うな事実から、金属液体の粘性は液体の構造をよく反映するものと考えることができよう⁽¹³⁾。

Yao⁽¹⁴⁾によって Sn, Cd, Zn について、また Cavalier⁽¹⁵⁾によって Fe について報告されていたような融点近傍における温度履歴現象は本測定では認められなかった。Yao, Cavalier はともに回転振動法によって粘度測定を行なったものである。

V. 結 言

金属液体の粘度を融点から広い温度範囲にわたって正確に測定することを目的として、理論的に最も確立されている細管法を採用し、それに対する基礎的な検討を基にして透明石英ガラス製オストワルド型粘度計を試作した。

純金属液体の粘度の大きさおよび温度依存性を明らかにするために、Ga, In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, Sb, Ag および Cu について融点から 1100°C 近傍までの温度範囲にわたって測定を行なった。測定精度は $\pm 0.5\%$ 程度であった。

測定結果によると、融点における粘度は Andrade の式によって整理することができた。粘度の温度依存性は近似的に指数関数型で表わすことができたが、広い温度範囲にわたっては必ずしも指数関数型で正確に記述できないことが明らかになった。

融点近傍における粘度の温度依存性は“正常な金属”と“半金属”との 2 つのグループに分類することができた。

またそれは X 線あるいは中性子線回折実験より得られている構造因子 $a(k)$ 、および剛体球モデルを仮定して理論的に求められている $a(k)$ とよく対応した。

文 献

- (1) 竹内 栄, 森田善一郎, 飯田孝道: 金属学会誌, **35** (1971), 211.
- (2) 竹内 栄, 森田善一郎, 飯田孝道: 金属学会誌, **35** (1971), 218.
- (3) 川田裕郎: 中央計量検定所報告, **10-2(26)** (1961), 2.2 節.
- (4) 川田裕郎: 粘度計とその取扱いの実際, オーム社, (1962), 第 2 章.
- (5) たとえば, E.N. da C. Andrade and E.R. Dobbs: Proc. Roy. Soc. London, **211 A** (1952), 12.
- (6) たとえば, E. Rothwell: J. Inst. Metals, **90** (1961~62), 389.
- (7) A.V. Grosse: J. Inorg. Nucl. Chem., **23** (1961), 333.
- (8) J.W. Wilson: Met. Rev., **10** (1965), 552.
- (9) D.M. North, J.E. Enderby and P.A. Egelstaff: J. Phys. C., **1** (1968), 1075.
- (10) S.P. Isherwood and B.R. Orton: Phil. Mag., **17** (1968), 561.
- (11) 竹内 栄: 液体金属の構造と物性, 金属学会編, (1971), 33.
- (12) N.W. Ashcroft and J. Lekner: Phys. Rev., **145** (1966), 83.
- (13) E. Gebhardt und K. Köstlin: Z. Metallk., **48** (1957), 601.
- (14) T. Yao: Giesserei Tech. Wiss. Beiheft, **16** (1956), 837; H.R. Thresh: Trans. ASM, **55** (1962), 790.
- (15) B. Predel und I. Arpschhofen: Z. Naturforsch., **23 a** (1968), 2052.

溶 融 Sb-Ag, Sb-Au 2 元系合金の活量*

日 野 光 久** 阿 座 上 竹 四** 亀 田 満 雄***

Mitsuhisa Hino, Takeshi Azakami and Mitsuo Kameda: Activity Measurements of Liquid Sb-Ag and Sb-Au Binary Alloys. Vapor pressure of antimony in liquid antimony-silver and antimony-gold alloys have been measured by using the transportation method between 1000 and 1200°C from 10 to 90 at% Sb.

The vapor pressure of each of gaseous species such as Sb, Sb₂ and Sb₄ was calculated for pure antimony and several liquid alloys from the data obtained in the present work and the available data on the equilibrium among these gaseous species.

Activities of antimony were determined from the vapor pressures of antimony, while those of silver and gold were derived by the Gibbs-Duhem integration. Activities of each component exhibit considerable negative deviations from Raoult's law except activities of antimony which show positive deviations in the Sb-rich region. Activity curves of antimony at various temperatures show a crossover point at about 75 at% Ag and 53 at% Au in the respective systems,

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学工学部, 現在: 秋田工業高等専門学校 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: Akita Technical College, Akita)

* 溶融アンチモン系合金に関する熱力学的研究 (第 1 報)

and they approach Raoult's law with increasing temperature in the Ag or Au richer side from these compositions. At these points, the partial heat of mixing of antimony, $\Delta \bar{H}_{Sb}$, shows anomalous behavior that changes from negative to positive with increasing antimony content in alloys.

