

氏 名	板垣乙未生
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和52年1月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和43年3月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻修士課程修了
学位論文題目	冶金融体の熱量測定に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 矢沢 彬 東北大学教授 不破 祐 東北大学教授 萬谷 志郎 東北大学助教授 阿座上竹四

論文内容要旨

製錬物質系に関する熱力学的研究は活量測定を中心にかなり行なわれているが、製錬現象の解明と製錬プロセスの開発を進めていくうえでなお多くの熱力学データの集積が望まれている。反応熱、比熱などの熱化学データは化学熱力学の基本をなすものであり、活量、エントロピなどと共にこれら熱化学データの集積も重要と考えられる。近年、資源・エネルギーの有効利用を基調とする乾式製錬プロセスの改善、開発のための基礎的研究として、炉内の熱的状況の解析や熱的条件の設定などに関する研究が重要視されているが、炉内物質の反応熱、比熱などの熱化学データは熱伝達率、ふく射率などの熱物性データとともにこれらの研究の基礎データとして欠くことができない。

乾式製錬で対象とされる合金、スラグ、マット、塩などの融体物質に関する熱化学データは金

属や金属無機化合物などの固相に比べてきわめて数少ない状況にあり、とりわけ銅や鉄などの乾式製錬で必要とされる1000℃以上の高温における熱量測定分野においては測定方法や測定技術に関しても解決すべき問題が多い。

本論文は上記の観点から冶金融体の熱量測定方法、適用性などに関して理論的、実験的に検討するとともに、熱量測定結果に基づいて2、3の冶金融体の熱化学的性質について体系的な考察を行なったものである。内容は、大別して、(1)高温冶金融体の熱量測定方法ならびに測定技術に関する検討とその改善、開発(第2章)、(2)2、3の高温冶金融体系の熱量測定と考察(第3章、第4章)、(3)熱量測定に関する従来の適用領域の拡大(第5章~7章)を含む全8章より成っている。

第1章の緒論では、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では熱量計に関して理論的な考察および検討を行ない、断熱壁型熱量計の設計、製作を試みた結果を述べている。まず各種熱量計の原理、特徴、適用性などについてまとめ上げ、断熱壁型熱量計の利点ならびに問題点を明らかにしている。ついで、高温における熱量測定に必要なとされる条件について熱移動の基本式を用いて理論的に考察し、ふく射による熱損失量の低減あるいはその正確な見積りが重要であることが明らかにされた。さらに、一重断熱壁型熱量計を解析し、1000℃以上の高温では断熱制御能が劣化するため試料容器からその外部へのふく射による熱損失量が著しく増大すること、高温度領域における測定の精度を上げるためには装置の改良を行なう必要があることが明らかにされた。また、一重断熱壁型を二重断熱壁型に改良することによりふく射による熱損失を著しく低減させることが予測され、1350℃まで測定可能な二重断熱壁型高温熱量計の設計ならびに製作が行なわれた。この改良により、ふく射による熱損失量を一重断熱壁型の5分の1以下に低減することが可能となった。

第3章では、従来測定値の数少ない溶融銅および溶融金2元合金の混合熱を測定した結果ならびに溶融銅-スズ、銀-スズ、銀-ビスマス2元合金の比熱測定を行なった結果について述べている。混合熱測定は断熱壁型熱量計を用いて銅-銀、-金、-アルミニウム、-ガリウム、-インジウム、-ゲルマニウム、-スズの7つの銅合金ならびに金-銀、-アルミニウム、-ガリウム、-インジウム、-ゲルマニウム、-スズの6つの金合金について1100℃で行なわれている。断熱壁型熱量計を用いて混合熱のように瞬間的に発生する熱量を精度よく測定するために必要とされる実験条件および解析方法が明らかにされ、一重断熱壁型熱量計を用いた高温における混合熱測定ではふく射熱損失の影響を低減させる手段として熱補償法を用いることが有効であることが示された。ふく射熱損失の小さい二重断熱壁型熱量計を用いた実験により熱補償法の妥当性が確認された。固相で電子化合物を形成する溶融銅2元合金の混合熱は組成に対して著しい非対称性を呈する特異性を示すことが明らかとなった。一方、溶融金2元合金は ξ 関数が組成の1次近似

関数で表わされる subregular 溶液的な挙動を示した。二重断熱壁型熱量計を用いて定圧比熱を測定した結果、固相で化合物を形成する溶融銅-スズおよび銀-スズ合金の比熱が化合物組成付近で大きなピークを呈すること、単純共晶型の溶融銀-ビスマス合金の比熱はKopp-Neumannの加成則に従うことが明らかとなった。

