

氏名	諸岡明 もろ おか あきら
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第816号
学位授与の日付	昭和50年11月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	金属溶体の熱力学理論とその応用

論文調査委員 (主査) 教授 盛利貞 教授 森山徐一郎 教授 渡辺信淳

論文内容の要旨

この論文は多元系の金属溶体に関する熱力学の理論を述べ、オーステナイト鉄（以下 γ Fe と記す）の水素溶解度および水素溶解度に及ぼす添加元素の影響を実験的に測定し、さきに求めた理論を応用解析したもので、緒言、2編10章からなっている。

緒言ではこの研究の目的を述べている。

第1編は金属溶体の熱力学に関し、とくに溶体成分の活量の求め方について理論的に研究した結果で4章からなっている。第1章は序言で従来の研究者による歴史的展開を述べ、こて研究を行ったいきさつを説明している。第2章は多元系溶体中の任意の成分の活量についてラウルおよびヘンリー基準の活量の決め方を多成分の条件のもとで数式化し、着目した成分以外の成分の濃度が一定、および濃度比が一定の条件下における逃散能の濃度微分の相互関係を求め、これからラウル基準の活量、ヘンリー基準の活量の任意濃度における相互関係を導いている。さらに多元系溶体における着目した成分の活量を計算する場合に、任意の一般の基準を用いたときの純粋成分からの自由エネルギーの変化を求め、ついで各種の相互作用パラメーターを任意の濃度において厳密に定義し、これらを用いて活量係数を求める場合の理論式を導びき、相互作用濃度母（助）係数、相互作用濃度比母（助）係数、相互作用活量母（助）係数あるいは溶解度母（助）係数などの間の関係式を系統的に明らかにしている。これらの一般理論式をたとえば3元系や無限希薄などの特定の条件のもとにある溶体に適用すると、従来知られていた関係式がえられる。

第3章では侵入型元素を含む多元系溶体を熱力学的に考察し、侵入型元素が共存しても母格子が歪まず、異種原子間の相互作用が同種原子間の相互作用とほとんど同じである溶体は統計熱力学的には置換型原子も侵入型原子も無秩序にそれぞれの格子位置に分配されるから、この溶体は理想溶液の一種とみなすことができるとして、このような理想溶液の分配関数から溶体中の置換型元素および侵入型元素の化学ポテンシャルを計算し、それぞれの場合の活量を求め、この種の溶体の濃度を格子比濃度と定義し、さらに母格子点の総数あるいは格子間位置の総数に対する置換型あるいは侵入型元素の数をそれぞれ格子分率と

定義した。格子比あるいは格子分率の値は置換型元素のみの場合にはモル分率の値に一致する。この新しく定義した熱力学的濃度単位を用いて種々の熱力学関数を求め、母格子点1モル当りの自由エネルギー（以下 G_L と記す）の式、ギブス・デュエムの式、マックスウエルの交差式、化学ポテンシャルおよび混合の自由エネルギーと G_L との関係式などを求め、また一成分の活量から他の成分の活量を求めるシューマンの式およびシマーの式をこの濃度変数を用いた熱力学関数に変換し、これら2式が数式的に同一のものであることを証明し、さらにチップマンの論文についても言及している。この新しい濃度を用いた場合の活量係数と相互作用パラメーターとの関係を任意の高次の関係で論じ、置換型および侵入型のそれぞれの場合について一般式を導いている。さらにまた格子分率を用いた場合の相互作用パラメーターとモル分率あるいは重量パーセントを用いた場合のそれらとの一般的関係を求めている。第4章は第1編の総括である。