(Received May 2, 1975)

I. 緒 言

アンチモンはヒ素とともに非鉄金属製錬におけるスペースの基本成分であり、乾式製錬の段階でしばしば問題を起こす。このような不純物としてのアンチモンを除去する上でも、またアンチモンを副産的に回収する上においてもアンチモン系各種溶融合金系の化学熱力学的性質を知ることは非常に重要である。さらにアンチモンは周期表において Vb 族に属することから、半金属、半導体的な性質を有すること、また蒸気相において Sb, Sb₂, Sb₄ の各種蒸気種を形成することからアンチモン系合金融体においても特異な挙動を示すことが考えられ、溶液論の見地からも大いに興味を持たれるが、従来報告されている高温における溶融アンチモン系合金に関する熱力学的データは比較的少ない。このような見地に立ち各種溶融アンチモン 2 元系合金の活量測定をおこなうことを計画した。

本報告で取り上げた Sb-Ag 系については Nozaki ら⁽¹⁾, Okajima ら⁽²⁾による起電力法による活量測定、および植村⁽³⁾による混合熱の測定があるのみである。しかし Okajima らは固体状態の銀を基準として測定を行なっている。一方 Sb-Au 系については著者ら⁽⁴⁾が本実験と平行して行なった起電力法による活量測定があるのみであるが、その測定温度範囲は本研究よりもかなり低い。

そこで本研究では Sb-Ag, Sb-Au 各 2 元系合金について、より高温でのデータを得ることを目的とし、流動法を用いて全組成範囲について、1000~1200°C の温度範囲にわたりアンチモンの蒸気圧を測定し、活量を初めとする熱力学的諸量を導いた。

II. 実験原理

金属試料を反応管内で一定温度に保持すれば一定の蒸気圧を呈し、金属とそのガスとの間に平衡が成立する。この試料上に流動ガス(carrier gas)をゆっくり流し、生成した金属の蒸気で飽和させ、平衡を崩さずにガスを系外に取り出しガス中に含まれる試料蒸気を定量し、試料の示す蒸気圧を測定する方法が本研究で採用した流動法⁽⁵⁾である。

実際の方法としては反応管中の合金試料の回りに通常不活性の流動ガスを流し、試料蒸気で飽和したガスをコンデンサに導く。流動ガス中に含まれる試料蒸気を全てコンデンサに凝縮させ、その凝縮量を定量することによって式(1)を用いて合金試料中の揮発成分 S の蒸気圧 p_S を決定することができる。

$$p_S = \frac{n_S}{n_S + n_G} P \quad (1)$$

ただし n_S : 流動ガスによって運ばれた合金中の成分 S のモル数, n_G : 使用した流動ガスのモル数, P : 反応管内の全圧である。しかし本実験の対象であるアンチモンはガス相において Sb, Sb₂, Sb₄ と 3 種類のガス種⁽⁶⁾が報告されており、式(1)によって単純にアンチモンの蒸気圧を決定することはできない。そこで、アンチモン系合金試料と平衡しているガス相中の 3 種類のアンチモンガス種を、全て単原子分子(Sb)だけで構成されていると仮定し、式(1)を用いて求めたアンチモンの蒸気圧を見掛けの蒸気圧として p_m とすると、式(1)は分圧則から式(2)のように書くことができる。

$$p_m = \frac{p_{Sb} + 2p_{Sb_2} + 4p_{Sb_4}}{p_{Sb} + 2p_{Sb_2} + 4p_{Sb_4} + p_G} P \quad (2)$$

