

相合蒸発と定常蒸発

小山正史*, 山脇道夫

(昭和63年4月20日受理)

Thermodynamical Considerations on Congruent Vaporization Behavior

Tadafumi Koyama, Michio Yamawaki

The pronounced vaporization behavior of congruent vaporization is suggested to be somewhat contradictory looking because of the ambiguity of its definition. New definitions are introduced and the meaning of congruent vaporization composition (C.V.C.) and congruently effusing composition (C.E.C.) are explained in terms of thermodynamics. The difference between C.V.C. and C.E.C. is shown by using the experimental results of some refractory compounds.

1. はじめに

平衡蒸気圧の測定は、単に気体分子の情報（解離エネルギーや生成エンタルピー等）を得ることのみならず、通常の測定では不可能な高温における固体の情報を気体の側から同定できるという点で、耐熱材料の熱力学的測定において極めて重要な位置を占めている。この観点により、蒸発反応、すなわち凝相と気相との平衡反応を明確にすることが重要であり、従って蒸気圧測定としては質量分析計をともなったKnudsenセルによる疑似的平衡測定（高温質量分析法）が主流となっている。

しかしながら、気相から凝相の積分熱力学的諸量を決定するためには、蒸気圧及び蒸発種の同定のみならず次の条件が満たされる必要がある。

(1) 蒸発反応に関与するすべての成分が、平衡反応式で記述できること。

(2) 蒸発により凝相に変性が生じないこと。

(1)の条件は、純粋に熱力学的な問題である。たとえば不定比化合物 $MX_{2+y}(s)$ の蒸発において、 $MX_k(g)$ のみが蒸発種として観測される場合、蒸発式は¹⁾

$$MX_k [\text{in } MX_{2+y}(s)] = MX_k(g) \quad (1)$$

という形に記述する他はなく、従ってこれより得られる固相の熱力学量は $MX_{2+y}(s)$ の MX_k の部分モル量のみであり、固相の積分熱力学的諸量は決定できない。後に明らかにするが、この条件が満たされるのは、気相の組成と凝相の組成が一致するような平衡反応が成立している場合である。

(2)の条件は、測定による系の“じょう乱”とも言うべきものであり、物性値を得るために必要な速度論的条件である。凝相から気相に蒸発を介して（収支がゼロでない）輸送が生じる際、蒸発の進行にともなう凝相の“変化”は、次の様に分類できる。

凝相の変化	量的な変化	均一な変化
		（均一な組成変化）
	質的な変化	不均一な変化
		（濃度勾配の形成、二相等）

すなわち、(2)の条件は凝相の変化が単に量的な変化としてしか認められないことを示すものである。この条件が満たされるのは、凝相から気相への輸送（蒸発速度と凝縮速度との差し引きとして）の組成が凝相組成と一致する場合である。

これらの2条件は明らかに異質の条件であり、それぞれが特殊な蒸発反応を示唆している。後に明らかにする2-3)のように(1)の条件は、注目する均一固溶領域で全圧が最小となる蒸発を意味し、また(2)の条件は全蒸発速度が最小となる蒸発を意味する。ところが、Knudsenセルを用いた疑似的な平衡測定では、流出量が少なく系のじょう乱が小さいためか、(1)、(2)の概念の差異が明確に意

東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本郷7-3-1 〒113

*）現所属；電力中央研究所：東京都千代田区大手町1-6-1 〒100

Department of Nuclear Engineering, University of Tokyo, Tokyo 113, Japan

識されず、全蒸気圧が最小であることと流出量が最小であること（あるいは、気相と凝相の組成が一致すること、オリフィスからの流出組成が凝相組成と一致すること）に congruent vaporization という言葉が共通して用いられる場合がしばしばあった⁴⁾⁻⁵⁾。

