論文・報告

溶銀中への硫黄、セレンおよびテルルの拡散*

稲垣伸夫**
正会員 江島辰彦***
正会員 亀田満雄****

Inter-diffusion of Sulfur, Selenium and Tellurium in Liquid Silver

Nobuo INAGAKI, Tatsuhiko EJIMA, and Mitsuo KAMEDA

Chemical inter-diffusion coefficients of sulfur, selenium and tellurium in liquid silver have been measured with the modified capillary reservoir method in the temperature range from 1,000° to 1,300°C.

Several liquid Ag-S, Ag-Se and Ag-Te alloys ranging in composition from 0.2 to 0.8wt% S, from 0.5 to 3.0 wt% Se and 5wt% Te were used as the liquid alloys for reservoir. Results obtained in the present investigation are summarized as follows:

1. The diffusion data fit the following Arrhenius type equations in the temperature range from 1,000° to 1,300°C
for sulfur $D_c = 6.0 \times 10^{-3} \exp(-11500/RT)$ cm²/sec
 $Q = 11.5 \pm 1.0$ kcal/mole
for selenium $D_c = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-10300/RT)$ cm²/sec
 $Q = 10.3 \pm 1.2$ kcal/mole
for tellurium $D_c = 9.9 \times 10^{-4} \exp(-9200/RT)$ cm²/sec
 $Q = 9.2 \pm 1.8$ kcal/mole
2. The diffusivity increases ($D_S > D_{Se} > D_{Te}$) with the decreasing radius of diffusing particle ($r_S < r_{Se} < r_{Te}$). It is indicating that the size of diffusing particle is of the important factor for inter-diffusion.
3. From the results obtained in this study and the previous one, it has been found that the rate of transportation of void or the re-distribution rate of free volume should be considered for the derivation of theoretical equation for inter-diffusion, as well as the size factor of solute.
4. Apparent activation energy for inter-diffusion may be expressed as the sum of the activation energy of self-diffusion of solvent and the interaction energy between solute and solvent. Values calculated from the following equation agreed very well with the experimental values.

$$Q = Q^* + \frac{\beta N_0 z e^2 \exp[-qr_0]}{4.185 \times 10^3 r_0}$$

1. 緒言

熔融金属中への各種元素の拡散係数の決定は、液体構造を理論的に究明するための重要な資料を提供するばかりでなく、実際の利用の立場からも非常に重要な問題の一つで、とくに金属の製錬反応の反応速度および機構を推定するうえに有用な基礎知識を与える。

著者らは先に溶銅中への硫黄、セレンおよびテルルの拡散についての研究結果を報告した¹⁾。硫黄、セレンおよびテルルは通常カルコゲン元素と呼ばれる物理・化学的性質の類似したⅥ族に属する元素で、同一溶媒中へこのように性質は類似しているが大きさの異なる溶質を拡散させることは、理論的に非常に興味深い。同一溶媒中へ異種元素を拡散させる場合、拡散粒子の大きさによ

って拡散が左右されることを著者らは見出した^{1-a)}。銅の代りに銀を溶媒として選んだ場合にも、同様な傾向が見られるか否かを確認するため本研究を遂行したのである。

銀を溶媒として選択した理由は、銀が貴金属に属する金属で、原子が球対称の電場を有していると考えられること、また融点が高いことから、水銀やガリウム等低溶融点金属のように長範囲規則度や方向性を有する結合がなく、球状の剛性球が任意な配列をなしているものと見做することができるからである。また、銀は銅と同様1価の金属で、不純物拡散を左右する因子の一つと考えられている静電相互作用の影響を距離の項を除いて近似させることができるので、拡散粒子の大きさによる影響を調べるうえに好都合である。

熔融金属中への他元素の相互拡散に関する研究は非常に数少なく、銀についても錫²⁾および酸素³⁾についての研究があるのみで、系統的な研究が全く行なわれていない

* 昭和40年11月6日受理

** 元東北大学大学院(修士)、現電電公社電気通信研究所

*** 工博, Ph. D., 東北大学工学部助教授, 金属工学科

**** 工博, 東北大学工学部教授, 金属工学科

が，一方，固体拡散については，銅および銀を溶媒とした系統的な研究が数多く，理論的にも

- 1) 溶媒と溶質の原子価の差より生じる静電相互作用の影響
- 2) 溶質・溶媒粒子の大きさの差より生じる影響
- 3) 溶質・溶媒粒子の運動の相間関係より生じる影響