ただし p_{Sb} , p_{Sb_2} , p_{Sb_4} : それぞれアンチモンの単原子分子, 2 原子分子, 4 原子分子の示す蒸気圧, p_G : 流動ガスの分圧である。次にアンチモンのガス種間の平衡式(3), (5)の各平衡定数を K_1 , K_2 とする。また反応管内においては式(7)が成立する。

$$2Sb = Sb_2 \quad (3)$$

$$K_1 = p_{Sb_2} / p_{Sb}^2 \quad (4)$$

$$4Sb = Sb_4 \quad (5)$$

$$K_2 = p_{Sb_4} / p_{Sb}^4 \quad (6)$$

$$p_{Sb} + p_{Sb_2} + p_{Sb_4} + p_G = P \quad (7)$$

式(4), (6), (7)を式(2)に代入し、アンチモンの単原子分子の蒸気圧 p_{Sb} について整理すると式(8)が得られる。

$K_2(4P - 3p_m)p_{Sb}^4 + K_1(2P - p_m)p_{Sb}^2 + Pp_{Sb} - p_mP = 0$ (8)
 K_1 , K_2 が既知の値であれば、測定より得た P および p_m を式(8)に代入し解けばアンチモンの単原子分子の蒸気圧 p_{Sb} を得ることができ、さらに式(4), (6)より p_{Sb_2} , p_{Sb_4} の値も計算できる。本実験では K_1 , K_2 の値は Hultgren ら⁽⁶⁾の p_{Sb} , p_{Sb_2} , p_{Sb_4} の推奨値を用いて求めた。また反応管内の全圧は、本装置では大気圧とほとんど等しいため、測定するたびに大気圧を測定して用いた。

III. 実験方法

本実験で用いたアンチモンは 99.999% 以上、銀、金は 99.99% 以上の純度である。合金試料の作製においては、各成分の蒸気圧がいずれも低い値を示すことから特別の装置は用いなかった。すなわち Sb と Ag または Sb と Au を目的組成に精秤しアルミナボートに入れ、その組成の液相線温度より 50~100°C 高い温度で 30 min 保持して合金組成を均一化してから測定を行なった。

測定中、試料から合金成分が揮発するので試料の組成が

変化する。そこで各測定ごとに試料全体の重量減少を測定しておき、実験終了後合金試料の分析を行ない、測定前の試料の組成および測定による試料の重量変化から各測定の組成を追跡決定した。

本実験で用いた流動法の反応管部を Fig.1 に示す。石英製の反応管は中央部にキャピラリーのある隔壁を有し、試料蒸気で飽和した流動ガスはこのキャピラリーを通して石英製のコンデンサに導かれる。また試料のまわりの空間をできる限り小さくし、流動ガスと試料の接触を十分に行ない速やかに飽和状態にするとともに、温度勾配による試料蒸気の熱拡散を防止するためにスペーサを使用した。流動ガスは前述したごとく試料蒸気によって完全に飽和していなければならないが、本実験装置では予備実験により 60~120 cc/min の流速で蒸気圧が一定となることを予め確かめ、この範囲内で測定をおこなった。流動ガスとしては CO ガスを 0.5% 混合した N_2 ガスまたは Ar ガスを精製して用いた。温度は補正した Pt-13% Rh/Pt 熱電対を用いて測定し、測定中の温度変化は $\pm 0.5^\circ C$ 以下に保った。

測定は Fig.1 のように試料ポート、スペーサ、コンデンサをセットし反応管内を流動ガスで十分に真空置換した後、予熱しておいた電気炉を試料の位置に動かし試料を測定温度まで速やかに昇温させる。ただし温度が変化している間に試料から揮発する蒸気がコンデンサに入らないようにするため、少量のガスを測定時とは逆の方向、すなわち図の右から左へ流しておく。試料が測定温度に安定した後ガスを図中左から右へ流し、測定を開始し、コンデンサに導いた試料蒸気を凝縮させる。一方キャピラリーを通った流動ガスが速やかに、かつ総てコンデンサに入るように反応管の右側からコンデンサの外側に少量の補助ガスを流し、隔壁の右側でコンデンサの内側に流れ込むようにする。またコンデンサは流動ガスによって運ばれた試料蒸気を完全に捕捉するために、反応管の外側から冷却すると同時にコンデンサ内にグラスウールをゆるく詰めてある。所定の測定時間の後、流動ガスを測定開始前と同じ逆方向に切替え、電気炉を移動し試料を冷却する。このように試料が一