海外の文献では、この混乱に対して研究者によりそれぞれ言葉が与えられ、分類されている場合がある。たとえば、(1)の条件を満たす蒸発に対しては、congruent vaporization^{4),6)}あるいはforced congruent vaporization⁷⁾などの用語が、また(2)の条件を満たす蒸発に対しては、“apparent” congruently vaporization⁶⁾あるいはstationary state so-called congruent vaporization⁸⁾等の用語が用いられている。

しかし、日本では最初 congruent vaporization に対して、“相合蒸発”，すなわち「凝相と気相（の組成が）合う」という(1)の意味の訳語を与えているにもかかわらず、『蒸発の進行にも拘らず凝相の組成に変化が無い』という(2)の意味の定義が重ねられたため⁹⁾⁻¹¹⁾、混乱が続いているように思われる。

本総説では、新たに“定常蒸発”という用語を加えて定義を明確にするとともに、定義より相合蒸発と定常蒸発にそれぞれ一意的に与えられる重要な意味を、熱力学を用いて明らかにすることを目的とする。

2. 平衡論（相合蒸発）— closed system

2.1 相律と相合蒸発の定義

複数の相間で成立している平衡を議論する際、最も有効な熱力学的法則は相律である。相律は普通次のように記述される。

自由度を F 、独立成分数を C 、相の数を P とすると、

$$F = C - P + 2 \quad (2)$$

蒸発平衡で問題となるのはふつう二相平衡であるので、

$$F = C \quad (3)$$

と簡単になる。独立な成分数 C は普通次のように定義されている。

$$C = C' - r \quad (4)$$

ここで、 $C' \equiv$ [その平衡系に存在する成分の数]、 $r \equiv$ [相間の移動反応を除き成立している独立な化学反応式の数]。

従って、蒸発平衡では、成立している化学反応を明確にすることが重要であることがわかる。

そこで、平衡系を次の観点で分類する。

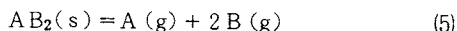
- (a) 全ての成分が化学反応式に含まれる。
 (b) 化学反応式に含まれない成分が残る。
 すると、2相系では(a)のとき一変系で(b)のとき多変系と

なる。反応式数と反応式より得られる条件数を成分数より減じたものが独立成分数であるから、(a)は1成分系、(b)は多成分系となる。

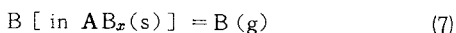
すなわち、(a)は凝相と気相の組成が等しい蒸発平衡を意味し、これを相合蒸発 (congruent vaporization) と定義する。

また、(b)のときは凝相と気相の組成が一致しない蒸発平衡を意味し、これを非相合蒸発 (incongruent vaporization) と定義する。

このように定義すると、両者において相間の移動反応式は全く異なってくる。たとえば、 $AB_2(s)$ が $A(g)$ と $B(g)$ に相合蒸発するとき蒸発反応式は、



のようになるが、 $AB_x(s)$ が $A(g)$ と $B(g)$ に非相合蒸発するときの蒸発反応式は、



のように記述される¹⁾。

2.2 相合蒸発組成の意味するもの

相合蒸発を呈する組成を相合蒸発組成 (congruent vaporization composition ; C.V.C.) と定義する。すると相合蒸発組成には次の2つの性質が一意に与えられる。

① 熱力学的基準

相合蒸発組成では化学反応式で全ての成分が記述できるため、凝相の熱力学的状態を正しく決定することができる。そこでこれを基準にして非組合蒸発組成の凝相の熱力学的量を計算することができる。

例えば¹⁰⁾、

$MX_{2+x}(s)$ が $MX_2(s)$ で相合蒸発を呈するとすると、非相合蒸発組成 MX_{2+q} の熱力学的量は次のように相合蒸発組成を基準として導かれる

$$\Delta G^0_f(MX_{2+q}, s) = \Delta G^0_f(MX_2, s) + 1/2 \int_0^q \Delta G_{x_2} dx \quad (8)$$

