

氏名(本籍)	うめ　　つ　　よし　　あき 梅　　津　　良　　昭　　(秋田県)
学位の種類	工　　学　　博　　士
学位記番号	工　　博　　第　　3　　9　　0　　号
学位授与年月日	昭　　和　　4　　8　　年　　3　　月　　2　　7　　日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	$PbCl_2 - ZnCl_2$ 熔融塩系に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 江島 辰彦	教授 亀田 満雄
	教授 大谷 正康	教授 矢沢 彬

## 論 文 内 容 要 旨

熔融塩電解による金属の製精錬はもとより、核燃料の再処理、熔融塩増殖炉の開発、熱電池の電解質としての利用や耐熱金属の電析、耐食性被覆の浸透メッキなど、熔融塩の特性を活用した技術開発が近年大いに注目されるようになり、それと対応して熔融塩の諸物性や構造に関する研究が広く行なわれるようになってきた。しかし、一般に融点が高く、蒸気圧の大きな熔融塩は化学的にも活性で、これを対象とした実験には多くの困難が付随するとともに、精度のよい測定結果も得難い。一方、理論的な取り扱いに際しても、単純な系としてではなくアニオンとカチオンからなる多元系として考えねばならず、また、イオン間相互作用においても遠達力である静電力が大きいにより複雑となり、体系化して構造考察を行なうことが困難な場合が多い。近年、高温技術の開発にともない熔融塩に関する研究が広く行なわれるようになってきたが、アルカリ金属の塩を中心とした1価-1価、あるいは1価-2価の混合塩を取り扱った場合がほとんどで、

工業的に問題となる複雑な系についての系統的な研究はその例が極めて少ない。そこで、2価以上の塩の混合物について系統的な研究を進め、構造と物性の関連、諸物性を左右する因子などについての明確な知見を得ようと企図した。本研究は、その手はじめとして熔融 $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 系を対象に、一連の物理的諸性質を測定し、それらの総合的見地から系の構造の変化についての考察を試みたものである。

本研究は、鉛および亜鉛を含む塩化製錬に関する基礎的な資料を与えるのみならず、本系が性質の異なる2種の塩化物混合塩、すなわち、熔融状態で著しい会合性を有すると考えられている $\text{ZnCl}_2$ と、比較的イオン性の強い $\text{PbCl}_2$ からなる二成分系であることから、構造の組成にもなう変化に関する資料を得るという点においても興味が非常に深く、意義のあるものと考えられる。

一般に、本系のような複雑な系の場合、イオン種の物性に及ぼす寄与の度合いが異なることから、一、二の物性の測定結果のみによって系の特性や構造の変化状態を明確に把握することはむずかしい。そこで、本研究では、状態図の決定に始まり、密度、粘性係数、表面張力、超音波の吸収、伝播速度の測定および電気伝導度など一連の物性測定を通して系の構造変化を推察することにした。

第1章の序論では、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、 $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 系の平衡状態図について検討している。本系についてこれまでも平衡状態図が報告されているが、測定者による差違が著しいうえ、実験方法、とくに試料精製法に検討すべき点が含まれているので、これについて特別の考慮をほらい、熱分析、化学分析およびX線回折によって平衡状態図を決定した。とくに $\text{ZnCl}_2$ は吸湿性が著しく、水分の共存下で加熱すると加水分解をおこすことが知られているため、無水塩化水素ガスを用い試料を精製するようにした。以後の各実験で使用した試料は、すべて同様の操作によって精製したものである。得られた平衡状態図は、 $286^\circ\text{C}$ 、 $23\text{ mol } \%$   $\text{PbCl}_2$ に共晶点をもつ共晶型で、 $\text{ZnCl}_2$ および $\text{PbCl}_2$ のピークのみがX線回折図形に観測されたことから、中間化合物の存在はないものと判定した。また、 $40 \sim 50\text{ mol } \%$   $\text{PbCl}_2$ で液相線に屈曲の存在することが認められた。

第3章では、大小2コの白金球を使用したアルキメデス法による密度の測定結果について述べている。各組成において、密度は温度の上昇とともに直線的に減少する傾向を示す。モル体積は全系にわたって加成性からの負の偏倚を示しており、 $20\text{ mol } \%$   $\text{PbCl}_2$ 付近で最小値を示した。また、 $\text{ZnCl}_2 : \text{PbCl}_2 = 1 : 1$ の組成を境にして熱膨張率の組成依存性が変化するのを認めている。