定温度に安定しているときだけの揮発量を測定し、正確な蒸気圧を得るように工夫した。

本実験においては、合金試料から揮発するのはアンチモンだけでなく銀あるいは金の揮発も考えられる。そこで銀、金の多い合金試料の測定で得られたコンデンサの凝縮物を酸で溶解し原子吸光法で分析をおこなったところ、90 at% Au 合金試料についての凝縮物中には金はトレースにすぎず、凝縮物の重量への金の影響は無視できることが確かめられた。一方 Sb-Ag 系については 60 at% Ag 以下の組成の合金についての凝縮物中には銀の存在はほとんど認められなかったが、70 at% Ag 以上銀を含有する試料の測定で得られた凝縮物中には銀が認められたので、原子吸光法により分析をおこない合金試料からの揮発量を決定した。Sb-Ag 系では 60 at% Ag 以下、Sb-Au 系では測定した全組成範囲での、凝縮物中に Ag または Au の認められないいくつかのコンデンサについて、分析によって求めたアンチモンの揮発量とコンデンサの凝縮物による重量増加との間には 0.5% の誤差範囲内で一致することが認められた。そこでこれらの組成での測定の大部分ではコンデンサへのアンチモンの凝縮量はコンデンサの重量変化を測定することによって決定した。

IV. 測定結果および考察

装置ならびに測定方法の妥当性を確かめることを目的とし、予備実験として純鉛および純アンチモンの蒸気圧を測定したところ、報告されている値と良く一致する結果が得られた。Fig.2 に本装置を用いて測定した純アンチモンの蒸気圧について式(8)を用いて求めた p_{Sb} 、さらに p_{Sb} より式(4)、(6)によって計算した p_{Sb_2} 、 p_{Sb_4} および $p_{Sb(total)}$ ($p_{Sb} + p_{Sb_2} + p_{Sb_4}$)を示したが、実線で示した Hultgren ら⁽⁶⁾

Fig.1 Transportation apparatus.

Fig.2 Vapor pressure of pure antimony measured.

の推奨値と非常に良く一致している。本研究ではこの測定で求めたアンチモンの蒸気圧を p_{Sb}° として用い、次式により活量を算出した。

$$a_{\text{Sb}} = p_{\text{Sb}} / p_{\text{Sb}}^{\circ} \quad (9)$$

1. Sb-Ag 系

Sb-Ag 系について 1000, 1100, 1200°C の各温度で求めた活量を Fig. 3 に示す。本実験では Ar ガスと、0.5% CO-N₂ 混合ガスの 2 種類の流動ガスを使用して蒸気圧を測定したが、測定結果に差は認められなかった。アンチモンの活量曲線は図より明らかなごとく大部分の組成範囲では Raoult 則より負に偏倚しているが、Sb 側ではわずかながら正に偏倚する。Fig. 4 に示した Sb-Ag 系状態図⁽⁷⁾によれば Ag 側に多くの固溶体が存在しており、これが融体におい

ても影響を及ぼしていると考えられる。また $N_{\text{Ag}}=0.8$ および 0.9, すなわちアンチモンの割合が少ない組成でのアンチモンの活量は温度の上昇とともにその変化量は小さいが Raoult 則に近づくという一般則に従うが、 $N_{\text{Ag}}=0.7$ 以下の広い組成範囲では反対に温度の上昇とともに Raoult 則からの偏倚を大きくし、 $N_{\text{Ag}}=0.75$ 付近で各温度の活量曲線が交差し温度依存性を失う点が存在する。この交差する現象は Nozaki ら⁽³⁾の報告でも $\Delta \bar{H}_{\text{Sb}}$ に見られるように明らかであり、その組成も良い一致を得ている。この組成は状態図における ϵ 固溶体に近い。本測定での a_{Sb} は Nozaki らの測定結果よりも全組成範囲で低い値を取っているが、活量曲線が Raoult 則と交差していることをも含め、その挙動は非常に類似した傾向を示している。

これらの a_{Sb} より Gibbs-Duhem 式を α 関数を用いて図上積分をおこない求めた銀の活量値は全組成範囲で Raoult 則から負に偏倚している。また温度の上昇とともにその値は Raoult 則に近づくという溶液の一般則を満足している。これらの値は Nozaki らの測定結果と比較した場合、 $N_{\text{Ag}}=0.7$ 以下ではかなり低い値を示しているが、それ以上の組成範囲ではかなり近い値を示している。また正則溶液を仮定し、状態図の液相線から 1000°C における a_{Ag} を計算⁽⁸⁾したところ Fig. 3 に示すごとくあまり良い一致は見られなかった。