② 全蒸気圧が最小

平衡蒸気圧（全圧）は、（その均一固溶領域で）相合蒸発組成で最小となる。

従って、熱力学的に最も安定な組成といえる。

なお、C.V.C.において全圧が最小となることは、以下のようにして数学的に証明できる³⁾。

まず、2成分溶体 $AB_x(s)$ が $A(g)$ と $B(g)$ それぞれに解離蒸発して平衡している最も簡単な系を考える。成分 A と B の凝相および気相のモル分率をそれぞれ x_A, x_B および y_A, y_B とすると

溶体に Gibbs-Duhem の関係が成立するとすれば、

$$x_A d\mu_A(s) + x_B d\mu_B(s) = 0 \quad (9)$$

また、気相成分の化学ポテンシャルは

$$\mu_A(g) = RT \ln P_A + \mu_A(T) \quad (10)$$

$$\mu_B(g) = RT \ln P_B + \mu_B(T) \quad (11)$$

これらを T 一定で微分すると

$$d\mu_A(g) = RT d \ln P_A \quad (12)$$

$$d\mu_B(g) = RT d \ln P_B \quad (13)$$

相平衡条件 ($\mu_i(g) = \mu_i(s)$) より、(9) 式は

$$x_A d \ln P_A + x_B d \ln P_B = 0 \quad (14)$$

分圧をモル分率で表わす ($P_A = y_A P, P_B = y_B P$) と

$$x_A d \ln (y_A P) + x_B d \ln (y_B P) = 0 \quad (15)$$

さらに $x_A + x_B = 1, y_A + y_B = 1$ を代入し変形すると

$$d \ln P = (y_A - x_A) / (y_A (1 - y_A)) d y_A \quad (16)$$

従って

$$dP/dy_A = P(y_A - x_A) / (y_A (1 - y_A)) \quad (17)$$

すなわち

$$y_A > x_A \text{ で } dP/dy_A > 0$$

$$y_A = x_A \text{ で } dP/dy_A = 0$$

$$y_A < x_A \text{ で } dP/dy_A < 0$$

従って全圧 P は、 $x_A = y_A, x_B = y_B$ (相合組成) で極小値をとり、均一固溶領域では最小値をとる。

さらに、2成分溶体 $AB_x(s)$ が多くの蒸発成分 $A(g), A_2(g), \dots, B(g), B_2(g), \dots, AB(g), \dots, AB_2(g), \dots$ と平衡している一般的な系でも以下のようにして証明が可能となる。すなわち、 $AB_x(s)$ が均一固溶領域に相合蒸発組成を有している場合には、相合蒸発の定義より全ての気相成分間には平衡反応が成立していることになる。従って、全ての気相成分の分圧は平衡定数を用いて $A(g)$ と $B(g)$ の2つの分圧の積で記述できることになり、上記の単純な系に含めることが可能となる。これよりこのような複雑な系でも相合蒸発組成で全圧が最小になることが示される。

3. 非平衡論(定常蒸発) - open system

3.1 蒸発の進行

蒸発を介して凝相から気相に(収支がゼロでない)輸送が生じているとき、蒸発反応の時間的経過を蒸発の進行と定義する。蒸発の進行を考えた場合、平衡論との大きな違いは、気相への物質移動により凝相が変化することである。単純な輸送では、凝相の変化は量的な変化のみでとらえることができるが、多成分系の複雑な蒸発で

は先に述べたように、質的な変化(組成変化)を伴うことがあり、さらに質的变化は均一におこる場合と(表面枯渇のように)不均一に起る場合に分けられる。このような凝相の変化を決定するのは、各成分の蒸発速度である。全体の蒸発速度比が凝相の組成比と異なるとき凝相は質的变化を伴い、さらに揮発成分の拡散供給速度によっては凝相の不均一化が生じることになる。

蒸発速度 Γ はラングミュアの蒸発速度式より、

$$\Gamma_i \sim \alpha_i \cdot P_i / M_i^{1/2}$$

[α_i ; 蒸発係数, P_i ; 平衡蒸気圧, M_i ; 分子量] 従って蒸発の進行による凝相の変化は、蒸発係数、蒸気圧、分子量の違いに帰することができる。