第4章では、本系の電気伝導度、粘性係数および表面張力の測定結果に基づいて組成にもなう構造の変化について考察している。

第1に、易動度の大きいイオン種の電場の下での挙動と対応する量であると考えられる電気伝導度のデータを引用し、その温度依存性について検討を加えた。当量電気伝導度は純  $\text{ZnCl}_2$  では極めて低い値を示すが、 $\text{PbCl}_2$  の添加とともに増加する。いずれの組成において  $\log A$  と  $1/T$  の間に直線関係が成立せず、*Rasch-Heinrichsen* の式を満足しないことがわかった。

第2に、移動しにくい粒子と易動度の大きい粒子の両者の挙動を示す量として粘性係数の測定を行ない、以前に報告されたデータと合わせ、系の構造を推察した。従来、液体金属の粘度の測定に用いられてきた<sup>1)</sup> 回転振動法<sup>2)</sup> の熔融塩系への適用を試みるとともに、 $\text{ZnCl}_2$  に富む粘性の高い組成域に対しては球体引きあげ法を用い、全組成域にわたる粘性の変化を把握するようにした。 $\text{ZnCl}_2$  以外の各組成では粘性係数はアレニウス型の温度依存性を示す。粘性流動の活性化エネルギーは、 $\text{PbCl}_2$  の添加によって著しく減少するが、50 mol% 以上の  $\text{PbCl}_2$  を含む組成域では変化がなく、純  $\text{PbCl}_2$  とほぼ同程度の値を示すことを認めている。これは電気伝導度でみられる変化と同様である。

第3に、最大泡圧法による表面張力の測定結果を引用し、補足測定を行ない、本系の構造の変化を考えた。表面張力はいずれの組成においても温度の上昇にしたがって直線的に減少する。内部の粒子に対して表面の粒子がもつ単位面積あたりの過剰自由エネルギーを表面張力、 $\gamma$ 、すなわち、 $G/a = \gamma$  ( $a$  は表面積、 $G$  は表面自由エネルギー) と考え、単位面積あたりの表面エンタルピー、 $H^s/a$ 、および混合の表面エンタルピー、 $\Delta H^s/a$  を求めた。 $H^s/a$  は、会合性が著しいと考えられる  $\text{ZnCl}_2$  では小さいが、 $\text{PbCl}_2$  では、イオン性が支配的であると考えられるアルカリハライドと同程度の値を示している。50 mol%  $\text{PbCl}_2$  までの組成域では、 $H^s/a$  はさほど大きな変化を示さないが、50~100 mol%  $\text{PbCl}_2$  の組成では、 $\text{PbCl}_2$  の増加とともに急激に増加する。 $\Delta H^s/a$  は全系にわたって負の値を示し、1:1 組成で極小値を示す。

上記諸量の組成および温度依存性から、本系の構造の組成にともなう変化を以下のように推察した。

$\text{ZnCl}_2$  は熔融状態で会合性を有し、固体の構造単位  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ 、およびこれからなる大型アニオン  $(\text{ZnCl}_2)_n \cdot \text{Cl}^-$ 、さらに、電氣的に中性な重合分子  $(\text{ZnCl}_2)_m$  を含むものと考えられる。これらのイオンあるいは分子種のうち不安定なものは温度の上昇とともに熱解離し、微細化されていく。これは  $\text{ZnCl}_2$  の当量電気伝導度、粘性係数およびそれらの温度依存性から容易に推定される。会合性の強い  $\text{ZnCl}_2$  にイオン性の強い  $\text{PbCl}_2$  を添加すると、 $\text{PbCl}_2$  のイオン解離により供給される  $\text{Cl}^-$  イオンによって、 $\text{ZnCl}_2$  のイオン種、分子種の結合の破断が起こり、小型の構造単位へと変化する。重合分子や大型アニオンの微細化によって移動し易い粒子が増加するため、移送の活性化エネルギーが低下する。 $\text{PbCl}_2$  添加量の増加にともなって  $\text{ZnCl}_2$  の会合性は漸次減少するが1:1の組成に至ると解離はほぼ完了し、存在する錯イオンは最小単

位である  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  のみになるものと考えられる。さらに、50 mol% 以上の  $\text{PbCl}_2$  を含む領域では、この錯イオンの安定性も激減し、単位イオンが支配的となってくる。これは移送の活性化エネルギー、熱膨張率、 $H^s/a$  および  $\Delta H^s/a$  などの組成依存性が 50 mol%  $\text{PbCl}_2$  を境にして大きく変化することから容易に推定される。