本実験の 1000~1200°C の温度範囲で混合熱を計算し図示したのが Fig. 5 である。アンチモンの部分混合熱 $\Delta \bar{H}_{\text{Sb}}$ は銀の割合の増加とともに $N_{\text{Ag}}=0.75$ 付近で正から負へと変化する。この組成は活量の温度依存性が逆になる組成、すなわち Fig. 3 における活量曲線が交差する点に当る。これは Fig. 5 に点線で示した Nozaki ら⁽³⁾の測定結果でも全く同じ組成で生じていることが認められる。また積分量である混合熱 ΔH_{M} は Sb 側でわずかに正の値を示すが、固溶体の多く存在する Ag 側では負の値を示す。混合熱については植村⁽³⁾による直接測定があり、Fig. 5 に示したごとく Ag 側においては大きな差を生じるが、Nozaki ら

Fig. 3 Activities of antimony and silver in liquid Sb-Ag alloys.
----- Nozaki et al. (1300K)
- · - calculated from phase diagram (1000°C)

Fig. 4 Phase diagram of Sb-Ag system⁽⁷⁾.

Fig. 5 Heat of mixing in liquid Sb-Ag alloys.

の測定ともその挙動は良く似ており、特に吸熱反応を示す Sb 側ではその値も割合良く一致する。また他の測定者と同様 $N_{Ag}=0.8$ 付近で負の最大値を示すが、この組成は ϵ 固溶体の組成に近い。

蒸気圧の測定により間接的に混合熱を計算する場合、その部分混合熱は活量と温度の関係から算出するが、本系のように活量値が非常に小さい場合、活量値がわずかに変化してもその対数は大きな変化となり大きな誤差となって現われる。これが Ag 側での大きな差となったものと考えられる。

理想溶液からの偏倚を知る量として、Fig.5 に示した ΔH_M の他に過剰混合自由エネルギー ΔG_M^{EX} がある。これを Fig.6 に示した。これは活量図からも明らかのようにかなり大きな負への偏倚があり、そのピークは $N_{Ag}=0.7$ 付近に存在する。この組成はアンチモンの活量曲線が交差する ϵ 固溶体組成と大略一致しており興味深い。

Fig.6 Excess free energy of mixing in liquid Sb-Ag alloys at 1000°C.

2. Sb-Au 系

測定により得た熔融 Sb-Au 合金中のアンチモンの活量、および Gibbs-Duhem 式の積分によって計算した金の活量を Fig.7 に示した。アンチモンの活量は大部分の組成で Raoult 則から大きく負に偏倚しているが、銀の場合と同様 Sb 側でわずかながら正に偏倚する。このような負の偏倚は Fig.8 に示した状態図⁽⁷⁾にあるごとく、 $AuSb_2$ なる金属間化合物の影響と考えられる。また温度による活量値の変化を Sb-Ag 系に比較すると、その温度依存性は非常に小さい。特に $N_{Ag}=0.5$ および 0.6、特に前者の組成での測定点は重なり合い同一値としか見ることはできない。しかし $N_{Au}=0.7$ の活量値は明らかに 1000°C よりも 1200°C での測定が大きな値を有する。また $N_{Au}=0.9$ では、1100°C 以下でアンチモンの蒸気圧は本装置で正確な測定が可能な値よりも低い蒸気圧を示し、測定は不可能であった。以上のことから $N_{Au}=0.4$ から 0.7 の間で活量曲線が交差しているところは明らかであり、大略 $N_{Au}=0.53$ がそ

Fig.7 Activities of antimony and gold in liquid Sb-Au alloys.
----- Kameda et al. (800°C)
- · - calculated from phase diagram (1000°C)

Fig.8 Phase diagram of Sb-Au system⁽⁷⁾.

の組成であると推定した。このように Sb-Au 系においても前述の Sb-Ag 系とはその組成は異なるが、活量の温度依存性が逆転している。この現象は著者らが起電力法で測定した Au-Sb 系⁽⁴⁾においても、また本実験と同じ流動法で測定した Cu-Sb 系⁽⁹⁾にも同様に見られる。Fig.7 に点線で示したのは亀田⁽⁴⁾が起電力法により測定した 800°C での値であり、温度差を考慮すれば本実験の結果とよく一致しているといえるであろう。

一方金の活量は全組成で Raoult 則より負の偏倚を示しており、その値は銀の場合と同様、温度の上昇により Raoult 則に近づくという溶液の活量の温度変化の一般