第II編では γ Fe の水素溶解度ならびに水素溶解度に及ぼす添加元素の影響を調べた結果を述べており、6章からなっている。

第1章は序論である。第2章は前編で求めた熱力学的関係式を水素の溶解度を求める場合に応用した諸式をまとめて示している。第3章は水素溶解度を求めるための実験方法について述べ、従来の研究者が使用した装置と比較してホットボリュウムを小にし、実測値の精度の向上に努めている。従来の報告では試料の加熱に高周波誘導加熱方式を採用した例もあるが、固体試料にこの方式を用いると電流の浸透深さが浅いため定常状態においても試料中に温度勾配を生じ、平衡実験には適しないことを実験結果および電算機による数値計算によって示し、この実験では抵抗加熱方式を採用している。第4章および第5章では純鉄（800～1170℃）、純コバルトおよび純ニッケル（1000～1170℃）の1気圧の水素ガスに対する水素の飽和溶解度を各温度範囲で測定し、さらに γ Fe の水素溶解度に及ぼすコバルト（14.6～65.2%）、マンガ（1.08～13.7%）、ニッケル（5.20～70.5%）、クロム（4.6～9.6%）、ケイ素（0.12～2.12%）およびタングステン（1.28～2.66%）の影響を1000～1170℃の温度範囲で求め、各合金における水素溶解度の温度関数を決定し、コバルトとクロムでは2次、マンガとニッケルでは3次、ケイ素とタングステンでは1次までの相互作用パラメーターを用いると任意の添加元素濃度で精度よく水素溶解度を計算できることを示している。また溶鉄中の水素に関する相互作用パラメーターと γ Fe 中の水素に関するそれとは高度の相関関係があることを示し、窒素の溶解度についてすでに見出していた関係を水素についても確認している。なおまた水素の溶解度に及ぼす結晶粒界の影響ならびに水素の金属中における存在形態についても言及している。第6章は第II編の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は多元系の金属溶体について、主として活量に関する熱力学の理論的展開と、その応用例として固体鉄の水素溶解度に及ぼす添加元素の影響を調べ、考察検討した結果をまとめている。

多元系の金属溶体における任意成分の活量の求め方については、ダルケン、チップマン、ワグナー、ルピスとエリオット、ジェンクとスタインメッツの論文が理論的研究の主流をなすものであり、これらの理論式の多くは活量の計算に相互作用パラメーターを用いている。このパラメーターを求める実験的研究は

きわめて多いが、成分の任意濃度における理論的体系が充分でないため、実測値の整理が必ずしも満足すべきものではなかった。

この論文では前編において多元系溶体中の着目した成分の活量を任意の一般の基準によって求める理論式を考え、これからラウラル基準あるいはヘンリー基準の活量が導びけることを示し、また任意の濃度における相互作用パラメーターを厳密に定義し、相互作用濃度母（助）係数、相互作用濃度比母（助）係数、相互作用活量母（助）係数および溶解度母（助）係数などの各種パラメーター間の関係を理論的に明らかにし、これらの多元系における一般式を3元系に適用し、あるいは無限希薄などの特定の条件にある溶体に適用すると、従来知られていた関係式が導びかれることを示した。

つぎに侵入型元素を含む多元系溶体について統計熱力学的な理想溶体を考え、このような理想溶体の分配関数から化学ポテンシャルを求め、それぞれの活量を与える数式から格子比および格子分率と称する濃度を定義している。これらの濃度は置換型元素のみの場合はモル分率に一致する。この新しく定義した熱力学的濃度を用いて種々の熱力学関数を導びき、さらにこの濃度に対する活量係数と相互作用パラメーターとの関係を任意の高次の一般的関係式で論じている。この濃度はチップマンの提案した格子比あるいは格子分率の考え方をより一般化したもので、活量計算の単純化を目的とした点に特色がある。

後編では固体鉄の水素の飽和溶解度ならびに水素の飽和溶解度に及ぼす添加元素の影響を実験的に求め、前編の理論的考察を応用解析している。固体鉄の水素の飽和溶解度は測定が困難なため信頼性のある測定値がほとんどない状態であり、また共存元素の影響についても最近の多元系溶体の活量に関する理論的立場からみて再測定を要すると思われる系が少なくなかった。この研究では水素の飽和溶解度を求めるのにジーベルツ法を使用し、かつ従来の研究者が用いた装置に比較してホットボリュームを小にし、実測値の精度の向上に努めている。また高周波誘導加熱方式によると定常状態においても試料中に温度勾配を生じるので平衡実験には適しないことを証明し、抵抗加熱方式を採用している。

純鉄（800～1170℃）、純コバルトおよび純ニッケル（1000～1170℃）の1気圧の水素ガスに対する飽和溶解度を各温度範囲で求め、さらに γ Feの水素飽和溶解度に及ぼすコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、ケイ素およびタングステンの影響を1000～1170℃の温度範囲で測定し、各合金系における水素溶解度の温度依存性を決定し、3次以下で相互作用パラメーターを求めている。これらのパラメーターを用いると任意の添加元素濃度で精度よく水素溶解度を計算で求めることができる。なおまた溶鉄中の水素に対する相互作用濃度助係数と γ Fe中の水素に対するそれらとの間に高度の相関関係が存在することや水素の溶解度に及ぼす結晶粒界の影響などについても言及している。

以上要するにこの論文は多元系の金属溶体の主として活量に関する熱力学について理論的に検討し、活量計算に使用される種々の相互作用パラメーター間の相互関係を体系的に整理し、また新たな熱力学的濃度を定義して一連の熱力学的諸関係を求め、さらに固体鉄合金の水素の飽和溶解度を実測して新たな数値を得るとともに理論式を実測値に応用するなど学術上はもとより実際上にも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価値あるものと認める。