3.2 定常蒸発の定義

開放系の蒸発の特殊な場合、すなわち蒸発の進行にかかわらず凝相が質的に変化しないような蒸発を定常蒸発 (Steady vaporization 又は stationary vaporization) と定義する。前節の議論よりこれは蒸発速度比が凝相の組成と等しい場合を意味する。

逆に、蒸発の進行に従って凝相が質的に変化していくような蒸発を非定常蒸発 (unsteady vaporization) と定義する*)。

さらに定常蒸発を示す組成を定常蒸発組成 (steady vaporization composition; S.V.C.) と定義する。ただし、蒸発速度には形状因子である蒸発係数 α_i が入るため、定常蒸発組成は物性値とは言えない。相合蒸発組成と同じように物性値としての意味を持つのは、表面を厳密に制御した場合 Knudsen 法により蒸発係数を消去した場合に限定される。

3.3 Knudsen 法による蒸気圧測定と定常蒸発

内部の平衡を乱さない程度の小さなオリフィスのあいたセル (Knudsen cell) を用いると、オリフィスからの流出束 J_i は次式のようにセル内の平衡分圧に比例し、蒸発係数の寄与がなくなる。

$$J_i = sP / (2\pi m_i k T)^{1/2} \quad (18)$$

そこで、この流出束 J_i を測定し蒸気圧を求めると Knudsen 蒸気圧測定法である。この場合、蒸発の進行にかかわらず凝相が質的に変化しないような蒸発(定常蒸発)は次のように定義される。

KC 定常蒸発 ≡ [オリフィスからの流出速度比が凝相の組成に等しい]

このとき、定常蒸発には凝相の量(蒸発面積)や、表面状態(蒸発係数)の影響が現われないため、定常蒸発組成は物性値となる。そこで、この KC 定常蒸発を示す組成を KC 定常蒸発組成 (congruently effusing composition; C.E.C.) と定義する¹²⁾。

*) 『定常蒸発』という言葉は、不可逆過程の熱力学において、時間的に変化のない系に対して与えられている「定常状態」にならったものである。証明は難しいが定常蒸発は Prigogine が明らかにした定常状態の規定(エントロピー生成速度極小)を満たしていると考えられる。

3.4 定常蒸発組成の意味

定常蒸発組成は、例えば核融合第一炉壁のように、高温・真空下におかれた材料の蒸発に対する最安定組成を意味すると考えることができる。

また、相合蒸発組成のようにKC定常蒸発組成にも定義により一意的に与えられる性質があると思われる。それは、

[KC定常蒸発組成では全流出速度 $\sum J_i$ が最小になる]

である。これの正当性を証明するのは難しいが、定常状態がエントロピーの内部生成速度極小であると考えれば、次の様に不可逆過程の熱力学の議論を援用して解釈できる¹³⁾(なお、この性質は次節の実測データでも確認される)。

成分*i*の流出速度 J_i が、線型現象式($J_i = \sum L_{ij} X_j$)で記述できるとすれば、エントロピーの内部生成速度 σ は

$$\sigma = \sum \sum L_{ij} X_i X_j \quad (19)$$

となり、 X_k から X_n の力が固定したとするとエントロピー生成速度極小の条件

$$(d\sigma/dX_i)_{X_j} = 0 \quad [i = k+1, \dots, n, j = 1, \dots, k] \quad (20)$$

を代入より

$$\sum (L_{ij} + L_{ji}) X_j = 0 \quad [i = k+1, \dots, n] \quad (21)$$

Onsagerの相反定理より

$$2 \sum L_{ij} X_j = 0 \quad [i = k+1, \dots, n] \quad (22)$$

従って、*i*分子の流出速度は

$$J_i = 0 \quad [i = k+1, \dots, n] \quad (23)$$

これは、定常蒸発組成では固定した力に共役な流れは一定値にとどまり、その他の流れがゼロとなることを示している。このことは、定常蒸発組成で、全流出速度が最小となることを示唆していると考えられる。

