

Title	液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の酸素に関する熱力学的研究
Author(s)	家守, 伸正
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1801">https://hdl.handle.net/11094/1801</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	家 守 伸 正
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 9 3 0 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 冶金学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の酸素に関する熱力学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 幸塚 善作 (副査) 教 授 森田善一郎 教 授 荻野 和巳

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は安定化ジルコニア固体電解質を用いた起電力測定法による液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の酸素に関する熱力学的研究の成果をまとめたもので序論および7章からなっている。

序論では、この分野における従来の研究範囲について述べ本研究の位置づけ、ならびに研究目的を明らかにしている。

第1章では固体電解質として用いる安定化ジルコニアの物理的性質と起電力測定法の実験原理について述べている。

第2章ではNiおよびCuの融点近傍以上の高温でそれぞれの酸化物との共存状態における平衡酸素分圧を測定し、NiOおよびCu<sub>2</sub>Oの標準生成自由エネルギーについて考察している。またNi+NiOが1850Kまでの高温でも、酸素濃淡電池の参照極として使用できることを明らかにしている。

第3章では1730~1850Kの高温で液体Ni中の酸素の活量と飽和溶解度を測定した結果について述べているが、液体Ni中の酸素は高酸素領域ではHenryの法則から負に偏倚し、その偏倚の大きさは飽和溶解度まで酸素の一次の自己相互作用係数のみで表わすことができることを示している。

第4章では液体Cu中の酸素の活量を1573Kで測定した結果について述べているが、Niの場合と同様、Henryの法則から負に偏倚することを明らかにするとともにアルミナるつぼを用いた実験では酸素濃度が増大するとともに起電力測定値にるつぼ材の影響が無視できなくなることを指摘している。

第5章では液体Ni-Cu合金中の1733Kでの酸素の活量および1600~1800Kでの飽和溶解度を測定した結果について述べている。無限希薄領域での酸素の活量係数および新しく提案された方法によって算出された合金中の酸素の一次の自己相互作用係数の合金組成依存性を明らかにしている。

第6章では $\text{NiO} + \text{NiX}_2\text{O}_4$  ( $X = \text{Al}, \text{Ga}$ ) と平衡する液体Ni中の酸素の活量と飽和溶解度を測定した結果について述べている。この研究結果より液体Ni中の酸素の挙動には酸化物相 $\text{NiO} + \text{NiX}_2\text{O}_4$  ( $X = \text{Al}, \text{Ga}$ ) がほとんど影響をおよぼさないことを明らかにしている。

第7章では本論文の結論を要約して述べている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は融点または液相線温度から1850Kまでの高温での酸素の無限希薄濃度から飽和溶解度までの広範囲の濃度領域での液体Ni, CuならびにNi-Cu合金中の酸素の活量と飽和溶解度を固体電解質を用いた起電力測定法により測定した結果をまとめたものである。本法による液体合金中の酸素に関する高濃度領域での研究としては本研究が最初であり、液体Ni, Cu中の酸素に関しても、従来の研究では融点近傍の温度で無限希薄領域に関するものが多く、本研究のような高温で、かつ高酸素濃度範囲での系統的な研究は本論文がはじめてであるといえる。また本研究のような高温で、かつ高酸素濃度までの実験に生ずるるつば材の影響を詳細に検討し、従来の研究では断定しにくかったつぎに示すような新しい知見を定量的に確認しているのが本論文の特長である。すなわちNi, Cuいずれの場合も高酸素濃度領域では酸素の活量はHenryの法則からかなり負に偏倚し、Niに関しては、その偏倚は飽和溶解度まで酸素の一次の自己相互作用係数のみで表わすことができることを明らかにしている。さらにNi-Cu合金に関する実験結果から無限希薄濃度領域での酸素の活量係数と合金中の酸素の一次の自己相互作用係数の合金組成依存性を明らかにしている。

以上のように本論文は液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の酸素の熱力学的挙動について研究したもので、これら金属の関与する金属工業分野は云うにおよばず、液体金属ならびに合金中の酸素の挙動に関する今後の基礎研究に対しても貴重な知見を与えるもので、工業的にも冶金学的にも貢献するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。