

Title	イオン性混合融体の表面張力に関する熱力学的研究
Author(s)	上田, 完
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42119
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	上田 完 <small>うへだ たもつ</small>
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 14948 号
学位授与年月日	平成 11 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 材料開発工学専攻
学位論文名	イオン性混合融体の表面張力に関する熱力学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 原 茂太 (副査) 教授 飯田 孝道 教授 碓井 建夫 教授 松尾 伸也 教授 柴田 俊夫 教授 永井 宏 教授 野城 清 教授 三宅 正司 助教授 田中 敏宏

論文内容の要旨

本論文は、イオン性混合融体の表面張力の測定ならびに熱力学的検討による成果をまとめたもので、以下の 6 章より構成されている。

第 1 章は、序論でありイオン性融体の特徴ならびに表面張力に関する研究の工学的意義と従来の研究を概観し、本研究の目的について述べている。

第 2 章は、イオン性混合融体の表面物性に影響を及ぼすと考えられる表面緩和ならびにイオン径の影響を考慮に入れた表面張力に関する新たな計算モデルを導出し、アルカリハライド系混合溶融塩について表面張力の計算を行っている。この計算結果から、同モデルに基づいて予測される、カチオン共通系およびアニオン共通系の 2 元混合溶融塩における表面張力の濃度依存性の特徴を明らかにした。

第 3 章では、融点における表面張力とその融点およびモル表面積の関係から、アルカリハライド系とは異なる挙動を取ると考えられるアルカリ硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩系など各種溶融塩の表面張力の計算に対しても、第 2 章で導出した表面張力の熱力学モデルが適用できることを明らかにした。さらに、アルカリ土類ハライドとして特異な挙動を示す MgF_2 についてアルカリハライド溶融塩との混合系の表面張力を最大泡圧法を用いて実測し、同系の表面張力の熱力学的特徴を明らかにした。

第 4 章では、アルカリハライド置換塩系の $LiF-KCl$ 、 $LiCl-KF$ 、 $KF-NaCl$ 、 $NaF-KCl$ 各 2 元系融体の表面張力の測定を行い、アルカリハライド共通イオン混合溶融塩系に対して開発した上記の熱力学モデルが、アルカリハライド置換塩系に対しても拡張できることを明らかにした。

第 5 章では、表面張力に関する情報の蓄積が不十分な GeO_2 -アルカリ酸化物系混合溶融塩の表面張力の測定を最大泡圧法を用いて行い、その結果を用いて上記の熱力学取り扱いの溶融酸化物系への拡張を試みている。また、本研究で導出した熱力学モデルに基づいて同系の表面張力の濃度依存性を考察し、その熱力学的特徴を明らかにした。

第 6 章では、本研究で得られた知見を総括し、本論文の結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、近年溶融塩を利用するプロセス、例えば溶融塩型燃料電池や結晶成長のプロセスにおいて問題となっているイオン性融体の表面性質、特に表面張力の問題を熱力学的観点ならびにイオン融体特有の表面構造の視点から考察し、表面張力を推算するために行われた一連の研究をまとめたものである。主要な成果を要約すると以下の通りである。

(1)熱力学をベースとする融体の表面張力の計算には、Butler の式において表面の熱力学関数をどのように与えるかが問題となる。従来、溶融合金系においては、バルクの熱力学関数に表面相とバルク相の配位数の相違と表面の緩和を考慮した Tanaka らの式が利用され、成功を取めてきた。しかしながら、このような観点からイオン性融体の表面張力を計算すると測定値を全く再現しない。本論文では、この問題に対してイオン性融体においては、表面緩和によるイオン間距離の変化が表面の熱力学関数に大きく寄与する事を明らかにし、この寄与を組み込むと、アルカリハライド共通イオン系溶融塩の表面張力がバルク相の熱力学関数と純成分の表面張力のみで計算出来ることを示した。また、このモデルを適用して、アルカリカチオン共通系とハライドアニオン共通系の 2 元混合溶融塩において見られる濃度依存性の違いの理由を明らかにしている。さらに、このモデルを 2 種のカチオンと 2 種のアニオンを含むアルカリハライド置換塩系に拡張し、バルク相の熱力学関数が適切に算出できる場合には、共通イオン混合塩系と同様に計算できることを明らかにしている。

(2)従来の報告のない硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩および MgF_2 -アルカリフッ化物 2 元系溶融塩の表面張力を最大泡圧法を用いて測定し、本研究で開発したモデルは、アルカリハライド混合塩系のみでなく、これら 2 元系溶融塩の表面張力の算出においても利用できることを明らかにした。

(3)オプトエレクトロニクス材料として注目されているが、表面張力値の知られていない溶融アルカリゲルマネートの表面張力を最大泡圧法で決定している。この系のバルク相における熱力学関数は知られてないが、正則溶体近似を行いハライド融体で開発されたモデルのゲルマネート融体への適用を試みている。この試みは、材料開発分野で興味深い溶融酸化物系の表面張力計算に本モデル適用の可能性を大いに期待させる。

以上のように、本論文は、アルカリハライド、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩および MgF_2 -アルカリフッ化物、アルカリゲルマネートなどの 2 元系溶融塩の表面張力を精密に測定するとともに、イオン性混合融体の表面の熱力学関数に表面緩和による分極の効果を取り入れる事により、従来の熱力学的立場による理論では計算が出来なかったこれらイオン性融体の表面張力の導出に成功している。本研究で得られた知見は、現在、直接観察する手段のない高温融体表面の熱力学的な理解に役立つのみならず、熱力学データベースを用いた様々な機能性材料の溶融状態での表面張力計算システムの構築を通して、材料工学、特に材料開発分野の発展に寄与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。