第4章では、固相で電子化合物あるいは化学量論化合物を形成するIB貴金属と多価 normal metal との溶融2元合金の熱化学的、物理化学的諸性質に見られる特異性について、第3章で得られたデータを中心に体系的な考察を行なった結果について述べている。まず遷移金属、IB貴金属、多価 normal metal を種々組みあわせた2元合金の状態図について概観し、IB貴金属と多価 normal metal との合金が遷移金属と多価 normal metal との合金に良く類似していることを示すとともに、IB貴金属が多価 normal metal よりは遷移金属に近い性質を有することを推察している。また、固相状態図に見られる相違から、溶融IB貴金属合金の熱化学的、物理化学的性質が多価 normal metal 同士の溶融合金に見られない特異性を示すことを予測している。ついで、溶融IB貴金属合金と対比するため多価 normal metal 同士の合金の典型として溶融アルミニウム合金が選ばれ、その熱化学的、物理化学的データが集録された。その結果、溶融アルミニウム合金の諸性質がいずれも正規溶液に近い単純な挙動を呈することが明らかとされた。さらに、固相で化合物を形成する溶融IB貴金属合金の混合熱、混合自由エネルギー、混合エントロピー、比熱などの熱化学データおよび密度、粘性、電気抵抗などの物性データが第3章で得られたデータをも含めて整理、集録された。その結果、組成に対して単純な挙動を呈するアルミニウム合金と異なり、これらの諸性質がいずれもIB貴金属の高組成側で異常なピークを呈すること、ピーク位置が電子化合物の組成に近似的に相当することが示されるとともに、固相に存在する電子化合物の影響が融体中に強く残存することが推察された。また、溶融IB貴金属合金の混合熱と周期表との関連、size factor, electronegativity factor などの因子との関連などについて検討が加えられた。さらに、固相で化合物を形成する溶融IB貴金属合金の典型として銅-スズ合金が選ばれ、熱化学的諸性質の組成依存性ならびに温度依存性について検討された。剰余混合エントロピーの組成依存性が主として混合による体積変化と剰余定容比熱の相関により規定されることならびに混合熱および剰余混合エントロピーがかなり大きな温度変化を呈することが推察された。

第5章では、固相で化合物を形成するIB貴金属合金と多価 normal metal との溶融2元合金の熱化学量と状態図の関連を定量化することを目的とし、溶融金-ガリウム、-インジウム、-スズ、-アンチモン、-テルルの5つの金合金の剰余積分混合自由エネルギー ΔG^E を状態図から計算した結果について述べている。まず、 ΔG^E と状態図の関係を表わすWagnerの基本式が検討され、Wagnerの基本式がより一般的に適用できるようその展開が試みられた。合金融体の

ΔG^E は化合物の融解熱，化合物両側の液相線の勾配ならびに両液相線の対称性からのずれ，3つの因子により書き表わされることが明らかにされた。ついで，金-ガリウム，-インジウム，-アンチモン，-テルル系合金の化学量論化合物 AuX および AuX_2 の融解熱および比熱を二重断熱壁型熱量計を用いて測定し，得られたデータと本研究で展開された理論式によりこれらの溶融合金の ΔG^E が算出された。従来の実測値と比較した結果，計算値の精度は基本データとして用いられる状態図の精度に大きく依存することが明らかとなった。また，精度の良い状態図データおよび融解熱データが存在する場合には，本研究で展開された理論式を活量測定が困難な系および中間化合物を形成する混合塩などの非金属混合融体に適用することが有益であることが予測された。

第6章では，温度ならびに組成の関数として求められた合金あるいは混合体のエンタルピ値から活量，エントロピなどの熱力学諸量を導出する方法，いわゆる定量熱解析法について検討を行なった結果について述べている。まず，冷却過程法をスズ-亜鉛系に適用し，試料内の温度差が液相線の近傍の温度で大きな実験誤差をもたらすこと，試料内の温度均一性を保持することが重要であることが実験的に明らかにされた。ついで，冷却過程法に備わるべき実験条件について理論的な検討が行なわれ，試料量，試料の熱伝達率，水カロリメータの伝熱係数の3つの因子に細心の配慮が必要であること，通常の金属に比較して著しく小さな熱伝達率を有する塩，スラグなどの非金属物質に対して冷却過程法の適用が不可能であることが明らかにされた。さらに，スズ-亜鉛，インジウム-アンチモン二元合金に二重断熱壁型熱量計を用いた加熱過程法を適用した結果，冷却過程法に比べて加熱過程法が良好な結果をもたらすことが確認された。これらの結果より，冷却過程法の適用が不可能と考えられる非金属系の熱化学諸量の測定手段として加熱過程法が有望であることが予測された。