が拡散を左右する因子であるとして明確な解説が与えられている。液体状態でも，これらの因子，とくに (1) および (2)，が相互拡散係数に大きな影響を与えるものと著者らは考え，その影響を詳細に調査する系統的研究の一部として本研究を遂行したのである。

本報告は，著者らが改良を加えたキャピラリー・リザーバー法を用いて，現在までに報告の皆無な溶銀中への硫黄，セレン，テルルの拡散係数を測定した結果を，先に報告した溶銅中へのこれら元素の拡散実験結果と比較して報告するものである。

2. 実 験

本研究において使用した拡散係数の決定法および実験装置は，著者らが先きに溶銅中へのカルユゲン元素の拡散に使用したもので，すでに前報¹⁾に詳述してあるので省略する。

拡散温度は，銀-硫黄系については $1,000^{\circ}$ より $1,200^{\circ}\text{C}$ の範囲で， 50°C 毎に測定を行なった。拡散係数の温度依存性があり大でないことが知られたので，銀-セレンおよび銀-テルル系については，温度範囲を $1,000^{\circ}$ より $1,300^{\circ}\text{C}$ と上げ， 100°C 毎に測定を行なった。また，拡散実験中は炉の均熱部の温度が $\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保持されるように制御した。

黒鉛製の試料保持台にけられた径 1mm の毛細管に埋め込む試料は，99.99% の再電解銀（日本鋳業製）をあらかじめ径 1mm の線に線引したものをエメリー紙で研磨し，17mm の長さで切断したのち，アルコールおよびエーテルで洗浄乾燥したものを使用した。一方，リザーバー容器中に入れられる硫黄，セレンおよびテルルを含む合金は，化学量論的混合比より約 10% 過剰の硫黄，セレンおよびテルルを加え，黒鉛するつば中還元雰囲気中に保ちながら $1,000\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ に加熱溶解して作製した Ag_2S ， Ag_2Se または Ag_2Te を母合金とし，これに総量が 500g になるように計算した量の再電解銀を加え，再溶解して作つた。合金浴の濃度は，銀-硫黄系では， $N_{\text{S}}=0.006\sim 0.027(0.2\sim 0.8\text{wt}\%)$ ，銀-セレン系では， $N_{\text{Se}}=0.007\sim 0.041(0.5\sim 3.0\text{wt}\%)$ ，銀-テルル系では， $N_{\text{Te}}=0.045(5.0\text{wt}\%)$ であつた。

本研究で使用した毛細管は，予備実験結果から，前報の場合と同様，径 1mm，長さ 17mm のものを使用することとした。拡散時間は，拡散係数算出のための簡易式

$$D = \frac{\pi}{4t} \left(\frac{\bar{C}_a \cdot l}{\bar{C}_s} \right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ただし， D ：拡散係数 cm^2/sec ， t ：拡散時間， $\bar{C}_a$ ：毛細管試料の平均濃度， $\bar{C}_s$ ：合金浴の平均濃度

の適用条件¹⁾と分析に伴う誤差を加味した

$$\left. \begin{array}{l} 0.4 < \bar{C}_a / \bar{C}_s < 0.6 \\ \text{または, } 0.3 < \theta \left(= \frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right) < 0.7 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

なる関係^(1,a)が満足されるよう予備実験を行なつて決定した。銀の場合も銅の場合と同様拡散時間は 30min で充分であつた。

拡散実験は，毛細管の開口表面がリザーバー容器中の合金浴面に接した瞬間を拡散開始時と定め，30min 間拡散させたのち静かに試料を引き揚げ急冷した。試料中の硫黄，セレンおよびテルルの平均濃度および合金浴の濃度は，硫黄については JIS 規格の燃焼法，セレンおよびテルルについては液体試料法による蛍光 X 線分析によつて求めた。合金浴の濃度決定のための試料は，拡散実験前後 2 回石英管を挿入し吸上げ法によつて採取した。

セレンおよびテルルの濃度は，前報同様，試料に約 2cc の $\text{HNO}_3(1:1)$ を加えて加熱溶解し，過剰の硝酸分を除去したのち水を加えて希釈し，スチロール製の液体試料保持台に入れ，蛍光 X 線分析法によつて決定した。溶液法を採用した理由は，セレンおよびテルルの偏析による誤差をなくするためである。溶液法を採用する場合，銀の干渉によつて現われるバック・グラウンドの影響が非常に大きい。そこで，銀含有量の異なる種々の試料を作成し，セレンおよびテルルの Bragg 角に現われる銀のバック・グラウンドの強度を測定し作成しておいた補正曲線を用いて，分析結果の補正を行なうこととした。

