学位論文題名

吸脱着二重セルを用いて測定した凝集力の
異なる各種液体のアルゴン溶解度

学位論文内容の要旨

Arガスは溶鋼中への溶解度が低いという前提で、酸化防止のシールガスや攪拌、介在物除去など広く使用されているが、鋳片内部にArガス気泡欠陥が存在している。このとき、Ar気泡介在物の成因について、Ar源としては鋼中に溶解したArの可能性があると考えられる。しかしながら、鉄中へのArの溶解は極めて少なく、測定が非常に困難なため、正確なAr溶解度は得られていない。またAr溶解度と液体の性質との関係は明らかになっていない。その原因の一つとして、極微量ガス(ppbオーダー)の溶解度の測定法が今日まで確立されていないことがあげられる。したがって、極微量Ar溶解度の測定法を開発し、Arの各種液体中の溶解挙動を考察する研究は重要である。

本研究では、吸脱着二重セルによるArの抽出と高感度の四重極質量分析計(略QMS)を用いて液体の極微量Ar溶解度を求める手法を開発し、この手法により各種液体(水素結合-水、イオン結合-熔融アルカリ硝酸塩、ファンデルワールス結合-有機溶媒 Succinonitrile (CH_2CN)₂)へのAr溶解度の測定を行い、その結果に基づき、各種溶媒におけるAr溶解度の差異の原因について熱力学的に検討した。本論文は全編7章よりなっている。

第1章は序論であり、これまでの液体への気体の溶解の研究を概観し、本研究の対象となる各種液体の特性とこれまでの研究の概要(測定法など)、およびこれまでのガス溶解度の計算モデルについて紹介した。さらに本論文の研究目的と構成について示した。

第2章では、本研究では、液体への極微量Ar溶解度を測定することを目的に、液体容器の液-ガス界面(吸脱着界面)を隔壁で2分割し、一方のAr雰囲気側から液中にAr溶解させ、その溶解Arをもう一方の側のHeガスを液体中でバブリングさせて抽出し、出てきた被検ガスを四重極質量分析計により連続的に測定する手法を開発した。本測定法の妥当性を確立するため、適切な測定条件やそれらに対応する検出限界、QMSの各種パラメーターの最適条件、および本実験での液体容器への気体吹き込み時の液-ガス界面(吸脱着界面)の化学工学的検討などを行い、以下の結果を得た。① 本実験では、分析管内の圧力をほぼ 4×10^{-4} Paに保持したとき、質量スペクトル強度比に及ぼす分析管内圧力の影響がなくなった。② 本測定システムによれば、He-Ar混合ガス中の20ppb(0.02ppm)程度のAr濃度の分

析が可能であった。

第3章では、本研究で開発した測定システムを用い、純水およびアルカリ金属ハロゲン化物水溶液へのAr溶解度を測定し、以下の結果を得た。① 純水中のAr溶解度は温度の上昇につれて減少し、溶解のエントロピーは負となり、エントロピーも負となった。293K~323KにおいてArガスの純水への溶解度 ($[Ar]$, mol-Ar/cm³-H₂O) は絶対温度 (T) の関数として $\ln [Ar] = -19.0 + 1650/T$ で表すことができ、これまで報告されている値とよく一致しており、本測定法により充分の精度を持って水におけるAr溶解度を求め得ることが明らかになった。② 水へのAr溶解度はハロゲン化物 (LiCl, NaCl, KCl) の添加量の増加につれて減少した。またハロゲン化物の種類によってAr溶解度が違うことがわかった。その結果について、解離したイオンと水との相互作用に基づいて検討した。

第4章では、これまでほとんど測定がなされていない熔融LiNO₃-NaNO₃-KNO₃系中のAr溶解度を測定し、Ar溶解度の温度依存性、Ar溶解度に及ぼす組成の影響を検討した。得られた結果は次のとおりである。(1) 熔融LiNO₃、NaNO₃、KNO₃中のAr溶解度は温度の上昇につれ増加し、溶解のエントロピー (ΔH^0) は正となった。510K~698KにおいてLiNO₃、NaNO₃、KNO₃へのAr溶解度 ($[Ar]$, mol-Ar/cm³-nitrates) を絶対温度 (T) の関数として求めた。すなわち、

$$\text{LiNO}_3 \quad \ln [Ar] = -13.0 - 1870/T$$

$$\text{NaNO}_3 \quad \ln [Ar] = -13.9 - 1530/T$$

$$\text{KNO}_3 \quad \ln [Ar] = -13.8 - 1560/T$$

(2) LiNO₃-KNO₃、LiNO₃-NaNO₃、KNO₃-NaNO₃の熔融二成分系におけるAr溶解度を測定した。熔融混合塩のAr溶解度は正に偏倚し、その結果について熱力学的に検討した。

第5章では、極性有機溶媒へのAr溶解度を検討するため、Succinonitrile (CH₂CN)₂ (略 SCN) を選び、そのAr溶解度を測定した。333Kから348Kにおいて、SCNへのAr溶解度は温度の上昇により増加した。Ar溶解度はSCNの絶対温度 (T) の関数として $\ln [Ar] = -7.64 - 1630/T$ 式で表すことができ、Ar溶解度の温度依存性から求めた溶解エンタルピーは13.5KJ/molであった。