的な挙動に従っている。このように両合金系の成分の活量の挙動は極めて類似した傾向がみられる。しかし Kubaschewski の方法⁽⁸⁾により状態図より計算した 1000°C の活量値は測定値とはかなり異なった傾向が見られる。

溶液中の成分の活量は、温度の上昇とともに配列の不規則性を増すために Raoult 則に近づくのが普通である。しかし Sb-Cu 系をも含めて本研究の範囲内では、アンチモンの活量値の温度依存性は Sb-Au 系では不明瞭であるが、Sb-Ag 系では ϵ 固溶体、Sb-Cu 系では β 固溶体と、ほぼ金属間化合物や 2 次固溶体に近い組成で逆転し、これよりアンチモンの希薄な組成範囲では温度の上昇とともに Raoult 則に近づくが、Sb に近い側では反対に Raoult 則から離れるという傾向が見られる。その理由についての考察にはさらに多くのアンチモン系合金についての詳細な測定がなされる必要があるが、このような傾向は Sb のような Vb, Vb 族元素を含む溶融合金系にしばしば見られる挙動であり極めて興味深い。

1000~1200°C の温度範囲で計算した混合熱を Fig. 9 に示す。Sb-Au 系については混合熱の直接測定が見当たらないためこれらの値との比較はできないが、図中に点線で示した起電力法による値とよく一致している。この系においてもアンチモンの部分混合熱 $\Delta \bar{H}_{Sb}$ は Sb-Ag 系と同様の挙動を示し、 $\Delta \bar{H}_{Sb}$ はアンチモンの割合が減少すると正から負へ変化する組成にやや差はあるが、起電力法による結果と極めて類似した傾向が見られる。Sb-Cu, Sb-Ag, Sb-Au 系はいずれも Sb-Id 族合金系であり、状態図的には前 2 者がやや類似しているが Sb-Au 系は異なっており、このような $\Delta \bar{H}_{Sb}$ の挙動はアンチモン系融体に共通のものと考えられ興味を持たれる。Fig. 10 に 1000°C における過剰混合自由エネルギーを示すが Sb-Ag 系よりもかなり大きな負の偏倚を示しており、理想状態からの偏倚の大きいことを示している。

Fig. 9 Heat of mixing in liquid Sb-Au alloys.

Fig. 10 Excess free energy of mixing in liquid Sb-Au alloys at 1000°C.

Fig. 11 Excess entropy of mixing in liquid Sb-Au alloys.

1000°C における過剰混合エントロピを Fig. 11 に示す。起電力法⁽⁴⁾により 800°C で求めた値と本実験で求めた値は極めて良い一致を示した。

3. 銀または金中のアンチモンの除去

本実験の結果に基づき、銀または金中のアンチモンを乾式法によって除去する場合について考えてみる。

測定によって得られたアンチモンの活量係数 γ_{Sb} を $N_{Sb}=0$ まで外挿し、アンチモンの無限希薄溶液の活量係数 γ_{Sb}° を求めたところ Table 1 に示す結果を得た。しかし実験方法で記述したごとく、Sb-Ag 系合金においては銀側の組成でアンチモンとともにかなりの量の銀が揮発する。

Table 1 Activity coefficients of antimony in infinite dilute solution, γ_{Sb}° .

	γ_{Sb}°		
Temp. (°C)	1000	1100	1200
Sb-Ag	0.0077	0.0213	0.0296
Sb-Au	0.0011	0.0073	0.0164

そこで蒸気圧と得られた活量値からアンチモンの全圧 $p_{\text{Sb(total)}}$ と銀の蒸気圧を比較したところ, 1000°C において $N_{\text{Ag}}=0.82$, 1200°C で 0.79 で両者が等しくなる. この組成を銀中からのアンチモンの揮発による除去限界と考えれば, それぞれ 20, 23 wt% Sb に相当し, 純粋状態では 1000°C で銀より 3 オーダも高い蒸気圧を示すアンチモンも銀中から揮発除去することは困難であることが判る.