本研究において使用した分光板は弗化リシウムの結晶板 ($2d=4.8\text{\AA}$) で，シンチレーション・カウンターを用い，波高選別器（島津製作所 RS-4 型）を通し，セレンおよびテルルの特性 X 線強度を測定し，あらかじめ作成しておいた強度と含有量との関係を示す曲線から試料の濃度を求めた。液体試料に照射する一次 X 線の励起電圧は，セレンの場合 40kV, 40mA，テルルの場合は，50kV, 25mA とした。蛍光 X 線による銀中のセレンおよびテルルの分析結果は，セレンおよびテルルの含有量が少なく，また銀のバック・グラウンドの強度が大であることから，かなりの分析誤差を伴う。推定される分析誤差は，セレンの場合約 5%，テルルの場合は約 8% であつた。

拡散係数は，Derge⁵⁾らの導いた関係式から本実験条件に適用できるように改めた (1) 式を用いて算出した。

第1図 拡散係数に及ぼす合金濃度の影響 (Ag-S系, 拡散温度 1,200°C, 拡散時間30min)

3. 実験結果および考察

3.1 拡散係数の濃度依存性

第1図は銀-硫黄系について拡散温度を1,200°C, 拡散時間を30minと定め, 合金濃度を種々変化させて実験した結果を示すもので, 図より明らかなごとく, この濃度範囲内では拡散係数は実験誤差範囲内で濃度に依存せず一定の値を示すことが判つた。このことから, 前報同様, 本系の相互拡散係数の決定にキャピラリー・リザーバー法を使用して差支えないことが判定された。

本研究の銀-硫黄系のように, 稀薄溶液側で拡散係数が濃度に依存せず, 実験誤差範囲内で一定値を示す理由は, Darken⁶⁾の二元素の相互拡散に関する理論から良く説明することができる。相互拡散係数を D_c , それぞれの自己拡散係数を D_A^*, D_B^* , モル分率を N_A, N_B とすると,

$$D_c = (N_A D_B^* + N_B D_A^*) \left(1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right) \dots (3)$$

なる関係が成立する⁹⁾。ただし, γ_A は活量係数である。

銀-硫黄系における硫黄の活量変化は, Rosenqvist⁷⁾ および矢沢⁸⁾ らによつて測定されているが, これらの報告によると, 硫黄濃度が約1wt%までの稀薄溶液範囲では, 硫黄の活量は濃度の増加とともにほとんど直線的に増加し, 活量係数が一定値であることを示している。したがつて, $N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A}$ は零となり, (3)式は次のごとくになる。

$$D_c = N_A D_B^* + N_B D_A^* \dots (4)$$

$N_S = 0.006 \sim 0.027$ の範囲における銀および硫黄の自己拡散係数, 自己拡散係数の濃度依存性はいずれも明らかにされていないが, 稀薄溶液側での銀の自己拡散係数が純銀中のそれと等しい値を示すものと仮定すると, (4)式および自己拡散係数の測定結果^{2,9)} ($D_{Ag}^* = 4.3 \times 10^{-5}$ cm/sec, 1,200°C) から, この濃度範囲における D_c の変化の割合を知ることができる。すなわち,

$$D_c = 1,006 D_S^* + 0.026 \times 10^{-5} \sim (1.028 D_S^* + 0.116 \times 10^{-5}) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

となり, 実験誤差の範囲内で $D_c \approx D_S^*$ なる関係が成立

第1表 溶銀中への硫黄の拡散係数

拡散温度 (°C)	1,000	1,050	1,100	1,150	1,200
拡散試料総数	80	82	80	78	70
拡散係数 $\times 10^5$ (cm ² /sec)	6.0	7.1	7.8	9.3	11.4
公算誤差 $\times 10^5$ (cm ² /sec)	± 0.6	± 0.7	± 0.8	± 0.9	± 1.0

第2表 溶銀中へのセレンの拡散係数

拡散温度 (°C)	1,000	1,100	1,200	1,300
拡散試料総数	50	50	45	38
拡散係数 $\times 10^5$ (cm ² /sec)	3.3	4.2	5.7	7.1
公算誤差 $\times 10^5$ (cm ² /sec)	± 0.3	± 0.4	± 0.7	± 0.9

第3表 溶銀中へのテルルの拡散係数

拡散温度 (°C)	1,000	1,100	1,200	1,300
拡散試料総数	15	18	13	12
拡散係数 $\times 10^5$ (cm ² /sec)	2.6	3.4	4.1	5.3
公算誤差 $\times 10^5$ (cm ² /sec)	± 0.5	± 0.6	± 0.8	± 0.9

