

氏 名	なか 中	ざわ 澤	しげ 重	あつ 厚
授 与 学 位	工 学 博 士			
学位授与年月日	昭和 56 年 11 月 11 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 44 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	二成分蒸発法による冶金液体の活量測定法について			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 矢澤 彬		東北大学教授 萬谷 志郎	
	東北大学教授 阿座上竹四			

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

2 元系溶液の活量は、2 成分の蒸気圧比またはそれに比例する量と溶液組成との関係を調べて、これから Gibbs-Duhem の関係を考慮して導くことができる。この方法は Speiser と St. Pierre が 1959 年に提案したものであり、1967 年に Belton と Fruehan により変形されて以来、多くの研究者により採用されてきた。

2 成分の蒸気圧比またはその比例量を求める装置としては、従来から蒸気圧測定に用いられてきたクヌーセン法や流動法の装置、あるいはクヌーセンセル・質量分析計が使える。クヌーセンセルから流出する 2 成分の量比、あるいは流動法の装置においてキャリヤガスが運び去る 2 成分の量比は、1 つの成分が 1 つの蒸気分子種に対応する限り、2 成分の蒸気圧の比またはその比例量に相当する。また、クヌーセンセル・質量分析計を利用した場合、2 成分のイオン強度比が蒸気圧比に比例する。

量比あるいはイオン強度比の測定にあたっては、装置定数その他多くの、2 成分に共通な因子が相殺され、2 成分が互に内部標準の役割を果たすため、バラツキの小さな値が蒸気圧測定の場合よりも容易に得られる。

しかし、2 成分の蒸気圧比またはその比例量の測定においても、なお 2, 3 の問題が残されている。第 1 に、関係する蒸気分子種の数成分数を越える場合には、クヌーセンセルから流出す

る成分の量比も、流動法の装置で蒸発する成分の量比も、もはや成分蒸気圧比に比例する量として採用することができない。第2に、2成分の蒸気圧比は溶液組成に強く依存する量であり、活量を求めるために不可欠な、溶液組成全域における正確な測定は必ずしも容易でない。第3に、動的な測定であるため、測定中に溶液組成が変化する。したがって、流出あるいは蒸発した成分の量比を測定しても、対応する溶液組成が不確かになる。

本論文は、基本的には蒸気中の2成分の量比に注目する活量測定を、いくつかの冶金液体体系について実施したものである。その中で、従来のものと異なる活量測定法が採用され、上述の諸問題の解決が図られる。

第2章 クヌーセン法によるPb-Tl系およびAg-Cu系の活量測定

ここでは、クヌーセンセルから分子流となって真空中に流出する2成分を捕集・分析し、流出成分の量比を求めた。

まず、Pb-Tl系の実験を、温度858 K、 X_{Tl} が0.054から0.953までの11組成で行なった。流出成分量比と溶液組成の関係を、Gibbs-Duhemの関係を考慮に入れて解析することにより、成分の活量が求められた。得られた活量値はラウール則からあまり偏倚せず、他者により723 Kの値として選ばれたものとほぼ一致した。

Ag-Cu系の実験は、目的を r_{Ag}^0 の決定に限定し、1480 K、1580 Kおよび1680 Kにおいて $X_{Ag} \leq 0.01$ の合金について行った。ここでは、溶液中成分量の対数減少率の比に注目することにより、成分流出に伴う溶液組成変化の問題を解消した。

対数減少率の比は、溶質成分の希薄濃度域において濃度によらぬ一定値をとり、しかも成分の標準状態における蒸気圧値を用いて溶質の無限希薄における活量係数に換算できる。

Ag-Cu系の実験結果を正規溶液の仮定に基づいて整理し、次の値を得た：

$$r_{Ag}^0 = 3.75 (1473 \text{ K}), 3.44 (1573 \text{ K}), 3.20 (1673 \text{ K}).$$

これは、2、3の研究者の推定値と大体一致しており、希薄成分の活量係数を求めるために採用した手法が妥当であることを確認した。なお、手法そのものは流動法の装置にも応用可能である。

第3章 クヌーセンセル・マスフィルタ法によるCd-Zn系の活量測定

冶金液体の物性および冶金反応を解明する手段として、質量数が500までの4極子マスフィルタとクヌーセンセルを組合せた装置を製作し、手始めに、単原子分子蒸気のみを生ずるCd-Zn系の活量測定を使用した。