しかし銀は 1 気圧の純酸素中でも酸化しないことから, 銀中のアンチモンを空気中で酸化除去することを考えると, その反応式は式(10), 反応の自由エネルギー変化は式(11)のように与えられる⁽¹⁰⁾. 銀の酸化の式(12), (13)よ

$$\Delta G_T^{\circ} = -137040 + 8.58 T \quad (11)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -13440 + 28.98 T \quad (13)$$

り⁽¹⁰⁾, $p_{\text{O}_2}=0.21$ を与えれば $a_{\text{Ag}_2\text{O}}=0.0044$ となり, かなり小さな値となる. それゆえ Sb-Ag 系合金から Sb_2O_3 が別相として除去されると考えれば, $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \approx 1$ とおける. ここで $a_{\text{Ag}}=1$ とすれば 1000°C におけるアンチモンの酸化除去の限界は $a_{\text{Sb}}=5.02 \times 10^{-8}$, これを f_{Sb}° を用いて換算すると 7.36×10^{-4} wt% Sb となる.

さらに熔融 Sb_2O_3 はその蒸気圧がかなり高いことから, 揮発除去されることが十分に考えられる. 一方 Sb_2O_3 は気相では Sb_4O_6 となるのでアンチモンの酸化揮発は式(14), (15)⁽¹⁰⁾で表わすことができる. そこで常圧の気流中で実

$$\Delta G_T^{\circ} = -154420 + 63.64 T \quad (15)$$

際に揮発除去が進む一応の限度として $p_{\text{Sb}_4\text{O}_6}=10^{-3}(\text{atm})$ と仮定し⁽¹¹⁾, $p_{\text{O}_2}=0.21$ とすれば, 1000°C において $a_{\text{Sb}}=2.02 \times 10^{-10}$, すなわち 2.96×10^{-6} wt% Sb となり銀中からさらにアンチモンを除去することが可能となる.

一方アンチモンと金についても同様の計算をおこなってみると, 1000°C で 97, 1200°C で 98 wt% Au 以上の組成では $p_{\text{Sb(total)}}$ より p_{Au} の方が高くなり, 銀の場合と同様揮発除去は困難である. しかし酸化除去を考えた場合には, 銀の場合よりもさらに容易にアンチモンを除去することができることは明らかである.

V. 結 論

熔融 Sb-Ag および Sb-Au 2 元系合金について, 流動法を用いて 1000, 1100, 1200°C の温度で, ほぼ全組成範囲に

わたって蒸気圧を測定し, 活量を初めとする熱力学的諸量を求めて次のような結果を得た.

(1) Sb-Ag, Sb-Au いずれの系においても各成分の活量は Raoult 則より負に偏倚するが, アンチモンの活量はアンチモン側でわずかに正に偏倚する.

(2) アンチモンの活量は Ag, Au どちらの系においても低アンチモン側のある組成で活量の温度依存性が逆転し, これよりアンチモン希薄側では正常であるが, 反対にアンチモンに富む大部分の組成で温度の上昇とともに Raoult 則からの偏倚が大きくなるという特異な挙動を示す.

(3) 活量値より算出した部分混合熱 $\Delta \bar{H}_{\text{Sb}}$ はどちらの系においてもアンチモンの減少とともに正から負へと変化する, このような傾向は起電力法によっても認められていることからアンチモン系融体に共通の現象と推察される.

本研究をまとめるに当り有益な御助言を頂いた東北大学選鉱製錬研究所矢沢 彬教授に厚く感謝する. また直接実験に協力された佐藤昭一工学士, 清水 正工学修士に感謝する.

文 献

- (1) T.Nozaiki, M.Shimoi and K.Niwa: *Berichte der Bunsengesellschaft*, **70**, (1966), 207.
- (2) K.Okajima and H.Sakao: *Trans JIM*, **15**(1974), 51.
- (3) 植村 治: 東北大学博士論文(1970).
- (4) 亀田和夫, 阿座上竹四, 亀田満雄: *金属学会誌*, **38**(1974), 434.
- (5) J.L.Margrave: *The Characterization of High-Temperature Vapors*, John Wiley & Sons, (1967), 91.
- (6) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals, (1973), 443.
- (7) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), 48, 230.
- (8) O.Kubaschewski, E.Ll.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th edition, Pergamon Press, (1967), 65.
- (9) 阿座上竹四, 矢沢 彬: *日本鉱業会誌*, **83**(1967), 666.
- (10) 亀田満雄, 矢沢 彬: *冶金物理化学と製錬基礎論* (吾妻編), 朝倉書店, (1960), 76.
- (11) H.H.Kellogg: *Trans.Met.Soc.AIME*, **236**(1966), 602.