するため, 本実験の濃度範囲では拡散係数が一定値を示すものと考えられた。

一方, 銀-セレン, 銀-テルル系については, 直接活量変化を測定した報告は見当たらないが, これらの系の状態図が銀-硫黄系のそれと非常に良く似ていることから稀薄溶液側での活量変化は硫黄の場合と同様直線的なものであると考えられる。このため, 銀-硫黄系の場合と同様の傾向がみられたものと考えられる。

3.2 拡散係数の温度変化と活性化エネルギー

第1, 第2および第3表は溶銀中への硫黄, セレンお

第2図 拡散係数と温度との関係

第3図 溶銀中への硫黄、セレン、テルルの相互拡散係数と銀の自己拡散の係数

およびテルルの各温度における拡散係数の最確値とそれに付随する公算誤差を示したものである。第2図は、各系について得られた拡散係数と温度との関係を示したもので、いずれの系に対しても、実験誤差の範囲内で拡散係数の対数と絶対温度の逆数との間に直線関係が成立することが認められた。拡散係数と絶対温度との間に、Arrhenius の関係が成立するものとして、これらの直線の方程式を最小二乗法を用いて求め、その直線の勾配から見掛けの活性化エネルギーを算出した。

得られた結果を各系について示すと、次のごとくなる。

銀-硫黄系

$$D_c = 6.0 \times 10^{-3} \exp(-1150/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$Q = 11.5 \pm 1.0 \text{ kcal/mole}$$

銀-セレン系

$$D_c = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-10300/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$Q = 10.3 \pm 1.2 \text{ kcal/mole}$$

銀-テルル系

$$D_c = 9.9 \times 10^{-4} \exp(-9200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$Q = 9.2 \pm 1.8 \text{ kcal/mole}$$

これらの系の相互拡散に関する研究報告は現在までのところ皆無で、得られた結果を他の測定結果と直接比較検討してみることはできなかったが、参考までに銀の自己拡散の測定結果^{2,9)}と比較してみると、第3図に示すごとくテルルとセレンの中間の値を示すことが判つた。

第4表は、拡散係数と溶質元素の粒子半径（電気的に中性な原子として移行すると仮定しても、イオンとして移行するものと考えても、その半径の大きさの順位は変わらない）との関係を示したもので、前報の銅を溶媒金属とした場合と同様、拡散粒子の半径の大なるものほど拡散し難いという興味深い傾向を見出した。すなわち、拡

散粒子の大きさの順、すなわち、 $S < Se < Te$ に拡散係数が変化する、 $D_s > D_{se} > D_{te}$ ことが判明した。前報¹⁾においてすでに述べたように、拡散を支配すると考えられる溶媒・溶質粒子の大きさの相異による影響のため、このような傾向が現われたものと著者らは解釈した。

3.2.1 溶質粒子の大きさの相異による影響 不純物含有量が非常に少なく、濃度勾配がほとんどないような場合の相互拡散では、拡散が起るための粒子の飛躍の確率 P_D は、溶質に隣接して溶質を収容しようとする体積の空孔が生成され、存在する確率 P_H と、その空孔中へ溶質が飛び込む確率 P_J の積に関係するといわれている¹⁰⁾。

$$P_D = (P_H) \times (P_J) \dots \dots \dots (5)$$

溶質が空孔に飛び込む確率 P_J は空孔を取り囲む粒子の数の逆数 $1/z$ に比例する¹¹⁾。空孔を取り囲む粒子の数はほぼ等しい。したがって同一溶媒中への、各種不純物の拡散の起る確率の主なる差異は、 P_H すなわち溶質を収容しようする体積（臨界体積 v^* ）以上の体積の空孔の存在確率を知ると推定することができる。Cohen ら¹²⁾は臨界体積 v^* より大なる体積の空孔が、平均に分布した自由体積 v_f の再分布によつて生成されるものとして、 v^* 以上の体積の空孔の存在確率を次のごとくに表わした。

$$P_H(v^*) = \int_{v^*}^{\infty} P_H(v) dv = \exp[-\gamma v^*/\bar{v}_f] \dots \dots \dots (6)$$

ただし、 γ は $1/2 \sim 1$ の値を示す幾何学的重複係数
 熔融体とくに熔融金属中での各種元素の移行現象については、それが原子状で行なわれるのか、単一イオンの形で行なわれるのか、電気的に中性なイオン対によつて行なわれるのか、並進運動または集合体の生成内回転によるのか、現在のところ明らかにされていないが、単一のイオンとして移行するものとする理論値と実測値が良く一致すると Cohen ら¹²⁾は述べている。著者らも、この Cohen らの仮定、すなわち拡散が主として球状のイオンの状態で起るものと仮定し、Pauling のイオン半径を用い、(6)式から臨界空孔の存在確率を求めてみた。