4. 相合蒸発組成と(KC)定常蒸発の違い

つきに相合蒸発(C.V.C.)とKC定常蒸発(C.E.C.)との違いについて考察する。双方の性質をまとめると、相合蒸発は①気相組成=凝相組成、②全蒸気圧最小、③熱力学的基準であり、定常蒸発は、①流出組成=凝相組成、②全流出速度最小であった。それでは、二つの重要な物性値であるC.V.C.とC.E.C.は、実際の程度異なるのだろうか。また、定義より与えられるこれらの性質は実際に成立しているのだろうか。実測された蒸気圧をもとにいくつかの系について評価してみた。

(1) プルトニウム-酸素系

Ackermannら⁶⁾は、 PuO_{2-x} の蒸発特性を $\Delta G_f(\text{PuO}_{2-x}, s)$ と全蒸気圧の値から計算し、相合蒸発相成と

KC定常蒸発組成をそれぞれcongruently vaporizing composition in a closed systemおよび“apparent”congruently vaporizing compositionと呼んで明確に分離し、Fig. 1のp-x線図とTable 1の組成を提出している。この結果からどの温度でもC.E.C.はC.V.C.に比較してO/Pu比で0.02だけ小さい側にずれていることがわかる。

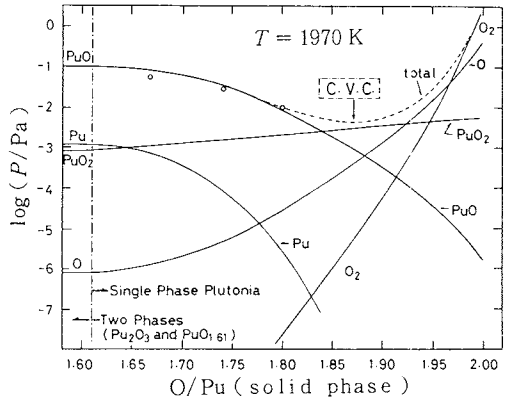


Fig. 1 Compositional change of partial vapor pressures over PuO_{2-x} at 1970K⁶⁾.

Table 1 C.V.C. and C.E.C. of PuO_{2-x} as a function of temperature⁶⁾.

T:K	C.V.C.	C.E.C.
1600	1.92	1.90
1800	1.89	1.87
2000	1.86	1.85
2200	1.85	1.83
2400	1.84	1.82

(2) トリウム-炭素系

小山, 山脇ら³⁾は、不活性ガス中試料装荷装置付高温質量分析計で測定した $\text{ThC}_{1+x}(s)$ の $\text{Th}(g)$ 分圧をもとに、Gibbs-Duhem式より炭素活量を決定し、気相平衡より $\text{C}(g)$, $\text{C}_2(g)$, $\text{C}_3(g)$ および $\text{ThC}_2(g)$ 分圧を導出してFig. 2のP-x線図とFig. 3のJ-x(流出速度-組成)線図を得ている。これを見ると、明らかにC.V.C.は全圧が最低となる組成と一致し、またC.E.C.は全流出速度が最低となる組成と一致している。C.V.C.とC.E.C.の差は、2300Kでは、C.E.C.の方がC/Th比で約0.06小さい側にずれていた。

