

(C.T.Tomizuka and R.M.Emrick ed.) Academic Press, 1965.

- 27) Rev. Mod. Phys., 40 (1968) No. 4. Proceeding of the International Conference on Metal - Nonmetal Transitions.

2. 溶融金属に関する熱力学的データの測定と解析

東北大学選鉱製錬研究所 矢 沢 彬

熱力学的データにはいろいろあるが、こゝではもっとも一般的で基本的なものとして、自由エネルギー(活量)と熱量の測定をとりあげ、溶融合金系を対象として述べることにする。

I 熱量測定

比熱、溶融熱、溶解熱、混合熱などの熱的データは、理学的にも工学的にも重要性を増しているが、溶融金属の場合には、一般に高温であることと、対象が液体であるために、測定上種々の困難が招来される。いま温度 T_j なるジャケットで囲まれた水当量 W 、温度 T_c の熱量計で、 dt なる時間に dQ なる熱が発生し、 $d\theta_c$ だけ温度が上がったとすると、

$$dQ = Wd\theta_c + K(T_c - T_j) dt$$

K は交換係数で 1°C の温度差があるとき 1 秒間に交換される熱量を示し、内容的には $T_c^4 - T_j^4 \doteq 4T^3 \Delta T$ に比例する輻射損失と、 $T_c - T_j$ に比例する伝導損失から成る。もっとも普遍的な等温壁型熱量計では、上式の 2 つの項を共に評価しなければならないが、高温になると輻射の項が T^3 に比例して急増するため、精確な見積りの難かしい K の値が非常に大きくなり、これと関連して W の実験的検定も不正確になるので、熱量測定が難しくなる。他方断熱型熱量計では一応 $T_c = T_j$ に制御して第 1 項だけの評価で済ませる建前をとるが、高

温になると K が急増するとともに断熱制御も劣化するため、消去したはずの第 2 項がある数値をもってくる恐れがある。また T_j が時間遅れなしに T_c に精度よく追従してゆくためには、 W , $d\theta_c$ ともあまり大きな値をとることができないために、精度が十分上げられないというらみもある。

一長一短はあるが、数百度程度の温度であれば等温壁型熱量計の方が一般に有利と考えられ、とくに双子型で熱電堆を用いて熱量計と等温壁を結び、流れる熱量を評価して定める Calvet 型の熱量計が注目に値する。しかし 1000°C 以上になると等温壁型と断熱型の優劣はいずれとも言えず、使用目的に応じ選択されるべきである。このような温度範囲では 2 重断熱あるいは等温一断熱の 2 重制御方式が有望な手段と考えられる。

このほか融体を扱う場合に注意すべき点として、熱伝導の悪いセラミック物質を容器に用いると熱量計内の熱的不均一、時間遅れを招きやすいという問題があり、なるべくベリリア、黒鉛など熱伝導の良い物質を用いるべきである。また高温融体の蒸発や酸化、あるいは表面皮膜のための不完全混合、少量の不純物（とくに酸素）の影響などにも十分な注意が必要である。

II 活量測定

活量を実験的に求めるには分配平衡や化学平衡を測る方法もあるが、一般的手法としてとくに重要なのは起電力測定法と蒸気圧を媒介とする方法である。蒸気圧測定として高温融体に広い適用性をもつのは流動法と流出法であるが、蒸気圧は温度依存性が非常に大きく 1°C でも 5% にも及ぶ誤差を生ずるものである。また融体内部から表面への拡散が遅いため、あるいは表面皮膜形成のため、などに起因する surface depression により蒸気圧を低く見積ってしまうことがある。逆に物質によっては極めて微小な酸素圧でも suboxide を形成しこれが揮発性のために蒸気圧を過大に評価することもある。流動法では得られる分圧が流速にかかわらず一定な、飽和条件の下で測定が行なわれるべきである。蒸気ガス分子の形にも注意が必要で、最近では質量分析装置の発達によりかなりの程度存在ガス種の予測がつくようになった。重合体があっても解離平衡が正確に知られていれば計算により活量を求めることができ、また流出回転法

を用いれば分子量未知でも測定が可能である。

Knudsen 法などの流出法は、一般に精度の高いデータを得るための制約がかなり厳しいが、活量を求める場合には、2つの成分を同時に流出させその流出比を求めることにより、温度やセルの形状をあまり顧慮する必要なく目的を達することができる。流出比に比例する量なら何を測ってもよいので、クヌードセン型高温質量分析計で2成分のイオン電流の比を測り活量を求める方法が流行になっている。

起電力測定法は目的とする電池の起電力だけを副次反応なしに安定な状態で測定でき、イオン価が正確に知られていれば、もっとも優れた活量測定法といえる。とくに ΔH や ΔS などを算出するために温度係数が必要な場合に好適である。mobilityについて制約があり各成分の ΔG° 差がおよそ $5 RT$ より小さな反応については難しい。 $KCl - LiCl$, $NaCl - KCl$, 溶融スラグなどの溶融電解度を用いる方法が普通であったが、最近は各種固体電解質の利用が流行になっている。

3. 溶融Te, Seに対するB族金属の溶解熱

北大・理 前川 尚, 横川敏雄

北大 丹 羽 貴知蔵

溶融金属とカルコゲン元素(S, Se, Te)の間では種々の化合物が形成される。混合熱はこの事を反映し、化学量論的な化合物の組成で最大値を示し、その絶対値も金属—金属間の混合熱よりはるかに大きい¹⁾。この事は液体状態においても、固体状態に似た構造が保たれていることを示す。これらの系が液体半導体としての性質を持っている一つの理由である。一方これら成分の周期律表に於ける相対位置から、系に形成される化合物は、若干イオン性を持って