第4表 拡散係数と拡散粒子半径

	硫 黄	セ レ ン	テ ル ル
$D_{1,200^\circ\text{C in Ag}} \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$	11.4	← 増 5.7 加 →	4.1
$D_{1,200^\circ\text{C in Cu}} \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$	14.4	← 増 6.3 加 →	4.5
原子半径 (Å)	1.04	← 増 1.17 加 →	1.37
イオン半径 (Å)	1.84(S ²⁻)	← 増 1.98(Se ²⁻) 加 →	2.21(Te ²⁻)

第5表 1,200°Cにおける臨界空孔の存在確率と拡散係数

溶媒金属	(1) 平均自由体積 $v_f(\text{\AA})^3$	(2) 自由体積直径 ($\text{\AA}$)	(3) 運動速度 u (cm/sec)	(4) 衝突回数 $n(1/\text{sec})$	溶質元素	(5) 溶質イオン体積 $v^*(\text{\AA})^3$	$\exp[-\gamma v^*/v_f]$ ただし $\gamma=1$	拡散係数 D (cm^2/sec)
Ag	0.84 ₇	1.17 ₄	5.84×10^4	4.97×10^{12}	S	26.09	4.2×10^{-14}	11.4×10^{-5}
					Se	32.52	2.1×10^{-17}	5.7×10^{-5}
					Te	45.21	6.6×10^{-24}	4.1×10^{-5}
Cu	0.49 ₀	0.97 ₈	7.60×10^4	0.13×10^{12}	S	26.09	7.5×10^{-24}	14.4×10^{-5}
					Se	32.52	1.5×10^{-29}	6.3×10^{-5}
					Te	45.21	8.5×10^{-41}	4.5×10^{-5}

- (1) 溶媒1原子あたりの平均自由体積 $v_f = (V_{\text{liq. at } 1,200^\circ\text{C}} - V_{\text{sol. at m. p.}})$ / 体膨張係数, 融解に伴う体積変化は Kubaschewski¹³⁾ の値を使用, 1原子の体積は最近接距離¹⁴⁾を直径とする球として計算
 (2) 平均自由体積を球と仮定し求めた直径 R
 (3) (7)式より求めた運動速度
 (4) u/R の関係より求めた衝突回数が空孔の移行, 再分布速度に比例するものと仮定する
 (5) 臨界空孔体積が溶質イオン体積と等しいと仮定し Pauling のイオン半径を用いて求めた球状イオン体積

第5表は, 溶媒中に溶質イオンを収容することができる体積を有する空孔が存在する確率と拡散係数との関係を示したもので, 溶質イオンの半径が大なるものほど臨界空孔の存在確率が小となり, そのため拡散係数もまた小になることが明白に示されている。溶融状態における溶質イオンの大きさが, 固体状態から求めたイオンの大きさと等しいか否か, また部分的にイオン化し他の大部分が原子状として存在するの否か明確に知られていないため, 第5表に示した空孔の存在確率は模型的表現で一部の配列がより大きな体積をもつ他の配列に変じたものを考える便宜的表現で数値的には正確なものではないが, その傾向を知るためには充分なものであろうと考えられる。また, 第4表に示すごとく, 本研究では溶質がイオンであっても原子であっても, 溶質粒子半径の大小の順位は変わらない。したがって, イオンまたは原子, イオン対または集合体(集合体として拡散する場合は集合体を構成する平均粒子数がほぼ等しいときこの関係が成立する)と考えても, 臨界空孔の存在確率は粒子の小さ

いのほど大きく, そのため拡散が容易になる, すなわち拡散係数が大となる, のものと考えられた。

3.2.2 溶媒が銅の場合と銀であるときの比較 第4図は, 銀を溶媒とし硫黄, セレンおよびテルルを溶質とした本研究結果と銅を溶媒金属とした前報の結果を比較したもので, 銅を溶媒とした場合の方が銀を溶媒とした場合より拡散係数が大である(テルルを溶質とした場合のみ 1,100°C において逆の結果を得ているが, 実験誤差範囲内に入るもので, 上記の関係が成立するものと仮定した。)という興味深い結果を得ている。同一溶質について, 溶媒を銀より銅に変えた場合の結果を比較してみると, 溶銅中の臨界空孔の存在確率は銀の場合より可成り低い値を示しているにもかかわらず, 拡散係数の値は銅の方がむしろ銀より大であるという逆の結果を得ている。これは, (6)式によつて与えられる臨界空孔の存在確率が, 再分布速度が一定であるという仮定のもとに導出された静止の状態における定性的な値で, 主として同一溶媒中に存在する大きさの異なる空孔の存在する比率を知るためのもので, 異種溶媒に対し直接引用することはできないからである。同一溶質の異種溶媒中での拡散を考える場合は, 自由体積の再分布および空孔の移行速度を加味して, (6)式を補正しなければならないであろう。