第5章では、熔融  $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2$  系に対する超音波スペクトロメータの適用について記述している。本法は、有機液体をはじめ、低温の液体に対し広く用いられているものであるが、高温の溶液塩に対する適用はその例が極めて少ない。本研究では、広い周波数域を有するスペクトロメータを試作し、5~90 MHz の範囲で超音波の吸収、伝播速度の測定を試みている。純  $\text{ZnCl}_2$  は  $\text{PbCl}_2$  に比較して著しく大きい吸収を示し、音速の周波数依存性および 50 MHz 付近で緩和現象を示すことを認めている。30 mol% 以上の  $\text{PbCl}_2$  組成域では、測定周波数範囲で緩和現象は観測されず、音速は温度に対して直線的に変化する。吸収係数と音速を用い、断熱近似および音響近似の下で、体積粘性、定容比熱  $C_V$ 、 $C_P/C_V$  ( $C_P$ : 定圧比熱)、等温および断熱圧縮率を算出した。等温圧縮率およびこれから求めた剛体球直径の組成依存性は、 $\text{PbCl}_2$  添加量の増加量とともに減少し、その傾向は第4章において認めた系の構造変化と非常によく対応する。また、 $\text{ZnCl}_2$  に富む組成では、50 MHz 程度の周波数に緩和周波数が存在することを認めている。これは、会合性が強いために生じた大型のイオンや分子種が存在するためであると推定されている。

以上のように、 $\text{ZnCl}_2$  に  $\text{PbCl}_2$  を添加する場合、50 mol%  $\text{PbCl}_2$  までは、イオン性の強い  $\text{PbCl}_2$  から供給される  $\text{Cl}^-$  イオンによって  $\text{ZnCl}_2$  の微細化がおり、種々の錯イオンを形成する。これら錯イオンの安定性は  $\text{PbCl}_2$  量の増加とともに激減し、50 mol%  $\text{PbCl}_2$  以上の組成域ではほとんどが単位イオンに解離するためイオン性を示すものと考えた。

第6章は総括であり、本研究全体の結論を述べている。

## 審査結果の要旨

近年、熔融塩の特性を活用した技術開発が急激な進歩を遂げるようになり、それと呼応して熔融塩の物性や構造の研究に対する要望も高まってきた。しかし、実験上の困難さや理論的取り扱いの複雑さから、実際に問題となるような複雑な系についての研究はその数が極めて少ない。従って、そのような系の物性を正確に測定し、物性を左右する因子や構造との関連を明確にすることは熔融塩を利用した技術開発を促進させるうえに重要な意義を有するものである。

本論文は、会合性の著しい  $ZnCl_2$  とイオン性の強い  $PbCl_2$  とからなる二成分系の物性を測定し塩化製錬の基礎資料をうるとともに、性質の異なる二種の塩化物混合体の物性と構造との関連について検討したもので全篇6章からなっている。

第1章は序論である。

第2章では、本研究の基盤となる平衡状態図の作製について述べている。熱分析、化学分析およびX線回折によって求めた平衡状態図は  $286^\circ C$ 、 $23 mol\%$   $PbCl_2$  に共晶点を有する共晶型である。

第3章では、基礎物性値として多くの物性決定の際に用いられる密度の測定について記述している。密度の測定値より求めたモル体積は加成性に対し負の偏倚と極小値の存在を示し、熱膨張係数の組成依存性は屈折点を有することなどを見出している。

第4章では、電気伝導度、粘性係数および表面張力の測定値から系の構造について考察している。比電気伝導度の測定結果と密度の値から当量電気伝導度を計算し、液体の輸送理論に基づいた種々の検討を行ない系の構造変化の状態を推定している。るつば回転振動法および球体引上げ法を用いて求めた粘性係数、粘性流動の活性化エネルギーの組成依存性から同様の考察を行なった結果、電気伝導度の場合とよく対比することを認めている。さらに、最大泡圧法による表面張力の測定結果から、単位面積当りの表面エンタルピーおよび混合の表面エンタルピーを求めている。また、上記諸量の組成依存性に基づいて本系を構成する分子およびイオン種の組成による変化の状態を示すモデル、すなわち  $ZnCl_2$  側では分子の存在や錯イオン形成の傾向が強いが、 $PbCl_2$  の添加によって、それらが漸次分離し単位イオンからなるイオン性液体に変化するというモデルを提案している。

第5章では、現在までその例が極めて少ない熔融塩を対象とした超音波の吸収および伝播速度の測定を試作した装置を用いて行なった結果について記述している。断熱および音響近似の下で体積粘性、定容比熱、等温および断熱圧縮率を求め、それらの組成および温度依存性について検討している。第4章で提案したモデルから想定される傾向とそれらの組成依存性が非常に良く一致することから、上記のモデルが信頼に値するものであることを認めている。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は基礎資料となる熔融塩の諸物性を正確に決定し、それらの物性と液体構造との関連について多くの新しい知見を加えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。