質量スペクトル上の Cd^+ と Zn^+ の強度比を測定し、Belton-Fruehanのイオン強度比法に準じて667 Kにおける活量を求めた結果、文献値と矛盾のない次のような結果が得られた。

$$\log a_{Cd} = \log X_{Cd} + 0.675 X_{Zn}^2,$$

$$\log a_{Zn} = \log X_{Zn} + 0.675 X_{Cd}^2.$$

これにより、今回製作したクヌーセンセル・マスフィルタは冶金液体の活量測定に十分役立つこ

とを確認することができた。

第4章 クヌーセンセル・マスフィルタ法によるSe-Te系の熱力学的解析

筆者が製作したクヌーセンセル・マスフィルタを、複雑な蒸気種の生ずるSe-Te系に適用した。まず500~800 Kの温度範囲で、SeおよびTeから生ずる蒸気分子種を同定し、それぞれの蒸発熱を求めた。Se-Te系溶液から生ずるものも含め、蒸気分子種として単量体のみならず、Te₃などの多量体やSe-Teなどの化合物分子が数多く確認できた。

次に、Belton-Fruehanのイオン強度比法に準じて714 KにおけるSe-Te系の活量を求めた。イオンの組合せとしてはTe⁺-Se⁺、SeTe⁺-Se₂⁺、およびTe⁺-Se₂⁺の3つを選んだ。多少不確定な部分はあるものの、 a_{Se} 、 a_{Te} がともにラウール則より正に偏倚することは確かなことである。

以上、Se-Te系のように複雑な蒸気分子種を多数生ずる系に対し、クヌーセンセル・マスフィルタが有用なことを確認した。

第5章 流動法によるCdCl₂-PbCl₂系およびPb-PbS系の活量測定

ここで採用した方法は、蒸発により変化する溶液内容(成分量 n_A 、 n_B)を $\log n_A - \log n_B$ 平面上で実際に追跡して得た関係を、次の2つの関係も考慮して解析することにより、活量と溶液組成の関係に帰着させるものである：

(i) $d \log n_B / d \log n_A$ と2成分の活量との関係

(ii) 2成分の活量と溶液組成(換言すれば n_B/n_A)との間に成立するGibbs-Duhemの関係解析にあたり、成分がその標準状態で呈する蒸気圧の値を必要とする。

CdCl₂-PbCl₂系溶液を963 Kにおいて、流動法の装置を用いて蒸発させたときの溶液内容の変化は次式でよく説明され、両成分の活量はラウール則からわずかに負に偏倚することが分かった。

$$(\log \gamma_{\text{CdCl}_2}) / X_{\text{PbCl}_2}^2 = (\log \gamma_{\text{PbCl}_2}) / X_{\text{CdCl}_2}^2 = -0.119$$

また、1373 KにおいてPb-PbS系溶液を、流動法の装置を用いて蒸発させたときの溶液内容の変化を調べて、次の関係が得られた：

$$\begin{aligned} (\log \gamma_{\text{Pb}}) / X_{\text{S}_2}^2 &= -13.00 + 107.79 X_{\text{S}_2} - 230.75 X_{\text{S}_2}^2, \\ \log \gamma_{\text{S}_2} &= 34.23 + (-312.82 + 507.55 X_{\text{Pb}} - 230.75 X_{\text{Pb}}^2) X_{\text{Pb}}^2. \end{aligned}$$

組成表示にあたり成分としてPbおよびS₂をとった。また、S₂の標準状態としてPbS組成の融体をとった。なお、 a_{PbS} と溶液組成との関係は他者の報告とほぼ一致した。

本法の特色を挙げれば、(i) 従来は抑制すべきものとされてきた、測定中の溶液組成の変化が、ここではむしろ利用されている。したがって、成分の蒸気圧が著しく高いとか、2成分の相対揮

発度が1よりずれているという理由で測定中の組成変化が無視できないような場合に、特に有効である。また、(ii) 多量体蒸気種や化合物蒸気種の存在を考慮することができる。なお、(iii) 手法そのものはクヌーセン法の装置にも応用可能である。

第6章 二次導関数分光分析法によるベンゼン・トルエン系の活量測定

ここではまず、気体のベンゼンとトルエンの光吸収極大が一致するような2つの紫外波長を選び出した。ついで、288.8 Kのベンゼン・トルエン系溶液と平衡する蒸気を、二次導関数分光分析装置の光吸収セルに導入し、前記の2波長における二次導関数スペクトルピーク高の比を測定した。溶液中トルエンのモル分率 $X_T = 0$ から1までの8組成で測定を行い、ピーク高の比と溶液組成の関係を、Gibbs-Duhemの関係を考慮して解析し、最終的に活量-組成の関係を導出した。得られた結果は妥当と思われるものであった。なお活量値がもつ誤差につき若干の考察を加えた。