平均に分布した自由体積が再分布によつて臨界空孔にまで生長する速度, 溶質に隣接した位置に空孔が移行する速度は, 分子または原子の次ぎ次ぎの衝突によつて伝えられていく伝播速度に比例するものと考えられる。外力の伝播速度は, 分子または原子の自由通過の距離で分子の運動速度を割つたもので与えられるであろう¹¹⁾。隣接分子または原子によつて囲まれた自由空間内を運動する分子または原子の運動速度は, ガスの運動速度で近似される¹⁵⁾。すなわち,

$$\mu = (3kT/m)^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

ただし, m は粒子の質量, k はボルツマンの常数

第4図 溶銀中へのカルコゲン元素の相互拡散係数と溶銅中へのこれら元素の相互拡散係数

いま、隣接分子または原子によつて取り囲まれた自由空間を便宜上球と考へ、その直径を R とすると、伝播速度 U は

$$U \propto f[3kT/m]^{1/2}/R] \cdots \cdots (8)$$

で表わされる。(8)式より明らかなごとく、原子量の異なる銀の方が銅

より伝播速度が遅い。銀を溶媒とした場合、平均自由体積が大であるため臨界空孔の存在確率は銅の場合より高い値を示すが、拡散により効果的に影響を及ぼすと考へられる空孔伝播速度が遅く、結果として銅を溶媒とした場合より拡散係数が小になったものと推定された。

同一溶質について、溶媒を変化させた場合(ただし、原子価の等しい同族元素中へ極く微量の原子価の異なる溶質が拡散する不純物拡散の場合に限る)の相互拡散を考へる場合、臨界空孔の存在確率のみでなく、より効果的な影響を与えると考へられる伝播速度を考慮しなければならぬものと考えられる。すなわち、

$$\phi = f(U_1/U_2) = f\left(\frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{m_2}{m_1}\right) = f\left(\frac{D_2 M_2}{D_1 M_1}\right) \cdots \cdots (9)$$

ただし U_1, U_2 : 伝播速度, m_1, m_2 : 粒子の質量
 M_1, M_2 : 原子量, R_1, R_2 : 溶媒の平均自由体積の直径

でもつて補正する必要があると考へられる。

3・2・3 拡散の見掛けの活性化エネルギー 拡散の見掛けの活性化エネルギーについては相異なる種々の説、すなわち、拡散の活性化エネルギーは単一の値で本質的には空孔生成のエネルギーと等しいと考へる Frenkel¹⁶⁾ や Eyring らの説¹⁷⁾, $\log D$ と $1/T$ の間に直線関係が成立してもこれはただ単に偶然の一致にしか過ぎず本質的には活性化の機構は存在しないとする Swalin¹⁸⁾ の説、平均に分布した自由体積が再分布して v^* 以上の体積の臨界空孔を生成するに要する体積変動のエネルギーが活性化エネルギーであると定義するCohenら¹²⁾ の説, McLaughlin¹⁹⁾ や Walls²⁰⁾ らの空孔子理論などである。これらの理論は自己拡散に対するもので、直接相互拡散に適用できない。そこで、相互拡散にも適用できるように改め、実測の活性化エネルギーと計算値とを比較検討してみたところ、いずれもあまり良い一致をみなかった。しかし、溶質に隣接して空孔が生成し、その空孔中へ溶質が飛躍して拡散が起るという空孔理論に基づいて考へた場合、最も良く説明できることが判明した。

拡散の活性化エネルギーが空孔生成および飛躍に関与するすべてのエネルギーの総和で表わされると仮定すると、それは空孔生成のためのエネルギー、すなわち溶媒

第6表 相互拡散の見掛けの活性化エネルギー

溶媒金属	溶質元素	溶媒の自己拡散の活性化エネルギー (kcal/mole)	静電相互作用エネルギー (kcal/mole)	計算より求めた活性化エネルギー (kcal/mole)	実測の活性化エネルギー (kcal/mole)
Ag	S Se Te	8.15 ⁹⁾	4.25	12.40	11.5±1.0
			3.20	11.35	10.3±1.2
			2.02	10.17	9.2±1.8
Cu	S Se Te	9.71 ²²⁾	5.23	14.94	14.5±1.4
			3.88	13.59	11.9±1.6
			2.37	12.08	12.8±2.3