第6章では、熔融金属 (金属結合) のAr溶解度を理論的に検討し、本研究で測定した水 (水素結合)、熔融塩 (イオン結合)、SCN (ファンデルワールス結合) での溶解度の結果を合わせて、各種液体のAr溶解度について総合的に検討した。

第7章では本研究の総括を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 教 授 井 口 学
副 査 教 授 中 村 義 男 (理学研究科)
副 査 助 教 授 柏 谷 悦 章

学 位 論 文 題 名

吸脱着二重セルを用いて測定した凝集力の 異なる各種液体のアルゴン溶解度

Arガスは不活性であるため、酸化防止のシールガスや攪拌ガスとして、金属製造プロセスにおいて広く使用されている。しかし近年、金属材料に対する品質要求が一段と高度化するにつれ、材料内部に存在する極微細なAr気泡が欠陥原因となることが明らかとなってきた。これを解決するには材料中のAr溶解度を知ることが大切であるが、極微量であるため正確な溶解度は得られていない。一方、Arは媒質との相互作用が小さいため、その溶解度は媒質の液体構造を探查するプローブになりうるものと考えられる。本論文は、超高感度四重極質量分析計と特殊セルを用いた微量Ar溶解度測定法を開発し、各種液体中のAr溶解挙動を明らかにしたものである。

第1章は緒論であり、これまでの研究の概説と研究の目的について述べている。

第2章は、本研究で新たに開発した液体中の極微量Ar溶解度を測定する方法について述べた。すなわち、液体試料容器の液-ガス界面を隔壁で2分割し、一方の側からArを溶解させる。飽和後測定を中断することなく、もう一方の側でHeガスをバブリングしてHe気泡内に溶解Arを抽出し、超高感度四重極質量分析計で定量した。その際、溶解Arを速やかに抽出には、Heバブリングによって試料容器内に十分な対流を生じせしめる必要がある。本研究では、液体試料深さ、抽出管の浸漬深さ、Heバブリング管の浸漬深さ、He流量など、最適抽出条件を実験的に求めるとともに化学工学的計算により流動解析を行った。以上により、様々な物性値を持つ各種液体に対応して、精度良く極微量の溶解Arを測定できるシステムの開発に成功した。

第3章では、純水およびアルカリ塩化物水溶液のAr溶解度を測定した結果について述べた。新たに測定された純水のAr溶解度は文献値とよく一致し、本システムにより十分な精度でAr溶解度が測定できることを示した。水素結合性の液体である水のAr溶解度は温度の上昇につれて減少し、溶解のエントロピー及びエントロピーは

負となった。また、水にアルカリ塩化物を添加した場合、Ar溶解度は添加量とともに減少した。同一濃度におけるAr溶解度は、 $\text{NaCl} < \text{LiCl} < \text{KCl}$ で順で小さく、塩析開始温度の順 $\text{NaCl} < \text{KCl} < \text{LiCl}$ とは異なり、水の部分モル体積の大きさ順と一致している。このことから、水溶液系液体へのAr溶解過程が、空孔形成のような液体構造に敏感な素過程に強く依存していることが示された。またこのことは、Ar溶解度が液体構造を明らかにするセンサーとして利用可能であることを意味している。

第4章では、溶融アルカリ硝酸塩 (LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3) のAr溶解度を測定し、組成と温度依存性について検討した。溶融アルカリ硝酸塩のAr溶解度を同一の方法で系統的に測定した例はなく、本測定で始めて比較検討が可能となった。イオン性液体であるアルカリ硝酸塩のAr溶解度は温度の上昇につれ増加し、溶解のエントロピーは正となった。一方、溶解のエントロピーは負で、Arの溶解により硝酸塩の液体構造は規則化することがわかった。一方、二成分系溶融硝酸塩の場合、Ar溶解度の組成依存性は加成性から正に偏倚し、純硝酸塩の混合によりAr活量は低下することを明らかになった。

第5章では、分子性有機溶媒サクシノニトリル (SCN と略す) のAr溶解度を測定した。Ar溶解のエントロピーは正、エントロピーは正となった。特に、溶解エンタルピーは小さく、液体SCN 分子の結合が大部分ファンデルワールス力に基づくものであることが明らかとなった。

第6章では、本研究で測定した水、溶融塩、SCN のAr溶解度を総合し、ユーリッヒの理論に基づいて検討した。その結果、3種の液体のAr溶解度は、溶媒-溶媒間の結合エネルギーによってほぼ説明でき、溶媒-溶質Ar間の相互作用の影響は小さいことが改めて示された。また、幾つか測定されている溶融金属のAr溶解度は、本研究になる3種の液体と異なった挙動を示し、特に、溶媒であるFeと溶質Ar間に大きな相互作用が働いていることが示唆された。

第7章では本研究の成果をまとめて示した。

これを要するに、著者は、Ar溶解度を高精度で測定する方法を新たに考案し、これを用いて各種液体のAr溶解度について新知見を得たものであり、液体化学及び材料プロセス工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。