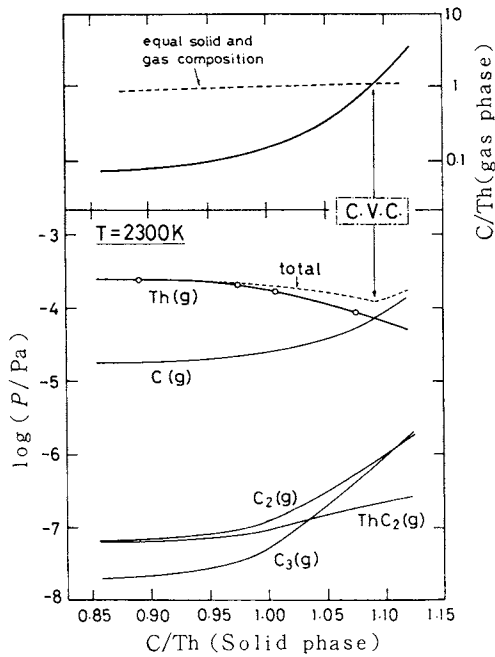


Fig. 2 Compositional change of partial vapor pressures over $\text{ThC}_{1\pm x}$ at 2300K³⁾.

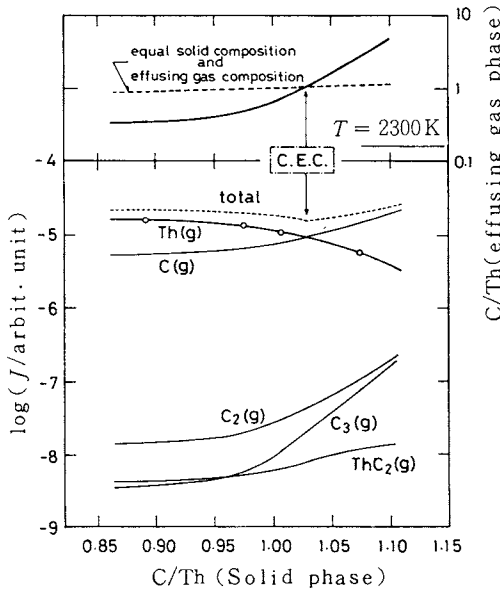


Fig. 3 Compositional change of effusion rates of $\text{ThC}_{1\pm x}$ at 2300K³⁾.

(3) ウラン-炭素系

StormsはU-C系のU(g)および $\text{UC}_2(\text{g})$ 分圧を測定し気相平衡より炭素活量を導出し、2300K以上では蒸発係数を1と仮定すると congruent vaporization

compositionは $\text{C}/\text{U} \sim 1.1$ となると報告している¹⁴⁾, ¹⁵⁾。C.V.C.の解釈に矛盾があるため筆者らがStormsの蒸気圧の実測値¹⁴⁾を基に、MALT熱力学データベースを用いて平衡蒸気圧を再計算したところFig.4のP-x線図とFig.5のJ-x線図を得た。これを見ると、2300KではUC領域にはC.V.C.は存在せず、C.E.C.が $\text{C}/\text{U} = 1.09$ に存在(全流出速度も最小となっている)す

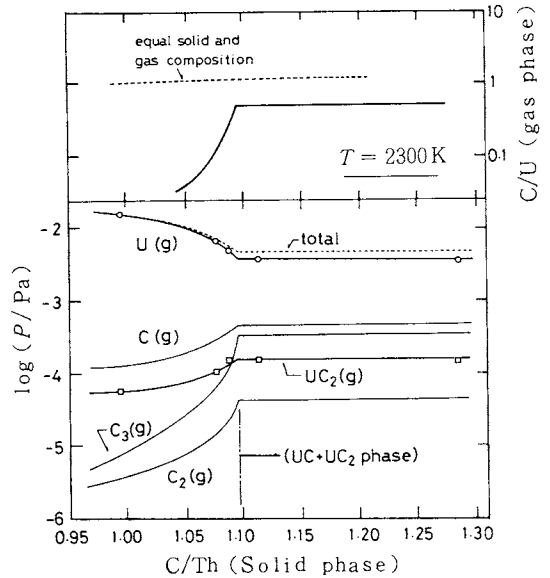


Fig. 4 Compositional change of partial vapor pressures over $\text{UC}_{1\pm x}$ at 2300K.