の自己拡散の活性化エネルギー(自由体積が再分布して臨界空孔を生成する場合、再分布のためのエネルギーは無視できるほど小さいという Cohen ら¹²⁾の仮定から考へると、空孔を溶媒中に生成するためのエネルギーは自己拡散のエネルギーと等しいと仮定できる)と溶媒・溶質間に働く静電相互作用エネルギーの和(粒子間に働くクーロン力が斥力を示す場合は-、引力を示す場合は+となる)で示される。

溶質とこれを取り囲む1価の溶媒イオンとの間に働く静電相互作用エネルギーは、イオン間距離を r_0 とすると Thomas-Fermi の式から次のごとく簡易式で表示される⁴⁾。

$$\Delta E_C(r_0) = \frac{\beta z e^2}{r_0} \exp[-q r_0] \cdots \cdots (10)$$

ただし、 z : 溶媒・溶質間の原子価の差

β : z によつて定まる常数

e : 電荷, q : 遮蔽係数

(10)式によつて与えられる相互作用エネルギーは erg 単位であるので、これを cal/mole 単位に改め、相互拡散の活性化エネルギーを表示すると次のごとくなる。

$$Q = Q^* + \frac{\beta N_0 z e^2 \exp[-q r_0]}{4.185 \times 10^7 r_0} \cdots \cdots (11)$$

ただし Q : 相互拡散の見掛けの活性化エネルギー

Q^* : 溶媒の自己拡散の活性化エネルギー

N_0 : アボガドロの数

熔融状態における溶媒・溶質のイオン間距離 r_0 は不明であるが、熔融状態が準結晶構造を保持しているものと考え、固体状態におけるイオン間の最隣接距離とほぼ等しいものと見做すことができる。Fujiwara²¹⁾ および Lazarus^{4,10)} の報告する β (銀の場合2.65, 銅の場合は2.34である)および q (銀の場合 $1.71 \text{ \AA}^{-1}$, 銅の場合 $1.81 \text{ \AA}^{-1}$)の値を用い、各系の静電相互作用エネルギーを計算して求めた。第6表は、銀および銅の自己拡散の見掛けの活性化エネルギー、(11)式より理論的に求めた各系の相互拡散の活性化エネルギーの計算値と実測値との関係を示したもので、実験誤差の範囲内で良く一致することが認められた。本研究結果から、溶質・溶媒間に働く静電相互作用エネルギーが相互拡散の見掛けの活性化エネルギーに大なる影響を与えるものであるということが良く推察された。

3・2・4 相互拡散理論についての考察 比較的簡単な系についての自己拡散に関する理論式はかなりの数が発表されているが、相互拡散についてはその数が非常に少ない。

Grace ら²³⁾ は、溶質を収容するに足る臨界空孔体積と溶媒のそれとは自から異なると考えて Cohen らの式を補正している。本研究において得た各系の拡散係数(第5表)を用い、Grace らの式から求めた臨界空孔の半径は、溶質イオン半径と全く一致しないことが認められた。これは、理論導出に際し Size Factor のみを考慮し、相互作用エネルギーを考えなかつたためと考えられる。

また、一方 Swalin²⁾ は溶媒・溶質間に働く静電相互作用エネルギーを考慮して理論式を導出したが、この理論式を用いて求めた計算値も本研究結果とは全く一致しなかつた。

このことは、これらの理論のいずれもが不都合な仮定から導出されたもので、本研究結果から明らかにされた Size Factor、静電相互作用エネルギー、空孔移動速度等の因子を考慮し理論式を導出していないためこのような不一致をまねいたものと考えられる。

4. 結 論

溶銀中への硫黄、セレンおよびテルルの相互拡散係数を改良を加えたキャピラリー・リザーバー法を用いて、1,000°から1,300°Cの温度範囲に亘って測定した。

本研究結果を総括するとつぎのごとくになる。

1) 拡散係数の対数と絶対温度の逆数との関係を図示すると、測定温度範囲内ではほぼ直線関係が成立することが認められた。Arrheniusの式が適用できるものとして、直線の方程式を最小二乗法を用いて求め、拡散の見掛けの活性化エネルギーを算出したところ、次のごとき結果を得た。