第7章では，二重断熱壁型熱量計を用いた加熱過程の定量熱解析法を塩化カドミウム-塩化鉛系，塩化鉛-塩化亜鉛系の2つの非金属混合融体に適用し，その妥当性について検討を行なった結果について述べている。まず，断熱壁型熱量計を用いて熱伝達率の小さい非金属物質の熱測定を精度よく行なうために必要とされる条件が理論的に検討され，試料内の伝熱径路を短くすること，伝熱表面積を大きくすること，試料の加熱昇温速度を小さくすることが重要であることが明らかにされた。ついで，これらの条件を満足するよう試料の寸法，構造ならびに試料の加熱方法などの実験条件の設定を行ない，焼結アルミナ体の比熱測定によりそれらの妥当性が確認された。塩化カドミウム-塩化鉛系および塩化鉛-塩化亜鉛系に適用を試みた結果は良好であり，加熱過程の定量熱解析法は，非金属系に対しても適用が可能であることが確認された。

第8章は総括であり，本研究全体の結論を述べている。

以上要するに，本論文は，金属製錬の基礎および応用研究で重要視されている冶金融体の熱化学データの測定方法の開発，数多くの冶金融体系の混合熱，比熱，融解熱などの熱化学諸量の測定結果，これらの熱化学データから活量などの熱力学データを算出する方法の展開などについて述べたもので，これらの結果は今後の熱量測定の研究領域において参考になるものと思われる。

審査結果の要旨

金属の乾式製錬では、関連する諸物質の熱的性質がきわめて重要であるが、合金融体や熔融塩に関する熱量測定データは甚だ乏しい。本論文は冶金融体の熱量測定方法や適用性などに関して理論的、実験的に検討するとともに、各種の融体系について測定を行い、その熱化学的性質について体系的な考察を加えたもので全編 8 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章では熱量計、ことに断熱型熱量計に関して検討を行い、その利点ならびに問題点を明らかにした上、妥当な測定条件を定め、とくに断熱制御を二重に行うことが効果的なことを指摘して二重断熱型高温熱量計を新たに考案、試作し、これにより高温融体の熱量を精度良く測定することに成功している。

第 3 章では上述の断熱型熱量計を用いて多数の熔融銅および熔融金 2 元合金系の混合熱を 1100 °C で測定し、さらに熔融 Cu-Sn, Ag-Sn, Ag-Bi 合金系について比熱測定を行った結果について述べており、これら熔融 IB 貴金属合金系の混合熱や比熱が、固相に存在する中間化合物との関連において特異な挙動を示すことを確認している。これら熔融合金系の熱量測定例は数少なく、著者により初めて体系的なデータが整備されたと言える。

第 4 章では、固相に中間化合物をもつ IB 貴金属と通常の多価金属との熔融 2 元合金の物理化学的諸性質に見られる特異性について、第 3 章で得たデータを中心に体系的な考察を行った結果を述べており、IB 貴金属が遷移金属に近い性質をもつという新しい立場から明快な説明を与えている。

第 5 章では 5 種類の金 2 元合金系について中間化合物の融解熱および比熱を測定し、液相線データと組み合わせることにより溶融合金系の過剰積分混合自由エネルギーを導く方法を展開しており、この方法が中間化合物を有し他の方法で活量測定が困難な系に対し有用であることを指摘している。

第 6 章では、温度ならびに組成の関数として求めた合金系のエンタルピ値から、活量やエントロピなどの熱力学的諸量を算出する、いわゆる定量熱解析法について検討した結果を述べている。まず在来の水カロリメータを用いる冷却過程の熱解析法を Sn-Zn 系に試用し、ついで Sn-Zn, In-Sb 2 元合金に対し断熱型熱量計を用いる加熱過程の熱解析法を適用し比較した結果、後者の方がはるかに簡便で信頼性も高いことを確認した。

この加熱過程熱解析法は著者が新しく確立した手法であり、これにより従来困難とされていた非金属系融体への適用が可能になった。第 7 章ではその例として $\text{CdCl}_2 - \text{PbCl}_2$, $\text{ZnCl}_2 - \text{PbCl}_2$ 熔融塩系につき測定した結果を述べている。第 8 章は結論である。

以上要するに本論文は、金属製錬において重要な熱的データの測定法の開発、改良を行い、各種融体系に対し信頼しうる実測値を提供し、さらに熱力学的諸量の導出や融体の本性の追究を行ったもので、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。