本法の特色は次のようなものである：

- (i) 通常、2成分の吸収ピークが分離していない場合、支障があると考えられるが、ここでは逆に吸収ピークの重なりを利用する。これは他の分析機器にも応用可能である。
- (ii) 吸収係数の絶対値を定める必要がない。
- (iii) 2波長におけるピーク高の相対値に注目するため、その測定値はバラツキの小さなものとなり、しかも溶液組成全域にわたる測定が容易である。

第7章 結 論

本研究で行った実験の内容をまとめた。さらに、蒸気相に注目する2, 3の活量測定法について誤差論からみた特徴を論じたうえで、本研究がもつ特色を次のように摘出した。

- (i) 従来は抑制すべきものとされてきた、成分蒸発に伴う溶液組成の変化を、むしろ利用して活量を求める手法を見出した。
- (ii) 活量測定の一手段としてマスフィルタを導入した。
- (iii) 気相の分光分析において2成分の吸収ピークの重なりは避けるべきものとされてきたが、本研究では逆に、重なったピークの特徴に注目してこれを活量測定に利用した。

記号の説明

- a_i : 溶液中成分 i の活量
- X_i : 溶液中成分 i のモル分率
- γ_i : 溶液中成分 i の活量係数
- γ_i^0 : 成分 i の無限希薄における活量係数
- n_i : 溶液中成分 i の量 (mol)

審査結果の要旨

溶液中の成分の活量を知ることは金属の製錬上きわめて重要であり、蒸気圧の測定値から導く方法が広く採用されてきた。ふつう蒸気圧は溶液中の一成分を対象として測られるが、もし二成分の蒸気圧の比、または蒸気圧に比例する量の比をとれば、二成分が互に内部標準の役割を果たし装置定数その他多くの誤差要因を相殺するので、精度よく活量を求めることが可能となる。本論文はこの新しい活量測定原理を二成分蒸発法と名付け、種々の実験方法と組合せて冶金に関連する各種液体につき活量を導いたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、二成分蒸発法の特徴を論ずるとともに、本研究の意義および目的を述べている。

第2章ではクヌーセン法によるPb-Tl系およびAg-Cu系の活量測定について述べている。まずクヌーセンセルから流出する二成分の量比と溶液組成の関係をギブス・デュエムの式を考慮に入れて解析し、Pb-Tl全系にわたる活量値を得た。ついでAg希薄のAg-Cu融体につき流出二成分比を求め活量係数を導いたが、この際難点となる溶液組成変化の問題を、溶液中成分量の対数減少率の比に注目することにより解決した。この手法は著者の独創に成るもので、後の第5章の研究でも用いられている。

第3章では四極子マスフィルタとクヌーセンセルを組合せた装置を製作し、質量スペクトル上の Cd^+ 、 Zn^+ イオンの強度比を測定することによりCd-Zn系の活量を導いた結果について述べている。このような目的にマスフィルタを用いたのは著者が最初である。

第4章では上記のクヌーセンセル・マスフィルタを複雑な蒸気種の生ずるSe-Te系に適用し、熱力学的解析を行った結果を述べ、Se、Teの活量がラウール則より若干正に偏倚することを確かめている。蒸気種としては Te_3 などの多量体のほか化合物分子も数多く確認されたので、種々の組合せによるイオンの強度比から活量を導いている。

第5章は流動法による $CdCl_2$ - $PbCl_2$ 系およびPb-PbS系の活量測定について述べたものであるが、従来の蒸気圧測定では禁物とされていた蒸発に伴う溶液組成の変化を逆に利用し、溶液成分量の対数減少率の比を追求することにより活量を導く新方法を、多量体蒸気種や化合物蒸気種の存在を考慮しながら提示している。

第6章ではベンゼン-トルエン系溶液と平衡する蒸気を、二次導関数分光分析装置の光吸収セルに導入し、伝統的手法とは逆に二成分の吸収ピークが重なるような波長二つを選び、その高さの比から活量を導く方法を提案している。

第7章は結論である。

以上要するに、本論文は溶融合金、硫化物、塩化物、有機溶媒など諸種の冶金液体を対象とし、クヌーセン法、質量分析法、流動法、分光分析法など種々の実験方法に二成分蒸発法を組合せて活量測定を行い、特徴ある解析法を提示したもので、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。