銀-硫黄系：

$$D_0 = 6.0 \times 10^{-3} \exp(-11500/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$Q = 11.5 \pm 1.0 \text{ kcal/mole}$$

銀-セレン系：

$$D_0 = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-10300/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$Q = 10.3 \pm 1.2 \text{ kcal/mole}$$

銀-テルル系：

$$D_0 = 9.9 \times 10^{-4} \exp(-9200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$Q = 9.2 \pm 1.8 \text{ kcal/mole}$$

2) 拡散粒子半径と拡散係数との関係から、拡散粒子半径が大なるものほど拡散し難く、拡散粒子の大きさの順に($S < Se < Te$) 拡散係数が変化する($D_S > D_{Se} > D_{Te}$) ことが認められた。これは、溶質・溶媒粒子の大きさの相異より生じる Size Factor、すなわち、溶質を

収容しうるに足る体積を有する空孔の存在する確率の大小による影響のためであると考えられた。

3) 本研究結果と前報の結果の比較から、相互拡散を考える場合は、ただ単に臨界空孔の存在確率のみでなく、自由体積の再分布速度または空孔の移動速度をも同時に考慮しなければ実験結果をうまく説明することができないことが判つた。同一溶媒中へ異種元素、ただし同族元素、を拡散させる場合の拡散係数の大小は主として Size Factor によって決定されるが、同一溶質を異種溶媒中で拡散させる場合の拡散係数の大小は、Size Factor よりむしろ自由体積の再分布速度または空孔の移行速度に依存するところが大きいと考えられた。

4) 拡散の見掛けの活性化エネルギーを、空孔生成のためのエネルギー(再分布のためのエネルギーが無視できるほど小であると仮定すると、溶媒の自己拡散の活性化エネルギーと等しくなる)と溶媒・溶質間に働くクーロン力に基づく静電相互作用エネルギーの和(クーロン力が斥力を示すときは-、引力を示す場合は+となる)であると仮定して求めた計算値が、実測値と実験誤差の範囲内でよく一致することが認められた。このことから、拡散の見掛けの活性化エネルギーは静電相互作用エネルギーに大きく影響されるものであると推定された。

最後に本研究を遂行するにあたり、直接研究に協力して戴いた渡辺竜三および黒田哲郎両工学士に心から感謝する。

文 献

- 1) 稲垣・江島・亀田：日本鉱業会誌 81 (1965) 1045
- (1a) 江島・亀田：東北大学選鉱製錬研究所彙報 21 (1965) No. 96
- 2) V. G. Leak, R. A. Swalin: Trans. A. I. M. E. 230 (1964) 426
- 3) E. A. Mizikar, R. E. Grace, N. A. D. Parlee: Trans. A. S. M. 56 (1963) 101
- 4) D. Lazarus: Solid State Physics Vol. 10 (1960) 95
- 5) R. E. Grace, G. Derge: Trans. A. I. M. E. 203 (1955) 839
- 6) L. S. Darken: Trans. A. I. M. E. 175 (1948) 184
- 7) T. Rosenqvist: Trans. A. I. M. E. 185 (1949) 451
- 8) 矢沢・セナレク・小池：日本鉱業会誌 81 (1965) 395
- 9) L. Yang, S. Kado, G. Derge: Trans. A. I. M. E. 212 (1958) 628
- 10) D. Lazarus: Phys. Rev. 93 (1954) 973
- 11) 戸田盛和：液体構造論、共立出版社 (1947)
- 12) M. H. Cohen, D. Turnbull: J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164, 34 (1961) 120
- 13) O. Kubaschewski: Trans. Farad. Soc. 45 (1949) 931
- 14) C. S. Barrett: "Structure of Metals" McGraw-Hill Book Co. (1952) 646
- 15) G. H. Vineyard: "Liquid Metals and Solidification" A. S. M. (1958) 1~48
- 16) J. Frenkel: "Kinetic Theory of Liquid" Dover Pub. Inc. (1955) 200~208
- 17) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: "The Theory of Rate Processes" McGraw-Hill Book Co. (1941)
- 18) R. A. Swalin: Acta met. 7 (1959) 736
- 19) E. McLaughlin: Trans. Farad. Soc. 55 (1959) 28
- 20) H. A. Walls, W. R. Upthegrove, Acta Met. 12 (1964) 461
- 21) H. Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan, 10 (1955) 339
- 22) M. Henderson L. Yang: Trans. A. I. M. E. 221 (1961) 72
- 23) T. F. Kassner, R. J. Russel, R. Grace: Trans. A. S. M. 55 (1962) 858