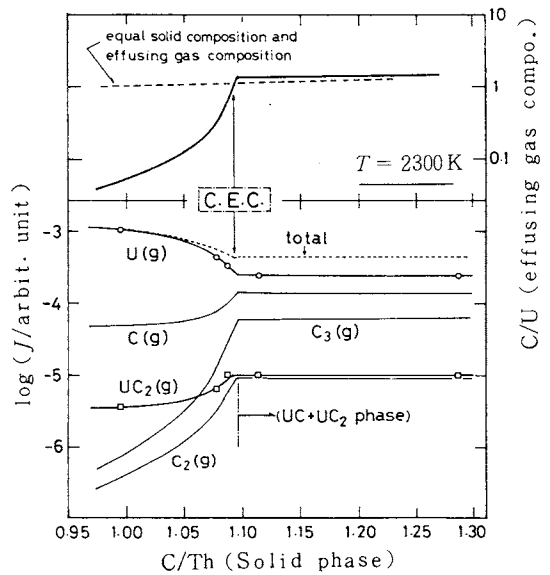


Fig. 5 Compositional change of effusion rates of $\text{UC}_{1\pm x}$ at 2300K.

ることがわかった。従って、従来UCのC.V.C.として認識されることの多かったC/U \sim 1.1という値はC.E.C.であることが明らかになった。

5. おわりに

以上のように、混乱していた congruent vaporization の定義を整理し、なおかつそれぞれの意味を明らかにすることを試みた。高温質量分析法による蒸気圧測定 の歴史はすでに20年を越え、金属やセラミックスなど多数の耐熱材料について高温における重要なデータを提出しており^{10),11),16),17)}、手法としては充分確立していると思われる。しかしデータが蓄積される一方で、測定原理に関する議論がややなおざりにされてきたように思われる。本総説の解釈は決して完全なものではないし、新しく定義した用語も必ずしも適切ではないかもしれない。しかしこれにより議論が活発化し、さらなる発展に繋がることがあればと期待する意味で不完全を承知で提出させていただくことにした。なお、本総説の作成にあたって重要な御指摘をいただいた名古屋大学内藤奎爾教授、松井恒雄博士および東京大学高橋洋一教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) P.W. Gilles, "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, Vienna (1962), p.401.
- 2) 小山正史, 昭和60年度 東京大学修士論文
- 3) T. Koyama, M. Yamawaki, to be published in *J. Nucl. Mater.*
- 4) P.W. Gilles, "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, Vienna (1966), p.191.
- 5) S. Smoes, J. Drowart, J.M. Welter, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 275 (1977).
- 6) R.J. Ackermann, R.L. Faircloth, M.H. Rand, *J. Phys. Chem.* **70** (11), 3698 (1966).
- 7) R.W. Ohse, J.F. Babelot, C. Cercignani, P.R. Kinsman, K.A. Long, J. Magill, A. Scotti, *J. Nucl. Mater.* **80**, 232 (1979).
- 8) S. Banon, *et al.*, *High Temp. Sci.* **15**, 129 (1982).
- 9) 内藤奎爾, 日本金属学会会報, **5** (3), 159 (1966).
- 10) 松井恒雄, 内藤奎爾, "熱測定の進歩" **1**, 日本熱測定学会 (1985), p.1.
- 11) 加藤栄一, 佐多敏之, 浅野満, 質量分析 **28**, 53 (1980).
- 12) T. Koyama, M. Yamawaki, *J. Nucl. Mater.* **152**, 30 (1988).
- 13) 妹尾学, "不可逆仮定の熱力学序論. 第2版", 東京化学同人, 東京, (1983).
- 14) E.K. Storms, "Thermodynamics," **1**, IAEA, Vienna (1965), p.309.
- 15) E.K. Storms, "The Refractory Carbides," Academic Press, London and New York (1967), p.205.
- 16) 笹本忠, 熱測定 **9** (4), 140 (1982).
- 17) 松井恒雄, 内藤奎爾 熱測定 **15** (1), 27 (1988).