて明らかにすべきデータを示し、本研究の目的について述べている。

第 2 章では Fe-B 基合金の熱力学的性質の測定を行っている。本研究では、溶融 Ag をレファレンスマタルとして溶融 Fe-B 基合金と共存させる化学平衡法を採用しているが、測定温度範囲における Ag の B の熱力学的性質をまず明らかにしている。溶融 Ag 中への固体 B の溶解度を測定することにより、1773 K および 1873 K における Ag 中の B の無限希薄状態での固体基準の活量係数 $\gamma_{B \text{ in Ag}}^{\circ}$ を 194 および 172 と求めている。その後、種々の組成の溶融 Fe-B 合金と溶融 Ag とを平衡させ、実験後の Ag 中 B 濃度と上記で得た活量係数の値から溶融 Fe-B 合金中の B の活量を求めることにより、1773 K および 1873 K における Fe-B 二元系溶融合金の熱力学的性質を全液相範囲に調査し、理想溶液より負に偏倚した活量線図であることを明らかにしている。これまで報告のあった Fe 活量測定からの計算値に較べて精度も高く、溶鉄中 B の活量係数や B の自己相互作用係数など重要な基本データも求めている。

引き続き、酸化物の熱炭素還元を考える際に必要な C を加えた 3 元系について 1873 K で検討を行い、Fe-B-C 溶融合金中の B の活量をほぼ全組成範囲で求め等活量線図を示している。また、その熱力学的な図式積分により Fe の活量線図も求め、特に炭素飽和下での測定から同温度での炭素の飽和溶解度を B の濃度関数として示し、B と C の相互作用の大きさを示すパラメータとして $\epsilon_{B \text{ Csad.}}^C = 11.8 \pm 0.4$ を初めて明らかにしている。さらに、第 4 成分として Si の添加の影響も調査し、C の溶解度の変化から、Si の添加がフェロボロン溶製プロセスにおいて C 濃度を低下させることを述べている。

第 3 章では B₂O₃ 含有 2 元系スラグに着目し、BO_{1.5}-MgO 系、BO_{1.5}-CaO 系および BO_{1.5}-SiO₂ 系スラグの熱力学的性質の測定を 1873 K で行っている。当初は CO 雰囲気下での溶融 Fe-B-C 合金との平衡により、実験後のそれぞれの組成と 2 章で明らかにした溶融 Fe-B-C 合金中の B の活量係数からスラグ中の BO_{1.5} の活量を求めていたが、同方法では測定可能なスラグ組成に限界があるため、それぞれの系における高 BO_{1.5} 濃度のスラグについては

Cu-B 合金と平衡させることにより測定を行っている。なお、Cu 中 B の活量係数については、これまでの報告値もばらつきが大きく測定温度でのデータが不足していたため、グラフアイトるつぼ中制御された CO 分圧下で Cu を $\text{BO}_{1.5}$ と熔融平衡させ予め測定を行い、無限希薄状態での Cu 中固体 B の活量係数 $\ln \gamma_B^o = -\frac{10706}{T} + 7.58$ および自己相互作用パラメータ

$$\varepsilon_B^B = -\frac{8485}{T} + 2.54$$
 を得ている。

1873 K での $\text{BO}_{1.5}$ -MgO 系および $\text{BO}_{1.5}$ -CaO 系の測定結果では、双方の系で $\text{BO}_{1.5}$ の活量がモル分率 0.5 近傍で急激に変化し、濃度上昇とともに理想からの偏倚が負から正に転じることが示されている。一方、 $\text{BO}_{1.5}$ - SiO_2 系については全組成範囲を通して理想より負に偏倚し双方の酸化物の親和力が強いことが示されている。なお本系の測定では、平衡する Cu 合金中の Si 濃度が非常に大きくなるため、制御された窒素分圧下で BN 共存させて測定した Si と B の相互作用パラメータについても $\varepsilon_B^{\text{Si}} = -0.61$ および $\rho_B^{\text{Si}} = -14.53$ と予め求めている。

これらの 2 元系スラグの測定結果から、 $\text{BO}_{1.5}$ -MgO 系が $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数を大きくするという観点からフェロボロンの溶製に適していることを明らかにしている。

第 4 章では実際の原料に入る可能性の高い SiO_2 の影響を明らかにするため、 $\text{BO}_{1.5}$ -MgO 系および $\text{BO}_{1.5}$ -CaO 系に SiO_2 を加えた 3 元系スラグの熱力学的性質を 1873 K で測定している。測定方法は 3 章で採用した熔融 Cu と CO 雰囲気下グラフアイトるつぼ中で平衡させる方法で、実験後の B 濃度から $\text{BO}_{1.5}$ の活量を求めている。また、両スラグ系は 2 液相分離領域が存在するため、その組成範囲や共役線もあわせて求めている。 SiO_2 の両 2 元系への添加効果は非常に大きい SiO_2 濃度が小さい場合、 $\text{BO}_{1.5}$ -MgO 系では $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数を大きくするのに対し、 $\text{BO}_{1.5}$ -CaO 系においては、特に高 CaO 領域では逆に $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数を小さくしている。これは CaO が MgO よりも高塩基性であるためと考えられているが、詳細な検討は課題として残されている。

第 5 章では、これらのデータを元に炭素熱還元法によるフェロボロン溶製プロセスの解析を行い、新たなフェロボロン溶製プロセスについて評価を行っている。

第 6 章では、これらを総括し本論文で得られた成果をもとに、今後検討すべき課題を示している。

以上のように、本論文は熔融 Fe-B 基合金および B_2O_3 含有スラグの熱力学的性質を明らかにしたものであり、これらの成果はフェロボロンの新たな溶製プロセス開発のための学術的な基礎知見を与え、フェロアロイ製造技術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。